멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 15, No. 4 December, 2005, 330-337

Silica막 반응기를 이용한 Dimethyl Ether 합성에 관한 연구

서 봉 국† · 윤 민 영 · 이 규 호

한국화학연구원 분리막다기능소재연구센터
(2005년 11월 18일 접수, 2005년 12월 16일 채택)

Study on Synthesis of Dimethyl Ether Using Silica Membrane Reactor

Bongkuk Sea†, Min-Young Youn, and Kew-Ho Lee

Membranes and Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea
(Received November 18, 2005, Accepted December 16, 2005)

요 약: 250°C의 고온에서 수증기 선택 투과 특성을 가지는 silica 막을 메탄올 탈수에 의한 dimethyl ether (DME) 합성 반응에 분리막 반응기로 적용하였다. Silica 전구체로서 tetraethoxysilane (TEOS)을 이용하여 초음파 분무 열분해 및 기상화학 증착법(CVD)법 등에 의해 다공성 스테인레스 스틸(SUS)에 silica 막을 합성하였다. CVD법에 의해 합성한 silica막의 수증기 투과도 및 메탄올에 대한 분리계수 상관관계 trade-off 선이 열분해 silica 막보다 높이 존재하였다. 수증기 투과도가 1.2×10^{-7} mol · m^{-2} · s^{-1} · Pa^{-1} 이상이고, 메탄올에 대한 분리계수가 10 이상의 성능을 가지는 분리막 반응기에 대해서 기존 반응기 대비 20% 이상 메탄올 전환율이 향상되었다. 고온 수증기 선택성 silica 막이 메탄올 탈수 반응에 의해 생성되는 수증기를 제거함으로서 촉매 활성 저하를 억제하여 반응 전환율을 개선시키는 막 반응기로서의 효과를 확인할 수 있었다.

Abstract: Water selective silica membranes were prepared for use as membrane reactor for synthesis of dimethyl ether (DME) by methanol dehydration. Silica membranes formed on a porous SUS tube by ultrasonic spray pyrolysis (USP) and chemical vapor deposition (CVD) using tetraethoxysilane (TEOS) as precursor. The CVD-derived membranes formed higher level of trade-off line between water permeance and water/methanol selectivity than that of the USP-derived membranes. The membrane reactor possessing water permeance of 1.2×10^{-7} mol · m^{-2} · s^{-1} · Pa^{-1} and water/methanol selectivity of 10 exhibited increase in methanol conversion of about 20% comparing to conventional reactor system. These findings led us to conclude that the dehydration membrane reactor simultaneously separating the water vapour produced in the reaction zone was effective in increasing the reaction conversion.

Keywords: *silica membrane, membrane reactor, methanol dehydration, dimethyl ether, water/methanol separation*

1. 서 론

분리막 기술은 저 에너지 소비형 분리정제 기술로써 환경 및 에너지 산업, 화학산업, 생물산업, 반도체 산업 등 넓은 범위에서 응용 가능한 기술로써 전세계적인 개발과 산업분야의 활용이 시도되고 있다. 최근 반응과 분리공정을 결합하여 반응효율을 크게 향상시킬 수 있는 막 반응기의 개발에 관심이 높아지고 있으며, 반응과 분리를 동시에 수행할 수 있는 막 반응기를 도입하면 생성물이 분리막을 이용하여 선택적으로 제거됨으로서, 열역학적 평형을 뛰어넘는 전환율과 부반응물(by-product) 억제에 의한 반응 효율을 향상시킬 수 있다. 반응 효율을 크게 증대시킬 수 있는 막반응기 개발이 활발해짐에 따라 화학공정에 분리막 기술의 응용 범위를 확대시키기 위해서 장기 안정성과 고선택 투과성을 갖는 막 소재의 개발과 이 소재를 이용한 분리막 제조 기술의 개발이 중요하다.

반응과 분리 효율의 향상을 목적으로 반응과 분리를 동시에 수행하는 분리막 반응기 시스템에 관한 연구가 유럽과 미국을 중심으로 많은 연구자들에 의해 꾸준히 발표되고 있다. 그 중에서도 천연가스 활용을 위한 메

†주저자(e-mail : bksea@krict.re.kr)

탄으로부터 합성가스 생산에 있어서, 생성물 제거를 위한 수소 선택 투과막 및 반응물 제어를 위한 산소 선택 투과막에 관한 연구가 증가하는 추세다. 또한, 메탄의 CO_2 reforming도 관심을 끌고 있다. 사용되는 분리막은 주로 탈수소용으로 Pd막, perovskite-type 산소 투과막, zeolite막 등이 있으며, 관련 분리막 반응기 내에서의 반응 분리 현상 규명을 위해 전산모사를 통한 이론적 연구도 진행되고 있다[1].

