

금속촉매를 이용한 물로부터 수소 제조

박진우 · 조남희 · 편무실 · 함현식

명지대학교 공과대학 화학공학과
(1991년 12월 2일 접수, 1992년 2월 27일 채택)

Hydrogen Production from Water by Metal Catalysts

Jin Woo Park, Nam Hee Cho, Moo Sil Pyun and Hyun Sik Hahm

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Myong Ji University, Seoul, Korea
(Received 2 December 1991; accepted 27 February 1992)

요 약

활성탄을 환원제로 하는 금속의 산화-환원에 의한 물로부터 수소 제조를 수행하였다. 이용한 금속은 Co, Ni, Fe, Cu, Cr, Pd, Zn 및 Mn이었으며, 온도에 따른 수소의 생성속도를 알아보기 위해서 미소 펄스 반응기에서 실험을 하였다. 그 결과 Co와 Ni이 좋은 금속임을 알 수 있었고, 600°C에서는 석탄기화의 반응계에서 좋은 촉매로 알려진 Na_2CO_3 보다 더 높은 수소 생성량을 나타냈다.

Abstract—Hydrogen was produced from water by redox cycle of metals using activated carbon as a reductant. Several metals—Co, Ni, Fe, Cu, Pd, Zn and Mn—were used. In order to test the rate of hydrogen production according to temperature, a micropulse reactor was used. As a result, it was found that Co and Ni were the best hydrogen producing metals among the metals tested. At 600°C, Co showed the better hydrogen production rate than Na_2CO_3 that was known as a good catalyst in coal gasification reaction.

1. 서 론

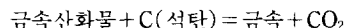
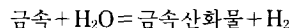
수소는 석유와 천연가스처럼 국부적으로 존재하는 것이 아니라 물로부터 생산될 수 있어서 모든 나라가 수소를 생산할 수 있고 가압수소, 액화수소 및 금속수소화물을 이용하여 다량의 수소를 안전하게 저장하거나 수송관을 이용 장거리까지 수송이 가능하다. 뿐만 아니라 수소의 원료는 물이므로 원료의 고갈 염려가 없을 뿐더러, 수소를 연소하면 물이 생성되므로 환경오염에 대하여 걱정할 필요가 없는 이상적인 미래의 에너지원이다[1, 2].

현재 공업적으로 널리 이용되고 있는 수소의 대부분은 천연가스나 납사의 개질공정에 의해서 얻어지고

다. 전기분해에 의한 수소 제조는 개질공정에 의한 것보다 단가가 많이 들기에 고순도 수소 제조에만 조금 이용될 뿐이다.

현재 연구 단계에 있는 물로부터의 수소 제조 방법들로서는 열화학 사이클 공정[3-5], 광촉매를 이용한 공정[6, 7], 물의 직접분해[8, 9] 등이 있다.

본 연구는 열화학 사이클의 일종인 금속/금속산화물 사이클을 통해서 효율적으로 수소를 얻기 위해 시도되었다.



본 연구를 하게 된 배경 및 필요성은 크게 두 가지로

Table 1. Composition of active carbon

	Proximate analysis	
	As received	Dry basis
Moisture(%)	8	
Fixed carbon	76	82.6
Volatiles	14	15.2
Ash	2	2.2
	100	100
	Ultimate analysis	
	84.1	
	2.3	
	0	

나눌 수 있다. 첫째, 장차 석유와 천연가스가 고갈되었을 때 지구상에 풍부하게 존재하며 손쉽게 구할 수 있는 에너지원은 역시 석탄이므로 이의 효율적인 이용을 생각하지 않을 수 없다. 따라서 석탄을 환원제로 이용해서 수소를 효율적으로 얻기 위함이다. 둘째, 석탄의 기화에 대한 연구는 국내외를 불구하고 많이 수행되어져 왔으며, 지금도 많이 연구되고 있다. 따라서 석탄기화에 의해서 수소를 만드는 것과 본 방법에 의해서 수소를 만드는 것의 비교가 흥미있다. 왜냐하면 작용만 다를 뿐 두 공정에서 석탄이 이용되고 있기 때문이다. 이상의 두 가지 목적하에서 본 연구를 수행했다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

