

화학적 수소저장 관련 최신 연구동향 (VIII)

- Methylcyclohexane (MCH) -

화학적 수소저장을 위해 소개할 마지막 화합물은 유기하이드라이드 (organic hydride)이다. 수소는 생산 및 저장기술을 비롯하여 대량으로 저장된 수소를 원하는 곳까지 안전하게 이송하는 기술의 개발이 반드시 필요하다. 신재생에너지와 연계되어 생산된 수소를 이용한 대규모 에너지 저장 기술개발이 유럽을 중심으로 이루어지고 있는데, 유럽은 신재생에너지를 이용해 생산된 잉여전력을 이용해 물을 전기분해하여 수소를 생산하고, 이렇게 수소로 저장된 전기에너지를 가스그리드를 이용해 이송하는 power-to-grid (P2G) 방식을 구축하고 있다. 이와 달리, 일본은 해외 가스전으로부터 대량으로 생산된 수소를 유기하이드라이드 중 하나인 톨루엔 (toluene)을 사용하여 액상 메틸시클로헥산 (methylcyclohexane, MCH) 형태로 저장하고, 이를 이용해 원하는 곳까지 이송하는 대형 프로젝트의 진행을 추진하고 있다 (그림 1). 이송된 톨루엔은 필요 시 촉매에 의해 수소를 방출할 수 있다. 이러한 MCH 기반 수송운송 방식의 핵심에는 촉매기술이 있으며, MCH 탈수소화 및 톨루엔의 수소화용 촉매시스템 개발이 요구된다.

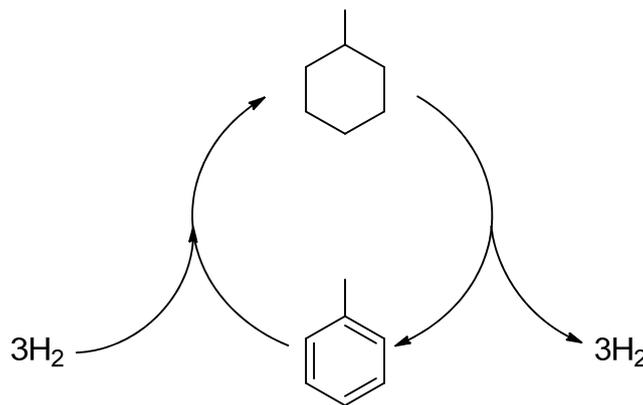


그림 1. Methylcyclohexane (MCH)-Toluene 기반 수소저장 사이클.



MCH의 수소운송체로의 활용은 1975년 Sultan과 Shaw에 의해 제안되었다[1,2]. 상기 MCH의 이론적 무게대비 수소저장밀도는 약 6.1 wt%이며 부피대비 수소저장용량은 47.0 kg/m³으로, 액상 형태로의 저장을 통해 수소부피를 현저히 줄일 수 있다 [2]. 뿐만 아니라, MCH 및 톨루엔은 가솔린 성분이므로 기존의 가솔린 기반 수송 인프라의 활용이 가능하다. 식 1-2에 나타나 있듯이 탈수소화반응은 흡열, 수소화반응은 발열반응이며, MCH-Toluene 사이클은 가역적이고 높은 선택성을 가진다. 이러한 MCH기반 수소저장 사이클을 더욱 효과적으로 이용하기 위해서는 전기생산 시 연료전지로부터 방출되는 폐열을 이용하여 에너지가 요구되는 탈수소화반응에 적용하여야 한다. 이러한 이유로 PEMFC와 같은 저온연료전지보다는 MCFC 및 SOFC와 같은 고온연료전지 기반 발전소와의 연계가 유리하다.

MCH 사이클을 이용한 운송용 응용에도 연구가 진행되어 왔다. 액상 유기하이드라이드는 현존하는 저장탱크, 충전소, 및 운송 시스템과 같은 운송용 인프라 구조에 적용이 용이하며, 이는 다른 수소저장 기술에 비해 우수한 경제적, 기술적, 사회적 장점을 가진다 [2]. 1984년에 Taube와 공동연구자들은 MCH 사이클을 수소차에 적용하였다 [3]. 이 후 상기 사이클을 이용한 수소차의 두번째 원형이 제작되어 실험된 바 있다 [4]. 그러나, 상술한 바와 같이 흡열반응인 MCH의 탈수소화반응을 위한 저온연료전지의 폐열 사용은 용이하지 않으므로 다양한 열원에 대한 연구가 추가적으로 이루어졌다. MCH-Toluene 사이클을 이용한 수소저장, 운송, 이용 시스템은 그림 2에 도식되어 있다.

