

## 액상 슬러리 반응기에서 합성가스로부터 DME 직접 제조

황갑진<sup>†</sup>, 김정민, 이상호, 박주식, 김영호, 김종원

한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터, \*충남대학교 공업화학과

### Direct Synthesis of Dimethyl Ether From Syngas In Slurry Phase Reactor

Gab-Jin Hwang<sup>†</sup>, Jung-Min Kim\*, Sang-Ho Lee, Chu-Sik Park, Young-Ho Kim\*,  
Jong-Won Kim

Hydrogen/Fuel Cell Research Department, KIER

\* Department of Industrial Chemistry, Chungnam National University

#### ABSTRACT

DME(Dimethyl Ether) was directly produced from the synthesis gas using the slurry phase reactor. The catalyst for DME production prepared two types (A type; Cu:Zn:Al=57:33:10, B type; Cu:Zn:Al=40:45:15, molar ratio). It was evaluated for the effect of the reaction medium oil using the small size slurry phase reactor. DME production yield and the methanol selectivity decreased in the order: n-hexadecane oil > mineral oil > thermanol oil.

The long-term test of DME production was carried out using A and B type catalyst, and n-hexadecane oil and mineral oil, respectively. It was confirmed that the use of A type for the catalyst and n-hexadecane for the reaction medium oil was very useful for the viewpoint of the DME production from the synthesis gas.

**주요기술용어** : DME production (디메틸에테르 생산), Catalyst (촉매), Synthesis gas (합성 가스), Slurry phase reactor (액상슬러리 반응기), Methanol selectivity (메탄올 선택성)

#### 1. 서론

디메틸 에테르(dimethyl ether, DME)는 빙점이 -25.1℃의 무색의 기체이며, 화학적으로 안정하고

25℃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 있다. 또한

<sup>†</sup>Corresponding author : gjhwang@kier.re.kr

디젤보다 세탄가도 높고 배기가스가 clean하다는 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>. 그리고 DME의 대기 중에서의 분해 시간은 수십 시간 정도로 지구 온실 효과나 오존층 파괴라는 염려는 없기 때문에 오존층 파괴의 주범인 프레온의 대체용인 스프레이 분사제(도료, 농약, 화장품 등)로 이용되고 있다.

DME의 제조 방법으로 그동안 메탄올 탈수화에 의한 간접적인 제조가 많이 연구되어 왔으며, 연 10만 톤에 이르는 상용화된 공정 모두 이 방법에 의한 것이다.

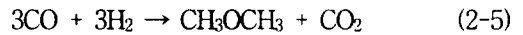
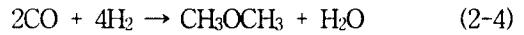
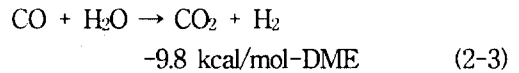
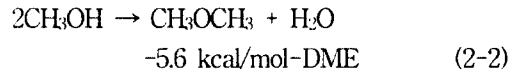
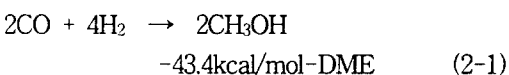
최근, 액상반응(슬러리 반응기를 이용한 DME 합성)을 이용한 합성가스로부터 DME의 직접합성법이 관심을 끌고 있다<sup>6-11)</sup>. 이 방법은 고체 촉매가 액상매체oil에 현탁되어 있는 슬러리를 반응가스가 기포가 되어 상승하는 동안 반응하는 형식이다. 반응열은 열용량이 큰 매체oil에 흡수되고, 매체oil의 열전도율 역시 크기 때문에 발열반응에 의한 반응열을 효과적으로 제거할 수 있어 반응온도 조절이 용이하다는 이점이 있다.

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. 합성 가스의 전환율 등을 실험실 규모 및 bench scale에서의 실험 결과를 확인하였고, scale-up 가능성을 확인하기 위한 50kg/day 규모의 반응기에 의한 실험을 실시하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. DME 합성 반응 메커니즘

DME의 합성에는 다음과 같은 반응이 관여하고 있다.



