

2D3) DME 합성공정의 CO₂ 배출저감을 위한 환경친화적 공정개발에 관한 연구

Environmentally Favorable Process Development for Reduction of CO₂ Emission from DME Synthesis Process

임계규 · 이택홍
호서대학교 화학기술개발연구소, 환경안전공학부

1. 서론

환경공해의 저감과 에너지원의 다원화는 21세기에 들어와서 인류에게 주어진 풀어야 할 가장 큰 과제 중의 하나이다. 그동안 에너지원의 다변화에 있어서 주요 에너지원인 원자력은 필요악의 틀에서 벗어나지 못하였다. 그러나 최근의 에너지원 개선은 환경친화적인 방향으로 많은 노력을 기울이고 있어 앞으로의 에너지원의 변화에 기추가 주목되고 있다. 그 중하나가 디젤연료에 대한 대체연료개발의 일환으로 Dimethyl Ether (DME)합성을 들 수 있다. DME는 천연가스나 석탄으로부터는 물론, 바이오메스나 폐플라스틱 등에 의해서도 제조가 가능하다. 그리고 DME자체는 무독성이며 환경친화적인 성질로 인하여 오존층 파괴의 주범인 기존의 CFC를 대체하여 헤어스프레이, 면도크림 등의 에어로졸 분사제로 사용되고 있으나 현재까지의 사용량은 연간 7,000톤 수준으로 그리 대단한 것은 아니었으나 최근의 디젤엔진의 대체청정 연료로 사용이 가능하다는 것이 알려지면서 그의 사용처는 디젤자동차의 연료로는 물론 발전용, 민생용 등 광범위하게 걸쳐 있어서 대량으로 활용될 것이라는 전망이 나오고 있어 가히 다원 다목적 (multi-source and multi-purpose)이라 할 수 있겠다. 특히, 디젤자동차에 사용될 경우에는 높은 세탄가로 인하여 엔진의 고효율을 그대로 유지 할 수 있으며, 환경오염의 주범인 NO_x와 PM을 대폭 저감할 수 있어 늦어도 2010이전에는 디젤자동차용 대체연료로서 사용될 것으로 전망된다.

DME합성공정에 발생하는 CO₂는 공정전체에 영향을 미칠 뿐만 아니라 대기 중에 배출될 경우에는 지구온난화가스로서 대기환경에 악영향을 미치게 되므로 공정 중에 최대한으로 제어하여 환경친화적인 DME합성 및 분리공정개발이 절실히 요구되고 있다. 이에, 본 연구에서는 기존의 DME제조공정을 연구 분석하고 새로운 환경친화적인 제조공정을 제안하여 DME의 상용화에 기여하고자 한다.

2. DME합성화학 및 분리공정분석

DME 생산공정은 천연가스나 다른 연료원 (석탄, 바이오메스, 폐플라스틱의 재생유 등)으로부터의 합성가스(H₂ +CO)제조공정을 통하여 1단계 직접합성공정과 메탄올(methyl alcohol)을 경유하는 2단계 합성공정으로 나눌 수 있다. 1단계 직접합성공정은 천연가스 등의 연료원으로부터 얻은 합성가스(CO+H₂)로부터 메탄올 합성 기능과 탈수기능이 적절히 조화된 촉매를 사용하여 DME를 생산하는 공정이 평형수율을 완하시킬 수 있다는 점에서 더 경제적인 것으로 평가되었으나 물과 이산화탄소(CO₂)가 과다하게 생성되어 이산화탄소의 발생을 줄이기 위해 여러 가지 공정이 연구되고 있다. 최근 국내외에서 연구된 공정은 다음과 같이 요약할 수 있다.

