

석탄가스 전환용 Methyl Formate 중간체 메탄올 합성반응의 공정 연구

신장식[†] · 정 현* · 이종대

충북대학교 공과대학 화학공학과

*한국에너지기술연구원 전환공정연구팀

(2001년 2월 16일 접수, 2001년 4월 17일 채택)

Process Study of Methyl Formate Intermediate Methanol Synthesis for Coal-derived Syngas

Jang-sik Shin[†], Heon Jung* and Jong-Dae Lee

Dept. of Chem. Eng. Chungbuk National University, Chungbuk 360-763, Korea

*Energy Conversion Research Team, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received 16 February 2001; accepted 17 April 2001)

요 약

합성가스의 일회전환율이 높고 저온에서 가동되는 메틸포메이트 중간체 메탄올합성 공정의 상용화 가능성을 검토하기 위해 촉매의 개발 및 공정 변수의 변화를 조사하였다. 기존의 copper chromite 촉매를 대체하는 노력으로 염기성 담체를 응용한 Cu/MgO는 성능 및 지속성에서 copper chromite에 비해 열등했다. 균질촉매로 같이 사용되는 KOCH₃를 비균질화하기 위해 polyaniline계열의 음이온교환수지를 제조하여 적용한 결과, 가능성은 확인하였으나 촉매가 안정적이지 않았다. Copper chromite + KOCH₃ 촉매계를 사용하여 최적의 반응조건을 조사한 결과, 250 cc의 메탄올 액체용매에 20-40 g의 copper chromite 및 5 g의 KOCH₃를 투입하고 180 °C 및 61기압에서 1,000 L/kg · hr의 유속의 합성가스를 주입하는 것으로 판명되었다. 이 조건에서 메틸포메이트 중간체 공정의 문제점으로 알려진 극소량의 CO₂에 의한 촉매 비활성화가 극복되어 1%의 CO₂가 포함된 합성가스를 사용하여도 촉매계의 활성이 유지되었다. 특히 석탄의 가스화에 의해 제조되는 합성가스의 조성인 H₂/CO의 비가 1 이하인 가스의 수소전환율이 70%에 이르며 반응속도는 6 gmole/kg · hr 이상이었다. 메탄올 대신 triglyme을 용매로 사용한 결과 약간의 반응속도 감소에도 불구하고, 반응생성물의 회수가 용이한 장점이 있어 액상 메탄올 합성 공정에 적용 가능성을 보여 주었다.

Abstract – New catalysts development and process variable study have been carried out to seek the possibility of developing methyl formate intermediate methanol synthesis process into commercial scale. Cu/MgO was prepared in an effort to replace the copper chromite catalyst. Cu/MgO was inferior to copper chromite in terms of the weight-based activity and the stability. An attempt to substitute the homogeneous(methanol-soluble) KOCH₃ catalyst with an anion-exchanged polyaniline resin was partially successful since anion-exchanged resin showed some activity but it seems to dissolve in the methanol solvent. The best combination of the catalysts is Ba-promoted copper chromite with KOCH₃. The optimum reaction condition is at 180, 61 atm with syngas flowing at 1,000 L/kg · hr to the reaction mixture of 40 g of copper chromite and 5 g of KOCH₃ dispersed in 250 cc of methanol. At this condition, the problem of severe deactivation of the catalytic system by a few ppm of CO₂ has been overcome and the system was stable up to 1% of CO₂ in the feed gas. The catalytic system was stable when feed gas was syngas generated from coal gasification (H₂/CO=1) with 70% of H₂ conversion at the rate of 6 gmole/kg · hr. When triglyme was used as a solvent instead of methanol, slight reduction in the rate of reaction was observed. However, the use of triglyme can make the recovery of the product methanol much easier than the methanol solvent system.

Key words: Methyl Formate, Methanol Synthesis, Coal-Derived Syngas, Cu/MgO

1. 서 론

석탄 및 천연가스로부터 석유를 대체하는 액체연료를 얻는 방법으로 석탄의 가스화에 의해 생산된 합성가스나 천연가스를 개질하여 생산된

합성가스를 원료로 메탄올을 제조하거나 Fischer-Tropsch(FT) 반응을 거쳐 액체연료를 얻는 방법이 있다.

이중 FT반응은 다양한 생성물의 생산으로 원하는 제품의 선택도가 낮아서 부산물의 재순환 및 부가반응이 필수적이므로 경제적으로 불리하다. 반면 메탄올 합성반응은 생성물(메탄올)에 대한 선택도가 거의 100%에 이르는 장점이 있다. 또한 생산된 메탄올은 직접 수송연료로도 사용

[†]E-mail: jangsiks@hanmail.net

될 수 있고, 초산, 포름알데하이드, MTBE 등의 원료로 사용되며, 쉽게 수소로 전환될 수 있는 성질로 이동식 fuel cell의 원료로도 사용될 수 있다.

메탄올이 기존의 화학원료로부터 연료로 역할을 확대하기 위해서는 기존의 Cu/ZnO계 촉매를 사용한 저압메탄올 합성공정에 비해 효율을 높이는 방향으로 공정이 개선되어야 한다. 한 방법으로 장치비를 줄이기 위해 미반응가스의 재순환을 최소화하여 컴프레서의 크기를 줄이는 방안이 있다. 메탄올 제조 공정중 메틸포메이트를 중간체로 하여 액상에서 메탄올을 제조하는 공정은 합성가스의 일회전환율이 높아서 재순환 비율이 낮은 공정이다.

메탄올 합성반응중 메틸포메이트를 중간체로 하여 합성가스로부터 메탄올을 생산하는 두 단계 합성반응은 1919년 Christiansen에 의해서 아래의 반응 경로와 같이 제안되었다[1].



위의 반응은 반응물이자 생성물인 메탄올이 일산화탄소와 반응하여 메틸포메이트를 생성한[메탄올 카보닐화반응; 반응 (1)] 후 메틸포메이트의 수소화분해로 2몰의 메탄올이 생성되며[반응 (2)], 순반응은 일산화탄소의 수소화로 메탄올이 생성[반응 (3)]되는 것이다.



이 방법은 또한 메탄올이 중간체가 되어 합성가스로부터 메틸포메이트를 직접 생산할 수도 있으며[반응 (1)×2 + 반응 (2) = 반응 (4)], 메탄올과 메틸포메이트를 동시에 생산할 수 있다.

위의 반응중 반응 (1)의 메탄올 카보닐화반응은 alkali alkoxide가 촉매로 알려져 있고 특히 NaOCH₃와 KOCH₃의 성능이 높다[1-3]. 그러나 KOCH₃는 물과 반응하여 formate(HCOOK)를, 일산화탄소와 반응하여 methyl carbonate(KOCOOCH₃)를 생성하게 되며, 두 경우 모두 KOCH₃는 촉매로서의 활성을 잃게 된다. 따라서 카보닐화반응에서 alkali alkoxide를 촉매로 사용하려면 물과 일산화탄소를 1 ppm과 10 ppm정도 까지 제거해야 한다[4, 5]. 메틸포메이트의 수소화분해반응은 copper chromite 등과 같은 촉매를 이용하여 액상 또는 기상에서 반응한다[2, 5-9].

