

반응-증류 혼성공정을 이용한 디메틸에테르 생산

구영화 · 한명완[†]

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2003년 7월 11일 접수, 2003년 8월 25일 채택)

Dimethyl Ether Production using a Reaction-distillation Hybrid Process

Younghwa Koo and Myungwan Han[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,
220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 11 July 2003; accepted 25 August 2003)

요 약

디메틸에테르 생산을 위한 새로운 반응-증류 혼성공정을 제안하였다. 디메틸에테르 생산을 위한 기존공정은 하나의 반응기와 두 증류탑으로 구성되어 있다. 본 연구에서 제안한 반응-증류 혼성공정은 각각 하나의 반응기와 증류탑이 통합된 공정이다. 제안된 신공정을 에너지 및 장치비 면에서 비교하였고 에너지 면에서 기존공정보다 반응-증류 혼성공정에 큰 장점이 있다는 것을 보였다. 또한 반응-증류 혼성공정의 설계 및 조업변수들이 공정의 성능에 미치는 영향을 조사, 분석하여 공정을 최적화하였다.

Abstract – In this study, we propose a new reaction-distillation hybrid process for production of dimethyl ether (DME). The conventional process for the production DME consists of one reactor and two distillation columns. The proposed reaction-distillation hybrid process is an interlinked system between one reactor and one distillation column. Comparison between these two processes shows a great advantage of the proposed one over the conventional one in energy saving. We examine and analyze the effect of design and operation variables on the performance of the proposed process and optimize the process.

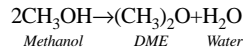
Key words: Dehydration, Reaction-Distillation Hybrid Process, Dimethyl Ether, Methanol

1. 서 론

에너지 소비의 증가, 원유보유고의 급속한 감소와 더욱 엄격해져 가는 환경규제치로 인해 대체연료의 개발이 점점 중요시되어 가고 있다. 대체연료 중 하나로 촉망받고 있는 디메틸에테르(Dimethyl ether, DME)는 프로판, 부탄과 같은 액화가스(liquid gas)이며 독성이 없어 환경 친화적인 청정에너지이다. 옥탄 넘버는 55-60으로 디젤연료 40-55에 비해 상당히 높은 편이며 높은 휘발도를 가지고 있고, 프로판이나 부탄과 같은 특성을 갖으나 훨씬 낮은 자동점화 온도를 갖고 있다. 또한 DME는 엔진에서 연소될 때 NO_x 배출량이 대단히 낮고 스모그가 거의 배출되지 않는다. 이 때문에 DME를 대체 자동차 연료로 개발하고자 연구가 진행되고 있다[1-3]. 현재 DME는 올레핀 생산, MTG 가솔린, 스프레이의 분사추진체, 메틸아세테이트 합성 등의 용도로 쓰이고 있다.

DME의 제조 방법은 합성가스로부터 직접 제조하는 직접법과 메탄올을 제올라이트 산 촉매에 통과시켜 탈수반응(dehydration)에 의하여 제조하는 간접법이 있다. DME를 연료로 사용하기 위해서는 메탄올 합성 기능과 탈수반응 기능이 적절히 조합된 촉매를 사용하여 합성가스

(CO+H₂)로부터 DME를 직접 생성하는 방법이 평형수율의 제한을 완화시킬 수 있다는 점에서 더 경제적인 것으로 평가되었으나 최근 들어 직접법을 이용할 경우 물과 이산화탄소가 과다하게 생성되어 공정이 오히려 복잡해지고 수율의 증가가 예상보다 크지 않아, 상업화가 용이한 기존의 간접법을 택하려는 경향이 커지고 있는 추세이다. 간접법의 메탄올 탈수에 의한 DME 생성반응식 중 주 반응은 다음과 같다[4].



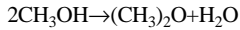
DME를 디젤연료 대신 사용하기 위해서는 DME를 분리·정제하여 고순도화하는 것이 필요하며 DME 제조공정에 소요되는 에너지 중 많은 부분이 분리·정제에 사용된다. 이를 위해 기존공정에서는 두 개의 증류탑을 사용하고 있다. 첫째 탑에서 DME와 물·메탄올 혼합물이 분리되고, 둘째 탑에서 물과 메탄올이 분리된다. 그러나 이 경우 첫째 탑에서 분리된 혼합물이 둘째 탑에서 다시 혼합되므로써 분리 에너지가 낭비되는 단점을 갖는다[5]. 본 논문에서는 메탄올 탈수화 반응과 분리 공정이 복합된 새로운 형태의 반응-증류 혼성공정을 제안하고, 기존공정과 비교를 통하여 제안된 공정의 장·단점을 분석하였다. 또한 여러 가지 공정 변수들의 신공정에 대한 성능에 미치는 영향을 조사 분석하여 최적화하였다. 공정모사는 ASPEN PLUS(Version 11.1)를 사용하였다.

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

2. 공정 설명

2-1. 반응공정

선택된 공정은 메탄올 탈수반응(dehydration)에 의해 물과 DME가 생성되는 공정이다. 메탄올 탈수반응은 발열반응으로 반응식은 다음과 같다.



Bondiera과 Naccache는 250 °C 이상에서의 반응속도를 정의하였다. 반응속도는 다음과 같이 주어진다[5].

$$-r_{\text{methanol}} = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] P_{\text{methanol}}$$

여기서 $k_0 = 1.21 \times 10^6 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ reactor KPa})$

$$E_a = 80.48 \text{ KJ/mole}$$

P_{methanol} = partial pressure of H_2O (KPa)

본 모사에서 사용된 식은 반응평형을 고려하여 다음과 같이 구성하였다.

$$-r_{\text{methanol}} = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \left[P_{\text{methanol}} - \frac{1}{K} P_{\text{DME}}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \right]$$

여기서 $K = \exp\left(\frac{1.562 \times 10^3}{T} + 1.225\right)$

$$k_0 = 1.21 \times 10^6 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ reactor KPa})$$

$$E_a = 80.48 \text{ KJ/mole}$$

P_{DME} = partial pressure of DME (KPa)

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ = partial pressure of H_2O (KPa)

이 공정에서 사용되는 촉매는 비결정질의 alumina인 10.2% silica이다. 이 촉매는 400 °C 이상에서 비활성화(deactivation)가 일어나기 때문에 반응기는 이 온도를 초과하지 않아야 한다. 반응기는 하나의 촉매층을 가지고 있는 단열반응기를 사용하였다.