전형적인 촉매 반응기나 여러 합성 공정에서의 막 반응기는 전환율이나 선택도를 높이기 위하여 탈수소화 반응이나 탈수 반응에 적용될 수 있다. 이 중 탈수소화 반응에 막 반응기를 적용한 연구들이 총설 논문을 비롯하여 여러 건 보고되고 있다[2-5]. Barbieri 등은 메탄올의 수증기 개질 반응에서 촉매 막 반응기를 적용하여 탈수소화시키는 연구를 진행한 바 있고[4], Ziaka 등은 고온에서 프로판의 탈수소 반응을 위하여 촉매 막 반응기를 이용하는 연구를 진행하였다[5]. 탈수소화 반응에 적용된 막 반응기에 대한 연구와 비교할 때 탈수 반응에 막 반응기를 적용한 연구는 그다지 많이 이루어지지 않은 상황이다. Lu 등은 γ-Al_2O_3 촉매 막 반응기에서 1-butanol의 탈수반응 반응에 대해 연구하였고[6], Salomon 등은 MTBE 합성시 제올라이트 막을 막 반응기에 적용하여 수증기를 제거함으로써 MTBE의 수율이 향상될 수 있음을 보여주었다[7]. Struis 등은 물 선택 투과성 Nafion 중공사막을 이용하여 이산화탄소로부터 메탄올 합성하는 반응에 적용하였다[8,9]. 200°C에서 물의 투과도는 5×10^{-8} mol · m^{-2} · s^{-1} · Pa^{-1}이고, 수소 및 메탄올에 대한 물의 분리계수는 각각 20과 5 정도였다. 이 탈수막은 이산화탄소로부터 메탄올을 합성할 때 생성되는 물을 제거하는 역할을 함으로서 반응 전환율 향상에 효과적이었다고 보고하였다. Ohya 등은 수증기 선택 투과성 glass membrane을 이산화탄소의 methanation 반응에 적용하였다[10]. 분리막의 물 투과도는 250°C에서 2.1×10^{-7} mol · m^{-2} · s^{-1} · Pa^{-1}이고, 이산화탄소에 대한 분리계수는 2 정도였으며, 반응 전환율이 18% 정도 향상되었다.

본 연구에서는 미래 청정 대체연료로서 기대되는 DME (Dimethyl Ether)를 메탄올 탈수 반응에 의해 제조하는 공정에 탈수 분리막 반응기를 적용하고자 한다. DME는 청정 수송에너지로서 기존 국내 수송연료의 30% 이상을 차지하는 디젤연료 및 LPG를 대체할 청정연료로 대량 활용될 것으로 전망된다[11]. 현재까지 공업적인 DME의 생산 공정은 523~573 K에서 메탄올 탈수에 의한 DME 합성과 DME 탈수 분리 정제 공정으로 이루어져, 증류 분리 정제 공정에 많은 에너지를 소비한다.

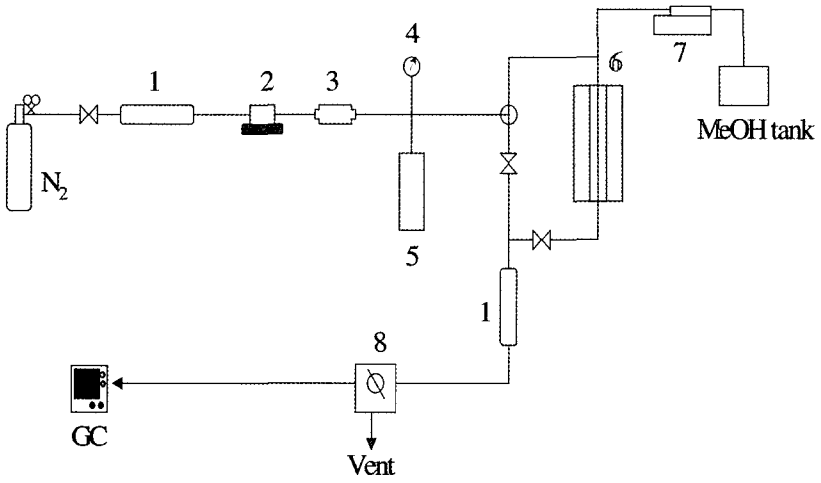
$$2CH_3OH \Rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \quad \triangle H_{298} = -23.4 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

또한, DME를 합성할 때 생성되는 수증기는 메탄올 탈수 촉매의 성능 및 수명을 저하시키는 문제가 있다[12]. 따라서 DME 제조 공정에 수증기 선택 투과형 분리막을 반응 분리 결합형 막 반응기로 적용하면, 생성되는 수증기를 반응과 동시에 제거함으로서 반응 전환율을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 메탄올 탈수 촉매의 성능 및 수명을 유지할 수 있을 것으로 기대된다. 본 논문에서는 초음파 분무 열분해법 및 기상화학 증착법에 의해 제조한 고온 수증기 선택성 silica막을 메탄올 탈수에 의한 DME 합성 반응에 탈수 막반응기로 적용하여 반응 분리 효율 개선의 효과를 보고한다.

