

## 석탄가스전환용 액상 메탄올 제조 공정 비교 연구

신장식<sup>†</sup> · 정 현\* · 이종대

충북대학교 공과대학 화학공학과

\*한국에너지기술연구원 전환공정팀

(2000년 9월 26일 접수, 2000년 12월 29일 채택)

## A Study on Comparison of Liquid-Phase Methanol Synthesis Processes for Coal-Derived Gas

Jang-sik Shin, Heon Jung\* and Jong-Dae Lee

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

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

(Received 26 September 2000; accepted 29 December 2000)

### 요 약

효율적인 석탄가스 전환용 메탄올 합성 공정을 선택하기 위하여 반응열의 분산이 용이하여 합성가스 일회전환율이 높은 액상 메탄올 합성 공정인 Methyl Formate(MF) 중간체 공정과 LPMEOH 공정을 유망 공정으로 채택하여 두 공정의 반응조건에 따른 반응성 조사를 수행하였다. 두 공정의 반응성 실험결과 두 공정의 촉매 단위 무게당 반응속도는 같은 공간속도에서 MF 중간체 공정이 우수한 것으로 나타났다. 또한 MF 중간체 공정이 50% 이상의 합성가스 일회전환율과 3.7%/일의 비활성화 속도를 보이는 반면, LPMEOH공정은 약 30%의 합성가스 일회전환율과 H<sub>2</sub>/CO의 비가 1인 합성가스에서 24%/일 이상의 비활성화 속도를 보여 MF 중간체 공정의 우위를 보였다. 또한 반응 조건에서도 150-180 °C의 반응온도와 60기압의 반응압력으로 비교적 온화한 반응 조건을 가지는 MF 중간체 공정이 250 °C부근의 반응온도를 가지는 LPMEOH 공정보다 우수한 것으로 나타났다. MF 중간체 공정의 약점으로 알려진 CO<sub>2</sub>에 대한 피독 현상도 일부 극복되어 0.5%의 CO<sub>2</sub>를 포함하는 합성가스에서도 반응이 진행되어서 MF 중간체 공정이 석탄가스 전환용 액상 메탄올 공정에 적합한 것으로 판명되었다.

**Abstract** – Two liquid-phase methanol synthesis processes, the “Methyl Formate Intermediate” process(MF process) and the LPMEOH process, were experimentally investigated to find the suitability of the process for the coal-derived syngas. The MF process showed the superior methanol synthesis rate at the same gas hourly space velocity(GHSV) than LPMEOH process. The MF process showed more than 50% conversion of syngas per pass and 3.7%/day of deactivation rate which are far better than 30% conversion per pass and 24%/day deactivation rate of the LPMEOH process. The reaction condition of the MF process is milder than that of the LPMEOH process. The weakness of the MF process, which is the severe poisoning by small amounts of CO<sub>2</sub>, was able to be overcome from the experimental result that the reaction proceeded even with the syngas with 0.5% CO<sub>2</sub>. Overall comparison reveals that MF process is more suitable than the LPMEOH process when the coal-derived syngas is to be used for methanol synthesis.

**Key words:** Methanol Synthesis, Methyl Formate, Liquid-Phase, Coal-Derived Syngas, LPMEOH

### 1. 서 론

현재와 같은 고 유가 시대에 석유 대체 에너지원의 확보는 에너지의 대외 의존도가 거의 100%에 이르는 우리 나라의 경우 중요한 국가적 과제라고 할 수 있다. 매장량도 풍부하고 매장 분포도 고른 석탄은 유력한 석유 대체 에너지원이라 할 수 있다.

석탄으로부터 환경오염이 최소화된 청정 액체연료를 얻는 방법은 직접액화와 간접액화 두 가지가 있으며, 석탄을 고온, 고압으로 열분해하

고 수소로 안정화시켜 원유성분에 가까운 액체연료를 제조하는 직접액화는 원유가가 배럴당 \$35 이상일 경우에 경제성이 있다. 반면 간접액화는 석탄을 가스화 하여 Fischer-Tropsch(FT) 반응이나 메탄올 합성반응을 거쳐 액체연료를 얻는 방법으로, 다양한 제품이 생산되는 FT반응에 비하여 메탄올 합성반응은 선택도가 높은 장점이 있다. 또한 메탄올은 직접 연료로 사용이 가능하고 초산, 포름알데히드, MTBE 등의 원료로 소비되고 있으며, 자동차용 연료전지의 수소 제조 원료로 부각되어 향후 막대한 수요가 예측되고 있다.

현재 메탄올은 천연가스 수증기개질에 의한 합성가스(일산화탄소와 수소의 혼합물)를 이용하여 ICI사와 Lurgi사의 구리-산화아연계 촉매상

<sup>†</sup>E-mail: jangsiks@hanmail.net

에서 기상 반응공정으로 제조되고 있으며, 갠린당 생산가는 0.46-0.5\$ 정도이다(천연가스의 가격이 \$0.5-1/million BTU기준)[1]. 천연가스의 수증기개질에 의해 생산된 합성가스의 조성은  $H_2/CO$ 가 3-7인데 비해 석탄의 가스화에 의해 생성된 석탄가스의 조성은  $H_2/CO$ 가 2-0.5로 상당한 차이가 있다. ICI사와 Lurgi사의 공정에  $H_2/CO$  비가 대부분 1이하인 석탄가스를 직접 사용하려면 수소의 조성을 높이는 수성가스 반응과  $CO_2$  제거 공정을 추가해야 하므로 경제성이 낮아진다. 그러나 차세대 발전기술인 IGCC(석탄가스화복합발전)와 연계하여 석탄가스를 일회로 최대한 메탄올로 전환하고 미전환 가스는 터빈에서 연소하는 방식을 이용하면 경제성의 향상이 예상된다. 현재 전 세계적으로 연구되고 있는 메탄올 합성반응의 특성은 합성가스의 일회전환율이 높은 것이다.

덴마크의 Haldor Topsoe사에서 개발된 공정은 Trickle bed라는 특수한 반응기를 사용하여 합성가스 일회전환율이 92%에 이르나, scale-up이나 hydrodynamics 등의 문제가 내포되어 있고, 전환율을 높이기 위하여 합성가스의 유속을 낮추어 반응속도가 낮은 단점이 있어서 효율성이 낮다고 할 수 있다[2, 3].

