



새로운 대체연료 – 디메틸에테르 DME, Multi Source – Multi Purpose Fuel

이영재

한국에너지기술연구원, yjl@kier.re.kr

에너지원의 다원화와 환경공해의 저감, 그리고 지구온난화가스의 저감은 인류가 21세기에 해결해야 할 가장 큰 과제의 하나이다.

DME(dimethyl ether)는 하나의 산소분자와 두 개의 메탄기가 결합된 에테르화합물(CH_3OCH_3)로서, 덴마크의 할더토프소, 미국의 Air Products & Chemicals, 일본의 NKK 등에서 잇달아 새로운 직접합성기술을 개발함에 따라서, 기존의 석유계 연료와 가격경쟁력을 가질 수 있을 것으로 전망되는 청정 대체연료이다.

DME가 장래의 연료로서 유망시되는 점은, 천연가스나 석탄으로부터는 물론, 바이오매스나 폐플라스틱 등에 의해서도 제조가 가능하며, 그 사용처도, 발전용, 민생용, 자동차용 등 광범위하게 걸쳐 있어서, 가히 multi source-multi purpose라고 칭할 수 있기 때문이다.

특히, 디젤자동차에 적용하는 경우에는, 디젤 엔진의 가장 큰 장점인 고효율을 그대로 유지하면서, 가장 큰 단점인 PM을 제거할 수 있으며,

배기가스재순환기술(EGR)을 적용하여 NO_x 도 대폭 저감할 수 있다.

그리고, LPG와 유사하게 상온 약 6기압에서 액화가 가능하므로, 기존의 LPG 인프라인을 그대로 활용할 수 있다는 것도, 다른 하나의 장점이다.

이미, 각국에서 소규모가스전을 활용한 DME의 상용화를 추진하고 있어서, 2006년 경에는 양산이 가능할 것으로 전망되며, 초기에는 대량 소비가 가능한 발전용으로서의 사용이 유망시되나, 늦어도 2010년 이전에는 디젤자동차용 대체연료로서 사용될 것으로 전망된다.

이에, 신에너지로서의 DME의 필요성, 전통적 또는 새로운 DME 생산기술 현황, DME자동차 기술개발 현황, DME 보급체계 및 DME를 이용한 수소생산기술 등 관련된 제반 기술동향을 정리함으로써, 전문가를 비롯한 관계자 여러분의 관심을 불러 일으켜, 청정 대체연료인 DME의 실용화 보급 활성화에 기여하고자 한다.

신에너지 DME의 필요성

오 전 근

SK(주) 대덕기술원 수석연구원, jeonoh@skcorp.com

Gas-to-Liquid의 필요성

지구상에 매장되어 있는 전통적인 화석에너지를 석유기준으로 환산하면 석유가 2.2조 배럴, 가스가 3.1조 배럴, 석탄이 24.9조 배럴 규모라고 추정하고 있다. 석유는 채굴비용이 적고 이용이 편리하여 가장 많이 사용되고 있는 에너지이지만 중국과 인도 등 개발도상국의 급속한 경제 발전으로 인한 그림1과 같은 급격한 소비 증가로 수급 불균형이 예상되고 있다.

가스는 석유에 비해 매장량이 풍부하지만 전세계 매장량의 3/4는 중동 및 구소련 지역에 분포하고 있고 인구 밀집 지역에서는 천연가스가 부족하여 가스의 충분한 활용이 되고 있지 않다. 3,000Km 이내에 매장된 가스는 파이프라인을 이용하여 개발하는 것이 경제적이거나 원거리에 매장된 가스는

액체상태로 전환하여 운송 및 저장을 하는 방식으로 사용하는 것이 경제적이다. 가장 대표적인 액화가스 에너지로는 LNG 방식이 있다. LNG가 경제성을 지니기 위해서는 인근 천연가스가 매장되어 있지 않은 시장을 대상으로 연산 500만톤급 이상의 대규모 플랜트를 건설하여야 한다. LNG사업은 대규모 자본이 투입되어야 하기 때문에 LNG를 수입하는 국가와 take or pay 조건의 공급계약체결이 선행되어야 하므로 새로운 LNG 플랜트를 건설하는 프로젝트는 매우 어렵게 진행되고 있는 실정이다. 전세계 LNG의 3/4 이상은 일본 및 한국임을 볼 때 LNG는 정부의 대대적인 정책적 지원과 함께 특수한 조건에서 시장성을 확보하고 있다고 볼 수 있다.

에너지 수요의 증가는 주로 수송 에너지의 증가에 주로 기인하며 2020년까지 전세계 수송 에너지의 수요는 현재의 2배 수준으로 증가할 것으로 예상하고 있다. 특히 환경오염을 줄이기 위한 청정 에너지에 대한 요구가 증대하는 가운데 미개발 천연가스를 액체연료로 전환하는 GTL(gas-to-liquids)에 대한 관심이 증대하고 있다. GTL은 주로 FTD(fischer-tropsch diesel), DME(dimethyl ether), 메탄올을 화학적 전환 방법을 통해 만든 합성연료(synthetic fuels)를 통칭하고 있다. 협의의 GTL은 FTD를 의미한다. GTL 기술은 전통적인 석탄액화(CTL: coal-to-liquids) 기술을 근간으로 발달하고 있다. GTL이 주목을 받는 이유는 CTL에 비하여 기술적으로 용이하고 경제성이 높기 때문이다. GTL이나 CTL이 만들어 내는 에너지는 동일한 형태이기 때문에 향후 천연가스 자

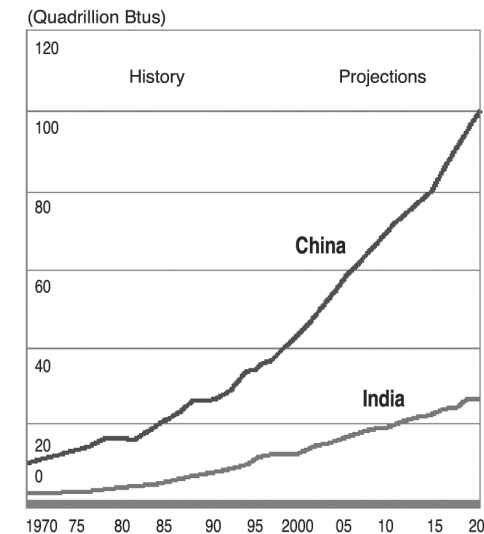


그림 1. 중국과 인도의 에너지 사용량 예측.

원이 고갈되는 경우 매장량이 풍부한 석탄 이용으로 관심이 이동할 것이다. 또한 합성 연료는 biomass 등을 원료로도 제조할 수 있기 때문에 재생연료(renewables)로서도 적합하다.

DME의 필요성

GTL 합성연료의 하나인 DME는 [표 1]에서 다른 연료와 비교한 바와 같은 물성을 지니고 있다. DME는 프로판과 부탄의 중간 정도의 증기압을 지니고 있어 저장 및 이용에 있어서 LPG와 매우 유사하다. DME는 동일 부피에서 LPG보다 적은 열량을 지니고 있으나 메탄을 보다는 많은 열량을 지니고 있다.

DME는 55이상의 높은 Cetane가를 지녀 압축 착화방식의 디젤엔진의 연료로 사용할 수 있다. 디젤엔진은 스파크 점화(spark ignition)방식의 휘발유, LPG, CNG 차량에 비해서 매우 높은 에너지효율을 지니고 있어 경제적인 뿐만 아니라 온실가스 등의 배출이 적다. 자동차 배출가스 오염을 줄이기 위해 CNG 차량이 운행되고 있으나 300기압 이상으로 유지하는 데에서 기인한 안전의 문제 및 고가의 차량 가격 등으로 인해 해외에서는 경제적인 성공을 거두지 못하고 있다. 또한 CNG 차량은 [그림 2]에서 나타낸 바와 같이 동일 거리주행에 필요한 연료의 부피가 diesel의 5배 수준으로 단거리를 운행하는 차량에 적용이 제한되어 있다. 그러나 DME는 압축 착화 방식의 고효율 디젤 엔진에 사용하여 단위 발열량이 낮음에

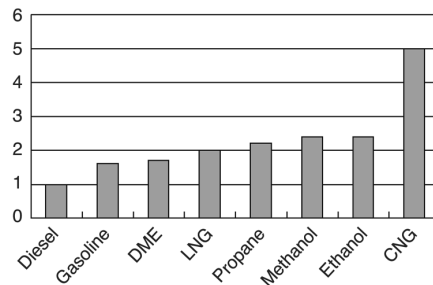


그림 2 동일거리 주행에 소요되는 상대적인 연료 부피(Source: BP-Amoco 테스트 결과).

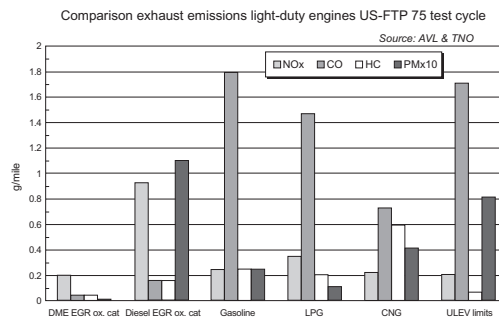


그림 3 소형 엔진에 관한 DME 엔진과 다른 엔진에서의 배출 가스 비교.

