

## 액상 및 기상 반응기 내에서 디메틸에테르의 직접 합성에 관한 연구

최정운 · 이상호 · 심규성 · 김종원 · 김성현\*

한국에너지기술연구원 대체에너지연구부, \*고려대학교 화학공학과

### Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas in a Slurry Phase and Gas Phase Reactor

JungWoon Choi, SangHo Lee, KyuSung Sim, JongWon Kim  
and SungHyun Kim\*

New & Renewable Energy Research Dept., Korea Institute of Energy Research

\*Department of Chemical Engineering, Korea University

#### 요 약

최근 자동차용 청정 연료로서의 이용 가능성으로 주목받는 디메틸에테르를 액상 혼합 반응기에서 직접 합성 가스로부터 합성하였다. 메탄올 합성촉매와 감마알루미나의 혼성촉매를 사용한 결과,  $H_2/CO = 1$ 일 때, 메탄올 합성 촉매와 탈수촉매의 비가 8:2인 경우, 가장 높은 메탄올 환산 생산량을 보였다. 또한 공간속도의 변화에 따른 디메틸에테르, 메탄올, 이산화탄소, 메탄 등 각 생성물에 대한 선택도의 변화는 거의 없이 일정하였다. 메탄올 합성 반응 촉매만을 사용한 경우, 생성물 중 각 성분의 선택도는 반응가스의 공간속도에 따라 달라졌는데, 반응가스의 공간속도가 작아지면 생성물 중 디메틸에테르의 선택도는 변화가 없었으나, 이산화탄소의 발생량이 많고 메탄올의 생성이 적어졌다. 동일한 반응 조건에서 액상 반응과 기상 반응을 비교한 결과, DME 수율이 액상의 경우가 더 높았다.

**Abstract** — Dimethyl ether (DME) which has been attracting considerable attention lately as an alternative diesel fuel is synthesized directly from syngas without the intermediate methanol process in a mechanically agitated slurry phase reactor. The optimum amount of methanol synthesis catalyst which showed the highest methanol equivalent productivity was 80% in case of  $H_2/CO = 1$  under operated conditions. Product selectivity remained constant with gas hourly space velocity (GHSV) when the mixed catalyst was used. But when only methanol synthesis catalyst was used, the product selectivity was changed with GHSV. The yield of DME in a slurry phase reactor was higher than that of a fixed bed reactor under same operating conditions.

#### 1. 서 론

철강, 석유 화학공업 등 각종 산업에서 발생되는 부생가스, 현재 문제가 되고 있는 도시폐기물, 폐플라스틱 뿐만 아니라 바이오매스 등 미활용 에너지원이나 석탄을 열분해 또는 가스화 하거나 천연가스를 개질하여 합성가스를 만든 후 직접 합성으로 디메틸에테르(dimethyl ether, DME)를 생산하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>[1][2][3]</sup>. 일본에서는 석탄 생산 지역에서 디메틸에테르를 만들고, 이를 도시 근교의 발전소에서 연료원으로 사용하는 안을 검토한 바 있으며, 환경문제, 송배전

손실 문제를 고려할 때 가능성이 큰 것으로 보고하고 있다.

자동차 연료로서의 디메틸에테르 평가는 매우 긍정적 이어서 Amoco에서는 장래 디젤 및 가솔린과 경쟁할 청정 연료라고 믿고 있다. 미국의 DOE에서는 자동차용 대체 연료 연구 프로그램(Automotive Alternative Fuel R&D program)에서 압축천연가스(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<sup>[4]</sup>. 미국의 PNGV(Partnership for a New Generation of Vehicles) project에서도 환경친화성과 상대적으로싼

연료 가격 때문에 가장 가능성이 큰 대체 자동차 연료의 하나로서 DME를 선정한다<sup>1)</sup>. DME의 자동차 연료로서의 이용 가능성에 대한 연구에는 현재 10개국 이상의 자동차 회사, 화학공업 회사에서 연구에 참여하고 있으며, 6개월에 한차례씩 소식지를 발간하고 workshop도 열고 있다. 세계 에너지국의 Annex XIV에서의 초점은 안정성, 환경적 측면의 평가와 연료 특성 기준의 설정이었으며, 이번 Annex XX에서는 자동차 연료로서 DME 특성인 마모성과 탄성체 적합성에 관심을 두고 있다<sup>1)</sup>.