합성가스로부터 단일 단계로 DME 생산을 위한 Syngas전환에 사용되는 반응기는 고온, 고압의 고가 장비이므로 단일단계 DME 생산공정을 사용할 경우 전환율이 높아 DME반응기의 크기가 보다 적어질 수 있으므로 재래식 2단계 DME 생산공정(Syngas로부터 MeOH를 거쳐 MeOH dehydration으로 DME 생산)보다 경제성이 높다. 그러나 DME 생산공정이후의 분리공정은 DME와 CO₂의 높은 휘발성 때문에 일적으로 비싸진다. 이러한 CO₂ 문제해결을 위한 방법에는 다음과 같은 방법이 있다.

첫 번째로는 반응기 출구에서 나오는 반응물로부터 먼저 DME와 MeOH를 scrub해서 분리하고 CO₂는 미반응된 Syngas와 함께 남겨두어 DME 반응기 회로(reactor loop)속에 축적되게 한다. CO₂는 반응회

로속에 일정량 이상 쌓이게 되면 반응기 내에서 CO₂의 생성이 억제되게 한다. 그러나 만약에 H₂:CO 비율이 아주 높지 않으면(예로, >5) DME 생산 회로의 최종 CO₂평형농도는 높게 되어 많은 양의 CO₂는 반응물을 희석해서 반응계에서 생산성의 상승작용을 저해하게 되고, 생산성을 크게 떨어뜨리게 되는 결과를 초래하게 된다. 이러한 방법의 CO₂ 생성억제는 CO₂처리비용을 최소화 할 수 있는 장점이 있다.

두 번째방법은 DME 반응기로 회수하기 전에 위의 방법에서 전환되지 않은 CO₂를 제거하는 것이다. 그렇게 하므로 DME반응기의 높은 생산성을 유지한다. 상업적으로 이용 가능한 CO₂분리 기술(물리적 혹은 화학적 흡수법)을 사용할 수 있다. 여하튼 이러한 기술은 독립적인 CO₂ 분리장치인하여 비용이 높아져서 높은 반응기 생산성으로부터 얻은 비용절감의 효과를 무위로 돌아가게 한다. 더구나 천연가스를 원료로 한 Syngas -to-DME 공정에서 CO₂는 요구되는 H₂:CO비율을 유지하기 위하여 Syngas 발생장치로 순환시켜야한다. 이들 흡수장치(CO₂ Absorber)에서 순환된 CO₂의 압력은 낮으므로 높은 압력의 Syngas 발생장치로 CO₂를 순환시키기 위해서는 압축비용이 많이 들게된다.

3. 결과 및 고찰

CO₂문제를 해결하기위하여 DME 합성공정 하류지점에 생성물 분리를 위한 복합공정(Integral Part)을 만들어 반응기에서 나오는 배출물로부터 CO₂를 DME와 MeOH을 함께 분리한다. 이렇게 함은 DME 반응기의 높은 생산성을 유지할 것이며, DME공정에 대한 비용절감의 주요 원인이 된다. 하류지점의 분리공정의 비용은 CO₂가 존재함으로 2단계 DME 공정의 분리공정비용보다 높을 것이다. 여하튼, 최적화된 분리구상을 개발할 수 있어서 CO₂로 야기된 비용은 높은 반응기의 생산성으로 절약되는 비용보다 훨씬 작다. 따라서 경제적인 1단계 DME 공정(one-step DME process)을 보장하게 된다. 많은 분리기술들이 1단계 Syngas-to-DME 공정에 대해서 앞선 기술(prior art)로 발표되었다(WO Patent 96/23755와 U.S. Patent No. 5,908,963). 응축된 반응기 생성물인 MeOH, Water과 용해된 DME는 DME-methanol/water 분리와 MeOH-Water분리를 위해 2개의 증류탑에 각각 보내졌다. 변환되지 않은 Syngas, DME와 적은 양의 CO₂를 포함한 응축기로부터 나오는 기체상태의 일부는 DME 반응기로 순환되고, 나머지는 DME를 회수하기위해 스크라브 탑으로 보내진다. Water-MeOH탑에서 나오는 MeOH는 스크라브의 용매로 사용된다. MeOH은 Bhall, Toseland, Peng and Heydorn(2000) 논문에서도 스크라브 용매로 사용되었다.