

## 수소 에너지 밀도가 높은 디메틸에테르(DME) 제조 촉매에 관한 연구

장은미\*, 백영순\*<sup>†</sup>, 오영삼\*  
\* 한국가스공사 연구개발원

## A Study on the Catalyst for the Synthesis of DME with Hydrogen Energy Density

EUNMEE JANG\*, YOUNGSOON BAEK\*<sup>†</sup>, YOUNGSAM OH\*,  
\* R&D Division of Korea Gas Corporation

### ABSTRACT

DME(Dimethyl ether) Dimethyl Ether (DME) is a new clean fuel and an environmental-benign energy resource. In comparison with other fuels, DME rapidly decomposes into carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and water in the atmosphere without forming ozone. It can be manufactured from various energy sources including natural gas, coal, biomass and spent plastics. In addition to its environmentally friendly properties, DME is considered as one of the most promising candidates for the substitute of LPG and diesel fuel. In this work, we will be studied to find optimized condition for the catalyst of DME energy manufacture from hydrogen and carbon oxide and its chemical and physical characteristics.

**KEY WORDS** : Dimethyl ether(디메틸에테르), Hydrogen(수소), New energy(신에너지), CuO/ZnO(구리-아연), Syngas(합성가스), DME(디메틸에테르), CO<sub>2</sub>(이산화탄소), CO(일산화탄소)

### Nomenclature

DME : dimethyl ether

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : alumina

TGA : thermal gravity analysis

XRD : X-ray diffraction

### 1. 서 론

전 세계는 환경오염으로 인한 피해를 최소화하

<sup>†</sup>Corresponding author : ysbaek@kogas.re.kr

로 줄이기 위하여 새로운 청정에너지 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 대기 오염의 주범은 버스, 트럭과 같은 자동차와 대형 플랜트 등에서 배출되는 배출가스이다. 이 배출가스에는 많은 양의 NOx, 분진, 검댕 그리고 이산화탄소가 다량 포함되어 있고 때문에 기존의 가솔린, 디젤 등의 연료를 대체할 청정연료가 요구되어지고 있다. 이러한 청정연료로는 천연가스, 액화석유가스등이 사용되고 있으며, 이에 못지않게 새로운 청정연료로 기대되고 있는 것이 DME(dimethyl ether, 이하 DME)이다. DME는 낮은 점화온도와 높은 세탄가를 가지고 있으며 탄소와 탄소의 직접결합이 없기 때문에 디젤엔진을 위한 연료로서 사용하였을 때 분진이 전혀 발생하지 않는 장점이 있다. 또한 NOx 발생량이 현저하게 감소함으로써 엔진을 고효율로 사용하는 것이 가능하여 새로운 ULEV (ultra low emission vehicle)의 환경 규제치를 만족할 수 있는 고효율의 미래 대체 에너지원이라고 할 수 있다<sup>1)</sup>. 한편 수소 발생의 연료로서 최근에는 DME를 수증기 개질하여 연료전지에 사용할 수 있는 수소를 제조 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 DME는 액체상태로 수증기 개질을 할 때 약 400℃ 이하의 낮은 온도에서 수소를 얻을 수 있고, 황 성분을 함유하지 않기 때문에 원료로부터 탈황 과정이 필요 없고 Cu계의 개질촉매를 사용하고 때문에 CO 전환 장치가 추가로 필요로 하지 않으므로 수소제조를 위한 개질장치의 소형화가 가능한 특징을 지니고 있다. DME 개질 촉매로서 γ-알루미나, 실리카-알루미나 혹은 지올라이트 형태의 산촉매 상에서 DME를 가수분해 반응하여 수소 제조하는 촉매를 개발하고 있다<sup>2-5)</sup>.

이러한 에너지를 제조하는 방법으로는 간접법과 직접법의 두 가지 공정이 사용되고 있다. 합성가스로부터 메탄올을 만들고, 두 분자의 메탄올로부터 탈수(脫水)반응을 통하여 DME를 제조하는 방식이 간접법이고, 다른 방법으로는 합성가스로부터 메탄올을 만들지 않고 DME를 직접 제조하는 방식을 직접법이 있다. 직접법이 공정이 간단하여 장치비가 저렴하고 경제적인 방법이지만 촉매

Table 1 Enthalpy amount of methanol and DME during chemical reaction

Reaction	Methanol	Dimethyl ether
Oxidation	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H} + 6\text{e}^-$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 12\text{H} + 6\text{e}^-$
Reduction	$3/2\text{O}_2 + 6\text{H} + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{O}_2 + 12\text{H} + 12\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$
Overall	$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Enthalpy (KJ/mol)	726.1	1,460.5

를 hybrid 형태로 제조해서 적용해야 하는 점 때문에 기술적 난이도 높은 기술로 알려져 있다. 기술적 흐름도 수요증가에 따라 간접법에서 직접법으로 변화하고 있는 추세이다.

