

석탄가스 전환용 액상 메탄올 합성 공정 개발

신장식[†] · 정현* · 이종대

충북대학교 화학공학부 화학공학전공

*한국에너지기술연구원

(2002년 5월 2일 접수 ; 2002년 8월 28일 채택)

Development of a Liquid-Phase Methanol Synthesis Process for Coal-derived Syngas

Jang-Sik Shin[†] · Heon Jung* · Jong-Dae Lee

School of Chem. Eng. Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

*Korea Institute of Energy Research, Taejon 305-343, Korea

[†]e-mail : jangsiks@hanmail.net

(Received May 2, 2002 ; Accepted August 28, 2002)

Abstract : Liquid-phase methanol synthesis via methyl formate using coal-derived syngas was carried out in a bench-scale(diameter 173 mm and dispersion height 1200 mm) slurry bubble column reactor(SBCR) Under the condition of 180°C, 61 atm, 30 L/min, H₂/CO=2 and a slurry mixture of 2 kg of copper chromite and 0.5 kg of KOCH₃ suspended in 14 L of methanol, the per pass conversions of syngas is 6 %, maximum concentration of methyl formate 3.088 mol% and maximum synthesis rate of methanol 0.8 gmole/kg · hr. It is a significant evidence that copper chromite powder as heterogeneous catalyst didn't active for the hydrogenolysis of methyl formate to methanol, resulting copper chromite powder was not efficiently suspended in a slurry mixture. To enhance the hydrogenolysis of methyl formate in liquid-phase methanol synthesis process, the designed SBCR have need to use the higher specific gravity solvent and/or decrease the catalyst particle size.

Keywords : liquid-phase methanol synthesis, methyl formate, SBCR.

1. 서론

2001년 현재 전세계적으로 90여개의 메탄올 제조 설비에서 연간 2,900만톤의 메탄올을 생산하고 있으며 매년 5 %의 수요 증가를 나타내고 있다. 현재 메탄올이 소비되고 있는 주 용도로는 form aldehyde 34 %, methyl-tert-butyl

ether(MTBE) 27 %, acetic acid 10 %, solvent & fuel 7 %, dimethyl telephthalate 2 %, 기타 20 %이며, 이중 휘발유 옥탄가 향상제인 MTBE에 대한 최근의 수요 급증과 현재 활발히 연구가 진행되고 있는 연료전지의 연료 중 최적의 연료로 거론되는 등의 신규 수요도 예측되어 미래의 에너지원으로서도 주목할 만한 대

상이다. 더욱이 우리나라의 경우에는 현재 국내에서 소비되는 전량을 수입에 의존하고 있는 실정으로 늘어나는 수요를 감안한다면 국내 제조공정의 개발이 시급한 분야라고 할 수 있다.

메탄올 합성 반응은 1923년 BASF사의 Mittasch등이 개발한 ZnO/Cr_2O_3 촉매를 사용하여 최초로 상용화되었으며, $300\sim 400^\circ C$, $150\sim 200$ 기압의 반응조건에서 12%의 수율로 메탄올을 생산하였다[1-5]. 이와같은 고온·고압공정은 1960년대까지 지속되었으며 중동에서의 활발한 유전개발로 인하여 고순도의 석유화학 원료가스를 사용하게 되면서부터 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 촉매를 사용하는 저온·저압 공정이 개발되었다[6,7]. 현재까지의 메탄올 제조설비 대부분은 천연가스를 원료로 하여 수증기 개질을 통해 생성된 합성가스를 원료로 하여 ICI나 Lurgi의 기상 공정에 의해 메탄올을 생산하고 있으며(1990년 기준), 미국과 중국, 남아프리카 공화국 등의 극히 일부 공정에서만 석탄을 원료로 하는 메탄올 제조 공장이 조업중에 있다[8]. 이와같이 메탄올 합성 공정은 이미 확립된 기술이나 앞으로 기대되는 메탄올의 수요 및 용도에 대응하기 위하여 보다 높은 활성의 촉매와 열 안정성을 갖는 공정의 개발이 필요한 공정이다.

