

연료전지용 고효율 촉매전이 반응의 일산화탄소 저감

박 헌 · 김성천 · 전영남[†]

조선대학교 환경공학부 · BK21 바이오가스기반 수소생산 사업팀

(2007년 3월 21일 접수, 2007년 4월 23일 채택)

Minimization of Carbon Monoxide in the High Efficient Catalytic Shift for Fuel Cell Applications

Heon Park · Seong-Cheon Kim · Young-Nam Chun[†]

BK21 Team for Hydrogen Production · Department of Environmental Engineering, Chosun University

ABSTRACT : 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 the WGS operation, gas emerges from the reformer is taken through a high temperature shift catalyst to reduce the CO concentration to about 3~4% followed to about 0.5% via a low temperature shift catalyst. The WGS reactor was designed and tested in this study to produce hydrogen-rich gas with CO to less than 0.5%.

Key Words : Fuel Cell, High Temperature Shift, Low Temperature Shift, CO Concentration

요약 : 탄화수소계열의 연료로부터 고순도 수소를 생산하는 것은 연료전지의 효율적인 운전과 밀접하다. 일반적으로 대부분의 탄화수소연료에서 수소를 생산하는 과정은 수소, 일산화탄소, 이산화탄소와 수증기혼합물이 생성되는 개질과정 및 일산화탄소를 저감하는 전이반응과 선택적 산화반응 과정으로 구성되어있다. 전이반응은 일산화탄소를 이산화탄소로 전환하는 동시에 수소가 생성되는 고온전이와 저온전리로 구성된 두 단계의 촉매전환 공정이다. 전이반응은 개질가스를 고온전이 반응에서 일산화탄소를 3~4%까지 낮추며 저온전이 반응에서 0.5%까지 저감한다. 본 연구에서 개질가스 중 일산화탄소를 0.5% 이하로 저감하기 위하여 전이반응기 설계 및 실험을 진행하였다.

주제어 : 연료전지, 고온전이, 저온전이, 일산화탄소 농도

1. 서 론¹⁾

수소는 화학공업과 석유정제공업의 원료로서 주로 사용되고 있으며, 환경규제의 강화 및 화석연료의 고갈에 대한 대안으로서 근래 각광받고 있는 대체에너지 및 연료전지의 원료로 활용이 기대되고 있다. 이에 따른 수소 수요의 증가에 따라 수소제조기술에 대한 각종연구가 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⁾ 자열 개질(Autothermal reforming)⁴⁾ 등의 방법이 있다.

최근 들어서 연료전지 등 수소를 이용하는 신기술들의 상용화가 가시화됨에 따라 소규모의 연속적인 수소 공급 장치에 대한 관심이 집중되고 있다. 이에 따라 앞으로 폭발적으

로 증가할 것으로 예상되는 수소 수요에 대응하기 위해서는 천연가스를 이용하는 현지설치형 수소제조장치 개발이 무엇보다 필요한 시점에 와 있다고 할 수 있다.

가정용 고분자 연료전지 시스템은 상업화에 가장 가까운 소규모 분산 발전 시스템 중 하나이다. 한국에너지기술연구원에서 가정용 고분자 연료전지에 수소를 공급하기 위한 천연가스 수증기 개질시스템의 개발을 진행해 왔다.⁵⁾ 그리고 연료전지용 콤팩트형 천연가스 개질 시스템에 대한 설계 및 연구도 진행하고 있다.⁶⁾

개질가스 전이반응은 화석 연료의 개질반응으로 얻어진 합성가스에서 일산화탄소의 농도를 줄이고 수소의 농도를 증가시키는 반응이다. 특히, 전이반응은 연료전지에 수소를 공급하기 위한 연료 개질기 및 수소 스테이션의 상용화에 핵심기술이다. 최근 들어 수소 이용기술로서 수소연료전지 분야는 물론 여러 산업분야에서 수소에 대한 수요가 증가하기 때문에 개질가스 전이반응은 중요한 화학공정으로 인식되고 있다.⁷⁾

