

2005년 수소 · 연료전지 공동 심포지움

한국에너지기술연구원
이승재

2005년 7월 22일 한국에너지기술연구원에서 개최된 수소 · 연료전지 공동 심포지움의 발표내용 중 수소 생산 기술과 관련된 부분을 정리하여 보았다.

- “고온의 개질기; 염가의 수소 생산기술”, 김현영, WAGATECH.COM

개질 반응의 마지막 단계는 탄소가 물과 반응하여 합성가스를 생성하는 반응으로 이 반응은 1200 °C 에서 급격하게 일어난다. 개질의 내부온도가 1200°C 이상이 되지 않으면, 개질반응은 일어나지 않는다. 모든 탄화물질은 이 온도 이상에서 개질되며, 이 온도 이하에서는 열분해 및 기타 반응이 일어나지만 위와 같은 탄화물질의 개질반응은 일어나지 않는다. 따라서 금속 촉매를 빠르게 코팅하는 free carbon을 처분하여, 촉매를 재생하기 위해서는 1200°C 온도 이상에서 물과 반응시켜야 한다.

개질로의 내벽을 ceramic lining 함으로써 고온에서도 잘 견디도록 하였다. 이 개질기 내에서 합성가스와 수소를 반응시켜 생성되는 2000 °C 이상의 고온 가스로부터 개질기 내부온도를 1200 °C로 유지시킨다. 이때 개질기 내부로 직접 산소가 주입되지 않으므로 폐유기물을 가스화 할 때, 야기될 이차오염물질의 생성을 막을 수 있다. 이와 같이 생성된 합성가스의 일부를 태움으로써 개질에 필요한 열을 얻을 수 있을 것으로 보인다.

- “천연가스 수증기 개질법을 이용한 현장 생산형 수소스테이션 구축 현황”, 서동주, 서유탉, 서용석, 박상호, 윤왕래, 한국에너지기술연구원 수소시스템연구센터; 정진혁, 경북대학교 화학공학과

국내 최초의 천연가스 개질형 수소 스테이션 구축을 위하여 20 Nm³/h 규모의 천연가스 개질 시스템을 설치하고 시운전하였다. 고압 압축 및 저장 시스템과 주입 시스템은 안정성을 고려하여 전체 시스템을 구성하도록 하였고 2005년 8월까지 설치완료를 목표로 하고 있다. 스테이션 인프라 구축과 병행하여 국산화 리포머를 설계 제작하고 성능 시험을 하였다. 개발된 리포머는 수소 기준 23 Nm³/h의 규모에서 운전 시 개질 효율 70% 이상을 달성하였다. 최종적으로 국산화 엔지니어링 설계 패키지 개발을 위하여 리포머 부대 설비의 소형화와 개질 시스템 고효율화를 위한 설계 개선을 지속하고 있다.

- “흡착제를 이용한 LNG/LPG 황화합물의 흡착 제거”, 김형태, 김승문, 전기원, 한국화학연구원; 김진홍, 윤영식, 광병성, SK(주)

제조된 Cu-AC, Cu-BEA 및 Cu/ZnO/Al₂O₃ 흡착제를 사용하여 온도변화에 따른 황화합물에 대한 흡착성능을 평가하였다. Cu/ZnO/Al₂O₃ 흡착제를 사용할 경우, TBM과 THT에 대해 각각 250 °C와 350°C에서 최대 흡착용량을 나타내었다. 특히 TBM에 대한 흡착용량이 28.4 S-wt%로 다른 황화합물에 비해 높은 제거율을 보였다. Cu-AC와 Cu-BEA 흡착제는 저온인 50 °C에서 DMS에 대해 높은 흡착성능을 보였다. 특히 Cu-BEA 흡착제가 DMS 제거에 좋은 것으로 나타났다. Cu/ZnO/Al₂O₃ 흡착제는 고온인 250 °C에서 DMS 제거에 효과적이었다. Cu/ZnO/Al₂O₃ 흡착제의 TBM+THT 혼합가스에 대한 흡착용량은 온도가 증가할수록 증가하였으며, 250 °C에서 최대값을 나타내었다. 또한 TBM 단일 성분에 대한 흡착용량과 비교해 볼 때, 흡착성능이 상당히 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 THT가 TBM 흡착을 방해하기 때문인 것으로 사료되었다.