2. 실 험

분리막 반응기로서 다공성 금속 지지체에 초음파 분무 열분해법 및 기상화학 증착법(CVD, chemical vapor deposition)으로 제조한 silica막을 이용하였으며, 제조한 막의 기본 성능을 테스트하기 위하여 물/알코올 혼합물에 대해 250°C에서 증기 투과 실험을 실시하였다. 분리막 제조 및 특성 평가에 관해서는 이전 연구 논문에 보고된 것과 동일한 방법으로 실시하였다[13,14].

메탄올 탈수 반응에 의한 DME 합성 실험에 사용한 촉매는 문헌 조사를 통하여 γ-alumina가 메탄올 탈수 반응의 공업적 촉매로 최적임을 확인하고 일본 Nikki Co.에서 제조 판매하는 tablet type의 γ-alumina (code No. N612N, 50-70 meshes, 직경 및 높이 3.1 mm)를 구입하여 사용하였다. 메탄올 탈수 반응은 자체 제작한 고정층 촉매 반응기를 사용하여 실시하였다. 반응장치 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 지름 1/2″, 길이 15 cm의 스테인레스 스틸 관으로 제작하였다. HPLC 펌프(Gilson, 305 pump)와 자동유량조절기(MFC)를 이용하여 반응기 상단 부위로 반응물인 메탄올과 메탄올 운반용 기체인 질소를 주입하였다. 반응



1. Line filter 2. Mass flow controller 3. Check valve 4. Pressure gauge
5. Safety valve 6. Fixed-bed reactor/ Membrane reactor 7. HPLC pump
8. Sampling valve

Fig. 1. Schematic illustration of catalytic reactor system for dimethylether synthesis from methanol.

물 공급 line과 배출 가스 line은 모두 heating band를 이용하여 120°C로 가열하여 반응물과 반응 생성물이 모두 기체상으로 이동하도록 하였으며 반응기로부터의 배출 가스는 전기 작동식 gas sampling valve가 부착된 on-line FID-GC (Donam model DS 6200)를 이용하여 1/8″ Porapak T column으로 분석하였다. 촉매는 60 mesh 크기의 γ-alumina 1 g을 석영사(quarts sand) 1 g과 혼합하여 반응기 내부에 충진한 후 반응 전에 상압 하 350°C에서 4시간 동안 N_2 가스 60 mL/min의 유속으로 환원시켜 활성화시켰다. 이와 같이 활성화시킨 촉매는 N_2 가스 분위기에서 반응 온도인 210~290°C로 각각 낮추어 온도가 안정된 후에 반응을 실시하였다.

분리막 반응기를 도입하여 반응기 내부에서 반응과 동시에 반응 혼합물인 물과 메탄올 그리고 DME로부터 물을 제거함으로서 열역학적 평형을 변화시켜 DME의 생성 비율을 높이기 위한 실험을 진행하였다. 분리막 반응기는 기존의 고정층 촉매 반응기 내부에 직경 1/4″의 다공성 스테인레스 스틸 tubing을 삽입한 double jacket형 반응기를 제작하여 사용하였다. 분리막 코팅용 substrate는 직경 1/4″의 다공성 스테인레스 스틸 tubing을 사용하였다. 이것을 20 mm의 길이로 잘라 이것의 양단에 1/4″의 스테인레스 스틸 tubing을 각각 용접하여 고정층 촉매 반응기 내부에 장착시키고 분리막 tubing 외부에 촉매를 충진하였다. 촉매 반응을 진행시켜 그 생성물의 일부가 분리막 코팅용 substrate를 선택적으로 투과시켜 고정층 촉매 반응기를 통과한 반응 생성물의 조성과 분리막 코팅용 substrate를 통과한 반응 생성물의 조성을 각각 GC로 분석하였다. 메탄올 전환율은 아래의 식에 의해 계산하였다.

$$\text{Methanol conversion [\%]} = \frac{\text{Methanol (in)} - \text{Methanol (out)}}{\text{Methanol (in)}} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 반응 조건

메탄올 탈수 반응에 의한 DME 합성 조건을 최적화하기 위해, 온도, 기체 유량 등의 변수에 대한 실험을 기존 고정층 반응기에서 실시하였다. 메탄올 전환율에 대한 반응 온도의 영향을 보기 위해 210°C, 230°C, 250°C, 270°C 및 290°C의 온도에서 각각 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응 결과 본 실험에 사용한 γ-alumina (Nikki Co, Japan) 촉매는 문헌에 보고 된 다른 촉매와 같이 250°C에서 87%의 전환율을 보여 주었으며[15], 이 온도 이상에서는 전환율의 변화가 없었다. 87%의 전환율은 평형 상수로부터 계산한 열역학

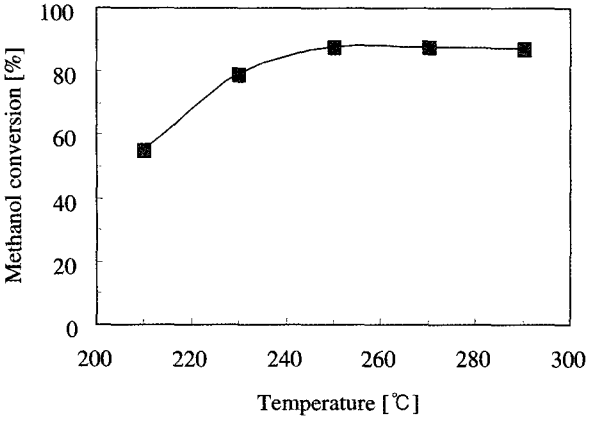


Fig. 2. Methanol conversion according to reaction temperatures in conventional packed-bed reactor.