현재의 메탄올 합성 공정에 대한 연구는 기존의 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 촉매의 제조방법을 변형하거나(ultrasonic treatment)[9], 제 4의 원소를 첨가하여 촉매의 활성을 개선하는 방법[10-12]과 메탄올 합성 반응의 반응열을 효과적으로 제거하여 합성가스의 일회전환율을 높일 수 있는 새로운 반응시스템을 고안하거나 그 반응시스템에 맞는 새로운 개념의 신촉매를 개발하는 방법 등으로 진행되고 있다[13-23]. 특히 반응열에 대한 효과적인 제거는 열전도 특성이 우수한 액상의 반응기 형태가 새로운 메탄올 제조 방법으로 제시되고 있는 것이 특징이나 현재까지 상업화된 공정은 없는 실정이다.

현재 연구가 진행중인 이들 공정중 국내·외적으로 활발히 연구가 진행중인 methyl formate 중간체 메탄올 액상 합성공정은 국내 매장량도 풍부하고 매장분포도 고른 석탄의 가스화에 의해 제조되는 합성가스에 적합한 메탄올 합성 공정으로 연구 발표되었으나[24,25], 이를 상업화하기 위한 기초 자료는 전무한 상태이다. 이에 본 연구에서는 methyl formate 중간체 메탄올 합성공정에 적합한 반응기의 형태로

slurry bubble column reactor (SBCR)를 선택하여 벤치 규모로 설계하여 메탄올 합성 반응의 적용 가능성에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2.1. 벤치 규모 SBCR

기체/액체/고체의 삼상이 존재하는 슬러리 반응기는 실험실 규모에서는 교반식 반응기가 편리하나, 교반식 반응기는 scale-up에 한계가 있어서 대용량의 상업적인 규모에서는 거의 사용되지 않는다. 대규모의 슬러리 반응기는 기체/고체 반응에 사용되는 유동층 반응기와 유사한 slurry bubble column reactor(SBCR)가 많이 사용된다. SBCR의 hydrodynamic picture는 Fig. 1과 같다. 그러나 SBCR도 gas holdup, dispersion, backmixing 등의 hydrodynamic과 촉매와 관련된 kinetics가 복잡하게 연관되어 있어 scale-up이 쉽지 않은 문제점을 가지고 있다.

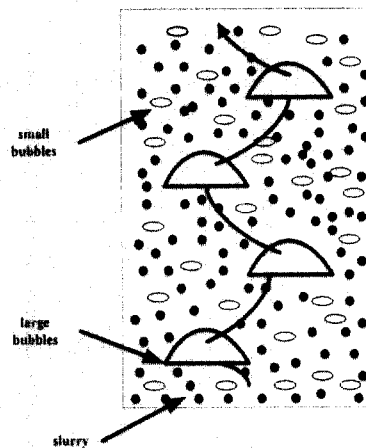


Fig. 1. Hydrodynamic picture of a slurry bubble column reactor.

이에 본 연구에서는 Bench 규모의 반응기를 28 L의 SBCR로 설계하여 실험실 규모의 교반식 반응기에서 얻은 공정 결과[24,25]를 확인하도록 하였다. 설치된 SBCR의 직경은 173 mm, 길이는 1200 mm이며, 반응기 및 반응기 구조물의 설계도면은 각각 Fig. 2 과 3에 나타내었다.

Bench 규모 SBCR은 316 SS steel로 제작되었고, $T_{max}=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{max}=3000\text{ psi}$ 이다. 반응기 하단까지 반응기체 주입관이 도달하여 sparger에 의해 기체가 액체에 고루 분산되게 하였고, helix 모양의 1/4" 관이 열교환기 역할을 수행한다. 반응기 상판과 본체는 316 $^{\circ}\text{C}$ 까지 견딜 수 있는 KARLEZ O-ring에 의해 결합되어 고

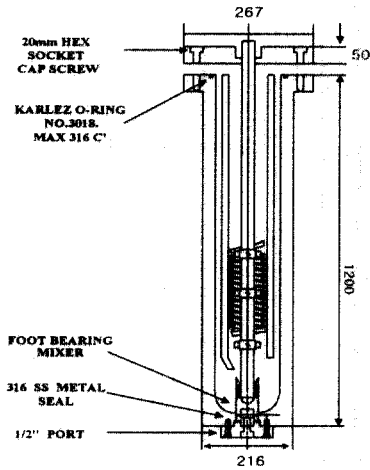


Fig. 2. Design of a slurry bubble column reactor for a bench-scale methanol synthesis.

