

## 천연가스를 이용한 DME 합성 고정층 촉매 반응기 해석

이 신 범 · 안 성 준 · 조 병 학<sup>\*</sup> · 조 원 일<sup>\*</sup> · 백 영 순<sup>\*</sup> · 박 달 근 · <sup>†</sup>윤 인 섭<sup>\*\*</sup>

서울대학교 응용화학부

<sup>\*</sup>한국가스공사 연구개발원

<sup>\*\*</sup>서울대학교 화학공정신기술연구소

(2004년 6월 30일 접수, 2004년 10월 8일 채택)

## Analysis of Fixed Bed Reactor for the synthesis of DME from METHANE

Shin Beom Lee · Sung Joon Ahn · Byoung Hak Cho<sup>\*</sup> · Won Il Cho<sup>\*</sup> ·  
Young Soon Baek<sup>\*</sup> · Dal Keun Park and En Sup Yoon<sup>\*\*</sup>

*School of Chemical Engineering, Seoul National University*

*<sup>\*</sup>LNG Technology Research Center*

*<sup>\*\*</sup>Institute of Chemical Processes, Seoul National University*

*(Received 30 June 2004 ; Accepted 8 October 2004)*

### 요 약

최근 디젤연료대체용으로 각광을 받고 있는 DiMethylEther(DME)를 천연가스로부터 얻어지는 합성가스를 이용하여 직접 생산하는 1단계법의 고정층 촉매 반응기를 시뮬레이션하였다. 그 결과 과잉냉각시 반응기의 온도가 떨어져서 전체적인 반응이 둔화되며, 강제 냉각을 하지 않을 경우 급격한 온도상승으로 인해 역시 반응효율이 떨어지게 된다는 것을 알 수 있었다. 또한, 냉각효과 및 반응물의 공간속도 및 반응물의 온도등의 조건에 따른 최적 운전조건을 수립할 수 있었다.

**Abstract** - We study on and simulate the behavior of one-step fixed bed reactor which synthesize DiMethylEther(DME) from Methane. At last, we know that reaction is decreased in case of excess and no cooling because the temperature of reactor is decreased or increased seriously. Also, we study on optimizing the reactor so that we know the optimized operation condition according to cooling effect, space velocity of reactant and temperature of reactant, etc.

**Key words** : fixed bed reactor, dimethyl ether, DME

### 1. 서 론

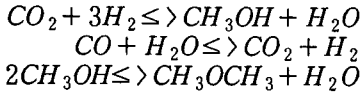
DiMethyl Ether(DME)는 최근 들어 디젤연료의 대체용도로서 각광을 받으면서 대량생산을 위해서 기존의 2단계법이 아닌 1단계법의 연구가 진행되고 있으며, 이를 위한 반응기 및 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그

러나 1단계법을 통한 DME생산의 경우 심한 발열반응이므로 이를 제어하기 위한 반응기의 해석이 필수적이다. 이에따라 본 연구에서는 시뮬레이션을 통해서 1단계법 DME생산 반응기의 거동을 이해하고 최적운전조건을 추정해 보고자 한다.

## 2. 이론

### 2.1. 반응식 및 반응속도식

천연가스로부터 DME 제조공정을 모사하기 위한 화학반응식은 다음과 같다.



현재까지 발표된 1단계법으로 DME를 제조하기 위한 여러방법이 있으나 그 반응메커니즘을 살펴보았을때, 위의 세가지 반응의 조합으로 표시가 가능하며, 따라서 본 연구에서는 위의 세 반응식을 사용하여 시뮬레이션을 진행하였다.

위 반응식에 따른 반응속도식은 다음과 같다.

$$r_{CO_2hydrogenation} = \frac{k_1(f_{H_2}f_{CO_2})[1 - (1/K_{eqm1})(f_{CH_3OH}f_{H_2O})/(f_{CO_2}f_{H_2}^3)]}{(1 + K_2(f_{H_2O}/f_{H_2}) + \sqrt{K_3f_{H_2} + K_4f_{H_2O}})} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} dHr &= -49.47 \text{ kJ/mol} \\ r_{RWGS} &= \frac{k_2f_{CO}[1 - K_{eqm2}(f_{CO}f_{H_2O}/f_{CO_2}f_{H_2})]}{1 + K_2(f_{H_2O}/f_{H_2}) + K_3\sqrt{f_{H_2}} + K_4f_{H_2O}} \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dHr &= 41.17 \text{ kJ/mol} \\ r_{MeOHdehydration} &= \frac{k_6K_{eqm3}^2[C_{CH_3OH}^2 - (C_{H_2O}C_{DME}/K_{eqm3})]}{1 + 2\sqrt{K_{eqm3}C_{CH_3OH} + K_{H_2O}C_{H_2O}}} \quad (3) \end{aligned}$$

$$dHr = -21.003 \text{ kJ/mol}$$

무척 심한 발열반응임을 알 수 있으며, 이 반응식을 사용하기 위한 각종 파라미터는 다음과 같다.