직접 DME를 합성시에는 식(2-4)와 식(2-5)의 두 식으로 표현할 수 있으며, 식(2-5)은 메탄올 합성 반응 식(2-1)과 메탄올 탈수화 반응 식(2-2), 그리고 수성가스화 반응 식(2-3)에 의해 이루어진 것이다. 만약 수성가스화 반응이 없다면 전체 합성 과정은 식(2-4)로 나타낼 수 있다. 전체 과정을 나타내는 식(2-4)와 식(2-5)은 심한 발열 반응으로서 반응열을 제거하여야 반응촉매의 비활성화를 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 식(2-3)인 수성가스화 반응을 일으키는데 불리할 수도 있는데, 이는 생성된 물이 메탄올 합성촉매의 세공 내로 축적되어 활성점을 점유함으로써 비활성화를 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 식(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 Fig. 1에 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.

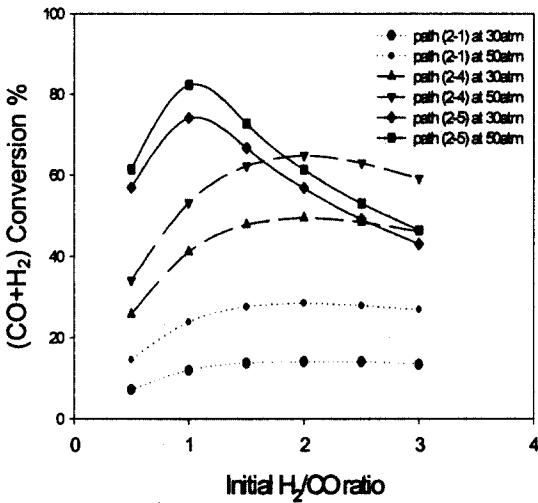


Fig. 1. Equilibrium (CO+H<sub>2</sub>) conversion to DME or Methanol as function of pressure at 553K.

## 2.2. 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 열 전달, 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 높아진다는 데 있다. 그리고, 합성가스 전환율과 메탄올 생산성은 액상에서의 높은 국부 메탄올 농도에 의해 일어나는 화학 평형의 장벽에 의해 제한을 받는다. 따라서, in-situ로 메탄올의 탈수화에 의해 메탄올과 DME를 병산함으로써 생산성과 전환율을 높일 수 있다<sup>11)</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 활성점에서 합성 반응은 일어나고, 반응 가스는 합성이 일어나기에 충분한 반응 환경을 제공하는 Oil상으로 용해되어야 하기 때문이다.<sup>12,13)</sup> 이러한 한계점은 시스템의 향상된 열 전달, 촉매의 과열 없이 높은 온도에서 조작 가능하다는 점과 반응기의 열 안정성에 의해 상쇄될 수 있다.

물리적 교반을 하는 Slurry 반응기의 일반적인 특성은 다음과 같다. 열 전달 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. 실험

### 3.1. 촉매제조

DME 합성 촉매의 주성분이 되는 Cu, Zn, Al (or Zr)의 성분을 함유한 수용성의 Cu(NO<sub>3</sub>)·3H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)·9H<sub>2</sub>O (or Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) 시약을 사용하여 각각 1mole 농도인 수용액을 제조하였다. 각 금속 염 수용액을 촉매의 조성인 금속 성분에 기준 하였을 때 몰 퍼센트로 Cu:Zn:Al의 비를 57:33:10(이하 A촉매로 표기)와 40:45:15(이하 B촉매로 표기)로 적정하여 서로 혼합하였다.

침전제로는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O 1mole의 수용액을 제조한다. 비이커에 혼합된 금속 수용액을 채운 후 마그네틱 교반기로 혼합하면서, 온도를 80℃로 유지하고, 탄산나트륨 수용액을 pH 7.0±0.3의 분위기를 유지하면서 적정하여 공침시켰다.

공침 후 약 한시간 동안 계속 교반시키면서 aging 한 후, 잔류물과 질산염의 제거를 위해 증류수를 사용하여 세척과 여과 과정을 거쳤다.

여과를 거친 공침물은 4시간 동안 100℃에서 건조한 후, 100μm 이하의 크기로 분쇄를 하였다.

