

고분자 전해질 연료전지용 수소생산을 위한 디메틸에테르 개질반응 Hydrogen generation by catalytic steam reforming of dimethyl ether for PEM fuel cells

이상현*, 임성대, 박구곤, 유상필, 윤영기, 김창수, 박승빈*

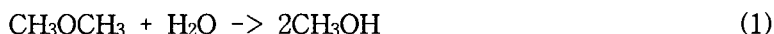
한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단

*한국과학기술원 생명화학공학과

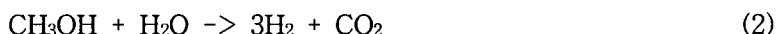
1. 서론

디메틸 에테르(DME)는 비활성이고 부식성이 없으며 발암성 및 마취성이 없어 인체에 무해한 청정 연료로서 각광을 받아 왔으며 특히 LPG와 물리적 특성이 유사하여 기존의 LPG 인프라를 그대로 사용할 수 있는 장점을 지니고 있다. 따라서, 최근 DME 수증기 개질 반응이 매력적인 수소 생산 공정으로서 관심을 끌고 있다 [1].

일반적으로 DME 수증기 개질반응은 다음과 같은 두 단계의 반응을 거치는 것으로 보고되고 있다. 우선 DME는 산 촉매 상에서 가수분해 반응에 의하여 메탄올로 변환 된다 [2,3].



다음으로, 생산된 메탄올은 Cu/ZnO/Al₂O₃와 같은 메탄올 개질촉매 상에서 수증기 개질 반응에 의하여 수소 및 이산화탄소로 변환 된다.



그래서 전체적인 DME 수증기 개질반응은 다음과 같다.



본 연구에서는 DME 수증기 개질반응의 특성을 파악하고 반응조건을 최적화하기 위하여 촉매, 공간속도 및 반응온도와 같은 다양한 반응 변수의 영향을 확인하였다. 또한 이러한 연구 결과를 바탕으로 마이크로채널 반응기에서 DME 개질반응을 수행하여 실제 소형 연료전지용 수소제조 공정으로서 DME 개질반응의 가능성을 탐색하였다.

2. 실험방법

고정층 반응기 및 마이크로채널 반응기에서 DME 수증기 개질반응을 수행하였다. DME 가수분해용 촉매로는 γ -Al₂O₃를 사용하였으며, 메탄올 수증기 개질용

촉매로는 Cu/ZnO/Al₂O₃를 준비하여 두 촉매를 균일하게 물리적으로 혼합하여 반응기에 충전 혹은 코팅하였다. DME 전환율은 생성된 수소 유량을 기반으로 계산되었으며, 반응 생성물은 Agilent GC 6890N gas chromatograph에 의하여 H₂, CO, CO₂, CH₄ 등이 분석되었다. Fig.1은 DME 수증기 개질반응을 수행한 고정층 반응장치 및 마이크로채널 반응기를 보여주고 있다.

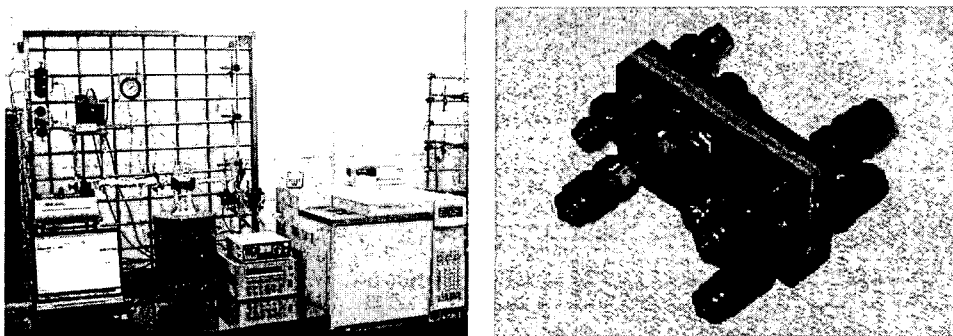


Fig. 1 Test station for DME steam reforming(left) and microchannel reactor(right).

3. 결과 및 고찰

3.1 고정층 반응기에서의 DME 수증기 개질 특성

Fig.2는 DME 가수분해용 촉매인 γ -Al₂O₃와 메탄올 수증기 개질용 촉매인 Cu/ZnO/Al₂O₃를 각각 따로 실험하였을 때와 혼합하여 실험하였을 때의 차이를 나타내는 그림이다. 반응기 온도를 250℃에서 450℃로 올리면서 γ -Al₂O₃와 Cu/ZnO/Al₂O₃를 각각 따로 실험하였을 때와 γ -Al₂O₃와 Cu/ZnO/Al₂O₃를 혼합하여 실험하였을 때 DME 전환율을 보면 γ -Al₂O₃만을 사용하였을 때는 53.5%, Cu/ZnO/Al₂O₃만을 사용하였을 때는 92.3%에 그치는 반면 γ -Al₂O₃와 Cu/ZnO/Al₂O₃를 혼합하여 실험하였을 때는 DME 전환율이 100%에 이르는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 DME 개질반응이 앞에서 제시한 두 단계 반응 메커니즘을 기반으로 일어나는 것이라 추측할 수 있다. 따라서 DME 개질반응은 DME 가수분해용 촉매와 메탄올 수증기 개질용 촉매가 동시에 사용되는 것이 효과적임을 알 수 있다.