Brookhaven National Laboratory에서  $NaH/RONa/M(OAc)_2$  촉매를 사용하도록 개발된 공정[4, 5]은 기존의 heterogeneous 촉매와 달리 촉매가 Triglyme과 같은 용매에 완전히 녹는 액상 반응이다. 이 반응은 저온인 80-100 °C의 반응 온도와 95%이상의 메탄올 선택도를 가지면서 90%이상의 합성가스 일회전환율을 보이나[6], 촉매인 nickel이 치명적인 독성을 지니는 nickel carbonyl을 생산하여 조업상 주의를 기울여야 한다. 또한 합성가스에 포함된 미량의 이산화탄소에 상당히 민감한 촉매의 특성상 합성가스에서 이산화탄소와 수증기의 제거에 소요되는 비용이 공정 상업화의 장애요인으로 예상된다[7].

액상 메탄올 합성반응(Liquid-Phase Methanol synthesis, LPMEOH)은 Chem systems사에서 개발되었다[8]. 이 공정은 ICI공정에서 사용되는 촉매와 거의 비슷한 구리/산화아연계 촉매를 mineral oil과 같은 액상에 슬러리화하여 합성가스가 액상을 통과함으로써 반응중 발생하는 반응열이 효과적으로 분산되어 합성가스의 일회전환율을 높일 수 있는 공정이다. 1981년부터 미에너지성의 자금지원으로 상용화를 시도하고 있으며, 현재 Air Products사와 Eastman Kodak사가 260 톤/일의 생산규모로 demo 시험설비를 Eastman사의 Kingsport에 건설을 마치고 시험운전중에 있다. 이 공정은 ICI공정과 비슷한 조건의 비교적 높은 온도에서 운전되므로 열역학적 평형전환율이 낮고 액상에서 운전되어 물질전달 속도가 낮은 단점이 있다.

Methyl Formate(MF) 중간체 공정은 액상에서 methyl formate를 중간

체로 하여 합성가스로부터 메탄올을 생산하는 방법으로 피츠버그대에서 고안되었다[9-11]. 액상에서 운전되고 반응온도가 비교적 낮아서 일회전환율이 90%가 넘도록 조업이 가능하며, 이러한 높은 전환율로 인해 질소가 함유된 값싼 합성가스를 이용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 0.1% 이상의 물과 이산화탄소에 의해 피독되므로 이들에 의한 피독을 저감할 수 있는 촉매의 개발이 가능하면 석탄가스에 적용가능성이 높다.

따라서 본 연구에서는 LPMEOH 공정과 MF 중간체 공정이 석탄가스에 적용 가능성이 높다고 판단되어, 두 공정을 석탄가스의 특성에 맞는 반응조건에서 비교함으로써 석탄가스용 메탄올 합성 공정의 적합성을 조사하였다.

## 2. 실험장치

실험장치는 슬러리화된 촉매가 충전된 고압의 교반식 반응기에 질량 유속계(MFC, Model 5850, Brooks)로  $H_2/CO/CO_2$  등의 비율 및 유량이 조절된 모사석탄가스가 주입되고, 반응기를 통과한 미반응 가스는 condenser 및 역압력 조정기(BPR, Tescom)를 통해 가스미터를 거쳐 배출되도록 구성되어 있다(Fig. 1). 액상 반응생성물인 메탄올 등은 condenser에 응축되고 주기적으로 채취하여 가스크로마토그래프(GC; HP5890, Porapak Q, Carbosieve S column, TCD) 및 질량분석기(Mass Spectroscopy, Balzers)로 분석한다. 1회의 실험에 최소 1주일의 소요되므로 많은 수의 실험을 위해 300 cc와 500 cc용량의 Autoclave(Autoclave Engineers사) 2기를 설치하였다. 특히 MF공정 실험장치에는 고압의 syringe pump (Isco사)가 장착되어 실험도중에 알칼리 촉매 등의 주입이 가능하도록 설계되어 있다.

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.

## 3. 메틸포메이트(MF) 중간체 공정

액상에서 메틸포메이트를 중간체로 하여 합성가스로부터 메탄올을 생산하는 방법은 메탄올이 일산화탄소와 반응하여 메틸포메이트를 생성한[메탄올 카보닐화 반응; 반응 (1)] 후 메틸포메이트의 수소화분해로 2몰의 메탄올이 생성되며[반응 (2)], 순반응은 일산화탄소의 수소화로 메탄올이 생성[반응 (3)]되는 것이다.

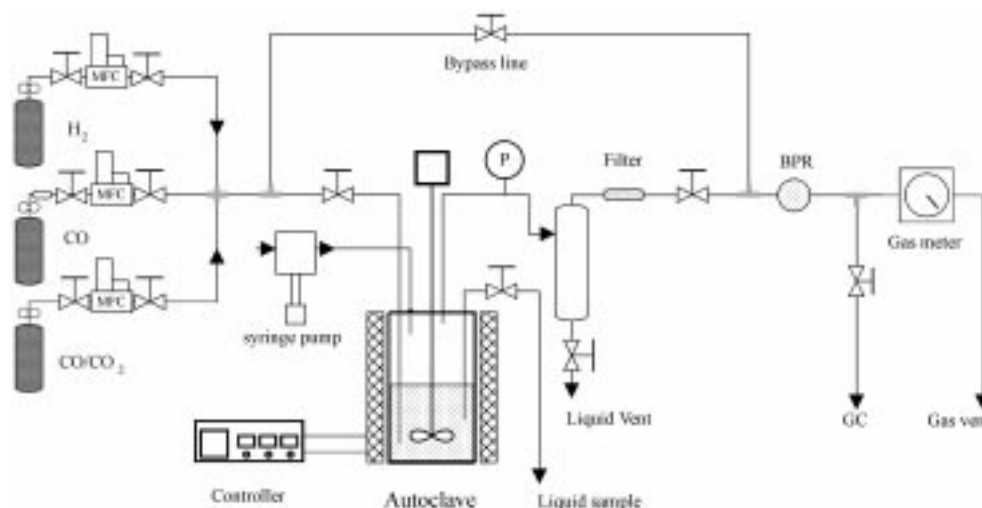


Fig. 1. Schematic diagram of methanol synthesis unit.



