

DME 수증기 개질 반응에 의한 수소 생산

이상호, 최정운, 김종원, 심규성

한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터
대전광역시 유성구 장동 71-2, 305-343

Hydrogen Production from DME Steam Reforming Reaction

SangHo Lee, JungWoon Choi, JongWon Kim and KyuSung Sim

Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research
71-2 Jang-dong Yuseong-gu. Daejeon, 305-343, Korea

Abstract

최근 디젤 대체 연료 및 발전용 연료로서 그 가능성을 인정받고 있는 DME (dimethyl ether, CH_3OCH_3)를 이용하여 수소를 생산하는 방법으로 DME 수증기 개질 반응의 기초 실험을 수행하였다. DME 개질 반응의 생성물의 평형 조성 분포를 온도, 압력, 원료의 공급비($\text{H}_2\text{O}/\text{DME}$)를 변수로 하여 열역학적으로 해석하였고, DME, 에탄올, 또는 메탄올 수증기 개질 반응의 생성물의 분포를 비교하여 수소 생산을 위한 공급원료로의 가능성을 검토하였다. 여러 종류의 개질 촉매를 사용하여 DME 개질 반응을 수행해 본 결과, 반응온도 300°C , 반응압력 1atm , 원료 공급비($\text{H}_2\text{O}/\text{DME}$)=3인 반응조건에서 1.0wt% Pd/ γ -alumina가 가장 좋은 활성 및 60% 이상의 수소 선택도를 보여주었으며, 또한 원료의 공급비가 증가함에 따라 DME의 전환율 및 주 생성물인 수소의 수율이 현저하게 증가함을 보여주었다.

1. 서론

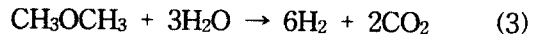
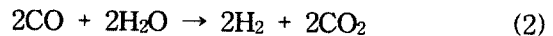
수소에너지 기술은 화석 자원의 사용에 따른 환경문제와 자원의 고갈이 예상되는 21세기의 에너지문제를 동시에 해결할 수 있는 유일한 대안으로 이미 선진국에서는 막대한 예산을 들여 독자적인 기술의 개발에 노력을 기울이고 있다. 그러나, 수소 제조 기술은 경제성 때문에 당분간 기존 인프라를 구성하고 있는 화석연료에의 의존이 불가피할 전망이다. 연료전지 자동차나 분산형 전원으로서의 연료전지용 수소공급원으로 천연가스뿐만 아니라, 가솔린 또는 메탄올 등의 이용기술개발에 각국에서 노력을 기울이고 있는데, [1,2] 본 연구에서는 디젤 대체연료로서 주목받고 있는 디메틸에테르(dimethyl ether, 이하 DME로 표기)를 이용하고자 하였다. DME는 합성가스를 원료로 직접 합성한다면, 메탄올 합성보다 경제적인 이점이 있고, LPG와 유사한 물리적 성질과 안정성을 가지고 있어, 청정한 디젤 대체연료로서 또는 발전용 연료로서 사용 가능성이 클 것으로 예측하고 있다. [4] 아직은 수소공급원으로서의 DME 이용 연구는 연구 초보 단계에 있기는 하지만, [3,4] 국제에너지기구(IEA)에서도 약 10개국 10여개 업체에서 DME의 제조/이용에 대한 연구를 수행중이며 Newsletter도 발간하고 있다. 일본에서는 DME의 제조기술 외에 디젤자동차나 연료전지의 연료를 포함한 전력분야 등 DME 수요의 확보 등을 검토하고 있다. Hino 등 자동차 업체뿐만 아니라, 일본 운수성의 교통안전공해연구소, Ibaraki대학 등에서는 DME 자동차의 실용화를 위하여 DME 연소의 최적화(NOx, CO, HC의 배출 최소화 등)와 관련한 기술적인 문제를 검토하고 있다. Ibaraki대학의 Kajitani 교수는 석탄, 가연성 폐기물, 바이오매스, 천연가스, 메탄하이드레이트 등의 자원을 DME로 변

환시키고 이를 이용한 발전, 수송, 연료전지의 체계 구축이 가능하다고 보고 있으며, DME 엔진 또는 직접 DME 고분자 연료전지에 관한 연구를 실시 중에 있다. 헝가리에서는 DME의 완전 산화 또는 분해 반응에 대한 연구를 실시하고 있으며, [5,6] 러시아에서는 DME를 분해하여 연료전지용 수소를 만드는 연구를 시도하고 있다.

이와 같이, DME의 인프라가 가까운 장래에 이루어질 가능성이 크므로, 본 연구에서는 미래지향적 입장에서 DME의 수증기 개질 반응에 의한 수소 제조 기술에 대한 기초 실험을 실시하였고, DME 개질 반응의 생성물의 평형 조성 분포를 온도, 압력, H₂O/DME의 공급비에 대하여 열역학적으로 해석하였다.

