

**DME 직접반응에 있어서 promoter의 영향**  
모용기, 장은미, 이경해, 오영삼, 안윤빈, 백영순, 조원준  
한국가스공사 연구개발원 DME연구개발

**Promoter Effects on the DME Direct Synthesis Reaction**  
Yonggi Mo, Eunmee Jang, Kyenghae lee, Youngsam Oh, Yun Bin Yan,  
Youngsoom Baek, Wonjun Cho  
DME Development Project, R&D Division, Korea Gas Corporation  
973, Dongchun-Dong, Yeonsoo-Gu, Incheon, 406-130, Korea  
e-mail : toyboy4@naver.com

1. 서론

전 세계는 환경오염으로 인한 피해를 최소한으로 줄이기 위하여 많은 노력을 기울이고 있다. 특히 대기오염은 호흡기를 통하여 인체에 직접 피해를 주거나 지구 온난화의 주범이 되는 이산화탄소로 인하여 지구 환경의 변화가 서서히 진행되고 있어 그 피해는 앞으로 더욱 증대될 것이다. 이러한 대기 오염의 주범은 버스, 트럭과 같은 자동차와 대형 플랜트 등에서 배출되는 배출가스이다. 이 배출가스에는 많은 양의 NOx, 분진, 검댕 그리고 이산화탄소가 다량 포함되어 있고 이로 인하여 대기환경 오염은 날로 심해지고 있는 실정이다. 때문에 기존의 가솔린, 디젤 등의 연료를 대체할 청정연료가 요구되어지고 있다. 이러한 청정연료로는 천연가스, 액화석유가스등이 사용되고 있으며 이에 못지않게 새로운 청정연료로 기대되고 있는 것이 Dimethyl Ether(DME)이다. 현재 냉매로 사용되고 있는 DME는 낮은 점화온도와 높은 세탄가를 가지고 있으며 탄소와 탄소의 직접결합이 없기 때문에 디젤엔진을 위한 연료로서 사용하였을 때 분진이 전혀 발생하지 않는 장점이 있다. 또한 NOx 발생량이 현저하게 감소함으로써 엔진을 고효율로 사용하는 것이 가능하다.[1] 이러한 이유로 청정에너지로 기대되는 DME는 새로운 ULEV(Ultra Low Emission Vehicle)의 환경 규제치를 만족할 수 있는 고효율의 미래 대체 에너지원이라고 할 수 있다.

현재 DME 제조 방법은 두가지가 사용되고 있다. 첫째로 합성가스로부터 메탄올을 만들고 생성된 메탄올을 탈수반응을 통하여 DME를 제조하는 2단계 간접합성반응이고, 두 번째로 합성가스로부터 DME를 직접 생산하는 1단계 직접합성반응이며 각각의 반응식은 다음과 같다.

- Methanol synthesis:  
 $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH, \Delta H_{rxn}^{\circ} = -90.3kJ/mol$
- Methanol dehydration:  
 $2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O, \Delta H_{rxn}^{\circ} = -23.4kJ/mol$
- Water-gas shift:  
 $H_2O + CO \leftrightarrow H_2 + CO_2, \Delta H_{rxn}^{\circ} = -40.9kJ/mol$
- Net reaction:  
 $3H_2 + 3CO \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2, \Delta H_{rxn}^{\circ} = -258.6kJ/mol$

2단계 간접합성공정에 의해 DME를 제조하는 방법은 autothermal reaction에 의해 합성가스를 제조하고 이 합성가스를 이용하여 메탄올을 제조한 후 다시 탈수공정을 이용하여

DME를 제조하는 공정이다. 이는 기존에 개발되어 있는 메탄올합성공정을 그대로 이용하면서 탈수공정만 추가하면 DME를 생산할 수 있는 이점이 있으며, 주요 반응이 둘로 나누어져 있어 공정의 안정성을 더 많이 확보할 수 있는 것이 장점이다. 그러나 2단계의 공정으로 이루어져 있으므로 플랜트 장치비용, 촉매 제조비용 그리고 운전비용 등이 증가하여 경제성이 떨어지는 것이 단점이다. 1단계 직접합성공정은 tri-reforming reaction에 의해 합성가스를 제조하고 이 합성가스를 이용하여 DME를 직접 제조하는 direct synthesis 공정이 개발되었다.[2-3] 1단계 DME 직접합성공정은 모든 반응이 하나의 반응기에서 일어나므로 장치비와 운전비가 절감되고 촉매 제조비용도 현저하게 감소하여 간접 합성 반응에 비하여 플랜트의 규모가 작아지고 공정을 단순화시킬 수 있는 장점이 있다.

