DME의 생산기술 현황

DME Manufacturing Technology : State of the Art

전 기 원 / Ki Won Jun
한국화학연구원 책임연구원
rea Research Institute of Chemical Technology

노 현 석 / Hyun Seog Roh
한국화학연구원
Korea Research Institute of Chemical Technology

머리말

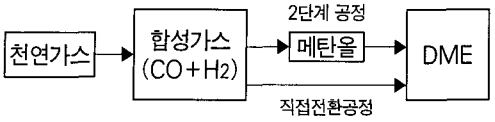
디메틸에테르(DME)는 무독성이며 환경친화적인 성질로 인하여 오존층 파괴의 주범인 기존의 CFC를 대체하여 헤어스프레이, 면도크림 등의 에어로졸 분사제로 사용되고 있으며 최근에는 청정 대체에너지로서 DME에 대한 관심이 높아지고 있다. DME 생산 공정은 합성가스를 출발물질로 하는 1단계 직접전환공정과 메탄올을 경유하는 2단계 공정으로 나눌 수 있다.

전통적으로는 2단계 공정에 의한 DME 제조, 즉 메탄올 탈수반응에 의한 DME 제조를 이용하는 바, 본 글에서는 DME 생산기술 현황에 대하여 간략히 서술하고자 한다.

DME 국 · 내외 생산 현황 및 예측

DME의 세계시장은 1995년 기준으로 약 150,000톤/년, 일본은 1997년 기준으로 8,000톤/년이 소요되고 있으며 대부분 에어로졸 분사제로 사용되고 있다. 에어로젤 분사제로서 DME는 LPG에 비해서 안전성과 용해성 면에서 큰 장점을 가지고 있다. Lower Explosive Limit (LEL)이 LPG보다 60% 높아 폭발 위험이 대폭 낮아지며 연소열이 탄화수소보다 35% 적고 Methlylene Chloride, 물, 에탄올 등과 혼합시 0 Flame Extension 이 가능하다. 그리고 DME는 LPG와 달리 극성 무극성 용매 모두에 높은 용해도를 가지고 있어 분사제로 매우 유리한 장점을 지니고 있다.

국내 DME 시장은 약 5,000-7,000톤/년 수준으로 메탄올 탈수 공정으로 생산하고 있다. LG화학에서 1983년 이후 DME공장이 준공된 이래 연산 3,000톤 규모로 생산 되어 왔으며, 최근들어 대흥산업에서 연산 4,000톤 규모의 공장을 건설하여 생산을 시작했다. 현재 국내에서 생산되는 DME는 디메틸 설페이트



〈표 1〉 대규모 DME 공장 건설 추진현황

국가	관련회사	공장규모	착수시기	위치
일본	MGC 컨소시엄	165만톤/연	2004년	서 호주
일본	DME International	83만톤/연	2004년	동남아시아
일본	Mitsui group	120만톤/연	2005년	이란
인도	Gas Authority of India Ltd (GAIL)	10.6만톤/연	?	인도 Auraiya
중국	Ningxia Petrochemical / Lingzhou Industry Group	83만톤/연	2005년	Ningxia성 Lingzhou
중국	Sichuan Litianhua Group	10만톤/연	2003년	Sichuan성 Luzhou

(Dimethyl Sulfate)의 생산과 락카 페인트 분사제에 사용되고 있다. 분사제로서의 장점 때문에 국내에서의 DME 수요가 증가할 것으로 예상된다.

