

슬러리 반응기에서 액상 디메틸에테르 합성의 물질 전달 해석

최정운 · 이상호 · 심규성 · 김성현^{*†} · 김종원

한국에너지기술연구원 대체에너지연구부

^{*}고려대학교 공과대학 화학공학과

(2001년 2월 11일 접수, 2001년 9월 11일 채택)

Analysis of Mass Transfer in a Slurry Reactor for Dimethyl Ether Synthesis

Jung Woon Choi, Sang Ho Lee, Kyu Sung Sim, Sung Hyun Kim^{*†} and Jong Won Kim

New & Renewable Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

^{*}Dept. of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received 11 February 2001; accepted 11 September 2001)

요 약

디메틸에테르 액상 합성 공정의 물질 전달 특성을 물리적으로 교반되고 있는 슬러리 반응기에서 실험적으로 고찰하였다. 액상 합성 공정의 상용화를 위해 규모확대에 필요한 디메틸에테르 합성 공정의 물질전달 현상을 이해하고자, 100 μm 이하 입자로 된 Cu-ZnO-Al₂O₃와 γ -alumina 촉매의 충전량을 변화시키면서 총괄 기-액 물질 전달 계수($K_L a_B$)에 대한 온도, 임펠러 속도, 가스 유속의 영향을 살펴보았다. 내부 물질 전달의 영향을 무시할 때, 다양한 실험 조건 하에서 기-액 물질전달, 고-액 물질전달, 촉매 표면의 반응 속도 단계 중 공정 총괄 속도의 율속 단계는 슬러리 농도를 매우 작은 값에서 큰 값으로 변화시킬 때 따라 달라질 수 있다. 슬러리 농도는 반응 공정의 경제적 효율 및 최적 생산성에 영향을 주는 주요 인자로 공정의 운전 목적에 따라 결정된다.

Abstract – Mass transfer characteristics have been experimentally investigated for liquid phase synthesis of dimethyl ether using a slurry reactor with mechanical agitation. This investigation has been necessitated on clarifying the mass transfer phenomena in the liquid phase dimethyl ether process for the commercialization of the process. By varying loading amounts of Cu-ZnO-Al₂O₃ and γ -alumina, $\sim 100 \mu\text{m}$ in diameter, the effects of reaction temperature, impeller speed, and gas flow rate on the overall gas-liquid mass transfer coefficient($K_L a_B$) have been investigated. While ignoring the internal mass transfer resistance, the rate-controlling step of overall kinetic rate among gas-liquid mass transfer step, solid-film mass transfer step, and reaction rate step can be varied by changing the value of slurry ratio from very low to very high value. The slurry concentration is one of the most important process variables in the operation of a slurry reactor and it must be decided to get economical efficiency and optimum productivity of the process.

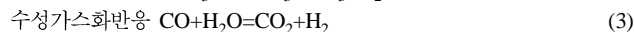
Key words: Dimethyl Ether, Slurry Reactor, Liquid Phase Synthesis, Slurry Concentration

1. 서 론

1975년에 Chem Systems, Inc.에 의해 처음으로 시도된 액상 메탄올 합성 공정(LPMeOHTM)은 반응 매체에 의한 효과적인 발열 반응열 제어의 특성을 가지므로[1], 기상 공정에 비해 열 전달 및 메탄올의 선택도를 향상시키는 장점이 있으나, 메탄올 합성 반응에서의 열역학 화학평형의 제한을 받는다. 즉, oil에 대한 메탄올의 용해도가 너무 낮기 때문에 액상에 있는 촉매의 활성점 주변의 국부 메탄올 농도가 매우 높아, 전환율과 메탄올 생산성에 영향을 미친다[2]. 이런 단점을 고려하여 경제적인 공정 운전을 위해 in-situ로 메탄올의 탈수화에 의한 메탄올과 디

메틸에테르(dimethyl ether, 이하 DME)를 병산함으로써 생산성과 전환율을 메탄올 합성반응의 화학평형 제한 이상으로 높일 수 있다.

합성가스에서 디메틸에테르 합성은 세 반응이 연속적으로 일어난다.



반응(1)과 (3)은 메탄올 합성 촉매에 의해, 반응(2)는 탈수 촉매에 의해 촉매 작용으로 일어난다. 세 반응에 의한 디메틸에테르 합성은 LPMeOHTM에 비해 상승 작용을 기대할 수 있다. 반응(2)에 의해 메탄올 평형 값에 거의 도달할 수 있으며, 반응(2)의 속도를 제한할 수 있는 생성된 물은 반응(3)에 의해 소비되고, 또한 촉매의 물에 의한 비활성화를 방지할 수도 있다. 반응(3)에서 생성된 수소는 반응(1)의 속도를 향상시킬 수 있다[3].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kimsh@mail.korea.ac.kr

Junwang 등[4]은 합성가스로부터 디메틸에테르 합성 실험을 고유 반응속도론 조건하에서 수행하여 농도에 1차인 총괄반응속도식 및 고유 속도 상수를 구하는 기초연구를 수행하였다. 또한, Parameswaran 등[5]은 액상 메탄올 합성 공정인 LPM₂OHTM의 물질전달 해석을 실시한 바 있었다. 본 연구는 열역학적인 관점에서 반응의 상승효과와 합성 공정의 상업화에 필요한 데이터를 구하기 위하여 Junwang 등[4]의 기초연구 결과를 바탕으로, 물질전달 해석을 추가함으로써 DME 합성 공정의 물질전달 현상을 규명하고자 하였다.

