

고순도 수소생산을 위한 고온전이 반응 연구

임문섭 · 전영남[†]

조선대학교 환경공학부 · BK21 바이오가스기반 수소생산 사업팀
(2007년 3월 22일 접수, 2008년 1월 25일 채택)

Investigation of the High Temperature Shift for a Generation of High Purity Hydrogen

Mun Sup Lim and Young Nam Chun[†]

BK21 Team for Hydrogen Production-Department Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
(Received March 22, 2007; accepted January 25, 2008)

탄화수소 계열의 연료로부터 고순도의 수소를 생산하는 것은 연료전지의 효율적인 운전과 밀접하다. 일반적으로 대부분의 탄화수소 연료에서 수소를 생산하는 과정은 수소, 일산화탄소, 이산화탄소와 수증기 혼합물이 생성되는 개질 과정 및 일산화탄소를 저감하는 전이반응과 선택적 산화반응 과정으로 구성되어 있다. 전이반응은 일산화탄소를 이산화탄소로 전환하는 동시에 수소가 생성되는 고온 전이와 저온전이로 구성된 두 단계의 촉매전환 공정이다. 일반적으로 개질기에서 생성된 개질 가스는 고온전이 반응기를 거쳐 일산화탄소 농도를 3~5%까지 저감한다. 본 연구에서는 고온전이 반응기를 설계 및 제작하여 일산화탄소 농도를 2~4%까지 저감하였다. 고온전이 반응에서 철이 첨가한 촉매(G-3C)를 사용하여 부분산화 개질에서 생성된 일산화탄소를 이산화탄소로 전환하였다. 그리고 고온전이 영향인자인 수증기 주입량, 개질 가스 조성, 반응온도, 개질 가스 주입량변화에 대한 연구를 진행하였다.

The generation of high-purity hydrogen from hydrocarbon fuels is essential for efficient operation of fuel cell. In general, most feasible strategies to generate hydrogen from hydrocarbon fuels consist of a reforming step to generate a mixture of H₂, CO, CO₂ and H₂O (steam) followed by water gas shift (WGS) and CO clean-up steps. The WGS reaction that shifts CO to CO₂ and simultaneously produces another mole of H₂ was carried out in a two-stage catalytic conversion process involving a high temperature shift (HTS) and a low temperature shift (LTS). In a typical operation, gas emerges from the reformer is taken through a high temperature shift catalyst to reduce the CO concentration to about 3~5%. The HTS reactor was designed and tested in this study to produce hydrogen-rich gas with CO to a range of 2~4%. The iron based catalysts (G-3C) was used for the HTS to convert the most of CO in the effluent from the partial oxidation (POX) to H₂ and CO₂ at a relatively high rate. Parametric screening studies were carried out for variations of the following variables: reaction temperature, steam flow rate, components ratio (H₂/CO), and reforming gas flow rate.

Keywords: high-purity hydrogen, high temperature shift, CO concentration

1. 서 론

수소는 화학공업과 석유정제공업의 원료로서 주로 사용되고 있으며, 환경규제의 강화 및 화석연료의 고갈에 대한 대안으로서 근래 각광받고 있는 대체에너지 및 연료전지 분야에 기대되고 있다. 이에 따라 수소제조 기술에 대한 다양한 연구가 진행 중에 있다.

수소 생산 기술은 현재 알칼리 전기분해, 고분자 전해질 전기분해, 고온 수증기 전기분해, 화석연료 이용 등의 기술이 있다[1]. 현존 화석연료 이용 기술은 천연가스의 수증기 개질(Steam Reforming)[2], 부분산화(Partial Oxidation)[3,4], 자열 개질(Auto-thermal Reforming)[5] 등의 방법이 있다.

최근 들어서 연료전지 등 수소를 이용하는 신기술들의 상용화가 가시

화됨에 따라 소규모의 연속적인 수소 공급 장치에 대한 관심이 집중되고 있다. 이에 따라 예상되는 수소수요에 대응하기 위해서는 천연가스를 이용하는 현지 설치형 수소 제조장치 개발이 무엇보다 필요한 시점에 와 있다고 할 수 있다.