Table 1. Parameter.

	A(i)	B(i)	parameter
k1	1.65	36696	4846.92537
K2	3.61E3	0	3610
K3	0.37	17197	15.61050021
K4	7.14E-11	124119	38.34028362
k5	1.09E10	-94765	12.06876023
Keqm1			1.23622E-05
Keqm2			52.015
Kch3oh	7.9E-4	70500	3633.132926
k6	3.7E10	-105000	4.416718591
Kh20	0.084	41100	643.3761003
Keqm3			59429.21586

$$parameter = A(i)\exp(B(i)/RT)$$

### 2.2. 반응기

이러한 1단계반응을 적용하기 위한 반응기로서는 유동층 액상 반응기, 고정층 기상 반응기등, 다양한 형태의 반응기가 고려될 수 있다. 고정층 기상반응기의 경우 제작 및 운전, 차후 스케일업시 유리할 수 있으며 이러한 반응기설계시 발열반응임을 고려하여 여러개의 튜브를 가진 Shell&Tube타입의 반응기를 설계하는 것이 보통이다. 따라서 본 연구에서는 7개의 튜브를 가진 고정층 기상 반응기를 모사해보고자 하였다.

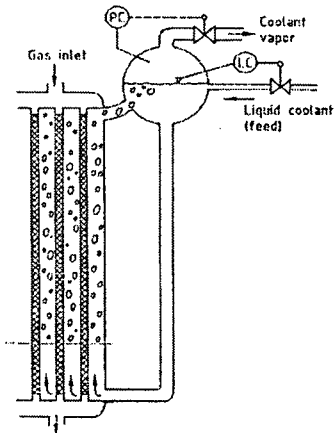


Fig. 1. Shell&Tube type Reactor.

반응물이 반응기 상단에서 촉매가 충전되어 있는 튜브로 들어가고 반응기 하단으로 빠져나오는 형태이며, 이를 냉각하기 위한 냉각수는 반응기 아랫부분에서 윗부분으로 쉘을 통해 순환하는 CounterCurrent냉각 방식이다.

### 2.3. 촉매표면과 반응가스사이의 열전달

본 연구에서 고려한 촉매의 경우 메탄올 생성을 위한 촉매인 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>합성 촉매와 DME생성을 위한 r-Alumina의 두가지 촉매가 적정비율로 혼합되어 반응기내에 충전되어 있는 형태의 반응기를 모사하였다.

이러한 촉매의 표면과 튜브내의 반응물유체의 온도를 분리하여 고려하면, 촉매(T<sub>p1</sub>, T<sub>p2</sub>)와 반응물유체(T<sub>f</sub>)간의 열전달계수 h를 사용하여 열전달량을 계산하여야 하며, 반응물유체(T<sub>f</sub>)와 냉각수(T<sub>0</sub>)간의 총괄열전달계수 U를 별도로 계산하여 각각의 열전달효과를 고려해 주어야 한다.

Particle Reynolds수와 Prantl수를 이용하여 Nusselt수를 구한 후 이를 통해서 촉매와 반응물유체간의 열전달 계수를 구한다.

이에따라, 촉매표면에서의 반응에 따른 에너지수지를 컴퓨터를 이용한 수치해석에 적합하게 수립하면 다음과 같다.

$$\sum_i r_i \Delta H_r g_{cat} = h_r A (T_{pl} - T_f)$$

위의 식에서  $r_i$ 는 각 반응의 반응속도이며,  $\Delta H_r$ 은 해당 반응의 반응엔탈피이고,  $g_{cat}$ 는 반응속도식(mol/g<sub>cat</sub> h)에 따른 촉매의 질량이다. 즉 좌변은 반응에 따른 발열을 고려한 항이다. 우변을 보면  $h_r$ 은 반응튜브내의 열전달막계수이고  $T_{pl}-T_f$ 는 온도변화이다. 따라서 우변은 발생한 열에 따른 해당 단의 온도상승을 고려한 항이 된다.

이렇게 되면 반응속도 계산 후 발생한 열을 계산하고 이에 따라  $T_{pl}$ 을 계산하여 이에 따라 다시 반응속도를 계산하는 방식으로 수치해석을 진행하면 해당 조건에서의 촉매 표면온도의 계산이 가능하다.