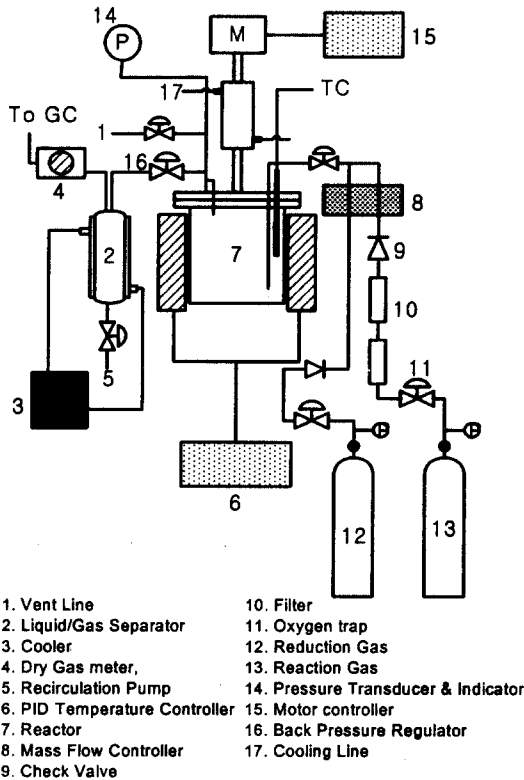


Fig. 2. The schematic equipment diagram for DME production.

이 후 350℃에서 6시간 동안 소성 과정을 거쳐서 산화물 상태인 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하였다.

### 3.2. 액상 슬러리 반응 장치에 의한 DME 생성 실험

#### 3.2.1. 소형 액상 슬러리 반응장치

Fig. 2 에 소형 액상 슬러리 반응에 의한 DME생성 실험장치를 나타냈다.

슬러리 반응 장치는 내압 300기압, 최고 400℃의 온도 범위까지 사용할 수 있는 SUS 304로 만들어졌으며, 내용적은 480ml이다. 슬러리 반응기에는 1,800rpm까지 혼합시킬 수 있는 impeller, 반응 온도를 측정하기 위한 k-type의 열전대를 설

치하였다. 또한, 반응열 제거를 위해 냉각 라인과 연결하였다. 반응 온도는 외부 heater를 사용하여 PID controller로, impeller의 교반 속도는 motor controller로 조절하였다.

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 이용, Carbosieve S II column과 Porapark Q column이 장착되어 있는 TCD(thermal conductivity detector)에 의해 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>를 분석하였으며, FID(flame ionization detector)에 의해 DME, 메탄올, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub> 및 C<sub>3</sub>계 hydrocarbon을 분석하였다. 분석 가스의 응축을 막기 위하여 반응기에서 GC sampling port에 이르는 관은 heating tape를 이용하여 80℃로 유지 하였다.

#### 3.2.2. 소형 액상 슬러리 반응장치에 의한 실험 방법

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

위의 매체oil중 하나를 선택하여 반응기에 100ml를 넣고, 제조된 촉매와 탈수 촉매(γ-alumina)를 정해진 무게 비의 비율로 loading하고, 반응층은 액상이므로 용매 내에 균일 분산이 이루어지도록 혼합하면서, 5%의 수소가 함유된 환원용 가스를 흘려보내 120℃에서 1시간, 175℃에서 1시간 동안 매체oil에 슬러리화된 촉매를 환