이전까지 200 Nm³/h 이상의 규모로 경제성에 초점을 두어 디자인되어 왔던 수증기 개질장치는 현재 가정용 연료전지에 적합한 소규모의 컴팩트형의 수소 제조장치 개발에 초점이 맞춰져 있다. 이와 관련하여 국내 연료전지 관련 연구는 89년 말부터 본격적으로 이루어져 왔으나 대부분의 연구는 연료전지 스택 개발에만 중점을 두었으며, 개질기 및 기타 주변기기에 대한 연구는 2000년대에 들어서 이루어지고 있다[6,7].

가정용 고분자 연료전지 시스템은 상업화에 가장 가까운 소규모 분산 발전 시스템 중의 하나이다. 한국에너지기술연구원에서 가정용 고분자 연료전지에 수소를 공급하기 위한 천연가스 수증기 개질 시스템의 개발을

[†] 교신저자(e-mail: ynchun@chosun.ac.kr)

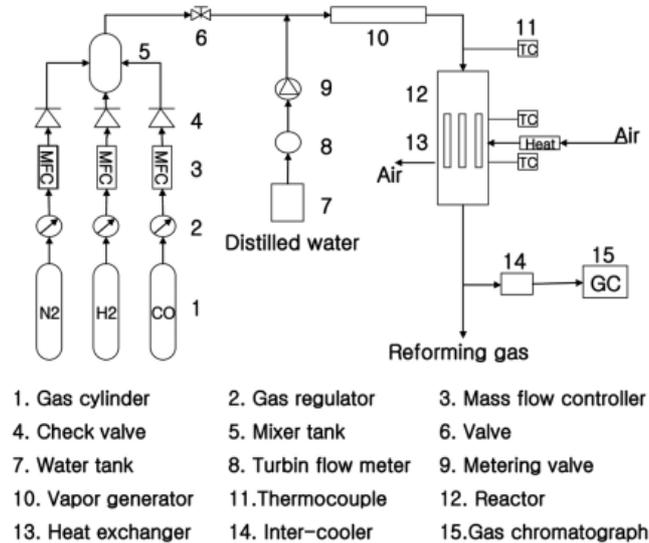


Figure 1. Schematic diagram of the high temperature shift.

진행해 왔다[8,9]. 그리고 연료전지용 컴팩트형 천연가스 개질 시스템에 대한 설계 및 연구를 활발히 진행하고 있다[6,10,11].

천연가스 개질에서 가장 높은 농도의 수소를 생산하는 것으로 알려져 있다[12]. 그러나 천연가스 개질은 고온에서 반응이 이루어지기 때문에 개질가스의 일산화탄소 농도가 매우 높아 연료전지에 직접 연결하는 경우 전극 촉매의 활성을 크게 저하한다. 따라서 개질 가스의 일산화탄소 농도는 반드시 10 ppm 이하로 유지해 주어야 한다[9].

최근 들어 수소 이용기술로서 수소연료전지 분야는 물론 여러 산업분야에서 수소에 대한 수요가 증가하기 때문에 개질가스 WGS 반응은 개질가스 중의 수소 순도를 높이고 일산화탄소의 농도를 낮추는 중요한 화학공정으로 인식되고 있다[13].

일반적으로 개질 공정에서 배출되는 개질가스에 13% 가량의 일산화탄소를 고온전이 반응(400 °C), 저온전이 반응(250 °C)로 구성되는 전이 공정에 거쳐 1% 이하까지 저감한다. 일산화탄소 농도를 10 ppm 이하까지 저감하기 위해 개질 가스는 공기와 혼합된 후 선택적 산화 반응기를 거쳐게 된다. 이중 고온전이 반응은 최대량의 일산화탄소를 전환하는 중요한 공정이다[12].

