

수소제조를 위한 DME 수증기 개질반응의 열역학적 특성

박찬현 · 김경숙 · 전진우 · 조성열 · 이용걸[†]

단국대학교 화학공학과
(2009년 1월 10일 접수, 2009년 2월 10일 채택)

Thermodynamic Analysis of DME Steam Reforming for Hydrogen Production

Chan-Hyun Park, Kyoung-Suk Kim, Jin-Woo Jun, Sung-Yul Cho, and Yong-Kul Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Yongin 448-701, Korea
(Received January 10, 2009; accepted February 10, 2009)

본 연구는 수소제조를 위한 디메틸에테르 수증기 개질반응에 대한 열역학적 특성 분석을 목적으로 한다. 이를 위하여 온도 (300~1500 K), 반응물 조성비(Steam/Carbon ratio = 1~7), 압력(1, 5, 10 기압) 등의 다양한 반응조건을 변화시키면서 열역학적 평형조성 및 효율 등을 조사하였다. 주어진 조건하에서 흡열반응인 개질반응과 발열반응인 수성가스 전환반응 및 메탄화반응간 경쟁특성을 확인하였으며, 반응온도 400 K를 지나면서 수소발생이 관찰되어 550 K를 지나면서 급격한 발생량의 증가를 확인하였다. 반응물 가운데 수증기의 비율을 증가시킬 경우 수성가스 전환반응이 촉진되어 일산화탄소 저감 및 수소발생 증가 거동을 나타내었다. 결과적으로 열역학적 효율감소를 최소화 하면서 수소발생량을 극대화 할 수 있는 조건은 반응온도 900 K 및 수증기 대 탄소간 비율이 3.0 이내의 범위에 해당하는 것으로 판단된다.

This study is purposed to analyze thermodynamic properties on the hydrogen production by dimethyl ether steam reforming. Various reaction conditions of temperatures (300~1500 K), feed compositions (steam/carbon = 1~7), and pressures (1, 5, 10 atm) were applied to investigate the effects of the reaction conditions on the thermodynamic properties of dimethyl ether steam reforming. An endothermic steam reforming competed with an exothermic water gas shift reaction and an exothermic methanation within the applied reaction condition. Hydrogen production was initiated at the temperature of 400 K and the production rate was promoted at temperatures exceeding 550 K. An increase of steam to carbon ratio (S/C) in feed mixture over 1.5 resulted in the increase of the water gas shift reaction, which lowered the formation of carbon monoxide. The maximum hydrogen yield with minimizing loss of thermodynamic conversion efficiency was achieved at the reaction conditions of a temperature of 900 K and a steam to carbon ratio of 3.0.

Keywords: hydrogen, dimethyl ether, steam reforming, thermodynamic equilibrium

1. 서 론

현재 세계는 석유자원의 고갈 및 환경오염 등의 원인으로 친환경 신재생에너지의 개발이 시급한 실정이다. 유가변동 폭이 심화됨에 따라 국가 에너지 안보의 위기감이 고조되는 가운데 각국에서는 바이오 에탄올, 바이오디젤, 디메틸에테르(DME), 수소 등을 비롯한 각종 대체연료 개발에 노력을 기울이고 있다[1]. 그 가운데 수소연료는 친환경 고효율의 신에너지원이라는 점에서 각광을 받고 있으며, 연료전지의 기술발전과 더불어 자동차용, 가정용, 발전용, 그리고 휴대용 전원 공급을 위한 미래에너지원으로 연구개발이 진행되고 있다. 그러나 수소연료는 물리적 특성이 갖는 한계로 인하여 압축밀도가 매우 낮고 폭발 위험성으로 인하여 실용화를 목적으로 활용하기 위해서는 수소를 안전하게 저장하고 용이하게 활용할 수 있는 저장매체의 개발과 인프라 구축이 필요하다[2-4].

