

청정/대체에너지기술

DME 혼합가스로부터 95 wt% 이상의 DME 회수를 위한 분리공정 연구

임계규,* 박승규, 노재현, 백영순[†]

호서대학교 화학기술개발연구소, 화학공학과
336-795 충남 아산시 배방면 세출리 165

[†]한국가스공사 연구개발원
406-800 인천광역시 연수구 동춘동 973

(2009년 6월 26일 접수; 2009년 9월 30일 수정본 접수; 2009년 10월 13일 채택)

A Study on Separation Process for Over 95 wt% DME Recovery from DME Mixture Gases

Gyegyü Lim,* Seungkyu Park, Jaehyun Rho, and Youngsoon Baek[†]

Chemical and Industrial Technology R&D Center,
Department of Chemical Engineering, Hoseo University
165 Sechul-ri, Baebang-myun, Asan, Chungnam 336-795, Korea

[†]Research and Development Center, KOGAS
973 Dongchun-dong, Yeonsu-gu, Incheon, Gyeonggi 406-800, Korea

(Received for review June 26, 2009; Revision received September 30, 2009; Accepted October 13, 2009)

요 약

DME (dimethyl ether, CH_3OCH_3) 직접합성 반응기로부터 생산되는 DME 혼합물(DME: 19~20 mol%)을 DME 흡수탑과 DME 정제탑 장치 2기를 사용하여 대체연료로 사용할 수 있는 순도로 분리하였다. DME 흡수탑에서는 메탄올을 세정용매로 사용하였고 운전압력 50 bar내에서 원료 중 DME를 탑 하부로 99% 이상 회수하는 것을 목적으로 하였으며, 이를 위해 실험실 규모의 실험장치를 통해 얻은 실험식을 사용하여 운전압력 50 bar내에서 DME를 99% 회수하기 위해 필요한 메탄올의 유량을 산출하였다. 그리고 95 wt% 이상의 DME 순도를 얻기 위해 DME 정제탑을 사용하였으며, 경질 생성물(이산화탄소, 질소 등)이 소량(5~10 mol%)이고, 중간생성물(DME)의 양(20~30 mol%)이 적지 않은 것을 감안하여 측면흐름(4단)의 액상 생성물로서 최대 98.2 wt% 순도의 DME를 얻었다.

주제어 : 디메틸에테르, DME 흡수탑, DME 정제탑, 대체연료

Abstract : In order to separate the fuel-grade DME from the product of a direct DME synthesise reaction, containing 19~20% of DME, an absorption column and a purification column were employed. In the DME absorption column, the flow rate of the methanol required to recover more than 99% of DME at 50 bar was estimated by the correlation obtained from the lab-scale experiments. In the DME purification column, the maximum DME recovery of 98.2% could be obtained even from the side stream at the 3rd stage above the feed stage, since the feed stream originated from the product of the absorption column had already contained a large amount of DME (20~30 mol%) and only a small amount of light products such as CO_2 and N_2 (5~10 mol%).

Keywords : Dimethyl ether, Absorption column, Purification column, Alternative fuel.

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kklm@hoseo.edu

1. 서 론

천연가스로부터 제조되는 DME (dimethyl ether, CH₃OCH₃)는 세탄가가 높기 때문에 압축착화에 의한 디젤사이클 운전이 가능하여 디젤엔진과 같은 수준의 열효율과 이산화탄소(CO₂) 배출량을 얻을 수 있고, 함산소 연료(CH₃OCH₃)이기 때문에 매연 등의 입자물질(particulate matters, PM)을 거의 배출하지 않는 디젤 대체연료이면서 청정연료로서 우수한 특성을 많이 가지고 있다[1,2]. 특히 최근에 낮은 가격으로 DME를 제조할 수 있는 직접 합성반응기술[3,4]이 개발됨에 따라서 차세대 유망한 저공해 대체연료로서 국내외의 관련기업에서 많은 연구[5,6]를 진행하고 있다.

합성가스로부터 DME를 직접 제조하는 반응기에서는 메탄을 합성반응, 메탄을 탈수반응, 물 전환반응이 진행된다, DME 생성효율(19 mol% 내외)이 낮아 DME 반응기에서 유출되는 혼합물에는 DME 외에 상당량의 혼합물인 메탄올, 물, 이산화탄소 및 미반응물(수소, 일산화탄소), 불순물 등이 함유되어 대체연료로 사용할 수 있는 순도로 DME를 분리해야 한다[5-7]. DME를 압축착화엔진이나 증기터빈에 사용하는 경우에는 제조과정에서 생기는 불순물, 물 메탄올 등을 정제하지 않고 어느 정도 함유된 순도로 사용하는 것이 연료로서 효율적이라는 연구결과가 보고되고 있다.

하지만 너무 많은 메탄올이나 물이 포함될 경우, 부식이나 배출가스 측면에도 영향이 있을 것이라 예상되어 본 연구에서는 95 wt% 이상을 기준으로 하였으며, 비용절감에 초점을 맞춰서 2기의 반응기를 통해 분리하는 분리공정을 연구하였다. 합성반응기에서 나오는 혼합물로부터 DME를 경제적으로 분리하기 위해 사용된 장치로는 메탄올을 이용해 가스혼합물 중 DME를 회수하는 흡수탑 장치와 흡수탑 하부로부터 유출되는 메탄올, DME, 이산화탄소, 기타 미반응 가스를 동시에 분리하는 정제탑 장치가 사용되었으며, 흡수탑에서는 실험실 규모의 DME 흡수탑을 사용하여 최적의 용매의 주입량을 선정하고, 증류탑에서는 공정모사기(Aspen Plus V7)를 통해 각 단위 DME 조성을 profile하여 95 wt% 이상 DME를 회수할 수 있는 최적의 유출단을 선정하였다. 실험은 실제 한국가스공사 인천생산기지에 구축되어 있는 일일 50 kg/day pilot plant를 이용해 본 연구결과가 적용된 운전조건에서 DME 생성물에 대한 순도를 측정하였다.