DME 직접합성반응에 필요한 촉매는 간접합성반응의 촉매와는 차이점이 있다. 한 반응기 내에서 메탄올을 합성하고 다시 탈수반응을 통하여 DME를 제조하는 것이 거의 동시에 이루어지기 때문에 상대적으로 많은 열이 발생한다. 또한 직접합성반응에 필요한 합성가스는 간접합성반응에 필요한 합성가스와는 그 성분비에서도 차이가 발생하므로 이 모든 환경을 만족하면서 높은 수율을 갖는 촉매를 개발하는 것이 직접합성법으로 DME를 제조하는 공정에서 가장 중요한 부분 중의 하나이다. 그러므로 DME 직접 반응을 위한 촉매개발은 이 반응의 효율과 생산성을 결정하는 가장 중요한 인자이다.

본 연구에서는 1단계 DME 직접합성반응을 위한 촉매를 개발하기 위하여 상업적으로 많이 사용되는 Cu-Zn-Al을 기본으로 다양한 promoter의 첨가에 따른 촉매 성능 및 수율에 미치는 영향을 알아보았다.

## 2. 실험 및 방법

### 2-1 촉매 제조

DME 직접합성반응을 위한 촉매의 제조에는 상업적으로 가장 많이 사용하는 Cu-Zn-Al을 기초로 다양한 첨가제(promoter)를 이용하여 제조하였다. Metal Nitrates, Sodium Carbonate 그리고 여러 가지 금속화합물을 Aldrich사의 고순도 원료를 사용하여 촉매를 제조하였으며 촉매 제조 방법은 다음과 같다.

일정량의 Deionized Water에 Metal Nitrates를 각각 용해시키고 다시 혼합시킨 후 첨가제와 같이 충분히 용해시킨다. 이때 온도는 60℃를 유지하고 교반장치를 이용하여 균일하게 혼합시킨다. 침전제로서 Sodium Carbonate를 이용하였고 침전은 pH가 7.00 ± 0.05 가 될 때까지 침전제를 투여하고 침전이 완료되면 1시간 이상 공기 중에 방치하였다. 침전된 물질은 여과지를 이용하여 여과하고 건조기에서 120℃, 12시간 건조시킨 후 건조가 완료되면 powder로 만들고 소성로에서 소성시켰다. 이때 소성온도는 360℃, 소성시간은 4시간동안 소성하였다. 소성이 완료되면 일정한 particle size를 갖도록 grinding과 filtering을 반복하였다. 지금까지 제조된 물질은 메탄올 합성 촉매와 같은 역할을 하며 탈수촉매의 역할로는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 AlPO<sub>4</sub>를 사용하였다. Water-Gas Shift 촉매의 역할로는 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였고 모두 일정한 particle size를 갖도록 grinding과 filtering을 반복하였다. 이 세가지 역할의 물질들은 특정 성분비로 혼합시킨 후 일정한 크기의 pellet을 만들어 반응 실험을 실시하였다.

### 2-2 실험 방법

DME 제조를 위한 반응 장치 개략도를 Fig.1에 나타내었다. 반응가스로 사용된 H<sub>2</sub>와 CO 가스는 99.99% 이상의 순도를 사용하였고 이때 합성가스 조성비(H<sub>2</sub>/CO)는 1.0을 유지하였다. 그리고 반응의 개시제로 CO<sub>2</sub>를 3% 공급하였고 DME 제조시 발생하는 반응열을 완화시키기 위하여 N<sub>2</sub>를 3%를 공급하였다. 이 공급가스는 질량유속조절기 (Mass Flow Controller, MFC)를 이용하여 유량을 조정하였고 공급된 가스는 압축기(Compressor)를 이

용하여 원하는 압력으로 가압하였다. 이후 가압된 가스는 혼합가스 MFC로 유량을 조정하였다. 반응기의 압력은 반응기 후단에 위치한 Back Pressure Regulator(BPR)를 이용하여 반응압력을 조정하였으며 생성물중 수분은 기-액 분리기(Liquid-Gas Separator)를 통하여 제거한 후 가스 크로마토그래피(Gas Chromatograph, GC)의 TCD와 FID 분석기를 이용하여 생성물을 정량, 정성분석 하였다. 반응 온도는 반응기 내부에 위치한 Thermocouple을 통하여 반응온도를 측정하였다. 촉매를 약3g을 이용하였고 반응 온도는 260~280℃, 반응 압력은 50~80kg/cm<sup>2</sup> 그리고 GHSV는 3000~5000hr<sup>-1</sup>의 범위에서 이루어졌다.