2. 실험

DME 개질 반응은 다음과 같이 표현된다.



DME의 개질 반응은 통상 (1) 또는 (3)식으로 표현되는데, (3)식은 수성가스화 반응(2)을 고려한 경우이다. 원료의 조성분과 반응온도에 대한 평형 조성을 [그림 1]에서 비교하였는데, 반응 온도 200℃, 압력 1기압 하에서 H₂O/DME=1 (몰비)일 때에는 수소가 69.6%, CO가 21.5%, CO₂가 8.8%로서 수성가스화 반응이 필요하게 된다. 따라서 수성가스화 반응을 고려하여, 동일한 온도와 압력에서 H₂O/DME=3으로 하면 수소는 74.2%로 증가하며 CO=2.6%, CO₂는 22.9%가 얻어진다.[11]

Yan 등[3]은 DME/H₂O=1, V=120h⁻¹의 조건에서 촉매의 활성과 선택도를 비교하는

실험을 하였는데, 반응온도 300℃에선 Cu-Zn/ γ -Al₂O₃, 12% NiO/ γ -Al₂O₃, 0.25% Pd/ γ -Al₂O₃, 반응온도 450℃ 또는 600℃에선 3% FeO-12%MoO₃/ γ -Al₂O₃ 등이 비교적 좋은 전환율과 선택도를 보인 것으로 보고하고 있다.

러시아의 Boreskov Institute of Catalysis의 Parmon 등[4]은 260℃ 및 270℃에서 이론값과 거의 일치하는 수준인 DME 전환율 100%, H₂ 70.2~70.3%, CO 2.8~3.0% 대의 결과를 얻은 것으로 발표하고 있으나, 사용한 촉매의 종류에 대해서는 언급을 하지 않고 있다.

2.1. 반응 촉매

반응 촉매로는 개질용으로 널리 쓰이는 Cu 계열 촉매인 CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 제조하여 특성 실험을 실시하였다. 촉매의 조성분의 질량비는 metal을 기준으로 하여 40:30:30 및 57:33:10으로 하여 각각의 질산염 수용액과 1몰의 Na₂CO₃ 수용액을 85℃, pH=7.0±0.3의 분위기에서 적정하여 공침 후, 여과지에 걸러 증류수로 세척한 후 120℃에서 건조시키고 350℃에서 6시간 동안 소성시켜 제조하였다.[11]

본 실험에서 사용한 촉매는 [표 1]에 보인바와 같다.

2.2. 실험 장치 및 방법

반응 시스템은 [그림 2]와 같이 고정층 반응기를 장착한 반응 장치로서, 반응 원료 가스로는 DME와 물을 원하는 일정 비율로 혼합, 기화가 가능하도록 하였으며, 가스 유량은 mass flow controller를 사용하여 조정하였다.

반응기는 1/2" 스테인레스 튜브 반응기를 사용하였으며, 촉매를 지지하기 위해 금

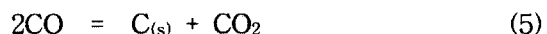
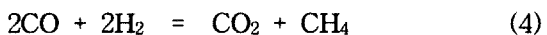
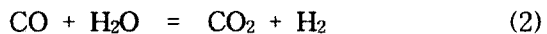
속계 필터를 사용하였다. 반응기의 내경은 0.41", 길이는 1.84" 이다. 반응기의 온도는 원통형 가열로(2kW)를 이용하여 최고 1200℃까지 승온할 수 있도록 PID 조절기를 사용하였으며, 반응 온도 조절을 위하여 반응기 내부에 별도의 열전대를 설치하였다. 촉매 교환 시 장치에서 쉽게 분리할 수 있도록 Quick coupling을 양단에 장착하였다. 반응 촉매는 사용 전에 반응기에 충전한 후 적어도 2시간 이상 반응 온도에서 환원하였으며, 수소화 반응 실험 후에 및 반응 실험 전에 질소를 흘려 보냈다. 수소화 반응 온도는 200~300℃의 범위에서 변화시켰으며, 반응 압력은 대기압 하에서 실험하였다.

