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

이성현*, 임성대, 박구곤, 윤상필, 윤영기, 김창수, 박승빈*
한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단
*한국과학기술원 생명화학공학과

1. 서론

디메틸 에테르(DME)는 비활성이고 부식성이 없으며 발암성 및 마취성이 없는 인체에 해해한 청정 연료로서 각광을 받고 있으며 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 측매 상에서 가수분해 반응에 의하여 메탄올로 변환 된다 [2,3].

\[ \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} \]  
(1)

다음으로, 생성된 메탄올은 Cu/ZnO/Al\(_2\)O\(_3\)와 같은 메탄올 개질촉매 상에서 수증기 개질 반응에 의하여 수소 및 이산화탄소로 변환 된다.

\[ \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2 \]  
(2)

그래서 전체적인 DME 수증기 개질반응은 다음과 같다.

\[ \text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 \]  
(3)

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

2. 실험방법

고정층 반응기 및 마이크로레인지 반응기에서 DME 수증기 개질반응을 수행하였다. DME 가수분해용 측매로는 γ-Al\(_2\)O\(_3\)를 사용하였으며, 메탄올 수증기 개질용
촉매로는 Cu/ZnO/Al₂O₃를 준비하여 두 측면을 균일하게 물리적으로 혼합하여 반응기에 충전 후온 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 측매인 γ-Al₂O₃와 메탄올 수증기 개질용 측매인 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 측매와 메탄올 수증기 개질용 측매가 동시에 사용되는 것이 효과적임을 알 수 있다.
Fig. 2 Effect of catalyst composition on the DME steam reforming.

Fig. 3 Catalyst stability during the DME steam reforming.
Fig. 4는 공간속도(GHSV)를 6000h⁻¹에서 3000h⁻¹, 1500h⁻¹으로 변화시켰을 때 DME 개질 성능을 관찰한 것으로 공간속도가 감소함에 따라서 DME 전환율이 증가하였으며, DME가 완전히 반응하는 온도 또한 감소하여 반응기 공간속도 1500h⁻¹에서는 350℃에서 100% 전환율을 보였다.

![DME conversion to hydrogen (%) vs Reactor Temperature (°C)](image)

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 γ-Al₂O₃와 Cu/ZnO/Al₂O₃가 코팅된 반응기로 주입하여 반응기 공간속도 5357h⁻¹를 유지하였을 경우에, 반응온도 330℃근처에서 반응이 시작되어 400℃에서 DME 전환율이 100%에 도달하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 DME 가수분해용 측매인 γ-Al₂O₃와 메탄올 수증기 개질용 측매인 Cu/ZnO/Al₂O₃를 마이크로채널에 코팅하여 반응온도를 325℃에서 400℃로 올려 주었을 때 반응을 통해 생성된 생성물(H₂, CO, CH₄, CO₂)의 조성을 관찰한 것으로서 H₂, CO, CH₄ 및 CO₂가 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 측매로서 γ-Al₂O₃와 메탄올 수증기 개질용 측매로서 Cu/ZnO/Al₂O₃를 사용하여 DME 개질에 의한 수소생산 반응을 수행하였으며 두 측매를 혼합하여 사용하였을 경우 가장 우수한 수소생산 성능을 보였다. 하지만 Cu/ZnO/Al₂O₃의 낮은 열적안정성으로 인하여 450℃ 이상의 고온에서는 측매의 성능 저하가 관찰되었다. DME 수증기 개질반응에서 6000h⁻¹에서 1500h⁻¹으로 공간속도를 낮추면 100% DME 전환율을 보이는 반응 온도는 450℃에서 350℃까지 감소된다.

DME 가수분해용 측매인 γ-Al₂O₃와 메탄올 수증기 개질용 측매인 Cu/ZnO/Al₂O₃를 마이크로체널 반응기에 적용하여 DME 개질반응을 관찰한 결과 반응 온도 400℃에서 DME 전환율이 100%에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. 반응을 통해 생성된 생성물은 H₂, CO, CH₄ 및 CO₂가 각각 75%, 4.68%, 2.63%, 17.69% 였다.

참고문헌