

천연가스로부터 DME 제조

DME Production from LNG Gas

백영순 / 한국가스공사
Youngsoon Baek / Korea Gas Corporation

박상업, 장종산, 황진수 / 한국화학연구원
Sang-Eon Park, Jong-San Chang, Jin-Soo Hwang / Korea Research Institute of Chemical Technology

정광덕 / 한국과학기술연구원
Kwang Deog Jung / Korea Institute of Science and Technology

서언

DME(Dimethyl Ether)는 메탄올의 탈수반응에 의해 합성되는 화합물로서 디메틸 설페이트(Dimethyl Sulfate), 고가의 산소 결합 화합물 (Oxygenated Compounds) 등의 중요한 화학제품을 제조하는데 중간체로 소량 사용되어 왔으나, 최근에 DME의 환경친화성으로 인하여 오존층 파괴원인 CFC를 대체하는 헤어스프레이, 면도크림 등의 에어로졸 분사제로서 사용되고 있다.

지금까지의 DME 사용량은 그리 대단한 것은 아니었으나, 최근에 DME가 디젤엔진의 대체 청정연료로 사용이 가능하다는 것이 알려지면서 가까운 미래에 DME가 청정 연료로서의 대량 활용될 것으로 예측되고 있다. 기존 디젤엔진의 연료계통을 약간 변경한 후 시험을 한 결과 기존의 디젤연료와 상응하는 열효율을 나타내면서도 기존연료에 비하여 질소산화물 방출이

훨씬 낮으며, 스모그생성이 거의 없고 엔진소음도 작은 것으로 보고되고 있다. 그 외에도 DME는 기존의 LPG와 같이 상온에서도 쉽게 액화가 가능하기 때문에 천연가스를 운반 및 저장이 용이한 형태로 바꾸어 연료로 사용할 수 있는 수단을 제공하여 LPG 대응 연료로서의 수요도 기대되고 있다.

현재 공업적인 DME의 생산은 주로 메탄올 2 분자를 탈수시키는 반응에 의하고 있다. 그러나 메탄올은 합성가스로부터 공업적으로 제조하고 또 합성가스는 주로 천연가스로부터 제조하고 있다. 현재까지는 DME의 수요가 크지 않기 때문에 메탄올의 전환에 의한 방법에 의해 생산되고 있지만, 장래의 청정연료 시장에서 DME가 차지할 수 있는 잠재성이 매우 크기 때문에 최근 들어 합성가스로부터 일단계 공정에 의해 직접 생산하는 공정의 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 합성가스로부터 직접 생산하는 것이 현재의 메탄올을 경유하는 방법보다 대량 생산에 알맞으

며 훨씬 경제적이기 때문이다. 현재 국외에서는 Amoco사, Haldor Topsoe사, Air Product사, NKK사 등이 일단계 공정을 개발하고 있으며, 국내에서는 한국가스공사 주관하에 과학기술부의 온실가스저감 기술개발사업에 의해 본 저자들이 공동으로 천연가스로부터 합성가스를 경유하여 DME를 생산하는 촉매와 공정을 개발하고 있다. 합성가스로부터 DME를 직접 생산하는 경우에는 메탄올을 생산하는 경우에 비하여 열역학적으로 유리한 이유로 훨씬 전환율을 높일 수 있는 장점이 있어서 메탄올을 생산할 때 보다 생산비가 낮아지게 된다.

DME를 대량으로 생산하는 것은 천연가스의 화학적인 액화방법이라 말할 수 있으며 현재의 물리적인 액화방법에 비하여 운전비, 저장, 수송 등의 경제적인 면과 실수요지에서 전환된 에너지의 열효율 면에서 장차 리모트가스의 효율적인 이용을 위한 천연가스의 액화방법 중에서 가장 촉망되는 분야라 할 수 있다. 특히 1억톤 미만의 매장량을 보유하고 있으므로 현재까지는 채산성이 없는 500여개의 맑은 가스전의 경우에도 DME를 제조하는 경우에는 경제성이 있는 것으로 보고되고 있다.