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.



메탄올의 카보닐화 반응은 알칼리메톡사이드가 촉매로 알려져 있고 [12-14], 메틸포메이트의 수소화분해 반응은 copper chromite가 효과적인 촉매로 알려져 있다 [15-17]. 이 공정에서는 단일 반응기내에서 메탄올 액상에 위의 두 촉매를 슬러리화하여 합성가스를 통과시키면 메탄올 카보닐화 반응과 메틸포메이트의 수소화분해 반응이 동시에 일어난다. 반응조건은 100-180 °C 및 40-100 기압이다. 이 공정의 단점은 원료가스에 포함된 이산화탄소나 물에 의해 카보닐화 반응의 촉매인 알칼리메톡사이드의 피독으로 반응성이 현저히 저하된다는 것이다.

이 공정의 석탄가스의 적용 가능성 검토를 위해 여러 공정 변수(온도, 압력, 합성가스의  $\text{H}_2/\text{CO}$  비율, 유속, 합성가스의 이산화탄소 농도)가 반응성에 미치는 영향과 이산화탄소의 농도가 높은 석탄가스이용시의 지속성을 조사하였다.

### 3-1. 실험

반응은 500 cc 용량의 스테인레스스틸 autoclave에서 반회분식(semi-batch)으로 진행된다. 반응 초기에 250 cc의 메탄올에 적당량의 copper chromite(Ba-promoted; Aldrich)와  $\text{KOCH}_3$ (Aldrich)를 넣고 170 °C, 60 기압에서 8시간동안 copper chromite를 수소로 환원 후, 유량조절계(MFC)로 조성과 유량이 조절된 합성가스가 메탄올-촉매 슬러리를 통과하면서 반응한다. 반응기 압력은 역압력 조정기(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 가스크로마토그래프 및 질량분석기로 분석하였다.

### 3-2. 결과

#### 3-2-1. 온도

반응 (1), (2) 모두 발열반응이므로 온도가 증가함에 따라 열역학적 평형전환율은 감소한다. 반면 촉매반응은 반응온도가 증가함에 따라 반응속도의 증가가 예상된다. 반응온도 변화에 따른 전체 반응속도의 변화를 알아보기 위해 100 °C에서 180 °C까지 반응온도를 변화시켰으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 100 °C에서는 활성이 거의 없다가, 온도가 증가함에 따라 전체 반응속도도 증가함을 보였으나, 180 °C 이상의 반응온도에서는 반응기내에서 용매로도 작용하는 메탄올이 증발하게 되어, 더 이상 액상반응이 일어나지 않는다. 그러므로 반응은 180 °C 이하의 온도에서 수행해야 한다. 160 °C 이상의 반응온도에서는 전체 반응속도의 증가가 둔화되었는데 이는 반응온도의 증가에 따라 반응 (1)의 열역학적 평형이 좌측으로 이동, 즉 중간체인 메틸포메이트의 농도가 감소함에 기인한다. 따라서 반응의 최적온도는 150-180 °C임을 알 수 있다.

#### 3-2-2. 이산화탄소 및 물의 영향

액상에 물이 존재하면 반응 (1)의 촉매인  $\text{KOCH}_3$ 가 물과 반응하여 포메이트( $\text{HCOOK}$ )를 만들어 활성이 없어진다고 알려져 있다 [11-13]. 반응을 시작하기 전에 copper chromite와  $\text{KOCH}_3$ 를 메탄올과 함께 반응기에 충전하고 수소로 copper chromite를 환원시키는 과정에서 물이 발

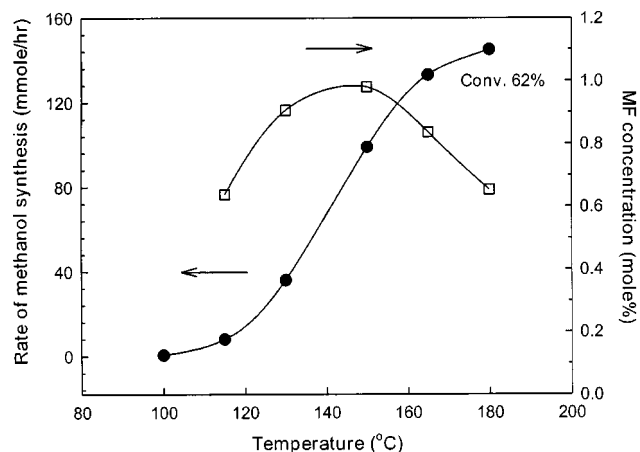


Fig. 2. Change of Methyl Formate(MF) concentration and rate of methanol synthesis at various reaction temperatures(copper chromite 5 g,  $\text{KOCH}_3$  0.833 g in 250 cc methanol, 260  $\text{Ncm}^3/\text{min}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ , 60 atm).

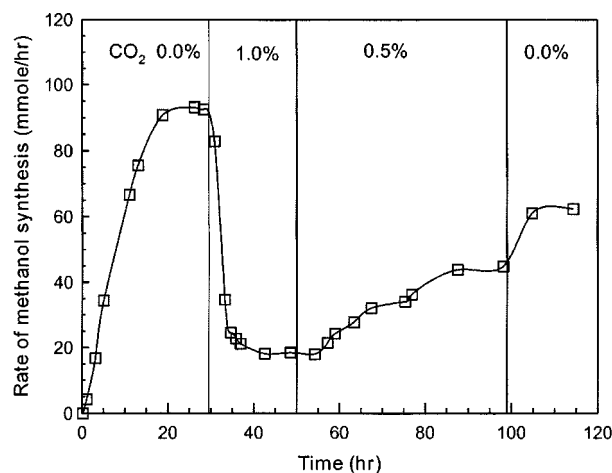


Fig. 3. Effect of  $\text{CO}_2$  in inlet mixture gas(copper chromite 5 g,  $\text{KOCH}_3$  0.833 g in 250 cc methanol, 260  $\text{Ncm}^3/\text{min}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ , 150 °C, 60 atm).

생되어  $\text{KOCH}_3$ 를 피독하게 된다. 따라서 환원 후  $\text{H}_2/\text{CO}$  혼합물인 반응가스를 주입하여도 반응이 곧바로 시작되지 않고 점진적으로 진행되어 약 20시간 후에 정상상태의 반응속도에 도달한다(Fig. 3).

