

# 천연가스로부터 수소제조를 위한 수증기 개질촉매 특성연구

오영삼, 송택용, 백영순, <sup>1</sup>전기원, <sup>1</sup>박상언, <sup>2</sup>최리상

한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터

<sup>1</sup>한국화학연구원 분자활성공학연구실

<sup>2</sup>경동도시가스

## The Characteristics of the Steam Reforming catalyst for hydrogen Synthesis from Natural Gas

Young-Sam Oh, Taek-Yong Song, Young-Soon Baek, <sup>1</sup>Ki-Won Jun, <sup>1</sup>Sang-Eon Park and <sup>2</sup>Lee-Sang Choi

LNG Technology Research Center, Korea Gas Corporation

<sup>1</sup>Catalysis Center for Molecular Engineering, Korea Research Institute

<sup>2</sup>KyungDong City Gas Co. Ltd

### 서론

미래의 청정 에너지원으로서 수소는 환경 친화적인 자동차 또는 비행기 연료로서 뿐만 아니라 앞으로 연료전지 보급이 가시화됨에 따라 수소가스에 대한 대규모 수요가 예상되고 있으며 현재 전 세계적으로 5000억 입방미터의 수소가 다양한 분야에서 사용되고 있다. 이중 석유화학산업이 가장 크며, 식품 및 금속 야금 산업에서도 필수적인 원료로 되어 있다.

수소공급원으로서 대단위 정유공장 등에서 pipe를 통해 공급 받는 사례를 제외하고는 대개 트레일러나 용기를 통해서 수소를 공급하고 있지만 최근 연료전지 등 수소를 이용하는 설비의 다양화 및 소형화에 따라 on-site형 수소제조장치에 대한 수요가 증가하고 있는 실정이다.

천연가스는 메탄을 주성분으로 에너지원으로서의 활용이외에도 C1화학 공정에 의해 기초화학제품 생산에 활용되는 화학원료로서의 활용성 역시 매우 중요한 응용분야이다. 천연가스의 C1화학 공정에의 적용은 거의 대부분 합성가스를 제조하는 개질공정을 출발점으로 하여 암모니아, 메탄올, 수소 생산에 주로 적용되고 있다.

메탄으로부터 합성가스를 얻기 위한 공정은 수증기 개질, 산소개질, 혼합개질을 들 수 있는데 현재 상업화된 공정은 수증기 개질방법이며 현재 사용하고 있는 수소의 대부분은 이 수증기 개질방법에 의존하고 있다.

수소제조 관련 미국의 동향을 보면 1996년 「미래 수소법」 등에 따라 수소의 생산, 저장, 이용 등에 관한 연구개발을 추진하고 있으며 GM과 Exxon Mobile은 장래 교통 수송 수단의 연료는 수소가 될 것이라는 전제 하에 가솔린 개질 프로세서를 개발중에 있으며[1] A.D. Little이나 Argonne Natinal Lab.에서 부분 산화법에 의한 가솔린 개질 기술이 개발되고 실증 운전 단계에 있다. 한편 영국에서도 Wellman CJB에서 수증기 개질법에 의한 가솔린이나 디젤을 대상으로 하는 벤치 스케일의 개질기에 대한 연구가 진행중에 있다. 독일은 German Hydrogen Project」를 1997년부터 추진해오고 있다.

특히 일본의 경우 1993년부터 「수소이용 국제 클린 에너지시스템」 기술개발 프로젝트를 수행 중에 있으며 개질기 관련 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 일본의 IHI사는 1998년 5월 종래의 내부 연소형에 비하여 2 배의 수소 생성이 가능한 12 Nm<sup>3</sup>/hr급 외부연소 플레이트형 LNG

