수소 생산을 위한 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매상에서 DME의 수증기 개질 반응 연구

변현승 · 구윤지 · 오주희 · 반재성 · 나영진 · 이제설 · 조원준[†]

(주)바이오프랜즈 기술본부 기술연구소

A Study on the Steam Reforming Reaction of DME on $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Catalyst for Hydrogen Production

HYUNSEUNG BYUN, YUNJI KU, JUHEE OH, JAESUNG BAN, YOUNGJIN RAH, JESEOL LEE, WONJUN CHO †

Technology Lab, Technology Department, Bio Friends Inc., 512, 187 Techno 2-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34025 Korea

[†]Corresponding author : williamcho86@bfi.co.kr

Received11 October, 2023Revised2 November, 2023Accepted14 November, 2023

Abstract >> As the development of alternative energy is required due to the depletion of fossil fuels, interest in the use of hydrogen energy is increasing. Hydrogen is a promising clean energy source with high energy density and can lead to the application of environmentally friendly technologies. However, due to difficulties in production, storage, and transportation that prevent the application of hydrogen-based eco-friendly technology, research on reforming reactions using dimethyl ether (DME) is being conducted. Unlike other hydrocarbons, DME is attracting attention as a hydrogen carrier because it has excellent storage stability and transportability, and there is no C-C bond in the molecule. The reaction between DME and steam is one of the reforming processes with the highest hydrogen yield in theory at a temperature lower than that of other hydrocarbons. In this study, a hydrogen reforming device using DME was developed and a catalyst prepared by supporting Cu in alumina was put into a reactor to find optimal hydrogen production conditions for supplying hydrogen to fuel cells while changing reaction temperature (300-500°C), pressure (5-10 bar), and steam/carbon ratio (3:1 to 5:1).

Key words : hydrogen(수소), Dimethyl ether(디메틸에테르), Reforming(개질), Fuel cell(연료전지), Catalyst reaction(촉매 반응)

1. 서 론

사용으로 인한 환경오염이 대체에너지 수요를 견인 하고 있다. 수소는 에너지 밀도가 높고 천연가스, 탄 화수소, 알코올 및 에테르의 개질로부터 생산될 수

현재 전 세계적으로 석유 및 석탄 등의 화석연료

있는 최고의 연료전지 연료다¹⁾. 그러나 수소 기반의 효율적이고 환경 친화적인 기술 적용을 막는 주요 단점은 상대적으로 비용이 많이 드는 수소 생산과 저장, 이송의 어려움이다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 메탄올, dimethyl ether (DME) 또는 에탄올과 같은 탄화수소의 개질 연구가 진행되고 있다²⁾. 이 중 DME는 다른 탄화수 소와 달리 저장 안정성과 운반성이 뛰어나고 무해하 고 부식성이 없으며 높은 에너지 밀도와 H/C 비율을 가지고 있다. 또한 분자에 C-C 결합이 존재하지 않 아 수소 운반체로 주목받고 있다³⁾. 그리고 물리적 특 성이 액화석유가스(liquefied petroleum gas, LPG)와 유사하여 취급이 용이하다. 따라서 LPG의 인프라를 이용할 수 있고, DME 10-20% 비율로 LPG와 혼합하 여 사용 가능하다.

DME 수증기 개질은 다른 탄화수소의 개질 반응 보다 낮은 온도에서 이론적으로 가장 높은 수소 수 율을 갖는 개질 공정 중 하나이다. 천연가스 개질 반 응은 800℃ 이상의 고온에서 반응하여 수소를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 CO 변환 장치로서 반응기, 원 료 중의 황을 제거하기 위한 반응기도 함께 필요하 므로 소형으로 제조하기 어렵다. 반면에 DME 수증 기 개질 반응은 500℃ 이하의 상대적으로 저온에서 반응하여 수소를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 원료에 서 황 성분을 포함하고 있지 않기 때문에 CO 변환 장치가 필요하지 않으므로 소형으로 컴팩트하게 제 조할 수 있다.

DME로부터 수소를 제조하기 위한 수증기 개질 반응은 일반적으로 산과 메탄올 수증기 개질 반응에 사용되는 이중 기능성 촉매를 통해 반응이 이루어진 다⁴⁾. DME 수증기 개질 반응은 식 (1)-(3)으로 진행 된다.

