

메타놀기상탈수법에 의한 디메틸에테르생성과정의 형식운동학적해석과 공정모의

주재혁, 공룡현, 박성철

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《기초과학이 든든해야 나라의 과학기술이 공고한 토대우에서 끊임없이 발전할수 있습니다.》

디메틸에테르(DME)는 가장 단순한 에테르로서 지난 시기에는 용매나 추출제로 리용되어왔지만 쉽게 자연산화되지 않고 부식되지 않으며 발암성이 없고 압축 및 기화가 잘되는 성질로 하여 최근에는 대용연료와 대용액화가스, 원유화학공업원료로 널리 리용되고있다.[1, 2] 디메틸에테르합성방법에는 1단법과 2단법이 있다. 2단법의 한가지인 메타놀기상탈수법은 공정이 길고 설비투자가 많지만 공정의 자동화가 쉽고 폐가스방출과 설비부식이 적은것으로 하여 주요합성방법으로 되고있다.[7]

우리는 Aspen Plus를 리용하여 나노 γ - Al_2O_3 촉매우에서 메타놀기상탈수법에 의한 디메틸에테르생성과정의 형식운동학적모형식을 해석하고 공정을 모의하였다.

실 험 방 법

실험에서 리용한 γ - Al_2O_3 촉매는 자체로 제조한것인데 평균립도(D_{50})는 49nm, 비표면적은 110.12m²/g이다.

디메틸에테르생성반응은 반응온도를 고정하고 공간속도를 변화시키면서 반응기출구에서의 메타놀전환률을 측정하는 방법으로 진행하였다. 생성물과 미반응물은 각각 도데실프탈라트-크로모소르브W, 폴리에틸렌글리콜-크로모소르브W 충전탑을 리용한 기체 크로마토그래프(《CHROM-4》)로 분석하였다. 촉매질량은 120g, 반응압력은 1MPa, 반응온도는 240~340°C, 메타놀흐름량은 0.375~1.375kg/h로 하였다.

형식운동학적해석방법 메타놀기상탈수반응을 랭뮤어-힌셴우드, 라이덜-일레이 등 여러가지 물림새로 가정하여 유도한 운동학적모형식들이 제기되었다.(표 1)[4-6, 8]

표 1. 메타놀기상탈수반응의 운동학적모형식들

No.	운동학적모형식	No.	운동학적모형식
1	$r_m = \frac{k(P_m^2 - P_W \cdot P_D / K_P)}{(1 + k_m \cdot P_m + k_W \cdot P_W)^2}$	5	$r_m = \frac{k[P_m - P_W \cdot P_D / (K_P \cdot P_m)]}{(1 + \sqrt{k_m \cdot P_m} + k_W \cdot P_W)^2}$
2	$r_m = \frac{k(P_m^2 - P_W \cdot P_D / K_P)}{1 + k_m \cdot P_m + k_W \cdot P_W}$	6	$r_m = \frac{k[P_m - P_W \cdot P_D / (K_P \cdot P_m)]}{1 + k_m \cdot P_m + k_W / P_W}$
3	$r_m = \frac{k \cdot k_m [P_m - P_W \cdot P_D / (K_P \cdot P_m)]}{(1 + \sqrt{k_m \cdot P_m} + k_W \cdot P_W)^2}$	7	$r_m = \frac{k \cdot k_m^2 (P_m - P_W \cdot P_D / K_P)}{(1 + 2\sqrt{k_m \cdot P_m} + k_W / P_W)^4}$
4	$r_m = \frac{k \cdot k_m^{0.5} \cdot P_m^{1.5} [1 - P_W \cdot P_D / (K_P \cdot P_m^2)]}{(1 + \sqrt{k_m \cdot P_m} + k_W \cdot P_W)^2}$		

반응속도상수와 흡착평형상수들은 다음과 같다.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (1)$$

$$k_m = A_m \exp(-Q_m/RT) \quad (2)$$

$$k_w = A_w \exp(-Q_w/RT) \quad (3)$$

운동학적모형식들의 파라미터 즉 빈도인자, 활성화에너지를, 흡착열에 대한 추정값들은 선행연구들[4-6, 8]에서 주어졌지만 γ - Al_2O_3 촉매의 특성이 다르므로 우리의 촉매에 적합한 운동학적모형식을 Matlab를 리용하여 선정하고 파라미터들을 추정하였다.