반응기에서 생성된 혼합물은 Porapak Q column 및 Carbosieve SII column을 사용하여 FID 및 TCD 검출기로 분석하였으며 (도남 Gas Chromatography, Model DS6200), 미반응된 물은 응축기를 통하여 냉각 제거하였으며, 냉각기 이후의 Sampling port에 이르는 관은 Heating tape를 이용하여 100℃로 가열하였다. DME의 일산화탄소 및 수소로의 전환율과 선택도는 탄소기준의 물질 수지를 세워 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DME 수증기 개질 반응의 열역학적 관점

DME 수증기 개질 반응에 의해 얻어지는 생성물을 미반응된 DME와 H₂O, 그리고 H₂, CO, CO₂, CH₄, C(무정형탄소)로 고려하면, 반응 시에 일어나는 반응은 아래와 같다.[8]



반응 시스템의 평형 조성을 계산할 때, 평형 혼합에 존재하는 화학 종에 관한 가정을 세우는 것이 매우 중요하다. 이 시스템에서는 모든 반응 조건 하에서 DME 수증기 개질 반응의 평형 혼합물은 DME, H₂O, H₂, CO, CO₂, CH₄, C(무정형탄소)로 가정하였으며, 메탄올, 에탄올, 알데하이드와 에틸렌, 에탄, 프로판 등의 C₂ 탄화수소 화합물 같은 산화물의 생성은 고려하지 않았다. 개질 반응의 평형 농도는 모든 반응 조건에서 DME의 전환율은 거의 1에 가까우며, 따라서 생성물의 DME의 농도는 0이다. 그러므로, 열역학적 관점에서는 H₂O/DME의 mole 비, 온도, 압력에 대한 평형 혼합물의 각 화학 종들의 농도 의존성만을 고려하여 상용 프로그램(HSC Chemistry, outokumpu)으로 계산하였다.

3.1.1. 코크(Coke)의 생성 영역

촉매에 의한 수증기 개질 반응에서 조업 시 심각한 문제를 일으키는 코크의 생성의 위험성은 많이 알려져 있으며, 반응 촉매상에 coking 현상이 일어나 촉매의 비활성화로 반응성의 저하를 초래함은 잘 알려져있다.[4] 따라서 DME 수증기 개질 반응에서의 코크의 생성 영역에 대해 알아보는 것은 중요하다. [그림 3]을 보면, 반응 원료의 혼합비(H₂O/DME)가 커질수록 코크가 생성되지 않은 영역은 저온으로 이동한다. 따라서 코크를 생성시키지 않기 위해서는 조업 조건은 고온 또는 원료비(H₂O/DME)를 크게 하는 것이 바람직하다. 그러나 이를 위해선, 반응가스의 유량의 증가로 반응기의 크기는 커져야 하고, 또한 많은 에너지가 소모되므로 비경제적이다. Sobyenin 등은 반응 압력은 1 atm에서 H₂O/DME 비와 온도에 따른 코크의 생성 여부에 대해 보고한 바 있다. 발표자료[8]에 의하면, H₂O/DME 비가 높을수록 코크가 생성되는 온도는 낮

아지고, H₂O/DME > 2.6 에서는 323℃ 에서도 코크가 생성되지 않는다고 보고 있다.[8] Cavallaro [10]는 Rh/Al₂O₃촉매 상에서 물을 과잉으로 공급하였을 때(H/C=4.2), 반응온도 650℃, GHSV=75000h⁻¹인 조건 하에서 촉매상 및 응축액상에서 코크는 발견되지 않는 것으로 보고하였다. 그러나, 본 실험 결과에서는 온화한 조건인 1atm, 300℃, H₂O/DME=3인 반응 조건에서 1wt % Pd / γ-Alumina를 반응 촉매로 DME 개질 실험을 하였을 때, 촉매상에서 코크가 생성되는 현상을 보였으며, 코크의 생성은 온도와 원료의 공급비에 의존하는 것으로 사료된다.

3.1.2. 반응 압력 및 온도의 영향

H₂O/DME=2일 때, 반응 압력에 따른 평형 생성물의 조성을 [표 2]에서 보였는데, 저온 영역에서는 압력이 증가함에 따라 코크의 생성량은 감소하나, 생성물인 수소의 생성량은 현저하게 감소함을 알 수 있다. 300℃의 반응 온도에서는 CO 성분이 전혀 생성되지 않아, 연료전지의 연료로 사용한다면, 장점으로 작용할 수 있다. 고온 영역에서는 압력이 증가할수록 코크의 생성량 및 생성되는 수소의 양은 감소하는 경향성을 나타내었다.

반응 압력 1atm, H₂O/DME=1 또는 2에서 평형 조성의 온도에 대한 영향을 [그림 4]에서 나타내었다. 반응 온도가 증가함에 따라 수소와 일산화탄소의 농도는 증가하고, 메탄의 양은 감소하였다. 코크의 양은 500℃ 부근에서 가장 많은 것으로 나타나며, Sobyenin 등[8]의 계산 결과와도 유사하다. H₂O/DME mole 비가 1에서 2로의 변화는 수소의 수율 증가와 코크의 생성량 감소를 가져온다. 반응 온도는 높을수록 생성물인 수소의 생성량은 증가를 하지만, 고온 반응인 경우에는 반응 온도를 유지하기 위해 많

은 전력이 소모되므로 적정 반응 온도를 선택하는 것이 바람직하다.