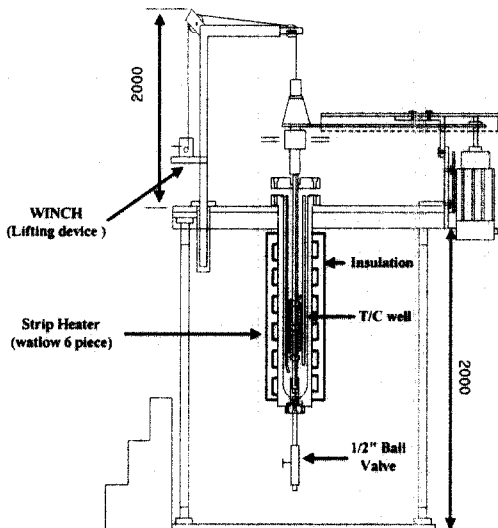


Fig. 3. Diagram for bench scale methanol synthesis reactor unit.

압을 유지하도록 되어 있다. 미반응 기체는 상판에 있는 구멍을 통하여 배출된다. 반응기 내부에는 반응기 전장의 1/3 및 2/3 위치에 2개의 thermowell이 장착되어 반응온도를 측정한다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 반응기의 초기 가열은 외부를 단열재로 처리한 6-zone band heater에 의해 가능하게 하였다. 또한 이 고압반응기의 bubble action이 충분하지 않아 mixing이 충분하지 않을 경우를 대비하고, 다른 용도로 사용이 가능하도록 분해 제거가 가능한 교반기를 같이 설치하였다.

2.2. 실험방법

반응기를 포함한 Bench 규모 실험장치의 공정도를 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 반응기체인 수소, 일산화탄소, 이산화탄소는 각각의 실린더로부터 질량유속계(MFC)를 이용하여 수소/일산화탄소/이산화탄소 등의 조성비 및 유속을 조절하여 반응기에 주입하게 된다. 반응기에 주입되는 가스의 유량은 5~30 L/min이며 주입되는 합성가스는 반응기 주입전에 기체 시료 채취용 밸브를 통하여 시료 기체를 채취하고 GC(HP5890, TCD)로 합성가스의 조성을 확인한다.

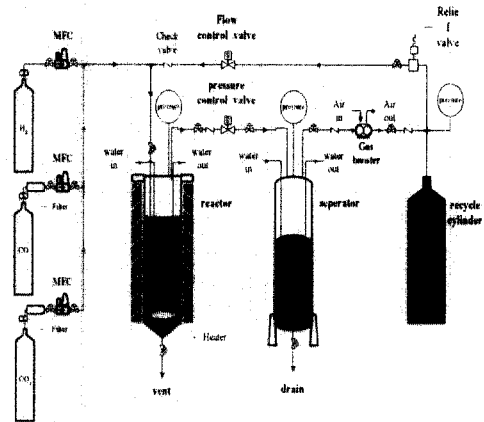


Fig. 4. Flow diagram of a bench-scale methyl formate intermediate methanol synthesis process for coal-derived syngas.

SBCR은 외부 히터와 냉각 코일로 흐르는 냉각수의 유량 조절을 통해 반응온도를 조절하게

된다. 반응기로 주입된 합성가스는 sparger (bubble disk)에 의해서 bubble화되어 반응기의 하부로부터 촉매/매탄을 슬러리를 통과하면서 촉매와 반응한다.