반응 초기에 copper chromite의 환원에 의해 발생된 물은 반응시간이 경과됨에 따라 copper chromite가 수성가스반응(Water-Gas Shift;  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )의 촉매로도 작용하여 물을 이산화탄소로 전환하고 이산화탄소는 미반응가스와 함께 반응기에서 배출된다. 물의 농도가 감소하면서  $\text{HCOOK}$  또한 copper chromite에 의해  $\text{KOCH}_3$ 로 재생된다.

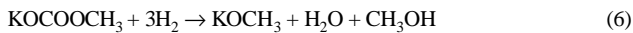


$\text{KOCH}_3$ 의 재생에 따라 액상에서의 메틸포메이트 농도가 점진적으로 증가하며 동시에 반응속도도 증가하여 약 20시간 후에 정상상태의 반응속도에 도달하게 된다. 즉, copper chromite는 메틸포메이트의 수소화 분해 반응의 촉매 외에도 수성가스반응 및  $\text{KOCH}_3$ 의 재생반응의 촉매로도 작용된다.

반응이 정상상태에 도달한 후에 인위적으로 반응기에 물을 주입하여 액상의 물의 농도를 2.5 mol%로 증가시킨 결과, 반응속도가 급격히 줄어 반응이 거의 진행되지 않았으며, 이때 액상의 메틸포메이트 농도는

0이 되었다. 이는 두 직렬 반응 중 카보닐화 반응이 진행되지 않음으로 인해 전 반응이 정지되기 때문이다. 마찬가지로 반응시간이 경과함에 따라  $\text{KOCH}_3$ 가 재생되어 액상에서의 메틸포메이트 농도가 점점 증가하며 동시에 반응속도도 증가하여 약 40시간 후에 거의 이전 정상상태의 반응속도가 되었고 이때의 물의 농도는 0.1 mol%로 줄어들었다. 물이 0.1 mol%(700 ppmv)인 상당히 높은 농도에서 반응이 진행된다는 것은  $\text{KOCH}_3$ 가 copper chromite에 의해 계속 재생된다는 것을 의미한다. 이는 또한 상당량의  $\text{KOCH}_3$ 가 비활성화된 포메이트 상태로 존재함을 말한다. 따라서 물이 완전히 제거된 상태에서 이 반응을 진행하면 같은 양의  $\text{KOCH}_3$ 로 더 높은 활성이 기대된다.

석탄가스에는 상당량의 이산화탄소가 포함되어 있고, 이산화탄소를 ppm 단위까지 제거하는 데는 상당한 비용이 소요되므로 어느 정도의 이산화탄소를 포함한 석탄가스의 메탄올로의 전환이 필요하다. 카보닐화 반응의 촉매인  $\text{KOCH}_3$ 는 이산화탄소와 반응하여  $\text{KOCOOCH}_3$ 로 전환되어 활성을 잃게 된다[14]. 반응이 정상상태에 도달하였을 때, 반응기에 주입되는 가스에 이산화탄소를 1% 및 0.5%로 섞어서 반응을 진행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이산화탄소가 1% 포함된 경우 반응속도가 75% 감소하고, 0.5%가 포함된 경우 52% 감소되며, 이때 중간체인 메틸포메이트의 농도도 각각 54% 및 45% 감소하여 이산화탄소에 의해 카보닐화 반응의 촉매인  $\text{KOCH}_3$ 가 피독됨을 확인하였다. 그러나 10,000 ppmv(1%)의  $\text{CO}_2$ 가 포함된 가스를 사용하는 카보닐화 단독반응의 경우 전혀 반응이 진행되지 않는데 반하여 MF 중간체 공정의 경우 copper chromite에 의해  $\text{KOCOOCH}_3$ 가  $\text{KOCH}_3$ 로 재생되어 반응이 어느 정도 진행된다(반응 6).



이산화탄소가 포함되지 않은 합성가스를 다시 흘려보내어 반응을 진행한 결과, 원래 반응속도의 70%까지만 회복되어 일부 비가역적인 비활성화가 일어남을 알 수 있었다.

### 3-2-3. 합성가스의 유속

주입되는 합성가스의 유속 변화에 따른 반응속도 및 전환율의 변화를 알아보기 위하여 150 °C에서 반응기에 주입되는 가스의 유속을 변화시킨 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 유속의 증가에 따라 반응속도는 증가하나 합성가스의 일회 전환율은 감소한다. 특히 주입되는 가스가 50 Ncm<sup>3</sup>/min의 낮은 유속에서는 80% 이상의 매우 높은 전환율을 보인다.

본 실험에서는 반응기의 교반 속도가 1,000 rpm으로 매우 높아서 의

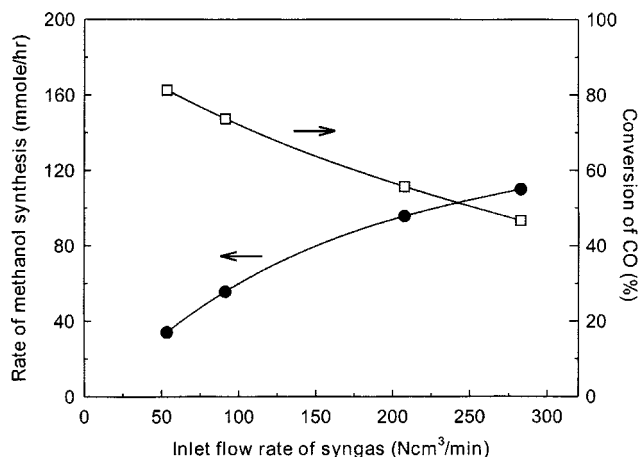


Fig. 4. Change of conversion and rate of methanol synthesis at various flow rates of inlet gas(copper chromite 5 g,  $\text{KOCH}_3$  0.833 g in 250 cc methanol,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ , 150 °C, 60 atm).