촉매용 시약인 cobalt nitrate와 sodium carbonate는 덕산 약품사 제 1급 시약을, indium nitrate는 BDH Chemicals Ltd. 제 1급 시약을, nickel nitrate, cupric nitrate, zinc nitrate와 manganese nitrate는 Shimakyu's Pure Chemicals 제 1급 시약을, ferric nitrate는 Yakuri Pure Chemicals Co. 제 1급 시약을, chromium nitrate는 Haya-shi Pure Chemical Industries 제 1급 시약을 그대로 사용하였으며, 환원제인 활성탄은 Fluca Co.의 purified activated charcoal을 사용했으며 Table 1은 사용한 활성탄 분석 결과이다. 공업 분석 결과 수분 8%, 고정탄소 76%, 휘발분 14%, 회분 2%이었다. CHN 분석 결과 C가 84.1%, H가 2.3%, N은 없었으며 나머지는 대부분 0으로 추정된다.

촉매는 초기함침법으로 제조했으며, 이것을 대기 중에서 110°C로 12시간 건조시킨 후 염화칼슘이 들어있는 데시케이터에 보관하였다.

2-2. 실험장치

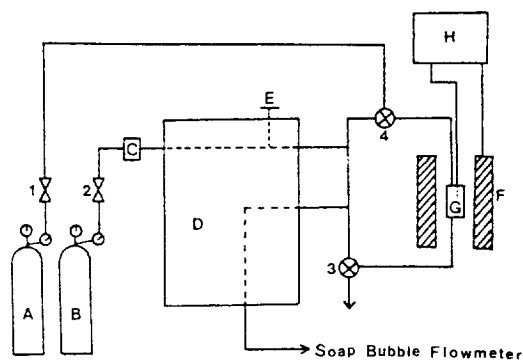


Fig. 1. Experimental apparatus for hydrogen production.

- A: H₂ Cylinder B: N₂ Cylinder
 C: Oxytrab D: Gas-chromatograph
 E: Injection port F: Electric furnace
 G: Micro-reactor H: Temperature controller
 1-2: Needle valve 3-4: Three way valve

실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같이 반응기는 미소 펄스 반응기(1/4 inch 스테인리스 강관)를 사용하였고 촉매층 상하에는 세라믹울을 채워서 촉매층을 지지하도록 하였다.

캐리어 가스는 질소를 사용하였으며, 실험 초기에 급속 화합물로 된 것을 급속으로 환원시키는데 수소가 사용되므로 삼방밸브를 설치하였다.

생성된 수소의 양을 알아보기 위하여 반응기에 가스 크로마토그래피를 직접 연결하였고 가스크로마토그래피와 반응기의 연결 라인은 열선으로 감아 수증기가 응축되는 것을 방지하였고, 촉매층에 접촉시킨 열전대는 비례제어형 온도 조절기에 연결하여 반응기의 온도를 제어하였으며 오차는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이었다.

캐리어 가스인 질소의 유량은 비누거품유량계(soap bubble flowmeter)를 사용하여 측정하였고 가스크로마토그래피에 부착된 압력 조절기를 2-3 Kg/cm²로 조절하여 유량을 일정하게 하였다.

캐리어 가스인 질소에 불순물로 함유된 산소를 제거하기 위하여 manganous oxide를 내용물로 하는 oxygen scavenger를 제조하여[10] 사용하였고, 질소에 함유된 수분을 제거하기 위하여 실리카 겔을 사용하였다.

2-3. 실험방법 및 분석

활성탄에 담지된 촉매 0.2 g을 반응기에 채운 후 급속화합물을 급속으로 환원시키기 위하여 370-450°C에서 [11, 12] 수소를 20 ml/min로 6시간 동안 흘려 주었고 그후 산화 반응을 시키기 전 이물질 제거를 위하여 40 ml/min으로 캐리어 가스를 1시간 동안 흘려 보내 주

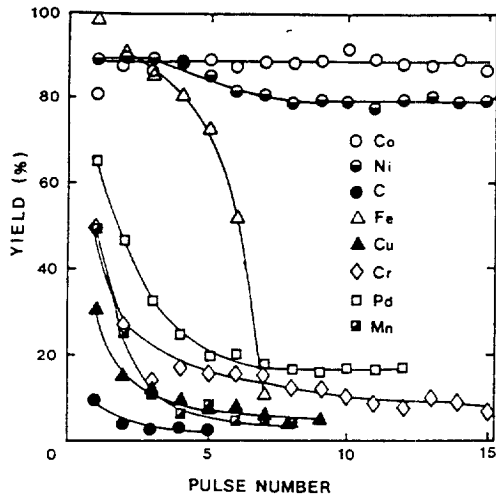


Fig. 2. Hydrogen yield vs. pulse numbers on various catalysts at 600°C.

