

DME(디메틸에테르)로부터 수소화 연구

백 영순¹⁾, 양 윤빈²⁾, 오 영삼³⁾, 조 원일⁴⁾, 김 병주⁵⁾

Hydrogen production from DME (dimethyl ether)

Youngsoon Baek, Yunbin Yan, Youngsam Oh, wonihl Cho, Byungjoo Kim

Key words : Dimethyl ether(디메틸에테르), Hydrogen(수소), Catalyst(촉매), PEMFC(고분자연료전지)

Abstract : 도시가스, LP 가스, 가솔린 등의 수증기 개질의 반응온도가 700℃ 이상의 고온에서 이루어지는 것에 비해 DME 수증기 개질의 반응온도는 400℃ 이하의 낮은 온도에서 이루어진다는 점에서 우수하다. 또한 황 성분을 함유하지 않기 때문에 원료로부터 탈황 과정이 필요 없다. 특히 DME 수증기 개질의 경우 반응온도가 낮은 것과 개질 촉매가 일반적으로는 Cu 계 촉매이기 때문에 도시가스 등의 개질장치와 달리 CO 변성 장치가 불필요하다. 이 때문에 수소제조를 위해 개질장치가 소형화 가능하고 연료전지 자동차로의 탑재가 용이하여 가능성이 높다. 개질장치가 소형화 가능한 것으로 메탄올의 수증기 개질이 있지만 메탄올은 독성이 있다는 점이 문제시 되고 있다. 그 점에서 메탄올의 수증기 개질 보다 반응 온도는 다소 높게 되지만 독성 없는 DME는 기존의 LP 가스 인프라를 이용할 수 있는 DME는 특히 우수한 수소제조를 위한 원료이고 수소저장체로 사료된다. 본 연구에서는 가능성 높은 촉매를 사용하여 DME로부터 수소 전환율, 수소 생성속도와 양에 대한 실험실적 결과를 고찰하고자 수행하였다.

1. 서 론

도시가스, LP 가스, 가솔린을 수증기 개질하여 수소를 얻으므로 반응기의 개질온도가 700℃ 이상의 고온에만 얻을 수 있을 뿐 아니라 CO 변성 장치로서 저온반응기, 원료 중의 탈황을 위한 반응기도 함께 필요하기 때문에 개질장치의 소형화가 매우 어렵다. 한편 고온 전환기에 발생하는 열을 회수하는데 필요한 열교환기의 사용은 더욱 장치의 소형화를 힘들게 할 뿐 아니라 시스템의 고효율화를 이루는데도 한계 있는 실정이다. DME 수증기 개질의 반응온도는 400℃ 이하의 낮은 온도에서 수소를 얻을 수 있을 뿐 아니라 황 성분을 함유하지 않기 때문에 원료로부터 탈황 과정이 필요 없고 Cu 계의 개질촉매를 사용하고 때문에 CO 전환 장치가 추가로 필요로 하지 않으므로 수소제조를 위한 개질장치가 소형화가 가능하여 연료전지 자동차로의 탑재 가능성이 높다. 개질장치가 소형화 가능한 것으로 메탄올의 수증기 개질이 있지만 메탄올은 독성이 있다는 점이 문제시 되고 있다. 그 점에서 메탄올의 수증기 개질 보다 반응 온도는 다소 높게 되지만 독성 없는 DME는 기존의 LP

가스 인프라를 이용할 수 있는 DME는 특히 우수한 수소제조를 위한 원료이고 수소저장체로 사료된다. 따라서 최근 DME를 수증기 개질하는 대형 기술과 연료전지에 사용할 수 있는 수소를 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁾. DME 개질 촉매로서 γ-알루미나, 실리카-알루미나 혹은 지올라이트 형태의 산촉매상에서 DME를 가수분해 반응하여 수소 제조하는 촉매를 개발하고 있다. Amoco는 알칼리 금속을 포함하지 않는 CuO-ZnO/Al₂O₃

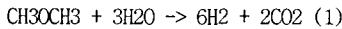
-
- 1) 한국가스공사
E-mail : ysbaek@kogas.re.kr
Tel : (032)810-0320 Fax : (032)810-0330
 - 2) 한국가스공사
E-mail : ysbaek@kogas.re.kr
Tel : (032)810-0393 Fax : (032)810-0330
 - 3) 한국가스공사
E-mail : ysok@kogas.re.kr
Tel : (032)810-0324 Fax : (032)810-0330
 - 4) 한국가스공사
E-mail : wicho@kogas.re.kr
Tel : (032)810-0321 Fax : (032)810-0330
 - 5) 한국가스공사
E-mail : kimbj@kogas.or.kr
Tel : (031)710-0251