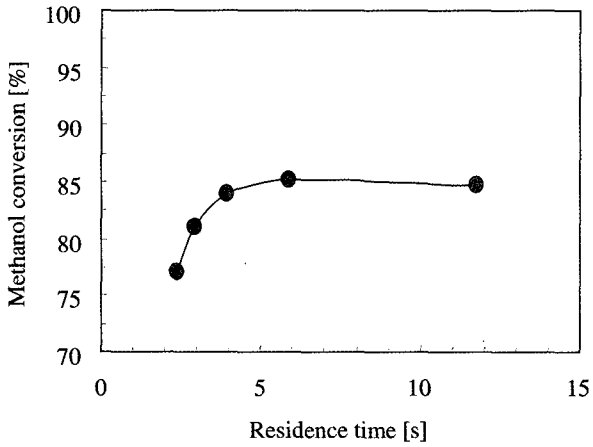


Fig. 3. Effect of resident time on methanol conversion in conventional packed-bed reactor.

적 평형 제한 수율과 일치하는 값으로서 본 촉매를 메탄올 탈수 반응에 의한 DME 제조 촉매로서 다른 촉매에 대해 손색이 없음을 알 수 있다. 또한, γ-alumina 촉매를 이용한 메탄올 탈수 반응 결과를 FID-GC로 분석한 결과 메탄올과 DME 만 검출되어, 본 실험 조건에서는 메탄올이 다른 탄화수소를 생성하는 부반응을 일으키지 않음을 알 수 있다. 따라서, 메탄올 전환율이 최고점에 도달하는 250°C에서 DME 합성 반응 실험을 실시하였다.

반응물인 메탄올 carrier gas의 유속, 즉 메탄올의 반응기내 체류시간(residence time)이 반응 전환율에 미치는 영향을 조사하였다. 메탄올의 반응기내 체류시간(resident time)은 반응기 부피(cc)에 대한 carrier gas 유속(cc/sec)의 비(sec)로 정의하여 반응 전환율에 대한

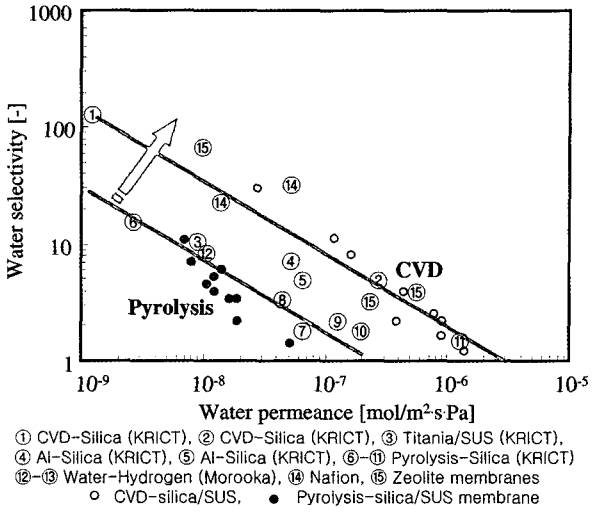


Fig. 4. Relationship between water permeance and selectivity of silica membranes.

영향을 Fig. 3에 나타내었다. 체류시간은 메탄올의 carrier gas인 질소의 유량을 변화시킴으로서 조절하였으며, 이는 반응물의 촉매에 대한 접촉시간과 밀접한 관계가 있다. 3.92 sec 이하의 짧은 체류 시간 영역에서는 체류시간의 증가에 따라 메탄올 전환율이 증가하는 경향을 보였으나, 체류시간 3.92 sec 이후에는 더 이상 전환율이 증가하지 않고 거의 일정하게 유지하였다. 반응물의 체류시간이 너무 낮으면 촉매와의 짧은 접촉 시간 때문에 전환율에 영향을 줄 수 있을 뿐만 아니라, 반응 영역의 carrier gas 분압이 커져 생성되는 수증기의 분리막 투과를 위한 분압 구배(driving force)가 감소하여 투과도가 저하될 수 있으므로, 반응기 내 메탄올 체류시간은 최대 전환율에 도달하는 시점인 3.92 sec로 고정하여 촉매 반응 실험을 실시하였다.

