

## Dimethyl Ether(DME) 합성을 위한 파일럿 규모의 고정층 반응기의 모델링과 모사를 통한 향류 냉각방식과 포화액체 풀비등 방식의 비교

송대성 · 고재욱\* · 윤인섭†

서울대학교 화학생물공학부  
151-742 서울시 관악구 신림동 산 56-1  
\*광운대학교 화학공학과  
139-701 서울시 노원구 월계동 447-1  
(2009년 6월 9일 접수, 2009년 6월 23일 채택)

## Comparison of Counter-Current Cooling and Pool Boiling System Through Modeling and Simulation of a Pilot-Scale Fixed bed Reactor for Dimethyl Ether(DME) Synthesis

Daesung Song, Jae Wook Go\* and En Sup Yoon†

School of Chemical Engineering, Seoul National University, San 56-1, Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

\*Department of Chemical and Biological Engineering, Kwangwoon National University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea

(Received 9 June 2009; accepted 23 June 2009)

### 요 약

최근 청정대체에너지로 각광을 받고 있는 dimethyl ether(DME)를 천연가스를 이용하여 직접 생산하는 1단계법의 고정층 촉매 반응기를 모사하였다. 1단계법의 고정층 반응기의 경우, 발열 반응인 메탄올 합성반응과 메탄올 탈수 반응이 동시에 일어나기 때문에 촉매의 비활성화를 일으킬 수 있는 hot spot의 발생을 막는 것이 가장 중요하다. 따라서 향후 상용공정에 적용 가능한 향류 냉각방식(count-current cooling system)과 포화액체 풀비등 방식(pool boiling system)을 적용하여 반응기 거동을 모사하고 이를 비교하였다. CO 전환율과 DME 생산성 면에서 향류 냉각방식이 더 효과적이었다. 하지만 포화비등액체 풀비등 방식이 더 작은 온도 범위에서 운전되어 hot spot(국소 고온점)의 가능성을 낮추고 더 안정적인 반응기 운전범위를 확보할 수 있었다.

**Abstract** – The behavior of a one-step fixed bed reactor which directly synthesizes dimethyl ether(DME) from Natural Gas was simulated. In the reactor, the prevention of the occurrence of hot spots which can cause deactivation of catalysts is pivotal, since methanol synthesis and dehydration reaction involved in the synthesis of DME are highly exothermic. Therefore, we simulated and compared performance of the reactor with counter-current cooling and pool boiling system that can be applied to a commercial plant. As a result, we found that counter-current cooling system is more effective in terms of CO conversion and DME productivity. However, pool boiling system can operate in a small temperature gradient that can decrease problems caused by hot spot. And, the system can operate in a safer range.

Key words: Fixed Bed Reactor, Dimethyl Ether, DME

### 1. 서 론

Dimethyl ether(DME)는 가장 간단한 에테르 형태로서 그 기본 물질이 liquefied petroleum gas(LPG)와 유사하여 LPG와 혼합사용이 용이하고 DME 20% 이하 혼합시 기존의 LPG 인프라를 개조 없이 이용 가능하다. 또한 연료효율을 평가하는 세탄가가 높고 오염원 배출이 적어 디젤의 대체연료로서도 각광을 받고 있다[1].

합성가스를 반응기를 통해 DME를 생산하게 되는데 현재 두 가지 방식(직접법과 간접법)을 사용한다. 간접법은 합성가스로부터 메

탄올을 생산하고 이를 메탄올 탈수 반응을 통해 DME를 생산하는 방식이다. 반면에 직접법은 메탄올뿐만 아니라 DME도 합성가스로부터 생산되는 방식이다. 직접법은 하나의 반응기를 사용할 뿐만 아니라 생산된 메탄올을 DME로 전환함으로써 메탄올 합성의 열역학적 제약을 완화하여 합성가스로부터 DME 전환율을 높일 수 있는 장점을 가지고 있다. 이러한 장점 때문에 현재 KOGAS(한국), JFE(일본), HaldorTopsoe(덴마크), AirProduct(미국)에서 직접법을 통한 DME 생산 공정을 개발 중이다.

직접법을 통해 DME를 생산할 경우, 반응기 안에서 발열반응인 메탄올 합성반응과 메탄올 탈수 반응이 동시에 일어나기 때문에 메탄올 반응기보다 더 높은 온도에서 운전된다. 뿐만 아니라 촉매가

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: esyoon@pslab.snu.ac.kr

330 °C 이상에서는 비활성화되기 때문에 안정적인 운전 범위에서 반응기 운전을 하는 것이 필수적이다. 따라서 향류 상용 공정에서 적용 가능한 향류 방식(count current cooling system)과 포화액체 풀비딩 방식(pool boiling system)을 적용하여 반응기 거동을 모사하고 이를 비교하였다.

## 2. 사용이론 및 모사기 개발

### 2-1. 모사 대상 반응기

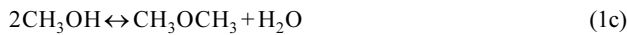
현재 Pilot plant에 건설된 반응기는 Fig. 1에 보는 바와 같은 다관형 Shell&Tube 타입 고정층 반응기이며, Shell 사이드로 냉각수가 흐르면서 촉매가 충전된 튜브에서 발생하는 발열을 줄여주는 형태이다[2].