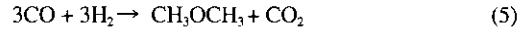
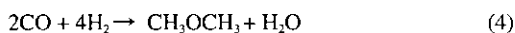
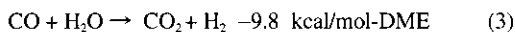
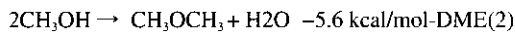
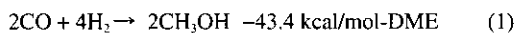
상업적으로 디메틸에테르는 메탄올의 탈수화에 의한 간접법으로 생산되어 왔으나, 합성가스를 원료로 한 직접 합성법의 장점이 부각되면서 최근 활발히 연구되고 있다. 특히, 액상 직접 합성법은 액상 매체에 고체 촉매를 현탁시켜 수행하기 때문에 반응열을 효과적으로 제거할 수 있다는 장점이 있어서 기존의 기상 반응기보다 반응 온도 조절에 유리한 것으로 알려져 있다. 미국의 경우는 CCT(Clean Coal Technology) 계획의 일환으로 이미 LPDME(Liquid Phase Dimethyl Ether) 공정이 개발된 것으로 알려져 있으며, 최근에는 디메틸에테르를 원료로 한 유기화합물 합성 공정도 대학을 중심으로 연구 중에 있다.

일본의 경우는 일본광관(NKK)에서 1989년부터 액상법을 이용한 합성 가스로부터 디메틸에테르(DME)를 직접 생산하는 연구를 진행하여 50 kg/day의 실험 장치를 통하여 상업화 가능성이 높게 평가되어 1997년 후반부터 일본 태평양 탄광, 스미모토 금속 공업과 함께 일본 동산성의 자금 지원을 받아 5년 간 18억 엔을 들여 일산 5톤 규모의 플랜트를 세워 공정 평가를 실시하기로 확정되었다. 이 프로젝트에서는 디젤 연료를 대신하여 자동차용 청정 연료로 이용할 계획이다<sup>2)</sup>.

본 연구에서는 디메틸에테르 직접 합성에서의 기존 탈수촉매의 개선 효과, 메탄올 합성촉매와 탈수촉매의 적정 혼합비 및 기상/액상에서의 반응 결과를 비교 고찰하였다.

## 2. 디메틸에테르 합성 반응의 이론적 고찰

DME의 합성에는 다음과 같은 반응이 관여하고 있다<sup>1)</sup>.



직접 DME를 합성 시 (4)와 (5)식의 두 식으로 표현할 수 있으며, (5)식은 메탄올 합성 반응 (1)과 메탄올의 탈수화 반응 (2), 그리고 수성가스화 반응 (3)으로 이루어진 것이다. 수성가스화 반응이 없다면 전체 합성 과정은 (4)으로 나타낼 수 있다. 전체 과정을 나타내는 (4)과 (5)식은 심한 발열 반응으로서 반응열을 제거하여야 촉매 비활성화를 막을 수 있다. 평형전환율은 동일 온도와 압력 조건에서 메탄올 합성에 비하여 DME 합성의 경우가 매우 커서, 메탄올과 DME를 동시 생산함으로써 메탄올의 수율도 높일 수 있다. 석탄계 합성가스와 같이  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 비가 1에 근접하는 경우에는 생산 대상으로 메탄올, 디메틸에테르의 경우를 비교하여 볼 때, DME의 경우 최대 전환율을 얻을 수 있다.

액상 반응의 경우 반응 매체로 흔히 쓰이는 고온 오일이 물의 용해도가 작아 반응 경로 (3)의 수성가스화 반응을 일으키는데 불리하다는 단점이 있는데, 이는 생성된 물이 메탄올 합성촉매의 활성점을 점유하여 비활성화를 가져올 수 있기 때문이다<sup>3)</sup>.