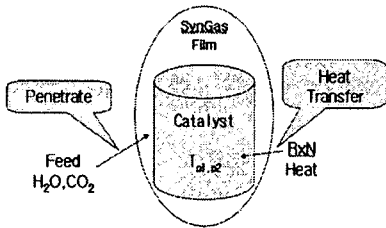


Fig. 2. 촉매표면의 열 및 물질전달.

**2.4. 반응가스의 촉매표면으로의 물질전달**

반응속도의 경우 유량이 크고 반응이 느릴 경우 Reaction Control이지만 유량이 적고 반응속도가 빠를 경우 feed의 물질전달에 의해 반응속도가 결정될 수가 있다. 이것이 Mass Transfer Control 단계인데 촉매표면에서의 열전달을 고려하여 수치해석을 진행하려고 하면 그 과정에서 물질전달의 고려를 통한 비이상적인 발산의 역제가 필수적이다.

DME반응기내 촉매표면에서의 물질전달속도는 촉매의 표면에 H<sub>2</sub>와 CO의 합성가스로 이루어진 얇은 Film에 해당 Feed가 침투하는 속도

를 계산하여 각 반응속도식에 적용하였다. 물질전달계수는 Sherwood, Reynolds, Schmit의 세 무차원군을 통해서 계산을 하였으며 침투물질 A와 Base인 B와의 확산계수를 구하여 전체 물질전달을 고려하였다.

**2.5. 냉각수유체와 반응기벽면과의 열전달**

실제 반응기내에는 촉매가 충전되어 있고, 통상적으로 촉매의 열전도도는 가스의 열전도도보다 훨씬 크므로 촉매의 영향을 무시할 수 없다. 따라서 촉매의 영향을 고려한 경우와 그렇지 않은 경우로 나누어 비교모사를 진행하였다.

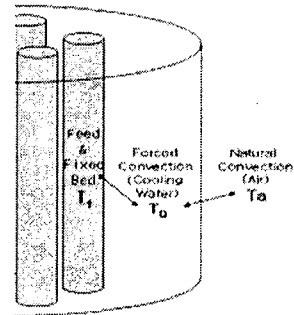


Fig. 3. 반응물과 냉각수간의 열전달 고려.

이에따라 튜브내 유체와 냉각수간의 에너지수지를 세우면 다음과 같다.

$$\left( \sum_i r_i \Delta H_r g_{cat} - UA(T_f - T_0) \right) = C_p fluid n_{mol} \Delta T_f$$

좌변항의 첫 항은 반응에 따른 반응열을 표현한 항이며, 다음 항은 냉각수 혹은 공기와외 강제대류 혹은 자연대류로 인한 열손실을 표현한 항으로서  $T_0$ 는 냉각수의 온도를 나타내며 자연대류일 경우는 공기의 온도를 나타낸다. 따라서 좌변의 항은 유체의 온도변화에 기여할 수 있는 총 열량을 나타낸다. 또한 우변항은 좌변항의 열량에 따른 유체의 온도변화를 나타내는 항이다.

또한, 반응기 튜브내에 촉매가 충전되어 있을 경우, 고체촉매의 열전도특성이 반응가스보다 월등하므로 이를 통한 열전달효과를 무시할 수 없다. 따라서 이를 적용한 다음의 식을 사용하여 촉매가 튜브내부의 열전달막계수에 미치는 영향을 고려해보았다.

$$h = \left( \frac{1}{h_r + 2k_{ow}^o/d_p + \alpha_w C_{pg} \rho_g u_o} + \frac{1}{h_{packet}} \right)$$

$$h_{packet} = 1.13 \left( \frac{k_o^o \rho_a (1 - \epsilon_{mf}) C_{pa}}{\tau} \right)^{0.5}$$

$$k_{ow}^o = \epsilon_w k_g + (1 - \epsilon_w) k_s \left( \frac{1}{\omega_w (k_w/k_g) + 1/3} \right)$$

$$k_o^o = \epsilon_{mf} k_g + (1 - \epsilon_{mf}) k_s \left( \frac{1}{\phi_b (k_w/k_g) + 2/3} \right)$$

$\alpha_w = 0.05$ ,  $h_r(\text{radiation}) = 0$

위의 식에서 ks, kg는 각각 촉매와 가스의 열전도도이며, ε으로 표기된 것은 촉매의 공극률을 나타낸다. 또한, 위의 식을 실제 시뮬레이션에 적용함에 있어서 복사열의 효과는 무시하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 반응기 거동 해석

위의 이론들을 이용하여 C++를 통한 시물레이션 결과를 제작하여 촉매의 활성과 열전달조건에 따른 반응기현상을 모사를 통해 추정해보았다.

