한국수소 및 신에너지학회 논문집(2010. 12), 제21권 제6호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2010. 12), Vol. 21, No. 6, pp. 493~499

Ni계 촉매상에서 글리세롤의 수증기 개질반응(Steam Reforming)에 의한 수소제조 연구

허 은*,, 문동주*,**†**
*한국과학기술연구원 청정에너지센터, **과학기술연합대학원대학교 청정연료화학공학

Studies on the Production of Hydrogen by the Steam Reforming of Glycerol Over Ni Based Catalysts

EUN HUR*,, DONGJU MOON*,**†**
**Clean Energy Center, Korea Institute of Science and Technology, Hawolgok-dong 39-1 Sungbuk-gu, Seoul, 137-333, Korea*
***Clean Energy & Chemical Engineering, University of Science and Technology, 113, Gwahang-no, Yuseoung-gu, Daejeon, 305-333, Korea*

ABSTRACT

Steam reforming (SR) of glycerol, a main by-product of manufacturing process of bio-diesel, for the production of hydrogen was investigated over the Ni-based catalysts. The Ni-based catalysts were prepared by an impregnation method, and characterized by N_2 physisorption, CO chemisorption, XRD and TEM techniques. It was found that the Ni/γ-Al_2O_3 catalyst showed higher conversion and catalytic stability for the carbon formation than the other catalysts in the steam reforming of glycerol under the tested conditions. The results suggest that the steam reforming of glycerol over modified Ni/γ-Al_2O_3 catalyst minimized carbon formation can be applied in hydrogen station for fuel-cell powered vehicles and fuel processor for stationary and portable fuel cells.

KEY WORDS : Steam reforming(수증기개질), Ni-based catalyst(니켈계 촉매), Glycerol(글리세롤), Hydrogen (수소), Hydrogen station(수소스테이션)

Nomenclature

GHSV : gas hourly space velocity
FID : flame ionization detector
MSD : mass selective detector
SR : steam reforming
TCD : thermal conductivity detector
TEM : transmission electron microscopy
XRD : X-ray diffraction

†Corresponding author : djmoon@kist.re.kr
[접수일 : 2010.9.29 수정일 : 2010.4.9 게재확정일 : 2010.12.17]

1. 서 론

현재까지, 화석연료(fossil fuel)는 전 세계의 발전

및 인류성장에 크게 기여하였다. 그러나 화석연료의 사용으로 인한 지구 온난화(global warming), 환경오염 및 화석연료의 고갈 가능성 등에 대한 심각성은 나날이 증대되고 있다. 따라서 인류의 생존과 직결된 에너지 및 환경 문제를 해결하기 위한 대체 에너지원의 개발이 시급한 상황이다[1-3].

최근에 고갈되는 화석연료를 대체하기 위한 연료로서 바이오매스(biomass)로부터 바이오에탄올(bio-ethanol) 또는 바이오디젤(bio-diesel) 등을 생산하여 이를 사용하고 있으며, 이는 미래의 에너지 수요를 충족시킬 수 있는 가장 효율적인 방법이다[4]. 그러나 바이오연료 특히 바이오디젤의 생산이 증가함에 따라 바이오공정의 부산물인 글리세롤(glycerol, $C_3H_8O_3$)의 공급과잉 문제가 발생할 가능성이 높아졌다. 따라서 과잉 공급되는 글리세롤을 고부가가치의 화학적 물질로 전환하는 연구가 국내외에서 활발하게 진행되고 있으며, 이 중 글리세롤의 개질을 통해 수소를 생산하고 이를 연료전지 혹은 연료전지 자동차에 도입하는 수소스테이션(hydrogen station)은 상용화 가능성이 높은 분야로 알려져 있다[1].

현재 운영 중인 수소스테이션은 공장에서 대량으로 제조된 수소를 차량으로 직접 운반하여 자동차에 공급하는 off-line 방식과 현지에서 직접 수소를 제조한 후 자동차에 공급하는 on-line 방식으로 구분할 수 있다[1]. 이 중 현지에서 직접 수소를 제조하는 방식은 주로 화석연료의 개질에 의한 수소 생산이 사용되고 있다. 그러나 화석연료는 매장량이 한정되어 있고, 특히 천연가스 등의 기체상 탄화수소는 원료의 이송 및 저장을 위한 인프라 비용이 높다는 단점이 있다. 반면에 글리세롤 개질에 의해 수소를 제조할 경우 천연가스 및 기타 화석연료에 비해서 저장 및 이송을 위한 인프라 비용이 낮다. 이로인해 바이오디젤 제조공장에 인접한 곳에서 수소스테이션을 설치하여 부생되는 글리세롤을 직접 공급받아 운영할 수 있다는 장점이 있다.