(1) DME 수증기 개질 반응
CH₃OCH₃ + 3H₂O → 6H₂ + 2CO₂ (1)

(2) DME 가수분해

$$CH_3OCH_3 + H_2O \rightarrow 2CH_3OH$$
 (2)

(3) 메탄올 수증기 개질 반응

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO_2$$
 (3)

일반적으로 고체산과 메탄을 수증기 개질 반응 촉 매의 기계적 혼합물 형태인 DME 수증기 개질 반응 을 위해 많은 촉매가 개발되었다. 알루미나⁹⁾와 지올 라이트⁶⁾ 등의 고체산 촉매는 널리 사용되는 두 가지 유형이고, Cu 기반 촉매는 비용 효율성과 높은 활성 으로 인해 일반적으로 메탄을 수증기 개질 공정에 사용된다^{7,8)}. Cu 기반 촉매의 메탄을 수증기 개질 반 응 메커니즘과 역할에 관한 연구가 많이 진행되어 왔는데⁹⁾, Cu 기반의 촉매에 Pt를 결합하면 350℃ 이 하의 낮은 온도에서 높은 DME 전환율을 얻을 수 있 다¹⁰⁾.

본 연구에서는 청정연료인 DME를 이용한 수증기 개질 반응 장치를 개발하여 Cu를 알루미나에 담지하 여 제조한 촉매를 반응기에 넣어 반응 온도, 압력, steam/carbon ratio (S/C ratio)등을 변화시키면서 연 료전지에 수소를 공급하기 위한 최적의 수소 생산 조건을 찾는 실험을 진행하였다.

2. 실 험

2.1 촉매 제조

DME 수증기 개질 촉매는 알루미나를 담체로 사용하고, 활성 성분을 전이금속으로 하였다. 그리고 활성 성분을 약 6-12 wt%로 변화시키면서 함침법으 로 제조한 Fig. 1의 Cu/ZnO/Al₂O₃ (Haldor Topsoe.



Fig. 1. Cu/ZnO/Al₂O₃ DME steam reforming catalyst

Kongens Lyngby, Denmark)를 사용하였다¹¹⁾.

2.2 실험 장치 및 실험 방법

본 연구에서 개질기의 열원 DME로부터 수소를 제조하기 위한 수증기 개질 반응 장치는 Fig. 2와 같 은 공정흐름도를 가지고 Fig. 3과 같이 제작하였다. 이는 폭 0.57 m, 너비 0.89 m, 높이 1.8 m의 15 Nm₃/h



Fig. 2. DME steam reforming reaction flowchart



Fig. 3. DME steam reforming equipment

의 수소를 생산할 수 있는 장치이다. 열원인 DME는 탱크에서부터 자동으로 공급되도록 설치하고 정량 펌프로부터 일정량을 공급하도록 하였고, 물도 정량 펌프를 사용하여 자동으로 공급되도록 하였다. 개질 기는 튜브 타입으로, 1개의 스택에 4개의 층, 6개의 튜브, 총 폭 0.2 m, 직경 0.65 m, 높이 0.7 m의 튜브 를 설치하고 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 담지하였다. 반응 후 미반응 수증기는 응축기인 칠러를 이용하여 냉각 시켜 제거하였다. 반응 압력(5-10 bar)를 조절하기 위 해 back pressure regulator (BPR)을 설치하였으며, 반 응 생성물들은 gas chromatography (GC, ChroZen GC; Young In Chromass, Anyang, Korea) system o 로 분석하였고, 분석에 사용된 컬럼은 SS COL 10FT 1/8" PORAPAK N (Merck, Darmstadt, Germany)과 Matrix 45/60 Molecular Sieve 13X (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 사용하였다. 수소, 메탄, 일산 화탄소, 이산화탄소, DME를 검출기인 thermal conductivity detector (TCD)로 분석하였다. GC oven 온 도를 35℃에서 0-6분간 유지한 후, 15℃/min의 승온 속도로 약 180℃까지 온도를 올리면서 분석하였다.

이 연구에서 gas hourly space velocity (GHSV), DME conversion (X_{DME}), H₂ selectivity (S_{H2}), CO₂ selectivity (S_{CO2}), CO selectivity (S_{CO})를 다음과 같이 나타내었다.

$$\begin{split} GHSV &= (Q_{DME}+Q_{H2O})/V_R \times 60 \\ X_{DME} &= (1-(2*M_{DME})/M_{CO}+M_{CO2}+M_{CH4}+M_{DME}) \times 100 \\ S_{H2} &= M_{H2}/(M_{H2}+M_{CO}+M_{CO2}+M_{CH4}) \times 100 \\ S_{CO2} &= M_{CO2}/(M_{CO}+M_{CO2}+M_{CH4}) \times 100 \\ S_{CO} &= M_{CO}/(M_{CO}+M_{CO2}+M_{CH4}) \times 100 \end{split}$$

여기서 Q_{DME} 및 Q_{H2O}는 DME 및 물의 유량(mL/min), V_R은 반응기의 부피, M_{H2}, M_{CO}, M_{CO2}, M_{CH4}는 반응 후 H₂, CO, CO₂, CH₄의 몰 수이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 온도에 따른 DME 전환율, CO₂, H₂ 선택도 영향