최근에는 수소저장매체로 DME 등의 청정연료를 이용한 연구가 주목을 받고 있는데, 다른 수소저장매체에 비하여 친환경적이고 저장과 취급이 용이하며, 개질반응이 비교적 저온에서 이루어지는 관계로 휴대용 연료전지의 수소공급을 위한 저장매체로 사용하기에 적합한 특성을 가진다. 수증기 개질반응이란 탄화수소 및 알코올 등의 연료를 물과 함께 촉매반응하여 수소를 발생시키는 반응을 의미하며 이때 생산된 수소 함유 가스를 개질 가스라 부른다[5]. 이러한 수증기 개질법은 전통적으로 정유공정 등에서 탄화수소를 원료로 하며 수소를 대량 제조시 적용되었으며 암모니아 합성과 석유정제, 메탄을 합성 등 정유 및 석유화학 산업에서 사용되고 있다. 하지만 대부분 화석연료를 사용하기 때문에 효율개선 및 CO₂저감을 위한 연구개발이 병행되고 있다[1,5].

DME를 수소저장매체로 사용하기 위해서는 다시 수소로 변환시키기 위한 개질반응과 관련된 많은 열역학적 분석 자료들이 필요하다. 그러나 메탄이나 에탄올을 이용한 수증기 개질반응[6,7] 등의 연구가 활발한 것에 비해 아직 DME 수증기 개질반응에 대한 열역학적 특성

[†] 교신저자 (e-mail: yolee@dankook.ac.kr)

Table 1. Simulation Condition for Thermodynamic Analysis (Aspen Plus)

Items	Conditions
Reactor	Rgibbs
Equation of state	Peng-Robinson
Temperature (K)	300~1500
Pressure (atm)	1~10
Steam to carbon ratio	1~7

관련 연구가 상대적으로 미미하여 다양한 반응온도, 조성, 압력 등의 반응조건에 대한 열역학적 특성을 이해하기 위한 연구의 필요성이 요구된다.

따라서 본 연구에서는 DME를 연료로 하여 수증기 개질반응을 통한 수소발생에 초점을 두어, 온도, 반응물의 조성비(Steam/Carbon) 그리고 이에 대한 개질반응 생성물의 열역학적 평형 및 수소발생 전환효율 특성을 이해하는데 목적을 두었다.

2. 실험

2.1. DME 수증기 개질반응 특성

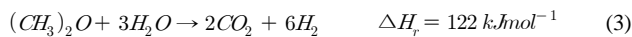
DME 수증기 개질반응은 흡열반응으로 다음과 같은 반응식을 따른다.



이와 함께, 유사 반응조건 하에서 수성가스 전환반응(water gas shift reaction)도 함께 진행되며 다음 반응식과 같이 나타낼 수 있다.



위의 두 반응을 통합하여 다음 반응식을 통해 DME 단위반응 몰수 당 최대 6 mol의 수소가 얻어짐을 알 수 있다[9].



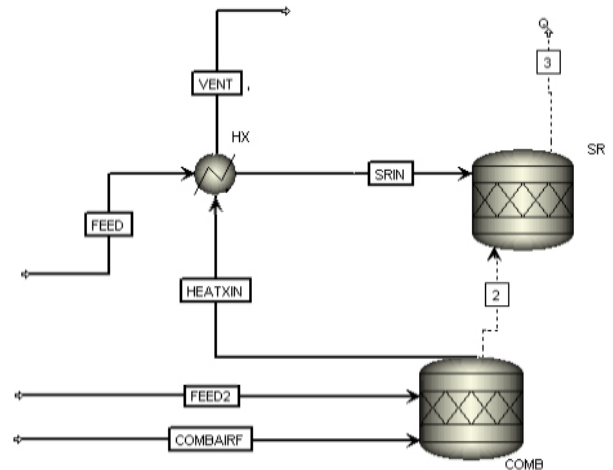
수증기 개질반응의 평형 농도는 열역학적 관점에서 반응물의 조성비, 반응 온도, 압력 등에 영향을 받으며 이러한 특성을 이론적 계산을 통해 살펴보았다. 이론적 계산을 위한 성분별 몰조성(y)과 전환율(X)은 다음과 같이 정의하였다.

