

## 온실가스저감기술개발사업

Development Program of the Greenhouse Gas Reduction Technologies  
to address the Convention on Climate Change

### 이산화탄소를 이용한 DME 생산 Pilot Plant 공정개발

Process Development of DME Manufacture Pilot Plant  
using the carbon dioxide

한국가스공사 연구개발원

# 제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “온실가스 저감 기술개발사업”과제 (세부과제 “이산화탄소를 이용한 DME 생산 Pilot Plant 공정개발”) 의 보고서로 제출합니다.

2003. 6. 20.

주관연구기관명 : 한국가스공사 연구개발원

총괄연구책임자 : 백 영 순

주관연구책임자 : 조 원 일

연 구 원 : 이 승 호

          "      : 주 우 성

          "      : 조 병 학

          "      : 이 영 철

          "      : 이 정 환

          "      : 서 정 철

위탁연구기관명 : 한국화학연구원

위탁연구책임자 : 황 진 수

연 구 원 : 장 종 산

          "      : 박 상 언

위탁연구기관명 : 한국과학기술연구원

위탁연구책임자 : 정 광 덕

연 구 원 : 주 오 심

위탁연구기관명 : 한국에너지기술연구원

위탁연구책임자 : 김 중 원

연 구 원 : 박 기 배

참 여 기 업 명 : 한국가스공사

참 여 기 업 명 : 삼성엔지니어링(주)

연 구 책 임 자 : 유 용 호

참 여 기 업 명 : (주)두합크린텍

연 구 책 임 자 : 김 상 진

## 보고서 초록

과제관리번호	M10125000001 -01A270000100	해당단계 연구기간	01/10 - 03/06	단계 구분	(2단계) / (총3단계)
연구사업명	중 사업명	중점국가연구개발사업			
	세부사업명	온실가스저감기술개발사업			
연구과제명	중 과제명				
	세부(단위)과제명	이산화탄소를 이용한 DME 생산 Pilot Plant 공정개발			
연구책임자	백 영 순	해당단계 참여연구원수	총 : 47 명 내부 : 13 명 외부 : 34 명	해당단계 연구비	정부: 1,325,000천원 기업: 1,650,000천원 계: 2,975,000천원
연구기관명 및 소속부서명	한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터		참여기업명	한국가스공사, 삼성엔지니어링, 두합크린텍	
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위 탁 연 구	연구기관명 : 한국화학연구원		연구책임자 : 황 진 수		
	연구기관명 : 한국과학기술연구원		연구책임자 : 정 광 덕		
	연구기관명 : 한국에너지기술연구원		연구책임자 : 김 종 원		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)					보고서 면수
<p>이산화탄소를 이용한 DME 생산 Pilot Plant 공정개발에 필요한 이산화탄소 개질반응에서 Haldor-Topse사의 촉매(R76-7H, 이하 HT 촉매)와 본 연구에서 개발한 촉매의 비교 결과, 가혹한 조건에서 개발촉매의 활성이 우수한 결과를 나타내었다. Tri-reforming에 의한 합성가스제조 실험 결과 DME 제조를 위한 최적의 합성가스 조성비(H<sub>2</sub>/CO)는 1.2~1.5로 상용촉매와 개발촉매가 공정조건에 따라서 최적 조건을 선택할 수 있으며, HT 촉매의 경우 coke formation이 급속히 증가하는 경향이 있으나, 개발촉매인 KRICT-19, 39는 장기운전에서 coke formation 억제에도 유리함을 알 수 있었다.</p> <p>합성가스제조 운전조건으로는 공간속도 2,000~3,000hr<sup>-1</sup>, 개질기온도 750~850℃, 압력 3~7 atm으로 선정하고 DME 제조를 위하여 합성가스 조성비를 1.2~1.5로 선정하였다.</p> <p>HYSYS simulator와 ASPEN plus를 이용하여 이산화탄소와 천연가스로부터 DME 생산 설계 기준 50kg/day로 하는 합성가스 및 DME 제조 Pilot Plant에 대한 simulation을 완료하여, 50kg/day DME생산 Pilot Plant 공정 PFD를 선정하였으며, 합성가스 개질반응은 천연가스로부터 C1으로 개질하는 공정을 선정하고 지구 온난화 물질이며 반응에 영향을 미치는 CO<sub>2</sub>의 제거를 위하여 CO<sub>2</sub> 흡수탑등을 설치하였다. Pilot Plant 건설 시공 발주에 대한 협약을 참여기업인 KOGAS, 삼성 ENG, 두합 크린텍에서 협의하여 한국가스공사 인천LNG기지내에 50kg/day 이상의 DME를 생산하기 위한 공정 및 건설을 완료하고 시운전을 하였다.</p>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	이산화탄소, 천연가스, 합성가스, 디메틸에테르			
	영 어	CO <sub>2</sub> , Natural gas, Syngas, DME			

여 백



# 요 약 문

## I. 제 목

이산화탄소를 이용한 DME 생산 Pilot Plant 공정개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

우리가 살고 있는 현 국제사회는 지구온난화 방지를 위해 기후변화협약을 1992년 채택하고 동 협약보다 구체화된 교토의정서를 1997년에 채택하여, 선진국에 대해 이산화탄소 등 온실가스를 감축할 것을 요구함은 물론 지구환경 보호를 위한 전세계의 환경단체들의 부단한 노력에 의하여 새로운 환경질서를 국제질서로 확립하려는 건전한 시도가 실현되는 등 국제환경이 급변하고 있다. 우리나라는 OECD를 가입하여 개발도상국에서 선진국으로의 진입을 앞두고 선진국과 맞먹는 국제 환경규제에서 자유로울 수가 없다. 특히 세계 10위의 에너지 소비량과 선진국 평균을 상회하는 1인당 에너지 소비량, 그리고 세계 4위의 원유수입국이라는 위치는 우리나라도 국제사회의 일원으로 온실가스 저감의 노력에 보다 적극적으로 동참할 의무가 있다. 특히 경제성장이 잠정적으로 매우 높아 에너지 사용량의 통제가 불가능한 상태로까지 평가 받고 있다(2001년 우리나라 에너지 탄성치는 1 이상 되는 반면, 선진국은 0.7~0.8의 상태를 유지하고 있다).

따라서 세계 각국은 온실가스저감관련 기술개발과 환경친화적인 에너지원을 제조 또는 개발하여 환경규제를 극복하고자 하는 노력을 아끼지 않고 있어 각국은 신연료 에너지 기술 개발에 관한 중·장기적인 계획을 세워 추진하고 있을 뿐 아니라 단기적으로 추구할 수 있는 시스템 기술 향상, 배출 가스 제어기술 향상, 청정에너지 변환 등 환경 친화적인 분위기를 꾀하려 노력을 하고 있다.

본 사업에서는 이러한 전 세계에서 추구하는 환경보호와 친환경 에너지원을 개발하고자 하는 노력의 일환으로 지구온난화의 주범인 이산화탄소와 메탄가스를 이용하여 21세기 신대체 연료 에너지원을 각광을 받고 있는 디메틸 에테르(Dimethyl Ether, 이하 DME)로 전환하는 기술 개발을 목표로 하고 있다. DME는 합성가스(Synthesis Gas 또는 Syngas로 기본적으로 수소(H<sub>2</sub>)와 일산화탄소(CO)의 혼합물)로부터 제조되며, 합성 가스는 천연가스, 석탄, 바이오매스 및 석유 유도 코크등과 같은 환경오염물질로부터 생산되어 화학원료와 에너지의 대체원료를 제조하는데 친환경 공법을 제공하는데 중

요한 역할을 담당하고 있다.

DME는 합성가스로부터 생산되는 물질로서 합성가스를 제조하는 방법으로는 다양한 공정이 개발되어 있으나, 본 사업에서는 합성가스 비( $H_2/CO$  ratio)가 1인 가스 조성을 갖도록 열역학적으로 가장 적합한 이산화탄소와 천연가스로부터 제조하는 공정개발을 채택하여 온실가스 저감기술과 친환경 연료인 DME를 제조하는 공정을 개발하고자 한다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

#### 1. 연구 목표

본 사업의 최종목표는 이산화탄소와 천연가스로부터 하루 50kg의 DME를 제조하는 공정을 개발하는데 있다. 이산화탄소와 천연가스로부터 DME를 생산하는 공정은 합성가스 제조 공정, DME 제조 공정 및  $CO_2$  분리, 회수, 정제 공정의 세단계의 공정으로 이뤄져 있으며, 특히 1단계 기상반응(one step gas phase reaction) DME 제조 공정으로 하루 50kg의 DME 합성하는 촉매를 개발하는데 있다.

또한 상기에서 얻어진 결과를 바탕으로 DME의 실용화 또는 상품화를 위하여 최소 엔지니어링 설계 및 실증단계인 하루 5 ton 이상 규모의 DME 합성을 위한 Demo 플랜트에 대한 엔지니어링 설계 Package를 구축하는데 있다.

#### 2. 연구 범위

본 사업의 연구 범위는 촉매 개발, 공정 개발 및 Pilot Plant 운영으로 구분하여 수행하였다. DME 제조를 위한 고효성 촉매 개발은 먼저 천연가스와 이산화탄소로부터 합성가스를 제조하는 개질공정용 촉매와 합성가스로부터 DME를 생산을 위한 고선택도의 촉매개발이 주요 촉매 제조 수행 내용이다.

DME 제조 공정개발은 Bench 규모의 1kg 규모의 DME 생산 제조 장비를 통하여 Pilot Plant에서 발생할 수 있는 주요 공정인자를 도출하고자 하였으며, 특히 최적의 DME 제조조건을 선정하기 위하여 합성가스 조성 및 DME 반응 조건을 도출하고자 한다.

Pilot Plant의 건설 및 운영은 DME를 생산하기 위한 Pilot 실험동을 건설하여 합성가스제조용 개질반응부, 개질반응에서 발생하는 이산화탄소를 회수하여 원료로 활용하기 위한  $CO_2$  분리부 및 합성가스로부터 DME 생산할 수 있는 DME 반응부로 나누어서 건설하였다. Pilot Plant의 운영은 1,500시간을 운전하여 DME 생산을 30 gmol/kg-cat.hr를 목표로 운전을 수행하고자 한다.

#### IV. 연구개발결과

##### 1. 합성가스 제조

이산화탄소를 이용한 DME 생산 Pilot Plant 공정개발에 필요한 이산화탄소 개질반응에서 Haldor-Topse사의 촉매(R76-7H, 이하 HT 촉매)와 본 연구에서 개발한 촉매의 비교 결과, 가혹한 조건에서 개발촉매의 활성이 우수한 결과를 나타내었다. Tri-reforming에 의한 합성가스제조 실험 결과 DME 제조를 위한 최적의 합성가스 조성비( $H_2/CO$ )는 1.2~1.5로 상용촉매와 개발촉매가 공정조건에 따라서 최적 조건을 선택할 수 있으며, HT 촉매의 경우 coke formation이 급속히 증가하는 경향이 있으나, 개발촉매인 KRICT-19, 39는 장기운전에서 coke formation 억제에도 유리함을 알 수 있었다.

합성가스제조 운전조건으로는 공간속도 2,000~3,000hr<sup>-1</sup>, 개질기온도 750~850℃, 압력 3~7 atm으로 선정하고 DME 제조를 위하여 합성가스 조성비를 1.2~1.5로 선정하였다.

##### 2. DME 제조

이산화탄소를 이용한 디메틸에테르 생산 Pilot Plant 공정 개발중 Bench scale연구에서는 50kg/day pilot plant 운전에 필요한 조건을 확보하기 위해 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매의 혼합비율,  $H_2/CO$  비율, 반응압력, 온도 그리고 GHSV 등을 변화시켜 pilot plant에 필요한 운전조건을 확보 하였다. 최적 반응 조건은 220℃, 메탄올 합성 촉매/메탄올 탈수 촉매 8/2,  $H_2:CO$  비율은 1.5:1, GHSV는 2000, 반응 압력은 50 기압에서 가장 효율적인 반응이 진행되는 것을 알 수 있었다.

이산화탄소를 이용한 디메틸에테르 직접 합성공정 개발을 목적을 달성하기위한 기상에서의 효율적인 반응 결과 및 반응조건을 제시할 수 있었다.

##### 3. Pilot Plant 건설 및 운전

50kg/day DME 생산 Pilot Plant 운전은 2003년 3월 17일부터 6월19일까지 수행하였다. DME 생산 Pilot Plant는 합성가스 제조,  $CO_2$  분리 및 회수 와 DME 합성부를 연속적인 공정으로 운전할 수 있도록 설계되어 있다. 합성가스제조는 자열개질반응(Autothermal Reforming)을 이용한 반응기에서 삼중개질반응(Tri-reforming)을 수행함으로써 합성가스의 비율을 적절하게 조절하면서 개질기에서 coke을 줄일 수 있었다. 합성가스의 비( $H_2/CO$ )는 2.0에서 3.5이며 메탄의 전환율은 95%이상으로 양호한 결과를 얻었다.

DME 운전은 Shell & Tube형의 반응기에서 반응온도 300℃, 50기압에서 운전하여

DME 선택도는 55%이상, DME 하루 생산량은 평균 5.2kg/hr을 보여주었으며, DME에 대한 메탄올 환산 생산량(MEP: Methanol Equivalent Productivity)은 평균 44 gmol/kg-cat.hr으로 일본의 NKK의 결과가 3.88 kmol/hr이고 Air Product and Chemical Inc.는 28 gmol/kg-cat.hr으로 매우 양호한 결과를 얻었음을 확인할 수 있다. 5 ton/day 실증용 Plant의 엔지니어링 데이터를 확보하여 기본설계를 구축하였다. 특히 실증용 Plant는 DME와 메탄올을 분리하고 DME는 액체저장이 가능하도록 설계되었다.

## V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구과제의 주관기관인 한국가스공사는 천연가스를 활용한 DME 관련 기술 개발에 대하여 2000년 중장기 기술 전략에서 신에너지 분야로 분류하여 추진하고 있다. 여기에서는 향후 에너지원 다원화와 신규 사업 확대를 모색하는데 중추적인 역할을 수행할 것으로 기대하고 있는바, 본 연구와 한국가스공사의 중장기 기술계획의 연계성은 매우 밀접하다.

그리고 본 연구에서 개발된 Pilot Plant를 바탕으로 1년간(2004년 6월까지) 다음의 내용에 대한 연구를 확정, 추진하고 있다. 50kg/day DME 생산 파이롯 플랜트의 운전 데이터와 운전 정보를 통하여 대규모 플랜트 엔지니어링 설계 조건과 최적 운전 조건을 확보하는 것이 매우 중요하다. 따라서 상기의 목표를 달성하기 위하여 개발된 DME 플랜트 공정에서 반응기 설계인자를 다변화시킴으로써 폭 넓은 운전 정보를 확보하고 이를 통한 운전 데이터와 정보를 바탕으로 엔지니어링 설계에 충실하고자 한다. 또한 본 DME 사업의 발전용 및 디젤자동차의 연료로의 적용성 연구를 수행함으로써 DME 사업 타당성을 검토하고 미래 에너지원으로써의 시장규모를 예측하여 보다 내실 있는 사업규모를 확보하고자 한다.

## S U M M A R Y

Dimethyl ether(DME) is a useful chemical intermediate for the preparation of many important chemicals, such as dimethyl sulfate and high-value oxygenated compounds. Recently, it may have received much attention as an alternative diesel fuel due to its low NO emission near-zero smoke and less engine noise compared with those of traditional diesel fuels. In addition, it has been used as an aerosol propellant to replace chlorofluoro carbons, which had destroyed the ozone layer of the atmosphere. DME has been produced in small quantities by catalytic dehydration of methanol over an solid-acid catalyst. As an alternating process, the direct synthesis of DME from syngas had been proposed over bifunctional catalysts, which had two kinds of active sites: one is for methanol formation and the other for methanol dehydration. This process is more favorable in view of thermodynamics and economy. In this research we have studied the role of acid property in the methanol dehydration process. The purpose of the present study is to evaluate the HZSM-5 and modified HZSM-5 catalysts to develop a suitable catalyst for an integrated process of producing dimethyl ether directly from syngas. For comparison,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst also has been investigated.

Natural gas conversion and utilization are important options for the new energy source. In addition, a recent increase in papers concerning reforming of methane and partial oxidation of methane to manufacture synthesis gas has occurred in the past decade. Moreover, the methane or natural gas reforming is one of the processes to produce synthesis gas with desired  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratios for clean fuels and chemicals. The catalytic reforming of methane with carbon dioxide to produce synthesis gas with lower  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio is a challenging approach for the chemical utilization of natural gas and carbon dioxide; consequently, considerable effort has been devoted to the development of high performance catalysts. Also, we optimized the ratio of methane, steam, carbon dioxide and oxygen for the syngas used DME process. The coke formation decreased rapidly by increasing steam molar ratio. Carbon deposition depends not only on the nature of support, but also on the oxidant as like steam or oxygen. We obtained high efficient catalytic performances on Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst compared to commercial catalyst along with stability for production of syngas. From these founding, this catalyst can be attributed to the efficient catalyst for DME production process (50Kg/day) that is now under testing at our company.

Operational research was performed in a 50 kg-DME production/day plant. A pilot

plant was designed and constructed to develop a new, high efficiency, DME synthesis process from natural gas and carbon dioxide.

The 50 kg-DME/day plant consisted of the synthesis of syngas by two step reforming reaction and single-step conversion process of syngas to DME. In the early this year (Jan. 2003), this plant was completed and went into operation at KOGAS LNG terminal site in Incheon. Test operation of the plant was finished. KOGAS-lead team will focus on marketing activities and will begin to develop markets for DME so that commercial operations can get under way as quickly as possible after technology development is completed.

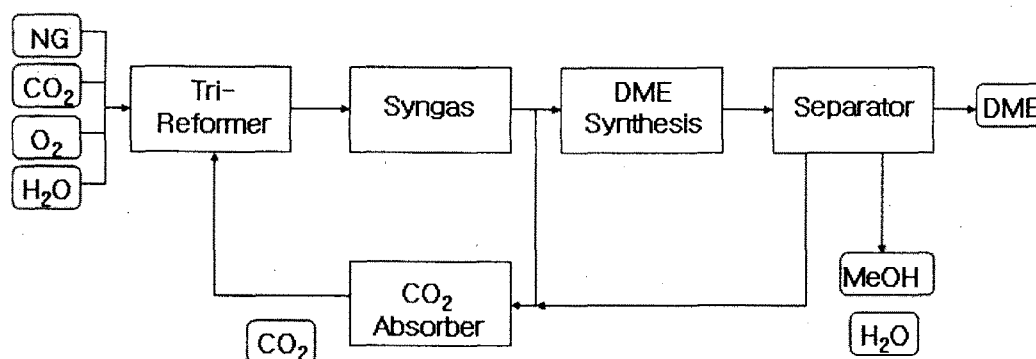


Figure 1. Process block diagram of 50kg DME/day production from CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>

Figure 1 shows the schematic process block diagram of 50kg DME/day plant. Syngas was synthesized over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst with natural gas, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and steam on tri-reforming reaction. During the reaction, produced the CO<sub>2</sub> was removed in absorber prior to the formation of DME, which was recycled. The syngas of H<sub>2</sub> and CO is introduced into reactor by using compressor for DME production, then, methanol and water were divided within separator. Both DME reformer plant for 50kg-per-day pilot plant and its reactor were fixed bed reactor. Before the tri-reforming reaction, pre-reformer was installed to obtain the C1 (methane) chemicals from natural gas. For the purpose of production of 50kg-per-day, the dimension of 7 tubular reactors was height of 1.2m and 1" I.D.

KOGAS has a target of fiscal 2006 for the start up of DME supplies. The final size of the operation will be determined from future feasibility studies, but is estimated at a five-ton-per-day pilot plant as an alternative to diesel automobile fuel, as a generator fuel in the power plants and as a fuel for fuel cell, and as a source of hydrogen energy.

# C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction	15
Section 1. Necessity of R & D	15
Section 2. Scope of R & D	17
Chapter 2. Current status of DME R & D	22
Section 1. Foreign cases	22
Section 2. Domestic cases	25
Chapter 3. Results and Discussion	30
Section 1. Production of syngas	30
Section 2. DME synthesis	59
Section 3. Operational research of pilot plant	85
Chapter 4. Achievement for research goals and external contribution	127
Section 1. Summary of R & D	127
Section 2. Achievement for research goals	127
Section 3. External contribution	129
Chapter 5. Application plan of R & D results	131
Section 1. Application plan for this year	131
Section 2. Application plan for future	131
Chapter 6. Collection of overseas information	132
Section 1. DME R & D in Japan	132
Section 2. Survey	132
Chapter 7. References	139

여 백



# 목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	15
제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성	15
제 2 절 연구개발의 범위	17
1. 연구 목표	17
2. 연구 범위	18
제 2 장 국내외 기술개발 현황	22
제 1 절 국외 기술개발 현황	22
1. 일본 현황	22
2. 유럽 및 미국 현황	23
제 2 절 국내의 기술현황	25
1. 국내 기술 현황	25
2. DME 공정 및 생산성 비교	25
3. DME 자동차 기술개발 현황	27
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	30
제 1 절 합성가스 제조	30
1. 이론 및 배경	30
2. Lab Scale에서의 합성가스 제조 실험	34
3. Bench Scale에서의 합성가스 제조	45
제 2 절 DME 합성	59
1. 서 론	59
2. 디메틸에테르 합성 반응의 이론적 고찰	61
3. 실험	64
4. 결 과	69
5. 결 론	84
제 3 절 Pilot Plant 공정	85
1. 사업 내용	85
2. 연구결과	85
3. 운전결과	105

4. 5 Ton/day DME 생산 실증용 Pilot Plant 설계	123
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	127
제 1 절 최종연구 목표 달성도	127
제 2 절 목표별 달성도	127
제 3 절 대외 기여도	129
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	131
제 1 절 당해연도 활용계획	131
제 2 절 향후 활용계획	131
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	132
제 1 절 일본의 DME 개발	132
제 2 절 조사 내용	132
제 7 장 참고문헌	139

# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성

우리가 살고 있는 현 국제사회는 지구온난화 방지를 위해 기후변화협약을 1992년 채택하고 동 협약보다 구체화된 교토의정서를 1997년에 채택하여, 선진국에 대해 이산화탄소 등 온실가스를 감축할 것을 요구함은 물론 지구환경 보호를 위한 전세계의 환경단체들의 부단한 노력에 의하여 새로운 환경질서를 국제질서로 확립하려는 건전한 시도가 실현되는 등 국제환경이 급변하고 있다. 우리나라는 OECD를 가입하여 개발도상국에서 선진국으로의 진입을 앞두고 선진국과 맞먹는 국제 환경규제에서 자유로울 수가 없다. 특히 세계 10위의 에너지 소비량과 선진국 평균을 상회하는 1인당 에너지 소비량, 그리고 세계 4위의 원유수입국이라는 위치는 우리나라도 국제사회의 일원으로 온실가스 저감의 노력에 보다 적극적으로 동참할 의무가 있다. 특히 경제성장이 잠정적으로 매우 높아 에너지 사용량의 통제가 불가능한 상태로까지 평가 받고 있다(2001년 우리나라 에너지 탄성치는 1 이상 되는 반면, 선진국은 0.7~0.8의 상태를 유지하고 있다).

우리나라 정부에서는 '98년 4월 각 부처 장관을 위원으로 하고 에너지, 경제, 환경, 농림 등 각 분야별 전문가들로 구성된 『기후변화협약 범정부대책기구』를 설치하여 에너지, 산업, 농림, 축산 및 폐기물 부문을 비롯하여 온실가스감축 기반 강화를 위한 관련 기술개발과 교토메카니즘 활용 등 관련부문에 전체 36개 과제를 포함한 「기후변화협약대응 종합대책」을 마련하였다. 우리나라 부문별 온실가스 배출 현황중 에너지와 산업공정 부문의 배출량이 거의 대부분을 차지하며 에너지 부문이 88.7%를 차지하고 있다.

따라서 세계 각국은 온실가스저감관련 기술개발과 환경친화적인 에너지를 제조 또는 개발하여 환경 규제를 극복하고자 하는 노력을 아끼지 않고 있어 각국은 신연료 에너지 기술 개발에 관한 중·장기적인 계획을 세워 추진하고 있을 뿐 아니라 단기적으로 추구할 수 있는 시스템 기술 향상, 배출 가스 제어기술 향상, 청정에너지 변환 등 환경 친화적인 분위기를 피하려 노력을 하고 있다.

본 사업에서는 이러한 전 세계에서 추구하는 환경보호와 친환경 에너지를 개발하고자하는 노력의 일환으로 지구온난화의 주범인 이산화탄소와 메탄가스를 이용하여 21세기 신대체 연료 에너지를 각광을 받고 있는 디메틸 에테르(Dimethyl Ether, 이하 DME)로 전환하는 기술 개발을 목표로 하고 있다. DME는 합성가스(Synthesis Gas 또

는 Syngas로 기본적으로 수소(H<sub>2</sub>)와 일산화탄소(CO)의 혼합물)로부터 제조되며, 합성 가스는 천연가스, 석탄, 바이오매스 및 석유 유도 코크등과 같은 환경오염물질로부터 생산되어 화학원료와 에너지의 대체원료를 제조하는데 친환경 공법을 제공하는데 중요한 역할을 담당하고 있다.

DME는 가장 간단한 에테르 형태인 CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>의 분자 구조로 이루어졌으며, 온화한 조건하에서 액체로 존재하는 화학물질이다 (증기압 : 20℃에서 5atm). DME는 공기 중에 오랫동안 노출되어도 과산화물 형태로 생성되지 않는 안정한 화합물로서 비활성이고 부식성이 없다. 또한 DME는 마취성이 강한 디에틸 에테르(Diethyl Ether)와 달리 발암성 및 마취성이 없어 인체에 무해한 무색 기체이다. DME는 프로판과 부탄의 중간 정도의 증기압을 지니고 있어 저장 및 이용에 있어서 LPG와 매우 유사하다. DME는 동일부피에서 LPG보다 적은 열량을 지니고 있으나 메탄올보다는 많은 열량을 지니고 있는 성질이 있다.

현재 연료로 사용되고 있는 디젤, LPG, 가솔린, 천연가스와 DME의 지구온난화에 영향에 미치는 배출 가스를 상대적으로 비교한 결과, DME 연료가 다른 연료에 비해 지구환경 보전성에 우수한 것으로 밝혀졌다. 또한 주행거리 측면에서도 DME 1.0 gallon으로 주행할 수 있는 거리와 가솔린 1.0 gallon으로 주행할 수 있는 거리가 비슷하다. 그러나 디젤연료의 경우가 단위 체적당 주행거리가 가장 길게 나타났으며, Table 1.1.1에 나타낸 것처럼 동일한 주행거리에 소요되는 연료의 양은 DME는 1.7 gallon에 비해 디젤은 1.0 gallon이 소요되므로 연료가 차지하는 상대적 부피가 낮아 우수한 것으로 알려졌다.

Table 1.1.1. 여러 연료들의 상대적인 부피

구 분	디젤	가솔린	DME	LPG	CNG
지구온난화 가스 배출량의 상대적 지수	100	127-129	96-114	96-132	109-143
상대적 연료부피	1.0	1.6	1.7	2.2	5.0

※ 자동차 연료통의 압력이 200 psi이 필요하므로 연료통 가격이 \$ 100정도 추가됨

Table 1.1.2는 수송용 연료 배기가스의 측정 항목으로 분류되어 있는 가스들에 대해 DME 연료를 디젤 연료와 ULEV 규격치를 비교한 것이다. DME는 세탄가가 55이상으로 압축착화방식의 디젤엔진의 연료로 사용할 수 있으며, DME 연료를 사용하였을 때의 배출 가스는 ULEV 규격치를 만족하는 매우 청정한 연료이기 때문에 차량의 환경규제를 해결할 수 있는 연료로 평가되고 있다(Figure 1.1.1 참조).

Table 1.1.2 수송용 DME 연료 사용할 때의 배기가스

Emissions(g/BHP-hr)	ULEV 규제치	DME 결과치	디젤
일산화탄소	7.2	3.2	
질소산화물 (NMHC 포함)	2.5	2.4	4.1
NMHC	1.3	0.21	0.3
분진	0.005	0.0033	0.08
포름알데히드	0.025	0.022	

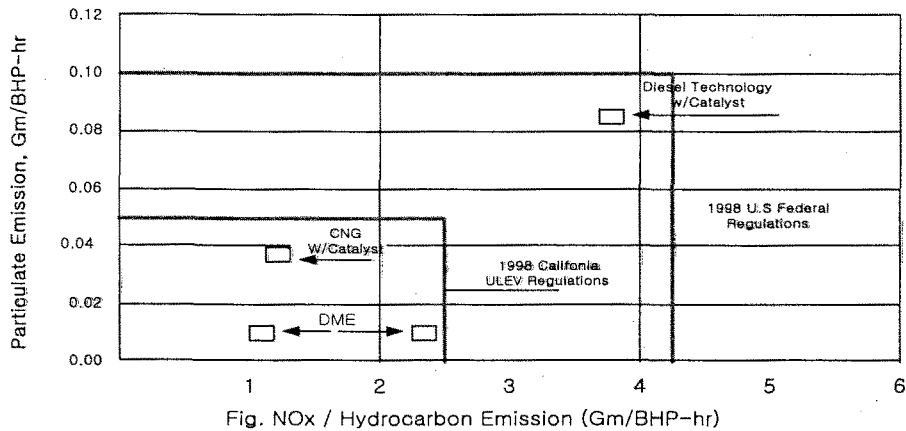


Figure 1.1.1. NOx and Hydrocarbon Emission(Gm/BHP-hr).

DME는 합성가스로부터 생산되는 물질로서 합성가스를 제조하는 방법으로는 다양한 공정이 개발되어 있으나, 본 사업에서는 합성가스 비( $H_2/CO$  ratio)가 1인 가스 조성을 갖도록 열역학적으로 가장 적합한 이산화탄소와 천연가스로부터 제조하는 공정개발을 채택하여 온실가스 저감기술과 친환경 연료인 DME를 제조하는 공정을 개발하고자 한다.

## 제 2 절 연구개발의 범위

### 1. 연구 목표

본 사업의 최종목표는 이산화탄소와 천연가스로부터 하루 50kg의 DME를 제조하는 공정을 개발하는데 있다. 이산화탄소와 천연가스로부터 DME를 생산하는 공정은 합성가스 제조 공정, DME 제조 공정 및  $CO_2$  분리, 회수, 정제 공정의 세단계의 공정으

로 이뤄져 있으며, 특히 1단계 기상반응(one step gas phase reaction) DME 제조 공정으로 하루 50kg의 DME 합성하는 촉매를 개발하는데 있다.

또한 상기에서 얻어진 결과를 바탕으로 DME의 실용화 또는 상품화를 위하여 최소 엔지니어링 설계 및 실증단계인 하루 5 ton 이상 규모의 DME 합성을 위한 Demo 플랜트에 대한 엔지니어링 설계 Package를 구축하는데 있다.

## 2. 연구 범위

본 사업의 연구 범위는 촉매 개발, 공정 개발 및 Pilot Plant 운영으로 구분하여 수행하였다. DME 제조를 위한 고효율 촉매 개발은 먼저 천연가스와 이산화탄소로부터 합성가스를 제조하는 개질공정용 촉매와 합성가스로부터 DME를 생산을 위한 고선택도의 촉매개발이 주요 촉매 제조 수행 내용이다.

DME 제조 공정개발은 Bench 규모의 1kg 규모의 DME 생산 제조 장비를 통하여 Pilot Plant에서 발생할 수 있는 주요 공정인자를 도출하고자 하였으며, 특히 최적의 DME 제조조건을 선정하기 위하여 합성가스 조성 및 DME 반응 조건을 도출하고자 하였다.

Pilot Plant의 건설 및 운영은 DME를 생산하기 위한 Pilot 실험동을 건설하여 합성가스제조용 개질 반응부, 개질반응에서 발생하는 이산화탄소를 회수하여 원료로 활용하기 위한 CO<sub>2</sub> 분리부 및 합성가스로부터 DME 생산할 수 있는 DME 반응부로 나누어서 건설하였다. Pilot Plant의 운영은 1,500시간을 운전하여 DME 생산율 30%를 목표로 운전을 수행하였다.

본 사업의 기술은 이산화탄소와 메탄으로부터 DME를 제조하는 공정으로 혼합개질반응(Mixed Reforming 또는 Combination Reforming)에 의해서 합성가스를 제조하고 이로부터 DME를 직접 합성하는 1단계 공정으로 기존의 합성가스로부터 메탄올을 제조하여 메탄올 두 분자를 탈수시켜 DME를 제조하는 2단계 공정보다 초기 투자비 및 생산단가를 절감하는 획기적인 공정으로 현재 일본의 철강업체인 일본강관(NKK)에서 파이롯 규모의 5 ton/day 시험을 수행중이다.

### □ 이산화탄소 개질반응에 의한 합성가스 제조 공정

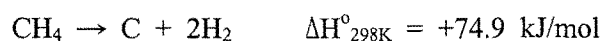
합성가스(H<sub>2</sub>/CO)를 공업적으로 얻을 수 있는 방법으로 천연가스의 개질반응으로 크

계 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 합성, 암모니아 합성, 메탄올 합성, 옥소(oxo)반응에 의한 알콜류의 제조, DME 제조, 그리고 이산화탄소의 정제를 통한 수소에너지 생산이 적용의 예이다.(Table 1.2.1.)

Table 1.2.1. 합성가스제조를 위한 개질공정과 응용분야

H <sub>2</sub> /CO	Reaction	ΔH <sub>o</sub> (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 전이금속 담지 촉매들도 반응이 우수한 것으로 알려져 있다. Table 1.2.1에서 나타난 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 응용단계에서는 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, 합성가스 비를 만족시키면서 촉매의 비활성화를 방지하기 위하여 수증기개질 또는 이산화탄소 개질공정에 부분산화 반응공정을 혼합한 자열 개질반응(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.

따라서 본 사업에서는 이산화탄소 개질반응의 비활성화 연구를 통하여 우수한 고효성의 촉매개발을 핵심기술로 개발하고 합성가스제조 반응기의 열 공급시스템 및 최적 공정설계를 통한 효과적인 합성가스 제조 반응공정 pilot plant를 건설 운용하고자 한다.

## ② 합성가스로부터 DME 제조 공정 기술개발

앞에서도 언급하였지만 현재 연료로 사용되고 있는 디젤, LPG, 가솔린, 천연가스와 DME의 지구온난화 영향에 미치는 배출가스를 상대적으로 비교한 결과, DME 연료가 다른 연료에 비해 지구환경 보전성에 우수한 것으로 보고하고 있다. Table 1.2.2는 수송용 연료의 배기가스 측정 항목으로 분류되어 있는 가스에 대해 DME 연료를 디젤연료와 ULEV 규제치를 비교한 것으로 DME 연료를 사용하였을 때의 배출가스는 ULEV 규제치를 만족하기 때문에 차량의 환경규제를 해결할 수 있는 청정한 연료로 평가되고 있다.

DME 합성반응은 순간적인 심한 발열반응으로 반응온도 상승에 의한 촉매의 비활성화 가능성이 있기 때문에 반응열의 효율적 제거가 요구된다. Table 1.2.3 반응 자유 에너지의 비교결과로부터 합성가스를 이용한 DME의 합성은 메탄을 합성에 비하여 열역학적으로 평형수율 제한에 훨씬 유리한 장점이 있다는 것을 알 수 있다.



Table 1.2.2. 수송연료로 DME의 배기가스 특성

Emission(g/BHP-hr)	ULEV 규제치	DME	디젤
일산화탄소	7.2	3.2	-
질소산화물 (NMHC 포함)	2.5	2.4	4.1
NMHC	1.3	0.21	0.3
분진	0.005	0.0033	0.08
포름알데히드	0.025	0.022	-

Table 1.2.3. DME 합성에 대한 반응식과 반응열

Chemical reaction		Heat of reaction (kcal/mol-DME)	Fee energy, $\Delta G_{600K}$ (kJ/mol-DME)
(1) $3CO+3H_2 \rightarrow CH_3OCH_3+CO_2$	From synthesis gas	+58.8	+63.6
(2) $2CO+4H_2 \rightarrow CH_3OCH_3+H_2O$	Combination of (3) and (4)	+49.0	+80.1
(3) $2CO+4H_2 \rightarrow 2CH_3OH$	Methanol synthesis	+43.4	+90.8
(4) $2CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3+H_2O$	Dehydration reaction	+5.6	-10.7
(5) $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$	CO shift conversion	+9.8	-16.5
(6) $2CH_4+CO_2+O_2 \rightarrow$ $3CO+3H_2+H_2O$	Methane reforming reaction	-	-

화학반응식 (1)에서와 같이 DME 제조시 발생하는 이산화탄소는 회수하여 합성가스 제조 공정의 산화제로 활용하게 되며 고성능의 DME 제조 촉매 개발은 물론 이산화탄소를 효과적으로 제거하기 위한 공정개발이 필수적이라고 하겠다. 이를 위한 이산화탄소 흡수와 scrubber 또는 stripper에 대한 공정 설계 및 개선 연구가 핵심기술로 사료된다. 본 연구에서는 이산화탄소를 이용하여 합성가스의 제조 공정과 DME 제조 공정의 최적설계를 통하여 이산화탄소 전환기술이 이산화탄소를 자원으로 활용하기 위한 기술개발의 일환으로 청정연료 제조와 온실가스 저감을 실현할 수 있는 선도기술로 확립될 것으로 기대한다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1 절 국외 기술개발 현황

#### 1. 일본 현황

일본의 경제산업성은 2001년도에 DME 도입을 위한 체제구축 작업의 일환으로, ① 천연가스, 석탄, 바이오매스로부터 제조 가능하며 용도가 가능하고 ② 석유, 천연가스의 생산에 좌우되지 않고 DME 독자수급이 가능하고 ③ 아시아태평양지역에서 산출되는 천연가스를 이용할 수 있어 에너지 수급 향상에 효과적이고 ④ 기존의 LPG 인프라를 이용할 수 있고 ⑤ 환경에 뛰어나 수요개척으로 이어져 갈 수 있다는 일본 자원에너지청 자원·연료석유유통과의 DME 검토회 보고서를 바탕으로 일본내에서의 연간 DME 사용량을 2006년 170만톤, 2010년 950만톤으로 전망하고 2006년까지 고압가스 보안법의 규제완화 법안을 개정하기로 하고, 2002년부터 3년간 'DME 연료의 안전성 확인', '연료용 DME 스펙검토', 'LPG 인프라 전용실험'을 예산화를 위한 조정을 추진하기 위하여 DME Forum을 설립하여 운영중에 있다. 특히 자동차에 의한 대기오염을 해결하기 위하여 대체 청정연료로 각광을 받고 있으며 그 수요가 확대될 것으로 기대되고 있는 DME의 생산에서 소비까지를 포함한 광범위한 분야를 총괄적으로 망라하여 파악하고 DME 이용 기술을 조사하여 관련기술개발 및 DME 시장의 건전한 육성의 토대를 마련토록하고 있다.

또한 일본의 상사(이토츠상사), 화학(MGC), 석유업계가 공동으로 DME를 상업화하기로 합의하여 미쓰비시 가스화학(MGC) 등 4사는 2001년 4월에 합작회사를 설립하고 6월부터 제조 운반 등의 본격 조사에 들어가 있는 실정이다.

일본 정부에서는 ① 석탄과 천연가스를 대체할 수 있는 대체 에너지자원 개발, ② 차세대 신에너지원, ③ 아시아 내에서 더 깨끗한 환경에 기여한다는 목적으로 통상산업성의 주관하에 NKK 등 2개사는 "Environmental Load Reduction Fuel Conversion Technology" 라는 프로젝트를 1997년부터 5년간 18억불(약 14,000,000\$) 투입하여 용량 5 ton/day 규모를 목표로 연구개발 중에 있다. 현재까지 차량 2ton Isuzu truck 3,600cc 급으로 100시간 운행한 시험에서 검댕이 배출가스가 거의 없으며, 경유에 비해 20% 저감되는 결과를 얻었다.

특히 일본 NKK(현 JFE)에서는 DME 유한회사를 설립하여 2002년부터 2006년까지 호카이도 큐시로에 하루 100 Ton 규모 (연간 30,000 Ton 규모)의 DME 제조 플랜트를

설립 운영중에 있다. 이는 일본의 DME 시장규모(5,000~ 8,000 Ton)에 4,5배에 달하는 규모로 아시아와 호주등지 시장진출을 위한 전진기지로 활용할 예정에 있다.

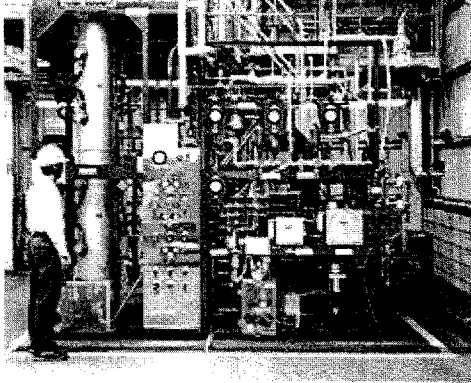


Figure 2.1.1. NKK의 50kg/day DME 제조장치.

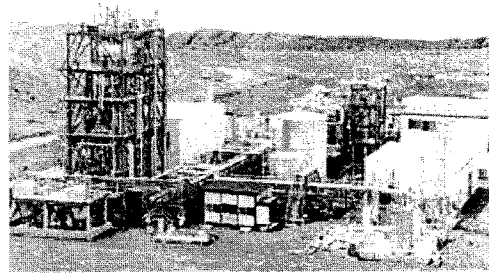


Figure 2.1.2. NKK의 5 Ton/day DME Plant.

## 2. 유럽 및 미국 현황

DME 기술개발에 관한 유럽의 움직임은 유럽의 시장체제가 유럽연합(EU)으로 통합 되어 기술개발이 활발히 전개되고 있다. 특히 유럽에서는 DME가 55이상의 세탄 (Cetane)가를 지녀 압축착화방식의 디젤엔진의 연료로 사용할 수 있어 디젤 대체연료 로 활발한 연구와 기술개발을 수행해왔다.

초기 DME는 전력부하피크 조절을 위한 에너지 저장의 관점에서 활용할 것으로 기대된 물질이었으나 Haldor Topsoe, Air Products, Shell Oil등에서 꾸준히 기술개발을 통하여 1990년부터 자동차 연료로서의 DME에 대한 엔진 실험을 수행하고 1997년 IEA/AMF의 Annex XIV의 공식적인 출범으로 오늘에 이르러 디젤 대체연료로 DME의 중요성을 부각시켰다. 특히 최근에는 IDA (Interantional DME Association)의 출범시켜 DME의 제조에서 사용에 이르기까지의 국제적인 기구로 활동중에 있으며 청정연료로서의 DME 연료를 홍보하고 있다.

기상반응에 의한 DME 제조기술로는 처음에는 Mobil사에서 개발되었으나 Haldor-Topsoe는 구리-산화아연계열과 산촉매를 첨가한 DME 촉매와 Topsoe DME 공정을 개발하여 30,000시간 이상 촉매 실험을 통하여 기술개발에 성공하여 지금까지 가장 활발히 기술개발을 추진중에 있다. Haldor-Topsoe사는 1992년 천연가스로부터 50kg/day 규모의 생산실험(Figure 2.1.3 참조)을 완료하였다.

이 기술은 기상반응에 의한 DME 제조공정으로 BP사가 주도하는 India Consortium 이 채택하는 DME 제조공정으로 DME 연료를 인도회사(IOCL), 가스회사(GAIL) 및 인

도석유협회(IIP)와 공동으로 인도의 다용도 연료 목적으로 개발하기로 확정하고 연간 150만톤 DME 제조플랜트를 건설중에 있다. 이밖에도 호주, 캐나다, 덴마크, 미국, 프랑스, 노르웨이, 네덜란드 및 스웨덴 등 선진 각국에서 DME 개발사업에 기업생산 및 마케팅을 위한 노력에 박차를 가하고 있는 실정이다.



Figure 2.1.3. Haldor-Topsoe사의 50kg/day DME 제조 장치.

한편 미국의 석유회사 Amoco사와 운송기계 회사 Navistar가 주관 기관으로 “디젤 엔진용 DME 대체연료 개발” 목표로 Haldor Topsoe (화학회사)와 AVL List GmbH (오스트리아의 디젤엔진회사)가 공동으로 추진하고 있다. 성능 시험한 차량 제원은 7,300cc급 V-8 T444E 직접분사 터보 디젤엔진으로 시험결과는 디젤의 스모크 배출가스의 문제 해결, DME 주입과 연소시스템으로 NOx 배출가스를 U.S 1998 규제치의 40%까지 줄임으로서 캘리포니아 ULEV 규격치를 만족하고 연소 소음 문제를 해결하였다. 이외에도 인도 정부는 Amoco India Development Co.가 Haldor Topsoe A/S에서 기술을 도입하여 Indian Oil Corporation Ltd (JOL)와 인도의 Gas Authority (GAIL)이 가스유도체인 액체연료 제품을 개발하기 위해 상업화 생존능력 및 적용분야를 검토중에 있다. 미국의 Air Products & Chemicals Inc.에서는 1991년에는 4 Ton/day 파이롯 규모로 기술개발을 완료한 상태이다.

## 제 2 절 국내의 기술현황

### 1. 국내 기술 현황

한국가스공사 연구개발원은 물론 한국과학기술연구원, 한국에너지기술연구원, 한국화학연구원에서 이산화탄소 처리 방안으로 이산화탄소를 원료로 하여 수소화 반응에 의해서 메탄올, DME 제조 합성공정에 대한 연구를 수행하여 실험실 규모에서 Bench scale로 규모를 확대 실험 운전중에 있다. 특히 본 연구원에서는 1998년도 산업자원부의 지원으로 “천연가스로부터 액체연료 제조를 위한 기획연구”를 수행하여 천연가스를 액체화하는 GTL(Gas to Liquid) 공정에서 DME 제조를 최적의 공정으로 제시한 바 있다.

한편 2000년부터 한국가스공사 자체 지원으로 “천연가스와 이산화탄소로부터 DME 제조 기술개발” 사업을 수행하고 있으며, 연간 3000kg의 DME 제조 소형 Bench Plant를 구축하는 것을 목표로 수행하였다. 또한 과학기술부 지원으로 50kg/day DME 생산 설비를 2002에 구축하여 2003년 운전중에 있다.

### 2. DME 공정 및 생산성 비교

메탄올, 메탄올/DME, DME 합성 방법에 따른 생산성을 비교한 결과, DME를 생산하는 방법이 가장 좋은 효율을 나타내고 있다. 즉 재생 회수가 적으면서 높은 전환율을 유지하고 있다. Table 2.2.1은 개발 중에 있는 NKK, Air Products & Chemicals, Haldor Topsoe A/S와 한국가스공사의 공정을 비교하여 나타냈다. 이들 공정의 차이점은 합성 가스를 제조할 때 원료와 최종 생성물이 달라 생성된 합성가스의  $H_2/CO$  비율이 0.7~2.0이 된다. 즉, 석탄으로부터는 고온 가스화에 의해  $H_2/CO$  비율이 일반적으로 0.5~1.0으로 합성되고, 메탄올 합성을 위한 전환(shift) 반응에서는  $H_2/CO$  비율이 2.0이 필요하다. DME 합성을 위해서는  $H_2/CO$  비율이 1.0~1.5가 적절한 것으로 보이며, 최근 Topsoe의 구리-아연계열의 MK-121와 산촉매에 의한 촉매안정성이 확보되면서 대량생산이 가능하게 되었다.

Table 2.2.1. Development project of direct synthesis of DME

Developer	NKK	Air Products	HaldorTopsoe	KOGAS
Gas resources Composition(H <sub>2</sub> /CO) Reactor system	Natural Gas CBM* 1 Slurry bed	CBM* 0.7 Slurry bed	Natural Gas 2 Fixed bed	Natural Gas 1.5 ~ 3.0 Fixed bed
Reaction conditions Temperature(°C) Pressure(MPa)	250 ~ 280 5 ~ 6	250 ~ 280 5 ~ 10	210 ~ 290 7 ~ 8	280 ~ 300 5 ~ 8
One pass conversion(%) Final product	55 ~ 60 DME : 99%	33 DME+MeOH (DME:30 ~ 80%)	18 DME+MeOH (DME:60 ~ 70%)	28 ~ 33 DME+MeOH (DME:50 ~ 55%)
Developing situation	1989 ~ :Beaker 1995 ~ :50kg/d Bench 1997 ~ :5t/d Pilot	1986 ~ :Beaker 1991 ~ :4t/d Pilot	1993 ~ :50kg/d Bench 2000 ~ :7,000t/d (india project)	1999 ~ :Beaker 2001 ~ :50kg/d Bench

\* CBM : Coal Bed Methane

### 3. DME 자동차 기술개발 현황

세계적으로 DME의 이용기술에 관심이 많은 분야가 자동차분야이며 현재 유럽과 일본을 중심으로 활발히 기술개발이 추진중에 있다. 유럽의 경우에는 IEA (International Energy Agency) 주도하에 연구개발이 진행중에 있으며 일본의 경우 경제산업성과 국토교통성 등 정부주도하에 산업체와 연구기관이 참여하여 수행중에 있다.

유럽에서의 DME 관련 연구는 1995년경에 NOx 및 매연 배출이 적은 DME 엔진의 저공해성은 AVL, BP, OTT에서 발표되면서 본격적으로 주목을 받기 시작하였다. 특히 제7회 DME Workshop(2000년)을 AVL Powertrain Technologies Inc., Plymouth에서 개최되면서 DME 연료 공급장치와 엔진개발(Figure 2.2.1 참조)에 획기적인 계기를 마련하게 되었다.

#### Electronically Controlled CR System for DME

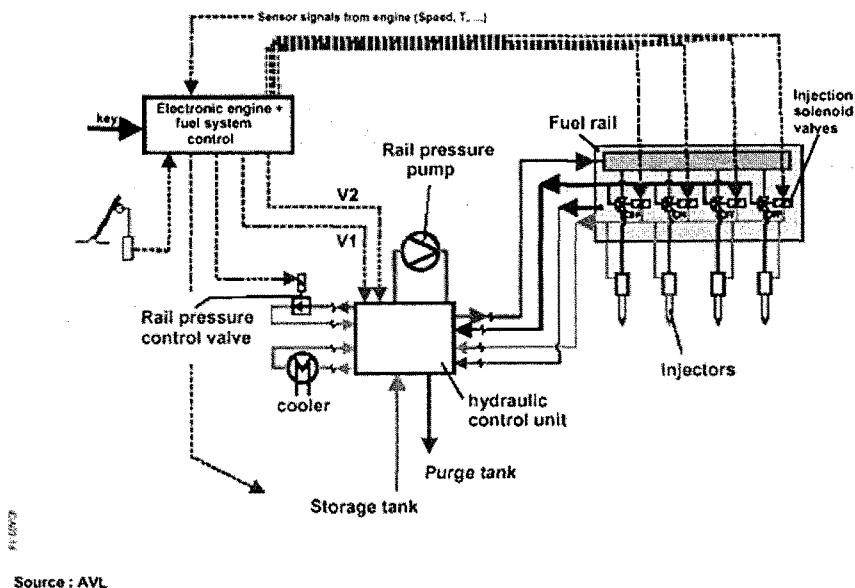


Figure 2.2.1. DME 연료 공급장치 및 엔진 제어 시스템.

AVL이 개발한 DME 엔진은 디젤엔진에 비하여 약 85~90%의 NOx 절감이 가능하였으며 모든 배출물질이 매우 적고 특히, 매연은 배출되지 않기 때문에 청정연료로써 미래 연료로 대체가능성을 입증하여 주었다.

1995년부터 5년간 덴마크 도로안전 및 교통국과 환경보호국의 지원하에 실험실 환

경 및 실제 주행 조건하에서 DME 연료를 경유차 연료로 사용할 경우에 청정성을 확인할 수 있는 연구를 수행하여, 세계 최초로 대형버스(B10BLE)의 엔진과 연료공급시스템을 DME에 적합하도록 개조하여 시험한 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 truck에서 지원하였다.

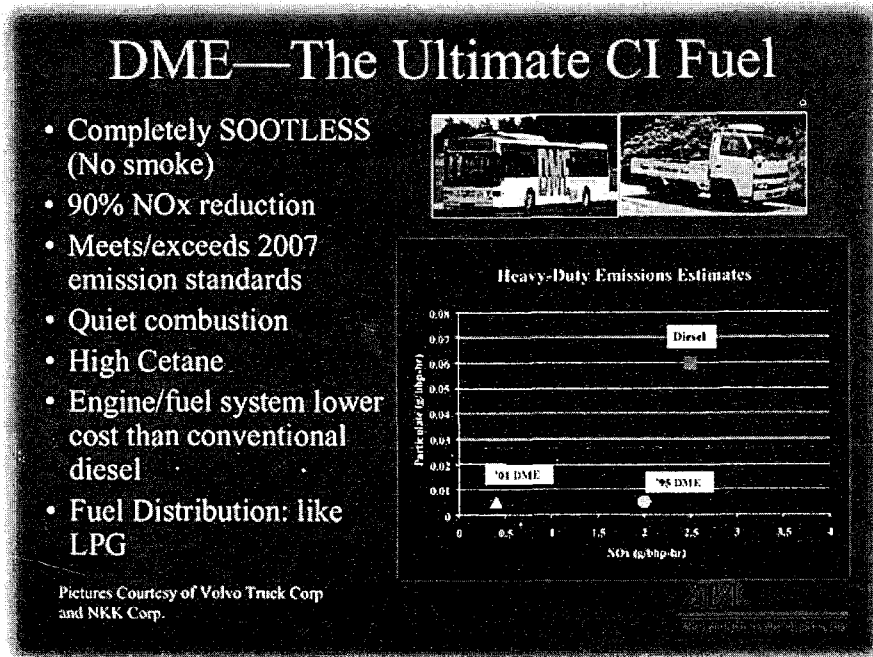


Figure 2.2.2. DME 자동차의 연료특성 보고자료 (IDA 자료).

이밖에도 Volvo사는 AFHD (Alternative Fuel for Heavy Duty) 프로젝트에 참여하여 2002년부터 3년간 대형 DME 트럭을 제작하여 주행시험을 하는 것을 목표로 기술개발을 실시하고 있으며, 프랑스의 르노는 1997년부터 5년간 DME 자동차를 개발하여 향후 5년 이내 자동차 연료로 DME를 시장점유 5%를 차지하는 시점과 자동차 관련 부품의 경제성을 갖춘 시점에 본격적으로 DME 자동차 사업에 참여할 의사를 내놓았다. 이탈리아의 ENI Group의 Snamprogetti사는 DME의 물성치가 LPG와 비슷한 점을 착안하여 DME와 LPG 혼합연료를 디젤엔진에 사용하는 연구를 수행하고 있다.

일본에서 DME 자동차 관련 일본 석유공단이 지원하여 이와타니 산업, 산업기술총합연구소(AIST), 미쓰비시자동차 등이 공동으로 수행하고 있는 DME 디젤 자동차의 개발을 수행중에 있으며, NEDO(신에너지개발총합기구)에서 1997년부터 7년간 고효율 자동차의 개발 목표로 하여 DME 엔진 탑재 하이브리드 버스를 히노자동차와 일본 자동차연구소(JARI)가 공동으로 개발중에 있다. 또한 NKK에서는 1998년에 세계최초로



DME 차량의 시험주행을 실시하여 2002년 2월에 교통건설성으로부터 도로주행 허가를 받아서 2 ton급 DME 트럭의 공로주행시험을 완료하였다.

국내에서는 한국에너지기술연구원(수송에너지연구팀)에서 2000년 5월부터 2년에 걸쳐 산업자원부 에너지기술연구개발사업 일환으로 ‘DME의 디젤엔진 적용을 위한 연료공급계 및 연소계 기반기술 연구“를 추진중에 있다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 합성가스 제조

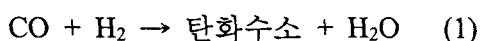
#### 1. 이론 및 배경

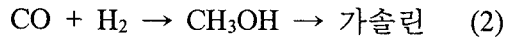
합성가스를 제조하는 기술에는 부분 산화(partial oxidation), 자열개질(autothermal reforming), 복합 개질(combined reforming)과 이산화탄소 개질(carbon dioxide reforming) 등이 있다. 이런 촉매 대체(catalytic alternative)의 대부분에 포함된 화학반응이 극한 조건에서 이루어지기 때문에, 높은 안정성을 가진 촉매와 엔지니어링 개념이 개발되고 있다.<sup>[1]</sup>

메탄, 나프타, 중유 및 석탄으로부터 수증기 개질을 통한 수소의 생산은 최근에 중요성이 증가되고 있다. 이것은 수소처리(hydrotreating) 및 수소분해(hydrocracking)와 같은 석유(petroleum) 정제 공정과 메탄올 생산, methanol-to-gasoline (MTG), 암모니아 및 Fischer-Tropsch 공정을 통한 탄화수소 합성 분야에서 석유화학 용도 양쪽에 대한 수소 수요의 증가 때문이다. 수소는 나프타 개질의 부산물로도 생산될 수 있지만 정련소(refineries)의 수요를 충족시킬 수 없다. 특히, 환경 혁명이 다가오고 있고 수소 결여(deficient) 원유와 중유에 대한 감소된 수요가 결합되어 수소에 대한 수요를 가속화할 것이다.

합성가스로부터 만들어진 합성연료의 다른 장점은 환경 오염물을 줄일 수 있다는 것이다. 합성가스로부터 제조된 연료는 heteroatom(S and N) 이 없고, 엔진에서 연소시 배출가스내에 오염물을 저농도로 유지할 수 있다.

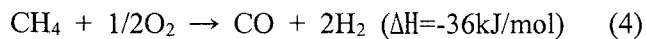
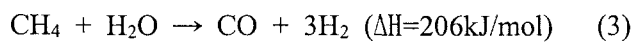
천연가스는 합성가스를 통한 수소 생산에 대한 가장 주요한 공급원료 (feedstocks)가 될 것이다. 비록 석탄 매장량이 대규모이고 탄화수소보다 낮은 가격으로 활용할 수 있지만, 석탄기지(coal-based) 합성가스 플랜트의 투자비는 천연가스 기지 플랜트에서 요구되는 것의 약 세 배이다. 메탄 전환에 대한 대부분의 선택성에는 모두 합성가스(CO + H<sub>2</sub>) 로의 초기 전환을 포함한다. 합성가스는 8족 전이금속 촉매상에서 Fischer-Tropsch 반응을 통하여 액체 탄화수소, 또는 Cu/ZnO 촉매상에서 먼저 메탄올로 이어서 ZSM-5 zeolites methanol-to-gasoline(MTG) 공정을 통하여 가솔린을 생성할 수 있다.





암모니아 합성은 단일 규모로 최대의 합성가스 소비처이지만, C1 화학에서 지난 십여 년간 증가되는 관심과 천연가스의 대규모 액체 연료 전환에서 개질 기술의 한계를 극복할 필요성을 만들어 내고 있다. 위에 기술한 산업적 응용에서 전체 공정에 소요되는 비용이 60-70% 이상이 합성가스 생산과 관련되어 있다고 평가되고 있다. 그러므로 합성가스 생산 비용의 절감은 모든 하류 산업 공정에서의 전체적인 경제성에 크고 직접적인 영향을 끼친다.

CH<sub>4</sub>는 매우 안정한 분자이므로 매우 극한 조건으로 처리되어야 한다. 비록 합성가스로의 전환이 700K 이하의 온도에서 수행될 수 있지만, 합성가스의 높은 수율을 얻기 위해서는 필수적으로 높은 온도, 일반적으로 1,100K를 필요로 한다. 반응 생성물 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O는 실질적인 목적의 반응 조건에서 안정하다. 천연가스를 합성가스로 전환하는데 두 가지 중요한 반응이 있다 : (i) 수증기 개질과 (ii) 부분 산화. 부분산화 반응이 약한 발열반응인 반면 수증기 개질은 메탄과 수증기의 높은 흡열반응이다.

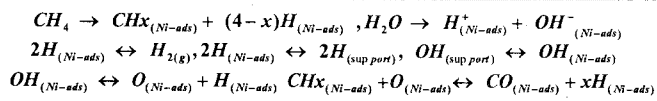


카본 형성과 같은 원하지 않는 반응이 동시에 일어난다. CO의 C와 CO<sub>2</sub>로의 불균형 (disproportionation), CO의 환원과 촉매 표면에서 CH<sub>4</sub>의 분해로 석출되는 카본은 공급 원료(feed)의 수증기 농도와 같은 공정 조건에 의해서 조절될 수 있다. 개질 공정에 반응 (3)과 (4)가 포함되는 것에는 4가지가 있다: (i) 비촉매 부분 산화(NC-POM) (반응(4)만 포함); (ii) 전통적인 수증기 개질 (SRM) (반응(3)만 참가); (iii) 자열 촉매 개질 (ATR) (반응(4)와 반응(3)이 동시에); (iv) 복합 개질 (CRM) (반응(3) 다음에 반응(4)). 대부분의 합성가스가 수증기 개질에 의하여 생산되지만, 다른 일부 방법도 관심을 끄는데, H<sub>2</sub>:CO 비, 하류의 용도, 생산물 순도, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 및 CH<sub>4</sub>의 존재, 플랜트 규모, 원료 수급성, 순도 및 O<sub>2</sub>를 포함한 비용과 같은 인자에 의존한다[2][3][4].

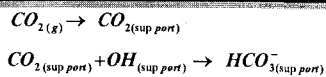
Table 3.1.1. Catalysts in the CO<sub>2</sub> reforming of methane

Research Group	Catalysts	Remarks
<u>Noble Metals</u>		
B.L. Gustafson (USA)	Pd, Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Patent application (Eastman Kodak)
J.T. Richardson (USA)	Ph/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CETS (Chem. Energy Trans. System)
A.K. Cheetham (UK)	Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	High activity and stability
F. Solymosi (Hung.)	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Activity order towards the disc. of CO <sub>2</sub>
J.A. Lercher (Netherlands) and J.R.H. Ross (Ireland)	Pt/ZrO <sub>2</sub>	Longer stability of ZrO <sub>2</sub> than Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>
<u>Ni-Catalyst</u>		
A.M. Gadalla (USA)	Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Spinel effect of support and phase transformation
K. Fujimoto (Japan)	Ni/MgO	CO <sub>2</sub> reforming and FT-synthesis
X. Verykios (Greece)	Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	The role of La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> to CO <sub>2</sub> dissociation
T. Inui (Japan)	Ni-Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt-Rh/Ceramic	Modified by noble metals
K. Takehira (Japan)	Ni/SrTiO <sub>3</sub>	Solid phase crystallization method
S.-E. Park (Korea)	Modified Ni/ZrO <sub>2</sub>	Improved CO <sub>2</sub> affinity and stability.

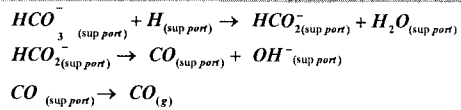
### 1. Methane activation on the catalyst and surface diffusion of Hydrogen



### 2. Carbonate and bicarbonate formation



### 3. Formation and decomposition of intermediates



### 4. Hydration and dehydration

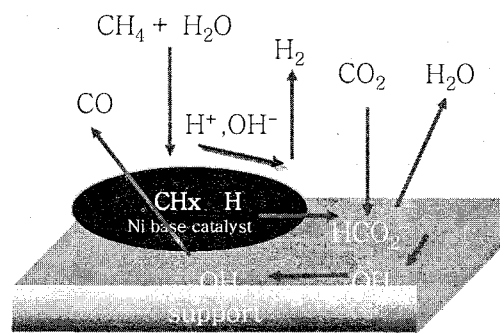
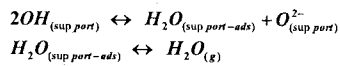


Figure 3.1.1. Scheme and reaction steps for the reforming of methane.

## 2. Lab Scale에서의 합성가스 제조 실험

### 가. 실험

반응촉매로는 NiO-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 Modified-Ni/Zeolite(ZSM-5)촉매를 사용하여 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 개질반응은 고압 INCONEL 반응기에서 CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 1 로 공급하여 수행하였다. 이 연구에 사용된 환원과 반응에 사용된 가스는 고순도이며 일정 조성으로 혼합된 것을 사용하였다. Fig. 3.1.2.-3.에 DME를 제조하기 위한 반응실험 장치사진과 개략도를 나타내었다.

1"(I.O.)의 반응관내 합성가스를 약 1Nm<sup>3</sup>/hr을 생산할 수 있도록 촉매를 150g을 충전하였으며, 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 설치하였다. 생성가스는 가스 크로마토그래프(GC, 영린기기, M600D)를 사용하여 분석하였다. 컬럼은 Carboxen 1000 (60/80, 15', 1/8" O.D., Supelco)을 검출기는 TCD를 분리·분석하였다. GC는 반응기의 출구와 온라인으로 연결하여 사용하였으며, 샘플링 루프로 주입되기 전에 응축을 방지하기 위하여 수분 제거 장치를 통과하도록 하였다.

### 나. 결과 및 토론

일반적으로 이산화탄소 개질반응 촉매를 설계할 때, 수증기 개질반응의 촉매로서 사용된 금속의 활성도가 판단의 기준이 되고 있다. 이산화탄소 개질반응의 촉매는 수증기 개질촉매를 그대로 적용하면서 개선되기 시작하여, 본 연구에서도 수증기 개질 촉매로서 우수한 Haldor - Topsoe에서 제공한 R67 촉매를 사용하여 CO<sub>2</sub> dry reforming 반응을 수행한 결과 유사한 결과를 얻었다. R67 촉매는 MgAlO를 담체로 하는 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 경과 후 20% 이상이 deactivation되는 것을 확인할 수 있으며, 특히 CO<sub>2</sub> 전환율이 크게 감소하여 H<sub>2</sub>와 CO로의 전환율이 30%에 도달하지 못하는 결과를 보였다. 그러나 Modified-Ni/ZSM-5(한국화학연구원 제공) 촉매는 100시간이 경과하여도 활성이 크게 감소하지 않고 유지하고 있음을 확인할 수 있다(Figure 3.1.4.).

Figure 3.1.5와 3.1.6에서는 이산화탄소 개질에서의 촉매와 온도 변화에 따른 메탄과 이산화탄소의 전환율을 나타내었다. 촉매 활성은 귀금속 촉매가 Ni계 촉매보다 메탄

과 이산화탄소 전환율에서 높게 나타났다. 온도에 따른 전환율은 모든 촉매에서 온도가 증가할수록 전환율이 높아지는 것으로 나타났다.

Figure 3.1.7 - 9에서는 TGA-DTA 및 DSC를 통한 분석 결과를 나타내었다. Table 3.1.1은 DTA-TGA를 이용하여 각각의 촉매에 대하여 코크 형성에 대한 고찰을 위하여 500℃까지 온도를 상승시키면서 무게감량을 측정하였다. 측정결과 코크 형성은 R67 > NiO-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Modified-Ni/ZSM-5 순서로 활성실험에서 보여준 결과와 일치하는 결과를 보였으며, 코크의 형성이 합성가스를 제조하는데 주요한 부반응임을 보여주고 있다.

Figure 3.1.10에는 800℃에서 CDR에 의한 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> 촉매의 장기 시험결과를 나타내고 있다. 약 1,000시간 시험한 결과를 보면 촉매가 안정적으로 유지되는 것을 알 수 있었다.

본 실험 연구에서는 DME 소형 Pilot plant를 구축하기 위한 CO<sub>2</sub> dry reforming 반응에 의한 합성가스를 제조하는 몇 가지 촉매를 이용하여 반응을 수행하였다. 탄화수소의 개질반응에서 촉매의 비활성화의 주원인으로 활성상의 소결, 피독, 상변화, 코크 형성 등이 있지만 천연가스 개질반응에서는 코크 침적에 의한 촉매활성 저하가 가장 심각한 요인으로 알려져 있으므로, 향후 상용화를 위하여 코크를 제거 또는 재생하는데 크게 영향을 미치는 산소나 수증기를 사용하는 혼합 개질반응을 구축하고자 하였다.

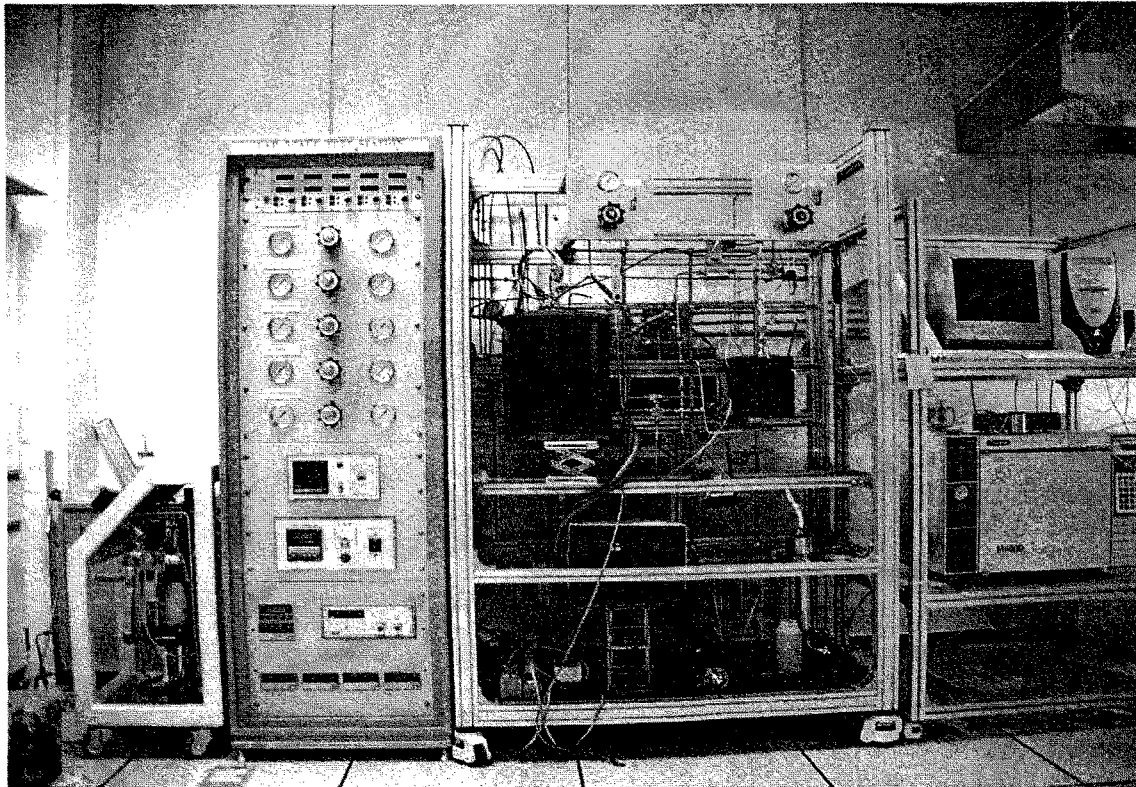


Figure 3.1.2. Lab scale equipment.



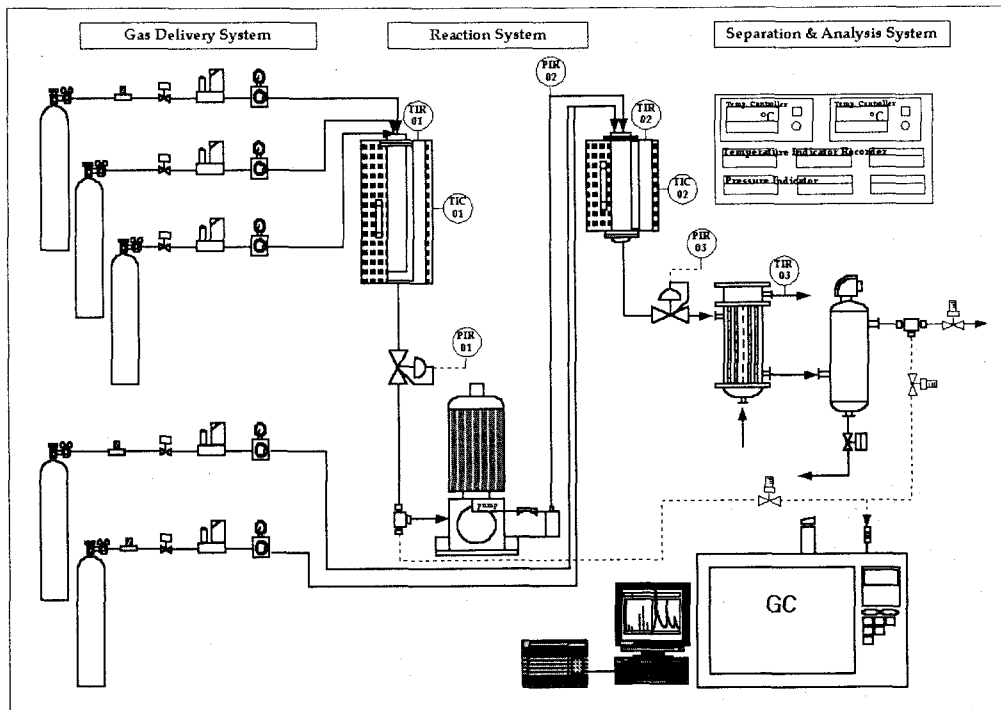


Figure 3.1.3. Schematic diagram of CO<sub>2</sub> Dry reforming process and DME production system.

Table 3.1.2. Activities and coke formation rate of various catalysts

Catalysts	CH <sub>4</sub> conversion(%) <sup>a</sup>		CO <sub>2</sub> Conversion(%) <sup>a</sup>		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>3</sup>
NiO-MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83.0	65.7	86.0	69.4	2.3×10
Modified-Ni/ZSM-5	91.2	85.4	93.0	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 (μmol C/g-cat h)

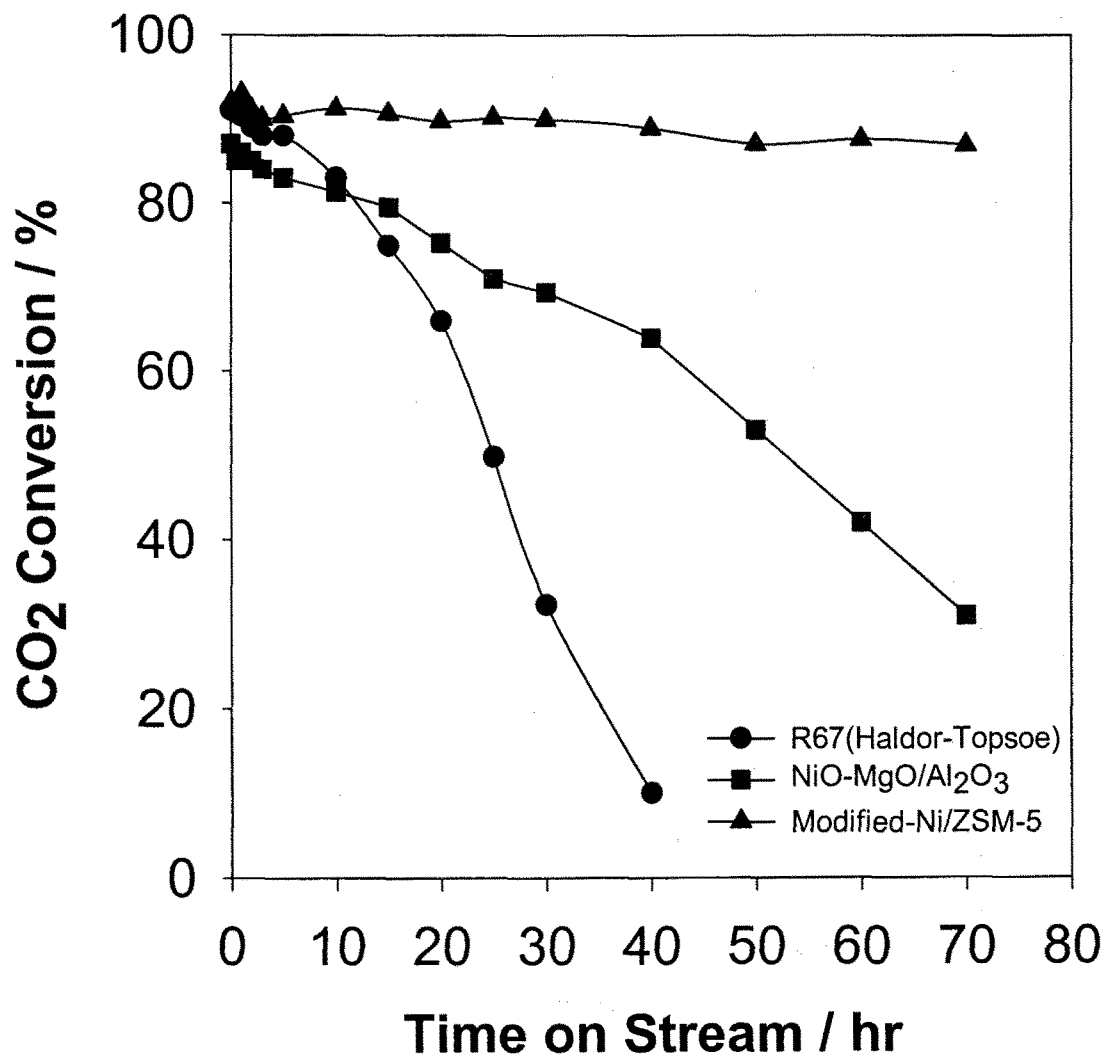


Figure 3.1.4. Activity of various catalysts for CO<sub>2</sub> dry reforming of methane at 850°C. Reaction conditions : CH<sub>4</sub>/CO = 1, System pressure = 1.5atm, GHSV = 3,800hr<sup>-1</sup>

### Methane conversion in CO<sub>2</sub> reforming of methane with steam

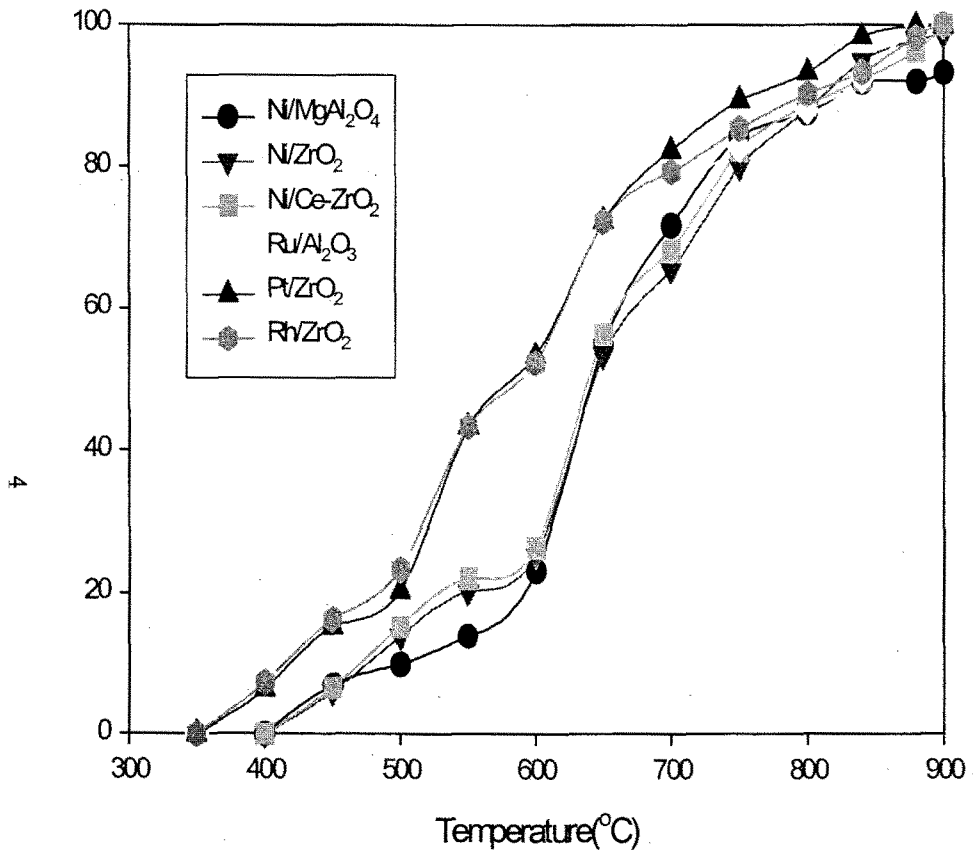


Figure 3.1.5. CO<sub>2</sub> reforming of methane with steam.  
CDR + SRM Condition : P = 1.5 atm, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1.5/1/1, SV = 5,000 hr<sup>-1</sup>

CO<sub>2</sub> conversion in CO<sub>2</sub> reforming of methane with steam

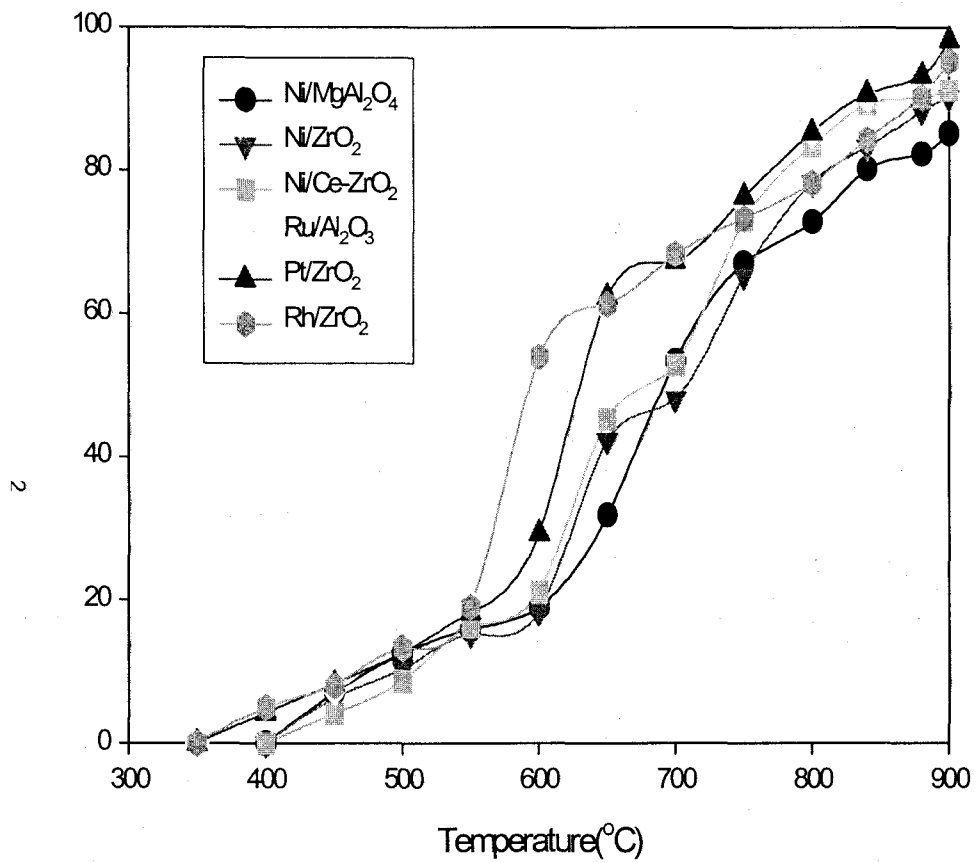


Figure 3.1.6. CO<sub>2</sub> reforming of methane with steam.  
CDR + SRM Condition : P = 1.5 atm, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O  
1.5/1/1, SV = 5,000 hr<sup>-1</sup>

Sample: KRCT-39 CO2 REFORMING AFT. 24  
Size: 131.3304 mg  
Method: CATALYST  
Comment: TR-REFORMING CATALYSTS

TGA-DTA

File: C:\...TA? ? \Krid39a.003  
Operator: WONJUN CHO  
Run Date: 17-May-02 15:16

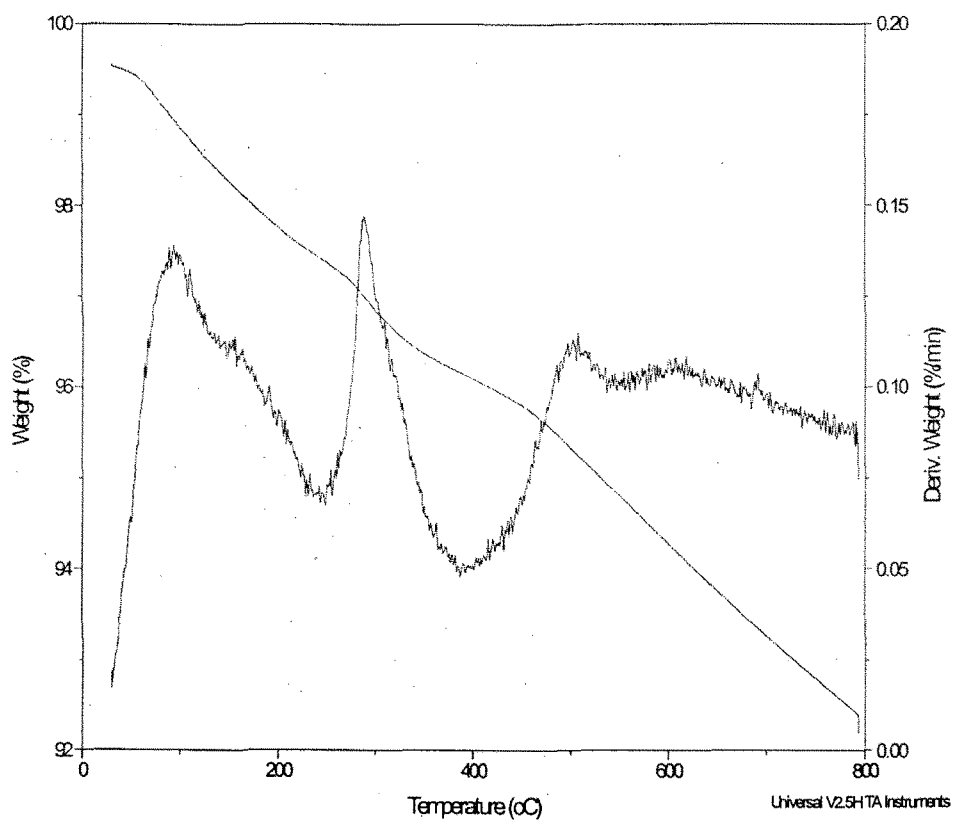


Figure 3.1.7. TGA-DTA traces obtained in a flow of air for the Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>.

Sample: KRCT-39.CO2 REFORMING AFT. 24  
Size: 131.3304 mg  
Method: CATALYST  
Comment: TR-REFORMING CATALYSTS

TGA-DTA

File: C:\...TA? ? Krid39a.003  
Operator: WONJUN CHD  
Run Date: 17-May-02 15:16

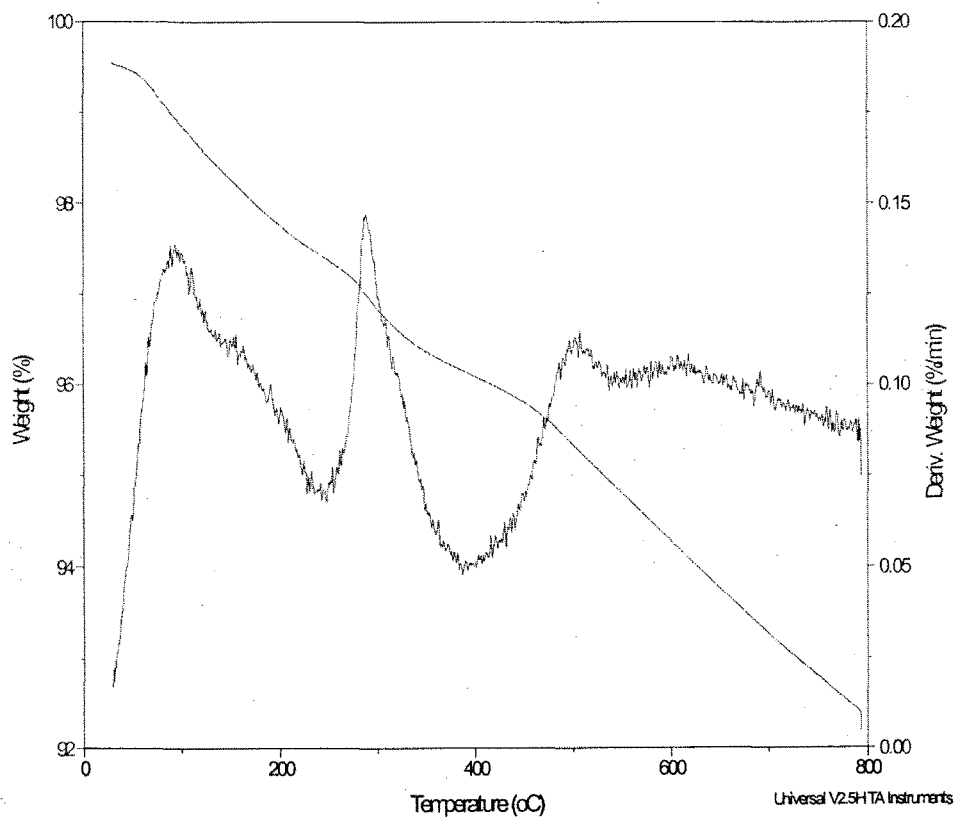


Figure 3.1.8. TGA-DTA traces obtained in a flow of air for the Pt/ZrO<sub>2</sub>.

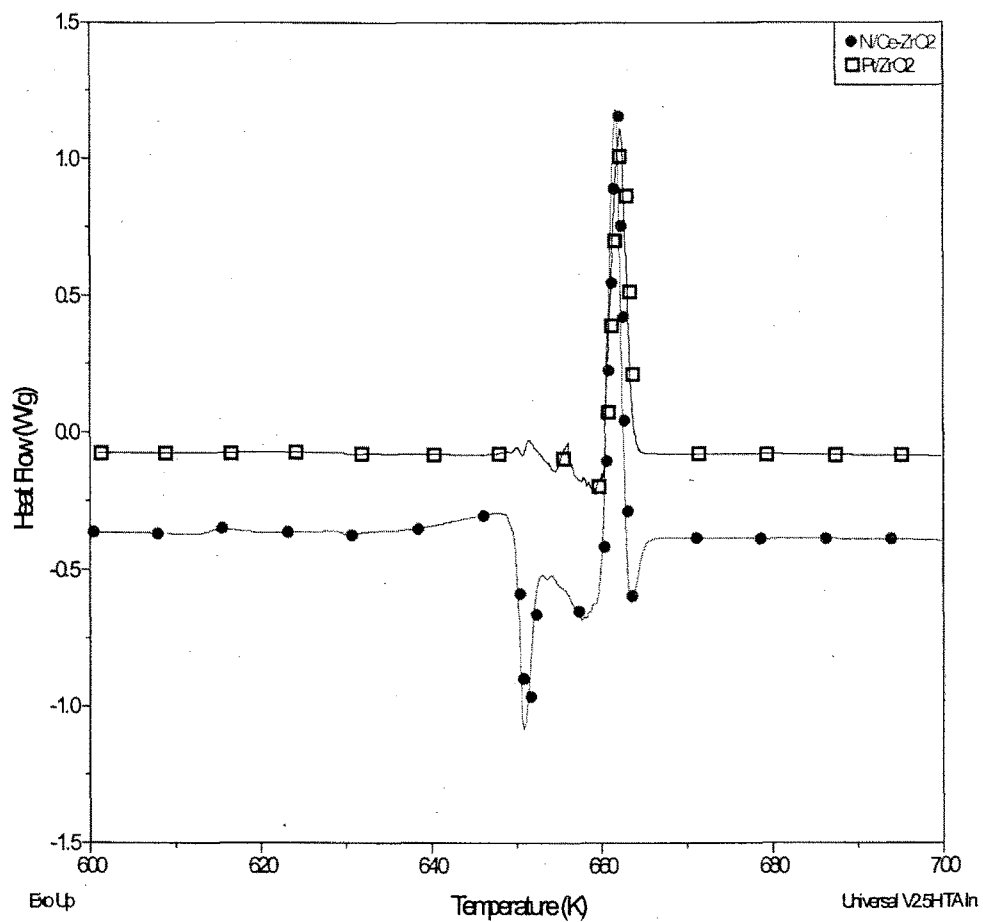


Figure 3.1.9. DSC results obtained in a flow of air for the Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> and Pt/ZrO<sub>2</sub> after 72hr reaction at 750°C (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> =2 ).



### 3. Bench Scale에서의 합성가스 제조

천연가스 전환과 활용은 새로운 에너지원으로써 중요한 선택이다. 최근 우리는 천연가스의 주성분인 메탄을 고부가 탄화수소 생성물로 전환하는 연구를 수행하여 왔다[5],[6]. 또한 합성가스를 제조하기 위한 메탄의 개질과 부분 산화에 관련된 논문들이 지난 십년간 증가하여 왔다[7][8][9][10]. 게다가 메탄이나 천연가스의 개질은 청정 연료와 화학물질을 생산하는데 적합한 H<sub>2</sub>/CO 비의 합성가스를 생산할 수 있는 공정의 하나이다.

Ni/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 메탄 개질 촉매로 사용되어져 왔고, 이런 종류의 촉매들은 메탄 개질 반응에 대하여 높은 온도 안정성과 활성을 얻기 위하여 개발되어져 왔다. 본 사업에서 우리는 Ni/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에서 안정성뿐만 아니라 높은 활성을 가지는 POM을 연구하여 왔다. 그러나 실험 결과를 살펴보면, Ni/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 SRM과 CDR에서 안정성을 확보하지 못했다. 따라서 우리는 CDR, SRM 및 POM에 적합하도록 개선된 지르코니아에 담지된 Ni 촉매를 개발하였다. 우리는 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> pre-coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 높은 활성과 안정성을 나타낸다고 보고한바 있다[11][12]. 우리는 본 연구에서 bench 규모 공정에서 적절한 H<sub>2</sub>/CO 비를 나타내는 메탄의 산소-이산화탄소-수증기 동시 개질인 삼중 개질(tri-reforming)에 대하여 기술하고자 한다[13][14][15].

#### 가. 실험

본 연구에 사용된 촉매의 지지체는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SBET= 234 m<sup>2</sup>/g) 와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SBET= 167 m<sup>2</sup>/g)로써, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 900도씨에서 6시간 소성하여 제조하였다. Ce-ZrO<sub>2</sub> 로 변형된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체는 incipient wetness 법으로 제조되었다. 구성비는 다음과 같다 CeO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 4 : 95 w/w. 담지된 Ni 촉매 (3 wt% Ni)는 적절한 양의 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 지지체에 사용하고 함침법(impregnation method)으로 제조하고 100에서 건조하고 공기로 550에서 6시간 소성하였다.

모든 개질 반응은 (SRM, POM, CDR 및 TRM) 고정층 반응기에서 수행되었고, 반응기는 Inconel 800H alloy로 제작되었고, 크기는 외경 2", 내경 1.725, 길이 24"이다. 촉매는 반응기내에서 5% (v/v) H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 로 반응전에 700에서 2시간동안 환원 처리 하였다. bench scale 개질 시스템은 Figure 3.1.11 - 12에 나타난 바와 같이 구성되었다. 개발된 메탄 개질 촉매의 사진을 Figure 3.1.13에 나타내었다.

#### 나. 결과 및 토론

CO<sub>2</sub> 개질을 위하여 새롭게 개발된 Ce-ZrO<sub>2</sub> 지지체를 바탕으로 설계된 촉매는 다음 과정을 통하여 제조되었다 : (Ce-ZrO<sub>2</sub> 변형, 활성 Ni 종의 전구체 선택과, 지지체와

Ni 표면에 대한 동시 변화). 지난 연구보고서에 따르면<sup>[16]</sup>, Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>는 POM과 SRM 각각에서 가장 좋은 촉매로 평가되고 있는 Ni/MgO와 Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 포함하여 시험된 촉매 가운데서 POM과 SRM에서 가장 높은 활성을 나타내었다. Figure 3.1.14는 800 °C 조건에서 CDR 반응에서의 CH<sub>4</sub>과 CO<sub>2</sub> 전환율을 나타내고 있다. Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> 촉매가 안정성뿐만 아니라 가장 높은 활성을 나타내고 있다. CH<sub>4</sub>과 CO<sub>2</sub> 전환율은 20시간 후에도 각각 92와 93%를 나타내었고, 이때의 H<sub>2</sub>/CO 비는 0.94였다.

그러나 Ni/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 주성분이 Ni/MgO인 개질 상용 촉매는 시간이 지남에 따라 급격히 비활성화 되었다. 알루미나의 상전이로 인하여 Ni/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 고온에서 비활성화 된다. 한편 상용 촉매의 활성도는 카본 발생에 의하여 감소되는 것으로 나타났다.

Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> 촉매에서 ceria의 함유는 촉매의 안정성과 유동 산소종(highly mobile oxygen species)의 농도를 증가시키는 것과 같이 촉매 성능에 장점을 나타내고 있다. 이전 결과에 따르면, 이 촉매에서 ceria는 zirconia와 열적으로 안정한 고체 용액을 만들고 산소의 저장용량을 높이는 역할을 하는 것으로 나타나있다. 부분적으로 환원된 ceria site가 CO<sub>2</sub> 분리(dissociation)를 통하여 활성 산소종을 생성하고, 이것은 지지체로부터 Ni site로 이동되는 과잉 산소로 인하여 침착된 탄소와 반응하는 것으로 판단된다. 합성가스의 합성반응 결과, Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> 촉매는 CO<sub>2</sub> 개질에서 높은 안정성뿐만 아니라 높은 활성을 나타내었다.

Figure 3.1.15 - 16는 메탄 개질 반응에 대한 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O의 비에 따른 효과에 대한 실험 결과를 나타내고 있다. H<sub>2</sub>O 비가 증가함에 따라 CH<sub>4</sub> 전환과 H<sub>2</sub> 수율(productivity)이 약간 증가하지만 CO<sub>2</sub> 전환과 CO 수율(productivity)이 감소하는 것을 알 수 있었다. 촉매가 수증기에 의하여 비활성화 되고 water gas shift (WGS) 반응이 CO 수율을 감소시킬 수 있다. 우리는 수증기 비를 1로 고정시키고 CO<sub>2</sub> 비를 0.5에서 2까지 변화시켰다. 결과를 나타내었다. CO<sub>2</sub> 비를 증가함에 따라 CH<sub>4</sub> 전환, CO 수율은 약간 증가하였으나 CO<sub>2</sub> 전환과 H<sub>2</sub> 수율은 감소하였다. Figure 3.1.17에 반응에서 CO<sub>2</sub> 첨가의 효과에 대한 결과를 나타내었다. CO<sub>2</sub> 유량이 증가함에 따라, H<sub>2</sub>/CO 비가 1.8에서 1로 감소하였고 전환율과 수율은 Figure 3.1.14와 유사한 경향을 나타낸다.