2. DME 합성반응과 열역학적 검토

합성가스로부터 DME를 생성하는 것은 메탄올합성을 경유하게 된다. 즉 $\text{CO}/\text{H}_2 \rightarrow \text{메탄올} \rightarrow \text{DME}$ 의 2 단계 반응이 한 반응기내에서 동시에 일어나도록 하는 것이다.

DME 합성에 관계된 반응들과 이에 따른 반응열을 <표 1>에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 DME 합성반응(e)은 H_2/CO 로부터 세단계로 이루어져 있다. 즉, 메탄올 합성 반응(a), 탈수반응(b), 수성가스 전환반응(Water-Gas Shift Reaction : c) 등에 의하여 구성되어 있다. 그리고 수성가스 전환반응 없이 반

응(a)와 (b)가 합쳐진 반응식(d)에 의해서도 진행될 수 있다. 일반적으로 메탄올 합성촉매는 수성가스전환 반응을 촉진시키기 때문에 전체적인 반응은 반응식(d)와 반응식(e) 둘 다에 의해 진행된다.

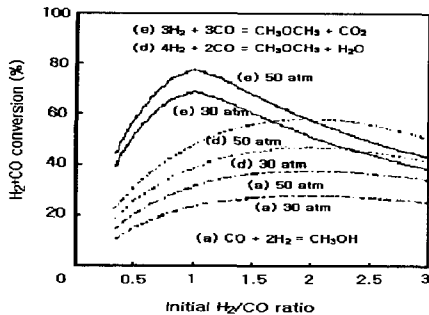
전체반응은 심한 발열반응이기 때문에 반응열이 효율적으로 제거되지 않고 반응온도의 조절에 주의가 기울여지지 않으면, 반응온도의 상승에 의하여 촉매의 비활성화가 일어날 위험성이 있다.

또한, <표 1>의 반응 자유에너지(ΔG_{600K})를 비교하면 알 수 있듯이, 합성가스로부터 DME를 합성하는 경우는 메탄올을 합성하는 경우에 비하여 열역학적으로 평형수율 제한에 훨씬 유리한 이점을 가지고 있다. 이는 메탄올 2 분자의 탈수에 의한 DME의 합성이 공업적인 조업조건에서 80%이상의 전환을 주는 열역학적으로 매우 유리한 반응일 뿐만 아니라 메탄올 합성에서 생성되는 메탄올을 2차 반응에 의하여 제거시켜 새로운 반응계의 평형을 도달시키려는 추진력을 제공하기 때문이다. <그림 1>에 합성가스로부터 메탄올이나 DME를 합성할 때의 평형 전환율에 대하여 도시하였다.

<표 1> DME 합성에 관계된 반응과 반응열⁵⁾

Reaction	Reaction heat(kcal/mol-DME)	Free energy, ΔG_{600K} (KJ/mol-DME)
(a) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$	+43.4	+90.8
(b) $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 5.6	-10.7
(c) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	+ 9.8	-16.5
(d) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+49.0	+80.1
(e) $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$	+58.8	+63.6

DME 합성 반응 (d)와 (e), 그리고 메탄올 합성 반응(a)은 초기 H_2/CO 비율과 반응압력에 의 함수로서 변화된다. 각 반응에서 평형 전환율은 당량적인 비율의 H_2/CO 비율에서 최대점을 갖는다: 즉, 반응(d)와



(그림 1) 합성가스로부터 메탄올이나 DME를 합성할 때의 평형전환율 (초기 H₂/CO 비율과 압력 : 변수, 반응온도 : 280℃)

(a)에서는 H₂/CO비율이 2일 때, 반응(e)에 대해서는 H₂/CO 비율이 1일 때 최대점을 보인다. 그럼으로부터 메탄올 합성시 보다 DME 합성이 평형전환율이 높음을 알 수 있다. 또한 DME 합성반응중에서 반응(e)가 최고 평형전환율이 높음을 알 수 있다. 이는 반응(a)와 (b)에 이은 수성가스 전환반응 (c)가 진행됨이 중요함을 나타낸다.