개질장치를 개발하였으며 오사카 가스와 후지 전기는 1999년 12월 도시가스나 프로판 가스를 원료로 100 Nm<sup>3</sup>/hr급의 99.999% 이상의 고순도 수소를 발생시킬 수 있는 온 사이트형 수소 발생 장치를 개발하였다. 마쓰시다 전기 기구 산업은 2000년 6월 연료 개질기용 CO전환반응기에 백금계 촉매를 사용하는 수소발생장치를 소형화하는 기술을 개발했다. 미쓰비시 화공기는 연료전지 분야에 응용할 수 있는 소형 온 사이트 형태로 도시 가스나 LPG, 나프타를 포함하여, 등유를 모두 이용할 수 있는 수소 제조 장치를 개발하고 있다. 카와사키 중공업은 2000년 11월 기본적으로는 수증기 개질이면서 한쪽 면에 개질촉매, 다른 면에 연소촉매를 붙인 금속 플레이트를 을 다층화 한 구조를 갖는 새로운 플레이트식 열교환 프로세스를 이용하여 부분산화반응과 비슷한 응답성을 갖는 연료전지용 메틸알코올을 수증기 개질장치를 개발하였다. 오사카 가스는 2001년 5월 연료전지의 개질 장치용으로 CO의 선택 산화 반응과 메탄화 반응을 동시에 이용한 고성능 CO 제거 촉매 프로세스를 개발하였다.

본 연구팀은 앞으로 수소시장의 확대에 대비하고 또한 다양화되는 수소시장에 적용하기 위하여 현지에서 천연가스로부터 수소를 생산할 수 있는 컴팩트한 개질장치를 개발하고 있다. 이의 일환으로 본 연구에서는 개발된 지르코니아 담체를 이용한 니켈계 촉매를 이용하여 컴팩트한 수증기 개질장치 개발에 필요한 설계변수 도출과 운전방법 등을 결정하기 위하여 반응온도, 공간속도, 반응가스 몰비, 전처리 조건 등 여러 가지 반응조건을 변화시키면서 개질촉매의 활성특성을 파악해 보고자 하였다.

## 실험 및 결과

수증기 개질반응 특성을 파악하여 컴팩트한 형태의 수증기 개질장치 설계에 필요한 데이터를 얻기 위하여 Fig. 1과 같은 연속흐름 반응장치를 이용하였다. 이때 반응가스로 99.999% 메탄과 순수를 사용하였다. 반응물 중의 메탄과 수증기의 비의 조절을 위해 각각 질량유량계와 고정밀 정량펌프를 이용하였으며 몰비는 표준상태의 기체로 환산하여 계산하였다. 반응실험에 사용한 촉매는 10% Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> 7g의 촉매(속이 찬 입자형태: C37, 속이 빈 입자형태: C39)를 사용하여 공간속도는 4,000- 25,000 g<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>까지 변화시켰고 반응은 상압에서 일어나도록 하였다.

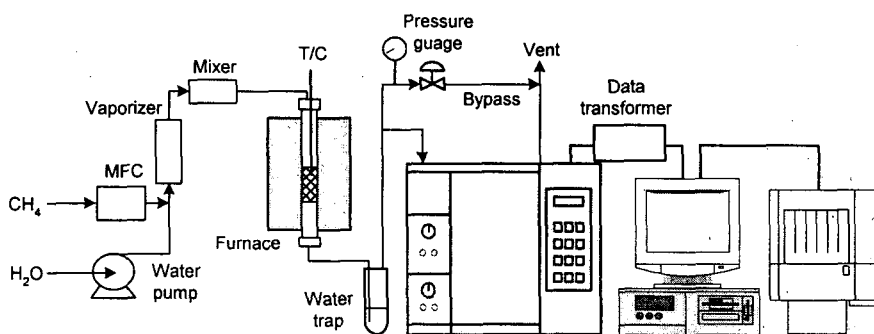


Fig. 1. Schematic diagram of steam reforming reaction system

반응실험을 위하여 반응기는 내경 25.4 mm, 길이 80 mm의 반응기를 사용하였으며, 5x5 mm 크기의 촉매(입자형태:C37, 속이 빈 입자형태:C39)는 활성실험 전에 10%의 수소 30 ml/min를 70 0°C에서 2시간 동안 환원처리를 하고 활성실험을 행하였다.