### 2-2. 반응기 모델링에 사용된 가정들

반응기 모델링을 위해 사용된 가정은 다음과 같다. (1) 일 차원 불균일계(one-dimensional heterogeneous) 모델이 고려되었다. (2) 반응기 튜브내의 지름 방향의 온도변화와 축 확산(axial dispersion)은 무시하였다. (3) 촉매의 열전도도(conductivity)가 크기 때문에 촉매 내부의 온도변화는 무시하였다. (4) 시간에 따른 촉매 비활성화(catalyst deactivation)는 고려하지 않았다.

### 2-3. 반응 메커니즘 및 반응속도식

합성가스로부터 DME를 제조하기 위한 화학반응식은 다음과 같다[3].



첫 번째 반응(1a)는 메탄올 합성반응으로서 이산화탄소와 수소

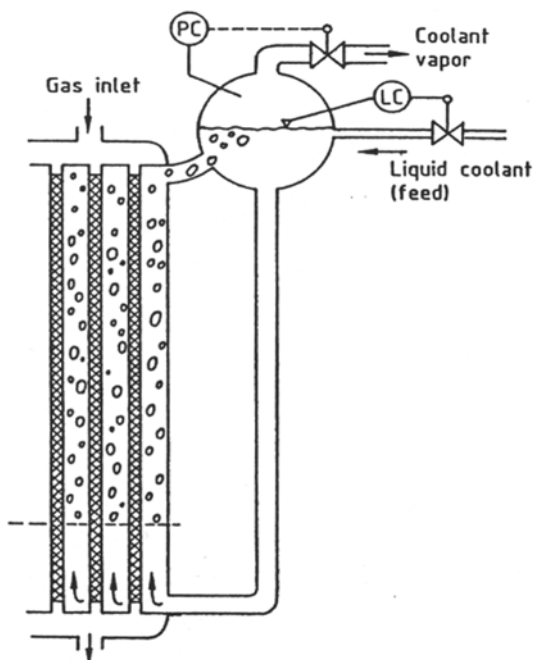


Fig. 1. The reactor flow sheet for the DME synthesis.

Table 1. Kinetic parameters and equilibrium constants

	A(i)	B(i)
$k_1$	1.65	36696
$K_2$	3610	0
$K_3$	0.37	17197
$K_4$	$7.14 \times 10^{-11}$	124119
$k_5$	$1.09 \times 10^{10}$	-94765
$K_{ch_3oh}$	0.00079	70500
$k_6$	$3.7 \times 10^{10}$	-105000
$K_{H_2O}$	0.084	41100

$$\text{Parameter} = A(i)\exp(B(i)/RT)$$

가 메탄올과 물이 되는 반응이다. 두 번째 반응(1b)은 수성가스전환반응이고, 세 번째 반응(1c)이 메탄올 탈수반응으로서 세번째 반응(1c)이 메탄올 탈수반응이다. 그 외에도 합성가스를 통해서 DME를 제조하는 다양한 반응식의 표현이 있으나, 위의 3가지 반응식의 조합으로서 모두 표현이 가능하다. 위 반응식에 따른 반응속도식은 다음과 같다.

$$r_{MS} = \frac{k_1(p_{H_2}p_{CO_2})[1 - (1/K_{eqm1})(p_{CH_3OH}p_{H_2O})/(p_{CO_2}p_{H_2})^3]}{(1 + K_2(p_{H_2O}/p_{H_2}) + \sqrt{K_3p_{H_2} + K_4p_{H_2O}})^3} \quad (2a)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k_5p_{CO_2}[1 - K_{eqm2}(p_{CO}p_{H_2O})/(p_{CO_2}p_{H_2})]}{(1 + K_2(p_{H_2O}/p_{H_2}) + \sqrt{K_3p_{H_2} + K_4p_{H_2O}})^3} \quad (2b)$$

$$r_{MD} = k_6K_{CH_3OH}^2 \left[ \frac{C_{CH_3OH}^2 - (C_{H_2O}C_{DME}/K_{eqm3})}{(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH}C_{CH_3OH} + K_{H_2O}C_{H_2O}})^4} \right] \quad (2c)$$

반응속도식에 사용된 파라미터는 Table 1에 정리하였다. 메탄올 합성반응과 수성가스전환반응은 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 메탄올 합성촉매를 사용한 것이고, 메탄올 탈수반응의 경우는  $\gamma$ -Alumina를 사용한 것이다.