도 불구하고 [그림 2]와 같이 휘발유 차량과 동일한 수준의 단위 부피 당 주행거리를 나타내는 장점이 있다.

특히 DME 엔진에서 배출되는 배기가스는 [그림 3]에서 나타낸 바와 같이 매우 청정한 수준을 보이고 있어 강화되는 배출가스 규제수준을 적은 비용으로 충족시킬 수 있다. 단지 NOx 발생 억제를 위하여 EGR(exhaust gas recirculation)의 적

표 1. DME의 물성 비교

		LNG	경유	프로판	부탄	메탄올	DME
저위발열량	Kcal / L	5,180	8,530	5,450	6,230	3,770	4,600
액비중	Kg / L	0.425	0.84	0.49	0.57	0.796	0.668
Cetane가			35~53	5	10	3	> 55
비점	°C	-162	180~360	-42	-0.5	65	-25
공연비	Kg / Kg	16.0	14.7	15.6	15.4	6.5	9.0

표 2 GTL 에너지의 경제성 비교(2001. 10. 일본에너지경제연구원 보고서)

	Feed Gas Cost \$/MMBTU	CIF Price \$/BBL \$/Ton	Fuel Candidates for Substitution			
			Diesel	Premium Diesel	LPG	LNG
FT Synthesis	0.5	25.1	◎	◎		
	0.75	27.2	○	◎		
	1.0	29.4	△	◎		
	1.5	34		◎		
Methanol	0.5	100.6	○			
	0.75	108.8	△			
	1.0	117.6	△			
	1.5	134.6				
DME	0.5	109.4	◎		◎	○
	0.75	120.2	◎		◎	△
	1.0	131.6	◎		◎	
	1.5	153.1	△		△	

용이 필요하다.

DME의 용도는 디젤엔진 뿐만 아니라 다른 여러 가지 용도가 있다. DME를 LPG의 대체 에너지로 사용하는 것이 이중의 하나인데 이는 중국 및 인도 등의 LPG 등 청정에너지의 수요 급증에 따른 석유 대비 LPG 가격의 지속적인 상승 경향이 있어 DME로의 대체 가능성이 있다. [표 2]에서 나타낸 바와 같이 DME는 LPG 대비 경쟁력이 있는 대체에너지로 생산 및 공급의 가능성이 있다.

DME는 수입 가격면에서 LNG와도 경쟁할 수 있는 조건으로 생산할 수 있다. 특히 LNG는 수입 인수 기지의 건설 투자비가 DME 인수 기지에 비해 3~5배가 소요되고 -165°C 이하의 초저온 냉동 기지 운영에 높은 비용이 소요되며, 공급에 필요한 배관망 건설비용 등을 감안할 때 발전소 연료로서도 DME가 특정조건에서 LNG 보다 경쟁력을 가질 수 있다고 분석되고 있다.

또한 DME는 합성 연료의 특성인 고순도 물질로서 유황이 전혀 포함되어 있지 않기 때문에 fuel cell 연료로서도 적합하다. 특히 reforming이 메탄

에 비해 낮은 온도에서 이루어질 수 있기 때문에 CO, H₂로 구성된 합성가스 생산에 매우 적합하다. 이에 따라서 수소, 암모니아, 초산, 포름알데히드 등의 산업용 원료로서, DME를 유용한 원료 물질로 사용할 수 있다. 또한 미래의 수소에너지 시기에 DME는 수소에너지를 저장 및 보급하는 매체로서의 장점이 예상되고 있다.

DME 에너지의 보급 전망

DME는 메탄올을 탈수반응시켜 만들어 지는 물질로서 이미 뉴질랜드에서 methane-to-gasoline의 공정에서의 중간 단계에서도 만들어 지는 물질이다. 최근 GTL 기술의 발달에 따라 단일 반응기 train 규모에서도 일일 5,000톤의 메탄올을 생산할 수 있는 기술이 개발됨에 따라서 DME는 천연가스가 풍부하고 입지 조건이 우수한 곳에서는 톤당 \$100 이하의 가격으로 생산이 가능하다. DME를 대량 생산하는 공장은 아직 건설되고 있지 않고 있으나 일본 등의 선진국의 DME 생산 계획에 따르면 2005년~2007년 사이에 첫번째 DME 대량 생산이 이루어 질 것으로 전망된다.

DME는 금속 계통에 대한 부식성은 없으나 DME가 지니고 있는 유일한 문제점으로 지적되고 있는 것은 일부 고무 계통에 대한 부식성을 지니고 있는 점이 LPG와 다른 점이다. 이에 따라서 LPG 보급 시스템을 이용하는 경우 일부 설비의 고무류는 적절한 재질로 교환되어야 한다.

DME를 에너지로서 사용하기 위해서는 대량

생산에 의한 가격의 저하가 필수적이나 DME자동차 등의 수요처가 개발되어 있지 않은 점이 향후 DME 에너지의 상업화에 있어서 가장 큰 고민거리이며 이를 해결하기 위해서는 우선적으로 산업용이나 발전용 용도로서 대규모 소비처를 발굴하는 것이 초기 DME 에너지의 양산을 위해서 가장 중요한 선결조건이다.

전통적 DME 생산 기술 및 국내 기술 현황

전기원 · 노현석

한국화학연구원 화학기술부, {kwjun, hsroh}@kriech.re.kr

디메틸에테르(DME)는 무독성이며 환경친화적인 성질로 인하여 오존층 파괴의 주범인 기존의 CFC를 대체하여 헤어스프레이, 먼도크림 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 이용하는바, 본 글에서는 전통적 DME 생산기술 및 국내 기술 현황에 대하여 간략히 서술하고자 한다.

DME 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. LEL(lower explosive limit)이 LPG보다 60% 높아 폭발위험이 대폭 낮아지며 연소열이 탄화수소보다 35% 적고 methylene chloride, 물, 에탄올 등과 혼합시 0 flame extension이 가능하다. 그리고 DME는 LPG와 달리 극성 무극성 용매 모두에 높은 용해도를 가지고 있어 분사제로 매우 유리한 장점을 지니고 있다.

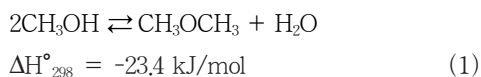
국내 DME 시장은 약 5,000~7,000톤/년 수준으로 메탄올 탈수공정으로 생산하고 있다. LG화학에서 1983년 이후 DME공장이 준공된 이래 연산 3,000톤 규모로 생산되어 왔으며, 최근 들어 대흥산업에서 연산 4,000톤 규모의 공장을 건설하여 생산을 시작했다. 현재 국내에서 생산되는 DME는 디메틸 설페이트(dimethyl sulfate)의 생산과 락카 페인트 분사제에 사용되고 있다. 분사제로서의 장점 때문에 국내에서의 DME 수요가 증가할 것으로 예상된다.

현재까지의 DME 사용량은 그리 대단한 것은 아니었으나, 최근에 DME가 디젤엔진의 대체 청

정연료로 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 연간 300만톤을 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.

DME 생산 기술

메탄올의 탈수에 의한 DME 생성 반응식은 다음과 같다.



DME를 연료로 사용하기 위해서는 메탄올 합성 기능과 탈수반응 기능이 적절히 조화된 촉매를 사용하여 합성가스($\text{CO} + \text{H}_2$)로부터 DME를 직접 생성하는 방법이 평형수율의 제한을 완화시킬 수 있다는 점에서 더 경제적인 것으로 평가되었으나 최근 들어 1단계법을 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 [그림 1]과 같다.

메탄올이 펌프에 의하여 예열기를 거쳐 증발기

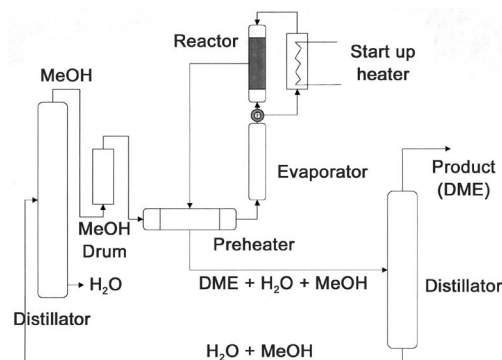


그림 1. DME 제조 공정도.