일반적으로 전이 반응은 운전온도가 350~450℃이고 일산화탄소 농도를 3~4%로 저감하는 고온전이 반응과 200~

[†] Corresponding author
E-mail: ynchun@chosun.ac.kr
Tel: 062-230-7156

Fax: 062-230-7156

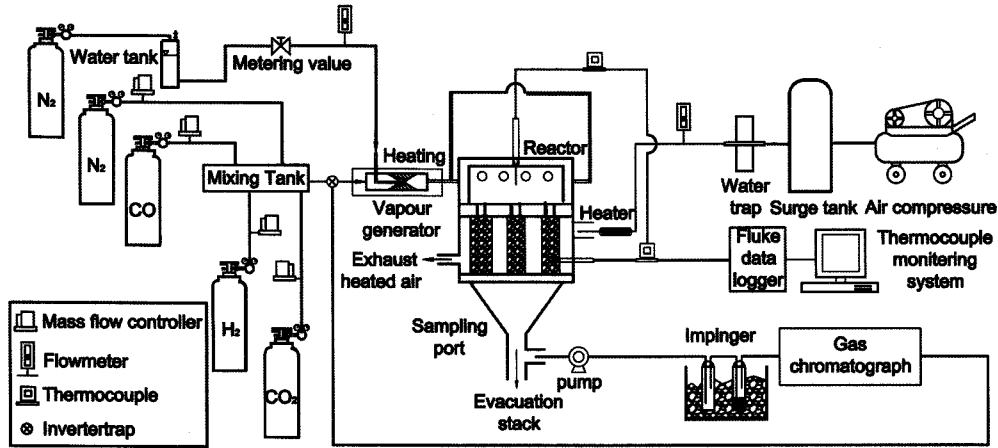


Fig. 1. Schematic diagram of the water gas shift.

250°C에서 운전하고 일산화탄소 농도를 0.5% 이하까지 낮추는 저온전이 반응으로 구성되었다.⁸⁾

현재 전이반응에 대한 Pt-Ni/CeO₂계 전이촉매,⁹⁾ 전이금속 탄화물계 전이촉매¹⁰⁾ 개발에 관한 연구가 진행되고 있다. 그리고 일산화탄소 저감을 위한 전이반응에 특성 연구도 진행하고 있다.¹¹⁾ 하지만 전이반응 운전에 대한 상세한 자료는 부족하여 통합형 개질 시스템을 적용한 전이반응 운전조건과 각 변수의 영향 연구가 필요하다.

현존 개질기 시스템은 원통형관에 통합한 형태로 되어있으며, 촉매에서 개질가스의 체류시간 차이에 따라 온도제어가 어려운 단점이 있다. 일반적으로 수증기 개질 반응은 10~13%¹²⁾의 일산화탄소가 발생하는데, 본 실험은 부분산화에서 생성된 약 20%의 높은 일산화탄소 농도의 저감을 위하여 전이반응 운전특성 연구를 진행하였다.

본 연구에서는 개질 공정에서 배출되는 개질가스 중 일산화탄소 농도를 0.5% 이하로 저감하기 위하여 고온전이와 저온전이 반응기를 설계 및 제작하였다. 고온전이 반응기에서 일산화탄소 농도를 2~4%까지 낮추기 위해 전이반응의 영향인자인 반응온도, 수증기/탄소 비(Steam/Carbon ratio), 개질가스 조성비(H₂/CO ratio), 공간속도(GHSV)변화에 대한 일산화탄소와 수소 농도 변화 실험을 진행하였다. 저온전이 반응에 영향인자인 수증기/탄소 비, 공간속도를 변화시켜 일산화탄소 농도를 0.5% 이하까지 낮추었으며 최적 운전조건을 파악하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험장치

부분산화 개질에서 배출되는 CO의 농도는 일반적으로 약 20%로서 상당히 높은 수준이므로 이를 낮추기 위한 개질가스 전이반응이 필요하다.