3.1.3. H₂O/DME mole 비의 영향

코크의 양이 적게 생성되는 경우의 조업 조건은 다른 연료 또는 DME의 수증기 개질에 의한 수소 생성 측면에서 장점이 될 수 있다. [그림 5]에서 보듯이, 고온 영역에서 H₂O/DME의 mole 비가 커짐에 따라 코크의 생성은 거의 없으며, 온도가 증가함에 따라서 급격하게 카본생성량이 감소하는 경향을 보인다. 대기압 하에서 H₂O/DME=20 인 경우에 DME 1mole당 5.56 mole의 수소가 생성되며, 생성되는 메탄은 거의 없는 것으로 보인다. 고온에서 코크는 거의 생성되지 않으므로, 생성되는 이산화탄소와 일산화탄소의 양은 증가하게 된다.

3.1.4. 반응물에 따른 수증기 개질 반응의 평형 조성 비교

DME 수증기 개질 반응에 의한 수소 제조에 관해 발표된 논문은 거의 없으나, 메탄올 또는 에탄올의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 제조에 관한 연구는 광범위하게 진행되어 왔다. 수소를 생산하는 데에 있어서 반응 원료로서 DME의 사용 가능성을 예측하기 위해서 DME, 에탄올, 메탄올의 수증기 개질 반응의 생성물 평형 조성을 비교해 보아야 한다.[8]

고온과 저온 영역에서, DME와 에탄올의 수증기 개질 반응시 생성물 평형 조성을 [표 2]에서 보였는데, DME와 에탄올은 두 영역에서 동일한 평형 조성을 보이고 있다. 반응 원료인 DME나 에탄올은 수증기 개질 반응에서 거의 완전하게 전환되고, 원료의 원소 비율인 C:O:H=1:1.5:5는 두 시스템에서 동일하기 때문에, 여기서 나온 결과는 타당하다고 본다.

원료의 비율이 다른 경우, DME와 메탄올의 수증기 개질 반응에서의 평형 조성의 비교를 원소 비율이 동일한 조건, 즉, C:O:H=1:2:6인 H₂O/MeOH=1과 H₂O/DME=3인 반응 조건에서 보면 생성물의 평형 조성은 거의 동일하다. 반응 압력 1atm, 반응 온도 300℃인 조건에서 DME의 수증기 개질 반응에서의 물분율로서 평형 조성을 본 계산 결과와 문헌에서의 수치를 [표 3]에서 비교하였는데, 반응온도상 다소 차이가 있기는 하지만 거의 유사한 경향을 보여 주었다.

Tagezawa 등[9]이 보고한 실험 결과에 의하면, 메탄올은 300℃ 이하에서 촉매에 의한 수증기 개질 반응에 의해서 화학양론비로 일산화탄소와 70 vol% 이상의 수소가 얻어진다고 발표하였다. 이는 평형 계산 결과와는 매우 상이한데, Tagezawa의 실험결과에 따르면 적정 반응온도에서 메탄올 수증기 개질 촉매가 메탄의 형성을 완벽하게 저해함으로써 실험시 보다 높은 선택도를 갖는 수소를 생산할 수 있는 것으로 사료된다. 따라서 DME 수증기 개질 반응에 의해 경제적으로 수소를 생산하기 위해서는 메탄의 형성을 저해하는 촉매 성능을 가질 수 있도록 촉매의 개선이 요구된다.

3.2. DME 수증기 개질 반응의 수율 비교

3.2.1. 반응 촉매 종류에 의한 비교

수증기 개질 반응 용도로서 사용되고 있는 촉매를 선택하여, DME 수증기 개질 반응에서도 활성을 나타내는 촉매를 구하는데 중점을 두었다. 본 실험에서는 좋은 활성을 보인다고 보고된 바 있는 Cu-ZnO-Al₂O₃ / γ -Alumina (Cat.A), Cu-ZnO-Zr₂O₃ / γ -Alumina (Cat.B), Ni 10wt % / SiO₂ (Cat.C), 0.25wt % Pd / γ -Alumina

(Cat.D), 1.0wt % Pd / γ -Alumina (Cat.E) 을 사용하였으며, 반응성 및 수율을 [그림 6]~[그림 7]에 나타내었다. 수증기 개질 반응에서 얻어지는 생성물의 선택도를 [그림 6]에서 보였는데, 사용한 촉매들이 메탄에 대한 선택도가 낮게 나타남으로서 생성물 중의 수소의 함유량이 높아져 사용한 모든 촉매에서 60% 이상의 높은 수소의 선택도를 보였다. 그러나, 수율 및 전환율의 측면으로 표현된 [그림 7]에선, Cu 계열의 촉매는 반응성이 거의 없는 것으로 실험에 의해 확인되어졌으며, 분해 촉매로서 주로 사용되던 Ni 계열의 촉매 또한 전환율 및 수율 면에선 적정 촉매로서 여겨지지 않는다. DME 수증기 개질 반응에서 좋은 활성을 보이는 것은 Pd 계열의 촉매로서 타촉매들에 비해 매우 좋은 반응성을 보임을 알 수 있었다.