Figure 3.1.18에서는 bench 규모에서 3가지 개질 반응에 대한 약 140시간의 시험 결과를 나타낸 것이다.

Figure 3.1.19에서는 동일한 촉매 조건에서 3가지 개질 반응에 따른 H<sub>2</sub>/CO 비의 변화를 나타낸 것이다. CDR의 경우 0.8 - 0.9 사이의 값을 나타내었고 CDR과 SRM을 혼합하여 반응한 경우에는 1.4이상의 값을 나타내었다. 삼중 개질의 경우 가장 적절한 H<sub>2</sub>/CO 비를 나타내었다.

Table 3.1.3에 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> 촉매로 800 °C에서 4가지 혼합된 메탄 개질반응에서의 반응

활성을 요약하였다. 삼중 개질 반응(tri-reforming reaction)이 다른 반응에 비해서 메탄 전환에 효율적인 것으로 나타났지만, CO<sub>2</sub> 전환은 약 82%의 낮은 반응성을 나타내었으며 DME 합성에 적합한 H<sub>2</sub>/CO (=1.44)비를 가지는 것을 알 수 있었다. CDR의 경우 상대적으로 높은 전환율을 나타내었다. 그러나 반응 과정에서 발생하는 열로 인한 온도 조절의 어려움뿐만 아니라 촉매에 코킹이 발생하는 것을 알 수 있었다. 더욱이 장기 운전시에는 촉매가 쉽게 산화될 수 있다. 따라서 삼중 개질(tri reforming) 반응이 탄소 침적이 없고 발생열 조절이 쉬운 공정으로 접근하는 가장 적합한 방법이 하나였다. 특히, 적절한 반응물로 합성가스로부터 화학제품을 생산하는데 적합한 H<sub>2</sub>/CO비를 생성할 수 있는 효율적인 공정이었다.

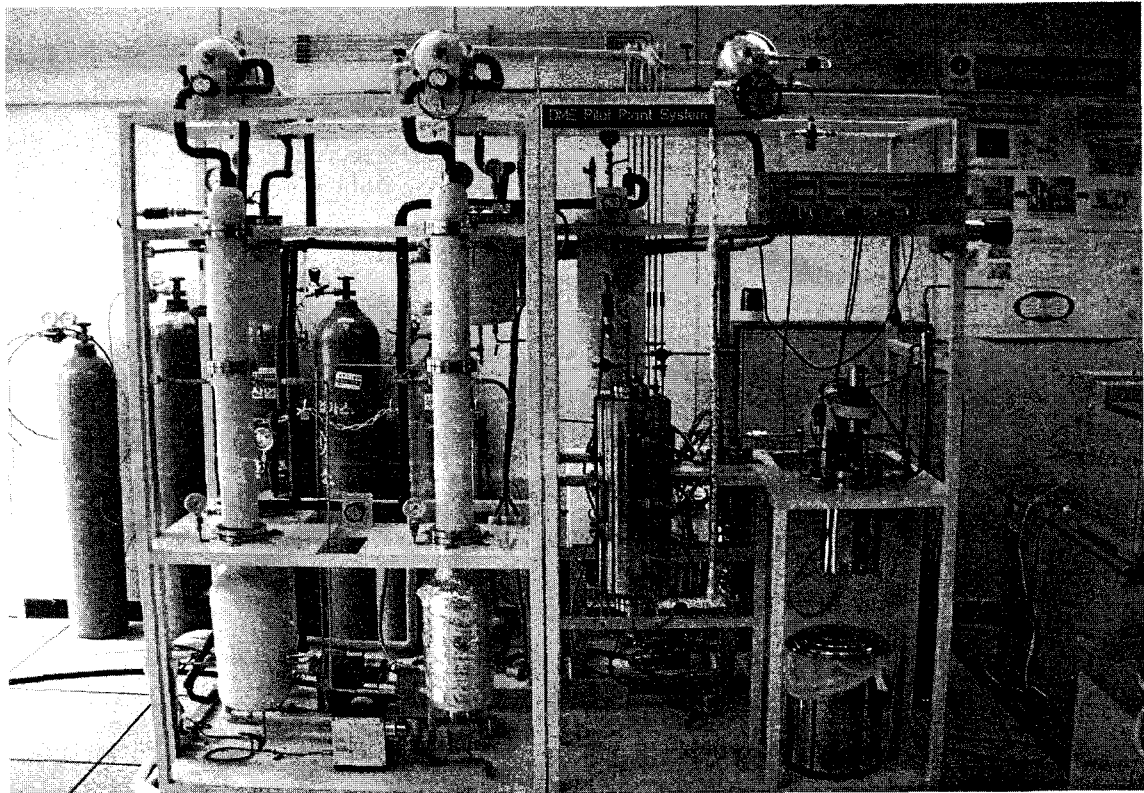


Figure 3.1.11. Bench Scale Equipment.



Figure 3.1.12. Reforming Catalyst (Modified Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>, Manufactured by KRICT).

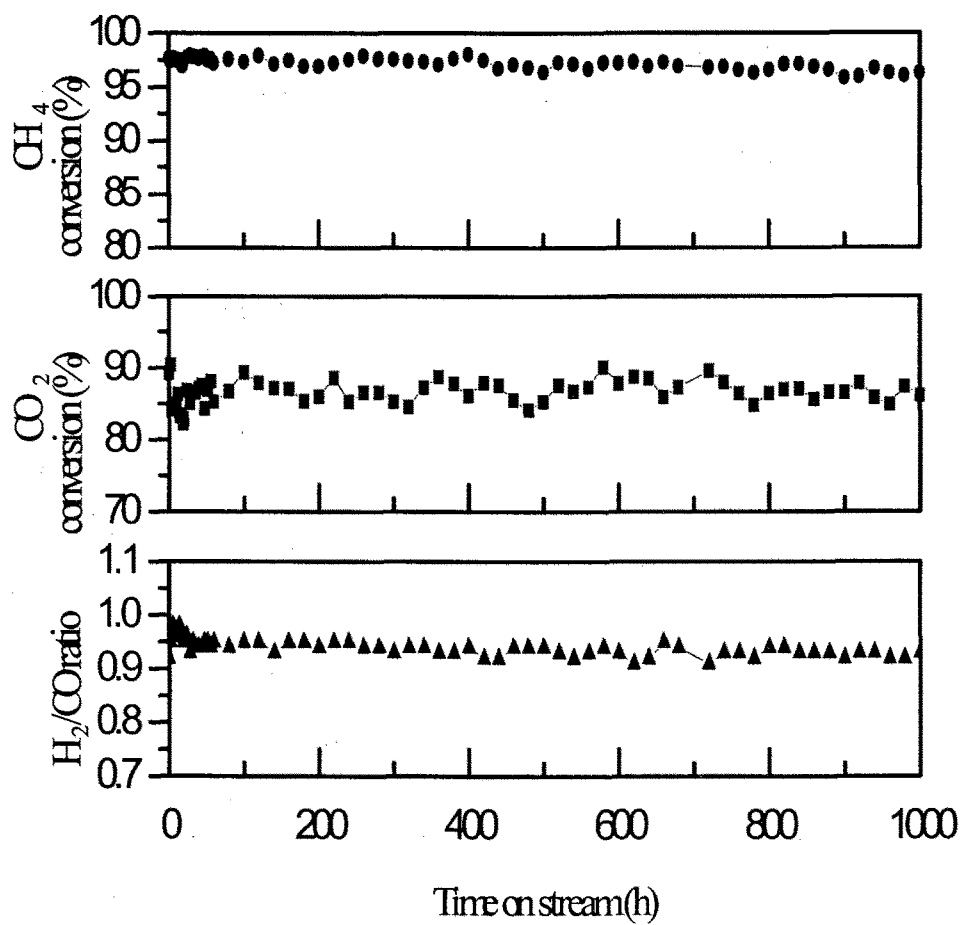


Figure 3.1.13. Long Term Test of Reforming Catalyst. (Test : KRICT) CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1.0/1.2, GHSV = 10 kl/kg-cat/h, Temp = 1073K

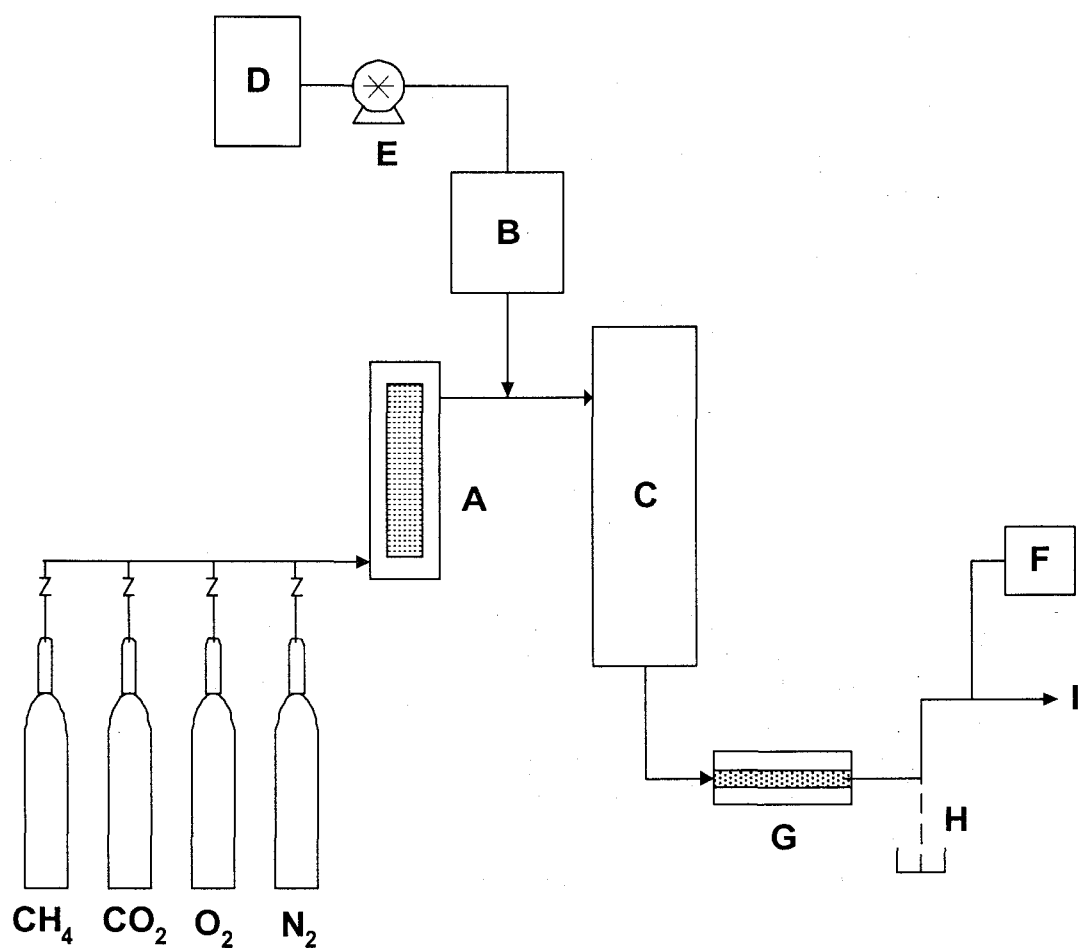


Figure 3.1.14. Schematic diagram of experimental apparatus for CH<sub>4</sub> reforming.

(A: Feed Pre-Heater, B: Steam Generator, C: Reactor, D: Water, E: Pump, G: Cooler, H: Drain, I: Vent, F: Gas Chromatograph).

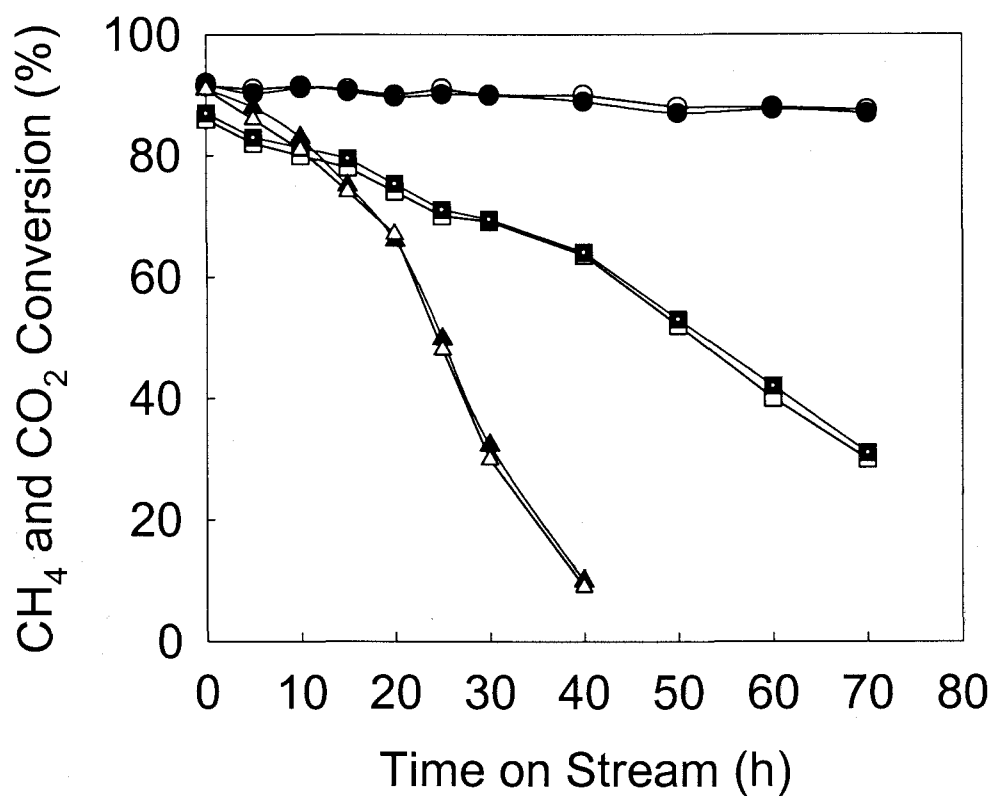


Figure 3.1.15. CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversion with time on stream in CDR.

(A) Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>, (B) Ni/MgO, (C) Haldor-Topsoe(R-67-7H).

(Reaction conditions: CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1/1, GHSV = 72,000 ml/h.g, T = 800?, P = 1 atm, Filled symbol : CH<sub>4</sub> conv.%, Non-Filled CO<sub>2</sub> conv.%)



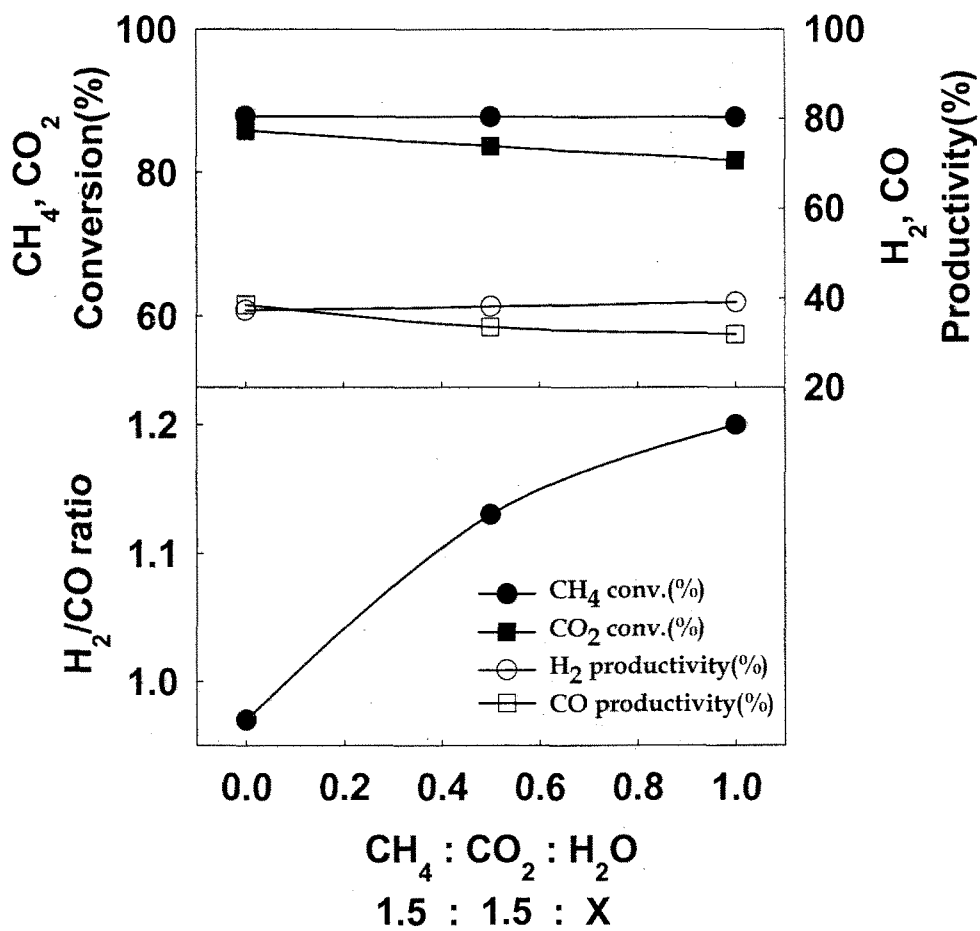


Figure 3.1.16. Effect of steam on CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst (Reaction conditions: catalyst loading = 1 kg, T = 750 °C, P = 3 atm).

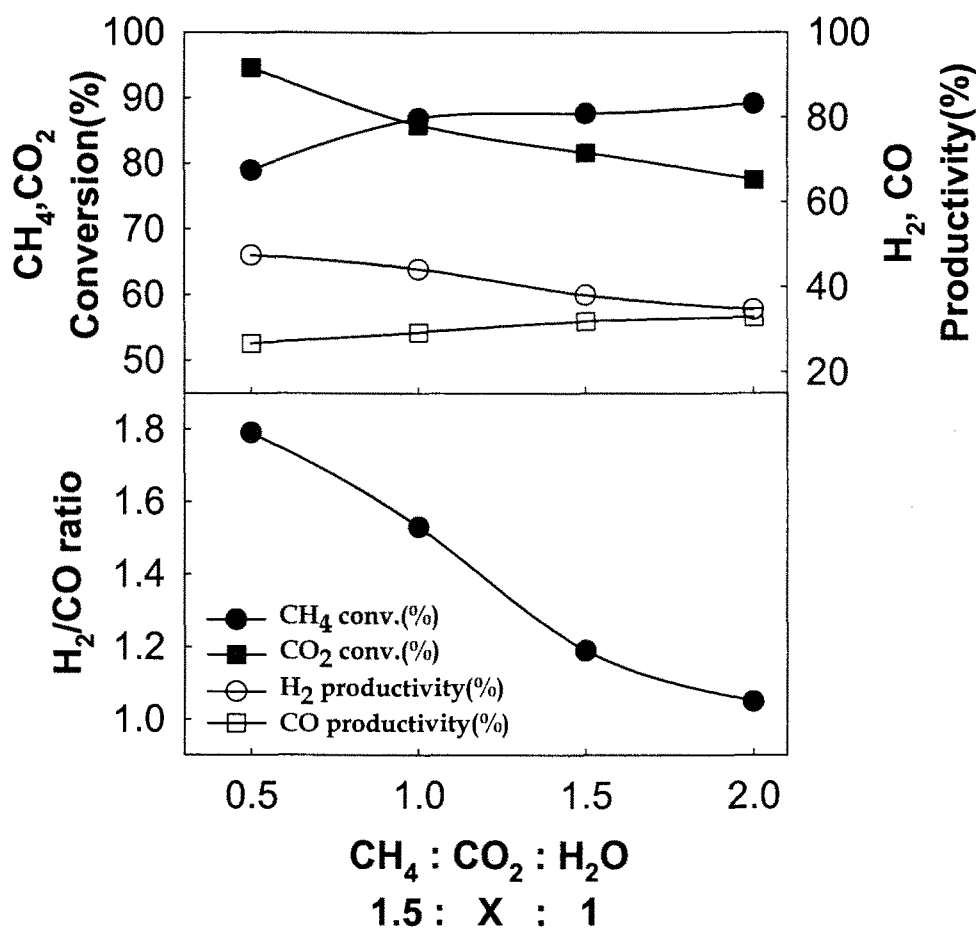


Figure 3.1.17. Effect of steam on steam reforming of methane over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst. (Reaction conditions: catalyst loading = 1 kg, T = 750 °C, P = 3 atm)

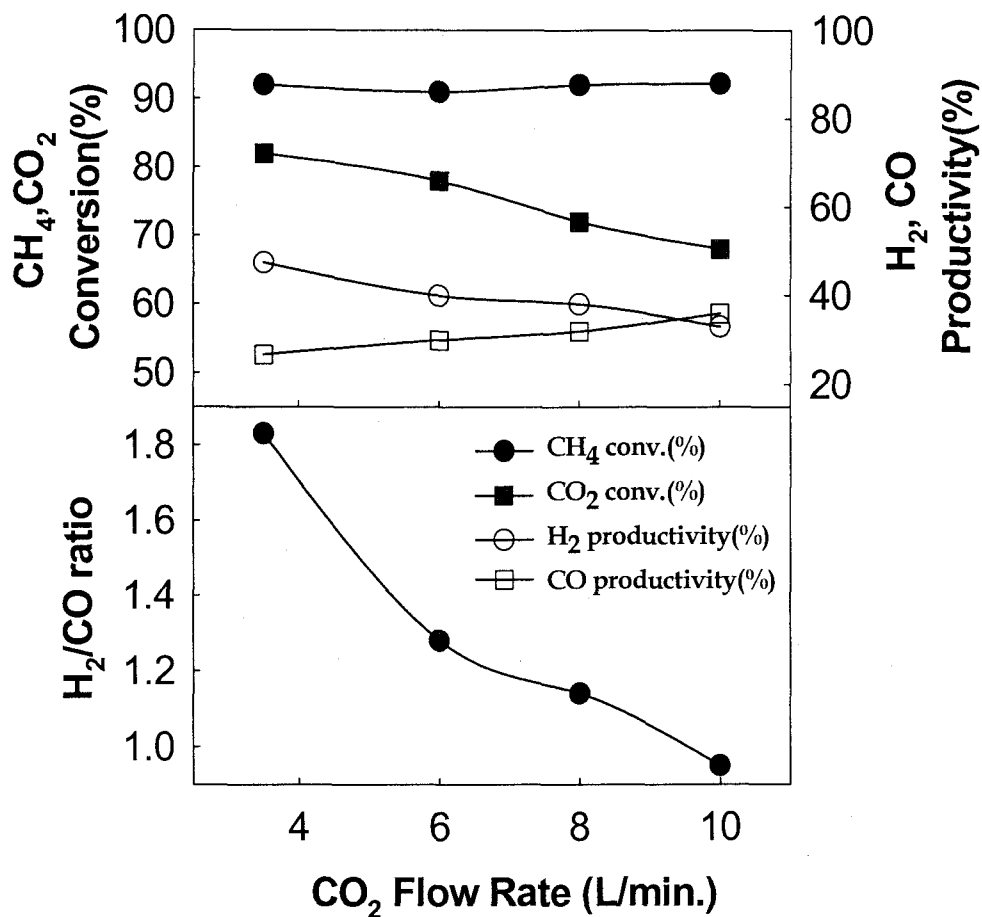


Figure 3.1.18. Effect of CO<sub>2</sub> addition into the reaction for the mixed reforming over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst. (Reaction conditions: catalyst loading = 1 kg, T = 750°C, P = 3 atm)

### Long-term test of 3 kinds reforming

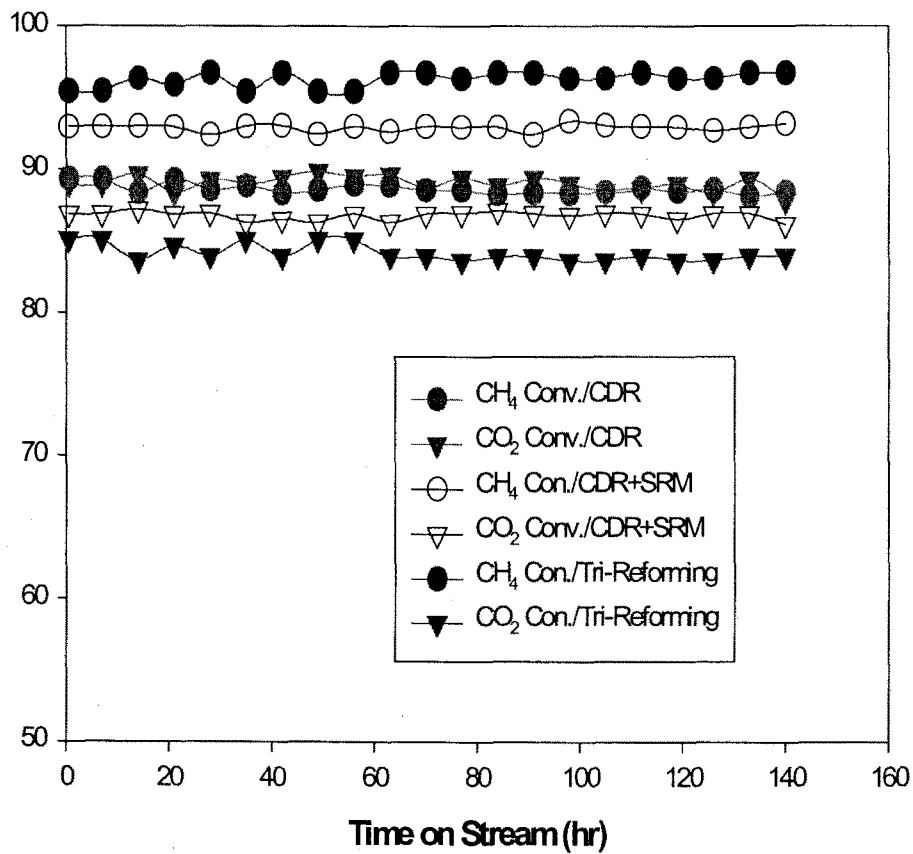


Figure 3.1.19. Long term test in the bench scale system on the conversion. [SV=3000 hr<sup>-1</sup>, T=800°C, P=2.5 atm]

### Comparison on H<sub>2</sub>/CO ratio of 3 kinds reforming

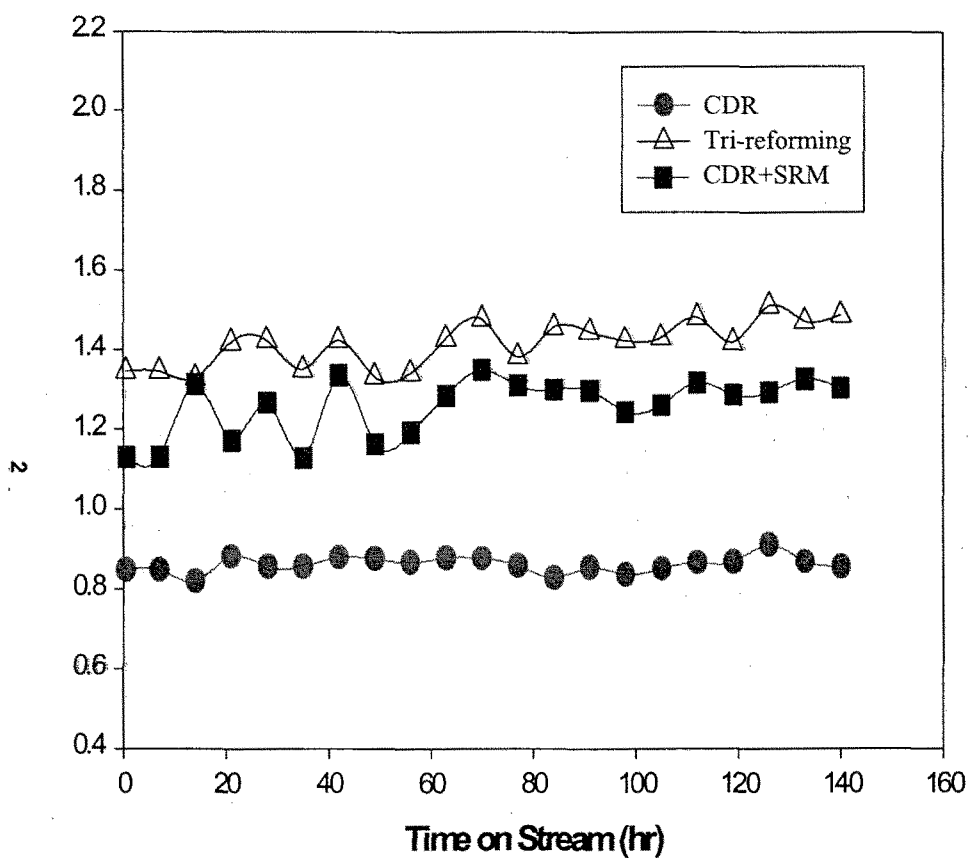


Figure 3.1.20. H<sub>2</sub>/CO product over the KRICT-39 catalyst [SV=3000 hr<sup>-1</sup>, T=800°C, P=2.5 atm]

Table 3.1.3. Comparison of the activities among the four kinds of combined reforming reaction of methane; CDR, CDR and POM, CDR and SRM, and TRM

Reaction	H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>	XCH <sub>4</sub> (%)	XCO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO ratio
1) CDR	0.0	93.4	90.5	0.98
2) CDR + POM	1.0	94.8	87.6	1.19
3) CDR + SRM	1.0	96.5	85.3	1.35
4) CDR+SRM+POM	2.0	95.6	82.3	1.44

## 제 2 절 DME 합성

### 1. 서론

21세기는 세계 환경 규제 속에서 환경 친화적인 에너지 사용을 점진적으로 추구하고 있다. 이러한 세계적인 추세에 맞추어 여러 나라에서는 신 연료 에너지 기술 개발에 관한 중·장기적인 계획을 세워 추진하고 있을 뿐 아니라 단기적으로 추구할 수 있는 시스템 기술 향상, 배출 가스 제어기술 향상, 청정에너지 변환 등 환경 친화적인 분위기를 꾀하려 노력을 하고 있다. 그 중에서도 청정에너지인 천연가스를 활용한 전환 기술이 21세기 신 연료 에너지 개발로서의 가능성이 가장 높은 것으로 평가되고 있다 [17][18][19][20][21].

천연가스로부터 제조한 디메틸에테르 (Dimethyl Ether, 이하 DME) 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 디메틸에테르 활용은 기존의 가솔린과 디젤 연료에 비해 질소산화물과 이탄화수소의 배출가스가 현저히 낮게 배출되어 새로운 ULEV (Ultra Low Emission Vehicle, 이하 ULEV)의 환경 규제치를 만족할 수 있기 때문에 청정 에너지중의 하나로 거론되고 있다 [22][23].

한편, 화석원료의 연소시 필연적으로 발생하는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)는 온실 가스(Green House Gas)의 55%를 차지하는 가스이다. 에너지와 환경측면에서 지구의 기후변화에 가장 많은 영향을 미치는 것이 온실가스의 축적에 의한 것으로 확인되었으며, 화석연료의 사용이 주요 에너지원으로 계속해서 사용될 것으로 예상되는바, 대기 중으로 CO<sub>2</sub>의 방출은 증가하게 될 것이며, 따라서 가까운 장래에 보다 심각한 온실효과를 초래하게 될 것이다. 따라서 CO<sub>2</sub>와 천연가스로부터 높은 에너지 밀도를 갖는 디메틸에테르 제조 기술개발을 통하여 경제성이 없는 소규모 가스전이 복잡한 공정과 과도한 에너지 소비 없이 수송 및 활용이 가능하게 되었다. 따라서 디메틸에테르 제조 기술개발은 천연가스 운송 효율 향상 및 청정한 수송연료의 대체에너지 전환하는 계기가 되는 본 연구에서는 화학적으로 매우 안정된 두 물질(CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>)을 촉매반응을 이용하여 고부가가치의 화학물질을 제조하는 연구이다. 이산화탄소와 천연가스로부터 제조한 디메틸에테르를 연료로 하는 에너지는 최근 수송 에너지 및 발전 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 디메틸에테르 활용은 기존의 가솔린과 디젤 연료에 비해 질소산화물과 이탄화수소

의 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 디메틸에테르 제조공정은 메탄의 Reforming, Methanol synthesis 그리고 Methanol의 탈수반응의 3단계의 반응공정으로 되어 있어 디메틸에테르의 생산단가가 높다. 생성되는 대부분의 합성가스는 메탄올, 액체연료 및 디메틸에테르합성 또는 암모니아와 정제공정에 사용되는 수소생산에 사용되고 있다. 디메틸에테르는 최근 들어 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 디메틸에테르 제조 기술개발을 통하여 경제성이 없는 소규모 가스전이 복잡한 공정과 과도한 에너지 소비 없이 수송 및 활용이 가능하게 되었으며, 디메틸에테르 제조 기술개발은 천연가스 운송 효율 향상 및 청정한 수송연료의 대체에너지 전환하는 계기가 된다.

철강, 석유화학공업 등 각종 산업에서 부생가스, 현재 문제가 되고 있는 도시 폐기물, 폐플라스틱뿐만 아니라 바이오매스 등 미활용 에너지원이나 석탄을 열분해 또는 가스화 하거나 천연가스를 개질하여 합성가스를 제조후 직접 합성으로 디메틸에테르를 생산하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일본에서는 석탄 생산지역에서 디메틸에테르를 만들고, 이를 도시 근교의 발전소에서 연료 원으로 사용하는 안을 검토한 바 있으며, 환경문제, 송배전 손실 문제를 고려할 때 가능성이 큰 것으로 보고 있다.

자동차 연료에서 디메틸에테르 평가는 매우 긍정적이어서 Amoco에서는 장래 디젤 및 가솔린과 경쟁할 청정연료라고 믿고 있다. 미국의 DOE에서는 자동차용 대체연료 연구 프로그램(Automotive Alternative Fuel R&D program)에서 압축가스(CNG)와 함께 디메틸에테르의 이용 가능성을 검토 중에 있으며, 환경 및 경제적 이점, 안전성, 디메틸에테르의 생산 및 공급체계, 연료분사, 연료저장 및 엔진 등의 시스템을 평가하고 있다. 미국의 PNGV(Partnership for a New Generation of Vehicles) project에서도 환경친화성과 상대적으로 싼 연료 가격 때문에 가장 가능성이 큰 대체 자동차 연료의 하나로써 디메틸에테르를 선정한바 있다. 디메틸에테르의 자동차 연료로서의 이용 가능성에 대한 연구는 현재 10개국이상의 자동차 회사, 화학공업 회사에서 연구에 참여하고 있으며, 6개월에 한차례씩 소식지를 발간하고 workshop도 열고 있다. 세계 에너지국의 Annex XIV에서의 초점은 안정성, 환경적 측면의 평가와 연료특성기준의 설정이었으며, 이번 Annex XX에서는 자동차 연료로서 디메틸에테르 특성인 마모성과 탄성체 적합성에 관심을 두고 있다.



상업적으로 디메틸에테르는 메탄올의 탈수화에 의한 간접법으로 생산되어 왔으나, 합성가스를 원료로 하여 한 직접합성법의 장점이 부각되면서 최근 활발히 연구되고 있다. 미국의 경우는 CCT(Clean Coal Technology) 계획의 일환으로 LP디메틸에테르(Liquid Phase Dimethyl Ether)공정이 개발된 것으로 알려져 있으며, 최근에는 디메틸에테르를 원료로 한 유기화합물 합성공정도 대학을 중심으로 연구 중에 있다.

일본의 경우는 일본강관(NKK)에서 1989년부터 합성가스로부터 디메틸에테르를 직접 생산하는 연구를 진행하여 50kg/day의 실험 장치를 통하여 상업화 가능성이 높게 평가되어 1997년 후반부터 일본 태평양 탄광, 스미모토 금속 공업과 함께 일본 통산성의 자금 지원을 받아 5년간 18억 엔을 투자하여 5ton/day 규모의 플랜트를 세워 공정 평가를 실시하기로 확정되었다. 이 프로젝트는 디젤연료를 대신하여 자동차용 청정연료로 이용할 계획이다 [24][25].

본 연구에서는 디메틸에테르를 직접 합성하여 기존의 탈수축매의 개선, 50kg/day 규모의 플랜트 설비 및 운전조건, 천연가스와 CO<sub>2</sub>로부터 디메틸에테르제조 시스템 구축(1kg/day급) 및 제조, 수율 80%이상 디메틸에테르 제조용 축매개발, 생산설비 5~10kg/day급 소형 Pilot Plant 운용, Basic Engineering을 위한 설계자료 확보 등을 목표로 한다.

## 2. 디메틸에테르 합성 반응의 이론적 고찰

디메틸에테르의 합성은 Scheme 3. 2. 1. 과 같은 반응이 관여하고 있다. 직접 디메틸에테르를 합성시(4)와 (5)식의 두식으로 표현 할 수 있으며, (5)식은 메탄올 합성 반응(1)과 메탄올의 탈수화 반응 그리고 수성가스화 반응이 없다면 전체적 합성과정은 (4)으로 나타낼 수 있다. 전체과정을 나타내는 (4)과 (5)식은 심한 발열 반응으로서 반응열을 제거하여야 축매 비활성화를 막을 수 있다. 평형 전환율은 동일 온도와 압력조건에서 메탄올 합성에 비하여 디메틸에테르 합성의 경우가 매우커서 메탄올과 디메틸에테르를 동시 생산함으로써 해서 메탄올의 수율도 높일 수 있다.

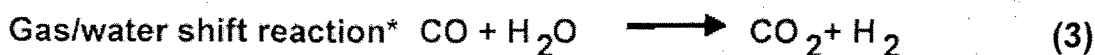
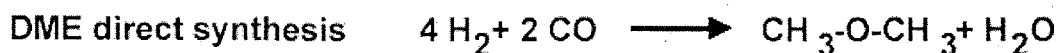
Table 3.2.1. Properties of DME and other fuels

Name	DME	Propane	Methane	Methanol	Diesel
Chemical formula	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	
Molecularweight	46.07	44.1	16.04	32.04	
Boiling point at 0.1MPa, °C	-24.8	-42.1	-161.5	64.7	150-370
Liquid density, kg/m <sup>3</sup> (20°C)	666	501	-	792	<845
Relative density (gaseous, air=1)	1.59	1.52	0.55	-	-
Vapor pressure, MPa (20°C)	0.51	0.85	-	-	-
Explosive limits (ϕl% in air)	3-17	2.1-9.4	5-15	5.5-44	0.6-6.5
Cetane number	55-60	5	0	5	40-55
Net calorific value (MJ/kg)	28.84	46.3	50	19.9	~42.5

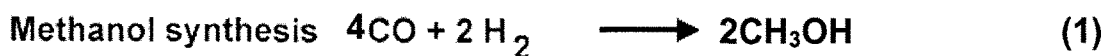
Table 3.2.2. Comparison of properties between fixed-bed and fluidized-bed

Fixed-Bed	Fluidised-Bed
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ propylene production only</li> <li>■ more complicated set-up to control reaction temperature</li> <li>■ low risk of scale-up</li> <li>■ low coking tendency of catalyst</li> <li>■ discontinuous in-situ regeneration at reaction temperature (no stress on the catalyst)</li> <li>■ defined residence time for maximum selectivity</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ ethylene/propylene co-production</li> <li>■ good temperature control</li> <li>■ complicated multi-step scale-up</li> <li>■ high coking tendency of catalyst</li> <li>■ continuous regeneration at elevated temperatures; oxygen breakthrough into process possible</li> <li>■ broad residence time distribution</li> </ul>

DME Direct Synthesis



DME Synthesis via Methanol



Scheme 3. 2. 1. Reaction pathway of MeOH synthesis and DME synthesis.

### 3. 실험

본 연구에서는 화학적으로 매우 안정된 두 물질( $\text{CO}_2$ 와  $\text{CH}_4$ )을 통하여 소위  $\text{CO}_2$  dry reforming 과 산소와 수증기를 첨가하여 혼합 개질반응 (mixed reforming 반응)으로 생성된  $\text{H}_2$  와  $\text{CO}$  가스인 합성가스로부터 디메틸에테르를 제조한다. 본 연구에서 사용된 Fixed-Bed type 반응기는 scale-up을 하여도 위험성이 상승되지 않으며, 비교적 단순하며 촉매의 피독 현상을 저감시켜 장시간 운전이 이점이 있다. 내경 1“(25.4mm), 길이 150mm의 fixed-bed 반응기를 사용하였으며, 촉매는 10g를 장착하여 실험을 수행하였다. Figure 3.2.1은 디메틸에테르를 제조하기 위한 반응장치도의 개략도를 나타내었다.

본 연구에서는 50kg/day 디메틸에테르 제조 pilot plant 시설을 설비 구축하여 합성가스  $\text{H}_2$ 와  $\text{CO}$  가스로부터 디메틸에테르를 제조하기 위한 기초연구를 수행하고자 한다.

#### 가. 반응 촉매

메탄올 합성용 촉매로는 상용 촉매와 같은  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 선정하였으며, 각성분의 질량비를 금속 성분을 기준으로 60:30:10으로 공침법으로 제조하였다. 각각의 1몰의 질산염과  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 을  $85^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7\pm 0.3$ 의 분위기를 유지하면서 혼합하여 공침시킨 후, 증류수로 세척하여  $120^\circ\text{C}$ 에서 건조후  $350^\circ\text{C}$ 에서 6시간 소성 시켜 제조 하였다. 본 연구에서 사용된 촉매의 물리적 특성을 Table 3.2.3에 보였는데, 메탄올 탈수 촉매인 감마알루미나의 특성을 개선하기 위해 Han 등이 제시한 바와 같이 copper nitrate 또는 copper acetate를 사용하여 Cu를 함침 시켜 제조하였다. 또한 상용촉매와 금속촉매는 동일한 조건으로 제조 후 산점 변화 및 제올라이트의 첨가의 효과에 대한 실험을 진행하였다.

Table 3.2.3. Physical properties of Catalyst for DME synthesis

Catalysts	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume	Particle size (μm)
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60:30:10)	148.1	0.46	6.1
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73.9	0.42	24.2

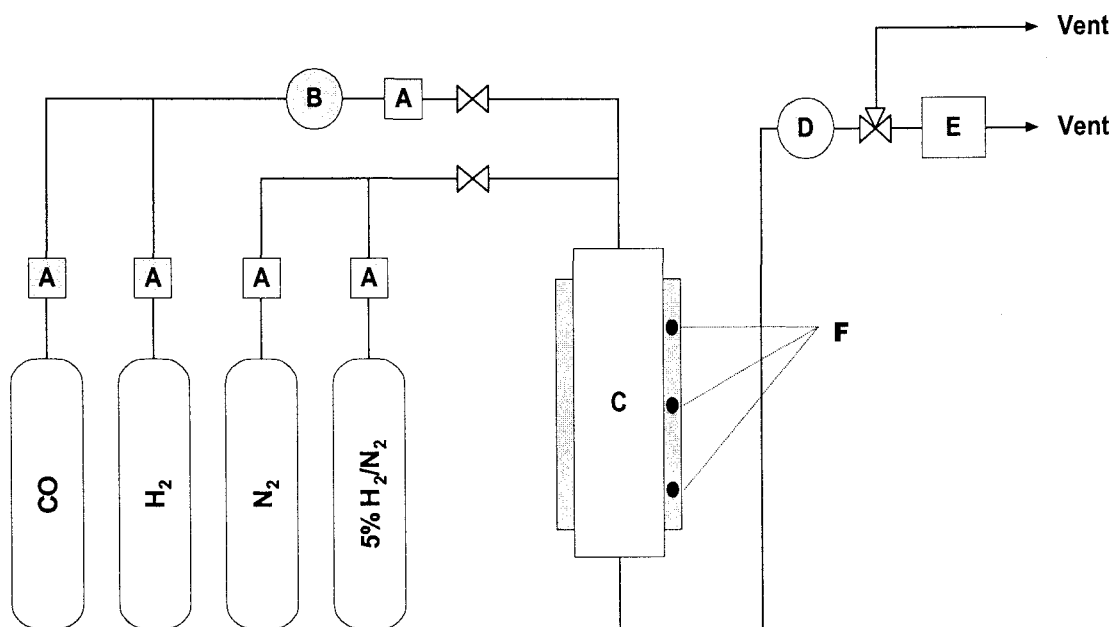


Figure 3.2.1. Fixed bed reactor for DME synthesis system.

A: MFC, B: Mixing Chamber, C: reactor, D: BPR E: G. C.

#### 나. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용된 반응기는 내용적 1000cc, 최대 기압은 60기압, 최대 400℃까지 사용 할 수 있는 SUS304로 제작하였다. 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수촉매를 일정 비유로 물리적 혼합후 반응기내에 충전하였다. 5%의 수소가 함유된 환원용 가스를 흘려보내 300℃에서 3시간 환원 처리 후 합성가스를 공급하여 반응을 개시 하였다. 반응기 후단에는 역압 조정기(back pressure regulator)를 통해 가스크로마토그래피를 이용 반응가스 생성물을 분석하였다. 반응물의 분석은 Carboxen 1006 과 Porapak Q column을 설치하였고 FID 및 TCD 검출기를 동시에 사용 가능하도록 구성한 HP6890 을 이용하였으며 Figure 3.2.2에 GC의 구성도를 나타내었다. 반응 생성물의 응축을 막기 위하여 반응기부터 sampling port에 이르는 관은 heating type를 이용하여 80℃를 유지하였다.

촉매의 전처리는 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>를 이용 약 300℃에서 3시간 전처리를 하였다. 반응기 내 부온도를 보기위해 thermocouples을 반응기 내부에 설치하였으며 온도를 제어하기위해 반응기 상·중·하 각 부분에 thermocouple controller를 설치하였다. 반응 시스템은 반응 기체의 연속식으로서 GHSV( gas hourly space velocity) = 1000 ~ 4000l/kg-cat/h 범위가 되도록 혼합가스(H<sub>2</sub> 와 CO)를 mass flow controller로 조정하여 공급하였다. 반응 생성물은 반응 후 정상상태에서 일정시간 간격으로 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 반응온도는 180~280℃, H<sub>2</sub>/CO ratio는 1.0~3.0, GHSV는 1000~5000으로 변화시키며 최적의 반응조건을 실험하였다. 전체 반응속도는 반응기에 들어가는 가스의 유량과 조성으로부터 산출하였다. 각 생성물의 선택도는 생성물이 차지하는 비율로부터 계산 하였으며, 디메틸에테르의 경우 디메틸에테르 1몰은 2몰의 메탄올이 필요로 하므로 다음과 같이 정의한 메탄올 환산 생산량(MEP; methanol equivalent productivity)으로 계산하였다.

$$MEP \text{ (methanol equivalent productivity)} = \text{methanol productivity} + 2 \times DME \text{ productivity}$$

또한 디메틸에테르의 선택도는 다음과 같이 정의하였다.

$$DME \text{ Selectivity} = 100 \times \frac{2 DME}{2 DME + M\text{OH} + CO_2 + H_2}$$

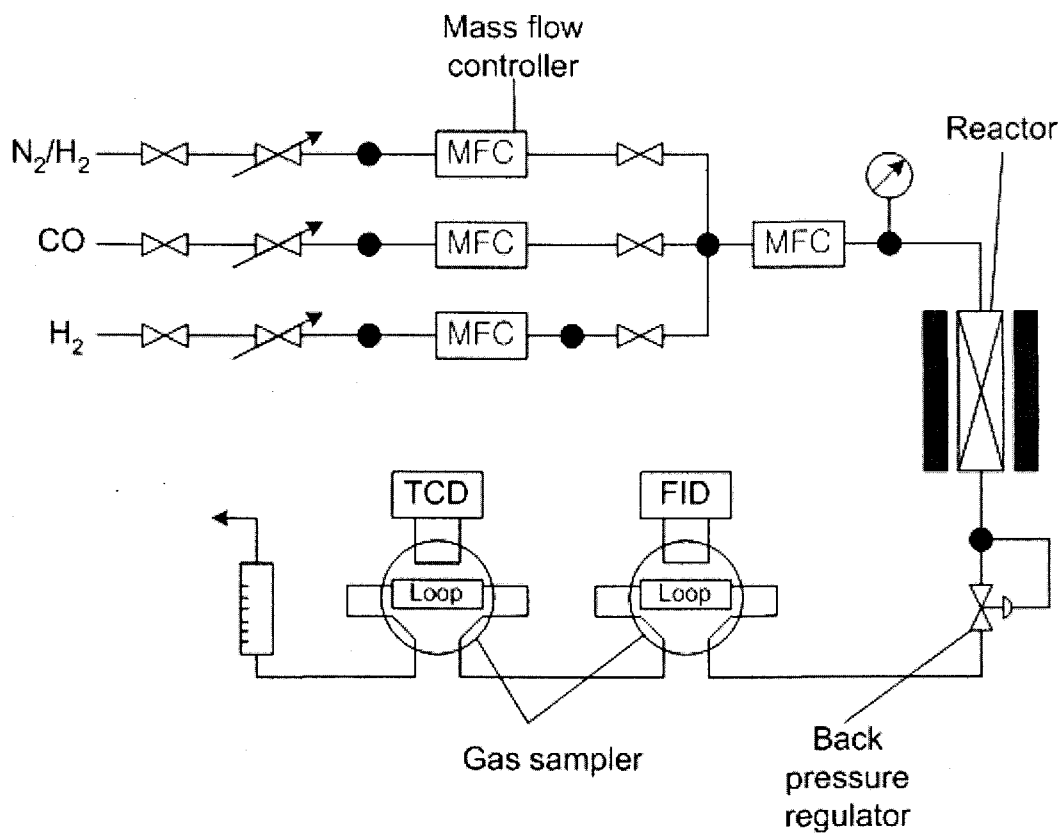


Figure 3.2.2. Diagram of gas chromatograph for *in-situ* DME analysis.



#### 4. 결 과

본 디메틸에테르 합성 Bench scale 연구에서 50kg/day pilot plant 운전에 필요한 운전 조건을 확보 하기 위해 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매의 혼합비율, 효율적인 반응을 진행시키기 위한 반응압력 및 온도 그리고 GHSV(gas hourly space velocity) 등을 변화시켜 pilot plant에 필요한 운전조건을 확보 하였다. 본 연구에서 사용된 촉매는 메탄올 합성 촉매로서는 Haldor-Topsöe사의 촉매와 한국화학연구원에서 제조한 촉매를 사용하였으며, 메탄올 탈수 촉매로서는 r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 제올라이트중의 하나인 ZSM-5를 사용하였다.

기상반응기(Fixed bed reactor)에서 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매의 비에 따른 수율변화를 실험한 결과를 Figure 3.2.2에 나타내었다. 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매 비율이 5:5, 7:3, 8:2, 100:0 변화 시 8:2의 비율에서 가장 높은 디메틸에테르의 수율을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Figure 3.2.3은 반응압력에 대해 실험결과를 보여주고 있다. 10~50기압의 비교 실험 결과 반응 압력이 증가함에 따라 합성가스 CO의 전환율 증가하는 것을 알 수 있었다. 10기압이하에서는 전혀 반응이 진행되지 않았으며, 30기압 이상의 반응압력에서 반응이 진행하며 30기압보다 50기압의 반응압력에서 약 10% 이상 증가하는 것을 발견할 수 있었다. Guo등은 반응압력 40기압 이상에서 최대 수율을 보였다고 발표한 바 있듯이 본 연구에서도 반응압력이 약 50기압에서 높은 전환율을 나타내는 유사한 결과를 알 수 있었다 [26].

Figure 3.2.4와 3.2.5는 반응온도에 따른 반응생성물인 디메틸에테르의 수율, CO의 전환율과 디메틸에테르의 선택도를 나타내었다. 디메틸에테르의 반응은 약 180℃에서 거의 반응이 일어나지 않았으며 약 220~280℃ 사이에서 반응이 진행되는 것을 알 수 있었다. 약 220~240℃에서 디메틸에테르의 최대 수율을 나타내나 그 이상의 온도에서는 수율과 전환율이 저하되는 것을 볼 수 있었다. 디메틸에테르 합성 반응은 발열 반응이므로 반응온도 증가에 따라 수율 및 전환율이 저하되는 현상을 볼 수 있었다. Figure 3.2.6에서 알 수 있듯이 260℃이상의 온도에서는 디메틸에테르의 선택도가 감소하며 CO<sub>2</sub>의 선택도가 증가하는 결과를 보였다. 따라서 260℃ 이상의 반응온도에서는 생성된 디메틸에테르가 CO<sub>2</sub>로 전환되어 디메틸에테르의 선택도가 감소하는 것으로 고려된다.

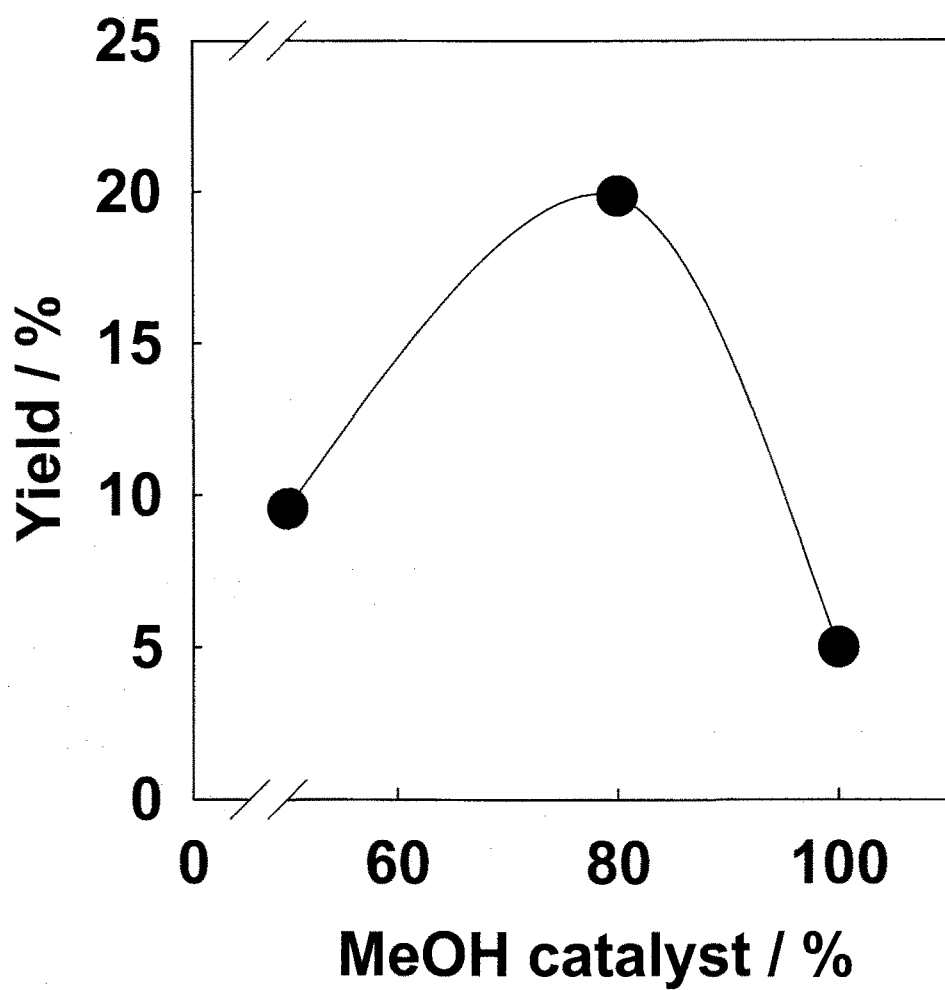


Figure 3.2.3. DME yield with MeOH catalyst at 220°C, 50atm, GHSV=2000, H<sub>2</sub>/CO Ratio= 1.2/1.

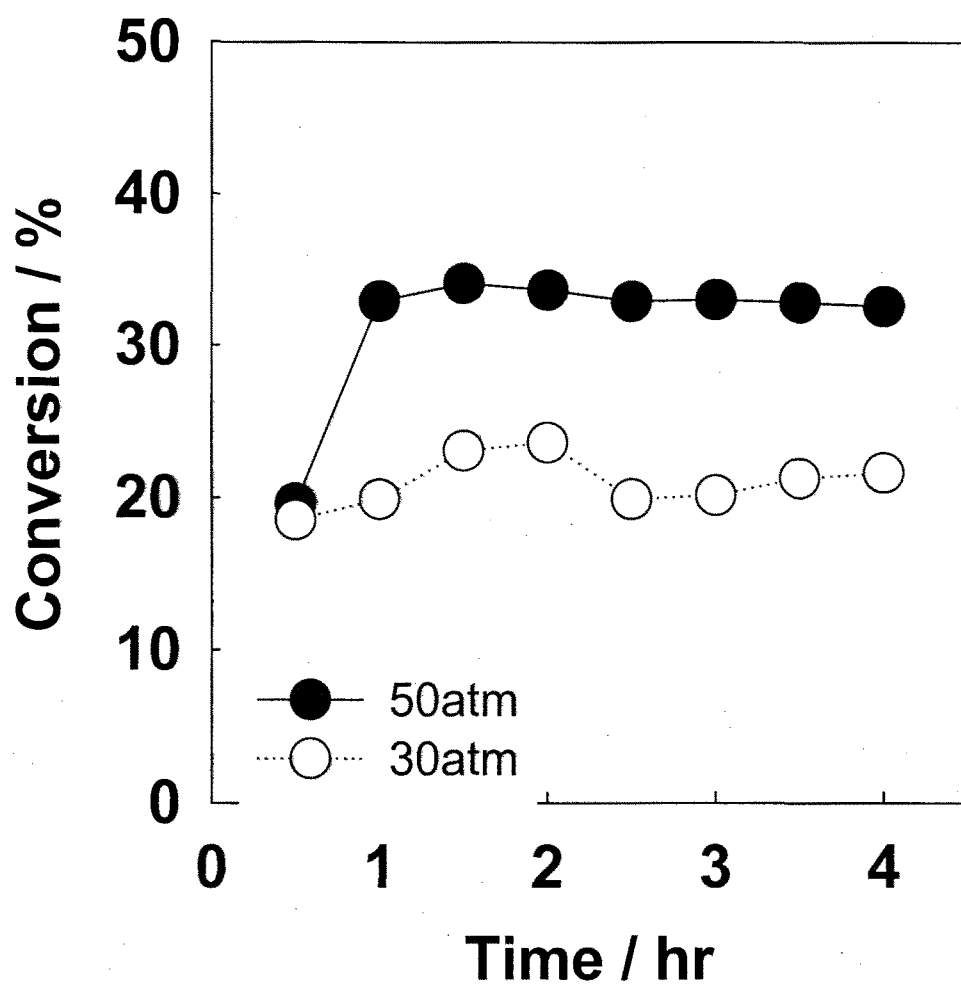


Figure 3.2.4. Effect of pressure on the DME synthesis reaction at GHSV : 2000 temp. : 220°C, H<sub>2</sub>/CO=1.5/1, MeOH : dehydration catalyst ratio = 8 : 2.

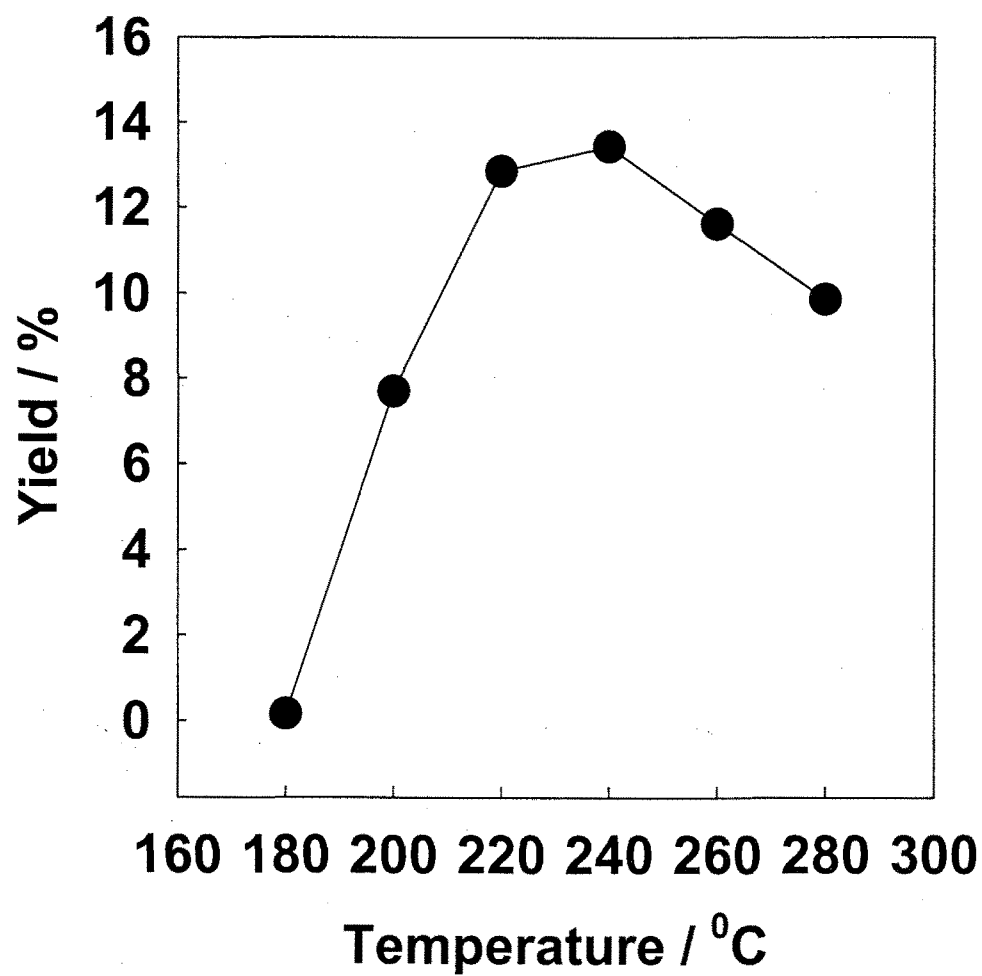


Figure 3. 2. 5. Yield of DME as a function of temp.  
at 50atm. (GHSV = 2000,  $H_2/CO= 1.5/1$ , MeOH : Dehydration  
Catalyst Ratio = 8 : 2).

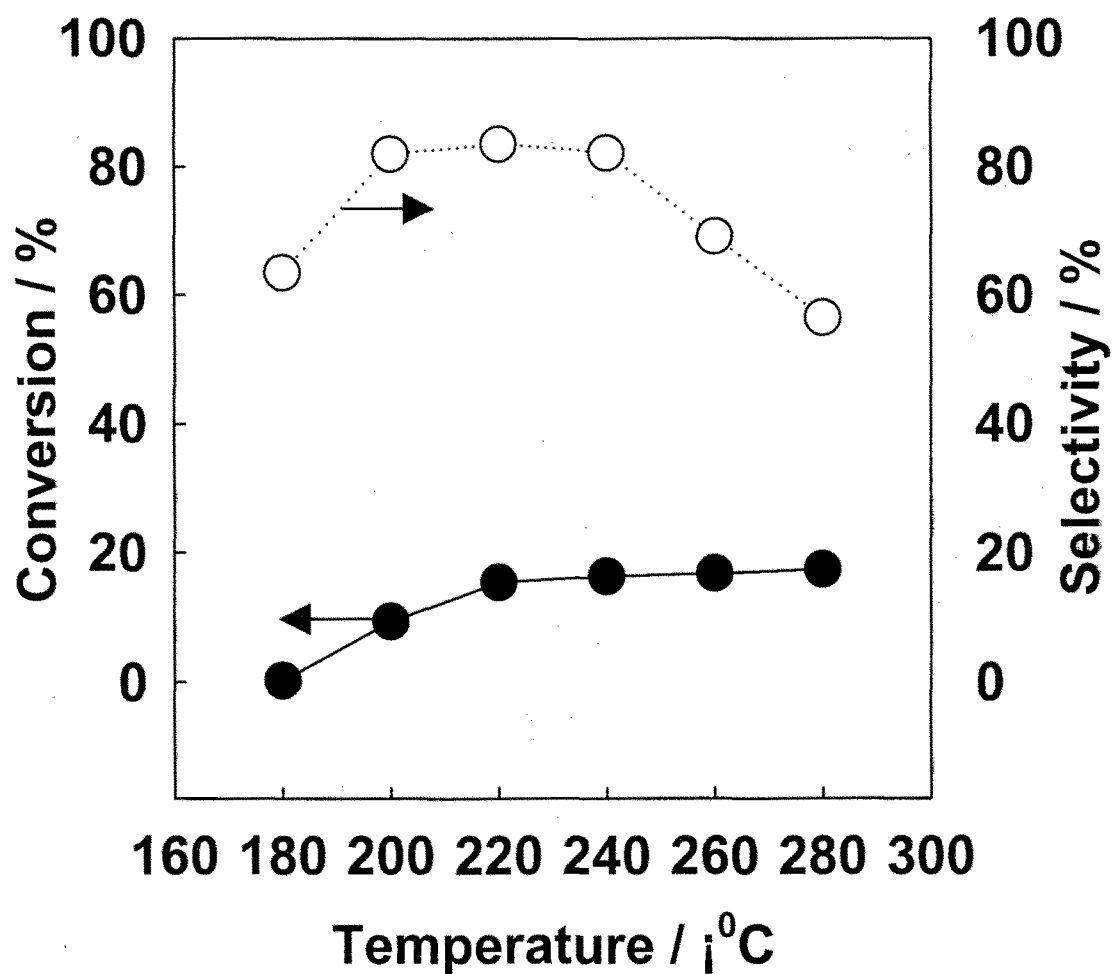


Figure 3. 2. 6. Conversion and selectivity of DME as a function of temp. at 50atm. (GHSV = 2000,  $H_2/CO= 1.5/1$ , MeOH : Dehydration Catalyst Ratio = 8 : 2).

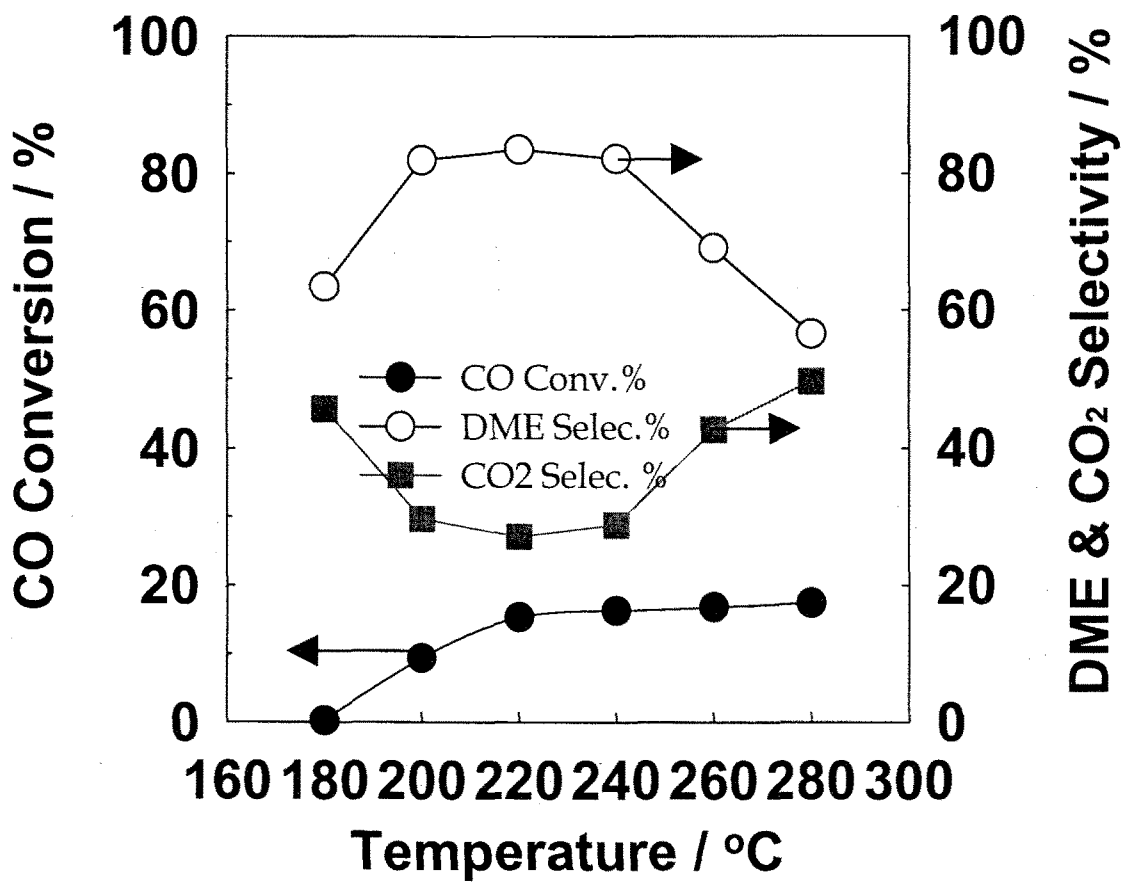


Figure 3.2.7. Effect of temperature on CO conversion and selectivity to DME and CO<sub>2</sub>.

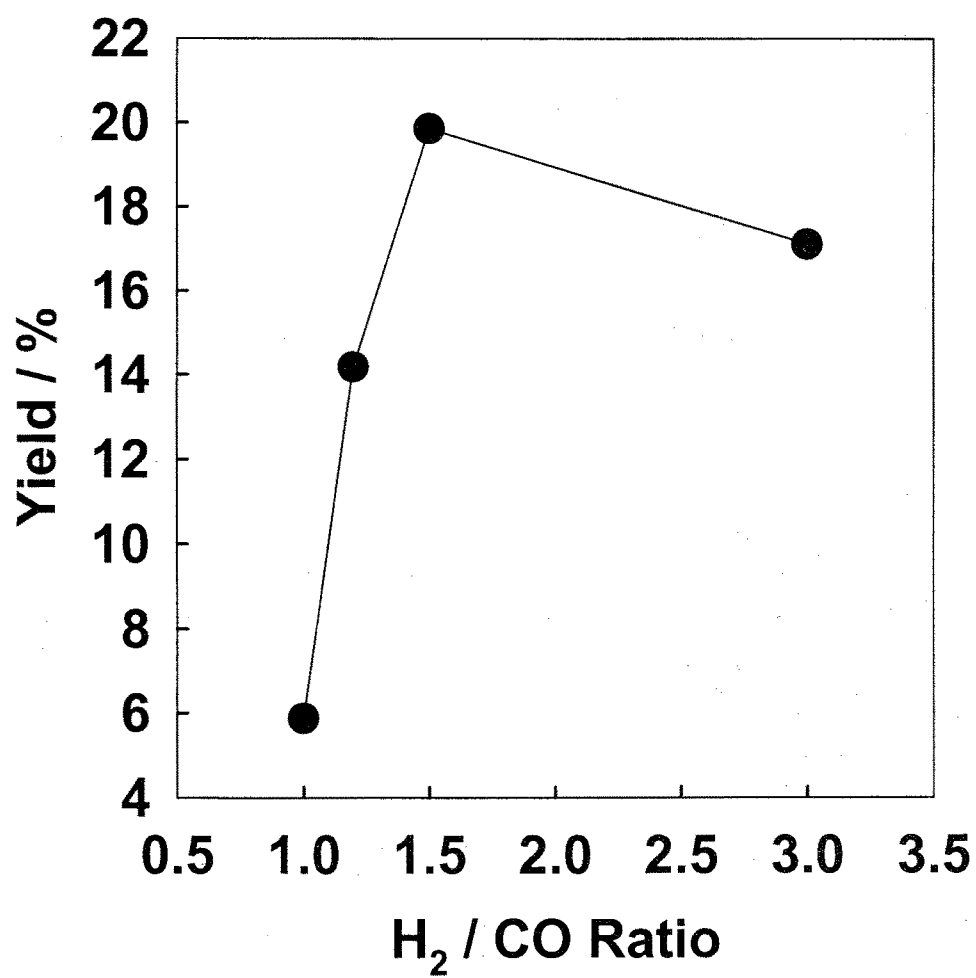


Figure 3.2.8. Effects of H<sub>2</sub> / CO ratio on yield.  
(pressure : 50atm, GHSV = 2000,  
temp. : 220 °C, MeOH : dehydration catalyst Ratio = 8 : 2).

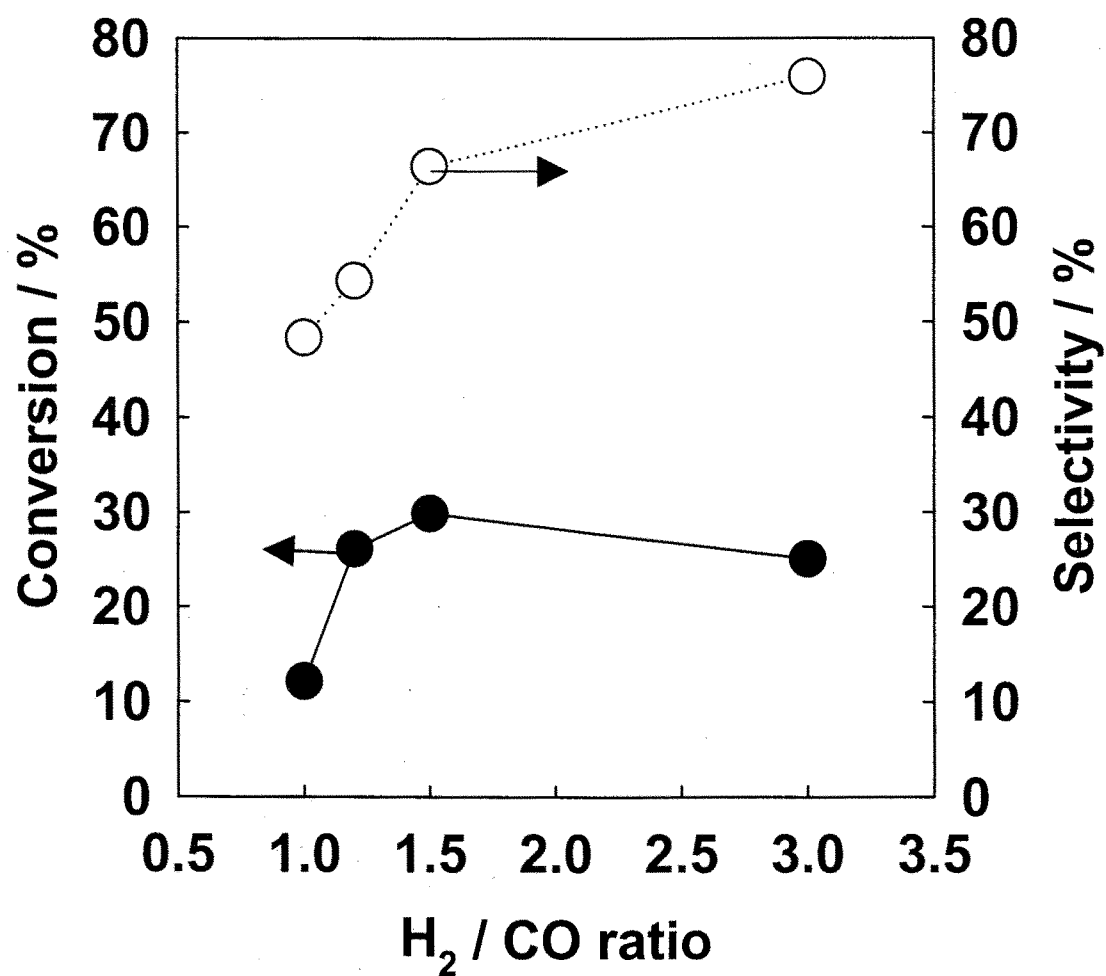


Figure 3.2.8. Effects of H<sub>2</sub> / CO ratio on conversion and selectivity. (pressure : 50atm, GHSV = 2000, temp. : 220 °C, MeOH : dehydration catalyst Ratio = 8 : 2).



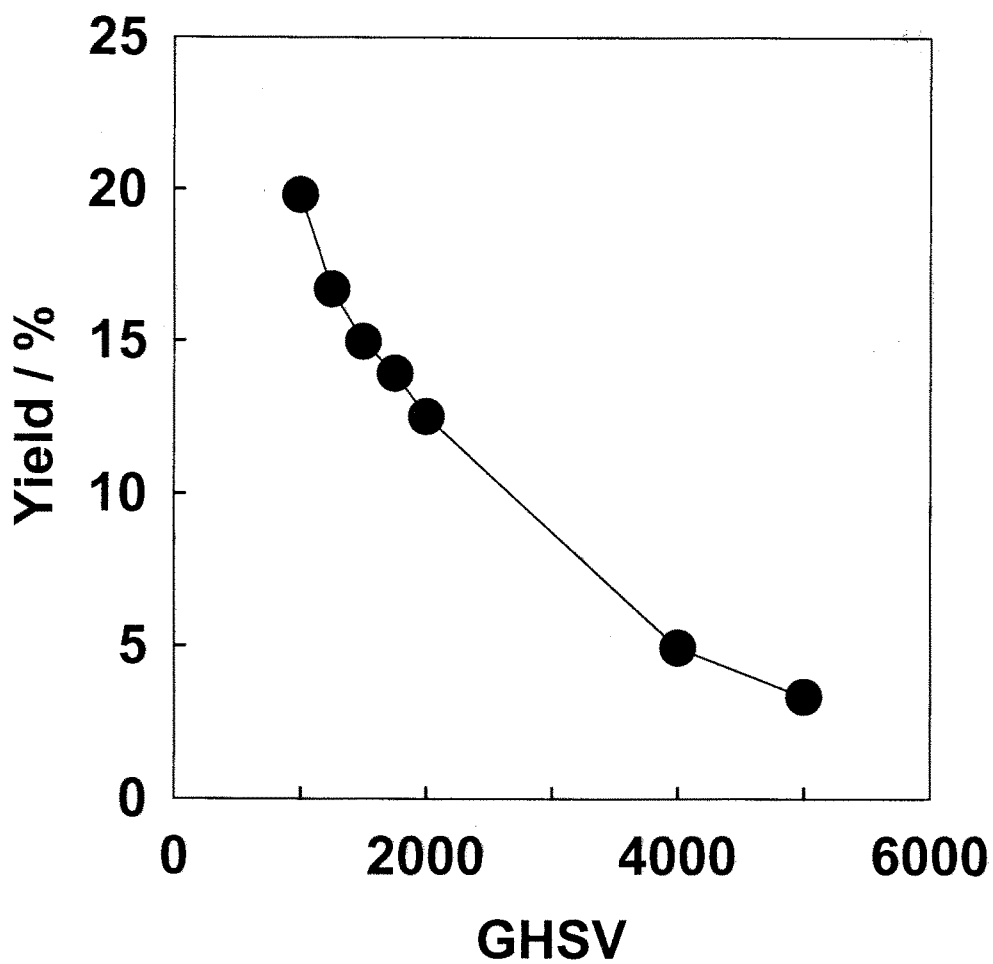


Figure 3.2.10. Effects of GHSV on yield. (Pressure : 50atm,  $H_2/CO=1.5/1$ , Temp : 220°C, MeOH : Dehydration catalyst ratio = 8 :2).

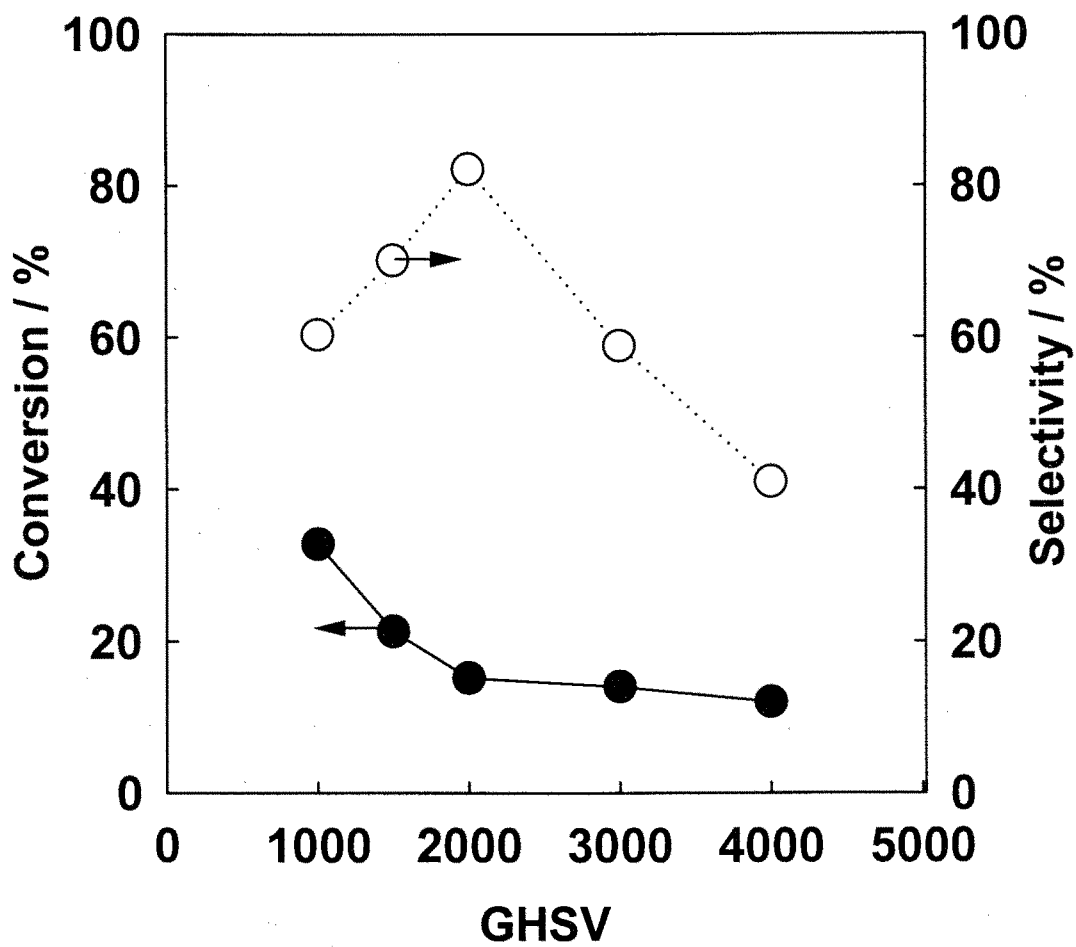


Figure 3.2.11. Effect of GHSV on conversion and selectivity of DME. (Pressure : 50atm, Temp : 220°C, H<sub>2</sub>/CO=1.5/1, MeOH : Dehydration catalyst ratio =8:2).

Table 3.2.4. Variation of CO conversion and DME productivity with GHSV at 220°C, 50atm

<b>GHSV</b>	<b>CO conversion / %</b>	<b>Yield / %</b>	<b>DME Productivity / mol/kg-cat<sup>-1</sup>·hr<sup>-1</sup></b>
1000	32.8	19.8	85.4
1500	22.5	15.0	96.8
2000	15.2	12.5	106.5
4000	12.1	4.9	83.2
5000	5.2	3.3	70.1

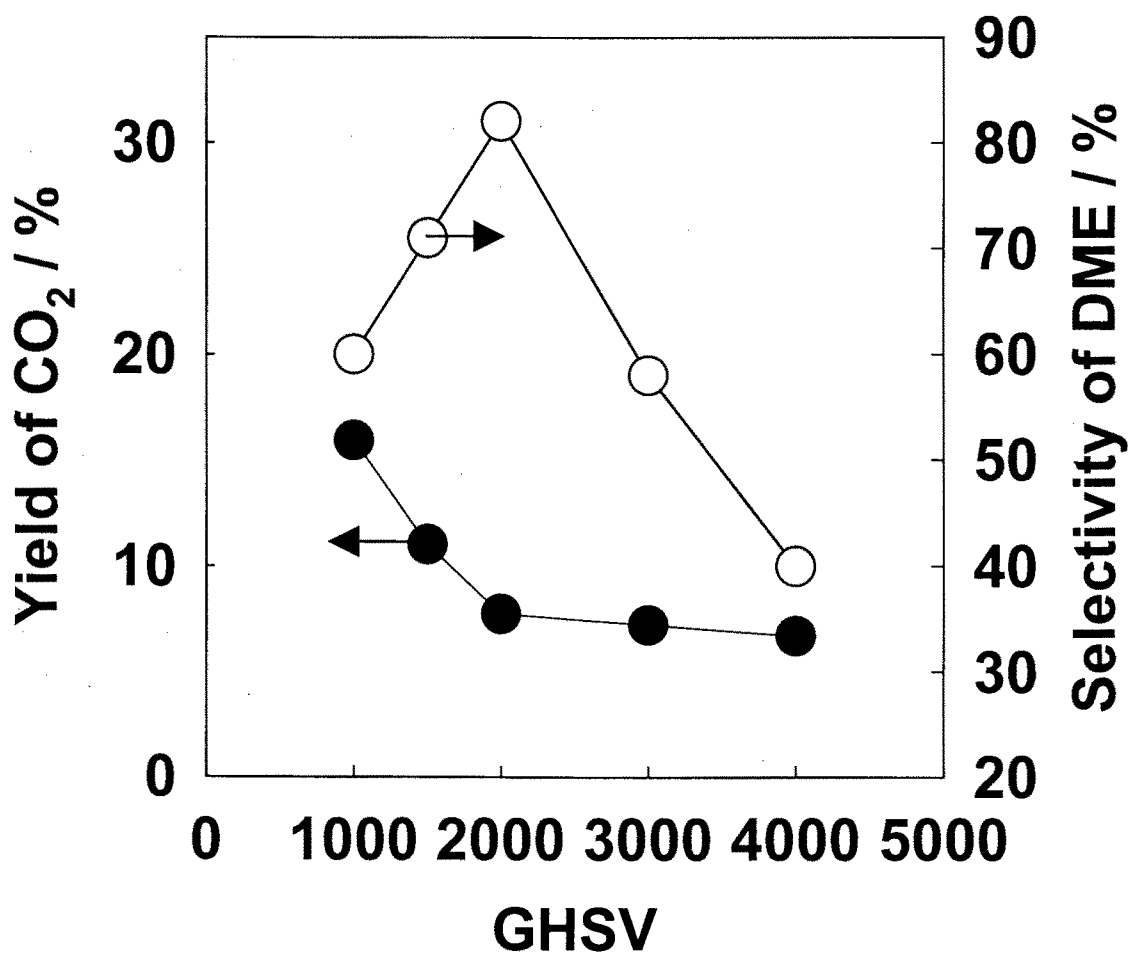


Figure 3.2.12. Yield of CO<sub>2</sub> and selectivity of DME with variation of GHSV. (Pressure : 50atm, Temp : 220 °C, H<sub>2</sub>/CO=1.5/1, MeOH : Dehydration catalyst ratio =8:2).

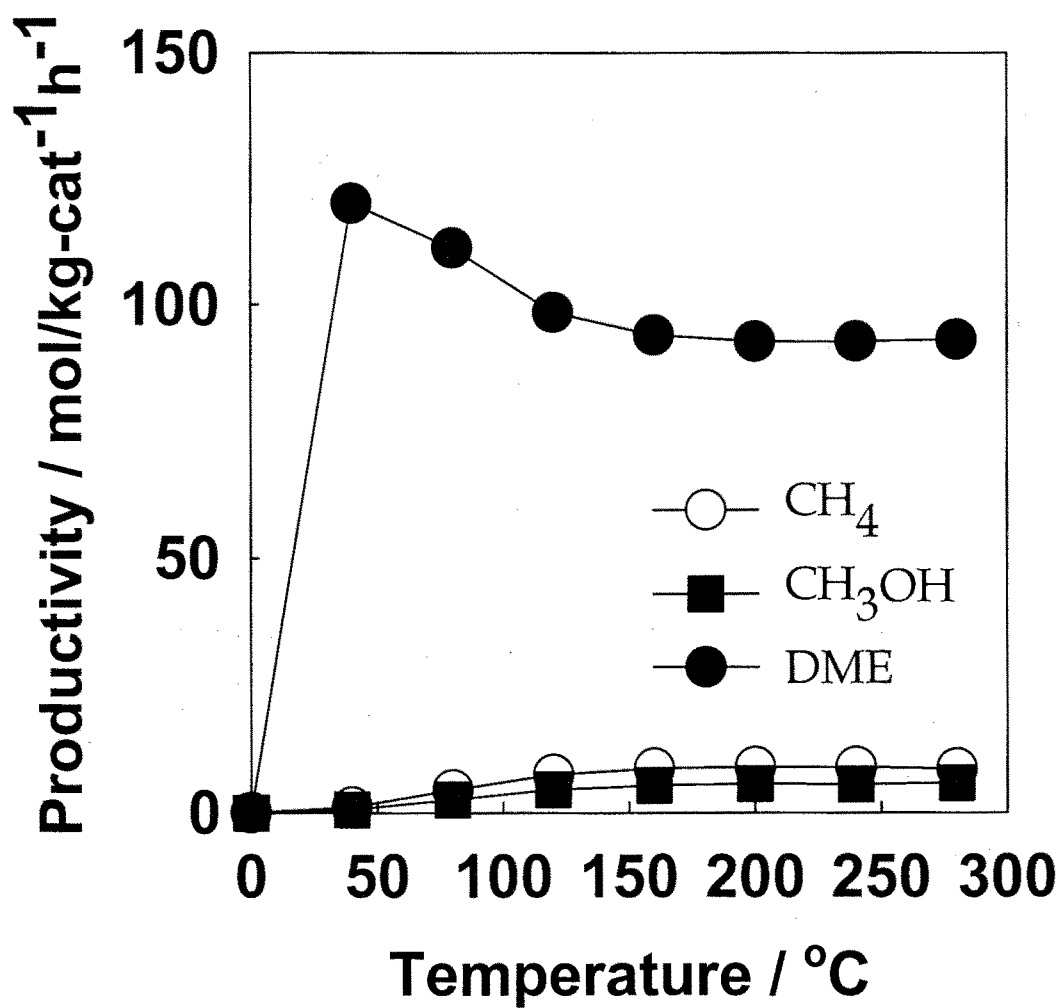


Figure 3.2.13. Reaction time profile of the catalytic formation of DME and byproduct at 50atm, 220°C, H<sub>2</sub>/CO=1.5/1 and MeOH : Dehydration catalyst ratio=8:2.

Table 3.2.5. Comparison of DME formation rate on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM-5 at 220 °C

Feed Conditions	Catalysts (8:2)	CO conv. /%	DME		Productivity / mol/kg • cat <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
			Sele. / %	Yield / %	
H <sub>2</sub> /CO = 1.5:1 GHSV = 2000	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.88	66.45	19.86	109.4
	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZSM-5	46.33	79.82	36.98	398.7

Figure 3.2.8과 3.2.9는 혼합가스(CO/H<sub>2</sub>)의 최적 반응 비율을 실험한 결과를 나타내고 있다. Gue등은 280℃, 40기압의 조건에서 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매의 혼합 비율이 80~83%일 때에 최대 수율을 보였다고 발표한 바 있는데, 반응촉매에 다소 차이가 있음에도 불구하고, 본 연구에서도 Guo등이 발표한 비율과 비슷한 결과와 유사한 H<sub>2</sub> / CO Ratio는 1.5/1일 때 가장 높은 수율을 나타내었다.



상기와 같은 반응을 한다면 2 : 1의 비율이 적합한 혼합가스의 조성이라 고려되나, 본 실험에서는 1.5 : 1의 비율이 최적 조성으로 나타났다.



본 실험에서는 생성된 디메틸에테르와 H<sub>2</sub>O로 인해 수성 가스화 반응이 진행하며 생성된 수소가 메탄올 합성반응의 원료가 됨으로써 1.5 : 1의 비율이 가장 좋은 것으로 고려된다.

Figure 3.2.10과 3.2.11은 GHSV 변화에 따른 CO 전환율과 디메틸에테르의 선택도 및 수율을 나타내었다. GHSV가 증가 할수록 수율은 감소하며 디메틸에테르 선택도는 최대점 GHSV 2000이었다. 본 결과로부터 반응가스의 공간속도 GHSV 2000 이하에서는 생성물중 디메틸에테르의 선택도는 감소하며 이산화탄소의 발생량이 많고 메탄올의 생성량이 감소하는 결과를 얻을 수 있었다.

또한 디메틸에테르 합성 촉매로서 화학연구소에서 제공한 제올라이트 계열의 ZSM-5가 첨가된 촉매를 실험해 본 결과 H<sub>2</sub>/CO=1.5/1, GHSV 2000, 220℃에서 CO의 전환율이 약 46%, 디메틸에테르 수율 37%, 생산율 399mol/kg • cat<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>의 높은 생성율을 나타내었다.

## 5. 결 론

본 이산화탄소를 이용한 디메틸에테르 생산 Pilot Plant 공정 개발중 Bench scale연구에서는 50kg/day pilot plant 운전에 필요한 조건을 확보하기 위해 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매의 혼합비율, H<sub>2</sub>/CO 비율, 반응압력, 온도 그리고 GHSV(gas hourly space velocity)등을 변화시켜 pilot plant에 필요한 운전조건을 확보 하였다. 최적 반응 조건은 220℃, 메탄올 합성 촉매/메탄올 탈수 촉매 8/2, H<sub>2</sub>:CO 비율은 1.5:1, GHSV는 2000, 반응 압력은 50 기압에서 가장 효율적인 반응이 진행되는 것을 알 수 있었다.

이산화탄소를 이용한 디메틸에테르 직접 합성공정 개발을 목적을 달성하기위한 기 상에서의 효율적인 반응 결과 및 반응조건을 제시할 수 있었다.



## 제 3 절 Pilot Plant 공정

### 1. 사업 내용

이산화탄소와 천연가스로부터 DME를 제조하는 기술은 합성가스제조, CO<sub>2</sub> 분리 및 DME 합성 등 세 가지의 반응을 수반하게 되며, 각각에 대한 기술적인 내용은 앞에서 언급한 바와 같다. 여기서는 실험실 또는 Bench 규모에서 수행한 실험결과를 바탕으로 하루 50kg의 DME를 생산하는 것을 목표로 하는 Pilot Plant의 건설 및 운영하는 기술을 서술하고자 한다.

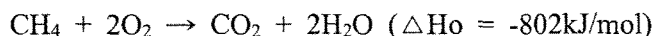
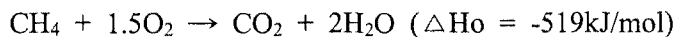
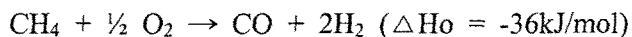
### 2. 연구결과

#### 가. 50kg/day Pilot Plant 건설

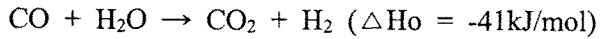
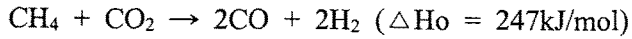
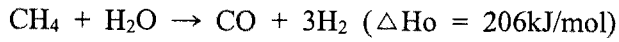
이산화탄소와 천연가스를 삼중개질반응(Tri-reforming)에 의하여 원료로 이산화탄소, 산소 및 물(스팀)과 천연가스를 개질 반응기에서 반응시켜 합성가스를 제조하는 개질 반응부와 이 때 발생하는 이산화탄소를 회수 처리하여 원료로 재사용하는 이산화탄소 회수부 및 합성가스로부터 DME를 생산하는 DME 합성부로 나눌 수 있다.

Figure 3.3.1은 이산화탄소와 천연가스로부터 DME를 생산하는 일련의 공정을 도식적으로 간략하게 나타내었다.

천연가스의 8~10%를 차지하고 있는 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 성분을 C1과 수소를 생산하기 위하여 천연가스와 스팀을 pre-reforming 반응기로 보내어 처리후, 열교환을 통하여 Auto-thermal 개질기내로 유입된다. 산소와 이산화탄소는 열교환기를 통하여 Auto-thermal 개질기의 상층부로 유입되어 다음의 화학식에 의해서 산소와 메탄가스로부터 격렬한 산화반응(연소반응)을 일으켜 개질기 온도를 상승시킨다.



이어서 진행되는 반응은 수증기 개질반응, CO<sub>2</sub> 개질반응 및 Water-gas shift (WGC) 반응으로 다음과 같은 화학반응이 일어난다.



메탄의  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 와의 개질반응인 Tri-reforming 반응은 상기에서 언급하였듯이 매우 복잡한 메커니즘을 갖고 있으나,  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 비를 적절하게 조절할 수 있는 장점을 갖고 있다.

상기 반응에서 생성된 합성가스와 미반응 메탄가스는 DME 합성의 원료로 사용되나 발생하는 물은 drain으로 분리하여 처리하고  $\text{CO}_2$ 는 MEA(mono-ethanol amine)에 흡착시켜 분리하고 이를 다시  $\text{CO}_2$  stripper에서  $\text{CO}_2$ 를 회수하여 원료 feed로 사용한다.

$\text{CO}_2$  분리처리 시설로부터 처리된 합성가스는 diaphragm식 압축기에서  $50\text{kg/cm}^2$ 로 승압 처리되어 반응온도가  $280\sim 300^\circ\text{C}$ 인 DME 반응기로 유입된다. DME 반응기에서는 발열반응에 의한 DME 제조조건에서 열원을 처리할 수 있는 열교환기를 설치하여 운전할 수 있도록 설계 되어 있으며 shell & tube로 설계되어 있다. 생성된 DME는 DME 탱크로 모여지며 상부와 하부에서 각각 sampling port에서 시료 채취하여 Gas Chromatograph로 분석한다.

