

에틸렌글리콜의 수증기 개질반응을 이용한 수소제조에 대한 열역학적 평형 및 효율 분석

김경숙 · 박찬현 · 전진우 · 조성열 · 이용걸[†]

단국대학교 화학공학과
448-701 경기도 용인시 수지구 죽전동 126
(2009년 2월 12일 접수, 2009년 2월 28일 채택)

Thermodynamic Equilibrium and Efficiency of Ethylene Glycol Steam Reforming for Hydrogen Production

Kyoung-Suk Kim, Chan-Hyun Park, Jin-Woo Jun, Sung-Yul Cho and Yong-Kul Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, 126, Jukjeon-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea
(Received 12 February 2009; accepted 28 February 2009)

요 약

본 연구는 수소제조를 위한 에틸렌글리콜 수증기 개질반응에 대한 열역학적 특성 분석을 목적으로 한다. 이를 위하여 온도(300~1,600 K), 반응물 조성비(Steam/Carbon ratio=0.5~4.5), 압력(1~30 기압) 등의 다양한 반응조건을 변화시키면서 열역학적 평형조성 및 효율 등을 조사하였다. 주어진 조건하에서 흡열반응인 개질반응과 발열반응인 수성가스 전환반응 및 메탄화반응간 경쟁특성을 확인하였으며, 반응온도 400 K를 지나면서 수소발생이 관찰되어 500 K를 지나면서 급격한 발생량의 증가를 확인하였다. 반응물 가운데 수증기의 비율을 양론비(S/C=1.0) 이상으로 증가시킬 경우 수성가스 전환반응이 촉진되어 일산화탄소 저감 및 수소발생 증가 거동을 나타내었다. 결과적으로 열역학적 효율감소를 최소화 하면서 수소발생량을 극대화할 수 있는 조건은 반응온도 900 K 이상 및 수증기 대 탄소간 비율이 3.0 이내의 범위에 해당하는 것으로 판단된다.

Abstract – This study is purposed to analyze thermodynamic properties on the hydrogen production by ethylene glycol steam reforming. Various reaction conditions of temperatures(300~1,600 K), feed compositions(steam/carbon= 0.5~4.5), and pressures(1~30 atm) were applied to investigate the effects of the reaction conditions on the thermodynamic properties of dimethyl ether steam reforming. An endothermic steam reforming competed with an exothermic water gas shift reaction and an exothermic methanation within the applied reaction condition. Hydrogen production was initiated at the temperature of 400 K and the production rate was promoted at temperatures exceeding 500 K. An increase of steam to carbon ratio(S/C) in feed mixture over 1.0 resulted in the increase of the water gas shift reaction, which lowered the formation of carbon monoxide. The maximum hydrogen yield with minimizing loss of thermodynamic conversion efficiency was achieved at the reaction conditions of a temperature of 900 K and a steam to carbon ratio of 3.0.

Key words: Biomass, Ethylene Glycol, Steam Reforming, Thermodynamic Equilibrium

1. 서 론

환경오염과 자원고갈의 문제로 인한 신재생에너지에 대한 연구 개발 필요성은 꾸준히 부각되어 왔으며, 앞으로도 이에 대한 전 세계적인 관심과 연구개발에 대한 투자는 더욱 증대될 것으로 예상된다. 주목받고 있는 신에너지 중 하나인 수소는 친환경 고효율 자원으로 향후 수소를 연료로 하는 연료전지의 기술발전 및 점진적 보급과 더불어 그 수요가 점차 확대될 것으로 기대된다[1, 2].

수소를 얻는 방법에는 원자력 발전 폐열 및 전기를 이용한 물분

해 공정과 전통적인 화학적 개질공정 등이 있다[2]. 미래지향적 친환경 관점에서는 재생에너지를 이용한 물의 전기분해 방법이 가장 타당하겠으나 아직까지 경제성 및 효율개선 여지가 있는 관계로, 그 대안으로 바이오매스를 이용한 수소제조 기술에 많은 관심이 모아지고 있다. 전통적 방법의 개질공정은 범용연료를 이용하고 비교적 반응속도가 빠른 장점을 지니나 화석연료를 주로 이용하기 때문에 이산화탄소 등의 온실가스가 발생하는 환경적 문제를 안고 있다. 그러므로 바이오매스를 이용한 수소 제조 기술은 이러한 문제를 해결할 수 있으며, 향후 바이오매스의 고부가가치화를 위한 수소공급 문제도 함께 대응할 수 있는 이점을 지닌다[3-5].