3.2.2. 공간 속도에 의한 비교

1.0wt % Pd/ γ -Alumina 촉매를 사용하고 원료의 비가 H₂O/DME=3일 때, 반응의 공시 수율, 전환율 및 선택도에 대한 공간 속도의 영향을 [그림 8]~[그림 10]에 나타내었다.

Cavallaro 등[10]은 수증기 개질 촉매로서 Rh/Al₂O₃을 사용하여 실험한 결과 공간 속도(실험 범위 : 50,000h⁻¹ ~ 300,000h⁻¹)가 증가함에 따라 생성물 중 주생성물의 선택도는 감소하는 경향성을 보인다고 발표하였으나, [그림 10]에서는 생성되는 수소의 선택도는 공간 속도에 따라 최고점을 보이는 경향성을 보이고 있으며, 메탄에 대한 선택도는 작게 얻어졌다. 본 실험 범위인 좁은 영역에서의 공간속도와 선택도의 관계가 최고점을 보이는 경향이 나타나지만, 공간속도 범위가 확대되면 공간속도와 생성물의 선택도의 상관관계는 Cavallaro의 실험결과와 일치할 것으로 생각된다. 따라서 실험 변수

로서 공간 속도는 일정 크기 이상으로 실험을 수행하는 것이 얻어지는 생성물의 수율 및 선택도에서 좋은 결과를 얻을 수 있다. 또한 일산화탄소의 양이 작게 얻어지는 현상은 연료전지용의 연료로서 사용될 수 있는 이점이 된다. 원료의 비를 H₂O/DME=3으로 한 일정 실험 조건에서 적정 범위에서의 공간 속도의 증가는, [그림 8]~[그림 9]에 나타낸 바와 같이, 반응성이 향상되어 반응의 전환율 및 수율이 증가하는 현상을 보였다.

3.2.3. 원료 조성비에 의한 비교

원료의 비인 H₂O/DME의 mole 비에 따라 일어나는 반응 기구는 달라지므로 원료의 조성비는 하나의 중요한 조업 변수가 된다. 1.0wt % Pd / γ -Alumina를 반응 촉매로 하였을 때, 원료의 조성비의 변화에 따라 얻어지는 생성물들의 선택도, 공시 수율 및 반응의 전환율에 미치는 영향을 [그림 11]~[그림 12]에 나타내었다. H₂O/DME의 mole 비가 1에서 2로 변화함에 따라 메탄은 거의 얻어지지 않으며, 수소와 일산화탄소의 선택도는 증가하고 일산화탄소의 선택도는 감소하는 경향을 보였다. 이는 H₂O/DME의 mole 비가 증가함에 따라 수증기 개질 반응과 동시에 수성가스화 반응이 일어남으로서 생성된 일산화탄소는 물과 반응하여 이산화탄소로 전환되어 일산화탄소의 양이 감소하는 경향성을 보인 것으로 사료된다. 원료의 조성비가 증가함에 따라 DME의 전환율 및 수소의 수율이 현저하게 증가한다.

4. 결론

소형·이동형·분산형 전원에 응용 가능하도록 하기 위해 고정층 반응기를 이용하여 기상에서 DME 수증기 개질 반응에 대해 기초 실험을 수행하였으며, 생성물의 분포를

열역학적으로 해석하였다.

코크는 조업시 문제를 발생시키는 위험성이 있어서 코크가 생성되지 않게 하기 위해선 반응 온도를 고온으로 증가시키거나, 반응 원료(H_2O/DME)의 비를 크게 해주어야 한다. 반응 온도가 고온일수록, 얻어지는 수소의 평형 농도는 증가하고, 코크의 생성량은 $500^\circ C$ 부근에서 최대점을 갖는 것으로 보이며, H_2O/DME 의 비와 온도가 증가할수록 코크의 평형 농도는 감소하는 경향성을 보인다. 수증기 개질 반응의 원료로서 DME의 이용 가능성은 기존의 메탄올/에탄올의 수증기 개질 반응의 생성물의 조성을 비교해 본 결과 가능하였다. DME 수증기 개질 반응에서 여러 촉매들에 의해 반응 실험을 한 결과, 수소 제조용 촉매로는 현재 1.0 wt % Pd / γ -Alumina이 가장 좋은 활성과 생성물들의 선택도를 보였으며, 공간 속도가 증가함에 따라 주생성물인 수소의 선택도는 최고점을 보이며, 반응 중에 원료의 실제 반응된 비(H_2O/DME)는 감소하는 결과를 얻었다. 반응의 전환율은 실험 범위의 공간 속도 영역에서는 증가하는 것으로 보인다. 원료의 조성비가 증가함에 따라 DME의 전환율 및 수소의 수율이 현저하게 증가한다.