- “2kW급 고분자연료전지를 위한 통합형 천연가스 개질시스템의 성능 개선”, 서유탉, 서동주, 윤왕래, 한국에너지기술연구원 수소시스템연구센터; 정진혁, 경북대학교 화학공학과

효율향상과 제작의 용이성, 그리고 소형화에 초점을 맞추어 개발된 천연가스 수증기 개질 시스템 prototype-I은 2.0 Nm³/hr의 순수 수소 생산 용량을 가지고 있으며, 수증기 개질기와 수성가스 전이 반응기, 수증기 생성 장치, 그리고 반응열 공급에 필요한 버너 등을 이중 동심원관에 통합한 형태이다. 선택적 산화반응기를 2단으로 설치하여 CO 농도를 10 ppm 이하로 낮추어주었다. 전체 시스템의 열효율은 HHV 기준으로 73%였다. Prototype-I의 운전을 통해 설계개선안을 도출하였으며, 이를 적용해 제작한 prototype-II가 시험 운전 중이다. Prototype-II는 수증기 개질반응기와 수성가스 전이 반응기, 수증기 생성장치 사이의 열교환율을 향상시켜 메탄 전환율은 87%, 열효율은 고위발열량 (HHV) 기준으로 80%까지 향상되었다. 아울러 개선점을 적용한 선택적 산화반응기를 제작하였다. 개질가스와 산소의 혼합을 유도하고, 반응기 온도의 제어를 통해 선택적 산화 반응의 속도와 선택성을 향상시키고자 한다.

- “물/H₂S로부터 수소제조를 위한 고효율 CdS-TiO₂ 복합 광촉매”, 장점석, 지상민, 김현규, 배상원, 손효창, 홍석준, PH Borse, 이재성, 포항공과대학교 환경공학부 및 화학공학과
- 벌크 CdS 광촉매는 고결정성으로 인해 전자의 이동이 효과적으로 이루어졌으며, 이로 인해 낮은 결정성을 가진 CdS 입자에 비해 가시광 조사 하에서 전해질 용액으로부터 높은 광촉매적 활성을 보였다. CdS-TiO₂ 나노-벌크 광촉매는 더 높은 활성을 이끌기 위한 성공적인 전략이었으며, 나노크기 TiO₂ 입자로 둘러싸인 벌크 CdS 입자의 나노-벌크 구조 형성은 벌크 CdS로부터 형성된 광전자가 TiO₂ 나노입자를 향하여 빠르게 확산됨으로써 효과적인 charge 분리를 이끌었다. 그 결과 CdS-TiO₂ 나노-벌크 복합광촉매는 더 높은 광활성을 나타낼 수 있었다.

- “천연가스로부터 **Thermal Plasma** 반응에 의한 이산화탄소 배출없는 수소 및 카본블랙 제조 공정 기술 개발”, 조원일, 이승호, 백영순, 한국가스공사 연구개발원 LNG 기술연구센터

열플라즈마를 이용하여 천연가스로부터 수소 및 카본블랙 생산하는 공정개발을 수행하였다. 본 실험을 통하여 최적 운전조건을 선정하고 향후 온실가스 저감 뿐만 아니라 대량 수소제조 초석을 마련하여 에너지원으로 활용하고자 하며, 고급 카본블랙의 제조로 경제성을 확보하는 설비를 구축하고자 한다. 메탄의 분해온도가 열역학적으로 1050 °C임을 확인할 수 있는 결과를 확보할 수 있었으며, 또한 이는 에너지 효율 측면에서 반응기 설계 및 플라즈마 설계시 매우 중요한 인자가 된다. 본 실험에서 전력 21.5kW에서 수소생산을 위한 에너지 이용효율은 약 70% 이며, 이는 비교적 효율이 우수한 것으로 보여진다. 천연가스로부터 수소를 제조할 경우, 부산물로 제조되는 카본블랙은 본 설비에서 경제성을 향상시키는 중요한 인자이다. 특히 일반 카본블랙의 생산 보다는 특수 카본블랙을 제조하는 것이 더 유리할 것으로 보인다. 본 실험에서 제조된 카본블랙은 매우 잘 발달된 graphite 층이었다.