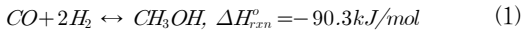
본 연구에서는 수소와 일산화탄소로부터 신에너지 DME를 hybrid 촉매 사용하여 제조하기 위한 실험으로서 촉매의 기본 물질로 사용되는 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비율영향 실험, 수소 가스비율 증가에 따른 영향실험, 그리고 촉매의 장기안정성 등을 통하여 DME 에너지 제조용 최적 촉매를 찾는 데 있다. 제조한 촉매들의 물성시험을 통하여 촉매의 장기 안정성을 더욱 향상하고자 이론적 가스 비율에서 선정된 촉매를 상업화공정 조건에 맞게 개선하여 실험하고자 하였다.

## 2. 이론 및 반응식

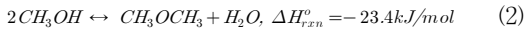
DME로부터 수소 제조를 위한 수증기 개질반응식(1)은 실제적으로 2단계 반응으로 되어 있다. 첫째는 DME가 메탄올로 가수분해(hydration)하는 반응식 (2)가 있으며, 이때 사용하는 촉매로는 Lewis 산점이 많은 알루미나와 지올라이트 등의 산 촉매가 우수하다. 둘째는 생성된 메탄올을 수증기 개질하여 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>를 얻는 반응식 (3)이 있다. 메탄올의 수증기 개질 촉매에 관해서는 넓게 연구되고 있으며, CO의 함유량에 적지 않은 H<sub>2</sub> 생성을 고려해서 Cu 계 촉매가 우수하다. 이들의 역반응을 활용하여 DME를 제조하는데, 반응식(1)으로부터 메탄올을, 반응식 (2)으로부터 DME생성물을

얻어 전체 반응식 (4)와 같이 완결된다

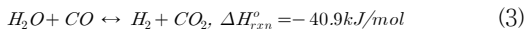
- Methanol synthesis:



- Methanol dehydration:



- Water-gas shift:



- Net reaction:

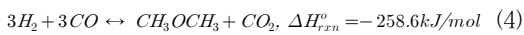
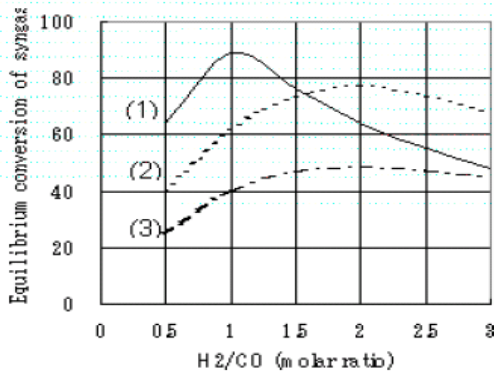


Fig. 1은 H<sub>2</sub>/CO 비율에 따른 합성가스의 평형 전환율을 나타내는 그림이다. 즉 H<sub>2</sub>/CO 비율이 1 일 때 약 90%의 DME 최고 수율을 얻을 수 있다.

H<sub>2</sub>/CO 비율이 2인 경우에는 약 80%의 DME 수율을 얻을 수 있기 때문에 가능한 H<sub>2</sub>/CO 비율이 1 을 얻을 수 있도록 반응가스를 유지해야 한다.

### 3. 실험 및 촉매 제조방법

#### 3.1 촉매제조 방법 및 조건



- (1)  $3H_2 + 3CO \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$
- (2)  $2CO + 4H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$
- (3)  $2CO + 4H_2 \leftrightarrow 2CH_3OH$

Fig. 1 Equilibrium conversion of syngas

합성가스로부터 메탄올을 거치지 않고 DME를 직접합성하기 위해서 메탄올과 탈수 반응이 동시에 일어나도록 hybrid 기능을 지닌 촉매체로서 Cu-Zn-Al 금속을 기본 성분으로 하여 다양한 첨가제(promoter)를 넣어서 촉매를 제조하였다.