3. DME 제조용 촉매

DME를 제조할 때 2단계 공정을 사용할 때는 기존의 촉매를 그대로 사용하면 된다. 일반적으로 합성가스로부터 메탄올을 합성할 때는 Cu/ZnO/Al₂O₃ 계의 촉매를 사용하고 메탄올로부터 DME를 제조할 때는 고체산 촉매들이 사용되는데 현재 공정에는 많이 사용되는 촉매는 감마알루미나 또는 이의 변형을 사용한다.

일단계로 합성가스로부터 메탄올을 제조하는 공정의 촉매는 반응활성점으로 작용하는 Cu가 얼마나 잘 분산되어 있느냐는 것과 반응시에 장시간 안정된 촉매의 활성과 선택성이 높게 유지되기 위해서는 Cu⁺의 이온상태를 잘 유지하여야 하는 것이 핵심적인 연구과제로 보고되고 있다. 특별히 메탄올 제조촉매에서

ZnO의 가장 중요한 역할은 Cu⁺의 이온상태를 안정화시키는 것으로 보고되고 있다. 이와같이 Cu의 분산과 Cu⁺의 이온상태, ZnO의 역할 등을 고려하여 메탄올 촉매는 질화구리, 질화아연과 질화알루미늄을 함께 녹인 용액에 카본산소다 수용액을 공침시키는 방법에 의해 주로 제조되고 있으며 상업적인 메탄올 제조촉매도 이와 같은 방법에 의해 제조되고 있다. 최근에는 온실가스의 처리 문제가 부각되면서 합성가스 대신 이산화탄소로부터 메탄올을 제조하는 연구가 NIRE와 RITE를 주축으로 이루어지고 있다. 이러한 반응의 촉매도 합성가스로부터의 메탄올 제조반응 시와 같이 촉매반응활성점으로 작용하기 위한 Cu의 분산과 반응시에 장시간 안정된 촉매의 활성과 선택성이 높게 유지되기 위한 Cu⁺의 이온상태 유지를 목적으로 Ga₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂ 과 Cr₂O₃ 등의 금속산화물을 함께 첨가하여 촉매를 제조하고 있다.

다음단계로 메탄올로부터 DME를 제조하는 공정에서는 고체산 촉매들이 사용되는데 현재 공정에서는 넓은 온도 영역에서 반응활성과 DME 선택성이 우수한 감마알루미나가 사용되고 있으나 감마알루미나는 물에 의해 반응활성이 급격히 저하되는 특성이 있다. 보통 메탄올 합성의 반응온도에서 고체산의 활성이 너무 낮은 경우에는 전환율이 낮아지게 되고 고체산의 활성이 너무 높은 경우에는 탄화수소와 같은 부산물이 생성된다. 따라서 고체산의 활성이 적절한 것이 선택되거나 아니면 적절하게 고체산의 산도를 조절해야한다. H-ZSM-5의 경우는 감마알루미나에 비하여 반응활성이 매우 우수하며 물이 존재하여도 오히려 물이 탄화수소와 같은 부산물의 생성을 억제하여 촉매의 활성을 유지하는데 도움이 되기는 하나 고체산의 활성이 강하기 때문에 DME에서 반응이 더욱 진행되어 탄화수소와 같은 부산물이 생성되는 것을 억제할 수 없다. 이러한 이유와 반응온도에서의 저항성을 높이기 위해 H-ZSM-5를 암모니아 또는 금속이온으로 피독 처리하여 고체

산의 산도를 적절하게 조절하는 연구가 보고되었다.

한편, DME를 일단계로 합성할 때는 기존의 메탄올 합성용 촉매와 적절한 고체산 촉매를 혼합하여 사용하면 된다. 이를 혼성촉매(Hybrid Catalyst) 또는 양쪽 기능성촉매(Bifunctional Catalyst)라 부른다. 즉, 메탄올 합성용 촉매인 Cu/ZnO/Al₂O₃와 고체산 촉매인 감마알루미나 또는 개질된 ZSM-5를 적절한 비율로 혼합하여 반응기에 충전하면 된다.