계열의 촉매를 이용하여 350~500℃에서 DME를 수증기 개질하여 합성가스를 제조한 후 일련의 반응기에서 수성가스 전환을 통하여 수소를 제조하는 공정 개발하였으며,²⁾ Haldor-Topsoe는 DME 가수분해 촉매인 실리카-알루미나와 H-ZSM 5를 이용하여 메탄올 수증기 개질 촉매인 CuO-ZnO/Al₂O₃ 촉매를 물리적으로 혼합하여 수소를 제조하는 기술 개발을 하였다.³⁾ 그 밖의 연구자들은 DME 가수분해 반응촉매와 메탄올 수증기 개질촉매를 동시에 일으킬 수 있도록 다양한 형태의 고체산 촉매에 메탄올 개질에 중요한 Cu를 넣고 다양한 종류의 전이금속과 귀금속 촉매를 첨가제를 사용하여 하나의 촉매를 만드는 연구가 진행되고 있는 실정이다. 4), 5), 6)

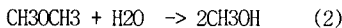
본 연구에서는 다양한 활성 성분 중에서 전이금속에 속하는 Ti, Mn, V, Co, Cu, Zn, Fe, Ni 촉매로 알루미나에 담지하여 제조하였고, 이를 촉매활성 시험장치에 넣어 수소 발생량, 이산화탄소, 일산화탄소, DME 전환율에 미치는 영향을 보았으며, 최적의 촉매를 선정하여 촉매의 양을 변화시키면서 이들의 영향도 함께 보았다.

2. 반응식

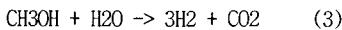
DME로부터 수소를 위한 수증기 개질반응식 1)은 실제적으로 2단계반응으로 되어 있다. 첫째 반응은 DME가 메탄올로 가수분해하는 반응식 2)가 있고, 사용 촉매로는 Lewis 산점이 많은 알루미나와 지올라이트 등의 산촉매가 우수하다. 둘째 반응은 생성된 메탄올을 수증기 개질하여 H₂와 CO₂를 얻는 반응식 3)이 있다. 메탄올의 수증기 개질 촉매에 관해서는 넓게 연구되고 있으며, CO의 함유량이 적지 않은 H₂ 생성을 고려해서 Cu 계 촉매가 우수하다.



(DME 수증기 개질반응)



(DME의 가수분해반응)



(메탄올의 수증기 개질반응)

각각의 반응에 적합한 2개의 촉매를 물리 혼합한 것에 의해서 DME의 가수분해 반응식 (2)과 메탄올의 수증기 개질반응식 (3)이 동시에 진행되고 수소생성이 가능하다. 또한 혼합촉매와 졸-겔법으로 조제된 단일 촉매는 이 두개의 반응의 활성점이 근접하여 존재하고 있어 동시 반응이 진행하기가 쉽다고 생각된다. 이 때문에 졸-겔법에서 제조된 단일 Cu 계/Al₂O₃ 촉매는 촉매표면에서 알루미나와 Cu가 근접하여 존재하는 경우 분산도

높기 때문에 동시반응이 효율적으로 진행되어 혼합촉매 보다도 H₂ 생성속도가 빠른 것으로 알려졌다.

3. 실험 및 결과

3.1 실험장치

시험할 촉매를 반응에 넣고 질소 분위기에서 200℃로 evacuation 한 후 수소분위기에서 200℃로 30분, 300℃로 30분, 450℃로 2시간 환원하여 촉매를 활성화시킨다. 이것을 질소로 퍼지(purge)하여 촉매 활성 실험을 실시하였다. 원료로서 DME와 H₂O의 비율을 1:1로 조절하여 반응기에 넣었으며, 원료의 공간속도는 약 120/h로 하여 활성 실험을 실시하였다. 이때 반응기를 통하여 나온 가스들은 GC 분석기로 분석하였다.

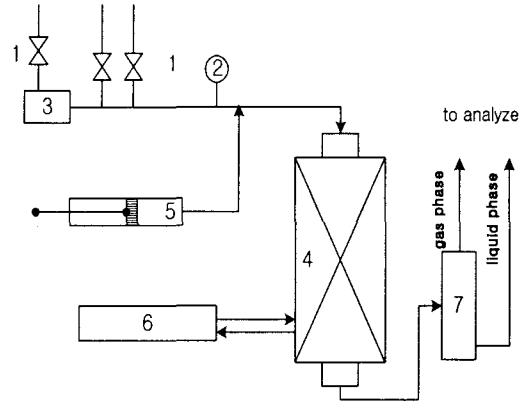


Fig. 1 촉매 활성화시험장치

1.Reducer. 2.Pressure meter. 3. Flow rate meter. 4.Reactor. 5. Feed pump. 6. Temperature regulation. 7. Separation.

3.2 촉매 제조시험

촉매 담체를 알루미나를 사용하여 DME 수증기 개질 촉매를 활성 성분을 전이금속으로 하여 6~12 wt% 변화하면서 함침법(impregnation)으로 제조하여 사용하였다. 제조한 촉매로 TiO₂/γ-Al₂O₃, V₂O₅/γ-Al₂O₃, MnO/γ-Al₂O₃, Fe₂O₃/γ-Al₂O₃, Co₃O₄/γ-Al₂O₃, NiO/γ-Al₂O₃, CuO/γ-Al₂O₃, ZnO/γ-Al₂O₃ 이며, 이들을 각각 6%의 전이금속을 사용하여 제조하였다.