일반적으로 메타놀기상탈수반응속도는 다음과 같이 표시된다.

$$r_m = -\frac{dF}{dW} = \frac{F^0 dx}{dW} \quad (4)$$

이 식을 변수분리하고 반응기 전구간에서 적분하면 다음과 같다.

$$\int_0^x \frac{dx}{r_m} = \int_0^W \frac{dW}{F^0} = \frac{W^T}{F^0} \quad (5)$$

반응기출구에서 미분값은 다음과 같다.

$$\frac{dx^T}{r_m^T} = d\left(\frac{W^T}{F^0}\right) \quad (6)$$

$$r_m^T = \frac{dx^T}{d\left(\frac{W^T}{F^0}\right)} \quad (7)$$

여기서 r_m 은 메타놀반응속도($\text{kmol}/(\text{s}\cdot\text{kg})$), r_m^T 는 반응기출구에서 메타놀반응속도($\text{kmol}/(\text{s}\cdot\text{kg})$), K_p 는 메타놀기상탈수반응의 평형상수, k 는 메타놀기상탈수반응의 속도상수($\text{kmol}/(\text{s}\cdot\text{kg}\cdot\text{MPa}^n)$), k_w 는 물흡착평형상수(MPa^{-1}), A 는 메타놀기상탈수반응의 빈도인자, A_m 은 메타놀흡착반응의 빈도인자, A_w 는 물흡착반응의 빈도인자, E 는 메타놀기상탈수반응의 활성화에너지를(J/mol), R 는 기체상수($8.314\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$), T 는 절대온도(K), Q_m 은 메타놀의 흡착열(J/mol), Q_w 는 물의 흡착열(J/mol), P_m 은 메타놀의 분압(MPa), P_w 는 물의 분압(MPa), P_D 는 디메틸에테르의 분압(MPa), W 는 촉매의 질량(kg), W^T 는 반응기에 장입한 촉매의 총질량(kg), F 는 메타놀흐름속도(kmol/s), F^0 은 반응기입구에서 메타놀흐름속도(kmol/s), x 는 메타놀전환률, x^T 는 반응기출구에서 메타놀전환률이다.

식 (7)에 기초하여 매 실험온도에서 $W^T/F^0 - x^T$ 관계를 실험자료로부터 계산하고 비선형최소두제곱법으로 변수를 구한 다음 두제곱오차 $a = \sum (x_{\text{실험}}^T - x_{\text{시뮬}}^T)^2$ 이 최소로 되는 모형식을 적합한 모형식으로 선정하였다.

공정모의방법 물성방법으로는 NRTL-RK모형[3]을 리용하였다.

메타놀기상탈수법에 의한 DME생성공정모의흐름도는 그림 1과 같다.

열력학적평형반응기 2EQUIL은 각이한 온도에서 열력학적평형상수를 계산하기 위하여 리용하였다.

흐름 1FEED로 흐르는 98질량% 메타놀은 분할기 1FSPLT에서 열력학적 및 운동학적 흐름으로 분할된다. 운동학적흐름 5INRP는 순환되는 미반응메타놀흐름 15RECMET와 혼합기 3MIXER에서 혼합되어 열교환기 4HTEXCH에서 예열된 다음 가열기 5HEAT1에서

반응온도까지 가열되어 6RPLUG에서 반응이 진행된다. 반응물은 정류탑 7COLDME에서 디메틸에테르와 물+메타놀용액으로 분리되고 다시 정류탑 9COLMET에서 물과 메타놀이 분리되며 미반응메타놀은 순환되어 반응에 참가한다.

