

2-프로파놀의 탈수소화에 의한 수소제조 연구

심규성, 김종원, 김연순, 박기배
한국에너지기술연구소
대전시 유성구 장동 71-2, 305-343

A Study on the Production of Hydrogen by 2-Propanol Dehydrogenation

Kyu-Sung Sim, Jong-Won Kim, Youn-Soon Kim, Ki-Bae Park

Korea Institute of Energy Research
71-2, Jang-dong, Yusong-ku, Taejon, 305-343, Korea

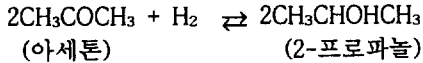
Abstract : Chemical heat pump is one of the energy conversion technologies, which enables to use waste heat as a source of high grade heat. In 2-propanol/acetone system, the dehydrogenation of 2-propanol is an endothermic(heat absorption) reaction, and can be used to generate hydrogen because 2-propanol can be converted to acetone and hydrogen at low temperature(about 8°C) using catalyst. For the dehydrogenation of 2-propanol 5% Ru catalyst based on activated carbon is the best one at the reaction temperature of 83°C.

1. 서 론

아세톤/2-프로파놀의 가역반응으로 구성되는 히트펌프시스템은 현재 활발히 연구되고 있는 화학적 히트펌프시스템의 하나이다. 이 시스템은 80°C 정도의 공정 폐열원 또는 태양에너지와 같은 대체열원을 이용하여 2-프로파놀의 탈수소화 반응으로 수소와 아세톤을 생성하고, 이들 아세

톤과 수소는 다시 결합하여 2-프로파놀을 생성하면서 발열반응으로 200°C 정도의 열을 발생하므로 이 두가지의 가역반응으로 히트펌프시스템을 구성할 수 있게 된다. 이같은 시스템에서 아세톤과 수소는 함께 열에너지의 저장수단으로, 2-프로파놀은 수소의 저장수단으로 이용될 수 있다.

이들의 가역반응은 다음식으로 표시된다.



수소의 저장매체인 2-프로파놀로부터 수소를 생성하는 탈수소화 반응은 흡열반응이며, 2-프로파놀의 비점이 82.5°C 이므로 이온도 이하의 열원에서는 액상반응으로 또한 이온도 이상의 열원으로는 기상의 촉매반응으로 반응속도를 증가시킬 수 있다.

탈수소화 반응촉매로는 일반적으로 Rh, Pt, Ru, Cu, Raney nickel 등의 금속이 사용되고 있으며, 담체로는 주로 Activated carbon이 이용되고 있다. 대부분 한가지 금속성분을 담지하여 사용하지만 두가지 이상의 금속을 담지시킨 촉매도 이용된다. 일본 Science Univ. of Tokyo의 Saito교수 등은 Activated carbon을 담체로 하여 귀금속인 Ru, Rh, Pt 촉매로 탈수소화 반응실험을 행하였으며, 이때의 반응속도는 위와 같은 순서로 Ru일 경우 가장 크다고 하였다. 또한 일본 J.G.C.의 Toida 등은 Ru와 Pd를 함께 담지시킨 촉매가 보다 반응속도가 크다고 보고하고 있다.

본 연구에서는 비점 부근의 온도에서 2-프로파놀의 탈수소화 반응에 필요한 촉매를 개발하기 위하여 몇가지 기존 촉매 및 Pt, Ru 등의 금속을 Activated carbon에 담지시킨 촉매들을 제조하고, 이들 촉매를 사용한 액상 탈수소화 반응실험을 통하여 우수한 2-프로파놀의 탈수소화 촉매를 선정하고, 이에 따른 반응조건도 확립하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매제조

본 실험에 사용된 촉매들중 상용화 된 것은

구매하여 사용하였으며, 기타 촉매들은(표 1의 비고란에 KIER로 표기) 당 연구실에서 제조하였다. 제조방법은 일반적으로 사용되는 Impregnation 방법과 NaBH₄ 환원처리의 두가지 방법을 이용하였다. 담체로는 Activated carbon이 주로 사용되었는데, 이는 Aldrich Chemical Co.에서 제조한 것으로 표면적은 1,500m²/g(dry basis), pore volume은 1.5cm³/g(dry basis) 이었다.

