



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

수소 제조를 위한 탄화수소 수증기
개질용 금속 모노리스 촉매 개발



2019년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

강 소 연

공 학 석 사 학 위 논 문

수소 제조를 위한 탄화수소 수증기 개질용 금속 모노리스 촉매 개발

지도교수 홍 성 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2019년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

강 소 연

강소연의 공학석사 학위논문을 인준함.

2019年 2月



위 원 장 공학박사 주 창 식 (인)
위 원 공학박사 임 준 혁 (인)
위 원 공학박사 홍 성 수 (인)

목 차

목 차.....	i
표 목차(List of tables)	iv
그림 목차(List of figures).....	v
Abstract.....	vii
1. 서 론.....	1
2. 이 론.....	4
2.1 수소와 연료전지	4
2.1.1 수소 제조	4
2.1.2 연료전지	6
2.1.3 연료 개질기와 연료전지의 구성	9
2.2 연료 개질 기술	11
2.2.1 수증기 개질(steam reforming).....	13
2.2.2 수성가스전이(water gas shift)	14
2.2.3 선택적 산화(Preferential Oxidation)	15
2.3 촉매	18
2.3.1 모노리스(monolith) 촉매	18

2.3.2 촉매 코팅	21
3. 실험	23
3.1 촉매	23
3.1.1 촉매 분말 제조.....	23
3.1.2 금속 모노리스 촉매 제조.....	25
3.2 실험 장치 및 실험 방법	27
3.3 촉매의 물성 분석.....	32
4. 결과 및 고찰	33
4.1 메탄 수증기 개질 반응.....	33
4.1.1 촉매에 따른 반응	33
4.1.2 온도에 따른 K-3 촉매의 반응	36
4.1.3 기체공간속도에 따른 K-3 촉매의 반응	38
4.2.4 H ₂ O/CH ₄ mole ratio에 따른 K-3 촉매의 반응	40
4.2 프로판 수증기 개질 반응	43
4.2.1 촉매에 따른 프로판 수증기 개질 반응.....	43
4.2.2 온도에 따른 K-3 촉매의 반응	46
4.2.3 기체공간속도에 따른 K-3 촉매의 반응	48

4.2.4 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ mole ratio에 따른 K-3 촉매의 반응.....	50
4.3 수성가스전이 반응	53
4.4 수증기 개질, 수성가스전이, 선택적 산화 연속 반응	56
4.4.1 메탄의 연속 반응	56
4.4.2 프로판의 연속 반응.....	57
4.5 촉매의 물성 분석.....	60
5. 결 론.....	65
6. Reference.....	67



List of Table

Table 1. The requirement for the principal types of fuel cell.	8
Table 2. Operating condition of gas chromatograph.	27
Table 3. Conversion of hydrocarbons (methane, propane), yield of hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide.	28
Table 4. CO concentration after SR, WGS and PrOx reaction.	54



List of Figures

Figure 1. Schematic diagram of hydrogen generation and fuel cell technology.....	5
Figure 2. Schematic diagram of the fuel cell system.....	10
Figure 3. Hydrogen production process for fuel cell.....	16
Figure 4. Photographs of the monolith substrate:.....	18
Figure 5. Schematic diagram of catalyst wash-coating process.....	20
Figure 6. Schematic diagram of monolith catalysts preparation procedure.	24
Figure 7. Schematic diagram of steam reforming reactor.....	26
Figure 8. Catalyst type dependence of CO, CO ₂ , H ₂ yield, CH ₄ conversion.	32
Figure 9. Temperature dependence of CO, CO ₂ , H ₂ yield, CH ₄ conversion over K-3 catalyst.....	34
Figure 10. GHSV dependence of CO, CO ₂ , H ₂ yield, CH ₄ conversion over K-3 catalyst.....	36
Figure 11. H ₂ O/CH ₄ mole ratio dependence of CO, CO ₂ , H ₂ yield, CH ₄ conversion.....	38
Figure 12. Catalyst type dependence of CO, CO ₂ , H ₂ , yield, C ₃ H ₈ conversion.....	41
Figure 13. Temperature dependence of CO, CO ₂ , H ₂ yield, C ₃ H ₈	

conversion over K-3 catalyst.....	43
Figure 14. GHSV dependence of CO, CO ₂ , H ₂ yield, C ₃ H ₈ conversion over K-3 catalyst.	45
Figure 15. H ₂ O/C ₃ H ₈ mole ratio dependence of CO, CO ₂ , H ₂ yield, C ₃ H ₈ conversion over K-3 catalyst.....	47
Figure 16. Temperature dependence of after WGS reaction CO conversion over various catalyst.	50
Figure 17. The concentration of CO, CO ₂ , H ₂ , C _n H _m after the reaction of	53
Figure 18. TEM image of K-3 and K-7 catalyst with dispersed precious metal.	56
Figure 19. TEM-EDS mapping image of dispersed K-3.....	57
Figure 20. TEM-EDS mapping image of dispersed K-7.....	58
Figure 21.catalyst coating layer image of OM and SEM.....	59

Development of Metallic Monolith Catalysts for Hydrocarbon
Steam Reforming to Produce Hydrogen

So Yeon Kang

Department of Chemical engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Conventional catalysts used for hydrocarbon steam reforming for hydrogen production include pellet catalysts in which a catalyst is supported on a ceramic support. Pellet catalyst is suitable for large capacity system because it is easy to manufacture and manage reforming system. However, high pressure losses may limit heat and material delivery, channeling of reaction gas can cause lowering for catalyst utilization rate, and slower response characteristics due to conductivity of low thermal. In order to compensate for the disadvantages of these pellet catalysts, monolith catalyst coated on a

honeycomb type metal substrate was development to apply them to small fuel cells. The metal monolith catalyst is excellent in thermal conductivity and mechanical strength, and has a high degree of freedom in shape, so it is possible to manufacture various reformer types. In addition, since a small amount of catalyst is coated on a monolith, the amount of catalyst used can be reduced to 1/10 or less of the pellet catalyst. In this study, a produced high flow reactor and a three-stage continuous reactor were used to evaluate the performance and characterization of monolith catalysts. The catalytic reaction characteristics of the steam reforming of hydrocarbons and the water gas shift reaction were analyzed according to the changes of main catalyst, support of catalyst, reaction temperature, gas space velocity (GHSV) and steam to carbon ratio. These results are compared to the response characteristics of the pellet catalyst. GC / TCD / FID and GC-MS were used for gas analysis before and after the reaction.

