

물 분해에 의한 수소의 제조

조남희 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 7월 26일 접수, 1994년 5월 28일 채택)

Hydrogen Production by Water Splitting

Nam Hee Cho and Hyun Sik Hahm[†]

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji University, Seoul 120-728, Korea
(Received 26 July 1993; accepted 28 May 1994)

요 약

활성탄을 환원제로 이용하는 금속 촉매의 산화·환원 사이클을 이용하여 물로부터 수소를 제조하였다. 사용한 촉매 금속은 Co와 Ni이었으며, 활성탄에 담지하여 반응에 이용하였다. 반응은 고정층 반응기에서 물을 연속적으로 주입하면서 600-800°C에서 수행하였다. 석탄 기화 반응에서 우수한 촉매로 알려진 Na₂CO₃도 같은 조건에서 반응시켜서 그 결과들을 비교해 보았다. 800°C에서는 Na₂CO₃가 수소 생성에 가장 좋은 촉매였다. 700°C에서는 Co, Ni 및 Na₂CO₃의 세 촉매 모두 비슷한 수소 생성 속도를 보였으며, 600°C에서는 Co와 Ni이 Na₂CO₃보다 우수한 수소 생성 속도를 보였다. 이로 보건대 Co, Ni은 물을 연속적으로 주입하는 경우에도 낮은 온도(600°C)에서 Na₂CO₃보다 우수한 촉매임을 알 수 있었다.

Abstract—Hydrogen was prepared from water by redox cycle using metal catalyst supported on activated carbon. Metal catalysts used were Co and Ni, and they were supported on the activated carbon which functioned as reactant. Reaction was carried out at 600-800°C introducing water continuously into the fixed bed type reactor. Na₂CO₃, well-known catalyst for coal-gasification reaction, was also tested at the same conditions to compare its catalytic performance with Co and Ni. As a result, Na₂CO₃ was the best catalyst among the used at 800°C. At 700°C, all catalysts used showed similar H₂ production rate. However, Co and Ni showed better H₂ production rate than Na₂CO₃ at 600°C. From these results, Co and Ni were proved good catalysts for H₂ production at low temperature(600°C) in case of continuous feeding of water.

1. 서 론

화석 연료를 주 에너지원으로 하는 지금까지의 에너지 구조 때문에 예상보다 빨리 지구는 온난화의 어려움을 겪고 있고 이에 대한 시급한 대처가 요구되고 있는 현실이다[1, 2]. 이러한 관점에서 청정 에너지의 개발에 각국은 박차를 가하고 있다. 물로부터 수소를 경제적으로 제조할 수 있다면, 수소는 차세대 에너지원으로서

각광받게 될 것이다. 왜냐하면, 물은 지구상에 대부분 고루 분포되어 있어서 자원이 무한정 풍부하다는 점과, 수소는 연소에 의해서 에너지를 발생하고 자신은 다시 물로 돌아가므로 대기 오염의 문제가 없는 청정 에너지인 것이다[3, 4]. 그뿐 아니라 원자력이나 태양열에서 나온 전기 에너지의 단점을 보완하여 에너지 수송체(energy carrier)로서 원거리 수송 및 동체 에너지로서 사용할 수 있으며 석유와 천연가스 파이프라인을 통해서

또는 가압수소, 액화수소 및 금속 수소화물(metal hydride)로 산업체와 가정의 취사 및 난방에도 이용할 수 있고 연료전지를 이용하여 수소를 다시 전기 에너지로 변환시켜 조명, 통신, 전자기기 등의 이용에도 사용할 수 있다[5-9].

현재 상용화 되어 있는 수소의 제조 방법은 석탄의 가스화, 물의 전기분해, 천연가스나 납사(naphtha)의 개질 및 증유의 부분산화 등이 있으며, 연구 중에 있는 것으로는 물의 직접 분해, 광촉매 공정, 열화학 사이클 공정 및 생활성물질(biomass)을 이용한 공정 등이 있다. 현재 대부분의 상업적인 수소 생산은 주로 생산비가 저렴한 천연가스나 납사 개질에 90% 이상 의존하고 있으며 이 외에 증유의 부분산화, 물의 전기분해 및 석탄의 가스화 방법은 위의 방법에 비해 생산비가 비싸다는 단점이 있다.