후기

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 중점국가연구개발사업(온실가스저감기술개발사업)의 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- 1) 1996N-FC01-P-01, 5kW급 고체고분자 연료전지 시스템 개발, 한국에너지기술 연구소 (통상산업부) (1999)
- 2) J.S. Han : 'Metal Membrane Integrated Compact Reformer for PEMFC vehicle', Proceedings of the 5th Korea-Japan Symposium'99 on Hydrogen Energy (1999년 11월 26일)
- 3) Y.B. Yan, unpublished paper (seminar 자료) (1999).
- 4) V.N.Parmon, G.G.Kuvshinov, V.A.Sadykov and V.A.Sobyanin : 'New Catalysts and Catalytic processes to Produce Hydrogen and Syngas from hydrocarbons and other available organics', 218-226, Vol 1., Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference. Beijing, China (June 12-15, 2000)
- 5) L.Bugyi and F.Solymsi : 'Adsorption and dissociation of dimethyl ether on clean and oxygen-dosed Rh (111)', Surface science, 385 (1997) 365-375.
- 6) F. Solymsi and G.Klivenyi : 'Effects of potassium, on the adsorption and dissociation of dimethyl ether on Rh(111)', Surface science, 409 (1998) 241-251.
- 7) Y.B. Yan : '天然가스變換利用技術の現状と將來', 天然가스部會科學分科會 symposium (1998.11.4) (Japan).
- 8) V.A. Sobyanin, S. Cavallaro, and S. Freni : 'Dimethyl ether reforming to feed molten carbonate fuel cells (MCFCs)', Energy & Fuels, 14 (2000) 1139-1142.
- 9) N. Tagezawa, and N. Iwasa : 'Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals', Catalysis Today, 36 (1997) 45-56.

이상호, 최정운, 김종원, 심규성

- 10) S. Cavallaro : 'Ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts', Energy & Fuels, 14 (2000) 1195-1199.
- 11) 최정운, 김종원, 이상호, 명광식, 서지미, 심규성 : 'DME 분해에 의한 수소 제조 기술 연구', 2000년도 추계 수소에너지 학회 학술대회, 2000년 11월 10일

Table 1. 본 실험에서 사용한 반응 촉매

반응 촉매	명칭
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ / γ -Alumina	Cat.A
Cu-ZnO-Zr ₂ O ₃ / γ -Alumina	Cat.B
Ni 10wt % / SiO ₂	Cat.C
0.25wt % Pd / γ -Alumina	Cat.D
1wt % Pd / γ -Alumina	Cat.E

Table 2. 원료의 mole 비(H₂O/DME, 혹은 H₂O/EtOH)가 2일 때 수증기 개질반응의 평형 조성에 대한 압력의 영향 계산 결과 (DME 몰당 각 성분의 몰)

성분	300℃			700℃		
	1atm		5atm	1atm		5atm
	DME	EtOH	(DME)	DME	EtOH	(DME)
H ₂	0.15	0.15	0.07	3.84	3.84	2.54
CO	0.00	0	0.00	1.22	1.22	0.74
CH ₄	1.42	0.42	1.47	0.14	0.14	0.65
CO ₂	0.49	0.49	0.51	0.46	0.46	0.56
C(amorphous)	0.09	0.09	0.02	0.19	0.19	0.06
H ₂ O	2.02	2.02	1.99	0.87	0.87	1.15

Table 3. DME(H₂O/DME=3)의 수증기 개질 반응의 평형 조성 계산 결과 비교 (P=1atm, T=300℃)

연료	molar fraction, %				
	H ₂ O	CO+H ₂	CO ₂	CH ₄	C(amorphous)
DME (Ref.8, 600K)	55.6	5.6	11.1	27.7	n.a.
DME (This work)	57.5	4.0	9.9	27.2	1.5

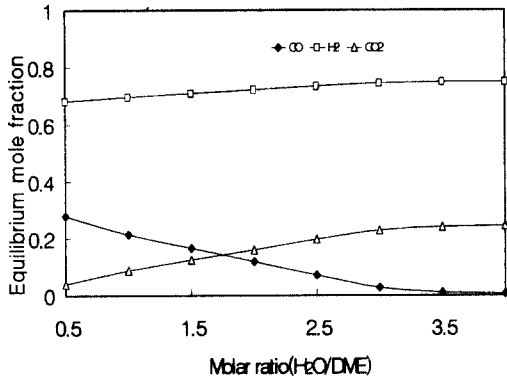


Fig. 1 원료 조성에 따른 평형 조성의 변화 (200°C, 1atm)

