

디메틸 에테르를 이용한 수소 생산

이 상현²⁾, 임 성대¹⁾, 박 구곤¹⁾, 유 상필¹⁾, 윤 영기¹⁾, 김 창수¹⁾, 박 승빈²⁾

Hydrogen production from dimethyl Ether

Sang-Heon Lee, Sung-Dae Yim, Gu-Gon Park, Sang-Phil Yu, Young-Gi Yoon,
Chang-Soo Kim, Seung-Bin Park

Key words : PEMFC(고분자연료전지), Hydrogen production(수소 생산), Dimethyl ether(디메틸 에테르), Steam reforming(수증기 개질), Microchannel(마이크로채널)

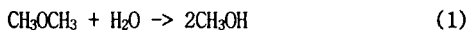
Abstract : 현재 인류가 직면하고 있는 에너지 및 환경 문제를 해결할 수 있는 최선의 대안으로서 수소 에너지 및 연료전지 기술에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 본 연구에서는 디메틸 에테르를 이용한 수소 생산 기술에 대한 연구를 수행하였다. 디메틸 에테르(DME)는 안정한 화합물로서 비 활성화적이고 부식성이 없으며 발압성 및 마취성이 없어 인체에 무해한 청정 연료로서 각광을 받고 있으며 특히 기존의 LPG 인프라를 그대로 사용할 수 있는 장점 등으로 수소 스테이션 및 소형 연료전지용 수소 발생기 등에의 적용을 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 본 연구에서는 이러한 응용을 위한 수소 발생기용 DME 개질 반응기의 개발을 위하여 본 반응에 대한 촉매 종류의 영향, 공간속도의 최적화, 반응 메카니즘에 따른 촉매 선정, 반응온도 등의 다양한 반응 조건에 대한 영향을 확인하고 실제 소형 연료전지를 위한 수소 공급 장치로서 적용코자 마이크로채널 반응기에 적용하여 마이크로채널 DME 개질반응기의 컴팩트한 수소공급 장치로서의 적용 가능성을 평가하였다.

1. 서론

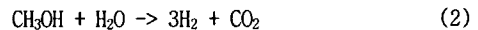
현재 메탄올(MeOH) 수증기 개질은 연료전지의 수소 제조용 연료로 많이 연구 되어지고 있다. 메탄올은 높은 에너지 효율, 저장 및 수송의 용이성과 같은 장점을 가지고 있는 이상적인 수소 제조용 연료이다. 그러나 메탄올 인프라가 아직 부족하고 독성 또한 무시할 수 없다.

그래서 본 연구에서는 메탄올과 유사한 수소 제조용 연료로 디메틸 에테르(DME)에 대해 살펴 보았다. DME는 안정한 화합물로서 비 활성화적이고 부식성이 없으며 발압성 및 마취성이 없어 인체에 무해한 청정 연료로서 각광을 받고 있으며 특히 LPG와 물리적 특성이 유사하여 기존의 LPG 인프라를 그대로 사용할 수 있는 장점 등을 가지고 있다.¹⁾

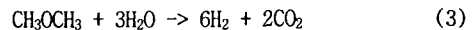
DME 수증기 개질반응은 연속적인 두 가지 반응을 거친다. 첫 번째 반응은 DME의 가수분해를 거쳐 메탄올을 제조하는 과정이다.^{2),3)}



그 다음 반응은 메탄올의 수증기 개질 반응이다.



그래서 전체적인 DME 수증기 개질반응은 다음과 같다.



본 연구에서는 DME 수증기 개질반응에 대한 촉매 종류의 영향, 공간속도의 최적화, 반응 메카니즘에 따른 촉매 선정, 반응온도 등의 다양한 반응 조건에 대한 영향을 확인하고 실제 소형 연료전지를 위한 수소 공급 장치로서 적용코자 마이크로채널 반응기에 적용하여 마이크로채널 DME 개질반응기의 컴팩트한 수소공급 장치로서의 적용 가능성을 평가하였다.

1) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단

E-mail : jimmyim@kier.re.kr

Tel : (042)860-3548 Fax : (042)860-3104

2) 한국과학기술원 생명화학공학과

E-mail : bada@kaist.ac.kr

Tel : (042)869-3968 Fax : (042)869-3910

2. 실험 및 방법

상압에서 고정층 반응기로 DME 수증기 개질 반응을 수행하였다. 촉매는 DME 가수분해용 촉매인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 메탄올 수증기 개질용 촉매인 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 혼합하여 반응기에 충전하였다. 반응물의 전체 유량은 25°C 에서 $6000\text{ml}(\text{h}\cdot\text{gcat})^{-1}$ 로 흘려주었다. 반응 생성물인 hydrogen, carbon monoxide, methane, carbon dioxide는 Agilent GC 6890N gas chromatograph로 분석하였다.



Fig. 1 The experimental system.

3. 결과 및 고찰

3.1 DME 개질촉매 특성

3.1.1 촉매 조성

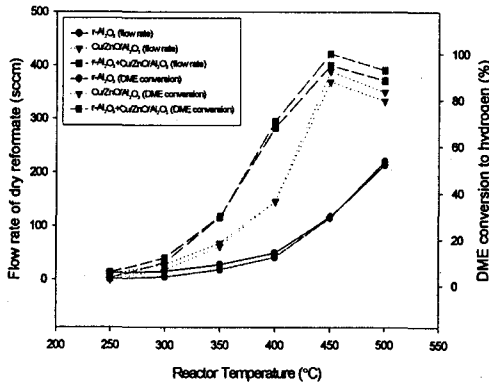


Fig. 2 Effect of catalyst composition on the DME steam reforming performance in the fixed-bed reactor.