생성가스의 분석은 헬륨을 운반기체로 가스크로마토그래피(HP 6890)의 TCD검출기를 이용하여 on-line으로 분석하였고 수소, 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소의 분석하기 위하여 Carboxen 1000컬럼을 사용하였다.

Fig. 2는 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> 촉매의 형태에 따른 활성과 상업용 개질촉매인 Ni/MgO 촉매와의 활성을 비교한 것이다. Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> 촉매는 Ni/MgO 촉매와 비교하여 개질반응에 우수한 활성을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 속이 차있는 형태인 C37 촉매보다는 속이 비어있는 형태인 C39 촉매의 활성이 우수한 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 촉매의 형상이 개질 활성에 큰 영향을 주고 있음을 확인해 볼 수 있었다.

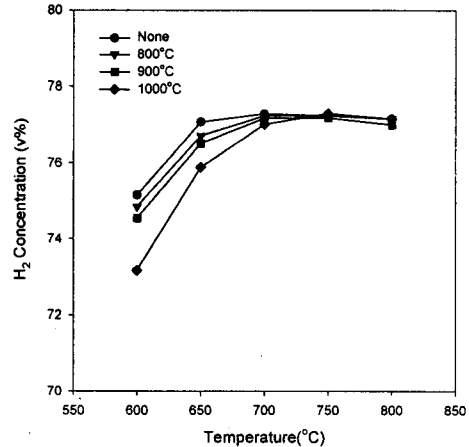
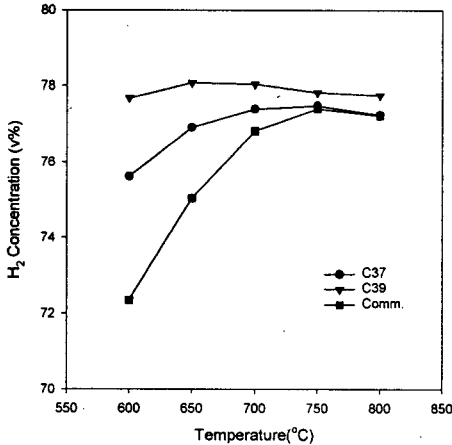


Figure 2. The effects of calcination temperature on hydrogen concentration over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst; SV=10,000g<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>, 7g of catalyst.

Figure 3. The effects of calcination temperature on hydrogen concentration over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst; SV=10,000g<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>, 7g of catalyst.

개질반응기의 운전을 위해서 촉매층 예열과정을 거치게 되는데 이 과정에서 촉매는 고온의 열처리 조건에 노출될 수 있다. 이러한 열처리 조건에 따른 촉매의 활성특성을 알아보기 위하여 Fig 3.과 같이 Ni촉매의 소성온도에 따른 촉매 활성을 측정해 보았다. 소성처리는 전기로를 이용하여 공기분위기에서 800, 900 그리고 1000°C에서 2시간동안 처리를 하였다. 소성 처리한 촉매는 자체는 개질반응에 거의 활성을 가지지 않기 때문에 이후 700°C에서 수소로 환원처리 후 활성을 비교하였다. 결과에서 보여주고 있는 것과 같이 고온에서 소성처리 할수록 촉매활성이 감소하는 한다는 것을 확인 할 수 있으나 반응온도가 고온으로 이동될수록 소성처리 영향이 거의 나타나지 않는 것을 알 수 있었으며 환원분위기에서 열처리과정을 겪게 되더라도 환원처리과정을 거치면 촉매활성은 대부분 회복한다는 사실을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 반응물 중의 수증기/메탄 몰비 변화에 따른 촉매 활성을 나타낸 것이다. 이 결과로부터 반응물 중의 수증기/메탄의 몰비는 수증기 개질반응에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있으며 반응온도가 600°C일 때 수증기/메탄의 몰비가 5:1일 경우 생성물 중의 수소 농도는 약 77.5% 정도로 1.5:1일 때의 65.8%와 비교하여 수소농도가 약 12% 증가하는 것으로 나타났다. 수증기/메탄의 몰비가 증가할수록 즉, 수증기 양이 많아질수록 수증기 개질반응에 대한 활성이 점차 증가하는 경향을 보였다. 반응온도에 따른 영향을 보면 또한 수증기/메탄의 몰비가 증가할수록 온도에 따른 영향이 적어지는 것으로 나타났으며 특히 수증기/메탄 몰비가 5:1일 때 반응온도가 650°C에서 최대의 수소 수율이 얻어지는 반면 반응온도가 점차 증가함에 따라 수소농도가 점차 감소하는 것으로 나타났는데 이는 수증기 과잉조건에서 반응온도의 증가는 개질반응 속도보다는 역수성가스화 반응에 대한 반응성이 증가하기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다. 따라서 수증기/메탄의 몰비가 증가할수록 수소 수율이 증가하다가 감소된다는 사실을 고려할 때 본 Ni촉매를 이용하는 개질반응기의 최적온도는 700-750°C정도가 적합하다고 결론지을 수 있다.