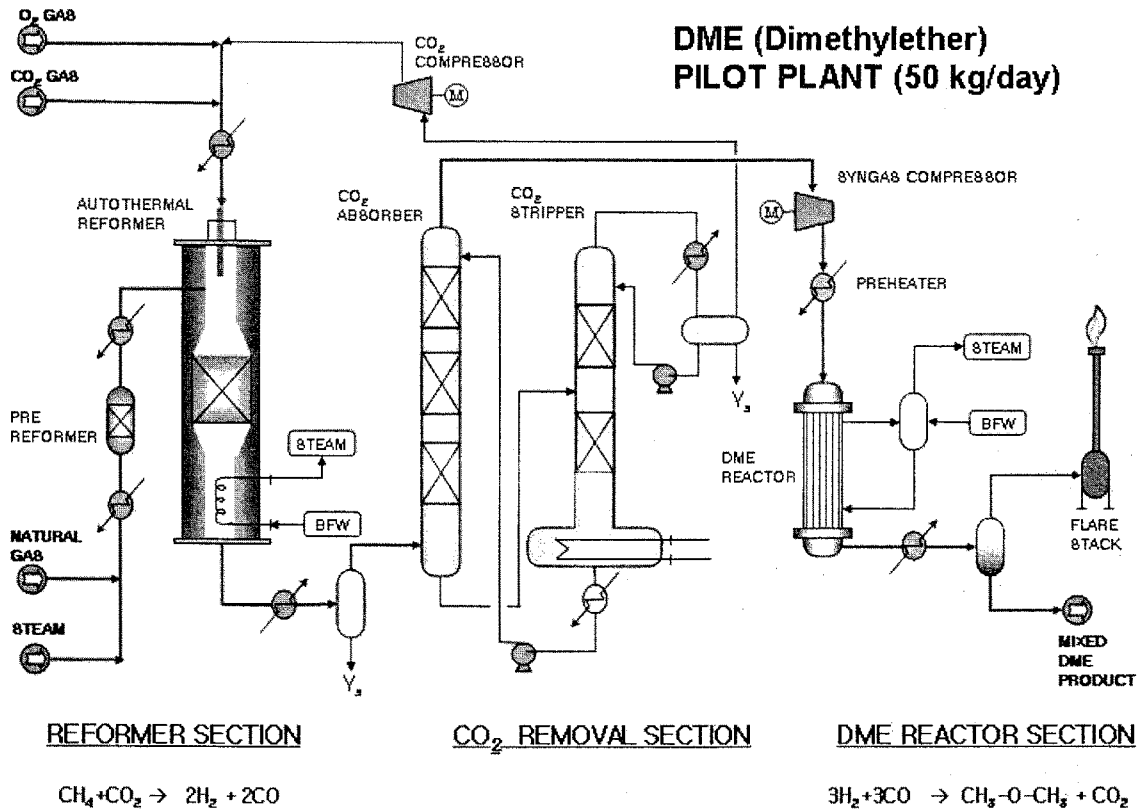


Figure 3.3.1. Schematic Diagram of 50kg/day DME Pilot Plant.

## 나. 기본설계

50kg/day DME 생산을 위한 Pilot Plant의 설계인자는 3장 1,2절에서 실험한 결과를 토대로 Table 3.3.1에 나타내었다. 다음의 Table 3.3.2 는 HYSYS simulator를 이용하여 얻은 최적으로 Heat & Mass Balance 결과이며 이는 Pilot Plant의 설계에 참고자료로 활용하였다.

HYSYS를 이용한 공정모사는 천연가스와 이산화탄소로부터 900℃에서 2-3기압에서 합성가스를 제조하고 합성가스로부터 80기압, 300℃의 Fixed Bed 반응기에서 DME를 합성하고 이때 발생하는 이산화탄소를 합성가스 제조용 원료로 회수(recycle)시키는 반응공정으로 DME생산기준 2kg/day을 생산하는 공정모사 설계 흐름도에 대한 결과를 Figure 3.1.1와 같이 얻었으며, 이산화탄소와 천연가스로부터 DME 제조를 위한 두 반응시스템과 CO<sub>2</sub> 처리, 회수 및 정제 공정이 종합적으로 해석된 HYSYS Simulation 공정모사 결과를 Figure 3.3.2에 나타내었다.

실제 기본설계에서는 경제적인 측면과 공정의 안전성을 고려하여 50기압으로 운전하여 Pilot Plant에서 얻을 수 있는 엔지니어링 기술과 Pilot Plant 운전기술 및 데이터를 확보하고자 하였다.

50kg/day DME 생산 Pilot Plant의 중요한 기본설계인자는 Table 3.3.2에서 언급하였듯이 이산화탄소와 메탄의 탄소 침적반응을 방지하기 위하여 수증기와 산소를 이용하여 CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : steam : O<sub>2</sub> = 1.5 : 1.0 : 1.0 : 1.0의 비율로 설계하였으며 산소를 이용하는 부분산화반응(Partial Oxidation of Methane)이므로 운전설계에 interlock으로 처리하였다. 개질기는 자열 개질반응기(autothermal reformer)로 설계되어 상단 온도를 1,100℃ 최적 설계하고 개질기 중간부터 하단의 온도는 950 ~ 1,000℃로 운전할 수 있도록 설계기준을 삼았다. 개질반응에서 생산되는 가스의 조성은 주로 합성가스가 70%이상으로 하였으며 발생하는 이산화탄소는 CO<sub>2</sub> 흡수탑에서 제거하도록 설계되어 있다. 이때 사용한 흡수액은 아민계열의 MEA(mono ethanol amine)으로 30~40% 농도로 운전한다. 흡수탑에서 흡수된 CO<sub>2</sub>는 stripper에서 회수되어 원료로 다시 사용하게 된다. CO<sub>2</sub>를 제거한 합성가스는 Diaphragm 압축기에서 50기압으로 압축하는데 합성가스의 비율 H<sub>2</sub>/CO = 1.5 ~ 2.0으로 DME 제조 조건으로 알맞은 최적 조건으로 선정한다.

합성가스로부터 50기압, 300℃의 Fixed Bed 반응기에서 DME를 합성하고 생성되어진 메탄올 및 DME가 포함된 혼합가스는 DME product drum에서 포집하여 상단과 하단에서 각각 분석할 수 있도록 하였다.

기본설계 도면으로는 이산화탄소와 천연가스로부터 천연가스를 제조하고 발생하는

CO<sub>2</sub>를 분리회수할 수 있는 공정도를 Figure 3.3.4와 같은 PFD로 도출하였으며 합성가스로부터 DME를 제조하여 DME 탱크의 상단에서는 Flare stack으로 보내어 태우고 하단에서 DME의 표본을 포집하여 분석할 수 있는 공정으로 Figure 3.3.5와 같은 PFD 도면을 도출하였다.

상기의 기본설계를 바탕으로 각 장비의 상세도면, 열교환기 및 전기/계장 설비에 대한 상세 설계도면을 확립하였다.

한국가스공사 인천생산기지내 LNG기술연구센터내에 건설할 수 있도록 설계하고 상세도면을 Figure 3.3.6 ~ Figure 3.3.8에와 같이 P&ID를 작성하여 50kg/day DME 생산 Pilot Plant를 시공 및 감리하였다.

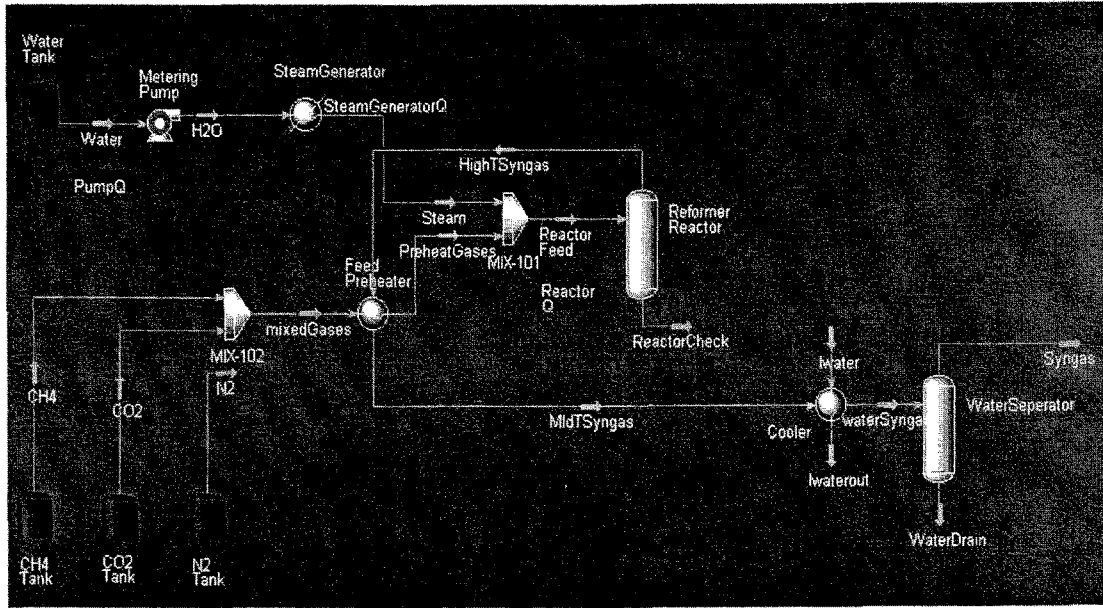
Table 3.3.1. Design factor of production of DME Pilot Plant

		DME Plant Design Factor	
		Synthesis Gas Section	DME Section
Feed Gas		CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> , CO
Syngas Ratio			1.5 ~ 2.0
Temperature		950 ~ 1,100°C	250 ~ 280°C
Pressure		6 atm	<50atm
Conversion	CH <sub>4</sub>	>90%	
	CO <sub>2</sub>	>80%	
	CO		<30%
DME Productivity			<30 gmol/kg-cat.hr
Catalyst Life		2,000 hr	2,000 hr

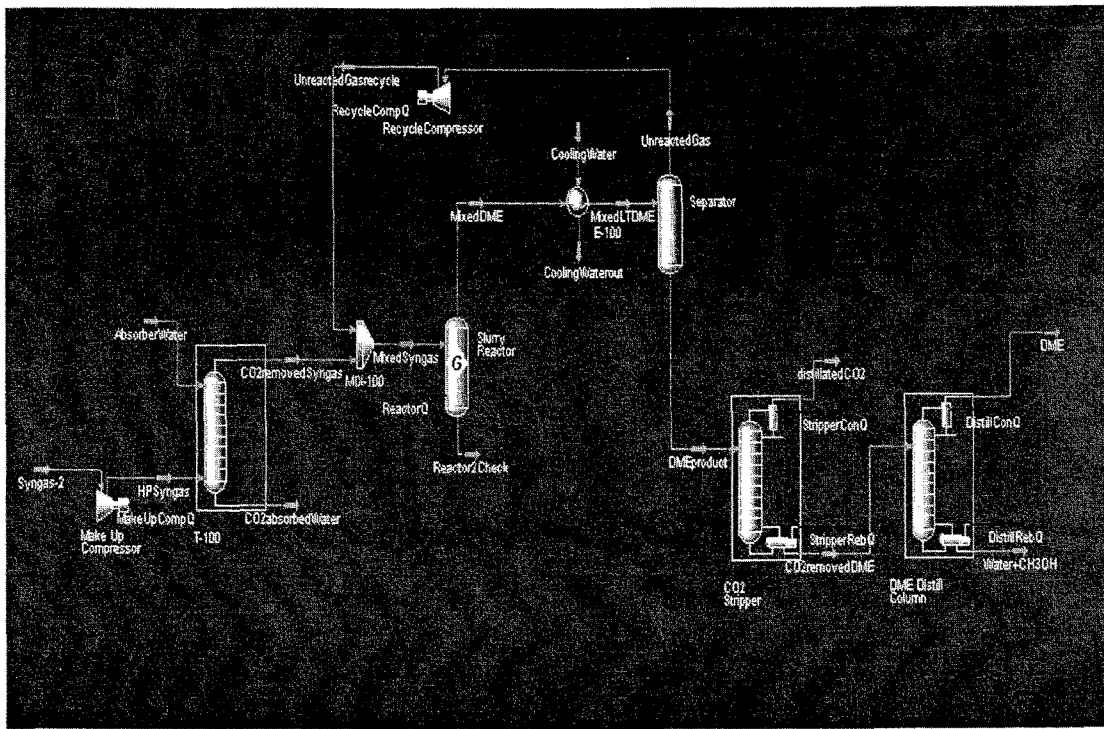
Table 3.3.2. 이산화탄소와 메탄으로부터 합성가스제조 Heat & Mass Balance

Heat and Mass Balance

Streams					
Name	CH4	CO2	H2O	Reactor Feed	HighTSyngas
Vapour Fraction	1	1	0	1	1
Temperature (C)	25	25	25	650	800
Pressure (kg/cm2)	6	6	6	6	6
Molar Flow (kgmole/h)	1.12E-02	1.68E-02	1.12E-02	3.91E-02	5.81E-02
Mass Flow (kg/h)	0.179	0.7376	0.201	1.118	1.118
Liquid Volume Flow (m3/h)	5.98E-04	8.94E-04	2.02E-04	1.69E-03	1.94E-03
Heat Flow (kJ/h)	-837.1	-6604	-3185	-9017	-6279
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-7.50E+04	-3.94E+05	-2.85E+05	-2.31E+05	-1.08E+05
Name	waterSyngas	Syngas	WaterDrain	ReactorCheck	Water
Vapour Fraction	0.8424	1	0	0	0
Temperature (C)	25	25	25	800	24.96
Pressure (kg/cm2)	6	6	6	6	1.033
Molar Flow (kgmole/h)	5.81E-02	4.89E-02	9.15E-03	0	1.12E-02
Mass Flow (kg/h)	1.118	0.9528	0.1649	0	0.201
Liquid Volume Flow (m3/h)	1.94E-03	1.78E-03	1.65E-04	0	2.02E-04
Heat Flow (kJ/h)	-8259	-5647	-2611	0	-3185
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-1.42E+05	-1.16E+05	-2.86E+05	-1.08E+05	-2.85E+05
Name	Steam	N2	mixedGases	MidTSyngas	PreheatGases
Vapour Fraction	1		1	1	1
Temperature (C)	158.1		24.58	293.5	773
Pressure (kg/cm2)	6		6	6	6
Molar Flow (kgmole/h)	1.12E-02		2.79E-02	5.81E-02	2.79E-02
Mass Flow (kg/h)	0.201	0	0.9166	1.118	0.9166
Liquid Volume Flow (m3/h)	2.02E-04		1.49E-03	1.94E-03	1.49E-03
Heat Flow (kJ/h)	-2643		-7441	-7346	-6374
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-2.37E+05		-2.67E+05	-1.27E+05	-2.28E+05
Name	lwater	lwaterout	Reactor Q	PumpQ	SteamGeneratorQ
Vapour Fraction	0	0			
Temperature (C)	20	30			
Pressure (kg/cm2)	5	4.49			
Molar Flow (kgmole/h)	1.175	1.175			
Mass Flow (kg/h)	21.18	21.18			
Liquid Volume Flow (m3/h)	2.12E-02	2.12E-02			
Heat Flow (kJ/h)	-3.36E+05	-3.35E+05	2738	0.1296	542.3
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-2.86E+05	-2.85E+05			



(a)



(b)

Figure 3.3.2. Hysys simulation 에 의한 이산화탄소와 천연가스로부터 DME 제조 공정 모사 결과.



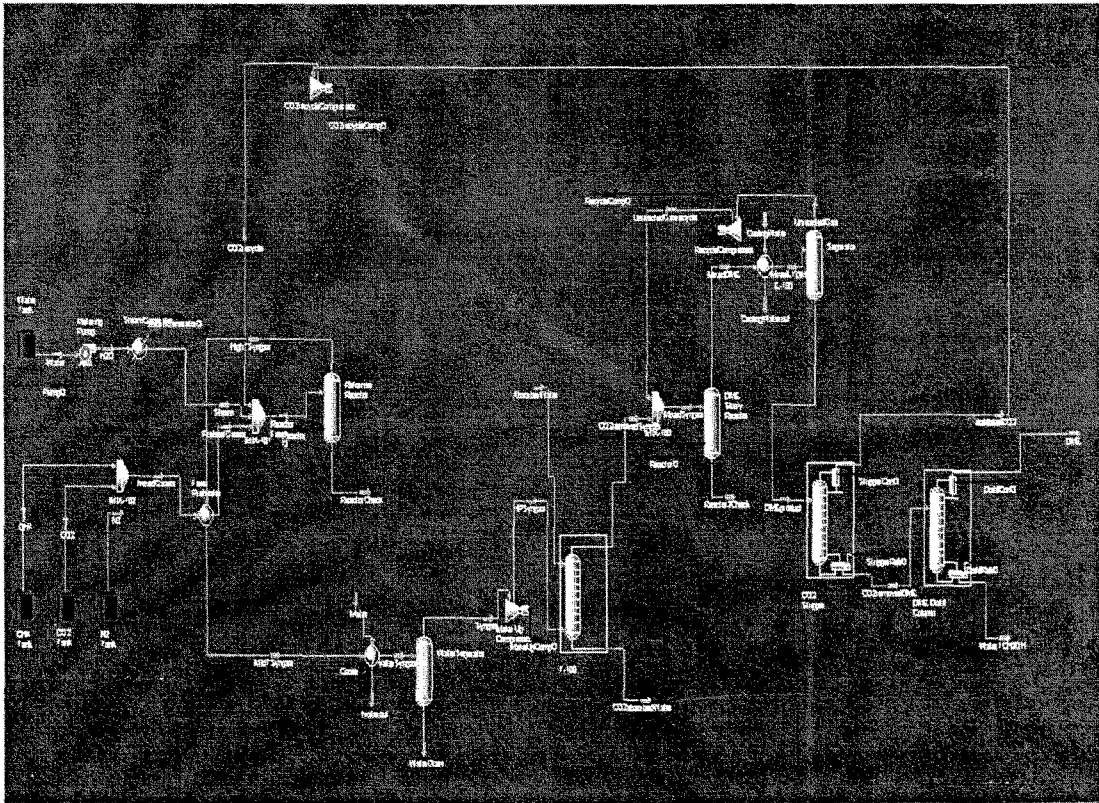


Figure 3.3.3. Hysys simulation 에 의한 이산화탄소와 천연가스로부터 DME 제조 공정 모사 결과.

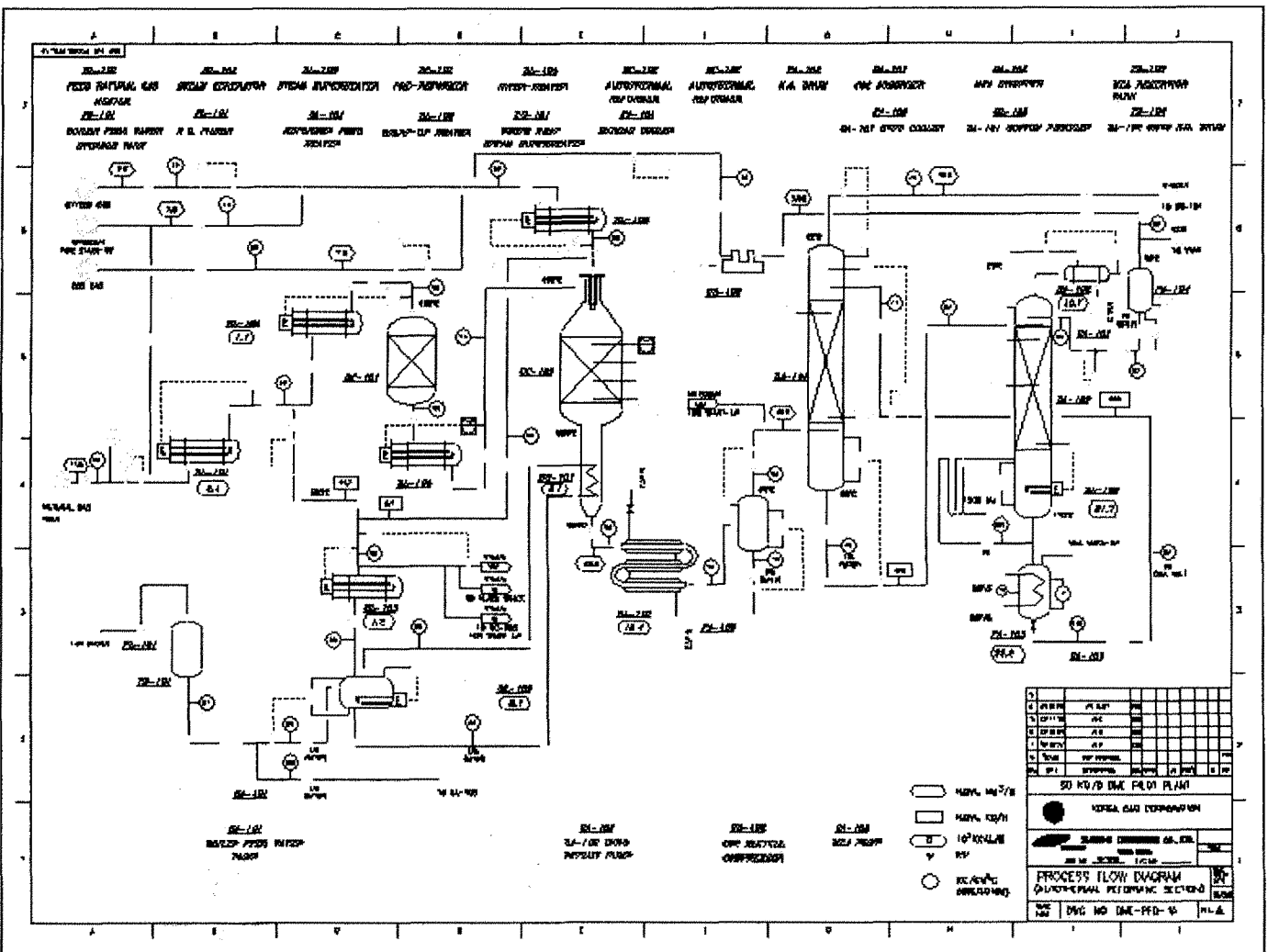


Figure 3.3.4. Process Flow Diagram of Production of Synthesis Gas and Process of CO<sub>2</sub> separation.

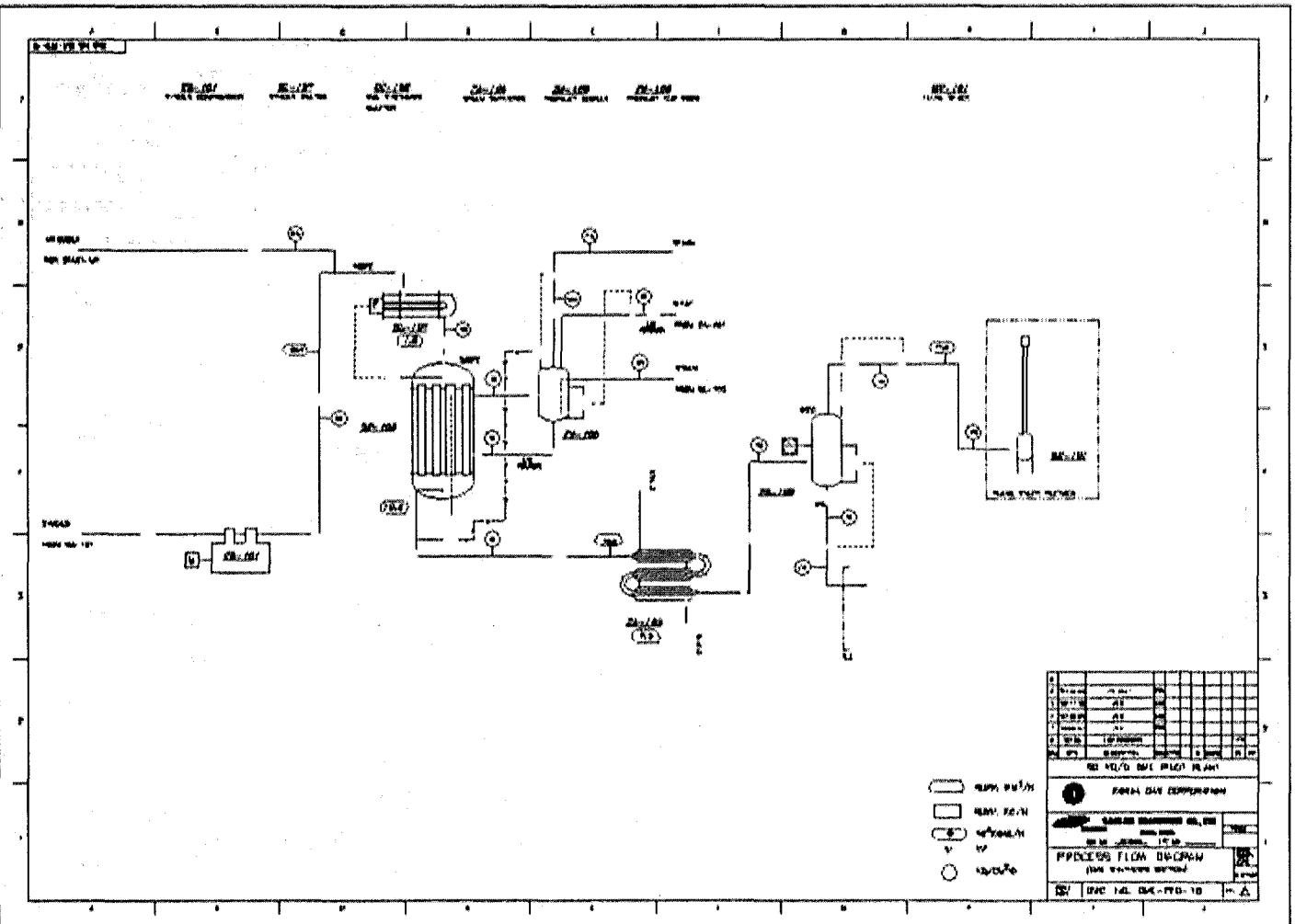


Figure 3.3.5. Process Flow Diagram of Production of Synthesis Gas and Process of CO<sub>2</sub> separation.

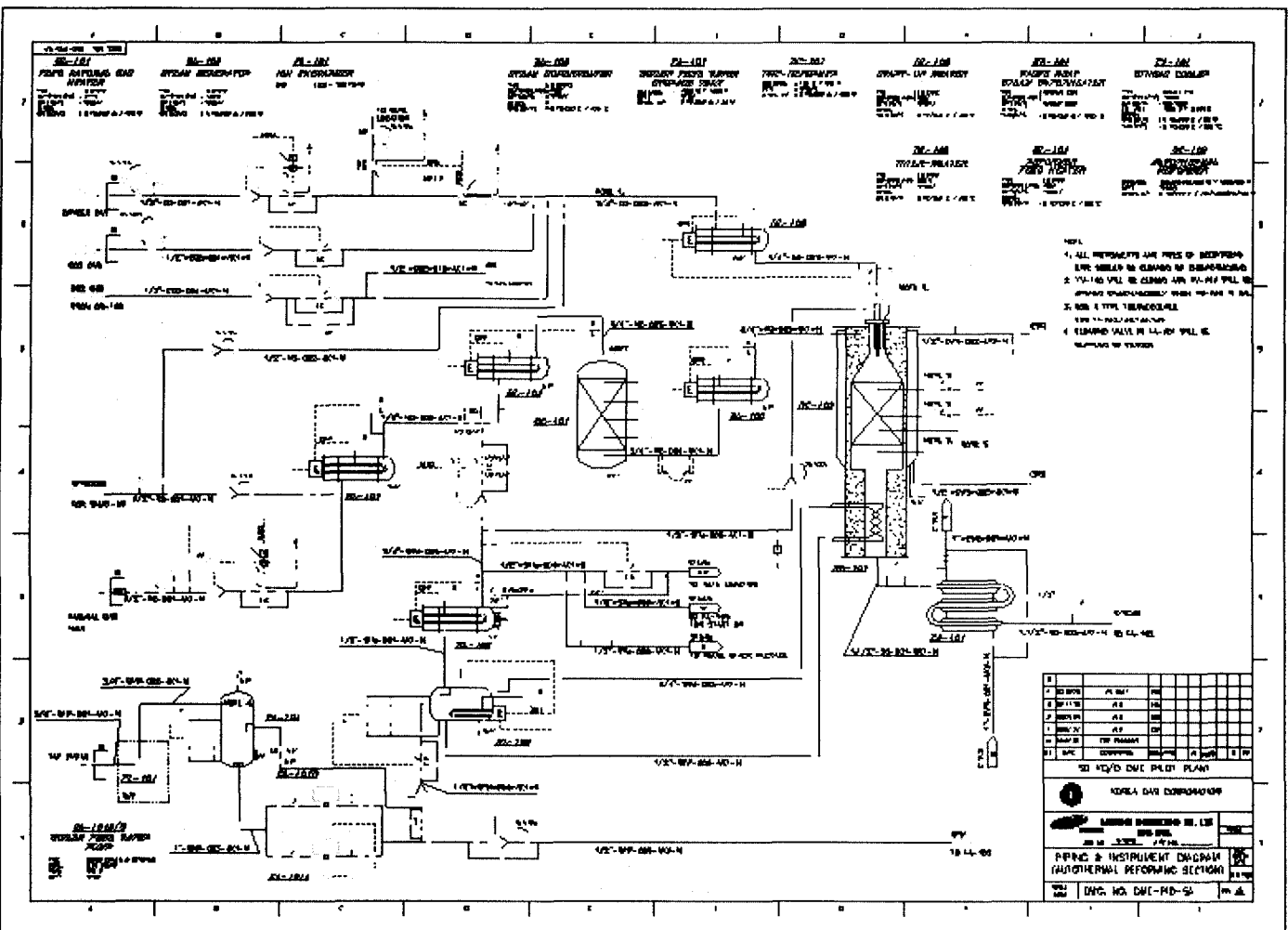


Figure 3.3.6. P&ID of Production of Reforming Section.

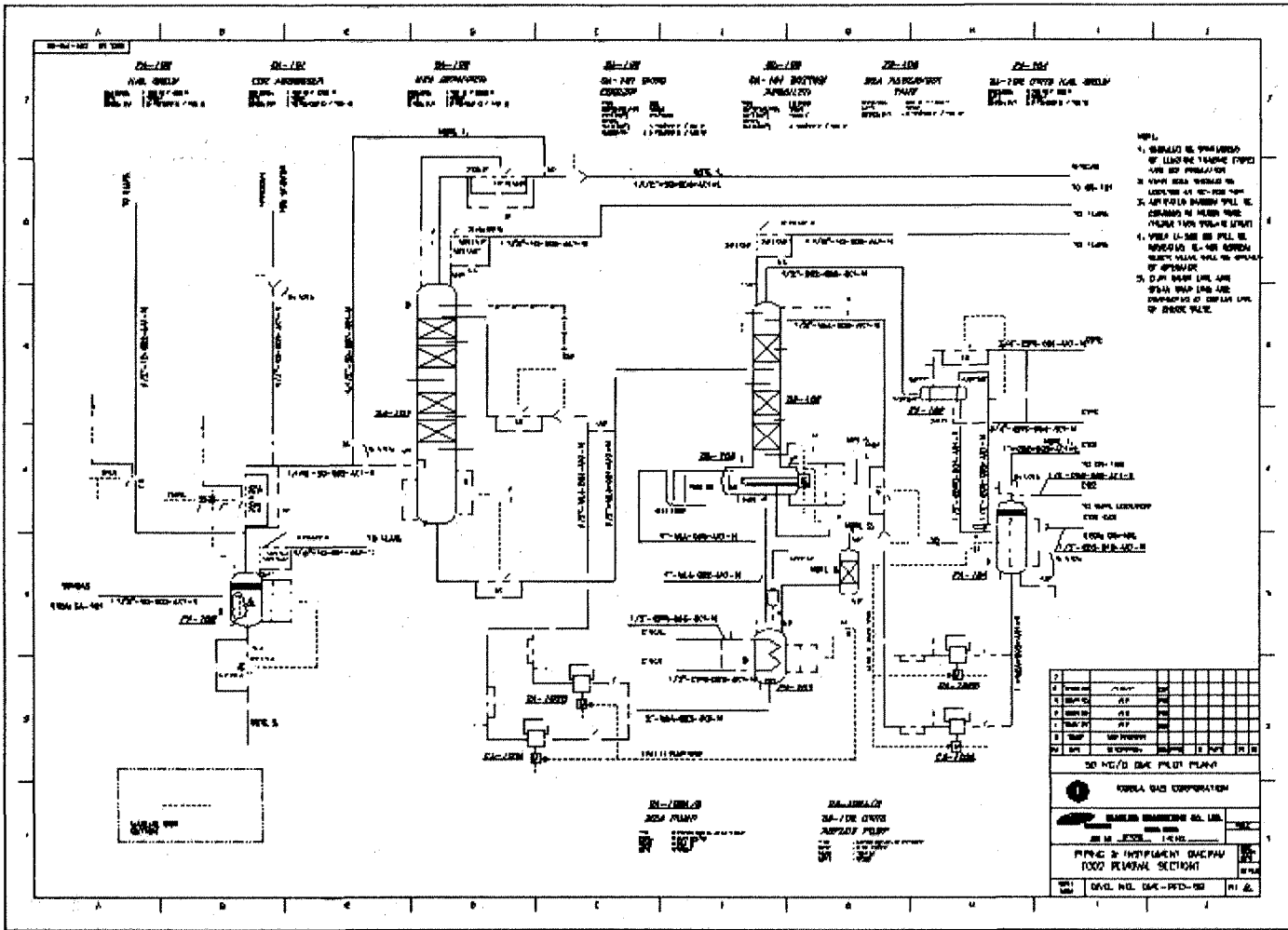


Figure 3.3.7. P&ID of Production of CO<sub>2</sub> Removal and Recycling Section.

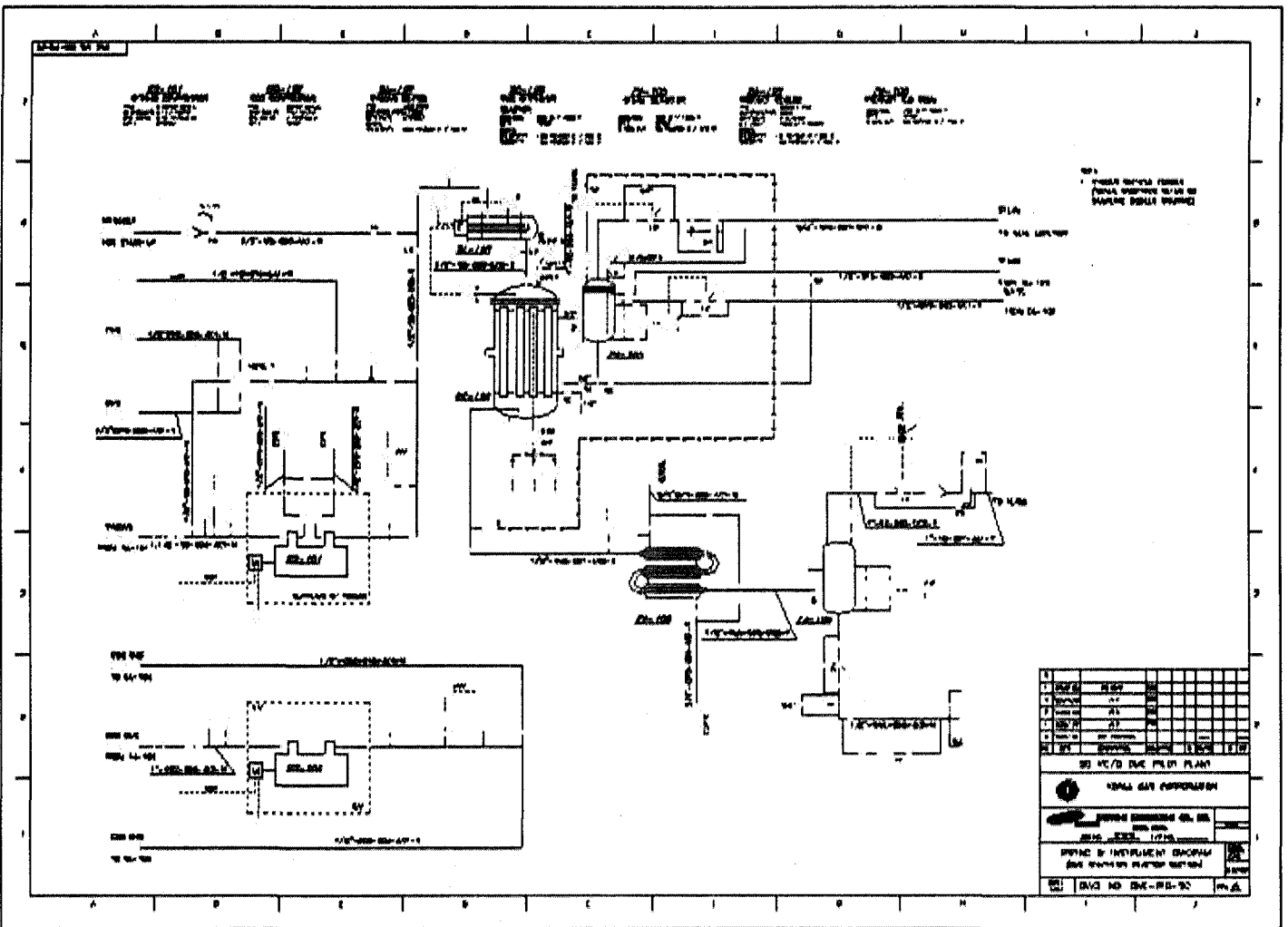


Figure 3.3.8. P&ID of Production of DME Synthesis Section.

## 다. DME 합성 공정

하루 50kg의 DME를 생산하는 Pilot Plant의 운전은 Bench 규모에서 수행한 결과를 바탕으로 합성가스와 DME를 생산하였다. 50kg/day DME 생산 Pilot Plant는 3개월에 걸쳐서 제작하여 준공하였으며, 준공부터 시운전 전에 각 단품(equipment)별로 온도와 압력 실험을 하였으며 전체 공정 유량 및 기밀실험을 충분히 하여 운전에 안전성을 향상시켰다. 특히 산소를 수반하는 고온, 고압의 반응이므로 개질기 부분에 많은 시간을 들여 기밀시험 및 운전 조건을 도출하였다.

### (1) 촉매 담지 및 촉매환원

합성가스제조 부분의 촉매담지는 먼저 Pre-reformer의 preliminary 개질촉매를 담지하였다. 개질기인 자열개질반응로에는 산화니켈계열의 촉매로 담지하여 질소로 purge한 후 가동 준비하였다. 이때 preliminary 개질촉매는 환원 처리된 촉매이며, 자열개질반응기내에 있는 니켈계열의 촉매는 산화촉매이기 때문에 환원 처리할 필요가 없다.

DME 합성촉매로는 메탄올 합성촉매와 탈수촉매인 알루미늄 촉매를 담지하여 운전하였다. 운전전에 DME 합성촉매는 Figure 3.3.9에서 나타낸 것처럼 질소충전물에 5wt% 수소의 표준 환원가스를 이용하여 환원처리한다. 이때 환원 온도 200℃, 공간속도 3,000 hr<sup>-1</sup>, 4시간 동안 환원처리하여 시험실에서 환원처리한 조건보다는 mild한 분위기에서 수행하였다.

### (2) Pilot Plant 제어시스템

DME 생산 Plant의 제어 시스템은 Siemens PLC(Programmable Logic Control)을 이용하여 자동제어 시스템을 구축하였다.

대부분의 공장에서 사용하는 제어는 DCS를 이용하나 본 사업의 50kg/day DME생산량의 Pilot Plant는 대부분 마이크로프로세서기반의 시스템으로 구성되어 있고 프로세서는 공정과의 통신과 제어를 위해 I/O 계통 또는 모듈을 사용하게 된다. 대부분의 경우 기능블록은 아날로그 제조 시스템의 하드웨어 모듈에 상응하여 설계되며 완전한 제어 시스템을 이루기 위하여 하드웨어 모듈을 (배선 또는 공압 튜브 배관 등을 통해) 연결하는 것이 필요하고 소프트웨어 기능블록들도 연결하여 사용한다. 제어 기능블록 PID 제어로 각 유입되는 천연가스, 이산화탄소, 산소 및 스팀의 유량, 온도 및 압력을

조절하고 개질기와 DME 반응기 공정에서의 이산형 PID 알고리즘을 수행하여 필요한 제어기 출력 및 변화량을 계산한다.

Figure 3.3.10에서 Figure 3.3.12에서는 50kg/day DME생산 Pilot Plant의 P&ID를 참조하여 PLC를 이용한 자동제어 화면을 도식화하여 나타내었다.

Figure 3.3.10 은 각 Feed에서 개질반응까지의 공정을 도식화한 그림을 나타내고 있으며 그림에서 보듯이 Pre-reformer의 운전 온도는 약 350~380℃로 운전하였으며, 개질기의 운전은 상단은 1,000℃, 중간에서 하단은 950℃에서 운전되도록 자동제어 시스템을 가동하였다. 하단에서 나오는 생성된 합성가스의 온도는 25~50℃ 이내로 열교환할 수 있도록 설계되었다.

Figure 3.3.11 은 개질기에서 생성된 혼합된 합성가스로부터 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위한 제어 시스템으로 도식화한 도면이다.

Figure 3.3.12 은 DME를 합성하는 도면을 제어시스템으로 구현하였다. 도면에서도 살펴볼 수 있듯이 DME의 발열반응에 의한 반응기의 온도 상승은 열교환기로 준비된 Steam Separator에서 스팀으로 온도를 제어하고 운전시 발생할 수 있는 급작스런 온도 상승은 BFW(Boiler Feed Water)를 공급함으로써 시스템의 안정성을 높였다.



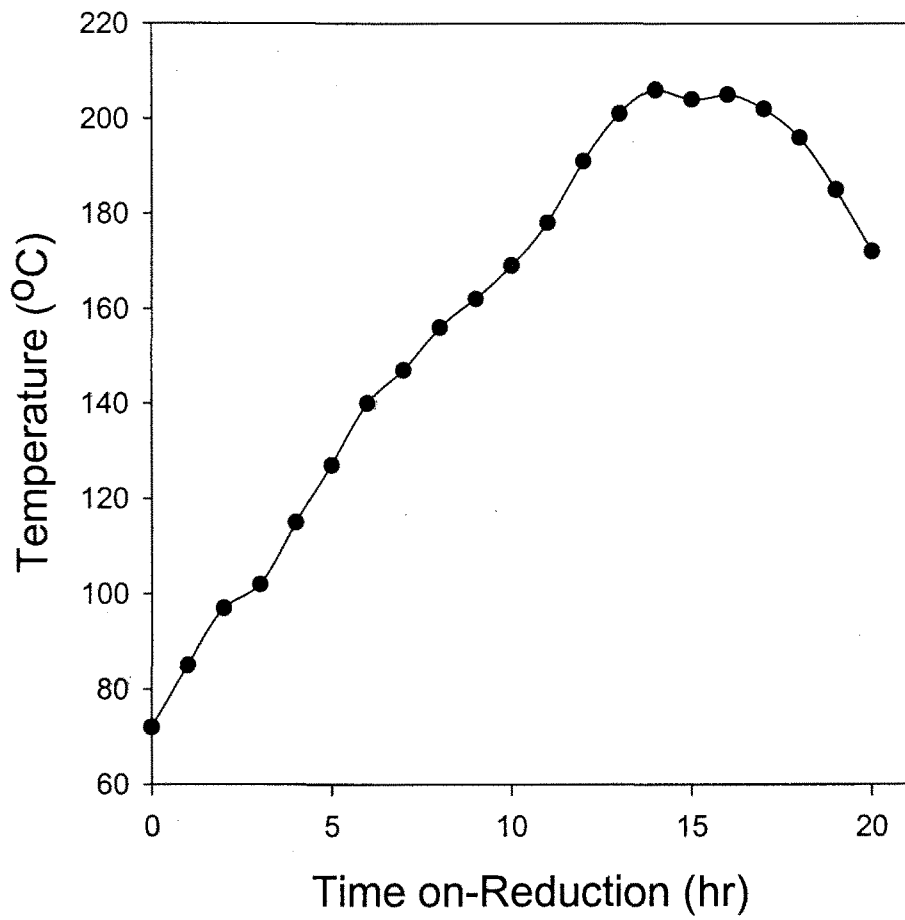


Figure 3.3.9. Temperature ramp during reduction.

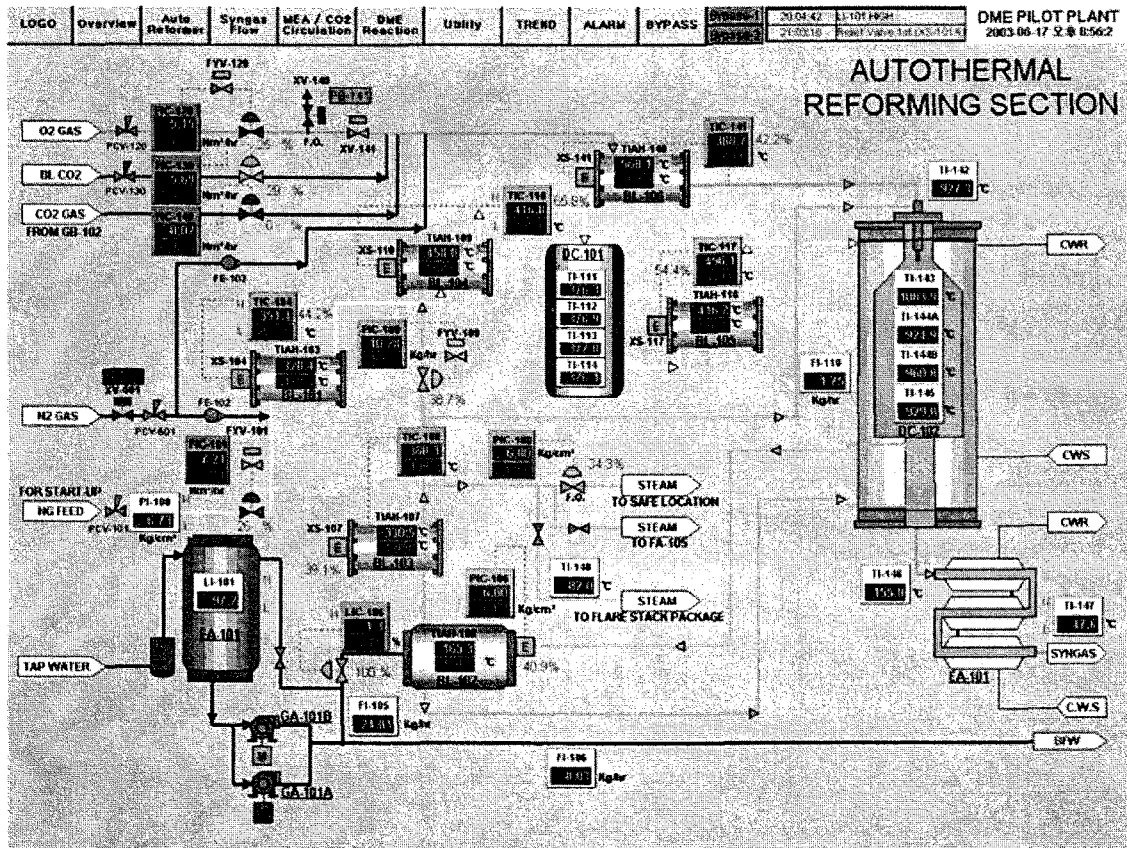


Figure 3.3.10. Computer monitor graphic of reforming section of 50kg/day DME Pilot Plant.

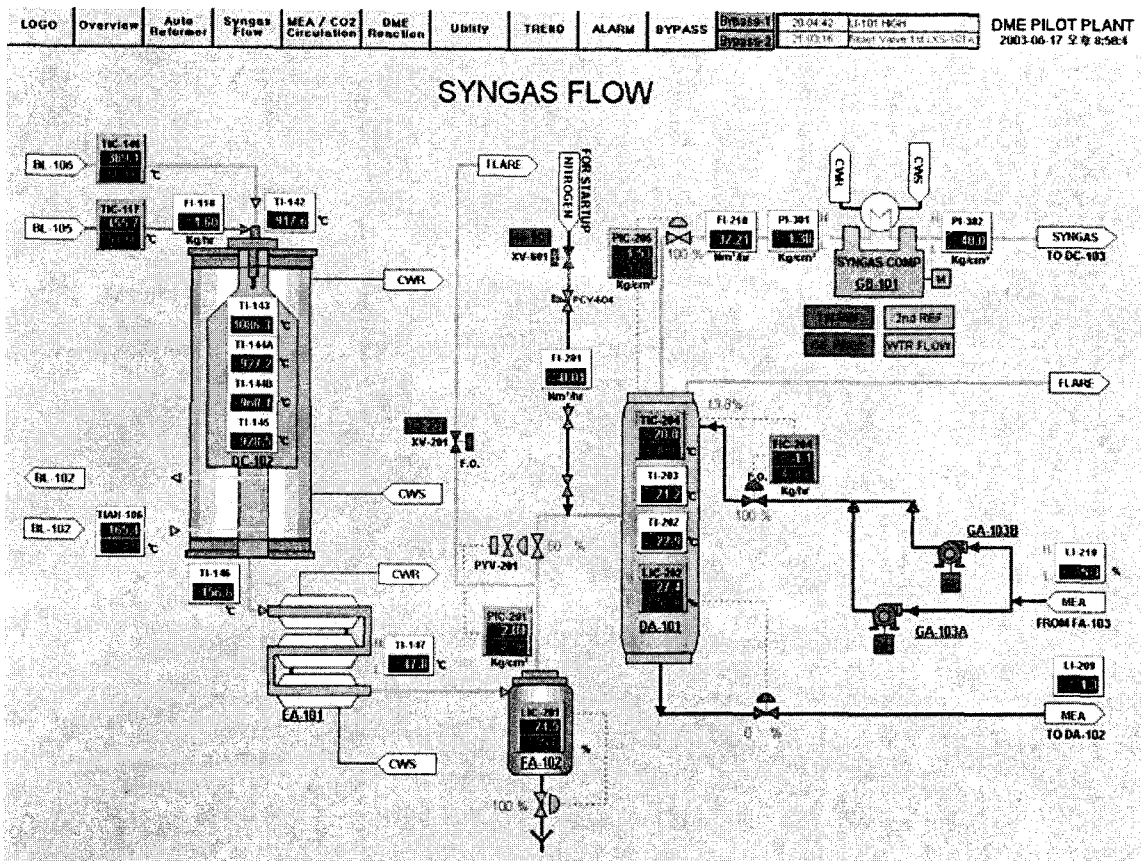


Figure 3.3.11. Computer monitor graphic of CO<sub>2</sub> absorber and syngas compressor section of 50kg/day DME Pilot Plant.

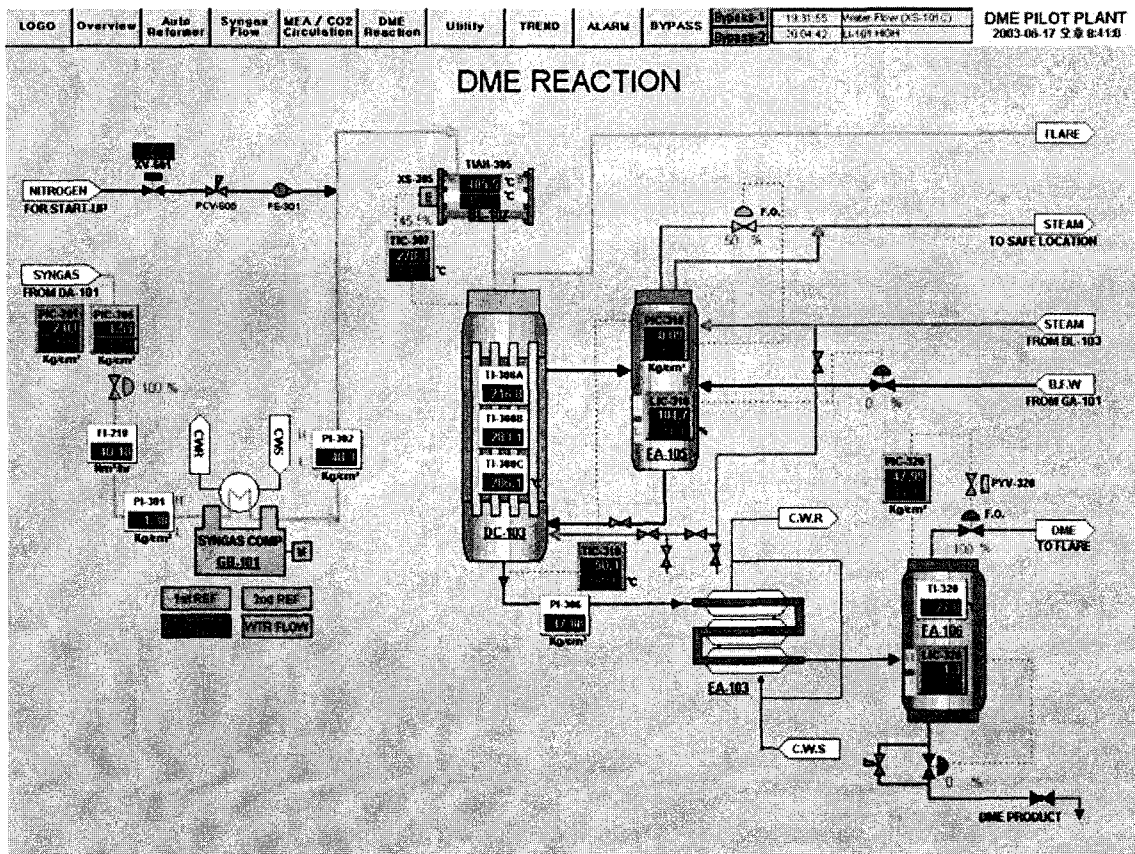


Figure 3.3.12. Computer monitor graphic of DME synthesis section of 50kg/day DME Pilot Plant.

### 3. 운전결과

#### 가. 합성가스 제조 운전

Pilot Plant에서 개질반응에 의한 합성가스를 제조하는 공정은 앞서도 언급하였듯이 수증기 개질반응(Steam Reforming of Methane), 부분산화반응(Partial Oxidation of Methane)과 이산화탄소 개질반응(CO<sub>2</sub> Dry Reforming of Methane)으로 구분할 수 있다. 이중 합성가스 H<sub>2</sub>/CO의 비율이 1일 경우, 합산화합물(Oxygenate)을 제조할 수 있는 최적의 조건임은 주지의 사실이다. DME를 제조하는데 있어서도 알맞은 합성가스 비율은 H<sub>2</sub>/CO의 비가 1 일 때 최적의 조건으로 알려져 있으나 이산화탄소개질 반응에서는 coke에 의해서 촉매의 비활성화가 급격하게 이뤄지기 때문에 최근에 많은 연구자들이 이 분야에서 고효성의 촉매를 제조하고 있다.

본 연구에서는 자열개질반응 (Autothermal Reforming)을 이용한 반응기에서 삼중개질반응(Tri-reforming)을 수행함으로써 합성가스의 비율을 적절하게 조절하면서 개질기에서 coke을 줄일 수 있었다.

Figure 3.3.13 은 개질반응기 상단의 온도를 기준으로 온도변화에 따른 합성가스 조성 비율의 변화를 살펴보았다. Feed의 조성중 개질반응기에 중요한 영향을 미치는 스팀과 산소를 기준으로 [(H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>)/CO<sub>2</sub>]이 2.1에서 상단의 온도가 1,050℃가 될 때 Bench 규모에서 제안한 합성가스 조성비가 2.1로 가장 알맞은 형태의 합성가스비율로 나타났다. 온도가 낮을수록 합성가스 조성비가 매우 높아 초기 운전 start-up시에는 약 6~8에 이르면서 coke가 발생하는 현상을 관찰하였다. 온도를 서서히 증가하면서 합성가스의 조성은 낮아지나 온도가 더 상승하면(1,100℃) 합성가스비율이 다시 증가하는 것을 볼 수가 있다. 이는 고온에서 Ni 촉매가 용출되거나 산소의 양이 증가하면서 이산화탄소 발생을 높이기 때문인 것으로 사료된다.

Tri-reforming에서 합성가스의 조성비를 적절하게 조절할 수 있는 중요한 변수가 스팀과 산소의 양으로 천연가스 대비 [(H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>)/CO<sub>2</sub>]의 비를 조절하여 합성가스의 비를 조절할 수 있다. Figure 3.3.14는 개질반응기의 온도를 1,050℃으로 유지한 상태에서 [(H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>)/CO<sub>2</sub>]의 비에 따라서 합성가스 비율의 변화를 나타낸 것이다.

[(H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>)/CO<sub>2</sub>]의 비가 2.0에 가까울수록 합성가스의 조성이 낮아지면서 2.0까지 합성가스 비를 낮출 수 있었다. 이는 향후 안전하게 운전하면서 합성가스의 비율을 조절할 수 있는 중요한 설계 인자임을 확인한 예이다.

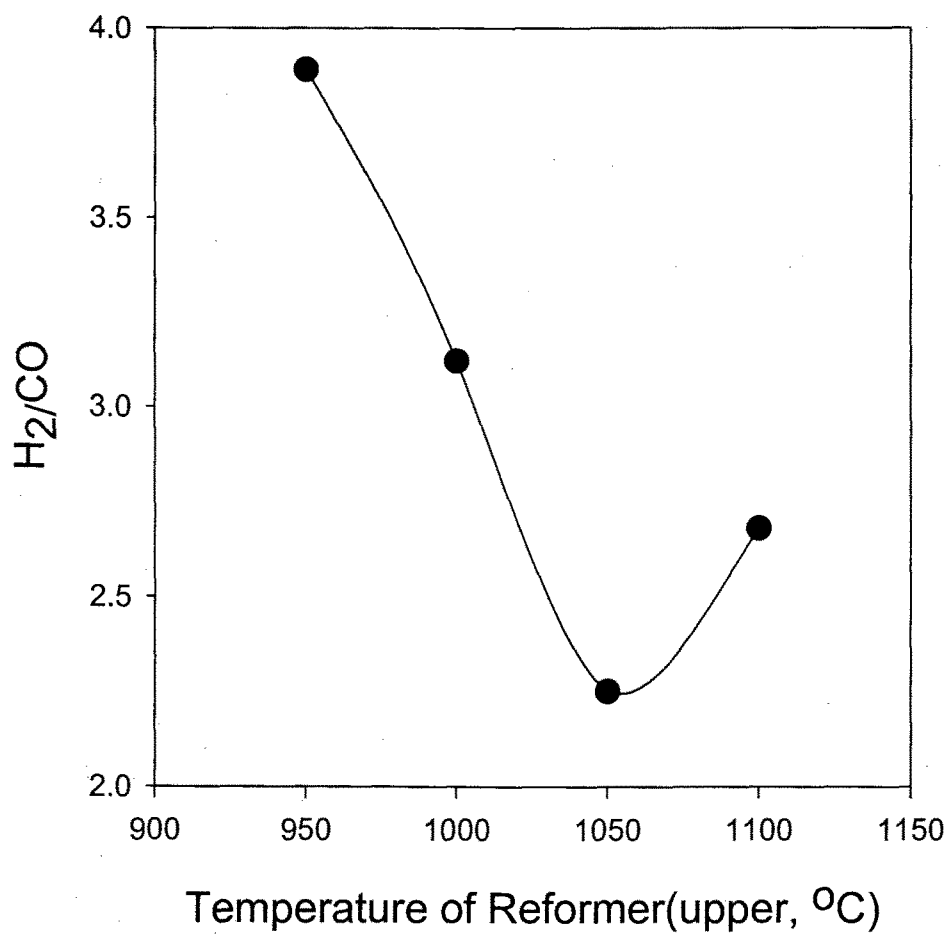


Figure 3.3.13. Plot of H<sub>2</sub>/CO as a function of reformer temperature

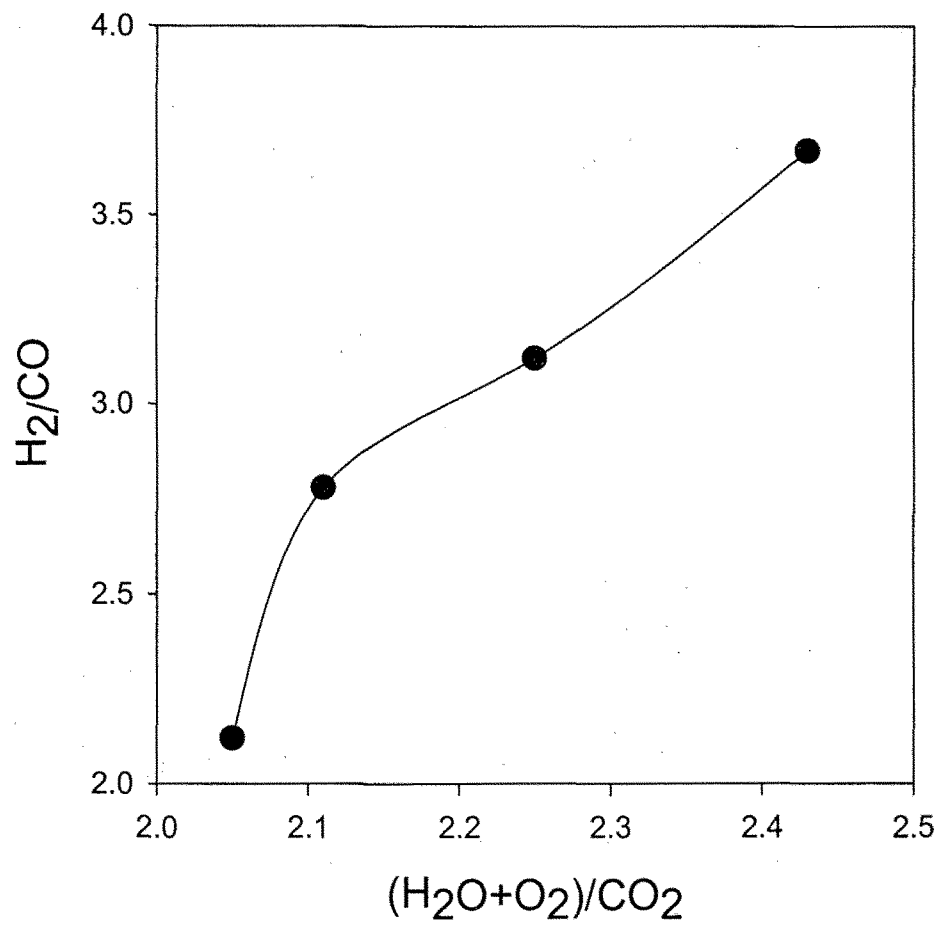


Figure 3.3.14. Plot of  $\text{H}_2/\text{CO}$  as a function of feed composition  $(\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2)/\text{CO}_2$ .

나. DME 제조 운전

DME를 제조하는 일반적인 공정과 직접 전환반응에 의해서 제조하는 직접공정에 대한 설명을 Figure 3.3.15에 나타내었다. Figure 3.3.15의 (a)는 현재 전세계적으로 사용하고 있는 메탄올에서부터 탈수 반응에 의해서 제조하는 공정으로 화학식은 다음과 같다.

Process	Chemical Equation	
Methanol Synthesis ①	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	+ 90.7 kcal/mol
Methanol Synthesis ②	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+ 49.4 kcal/mol
Methanol Dehydration	$2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 23.4 kcal/mol
Overall	$\text{CO} + \text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 163.5 kcal/mol

이때 합성가스를 포함하는 R값 ( $\text{H}_2\text{-CO}_2$ )/( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ) = 2로 메탄올을 제조하는데 적합하다.

Figure 3.3.15 (b)는 1999년 일본의 NKK사에서 열원차단용 슬러리(Slurry Reactor)를 제거할 수 있도록 설계한 5T/D DME 생산의 직접전환반응 공정으로 다음과 같은 화학식을 갖는다.

Process	Chemical Equation	
Methanol Synthesis	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	+ 90.7 kcal/mol
Methanol Dehydration	$2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 23.4 kcal/mol
Shift Reaction	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	+ 40.9 kcal/mol
Overall	$3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$	+ 245.7 kcal/mol

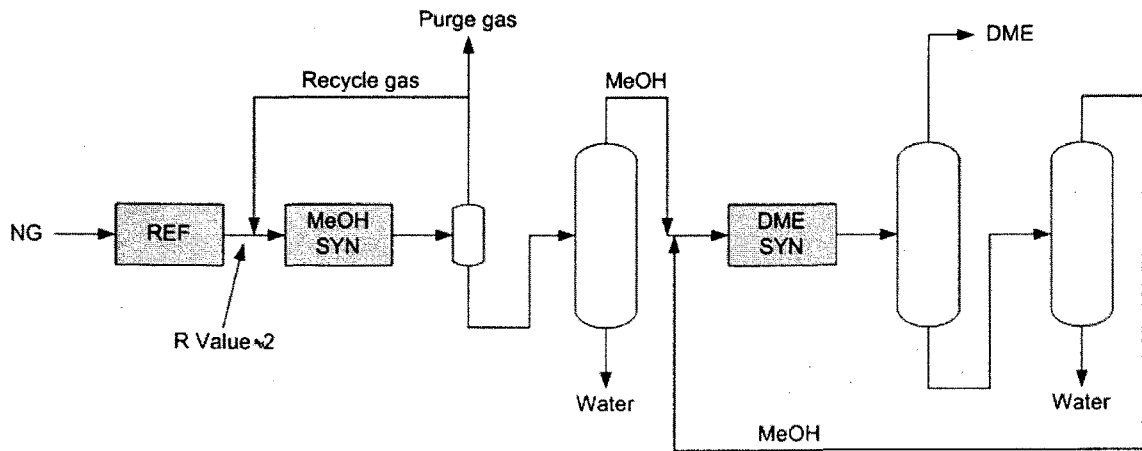
이 반응은 메탄올 합성 촉매와 DME 합성촉매를 혼합함으로써 Shift 반응에 의해서 촉매에 의해서 물을 제거하는 반응을 유도함으로써 메탄올의 탈수반응을 촉진시켜 DME 전환율을 높여줄 수 있다.

Figure 3.3.16은 Bench 규모의 반응실험결과와 50kg/day DME Pilot Plant에서의 실험 결과를 비교하여 나타내었다. Pilot Plant의 운전 조건으로 DME 반응기의 온도 300℃, 압력 50기압, 공간속도(GHSV)를 4,500~5,000hr<sup>-1</sup>일때, 합성가스 조성( $\text{H}_2/\text{CO}$ )에 따라

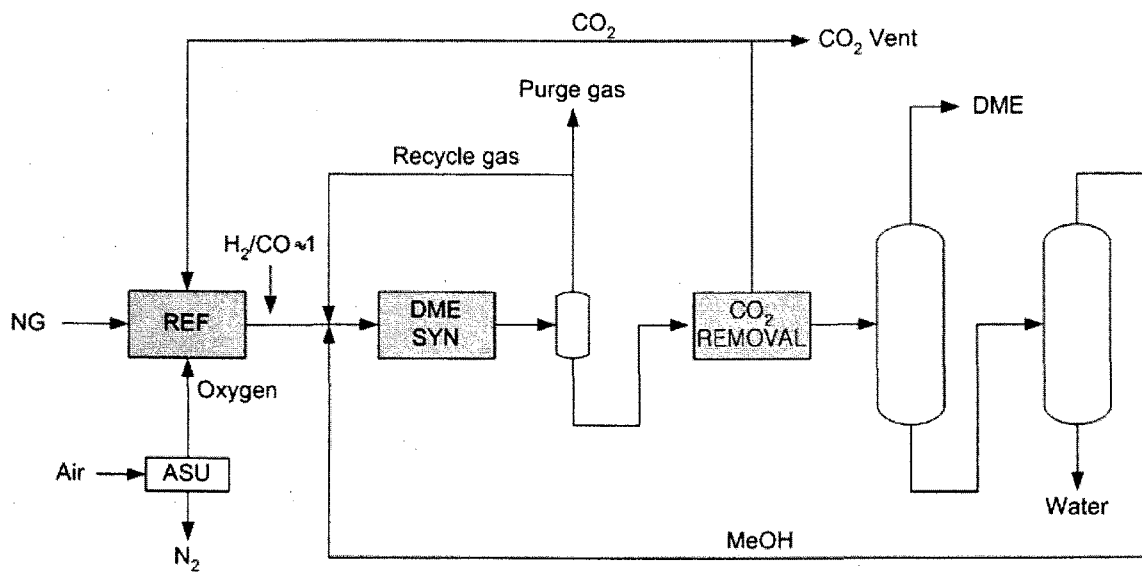


서 CO의 전환율과 DME 선택도를 나타내었다. Bench 규모에서는 공간속도를 조절할 수 있어서(1,500 ~ 4,000 hr-1) 합성가스의 비율이 1.0에서 3.0으로 운전이 가능하였으나, 앞서서도 설명하였듯이 Pilot Plant에서는 합성가스를 제조하는 개질기에서 합성가스를 생산하는 비율이 2.05에서 3.5 사이에 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 DME의 선택도가 고정층 반응기(Fixed Bed Reactor)에서는 합성가스 조성이 2.0일 때 48~55%로 나타났다. 이때의 CO 전환율은 22~31%로 나타났다.

전체적으로 CO의 전환율은 Bench 규모에서나 Pilot Plant에서 거의 유사한 전환율을 보였으나, DME의 선택도의 경우 다소 낮은 선택도를 나타내었다.



(a)



(b)

Figure 3.3.15. DME process of (a) conventional route and (b) direct synthesis route.

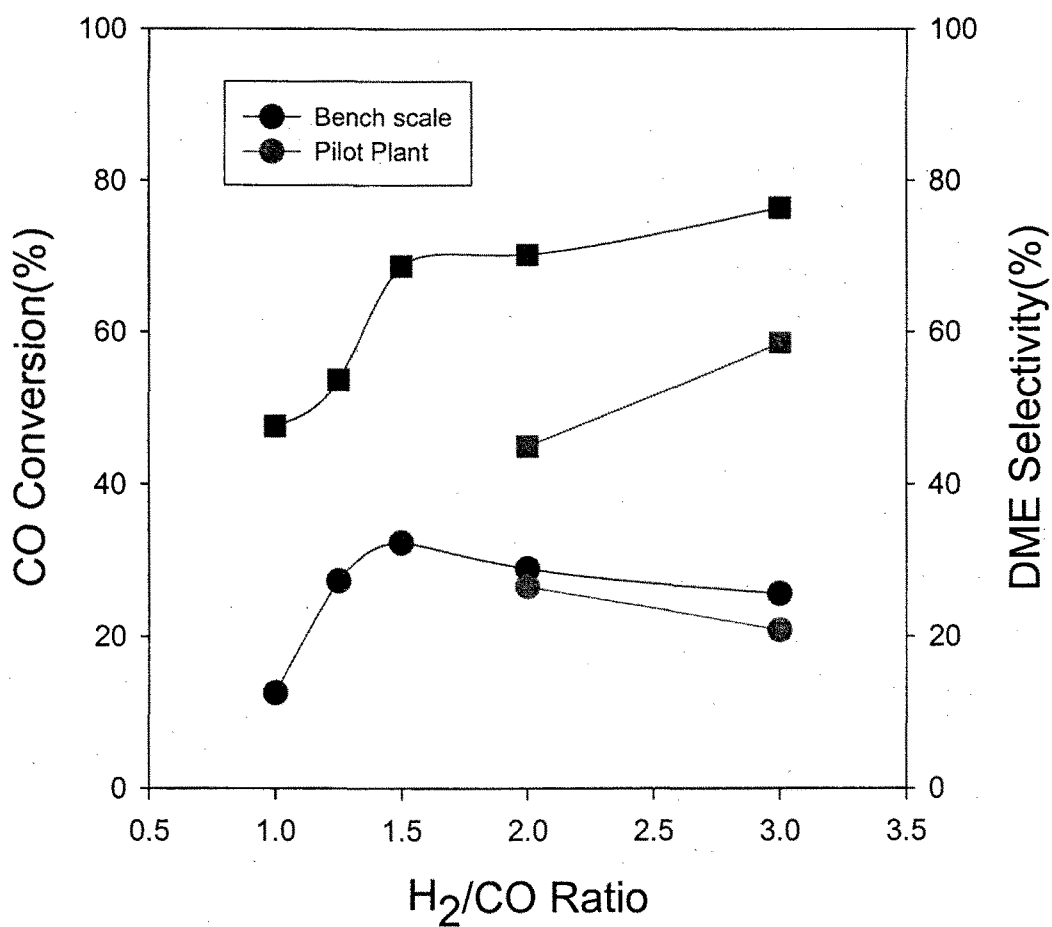


Figure 3.3.16. CO conversion and DME selectivity as a function of H<sub>2</sub>/CO ratio.

## 다. 운전결과

50kg/day DME 생산 Pilot Plant의 건설 및 시운전후 3월 17일부터 6월 19일까지 세 번의 운전을 수행하였으며, 이때의 운전 조건을 Table 3.3.5에 나타내었다. 합성가스를 제조하는 조건은 온도를 900~1,050℃에서 운전하고 압력은 6 atm을 유지하였다. DME 반응기는 온도를 300℃, 압력은 50 atm으로 운전하고 GHSV는 4,000 ~ 5,000 hr-1로 조정된 유속으로 운전을 하였다.

Figure 3.3.17은 실시간으로 3월 17일부터 3월 28일까지 합성가스를 제조하고 DME를 제조할 때의 DME 및 메탄올의 생성에 대한 선택도를 나타내고 있다. 처음의 운전 결과에서는 Pilot Plant의 건설후 처음으로 운전한 결과로 메탄올이 약 10%, DME가 1.5에서 2.8%사이에 존재하는 실험결과를 얻었다. 이는 처음 운전을 경험하는 운전 데이터로 운전 경험 미숙과 Pilot 운전에 대한 이해가 부족한데서 얻어진 결과라고 할 수 있다.

Figure 3.3.18은 2차 운전결과로 4월 14일부터 4월 24일까지의 결과로 DME의 선택도가 50%이상 나오는 결과를 얻었으며 메탄올의 선택도도 25에서 39.8% 사이에 존재하는 실험결과를 얻었다. 2차 실험은 Pilot Plant의 운전을 안정적으로 수행함은 물론 Pilot Plant의 최적운전 조건을 선정하기 위한 실험을 동시에 얻기 위하여 운전 데이터 확보를 중심으로 운전하여 운전후 30시간 안에 shut down을 시켜 차기 운전 시험을 위하여 개질기, DME 반응기 및 유틸리티 등의 시스템의 보수 유지관리를 수행하였다.

Figure 3.3.19는 DME의 하루 생산량을 계산한 결과로 2차 운전에 대한 결과이다. 50kg/day Pilot Plant에서는 합성가스의 유량이 35~40Nm<sup>3</sup>/hr, 반응기 온도를 300℃로 유지하여 반응한 실험결과로 DME 생산량이 시간당 5.5kg으로 10시간 운전으로 최종 목표인 50kg/day를 달성할 수 있는 Pilot Plant 임을 확인할 수 있다.

또한 공간속도를 조절하여 시간당 2.1kg의 DME를 생산할 수 있어 하루 50kg의 DME를 생산할 수 있다.

Table 3.3.3. Run time condition of production of 50kg DME/day

Run No	Date (Time on -stream, Hrs)	Reformer			DME Reactor			Remark (H <sub>2</sub> /CO)
		Temp. (°C)	Press. (atm)	F.R (Nm <sup>3</sup> /hr)	Temp. (°C)	Press. (atm)	F.R (Nm <sup>3</sup> /hr)	
1	March 17 to 28 (288)	980	6.0	32.0	240	45	37.5	3.0 ~ 4.0
2	April 14 to 24 (264)	900	6.0	34.0	300	50	40	2.2 ~ 3.5
3	Jun 9 to 19 (264)	1050	6.0	36.0	300	50	41.5	2.0 ~ 3.0

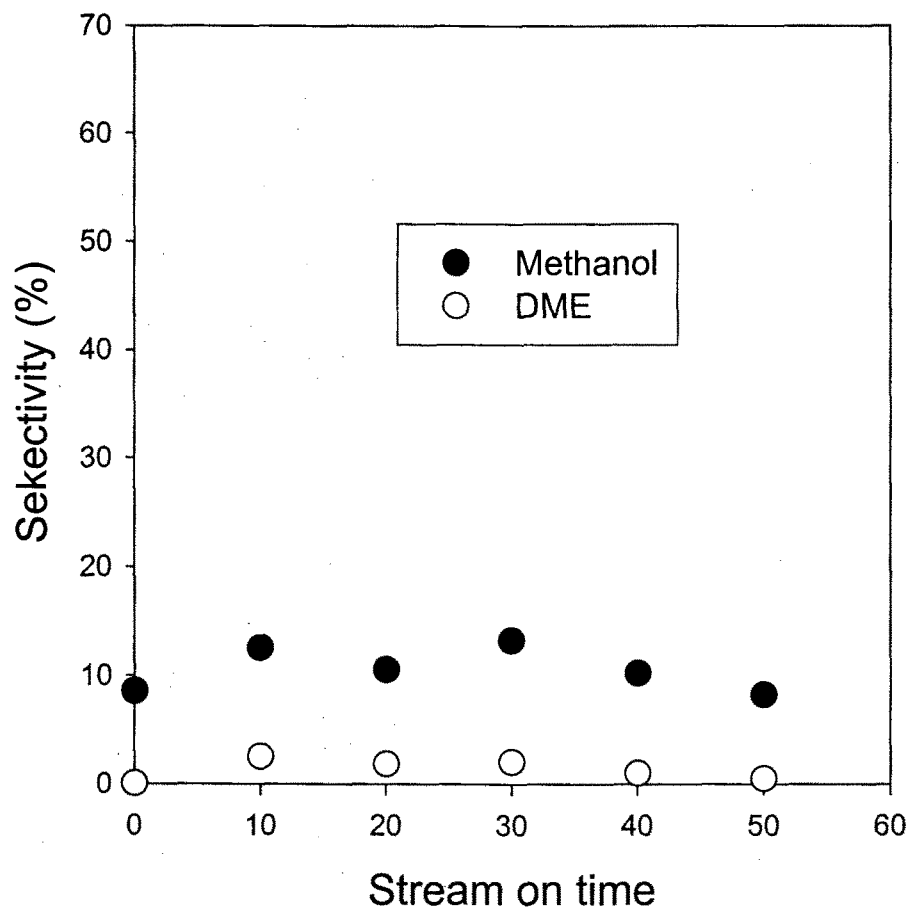


Figure 3.3.17. Plot of operation results of 1st run time. (March 17  
March 28)

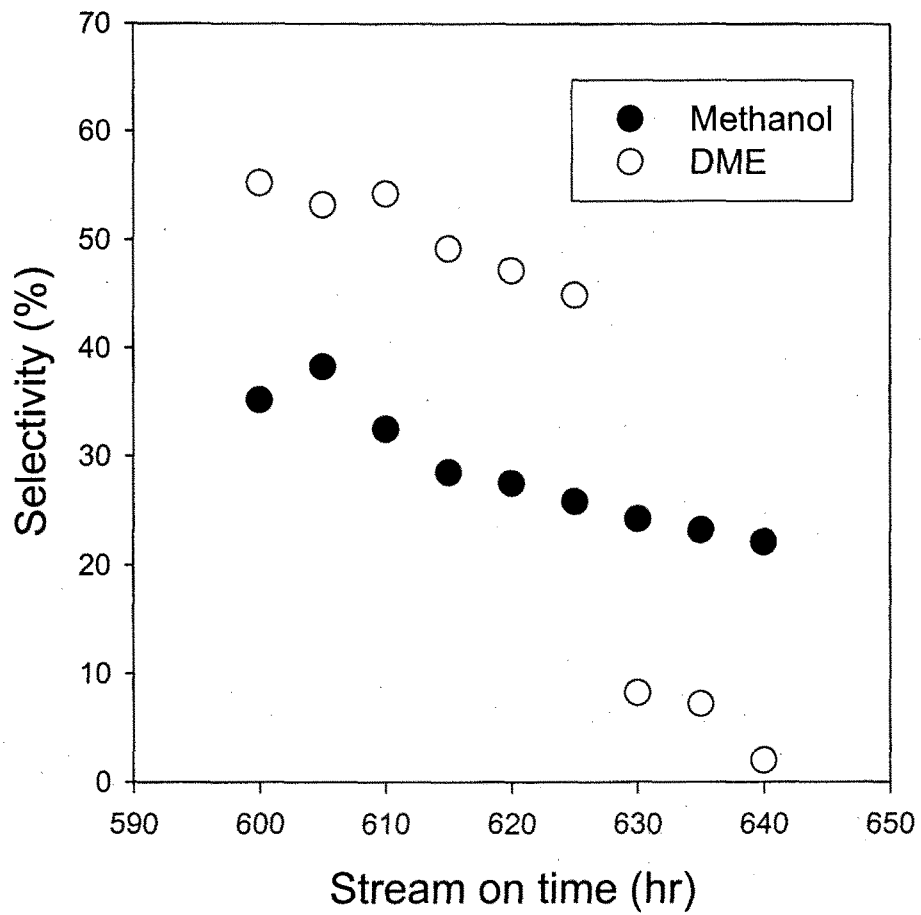


Figure 3.3.18. Plot of operation results of 2nd run time. (April 14 April 24)

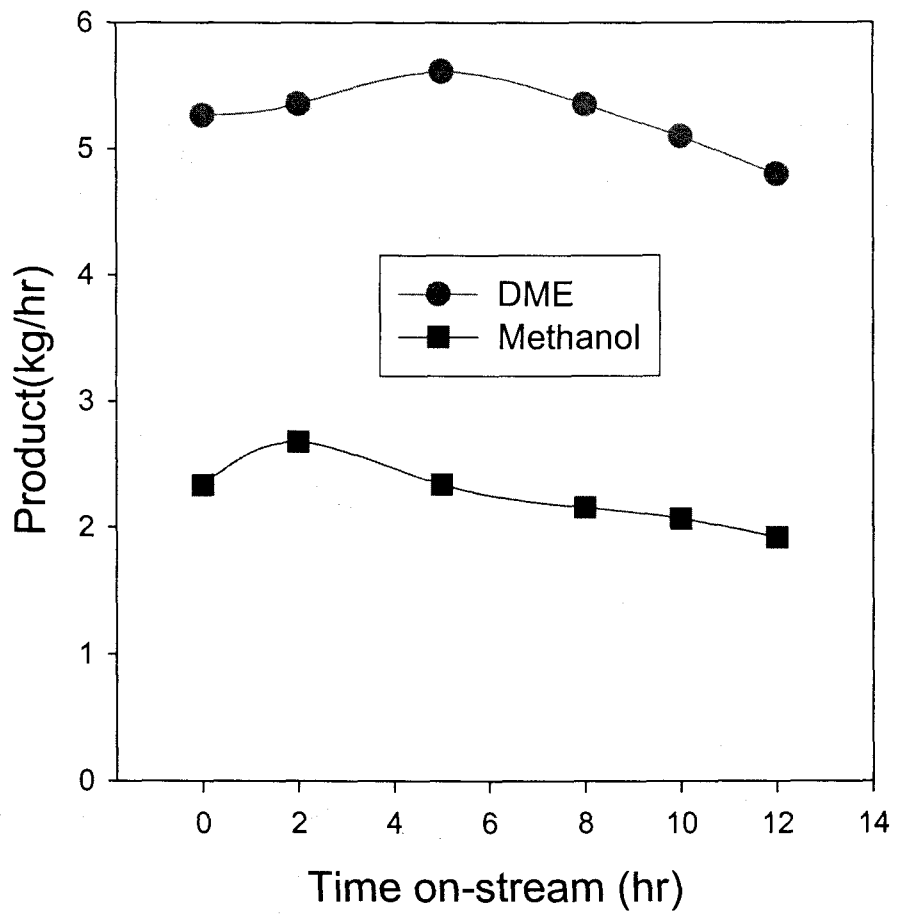


Figure 3.3.19. Production results in the 50kg/day DME pilot plant



앞에서의 운전 데이터를 검토하여 50kg/day Pilot Plant 운전에 대한 최적조건을 상기한 Table 3.3.3의 조건으로 선정하여 운전을 수행하였다.

Figure 3.3.20은 6월 9일부터 6월19일 까지 운전을 수행한 결과로 상기에 서술한 운전 조건에 적정하게 조정하였으며, DME 생산에 있어서 Pilot Plant의 실험결과를 증빙할 수 있는 실험결과를 얻기 위하여 72시간(3일)의 run time을 갖고 수행하였다. 그림에서 최초 DME 생산하는 시간부터 30시간에서의 DME와 메탄올의 선택도는 DME 17~30%로 증가하고 메탄올의 경우 5~12%로 증가하였으나 매우 낮은 선택도를 나타내고 있다. 이는 운전 초기 DME 반응기의 온도가 240℃, 압력 45 atm에서 약 24시간 정도 유지하는 결과로 유량을 5,000hr-1이상으로 흘러 접촉시간이 짧아 반응시간이 짧아서 나타난 결과로 이후 시스템을 안정적으로 유지하여 DME 반응기 온도를 300℃, 압력을 50기압으로 유지하면서 80시간을 운전하였다. 이때의 DME의 선택도가 52~60%를 유지하였으며 메탄올은 14~26%로 매우 양호한 결과를 얻었다.

또한 Figure 3.3.21은 DME 하루 생산량을 나타낸 것으로 두 번째 운전에서와 비슷한 생산량인 평균 5.2kg/hr의 DME 생산량을 보여주고 있다. Figure 3.3.22은 DME에 대한 메탄올 환산 생산량(MEP: Methanol Equivalent Productivity)으로 계산된 그림으로 DME의 선택도와 비교하여 보여주고 있다. 여기서 본 Pilot Plant의 촉매 1kg당 생산량은 DME의 생산량과 매우 밀접한 관계가 있으며 대부분 DME를 생산한다고 볼 수 있다. DME의 MEP의 값은 평균 44 gmol/kg-cat.hr으로 일본의 NKK의 결과가 3.88 kmol/hr이고 Air Product and Chemical Inc.는 28 gmol/kg-cat.hr으로 매우 양호한 결과를 얻었음을 확인할 수 있다[27][28][29][30].

#### 라. 결과정리

이산화탄소와 천연가스로부터 하루 50kg의 DME를 생산하는 Pilot Plant를 운전하여 최적의 운전조건과 매우 양호한 결과를 얻은 결과를 Table 3.3.4에 나타내었다. Table 3.3.4에서 Pilot Plant의 운전결과에 따르면 Bench 규모에서의 운전사양과 성능에 거의 일치하고 DME 생산과 전환율의 경우 매우 양호하게 일치하는 것을 볼 수 있다. 따라서 실증용 Plant인 5 ton/day DME 생산 Plant의 설계 인자는 본 사업의 실험결과를 토대로 최적의 운전조건으로 설계할 수 있다.

Figure 3.3.23은 50kg/day DME 생산 Pilot Plant 사진을 실었다.

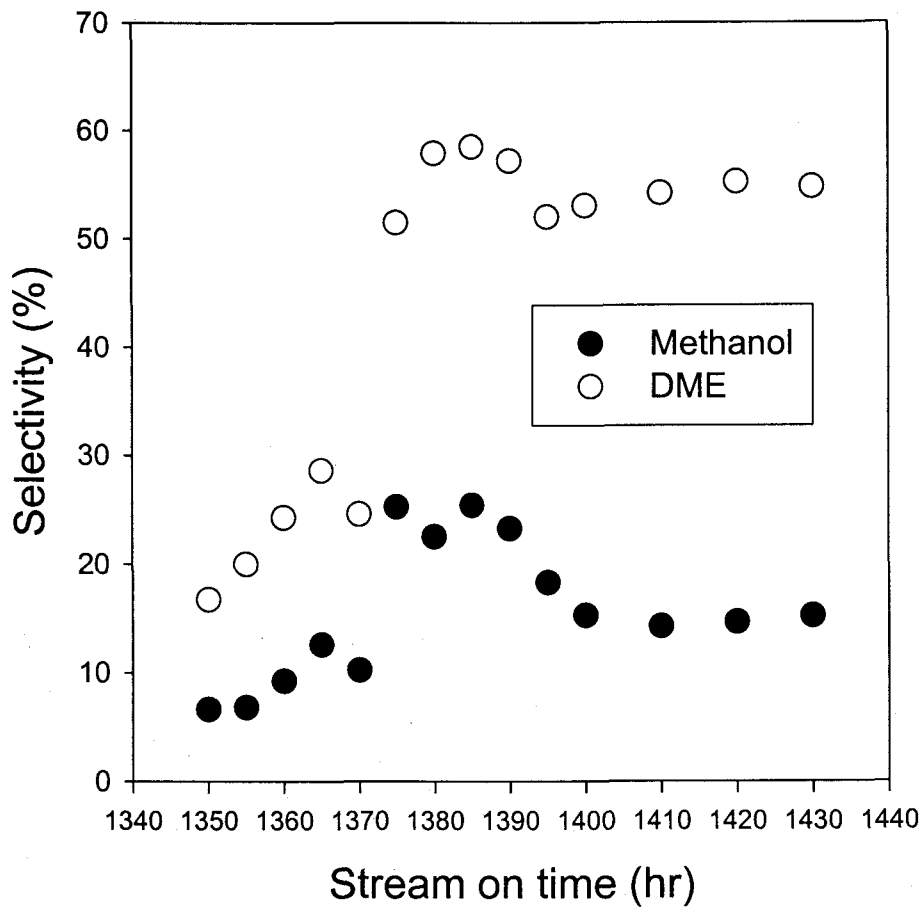


Figure 3.3.20. Plot of operation results of 3rd run time. (June 9 June 19)

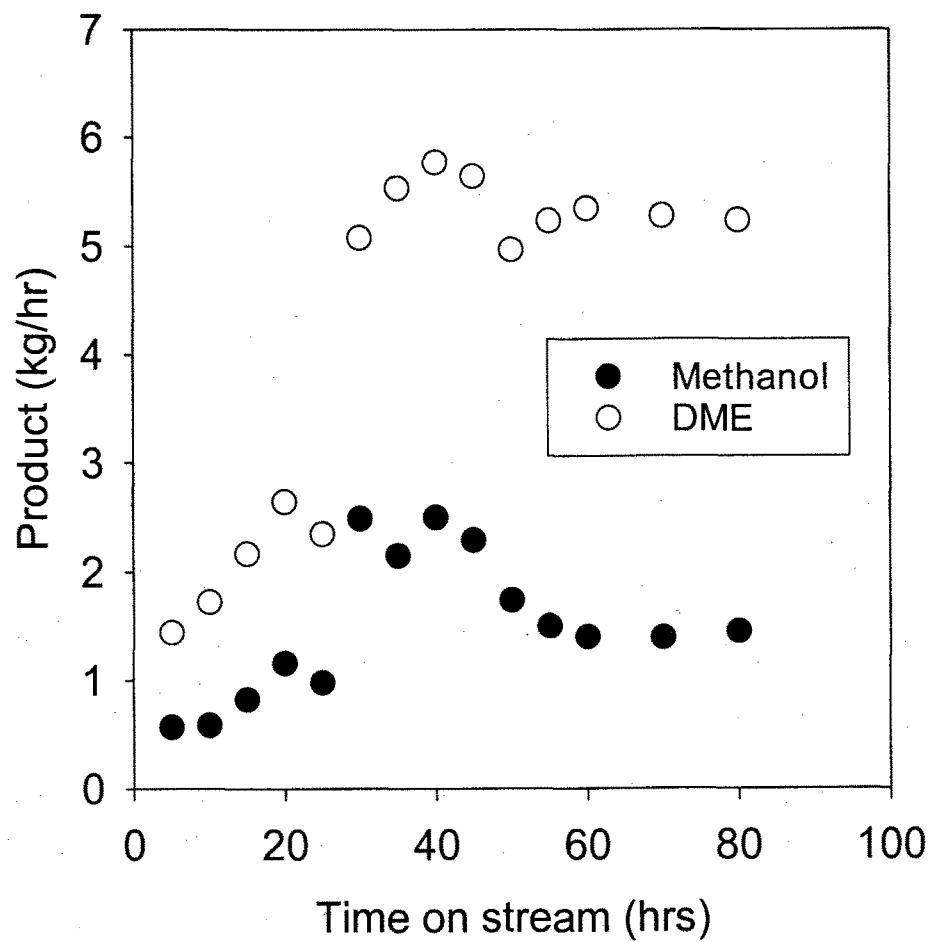


Figure 3.3.21. Plot of DME and methanol production as a function of time on stream.

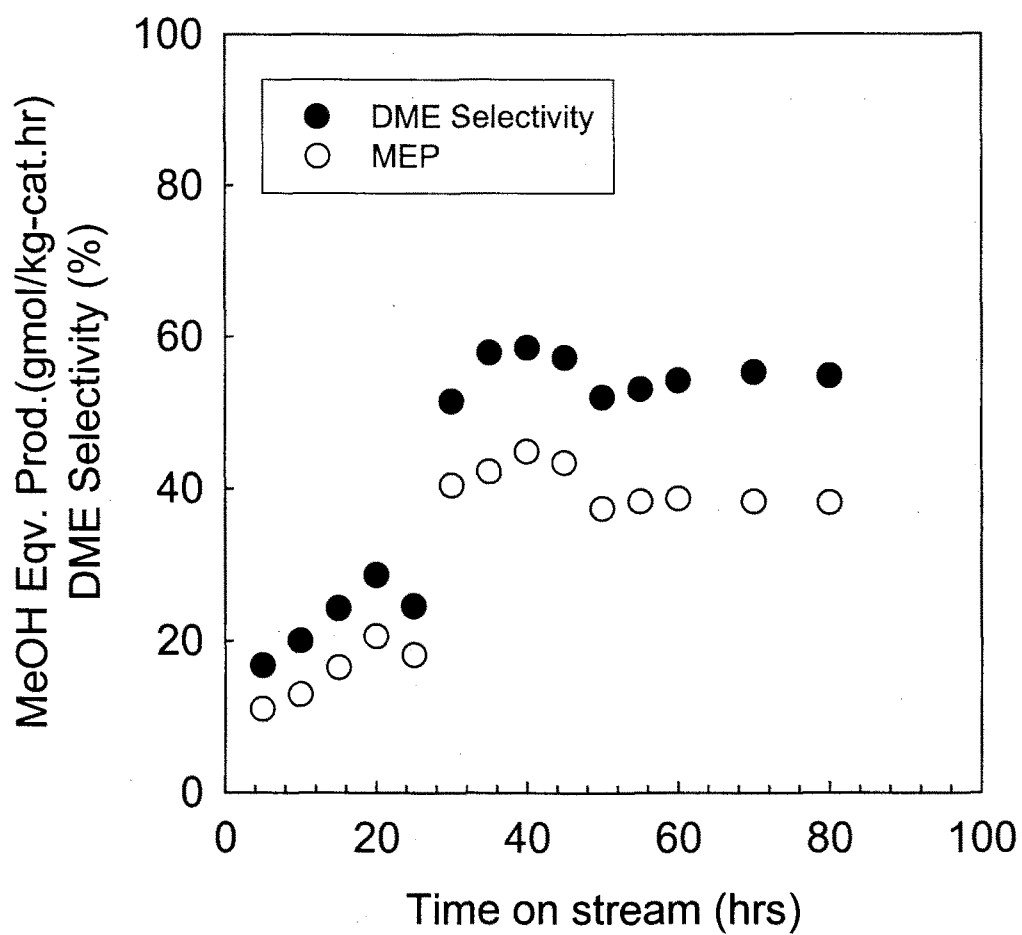
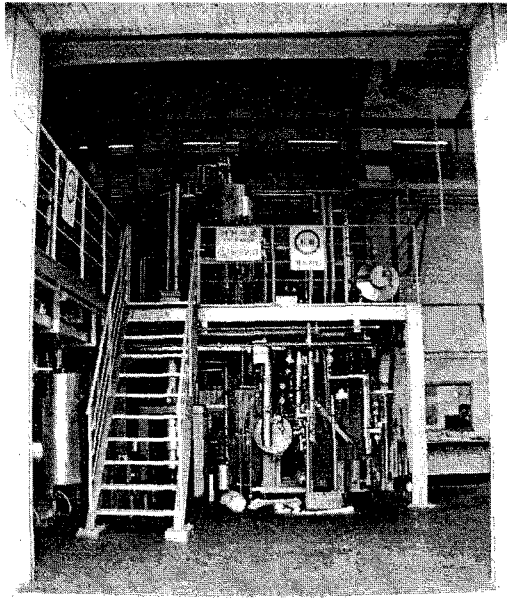


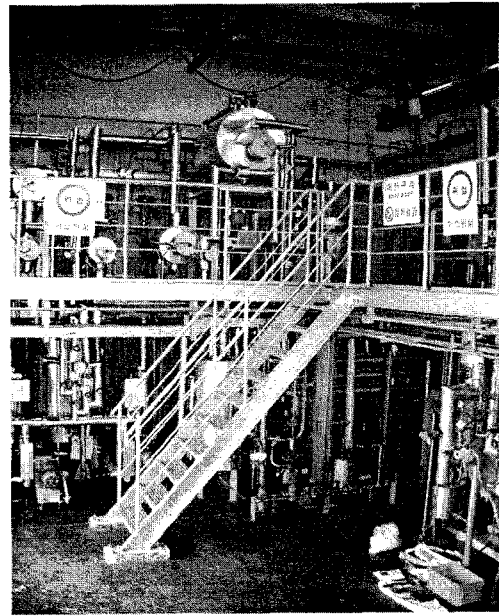
Figure 3.3.22. Plot of MEP and DME selectivity as a function of time on stream.