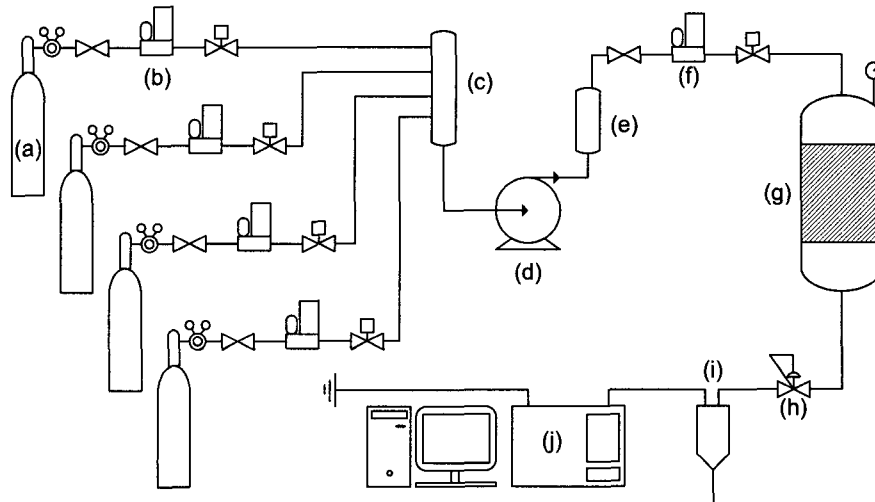


Fig. 9. Schematic Diagram for DME Direct Synthesis Process. (a) Feed gas cylinder(H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>), (b) Mass Flow Controller, (c) Damper Tank, (d) Compressor, (e) Buffer Tank, (f) Mass Flow Controller for Mixed gas, (g) DME Reactor, (h) Back Pressure Regulator, (i) Liquid-Gas Separator, (j) Gas Chromatograph

### 3. 실험(결과 및 고찰)

촉매의 기본성분인 Cu-Zn-Al에 촉매의 활성을 증가시키고자 promoter를 첨가제로 첨가시켰다. 이러한 첨가제는 Cu 이온의 표면적(surface area)을 증가시키고 Cu 이온의 분산도를 개선시키는 역할을 담당한다. EPMA(Electron Probe X-ray Micro Analyzer)로 측정된 결과를 Fig 2에 나타내었다. Fig. 2의 (a)의 경우 promoter가 첨가되지 않은 샘플로서 Cu, Zn, Al의 농도가 높은 영역인 빨간색이 전체적으로 잘 분산되지 못함을 보여주고 있다. 그에 비하여 promoter가 한가지 첨가된 (b)와 promoter가 두가지 첨가된 (c)의 경우에는 Cu의 분산도가 전체적으로 향상되는 것을 보여주고 있고 특히 (c)의 경우에는 지지체(supporter)인 Al과 Cu를 안정화 시키는 Zn의 분산도 또한 균일해 졌음을 확인할 수 있었다.