본 실험에서는 액상 슬러리 반응기에서 공정 변수와 장치 변수 변화에 따른 시스템에서의 물질 전달 현상을 이해하고, 다양한 계의 조건에서 공정의 속도 결정 단계에 대해 평가하고자 하였으며, 공정의 경제적인 운전을 위해 반응 조건 하에서 적정의 촉매 충전량을 산출하였다.

2. 이론적 배경

액상 반응에서 중요한 문제점 중의 하나는 물질 전달 제한에 의해 반응기 부피 당 생성물의 수율이 영향을 받는다는 것이다. 단위 시간당 단위 촉매 질량 당 DME 생성량이 매우 높을지라도 반응기 내의 기상 부분과 반응매체의 양은 촉매의 최대 충전량을 제한한다. 이는 액상 매체에 잠겨진 촉매 상의 활성점에서 합성 반응이 일어나고, 반응 가스는 합성이 일어나기에 충분한 반응 환경을 제공하는 용매 상으로 용해되어야 하기 때문이다. 이 제한들은 시스템의 향상된 열 전달, 촉매의 과열 없이 높은 온도에서 조작 가능하다는 점과 반응기의 열 안정성에 의해 상쇄될 수 있다[6, 7].

반응매체로 사용하는 용매는 액상 공정에서 중요한 요소이며, 반응열을 제어하는 용매는 반응 조건에서의 안정성과 낮은 증기압, 가스 성분들의 활성점으로서의 확산도 및 용해도, 가격과 수급 용이성 등을 고려하여 선택되어야 한다. 현재 액상 반응에서는 Witco-40, Witco-70, Freezene-100, n-hexadecane 등의 오일이 사용되고 있다[8].

슬러리 반응기에서 물질 전달 속도와 메카니즘에 대해서 연구하기 위해서는 시스템의 많은 장치 설비 변수와 기하학적 형태에 관련된 변수와 공정 변수를 고려해야 한다. 장치 변수들에는 임펠러 날의 수, 각 날의 모양, 교반 속도 등이, 공정 변수에는 온도, 압력, 유량, 가스의 선속도 등이 있다[5]. 물질 전달 속도를 실험으로 측정하기 위해선 잘 알려진 유체 동역학 조건에서 실험을 수행해 정확한 데이터 분석이 가능하게 하고, 온도 또는 압력 같은 상태 변수들에 의해 변하는 다양한 계의 조건에서도 수행하여야 한다.

물리적 교반의 액상 슬러리 반응기의 일반적인 특성은 열 전달 및 물질 전달 효율이 높고, 세공 내 확산 제한을 작게 받으며, 반응기 내의 촉매 분포가 균일하다. 그리고, 회전하는 임펠러와의 마찰에 의해 촉매의 마모가 심각하게 나타나고, 촉매가 생성물의 출구 흐름에 동반되어 나타나는 동반 배출 현상이 일어나며, 임펠러의 교반에 의한 전력 요구량이 일반적으로 높다는 것이 특징이다. 물리적 교반의 슬러리 반응기는 일반적으로 가스를 연속으로 도입하며, 반응기 내의 액상의 유입과 유출은 없으므로 반회분식 형태를 갖는다.

반응기 내부로 도입된 반응 가스의 각 단계에서의 물질 전달은 화학종 A(또는 CO)가 촉매 상의 활성점에서 생성물로 전환되기 전에 미리 일어나게 되며, Fig. 1에 보였다. 반응물 성분들은 벌크 기상으로부터 기-액 계면, -액 계면으로부터 성분의 벌크 액상, 벌크 액상으로부터 촉매 표면, 반응물의 촉매 입자 내부로 확산, 촉매의 활성점에 반응물의 흡착, 활성점 상에서 생성물을 얻는 반응, 활성점에서 생성물의 탈착, 촉매 입자 외부로 확산, 촉매 표면으로부터 벌크 액상, 벌크 액상으로부터 기-액 계면, 기-액 계면으로부터 벌크 기상으로의 생성물의 이동 등의 과정을 거쳐 가스의 화학성분이 활성점으로 이동하여 촉매 화학 반응이 일어나게 된다.

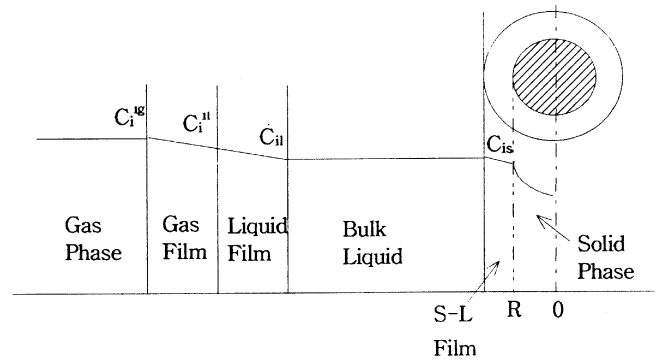


Fig. 1. Concentration profiles and notations.