열역학적인 관점에서 본다면, 반응 경로 (5)를 따를 때, 반응물인  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 비율과, 압력, 온도에 따른 ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) 및  $\text{CO}$ 의 평형전환율을 보면 압력이 높을수록 그리고 온도가 낮을수록 모든  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 비율에 걸쳐 높은  $\text{CO}$  전환율을 보여주고 있다.  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ 인 경우 ( $\text{CO} + \text{H}_2$ )의 전환율로 볼 때 가장 큰 이점을 갖는다.  $\text{CO}$ 의 DME로의 평형 전환율은 30 atm, 280°C에서는 25%, 250°C에서는 28%, 220°C에서는 31% 정도의 값을 갖는다<sup>4)</sup>.

## 3. 실험

### 3-1. 반응촉매

메탄올 합성용 촉매로는 상용촉매와 같은  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매를 선정하였으며, 각 성분의 질량비를 금속 성분을 기준으로 57 : 33 : 10으로 공침법으로 제조하였다. 각각의 1몰의 질산염과  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 을 85°C, pH = 7.0 ± 0.3의 분위기를 유지하면서 혼합하여 공침 시킨 후, 걸러서 증류수로 세척하여 120°C에서 건조시키고 350°C에서 6시간 동안 소성 시켜 제조하였다.

본 연구에서 사용한 촉매의 물리적 특성을 Table 1에

Table 1. Catalysts used in this work.

Catalysts	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cc/g)	Particle size (μm)
$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (57 : 33 : 10)	148.1	0.46	6.1
γ-alumina	73.9	0.42	24.2

보였는데, 메탄올 탈수촉매인 감마알루미나의 특성을 개량하기 위해 Han 등<sup>11)</sup>이 제시한 바와 같이 copper nitrate 또는 copper acetate를 사용하여 Cu를 함침시켰으며, 함침량은 5~10 wt%로 하였다. 이밖에도 탈수촉매로서 문헌에서 좋은 탈수 효과를 보이는 것으로 발표<sup>11)</sup>된 H-mordenite(Zeolone)를 사용하여 비교하였다.

3-2. 실험장치 및 방법

내압 30기압, 최대 400°C까지 사용할 수 있는 SUS 304로 만들어진 내용적 300 cc의 슬러리 반응기내에 1,800 rpm까지 혼합시킬 수 있는 impeller를 설치하여 반응을 유도하였다(Fig. 1). 이 반응기에 반응 매체로서 n-hexadecane을 150 cc 충전하고 메탄올 합성촉매를 반응 매체 100 cc당 3 g, 메탄올 탈수촉매를 메탄올 합성촉매와 무게비로 정해진 비율로 넣고 균일 분산이 이루어지도록 혼합하면서, 5%의 수소가 함유된 환원용 가스를 흘려보내 120°C에서 1시간, 175°C에서 2시간 동안, 액상 용매에 슬러리화된 촉매를 환원시킨 후 합성 가스를 공급하면서 반응을 개시하였다. 반응기 후단에는 반응 압력을 유지하기 위하여 역압조정기(back pressure regulator)를 거친 후, 액상 생성물과 기상 생성물을 분리하기 위하여 0°C 이하로 유지하고 있는 응축기와 기액분리기를

통하도록 하였으며, 유량은 건식 유량계로 측정하였다. 반응물의 분석은 porapak T column 및 molecular sieve 5A column이 설치되어있고 FID 및 TCD 검출기를 동시에 사용 가능하도록 구성한 도남GC를 이용하였으며, 생성물의 응축을 막기 위하여 반응기부터 sampling port에 이르는 관은 heating tape를 이용하여 80°C를 유지하였다.

반응 시스템은 액상에 대해선 회분식, 반응 기체는 연속식으로서 GHSV(gas hourly space velocity) = 1200, 3600, 6000 l/kg-cat/hr 범위가 되도록 혼합 가스(H<sub>2</sub>/CO = 1)를 mass flow controller로 조정하여 공급하였다. 반응 후 기체 및 액체 생성물은 반응 시작 후 정상 상태에 도달할 때까지 5시간 이상 진행시킨 후 일정 시간 간격으로 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

반응 온도는 250°C, 반응 압력은 30기압으로 고정시켰으며, 전체 반응속도는 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.