2-2. 기존공정

Fig. 1에 나타난 기존공정은 DME 생산 반응기와 생성배출물의 분리정제를 위한 두 개의 증류탑으로 구성되어 있다. 분리 정제된 미반응 메탄올은 반응기로 재순환되고 분리된 물은 폐수로 처리된다. 원료인 메탄올 주입은 새로운 메탄올과 증류탑(T-2)에서 분리된 미반응 메탄올이

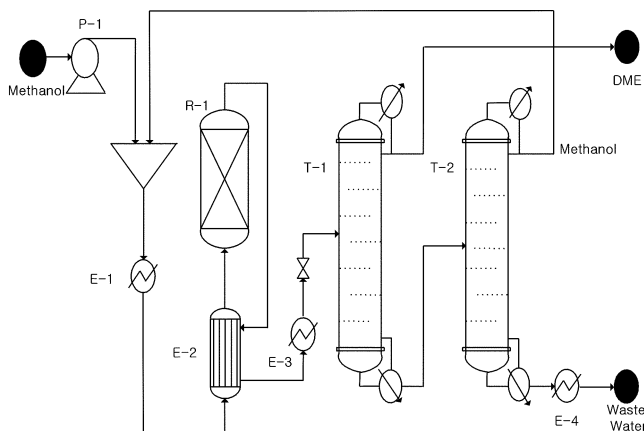


Fig. 1. Conventional process flow diagram for the production of dimethyl ether from methanol.

R-1. Reactor
T-1. DME tower
T-2. Methanol tower
P-1. Feed pump
E-1. Methanol pre-heater
E-2. Reactor cooler
E-3. DME cooler
E-4. Waste water cooler

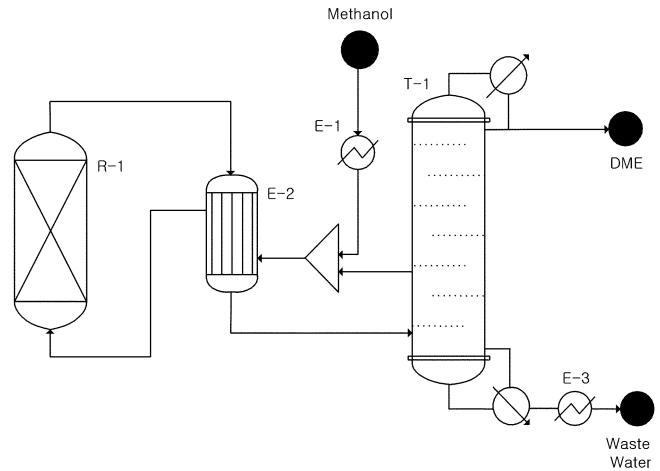


Fig. 2. Reaction-distillation hybrid process I.

R-1. Reactor
T-1. Methanol tower
E-1. Methanol pre-heater
E-2. Reactor cooler
E-3. Waste water cooler

혼합되어 가열기(E-1)와 열교환기(E-2)에 의해 증기화되어 반응기로 보내어진다. 반응생성물은 열교환기(E-2)에 의해 냉각되어 두 개의 증류탑(T-1, T-2) 중 첫 번째 증류탑(T-1)으로 보내어지고 첫 번째 증류탑(T-1)의 탑정에서 DME를 얻는다. 탑저로 미반응 메탄올과 물이 두 번째 증류탑(T-2)으로 보내어지고 미반응 메탄올은 물로부터 분리된다. 분리된 미반응 메탄올은 반응기로 재순환되고 물은 냉각기(E-4)에 의해 냉각되어 폐수로 처리된다.

2-3. 반응-증류 혼성공정

반응-증류 혼성공정은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 반응기와 하나의 증류탑이 혼성되어 구성된 제이다. 원료의 주입은 새로운 메탄올과 증류탑(T-1)에서 분리된 미반응 메탄올이 혼합되고 가열기(E-1)와 열교환기(E-2)에 의해 증기화 과정을 거쳐 반응기로 보내어진다. 반응된 반응생성물인 DME, 물 그리고 미반응 메탄올은 열교환기(E-2)에 의해 냉각된 후 증류탑(T-1)으로 보내어진다. 이때 미반응 메탄올은 세 성분 중 중비점 물질에 해당하므로 증류탑 내에서 탑 중앙에 존재하게 된다. 앞서 이야기된 바와 같이 이 미반응 메탄올은 탑의 중앙부 측류단에서 배출되어 반응기로 재순환되며 재순환된 미반응 메탄올은 반응기 내에서 소모되게 된다. 생산된 DME 제품은 증류탑(T-1)의 탑정에서 얻을 수 있고, 물은 탑저에서 얻을 수 있다. 얻어진 물은 냉각기(E-3)에 의해 냉각되어 폐수처리 된다.

3. 모 사

3-1. 공정 모사

메탄올 탈수반응에 의해 DME를 생산하는 기존공정과 제안된 반응-증류 혼성공정의 에너지 소모량과 장치비를 비교 평가하였다. 또한 반응-증류 혼성공정에서 각각의 변수 즉 반응생성물의 유입단, 환류비, 측류유출단(side draw stage), 측류유출유속(side draw rate)이 공정에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 DME 합성 반응은 심한 발열반응이고 400 °C 이상에서 촉매의 비활성화가 일어난다. 따라서 이 온도를 넘지 않도록 반응기의 배열을 달리 설계 모사하여 각 배열들의 반응기 온도 분포를 비교하였다. 다음에 각 공정들에 대해 설명하였다.

3-1-1. 기존공정

본 연구에서는 우선 기존공정을 모사하였다. Fig. 1은 반응기 한 개와 증류탑 두 개로 이루어진 공정이다. 이 공정을 기준으로 하여 우리가 고

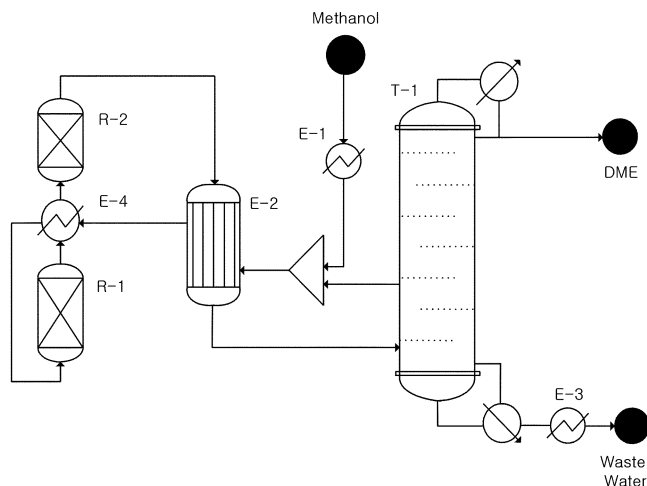


Fig. 3. Reaction-distillation hybrid process II.

- R-1. Reactor
E-1. Methanol pre-heater
E-3. Waste water cooler
T-1. Methanol tower
R-2. Reactor
E-2. Reactor cooler
E-4. Reactor cooler

안한 반응-증류 혼성공정과 에너지비용과 장치비를 비교하였다.

3-1-2. 반응-증류 혼성공정 I

Fig. 2는 제안된 반응-증류 혼성공정으로 반응기 한 개와 증류탑 한 개로 이루어졌다. 이 공정은 앞서 설명된 바와 같이 반응기에서 반응생성물이 증류탑으로 유입되고 증류탑 상부에서 DME를 얻고 탑하부로 물이 배출된다. 그리고 미반응 메탄올은 탑중앙에서 배출되어 반응기로 재순환되어 반응이 완결되도록 한다.