장차 석유와 천연가스가 고갈되었을 때 지구상에 풍부하게 존재하며 손쉽게 구할 수 있는 에너지원은 석탄이며 이의 효율적인 이용이라는 목적에서 본 실험은 시도되었다.

본 연구실에서는 활성탄을 환원제로 하는 금속의 산화-환원 반응에 의한 물로부터 수소 제조 실험을 micro-pulse 반응기에서 수행했다[10]. Micro-pulse 반응기에서 물을 단속적으로 주입하면서 실험을 수행한 결과, Co와 Ni이 석탄 기화 반응에서 우수한 촉매로 알려진 Na_2CO_3 보다 더 우수한 수소 생성능을 보였다. 이 현상이 연속적으로 물이 주입되는 반응계에서도 유지될 것인가 하는 점이 궁금하게 되었다.

따라서 본 연구의 목적은 고정층 반응기에서 물이 연속적으로 주입되는 경우에도 micro-pulse 반응기(물이 단속적으로 공급됨)에서와 같이 Co나 Ni의 경우 Na_2CO_3 보다 더 우수한 수소 생성능을 보이는지 여부를 여러 반응온도에서 밝히는데 있다. 또한, X-선 회절을 이용하여 촉매 금속의 상태를 조사해 보았다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

담체이며 환원제인 활성탄은 Fluca Co.의 purified activated charcoal을 사용했으며 Table 1은 사용한 활성탄의 분석 결과이다. 이 활성탄의 BET surface area는 $1075 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 세공 평균 반경은 20 \AA 이었다. 촉매 제조용 시약은 nickel nitrate(Shimakyu's Pure Chemicals), sodium carbonate anhydrous와 cobalt nitrate(덕산 약품사)로서 모두 제 1급 시약을 그대로 사용하였다. 환원제이며 담체인 활성탄의 pore volume을 알아보기 위하여 활성탄 5g에 초기함침법으로 증류수를

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		
C	84.1	
H	2.3	
N	0	

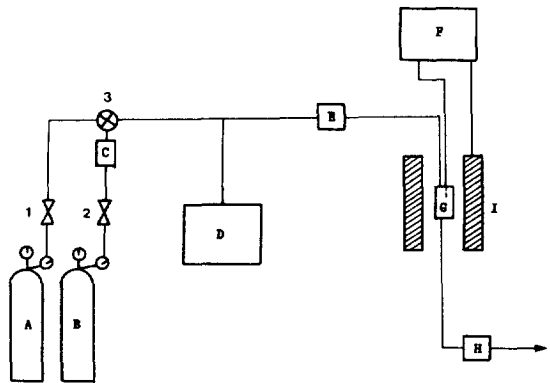


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- A: H₂ cylinder
- B: N₂ cylinder
- C: Oxytrap
- D: Syringe pump
- E: Flow meter
- F: Temperature controller
- G: Reactor
- H: Sampling port
- I: Furnace
- 1-2: Needle valve
- 3: Three way valve

스며들게 한 결과 소비된 물의 양은 9.17 ml이었다. 따라서 각 금속 nitrate화합물을 증류수에 녹여 1 mole 용액을 만든 후 이 용액 9.17 ml를 환원제인 활성탄 5g에 초기 함침법(incipient wetness method)[11]으로 담지시킨 후 건조기에 넣고 100-120°C에서 12시간 건조시킨 다음 염화칼슘이 들어있는 데시케이터에 보관하며 사용하였다.

