

저급탄화수소 수증기 개질에 의한 수소 제조용 니켈계 촉매개발

*김 대현¹⁾, S. Awate¹⁾, 강 정식¹⁾, 이 병권¹⁾, 최 재석²⁾, 김 명준²⁾, 홍 석인³⁾, **문 동주¹⁾

Development of Ni-based Catalyst for Hydrogen Production with Steam Reforming of Light Hydrocarbon

*Dae Hyun Kim, Shobhana Awate, Byung Gwon Lee, Jae Suk Choi, Myung Jun Kim,
Suk In Hong, **Dong Ju Moon

Key words : Hydrotalcite(하이드로탈사이트), Ni catalyst(니켈촉매), steam reforming(수증기개질)

Abstract : Ni/MgAl 촉매상에서 LPG의 수증기 개질반응을 반응온도 700 ~ 800°C, 공간속도 20,000h⁻¹, 수증기/탄소 비율 1.0 ~ 3.0인 조건으로 대기압하에서 수행하였다. 본 연구에서 사용된 촉매들은 공침법으로 제조하였으며, 하이드로탈사이트 구조에서 Ni-MgO 구조로 변환되는 과정에서 활성금속인 니켈이 고분산되는 장점을 지니고 있다. 제조된 촉매는 함침법으로 제조된 촉매보다 활성이 잘 유지되었으며 탄소침적에 대한 내구성 또한 향상되었으나 완벽하게 해결되지는 못하였다. 따라서 이와같은 문제점을 해결하기 위해 귀금속이 modified된 Ni/MgAl 촉매를 제조하고 반응 특성을 비교하였다. Rh-Ni/MgAl 촉매는 LPG 수증기 개질 반응에서 1024시간동안 활성이 유지됨을 확인하였을 뿐만 아니라 탄소침적 또한 발생하지 않음을 확인하였다.

1. 서론

1970년대 오일쇼크에 의해 화석연료 고갈의 위험성이 알려지면서, 선진국을 중심으로 대체연료 개발의 필요성이 대두되기 시작하였고, 1992년 채택된 UN 기후변화협약(UNFCCC) 이후 지구 온난화 가스로 알려진 CO₂에 대한 규제가 본격화되면서 환경문제의 해결방안으로 대체에너지 기술 개발은 관심을 받게 되었다. 수소는 반도체 공정, 석유화학 공정, 암모니아 및 비료의 생산 공정 등에 주로 사용되었으나, 최근에는 수소 이용 기술로서 연료전지 자동차의 동력원 및 전기를 발전하는데 사용되는 연료전지의 연구개발이 국내외적으로 활발히 진행되고 있다⁽¹⁾. 고이즈미 총리는 2002년 의회연설을 통해 연료전지는 수소 사회의 문을 여는 열쇠이며, 향후 3년내 자동차 및 가정용 연료전지를 실용화 하겠다는 의지를 표명하였으며⁽²⁾, 또한 부시대통령은 2003년 국정연설에서 향후 5년간 수소 연료전지 및 연료전지 자동차에 12억불을 투자하여 연료전지 및 연료전지 자동차 분야에서 세계를 리드할 수 있는 핵심 기술을 개발하겠다고 발표한 이후, 수소 연료전지 분야는 무한 경쟁시대가 도래하게 되었다⁽³⁾. 이 외에 독일, 스페인, 아이슬란드, 캐나다 등 전 세계에서 수소에너지 시스템 개발을 위한 정부 주도의 다양한 연구 및 실증 프로그램이 경쟁적으로 진행되고 있다^(4, 5). 국내에서도 다가올 수소경제(hydrogen economy) 사회로의 진입을 위한 핵

심 기반기술로서 수소 스테이션(hydrogen station) 개발에 대한 연구가 지경부와 교과부의 주도아래 활발히 진행되고 있다. 이처럼 수소에너지의 활용을 극대화하기 위해서는 수소 스테이션과 같은 인프라의 구축이 선행되어야 하며 이에 대한 집중적인 연구가 필수적으로 요구된다.