Mechanistic steady state에 의해 각 단계의 물질 전달 속도는 서로 동일하다고 가정할 수 있으므로, 각 단계에서 얻어지는 물질 전달 속도를 같다고 한 후 Kirchhoff additional type rule을 적용 및 수학적 서술에 의하여 식 (4)를 얻을 수 있다[2, 5].

$$R_i = \left[\frac{1}{w} \left(\frac{1}{\eta k_{ri}} + \frac{d_p \rho_p}{6k_{si}} \right) + \left(\frac{1}{K_{Li} a_B} \right) \right]^{-1} [C_i^{ig} - C_{i,eq}] \quad (4)$$

식 (4)에서 단위 부피 당 촉매의 질량인 w 를 낮은 값에서 높은 값으로 다르게 함으로서 속도 결정 단계는 달라질 수 있으므로, w 는 물질전달의 유효단계를 결정하는 중요한 인자이다.

만약 w 가 매우 크다면,

$$1 / \left(K_{Li} a_B \gg \frac{1}{w} \left[\left(\frac{1}{\eta k_{ri}} \right) + \left(\frac{d_p \rho_p}{6k_{si}} \right) \right] \right) \quad (5)$$

또는, $R_i = K_{Li} a_B (C_i^{ig} - C_{i,eq})$

이 경우에는 기-액 물질 전달 속도가 총괄 속도의 속도 결정 단계이다. 만약 w 가 매우 작다면,

$$\frac{1}{w} \left[\left(\frac{1}{\eta k_{ri}} \right) + \left(\frac{d_p \rho_p}{6k_{si}} \right) \right] \gg \left(\frac{1}{K_{Li} a_B} \right) \quad (6)$$

또는, $R_i = w \left[\left(\frac{1}{\eta k_{ri}} \right) + \left(\frac{d_p \rho_p}{6k_{si}} \right) \right]^{-1} [C_i^{ig} - C_{i,eq}]$

이 경우에 만약 유효 인자(η)가 1보다 작으면, 총괄 속도는 세공 내 확산 저항에 의해 제한을 받는다. $1/\eta k_{ri}$ 와 $d_p \rho_p / 6k_{si}$ 의 상대적인 크기에 의존하여 반응속도가 지배 단계이거나 고체 경막에서의 물질 전달 속도가 속도 지배 단계일 수 있다. 이를 도식화한 Fig. 2의 (a)와 (b)는 기-액 물질 전달 속도가 총괄 속도의 속도 결정 단계이거나 아닌 경우로 매우 극단적으로 나타내었다. 그 중간적인 경우는 (c)로 $K_{Li} a_B$ 와 k_{si} 를 각각 구할 수 있는 방법을 보여준다. 계산 값인 k_{si} 를 얻기 위해서는 먼저 k_{ri} 와 η 를 고유 반응 속도론과 확산 반응 속도론으로부터 얻어야 한다. 결정된 k_{si} 의 정확성은 고유 속도와 확산 속도 제한의 정밀성에 의해 자동적으로 의존하게 되며, 실험은 각 반응 조건에서 오직 반응기에 충전하는 촉매량을 달리하면서 수행되어질 수 있다.

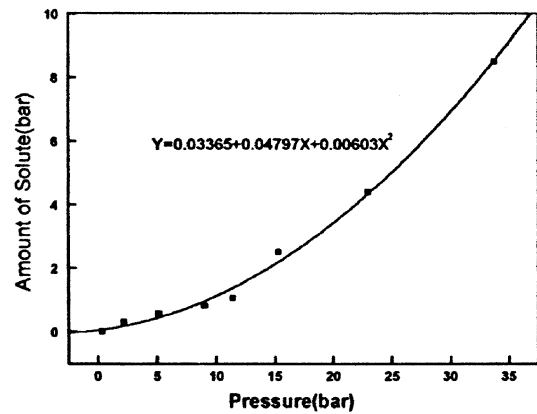
3. 실험

본 반응 실험에서 사용된 촉매는 메탄올 합성 촉매로는 금속 성분비의 기준으로 직접 합성 제조한 Cu-ZnO-Al₂O₃=57:33:10과 메탄올 탈수 촉매인 γ -alumina(STREM Chemicals)를 사용하였다. 반응 촉매는 100 μ m 이하로 분쇄하였고, 반응 매체는 N-hexadecane Oil을 사용하였다. 반응