2-2. 실험장치

실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 3/8 inch×37 cm 스테인레스 강관을 사용하였으며 촉매층의 상·하에 세라믹을 채워서 촉매층을 지지하도록 하였고 촉매층 중심부에 위치한 열전대를 비례제어형 온도조절기에 연결하여 반응기의 온도를 제어하였으며

오차는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이었다. 물은 syringe pump를 이용해서 소량씩 액체 상태로 주입되었고, 예열 부위에서 기화되어 반응기로 들어가게 되어 있다. 캐리어 가스인 질소는 질소 실린더에서 G.C를 통과하는 선과 직접 반응기로 보내지는 선으로 공급된다. 반응기로 보내지는 질소의 유량은 유량계의 니들밸브로 조절하였으며 반응기를 통과한 가스는 비누거품유량계(soap bubble flowmeter)를 통과시켜 유량을 측정한 후 배출시켰다.

캐리어 가스인 질소에 불순물로 함유된 산소를 제거하기 위하여 manganous oxide를 내용물로 하는 oxygen scavenger를 제조하여 사용하였고[12], 질소에 함유된 수분을 제거하기 위하여 실리카 겔을 사용하였다.

2-3. 실험방법 및 분석

촉매가 담지된 활성탄 1g을 반응기에 채운 후에 600°C, 700°C, 800°C 에서 syringe pump로 물을 주입하면서 수소 생성 실험을 하였다. 반응기 내부 온도가 반응 온도에 접근하고 물 주입구가 150°C 에 이르렀을 때 syringe pump의 주사바늘을 주입구에 도입하여 0.1 cc water/hr의 속도로 물을 주입하면 이 물은 기화되어서 질소가스와 함께 촉매층을 지나면서 급속과 반응하여 수소를 발생시키고 그와 동시에 산화된 금속은 담체인 활성탄에 의하여 환원된다.

반응을 진행시켰을 때 촉매의 활성은 반응초에서 모두 최고를 나타내고 촉매에 따라 조금 빨리 떨어지는 경우와 서서히 감소하는 경우가 있었다. 활성이 많이 떨어져서 최고치의 10%미만의 활성을 보이고 일정한 양으로 장시간 유지될 때 실험을 중단하였다.

분석을 위한 시료의 채취는 gastight syringe를 사용하여 0.5 ml씩 채취하였으며 생성된 수소의 양은 가스 크로마토그래피(SHIMADZU GC-8APT)를 사용하여 정량 및 정성적으로 분석하였으며 크로마토그래프의 피크면적은 SHIMADZU C-R6A 적분기를 사용하여 구하였다. Carrier gas의 유량은 20 ml/min이고 칼럼은 Porapak Q(60/80 mesh)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 온도에 따른 수소 생성량의 변화

각 촉매의 온도에 따른 수소 생성 반응 실험결과를 Fig. 2-4에 나타내었다. Fig. 2는 Co를 촉매로 사용하였을 때 온도변화에 따른 수소 생성량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 800°C 에서의 초기 수소 생성량은 최대 108 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 를 나타내다가 그 후 93-95 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 정도를 유지하지만 반응시간이 500분을 지나면서 급격히 감소하여 26 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 정도가 되고 그 후 천천히

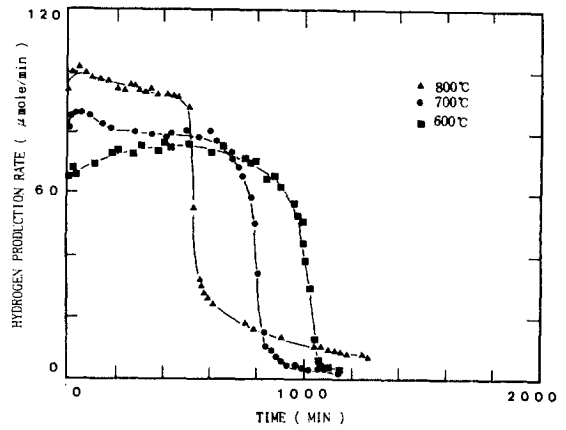


Fig. 2. Hydrogen production rate for Co catalyst at various temperatures.