3-1-3. 반응-증류 혼성공정 II

Fig. 3은 반응-증류 혼성공정 I의 반응기를 두 개로 나누어 반응기의 사이에 열교환기를 설치하여 냉각함으로써 두 번째 반응기로 들어가는 반응물의 온도를 낮추도록 설계하였다. 이 때 열교환기는 교차흐름 형태로 첫 번째 반응기로 투입되는 흐름과 첫 번째 반응기의 출구에서 나오는 반응물이 교차되어 두 번째로 투입되는 반응물의 온도는 낮게 해 주고, 첫 번째로 투입되는 반응물의 온도는 높게 하도록 하여 따로 에너지를 필요로 하지 않는 열교환기를 사용하였다. 첫 번째 반응기는 두 번째 반응기보다 길게 설계하여 메탄올을 많이 반응시켜 첫 번째 반응기의 출구온도를 열교환기에 의하여 낮춘 후, 두 번째 반응기로 반응물

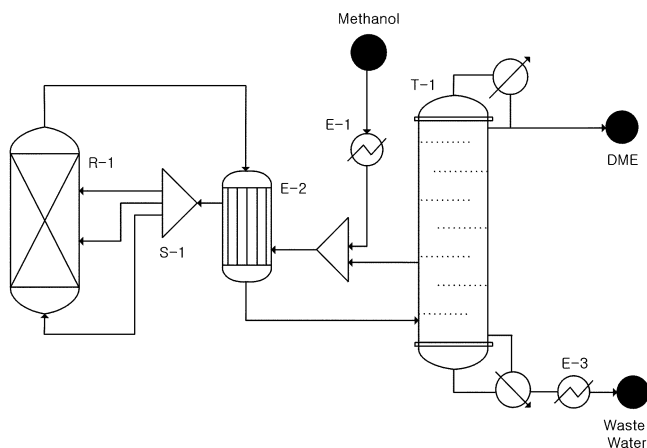


Fig. 4. Reaction-distillation hybrid process III.

- R-1. Reactor
E-1. Methanol pre-heater
E-3. Waste water cooler
S-1. Splitter
E-2. Reactor cooler
T-1. Methanol tower

Table 1. A set of simulation input

(a) Conventional process

Feed rate	
Methanol	259.7 kmol/hr
H ₂ O	2.5 kmol/hr
Heat exchanger (E-2)	
Cold stream output temp.	250 °C
Flow direction	countercurrent
Distillation column	
T-1	
Total number stages	24
Condenser	Total
Reflux ratio	2
Feed stage	13
Pressure	
top	10.3 bar
bottom	10.5 bar
T-2	
Total number stages	28
Condenser	Total
Reflux ratio	4
Feed stage	15
Pressure	
top	7.3 bar
bottom	7.6 bar
Reactor	
Type	Adiabatic reactor
Length	7.6 m
Diameter	0.72 m
Pressure	10.4 bar
Temperature	
inlet	250 °C
outlet	365 °C

(b) Reaction-distillation hybrid process

Feed rate	
Methanol	259.7 kmol/hr
H ₂ O	2.5 kmol/hr
Heat exchanger (E-2)	
Cold stream output temp.	250 °C
Flow direction	Countercurrent
Distillation column	
T-1	
Total number stages	27
Condenser	Total
Reflux ratio	5
Feed stage	22
Side draw stage	8
rate	24 kmol/hr
Pressure	
top	10.3 atm
bottom	10.5 atm
Reactor	
Type	Adiabatic reactor
Length	10.15 m
Diameter	0.75 m
Pressure	10.4 atm
Temperature	
inlet	244 °C
outlet	380 °C

을 투입하여 미반응 메탄올의 양이 적어 반응 시 반응기의 온도가 많이 올라가지 못하도록 설계하였다. 다른 장치들은 반응-증류 혼성공정 I과

동일하다.

3-1-4. 반응-증류 혼성공정 III

Fig. 4는 반응-증류 혼성공정 I의 반응기에 반응물 투입점을 분할하여 반응기의 발열온도를 낮추도록 설계를 하였다. 반응기의 첫 번째 투입 원료를 투입하여 반응 후 올라간 반응기의 온도를 두 번째 투입원료로 인해 반응기의 온도를 낮추고, 다시 반응하여 올라간 반응기의 온도를 세 번째 투입원료를 투입하여 반응기의 온도를 낮춘다. 이때 일차적으로 첫 번째 투입점에 반응물의 양을 많이 주고 반응 길이를 길게 설계한다. 이것은 첫 번째 반응에서 메탄올의 반응을 많이 시켜 두 번째, 세 번째 반응지역에서 반응할 메탄올의 양을 적게 만들어 반응기의 출구 온도를 제어하기 위함이다. 다른 장치들은 반응-증류 혼성공정 I과 동일하다.

반응-증류 혼성공정 I, II, III 반응기의 길이는 모두 10.15 m로 같다. 기존공정과 반응-증류 혼성공정의 모사 조건은 Table 1에 나타내었다. 사용된 증류탑은 모두 탑상으로부터 응축기를 1단으로, 재비기를 마지막 단으로 하였다. 공정 모사에서 상태방정식은 UNIFAC식을 사용하였고, 단효율은 100%로 가정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 장치비 및 에너지 비용 비교

기존공정은 하나의 반응기와 두 증류탑으로 이루어지나 반응-증류 혼성공정의 경우 하나의 반응기와 하나의 증류탑으로 이루어졌다. 즉, 장치비 면에서 기존공정에 비해 하나의 증류탑을 더 설치하지 않아도 된다는 장점이 있다. 그러나 Table 2를 보면 반응-증류 혼성공정의 경우 기존공정보다 반응기의 크기가 좀 더 크고, 증류탑의 단수가 많음을 볼 수 있다. 따라서 장치비 면에서 두 공정은 큰 차이를 보이지 않을 것으로 예상된다.

두 공정의 에너지 소모량 비교를 Fig. 5로 나타내었다. 에너지 소모량

Table 2. Equipment dimensions of the two processes

Process	Conventional	Reaction-distillation hybrid
Reactor	D = 0.72 m L = 7.6 m	D = 0.75 m L = 10.15 m
Distillation column	T-1 D = 0.79 m L = 15.8 m T-2 D = 0.87 m L = 14.9 m	D = 1.137 m L = 25.45 m