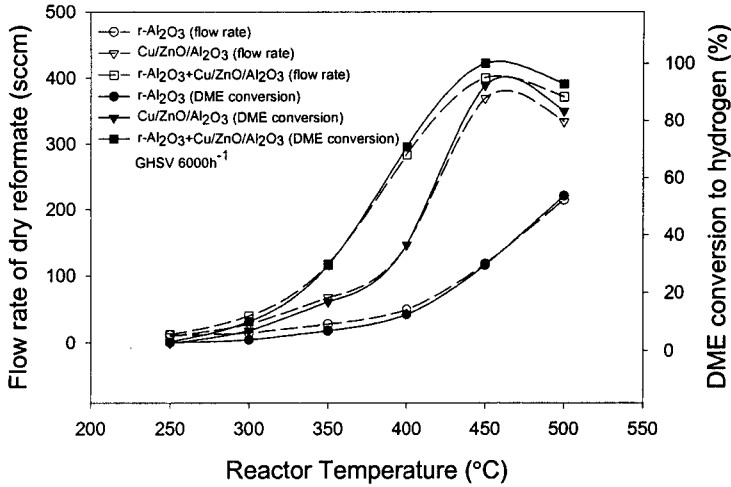


Fig. 2 Effect of catalyst composition on the DME steam reforming.

Fig.3은 반응기 온도에 대한 촉매의 성능 패턴을 관찰한 것이다. γ -Al₂O₃와 Cu/ZnO/Al₂O₃를 혼합하여 실험하였을 때와 Cu/ZnO/Al₂O₃만을 실험하였을 때의 차이를 보면 γ -Al₂O₃와 Cu/ZnO/Al₂O₃는 반응온도를 올렸다가 내려도 성능저하가 없는 반면 Cu/ZnO/Al₂O₃는 성능이 저하되는 것을 볼 수 있다. 이는 Cu/ZnO/Al₂O₃의 낮은 열적 안정성에서 기인한 것으로 추측된다.

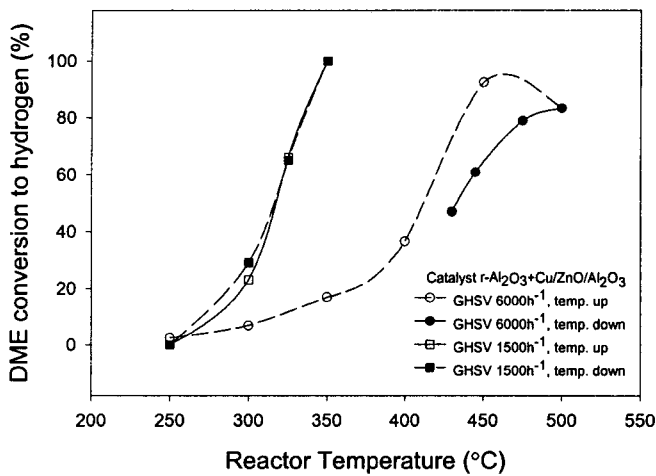


Fig. 3 Catalyst stability during the DME steam reforming.

Fig.4는 공간속도(GHSV)를 6000h^{-1} 에서 3000h^{-1} , 1500h^{-1} 으로 변화시켰을 때 DME 개질 성능을 관찰한 것으로 공간속도가 감소함에 따라서 DME 전환율이 증가하였으며, DME가 완전히 반응하는 온도 또한 감소하여 반응기 공간속도 1500h^{-1} 에서는 350°C 에서 100% 전환율을 보였다.

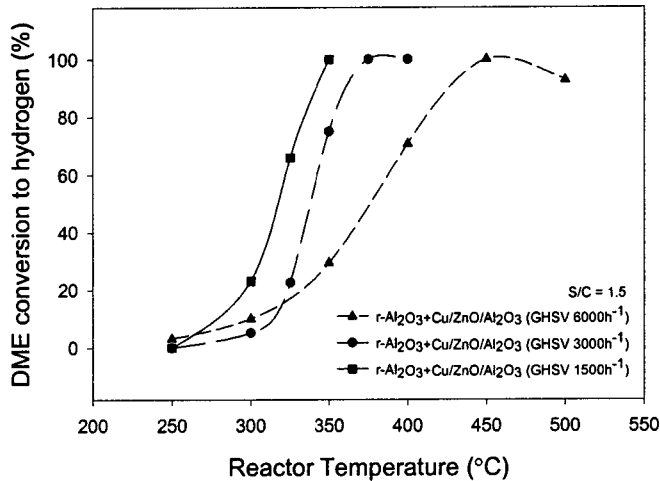


Fig. 4 Effect of reactor space velocity on the DME steam reforming.