반응기내에서 미반응 합성가스 및 기체화된 생성물인 메탄올/메틸포메이트는 압력조절밸브 (Badger Meter, Inc)를 통과하며, PID 조절기로 제어되는 압력조절밸브는 개폐를 조절하여 반응기 내의 압력을 일정하게 유지한다. 압력조절밸브를 통과한 미반응가스 및 반응생성물 혼합기체는 냉각수가 순환되는 고압 기액분리기로 이동하여 반응생성물인 메탄올/메틸포메이트 액체와 미반응 합성가스로 분리된다. 생성된 액체의 양은 고압 기액분리기에 설치된 강화유리창을 통하여 측정하게 된다. 기액분리기를 통과하기 전의 기체도 시료 채취용 밸브를 통하여 시료 기체를 채취하여 분석한다.

기액분리기에서 응축되지 않은 미반응가스는 gas booster(SC Hydraulic Engineering Co.)에 의하여 반응기 압력 이상으로 재순환 실린더에 저장하게 된다. 재순환 실린더에 저장된 미반응 혼합가스는 PID 조절기로 제어되는 유속조절밸브 (Badger Meter, Inc)에 의하여 일정유속까지 유지되며 유속조절밸브를 통과한 미반응 혼합가스는 원료 가스 실린더로부터 주입되는 혼합가스와 섞여서 다시 반응기에 주입되며, 이 때의 혼합가스의 조성도 기체 시료를 채취하여 확인한다.

원료 가스 실린더로부터 주입되는 혼합가스의 유속, 재순환되는 미반응가스의 유속 및 3 곳에서 채취된 시료 기체의 조성으로부터 메탄올 생성 속도를 산출한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응기 크기 변화

Scale-up관련 기초 자료를 확보하기 위하여 반응기 크기를 300 cc, 500 cc, 1000 cc로 변화하여 각각 설치하고 각 반응기 크기에 비례적으로 촉매의 양을 조절하여 실험을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 일정한 반응기 크기에서는 반응가스의 유량이 증가함에 따라 반응속도가 증가한다. 유량 증가에 대한 반응속도의 증가 정도는 반응기 크기가 커짐에 따라 더 커진다. 전술한 바와 같이 반응기 크기가 커짐에 따라

충진된 촉매의 양도 늘었으므로 큰 반응기는 처리할 수 있는 가스의 양이 늘게된다. 그러나 일정한 반응가스 유량에서 반응속도의 증가는 반응기 크기와는 선형적으로 증가하지 않는다. 즉 반응가스 유량이 750 Ncm³/min인 경우에 반응기 크기가 300 cc, 500 cc 및 1000 cc로 변화하면(1:1.66:3.33) 반응속도는 165, 238 및 325 mmole/hr로 증가하여(1:1.44:1.97) 반응속도의 증가가 반응기 크기의 증가에 미치지 못함을 알 수 있다.

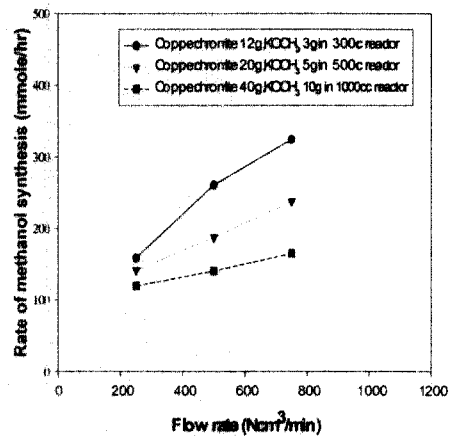


Fig. 5. Change of methanol synthesis rate at various flow rates of 300cc, 500cc, 1000cc reactor (H₂/CO=2, 180°C, 900psi).

반응속도를 copper chromite촉매의 무게를 포함한 형태로 변형하고 반응가스의 유속을 공간속도(GHSV)로 계산하면 반응속도는 반응기 크기 및 촉매의 충전량이 증가할수록 같은 공간속도에서 적은 반응속도를 보여준다(Fig. 6). 이는 반응기의 크기가 커지면(scale-up) 실험실에서 얻은 반응속도에 미치지 못하는 반응속도를 보일 수 있음을 의미한다. 따라서 반응기의 크기가 수십배 이상 커지는 bench 규모의 결과는 보수적으로 예측할 수 밖에 없다.