현재 전이반응에 대한 Pt-Ni/CeO₂계 WGS 촉매[14], 전이금속 탄화물계 WGS 촉매[15] 개발에 관한 연구가 진행되고 있다. 그리고 일산화탄소 저감을 위한 전이반응 특성에 대한 연구도 진행하고 있다[16,17]. 하지만 고온 전이반응 운전에 대한 상세한 자료는 부족하므로 통합형 개질 시스템 적용한 고온전이 반응 운전조건과 특성에 대한 연구가 필요하다. 기존의 개질기 시스템은 원통형관에 통합한 형태였으며 개질 가스 촉매에서 체류시간 차이 따라 온도제어가 어려운 단점이 있다. 일반적으로 사용하는 수증기 개질 반응은 10~13%의 일산화탄소가 발생하는데, 본 연구에서는 메탄의 부분산화로부터 생성된 약 20%의 높은 일산화탄소 농도를 저감하기 위한 고온전이 운전조건에 대하여 연구하였다[18].

본 연구에서는 개질 공정에서 배출되는 개질 가스 중 일산화탄소 농도를 4%까지 저감 위하여 고온전이 반응기를 설계 및 제작하였다. 일산화탄소 농도를 낮추기 위해 개질 가스를 모사하여 고온 전이반응기 온도의 제어를 통해 수증기 주입량과 개질 가스 주입량 변화에 대한 실험을 진행하였으며 최적 운전 조건을 파악하였다.

2. 실험 장치 및 방법

부분산화 개질에서 배출되는 일산화탄소의 농도는 일반적으로 약 15~20%로서 상당히 높은 수준이므로 이를 낮추기 위한 반응공정으로서 개질 가스 전이반응이 필요하다.

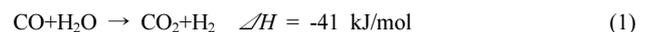
Figure 1은 고온전이 반응 실험 장치를 나타낸 것으로, 가스 공급라인, 수증기 공급라인, 고온전이 반응기, 공기 공급라인, 분석라인으로 구성되어 있다. 가스 공급라인은 수소, 일산화탄소, 질소는 각각의 MFC (Bronkhorst F201AC-FAC-22-V)에서 정밀 유량 제어되어 혼합탱크에서 혼합 후 공급한다. 수증기 공급라인은 물탱크에서 공급된 증류수를 유량계(B-175-X052)와 메터링 밸브(metering valve)에 의해 조절하여 기화기에서 주입 모사가스와 함께 유입되어 완전 기화된 혼합기체 상태로 반응기에 공급한다. 고온전이 반응기는 촉매 온도 균일분포를 위하여 사각형의 이중관 열교환식으로 설계 및 제작하였으며, 가스균일분포를 위하여 세 칸으로 구분하고 촉매를 각 칸에 충전하여 분배판을 설치했다. 반응 온도 조절을 위하여 반응기 내부에 K-type 열전대를 설치하여 데이터 분석장치(Fluke Hydra Data Logger)로 측정하였다. 공기 공급라인은 공기를 압축기에서 저장하여 수분을 제거한 후 유량계를 거쳐 히터에서 일정한 온도로 가열한 뒤 반응기의 이중관에 공급한다. 분석라인은 샘플링 라인과 가스크로마토그래프 (SHIMADZU-14B)로 구성되어 있다.

고온전이 반응에서 사용된 촉매는 수두케미(Süd-Chemie AG Catalysts)사에서 상용으로 판매되는 촉매로서, 제시된 운전조건은 320~500 °C 이며, 실린더형으로 크기는 3 × 3 mm이다. 조성은 Fe₂O₃, CuO, Cr₂O₃가 각각 80, 2, 8.5%를 포함하고 있으며, 충전부피는 1.2 kg/L이다. 천연가스는 부분산화 개질기에서 개질 후 일정한 H₂ : CO : N₂비율을 배출되어 고온전이 반응기를 주입한다. 본 연구에서 0.5 L의 고온 전이 반응기에 45 g의 촉매를 사용하였으며, 공간속도(SV)는 1200~2400 mL/(g h)로 조절하여 실험하였다. 본 실험은 개질기에서 배출된 개질 가스를 모사하여 각 변수범위를 Table 1에서 요약 정리했다. 모사가스를 반응기에 주입시켜 각 변수 영향을 탐구하여 최적 운전 조건과 결과를 Table 2에서 나타냈다.

