

가솔린의 자열 개질반응(Autothermal Reforming)에 의한 연료전지용 고순도 수소 제조

문동주, 류종우, 김대현, 유계상, 안병성, 이병권
한국과학기술연구원, 반응매체연구센터

Production of High Purity Hydrogen for Fuel Cell System by Autothermal Reforming of Gasoline

Dong Ju Moon, Jong Woo Ryu, Dae Hyun Lee, Kye Sang Yoo, Byoung Sung Ahn
Byung Gwon Lee
Reaction Media Research Center, Korea Institute of Science and Technology

1. 서론

최근에 수소를 연료로 사용하는 연료전지 및 연료전지 자동차(fuel cell-powered vehicles)의 상용화가 실현될 것으로 예측됨에 따라 화석연료의 개질에 의한 수소 제조 및 이용기술이 국내외적으로 활발한 연구가 진행되고 있다. 특히, 수소공급용 인프라는 거의 구축되어 있지 않기 때문에, 기존의 주유소에서 공급 가능한 가솔린의 개질 반응에 의해 수소를 제조하는 연료 개질기(fuel processor)와 수소 스테이션(hydrogen station)은 연료전지 자동차를 상용화하는데 필요한 핵심기반 기술이다. 화석연료의 개질에 의한 수소 제조 방법에는 스팀개질반응(steam reforming, SR), 부분산화반응(partial oxidation, POX) 및 자열개질반응(autothermal reforming, ATR)이 주로 사용되고 있다. 이 중에서 자열개질반응은 스팀개질반응에 비해 에너지 효율이 높으며, 부분산화반응에 비해 개질성능이 우수하다. 또한 자열개질반응 촉매는 스팀개질반응 촉매에 비하여 황에 대한 내구성이 우수한 것으로 보고되고 있다 [1-3]. 최근에 Moon 등[4,5]은 가솔린을 연료로 사용하는 연료개질기 개발에 관한 다양한 실험을 수행하여 탄소와 황에 대해 내구성이 우수한 고성능 자열개질반응 촉매의 개발에 대한 연구결과를 발표하였다.

본 연구에서는 고성능 가솔린 자열개질 촉매를 개발하기 위한 일환으로 Ni계 다금속 산화물 촉매 상에서 가솔린의 개질 반응과 생성된 수소의 순도를 높이기 위해 2단계 수성가스반응을 동시에 수행하여 가솔린 개질기의 반응특성을 고찰하였다.

2. 실험

2-1 촉매제조

상용 개질 촉매는 ICI 사에서 pellet 형태로 공급받았으나, 실험을 위해서 120/230 mesh 크기로 분쇄하여 powder 형태로 사용하였다. 가솔린의 주요 성분인 iso-octane을 반응원료로 사용하였다. 가솔린의 개질반응을 위한 M/M/MgO/Al₂O₃ (M=Ni, Fe, Co, Mo) 계 촉매는 합침법으로 제조하였다.

저온 수성가스반응(LTS)에 사용된 Mo₂C 촉매는 temperature programmed 방법에 의해 제조하여 사용하였고, 고온 수성가스반응(HTS)에 사용된 촉매는 상용촉매를 사용하였다. 자세한 촉매의 제조과정과 특성분석 결과는 이전에 발표된 논문에서 자세하게 기술되어 있다 [5].

2-2. 촉매의 특성분석

본 연구에 사용된 촉매의 물리, 화학적 흡착 특성은 Quantachrom adsorption analyzer (Autosorb-1C)를 사용하여 측정하였으며, N₂ 물리 흡착법을 이용하여 측정된 촉매의 구조적 특성은 Tabel 1에 정리하였다. 촉매의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선 회절분석(X-ray Diffraction, XRD)을 분말법으로 행하여 알아보았다.

2-3 촉매반응실험

촉매 1g을 반응기에 충전한 뒤 H₂를 60 ml/min로 흘려주면서 700°C에서 1 h 동안 전처리 한 다음, 대기압, 반응온도 550~750°C, 공간속도 4,000~50,000 h⁻¹, S/C = 0.5~3 및 O/C = 0.5~2.0 의 반응조건에서 *iso*-octane의 자열개질반응 실험을 수행하였다. 연료원으로 사용된 *iso*-octane은 J.T. Baker사로부터 제공받았으며, 황을 100 ppm 포함한 표준 *iso*-octane 연료는 *iso*-octane에 thiophene(99%+, Acros Organics)를 혼합하여 제조하였다. 또한 HTS와 LTS 촉매는 별도의 반응기에 충전한 다음 동일한 반응기에 공급하여 수성가스반응을 수행하였다. 반응 생성물은 Carbosphere column(외경 0.0032 m, 길이 3.048 m, 80/100 mesh)을 장착한 on-line GC (HP-5890 Series II, TCD)로 분석하였으며 반응생성물들은 HP-1 capillary column (외경 0.0002 m, 길이 50 m)이 장착된 GC/MS (HP5890/5971)으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