에틸렌글리콜은 바이오에탄올, 글리세롤, 바이오디젤 등과 함께

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yolee@dankook.ac.kr

바이오매스 전환공정의 주요 부산물로 알려져 있으며, 실제 이와 같은 원료를 이용한 수증기 개질 반응에 관한 많은 실험적 연구가 진행되고 있다[3, 6, 7]. 백금과 같은 귀금속과 철, 크롬과 같은 전이금속 촉매 하에서 에틸렌글리콜의 수용액상 개질반응을 통해 수소를 생산하는 연구가 진행되었는데 주요 생성물인 수소, 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소의 생성거동에 대해 분석되었다[7-9]. 이 밖에도 바이오매스나 바이오오일로부터 수소를 생성시키는 연구들이 있으며 백금이나 로듐과 같은 귀금속 계열의 촉매나 니켈과 같은 비귀금속 계열의 촉매를 사용한 연구들이 있다[4, 8, 9].

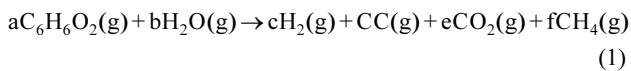
한편 이러한 바이오 원료의 수증기 개질을 통한 수소 발생 기술은 개질반응과 관련된 체계적인 열역학적 분석 자료들을 필요로 한다. 그러나 바이오에탄올, 메탄올 및 글리세린을 이용한 수증기 개질반응 등의 열역학적 연구가 진행된 것에 비해 아직까지 에틸렌글리콜 수증기 개질반응에 대한 연구는 실험적인 반응성 평가가 진행되고 있고 열역학적 특성관련 연구가 상대적으로 미미하여 다양한 반응조건에 대한 열역학적 분석이 필요한 실정이다[1, 2, 11-14].

본 연구에서는 에틸렌글리콜의 수증기 개질반응을 통한 수소발생에 대한 다양한 반응조건(반응물 조성비(S/C), 온도, 압력)하에서의 열역학적 분석을 다룬다. 또한 이를 바탕으로 에틸렌글리콜 수증기 개질반응의 열역학적 전환효율 거동을 이해하고 열역학적 평형농도 분석에 중점을 두었으며, 최적의 수율을 얻을 수 있는 운전조건의 선정을 목적으로 하였다.

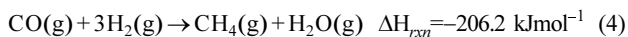
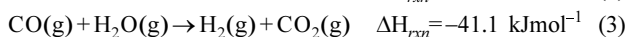
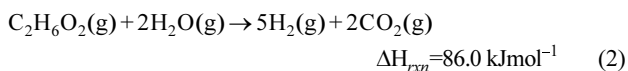
2. 이론적 계산방법

2-1. 에틸렌글리콜의 수증기 개질반응 특성

에틸렌글리콜의 수증기 개질반응은 열역학적으로 흡열반응으로, 귀금속 혹은 전이금속 촉매 상에서 수증기 개질반응을 통해 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄 등으로 전환되는 것으로 보고되고 있다[3, 7].



위의 개질반응은 아래와 같은 단위반응을 포함한다.