본 연구에서는 수소 스테이션에 필요한 LPG SR 용 촉매 개발을 위해 8족 귀금속이 첨가된 Ni-계 하이드로 탈사이트계 촉매를 dipping 법으로 제조하고 LPG SR을 수행하여 촉매의 활성을 조사하였다^(6 ~ 8).

2. 실험

2.1 촉매 제조

Ni(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al₂O₃ 그리고 MgO 는 약 98 ~ 99% (Aldrich and High Pure Chemical Co.)의 순도로로 추가적인 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. 촉매 제조 전체과정에서는 증류수를 사용하였다.

- 1) 한국과학기술연구원 청정에너지 연구센터
E-mail : djmoon@kist.re.kr
Tel : (02)958-5867 Fax : (02)958-5809
- 3) 고려대학교 화공생명공학과
E-mail : sihong@succnx.korea.ac.kr
Tel : (02)3290-3294 Fax : (02)926-6102

본 실험에서는 99.5% 순도의 프로판과 부탄은 덕양 가스(주)로부터 공급받아 사용하였다. Ni/MgAl 촉매는 공침법을 이용하여 제조하였다⁽⁹⁾. Al(III) 질산 수용액을 탄산 소듐 수용액에 격렬히 교반하며 적가하면 흰색 power가 발생하는데 1시간정도 시간이 흐르면 모두 사라진다. 이 흰색 powder가 모두 사라진 후에 Mg(II)와 Ni(II) 질산 수용액을 각각 적가하고 1시간동안 교반한다. 이후에 수산화 소듐 수용액으로 pH를 10으로 맞추면 연한 녹색 powder가 형성되며 이 용액을 60°C에서 8시간 동안 aging 한다. Aging한 용액을 상온으로 식히고 용액의 pH가 중성이 될 때까지 씻어준 후 여과하고 60°C에서 12시간 동안 건조한다. 이 건조된 녹색 powder가 하이드로탈사이트 구조를 가지며 촉매로 사용하기 위해 850°C에서 5시간 동안 소성하면 고체상전이를 통해 Ni/MgAl 촉매가 완성된다. 이 촉매를 잘게 부수어 80/100 mesh 체로 거른 후 일정량을 취해 반응에 사용하였다.

2.2 촉매 특성분석

제조된 촉매의 표면적은 질소의 물리흡착분석기[Quantachrome Co. Autosorb-1C]를 사용하여 측정하였다. 활성금속의 표면적은 CO 화학흡착법을 이용하는 화학 흡착분석기[Micromeritics Co., Autochem II]를 사용하여 측정하였다. 제조된 촉매의 반응 전 후 TPR (Temperature programmed reduction)은 5 vol% H₂/Ar 가스, 10°C/min의 승온속도로 흡착분석기를 이용하여 측정하였고, X-ray 회절 분석은 대기압, 상온에서 XRD [Shimadzu Co., XRD-6000]를 사용하여 얻었다.

2.3 LPG 수증기 개질반응

LPG 수증기 개질반응은 고정층 반응 시스템에서 수행하였다. 반응전에 니켈계 촉매는 750°C에서 3 ~ 4시간동안 수소기체로 환원시켰다. 미반응 H₂O는 cold trap에서 제거한 후 on-line으로 연결된 GC(HP 6890 Series II, TCD)를 사용하여 반응 가스를 분석하였다. 반응 가스 분석용 GC column으로는 carbosphere를 사용하였고 GC/MS (HP 5890 Series/MS detector)는 HP-FFAP capillary column를 장착하여 C₂ ~ C₄ 올레핀 화합물의 존재 여부를 파악하였다. 모든 반응은 반응온도 700 ~ 800°C, 공간속도 20,000h⁻¹, 수증기/탄소 비율 1 ~ 3인 조건에서 수행되었다.