Christiansen에 의해 제안된 메탄올합성 공정은 독립된 2개의 반응기에서 반응 (1)과 (2)를 각각 진행하도록 되어 있다. 그러나 alkali methoxide와 copper chromite를 함께 사용하면 단일 반응기내에서 합성가스로부터 직접 메탄올 합성이 가능하다고 보고되었으며, 이 반응의 반응조건은 100-180 °C, 50-65기압이고, 이 반응조건하에서 각각의 반응에 대해 예견된 반응속도보다 실제의 전체 반응속도가 더 높게 나타나, 반응에 사용한 두 촉매 사이에는 상호작용이 있는 것으로 나타났다[5, 10-13].

이 메탄올 합성반응은 반응물이자 생성물인 메탄올이 액상으로 존재하는 반응 조건에서 조업하므로 물질전달 제한에 따른 반응속도의 감소가 있을 수 있으나, 반면에 열전달 속도가 우수하여 반응열의 제거가 용이하여 합성가스의 일회전환율이 기존의 상용공정에 비해 높은 장점이 있다. 또한 반응 생성물이 쉽게 분리될 수 있는 메탄올과 메틸포메이트뿐이다. 그러나 합성가스에 필연적으로 포함되어 있는 일산화탄소와 물에 의해 극심한 비활성화가 진행되므로 이 공정을 상용화하기 위해서는 합성가스에 포함된 일산화탄소와 물을 ppm 단위로 정제하거나, 공정이 상당량의 일산화탄소와 물에도 견딜 수 있도록 개선하는 노력이 필요하다.

또한 각 반응 단계의 반응성이 높아서 소량의 촉매에 의해 높은 메탄올 생산성이 가능하여 반응기의 크기를 줄이는 방향의 연구가 상용화 시도 전에 꼭 필요한 연구 분야이다.

따라서 본 연구의 목적은 액상 메틸포메이트 중간체 메탄올 합성반응

의 상용화를 위한 카보닐화반응과 수소화분해반응에 사용되는 성능이 향상된 촉매 개발과 반응조건 개선에 의한 일산화탄소에 의한 피독 현상의 경감이다.

2. 실험

2-1. 실험방법 및 장치

실험장치는 슬러리화된 촉매가 충전된 고압의 교반식 Autoclave (Autoclave Engineers사)에 질량유속계(MFC; Brooks 5850)로 H₂/CO/CO₂ 등의 비율 및 유량이 조절된 모사석탄가스가 주입되고, 반응기를 통과한 미반응 가스는 condenser 및 역압력 조절기(BPR; Tescom)를 통해 가스미터를 거쳐 배출되도록 구성되어 있고 자세한 내용은 문헌에 나타나 있다[14]. 특히 고압의 syringe pump(Isco사)를 장착하여 실험도중에 알칼리 촉매 등의 주입이 가능하도록 설계되어 있다.

반응은 500cc 용량의 stainless-steel autoclave에서 반회분식(semi-batch)으로 진행된다. 반응 초기에 250 cc의 메탄올에 적정량의 수소화분해촉매(예, copper chromite)와 카보닐화반응촉매(예, KOCH₃)를 넣고 170 °C, 60기압에서 8시간동안 수소로 환원 후, 유량조절계(MFC)로 조성과 유량이 조절된 합성가스가 메탄올-촉매 슬러리를 통과하면서 반응한다. 반응기 압력은 역압력 조절기(BPR)로 조절되고 전환되지 않은 합성가스는 가스미터로 유량을 측정한다. 반응으로 생산된 메탄올과 메틸포메이트는 시료 분석을 위한 샘플링을 제외하고는 반응기에서 제거되지 않으므로 반응기 내부에 계속 축적된다. 반응 중 액체와 기체의 조성은 주기적으로 채취하여 가스크로마토그래프(GC; HP5890; Carbosieve S column, Porapak Q, TCD) 및 질량분석기(Mass Spectroscopy; Balzers)로 분석하였다.

반응기에 주입되는 모사석탄가스의 유량 및 조성은 bypass line을 거쳐 가스미터 및 가스크로마토그래프로 각각 분석된다. 반응기를 통과한 미반응가스의 유량과 주입가스의 유량과의 차이 및 각 가스의 조성을 바탕으로 반응속도를 계산하였다.

2-2. 촉매

2-2-1. Cu/MgO

수소화분해반응의 촉매인 Cu/MgO(3:7) 촉매는 공침법에 의해 제조되었다. Copper(II) nitrate hydrate [Cu(NO₃)₂·xH₂O]와 magnesium nitrate hexa hydrate[Mg(NO₃)₂·6H₂O]를 각각 이온정제수에 용해시키며, 이때 3.0 M의 NaOH 수용액도 함께 제조한다. 제조된 수용액을 pH=9.5±0.5를 유지하면서 실온에서 교반시킨 후, 이온정제수를 이용하여 충분히 세척한 후 필터로 거른다. 걸러진 촉매는 90 °C의 진공오븐에서 충분히 건조시키고 120 mesh로 분쇄한 후, 300 °C에서 6시간동안 공기 분위기에서 소성한다.

2-2-2. Copper Chromite 촉매의 분쇄

수소화분해반응의 촉매인 copper chromite(Aldrich, Ba promoted)의 분쇄에 의한 분말 촉매의 미세화 및 표면적 증가를 유발하여 촉매 활성 향상 효과를 알아보기 위해 copper chromite를 각종 크기의 alumina ball을 사용하여 1시간 동안 분쇄하였다. 최근 문헌에 의하면 분쇄에 의하여 비결정화된 copper chromite가 결정형에 비해 수소화분해 성능이 뛰어나다고 발표된 바 있다[15].

2-2-3. 음이온 교환 수지(PANI-OH) 촉매

비균질화한(heterogeneous) 카보닐화반응 촉매용으로 중고온에서 견디는 polyaniline계의 음이온교환수지 촉매의 제조 방법은 아래와 같다.