글리세롤 중에는 촉매 피독의 원인인 황(sulfur) 성분이 포함 되어 있지 않기 때문에 별도의 탈황공정이 필요 하지 않고 이에 따라서 운영비용을 줄일 수 있는 장점이 있다. 따라서 글리세롤을 이용한 수소제조공정은 천연가스등 탄화수소의 개질에 비해 수소의 생산단가를 크게 낮출 수 있으므로 상용화 가능성은 매우 클 것으로 판단된다[5].

현재까지 탄화수소의 수증기 개질 촉매로는 니켈계 혹은 귀금속계 촉매가 많이 보고되었으나, 글리세롤의 수증기 개질에 대한 촉매는 많은 연구가 수행되지 않았다[6-8]. 귀금속계 촉매는 장시간 운전시의 촉매활성이 우수한 특징이 있으나 연료 중에 미량 함유된 황에 의한 촉매 피독이 잘 발생하고 촉매 제조 비용이 상당히 높다는 단점이 있다. 니켈계 촉매의 경우 귀금속계 촉매에 비해 촉매 제조비용이 상대적으로 저렴하면서도 높은 촉매 활성을 나타낸다. 그러나 반응 중 탄소침적이 상당히 발생하고 이로 인한 촉매의 비활성화(deactivation)가 급격히 촉진되어 장시간 운전이 어렵다는 단점이 있다. 따라서 탄소침적을 억제할 수 있는 니켈계 촉매의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 몇 가지 지지체를 선정하고 여기에 니켈을 일정량 함침 시켜 촉매를 제조하였으며 이를 글리세롤 수증기 개질반응에 적용하여 수소제조의 반응조건을 검토하고, 장기성능평가에 따른 개질촉매의 비활성화에 대한 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매 제조 방법

니켈계 촉매의 활성금속에 대한 전구체로 질산니켈[Alfa Aesar. Co.]을 사용하였다. 니켈계 촉매의 제조를 위한 담체로는 γ-Al_2O_3, TiO_2, 및 CeO_2 등을 사용하였다.

니켈계 촉매는 기존의 촉매제조법인 함침법(incipient wetness impregnation)을 사용하여 제조하였다[7-9]. 먼저 질산니켈을 증류수에 녹여 질산염 수용액을 제조하고, 각각의 분말형태로 가공된 지지체에 첨가하였다. 이 때 각각의 지지체에 함침된 니켈의 함량은 촉매 지지체 중량 대비해서 20중량%로 고정하였다. 제조된 촉매는 110℃에서 24시간 동안 완전히 건조한 후 850℃에서 5시간 동안 공기 분위기에서 소성하여 각각의 니켈계 촉매를 제조하였다.

Table 1 Physical and chemical properties of Ni-based prepared catalysts

Catalyst	Ni loading (wt %)	BET S.A. (m^2/g)	Pore size (nm)	Ni dispersion (%)
Ni/ γ -Al_2O_3	20.0	201.1	32.1	3.1
Ni/TiO_2	20.0	47.4	22.6	0.001
Ni/CeO_2	20.0	58.8	19.0	0.002

2.2 촉매 특성 분석

제조된 촉매의 표면적 및 공극 부피를 측정하기 위하여 질소 물리흡착(physisorption)을 수행하였고[Moonsorp-II, KIST], 활성금속 입자의 분산도(dispersion)는 CO 화학흡착(chemisorption)에 의해 측정하였다[Autochem II, Micromeritics Co.]. 촉매의 구조 관찰 및 생성된 입자의 크기를 살펴보기 위해서 X선 회절분석(X-ray diffractogram, XRD)을 수행하였으며[XRD-6000, Shimazdu Co, Cu-Kα =40kV, 30mA], 반응 전후의 촉매의 형상을 비교하기 위하여 투과전자현미경(TEM)[Tecnai G2, FEI. Co.] 분석을 수행하였다. 제조된 촉매의 물리 및 화학적 특성은 Table 1에 정리하였다.