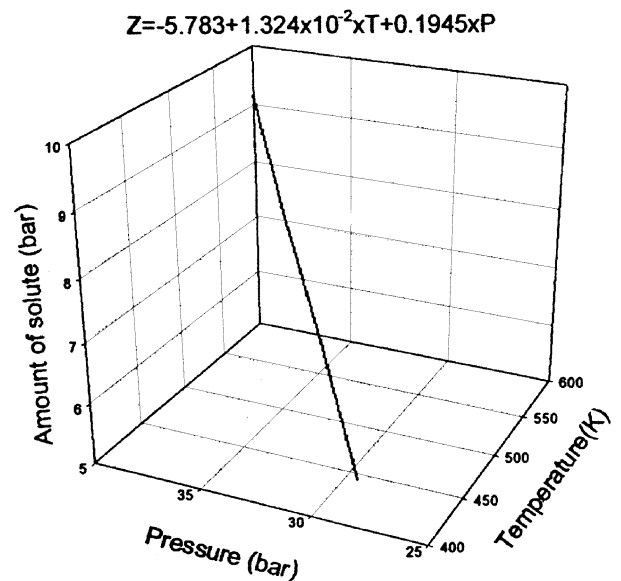
Table 1. Experimental scheme and operating conditions at feed composition ($H_2/CO=1$)

Run no.	Pressure P(atm)	Temperature T(K)	Impeller speed N(rpm)	Feed rate V_f (ml/min)	Catalyst wt. W(grams)
1	30	523	800	600	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
2	30	523	1000	600	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
3	30	523	1200	600	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
4	30	523	800	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
5	30	523	1000	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
6	30	523	1200	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
7	30	553	800	600	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
10	30	553	800	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
11	30	553	1000	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
12	30	553	1200	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
13	30	503	1200	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000

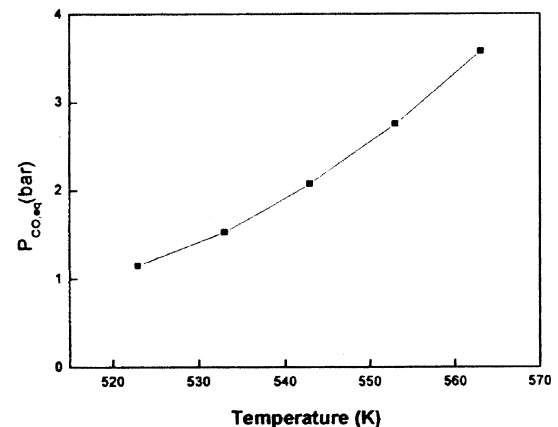
농도와 평형농도 차라고 할 때, 데이터 해석을 위해서는 기-액 계면에서의 포화 농도 C_{CO} , 반응이 일어나는 촉매 표면에서 임의의 평형 농도 $C_{CO,eq}$ 와 고유 반응속도론 실험을 수행하여 얻어지는 k_r 를 알아야 한다. 기-액 계면에서의 포화 농도는 oil 매체가 고려되는 계가 평형을 이룬다고 하였을 때, 여덟 개의 화학 성분(H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , CH_3OH , CH_3OCH_3 , $n-C_{16}H_{34}$)에 대해서 액상의 퓨가시티와 기상의 퓨가시티가 같다는 기-액 평형(VLE)을 고려한 열역학적 계산에 의하여 추정되어야 한다[2]. 그러나 보고된 열역학적 데이터가 미흡하여 열역학 계산에 의한 추정이 어렵기 때문에 포화 농도 C_{CO} 는 반응기에 용매를 충전한 후 일산화탄소를 도입하여 압력과 온도를 변화시켜 용매에 용해되는 양에 관한 용해도 실험을 행하여 구하였다. 일반적으로 기-액 계면에서 기체 측의



(a) Solubility graph as function of pressure at 523K



(b) Solubility graph as functions of P & T



(c) Equilibrium concentration as a function of T

Fig. 4. Solubility of CO component in n-hexadecane oil.

포화농도와 액체 측의 포화농도는 서로 평형을 이루는 관계에 있어 Henry의 법칙에 의해 액-측의 포화농도에 의해 기-측의 포화농도를 산출하여 정확한 결과를 얻어야 하나, 열역학 데이터의 부족으로 용해도 실험에 의해 구해진 액-측의 포화 농도 수치를 사용하였다. 촉매입자의 크기가 $-100\mu m$ 인 촉매를 충전한 슬러리 반응기에서의 반응속도는 물