DME 수증기 개질 반응에서 압력을 7 bar, S/C ratio 3:1, 공간 속도를 4,000/h로 하여 온도에 따른 H₂ 와 CO₂의 선택도, DME 전환율, 수소 생성에 대한 영향을 실험하여 Fig. 4에 나타냈다. DME 수증기 개 질 반응은 300℃의 온도에서부터 반응이 일어나며, 온도가 증가할수록 H₂, CO₂ 선택도 및 DME 전환율 이 증가하였다. 450℃의 온도에서 DME 전환율은 약 98%로 나타났는데, 이는 개질 반응이 흡열 반응이기 때문에 온도가 증가함에 따라 반응 활성이 높아져서 전환율이 증가하기 때문인 것으로 보인다.

3.2 압력 변화에 따른 DME 전환율, CO₂, H₂ 선택도 영향

DME 수증기 개질 반응에서 온도를 450℃, S/C ratio를 3:1, 공간 속도를 4,000/h로 하여 압력에 따른 H₂와 CO₂의 선택도, DME 전환율, 수소 생성에 대한 영향을 실험하여 Fig. 5에 나타냈다. DME 수증기 개 질 반응은 DME 물질 특성상 상온에서 5 bar 이상으 로 가압되어야 액상으로 존재하기 때문에 5-10 bar까 지 실험을 진행하였다. 압력이 증가할수록 H₂, CO₂ 선택도와 DME 전환율의 큰 변화는 없었고, 10 bar 의 압력에서 DME 전환율은 약 99%로 나타났다. 이 는 압력에 따른 영향이 없음을 의미한다.

3.3 S/C ratio 변화에 따른 CO 선택도, H₂ 선택도, DME 전환율 영향

DME 수증기 개질 반응에서 온도 500℃, 압력 8 bar인 조건에서 공급량을 변화시켜 S/C ratio에 따른 DME 전환율, CO, H₂ 선택도의 영향을 실험하여 이 를 Fig. 6에 나타냈다. DME 수증기 개질 반응은 DME 1몰과 물 3몰이 반응하여 6몰의 수소와 2몰의 이산화탄소가 생성되는 반응으로, S/C ratio를 3-5까 지 변화하여 실험하였다. S/C ratio가 증가할수록 CO 선택도가 감소하며, H₂ 선택도는 조금씩 증가하였고, DME 전환율은 감소하였다. 이는 물의 양을 증가시 키면 수소가 더 많이 발생하고 부가적으로 발생하는 이산화탄소의 생성량이 감소하는 반면에 이산화탄소 가 생성되기 때문인 것으로 사료된다.



Fig. 4. Effect of H₂, CO₂ selectivity and DME conversion rate by temperature



Fig. 5. Effect of H₂, CO₂ selectivity and DME conversion rate by pressure

3.4 촉매 내구성 실험

DME 수증기 개질 반응에서 온도 450℃, 압력 7 bar인 실험 조건을 장기간 유지하면서 DME 전환율, 수소 농도 영향을 실험하여 Fig. 7에 나타냈다. 총 100시간 실험 결과, 수소 생산 농도 약 73-74%, DME 전환율은 평균 98%의 결과가 나타났고, 이를 통해 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 안정적인 성능을 확인할 수 있 었다.



Fig. 6. Effect of H_2 , CO selectivity and DME conversion rate by S/C ratio



Fig. 7. 100 hours catalyst durability test

4. 결 론

Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매에서 청정연료인 DME를 이용 한 수증기 개질 반응 장치를 개발하여 반응 온도, 압 력, S/C ratio 등을 변화시키면서 최적의 수소 생산 조건을 찾는 실험을 수행하였고, 결과는 다음과 같다.

1) 반응 온도의 증가에 따른 CO₂의 선택도, DME 전환율, 수소 생성에 대한 영향 실험 결과, 온도가 증 가할수록 H₂, CO₂ 선택도 및 DME 전환율이 증가하 였으며, 350℃의 온도에서부터 반응이 활발하게 일 어났고, 450℃의 온도에서 DME 전환율이 98%로 나 타났다. 이는 개질 반응이 흡열 반응이기 때문에 온 도가 증가함에 따라 반응 활성이 높아져서 전환율이 증가하는 것으로 보인다.

2) 압력 증가에 따른 H₂, CO₂ 선택도, DME 전환 율을 실험한 결과, 압력이 증가할수록, H₂, CO₂선택 도, DME 전환율에서 큰 차이는 없었다. 10 bar의 압 력에서 DME 전환율은 99%로 나타났다. 이는 압력 변화에 따른 영향이 없음을 의미한다.