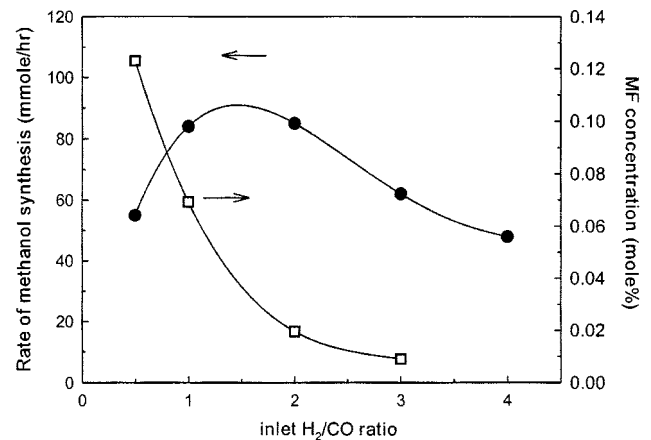


Fig. 5. Effect of  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio of inlet gas mixture on methanol synthesis rate(copper chromite 5 g,  $\text{KOCH}_3$  0.833 g in 250 cc methanol, 250 cm<sup>3</sup>/min, 150 °C, 60 atm).

부 물질전달속도 제한(external mass transfer limitation)이 없는 범위에서 반응이 진행되므로, 유속증가에 따른 반응속도의 변화는 예상하지 않은 결과이다. 이는 반응이 진행되는 상태에서 700 ppmv의 물이 액상에 있으므로 수성가스반응에 의해 발생되는  $\text{CO}_2$ 가 낮은 유속에서는 미반응가스의 유속도 낮으므로 효과적으로 반응기에서 제거되지 못하기 때문으로 생각된다.

### 3-2-4. 합성가스의 조성( $\text{H}_2/\text{CO}$ 비율)

합성가스는 제조하는 방법과 재료에 따라 그 조성이 다르다. 일반적으로 많이 사용되는 천연가스의 수증기개질제의 경우  $\text{H}_2/\text{CO}$ 비가 3-7이고, 부분산화(partial oxidation)의 경우는 1.6-2, 그리고 석탄의 가스화의 경우는 0.5-2이다. 다양한 조성의 합성가스의 이용 가능성을 알아보기 위해 반응기체인 합성가스의 조성을 변화시킨 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 합성가스의  $\text{H}_2/\text{CO}$  비를 4에서 1로 감소시킬 경우, 약 77%의 점진적인 반응속도의 증가를 보였다. 이는 반응기 내부에 일산화탄소 분압 증가에 따른 액상 메틸포메이트의 농도 증가에 기인한다(Fig. 5). 그러나 합성가스의  $\text{H}_2/\text{CO}$  비가 0.5인 경우, 반응속도는 급격히 감소된 반면 메틸포메이트의 농도는 급격히 증가되었다. 이는 너무 높은 일산화탄소의 분압에 의한 copper chromite의 피독과 너무 낮은 수소 분압으로 인하여 반응 (2)의 수소화분해 속도가 저하되었다고 해석할 수 있다. 특히 석탄가스의 조성인  $\text{H}_2/\text{CO}=1$  부근에서 높은 반응속도를 보여 이 공정이 석탄가스에 적용가능성이 높은 공정임을 시사한다.

### 3-2-5. 장기간 안정성

본 공정이 상업화되기 위해서는 촉매계가 장시간 운전에도 비활성화 정도가 낮아서 높은 활성을 유지해야 한다. 원료가스의  $\text{H}_2/\text{CO}$  비가 2인 경우 100시간의 운전결과 비활성화 속도가 0-0.4%/일로 거의 나타나지 않았다. 그러나 본 연구에서 대상으로 하는 석탄가스의 전형적인 조성인  $\text{H}_2/\text{CO}=1$ 에서는 비활성화가 일어나 3.7%/일의 비활성화 속도를 보인다. 이때 액체의 조성을 조사한 결과, 중간체인 메틸포메이트의 농도도 같이 감소함을 알 수 있었다(Fig. 6). 메틸포메이트의 농도 감소는 반응 (1)의 촉매인  $\text{KOCH}_3$ 가 활성을 잃는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 전술한 바와 같이  $\text{KOCH}_3$ 는 반응 (2)의 촉매인 copper chromite에 의해 계속 재생되므로, 일산화탄소의 분압이 높은 상태에서 copper chromite의 점진적인 피독에 의해  $\text{KOCH}_3$ 의 재생이 원활하게 진행되지 않는다고도 해석할 수 있다. 실제로 반응 (2)를 copper chromite 촉매상에서 진행할 때, 일산화탄소가 가역적으로 copper chromite 촉매를 피독하는 것으로 보고된 바 있다[13].

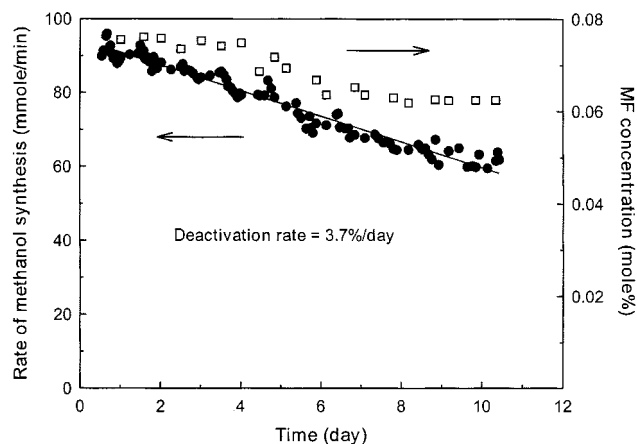


Fig. 6. Long-term change of methanol synthesis rate and methyl formate concentration during the reaction with simulated coal gas (copper chromite 5 g,  $\text{KOCH}_3$  0.833 g in 250 cc methanol, 164  $\text{Ncm}^3/\text{min}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=1$ , 150 °C, 60 atm).

#### 4. LPMEOH 공정

LPMEOH 공정은 메탄올 합성 반응[반응 (3)]의 높은 반응열 ( $\Delta H_{298}^\circ = -90.64 \text{ kJ/mol}$ )로 인한 구리-산화아연계 촉매의 소결을 막기 위하여 10-12%로 제한되는 합성가스의 일회전환율을 높이기 위하여 반응열을 효과적으로 분산 제거할 수 있는 mineral oil과 같은 액상에 촉매를 슬러리화하여 합성가스가 액상을 통과하면서 반응하도록 하여 반응가스의 일회전환율을 30%까지 높인 공정이다.