또한 각각의 평형상수는 문헌을 참고하여 반응평형상수식을 얻을 수 있었다.

$$\text{Log}_{10}K_{eqm1} = \frac{3066}{T} - 10.592 \quad (3a)$$

$$\text{Log}_{10}\frac{1}{K_{eqm2}} = -\frac{2073}{T} + 2.029 \quad (3b)$$

$$\text{Log}_{10}K_{eqm3} = \frac{10194}{T} - 13.91 \quad (3c)$$

### 2-4. 촉매표면에서의 열 및 물질전달

촉매와 반응물 유체간의 열전달 계수  $h$ 를 구하기 위해서 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다[4-6].

$$N_{nu} = \frac{h_p d_p}{k_g} = 2 + 0.6N_{Resph}^{0.5}N_{pr}^{1/3}$$

$$N_{Resph} = \frac{d_p v_p}{\mu}$$

$$N_{pr} = \frac{C_{pg}\mu}{k_g} \quad (4)$$

촉매표면에서의 반응에 따른 에너지수지를 세우면 다음과 같다.

$$\sum_i r_i \Delta H_{i, gcat} = h_p A_p (T_p - T_f) \quad (5)$$

좌변은 반응에 따른 발열을 고려한 항이며, 우변은 발생한 열에 따른 해당 촉매의 온도상승에 따른 열전달 효과를 고려한 항이 된다. 정상상태사이므로 시간에 따른 변화가 없으려면 그 둘이 같아야 한다.

반응속도의 경우 유속이 빠르고 반응이 느릴 경우 Reaction Control이지만, 유량이 적고 반응속도가 빠를 경우 Feed의 물질전달에 의해 반응속도가 결정될 수 있다. DME 반응기 내 촉매 표면에서의 물질전달 속도는 촉매의 표면에 H<sub>2</sub>와 CO의 합성가스로 이루어진 얇은 Film에 해당 Feed가 침투하는 속도를 계산하여 각 반응속도식에 적용하였다. 물질전달 속도는 다음과 같은 식에 따라 계산하였다.

$$\begin{aligned}
 W_{Ar,i} &= k_{ci}(C_{A0,i} - C_{As,i}) \\
 N_{Sh} &= \frac{k_{ci}d_p}{D_{i,j}} = 1.17N_{Re}^{0.585}N_{Sc}^{1/3} \\
 N_{Re} &= \frac{d_p v \rho}{\mu} \\
 N_{Sc} &= \frac{\mu}{\rho D_{i,j}} \quad (6)
 \end{aligned}$$

이를 통하여, 반응속도를 결정하였다.

**2-5. 유효인자(Effectiveness factor)**

촉매가 작을 경우 촉매 크기에 따른 효과를 무시할 수 있지만, 촉매의 크기가 커질수록 촉매 내부에서 반응물과 생성물이 확산되는 효과를 무시할 수 없게 된다. 이러한 효과로 인해서 실제 촉매를 통한 반응속도인 Global Reaction Rate와 저항효과를 무시할 수 있는 조건에서 실험적으로 구한 Intrinsic Reaction Rate와의 차이가 발생하게 된다. 이러한 차이를 고려한 것이 유효인자(η)이다.

$$\eta_{MS/WGS/MD} = \frac{4\pi P^2 D_{eff,j} \left(\frac{dc}{dr}\right)_{r=R}}{\frac{4}{3}\pi R_p^3 r_{MS/WGS/MD}} \quad (7)$$

DME 반응의 경우 반응메카니즘에 따라 반응이 세가지이며, 직접 반응에 참여하는 물질과 그로 인해 생성되는 물질은 총 6가지(수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 물, DME, 메탄올)이고, 촉매가 구형이라고 가정하여 Mass Balance에 따라 미분방정식을 수립하면, 다음 6개의 2계 상미분방정식의 집합이 만들어진다[7,8].

$$\frac{d^2 C_{H_2}}{dr^2} + \frac{2dC_{H_2}}{r dr} = \frac{3\rho_{p_1}}{D_{eff,H_2}} r_{CO_2} + \frac{\rho_{p_1}}{D_{eff,H_2}} r_{RWGS} \quad (8a)$$

$$\frac{d^2 C_{CO}}{dr^2} + \frac{2dC_{CO}}{r dr} = -\frac{\rho_{p_1}}{D_{eff,CO}} r_{RWGS} \quad (8b)$$

$$\frac{d^2 C_{CO_2}}{dr^2} + \frac{2dC_{CO_2}}{r dr} = \frac{\rho_{p_1}}{D_{eff,CO_2}} r_{CO_2} + \frac{\rho_{p_1}}{D_{eff,CO_2}} r_{RWGS} \quad (8c)$$

$$\frac{d^2 C_{H_2O}}{dr^2} + \frac{2dC_{H_2O}}{r dr} = \frac{\rho_{p_1}}{D_{eff,H_2O}} r_{CO_2} - \frac{\rho_{p_1}}{D_{eff,H_2O}} r_{RWGS} - \frac{\rho_{p_2}}{2D_{eff,H_2O}} r_{MeOH} \quad (8d)$$

$$\frac{d^2 C_{DME}}{dr^2} + \frac{2dC_{DME}}{r dr} = -\frac{\rho_{p_2}}{2D_{eff,DME}} r_{MeOH} \quad (8f)$$

$$\frac{d^2 C_{MeOH}}{dr^2} + \frac{2dC_{MeOH}}{r dr} = -\frac{\rho_{p_1}}{D_{eff,MeOH}} r_{CO_2} + \frac{\rho_{p_2}}{D_{eff,MeOH}} r_{MeOH} \quad (8g)$$

경계조건은 다음과 같다.

$$r = R, C = C_{As,i}$$

$$r = 0, \frac{dC}{dr} = 0$$

미분방정식에서 사용한 Diffusivity 값은 다음을 통하여 계산하였다.