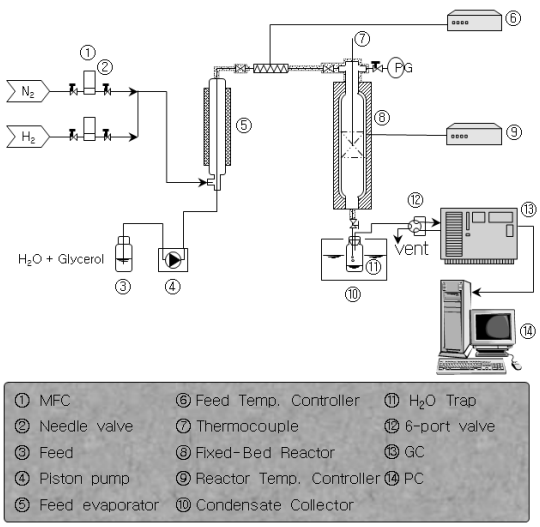

Fig. 1 Schematic diagram for steam reforming of glycerol.

2.3 글리세롤 수증기 개질 시스템

글리세롤 수증기 개질반응은 Fig. 1에 도시된 고정층 반응기를 사용하였다. 반응물인 글리세롤은 10 중량%의 수용액 형태로 하여 수증기/글리세롤의 조성비가 3.0이 되도록 반응기에 공급하였다. 개질실험은 상압, 반응온도 700~800℃ 및 공간속도(GHSV) 5,000~10,000h^{-1}의 조건에서 개질실험을 수행하였다.

반응 전 촉매는 750℃에서 20cc/min의 수소 분위기 하에서 10시간 동안 흘려서 전처리를 하였다. 반응물은 액체이송펌프(liquid delivery pump)를 통해 0.1cc/min의 속도로 300℃의 예열기로 도입하여 기화시킨 후 반응기에 도입하였다. 반응 온도는 열전대(thermocouple) 및 온도 제어기를 통해 ± 1℃ 이내로 조절하였다. 반응 후 생성되는 기체 생성물은 수분 trap을 거친 후 on-line으로 연결된 칼럼[carbosphere 80/100 packed column]과 열전도검출기[TCD]가 장착된 가스 크로마토그래프[HP 6890N, Agilent Co.]를 사용하여 정량분석을 수행하였다. 냉각트랩에 남아있는 액체성분은 칼럼[HP-5 capillary column]과 불꽃이온화검출기[FID]가 장착된 가스 크로마토그래프[HP 6890, Agilent Co.]를 사용하여 미반응된 글리세롤 및 액체생성물을 분석하였다. 반응 생성물은 가스질량분석기[GC-MS]를 사용하여 확인하였다. 글리세롤의 전환율 및 생성물의 선택도는 식 (1)과 (2)로 각각 정의하였다.

$$\text{글리세롤 전환율}(\%) = \frac{(\text{공급한 글리세롤 몰수}) - (\text{미반응 글리세롤 몰수})}{(\text{공급한 글리세롤몰수})} \times 100 \quad (1)$$

$$i\text{ 성분의 선택도}(\%) = \frac{(\text{생성물 중 } i \text{ 성분의 몰수})}{(\text{생성물의 총 몰수})} \times 100 \quad (2)$$

$(i: H_2, CO, CO_2, CH_4)$

3. 결과 및 토의

3.1 열역학적 평형 예측

반응 조건을 확립하기 위해서 먼저 글리세롤의

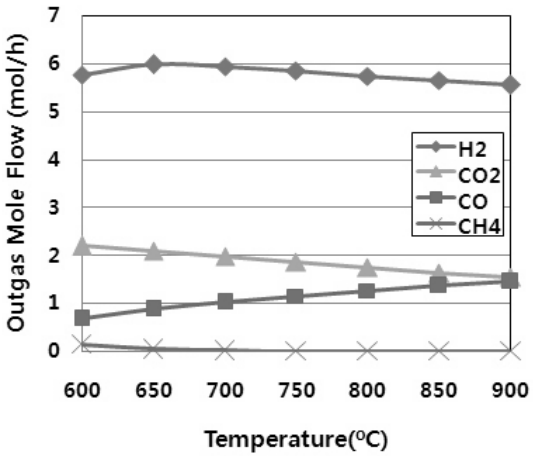

Fig. 2 Equilibrium composition(without steam) of H_2, CO_2, CO and CH_4 vs. temperature in steam reforming of glycerol (steam/glycerol=3) estimated by PRO-II simulation package.

