



DME 직접 합성공정 기술개발

모용기 · *조원준 · 백영순

한국가스공사 연구개발원 DME 연구개발
(2010년 5월 28일 접수, 2010년 6월 28일 수정 2010년 7월 2일 채택)

Development of Direct DME Synthesis Process

Yong Gi Mo · *Wonjun Cho · Young Soon Baek

*DME Research Project, Korea Gas Corporation R&D Division
(Received 28. May. 2010, Revised 28. June. 2010, Accepted 2. July. 2010)*

요 약

DME(Dimethyl Ether)는 물리적 성질이 LPG와 유사하여 청정하면서 LPG와 잘 섞이고, 세탄가가 디젤연료와 유사하여 디젤을 대체할 수 있는 환경 친화적인 차세대 대체에너지이다. DME는 천연가스, CBM, biomass 등 다양한 원료로부터 제조할 수 있으며 탄소-탄소 직접결합이 없어 연소시 배기가스중에 검댕이나 황산화물이 없다.

한국가스공사에서 개발한 DME 공정은 크게 4개의 section으로 구분할 수 있다. 먼저 합성가스를 제조하는 syngas section에서는 다양한 합성가스 비율을 제조할 수 있다. 이것은 tri-reforming을 완성하는 과정에서 합성가스 비율을 약 4.0~1.0의 범위로 조절할 수 있다. 두 번째로 CO₂ removal section에서 제거되는 CO₂는 약 92~99%로서 DME 합성반응기로 유입되는 CO₂의 최대 농도는 8%를 넘지 않아야 한다. 세 번째로 DME synthesis section에서 DME 합성 반응기의 반응온도는 높을수록 활성이 좋지만 촉매의 장기 활성을 위해서는 적절한 온도를 유지하는 것이 바람직하다. 마지막으로 DME purification section에서는 99.5%이상의 고순도의 DME를 정제할 수 있다.

Abstract - The physical properties of DME(Dimethyl Ether) are very similar to LPG and well-mixed. As cetane number of DME is similar to diesel fuel that can replace diesel fuel and alternative energy. DME is a clean energy source that can be manufactured from various raw materials such as natural gas, CBM(Coal Bed Methane) and biomass. DME has no carbon-carbon bond in its molecular structure and its combustion essentially generates no soot as well as SO_x.

The development of DME process in KOGAS have 4 section. First, syngas section can be manufactured various syngas ratio. This completes the tri-reforming process for the synthesis gas ratio of approximately 4.0 to 1.0 range can be adjusted. Second, CO₂ is removed from the CO₂ removal section of about 92~99%, so the maximum concentration of CO₂ entering the DME synthesis reactor should not exceed 8%. Third, in the DME synthesis section, if the temperature of DME reactor increases, the activity of DME catalyst increased. but for the long-term activity is desirable to maintain the proper temperature. Finally, the purity of DME in the DME purification section is over 99.6%.

Key words : DME, Dimethyl Ether, syngas, synthesis gas, CO₂, carbon dioxide, tri-reforming, tri-reformer, DME synthesis, catalyst, KOGAS DME process

*주저자:wicho@kogas.or.kr

1. 서론

세계적으로 에너지 공급 부족으로 인하여 에너지 위기가 고조되어 수많은 나라에서 에너지 확보를 위하여 에너지 정책과 전략이 발표되고 있다. 뿐만 아니라 CO₂ 배출 저감과 청정연료를 만족시킬만한 대체에너지원에 대한 관심이 늘어나고 있는 추세이다. 최근 석유, 가스, 석탄 등과 같은 1차 에너지원에서 청정한 에너지로 전환하여 각광을 받고 있는 수소, FT-Oil, DME(Dimethyl Ether), CTL(Coal to Liquid) 등이 다양한 제조 방법과 기술개발을 통하여 상용화를 눈앞에 두고 있다.