$$\begin{aligned}
 D_{eff,i} &= D_i \frac{\epsilon}{\tau} \\
 D_i &= \text{molecular diffusivity} \\
 \epsilon &= \text{void fraction(porosity)} \\
 \tau &= \text{tortuosity} \quad (9)
 \end{aligned}$$

**2-6. Tube와 shell 사이의 열전달**

화학반응으로부터 발생한 열은 반응기 내부의 유체로 전달되고 반응기 튜브 벽을 통해 냉각수로 전달된다. 이를 고려하기 위해 다음 방정식을 이용하였다.

$$(\sum_i r_i \Delta H_{r,ic} - U_o A_i (T_f - T_o)) = C_{p,fluid} m_f \Delta T_f \quad (10)$$

$$U_o = \frac{1}{\frac{1}{h_i} \left(\frac{D_o}{D_i}\right) + \frac{x_w}{k_m} \left(\frac{D_o}{D_L}\right) + \frac{1}{h_o} + \frac{D_o}{D_{ti}} \frac{1}{h_{di}} + \frac{1}{h_{do}}} \quad (11)$$

방정식(11)의 U<sub>o</sub>를 예측하기 위해 shell과 tube의 열전달 계수를 알아야 한다.

외부 막계수의 경우 향류 방식과 포화액체 풀비등 방식에 따라 그 계산이 달라진다. 향류 방식의 경우 아래의 난류열전달계산식을 사용하였다. 이는 레이놀즈 수가 6,000 이상이고 Prantl 수가 비정상적으로 낮지 않으면 사용 가능하므로 냉각수가 흐르는 외부 막계수의 계산을 위해 사용하였다.

$$h_o = \frac{0.023 C_p v \rho}{N_{pr}^{2/3} N_{re}^{0.2}} (N_{re} > 6,000)$$

포화액체 풀비등 방식의 경우 실험을 통해 구해진 값(h<sub>o</sub>=5,678 W/m<sup>2</sup>C)을 사용하였다. 내부막계수의 경우 촉매의 공극물이나 열전도도, 유체의 속도, 열전도도 등을 모두 고려한 Levenspiel의 식(13)을 통하여 계산하였다[4].

$$\begin{aligned}
 h_i &= \left( \frac{1}{\frac{1}{h_r + 2k_{ew}^0/d_p + a_w C_{pg} \rho_g v} + \frac{1}{h_{packet}}} \right) \\
 h_{packet} &= 1.13 \left( \frac{k_e \rho_p (1 - \epsilon_{mf}) C_{ps}}{\tau_i} \right)^{0.5} \\
 k_{ew}^0 &= \epsilon_w k_g + (1 - \epsilon_w) k_s \left( \frac{1}{\phi_w (k_s/k_g) + 1/3} \right) \\
 k_e^0 &= \epsilon_{mj} k_g + (1 - \epsilon_{mj}) k_s \left( \frac{1}{\phi_b (k_s/k_g) + 2/3} \right) \\
 a_w &= 0.05, h_r(\text{radiation}) = 0 \quad (12)
 \end{aligned}$$

2-7. tube 내부의 압력강하

촉매가 채워져 있는 튜브에서 발생하는 압력강하를 고려하기 위해 다음 방정식을 이용하였다[9].

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150\mu_a(1-\epsilon)^2 u_o}{\epsilon^3 d_p^2} + \frac{1.75(1-\epsilon)\rho u_o^2}{\epsilon^3 d_p^2} \quad (13)$$

2-8. 반응기 모사

방정식 (14)를 통해 반응기 튜브에서의 mass flowrate profile을 계산하였다[8].

$$\frac{dF_i}{dz} = \rho_b \frac{\pi D_{ii}^2}{4} \sum_{j=1}^{n_i} \gamma_{i,j} r_j \quad i = 1, 2, \dots, n_c \quad (14)$$

위의 ODE(Ordinary Differential Equation)을 수치해석적으로 풀기 위해서는 Jacobian Matrix를 사용하게 된다. 하지만 DME 반응기의 경우 수치적으로 계산되어진 Jacobian Matrix의 stiffness( $10^6 \sim 10^9$ )가 너무 크기 때문에 수렴성이 크게 떨어져 모사기로서의 역할을 할 수 없다. 따라서 이 문제를 해결하기 위해 cell model 방식(fixed bed reactor를 여러개로 잘라서 각각을 하나의 CSTR 반응기로 가정하고 접근하는 방식)을 채택하였다. 튜브 길이 방향으로 1,000개의

Table 2. Methods used for calculating physicochemical properties

Property	Method
Gas viscosity	Lucas <sup>10</sup>
Gas conductivity	Steil-Thodos <sup>2</sup>
Binary diffusion coefficient, component i and j	Fuller-Schettler-Giddling (FSG) <sup>2</sup>
Mixed gas heat capacity	Ideal gas <sup>10</sup>
Gas compressibility factor for reactor inside	Peng-Robinson <sup>10</sup>

노드(mesh)로 나누었다. 1,000이라는 수치는 모사경험으로부터 안정적으로 수렴할 수 있는 노드 수이다.

모사를 위해 필요한 물리화학적 물성계산을 위해 사용된 방법들을 Table 2에 정리하였다.