PAN(polyaniline<emeraldine salt>, Aldrich) 50.0 g과 3.0 wt% NH₄OH (암모니아수) 1,200 cc를 혼합하여 50 °C에서 2시간 동안 교반한다. 충분히 교반한 용액을 이온정제수(1,000 cm³/5 g), 메탄올(500 cm³/5 g) 및 diethyl ether(50 cm³/5 g)로 충분히 세척한 후 필터로 거른다. 필터로 걸

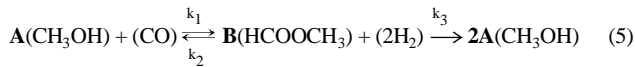
Table 1. BET surface areas of hydrogenolysis catalysts

Catalysts	Copper chromite		Cu/MgO
	Before milling	After milling	
BET surface area[m ² /g]	39.63	44.63	132.10

러진 촉매는 진공오븐(10⁻² Torr, 70 °C)에서 무게 변화가 없을 때까지 충분히 건조한다(약 4시간/5 g). 충분히 건조한 PANI를 0.5 M의 NaOH를 메탄올에 녹인 용액에 넣고 50 °C에서 24시간 교반한다(용액의 양: 500 cm³/5 g). 교반이 끝난 용액을 이온정제수(1,000 cm³/5 g), 메탄올(500 cm³/5 g), diethyl ether(50 cm³/5 g)로 세척한다. 충분한 세척과 필터로 거른 후 진공오븐(10⁻² Torr, 70 °C)에서 무게 변화가 없을 때까지 건조하여 촉매를 완성하였으며, 분쇄된 촉매는 표면적(BET, ASAP2010, Micromeritics사)을 측정하였다. 이상에서 제조된 촉매의 표면적은 Table 1에 나타내었다.

3. 반응계

본 실험에서 기체는 연속적으로 교반반응기를 통과하고 액상은 회전식이다. 즉, 반응에 의해서 생성된 메탄올 등은 반응기에서 제거되지 않고 계속 축적된다. 반응기 내부의 각 기체 분압은 일정하게 유지되므로 반응 (1), (2)는 다음과 같이 표시되고;



물질수지식은 각각 다음과 같다.

$$\frac{dn_A}{dt} = -k_1 C_A + k_2 C_B + 2k_3 C_B \quad (6)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_B + k_3 C_B \quad (7)$$

여기에서 n_A와 n_B는 반응기 내부의 메탄올과 메틸포메이트의 몰수이고 C_A와 C_B는 각각의 농도이다.

Liu 등[4]이 각 반응을 조사한 바에 의하면 반응속도는 각 반응물에 대해 1차로 비례하며, 각 촉매의 양에 선형 비례한다. 따라서 각 반응상수(k)는 각 촉매의 양과 기체의 분압을 포함한다. 위의 두 식을 적분하면 촉매 농도 변화에 따른 정상상태 반응속도 및 중간체인 메틸포메이트의 액상 조성을 정성적으로 알 수 있다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 촉매 성능의 향상

4-1-1. Ruthenium Carbonyl계 촉매

Darensbourg 등[16]은 W(CO)₆나 Ru₃(CO)₁₂ + KI를 KOCH₃와 함께 사용하면 카보닐화반응의 속도가 많이 상승한다고 발표하였다.

이를 적용하기 위해 먼저 반응기에 copper chromite 5.0g과 KOCH₃ 0.833 g을 메탄올 250 cc와 함께 충전하고, 반응을 시작하여 정상상태 도달한 후, Ru₃(CO)₁₂(Aldrich) 0.1 g과 KI(Aldrich) 1.298 g을 메탄올 110 cc에 용해시킨 용액을 syringe pump를 이용하여 반응기 내로 주입하였다. 주입 후, 메탄올 합성속도는 급격하게 감소하여 정상상태 속도의 약 23%까지 감소하였다. 반응온도를 170 °C 및 180 °C로 증가하여도 반응속도의 변화는 거의 없었다.

그러나 액상의 메틸포메이트 농도는 Ru₃(CO)₁₂ + KI 촉매의 주입 후 2배로 증가하여 카보닐화반응의 속도가 상승했음을 보여주나 전체 반응속도가 1/4로 감소한 것은 Ru₃(CO)₁₂ 촉매가 copper chromite촉매를

피독시켰기 때문으로 생각된다. 따라서 Ru₃(CO)₁₂, Fe(CO)₅ 등과 같은 carbonyl 계의 촉매는 메틸포메이트 중간체 공정에 부적합한 것으로 판명되었다.

4-1-2. 음이온 교환수지 촉매

카보닐화반응에 사용되는 알칼리 촉매는 균질(homogeneous)촉매로 메탄올에 용해되어 사용되나 과다한 양이 존재하면 수소화분해반응의 촉매인 copper chromite의 촉매 site를 blocking하여 피독하는 역효과를 보인다. 이를 방지하기 위한 방안의 하나는 비균질(heterogeneous) 카보닐화반응 촉매의 사용이다. 최근에 Amberlyst A26이라는 음이온 교환수지 촉매를 이용하여 카보닐화반응의 효율을 상용촉매인 NaOCH₃ 보다 높게 진행할 수 있다는 결과가 발표되었다[17]. 이 촉매는 (polymer)-CH₂N(CH₃)₃⁺Cl⁻의 기능기를 가지고 있으며 반응 전에 NaOH의 OH⁻와 교환하여 사용된다. 그러나 이 촉매의 사용 가능온도는 60-80 °C로 본 공정의 반응온도인 150-180 °C에서는 사용될 수 없는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 높은 온도에서 사용 가능한 염기성계열의 고분자인 polyaniline(PAN)을 중합하여 protonation시킨 음이온 교환수지(PANI-OH)를 제조하였다. 또한 Di Girolamo 등[17]에 의하면 이산화탄소 등에 비활성화된 수지 촉매는 간단한 caustic washing에 의해 완전 재생이 가능하다고 하므로 ex situ 재생으로 반응기에 다시 주입하여 계속적인 사용이 가능하리라고 본다.

제조된 PANI-OH촉매를 메틸포메이트 중간체 공정에 사용한 결과를 얻었다. KOCH₃(0.833 g)와 같은 무게의 PANI-OH촉매를 사용한 경우 메탄올 합성속도가 KOCH₃의 경우에 비해 약 1/4 수준으로 나타났으나 PANI-OH가 150 °C의 온도에서 카보닐화반응의 촉매로 작용한다는 사실을 확인하였다. 이는 polyaniline의 음이온 교환수지를 메틸포메이트 중간체 공정에 비균질 카보닐화 촉매로 사용할 수 있음을 의미한다.

PANI-OH가 사용된 경우 KOCH₃에 비해 낮은 반응속도를 보인 이유는 KOCH₃는 메탄올에 용해되어 전량이 촉매로 작용이 가능하나, PANI-OH는 고분자에 교환된 음이온만이 촉매로 작용하므로 같은 무게의 촉매에 더 적은 양의 촉매 site가 존재한다고 볼 수 있다.

