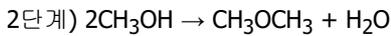


DME 합성 제조공정

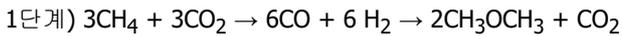
by 관리자 posted APR 07, 2012

1. DME 합성 반응

기존공정은 메탄올 두 분자를 탈수시키는 반응으로 다음과 같은 2단계 공정으로 제조된다.



현재 합성가스로 부터 직접 DME를 합성하는 1단계 공정은 다음과 같다.



천연가스에 산소와 이산화탄소를 넣고 개질 반응하여 생성된 합성가스로부터 이산화탄소를 부분적으로 분리한 후, DME을 합성한다. 반응물로서 천연가스의 주성분인 메탄 원료 1,600kg에서 DME 1,966kg을 제조하고, 중량비로 약 123% 수율을 얻어 전환율이 약 95%에 달하였다.

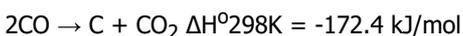
1) 합성가스 제조 공정

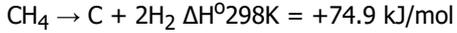
합성가스(H_2/CO)를 공업적으로 얻을 수 있는 방법으로 천연가스의 개질반응으로 크게 수증기 개질공정(steam reforming), 촉매 부분 산화 공정(catalytic partial oxidation) 그리고 이산화탄소 개질(CO_2 reforming)등으로 나뉘며, 반응의 종류에 따라서 합성가스의 조성이 다르므로 적용범위가 조금씩 다르게 되는데 Fischer-Tropsch(F-T) 반응에 의한 탄화수소 및 알콜류 합성, 암모니아 합성, 메탄올 합성, 옥소(oxo)반응에 의한 알콜류의 제조, DME 제조, 그리고 이산화탄소의 정제를 통한 수소에너지 생산이 적용의 예이다.

표 1. 합성가스제조를 위한 개질 공정과 응용분야

H_2/CO	Reaction	$\Delta\text{H}^\circ(298\text{K}). \text{kJ/mol}$	Applications
1	$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	261	Oxoalcohols, polycarbonates, formaldehyde production
2	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36	Fischer-Tropsch synthesis
3	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	247	Methanol synthesis
>3	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ & $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41	H_2 production; eg. ammonia synthesis

개질공정의 촉매 시스템은 니켈 금속이 효과적인 촉매로 알려져 있으며 백금 등의 8족 전이금속 담지 촉매들도 반응이 우수한 것으로 알려져 있다. Table 1에서 나타낸 것처럼 이산화탄소 개질반응은 $\text{H}_2/\text{CO}=1$ 인 반응으로 메탄올이나 DME등 함산소물(oxxygenates)를 제조하는데 적합한 공정으로 알려져 있다. 그러나, CO_2/CH_4 개질반응의 상용화를 위한 중요한 관건은 촉매를 비활성화(deactivation)하는 코크(coke)의 형성을 억제하는 데 있다. 메탄 개질반응이 일어날 때 촉매에 침적되는 탄소는 열역학적으로 예측할 수 있는 메탄의 분해 또는 일산화탄소의 불균형 (Boudart reaction)에 의한 것으로 알려졌다.





2) 합성가스로부터 DME 제조 공정 기술개발

DME 합성반응은 순간적인 심한 발열반응으로 반응온도 상승에 의한 촉매의 비활성화 가능성이 있기 때문에 반응열의 효율적 제거가 요구된다. Table 3의 반응 자유에너지의 비교결과로부터 합성가스를 이용한 DME의 합성은 메탄올 합성에 비하여 열역학적으로 평형수율 제한에 훨씬 유리한 장점이 있다는 것을 알 수 있다.

표 2. DME 합성에 대한 반응식과 반응열

Chemical reaction		반응열 (kcal/mol)	자유에너지, $\Delta G_{600\text{K}}$ (kJ/mol-DME)
(1) $3\text{CO}+3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{CO}_2$	From synthesis gas	+58.8	+63.6
(2) $2\text{CO}+4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{H}_2\text{O}$	Combination of (3) and (4)	+49.0	+80.1
(3) $2\text{CO}+4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$	Methanol synthesis	+43.4	+90.8
(4) $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{H}_2\text{O}$	Dehydration reaction	+5.6	-10.7
(5) $\text{CO}+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2+\text{H}_2$	CO shift conversion	+9.8	-16.5
(6) $2\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}+3\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$	Methane reforming reaction	-	-