3) S/C ratio 변화에 따른 CO 선택도, H₂ 선택도, DME 전환율을 실험한 결과, S/C ratio가 증가할수록 CO 선택도가 감소하며, H₂ 선택도가 조금씩 증가하 였고, DME 전환율은 감소하였다. 이는 물의 양을 증 가시키면 수소와 이산화탄소가 더 발생하고 부가적 으로 발생하는 일산화탄소의 생성량이 감소하기 때 문인 것으로 사료된다.

4) 100시간의 장기적 연속 실험 결과 수소 생산 농도 약 73%, DME 전환율 평균 98%로 순도 감소 없이 안정적인 촉매 내구성을 확인하였다.

후 기

본 연구는 스마트팜 다부처패키지 혁신기술개발 사업 중 '시설 온실용 연료전지 배열 에너지 순환 및 CO₂ 자원화 기술 개발' 과제(No. 421038-03)의 지원 을 받았습니다.

References

- V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoffab, and S. Fendt, "Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer-Tropsch-fuels: a review", Energy& Environmental Science, Vol. 13, No. 10, 2020, pp. 3207-3252, doi: https:// doi.org/10.1039/D0EE01187H.
- D. H. Kim, S. D. Lee, B. G. Lee, M. J. Kim, S. I. Hong, and D. J. Moon, "Development of Ni-based catalyst for hydrogen production with steam reforming of light hydrocarbon", New & Renewable Energy, Vol. 4, No. 4, 2008, pp. 80-87. Retrieved from https://koreascience.kr/article/JAKO2008054 41021039.page.
- Y. Tanaka, R. Kikuchi, T. Takeguchi, and K. Eguchi, "Steam reforming of dimethyl ether over composite catalysts of γ-Al₂O₃ and Cu-based spinel", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 57, No. 3, 2005, pp. 211-222, doi: https://doi. org/10.1016/j.apcatb.2004.11.007.
- M. Yang, Y. Men, S. Li, and G. Chen, "Hydrogen production by steam reforming of dimethyl ether over ZnO–Al₂O₃ bifunctional catalyst", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, No. 10, 2012, pp. 8360-8369, doi: https://do i.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.070.
- K. Faungnawakij, N. Shimoda, N. Viriya-empikul, R. Kikuchi, and K. Eguchi, "Limiting mechanisms in catalytic steam reforming of dimethyl ether", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 97, No. 1-2, 2010, pp. 21-27, doi: https://doi. org/10.1016/j.apcatb.2010.03.010.
- N. Shimoda, K. Faungnawakij, R. Kikuchi, and K. Eguchi, "Degradation and regeneration of copper-iron spinel and zeolite composite catalysts in steam reforming of dimethyl

ether", Applied Catalysis A: General, Vol. 378, No. 2, 2010, pp. 234-242, doi: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.02. 027.

- M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, L. Micoli, M. Lenarda, E. Moretti, L. Storaro, and A. Talon, "The role of H₂O and oxidized copper species in methanol steam reforming on a Cu/CeO₂/Al₂O₃ catalyst prepared by one-pot sol-gel method", Applied Catalysis B: Environmental , Vol. 102, N o. 3-4, 2011, pp. 387-394, doi: https://doi.org/10.1016/j.apc atb.2010.12.010.
- S. D. Jones and H. E. Hagelin-Weaver, "Steam reforming of methanol over CeO₂- and ZrO₂-promoted Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle Al₂O₃", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 90, No. 1-2, 2009, pp. 195-204, doi: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.013.
- P. Kurr, I. Kasatkin, F. Girgsdies, A. Trunschke, R. Schlögl, and T. Ressler, "Microstructural characterization of Cu/ZnO /Al₂O₃ catalysts for methanol steam reforming-a comparative study", Applied Catalysis A: General, Vol. 348, No. 2, 2008, pp. 153-164, doi: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06. 020.
- L. Oar-Arteta, F. Epron, N. Bion, A. T. Aguayo, and A. G. Gayubo, "Comparison in dimethyl ether steam reforming of conventional Cu-ZnO-Al₂O₃ and supported Pt metal catalysts", Chemical Engineering Transactions, Vol. 37, 2014, pp. 487-492, doi: https://doi.org/10.3303/CET1437082.
- Y. Baek, Y. B. Yang, Y. Oh, W. I. Cho, and B. J. Kim, "Hydrogen production from DME (dimethyl ether)" Korean Society for New and Renewable Energy conference abstract collection, 2006, pp. 93-95. Retrieved from https://www.dbpia.co.kr/ journal/articleDetail?nodeId=NODE06188549.