

니켈계 유사 하이드로탈사이트 촉매상에서 n-헥사데칸의 수증기 개질에 의한 수소 생산

이승환*, 문동주**,†

*한국과학기술연구원 청정에너지센터, **과학기술연합대학원대학교 청정연료화학공학

Hydrogen Production from Steam Reforming of n-Hexadecane over Ni-Based Hydrotalcite-Like Catalyst

SEUNGHWAN LEE*, DONGJU MOON**,†

*Clean Energy Center, Korea Institute of Science and Technology, Hawolgok-dong, 39-1 Sungbuk-gu, Seoul, 136-791, Korea

**Clean Energy & Chemical Engineering, University of Science and Technology, 113, Gwahang-no, Yuseoung-gu, Daejeon, 305-333, Korea

ABSTRACT

Steam reforming of n-hexadecane, a major component of diesel over Ni-based hydrotalcite-like catalyst was carried out at 900 °C at atmospheric pressure with space velocity of 10,000h⁻¹ and feed molar ratio of steam/carbon=3.0. Ni-based hydrotalcite catalyst was prepared by a solid phase crystallization (*spc*) method and characterized by N₂-physisorption, CO chemisorption, TPR, XRD, and TEM techniques. It was found that *spc*-Ni/MgAl catalyst showed higher catalytic stability and inhibition of carbon formation than Ni/γ-Al₂O₃ catalyst under the tested conditions. The results suggest that the modified *spc*-Ni/MgAl catalyst after optimization may be applied for the SR reaction of diesel.

KEY WORDS : Diesel steam reforming(디젤 수증기개질), Hydrotalcite(하이드로탈사이트), Hydrogen production(수소생산), *spc*-Ni/MgAl catalyst(*spc*-Ni/MgAl 촉매)

Nomenclature

DME : dimethyl ether
GHSV : gas hourly space velocity
FID : flame ionization detector
SR : steam reforming

TCD : thermal conductivity detector
TEM : transmission electron microscopy
TPR : temperature-programmed reduction
XRD : X-ray diffraction

1. 서 론

화석에너지는 현대생활에 필수적으로 사용되는 원동력이고 현대 산업의 근간을 이루고 있다. 그러

†Corresponding author : djmoon@kist.re.kr
[접수일 : 2010.9.15 수정일 : 2010.9.29 게재확정일 : 2010.10.20]

나 화석연료의 사용으로 인한 지구온난화가 가속되는 등 환경오염 문제는 인류 생존과 직결된 가장 중요한 문제가 되었다. 이러한 화석에너지를 대체하기 위해 여러 가지 신재생에너지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 수소에너지가 가장 유력한 대안으로 제시되고 있다. 수소에너지는 현재 직접 사용하거나 공정한 용도로 사용하는 편이 대부분이며 향후 몇 년 후에는 연료전지(fuel cell)의 연료로 사용될 것으로 예상된다. 그러나 직접 수소를 사용할 시 저장에 어려운 점이 있으므로 보통 메탄올(methanol)이나 디메틸에테르(dimethyl ether) 혹은 탄화수소 개질 등을 통해 수소를 생성하여 공급하는 것이 일반적이다. 메탄올 및 디메틸에테르의 개질은 여러 가지 경제적 및 연료 공급 시의 여러 가지 문제가 있기 때문에 향후 몇 십 년 동안은 탄화수소의 개질을 통한 수소생산이 주된 방법이 될 것으로 판단된다¹⁻³⁾.

수소 생산을 위한 탄화수소는 천연가스, 액화석유가스(LPG), 가솔린 그리고 디젤 등이 있다. 이 중 천연가스 개질은 많은 연구가 되어 있지만, 천연가스의 공급 및 저장을 위한 인프라 비용이 높다는 문제점이 있다⁴⁾. 특히 이동형 연료전지에는 높은 저장 부피로 인해 이동에 적합하지 않기 때문에, 천연가스에 비해 낮은 연료저장 부피 및 높은 수소에너지 밀도를 갖는 디젤을 개질하여 수소를 생산하는 방법이 유력한 대안으로 거론되었다⁵⁾. 그러나 현재까지 알려진 몇몇 연구 결과에 따르면 디젤의 수증기 개질(steam reforming, SR) 시 탄소침적이 상당히 일어나서 촉매의 내구성이 저하되는 문제점이 있는 것으로 알려져 있다^{4,5)}.