Fig. 1은 실험에서 사용한 개질가스 전이반응장치를 나타낸 것으로, 가스 공급라인, 수증기 공급라인, 고온전이 반응기 및 저온전이 반응기, 공기 공급라인, 분석라인으로 구성되어 있다. 가스 공급라인은 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소를 각각의 MFC(Bronkhorst F201AC-FAC-22-V)에서 정밀 유량

제어되어 혼합탱크에서 혼합한 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 혼합기체상태로 반응기내에 주입된다. 고온전이 반응기와 저온전이 반응기는 사각형모양으로 설계하여 촉매의 균일한 온도분포를 위해 이중관형 열교환식으로 제작하였다. 모사가스 균일분포를 위해 세 칸을 구분하여 온도 제어가 용이하였다. 고온전이 반응기에 반응 온도 300~500°C범위에서 사용하는 Fe를 첨가한 촉매(G-3C)를 충전하였다. 저온전이 반응은 195~230°C 범위에서 Cu-Zn를 첨가한 촉매(C18)를 충전하였다. 충전된 촉매는 3×3 mm의 원통형태를 띄고 있다. 반응 온도 조절을 위하여 반응기 내부에 열전대(K-type)를 설치하고 데이터 분석 장치(Fluke Hydra Data Logger)로 온도를 모니터링하였다. 공기 공급라인은 공기 압축기에서 공기탱크에 저장하여 수분을 제거한 후 유량계를 거쳐 히터에서 예열하여 반응기의 이중관에 공급한다. 분석라인은 샘플링 라인과 가스크로마토그래프(SHIMADZU-14B)로 구성되어 있다.

2.2. 실험방법

Table 1은 개질기에서 배출되는 개질 가스를 모사하여 고온전이의 각 변수별 기준조건과 고온전이반응기에서 배출된 배기가스를 모사하여 저온전이의 각 변수별 기준조건을 나타냈다. 고온전이 및 저온전이의 변수별 기준조건에서 실험은 진행하여 최적 운전 조건과 결과를 Table 2에 나타냈다. 여기서 공간속도(GHSV)(h⁻¹)는 배기가스의 체적유량(L/h)과 촉매층의 부피(L) 비이다.

고온전이와 저온전이 반응기에서 배기가스의 채취는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 이루어진다. 채취된 시료 중에 수분은 냉각장치에서 제거하여 건 가스의 상태로 가스 크로마토그래프의 샘플링 루프로 유입되어 분석되었다. 분석은 TCD 검출기를 이용하였으며, 분석 컬럼에서 수소는 Molecular Sieve 5A(80/100 mesh)로 일산화탄소는 Molecular Sieve 13X(80/100 mesh)로 이산화탄소는 HayeSep R(100/120 mesh)을 사용하였다.

Table 1. Experimental conditions of the water gas shift

Conditions	GHSV(h ⁻¹)	H ₂ /CO ratio	Steam/Carbon ratio	Temp.(°C)
Range (HTS)	1200~2400	1~4	1.5~5	300~480
Conditions	GHSV(h ⁻¹)	CO conc.(%)	Steam/Carbon ratio	Temp.(°C)
Range (LTS)	1980~3435	4.0	3.6~11.7	195~230

Table 2. Experimental data for standard condition of the water gas shift

Variable	GHSV (h ⁻¹)	Temp. (°C)	Steam/Carbon ratio	H ₂ conc.	CO conc.	CO conv.
Value (HTS)	1950	400	3.1	39.4%	2.4%	84.4%
Variable	GHSV (h ⁻¹)	Temp. (°C)	Steam/Carbon ratio	H ₂ conc.	CO conc.	CO ₂ conc.
Value (LTS)	1980	195~230	10	43.3%	0.20%	13.0%

3. 결과 및 고찰

개질 가스 중 일산화탄소가 수증기와 반응함으로써 이산화탄소로 전환되는 동시에 수소농도를 증가시키게 된다. 반응은 식 (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 고온전이 및 저온전이 반응을 이용한다. 고온전이 반응은 반응속도를 높이는 것이 주목적이며 저온전이 반응은 높은 전환율을 얻기 위함이다.