- “새로운 **Enterobacter asburiae** SNU-1의 혐기발효에 의한 생물학적 수소 생산”, 신종환, 박태현, 서울대학교 화학생물공학부; 김미선, 한국에너지기술연구원 바이오매스연구센터; 심상준, 성균관대학교 화학공학과

가정쓰레기 매립지 토양에서 분리된 *Enterobacter asburiae* SNU-1은 수소생산을 위해 연구되지 않은 종으로써 이전에 연구된 균주들과 비교하여도 전혀 손색없는 균주임이 밝혀졌다. 이 균주는 매우 넓은 영역의 pH(4-7.5)에서도 수소를 생산하며 그 중 pH7에서 가장 높은 수소생산량을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 fermentative bacteria는 initial glucose 농도에 따라 수소생산량과 미생물 생장이 영향을 받는다. *Enterobacter asburiae* SNU-1의 경우 initial glucose 농도가 증가함에 따라 수소생산량이 증가하다가 25 g/l 이상의 glucose 농도에서는 더 이상 증가하지 않는 경향을 나타내었다. 또한, *Enterobacter asburiae* SNU-1은 stationary phase 에서 높은 수소생산을 나타낸다. 이는 수소생산을 위한 대표적인 3가지 pathway 중에서 exponential phase에서 사용되는 pathway 외에 또 다른 pathway가 stationary phase에 사용될 가능성과 발효를 통해 생성된 intermediate product나 end product를 사용하여 수소를 생산할 가능성이 있다. 이는 metabolite 분석과 metabolic flux 분석을 통해 알 수 있을 것이다. 이 밖에 *Enterobacter asburiae* SNU-1은 다양한 종류의 carbon source를 이용할 수 있으며 넓은 영역의 pH에서도 수소생산을 할 수 있는 점으로 보아 폐수처리 공정과 같은 환경분야로의 응용에도 유용한 균주일 것이라 생각된다.

- “**NaBH₄** 용액을 이용한 수소발생의 특성 연구”, 정은하, 양태현, 윤영기, 이원용, 김창수, 한국에너지기술연구원 고분자연료전지 연구단; 정동규, CFTECH

촉매 PtRu/LiCoO₂ 를 이용한 수소발생 장치를 설계하기 위해 여러가지 수소발생 특성을 연구하였다. NaOH 농도가 낮은 경우 pH가 낮아지게 되어 NaBH₄의 자발적인 분해 반응을 촉

진시켜 수소 저장능력을 저하시키는 것으로 나타났다. 반응기의 온도가 상승함에 따라 촉매 활성이 높아지게 되므로 수소발생량이 증가하였다. 촉매 사용량은 일반적으로 증가할수록 수소발생이 증가한, 본 연구에서는 지지체의 크기에 따라서 영향을 받음을 알 수 있었다.

