

DME 직접반응을 위한 촉매 개발

모용기, 조원일, 이승호, 주우성, 백영순, 양윤빈, 이경해, 장은미
한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터

Development of Catalyst for DME Direct Synthesis

Yonggi Mo, Wonihl Cho, Lee Seung Ho, Woo Sung Ju, Young Soon Baek,
Yan Yun Bin, Kyung Hea Lee, Eunmee Jang
KOGAS R&D Division LNG Technology & Research Center

1. 서론

공기오염은 전 세계 가장 중요한 환경오염중의 하나이다. 특히 버스, 트럭과 같은 자동차에서 배출되는 배출가스에는 많은 양의 NO_x, 분진 그리고 검댕 등이 포함되어 있고 이로 인하여 많은 대기환경오염이 발생하기 때문에 기존의 가솔린, 디젤 등의 연료를 대체할 깨끗한 연료가 요구되어왔다. 현재 냉매 대신 사용되고 있는 Dimethyl Ether (DME)는 낮은 점화온도로 인하여 높은 세탄가를 갖고 있다. DME는 탄소와 탄소의 직접결합이 없기 때문에 디젤엔진을 위한 연료로서 사용하였을 때 분진이 발생하지 않는다. 또한 NO_x 발생량이 현저하게 감소함으로써 엔진을 고효율로 운전이 가능하다.[1] 이러한 이유로 청정에너지로 각광받는 DME는 새로운 ULEV(Ultra Low Emission Vehicle)의 환경 규제치를 만족할 수 있는 고효율의 미래 대체 에너지원이다.

DME 제조를 위한 촉매는 합성가스로부터 메탄올을 제조하고 탈수반응을 이용하여 DME를 제조하는 이단계 간접 합성반응과 합성가스로부터 DME를 직접 제조하는 직접 합성반응으로 나눌 수 있다. 이단계 간접 합성반응은 기존에 개발되어있는 메탄올 합성 공정을 그대로 이용하면서 탈수 공정만 추가하면 DME를 생산할 수 있고, 주요 반응이 둘로 나누어져 있어 공정의 안정성을 더 많이 확보할 수 있는 것이 장점이다. 그러나 두 단계의 공정으로 이루어져 있으므로 플랜트 장치비용, 촉매 제조비용 그리고 운전비용등이 증가하여 경제성이 떨어지는 단점이 있다. DME 직접 생산 공정은 이 모든 반응이 하나의 반응기에서 일어나므로 장치비와 운전비가 절감되고 촉매 제조비용도 현저하게 감소하여 간접 합성 반응에 비하여 플랜트의 규모가 작아지고 공정을 단순화 시킬 수 있는 장점이 있다.

이 연구에서 DME 직접반응을 위한 촉매는 상업적으로 많이 사용되는 Cu-Zn-Al을 기본으로 다양한 첨가제를 이용하여 제조하였고 고정층 반응기에서 반응성을 테스트 하였다.

2. 이론(실험 및 방법)

2-1 물리화학적 특성

DME는 매우 간단한 구조의 에스테르 화합물로서 CH₃OCH₃의 화학식을 갖는다. DME의 물리적 특성은 프로판이나 부탄과 같은 액화석유가스의 특성과 유사하다. DME는 파란 불꽃을 보이며 연소하고 순수한 상태에서 또는 에어로졸 상태에서 과산화물을 형성하지 않는 특징을 갖는다.

메탄과 달리 에테르와 비슷한 향을 갖기 때문에 DME는 부취제가 필요하지 않는다. DME의 물리적 특성은 다른 연료들과 Table 1.에 자세하게 비교하였다. 상업적으로 사용되어지는 가솔린과 디젤연료의 값은 아래 표에서 보여주고 이 값들은 바이오가솔린과 바이오디젤에서 요구되어질 수 있는 값과 비슷하다.