식 (2)를 통해 에틸렌글리콜의 수증기 개질반응으로 최대 5 mol의 수소를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 수증기 개질반응의 평형 농도는 열역학적 관점에서 반응물의 조성비, 반응 온도, 압력 등에 영향을 받으며 이론적 계산을 위한 성분별 몰조성과 효율은 다음과 같이 정의하였다. F_i 는 Molar flowrate(mol/hr)이며 LHV(low heating value)의 단위는 kJ/mol이다.

$$y = \frac{F_i}{\sum F_i} \quad (5)$$

$$\eta = \frac{nLHV(H_2) + nLHV(CO)}{nLHV(ethyleneglycol) + n\Delta H_{rxn} + n\Delta H_{vap}} \quad (6)$$

Table 1. Simulation condition for thermodynamic analysis by Aspen Plus

Items	Conditions
Reactor type(Block)	RGibbs
Equation of state	PSRK(Predictive Redlich-Kwong-Soave)
Steam/carbon ratios in feed stream	0.5~4.5
Temperature(K)	300~1600
Pressure(atm)	1~30

운전조건에 해당하는 온도(300~1,600 K), 압력(1, 5, 10, 30 atm), 조성비(Steam/Carbon=0.5~4.5)를 변화시키며, 그에 따른 생성물의 조성을 분석해 효율을 산출하였으며, 에틸렌글리콜 수증기 개질반응의 각 조건에 따른 수소의 생성 거동을 분석하였다. 아래 Table 1에 운전조건인 압력과 조성비, 온도와와의 관계를 정리하였다.

2-2. 열역학적 특성치 계산

열역학적 평형조성 계산은 일반적으로 잘 알려진 화학반응식의 평형상수를 사용하여 간단한 반응일 경우 비교적 쉽게 얻을 수 있으나 단위반응 개수가 늘어나고 조건이 다변화함에 따라 그 계산이 복잡하게 되는데, 이러한 경우 시스템을 구성하는 성분들에 대한 깁스 자유에너지가 최소화되는 해당성분의 몰농도를 산출하여 평형농도를 얻을 수 있다. 시스템에서 총 깁스 자유에너지는 화학종 각각의 몰수 n_i 를 고려하여 다음과 같이 표현된다.

$$G = \sum_{i=1}^k \sum \mu_i n_i = \sum_{i=1}^k n_i \Delta G_i^o + RT \left(\sum_{i=1}^k n_i \ln y_i + \sum_{i=1}^k n_i \ln P \right) \quad (7)$$

한편 일정 온도와 압력 하에서의 시스템의 평형은 다음과 같은 조건을 만족한다[4].

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (8)$$

주어진 조건하에서 에틸렌글리콜 수증기 개질반응에 대한 깁스 자유에너지(G)를 최소화하도록 n_i 값을 구하기 위해서 Aspen Plus의 RGibbs 기능을 사용하였다. 이 때 열역학적 특성치 추정을 위하여 PSRK(Predictive Redlich-Kwong-Soave) 상태방정식을 적용하였으며 운전조건으로는 온도(300~1,600 K), 압력(1~30 atm)으로 그리고 조성비(S/C=0.5~4.5)를 변화시키며 그에 따른 생성물의 농도 및 효율거동을 분석하였다(Table 1참조).

3. 결과 및 고찰

3-1. 온도 및 반응물의 조성비에 따른 에틸렌글리콜 수증기 개질반응의 경향

Fig. 1은 상압 조건 하에서 에틸렌글리콜의 수증기 개질반응의 온도와 반응물 조성비(S/C) 변화에 따른 몰조성의 변화를 나타낸다. 반응온도 300 K를 지나면서 생성물의 발생이 확인되었으며, 500~900 K 영역에서 반응이 촉진되어 1,000 K를 지나면서 수소 발생량이 대체로 안정화되는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 기존 문헌