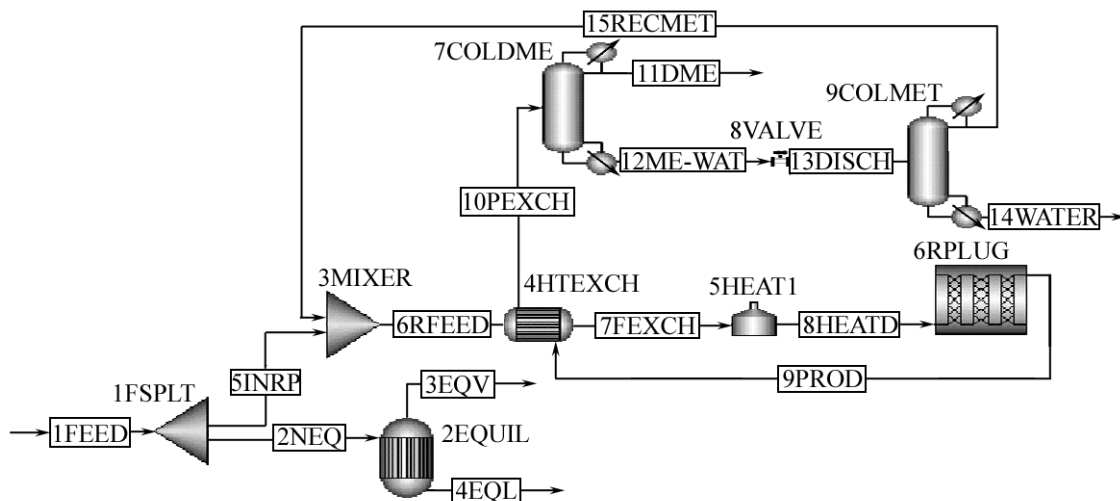


그림 1. 메타놀기상탈수법에 의한 DME생성공정도의 흐름도

최량화의 목적량은 다음과 같이 설정하였다.

단위시간당 DME생산량×가격－메타놀량×가격－총에너르기×가격

초기조건은 반응기입구온도 240~340℃, 공간속도 2.5~9h⁻¹, 반응기출구온도 400℃ 이하, 반응압력 1MPa로 설정하였다.

실험결과 및 고찰

실험결과 온도에 따르는 메타놀전환률은 표 2와 같다.

표 2. 온도에 따르는 메타놀전환률(%)

메타놀흐름량/(kg·h ⁻¹)	온도/℃				
	240	265	290	315	340
0.375	51.21	69.32	78.91	80.92	82.45
0.625	42.98	63.56	74.12	76.53	78.78
0.875	36.51	58.81	71.52	72.03	74.41
1.125	32.45	54.29	66.64	69.05	71.8
1.375	29.34	52.36	63.12	66.41	69.37

표 2에서 보는바와 같이 메타놀전환률은 메타놀흐름량이 많아짐에 따라 작아지며 반응온도가 높아짐에 따라 커진다는것을 알수 있다.

형식운동학적해석결과 운동학적역문제풀이를 통하여 실험자료로부터 추정 한 운동학적 모형식들의 파라미터들과 두제곱오차는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 모형식 4가 가장 적합한 모형식이라는것을 알수 있다.

표 3. 운동학적모형식들의 파라미터들과 두제곱오차추정값

모형식	$A/10^5$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$A_m/10^{18}$	$Q_m/(kJ \cdot mol^{-1})$	$A_w/10^8$	$Q_w/(kJ \cdot mol^{-1})$	a
1	1 159.2	96.790	8.326 0	274.00	1.968 1	89.487	0.072 07
2	14 696	107.25	13.778	349.17	25.861	94.036	0.055 23
3	38.616	32.710	9.316 0	209.807	547.23	84.094	0.077 93
4	11 453	77.882	0.639 60	225.79	11.887	83.774	0.011 27
5	14 635	109.49	1.649 0	238.05	0.513 87	77.872	0.232 70
6	1.606 9	42.280	3.694 9	337.43	3.715 9	59.068	1.368 30
7	1 055.3	27.559	0.771 08	195.36	66.766	81.952	0.070 56

선정한 모형식과 추정한 파라미터들로부터 Aspen Plus의 RPLUG반응기모형을 리용하여 반응온도와 공간속도에 따르는 메타놀전환률을 계산하였다.(그림 3) 반응기형은 등온반응기로서 길이가 3m이고 직경이 0.651 47m이며 반응모형은 LHHW이다.

