

# 메탄의 개질반응에 의한 Dimethyl-ether(DME) 제조 연구

(합성가스 제조 연구 중심으로)

조원일, 이승호, 조병학, 박 영, 이영철, 백영순  
한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터

## Study on the manufacture of DME by reforming reaction of met (mainly production of synthesis gas)

Wonihl Cho, Seung-Ho Lee, Byunghak Cho, Young Park, Youngcheol Lee  
and Youngsoon Baek

LNG Technology Research Center, R&D Division, Korea Gas Corporation

### 1. 서 론

최근 잇따른 기상이변과 대기층의 불안요소는 지구온난화 현상을 촉발시키고 있는 온실가스 즉, 이산화탄소, 메탄 및 fluorine 화합물 성분의 냉매의 영향으로 밝혀지면서 온실가스 저감기술에 대한 선진국 및 개발도상국의 노력이 몇차례의 “기후변화협약”으로 활발하게 진행되고 있다. 특히 교토의정서에서는 세계 온실가스의 배출량을 1차의무이행기간(2008~2012) 동안 90년 대비 5.2% 감축하는 목표를 설정하여, 2001년도 국제기후변화협약 제6차 당사국총회에서 유럽의 선진국과 개도국간 합의를 얻은 바 있다.

기후변화협약이 본격적으로 발효되기 시작되면 세계적으로 이산화탄소 배출규제가 실시되므로 에너지 사용 규제는 필연적이라고 할 수 있다. 에너지 집약형 산업의 비중이 높은 우리나라로서는 경제발전의 커다란 장애요인으로 작용할 것으로 보여진다.

이산화탄소는 화석연료의 사용으로 필연적으로 발생하는 배출가스로 이를 저감하는 기술개발이 활발히 수행중에 있다. 이중 이산화탄소를 제거하기 위한 노력의 일환으로 이산화탄소를 원료로 사용하여 청정연료인 디메틸 에테르 (Dimethyl Ether, 이하 DME) 제조 연구가 환경친화적인 에너지 공정으로 각광을 받고 있다. 이산화탄소와 천연가스로부터 제조한 DME를 연료로하는 에너지는 최근 수송 에너지로서 각광을 받고 있는데, 연료로서 천연가스의 물리·화학적 단점을 대부분 보완할 수 있는 특성을 갖추고 있어서 중요한 차세대 연료로서 주목받고 있다. 특히 수송 연료의 관점에서 DME 활용은 기존의 가솔린과 디젤 연료에 비해 질소산화물과 미탄화수소의 배출가스가 현저히 낮게 배출되어 새로운 ULEV (Ultra Low Emission Vehicle, 이하 ULEV)의 환경 규제치를 만족할 수 있기 때문에 청정 에너지중의 하나로 거론되고 있다.

상업화된 DME 제조공정은 메탄의 Reforming, Methanol synthesis 그리고 Methanol의 탈수

반응의 3단계의 반응공정으로 되어 있어 DME의 생산단가가 높다.

생성되는 대부분의 합성가스는 메탄올, 액체연료 및 DME합성 또는 암모니아와 정제공정에 사용되는 수소생산에 사용되고 있다. DME는 최근들어 관심이 고조되고 있는 분야이고 메탄올, 암모니아 합성이나 석유화학 공정에서 필요한 합성가스의 형태로 바로 생산하여 사용되고 있으며, 그 외 수소로의 사용량은 전체의 10%이다.

따라서 CO<sub>2</sub>와 천연가스로부터 높은 에너지 밀도를 갖는 DME 제조 기술개발을 통하여 경제성이 없는 소규모 가스전이 복잡한 공정과 과도한 에너지 소비 없이 수송 및 활용이 가능하게 되었으며, DME 제조 기술개발은 천연가스 운송 효율 향상 및 청정한 수송연료의 대체에너지 전환하는 계기가 된다.

본 연구에서는 화학적으로 매우 안정된 두 물질(CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>)을 통하여 소위 CO<sub>2</sub> dry reforming 과 산소와 수증기를 첨가하여 혼합 개질반응 (mixed reforming 반응)으로 유도하여 H<sub>2</sub> : CO = 1 : 1인 합성가스를 제조하여, 소형 pilot plant 규모의 DME으로 제조하기 위한 기초연구를 수행하고자 한다.