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

또한 DME의 선택도는 다음과 같이 정의하여 구하였다.

$$\text{DME selectivity} = 100 \times \frac{2 \text{ DME}}{2 \text{ DME} + \text{MeOH} + \text{CO}_2 + \text{Hydrocarbons}}$$

4. 결과 및 고찰

30기압, 250°C에서 혼합 가스(CO/H<sub>2</sub> = 1)의 유량을 90 cc/min, 반응 용매로써 n-hexadecane을 150 ml 넣고, 반응촉매로서 메탄올 합성촉매와 메탄올 탈수촉매를 각각 4.5 g, 1.93 g로 충전하여 반응하였을 때 CO의 전환율은 62%에 이르렀으며, 메탄올 환산 수율은 9.4 mol/kg-cat/hr로서 동일 온도와 압력에서 기상 반응에서 얻은 3~4 mol/kg-cat/hr에 비하여 높은 수율을 보였다. 반응 생성물의 선택도는 DME는 78%, 메탄올 2.92%, 이산화탄소는 18.9%로서 기상 반응과 유사하였다. Fig. 2에서 보인 바와 같이 여러 종류의 혼합 촉매를 사용한 기상 반응에서의 메탄올 환산 수율을 액상에서의 결과와 비교하였는데, 액상의 경우가 보다 높은 공시수율을 보여주었다.

문헌<sup>11)</sup>에서 높은 메탄올 탈수능을 보이는 것으로 발표된 Zeolone의 경우가 본 연구에서의 기상 반응 실험

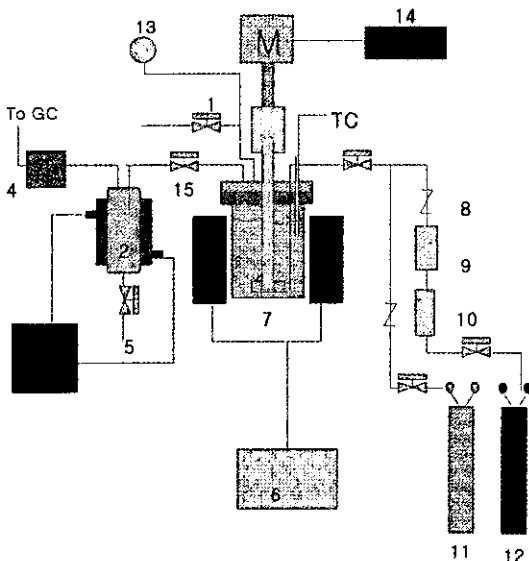


Fig. 1. Slurry phase reaction system : 1. Valve, 2. Liquid/Gas separator, 3. Cooler, 4. Dry gas meter, 5. Recirculation pump, 6. PID temperature controller, 7. Reactor, 8. Check valve, 9. Filter, 10. Oxygen trap, 11. H<sub>2</sub>(5%)/N<sub>2</sub> gas, 12. CO/H<sub>2</sub> gas, 13. Pressure transducer and indicator, 14. Motor controller, 15. Back pressure regulator.

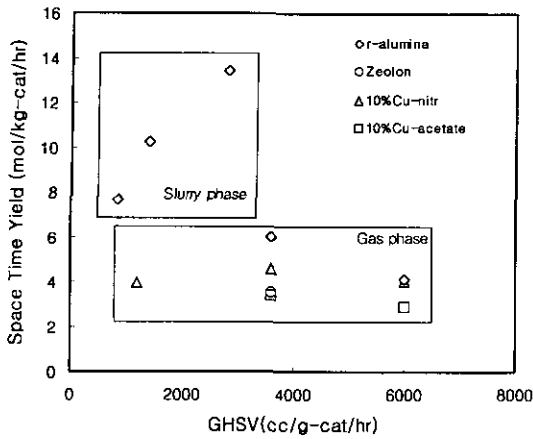


Fig. 2. Comparison of methanol equivalent productivity between gas phase and slurry phase reaction at 30 atm, 250°C (wt% of methanol synthesis catalyst = 70%).