3. 결과 및 토의

제조된 촉매의 물리화학적 특성은 표 1에 정리하였다. 촉매에 담지된 Ni 금속의 양은 ICP/AES를 통해 결정하였고, BET 표면적은 N₂-물리흡착법을 통해 측정하였다. 본 연구에서 제조된 Ni/MgAl 촉매는 상용 구 ICI 메탄 수증기 개질용 촉매, 함침법으로 제조된 Ni/Al₂O₃ 및 Ni/MgO 촉매보다 높은 표면적으로 지님을 확인할 수 있었다. 또한 CO-화학흡착법으로 측정한 활성금속의 표면적도 다른 촉매들보다 높게 나타났다.

표 1. 제조된 촉매의 물리화학적 특성

촉매	Ni담지량 ^a (wt%)	표면적 ^b (m ² /g)	전체기공 부피(cc/g)	평균기공 지름(A)	활성금속 표면적 ^c (m ² /g)
Ni/Al ₂ O ₃	12.96	91.3	0.211	92.4	7.46
Ni/MgO	11.96	39.0	0.537	551.3	3.62
Ni/MgAl	20.0	197.7	0.273	101.4	13.68
ICI	21.97	13.78	0.082	228.8	1.45

a : determined by ICP/AES

b : measured by Quntachrome Co.

c : performed by Micromeritics Co.

그림 1과 2는 Ni/MgAl 촉매, Ni/MgO 및 상용 구 ICI 메탄 수증기 개질 촉매상에서 LPG 수증기 개질에 대한 온도영향을 나타낸 그래프이다. LPG 수증기 개질 반응은 반응온도 600 ~ 850°C, 수증기/탄소 비율 2 그리고 공간속도 20,000 h⁻¹ 인 조건에서 수행하였다. 모든 촉매상에서 LPG의 전 환율은 100%를 나타내었고, C₂H₄, C₂H₆ 및 C₃H₆와 같은 C₂₊ 조성을 갖는 물질은 생성가스에서 전혀 관측되지 않았다. 그러나 소량의 메탄(CH₄) 생성은 반응물의 열분해 혹은 생성된 탄소의 메탄화 반응에 의해 발생한 것으로 판단된다.

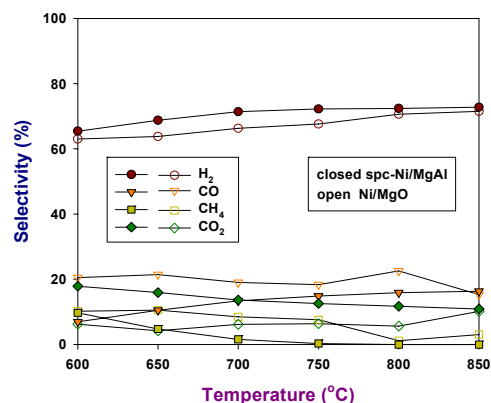


Fig. 1 The effect of temperature on the selectivity in LPG SR over Ni/MgAl and Ni/MgO catalysts (GHSV = 20,000 h⁻¹, S/C = 2.0).

수소 및 이산화탄소의 출구농도는 온도가 증가함에 따라 서서히 증가하였으나, 메탄과 일산화탄소의 출구농도는 서서히 감소하였다. 특히 수소의 출구 농도는 제조된 Ni/MgAl 촉매상에서 가장 높게 나타났으며 750°C 이상의 온도에서는 사용 ICI 촉매보다도 높게 나타남을 확인할 수 있었다. 이는 Ni/MgAl 촉매가 750°C 이상의 온도에서 ICI 촉매보다 활성이 좋음을 간접적으로 보여주는 증거라 판단된다.