이러한 대체 에너지 중 디메틸에테르(Dimethyl Ether, 이하 DME)는 청정성으로 인하여 가정용 연료, 산업용 연료 및 발전용 연료뿐만 아니라 LPG 혼합연료와 디젤 대체연료로서 주목받고 있으며, 특히 중국을 비롯하여 동북아시아에서 새로운 에너지원으로 각광을 받고 있다. 특히, 세탄가가 높고 NO_x의 배출이 매우 적으며 매연을 거의 배출하지 않기 때문에 Diesel 연료의 대체 에너지로 많은 관심을 받고 있다.

DME는 CH₃OCH₃의 화학구조로 나타내며 20℃에서 5.1atm의 압력을 가해주면 액체로 존재하는 물질로서 LPG와 유사한 물리적 성질을 지니고 있어 LPG와 혼합하여 연료로 활용이 가능하다. 이와 같이 DME는 쉽게 액화 후 소비자에게 공급할 수 있는 이점을 갖고 있다.[1]

본 연구에서는 DME 합성공정에서 핵심기술인 합성가스 개질반응과 DME 합성반응을 위한 공정 기술 개발로서 10톤/일 DME 생산 플랜트에서 메탄의 개질반응에 의한 합성가스 제조를 실시하였고, DME 합성을 위한 최적의 합성가스 비율을 선정하여 DME를 합성하였다. 또한 메탄개질반응에서 부반응으로 생성될 수 있는 coke 침적을 최소화 하는 연구와 DME 합성반응에서 부반응으로 생성되는 메탄올의 생산량을 조절하는 연구가 병행되었다.

II. 이론

2.1. 합성가스 제조

KOGAS에서 개발한 합성가스 제조 기술은 메탄 가스를 스팀, 산소 그리고 이산화탄소에 의해 개질하는 삼중개질반응(Tri-reforming reaction)이다. 삼중개질반응은 기존의 스팀과 산소를 이용하여 메탄을 개질하는 autothermal reforming(이하 ATR)을 개선한 반응으로 이산화탄소를 사용하여 합성가스 비율을 DME 합성반응에 가장 유리한 1:1에 가깝게 얻을 수 있는 것이 장점이다.

여기서 사용되는 삼중개질반응 촉매는 Nickel based 촉매로서 수분에 강하고 고온 및 고압에서도 최적의 효율을 낼 수 있는 촉매를 개발하였다.

2.2. DME 합성

일반적으로 DME는 이단계 공정으로 생산되어왔다. 먼저 합성가스로부터 메탄올을 합성하고 합성된 메탄올을 탈수공정을 통하여 DME를 제조하는 방법이다.

- Methanol synthesis :
 $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$ (1)
 $H_{298}^0 = -90.3kJ/mol$
- Methanol dehydration :
 $2CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$ (2)
 $H_{298}^0 = -23.4kJ/mol$
- Water-gas shift :
 $H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$ (3)
 $H_{298}^0 = -40.9kJ/mol$
- Net reaction :

Table 1. Reaction equation with the ratio of synthesis gas.

H ₂ /CO	Reaction	ΔH°(298K), kJ/mol
1	CO ₂ + CH ₄ → 2CO + 2H ₂	261
2	CH ₄ + ½O ₂ → CO + 2H ₂	-36
3	CH ₄ + H ₂ O → CO + 3H ₂	247
>3	CH ₄ + H ₂ O → CO + 3H ₂ & CO + H ₂ O → CO ₂ + H ₂	-41

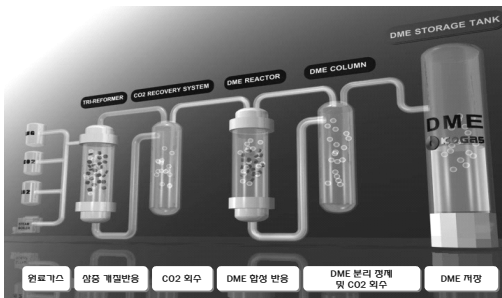
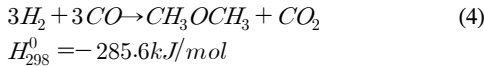


Fig. 1. Process of DME synthesis in KOGAS.