본 연구에서는 개질 가스 중에 연료전지의 전극을 피독하는 일산화탄소를 0.5% 이하로 저감시키기 위하여 고온전이 및 저온전이 반응을 각각 실험 진행하여 최적 운전조건을 파악하였다.

3.1. 수증기/탄소 비(Steam/Carbon ratio)

반응식 (1)에서 보면 수증기/탄소 비는 양론적으로 1이다. 그러나 전이반응의 평형을 정반응 방향으로 유도하기 위하여 일반적으로 2.7~9.1 범위가 요구되며 일산화탄소 농도를 4% 이하까지 저감하면 수증기/탄소 비는 최소한 7이상 되어야 한다. 본 실험은 수증기/탄소 비를 조절하여 최적수증기 주입량을 획득하였다.

고온전이 반응기 GHSV은 1,950 h⁻¹이며 H₂:CO:N₂의 비율은 3:2:5이고, 수증기/탄소 비는 1.5~5 범위에서 변화하였다. Fig. 2에서 보면 일산화탄소 농도는 수증기/탄소 비 증가에 따라서 감소되며 수소 농도는 증가한다. 수증기/탄소 비는 1.8 이상이면 반응기 출구에서 일산화탄소 농도를 4% 이

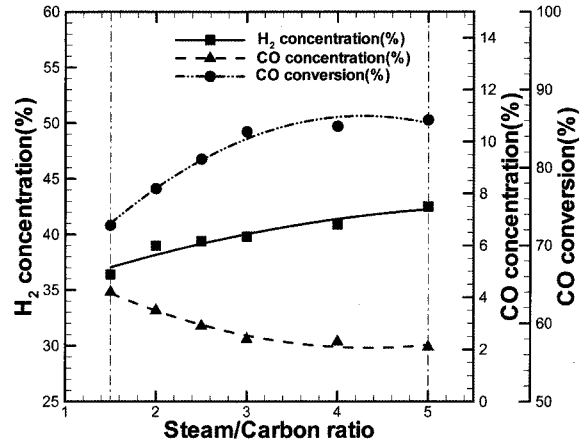


Fig. 2. Composition change as a function of Steam/Carbon ratio in the HTS.

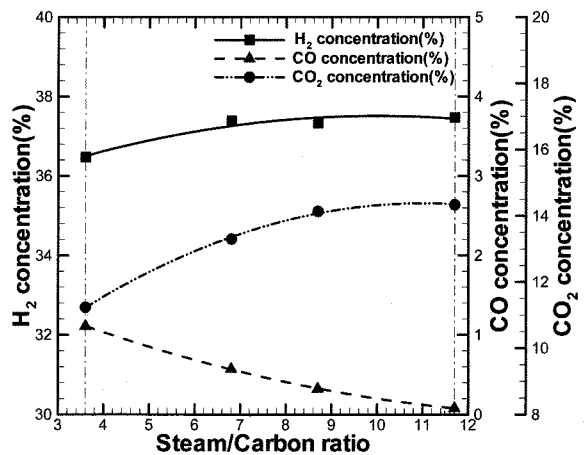


Fig. 3. Composition change as a function of Steam/Carbon ratio in the LTS.

하로 줄일 수 있다. 하지만 수증기/탄소 비가 3 이상부터는 일산화탄소 농도의 변화가 크지 않다. 이 결과는 언급한 수증기/탄소 비가 7일 때와 비교 시 낮은 수증기 주입량에서 높은 일산화탄소 저감효율을 나타냈다. 기화기 부하와 일산화탄소 농도의 저감을 동시에 고려하여 수증기/탄소 비가 3일 때 효율적이었다.

저온전이반응 촉매에서 수증기/탄소 비의 변화에 따른 수소 농도와 일산화탄소 농도 변화는 Fig. 3에 나타났다. 고온전이 반응기에서 배출된 배기가스를 모사하여 공간속도는 1,980 h⁻¹이고, H₂:CO:CO₂:N₂의 비율은 40:4:6:50이고, 수증기/탄소 비는 3.6~11.7 범위에서 변화하였다. 수증기/탄소 비는 7 이상이면 반응기 출구에서 일산화탄소 농도를 0.5%까지 감소하였다. 기화기 부하와 일산화탄소 농도 저감을 고려할때 수증기/탄소 비가 10일 때 가장 높은 효율을 나타냈다.