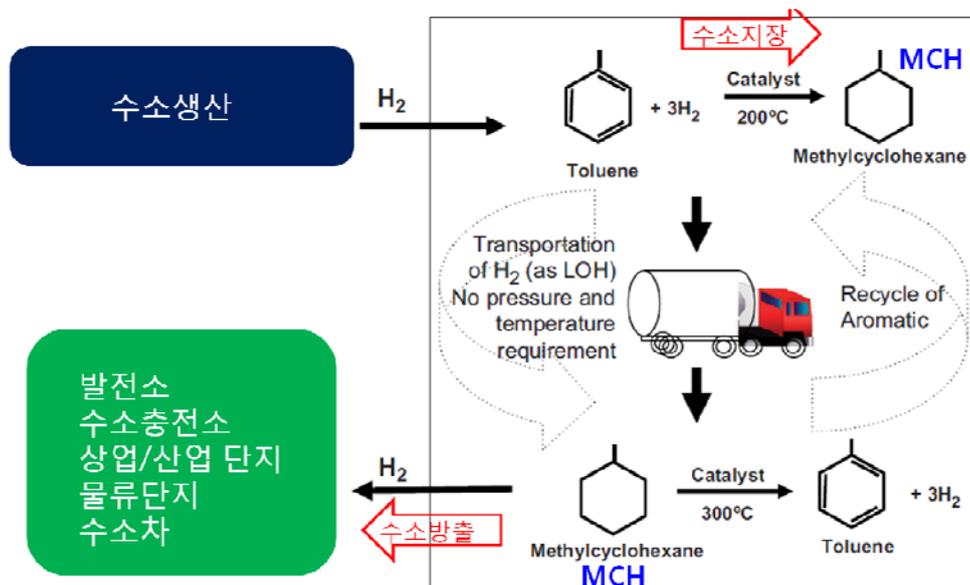


그림 2. MCH 기반 수소저장 및 수소이송 네트워크 [5].

이러한 MCH의 탈수소화반응을 위해 Pt, Pd을 비롯한 다양한 전이금속 촉매가 사용될 수 있다. 특히 많은 연구팀에서 MCH로부터 수소방출이 가능한 촉매로 Pt/Al₂O₃ 및 Pt-Re/Al₂O₃ 기반 촉매시스템을 사용해 왔다. 이들 백금 기반 촉매의 탈수소화반응 메커니즘 및 촉매 비활성화 메커니즘에 대한 연구 동향은 최근 보고된 바 있다 [Ref #2 참조]. 비록 촉매에 의해 MCH의 수소방출반응 속도를 향상시킬 수 있을지라도, 가역적 수소화반응으로 인해, 전체반응은 열역학적 평형에 의존하며, 이러한 이유로 MCH 시스템의 효율을 높이기 위해서는 반응물 중 하나를 제거하는 전략이 요구된다.