고온전이 반응기에서 배출한 배기가스의 채취는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 이루어지며, 채취된 시료 중에 수분은 냉각장치에서 제거하여 건가스의 상태로 가스크로마토그래프의 샘플링 루프로 연속적으로 유입되어 분석하였다. 분석은 TCD 검출기를 이용하였으며, 분석 컬럼에서 수소는 Molecular Sieve 5 A (80/100 mesh)로 일산화탄소는 Molecular Sieve 13X (80/100 mesh)로 사용하였다. 실험은 반복 예비실험을 통하여 고온전이 반응에 영향인자를 파악하기 위해 변수별 연구로 진행하여 최적 운전조건을 파악하였다.

3. 결과 및 고찰

전이 반응은 개질기에서 생성된 일산화탄소가 수증기와 반응함으로써 일산화탄소로 전환됨과 동시에 수소농도를 증가시키게 되며 반응식(1)과 같다.



위 반응은 온화한 발열반응으로서 평형상수가 온도증가에 따라 감소하게 되므로 높은 전환율을 위해서는 저온반응이 유리하며 압력에는 영향을 받지 않는다. 이러한 열역학적 제한을 줄이기 위한 보편적인 방법으로서 반응을 고온전이 및 저온전이로 운영하게 되는데, 전자는 반응속도를

Table 1. Experimental Conditions of the High Temperature Shift

Conditions	Flow rate (L/min)	Components ratio (H ₂ /CO)	Steam (L/min)	Temperature (°C)
Value	8~16	1~4	4~13	300~480

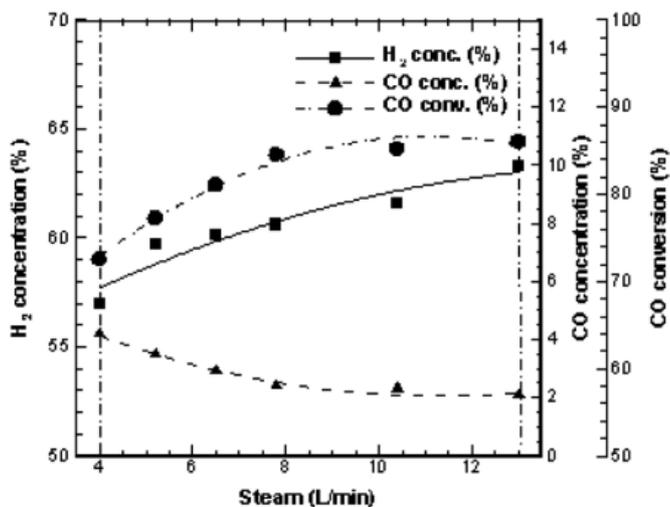


Figure 2. Effect of variations in reactant steam.

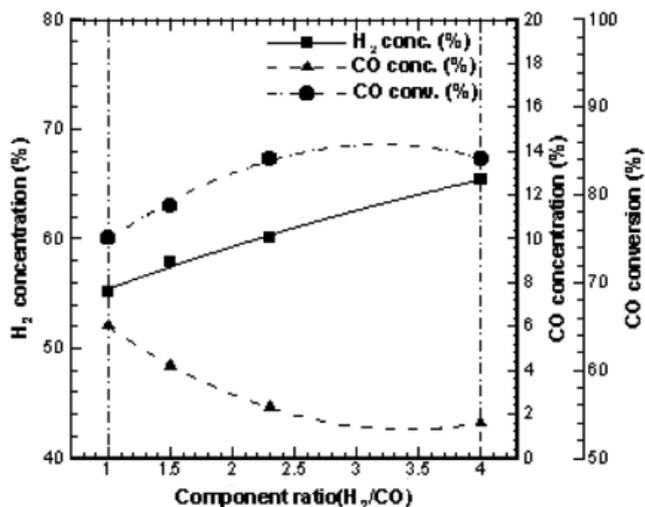


Figure 3. Effect of variations in reactant gas component ratio.