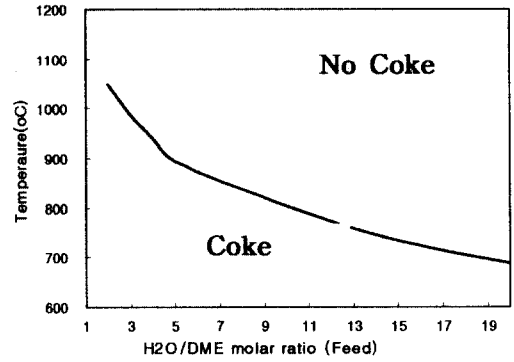


Fig. 3 온도와 원료비에 따른 코크의 생성 영역 계산 결과

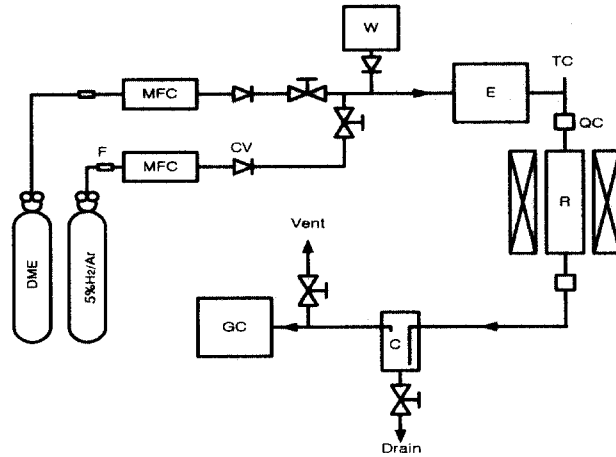
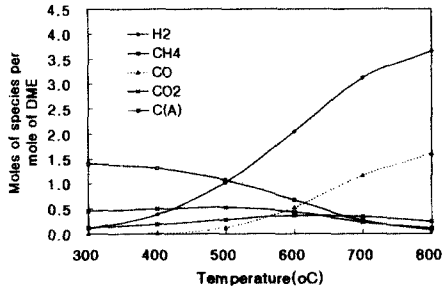
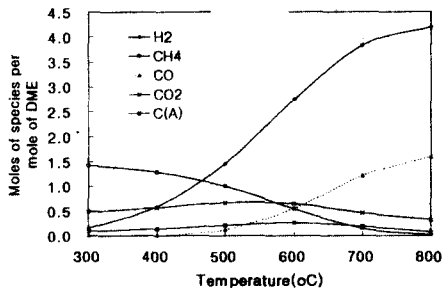


Fig. 2 고정층 반응기의 실험 장치 : QC, Quick Coupling; CV, 체크 밸브; TC, 열전대; F, 필터; R, 반응기; W, 물 정량 공급 장치; E, 기화기 & 혼합기; C, 응축기; MFC, 유량 조절기.

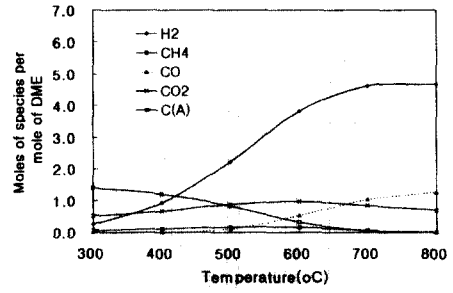


(A)

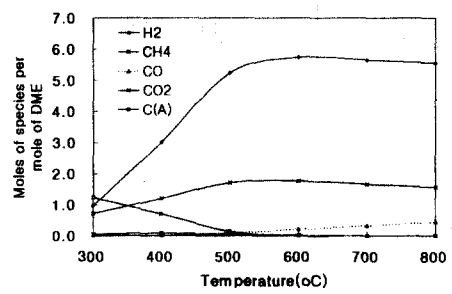


(B)

Fig. 4 H₂O/DME 비와 온도에 따른 평형 조성 계산 결과 (P=1atm) : (A) H₂O/DME=1, (B) H₂O/DME=2



(A)



(B)

Fig. 5 온도에 따른 조성에 대한 원료 혼합비의 영향 계산 결과 (P=1atm) : (A) H₂O/DME=4, (B) H₂O/DME=20

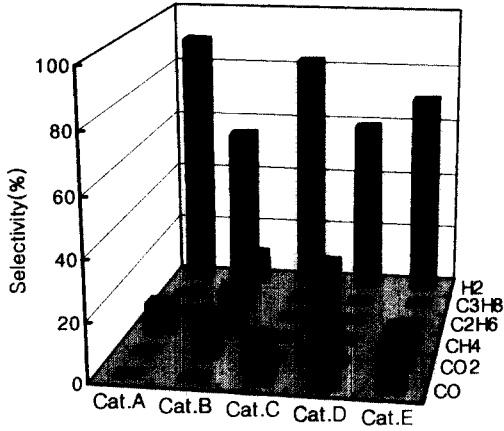


Fig. 6 촉매 종류에 따른 선택도 비교 (T=300°C, P=1atm, H₂O/DME=2~3)