반응기 모사를 위한 계산과정은 Fig. 2의 flow sheet를 통해 설명하였다[11]. 그리고 CO 전환률(conversion)과 DME(yield)을 계산하기 위하여 다음 방정식을 사용하였다.

$$COconversion = \frac{CO_{in} - CO_{out}}{CO_{in}} \times 100 \quad (15a)$$

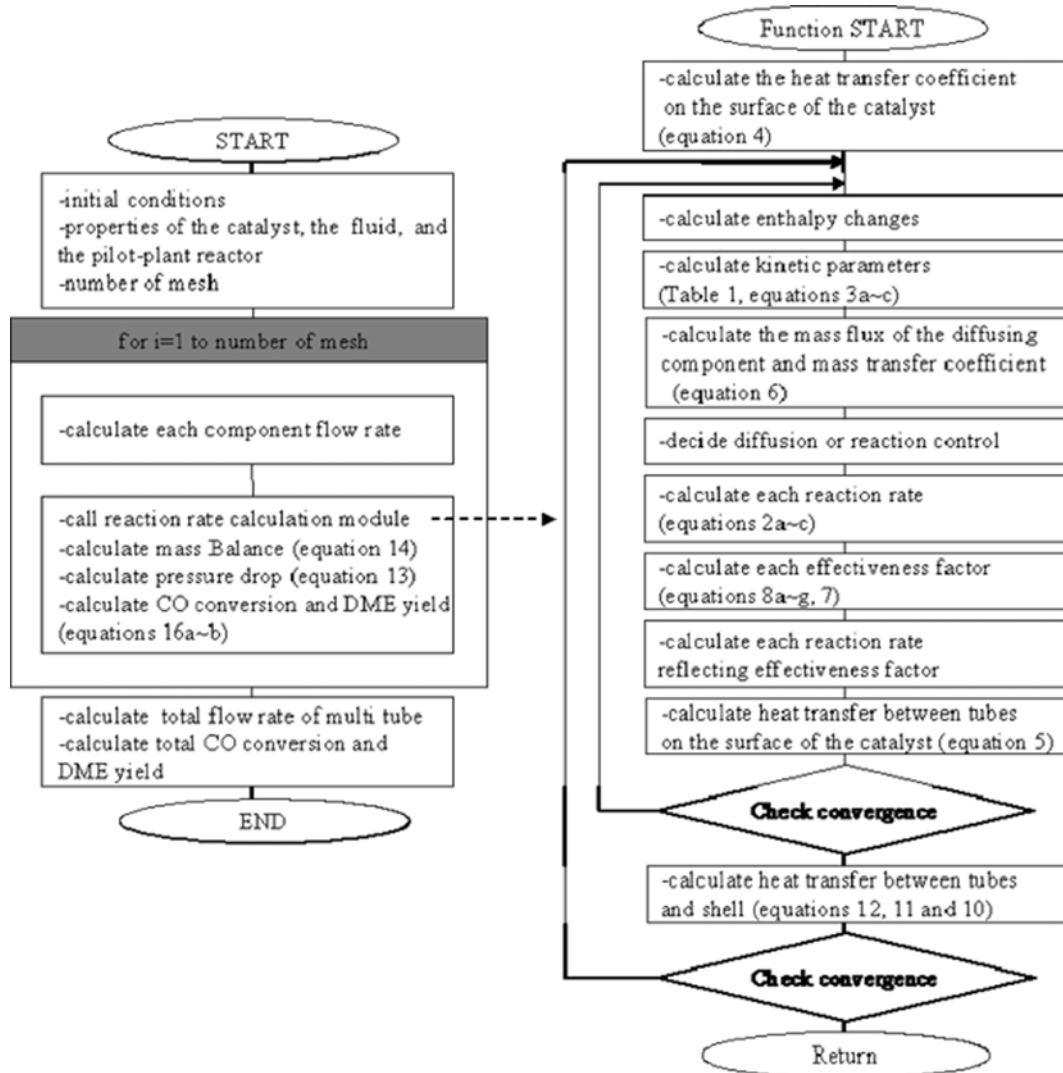


Fig. 2. Flow sheet of main module and reaction rate calculation module.

$$\text{DMEyield} = \frac{\text{DMEout} \times 2}{\text{COin} - \text{COout}} \times 100 \quad (15b)$$

### 3. 결과 및 토론

개발된 모사기를 이용하여 상용공정에 적용 가능한 향류 방식과 포화액체 풀비등 방식을 적용한 pilot-scale DME 반응기 거동을 살펴 보았다. 반응기 운전 조건은 다음과 같다.