2. 이 론

실제 본 실험결과와 이론에 기초한 공정모사 결과와의 비교 분석을 위해서 액상인 메탄올로부터 DME와 그 외 가스성분들에 관한 비이상성을 잘 설명할 수 있는 열역학모델식을 선정하여 분리공정에 대한 모사를 수행하였다.

액상에서 물과 메탄올 및 DME 사이의 열역학적인 비이상성을 해석하기 위해서 NRTL[8] 액체 활동도계수 모델식을 사용하였다. 이는 다음의 Eq. 1에서 Eq. 3 사이에 다음과 같이 나타내었다.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{jk} x_j}{\sum_k G_{kk} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (1)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T \quad (2)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3)$$

위의 Eq. 2에서 온도 T 는 절대온도이며, 각각의 이성분계에 대하여 온도 의존 항까지 포함하여 a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} , e_{ij} , e_{ji} 및 α_{ij} 의 일곱 개의 상호작용 매개변수를 가진다. Table 1에는 Aspen Plus V7.1 공정모사기에 내장되어 있는 NRTL 모델식에 대한 물과 메탄올 및 DME 사이의 이성분계 상호작용 매개변수를 나타내었다.

그리고 NRTL 액체 활동도계수 모델식만으로는 구현이 어려운 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄과 질소와 같은 non-condensable supercritical 가스성분들이 액체 용매에 대한 용해도를 설명하기 위해서 Henry's law sorption을 추가하여 사용하였다. 이것은 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 메탄, 질소, 산소와 같은 성분들의 용매(물 또는 메탄올)에 대한 용해도를 추산하기 위한 것이다. 이것은 원리상 다음의 Eq. 4와 같이 나타낼 수 있다.

$$y_i P = H(T, P) x_i \quad (4)$$

위의 Eq. 4에서 $H(T, P)$ 는 용질의 용매에 대한 용해도를 추산하기 위해 온도와 압력의 함수로 표현한 Henry 상수이

Table 1. NRTL binary interaction parameters for methanol-water-DME system

| <i>i</i> | <i>j</i> | $\frac{a_{ij}}{a_{ji}}$ | $\frac{b_{ij}}{b_{ji}}$ | $\frac{e_{ij}}{e_{ji}}$ | α_{ij} | Unit |
|----------|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|------|
| Water | Methanol | 4.8241 -2.6260 | -1329.5 828.39 | 0.00 0.00 | 0.3 | K |
| Water | DME | 0.00 0.00 | 772.04 -139.38 | 0.00 0.00 | 0.3 | K |
| Methanol | DME | 2.4526 -1.2715 | -541.88 480.92 | 0.00 0.00 | 0.3 | K |

Table 2. Coefficients in the alpha function

| Component | L | M | N |
|--------------------|--------|---------|--------|
| H ₂ | 1.2528 | 13.2690 | 0.0400 |
| CO | 0.2079 | 0.8607 | 1.7188 |
| CO ₂ | 1.2341 | 1.3268 | 0.6499 |
| CH ₄ | 0.5144 | 0.9903 | 1.0000 |
| N ₂ | 0.1523 | 0.8945 | 2.3404 |
| H ₂ O | 0.3569 | 0.8743 | 2.4807 |
| DME | 0.1423 | 0.9009 | 4.0606 |
| CH ₃ OH | 0.6797 | 0.9097 | 1.9996 |

다. 그리고 기상에 대한 비이상성을 해석하기 위해서 1976년에 Peng과 Robinson이 제안한 상태방정식은 다음의 Eq. 5와 같이 표현할 수 있다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha}{v(v+b) - b(v-b)} \quad (5)$$

여기에서 순수성분에 대해서 a 와 b 는 각각 에너지매개변수와 크기매개변수에 해당하는데 이를 임계온도와 임계압력의 함수로 표현하면, 다음의 Eq. 6 및 7과 같이 표현할 수 있다.

$$a_i = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (6)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (7)$$

한편 Peng-Robinson 상태방정식에서 α 는 순수 성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위해 만든 함수이다. 기본적인 Soave의 α 함수는 수소의 경우에는 높은 환산온도에서 α 값이 0이 되지 않고 다시 증가하는 경향을 나타낸다. 따라서 수소를 함유하고 있고, 고온인 본 공정에서는 실제와는 다른 상거동을 나타낼 것이다. 따라서 본 연구에서는 Eq. 8과 같이 Twu 등이 제안한 다른 형태의 α 함수를 사용하였다.

$$\alpha = T_r^{M(M-1)} \exp[L(1 - T_r^{MN})] \quad (8)$$

위의 Eq. 8에서 L , M 과 N 은 성분마다 고유한 값으로 정의한 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위한 계수들이며 T_r 은 환산온도이다. Table 2는 각각의 순수성분들에 대한 L , M 과 N 에 대한 값들을 나타낸다.