3.2. Bench 규모 반응

Bench 규모의 반응기 실험의 목적은 크게 두 가지이다. 첫째는 실험실 규모의 반응장치에서 얻은 결과를 56배의 크기로 확장된 반응기에서 확인하는 것이며, 둘째는 메틸포메이트 중간체

공정의 상용화 가능성을 확인하기 위해 slurry bubble column reactor(SBCR)에서의 반응 진행 여부를 조사하는 것이다.

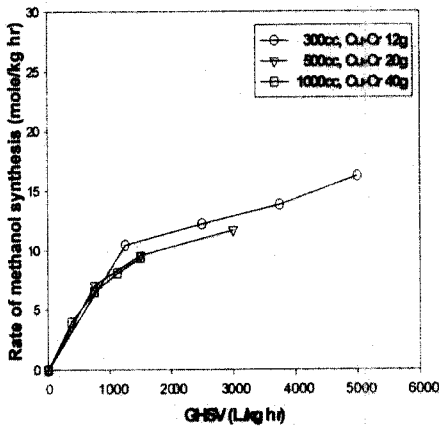


Fig. 6. Change of methanol synthesis rate at various GHSV of 300cc, 500cc, 1000cc reactor ($H_2/CO=2$, $180^\circ C$, $900psi$).

본 Bench 규모 실험에서 사용된 28 L의 SBCR에서는 크고 작은 기체 방울들이 고체 촉매가 분산된 슬러리를 통과하여 반응기 상부로 이동하면서 기/액 물질전달이 일어난다. 더욱이 반응기 상부로 상승하는 기체 방울들은 강제 대류를 유발하여 슬러리의 교반에 필요한 에너지를 제공하기도 한다. 또한 SBCR의 액상매개체는 훌륭한 온도조절 역할을 수행한다. 일반 유동층에 사용되는 기체에 비해 액체의 열전달계수가 월등히 높으므로 촉매 표면에서 발생하는 반응열을 쉽게 제거하며, 제거된 반응열을 반응기 내부에 설치된 관형 열교환기에 쉽게 전달한다. 액상매개체의 높은 열전달계수는 열교환기의 면적의 축소를 가능하게 하여 반응기 내부에 열교환기가 차지하는 부분이 축소되어 기체의 유동에 대한 제약을 크게 완화할 수 있다. 또한 액상매개체의 높은 열용량(heat capacity)은 급격한 온도 변화를 방지하고 반응기 전체의 온도를 고르게 유지하는 기능도 제공하게 된다.

본 실험에서는 촉매인 copper chromite 2.0 kg, $KOCH_3$ 0.5 kg을 메탄올 14 L에 충전하고, 촉매 환원에 이어 61기압, $180^\circ C$ 에서 반응 실험을 하였다. 이 bench 규모의 반응 장치는 실험실 규모의 반응 장치의 back pressure