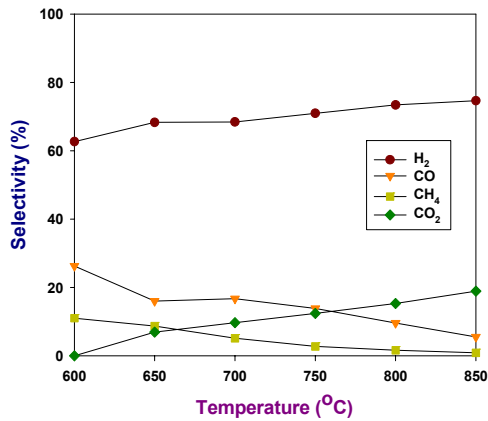


Fig. 2. The effect of temperature on the selectivity in LPG SR over ICI catalyst (GHSV = 20,000 h⁻¹, S/C = 2.0).

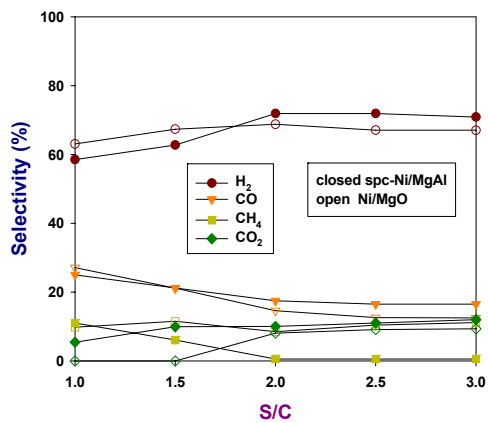


Fig. 3. The effect of the ratio of S/C on the selectivity in LPG SR over Ni/MgAl and Ni/MgO catalysts (GHSV = 20,000 h⁻¹, temperature = 800°C).

그림 3은 Ni/MgAl 및 Ni/MgO 촉매상에서 수증기 개질에 대한 수증기/탄소 비율 변화가 미치는 영향을 나타낸 그래프이다. 수증기/탄소 비율이 2 이상일 경우에는 Ni/MgO 및 Ni/MgAl 촉매 모두 일정한 수소 출구 농도를 유지하는 것을 확인하였고, Ni/MgAl 촉매상에서 좀더 높은 수소 선택도를 보이는 것을 확인하였다.

또한 공간속도의 영향을 수증기/탄소 2, 반응 온도 800°C에서 관찰한 결과 Ni/MgO 촉매의 경우 공간속도가 30,000 h⁻¹까지는 활성이 잘 유지되었으나 보다 높은 공간속도에서는 활성이 낮아지는 경향을 나타내었다. 반면에 Ni/MgAl 촉매의 경우 공간속도가 70,000 h⁻¹까지 높아져도 촉매의 활성이 그대로 유지되었으며 80,000 h⁻¹ 이상의 공간속도에서 서서히 활성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다 (Not shown).

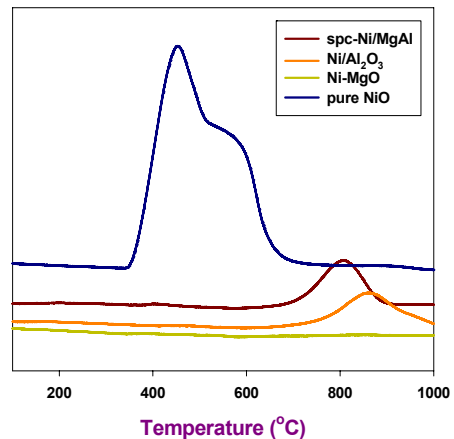


Fig. 4. The TPR profiles of prepared Ni-based catalysts (Heating rate : 5°C/min, Reducing gas : 5 vol% H₂/Ar balance).