ICI사의 기상 반응 공정과 유사한 조업조건에서 운전되는 LPMEOH 공정의 특징으로 현재의 상용공정에서는 불가능한 일산화탄소의 비율이 높은 석탄가스의 직접 사용이 가능하며, 작동중 정지/재조업 등의 조업변경이 용이하고, 생산된 메탄올에 포함된 수분이 기존 공정(4-20%)에 비해 적게 함유되어(1% 미만) 메탄올 정제 비용이 저감되는 장점이 있다. 또한 조업 중에도 새로운 촉매를 계속 주입할 수 있어서 연속적인 운전이 가능하다.

##### 4-1. 실험

반응은 300 cc 스테인레스스틸 autoclave에서 연속식으로 진행된다. 반응 초기에 150 cc의 mineral oil(Aldrich)에 촉매를 넣고 180 °C, 60기압에서 10-13시간동안 수소로 환원 후, 유량조절계에 의해 조성과 유량이 조절된 합성가스가 250 °C로 유지된 촉매 슬러리를 통과한다. 미반응가스의 유량과 주입가스의 유량과의 차이로 반응속도를 계산하며, 반응으로 생산된 메탄올은 condenser에 응축된다. 반응 중 액체와 기체의 조성은 가스크로마토그래프 및 질량분석기로 분석하였다.

반응에는 Cu계열의 4종류 상용촉매를 사용하였다. 이들 촉매의 표면적(BET, ASAP2010, Micromeritics사)은 Table 1에 표시하였다.

##### 4-2. 결과

###### 4-2-1. 각 촉매의 반응성

각 상용 촉매에 대한 반응성 실험 실험결과를 Fig. 7에 나타내었다. 각 촉매의 반응성 실험결과, 그림에서 보는 바와 같이 Cu/ZnO계열의 A촉매의 반응속도가 가장 높고, 비활성 속도도 가장 낮은 것으로 나타나

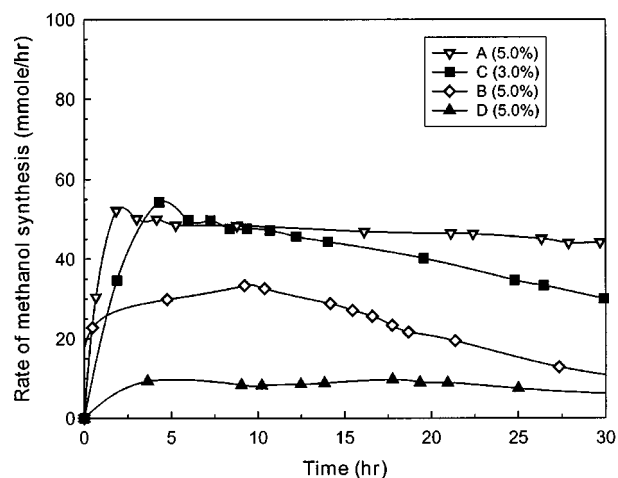


Fig. 7. Change of initial rate of methanol synthesis of LPMEOH process over various commercial catalysts(2.68 g in 150 mineral oil, 260  $\text{Ncm}^3/\text{min}$ , 250 °C, 60 atm,  $\text{CO}_2=1.7-5.4\%$ ).

LPMEOH 공정의 실증 촉매로 선택하였다. 이들 촉매 모두에 이산화탄소가 포함되지 않은 합성가스를 흘려보낸 결과 메탄올로의 전환율은 거의 0에 가까워서 이산화탄소가 꼭 필요함을 알 수 있었다. 공정의 실증 촉매로 선택된 A촉매의 경우, 높은 표면적이 높은 활성과 관련이 있다고 할 수 있으나, A촉매의 표면적의 1/4을 갖는 C촉매도 A촉매와 초기 반응속도가 유사하여 촉매의 표면적 이외의 촉매의 조성 등 다른 요인도 촉매의 활성에 영향을 미칠 수 있음을 추측할 수 있다. 참고로 C촉매는 Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 촉매이다.

###### 4-3-2. 반응온도

최적의 반응온도를 조사하기 위하여 A촉매 15 g을 충전하고 반응 온도를 210 °C에서 275 °C까지 변화시키면서 메탄올 합성 실험을 수행한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 메탄올 반응속도와 반응가스의 일회전환율이 증가하는 것을 알 수 있으며, 210 °C에서는 30.0%의 일회전환율을 보이고, 온도의 증가와 함께 촉매의 활성이 증가하여 반응온도 250 °C에서 42.7%의 최고 일회전환율을 얻을 수 있었다. 275 °C에서는 메탄올 합성속도가 감소하였다. 따라서 반응의 최적온도는 250 °C 부근으로 판명되었다.

###### 4-3-3. 반응압력

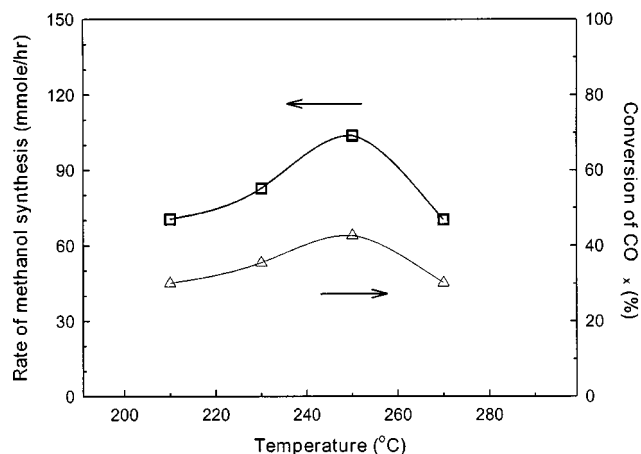


Fig. 8. Change of methanol synthesis rate of LPMEOH process and  $\text{CO}_x$  conversion at various reaction temperatures(catalyst A 15 g in 150 cc mineral oil, 260  $\text{Ncm}^3/\text{min}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ , 60 atm,  $\text{CO}_2=3.2\%$ ).