## 2. 이론적 고찰

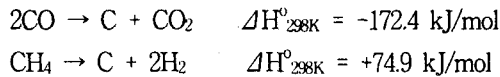
합성가스(H<sub>2</sub>/CO)를 공업적으로 얻을 수 있는 방법으로 천연가스의 개질반응으로 크게 수증기 개질공정(steam reforming), 촉매 부분 산화 공정(catalytic partial oxidation) 그리고 이산화탄소 개질(CO<sub>2</sub> reforming)등으로 나뉘며, 반응의 종류에 따라서 합성가스의 조성이 다르므로 적용범위가 조금씩 다르게 되는데 Fischer-Tropsch(F-T) 반응에 의한 탄화수소 및 알콜류 합 암모니아 합성, 메탄올 합성, 옥소(oxo)반응에 의한 알콜류의 제조, DME 제조, 그리고 이산화탄소의 정제를 통한 수소에너지 생산이 적용의 예이다. (Table 1)

Table 1. 합성가스제조를 위한 개질공정과 응용분야

H <sub>2</sub> /CO	Reaction	ΔH°(298K) kJ/mol	Applications
1	CO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> → 2CO + 2H <sub>2</sub>	261	Oxoalcohols, polycarbonates, formaldehyde production
2	CH <sub>4</sub> + ½O <sub>2</sub> → CO + 2H <sub>2</sub>	-36	Fischer-Tropsch synthesis
3	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O → CO + 3H <sub>2</sub>	247	Methanol synthesis
>3	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O → CO + 3H <sub>2</sub> & CO + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	-41	H <sub>2</sub> production; eg. ammonia synthesis

개질공정의 촉매 시스템은 니켈 금속이 효과적인 촉매로 알려져 있으며 백금 등의 8족 전이 금속 담지 촉매들도 반응이 우수한 것으로 알려져 있다. Table 1에서 나타낸 것처럼 이산화탄소 개질반응은 H<sub>2</sub>/CO=1인 반응으로 메탄올이나 DME등 합산소물(oxygenates)를 제조하는데 적합한 공정으로 알려져 있다. 그러나, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 개질반응의 상용화를 위한 중요한 어려움이

촉매를 비활성화(deactivation)하는 코크(coke)의 형성이다. 메탄 개질반응이 일어날 때 촉매에 침적되는 탄소는 열역학적으로 예측할 수 있는 메탄의 분해 또는 일산화탄소의 불균형(Boudart reaction)에 의한 것으로 알려졌다.



특히 Ni based 촉매는 귀금속을 담지한 촉매보다 coking이 보다 쉽게 발생하는 것으로 알려져 있으며, 문헌에서 의하면 이 반응에 대한 귀금속 촉매(Ru, Rh, Ir 등)는 대규모 상업화 응용 단계에서는 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 황 성분을 촉매 표면에 사전 doping하여 탄소침적을 예방하거나, ZrO<sub>2</sub> 담체에 이원촉매(Pt-Ni)를 이용하여 탄소침적을 최소한으로 줄이는 노력이 계속되고 있다.

또한 촉매의 비활성화를 감소시키기 위하여 공정을 개선하는 연구가 계속되는데, 합성가스비를 만족시키면서 촉매의 비활성화를 방지하기 위하여 수증기개질 또는 이산화탄소 개질공정에 부분산화 반응공정을 혼합한 자열개질반응(autothermal reforming) 또는 혼합개질반응(mixed reforming 또는 combination reforming)이 제시되고 있으며, 특히 이산화탄소 개질반응과 수증기 개질반응을 연결시켜 메탄 개질반응의 산화제로 이산화탄소와 수증기를 같이 사용한 혼합개질반응 공정이 유력한 대안 기술로 제안되고 있다.