PANI-OH촉매 사용시 카보닐화반응의 활성 증가는 추가적인 PANI-OH의 주입으로 가능할 것이고, 이때 균질 알칼리 촉매와는 달리 copper chromite의 site blocking 현상은 발생되지 않을 것으로 예상된다. 이를 실증하기 위해 copper chromite 5g에 대하여 PANI-OH의 양을 0.833, 5 g, 10 g, 20 g으로 증가시키면서 얻은 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그

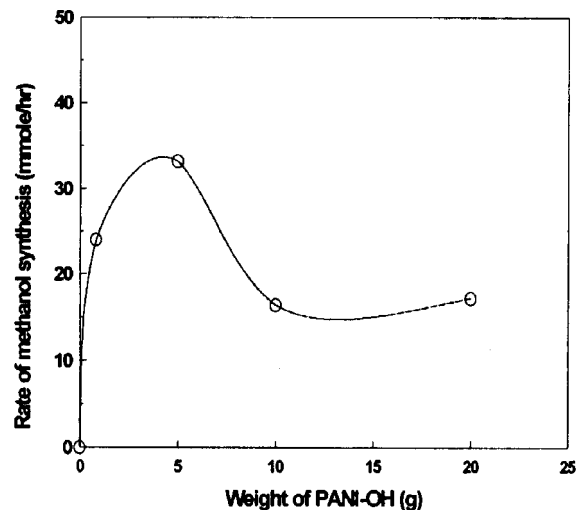


Fig. 1. Effect of various loadings of PANI-OH catalyst on methanol synthesis rate(copper chromite 5.0 g in 250 cc methanol, 260 Ncm³/min, H₂/CO =2, 180 °C, 900 psi).

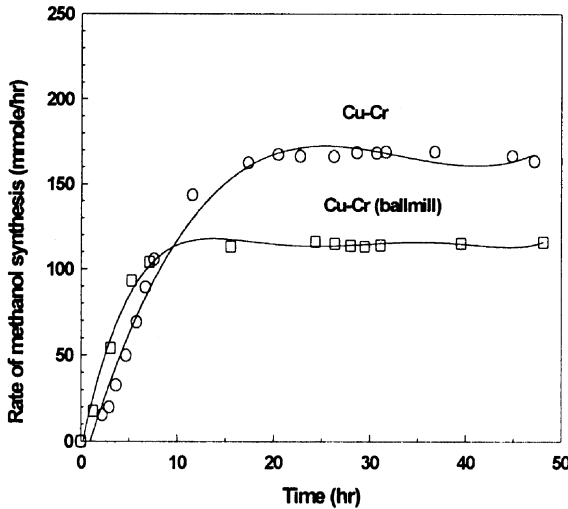


Fig. 2. Effect of copper chromite milling on methanol synthesis rate (copper chromite 20 g, KOCH₃ 5 g in 250 cc methanol, 260 Ncm³/min, H₂/CO=2, 180 °C, 900 psi).

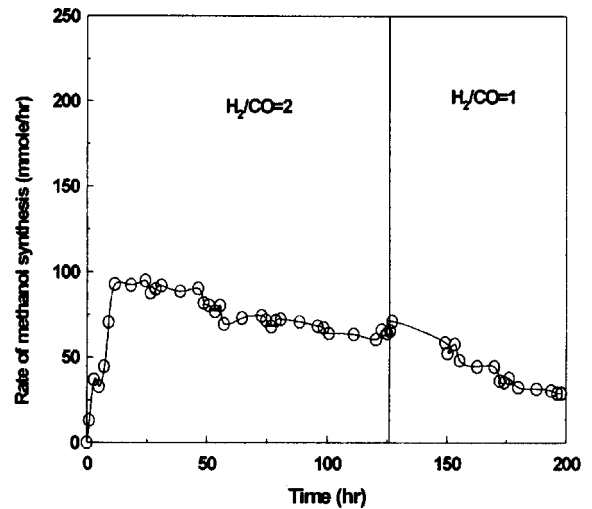


Fig. 3. Effect of H₂/CO ratio on methanol synthesis rate over Cu/MgO catalyst(Cu/MgO 40 g, KOCH₃ 10 g in 250cc methanol, 260 Ncm³/min, 180 °C, 900 psi).

림에서 볼 수 있듯이 0.833 g에서 5 g으로 증가한 경우(6배) 반응속도는 오직 38% 증가하여, 반응속도의 역수가 카보닐화반응 촉매량의 역수와 비례한다는 사실을 고려해도 반응속도 증가율이 너무 적다. 또한 5 g 이상으로 PANI-OH의 양을 증가해도 반응속도가 오히려 감소하였다. PANI-OH촉매량의 증가에도 불구하고 반응속도의 증가가 동반되지 않는 이유는 아직 밝혀지지 않았다. Polyaniline이 메탄올에 약간 녹아나는 현상이 발견되어 메탄올에 대한 PAN의 불안정성이 그 이유로 추정된다. 따라서 음이온교환수지촉매의 카보닐화촉매로의 사용에 대해서는 기능성만 확인된 상태로 메탄올에 보다 안정적인 이온교환수지 촉매의 개발이 필요하다.

4-1-3. Copper Chromite의 분쇄

촉매의 활성에 영향을 미치는 것으로 보고된 copper chromite의 분쇄에 의한 영향을 조사하기 위하여 1시간 동안 alumina ball에 의해 분쇄된 copper chromite를 사용하여 반응성 실험을 수행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 분쇄된 copper chromite는 분쇄되지 않은 copper chromite에 비해 표면적이(Table 1) 12.6%의 증가를 보였음에도 불구하고 메탄올 합성속도는 28% 낮은 활성을 보였다. 문헌[15]에 보고된 바와는 달리 copper chromite의 분쇄에 의한 수소화분해반응의 활성 증가 효과는 없는 것으로 확인되었다.

4-1-4. Cu/MgO 촉매

수소화분해촉매인 copper chromite는 수소화분해반응시 반응원료인 수소에 포함된 일산화탄소에 의해 가역적으로 비활성화된다고 알려져 있다[18]. 그러나 염기성 담체인 MgO에 담겨진 구리촉매는 CO에 대한 저항성이 높다고 발표된 바 있어[19], 기체 반응물에 H₂와 CO가 공존하는 메틸포메이트 중간체 공정에 매우 적합하다고 볼 수 있다. 또한 담체가 염기성이므로 MgO에 의한 카보닐화 촉매성능도 기대할 수 있을 것으로 예상되어 공침법에 의해 Cu/MgO 촉매를 제조하여 성능을 조사한 결과, Cu/MgO 촉매는 같은 양의 copper chromite 촉매에 비해 낮은 성능을 보였다. 예를 들어 40g의 Cu/MgO 촉매를 사용한 경우의 반응속도는 표면적이 copper chromite에 비해 3배 이상임에도 불구하고(Table 1) 같은 조건의 copper chromite촉매에 비하여 27.8% 낮게 나타났다. 또한 Cu/MgO 촉매를 5 g 이상 사용한 경우(H₂/CO=2) copper chromite촉매에서는 나타나지 않는 비활성화 현상이 나타나 문헌의 보고와는 달리 Cu/MgO의 열동함임이 판명되었다.