여기에서 사용되는 metal nitrates, sodium carbonate 그리고 첨가제로 사용되는 다양한 금속화합물들은 고순도 제품(Aldrich사)을 사용하여 촉매를 제조하는데 사용하였다.

촉매를 제조하기 위해서는 일정량의 증류수에 metal nitrates를 각각 용해시키고 다시 혼합시킨 후 첨가제와 같이 충분히 용해한다. 이때 온도는 60°C를 유지하고 교반장치를 이용하여 균일하게 혼합시킨다. 침전제로서 sodium carbonate를 이용하였고 침전은 pH가 7.00 ± 0.05 가 될 때까지 침전제를 투여하고 침전이 완료되면 1시간 이상 aging하였다. 침전된 물질은 여과지를 이용하여 여과하고 건조기에서 120°C, 12시간 건조시킨 후 건조가 완료되면 분말로 만들고 소성로에서 380°C, 4시간동안 소성하였다. 소성 후 곱게 갈아서 10mesh 채로 일정한 입자크기를 갖도록 분체하였다. 이렇게 만들어진 촉매에 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 7:3의 비율로 혼합시킨 후 일정한 크기의 펠릿을 만들어 DME 촉매를 제조하여 반응 실험을 실시하였다. 다양한 성분들을 변화하여 제조한 촉매들을 Table 3에 나타냈다<sup>6,7</sup>.

#### 3.2 DME 합성을 위한 실험

DME 제조를 위한 반응 장치 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 반응가스로는 99.99% 이상의 순도를

Table 2 The various conditions for catalyst synthesis

성분	YM-1	YM-2	YM-3	YM-4	YM-5	YM-6
Cu/Zn비율	1.0	1.78	1.39	1.78	1.79	1.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	12	11.7	12	14.8	7.9	20
첨가제(%)	8	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5

지닌 H<sub>2</sub>와 CO 가스를 사용하였다. 반응의 안정성을 위해 CO<sub>2</sub>를 3%, DME 제조시 발생하는 고온의 반응열을 완화시키기 위하여 N<sub>2</sub>를 3% 반응 가스로 공급하였다. 이러한 가스는 질량유속조절기(mass flow controller, MFC)를 이용하여 유량을 조정하였고 공급된 가스는 압축기(Compressor)를 이용하여 원하는 압력으로 가압하였다. 이후 가압된 가스는 혼합가스 MFC로 반응기 내부로 유입된다. 반응기의 압력은 반응기 후단에 위치한 BPR(back pressure regulator)를 이용하여 반응압력을 제어하였으며, 생성물 중 수분은 기-액 분리기를 통하여 제거한 후 가스 크로마토그래피(gas chromatograph, GC)의 TCD와 FID 검출기를 이용하여 생성물을 정량분석 하였다. 반응기 내부에 설치한 Thermocouple로부터 반응온도를 측정하였다. 반응기에 약 3g 촉매를 사용하여 260~280°C 반응온도, 60 kg/cm<sup>2</sup> 반응압력과 3,000~5,000hr<sup>-1</sup>의 공간속도로 실험을 하였다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

##### 4.1 촉매 특성분석

DME 촉매의 특성을 파악하기 위해 활성점인

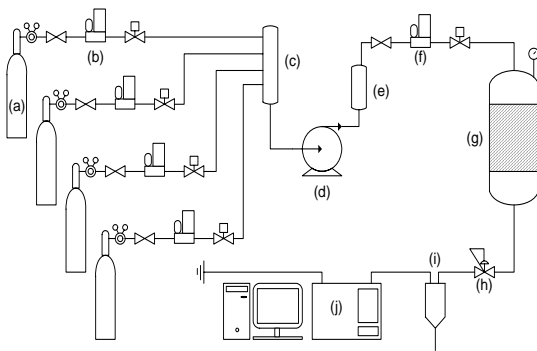


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for catalyst performance test in the DME direct-synthesis reaction. (a) Feed gas cylinder(H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>), (b) Mass Flow Controller, (c) Damper Tank, (d) Compressor, (e) Buffer Tank, (f) Mass Flow Controller for Mixed gas, (g) DME Reactor, (h) Back Pressure Regulator, (i) Liquid-Gas Separator, (j) Gas Chromatograph