본 연구에서는 이러한 탄소 침적 문제를 해결하기 위해 천연가스 개질에서 촉매 안정성이 뛰어난 것으로 알려진 고상 결정화(solid phase crystallization, spc)법^{6,9,10)}에 의한 유사하이드로탈사이트 촉매를 제조한 후 이를 사용하여 디젤의 모사연료로 n-헥사데칸의 수증기 개질 실험을 통해 그 촉매 활성을 Ni/γ-Al₂O₃ 촉매와 비교하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매 제조 방법

촉매는 Shishido⁶⁾ 등이 제시한 방법을 기초로 하되 다음과 같은 고상 결정화법으로 제조하였다. 먼저 0.55mol의 질산마그네슘[대정화금(주)]과 0.02mol의 질산알루미늄[대정화금(주)] 그리고 0.05mol의 질산니켈[Alfa Aesar. Co.]을 200ml의 증류수에 녹여 질산염 수용액을 제조하고(이하 A액), 0.01mol의 탄산나트륨[대정화금(주)]을 50ml의 증류수에 녹인 또 다른 수용액(이하 B액)을 제조한다. 제조된 A액과 B액은 각각 상온에서 분당 20~40ml의 속도로 동시에 떨어뜨려 침전을 시킨다. 그 후 1시간 정도 상온 분위기에서 교반한 후 20wt% 농도의 수산화나트륨[대정화금(주)] 수용액을 분당 10~20ml 정도로 투입하여 생성물의 pH를 9~10 범위로 조절한다. 그리고 4시간 동안 교반 후 60°C에서 24시간 동안 숙성과정을 하고 증류수를 사용하여 여과액이 pH가 7 이하로 될 때까지 여과 및 세척하였다. 여과된 생성물은 110°C에서 24시간 동안 건조한 후 850°C에서 5시간 동안 공기 분위기에서 소성하여 최종 촉매를 제조하였다(spc-Ni/MgAl). 또한 제조된 촉매의 성능을 비교하기 위해 기존 공정에서 쓰이는 니켈이 함침된 알루미늄 촉매(Ni/γ-Al₂O₃)를 제조하였다.

2.2 촉매 특성 분석

제조된 촉매의 표면적 및 공극 부피를 측정하기 위하여 질소 물리흡착을 수행하였다. [Moonsorp-II, KIST], 활성금속의 입자크기와 분산도는 CO 화학흡착에 의해 측정하였다[Autochem II 2920, Micromeritics Co.].

촉매의 구조 관찰 및 생성된 입자의 크기를 살펴보기 위해서 X선 회절분석을 하였다. [XRD-6000, Shimadzu Co.; Cu-Kα=40kV, 30mA], 촉매 중 활성 성분의 환원 특성을 관찰하기 위해서 열승온 환원(TPR)을 수행하였다[Autochem II, Micromeritics Co.]. 반응 전-후의 촉매 형상 비교를 위하여 투과전자현미경(TEM)[Tecnai G2, FEI Co.] 분석을 하였다.

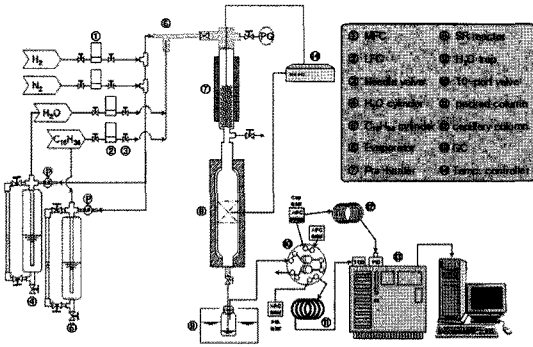


Fig. 1 Schematic diagram for steam reforming of n-hexadecane.