2.2 반응장치

탈수소화 반응실험에 사용된 반응장치의 개략도는 Fig. 1과 같다.

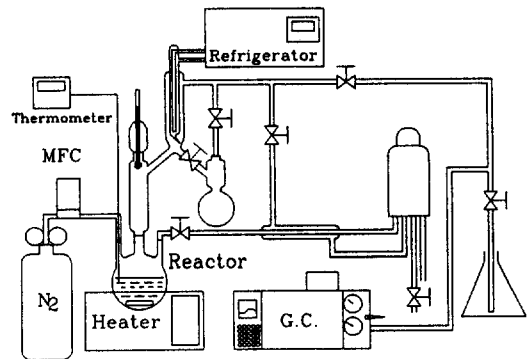


Fig. 1. Schematic diagram of 2-propanol dehydrogenation apparatus

2.3 실험방법

Fig. 1의 반응기에 일정량의 촉매와 2-프로파놀 250cc를 넣고 질소로 퍼지시키면서 반응기의 온도를 올린다. 반응물은 Magnetic stirrer를 이용하여 계속 교반시키고, 기화되는 2-프로파놀 및 아세톤 생성물은 Reflex condenser의 온도를 -5°C로 유지하여 응축시켜 다시 반응기내로 순환시킨다. 일정시간 마다 생성가스를 분석하여

수소와 질소의 농도를 측정하였으며, 부생성물의 함량도 측정하였다. 생성물의 분석은 G.C.를 이용하여 수소와 질소는 MS 5A Column으로, 메탄, 프로판 등의 부생성물의 분석은(Porapak Q50%+ Porapak R 50%) Column을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매에 따른 반응성

Fig. 2는 몇가지 촉매의 시간에 따른 수소의 생성량을 보여주고 있다. 초기에는 수소의 발생량이 증가한 후 감소하고 있는데, 이는 반응이 질소의 흐름이 있는 분위기에서 수행되므로 초기반응기 내에 존재하는 질소의 치환에 따른 결과이다. 대체로 1시간 이후에 수소의 발생량이 일정하게 유지되며, 촉매의 활성저하와 반응물 중 아세톤의 농도증가로 수소의 발생량은 서서히 감소하고 있다.

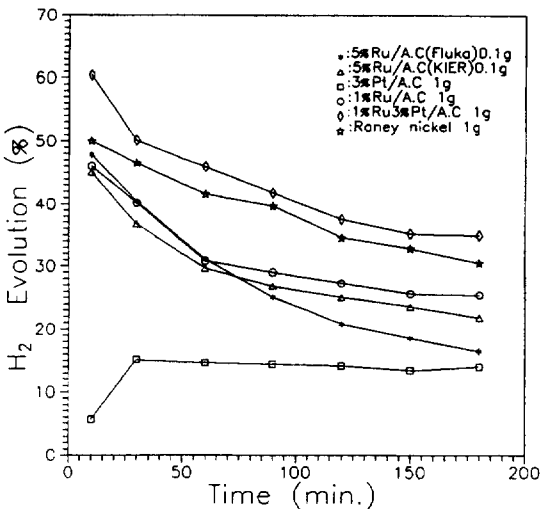


Fig. 2 Reactivities of dehydrogenation of 2-propanol

사용된 촉매의 탈수소화 반응실험 결과는

Table 1과 같다. 표에서 보는 바와 같이 5% 루테니움 촉매에서 가장 높은 활성을 보였으며, 특히 당연구소에서 제조한 것이 기존의 상용 제품보다 훨씬 우수한 반응성을 보였다. 또한 백금과 루테니움의 혼합촉매는 활성이 각각의 촉매보다 우수하였다.