3.2. 분리막 반응기

메탄올의 탈수 반응에 의한 DME 합성 반응에 적용하기 위한 고온 수증기 선택성 투과 분리막으로 초음파 열분해법 및 기상화학 증착(CVD)법에 의해 합성한 silica 막의 250°C 수증기 투과도 및 수증기/메탄올 선택도를 다른 문헌 결과와 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 막의 합성 조건에 따라 수증기 선택도 및 투과도의 상관관계는 전형적인 trade-off line의 경향을 나타냈으며, 초음파 열분해 silica 막보다는 CVD silica막의 trade-off line 경향이 오른쪽 위쪽에 위치하여 보다 수증기 선택 투과성이 보다 우수한 것으로 나타났다. 이

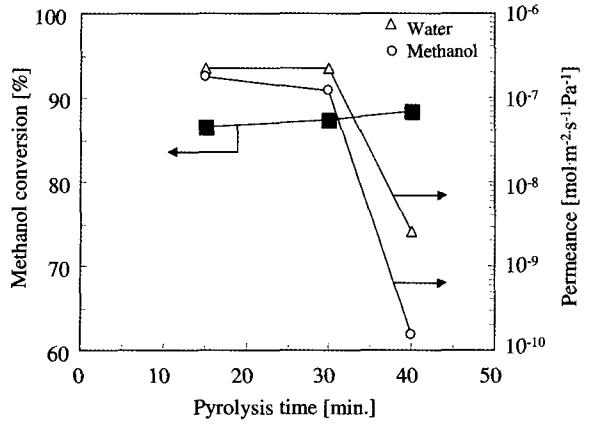


Fig. 5. Effect of pyrolysis time of silica membrane on methanol conversion.

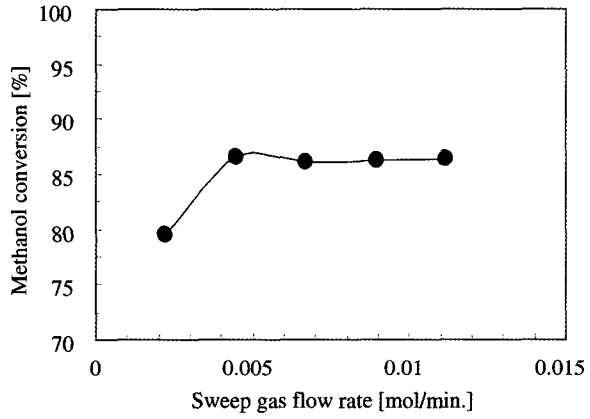


Fig. 6. Effect of sweep-gas flow rate on methanol conversion in silica membrane reactor prepared by chemical vapor deposition.

것은 합성 조건 및 방법에 따른 silica 분리막 층의 두께 및 치밀도 등의 구조적 차이에 기인한 것으로 판단되며, 그 silica 막의 morphology에 관한 연구는 이전의 논문에 이미 발표되어 있다[13,14]. CVD silica막은 1.0×10^{-7} mol · m^{-2} · s^{-1} · Pa^{-1} 이상의 수증기 투과도와 10 이상의 수증기/메탄올 분리 성능을 나타내어, 다른 문헌의 zeolite 또는 silica 등 세라믹 막과 대등한 수준 또는 그 이상의 성능을 보였다[8,9,16-18].

Fig. 5는 초음파 열분해법에 의해 합성한 silica 막의 합성시간에 따른 메탄올 전환율을 나타내었다. 위의 Fig. 4에서 나타낸 것과 같이, 열분해 합성 시간이 증가할수록 수증기 투과도는 감소하고, 메탄올에 대한 수증기 선택도는 증가한다. 따라서, 반응 전환율에 대한 분리막 반응기의 선택 투과도 성능의 영향을 알아

Table 1. Methanol Conversion According to Liquid Hourly Space Velocity

LHSV (h^{-1})	Methanol conversion (%)	
	Conventional reactor	Membrane reactor
0.15	83.9	86.9
0.36	68.0	82.5

볼 수 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 수증기 투과도 및 선택도에 따른 반응 전환율의 변화가 1~2% 내외로 매우 미미하였다. 이것은 초음파 열분해법에 의해 합성한 silica 막의 수증기 투과도가 10^{-9} mol · m^{-2} · s^{-1} · Pa^{-1} 이하 정도로 너무 낮아 반응 영역에서 생성되는 수증기를 충분히 제거하지 못함으로서 반응 전환율 개선에 효과를 발휘하지 못한 것으로 판단된다. 반응 분리 효율 향상을 위한 분리막 반응기의 역할을 충분히 발휘하기 위해서는, 반응 영역에서 생성되는 수증기를 높은 선택도로 가능한 빨리 제거해 주는 것이 필요하므로 보다 수증기 선택 투과 성능이 우수한 CVD silica 분리막을 이용하여 메탄올 탈수 반응에 적용하였다.