Table 2. Calculation of $K_L a_B$ and K_{si}

Run no.	$R_{CO}(\text{mol/kg-cat/hr})$	$R_{CO}(\text{mol/ml/s})$	$w(\text{g-cat/ml})$	$1/w(\text{ml/g-cat})$	$(C_{CO}-C_{CO,eq})/R_{CO}$
1	56.955	0.0264×10^{-5}	0.0167	60.000	203
	65.741	0.0685×10^{-5}	0.0375	26.667	78
	19.078	0.0654×10^{-5}	0.1233	8.108	82
	15.308	0.0850×10^{-5}	0.200	5.000	63
2	46.297	0.0264×10^{-5}	0.0167	60.000	250
	51.363	0.0685×10^{-5}	0.0375	26.667	100
	21.343	0.0654×10^{-5}	0.1233	8.108	73
	13.297	0.0850×10^{-5}	0.200	5.000	73
3	45.052	0.0209×10^{-5}	0.0167	60.000	257
	40.683	0.0424×10^{-5}	0.0375	26.667	126
	20.466	0.0701×10^{-5}	0.1233	8.108	76
	11.732	0.0652×10^{-5}	0.200	5.000	82
4	59.963	0.0278×10^{-5}	0.0167	60.000	193
	31.208	0.0325×10^{-5}	0.0375	26.667	165
	11.909	0.0408×10^{-5}	0.1233	8.108	131
	8.961	0.0498×10^{-5}	0.200	5.000	108
5	52.221	0.0242×10^{-5}	0.0167	60.000	222
	35.768	0.0373×10^{-5}	0.0375	26.667	144
	13.912	0.0477×10^{-5}	0.1233	8.108	112
	7.948	0.0442×10^{-5}	0.200	5.000	121
6	33.416	0.0155×10^{-5}	0.0167	60.000	346
	36.442	0.0380×10^{-5}	0.0375	26.667	141
	13.163	0.0451×10^{-5}	0.1233	8.108	119
	8.495	0.0472×10^{-5}	0.200	5.000	114
7	75.648	0.0350×10^{-5}	0.0167	60.000	67
	51.433	0.0533×10^{-5}	0.0375	26.667	44
	15.045	0.0515×10^{-5}	0.1233	8.108	45
	13.825	0.0768×10^{-5}	0.200	5.000	30
10	65.422	0.0303×10^{-5}	0.0167	60.000	77
	30.513	0.0318×10^{-5}	0.0375	26.667	73
	10.844	0.0372×10^{-5}	0.1233	8.108	63
	8.553	0.0475×10^{-5}	0.200	5.000	49
11	72.961	0.0338×10^{-5}	0.0167	60.000	69
	31.239	0.0325×10^{-5}	0.0375	26.667	72
	11.332	0.0388×10^{-5}	0.1233	8.108	60
	6.446	0.0358×10^{-5}	0.200	5.000	65
12	68.692	0.0318×10^{-5}	0.0167	60.000	73
	27.223	0.0284×10^{-5}	0.0375	26.667	82
	11.476	0.0393×10^{-5}	0.1233	8.108	59
	7.673	0.0426×10^{-5}	0.200	5.000	55
13	13.333	0.0062×10^{-5}	0.0167	60.000	977
	8.886	0.0093×10^{-5}	0.0375	26.667	651
	8.115	0.0278×10^{-5}	0.1233	8.108	217
	6.6695	0.0371×10^{-5}	0.200	5.000	163

질전달에 영향을 받지 않는다[4, 10, 11]. 또한 반응 매체당 충전되는 촉매의 양이 5-10 wt% 이하인 경우는 물질전달계수가 커 반응속도에 물질전달 제한을 받지 않는다[12]. 이런 사실에 근거하여 이 실험에서 사용된 평형 농도($C_{CO,eq}$)와 k_{si} 는 임펠러의 교반 속도를 크게 하고, 반응 촉매는 100 μm 이하, 1,250 rpm, 40 atm, 250-300 $^{\circ}\text{C}$ 의 실험 조건에서 걸보기 1차 반응 속도 모델을 사용한 실험 데이터를 약간의 수정을 거쳐 이용하였으며, 이를 Fig. 4에 정리하였다.

각 물질 전달 단계에서 일어나는 전달 속도를 농도의 일차 구배로 표현하고, mechanistic steady state에 의해서 모든 단계의 속도는 동일하다는 가정 하에 Kirchhoff 법칙을 이용하여 총괄 반응 속도를 구동력과 저항의 함수인 하나의 수식으로 정리하였다. 저항은 식 (4)에 보였듯이 기-액 물질 전달 계수, 액-고 물질 전달 계수, 고유 반응 속도 상수와 유효 인자(η)로 이루어져 있다. 여기에서는 세공 내 확산 제한을 설명하

는 유효 인자(η)를 고려하지 않기 위해 100 μm 이하의 미세한 입자 크기의 촉매를 사용하여 실험을 행하였다[4, 11]. 따라서 총괄 반응 속도는 세공 내부의 물질 전달 제한의 영향은 받지 않을 것으로 가정하여 유효 인자(η)의 값을 1로 두었으며, 이후의 반응 시스템에서의 물질 전달은 즉, 외부 물질 전달을 간편하게 표기한 것이다. $K_L a_B$ 와 k_{si} 를 실험으로부터 얻기 위한 데이터 계산 결과는 Table 2에 요약 정리하였다.

다양한 실험 조건에서 $(C_{CO}-C_{CO,eq})/R_{CO}$ versus $1/w$ 의 플롯을 Fig. 5에 나타내었는데, 선형 관계를 적용할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 $K_L a_B$ 와 k_{si} 는 각각 직선의 절편과 기울기로부터 계산이 가능하다. 그래프에서 보여지는 곡선으로 이어지는 데이터들의 직선에 대한 편차는 공정 조건의 전 범위에 걸쳐서 반응 차수가 정확하지 않기 때문인 것으로 사료된다.