었다.

가스크로마토그래피의 캐리어 가스인 질소의 유량을 20 ml/min로 하여 반응기에 흘려 주면서 반응물인 물을 가스크로마토그래피의 시료 주입구(injection port)를 통하여 미소형주사기(microsyringe)를 이용 한시간 간격으로 600°C에서 2 μ l씩, 700°C에서는 3 μ l(167 μ moles)씩 펄스로 주입하였다.

시료 주입구에서 증발된 물은 캐리어 가스인 질소와 함께 촉매층을 지나면서 금속과 반응하여 수소를 유리시키고 동시에 산화된 금속은 담체인 활성탄에 의하여 환원된다.

반응을 진행시켰을 때 촉매의 활성이 계속 일정하게 유지되므로 물의 주입 횟수는 정도에 따라 5-30번으로 실험을 끝마쳤다. 수소의 양을 정성 및 정량적으로 분석하기 위하여 가스크로마토그래피는 YANACO G1800을 사용하였다. 수소의 수율은 아래와 같이 구했다.

$$\text{수소의 수율} = \frac{\text{주입된 물로부터 생성된 수소의 몰수}}{\text{주입된 물의 몰수}} \times 100$$

3. 결과 및 검토

3-1. 촉매에 따른 수소의 수율

반응온도 600°C에서 여러 금속들에 의하여 생성된 수소의 수율을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 이용한 금속 중 전이금속인 Co와 Ni에 의한 수율은 80-90%와 75-80%로 높은 값을 보여주고 있다. 반면 촉매

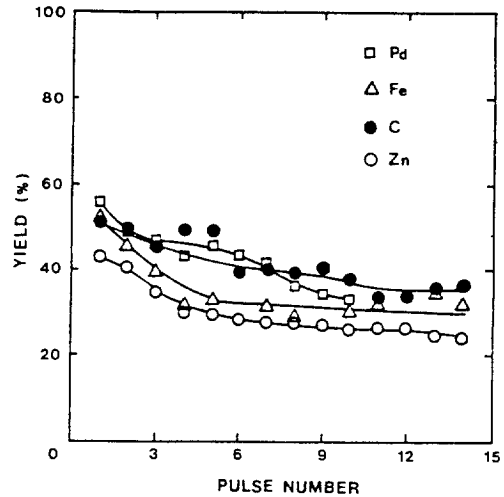


Fig. 3. Hydrogen yield vs. pulse numbers on various catalysts at 700°C.

로서 이용될 때 비슷한 성질을 갖는 Fe은 실험초기에 높은 수소의 수율을 보여 수소를 환원제로 실험하였을 때 Fe은 Ni와 Co보다 더 많은 수소를 생산할 수 있다고 보고한 Igarashi와 Kikuchi의 결과[13]와 일치한다. 그러나 점점 감소하여 펄스수가 7회를 넘어서면서 파크는 나타나지 않았다. 이것은 600°C에서 산화철은 활성탄에 의하여 환원되지 않는다는 것을 의미하며 자료에 의하면 공업적으로 산화철은 980°C 이상인 온도에서 coal에 의하여 환원이 될 수 있다고 보고하고 있다[14]. 또한 그림에서 살펴보면 Pd, Cr, Mn과 Cu는 실험초기에 30-70%의 수소의 수율을 보이는 것으로 보아 물로부터 수소생성이 어려울 뿐더러 펄스수가 지남에 따라 5-20%로 적은 수율을 보이므로 활성탄에 의한 환원도 잘 일어나지 않는다고 볼 수 있다. Fig. 3은 Pd, Fe 및 Zn과 촉매가 없는 경우에 700°C에서 물로부터 수소생성의 결과를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 700°C에서 Pd, Fe 및 Zn의 산화물은 활성탄에 의하여 환원이 잘 이루어지지 않는다는 것을 보여주며 촉매가 없는 경우가 오히려 더 큰 수소의 수율을 보여 700°C에서 석탄과 물이 반응하여 수소를 생성할 수 있다는 것을 보여주었다. 따라서 금속을 담지시켰을 때 수소생성은 금속에 의한 것도 있지만 주로 담체인 활성탄 자체에 의한 것임을 생각할 수 있고 활성탄만 사용했을 시 촉매를 사용했을 때보다 더 많은 양의 수소가 생성되는 것은 반응기 내에 촉매를 같은 질량으로 채우므로 순수한 활성탄의 단위 질량당 부피가 크게 되고, 따라서 더 많은 물과 접촉하여 이러한 현상이 생기는 것으로 추정된다.