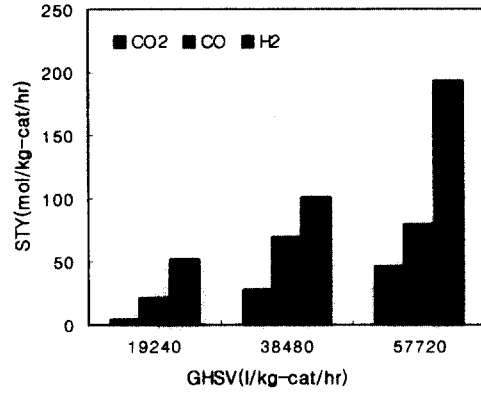


Fig. 8 공간 속도에 따른 생성물의 공시 수율 비교 (Cat.E, T=300°C, P=1atm)

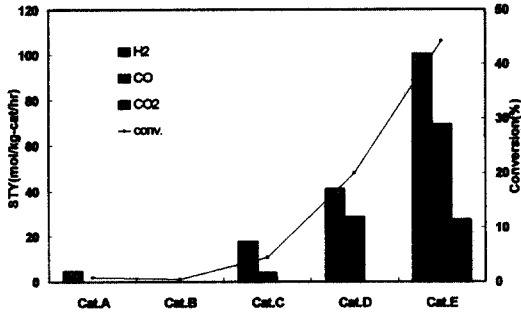


Fig. 7 촉매 종류에 따른 공시 수율 및 전환율 비교 (T=300°C, P=1atm, H₂O / DME =2~3)

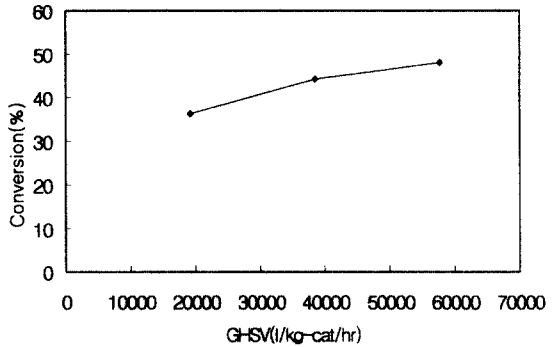


Fig. 9 공간 속도에 따른 전환율의 비교 (Cat.E, T=300°C, P=1atm)

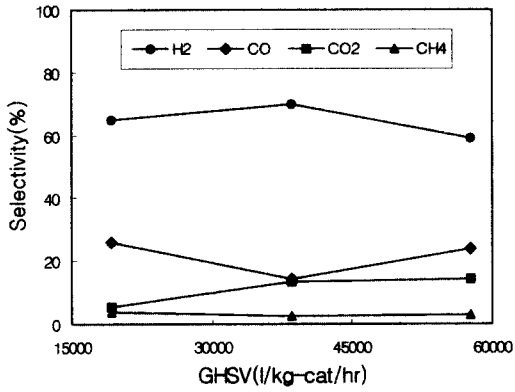


Fig. 10 공간 속도에 따른 선택도의 비교 (Cat.E, T=300°C, P=1atm)

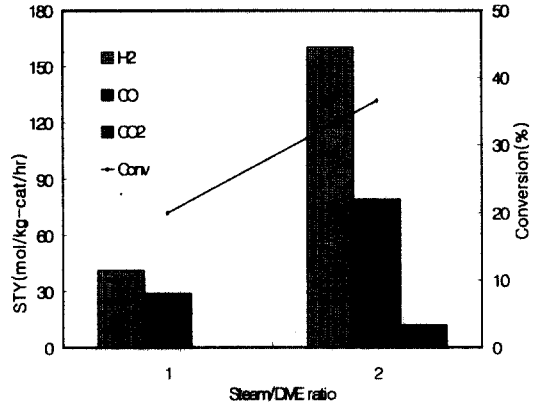


Fig. 12 공시 수율, 전환율에 관한 원료 조성비의 영향 (Cat.D, T=300°C, P=1atm)

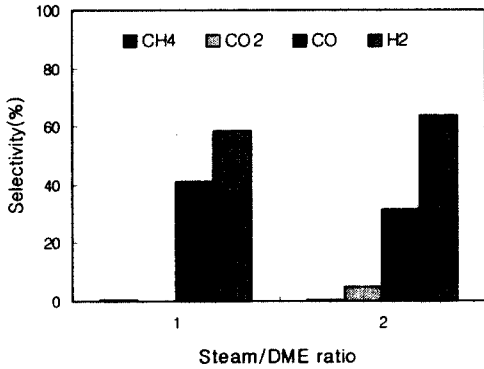


Fig. 11 원료 조성비에 따른 선택도의 비교 (Cat.D, T=300°C, P=1atm)