3.2. 개질가스 조성비(H₂/CO ratio)

H₂/CO 비의 변화에 따른 일산화탄소 농도 저감율은 Fig. 4에 나타내었다. 저온전이 반응의 H₂:CO:CO₂:N₂ 비율은

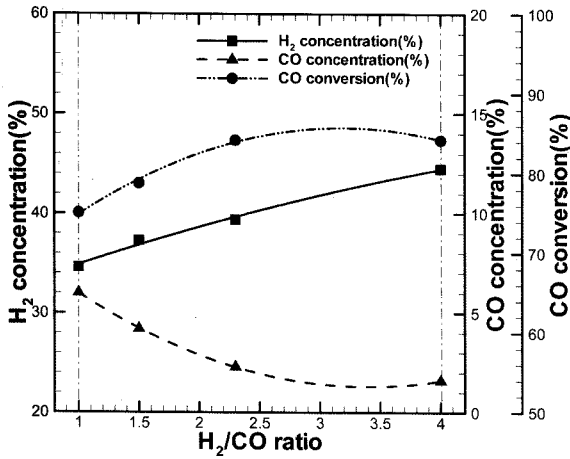


Fig. 4. Effect of H₂/CO ratio in the HTS.

40 : 4 : 6 : 50로 일정하게 유지하였다. 고온전이 반응에서 모사개질가스 GHSV는 1,950 h⁻¹이며, 수증기/탄소 비는 3이고, H₂/CO 비를 1~4 범위로 변화하였다. 일산화탄소 농도는 H₂/CO 비가 증가함에 따라 비례적으로 감소하였으며, 수소 농도는 증가하였다. H₂/CO 비가 1.5 이상 증가하였을 때 일산화탄소농도는 4% 미만의 농도를 나타냈다. 개질가스 중 일산화탄소의 농도가 20% 이상의 경우 수증기 주입량을 증가하면 일산화탄소 농도를 4% 이하로 저감할 수 있다. 본 실험은 용이한 조건에서 상당히 높은 일산화탄소 농도를 저감하는 결과를 나타냈다.

3.3. 반응 온도

고온전이반응 촉매를 300~500℃ 범위에서 운전하여 기초활성을 알아보기 위해 촉매 온도변화에 따른 실험을 수행하였다. 그것은 상용촉매를 컴팩트 시스템에 적용할 경우에 성능을 사전에 예측 판단하기 위한 기초실험 자료를 확보하기 위함이다. 저온전이 반응 촉매의 운전 온도는 195~230℃ 범위로 하였다.

고온전이의 모사개질가스 GHSV은 1,950 h⁻¹이고, 가스조성비는 H₂ : CO : N₂ = 3 : 2 : 5이고, 수증기/탄소 비는 3이다. 고온전이 반응기에 사용한 촉매의 온도가 300~480℃에서 일산화탄소와 수소를 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 전이반응은 흡열반응이기 때문에 일산화탄소 농도는 온도 증가에 따라 감소하여 수소농도는 증가하였다.

하지만 고온전이에서 일산화탄소 농도를 4% 이하로 저감하기 위해 촉매반응온도는 370℃ 이상을 조절해야한다. 이 결과는 문헌자료보다 낮은 온도조건이다. 또한 일산화탄소 농도는 온도에 따라 감소하지만 400℃ 이상부터 변화가 크지 않다. 일산화탄소 농도 저감과 열효율 함께 고려하면 400℃에서 가장 높은 효율을 보인다.