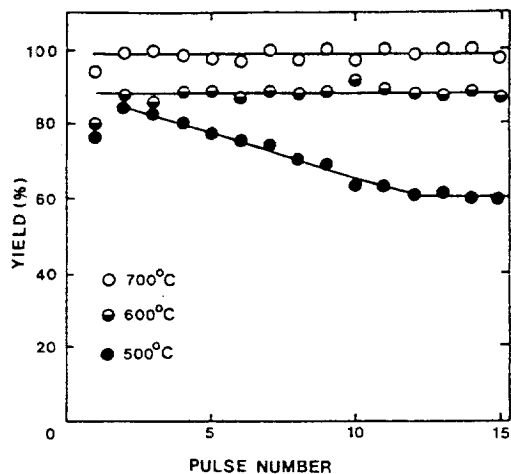


Fig. 4. Hydrogen yield vs. pulse numbers on Co catalyst at various temperatures.

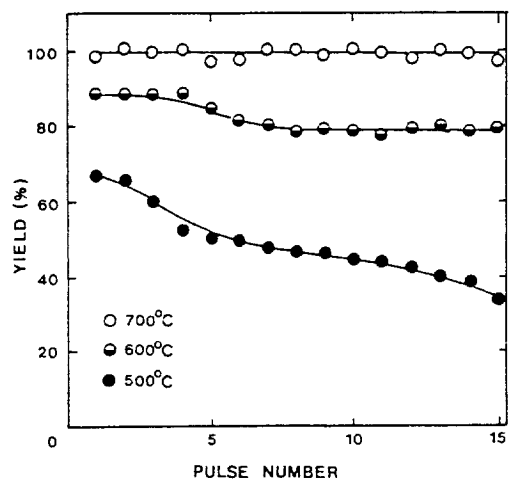


Fig. 5. Hydrogen yield vs. pulse numbers on Ni catalyst at various temperatures.

3-2. Co촉매에서 온도에 따른 수소의 수율

Cobalt nitrate를 활성탄에 담지시킨 촉매 0.2 g을 반응기에 넣고 450°C에서 수소로 환원 및 소성을 시킨 후 500, 600, 700°C의 온도에서 물을 펄스로 주입하여 수소를 발생시키고, 물의 펄스수에 따른 수소의 수율을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 500°C에서는 수소의 수율은 점점 감소하다가 약 60%에서 일정한 값을 보이며, 600°C에서는 85-90%의 값을 보이며, 700°C에서는 95% 이상을 보여주었다. 반응온도 500°C에서 수율은 감소하다가 일정한 현상을 보여주는데, 이것은 이 온도에서 활성탄에 의하여 600°C에서보다 환원이 잘

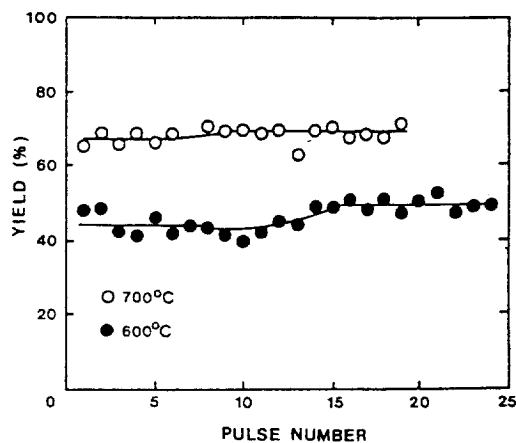


Fig. 6. Hydrogen yield vs. pulse numbers on Na_2CO_3 catalyst at 600°C and 700°C.

되지 않는 것으로 생각되어진다.