#### [촉매활성 100%, 냉각수 강제대류]

우선 반응기의 이상적인 운전을 보여주고 있는 촉매활성 100%와 냉각수를 통한 강제 냉각의 경우이다.

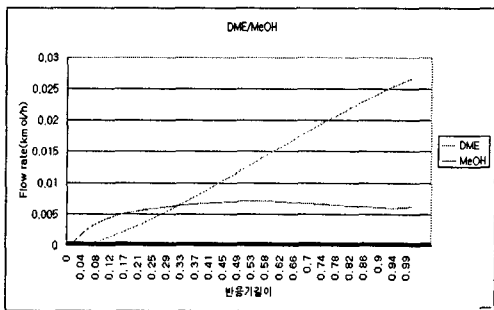


Fig. 4. Flow Rate Profile.

반응기 길이에 따른 유량분포이다. 초기 MeOH가 생성되지만 이내 Dehydration이 일어나서 DME가 생성되며, 생성된 MeOH가 지속적으로 DME로 전환됨에 따라 MeOH의 유량은 거의 일정하나, DME의 유량은 계속해서 증가함을 알 수 있다.

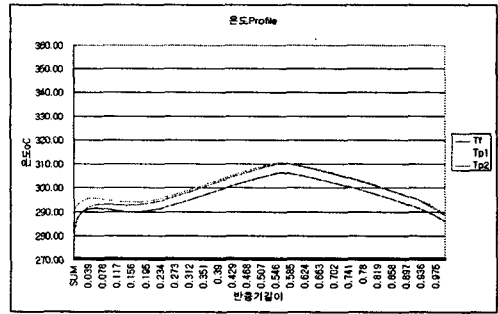


Fig. 5. Temperature Profile.

반응기 길이에 따른 온도분포이다. 전체적으로 280℃~310℃의 분포를 보여주고 있으며, 특히 온도 가 상승하거나 내려가는 모습은 보이지 않고 있다.

#### [촉매활성 30%, 강제대류]

냉각수를 통한 강제 냉각이 계속해서 이루어지고 있으나, 반응기 내의 촉매가 활성을 잃어서 30%활성이라 가정하고 모사한 결과이다.

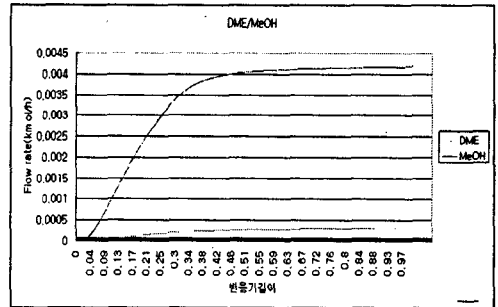


Fig. 6. Flow Rate Profile.

MeOH가 초반에 생성되었으나, DME반응이 활성을 잃음에 따라서 거의 DME로 전환이 이루어지지 않으며 이에따라 MeOH반응도 둔화되어 전체적으로 반응이 되지 않는 결과를 보여준다.

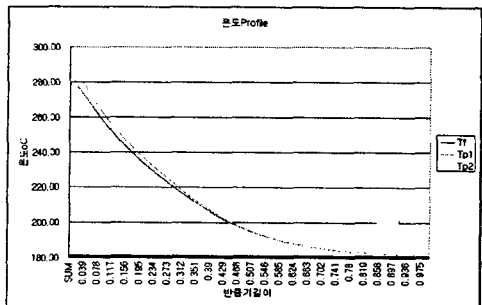


Fig. 7. Temperature Profile.

온도프로파일을 보면, 위의 결과가 반응기 길이에 따라 온도가 급격히 하락한 결과임을 알 수 있다. 활성을 잃었기 때문에 반응이 둔화되어 반응열의 생성이 줄어들었는데도 100% 활성인 경우와 같이 냉각을 해주었기 때문에 전체적인 반응이 둔화된 것이다.

**[촉매활성 100%, 자연대류]**

촉매가 100%활성을 가진 상태에서 냉각을 하지 않았을 경우이다.

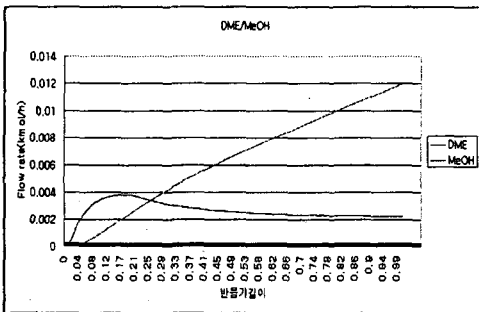


Fig. 8. Flow Rate Profile.