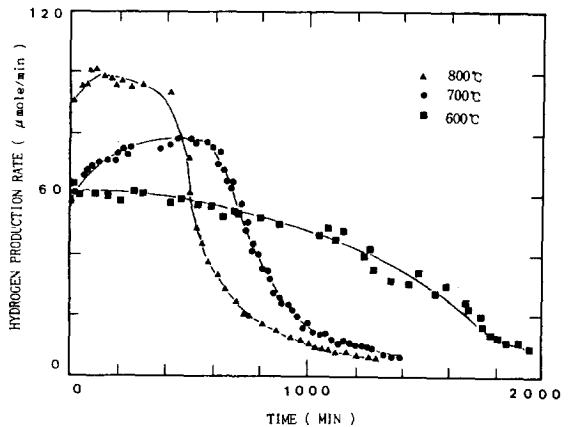


Fig. 3. Hydrogen production rate for Ni catalyst at various temperatures.

활성이 떨어졌다. 700°C 에서는 초기에 90 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 정도의 높은 수소 생성량을 보이나 반응시간이 200분을 경과하면서 생성량이 85 $\mu\text{mol}/\text{min}$ -75 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 사이의 일정한 값을 보인다. 그 후 800분을 경과하면서 급격하게 생성량이 떨어져 2-8 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 의 생성량을 나타낸다. 600°C 에서는 반응초기 66 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 에서 점차 증가하여 반응시간 400분을 전·후하여 84 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 정도까지 증가하고 그 후 800분까지 서서히 감소하여 700°C 와 비슷한 양상으로 활성이 떨어져 간다. 이 결과로부터 Co 촉매에서 온도에 따른 수소의 생성 총량은 비슷함을 알 수 있고 온도가 높을수록 수소 생성 속도가 빠름을 알 수 있었다. 반응 온도가 높을수록 수소의 생성 속도가 빨리 감소함은 환원제인 활성탄이 높은 온도에서 빨리 소모됨에 기인하는 것으로 추정할 수 있다.

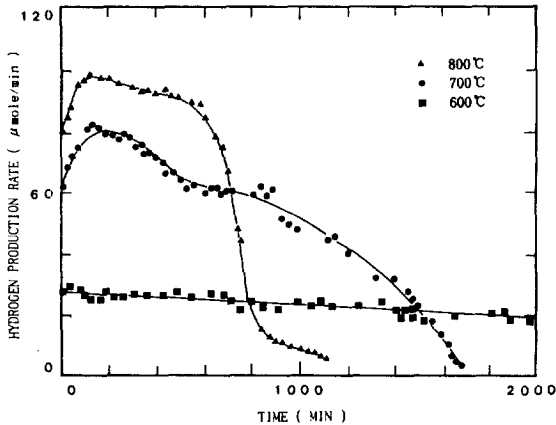


Fig. 4. Hydrogen production rate for Na_2CO_3 catalyst at various temperatures.

같은 금속 촉매로서 Co와 비슷한 촉매 작용을 하는 Ni에 대해서 동일 조건에서 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Ni촉매의 온도에 따른 수소 생성량 변화는 그림과 같이 800°C에서 초기에 100 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 를 넘는 수소의 생성량에서 90-96 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 사이의 값으로 서서히 감소하여 반응시간 400분을 경과하면 급격한 감소 현상을 보이고 있다. 또한 700°C에서는 60 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 에서 점차적으로 증가하여 약 75 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 정도의 생성량을 보이다가 반응시간 600분을 넘기면서 800°C보다는 완만한 경사를 보이나 600°C보다는 급격하게 활성이 떨어졌다. 600°C에서는 800°C나 700°C에서 보다 많이 떨어져 초기 최고치인 62 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 의 수소 생성량에서 서서히 감소하며 장시간 반응이 유지되어 반응시간 1000분이 지나도 50 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 정도의 값을 보이며 그 후 감소의 폭이 커지면서 2000분 이후에는 10 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 정도의 수소 생성량을 보인다. 700, 800°C에서는 수소 생성 속도가 Co의 경우와 비슷하며, 600°C에서는 Ni의 경우에 더 오랫동안 수소가 생성됨을 볼 수 있다.