- Feed condition: 220 °C, 50 bar, H<sub>2</sub>/CO ratio=1.46
- Feed composition: Flow rate (Nm<sup>3</sup>/h)
  - H<sub>2</sub>: 26.3
  - CO: 18.02
  - CO<sub>2</sub>: 2.32
  - CH<sub>4</sub>: 7.36
  - DME: 0
  - MeOH: 0
- CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-additive: γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=7:3
- 촉매 양: 8.7 kg
- 튜브 길이: 1.5 m
- 튜브 개수: 7 개

**Table 3. Property of catalyst and the pilot-plant scale reactor**

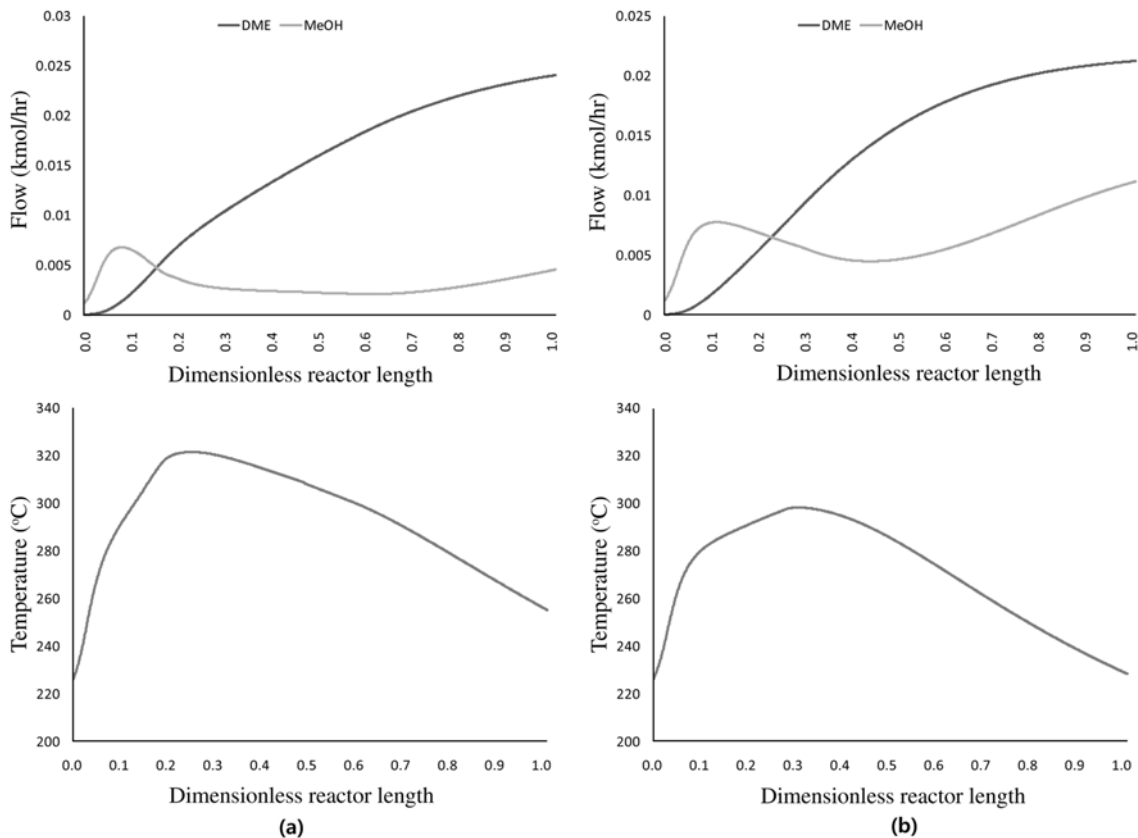
Catalyst	Density (kg/m <sup>3</sup> )	1783.5
	Porosity (%)	45.53
	Pore tortuosity	1.69
	Mass (kg)	7.85
	Pellet diameter (m)	0.006
Reactor	Tube diameter (m)	0.03
	Length (m)	1.6
	Tube number	7

반응기 모사를 위해 사용된 촉매의 물성 값과 pilot-scale 반응기에 대한 정보를 Table 3에 정리하였다.

Table 4에 두 가지 냉각 방식을 택했을 때 반응기의 거동(performance)을 나타내는 CO conversion, DME yield, Maximum temperature, 반응기 출구에서의 DME concentration, MeOH concentration 그리고 DME productivity를 나타내었다. 향류 냉각 방식을 채택했을 때 CO conversion, DME yield, DME productivity 등이 포화액체 풀비등 방식을 채택했을 때보다 전반적으로 높게 나오는 것을 알 수 있었다. 그리고 반응기 튜브 내의 최고 온도는 향류 냉각 방식의 경우 약 320 °C이고 포화액체 풀비등 방식의 경우는 약 300 °C였

**Table 4. Reactor performance adopting the two cooling system**

Cooling system	CO conversion (%)	DME yield (%)	Max temp. (°C)	DME concentration (kmol/hr)	MeOH concentration (kmol/hr)	DME productivity (kmol/kg cat. hr)
Count current cooling system	75.6	63.9	321.7	0.0240	0.00453	0.00287
Pool boiling system	74.3	57.4	298.2	0.0212	0.0111	0.00254



**Fig. 3. Simulated concentration of MeOH & DME and temperature profile along the reactor length (a) in the case of count current cooling system, and (b) in the case of pool boiling system.**