높이는 것이 주목적이며 후자는 높은 전환율을 얻기 위함이다.

아래서 고온전이 반응에서 일산화탄소 농도를 낮추기 위한 영향변수 실험을 진행하였다.

3.1. 수증기 주입량

위의 언급한 반응식(1)에서 일산화탄소의 전환율은 수증기 주입량에 따라서 변동된다. 모사 개질 가스 주입량은 13 L/min이며 H₂ : CO : N₂의 비율은 3 : 2 : 5이다. 수증기 주입량 및 수소와 일산화탄소의 농도 변화 관계는 Figure 2에서 나타내었다. Figure 2에서 일산화탄소 농도는 수증기 주입량 증가에 따라서 감소하였으며, 동시에 수소 농도는 증가하였다. 수증기 주입량은 5.2 L/min 즉, steam/gas비는 0.4 이상 증가하면 반응기 출구에서 최종 농도를 4% 이하로 줄일 수 있는 결과를 나타냈다. 다른 연구에서 언급한 steam/gas비는 1.2 최대 2.3과 본 실험 결과를 비교하면 낮은 수증기 주입량에서 좋은 효과를 보이는 동시에 기화기 부하를 최대 줄일 수 있는 결과를 나타냈다. 하지만 수증기 주입량을 8 L/min 이상 증가하였을 때, 일산화탄소 농도 저감과 전환율의 증가 변화량은 작게 나타났다. 따라서 일산화탄소 농도 저감과 기화기 부하를 동시에 고려하여 최적 수증기 주입량을 8 L/min로 확정했다.

3.2. 개질 가스 조성

본 실험은 고온전이 반응기 일산화탄소 저감 성능을 확보하기 위하여 개질 가스 조성을 변화에 따른 일산화탄소 농도 변화에 대해 연구하였다. 모사 개질 가스 주입량은 13 L/min이며 이 중 N₂는 50% 유지하고 H₂/CO비를 변화하여 일산화탄소 농도 변화 결과를 Figure 3에서 나타냈다. 일산화탄소 농도는 H₂/CO비가 증가에 따라서 비례적으로 감소하였으며 수소 농도는 증가한다. H₂/CO비가 1.5 이상 증가 즉, 일산화탄소 농도 20% 이하 때 일산화탄소 농도는 4% 미만의 농도를 나타냈다. 개질 가스 중 일산화탄소가 농도 20% 이상일 경우, 수증기 주입량을 증가하여 4% 이하로 저감할 수 있다.

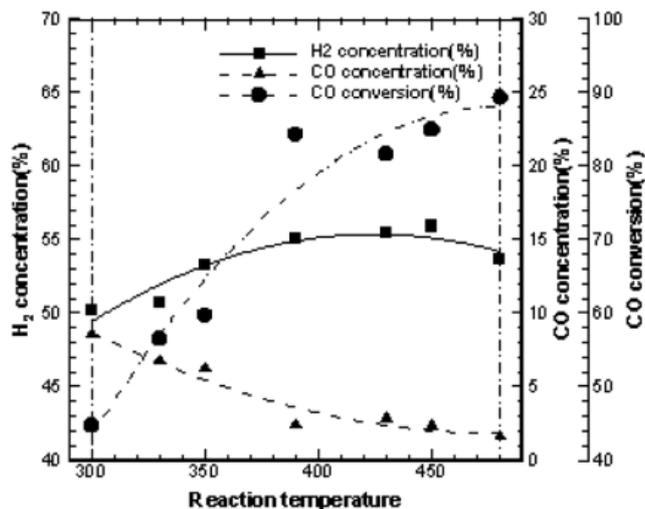


Figure 4. Effect of variations in reactant temperature.