또한 혼합물에 본 Peng-Robinson 상태방정식을 적용하기 위해서 다음의 Eq. 9에서 Eq. 11과 같은 혼합규칙을 적용하였다.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (9)$$

Table 3. Binary interaction parameters for Peng-Robinson equation of state

| Component i | Component j | k_{ij} |
|------------------|--------------------|----------|
| H ₂ | CO | 0.0919 |
| H ₂ | CO ₂ | -0.1622 |
| H ₂ | CH ₄ | 0.0156 |
| H ₂ | N ₂ | 0.1030 |
| CO | CH ₄ | 0.0300 |
| CO | N ₂ | 0.0307 |
| CO ₂ | CH ₄ | 0.0919 |
| CO ₂ | N ₂ | -0.0170 |
| CO ₂ | H ₂ O | 0.1200 |
| CO ₂ | CH ₄ | 0.0230 |
| CH ₄ | N ₂ | 0.0311 |
| N ₂ | CH ₃ OH | -0.2141 |
| H ₂ O | CH ₃ OH | -0.07780 |

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (10)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (11)$$

한편 아래의 Table 3에는 Aspen Plus V7.1 공정모사기에 내장되어 있는 Peng-Robinson 상태방정식에 대한 이성분계 상호작용 매개변수 값을 나타내었다.

이러한 열역학모델식의 적용 타당성을 확인하기 위해 DME와 메탄올, DME와 물, 이산화탄소와 DME, 이산화탄소와 메탄올, 메탄올과 물, 메탄올과 메탄에 대해 이성분 상호작용 매개변수가 내장되어 있는 열역학모델식을 이용하여 문헌에서 찾은 실제 상평형 실험데이터와의 비교 분석을 통해 사용 적합한 열역학 모델식임을 확인하였다.

따라서 본 연구에서는 물, DME, 메탄올 사이의 액상에서의 열역학적인 비이상성을 설명하기 위해서 NRIL액체 활동도 계수 모델식에 Henry's law을 같이 사용하고, 기상에 대해서는 Twu의 α 함수를 사용한 Peng Robinson 상태방정식을 사용하여 공정모사를 수행하였다.

2.1. 공정모사 및 결과

본 연구에서는 Aspen Technology사의 Aspen Plus V7.1을 사용하여 전산모사를 수행하였다. 공정의 개요는 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에 의하면 DME 반응기 출구 흐름인 553.2K의 고온의 기상류는 열교환기에 의하여 약 313.2K까지 냉각된 후 DME 흡수탑으로 주입된다. DME 흡수탑(absorber)에서는 원료 기체에 대한 scrubber solvent(메탄올)의 주입 유량을 전산모사단계에서는 물 비로 1:2로 주입하였다. DME 흡수탑에 대한 이론단수는 용매를 이용한 대부분의 기체 흡수탑이 6단으로 가정하므로 본 연구에서도 6단을 이론단수로 가정하였다. DME 흡수탑의 탑상의 압력은 5.01 MPa로 모사하였으며 전산모사 단

Table 4. Heat and material balances for the DME purification process

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|----------|
| Temperature (K) | 553.2 | 319.8 | 318.2 | 325.9 | 313.2 | 313.2 | 313.2 |
| Pressure (MPa) | 5.005 | 5.005 | 5.005 | 5.005 | 3.043 | 3.066 | 3.083 |
| Flow (kg/hr) | 11.177 | 6.521 | 38.471 | 43.123 | 2.392 | 2.098 | 38.633 |
| Enthalpy (x10 ⁶ Kcal/hr) | -0.012 | -0.007 | -0.072 | -0.076 | -0.004 | -0.0022 | -0.07234 |
| Mass flow (Kg/hr) | | | | | | | |
| H ₂ | 0.646 | 0.626 | 0.000 | 0.020 | 0.020 | 0.000 | 0.000 |
| CO | 4.259 | 4.000 | 0.000 | 0.259 | 0.258 | 0.000 | 0.000 |
| CO ₂ | 2.767 | 1.472 | 0.000 | 1.295 | 1.285 | 0.009 | 0.000 |
| CH ₄ | 0.216 | 0.198 | 0.000 | 0.018 | 0.017 | 0.000 | 0.000 |
| N ₂ | 0.091 | 0.088 | 0.000 | 0.003 | 0.003 | 0.000 | 0.000 |
| H ₂ O | 0.019 | 0.003 | 2.207 | 2.043 | 0.000 | 0.000 | 2.043 |
| DME | 2.899 | 0.001 | 0.000 | 2.899 | 0.810 | 2.082 | 0.007 |
| CH ₃ OH | 0.280 | 0.139 | 36.448 | 36.589 | 0.000 | 0.007 | 36.583 |

계에서는 흡수탑의 압력강하는 무시하였다. 이산화탄소와 DME로 농축된 용매는 압력 조절밸브를 통해서 DME 정제탑의 운전 압력까지 떨어뜨린 후에 DME 정제탑의 중간 단으로 주입한다. 한편 DME 정제탑은 충전물의 HETP와 pilot 설비의 높이를 제한을 고려하여 총 15단의 평형단을 갖는 것으로 가정하였으며 원료주입단은 제 9단으로 정하였다. 탑정 환류원통의 운전압력은 3.04 MPa로 정하였으며, 응축기와 증류탑의 압력강하는 각각 19.61 kPa로 가정하였다. 응축기는 부분 응축기로 정하였고, 운전온도는 냉각수를 이용하여 냉각이 가능한 온도는 313.2 K로 운전되도록 전산모사를 수행하였다. 한편 DME는 탑상으로부터 제 4단에서 중간 생성물로 얻어지도록 하였으며, 모사 결과 DME의 순도는 99.2 wt%가 얻어졌다. 또한 DME의 일일 생산량은 24시간을 기준으로 하여 정확히 50 kg이 되도록 정하였다.