로 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 탈수 반응이 발열반응이므로(식(1) 참조) 반응기에 필요한 열은 start-up 때만 공급해주면, 반응 개시 후에는 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 하게 된다. 촉매의 활성이 너무 강한 경우에는 개질에 의한 일산화탄소 또는 추가 탈수반응에 의한 탄화수소 생성에 의한 반응물의 손실을 무시할 수 없게 되어 전체 공정의 경제성을 악화시킨다. 현재 국내에서 사용하고 있는 공정에서는 알루미늄촉매를 사용하여 290~380°C 정도의 반

응온도에서 65% 이하의 수율을 얻고 있다. 이러한 촉매는 매우 오랫동안 사용되어 온 것으로 최근 들어 고체산촉매의 산점에 대한 이해가 높아지고 활성 및 선택성 조절에 대한 과학적인 기반이 잘 갖추어진 현 시점에서는 촉매를 개선하여 전체 공정을 최적화하여야 할 필요가 있다. 알루미늄나 자체도 제조법 및 종류에 따라 촉매의 활성 및 선택성이 다양하며 그 외 실리카-알루미늄나 제올라이트를 사용할 수 있다. 최근 해외의 연구결과(AMOCO, 1997)에 따르면 촉매의 개선에 의하여 250°C의 온도에서도 80% 이상의 수율을 얻을 수 있음을 보여주고 있다. 국내에서도(한국화학연구원, 2000) 선행연구를 통하여 이미 유사한 결과를 얻은 바 있다. 기존의 결과에 의하면, 감마-알루미늄나 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 두 가지 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.

결 언

환경문제가 중요시되는 요즘에 DME의 청정 연료로서의 가치는 앞으로 더욱 더 중요해질 것으로 예상된다. 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.

새로운 DME 합성공정 기술

정광덕 · 주오심

한국과학기술연구원 청정기술연구센터, {jdkcat, joocat}@kist.re.kr

서 론

최초로 메탄올 합성촉매와 고체산촉매를 혼합한 혼성촉매상에서 합성가스로부터 한 반응기에 의해 DME(dimethyl ether)를 제조하는 촉매반응에 대한 발명은 Mobil에서 1977년 개발되었다. 이 당시 모빌로서는 MTG(methanol to gasoline)에 대한 많은 투자를 하던 시기였고 열역학적인 고찰

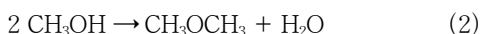
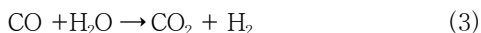
로부터 합성가스로부터 산소함유연료를 높은 수율로 얻을 수 있는 적합한 방법으로 개발하였으나 이 당시에는 DME가 gasoline으로 전환하는 메탄올과 동등한 반응물로 인식하였다. 그 이후 70년대 후반부터 석탄의 가스화에 의한 power peak control의 목적으로 IGCC에 대한 연구가 활발히 진행되면서 석탄의 가스화시 발생하는 가스의 조

성이 H_2/CO 의 비가 1 전후가 되었고 이러한 조성은 메탄올합성이나 Fisher-Tropsch 반응에는 적합하지 않았으나 DME 제조시 열역학적으로 가장 적합한 조성으로 인식되어 이에 대한 연구가 활발히 진행되기 시작하였고 DME는 power peak control을 위한 에너지 저장의 관점에서 활용되는 대상 물질이었다. 이러한 개념의 DME제조연구는 그 이후 Shell Oil, Haldor Topsoe, Air Products 및 NKK등에서 꾸준히 반응 및 공정분야에 대한 특허를 출원하였고 1980년대 후반 이후 Haldor Topsoe가 꾸준히 이에 대한 연구를 수행하여 초산 및 무수초산의 중간체로써 DME에 대한 연구를 수행하고 1990~1994년 자동차 연료로써의 DME에 대한 엔진 실험을 수행하고 1997년 IEA/AMF의 Annex XIV의 공식적인 출범으로 오늘에 이르러 디젤대체연료로서의 DME에 대한 중요성이 부각되고 있고 최근 IDA(international DME association)의 출범으로 DME의 사용을 위한 국제적인 기구가 설치되어 DME의 중요성에 대한 홍보를 하고 있다. IDA의 DME에 대한 경제성 평가자료는 crude oil 가격이 \$23/bbl 이상이 되면 기존의 디젤연료에 비해 경제성이 우수하다는 것을 보여주고 있다. DME의 생산부면에서 흥미로운 것은 DME 제조분야에서는 Mitsubishi사를 제외하고는 모두 1단계 DME제조에 대한 consortium의 구성하려는 시도를 하고 있으며 이는 Mitsubishi사가 기존의 메탄올 합성 공정 기술을 가지고 있기 때문인 것으로 보인다. 하지만 현재로서는 DME 생산규모, 주변의 반응가스의 조성 및 수급현황에 따라 그 경제성 평가에 대한 변동 폭은 매우 크므로 2단계 DME제조 공정, 기상 DME 제조공정 및 액상(슬러리) DME 제조공정 중 어느 공정이 더 경제적인 지에 대한 객관적 평가를 하기는 어려우며 따라서 본 절에서는 단순히 기술적인 측면을 주로 기술하도

록 하겠다.

DME의 화학

DME는 합성가스로부터 메탄올 합성반응 및 메탄올의 탈 수소화반응에 의해 진행된다. 이들 반응이 메탄올 합성축매와 고체산 축매상에서 동시에 반응이 일어나는 경우 다음의 경로에 의해 DME가 합성된다.



한 예로 260°C 및 50기압에서 식(1)과 식(3)으로부터 계산된 메탄올합성반응과 식(1)~(3)으로부터 계산된 DME 제조반응에의 메탄올 및 DME로의 전환율을 나타내었다. 이 그림에서 나타나 있듯이 열역학적으로 합성가스의 액체연료로의 전환율은 메탄올 합성반응에 비해 약 2배 이상 높은 것으로 나타나므로 한 반응기에서의 DME 합성반응이 이론적으로 훨씬 효율적이라는 것을 보여주고 있다. 다만, 한 반응기에서 DME를 합성하는 경우 반응열이 매우 많아 이러한 ‘hot spot’을 없애기 위한 다양한 수단이 요구되며 이러한 이유로 메탄올 합성반응과 마찬가지로 반응열을 제어하기 위해 액상 DME 제조공정이 개발되었고 기상 DME 반응공정에서는 발생하는 반응열을 제어하기 위해 ‘boiled water cooled reactor’ 또는 ‘multi-bed adiabatic reactor’ 등의 다양한 반응기에 대한 개발연구를 수행하고 있다.

기상 DME 제조공정

서론에서 언급한 바와 같이 기상반응에 의한 DME 제조공정은 Mobil사에 의해 처음 개발되었으나 지금은 Haldor Topsoe에 의해 주도되고 있

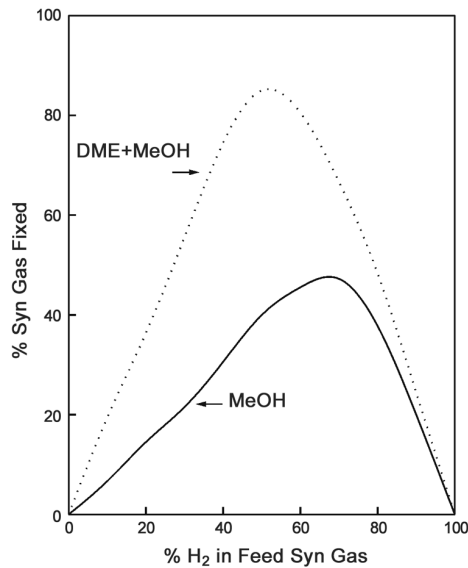


그림 1. Equilibrium Utilization of synthesis gas at 260°C and 50 atm.

다. Haldor Topsoe는 구리-산화아연계열의 MK-121촉매를 메탄올촉매로 하여 산촉매를 첨가하여 촉매를 제조하였고 촉매는 서서히 그 활성이 감소하지만 1년간 사용이 가능하다는 것을 보여주고 있다. 촉매의 비활성화는 메탄올 반응의 경우와 유사하며 i)sintering, ii)ZnO reduction에 의한

brass formation 등으로 추정되고 있다. 비활성화된 촉매에 대한 반응중의 재생방법에 대한 특허는 흥미롭다. 구리함유촉매에 대한 연구는 활성을 높이는 것보다는 비활성화를 억제하는 방향의 촉매 개발이 중요하며 이런 의미에서 Cu-Zn-Co-Al(Russia), Cu-Zn-Cr-Al(Shell Oil), Cu-Zn-Cr(Air Products) 등의 촉매가 특허로 등록되었다. 산촉매로서는 zeolite, AlPO 등 여러 촉매가 사용되었으나 아직까지는 alumina가 가장 DME 활성을 높게 하는 산촉매 작용을 하는 것으로 알려져 있다. 반응기로는 multi-reactor 내부에 inter-cooler를 사용하는 반응기를 채택하는 것으로 보고되어 있으나 자세한 내용은 알려져 있지 않다.