결과로 볼 때는 낮은 공시 수율을 보였다. 기상 반응에서는 탈수축매 상에서 생성된 물이 빠른 전달 속도에 의해 확산되어 메탄올 합성축매 상에서 수성가스화 반응에 의해 제거되는데, 액상에서는 매체에 대한 물의 용해도가 매우 낮아 기상으로 배출된다거나, 물질 전달 속도가 느려 물이 축매 상에 존재해 축매의 Zn 성분의 용출에 의한 비활성화를 초래할 우려가 있기 때문에 감마알루미나에 Cu로 함침한 축매로 실험하여 DME의 수율과 전환율의 증가를 보인 문헌<sup>11)</sup>도 있었다. 그러나 순수 감마알루미나의 경우가 Cu로 개질한 축매의 경우보다 약간 높은 공시 수율을 보여주었다. 생성된 물은 수성가스화 반응에 의해 이산화탄소로 전환되어 CO<sub>2</sub> 선택도가 높게 얻어진 실험 결과로 impeller의 혼합에 의해 충분한 물질 전달이 이루어져 Cu로 함침한 효과는 없는

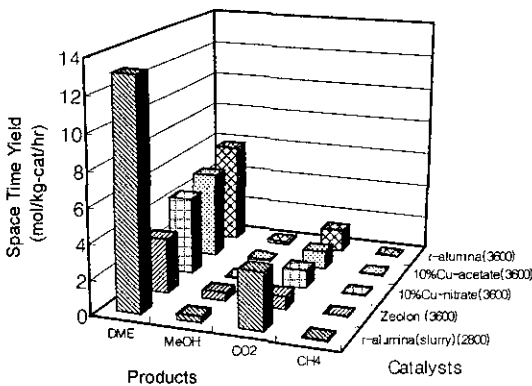


Fig. 3. Comparison of space time yield according to catalyst and synthesis method.

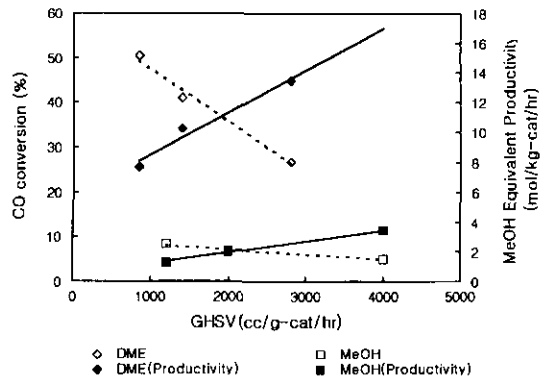


Fig. 4. Variation of CO conversion and methanol equivalent productivity with GHSV at 250°C, 30 atm (wt% of methanol synthesis catalyst = 70%).

것으로 사료된다.

액상 반응기를 이용하여 메탄올 합성축매만 사용하였을 때와, 혼성축매로서 감마알루미나를 메탄올 탈수축매로 사용하였을 때(메탄올 합성축매 : 메탄올 탈수축매 = 7 : 3), 동일한 압력 및 온도 조건(30 atm, 250°C)에서 GHSV에 따른 CO 전환율과 메탄올 환산수율을 Fig. 4에서 비교하였다. 디메틸에테르 합성 반응에 있어서 반응 경로 (2-5)를 따른다고 가정한다면 CO의 평형전환율은 85.8%로서, 낮은 GHSV에서 평형전환율에 가까운 값을 얻을 수 있다.

액상 반응기에서, 메탄올 합성축매와 메탄올 탈수축매의 비에 따른 메탄올 환산 수율을 30 atm, 250°C, GHSV가 3000 l/kg-cat/hr인 조건에서 비교한 것을 Fig. 5에 보였는데, 메탄올 합성축매의 비율이 80%일 때에 가장 높은 수율을 보여주었다. 이는 기상 합성 반응에서의 최

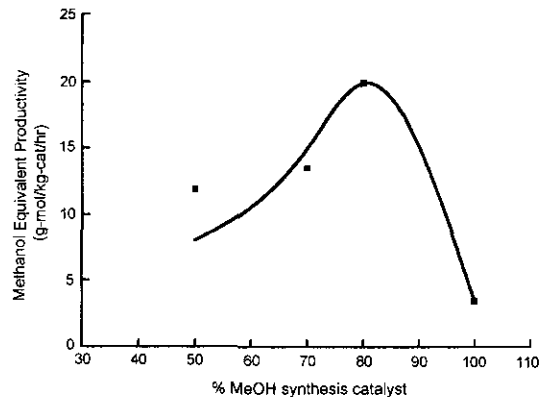


Fig. 5. Methanol equivalent productivity with wt% of methanol synthesis catalyst at 30 atm, 250°C, GHSV = 3000 l/kg-cat/hr.