전체 공정에 대한 열 및 물질수지 결과는 Table 4에 나타내었다. 원료에 대한 용매의 주입 유량을 1:2로 하여 전산모사를 수행하였으며, 그 결과 메탄올 용매를 이용한 원료 중의 DME의 흡수율은 거의 100%로 나왔으며, 이산화탄소의 흡수율은 46.8% 정도가 되었다. 한편 DME 정제탑의 중간생성물에서 DME의 원료에 대한 회수율은 71.8%이었으며, 탑상부에서 이산화탄소의 원료에 대한 회수율은 46.4% 정도로서 흡수된 이산화탄소의 대부분을 탑상에서 얻어내는 셈이 되었다. 그리고 중간생성물로는 DME가 99.2 wt%의 순도로 얻어졌으며(Figure 2), 메탄올은 탑저에서 94.7 wt%의 순도로 회수되었다.

DME 흡수탑의 운전압력을 50.0 kg/cm²G로 한 것은 DME 합성 반응기 후단의 압력을 기준으로 한 것이며, DME 정제탑의 운전압력을 30.0 kg/cm²G로 정한 것은 이 압력이 냉각수로 냉각 가능한 온도인 313.2 K에서 조업이 가능한 압력이기 때문이다. 이는 탑상 증기류의 조성에서 313.2 K에서의 이슬점 압력과 같다.

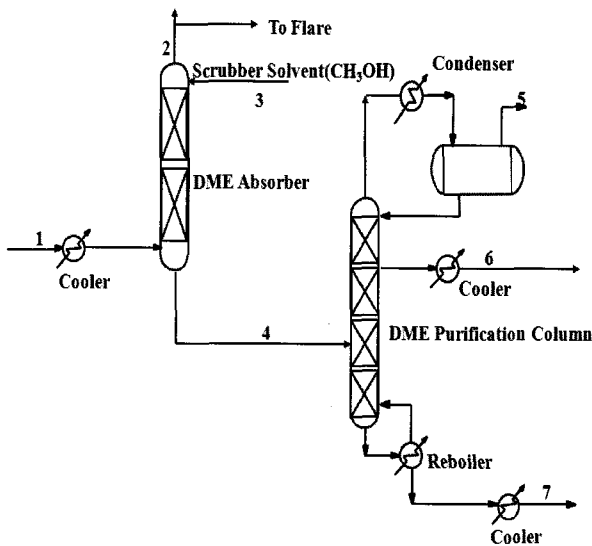


Figure 1. Schematic of the DME mixture separation process.

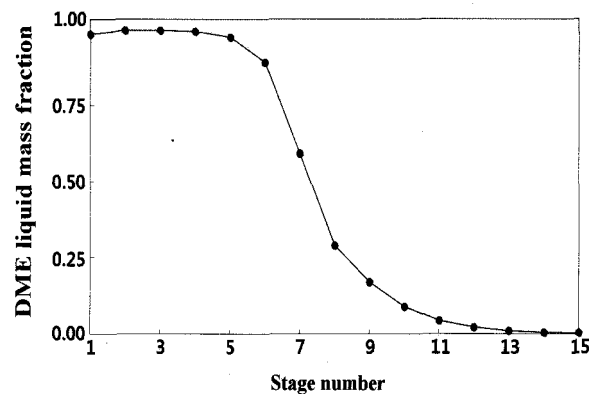


Figure 2. The DME liquid mole fraction at the DME purification column.

3. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 분리비용절감에 초점을 맞춰서 2기의 분리기(DME 흡수탑과 DME 정제탑: 한국가스공사 인천생산기지 연구개발원 내에 설치)를 통해 95 wt% 이상 DME를 일일 50 KPD(kg/day)로 분리할 수 있는 분리공정을 연구하였다. 합성 반응기에서 나오는 혼합물로부터 DME를 경제적으로 분리하기 위해 사용된 장치로는 메탄올을 이용해 원료혼합물 중 DME 99% 이상을 탑하부로 회수하고 상부에서 나오는 기상류는 플레어스택(flare stack)으로 보내서 연소시키는 DME 흡수탑 장치와 흡수탑하부로부터 유출되는 메탄올, DME, 이산화탄소 기타 미반응 가스를 동시에 분리하여 순도 95 wt% 이상의 DME를 측면 생산물로 분리해내는 DME 정제탑 장치를 사용하였다.

3.1. 50 KPD DME 흡수탑

DME 흡수탑의 내부 형태는 packing type으로 정하였고 한 발매스테크(주)에서 공급한 structured packing (NSP 1Y)을 사용하였다. 그리고 패킹 부위의 높이는 2×1710 mm로 하였다. 일반적으로 많은 양의 메탄올을 사용하면 탑 꼭대기를 제외하고 탑 어디에서나 DME 흡수율을 증가시킴으로써 쉽게 목적으로 하는 원료에 대한 DME 회수율(99% 이상)을 얻을 수 있다. 그렇지만 너무 많은 양을 사용하게 되면 높은 용매제품이 되어 다음 공정에서 용질을 회수하기가 더욱 어려워질 뿐만 아니라 분리비용도 증가한다. 따라서 용질을 회수하고 동시에 메탄올 용매를 재활용하는데 드는 에너지 비용을 줄이고 자 실험실 규모의 DME 흡수탑을 구축하여 흡수탑의 압력에 따른 DME 99% 회수에 필요한 최적의 메탄올 주입량을 연구하였다. 실험실 규모의 DME 흡수탑에 대한 개요도와 사진은 Figure 4와 Figure 5에 각각 나타내었다. 한편 흡수탑의 온도를 낮추어 메탄올 유량을 줄일 수 있으나, 흡수탑에 쓰이는 메탄올의 경우 DME 정제탑으로부터 재순환되는 물질이라는 점