실제로 Air Product사의 공정에서는 이와같이 단순한 혼성촉매를 사용하였다. 그러나 좀 더 효율적인 혼성촉매를 만들기 위해서는 약간 복잡해진다. 즉, 혼성촉매를 사용할 때는 메탄올의 합성조건에서 메탄올의 탈수에 의한 DME의 생성이 효과적이고 선택적으로 이루어져야 한다. 이단계의 메탄올 합성의 반응조건과 마찬가지로 반응온도에서 고체산의 활성이 너무 낮은 경우에는 전환율이 낮아지게 되고 고체산의 활성이 너무 높은 경우에는 탄화수소와 같은 부산물이 생성되므로 고체산의 활성 및 고체산의 산도를 적절하게 조절해야 한다. 현재 일단계 공정상에 사용되는 촉매는 적절하게 산도가 조절된 ZSM-5 촉매가 사용되고 있다. 예를 들어 Halder Topsoe사에서는 특수처리한 H-ZSM-5를 기존의 메탄올 합성촉매 Cu/ZnO/ Al₂O₃에 혼합한 혼성촉매를 사용하는 것으로 알려져 있다.

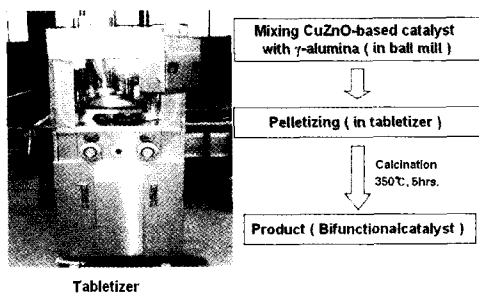
혼성촉매는 두가지 기능의 촉매를 혼합하는 방법에 따라 합성가스의 전환율과 DME의 반응선택성이 현저하게 달라지는 것으로 알려져 있다. 일반적으로는 물리적으로 혼합하여 펠릿형태로 만드는 방법이 가장 흔하게 사용되고 있으나 이때도 혼합시의 분말의 크기와 배합비에 의해 혼성촉매의 활성이 달라진다. <그림 2>에서는 혼성촉매를 Pellet 형태로 만드는 장치와 제조방법을 보여주고 있다.

가장 균일하면서도 활성이 높은 촉매를 배합하는 방법은 공침법으로 만들어진 메탄올합성촉매를 여과하고 잘 세정한 후에 DME제조용 고체산촉매가 들어 있는 수용액에 넣고 교반, 여과, 건조, 하소과정을 거쳐 펠릿형태로 만드는 방법이 알려져 있다. 그리고 혼성촉매 대신에 Cu/ZnO계가 감마알루미나에 지지된 이중기능을 가진 단일 촉매가 연구되었으나 아직 만족할 만한 결과는 보고되지 못하고 있다.

4. 합성가스 제조 촉매

합성가스(H₂/CO)를 공업적으로 얻을 수 있는 방법으로 천연가스의 개질반응은 크게 수증기 개질공정, 촉매 부분 산화 공정 그리고 이산화탄소 개질공정 등으로 나뉘며, 반응의 종류에 따라서 합성가스의 조성이 다르므로 <표 2>에서 보는바와 같이 적용범위가 조금씩 다르게 되는데 Fischer-Tropsch(F-T) 반응에

Bifunctional DME Synthesis Catalysts Preparation



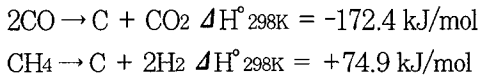
<그림 2> Bifunctional DME Synthesis Catalysts Preparation

<표 2> 합성가스제조를 위한 개질공정과 응용분야

H ₂ /CO	Reaction	ΔH° (298K), kJ/mol	Applications
1	CO ₂ +CH ₄ →2CO+2H ₂	261	Oxoalcohols, Polycarbonates, Formaldehyde Production
2	CH ₄ + ½ O ₂ →CO+2H ₂	-36	Fischer-Tropsch Synthesis
3	CH ₄ +H ₂ O→CO+3H ₂	247	Methanol Synthesis
3	CH ₄ +H ₂ O→CO+3H ₂ & CO+H ₂ O→CO ₂ +H ₂	-41	H ₂ Production ; eg. Ammonia Synthesis

의한 탄화수소 및 알콜류 합성, 암모니아 합성, 메탄올 합성, 옥소(Oxo)반응에 의한 알콜류의 제조, DME 제조, 그리고 이산화탄소의 정제를 통한 수소에너지 생산이 적용례이다.