H₂/CO비가 1인 경우(CO 분압이 높은 경우) Cu/MgO 촉매의 CO에

대한 저항성을 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Cu/MgO 촉매는 40g의 많은 양을 사용하였음에도 불구하고, 합성가스의 조성(H₂/CO)이 2인 경우에도 copper chromite 촉매의 0-0.37%/일의 비활성화속도와는 달리 8.1%/일 정도의 비활성화속도를 보여주었다. 합성가스의 H₂/CO비가 1인 경우의 비활성화는 심화되어 20.0%/일의 속도로 늘어났다. 이때 액상의 메틸포메이트의 농도가 지속적으로 증가하는 것으로 보아 Cu/MgO 촉매가 수소화분해 반응의 촉매로 효과적으로 작용하지 못하고 있음을 알 수 있다. Cu/MgO 촉매는 성능 및 안정성 면에서 copper chromite에 비해 메틸포메이트 중간체 공정용 촉매로 부적합함이 판명되었다.

4-2. 조업조건의 향상

메틸포메이트 중간체 공정에서 copper chromite와 KOCH₃를 대신할 촉매를 찾아보았으나 성공하지 못하였다. 따라서 최적 촉매 조합인 copper chromite와 KOCH₃를 사용하여 촉매의 양, 유속 및 용매의 사용 등의 반응조건을 변화하여 비활성화의 최소화 및 CO₂에 대한 저항성 등 최적의 반응속도를 보이는 조업 조건을 찾는 실험을 수행한 결과는 아래와 같다.

4-2-1. 용매의 사용

현재 메틸포메이트 중간체 공정은 메탄올이 반응물과 용매로 동시에 사용되고 있다. 메탄올 이외의 용매를 사용하여 반응기체인 수소와 일산화탄소의 용해도를 증가시켜, 반응속도를 향상하거나 용매와 촉매가 상호 작용하여 반응을 증진시키는 효과를 조사하기 위해 triglyme(triethylene glycol dimethyl ether: Aldrich)를 용매로 사용하여 반응실험을 다음과 같이 수행하였다. Copper chromite 20 g과 triglyme 200 cc를 반응기에 충전하고 수소로 180 °C에서 6시간 동안 환원한 후, 혼합물의 온도를 상온으로 낮추었다. KOCH₃ 5 g을 메탄올 65 cc에 용해시켜 syringe pump를 이용하여 반응기에 주입하고 온도를 180 °C까지 상승시켜 반응을 시작하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이, triglyme를 용매로 사용한 경우의 정상상태 반응속도는 메탄올이 용매로 작용할 때 보다 20%정도 감소함을 알 수 있다. 이는 메탄올이 카보닐화반응의 반응물로도 작용하므로 triglyme이 용매로 사용되면 메탄올의 농도가 감소하여 카보닐화반응의 속도가 저하되기 때문으로 생각된다.

메틸포메이트 중간체 공정의 용매로 triglyme를 사용하면 반응속도가 약간 줄어드는 단점이 있으나, 유리한 경우도 있을 수 있다. 상용 메틸

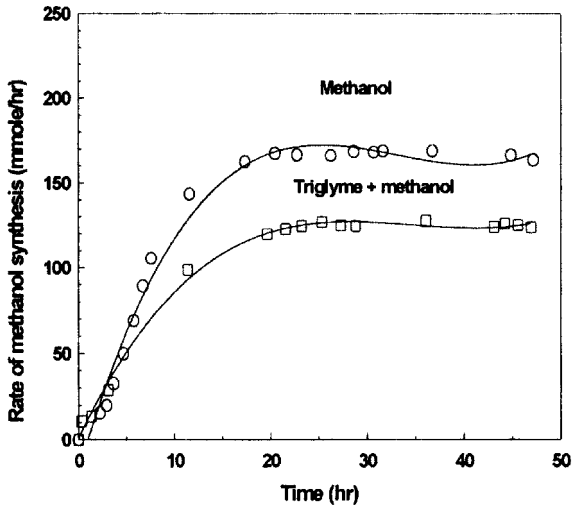


Fig. 4. Effect of Triglyme as a solvent(copper chromite 20 g, KOCH₃ 5 g in 250 cc liquid, 260 Ncm³/min, H₂/CO=2, 180 °C, 900 psi).

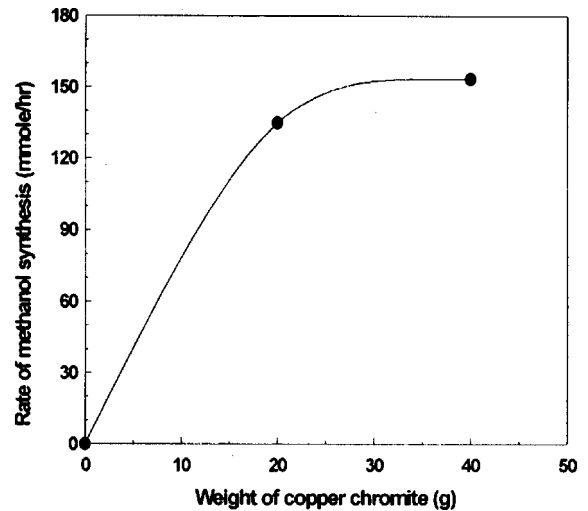


Fig. 6. Change of methanol synthesis rate at different amounts of copper chromite catalyst(KOCH₃ 5 g in 250 cc methanol, 260 Ncm³/min, H₂/CO=2, 180 °C, 900 psi).

포메이트 중간체 공정에서는 반응생성물인 메탄올과 메틸포메이트 혼합물이 액상으로 반응기 내부에 존재하므로, 액상으로 제거하여야 한다. 이 경우 생성물의 제거시 촉매도 같이 제거되므로, 촉매를 반응기에 재순환시켜 주어야 한다. 반응기체의 유속을 증가시키고 반응기의 온도를 약간 상승시키면, 반응생성물이 미반응 기체와 함께 제거되므로 촉매의 재순환 필요성이 없어지게 된다. 즉, triglyme을 용매로 사용하여 공정을 단순화시킬 수 있다.

4-2-2. 촉매의 양

진술한 바와 같이 카보닐화반응과 수소화분해반응이 직렬로 일어나므로 어느 한 반응의 촉매량이 부족하면 이 반응의 속도가 전체 반응의 속도의 속도 결정 단계가 된다.

예를 들어 반응 (5)에서 k₃(copper chromite의 양)가 일정하고 k₁(KOCH₃의 양)이 증가하면 수소화분해반응 (2)가 속도 결정 단계가 되어, 액상에서 메틸포메이트의 농도는 반응 (1)의 평형농도에 접근하게 된다. 따라서 이 경우에는 전체 반응속도의 역수가 1/k₁에 비례하게 된다.