Haldor Topsoe사는 1993년 천연가스로부터 50 kg/day 규모의 생산실험을 완료하였고 2,500~10,000 MTPD 규모의 DME 생산설비에 대한 경제성 평가를 수행하였다. 그때 사용한 block diagram을 [그림 2]에 나타내었다. 이 그림에서 autothermal reforming에 의해 합성가스를 제조하고 반응중 생성된 이산화탄소를 제거한 후 DME 반응을 수행하여 DME를 제조하고 H₂ 및

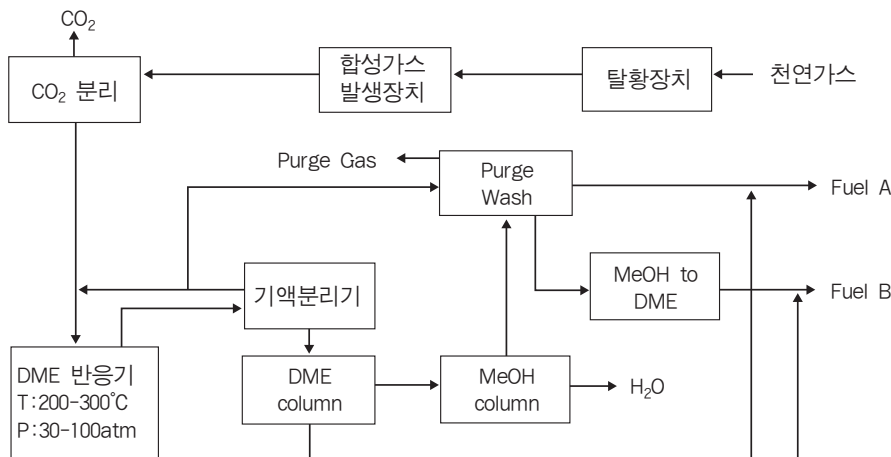


그림 2 Block Diagram of DME process of Haldor Topsoe.

CO가 함유된 가스와 CO₂ 및 DME가 함유된 가스를 메탄올 quenching에 의해 분리한 후 CO₂를 제거하여 DME 및 메탄올 혼합물(Fuel A)을 얻는 공정으로 수행된다. 이 공정에서 DME 반응에 공급되는 가스조성의 최적비는 $HCR = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ 이 1.4보다 크고 2에 근접한 경우 유리한 것으로 제시되고 있다.

최근의 Topsoe의 공정개념은 메탄올이 20 wt%, 물이 20wt% 함유된 DME 생성물이 디젤 엔진의 연료로서 효과적이라는 실험결과에 기초해서 유사한 조성의 DME를 생성하는 효율적인 공정의 개발에 관심을 두고 있다. 즉, DME 반응 후의 생성물을 가스 생성물과 액상 생성물(DME, 메탄올, 물)로 분리하고 액상생성물은 1차 증류탑을 거쳐 메탄올/물 및 DME로 분리하고 메탄올/물의 혼합물은 2차 증류탑을 거쳐 메탄올과 물을 분리하게 된다. 반응후 가스생성물은 재순환가스와 배출(purge)가스로 분리하게 되고 배출가스에 함유되어 있는 DME를 회수하기 위해 2차 증류탑에서 분리된 메탄올을 배출가스에 투입하여 DME를 회수하고 이때 DME/메탄올 혼합물은 산촉매에 공급하여 잔존 메탄올을 DME로 전환시키는 개념에 의해 목적하는 조성의 연료용 DME 혼합물(Fuel B)을 제조하는 공정을 제시하였다.

현재, 기상반응에 의한 DME 제조공정은 BP가 주도한 India consortium이 채택하는 DME 제조 공정으로 7000TPD의 생산공정이 추진되고 있다.

3. 액상 DME 제조공정

액상 DME 제조공정은 Akron 대학의 이선규 교수가 주도하는 팀과 Air Products에 의해서 초기 주도되어 연구되었다. 액상 DME 제조공정은 발열반응을 제어하기가 용이하다는 장점을 갖고 LPMeOH 공정과 유사하게 LPDME 공정이란 이름으로 개발되었다. 촉매는 역시 기상 DME 반

응과 유사하게 Cu-Zn 계열의 촉매가 사용되었고 산촉매가 첨가된 혼합촉매가 사용되었다. 액상 DME촉매 역시 sintering이 비활성화의 원인으로 제시되었고 비활성화된 촉매의 소성을 시킴으로써 구리촉매가 redi-gestion되면서 재활성이 가능하게 되며 이는 기상반응의 경우 산소를 반응 중에 투입함으로써 재활성화되는 현상과 유사한 현상으로 해석된다. 액상 DME촉매의 경우는 sintering에 의한 비활성화와 더불어 촉매에 함유된 ZnO가 녹아 나오는 현상이 발생하게 되는 데 이에 대한 비활성화 방지책 역시 중요하게 고려되어야 한다. 액상 DME촉매는 반응 media로 사용되는 oil의 선택이 중요하며 장시간의 반응에도 열화되지 않는 oil의 선택이 연구의 중요한 요소가 된다. NKK에서는 Cu-ZnO 또는 ZnO-Cr₂O₃촉매와 산촉매로는 알루미늄, 실리카, 제올라이트 중에서 선택하여 분말의 형태로 사용하게 된다. Air Products는 산촉매로 aluminum phosphate를 사용하는 것에 대한 특허를 출원하였으나 최근의 DME 연구동향에 대해서는 알려져 있지 않다.

NKK는 액상반응기의 내부에 intercooler를 장착하는 반응기를 설계하여 특허를 출원하였고 촉매의 비활성화에 대해 사용촉매를 분리해 제거하고 새촉매를 연속으로 공급하는 촉매시스템을 채택하였다. 공정에 대한 block diagram을 [그림 3]에 나타내었다. NKK공정의 특징은 개질반응에서 발생하는 이산화탄소를 분리 후 메탄개질반응에 다시 사용함으로써 전체의 수율을 높이는 시도를 하였다. DME 합성반응 후 생성되는 이산화탄소를 분리하여 다시 개질반응에 사용하는 공정에 대해서는 발표된 자료마다 다소 차이가 있어 명확하지는 않으나 에너지 소비의 측면에서 고압반응에서 발생한 이산화탄소 가스를 다시 저압의 반응에 사용하는 것은 현실적인 선택이 아닌 듯 하다. 이 공정에서는 DME 합성반응에 공급되는 H₂/CO비

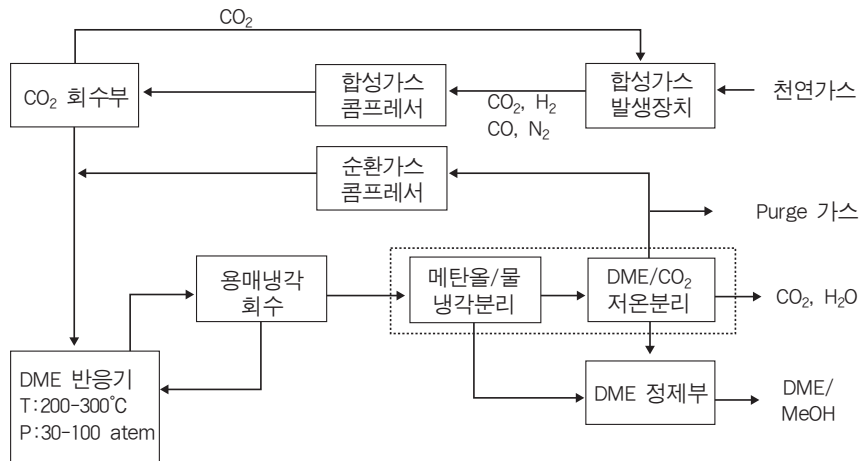


그림 3 Block Diagram of DME process of NKK.

가 1:1.2를 유지하는 것이 유리한 것으로 제시하고 있다.

액상반응에서 DME 합성반응의 조건은 기상반응과 큰 차이가 없다. 생성된 생성물은 저온분리기에 의해 수소와 CO를 함유하는 합성가스와 CO₂, 메탄올, DME를 함유하는 물질로 분리되고 또 CO₂는 메탄올/DME 혼합물과 분리되어 메탄올/DME 혼합물은 최종적으로 DME와 메탄올로 분리됨으로써 순수한 DME를 얻게 된다. 순수한 DME, 메탄올, CO를 분리한다는 것은 물질수지에 의한 효율이 증대하는 만큼 분리에너지비용이 많이 든다는 것을 의미하므로 Topsoe의 분리전략과 비교해 볼 때 어느 공정이 유리할 지는 쉽게 평

가하기가 어렵다. NKK는 5TPD의 pilot plant의 운전에 이어 2002년 7월 100TPD 규모의 demo plant를 건설하기로 하였으며 이 consortium에는 NKK 외에 8개의 회사들이 참여하고 있으며 2006년까지 운전 후 2,500TPD의 상용화공장을 목표로 움직이고 있다.

결 언

지금까지 합성가스로부터 한 단계 반응에 의해 DME를 합성하는 공정에 대해 간략히 기술하였다. 앞에서 언급한 바와 같이 1단계 DME 합성공정은 2단계 합성공정에 비해 one-through 전환율이 2배 이상으로 반응효율을 높일 수 있으나 발열

표 1. The Investment and the consumption for large DME plants are compared to the similar figures for a world-scale methanol plant

capacity/ MeOH eq. MTPD	Product	Rel. Invest./ MeOH	NG(GJ) /MeOH	Power Export (kWh)/MeOH	Cooling Water (MT)/MeOH
2500	MeOH	100	30.6	9	108
2500	Pure DME	96	29.1	76	118
2500	Pure DME	92	29.1	76	119
6000	Pure DME	84	29.1	76	118
6000	Fuel DME	80	29.1	76	119

량이 그 만큼 커져서 그에 따라 반응기가 복잡해지고 이산화탄소가 반응기 전단에서 분리되어야 하고 반응 후 합성가스와 CO₂의 분리, CO₂와 DME의 분리 등의 어려움으로 분리공정이 복잡해지는 등 장점만큼이나 단점이 발생하게 된다. [표 1]은 Topsoe사에서 발표한 1단계 DME제조 공정대비 기존 메탄올 공정에 대한 생산규모에 따른 투자비를 비교한 것으로 두 공정에 대한 경제적인 측면에서의 이해를 도울 수 있을 것이다.