$$y_i = \frac{F_i}{\sum_i F_i}, \quad F_i = \text{molar flow rate} [\text{molh}^{-1}] \quad (4)$$

$$X_{DME} = \frac{F_{DME_{IN}} - F_{DME_{OUT}}}{F_{DME_{IN}}} \quad (5)$$

일반적으로 수증기 개질 반응의 열역학적 전환 효율은 다음과 같이 정의 할 수 있다.

$$\eta = \frac{nLHV(H_2) + nLHV(CO)}{nLHV(DME) + n\Delta H_r + n\Delta H_{vap}}$$

**Figure 1. Flow diagram of DME steam reforming.**

$$LHV = \text{Lower Heating Value} [\text{kJmol}^{-1}] \quad (6)$$

2.2. 열역학적 평형조성 산출

열역학적 평형조성 계산은 일반적으로 잘 알려진 화학반응식의 평형상수를 사용하여 간단한 반응일 경우 비교적 쉽게 얻을 수 있으나 단위반응 개수가 늘어나고 조건이 다변화함에 따라 그 계산이 복잡하게 되는데, 이러한 경우 시스템을 구성하는 성분들에 대한 깁스 자유에너지가 최소화되는 해당성분의 몰농도를 산출하여 평형농도를 얻을 수 있다. 시스템에서 총 깁스 자유에너지는 화학종 각각의 몰수 n_i 를 고려하여 다음과 같이 표현된다.

$$G = \sum_{i=1}^k \Sigma \mu_i n_i \quad (7)$$

$$= \sum_{i=1}^k n_i \Delta G_i^o + RT \left(\sum_{i=1}^k n_i \ln y_i + \sum_{i=1}^k n_i \ln P \right)$$

관련 일정 온도와 압력 하에서의 시스템의 평형은 다음과 같은 조건을 만족한다[4].

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (8)$$

주어진 조건하에서 DME 수증기 개질반응에 대한 깁스 자유에너지(G)를 최소화하도록 n_i 값을 구하기 위해서 Aspen Plus의 Rgibbs 기능을 사용하였다. 이 때 열역학적 특성치 추정을 위하여 Peng-Robinson 상태방정식을 적용하였으며 운전조건으로는 온도(300~1500 K), 압력(1~10 atm)으로 그리고 조성비(S/C = 1~7)를 변화시키며 그에 따른 생성물의 농도 및 효율거동을 분석하였다(Table 1 참조). 수소발생 개질반응에 대한 공정도를 Figure 1에 나타내었다.