Table 1. Catalytic reactivitie of dehydrogenation reaction

촉매	사용량 (g)	수소발생속도 (μ mol H ₂ /hr. g.cat)	비고
1%Ru/A.C	1	1.1×10^2	KIER
1%Ru.3%Pt/A.C	1	3.8×10^2	〃
3%Pt/A.C.	1	2.0×10	〃
2%Pt/A.C	1	1.3×10^2	〃
5%Pt/A.C	1	2.9×10^2	Strem
1.5%Ru/A.C	1	4.2×10^2	KIER
2%Ru/A.C.	1	5.2×10^2	〃
5%Ru/A.C.	0.1	2.36×10^3	Fluka
〃	0.05	4.52×10^3	KIER
〃	0.025	3.92×10^3	〃
5%Ru/A.C.	0.1	3.92×10^3	〃
Cu-0203	1	4.9×10^{-1}	Engelhard
Cu-1808	1	2.23×10	Engelhard
Raney nickel	1.35	4.15×10^2	Aldrich

3.2 촉매 담지량에 따른 반응성

촉매의 담지량에 따른 반응성은 Table 1에서 보는 바와 같이 루테니움 촉매의 경우 담지량이 가장 큰 5% Ru/A.C.에서 가장 큰 반응성을 보이고 있으며, 백금촉매의 경우에도 5% Pt/A.C.에서 가장 큰 반응성을 보인다. 그러나 이 촉매를 사용할 경우 다음의 Table 2에서 보는 바와 같

이 부생성물의 발생량이 크므로 아세톤/2-프로판올 히트펌프시스템에의 사용에는 문제가 있다.

3.3 촉매 사용량에 따른 반응성

모든 촉매중 가장 우수한 반응성을 보이는 5% Ru/A.C. 촉매를 2-프로판올 250ml에 대하여 각각 0.2, 0.1, 0.05, 0.025gr을 사용하여 반응성을 조사하였다. Table 1 및 Fig. 3에서 보는 바

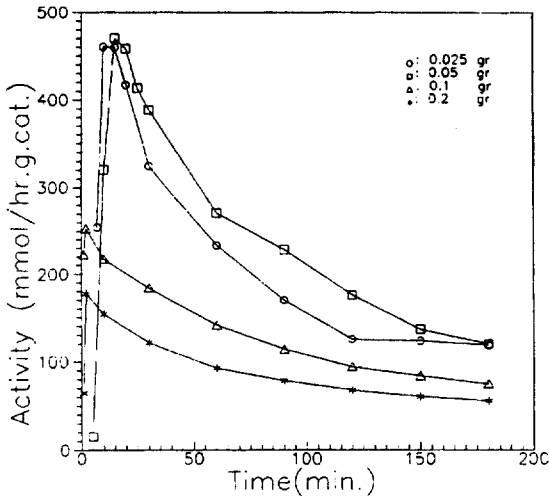


Fig. 3 Reactivities related to the loading of 5% Ru/A.C.

와 같이 0.05gr의 촉매를 사용한 경우에서 가장 반응성이 크게 나타났다.

3.4 탈수소화 반응의 부반응물

일반 촉매반응에서와 마찬가지로 2-프로판올

Table 2. Formation of by-product

촉매	부생성물 발생속도 (μ mol/hr.g.cat)		
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
1%Ru/A.C.	-	-	9.0×10^{-4}
1%Ru3%Pt/A.C.	-	4.4×10^{-3}	1.1×10^{-2}
3%Pt/A.C.	-	1.0×10^{-3}	3.7×10^{-1}
5%Ru/A.C.	1.0×10^{-4}	5.0×10^{-5}	7.0×10^{-4}
Roney nickel	-	-	10×10^{-4}

의 탈수소화 반응에서도 촉매의 종류에 따라 부반응을 보이고 있다. 주로 에탄 및 프로판이 부생하며, 특히 Pt촉매에서 여러가지 부반응이 나타나고 있다. Table 2 는 탈수소화 반응시 부생하는 부생성물을 보여주고 있으며, Raney nickel 및 루테니움 촉매의 경우에 부생성물의 발생량이 적었다.

백금촉매의 경우에는 단독으로 사용할 경우나 루테니움과 혼합하여 사용하는 경우에도 부생성물의 발생량이 비교적 크게 나타나고 있어 가역 순환사이클로 구성되는 히트펌프시스템에의 사용은 부적절한 것으로 판단된다.