### 3. 실험

합성가스를 제조하기 위한 실험으로는 이산화탄소 개질반응 (Carbon dioxide reforming ; CDR)과 수증기를 첨가한 수증기-이산화탄소 개질반응 (Steam-Carbon dioxide reforming SCDR)을 수행하여 촉매반응 활성, 탄소의 침적현상과 메타니즘을 고찰하고자 하였다. 반응촉매로는 NiO-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub> 촉매와 0.5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용하였으며, 전처리 과정으로는 반응전에 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(10% H<sub>2</sub>)를 대기압하에 523K에서 100mL/min · gcat 유속으로 4시간 동안 흘려 촉매를 환원하였다. CO<sub>2</sub>의 촉매 개질반응(CDR)은 고압 INCONEL 반응기에서 CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 1 로 공급하여 수행하였다. 또한 SCDR 반응은 CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : steam = 1.5 : 1.0 : x 로 하여 steam의 양에 따라서 최적 조건을 선정하였다. 이 연구에 사용된 환원과 반응에 사용된 가스는 메탄으로는 한국산업가스에서 제공하는 99.95% CH<sub>4</sub>를 사용하였으며, 고순도 이산화탄소를 사용하였다. 수증기는 혼합기 전단에서 항온조에 의해서 물의 포화온도에 따라서 습도 조절방법으로 사용하였다.

반응기는 내경 1"(25.4mm), 길이 150mm의 fixed-bed 반응기를 사용하였으며, 촉매는 10g을 장착하여 실험을 수행하였다. Fig. 1은 DME를 제조하기 위한 반응실험 개략도를 나타내었다.

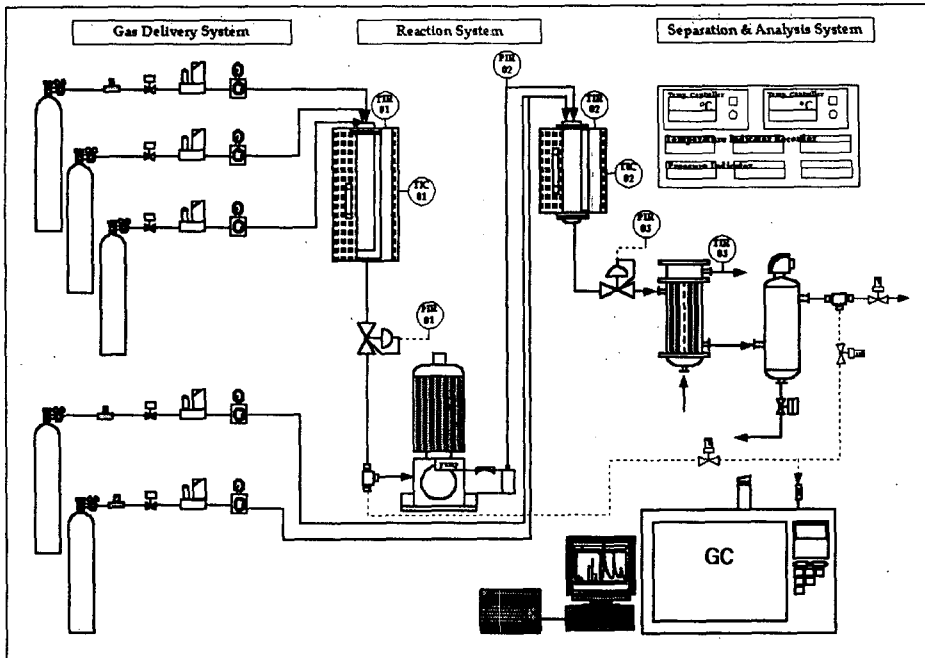


Fig. 1. Schematic diagram of CO<sub>2</sub> Dry reforming process and DME production system

CO<sub>2</sub> dry reforming 반응의 thermodynamic data와 kinetics data를 도출하고자 반응기 상·중·하 부위에 온도센서와 압력센서를 각각 설치하고 CO<sub>2</sub> dry reforming에 의해서 생성되는 물을 분리하기 위해서 separator를 설치하였으며 생성가스는 in-situ GC(영린기기, M600D)로 분석하였다. carboxen 1000 컬럼과 TCD 검출기를 사용하였다. GC는 반응기의 출구와 온라인으로 연결하여 사용하였으며, 샘플링 밸브로 주입되기 전에 응축을 방지하기 위하여 수분 제거 장치를 통과하도록 하였다. 메카니즘을 고찰하기 위하여 FT-IR (Perkin-Elmer Spectro 2000)을 이용하여 CO<sub>2</sub>와 HCO 등의 wavenumber에 대응하는 중간생성물을 분석하여 반응의 중간체(intermediates)에서 반응에 참여하는 기능분자로부터 메카니즘을 추정하였다.