Table 3 The characteristics of DME Catalyst

Ratio	Cu surface area (m <sup>2</sup> /g)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
CuO/ZnO=1	9.30	91.39
CuO/ZnO=2	11.30	86.03

Cu 금속의 분산도를 알기 위해 Cu surface area 측정하였고, Cu 금속의 지지체로서 ZnO와 알루미나의 BET surface area 측정하였다. 제조한 촉매들의 CuO, ZnO과 알루미나의 구조가 어떠한 형태로 존재하는지를 알아보기 위해서 X-ray 패턴을 측정하였다. 반응가스와의 반응 실험 후 촉매들의 안정성을 파악하기 위해 온도에 따른 촉매의 무게 변화를 TGA/DTG 분석기를 이용하여 측정하였다.

Table 3에서 보듯이 CuO/ZnO=1에 비해 CuO/ZnO=2의 경우가 Cu surface area이 큰 것으로 분석결과를 얻어 Cu 입자의 분산도가 높은 것으로 나타났고, 반면 BET surface area 측정 결과는 Cu surface area의 결과와 반대로 나타나는 경향을 보였다. 이는 Cu 입자가 분산도를 높이는데 좋지만 촉매의 비표면적을 크게 하는데 효과적이지 않음을 알 수 있다<sup>8)</sup>.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 CuO/ZnO 비율이 1이나 2일 때의 XRD 형태는 비슷하게 나타났다. 특히 Cu/ZnO=1일 때 2θ 값이 38부근에 CuO과 ZnO, 성분이 함께 존재하고 있어 촉매가 활성이 좋은 구조로 형성된 것으로 사료된다.

Fig. 4에서 보면, 100°C이하에서 촉매 표면에 약하게 붙어 있는 H<sub>2</sub>O가 200°C 부근에서는 촉매 chemical structure에 결합되어 있는 H<sub>2</sub>O가 분해되어[9] 촉매 무게 감소를 일으킨 것으로 판단된다. 이렇듯 합성가스 비율 1.5에서 실험한 촉매에서 많은 H<sub>2</sub>O가 생성되었다는 것을 알 수 있었다. Cu는 다른 성분에 비해 높은 활성과 선택성을 갖고 있으며, WGS(water gas shift)반응과도 밀접한 관련이 있다<sup>10)</sup>. Cu로 구성된 촉매표면에서 아래와 같이 환원 메커니즘을 통해 WGSR이 일어난다

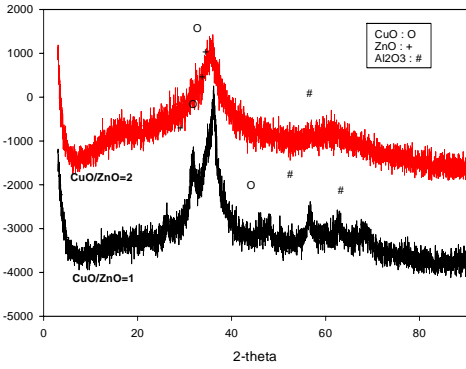
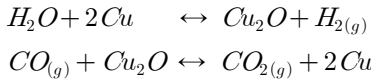


Fig. 3 XRD pattern of catalyst at CuO/ZnO=1 and 2

11-13). Cu 표면에 H<sub>2</sub>O와 CO가 산화, 환원되어  $Cu^0 \leftrightarrow Cu^{+1}$  변화된다<sup>14)</sup>.



그러므로 최적의 WGSR은 높은 Cu의 dispersion과 surface area, 적은 crystallite size 을 가질 때 일어난다고 할 수 있다.