Table 3.3.4. Project goal and performance results of 50kg DME/day Pilot Plant

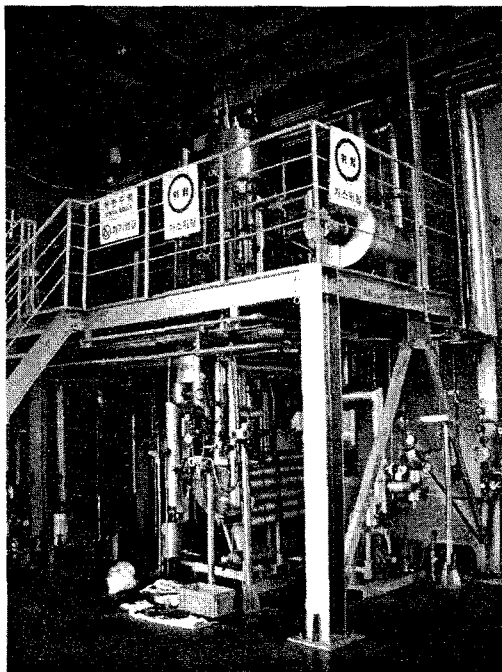
		Bench scale (2001-2002)		Pilot Plant (2003. 3 - 6)	
H <sub>2</sub> /CO ratio		1.0 ~ 3.0		2.0 ~ 3.5	
GHSV		1,500 ~ 5,000 hr-1		4,000 ~ 5,000 hr-1	
Operation Condition		Reformer	DME	Reformer	DME
	Temperature	850 ~ 950 °C	280 °C	950 ~ 1,050 °C	300 °C
	Pressure	3 ~ 6 atm	50 atm	6 atm	50 atm
CO Conversion		30%		25 ~ 30%	
DME Productivity		>50 gmol/kg-cat.hr		<25 gmol/kg-cat.hr	
DME Selectivity		>70%		<60%	
Catalyst life		2,000 hr		2,000 hr	



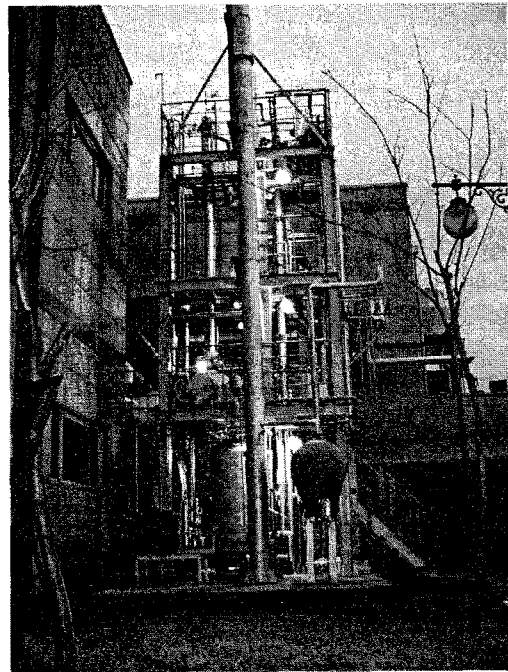
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.3.23. Photograph of 50kg/day DME Pilot Plant ; (a) Front view (b) Reformer Section (c) DME Synthesis Section (d) CO<sub>2</sub> Absorber and Recycle Section.

#### 4. 5 Ton/day DME 생산 실증용 Pilot Plant 설계

50kg/day DME 생산 Pilot Plant의 운전결과를 바탕으로 5 Ton/day 실증용 Plant의 최적의 엔지니어링 기본설계 자료와 운전데이터를 확보하였다. 고정층 반응기에서의 DME 합성은 상기에서 언급하였듯이 반응기의 설계가 매우 중요하다. 즉 고압, 발열 반응인 DME 합성에서 효과적으로 열원으로 제어할 수 있도록 설계하는 것이 매우 중요하다고 사료된다. 일반적으로 고압반응기에서 사용되는 메탄올 합성 반응기의 개념에서 DME 합성시 Water shift 반응에 의한 열원을 충분히 고려한 효과적인 반응기 설계가 필요하다.

여기서는 50kg/day DME 생산 Pilot Plant 운전에서 확보된 기본 엔지니어링 데이터를 기준으로 PFD를 설계하여 Figure 3.3.24에서부터 Figure 3.3.26까지 나타내었다. 이에 대한 주요 Heat & Mass Balance를 아래와 같이 요약할 수 있다.

Table 3.3.5. Heat and Mass Balance of 5 Ton/day Demo Plant

Stream	Inlet	Reformer	R (H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> )/(CO+CO <sub>2</sub> )	DME
CH <sub>4</sub>	515.5	3.1		
CO <sub>2</sub>	360.9	299.3	2	
H <sub>2</sub> O	669.5	638.5		
O <sub>2</sub>	353.1	0		
H <sub>2</sub>		1076.8		
CO		633.9		
DME				126.6
MeOH				448
Total Flow(kg/hr)	2166.6	2171		
Temperature(°C)	25	1050		300
Pressure(atm)	6	6		50
Heat(103kcal/hr)	97.4	1218		174

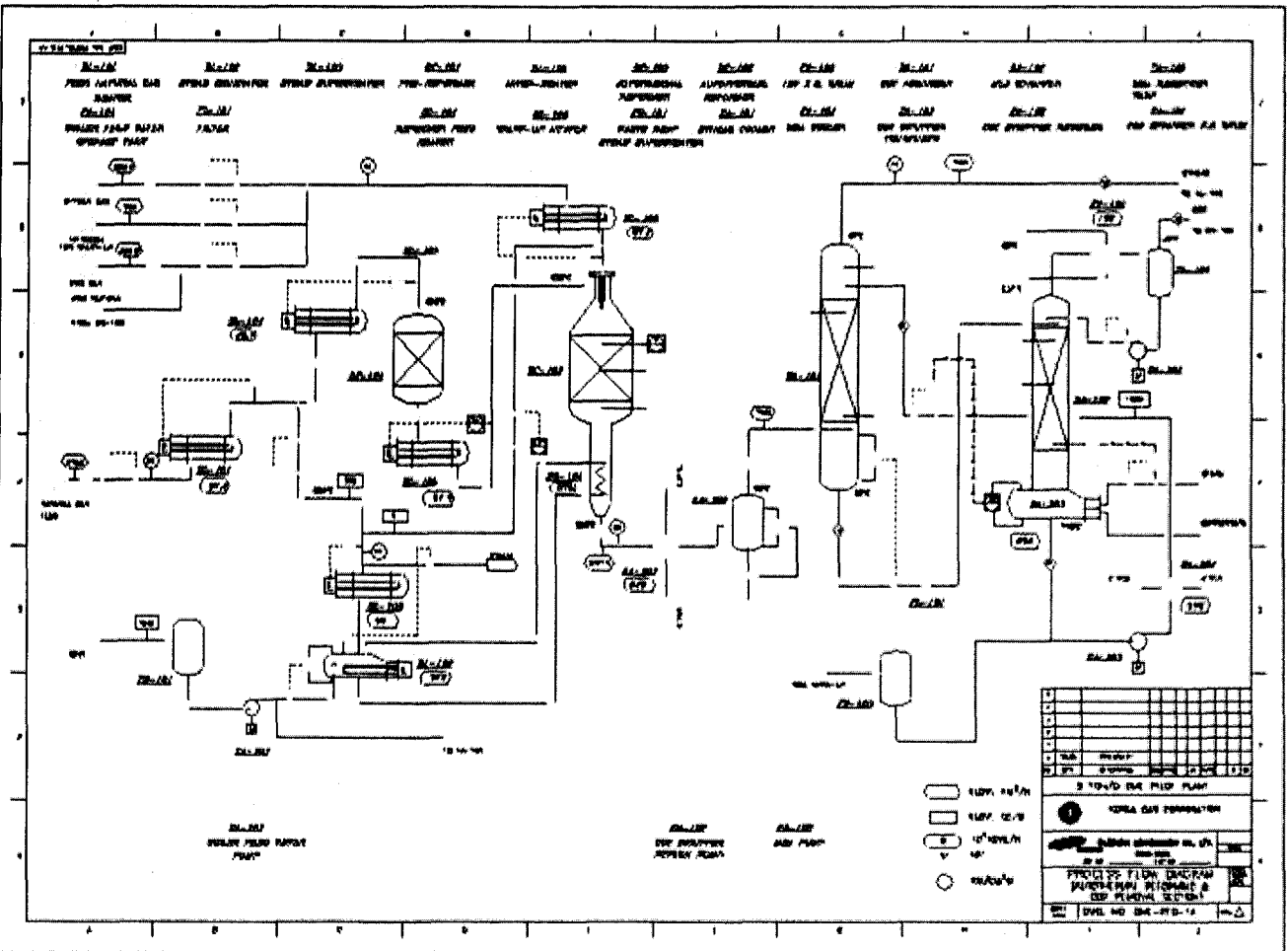


Figure 3.3.23. Process Flow Diagram of Reforming Section in the 5 Ton/Day DME Plant.



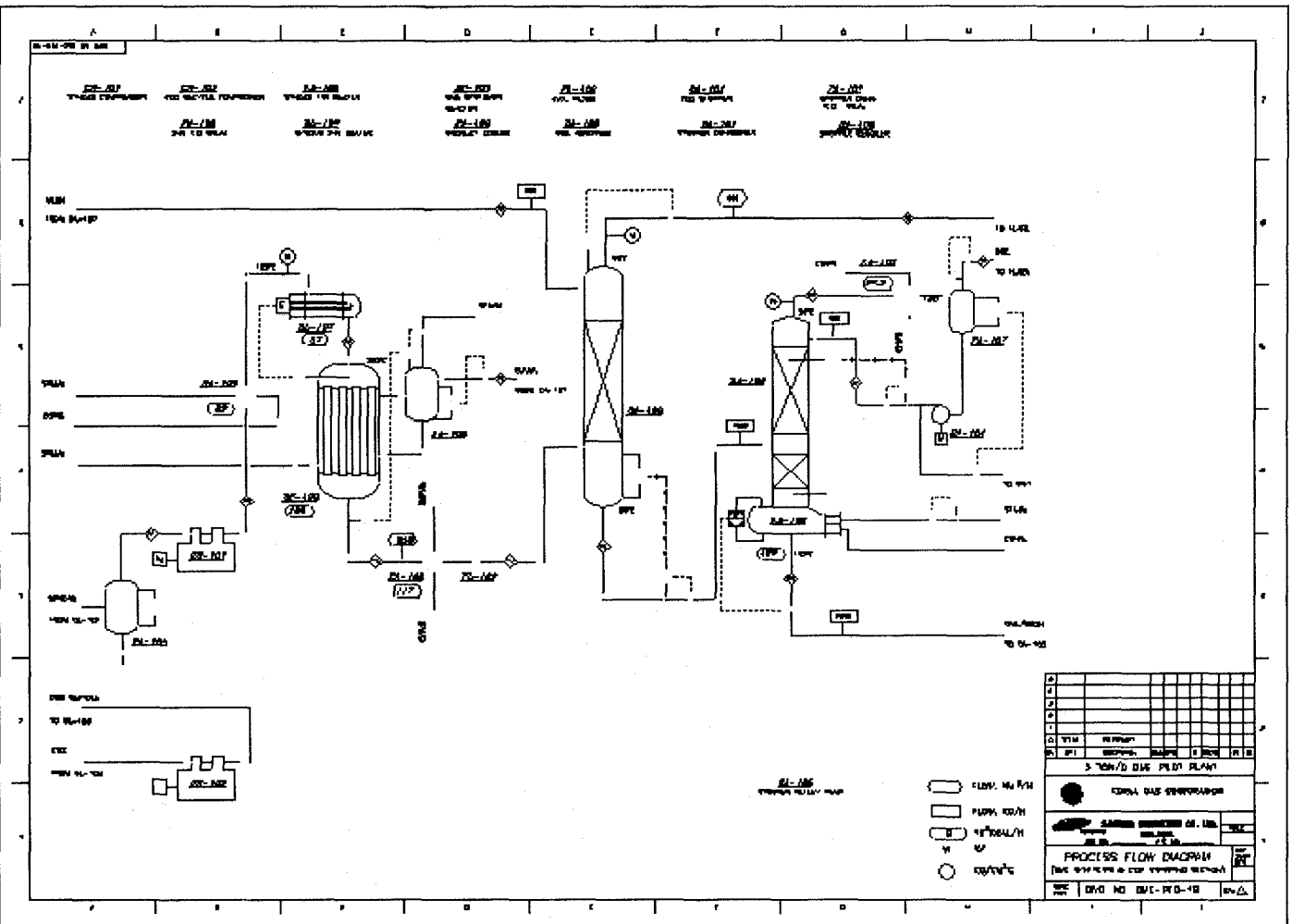


Figure 3.3.24. Process Flow Diagram of DME Synthesis & CO<sub>2</sub> Removal Section in the 5 Ton/Day DME Plant.

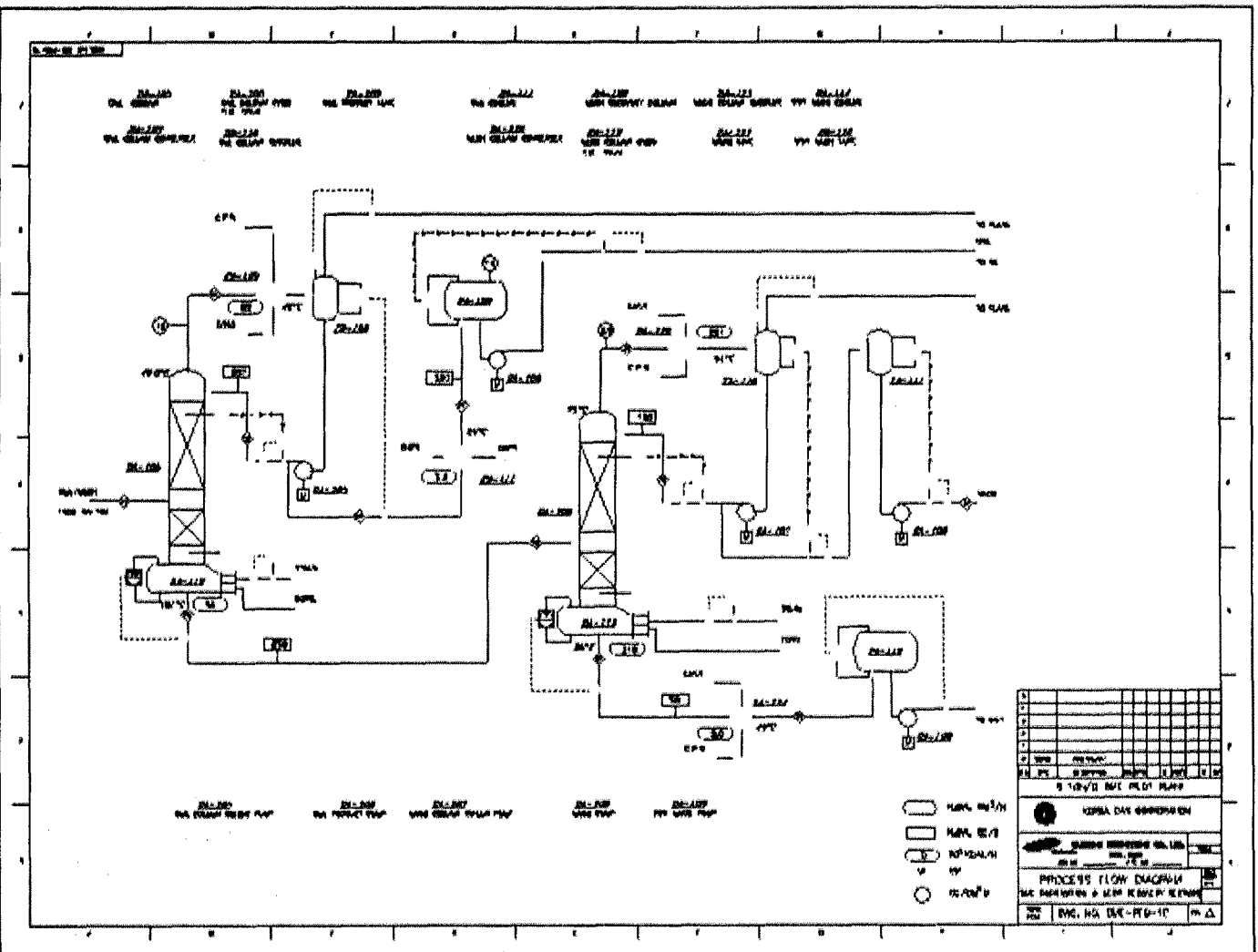


Figure 3.3.25. Process Flow Diagram of DME/MeOH Separation Section in the 5 Ton/Day DME Plant.

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 제 1 절 최종연구 목표 달성도

이산화탄소와 천연가스로부터 DME 제조공정은 합성가스 제조 공정, DME 제조 공정 및 CO<sub>2</sub> 분리, 회수, 정제 공정의 세단계의 공정으로 이뤄져 있으며, 하루 50kg의 DME 합성하는 촉매 공정기술개발 및 Pilot Plant 건설 및 운용을 목표로 하였다.

- 합성가스 Bench Scale 반응 장기 운전
- 50kg/day DME생산을 위한 최적 DME 촉매의 선정
- 고정층 반응용 DME 합성 촉매 최적화

상기에서 얻어진 결과를 바탕으로 하루 5 ton 이상 규모의 DME 합성을 위한 실증화 생산 단계의 엔지니어링 설계 Package를 구축한다.

- 50kg/day DME 생산 Pilot Plant 건설 및 시운전
- 대규모 Pilot plant 규모 5 ton/day 실증화 생산 시스템 설계 Package 확보

### 제 2 절 목표별 달성도

#### 1. 합성가스 및 DME 제조 촉매개발 완료(100%)

합성가스 Bench Scale 반응에서 Tri-reforming에 의한 합성가스제조 실험 결과 DME 제조를 위한 최적의 합성가스 조성비(H<sub>2</sub>/CO)는 1.2~1.5로 상용촉매와 개발촉매가 공정조건에 따라서 최적 조건을 선택할 수 있으며, Haldor-Topsoe사 촉매의 경우 coke formation이 급속히 증가하는 경향이 있으나, 개발촉매인 KRICT-19,39는 장기운전에서 도 coke formation이 발생 하지 않은 우수한 촉매를 개발하였다.

합성가스제조 운전조건으로는 공간속도 2,000~3,000hr<sup>-1</sup>, 개질기온도 750~950℃, 압력 3~7 atm으로 선정하였다.

개발된 Tri-reforming 삼원촉매는 일주일이상 장기간 운전에서도 활성을 유지하여 DME 제조를 위하여 적당한 합성가스 조성비(H<sub>2</sub>/CO=1.2~1.5)로 생성되는 것을 알 수 있었다. 또한, 가혹한 조건에서 개발된 촉매의 활성이 CH<sub>4</sub>과 CO<sub>2</sub>의 전환률 및 촉매의 coking 면에서도 아래와 같은 우수한 결과를 보여주었다.

Catalyst	X <sub>CH4</sub>	X <sub>CO2</sub>	H <sub>2</sub> /CO	coke(%), 24hr
KRICT-39	95.3	83.2	1.5	12
HT	89.5	78.9	1.5	56

2. 합성공정 및 CO<sub>2</sub> 분리, DME 회수 공정에 관한 설계 데이터 확보와 이를 활용한 기본설계 및 상세설계 완료(100%)

50kg/day DME생산 Pilot Plant 공정 PFD를 선정함에 있어서 합성가스 개질반응은 천연가스로부터 C1으로 개질을 위한 pre-reformer를 설치하였으며, 촉매로서는 Haldor-Topsoe사의 AR-301촉매를 사용 C1 개질하였다. 반응에 영향을 미치는 CO<sub>2</sub>의 제거를 위하여 CO<sub>2</sub> absorber tower를 설치하였고, 공정에서 생성되는 CO<sub>2</sub>를 자원화하기 위하여 feed-line에 설치하였다. 설치된 CO<sub>2</sub> absorber tower와 stripper내에는 약 30%의 Mono-ethylamine을 주입하여 생성된 CO<sub>2</sub>를 회수 분리하였다. DME 생성 반응후 DME 저장을 위하여 약 30기압 이상에서 충전 가능한 reservoir를 설치 생성된 DME를 저장할 수 있었다.

3. 하루 50kg의 DME 제조를 Pilot Plant 건설 및 운전 (100%)

HYSYS simulator와 ASPEN plus를 이용하여 이산화탄소와 천연가스로부터 DME 생산 설계기준 50kg/day로 하는 합성가스 및 DME 제조 Pilot Plant에 대한 simulation(Heat & Mass Balance)를 완료하였다.

참여기업인 KOGAS, 삼성 ENG, 두합 크린텍에서 협의하여 삼성 ENG로 발주 의뢰하여 50kg/day DME생산 Pilot Plant 공정 PFD 설계완료와 최종 PFD 설계를 바탕으로 P&ID 설계 및 Equipment Detail Design선정하였다.

건설된 50kg/day DME 생산 Pilot Plant의 운전을 통하여 약 23%의 CO 전환율과 DME 수율 22.2%, 선택도 60%를 통하여 12시간에 50kg를 생산하였다.

4. Pilot Plant를 위한 다량의 합성가스 및 DME 촉매 제조완료(100%)

메탄올 합성 촉매를 연속식으로 제조할 수 있는 공침제조기술 완성하였으며, 공침 제조 장치내에서 Cu-Zn-Al의 산성염을 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 침전제를 이용하여 약알칼리성 조건 하에서 균일하게 공침시켜 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조한 후 3 mm tablet형 촉매 성형 (350°C 소성)하였다.

메탄올 합성 촉매를 연속식으로 제조할 수 있는 공침제조기술 완성하여 합성가스로부터 고수율의 메탄올을 얻을 수 있도록 메탄올 합성용 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6:3:1)촉매를 제조한 후 3 mm tablet형 촉매 성형하여 제조하였다.

Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 메탄올의 탈수 촉매인  $\gamma$ -alumina를 혼합하여 8:2 최적 비율로 DME 제조에 있어 최적의 수율을 얻었다. 또한  $\gamma$ -alumina이외에 제올라이트 물질인 ZSM-5를 사용하여 본 결과 CO의 전환율, DME의 선택도면에서 약 1.5배 이상의 높은 활성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

5. Pilot Plant 운전결과를 바탕으로 하루 5 ton 이상 규모의 DME 합성을 위한 생산 단계의 엔지니어링 설계 Package를 구축 (100%)

이산화탄소와 천연가스로의 Reforming과 DME 합성 생산(설계기준 50kg/day)하는 Pilot Plant에 대한 data(Heat & Mass Balance)를 확보하였다. Syngas Reforming과 DME 합성반응을 장시간 운전할 수 있는 촉매의 개발하여 DME를 50kg/day를 생산하는 반응기 설계 기술을 확보 했다. 건설된 50kg/day DME 생산 Pilot Plant의 운전을 통하여 약 23%의 CO 전환율과 DME 수율 22.2%, 선택도 60%의 운전결과를 얻을 수 있었다. DME Pilot Plant 가동하여 시간당 5.2kg의 DME를 생산하였다. 본 연구의 목표인 하루 50kg의 DME 생산 공정 개발목표는 달성하였고 50kg/day DME Pilot Plant 장기 운전을 통하여 DME 생산량 1일 5톤 규모 설계 자료 확보하였다.

### 제 3 절 대외 기여도

#### 1. 기술적 특징에 따른 대외 기여도

이산화탄소와 메탄(또는 천연가스)를 원료로 DME 생산 50kg/일 생산 규모 Pilot Plant 건설 및 운용 연구는 지구온난화 물질인 이산화탄소를 사용 대체에너지를 개발하기 때문에 친환경적인 공정이며 지구 환경문제에 기여하는 바가 클 것으로 기대된다. 특히 발전 및 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 에너지중 하나로 거론되고 있다.

본 과제에서는 이산화탄소와 천연가스로부터 높은 에너지 밀도를 갖는 DME 제조 기술개발은 LNG화하기에는 경제성이 없는 중소규모 가스전을 이용하여 복잡한 공정과 과다한 에너지 소비 없이 DME를 현지에서 생산하여 국내 또는 인근 지역으로 수송과 발전용 또는 연료로 활용할 수 있는 강점이 있어 천연가스 운송 효율 향상 및 청정한 수송연료의 대체에너지로 전환하는 계기가 될 것으로 기대되며 또한 에너지원의

안정적 수급을 기대할 수 있는 것으로 고려된다.

## 2. 용도 및 이용분야에 따른 대외 기여도

### 가. 대체 에너지원 확보

천연가스와 CO<sub>2</sub>로부터 2차연료인 메탄올 생산은 물론 DME생산이 가능하며 자동차 및 화학공업 산업의 대체연료로 사용하여 대체 에너지를 확보할 수 있다.

### 나. LNG생산설비 효율 제고

인수기지 LNG탱크로부터 시간당 발생하는 30톤가량의 BOG가스를 DME로 전환함으로써 저비용으로 BOG가스를 활용하며, 천연가스 소비량의 동고하저에 의한 LNG탱크 건설비 증가는 생산설비효율을 저감시키는 주요인으로 작용하였으나 여름철에 천연가스로부터 대량의 DME를 생산함으로써 생산설비의 이용효율을 극대화 할 수 있다.

### 다. 환경친화적 기술공정 개발

에너지 생성시 필연적으로 발생하는 이산화탄소를 천연가스와의 개질공정으로부터 디젤 대체 신에너지로 제조하는 매우 환경 친화적인 기술이다.

### 라. 디젤 대체 연료로 활용

서울시 시내버스 및 LPG용 자동차 연료의 1년 수요(년간 100만톤)중 10%대체의 경우 약 10만 톤의 DME 수요창출로 연간 200억원 수요창출효과가 있다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

### 제 1 절 당해연도 활용계획

본 연구과제의 주관기관인 한국가스공사는 본 연구에서 개발된 Pilot Plant를 바탕으로 1년간(2004년 6월까지) 다음의 내용에 대한 연구를 확정, 추진하고 있다.

50kg/day DME 생산 파이롯 플랜트의 운전 데이터와 운전 정보를 통하여 대규모 플랜트 엔지니어링 설계 조건과 최적 운전 조건을 확보하는 것이 매우 중요하다.

따라서 상기의 목표를 달성하기 위하여 개발된 DME 플랜트 공정에서 반응기 설계 인자를 다변화시킴으로써 폭 넓은 운전 정보를 확보하고 이를 통한 운전 데이터와 정보를 바탕으로 엔지니어링 설계에 충실하고자 한다. 더욱이 운전 인력의 부족으로 충분한 운전 데이터 확보를 달성할 수 없는 상황에서 DME 파이롯 플랜트의 경상설비와 운전 전담원을 구성하여 운영하여 보다 내실 있는 운전 정보를 확보하고자 한다.

그리고 본 DME 사업의 발전용 및 수송용 연료로의 적용성 연구를 수행함으로써 DME 사업 타당성을 검토하고 미래 에너지원으로써의 시장규모를 예측하여 보다 내실 있는 사업규모를 확보하고자 한다. 더불어 수송용 연료로 활용하고자 디젤자동차의 연료로 적용하여 운전함으로써 자동차의 동특성과 향후 수송연료로의 가능성을 검토하는 연구가 본 연구를 통하여 검증하고자 한다.

### 제 2 절 향후 활용계획

천연가스를 활용한 DME 관련 기술 개발은 이미 한국가스공사의 2000년 중장기 기술 전략에서 신에너지 분야로 분류하여 추진하고 있다. 여기에서는 향후 에너지원 다원화와 신규 사업 확대를 모색하는데 중추적인 역할을 수행할 것으로 기대하고 있는 바, 본 연구와 한국가스공사의 중장기 기술계획의 연계성은 매우 밀접하다.

이에 따라 한국가스공사에서는 선진국 수준과 비교하여 대등한 기술 개발을 이루고자 박차를 가하고 있다. 아울러 발전용 또는 차량용 연료와 같은 신규 수요를 유도하고 이와 관련하여 DME 사업화에 대한 다각적인 분석으로부터 시장 규모에 따른 적정 사업 규모를 예측하여 상업화에 대한 계획을 추진 중에 있다.

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

### 제 1 절 일본의 DME 개발

NKK가 추진하고 있는 DME 직접 합성법 중 특히 Slurry 반응 시스템에 대한 상세한 정보를 수집하여, 우리원이 추진하고 있는 Fixed Bed 반응 시스템과 비교하고 향후 개발 방향 설정에 참고하고자 함

일본의 NKK의 연구소를 방문하여 연구소에 수행한 “50kg/day, 5ton/day DME 제조 Pilot Plant 공정 개발”의 연구 실무진과 실험 결과에 대하여 논의를 통하여 최적 운전 조건, 반응물 및 생성물 분석 조건 등에 대한 정보 습득. 또한 Slurry 반응을 이용한 DME 직접 합성하는 기술에 대한 연구협력을 기대하고자 함

DME 직접 합성 기술에 있어서 선진기술을 보유하고 있는 일본을 방문하여 DME 사업에 대한 연구개발 기본방향과 향후 사업에서 공동협력 가능성 및 시장에 대하여 논의하고자 함

### 제 2 절 조사 내용

#### 1. “DME Development Co., Ltd.” 방문

##### 가. DME Development Co. 소개

- 2001년 12월에 9개의 회사가 컨소시엄으로 연구회사를 설립
- NKK Corporation; Nippon Sanso Corporation; Toyota Tsusho Corporation; Hitachi, Ltd.; Marubeni Corporation; Idemitsu Kosan Co., Ltd.; INPEX Corporation; TotalFinaElf; LNG Japan Corporation.

##### 나. DME 직접합성법을 개발하기 위하여 정부지원 프로젝트 착수

- 천연가스를 원료로 제조된 합성가스로부터 DME를 직접 합성하는 plant (100 tons/day)를 건설중
- 현장 : 홋카이도의 쿠시로 (5 tons/day DME plant 가 건설되어 있는 지역)
- 시험 결과를 바탕으로 상업용 DME plant (2,500 tons/day)에 대한 타당성 연구가 수행 예정

##### 다. DME 프로젝트 향후 계획



- 2002 ~ 2003년 : 100 ton/day plant의 설계와 시공
- 2004 ~ 2006년 : 실험적인 운전 (약 3개월씩 5가지의 연속 운전)

## 2. 5 ton/day DME plant (Kushiro 현장) 방문

### 가. 현황

○ Plant가 위치한 곳은 탄광지역으로 3개소의 사업장이 있었으나 현재는 1곳만 광산이 유지되고 있음.

○ Plant는 예상보다 다소 큰 규모였으며 구축비용에 약 200억원이 소요되었다고 함. Coal Bed methane(CBM)을 원료로 하여 합성가스를 제조하는 실험을 수행하기 위하여 탄광지역에 설치되어 있으나 현재는 모든 시험을 마치고 운전이 중단된 상태임. 대규모 plant의 운전과 연구는 1999년 9월부터 2000년 12월까지 수행되었음. 주로 대규모 plant의 장기 운전하에서 고성능 DME 합성공정에 대한 기술을 확립하고, 대규모로 DME를 생산하기 위하여 scaling-up에 필요한 상세 자료를 확보하는데 목적이 있었음. 운전은 약 2-3개월씩 6번에 걸쳐 운전을 마쳤음.

○ 이 운전기간에 생산된 DME는 약 400톤이며, 일부는 연구기관 등에 기증하고 대부분은 소각하였다고 함.

○ 현재 소속 근무자들은 쿠시로 공항 근처에 건설중인 100 ton/day DME plant 건설 현장에서 근무하고 있음.

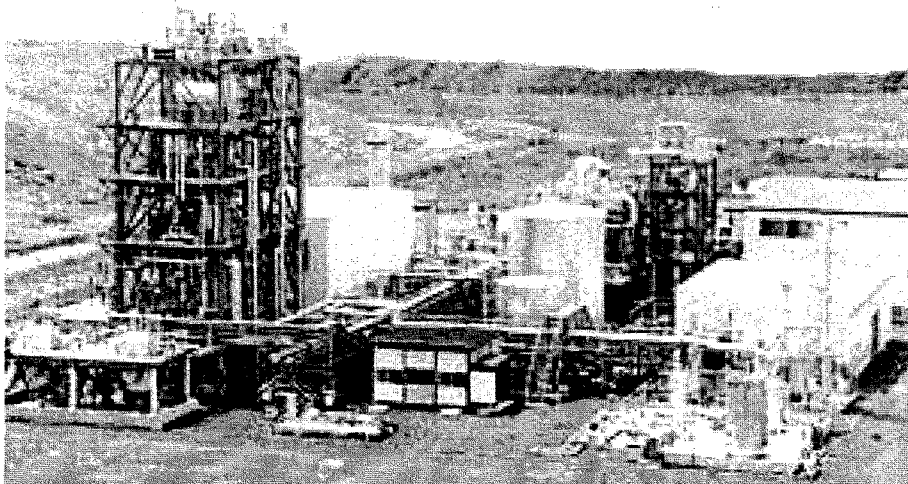


사진 1. 쿠시로 공장 전경

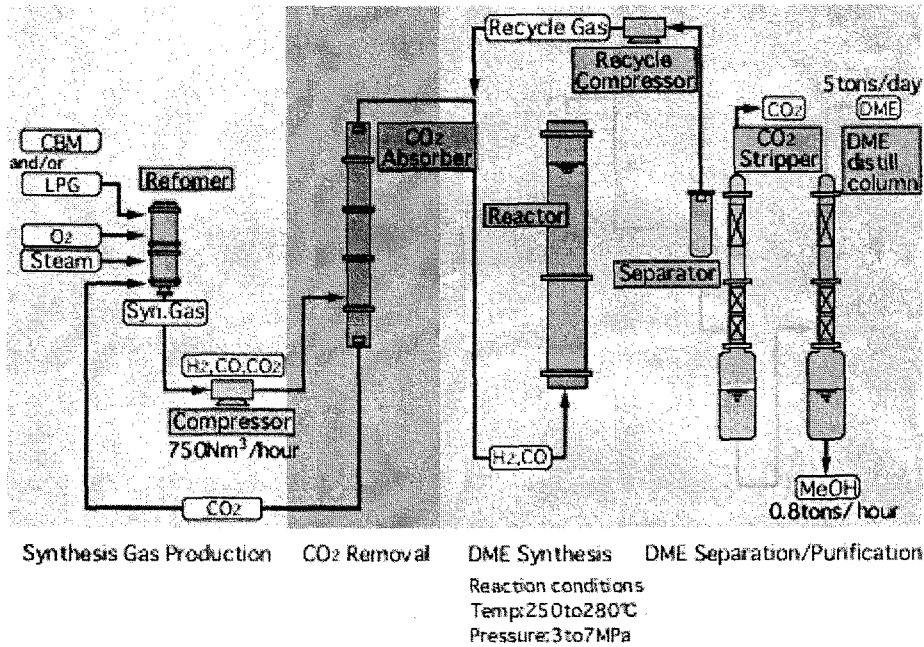


그림 1. 5ton/day DME pilot Plant 공정 개략도

나. 주요 연구 결과

- DME의 직접 합성법에서 per-pass 합성가스 전환율은 50% 이상이고 생성물 DME의 선택도는 90% 이상이었음.
- 전체 합성가스 전환율은 최소 95% 이상
- 생성된 DME의 순도는 최소 99.5% 이상
- 세계 최초로 100% coal bed methane으로부터 DME를 직접 합성하는데 성공
- plant는 일산 5톤 규모로 설계되었지만 일일 생산량이 5.7톤에 달하는 것으로 나타남
- 1,650 시간동안 반응 시스템의 안정적인 운전이 유지됨.
- DME slurry bed reactor를 scaling-up 하는데 필요한 자료를 확보함.

다. 합성가스 제조용 원료

- 합성가스 제조에는 석탄, LPG, LNG를 원료로 사용하여 시험하였음.
- CBM 반응 설비는 plant 바로 옆에 위치하고 있으며, LPG 저장용기를 갖추고 있음.
- LNG의 경우 배관으로 공급되지 않아 탱크로리를 사용하여 시험하였다고 함.
- 이 plant의 경우에는 주로 LPG를 사용하여 시험함.
- 현재 수행중인 100ton/day plant에는 LNG를 원료로 사용할 예정이나 천연가스가 공급되지 않는 지역이기 때문에 탱크로리로 LNG를 공급하고, plant에 대형 LNG 저장 탱크의 건설도 포함되어 있음.

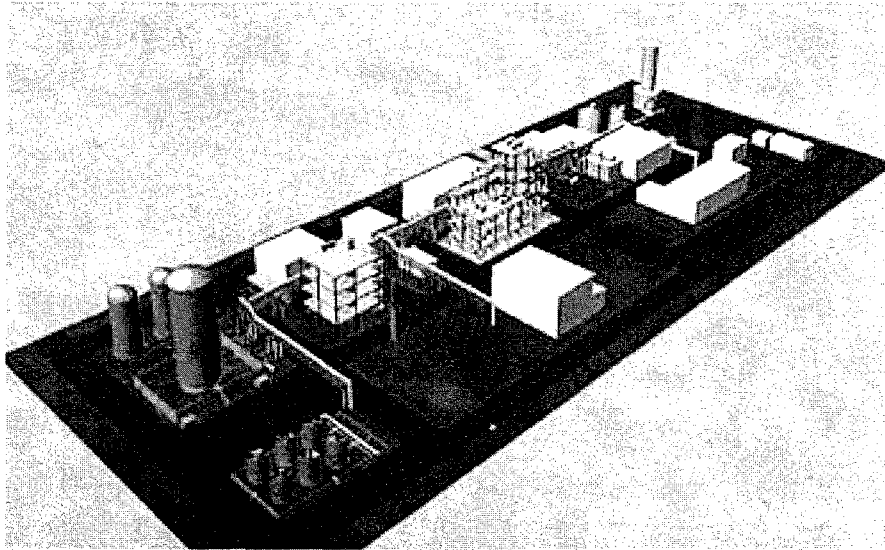


그림 2. Conception of the 100 tons/day DME Direct Synthesis Pilot Plant

※ 운전시 주의사항

- (1) CO의 누설을 감지할 수 있는 감지기를 10곳 이상의 주요 지점에 설치하여 Control room에서 확인할 수 있게 함.
- (2) 아세틸렌-산소 농도를 모니터링하여 폭발을 방지하고 있음.
- (3) 합성가스 반응기 운전에도 상당한 주의를 기울여야 반응기 손상을 방지할 수 있음.

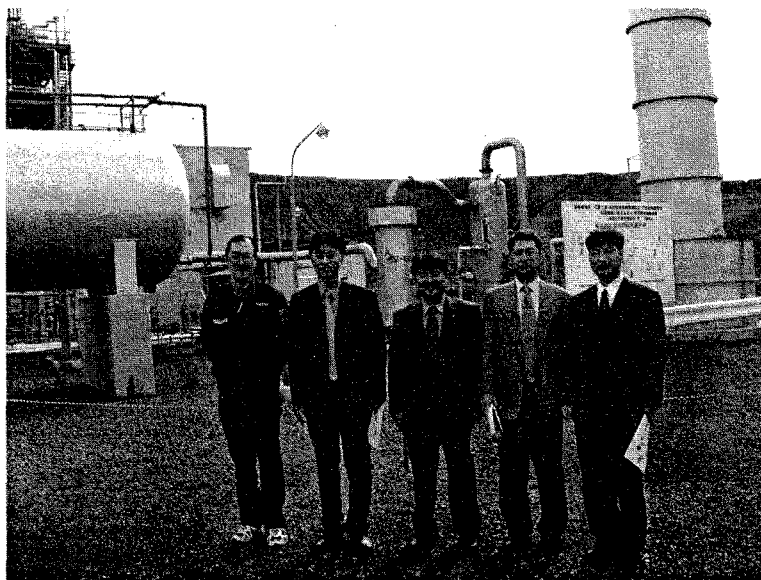


사진 2. 「5 ton/day plant」 연구수행자와 함께

### 3. 50kg/day DME plant (NKK 연구소) 방문

#### 가. 현황

2001년 4월 Kawasaki Steel Corporation ("KSC")과 NKK Corporation ("NKK") 통합하기로 합의하여 현재 JFE사로 개명되었음. 연구소는 NKK의 공장이 위치한 가와사키에 있음.

- DME development Inc. 의 현황 video 자료
- DME 연구 개발 현황 및 전망에 대한 토의
- 50 kg/day plant 설비 견학 및 토의

#### 나. 토의 내용

##### (1) DME 제조 공정 관련

액상 슬러리 반응기는 고정층 반응기에 비하여 반응열의 처리에 있어 큰 장점을 가지고 있음.

50kg/day Pilot Plant에서는 크기와 설계에 차이가 있는 2가지 반응기 3개를 갖추고 다양한 조건에서 실험하고 있음

NKK의 개질 촉매와 DME 제조 촉매의 특징 등에 관한 정보는 제공하지 않았다.

공정중에 발생된 CO<sub>2</sub>의 회수하여 공정에 재사용되고 stripper를 통해 분리하고 있음.

##### (2) 시장성

일본의 DME 시장은 디젤 대체 연료, 발전용 연료, 연료전지, 가정용 연료 등으로 수요를 개발중에 있으며 아시아 시장에서 수요가 크게 늘어날 것으로 전망

##### (3) NKK의 DME 전략

NKK는 DME가 차세대 에너지원으로 가능성에 확신을 갖고 사업에 진출하게 되었으며, 앞으로의 중국, 인도 등 아시아 시장에 에너지 수요가 크게 확대될 것으로 판단하고 장기 계획과 비전을 가지고 있다.

3,000 ton/day 생산규모가 되면 5\$/MMBTU 정도로 경제성을 확보할 수 있을 것으로 기대하고 있다. 2006년부터는 호주 등에 1,000kTPA 규모의 상업용 Plant를 추진할 계획을 가지고 있다.

자동차나 연료 등으로서의 DME 활용에 대한 기초 시험은 끝난 상태이다.

DME 공급을 위한 인프라전략으로 기존의 LPG 스테이션 활용에 대한 기초 연구 및 법규 등의 문제도 준비되어 있다.

#### (4) 한국가스공사와의 협력

아시아 및 세계 DME 시장에서의 공동진출 방안은 언급한바와 같이 일본내의 9개 회사가 이미 컨소시엄을 구성하고 있기 때문에 참여하고 있는 각 회사의 동의가 필요하다고 함. 프로젝트가 진행될 때마다 컨소시엄을 구성하기 때문에 현재는 어려움이 있음.

DME 제조 공정(액상슬러리 반응기술)에 대한 NKK와 한국가스공사의 공동연구방안은 기술협력 형태 등으로 가능성은 있음.

#### 다. 연구시설 현황

○ 우리 연구원이 수행중에 있는 50kg/day 급 plant와 같은 규모인 설비가 운전중에 있음.

○ 1989년에 기초연구를 시작으로 1995년에 본 plant를 완성하였음.

○ 우리원이 건설중인 plant와 달리 합성가스 제조 공정 시설은 포함되어 있지 않으며,

○ 수소와 일산화탄소를 원료로 하여 slurry 반응 DME 제조 공정을 시험하는 시스템으로 구성되어 있음.

○ 현재도 계속 운전되고 있으며 연구가 진행중에 있음.

○ 수소 가스는 NKK 제철소의 부생가스를 이용하고 있으며, 일산화탄소를 압축가스 실린더로 공급하는 가스 저장고를 갖추고 있음

○ slurry 반응기를 3개 갖추고 있으며, DME의 분리 시설은 포함하고 있지 않음.

### 제 3 절 일본 NKK Pilot Plant 방문 출장 소감

1. 일본은 정부의 지원을 받아 약 2,000억원의 예산으로 100ton/day DME 직접 합성 개발 프로젝트를 추진하고 있음. 일본은 Slurry 반응을 이용한 DME 직접합성 기술에 있어서 선진기술을 보유하고 있는 연구소와 현장을 방문하여 실용적인 연구와 실험을 바탕으로 선진기술 Know-How을 축적하고 있는 연구현장에서 실험, 연구방향 및 기술을 습득할 수 있는 기회였다고 사료되며
2. 우리 연구실에서 수행 중에 있는 “일산화탄소를 이용한 DME Pilot Plant 공정 개발”도 일본에 비해서는 늦었지만, 우리가 다음 단계의 목표로 하고 있는 Plant 규모를 실제로 볼 수 있어 개발 목표 설정 및 방향을 실감할 수 있었다.
3. DME 개발 사업이 규모에 있어 많은 예산과 인력이 요구되는바 우리나라도 여러 연구기관과 기업이 정보교환 및 협력을 통하여 정부의 적극적인 지원하에 사업을 추진한다면 빠른 시간내에 일본 수준을 따라잡을 수 있을 것으로 생각되었다.
4. 따라서, 세계수준의 연구를 위해서는 연구에 있어서 더 많은 각고의 노력과 특

히 촉매 개발 등 기초 기술부터 Plant 설계 능력을 배양하고 논문과 해외학회 발표를 통하여 많은 홍보로 우리공사 연구개발의 위상을 높여야 한다고 사료된다.



사진 3. NKK의 50kg/day Plant 설비를 견학하고

왼쪽부터 K. Okuyama (Senior Research Engineer), Dr. T. Shikada (manager), Dr. Y. Ohno (President), 서정철, 이승호, 조원일, 유용호

## 제 7 장 참고문헌

- [1] M.A. Pena, J.P. Gomez and J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.*, 144 (1996) 7.
- [2] M.C.J. Bradford and M.A. Vannice, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 41(1) (1999) 1.
- [3] X. Li, J.-S. Chang, M. Tian and S.-E. Park, *Appl. Organometal. Chem.*, 15 (2001) 109.
- [4] J.R. Rostrup-Nielsen and J-H. Bak Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.
- [5] W. Cho, Y. Baek, Y.C. Kim and M. Anpo, *Res. Chem. Intermed.*, 28(4) (2002) 343.
- [6] W. Cho, Y. Baek, S.K. Moon and Y.C. Kim, *Catal. Today*, 74 (2002) 207.
- [7] M.A. Pena, J.P. Gomez and J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.*, 144 (1996) 7.
- [8] S. Hamakawa, R. Shiozaki, T. Hayakawa, K. Suzuki, K. Murata, K. Takehira, M. Kiozumi, J. Nakamura and T. Uchijima, *J. Electrochem. Soc.*, 147(3) (2000) 839.
- [9] D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K.C.C. Kharas and J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 132 (1991) 117.
- [10] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, J.S. Foord, M.L.H. Green, C.P. Grey, A.J. Murrell and P.D.F. Vernon, *Nature*, 344 (1990) 319.
- [11] H.-S. Roh, K.-W. Jun, S.-C. Baek and S.-E. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 23(6) (2002) 793.
- [12] J.-S. Chang, X. Li, K.-W. Jun, H.-S. Roh, Y.-K. Park and S.-E. Park, *Proc. 2000 Annual Meeting, AIChE, Atlanta*, 8 March, 2000, 104.
- [13] W. Pan, J. Zheng, and C. Song, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep.*, 47 (1) (2002) 262.
- [14] T. Inui, *Catalysis*, 16 (2002) 133.
- [15] G.J. Tjatjopoulos and I.A. Vasalos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 1410.
- [16] H.-S. Roh, K.-W. Jun, W.-S. Dong, S.-E. Park and Y.-S. Baek, *Catal. Lett.*, 74 (2001) 31.
- [17] *Natural Gas Conversion V*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier Science (1998) 119.
- [18] R. Kieffer, E. Ramaroson, A. Deluzarche, Y. Trambouse, *Appl. Catal.*, 4 (1982) 281.

- [19] MacDongall, L. A. *Catal. Today*, 8 (1991) 337.
- [20] Y. Z. Han, K. Fusimoto, T. Shikata, proceedings of the 14th international pittsburgh coal conference (1997).
- [21] T. H. Fleisch, P. C. Meurer, *Fuel Tech. Manage.* 6 (1994) 54.
- [22] K. W. Jun, W. J. Shen, K. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* 20 (1999) 9.
- [23] T. H. Fleisch, A. Basu, M.J. Gradassi and J.G. Masin, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 117 (1997) 107.
- [24] Japan Chemical Week, Jun. (1997).
- [25] 백영순, 김보영, 조원일, “21세기 신연료 에너지 디메틸에테르(DME)의 기술개발”, *공업화학*과 *전망*, 54 (1999) 2.
- [26] J. Guo, Y. Niu, B. Zhang, proceedings of the 14th international pittsburgh coal conference (1997).
- [27] Y. Ohno, N. Inoue, T. Ogawa, M. Ono, T. Shikada and H. Hayashi, *NKK Technical Review*, 85 (2001) 23.
- [28] Y. Adachi, M. Komoto, I. Watanabe, Y. Ohno and K. Fujimoto, *Fuel*, 79 (2000) 229.
- [29] X.D. Peng, B.A. Toseland and P.J.A. Tijn, *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 2787.
- [30] T. Mii and K. Hirotani, Presented to WPC Asia Regional Meeting, Sep. 17-20 (2001) Shanghai China



# 【 부 록 】

# 이산화탄소로부터 메탄올 및 DME 제조공정 개발

## 제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 위탁과제 “이산화탄소로부터 메탄올 및 DME 제조공정 개발” 의 보고서로 제출합니다.

2003. 6. 16

위탁연구기관명 : 한국과학기술연구원

위탁연구책임자 : 정 광 덕

연 구 원 : 주 오 심

: 김 선 진

: 조 성 훈

: 오 준 우

: 김 지 현

: 이 재 희

# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 제 1 절 연구개발의 목적

## 제 2 절 연구개발의 필요성

### 1. 연구개발의 경제·사회·기술적 중요성

#### 가. 기술적 측면

(1) DME는 LPG와 같은 물리적 특성을 가진 물질로 현재까지 알려진 디젤엔진의 대체연료중 가장 우수한 대상물질로써 중장기적으로도 대단히 중요한 과제이다.

(2) DME의 디젤엔진으로서의 장점은 다음과 같다.

(가) 경유대체를 위한 DME의 장점

배기가스 정화기 없이도 미국 캘리포니아 ULEV (Ultra low emission vehicles 중형차) 기준을 무난히 통과함. 표2에 DME 배기가스의 실험결과를 나타내었다.

표 1. DME 배기가스 실험결과 (C&EN, May 29 (1995) 37)

Emissions, g/brake hph	ULEV	Test with DME
일산화탄소	7.2	3.2
질소 산화물	2.5	2.4
탄화수소	1.3	0.21
분진	0.05	0.033
포름알데히드	0.025	0.022

(나) 우수한 승차효과: DME를 디젤연료로 사용하는 경우 소음과 진동이 가솔린 엔진수준으로 개선됨

(다) DME는 표 2에 나타난 바와 같이 우수한 연료기능을 갖는다.

- 기존 디젤엔진을 일부 수정 보완하여 사용가능
- 디젤엔진을 사용함으로써 에너지 효율이 가솔린 엔진보다 높다.

(라) 대도시에 산재해 있는 LPG 충전소의 활용가능

표2 DME의 디젤연료로서의 우수성

	DME	Methanol	천연가스	디젤
에너지 출력	1	1	2	1
출력	1	2	3	1
배기가스				
-NOx	1	2	1	3
-Soot	1	1	1	3
-HC/CO/CO2	1	3	3	1
-Aldehydes	1	3	1	2
엔진가격	1	3	3	2
크기/무게/가격	2	3	3	1
에너지당 가격	2	3	2	1

나. 경제·산업적 측면

(1) 국가에너지 체계에서의 DME의 중요성

(가) 현재 국내 에너지 체계에서의 중동 원유 의존도 심각 다변화 필요

(나) 국내 경유시장 (수송용기준 연간 약 6조원, 전체수용 약 10조이상)을 감안할 때 환경 친화적 디젤엔진의 수요증가 및 신 산업창출

(2) 우리나라에서 디젤엔진 대체연료로 DME를 제조해야하는 이유는 다음과 같다.

(가) 우리나라 대도시의 대기오염의 주범은 자동차 배기가스이다.

(나) 자동차 배기 오염물질중 디젤엔진에 의한 배출이 70 % 이상을 차지하고 있다.

(다) 표 3에 나타난 바와 같이 우리나라의 디젤엔진 차량의 비중이 세계에서 최고의 수준이다.

(라) 대도시의 대기오염을 제거하려면 가솔린 엔진보다 디젤엔진용 대체연료연료 개발이 필수적이다.

(마) 우리나라는 차량용 LPG충전소를 운영하고 있어 LPG와 비슷한 특성을 가진 DME를 자동차 연료로서 사용하기 위한 infrastructure를 이미 구축하고 있다.

표 3. 디젤엔진의 국가별 차량비중

국가	한국	일본	미국
디젤엔진 차량비중	32 %	19 %	3 %
전체자동차중 디젤차량의 배기가스의 비중	70 %	54 %	13 %

다) 사회·문화적 측면

사회 문화적으로 쾌적한 환경에 대한 요구가 증대하고 있어 청정생산기술의 개념에서의 환경문제의 접근이 점차 중요해지고 있다. 이러한 측면에서 청정한 연료의 사용은 대단히 중요하다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1 절 기상 DME 제조공정

서론에서 언급한 바와 같이 기상 반응에 의한 DME 제조공정은 Mobil사에 의해 처음 개발되었으나 지금은 Haldor Topsoe에 의해 주도되고 있다. Haldor Topsoe는 구리-산화아연계열의 MK-121 촉매를 메탄올 촉매로 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. 구리 함유촉매에 대한 연구는 활성을 높이는 것보다는 비활성화를 억제하는 방향의 촉매개발이 중요하며 이런 의미에서 Cu-Zn-Co-Al

(Russia), Cu-Zn-Cr-Al (Shell Oil), Cu-Zn-Cr (Air Products) 등의 촉매가 특허로 등록되었다. 산 촉매로서는 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 2에 나타내었다. 이 그림에서 autothermal reforming에 의해 합성가스를 제조하고 반응중 생성된 이산화탄소를 제거한 후 DME 반응을 수행하여 DME

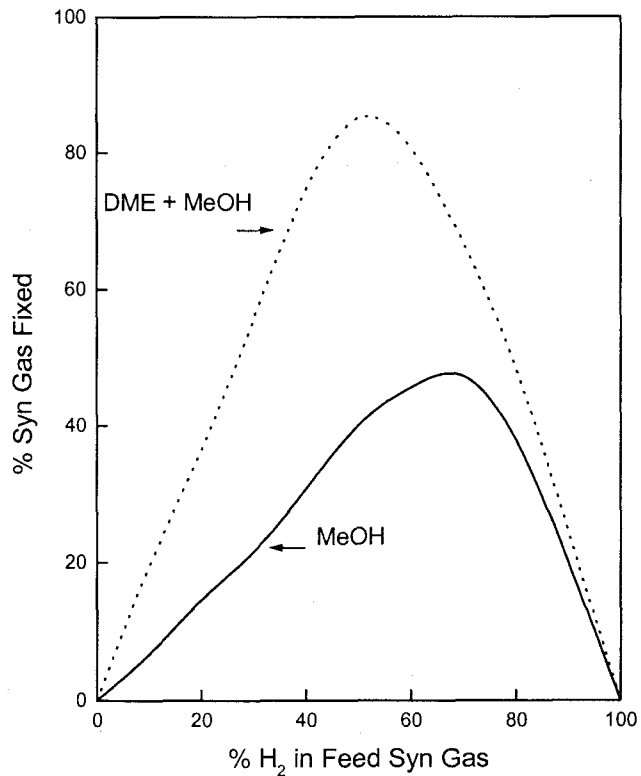


Fig. 1. Equilibrium Utilization of synthesis gas at 260 °C and 50 atm

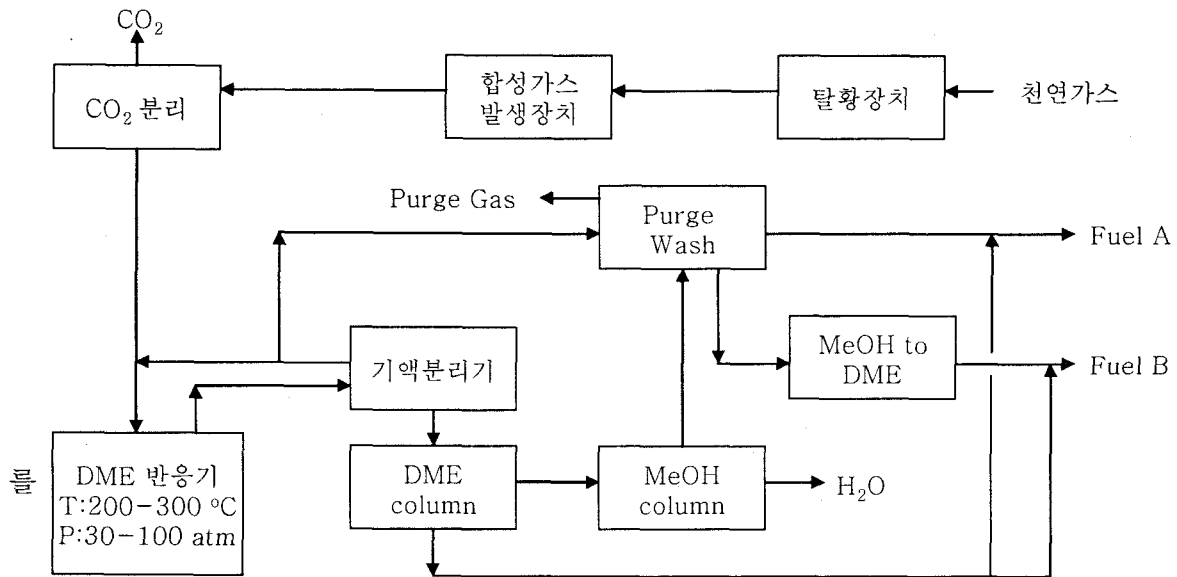


Fig. 2. Block Diagram of DME process of Haldor Topsoe

제조하고 H<sub>2</sub> 및 CO가 함유된 가스와 CO<sub>2</sub> 및 DME가 함유된 가스를 메탄올 quenching에 의해 분리한 후 CO<sub>2</sub>를 제거하여 DME 및 메탄올 혼합물 (Fuel A)을 얻는 공정으로 수행된다. 이 공정에서 DME반응에 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 20 wt% 함유된 DME 생성물이 디젤엔진의 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 산 촉매에 공급하여 잔존 메탄올을 DME로 전환시키는 개념에 의해 목적하는 조성의 연료용 DME 혼합물(Fuel B)을 제조하는 공정을 제시하였다.

현재, 기상반응에 의한 DME제조공정은 BP가 주도한 India consortium이 채택하는 DME 제조공정으로 7000 TPD의 생산공정이 추진되고 있다.

## 제 2 절 액상 DME제조공정

액상 DME제조공정은 Akron 대학의 이선규교수가 주도하는 팀과 Air Products에 의해서



초기 주도되어 연구되었다. 액상 DME제조공정은 발열반응을 제어하기가 용이하다는 장점을 갖고 LPMeOH 공정과 유사하게 LPDME 공정이란 이름으로 개발되었다. 촉매는 역시 기상 DME반응과 유사하게 Cu-Zn 계열의 촉매가 사용되었고 산 촉매가 첨가된 혼합 촉매가 사용되었다. 액상 DME촉매역시 sintering이 비 활성화의 원인으로 제시되었고 비 활성화된

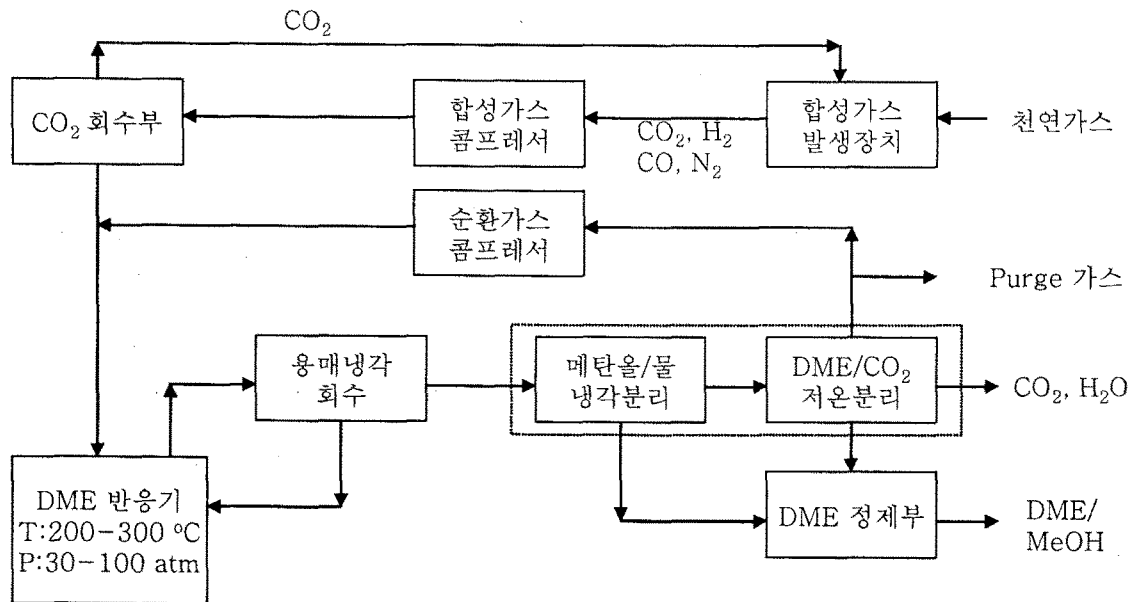


Fig. 3. Block Diagram of DME process of NKK

촉매의 소성을 시킴으로써 구리촉매가 redispersion 되면서 재활성이 가능하게 되며 이는 기상반응의 경우 산소를 반응중에 투입함으로써 재 활성화되는 현상과 유사한 현상으로 해석된다. 액상 DME촉매의 경우는 sintering에 의한 비 활성화와 더불어 촉매에 함유된 ZnO가 녹아 나오는 현상이 발생하게 되는 데 이에 대한 비 활성화방지책 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-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 산촉매로는 알루미나, 실리카, 제올라이트중에서 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 비 활성화에 대해 사용촉매를 분리해 제거하고 새 촉매를 연속으로 공급하는 촉매시스템을 채택하였다. 공정에 대한 block diagram을 그림 3에 나타내었다. NKK공정의 특징은 개질반응에서 발생하는 이산화탄소를 분리후 메탄개질반응에 다시 사용함으로써 전체의 수율을 높이는 시도를 하였다. DME합성반응 후 생성되는 이산화탄소를 분리하여 다시 개질반응에 사용하는 공정에 대해서는 발표된 자료마다 다소 차이가 있어 명

확하지는 않으나 에너지 소비의 측면에서 고압반응에서 발생한 이산화탄소 가스를 다시 저압의 반응에 사용하는 것은 현실적인 선택이 아닌 듯 하다. 이 공정에서는 DME 합성 반응에 공급되는 H<sub>2</sub>/CO 비가 1-1.2를 유지하는 것이 유리한 것으로 제시하고 있다. 액상반응에서 DME합성반응의 조건은 기상반응과 큰 차이가 없다. 생성된 생성물은 저온 분리기에 의해 수소와 CO를 함유하는 합성가스와 CO<sub>2</sub>, 메탄올, DME를 함유하는 물질로 분리되고 또 CO<sub>2</sub>는 메탄올/DME 혼합물과 분리되어 메탄올/DME 혼합물은 최종적으로 DME와 메탄올로 분리됨으로써 순수한 DME를 얻게 된다. 순수한 DME, 메탄올, CO를 분리한다는 의미는 물질수지에 의한 효율이 증대하는 만큼 분리에너지비용이 많이 든다는 것을 의미하므로 Topsoe의 분리전략과 비교해 볼때 어느 공정이 유리할 지는 쉽게 평가하기가 어렵다. NKK는 5 TPD의 pilot plant의 운전에 이어 2002년 7월 100 TPD 규모의 Demo plant를 건설하기로 하였으며 이 consortium에는 NKK외에 8개의 회사들이 참여하고 있으며 2006년까지 운전 후 2500 TPD의 상용화공장을 목표로 움직이고 있다.

### 제 3 절 국내의 기술현황.

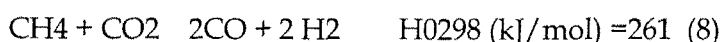
국내에서는 기상반응으로는 KIST와 화학연구소에서 DME합성에 대한 연구를 수행한 바가 있다. 화학연구소에서는 실험실 규모의 DME연구를 수행해 왔고 KIST에서는 4.2 kg/day 규모의 메탄올/DME pilot 설비를 운전완료하였다. 액상 슬러리반응으로는 KIER에서 공정측면에서의 DME합성연구를 수행하였다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 이산화탄소 개질촉매에 대한 연구

#### 1. 이산화탄소 개질반응 개요

메탄의 이산화탄소 개질반응은 1920년대 후반 Fischer와 Tropsch에 의해 처음 연구되었으며, 촉매반응으로서의 본격적인 연구는 1980년대 이후에 시작되었다. 그 역사는 오래되지 않았으나, 촉매계 및 반응특성상 수증기 개질반응과 유사하여 상업화의 가능성이 높으며 지구 온난화의 주원인으로 지적되고 있는 이산화탄소의 저감 또는 화학자원으로의 활용으로 탄소자원의 재활용과 환경처리 기술로서 그 중요성이 점차 부각되고 있다.



메탄의 이산화탄소 개질반응(8)은 수증기 개질반응에 비해 격렬한 흡열반응인 동시에 높은 일산화탄소 함량비의 합성가스를 얻을 수 있다는 특징을 지니고 있다.

메탄의 이산화탄소 개질반응의 반응조건에 따른 특징으로  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  비의 증가에 따라 메탄의 전환율은 증가하고 이산화탄소 전환율은 감소하며  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 > 3$  이거나  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 < 0.4$ 인 경우 상대적으로 작은 농도의 반응물의 전환율은 100%에 이른다고 알려져 있다[18]. 또한 수소 및 일산화탄소의 수율은  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ 인 경우에 최대로 얻어지며  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ 인 합성가스가 얻어진다.

반응온도에 따른 영향은 수증기 개질반응에서와 마찬가지로 온도 증가에 따라 메탄과 이산화탄소의 전환율은 증가되며, 반응압력이 증가함에 따라 이산화탄소의 평형 전환율은 감소한다. 그리고  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 > 1$ 의 조건에서는 압력이 증가함에 따라 메탄의 전환율은 감소하는 반면에 이산화탄소 전환율은 증가한다. 또한 수소 수율은 감소하고 일산화탄소 및 수증기의 수율은 증가하는데, 이것은 압력증가에 따라 수성가스 전환반응의 평형이 더 유리해 지기 때문이다.

Haldor-Topsoe에서는 메탄 개질반응의 산화제로서 수증기와 이산화탄소를 함께 사용하는 이른바 SPARG(Sulfur Passivated Reforming)공정을 제시한 바 있다. SPARG공정이란 개질공정의 운전 시 Ni 촉매에서 코크 형성을 유발하는 활성점을 황에 의해 봉쇄하고 개질반응의 활성점은 그대로 유지시켜 코크 침적을 막는 방법이다. 수증기와 이산화탄소를 함께 사용한 경우의 천연가스 개질반응의  $\text{H}_2/\text{CO}$  몰비에 비해 상당히 낮출 수 있어 과잉의 수소를 제거할 필요 없이 보다 다양한 공정에 이용할 수 있는 가능성을 제시하고 있다.

이산화탄소 개질반응은 열역학적으로 코크 생성반응이 우세하여 촉매의 비활성화가 심각한 것으로 알려져 있다. 이산화탄소 개질반응을 위한 촉매 설계 시 수증기 개질반응의 촉매로서 사용된 금속의 활성도를 판단의 기준으로 사용하고 있다. 수증기 개질반응을 위한 촉매로 특히 Rh와 Ru은 동일 함량에서 Ni, Pt, Pd에 비해 활성이 10배 이상 크다고 보고되고 있지만, 공업적으로는 가장 경제적인 Ni을 수증기 개질촉매로 사용되고 있어 이산화탄소 개질반응을 위한 촉

매연구도 Ni촉매를 중심으로 이루어지고 있다.

이산화탄소 개질반응에 관한 연구는 현재까지 주로 촉매 및 반응조건의 선별에 초점이 맞춰져 있다. 이산화탄소 개질반응의 촉매는 처음에 수증기 개질촉매를 그대로 적용하면서 개선되기 시작하였지만, 수증기 개질촉매를 이산화탄소 개질반응에 적용할 경우 코크 생성에 의한 촉매 비활성화가 너무 심해 촉매 비활성화를 억제하기 위한 촉매 설계 방법들에 대한 연구가 이루어지고 있다.

이산화탄소 개질반응의 촉매로서 귀금속 담지 촉매는 1990년에 처음 소개되었는데 Cheetham 그룹과 미국의 Richardson 등은 Ir과 Rh 담지 촉매를 특허화 하였다. 최근에는 네덜란드 Lercher 그룹에서 Pt/ZrO<sub>2</sub> 촉매를 이산화탄소 개질반응의 상업용 촉매로서 개발하였다.

이산화탄소 개질반응 촉매연구에서 황을 이용한 초기 비활성화, 알칼리 금속이나 염기성담체의 사용이 코크 생성을 억제한다는 연구 결과가 발표되었다. Vernon 등은 Ir과 Rh 담지 촉매가 좋은 활성을 가지며 알루미늄을 담체로 한 촉매 상에서 활성은 Ir > Ni = Rh > Pd 순 이라고 보고 하였다. 그들은 Ni과 Pd 촉매는 Boudart반응을 촉진시킴으로 인하여 코크 생성으로 인한 촉매의 비활성화가 일어나는 반면, Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 경우 코크 생성으로 인한 활성변화가 없음을 보고하였다. Gustafson 등은 Pt 및 Pd 촉매는 이산화탄소 개질반응에 우수하며, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매는 활성저하가 비교적 작고 안정한 촉매로 제시하고 있다. Solymosi 등은 알루미늄을 담체로 한 귀금속 촉매에 대한 연구에서 450 550℃ 저온에서의 이산화탄소 개질반응 활성이 Rh > Pd > Ru > Pt > Ir의 순으로 감소함을 보고한 바 있다.

이산화탄소 개질반응에서 촉매의 비활성화는 주로 코크 생성으로 인하여 일어난다. 수증기 개질반응에 비해 이산화탄소 개질반응이 코크 생성에 열역학적으로 더 불리하므로, 코크 형성에 특히 민감한 Ni 촉매상에서 코크 생성을 억제하는 촉매설계가 특히 필요하다고 할 수 있다. 귀금속 촉매보다는 기존의 수증기 개질에 사용되는 Ni계 촉매가 경제성에 있어 유리하므로, 우수한 반응특성을 가지는 Ni계 촉매가 요구되고 있다. 또한 코크의 형성에 대한 안정성과 함께 고온에서의 반응시 상변화에 따른 비활성화, 금속성분의 소결 등의 문제 등도 이산화탄소 개질반응 촉매 개발 시 고려되어야 하는 것으로 알려져 있다.

메탄의 개질반응에서 촉매 비활성화의 가장 큰 원인인 누적된 코크를 제거하여 촉매활성을 재생하는 방법은 탄소의 기화법이 주로 이용된다. 즉, 산소, 수증기, 이산화탄소, 수소등은 탄소와 반응하여 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄으로 기화됨으로써 코크 제거가 가능해진다. 실제 공정에서 코크 제거는 코크의 기화속도에 크게 의존하며, 반응기체, 코크 구조 및 반응성, 촉매 활성에 따라 기화속도가 달라진다. 800℃, 0.1기압에서 촉매가 없는 상태에서 각 반응기체의 코크에 대한 기화속도는 O<sub>2</sub>(105)>H<sub>2</sub>O(3)>CO<sub>2</sub>(1)>H<sub>2</sub>(0.003)의 순서로 알려져 있다.

탄소나 코크의 기화는 금속이나 금속산화물 촉매에 의해 크게 촉진된다. 활성있는 탄소의 금속촉매 상에서의 수소나 수증기에 의한 기화는 400℃ 정도에서도 일어날 수 있지만 반응성이 없는 탄소나 graphite계의 안정한 탄소는 기화시키기 위해 700 900℃ 이상의 고온을 필요로 하며, 이 경우 촉매의 소결이 문제가 될 수 있다. 산소는 촉매 존재 하에서 보다 낮은 온도에서 탄소 또는 코크를 제거할 수 있기 때문에 코크가 침적된 촉매의 재생에 공기가 주로 사용된다. 공기에 의한 촉매재생은 완전산화 과정과 유사하기 때문에 금속 산화나 탄소 산화로 인한 국부적

인 고온현상이나 촉매층의 과열로 촉매의 비활성화가 일어날 수 있다

## 2. 실험

### 가. 촉매제조

본 연구에서 사용한 촉매는 합침법으로 제조 하였다. 사용한 전구체 물질로는 Nickel nitrate hexahydrate [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (Junsei Chem)], Copper nitrate를 사용하였다. 담지체는 Gamma-Alumina [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,(Strem)]를 사용하였다. Nickel nitrate hexahydrate, 또는 Cu nitrate를 증류수에 용해시킨 후 담지체인 Gamma-Alumina와 증류수의 혼합물을 첨가하면서 제조하였다. 이렇게 만든 용액을 Rotatory evaporator를 사용하여 수분을 제거하였다. 제조된 촉매는 80℃에서 진공오븐에 넣어 약 24시간 건조시킨 후 전기로에서 3시간동안 소성하였다.

### 나. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 실험장치는 Fig. 2와 같은 통상의 고정층 상압 유통식 반응장치이며 반응기는 내경 8mm, 길이 450mm의 quartz 반응기를 사용하였다. 반응기내의 온도는 촉매층의 중심부에 위치한 K type 열전대(chromel alumel thermocouple)와 온도제어를 위해 비례제어기를 사용하여 적정온도를 유지하도록 하였다. 촉매를 반응기의 중심부에 충전하였고, 촉매층을 지지하기 위하여 석영솜을 사용하였다. 반응기로 공급되는 기체인 메탄, 질소, 이산화탄소는 순도 99.9%이상의 고순도 가스를 사용하였으며 기체의 유속은 Mass flow meter (MFC)를 이용하여

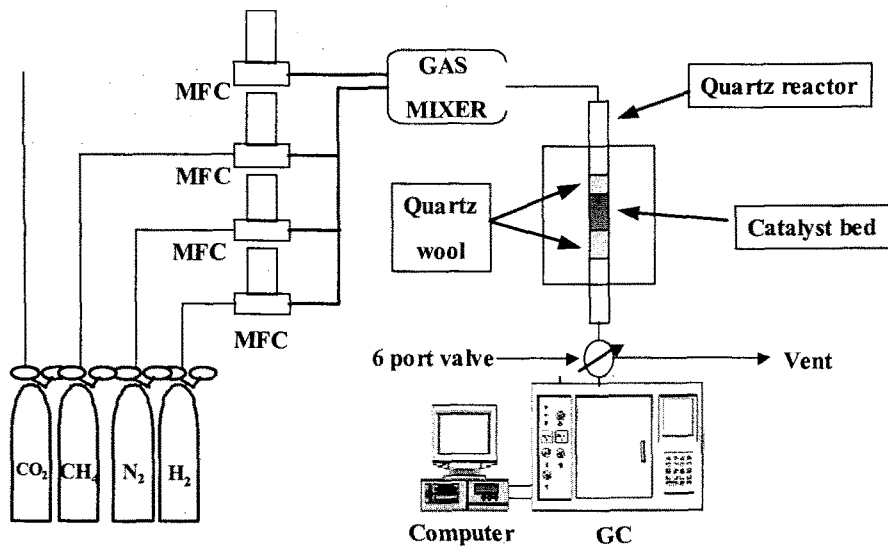


Fig 3-1. Figure of devices

조절하였다. 반응기체는 Mixing chamber를 통과시켜 완전 혼합이 이루어지도록 하였으며 전체유량은 60cc/min을 유지하도록 하였다. 처음 반응기내로 질소를 약 100cc/min 정도로 보내면서 약 30분 가량 전처리 한 후 촉매의 환원은 수소와 질소를 각각 10cc/min과 90cc/min씩 흘려주면서 분당 20℃/min속도로 750℃까지 온도를 상승시킨 후에 750℃에서 2시간 동안 온도를 유지시켜 주었다. 반응기 후단에 생성된 물을 제거하기 위하여 응축기를 설치하였다. 반응물과 생성물의 분석은 G.C (영린 680D)를 사용하였고 G.C column은 Porapak Q column을 사용하였다.

### 3. Ni 담지촉매에서의 탄소침적에 관한 고찰

Ni 담지촉매를 사용하는 경우 Ni의 크기에 따라 비 활성화의 진행속도가 달라지는 것으로 알려져 있고 이러한 관점에서  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 를 제조한 후 환원하는 경우 비 활성화가 억제되는 것으로 알려져 있습니다. 다른 관점에서 촉매의 비 활성화가 되는 원인인 카본의 형성은 반응온도 및 압력에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있습니다. 이러한 열역학적인 관점에서 볼 때 Ni 담지촉매에서 비 활성화는 반응기의 크기 및 담지 촉매량에 따라 크게 변할 수 있다는 의미를 갖게 됩니다. 따라서 이러한 관점에 맞추어 촉매담지량의 영향 및 반응기 크기의 영향에 대해서 고찰하였습니다. 그림 3-2에  $\text{NiAl}_2\text{O}_3$ 를 제조하여 촉매사용량을 50 mg, 100mg, 200mg씩 변화시켜가며 촉매의 비 활성화에 대해 고찰하였고 그 결과를 그림 에 나타내었습니다. 반응온도는 촉매층의 상부를 750 °C에서, GHSV는 18000 mL/gcat.h에서,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  비는 1.0으로 유지하여 실험을 수행하였습니다. 그림에 나타난 바와 같이 동일한 온도, 압력, GHSV에서 촉매의 양을 변화시키는 것만으로 활성이 달라질 뿐 아니라 비 활성화도 크게 달라지는 것을 관찰하였습니다. 이는 이산화탄소 개질반응은 촉매자체의 활성 및 비 활성화억제기능도 물론 중요하지만 반응 중 발생하는 흡열반응에 의해 반응온도가 감소하게 되어 카본의 생성량이 증가하여 비 활성화가 가속된 것으로 추정된다. 촉매의 양에 대한 영향에 추가로 반응기의 크기 또한 촉매의 활성에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단되어 반응기의 크기를 3/8"로 증가시킨 경우 촉매의 양을 50 mg, 100 mg, 200 mg으로 증가시켜가며 실험을 수행하였고 그 결과를 그림 3-3 에 나타내었다. 그림 3-3에서 보면 촉매의 활성은 반응기의 크기가 1/4"인 경우보다 다소 낮은 값을 보이고 있고 촉매의 비활성화는 다소 억제되는 것을 보여주고 있다. 이는 축방향이 길어지는 경우 반응열의 영향이 누적되어 탄소의 침적이 증가하여 비활성화가 촉진되는 데 동일한 촉매의 양이고 반응기의 크기가 증가하게 되면 축방향의 길이가 짧아지게 되어 탄소의 누적이 감소하고 그에 따라 비 활성화가 억제되는 것으로 해석된다. 여기서 반응기의 크기가 커지는 경우 lateral thermal diffusion 속도가 감소하여 축방향의 촉매층 내부의 온도가 감소하는 효과를 가져와 반응활성이 감소하는 것으로 해석될 수가 있다. 그림 3-4에 그림 3-2에서 실험한 촉매 (16시간 반응후 촉매)를 사용해서 침적된 탄소의 특성을 구하기 위해서 TPO (temperature programmed oxidation) 실험을 수행하였고 그 결과를 그림 3-5에 나타내었다.

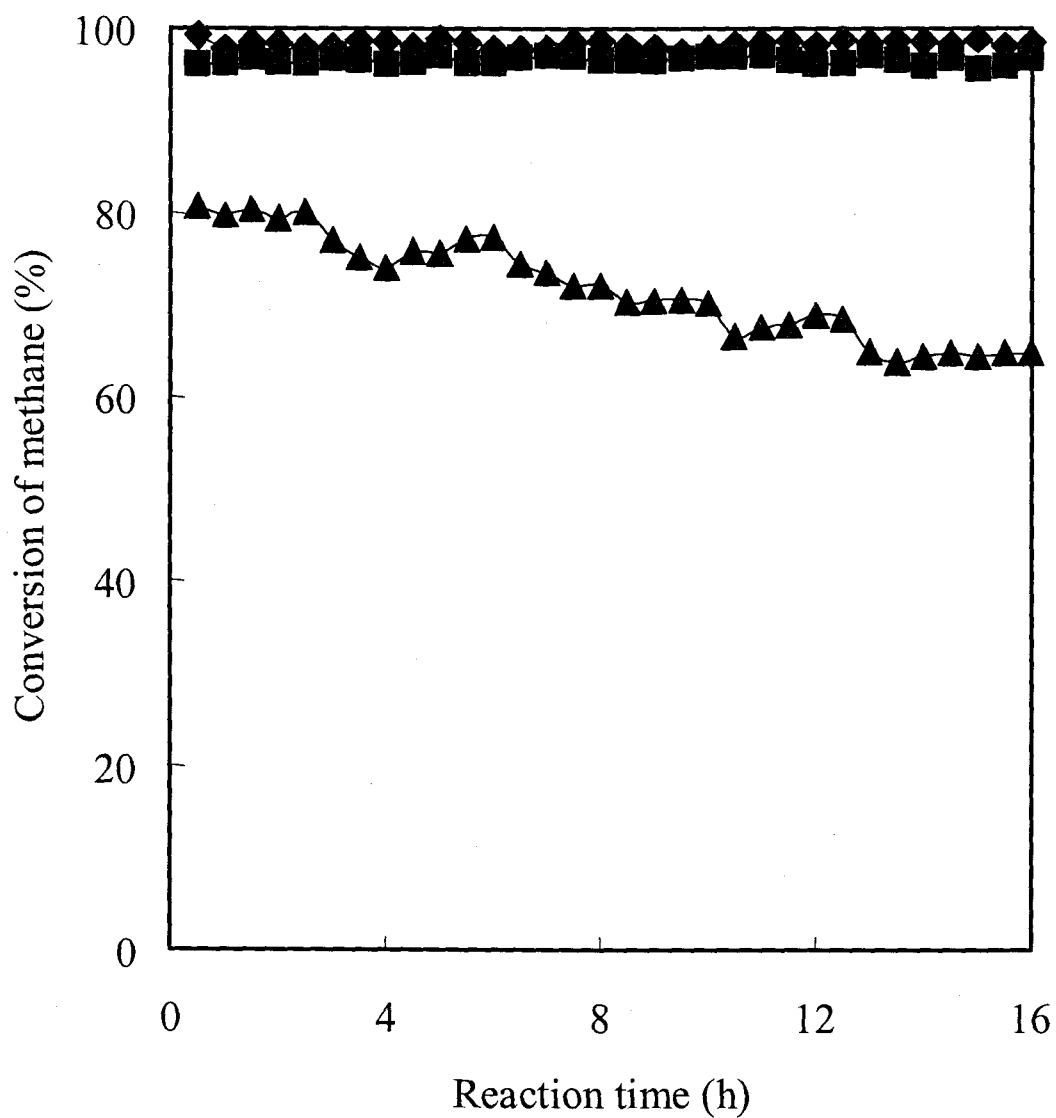


Fig. 3-2. Catalytic activity and stability on 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a 1/4" reactor (T=750 oC, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.0, GHSV=18000 mL/gcat.h): (◆) 50 mg, (◆) 100 mg, (?) 200 mg.

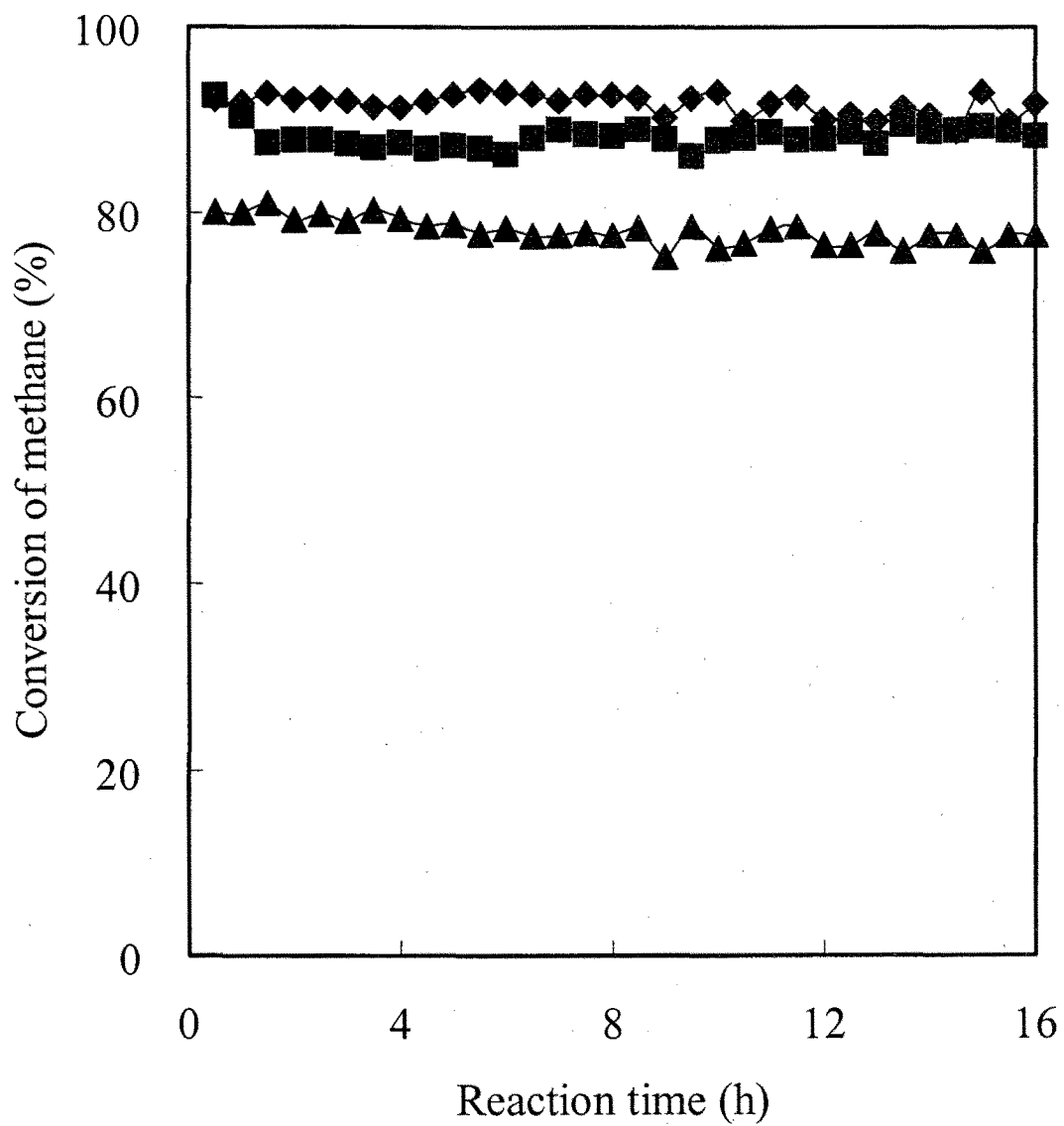


Fig. 3-3. Catalytic activity and stability on 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a 3/8" reactor (T=750 oC, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.0, GHSV=18000 mL/gcat.h): (◆) 50 mg, (◼) 100 mg, (▲) 200 mg.



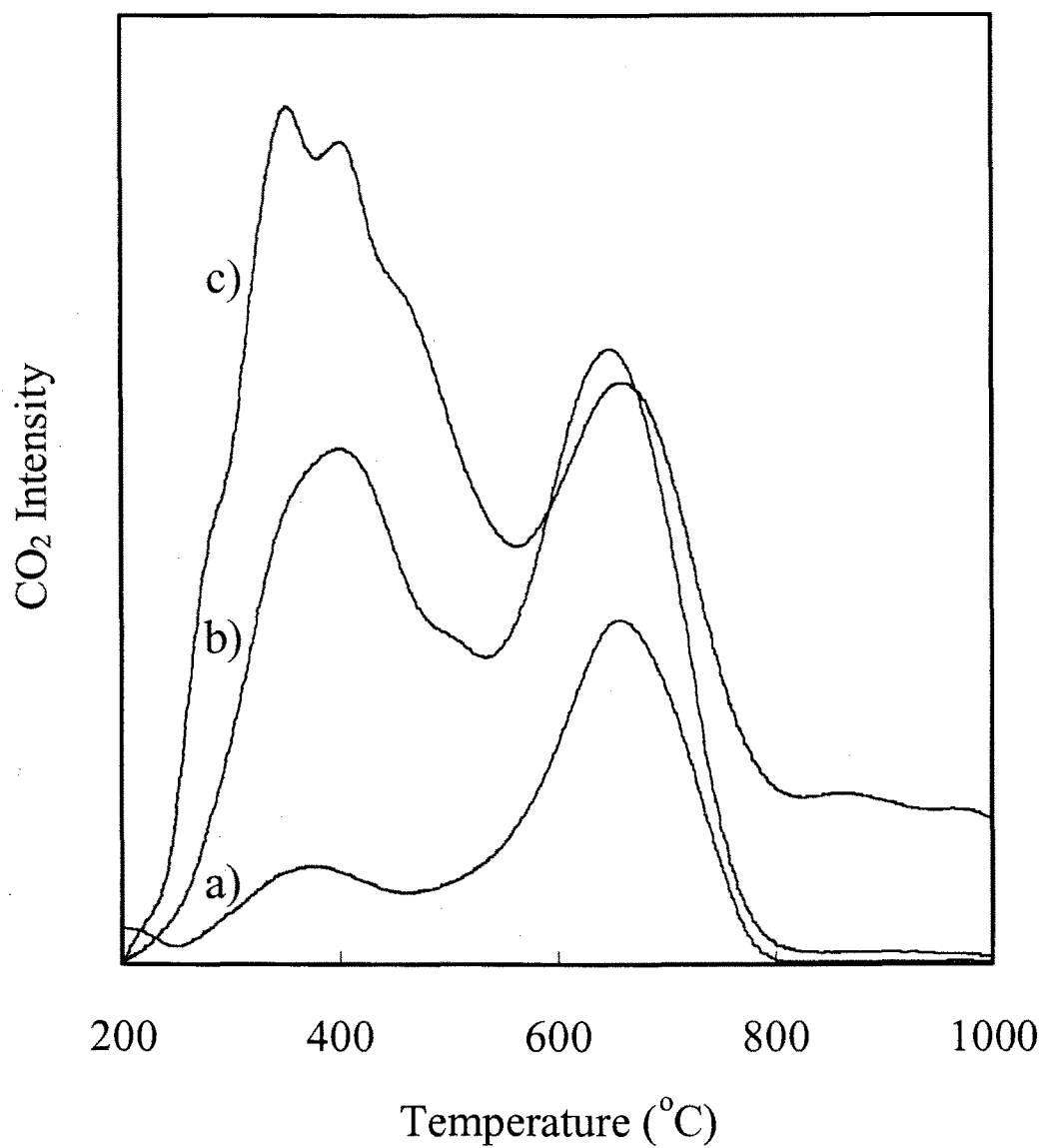


Fig.3-4. TPO spectra with the used catalysts after CO<sub>2</sub> reforming of methane at 750 °C for 16 h with the catalyst of (a) 50 mg, (b) 100 mg, (c) 200 mg.

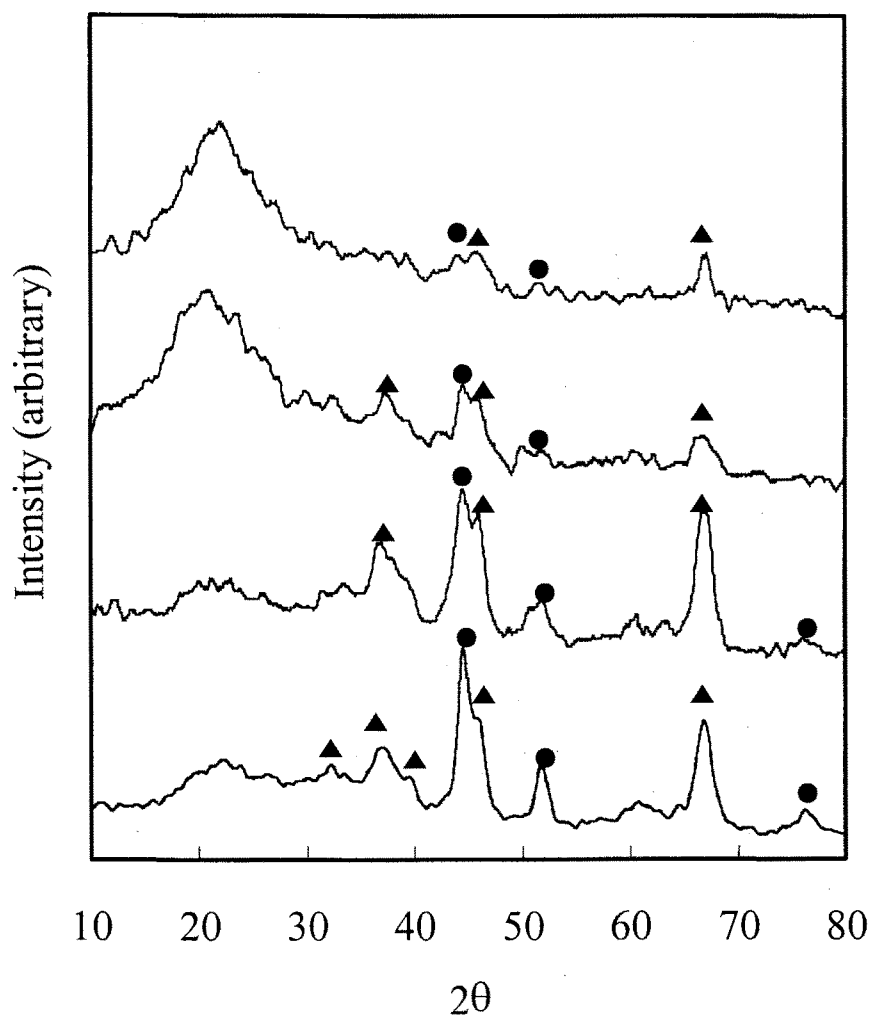


Fig. 3-5. XRD spectra of (a) the reduced catalyst and the used catalysts after CO<sub>2</sub> reforming of methane at 750 oC for 16 h with the catalyst of (b) 50 mg, (c) 100 mg, (d) 200 mg.

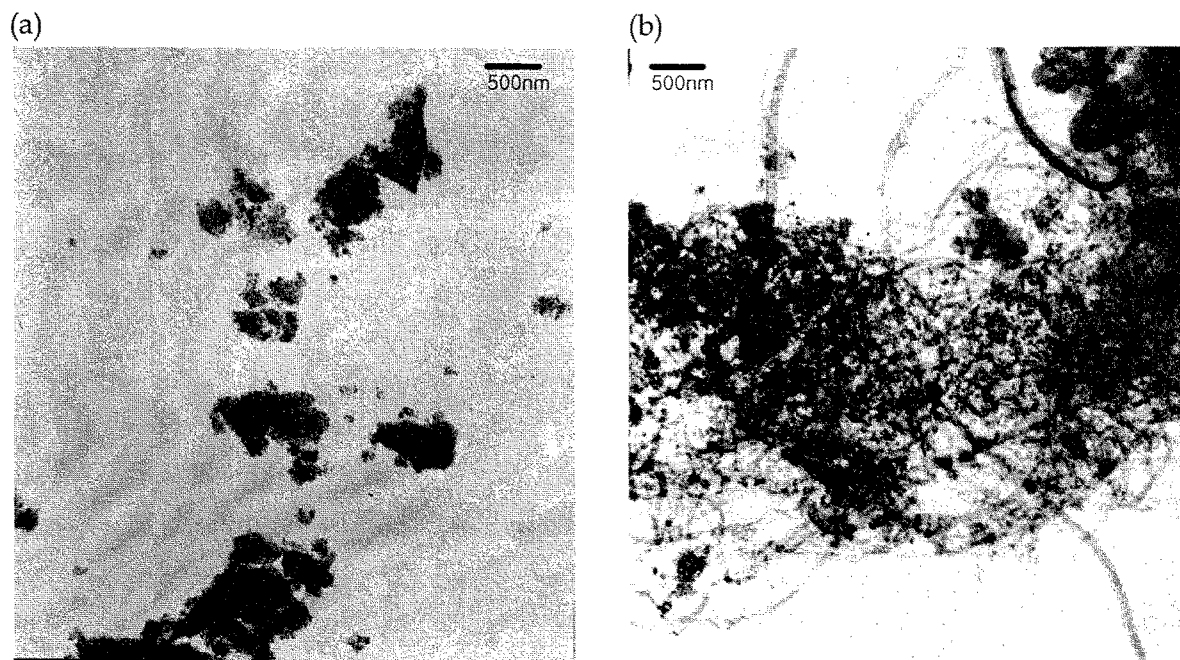


Fig. 3-6. TME images of the used catalysts after CO<sub>2</sub> reforming of methane at 750 oC for 16 h with the catalyst of (a) 50 mg, (b) 200 mg.

Fig.3-4은 촉매상에 침적된 탄소의 물성이 촉매량에 따라 다르다는 것을 보여준다. 50mg 촉매량에 대해 TPO 피크들은 404°C 그리고 662°C에서 나타났다. 550°C 이하의 피크들의 면적은 촉매량에 따라 증가했다. 또한 다른 문헌을 통해 662°C에서의 피크는 graphite carbon임을 확인할수 있었다.

graphite carbon는 반응성이 없기 때문에 촉매 비활성화의 원인으로 생각되어 진다. TPO에서 550°C이하의 피크들의 carbonaceous species는 가역적으로 CO<sub>2</sub> 산화반응에 의해 CO로 전환될수 있다. 다시말해 reverse Boudart reaction ( $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ )에 의해 carbonaceous species는 CO<sub>2</sub>와 반응하여 CO로 될 수 있다. 따라서 반응온도를 낮추면 carbonaceous species가 CO<sub>2</sub>와 반응하여 CO로 되는 전환률이 낮아지게 된다. 반응후 촉매의 TPO 실험은 550°C이하의 carbonaceous species의 양이 반응온도가 낮아짐에따라 증가한다는 것을 보여주고 있다. CO<sub>2</sub> 개질반응은 다음과 같은 흡열반응이다.

따라서 촉매표면의 반응온도가 촉매상의 "cold spot"에 의해 내려갈수 있다고 할 수있다. carbonaceous species의 CO 전환률은 반응온도가 낮아짐에 따라 반응이 억제되며, 따라서 많은 양의 carbonaceous species이 축적되게 된다.

Fig. 3-5는 촉매량이 50mg, 100mg, 200mg 인 경우 16시간 반응후 XRD분석에 대한 결과이다. 26°의 피크는 graphitic carbon임이 확인되었다. 또한 21°의 완만한 피크는 촉매량이 증가함에 따라 증가하였으며, 그것은 TPO에서 550°C이하에 나타난 carbonaceous species임을 확인 할 수 있었다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni의 특성피크는 탄소침적에 의해 현저하게 감소했으며, 따라서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni의 표면이 carbonaceous species에 의해 덮혀있다는 것을 의미한다. 그리고 Ni 금속의 특성 피크가  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 더욱 빨리 감소하였다. 이것은 Ni 금속표면에서 생성된 carbonaceous species이 담체로 spillover되기 때문이다. 탄소가 CO<sub>2</sub>와 반응하여 CO로 전환되는 반응이 촉매독에 의해 억제되기 때문에 이러한 carbonaceous species이 축적되게 된다. 따라서 반응기의 plugging은 XRD의 21°피크에서 확인된 carbonaceous species의 축적때문이라고 결론지을 수 있다.