#### 4. 결과 및 토론

##### 4-1. 수증기의 영향

일반적으로 이산화탄소 개질반응 촉매설계할 때, 수증기 개질반응의 촉매로서 사용된 금속의 활성도가 판단의 기준이 되고 있다. 이산화탄소 개질반응의 촉매는 수증기 개질촉매를 그대로 적용하면서 개선되기 시작하여, 본 연구에서도 수증기 개질촉매에서 우수한 Haldor - Topsoe에서 제공한 R67 촉매를 사용하여 CO<sub>2</sub> dry reforming 반응을 수행한 결과 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다. R67 촉매는 MgAlO를 담체로하는 촉매로써 처음에는 활성이 매우 높으나,

20시간 이내에 촉매의 활성이 급격하게 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구실에서 제조한 NiO-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 30시간 경과후 20%이상의 deactivation되는 것을 확인할 수 있으며, 특히 CO<sub>2</sub> 전환율이 크게 감소하여 H<sub>2</sub>와 CO로의 전환율이 30%에 미치는 결과를 보였다.

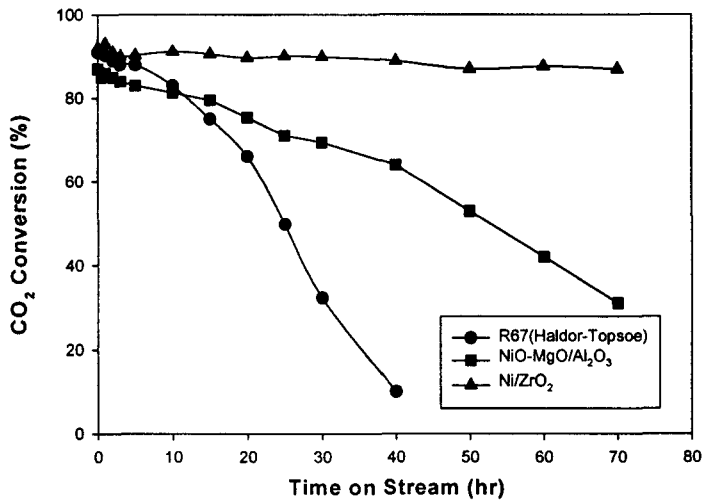


Fig. 2. Activity of various catalysts for CO<sub>2</sub> dry reforming of methane at 850°C.

Reaction conditions : CH<sub>4</sub>/CO = 1, System pressure = 1.5atm, GHSV = 3,800hr<sup>-1</sup>

그러나 Ni/ZrO<sub>2</sub> 촉매는 100시간이 경과하여도 활성이 크게 감소하지 않고 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

Table 2은 DTA-TGA를 이용하여 각각의 촉매에 대하여 코크 형성에 대한 고찰을 위하여 500°C까지 온도를 상승시키면서 무게감량을 측정하였다. 측정결과 코크 형성은 R67 > NiO-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/ZrO<sub>2</sub> 순서로 활성실험에서 보여준 결과와 일치하는 결과를 보였으며, 따라서 코크의 형성이 합성가스를 제조하는데 주요한 부반응임을 보여주고 있다.

Table 2. Activities and coke formation rate of various catalysts<sup>a</sup>

Catalysts	CH <sub>4</sub> conversion(%)		CO <sub>2</sub> Conversion(%)		Rate of coke formation <sup>b</sup>
	1 h	30 h	1 h	30 h	
R67	87.6	30.5	90.3	32.3	4.2 × 10 <sup>4</sup>
NiO-MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	65.7	86	69.4	2.3 × 10
Ni/ZrO <sub>2</sub>	91.2	85.4	93	89.9	5.2

<sup>a</sup> Reaction conditions : CH<sub>4</sub>/CO = 1, System pressure = 1.5atm, GHSV = 3,800hr<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> Calculated from total carbon content in the used catalysts ( $\mu\text{mol C/g-cat h}$ )

수증기를 첨가한  $\text{CO}_2$  개질반응의 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 합성가스 제조를 위한  $\text{CO}_2$  개질반응에서는  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ 의 비가 1:1일 경우  $900^\circ\text{C}$ 에서도 전환율이 60%를 넘지 못하였으나, 수증기를 첨가하였을 경우 수증기 개질반응과 유사한 거동을 보여주고 있다. 이는 Ni 촉매의 경우 수증기에 의해서 탄소침적 반응인 일산화탄소 불균형반응 (Boudart 반응)에 의한 반응경로에서 합성가스제조하기 용이한 반응경로를 제공하는 것으로 사료된다.