유량프로파일을 살펴보면, 초기 MeOH가 생성되면서 DME반응이 연쇄적으로 일어나고 있지만, 초기 DME반응이 강제냉각조건일때보다 급격히 일어나면서 MeOH반응이 좀더 급히 줄어드는 모습을 볼 수 있다. 그러나, 이후 반응기 온도상승으로 인해 전체적인 전환율은 줄어든 모습을 보이고 있다.

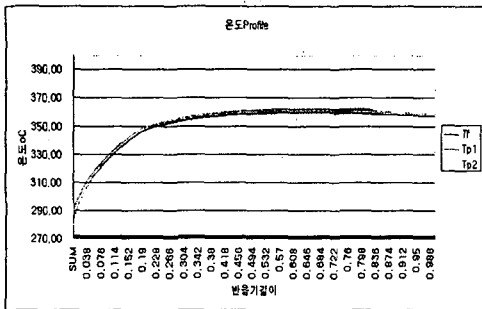


Fig. 9. Temperature Profile.

온도프로파일에는 약 360°C까지 반응기 온도가 상승함을 알 수 있다. 현재의 결과는 온도상승으로 인한 촉매의 비활성화를 감안하지 않은 것이며 따라서, 이 정도의 온도 상승이 발

생했을 때 일어날 수 있는 촉매의 비활성화를 감안한다면, 수율이 더욱 낮아질 것으로 예상된다.

**[촉매활성 30%, 자연대류]**

촉매활성이 떨어진 상태에서 냉각을 하지 않았을 경우이다.

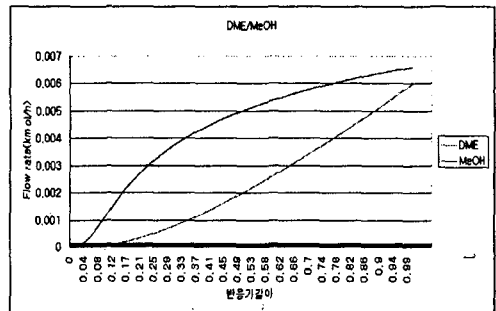


Fig. 10. Flow Rate Profile.

유량프로파일은 전체적으로 반응이 둔화된 모습을 보여주고 있으며, 현재의 반응기 길이가 짧음을 앞서 결과와의 비교를 통해 알 수 있다.

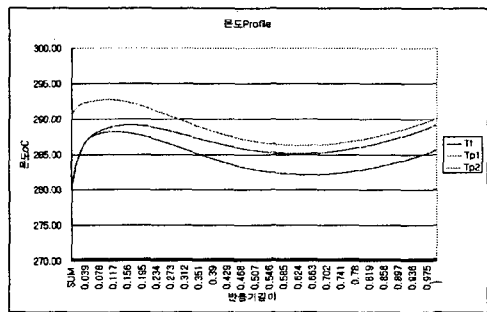


Fig. 11. Temperature Profile.

온도 분포는 전체 반응기 길이에 따라 크게 변함없이 일정한 모습을 보여주고 있다. 이는 반응이 둔화되어 있을 때는 강제냉각없이 자연냉각만으로도 반응기의 정상운전이 될 수 있음을 보여주는 것이다.

**[촉매활성 100%, 강제대류, 촉매영향고려]**

본 결과는 촉매를 통한 열전달의 효과를 고려한 것으로서 촉매의 열전도도 고려를 통해

튜브내부의 열전달막계수가 커지게 되고, 그에 따라 전체적인 열전달효율이 좋아진 상황에서 시뮬레이션 한 것이다.

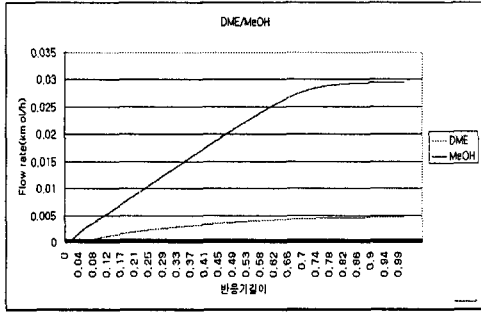


Fig. 12. Flow Rate Profile.

열전달 효율이 좋아졌기 때문에 상대적으로 파인닝각인 [촉매활성 30%, 강제대류]의 경우와 비슷함을 알 수 있다. 이는 고체 촉매가 충전되어 있을 경우, 반응기의 냉각설계조건에 큰 영향을 미칠 수 있음을 보여주는 것이다.