2.3 n-헥사데칸의 수증기 개질 실험

n-헥사데칸의 수증기 개질 실험은 Fig. 1에 도시한 고정층 반응장치(반응기: Inconel 6600, 내경 12mm, 길이 0.25m)를 사용하였다. 반응물인 n-헥사데칸 및 수증기는 액체 유량 조절기를 사용하여 공급하였고, 500°C로 기화시켜 반응기에 도입하였다. 이때 반응물인 수증기/탄소 조성비는 3.0으로 하였으며, 공간속도(GHSV)를 10,000h⁻¹로 하여 촉매 사용량을 결정하였다.

본 실험에 사용된 모든 촉매는 반응 전 750°C에서 10시간 동안 분당 20ml로 수소를 흘려서 환원을 하였다. 수증기 개질 실험은 900°C의 온도에서 10시간부터 최대 53시간까지 수행하였다. 생성된 기체는 수분트랩을 거친 후 on-line으로 두 개의 칼럼 [Carbosphere 80/100 packed Column; Grace Davison Discovery Science Inc., DB-1 capillary Column; Agilent Co.] 및 검출기[TCD, FID]가 장착된 가스 크로마토그래프[HP 6890N, Agilent Co.]을 사용하여 가스 성분분석을 하였다. 또한 생성된 가스는 질량분석기[GC/MS 6890 MSD, Agilent Co.]로 확인하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 특성 분석

Fig. 2는 n-헥사데칸의 수증기 개질반응에 사용

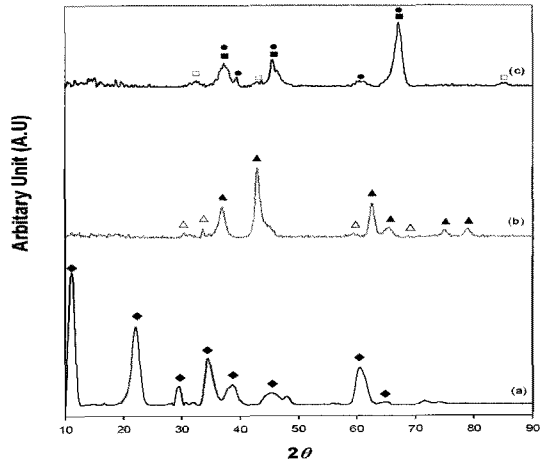


Fig. 2 XRD patterns of the catalysts used in this work; (a) *spc*-Ni/MgAl before calcination, (b) *spc*-Ni/MgAl after calcination, (c) Ni/Al₂O₃ (◆ : hydroxalcite, ▲ : MgNi₂O₄, ■ : γ-Al₂O₃, ● : NiO, △ : MgAl₂O₄, □, NiAl₂O₄).

한 촉매의 X선 회절상을 나타냈다. 소성전 *spc*-Ni/MgAl 촉매(a)에서는 하이드로탈사이트 회절상이 나타났으며 니켈에 대한 회절상은 나타나지 않았다. 니켈에 대한 회절상이 나타나지 않은 것은 하이드로탈사이트 구조에 마그네슘 위치에 니켈이 잘 치환되었음을 의미하며 이는 이전에 보고된 결과⁶⁾와 일치한다. 한편 이 촉매를 소성한 경우(b)는 하이드로탈사이트 회절상은 거의 사라지며 니켈-마그네슘의 고용체 및 니켈-알루미나 고용체의 회절상이 나타난다. 두 고용체의 회절상이 위치는 대부분 겹치기 때문에 X선 회절상으로는 자세히 구분할 수 없었다. 또한 비교 촉매로 사용된 Ni/γ-Al₂O₃(c)의 경우 산화니켈 및 알루미나의 회절상 및 일부 알루미나-니켈의 고용체에 대한 회절상이 동시에 존재하는 것으로 나타났다.

Table 1은 실험에 사용한 *spc*-Ni/MgAl과 Ni/γ-Al₂O₃을 촉매의 질소 물리흡착 및 CO 화학흡착의 결과를 요약하였다. *spc*-Ni/MgAl의 경우 비표면적 및 촉매 활성점 역할을 하는 니켈의 분산성이 상당히 증가하였으며 이에 따라 니켈입자의 크기가 상당히 감소된 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 *spc*-Ni/MgAl의 상당히 작은 니켈입자는 다른 문헌⁵⁾에서 언급한

Table 1 Physico-chemical properties of the catalysts used

Catalyst	Ni loading (%)	BET SA (m ² /g)	Pore Vol (cc/g)	Ni Dispersion (%)	Ni size (nm)
<i>spc</i> -Ni/MgAl	20.1	197.7	0.5	8.3	12.1
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	20.0	91.3	0.3	1.7	20.3

바와 같이 n-헥사데칸의 개질시 탄소침적을 상당히 억제하여 촉매 내구성을 향상 시킬 가능성이 클 것으로 생각된다.

