

Production of Hydrogen through Isooctane Autothermal Reforming and Butane Partial Oxidation Reaction

Isooctane의 자열 개질 반응과 Butane 의 부분산화 반응에 의한 수소 생산에 관한 연구

김명래, 우성일

한국과학기술원 생명화학공학과

서론

여러 가지 형태의 연료전지 중 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC)는 이온 전도율이 높은 고분자의 개발과 백금의 함유량이 작은 전극의 개발로 실용화에 근접하고 있으며 자동차 및 소형 휴대 전원용으로

관심이 폭발적으로 증대되고 있다 [1]. 저온에서 작동되는 PEMFC는 그 연료로 수소를 사용하기 때문에 수소를 안전하게 저장하고 안정적으로 연료전지에 공급하는 것은 연료전지 상용화에 있어 가장 중대한 문제로 인식되고 있다[2,3]. 이와같은 안정적인 수소공급을 위해서는 뛰어난 성능을 가진 개질촉매의 개발이 필수적이다. 이를 위해 본 연구에서는 여러 가지 리포밍 촉매들을 제조하고 iso octane과 부탄을 연료로 하여 수소생산 실험을 함으로써 더 좋은 수소생산 촉매 개발에 대해 알아보았다.

실험방법

Al₂O₃에 담지된 10wt% Ni, Co, Fe 촉매를 각각 제조하여 리포밍 반응 실험을 수행하였다. 귀금속인 Ru을 사용하여 1wt% Ru/Al₂O₃ 촉매를 제조하고 비귀금속 촉매와 활성을 비교해 보았으며, iso octane과 butane을 연료로 하여 리포밍 실험을 하였다. Mg의 경우 다른 금속과 1:1 atomic ratio가 되게 첨가해주었다. Iso octane의 경우 Autothermal reaction을 이용하였으며 Butane의 경우 Partial oxidation 반응을 이용하여 test 하였다.

결과 및 고찰

제조된 촉매들에 대해서 iso octane을 연료로 O₂/C ratio는 0.5, H₂O/C는 1.15인 조건에서 autothermal reforming 실험을 수행하였다. Ni, Co, Ru 촉매의 경우 600°C 에서부터 수소가 30% 이상 생산되었고 800°C 까지 비슷한 활성을 유지하였다. Ru 촉매의 경

우 담지량이 다른 촉매들에 비해 1/10 수준이었지만 비슷하거나 더 나은 활성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 Fe 촉매는 20% 이하의 수소 생산량을 보이면서 다른 촉매들에 비해 크게 활성이 떨어지는 모습을 보였다.

귀금속이 아닌 촉매의 경우 hydrocarbon reforming 반응을 거치면서 발생하는 coke 때문에 촉매가 deactivation 되는 일이 발생하며, 이를 방지하기 위해 다른 성분을 첨가하여 촉매활성을 유지, 혹은 향상시키려는 연구가 진행되고 있다[4-8]. 그 중 alkali metal이나 alkali earth metal이 효과가 있는 것으로 보고가 되고 있으며 여기서는 Mg를 첨가한 촉매를 제조하여 첨가전과 활성을 비교해보았다. Ni 촉매의 경우 Mg 첨가 후 600°C 부근의 저온 영역과 700°C 이상의 높은 온도에서 상이한 Mg 첨가 효과를 보였다. Mg 첨가 전에는 600°C에서 약 35%의 수소가 발생하였지만 Mg 첨가 후에는 수소가 발생하지 않았고 650°C부터 수소가 생산되기 시작했다. 반면에 Mg 첨가 전에는 700°C부터 수소 생산량이 감소하기 시작했지만 첨가 후에는 수소 생산량이 고온으로 갈수록 더욱 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. Co 촉매의 경우에는 Mg 첨가 후 수소 생산량이 큰 변화가 없었고 Fe 촉매의 경우 Mg 첨가 효과가 Ni 촉매와 비슷하게 나타났다. 특히 750°C 이상의 고온에서는 Mg 첨가 후 약 3배의 수소가 생산되는 모습을 보였다.