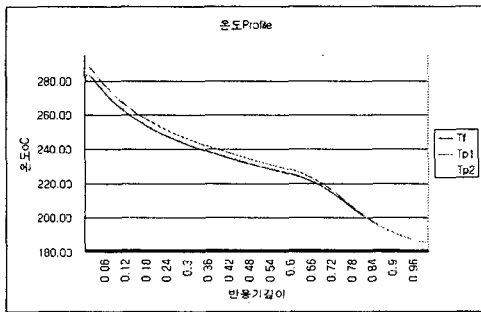


Fig. 13. Temperature Profile.

### 3.2. 반응기 최적 운전조건 수립

현재의 운전조건은 Feed 선속도 0.73m/s, 냉각수유체선속도 0.05m/s, H<sub>2</sub>:CO비율 1.8, 온도 280℃, 압력 50기압, 메탄올생성촉매와 탈수촉매의 비율은 4:1의 비율이다. 본 부분에서는 이러한 운전조건이 최적인지 시뮬레이터를 통한 Parametric Study를 통해서 그 값을 찾고자 한다.

(1) GHSV(Gas Hourly Space Velocity) Study  
우선은 촉매활성을 알 수 없으므로 Effectiveness Factor를 0.75로 잡고 연구를 진행하였다. 일단 GHSV와 냉각수선속도와와의 관계가 민감하므로 GHSV를 500hr<sup>-1</sup>씩변화시켜 500~10000hr<sup>-1</sup>까지의 데이터를 얻었으며, 이중

가장 좋은 결과를 보인 GHSV를 5000hr<sup>-1</sup>의 경우로 고정시켜놓고 냉각수선속도를 0.005~0.06m/s까지 0.005씩 변화시키면서 데이터를 얻었다. 이 경우 0.009m/s에서 가장 좋은 결과를 얻었으며, 이에 따라 다시 냉각수선속도를 0.009m/s으로 고정해놓고 GHSV를 변화시키면서 얻은 결과에서는 1000hr<sup>-1</sup>에서 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 이에 따라 다시 한번 냉각수선속도를 변화시키면서 얻은 결과는 0.01m/s에서 가장 좋은 결과를 얻었다. 다음은 0.009m/s으로 냉각수선속도를 고정시켜놓고 얻은 GHSV에 따른 결과 값의 변화이다. 결과값은 각각 CO Conversion, DME Yield, 그리고, DME Productivity(mol/kgcath)를 통해서 모니터 하였으며, DME Productivity가 최대가 되는 조건을 찾았다.

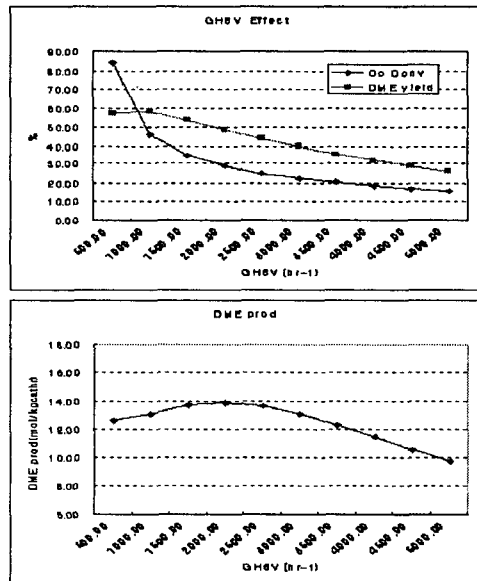


Fig. 14. GHSV Study.

위의 결과에서 볼 수 있듯이 GHSV가 낮아질수록 체류시간이 길어지므로 전환율은 올라가지만, DME의 생산성으로 보았을때는 약 1000hr<sup>-1</sup>~2000hr<sup>-1</sup>에서 가장 좋은 결과를 보임을 알 수 있다. Productivity의 경우 촉매질량당이므로 Feed의 Space Velocity에 따라서 크게 변할 이유가 없지만, 지금의 연구에서는 냉각이 일정하게 이루어지고 있는 경우이므로 반응열보다 냉각이 클 경우 반응기가 냉각되면서 반응이 줄어들기 때문에 위와 같이 Space Velocity에 따라 Productivity가 영향을 받게 된다.

(2) 냉각유체 선속도 Study

Shell을 통해 흐르는 냉각수의 유속을 조절함으로써 강제 냉각정도를 조절한 것이다.

해당 GHSV조건에서 최적의 냉각수유체선속도를 계산하면 위와같이 나오는데, 약 0.01m/s에서 최적의 모습을 보여주며, 증가할수록 과잉냉각되어 전환율과 생산성이 모두 떨어지며, 반대로 너무 낮아도 반응기 온도상승으로 인해 수율이 낮아짐을 알 수 있다.