3.3. 반응 온도

개질 가스 고온전이 반응에 대한 상용촉매의 기초 활성을 알아보기 위한 촉매 온도변화의 영향실험을 수행하였으며, 상용촉매를 통합형 시스템에 적용할 경우에 성능 사전 예측 판단하기 위한 기초실험 자료를 확보하였다.

모사 개질 가스 유량은 13 L/min이며 가스조성비는 H₂ : CO : N₂ 비는 3 : 2 : 5 이고, 수증기/모사 개질 가스 비는 0.6이다. 고온전이 반응기 사용한 촉매 온도 범위는 300~500 °C로 배기가스 중 일산화탄소와 수소를 분석하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타냈다. 일산화탄소 농도는 온도가 370 °C 이상에서 4% 이하로 나타났으며, 일산화탄소 전환율은 90%까지 증가하였다. 수소 농도는 온도에 따라 증가하지만 약 400 °C 이상에서는 변화폭이 작게 나타났다. 따라서 고온전이 반응에서 일산화탄소 농도를 4% 이하에 저감하고 수소 농도 변화, 또는 반응기의 열효율을

Table 2. Experimental Data for Standard Condition

Gas flow rate (L/min)	Components (%)	Temp. (°C)	Steam flow rate (L/min)	H ₂ conc. (%)	CO conc. (%)	CO conv. (%)
13	H ₂ :CO:N ₂ = 30:20:50	400	8	39.4	2.4	84.4

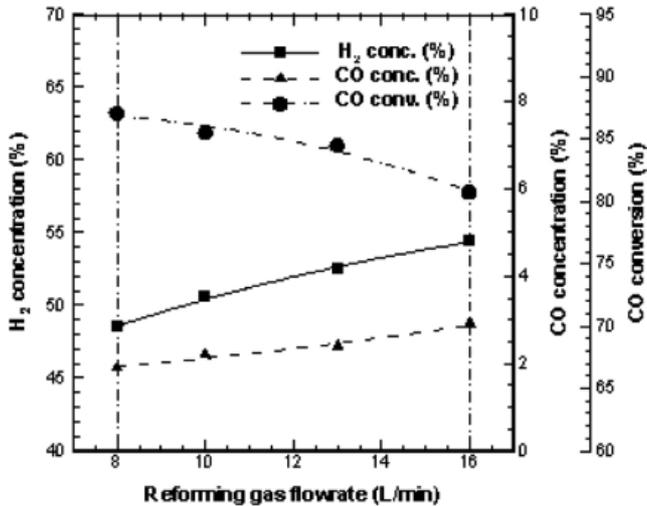


Figure 5. Effect variations of reactant gas flow rate.

고려하였을 때 약 400 °C 정도에서 가장 좋은 효과를 나타냈다.

3.4. 개질 가스 주입량

반응기 개질 가스 전이 효율을 파악하기 위해 개질 가스 주입량 변화 시 일산화탄소 농도를 분석하였다. 개질 가스 주입량 변화에 따른 수소 농도 변화는 Figure 5에 나타났다. Figure 5에서 H₂ : CO : N₂ 비는 3 : 2 : 5이며 개질 가스 주입량은 8~16 L/min 변화하였을 때 일산화탄소 농도는 증가하지만 4% 이하의 농도를 나타냈다. 본 연구에서 제작한 고온전이 반응기는 기본조건에서 주입 가스량의 8~16 L/min 범위 적용하여 주입 가스량을 늘리면 시험조건을 조절하여 일산화탄소 농도를 4% 이하까지 저감할 수 있다. 본 실험에서 운전한 최대 유량 16 L/min는 기준 조건에서 다른 실험결과보다 장치의 일산화탄소 전환효율이 우수하다.

4. 결 론

본 논문에서 연료전지용 부분산화 개질 수소생산을 위하여 연료전지에 적용한 일산화탄소 농도 저감기술 중 고온전이 반응기 제작 및 실험 진행하였다.