실험 변수인 반응 온도, 반응 가스의 공급 속도, 교반 속도에 대하여 총괄 기-액 물질 전달 계수에 미치는 영향을 살펴보면, 반응 온도의 증

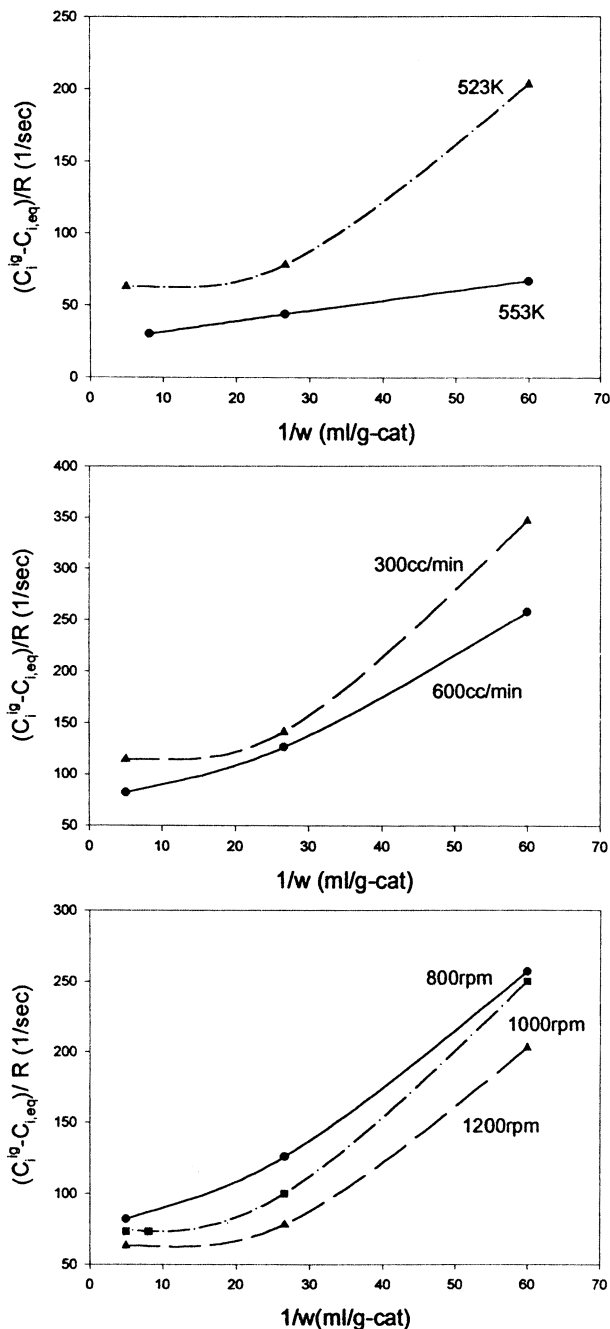


Fig. 5. Calculation of mass transfer coefficients.

(a) 600 cc/min, 800 rpm, (b) 250 °C, 1,200 rpm, (c) 250 °C, 600 cc/min.

가, 공급 속도의 증가, 그리고 교반 속도의 증가에 따라 총괄 기-액 물질 전달 계수는 증가되어 물질 전달의 효율이 향상되는 것으로 보인다. 가스의 공급 속도와 교반 속도가 증가하면 물질 전달 효과는 크게 증대되는 현상은 Parameswaran 등[13]에 의해 보고된 액상 슬러리 반응기에서 메탄올 합성의 물질 전달에 관한 문헌에서도 같은 결과가 얻어졌다. 일반적으로 반응 온도가 증가하면 반응 매체의 점도가 감소함으로써 물질 전달 효율이 증가하는 것으로 생각된다. 물질 전달 계수를 정리한 Table 3을 보면, 실험에서 얻어진 총괄 물질 전달 계수의 교반 속도에 대한 영향이 반응 온도 범위에 따라 예상외의 결과가 관찰되었다. 교반 속도가 증가함에 따라 외부 물질 전달의 침투 두께가 작아져서 반응물의 물질 전달이 더 잘되어지므로 물질 전달 계수는 커져야 한다. 그

Table 3. Mass transfer coefficients

Run no.	$K_L a_B$ (1/hr)	$k_{si} (\times 10^{-4})$	$d_p \rho_p / 6 k_{si}$	$1/k_{ri} (\text{g-cat} \cdot \text{s/ml})$
1	60	0.567	15.28	17.668
2	85	0.602	14.40	17.668
3	88	0.614	14.13	17.668
4	37	0.599	14.47	17.668
5	39	0.558	15.52	17.668
6	48	0.645	13.44	17.668
7	111	1.781	4.87	10.338
10	77	0.919	9.43	10.338
11	60	0.875	9.90	10.338
12	60	0.8653	10.02	10.338
13	28	0.1687	51.40	66.282

러나 반응 온도 553 K에서 이와는 반대의 실험 결과를 얻었다. 이는 반응 온도가 증가함에 따라 용매의 점도가 감소하고, 촉매의 충전량이 큰 경우에 환원 과정 중 임펠러의 속도를 낮게 조정하여 둔다면, 임펠러의 아랫부분에는 촉매가 침강된 상태로 존재할 수 있다. 이때, 반응기 벽면 부분은 소량의 촉매가 분산되어 있는 상태의 흐름이 생성된다면, 촉매가 균일 분산되어 있는 경우보다 물질 전달의 효율은 감소할 수 있을 것으로 설명될 수 있다.