반응온도 150 °C에서 copper chromite를 20 g으로 고정하고 KOCH₃

의 양을 증가시키면서 얻은 반응속도 변화 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 KOCH₃의 양이 0.83 g까지는 촉매량의 증가에 의해 반응속도의 급격한 증가가 있었으나, 증가세가 서서히 둔화되어 2.33 g 이상에서는 촉매량의 증가에 의한 반응속도의 변화가 거의 없었다. 즉 KOCH₃의 양이 2.33 g 보다 늘어나면 전체반응의 속도는 수소화분해반응에 의해 지배됨을 알 수 있다.

한편, KOCH₃의 양이 2.33 g 이상에서 KOCH₃의 농도 증가에 따라 반응속도가 완만하게 증가되어야 하나 반응속도의 증가가 거의 없어, 예측과는 달리 전체 반응속도의 역수가 1/k₁에 비례하지 않음을 보여주었다(Fig. 5의 삽입그림). 그 이유는 KOCH₃의 농도가 높은 영역에서 과다로 존재하는 알칼리가 copper chromite상의 수소화분해 site를 일부 차단시켜서 전체적인 반응속도를 저하시키기 때문으로 추정된다.

수소화분해반응의 촉매인 copper chromite의 양 증가에 대한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 앞에서 충분한 양으로 밝혀진 KOCH₃ 5 g에 대하여 180 °C의 반응온도에서 copper chromite의 양을 20 g에서 40 g으로 2배 증가시켰으나 반응속도는 오직 13.7% 증가에 그쳐 20 g 이상의 양 증가는 반응속도 상승에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. 따라서 250 cm³의 메탄올이 충전된 500 cc 반응기의 최적 촉매량은 KOCH₃ 2.3-5 g, 그리고 copper chromite는 20-40 g으로 판명되었다.

4-2-3. 반응가스의 유속

180 °C의 반응온도에서 최적량의 촉매를 충전하여 반응기에 주입되는 가스(H₂/CO=2)의 유량 변화에 대한 영향을 알아보기 위하여 유량을 250 Ncm³/min에서 1,000 N cm³/min까지 변화시키면서 반응속도 및 전환율의 변화를 조사하였다. 충전된 최적 촉매의 양은 copper chromite 20 g과 KOCH₃ 5 g이었다.

유속이 250 Ncm³/min(GHSV=750 L/kg · hr)에서 500 Ncm³/min(GHSV =1,500 L/kg · hr)으로 2배 증가하면 반응속도는 35% 증가하나, 반응가스의 일회전환율은 67%에서 45%로 감소하였다. 일반적으로 물질전달 저항(mass transfer resistance)이 없는 상태에서는 유속증가에 따른 반응속도 증가는 발생되지 않는다. 이 실험조건에서는 반응기의 교반 속도가 500 rpm 이상으로 물질전달저항은 예상되지 않는다. 그러나 Fig. 7에서 보는 바와 같이, 유속이 증가함에 따라 중간체인 메틸포메이트의 농도가 급격히 증가함을 알 수 있다. 따라서 유속이 500 Ncm³/min까지 증가하면 반응가스의 일회전환율이 감소하게 되고 미반응가스의 유량이 증가한다. 미반응가스는 이산화탄소 등과 같은 카보닐화반응의 피독물을

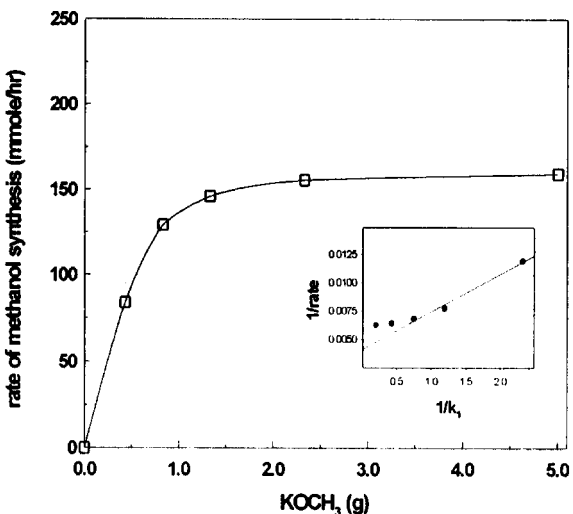


Fig. 5. Change of methanol synthesis rate at various loadings of KOCH₃ (copper chromite 20 g in 250 cc methanol, 260 Ncm³/min, H₂/CO=2, 150 °C, 900 psi).

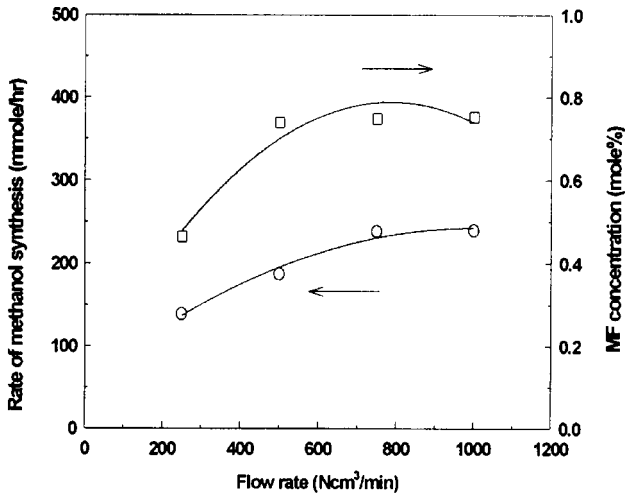


Fig. 7. Change of concentration of methyl formate and rate of methanol synthesis at various flow rates of feed gas(copper chromite 20 g, KOCH₃ 5 g in 250 cc methanol, H₂/CO=2, 180 °C, 900 psi).

동반하여 반응기를 빠져나가므로 카보닐화반응의 속도가 증가하여 메틸포메이트의 농도가 증가하고 결국은 전체 반응속도의 증가로 이어진다.

반응가스의 유속이 750 Ncm³/min(GHSV=2,250 L/kg·hr) 이상으로 증가하면 이산화탄소의 제거가 한계에 이르게 되고, 메틸포메이트 중간체의 농도 및 반응속도의 변화는 없어진다. 최종 유속인 1,000 Ncm³/min(GHSV=3,000L/kg·hr)에서는 일회전환율이 29%로 낮아지나 반응속도의 증가도 없으므로 750 Ncm³/min 이상의 반응가스 유속 증가는 효율성이 없는 것으로 나타났다.