표에 나타나 있듯이 2단계 공정에 대한 분리공정에서의 단점에도 불구하고 1단계 DME공정은

천연가스의 소비량이 현격히 줄고 투자비가 약 4~20% 절약되며 에너지소비가 약 25% 감소하는 것으로 나타났고 냉각수의 사용량은 다소 증가하는 등 1단계 DME 제조공정이 경제성이 더 우수한 것으로 평가되고 있다. DME의 수요가 크게 변화가 없는 당분간은 기존의 2단계 DME 제조공정이 기존의 메탄올 공장을 활용하여 투자비가 절감되므로 유리할 것이지만 DME가 연료로서 사용되어 그 수요가 급증하게 되면 새로운 설비에 대한 투자가 불가피하게 되고 그 경우 선택될 공정은 1단계 DME 공정이 될 것으로 예측된다.

해외의 DME 자동차 기술개발 현황

이 대 역

인하대학교 기계공학부, dylee@inha.ac.kr

해외의 DME 자동차 연구개발은 유럽과 일본을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 유럽의 경우에는 IEA(international energy agency) 주도하에 여러 컨소시움이 구성되어 다양한 연구가 수행되고 있고, 일본의 경우에는 주로 경제산업성 및 국토교통성 등 정부기관의 지원하에 관련 산업체 및 연구기관이 참여하여 연구를 진행하고 있다.

유럽에서 DME 관련 연구는 1995년경에 연구결과가 발표되면서 본격적으로 주목을 받기 시작하였다. NOx 및 매연배출이 적은 DME 엔진의 저공해성은 AVL, University of Denmark, Haldor Topsoe사 등에 의하여 1995년에 연구 발표되었다. [그림 1]에 각 연료에 대하여 AVL과 TNO가 실시한 승용차 배출가스(US-FTP75 테스트 사이클)비교를 나타내었다. DME 연료 사용차량의 경우에는 모든 배출물질이 매우 적고, 특히 매

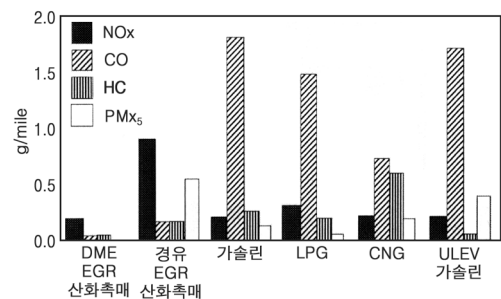


그림 1. 승용차 배출가스 비교

연이 배출되지 않고 있음을 알 수 있다.

AVL Powertrain Technologies사는 1997년 PNGV(Partnership for a New Generation Vehicle) 프로그램에 참여하여 DME 연료공급 시스템을 개발하기 시작하였다. 이 시스템을 커몬레일장착 직접분사 소형디젤엔진에 장착하여 배기성능을 측정한 결과[그림 2], 가장 우수한 디젤엔진에 비

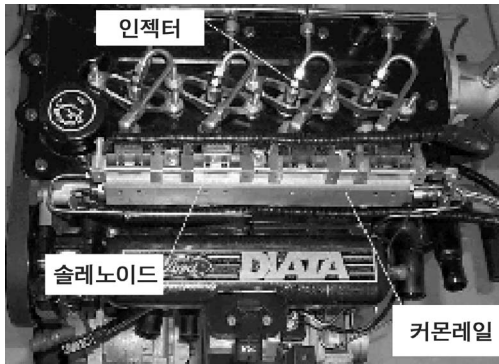


그림 2 포드 CIDI 엔진(AVL, 미국).

하여 약 85~90%의 NO_x절감이 가능함을 증명하였다. 물론 매연은 배출되지 않기 때문에, 기존의 경유사용 디젤엔진에서는 불가능한 높은 ERG(약70%)율을 적용할 수 있었다. 연구개발 목표인 80mile/g의 연비를 달성하기 위하여 가변 용량 연료가압펌프를 개발하여 이 엔진에 적용하고 있다.

1995년부터 5년간 덴마크 도로안전 및 교통국과 환경보호국의 지원하에 실험실 환경 및 실제주행 조건하에서 DME 연료를 경유차 연료로 사용할 경우에 청정성을 확인하기 위한 연구가 수행되었다. 세계 최초로 대형버스(B10BLE[그림 3])의 엔진(DH10A)과 연료공급 시스템(커몬레일 분사장치 포함)을 DME에 적합하도록 개조하여



그림 3 DME 버스(VOLVO, 덴마크).

테스트한 결과, EURO IV(2007년 적용기준)의 배출가스 성능 및 경유차량과 동등한 동력성능(240마력, 1,050N·m)을 성공적으로 증명하였다. DME 엔진과 차량 관련 기술은 volvo truck & bus사에서 지원하였다. 주행거리는 DME 연료 510리터로 시내주행시 약 600km 주행이 가능한 것으로 평가되고 있는데, 이는 동일한 연료량의 CNG 버스의 주행거리인 약 350km와 비교가 된다. 그러나 연구일정과 예산관계로 인하여 고무류 부품의 안전성이 확보되지 않아 버스 3대의 실제 주행 시험은 취소되었다. 이 연구과제에서는 차량 라이프 사이클 분석(LCA), 연료 표준 규격, 안전과 설계 관련, 연료첨가제, 그리고 바이오매스로부터 DME 생산과 관련된 내용도 함께 수행되었다.

Volvo사는 AF for HD(alternative fuel for heavy duty) 프로젝트에 참여하여 2002년부터 3년간 대형 DME 트럭[그림 4]을 제작하여 주행 시험을 하는 것을 목표로 기술개발을 실시하고 있다. 이 트럭에는 약 300마력의 엔진(D9A)이 탑재되고, 배기가스배출 목표는 EURO IV를 만족시키는 것으로 하고 있다.

프랑스의 르노는 1997년경부터 5년간의 연구결과, DME는 매연을 배출하지 않고 이산화탄소의 배출을 줄일 수 있는 가능성이 있음을 확인하였다. 그러나 DME 자동차 개발에 대한 르노의 입장은,



그림 4 DME 트럭(VOLVO).

5년 이내에 DME가 자동차연료 시장의 5%를 차지하는 시점, 연료의 가격 및 자동차 관련 부품이 경제성을 갖춘 시점, 그리고 다른 자동차업체들과의 연대 여부 등을 본격적인 DME 자동차 사업 참여에 대한 기준으로 판단하고 있다.

이탈리아 Eni Group의 Snamprogetti사는 DME의 물성치가 LPG와 비슷한 점에 착안하여 DME와 LPG 혼합연료를 디젤엔진에 사용하는 연구를 수행하고 있다. DME에 LPG를 혼합(30~40wt%)하여 디젤엔진에 사용하거나 LPG에 DME 20wt% 정도를 혼합하여 가솔린엔진에 사용하는 것이 가능하다고 평가하였다.

일본에서의 DME 자동차 관련 연구를 살펴보면, 일본석유공단이 지원하여 이와타니산업, 산업기술총합연구소(AIST), 미쓰비시자동차 등이 공동으로 수행하고 있는 ‘운행차를 대상으로 하는 DME디젤 자동차의 개발’이 있다[그림 5]. 경제산업성은 2002년부터 DME 자동차용 장치 및 부품과 관련하여 연구개발을 수행할 예정이고, 신에너지개발총합기구(NEDO)는 1997년부터 7년간 고효율자동차(청정에너지사용 하이브리드자동차)의 개발을 목표로 하여 연구개발을 수행 중에 있는데, 이 가운데 DME 엔진 탑재 하이브리드 버스는 히노자동차와 일본자동차연구소(JARI)가



그림 5. DME 트럭(AIST, 일본).

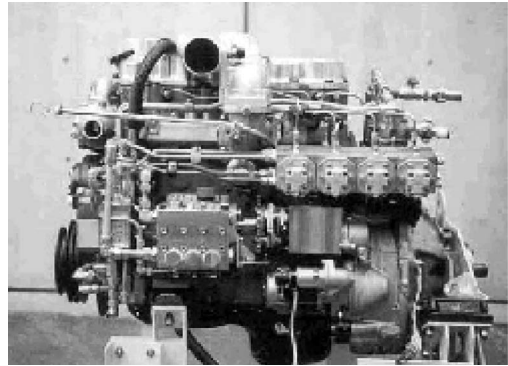


그림 6. DME 엔진(JARI, 일본).

공동으로 개발 중에 있다[그림 6].