Table 1. Comparison of Dimethyl Ether's Physical Properties to Commonly Used Fuels[2]

	Methane	Methanol	DME	Ethanol	Gasoline	Diesel
Formula	CH ₄	CH ₃ OH	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ CH ₂ OH	C ₇ H ₁₆	C ₁₄ H ₃₀
Molecular weight (g/mol)	16.04	32.04	46.07	46.07	100.2	198.4
Density (g/cm ³)	0.00072 ^a	0.792	0.661 ^b	0.785	0.737	0.856
Boiling point ^c (°C)	-162	64	-24.9	78	38-204	125-400
LHV ^d (kJ/cm ³)	0.0346 ^a	15.82	18.92	21.09	32.05	35.66
LHV (kJ/g)	47.9	19.99	28.62	26.87	43.47	41.66
Exergy ^e (MJ/L)	0.037	17.8	20.63	23.1	32.84	33.32
Exergy ^e (MJ/kg)	51.76	22.36	30.75	29.4	47.46	46.94
Carbon Content ^d (wt%)	74	37.5	52.2	52.2	85.5	87
Sulfur content ^d (ppm ^f)	~7-25	0	0	0	~200	~250

^a Values per cm³ of vapor at standard temperature and Pressure
^b Density at P=1atm and T=-25°C.
^c Data reproduced from reference [4].
^d Data reproduced from reference [3].
^e Data reproduced from reference [5].
^f Mass basis

2-2 환경과 건강

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 환경적으로 매우 위험할 수 있고 발암물질이며 돌연변이를 유발한다. 많은 휘발성 유기화합물은 오존층을 파괴하고 그 결과 휘발성 유기화합물의 산업 배출물은 1990년 대기정화법(Clean Air Act Amendments)에 의해 제한되어왔다.

DME는 휘발성 유기화합물이지만 발암물질도 기형 유발물질도 그리고 독성물질도 아니다. DME의 수명과 지구 온난화 지수(Global Warming Potential)는 Good등[6,7]에 의해 제시되어 왔다. 그들의 결과에 따르면, DME는 대류권 수명이 5.1일을 지구온난화지수는 1.2(20년 시계), 0.3(100년 시계), 그리고 0.1(500년 시계)을 나타낸다. Table 2.는 Carbon Dioxide, Methane, 그리고 Dinitrogen Oxide의 지구 온난화지수를 DME와 비교하여 나타내었다.

Table 2. Global Warming Potentials [2]

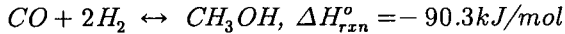
	Time horizon		
	20 years	100 years	500 years
DME ^a	1.2	0.3	0.1
CO ₂ ^b	1	1	1
CH ₄ ^b	56	21	6.5
N ₂ O ^b	280	310	170

^a Data reproduced from reference [6]
^b Data reproduced from reference [3]

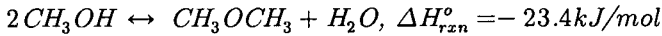
2-3. DME production

일반적으로 DME는 이단계 공정으로 생산되어왔다. 먼저 합성가스(syn-gas)를 만들고 이것을 메탄올로 변환시키는 메탄올 탈수공정(methanol dehydration)으로 DME를 제조한다.

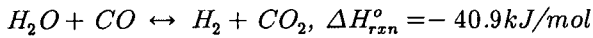
- Methanol synthesis:



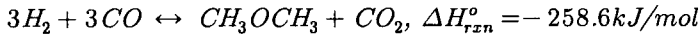
- Methanol dehydration:



- Water-gas shift:



- Net reaction:



이전의 이단계 공정에 의해 DME를 제조하는 autothermal reactor에 비하여 1단계 공정으로 DME를 제조하는 direct synthesis 공정이 상업화 되었다.[9-10] DME 직접 합성 공정은 하나의 촉매에서 위의 세 가지 반응이 동시에 일어나는 특징을 갖는다. 그러므로 DME 직접 반응을 위한 촉매개발은 이 반응의 효율과 생산성을 결정하는 가장 중요한 인자이다. 본 연구에서는 높은 수율의 DME 직접반응을 위한 촉매를 개발하여 외국에 의존하던 촉매의 국산화를 이루고 나아가 촉매의 상업화를 이루고자 한다.