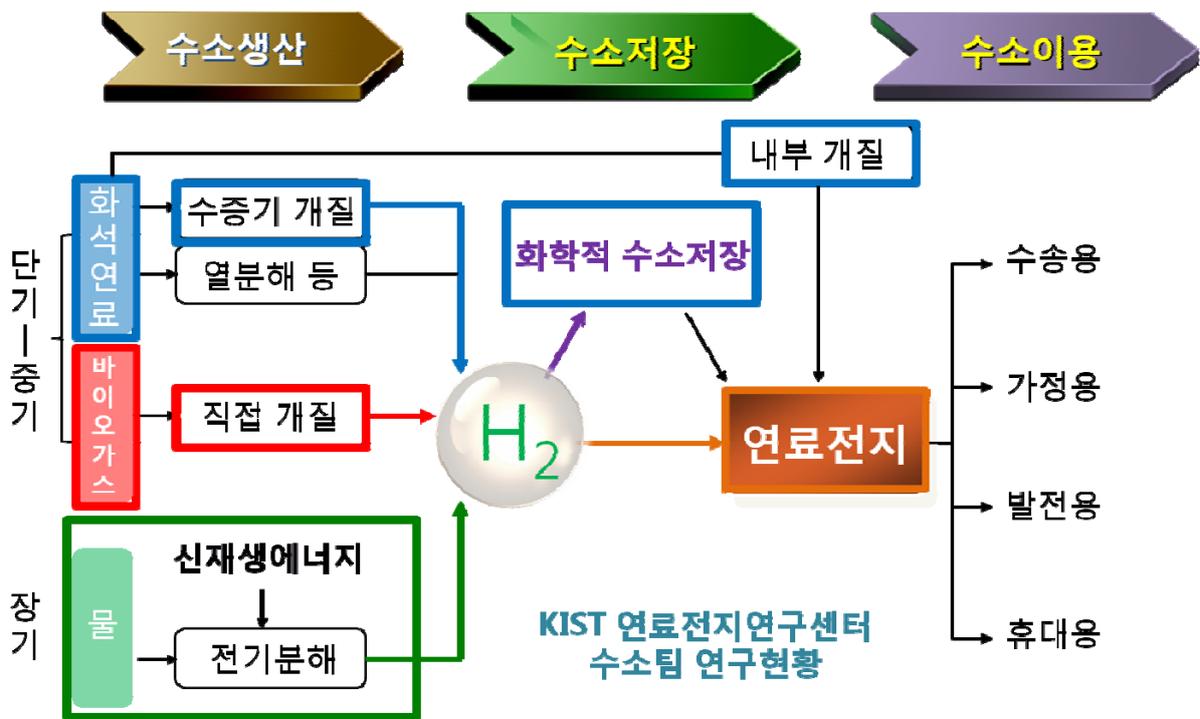


그림 3. KIST 연료전지연구센터의 수소생산, 저장, 이용기술 개발 현황.

지금까지 ammonia borane (AB), hydrazine borane, ammonia, formic acid, 및 methylcyclohexane (MCH)을 포함한 다양한 화학적 수소저장 물질에 관련한 연구동향을 살펴보았다. 요약하면, AB의 경우 현재 미국 DOE를 중심으로 수송용 고체연료로 연구되고 있는 고용량 수소저장물질이며, 폐연료의 재생에 대한 신기술 개발이 요구되고 있다. 기체 ammonia의 경우 가역적 수소저장이 가능할 뿐만 아니라 높은 수소저장용량을 보유하고 있으며, 액화 및 운송이 상대적으로

용이하고, 탈수소화반응 후 질소와 수소만을 생산할 수 있어 최근 수소저장물질로의 가능성을 재평가 받고 있다. 향후 ammonia의 독성 문제가 해결된다면 다양한 연료전지 전원에 적용 가능할 것으로 사료된다. Formic acid의 경우 가역적 수소저장이 가능하고 상온에서 수소방출이 가능하다. 이와 더불어, 다소 낮은 수소저장용량을 가지나 독성이 낮고, 액상 형태로 저장 및 이송이 가능하며, 향후 발전소에서 방출되는 이산화탄소의 수소화 반응을 통해 대용량의 수소를 저장할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 마지막으로 MCH의 경우 Formic acid 보다 높은 수소저장밀도를 보이며, MCH-Toluene 사이클을 통한 가역적 수소저장이 가능하다. 뿐만 아니라, 기존의 가솔린 기반 인프라 구조를 이용할 수 있는 장점을 보유하고 있다.

한국과학기술연구원 (KIST) 연료전지연구센터는 수소경제의 구현을 위해 많은 기여를 해 왔으며, 수소생산, 수소저장, 및 수소이용에 대한 혁신적 기술의 개발에 많은 노력을 경주하고 있다. 다양한 화합물을 이용한 수소저장법, 수소이용의 핵심기술 중 하나인, 연료전지에 적용되기 위해서는 추가적인 기술개발이 필요하다. 미래를 이끌 청정에너지원인 수소를 기반으로 하는 수소경제에 대한 요구가 더욱 가속화되고 있는 현 시점에서, 화학적 수소저장기술은 재생에너지 기반의 수소생산기술 및 국가적 차원의 수소 인프라 구축을 통한 수소이용기술과 더불어 향후 수소에너지경제의 구현 및 국가 에너지안보 확립에 큰 역할을 담당할 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] Sultan, O.; Shaw, H. Technical Report TEC-75/003, 1975; http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=5000657. See ref 2 for more details.
- [2] Alhumaidan, F.; Cresswell, D.; Garforth, A. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 4217-4234.
- [3] Taube, M.; Rippin, D.; Knecht, W.; Hakimifard, D.; Milisavljevic, B.; Gruenenfelder, N. *Int. J. Hydrogen Energy* **1985**, *10(9)*, 595-599.
- [4] Gruenenfelder, N. F.; Schucan, T. H. *Int. J. Hydrogen Energy* **1989**, *14(8)*, 579-586.
- [5] Biniwale, R. B.; Rayalu, S.; Devotta, S.; Ichikawa, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 360-365.