### 4.2 Cu/Zn 함량 비율에 따른 영향

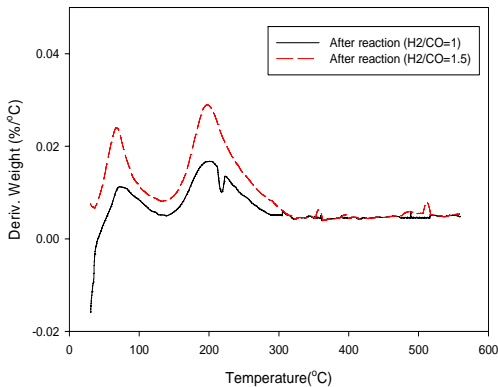


Fig. 4 TGA/DTG analysis of DME Catalys

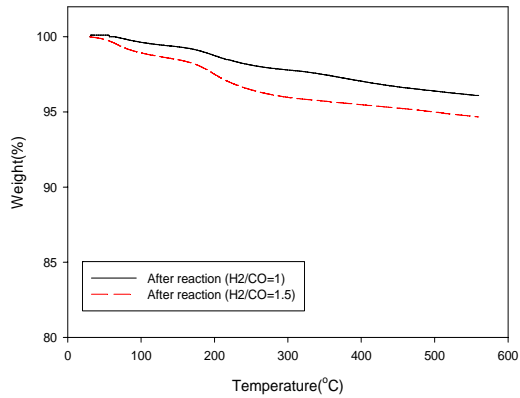


Fig. 5 Effect of DME productivity with the ratio of Cu/Zn

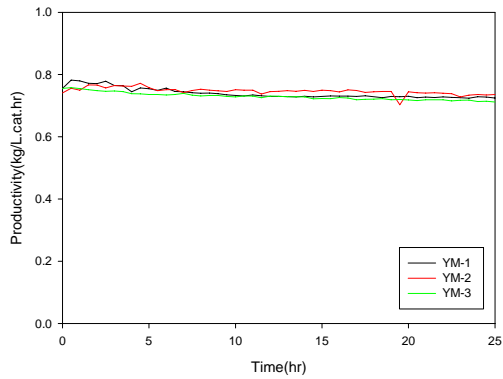


Table 2에 나타냈듯이 Zn 함량을 기준으로 Cu 함량을 1.0, 1.39, 1.78로 변화시키면서 만들어진 YM-1, YM-2, YM-3의 촉매들을 반응하여 CO 전환율과 DME 생산량을 측정 한 결과를 Fig. 5~6에 나타냈다. 결과에서 보는 것 같이 CO 전환율은 약 1%, DME 생산성은 약 ± 0.01 정도의 영향을 주는 것으로 나타났으나, 그 정도는 매우 미미한 것으로 사료된다. 실험 범위 내에서는 Cu 함량이 증가하는 것이 CO 전환율, DME 생산성, 메탄올과 이산화탄소 선택도 측면에서 약간 좋은 것으로 나타났다.

### 4.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 영향

Table 2에 나타냈듯이 일정한 조건하에서 만들

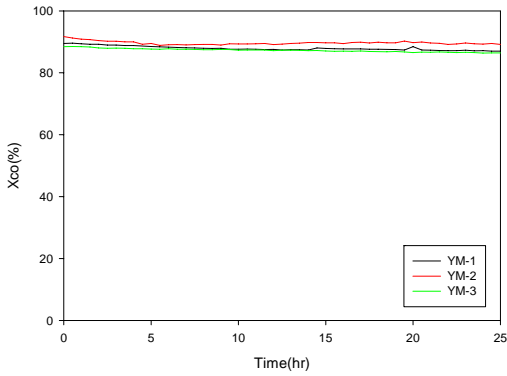


Fig. 6 Effect of CO conversion with the ratio of Cu/Zn

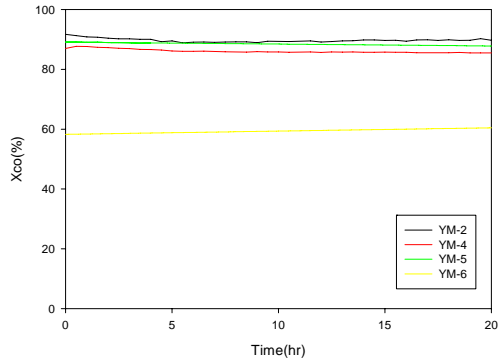


Fig. 8 Effect of CO conversion with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

어진 촉매들 중에서 Cu/Zn 함량 비율을 일정하게 유지한 상태에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 7.9, 11.7, 14.8, 20으로 변화시키면서 만들어진 YM-1, YM-2, YM-3의 촉매들의 반응하여 CO 전환율과 DME 생산량을 측정된 결과를 Fig. 7~8에 나타냈다. 결과에서 보는 것 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 7.9와 11.7 정도를 넣었을 때는 CO 전환율과 DME 생산성이 거의 비슷하게 나타났지만, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 14.8과 20 정도를 넣었을 때 CO 전환율과 DME 생산성이 동시에 낮아지며 특히 20인 경우는 급히 낮아지는 실험결과를 얻었으며, 더불어 이산화탄소와 메탄올 선택도도 급격히 증가하는 현상이 나타났다. 이는 Cu 함량이 많은 상태에서 반응으로 메탄올 생성 증가하고, 알루미늄 함량 증가로 인해 메탄올 탈수

반응으로 생성된 물이 일산화탄소와의 water gas shift 반응으로 이산화탄소가 다량 생성된 것으로 사료된다.