개질공정의 촉매 시스템은 니켈 금속이 효과적인 촉매로 알려져 있으며 백금 등의 8족 전이금속 담지 촉매들도 반응이 우수한 것으로 알려져 있다. <표 2>에서 나타난 것처럼 이산화탄소 개질반응은 $H_2/CO=1$ 인 반응으로 메탄올이나 DME 등 합산소물을 제조하는데 적합한 공정으로 알려져 있다. 그러나, CO_2/CH_4 개질반응의 상용화를 위한 중요한 어려움이 촉매를 비활성화하는 코크의 형성이다. 메탄 개질반응이 일어날 때 촉매에 침적되는 탄소는 열역학적으로 예측할 수 있는 메탄의 분해 또는 일산화탄소의 불균형 (Boudart Reaction)에 의한 것이다.



특히 Ni 함유 촉매는 귀금속을 담지한 촉매보다 Coking이 보다 쉽게 발생하는 것으로 알려져 있으며, 이 반응에 대한 귀금속 촉매(Ru, Rh, Ir 등)는 대규모 상업화 응용단계에서는 가격과 사용가능성에 대해서 한계가 있다. 그러므로 우선적으로 코크에 의한 촉매의 비활성화를 방지하기 위한 방법을 찾아내는 것이 이산화탄소 개질반응에서 촉매 개발의 핵심기술이라고 하겠다. 최근에는 탄소 침적을 방지하기 위한 연구로 황성분을 촉매 표면에 사전 도핑하여 탄소침적을 예방하거나, ZrO_2 담체에 이원촉매(Pt-Ni)를 이용하여 탄소 침적을 최소한으로 줄이는 노력이 계속되고 있다.

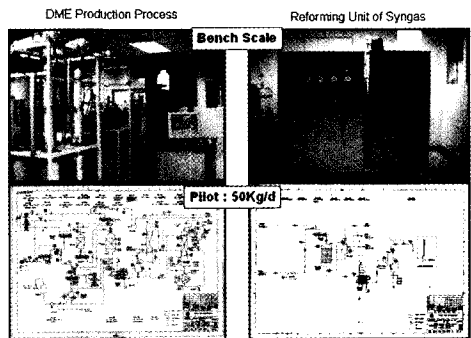
또한 촉매의 비활성화를 감소시키기 위하여 공정을 개선하는 연구가 계속되는데, 합성가스 비를 만족시키면서 촉매의 비활성화를 방지하기 위하여 수증기개질 또는 이산화탄소 개질공정에 부분산화 반응공정을 혼

합한 자연개질반응 또는 혼합개질반응이 제시되고 있으며, 특히 이산화탄소 개질반응과 수증기 개질반응을 연결시켜 메탄 개질반응의 산화제로 이산화탄소와 수증기를 같이 사용한 혼합개질반응 공정이 유력한 대안 기술로 제안되고 있다.

5. 국내 기술개발 동향

최근 들어, 국내에서도 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질 반응은 온실효과의 주범으로 주목받고 있는 이산화탄소의 제거목적으로 보다 큰 각광을 받고 있는 공정이다. 이에 대한 연구를 수행하고 있는 학교로는 포항 공과대학, 고려대학교, 전남대학교 등이 있으며 연구소로는 한국과학기술연구원, 한국화학연구원에서 연구를 진행하고 있다. 이산화탄소 개질 반응의 경우 촉매표면에 침적되는 코크 때문에 반응시간에 따른 촉매 안정성이 떨어지는 문제가 있는데 대부분의 경우 촉매반응과 코크 생성을 줄일 수 있는 방향으로 연구가 추진되고 있다.

천연가스를 원료물질로 하고 황을 제거한 후에 Reforming 단계를 통하여 합성가스를 제조하고 DME를 합성가스로부터 일단계로 제조하기 위한 촉매 및 공정 기술을 KRICT, KIST, KIER 등이 한국가스공사와 함께 공동으로 연구개발하고 있다. KRICT에서는 전



(그림 3) 한국가스공사 Bench 반응기(상)와 Pilot Plant(하)

공정에 필요한 촉매를 개발하고 있다.