- “**저온 수성가스 전환반응에서의 Pt/CeO₂-ZrO₂ 촉매 연구**”, 고정봉, 김동현, 경북대학교 화학공학과

우수한 수성가스 전환반응의 활성을 보여주는 Pt/CeO₂ 촉매에 Zr을 첨가하였다. 반응물에 수소와 이산화탄소의 첨가 유무와 상관없이 3 wt% Pt/ZrO₂-CeO₂ 촉매들은 3 wt% Pt/ZrO₂나 3 wt% Pt/CeO₂ 촉매보다 우수한 활성을 보였다. Pt/ZrO₂-CeO₂ 촉매는 Pt/ZrO₂나 Pt/CeO₂ 촉매에 비해 Ce와 Zr의 상호작용에 의한 시너지 효과로 Pt area 가 증가하고 담체에 Pt가 잘 분산되어 수성가스 전환반응의 활성을 향상시켰다. 또한 Zr의 첨가는 담체인 ZrO₂-CeO₂의 산소저장능력과 reducibility 를 향상시켜, Pt/ZrO₂-CeO₂ 촉매가 Pt/CeO₂ 촉매보다 많은 PtO₂가 수소에 의해 환원되었다.

- “**고분자전해질 연료전지용 수소생산을 위한 디메틸에테르 개질반응**”, 이상헌, 박승빈, 한국과학기술원 생명화학공학과; 임성대, 박구곤, 유상필, 윤영기, 김창수, 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단

DME 가수분해 촉매로서 γ -Al₂O₃ 와 메탄올 수증기 개질용 촉매로서 Cu/ZnO/Al₂O₃를 사용하여 DME 개질에 의한 수소생산반응을 수행하였으며, 두 촉매를 혼합하여 사용하였을 경우 가장 우수한 수소생산 성능을 보였다. 하지만 Cu/ZnO/Al₂O₃ 의 낮은 열적 안정성으로 인하여 450 °C 이상의 고온에서는 촉매의 성능 저하가 관찰되었다. DME 수증기 개질반응에서 6000 h⁻¹에서 1500 h⁻¹으로 공간속도를 낮추면 100% DME 전환율을 보이는 반응 온도는 450°C 에서 350°C까지 감소된다.

DME 가수분해용 촉매인 γ -Al₂O₃와 메탄올 수증기 개질용 촉매인 Cu/ZnO/Al₂O₃를 마이크로 채널 반응기에 적용하여 DME 개질반응을 관찰한 결과 반응 온도 400 oC에서 DME 전환율이 100%에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. 반응을 통해 생성된 생성물은 H₂, CO, CH₄ 및 CO₂가 각각 75%, 4.68%, 2.63%, 17.69% 였다.

- “**Sodium Borohydride 용액의 수소발생을 위한 고성능 Co 촉매 개발**”, 조근우, 엄광섭, 권혁상, 한국과학기술원 신소재공학과

펄스 도금을 이용하여 제작된 Co 촉매는 알칼리 NaBH₄ 용액의 가수분해반응을 촉진하여 높은 수소발생속도를 가지는 것으로 확인되었다. 펄스 주기 및 최대전류밀도가 증가함에 따라 Co 결정립의 크기는 점차 증가하여, 촉매 표면적이 감소하고 결국 수소발생 속도가 감소하였다. 펄스 도금시간이 증가함에 따라 Co 결정립이 커지고, NaBH₄의 가수분해반응에 참여하지 못하는 Co의 양이 증가하여 수소발생속도가 감소하였다. 최대 전류밀도 0.1 A/cm², 펄스주기 2ms에서 10 s 동안 펄스 도금시, 25 °C 1 wt% NaOH + 10 wt% NaBH₄ 용액에서 2140

ml/min g-catalyst의 높은 수소발생속도를 가지는 것으로 나타났다.

- “**유동층을 이용한 열화학적 물 분해 수소 제조**”, 고강석, 손성렬, 김상돈, 한국과학기술원 생명화학공학과 및 에너지환경 연구센터; 박주식, 황갑진, 한국에너지기술연구원
기포 유동층 반응기에서 물 분해 수소제조 실험은 입자의 유동화가 반응속도를 향상시키는 데 도움이 된다는 것을 확인하였으며, 입자간 sintering 유발을 억제시킴을 알 수 있었다. 또한 Fe₂O₃ 입자를 이용한 기포 유동층 내에서 산화 환원 반응을 통해서 최적의 유동화 속도 및 입자의 층 높이를 확인하였다.