Table 1. BET surface areas of commercial catalysts tested

Catalyst	A	B	C	D
Surface area[m <sup>2</sup> /g]	67.79	72.27	15.97	49.26

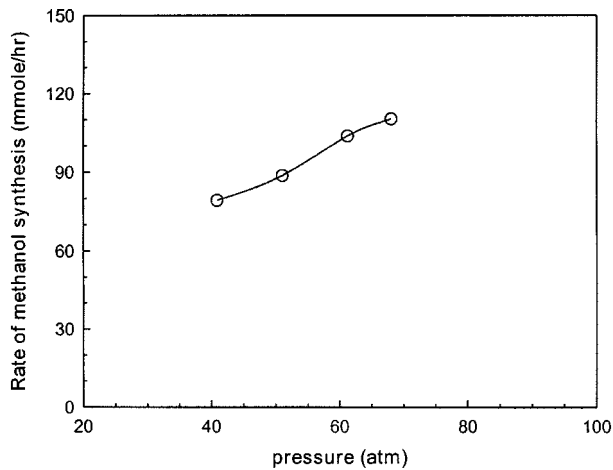


Fig. 9. Change of methanol synthesis rate of LPMEOH process at various reaction pressures(catalyst A 15.0 g in 150 cc mineral oil, 260 Ncm<sup>3</sup>/min, 250 °C, CO<sub>2</sub>=3.2%).

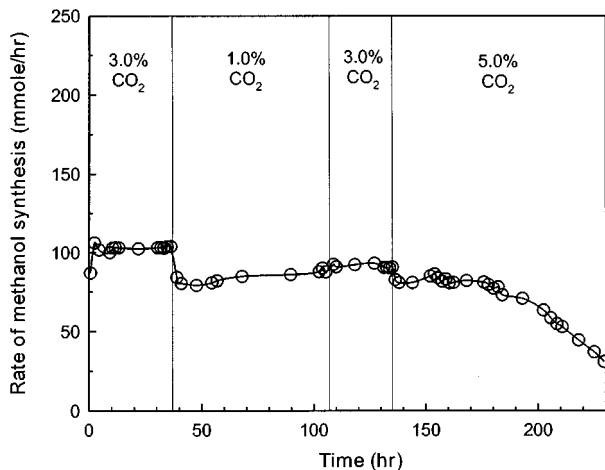


Fig. 10. Change of methanol synthesis rate at various CO<sub>2</sub> concentration of syngas with 15.0 g A catalyst in LPMEOH process(150 cc mineral oil, 260 Ncm<sup>3</sup>/min, H<sub>2</sub>/CO=2, 250 °C, 60 atm).

반응압력을 40기압에서 70기압까지 변화시켰을 때 반응속도에 미치는 영향을 Fig. 9에 나타내었다. 반응압력이 증가하면 메탄올 합성속도도 증가한다. 40기압에서 60기압까지는 반응압력이 10기압 증가에 따라 반응속도도 10% 이상의 증가를 보이나, 60기압에서 70기압까지의 반응속도 증가는 6.3%로 60기압 이상의 압력증가는 효율성이 낮음을 알 수 있다.

#### 4-3-4. 이산화탄소의 영향

반응기에 충전된 15.0 g의 A촉매상에서 합성가스에 포함된 CO<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 메탄올 합성속도의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. CO<sub>2</sub> 농도가 0%일 경우에는 반응이 전혀 일어나지 않았으며, 3%인 경우 가장 높은 메탄올 합성속도를 나타내었다. 이는 Klier 등이 제시한 결과와 일치한다[18]. CO<sub>2</sub>가 1.0% 함유된 합성가스에 비해 3%가 함유된 합성가스 분위기에서 21%의 활성증가를 보였다. 그러나 CO<sub>2</sub> 농도가 5%로 증가하면 메탄올 합성속도는 감소하였고 시간이 지남에 따라 촉매의 활성이 감소하는 비활성화가 관찰되었다. 즉, 구리계 촉매를 사용하는 LPMEOH공정은 1-3%의 좁은 농도범위의 CO<sub>2</sub>가 함유된 원료가스에 의해서만 메탄올 합성이 가능함을 알 수 있다.

#### 4-3-5. 반응가스 유속

A촉매 6 g을 반응기에 충전하고 합성가스(H<sub>2</sub>/CO=2, CO<sub>2</sub>=3.7%) 유속을 262 Ncm<sup>3</sup>/min(GHSV=2620 l/kg · hr)에서 512 Ncm<sup>3</sup>/min으로 증

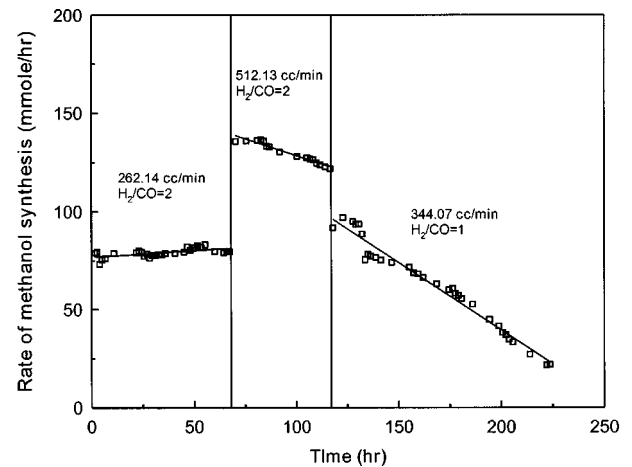


Fig. 11. Change of methanol synthesis rate at various inlet flow rates over 6.0 g of A catalyst in LPMEOH process(150 cc mineral oil, 250 °C, 60 atm, CO<sub>2</sub>=3.7%).

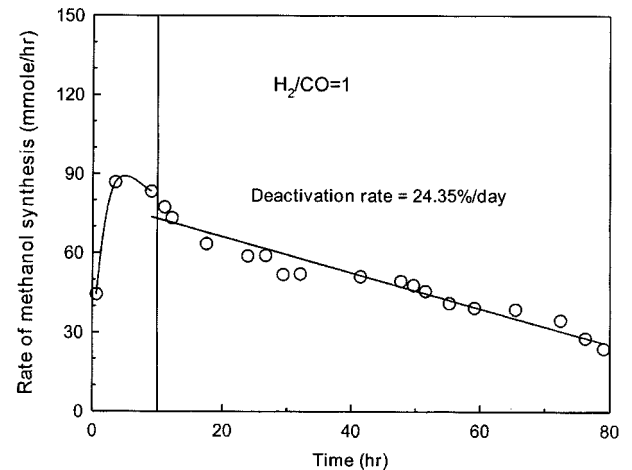


Fig. 12. Deactivation behavior of A catalyst when simulated coal gas (H<sub>2</sub>/CO=1) was fed(15 g A catalyst in 150 cc mineral oil, 260 Ncm<sup>3</sup>/min, 250 °C, 60 atm, CO<sub>2</sub>=3.0%).