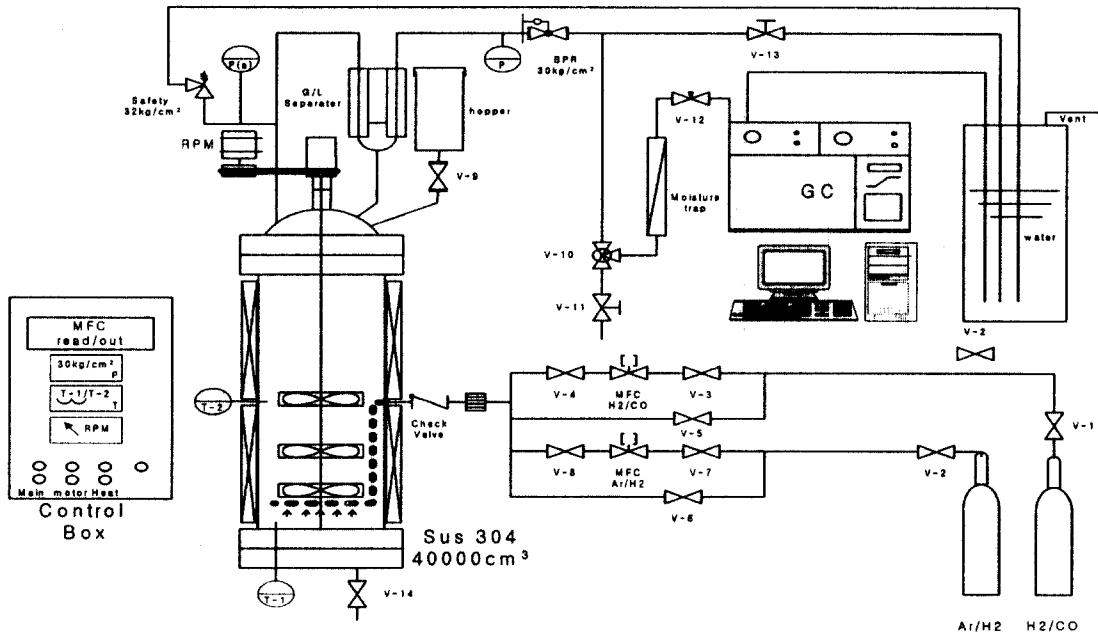


Fig. 3. The schematic equipment diagram for DME production reactor of 50 kg/day.

원시였다. 반응 방법은 액상에 대해선 회분식, 반응 기체는 연속식으로 하여, 반응가스는 혼합가스 (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.

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.

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

또한, DME의 메탄올에 대한 선택도는 다음과 같이 정의하여 구하였다.

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

그리고, DME 생성 수율은 다음과 같이 구하였다.

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

### 3.3. 50 kg/day급 액상 슬러리 반응 장치에 의한 DME 생성 실험

#### 3.3.1. 50 kg/day급 액상 슬러리 반응 장치

Fig. 3에 50 kg/day급 액상 슬러리 반응에 의한 DME 생성 실험장치를 나타냈다.

반응 장치는 내압 40kg/cm<sup>2</sup>, 온도 400℃, 내용적 40ℓ인 슬러리 반응기로 반응기와 제어 장치 부분으로 분리 설치하였다. 반응기에는 반응촉매

### 3.3.2. 50 kg/day급 액상 슬러리 반응 장치에 의한 실험방법

50kg/day급 액상 슬러리반응장치의 매체oil은 mineral oil을 이용하였다. 매체oil을 반응기에 약 20ℓ를 집어넣고, 메탄올 합성 촉매와 탈수 촉매를 정해진 무게 비의 비율로 loading량을 달리하여 loading하고, 소형 액상 슬러리 반응과 동일하게 촉매를 환원시켰다. 반응 가스는 혼합 가스 ( $H_2/CO=1$ )를 원료로 이용하였고, GHSV(gas hourly space velocity) 3200 cc/g-cat./hr로 하여, 온도는 250℃, 압력은 30기압으로 유지하면서 반응을 시작하였다. DME의 합성 반응의 기체 및 액체 생성물은 반응 시작 후 정상 상태에 도달할 때까지 5시간 이상 진행시킨 후 일정 시간 간격으로 GC를 이용하여 분석하였다.

각 생성물의 선택도는 소형 액상 슬러리 반응 장치와 동일하게 계산하였다.

와 매체oil를 넣을 수 있는 hopper, 안전밸브 ( $32kg/cm^2$ ), 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 감시할 수 있도록 온도 센서를 설치하였다. 교반기에는 4개의 노를 달아 교반 효과를 높였고, 노의 각은 45°로 하였다. 제어 박스에는 mass flow controller, 압력 display, 온도 controller, 교반기 speed controller, 비상 스위치를 설치하였다.

기상 생성물의 분석방법은 소형 액상 슬러리 반응과 동일하게 GC(gas chromatography)를 이용하였으며, 유량을 50ml/min이 되도록 미세 조정 밸브를 이용하여 조절하였, 그 외의 생성가스는 물에 분사시켜 vent 하였다.