3.2 마이크로채널 반응기에서의 DME 수증기 개질 특성

Fig.5는 마이크로채널 반응기에서 수행된 DME 개질반응 수행결과로서 S/C ratio 1.5인 반응물을 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 가 코팅된 반응기로 주입하여 반응기 공간속도 5357h^{-1} 를 유지하였을 경우에, 반응 온도 330°C 근처에서 반응이 시작되어 400°C 에서 DME 전환율이 100%에 도달하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig.6은 DME 가수분해용 촉매인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 메탄올 수증기 개질용 촉매인 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 를 마이크로채널에 코팅하여 반응 온도를 325°C 에서 400°C 로 올려 주었을 때 반응을 통해 생성된 생성물 (H_2 , CO , CH_4 , CO_2)의 조성을 관찰한 것으로서 H_2 , CO , CH_4 및 CO_2 가 각각 75%, 4.68%, 2.63%, 17.69% 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

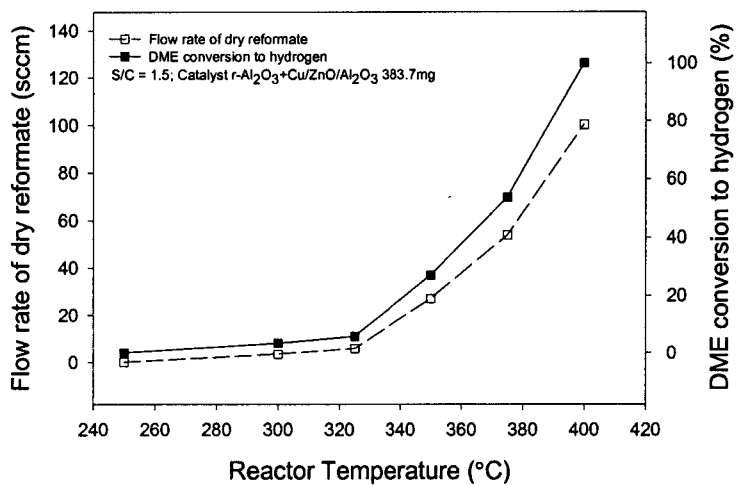


Fig. 5 DME steam reforming in the microchannel reactor.

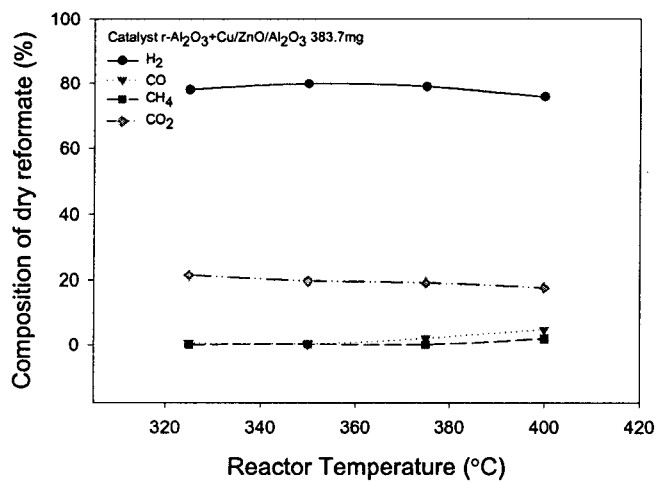


Fig. 6 Product composition of DME steam reforming in the microchannel reactor.

4. 결론

DME 가수분해용 촉매로서 γ - Al_2O_3 와 메탄올 수증기 개질용 촉매로서 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하여 DME 개질에 의한 수소생산 반응을 수행하였으며 두 촉매를 혼합하여 사용하였을 경우 가장 우수한 수소생산 성능을 보였다. 하지만 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 의 낮은 열적안정성으로 인하여 450°C 이상의 고온에서는 촉매의 성능 저하가 관찰되었다. DME 수증기 개질반응에서 6000h^{-1} 에서 1500h^{-1} 으로 공간속도를 낮추면 100% DME 전환율을 보이는 반응 온도는 450°C 에서 350°C 까지 감소된다.

DME 가수분해용 촉매인 γ - Al_2O_3 와 메탄올 수증기 개질용 촉매인 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 를 마이크로채널 반응기에 적용하여 DME 개질반응을 관찰한 결과 반응 온도 400°C 에서 DME 전환율이 100%에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. 반응을 통해 생성된 생성물은 H_2 , CO , CH_4 및 CO_2 가 각각 75%, 4.68%, 2.63%, 17.69% 였다.

참고문헌

- [1] Kaoru Takeishi, Hiromitsu Suzuki. Steam reforming of dimethyl ether. Applied Catalyst A: General 260 (2004) 111-117
- [2] Yohei Tanaka, Ryuji Kikuchi, Tatsuya Takeguchi, Koichi Eguchi. Steam reforming of dimethyl ether over composite catalysts of γ - Al_2O_3 and Cu-based spinel. Applied Catalyst B: Environmental 57 (2005) 211-222
- [3] V.V. Galvita, G.L. Semin, V.D. Belyaev, T.M. Yurieva, V.A. Sobyenin. Production of hydrogen from dimethyl ether. Applied Catalyst A: General 216 (2001) 85-90