2-4 촉매 제조

DME 직접반응을 위한 촉매의 제조에는 상업적으로 가장 많이 사용하는 Cu-Zn-Al을 기초로 다양한 첨가제를 이용하여 제조하였다. 사용된 시약은 Copper Nitrate Hydrate, Zinc Nitrate Hexahydrate, Sodium Carbonate, 그리고 여러 가지 금속화합물을 Aldrich사의 고순도 원료를 사용하여 촉매를 제조하였다. 촉매 제조 방법은 다음과 같다.

일정량의 Deionized Water에 Copper Nitrate와 Zinc Nitrate를 각각 용해시키고 다시 혼합시킨 후 첨가제와 같이 충분히 용해시킨다. 이때 온도는 60℃를 유지하고 교반장치를 이용하여 균일하게 혼합시킨다. 침전제로서 Sodium Carbonate를 이용하여 침전시키며 이때 사용되어진 침전 방법에 따라 촉매의 분산도가 결정된다. 침전은 pH가 7.00 ± 0.05 가 될 때까지 침전제를 투여하고 침전이 완료되면 1시간 이상 공기 중에 방치한다. 침전된 물질은 여과지를 이용하여 여과하고 건조기에서 120℃, 12시간 건조시킨다. 건조가 완료되면 powder로 만들고 소성로에서 소성시킨다. 이때 소성온도는 360℃, 소성시간은 4시간을 유한다. 소성이 완료되면 일정한 particle size를 갖도록 grinding과 filtering을 반복한다. 지금까지 제조된 물질은 메탄올 합성 촉매와 같은 역할을 하며 탈수촉매의 역할로는 γ -Al₂O₃ 또는 AlPO₄를 사용하고 Water-Gas Shift 촉매의 역할로는 Cu-Al₂O₃를 사용하였고 모두 일정한 particle size를 갖도록 grinding과 filtering을 반복하였다. 이 세가지 역할의 물질들은 특정 성분비로 혼합시킨 후 pelletizer를 이용하여 일정한 크기의 pellet을 만들어 반응 실험을 실시하였다.

2-5 실험 방법

DME 제조를 위한 원료물질은 H₂, CO, CO₂, N₂를 사용한다. 이때 합성가스 조성비 (H₂/CO)는 1.0을 유지하였고 CO₂와 N₂는 3%를 공급하였다. CO₂는 반응의 개시제로서 공급되고 N₂는 DME 합성시 발열반응으로 인한 급격한 온도 상승을 완화시키기 위하여 공급되었다. 이 공급가스는 Mass Flow Controller(MFC)를 이용하여 유량을 조정하였고 공급된 가스는 Compressor를 이용하여 원하는 압력으로 가압하였고 이후 가압된 가스는 mixed gas MFC로 유량을 조정하였다. 반응기의 압력은 반응기 후단에 위치한 Back Pressure

Regulator(BPR)을 이용하여 반응압력을 조정하였으며 생성물중 수분은 Liquid-Gas Separator를 통하여 제거한 후 Gas Chromatograph(GC)를 이용하여 생성물을 정량, 정성분석 하였다. 반응 온도는 반응기에 부착된 가열로를 이용하여 조정하였고 반응기 내부에 위치한 Thermocouple을 통하여 반응온도를 측정하였다. 본 연구에서 반응 온도는 260~280℃이고, 반응 압력은 50~80kg/cm² 그리고 GHSV는 3000~5000hr⁻¹의 범위에서 이루어졌다. 본 연구의 반응 장치에 대한 개략도를 Fig. 1.에 나타내었다.