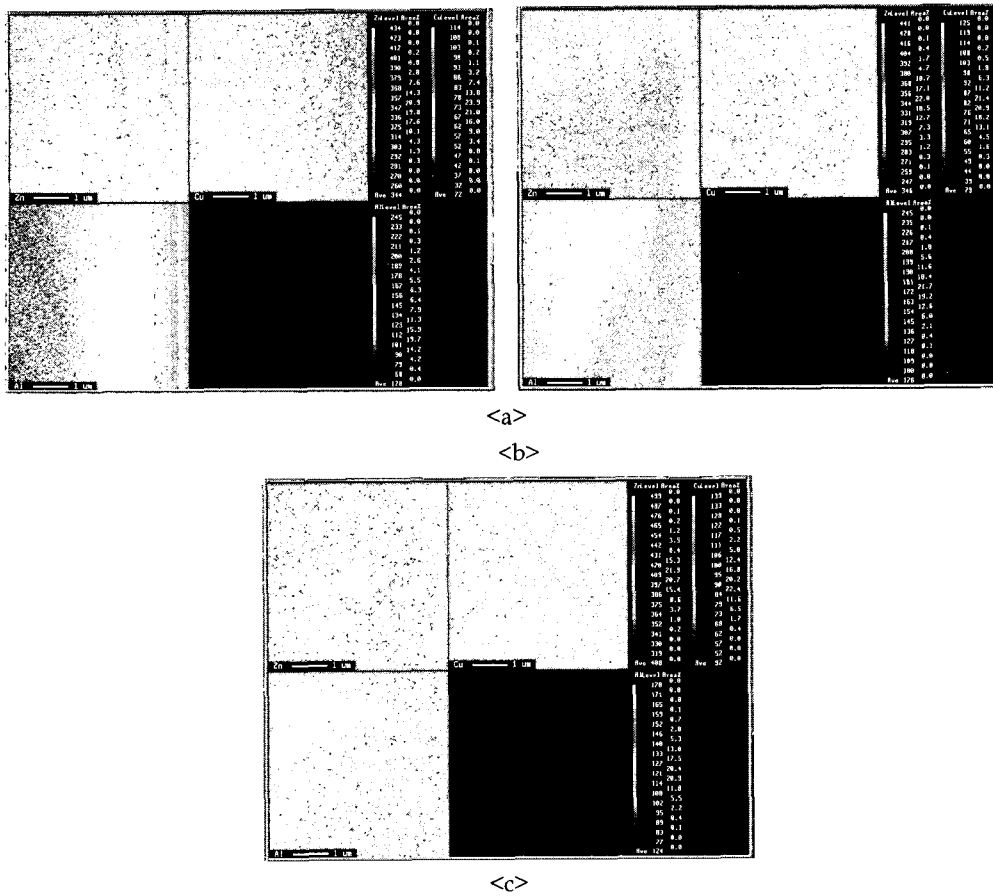


Fig. 2 Analysis of EPMA for dispersion of Catalyst

첨가제로서 다양한 promoter를 첨가한 경우 각각의 촉매의 활성실험 결과를 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. promoter를 첨가하지 않은 경우에는 CO 전환율(conversion)이 81.21%를 나타내었고 DME 생산성은 0.95 kg/L.cat.hr를 나타내었다. Fig. 3에서 보면 promoter가 첨가되지 않은 경우 반응이 시작되었을 때 높은 활성을 나타내었지만 시간이 지남에 따라 활성이 급격히 감소되는 비활성화가 빠르게 진행됨을 보여주고 있다.

Table 2 Activities of DME Catalyst with additives

	CO conversion(%)	DME productivity (kgDME/L.cat.hr)
No additive	81.20	0.95
one additive	83.75	0.98
two additive	88.40 ~ 90.46	1.00 ~ 1.07

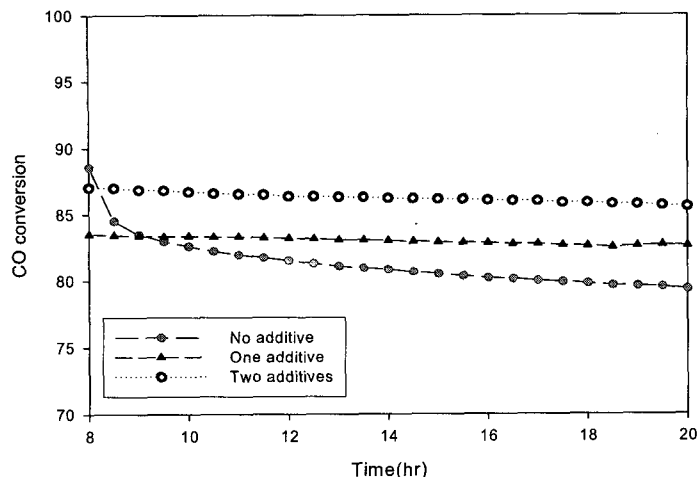


Fig. 3 CO conversion of DME Catalyst with additives

첨가제로서 promoter를 첨가한 경우 CO 전환율과 DME 생산성이 향상됨을 table 2에서 보여주고 있다. 특히 promoter를 두가지 첨가한 경우 한가지만 첨가한 경우보다도 더 좋은 결과를 보여주고 있다. Fig. 3의 경우에서도 CO의 전환율이 전체적으로 향상되었고 promoter가 첨가되지 않은 경우와는 달리 비활성화도 천천히 일어나고 있는 현상을 보여주고 있다. 따라서 첨가제를 한가지만 첨가한 경우에서도 촉매의 활성을 증가시키고 비활성화도 감소시킬 수 있으나, 두가지 promoter를 첨가하면 그보다도 더 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

첨가제로서 promoter를 두가지 첨가하는 경우에는 그중 하나는 염기성 promoter를 첨가하였다. 선정된 염기성 promoter는 촉매 반응 시 생성되는 H<sub>2</sub>O를 제거하는 Water Gas Shift 반응에 참여할 뿐만 아니라, 부반응으로 생성되는 Coke(Hydro Carbon)형성을 억제할 수 있는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 DME 직접합성반응에 있어서 promoter의 첨가에 따른 반응활성 및 장기 성능에 미치는 영향을 알아보았다. Promoter의 첨가는 활성에 좋은 영향을 주며 특히 2종류의 promoter를 첨가했을 경우 분산도 향상에 따른 촉매 활성이 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 촉매의 비활성화도 감소되어 장기활성특성이 향상됨을 알 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

1. C.C. Sorenson, S.-E. Mikkelsen, SAE Paper 950964, 1995.
2. T.H. Fleisch, A. Basu, M.J. Gradassi, J.G. Masin, Stud. Surf. Sci. Catal. 107(1997) 117-125.
3. A.M. Rouhi, Chem. Eng. News 73 (1995) 37-39