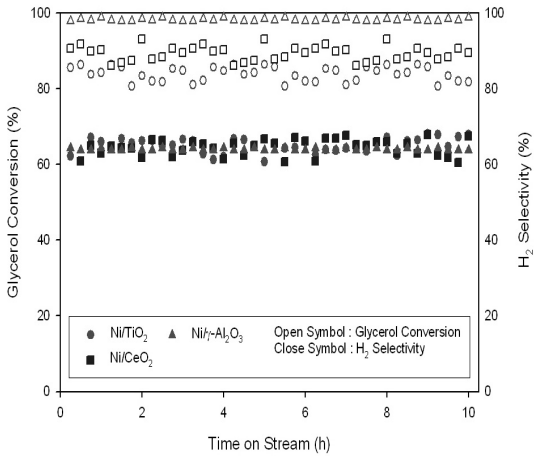

Fig. 3 The effects of support on the conversion and selectivity in the SR of glycerol over Ni-based catalysts (steam/glycerol=3, P=1atm, T=800℃, GHSV=5,000 h^{-1}).

수증기 개질(SR) 반응에 대한 열역학적 평형조성은 PRO-II(Simsci-Esscor Co.)의 simulation package를 사용하여 예측하였다. Fig. 2는 글리세롤의 수증기 개질반응에서 Gibb's energy minimization method에 의해 예측된 반응온도에 따른 평형조성을 정리하였다. 반응 온도가 높을수록 수소 및 이산화탄소의 선택도는 감소하였고 일산화탄소의 선택도는 증가하였다. 그리고 주어진 반응 조건에서 메탄은 거의 생성되지 않을 것으로 예측 되었다.

3.2 촉매특성분석 및 반응 실험

Fig. 3은 서로 다른 지지체에 담지된 니켈계 촉매상에서 글리세롤의 수증기 개질 반응을 10 시간 동안 수행한 후 반응시간에 따른 글리세롤 전환율과 수소선택도의 경향을 도시하였다. Ni/γ-Al_2O_3 촉매상에서 글리세롤의 전환율은 96% 이상으로거의 일정하게 유지되었다. 수소 선택도 또한 반응 시간 동안 약 63% 정도로 일정하게 유지 되었다. 그러나 Ni/TiO_2 및 Ni/CeO_2 촉매 상에서, 글리세롤의 전환율은 Ni/γ-Al_2O_3 촉매에 비해 10~15% 정도 낮게 얻어졌다. 또한 반응시간이 경과함에 따라서 탄소침적에 따라 반응압력이 상승하여 반응을 중지하였다. 상기의 제조한 촉매 상에서 글리세롤의 수증기 개질 반응을 수행한 다음 냉각트랩에 응축된 생성물에서는 물과 글리세롤 외에 다른 생성물은 거의 검출되지 않았다.

위 결과에 의하면 Ni/γ-Al_2O_3 촉매는 다른 두 촉매보다는 10시간 동안의 반응에서 높은 글리세롤 전환율과 탄소침적에 대한 내구성을 나타내었다. 이는 Table 1에 나타난 바와 같이, Ni/γ-Al_2O_3촉매의 비표면적이 다른 두 촉매보다 상당히 크고 활성금속인 니켈의 분산도가 가장 높게 얻어진 것이 촉매의 내구성과 상관관계가 있는 것으로 판단된다.

Borowiecki의 연구결과에 의하면 촉매 표면의 니켈 금속입자 크기가 작게 형성될수록 탄화수소의 개질 반응 시 탄소 침적을 억제하는 것으로 보고된 바 있다[10], 본 연구의 Ni/γ-Al_2O_3 촉매는 다른 두 촉매에 비해 니켈의 입자 크기가 가장 작게 형성되어 촉매중 니켈의 분산도가 다른 두 촉매에 비해 높기 때문에 글리세롤의 개질반응 시 탄소침적에 대한 저항성이 상대적으로 높을 것으로 생각된다.