DME 제조 장치는 고온 고압에서 운전되기 때문에 밀봉에 유념하여야 한다. 가스의 누출은 독성가스인 CO와 가연성 가스인 수소로 매우 위험하기에 주의를 요하며 CO,  $H_2$ , DME 등에 취성이 없는 밀봉 재를 선택하여 사용하여야 한다. 50kg/day급 반응장치 제작에 쓰인 sus304, sus316 등은 이러한 면에서 안정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

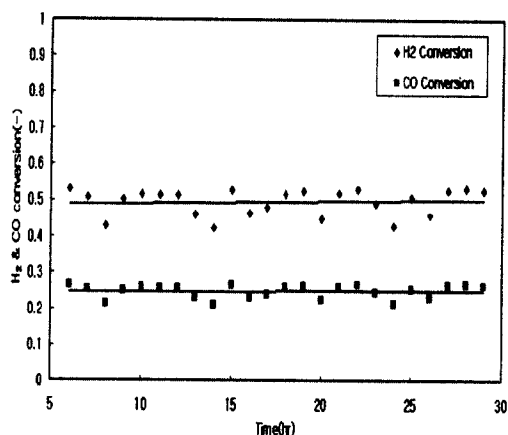
### 4.1. 소형 액상 슬러리 반응 장치에 의한 DME 생성

Fig. 4 에 각 반응 매체oil을 이용한 소형 액상 슬러리 반응 장치에 의해 생성된 DME의 methanol에 대한 선택도와 DME생성 수율을 나타내었다.

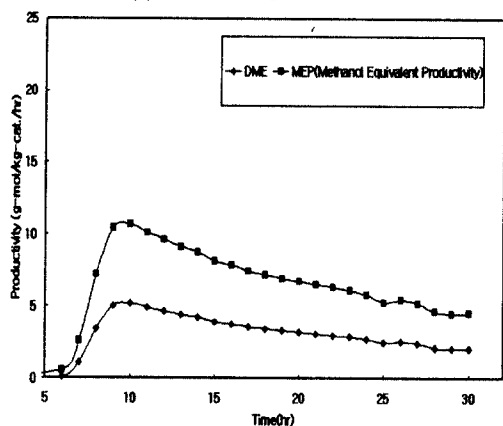
반응 매체oil에서의 DME생성 수율은 n-hexadecane이 가장 크며 다음으로 mineral, therminol oil의 순이었다. 또한, DME의 메탄올에 대한 선택도도 같은 순으로, n-hexadecane이 가장 컸다. n-hexadecane, mineral, therminol oil에서의 DME생성 수율은 각각 89, 81, 74% 이며, 메탄올에 대한 DME의 선택도는 91, 84, 77% 이었다.

Fig. 5 에 반응 매체로 mineral oil, 반응 촉매로 A촉매를 이용하여 장기 DME생성 실험을 진행한 결과를 나타냈다.

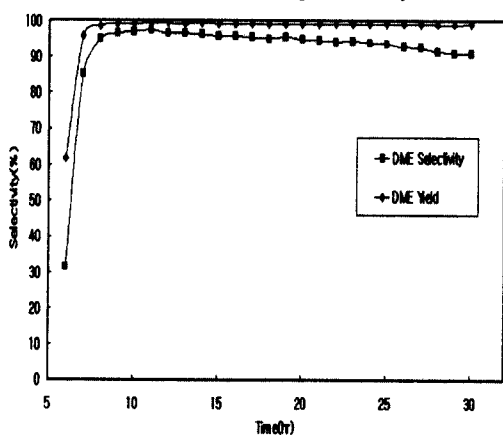
시간 경과에 따른  $H_2$ 와 CO의 전환율은 거의



(a) CO and H<sub>2</sub> conversion



(b) DME and MEP productivity



(c) DME selectivity and production yield

Fig. 5. CO and H<sub>2</sub> conversion, DME and MEP productivity, DME selectivity and production yield for 30 hrs using a catalyst and mineral oil.

변함이 없고, 각각 약 50%, 약 25%를 유지하였다. 또한, 메탄올에 대한 DME 선택도와 DME 생성 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 반값을 가졌다. 이것에 대한 원인으로서는 반응 매체oil인 mineral oil의 양이 장시간 반응에 따라 점점 감소했기 때문이라고 생각된다. 이 결과는 반응 종결 후 oil량 측정으로 확인하였다. 따라서 액상 반응 슬러리 장치에 의한 DME의 생성 실험에 있어서 반응 매체oil의 계속적인 주입이 필요하다고 생각된다.