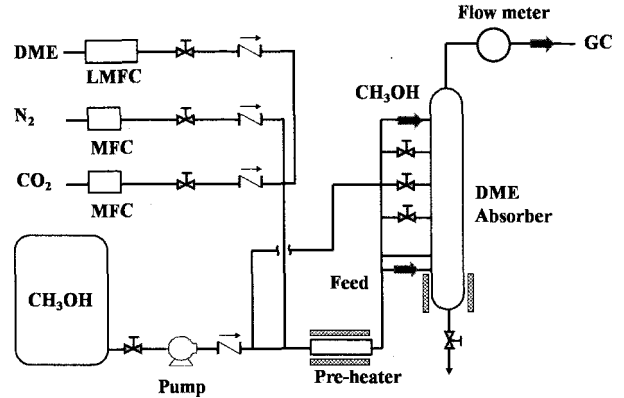


Figure 4. Schematic of the lab-scale DME absorption equipment.

과 메탄올 저장용기로 가는 동안 자연공랭으로 충분히 냉각되어진다는 점 그리고 DME 혼합물 원료 또한 흡수탑에 들어오기 전 냉각기를 통해 충분히 냉각되며 처리량이 많지 않다는 점 등으로 인해 냉동사이클을 설치 및 가동하여 DME 흡수탑의 온도를 낮추는 경우 투자비용 대비 효율성이 크지 않은 것으로 나타나 특별히 냉각장치를 설치하지 않고 자연공랭 방식으로 하였다. DME 흡수탑에 대한 이론단수는 6단으로 하였고 충전제로는 structured packing (NSP 1Y)을 사용하였다. 충전제의 압력손실은 충전제 한 개당 0.1~0.4 inH₂O이며, 탑의 내부직경은 52.9 mm (pilot 설비의 DME 흡수탑의 내부 직경: 52.5 mm)이다. 그 외 주변기기 등으로 이루어져있으며 상온, 0.5 MPa에서 액화가 되는 DME를 고압으로 유입시키기 위해 DME 압축기와 액상용 MFC (mass flow controller) 등을 사용하였다. 분석은 온라인으로 GC (Shimadzu GC 14B FID & TCD, column: 2 m-Porapak-Q, 6 m-Porapak-N)와 연결하여 실시간 분석을 할 수 있도록 하였다.

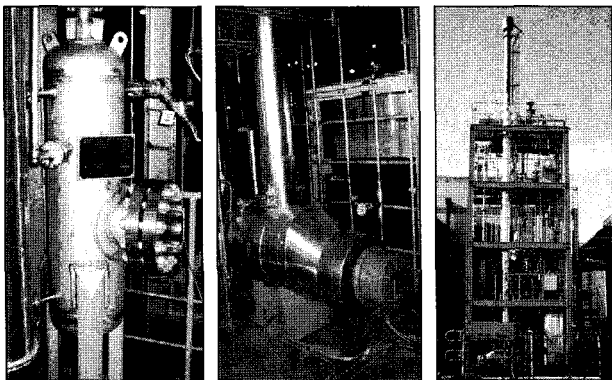


Figure 3. 50 KPD DME absorber (height of packing section: 1,710mm × 2) (left), DME purification column (height of packing section: 3,078mm × 4) (center), and the whole view of DME separation section (right).

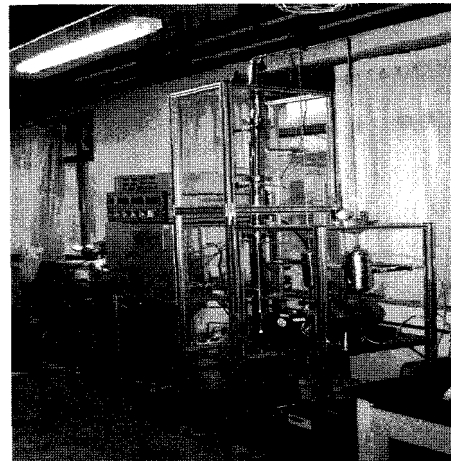


Figure 5. Photograph of the lab-scale DME absorption equipment.

Table 5. Feedstock composition for laboratory scale DME absorber

| Component | Mole fraction | Feed rate | |
|-----------------|---------------|-----------|-------|
| | | mol/hr | kg/hr |
| CO ₂ | 0.20 | 1.41 | 0.061 |
| N ₂ | 0.60 | 4.36 | 0.122 |
| DME | 0.20 | 1.41 | 0.065 |

또한 메탄올조성 변화에 따른 DME 흡수특성을 알아보기 위하여 메탄올을 일정량(100 g)을 용기 안에 넣고 DME를 용기 하부에서 매우 적은 일정 유량으로 유입시켜 가면서 용기 상부로 유출되는 기상류의 DME 조성을 GC를 이용하여 분석해 가면서 DME의 흡수율을 측정하였다(Figure 6). 그리고 용기에 넣는 메탄올의 양을 바꿔가면서 조성에 따른 흡수특성의 변화를 알아보았다. 용기 내부에는 메탄올과 DME의 접촉효율을 높이기 위해 DME흡수탑에서 사용된 동일한 structured packing을 채웠으며, 실험은 상온, 상압(101.3 kPa, 298.15 K) 조건 하에서 수행하였다.