#### 4.4 H<sub>2</sub>/CO 가스 비율에 따른 영향실험

앞에서 설명하였듯이, 이론적으로 수소와 일산화탄소의 비가 1.0 근방에서 DME 생산량은 최대의 평형값을 지니고 있다. 실제적 공정에서는 생성되는 합성가스 H<sub>2</sub>/CO 비율이 1.0 보다 높은 경우가 대부분이다. 본 실험에서 합성가스의 H<sub>2</sub>/CO 비율을 1.0과 1.5로 변화하여 실험한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 실험한 결과에서 보듯이 CO 전환율 측면에서는 비슷하게 나타났으나, DME 생산성에서는 약 28% 이상의 차이를 보이는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Fig. 1의 합성가스 비율에 따른 DME 생산성을 나타내는 평형곡선과 거의 일치하는 결과를 보이고 있다.

이러한 원인으로서는 H<sub>2</sub>/CO=1.0 이상인 경우에 DME 반응이 식(1), (2) 반응 메커니즘으로 인해 H<sub>2</sub>O 생성물이 많이 생성되고, 반응식(3)과 같이 WGSR(water gas shift reaction)이 일어나 CO 전환율을 증가시키므로 H<sub>2</sub>/CO 비율에 관계없이 비슷한 결과를 나타낸 것으로 사료된다. 그러나 DME 생성량은 CO 양이 H<sub>2</sub>에 비해 적기 때문에 적게 생성될 것으로 보여진다. 이에 대해서 R.M. Gholam<sup>15)</sup>는 합성가스 비율이 커지면서 메탄올 합성반응이 촉진되어 CO 전환율이 증가한다고 서술

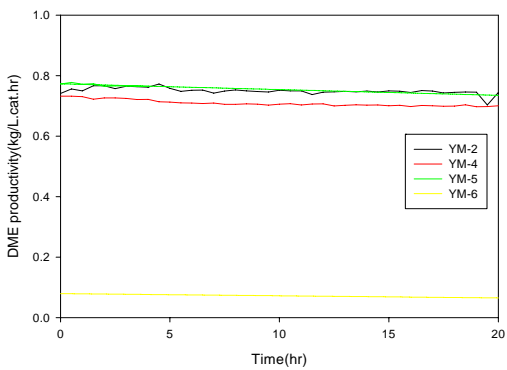


Fig. 7 Effect of DME productivity with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

Table 7 Activities of DME Catalyst with H<sub>2</sub>/CO ratio

H <sub>2</sub> /CO	CO conversion(%)	DME productivity ( kgDME/L.cat.hr)
1.00	88.40	0.99
1.50	86.41	0.71

하였다<sup>16)</sup>.

### 4.5 장기안정성 실험영향

앞서 실험한 결과로부터 최적의 DME 촉매를 제조하여 촉매의 장기안정성 및 내구성을 측정 한 실험 결과를 Fig. 10에 나타냈다. 그림에서 보듯이 약 1,000시간을 수행하였으며, 결과에서 나타났듯이 약간의 비활성화가 보이지만 미미하며 비활성화 정도는 약 0.01kg/L.cat.hr/100hr로서 양호한 결과를 얻을 수 있었다<sup>17)</sup>.

### 5. 결 론

본 연구에서는 수소에너지 밀도가 높은 DME를 제조하기 위해서 만든 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 구성비율의 영향 실험, 수소 가스비를 변화에 따른 영향실험, 그리고 촉매의 장기안정성 등을 통하여

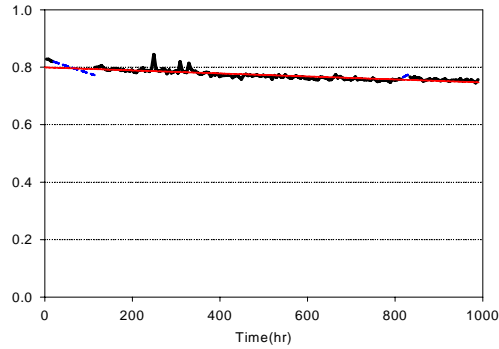


Fig. 10 Long term test for the activity of DME catalyst (1000 hr)

얻은 실험 결과는 다음과 같다.