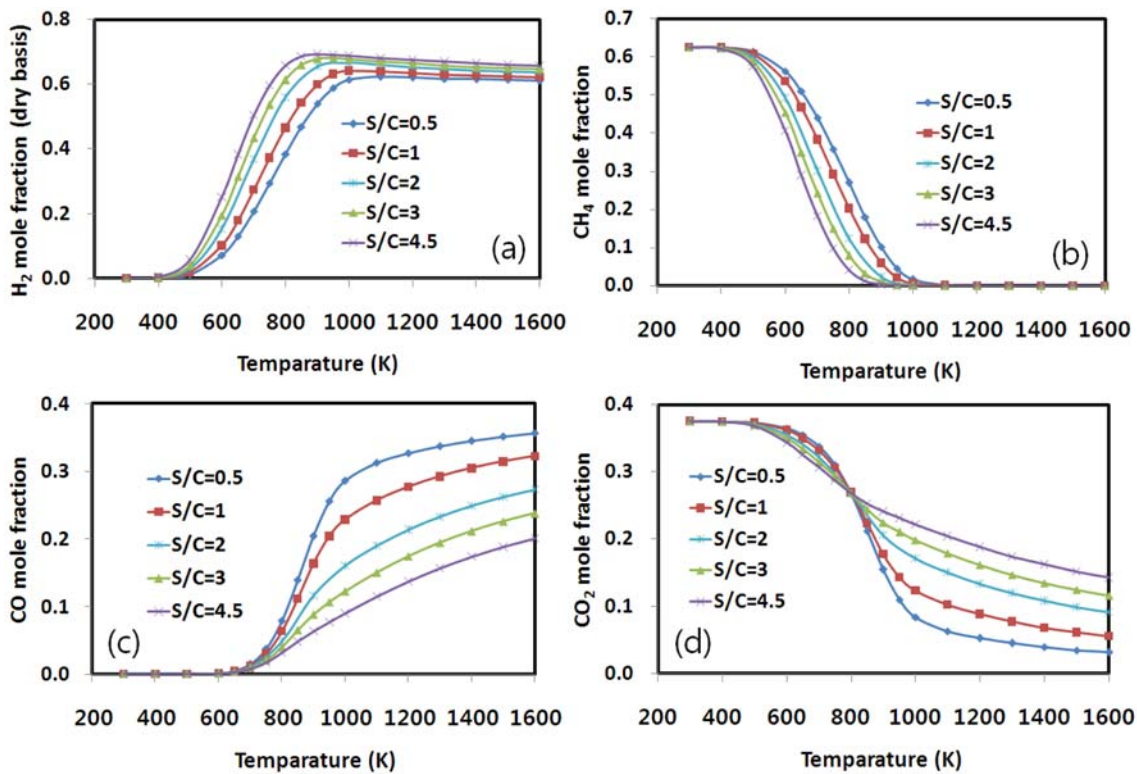


Fig. 1. Effect of reaction temperature and S/C ratio on the product distribution (dry basis) of ethylene glycol steam reforming at P=1 atm: (a) hydrogen, (b) methane, (c) carbon monoxide, (d) carbon dioxide.

에서 보고된 유사 조건에서 수행한 실험결과와도 맥락을 같이 하는 것으로, Fernando 연구팀은 귀금속 계열 촉매상에서 글리세린 수증기 개질반응을 수행하여 상압 및 반응온도 900~1,100 K 영역에서 반응물의 높은 전환율을 보이면서 70% 대의 수소농도 생성 거동을 확인하였으며, 이 때 주요 반응생성물로는 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 외에 메탄성분이 얻어지는 것으로 보고하였다[3].

한편, 일산화탄소의 농도는 수소의 발생온도와 유사한 영역에서 증가하였으나, 반응물의 조성비(S/C)가 증가함에 따라 수소농도 분포와는 대조적으로 오히려 농도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 거동은 앞서 소개한 수증기 개질반응과 수성가스 전환반응간의 경쟁특성에 기인하는 것으로, 반응물의 조성비(Steam/Carbon)가 증가하게 되면 수증기 개질반응은 순반응으로 촉진되지만 반응온도가 증가할수록 경쟁반응에 해당하는 수성가스 전환반응의 역반응이 촉진되어 일산화탄소의 발생 증가를 초래하는 결과를 얻게 된다. 또한 이러한 경향이 고온영역에서의 이산화탄소 농도감소 경향과도 맥락을 같이하는 것으로 이해할 수 있다.