3.2. 50 KPD DME 정제탑

두 번째 column은 DME 정제탑(이론단수: 15단, Figure 3)으로 재비기와 응축기를 사용하여 원료단위에서 측면흐름의 액상 생성물로부터 순도 95 wt% 이상의 연료급 DME 정제를 목적으로 하였다.

본 연구에서는 50 KPD용 DME 흡수탑 하부에서 유출되는 제품의 조성과 유량을 원료로 하여 연료급 DME를 분리할 수 있는 DME 정제탑에 대한 공정모사를 수행한 후 공정을 개발하고 장치를 설계하여 설치하였고, 연속적인 운전을 통하여

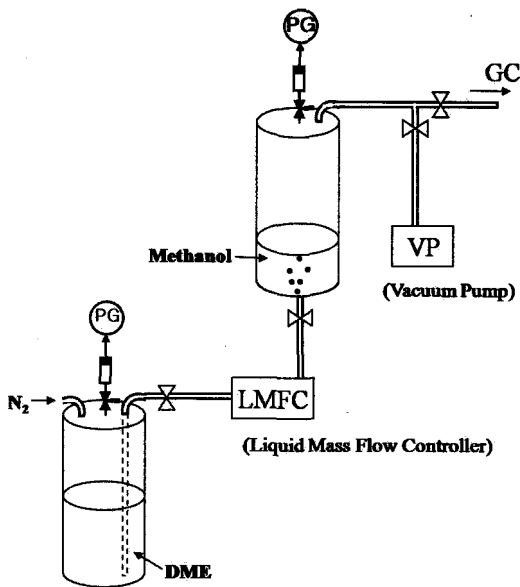


Figure 6. Equipment to prepare DME-methanol mixtures.

정상상태에 도달한 후 DME 정제탑의 측면흐름으로부터 유출되는 제품을 샘플링하여 GC를 통해 온라인으로 분석하였다.

본 연구에서는 원료를 DME, 이산화탄소, 질소로 하여, 실제 50 KPD pilot plant 중 DME 반응기에서 유출되는 혼합물에 소량 포함되어 있는 미반응 가스류(메탄, 일산화탄소, 수소)와 질소를 포함한 조성(60 mol%)으로 질소를 사용하고 DME와 이산화탄소에 대한 조성은 실제 유출 조성과의 유사하게 하였다(Table 1).

결국 실험을 통해 DME 99% 회수에 필요한 최적의 메탄올의 주입량을 산출하고 50 KPD 규모로 정수 배하여 50 KPD용 DME 흡수탑에 주입할 원료 주입량을 계산하였다.

4. 실험결과

일반적으로 흡수탑에서는 압력이 증가할수록 기체에서 액체로의 물질전달 속도가 증가하기 때문에 고압일수록 보다 적은 메탄올 양으로도 원하는 DME 회수율을 얻을 수 있다. 그래서 본 연구에서는 합성반응기에서 나오는 DME 혼합물의 압력상태(4.8~5 MPa)를 가감하지 않고 그대로 흡수탑의 압력을 올리는데 사용하여 고압 하에서 DME를 회수할 수 있도록 하였다.

그리고 DME 흡수탑에서 원료혼합물중 탑하부로 DME 99% 회수에 필요한 최적의 메탄올 주입량을 산정하기 위해서 직경(52.9 mm)과 internal type 등 50 KPD용 DME 흡수탑과 유사하게 실험실 규모의 DME 흡수탑을 구축하여 실험하였다.

Figure 7은 실험실 규모의 DME 흡수탑의 압력을 1 MPa로 하고 메탄올의 유량변화를 달리하였을 때에 대한 DME의 회수율을 나타낸 결과이다. 그림과 같이 메탄올의 유량이 증가함에 따라 메탄올로의 DME 흡수량은 점점 증가한다. 그리고 Figure 8은 실험실 규모의 DME 흡수탑을 사용하여 원료와 메탄올 온도가 323.15 K일 때, DME 99% 회수에 필요한 메탄올 유입량을 압력 변화에 따라 나타낸 결과이다. 그리고 그 결과에 대한

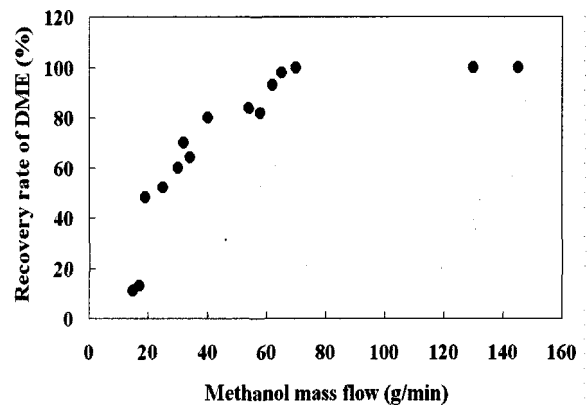


Figure 7. Absorption rate of DME with various ratio of methanol mass flows (absorber pressure: 1 MPa, feed temperature: 303.2 K, methanol temperature: 303.2 K).