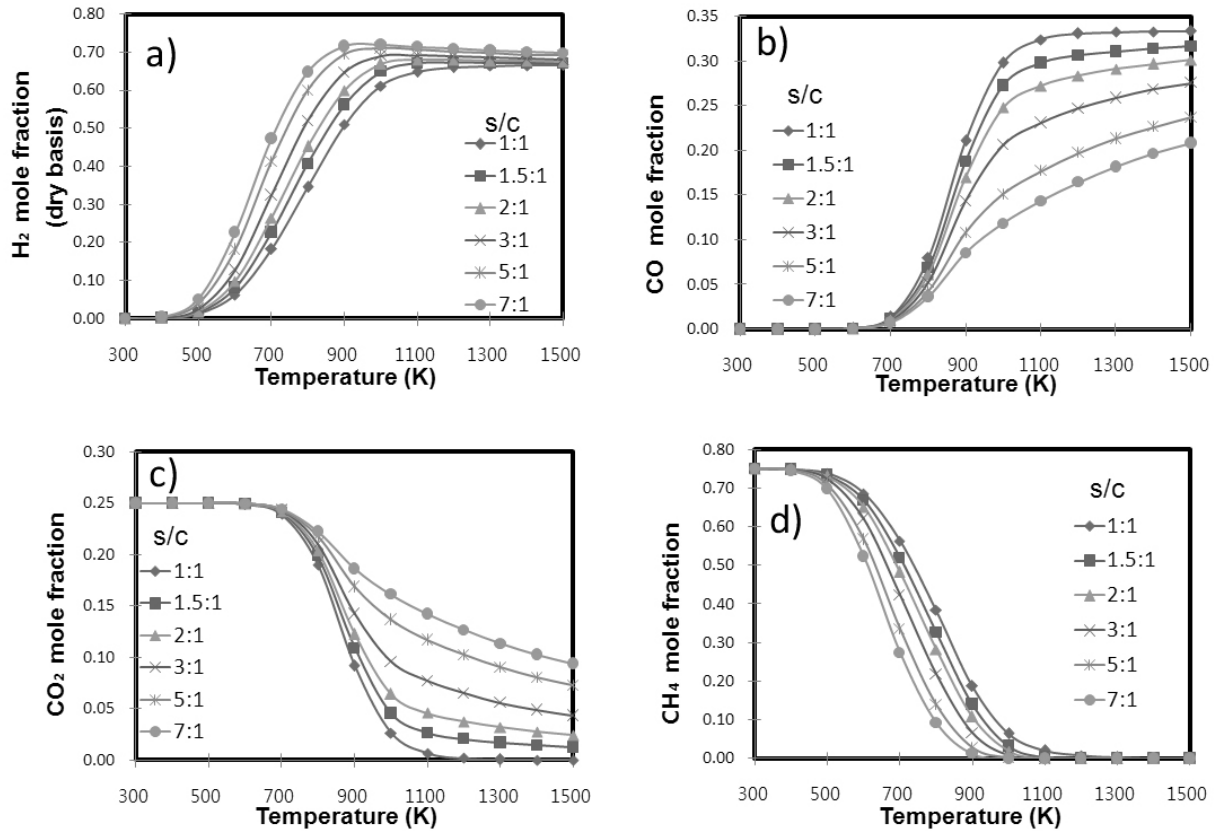


Figure 2. Effect of reaction temperature on the product distribution of DME steam reforming at P = 1 atm : (a) hydrogen, (b) carbon monoxide, (c) carbon dioxide, (d) methane.

3. 결과 및 고찰

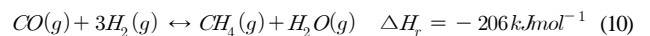
3.1. 온도 및 반응물 조성변화에 따른 DME 수증기 개질반응 특성

DME 수증기 개질반응에 대한 조건에 따른 생성물의 농도변화 결과를 Figure 2에 나타내었다(1 기압 조건). 반응온도에 따른 수소 농도는 500~900 K 사이에서 급격히 증가하여 70% 이상의 농도를 나타냈으며 반응물의 조성비(S/C)가 증가함에 따라, 순반응이 촉진되어 수소의 발생량이 증가하는 것으로 관찰되었다. 이와 같은 결과는 기존 문헌에서 보고된 유사 조건에서 수행된 실험결과와도 맥락을 같이 하는 것으로, Eguchi 연구팀은 Cu 계열 촉매상에서 DME 수증기 개질반응을 수행하여 반응온도 조건 500 K를 지나면서 수소가 발생하기 시작하여 이후 850 K 범위까지 수소발생량이 급증하는 거동을 확인하였으며, 이때 주요 반응생성물로는 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 외에 메탄성분이 얻어지는 것으로 보고하였다[8].