Fig. 6은 CVD-silica 분리막 반응기에서 메탄올 전환율에 대한 투과측 sweep-gas 유속의 영향을 나타내었다. 분리막을 투과한 수증기가 sweep-gas에 의해 어느 정도 제거되느냐에 따라 수증기 투과를 위한 공급측과 투과측 사이의 농도 구배가 달라진다. Sweep-gas 유속이 0.0045 mol/min 이하의 낮은 영역에서는 유속의 증가에 따라 메탄올 전환율이 증가하였으나, 유속 0.0045 mol/min 이후부터는 전환율의 변화가 거의 없이 일정하였다. 즉, sweep-gas 유속 0.0045 mol/min 이상에서는 투과측 수증기 분압이 거의 0에 도달하여 수증기 투과를 위한 공급측과 투과측 사이의 농도 구배가 최고치를 유지하는 것으로 생각되어, 분리막 반응기 실험에서 sweep-gas 유속을 0.0045 mol/min로 유지하였다.

Table 1은 250°C에서 LHSV(h^{-1})에 따른 분리막 반응기 및 기존 반응기의 메탄올 전환율을 각각 비교하여 나타내었다. 여기서, LHSV (liquid hourly space velocity)는 메탄올 공급 유속(cc/h)에 대한 반응기 내 촉매 부피(cc)의 비(h^{-1})로 정의한다. 본 촉매 반응 시스템의 실제 적용 시, 막반응기의 경제성 및 생산성을 고려하면 투과도가 높은 막을 유리하고, scale-up을 위한 고온용 모듈화의 간편성을 고려하면 SUS 지지체가 적절하다. 따라서, 분리막 반응기로는 1.2×10^{-7} mol ·

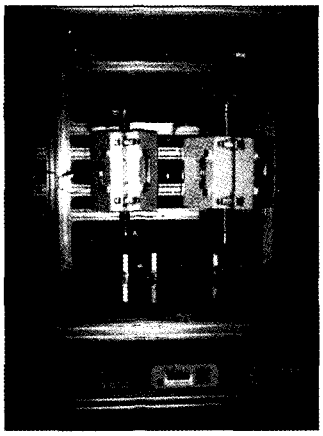


Fig. 7. Membrane reactor module for DME synthesis from methanol.

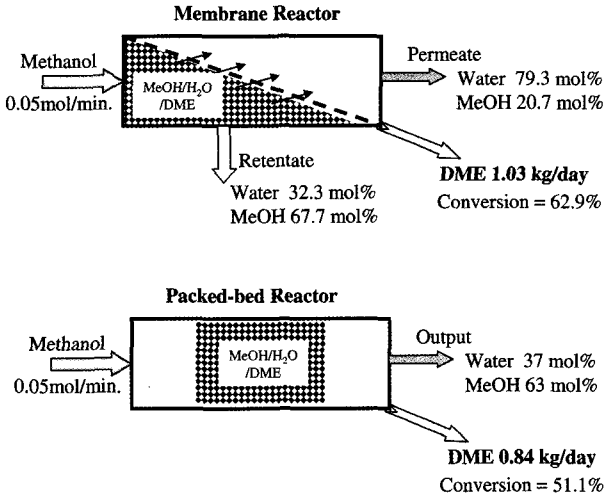


Fig. 8. Inventory analysis on membrane reactor and packed-bed reactor for DME synthesis.

$m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$의 수증기 투과도와 10.2의 수증기/메탄올 분리계수를 가지는 CVD-silica/SUS 막을 사용하였다. 분리막 반응기 및 기존의 고정층 반응기 모두에서 LHSV (0.15, 0.36)가 증가할수록 메탄올 공급량이 증가하여 일정한 양의 촉매에 대한 촉매 반응 부하가 많이 걸리게 되므로 메탄올 전환율이 감소하는 경향을 보인다. 그러나, 기존의 고정층 반응기보다 분리막 반응기에서의 메탄올 전환율 감소 폭이 작게 나타나, LHSV 0.36 h^{-1}에서는 기존 고정층 반응기 및 분리막 반응기의 메탄올 전환율이 각각 68.0% 및 82.5%를 보여, 분리막 반응기의 반응 효율이 20% 이상 개선되었다. 기존 반응기의 전환율이 높은 영역(83.9%)에서 보다 낮은 영역(68.0%)에서 막반응기 효과가 크게 나타

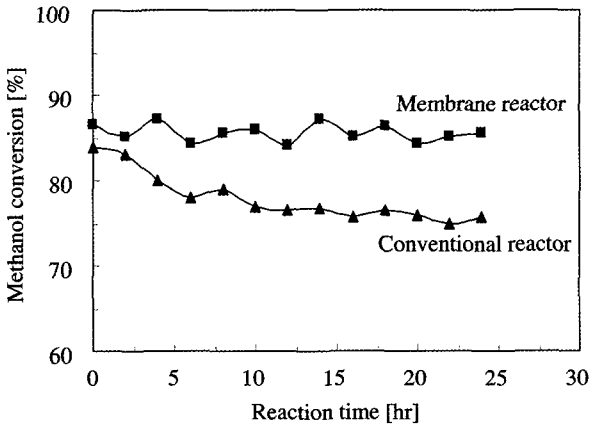


Fig. 9. Stability of catalyst for methanol dehydration in membrane reactor and conventional packed-bed reactor.