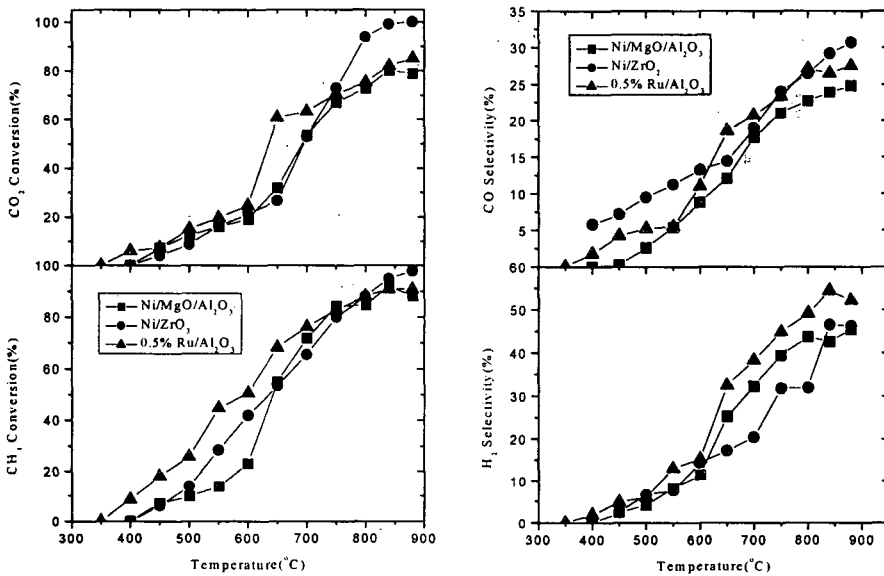


Fig. 3. Results of  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  reforming in the presence of steam over various catalysts i increasing temperature; (a) a plot of the methane and carbon dioxide( $\text{CO}_2$ ) conversion and (b) the selectivity of hydrogen and carbon monoxide( $\text{CO}$ )

Fig. 3의 결과에서 우수한 촉매성능을 나타내는 Ni/ZrO<sub>2</sub> 촉매에 대하여 수증기의 양에 따른  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 비와 각 반응물의 전환율에 대한 결과를 Fig. 4.에 나타내었다. 여러 가지의 수증기 molar ratio에 대하여  $750^\circ\text{C}$ 에서 5시간 실험을 수행한 결과로써 메탄의 경우 수증기가 증가할수록 전환율이 증가하였으며, 역으로 수증기의 전환율은 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이산화탄소의 전환율은  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{steam} = 1.5:1.0:1.0$ 일 때 최상의 전환율 보여주고 있으며, steam의 양이 증가할수록 감소하는 경향을 보여주고 있다.

수증기와 이산화탄소 개질반응이 흡열반응임을 전제로 하면, 이는 수증기의 증가로 인하여 수증기와 메탄의 반응에서의 반응엔탈피 ( $247\text{kJ/mol}$ )가 이산화탄소와 메탄의 반응에서의 반응엔탈피 ( $261\text{kJ/mol}$ )보다 낮은데서 기인한 것으로 보여지며, 따라서  $\text{H}/\text{C}$ 의 비가 증가하는 것도 수증기 개질반응으로 반응경로가 바뀌는 것으로 판단된다. 그러나 수증기가 증가할수록 수증기의 전환율과  $\text{CO}_2$ 의 전환율이 감소하는 것으로 Fig. 4에서 나타내듯이 메탄의 활성화에 필

요한 산화제로 일정한 몰수로만 반응함을 알 수 있다.