Fig. 4는 위 실험에서 가장 좋은 성능을 나타낸 Ni/γ-Al_2O_3 촉매 상에서 글리세롤의 수증기 개질반응 시 온도에 대한 전환율과 선택도에 미치는 경향성을 도시하였다. 글리세롤 전환율은 700℃에서 95% 이상 그리고 800℃에서 거의 100% 전환되었으며,

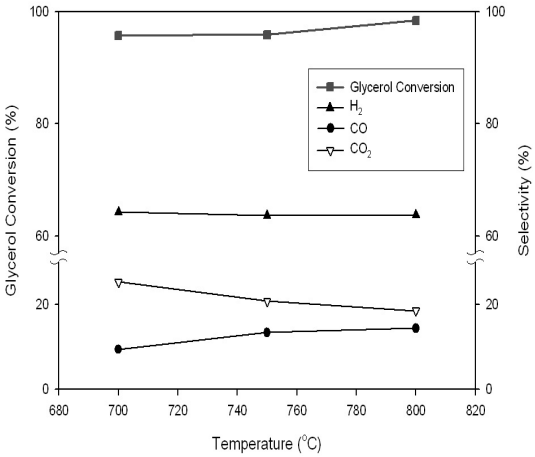

Fig. 4 The effects of reaction temperature on the conversion and selectivity in the SR of glycerol over Ni/γ-Al_2O_3 catalyst (steam/glycerol=3, P=1atm, T=700～800℃, GHSV=5,000 h^{-1})

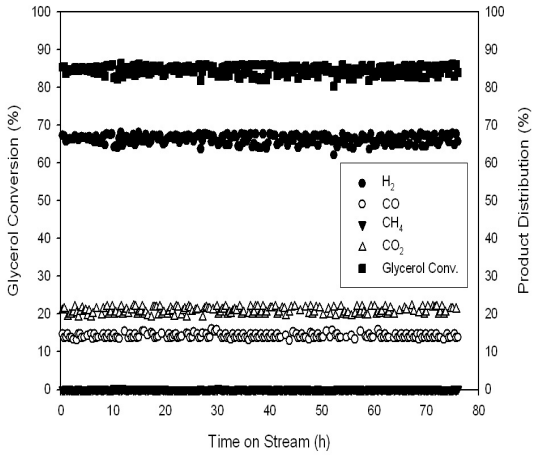

Fig. 6 Product distribution with time on stream in the SR of glycerol over Ni/γ-Al_2O_3 catalyst (steam/glycerol=3, P=1atm, T=800℃, GHSV=10,000 h^{-1}).

수소 선택도는 온도에 따른 영향은 거의 없이 64% 정도로 유지 되었다. 일산화탄소는 온도가 증가함에 따라서 선택도가 감소하였고 이산화탄소는 감소하는 경향을 나타내었다. 미량의 메탄이 발생하였으나, 반응생성물의 분포는 Fig. 2에 도시된 열역학적 평형값과 거의 일치하였다.

Fig. 5는 동일한 반응조건 및 촉매를 사용했을 경우 공간속도에 대한 영향을 나타내었다. 글리세롤의 전환율은 공간속도가 증가함에 따라 감소하였으나, 수소 선택도는 증가하는 경향을 나타냈다. 그 외 일산화탄소의 선택도는 약간 감소하는 경향을 나타냈으며, 이산화탄소의 선택도는 거의 변화가 없는 것으로 관찰되었다. 한편 메탄의 선택도 또한 공간속도가 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 그러나 실제 반응에서 메탄은 거의 생성되지 않기 때문에 공간속도에 대한 메탄의 경향성을 명확히 파악할 수 없었다.

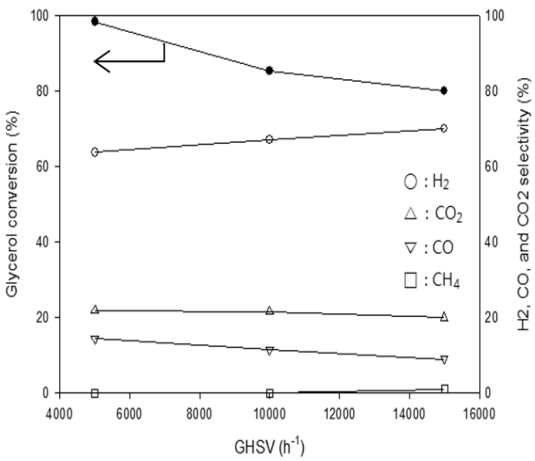

Fig. 5 The effects of space velocity on the conversion and selectivity in the SR of glycerol over Ni/γ-Al_2O_3 catalyst (steam/glycerol=3, P=1atm, T=800℃, GHSV=5,000～15,000 h^{-1}).