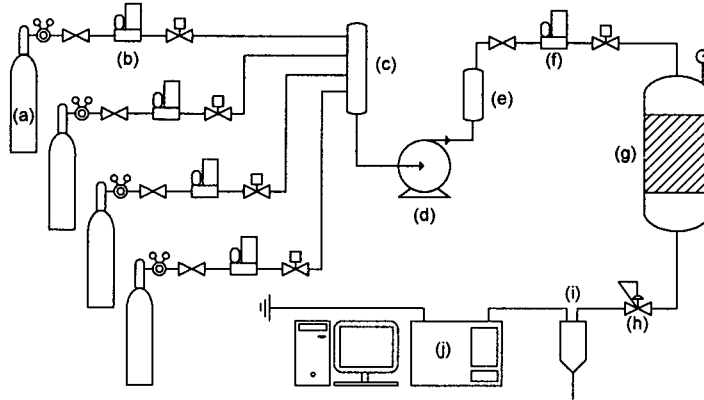


Fig. 1. Schematic Diagram for DME Direct Synthesis Process. (a) Feed gas cylinder(H₂, CO, CO₂, N₂), (b) Mass Flow Controller, (c) Damper Tank, (d) Compressor, (e) Buffer Tank, (f) Mass Flow Controller for Mixed gas, (g) DME Reactor, (h) Back Pressure Regulator, (i) Liquid-Gas Separator, (j) Gas Chromatograph

3. 실험(결과 및 고찰)

3-1. 촉매 제조 방법에 따른 촉매의 분산도.

(1) Electron Micro Probe Analysis(EPMA)를 통한 분석

촉매 제조시 침전방법에 따라 촉매의 분산도가 달라진다. fig. 2에서 보는바와 같이 (a)의 경우 metal solution이 들어있는 용액에 침전제를 첨가하여 최종 용액의 pH가 특정 값을 갖도록 하는 방식으로 제조한 경우이고 (b)의 경우는 metal solution과 침전제를 동시에 투입 하면서 용액의 pH가 항상 일정하도록 두 용액의 공급유량을 조절하는 방법이다. 이를 통하여 제조된 촉매는 fig. 3에서 보듯이 (a)와 (b)의 분산도가 크게 달라지는 것을 알 수 있다. Fig. 3의 (b)의 경우 상업촉매와 비교하여도 비슷한 분산도 보여주기 때문에 본 연구의 최종 목적인 상업화를 위해서도 (b)의 침전법을 이용하여 촉매를 제조하도록 하였다.

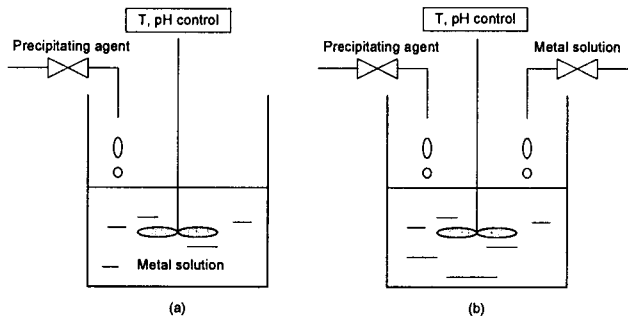


Fig. 2. Possible implementations of precipitation processes.

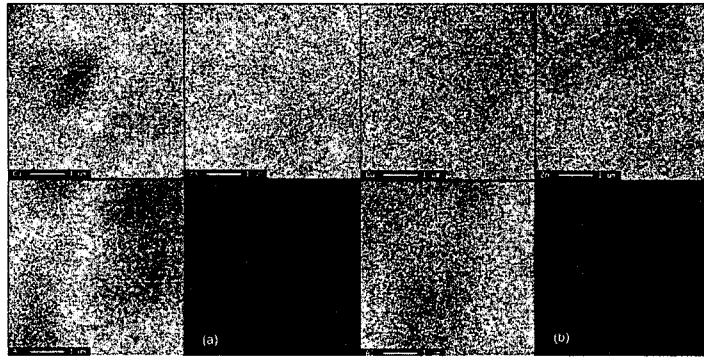


Fig. 3. Analysis by EPMA. (a) Preparation of catalyst by fig. 2(a). (b) Preparation of catalyst by fig. 2(b).

(2) DME 합성 반응에 따른 분석.

동일한 촉매를 위의 침전방법에 따라 다르게 제조하였을 경우 그 반응 결과인 CO conversion과 DME selectivity 그리고 productivity를 Table 3.에 비교하였다. Fig. 2의 (b)로 촉매를 제조한 경우 위의 Fig. 3의 (b)와 같이 분산도가 좋고 Table 3.의 (b)에서도 (a)와 비교하여 모든 면에서 더 좋은 결과를 나타내었다.