이 단계 공정에 의하여 DME를 제조하는 반응보다 높은 효율을 위하여 합성가스로부터 DME를 직접 제조하는 direct synthesis 공정이 상업화 되었다.[2-3]

III. 실험

3.1. 합성가스 비율 변화

삼중개질 반응기에서 원료가스인 메탄가스를 개질하는 반응으로 steam reforming을 주반응으로 하는 ATR과 이산화탄소를 주반응으로 하는 CO₂ reforming이 있다. 본 연구에서는 ATR에서 CO₂ reforming으로 전환하는 공정을 최적화 하였고 그때 발생하는 합성가스 비율을 아래 그림에 나타내었다.

Fig. 2에서 나타난 것처럼 약 200시간 이후부터 최적화된 공정이 적용되어 합성가스 비율은 DME 합성에 최적인 1.0에 가까워진다. 여기서 초기 ATR 반응에서는 합성가스 비율이 4.0 정도의 높은 상태를 유지한다. 이후 CO₂ reforming을 실시하면 합성가스 비

Table 2. Result for the ratio of H₂/CO with below various operations.

No.	Step	Syngas ratio	Conditions
①	O ₂ ignition & ATR load-up	4.0~5.5	950℃, 1000kPa
②	Pressure build-up	2.7~3.5	950℃, 3000kPa
③	CO ₂ load-up	1.5~2.2	1000℃, 3000kPa
④	Steam down	1.0~1.3	1000℃, 3000kPa

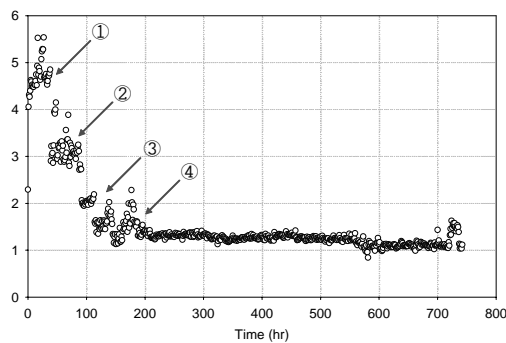


Fig. 2. The change of H₂/CO ratio with various conditions.

율이 낮아지고 마지막으로 공급되는 steam의 유량을 줄이면 DME 합성에 필요한 합성가스 비율이 완성된다. 이와 같이 KOGAS에서 개발한 삼중개질 반응기는 합성가스 비율을 1.0~4.0까지 다양하게 조절할 수 있어 메탄올 합성반응, GTL 등 다양한 화학플랜트에 활용할 수 있다. 아래 Table은 삼중개질 반응기에서 생산할 수 있는 합성가스 비율과 이때 운전조건을 나타내었다.

3.2. DME 합성반응에서 CO₂의 영향

10톤/일 DME 플랜트에서 삼중개질반응기의 원료이자 부생성물인 CO₂는 CO₂ removal section의 흡수탑을 통하여 CO₂를 제거하고 stripper를 통하여 CO₂를 삼중개질반응기의 원료가스로 재활용 한다. 이때 흡수탑에서 제거되지 못하고 합성가스와 같이 DME 합성반응의 원료로 유입되는 CO₂가 DME 합성반응에 미치는 영향을 실험하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 나타난 것처럼 DME 합성 반응기로 유입되는 CO₂의 농도가 3% 이하일 때는 CO 전환율이 약 80% 이상을 유지하지만 CO₂의 유입 농도가 증가함에 따라 CO 전환율이 급격히 감소하게 되고 CO₂의 유입농도가 약 12% 이상이 되면 CO 전환율이 65%이하로 감소된다. 따라서 CO₂의 유입농도는 약 1~3% 이내로 유지하여 CO 전환율을 80% 이상으로 유지하는 것이 DME 합성 반응에 매우 중요하며 최대 8% 즉, CO 전환율이 70% 이상을 유지하는 것이 좋다. 8% 이상의 CO₂가 DME 합성반응기로 유입되면 CO 전환율 감소뿐만 아니라 미반응된 합성가스의 유량이 증가되면서 DME 합성 반응기 후단 공정인 DME 분리 정제 영역에서 정상상태를 벗어난 운전이 전개되면서 흡수탑 및 탈거탑의 운전조건이 비정상적으로 전환되는 단점이 발생한다. 이로 인하여 고순도의 DME를