상용 ICI 촉매와 제조된 Ni계 촉매의 BET 표면적, total pore volume, average pore diameter는 Quantachrome사의 adsorption analyser (Autosorb-1C)를 사용하여 질소의 물리흡착법과 CO의 화학흡착법에 의해 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. 상용 ICI 촉매의 표면적은 35.32 m²/g 이었고, Fe와 Co를 3wt% 혹은 5wt% 첨가하여 제조한 KIST-C 촉매의 표면적은 각각 66.19m²/g로 상용 ICI 촉매의 표면적보다 높게 얻어졌다.

Table 1. The characteristics of the prepared and commercial ICI catalysts [6]

Catalyst Code	Catalyst formulation	BET Surface Area (m ² /g)	Total Pore Volume (cc/g)	Active Metal Surface Area (m ² /g)	Maker
ICI	Ni/Ca/Al ₂ O ₃	35.32	0.085	0.186	ICI
KIST-C	Ni/Fe/Co/MgO/Al ₂ O ₃	66.19	0.184	3	KIST
HTS	Fe ₃ O ₄ -Cr ₂ O ₃	57	0.073	0.127	ICI
LTS	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	60	0.079	0.104	ICI
LTS	Mo ₂ C	61	0.036	0.129	KIST

Figure 2 는 상용 ICI 촉매와 KIST-C 촉매의 활성을 비교한 결과를 나타내었다 *iso*-octane의 자열개질반응은 550~750°C, 공간속도 8776 h⁻¹, H₂O/C = 3 및 O/C =1 의 반응 조건으로 수행하였다. KIST-C촉매가 상용 ICI 촉매보다 저온에서 수소 선택도가 높았으며 두 촉매 모두 반응온도가 높아짐에 따라 수소 및 CO에 대한 선택도도 점진적으로 증가하는 경

향을 나타내었다. 황에 대한 내구성 실험에서 KIST-B 와 KIST-C 촉매 모두 KIST-A 촉매 보다 우수한 내구성을 보였다. Figure 3은 700°C, H₂O/C = 3 및 O/C = 1 의 반응조건에서 황을 5 ppm 포함한 *iso*-octane의 자열개질반응을 수행할 때 촉매의 내구성에 관한 실험 결과를 나타낸 것이다. KIST-C와 상용 ICI 촉매 모두 생성물 조성의 변화없이 770 h 동안 *iso*-octane의 전환율을 99.9% 이상으로 유지되었다.

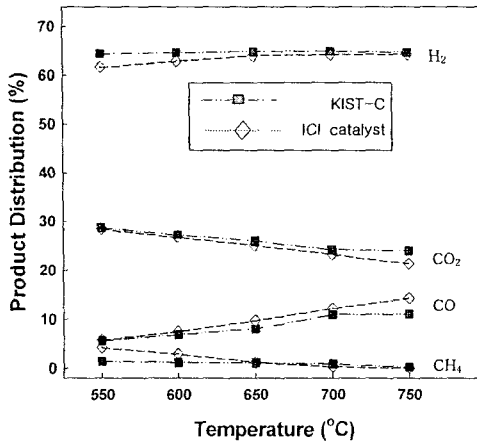


Fig. 2. Product distribution as a function of reaction temp. for the POX reforming of *iso*-octane over the KIST-C and ICI catalysts. Space velocity = 8776 h⁻¹ feed molar ratios of H₂O/C = 3 and O/C = 1.

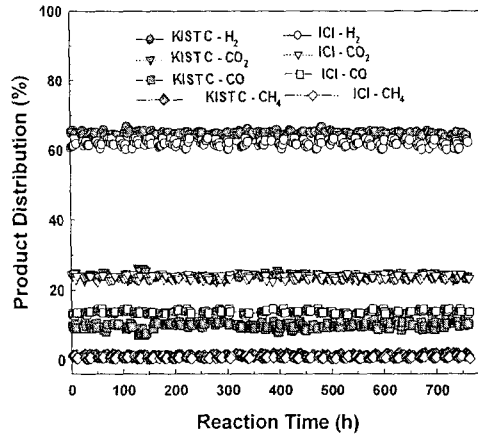


Fig. 3. Long-term stabilities over the KIST-C and commercial ICI catalysts for the POX reforming of *iso*-octane containing sulfur (Cs < 5 ppm). Reaction temp. = 700°C, Space velocity = 8776 h⁻¹, feed molar ratios of H₂O/C = 3 and O/C = 1.