Fig. 5는 개질반응 촉매의 최적 공간속도를 알아보기 위하여 공간속도를 4,000g<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>에서

25,000g<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>까지 변화시켰을 때 활성변화를 나타낸 것이다. 대부분의 경우 공간속도가 증가할수록 촉매활성이 급격하게 떨어지는 것을 확인할 수 있으나 속이 빈 형태의 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>촉매(C39)의 경우 공간속도가 증가함에도 불구하고 활성감소가 그리 크지 않은 것으로 나타났다.

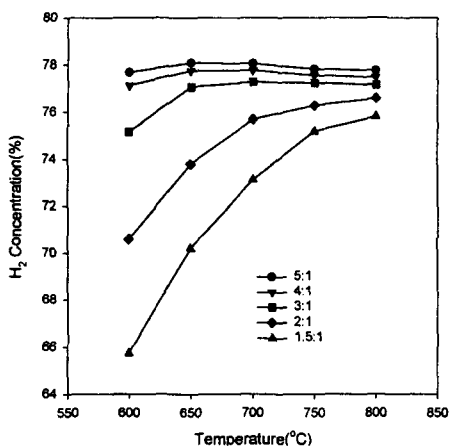


Fig 4. The effects of steam/carbon ratio of reactant on hydrogen concentration over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>(H) catalyst; SV=10,000g<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>, 7g of catalyst.

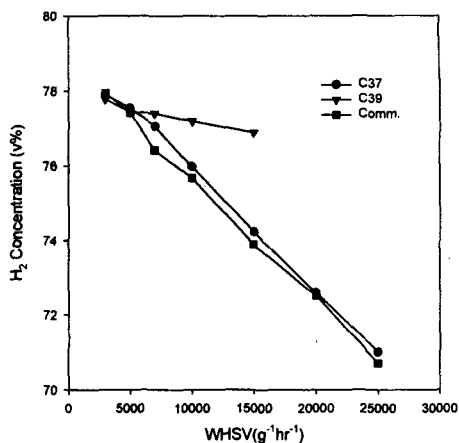


Fig 5. The effects of shape of catalyst on hydrogen concentration over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst at 700 °C, 7g of catalyst.

또한 개질반응기 설계에 있어서 개질반응기의 공간속도가 작으면 작을수록 유리하다는 것을 확인할 수 있으며 문헌에 보고된 것과 같이 개질반응기에 대한 공간속도는 5000g<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>이하로 유지하는 것이 적합하다는 것을 확인해 볼 수 있었다.