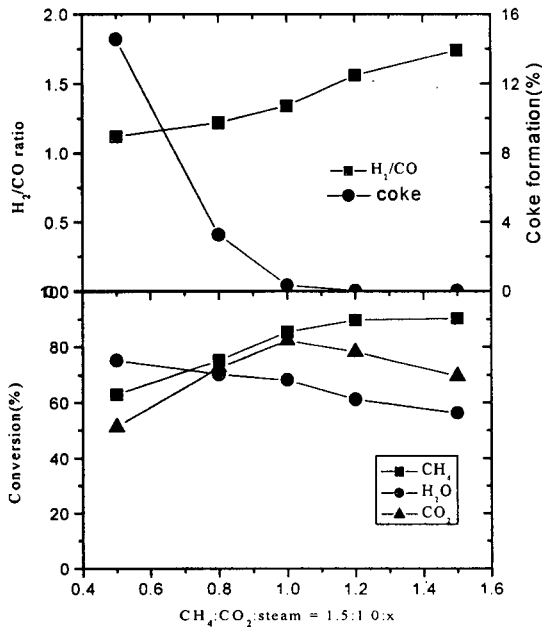


Fig. 4에서 H<sub>2</sub>/CO의 비는 steam의 농도에 민감하게 반응하는 것으로 보여지며, CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 1.5 : 1.0일 때 steam의 양을 0.5에서 1.5까지 변화시킬 때, H<sub>2</sub>/CO의 비는 1.12에서 1.74까지 변화하는 것으로 나타났다. 이는 반응물의 H/C의 양이 증가할수록 H<sub>2</sub>/CO의 비도 증가하는 것을 보여주는 한 예라고 할 수 있다.

또한 steam의 양이 증가할수록 탄소 침적이 급격하게 감소하는 것으로 나타나, 최적조건에서는 탄소의 침적이 거의 일어나지 않고 대부분의 반응물이 합성가스 반응에 참여하는 것으로 보여진다.

Fig. 4. The effects of steam ratio on the CO<sub>2</sub> reforming of methane reaction over Ni/ZrO<sub>2</sub> at 750°C, 1 atm for 5 hrs.

#### 4-2. 반응 메커니즘

CO<sub>2</sub> 개질반응(dry reforming) 촉매표면의 hydroxyl group의 참여가능성을 밝히기 위하여 합성가스 제조에 사용한 Ni/ZrO<sub>2</sub> 촉매를 FT-IR을 이용한 실험을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Ni/ZrO<sub>2</sub>촉매상에서 FT-IR로부터 얻은 결과와 대응하는 적외선 밴드(infrared bands)을 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Assignment of infrared bands for adsorbed species on zirconia

IR bands(cm <sup>-1</sup> )	reference	Assignment
3,500~3,200	[7]	H Bonded in O-H
2,360~2,340	[7]	Gas Phase CO <sub>2</sub>
1,637	[7]	Asymmetric ν <sub>C=O</sub> in HCO <sub>3</sub>
1,398	[8]	δ <sub>C-O-H</sub> in HCO <sub>2</sub>
1,081~1,019	[7]	O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>

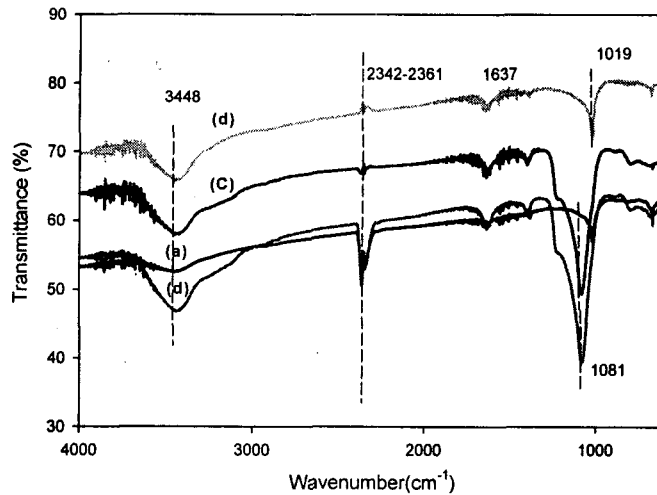
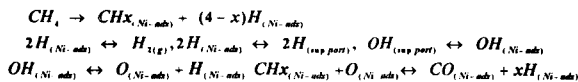


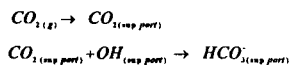
Fig. 5 IR spectra obtained for Ni/ZrO<sub>2</sub> at 298K after CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> reforming reaction

Fig. 5와 Table 3의 FT-IR 결과를 바탕으로, 이산화탄소와 메탄의 개질반응에 참여하는 functional group은 bicarbonate인 HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>와 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>이며, 이는 촉매의 담체내에서 OH, CO 및 H<sub>2</sub>O을 생성하는 반응에 참여하는 것으로 보여진다. 이에 대한 반응 메커니즘을 Fig. 6에서의 네가지의 반응 메커니즘을 제시할 수 있다. 즉, (1) 촉매상에서 메탄의 활성화와 수소의 표면 확산에 의한 침투 (2) 중간체인 carbonate와 bicarbonate의 생성 (3) 중간체의 형성과 분해에 따른 생성물 제조(CO, H<sub>2</sub>O)과 (4) 담체내에서 수소화 및 탈수소화 반응이다. 여기서 수소의 생성은 촉매 표면에서 spillover에 의해서도 생성되며, CO는 주로 담체에서 생성되는 것으로 보여진다.