석탄 기화 반응에서 우수한 촉매로 알려진[13] Na_2CO_3 를 촉매로 이용해서 수소제조 실험을 행하였을 때 그 결과가 금금하다. 왜냐하면 석탄 기화 반응과 본 반응에서 작용만 다를 뿐 두 공정에서 석탄이 공히 이용되고 있기 때문이다. Na_2CO_3 촉매를 이용한 실험결과를 Fig. 4에 나타내었다. Co와 Ni촉매의 경우와 같이 Na_2CO_3 촉매에서도 온도가 높아질수록 촉매의 활성이 증가하여 단위 시간당의 수소 생성량이 증가함을 보여준다. 800°C의 경우에는 초기에 80 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 정도에서 급격히 증가하여 100 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 정도의 수소 생성량을 보이며 완만하게 감소하다 반응시간 700분을 경과하면 급격한 생성량의 감소를 보여준다. 700°C에서는 초기에

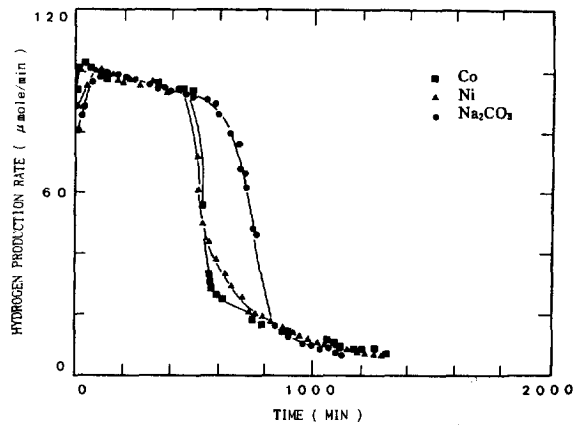


Fig. 5. Comparison of hydrogen production rates for Co, Ni and Na_2CO_3 catalysts at 800°C.

60 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 에서 수소 생성량이 증가하여 약 84 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 정도까지 수소를 생성한 후 다시 서서히 감소함을 알 수 있다. 600°C에서는 촉매 활성의 급격한 감소 현상을 볼 수 있으며 15 $\mu\text{mol}/\text{min}$ -35 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 정도의 낮은 활성을 보이며 장시간 유지되고 있다. 800°C에서는 Ni나 Co보다 우수한 수소 생성 속도를 나타냈다. 600°C에서 수소의 생성 속도가 매우 낮으며 이는 석탄 기화 반응의 일반적인 추세와 일치한다[14].

3-2. 촉매의 종류에 따른 수소 생성량

Fig. 5는 800°C에서의 촉매에 따른 수소 생성 속도 변화를 본 것인데 그림에서 나타난 바와 같이 모든 촉매에서 비슷한 경향을 보이며 높은 수소 생성량을 보여준다. 특히 이 온도에서 Na_2CO_3 촉매의 활성이 타 촉매와 비교하여 100여분 정도 더 오랫동안 높게 유지됨을 알 수 있다. 이는 800°C의 반응 온도에서 Na_2CO_3 가 석탄 기화 반응에서 높은 활성을 보여준다는 신[13]의 결과와 일치한다.

Fig. 6은 700°C에서 촉매들의 활성 변화를 보여주는데 Co와 Ni촉매의 경우 비슷한 경향을 보여주는데 비해서 Na_2CO_3 촉매의 경우에는 약 400분 이후에는 수소 생성 속도가 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 수소 생성 총량은 Na_2CO_3 촉매의 경우 가장 큼을 알 수 있다.