Fig. 3은 제조된 촉매의 TPR 결과를 나타냈다. *spc*-Ni/MgAl 및 Ni/ γ -Al₂O₃ 모두 850°C 부근에서 니켈 환원피크가 관찰되었다. 일반적으로 니켈 산화물(NiO)의 환원 피크는 200~500°C에서 나타나는 것으로 알려져 있는데⁷⁾, 본 결과에서는 이보다 더 높은 온도에 나타났다. 이는 니켈과 알루미늄의 상호작용이 더 강하게 나타나고 소성과정에서 니켈-알루미늄의 고용체(NiAl₂O₄)가 생성되었기 때문에 환원 온도가 더 높아진 것이라 생각되며, TPR 데이터를 통해서 두 촉매에 대한 명확한 차이점은 찾을 수 없었다.

3.2 반응 실험 결과

Fig. 4는 *spc*-Ni/MgAl 및 Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매를 사

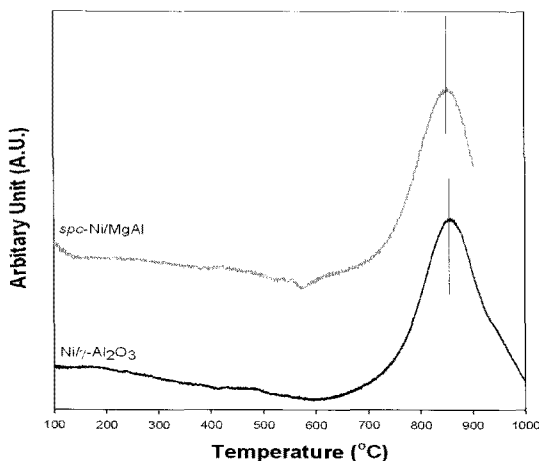


Fig. 3 TPR Profiles of the prepared Ni-based catalysts.

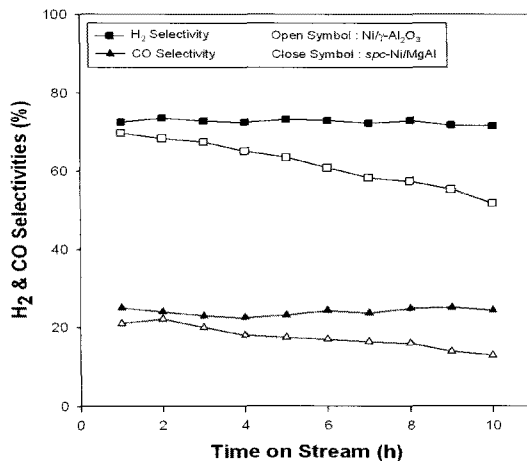


Fig. 4 Comparison of catalytic stability as H₂ and CO selectivity for a steam ref aming of n-hexadecane over *spc*-Ni/MgAl and Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts for 10 h (GHSV=10,000h⁻¹, S/C=3, P=1atm and T=900°C).

용하여 900°C에서 10시간 동안의 수증기 개질을 수행한 다음 반응 시간에 따른 수소선택도 및 CO 선택도를 나타냈다. 실험 결과 두 촉매 모두 n-헥사데칸은 거의 대부분 전환되었고, 이산화탄소의 선택도는 8~13% 이내 메탄 선택도는 3% 이내로 생성되었다. 그 외 C₃ 이상의 탄화수소 혹은 방향족 화합물은 검출되지 않았다. Ni/ γ -Al₂O₃의 경우에는 약 69% 정도의 수소 선택도를 나타냈으나, 시간이 지남에 따라서 수소 선택도가 계속 감소하여 반응 10시간 경과 후에는 처음과 비교했을 때 약 15%정도의 수소 선택도가 감소하였다. 그러나 *spc*-Ni/MgAl 촉매의 경우는 초기에 약 72% 정도의 수소선택도를 나타냈으며 10시간 동안 초기의 수소 선택도가 유지 되었다.