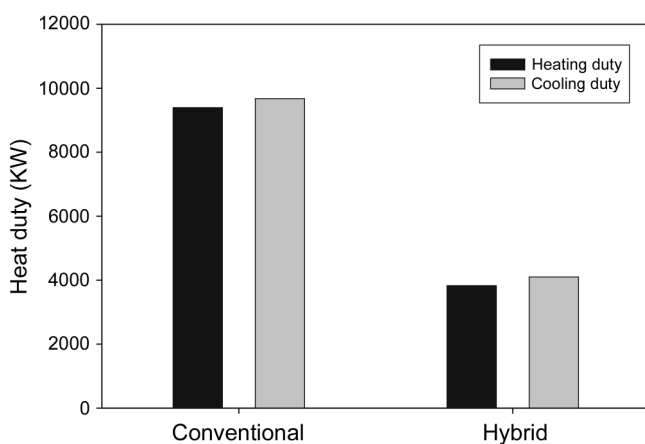
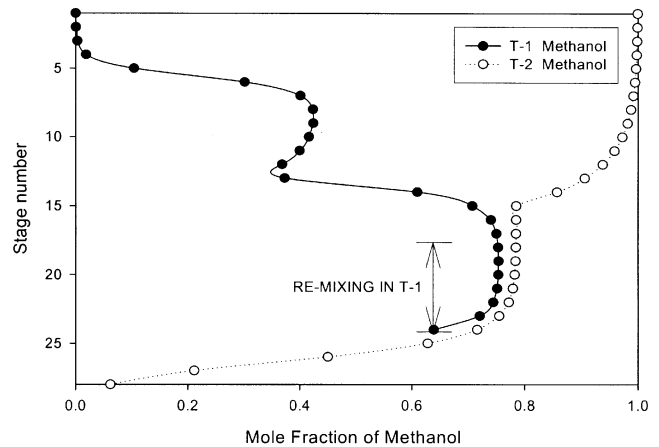
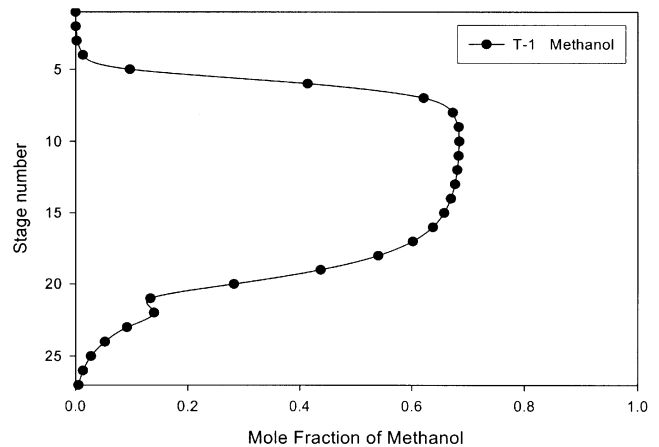


Fig. 5. Comparison of heat duties between conventional and proposed reaction-distillation hybrid process.



(a)



(b)

Fig. 6. Re-mixing effect: (a) conventional process; (b) reaction-distillation hybrid process.

은 기존공정이 반응-증류 혼성공정보다 거의 두 배의 에너지가 요구되는 것을 볼 수 있다. 이는 다음과 같은 해석이 가능하다. 즉 Fig. 1과 Fig. 6(a)에서 보인 기존공정의 증류탑 배열에서 첫 번째 탑 메탄올의 조성은 휘발성이 큰 DME의 감소에 따라 원료 단 아래에서 증가한다. 그러나 탑의 아래쪽으로 더 내려가면 메탄올의 조성은 정점에 도달하여 물과 재혼합된다. 이 재혼합은 다음 증류탑을 이용하여 다시 분리하게 되는 데 이것이 에너지 비효율성의 원인이 된다. 이에 반해 Fig. 2와 Fig. 6(b)에서 보인 반응-증류 혼성공정의 증류탑은 탑의 탑정과 탑저 사이에서 미반응 메탄올과 일부 DME와 물이 측류(side draw)로 분산됨으로서 상부로는 DME가 하부로는 물의 분리가 이행된다. 이런 방식은 기존공정의 메탄올과 물의 재혼합 효과를 피할 수 있다. 즉, 메탄올은 증류탑 내부에서 분리되어 반응기로 재순환 유입되므로 증류탑 내의 혼합 손실이 없으므로 반응-증류 혼성공정의 배열이 기존공정의 두 개의 탑을 사용하는 배열에 비해 원칙적으로 더 효율적이다[6].

또한 반응-증류 혼성공정의 경우 기존공정과 달리 반응기에서 발생한 반응열이 생성물과 함께 증류탑에 유입되어 증류에너지로 사용된다. 즉 기존공정의 경우 첫 번째 증류탑 조성물의 온도가 낮기 때문에 높은 온도의 반응생성물이 유입되면 이는 과열된 원료 유입물이 되므로 이를 냉각시켜 증류탑에 유입시켜야 한다. 그렇지 않을 경우 증류탑 T-1의 냉각에너지 소모량이 크게 증대된다. 그러나 제안된 공정의 경우 반응생성물의 증류탑 유입단은 상대적으로 비점이 높은 물의 농도가 높은 영역이며, 또한 상대적으로 기존공정 T-1에 비해 기액체 체류량이 큰, 즉