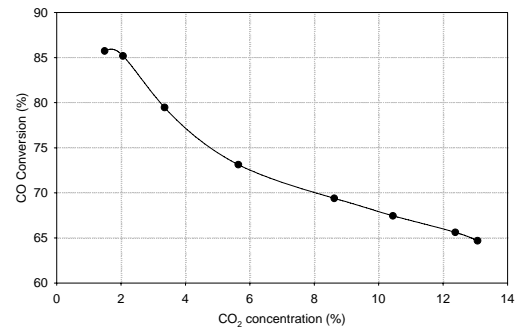


Fig. 3. Effect of CO₂ amount on CO conversion of DME reactants

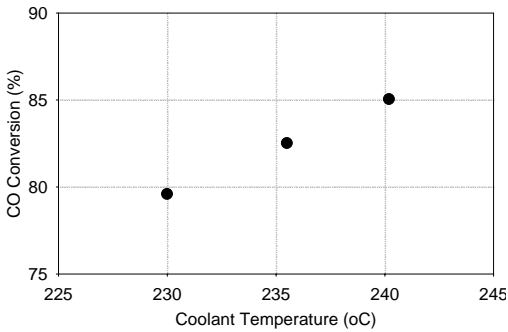


Fig. 4. Effect of cooling temperature on CO conversion of DME reactants.

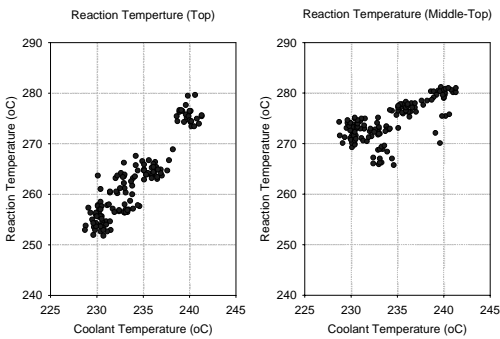


Fig. 5. Effect of cooling temperature on internal temperature of DME reactor.

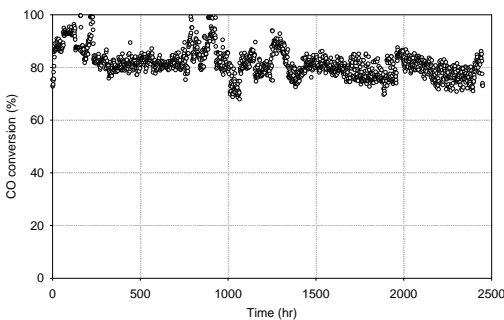


Fig. 6. Stability result for long-term test of 2,500 hours.

정제하는데 더 많은 시간과 노력이 필요하게 된다. 이와 같은 현상은 메탄올 합성반응에서도 나타나는데

CO₂ 유입농도가 2~5%에서 최적의 전환율을 나타낸다고 보고되고 있다.[4]