한편 10시간 동안 수증기 개질 반응 전 후의 촉매의 특성 변화를 살펴보기 위해 X-선 회절 분석을 하였고 이를 Fig. 5에 나타냈다. 반응 전 촉매의 경우 니켈에 관련된 회절상이 관찰되지 않은 것은 앞서 언급했다시피 촉매 제조 시 하이드로탈사이트 구조에 마그네슘대신 원자반지름이 유사한 니켈이 잘 치환이 되었기 때문이다. 한편, 반응 전후의 X선 회절상을 비교 해보면 두 촉매 모두 반응 후에 니켈

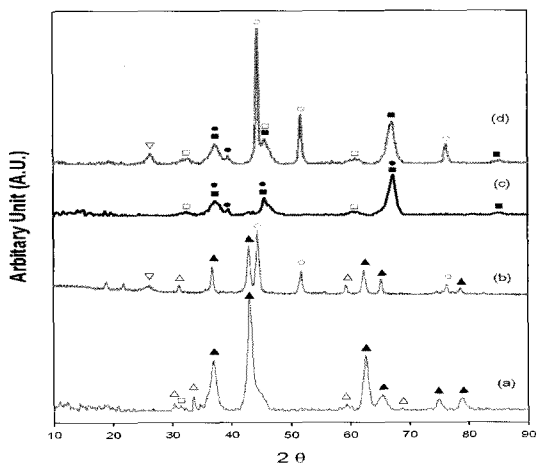


Fig. 5 XRD patterns of the catalysts before and after the SR of n-hexadecane; (a) before and (b) after the reaction over *spc*-Ni/MgAl and (c) before and (d) after the reaction over Ni/ γ -Al₂O₃ (S/C=3, GHSV=10,000h⁻¹, T=900°C, reaction time=10h, P=1atm) (◆ : hydrotalcite, ▲ : MgNi₂O₄, ■ : γ -Al₂O₃, ● : NiO, ▽ : carbon, ○ : Ni, △ : MgAl₂O₄, □, NiAl₂O₄).

금속 및 탄소에 대한 회절상이 관찰되었다. 그 외의 촉매 회절상은 큰 변화가 없는 것으로 관찰 되었다. *spc*-Ni/MgAl 촉매의 경우 탄소의 회절상이 Ni/ γ

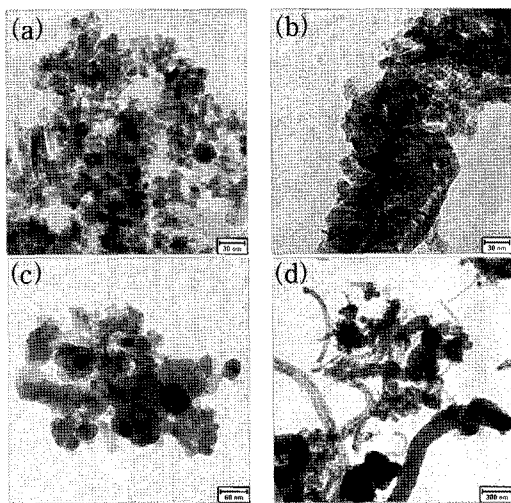


Fig. 6 TEM images of the catalyst before and after the SR of n-hexadecane; (a) before and (b) after the reaction over *spc*-Ni/MgAl and (c) before and (d) after the reaction over Ni/ γ -Al₂O₃ (S/C=3, GHSV=10,000h⁻¹, T=900°C, reaction time=10h, P=1atm).

