

반응 및 분리공정이 결합된 DME제조 공정개발에 관한연구

박상진, 윤민영, 서봉국, 이규호
한국화학연구원 분리막 다기능 소재연구센터

A Study of Membrane Reactor Process for DME synthesis

Sang-jin Park, Min-Young Youn, Bong-Kuk Sea, Kew-Ho Lee
Membrnae and Separation Research Center, Korea Research Institute of
Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusung, Taejeon 305-606, South
Korea

1. 서론

Dimethyl ether(DME)는 대기 오염 문제와 에너지 문제가 대두됨에 따라 저공해 경유 대체 연료로 각광받고 있는 물질이다. 최근 들어 메탄올로부터 고체산 촉매를 이용하여 DME를 합성하고자 하는 연구가 활발히 진행 중이다[1-4]. 메탄올로부터 DME의 합성시 촉매로는 제올라이트나 $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하기도 하지만 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 나 변형된 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 일반적으로 사용된다. 본 실에서는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 촉매로 사용하여 250°C에서 본실에서 제작한 분리 결합형 촉매 반응기를 이용하여 메탄올로부터 DME를 합성하는 실험을 하였다. DME를 합성하는 방법 중 메탄올의 탈수 반응을 통하는 경로를 보면 최종 산물로 DME와 물이 생성되게 되는데 반응에서 생성된 물은 촉매의 활성을 저하시킬 뿐만 아니라 열역학적인 전환율의 한계를 가져와 DME의 수율을 낮추게 하는 문제점을 발생시킨다. 따라서 반응과정에서 물을 선택적으로 제거할 수만 있다면 전환율의 향상과 더불어 촉매의 안정적인 활용이 기대되며 반응과 분리가 동시에 진행되기 때문에 공정이 간단해지고 에너지 저감 효과도 기대할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 메탄올이나 DME는 투과시키지 않으면서 물만 선택투과시키는 고온 안정

한 막을 제작하여 이 막 위에서 촉매 반응을 유지시킴으로써 촉매 반응과 특정물질의 분리가 동시에 진행 되도록 하였다.

물의 선택적 투과성이 높은 분리막을 DME합성 반응에 응용하기 위하여 막 재료로 무기 재료를 이용한 복합 무기막을 제조하고자 하였다. 안정한 상태의 silica 졸을 합성하여 이를 stainless steel위에 soaking-Rolling법으로 투과도와 분리도가 높고 열적 안정성이 우수한 SiO₂ thin film을 얻었다. 제조된 분리막 위에 γ -Al₂O₃ 촉매를 채운 후 메탄올을 기상으로 접촉시켜 촉매 접촉반응을 실시하였다. 이로부터 생성된 물을 분리막을 거쳐 선택적으로 제거하여 DME합성 반응에서 DME의 수율을 높일 수 있었다.

2. 실험

복합막을 제조하기 위한 지지체로는 스테인레스 스틸(SUS) 디스크를 다공성 지지체로써 사용하였다. SUS 디스크의 기공은 약 10 μ m정도로써 직접 표면층을 코팅하기에는 그 크기가 너무 크고 기공 크기 분포 또한 균일하지 않기 때문에 개질 없이 표면층을 코팅하기에는 부적합하다고 할 수 있다. 따라서 안정한 표면층을 코팅할 수 있는 우수한 성능의 지지체를 제조하기 위하여 SUS 디스크 자체를 silica와 alumina를 이용하여 두 단계에 걸쳐서 개질을 실시하였다. 2차 개질된 stainless steel 지지체 위에분자체 효과에 의해 물/메탄올 이성분계의 분리 성능을 향상시키기 위하여 polymeric silica sol을 합성하여 복합막을 제조하였다.

기체 투과 실험은 막의 기본 투과 성능을 알아보기 위하여 수소와 질소기체에 대해 단독으로 기체 투과 실험을 실시하였고, 모든 기체 투과 실험은 실온, 150 $^{\circ}$ C, 250 $^{\circ}$ C에서 실시하였다. 투과 실험은 막 상부와 막 하부의 압력차를 5psi로 유지시켜 가압하는 방식으로 진행하였다. 증기 투과 실험은 물과 메탄올의 혼합물을 syringe pump로 일정 유량을 공급하여 막 표면으로 이동되는 동안 pre-heating 영역을 통과시켜 증기화 시키고 이 혼합 증기를 질소 기체로 막 표면까지 이동시키는 방법으로 수행하였다. 증기 투과 실험의 온도는 무기막의 고온 이용이 가능한 점을 이용하여 고분자 막의 이용 한계 온도인 250 $^{\circ}$ C로 고정하였다.