황에 대한 촉매의 비활성화 정도를 보다 명확하게 알아보기 위하여 100 ppm의 황이 포함된 *iso*-octane의 자열개질반응을 수행하였다. Figure 4는 700°C, 공간속도 8776 h⁻¹, H₂O/C = 3 및 O/C = 1 의 반응조건상에서 황을 100 ppm 포함한 *iso*-octane의 자열개질반응을 KIST-C 촉매와 상용 ICI 촉매상에서 수행하여 황에 대한 촉매의 내구성을 조사한 실험결과를 나타낸 것이다. KIST-C 촉매가 상용 ICI 촉매에 비해 황에 대한 내구성이 우수함을 보이며, 반응 중간에 metal carbide가 형성되지 않음을 XRD 분석에 의해 확인할 수 있었다.

Figure 6은 KIST-B 촉매를 이용한 가솔린 자열반응에서 생성된 반응물을 온도 450°C 의 조건에서 고온수성가스(HTS) 반응 과 온도 250°C에서 저온수성가스 (LTS) 반응을 순차적으로 수행한 후 얻은 생성물의 조성을 나타낸 것이다. 수소와 이산화탄소의 농도는 자열반응기, HTS 및 LTS 반응기를 거치면서 증가하였으며, 공기와 일산화탄소의 조성은 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 KIST-B 촉매를 이용한 수소제조에서 일산화탄소의 농도를 2500 ppm 까지 줄일 수 있었다. 이는 기존의 상용촉매를 이용한 경우보다 우수한 결과임을 관찰하였다.

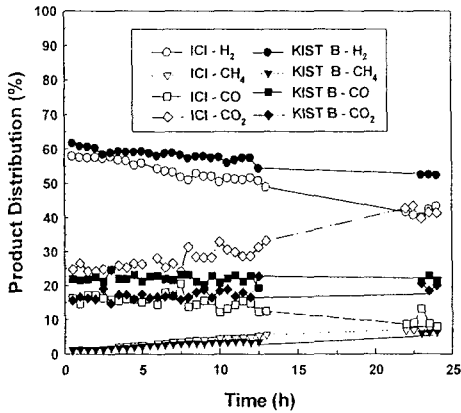


Fig. 4. Sulfur tolerance for the KIST-C and commercial ICI catalysts in the POX reforming *iso*-octane containing sulfur ($C_s = 100$ ppm).

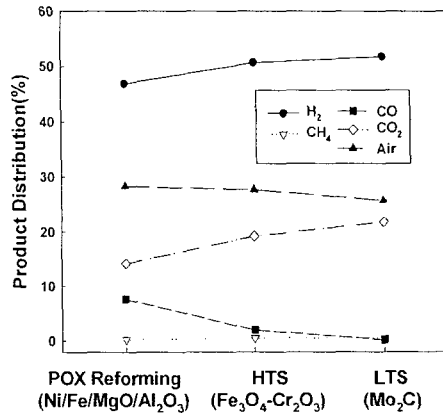


Fig. 6. The product distribution from three different reaction stages.

4. 결론

Ni/MgO/Al₂O₃ 촉매에 Fe 혹은 Co와 같은 전이금속을 소량 첨가하면 *iso*-octane의 자열개질반응에서 수소의 선택도는 증가하고, 같은 조건상에서 상용 ICI 촉매보다 높은 수소 선택도와 낮은 CO 선택도를 나타내었다. Ni계 다금속 촉매의 활성은 물론 황에 대한 내구성이 상용 ICI 촉매보다 우수하기 때문에 연료전지 및 수소 스테이션에 적용될 수 있는 수소제조에 적합한 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. Krause, D.T., Mawdsley, J., Rossignol, C., Carter, J.D., Kopasz, J., Krumpelt, M., 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, LA, USA 571 (2002)
2. Flytzani-Stephanopoulos, M., Voecks, G.E., J. Hydrogen Energy, 8, 539 (1983)
3. Flynn, T.J., Privette, R.M., Perna, M.A., Kneidel, K.E., King, D.L., Cooper, M., Soc. of Automotive Engineers, 999-01-0536, 47 (1999)
4. Moon, D.J., Screekumar, K., Lee, S.D., Lee, B.G., Theory and Applications of Chemical Engineering, 6(2), 2313 (2000)
5. Moon, D.J., Screekumar, K., Lee, S.D., Lee, B.G., Kim, H.S., Appl. Catal. A, 215, 1 (2001)
6. Moon, D.J., Ryu, J.W., Lee, S.D., Lee, B.G., Ahn, B.S., Korea Patent 0448683 (2004). }