총괄 반응의 속도 지배 단계가 물질 전달 속도인지, 반응 속도인지 여부는 식 (4)에 보인 것처럼, 실험 변수는 반응기 내 촉매량과 반응 매체량의 비인 슬러리 농도 w 이며, 율속 단계는 w 에 의해 영향을 받는다. $1/k_{ri}$ 의 값이 $d_p \rho_p / 6 k_{si}$ 보다 훨씬 크기 때문에 고-액 물질 전달은 총괄 반응 속도의 율속 단계가 될 수 없다. 따라서 기-액 물질 전달이 반응속도의 율속 단계의 여부는 $1/K_L a_B$ 와 $1/w k_{ri}$ 의 값을 비교해 보면 된다. 만약 $w=0.0167$ 이라면,

$$1/w k_{ri} = (17.668)(0.0167)^{-1} = 1057.96 \text{ sec}$$

$$1/K_L a_B = (60/3,600)^{-1} = 5.99 \text{ sec}$$

그러므로, $1/w k_{ri} \gg 1/K_L a_B$ 의 관계가 성립하므로, 기-액 물질 전달이 총괄 속도의 율속 단계가 되지 않는다. 그러나 슬러리 농도(w)가 증가할 때는 이와는 반대의 결과가 나타난다. 만약 $w=0.2$ 이라면,

$$1/w k_{ri} = (17.668)(0.2)^{-1} = 88.34 \text{ sec}$$

$$1/K_L a_B = (48/3,600)^{-1} = 75 \text{ sec}$$

위의 두 값은 같은 scale의 차수를 가지고 있으므로, 이 경우에는 기-액 물질 전달이 매우 중요하게 된다. 이런 경우에선 고유 반응 속도론 연구를 한다고 해도 그 의미는 상실될 수밖에 없다.

슬러리 농도를 반응 용매와 충전되는 촉매의 양의 비로 정의할 때, Fig. 6에서 DME의 반응속도와 DME의 총괄 생산성을 슬러리 농도를 변화시키면서 비교하였다. 슬러리 농도가 증가함에 따라 단위 촉매 당 DME의 반응 속도는 눈에 띄게 떨어지지만 총괄 생산량은 현저하게 증가하지는 않는다. 물질 전달에 의해 제한을 받지 않는 고유 반응 속도론 연구를 할 경우 실험은 되도록이면 0.1 g-cat/cc-oil 이하인 낮은 슬러리 농도에서 수행되어야 하지만, 높은 생산량을 요구하는 공정 운전에서는 중간 슬러리 농도인 0.12-0.15 g-cat/cc-oil의 영역에서 운전해야 한다. Junwang 등[4]은 반응 온도 280 °C, 반응 압력 40 atm, 임펠러의 속도가 1,250 rpm 일 때, 100 μm 이하의 촉매를 사용하여 슬러리 농도 0.1 g-cat/cc-oil 이하의 범위에서 DME 합성 반응의 고유 반응 속도론 실험을 하였다. 이는 유사 조건에서 실험을 수행하여 얻어진 Fig. 6의 해석에 의해 얻어진 결과와 일치함을 알 수 있다.

물질 전달 계수의 정확성을 향상시키기 위해선 각 반응 조건에서 슬러리 농도를 변화시키면서 더 많은 실험 데이터가 요구되어진다. 총괄

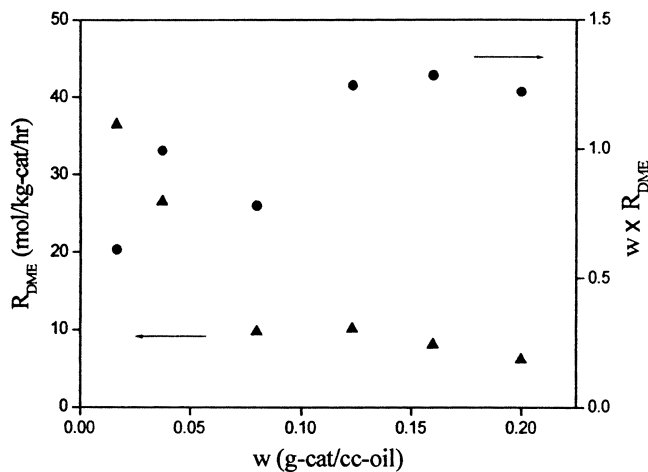


Fig. 6. Overall productivity versus slurry ratio.