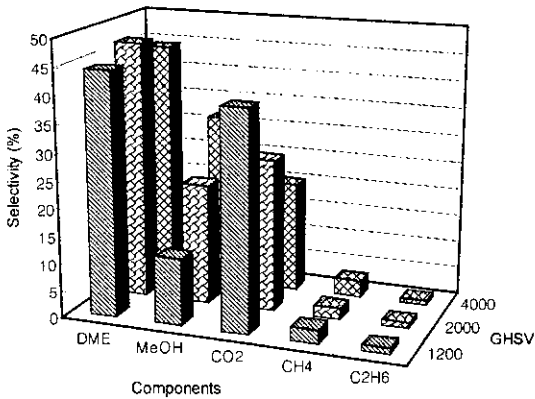


Fig. 6. Comparisons of product selectivity using methanol synthesis catalyst only at 250°C, 30 atm, H<sub>2</sub>/CO = 1.

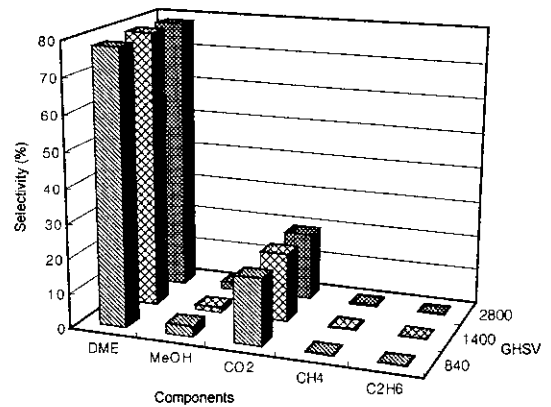


Fig. 7. Comparisons of product selectivity at 250°C, 30 atm, H<sub>2</sub>/CO = 1, wt% of methanol synthesis catalyst = 70%.

적 혼합비인 70 : 30과는 다른 값으로서 반응 시스템에 따라 달라질 수 있음을 보여준다 하겠다. Guo 등<sup>12)</sup>은 280°C, 40 atm인 조건에서 H<sub>2</sub>/CO = 2인 조건에서 합성 촉매의 비율이 80~83%일 때에 최대 수율을 보였다고 발표한 바 있는데, 반응촉매와 H<sub>2</sub>/CO의 비가 차이가 있음에도 불구하고 당 연구 결과와 비슷한 수치를 보여 주었다. 메탄올 합성촉매, 메탄올 탈수촉매의 촉매능에 따라서 최적 혼합비는 다소 차이가 있을 것으로 보이지만 기상 반응에서의 결과와 비교하여 볼 때, 대략 메탄올 합성촉매의 비율이 70~80% 수준일 때에 높은 수율을 보일 것으로 보인다.

액상반응시스템에서 250°C, 30 atm, H<sub>2</sub>/CO = 1인 반응 조건에서 메탄올 합성촉매만 사용하였을 때, 반응 생성물의 선택도를 Fig. 6에 비교하여 보였는데, GHSV = 1200~4000 l/kg-cat/hr 범위에서는 DME 선택도가 45% 내외로 거의 비슷하였으나, MeOH의 선택도는 12%에서 32%까지 증가하였으며, 동일 조건에서 CO<sub>2</sub>의 생성량은 40%에서 20%까지 감소하였다. 즉, 생성물중 각 성분의 선택도는 반응 가스의 GHSV에 따라 달라졌는데, 반응 가스의 공간속도가 작아지면 생성물중 DME의 선택도는 변화가 없었으나, 이산화탄소의 발생량이 많고 메탄올의 생성이 적어졌다.