Cu 함량이 증가하는 것이 CO 전환율과 DME 생산성 측면에서 좋은 결과를 얻었다. 이는 Cu 활성점이 증가하여 메탄올을 다량 생성하므로 CO 전환율과 메탄올 탈수 반응으로부터 DME의 생산성을 증가시키게 된 것으로 사료된다.

촉매의 전구체에 사용되는 알루미늄 함량이 과도하게 넣었을 때는 CO 전환율과 DME 생산성을 동시에 낮추는 결과를 보이고 있으며, 특히 기준치 이상이 포함되면 급격히 낮아지며, 더불어 이산화탄소와 메탄올이 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다.

합성가스 비율의 변화를 1.0과 1.5로 변화하여 실험한 결과는 CO 전환율은 비슷하게 나타났으나, DME 생산성에서는 1.5의 비율이 약 28% 이상의 적게 나타났는데, 이러한 결과는 1.5의 경우 메탄올 반응 촉진으로 생성된 물이 CO와의 반응(water gas shift 반응)으로 인해 DME 생성을 방해하므로 DME 생산성이 낮아지는 것으로 사료된다.

또는 이렇게 제조한 최적의 촉매로부터 합성가스 비율이 1.5인 조건에서 DME 반응을 약 1,000시간을 수행한 결과, 약간의 비활성화는 보이지만 비활성화 정도는 약 0.0001kg/ L.cat.hr으로 양호한 촉매를 얻을 수 있었다.

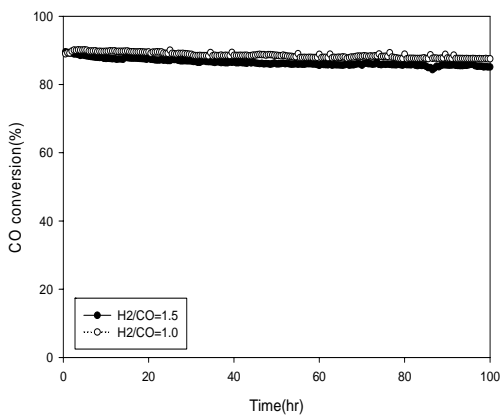


Fig. 9 CO conversion at the 1.0 and 1.5 of H<sub>2</sub>/ CO

## 후 기

이 논문은 한국가스공사의 자체연구 과제로 수행하고 있는 연구결과의 일부로 작성되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) C.C. Sorenson, S.-E. Mikkelsen, SAE Paper 950964, 1995.
- 2) Applied Catalyst A: General 174, 1998, pp. 231-238.
- 3) Journal of Catalysis, 223, 2004, pp. 340-351
- 4) G.R. Moradi, S.Nosrati, F.Yaripor, Catalysis communications 8 (2007). pp. 598-606.
- 5) Gon-Xin QiXiao-Ming Zheng, J.mole catal. A 176 (2001). pp. 195-203.
- 6) 대한민국 특허10-0812100(2008. 3.4일)
- 7) 대한민국 특허10-0812099(2008. 3.12)
- 8) V.Siva Kumar et al., Catalysis Communications 8, 2007, pp. 299-905.
- 9) L.Lloyd, D.E.Ridler and M.V.Twigg, in M. V. Twigg (Editor), Catalyst Handbook, 2nd edition, Wolfe, London, 1989, p. 283.
- 10) P.H. Matter et al., Journal of Catalysis 223 , 2004, pp. 340-351.
- 11) R.A.Hadden, Proc.9th Int. Cong. Catal., Calgary, 1988, vol 4, The Chemical Institute of Canada, Ottawa, pp. 1835-1841.
- 12) S.Fujita, J. Catal., 134, 1992, p. 220
- 13) C.V.Ovesen, J.Catal., 134, 1992, p. 445
- 14) J.Nakamura, J.Chem.Soc.Faraday Trans., 86, 1990, 2725.
- 15) R.M. Gholam, Determination of the Optimum operating conditions for direct synthesis of DME from syngas,
- 16) Yotaro Ohno, Development of DME Direct Synthesis Technology.
- 17) 2008년도 한국가스학회 춘계 학술발표회, “합성가스로부터 직접 DME 반응촉매의 장기성능 실험 연구”.