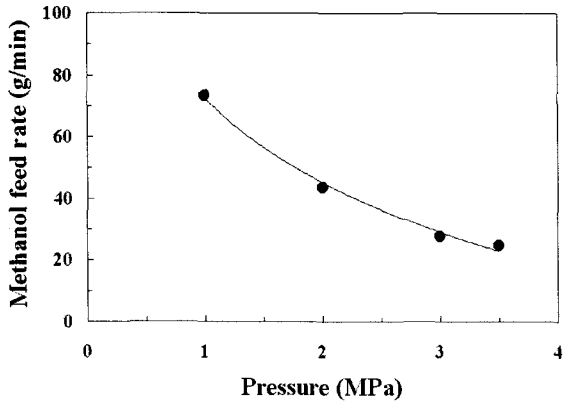


Figure 8. Feed rate of scrubber solvent (CH₃OH) with pressure of DME absorber (feed temperature: 323.2 K, scrubber solvent temperature: 323.2 K).

검량선을 로그식[메탄올 유량 = -39.741 × ln(DME 흡수탑 압력) + 163.84]으로 나타내었다. 이 식을 사용하면 운전압력 5 MPa에서 DME 99% 회수에 필요한 용매의 주입량은 8.372 g/min 값으로 계산된다. 결국 실험규모의 DME 흡수탑에 주입한 원료의 유량(0.25 kg/hr)이 실제 pilot 설비의 DME 흡수탑 원료의 유량(11.17 kg/hr)에 44.68배인 점을 감안하면 5 MPa 압력에서 운전되는 50 KPD용 DME 흡수탑 장치에서 DME 99% 회수에 필요한 메탄올 유량은 374.07 g/min (22.44 kg/hr)으로 계산되어진다. 하지만 실제 주입 유량은 실험실 설비의 DME 흡수탑 장치의 효율이 pilot 설비의 DME 흡수탑 장치에 비해 10~15% 높다는 것을 감안하여 계산 값에 20% 과잉량인 448.89 g/min (26.93 kg/hr)으로 주입하였다.

또한 메탄올 조성 변화에 따른 DME 흡수특성에 대한 실험 결과를 Figure 9에 나타내었다. 초기에는 용기 안으로 들어가는 DME가 모두 메탄올에 흡수되는 것을 볼 수 있다. 하지만 시간이 흐를수록 점점 DME 흡수율이 떨어지고 결국 메탄올에 DME가 포화되면서 흡수율이 0%에 가깝게 되었다.

Figure 10은 Figure 9에서 메탄올이 DME성분으로 인한 포화로 인해 DME 흡수율이 10%될 때까지의 과과곡선을 도

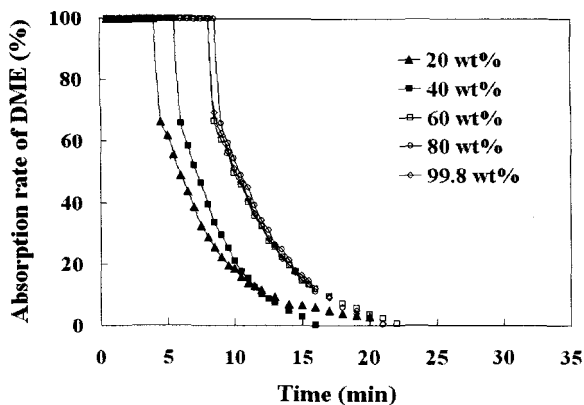


Figure 9. Absorption rate of DME with various mass fraction of methanol (101.3 kPa, 296.2 K, methanol 100 g).

Table 6. The results of GC data for DME from the purification column

| BT (min) | Peak name | Peak area percentage (%) | Peak height percentage (%) | Mass fraction (wt%) |
|----------|-----------------|--------------------------|----------------------------|---------------------|
| 0.665 | CO | 0.008 | 0.0514 | 0.010 |
| 0.910 | CH ₄ | 0.0454 | 0.3341 | 0.031 |
| 1.672 | CO ₂ | 0.9054 | 2.6296 | 1.701 |
| 3.788 | C ₂ | 0.0191 | 0.0348 | 0.009 |
| 8.742 | DME | 94.767 | 93.789 | 98.25 |

식 적분하여 메탄올 단위 g당 DME의 포화량을 계산한 결과이다. 이 결과를 보면 메탄올의 조성이 60~100 wt%까지는 메탄올 단위 g당 DME 포화량 값이 큰 차이를 보이지 않지만 60 wt% 이하인 경우에는 급격히 감소되는 것을 볼 수 있다. 따라서 메탄올을 이용해 DME를 흡수할 경우에는 60 wt% 순도 이상의 메탄올을 통해 흡수하고 다음 DME 정제탑에서는 증류를 통해 메탄올을 60 wt% 이상의 순도로 회수할 필요가 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 DME 합성 반응부에서 유출되는 DME 혼합물을 313~323 K로 냉각시키고 제1반응기인 DME 흡수탑으로 유입시킨 후, 운전조건이 안정화되면 4.8~5 MPa의 고압 조건 하에 80~99.5 wt% 조성의 메탄올을 세정용매로서 448.89 g/min (26.93 kg/hr)으로 공급하여 원료에 함유되어 있는 성분들 중에서 DME 성분을 흡수시켜 DME 흡수탑 하부로 내려 보냈다.