액상 반응 시스템에서 250°C, 30 atm, H<sub>2</sub>/CO = 1인 조건에서 혼성촉매(메탄올 합성촉매 : 메탄올 탈수 촉매 = 7 : 3)를 사용하였을 때, 반응 생성물의 선택도를 Fig. 7에서 비교하여 보였는데, 메탄올 합성촉매만 사용한 경우와는 달리 각 생성물에 대한 선택도는 GHSV = 840~2800 l/kg-cat/hr 범위에서 GHSV와는 상관없이 거의 일정하였으며, DME에 대해서는 78%, CO<sub>2</sub>는 약 19%, MeOH에 대해서는 2~3% 수준이었다. Sofianos 등<sup>14)</sup>은 250°C, 40 atm, H<sub>2</sub>/CO = 1인 반응조건에서 메탄올 합성

촉매로는 상용촉매인 SA1을 메탄올 탈수촉매로는  $\gamma$ -alumina를 1 : 1로 혼합하여 반응시켰을 때, 일산화탄소 전환율이 35% 수준이고 얻어지는 생성물 중 산화물들(디메틸에테르와 메탄올)에 CO<sub>2</sub>의 선택도의 비가 약 70%임을 발표하였다. 그러나 250°C, 30 atm, H<sub>2</sub>/CO = 1인 조건하에서 혼성촉매(메탄올 합성촉매 : 메탄올 탈수 촉매 = 8 : 2)를 충전하여 반응한 결과, 반응 압력이 보다 낮음에도 불구하고 본 연구 결과에서는 일산화탄소 전환율이 60% 수준에서, 80% 이상의 선택도 비를 얻었다.

Lee 등<sup>15)</sup>이 보고한 바에 의하면 250°C, 70 atm, 조성이 H<sub>2</sub> : CO : CO<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> = 39.6 : 48 : 8.5 : 7.5인 혼합가스의 유량이 1 SLPM, GHSV = 300 l/kg-cat/hr, 메탄올 합성촉매(상용촉매인 EPJ-19)와 탈수촉매의 혼합비가 75%일 때 생성되는 디메틸에테르와 메탄올의 몰비가 8 : 2로 메탄올 성분이 높게 얻어지는데 비해, 본 실험에서는 250°C, 30 atm, 조성이 H<sub>2</sub>/CO = 1이고 GHSV = 2800 l/kg-cat/hr, 혼성촉매의 혼합비가 80%일 때, 두 생성물 성분중에서 디메틸에테르가 약 98%로 상이한 결과가 얻어진다. 본 실험에서 사용되는 탈수촉매인 감마알루미나의 활성이 커서 중간 생성물인 메탄올의 탈수화 반응 속도를 증가시키기 때문으로 여겨진다.

### 5. 결 론

부생 가스를 이용한 디메틸에테르 직접 합성 공정 개발을 목적으로 열역학적인 평형 계산 및 기상액상에서의 반응을 실시한 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 기상반응에서, H<sub>2</sub>/CO = 1 또는 2일 때 순수 감마알루미나에 10 wt% copper acetate 또는 copper nitrate를 함유하여 만든 메탄올 탈수촉매를 메탄올 합성촉매

와 혼성촉매로 사용해 본 결과 30 atm, 250°C 반응 조건에서 순수 감마알루미나를 사용하였을 때와 비교하여 전환율 및 수율 개선 효과를 기대할 수 없었다. 그리고 기상 반응에서의 메탄올 합성촉매와 탈수촉매의 적정 혼합 비율은,  $H_2/CO = 2$ 일 때, 각 촉매의 무게비를 달리하여, 디메틸에테르 및 메탄올 수율을 비교한 결과 70 : 30이 가장 적정함을 알 수 있었다.

(2) 액상에서 메탄올 합성촉매와 감마알루미나의 혼성촉매를 사용한 결과,  $H_2/CO = 1$ 인 경우에 메탄올 합성촉매가 80%일 때, 가장 높은 메탄올 환산 생산량(20 mol/kg-cat/hr)을 보였다. 또한 GHSV의 변화에 따른 DME, MeOH,  $CO_2$ ,  $CH_4$  등 각 생성물에 대한 선택도의 변화는 거의 없이 일정하였다. 액상 공정에서 메탄올 합성촉매만을 투입하여 실험한 결과, 생성물 중 각 성분의 선택도는 반응가스의 GHSV에 따라 달라졌는데, 반응가스의 공간속도가 작아지면 생성물 중 DME의 선택도는 변화가 없었으나, 이산화탄소의 발생량이 많고 메탄올의 생성이 적어졌다.