에틸렌글리콜 수증기 개질반응을 통해서 발생하는 대표적인 부생성물은 메탄성분으로, 수소와 메탄 성분의 생성거동은 상반된 경향을 보이면서, 900 K 부근까지 수소의 생성은 선형적으로 증가하지만 메탄의 생성은 감소하는 것으로 드러났다. 이와 같은 메탄성분의 생성은 아래의 반응식(9, 10)과 같이 메탄화반응에 의하여 발생하는 것으로 알려져 있다[2].

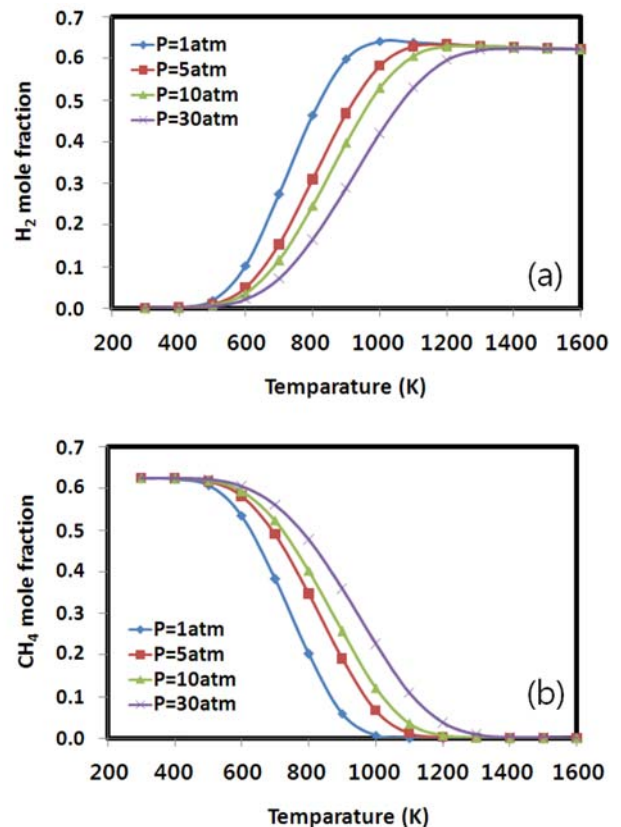
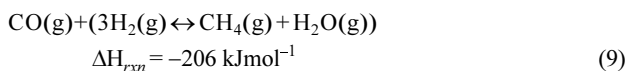
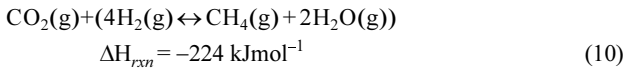


Fig. 2. Effect of reaction temperature and pressure on the product distribution of ethylene glycol steam reforming at S/C=1.0: (a) hydrogen, (b) methane.



메탄화반응은 발열 반응으로 저온에서 순반응이 촉진되고 반응 온도가 증가함에 따라 역반응에 의한 생성물인 수소와 일산화탄소의 농도가 증가한다. 따라서 Fig. 1에서 온도 증가에 따른 일산화탄소 농도증가 경향성은 수성가스전환반응과 함께 이와 같은 메탄화반응의 가역적 특성에 기인한다고 할 수 있다.

3-2. 압력에 따른 수증기 개질반응의 경향

Fig. 2는 압력에 대한 수증기 개질반응 생산물의 농도의 변화를 나타낸 것이다(S/C=1.0 조건). 압력이 증가함에 따라 수소와 메탄의 생성거동은 서로 상반되게 나타나서, 수소의 경우 압력에 따른 생성량이 감소하지만 메탄의 경우 생성이 증가한다. 이와 같은 거동은 에틸렌글리콜 수증기 개질반응 특성상 수소를 포함하는 생성물의 몰수(7몰)가 반응물의 몰수(3몰) 대비 크고, 앞서 언급한 메탄화반응 역시 수소를 포함하는 반응물의 몰수(4몰 이상)가 메탄을 포함하는 생성물의 몰수(2몰 이상) 대비 크기 때문에, 고압조건에서는 수소의 생성이 억제되고 상대적으로 메탄의 생성이 유리하기 때문으로 해석된다. 따라서 개질반응에 대한 순반응을 촉진시켜 수소의 생성을 증가시키고 메탄의 생성을 감소시키는 조건은 저압조건임을 확인할 수 있다.