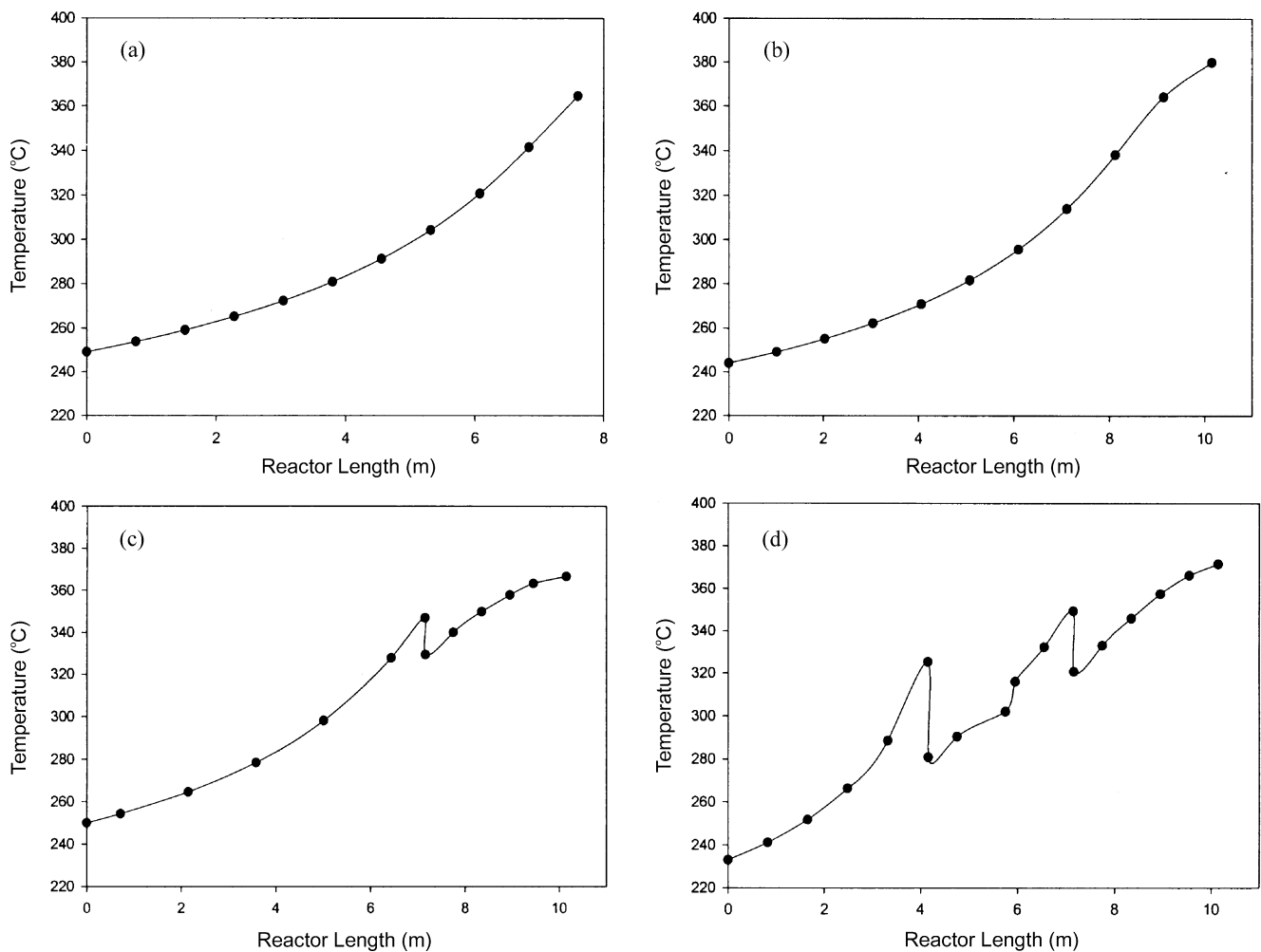


Fig. 7. Reactor temperature profiles: (a) conventional process; (b) reaction-distillation hybrid process I; (c) reaction-distillation hybrid process II; (d) reaction-distillation hybrid process III.

처리용량이 큰 탑이므로 반응생성물을 냉각시킬 필요가 없이 유입하는 것이 가능하고 이에 따라 재비기의 에너지 소모량을 감소시킬 수 있다.

4-2. 반응-증류 혼성공정 반응기 배열 연구

DME의 생산 공정은 발열가역반응에 의해 일어나며 이때 사용되는 촉매는 400 °C 이상에서 비활성화된다. 따라서 반응기의 어느 부분에서나 이 온도를 초과하지 않도록 설계되어야 한다. 이를 위해 두 가지의 반응기 배열을 고려하였다. 하나는 반응기 사이에 열교환기를 넣어 두 번째 반응기로 들어가는 반응물의 온도를 떨어뜨리는 것(Fig. 3, 반응-증류 혼성공정 II)이고 또 다른 하나는 반응기의 원료투입점을 나누어 넣어 반응 생성물과 잔원료가 혼합되도록 하며 반응기 온도를 떨어뜨리도록 하는 배열(Fig. 4, 반응-증류 혼성공정 III)이다.

모사결과 반응-증류 혼성공정 II의 반응기 출구온도는 367 °C이며, 반응-증류 혼성공정 III의 반응기 출구온도는 372 °C로 나타나 반응-증류 혼성공정 I의 반응기 출구온도 380 °C보다 낮은 출구 온도를 얻을 수 있었다. 따라서 반응기 사이에 열교환기를 넣어 온도 상승을 줄이는 방법이 보다 효율적인 반응기 배열임을 알 수 있다. 각 반응 구조의 반응기 길이에 따른 반응온도 분포를 Fig. 7에 나타내었다.

4-3. 반응생성물의 유입단에 따른 영향

반응기에서 나온 생성물은 증류탑으로 유입되어 반응생성물 중 휘발

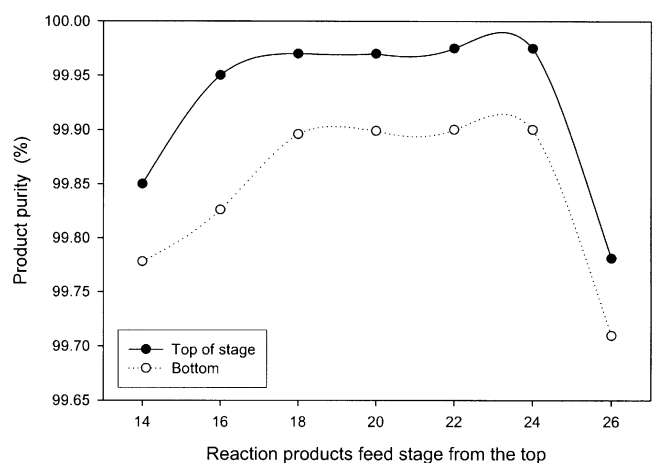


Fig. 8. Effect of feed stages on the product purities.

성이 가장 높은 DME는 상부에서, 휘발성이 가장 낮은 물은 탑하부에서 분리된다. 미반응 메탄올은 측류(side draw)로 다시 반응기로 재순환된다. Fig. 8은 반응-증류 혼성공정의 반응생성물의 유입단에 따른 제품의 순도 변화를 나타내었다. Fig. 9는 반응생성물의 유입단에 따른 내부