3.3. DME 합성반응에서 냉각수의 영향

10톤/일 DME 플랜트에서 DME 합성 반응기는 고온의 발열반응으로 인하여 반응온도가 급격히 상승하게 된다. 반응온도가 급격히 상승하게 되면 촉매의 수명이 단축되어 deactivation이 일어나게 된다. 따라서 반응기의 냉각을 통하여 반응온도를 제어하는 제열시스템의 효율이 매우 중요하다. 본 플랜트에서는 DME 합성반응기의 shell side에 냉각제로서 hot water를 공급하여 제열하는 시스템을 개발하였다. 여기서 공급되는 hot water는 DME 합성 반응기와 세트로 구성된 steam drum에서 고온, 고압의 hot water를 생산하고 강제순환방식으로 DME 합성반응기에 냉각제로 공급하였다. 따라서 냉각제로 공급되는 hot water의 온도에 따라 DME 합성반응기의 반응온도가 결정되고 DME 합성 반응의 효율이 결정된다. 그러므로 냉각제인 hot water의 온도에 따른 DME 합성 반응기의 반응온도 및 효율변화를 실험하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4는 DME 반응기의 냉각제로 공급되는 hot water의 온도에 따른 CO 전환율을 나타낸 것이다. 여기서 사용된 hot water는 발열반응인 DME 합성반응의 온도를 제어하는데 사용되며 hot water의 온도에 따라 DME 합성 반응기의 온도가 결정된다. 먼저 230°C의 hot water로 DME 합성 반응기를 냉각하는 경우 CO 전환율이 약 79%로 나타났고 235°C의 경우 약 82.5%로 향상되고 240°C로 상승시키면 약 85%로 향상되었다. 이때 반응기 상단의 반응온도는 hot water의 온도를 증가시키면 같은 경향으로 증가한다. 이 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5는 DME 반응기의 냉각제로 공급되는 hot water의 온도에 따른 DME 합성 반응 온도 경향을 나타낸 것이다. hot water의 온도 변화에 반응기 최상단은 온도 변화는 약 25°C 정도 변화가 발생하는데 비하여 반응기 중상단은 약 10°C 정도의 변화만 나타난다. 이것은 DME 합성반응이 현재 반응기 최상단보다는 중상단에서 집중적으로 이루어지고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 10톤/일 DME 플랜트에서 2,500 시간의 DME 합성 촉매의 장기 활성실험을 측정한 결과를 나타낸 것이며, 반응시간은 단속적으로 실험하여 누적한 결과 약 2,500시간이 경과 되었지만, 활성의 중요한 반응물질의 하나인 CO 전환율이 약 80% 부근에서 유지되었다. 약간의 활성 저하는 있지만 이와 같은 경향으로 유지된다면 약 10,000시간 이상 촉매

를 사용해도 CO 전환율이 50%이상 유지될 것으로 생각되어 매우 우수한 장기 활성 촉매로 판단된다.

IV. 결 론

10톤/일 DME 생산 플랜트에서 DME 합성공정 개발은 삼중개질반응기를 통하여 DME 합성반응에 최적인 합성가스비율(약 1.0~1.3)을 제조할 수 있다. 이 과정에서 운전 조건변화를 통하여 다양한 합성가스 비율을 단계적으로 생산이 가능하고 이때 생성된 합성가스 비율은 다양한 화학플랜트에서 활용이 가능하다. DME 합성반응에 유입되는 CO₂의 농도는 최대 8% 이내로 유지해야 하며, 최적의 DME 생산을 위한 CO₂의 농도범위는 1~3%이다. DME 합성을 위한 반응 온도 제어는 냉각을 위한 제열시스템의 효율에 따라 결정되며, 반응 온도가 높을수록 효율은 높아진다. 그러나 최적의 효율조건을 위하여 적절한 반응온도를 유지하여야 촉매의 deactivation을 방지할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단의 "DME 생산기술국산화 및 신제조공정 실증연구" 일환으로 실시되었습니다.

참고문헌

- [1] 조원준, 최창우, "직접합성반응에 의한 합성가스로부터 DME 제조 공정 연구", 한국가스학회 2007년 춘계학술발표회 논문집, 24-26, (2007)
- [2] T.H. Fleisch, A. Basu, M.J. Gradassi, J.G. Masin, Stud. Surf. Sci. Catal. 107, 117-125, (1997)
- [3] A.M. Rouhi, Chem. Eng. News 73, 37-392, (1995)
- [4] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", volume 4, 1866, (1997)