Fig. 7은 600°C에서 촉매에 따른 활성의 변화를 보여주는데 1,000 min까지 Co촉매가 가장 높은 활성을 보이고 있다. 이는 Co 촉매가 600°C에서도 좋은 활성을 보여준다는 박[10]의 논문과 일치한다. Ni촉매는 Na_2CO_3 촉매가 700°C에서 보여준 것과 비슷하게 서서히 수소 생성량이 떨어졌으며 600°C에서 촉매 활성 시간이

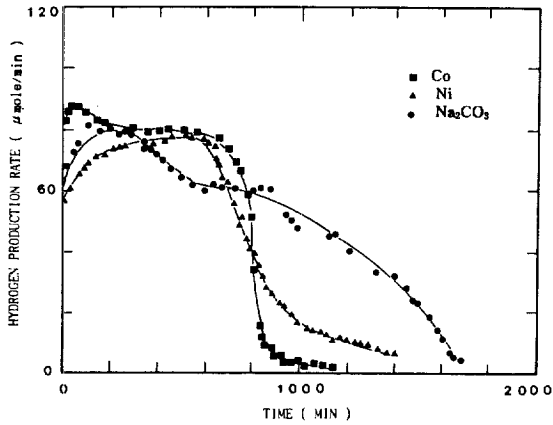


Fig. 6. Comparison of hydrogen production rates for Co, Ni and Na_2CO_3 catalysts at 700°C .

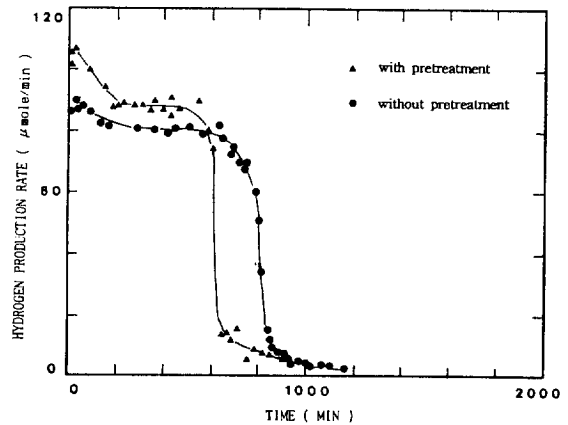


Fig. 8. Hydrogen production rate for Co catalyst with and without pretreatment at 700°C .

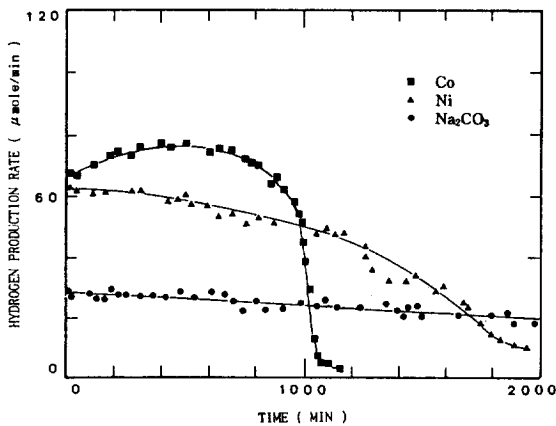


Fig. 7. Comparison of hydrogen production rates for Co, Ni and Na_2CO_3 catalysts at 600°C .

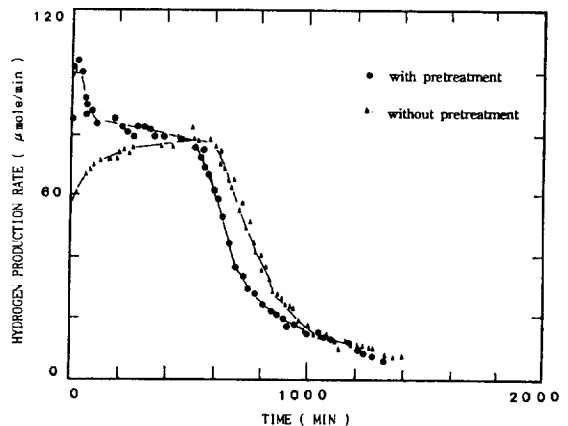


Fig. 9. Hydrogen production rate for Ni catalyst with and without pretreatment at 700°C .