고온전이 반응기는 온도 제어가 용이하도록 사각형 이중관 열교환식으로 제작하여 촉매를 세 칸으로 나눠 충전하였다. 본 실험에서 모사 개질 가스 중 일산화탄소 농도를 20%의 높은 수준으로 운전하여 기준조건에서 공간속도가 1,950 mL/(g·h) 일 때, 수소의 농도는 39.4%이며, 일산화탄소의 농도는 2.4%로서 84.4%의 전환율을 나타냈다.

천연가스 개질된 개질 가스를 고온전이 반응기에서 일산화탄소 농도를 2~4% 정도로 저감을 위하여 최적 운전 조건을 파악하였다. 모사가스 유량은 13 L/min으로 일정하여 H₂ : CO : N₂비는 3 : 2 : 5였으며, 수증기와 개질 가스비는 0.6 즉, steam/CO비는 3이다.

본 실험에서 사용한 G-3C촉매 특성 확보를 위한 온도 변화 따른 일산화탄소 농도 변화실험을 수행하여 촉매 최적 활성온도는 370~400 °C 범위이다. 수증기 주입량을 변화시킨 후 steam/CO변화하여 steam/CO비는 3 이상이면 2.4%의 낮은 일산화탄소 농도를 나타냈다. 개질 가스 조성 변화 즉, H₂/CO를 변화하여 일산화탄소와 수소 농도를 분석하였다. H₂/CO비는 2.3일 때 높은 수소 농도와 일산화탄소 저감율을 나타냈다. 고온전이 반응기 효율을 확인하기 위하여 모사가스 주입량 변화 즉, 공간속도를 변화하여 실험한 결과 일산화탄소 농도는 4% 이하의 결과를 나타냈다.

참 고 문 헌

1. J. E. Son, Hydrogen & fuel cell technology, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 1(2004).
2. DJR. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, **33**, 184 (1974).
3. C. Pasquale and M. Fortunato, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 55 (2007).
4. H. Brejc and E. Supp, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, **A12**, 207 (1993).
5. S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, and Y. Teraoka, *Applied Catal A*, **241**, 261 (2003).
6. Y. S. Oh, T. Y. Song, Y. S. Baek, and L. S. Chol, *Tans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society*, **13**, 313 (2002).
7. D. J. Moon and B. G. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 331 (2005).
8. W. L. Yoon, J. W. Park, Y. W. Rhee, M. W. Han, and J. H. Jeong, *HWAHAK KONGHAK*, **41**, 389 (2003).
9. 서유탉, 서동주, 정진혁, 윤왕래, 한국 신재생에너지학회 2005년도 춘계학술대회논문집, 231 (2005).
10. Z. G. Zhang, G. W. Xu, X. Chen, K. Honda, and T. Yoshida, *Fuel Processing Technology*, **85**, 1213 (2004).
11. S. T. Lin, Y. H. Chen, C. C. Yu, Y. C. Liu, and C. H. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy*, **31**, 413 (2006).
12. Y. Seo, D. J. Seo, Y. S. Seo, H. S. Roh, J. H. Jeong, and W. L. Yoon, *Tans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society*, **17**, 293 (2006).
13. M. Echigo, N. Shinke, S. Takami, and T. Tabata, *J. Power Sources*, **132**, 29 (2004).
14. J. W. Ryu, D. J. Moon, A. N. Kim, S. D. Lee, B. G. Lee, B. S. Ahn, and S. I. Hong, *Applied Chemistry*, **8**, 247 (2004).
15. D. J. Moon and J. W. Ryu, *Catal. Lett.*, **92**, 17 (2004).
16. W. Ruettinger, O. Ilinich, and R. J. Farrauto, *Journal of Power Sources*, **118**, 61 (2003).
17. T. Utaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi, and K. Eguchi, *Applied Catalysis A: General*, **246**, 117 (2003).
18. J. Gary, W. Leann, G. Uschi, A. T. Gerald, E. S. Dennis, and H. D. Burtron, *Applied Catalysis A: General*, **252**, 107 (2003).