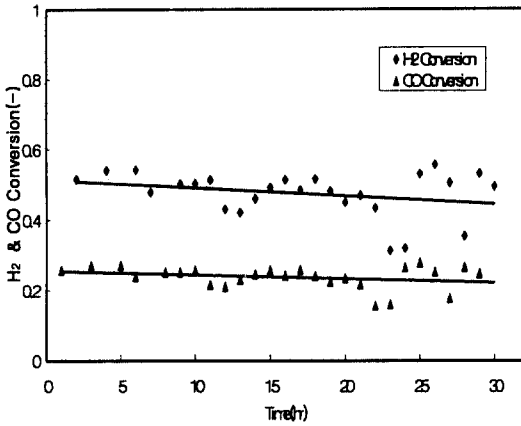
메탄올 환산 생산량으로 계산된 생성량은 DME생산량과 같은 경향을 가지고 있으며, 10시간 후에 10.7 mol/kg-cat./hr로 최대 값을 가진다.

Fig. 6에 반응 매체로 mineral oil, 반응 촉매로 B촉매를 이용하여 장기 DME생성 실험을 진행한 결과를 나타냈다.

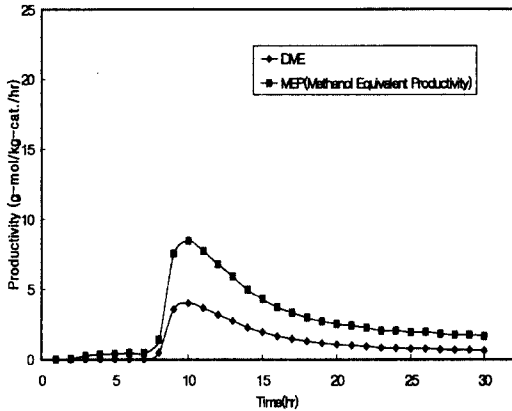
시간 경과에 따른 H<sub>2</sub>와 CO의 전환율은 시간 경과와 함께 조금씩 감소하는 경향을 보이고, 초기 각각 약 52%, 26%의 값을 가졌고, 30시간 후에는 각각 약 50%, 약 25%로 조금 감소한 값을 가졌다.

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.

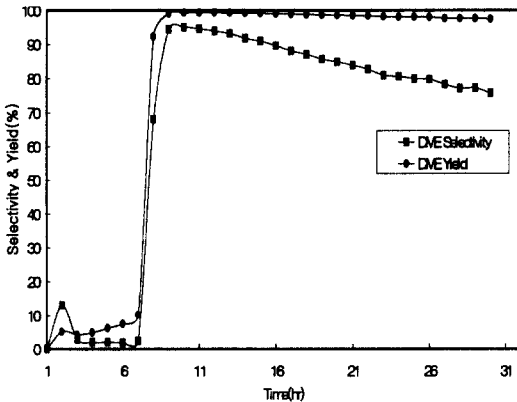
DME의 생성량은 10시간까지는 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고, 이때 값이 4.0 mol/kg-cat./hr로 최대 값을 가지며, 10시간 이후부터는 시간 경과와 함께 조금씩 감소하는 경향을 나타내며, 30시간 후에 0.6 mol/kg-cat./hr 값



(a) CO and H<sub>2</sub> conversion



(b) DME and MEP productivity



(c) DME selectivity and production yield

Fig. 6. CO and H<sub>2</sub> conversion, DME and MEP productivity, DME selectivity and production yield for 30 hrs using B catalyst and mineral oil.

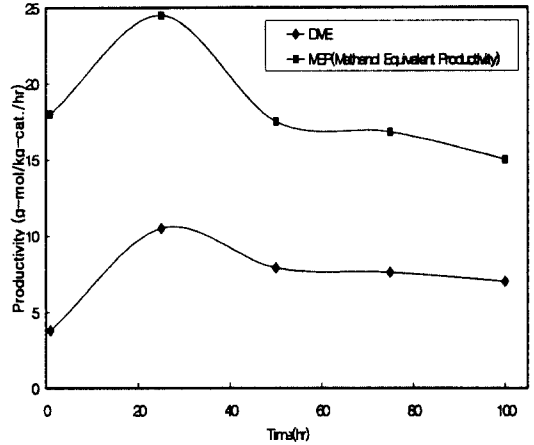


Fig. 7. DME and MEP productivity for 100 hrs using A catalyst and n-hexadecane oil.