다른 촉매에 비해서 상당히 길게 유지된다는 점이다. 이는 Ni촉매가 이 온도에서 활성탄에 의해서 잘 환원되고 있는 것으로 생각된다. 하지만 Na_2CO_3 촉매는 $700\text{--}800^\circ\text{C}$ 에서는 높은 활성을 나타내나 600°C 에서는 그림에서 볼 수 있는 것처럼 반응 활성이 매우 낮다. Na_2CO_3 촉매는 고온 촉매로서 저온에서는 반응 활성이 낮아서 반응 온도를 내림으로서 얻을 수 있는 에너지 절감의 효과는 기대하기 어렵다. 이로서 Co가 물을 펄스로 주입하였을 때 수소 생성에 우수한 촉매라는 결과가[10] 물을 연속으로 주입하는 이 실험에서도 역시 600°C 에서 우수한 촉매임을 알 수 있었다.

3-3. 전처리에 따른 수소 생성량의 변화

전처리에 따른 수소 생성량의 변화를 보기 위해서 400

$^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 수소 분위기 하에서 환원시킨 Co 촉매와 전처리 없이 사용한 Co촉매를 700°C 에서 반응시킨 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 전처리를 하지 않고 반응한 경우 약 600분 정도 까지 반응 속도가 낮은 것으로 나타났다. 그러나 그 이후에도 약 200분 정도 더 수소 생성능을 보였다. 두 경우 수소 생성 총량은 거의 같음을 알 수 있다. 이는 전처리를 한 경우 금속 상태로 되어 있으나 전처리를 하지 않은 경우에는 반응 온도에서 열분해되어 금속으로 되기 때문에 생기는 현상으로 생각된다.

Fig. 9는 전처리 전·후의 Ni촉매의 활성 변화를 나타낸 것으로서 Fig. 8에 나타난 Co의 경우와 대체적으로 비슷한 양상을 나타내었다.

Fig. 10은 전처리 전·후의 Na_2CO_3 촉매의 활성 변화를

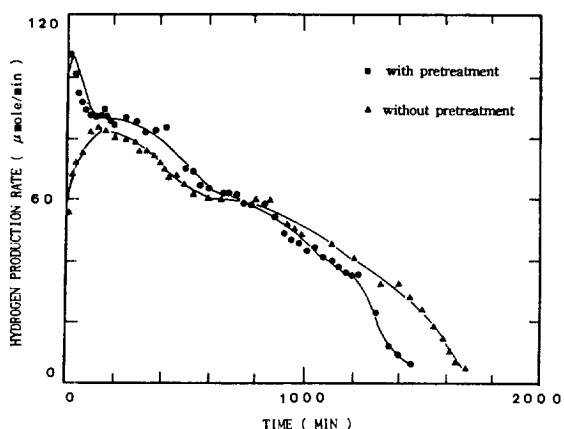


Fig. 10. Hydrogen production rate for Na_2CO_3 catalyst with and without pretreatment at 700°C .

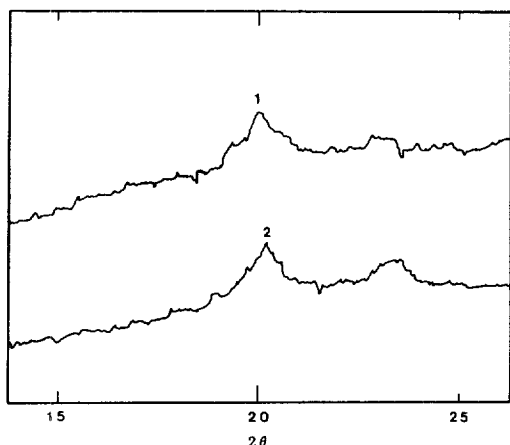


Fig. 11. XRD results of Co and Ni catalysts.