Fig. 3-6는 반응후 촉매량이 50mg와 200mg인 경우의 TEM 사진이다. TEM에서 Ni 결정의 크기는 50nm이하로 분포되어 있었다. 촉매량이 200mg인 경우 20-100nm의 carbon tuber가 확인되었으나, 50mg인 경우에는 관찰되지 않았다. 이러한 carbon tuber는 TPO 실험에서 550°C이하의 피크로 나타난 carbonaceous species의 증가에 따라 생성되었다고 여겨진다. 또한 TEM 사진에서 검은 점들은 50mg사진보다 200mg에서 더욱 명확하게 관찰할수 있었다. 200mg의 TEM 사진에서 Ni 입자들은 담체와 분리되어 있다. 이것은 carbon tube가 형성되는 동안 Ni 입자들이 담체로부터 떨어져 나왔기 때문이다. 또한 carbon tube의 성장과 carbonaceous species의 축적과의 상관성을 명확하게 설명하기는 쉽지않다. 하지만, carbonaceous species는 carbon tube의 성장과 관련이 있다고 여겨진다.

## 제 2 절 DME 합성촉매에 대한 연구

### 1. DME 합성반응의 개요

DME는 합성가스를 원료로 하여 얻어지며, 합성가스는 천연가스나 바이오매스등을 개질하여 얻을 수 있다. 그림 3-7.에서 보듯이 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 가스를 포함한 합성가스로부터 메탄올을 거쳐 DME를 합성하는 경로를 거쳐 제조된다.

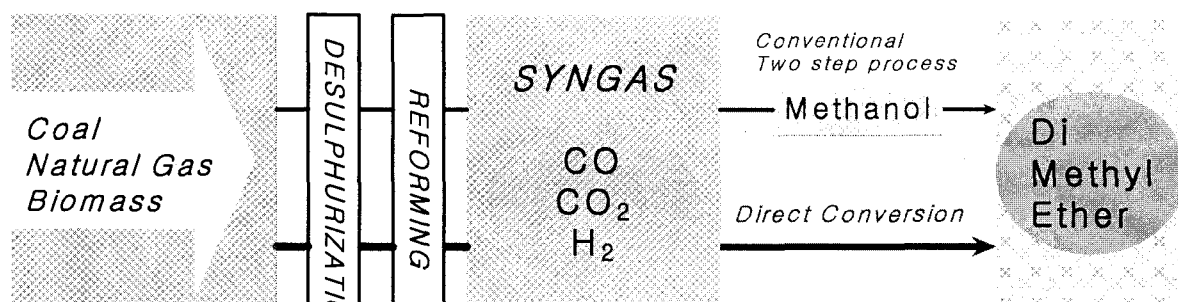


그림 3-7 DME 합성 과정

DME합성의 반응식은 다음과 같다.

표 3-1. DME 합성의 반응식

Reaction	Reaction Heat (Kcal/mol-DME)	Free Energy, ΔG <sub>298K</sub> (KJ/mol-DME)
(1) 2CO + 4H <sub>2</sub> ↔ 2CH <sub>3</sub> OH	+43.4	+90.8
(2) 2CH <sub>3</sub> OH ↔ CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	+5.6	-10.7
(3) CO + H <sub>2</sub> O ↔ CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	+9.8	-16.5
(4) 2CO + 4H <sub>2</sub> ↔ CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	+49.0	+80.1
(5) 3CO + 3H <sub>2</sub> ↔ CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	+58.8	+63.6

반응식 (1)에 의해 생성된 메탄올은 메탄올의 탈수 반응에 의해 제거된다(반응식 (2)). 메탄올 탈수에 의해 생긴 물은 반응식 (3), 수성가스화 반응에 의해 제거되며, 르샤트리에의 법칙에 의해 메탄올 탈수 반응이 더 활발히 진행되게 된다. 수성가스화 반응이 없다면 총괄반응식은 반응식 (4)로 나타낼 수 있다. 전체과정을 나타내는 반응식 (4)와 반응식 (5)는 심한 발열반응으로서, 반응열을 제거하여 반응온도를 제거해야만 촉매의 비활성화를 막을 수 있다.

DME는 통상 메탄올을 탈수하여 얻어지지만, 한 반응기 안에서 메탄올을 합성하고 탈수까지 한번에 일어나는 직접합성법이 많이 연구되고 있다. 종래의 메탄올 탈수반응에 의한 DME제조 기술은 생산효율이 낮고 고가인 메탄올을 원료로 사용하기 때문에 비용이 많이 든다는 문제점이 있었다. 그러나 합성가스로부터 DME를 직접 합성하는 반응은 다

양한 값싼 원료(천연가스, 제철소의 부생가스등)을 활용하며, 메탄올 탈수법에 비해 에너지소비비가 적은 등 제조 가격을 메탄올 탈수법의 2/3정도로 낮출 수 있다 [2].

그림 3-8는 합성가스로부터 메탄올이나 DME를 합성할 때의 평형전환율을 나타낸 그래프이다. 메탄올 합성반응 (1)과 DME 합성반응 (4), (5)는 H<sub>2</sub>/CO의 비율과 반응압력의 함수에 의해 변화됨을 알 수 있다. 반응 (1)과 반응 (4)에서는 H<sub>2</sub>/CO의 당량비율인 2에서 평형전환율의 최대점을 가졌으며, 반응 (5)에서는 H<sub>2</sub>/CO의 당량비율인 1에서 최대의 평형전환율을 나타내는 것을 볼 수 있다. 또한 표3의 반응 자유에너지의 비교 결과로부터 평형전환율이 메탄올 합성에 비해 DME합성의 경우가 매우 크다는 점을 알 수 있으며, 그림 5.를 통해서도 메탄올 합성보다 DME합성 반응에서의 평형전환율이 더 높으며 반응 (5)가 최대 평형 전환율을 보인다. 즉, DME 합성이 메탄올 합성보다 열역학적으로도 매우 유리하다는 것을 알 수 있다.

DME 합성시 또 하나의 고려사항으로 생성물을 기상으로 얻을 것인지 액상DMEf로 얻을 것인지에 대한 문제가 있는데 액상직접합성반응은 액상매체에 고체 촉매를 현탁시켜 수행되기 때문에 반응열을 효과적으로 제거할 수 있다는 장점이 있어서 기존의 기상반응기 보다 반응온도 조절에 유리하다. 그러나 액상반응의 경우에 용제로 쓰이는 고온오일은 물의 용해도가 작아서 역수성가스화 반응을 일으키는데 불리하다는 단점이 있다.

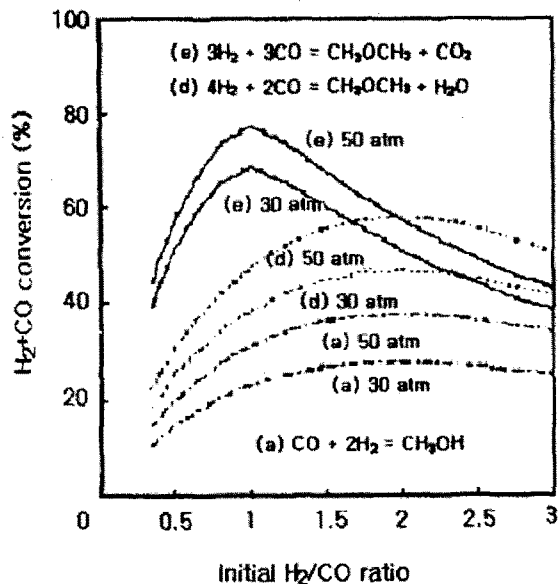


그림 3-8 합성가스의 DME와 메탄올로의 평형전환율 (at 280°C)

표 3-2. 에서와 같이 NKK(일본), Air Product & Chemical(미국) 및 Haldor Topsoe(덴마크) 등에서 DME직접합성법을 연구하고 있으며, NKK사에서는 약 99%의 높은 수율로 DME를 합성하며 나머지 두 회사는 메탄올과 DME를 같이 합성하는 방법을 사용하고 있다.

Table 3-2. DME 직접 합성 프로세스의 비교

Developer	NKK	Haldor Topsoe	Air Products & Chemicals
Syngas resources -H <sub>2</sub> /CO 비율 -반응기 타입	Natural gas 1.0 슬러리상 반응기	Coal 0.7 고정상 반응기	Natural gas 2.0 슬러리상 반응기
Synthesis conditions -Temperatures (°C) -Pressure (atm)	250~320 30~70	250~280 50~100	210~290 70~80
-Conversion (%) (1pass) -Products/yield (%)	55~66 DME/95~99	33 DME+MeOH/30~80	- DME+MeOH/-

직접 합성법에는 메탄올 합성촉매와 메탄올 탈수촉매인 고체산촉매의 혼성촉매가 사용되며, 메탄올 합성촉매로는 Cu/Zn, Zn/Al, Zn/Cr, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr 그리고 Cu/Zn/Co 등의 촉매가 제시되었다. 메탄올 탈수 촉매로는 활성온도 범위가 넓은 silica-alumina가 제시되었으며,  $\gamma$ -alumina는 DME의 선택도를 높이는 촉매로 연구되었다 [8]. 통상적으로 메탄올 합성촉매와 메탄올 탈수 촉매는 기계적으로 혼합하여 혼성촉매로 사용하지만 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5나 H-zeolite Y를 공침하여 높은 선택도를 얻는 결과도 있었으며[9], Pd/zeolite Y 등의 촉매를 사용하는 연구도 있었다.

고체산 촉매를 이용한 메탄올의 탈수에는 여러 가지 메커니즘이 제시되었는데, DME는 Lewis acid-base pair 자리에서 일어난다는 연구가 있었다. 반면 Brønsted acid site와 Lewis base site가 메탄올의 탈수에서 중요한 역할을 한다는 보고도 있었다. 메탄올의 탈수반응에 있어서 고체산의 활성점의 세기가 생성물의 수율 및 선택성에 매우 중요한 역할을 하게 되는데 촉매의 활성이 너무 강한 경우에는 개질에 의한 일산화탄소나 추가 탈수반응에 의한 탄화수소 생성에 의한 반응물의 손실을 무시할 수 없게 되어 전체 공정의 경제성을 오히려 악화시킨다. 현재 국내에서 사용하고 있는 공정에서는 알루미늄 촉매를 사용하여 290~380°C 정도의 반응온도에서 65% 이하의 수율을 얻고 있다. 고체산 촉매의 산점에 대한 이해가 높아지고 활성 및 선택성 조절에 대한 과학적인 기반이 잘 갖추어 촉매개선을 통해 공정을 최적화 해야 할 필요가 있다. 또한 반응 중 발생하는 물에 대한 촉매 비활성화를 억제 할 수 있는 촉매의 개발이 필요하다.

## 2. 실험방법

고체산 촉매에 대해 Na-form과 H-form의 ZSM-5를 Si/Al의 비율을 30, 50, 100로 변화시키면서 제조하였다. NaZSM-5 제올라이트는 구조유도시약(structure directing agent)으로 tetra-propylammonium (TPABr, 98%, Aldrich)을 사용하여 0.1TPABr: 0.1NA<sub>2</sub>O:xAL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1.0SiO<sub>2</sub>: 35H<sub>2</sub>O (x= 0.005 - 0.017)의 조성을 가진 겔을 수열반응으로 제조하였다. TPABr

와 NaOH 그리고 sodium aluminate(99.9%, Strem)를 폴리프로필렌 비이커에서 증류수에 녹인다. 이 용액을 교반하는 동안 fumed silica(Cab-O-Sil M5)를 더한다. 24시간 동안 교반후, 반응물로 생긴 겔을 teflon으로 감은 stainless steel 고압반응기에 넣은후, 150°C 에서 6일간 가열한다. 이렇게 하여 생긴 고체 생성물을 증류수로 여과하고 몇 번 씻어낸 후, 실온에서 말린다. NaZSM-5 제올라이트는 amine template를 제거하기 위해서 550°C 에서 공기 분위기로 15시간 소성시킨다.

HZSM-5 제올라이트는 소성시킨 NaZSM-5에 Amonium ion을 교환하여 만든다. 소성시킨 NaZSM-5는 1.0M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>용액에서 80°C로 12시간동안 두 번 환류시킨다. 증류수로 여과와 세척이 끝난 후 100°C에서 건조시킨다. 이렇게 하여 만들어진 생성물은 500°C에서 4시간동안 소성시킨다.

메탄올 합성 촉매로는 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICI catalyst, KAYALCO 33-5)가 사용되었으며, 반응전에 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 준비한 ZSM-5 촉매와 물리적으로 혼합시킨다.

반응은 고정층 고압반응기 (I.D.:3/8")를 사용하여 수행되었으며, 반응결과물은 GC로 들어가 TCD(thermal conductivity detector)로 실시간으로 분석되었다. 메탄올 탈수 반응 (methanol dehydration)에서는, 반응기에 고체산 촉매를 충전하여 메탄올이 지나가도록 하였다. 이 반응은 대기압 하에서 이루어졌으며, HPLC 펌프(Gilson)을 이용하여 GHSV=6,000- 24,000 ml/ gcat · h의 조건에서 수행하였다. DME 직접합성법에서는 준비된 촉매를 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 분위기에서 300°C에서 3시간 동안 환원시킨다. 그 후 600psi, 6000ml/gcat · h의 GHSV, 250~280°C dml 조건에서 반응가스인 H<sub>2</sub>와 CO (h<sub>2</sub>/CO=1.5)를 흘려준다. NH<sub>3</sub>-TPD는 관형반응기에서 anhydrous NH<sub>3</sub> (99.99% minimum purity, Matheson)가 120°C에서 400mg이상의 촉매를 30분간 통과하도록 하여 측정한다. 흡착이 끝나면 샘플은 He가스로 1시간동안 120°C에서 purge시킨다. TPD 데이터는 승온속도 10°C/min로 실온에서 650°C까지 올리면서 수집한다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### *Na-ZSM-5 와 H-ZSM-5 촉매상에서의 메탄올의 탈수반응*

Fig. 3-9은 250°C, 대기압하에서 NaZSM-5와 HZSM-5 촉매를 사용하여 메탄올의 전환율을 나타낸 그림이다. 실험조건하에서 DME이외의 생성물이 관찰되지 않았기 때문에, DME의 선택도는 100% 였다. HZSM-5의 활성은 NaZSM-5 보다 훨씬 높았으며, Si/Al의 비율이 낮을수록 그 활성은 증가하였다. 이러한 Si/Al 비율에 대한 HZSM-5 의 활성의 의존도에 대하여, NaZSM-5 촉매도 마찬가지로 Si/Al 비율이 작을수록 그 활성이 증가하였다.

NaZSM-5(30)에서의 메탄올에서 DME로의 전환율은 HZSM-5(100)과 유사하다. 그러나 NaZSM-5(50)과 NaZSM-5(100)의 DME로의 전환율은 5%미만이였다. Fig. 3-10는 NaZSM-5 와 HZSM-5의 NH<sub>3</sub>-TPD spectra를 나타내었다. NaZSM-5 촉매는 두 개의 산



점을 가지고 있음을 알 수 있다. 즉, (α) sites는 약 220°C에서 보이며 약한 산점(weak acid sites)을 나타내며, 약 380°C에서 보이는 (β) sites는 중간 산점(moderate acid sites)를 나타낸다. NaZSM-5의 NH<sub>3</sub>-TPD spectra는 (α) sites와 함께 새로운 산점이 나타났다; (γ) sites는 약 500°C에서 peak으로 발견되며, 강한 산점(strong acid sites)를 나타낸다. 그러나, (α) sites에서는 shoulder peak가 발견되며, shoulder peak가 나타나는 온도는 Si/Al 비율을 낮춤에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 그러므로 (α) sites의 shoulder peak는 ZSM-5에서 이온의 위치와 관계가 있다. 저온에서의 (α) sites의 위치와 강도(intensity)는 Na<sup>+</sup>에서 H<sup>+</sup>로의 이온교환에 의해서 많이 바뀌지는 않는데, 이는 산점이 cage내에서의 산점과 관련이 있을 것이라는 점을 나타낸다. 약한 산점(weak acid site)는 외부의 표면이나 밖에 부착한 물질의 타입, 표면산화물과 암모니아 분자와의 상호작용, 혹은 불확실한 수소결합에 의한 hydroxyl group과 관련이 있다는 보고가 있다 [1-2]. (γ) sites가 나타나면서 (β) sites가 줄어드는 점은, (β) sites는 Na<sup>+</sup> 이온과 관련이 있으며, (γ) sites는 H<sup>+</sup> 이온과 관련이 있다는 것을 나타낸다는 점에서 주목할 만하다. LiZSM-5에서 Li<sup>+</sup> 양이온과 관련된 site는 Lewis acid site라고 할 수 있다. 그러므로 (β) sites는 LiZSM-5의 경우에서 유추하여 Lewis acid site이라고 할 수 있다[3-4]. ZSM-5에서 Na<sup>+</sup> 이온을 H<sup>+</sup>로 치환시키면 Lewis acid site인 (β) sites는 Bronsted acid site인(γ) sites로 변한다. NaZSM-5에서 (β) sites의 온도는 Si/Al 비율이 줄어들며 따라 증가하는데 이는 Si/Al비율이 줄어들며 따라서 NaZSM-5의 산 세기가 증가함을 나타낸다. 흥미롭게도 (γ) sites의 온도에서 나타나는 shoulder peak는 NaZSM-5(30)에서도 관찰된다. NaZSM-5에서처럼 HZSM-5에서의 (γ) sites가 나타나는 온도는 Si/Al의 비율이 줄어들수록 증가한다. 또한 (γ) sites보다 높은 온도에서의 shoulder peak가 HZSM-5(30)에서 발견된다.

NaZSM-5(100)촉매는 메탄올 탈수반응에 활성이 없는 것으로 나타났다. 메탄올 탈수에 있어서 산점이 주요한 요인인 것으로 잘 알려져 왔다[5-6]. 비록 NaZSM-5(100)은 중간산세기를 가지고 있지만, NH<sub>3</sub>-TPD spectra에서 450°C이하에서 나타난 acid site는 메탄올에서 DME로 가는 탈수반응에 중요하지 않다는 것을 나타낸다. 이러한 관점에서 세 개의 NaZSM-5중 가장 높은 활성을 나타냈던 NaZSM-5(30)은 NH<sub>3</sub>-TPD spectra에서의 (γ) sites의 존재때문이라고 할수있다. 그러므로 높은 산 세기를 지니는 고체산 촉매는 메탄올 탈수반응에 높은 활성을 보이며, ZSM-5촉매의 (γ) site는 메탄올 탈수반응에 있어서 주요한 요인이라는 결론을 내릴 수 있다.

### *Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZSM-5로 이루어진 촉매에서의 DME 직접합성법*

Table 3-3은 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 NaZSM-5를 혼합한 촉매상에서 반응조건 600 psig, GHSV 6000ml/g<sub>cat</sub>.h, H<sub>2</sub>/CO = 1.5하에서 CO의 전환율과 DME에 대한 선택도와 수율을 나타낸 그림이다. NaZSM-5(100)의 혼합촉매상에서 직접 DME 생성 반응으로부터 DME는 생성되지 않았다. 그러한 이유는 메탄올 탈수반응(methanol dehydration)에 필요한 산점이 존재하지 않기 때문이다. NaZSM-5(30)의 혼합촉매상에서 직접 DME 생성 반응의 활성도는

가장 높았다. DME에 대한 선택도는 CO의 전환율에 상관없이 100%이었다. 이것은 DME가 반응(4)에 의해 생성된다는 것을 의미한다. NaZSM-5(50)의 혼합촉매상에서 CO의 전환율은 NaZSM-5(30)와 그리 차이가 없지만, DME 수율면에서는 훨씬 낮다. NaZSM-5(50)의 혼합촉매의 DME 선택도는 NaZSM-5(30)의 혼합촉매와는 달리 반응온도가 증가함에 따라 증가한다. NaZSM-5(50)의 낮은 메탄올 탈수반응(methanol dehydration) 속도는 메탄올로부터 DME 생성의 전환율을 제한한다. 따라서 메탄올 수율이 높다. NaZSM-5(30)의 혼합촉매와 NaZSM-5(50)의 혼합촉매 모두 CO<sub>2</sub>/DME 비가 1.0-1.2이라는 것은 메탄올 탈수반응(methanol dehydration)으로부터 물이 주로 생성되며 수성가스반응(water gas shift reaction)이 생성된 물을 CO<sub>2</sub>로 모두 전환될 수 있을 만큼 빠르다는 것을 의미한다. Fig. 3-10은 혼합촉매에서 NaZSM-5(100)의 조성에 따른 CO의 전환율과 메탄올 수율을 나타낸 그림이다. NaZSM-5(100)는 중간 정도의 산세기를 가지고 있으며, Table 3-3에서 보는 바와 같이 DME에 대한 활성이 없다. Fig. 3-11은 혼합촉매상에서 NaZSM-5(50)의 조성에 따른 CO의 전환율, DME 선택도와 수율을 나타낸 그림이다. 40% NaZSM-5(50)의 혼합촉매상에서 CO의 전환율과 DME 선택도 그리고 수율은 가장 높았다. NaZSM-5(50) 조성이 증가할수록 메탄올 수율은 감소했다. 혼합촉매상에서 NaZSM-5(50) 조성의 증가에 따라 메탄올 탈수반응(methanol dehydration) 속도는 증가했지만 메탄올 합성속도는 감소했다. 반응(1)에 의한 메탄올 제거로 인한 평형전환율의 이동은 CO의 전환율을 향상시켰으며, 40% NaZSM-5(50)의 혼합촉매상에서 가장 높았다. 지금부터는 메탄올 합성 속도의 감소에 따라 메탄올 탈수반응(methanol dehydration)에 의한 평형전환율 이동된다는 것과 메탄올 합성 속도가 DME 생성반응의 속도를 결정한다는 것에 비중을 두어 알아보려고 한다. Fig. 3-12는 혼합촉매에서 NaZSM-5(30)의 조성에 따른 CO의 전환율, DME에 대한 선택도와 수율을 나타낸 그림이다. NaZSM-5(50) 혼합 촉매와는 달리 20% NaZSM-5(30)인 경우가 CO의 전환율, DME 선택도와 수율이 가장 높다. NaZSM-5(30)의 혼합촉매의 메탄올 수율은 NaZSM-5(50)의 혼합촉매의 메탄올 수율보다 낮다. 그것은 강산단점을 가진 NaZSM-5(30) 상에서 메탄올이 생성되자마자 DME로 탈수된다는 것을 의미한다. 비록 Fig. 3-9에서 보여지듯이 NaZSM-5(30)가 NaZSM-5(50)보다 메탄올 탈수반응(methanol dehydration)속도가 더 빠를지라도 40 wt% NaZSM-5(30)의 CO 전환율이 40 wt% NaZSM-5(50)보다 비슷하거나 다소 낮다는 것은 흥미로운 사실이다. 비록 고체산촉매가 메탄올 탈수반응(methanol dehydration)에 활성이 높아 고유 메탄올 합성속도(intrinsic methanol synthesis rate)가 평형전환율에 의해 제한받지 않을지라도 CO의 전환율은 고체산촉매의 산세기에 상관없다는 것을 의미한다. Fig. 3-12와 Fig. 3-13로부터 DME 합성의 최적의 조성은 고체산촉매의 산세기에 의해 결정된다고 할 수 있다. 왜냐하면 합성가스로부터 DME 합성반응에서 CO의 전환율을 높이기 위한 산촉매의 조성은 산세기에 증가함에 따라 감소하기 때문이다. 우리는 이러한 제안에 대한 확인을 위해 Fig. 3-14에서 보듯이 HZSM-5의 조성을 달리하여 혼합촉매를 제조하여 CO의 전환율과 DME의 선택도를 연구하였다. Fig. 3-9와 Fig. 3-10에 보듯이 메탄올 탈수반응의 산세기와 활성도는 HZSM-5(30) > HZSM-5(50) > HZSM-5(100) 순서였다. CO의 전환율은 HZSM-5의 산

세기와 무관하다는 것을 알수 있었으며 HZSM-5의 최적조성은 NaZSM-5촉매의 조성보다 적었다. 이것은 고체산 촉매의 산세기가 증가함에 따라 최적조성이 감소한다는 것을 의미한다. Fig. 3-12-13에서 최적조성이상에서 고체산의 조성에 따른 CO의 전환율에 대한 그림을 중첩시킨다면, CO의 전환율은  $\pm 3$  %정도안에서 일치하였다. 따라서 최적의 산촉매 농도이상을 가진 고체산 촉매에 대해서는 메탄올 합성 촉매의 고유 메탄올 합성속도가 전체적인 DME 합성속도를 지배한다고 할 수 있으며, 최적농도이하의 고체산조성인 경우에는 고체산 촉매의 산세기에 의해 전체적인 DME 합성속도가 지배된다고 결론 내릴수 있다. 여기서 최적의 고체산 조성은 산촉매의 산세기에 의해 결정된다.

Table 3-3. the conversion of CO and the selectivity of CO to DME on the admixed catalysts of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NaZSM-5 (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:NaZSM-5 = 6:4, Pressure: 600 psig, GHSV: 6000 mL/gcat.h, H<sub>2</sub>/CO: 1.5)

Solid Acid	Temp. (oC)	Conv. (%)	Product Distribution based on carbon (%)			CO <sub>2</sub> /DME ratio
			CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	DME	
Na-ZSM-5 (30)	250	24.5	45.7	6.4	47.9	1.0
	260	35.2	46.5	5.3	48.1	1.0
	270	45.6	46.8	4.3	48.9	1.0
	280	51.6	47.3	3.8	48.9	1.0
Na-ZSM-5 (50)	250	25.2	30.5	43.9	25.6	1.2
	260	34.5	36.5	27.4	36.1	1.0
	270	39.4	39.0	25.5	35.5	1.1
	280	44.1	40.9	21.7	37.4	1.1
Na-ZSM-5 (100)	260	7.4	18.1	81.8	-	-

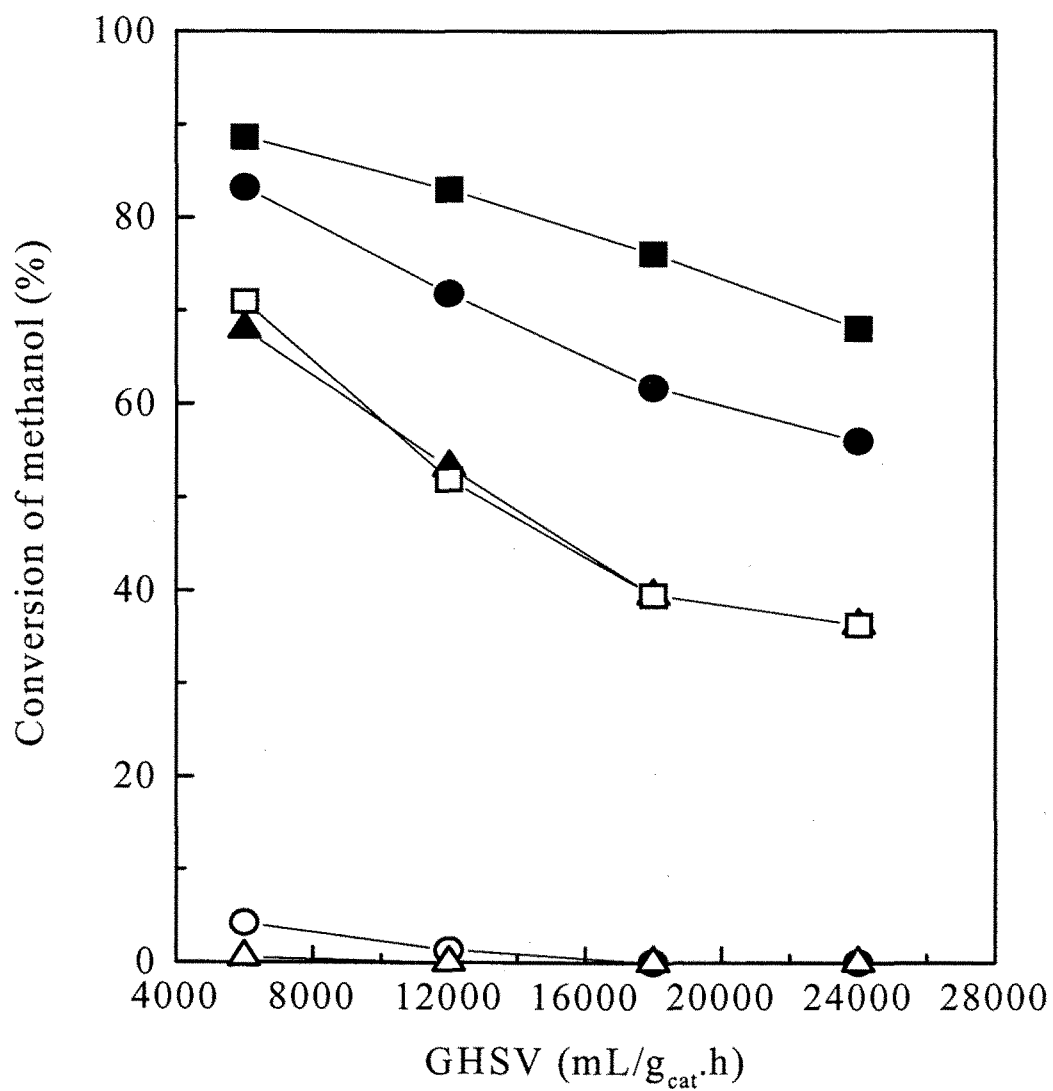


Fig.3-9. Methanol dehydration on ZSM-5 catalysts at 250 oC and atmospheric pressure: (○) HZSM-5(30), (□) HZSM-5(50), (▲) HZSM-5(100), (●) NaZSM-5(30), (■) NaZSM-5(50), (△) NaZSM-5(100).

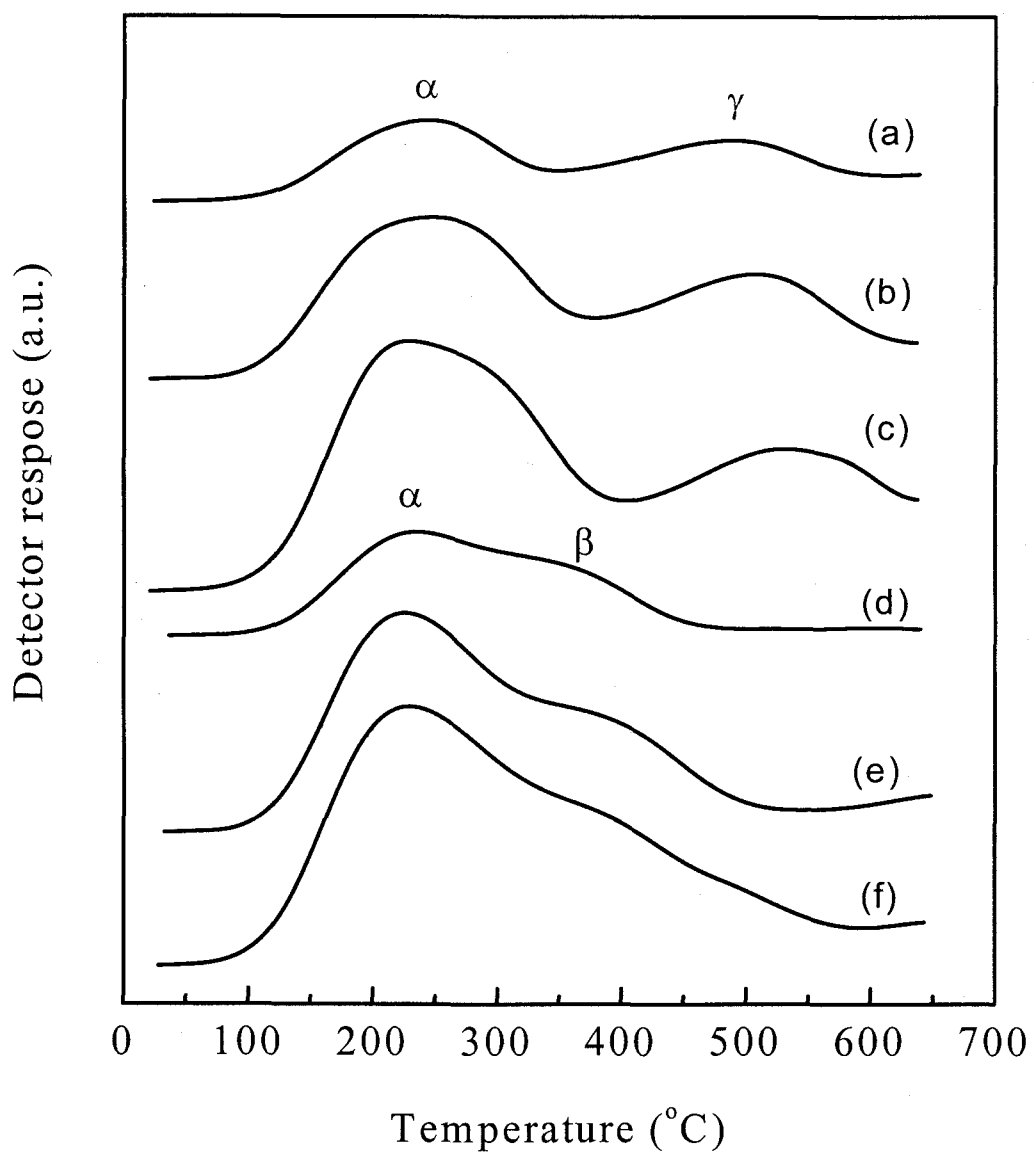


Fig. 3-10. NH<sub>3</sub>-TPD spectra of ZSM-5 catalysts: (a) HZSM-5(100), (b) HZSM-5(50), (c) HZSM-5(30), (d) Na-ZSM-5(100), (e) Na-ZSM-5(50), (f) Na-ZSM-5(30)

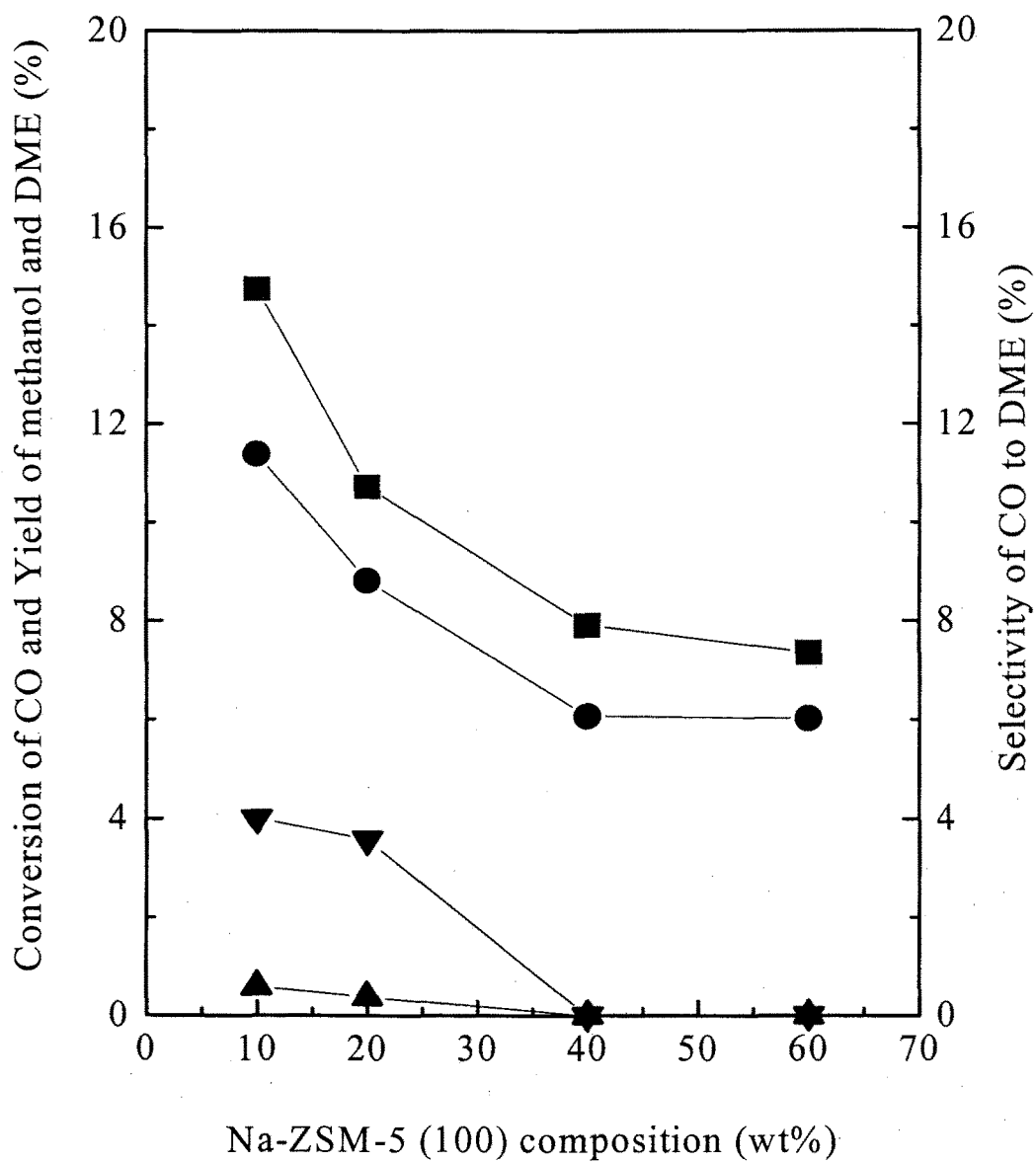


Fig. 3-11. The conversion of CO (●), the yield of methanol (▼) and DME (▲) and the selectivity of CO to DME (★) on NaZSM-5(100) (Temp.: 260 oC, Press.: 600 psig, H<sub>2</sub>/CO:1.5, GHSV: 6000 mL/gcat.h)

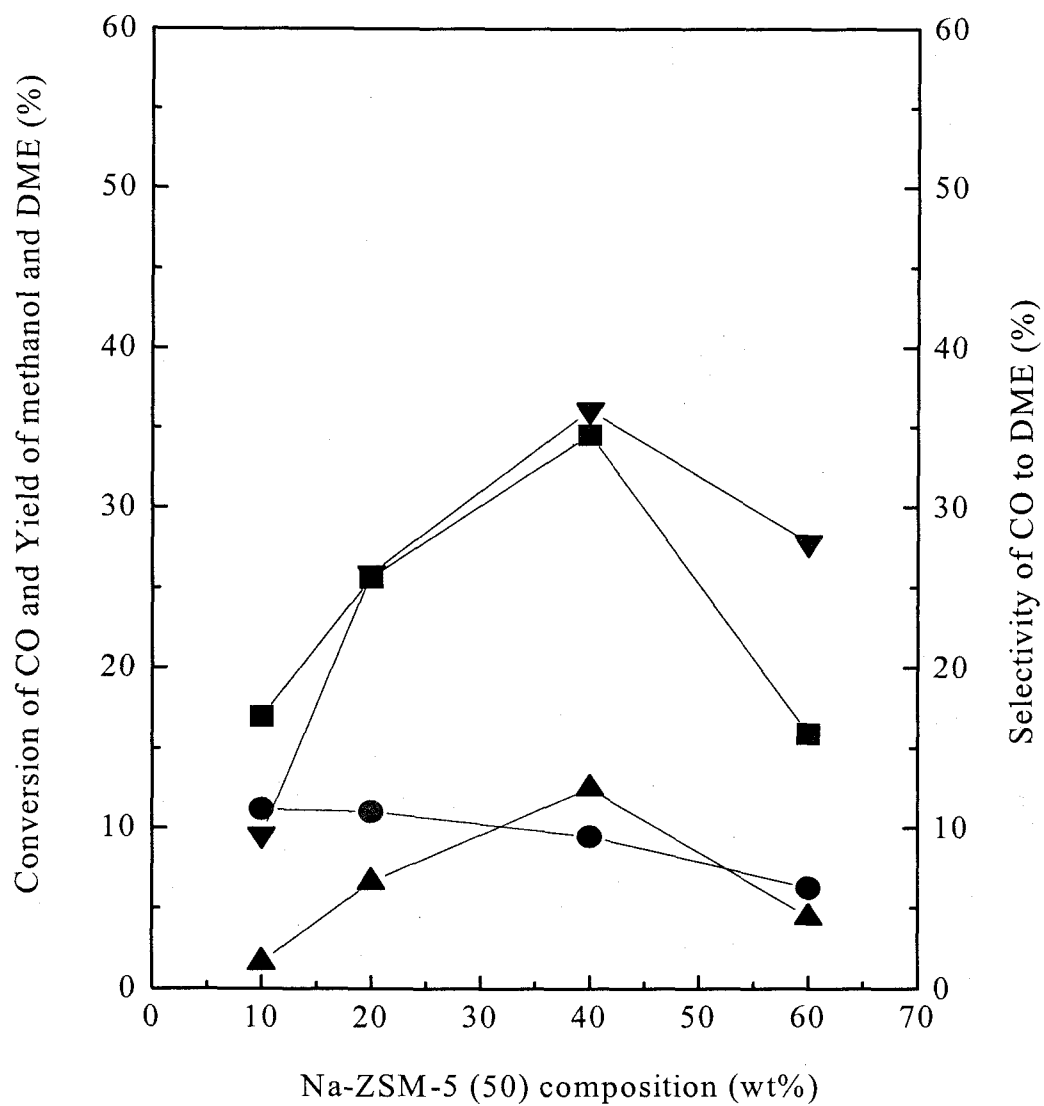


Fig.3-12. The conversion of CO ( $\circ$ ), the yield of methanol ( $\square$ ) and DME ( $\blacktriangle$ ) and the selectivity of CO to DME ( $\blacktriangledown$ ) on NaZSM-5(50) (Temp.: 260 oC, Press.: 600 psig, H<sub>2</sub>/CO:1.5, GHSV: 6000 mL/gcat



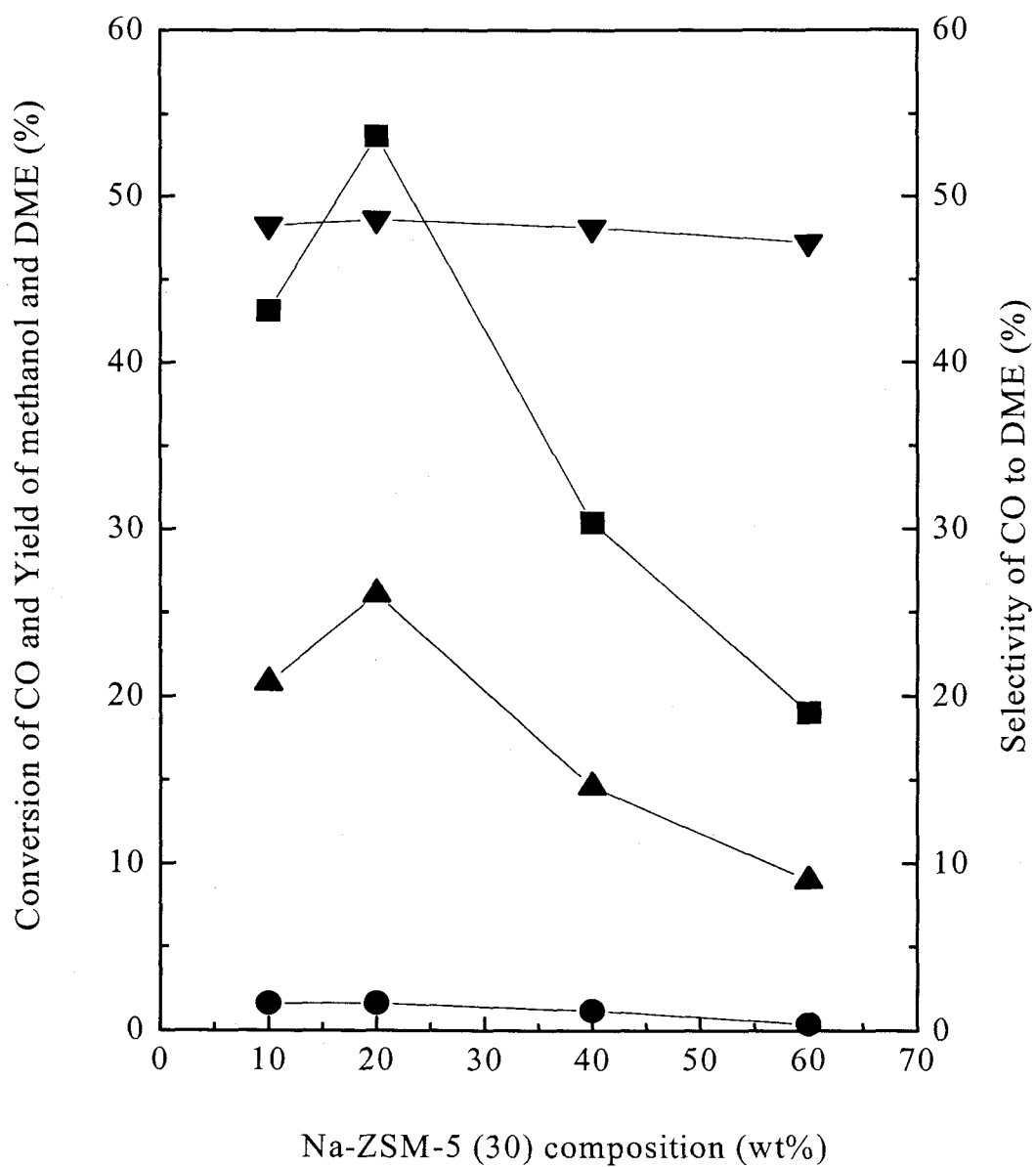


Fig.3-13. The conversion of CO (●), the yield of methanol (▲) and DME (■) and the selectivity of CO to DME (▼) on NaZSM-5(30) (Temp.: 260 oC, Press.: 600 psig, H<sub>2</sub>/CO:1.5, GHSV: 6000 mL/gcat.h).

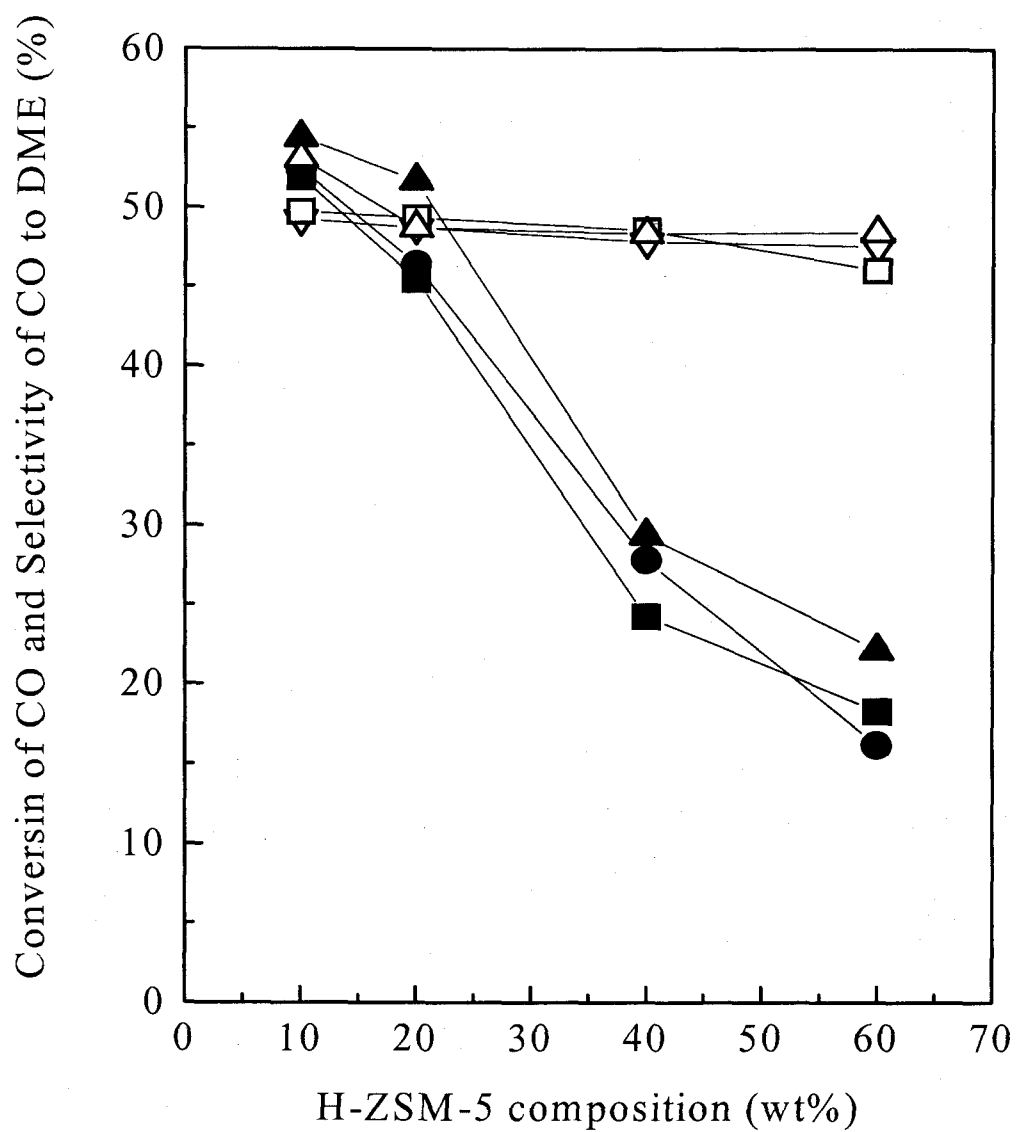
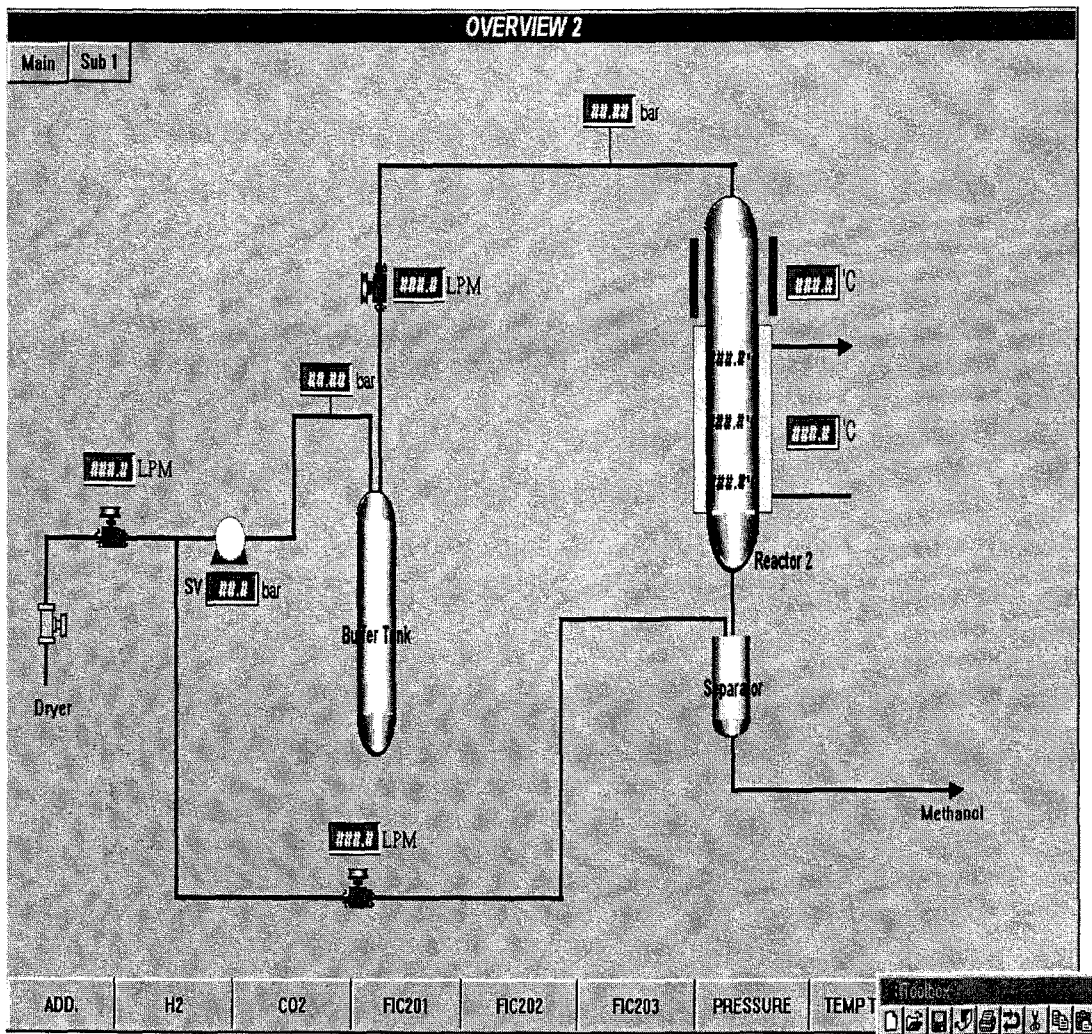


Fig. 3-14. The conversion of CO and the selectivity of CO to DME on HZSM-5(30) (▲, ●) HZSM-5(50) (□, ○) and HZSM-5(100) (△, ○) (solid: conversion, open: selectivity)

### 제 3 절 4 kg/d 벤치장치의 운영 및 결과

제 2절의 연구결과 산 촉매로는 알루미나를 사용하는 경우 충분한 활성을 보였으며 안정성변에서도 우수하여 제올라이트나 sapo등의 구조체보다는 알루미나를 사용하여 실험을 수행하였다. 먼저 촉매의 환원은 1단계연구에서 확립된 환원방법을 사용하여 환원실험을 수행하였다. 기본적인 장치는 아래의 그림에 나타내었다.



기본적인 반응활성을 구하기 위하여 메탄을 촉매와 알루미나를 단순히 혼합한 경우,

메탄올촉매와 알루미늄을 1:1로 혼합해서 성형해서 사용한 경우 두가지에 대한 반응활성을 구하였다. 메탄올촉매는 ICI 촉매를 사용하였고 알루미늄은 Strem Co.의 알루미늄을 사용하였다. 수소에 대한 일산화탄소의 비는 1.5로 고정하였다.

단순히 혼합한 촉매의 경우 온도에 대한 영향을 검토하였고 그 결과를 그림 3-15에 나타내었다. 그림 3-15에 나타나 있듯이 250 °C에서 전환율이 25%이하로 매우 낮고 메탄올과 DME의 생성이 비슷하게 나타나고 있다. 온도가 증가하는 경우 DME의 수율이 상대적으로 증가하면서 선택도도 같이 증가하는 것을 보여주고 있다. 메탄올 촉매와 알루미늄을 단순히 혼합하는 경우 메탄올의 생성속도에 비해서 탈수반응의 속도가 작게 나타나 DME의 수율이 크게 떨어졌지만 반응온도가 증가함에 따라 메탄올의 생성속도증가보다 메탄올 탈수반응의 생성속도가 더 증가하므로 DME의 선택성이 온도가 증가함에 따라 점차 증가하는 것을 보여주고 있다. 메탄올 생성반응은 열역학적으로 온도가 증가함에 따라 평형전환율이 감소하므로 이러한 결과는 열역학적인 관점에서 일치하는 것을 보여주고 있다. 그림 3-16에 GHSV에 대한 영향을 고찰하였다. GHSV의 영향 역시 GHSV가 감소할수록 전환율이 증가하고 DME에 대한 선택성이 증가하는 것을 보여주고 있다. 즉, GHSV의 변화에도 GHSV가 감소할 수록 메탄올합성속도가 증가하는 것보다 메탄올 탈수반응의 증가속도가 더욱 커서 DME의 선택성이 증가하는 것으로 해석할 수가 있다.

각각의 성형된 촉매를 혼합하는 것과 달리 메탄올 촉매 및 메탄올 탈수촉매를 각각 분말로 만들어 혼합한 후 성형한 촉매의 경우 활성의 변화에 대해서 검토하였다. 그림 3-17에 분말혼합한 촉매를 성형한 경우 그림 과 동일한 조건에서 온도에 따른 전환율, DME에 대한 선택성 및 DME수율을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 반응온도에 따른 DME에 대한 선택도는 반응온도에 상관없이 53%정도의 높은 값을 보이고 있고 이는 성형된 촉매를 혼합한 경우의 반응결과와 크게 다른 값을 보이고 있다. 특히, 온도의 변화에 따라, 전환율의 변화에 따라 일정한 DME선택도를 보이고 있다. 이러한 결과는 분말을 혼합해서 사용하는 촉매의 경우 메탄올이 생성되자마자 탈수반응에 의해 DME로 전환되기 때문에 촉매의 혼합을 미세하게 하는 경우 메탄올의 탈수반응속도가 충분히 높은 것을 보여주고 있다. GHSV의 변화에 따른 전환율에 대한 결과는 그림 3-18에 나타내었다. 이 그림에서도 역시 DME의 선택성은 전환율이 60-95%까지 변화하는 것에 상관없이 DME의 선택성이 일정한 값을 보여주고 있다. DME의 선택성이 일정하다는 것은 메탄올이 생성되자마자 DME가 생성된다는 것을 의미하고 있고 탈수반응에 의해 생성된 물은 대부분 이산화탄소로 전환된다는 것을 의미한다. 이러한 선택성의 값이 문헌에 따라 다소 차이가 나는 경우를 관찰할 수 있는데 이는 촉매의 특성에 따른 차이로 보기보다는 분석시 발생하는 오차로 기인한 것으로 추정된다. 따라서 충분히 메탄올 탈수반응속도가 메탄올합성속도보다 높은 경우 DME의 선택성은 촉매의 선택에 큰 변화없이 일정할 것으로 추정된다.

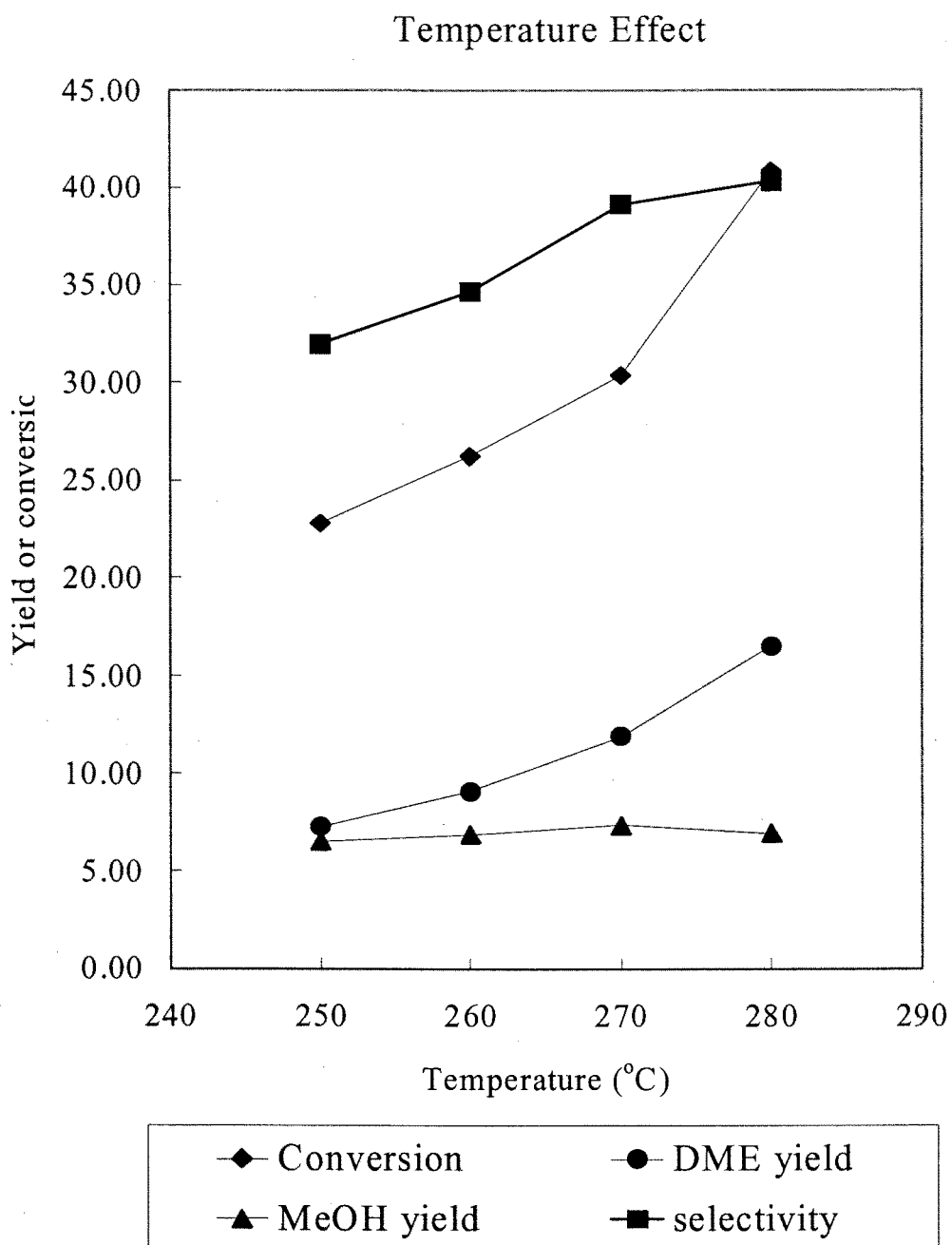


Fig. 3-15. Temperature effect on DME synthesis with the mixed catalysts of pellets

### GHSV Effect

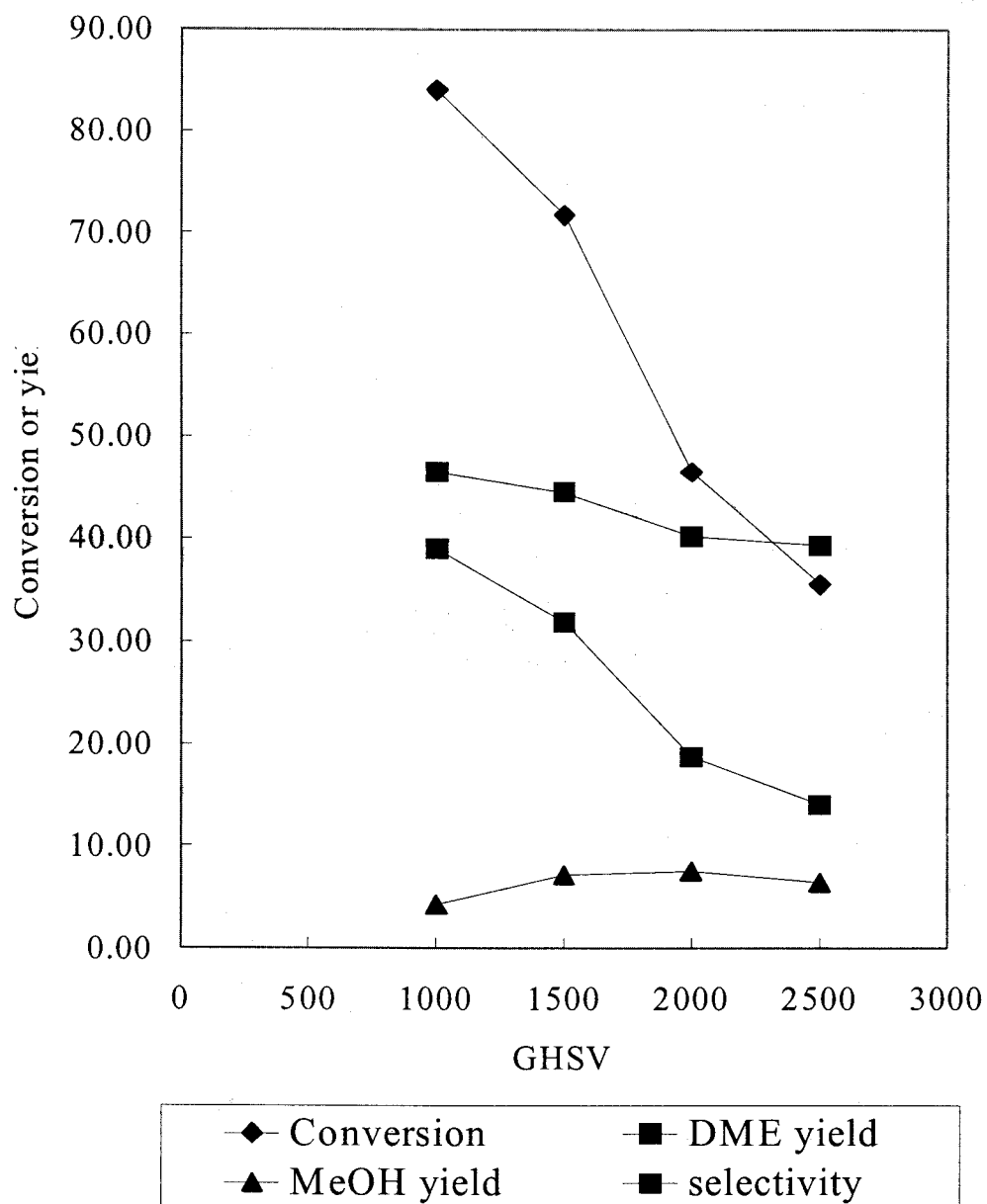


Fig. 3-16. GHSV effect on DME synthesis with the mixed catalysts of pellets

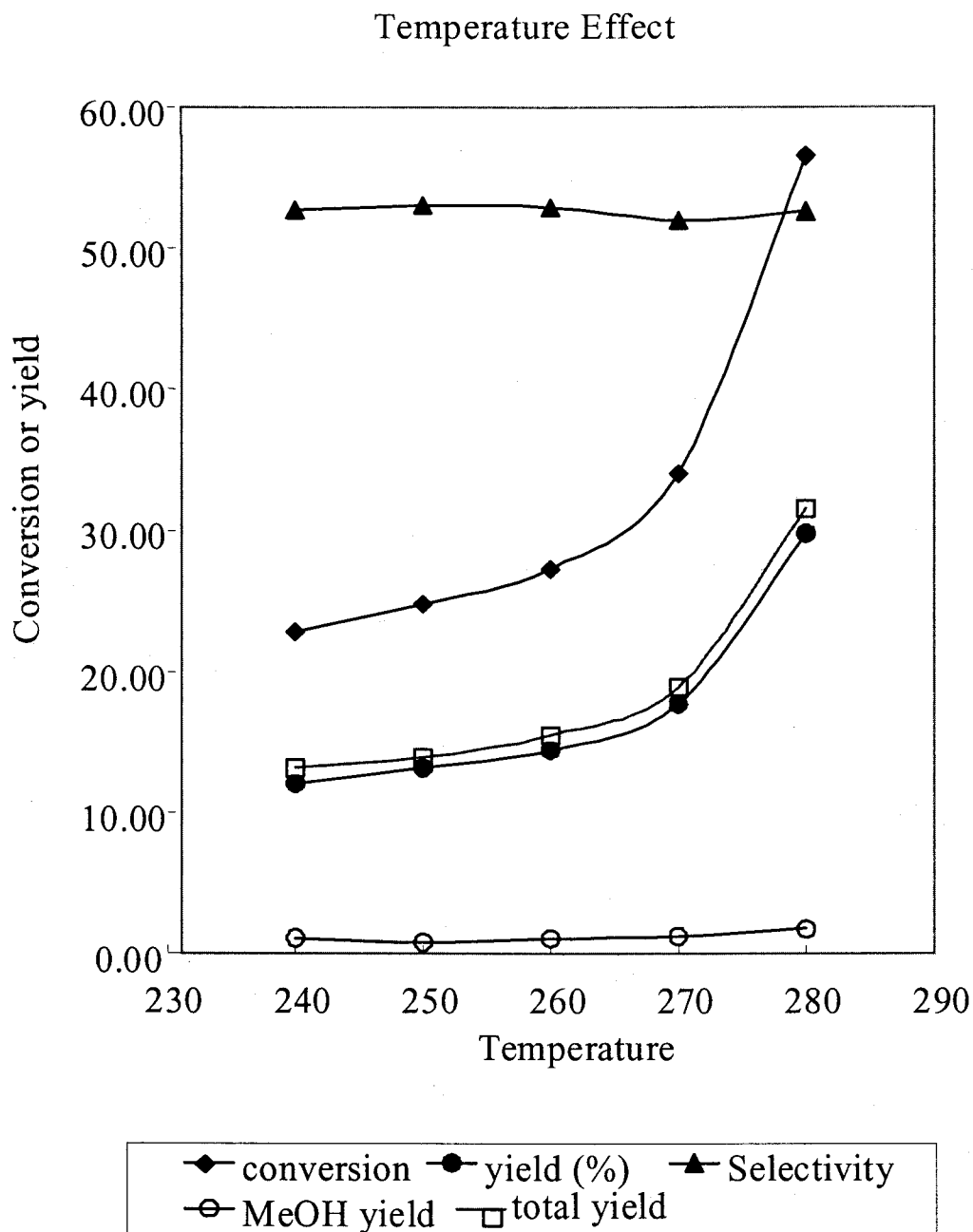


Fig. 3-16. Temperature effect on DME synthesis with the mixed catalysts of powder

### GHSV Effect

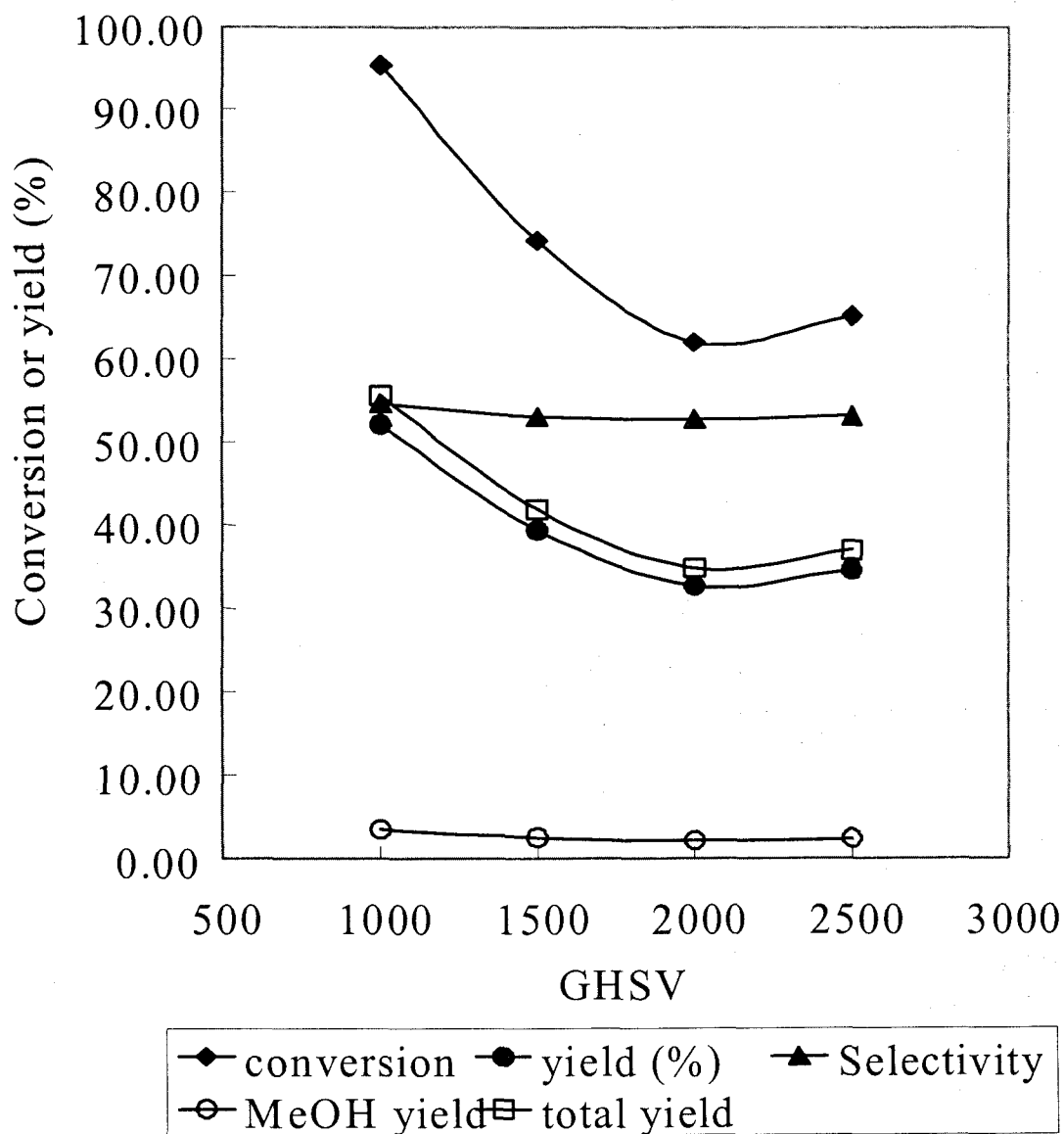


Fig. 3-17. GHSV effect on DME synthesis with the mixed catalysts of powder.



분말로 혼합된 촉매를 이용해서 40시간동안의 촉매안정성 실험을 수행하였다. 촉매는 60g을 사용하였고 GHSV=2,500 으로 고정하고 반응온도는 오일을 사용하여 조절하였다. 최고의 온도를 280 °C가 되도록 반응온도를 조절하였다. 그림 3-17에는 preheater의 온도를 240 °C가 되도록 조절한 경우의 반응시간에 따른 반응기층의 온도분포를 그림 3-18에는 preheater의 온도를 280 °C가 되도록 조절한 경우의 반응기층의 온도분포를 나타내었다. 그림의 반응기내의 온도분포를 보면 반응기층의 하층의 온도가 가장 높게 나타나고 있고 전체적인 촉매층의 온도분포가 변동이 심하게 나타나는 것을 보여주고 있다. 이는 아직 반응가스의 온도를 충분히 공급해주지 못해서 촉매반응층의 상부에서 반응이 충분히 일어나지 못하고 촉매층 하부에서 주로 반응이 진행되기 때문으로 예열기의 설계시 반응이 충분히 일어날 수 있도록 예열기의 전원이 충분하고 열교환 면적이 충분해야 한다는 것을 보여주고 있다. 이와는 달리 예열기의 온도가 280 °C로 유지된 경우 촉매반응층의 온도분포가 시간에 따라 큰 변화 없이 일정하고 촉매층의 온도제어가 용이하다는 것을 보여주고 있다. 아 물론 이 결과에서 보여주듯이 40시간정도의 반응시간에서는 촉매비활성화의 징후조차 보이지 않아 최소한 1달간의 비활성화실험정도는 해야 촉매의 비활성화에 대한 검토가 가능할 것으로 추정된다.

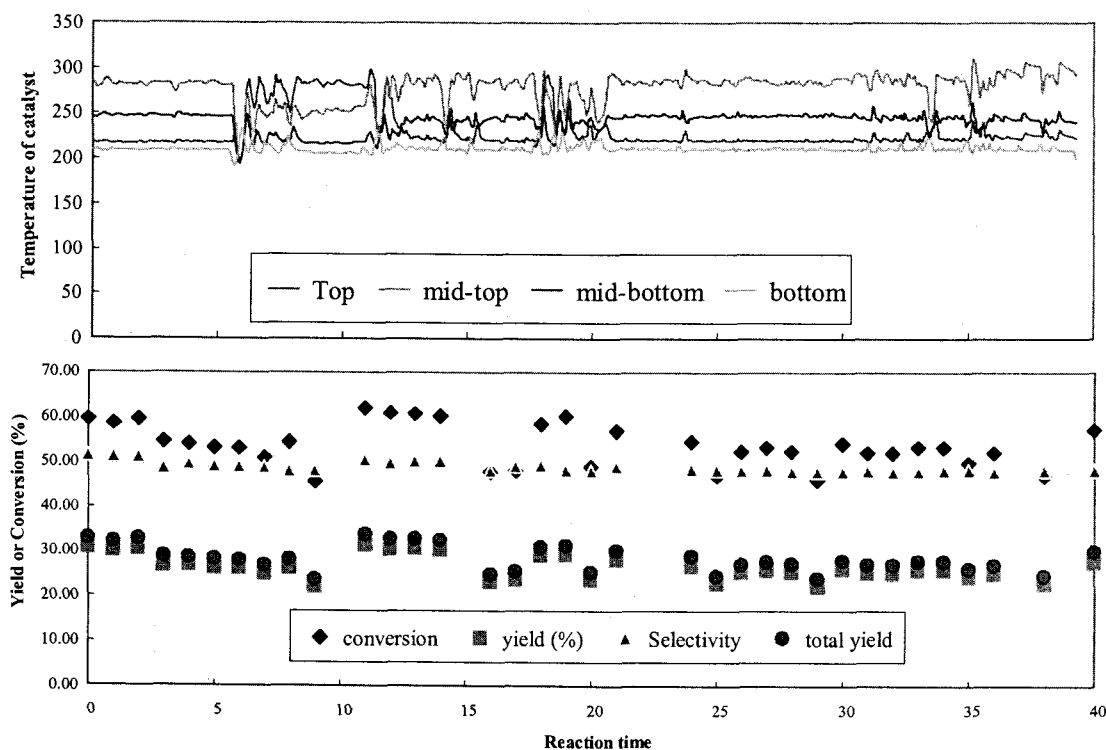


Fig. 3-17. Temperature profile and life time test on the mixed catalysts of powder (Preheater T: 240 °C).

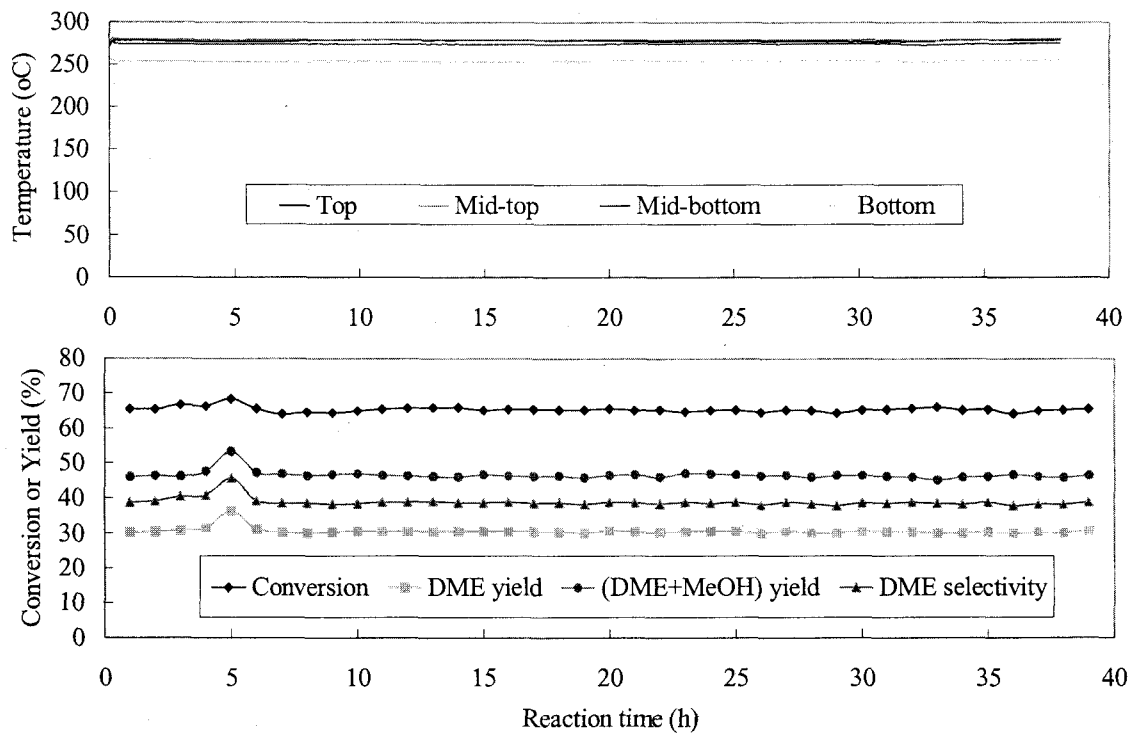


Fig. 3-17. Temperature profile and life time test on the mixed catalysts of powder (Preheater T=280 °C).

제 4 장 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

세부과제	연구개발목표	연구범위: 목표달성도
Bench scale 시험장치 장기운전 및 적용	o DME 제조: 270 oC, 50 atm, one pass DME 수율> 30% CO 전환율> 60 %	성형촉매운전/장기운전: 목표달성
DME 촉매의 선정	DME 수율> 30 % 이상	촉매선정: -methanol synthesis: ICI-54 또는 Cu/Zn/Ga/Zr (KIST촉매) -solid acid: $\gamma$ -alumina, ZMS-5 계열촉매(KRICT 촉매)

## 제 7 장 참고문헌

1. N.Y. Topse, K. Pederson and E.G. Derouane, *J. Catal.*, 70 (1981) 41.
2. Y. Matsumura and K. Hashimoto and S. Yoshida, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. I*, 84(1) (1988) 87.
3. H.Sato, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 39(4) (1997) 395.
4. M.Huang, S.Kaliaguine and A.Auroux, *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, 97 (1995) 311.
5. J.J.Spivey, *Chem. Eng. Comm.*, 110 (1991) 123.
6. S.R.Blaszkowski, R.A.van Santen, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 2292.

이산화탄소를 이용한 DME 제조용 촉매 개발

## 제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 위탁과제 “이산화탄소를 이용한 DME 제조용 촉매 개발”의 보고서로 제출합니다.

2003. 6. 16

위탁연구기관명 : 한국화학연구원

위탁연구책임자 : 황진수

연 구 원 : 박상언  
          : 장종산

# 목 차

제 1 장 연구개발 과제의 개요	1
제 1 절 연구개발의 필요성	2
제 2 절 DME의 경제성	6
제 2 장 국내외 기술개발 현황	9
제 1 절 국외 연구개발 동향	9
제 2 절 국내 연구개발 동향	10
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과	12
제 1 절 DME 합성	12
1. DME 합성반응과 열역학적 검토	
2. DME 제조 공정	
3. DME 제조용 촉매	
4. 합성가스 제조 촉매	
제 2 절 DME 촉매개발	21
1. methanol dehydration 촉매개발	
2. 합성가스로부터 메탄올을 제조하는 촉매	
3. 혼성촉매(hybrid catalyst) 제조	
제 3 절 합성가스 제조공정	33
1. 이산화탄소 개질공정	
2. 복합개질공정	
3. Ni/Ce-ZrO <sub>2</sub> 계 촉매의 이산화탄소 개질반응	
4. Pilot 용 혼성촉매(hybrid catalyst) 제조 및 Dry reforming 촉매	
제 4 장 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도	54
제 1 절 연구개발 결과 요약	54
제 2 절 연구개발 목표 달성도	54
제 3 절 연구개발의 대외 기여도	55
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	55
제 6 장 수집한 해외과학기술 정보	56
제 7 장 참고문헌	58

## 제 1 장 연구개발과제의 개요

DME(Dimethyl Ether)는 천연가스로부터 출발하여 얻어지는 화합물로서 디메틸 설페이트(Dimethyl Sulfate), 고가의 산소 결합 화합물 (oxygenated compounds) 등의 중요한 화학제품을 제조하는데 중간체로 소량 사용되어 왔으나 최근에 DME의 환경친화적인 성질로 인하여 오존층 파괴의 주범인 기존의 CFC를 대체하여 헤어스프레이, 먼도크림 등의 에어로졸 분사제로서 사용되고 있다.

지금까지의 DME 사용량은 그리 대단한 것은 아니었으나, 최근에 DME가 디젤엔진의 대체 청정연료로 사용이 가능하다는 것이 알려지면서 가까운 미래에 DME가 청정 연료로서의 대량 활용될 것으로 예측되고 있다.<sup>1,4)</sup> 기존 디젤엔진의 연료계통을 약간 변경한 후 시험을 한 결과 기존의 디젤연료와 상응하는 열효율을 나타내면서도 기존연료에 비하여 질소산화물 (NOx) 방출이 훨씬 낮으며, 스모크(smoke) 생성이 거의 없고 엔진소음도 작은 것으로 보고되고 있다. 그 외에도 DME는 기존의 LPG와 같이 상온에서도 쉽게 액화가 가능하기 때문에 천연가스를 운반 및 저장에 용이한 형태로 바꾸어 연료로 사용할 수 있는 수단을 제공하여 LPG 대용 연료로서의 소요도 기대되고 있다.<sup>5)</sup>

현재 공업적인 DME의 생산은 주로 메탄올 2 분자를 탈수시키는 반응에 의하고 있다. 그러나 메탄올은 합성가스로부터 공업적으로 제조하고 또 합성가스는 주로 천연가스로부터 제조하기 때문에 결국 DME의 생산도 천연가스를 기본 원료로 하고 있다고 말할 수 있다. 현재까지는 DME의 수요가 크지 않기 때문에 메탄올의 전환에 의한 방법에 의해 생산되고 있지만, 장래의 청정연료 시장에서 DME가 차지할 수 있는 잠재성이 매우 크기 때문에 최근 들어 합성가스로부터 일단계 공정에 의해 직접 생산하는 공정의 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 합성가스로부터 직접 생산하는 것이 현재의 메탄올을 경유하는 방법보다 대량 생산에 알맞으며 훨씬 경제적이기 때문이다.<sup>1,5,6)</sup> 현재 보고된 바로는 Amoco, Haldor Topsoe, Air Product, NKK 등에 의해 개발되고 있다. 합성가스로부터 DME를 직접 생산하는 경우에는 메탄올을 생산하는 경우에 비하여 열역학적으로 유리한 이유로 훨씬 전환율을 높일 수 있는 장점이 있어서 메탄올을 생산할 때 보다 생산비가 낮아지게 된다.<sup>1,7)</sup>

DME를 대량으로 생산하는 것은 천연가스의 화학적인 액화방법이라 말할 수 있으며 현재의 물리적인 액화방법에 비하여 운전비, 저장, 수송 등의 경제적인 면과 실수요지에서 전환된 에너지의 열효율 면에서 장차 리모트가스(remote gas)의 효율적인 이용을 위한 천연가스의 액화방법 중에서 가장 촉망되는 분야라 할 수 있다. 특히 1억톤 미만의 매장량을 보유하므로써 현재까지는 채산성이 없는 500여개의 땅



은 가스전의 경우에도 DME를 제조하는 경우에는 경제성이 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>8)</sup>

## 제 1 절 연구개발의 필요성

현재 DME는 환경친화적인 성질로 인하여 에어로졸 분사제로서 주로 사용되고 있으나 가까운 장래에 청정연료로 사용될 잠재적 수요가 매우 크다. DME는 그 물리적인 성질이 LPG와 비슷하면서 깨끗하게 연소되기 때문에 LPG와 같은 용도로 가정용, 발전용, 산업용 연료로 널리 사용되거나, 디젤엔진의 대체연료로 사용될 수 있는 잠재성이 있다. 그 이외에 DME는 메탄올과 같이 MTG 공정에 의한 탄화수소 제조의 원료로 사용될 수 있어 무한한 활용 가능성을 지니고 있다.

DME는 에어로졸 분사제로 사용되지만 CFC 가스와는 달리 오존층에 해롭지 않다. DME는 독성이 없을 뿐만 아니라 대기층에서 쉽게 분해된다. 그림 7에 여러 가지 연료의 도시 오존 생성 능력을 비교하여 나타내었다. 오존 형성 능력을 보면 탄화수소 연료에 비해 60%이상 낮음을 알 수 있다.

1990년대 초반에 Amoco와 Haldor Topsoe A/S가 공동연구를 통하여 천연가스로부터 얻어지는 대체연료 중 F-T 액체연료나 메탄올보다 더 싼 DME를 평가하는 작업을 하였다. DME의 초청정 디젤 대체연료로서의 적합성에 대한 시험 결과로 다음의 장점들이 나타났다.

- (1) 천연가스로부터 액체연료로의 전환 시 공정단계 수와 공정 격렬성의 감소
- (2) 전체적인 열효율의 향상
- (3) 환경친화성 (에어로졸 분사제로서 안정성이 이미 입증되었음)
- (4) 배기가스의 초청정성: 새로운 형태의 디젤엔진 기술의 제공

세계적으로 디젤연료에 대한 규제와 관련법규가 갈수록 매우 까다로워지고 있다. 이러한 규제 때문에 좀 더 깨끗한 디젤 연료를 생산하거나 새로워지는 규제에 맞는 대체 연료를 찾는 데 산업계에서는 수십억 달러를 투자할 준비를 해 왔다.

1970년대 후반부터 Amoco는 천연가스로부터 액체연료를 제조하는 연구와 개발을 지속해 왔으며 최근에 Amoco와 Haldor Topsoe는 천연가스로부터 생산한 DME가 초청정 디젤 대체연료로서 적합하다고 평가하였다.

DME는 표준상태에서 기체이지만 상온에서 작은 압력만 가해 주어도 (20°C, 5기압) 액체로 존재하기 때문에 LPG (프로판과 부탄의 혼합물)와 같이 취급할 수 있다. 현재 LPG는 불꽃점화식 내연기관에 국내뿐 아니라 세계에서도 안전하게 사용되고 있다 (현재 사용량: 300,000 tons/day). 이는 DME도 LPG와 마찬가지로 저장, 운송

판매 등의 과정에서 충분히 안전하고 실용적으로 사용될 수 있음을 간접적으로 입증하는 셈이다.

압축착화식 내연기관에 DME를 연료로 사용하는 것은 다음의 장점이 있다: 세탄가가 60에 가까우며 비점이  $-25^{\circ}\text{C}$ 로 낮다는 점 그리고 산소 함량이 35 wt%로 높아서 매연이 없으면서 High Exhaust Gas Tolerance인 점이 있다.

비점이 낮아 분사와 동시에 기화되므로 상대적으로 낮은 연료분사압이 허용된다. (현재의 디젤엔진에서는 1200~2000기압인 반면 DME를 사용하면 250 기압 이하이다.) 기존의 디젤엔진의 연료 분사장치는 DME에 적합치 않지만 DME에 효과적인 분사장치가 AVL사에 의해 개발되었다.

기존의 디젤엔진에서 연소장치는 그대로 둔 채 연료주입장치(FI system)만을 교체함으로써 DME연료용으로 개조할 수 있다. 즉, 엔진자체를 그대로 사용하면서 간단한 개조에 의하여 매연이 없으면서 NOx배출을 낮출 수 있다. 이러한 점은 현장에서 상대적으로 적은 비용으로 적용하는 것을 가능케 한다는 점에서 커다란 장점이라 할 수 있다.

DME는 다른 대체연료와 마찬가지로 단위부피당 에너지 밀도가 기존의 디젤엔진용 디젤이나 가솔린엔진용 가솔린에 비해 낮다. (DME는 기존의 디젤의 54%에 해당한다.) 따라서 소비자가 같은 거리를 운행키 위해서는 더 많은 부피가 요구된다. 표 4에서는 같은 거리를 운행하는데 요구되는 연료의 부피를 디젤 연료유에 대하여 상대적인 비로 여러 가지 연료에 대해서 비교하여 나타내었다.

일반적으로 디젤엔진(압축착화식: compression ignition)이 가솔린엔진(불꽃점화식: spark ignition)보다 30-40% 높은 에너지 효율을 갖게 된다. 따라서 디젤엔진에 사용될 수 있는 연료(디젤, DME, 메탄올)가 그렇지 못한 연료에 비해 에너지효율 및 운행거리에 있어서 잇점을 갖게 된다. 기존의 디젤연료와 DME를 비교할 때, NOx 배기가스의 기준을 맞추는데는 DME가 디젤보다 10% 이상의 연료 효율을 갖는다. 따라서, 디젤유에 비하여 DME는 같은 거리를 운행키 위하여 약 1.7배의 연료부피가 필요하게 된다. 이는 가솔린의 1.6배와 비슷한 수준이다. 이는 DME를 대형차에 사용할 때는 연료탱크의 크기가 현재의 가솔린을 사용할 때와 비슷하게 됨을 뜻한다.

국내에서 극히 최근에 대도시 자동차 배기가스 공해를 획기적으로 줄이는 방안으로 압축천연가스(CNG)를 사용하는 버스가 등장하였다. CNG는 매연과 질소산화물에 의한 도시공해는 현저히 줄일 수 있다(DME를 사용할 때와 비슷한 수준이 됨). 그러나, 표 4에서 보인 바와 같이 CNG는 압축착화방식을 사용할 수 없어 에너지효율이 낮을 뿐아니라 연료를 기체상태로 싣고 다녀야 하기 때문에 운행거리당 연료의 부피가 기존의 디젤유를 사용하는 경우에 비하여 5배나 된다. 이러한 이유로 노

선버스 이외의 대형 상용차에 CNG를 사용한다는 것은 연료탱크의 크기가 비현실적이다. 그 뿐아니라 연료탱크가 고압에 견뎌야 하므로 차량의 중량에 부수적인 증가가 있으며 차량의 가격이 기존의 디젤엔진 버스에 비하여 약 60% 비싸지는 결점이 있다.

기존의 디젤유를 사용한 디젤엔진은 열효율이 높음에도 불구하고 최근 들어 배기가스에 의한 공해유발효과가 매우 큰 관계로 점차 그 사용이 꺼려지고 있다. 주된 문제점은 질소산화물(NOx)과 분진(주로 매연)의 배출이다. NOx는 산성비의 원인이 되고 도시지역에서도 오존농도를 증가시키고 성층권 오존층의 파괴를 가져온다. 기존의 디젤유를 사용할 때는 배기가스중 NOx와 매연은 상호 상반되는 관계를 가지고 있어 매연을 줄이기 위해서는 NOx가 증가해야 하며 NOx를 줄이기 위해서는 매연이 증가하기 때문에 근본적인 문제해결이 어렵다.

DME를 디젤연료로 사용할 때의 주요 결과는 미국 미시간 디트로이트의 1995년 SAE (Society of Automotive Engineers International) 학회에서 Amoco/Navistar/Haldor Topsoe/AVL 등의 공동연구 논문으로서 발표되었다. 주요 결과는 Navistar 7.3 L V-8 T444E direct-injection turbo truck diesel engine (트럭과 버스에 많이 쓰이는 엔진임)에서 얻어졌다. 연료주입장치가 완전부하작동(full load operation)에서 적절한 량이 주입되도록 개조되었다. 기존의 디젤 연료를 사용할 때 완전부하작동시 연료주입압이 1200기압이상이 되는 것에 반하여 DME를 사용할 때는 220기압밖에 되지 않았다. 이는 연료주입장치를 기존에 비해 값싸게 제조할 수 있음을 뜻한다.

DME를 연료로 사용할 때의 배기가스를 시험한 결과 모든 엔진 속도와 부하 하에서 DME를 사용한 연소는 매연(soot)이 전혀 없었으며, 또한 이는 고 EGR (exhaust gas recirculation)을 사용할 수 있도록 해 주어 매우 낮은 NOx배기의 결과를 주었다. 배기가스처리가 없이도 배기가스는 캘리포니아 1998년 중형차 (medium-duty vehicle)의 ULEV 규제치에 만족하게 된다. 그 밖에도 DME를 사용한 배기가스는 유럽의 트럭 기준치에도 만족하게 된다.

또한 DME 제조공정을 단순화시켜 좀 더 경제성을 가지게 하기 위해 정제하지 않은 DME를 연료로 사용하는 시험이 보고되었다. 물과 메탄올을 같은 양으로 각각 10%까지 혼합한 DME연료를 사용하여 상기의 같은 엔진에 대하여 시험한 결과는 혼합을 많이 할수록 NOx의 방출량은 감소하고 매연에는 거의 영향이 없으나 탄화수소와 CO의 방출이 늘어난다. 그러나 전체적으로는 많은량의 물과 메탄올이 혼합이 가능 하였다. (ULEV 규제치 내에 들게된다.)

좀더 최근에 AVL은 2-L 단기통 엔진(트럭이나 버스 운전의 모의실험)과 2-L 4기통 turbocharged/intercooled HSDI AVL LEADER 엔진에서 DME를 연료로 사용할 때

폭발소음과 NOx 배출에 관한 연구결과를 발표하였다. 디젤유와 DME의 버스나 트럭에의 연료로서의 비교를 표 1에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 DME를 사용하면 디젤유를 사용할 때에 비해 동등한 출력/토크에서 같은 정도의 연료 경제성을 보이면서 배기가스중의 NOx나 분진(particulate)의 농도가 크게 감소됨을 알 수 있다. DME를 연료로 사용하는 트럭이나 버스는 EGR과 배기가스 처리장치가 없이도 캘리포니아 1998 ULEV에 잘 맞음을 알 수 있다. EGR을 추가하는 경우에는 NOx 배출 수준은 약 1.0 g/bhp-hr로 더 감소될 수 있다. 그리고, 저소음의 연료주입장치와 폭발시의 저소음은 매력적인 저소음 디젤엔진의 개발을 가능케 할 것으로 사려된다.

표 1. 디젤과 DME의 트럭과 버스 연료로서의 비교<sup>1)</sup>

Fuel	Diesel	DME
Rated/torque		equal
Fuel economy (energy basis)		equal
Transient cycle emissions		
NO <sub>x</sub> g/BHP-hr	3.8	1.6 (1.0 with EGR)
THC g/BHP-hr	0.3	0.3
Total Particulates g/BHP-hr	0.08	0.02 (from lube oil)
Total accel. smoke % opacity	5%	0%
Max. combustion noisedB(A)	88	78

그뿐만 아니라, AVL LEADER 엔진에 DME를 사용할 때 산화촉매를 부착하면 승용차용 캘리포니아 ULEV 배출 규제치(NOx: 0.2 g/mile, HC: 0.04 g/mile)에 만족하여 승용차(passenger car)에도 사용될 수 있는 가능성을 보여주었다. 이 정도의 배출기준치는 DME를 연료로 사용하는 naturally aspirated engine에 의해서도 맞출 수 있다고 한다. 따라서, HSDI 소형차(light-duty vehicle)용 DME 연료 디젤엔진은 가솔린엔진과도 경쟁이 가능하다.