Table. 3. Compare of DME synthesis data by Precipitation method

	Precipitation (a)	Precipitation (b)
CO conversion (%)	68.02	74.01
DME Selectivity (%)	55.06	60.44
DME Productivity (kg/L.cat.hr)	0.75	0.87

3-2. DME direct synthesis

DME 직접 합성 반응의 결과를 Fig. 4.에 나타내었다. 현재 상업용 촉매로 많이 사용되고 있는 촉매를 본 반응기에서 실험한 결과와 우리가 개발한 촉매의 생산성(productivity)을 비교하면 KD-440-7이 더 높은 값을 갖는다. 또한 24시간 실험시 촉매의 deactivation 현상이 적게 발생하고 있어 장시간 촉매 활성이 유지되는 것으로 판단된다.

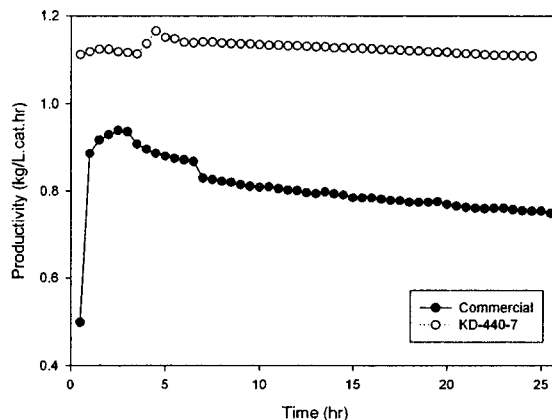


Fig 4 Productivity on DME Direct Synthesis

Table 4. Comparing with commercial catalyst

	Commercial	KD-440-7
Reaction Temperature (°C)	260	260
Reaction Pressure (kg/cm ²)	50	60
GHSV (hr ⁻¹)	4000	4000
CO conversion (%)	78.33	89.69
DME Selectivity (%)	53.06	65.12
DME Productivity (kg/L.cat.hr)	0.80	1.13

4. 결론

본 연구에서 제조된 DME 직접반응을 위한 촉매는 기존의 상업용 촉매보다 합성가스의 전환율이 뛰어나고 그로 인하여 DME 생산성이 크게 향상됨을 알 수 있다. 본 촉매를 이용하여 DME Commercial Plant를 건설하면 DME 간접 합성방법에 비하여 더 작은 규모의 반응 장치로 더 많은 DME를 생산할 수 있어 장치비용과 운전비용을 크게 감소시킬 수 있다.

5. 참고문헌

1. C.C. Sorenson, S.-E. Mikkelson, SAE Paper 950964, 1995.
2. Troy A. Semelsberger, Rodney L. Borup and Howard L. Greene, Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel, Journal of Power Sources, 2005.
3. M.Q. Wang, H.S. Huang, A full fuel-cycle analysis of energy and emission impacts of transportation fuels produced from natural gas, ANL/DSD-40 1999.
4. J.G. Speight, Perry's Standard Tables and Formulas for Chemical Engineers, McGraw-Hill, New York 2003.
5. B. John, Hansen S, Fuels and Fuel Processing Options for Fuel Cells 2nd International Fuel Cell Conference, Lucerne, CH, 2004.
6. D.A. Good, J. Hanson, J.S. Francisco, A.K. Jain, D.J. Wuebbles, J. Geophys. Res. 103 (1998) 28181-28186.
7. D.A. Good, J. Hanson, J.S. Francisco, Z.J. Li, G.R. Jeong, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 10891-10898.
8. T. Fleisch, Prospects for DME as a multi-purpose fuel IBC Gas to Liquids Conference, Milan, Italy, 2002
9. T.H. Fleisch, A. Basu, M.J. Gradassi, J.G. Masin, Stud. Surf. Sci. Catal. 107(1997) 117-125.
10. A.M. Rouhi, Chem. Eng. News 73 (1995) 37-39