DME 합성 반응 실험은 250 $^{\circ}$ C에서 진행하였다. 메탄올은 1cc/h의 유속으로 공급하였으며 carrier gas와 sweeping gas는 질소를 사용하여 60cc/min으로 공급하였다. 막을 통해 투과된 물질과 투과되지 않고 흘러간 물질 중에서의 메탄올의 양을 측정하여 중량비로 전환율을 계산하였다. 조성 분석에 있어서는 gas chromatograph(FID detector)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

silica 복합막의 수소, 질소 단독기체 투과실험 결과를 그림 1에 나타내었다. 투과량이 많은 편은 아니지만 약 5 psi의 압력차에서 투과 온도의 증가에 따라 각 기체의 투과도가 증가하고 이때의 수소/질소 분리 선택도는 약 35~45정도로 기체의 투과 메카니즘이 Knudsen diffusion을 넘어섰다는 것을 알 수 있다. 따라서 제조된 막은 표면의 친수성까지 고려한다면 기체나 증기를 분리하기 위한 막으로 가능성이 높다고 할 수 있겠다. silica 복합막의 물/메탄올 이성분계에 대한 분리 성능을 알아보기 위하여 조성에 따른 증기 투과실험을 실시하였다. 그림 2는 물/메탄올 이성분계의 조성에 따른 total flux와 분리도를 보여준다. 단일 조성에 대한 투과 실험 결과 플럭스의 경우 물은 $240 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$, 메탄올은 $95 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ 였고 플럭스로부터 산출한 분리도는 4.5였다. 막의 유무에 따라 DME합성 반응시 메탄올의 전환율이 어떻게 변하는지 알기위해 silica 복합막을 DME합성 반응 실험에 적용해 보았다. 표 1은 동일한 실험 조건에서 conventional reactor와 membrane reactor를 이용하여 얻은 DME합성 실험 결과이다. 이를 보면 동일한 실험조건에서 membrane reactor를 사용하였을 때 sweeping gas를 흘려주지 않는 경우 메탄올 전환율이 4%, 60cc/min으로 흘려주었을 경우 21% 증가하였음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 분리막을 촉매 반응기에 사용할 경우 적당한 driving force를 준다면 분리 효율을 높여 전환율의 향상에 효과적으로 기여함을 알 수 있고, 보다 최적의 실험 조건을 확립하기 위하여 현재 실험을 계속 수행 중이다.

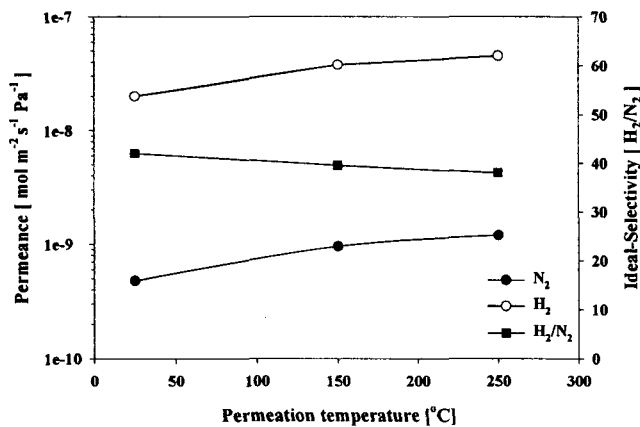


Figure 1. Permeation results of the SiO₂ composite membrane for single gas test at 5 psi.

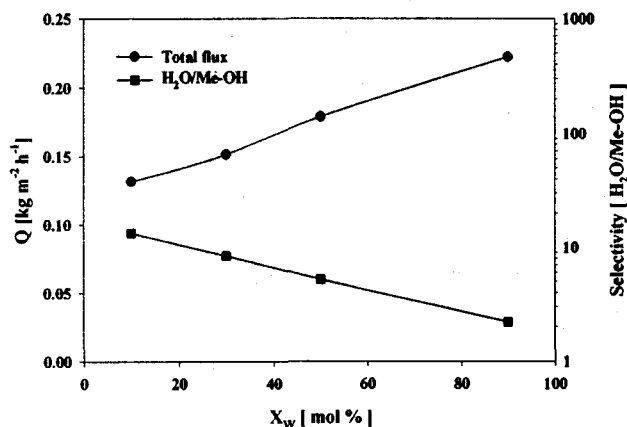


Figure 2. Permeation results of the SiO₂ composite membrane for vapor permeation of water/methanol mixture.

Table 1. The results of DME Synthesis for conventional and membrane reactor.

		Methanol conversion (%)		
		retentate	permeate	total
conventional reactor		68	-	68
membrane reactor	sweeping gas (no)	67.84	47.18	70.51
	sweeping gas (60cc/min)	68.63	100	82.49

4. 참고문헌

- [1] G. Liu, D. Willcox, M. Garland and H.H. Kung, *J. Catal.*, **90**, (1984) 139.
- [2] S. Lee, A. Sawant and K. Rodrigues, *Energy & Fuels*, **3**, (1989) 2.
- [3] H. Mabuse, T. Watanabe and M. Saito, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **114**, (1998) 521.

- [4] M. Xu, J.H. Lunsford, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Applied Catalysis A:General*, **149**, (1997) 289.
- [5] D.-W. Lee, Y.-G. Lee, S.-E. Nam, B.-K. Sea, K.-H. Lee, *Sep. & Puri. Technol.*, **32**, (2003) 45.
- [6] M.A. Salom, J. Coronas, M. Mendez, J. Santamaria, *Applied Catalysis A: General*, **200**, (2000) 201.