3-3. 에틸렌글리콜 수증기 개질반응의 전환효율 특성

Fig. 3은 온도와 조성비, 그리고 압력 변화에 따른 수증기 개질

반응에 대한 열역학적 효율변화를 나타낸 것이다. 수소의 발생량이 증가하기 시작하는 500 K 근처에서 효율이 급격히 증가하기 시작하여 800~1,100 K 영역에서 최대치를 달성하고 이후 영역에서는 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다(Fig. 3(a)). 이는 개질반응에 대한 수분함량이 양론비보다 클 경우 900 K 이하의 조건에서는 개질반응촉진에 의한 수소 생성에 유리하게 작용하여 효율향상에 크게 기여하지만, 고온영역에서는(900 K 이상) 반응물의 전환율과 함께 그에 따른 수소발생량이 일정해지는 반면 과량 투입된 수증기의 증발 열손실로 인한 효율저하가 나타나기 때문에 판단된다. Fig. 3(b)는 온도와 압력에 따른 효율 변화 결과로, 상압조건인 1 atm에서 가장 높은 효율을 보였으며, 압력이 높아질수록 효율이 낮아짐을 알 수 있다. 이는 앞서 언급한 압력에 따른 수증기 개질반응의 경향에서 압력이 낮을수록 수소의 생성이 많았던 결과와도 일치한다. 따라서 효율저하를 최소화하기 위한 조건은 상압 조건하의 900~1,000 K의 온도범위와 반응물의 조성비(S/C)가 3 이하인 것으로 사료된다.

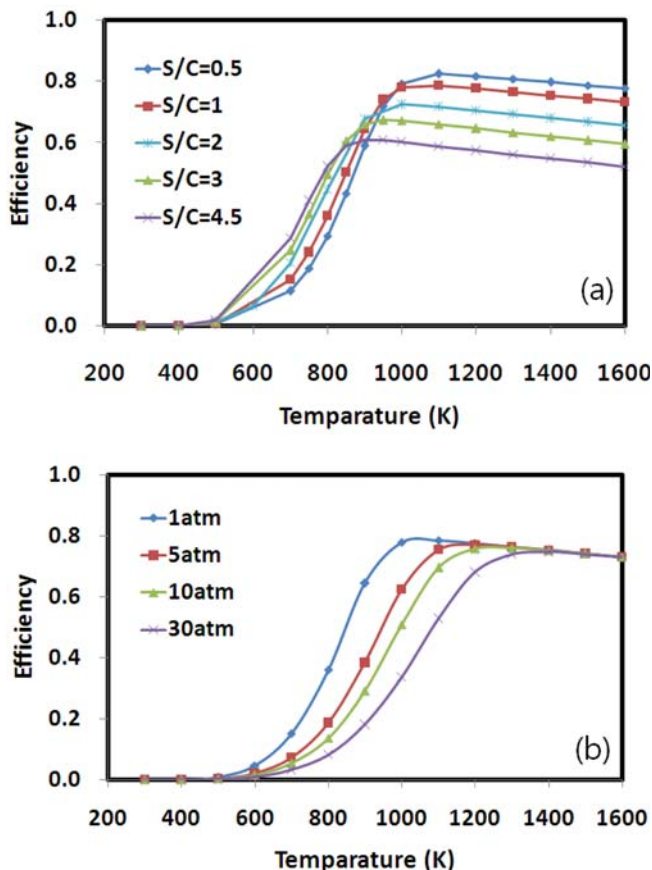
4. 결 론

에틸렌글리콜 수증기 개질반응의 열역학적 특성분석을 통하여, 반응조건에 따라 수소전환 효율과 함께 생성물에 해당하는 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 및 메탄의 조성이 크게 달라짐을 확인하였다. 수소의 농도는 500~900 K 사이에서 급격히 증가하여 70% 이상의 농도를 나타내었으며, 1,100 K 이상에서는 수성가스 전환반응의 역반응이 더욱 우세하게 진행되어 수소 및 이산화탄소의 농도감소가 관찰되었다. 결과적으로 수소발생량은 900 K 이상의 온도조건에서 반응물의 조성비(Steam/Carbon)가 양론비(1.0) 이상으로 증가하고 압력이 낮을수록 크게 나타남을 확인하였고, 특별히, 열역학적 효율감소를 최소화하기 위하여 반응물의 조성비(S/C)는 3.0 이하로 운전하는 것이 적합한 것으로 나타났다.