가시키면서 얻은 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 유속이 2배로 증가함에 따라 생성속도는 약 50% 증가하나 합성가스의 일회전환율은 35.3%에서 26.5%로 감소하였다. 특이한 점은 유속이 262 Ncm<sup>3</sup>/min에서는 비활성화가 거의 없었으나 유속을 512 Ncm<sup>3</sup>/min로 증가시키면 촉매의 비활성화가 일어난다는 것이다.

#### 4-3-6. 반응가스 조성 및 장기간 안정성 테스트

합성가스의 조성(H<sub>2</sub>/CO)을 2에서 석탄가스의 대표적인 조성인 1에 변화시킨 결과를 Fig. 11에 같이 나타내었다. 이때 비활성화 속도는 24.2%/일이었다. 촉매의 충전량을 15 g으로 늘리고 합성가스 조성(H<sub>2</sub>/CO)이 1인 합성가스의 유속을 260 Ncm<sup>3</sup>/min로 줄인 경우의 실험결과를 Fig. 12에 나타내었으며, 이 경우에도 비활성화율은 24.4%/일로 비활성화 현상의 개선은 이루어지지 않았다. 두 번째로 우수한 상용촉매인 C촉매의 경우 합성가스의 조성(H<sub>2</sub>/CO)이 1과 2 모두에서 20%일이 넘는 높은 비활성화율을 보였다. 따라서 LPMEOH 공정이 석탄가스를 원료로 하는 메탄올 합성에 사용될 경우 많은 양의 촉매가 소요될 것으로 예상된다.

## 5. 결 론

LPMEOH 공정과 MF 중간체 공정의 실증 실험결과를 Table 2에 비

**Table 2. Results of reaction for LPMEOH & MF process**

	MF process	LPMEOH process
Synthesis rate(mole/kg · hr) at GHSV of 2,600 l/kg · hr	24.9	13.9
Maximum conversion per pass	80%	43%
Optimum temperature(°C)	180	250
Pressure(atm)	60	60
Effect of CO <sub>2</sub>	tolerant up to 0.5%	Limited to 1-3%
Deactivation rate(H <sub>2</sub> /CO)=1	3.7%/day	24%/day

교하였다.

공간 속도가 거의 같은 영역에서 촉매 단위 무게당 반응속도는 MF 중간체 공정이 우수하다. 석탄가스용 메탄올 합성공정의 필수 조건인 높은 합성가스 일회전환율 면에서 MF 중간체 공정이 LPMEOH 공정에 비해 월등히 우수하다. 석탄가스를 원료로 사용한 경우 상용화의 조건인 촉매의 안정성면에서도 MF 중간체 공정의 촉매 비활성화율이 LPMEOH 공정에 비해 낮아서 전반적으로 MF 중간체 공정이 석탄가스용 메탄올 합성공정으로 적합한 것으로 판명된다. MF 중간체 공정의 단점인 소량의 CO<sub>2</sub>에 대한 피독현상도 0.5% CO<sub>2</sub>가 포함된 합성가스에도 반응이 진행됨에 따라 개선의 여지가 있어 석탄가스에 사용 가능성이 높다.

### 참고문헌

1. Brown, D. P., Brown, D. M., Jones, W. C. and Kornosky, R. M.: "The Liquid Phase Methanol(LPMEOH) Process Demonstration at King-sport," presented at Fifth Annual DOE Clean Coal Technology Conference, Tampa, Florida(1997).
2. Westerturp, K. R. and Kuczinski, M.: *Hydrocarbon Processing*, **65**(11), 80(1986).
3. Wainwright, M. S.: in "Methane Conversion," ed. by D. M. Bibby, C. D.

- Chang, R. F. Howe and S. Yurchak, Elsevier, B. V., Amsterdam, 95 (1988).
4. Sleigier, W. A., Sapienza, R., O'Hare, T., Mahajan, D., Foran, M. and Skaperdas, G.: 9th EPRI Contractors Meeting, Palo Alto, CA, May(1984).
5. Sapienza, R. S., Sleigier, W. A., O'Hare, T. E. and Mahajan, D.: U.S. Patent No. 4,619,946(1986).
6. Muhajan, D. and Mattas, L.: Proceedings of the 16th Annual EPRI Conference on Fuel Science, Palo Alto, CA, April(1992).
7. Trimm, D. L. and Wainwright, M. S.: *Catal. Today*, **6**, 261(1990).
8. Sherwin, M. S. and Frank, M. E.: *Hydrocarbon Processing*, **55**(11), 122(1976).
9. *Chemical Week*, October **25**, 41(1995).
10. Liu, Z., Tierney, J. W., Shah, Y. T. and Wender, I.: *Fuel Processing Technol.*, **23**, 149(1989).
11. Palekar, V. M., Jung, H., Tierney, J. W. and Wender, I.: *Appl. Catal. A*, **102**, 14(1993).
12. Tonner, S. P., Trimm, D. L., Wainwright, M. S. and Cant, N. W.: *J. Mol. Catal.*, **18**, 215(1983).
13. Liu, Z., Tierney, J. W., Shah, Y. T. and Wender, I.: *Fuel Processing Technol.*, **18**, 185(1988).
14. Choi, S. J., Lee, J. S. and Kim, Y. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 317 (1994).
15. Evans, J. W., Casey, P. S., Wainwright, M. S., Trimm, D. L. and Cant, N. W.: *Appl. Catal.*, **7**, 31(1983).
16. Monti, D. M., Kohler, M. A., Wainwright, M. S., Trimm, D. L. and Cant, N. W.: *Appl. Catal.*, **22**, 123(1986).
17. Kim, Y. G., Lee, J. S., Kim, J. C., Lee, S. H., Kim, K. M.: *HWAHAK KONGHAK*, **27**, 396(1989).
18. Klier, K., Chatikavanij, V., Herman, R. G. and Simmons, G. W.: *J. Catal.*, **74**, 343(1982).