1. Co/activated-carbon, after reaction at 700°C ,
2. Ni/activated-carbon, after reaction at 700°C .

나타낸 것으로 전처리에 따른 커다란 변화를 찾을 수 없었다.

이 실험들에서 전처리를 한 촉매가 초기에 약간 더 높은 수소 생성량을 보이는 것은 수소에 의한 환원의 결과로 생각된다.

3-4. XRD 분석

실험 후 금속 촉매의 상태 변화를 알아보기 위하여 X-선 회절(XRD)분석을 하였다. Fig. 11은 cobalt nitrate와 nickel nitrate를 활성탄에 담지시켜 700°C 에서 반응시킨 후 채취한 시료에 대한 XRD 분석 결과이며, X-ray source로 Mo K α target($\lambda=0.709 \text{ \AA}$)을 사용했을 때 JCPDS card와 Bragg's equation[15, 16]을 이용하여

구한 금속 Co와 Ni의 2θ 값은 19.92° 및 20.11° 이고 그림에서 나타난 바와 같이 이들 값에서 피크를 보이므로 금속 Co와 Ni의 존재를 확인할 수 있었다. 위와 같은 결과는 활성탄을 환원제로 이용한 경우에 금속의 산화-환원 반응으로 수소가 생성됨을 뜻한다.

4. 결 론

연속적으로 물이 주입되는 반응기에서 금속 촉매의 산화-환원 사이클을 이용하여 수소를 제조하였을 때 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 반응 온도 800°C 에서는 Na_2CO_3 가 가장 좋은 촉매였으며, 700°C 에서는 세 촉매 모두 비슷한 수소 생성능을 나타냈다.

(2) 600°C 에서 촉매의 활성은 $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Na}_2\text{CO}_3$ 순이었고 이 결과로 이 온도에서 Co가 수소제조에 좋은 촉매임을 알 수 있었다.

(3) Na_2CO_3 는 800°C 반응에서는 좋은 활성을 보이나 600°C 로 온도가 감소할수록 활성이 다른 두 촉매에 비해 급격하게 떨어져 온도가 낮으면 수소 제조에서 사용할 수 없음을 알 수 있었다.

(4) 촉매를 400°C 에서 6시간 동안 전처리를 한 경우 수소 생성 속도는 초기에 약간 높게 나타났으며 이는 수소에 의한 환원의 결과로 생각된다.

참고문헌

1. Vegiroglu, T. N., Gurkan, I. and Padki, M. M.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **14**, 257(1989).
2. Barbir, F., Veziroglu, T. N. and Plass, H. J.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 739(1990).
3. 오오다 도끼오: "수소에너지", 현대과학신서, 1974.
4. Knoch, P. H.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **14**, 903 (1989).
5. Dinga, G. P.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **14**, 777(1989).
6. Balthasar, W.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**, 649(1984).
7. Bernauer, O.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **14**, 727 (1989).
8. Wang, X. L. and Suda, S.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 569(1990).
9. Winter, C. J. and Nitsch, J.: "Hydrogen as an Energy Carrier", Springer-Verlag(1988).
10. 박진우, 조남희, 편무실, 함현식: *화학공학*, **30**(2), 247(1992).
11. Satterfield, C. N.: "Heterogeneous Catalysis in

- Practice”, McGraw-Hill, New York, 1980.
12. Drezdson, S.: “The Manipulation of Air-Sensitive Compounds”, 2nd ed., New York, pp. 78-80(1979).
 13. 신현길: “석탄의 가스화 반응에서의 K, Na, Ca, Mg 계 촉매의 연구”, 석사학위논문, 서울대학교, 1987.
 14. Wood, B. J. and Sancier, K. M.: *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, **26**(2), 233(1984).
 15. Stout, G. H. and Jensen, L. H.: “X-ray Structure Determination”, New York, 1968.
 16. 한봉희: “X-선 회절의 기초”, 동명사, 1983.