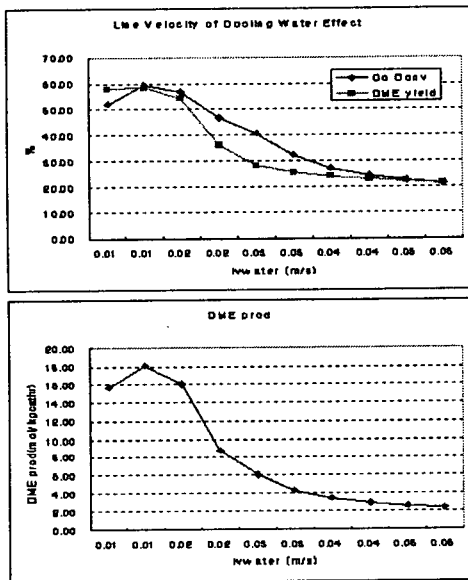


Fig. 14. 냉각유체 선속도 Study.

(3) Feed Temperature Study

아래의 결과는 온도에 따른 영향을 고려한 것이다. 앞서 교체된 GHSV 1000hr<sup>-1</sup>과 냉각수유체선속도 0.01m/s를 적용한 것이며, 나머지 조건은 초기조건을 그대로 사용한 것이다. 온도에 따른 영향은 위의 그래프와 같이 낮은 온도에서 반응이 둔화되는 모습이며, 일정온도 이상에서는 최적온도인 270℃에서와 그리 큰 차이가 없는 모습을 보여주고 있으나, 이는 냉각수가 일정하게 반응열을 식혀주고 있기 때문이며, 또한 실제로는 온도가 300℃를 넘어갈 경우 반응기 앞부분의 반응밀도가 높은 지역에서의 촉매의 비활성화가 예상되므로 이를 감안하면 온도가 일정이상 높아진다면 본 시뮬레이션보다 더욱 수율이 낮아질 것이 예상된다.

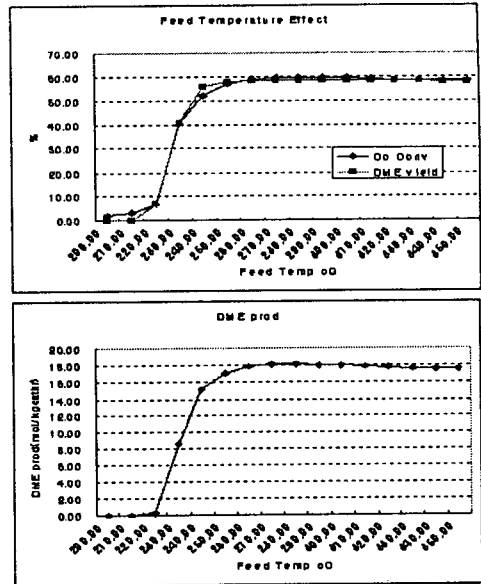


Fig. 15. Temperature Study

(4) H<sub>2</sub>:CO Ratio Study

아래의 경우는 Feed의 수소와 일산화탄소의 비율에 따른 변화를 연구해본 결과이다. 비율이 2.3에서 최적으로 나오지만, 1.4이상이면 상대적으로 큰차이를 보이고 있지 않다. 다만, 1.4이하일 경우 수율에서 상대적으로 급격히 저하됨을 알 수 있다.

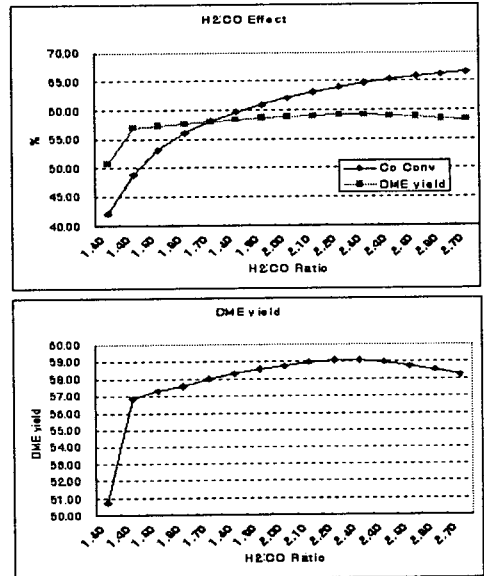


Fig. 16. H<sub>2</sub>:CO Ratio Study.