일본의 교통안전환경연구소(NTSEL)은 2002년부터 3년 계획으로 차세대 저공해차 개발촉진 프로젝트를 시작하여 대형 디젤자동차를 대체할 수 있는 차세대 저공해차를 개발하고 실용화를 촉진하기 위하여 5개 차종에 대하여 연구를 지원하고 있다. 이 가운데 DME 트럭(20톤급)을 닛산디젤공업이 개발을 담당하고 있고, 개발 목표는 NOx배출은 신장기규제(2005년 적용 : NOx 2.0g/kWh, CO 2.22g/kWh, HC 0.17g/kWh, PM 0.027g/kWh)의 1/4, PM은 거의 제로, 온난화가스저감은 베이스 디젤엔진과 동등 레벨로 목표를 두고 있다.

일본의 NKK는 1998년에 세계최초로 DME 차량의 시험주행을 실시하였고, 2002년 2월에 교통건설성으로부터 도로주행 허가를 받아서 사진[그림 7]과 같은 2톤급 DME 트럭의 공로주행시험을 가나카와현에서 시작하였다.

미국에서의 DME 자동차 개발은 유럽 및 일본에 비하여 활발하지는 않다. 에너지성(DOE) 및 환경국(EPA)은 DME 자동차의 청정성 및 디젤 대체 자동차로서의 가능성에 대한 평가를 수행하였고, 에너지성의 지원하에 Air Products, Navistar, DuPont 등의 기업이 참가하여 펜실바니아주립대



그림 7. DME 트럭(NKK, 일본).



그림 8. DME 셔틀버스(미국).

학에서 DME 셔틀버스[그림 8] 개발연구가 2002년까지 수행되고 있다. 이 차량에는 Navistar T444E 터보디젤엔진이 탑재되어 있고, DME의 저점성으로 인한 문제를 해결하기 위하여 경유에 DME 15~25wt%가 함유되어 있는 혼합연료를 사용하여 약 300km의 운행실적을 보여주고 있다. 그러나 연료온도의 상승 및 연료순환 펌프의 문제 등 해결해야 할 점이 많은 기초단계의 연구개발 수준을 나타내고 있다.

DME 연료를 디젤엔진에 사용할 경우에 CO_2 배출량은 경유사용 디젤엔진과 같은 수준이고, 가솔린 승용차에 비해서는 약 30%의 연비절감이 가능한 것으로 예측되고 있다. 승용차에 DME 엔진

을 적용할 경우에 배출가스 후처리장치 불필요에 따른 비용 절감은 예상되지만, 경유엔진 탑재에 비하여 전체 차량가격은 상승할 것으로 AVL은 예상하고 있다. 반면에 대형차량의 경우에는 연료 공급장치 추가로 인한 원가 상승 요인이 있으나, 연료분사 장치를 경유엔진에 비하여 고급기종을 사용할 필요가 없고, 배기후처리 장치가 필요 없는 점 등으로 인하여 전체 차량가격이 경유엔진 탑재에 비하여 낮아질 것으로 예상하고 있다. AVL의 추정에 의하면 DME 엔진 탑재 대형디젤차량은 경유엔진 탑재 차량에 비하여 약 12%정도 차량가격이 낮아질 것으로 예상하고 있다.

국내의 DME 자동차 기술개발 현황

이영재 · 표영덕

한국에너지기술연구원, {yjl, ydpyo}@kier.re.kr

DME의 디젤자동차 연료로서의 장점

디젤엔진은 열효율이 뛰어나고, 온실가스인 이산화탄소의 배출이 적은 장점이 있으나, PM(입자상물질)과 NO_x 배출이 많은 단점이 있다. 이에 대한 대안으로서 천연가스나 LPG의 보급이 확대되고 있기는 하나, 이들 연료는 세탄가가 낮아서

기존 디젤엔진을 스파크 점화방식의 오토사이클로 전환해야 하기 때문에, 엔진 개조범위가 넓어지고 열효율이 감소하는 등 여러 문제점이 있다.

DME(dimethyl ether)는 경유보다 높은 세탄가를 갖고 있기 때문에, 압축착화에 의한 디젤 사이클 운전이 가능하여 디젤엔진 수준의 열효율과

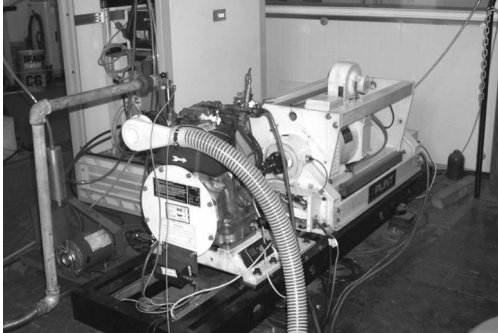


그림 1. KIER의 DME엔진 시험시스템.

이산화탄소 배출량을 얻을 수 있고, 합산소연료가 기 때문에 PM을 거의 배출하지 않는 등 경유 대체연료로서 우수한 특성을 많이 가지고 있다[그림 1].

특히, 최근에 저가격으로 DME를 제조하는 직접 합성반응기술이 개발되고, 천연가스, 석탄, 바이오매스, 폐플라스틱 등 다양한 원료에 의해 그의 제조가 가능할 것으로 알려짐에 따라서, 앞으로는 자동차용 경유 대체연료로서는 물론, 발전용 등 다양한 용도로서 그의 이용이 확대될 것으로 전망된다.

한국에너지기술연구원의 기술개발 현황

한국에너지기술연구원(수송에너지연구팀)에서는, 2000년 5월부터 2년에 걸쳐, 산업자원부 에너지기술개발사업의 일환으로, 'DME의 디젤엔진 적용을 위한 연료공급계 및 연소계 기반기술 연구'를 추진하였다.

동 연구에서는, [그림 1]에 나타내는 배기량 304cc, 최대출력 6.5kW/3,500rpm의 공냉 단기통 직접분사식 디젤엔진에, 순수 DME, DME-경유 혼합연료, DME-LPG 혼합연료, DME-바이오디젤 혼합연료 등을 적용한 각종 실험연구를 실시하여, [그림 2] 및 [그림 3]에서와 같이, 순수 DME의 경우에는 매연을 전혀 배출하지 않고,

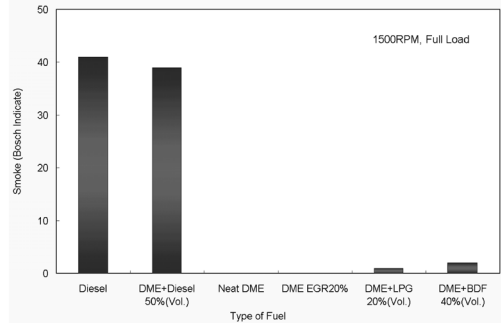


그림 2. DME 및 DME 혼합연료의 매연농도.

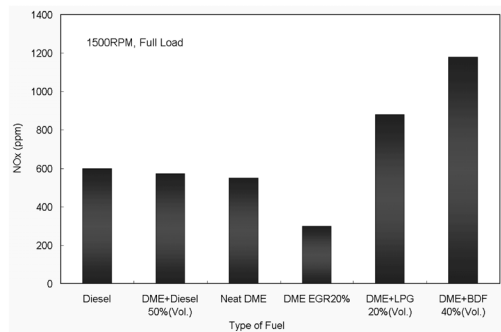


그림 3. DME 및 DME 혼합연료의 NOx.

LPG의 경우에는 20vol.%, 바이오디젤의 경우에는 40vol.%를 혼합하여도 매연을 거의 배출하지 않으며, EGR(배기가스 재순환)을 적용하면, NOx 배출량도 대폭 저감할 수 있음을 제시하였다.

DME-LPG 혼합연료는 세탄가가 낮아서 압축 착화가 불가능한 LPG에 세탄가가 높은 DME를 혼합함으로써, LPG의 디젤엔진 연료로서의 사용 가능성을 확인하기 위한 것이며, DME-바이오디젤 혼합연료는 DME의 낮은 점도로 인한 윤활성 악화를 보완하기 위하여, 점도가 높은 재생가능한 청정에너지인 바이오디젤을 혼합 사용한 것이다.

이들 연구를 통하여, 기존 연료공급계의 개선방안, 고효율 연소기술, 배출가스 저감방안 등을 도출하여, 후속과제로서 '소형 인라인 분사계 디젤 엔진의 연료공급계를 사용하는 DME엔진 최적화

기술연구'를 금년 7월부터 3개년 계획으로 실시하고 있다(참여기업 : (주)SK, 위탁기관 : 인하대학교 이대엽 교수).

이 연구에서는 배기량 3,000cc급 DME 엔진과 프로토타입 DME 차량 시스템을 제작하여, DME의 실차량 적용시의 제반 문제점을 도출하고 대응 기술을 확립함을 목표로 하고 있어서, 2003년 경에는 순수 DME 차량이 국내에서 최초로 선보일 것으로 예상된다.

대학의 연구개발 현황

전남대학교(김영길 교수)에서는, 과학재단 목척기초연구의 일환으로, 2000년 9월부터 3년계획으로 'Common Rail FIE를 이용한 DME engine의 연료분사시스템 개발에 관한 연구'를 추진하고 있으며, 동 연구는 한국에너지기술연구원과 공동연구의 형태로 추진되고 있다.