3.5 촉매의 물성분석

반응에 사용된 촉매의 특성을 조사하기 위하여 탈수소화 반응전과 반응후의 표면적을 측정

Table 3. Surface area changes of catalysts before and after reaction

촉매	반응전 표면적 (m ² /g)	반응후 표면적 (m ² /g)	비고
1%Ru/A.C.	2,208	2,573	KIER
1%Ru/3%Pt/A.C.	1,450	1,491	〃
3%Pt/A.C.	1,361	1,003	〃
2%Pt/A.C.	1,350	2,120	〃
5%Pt/A.C.	1,274	1,594	Strem
1.5%Ru/A.C.	1,347	1,158	KIER
2%Ru/A.C.	1,623	1,393	KIER
5%Ru/A.C.	815	805	Fluka
5%Ru/A.C.	1,061	1,480	KIER
Cu-0203	14.9		Engelhard
Cu/1808	39.3		Engelhard
Raney nickel	80~100		Aldrich

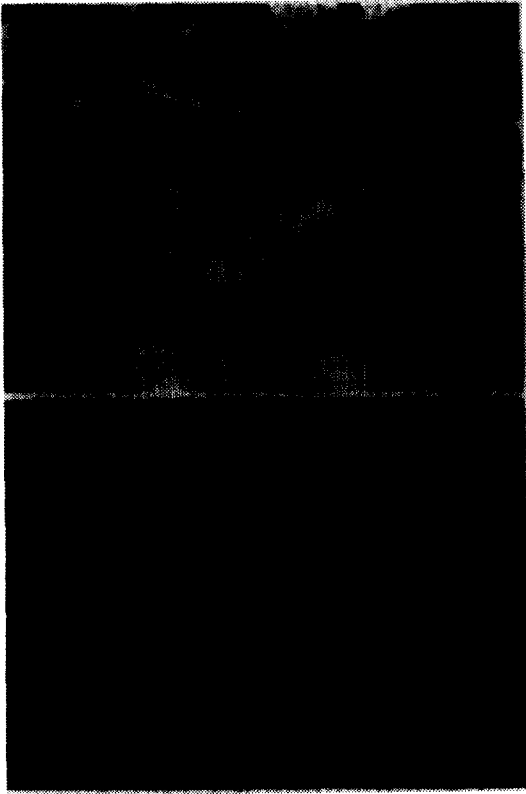


Fig. 4 SEM and Ru mapping of 5% Ru/A.C. before the reaction

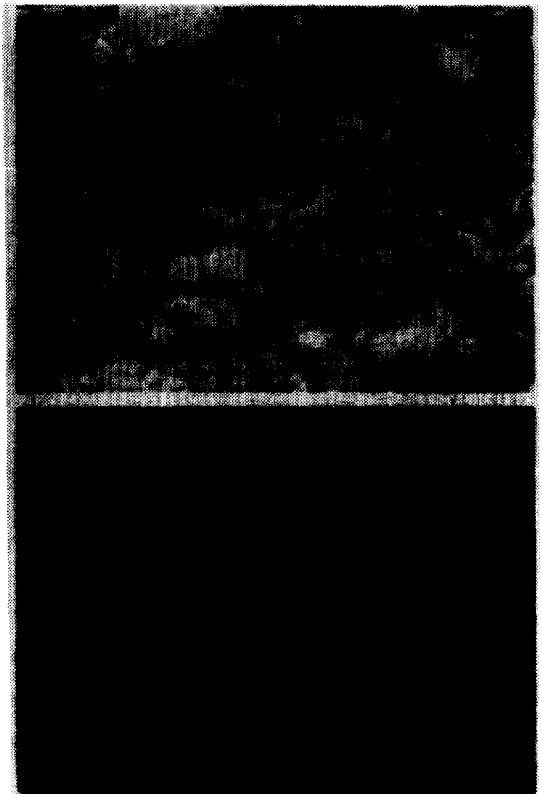


Fig. 5 SEM and Ru mapping of 5% Ru/A.C. after the reaction

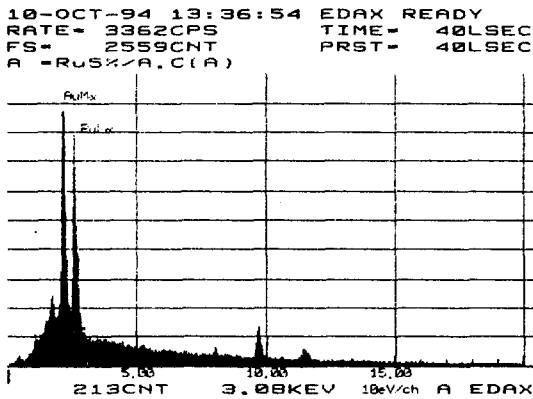


Fig. 6 EDAX analysis of Fig.4

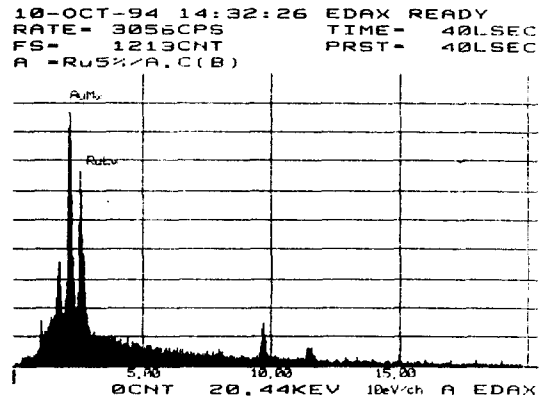


Fig. 7 EDAX analysis of Fig.5

하였다. Activated carbon을 담체로 하는 촉매들의 경우 담체인 Activated carbon 자체의 표면

적이 1,500m²/g 정도로 매우 클 뿐만 아니라 Table 3에서 보는 바와 같이 Activated carbon

에 담지된 촉매의 표면적도 본래의 표면적과 큰 차이가 없었다. 또한 탈수소화 반응전과 반응후의 표면적도 큰 차이를 보이지 않는다.

몇가지 루테니움 촉매에 대하여 반응 전후의 촉매에 대한 SEM 분석을 수행하였으며, 동일 배율의 사진분석 결과 특별한 차이점은 발견되지 않는다. 5% Ru 촉매에 대한 Fig. 4 및 Fig. 5의 반응전과 반응후의 SEM 사진과 Ru 원소의 Mapping 분석은 촉매중 Ru의 분포가 거의 균일함을 보여주고 있다. Fig. 6 및 Fig. 7은 이들 부분의 EDAX 분석결과 이다.