나고 있는데, 이것은 전환율이 낮은 영역에서 생성물의 제거가 평형 전환율의 개선(equilibrium shift)과 동시에 촉매 반응(catalytic reaction kinetics)이 촉진되는 효과를 유발하기 때문으로 사료된다. 그러므로, 반응 전환율이 높은 영역에서는 막반응기에 의한 생성물 제거로 인한 반응 평형 전환율의 개선(equilibrium shift) 효과가 미미한 것으로 판단된다. 기존 공정층 반응기의 메탄올 전환율은 LHSV 0.15 h^{-1}에서 0.36 h^{-1}보다 20% 이상 높지만, 수증기의 생성량은 LHSV 0.15 h^{-1}보다 0.36 h^{-1}에서 2배 정도 많다는 사실이 이를 뒷받침한다. 한편, 투과도가 온도에 따라 증가하면 반응 온도의 증가에 따라 생성물 제거 효과 증대로 기존 반응기에 대한 분리막 반응기의 효과도 상승하지만, 본 연구에서 합성한 silica 막의 경우 수증기 투과도 및 선택도의 온도 의존성이 거의 없으므로 분리막 반응기 효과의 온도 의존성도 나타나지 않았다.

분리막 반응기의 scale-up 가능성을 검토하기 위하여 다공성 SUS 지지체에 합성한 CVD silica 막으로 모듈화한 분리막 반응기를 Fig. 7에 나타냈다. 외경 120 mm의 원통형 반응기에 길이 150 mm의 1/4″ 튜브형 분리막 21개를 설치하여 막면적은 0.1 m^2으로 하였으며, 알루미나 촉매 90 cm^3을 높이 120 mm로 채웠다. CVD법으로 합성한 silica막 모듈의 성능은 수증기 투과도 1.75×10^{-7} mol $\cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$, 메탄올 및 DME에 대한 수증기 선택도 각각 11.2 및 58이었다. Fig. 8은 LHSV 1.26 h^{-1}에서 메탄올로부터 DME 1 kg/day 규모 합성을 위한 분리막 모듈 반응기에 대한 물질 수지 및 각 부분에서의 성분 조성을 기존 반응기와 비교

하여 나타내었다. 같은 온도 및 LHSV 조건에서, 분리막 반응기의 메탄올 전환율이 기존 반응기의 51.1%보다 20% 이상 높은 62.9%였으며, output의 메탄올 농도도 4% 이상 더 농축되었으며, DME 생성량도 1.03 kg/day로 기존 반응기 보다 20% 이상 많았다. 분리막이 반응 생성물인 수증기를 제거함으로서 메탄올 전환율 향상에 기여할 뿐만 아니라, retentate 측의 메탄올 농축에도 기여함으로서 메탄올을 원료로 재순환하기 위한 메탄올 분리 정제 공정의 효율도 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. 막반응기에서 메탄올 농도는 분리막의 선택도와 주로 관련되며, 반응 전환율은 LHSV에 직접적으로 의존하므로, 이와 관련해서 향후 더 많은 연구가 실시되어야 하겠지만, 본 연구에서는 탈수 분리막 반응기의 적용 가능성을 제시하는데 의의가 있다고 판단된다. 또한, 실용화를 위해서는 보다 많은 양의 수증기를 제거하기 위해서 보다 높은 수증기 투과도를 가지는 분리막의 개발이 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 9는 반응 시간에 따른 촉매의 활성도 변화를 조사하기 위해, 분리막 반응기 및 기존 반응기에 대해 각각 반응 시간 경과에 따른 메탄올 전환율의 변화를 나타내었다. 반응 온도 250°C, LHSV 0.63 h^{-1}의 조건에서 분리막 반응기 모듈을 이용하여 실험하였다. 기존 고정층 반응기의 경우 반응 개시 후 25시간 경과되었을 때, 메탄올 전환율이 초기보다 약 10% 이상 저하되는 경향을 보인 반면에, 분리막 반응기의 경우에는 반응 개시 후 25시간 경과되었을 때도 초기의 메탄올 전환율을 유지하였다. 이것은 기존 고정층 반응기에서는 반응이 진행되면서 생성되는 수증기가 촉매의 활성을 저하시키는 반면에, 분리막 반응기에서는 반응이 진행되면서 생성되는 수증기를 분리막을 통해 계속적으로 제거함으로서 촉매 활성 저하를 억제하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