3.4. 공간속도(GHSV)

고온전이와 저온전이 장치를 설계 및 제작하여 반응기 효율을 파악하기 위하여 개질가스 공간속도변화에 따른 일산화탄소

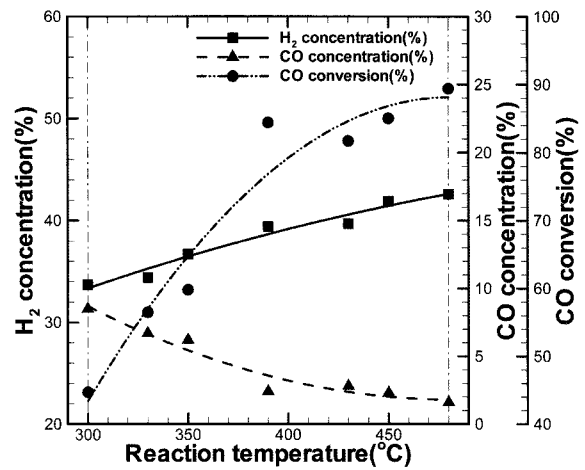


Fig. 5. Equilibrium concentrations for the HTS as a function of reaction temperature.

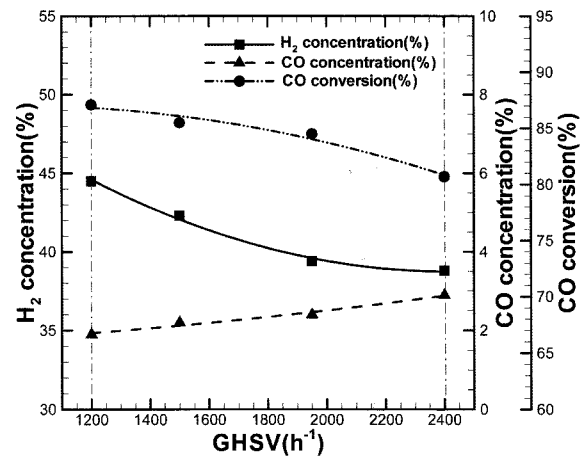


Fig. 6. Composition change as a function of GHSV in the HTS.

화탄소 농도변화 실험을 진행하였다. Fig. 6은 고온전이 반응기에서 개질가스 GHSV를 1,200~2,400 h⁻¹범위에서 변화하여 일산화탄소와 수소농도 결과를 나타냈다. 개질가스 조성비는 H₂ : CO : N₂ = 3 : 2 : 5이고, 수증기/탄소 비는 3이다, 일산화탄소 농도는 GHSV증가에 따라 증가하지만 4% 이하로 유지된다. 그것은 일산화탄소 농도를 4% 이하까지 저감하는 GHSV이면 그 범위는 조절할 수 있다.

저온전이 반응기에서 공간속도 변화에 따른 수소와 일산화탄소 농도결과를 Fig. 7에 나타내었다. 저온전이 반응기의 주입모사가스의 조성은 H₂ : CO : CO₂ : N₂ = 40 : 4 : 6 : 50이고, 온도범위는 195~230℃ 이고, 수증기/탄소 비는 3이며 공간속도는 1,980~3,435 h⁻¹범위이다. 공간속도가 증가함에 따라 일산화탄소 농도는 증가하였다. 그것은 일산화탄소의 공간속도가 증가함에 따라 촉매에서 흡착반응이 감소됨을 알 수 있다. Fig. 7에서 공간속도가 2,300 h⁻¹ 이하이며 일산화탄소 농도가 0.5% 이하로 저감하였다.

본 실험은 동일한 조건에서 상대적으로 높은 공간속도에서 운전하여 효율적으로 일산화탄소를 저감하였다.

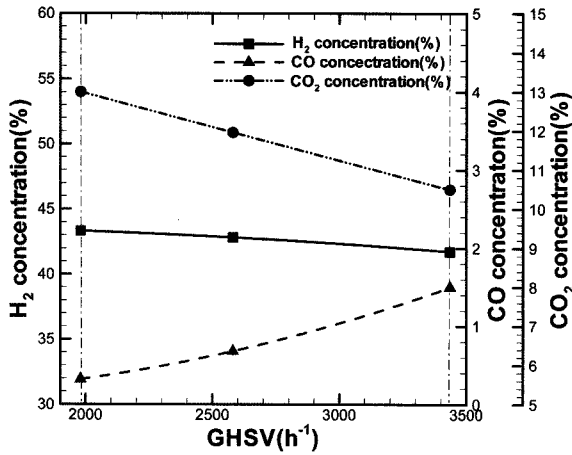


Fig. 7. Composition change as a function of GHSV in the LTS.