같은 촉매들에 대해 $C_4H_{10}:O_2=1:2$ 인 조건에서 부탄 부분산화 반응실험을 수행해 보았다. Ni, Ru 촉매의 경우 550°C 에서부터 수소가 생산되기 시작하여 온도가 올라갈수록 수소 생산량이 증가하는 모습을 보였다. Co 촉매의 경우 이보다 높은 온도인 600°C 에서부터 수소가 생산되기 시작하였고 650°C에서 생산량이 급격히 증가하여 700°C 부터는 Ni 촉매보다 더 높은 수소 생산량을 보였다. Iso octane의 autothermal 반응매와 같이 Ru 촉매는 적은 양으로도 Ni, Co 촉매와 비슷한 활성을 보였지만 700°C 이상의 고온영역에서는 낮은 GHSV에도 불구하고 이들보다 활성이 떨어지는 것이 관찰되었고 Fe 촉매는 이들 중 가장 낮은 활성을 보였다. Partial oxidation 반응 실험의 경우 온도가 올라갈수록 수소와 CO의 양이 증가하고 CO₂의 양이 줄어드는 경향이 뚜렷이 보였다. Ni 촉매의 경우 Mg 첨가 후 700°C 이하의 온도 영역과 700°C 이상의 높은 온도에서 상이한 Mg 첨가 효과를 보였다. Mg 첨가 후에 700°C 이하의 온도에서 수소가 발생하지 않거나 생산량이 크게 떨어졌고 750°C부터 수소생산량이 크게 증가하여 첨가전보다 더 많은 수소가 생산되기 시작했다. 반면에 Co 촉매의 경우 Mg 첨가 전후로 수소 생산량이 전체적으로 감소한 반면 그 경향에는 크게 변화가 없었다. 이와 같은 결과는 Iso octane의 결과와도 일치하며 Mg 첨가 효과는 촉매 금속 성분과 반응 조건에 따라 크게 변하는 것을 확인할 수 있었다.

결론

휴대용 연료전지에 안정적인 수소공급을 하기 위한 휴대용 연료개질기 개발을 위해 여러 리포밍 촉매들을 제조하고 iso octane과 butane을 연료로 하여 더 좋은 수소생산 촉매 개발을 위한 실험을 수행하였다. 제조된 촉매들에 대해서 iso octane을 연료로 autothermal reforming 실험을 수행한 결과 Ni과 Co를 담지한 촉매가 Fe 촉매보다 월등한 활성을 보였으며 Ru 촉매는 상대적으로 적은 양으로도 이들과 비슷한 활성을 보였다. Mg 첨가 효과는 촉매들에 따라 다른 효과를 보였으며 변화가 없거나 고온에서의 활성은 증가시키는 결과를 보였으나 저온 영역에서의 활성증가에는 효과가 없는 것으로 나타났다. Ni, Co 촉매는 부탄 partial oxidation 반응에서도 좋은 활성을 보였다.