KIST에서는 100 kg/day 규모의 Fixed Bed Type의 Pilot Plant를 설치하여 연구개발을 수행하고 있으며 KIER에서는 Slurry Phase의 DME 합성반응을 연구하고 있다. 한국가스공사에서는 <그림 3>에서 보는바와 같이 Bench 규모의 반응연구에 이어 50 kg/day 규모의 Fixed Bed Type의 Pilot Plant를 설치하고 있다.

DME를 연료로 사용하여 디젤엔진을 가동하는 연구도 KIER와 함께 SK가 공동으로 연구를 수행하고 있다.

메탄올촉매에 관한 연구는 KRICT, KIST, 포항공과대학 등에서 연구가 수행되었으며 Reforming 촉매도 KRICT, KIST, KAIST, 한국가스공사, 서울대학교, 성균관대학교, 경희대학교 등에서 연구가 수행되어지고 있다.

결 언

본 소고에서는 천연가스로부터 DME를 생산하는 Pilot Plant를 구축하기 위해 필요한 공정 전반과 전체 DME 제조공정에 핵심요소인 촉매들에 관하여 개략적인 국내외의 연구개발동향을 소개하였다. 공정에 핵심이 되는 촉매로는 첫째, CO₂ dry Reforming 반응에 의한 천연가스로부터 합성가스를 제조하는 촉매와 둘째, 합성가스로부터 일단계로 DME를 제조하기 위한 촉매가 개발되고 있다. 이에 관한 연구들은 DME가 경유대체 수송에너지, LPG와 케로젠의 대체연료, 다양한 화학공업 원료, 냉매 대체재로써 급부에 엄청난 수요의 증가가 예측됨에 따라 더욱 활발하게 진행되고 있다.

천연가스로부터 DME를 생산하는 사업은 소비자들의 다양한 욕구를 충족시키고 단일 사업으로서도 경제

적 타당성이 있을 뿐만 아니라 수송용 경유를 대체하는 청정에너지로서 CFC와 같은 환경공해 물질을 저감시키는 효과가 있다. DME는 디젤을 대체한 청정연료로서나 CFC를 대신한 스프레이 분사제로서 또한 다양한 화학공업 원료로서 각광을 받고 있다. 특히 DME를 포함하여 넓은 의미에서 Gas-to-Liquids는 기존에 경제성이 없다고 판단되었던 소규모 단위의 미개발 가스전(Stranded Gas Reserves)의 개발을 촉진함으로써 LNG 생산비 절감을 바탕으로 "천연가스를 이용한 액체연료"를 사업화 하기 위한 프로젝트에서 출발했으며 천연가스를 이용한 DME 사업 역시 바로 이러한 연장선상 있다고 할 수 있다.

우리나라의 경우 현재는 가스전 Up-stream 진출에 대한 실적이 미미한 수준이어서 천연가스를 이용한 DME 사업은 연구단계 수준에 머물고 있지만, 세계적으로는 가스전에 직접 투자 또는 투자지분을 상당히 갖고 있는 해외 석유·가스메이저들은 DME 사업을 미래지향적 투자처로서 평가하고 있다. 물론 우리나라의 경우에도 DME 판매시장이 국내외적으로 아직 불투명한 상황에서 국내 DME 사업자가 출현하기는 당분간 어려울 것으로 보이나, Joint-product 공정을 통한 DME 생산체계를 구축한다면 사업타당성은 어느 정도 있을 것으로 판단된다.

마지막으로 DME는 설비효율 향상의 가능성이 많은 천연가스 복합화력발전소에서 전력 병산 공정을 거쳐 비수기에 생산 저장된 DME를 피크 시기에 연료로 재사용하게 되면 가스설비비용을 극대화함으로써 가스 공급비용 절감을 도모할 수 있게 됨으로써 경제성을 높일 수 있다. 나아가서는 천연가스를 이용하여 전력 및 열과 동시에 DME를 생산하는 총체적인 집단에너지사업의 일환으로도 접목될 수 있을 것으로 사료된다.

(황진수 책임연구원 : jshwang@kriect.re.kr)