4-2-4. 합성가스의 조성(H₂/CO)

메탄올 제조 공정에 사용되는 합성가스의 조성은 그 제조 방법에 따라 차이가 많다. 최적의 반응조건(180 °C, copper chromite 20 g, KOCH₃ 5 g, 250 cc methanol, 유속 260 Ncm³/min, 900 psi)에서 합성가스의 조성 변화에 따른 메틸포메이트 중간체 공정의 광범위 적용가능성을 조사한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 합성가스의 H₂/CO비를 0.5에서 1로 증가시킨 결과, 반응속도는 86.3% 증가했다. H₂/CO비를 1에서 2로 증가하면 반응속도의 변화는 거의 없었다. 즉, 합성가스 조성이 석탄가스의 대표

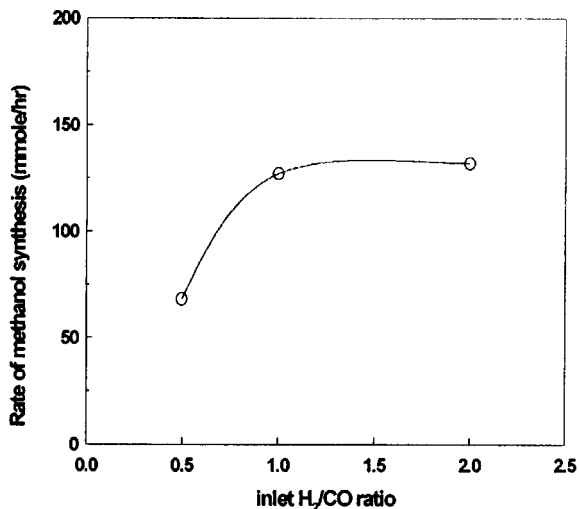


Fig. 8. Effect of H₂/CO ratio of feed gas mixture on methanol synthesis rate(copper chromite 20 g, KOCH₃ 5 g in 250 cc methanol, 260 Ncm³/min, 180 °C, 900 psi).

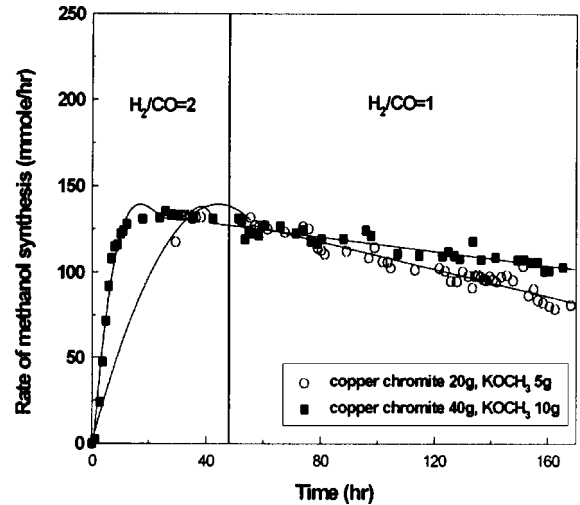


Fig. 9. Effect of H₂/CO ratio of feed gas mixture on methanol synthesis rate at two different loadings of catalysts(250 cc methanol, 260 Ncm³/min, 180 °C, 900 psi).

적인 H₂/CO비율인 1에서 메틸포메이트 중간체 공정이 높은 반응속도를 보여 공정의 석탄가스화에 의한 합성가스에 적용가능성이 높음을 확인하였다.

CO의 농도가 높은 경우, 촉매의 비활성화가 일어나기 쉽다. H₂/CO비율이 1인 경우의 촉매 비활성화 조사를 위해 copper chromite 촉매량을 최적 범위인 20g과 40g의 두 종류인 경우에 촉매계(catalytic system)가 H₂/CO=2인 상태에서 정상상태로 도달한 후(약 45시간), H₂/CO비를 1로 바꾸어 촉매계의 안정성을 조사한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 copper chromite 촉매량이 40g인 경우 비활성화속도는 4.17%/일로 copper chromite 20g인 경우의 7.81%/일에 비하여 많이 개선된 것으로 나타나 대량의 수소화촉매에 의해 비활성화를 더디게 할 수 있음을 알았다.

4-2-5. 이산화탄소의 영향

최적 촉매량인 copper chromite 20g을 충전하고 이산화탄소가 포함되지 않은 합성가스를 사용하여 반응이 정상상태에 도달한 후, 주입되는 반응가스에 이산화탄소를 0.5% 및 1.0%로 섞어서 반응을 진행한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 이 경우, 이산화탄소가 0.5% 포함된 가스가 주입되면 반응속도(또는 CO 전환율)는 43% 감소하고 촉매의 활성도 지속적으로 감소하였다. 이산화탄소가 1.0% 포함된 가스가 주입되면 반응속도가 점차 감소하여 메탄올 생산 반응이 완전히 중단되었다. 이는 0.5% 이상의 CO₂가 카보닐화반응의 촉매인 KOCH₃를 비활성화시키기 때문에 카보닐화반응의 속도가 감소하여 전체 반응속도가 감소하기 때문이다.

반응기 내부의 액상성분을 분석한 결과, 중간체인 메틸포메이트의 농도도 감소하여 이산화탄소에 의해 카보닐화반응의 촉매인 KOCH₃가 피독됨을 확인하였다(Fig. 10). 즉 0.5%의 CO₂가 포함된 가스에 의해 반응속도가 일부 감소하나 반응이 계속 진행되는 현상은 copper chromite에 의해 CO₂와 KOCH₃가 반응하여 생성된 KOCOOCH₃가 다시 KOCH₃로 재생되기 때문이다. 0.5%의 CO₂는 반응기에 충전된 KOCH₃ 촉매의 60% 가량을 피독하고, 이때 copper chromite는 계속 피독된 KOCH₃ 촉매의 일부를 재생하나, 1.0%의 CO₂는 반응기에 충전된 KOCH₃ 촉매 전량의 활성을 제거하여 중간체인 메틸포메이트의 농도가 0이 되고 전체 반응이 중단되었다(copper chromite에 의한 피독 KOCH₃ 촉매의 재생 속도보다 CO₂에 의한 KOCH₃의 피독 속도가 더 큼).

Copper chromite의 양을 2배인 40g으로 늘려서 충전한 경우에는 이산화탄소가 0.5% 포함된 가스가 주입되어도 반응속도의 감소가 28%로

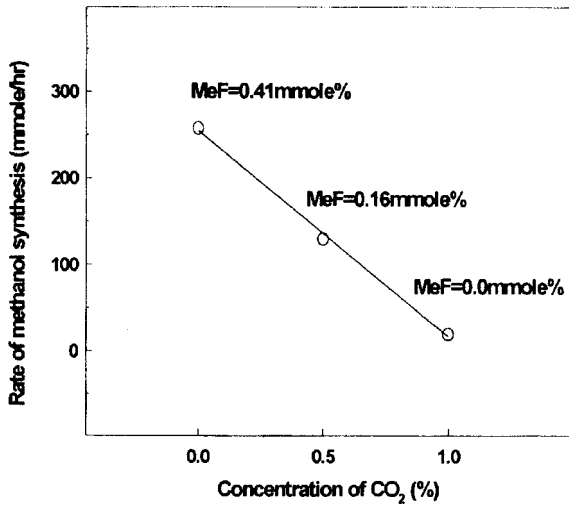


Fig. 10. Effect of CO₂ of feed gas mixture(copper chromite 20 g, KOCH₃ 5 g in 250 cc methanol, 500 Ncm³/min, H₂/CO=2, 180 °C, 900 psi).