참고문헌

- Hu, X. and Lu, G., "Investigation of the Steam Reforming of a Series of Model Compounds Derived from Bio-oil for Hydrogen Production," *Applied Catalysis B: Environmental*, In Press(2008).
- Rossi, C. C. R. S., Alonso, C. G., Antunes, O. A. C., Guirardello, R. and Cardozo-Fiho, L., "Thermodynamic Analysis of Steam Reforming of Ethanol and Glycerine for Hydrogen Production," *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 323(2009).
- Adhikari, S., Fernando, S. D. and Haryanto, A., "Hydrogen Production from Glycerin by Steam Reforming Over Nickel Catalysts," *Renewable Energy*, **33**, 1097(2008).
- Wen, G., Xu, Y., Ma, H., Xu, Z. and Tian, Z., "Production of Hydrogen by Aqueous-phase Reforming of Glycerol," *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 6657(2008).
- Domine, M. E., Iojoiu, E. E., Davidian, T., Guilhaume, N. and Mirodatos, C., "Hydrogen Production from Biomass-derived Oil Over Monolithic Pt-and Rh-based Catalysts Using Reforming and Sequential Cracking Processes," *Catalysis Today*, **133**, 565(2008).
- Vagia, E. C. and Lemonidou, A. A., "Hydrogen Production Via Steam Reforming of Bio-oil Components Over Calcium Aluminate Supported Nickel and Noble Metal Catalysts," *Applied Catalysis*

Fig. 3. Effect of S/C ratio and pressure on the thermal efficiency of ethylene glycol steam reforming.



- A: General*, **351**, 111(2008).
7. Feng, D., Wang, Y., Wang, D. and Wang, J., "Steam Reforming of Dimethyl Ether over CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂+ZSM-5: A Kinetic Study," *Chemical Engineering Journal*, **146**, 477(2009).
 8. Aktas, S., Karakaya, M. and Avc, A. K., "Thermodynamic Analysis of Steam Assisted Conversions of Bio-oil Components to Synthesis Gas," *International Journal of Hydrogen Energy*, In Press(2009).
 9. Davada, R. R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Cortright, R. D. and Dumesic, J. A., "Aqueous-phase Reforming of Ethylene Glycol on Silica-supported Metal Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, **43**, 13(2003).
 10. Bimbela, F., Olivia, M., Ruiz, J. Garcia, L. and Arauzo, J., "Catalytic Steam Reforming of Model Compounds of Biomass Pyrolysis Liquids in Fixed Bed: Acetol and n-butanol," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, In Press(2009).
 11. Nezhad, M. Z., Rowshanzamir, S. and Eikani, M. H., "Autothermal Reforming of Methane to Synthesis Gas: Modeling and Simulation," *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 1292(2009).
 12. Nilsson, M., Jansson, K., Jazsa, P. and Pettersson, L. J., "Catalytic Properties of Pd Supported on ZnO/ZnAl₂O₄/Al₂O₃ Mixtures in Dimethyl Ether Autothermal Reforming," *Applied Catalyst B: Environmental*, **86**, 18(2009).
 13. Escritori, J. C., Dantas, S. C., Soares, R. R. and Hori, C. E., "Methane Autothermal Reforming on Nickel-ceria-zirconia Based Catalysts," *Catalyst Communications*, In Press(2009).
 14. Vagia, E. C. and Lemonidou, A., "Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production Via Autothermal Steam Reforming of Selected Components of Aqueous Bio-oil Fraction," *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 2489(2008).