으로 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.

Fig. 7에 반응 매체로 n-hexadecane oil, 반응 촉매로 A촉매를 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.

이상과 같이, 소형 액상 슬러리 반응 장치를 이용하여, 제작한 반응 촉매 A촉매와 B촉매, 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 oil를 이용하는 것 보다 DME생성량의 면에서 유



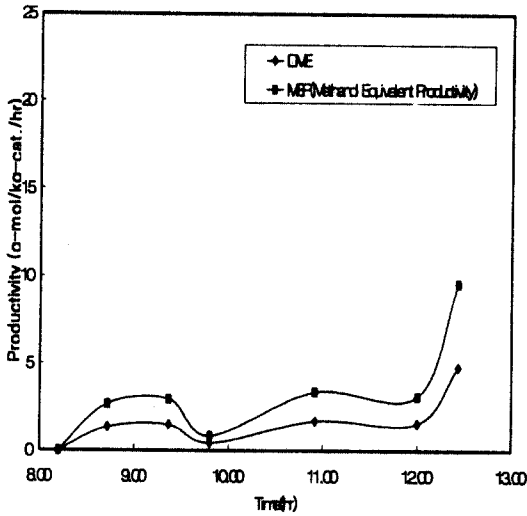


Fig. 8. DME and MEP productivity using A catalyst and mineral oil in 50kg/day equipment.

리하며, 반응 촉매로는 A촉매가 B촉매 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 매체oil의 반응중 증발에 의한 것으로 매체oil의 공급이 필요하다는 것을 의미한다.

#### 4.2. 50 kg/day급 액상 슬러리 반응 장치에 의한 DME 생성 실험

Fig. 8 에 반응 매체로 mineral oil, 반응 촉매로 A촉매를 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 Fig. 6-b와 비교해 보면, 거의 같은 경향을 나타내는 것을 알 수 있다.

DME생성 실험 조건이 결정되어 있다면, 슬러

리 반응 장치를 scale-up하여 대량의 DME를 생성하는 것은 충분히 가능하다고 생각된다.

### 5. 결론

- 1) 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 수습에 달하는 차이는 없다. 따라서, 가격 면을 고려한다면 이들 oil을 이용한 액상 슬러리 반응 장치에서의 DME생성은 가능 할 것이다.
  - (3) 제작한 반응 촉매 A촉매와 B촉매, 그리고 반응 매체oil로는 n-hexadecane과 mineral oil를 사용하여 DME 생성에 관한 장기 실험을 진행하였다. 반응 매체oil로는 n-hexadecane을 이용하는 것 보다 DME생성량의 면에서 유리하며, 반응 촉매로는 A촉매가 B촉매 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.
- 2) 50 kg/day급 액상 슬러리 반응장치에 의한 DME제조 실험
  - 제작한 반응 촉매 A촉매, 그리고 반응 매체

oil로는 mineral oil를 사용하여 50 kg/day급 액상 슬러리 반응장치에서 DME 생성에 관한 장기 실험을 진행하였다. 그 결과를 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.

### 참 고 문 헌

- 1) 小川高志, "DME直接合成技術の開発", 第69回北海道石炭研究會講演會, 2000, p. 12 .
- 2) <http://www.DMEforpower.com>
- 3) CATF (Center for Alternative Transport Fuels) Review, April, Issue No. 21, 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, 1996, pp. 54-56
- 6) Vijayaraghaven, P., Kulik, C.J. et al., "Kinetic rate expression for methanol synthesis in a liquid entrained reactor", Fuel Science and Technology Int., Vol. 13, No. 3, 1995, p. 317
- 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., Vol. 13, No.3, 1995, p.331.
- 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, Vol. 101, 1993, p. 13
- 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, Vol. 103, 1993, p. 105
- 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, Vol. 125, 1995, p.293
- 11) Seiichi Oyama, "低溫メタノール合成-燃料利用をめざして", 觸媒, Vol. 38, No. 5, 1996, p. 326
- 12) Parameswaran, V.R. and Lee, S., "Pore Diffusional Limitations in the liquid phase methanol synthesis Process", Energy & Fuel, Vol. 1, No. 2, 1987, p. 217
- 13) 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., Vol. 15, No. 1, 1987, p. 77