최근 들어 온실효과를 내는 가스들에 대한 배출량은 세계 여러나라에 중요한 이슈가 되고 있다. 1997년 일본 교토 기후협정에서 1990년을 기준으로 선진국들은 각국의 목표량(미: 7%, 일: 6%, EU: 8%) 만큼 감축하여야 한다. 다행히 우리나라는 아직 대상국에 포함되지 않았지만 언제 삭감 목표량이 주어질지 모르는 상황이다. 처리과정과 연료 사용과정에서의 전환효율을 기초로 하여 여러 가지 연료의 지구온

난화가스 배출을 비교한 결과를 표 2에 나타내었다. 지구온난화 가스 배출을 기준으로 볼 때도 DME는 역시 가장 우수한 청정연료이다. 계산시 사용된 모델(Amoco model, Argonne National Lab model, European model)에 따라 약간의 차이가 있지만 DME는 디젤을 제외한 다른 연료에 비하여 지구온난화 가스를 적게 배출함을 알 수 있다.

표 2. 여러가지 연료들의 지구온난화가스 배출 비교<sup>1)</sup>

Fuel	Relative greenhouse gas emissions
Conventional diesel	100
DME	96-114
LPG	96-132
Gasoline	127-129
LNG	109-143
CNG	109-143
Methanol	135-155
Ethanol	154-174

## 제 2 절 DME의 경제성

DME는 높은 에너지 효율성과 매우 낮은 공해, 그리고 가솔린 엔진과 비슷한 저소음, cold-start 문제의 제거로 인하여 이상적인 디젤의 대체연료가 될 수 있다. DME를 사용하는 디젤엔진은 트럭, 버스, 승용차, 택시, 농기계, 건설 중장비 등의 다양한 분야에 응용될 수 있다. 그리고, 좀 더 큰 디젤엔진에 DME를 사용하면, 기관차, 발전기, 선박용으로 사용이 가능하다.

특히 우리 나라는 표 3에 보인바와 같이 내연기관의 디젤 의존도가 비교적 높기 때문에 DME의 청정연료로서의 상업적인 이용가치가 매우 높을 것으로 전망된다.

표 3. 디젤엔진 차량의 비중

국가	한국	일본	미국
디젤엔진 차량의 비중	31.6 %	19 %	3 %
전체 자동차 배기가스 중 비중	70 %	54 %*	13 %*

\*한국의 비중치를 근거로 산출한 값

다음 표 4에 국내에 사용되는 디젤유분의 부문별 소비를 나타내었다. 이 자료를 참고하면 국내 연간 디젤 소비량 중 수송 부문의 소비가 소비자가 기준으로 볼 때 연간 약 7조원에 달하는 엄청난 시장임을 알 수 있다. 만약 DME를 청정연료로 개발한다면 환경오염의 우려가 작아지기 때문에 내연기관중 디젤엔진의 수요가 더 증가될 수 있을 것이다.

표 4. 디젤유분 국내 소비 현황 (기준: 1996년, 단위: 천 배럴)

부문	소비량
수송	92,797
가정	33,148
산업	31,020
발전용	10,271
Public	5,085
지역난방	77
도시가스용	8
총계	172,406

연간 수송용 디젤유분 소비 금액: 연간 약 7조원 (경유가 480원/l 기준)

현재의 원유가를 볼 때, 경제성이 있는 상업화를 위해서는 DME 공장의 규모가 충분히 커야 하며 (즉, 35,000 BSD diesel equivalent 이상) 가스 값이 저렴한 곳에 위치해야 한다. DME 생산의 사업성은 원유가와 가스 생산비 이외에도 여러 가지 요인에 의해 결정된다. 그 중, 공장부지, 세금우대, DME 유통을 위한 사회시설, 그리고 정부의 환경친화적인 연료에 대한 지원책 등이 중요한 변수라 할 수 있다.

천연가스로부터 DME를 생산하기 위한 공장은 메탄올을 생산할 때보다 더 경제적이다 (표 5)

표 5. 메탄올 공장과 DME 공장의 비교<sup>7)</sup>

Capacity methanol eq.	Product	Relative investment per MT-MeOH eq.	NG consumption, GJ/MT MeOH eq.
2,500	MeOH	100	30.6
2,500	Pure DME	96	29.1
2,500	Raw DME	92	29.1
6,000	Pure DME	84	29.1
6,000	Raw DME	80	29.1

DME가 대체연료로 사용될 때의 소비자가를 표 11에 나타내었다. 주어진 자료가 미국의 경우이긴 하지만, 여러 가지 연료와 비교해서 DME가 연료로 사용될 때 경제성이 있음을 알 수 있다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1 절 국외 연구개발 동향

천연가스로부터 합성가스를 거쳐 DME를 제조하는 기술에 대한 관심은 비교적 최근에 매우 높아지고 있다. 특히 대체 청정연료로서의 가능성이 알려지고 난 후에 매우 그 연구개발이 활발해지고 있다. 합성가스로부터 1단계 합성반응에 대한 본격적인 연구결과들이 1990년 이후에 대부분 발표되었다는 사실이 이를 반영해주고 있다.

미국에서는 1990년에 Air products and Chemicals, Inc.에서 10 ton/day 파이롯트 규모의 기술개발을 완성하였다. 이들의 연구는 미 에너지성의 지원을 받은 연구였으며 액상의 슬러리 반응기 형태를 사용하였다. 그리고 1995년에 Amoco와 Haldor Topsoe가 공동으로 50 kg/day 파이롯트 규모까지의 기술개발을 완료하고 현재도 그 상업화를 위하여 추가적인 연구개발을 지속하고 있다.

유럽에서는 IEA (International Energy Agency) 주도하에 연구개발이 진행 중이며 일본의 경우 경제산업성과 국토교통성 등 정부주도하에 산업체와 연구기관이 참여하여 수행 중에 있다. 유럽에서의 DME 관련 연구는 1995년경에 NO<sub>x</sub> 및 매연 배출이 적은 DME 엔진의 저공해성이 AVL, BP, OTT에서 발표되면서 본격적으로 주목을 받기 시작하였다. 특히 제7회 DME Workshop(2000년)을 AVL Powertrain Technologies Inc., Plymouth에서 개최되면서 DME 연료 공급장치와 엔진개발에 획기적인 계기를 마련하게 되었다. AVL이 개발한 DME 엔진은 디젤엔진에 비하여 약 85~90%의 NO<sub>x</sub> 절감이 가능하였으며 모든 배출물질이 매우 적고 특히, 매연은 배출되지 않기 때문에 미래 청정연료로써 대체가능성을 입증하여 주었다. 덴마크에서도 도로안전 및 교통국과 환경보호국의 지원 하에 실험실 환경 및 실제 주행 조건 하에서 1995년부터 5년간 DME 연료를 경유차 연료로 사용할 경우에 청정성을 확인할 수 있는 연구를 수행하여, 세계 최초로 대형버스(B10BLE)의 엔진과 연료공급 시스템을 DME에 적합하도록 개조하여 시험한 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 truck에서 지원하였다. 이밖에도 Volvo사는 AFHD (Alternative Fuel for Heavy Duty) 프로젝트에 참여하여 2002년부터 3년간 대형 DME 트럭을 제작하여 주행시험을 하는 것을 목표로 기술개발을 실시하고 있으며, 프랑스의 르노는 1997년부터 5년간 DME 자동차를 개발하여 향후 5년



이내 자동차 연료로 DME를 시장점유 5%를 차지하는 시점과 자동차 관련 부품의 경제성을 갖춘 시점에 본격적으로 DME 자동차 사업에 참여할 의사를 내놓았다. 이탈리아의 ENI Group의 Snamprogetti사는 DME의 물성치가 LPG와 비슷한 점을 착안하여 DME와 LPG 혼합연료를 디젤엔진에 사용하는 연구를 수행하고 있다.

그리고 일본에서는 청정연료로서의 이용에 관심을 가지고 연구개발을 하고 있다. 단 일본은 합성가스의 원료로서 석탄을 활용하는 것을 목표로 하고 있다. 그러나 이 기술이 완성될 경우에는 원료를 천연가스로 대체하는 것은 기존의 기술을 이용하여 손쉽게 할 수 있기 때문에 호환성 있는 기술로 보아야 할 것이다. 1997년에 DME의 합성기술을 위한 프로젝트가 시작되었다.<sup>21)</sup> NKK, 태평양 탄광, 스미토모 금속공업 3 개사가 통산성의 보조금을 받아, 재단법인 석탄이용 종합센터와 공동으로 “환경부담저하연료기술개발”의 명목 하에 개발에 나섰다. 새로 개발한 촉매를 사용해서 청정연료를 직접 합성하는 것으로, 대량으로 저가의 DME를 생산하는 것이 목적이다. 연구기간은 5년간 약 18억엔의 사업비가 투자되었다. 이미 NKK가 1989년부터 이 연구를 실시하여, 1997년부터 DME 50 kg/day규모로 Test plant를 시작하게 되었고 현재는 5 ton/day의 Pilot plant를 건설하여 운전하고 있으며 금후 2006년까지는 100 ton/day 규모의 공장 건설을 목표로 연구개발을 진행하고 있다.

## 제 2 절 국내 연구개발 동향

최근 들어, 국내에서도 천연가스를 원료물질로 하고 황을 제거한 후에 reforming 단계를 통하여 합성가스를 제조하고 DME를 합성가스로부터 일단계로 제조하기 위한 촉매 및 공정기술을 KRICT, KIST, KIER 등이 한국가스공사와 함께 공동으로 연구개발하고 있다. KRICT에서는 전공정에 필요한 촉매를 개발하고 있다.

KIST에서는 100 kg/day 규모의 fixed bed type의 pilot plant를 설치하여 연구개발을 수행하고 있으며 KIER에서는 slurry phase의 DME 합성반응을 연구하고 있다. 한국가스공사에서는 그림 10에서 보는바와 같이 bench 규모의 반응연구에 이어 50 kg/day 규모의 fixed bed type의 pilot plant를 설치하고 있다.

DME Production Process

Reforming Unit of Syngas

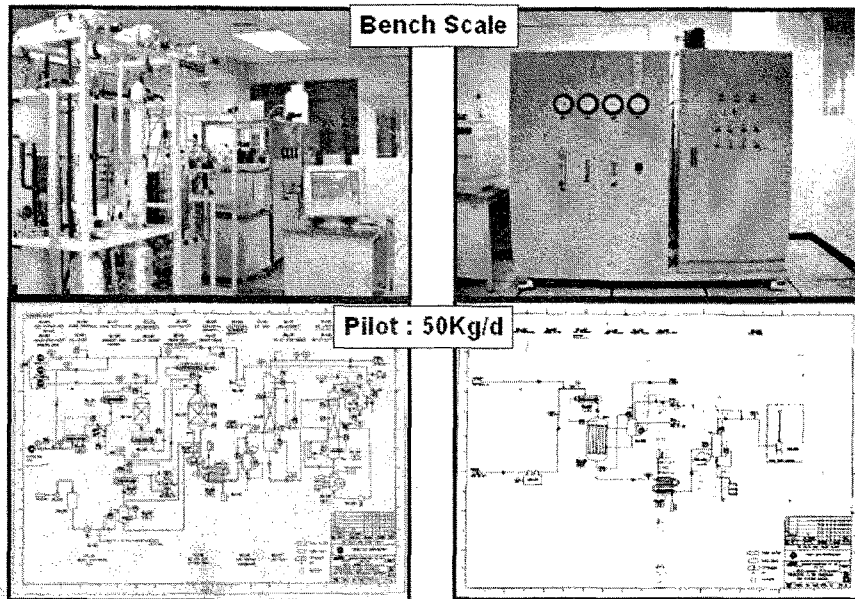


그림 1. 한국가스공사 bench 반응기(상)와 pilot plant(하)

DME를 연료로 사용하여 디젤엔진을 가동하는 연구도 KIER와 함께 SK가 공동으로 연구를 수행하고 있다.

메탄올축매에 관한 연구는 KRICT, KIST, 포항공대 등에서 연구가 수행되었으며 reforming 축매도 KRICT, KIST, KAIST, 한국가스공사, 서울대학교, 성균관대학교, 경희대학교 등에서 연구가 수행되어지고 있다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 DME 합성

#### 1. DME 합성반응과 열역학적 검토

합성가스로부터 DME를 생성하는 것은 메탄올합성을 경유하게 된다. 즉  $\text{CO}/\text{H}_2 \rightarrow \text{메탄올} \rightarrow \text{DME}$  의 2 단계 반응이 한 반응기내에서 동시에 일어나도록 하는 것이다.

DME 합성에 관계된 반응들과 이에 따른 반응열을 표 6에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 DME 합성반응(e)은  $\text{H}_2/\text{CO}$ 로부터 세단계로 이루어져 있다. 즉, 메탄올 합성 반응(a), 탈수반응(b), 수성가스전환반응(water-gas shift reaction: c)등에 의하여 구성되어 있다. 그리고 수성가스 전환반응 없이 반응(a)와 (b) 가 합쳐진 반응식(d)에 의해서도 진행될 수 있다. 일반적으로 메탄올 합성촉매는 수성가스전환반응을 촉진시키기 때문에 전체적인 반응은 반응식(d)와 반응식(e) 둘 다에 의해 진행된다.

표 6. DME 합성에 관계된 반응과 반응열<sup>3)</sup>

Reaction	Reaction heat (kcal/mol-DME)	Free energy, $\Delta G_{600K}$ (KJ/mol-DME)
(a) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$	+43.4	+90.8
(b) $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 5.6	-10.7
(c) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	+ 9.8	-16.5
(d) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+49.0	+80.1
(e) $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$	+58.8	+63.6

전체반응은 심한 발열반응이기 때문에, 반응열이 효율적으로 제거되지 않고 반응온도의 조절에 주의가 기울여지지 않으면, 반응온도의 상승에 의하여 촉매의 비활성화가 일어날 위험성이 있다.

또한, 표 1의 반응 자유에너지( $\Delta G_{600K}$ )를 비교하면 알 수 있듯이, 합성가스로부터 DME를 합성하는 경우는 메탄올을 합성하는 경우에 비하여 열역학적으로 평형수율 제한에 훨씬 유리한 이점을 가지고 있다. 이는 메탄올 2 분자의 탈수에 의한 DME의 합성이 공업적인 조업조건에서 80% 이상의 전환을 주는 열역학적으로 매우 유

리한 반응일 뿐만 아니라 메탄올 합성에서 생성되는 메탄올을 2차 반응에 의하여 제거시켜 새로운 반응계의 평형을 도달시키려는 추진력을 제공하기 때문이다. 그림 2에 합성가스로부터 메탄올이나 DME를 합성할 때의 평형 전환율에 대하여 도시하였다.

DME 합성 반응 (d)와 (e) 그리고 메탄올 합성 반응(a)은 초기 H<sub>2</sub>/CO 비율과 반응압력에 의 함수로서 변화된다. 각 반응에서 평형 전환율은 당량적인 비율의 H<sub>2</sub>/CO비율에서 최대점을 갖는다: 즉, 반응(d)와 (a)에서는 H<sub>2</sub>/CO비율이 2일 때, 반응(e)에 대해서는 H<sub>2</sub>/CO 비율이 1일 때 최대점을 보인다. 그림으로부터 메탄올 합성시 보다 DME 합성이 평형전환율이 높음을 알 수 있다. 또한 DME 합성반응중에서 반응(e)가 최고 평형전환율이 높음을 알 수 있다. 이는 반응 (a)와 (b)에 이은 수성가스 전환반응 (c)가 진행됨이 중요함을 나타낸다.

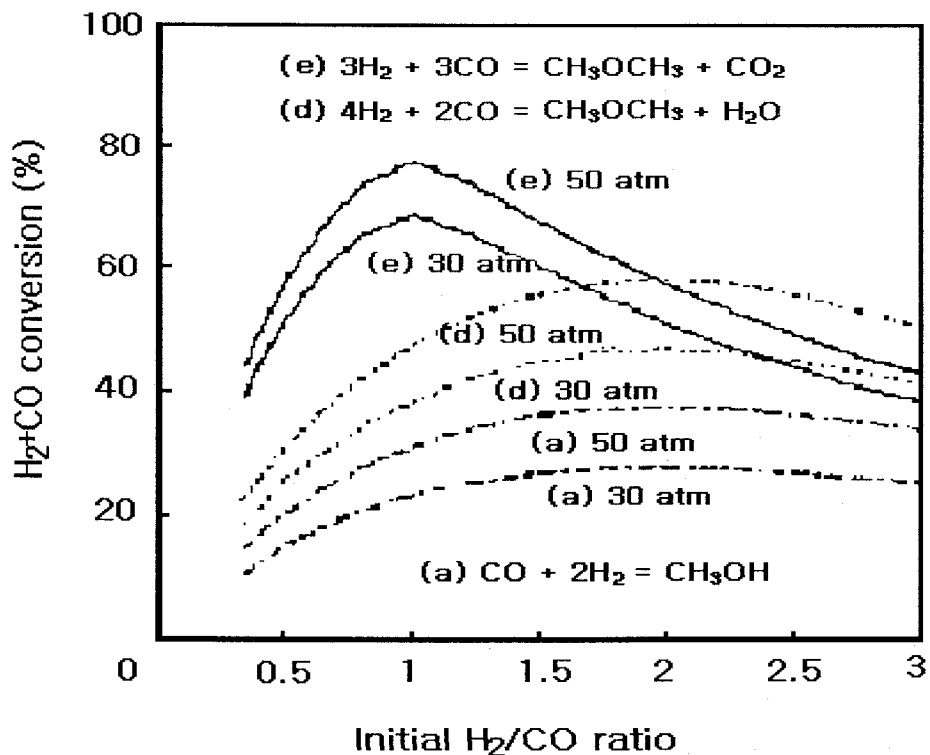


그림 2. 합성가스로부터 메탄올이나 DME를 합성할 때의 평형 전환율<sup>b)</sup>  
(초기 H<sub>2</sub>/CO 비율과 압력: 변수, 반응온도: 280℃)

## 2. DME 제조 공정

현재 세계적인 DME의 전체 생산 능력은 약 150,000 MTPD로 추산된다. 이는 메탄올의 탈수( $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ )에 의하여 생산되고 있다. 메탄올의 탈수 공정은 상대적으로 간단한 공정임에도 불구하고 DME는 이와 같은 2단계 공정에 의하여 생산될 때는 메탄올보다 근본적으로 비싸지게 된다.

그림 3에 기존의 2단계 공정과 1단계 공정의 차이점을 간단한 다이어그램으로 소개하였다. Haldor Topsoe A/S 는 합성가스로부터 DME의 직접 생산법에 대하여 파이롯트 규모(50 kg/day)로 전체 공정을 개발하였다.<sup>1)</sup> 이 때의 합성가스는 천연가스, 석탄, 바이오매스 등으로부터 생산할 수 있는 모든 범위를 택하였다. 그림 4에 천연가스로부터 DME까지의 single-train process를 소개하였다.

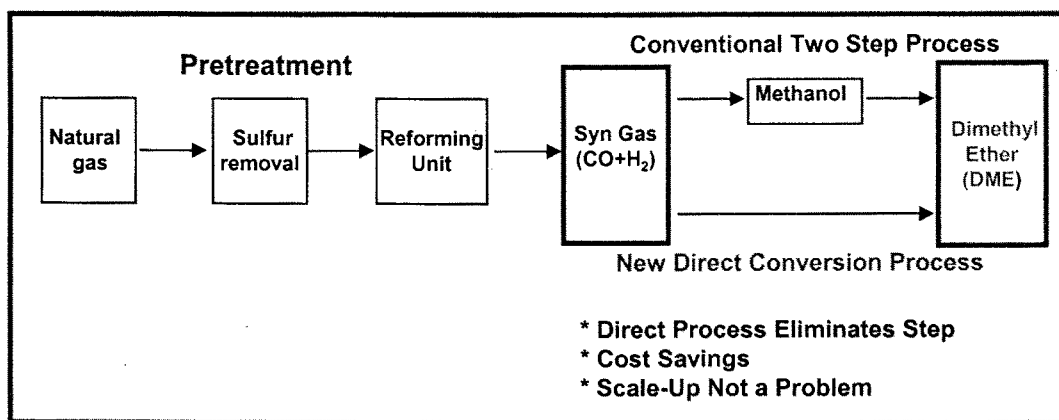


그림 3. DME Manufacturing Process

이 Haldor Topsoe 공정은 순수한 DME나 연료등급의 DME 둘 다 제조할 수 있다. 연료 등급의 DME는 특수 조성의 DME, 메탄올, 물의 혼합물이 될 수 있다. Amoco/Haldor Topsoe/Navistar/AVL 엔진 시험은 두 가지 연료 모두에 기초하여 실시되었다.

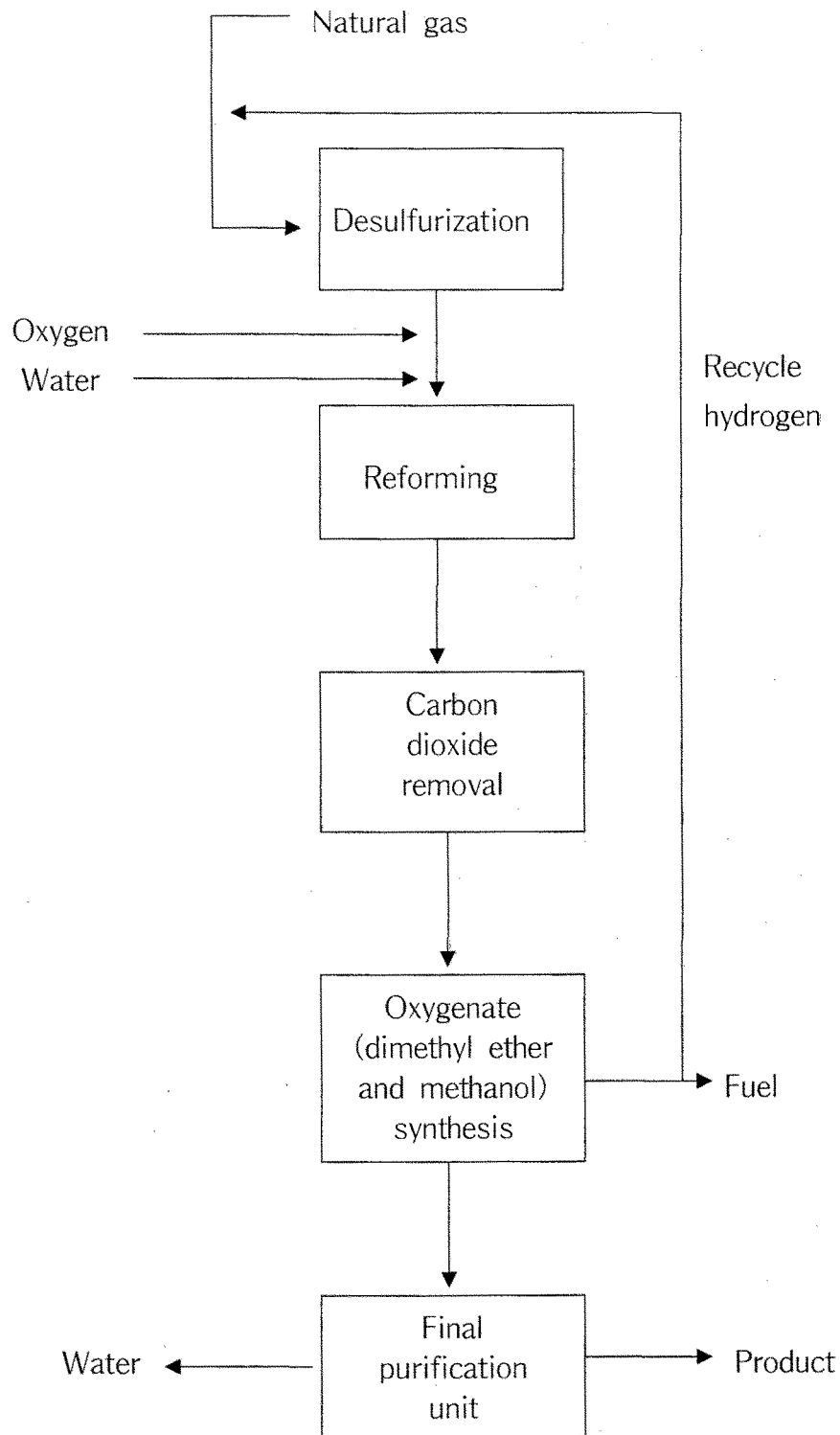


그림 4. Single-train process units를 사용한 DME 생산 공정<sup>2)</sup>

Haldor Topsoe의 합성가스, 메탄올 합성, 그리고 DME 합성의 파이롯트 개발등의 광범위한 경험을 바탕으로 그들은 천연가스로부터 출발하는 일련의 공정을 모두 포함하는 공장을 총용량 7,200 MTPD (디젤 40,000 BSD 상당) 규모로 지을 수 있다고 주장한다. 이렇게 메가 규모의 DME를 짓는다면 비용의 절감이 더 커질 수 있기 때문에 DME를 운송용 연료로 상업적으로 사용할 수 있게 하는 전환점이 될 수 있을 것이다. 현재 Amoco와 HT는 야심찬 연구개발 프로그램을 진행 중이다.

한편, 일본의 NKK Corporation에서도 석탄으로부터 합성가스를 통한 청정연료의 제조 목표 하에 1997년부터 DME 50 kg/day규모로 Test plant를 시작하였고 현재는 5 ton/day의 Pilot plant를 건설하여 운전하고 있으며 금후 2006년까지는 100 ton/day 규모의 공장 건설을 목표로 연구개발을 진행시키고 있는데 이들 Pilot plant의 사진과 Flow diagram을 그림 5와 6에 간단히 소개하였다.<sup>5)</sup>

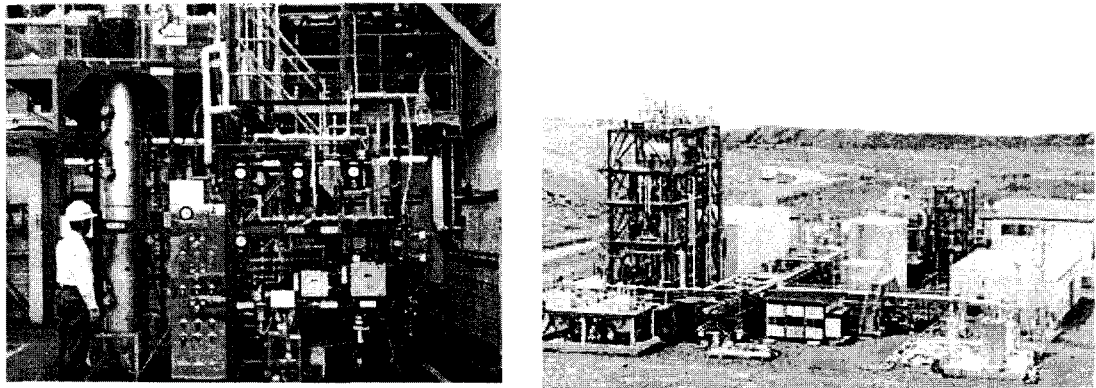


그림 5. NKK Test Plant(좌:50kg/day)와 Pilot Plant(우:5ton/day) 사진<sup>5)</sup>

NKK의 연구 결과에 의하면 주 생성물인 DME이외에 부생성물로서 메탄올과 메탄만이 탄소를 함유하는 생성물로서 얻어졌다. 반응온도는 260~320℃ 였으며 반응압력은 30~50 기압이 사용되어 50%가 넘는 전환율에 90%의 선택성이 얻어졌으며 700시간의 운전에도 촉매가 안정하였다.

### 3. DME 제조용 촉매

DME를 제조할 때 2단계 공정을 사용할 때는 기존의 촉매를 그대로 사용하면 된다. 일반적으로 합성가스로부터 메탄올을 합성할 때는 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계의 촉매를 사용하고 메탄올로부터 DME를 제조할 때는 고체산 촉매들이 사용되는데 현재 공정에는 많이 사용되는 촉매는 감마알루미나( $\gamma$ -alumina)나 변형한 감마알루미나를 사용한다.

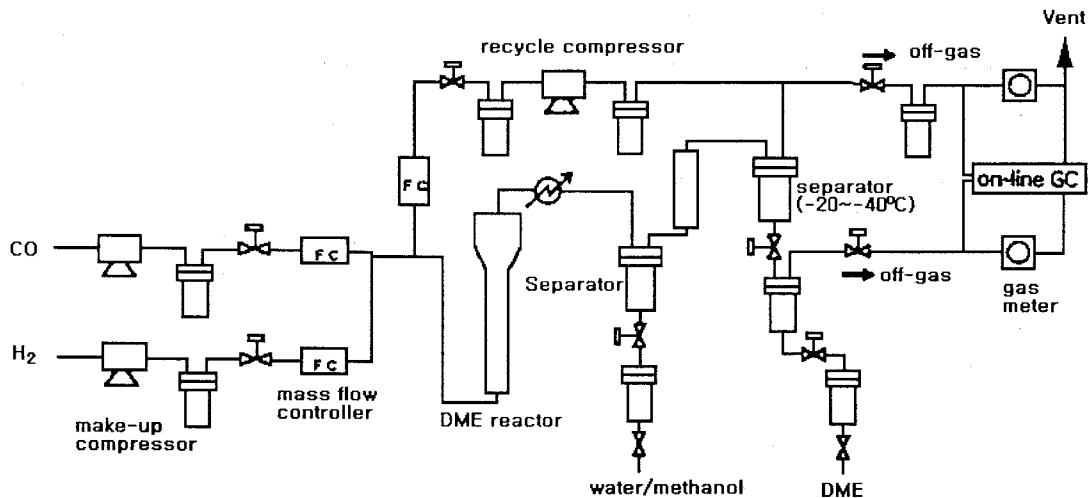


그림 6. Flow Diagram of NKK Test Plant<sup>b)</sup>

일단계로 합성가스로부터 메탄올을 제조하는 공정의 촉매는 반응활성점으로 작용하는 Cu가 얼마나 잘 분산되어 있느냐는 것과 반응 시에 장시간 안정된 촉매의 활성과 선택성이 높게 유지되기 위해서는  $\text{Cu}^{+1}$ 의 이온상태를 잘 유지하여야 하는 것이 핵심적인 연구과제로 보고되고 있다. 특별히 메탄올 제조촉매에서 ZnO의 가장 중요한 역할은  $\text{Cu}^{+1}$ 의 이온상태를 안정화시키는 것으로 보고되고 있다.<sup>9)</sup> 이와 같이 Cu의 분산과  $\text{Cu}^{+1}$ 의 이온상태, ZnO의 역할 등을 고려하여 메탄올 촉매는 Copper nitrite, Zinc nitrite와 Aluminium nitrite를 함께 녹인 용액에 Sodium carbonate 수용액을 공침시키는 coprecipitation 방법에 의해 주로 제조되고 있으며 상업적인 메탄올 제조촉매도 이와 같은 방법에 의해 제조되고 있다.<sup>10-14)</sup> 최근에는 온실가스의 처리 문제가 부각되면서 합성가스 대신 이산화탄소로부터 메탄올을 제조하는 연구가 NIRE와 RITE를 주축으로 이루어지고 있다. 이러한 반응의 촉매도 합성가스로부터의 메탄올 제조반응 시와 같이 촉매반응활성점으로 작용하기 위한 Cu의 분산과 반응 시에 장시간 안정된 촉매의 활성과 선택성이 높게 유지되기 위한  $\text{Cu}^{+1}$ 의 이온상태 유지를 목적으로  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  과  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  등의 금속산화물을 함께 첨가하여 촉매를 제조하고 있다.<sup>15)</sup>

다음단계로 메탄올로부터 DME를 제조하는 공정에서는 고체산 촉매들이 사용되는데 현재 공정에서는 넓은 온도 영역에서 반응활성과 DME 선택성이 우수한 감마알루미나( $\gamma$ -alumina)가 사용되고 있으나 감마알루미나는 물에 의해 반응활성이 급격히 저하되는 특성이 있다. 보통 메탄올 합성의 반응온도에서 고체산의 활성이 너무 낮은 경우에는 전환율이 낮아지게 되고 고체산의 활성이 너무 높은 경우에는 탄



화수소와 같은 부산물이 생성된다. 따라서 고체산의 활성이 적절한 것이 선택되거나 아니면 적절하게 고체산의 산도를 조절해야한다. H-ZSM-5의 경우는 감마알루미나에 비하여 반응활성이 매우 우수하며 물이 존재하여도 오히려 물이 탄화수소와 같은 부산물의 생성을 억제하여 촉매의 활성을 유지하는데 도움이 되기는 하나 고체산의 활성이 강하기 때문에 DME에서 반응이 더욱 진행되어 탄화수소와 같은 부산물이 생성되는 것을 억제할 수 없다. 이러한 이유와 반응온도에서의 저항성을 높이기 위해 H-ZSM-5를 암모니아 또는 금속이온으로 피독 처리하여 고체산의 산도를 적절하게 조절하는 연구가 보고되었다.<sup>16)</sup>

한편, 이미 전술한 바와 같이 합성가스로부터 DME를 제조할 때는 비싼 메탄올을 경유하는 것 보다 일단계로 합성하는 것이 훨씬 경제적이다. DME를 일단계로 합성할 때는 기존의 메탄올 합성용 촉매와 적절한 고체산 촉매를 혼합하여 사용하면 된다. 이를 혼성촉매(hybrid catalyst) 또는 양쪽기능성촉매(bifunctional catalyst)라 부른다. 즉, 메탄올 합성용 촉매인 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 고체산 촉매인 감마알루미나또는 개질된 ZSM-5를 적절한 비율로 혼합하여 반응기에 충전하면 된다. 그림 7에서는 양쪽기능성 DME합성촉매에 대한 개요도를 보여주었다.

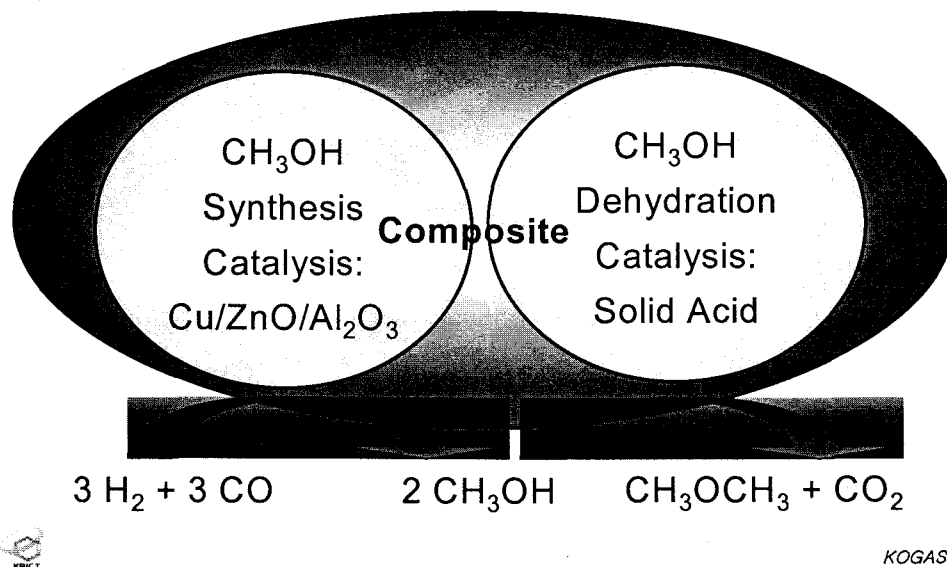


그림 8. Bifunctional DME synthesis catalyst 개요도

실제로 Air Product 의 공정에서는 이와 같이 단순한 혼성촉매를 사용하였다. 그러나 좀 더 효율적인 혼성촉매를 만들기 위해서는 약간 복잡해진다. 즉, 혼성촉매를 사용할 때는 메탄올의 합성조건에서 메탄올의 탈수에 의한 DME의 생성이 효과적이고 선택적으로 이루어져야 한다. 이단계의 메탄올 합성의 반응조건과 마찬가지로 반응온도에서 고체산의 활성이 너무 낮은 경우에는 전환율이 낮아지게 되고 고체산의 활성이 너무 높은 경우에는 탄화수소와 같은 부산물이 생성되므로 고체산의 활성 및 고체산의 산도를 적절하게 조절해야한다. 현재 일단계 공정상에 사용되는 촉매는 적절하게 산도가 조절된 ZSM-5 촉매가 사용되고 있다. 예를 들어 Halder Topsoe에서는 특수처리한 H-ZSM-5를 기존의 메탄올 합성촉매 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 혼합한 혼성촉매를 사용하는 것으로 보고되어 있다.

혼성촉매는 두가지 기능의 촉매를 혼합하는 방법에 따라 DME의 conversion과 selectivity가 현저하게 달라지는 것으로 알려져 있다. 일반적으로는 물리적으로 혼합하여 pellet 형태로 만드는 방법이 가장 흔하게 사용되고 있으나 이때도 혼합시의 분말의 크기와 배합비에 의해 혼성촉매의 활성이 달라진다. 가장 균일하면서도 활성이 높은 촉매를 배합하는 방법은 공침법으로 만들어진 메탄올합성촉매를 여과하고 잘 세정한 후에 DME제조용 고체산촉매가 들어 있는 수용액에 넣고 교반, 여과, 건조, calcine 과정을 거쳐 pellet 형태로 만드는 방법이 알려져 있다.<sup>17)</sup> 그리고 혼성촉매 대신에 Cu/ZnO계가 감마알루미나에 지지된 이중기능을 가진 단일 촉매가 연구되었으나 아직 만족할만한 결과는 보고되지 못하고 있다.

#### 4. 합성가스 제조 촉매

합성가스(H<sub>2</sub>/CO)를 공업적으로 얻을 수 있는 방법으로 천연가스의 개질반응은 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 표 7에서 보는바와 같이 적용범위가 조금씩 다르게 되는데 Fischer-Tropsch(F-T) 반응에 의한 탄화수소 및 알콜류 합성, 암모니아 합성, 메탄올 합성, 옥소(oxo)반응에 의한 알콜류의 제조, DME 제조, 그리고 이산화탄소의 정제를 통한 수소에너지 생산이 적용례이다.

표 7. 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 전이금속 담지 촉매들도 반응이 우수한 것으로 알려져 있다. 표2에서 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 것이다.



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 응용단계에서는 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, 합성가스 비를 만족시키면서 촉매의 비활성화를 방지하기 위하여 수증기개질 또는

이산화탄소 개질공정에 부분산화 반응공정을 혼합한 자연개질반응(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.

## 제 2 절 DME 촉매개발

### 1. methanol dehydration 촉매개발

메탄올의 탈수반응에 의해 DME를 제조하는 공정에서는 고체산 촉매들이 사용되는데 현재 공정에서는 넓은 온도 영역에서 반응활성과 DME 선택성이 우수한 감마알루미나( $\gamma$ -alumina)가 사용되고 있으나 감마알루미나는 물에 의해 반응활성이 급격히 저하되는 특성이 있다. 보통 메탄올 합성의 반응온도에서 고체산의 활성이 너무 낮은 경우에는 전환율이 낮아지게 되고 고체산의 활성이 너무 높은 경우에는 탄화수소와 같은 부산물이 생성된다. 따라서 고체산의 활성이 적절한 것이 선택되거나 아니면 적절하게 고체산의 산도를 조절해야한다. H-ZSM-5의 경우는 감마알루미나에 비하여 반응활성이 매우 우수하며 물이 존재하여도 오히려 물이 탄화수소와 같은 부산물의 생성을 억제하여 촉매의 활성을 유지하는데 도움이 되기는 하나 고체산점의 활성이 강하기 때문에 DME에서 탈수반응이 더욱 진행되어 탄화수소와 같은 부산물이 생성되는 것을 억제할 수 없다. 이러한 이유에 의해 높은 반응온도에서의 저항성을 높이기 위해 H-ZSM-5의 산점을 Na 이온으로 피독 처리하여 고체산의 산도를 적절하게 조절하는 방법으로 Na-ZSM-5 촉매를 제조하여 메탄올의 탈수반응에 의해 DME를 제조하는 연구를 수행하였다.

Na-ZSM-5 촉매를 제조하는 방법은 H-ZSM-5을 550°C(static air)에서 6시간 소성한 후  $\text{NaNO}_3$  수용액(1M 1g/10ml)으로 80°C에서 10 h 시간 동안 이온교환을 수행하였다. 이온교환이 끝나면 물로 세척한 후 550°C(static air)에서 6시간 소성하면 한번의 이온교환 과정이 끝난다. 이러한 이온교환 과정을 2번 더 반복하여 비교 실험을 수행하였다. 실험결과 이온교환이 2회 이상 진행되면 고온산점 뿐만 아니라 저온산점 까지도 죽어버려서 메탄올의 전환율이 현저하게 낮아지게 되는데 한번의 이온교환을 수행한 촉매의 경우에는 메탄올의 전환율이 다소 낮아지지만 탄화수소와 같은 부산물의 생성을 억제하여 촉매의 활성을 오랜시간 유지할 수 있는 장점이 있다. 그림7에서는 Na-ZSM-5 촉매하에서 메탄올의 탈수반응에 의해 DME를 합성하는 반

응을 H-ZSM-5와 감마알루미나에 비교하여 반응전환율과 반응선택성을 보여주고 있다. 그림 8에서 보는바와 같이 250℃에서 Na-ZSM-5 촉매의 메탄올 탈수반응 전환율은 H-ZSM-5에 비하여 다소 낮으나 반응선택성은 시간의 흐름에 따라 계속하여 안정적으로 높게 나타내는 것을 알 수 있다. H-ZSM-5는 초기의 반응전환율이 시간의 흐름에 따라 약간씩 감소되는 경향을 보여주고 있다. 감마알루미나는 반응전환율과 반응선택성이 모두 Na-ZSM-5에 비교하여 떨어지는 것을 알 수 있다.

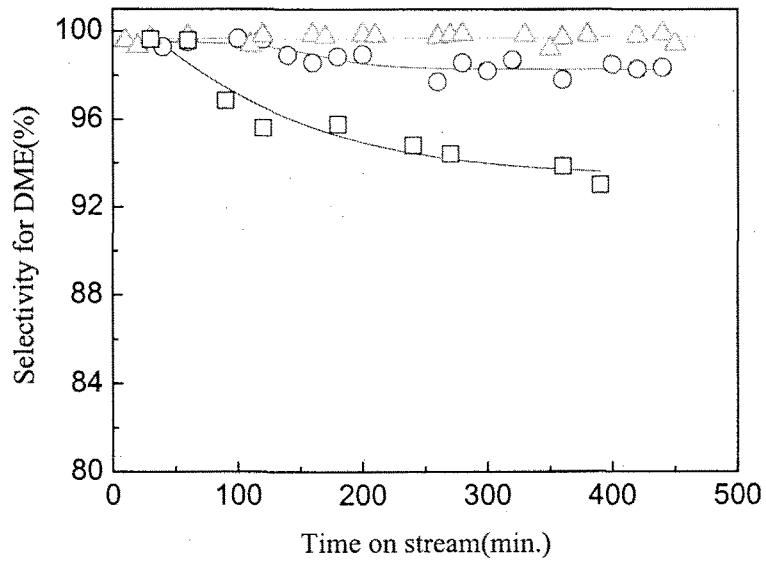
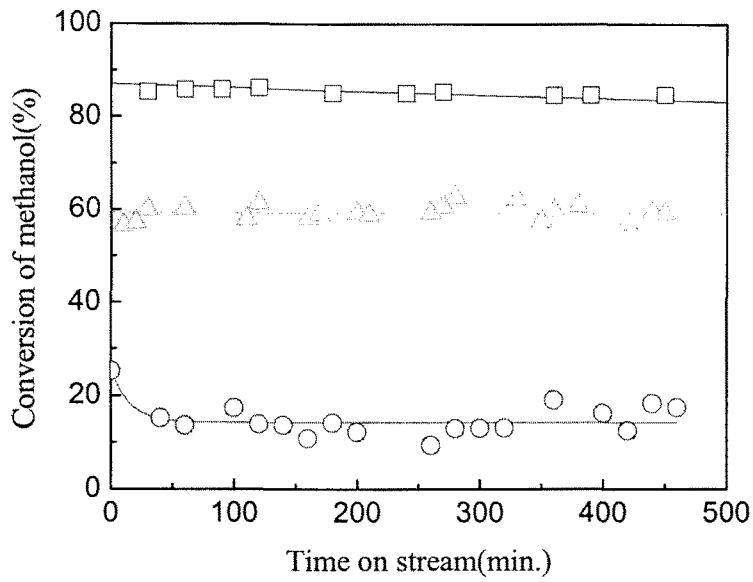


그림 8. The results of methanol dehydration over various acid catalysts. (Amount of loading catalyst=0.2g, 20~40mesh; N<sub>2</sub> =360ml/h; WHSV=4h<sup>-1</sup>; Reaction temperature=523K)

(□) HZSM-5(30); (△) NaZSM-5(30); (○)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

반응온도를 증가시키면서 측정한 반응전환율은 그림 9에서 보는바와 같이 300°C 이상에서는 감마알루미나가 가장 활성이 우수한 것으로 나타났다.

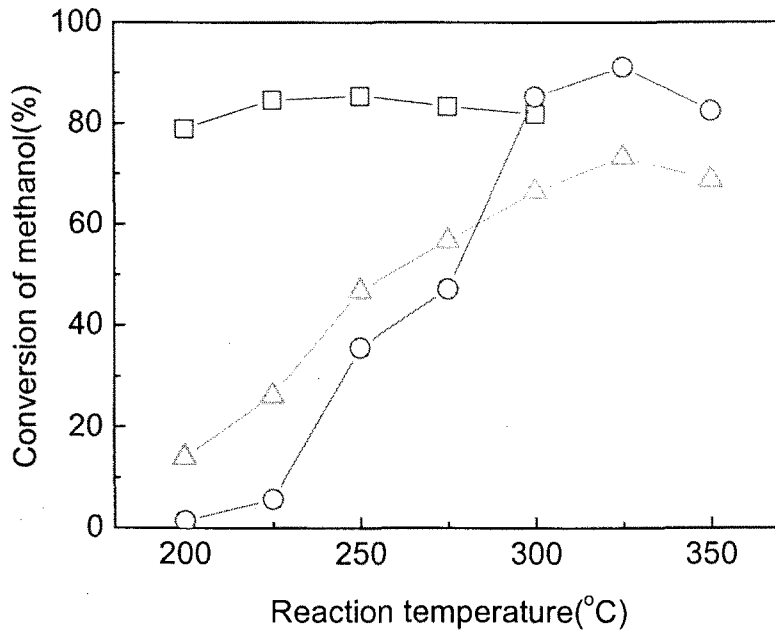


그림 9. Effect of reaction temperature on methanol dehydration  
(Amount of loading catalyst=0.2g, 20~40mesh; N<sub>2</sub> =360ml/h; WHSV=4h<sup>-1</sup>)  
(□) HZSM-5(30); (△) NaZSM-5(30); (○)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

이와 같은 반응활성은 고체산의 산점에 기인한 것으로 NH<sub>3</sub>-TPD 실험결과 그림 10과 표 8에서 보는바와 같이 높은온도에서 L-산점을 대량으로 갖고 있는 H-ZSM-5는 활성이 강하기 때문에 DME에서 탈수반응이 더욱 진행되어 탄화수소와 같은 부산물이 생성되는 것을 알 수 있으며 이러한 강한 산점을 Na이온으로 피독하면 반응전환율은 다소 감소하지만 탄화수소와 같은 부산물의 생성을 억제하여 장기적으로 촉매의 활성이 안정적으로 유지되는 장점이 있다.

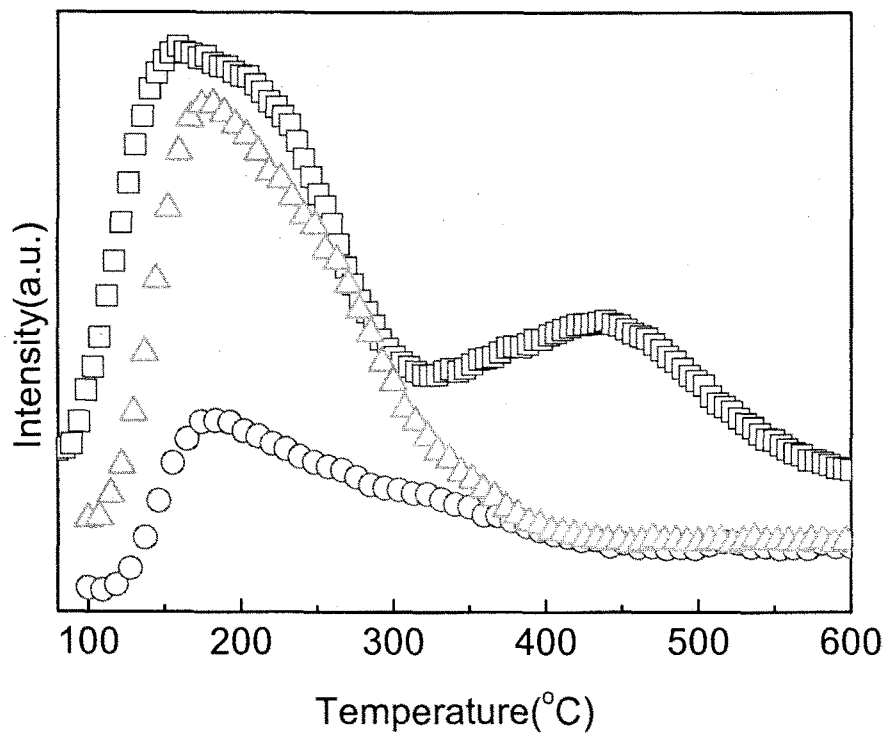


그림 10. NH<sub>3</sub>-TPD profiles of various acid catalysts (Samples were dried at 873K for 2h in He stream. Ammonia was adsorbed at for 10min. After evacuation at 353K for 1h, TPD was measured from 353K to 873K.)

(□) HZSM-5(30); (△) NaZSM-5(30); (○) γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



표 8. Results of the NH<sub>3</sub>-TPD experiments

Catalyst	HZSM-5(30)		$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaZSM-5(30)
Peak type*	LT	HT		
Temperature of peak center (oC)	188	421	183	181
Area(a.u.)	6576	2866	3010	6983
Total area(a.u.)	9443			
Distribution of acid sites(%)	69.64	30.36	-	-

Note: Samples were dried at 873K for 2h in an He stream. Ammonia was adsorbed at for 10 min. After evacuation at 353K for 1h, TPD was measured from 353K to 873K.

\* LT: Low temperature peak; HT: High temperature peak.

H-ZSM-5의 Si/Al의 조성을 변화시키면 고체산의 산도가 변화되는데 반응시간에 따른 반응전환율과 반응선택성의 변화를 그림 11에 보여주었다. 이러한 경향은 고체산의 산점에 기인한 것으로 그림 12에서 보는바와 같이 NH<sub>3</sub>-TPD 실험결과에서 예측되는 바와 같다.

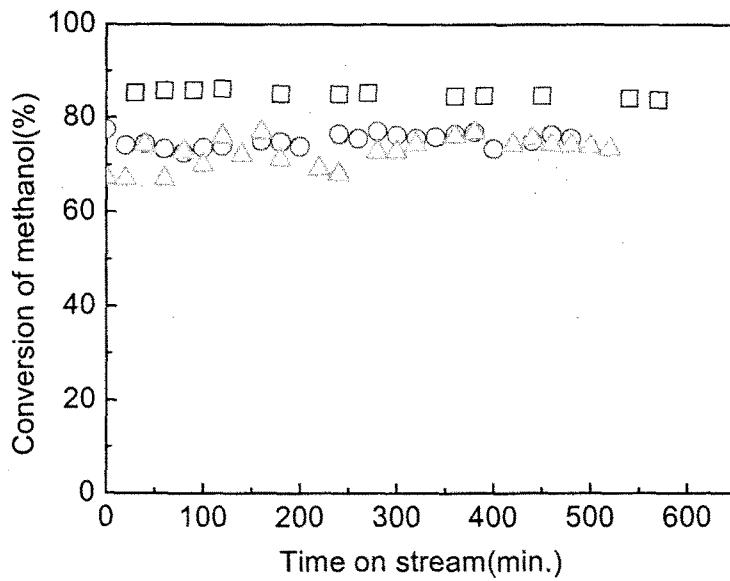
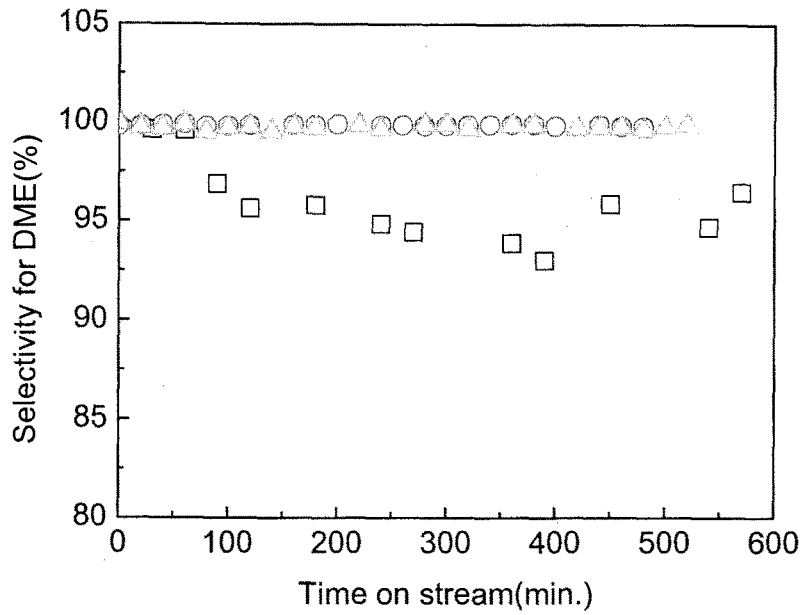


그림 11. Effect of Si/Al ratio on methanol dehydration.(Amount of loading catalyst=0.2g, 20~40mesh; N<sub>2</sub> =360ml/h; WHSV=4h<sup>-1</sup>; Reaction temperature=523K)(□) HZSM-5(30); (△) HZSM-5(50); (○) HZSM-5(140).

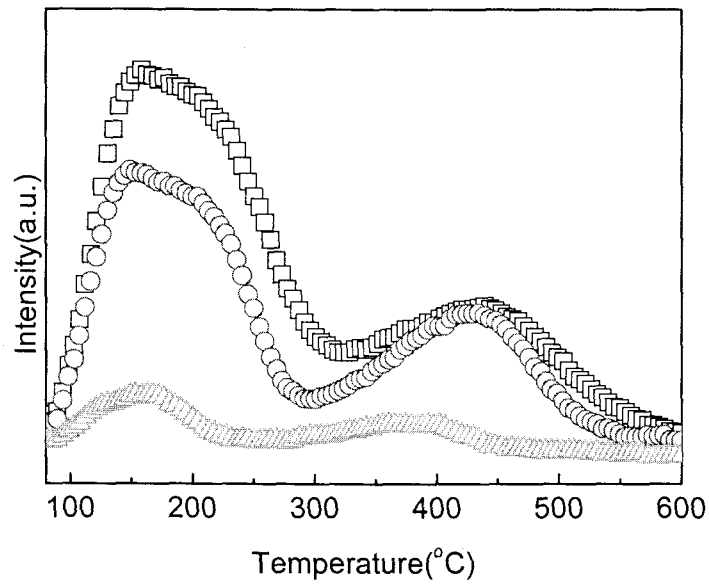


그림 12. NH<sub>3</sub>-TPD profiles of HZSM-5 zeolites (Samples were dried at 873K for 2h in He stream. Ammonia was adsorbed at for 10min. After evacuation at 353K for 1h, TPD was measured from 353K to 873K.)

(□) HZSM-5(30); (△) HZSM-5(50); (○) HZSM-5(140).

## 2. 합성가스로부터 메탄올을 제조하는 촉매

합성가스로부터 메탄올을 제조하는 공정의 촉매는 반응활성점으로 작용하는 Cu가 얼마나 잘 분산되어 있느냐는 것과 반응 시에 장시간 안정된 촉매의 활성과 선택성이 높게 유지되기 위해서는  $\text{Cu}^{+1}$ 의 이온상태를 잘 유지하여야 하는 것이 핵심적인 연구과제로 보고되고 있다. 특별히 메탄올 제조촉매에서 ZnO의 가장 중요한 역할은  $\text{Cu}^{+1}$ 의 이온상태를 안정화시키는 것이다. 이와 같이 Cu의 분산과  $\text{Cu}^{+1}$ 의 이온상태, ZnO의 역할 등을 고려하여 메탄올 촉매는 Copper nitrite, Zinc nitrite와 Aluminium nitrite를 함께 녹인 용액에 Sodium carbonate 수용액을 공침시키는 coprecipitation 방법에 의해 주로 제조되고 있으며 상업적인 메탄올 제조촉매도 이와 같은 방법에 의해 제조되고 있다. 본 연구에서는 연속적으로 공침시켜 메탄올촉매를 제조하는 장치를 그림 13과 같이 만들고 그림14와 같은 제조방법에 의해 촉매를 제조하였다.

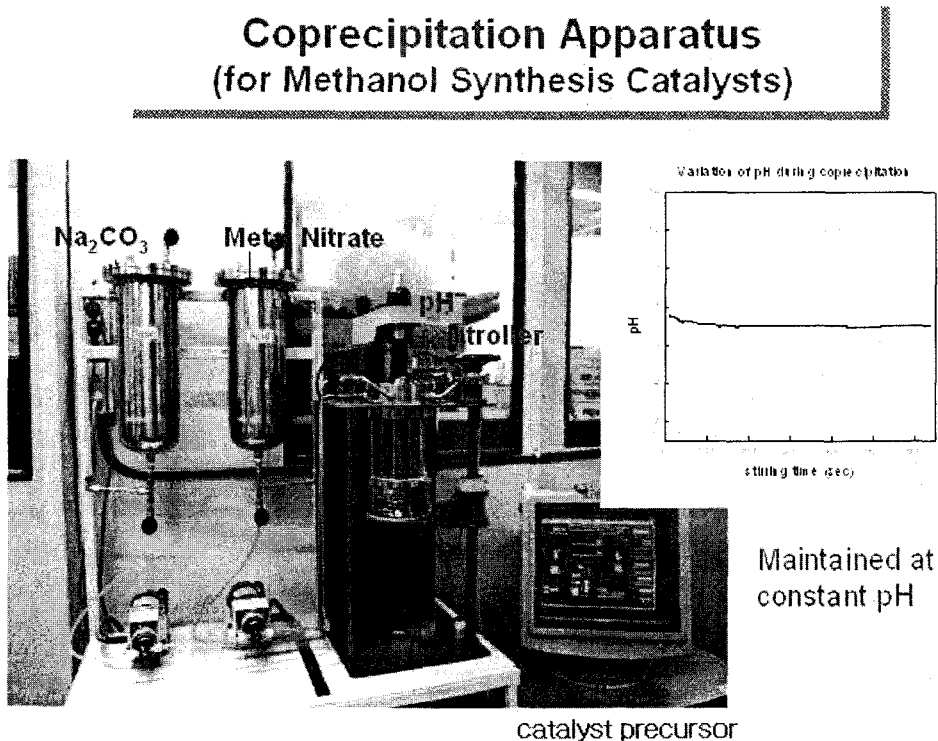


그림 13. Coprecipitation Apparatus for Methanol Synthesis Catalysts

## Coprecipitation Method (for Methanol Synthesis Catalysts)

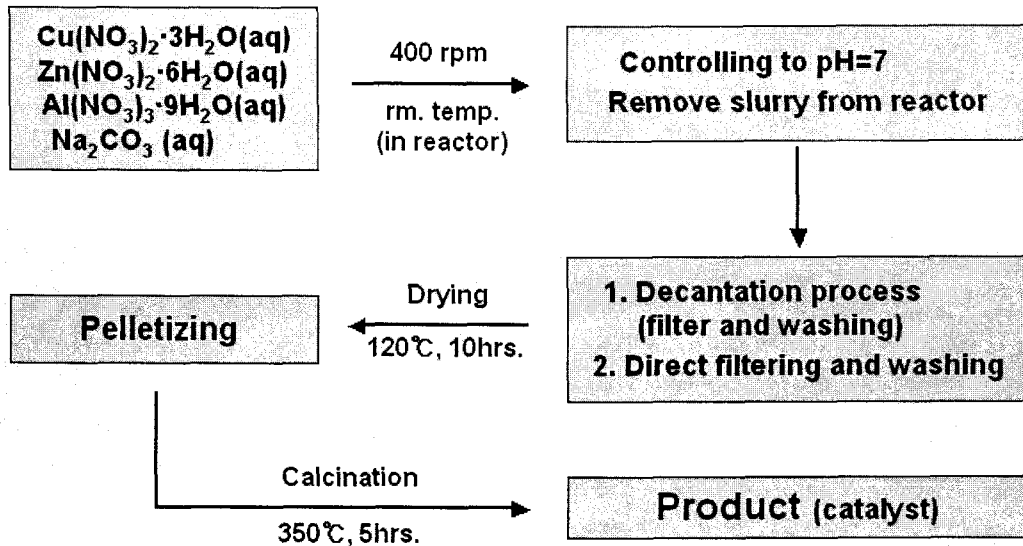


그림 14. Coprecipitation Method for Methanol Synthesis Catalysts

### 3. 혼성촉매(hybrid catalyst) 제조

합성가스로부터 DME를 제조할 때는 비싼 메탄올을 경유하는 것 보다 일단계로 합성하는 것이 훨씬 경제적이다. DME를 일단계로 합성할 때는 기존의 메탄올 합성용 촉매와 적절한 고체산 촉매를 혼합하여 사용한다. 즉, 메탄올 합성용 촉매인 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 고체산 촉매인 감마알루미나 또는 개질된 ZSM-5를 적절한 비율로 혼합하여 반응기에 충전한다.

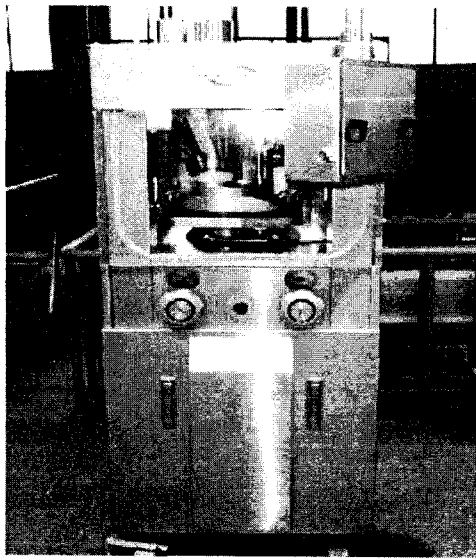
실제로 Air Product의 공정에서는 이와 같이 단순한 혼성촉매를 사용하였다. 그러나 좀 더 효율적인 혼성촉매를 만들기 위해서는 약간 복잡해진다. 즉, 혼성촉매를 사용할 때는 메탄올의 합성조건에서 메탄올의 탈수에 의한 DME의 생성이 효과적이고 선택적으로 이루어져야 한다. 이단계의 메탄올 합성의 반응조건과 마찬가지로 반응온도에서 고체산의 활성이 너무 낮은 경우에는 전환율이 낮아지게 되고 고체산의 활성이 너무 높은 경우에는 탄화수소와 같은 부산물이 생성되므로 고체산의 활성 및 고체산의 산도를 적절하게 조절해야 한다. 현재 일단계 공정상에 사용되는 촉

때는 적절하게 산도가 조절된 ZSM-5 촉매가 사용되고 있다. 예를 들어 Halder Topsoe에서는 특수처리한 H-ZSM-5를 기존의 메탄올 합성촉매 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 혼합한 혼성촉매를 사용하는 것으로 보고되어 있다.

혼성촉매는 두가지 기능의 촉매를 혼합하는 방법에 따라 DME의 conversion과 selectivity가 현저하게 달라지는 것으로 알려져 있다. 일반적으로는 물리적으로 혼합하여 pellet 형태로 만드는 방법이 가장 흔하게 사용되고 있으나 이때도 혼합시의 분말의 크기와 배합비에 의해 혼성촉매의 활성이 달라진다. 가장 균일하면서도 활성이 높은 촉매를 배합하는 방법은 공침법으로 만들어진 메탄올합성촉매를 여과하고 잘 세정한 후에 DME제조용 고체산촉매가 들어 있는 수용액에 넣고 교반, 여과, 건조, calcine 과정을 거쳐 pellet 형태로 만드는 방법이 알려져 있다.

그림15에서는 혼성촉매를 pellet 형태로 만드는 장치와 제조방법을 보여주고 있다.

## Bifunctional DME Synthesis Catalysts Preparation



Tabletizer

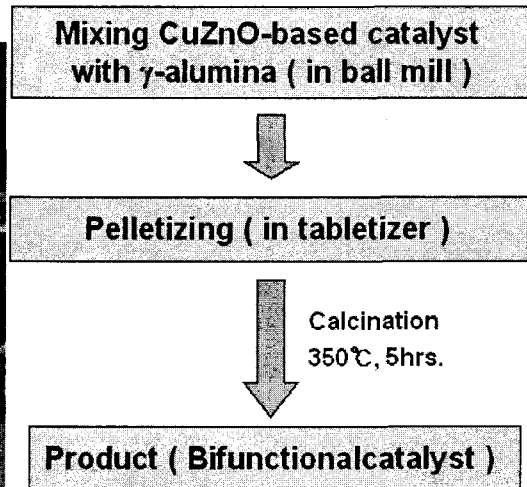
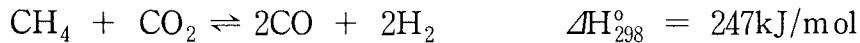


그림 15. Bifunctional DME Synthesis Catalysts Preparation

### 제 3 절 합성가스 제조공정

#### 1. 이산화탄소 개질공정

메탄의 이산화탄소 개질반응은 1920년대 후반 Fischer와 Tropsch에 의해 처음 연구되었으며, 촉매반응으로서의 본격적인 연구는 1980년대 이후에 시작되었다. 그 역사는 오래되지 않았으나, 촉매계 및 반응특성상 수증기 개질반응과 유사하여 상업화의 가능성이 높으며 지구 온난화의 주원인으로 지적되고 있는 이산화탄소의 저감 또는 화학자원으로의 활용으로 탄소자원의 재활용과 환경처리 기술로서 그 중요성이 점차 부각되고 있다.



상기 식과 같은 메탄의 이산화탄소 개질반응은 수증기 개질반응에 비해 격렬한 흡열반응인 동시에 높은 일산화탄소 함량비의 합성가스를 얻을 수 있다는 특징을 지니고 있으며, 옥소 합성공정이나 화학에너지 전송시스템 등의 응용 가능성이 예견되고 있다.

메탄의 이산화탄소 개질반응의 반응조건에 따른 특징으로  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  비의 증가에 따라 메탄의 전환율은 증가하고 이산화탄소 전환율은 감소하며  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 > 3$ 이거나  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 < 0.4$ 인 경우 상대적으로 작은 농도의 반응물의 전환율은 100%에 이르고 알려져 있다. 또한 수소 및 일산화탄소의 수율은  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ 인 경우에 최대로 얻어지며  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ 인 합성가스가 얻어진다.

그림16은 각 개질공정에 대한 자유 반응 엔탈피를 나타낸 것이다. Stuhl 등이 제시한 열역학적 자료를 근거로 계산한 메탄의 이산화탄소 개질반응과 관련된 주요 반응들의 온도에 따른 표준 자유에너지 변화를 살펴보면 메탄의 이산화탄소 개질반응은  $640^\circ\text{C}$  이상에서  $\Delta G^\circ$  는 음의 값을 가지며, 이산화탄소 개질시 부반응인 수성가스 전환반응과 Boudart반응은 각각  $815^\circ\text{C}$ ,  $710^\circ\text{C}$  이하에서  $\Delta G^\circ < 0$  이다. 이산화탄소 개질반응 시 부반응이 억제되고, 합성가스로의 전환이 우세해 지기 위해서는  $700\sim 800^\circ\text{C}$  이상의 고온이 필요하다. 또한 메탄의 경우  $600^\circ\text{C}$  이상에서는  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$  로의 탄소화반응이 유리해진다. 반응온도에 따른 영향은 수증기 개질반응에서와 마찬가지로 온도 증가에 따라 메탄과 이산화탄소의 전환율은 증가되며, 반응압력이 증가함에 따라 이산화탄소의 평형 전환율은 감소한다.



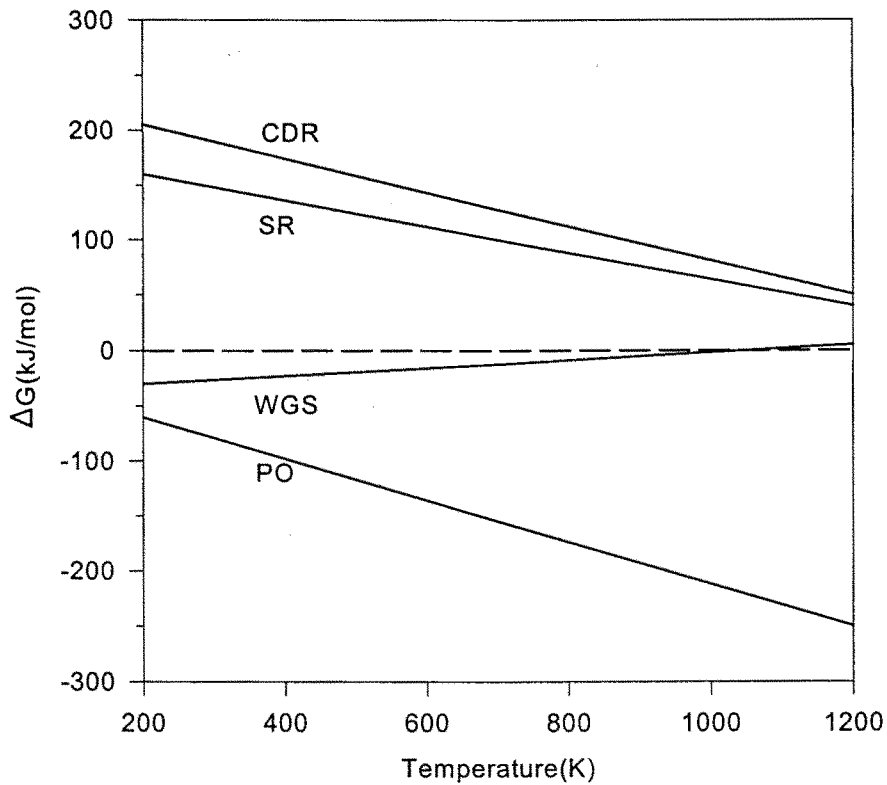
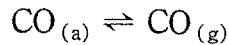
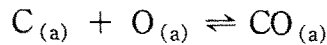
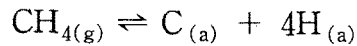


그림 16. Gibbs free energy of steam reforming (SR), water-gas shift (WGS), partial oxidation(PO), carbon dioxide reforming(CDR).

그리고  $CO_2/CH_4 > 1$ 의 조건에서는 압력이 증가함에 따라 메탄의 전환율은 감소하는 반면에 이산화탄소 전환율은 증가한다. 또한 수소 수율은 감소하고 일산화탄소 및 수증기의 수율은 증가하는데, 이것은 압력증가에 따라 수성가스 전환반응의 평형이 더 유리해 지기 때문이다.

메탄의 이산화탄소 개질반응은 8족 금속의 환원된 금속 표면상에서 주로 일어나며 기본적으로 금속 표면에서 메탄과 이산화탄소의 해리에 의해 반응이 시작된다. 메탄 [ $D_{298}(C-H)=104.8$  kcal/mol]에 비해 이산화탄소의 해리 에너지 [ $D_{298}(C=O)=127.2$  kcal/mol]가 훨씬 더 크기 때문에 이산화탄소의 해리 흡착단계가 일반적으로 율속단계로 알려져 있다.

Martin 등은 이산화탄소 개질반응의 반응성은 이산화탄소의 해리 흡착과정이 중요한 반응단계이며 아래의 식과 같은 이산화탄소 개질반응 메커니즘을 제시한 바 있다.



이 반응 메커니즘에 따르면 흡착된 탄소종과 산소종의 농도 및 분포가 코크 생성과 반응성에 관련이 많음을 알 수 있다.

Haldor-Topsoe에서는 메탄 개질반응의 산화제로서 수증기와 이산화탄소를 함께 사용하는 이른바 SPARG(Sulfur Passivated Reforming)공정을 제시한 바 있다. SPARG공정이란 개질공정의 운전 시 Ni 촉매에서 코크 형성을 유발하는 활성점을 황에 의해 봉쇄하고 개질반응의 활성점은 그대로 유지시켜 코크 침적을 막는 방법이다. 수증기와 이산화탄소를 함께 사용한 경우의 천연가스 개질반응의  $\text{H}_2/\text{CO}$  몰비는 1.89로 수증기 개질공정의  $\text{H}_2/\text{CO}$  몰비에 비해 상당히 낮출 수 있어 과잉의 수소를 제거할 필요 없이 보다 다양한 공정에 이용할 수 있는 가능성을 제시하고 있다.

## 2. 복합개질공정

수증기 개질반응, 이산화탄소 개질반응, 메탄의 부분 산화반응은 이론적으로  $\text{H}_2/\text{CO}$  몰비가 각각 3, 1 그리고 2인 합성가스를 제조할 수 있으며, 이러한 합성가스 제조방법들을 조합으로 원하는 조성의 합성가스를 얻을 수 있다. 실제적인 합성가스 활용공정에서는 수소 및 암모니아 제조를 위한 공정을 제외하고 대부분의 경우 3보다 작은  $\text{H}_2/\text{CO}$  몰비를 가지는 합성가스가 요구되는 것이 최근의 추세이다. 따라서 합성가스의 몰비를 조절하기 위해서 수증기 개질공정과 Autothermal Reforming 또는 이산화탄소 개질공정을 혼합하는 이른바 복합 개질공정(Combined Reforming)이 적용되고 있다.

복합 개질반응을 통한 합성가스 제조에 있어서 1차적으로 수증기 개질반응과 2차적으로 부분 산화반응이 적용된다. 이러한 방법을 통하여 같은 용량에 대한 전체 반응기의 크기를 줄일 수 있으며 양론적으로 메탄을 합성에 필요한 합성가스를 얻을 수 있지만 산소 제조공정이 필요하다는 단점이 있다. 복합 개질공정의 하나로

서 ICI사에서는 GHR(Gas Heated Reforming) 공정을 개발하였으며, 암모니아 제조공정에 적용되고 있다. 첫 번째의 GHR공정에서 970K, 40bar에서 75%의 메탄 전환율로 합성가스를 생성하며, 이때 필요한 반응열은 2차의 Autothermal Reforming 공정으로부터 얻고 있다. 2차의 Autothermal Reforming 공정에서는 1차 반응에서의 미반응 메탄을 공기를 산화제로 하여 산화반응 시키며 암모니아 합성에 필요한 질소는 산화제인 공기를 통하여 공급된다. 이렇게 두 공정의 조합은 기존 수증기 개질공정의 크기보다 약 25%를 줄일 수 있으며 건설비용도 작게 든다는 장점이 있다.

촉매를 이용하지 않는 부분산화공정으로 Autothermal reforming 공정은 최근 Exxon 사에 의하여 개발되었는데 흡열반응인 수증기 개질반응의 반응열을 주입되는 천연가스 일부를 산화시켜 얻는 방법이며 이것은 부분 산화반응과 수증기 개질반응과 조합한 공정이라 할 수 있다. 그림17은 전형적인 Autothermal Reforming 공정을 나타낸 것이다. Autothermal Reforming 공정은 수증기 개질공정과 함께 용도에 맞는 합성가스 비를 얻기 위해 사용되어 왔다. Autothermal Reforming 공정에서는 천연가스에 산소나 공기를 산화제로 하며, 경우에 따라 수증기를 원료와 함께 첨가하기도 한다. 최근에는 촉매를 사용한 Autothermal Reforming 또는 부분 산화반응에 관심이 모아지고 있다. Autothermal Reforming 공정에 공기를 그대로 사용하여 합성가스를 제조한 후 액체연료 제조공정에 활용하는 공정에서는 합성가스 중의 질소분리 문제 때문에 대부분의 경우 부분 산화반응 공정에서는 저렴한 산소 원을 확보하는 것이 과제로 되어있다.

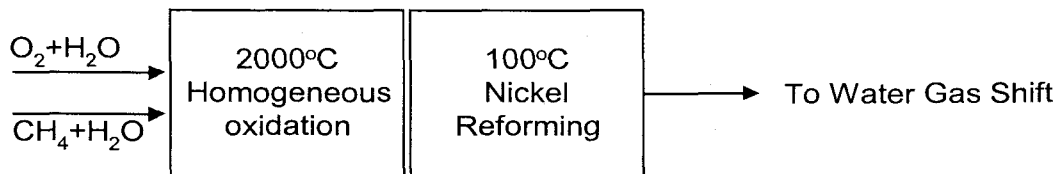
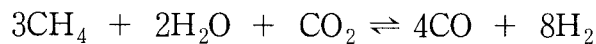


그림 17. Schematic representation of autothermal reforming.

Autothermal Reforming공정에서는 메탄이 화염상태에서 산소와 반응하고 균일상 부분 산화반응 생성물인 생성가스는 Ni 촉매 상에서 개질반응이 일어난 후 수성가스 전환반응에 의하여 H<sub>2</sub>/CO의 몰비가 조절된다. 정상적인 운전조건에서 Autothermal Reforming 공정에서 화염영역은 약 2,000℃ 정도의 고온이며 촉매층에서는 약 1,000~1,200℃정도이기 때문에 파이프의 국부적인 온도는 반응기의 손상을 가져올 수 있으며, 사용하는 촉매도 열에 안정하고 기계적 강도를 가져야 한다는 단점이 있다. 그러나 이러한 공정에서 H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> 몰비를 0.5까지 낮추는 것이 가능하

다고 알려져 있으며 2차 개질공정에서 순수한 산소를 사용할 경우 메탄올 합성에 적용될 수 있다.

Supp 등에 따르면 메탄올로의 전환율을 증가시키기 위해서 순수 산소 제조공정이 필요함에도 불구하고 복합개질 공정은 경제적인 공정이라고 보고하고 있다. 아래의 식에서 10-25%의 이산화탄소가 혼합된 메탄가스는 메탄올 합성에 적합하며, Maiden 등 과 Farnell 등 도 이러한 반응을 통해 좋은 수율로 메탄올을 얻을 수 있음을 보고한 바 있다.



수증기 개질반응과 이산화탄소 개질반응의 조합은 합성가스의 몰비를 자유롭게 조절할 수 있으며, 이산화탄소의 탄소 또한 메탄올 제조에 이용될 수 있기 때문에 높은 전환 효율로 메탄올 합성을 위한 합성가스를 얻는 것이 가능하다고 할 수 있다.

### 3. Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>계 촉매의 이산화탄소 개질반응

공업적인 관점에서 볼 때 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 담체들이 개질 반응 공정에서의 유용성으로 인하여 널리 선호되어 왔고 특히 Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 촉매들은 수증기 개질 공정에서 사용되었다. 그러나, 이들 촉매들은 이산화탄소 개질 반응에는 심각한 coke 형성으로 인해 사용할 수 없는 단점이 있다. Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우에는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체의 고온에서의 열적 불안정성때문에 고온의 개질 반응에는 사용하기 어렵다. 이에 대한 원인으로는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 상변화 뿐만 아니라 pore clogging으로 유발되는 sintering과 표면적 감소로 인해 활성 표면층의 변화와 낮은 표면적 구조를 갖도록 진행된다. 따라서 이전의 연구에서는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체를  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전환한 후 Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하여 POM에 적용시켰다<sup>18)</sup>. 그러나, Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CDR에는 오히려 안정하지 않다. 따라서,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 위에 Ce-ZrO<sub>2</sub>를 수식하여 CDR에서 활성과 안정성을 지니게 되었다.

#### 가. Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>계 이산화탄소 개질촉매의 특성분석

Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 물리 화학적 특성은 질소의 물리흡착에 의한 BET 분석에 의해 수행되었다. BET 흡착 분석에 의한 명확한 촉매의 표면

적과 니켈의 표면적은 표 9 ~ 표 11에 요약되어 있다. Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (160 m<sup>2</sup>/g)의 표면적은 900°C에서 6시간 동안 열처리하여 제조되었으므로 Ni/v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (219 m<sup>2</sup>/g)보다 작다. Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면적은 150 m<sup>2</sup>/g이며, 이들 촉매들 사이에서 가장 작은 표면적을 나타내고 있다. 그럼에도 불구하고, BET 표면적의 경향성과는 다른 Ni 표면적의 경향성은 반대의 경향을 나타낸다. NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형성의 정도가 다음의 순서에 따름을 보여주는 결과이다.

$$\text{Ni/v-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/Ce-ZrO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$$

표 9. BET surface areas and metallic Ni surface areas of supported Ni catalysts (Ni loading = 3%)

Catalyst	Ni/Ce-ZrO <sub>2</sub> / $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/ $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/v-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BET surf. area (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	150	160	219
Ni surf. area (m <sup>2</sup> /g) <sup>b</sup>	0.44	0.25	0.19

<sup>a</sup>Estimated from N<sub>2</sub> adsorption at 196°C.

<sup>b</sup>Estimated from H<sub>2</sub> adsorption at 50°C.

표 10. Characteristics of Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ni content (%)	H <sub>2</sub> uptake ( $\mu$ mol/g·cat)	Dispersion (%)	Surface area of Ni (m <sup>2</sup> /g)	Average crystallite diameter (nm)
3	3.04	2.16	0.25	-
6	12.52	4.25	1.02	22.8
12	30.07	4.57	2.45	21.2
15	41.11	4.64	3.35	20.9

표 11. Characteristics of Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ni content (%)	H <sub>2</sub> uptake ( $\mu$ mol/g·cat)	Dispersion (%)	Surface area of Ni (m <sup>2</sup> /g)	Average crystallite diameter (nm)
3	5.38	3.53	0.44	-
6	13.50	4.70	1.10	20.7
12	32.86	4.96	2.68	19.6
15	42.85	4.99	3.49	19.5

TPR 승온환원 분석의 결과로 Ce-ZrO<sub>2</sub>의 예비코팅의 효과를 확인할 수 있었다(그림 18). Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 TPR 곡선은 일반적으로, 세 개의 선명한 환원 피크를 볼 수 있다<sup>19)</sup>. 480°C 피크는 자유로운 NiO종의 환원에 기인하는 피크이며(peak maximum = 480°C), 640°C 피크는 강하게 담체와 상호작용하는, complex NiOx종의 환원에 기인하는 피크이며(peak maximum = 640°C), 그리고 800°C 피크는 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 환원에 의한(peak maximum = 800°C) 피크로 설명된다.

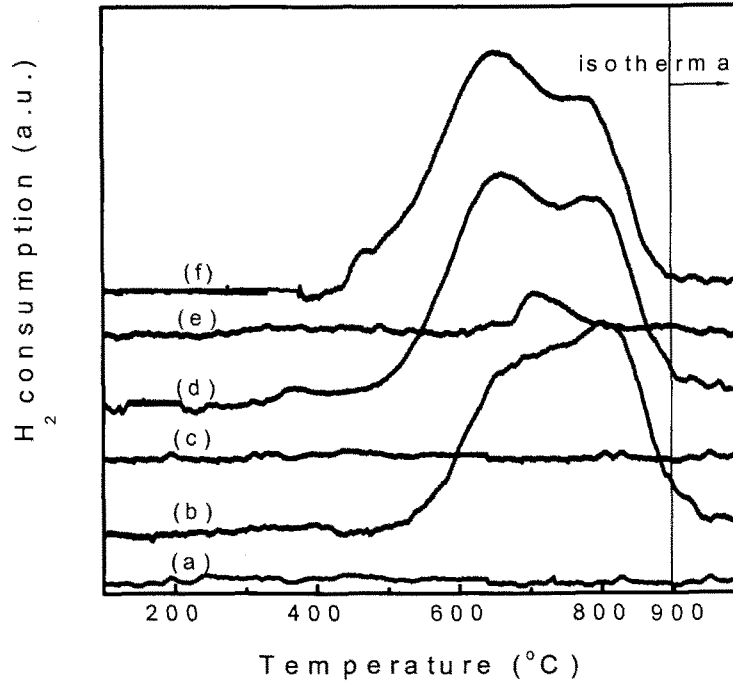


그림 18. TPR patterns of supports and catalysts: (a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) 3% Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d) 3% Ni/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (e) Ce-ZrO<sub>2</sub>/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (f) 3% Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  와  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  양쪽 모두 위와 같은 환원에 의한 피크는 관찰되지 않는다. 반면에, Ce-ZrO<sub>2</sub>/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 700°C 부근에서 Ce-ZrO<sub>2</sub>의 환원에 기인하는 피크를 보여준다. Ce-ZrO<sub>2</sub>의 환원 피크는 640°C 부근에서 관찰 될 수 있다<sup>20)</sup>. 그에 반해, ZrO<sub>2</sub>의 환원은 검출되지 않고, CeO<sub>2</sub>의 환원은 880°C에 도달 될 수 있다. 고온에서의 환원피크의 이동은 Ce-ZrO<sub>2</sub> 와  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  사이의 강한 상호작용에 기인한다.

Ni 담지량에 의존하는, Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 TPR 패턴을 그림 19에 나타내었다. 2% Ni이 담지된 촉매는 NiOx and NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 각각 해당되는 두 개의 환원 피크를 볼 수 있다. 선명한 NiOx 환원 피크는 3% 이상의 Ni이 담지된 촉매에서 볼 수 있다. 6%에서부터 15% Ni이 담지된 촉매상에서의 환원 피크는 3개의 피크를 볼 수 있으나, 첫번째와 세번째 피크는 shoulder로서 나타난다.

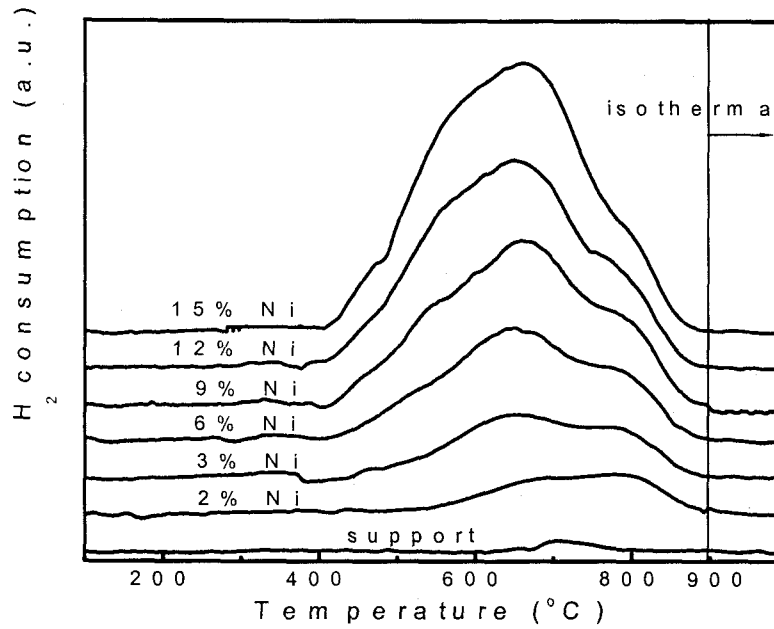


그림 19. TPR patterns of Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different nickel loading

그림 20은 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>와 Ni/ZrO<sub>2</sub>의 X-선 회절 분석 결과이다. Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>에서 Ce-ZrO<sub>2</sub> 고용체 형성으로 정방정계(tetragonal phase)상으로 관찰되었다. 반면에 Ni/ZrO<sub>2</sub>는 단사정계(monoclinic phase)상으로 관찰되었다. 따라서, CeO<sub>2</sub>의 incorporation으로 인해 현저하게 표면적이 증가하고 그로 인해 구조적인 상 변화를 준다는 것을 알 수 있다.

그림 21은 반응 후와 환원시킨 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸다(Ni loading = 12 wt%). 반응 후의 촉매와 환원시킨 촉매 사이에는 X-선 회절 분석 결과가 현저한 차이를 보이지 않는다는 것을 알 수 있다. XRD 스펙트럼은 44.5° 와 51.8°에 해당하는 피크는 금속 니켈과 일치하며, 나머지 피크들은 담체로부터 나타나는 피크들로서 일정함을 관찰할 수 있다.



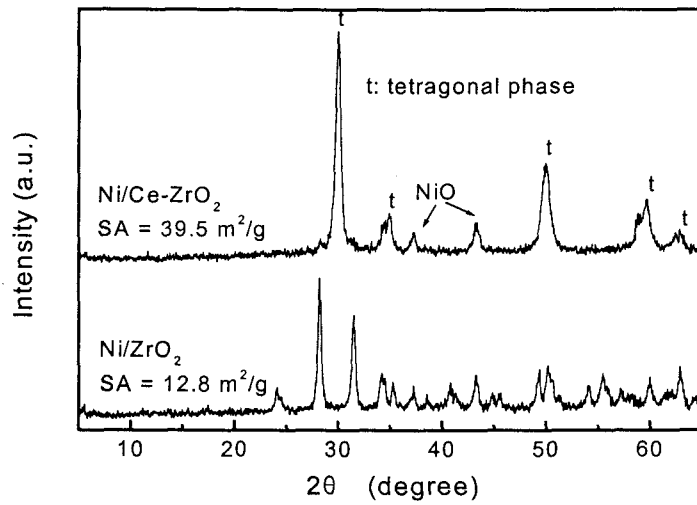


그림 20. XRD patterns of Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> and Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts

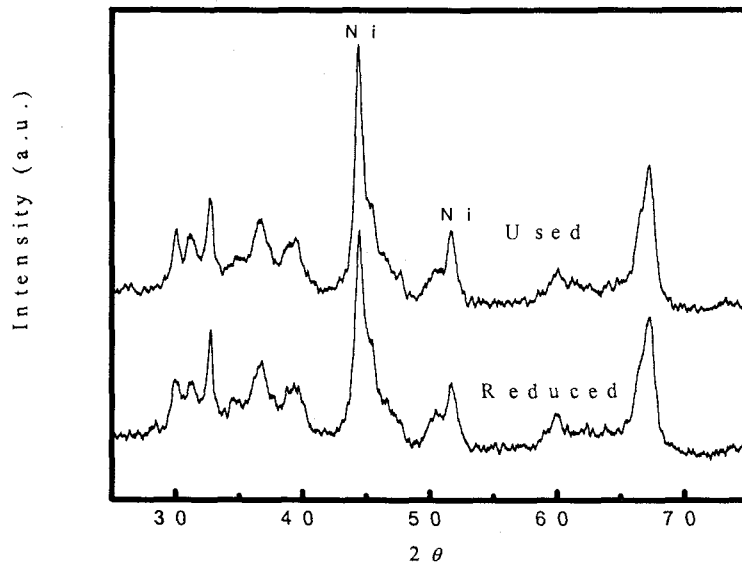


그림 21. XRD patterns of used and reduced Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (Ni loading = 12%).

FT-IR 실험은 quartz vacuum cell 내부에 Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 self-supporting wafer를 장착하고 진공장치와 연결하여 촉매표면의 전처리 및 흡착실험후 IR 분석을 수행하였다. IR 스펙트럼은 10-30분 동안 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 혼합가스를 흡착시킨 후 안정한 피크에 도달한 후에 기록하였다. Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 1300 ~ 2100 cm<sup>-1</sup> 사이의 구간에서 얻은 IR 스펙트럼을 그림22에 나타내었다. Ni/θ

-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 IR 스펙트럼에 따르면 1379, 1597 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 흡수띠는 formate (HCOO<sup>-</sup>)종에 기인하며<sup>21,22</sup>), 1560 cm<sup>-1</sup>에서 shoulder로 나타나는 흡수띠는 환원된 금속 Ni에 CO<sub>2</sub>가 결합하여 나타날 수 있는 monodentate carbonate종으로서 asymmetrical CO<sub>2</sub> stretching에 기인한다. 1400 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 흡수띠는 symmetrical CO<sub>2</sub> stretching에 기인하는 monodentate carbonate 종에 해당된다. 또한 1440과 1650 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 흡수띠는 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 CO를 흡착할 때 전형적으로 볼 수 있는 bicarbonate 화학종으로서 1440 cm<sup>-1</sup>의 흡수띠는 asymmetrical stretch carbonate 화학종에 해당하며, 1650 cm<sup>-1</sup>의 흡수 띠는 symmetrical stretch carbonate 종에 해당된다. 2068 cm<sup>-1</sup> 적외선 흡수띠는 Ni 결정에 약하게 선형으로 결합된 흡착된 linear Ni-CO 화학종에 해당된다. 그리고 2068 cm<sup>-1</sup>의 흡수띠는 bridged Ni<sub>2</sub>-C=O에 기인한다. 한편 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 1300 ~ 2100 cm<sup>-1</sup> 사이의 구간에서 얻은 IR 스펙트럼을 그림23에 나타내었다. Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 IR 스펙트럼도 Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 IR 스펙트럼과 유사한 흡착종에 대한 결과를 얻었는데 1379, 1596 cm<sup>-1</sup>의 영역에서 흡착된 formate종과 1655, 1440 cm<sup>-1</sup>의 영역에서 흡착된 bidentate carbonate종을 관찰하였고 1390, 1560 cm<sup>-1</sup>에서 금속 Ni가 CO<sub>2</sub>가 결합하여 만들어진 monodentate carbonate종 또한 관찰할 수 있었다. 2065 cm<sup>-1</sup> 영역에서 Ni에 선형으로 결합된 CO(Ni-CO)를 관찰할 수 있었다. 그리고, 1920 cm<sup>-1</sup> 영역에서 약한 세기의 bridged Ni<sub>2</sub>-CO가 관찰되었다. 반응온도에 따른 IR 스펙트럼의 변화를 살펴보면, Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 경우에는 반응온도가 700°C로 증가할 때 bicarbonate 흡착종은 열분해되었고 formate 흡착종은 촉매표면에 흡착된 상태로 남아 있었다. 그리고 linear Ni-CO종과 bridged Ni<sub>2</sub>-CO종도 마찬가지로 현저한 차이 없이 고온으로 반응온도를 증가시켜도 흡착된 상태로 남아 있었다. Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 반응온도에 따른 IR 스펙트럼의 경우에는 반응온도를 500°C에서 700°C로 증가시켰을 때 bicarbonate종 역시 Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 현저하게 열분해 되었고, formate종 역시 Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에 비해 현저하게 열분해 되었다. 또한 linear Ni-CO종과 bridged Ni<sub>2</sub>-CO종도 마찬가지로 고온에서 열분해 되었다. 따라서 Ce-ZrO<sub>2</sub>로 수식한 Ni 담지 촉매의 흡착 메커니즘에 관한 Ni 담지 촉매와의 현저한 차이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 이와 같은 결과는 앞에서의 H<sub>2</sub> pulse chemisorption 결과에서 확인한바 있듯이 Ce-ZrO<sub>2</sub> 성분의 첨가로 간단하게 Ni의 분산도를 증가시켜, Ni 담지 촉매의 흡착 특성을 향상시킬 수 있다는 명백한 증거이다. 또한 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서는 bridged CO가 800°C에서 열분해 되어 매우 약한 흡수 띠로 촉매상에 남아 있는데 반해, Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서는 반응온도를 800°C로 증가시켰음에도 불구하고 50°C의 경우와 현저한 차이없이 bridged CO종이 더 강한 흡수 띠로 관찰되었다<sup>23</sup>).

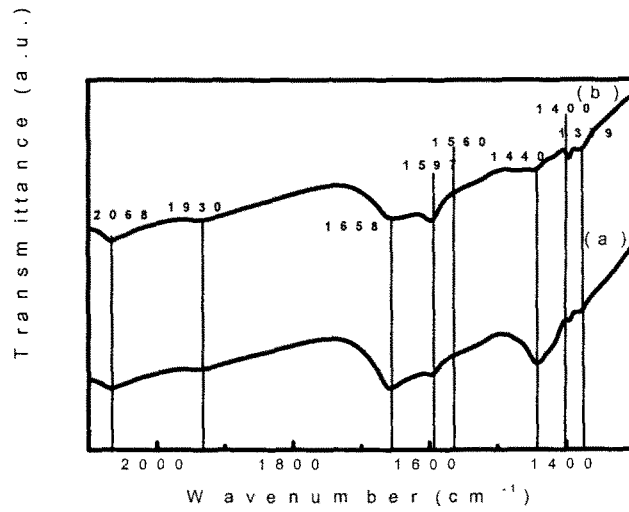


그림 22. FT-IR spectra between 1300 and 2100 cm<sup>-1</sup> obtained over Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after exposure to the CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> mixture for 30 min at various temperatures: (a) 500°C and (b) 700°C

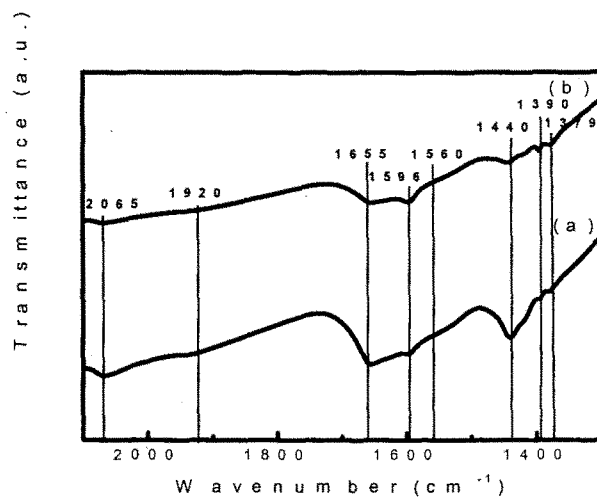


그림 23. FT-IR spectra between 1300 and 2100 cm<sup>-1</sup> obtained over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after exposure to the CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> mixture for 30 min at various temperatures: (a) 500°C and (b) 700°C

표 12에 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 Ni 2p<sub>3/2</sub> 전자의 결합에너지와 표면의 니켈의 농도를 나타낸다. 일반적인 NiO의 결합에너지는 854.4 eV인데 반해, Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 Ni 2p<sub>3/2</sub> 결합에너지는 free NiO종의 특성에 기인하는 857.2 eV이다. Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우에는 857.0 eV이며 Ce-ZrO<sub>2</sub>에 수식된 니켈 담지 촉매가 0.2 eV가 더 높은 결합에너지를 갖는다. 이것은 Ce-ZrO<sub>2</sub>를 pre-coating했을 때 TPR 분석결과에서 이미 확인한 바 있듯이 니켈과 담체간의 강한 상호작용을 하고 있음을 나타내는 결과이다. 그리고 표면의 니켈의 농도를 비교해 보면 Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비해 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 더 작은 것을 볼 수 있다. 이것은 니켈이 Ce-ZrO<sub>2</sub> 격자 내부로 편입되어 표면에 존재하는 니켈의 양이 상대적으로 낮게 나타난다. 따라서 Ce-ZrO<sub>2</sub>를 수식했을 때 니켈이 더 효과적으로 분산될 수 있게 도와 주게 되고 따라서 표면의 활성을 조절할 수 있다.