한편, 일산화탄소의 농도는 수소의 발생온도와 유사한 영역에서 증가하였으나, 반응물의 조성비(S/C)가 증가함에 따라 수소농도 분포와는 대조적으로 오히려 농도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 거동을 앞서 소개한 수증기 개질반응과 수성가스 전환반응간의 경쟁특성에 기인하는 것으로, 반응물의 조성비(Steam/Carbon)가 증가하게 되면 수증기 개질반응은 순반응으로 촉진되지만 반응온도가 증가할수록 경쟁반응에 해당하는 수성가스 전환반응의 역반응이 촉진되어 일산화탄소의 발생 증가를 초래하는 결과를 얻게 된다. 또한 이러한 경향이 고온영역에서의 이산화탄소 농

도감소 경향과도 맥락을 같이하는 것으로 이해할 수 있다[10].

DME 수증기 개질반응을 통해서 발생하는 대표적인 부생성물은 메탄성분인데 이는 아래의 반응식(10,11)과 같이 메탄화반응에 의하여 발생하는 것으로 알려져 있다[11]. 메탄화반응은 발열 반응으로 저온에서 순반응이 촉진되고 반응 온도가 증가함에 따라 역반응에 의한 생성물인 수소와 일산화탄소의 농도가 증가한다. 따라서 Figure 2에서 나타나는 일산화탄소 농도의 온도에 따른 증가 경향성은 이와 같은 메탄화반응의 가역적 특성에 기인한다고 할 수 있다.



이와 함께 반응물 조성비(S/C)의 증가는 개질 혼합물에서 수증기의 양을 증가시키는 것이기 때문에 경쟁반응인 수성가스 전환반응을 촉진시켜 일산화탄소 저감에 효과적으로 작용한다. 따라서 Figure 2(b, c)를 살펴보면 CO의 경우에는 반응물의 조성비(S/C)가 증가할수록 농도는 감소하고 CO₂의 경우는 반대로 증가한다는 것을 알 수가 있다 즉, 이와 같은 결과는 수성가스 전환반응의 가역성을 대변한다고 할 수 있다.