Fig. 6은 Ni/γ-Al_2O_3 촉매 상에서 글리세롤의 수증기 개질 반응을 수증기/글리세롤=3, 800℃, 상압 및 공간속도(GHSV)=10,000h^{-1}의 조건으로 76 시간 동안 장기 실험을 수행한 결과이다. Fig. 5에 도시된 바와 같이 공간속도가 더 낮을 경우는 수소의 선택도가 비교적 낮게 나타났다. 촉매 상에 반응물이 접촉할 시간이 늘어남에 따라서 부다(boudouard) 반응 및 메탄 분해에 의한 탄소침적이 발생할 가능성이 높다. 공간속도가 높으면 글리세롤의 전환율이 80% 미만으로 감소하기 때문에 10,000h^{-1}의 공간속도에서 장기내구성 실험을 수행했다. 실험결과 글리세롤의 전환율은 85% 내외로 76시간 동안 일정하게 유지 되었으며, 수소 선택도는 63～67%의 범

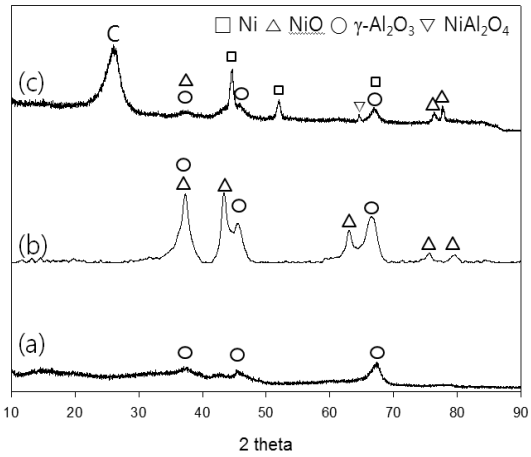

Fig. 7 XRD patterns of (a) ɣ-Al_2O_3 support and Ni/ɣ-Al_2O_3 catalysts (b) before and (c) after the reaction (steam/glycerol=3, P=1atm, T=800℃, GHSV=10,000 h^{-1}, t=76 h).

위에서 지속적으로 유지되는 것으로 관찰되었다. Fig. 6에 나타난 결과에서 보이듯이 76시간의 비교적 장시간 동안의 반응에서 Ni/γ-Al_2O_3 촉매는 탄소 침적이 어느 정도 억제되어 활성이 유지되는 것으로 관찰되었다. 보다 세밀한 분석을 위해 장시간 반응 후 촉매를 X선 회절분석 및 TEM 이미지 관찰을 통해 촉매의 반응 전후의 특성을 조사하였다.

Fig. 7은 글리세롤의 수증기 개질반응에 사용한 반응전후 Ni/γ-Al_2O_3 촉매와 촉매 제조에 사용한 γ-Al_2O_3 담체의 X선 회절상을 나타내었다. 반응 전 촉매상에서 알루미나와 니켈산화물에 대한 회절상이 나타났으며, 또한 니켈-알루미나의 고용체에 대한 회절상이 관찰되었는데, 800℃ 이상의 고온에서 촉매를 소성하는 과정에서 니켈 및 알루미나 산화물이 고용체를 형성한 것으로 생각된다. 이는 이전의 동일한 촉매를 사용하여 서로 다른 종류의 탄화수소 개질실험을 수행했을 때의 결과와 일치하였다[2,3]. 장시간 동안 글리세롤의 수증기 개질반응 실험 후 반응 후 촉매상에서 상당량의 탄소가 촉매 표면에 침적된 것으로 판단되는 탄소에 대한 회절상이 발견되었다.

Fig. 8은 글리세롤의 수증기 개질반응 전후 Ni/γ-Al_2O_3 촉매의 TEM 이미지를 나타내었다. 반응 후

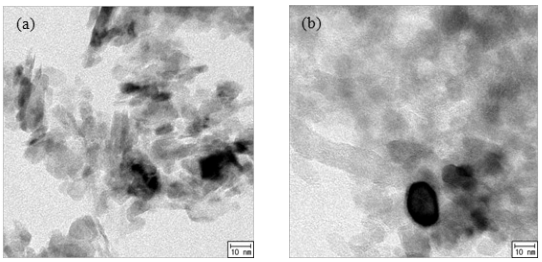

Fig. 8 TEM images of Ni/ɣ-Al_2O_3 catalysts before (a) and after (b) the SR of glycerol (steam/glycerol=3, P=1atm, T=800℃, GHSV=10,000 h^{-1}, t=76 h).