물질 전달 계수를 계산하는 과정에서 가정에 의하여 문헌에서 얻은 일산화탄소의 평형 농도와 고유 반응 속도론 실험에서의 고유 반응 속도 상수를 구하는 실험을 수행한다면 연구의 정확성은 향상될 것이다.

본 연구에서 고려하지 않은 다른 공정 변수들인 조업 변수와 장치 변수의 영향은 공정의 대형화 또는 소형화하는 과정에서 필요한 중요한 인자인 물질 전달 계수에 고려되어야 하므로 더 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

5. 결 론

디메틸에테르 액상 직접 합성시 슬러리 반응기 내의 촉매 상에서 일어나는 반응들을 포괄적인 1차 단일 반응이라고 가정하여 기-액과 고-액의 물질 전달 계수의 계산을 위한 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 물질 전달 효율은 반응 온도와 가스 유속이 증가함에 따라 증가하고, 임펠러의 속도가 증가할수록 외부 물질 전달의 침투 깊이가 작아지므로 증가한다.

(2) 실험 조건 하에서 내부 물질 전달의 저항을 무시할 때, 총괄 반응 속도의 율속 단계는 반응 조건과 슬러리 농도에 의해서 결정된다. 용량 400 cc인 슬러리 반응기에서 250 °C, 30 atm, 1,200 rpm이고, 가스의 공급 유속 300 cc/min, 크기가 -100 μm 촉매를 0.0167 g-cat/cc-oil을 충전한 반응조건에서 총괄 속도는 기-액 또는 액-고의 물질 전달에 의해 지배되지 않는다. 그러므로 고유 반응 속도론 연구는 위의 조건에서 수행해야 할 것이다. 그러나, 이 물질 전달 제한을 받지 않는 조건은 다른 조작 변수들에 의해 단언할 수는 없으므로, 각각의 변수에 대한 영향은 연구가 되어야 한다.

(3) 반응 조건 250 °C, 30 atm, 1,000 rpm, 가스 유속 300 cc/min일 때, DME의 최대 생산량을 기대할 수 있는 슬러리 농도는 0.12-0.15 g-cat/cc-oil의 영역이다.

감 사

이 연구는 온실가스저감기술개발사업단 과제 중 일부로서 과학기술부의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

사용기호

R_i	: overall rate [mol/ml/s]
k_{gi}	: gas-side mass transfer coefficient [cm/s]
k_{li}	: liquid-side mass transfer coefficient [cm/s]
k_{si}	: liquid-particle mass transfer coefficient [cm/s]
k_{ri}	: intrinsic reaction rate constant [ml/g-cat/sec]
a_B	: gas-liquid interfacial area [cm ² /ml]
a_P	: external surface area of catalyst pellets/particles [cm ² /ml]
w	: catalyst mass per unit volume of reactor [g-cat/ml]
η	: effectiveness factor based on pore diffusional limitation [-]
C_i^g	: physical saturated concentration of i species [mol/ml]
$C_{i,eq}$: concentration of i species at chemical equilibrium [mol/ml]
$K_{Li}a_B$: overall gas-liquid mass transfer coefficient [sec]

참고문헌

1. Sherwin, M. and Blum, D.: "Liquid phase methanol," Final Report EPRI AF-1291(1979).
2. Lee, S.: "Methanol Synthesis Technology," CRC Press, Inc., Florida, 127(1990).
3. Peng, X. D., Toseland, B. A. and Tijm, P. J. A.: *Chemical Engineering Science*, **54**, 2787(1999).
4. Junwang, G., Yuqin, N. and Bijiang, Z.: *Petroleum Science and Technology*, **16**(5&6), 555(1998).
5. Parameswaran, V. R., Gogate, M. R., Lee, B. G. and Lee, S.: *Fuel Science and Technology Int'l*, **9**(6), 695(1991).
6. Parameswaran, V. R. and Lee, S.: *Energy & Fuel*, **1**(2), 217(1987).
7. Sawant, A. V., Ko, M. K., Parameswaran, V. R., Lee, S. and Kulik, C. J.: *Fuel Science and Technology Int'l*, **5**(1), 77(1987).
8. Lee, S. and Gogate, M.: *Fuel Science and Technology Int'l*, **12**(1), 35(1994).
9. Choi, J. W., Lee, S. H., Sim, K. S., Kim, J. W. and Kim, S. H.: *Energy Engg. J.*, **10**(1), 49(2001).
10. Minsong, C.: *J. Fuel Chem. Sci.*, **22**(4), 380(1994).
11. Lee, S.: "Research Support for Liquid Phase Methanol Synthesis Process Development," EPRI project report, RP-2146-02(1985).
12. Joly-Vuillemin, C., de Bellefon, C. and Delmas, H.: *Chemical Engineering Science*, **51**(10), 2149(1996).
13. Lee, S., Ko, M. K., Sawant A. V. and Parameswaran, V. R.: "Mass Transfer, Oil and Catalyst Degradation in Liquid Phase Methanol Synthesis, Proceedings of the Coal Liquefaction," EPRI AP-4253-SR, 27-1(1985).