다. 반응기를 통해 더 높은 DME 생산성을 얻기 위해서는 향류 냉각 방식이 더 유리하지만 촉매의 비활성화 온도(약 330 °C)를 감안해 본다면 보다 안정적으로 운전할 수 있는 풀비등 방식이 더 유리하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 반응기 길이에 따른 DME와 MeOH의 농도와 온도 프로파일을 나타내고 있다. Fig. 3(a)는 향류 냉각 방식을 사용한 경우이고 Fig. 3(b)는 포화액체 풀비등 방식을 채택한 경우이다. 향류 냉각 방식의 경우 반응기 튜브 길이를 1로 봤을 때 0.2 근처에서 발생하고 포화액체 풀비등의 경우에는 0.3 근처에서 발생하는 것을 알 수 있다. 두 가지 경우 모두다 반응기 입구부분에서 메탄올 합성반응으로 인해 메탄올 농도가 증가하다가 이후 온도가 급격히 증가하면서 메탄올 탈수반응 촉진으로 인해 DME의 농도는 증가하고 메탄올의 농도는 감소하는 것을 알 수 있다. 그리고 두 경우 모두다 반응기 후반부에 메탄올 농도가 다시 증가하는데 이는 반응기 튜브의 냉각으로 인해 튜브내부의 온도가 감소하면서 다시 메탄올 합성반응이 촉진되기 때문이다. 포화액체 풀비등 방식의 경우 냉각효과가 좋아 반응기 후반부의 튜브내부의 온도가 더 낮기 때문에 메탄올 합성반응이 촉진되고 메탄올 탈수 반응이 줄어들면서 DME의 농도증가는 줄고 메탄올의 농도는 더 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이로 인해 Table 4에서 보이는 것처럼 반응기 출구에서의 메탄올 농도차이가 크다. 포화액체 풀비등 방식이 DME 생산성에 있어 약 12%가 낮지만 다관형 Shell&Tube 타입 고정층 반응기의 문제점인 hot spot의 위험성을 줄일 수 있고 보다 안정적인 운전범위를 확보하는 면에서 큰 장점을 가진다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

이 연구에서, 우리는 최근 청정대체에너지로 각광을 받고 있는 DiMethylEther(DME)를 천연가스를 이용하여 직접 생산하는 1단계법의 고정층 촉매 반응기를 모사하였다. 반응기 안에서 발열 반응인 메탄올 합성반응과 메탄올 탈수 반응이 동시에 일어나기 때문에 촉매의 비활성화를 일으킬 수 있는 hot spot이 발생할 수 있다. 따라서 향후 상용공정에 적용 가능한 향류 방식과 포화액체 풀비등 방식을 적용하여 반응기 거동을 모사하고 이를 비교하였다. 결과적으로 향류방식이 CO 전환율과 DME 생산성 면에서 더 효과적이었다. 포화액체 풀비등 방식이 DME 생산성에 있어 약 12%가 낮지만 1단계 고정층 반응기의 문제점인 hot spot의 위험성을 줄일 수 있고 보다 안정적인 운전범위를 확보하는 면에서 큰 장점을 가진다고 할 수 있다. 또한 향후 상용공정을 건설할 때 반응기에서 생산된 메탄올을 이미 상용화되어 있는 메탄올 탈수 반응기를 이용한다면 공정의 운전이나 생산성 면에서는 큰 영향이 없을 것으로 사료된다.

#### 감 사

이 논문은 지식경제부 신재생에너지기술개발사업(2006-N-HY12-P-01) 지원에 의해 연구되었습니다.

#### 사용기호

$A_p$  : Surface area of the catalyst[m<sup>2</sup>]  
 $A_t$  : External surface area of the tubes[m<sup>2</sup>]

$C_{A0,i}$  : Concentration of component i in reactants fluid[kmol m<sup>-3</sup>]  
 $C_{As,i}$  : Concentration of component i on the catalyst surface [kmol m<sup>-3</sup>]  
 $C_{pg}, C_{pfluid}$  : Specific heat of fluid[cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]  
 $C_{ps}, C_{pw}$  : Specific heat of particles at the surface and of cooling water[cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]  
dHr, DHr : Heat of reaction[kJ mol<sup>-1</sup>]  
 $d_p$  : Particle diameter[m]  
 $D_{ij}$  : Binary diffusivity of gas[cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]  
 $D_{eff,i}$  : Effective diffusivity of component i within a catalyst pellet[m<sup>2</sup> h<sup>-1</sup>]  
 $D_{ti}, D_o$  : Tube inside and outside diameter[m]  
 $D_L$  : Equivalent diameter of a tube[m]  
 $F_i$  : the molar flow rate of species i[kmol h<sup>-1</sup>]  
 $g_{cat1}, g_{cat2}$  : Mass of the MeOH synthesis catalyst and the MeOH dehydration catalyst[g]  
 $h_{di}, h_{do}$  : Fouling resistance of a tube side and a shell side at heat transfer[kJ h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>]  
 $h_i, h_o$  : Film coefficient at a tube inside and outside[J m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>]  
 $h_p$  : Film coefficient at heat transfer on a catalyst pellet[J m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>]  
 $h_{packet}$  : Film coefficient in a packet[J m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>]  
 $h_r$  : heat transfer coefficient for a radiation[J m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>]  
 $k_{ci}$  : Mass transfer coefficient of component i[m s<sup>-1</sup>]  
 $k_e^0, k_{ew}^0$  : effective thermal conductivity at the fixed bed and the wall region[J m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>]  
 $k_g$  : Fluid thermal conductivity[J m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>]  
 $k_i$  : Reaction rate constants  
 $k_m, k_s$  : Heat conductivity of a wall and a particle[J m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>]  
 $K_i, K_{eqm,j}$  : Adsorption constant and Equilibrium constant of reaction [j]  
L : the height of the bed[m]  
 $m_f$  : Mole flow rate of the fluid in the tube[gmol h<sup>-1</sup>]  
 $M_i$  : molecular weight of component i[g mol<sup>-1</sup>]  
 $n_c, n_r$  : Number of components and reactions  
 $M_{nu}$  : Nusselt number  
 $N_{Pr}$  : Prandtl number  
 $N_{Re}$  : Reynolds number  
 $N_{Resph}$  : Particle Reynolds number  
 $N_{Sc}$  : Schmidt Number  
 $N_{Sh}$  : Sherwood Number  
 $\Delta p$  : The pressure drop[bar]  
 $P_{atm}$  : Pressure in atmospheres[1.013 bar]  
 $P_i$  : Partial pressure of component[i]  
r : Radial distance in the catalyst[m]  
 $r_i$  : Reaction rate of i reactions[mol gcat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>]  
 $r_{MS}$  : Reaction rate of the methanol synthesis reaction[mol gcat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>]  
 $r_{RWGS}$  : Reaction rate of the reverse water gas shift reaction [mol gcat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>]  
 $r_{WGS}$  : Reaction rate of the water gas shift reaction[mol gcat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>]