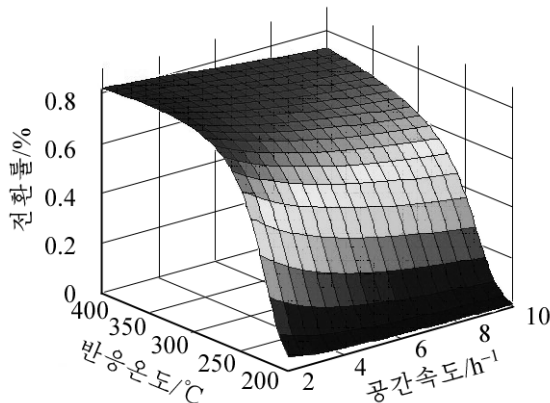


그림 2. 반응온도와 공간속도에 따르는 메타놀전환률

그림 2에서 보는바와 같이 메타놀전환률은 공간속도에는 거의 무관계하고 반응온도에 크게 관계되는데 250°C이하에서 급격히 감소한다는것을 알수 있다. 이것은 실험결과와 일치한다.

모의결과 Aspen Plus로 DME생성공정을 모의한 결과 공정의 최량화조건은 표 4와 같다.

표 4. DME생성공정의 최량화조건

1FEED		6RPLUG		7COLDME		9COLMET	
입구온도/°C	15	입구온도/°C	264.4	압력/MPa	1	압력/MPa	0.1
공간속도/h ⁻¹	4.3	출구온도/°C	369.4	단수	24	단수	16
흐름량/(kg·h ⁻¹)	3 428.6	체류시간/s	3.79	공급단	14	공급단	10
조성/질량%	메타놀 98 물 2			환류비	1.21	환류비	2.13
				생산량/(kg·h ⁻¹)	2 413.3		
				DME순도/질량%	99.9		

표 4에서 보는바와 같이 최량화조건은 공간속도 4.3h⁻¹, 반응기(6RPLUG)의 입구온도 264.4°C, 출구온도 369.4°C이다. 이때 반응기체류시간은 3.79s이다.

시간당 98질량% 메타놀 3 428.6kg으로부터 99.9질량% DME를 2 413.3kg 생산할수 있다. 즉 99.9질량% DME 1t을 생산하는데 98질량% 메타놀 1.42t이 필요하다.

맺 는 말

메타놀기상탈수법에 의한 디메틸에테르생성과정의 형식운동학적모형식을 해석하고 Aspen Plus로 공정을 모의하였다. 모의결과 나노 γ - Al_2O_3 촉매우에서 98질량% 메타놀 1t으로부터 0.7t이상의 디메틸에테르를 생산할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 김진성 등; 화학과 화학공학, 4, 60, 주체107(2018).
- [2] 김승호 등; 화학공학연구통보, 1, 10, 주체107(2018).
- [3] Ziyang Bai et al.; Polish Journal of Chemical Technology, 15, 2, 122, 2013.
- [4] Liang Zhang et al.; The Canadian Journal of Chemical Engineering, 91, 1537, 2013.
- [5] Ahmed I. Osman et al.; Catalysis Letters, <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2319-2>, 2018.
- [6] M. Farsi; Journal of Natural Gas Science and Engineering, 20, 366, 2014.
- [7] 赵贤俊; 化学工业, 26, 6, 26, 2008.
- [8] 陈银飞 等; 化学反应工程与工艺, 11, 4, 400, 1995.

주체110(2021)년 1월 5일 원고접수

Formal Kinetic Analysis and Process Simulation of Dimethylether Production Process by the Vapour Phase Dehydration Method of Methanol

Ju Jae Hyok, Kong Ryong Hyon and Pak Song Chol

We analyzed the formal kinetic model equation of dimethylether production process by the vapour phase dehydration of methanol under nano γ - Al_2O_3 catalyst and simulated the process by Aspen Plus.

Keywords: dimethylether, γ - Al_2O_3 , methanol, Aspen Plus