regulator와는 달리 반응압력조절 밸브를 이용하여 반응기의 압력을 900 psi로 유지하도록 되어 있었으나, 환원도중($180^\circ C$) 반응압력조절 밸브 후단부의 압력이 반응기 압력보다 낮아서 반응기에 충전된 전량의 메탄올이 증발하여 기액 분리기로 유출됨을 관찰하였다. 따라서 환원이 끝난 후에는 반응 개시가 불가능하였다. 또한 환원된 촉매의 양이 2.0 kg으로 양이 많으므로 촉매의 제거시 자연발화(pyrophoric nature)가 발생하는 등의 문제점이 있었다. 이러한 반응물이자 용매인 메탄올의 증발 현상을 막기 위하여 반응기의 상부에 냉각용 코일을 부착하여 메탄올을 응축시켜 증발 현상을 막을 수 있었다. 이어 정상적인 반응을 수행할 수 있었으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 반응 실험 결과 15 L/min의 반응가스 유입 속도에서는 1~2 %의 합성가스 일회 전환율로 반응이 거의 진행되지 않았으나, 반응가스의 유입 속도를 30 L/min으로 증가시킨 경우 5~6 %정도로 합성가스 일회 전환율이 증가한 것으로 나타났으나 그 이상으로의 증가는 관찰되지 않았다. 이 때의 메탄올 합성속도는 $0.8 \text{ gmole/kg} \cdot \text{hr}$ 이었다. 또한 온도 증가 실험도 병행하였으나 $190^\circ C$ 이상의 실험에서는 전혀 반응이 일어나지 않아 실험실 규모에서의 최적 온도인 $180^\circ C$ 의 반응온도를 확인하였다. 특히 촉매의 환원과정에서 발생된 수분에 의해 카보닐화 촉매의 비활성화가 낮은 반응속도의 원인으로 추정되어 추가로 $KOCH_3$ 100 g을 메탄올 0.5 L에 용해하여 반응중인 내용물에 주입하고 반응을 진행시켜도 반응속도의 증가는 관찰되지 않았다. 그러나 60시간이상의 반응시간에서 1 %에도 미치지 못하는 합성가스 일회 전환율에서도 3.1 mole% 정도의 메틸포메이트 농도를 유지하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 균질 촉매인 $KOCH_3$ 에 의한 메탄올의 카보닐화 반응은 정상적으로 수행되고 있으나, 비균질 촉매인 copper chromite에 의한 methyl formate의 수소화분해 반응이 인위적인 교반이 없는 반응형태에서 정상적으로 일어나지 못하고 있음을 나타내는 결과이다.

수소화분해 촉매의 낮은 반응성은 비균질 촉매인 copper chromite 분말이 액체상의 메탄올에 유동화되어 있지 못하고 반응기 바닥에 대부분 침전되어 있는 것이 원인으로 반응도중 stirrer의 작동에 의하여 강제대류 발생시 나타난 급격한 반응속도의 상승으로 확인할 수 있었

다(Fig. 7). 즉 본 연구에서 설계된 SBCR의 bubble action이 반응가스의 낮은 유속으로 인하여 충분하지 못하여 copper chromite의 유동화가 원활하지 못함을 의미한다. 이러한 문제점은 반응가스의 유속 증가와 copper chromite 촉매의 미분말화에 의한 유동성의 증가 및 triglyme과 같은 비중이 높은 용매를 사용하여 고체분말 촉매의 유동성을 확보하는 방안 등이 고려되고 있다.

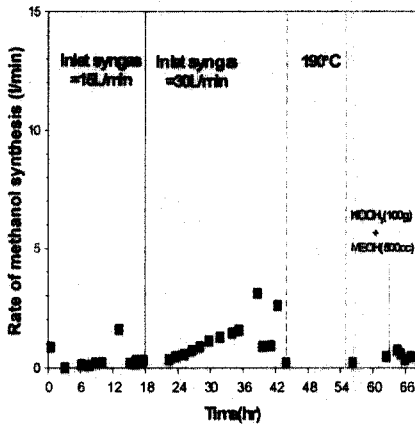


Fig. 7. Change of methanol synthesis rate at two different inlet flow rates in 28L bench scale SBCR ($H_2/CO=2$, $180^\circ C$, 900psi).

4. 결론

메틸포메이트 중간체 공정의 상용화를 위한 벤치 규모의 메탄올 합성 반응 장치에 대한 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

직경이 173 mm이고 높이가 1200 mm인 28 L급 slurry bubble column reactor에 수소화 반응 촉매인 copper chromite 2.0 kg과 카보닐화 반응 촉매인 $KOCH_3$ 0.5 g을 용매인 메탄올 14 L에 충전하여 $180^\circ C$, 61기압의 반응조건에서 반응실험을 수행하였으며, 그 결과 15 L/min의 반응기체($H_2/CO=2$)의 유속에서 2%의 반응가스 일회 전환율을 얻었다. 반응가스의 유속증가에 의한 영향을 알아보기 위하여 반응가스의 유속을 30 L/min으로 상승시킨 결과 최대 6%의 반응가스 일회 전환율과 0.8 gmole/kg·hr의 메