촉매(b)에서는 X선 회절 분석에서는 잘 나타나지 않은 필라멘트 형태의 탄소가 촉매 표면에 침적되어 있음을 발견할 수 있었다. 활성금속인 니켈 입자의 소결에 의해 니켈입자의 크기가 다소 증가됨을 확인할 수 있었다.

탄소가 필라멘트 형태로 나타난 원인은 다른 문헌[11]에서 보고된 금속 표면에서의 탄소 필라멘트 성장에 대한 연구된 결과와 유사한 것으로 생각된다. 반응 전 수소환원에 의해 촉매 표면에 노출된 작은 입자 크기를 갖는 금속니켈이 반응에서 활성점 역할을 한다. 이와 동시에 동일한 활성점에서 탄소 침적이 동시에 진행되어 활성점을 덮고 그 위에 다시 탄소가 계속 침적되면서 필라멘트 형태로 성장되었기 때문이라 생각된다.

4. 결　　론

글리세롤의 수증기 개질 시 탄소침적을 억제하면서 장기 내구성을 나타내는 촉매를 개발하기 위하여, 니켈계 담지 촉매를 함침법으로 제조하였다. 그 결과 Ni/γ-Al_2O_3 촉매는 다른 촉매에 비해 높은 비표면적과 높은 니켈 분산도가 얻어졌다. Ni/γ-Al_2O_3 촉매는 Ni/TiO_2 와 Ni/CeO_2 촉매보다 높은 글리세롤 전환율을 나타내었고 탄소 침적에 대한 내구성을 나타내었다. 76시간 동안 Ni/γ-Al_2O_3 촉매상에서 글리세롤의 전환율과 수소 선택도는 유지되었으나 소량의 필라멘트 형태의 탄소 침적이 발생됨을 확인하였다. 향후 촉매 성능 개선을 통해 탄소침적

을 더 억제시키는 니켈계 촉매를 개발하면, 글리세롤 활용 수소스테이션 및 연료개질기의 상용화 공정에 적용 가능성은 매우 클 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업단의 "바이오 공정 부산물 고도이용 녹색청정기반 공정기술개발"의 연구비 지원에 의해 수행되었고 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1) 문동주, 이병권, "수소 스테이션의 연구개발 동향 및 단위공정 기술", 화학공학, Vol. 43, No. 3, 2005, pp. 331-343.
2) D. J. Moon, "Hydrogen production by catalytic reforming of liquid hydrocarbon", Catal. Surv. from Asia, In Press, 2010.
3) 문동주, 강정식, 류종우, 김대현, 유계상, 이현주, 김홍곤, 이상득, 안병성, 이병권, "Ni계 촉매상에서 메탄에 의한 이산화탄소의 개질반응에 의한 수소제조 및 응용", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 2, 2006, pp. 166-173.
4) F. Ma and M. A. Hanna, "Biodiesel production: a review", Biores. & Tech., Vol. 70 No. 1, 1999, pp. 1-15.
5) D. Sutton, B. Kelleher, H. J. R. Ross, "Review of literature on catalysts for biomass gasification", Fuel Proc. Tech, Vol. 73, 2001, pp. 155-173.
6) S. Adhikari, D. S. Fernando, "Haryanto, A. Hydrogen production from glycerol : An update", Energy Conv .& Manage, Vol. 50, 2009, pp. 2600-2604.
7) B. C. Zhang, X. L. Tang, Y. Li, Y. D. Xu, W. J. Shen, "Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts", Int. .J. Hydrogen Energy, Vol. 32, 2007, pp. 2367-2373.
8) B. L. Dou, V. Dupont, G. Rickett, N. Blakeman, T. P. Williams, H. S. Chen, Y. L. Ding, M. Ghadir "Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol", Biores. Tech., Vol. 100, 2009, pp. 3540–3547.
9) 문동주, 이승환, 허은, 조수현, 박문주, 이윤주, 김방희, 한구재, 채문성, "귀금속이 유사하이드로탈사이트에 담지된 알콜류의 개질반응용 촉매 및 이를 이용한 수소 제조 방법", 대한민국 특허출원 10-2010-0099510, 2010.
10) T. Borowiecki, "Nickel catalyst for steam reforming of hydrocarbons: size of crystallite and resistance to coking", Appl. Catal., Vol. 4, 1984, pp. 223-231.
11) R. T Yang and J. P. Chen, "Mechanism of carbon filament growth on metal catalysts", J. Catal. Vol. 115, 1989, pp. 52-64.