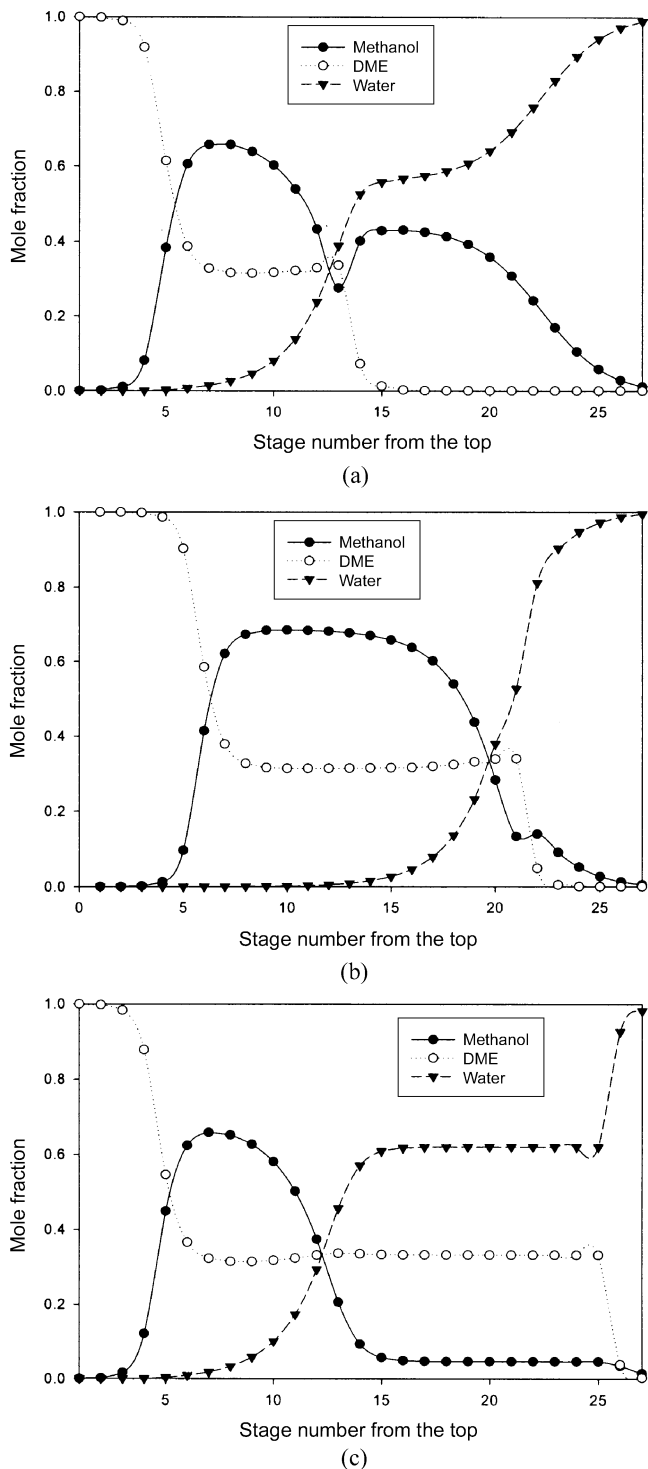


Fig. 9. Purity of feed stages on reaction-distillation hybrid process: (a) feed stage-14; (b) feed stage-22; (c) feed stage-26.

농도분포를 보여준다.

반응생성물은 DME, 메탄올, 물로 이루어지며 유입단 상부로 메탄올이 농축되고 하부로 물이 농축되어야 한다. 또한 유출단 상부 영역은 DME가 농축이 되는 일이 이루어져야 한다. 유입단이 14단인 경우 메탄올이 농축될 수 있는 공간, 즉 유출단과 거리가 가까워서 이 영역에 메탄올이 충분히 농축되어 존재하지 못하게 되고 따라서 유입단 하부로 메탄올이 상당량 존재하게 되고, 유출단 상부 영역 즉 DME 농축영

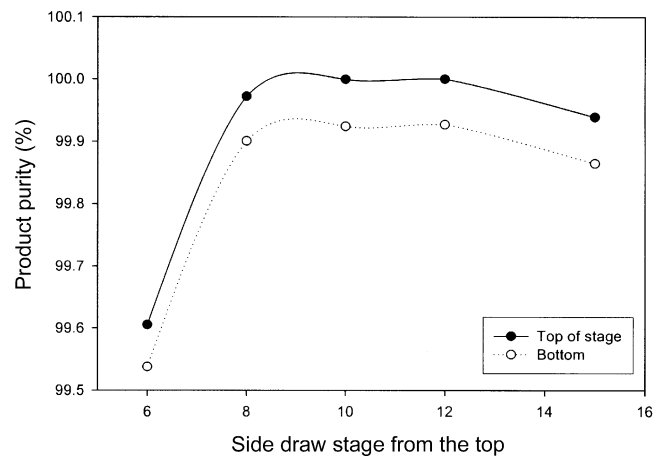


Fig. 10. Effect of side draw stage location on product purities.

역에도 메탄올의 농도가 증가하게 되어 전체적으로 제품의 순도가 떨어지며, 전체 반응전환율도 낮아지게 된다.

유입단이 26단일때 물과 메탄올이 분리될 수 있는 탑하부 영역이 적기 때문에 메탄올과 물의 분리정제가 충분히 이루어지지 못하여 하부로 메탄올이 빠져나가게 된다. 또한 이는 탑하부 영역에 물이 충분히 농축되어 존재하지 못하게 되므로 탑의 중앙에도 물이 상당량 존재하게 되어 메탄올이 탑중앙에서 충분히 농축되지 못하여 탑상제품농도가 떨어지게 된다.

반면, 유입단이 22단인 경우 반응생성물들이 증류탑 내에 적절히 분포되어 분리가 효율적으로 잘 일어나 제품의 순도 99.9%이상을 얻을 수 있다. 즉 반응생성물 유입단은 최적점을 가지며 이는 증류탑에서 적합한 탑내 농도분포가 유지되도록 하는 관점에서 결정되어야 한다.

4.4. 반응-증류 혼성공정의 측류유출단(side draw stage) 영향

측류유출단은 반응생성물 중 저비점 물질인 DME는 탑상으로, 고비점 물질은 탑저로 분리가 된 후 중간물질인 미반응 메탄올이 탑중간에서 다시 반응기로 재순환되는 단이다. Fig. 10은 측류유출단에 따른 제품의 순도를 나타내었고, Fig. 11은 그때의 증류탑(T-1) 내부농도분포를 보인 것이다. Fig. 10을 보면 6단에서 미반응 메탄올을 유출하여 재순환시킬때 제품의 순도가 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이때의 Fig. 11(a)의 증류탑 내부농도분포를 보면 10단과 15단 사이에 메탄올이 많이 분포하고 있는 것을 볼 수 있다. 메탄올의 양이 적은 6단으로부터 미반응 메탄올을 재순환시키게 되어 미반응 메탄올이 측류유출단으로 모두 나가지 못해 증류탑에 미반응 메탄올이 잔류하게 된다. 따라서 탑상과 탑저로 제품과 함께 메탄올이 유출되어 제품의 순도가 떨어지는 것을 볼 수 있다.

8, 10, 12단에서 미반응 메탄올을 재순환시킬때는 순환시키는 단이 아래로 내려갈수록 순도가 좋아지는 것을 볼 수 있다. 이 때 Fig. 11(b)를 보면 메탄올의 분포가 가장 많은 12단으로부터 미반응 메탄올을 재순환시키는 것이 제품의 순도가 높은 것을 볼 수 있다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 15단에서 미반응 메탄올을 유출하여 재순환할 때는 순도가 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이는 반응생성물 유입단인 22단으로 들어온 반응생성물들이 분리가 일어나기 전에 측류유출단 15단으로 미반응 메탄올과 다른 반응생성물들이 나가게 되기 때문이다. 이로 인해 증류탑 내부에 미반응 메탄올이 잔류하게 되어 탑상과 탑저의 제품순도가 떨어지게 된다. 따라서 측류유출단은 메탄올 농도가 최대가 되는 단을 선택하여야 한다.