탄올 합성속도를 얻었다. 이때 메틸포메이트의 농도는 3.088 mole%로 조사되어 균질 촉매인 $KOCH_3$ 에 의한 메탄올의 카보닐화반응은 정상적으로 진행되었으나, 비균질 촉매인 copper chromite 분말에 의한 methyl formate의 수소화분해 반응이 정상적으로 진행되지 못하고 있는 것을 나타내는 결과로 이는 반응기체의 bubble action이 충분하지 못한 것이 원인이다. 이는 수소화분해 반응의 촉매인 고체 copper chromite의 유동성이 보장되는 반응가스의 유속 증가나 copper chromite 촉매의 미분말화에 의한 유동성의 증가 및 비중이 높은 용매의 사용으로 고체분말 촉매의 유동성을 확보하는 것이 해결 방안으로 제시되고 있다.

참고문헌

1. I. Wender, *Fuel Processing Technology*, **48**, 189 (1996).
2. R. B. Anderson, "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press, New York (1984).
3. S. Lee, "Methanol Synthesis Technology", CRC Press, Boca Raton, FL., 202 (1990).
4. BASF Co., U. S. Patent 1,558,559 (1923).
5. C. Lormand, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 430 (1925).
6. P. R. Davies, F. F. Snowden, G. W. Bridger, D. O. Hughes, and D. W. Young, U. S. Patent 1,010,871 (1966).
7. R. G. Herman, in "New Trends in CO Activation", Chap. 7, p. 265, Elsevier (1991).
8. E. Supp, "How to Produce Methanol from Coal", Springer-Verlag, Berlin (1990).
9. J. L. Li and T. Inui, *Appl. Catal. A: General*, **139**, 87 (1996).
10. J. Nunan, K. Klier, C. W. Young, P. B. Himmelarb, and R. G. Herman, *J. Chem. Soc. Commun.*, **193** (1986).
11. J. L. Li, T. Takeguchi and T. Inui, *Appl. Catal. A: General*, **139**, 97 (1996).
12. J. S. Lee, K. L. Moon, S. H. Lee, S. Y. Lee, and Y. G. Kim, *Catal. Lett.*, **34**, 93 (1995).

13. M. S. Sherwin and M. E. Frank, *Hydrocarbon Processing*, **55**, 122 (1976).
14. G. W. Roberts, D. M. Brown, T. H. Hsiung, and J. J. Lewnard, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2713 (1990).
15. D. M. Brown, "Modelling of Methanol Synthesis in the Liquid Phase," Institution of Chemical Engineers Symposium Series (ISCRE 8), Pergamon Press, **87**, 699 (1984).
16. G. W. Roberts, D. M. Brown, T. H. Hsiung, and J. J. Lewnard, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1610 (1993).
17. *Chemical Week*, October **25**, 41 (1995).
18. R. Sapienza, W. Sleigeir, T. O'Hare, and D. Mahajan, U. S. Patent 4,619,946 (1986).
19. Z. Liu, J. W. Tierney, Y. T. Shah, and I. Wender, *Fuel Processing Technol.*, **23**, 149 (1989).
20. Z. Liu, J. W. Tierney, Y. T. Shah, and I. Wender, *Fuel Processing Technol.*, **18**, 185 (1988).
21. Y. G. Kim, J. S. Lee, J. C. Kim, S. H. Lee, and K. M. Kim, *HWAHAK KONGHAK*, **27**, 396 (1989).
22. K. M. Kim, J. C. Kim, M. S. Cheong, J. S. Lee, and Y. G. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **7**, 259 (1990).
23. S. J. Choi, J. S. Lee, and Y. G. Kim, *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 317 (1994).
24. J. S. Shin, H. Jung, and J. D. Lee, *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 150 (2001).
25. J. S. Shin, H. Jung, and J. D. Lee, *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 272 (2001).