3.3 촉매 시험결과 및 분석

TiO₂, V₂O₅, MnO, Fe₂O₃, NiO, ZnO 전이금속 촉매는 300℃ 반응온도에서 DME의 수소 생성이 적게 발생하는 것으로 나타났으며, CoO 전이금속 촉매는 DME를 93% 이상 전환시켰지만 부반응으로 메탄

이 많이 생성된 것으로 나타났다. CuO 전이금속은 실험한 촉매에서는 가장 많은 수소 생성을 하였으나 약 75%의 전환율을 보이고 있다. 약 350℃의 반응온도에서는 약 98%의 전환율을 나타냈다.

Table 1 CuO 촉매의 온도변화에 따른 활성측정

구분	CO2	H2	CO	CH4	DME	H2/CO	H2/CO2	H2/CH4
200	0.028	0.058	0	0	0.986		2.1	
250	0.415	0.741	0	0.001	0.792		1.8	741.0
300	0.729	1.575	0.349	0.428	0.247	4.5	2.2	3.7
350	1.044	2.946	0.611	0.310	0.018	4.8	2.8	9.5
400	0.469	2.234	0.724	0.756	0.026	3.1	4.8	3.0
450	0.912	3.064	0.816	0.272	0	3.8	3.4	11.3

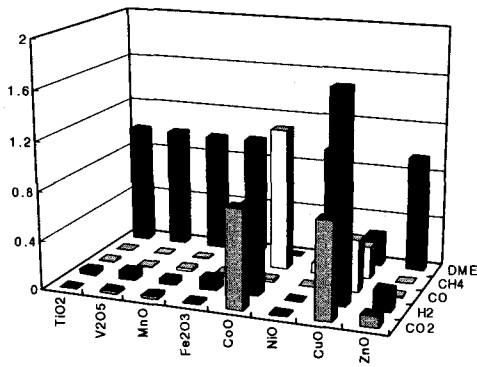


Fig. 2 전이금속촉매의 활성시험 결과 비교

이를 바탕으로 CuO 전이금속의 함량을 3%, 6%, 9%, 12%, 15%를 변화하면서 활성시험을 수행하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 수소 생성량은 CuO 함량에 큰 영향을 받지 않는 것으로 사료되나, 3%와 12%의 함량에서 수소생성량과 DME 전환율이 높은 것으로 나타났다.

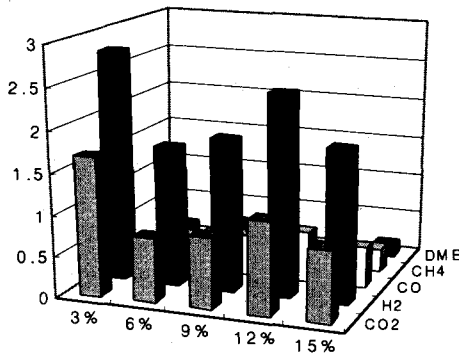


Fig. 3 CuO 촉매의 함량 변화에 따른 활성시험 결과

4. 결론

다양한 전이금속 촉매를 활용하여 DME로부터 수소화 연구를 한 결과 다음과 같은 내용을 얻었다. 본 연구에서 수행한 전이금속 촉매 중에서 Cu 촉매가 많은 수소를 생성하여 가장 좋은 것으로 나타났으며, Cu 촉매는 DME 분해가 200℃에서 일어나며, 300℃ 이상 온도로 증가함에 따라 DME 분해로 인한 CO와 CH4 양으로부터 알 수 있듯이 CO2와 CO 생성되지만 CH4는 CO2의 탈수소 반응으로 인해 형성된 것으로 사료된다. 이는 반응 온도를 증가하므로 형성되는 가스 생성물의 분포 특성으로 알 수 있다. 또한 다른 촉매와 달리 Cu 촉매는 메탄을 촉매와 탈수소화 촉매로 사용되므로 DME 전환율에는 3~15% Cu 함량 범위에서는 무관하나, Cu 함량은 가스 생성물의 선택도에는 영향을 줄 수 있다. CO와 CH4 형성은 3% Cu 촉매가 가장 작았으며, Cu 함량을 증가하면서 CO와 CH4 생성량을 CO2와 H2 생성량이 다르게 나타남을 알 수 있었다.

References

- [1] JDF, 2006, "DME Handbook" pp. 136-140, 2006.
- [2] USP 5,626,794, 1997.
- [3] USP 5,837,217, 1998.
- [4] 이상호, 최정운, 김종원, 심규성, 2001, "DME 수증기 개질반응에 의한 수소 생산" 수소에너지학회 논문집, Vo12, No. 4, 2001.
- [5] USP 6,605,559, 2003.
- [6] K. Takeishi, H. Suzuki, 2004, "Steam reforming of dimethyl ether," J. of Applied Catalysis A: Vo1. 260, pp. 111-117, 2004.