- “**열처리된 혐기성 슬러지를 이용한 생물학적 수소생산을 위한 최적 조건에 대한 연구**”, 김동건, 김동임, 김지성, 이윤지, J. Wongtanet, 상병인, 한국과학기술연구원 수질환경 및 복원 연구센터

오니 슬러지를 지질로 이용한 생물학적 수소생산에서 전처리의 기술은 수소생산력의 증대와 반응속도를 단축시킬 수 있으므로 매우 중요하다. 물리, 화학, 생물학적 전처리 결과 전처리 하지 않은 슬러지의 상등수의 SCODcr 농도에 비해 알칼리 조건의 경우 약 14.6배, 기계적 전처리의 경우 약 11.7배 등으로 증가함으로써 수소 생산 미생물이 이용할 수 있는 효과적인 전처리 방법을 확인하였다.

전처리된 오니 슬러지를 유기원으로 하여 수소 생산 효율을 평가한 결과 완충용액을 첨가한 경우 완충용액을 첨가하지 않은 경우에 비하여 다양한 전처리 조건에서 그리고 높은 수소 생산량을 나타냄으로써 pH 조절에 따른 수소생산이 중요한 변수임을 확인하였다.

또한 초기 pH를 변화하여 실험을 실시한 결과, pH가 기존에 알려진 5.5 보다 는 다소 높은 6과 7에서 높은 수소생산율을 나타내었는데, 이는 혐기성 발효과정에서 생긴 휘발성 지방산과 대사물질의 생성으로 pH가 감소하기 때문이고, 운전시 적정 pH는 약 산성 조건이 최적 조건임을 확인하였다.

Cl⁻ 및 Na⁺ 이온에 대한 영향을 살펴본 결과, 두 경우 모두 농도가 높게 존재할수록 수소생산 효율이 감소함을 확인할 수 있었으며, 특히 20000ppm 이상 존재할 경우에 바이오 가스가 전혀 발생하지 않았고 수소생산도 이루어지지 않았다. 따라서 우리나라 음식물과 같이 소금이 다량 존재하는 경우 염소와 나트륨 이온에 대한 영향을 고려해야 되리라 판단된다.

- “**Chlamydomonas reinhardtii 배양액에서 황성분 재첨가에 의한 연속적인 수소 생산**”, 김준표, 심상준, 성균관대학교 화학공학과; 박태현, 서울대학교 화학공학과; 김미선, 한국에너지기술연구원

황결핍 후 황성분의 재첨가에 의한 수소생산은 세포배양시간을 줄이고 한번에 연속적인 수소생산이 가능하여 매우 획기적인 기술이다. 이때 중요한 요소는 첫째, PSII의 잔여 활성을 위해 재첨가된 황농도의 최적화와 둘째, 황결핍 시간이 길어짐에 따라 수소를 생산해 내는 세포개체수의 유지와 마지막으로 hydrogenase의 활성을 위해 pH의 보정이 중요한 것으로 사

료된다.

- “제조 조건이 Co-B 촉매의 특성과 수소발생 속도에 미치는 영향”, 정성욱, 김성현, 고려대학교 화공생명공학과; 공경용, 연세대학교 화학공학과; 조은애, 남석우, 오인환, 한국과학기술연구원 연료전지연구센터

화학적 환원법을 이용하여 NaBH_4 용액으로부터 수소발생을 위한 Co-B 촉매를 제조하였다. CoB의 XRD 결과는 낮은 소성온도에서 무정형을 나타내었으며, 온도가 상승할수록 결정구조가 나타남을 알 수 있었다. Co-B 촉매는 소성온도 250 °C, 전구체 대비 환원제 비율 1.5 에서 최적의 상태를 나타내었다. 전구체는 CoCl_2 를 사용하였을 시 높은 수소 발생 활성을 나타내었다. Co-B 촉매를 이용하여 귀금속 촉매를 대체할 수 있는 수소발생 시스템을 구성할 수 있을 것으로 사료된다.