Fig.2는 DME 가수분해용 촉매인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 메탄올 수증기 개질용 촉매인 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 각각 따로 실험 하였을 때와 혼합하여 실험하였을 때

의 차이를 나타내는 그림이다. 반응기 온도가 250°C 에서 450°C 로 올라감에 따라 DME 전환율이 100%에 이르는 것을 확인할 수 있다.

3.1.2 촉매 안정성

Fig.3은 반응기 온도를 250°C 에서 500°C 로 올렸을 때 촉매의 성능 패턴을 관찰한 것이다. 반응 온도를 내리면서 관찰된 촉매의 성능저하는 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 낮은 열적 안정성에서 기인한 것으로 추측된다.

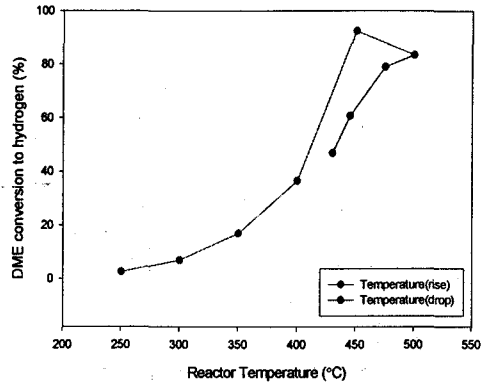


Fig. 3 Catalyst stability during the DME steam reforming performance in the fixed-bed reactor.

3.1.3 공간속도

Fig.4는 공간속도(GHSV)를 6000h^{-1} 에서 3000h^{-1} 으로 낮추었을 때 DME 개질 성능을 관찰한 것으로 공간속도가 감소함에 따라서 DME 전환율 100%의 반응 온도가 450°C 에서 375°C 로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

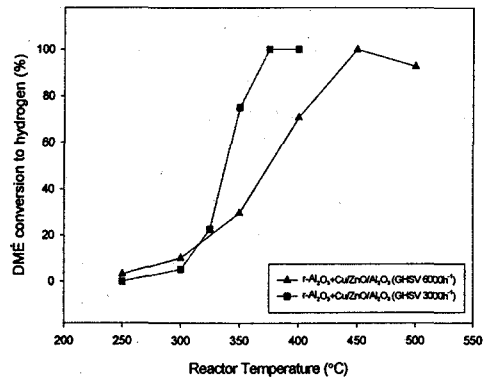


Fig. 4 Effect of reactor space velocity on the DME steam reforming performance in the fixed-bed reactor.

3.2 마이크로채널에서의 특성

3.2.1 반응기 성능

Fig.5는 마이크로채널 반응기에서 수행된 DME 개질반응으로서 반응 온도 400°C 에서 DME 전환율이 100%에 도달하는 것을 확인할 수 있다.

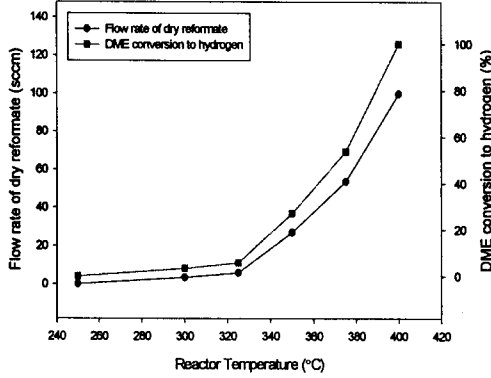


Fig. 5 DME steam reforming in the microchannel reactor.

3.2.2 생성물 조성

Fig.6은 DME 가수분해용 촉매인 γ - Al_2O_3 와 메탄올 수증기 개질용 촉매인 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 를 마이크로채널에 코팅하여 반응 온도를 325°C에서 400°C로 올려주었을 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.

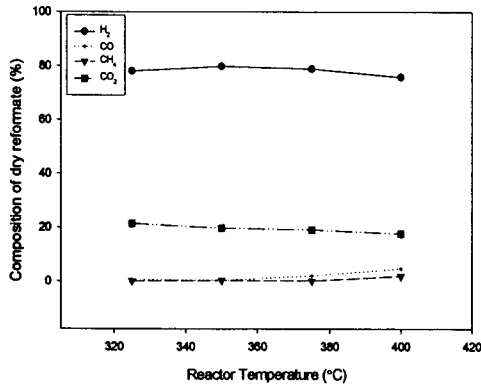


Fig. 6 Product composition of DME steam reforming in the microchannel reactor.

4. 결론

DME 가수분해용 촉매로서 γ - Al_2O_3 와 메탄올 수증기 개질용 촉매로서 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 를 사용하여 DME 개질에 의한 수소생산 반응을 수행하였으며 두 촉매를 혼합하여 사용하였을 경우 가장 우수한 수소 생산 성능을 보였다. 하지만 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 의 낮은 열적안정성으로 인하여 450°C 이상의 고온에서는 촉매의 성능 저하가 관찰되었다.

DME 수증기 개질반응에서 $6000h^{-1}$ 에서 $3000h^{-1}$ 으로 공간속도를 낮추면 100% DME 전환율을 보이는 반응 온도는 450°C에서 375°C까지 감소된다.

DME 가수분해용 촉매인 γ - Al_2O_3 와 메탄올 수증기 개질용 촉매인 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 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% 생성되고 최고 14wt에 해당하는 수소를 생산할 수 있었다.

References

- [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