4. 결론

아세톤/2-프로파놀로 구성되는 화학히트펌프시스템의 단위반응으로 2-프로파놀의 탈수소화 반응실험을 행하였다. 이 반응은 2-프로파놀의 형태로 수소를 저장하고, 이로부터 수소를 제조하는 방법으로 활용될 수 있다. 백금, 루테니움 등 여러가지 탈수소화 촉매가 반응실험에 사용되었으며, 이들중 Activated carbon에 루테니움을 담지한 것이 가장 우수하였다. 반응조건은 온도가 83°C, 촉매량은 1,000cc의 2-프로파놀에 대하여 0.2gr의 비율로 사용하는 것이 제일 적절하였다. 10시간 정도의 반응에도 촉매의 활성이 일정하게 유지되었으며, 또한 부생성물의 발생도 거의 없어 본 히트펌프시스템의 단위반응

에서 탈수소화 반응촉매로 우수한 특성을 보이고 있다.

References

- 1) M. Yamashita, T. Kawamura, M. Suzuki, and Y. Saito, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.64, No.1, 272, 1991.
- 2) 심규성, 김종원 외, 화학열펌프의 연구현황과 전망, 에너지 R&D, Vol.15, No.2, 1993
- 3) D. Taneda, I. Yasutomi, T. Imanish, S. Shibata, T. Toida, Proceedings of 10th World Hydrogen Energy Conference, Vol.1, 1479, 1994.
- 4) 심규성, 손영목 외, 히트펌프시스템과 연계한 수소반응기술 연구, 한국에너지기술연구소 보고서, KE-93004S, 1994.
- 5) Y. Saito, M. Yamashita, and E. Ito, Proceedings of 8th World Hydrogen Energy Conference, Hawaii, USA, pp.339-344, 1990.
- 6) L.M. Gaudia and M. Montes, Proceedings of Congres Europacat., Montpellier, France, 1993.
- 7) F. Rositani, S. Galvabno, Z. Poltarzewski, P. Staiti and P.L. Antonucci, J. Chem. Tech. Biotechnol., 35A, pp.234-240, 1985.