메탄올 탈수에 의한 dimethyl ether (DME) 합성 반응을 위한 분리막 반응기로서 고온 수증기 선택성 silica 막을 적용하였다. 기상 화학 증착법(CVD)에 의해 합성한 silica막의 수증기 투과도 및 메탄올에 대한 분리계수 상관관계 trade-off 선이 열분해 silica 막보다 높이 존재하였다. 수증기 투과도가 1.0×10^{-7} mol · m^{-2} · s^{-1} · Pa^{-1} 이상이고, 메탄올에 대한 분리계수가 10 이상의 성능을 가지는 분리막 반응기에 대해서 기존 반응기 대비 20% 이상 메탄올 전환율이 향상되었다. 분리막 모듈화에 의한 scale-up 가능성 검토에서도, 본 연구에서 합성한 silica 막의 경우 수증기 투과도 및 선택도의 온도 의존성이 거의 없으므로 분리막 반응기 효과의 온도 의존성이 나타나지 않았으나, LHSV가 증가함에 따라 낮은 메탄올 전환율 영역에서는 분리막에 의한 수증기 제거 효과로 인해 분리막 반응기의 메탄올 전환율이 20% 이상 개선되었다. 또한, 분리막 반응기에서 수증기 제거에 의한 촉매의 장시간 안정성도 확인할 수 있었으며, 이는 분리막에 의한 수증기 제거가 촉매 활성 저하를 억제하여 촉매 반응을 촉진시킴으로서 반응 전환율 개선에 효과가 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 과학기술부 이산화탄소 저감 · 처리기술 프론티어 사업 및 산업자원부 청정생산기술개발사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. G. Marcano and T. Tsotsis, "Catalytic Membranes and Membrane Reactors", pp.15-80, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2002).
2. H. Weyten, J. Luyten, K. Keizer, L. Willems, and R. Leysen, "Membrane performance: the key issues for dehydrogenation reactions in a catalytic membrane reactor", *Catalysis Today*, **56**, 3 (2000).
3. R. Dittmeyer, V. Höllein, and K. Daub, "Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* **173**, 135 (2001).
4. G. Barbieri, P. Bernardo, E. Drioli, D.-W. Lee, B. Sea, and K.-H. Lee, "Hydrogen purification using membrane reactors", *Korean Membrane J.*, **5**, 68 (2003).

5. Z. D. Ziaka, R. G. Minet, and T. T. Tsotsis., "A high temperature catalytic membrane reactor for propane dehydrogenation", *J. Membrane Sci.*, **77**, 221 (1993).
6. M. Lu, G. Xiong, H. Zhao, W. Cui, J. Gu, and H. Bauser., "Dehydration of 1-butanol over γ-Al_2O_3 catalytic membrane", *Catalysis Today*, **25**, 339 (1995).
7. M. A. Salomon, J. Coronas, M. Menendez, and J. Santamiria., "Synthesis of MTBE in zeolite membrane reactors", *Applied Catalysis A: General*, **200**, 201 (2000).
8. R. P. W. J. Struis, S. Stucki, and M. Wiedorn, "A membrane reactor for methanol synthesis", *J. Membrane Sci.*, **113**, 93 (1996).
9. R. P. W. J. Struis, M. Quintili, and M. Wiedorn, "Feasibility of Li-Nafion hollow fiber membranes in methanol synthesis: mechanical and thermal stability at elevated temperature and pressure", *J. membrane Sci.*, **177**, 215 (2002).
10. H. Ohya, J. Fun, H. Kawamura, K. Itoh, H. Ohashi, M. Aihara, S. Tanisho, and Y. Negishi, "Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis", *J. membrane Sci.*, **137**, 237 (1996).
11. T. A. Semelsberger, R. L. Borup, and H. L. Greene, "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel", *J. Power Sources*, in press (2005).
12. M. Xu, J. H. Lunsford, D. W. Goodman, and A. Bhattacharyya, "Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts", *Applied Catalysis A: General*, **149**, 289 (1997).
13. B. Sea, D.-W. Lee, and K.-H. Lee, "Preparation of silica/alumina composite membrane by chemical vapor deposition and sol-gel method", *Membrane J.*, **11**, 124 (2001).
14. M.-Y. Youn, S.-J. Park, B. Sea, and K.-H. Lee, "Gas permeation characteristics of silica membranes prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *Membrane J.*, **15**, 105 (2005).
15. 전기원, 이규완, 최명재, "CO_2 가스로부터 내연기관용 청정연료의 제조 연구에 관한 최종 보고서", pp.49-60, 산업자원부 (1999).
16. E. Piera, M. A. Salomon, J. Coronas, M. Menendez, and J. Santamaria, "Synthesis, characterization and separation properties of a composite mordenite/ZSM-5/chabazite hydrophilic membrane", *J. Membrane Sci.*, **149**, 99 (1998).
17. B. Sea, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Hydrogen recovery from a H_2-H_2O-HBr mixture utilizing silica-based membranes at elevated temperatures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2509 (1998).
18. Y.-G. Lee, D.-W. Lee, B. Sea, S.-G. Kim, K.-H. Lee, and K.-Y. Lee, "Vapor Permeation Characteristics of TiO_2 Composite Membranes Prepared on Porous Stainless Steel Support by Sol-Gel Method", *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 687 (2004).