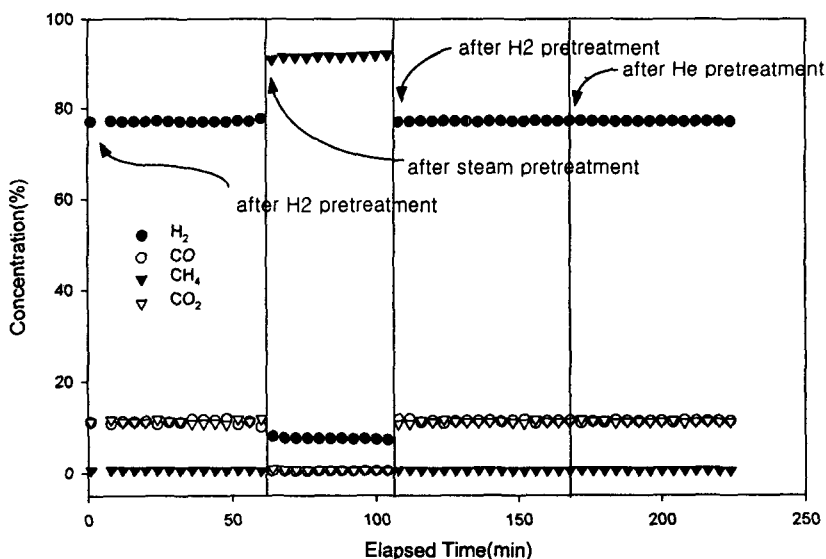


Fig 6. The effects of pretreatment on steam reforming reaction of Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>(H) catalyst at 700 °C; SV=10,000g<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>, 7g of catalyst.

실제 수증기 개질반응 중에 촉매는 다양한 형태의 조건을 경험하게 된다. 이에 대한 영향을 알아보기 위하여 Fig. 6에서와 같이 Ni촉매를 수소, 수증기, 헬륨 등 다양한 조건에서 촉매를 처리한

후 활성을 알아보았다. 처리조건으로 수소 환원처리의 경우 700℃에서 10% 수증기로 2시간 처리하였으며 수증기 처리의 경우 같은 온도에서 수증기/메탄의 비가 3인 조건에서 메탄 대신 헬륨을 흘리면서 처리하였으며 다시 수소환원처리 시의 영향을 보기 위하여서는 이전과 동일한 조건에서 환원처리하였다. 또한 헬륨조건에서는 300 ml/min의 헬륨을 흘리면서 같은 온도에서 2시간 처리하였다. 각각의 처리후 반응조건으로는 온도를 700℃에서 고정하고 수증기/메탄의 비를 3으로 고정하고 공간속도를 10,000g<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>을 유지하여 활성을 측정하였다. 상기의 결과에서 보여주는 것처럼 수증기처리 후 촉매활성은 수소환원처리 후의 활성과 비교하여 급격하게 활성이 감소된 것을 알 수 있다. 이것은 환원된 Ni상에서 개질반응이 일어난다는 사실로부터 고온에서의 수증기에 의하여 개질반응에 활성이 있는 환원된 Ni상이 활성이 없는 NiO상으로 바뀌었기 때문에 활성이 감소한 것으로 사료된다. 그러나 수증기 처리된 촉매를 다시 수소로 환원처리 했을 경우 활성이 원래대로 복원됨을 알 수 있는데 이러한 사실로부터 수증기 처리에 의한 촉매의 활성변화는 가역적이라는 사실을 유추해 볼 수 있다. 반면 비활성 가스조건에서의 열처리과정은 촉매의 활성에 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.