(3) 기상 반응에서 동일한 원료 공급속도(GHSV = 7600 l/kg-cat/hr), 압력(30 atm), 온도(250°C) 조건에서 메탄올 합성만을 목적으로 한 실험 결과와 비교하여 볼 때, 일산화탄소 전환율이 2배 이상 증가하였으며, 메탄올로 환산한 수율은 1.7배로 증가하였다. 30기압, 250°C 동일한 반응 조건에서 액상 반응과 기상 반응을 비교하여 검토한 결과 메탄올 환산 생산량(methanol equivalent productivity)이 액상의 경우가 더 좋았다. 기상의 경우 3~6 mol/kg-cat/hr, 액상의 경우는 8~14 mol/kg-cat/hr의 범위에 있어 액상 반응이 기상 반응보다 DME 수율 향상이 매우 큰 것으로 평가된다.

## 후 기

이 연구(논문)는 과학기술부 지원으로 수행하는 중점 국가 연구 개발사업(온실가스 저감기술연구)의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Han, Y.Z., Fujimoto, K. and Shikata, T.: "Dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase", in Proceedings of the 14th International Pittsburgh Coal Conference (1997).
- Fleisch, T.H. and Meurer, P.C.: Fuel Technology and Management, 6(4), 54 (1996).
- Seppen, J.J.: "The fuel for the bus engine of the future: natural gas, propane, DME or diesel", in 1997 Windsor Workshop on Transportation Fuels, 1 (1997).
- OAAT Alternative Fuel Vehicle Program (<http://www.ott.doe.gov/>).
- Review of the Research Program of the partnership for a new generation of vehicles, 4th report, National Academy Press (1998).
- DME Newsletter, <http://www.automotive.tno.nl/icengines/html/lob/dme4.html>.
- Ogawa, T., Ono, M., Mizuguchi, M., Tomura, K., Shikada, T., Ohno, Y. and Fujimoto, K.: "New clean fuel from coal-direct DME synthesis from hydrogen and carbon monoxide", in Proceedings of the 14th International Pittsburgh Coal Conference (1997).
- Eleisch, T.H. and Meurer, P.C.: "Consider the DME Alternative for Diesel Engines", Fuel Technology & Management, July/August, 54 (1996).
- Parameswaran, V.R., Lee, S. and Wender, I.: "The role of water in methanol synthesis", Fuel Science and Technology Int'l, 7(7), 899 (1989).
- 조순행 외: "III-1. Production of raw chemicals from by-product gas", 공해저감기술개발(석유화학공장), 한국에너지기술연구소 보고서 KIER-981351, 233 (1998).
- Klier, K., Herman, R.G., Feely, O.C., Johansson, M.A. and Menszak, J.: DOE/PC/90044, 734-Sep. 27 (1993).
- Guo, J., Niu, Y. and Zhang, B.: "The effect of catalyst ratio on catalytic performance in liquid phase dimethyl ether process", Proceedings of the 14th International Pittsburgh Coal Conference Proceedings (1997).
- Gogate, M.R., Lee, S., Foss, A. and Kulik, C.J.: "A single-stage, liquid-phase dimethyl ether synthesis process from syngas III. dual catalyst growth, deactivation, and activity conservation studies", Fuel Science and Technology Int'l, 9(8), 949 (1991).
- Sofianos, A.C. and Scrull, M.S.: "Conversion of synthesis gas to dimethyl ether over bifunctional catalytic systems", Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2372 (1991).
- Lee, S., Gogate, M.R. and Kulik, C.J.: "A single-stage, liquid-phase dimethyl ether synthesis process from syngas II. Comparison of per-pass syngas conversion, reactor productivity and hydrogenation extent", Fuel Science and Technology Int'l, 9(7), 889 (1991).