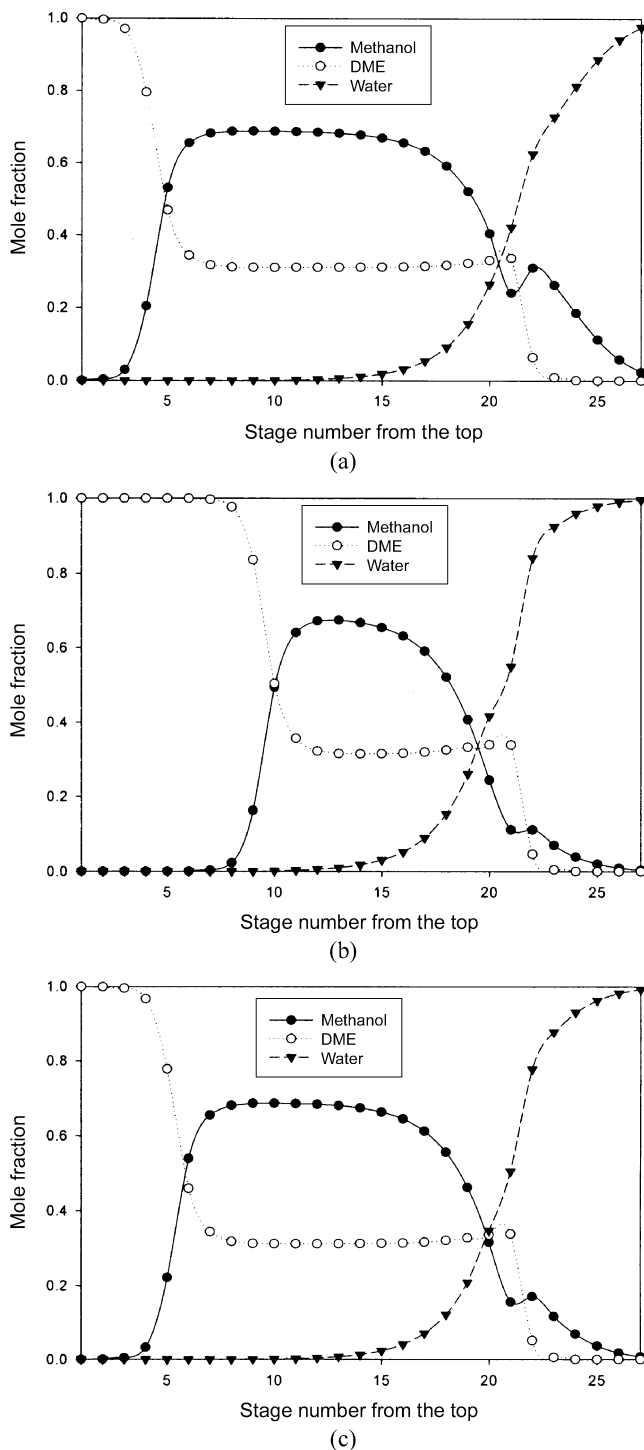


Fig. 11. Effect of side draw stage location on column component profile: (a) side draw-6; (b) side draw-12; (c) side draw-15.

4-5. 환류비의 영향

Fig. 12는 반응-증류 혼성공정의 환류비에 따른 탑상, 탑저 제품의 순도를 나타낸 것이다. 환류비가 5이상일 때 제품의 순도가 99.9%이상을 유지하는 것을 볼 수 있다. 반면, 환류비가 4.5일 때를 보면 제품의 순도가 떨어지기 시작하고 환류비가 4일 때는 순도가 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이것은 일반적인 증류공정이 환류비를 늘려주면 제품의 순도가 높아지고 환류비를 줄이면 제품의 순도가 떨어지는 경향과 같은 것이다. 환류비가 증가하는 경우 탑상에서 메탄올을 탑중앙

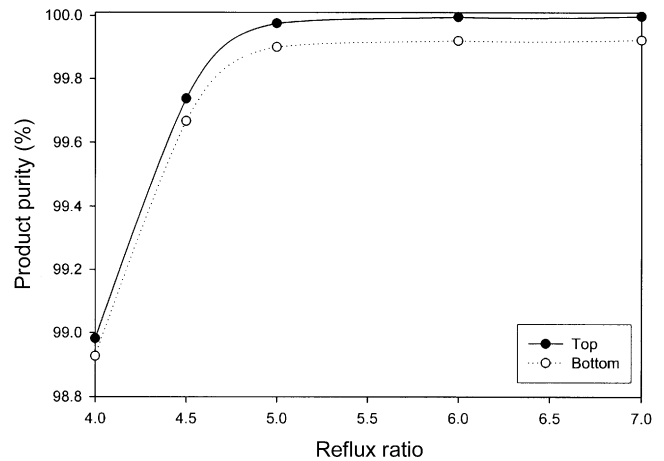


Fig. 12. Effect of reflux ratio on product purities.

으로 내려 보내는 효과가 있으므로, 반응기로 유입되는 흐름의 메탄올 농도가 높아지고 이에 따라 반응기 성능이 높아지는 경향을 얻을 수 있다.

4-6. 반응-증류 혼성공정의 측류유출유속(side draw rate) 영향

Fig. 13(a)는 측류유출유속에 따른 제품의 순도변화를 나타내었고, Fig. 13(b), (c)는 측류유출유속에 따른 메탄올 반응전환량과 반응기 출구의 온도변화를 보여주고 있다. Fig. 13(a)를 보면 측류유출유속이 12-24 kmol/hr 범위일 때 99.9%이상의 순도가 얻어진다. 측류유출유속을 24 kmol/hr 이상으로 올리면 반응기에 원료가 많이 유입되어 반응전환율은 감소하게 되고, 반응기 출구의 온도는 내려가게 된다. 이때 미반응 메탄올은 증가하게 되며, 반응생성물과 함께 증류탑에 유입된다. 증가된 미반응 메탄올은 증류탑의 탑상부로 배출되게 되어 제품 중 메탄올 성분이 증가하게 되고 제품의 순도는 떨어지게 된다. 반대로 측류유출유속을 10 kmol/hr 이하로 줄이면 반응기로 원료가 적게 유입되어 탑내의 메탄올이 반응으로 완전히 소모되지 않기 때문에 제품의 순도가 급격히 떨어지게 된다. 즉 측류유출유속에 따라 DME 제품순도와 메탄올 반응전환량이 변화하게 되고 이들 변수들은 앞서 언급된 바와 같은 이유로 최적점을 갖게 된다. 이때 고려되어야 할 사항은 Fig. 13(c)에 보인 바와 같이 측류유출유속이 적을 경우에는 반응전환률이 증가됨에 따라 반응기 후단의 온도가 상승하여 촉매가 비활성화 될 수 있다는 점이다.

Fig. 14는 각각의 환류비와 측류유출유속에 따른 제품의 순도변화를 나타낸 것이다. 제안된 공정에서 환류비와 측류유출유속을 변화시켜 반응기내에서 메탄올이 보다 많이 소모되게 함으로써 제품의 순도를 증가시키는 것이 가능함을 보여준다. 즉, 두 변수의 양을 적절히 조절함에 따라 공정 성능을 최대화시킬 수 있다.

5. 결 론

엄격해진 환경 규제로 청정에너지의 개발이 요구되고 있다. 이런 이유로 DME는 대체 에너지로서 주목받고 있다. 본 논문에서는 소모 에너지를 대폭적으로 절약할 수 있는 새로운 반응-증류 혼성공정을 제안하였고, 제안된 공정과 기존공정에 비해 우수한 성능을 가짐을 확인하였다. 제안된 공정과 기존의 DME 생산 공정을 장치비와 에너지소모량 면에서 비교하였고 반응기 내의 온도 상승을 억제하기 위한 반응기 배열구조를 조사하였다. 또한 반응-증류 혼성공정의 주요 변수들이 공정 성능에 미치는 영향을 조사하여 최적화하였다.