3.2. 압력에 따른 DME 수증기 개질반응 특성

Figure 3은 압력에 대한 수증기 개질반응 생성물의 농도의 변화를 나타낸 것이다(900 K 조건). 일산화탄소와 이산화탄소는 수소

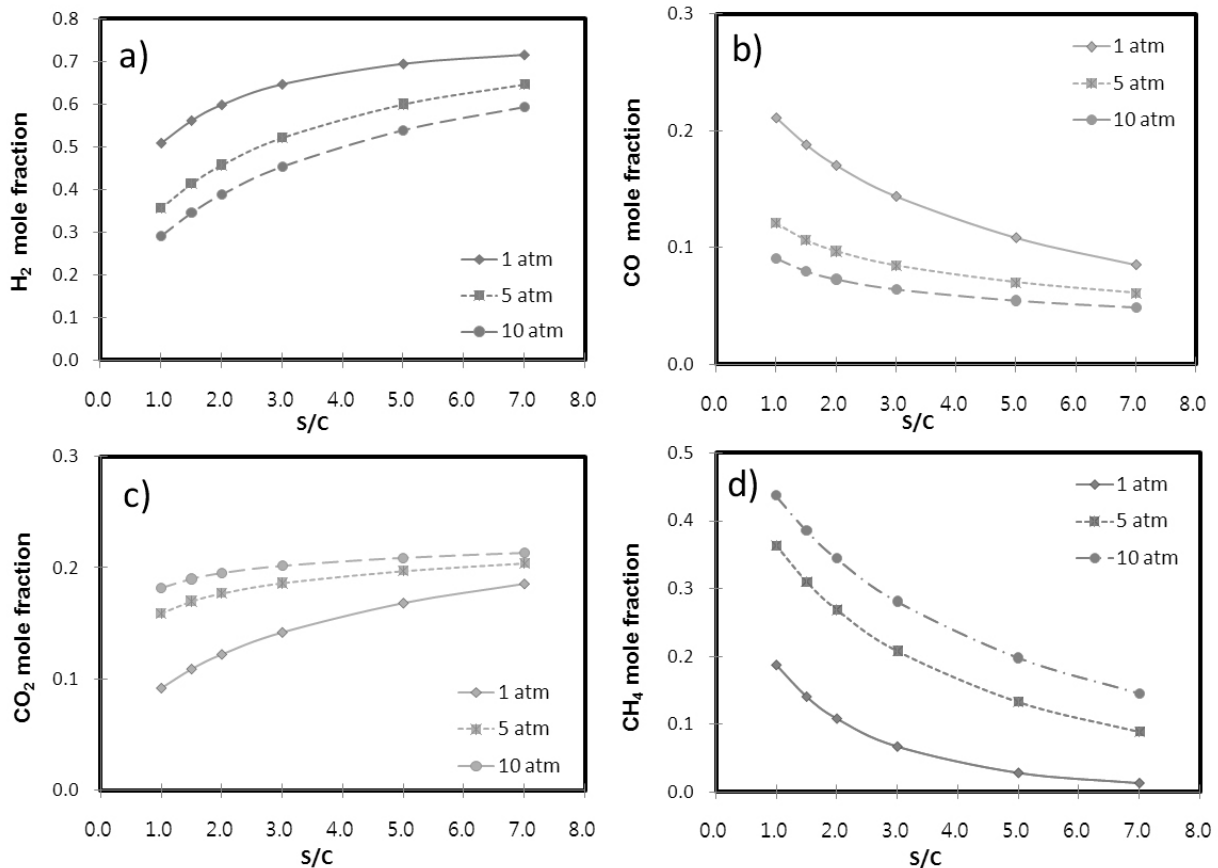


Figure 3. Effect of pressure and S/C ratio on the product distribution of DME steam reforming at $T = 900\text{ K}$: (a) hydrogen, (b) carbon monoxide, (c) carbon dioxide, (d) methane.

와 메탄에 비하여 압력변화에 대한 농도의 차이가 미미하였다. 수소의 발생농도는 이와 반대로 압력의 영향이 크게 나타났으며 압력이 증가함에 따라 수소발생농도의 감소는 두드러지게 관찰되었다. 이는 개질반응식으로부터 수소발생 몰수가 반응상의 몰수(총 4몰) 대비 6몰이 발생하므로 르사틀리에의 평형이동 법칙에 의하여 저압조건이 유리하게 작용하기 때문인 것으로 판단된다[5].

3.3. 수증기 개질반응에서의 효율

Figure 4는 온도와 조성비에 따른 수증기 개질반응에 대한 수소 발생 효율변화를 나타낸 것이다. 수소의 발생량이 증가하기 시작하는 500 K 근처에서 효율이 급격히 증가하기 시작하여 1000 K 영역에서 최대치를 달성하고 이후 영역에서는 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다. Figure 2(a, b)를 보면 일산화탄소의 발생량의 증가 시점이 수소의 증가 시점인 500 K보다 높은 700 K인 것을 알 수 있는데, 이는 개질반응 조건에서 발생하는 수성가스 전환반응의 발열반응 특성에 기인하는 것으로 반응온도 증가에 따라 역반응이 우세하게 진행되기 때문으로 사료된다. 반응물 수증기의 함량(S/C)이 클수록 순반응이 촉진되어 수소의 생성량이 증가하는 것에 비하여 일산화탄소는 오히려 발생량이 감소함을 알 수가 있다. 이와 같이 수성가스 전환반응의 가역특성은 반응물의 조성비에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

또한, 수소발생 이후 일산화탄소가 생성되기 시작함에 따라 수

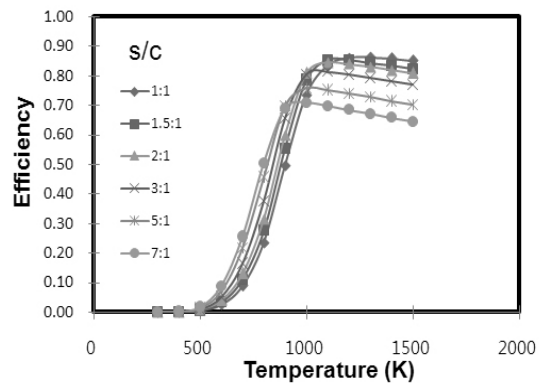


Figure 4. Effect of reaction temperature and S/C ratio on the thermal efficiency of DME steam reforming.