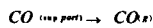
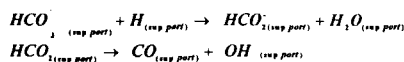
1.Methane activation on the catalyst and surface diffusion of Hydrogen



2. Carbonate and bicarbonate formation



3. Formation and decomposition of intermediates



4. Hydration and dehydration

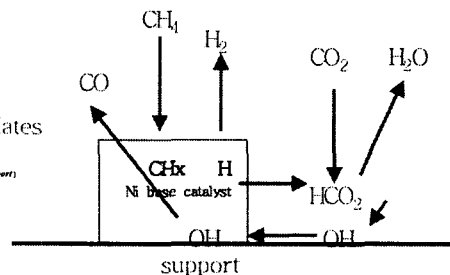
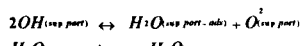


Fig. 6. Scheme and reaction steps for the reforming with carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



## 5. 결 론(향후계획)

본 기초연구에서는 DME 소형 Pilot plant를 구축하기 위한 CO<sub>2</sub> dry reforming 반응에 의한 합성가스를 제조하는 몇가지 촉매를 이용하여 반응을 수행하였다. 탄화수소의 개질반응에서 촉매의 비활성화의 주원인으로 활성상의 소결, 피독, 상변화, 코크형성 등이 있지만 천연가스 개질반응에서는 코크 침적에 의한 촉매활성 저하가 가장 심각한 요인으로 알려져 있다. 그러나 본 실험결과를 바탕으로 수증기의 첨가는 최적의 메탄과 이산화탄소의 전환율을 얻으면서 H<sub>2</sub>/CO의 비가 1.5이하인 합성가스를 제조할 수 있었다. 특히 반응물의 H/C의 비가 생성물의 H<sub>2</sub>/CO의 비와 밀접한 관계가 있음을 증명하였으며, 향후 이를 바탕으로 합성가스 제조 최적 조건을 산정할 수 있을 것으로 기대된다.

또한 반응에 참여하는 functional group으로 carbonate와 bicarbonate를 FT-IR 실험을 통하여 얻었으며 이 중간생성물이 합성가스를 제조하는데 중요한 중간체임을 증명하고 중간체의 생성을 조절하여 H<sub>2</sub>/CO의 비를조절할 수 있을 것으로 보여진다. 향후 상용화를 위하여 코크를 제거 또는 재생하는데 크게 영향을 미치는 산소나 수증기를 사용하는 혼합 개질반응을 구축하고 실증용 실험장치인 4Nm<sup>3</sup>/hr 합성가스 제조장치를 구축하여 DME 제조에 필요한 기본 엔지니어링 데이터와 설계도면을 확보하고자 한다.

## 6. 참고문헌

1. J.-H. Kim, Dong Jin Suh, Tae-Jin Park, Kyung-Lim Kim, *Applied Catalysis A:General* (2000), 191-200
2. Jong-San Chang, Sang-Eon Park, Hakze Chon, *Applied Catalysis A:General* 145(1996) 111
3. V.R. Choudhary, B.S. Uphade, A.S. Mammam, *Applied Catalysis A:General* 168(1998) 33-4
4. 백영순, 김보영, 조원일, *공업화학*과 전망, Vol 2, No 3 (1999) 54-63
5. 산업자원부, "천연가스를 이용한 액체연료 제조기술개발 기획연구", 97-E-ID02-P-14 (1998)
6. J.H. Bitter, W. Hally, K. Seeshan, J.G. van Ommen, J.A. Lercher, *Catalysis Today*, 29(1998) 349-353
7. P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, J.A. Anderson, A. Guerrero-Ruiz, *Applied Catalysis A: General* 202(2000) 183-196
8. Y. Amenomiya, Y. Morikawa, G. Pleizier, *J. Catal.* 46 (1977) 431