이 연구에서는, DME 연료공급 과정에서 일어나기 쉬운 베이퍼록을 방지하기 위하여 액화유지장치와 승압장치로 구성되는 [그림 4]의 DME 액상연료 공급 및 회수시스템을 제작하여, 최대 1,000bar까지 DME를 분사할 수 있도록 하고 있다.

실험엔진은 배기량이 673cc, 최대출력 9.1kW/2,200rpm의 수냉 단기통 4사이클 직접분사식 디젤엔진으로서, 인라인펌프계의 기존 연료공급계를 전자제어 컴먼레일 연료공급계로 개조하였다[그

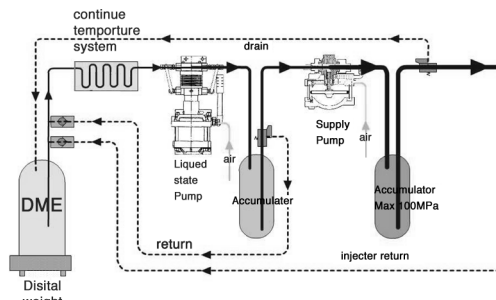


그림 4 DME 액상연료 공급 · 회수시스템.

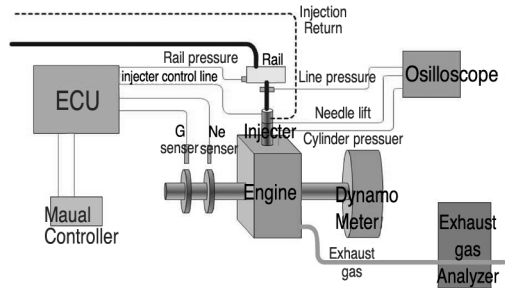


그림 5 DME 컴먼레일 엔진 시험시스템.

림 5 참조].

여러 엔진회전속도에서, 연료 분사압력을 30MPa, 40MPa, 50MPa, 60MPa로 변화시키고, 메인분사와 파일럿분사를 적용하여, 최적분사압력, 열효율, 질소산화물의 관계를 조사한 결과, 분사압력 500bar에서 최고 열효율을 얻을 수 있고, 분사압력이 증가하면 NOx의 배출량이 증가하나, [그림 6]에서와 같이, 파일럿분사를 실시하면, NOx 배출량을 30% 정도 저감할 수 있음을 제시하고 있다.

충북대학교(노수영 교수)에서는, 상술한 김영길 교수와 공동으로 컴먼레일 연료분사계에서의 분무특성 연구를 실시하고 있다. 본 연구에서는 [그림 7]에 나타내는 고압챔버 및 컴먼레일 분사계를 사용하여, 여러 분위기 압력하에서 DME의 분무특성을 실험 분석하고 있다.

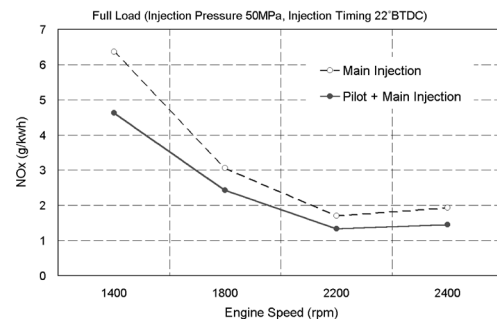


그림 6 파일럿분사에 의한 NOx 저감.

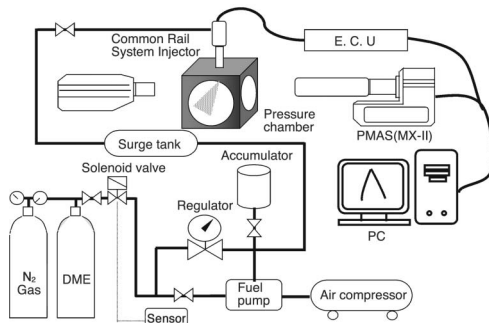


그림 7. DME 분무계측시스템.

[그림 8]에서와 같이 DME의 분무시에는 분무 주위에 DME기체로 구성된 막이 형성되어, 공기와 연료의 혼합을 저해함으로써, 연소 악화를 유발할 가능성이 있음을 제시하고 있다. 또한, DME는 분사시에 급속한 기화를 수반하므로, 분무관통 거리가 경유와 크게 상이하여, 널리 알려져 있는 Hiroyasu(1980) 등에 의해 제안된 분무 관통거리 경험식보다는, 분무각을 고려한 Sazhin(2001) 등의 경험식이 DME의 분무특성을 보다 타당하게 표현할 수 있음을 제시하고 있다.

국내 기술개발의 활성화

DME는, 지금까지 주로 사용되어 오던 스프레이 추진제 등의 용도에서 탈피하여, 디젤엔진용 청정 대체연료나, LPG 또는 천연가스를 대신할 민생용 또는 발전용 연료로서 주목을 받고 있다.

메탄올탈수 간접법에 의한 DME 제조기술은 이미 상용화되어 있어서 국내에서도 LG화학에서 연간 3,000톤 정도가 생산·판매되고 있으나, 현

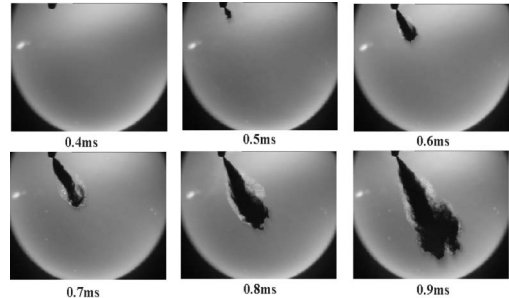


그림 8. DME의 분무특성(분사압력 35MPa, 분위기압력 0.6MPa).

재 LPG보다 수배 비싼 가격이므로 연료용으로 사용하기에는 거리가 있다.

이에 대하여, 천연가스, 석탄, 바이오매스, 폐기물 등 다종다양한 원료로부터 합성이 가능한 직접 합성법에 의한 DME 제조기술은 향후의 석유에너지고갈에 대비할 수 있고, 대규모 생산시에 경유와 비슷한 가격으로 제조할 수 있어서, 급후 자동차용 등 연료용으로서의 보급확대가 예상된다.

자동차 제작사를 비롯하여 DME 자동차의 실용화개발을 활발히 추진하고 있는 외국에 비추어, 우리나라에서는 연구기관과 대학에서만 연구가 추진되고 있고, 아직 자동차 제작사의 적극적인 기술개발 의지는 미흡하다.

그러나, 에너지원의 다원화, 대기오염물질의 저감, 지구온난화의 대응 등과 아울러, 다른 어느 대체연료보다 디젤엔진에 대한 적용성이 뛰어난 DME가 차세대자동차의 연료로서 활용될 것임은 확실시되며, 이에 우리나라에서도 보다 활발한 기술개발이 요망된다.

DME의 보급체계 및 DME를 이용한 수소생산

오전근 · 방진환

SK(주) 대덕기술원, {jeonoh, jinbang}@skcorp.com

DME의 보급체계

에너지의 공급 인프라를 구축하는 작업은 많은 투자를 필요로 하며, 관련된 사회간접시설 건설은 용이한 일이 아니다. 다행스럽게도 DME는 LPG와 매우 유사한 성질을 지니기 때문에 유통과정의 대부분이 LPG 체계와 유사한 것으로 이해하면 된다.

DME는 [표 1]에서 LPG의 두 가지 주성분인

프로판, 부탄과 비교한 물리적 특성에서 알 수 있듯이 LPG와 유사하며, LPG 취급방법을 적용이 가능하다.

따라서, DME의 유통 및 보급 체계는 [그림 1]에서 보이듯이 LPG와 유사한 형태로 이루어진다. 해외가스전에 건설된 DME plant에서 생산된 DME는 원양 수송선(ocean tanker)를 이용하여 -25°C 이하로 냉동상태로 수송되어, DME 기지

표 1. DME와 프로판, 부탄의 특성 비교

Property	DME*	Propane	Butane
Boiling Point, °C	-24.9	-42.1	-0.5
Vapor Pressure, @ 20°C, bar	5.1	8.4	2.1
Liquid Density, @ 20°C, kg/m ³	668	501	610
Specific density, gas	1.59	1.52	2.01
Low Heating Value, kJ/kg	28,430	46,360	45,740
Ignition Temperature, @1 atm, °C	235-350	470	365
Explosion/Flammability Limit in air, vol %	3.4-17	2.1-9.4	1.9-8.4

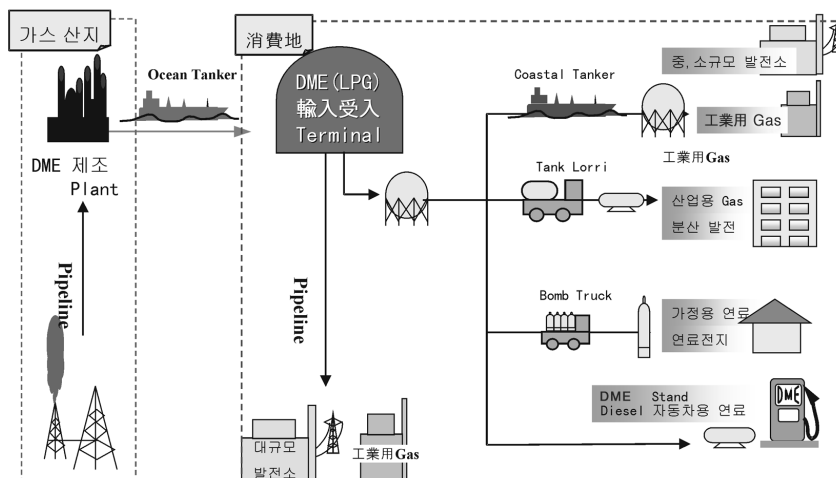


그림 1. DME의 유통 및 보급체계.