그림 4는 본 실험에서 사용된 Ni계 촉매의 TPR (Temperature Programmed Reduction) profile을 나타낸 것이다. 순수한 NiO의 수소에 의한 환원 온도는 약 455°C에서 발생하였다. Ni/Al₂O₃ 촉매의 환원온도는 약 830°C 근처에서 발생하였고, Ni/MgO 촉매는 전 측정범위 온도내에서 특별한 환원 peak를 나타내지 않았다. 이는 XRD로 확인할 결과 Ni과 Mg 금속간 강한 상호작용에 의해 solid solution이 형성되기 때문으로 판단되며, 너무 강한 상호작용에 의해 Ni의 활성도가 낮아져 LPG 수증기 개질 촉매로는 적합하지 않은 것으로 판단된다(그림 1, 3). Ni/MgAl 촉매의 경우는 Ni/Al₂O₃ 촉매보다 낮은 800°C에서 수소에 의한 환원이 발생하였다. XRD 상에서는 Ni-MgO solid solution이 형성됨이 나타나는 것으로 미루어 Ni/MgAl 촉매는 Ni-Mg간 강한 상호작용에 의해 활성금속의 sintering에 의한 촉매의 비활성화를 억제되고, Al₂O₃에 의해 Ni의 환원이 원활히 발생하기 때문에 촉매의 활성이 Ni/MgO보다 높아지는 것으로 판단된다.

반응 전 후 촉매의 특성분석으로 확인한 결과 활성금속의 sintering에 의한 비활성화는 억제할 수 있었으나 탄소침적을 억제하지는 못하였다. 이와같은 문제점을 해결하기 위하여 Rh-Ni/MgAl 촉매를 제조하였고 Rh-Ni/MgAl 상에서 LPG의 수증기 개질을 반응 온도 800°C, 공간속도 20,000 h⁻¹, 수증기/탄소 비율 3.0인 조건에서 수행한 결과 1024시간 동안 활성이 유지됨을 확인하였을 뿐만 아니라 탄소침적 또한 발생하지 않음을 확인하였다⁽¹⁰⁾.

4. 결론

본 연구에서는 Ni/MgAl 촉매 및 귀금속을 소량 담지한 Ni/MgAl 촉매상에서 LPG SR을 수행하여 수소 스테이션에 대한 적용 가능성을 조사하였다. Ni/MgAl 촉매는 활성금속의 sintering에 의한 촉매활성 저하는 억제할 수 있었으나 반응 중 탄소침적에 대한 문제는 해결하지 못하였다. 이

문제를 해결하기 위하여 귀금속이 소량 첨가된 Ni/MgAl 촉매를 제조하였고, Rh 귀금속을 담지한 촉매의 경우 반응 동안 생성물 분포에 큰 변화가 없었을 뿐만아니라 반응 후 특성 분석을 통해서도 탄소 침적이 억제됨을 확인할 수 있었다.

References

- [1] 2003 Annual Progress Report, "Hydrogen, Fuel cells, and Infrastructure technologies program", U.S. DOE, (2003).
- [2] <http://www.enea.or.jp/WE-NET/>
- [3] <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/>
- [4] <http://www.clean-air.org>, <http://www.gov.mb.ca>, <http://www.hydrogenus.com>, <http://www.hydrogen.org>
- [5] <http://www.nrel.gov>, <http://www.fuel-cell-bus-club.com>, <http://hfcletter.com>
- [6] D.J. Moon, D.H. Kim, J.S. Kang, J.W. Ryu, B.G. Lee, Y.S. Yoon and B.S. Kwak, Korea patent No. 10-2005-00992 (2005).
- [7] D.H. Kim, J.S. Kang, Y.J. Lee, N.K. P, Y.C. Kim, S.I. Hong and D.J. Moon, 2008 "Steam reforming of n-hexadecane over noble metal-modified Ni-based catalysts", Catal. Today, vol 136, pp. 228-234
- [8] D.J. Moon, D.H. Kim, J.S. Kang, J.W. Ryu, B.G. Lee, Y.S. Yoon, B.S. Kwak, Korea Patent 10-2005-00,992 (2005).
- [9] K. Takihira, T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka and K. Takaki, 2004 "Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay", J. Catal. vol 221, pp. 43-54.
- [10] D.J. Moon, D.H. Kim, J.S. Kang, B.G. Lee, S.D. Lee, M.J. Kim and D.H. Sheen, in application to Korea patent and US patent (2008).