3-3. Ni촉매에서 온도에 따른 수소의 수율

Co와 같은 전이금속이며 촉매로 작용할 때 비슷한 현상을 보여주는 Ni에 대하여 동일한 조건에서 펄스수에 따른 활성 및 수소의 수율을 Fig. 5에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 600°C에서 Ni에 의한 수소의 수율은 처음에 80-90%로 Co에 의한 수율보다 더 큰 값을 나타낸다. 이것은 수소를 환원제로 실험한 결과 Ni는 Co보다 물로부터 더 많은 양의 수소를 생성할 수 있다고 보고한 Igarashi와 Kikuchi의 결과[13]와 일치한다. 그러나 펄스수가 약 5회 이상에서부터 수율이 감소되다가 75-80% 사이에서 일정한 값을 보이는데, 이 현상은 처음에 수소로 환원된 Ni가 물로부터 산화물이 되고 다시 활성탄에 의하여 환원될 때 환원 정도가 떨어지는 것으로 볼 수 있다. 700°C에서는 Co의 경우와 같이 95% 이상의 수율을 보여 주었고 500°C에서는 점점 감소하는 경향을 보였는데 이 현상은 이 온도에서 Ni 산화물은 활성탄에 의하여 환원이 잘 되지 않는 것으로 추정된다.

3-4. Na_2CO_3 와 In촉매 및 Co촉매에 의한 수소의 수율 비교

Na_2CO_3 촉매는 반응온도를 700°C로 하였을 때 석탄 가스화 반응에 좋은 활성을 보여준다고 하였고, In촉매는 수소를 환원제로 하였을 때 우수한 촉매로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 좋은 활성 및 높은 수소의 수율을 보여주는 Co와의 비교를 위하여 Na_2CO_3 에 대하여 같은 조건에서 실험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 Na_2CO_3 는 600°C에서 좋은 활

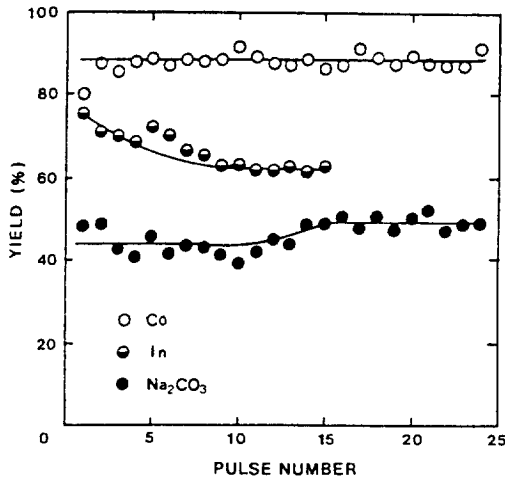
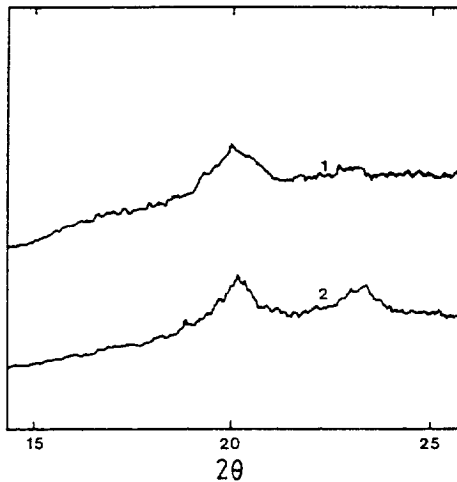


Fig. 7. Comparison of hydrogen yield for various catalysts according to pulses of water at 600°C.



1. Co/Activated-carbon, after reaction at 600°C
2. Ni/Activated-carbon, after reaction at 600°C

Fig. 8. XRD results of Co and Ni catalyst.

성을 보여주었으며 수소의 수율은 40-50%를 유지하였고, 700°C에서는 70%로 활성이 좋았다.

Fig. 7은 Na_2CO_3 와 In 및 Co에 의한 수소의 수율을 비교하기 위하여 표시한 그림이다. 그림에서 보면 실험초기 In에 의한 수소의 수율은 80%에 가까운 값을 보이지만 점차 줄어들어 60%에서 일정한 값을 보여주고 있다. 수율이 줄어든 이유는 활성탄에 의하여 환원되는 정도는 수소에서 보다 저하되기 때문으로 추정된다. 또한 그림에서 볼 수 있듯이 Co에 의한 수율은 In과 Na_2CO_3 에 비해 각각에 대하여 1.5배와 2배로 나타났다.