현재까지의 DME 사용량이 그리 많은 것은 아니었으나, 최근에 DME가 디젤엔진의 대체 청정연료로 사용이 가능하다는 것이 알려지면서 가까운 미래에 DME가 청정 연료로서의 대량 활용될 것이라는 전망이 나오고 있다. 국내의 경우만 고려할 때 기존 수송용 디젤의 20%를 DME로 대체할 경우 약 년간 300만톤를 상회하는 수요가 생길 것으로 산출된다. 또한 DME는 기존의 LPG와 같이 상온에서도 쉽게 액화가 가능하기 때문에 천연가스를 운반 및 저장이 용이한 형태로 바꾸어 연료로 사용할 수 있는 수단을 제공할 수 있다. 이러한 이유로 리모트 천연가스의 활용에 DME 생산을 이용하는 것도 많이 고려되고 있는 추세이다. 그러나 DME를 연료급으로 생산할 때는 기존의 방법보다 대량 생산에 적합하고 훨씬 경제적인 방법이 필요할 것이다.

〈표 1〉에서는 최근 대규모의 DME 공장 건설을 추진하는 해외 현황을 나타내었다. Japan DME에는 MGC, JGC, Itochu, MHI 등이 참여하여 2단계 간접법인 MGC 공정으로 2006년말 호주에 1.7 MM tpa 규모의 공장을 설립할 계획에 있다. DME International에도 JFE, Hitachi, Toyota 등이 참여하여 2006년말 이후 3단계로 동남아, 중동 또는 호주에 공장을 건설할 계획이다. 이때 사용되는 공정은 직접법의 NKK 공정이며 규모는 3.33 MM tpa이다. Mitsui 그룹에서도 2단계 간접법을 이용한 공정으로 1.2~2.5 MM tpa 규모로 이란 또는 인도네시아에 2007년경에 공장을 건설할 계획이다. 표에서는 나타내지 않았으나, 국내 역시 정유회사 등에서 대규모 DME 생산 공장 건설에 관심을 가지고 있는 실정이다. 이처럼 세계적으로 신규 DME 공장 건설에 나서는 이유는 앞에서 언급했듯이 청정연료로서 DME가 주목을 받고 있기 때문이며, 전세계적으로 환경규제가 심해질수록 청정연료인 DME의 매력은 더해갈 것이다. 또한, DME가 디젤엔진의 대체 청정연료로 등장하면서 미래에 그 수요가 폭발할 것을 예상하는 국제회사가 늘고 있기 때문이다.

DME 생산 기술

메탄올의 탈수에 의한 DME 생성 반응식은 다음과 같다.

$$2CH_3OH \rightleftarrows CH_3OCH_3 + H_2O$$
$$\triangle H^{\circ}_{298} = -23.4\ kJ/mol \quad \cdots\cdots (1)$$

DME를 연료로 사용하기 위해서는 메탄올 합성 기능과 탈수반응 기능이 적절히 조화된 촉매를 사용하여 합성가스 ($CO+H_2$)로부터 DME를 직접생성하는 방법이 평형수율의 제한을 완화시킬 수 있다는 점에서 더 경제적일 것으로 평가되었으나, 최근들어 1단계법

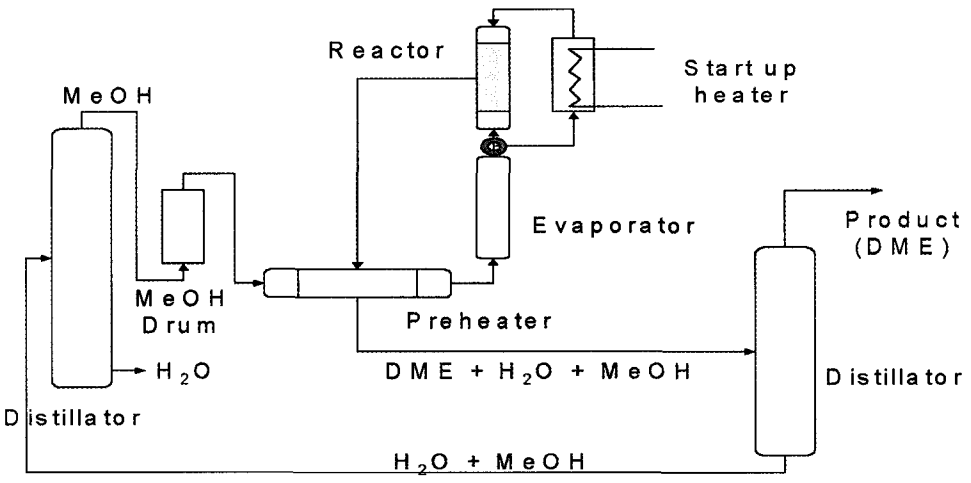
을 이용할 경우 물과 이산화탄소가 과다하게 생성되어 공정이 오히려 복잡해지고 수율의 증가가 예상보다 크지 않아, 상업화가 용이한 기존의 2단계법을 택하려는 경향이 커지고 있는 추세이다.