(5) 메탄올생성촉매&탈수촉매 비율 Study  
 촉매의 비율에 있어서는 초기운전조건대로 메탄올 생성촉매:탈수촉매=4:1 즉 0.8일때가 가장 좋은 결과를 보여주고 있으며 탈수촉매를 더 많이 넣을 경우 상대적으로 DME Yield의 비율은 올라가나 Conversion 자체가 낮아지므로 결과적으로 더 좋지 않은 결과를 보여주고 있다.

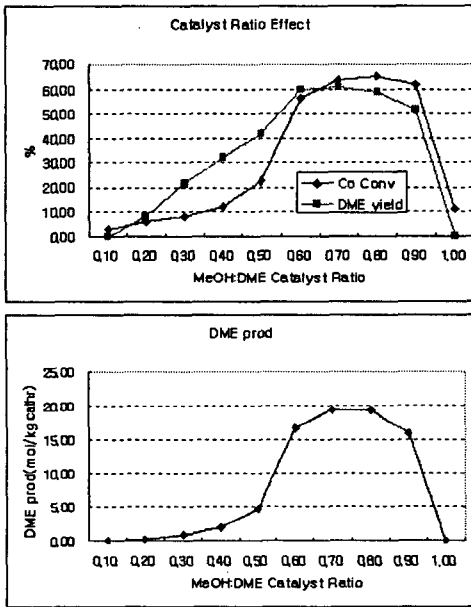


Fig. 17. Catalyst Ratio Study.

### 3.3. 토의

시뮬레이션을 통해서 1단계법을 적용한 반응기의 운전에 있어서 심한 발열반응으로 인해 반응기의 온도제어가 상당히 중요한 변수임을 알 수 있었으며, 촉매의 활성이 변화함에 따른 반응열의 발산 정도에 따라서 강제냉각정도를 적절히 조절하여 반응기 온도를 제어해줄 필요가 있다. 만약 반응기가 과잉냉각될 경우 반응기 온도하락으로 인해 전체적인 반응이 둔화되며, 냉각을 차단하여 반응기 온도가 급격히 상승할 경우에도 전체적인 수율이 낮아지며, 촉매의 비활성화에 대한 우려가 생길 수 있다. 또, 이러한 적절한 열전달해석에 있어서 고정층 촉매가 충전되어 있을 경우 촉매를 통한 열전달이 상당히 중요한 요소로 작용함을 알 수 있으며, 특히 본 반응기 해석에서와 같이 다관형 반응기에 있어서는 각 튜브의 지름이 작음으로 인해 상대적으로 촉매의 지름과 튜브의 지름의

비율이 4보다 작을 경우가 생길 수 있기 때문에 이의 정확한 해석의 중요성이 더욱 부각됨을 알 수 있다.

또한, Parameter Study를 통해서 GHSV  $2000\text{hr}^{-1}$ , 냉각수유체선속도  $0.01\text{m/s}$ , Feed 온도  $270^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}$  Ratio 2.3, 메탄올생성촉매/탈수촉매 비율 4.0을 얻었으며, 이때 운전결과로 CO Conversion 65.3%, DME Yield 59%, DME Productivity  $19.29\text{ mol/kgcathr}$ 를 얻을 수 있었다.

## 4. 감사

본 연구에 도움을 주신 한국가스공사 연구개발원, BK21 화공사업단에 감사드립니다.

## 참고 문헌

- [1] Martyn V. Twigg "Catalyst Handbook" 2nd. Wolfe
- [2] Daniel R. Stull, Edgar F. Westrum, Jr, Gerard C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds" John Wiley & Sons Inc.
- [3] Daizo Kunii, Octave Levenspiel, "Fluidization Engineering", 2nd, Wiley
- [4] Cengel, "Heat Transfer A Practical Approach", McGrawHill
- [5] Welty, Wicks, Wilson, "Fundamental of Momentum, Heat and Mass Transfer", 3rd, Wiley
- [6] X.D.Peng, A.W.Wang, B.A.Toseland, and P.J.A.Tijm, "Single-Step Syngas-to-Dimethyl Ether Processes for Optimal Productivity, Minimal Emissions, and Natural Gas-Derived Syngas", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 1999, 38, 4381-4388
- [7] K.L.Ng, D.Chadwick, B.A.Toseland, "Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas", *Chemical Engineering Science*, 54, 1999, 3587-3592
- [8] Gorazd Bercic, Janez Levec "Intrinsic and Global Reaction Rate of Methanol Dehydration over  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Pellets", *Ind.Eng.Chem.Res.* 1992, 31, 1035-1040
- [9] Oliver Bey, Gerhart Eigenberger, "Gas Flow and Heat Transfer through catalyst filled tubes", *Int.J.Therm.* 2001, 40, 152-164