그리고 DME 흡수탑의 레벨을 50% 정도로 정상상태를 유지시키면서 DME 흡수탑 하부에서 유출되는 물질을 제 2반응기인 DME 정제탑 장치에 유입시켰다. 운전 조건은 공정모사 결과(Table 3)와 유사하게 하여 압력 2.5~3 MPa 탑하부 온도는 453.2 K~473.2 K, 탑상부 온도는 353.2 K~373.2 K의 범위 내에서 운전하였다. 이 운전 조건은 탑 하부물질로 메탄올과 물을 주성분으로 얻고, 중간 단에서 99 wt%이상 순도의 DME를 얻기 위한 모사결과이다. 연속적인 운전을 통하여 정상상태에 도달한 후 DME 정제탑의 중간 단(4단)으로부터 나

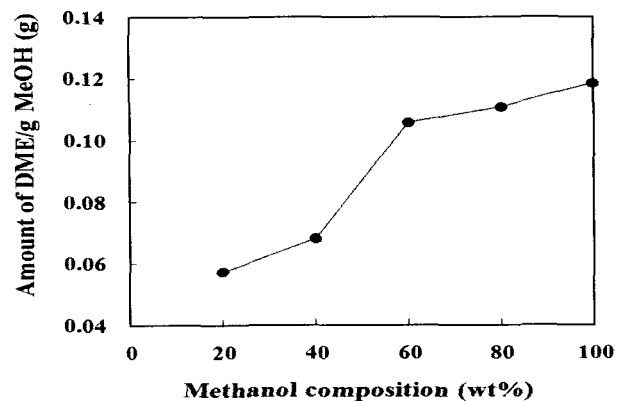


Figure 10. Amount of pure DME in 1 g of methanol with various methanol compositions (101.3 kPa, 296.2 K).

오는 제품을 샘플링하여 온라인으로 GC를 통해 분석한 결과 최대 98 wt%이상의 순도의 DME를 얻을 수 있었다. 분석된 GC 데이터는 Table 6에 나타내었다.

5. 결 론

현재 다양한 DME 합성방법 중에서 상대적으로 경쟁력이 있는 합성기술은 합성가스에서 직접 DME를 합성하는 방법으로 반응기에서 DME와 함께 메탄올, 물, 이산화탄소 및 미 반응물(수소, 일산화탄소), 불순물 등이 함유되어 대체연료로 사용할 수 있는 순도로 DME를 분리해야 한다. 따라서 본 연구에서는 pilot plant 규모(일일 DME 생산량 50 kg)의 DME 분리공정을 운전하고 검증함으로써 대형 플랜트로의 scale-up에 필요한 체계적인 자료를 도출하면서 DME 생산성을 향상시키는 한편, 지출을 최소화하면서도 합성반응기에서 나오는 혼합물로부터 연료급 DME를 경제적으로 분리할 수 있는 공정개발에 초점을 맞추었다. 따라서 본 연구에서는 재비기(reboiler)와 응축기(condenser)가 필요 없는 DME 흡수탑과 증간 생성물로 순도 95 wt% 이상의 DME 생산을 목적으로 하는 정제탑 장치 2기를 사용하여 분리를 수행하였고, 운전 결과 목적인 순도 이상의 98.2 wt% DME를 회수할 수 있었다. 그리고 본 연구에서 수행한 pilot plant 운전 결과자료는 차후 대규모의 산업용 연료급 DME 분리공정 최적화 관련 국내 독자기술 확보에 필요한 자료가 될 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 한국가스공사 연구개발원과 지식경제부의 "DME 연구개발 및 실증" 사업비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Pyo, Y. D., Nam, S. H., Kim, G. C., and Lee, Y. J., "Performance and Exhaust Emissions of DME Fuel for Diesel

alternate fuel," *J. Korean Soc. Energ. Eng.*, **11**, 39-44 (2002).

2. Wakai, K., Nishida, K., Kobayashi, T., and Hiroyasu, H., "Spray and Ignition Characteristics of Dimethyl Ether Injected by a D.I. Diesel Injector," The fourth International Symposium COMODIA 98, July 20-23, Kyoto, Japan, 537-542 (1998).

3. Kim, J. H., Park, M. J., Kim, S. J., Joo, O. S., and Jung, K. D., "DME Synthesis from Synthesis Gas on the Admixed Catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5," *Appl. Catal.*, **264**, 37-42 (2004).

4. Choi, C. W., Cho, W. I., Ju, W. S., Lee, S. H., Beak, Y. S., and Row, K. H. "The Experimental Study on the Direct Synthesis of DME (Dimethyl Ether) in the Fixed Bed Reactor," *Trans. Korean Hydrogen New Energ. Soc.*, **15**, 283-260 (2004).

5. Lee, S. B., Ahn, S. J., Cho, B. H., Cho, W. I., Beak, Y. S., Park D. K., and Yoon, E. S., "Analysis of Fixed Bed Reactor for the synthesis of DME from Methane," *J. Korean Inst. Gas*, **8**, 42-49 (2004).

6. Lim, G. G., Cho, J. h., Beak, Y. S., Cho, W. I., and Rho, J. H., "A Study on Separation Process Development of Fuel Grade DME," *Applied Chem.*, **10**, 280-283 (2006).

7. Lim, G. G., Baek Y. S., and Cho, W. I., "A Study on Separation Process Development for the Mixture of DME + Methanol + CO₂ from Dme Synthesis Process," *Korean Soc. Ind.Eng.Chem.*, **9**, 193-196 (2005).

8. Renon, H., and Prausnitz, J. M., "Local Composition in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **14**, 135-144 (1968).

9. Eleisch, T. H., and Meurer, P. C., "Consider the DME Alternative for Diesel Engines," *Fuel Techno. Manage.*, **4**, 54-56 (1996).

10. Lim, G. G., Baek, Y. S., and Cho, J. H., "A Study on CO₂ Separation Process Development from DME Synthesis Process," *Korean Soc. Atmos. Environ.*, **39**, 131-132 (2005)