4. 결론

본 연구에서 연료전지용 고순도 수소생산을 위하여 개질 가스 중 일산화탄소 농도를 저감하기 위한 고온전이 및 저온 전이 반응기 제작 및 실험을 진행하였다. 본 실험 장치는 온도제어가 용이하여 낮은 수증기/탄소 비, 높은 공간속도에서 일산화탄소를 효율적으로 제거하였다.

천연가스를 부분산화한 개질가스를 모사하여 고온전이 반응에서 일산화탄소 농도를 2~4%로 저감을 위한 최적 운전 조건을 파악하였다. 모사개질가스 조성은 H₂:CO:N₂ 비를 30:20:50, 활성온도는 400℃, 공간속도는 1950 h⁻¹이고, 수증기/탄소 비가 3일 때, 일산화탄소 농도를 2.4%까지 저감하였으며 수소농도는 39.4%까지 증가하였다.

저온전이 반응에서 고온전이의 배기가스를 모사하여 일산화탄소 농도를 0.5%까지 저감을 위한 최적 운전 조건을 파악하였다. 모사배기가스 조성은 H₂:CO:CO₂:N₂ 비를 40:4:6:50, 전이반응 온도는 195~230℃ 범위이며 공간속도는 1,980 h⁻¹이고, 수증기/탄소 비는 10일 때 일산화탄소 농도는 0.2%로 저감하였으며 수소농도는 43.3%까지 증가하였다.

사 사

“이 논문은 2006년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국 과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2006-000-10355-0).”

참고문헌

1. Son, J. E., “Hydrogen & fuel cell technology,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(1), 1~9(2004).
2. Rostrup-Nielsen DJR., “Coking on Ni catalysts for steam reforming of hydrocarbons,” *J. Catal.*, **33**, 184~201(1974).
3. Pasquale, C., Fortunato, M., “Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 55~66(2007).
4. Ayabe, S., Omoto, H., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., Teraoka, Y., “Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts,” *Applied Catal. A*, **241**, 261~269(2003).
5. Yoon, W. L., Park, J. W., Rhee, Y. W., Han, M. W., Jeong, J. H., “Operating characteristics of integrated NG reformer system for 5 kW class PEM fuel cell,” *PWA-HAK KONGHAK*, **41**, 389~396(2003).
6. Zhang, Z. G., Xu, G. W., Chen, X., Honda, K., Yoshida, T., “Process development of hydrogenous gas production for PEFC from biogas,” *Fuel Processing Technology*, **85**, 1213~1229(2004).
7. Moon, D. J., Lee, B. G., “R&D trends and unit processes of hydrogen station,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(3), 331~343(2005).
8. Ryu, J. W., Moon, D. J., Kim, A. N., Lee, S. D., Lee, B. G., Ahn, B. S., Hong, S. I., “A study on the WGS reaction over Pt-Ni based catalyst,” *Applied Chemistry*, **8**(1), 247~250(2004).
9. Moon, D. J., Ryu, J. W., “Molybdenum carbide water gas shift catalyst for fuel cell powered vehicles applications,” *Catal. Lett.*, **92**, 17(2004).
10. Ruettinger, W., Ilinich, O., Farrauto, R. J., “A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications,” *Journal of Power Sources*, **118**, 61~65(2003).
11. 광민호, 전혜정, 홍성창, 이춘성, 차왕석, 이근후, “1.5 kW급 고분자연료전지용 메탄 개질기 특성 연구,” 대한 환경공학회 2004 추계 학술연구발표회 논문집, 전북대학교, pp. 1550~1555(2004).