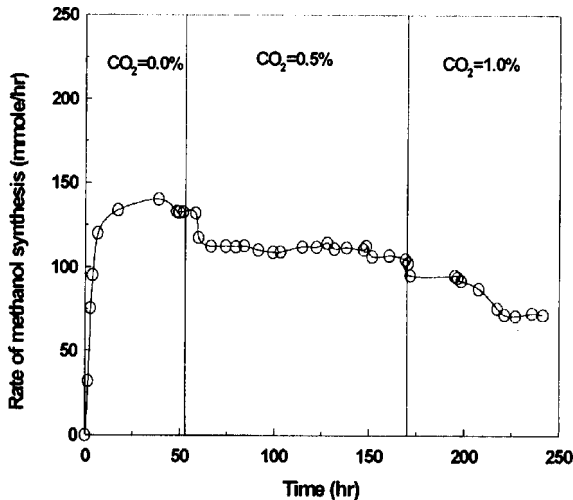


Fig. 11. Change of methanol synthesis rate at different concentrations of CO₂ of feed gas(copper chromite 40 g, KOCH₃ 5 g in 250 cc methanol, 260 Ncm³/min, H₂/CO=2, 180 °C, 900 psi).

소량만 감소한 상태로 촉매의 활성이 감소하지 않고 계속 유지되는 현상을 발견하였다(Fig. 11). 또한 CO₂가 1% 포함된 가스를 주입하여도 반응속도는 절반으로 감소한 반면 활성은 유지하였다. 앞의 copper chromite 20 g 경우와는 달리 활성이 유지되는 것은 CO₂가 KOCH₃를 피독하는 속도보다 많은 양의 copper chromite가 피독된 KOCH₃를 재생하는 속도가 커서 일정량의 KOCH₃를 반응계에 존재하게 하기 때문이다. 이상의 결과는 메틸포메이트 중간체 공정이 이산화탄소가 포함된 가스의 사용에는 부적합하다는 단점을 극복하고 0.5% 이상의 CO₂가 포함된 가스의 사용도 가능하다는 점을 시사한다. 즉, 수소화분해 활성이 뛰어난 촉매 또는 많은 양의 copper chromite를 사용하면 CO₂에 의해 피독된 KOCH₃를 *in situ*로 반응기내에서 계속 재생하므로 높은 CO₂ 농도도 문제되지 않을 것이다.

5. 결 론

메틸포메이트 중간체 메탄올합성 공정의 개선을 위해 고효율 촉매의 개발 및 공정 변수의 변화를 조사한 결과는 다음과 같다. 기존의 copper

chromite 촉매를 대체하는 노력으로 염기성 담체를 응용한 Cu/MgO는 copper chromite에 비해 성능이 높지 않았고, 비활성화가 심했다. 카보닐화반응 촉매로 용매인 메탄올에 녹여서 같이 사용되는 KOCH₃를 비균질화하기 위해 polyaniline계열의 음이온교환수지를 제조하여 적용한 결과, 활성은 보였으나 촉매가 메탄올에 녹는 등 안정적이지 않았다. 현재까지의 최적의 촉매계는 copper chromite + KOCH₃이고, 이 촉매계를 사용하여 최적의 반응조건을 조사한 결과, 250 cc의 메탄올 액체용매에 20-40 g의 copper chromite 및 5 g의 KOCH₃를 투입하고 180 °C 및 61 기압에서 1,000 L/kg · hr의 유속의 합성가스를 주입하는 것으로 판명되었다. 이 조건에서 극소량의 CO₂에 의한 촉매 비활성화가 극복되어 1%의 CO₂가 포함된 합성가스를 사용하여도 촉매계의 활성이 유지되었다. 특히 석탄의 가스화에 의해 제조되는 합성가스의 조성인 H₂/CO의 비가 1 이하인 가스의 수소전환율이 70%에 이르며 반응속도는 6 gmole/kg · hr 이상이었다. 메탄올 대신 triglyme을 용매로 사용한 결과 약간의 반응속도 감소에도 불구하고, 반응생성물의 회수가 용이한 장점이 있어 상용 공정에 적용이 가능할 것임을 확인하였다.

참고문헌

- Christiansen, J. R.: US Patent, 1,302,011(1919).
- Tonner, S. P., Trimm, D. L., Wainwright, M. S. and Cant, N. W.: *J. Mol. Catal.*, **18**, 215(1983).
- Choi, S. J., Lee, J. S. and Kim, Y. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 317(1994).
- Liu, Z., Tierney, J. W., Shah, Y. T. and Wender, I.: *Fuel Processing Technol.*, **18**, 185(1988).
- Liu, Z., Tierney, J. W., Shah, Y. T. and Wender, I.: *Fuel Processing Technol.*, **23**, 149(1989).
- Evans, J. W., Casey, P. S., Wainwright, M. S., Trimm, D. L. and Cant, N. W.: *Appl. Catal.*, **7**, 31(1983).
- Monti, D. M., Kohler, M. A., Wainwright, M. S., Trimm, D. L. and Cant, N. W.: *Appl. Catal.*, **22**, 123(1986).
- Kim, Y. G., Lee, J. S., Kim, J. C., Lee, S. H. and Kim, K. M.: *HWAHAK KONGHAK*, **27**, 396(1989).
- Kim, K. M., Kim, J. C., Cheong, M., Lee, J. S. and Kim, Y. G.: *Korean J. Chem. Eng.*, **7**, 259(1990).
- Onsager, O. T.: Canadian Patent, 1,175,798(1984).
- Aker Engineering, *Petrole Informations*, May 13(1982).
- Palekar, V. M., Jung, H., Tieme, J. W. and Wender, I.: *Appl. Catal. A: Gen.*, **102**, 13(1993).
- Palekar, V. M., Tieme, J. W. and Wender, I.: *Appl. Catal. A: Gen.*, **103**, 105(1993).
- Shin, J.-S., Jung, H. and Lee, J.-D.: *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 150(2001).
- Seiichi, O. and Haruo, K.: *Appl. Catal. A: Gen.*, **184**, 239(1999).
- Darensbourg, D. J., Gray, R. L., Ovalles C. and Pala, M.: *J. Mol. Catal.*, **29**, 285(1985).
- Di Girolamo, M., Lami, M., Marchionna, M., Sanfilippo, D., Andreoni, M., Raspolli Galletti, A. M. and Sbrana, G.: *Catalysis Letter*, **38**, 127(1996).
- Trimm, D. L. and Wainwright, D.S.: *M. S. Catal. Today*, **6**, 261(1990).
- Di Girolamo, M., Cornaro, U., Micheli, E., Machionna, M., Braca, G., Raspolli Galletti, A. M., Laniyonu, L. N. and Sbrana, G.: Presented at the 10th National Congress of Industrial Chemistry, Pisa, Italy, 62(1994).