(Terminal)에 저장한다. 상온 가압된 액화상태의 DME는 배관이나 탱크로리를 통해 발전소나 석유화학공장에 공급되고, 혹은 2차 기지로 운송되거나, 연안 수송선(Coastal tanker)를 통해 국내의 기타 충전소 및 저장기지로 수송할 수 있다. DME의 용도는 크게 나누어 용기충전소를 통한 가정 및 상업용 연료, 자동차 충전소를 이용한 운수용 연료, 석유화학공업용 원료, 소규모 발전 및 분산 발전에 공급할 수 있으며, 아파트 단지와 같은 집단 사용자에게 대하여 일정 규모의 Bulk tank를 고정설치하여 제적단위로 판매할 수 있는 등 언급한 모든 측면에서 기존의 LPG 유통 및 공급 경로와 유사한 형태로 운영될 수 있다.

LPG의 infrastructure에 DME를 적용할 때, DME는 ether 특유의 유기 재료물질에 대한 화학적 용해 특성이 LPG보다 강하여, 일부 고무류에 대한 부식이 발생하므로 취급 시설에 적절한 보완이 이루어져야 DME를 취급할 수 있게 된다.

또한, DME는 LPG와 동등한 수준의 고압 가스 안전관리가 이루어져야 한다. 전세계적으로 LPG 공급infra가 잘 갖춰져 있는 나라는 일본, 한국, 이태리 등이다. 최근에는 환경문제와 에너지 안보문제를 해결하기 위해서 유럽국가에서의 LPG 공급이 증대되고 있다. 미국의 경우 거의 LPG 공급infra가 구축되어 있지 않다. 그렇기 때문에 미국에서는 DME를 차세대 에너지로 고려하지 않고 있으나, 반면에 LPG 유통망이 구축된 한국, 일본, 유럽 등에서는 DME를 차세대 에너지로 고려하고 있다. 중국의 경우는 최근 LPG의 보급이 급속도로 늘어나고 있는데, LPG는 LNG와 달리 공급 파이프라인 건설 등을 하지 않고 용기에 담아 보급이 가능하여 분산에너지(distributed energy)로서의 성격을 지니고 있다. 따라서 이러한 분산 에너지의 성격을 지니고 있는 DME는 사회간접자원건설이 미흡한 중국이나 인도 등의 개

발 과정에서 널리 보급될 가능성이 있다.

한국의 경우 전세계에서 가장 많은 LPG차량이 약 130만대가 운행되고 있어 DME 자동차 보급을 위한 인프라 측면에서는 가장 우수한 국가 중 하나이다. 단지 DME의 유기재료 용해(solveny) 문제를 해결하기 위한 유기재료 기술개발 작업이 DME 자동차 개발과 병행되어야 할 필요성이 있다.

DME를 이용한 수소생산 기술

DME는 황을 함유하지 않고 있으며, 수증기 개질반응(steam reforming)이 용이하여 수소제조용 원료로 이상적이다. 특히, 가정용 산업용 연료 및 발전용 연료, 자동차용 연료에 이르기까지 다양한 용도로 사용될 수 있다. 또한 DME는 대규모의 수소를 필요로 하는 석유화학공장의 수소제조 원료로 사용될 수 있다. 천연가스, LPG, 납사 등 수소 제조공정의 원료를 수입하여 사용하는 국내의 경우, 저렴한 해외 가스전의 원료를 수송이 간편한 액화연료형태로 전환하여, 기존의 수소제조 원료인 부탄, 나프타 등 보다 저렴한 가격에 도입한다면 이는 충분한 가능성을 지닌다.

탄화수소류를 수증기 개질 반응을 통하여, 합성가스 혹은 수소를 제조하는 기술은 널리 사용되어 온 기술로서, 저분자량의 알칸족인 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등을 비롯하여 메탄올, 에탄올, 석유화학공정의 나프타 등을 feed로 이용한다.

이에 경제적이며, 환경친화적인 에너지원인 DME도 수증기 개질 또는 이산화탄소-수증기 개질을 통하여 수소를 제조하는 기술이 새롭게 연구되고 있는 실정이다. Amoco corporation의 Bhatta-charayya 등(US patent 5,626,794)은 알칼리 금속을 포함하지 않는, 구리-아연 계열의 촉매를 이용하여, DME를 수증기 개질하여 합성가스를 제조한 후, 일련의 반응기에서 수성가스전환(water-gas shift)을 통하여 수소를 제조하는 공정을 처음으로

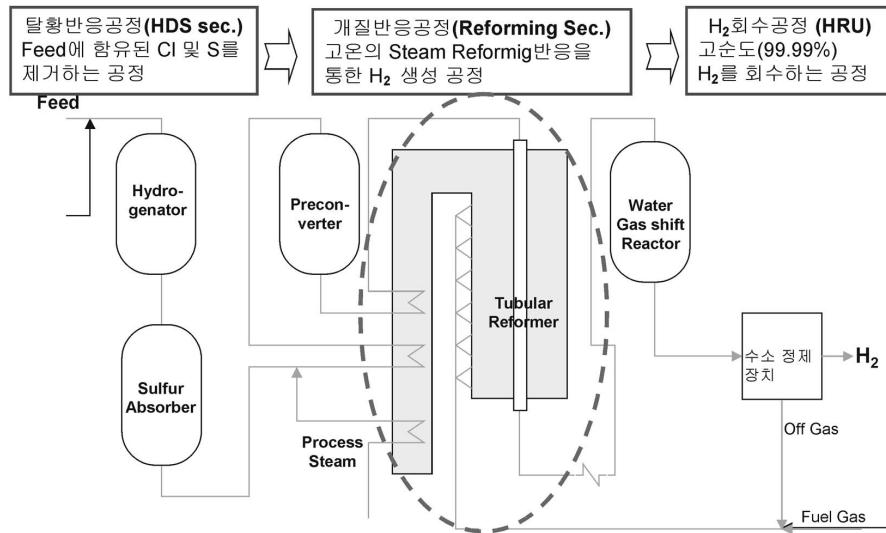


그림 2 기존의 수소 생산 공정.

로 소개한 후, Haldor Topsoe A/S의 Nielsen등 (US patent 5,837,217)은 H-ZSM 5를 이용하여 DME를 메탄올 형태로 전환하여, 메탄올 수증기 개질촉매인 구리-아연의 알루미늄촉매를 혼합하여 수소를 제조하는 연구를 보고하였다. 2001년 Galvita 등은 Haldor Topsoe와 유사한 개념의 공정으로 수소 제조방법을 소개하였다.

최근 국내에서는 SK 주식회사에서 DME를 석유화학공정의 수소플랜트에 적용하는 연구를 수행하였다(국내특허 출원번호 2002-49565). 본 특

허에 의하면, DME를 기존의 개질반응(reforming) 공정에 그대로 적용할 수 있으며, 기존의 수소원료보다 DME는 수소발생을 위한 수증기 개질반응의 반응열이 낮아 히터나 버너의 부하를 감소시켜 용량을 높일 수 있는 장점이 있다. 또한, [그림 3]에 전형적인 수소 제조공정과 달리 DME를 이용한 수소 제조공정은 탈황설비가 필요 없으므로, 탈황설비 비용을 줄일 수 있는 장점이 있다.

DME를 니켈 계열의 촉매를 사용하여 수증기 개질하는 경우, [그림 3]과 같은 수증기 개질반응의 전형적인 가스조성을 얻었다.

이처럼, DME는 석유화학 공정의 수소 생산원료로서도 훌륭한 가능성을 지니며, 대량 수소생산이 아닌 소규모 수소 생산설비에서도 기존의 원료를 경제적으로 대체할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 미래의 연료전지를 비롯한 수소에너지 시대가 도래할 경우, DME는 수소 에너지원의 가장 적절한 형태의 전달매체가 될 것이다.

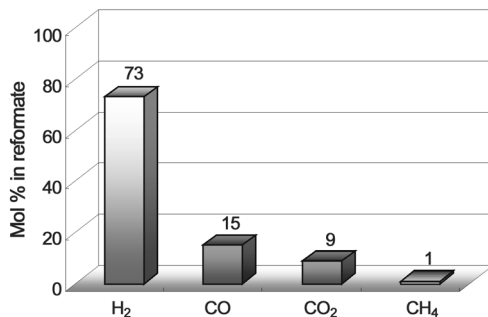


그림 3 DME 수증기 개질을 통한 합성가스 조성.