3-5. XRD 분석

실험 전후 촉매의 상태변화를 알아보기 위하여 X-선 회절(XRD)실험을 하였다. Fig. 8은 cobalt nitrate과 nickel nitrate을 활성탄에 담지시켜 600°C에서 반응시킨 후 이들 촉매에 대한 XRD 분석 결과이다. X-ray source로서 Mo K α Target($\lambda=0.709 \text{ \AA}$)을 이용하였을 때 Bragg's equation[15]

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

와 JCPDS card로부터 구한 금속 Co와 Ni의 2 θ 의 값은 각각 19.92°와 20.11°임을 알 수 있고, Fig. 8에서 볼 수 있듯이 이들 값에서 피크를 나타내어 금속 Co와 Ni의 존재를 확인할 수 있었다. 그리고 이 결과는 환원제를 활성탄으로 하는 금속의 산화-환원 반응으로 수소가 생성되는 것을 의미한다.

4. 결 론

물을 pulse로 주입하는 미소펄스반응기를 이용하여 금속촉매를 이용한 산화-환원 사이클에서 환원제를 활성탄으로 하여 물로부터 수소를 제조하였을 때 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 사용한 금속촉매 중 Co와 Ni이 가장 활성이 좋았고 600°C에서 Co에 의한 수소의 수율은 85-90%이고, Ni에 의한 수소의 수율은 75-80%를 나타내었고, 700°C에서는 Co와 Ni에 의한 수율이 95% 이상이므로 이 두 촉매는 수소의 제조에 좋은 촉매임을 알 수 있었다.

(2) 600°C에서 여러 금속들의 활성 및 수소의 수율을 조사한 결과 $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Pd} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Non-catalyst}$ 순이었다.

(3) 환원제를 수소로 한 산화-환원 사이클에서 좋은 촉매로 알려진 In과 석탄 가스화 반응에서 우수한 촉매로 알려진 Na_2CO_3 와 본 연구에서 실험한 Co촉매에 대하여 600°C에서 수소의 수율을 비교한 결과 In에 의한 수율은 60%이고 Na_2CO_3 에 의한 수율은 45-50%인 반면 Co에 의한 수율은 85-90%를 보여 촉매 Co는 우수한 촉매임을 알 수 있었다.

(4) 기존의 석탄 가스화 반응에 의한 물로부터 수소 제조는 800°C 이상에서 행하여 지지만, 금속의 산화-환원 사이클에서 Co촉매를 이용하면 600°C에서도 매우 높은 수소의 수율을 보이므로 경제적인 측면에서 서로 비교해 볼 가치가 있는 것으로 사료된다.

REFERENCES

- 오오다 도끼오: "수소에너지", 현대과학신서(1974).

2. Gustav P. D.: Hydorgen: *Int. J. Hydrogen Energy*, **14**, 777(1989).
3. Engels, H., Funk, J. E., Hesselmann, K. and Knoche, K. F.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **12**, 291(1987).
4. Ohta, T. and Abe, I.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **10**, 275(1985).
5. Ohta, T., Funk, J. E., Porter, J. D. and Tilak, B. V.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **10**, 571(1985).
6. Bilgen, C. and Bilgen, E.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**, 197(1984).
7. Abdul-Ghani, A. J. and Abdul-Kareem, S.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **14**, 303(1989).
8. Lede, J., Baumard, F. and Anthony, A. M.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**, 939(1982).
9. Warner, J. W. and Stephen Berry, R.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**, 197(1984).
10. Shriver, D.: "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds", 2nd Ed., New York, p. 78(1979).
11. Robert, B. A. and Peter, T. D.: "Experimental Methods in Catalytic Research", Vol. II, Academic Press, New York, (1975).
12. Anderson: "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, New York, (1975).
13. Igarashi, A., Asano, H. and Kikuchi, Y.: *Chemistry Letters*, 1693-1696, (1982).
14. Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger, C. G. and Seaborg, G. T.: "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 13, 759, John Wiley & Sons, U.S.A. (1981).
15. George, H. S. and Lyle, H. J.: "X-ray Structure Determination", New York, (1968).