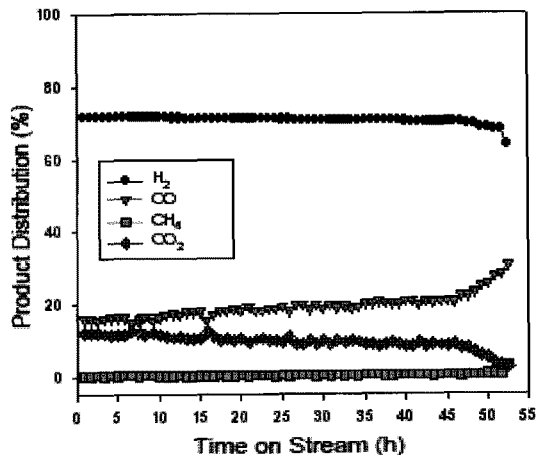


Fig. 7 The product distribution for steam reforming of n-hexadecane over *spc*-Ni/MgAl catalyst for 53h (S/C=3, GHSV=10,000h⁻¹, T=900°C, P=1atm).

-Al₂O₃ 보다 상대적으로 적게 나타났다. 관찰된 탄소에 대한 X선 회절상의 절대적인 피크 크기로는 탄소의 침적량 및 구체적인 침적 상태에 대해서 명확히 알 수 없었다.

따라서 보다 구체적인 촉매 형상 및 탄소 침적 여부를 살펴보기 위해 TEM 이미지를 반응 전후 촉매에 대해 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. *spc*-Ni/MgAl 촉매 상에서 10 시간 동안 n-헥사데칸의 수증기 개질 반응 후 탄소의 침적은 거의 발견할 수 없었다. 그러나 Ni/ γ -Al₂O₃ 상에서는 반응 후 촉매에서 필라멘트 형태의 탄소가 생성됨을 확인하였다.

Fig. 7은 *spc*-Ni/MgAl 촉매에서 n-헥사데칸의 수증기 개질 반응을 동일한 조건으로 53시간 동안 촉매 장기 내구성 실험을 수행한 결과를 나타내었다. 반응 후 약 45시간 까지는 수소의 선택도는 약 68%정도로 유지되었다. 그 외 CO의 선택도는 시간에 따라서 서서히 감소하며 반면 CO₂의 선택도는 증가하며 메탄은 거의 생성되지 않았다. 이는 n-헥사데칸의 수증기 개질에 대한 동일한 반응 조건에서의 열역학 평형 계산결과와 일치한다⁸⁾. 반응 후 50 시간 이후에는 탄소가 급격히 침적될 뿐 아니라 장시간 높은 반응온도로 인한 촉매소결이 발생하여 촉

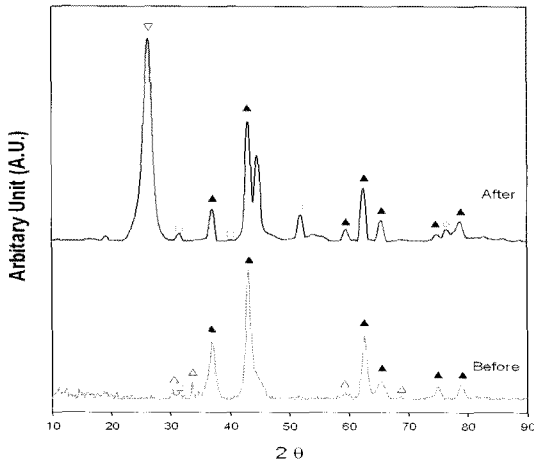


Fig. 8 XRD patterns of the *spc*-Ni/MgAl catalysts before and after the SR of n-hexadecane (S/C=3, GHSV=10,000h⁻¹, T=900°C, reaction time=53h, P=1atm). (◆ : hydrotalcite, ▲ : MgNi₂O₄, ▽ : carbon, ○ : Ni, △ : MgAl₂O₄, □, NiAl₂O₄).

매의 비활성화가 급격히 진행된 것으로 판단된다.