$r_{MD}$	: Reaction rate of the methanol dehydration reaction[mol gcat <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
$r_j$	: reaction rate of the jth reaction[mol gcat <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
$R$	: Gas constant[8.314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$R_p$	: Particle radius[m]
$T_f$	: Fluid Temperature[K]
$T_o, T_p$	: Temperature of cooling water and catalyst[K]
$\Delta T_f$	: Temperature difference of fluid[K]
$W_{Ari}$	: Diffusion rate of component i[kmol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$u_o$	: Volumetric average fluid velocity[m s <sup>-1</sup> ]
$U_o$	: Overall heat transfer coefficient[J m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ]
$x_w$	: thickness of a wall[m]

$\rho_w$	: Cooling water density[kg m <sup>-3</sup> ]
$v$	: Fluid line velocity[m s <sup>-1</sup> ]
$v_w$	: Cooling water line velocity[m s <sup>-1</sup> ]
$\Sigma v_i$	: Diffusion volume[mol cm <sup>-3</sup> ]
$\tau_f$	: Residence time[h]
$\gamma_{i,j}$	: Stoichiometric coefficient of the ith component in the jth reaction

## 참고문헌

### 그리스 문자

$\varepsilon$	: The void space of the bed.
$\varepsilon_{mf}, \varepsilon_w$	: The void fraction at the minimum fluidizing bed and at the wall layer
$\phi_w$	: Ratio of effective thickness of gas film around a contact point to particle diameter for contact between particle and surface
$\phi_b$	: Ratio of effective thickness of gas film around a contact point to particle diameter for contact between adjacent particles
$\eta_j$	: Effectiveness factor of j reaction
$\eta_{MS}$	: Effectiveness factor of the methanol synthesis reaction
$\eta_{WGS}$	: Effectiveness factor of the water gas shift reaction
$\eta_{MD}$	: Effectiveness factor of the methanol dehydration reaction
$\mu, \mu_a$	: Dynamic viscosity and absolute viscosity[kg m <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
$\rho, \rho_g$	: Fluid density[kg m <sup>-3</sup> ]
$\rho_b$	: Bulk density of the bed[kg m <sup>-3</sup> ]
$\rho_p, \rho_{p1}, \rho_{p2}$	: Particle density of hybrid catalyst, MeOH synthesis catalyst and MeOH dehydration catalyst[g m <sup>-3</sup> ]

1. Semelsberger, T. A., Borup, R. L. and Greene, H. L., "Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel," *J. Power Sources*, **156**, 497-511 (2006).
2. Perry, R. H. and Green, D. W., *Perry's Chemical Engineering Handbook*, McGrawHill, New York(1997).
3. Ng, K. L., Chadwick, D. and Toseland, B. A., "Kinetics and Modelling of Dimethyl Ether Synthesis from Synthesis Gas," *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3587-3592(1999).
4. Kunii, D. and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, Butterworth-Heinemann, Boston(1990).
5. Welty, J. R., Wicks, C. E. and Wilson, R. E., *Fundamentals of momentum, heat and mass transfer*, Wiley, New York(1976).
6. Cengel., *Heat transfer a practical approach*, McGrawHill, Boston(1998).
7. Satterfield, C. N., *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, M.I.T. Press, Cambridge Mass(1970).
8. Riggs, J. M., *An introduction to numerical methods for chemical engineers*, Texas Tech University Press, Lubbock(1994).
9. McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriott, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGrawHill, New York(1995).
10. Poling, B. E., Prausnitz, J. M. and O'Connell, J. P. *The Properties of Gases & Liquids*, McGrawHill, New York(2001).
11. Song, D., Cho, W., Lee, G., Park, D. K. and Yoon, E. S., "Numerical Analysis of a Pilot-Scale Fixed-Bed Reactor for Dimethyl Ether(DME) Synthesis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 4553-4559(2008).