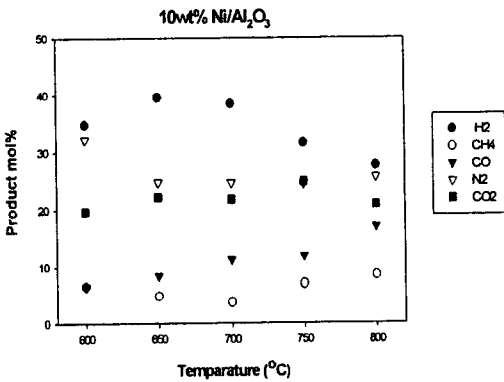


그림 1. Ni/Al₂O₃ Isooctane autothermal reforming 반응결과

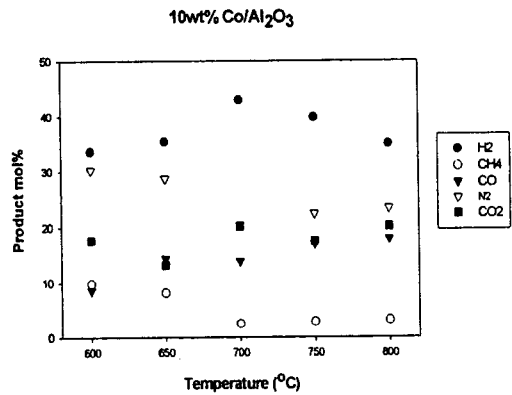


그림 2. Co/Al₂O₃ Isooctane autothermal reforming 반응결과

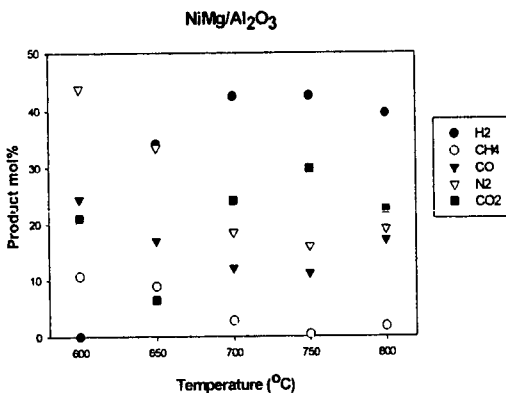


그림 3. NiMg/Al₂O₃ Isooctane autothermal reforming 반응결과

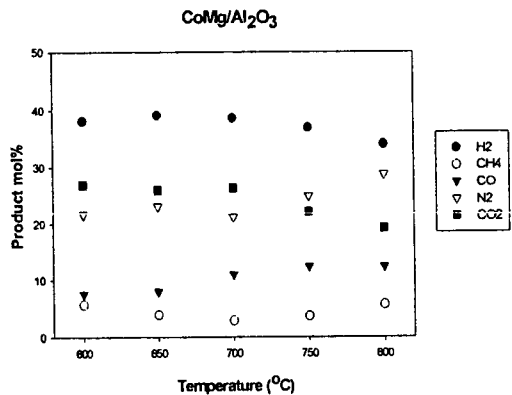


그림 4. CoMg/Al₂O₃ Isooctane autothermal reforming 반응결과

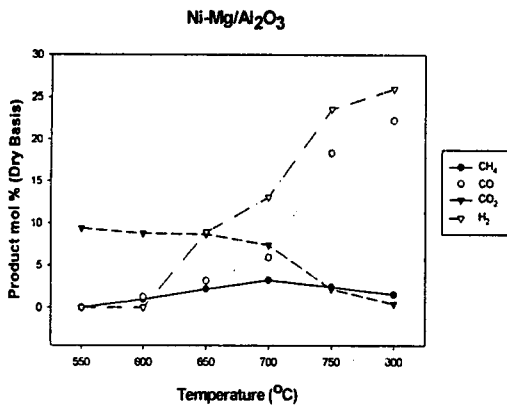


그림 5. NiMg/Al₂O₃ butane partial oxidation reforming 반응결과

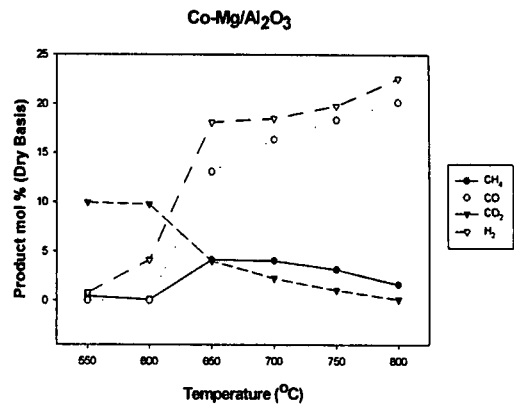


그림 6. CoMg/Al₂O₃ butane partial oxidation reforming 반응결과

Acknowledgements

This research was supported by Center for Ultramicrochemical Process Systems sponsored by KOSEF

참고문헌

1. P. Qiu, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, *Catal. Lett.* 48 (1997) 11.
2. Y.D. Xu, L.W. Lin, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 53.
3. R.Vincenzo, P. Lidia, D.L. Raiaele, L. Massimo, M. Gaetano, *J. Power Sources* 71 (1998) 208.
4. S. Takenaka, H. Ogihara, K. Otsuka, *J. Catal.* 208 (2002) 54.
5. L. Pino, A. Vita, M. Cordaro, V. Recupero, M.S. Hegde, *Appl. Catal. A* 243 (2003) 135.
6. T. Zhu, M. Flytzani, *Appl. Catal. A* 208 (2001) 403.
7. V.A. Tsipouriari, Z. Zang, X.E. Verykios, *J. Catal.* 179 (1998) 283.
8. V.A. Tsipouriari, Z. Zang, X.E. Verykios, *J. Catal.* 179 (1998) 292