Fig. 8은 53시간 반응 전후 촉매의 구조변화를 살펴보기 위해서 X선 회절분석을 수행한 결과를 나타냈다. Fig. 6에서와 마찬가지로 반응 후의 촉매에서 탄소 및 환원된 금속 니켈에 대한 회절상 및 금속 고용체(마그네슘-알루미늄, 마그네슘-니켈 및 알루미늄-니켈)에 대한 회절상이 관찰되었다. 그러나 탄소에 대한 회절상은 10시간 반응한 촉매보다 굉장히 큰 회절상이 관찰 되었고 더 자세히 탄소침적 상태를 관찰하기 위해 TEM 이미지를 관찰하였다. Fig. 9는 53시간동안 n-헥사데칸의 수증기 개질 반응을

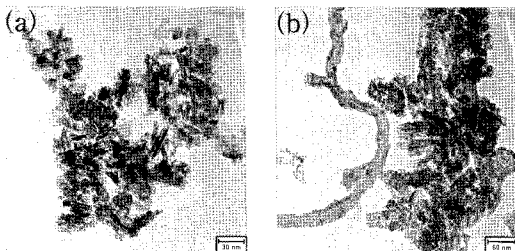


Fig. 9 TEM images of the *spc*-Ni/MgAl catalysts (a) before and (b) after the SR of n-hexadecane (S/C=3, GHSV=10,000h⁻¹, T=900°C, reaction time=53h, P=1atm).

수행하기 전후의 TEM 이미지를 나타냈다. 반응 후 촉매는 필라멘트 형상을 갖는 탄소 침적이 관찰되었으며 반응 전과 비교했을 때 촉매의 입자 크기는 크게 변하지 않았음을 알 수 있었다. 탄소침적이 필라멘트 형태로 관찰된 것은 활성점인 니켈에 침적 탄소가 덮인 후 반응 중 생성되는 탄소가 지속적으로 그 위에 성장하였기 때문이라 생각된다.

4. 결 론

본 실험에서 제조한 *spc*-Ni/MgAl 촉매를 이용하여 디젤의 모사연료인 n-헥사데칸의 수증기 개질 실험을 한 결과 기존의 개질 촉매인 Ni/γ-Al₂O₃에 비해서 촉매의 활성성분인 니켈의 입자를 촉매 표면에 고르게 매우 작게 분포하여 이로 인하여 탄소 침적을 효과적으로 억제시키는 것으로 나타났고 이로 인하여 수소 선택도 및 장기 내구성이 Ni/γ-Al₂O₃에 비해 우수한 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 한국과학기술연구원(KIST) 기관고유 과제인 “휴대용 연료전지 파워팩 개발”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, p. 331.
- 2) D. J. Moon, “Hydrogen production by catalytic reforming of liquid hydrocarbon”, Catal. Surv. from Asia, 2010, In Press.
- 3) 강석훈, 최상진, 김종욱, “국제에너지 현황 및 수소에너지 연구개발 동향”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 18, No. 2, 2007, p. 216.
- 4) J. P. Kopasz, D. Applegate, L. Miller, H. K. Liao and S. Ahmed, “Unraveling the maze : Understanding of diesel reforming through the

- use of simplified fuel blends”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 30, No. 1, 2005, p. 1243.
- 5) J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, A. Roberge, A. Rodrigues and J. P. Salvador, “Simulation of a 250 kW diesel fuel processor/PEM fuel cell system”, *J. of Power Source*, Vol. 71, No. 1, 1998, p. 179.
 - 6) T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, R. Furukawa, H. Shirahase and K. Takehira, “CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors”, *Catal. Lett.*, Vol. 73, No. 1, 2001, p. 21.
 - 7) C. Li and Y.-W. Chen, “Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method”, *Thermo. Acta*, Vol. 256, No. 1, 1995, p. 457.
 - 8) D. H. Kim, J. S. Kang, Y. J. Lee, N. K. Park, Y. C. Kim, S. I. Hong and D. J. Moon, “Steam reforming of n-hexadecane over noble metal-modified Ni-based catalysts”, *Catal. Today*, Vol. 136, No. 3-4, 2008, p. 228.
 - 9) 문동주, 김대현, 강정식, 류종우, 이병권, 윤영식, 광병성, “유사 하이드로탈사이트 전구체를 이용한 니켈계 촉매와 이를 이용한 액화석유가스의 수증기 개질반응”, 대한민국 공개특허, 2007-0043201.
 - 10) 문동주, 이승환, 허은, 조수현, 박문주, 이윤주, 이병권, 이상득, 남석우, “디젤의 수증기 개질반응용 니켈계 하이드로탈사이트 촉매, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 디젤의 개질반응에 의한 수소의 제조 방법”, 대한민국 특허출원, 10-2010-0099509.