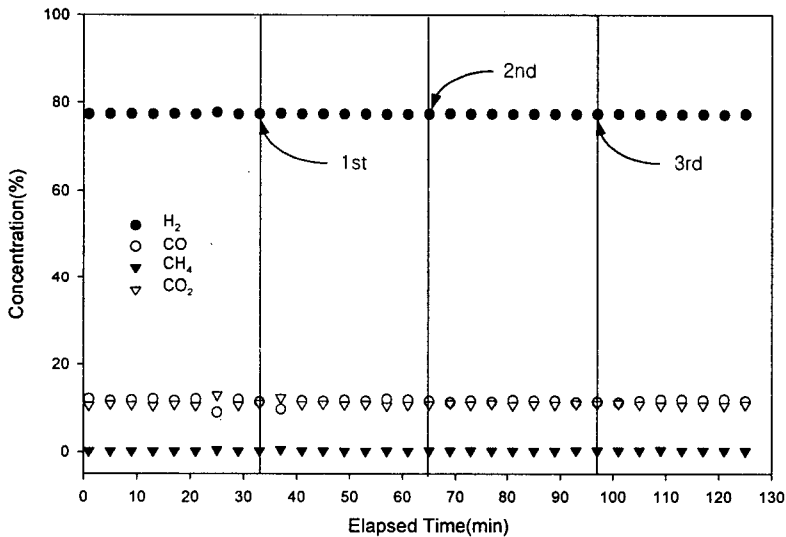


Fig 7. The effects of repetitive steam pretreatment on steam reforming reaction of Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>(H) catalyst at 700℃; SV=10,000g<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>, 7g of catalyst.

이전의 결과로부터 고온에서의 수증기 처리로 인한 촉매의 활성을 감소는 가역적인 것을 알 수 있었으나 반복적인 수증기 처리는 궁극적으로 촉매의 활성을 감소시킬 수 있다. 이를 확인해 보기 위하여 Fig. 7과 같이 촉매의 반복적인 수증기 및 환원처리 후의 활성을 관찰하여 보았다. 반응 조건으로는 수증기/메탄의 비는 동일하게 3으로 하였으며 공간속도는 10,000g<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>으로 하였다. Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>촉매는 반복적인 수증기 처리에도 불구하고 촉매 활성은 변함이 없는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과로부터 개질촉매의 수증기처리는 Ni상의 변화를 가져오지만 가역적이기 때문에 환원처리 과정을 거치면 이전의 활성을 회복한다는 사실을 확인할 수 있었다.

## 결론

본 연구에서는 수증기 개질반응기 설계자료 획득과 개질촉매 전처리방법 및 운전조건 등을 알아보기 위하여 Ni촉매를 이용하여 다양한 조건에서 개질반응 실험을 수행하였다. 실험 결과로부터 수증기 최적 수증기 개질반응활성은 고온으로 갈수록 역수성가스화 반응이 일어나기 때문에

최적 반응온도는 700-750°C의 범위가 적당한 것으로 판단되며 또한 공간속도는 낮을수록 반응에 유리하나 반응기가 커지는 것을 고려하면 4000-5000g<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup> 정도로 유지하는 것이 바람직 할 것으로 사료된다. 반응물 중의 수증기 몰비가 증가할수록 개질반응특성이 좋아지기 때문에 높은 수율의 수소를 얻기 위해서는 과잉의 수증기를 투입해야 할 필요가 있으며 수증기/메탄 비는 4-5정도가 적당할 것으로 판단된다. 또한 개질촉매는 고온 열처리시 특히 산화조건에서는 촉매활성이 감소하게 되므로 900°C 이상으로 촉매를 예열하는 것은 바람직하지 않은 것으로 사료된다. 또한 예열 완료 후 반응물 투입 방법에 있어서 수증기를 먼저 투입시킬 경우 촉매의 활성이 감소되며 이 경우 다시 수소환원처리를 통하여 활성을 회복시킬 수 있지만 반응물인 메탄과 수증기 투입에 있어서 동시에 투입하는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] *Hydrogen & Fuel Cell Letter*, Vol.15, No.9 (2000) 5.
- [2] M.A. Peña, J.P. Gómez and J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A*, 144 (1996) 7.
- [3] J.N. Armor, *Appl. Catal. A*, 176 (1999) 159.
- [4] U.S. Cho, I.J. Jung, Y.S. Oh, Y.S. Baek, *J. of Korea Energy Engineering* Vol.11, No.2, (2000) 144.
- [5] Y.S. Oh, Y.S. Baek, J.E. Yie, Y.I. Mok, *J. of Korea Energy Engineering*, Vol.8. No.1, (1999) 34.
- [6] Y.S. Baek, D.R. Park, Y.S. Oh, *Gas Industry and Technology*, Vol.1, No.1, (1999) 55.
- [7] Y.S. Oh, B.H. Jang, Y.S. Baek, J.E. Yie, Y.I. Mok, *J. of Korea Energy Engineering*, Vol.8, No.2, (1999) 256.