표 12. XPS binding energies of Ni 2p<sub>3/2</sub> and Ni surface concentration data

Catalyst (Calcined)	9% Ni/Ce-ZrO <sub>2</sub> /θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9% Ni/θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ni 2p <sub>3/2</sub> (eV)	857.2	857.0
Ni surface concentration (atom %)	2.6	3.4

그림 24에서 니켈 담지 촉매의 반응전과 반응후의 C1s의 XP 스펙트럼을 비교하여 나타내었다. 환원된 Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 촉매의 경우에는 상온에서도 표면에서 산화되어 나타난 289.6 eV의 carbonate(CO<sub>3</sub>)종의 shoulder 피크와 284.6 eV의 C 1s 기준 피크가 유사하게 함께 관찰되었다. 반면에 반응시킨 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우에는 Ce-ZrO<sub>2</sub> 첨가로 표면의 carbonate 형성이 Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비해 쉽게 형성되어 800°C에서 20시간 동안 반응시킨 후의 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 표면의 carbonate종의 shoulder 피크가 더 강하게 나타났다. 그리고 전체적인 C 1s의 X-선 광전자 스펙트럼은 넓게 나타났다. 이것은 반응동안에 촉매표면에 누적된 코크를 Ce-ZrO<sub>2</sub>의 첨가로 CeO<sub>2</sub>의 높은 산소교환능력으로 CO<sub>2</sub>가 표면에 흡착되면 산소를 효과적으로 공급함으로써 carbonate종으로 산화되어 심각한 코크 생성을 억제하는 것으로 설명할 수 있다.

반응전의 환원된 Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 20 시간동안 반응후의

Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 전자 현미경 관찰은 니켈 금속 입자의 분산 및 니켈 금속 입자의 크기 그리고 반응 후에 생성된 탄소종의 형상을 비교하기 위해 수행하였다. 환원된 Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 TEM 사진의 형상을 그림25에 나타내었다. 니켈 금속 입자의 평균 입자 크기는 30 nm 정도로 작은 클러스터 형태로 나타났다. 그리고 니켈 금속 입자의 벌크한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층위로 비교적 불규칙적으로 분산된 형상을 관찰 할 수 있었다.

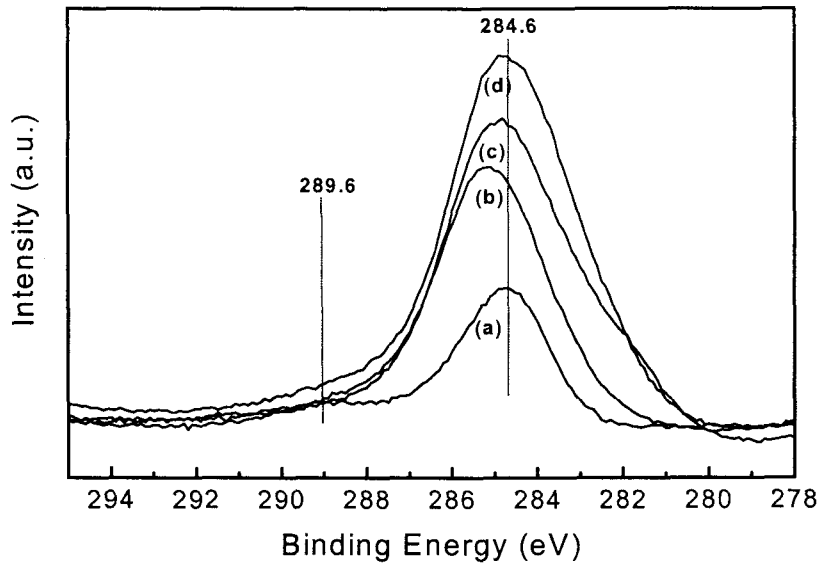


그림 24. C1s XP spectra obtained over supported Ni catalyst: (a) Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reduced), (b) Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reduced), (c) Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after the reaction at 800oC for 20h, (d) Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after the reaction at 800oC for 20h

Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 전자회절 패턴을 보면, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 매트릭스 표면에 첨가된 결정성을 띤 니켈 입자의 형상을 관찰할 수 있었다. 그림 26은 환원된 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 TEM 사진과 전자회절 패턴을 나타내었다. 환원된 Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 TEM 사진과 비교하여 볼 때 Ce-ZrO<sub>2</sub>를 수식했을 때 매우 작은 클러스터 형태의 니켈 금속입자의 크기(평균 입자크기 = 20 nm)를 가지고 담체위에 규칙적으로 분산이 잘 된 형상을 관찰할 수 있었다. Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 전자 회절 패턴도 Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 마찬가지로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 매트릭스 표면에 첨가된 결정성을 띤 니켈 입자의 형상을 보여주었다. 한편 20시간 동안 반응후의 Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 TEM사진을 그림 27과 그림 28에 각각 나타내었다. Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우에는

반응후의 생성된 carbon의 형상은 필라멘트 형태로 불규칙적으로 성장한 형상을 관찰할 수 있다.

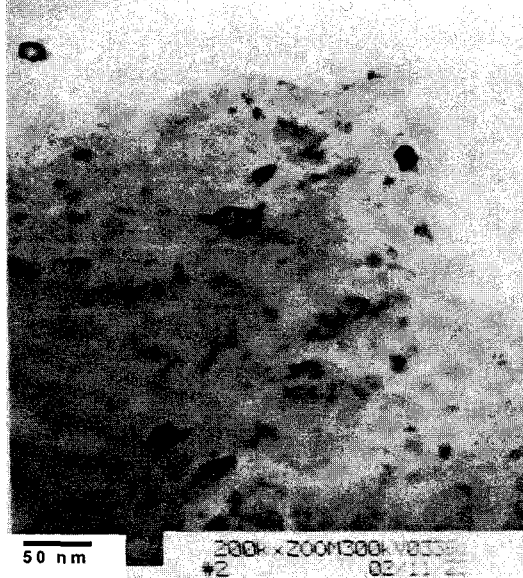


그림 25. TEM photograph of a reduced Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> before reaction

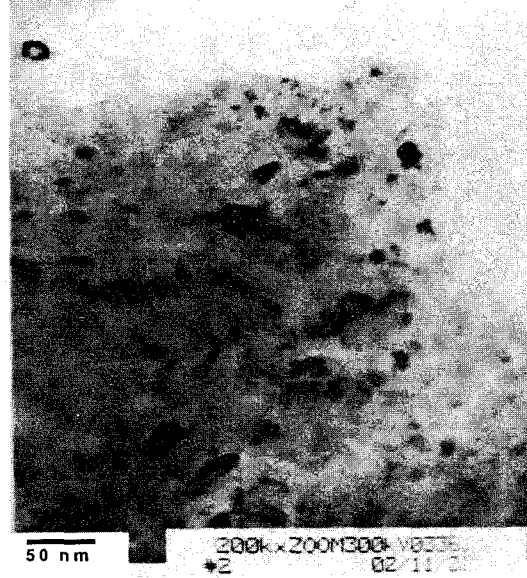


그림 26. TEM photograph of a reduced Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> before reaction

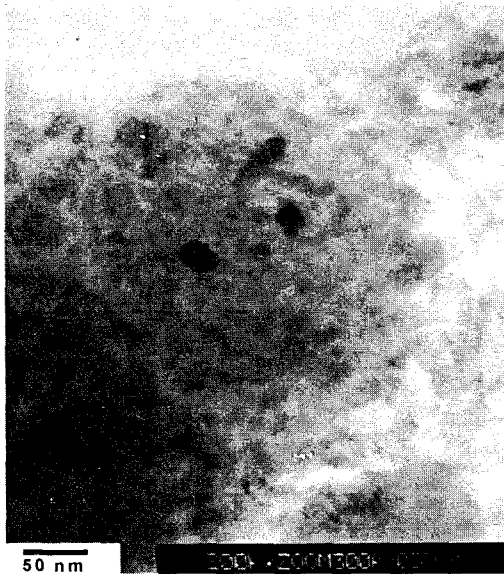


그림 27. TEM photograph of a used Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after 20h stream

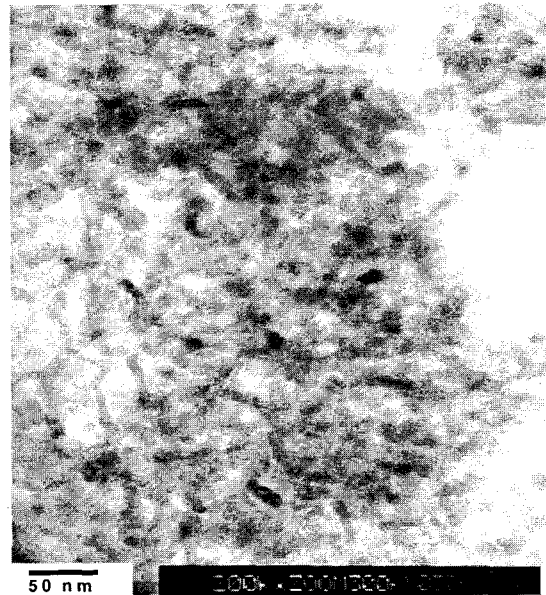
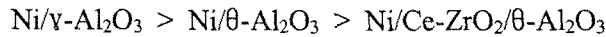


그림 28. TEM photograph of a used Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after 20h stream

반면에 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우에는 일정한 형태의 필라멘트 형태를 가진 carbon을 관찰할 수 있었다. 이것은 일정한 형태를 가진 필라멘트 형태의 carbon이 반응동안의 니켈 표면에 형성되고 니켈이 담체 위에 규칙적으로 분산이 잘 되면 반응 활성화에 있어서 활성이 안정하게 유지될 수 있다는 것을 간접적으로 입증하는 결과로 판단된다.

#### 나. Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>계 이산화탄소 개질촉매의 활성 측정

그림 29은 CDR에서 다양한 니켈 담지 알루미나 촉매상에서 시간의 흐름에 따른 CH<sub>4</sub> 전환율을 나타낸다(Ni loading = 3wt%). 모든 촉매들은 시간의 흐름에 따라 비활성화되었다. 그림에도 불구하고, 촉매의 비활성화 속도는 담체에 의존한다는 것을 알 수 있다. 즉, Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 상변화되기 때문에 시간의 흐름에 따라 촉매의 비활성화가 빠르게 진행되었다. 그림 30은 이러한 상변화로부터 촉매의 비활성화는 다음 순서에 따라 진행된다는 것을 나타내주고 있다.



따라서, Ce-ZrO<sub>2</sub> 예비코팅은 효율적으로 상변화를 억제한다고 말할 수 있다.

그림 30은 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매상에서의 다양한 니켈 담지량에 의존하는 시간의 흐름에 따른 CH<sub>4</sub>의 전환율을 나타낸 그림이다. 6 ~ 15% Ni 담지량을 가진 촉매들이, 촉매의 비활성화 없이 CH<sub>4</sub> 전환율이 97 ~ 98%로서 일정하게 유지되었다. 이것은 Ce-ZrO<sub>2</sub>의 여러 가지 효능에 기인한 것으로 이미 앞절에서 설명한 바와 같다.

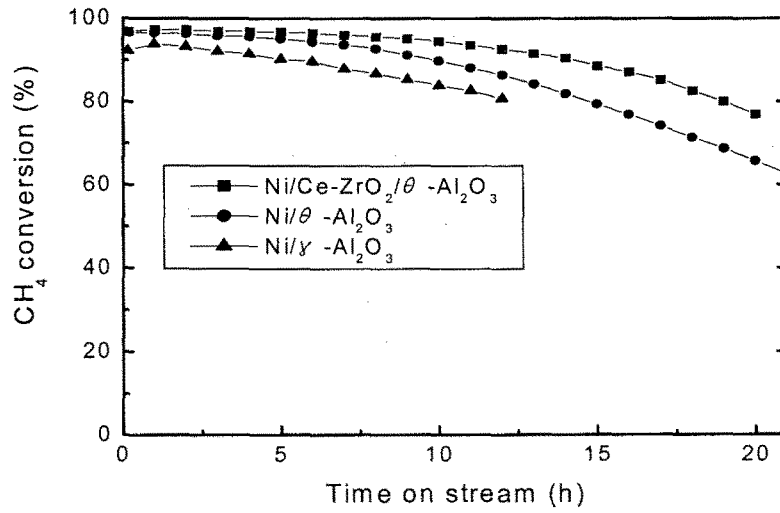


그림 29. The effect of the support on CH<sub>4</sub> conversion with time on stream. (Reaction conditions: CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1.0/1.0/3.0, GHSV = 60,000 ml/h·g, T = 800°C, P = 1 atm)

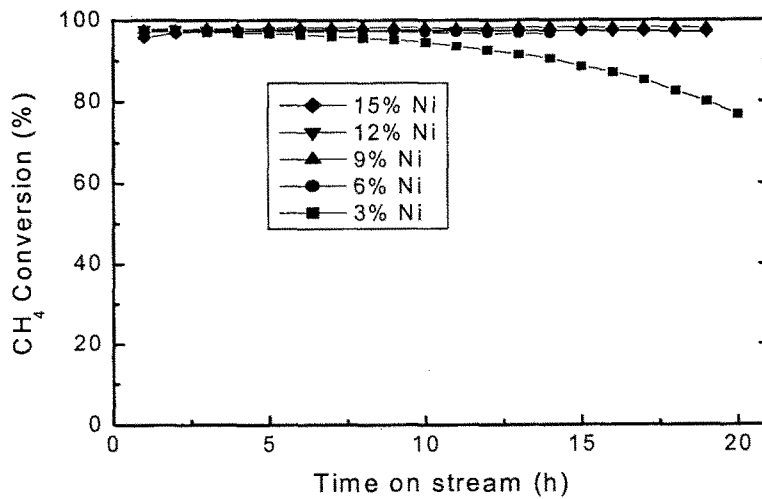


그림 30. The effect of the Ni content on CH<sub>4</sub> conversion over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. (Reaction conditions: CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1.0/1.0/3.0, GHSV = 60,000 ml/h·g, T = 800°C, P = 1 atm)



한편 표13에는 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 니켈 담지량에 관한 촉매적 반응 활성을 요약하였다. CH<sub>4</sub>과 CO<sub>2</sub> 전환율 모두 Ni 담지량에 관계없이, 97% 이상의 전환율을 보여주었다. CO<sub>2</sub> 전환율의 경향성은 CH<sub>4</sub> 전환율과 아주 유사한 값을 나타내거나, CH<sub>4</sub> 전환율에 비해 1% 높게 나타났다. 더욱이 H<sub>2</sub> 수율은 CH<sub>4</sub> 전환율에 비해 약간 작은 수치를 나타내었다. 그에 비하여 CO 수율은 CH<sub>4</sub> 전환율보다, 약간 큰 수치를 보여주었다. 이러한 경향성은 CDR 반응동안에 부반응으로 발생하는 역수성 가스 전환반응(RWGS: reverse water gas shift reaction)에 기인하는 것이다. 따라서, H<sub>2</sub>/CO의 비는 일반적으로 0.96 ~ 0.97이며, 일정 값보다 약간 작은 값을 나타내는 것이다.

표 13. Reaction results over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different Ni loadings (Reaction conditions: CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1/3, GHSV = 60,000 ml/h·g, T = 800°C, P = 1 atm)

Ni content (%)	CH <sub>4</sub> conv. (%)	CO <sub>2</sub> conv. (%)	H <sub>2</sub> yield (%)	CO yield (%)	H <sub>2</sub> /CO ratio
6	97	98	95	100	0.96
9	98	99	97	101	0.97
12	97	98	96	100	0.96
15	97	98	96	99	0.96

그림 31은 CH<sub>4</sub> 과 CO<sub>2</sub> 전환율이 9% Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 40 시간 동안 일정하게 유지됨을 보여주고 있다. 이 촉매는 심지어 40 시간이후에도 동일한 활성 및 확실한 안정성을 나타내었다. 40 시간동안, CO<sub>2</sub> 전환율은 RWGS 부반응으로 인하여, CH<sub>4</sub> 전환율 보다 약 1% 높게 나타났다. 위에서 설명한 결과에 따르면, 새로운 촉매로서, Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 CDR반응에서 탁월한 활성뿐만 아니라 안정성을 나타내었다.

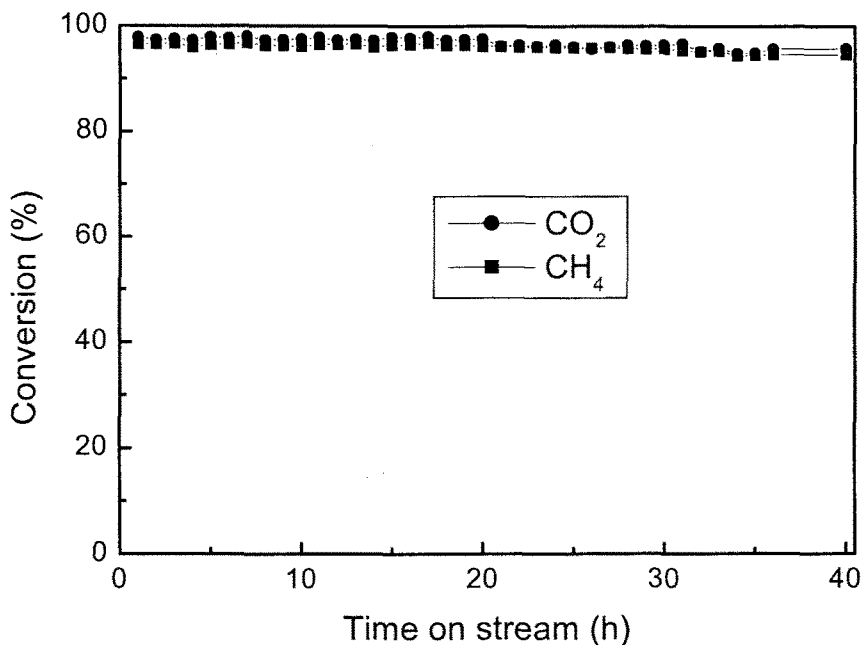


그림 31. Stability test over 9% Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

이상에서 설명한 이산화탄소 개질반응에 대한 실험결과를 요약하면 다음과 같다. Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 이산화탄소 개질 반응(CDR)에서 높은 활성뿐만 아니라 높은 안정성을 나타내었다. 이것은 니켈과 담체 사이의 강한 상호작용과 활성 산소를 함유하고 손쉽게 전달할 수 있는 Ce-ZrO<sub>2</sub>의 역할과 이를 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 pre-coating할 때도 그 효과에 그대로 반영되기 때문에 기인한 것이다. θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체에 미리 Ce-ZrO<sub>2</sub>로 코팅되어진 Ni 담지 촉매가 높은 활성 및 안정성을 보여준다는 이러한 사실은 다음과 같이 설명할 수 있다.

(1) Ce-ZrO<sub>2</sub> precoating은 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로의 상변화를 억제하는 효과를 나타낸다는 것이 확인되었다. 또한 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체에 precoating된 Ce-ZrO<sub>2</sub>의 높은 산소 교환 능력(OCC: oxygen change capacity) 때문에 활성 산소종들이 개질반응 과정에서 탄소 중간체들과 반응하여 효과적으로 산소를 공급하게 되며, 이러한 효과가 촉매활성 향상은 물론 안정성에도 좋은 영향을 미쳤다.

(2) Ce-ZrO<sub>2</sub>는 CeO<sub>2</sub> 보다 더 이동하기 쉬운 산소 종을 가지고 있으며, 그로 인하여, 활성화된 CO<sub>2</sub> 분자들은 CO 와 O\* (활성 산소)를 제공한다.

(3) 탄소 형성은 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체에 precoating되어진 Ce-ZrO<sub>2</sub> 와 Ni의 강한 상호작용

용에 의해 막을 수 있다. 즉, TPR 분석 결과에서 확인했듯이 탄소 형성의 원인이 되는 NiO종은 존재하지 않았다. CDR 반응동안에 탄소 형성의 원인이 되는 자유로운 NiO종으로부터 환원된 금속 니켈 자리인 것처럼 보인다.

(4) Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 시스템은 활성이 없는 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형태보다 더 CDR에서 활성을 나타내는 NiOx종의 형태일 것 같다. 반면에, Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 만드는 것을 더 선호한다. 심지어, Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 NiOx형성을 선호하며, 이것은 천천히 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형태로 반응동안에 변화한다. TPR 분석 결과로부터는 Ce-ZrO<sub>2</sub>의 예비코팅 효과와 NiOx의 존재를 확인하였다. ZrO<sub>2</sub>의 산화 환원 성질과 결합되어 CDR 반응동안에 Ce-ZrO<sub>2</sub>의 환원능력은 효과적으로 산화 환원 사이클을 수행하게 되리라고 예상할 수 있다. 위의 결과를 바탕으로 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 개질 반응 조건 아래에 니켈과 세륨이 부분적으로 동시에 산화되어진다고 제안할 수 있으며, 부분적으로 산화된 자리는 활성 산소종을 생산하게 되고 이로 인하여 침적된 탄소와 반응하여 탄소 형성을 막을 수 있는 것으로 사료된다.

#### 4. Pilot 용 혼성촉매(hybrid catalyst) 제조 및 Dry reforming 촉매

KRICT에서는 천연가스로부터 DME를 생산하는 전공정에 필요한 촉매를 개발하였으며 이중 DME 혼성촉매와 Dry reforming촉매의 사진을 그림 32에 나타내었다. DME 혼성촉매는 10Liter를 생산하여 KOGAS Pilot에 공급한 바 있다.

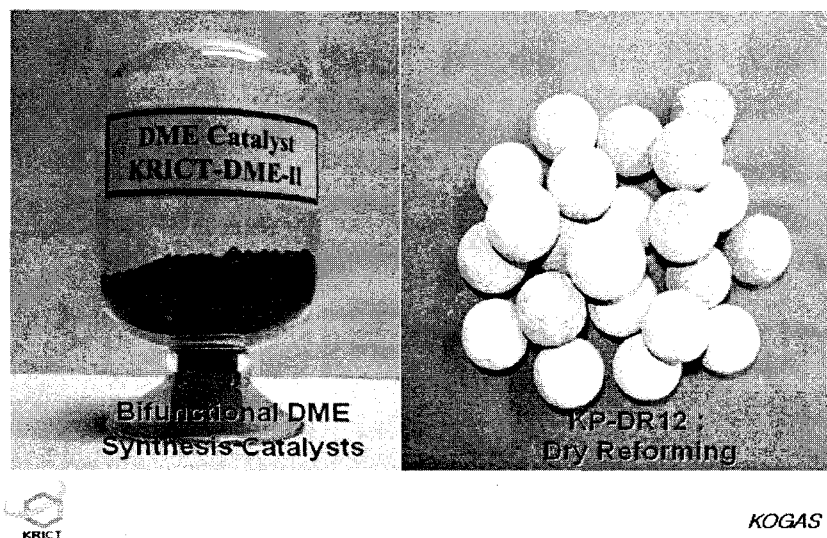


그림 32. DME혼성촉매(좌)와 Dry reforming촉매(우)의 사진

## 제 4 장 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도

### 제 1 절 연구개발 결과 요약

- ▶ 본 위탁연구에서는 천연가스로부터 DME를 생산하는 Pilot plant를 구축하기 위해 필요한 핵심적인 촉매들을 제공하였다. 첫째로는 CO<sub>2</sub> dry reforming 반응에 의한 천연가스로부터 합성가스를 제조하는 촉매와 둘째로는 합성가스로부터 일단계로 DME를 제조하기 위한 촉매를 연구한 후 이들 촉매를 한국가스공사 측에 제공하였다.
- ▶ 당 연구팀이 개발한 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 이산화탄소 개질 반응(CDR)에서 높은 활성뿐만 아니라 높은 안정성을 나타내었다. 이것은 니켈과 담체 사이의 강한 상호작용과 활성 산소를 함유하고 손쉽게 전달할 수 있는 Ce-ZrO<sub>2</sub>의 역할과 이를 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 pre-coating할 때도 그 효과에 그대로 반영되기 때문에 기인한 것이다. θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체에 미리 Ce-ZrO<sub>2</sub>로 코팅되어진 Ni 담지 촉매가 높은 활성 및 안정성을 보여주었다.
- ▶ 또한 당 연구팀이 개발한 혼성촉매는 합성가스로부터 일단계로 DME를 제조하기 위한 촉매는 높은 전환율과 높은 DME 선택성뿐만 아니라 높은 안정성을 나타내었다.

### 제 2 절 연구개발 목표 달성도

세부연구목표	달성내용	달성도 (%)
고효율 합성가스 제조용 삼원개질 촉매 개발	▶개질촉매 적용조건: 800°C, 7 atm, GHSV = 10 kl/kg -cat/hr ▶목표치: CH <sub>4</sub> 전환율 > 90%, CO <sub>2</sub> 전환율 > 85%	100
고정층 반응용 DME 합성촉매 최적화	▶DME 촉매 적용조건: 270°C, 50 atm, GHSV = 2 kl/kg-cat/hr ▶목표치: One-pass 전환율 (> 30%), CO 전환율 (> 60%)	100

### 제 3 절 연구개발의 대외 기여도

- ▶ 이산화탄소와 천연가스의 주성분인 메탄으로부터 제조한 디메틸 에테르 (Dimethyl Ether, 이하 DME)는 최근 수송 에너지로서 각광을 받고 있으며, 연료로서 천연가스의 물리·화학적 단점을 대부분 보완할 수 있는 특성을 갖추고 있어서 중요한 차세대 연료로서 주목받고 있다.
- ▶ 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.

### 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

- ▶ 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 됨으로써 DME 제조 기술개발은 천연가스 운송 효율 향상 및 청정한 수송연료의 대체에너지 전환하는 계기가 될 것으로 기대된다.

## 제 6 장 수집한 해외과학기술 정보

- ▶ 미국에서는 1990년에 Air products and Chemicals, Inc.에서 10 ton/day 파이롯트 규모의 기술개발을 완성하였다. 이들의 연구는 미 에너지성의 지원을 받은 연구였으며 액상의 슬러리 반응기 형태를 사용하였다. 그리고 1995년에 Amoco와 Haldor Topsoe가 공동으로 50 kg/day 파이롯트 규모까지의 기술개발을 완료하고 현재도 그 상업화를 위하여 추가적인 연구개발을 지속하고 있다. Haldor Topsoe는 합성가스로부터 DME의 직접 생산법에 대하여 파이롯트 규모(50 kg/day)로 전체 공정을 개발하였다. 이 때의 합성가스는 천연가스, 석탄, 바이오매스 등으로부터 생산할 수 있는 모든 범위를 택하였다. 천연가스로부터 DME까지의 Haldor Topsoe single-train process는 순수한 DME나 연료등급의 DME 둘 다 제조할 수 있다. 연료 등급의 DME는 특수 조성의 DME, 메탄올, 물의 혼합물이 될 수 있다. Amoco/Haldor Topsoe/Navistar/AVL 엔진 시험은 두 가지 연료 모두에 기초하여 실시되었다. Haldor Topsoe의 합성가스, 메탄올 합성, 그리고 DME 합성의 파이롯트 개발등의 광범위한 경험을 바탕으로 그들은 천연가스로부터 출발하는 일련의 공정을 모두 포함하는 공장을 총용량 7,200 MTPD (디젤 40,000 BSD 상당) 규모로 지을 수 있다고 주장한다. 이렇게 메가 규모의 DME를 갖는다면 비용의 절감이 더 커질 수 있기 때문에 DME를 운송용 연료로 상업적으로 사용할 수 있게 하는 전환점이 될 수 있을 것이다. 현재 Amoco와 Haldor Topsoe는 야심찬 연구개발 프로그램을 진행 중이다.
- ▶ 유럽에서는 IEA (International Energy Agency) 주도하에 연구개발이 진행 중에 있으며 일본의 경우 경제산업성과 국토교통성 등 정부주도하에 산업체와 연구기관이 참여하여 수행 중에 있다. 유럽에서의 DME 관련 연구는 1995년경에 NOx 및 매연 배출이 적은 DME 엔진의 저공해성이 AVL, BP, OTT에서 발표되면서 본격적으로 주목을 받기 시작하였다. 특히 제7회 DME Workshop(2000년)을 AVL Powertrain Technologies Inc., Plymouth에서 개최되면서 DME 연료 공급장치와 엔진개발에 획기적인 계기를 마련하게 되었다. AVL이 개발한 DME 엔진은 디젤엔진에 비하여 약 85~90%의 NOx 절감이 가능하였으며 모든 배출물질이 매우 적고 특히, 매연은 배출되지 않기 때문에 미래 청정연료로써 대체가능성을 입증하여 주었다. 덴마크에서도 도로안전 및 교통국과 환경보호국의 지원 하에 실험실 환경 및 실제 주행 조건하에서 1995년부터 5년간 DME 연료를 경유차 연료로 사용할 경우에 청정성을 확인할 수 있는 연구를 수행하여, 세계 최초로 대형버스(B10BLE)의 엔진과 연료공급시스템을 DME에 적합하도록 개조

하여 시험한 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 truck에서 지원하였다. 이밖에도 Volvo사는 AFHD (Alternative Fuel for Heavy Duty) 프로젝트에 참여하여 2002년부터 3년간 대형 DME 트럭을 제작하여 주행시험을 하는 것을 목표로 기술개발을 실시하고 있으며, 프랑스의 르노는 1997년부터 5년간 DME 자동차를 개발하여 향후 5년 이내 자동차 연료로 DME를 시장점유 5%를 차지하는 시점과 자동차 관련 부품의 경제성을 갖춘 시점에 본격적으로 DME 자동차 사업에 참여할 의사를 내놓았다. 이탈리아의 ENI Group의 Snamprogetti사는 DME의 물성치가 LPG와 비슷한 점을 착안하여 DME와 LPG 혼합연료를 디젤엔진에 사용하는 연구를 수행하고 있다.

- ▶ 일본에서는 청정연료로서의 이용에 관심을 가지고 연구개발을 하고 있다. 단 일본은 합성가스의 원료로서 석탄을 활용하는 것을 목표로 하고 있다. 그러나 이 기술이 완성될 경우에는 원료를 천연가스로 대체하는 것은 기존의 기술을 이용하여 손쉽게 할 수 있기 때문에 호환성 있는 기술로 보아야 할 것이다. 1997년에 DME의 합성기술을 위한 프로젝트가 시작되었다. NKK, 태평양 탄광, 스미토모 금속공업 3 개사가 통산성의 보조금을 받아, 재단법인 석탄이용 종합센터와 공동으로 “환경부담저하연료기술개발”의 명목 하에 개발에 나섰다. 새로 개발한 촉매를 사용해서 청정연료를 직접 합성하는 것으로, 대량으로 저가의 DME를 생산하는 것이 목적이다. 연구기간은 5년간 약 18억엔의 사업비가 투자되었다. 이미 NKK가 1989년부터 이 연구를 실시하여, 1997년부터 DME 50 kg/day규모로 Test plant를 시작하게 되었고 현재는 5 ton/day의 Pilot plant를 건설하여 운전하고 있으며 금후 2006년까지는 100 ton/day 규모의 공장 건설을 목표로 연구개발을 진행하고 있다. NKK의 연구 결과에 의하면 주 생성물인 DME이외에 부생성물로서 메탄올과 메탄만이 탄소를 함유하는 생성물로서 얻어졌다. 반응온도는 260~320℃ 였으며 반응압력은 30~50 기압이 사용되어 50%가 넘는 전환율에 90%의 선택성이 얻어졌으며 700시간의 운전에도 촉매가 안정하였다.



## 제 7 장 참고문헌

1. T.H. Fleisch, A. Basu, M.J. Gradassi and J.G. Masin, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 107 (Natural Gas Conversion IV), 117 (1997).
2. *C&EN* (May 29, 1995), 37.
3. S-E Mikkelsen, J.B. Hansen and S.C. Sorenson, *IMECHE Conf. Trans.*, 289 (1996).
4. R. Christensen, S.C. Sorenson, M.G. Jensen and K.F. Hansen, *SP, SP-1274* (State of Alternative Fuel Technologies), 101, (1997).
5. Y. Ohno, T. Shikada, T. Ogawa, M. Ono, M. Mizuguchi and K. Fujimoto, *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 42, 705 (1997).
6. B.L. Bhatt, E.S. Schaub and E.C. Heydorn, *Proc. Int. Tech. Conf. Coal Util. Fuel. Syst.* 18th, 197 (1993).
7. I. Dybjær and J.B. Hansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 107 (Natural Gas Conversion IV), 99 (1997).
8. 한국가스신문 제 619호, 2002. 12. 4
9. Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, M. Saito, J. Nakamura and T. Uchijima, *Energy Convers. Mgmt.*, 36, 6 (1995).
10. E. Ramarosan, R. Kieffer and Kiennemann, *Appl. Catal.*, 4, 281 (1982).
11. T. Tagawa, G. Pleizier and Amenomiya, *Appl. Catal.*, 18, 285 (1985).
12. B. Denise and R.P.A. Sneed, *Appl. Catal.*, 28, 235 (1986).
13. T. Inui, T. Takeguchi, A. Kohama and K. Tanida, *Energy Convers. Mgmt.*, 33, 513 (1992).
14. H. Arakawa, J.-L. Dubois and K. Sayama, *Energy Convers. Mgmt.*, 33, 521 (1992).
15. M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi and T. Watanabe, *Appl. Catal. A*, 138, 311 (1996).
16. M. Xu, J. H. Lunsford, D. W. Goodman and A. Bhattacharyyab, *Appl. Catal. A*, 149, 289 (1997).
17. Q. Ge, Y. Huang, F. Qiu and S. Li, *Appl. Catal. A*, 167, 23 (1998).
18. H.-S. Roh, K.-W. Jun, W.-S. Dong, S.-E. Park and Y.-I. Joe, *Chem. Lett.*, 666 (2001).
19. V.R. Choudhary, B.S. Uphade and A.S. Mamman, *J. Catal.*, 172, 281 (1996).
20. H.-S. Roh, W.-S. Dong, K.-W. Jun and S.-E. Park, *Chem. Lett.*, 88 (2001).
21. Z. Zhang, X.E. Verykios, S.M. MacDonald, and S. Affrossman, *J. Phys. Chem.*,

100, 744 (1996).

22. R. Molina, M.A. Centeno and G. Poncelet, *J. Phys. Chem. B*, 103, 6036, (1999).

23. R. Di Monte, P. Fornasiero, M. Graziani, C. Paze, G. Gubitosa and J. Kaspar  
*Inorganica Chimica Acta*, 334, 318 (2002).

# 액상반응 공정 해석 및 설계

## 제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 위탁과제 “액상반응 공정 해석 및 설계” 의 보고서로 제출합니다.

2003. 6. 16

위탁연구기관명 : 한국에너지기술연구원

위탁연구책임자 : 김 종 원

연 구 원 : 박 기 배  
          : 심 규 성  
          : 한 상 도  
          : 김 정 덕  
          : 이 상 호  
          : 명 광 식  
          : 김 병 권

# 목 차

제 1 장 서론 .....	1
제 2 장 이론적 배경 .....	3
1절 DME 합성 반응 메카니즘 .....	3
2절 액상 반응의 이점 .....	5
3절 슬러리 반응기에서의 DME생성에 관한 이론적 고찰 .....	6
1. mass transfer process .....	6
2. 물질 전달 속도 .....	8
3. 속도 결정 단계 .....	10
4. 무차원군에 의한 해석 .....	11
제 3 장 실험 .....	14
1절 촉매제조 .....	14
2절 액상 슬러리 반응 장치에 의한 DME 생성 실험 .....	14
1. 소형 액상 슬러리 반응장치 .....	14
2. 소형 액상 슬러리 반응장치에 의한 실험 방법 .....	18
3절 50kg/day급 액상 슬러리 반응장치에 의한 DME 생성 실험 .....	19
1. 50 kg/day급 액상 슬러리 반응 장치 .....	19
2. 50 kg/day급 액상 슬러리 반응장치에 의한 실험방법 .....	22
제 4 장 실험결과 및 고찰 .....	24
1절 매체 oil의 물성 .....	24
2절 이론적 고찰 .....	28
1. 총괄 물질 전달 계수(KLiaB) .....	28
2. 총괄 물질 전달 계수의 차원 해석 .....	33
가. 무차원 변수를 이용한 해석 .....	33
나. 무차원군을 이용한 차원 해석 .....	37
다. 비교 .....	40
3절 Methanol/DME synthesis kinetics .....	41
1. 반응식 .....	42
2. 성분 수지 식 .....	43
3. 반응속도식 .....	43
4. 계산 과정 .....	44

5. Methanol 속도 상수의 영향 .....	44
6. DME 합성반응의 속도상수의 영향 .....	44
7. GHSV에 따른 영향 .....	47
8. 메탄올 환산 수율 비교 .....	47
4 절 소형 액상 슬러리 반응 장치에 의한 DME 생성 .....	49
5 절 50 Kg/day급 액상 슬러리 반응장치에 의한 DME 생성 실험 .....	55
6 절 5 ton/day급 액상 슬러리 반응장치의 개략적인 설계 .....	57
5. 결론 .....	64
참고문헌 .....	67

## 표 목 차

<표 1-1> Comparison with projects of DME Direct synthesis. ....	1
<표 4-1> Experimental scheme and operating conditions at feed composition (H <sub>2</sub> /CO=1). ....	31
<표 4-2> Calculation of $K_{L}a_B$ and $k_{si}$ .....	34
<표 4-3> Mass Transfer Coefficients. ....	36
<표 4-4> Comparison of $K_{L}a_B$ .....	41
<표 4-5> Reaction coordinate representation for the feed and product .....	42
<표 4-6> Thermodynamic data of each component. ....	43
<표 4-7> Specification and operation condition for DME production in .....	58
<표 4-8> Comparison of the inlet and outlet gas flow rate. ....	59
<표 4-9> Heat capacity of reaction gases and thermal conductivity of reactor .. .....	59
<표 4-10> Heat flux of input and output for slurry reactor of 5 ton/day. ....	59

## 그림 목 차

<그림 2-1> Equilibrium (CO+H <sub>2</sub> ) conversion to DME or Methanol as function of pressure at 553K .....	4
<그림 2-2> Concentration Profiles and Notations. ....	7
<그림 2-3> Graphical expression of various cases of rate determining step .....	12
<그림 3-1> The Procedure of Preparation of Catalyst by Co-precipitation method. ....	15
<그림 3-2> The Schematic Diagram of a Slurry Reactor. ....	16
<그림 3-3> The schematic equipment diagram for DME production .....	17
<그림 3-4> The Schematic Diagram of a Slurry Reactor of 50 kg/day .....	17
<그림 3-5> The schematic equipment diagram for DME production reactor of 50 kg/day. ....	20
<그림 3-6> Flow-chart for DME production method using the slurry reactor of 50 kg/day. ....	23
<그림 4-1> Viscosity change of each oil with temperature change. ....	25
<그림 4-2> Volume change of each oil with temperature change. ....	26
<그림 4-3> Solubility of CO gas in each oil. ....	27
<그림 4-4> Solubility of CO component in n-hexadecane Oil. ....	32
<그림 4-5> Calculation of mass transfer coefficients. ....	35
<그림 4-6> Overall productivity versus Slurry .....	36
<그림 4-7> Calculation procedure of thermodynamic equilibrium. ....	45
<그림 4-8> DME/Methanol catalyst .....	46
<그림 4-9> DME/Methanol catalyst .....	46
<그림 4-10> Effect of DME rate constant .....	48
<그림 4-11> Variation in space velocity(GHSV): .....	48
<그림 4-12> Calculated data with variation in .....	48
<그림 4-13> DME selectivity to methanol and production yield in each oil. ....	40
<그림 4-14> CO and H <sub>2</sub> conversion, DME and MEP productivity, DME selectivity and production yield for 30 hrs using Cu/Zn/Al-A and mineral oil. ....	50
<그림 4-15> CO and H <sub>2</sub> conversion, DME and MEP productivity, DME selectivity and production yield for 30 hrs using Cu/Zn/Al-B and mineral oil. ....	51
<그림 4-16> DME and MEP productivity for 100 hrs using Cu/Zn/Al-A and n-hexadecane oil. ....	53



<그림 4-17> DME and MEP productivity using Cu/Zn/Al-A and mineral oil in 50kg/day equipment. ....	56
<그림 4-18> Concept for the calculation of heat loss .....	61
<그림 4-19> DME production system. ....	63

# 제 1 장 서론

디메틸 에테르(dimethyl ether, DME)는 빙점이  $-25.1^{\circ}\text{C}$ 의 무색의 기체이며, 화학적으로 안정하고,  $25^{\circ}\text{C}$ 에서의 포화 증기압이 6.1기압으로 낮고, 압력을 가하면 간단히 액화된다. DME는 합성 가스를 통하여 천연 가스, 석탄 또는 다른 유기적인 자원들에서 만들어 낼 수 있는 연료이며, 올레핀(olefine) 생산, 합성가솔린을 만드는 매개체로도 활용될 수 있고, 디젤보다 세탄가도 높고 배기가스가 크린하다는 면에서 휘발유나 디젤 연료의 대체연료로 이용할 수 있고<sup>1,2)</sup>, 발전연료<sup>3)</sup>, LPG를 대신한 가정용 연료로도 쓰일 수 있으며, 화학제품을 생산하는데 유용한 원료 물질이다.<sup>4,5)</sup> 또한, DME의 대기 중에서의 분해 시간은 수십 시간 정도로 지구 온실 효과나 오존층 파괴라는 염려는 없기 때문에 오존층 파괴의 주범인 프레온의 대체용인 스프레이 분사 제(도료, 농약, 화장품 등)로 이용되고 있다.

DME의 제조 방법으로 그동안 메탄올 탈수 화에 의한 간접적인 제조가 많이 연구되어 왔으며, 연 10만 톤에 이르는 상용화된 공정 모두 이 방법에 의한 것이다. 최근, 액상반응(슬러리 반응기를 이용한 DME합성)을 이용한 합성가스로부터 DME의 직접합성법이 관심을 끌고 있다.<sup>6-11)</sup> 이 방법은 고체 촉매가 액상매체oil에 현탁되어 있는 슬러리 중을 반응 가스가 기포가 되어 상승하는 동안 반응하는 형식이다. 반응열은 열 용량이 큰 매체oil에 흡수되고, 매체oil의 열전도율 역시 크기 때문에 발열반응에 의한 반응열을 효과적으로 제거할 수 있어 반응온도 조절이 용이하다는 이점이 있다. 현재, 직접 합성법에 의한 DME 생산 연구 현황을 <표 1-1><sup>12)</sup>에 나타냈다.

<표 2-1> Comparison with projects of DME Direct synthesis.

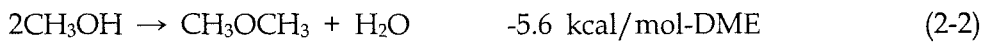
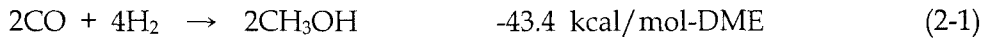
Research Institute	NKK	Air products & Chemicals	Haldor Topsoe
Feed Gas	Coal gas, Natural gas	Coal Gas	Natural gas
Gas Ratio(H <sub>2</sub> /CO)	1	0.7	2
Reactor Type	Slurry Reactor	Slurry Reactor	Fixed-bed Reactor
Reaction Condition			
Temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	250~280	250~280	210~290
Pressure(atm)	30~70	50~100	70~80
Reaction equation	reaction(2-5)	reaction(2-4)	reaction(2-4)
Single Pass Conv.(%)	55~60	33	18
Final Product	DME: 99%	DME+MeOH (DME: 30~80%)	DME+MeOH (DME: 60~70%)
Research Status	1997~: 5t/d bench	1991: 4t/d pilot	1993~: 50kg/d bench

본 연구에서는 DME 합성 공정이 메탄올 합성 반응보다 높은 열역학적 평형 전환율이 얻어지므로, 개질 공정에서 얻어진 합성 가스를 원료로 하여 DME 액상 합성 공정을 검토하였다. 또한, DME 액상 직접 합성 운전 조건의 범위에서 공정변수에 따른 물질 전달 속도에 의한 총괄 물질 전달 계수를 구하고, 공정의 scale-up 또는 scale-down을 하는데 있어 중요한 인자인 물질 전달 계수를 무차원군화하여 활용할 수 있도록 하였다. 또한, 합성 가스의 전환율 등을 실험실 규모 및 bench scale에서의 실험 결과를 토대로 언급하였고, 5 ton/day의 DME생산을 위한 반응기의 대략적 스케일에 대해 설명하였다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 1 절 DME 합성 반응 메카니즘

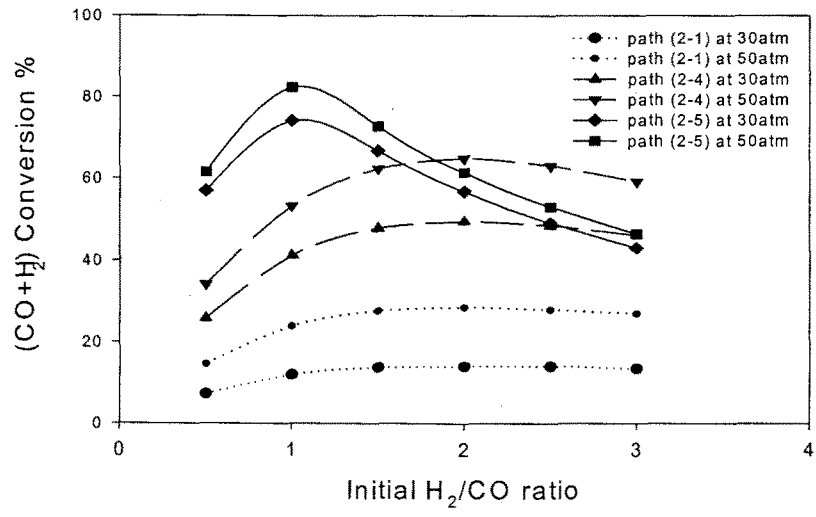
DME의 합성에는 다음과 같은 반응이 관여하고 있다.



직접 DME를 합성시에는 (2-4)와 (2-5)식의 두 식으로 표현할 수 있으며, (2-5)식은 메탄올 합성 반응 (2-1)과 메탄올 탈수화 반응 (2-2), 그리고 수성가스화 반응 (2-3)에 의해 이루어진 것이다. 만약 수성가스화 반응이 없다면 전체적 합성 과정은 식(2-4)로 나타낼 수 있다. 전체 과정을 나타내는 (2-4)와 (2-5)식은 심한 발열 반응으로서 반응열을 제거하여야 반응촉매의 비 활성화를 막을 수 있다. (CO+H<sub>2</sub>) 평형 전환율은 동일 온도와 압력 조건에서 메탄올 합성에 비하여 DME 합성의 경우가 매우 커서, 메탄올과 DME를 동시에 생산함으로써 메탄올의 수율도 높일 수 있다. 석탄계 합성가스와 같이 H<sub>2</sub>/CO의 비가 1에 근접하는 경우에는 메탄올보다는 DME를 최종생산물로서 하는 것이 최대 전환율을 얻을 수 있어 유리하다.

액상반응의 경우 매체로 흔히 쓰이는 고온 오일에 대한 물의 용해도가 작아 반응 (2-3) 식인 수성가스화 반응을 일으키는데 불리할 수도 있는데, 이는 생성된 물이 메탄올 합성촉매의 세공 내로 축적되어 활성 점을 점유함으로써 비 활성화를 초래하기 때문이라고 해석되나, 실제로 고온에서의 수성가스화 반응속도는 빠르므로 생성된 물은 빠르게 CO와 반응하여 CO<sub>2</sub>와 수소로 전환된다.

열역학적인 관점에서 볼 때, 반응경로 (2-5)에 의해 반응이 진행된다면, 반응물인 H<sub>2</sub>/CO의 비율과, 압력, 온도에 따른 (CO+H<sub>2</sub>) 및 CO의 평형 전환율은 <그림 2-1>에 나타난 것처럼 압력이 높을수록 그리고 온도가 낮을수록 모든 H<sub>2</sub>/CO의 비율에 걸쳐 높은 (CO+H<sub>2</sub>) 전환율을 보여주고 있다. 반응가스의 혼합비는 H<sub>2</sub>/CO=1인 경우 (CO+H<sub>2</sub>)의 전환율로 볼 때 가장 큰 이점을 갖는다.



<그림 2-1> Equilibrium (CO+H<sub>2</sub>) conversion to DME or Methanol as function of pressure at 553K.

연구기관별로 DME 직접 합성 반응 메카니즘의 주 반응 경로는 <표 1-1>에 보여지는 것처럼 약간 다르다. 이는 DME 합성반응이 발열반응이므로 가능한 한 반응열을 제거와 생성되는 물의 제거를 주안점으로 두어 수성가스화 반응이 일어나는 방향으로 진행한 것으로 해석된다. 즉, 반응열의 제거와 물에 의한 촉매의 비 활성화의 영향 중 어느 것이 더 큰가에 있다. 그리고 최종생산물인 DME의 농도를 증가시키기 위해 반응기의 출구에서 나오는 생성물을 2~3회 정도 recycle을 시킨다. 앞서서도 언급한 것처럼 일반적으로 반응압력이 높을수록 전환율이 높기 때문에 본 연구에서의 실험조건에 비해 높은 압력을 사용하고 있다.

## 2 절 액상 반응의 이점

액상 메탄올 합성은 Chem Systems, Inc.에서 1975년에 처음으로 도입하였다. 액상 메탄올 LPMEOHTM공정은 일반적으로 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 혼합물인 합성가스를 불활성인 오일 매체에 활성 촉매를 분산시켜 반응한다. 이 공정은 기상 반응에 비해 열전달, 반응성, 메탄올에 대한 선택성이 향상된다는 장점이 있으나, 열역학적 평형 측면에서 단점을 갖는다. 이는 Oil에 대한 메탄올의 용해도가 너무 낮기 때문에 액상에 있는 촉매의 활성점 주변의 메탄올 농도가 높아진다는데 있다. 그리고 합성가스 전환율과 메탄올 생산성은 액상에서의 높은 국부 메탄올 농도에 의해 일어나는 화학 평형의 장벽에 의해 제한을 받는다. 따라서 in-situ로 메탄올의 탈수 화에 의해 메탄올과 DME를 병산함으로써 생산성과 전환율을 높일 수 있다.<sup>1)</sup>

액상 반응의 중요한 문제점 중의 하나는 mass transfer limitation에 의해 반응기 부피당 생성물의 수율이 영향을 받는다는 것이다. 단위 시간당 단위 촉매 질량 당 DME 생성량이 매우 높을지라도 기상과 불활성 Oil에 존재하는 촉매의 최대 loading양은 제한된다. 이는 Oil에 잠겨진 촉매 상의 활성 점에서 합성 반응은 일어나고, 반응 가스는 합성이 일어나기에 충분한 반응 환경을 제공하는 Oil상으로 용해되어야 하기 때문이다.<sup>13,14)</sup> 이 limitation은 시스템의 향상된 열전달, 촉매의 과열 없이 높은 온도에서 조작 가능하다는 점과 반응기의 열 안정성에 의해 상쇄될 수 있다.

물리적 교반을 하는 Slurry 반응기의 일반적인 특성은 다음과 같다. 열전달 및 물질 전달의 효율이 높고, pore diffusion limitation이 작으며, 반응기 내의 촉매의 분포가 균일하여 좋다. 그러나 회전하는 impeller와의 마찰에 의해 촉매의 마모가 심하고, 촉매가 생성물의 출구 흐름에 동반되어 나타나는 carry-over 현상이 일어나며, impeller에 의해 교반을 행하기 때문에 전력 요구량이 일반적으로 높다는 단점이 있다.

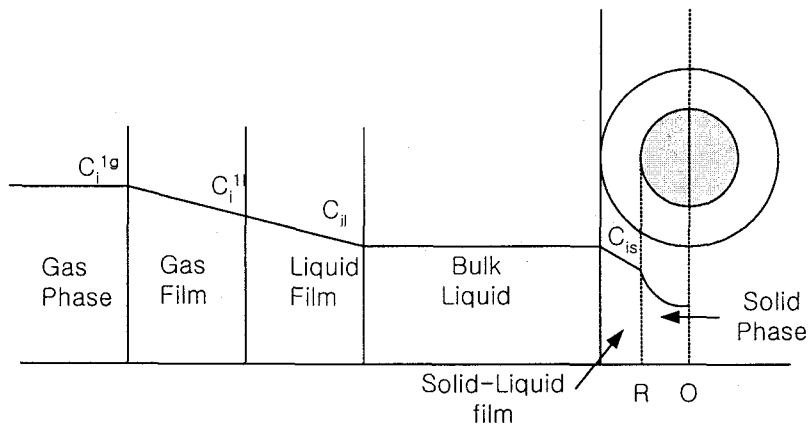
### 3 절 슬러리 반응기에서의 DME생성에 관한 이론적 고찰

슬러리 반응기에서 물질 전달 속도와 메커니즘에 대해서 연구하기 위해서는 시스템의 많은 장치 설비 변수와 기하학적 형태에 관련된 변수와 공정 변수를 고려해야 한다. 장치 변수들에는 impeller날의 수, 각 날의 모양, 교반 속도 등이, 공정 변수에는 온도, 압력, 유량, 가스의 선속도 등이 있다.

#### 1. mass transfer process

물질 전달 속도를 실험으로 측정하기 위해선 잘 알려진 유체 동력학 조건에서 실험을 수행해 정확한 데이터 분석이 가능하게 하고, 온도 또는 압력과 같은 상태 변수들에 의해 변하는 다양한 계의 조건에서도 수행하여야 한다. 물리적으로 교반되는 슬러리 반응기에서 가스가 연속적으로 흐를 때, 반응기 내의 액상의 유입과 유출은 없기 때문에 일반적으로 semi-batch 형태로 조작된다. 따라서 반응 매체인 액체는 화학적으로 열적으로 높은 안정성과 높은 초기 boiling point를 갖는 것으로 선택해야 한다.

반응기 내부로 도입된 반응 가스의 각 단계에서의 물질 전달은 화학 종 A(또는 CO)가 촉매 상의 활성 점에서 생성물로 전환되기 전에 미리 일어나게 되며, 반응물 성분들은 bulk기상으로부터 기-액 계면, 기-액 계면으로부터 성분의 bulk액상, bulk액상으로부터 촉매 표면, 반응물의 촉매 입자 내부로 확산, 촉매의 활성 점에 반응물의 흡착, 활성 점에서 생성물을 얻는 반응, 활성 점에서 생성물의 탈착, 촉매 입자 외부로 확산, 촉매 표면으로부터 bulk액상, bulk액상으로부터 기-액 계면, 기-액 계면으로부터 bulk기상으로의 생성물의 이동 등의 과정을 거쳐 기상의 화학성분이 활성 점으로 이동하여 촉매 화학 반응이 일어나게 된다.<sup>15)</sup> 이러한 mechanistic step을 명확하게 하기 위해 적당한 기호를 사용하여 가정된 농도 profile로 나타낸 것이 <그림 2-2>이다. 그러나 이 농도 profile과 구배는 반응 시스템에서 일어나는 상황을 함축하여 묘사한 것이지 실제의 상황은 아니다.



<그림 2-2> Concentration Profiles and Notations.



## 2. 물질 전달 속도

촉매 화학 반응이 일어나기 위해, 기상의 화학 성분은 앞에서 언급한 단계별의 물질 전달 과정을 통해 활성 점에 이동해야 한다. Flux theory에 의하면 각 단계에서의 물질 전달 속도는 서로 같고, 이 조건을 mechanistic steady state라 부른다. <그림 2-2>에서 정의된 명칭이 다양한 속도 상수들 사이에서 구별되어진다면, 각 속도 식은 아래와 같이 표현할 수 있다.<sup>15)</sup>

$$R_i = k_{gi} a_B (C_i^{ig} - C_i^{il}) \quad (2-6a)$$

$$= k_{li} a_B (C_i^{il} - C_{il}) \quad (2-6b)$$

$$= k_{si} a_p (C_{il} - C_{is}) \quad (2-6c)$$

$$= \eta k_{ri} w (C_{is} - C_{i,eq}) \quad (2-6d)$$

- $R_i$  : overall rate [mol/ml/s]
- $k_{gi}$  : mass transfer coefficient in gas [cm/s]
- $k_{li}$  : mass transfer coefficient in liquid [cm/s]
- $k_{si}$  : liquid-particle mass transfer coefficient [cm/s]
- $k_{ri}$  : intrinsic reaction rate constant [ml/g-cat/sec]
- $a_B$  : gas-liquid interfacial area [cm<sup>2</sup>/ml]
- $a_p$  : specific surface area of pellets/particles of catalyst per unit volume of reactor [cm<sup>2</sup>/ml]
- $w$  : catalyst mass per unit volume of reactor [g-cat/ml]
- $\eta$  : effectiveness factor based on pore diffusion limitation [ - ]
- $C_i$  : concentration of i species [mol/ml]

물질 전달의 해석 및 물질 전달 속도를 측정하기 위해선 포괄적인 일차의 형태로 고유 반응속도를 표현하는 것이 편리하다. 이는 모든 물질 전달 속도들이 일차의 농도 구배 형식으로 편리하게 표현되어지기 때문이다. 식 (2-6 a~d)은 mechanistic 속도상수와 중간 농도들과 연관되나 이들 값은 측정 불가능하므로 간접적으로 얻어져야 한다. mechanistic steady state에 의해 각 단계의 물질 전달 속도는 서로 동일하다고 가정할 수 있으므로, 각 단계에서 얻어지는 물질전달 속도는 같다고 한 후, 식 (2-6a)과 (2-6b)에 kirchhoff additional type rule을 적용하면 다음과 같은 총괄 물질 전달 계수에 근거한 식이 얻어진다.

$$R_i = \frac{1}{\frac{1}{k_{li} a_B} + \frac{1}{k_{gi} a_B}} (C_i^{ig} - C_{il})$$

$$= K_{Li} a_B (C_i^{ig} - C_{il}) \quad (2-7)$$

여기서,  $K_{Li}$  [cm/s]은 총괄 물질 전달 계수이다. 공학적인 측면에서  $K_{Li} a_B$ 는 설계 계산에서 유용하며  $a_B$ 의 값을 결정하는데 있어서 불확실하기 때문에  $K_{Li}$  단독으로 쓰이는 경우보다 자주 쓰인다. 식(2-6 a~d)에 kirchhoff 관계를 적용하면,

$$R_i = \frac{1}{\frac{1}{K_{Li} a_B} + \frac{1}{k_{si} a_P} + \frac{1}{\eta k_{ri} w}} (C_i^{ig} - C_{i,eq}) \quad (2-8)$$

$a_P$ 와  $w$ 의 사이에는 간단한 관계가 있다. 즉,

$$a_p \left( \frac{1/2 d_p^3 \pi}{3 d_p^2 \pi} \right) \rho_p = w$$

$$a_p \left( \frac{d_p}{6} \right) \rho_p = w \quad (2-9)$$

식 (2-9)을 식 (2-8)에 치환하면, 다음과 같은 식이 된다.

$$R_i = \left[ \frac{1}{w} \left( \frac{1}{\eta k_{ri}} + \frac{d_p \rho_p}{6 k_{si}} \right) + \left( \frac{1}{K_{Li} a_B} \right) \right]^{-1} [C_i^{ig} - C_{i,eq}] \quad (2-10)$$

$C_{iig}$  : physical saturated concentration of i species [mol/ml]

$C_{i,eq}$  : concentration of i species at chemical equilibrium [mol/ml]

$K_{Li} a_B$  : overall gas-liquid mass transfer coefficient [sec]

식 (2-10)에서 단위 부피 당 촉매의 질량인  $w$ 를 낮은 값에서 높은 값으로 다르게 함으로써 속도 결정 단계는 달라질 수 있으므로,  $w$ 는 물질전달의 율속 단계를 결정하는 중요한 인자이다 .

### 3. 속도 결정 단계

만약  $w$ 가 매우 크다면,

$$1/ K_{Li} a_B \gg \frac{1}{w} \left[ \left( \frac{1}{\eta k_{ri}} \right) + \left( \frac{[d_p \rho_p]}{6 k_{si}} \right) \right]$$

$$\text{또는, } R_i = K_{Li} a_B (C_i^{ig} - C_{i,eq}) \quad (2-11)$$

이 상황에서는 기-액 물질 전달이 속도 결정 단계로 보인다.

만약  $w$ 가 매우 작다면,

$$\frac{1}{w} \left[ \left( \frac{1}{\eta k_{ri}} \right) + \left( \frac{[d_p \rho_p]}{6 k_{si}} \right) \right] \gg \frac{1}{K_{Li} a_B}$$

$$\text{또는, } R_i = w \left[ \left( \frac{1}{\eta k_{ri}} \right) + \left( \frac{[d_p \rho_p]}{6 k_{si}} \right) \right]^{-1} (C_i^{ig} - C_{i,eq}) \quad (2-12)$$

만약 effectiveness factor가 1보다 작다면, 총괄 속도는 pore diffusion resistance에 의해 제한을 받는다.  $1/\eta k_{ri}$ 와  $d_p \rho_p / 6 k_{si}$ 의 상대적인 크기에 의존하여 반응속도가 지배 단계이거나 고체 film상의 물질 전달이 속도 지배 단계가 될 수 있다.  $K_{Li} a_B$ 와  $k_{si}$ 를 각각 구할 수 있는 방법을 <그림 2-3>에서 보여주고 있는데, 계산 값인  $k_{si}$ 를 얻기 위해서는 먼저  $k_s$ 와  $\eta$ 를 intrinsic kinetics와 diffusion kinetics로부터 얻어야 한다. 따라서 결정되어지는  $k_{si}$ 의 정확성은 고유속도와 확산속도 limitation의 정밀성에 의존하며, 따라서 실험은 오직 반응기에 loading하는 촉매 량을 달리하면서 수행되어진다.

#### 4. 무차원군에 의한 해석

일반적으로 총괄 물질 전달 계수( $K_{LiB}$ )는 다음과 같은 많은 조작 변수들과 유체의 특성에 의존하는 함수이다.<sup>16)</sup>

$$K_{Li} a_B = f(N, u_g, D_i, V_L, d_I, d_T, \rho_l, \mu_l, S_T, g) \quad (2-13)$$

여기서,  $N$ 은 임펠러의 속도 [ $1/t$ ],  $u_g$ 은 가스 선 속도 [ $L/t$ ],  $D_i$ 은 액체에서의 기체의 확산도 [ $L^2/t$ ],  $V_L$ 은 액체의 부피 [ $V^3$ ],  $d_I$ 는 임펠러의 직경 [ $L$ ],  $d_T$ 는 반응기의 직경 [ $L$ ],  $\rho_l$ 은 액체의 밀도 [ $M/L^3$ ],  $\mu_l$ 은 액체의 점도 [ $M/L$ ],  $S_T$ 은 기-액 계에서 액체의 표면장력 [ $M/t^2$ ],  $g$ 는 중력 가속도 [ $L/t^2$ ] 이다.

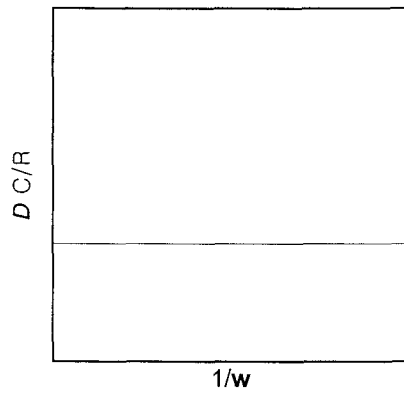
위의 식을 해석하기 위한 최상의 방법은 차원 해석이다. 이것은 효과적인 해석 기법이며 무차원군에 다양하게 변하는 변수들이 혼합되어 실험 횟수를 감소시키면서 연구의 완성도를 증가시킨다. 식 (2-13)을 차원식으로 만들어 다시 쓰면 식 (2-14)가 된다.

$$K_{Li} a_B = A N^a u_g^b D_i^c V_L^d d_I^e d_T^f \rho_l^g \mu_l^h S_T^i g^j \quad (2-14)$$

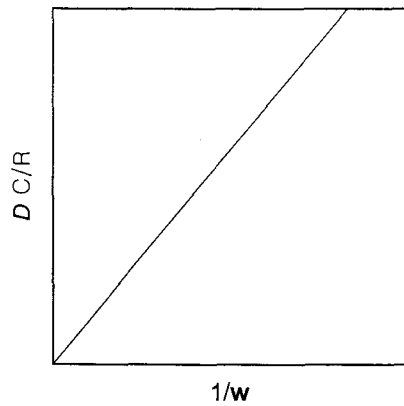
그리고, 질량( $M$ ), 길이( $L$ )와 시간( $t$ ) scale로 지수를 모아서 정리를 하면,

$$\begin{aligned} -a - b - c - h - 2i - 2j &= -1 & [t] \\ b + 2c + 3d + e + f - 3g - h + j &= 0 & [L] \\ g + h + i &= 0 & [M] \end{aligned} \quad (2-15)$$

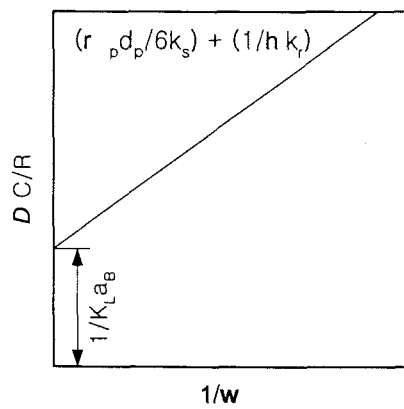
식 (2-14)을 보면 11개의 미지 값이 있으므로 3개의 관계식이 있다 하더라도, 여전히 8개의 자유도가 남는다. 따라서 식 (2-14)에 정의된 변수를 완전하게 하기 위해서 요구되어지는 실험 횟수는 방대한 량이 된다. 게다가 어떤 실험들은 수행하기가 불가능하다.



(a) The case where the overall gas-liquid mass transfer limits the overall kinetic rate



(b) The case where the overall gas-liquid mass transfer don't limits the overall kinetic rate



(c) A Graphical representation for determination of  $K_L a_B$  and  $K_{si}$

<그림 2-3> Graphical expression of various cases of rate determining step.

그러므로 열 전달계수나 물질 전달계수 같은 다양한 전달 특성과 관련지어 차원 해석을 하는 것이 매우 유용하다. 무 차원군상의 물질 전달계수의 함수 의존도는 잘 정의된 계의 초기 조건과 경계치와 세워진 식으로부터 결정된다. 일반적으로 사용되는 모델 및 이론은 film model, penetration model, surface renewal model, boundary layer model과 local isotropy theory이다. external mass transfer의 이론적 증명은 교반되는 슬러리 반응기 시스템에서 아직 정확하게 되어 있지 않다. 완전한 난류 흐름에서 external mass transfer의 수학적 묘사는 해석적으로 불가능하거나 극히 어렵기 때문에 이런 시스템에서 적용되는 일반적인 이론은 단위 액체 부피당 소모 전력과 관계있는 local isotropy theory<sup>17)</sup>이다. 물질 전달계수와 연관시킴에 있어서 가장 중요한 점은 공정의 특징, 물리적 특성, 필요한 기하학적 요소를 잘 묘사하는 적절한 무차원군을 선택하는 것이다. 터빈형의 교반기가 장착된 기계적 교반의 슬러리 반응기에서 일반적으로 계의 함수의 표현은 식 (2-16)이며,  $D_{CO,l}$ ,  $\mu_l$ ,  $\rho_l$ ,  $\mu_g$ 와  $S_T$ 는 각각 오일에 대한 CO의 확산도, 오일의 점도, 밀도, 가스의 점도, 오일-가스 표면장력을 나타낸다.<sup>18)</sup>

$$\frac{K_{Li} a_B d_I^2}{D_{CO,l}} = f(Re, Fr, Sc, Rg, Ar, \frac{\mu_g}{\mu_l}) \quad (2-16)$$

$$\text{여기서, } Re = \text{Reynolds Number} = \frac{N d_I^2 \rho_l}{\mu_l}$$

$$Fr = \text{Froude Number} = \frac{N^2 d_I}{g}$$

$$Sc = \text{Schmidt Number} = \frac{\mu_l}{\rho_l D_{CO,l}}$$

$$Sh = \text{Sherwood Number} = \frac{K_{Li} a_B d_I^2}{D_{CO,l}}$$

$$Rg = \text{Reciprocal gas flow Number} = \frac{\mu_l u_g}{S_T}$$

$$Ar = \text{Agitation Number} = \frac{N d_I}{u_g}$$

$$d_I = \text{Impeller 직경} = 3.9 \text{ cm}$$

$$g = \text{중력 가속도} = 9.8 \text{ m/s}^2$$

## 제 3 장 실험

### 1 절 촉매제조

메탄올 합성 촉매의 주성분이 되는 Cu, Zn, Al (or Zr)의 성분을 함유한 수용성의  $\text{Cu}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (or  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 시약을 사용하여 각각 1mole 농도인 수용액을 제조한다. 각 금속 염 수용액을 촉매의 조성인 금속 성분에 기준 하였을 때 몰 퍼센트로 Cu:Zn:Al의 비를 원하는 비로 맞추어 적정량을 취해서로 혼합한다. 침전제로는  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  시약으로 1mole의 탄산염 수용액을 제조한다. 비커에 혼합된 금속 수용액을 채운 후 마그네틱 교반기로 혼합하면서, 온도를  $80^\circ\text{C}$ 로 유지하고, 탄산나트륨 수용액을 pH  $7.0 \pm 0.3$ 의 분위기를 유지하면서 방울로 떨어뜨리면서 적정하여 공침물을 생성시킨다. 적정 후 약 한 시간 동안 계속 교반시키면서 공침물의 성숙(aging) 과정을 거친 후, 2차 증류수를 사용하여 잔류물과 질산염의 제거를 위해 세척과 여과 과정을 거친다. 여과를 거친 공침물은 4시간 동안  $100^\circ\text{C}$ 에서 건조된 후,  $100\mu\text{m}$  이하의 크기로 분쇄를 한다. 화학적으로 연결된 물과 이산화탄소를 제거하기 위해 반응 온도보다 높은 온도인  $350^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 소성 과정을 거쳐서 산화물 상태인  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  메탄올 합성 촉매를 제조된다. 위의 과정을 간략하게 정리하여 <그림 3-1>에 나타내었다.

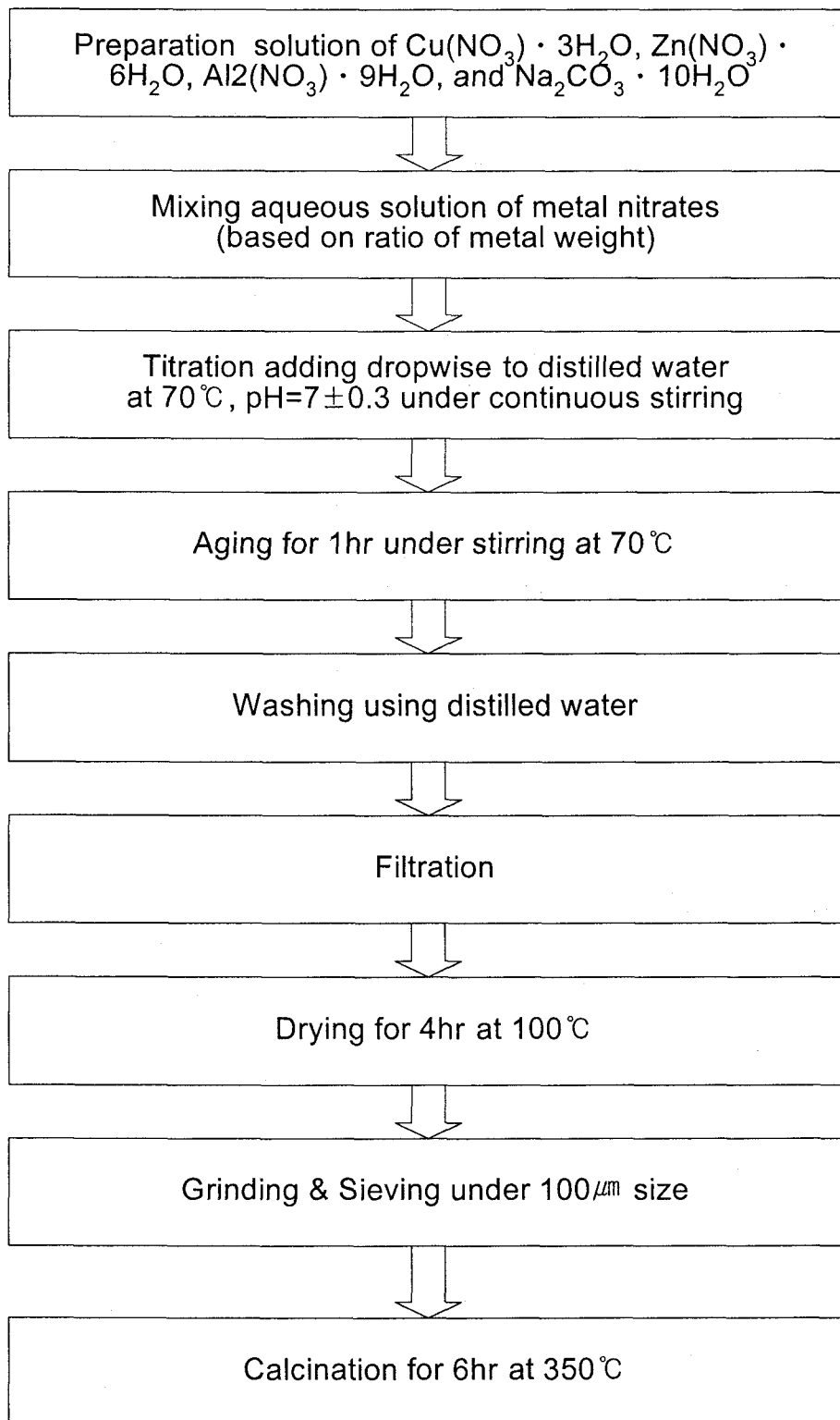
### 2절 소형 액상 슬러리 반응 장치에 의한 DME 생성 실험

#### 1. 소형 액상 슬러리 반응장치

소형 액상 슬러리 반응 장치는 <그림3-2>에 나타났다. 슬러리 반응 장치는 내압 300기압, 최고  $400^\circ\text{C}$ 의 온도 범위까지 사용할 수 있는 SUS 304로 만들어졌으며, 내용적은 480 ml이다. 슬러리 반응기에는 1,800rpm까지 혼합시킬 수 있는 impeller, 반응 온도를 측정하기 위한 k-type의 열전대를 설치하였다. 또한, 반응열 제거를 위해 냉각 라인과 연결하였다. 반응 온도는 외부 heater를 사용하여 PID controller로, impeller의 교반 속도는 motor controller로 조절하였다.

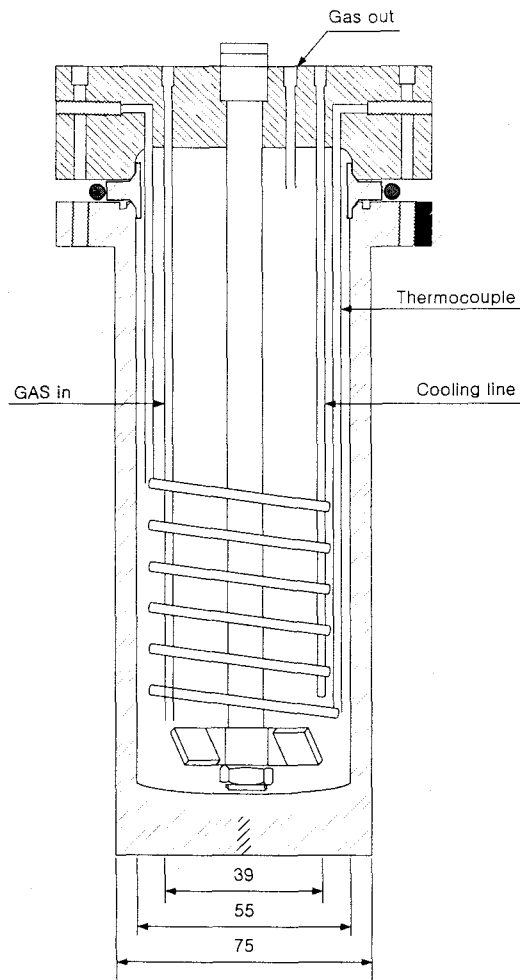
<그림 3-3>에 소형 액상 슬러리 반응에 의한 DME생성 실험장치를 나타냈다.

반응 가스와 환원 가스는 반응기로 도입되기 전에 mass flow controller에 의해 일정 유량으로 제어되고, 가스는 반응기 내부의 impeller 부근에서 도입되어 impeller의 회전에 의해 보다 작은 기포의 상태로 반응 매체(oil)를 통과한다.

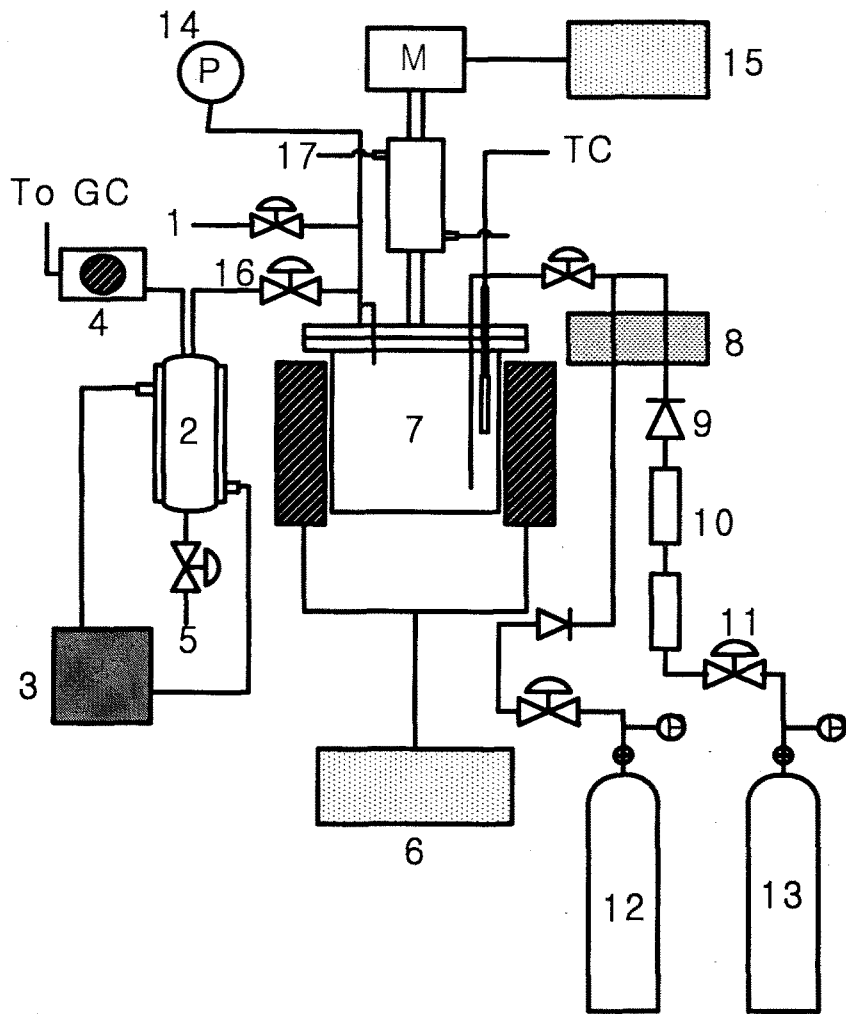


<그림 3-1> The Procedure of Preparation of Catalyst by Co-precipitation method.





<그림 3-2> The Schematic Diagram of a Slurry Reactor.



- |                               |                                     |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Vent Line                  | 10. Filter                          |
| 2. Liquid/Gas Separator       | 11. Oxygen trap                     |
| 3. Cooler                     | 12. Reduction Gas                   |
| 4. Dry Gas meter,             | 13. Reaction Gas                    |
| 5. Recirculation Pump         | 14. Pressure Transducer & Indicator |
| 6. PID Temperature Controller | 15. Motor controller                |
| 7. Reactor                    | 16. Back Pressure Regulator         |
| 8. Mass Flow Controller       | 17. Cooling Line                    |
| 9. Check Valve                |                                     |

<그림 3-3> The schematic equipment diagram for DME production.

## 2. 소형 액상 슬러리 반응장치에 의한 실험 방법

소형 액상 슬러리 반응의 매체oil로서 n-hexadecane, mineral oil, thermanol oil을 이용하였다.

위의 매체oil중 한 개를 선택하여 <그림 3-3>의 반응기에 약 100ml를 집어넣고, 메탄올 합성 촉매와 탈수 촉매를 정해진 무게 비의 비율로 loading량을 달리하여 loading하고, 반응 층은 액상이므로, 용매 내에 균일 분산이 이루어지도록 혼합하면서, 5%의 수소가 함유된 환원용 가스를 흘려보내 120℃에서 1시간, 175℃에서 1시간 동안 매체oil에 슬러리화된 촉매를 환원시켰다. 반응 방법은 액상에 대해선 회 분식, 반응 기체는 연속식으로 하여, 반응 가스는 혼합 가스(H<sub>2</sub>/CO=1)를 원료로 이용하였고, 유량은 단위 시간, 단위 촉매 질량당의 가스 유량인 GHSV(gas hourly space velocity)로 3200으로 하였다. 반응 가스를 도입하여 반응 온도는 250℃, 반응 압력은 30기압으로 유지하면서 반응을 개시하였다. DME의 합성 반응의 기체 및 액체 생성물은 반응 시작 후 정상 상태에 도달할 때까지 5시간 이상 진행시킨 후 일정 시간 간격으로 GC를 이용하여 분석하였다.

전체 반응 속도는 반응기에 들어가는 가스의 유량과 조성 및 반응되지 않고 나오는 가스의 유량과 조성으로부터 산출하였다. 각 생성물의 선택도는 생성물이 차지하는 비율로부터 계산하였으며, DME의 경우 DME 1몰은 2몰의 메탄올이 필요하므로 다음과 같이 정의한 메탄올 환산 생산량 (MEP; methanol equivalent productivity)으로 계산하였다.

$$\text{MEP} = \text{methanol productivity} + 2 \times \text{DME productivity} \dots \dots \dots (3-1)$$

또한, DME의 메탄올에 대한 선택도는 다음과 같이 정의하여 구하였다.

$$\text{DME selectivity to methanol} = 2 \text{ DME} / (2 \text{ DME} + \text{methanol}) \times 100 \dots \dots (3-2)$$

그리고, DME 생성 수율은 다음과 같이 구하였다.

$$\text{DME yield} = 2 \text{ DME} / (2 \text{ DME} + \text{methanol} + \text{CO}_2 + \text{생성 hydrocarbons}) \times 100 \dots \dots (3-3)$$

### 3절 50 kg/day급 액상 슬러리 반응장치에 의한 DME 생성 실험

#### 1. 50 kg/day급 액상 슬러리 반응 장치

<그림 3-4>에 50 kg/day급 액상 슬러리 반응장치를 나타냈다.

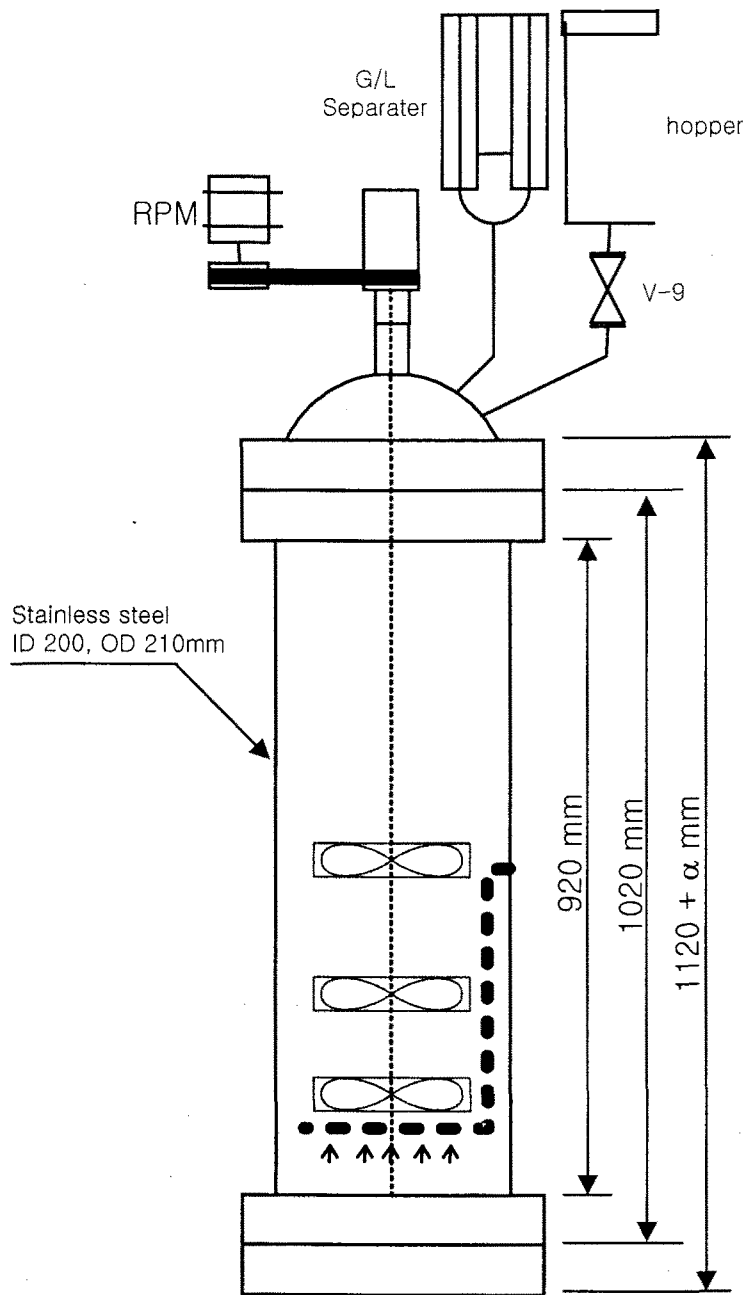
반응 장치는 내압 40kg/cm<sup>2</sup>, 온도 400℃, 내용적 40ℓ 인 슬러리 반응기로 반응기와 제어 장치 부분으로 분리 설치하였다. 반응기에는 반응촉매와 매체oil를 넣을 수 있는 hopper, 안전밸브(32kg/cm<sup>2</sup>), 압력계, 교반기, 기-액 분리기가 상부에 설치되어 있으며, 온도를 제공하기 위해 반응기의 외측에 2개의 전기로를 설치하였고, 온도를 제어할 수 있도록 반응기 중간에 RTD 온도 센서를 설치하였으며, 반응기 하단에 매체oil의 온도를 감시 할 수 있도록 온도 센서를 설치하였다. 교반기에는 4개의 노를 달아 교반 효과를 높였고, 노의 각은 45도로 하였다. 제어 박스에는 mass flow controller, 압력 display, 온도 controller, 교반기 speed controller, 비상 스위치를 설치하였다.

<그림 3-5>에 50 kg/day급 액상 슬러리 반응에 의한 DME생성 실험장치를 나타냈다.

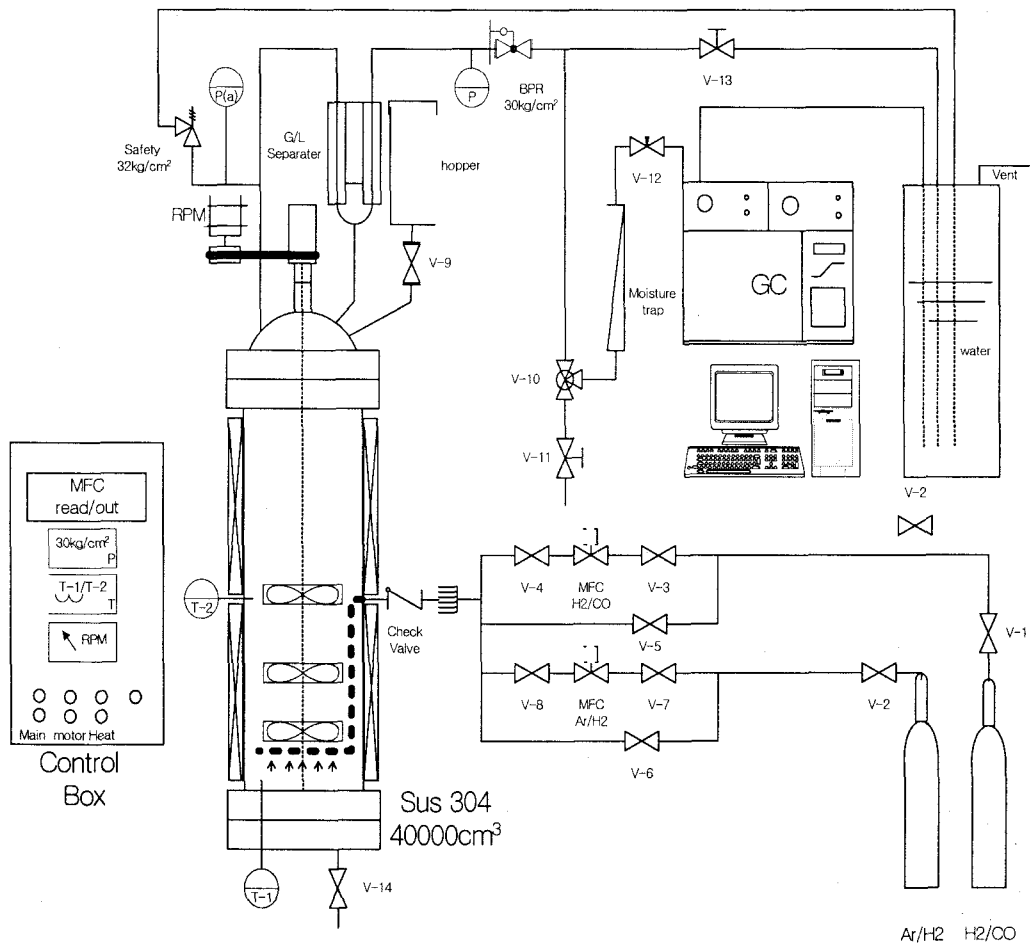
반응 가스와 환원 가스는 반응기로 도입되기 전에 mass flow controller에 의해 일정 유량으로 제어되고, 가스는 반응기 내부의 impeller 부근에서 도입되어 impeller의 회전에 의해 보다 작은 기포의 상태로 반응 매체(oil)를 통과한다.

반응기 후단에는 반응 압력을 유지하기 위하여 역압 조정기 (back pressure regulator; BPR)를 설치하였으며, 이를 거쳐서 나오는 가스는 액상 생성물과 기상 생성물을 분리하기 위하여 0℃이하로 유지하고 있는 응축기와 기-액 분리기를 통과하도록 하였으며, 기상 생성물의 유량은 건식 유량계로 측정하였다.

기상 생성물의 분석을 위해 GC(gas chromatography)를 이용하였으며, 분석방법은 소형 액상 슬러리 반응과 같다. 분석 가스의 응축을 막기 위하여 반응기에서 sampling port에 이르는 관은 heating tape를 이용하여 80℃를 유지하였다. GC로의 수분 유입을 막기 위해 습기제거용 트랩을 사용하였으며, 유량을 50ml/min이 되도록 미세 조정 밸브를 이용하여 조절하였고, 그 외의 생성가스는 물에 분사시켜 vent 하였다.



<그림 3-4> The Schematic Diagram of a Slurry Reactor of 50 kg/day.



<그림 3-5> The schematic equipment diagram for DME production reactor of 50 kg/day.

DME 제조 장치는 고온 고압에서 운전되기 때문에 밀봉에 유념하여야 한다. 가스의 누출은 독성가스인 CO와 가연성 가스인 수소로 매우 위험하기에 주의를 요하며 CO, H<sub>2</sub>, DME 등에 취성이 없는 밀봉재를 선택하여 사용하여야 한다. 50kg/day급 반응장치 제작에 쓰인 sus304, sus316, 탄소강 등은 이러한 면에서 안정하였다. 본 연구에서는 생성되는 메탄올과 DME는 vent시키고 있으나, 실제 DME제조 공정에서는 생성가스 중에서 메탄올과 DME의 분리, 메탄올과 DME의 분리를 위한 장치가 필요하며, DME의 저장을 위해서도 저장 탱크의 재질에 관한 고려가 필요하다.

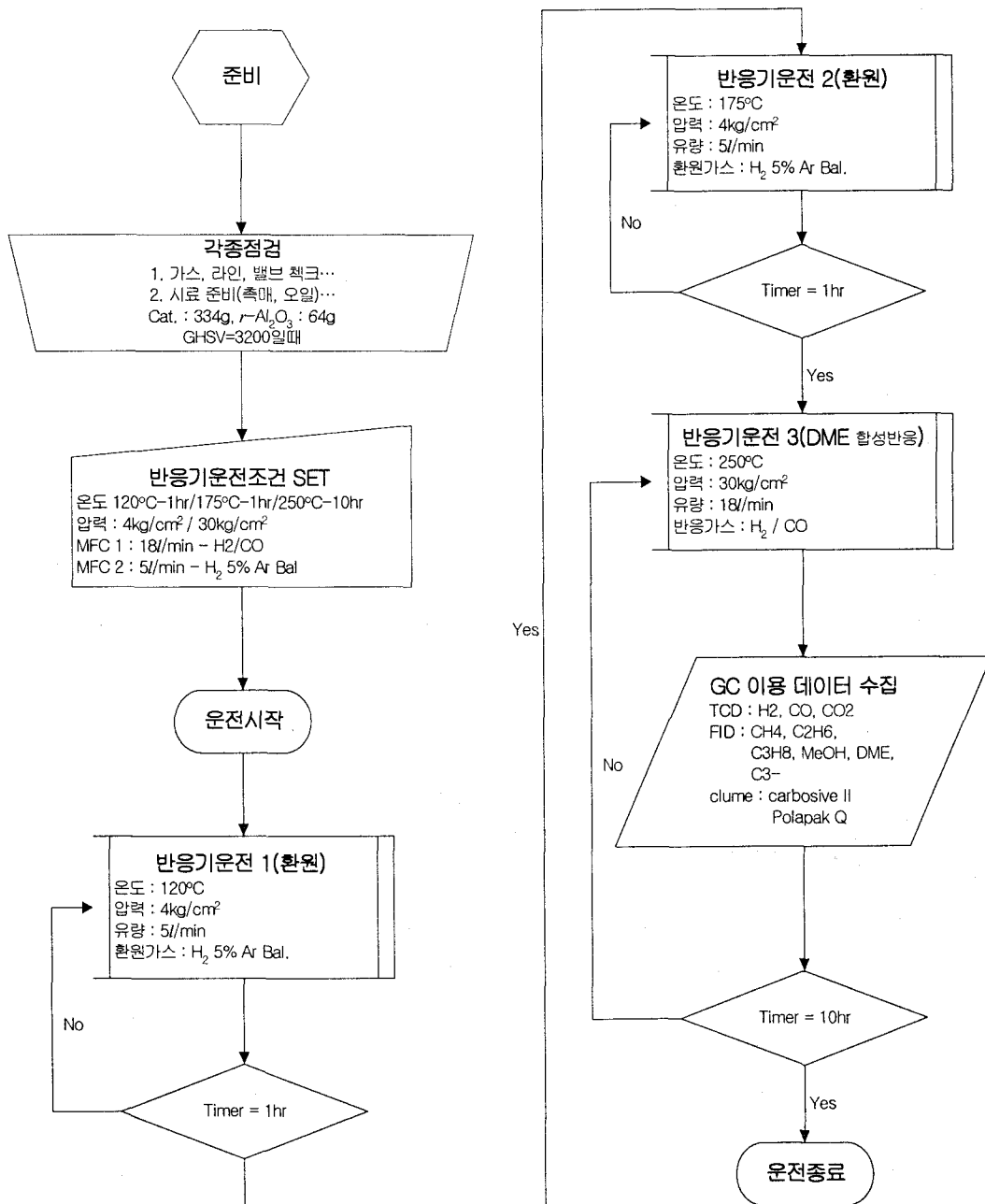
## 2. 50 kg/day급 액상 슬러리 반응장치에 의한 실험방법

소형 액상 반응 장치의 운전보다, 50kg/day급 반응장치의 운전은 대량의 반응가스(CO+H<sub>2</sub>)를 이용하기 때문에 실험을 진행하는데 있어 상당한 주의를 요한다.

<그림3-6>에 50kg/day급 액상 슬러리 반응장치를 이용한 DME 생성 실험방법에 관한 흐름도를 나타냈다.

50kg/day급 액상 슬러리 매체oil로서 mineral oil을 이용하였다. 매체oil를 <그림 3-6>의 반응기에 약 20 l를 집어넣고, 메탄올 합성 촉매와 탈수 촉매를 정해진 무게 비의 비율로 loading량을 달리하여 loading하고, 반응 층은 액상이므로, 용매 내에 균일 분산이 이루어지도록 혼합하면서, 5%의 수소가 함유된 환원용 가스를 흘려보내 120℃에서 1시간, 175℃에서 1시간 동안 매체oil에 슬러리화된 촉매를 환원시켰다. 반응 방법은 액상에 대해 선 회 분석, 반응 기체는 연속식으로 하여, 반응 가스는 혼합 가스(H<sub>2</sub>/CO=1)를 원료로 이용하였고, 유량은 단위 시간, 단위 촉매 질량당의 가스 유량인 GHSV(gas hourly space velocity)는 3200 cc/g-cat./hr로 하여, 반응 가스를 도입하여 반응 온도는 250℃, 반응 압력은 30기압으로 유지하면서 반응을 개시하였다. DME의 합성 반응의 기체 및 액체 생성물은 반응 시작 후 정상 상태에 도달할 때까지 5시간 이상 진행시킨 후 일정 시간 간격으로 GC를 이용하여 분석하였다.