메탄올의 탈수에 의한 DME 제조 공정도를 살펴보면 아래와 같다.

메탄올이 펌프에 의하여 예열기를 거쳐 증발기로 전달되고 증발기에서는 완전히 기화된 상태로 반응기로 전달된다. 반응기에서 탈수반응에 의하여 DME를 생성시키며, 생성물들은 증류탑으로 보내져 상단부에서 DME가 얻어지며, 하단부의 미반응된 메탄올과 물은 다시 증류탑으로 보내져 메탄올을 물과 분리하여 메탄올 드럼으로 보내 Recycle시키게 된다. 공정에 나타난 것처럼 고온의 생성물이 가진 열을 예열기 안의 반응물 온도를 올리는데 쓰이게 된다. 또한, 메탄올 탈수반응이 발열반응이므로 (반응식 1 참조) 반응기에 필요한 열은 Start-Up 때만 공급해주면, 반응 개시후에는 반응열만으로 반응기의 온도를 유지하게 된다.

메탄올로부터 DME를 제조할 때는 고체산 촉매들이 사용되는데 현재 공정에서 많이 사용되는 촉매는 감마-알루미나 또는 인산으로 수식한 감마알루미나를 주로 사용한다.

메탄올의 탈수반응에 있어 고체산의 활성점의 세기가 생성물의 수율 및 선택성에 매우 중요한 역할을 하게된다. 촉매의 활성이 너무 강한 경우에는 개질에 의한 일산화탄소 또는 추가 탈수 반응에 의한 탄화수소 생성에 의한 반응물의 손실을 무시할 수 없게되어 전체 공정의 경제성을 악화시킨다. 현재 국내에서 사용하고 있는 공정에서는 알루미나 촉매를 사용하여 290~380℃ 정도의 반응온도에서 65% 이하의 수율을 얻고 있다. 이러한 촉매는 매우 오랫동안 사용되어 온 것으로 최근 들어 고체산 촉매의 산점에 대한 이해가 높아지고 활성 및 선택성 조절에 대한 과학적인 기반이 잘 갖추어진 현 시점에서는 촉매를 개선하여 전체 공정을 최적화하여야 할 필요가 있다. 알루미나 자체도 제조법 및 종류에 따라 촉매의 활성 및 선택성이 다양하며 그외 실리카-알루미나나 제올라이트를 사용할 수 있다. 최근 해외의 연구결과(AMOCO, 1997)에

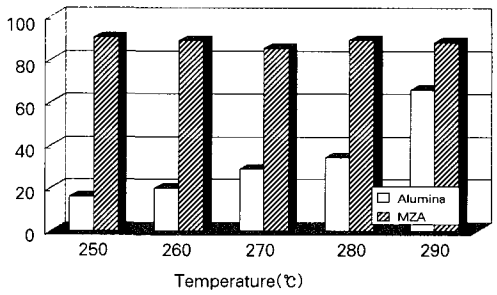


〈그림 1〉 DME 제조공정의 개략도

따르면 촉매의 개선에 의하여 250℃의 온도에서도 80% 이상의 수율을 얻을 수 있음을 보여주고 있다. 국내에서도 (한국화학연구원, 2000) 선행 연구를 통하여 이미 유사한 결과를 얻은 바 있다.