DME 반응-증류 혼성공정의 성능은 환류비, 반응생성물 유입단의 위

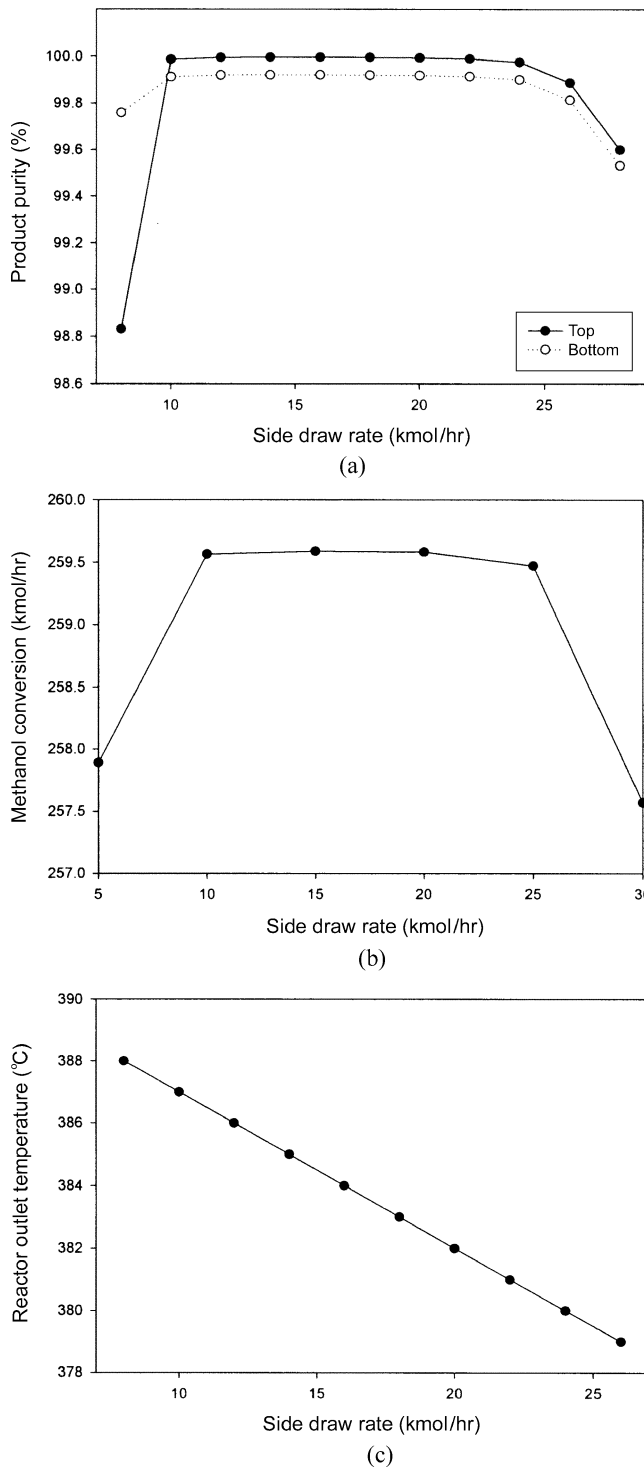


Fig. 13. Effect of side draw rate on process variables: (a) product purities; (b) methanol conversion rate; (c) reactor outlet temperature.

치, 측류유출단(side draw stage), 측류유출유속(side draw rate)에 따라 큰 영향을 받는다. 반응생성물의 유입단 및 반응기로 재순환되는 유출단 위치의 공정성능에 대한 영향을 살펴보면 반응생성물의 유입단의 위치는 탑내의 적절한 농도 분포가 이루어지도록 결정되어야 하고, 측류유출단의 경우 메탄올의 농도가 높은 증류탑의 단에서 유출 재순환시

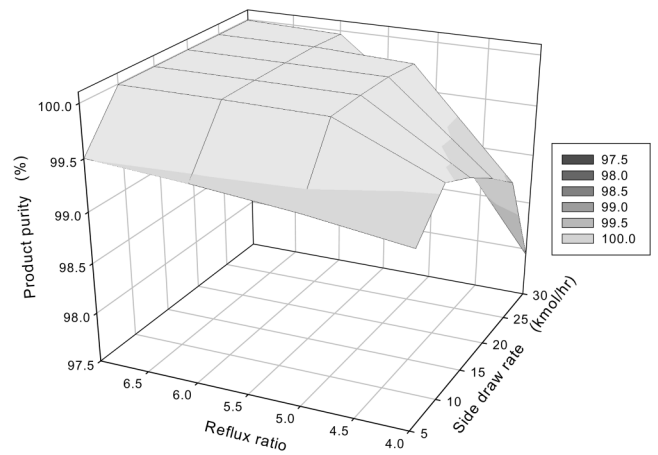


Fig. 14. Effect of reflux ratio and side draw rate on product purity.

킬때 메탄올의 전환율이 증가하여 제품의 순도가 증진된다. 예상된 바와 같이 환류비가 클수록 제품의 순도가 증가하는 것으로 나타났으며 환류량의 증대는 메탄올의 분리 정제를 도와서 반응기로 재순환되는 메탄올이 증대되어 전체적인 반응전환율이 증가한다. 측류유출유속의 경우 이 양을 증가시키면 반응기로 유입되는 메탄올의 양이 증가하여, 체류시간 감소로, 반응유입량에 비해 반응전환율이 떨어지며, 따라서 증류탑내 미반응메탄올의 증가로 제품의 순도가 떨어진다. 반대로 측류유출유속을 감소시키면 반응전환율이 증가하나 증류탑 내의 미반응메탄올이 반응에 의해 소진되지 못하여 제품의 순도가 떨어지게 된다. 즉 측류유출유속은 최적점을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 변수들의 공정에 대한 영향을 분석함으로써 제안된 신공정의 설계 및 조업지침을 얻을 수 있었다.

감 사

이 연구는 에너지관리공단의 학술진흥과제(2002EID03P0100002003)로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

- McCandless, J. C., Park, G. P. and Mich., "Dimethyl Ether Powered Engine," U.S. Patent No. 5,626,294(1997).
- Kim, J. W., Sim, K. S. and Han, S. D., "Dimethyl Ether as a Diesel Fuel Alternative," *Energy Engg. J.*, **7**(2), 157-162(1998).
- Choi, J. W., Lee, S. H., Sim, K. S., Kim, J. W. and Kim, S. H., "Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas in a Slurry Phase and Gas Phase Reactor," *Energy Engg. J.*, **10**(1), 49-54(2001).
- Jun, K. W., Roh, H. S., "Traditional DME Production Technology and Domestic Status of the DME Technology," *NICE*, **20**(5), 519-521(2002).
- Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B. and Shaeiwitz, J. A., "Production of Dimethyl Ether (DME) via the Dehydration of Methanol," *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, Appendix B., Prentice Hall PTR, 709-716(1998).
- Smith, R., *Chemical Process Design*, McGraw-Hill, Singapore(1995).
- Aspen Plus User Guide, Version 11.1, Aspen Technology, Inc.