증기 조성비 증가에 따른 효율이 점차 감소하다가 온도가 증가함에 따라 조성비(S/C)에 따른 효율이 다시 증가함을 알 수가 있다. 그 결과 900 K 이하에서는 조성비(S/C)가 증가할수록 효율이 높았고, 900 K 이후에는 조성비(S/C)가 증가할수록 효율은 감소하는 것으로 관찰되었다. 이는 개질반응에 대한 수분함량이 양론비보다 클 경우 900 K 이하의 조건에서는 개질반응촉진에 의한 수소 생성에 유리하게 작용하여 효율향상에 크게 기여하지만, 고온영역에서

는(900 K 이상) 반응물의 전환율과 함께 그에 따른 수소발생량이 일정해지는 반면 과량 주입된 수증기의 증발 열손실로 인한 효율 저하가 나타나기 때문에 판단된다. 따라서 효율저하를 최소화하기 위한 조건은 900~1000 K의 온도범위와 반응물의 조성비(S/C)가 3 이하인 것으로 사료된다.

4. 결 론

DME 수증기 개질반응의 열역학적 특성분석을 통하여, 반응조건에 따라 수소전환 효율과 함께 생성물에 해당하는 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 및 메탄의 조성이 크게 달라짐을 확인하였다. 수소의 농도는 500~900 K 사이에서 급격히 증가하여 70% 이상의 농도를 나타내었으며, 1000 K 이상에서는 수성가스 전환반응의 역반응이 더욱 우세하게 진행되어 수소 및 이산화탄소의 농도감소가 관찰되었다. 결과적으로 수소발생량은 900 K 이상의 온도조건에서 반응물의 조성비(Steam/Carbon)가 양론비(1.5) 이상으로 증가하고 압력이 낮을수록 크게 나타남을 확인하였고, 특별히 열역학적 효율감소를 최소화하기 위하여 반응물의 조성비(S/C)는 3.0 이하로 운전하는 것이 적합한 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. A. Demirbas, *Energy, Convers. Manage.*, **49**, 2106 (2008).

2. J. A. Torres, J. Llorca, A. Casanovas, M. Domínguez, J. Salvadó, and D. Montané; *J. Power Sources*, **169**, 158 (2007).
3. L. Huang, J. Xie, R. Chen, D. Chu, W. Chu, and A. T. Hsu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 7448 (2008).
4. G. Rabenstein and V. Hacker, *J. Power Sources*, **185**, 1293 (2008).
5. K. Essaki, T. Muramatsu, and M. Kato, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 6612 (2008).
6. K. Faungnawakij, R. Kikuchi, and K. Eguchi, *J. Power Sources*, **164**, 73 (2007).
7. T. A. Semelsberger and R. L. Borup, *J. Power Sources*, **155**, 340 (2006).
8. K. Faungnawakij, Y. Tanaka, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, and K. Eguchi, *Appl. Catal., B*, **74**, 144 (2007).
9. K. Faungnawakij, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, and K. Eguchi, *Appl. Catal., A*, **341**, 139 (2008).
10. S. Adhikari, S. Fernando, S. R. Gwaltney, S. D. Filip To, R. M. Bricka, P. H. Steele, and A. Haryanto, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 2875 (2007).
11. C. C. R. S. Rossi, C. G. Alonso, O. A. C. Antunes, L. Cardozo-Filho, and R. Guirardello, *Int. J. Hydrogen Energy*, In Press.
12. A. Casanovas, M. Domínguez, C. Ledesma, E. López, and J. Llorca, *Catal. Today*, In Press.
13. J. Rass-Hansen, R. Johansson, M. Møller, and C. H. Christensen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 4547 (2008).