전체 반응 속도는 반응기에 들어가는 가스의 유량과 조성 및 반응되지 않고 나오는 가스의 유량과 조성으로부터 산출하였다. 각 생성물의 선택도, 메탄올에 대한 DME의 선택도, DME 수율, 메탄올 환산 생산량 (MEP; methanol equivalent productivity)은 식 (3-1~3)을 이용하여 계산하였다.



<그림3-6> Flow-chart for DME production method using the slurry reactor of 50 kg/day.



## 제 4 장 실험결과 및 고찰

### 1절 매체 oil의 물성

본 연구에서 액상 슬러리 반응의 반응 매체oil로 사용하는 n-hexadecane, mineral oil, therminol oil의 물성치로 각 oil의 온도 변화에 따른 점도 및 밀도를 측정하였다.

<그림4-1>에 반응 매체oil의 온도 변화에 따른 점도 변화를 나타냈다.

각 오일의 점도는 Brokfiled-RV 점도 측정 장치(Brokfiled co.)를 이용하여 측정하였다. mineral oil과 therminol oil의 점도 변화는 온도가 증가하면서 감소하는 경향을 나타내었으며, 점도 변화는 온도에 따라 크게 작아지는 경향을 보이고 있다. 이 두 오일의 온도 변화에 따른 점도의 변화는 거의 비슷한 경향을 보여 주고 있다. n-hexadecane의 경우, 점도가 너무 낮아 점도 측정에 이용한 측정 장치로는 측정할 수 없어서, 인터넷상의 데이터를 수집하여, 식 (4-1)에 나타낸 Andrade equation을 이용하여 계산하였다. n-hexadecane의 온도 변화에 따른 점도 변화는 크게 변하지 않고, 거의 일정한 값을 보였다.

$$\ln(V) = A + B/T(K) \quad (4-1)$$

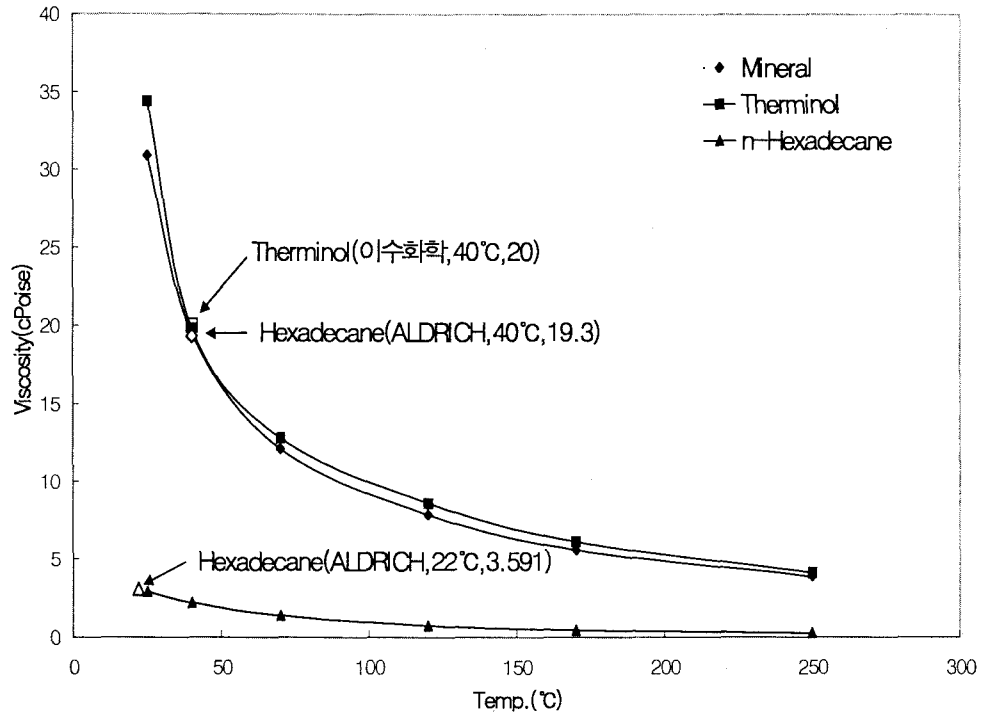
여기서,  $A = -4.634$ ,  $B = 1700$ 이다.

250℃에서의 n-hexadecane, mineral oil, therminol oil의 점도는 각각 0.25, 3.85, 4.1 cPoise 값을 가진다. 또한, <그림 4-1>에 나타낸 것과 같이 본 실험에 사용한 각 oil의 점도는 측정된 값과 잘 일치한다.

<그림 4-2>에 반응 매체oil의 온도 변화에 따른 밀도 변화를 나타냈다.

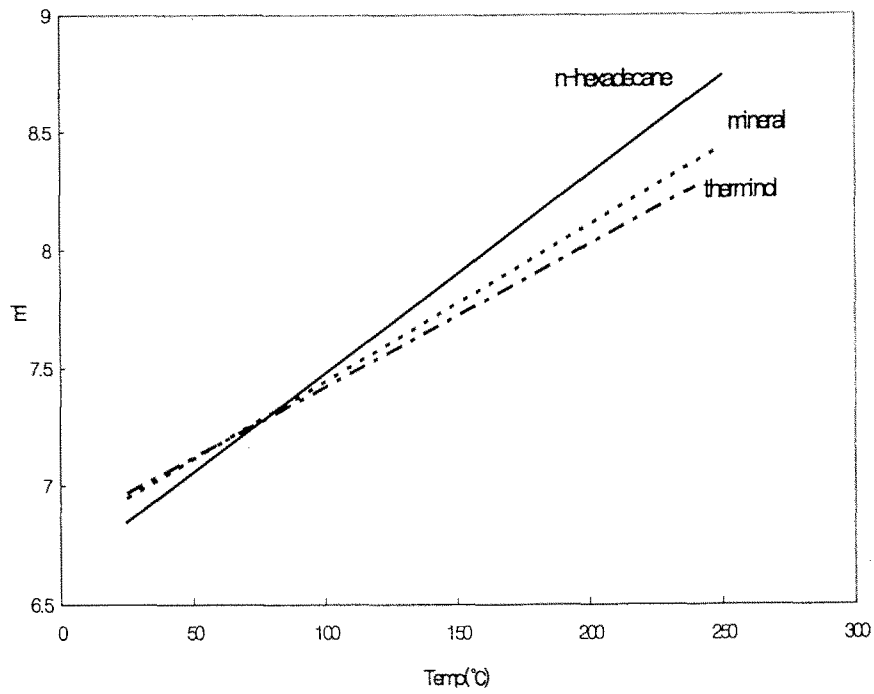
그림을 보면 알 수 있듯이 각 오일의 부피는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있다. <그림 4-2>의 부피 변화를 가지고 계산한 250℃에서의 n-hexadecane, mineral oil, therminol oil의 밀도는 각각 0.6, 0.69, 0.68 g/cc 값을 가진다. 제조 회사 Data에 따르면 25℃에서 n-hexadecane, mineral oil의 밀도는 각각 0.77, 0.84이며 therminol oil의 경우 15℃에서 0.87이다. 이 값은 본 실험에서 측정된 n-hexadecane, mineral oil, therminol oil의 밀도 값 0.76, 0.83, 0.83과 잘 일치한다.

<그림 4-3>에 각 반응 매체 oil에서의 CO가스의 용해도를 나타냈다.

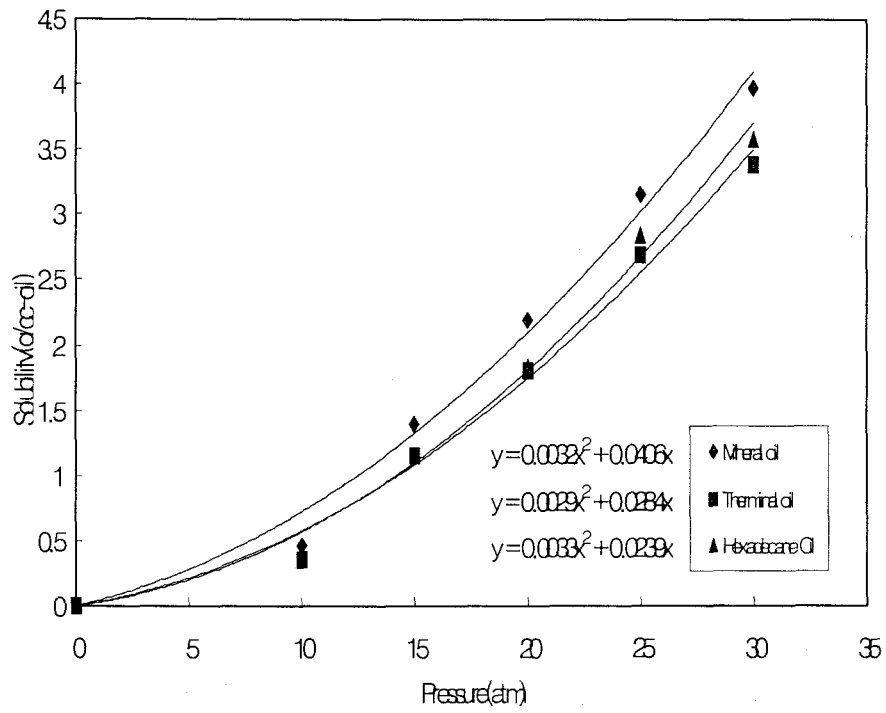


<그림 4-1> Viscosity change of each oil with temperature change.

4



<그림 4-2> Volume change of each oil with temperature change.



<그림 4-3> Solubility of CO gas in each oil.

## 2절 이론적 고찰

### 1. 총괄 물질 전달 계수( $K_{LiAB}$ )

총괄 물질 전달 계수에 영향을 주는 실험 변수는 반응 온도, 반응 압력, 액상에서 반응이 일어나므로 반응기 내의 오일의 양, 교반 속도, 반응 가스의 유속 등이 있다. 따라서 이 연구에서는 반응의 압력과 오일의 양은 고정시켜놓은 상태에서 반응 온도와 교반 속도, 가스의 공급 속도 등의 변수를 고려하였다. 이런 변수의 영향을 포함하기 위해서 각 변수에 대해서 둘 또는 세 개의 값 정도의 실험이 요구된다.

따라서, 최소 실험을 행하기 위한 반응 조건을 <표 4-1>에 정리하였다. 물질전달 해석을 위해서는, 농도의 1차 형태로 표현되는 반응 속도 식에서의 농도를 액상 매체에서의 농도와 평형농도 차라고 할 때, 데이터 해석을 위해서는 기-액 계면에서의 포화 농도  $C_{CO}$ , 반응이 일어나는 촉매 표면에서 임의의 평형 농도  $C_{CO,eq}$ 와 고유 반응속도론 실험을 수행하여 얻어지는  $k_m$ 를 알아야 한다.

기-액 계면에서의 포화 농도는 oil 매체가 고려되는 계가 평형을 이룬다고 하였을 때, 여덟 개의 화학 성분 ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_3OCH_3$ ,  $n-C_{16}H_{34}$ )에 대해서 액상의 퓨가시티와 기상의 퓨가시티가 같다는 기-액 평형( $V_{LE}$ )을 고려한 열역학적 계산에 의하여 추정되어야 한다. 그러나 보고된 열역학적 데이터가 미흡하여 열역학 계산에 의한 추정이 어렵기 때문에 포화 농도  $C_{CO}$ 는 반응기에 용매를 충전한 후 일산화탄소를 도입하여 압력과 온도를 변화시켜 용매에 용해되는 양에 관한 용해도 실험을 행하여 구하였다. 일반적으로 기-액 계면에서 기체 측의 포화농도와 액체 측의 포화농도는 서로 평형을 이루는 관계에 있어 Henry의 법칙에 의해 액-측의 포화농도에 의해 기-측의 포화농도를 산출하여 정확한 결과를 얻어야 하나, 열역학 데이터의 부족으로 용해도 실험에 의해 구해진 액-측의 포화 농도 수치를 사용하였다. 촉매입자의 크기가  $100\mu m$ 인 촉매를 충전한 슬러리 반응기에서의 반응속도는 물질전달에 영향을 받지 않는다.<sup>16,19,20</sup> 또한 반응 매체당 충전되는 촉매의 양이 5~10wt% 이하인 경우는 물질전달계수가 커 반응속도에 물질전달 제한을 받지 않는다.<sup>21</sup> 이런 사실에 근거하여 이 실험에서 사용된 평형 농도( $C_{CO,eq}$ )와  $k_m$ 는 임펠러의 교반 속도를 크게 하고, 반응 촉매는  $100\mu m$ 이하, 1250rpm, 40atm, 250~300℃의 실험 조건에서 겉보기 1차 반응 속도 모델을 사용한 실험 데이터를 약간의 수정을 거쳐 이용하였으며, 이를 <그림 4-4>에 정리하였다.

액상 디메틸에테르 합성 공정과 같은 불균일 반응 시스템에서의 물질 전달 현상 해석에 있어서 external mass transfer rate가 다른 mechanistic 속도인 pore diffusion rate와 intrinsic kinetic rate에 비하여 상대적으로 느릴 때, 총괄 반응 속도는 external mass

transfer rate에 의해서 제한을 받는다.<sup>18)</sup> 액상 슬러리에서의 촉매 충전량이 적을 때에는 총괄 반응 속도는 mass transfer limitation에 의해 영향을 받지 않는다. 즉, 총괄 반응 속도를 결정하는 율속 저항(controlling resistance)에는 조업 변수인 반응기 내의 촉매의 충전량이 결정적인 역할을 한다. 그러므로 불균일 촉매의 반응 시스템에서의 물질 전달 해석은 반응기의 한계성과 생산성을 결정할 수 있는 정보를 제공할 수 있다.

$K_{LiAB}$ 와  $k_{si}$ 를 얻기 위해서 실험으로부터 얻어진 데이터 해석은 <표 4-2>에 요약 정리하였다. 본 연구에서는 pore diffusion limitation을 설명하는 effectiveness factor를 고려하지 않기 위해  $100\mu\text{m}$ 이하의 미세한 입자 크기의 촉매를 사용하여 실험을 시행하였다.<sup>19,20)</sup> 따라서, 반응 메커니즘은 internal mass transfer limitation의 영향을 받지 않을 것으로 생각되어 effectiveness factor  $\eta$ 의 값을 1로 두었다. 반응 시스템에서의 mass transfer는 즉, external mass transfer를 간편하게 표기한 것이다.

<그림 4-5>는 각 실험 조건에서  $(C_{co}-C_{co,eq})/R_{co}$  versus  $1/w$ 의 플롯을 보여준다.

그림을 살펴보면, 별 어려움 없이 선형 관계를 적용할 수 있다. 따라서  $K_{LiAB}$ 와  $k_{si}$ 는 각각 직선의 절편과 기울기로부터 계산 가능하다. 그리고 그래프에서 보이는 직선으로부터의 데이터들의 편차는 공정 조건의 전 범위에 걸쳐서 반응 차수가 정확하지 않기 때문인 것으로 생각된다. 실험 변수인 반응 온도, 반응 가스의 공급 속도, 교반 속도에 대하여 총괄 기액 물질 전달 계수에 미치는 영향을 살펴보면, 반응 온도의 증가, 공급 속도의 증가, 그리고 교반 속도의 증가에 따라 총괄 기액 물질 전달 계수는 증가되어 물질 전달의 효율이 향상되는 것으로 보인다. 가스의 공급 속도와 교반 속도가 증가하면 물질 전달 효과가 크게 증대되는 현상은 Parameswaran 등<sup>16)</sup>에 의해 보고된 액상 슬러리 반응기에서 메탄올 합성의 물질 전달에 관한 문헌에서도 같은 결과를 보여주고 있다. 일반적으로 반응 온도가 증가하면 반응 매체의 점도가 감소함으로써 물질 전달 효율이 증가하는 것으로 생각된다. 물질 전달 계수를 정리한 <표 4-3>을 보면, 실험에서 얻어진 총괄 물질 전달 계수의 교반 속도에 대한 영향이 반응 온도 범위에 따라 예상외의 결과가 관찰되었다. 교반 속도가 증가함에 따라 외부 물질 전달의 침투 두께가 작아져서 반응물의 물질 전달이 더 잘되어므로 물질 전달 계수는 커져야 한다. 그러나 반응 온도 553K에서 이와는 반대의 실험 결과를 얻었다. 반응 온도가 증가함에 따라 용매의 점도가 감소하고, 촉매의 충전량이 큰 경우에 환원 과정 중 임펠러의 속도를 낮게 조정하여 둔다면, 임펠러의 아랫부분에는 촉매가 침강된 상태로 존재할 수 있다. 이때, 반응기 벽면 부분은 소량의 촉매가 분산되어 있는 상태의 흐름이 생성된다면, 촉매가 균일 분산되어 있는 경우보다 물질 전달의 효율은 감소할 수 있을 것으로 설명 될 수 있다.

<표 4-3>에서 보이는 것처럼,  $1/k_{ri}$ 의 값이  $d_p \rho_p / 6k_{si}$ 보다 훨씬 크기 때문에 고-액 물질 전달은 총괄 반응속도의 율속 저항이 될 수 없다. 그러나 기-액 물질 전달이 반응속도의 율속 저항인가의 여부는  $1/K_{LiA_B}$ 와  $1/wk_{ri}$ 의 값을 비교해 보아야 한다.<sup>15)</sup>

만약  $w=0.0167$ 이라면,

$$1/wk_{ri} = (17.668)(0.0167)^{-1} = 1057.96 \text{ sec.}$$

$$1/K_{LiA_B} = (60/3600)^{-1} = 5.99 \text{ sec.}$$

그러므로,  $1/wk_{ri} \gg 1/K_{LiA_B}$ 의 관계가 성립하므로, 기-액 물질 전달이 총괄 속도의 율속 단계가 되지 않는다. 그러나 촉매의 loading양( $w$ )이 증가할 때는 이와 반대의 결과가 나타난다.

이 두 값은 같은 크기의 차수를 가지고 있으므로, 이 경우에는 기-액 물질 전달이 매우 중요하게 된다. 이런 경우에선 intrinsic kinetics 연구를 한다고 해도 그 의미는 상실될 수밖에 없다.

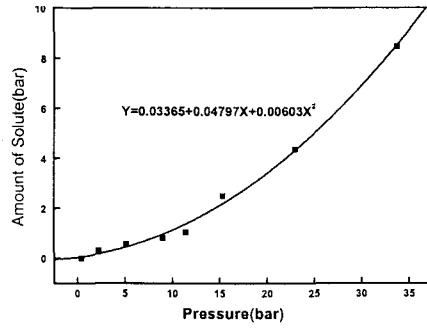
슬러리 농도를 반응 용매와 충전되는 촉매의 양의 비로 정의하여, DME의 반응속도와 DME의 총괄 생산성을 슬러리 농도를 변화시키면서 비교한 것을 <그림 4-6>에 나타냈다. 슬러리 농도가 증가함에 따라 단위 촉매당 반응속도는 눈에 띄게 떨어지지만 총괄 생산량은 현저하게 증가하지 않는다. 이 결과를 이용하여 최대 이윤을 내는 최적 슬러리 농도를 알 수 있다. 또한, 반응기에 loading되는 촉매의 양이 증가할수록 조업비가 더 비싸지며 효율은 떨어지게 되는 효과가 있다. 그러므로 실험 목적에 따른 조작 조건은, mass transfer limitation이 없는 kinetic을 할 경우 실험은 되도록이면 0.1 g-cat/cc-oil 이하인 낮은 슬러리 농도에서 수행되어야 하고, 높은 생산량을 요구하는 공정 운전에서는 중간 정도의 슬러리 농도인 0.1~0.2 g-cat/cc-oil에서 운전해야 한다.

물질 전달 계수의 정확성을 향상시키기 위해서는, 각 반응 조건에서 슬러리 농도를 변화시키면서 더 많은 실험 데이터가 요구되어진다. 본 연구에서 고려하지 않은 다른 공정 변수들의 영향은 공정을 scale-up 또는 scale-down 하기 위해선 더 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

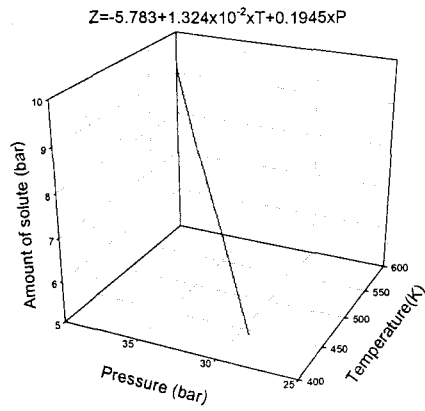
<表 4-1> Experimental scheme and operating conditions at feed composition( $H_2/CO=1$ ).

Run No.	Pressure P (atm)	Temperature T (K)	Impeller speed N (rpm)	Feed Rate $V_f$ (ml/min)	Catalyst wt. W (grams)
1	30	523	800	600	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
2	30	523	1000	600	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
3	30	523	1200	600	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
4	30	523	800	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
5	30	523	1000	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
6	30	523	1200	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
7	30	553	800	600	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
10	30	553	800	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
11	30	553	1000	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
12	30	553	1200	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000
13	30	503	1200	300	2.500
					5.625
					18.500
					30.000

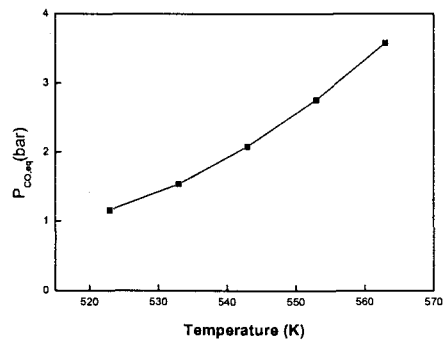




(a) Solubility graph as function of pressure at 523K



(b) Solubility graph as functions of P & T



(c) Equilibrium concentration as a function of T

<그림 4-4> Solubility of CO component in n-hexadecane Oil. <sup>32)</sup>

## 2. 총괄 물질 전달 계수의 차원 해석

### 가. 무차원 변수를 이용한 해석

복잡한 무차원군을 적용하는 대신에 함수에 관계된 각 변수를 기준 상태의 실험 변수와 비교함으로써 무차원화하게 되면 직접적으로 조작 변수와 관련되어 있어 쉽게 관계를 파악할 수 있으며, 실험을 수행한 범위에서는 좋은 신뢰도를 준다는 이점이 있다. 즉,

$$K_{Li} a_B = (K_{Li} a_B)_{base} (T^*)^a (N^*)^b (V_f^*)^c \quad (4-2)$$

여기서,  $(K_{Li} a_B)_{base} = 28 \text{ hr}^{-1}$ ,  $i = \text{CO component}$

$$T^* = T/T_{base}; \quad N^* = N/N_{base}; \quad V_f^* = V_f/V_{f,base}$$

식 (4-2)의 지수 값  $a, b, c$ 는 각각 9.773, 0.275, 1.456으로 얻어졌다. 가스의 유속이 실험의 조작 변수이긴 하지만, 온도에 대한 영향을 정확하게 식에 포함시키기 위해 관계식에 반응 온도가 고려되는 가스의 선속도 개념을 사용하는 것이 보다 논리적이다. 따라서 식 (4-2)은 다음과 같이 고쳐 쓸 수가 있다.

$$K_{Li} a_B = (K_{Li} a_B)_{base} (T^*)^a (N^*)^b (u_g^*)^c \quad (4-3)$$

여기서,  $u_g^* = u_g/u_{g,base}$ ,  $T_0 = 273\text{K}$ ,  $d_T = 5.5\text{cm}$ ,  $i = \text{CO component}$

$$u_g = \frac{V_f}{\pi (d_T/2)^2} \times \left(\frac{T}{T_0}\right) [\text{cm/s}]$$

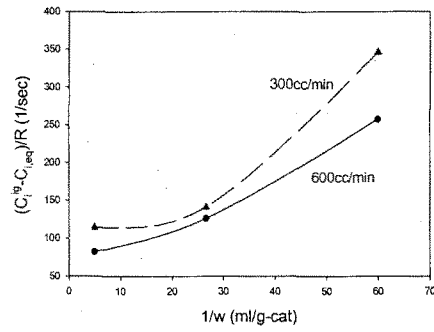
이 관계에서 얻어지는 지수는  $a=8.828$ ,  $b=0.975$ ,  $c=1.195$ 이다. 그러므로 무차원 변수 해석에서 얻어지는 상관관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{Li} a_B = 28 (T^*)^{8.828} (N^*)^{0.975} (u_g^*)^{1.195} [\text{hr}^{-1}] \quad (4-4)$$

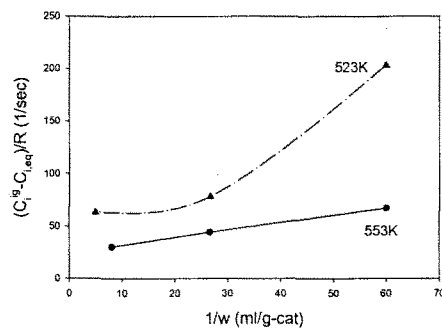
관계식 (4-4)는 기준 상태의 실험과 직접 비교에 의한 관계이기 때문에 훨씬 정확한 정보를 얻을 수 있다. 그러나 한 가지 결점은 넓은 범위에 있어서는 부정확하기 때문에 일반적으로 적용하기에는 다소 제한을 받는다는 것이다. 이 식은 온도 항목의 지수를 보면 알 수 있듯이 온도에 특히 영향을 많이 받는데, 그 이유는 온도( $T^*$ )의 범위가 1.039에서 1.1로서 매우 좁은 범위에서 실험이 수행되어졌기 때문이다. 그러나 이로 인해 식 (4-4)을 사용하는데 있어서 부적합한 상호관계를 일으키는 것은 아니다.

<表 4-2> Calculation of  $K_{LiA_B}$  and  $k_{si}$

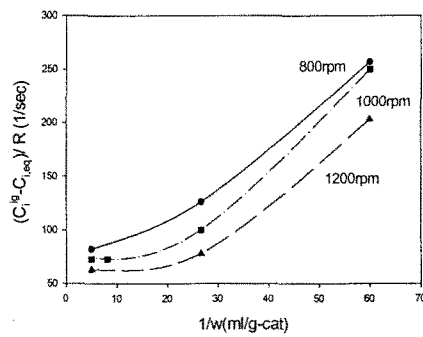
Run No.	$R_{CO}(\text{mol/kg-cat/hr})$	$R_{CO}(\text{mol/ml/s})$	$w(\text{g-cat/ml})$	$1/w(\text{ml/g-cat})$	$(C_{CO}-C_{CO,eq})/R_{CO}$
1	56.955	0.0264E-05	0.0167	60.000	203
	65.741	0.0685E-05	0.0375	26.667	78
	19.078	0.0654E-05	0.1233	8.108	82
	15.308	0.0850E-05	0.200	5.000	63
2	46.297	0.0264E-05	0.0167	60.000	250
	51.363	0.0685E-05	0.0375	26.667	100
	21.343	0.0654E-05	0.1233	8.108	73
	13.297	0.0850E-05	0.200	5.000	73
3	45.052	0.0209E-05	0.0167	60.000	257
	40.683	0.0424E-05	0.0375	26.667	126
	20.466	0.0701E-05	0.1233	8.108	76
	11.732	0.0652E-05	0.200	5.000	82
4	59.963	0.0278E-05	0.0167	60.000	193
	31.208	0.0325E-05	0.0375	26.667	165
	11.909	0.0408E-05	0.1233	8.108	131
	8.961	0.0498E-05	0.200	5.000	108
5	52.221	0.0242E-05	0.0167	60.000	222
	35.768	0.0373E-05	0.0375	26.667	144
	13.912	0.0477E-05	0.1233	8.108	112
	7.948	0.0442E-05	0.200	5.000	121
6	33.416	0.0155E-05	0.0167	60.000	346
	36.442	0.0380E-05	0.0375	26.667	141
	13.163	0.0451E-05	0.1233	8.108	119
	8.495	0.0472E-05	0.200	5.000	114
7	75.648	0.0350E-05	0.0167	60.000	67
	51.433	0.0533E-05	0.0375	26.667	44
	15.045	0.0515E-05	0.1233	8.108	45
	13.825	0.0768E-05	0.200	5.000	30
10	65.422	0.0303E-05	0.0167	60.000	77
	30.513	0.0318E-05	0.0375	26.667	73
	10.844	0.0372E-05	0.1233	8.108	63
	8.553	0.0475E-05	0.200	5.000	49
11	72.961	0.0338E-05	0.0167	60.000	69
	31.239	0.0325E-05	0.0375	26.667	72
	11.332	0.0388E-05	0.1233	8.108	60
	6.446	0.0358E-05	0.200	5.000	65
12	68.692	0.0318E-05	0.0167	60.000	73
	27.223	0.0284E-05	0.0375	26.667	82
	11.476	0.0393E-05	0.1233	8.108	59
	7.673	0.0426E-05	0.200	5.000	55
13	13.333	0.0062E-05	0.0167	60.000	977
	8.886	0.0093E-05	0.0375	26.667	651
	8.115	0.0278E-05	0.1233	8.108	217
	6.6695	0.0371E-05	0.200	5.000	163



(a) 250°C, 1200rpm



(b) 600cc/min, 800rpm

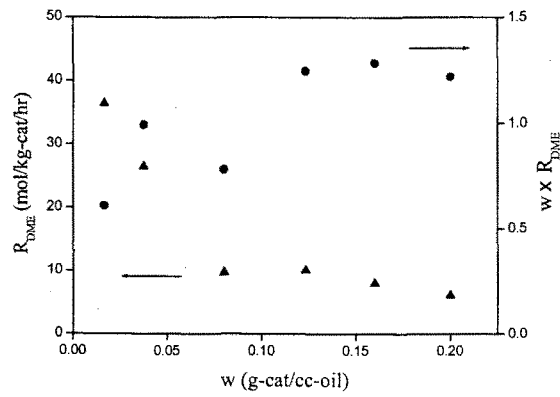


(c) 250°C, 600cc/min

<그림 4-5> Calculation of mass transfer coefficients

<표 4-3> Mass Transfer Coefficients.

Run No.	$K_L a_B$ (1/hr)	$k_{si}(\times 10^{-4})$	$d_p \rho_p / 6 k_{si}(\times 10^{-2})$	$1/k_{ri}(\text{g-cat} \cdot \text{s/ml})$
1	60	0.567	15.28	17.668
2	85	0.602	14.40	17.668
3	88	0.614	14.13	17.668
4	37	0.599	14.47	17.668
5	39	0.558	15.52	17.668
6	48	0.645	13.44	17.668
7	111	1.781	4.87	10.338
10	77	0.919	9.43	10.338
11	60	0.875	9.90	10.338
12	60	0.8653	10.02	10.338
13	28	0.1687	51.40	66.282



<그림 4-6> Overall productivity versus Slurry ratio.

나. 무차원군을 이용한 차원 해석

물질 전달 계수와 관련이 있는 공정의 특성, 물리적 성질과 필요한 기하학적 인자를 고려하는 적절한 무차원군을 선정하여 함수를 세웠다.

$$\frac{K_{Li} a_B d_I^2}{D_{CO,I}} = f(Re, Fr, Sc, Rg, Ar, \frac{\mu_E}{\mu_I}) \quad (4-5)$$

식 (4-5)에서 필요로 하는 물리적 성질의 데이터는 다음과 같다.

(1) n-hexadecane Oil의 밀도<sup>22)</sup>: Boussinesq approximation을 이용

$$\frac{0.773}{\rho} = 0.83656 + 7.2 \times 10^{-4} T^{23)}$$

여기서, T는 절대온도 [K],  $\rho_I$ 의 단위는  $g/cm^3$

(2) Oil의 점도<sup>24)</sup>

$$\mu_I = 0.01 \exp(1.838955 - 4.166 \times 10^{-3} T)$$

여기서, T는 절대온도 [K],  $\mu_I$ 의 단위는  $g/cm \cdot sec$

(3) Oil-가스 계에서 Oil의 표면장력<sup>24)</sup>

$$S_T = \exp(4.5720329 - 3.79932 \times 10^{-3} T)$$

여기서, T는 절대온도 [K],  $S_T$ 의 단위는  $dyne/cm$

(4) n-hexadecane Oil에서 CO 가스의 확산도<sup>25)</sup>

$$D_{CO,I} = \frac{kT}{\epsilon_A \mu_B} \left(\frac{N}{V_B}\right)^{1/3} \left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{\mu B} - E_{DAB}}{RT}\right)$$

$$\epsilon_A = 6 \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{1/6} \quad (E_{\mu B} - E_{DAB}) = E_{wit} (1 - (E_A/E_{wit})^{1/(\epsilon_A + 1)})$$

여기서, A는 CO, B는 Oil성분

$\epsilon_A$ : 몰당 분자의 free volume의 함수로서 Le Bas Volume<sup>26)</sup>에 의하여 계산

$\xi_A$ : 중심 분자 A의 주위에 가장 가까이 있는 분자들의 수를 서술하는 기하학적 매개변수

$E_{\mu B}$  : 점도의 활성화 에너지

$E_{DAB}$  : 확산의 활성화 에너지

$E_{wit}$  : Akerman에 의해 제안된 prepared holes에 관한 몰당 활성화 에너지

$E_A$  : 확산 실험 데이터에서 Akerman에 의해 결정된 CO의 값

$$(E_{\mu B} - E_{DAB}) = -132.386 R$$

(5) CO 가스의 점도<sup>24)</sup>

$$\mu_g = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \quad \sigma = 0.841 V_c^{1/3} [A]$$

여기서,  $\mu_g$ 는  $g \cdot cm/sec$ 이며,

$k_T/\varepsilon = T/0.77 T_c$ 의 관계가 성립한다.

$$V_c = 93.1 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad T_c = 132.9 \text{ K}, \quad M = 28 \text{ g/mol}$$

$\Omega_\mu$ 는 무차원화 된 온도  $k_T/\varepsilon$ 에 느리게 변하는 함수

위에서 서술한 물리적 성질은 산출하는데 있어서 약간의 가정과 추정이 포함되어 있다. 그러나, 이것들보다 문헌에서 더 좋은 정보를 발견할 수 없기 때문에 적당한 데이터라고 가정하고 사용하였다.

슬러리 반응기에서 교반되는 동안에 vortex의 형성을 방지하기 위해, baffle을 설치하거나 impeller의 직경을 크게 하여, 교반 속도를 높이고, 이 높은 교반 속도에서는 Froude 수를 안전하게 무시할 수 있다. impeller에 의해 소모되는 전력의 영향은 실험적으로 연구하지는 않았지만, 가스의 흐름과 impeller의 속도로 인해 가스의 hold-up은 작으므로 aeration 효과는 무시될 수 있다. 따라서 식 (4-5)는 아래와 같이 표현 가능하다.

$$\frac{K_{Li} a_B d_I^2}{D_{CO,l}} = K (Re)^a (Sc)^b (Rg)^c \left(\frac{\mu_g}{\mu_l}\right)^d \quad (4-6)$$

교반되는 슬러리 반응의 해석에 주로 적용하는 local isotropy theory에 근거한

Shinnar의 연구 결과<sup>27)</sup>에 의한 데이터를 이용하여 점도 비인 지수  $d$ 는 -0.75로 고정하였다. 그리고, 일반적으로 물질 전달 현상 해석에 적용되는 penetration theory, surface renewal model 또는 isotropy theory 등의 이론인 경우에는 어려움 없이 Schmidt 수의 지수는 0에서 0.5사이의 값으로 가정할 수 있다. 그러나, 식 (4-4)에서의 온도 항목 지수인 8.828은 식 (4-6)에서의 물리적 성질 또한 온도에 의존하기 때문에 완전히 고려될 수 없었다. 그러므로 온도 범위인 503K~553K에서 각 균들의 온도 의존성을 예측하는 것은 필요하다. 따라서 다음과 같이 각 균들의 온도 의존성을 가정하였다.

$$\begin{aligned} Re & \propto T^{1.873} \\ Sc & \propto T^{-4.872} \\ Rg & \propto T^{0.806} \\ (\mu_g/\mu_l) & \propto T^{2.853} \\ D_{CO,l} & \propto T^{2.999} \end{aligned}$$

식 (4-6)에서 온도에 관한 지수의 합은 -0.156인데, 이 값은 8.823과 비교해 볼 때 큰 차이가 있으며, 총괄 물질 전달 계수는 여기서 고려되어진 무차원군으로부터 얻어진 결과보다 온도 분포에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 그러나 이런 식으로 단지 지수의 크기로서 온도의 영향을 고려한다는 것은 다소 잘못된 결과를 초래할 수도 있음은 인지하고 있어야 한다. 이는 고려되어진 온도 범위가 너무 좁고, 온도와 난류의 혼합된 영향에 의해서 도입되는 반응 가스의 기포가 breakup이나 coalescence가 일어날 수 있기 때문이다.

그러므로 관계식에 총괄 물질 전달 계수의 더 좋은 예측을 위해서 온도의 영향을 포함하기 위한 보정 인자를 고려하는 사항을 제안할 수 있다. Schmidt 수의 지수는 penetration model에 근거하여 0.5로 가정하였다.<sup>28)</sup> 식 (4-4)에서의 가스 선 속도 비의 지수인 1.1946을 같은 의미인 Reciprocal gas flow(Rg) 수의 지수로 사용하였다.

따라서 총괄 물질 전달 계수의 최종 관계식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{K_{Li} a_B d_I^2}{D_{CO,l}} = K (Re)^a (Sc)^b (Rg)^c \left(\frac{T}{T_o}\right)^d \quad (4-7)$$

여기서,  $T_o = 503.15 \text{ K}$

$K = 4.3295$

$a = 0.4774; b = 0.5; c = 1.1946; d = 6.995$



식 (4-7)에서 부가된 온도의 효과의 지수가 다소 이상할 수 있으나, 촉매 화학 시스템에서는 온도의 범위는 매우 좁기 때문에, 큰 지수는 물질 전달 계수의 수치에 큰 영향을 미치지 않는다.

#### 다. 비교

총괄 기-액 물질 전달 계수와 식 (4-4), (4-5), (4-6)를 사용하여 예측한 값을 고려된 모든 실험 조건 하에서 비교하여 <표 4-4>에 정리하였다. 예측한 결과는 몇 개의 group의 결과를 제외하고는 공정 변수를 변화시키며 실험한 결과와 매우 근접하게 언어짐을 알 수 있다. 수식 적용의 정확도 측면으로 보면, 물질 전달 계수를 예측하기 위한 각각의 식에 의한 값과 실험 값과의 오차율이 식 (4-4)은 10.6%, 식 (4-5)는 23.39%, 식 (4-6)은 7.6%의 값을 갖는다.

식 (4-5)는 직접적으로 온도 보정 인자에 대한 영향을 포함하지 않기 때문에 이 식에 의해 얻어지는 결과는 정확하게 예측을 할 수 없었다.

식 (4-6)은 시스템의 차원, 조작 조건, 그리고 다른 성질 등이 다른 반응기 시스템에서도 상당한 정확성을 지닌 채 사용할 수 있다고 본다. 일반적으로 이런 폭넓은 응용성은 차원 해석에 근거한 식 (4-6)과 같은 상관관계 식의 가장 중요한 이점이기도 하다. 그러나 직접적인 응용성은 일반적으로 하드웨어의 구성이 유사한 시스템에서만 한정된다. 만약 계의 하드웨어가 전체적으로 다르다면, 이런 상관관계 식은 오직 최적의 추정치만 제공할 수 있으므로 적용할 때 실험자의 판단이 요구되어진다.

<표 4-4> Comparison of  $K_{LiAB}$ .

Run No.	Experiment	1/hr		
		Eq.(4-4)	Eq.(4-5)	Eq.(4-6)
1	60	63	82	76
2	85	79	88	85
3	88	94	94	93
4	37	28	43	33
5	39	34	47	37
6	48	41	50	41
7	111	110	81	129
10	77	48	43	57
11	60	60	46	63
12	61	72	49	69
13	28	28	50	28

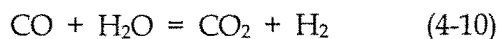
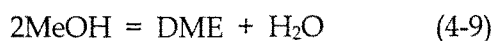
### 3절 Methanol/DME synthesis kinetics

합성가스로부터의 기상에서의 디메틸에테르의 합성에 대한 kinetics에 관한 논문들은 수년간에 걸쳐 많이 발표가 되어 왔으나, 액상에서의 디메틸에테르의 직접합성에 대한 kinetics에 관해 발표된 것은 그리 많지 않다. 이는 액상에서 기상-액상-고상의 3상 반응이 일어나므로, 반응가스의 반응매체로의 이동, 용해가스의 메탄올 합성촉매상의 반응, 반응된 가스의 탈수촉매상의 반응, 반응매체에 용해된 최종생성물들의 기상으로의 이동 등등의 여러 단계의 mechanism을 고려해야 하는 어려움이 있기 때문이다.

고려되는 반응들의 열역학적 상태를 고려하여 상평형 상태에 대한 압력, 온도, 유량, 각 성분들의 조성들에 의해 변화되는 계의 상태에서의 kinetics를 고찰하기 위해 열역학적 평형 계산이 요구되어진다. 계를 구성하는 여러 조건들의 변화로 인해 달라지는 생성속도로 계산된 kinetic 결과를 실험에 의한 결과와 비교해석을 한다면, 보다 정확하게 반응 kinetics를 고찰할 수 있을 것이다. 따라서 합성가스로부터 DME를 직접 합성 시, 얻을 수 있는 열역학적인 평형 수율과 촉매의 혼합비에 따른 수율 변화, 공간속도의 영향 등을 예측하고자 문헌에서 구한 데이터를 기본으로 하여 계산을 수행하였다.

## 1. 반응식

완전혼합 반응기에서 합성가스로부터 메탄올 합성, 메탄올의 탈 수화에 의한 디메틸에테르(DME), 수성가스 반응이 동시에 일어날 때의 반응생성물을 예측하였다. DME를 생산하는 공정에 관련된 화학반응은 실제 적용하는 반응온도(300°C 이하)와 압력(50기압 내외)으로 볼 때, 최소한 다음과 같은 3개의 반응이 고려되어야 한다.



궁극적인 화학 평형은 기-액상의 상평형 조건인 상태이며, 각 상에서의 화학평형과 각 성분에 대한 물질 수지를 만족시켜야 한다. 이 조건에서는 총괄 깃스자유에너지가 최소가 되어야 하며, 순수한 엔트로피 변화는 주어진 온도와 압력조건에서 0이 되어야 한다. 평형 전환율을 결정짓는 중요한 인자로는 온도, 압력과 각 성분의 조성이며, 이 인자들의 변화에 따른 평형 전환율을 계산하였다.

<표 4-5> Reaction coordinate representation for the feed and product.

Species	Initial state	Final state
H <sub>2</sub>	n°H <sub>2</sub>	n°H <sub>2</sub> - 2E <sub>1</sub> + E <sub>3</sub>
CO	n°CO	n°CO - E <sub>1</sub> - E <sub>3</sub>
N <sub>2</sub>	n°N <sub>2</sub>	n°N <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	n°CO <sub>2</sub>	n°CO <sub>2</sub> + E <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> OH	n°CH <sub>3</sub> OH	n°CH <sub>3</sub> OH + E <sub>1</sub> - 2E <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	n°CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	n°CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> + E <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O	n°H <sub>2</sub> O	n°H <sub>2</sub> O + E <sub>2</sub> - E <sub>3</sub>
Total	n° <sub>t</sub>	n° <sub>t</sub> - 2 E <sub>1</sub>

## 2. 성분 수지 식

물 기준으로 각 성분에 대한 성분 수지를 <표 4-5>에 정리하였다.

각 (4-8), (4-9), (4-10) 반응의 반응 율(extent of reaction i)을  $E_i$  ( $i=1,2,3$ )라고 할 때, 이 반응 율은 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$E_i = R_i X_i \quad (4-11)$$

여기서,  $R_i$ 는 반응속도 (gmol/hr-kg catalyst i) 이며,  $X_i$ 는 촉매비율(kg catalyst i/ kg total catalyst)을 나타낸다.

각 반응에 대한 kinetic data는 문헌으로부터 구하고, 혼성촉매의 조성에 따른 생산수율과 선택도를 구하였다. 각 성분들의 열역학 데이터는 <표 4-6>에 정리하였다.

<표 4-6> Thermodynamic data of each component.

Components	$P_{c,i}$ (bar)	$T_{c,i}$ (K)	$V_{c,i}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$W_i$
H <sub>2</sub>	13.0	33.2	65.1	-0.218
CO	35.0	132.9	93.2	0.066
N <sub>2</sub>	33.9	126.2	89.8	0.039
CO <sub>2</sub>	73.8	304.1	93.9	0.239
MeOH	80.9	512.6	118.0	0.556
DME	52.4	400.0	178.0	0.200
H <sub>2</sub> O	221.2	647.3	57.1	0.344

## 3. 반응속도식

각 반응에 대한 반응속도는 간단하게 다음과 같이 가정하여 나타내었다. 메탄올 탈 수화 반응의 반응차수는 1, 2차로 가정하였다.

$$R_1 = k_1 (f_{CO})^{1/3} (f_{H_2})^{2/3} (1 - (1/K_{EQ1}) \frac{f_{MeOH}}{f_{CO} f_{H_2O}}) \quad (4-12)$$

$$R_2 = k_2 (f_{MeOH})^N (1 - (1/K_{EQ2}) \frac{f_{DME} f_{H_2O}}{f_{MeOH}^2}) \quad (4-13)$$

$$R_3 = k_3 (f_{CO}) (f_{H_2O}) (1 - (1/K_{EQ3}) \frac{f_{CO} f_{H_2}}{f_{CO} f_{H_2O}}) \quad (4-14)$$

각 반응들에서의 반응의 평형 상수는 문헌에서 구한 데이터를 이용하였다.<sup>29,30)</sup> 이를 정리하면,

$$\ln K_{EQ1} = 28.18 + 16251.2/T_R - 7.97 \ln(T_R) + 0.0032T_R - 2.1 \times 10^{-7}(T_R)^2 (\text{atm}^{-2}) \quad (4-15)$$

$$\ln K_{EQ2} = -13.36 + 2835.2/T_K + 1.68 \ln(T_K) - 2.4 \times 10^{-4}T_K - 2.1 \times 10^{-7}(T_K)^2 (-) \quad (4-16)$$

$$\ln K_{EQ3} = -4.33 + 8240/T_R \quad (-) \quad (4-17)$$

$T_R, T_K$  = Rankine and Kelvin Temperature, respectively.

#### 4. 계산 과정

위 식들에 의해 <그림 4-7>와 같은 순서로 계산하여 열역학적 평형 데이터를 산출하였다.

#### 5. Methanol 속도 상수의 영향

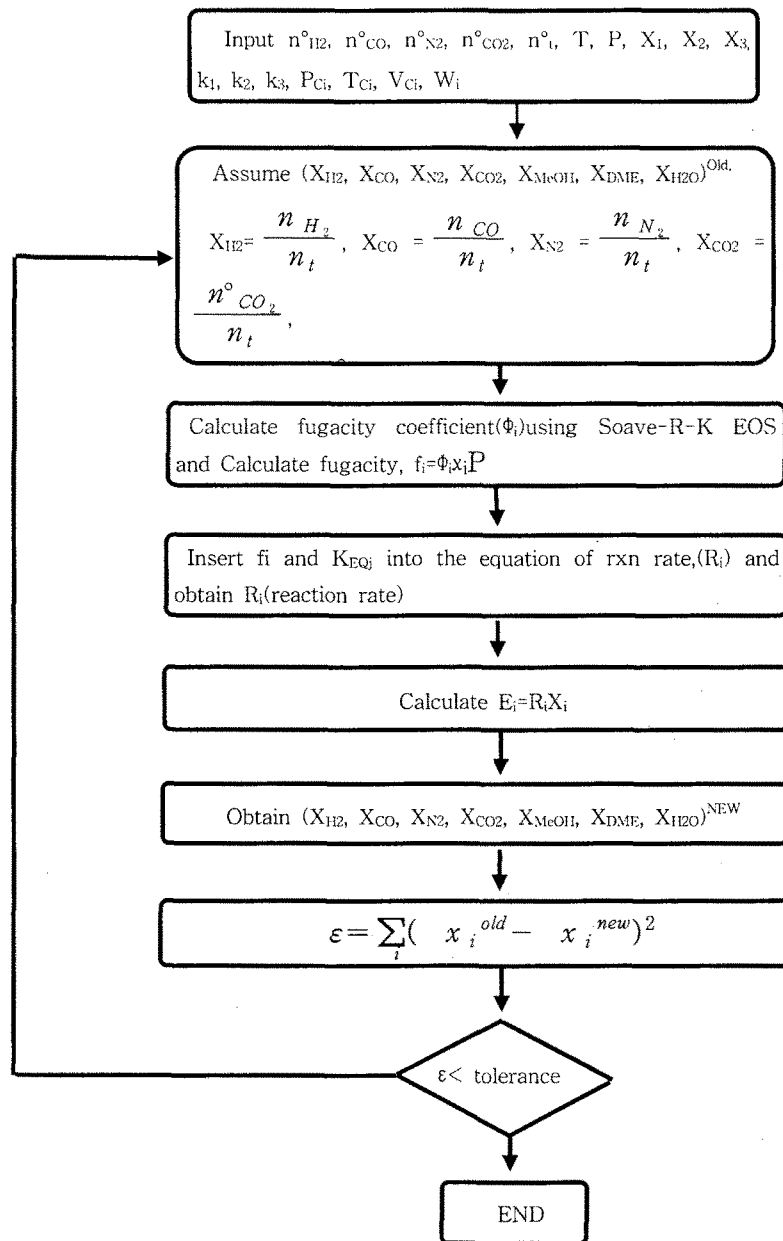
메탄올 합성 촉매의 활성도(activity)를 고려하기 위해 50%, 70%, 80%인 세 비율로 실험을 수행하였다. 메탄올 촉매 혼합비에 따른 계산 결과를 <그림 4-8>에 나타내었으며, 메탄올 최대 생산량은 촉매혼합비 70~80%에서 얻어졌다. 이는 액상에서 혼성촉매를 사용한 결과,  $H_2/CO=1$ 에서 메탄올 합성 촉매가 80%일 때, 가장 높은 메탄올 환산 생산량을 보인 실험 결과와 일치한다.<sup>31)</sup> DME의 선택도는 촉매 혼합비에 영향을 받지 않는다.

메탄올 촉매의 활성과 촉매의 혼합비가 메탄올 환산 생산량 및 선택도에 미치는 영향을 <그림 4-9>에 나타내었다. 일반적으로 반응시간이 증가함에 따라 반응의 속도 상수는 감소한다. 특히, 메탄올 촉매의 활성은 지속적으로 감소된다. 메탄올 촉매의 활성이 떨어지면 최대 생산량 (MEP)을 보이는 촉매 혼합비는 메탄올 촉매비가 높은 쪽으로 shift 된다. DME의 선택도는 메탄올 합성 촉매의 활성이 낮으면 다소 낮아진다.

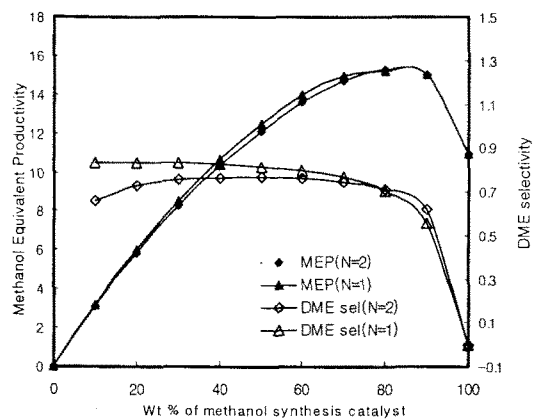
#### 6. DME 합성반응의 속도상수의 영향

DME 촉매의 활성과 촉매의 혼합비가 메탄올 환산 생산량 및 선택도에 미치는 영향을 <그림 4-10>에 나타내었다. DME 촉매의 활성이 증가하면 DME 합성 반응의 반응 차수와 무관하게 최대생산량을 보이는 혼합비는 메탄올 합성 촉매비가 큰 쪽으로 shift된다.

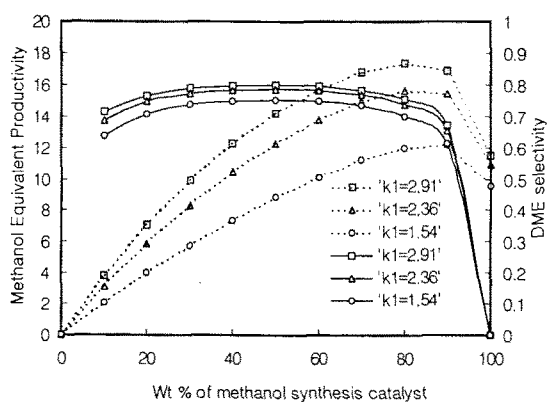
DME 촉매의 활성이 낮아짐에 따라 DME의 선택도가 떨어지는 현상이 나타나며, 가장 큰 DME 선택도를 나타내는 촉매의 혼합비는 DME 촉매의 활성과 무관하게 일정하다.



<그림 4-7> Calculation procedure of thermodynamic equilibrium.



<그림 4-8> DME/Methanol catalyst  
 performance:  $H_2/CO=1$ ,  $250^\circ C$ ,  
 $30atm$ ,  $FR=10.8$ ,  $SV=3600$ ,  
 $k_1=2.36, 28, 0.95$ .



<그림 4-9> DME/Methanol catalyst  
 performance:  $H_2/CO=1$ ,  $250^\circ C$ ,  
 $30atm$ ,  $N=2$ ,  $FR=10.8$ ,  $SV=3600$ ,  
 $k_2= 35, k_3= 0.95$ .

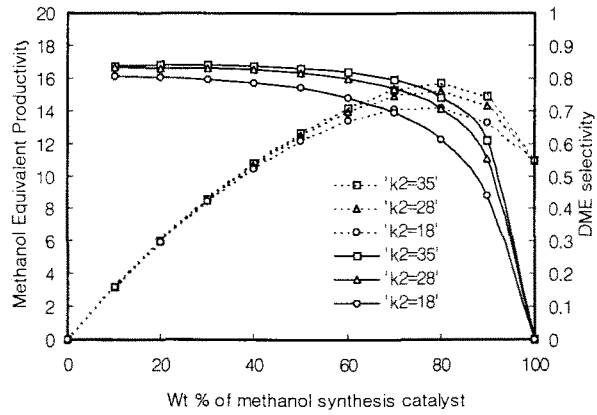
## 7. GHSV에 따른 영향

다양한 세 범위의 공간속도에 대해 계산을 수행하였다. 계산 결과는 <그림 4-11>에 DME 반응차수가 2차인 경우를 나타내었다. 메탄올 환산 생산량은 공간속도가 증가함에 따라 증대되나, 최대 생산을 보이는 혼합비는 크게 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. DME의 선택도는 공간속도가 커질수록 저하되며, 메탄올 촉매 혼합비가 낮으면 DME 선택도가 약간 증가하는 현상을 보인다.

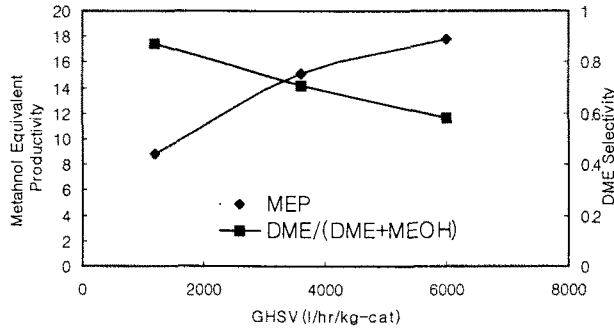
## 8. 메탄올 환산 수율 비교

공간속도의 변화에 따른 메탄올 환산 생산량과 DME 선택도에 대한 영향의 계산 결과를 <그림 4-12>에 나타내었다. 계산 결과에 의하면, 공간속도가 증가할수록 메탄올 환산 생산량은 증가하는 반면, 생성되는 DME와 메탄올의 상대적인 선택도는 작아지므로 메탄올 생산량은 증가하여 CO전환율은 감소한다. 이는 공간 속도가 증가하더라도 두 생성물의 상대적인 선택도는 거의 일정하고 전체 선택도는 조금씩 감소하는 현상을 보이는 실험 결과와 비교가 된다.<sup>32)</sup> 공간속도의 증가에 따라서 메탄올 환산 생산량이 증가하는 경향성은 유사하며, 동일한 GHSV에서 실험치가 보다 높은 생산량을 얻음을 알 수 있다.

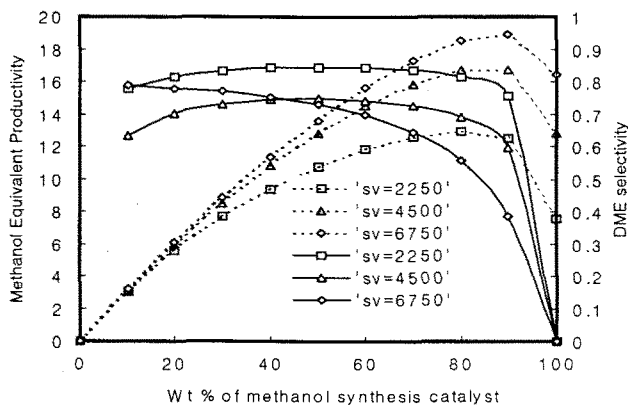




<그림 4-10> Effect of DME rate constant  
 (N=1):  $H_2/CO=1:1$ ,  $250^\circ C$ ,  $30 atm$ ,  
 $FR=10.8$ ,  $SV=3600$ ,  $k_1=2.36$ ,  $k_3=0.95$ .



<그림 4-11> Variation in space velocity(GHSV):  
 $H_2/CO=1$ ,  $250^\circ C$ ,  $30 atm$ ,  $FR=6.7$ ,  
 $SV=2250$ ,  $N=2$ ,  $k_1=2.36$ ,  $k_2=35$ ,  
 $k_3=0.95$ .



<그림 4-12> Calculated data with variation in  
 GHSV:  $H_2/CO/N_2=49/49/2$ ,  $250^\circ C$ ,  
 $30 atm$ , catalyst mixing ratio=8:2,  $N=1$

## 4절 소형 액상 슬러리 반응 장치에 의한 DME 생성

<그림 4-13>에 각 반응 매체oil을 이용한 소형 액상 슬러리 반응 장치에 의해 생성된 DME의 methanol에 대한 선택도와 DME생성 수율을 나타내었다.

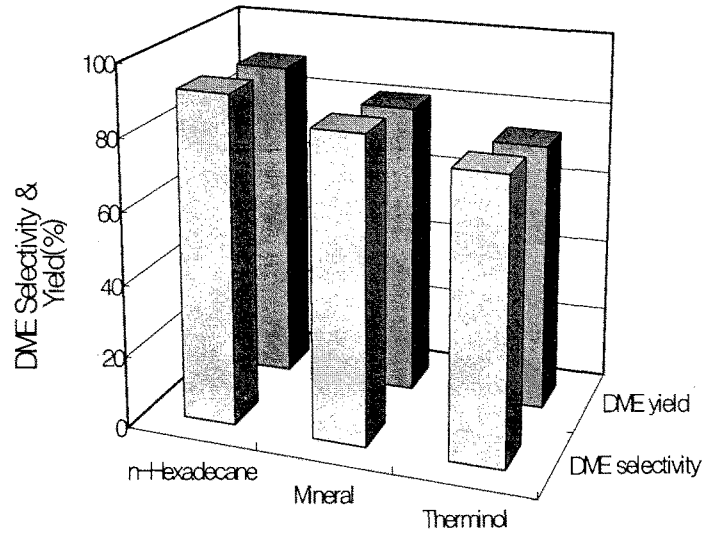
반응 매체oil에서의 DME생성 수율은 n-hexadecane이 가장 크며 다음으로 mineral, therminol oil의 순이었다. 또한, DME의 메탄올에 대한 선택도도 같은 순으로, n-hexadecane이 가장 컸다. n-hexadecane, mineral, therminol oil에서의 DME생성 수율은 각각 89, 81, 74% 이며, 메탄올에 대한 DME의 선택도는 91, 84, 77% 이었다.

n-hexadecane은 가격 면에서 상당히 고가이다. <그림 4-13>을 보면 알 수 있듯이 mineral, therminol oil의 DME 생성 수율 및 메탄올에 대한 선택도는 n-hexadecane과 비교하여 낮지만 수십에 달하는 차이는 없다. 따라서 가격 면을 고려한다면 이들 oil을 이용한 액상 슬러리 반응 장치에서의 DME생성은 가능 할 것이다.

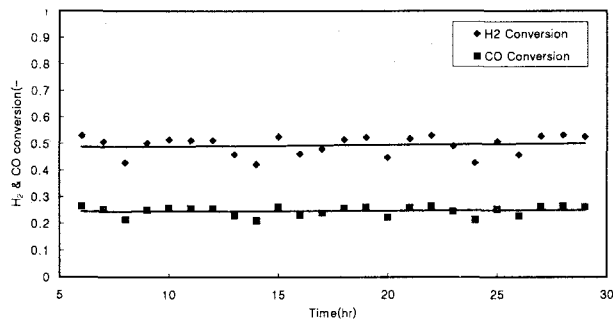
<그림 4-14>에 반응 매체로 mineral oil, 반응 촉매로 Cu/Zn/Al-A를 이용하여 장기 DME생성 실험을 진행한 결과를 나타냈다.

시간 경과에 따른 H<sub>2</sub>와 CO의 전환율은 거의 변함이 없고, 각각 약 50%, 약25%를 유지하였다. 또한, 메탄올에 대한 DME 선택도와 DME생성 수율은 90% 이상으로 시간 경과하여도 크게 변하지 않고 일정하게 유지하고 있다.

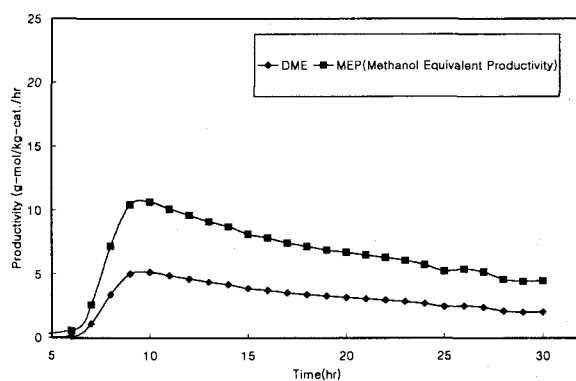
DME의 생성량은 10시간까지는 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고, 이때 값이 5.2 mol/kg-cat./hr로 최대 값을 가지며, 10시간 이후부터는 시간 경과와 함께 조금씩 감소하는 경향을 나타내며, 30시간 후에 2.1 mol/kg-cat./hr 값으로 최대 값의 약 반 값을 가졌다. 이것에 대한 원인으로는 반응 매체oil인 mineral oil의 양이 장시간 반응에 따라 점점 감소했기 때문이라고 생각된다. 이 결과는 반응 종결 후 확인하였다. 이러한 이유로 인해, 액상 반응 슬러리 장치에 의한 DME의 생성 실험에 있어서 반응 매체oil의 계속적인 주입이 필요하다고 생각된다.



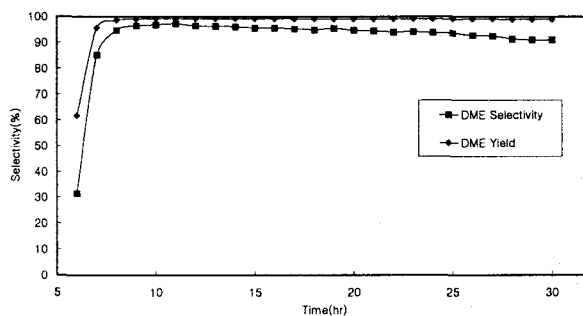
<그림 4-13> DME selectivity to methanol and production yield in each oil.



(a) CO and H<sub>2</sub> conversion



(b) DME and MEP productivity



(c) DME selectivity and production yield

<그림 4-14> CO and H<sub>2</sub> conversion, DME and MEP productivity, DME selectivity and production yield for 30 hrs using Cu/Zn/Al-A and mineral oil

메탄올 환산 생산량으로 계산된 생성량은 DME생산량과 같은 경향을 가지고 있으며, 10시간 후에 10.7 mol/kg-cat./hr로 최대 값을 가진다.

<그림 4-15>에 반응 매체로 mineral oil, 반응 촉매로 Cu/Zn/Al-B를 이용하여 장기 DME생성 실험을 진행한 결과를 나타냈다.

시간 경과에 따른 H<sub>2</sub>와 CO의 전환율은 시간 경과와 함께 조금씩 감소하는 경향을 보이고, 초기 각각 약 52%, 26%의 값을 가졌고, 30시간 후에는 각각 약 50%, 약25%로 조금 감소한 값을 가졌다.

메탄올에 대한 DME생성 수율은 90% 이상으로 시간 경과와 함께 조금씩 감소하여 30시간 후에는 10시간 때에 비해 약 2% 감소한 값을 가졌다. 또한, 메탄올에 대한 DME 선택도는 시간 경과와 함께 감소하는 경향을 보이고, 10시간 후에 95%를 보이던 선택도는 30시간 후에 75.7%를 가졌다.

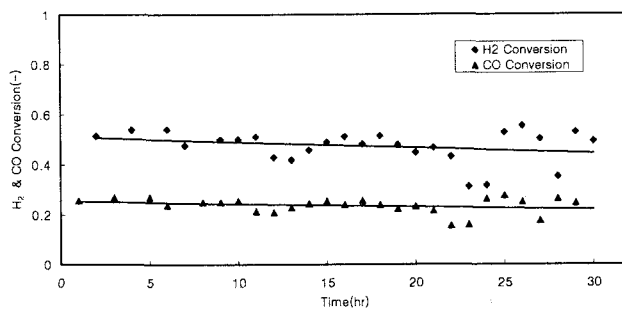
DME의 생성량은 10시간까지는 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고, 이때 값이 4.0 mol/kg-cat./hr로 최대 값을 가지며, 10시간 이후부터는 시간 경과와 함께 조금씩 감소하는 경향을 나타내며, 30시간 후에 0.6 mol/kg-cat./hr 값으로 최대 값의 약 1/6 값을 가졌다.

메탄올 환산 생산량으로 계산된 생성량은 DME생산량과 같은 경향을 가지고 있으며, 10시간 후에 8.5 mol/kg-cat./hr로 최대 값을 가진다.

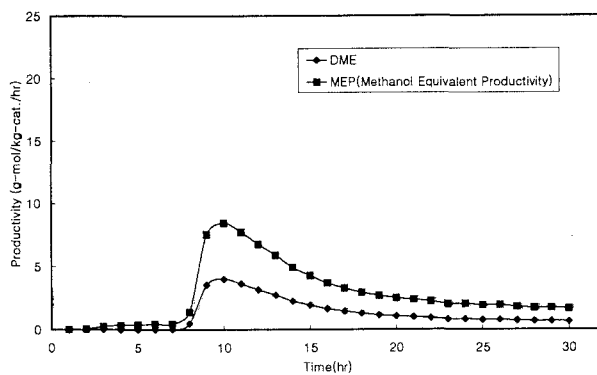
<그림 4-16>에 반응 매체로 n-hexadecane oil, 반응 촉매로 Cu/Zn/Al-A를 이용하여 장기 DME생성 실험을 진행한 결과를 나타냈다.

DME의 생성량은 25시간까지는 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고, 이때 값이 10.5 mol/kg-cat./hr로 최대 값을 가지며, 25시간 이후부터는 시간 경과와 함께 조금씩 감소하는 경향을 나타내며, 100시간 후에 7 mol/kg-cat./hr 값으로 최대 값의 약 1/1.5 값을 가졌다.

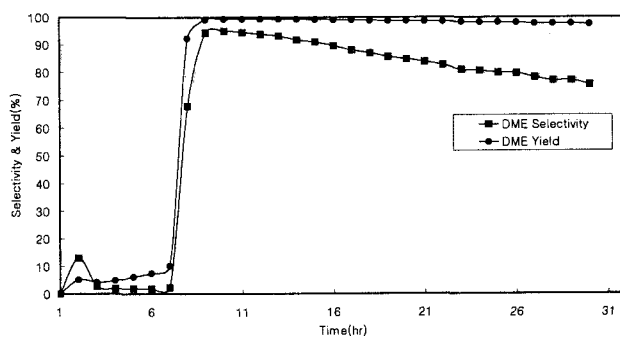
메탄올 환산 생산량으로 계산된 생성량은 DME생산량과 같은 경향을 가지고 있으며, 10시간 후에 25 mol/kg-cat./hr로 최대 값을 가진다.



(a) CO and H<sub>2</sub> conversion

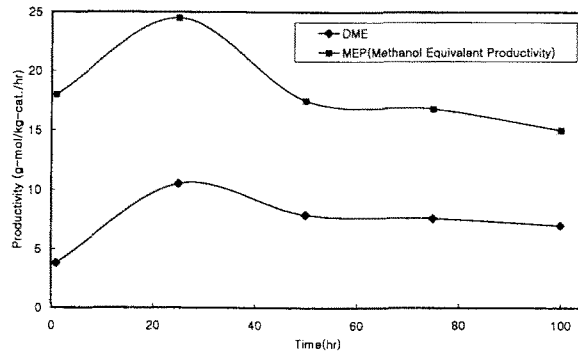


(b) DME and MEP productivity



(c) DME selectivity and production yield

<그림 4-15> CO and H<sub>2</sub> conversion, DME and MEP productivity, DME selectivity and production yield for 30 hrs using Cu/Zn/Al-B and mineral oil



<그림 4-16> DME and MEP productivity for 100 hrs using Cu/Zn/Al-A and n-hexadecane oil.

이상과 같이, 소형 액상 슬러리 반응 장치를 이용하여, 제작한 반응 촉매 Cu/Zn/Al-A와 Cu/Zn/Al-B, 그리고 반응 매체oil로는 n-hexadecane과 mineral oil를 사용하여 DME 생성에 관한 실험을 진행하였다. 위의 결과들을 보면 알 수 있듯이, 반응 매체oil로는 n-hexadecane을 이용하는 것이 mineral oil을 이용하는 것 보다 DME생성량의 면에서 유리하며, 반응 촉매로는 Cu/Zn/Al-A가 Cu/Zn/Al-B 보다 유리하다는 것을 알 수 있었다. 하지만, 반응 매체oil로 n-hexadecane과 mineral oil을 이용한 장기 실험 결과를 보면 시간 경과와 함께 DME생성량은 줄어지는 것을 알 수 있었다. 이것은 액상 슬러리 반응 중에 반응 매체oil의 공급이 필요하다는 것을 의미한다.

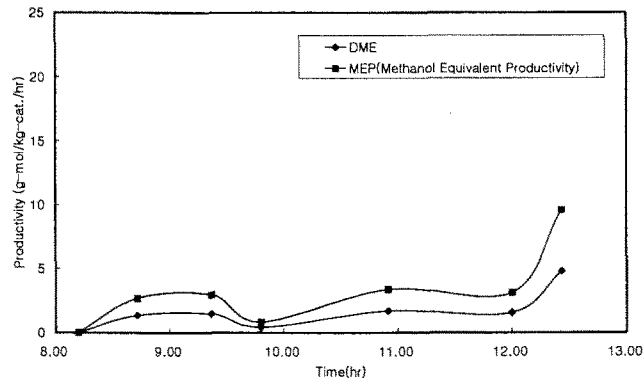
## 5절 50 kg/day급 액상 슬러리 반응장치에 의한 DME 생성 실험

<그림 4-17>에 반응 매체로 mineral oil, 반응 촉매로 Cu/Zn/Al-A를 이용하여 50kg/day급 장치에서 DME생성 실험을 진행한 결과를 나타냈다.

DME의 생성량은 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고, 12시간 후에 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이때의 DME 생성량은 4.8 mol/kg-cat./hr이고, 메탄올 환산 생산량으로 계산된 생성량은 DME생산량은 9.6 mol/kg-cat./hr의 값을 가진다. 이 결과를 동일 실험 조건에서 장기 실험을 진행한 <그림4-14 b>와 비교해 보면, 거의 같은 경향을 나타내는 것을 알 수 있다.

DME생성 실험 조건이 결정되어 있다면, 슬러리 반응 장치를 scale-up하여 대량의 DME를 생성하는 것은 충분히 가능하다고 생각된다.





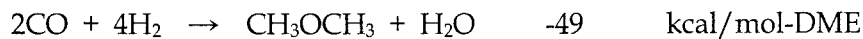
<그림 4-17> DME and MEP productivity using Cu/Zn/Al-A and mineral oil in 50 kg/day equipment.

## 6절 5 ton/day급 액상 슬러리 반응장치의 개략적인 설계

5ton/day급 액상 슬러리 반응 장치에 의한 DME 제조를 위해, 반응기의 개략적인 설계 및 열교환기 용량 산출을 위하여 다음과 같이 가정과 반응 조건을 설정하여 계산하였다.

가정 1 :

2몰의 CO와 4몰의 H<sub>2</sub>가 반응하여 1몰의 DME가 생성되며, 이때의 반응열은 49kcal/mol-DME이 발생한다.



가정 2 :

초기 반응기 내부 온도를 반응온도인 250℃로 끌어올리기 위하여 투입되는 열량은 고려하지 않는다.

가정 3 :

반응조건 및 단위 반응 촉매 당 DME 생산량, Oil 사용량은 다음과 같다.

GHSV                      76.800 m<sup>3</sup>/kg-cat day

DME 생산량

mineral oil      5.52      kg/kg-cat day

Hexadecane      8.832      kg/kg-cat day

Oil 사용량              0.01      m<sup>3</sup>/kg-cat

반응기 내부용적              oil 사용량 × 3/2

가정 4 :

반응기는 원통형(cylindrical type)으로 설계하고 높이/직경 비를 H/D=5로 한다.

이상의 가정을 통하여 mineral oil 및 n-hexadecane의 각각에 대한 촉매 량, oil 사용량, 반응기 내부 용적, 반응가스 공급 량 등을 산출하여 <표 4-7>에 나타내었다.

<표 4-7> Specification and operation condition for DME production in 5ton/day slurry reactor.

	Mineral oil	Hexadecane
촉매 사용량(kg)	905.8	566.1
oil 사용량(m <sup>3</sup> )	9.058	5.661
반응가스(CO/H <sub>2</sub> :50/50) 공급량(k-mol/day)	3105.6	1941
반응기 내부용적(m <sup>3</sup> )	13.6	8.5
반응기 H(m) / D(m)	4.65 / 0.93	3.65 / 0.73
반응기 두께(m)	0.005	0.005

2몰의 CO와 4몰의 H<sub>2</sub>가 반응하여 각각 1몰의 DME와 H<sub>2</sub>O가 생성된다는 가정 하에 투입되는 반응가스와 생성된 DME와 H<sub>2</sub>O와 함께 배출되는 가스 량을 산출하면 <표 4-8>과 같다.

<표 4-8>의 결과에서 mineral oil의 경우 CO와 H<sub>2</sub>의 전환율이 각각 0.14와 0.28로 산출하였으며 n-hexadecane의 경우에는 0.22와 0.44로 산출하였다.

열수지 산출을 위한 반응가스 및 생성가스의 열용량(heat capacity)과 반응 용기(SUS 304)의 열전도율을 <표 4-9>에 나타내었다.

열용량 data를 이용하여 5ton/day급 액상 슬러리 반응 장치에 의한 DME 제조 반응공정에서의 열 수지를 산출하면 <표 4-10>과 같다.

<표 4-8> Comparison of the inlet and outlet gas flow rate.

	Mineral oil		Hexadecane	
	Inlet gas (k-mol/day)	Outlet gas (k-mol/day)	Inlet gas (k-mol/day)	Outlet gas (k-mol/day)
CO	1552.8	1335.4	970.5	753.1
H <sub>2</sub>	1552.8	1118	970.5	535.7
DME		108.7		108.7
H <sub>2</sub> O		108.7		108.7

<표 4-9> Heat capacity of reaction gases and thermal conductivity of reactor material.

	CO	H <sub>2</sub>	DME(g)	H <sub>2</sub> O(g)	SUS 304 thermal conductivity (kcal/day · m · °C)
상온 (25°C) k-cal/k-mol	6.96	6.86			330.4
반응온도 (250°C) k-cal/k-mol	7.23	7.04	22.97	8.67	

<표 4-10> Heat flux of input and output for slurry reactor of 5 ton/day.  
(Unit : kcal/day)

	Mineral oil		Hexadecane	
	반응 열	유출 열	반응 열	유출 열
반응생성열	5,326,300		5,326,300	
CO	10,804	9,652	6,753	5,443
H <sub>2</sub>	10,655	7,875	6,659	3,773
H <sub>2</sub> O		942		942
DME		2,497		2,497
반응기 열손실		135,385,947		135,385,947
합계	5,347,759	135,406,913	5,339,712	135,398,602

<표 4-10>에서 반응기 열 손실은 내부 온도 250℃, 외벽온도 100℃, 반응기 두께 0.005m를 기준으로 하여 <그림 4-18>에 나타낸 것과 같은 반응기의 열용량 계산식으로부터 산출된 결과이다. 산출결과에서 알 수 있듯이 액상 슬러리 반응기를 단열하지 않는 경우 약 130,000,000 kcal/day의 열원을 공급하여야 한다. 이럴 경우에는 열 교환기의 설치가 불필요 하지만, 실제의 플랜트에 있어서 열의 유효 이용을 위해서는 반응기를 단열하여 열 손실을 저감시키고, 반응 생성열을 제거할 수 있는 전열용량의 열 교환기를 설치하여야 한다

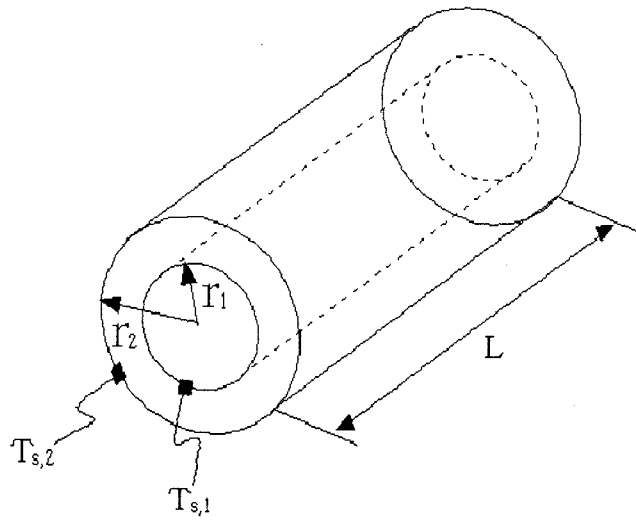
$$q_r = \frac{k(2\pi L)(T_{s,1} - T_{s,2})}{\ln(r_2/r_1)} \quad (4-18)$$

여기서,  $k$ 는 열전도율이다.

좀더 정확한 반응기의 설계를 위해서는 case by case형태로 여러 가지 조건 하에서 검토되어야 한다.

액상 슬러리 반응기에 의한 DME제조 시스템은 <그림 4-19>와 같다.

시스템의 조업 순서는 다음과 같다.



<그림 4-18> Concept for the calculation of heat loss

### (1) 합성가스 압축 및 저장

반응부산물로 생성된 합성가스는 2단계의 압축과정을 통하여 V-4300 저장조에 저장된다. 1단계에서는 가스부스터 P-4800A (Model Haskel AGD 1.5)에서 0.5기압 내외의 압력으로 들어오는 합성가스는 4~5 기압으로 승압되고, V-4304 (용량 300리터)에 저장되며, 이를 다시 P-4800B (Model Haskel AGD-7) 가스부스터로 35기압까지 승압시켜 V-4300 저장 조에 저장한다.

### (2) DME 합성 반응

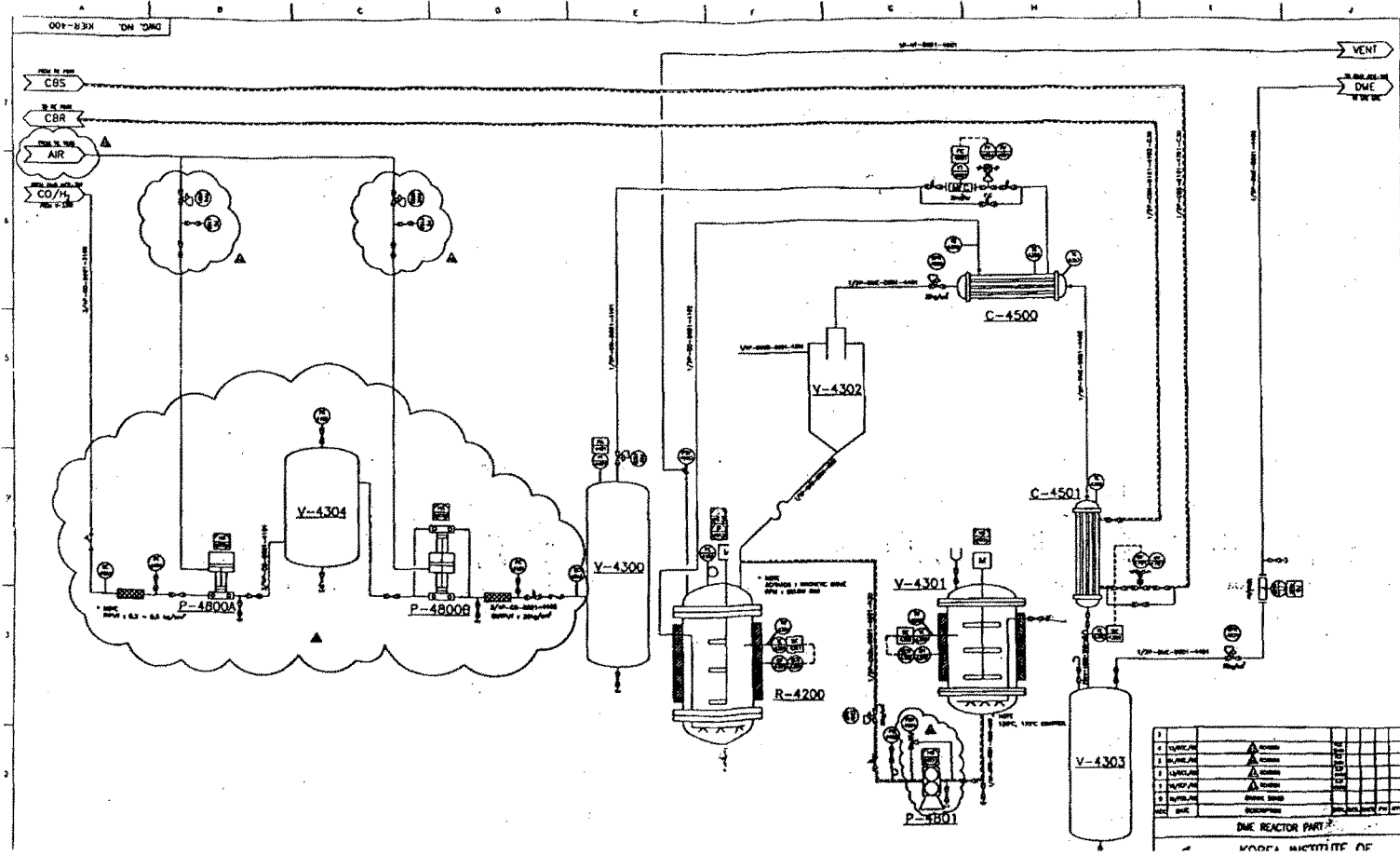
주 반응기 (R-4200)내에는 반응 매체oil과 반응 촉매가 슬러리 상태로 유지되어야 하며, 촉매는 반응 시작 전에 환원시킬 필요가 있다. 환원과정은 별도로 마련된 환원 반응기 V-4301에 반응 매체oil과 DME 합성 촉매를 일정 비율로 넣고, 매체oil내에 균일 분산이 이루어지도록 교반기를 가동하면서, 5%의 수소가 함유된 환원가스를 환원 반응기 하부에 설치된 분산 판을 통하여 흘러보내 액상 슬러리화된 촉매를 환원시킨다. 환원된 촉매와 용매의 슬러리를 약 80℃ 정도로 냉각시킨 다음 슬러리 펌프 P-4801을 이용하여 반응기 R-4200으로 공급한다. 주 반응기 R-4200에서는 반응온도 250℃까지 온도를 승온시키면서 교반기를 회전시키면서, 원하는 온도가 유지되면, 반응가스를 도입한다.

즉, 35기압으로 압축 저장된 원료 합성가스를 일정유량으로 제어하면서 먼저 열 교환기 C-4500에서 반응 생성된 가스와 열 교환시켜 어느 정도 승온시킨 다음, 주 반응기로 공급한다. 주 반응은 발열반응이며, 반응압력은 30기압을 유지하도록 역압 반응기를 조절하여 유지시킨다.

### (3) 분리 공정

반응후 생성된 가스 중에는 미 반응된 원료가스와 반응 후 생성되는 DME, 메탄올, 물 등이 함유되어 있으며, 실제 상용화된 메탄올 탈수 반응으로 DME를 합성하는 공정에서는 이들 생성물을 분리하는 공정이 사용되어 반응물의 순도를 높이고 있다. 그러나 본 공정에서는 처리 용량에 비하여 분리공정 소요 비용이 과다하고, 실제 상용화된 분리공정을 이용할 수 있으므로, 분리공정을 생략하였다.

우선 열 교환기 C-4500에서 원료가스와 열 교환에 의해 80℃ 이하로 냉각되며, 수냉식 열 교환기인 C-4501에서 40℃ 이하로 냉각되어 일부 액화 생성물은 V-4303에 포집된다. 미 반응 가스와 가스 생성물은 유량을 계량하고 GC로 조성을 분석한 후에 균일 가열로의 연료로 사용된다.



<그림 4-19> DME production system.



## 제 5 장 결론

DME 합성 공정이 메탄올 합성 반응보다 높은 열역학적 평형 전환율이 얻어지므로, 개질 공정에서 얻어진 합성 가스를 원료로 하여 DME 액상 합성 공정을 검토하였다. 또한, DME 액상 직접 합성 운전 조건의 범위에서 공정변수에 따른 물질 전달 속도에 의한 총괄 물질 전달 계수를 구하고, 공정의 scale-up 또는 scale-down을 하는데 있어 중요한 인자인 물질 전달 계수를 무차원군화하여 활용할 수 있도록 하였다. 또한, 합성 가스의 전환율 등을 실험실 규모 및 bench scale에서의 실험 결과를 토대로 언급하였고, 5 ton/day의 DME생산을 위한 반응기의 대략적 스케일에 대해 설명하였다.

1. DME의 액상 직접 합성의 슬러리 반응기에서 사용되는 촉매와 반응 매체 Oil에 대해서 특성 분석을 하였으며, 촉매 상에서 일어나는 반응들을 포괄적인 단일 반응이라고 가정하여 기-액과 고-액의 물질 전달 계수에 대한 임펠러의 속도, 가스의 선속도, 반응 온도와 슬러리 농도 등의 영향을 측정하고, 공정의 scale 변수인 물질 전달 계수를 포함한 Sherwood 수를 무차원군의 조합으로 이루어진 식을 유도하였다. 이를 수행하면서 다음과 같은 결과를 도출할 수 있었다.

(1) 반응 매체oil의 온도 변화에 따른 점도 변화를 측정한 결과, 250℃에서 n-hexadecane, mineral oil, therminol oil의 점도는 각각 0.25, 3.85, 4.1 cPoise 값을 가졌다. 또한, 온도 변화에 따른 부피 변화 data를 가지고 계산한 250℃에서의 n-hexadecane, mineral oil, therminol oil의 밀도는 각각 0.6, 0.69, 0.68 g/cc 값을 가진다.

(2) 실험 범위에서 구한 총괄 물질 전달 계수를 무차원화하여 공정의 scale을 변화 시에 운전 조건의 변화에 따른 반응의 물질 전달 특성을 설명하기 위해 아래와 같은 무차원 식을 유도하였다.

2. 부생 가스를 이용한 디메틸에테르 직접 합성 공정 개발을 목적으로 열역학적인 평형 계산 및 기상/액상에서의 반응을 실시한 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) Methanol 속도 상수의 영향

메탄올 합성 촉매의 활성도(activity)를 고려하기 위해 50%, 70%, 80%인 세 비율로 실험

험을 수행하였다. 메탄올 촉매 혼합비에 따른 계산 결과, 메탄올 최대생산량은 촉매혼합비 70~80%에서 얻어졌다. DME 선택도는 촉매 혼합비에 영향을 받지 않는다.

메탄올 촉매의 활성과 촉매의 혼합비가 메탄올 환산 생산량 및 선택도에 미치는 영향을 보면, 일반적으로 반응시간이 증가함에 따라 반응의 속도 상수는 감소한다. 특히 메탄올 촉매의 활성은 지속적으로 감소된다. 메탄올 촉매의 활성이 떨어지면 최대 생산량 (MEP) 을 보이는 촉매 혼합비는 메탄올 촉매비가 높은 쪽으로 shift 된다. DME의 선택도는 메탄올 합성 촉매의 활성이 낮으면 다소 낮아진다.

### (2) DME 합성반응의 속도상수의 영향

반응 촉매의 활성과 촉매의 혼합비가 메탄올 환산 생산량 및 선택도에 미치는 영향을 보면, DME 촉매의 활성이 증가할수록 DME 합성 반응의 반응 차수와 무관하게 최대생산량을 보이는 혼합비는 메탄올 합성 촉매비가 큰 쪽으로 shift된다. DME 촉매의 활성이 낮아짐에 따라 DME의 선택도가 떨어지는 현상이 나타나며, 가장 큰 DME 선택도를 나타내는 촉매의 혼합비는 DME 촉매의 활성과 무관하게 일정하다.

### (3) GHSV에 따른 영향

다양한 세 범위의 공간속도에 대해 계산을 수행한 결과, 메탄올 환산 생산량은 공간속도가 증가함에 따라 증대되나, 최대 생산을 보이는 혼합비는 크게 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. DME 선택도는 공간속도가 커질수록 저하되며, 메탄올 촉매 혼합비가 낮으면 DME 선택도가 약간 증가하는 현상을 보인다.

## 3) 소형 액상 슬러리 반응기에 의한 DME 제조 실험

(1) 반응 매체oil에서의 DME생성 수율은 n-hexadecane이 가장 크며 다음으로 mineral, therminol oil의 순이었다. 또한, DME의 메탄올에 대한 선택도도 같은 순으로, n-hexadecane이 가장 컸다. n-hexadecane, mineral, therminol oil에서의 DME생성 수율은 각각 89, 81, 74% 이며, 메탄올에 대한 DME의 선택도는 91, 84, 77% 이었다.

(2) n-hexadecane은 가격 면에서 상당히 고가이다. mineral, therminol oil의 DME 생성 수율 및 메탄올에 대한 선택도는 n-hexadecane과 비교하여 낮지만 수십에 달하는 차이는 없다. 따라서 가격 면을 고려한다면 이들 oil을 이용한 액상 슬러리 반응 장치에서의 DME생성은 가능 할 것이다.

(3) 제작한 반응 촉매 Cu/Zn/Al-A와 Cu/Zn/Al-B, 그리고 반응 매체oil로는 n-hexadecane과 mineral oil를 사용하여 DME 생성에 관한 장기 실험을 진행하였다. 반응 매체oil로는 n-hexadecane을 이용하는 것이 mineral oil을 이용하는 것 보다 DME생성량의 면에서 유리하며, 반응 촉매로는 Cu/Zn/Al-A가 Cu/Zn/Al-B 보다 유리하다는 것을 알 수 있었다. 하지만, 반응 매체oil로 n-hexadecane과 mineral oil을 이용한 장기 실험 결과를 보면 시간 경과와 함께 DME생성량은 줄어지는 것을 알 수 있었다. 이것은 액상 슬러리 반응 중에 반응 매체oil의 공급이 필요하다는 것을 의미한다.

#### 4) 50 kg/day급 액상 슬러리 반응장치에 의한 DME제조 실험

제작한 반응 촉매 Cu/Zn/Al-A, 그리고 반응 매체oil로는 mineral oil를 사용하여 50 kg/day급 액상 슬러리 반응장치에서 DME 생성에 관한 실험을 진행하였다. 그 결과 동일 실험 조건에서 장기 실험을 진행한 경우와 비교하여, 거의 같은 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. DME제조 실험 조건이 결정되어 있다면, 슬러리 반응 장치를 scale-up하여 대량의 DME를 생성하는 것은 충분히 가능하다고 판단하였다.

#### 5) 5ton/day급 액상 슬러리 반응 장치에 의한 DME 제조를 위한 개략적인 설계

(1) 5ton/day급 액상 슬러리 반응 장치에 의한 DME 제조를 위해, 반응기의 개략적인 설계 및 열 교환기 용량 산출을 위하여 5가지 가정과 반응 조건을 설정하여 계산하였다. 소형 액상 슬러리 반응기에서 얻어진 결과를 토대로 계산한 결과, 반응 매체oil로 mineral oil를 이용한다면, 촉매 905.8 kg에 oil량 9.058 m<sup>3</sup>가 필요하며, 반응기의 크기는 내부 용적 13.6 m<sup>3</sup>, 반응기 두께 0.005 m가 필요하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 반응 매체oil로 n-hexadecane oil를 이용한다면, 촉매 566.1 kg에 oil량 5.661 m<sup>3</sup>가 필요하며, 반응기의 크기는 내부 용적 8.5 m<sup>3</sup>, 반응기 두께 0.005 m가 필요하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 액상 슬러리 반응기를 단열하지 않는 경우 약 13×10<sup>7</sup> kcal/day의 열원을 공급하여야 한다는 것을 알 수 있었다.

## 참고문헌

- 1) 小川高志, "DME直接合成技術の開発", 第69回北海道石炭研究会講演會, p.12 (2000).
- 2) [http://www. DMEforpower.com](http://www.DMEforpower.com)
- 3) CATF (Center for Alternative Transport Fuels) Review, Issue No.21, April (1995).
- 4) McCandless, J.C., US patent 5,626,294 (1997).
- 5) Eleisch, T.H. and Meurer, P.C. : "Consider the DME Alternative for Diesel Engines", Fuel Technology & Management, July/August, p54-56 (1996).
- 6) Vijayaraghaven, P., Kulik, C.J. et al., "Kinetic rate expression for methanol synthesis in a liquid entrained reactor", Fuel Science and Technology Int., 13 (3), p.317 (1995).
- 7) Vijayaraghaven, P., and Lee, S., "Liquid phase methanol synthesis in an entrained reactor-development of a gas-liquid mass transfer correlation", Fuel Science and Technology Int., 13 (3), p.331 (1995).
- 8) Palekar, V.M., Jung, H. et al., "Slurry phase synthesis of methanol with a pottasium methoxide/copper chromite catalytic system", Applied Catalysis A: General, 101, p.13 (1993).
- 9) Palekar, V.M., Tierney, J.W. et al., "Alkali compounds and copper chromite as low temperature slurry phase methanol catalysis", Applied Catalysis A: General, 103, p.105 (1993).
- 10) Matsuda, T., Shizuka, M. et al., "Liquid phase methanol synthesis on Cu-based ultrafine particles prepared by chemical deposition in liquid phase", Applied Catalysis A: General, 125, p.293 (1995).
- 11) Seiichi Oyama, "低温メタノール合成—燃料利用をめざして", 觸媒, 38(5), p.326 (1996).
- 12) 일본장관(NKK), "次世代クリーンエネルギーDME(ジメチルエーテル)セミナー" (2000).

- 13) Parameswaran, V.R. and Lee, S., "Pore Diffusional Limitations in the liquid phase methanol synthesis Process", *Energy & Fuel*, 1(2), p.217 (1987).
- 14) Sawant, A.V., Parameswaran, V.R. et al., "In-situ reduction of a methanol synthesis catalyst in a three-phase slurry reactor", *Fuel Science and Technology Int.*, 15 (1), p.77 (1987).
- 15) Suggyu Lee, "Methanol Synthesis Technology", CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, p.127 (1990).
- 16) Parameswaran, V.R., Sawant, A.V. et al., "Mass Transfer, oil and catalyst degradation in liquid phase methanol synthesis", *Proceedings of the coal liquefaction*, EPRI AP-4253-SR, p.27-1 (1985).
- 17) Shinnar, R., "On the behaviour of liquid dispersions in mixing vessels", *Fluid Mechanics*, 10, p.259 (1960).
- 18) Parameswaran, V.R., Gogate, M.R. et al., "Mass transfer in the liquid phase methanol synthesis process", *Fuel Science and Technology Int.*, 9(6), p. 695 (1991).
- 19) Junwang, G, Yuqin et al., "Study of kinetics of liquid phase ether synthesis form synthesis gas", *Petroleum Science and Technology*, 16(5&6), p. 555 (1998).
- 20) Minsong Chen: *J. Fuel Chem. Sci.*, 22(4), 380(1994).
- 21) Joly-Vuillemin, C., de Bellefon, C. et al., *Chemical Engineering Science*, 51(10), p. 2149 (1996).
- 22) Deen, W.M., "Analysis of Transport Phenomena", Oxford University Press, New York, Oxford, p.483 (1998).
- 23) *Handbook of Tables for Applied engineering science* (1970).
- 24) Bird, R.B., Stewart, W.E., and Lightfoot, E.N., "Transport Phenomena", John Wiley & Sons (1960).
- 25) Akerman, A. and Gainer, J.L., "Diffusion of Gases in liquids", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11(3), p. 373 (1972).
- 26) 박 건유 외, "C1화학에 의한 Acetic acid제조 공정 개발 연구", 한국과학기술연구원

(1986).

27) Shinnar, R., "On the behaviour of liquid dispersions in mixing vessels", *Fluid Mechanics*, 10, p. 259 (1960).

28) Luong, H.T. and volesky, B., "Mechanical power requirements of gas-liquid agitated systems", *AICHE J.*, 25(893) (1979).

29) Newsome, D.S.: *Catal.Rev.Sci.Eng.*, 21(2), p. 275 (1980).

30) Diep, B.T. and M.S. Wainwright, *J.Chem.Eng.Data*, 32, p. 330 (1987).

31) 김종원, 이상호, 심규성, 한상도: "재생가능자원으로부터 디젤대체연료 생산", 제11회 신재생에너지워크샵(1999년 6월 24일, 서울교육문화회관).

32) 최정운, 김종원, 이상호, 심규성, 김성현: "디메틸에테르 액상 직접 합성", 한국화학공학회 추계학술발표회, 경남대학교, (1999년 10월 22-23일).