기존의 결과에 의하면, 감마-알루미나 촉매의 경우 메탄올 탈수에 의한 DME 생성에는 높은 활성을 보이나 물이 반응물에 첨가될 경우 촉매 비활성화가 심하게 된다. 따라서, 촉매 수명이 오래 유지되기 위해서는 부산물로 발생하는 물에 대한 저항성이 강한 촉매를 찾아야 한다. 물 첨가에 의한 촉매 비활성화는 두가지 측면에서 해석할 수 있다. 물이 촉매 표면을 덮음으로 인하여 메탄올과 촉매 활성점에 경쟁 흡착을 하기 때문에 결과적으로 촉매 활성을 떨어뜨리게 된다. 또한 반응기 중에 있는 물의 농도보다는 표면에 있는 물의 농도가 크기 때문에 기상보다 촉매표면에서 DME 생성 반응이 훨씬 심한 평형제한을 받게 된다. 따라서, 반응 중 발생하는 물에 대한 촉매 비활성화를 억제할 수 있는 촉매 개발이 필요한 실정이다. 특히 연료급 DME를 경제적으로 생산하기 위해서는 물이 어느 정도 함유된 메탄올을 원료로 사용하는 것이 바람직하기 때문에 함유된 물에 의해 촉매의 활성 저하가 작거나 없는 촉매를 개발하는 것이 필요하다.

최근 한국화학연구원과 SK에서는 공동으로 개선된 공정개발을 위하여 미정제 메탄올로부터 DME를 제조할 수 있는 신규 내수성 촉매 및 이를 이용한 공정을 개발하기 위한 노력을 행하고 있다. 결과에 의하면, 250℃에서 평균적으로 85% 이상의 DME 수율을 얻는 새로운 DME 제조 용 신규 내수성/고활성 촉매(MZA)를 개발하였다. 이 촉매는 내수성 고체산 촉매를 이용하여 미정제 메탄올에서뿐만 아니라 정제메탄올을 원료로 사용할 때도 기존의 상업용 촉매보다 훨씬 월등한 활성을 보였다. 〈그림 2〉에 상업용 감마-알루미나 촉매와 MZA 촉매를 비교하였다. 그림에서 확연히 나타나듯이 저온으로 갈수록 두 촉매의 성능은



〈그림 2〉 DME 합성반응에서의 기존 상용촉매와 신규개발촉매의 활성 비교(조건 : 압력 = 10atm, LHSV = 5.8H^{-1})

차이가 커짐을 알 수 있다. 즉, 250℃에서 상업용 감마-알루미나 촉매는 16%의 DME 수율을 나타냈으나, 신규 촉매의 경우 90%정도의 수율을 나타냈으며 250~290℃의 넓은 온도 영역에 모두 85%이상의 DME 제조 수율을 나타냈다.

반응기의 온도가 올라갈수록 두 촉매의 성능 차이는 좁혀졌으나, 290℃ 온도에서도 상업용 감마-알루미나 촉매는 66%의 DME 수율을 보인 반면, 신규 촉매는 88%의 수율을 나타냈다.

결 언

환경문제가 중요시되는 요즘에 DME의 청정 연료로서의 가치는 앞으로 더욱 더 중요해질 것으로 예상된다. 그 결과 최근 국 · 내외 동향을 살펴보면 신규 대규모 DME 제조 공장을 설립할 계획을 가진 기업이 늘고 있다. 연료급 DME를 생산할 때는 기존의 생산 기술이 기반이 될 수는 있으나 기존보다 훨씬 대규모적이며 경제적인 생산 방법이 요구된다.

따라서 상업화에 용이한 전통적인 2단계 방법을 적용하더라도 공정 및 촉매의 개선이 필요할 것이다.

(전기원 책임연구원:kwjun@krict.re.kr)