제 1 장 서 론

환경문제의 관심과 함께 신·재생에너지에 대한 연구가 끊임없이 진행되고 있으며, 그 중 수소 에너지가 차세대 에너지원으로 기대되고 있다. 수소 에너지 연구는 수소의 제조, 저장, 이용 등 각 분야에서 이루어지며, 수소 에너지 기술 개발은 온실가스 방출에 의한 지구온난화와 기후변화 대응 정책에 기여할 뿐 아니라 미래의 지속적인 에너지 공급에 대한 가능성을 제 공해 주고 있다. 이에 따라 수소에너지를 기반으로 한 연료전지 및 기타 적용분야에 대한 관심이 증가하였으며, 더불어 연료전지용 수소 생산을 위한 소규모 반응기(small-scale reactor)의 필요성이 대두되고 있다[1].

수소는 산업 원료 공정 후 부산물로 생성되지만, 수소 저장 및 운송의 한계로 인해 소규모 연료전지용 수소 생산에 대한 새로운 공정 설계가 필요하며, 촉매와 개질 반응기에 대한 연구가 진행되고 있다. 수소를 생산하는 연료 개질 기술은 수증기 개질(SR, steam reforming), 선택적 산화(PrOx, Preferential Oxidation), 자열 개질(ATR, autothermal reformer) 등이 있으며, 그 중 수증기 개질 반응의 경우 2012년 미국 전체 수소 생산량의 95%를 차지할 만큼 높은 수소 생산 효율을 가진다[2, 3].

기존의 수증기 개질 반응기에는 알루미나 지지체(alumina support)에 니켈(Ni)이 담지된 펠릿(pellet) 촉매가 사용되어 왔으며, 니켈의 소결 현

상, 탄소 침적에 대한 저항성으로 인해 촉매의 안정성을 확보하고자 소량의 귀금속(Pd, Pt, Rh, Ru)을 첨가한 촉매의 연구도 진행되고 있다[4, 5]. 펠릿 촉매는 작업이 단순하지만 압력강하, 열 및 물질전달 제한, 느린 응답 특성 등의 단점을 가지고 있다. 이에 따라 기존의 수증기 개질 반응기에 사용되어 온 펠릿 촉매의 단점을 보완하고자 모노리스(monolith) 촉매에 대한 연구가 진행되고 있다[6]. 모노리스 촉매는 1970년대 중반부터 자동차 배기가스 제어를 위해 사용되어왔으며, 기체공간속도를 빠르게 유지하면서도 압력 손실을 최소화할 수 있어 휘발성 유기 화합물의 제거나 NO_x의 선택적 환원제거 등 환경 관련 공정에 활용되며, 최근에는 천연 가스 개질 반응기에 적용되고 있다[7].

모노리스 촉매는 긴 다각형이 규칙적으로 배열된 수 백개의 평행한 채널로 구성되어 압력 손실과 채널링(channeling) 등의 단점을 해결할 수 있으며, 촉매를 워시코팅(wash-coating)하여 사용한다. 코팅된 촉매층의 두께는 75-100 μ m 이하로 빠른 응답 특성과 구조적 안정성을 가질 수 있다. 이러한 장점을 가진 모노리스 촉매의 구조체는 세라믹과 금속 형태로 이루어져 있다. 금속 구조체는 Fe-Cr 합금(Fe-Cr alloy), 알루미늄(Al), 스테인리스 강(Stainless steel) 등이 사용되며, 용도에 따라 열전도성과 열팽창계수가 고려된다[8]. 금속 모노리스의 경우 높은 열전도도로 열 반응 특성이 좋으며, 기계적 강도가 우수한 장점을 가진다[9]. 또한 형상 자유도가 크므로 다양한 형상의 개질 반응기 제조가 가능하다.

본 연구에서는 개발된 모노리스 촉매와 펠릿 촉매의 탄화수소(메탄,

프로판) 수증기 개질 반응을 비교해 모노리스 촉매의 우수한 성능을 확인하고자 하였으며, 수증기 개질, 수성가스전이, 일산화탄소의 선택적 산화 반응의 3단 연속 반응을 통해 합성가스의 일산화탄소 농도를 10ppm 이하로 감소시켜 실제 PEMFC를 구동하고자 하였다.



제 2 장 이 론

2. 1 수소와 연료전지

2. 1. 1 수소의 제조

수소(H_2)는 최근 이슈가 되고 있는 온실가스인 이산화탄소를 배출하지 않는 순환형 에너지로 대부분 물(H_2O)과 석탄, 석유 그리고 가스 등 탄화수소(hydrocarbon)의 구성 물질로서 존재하며 수소 자체로는 지구상에 거의 존재하지 않는다. 이에 따라 수소는 탄화수소의 개질 또는 물의 전기분해를 통해 얻어지는 2차원 에너지로 생산되며, 수소를 생산하는 방법은 Figure 1과 같이 화석원료로부터 생산하는 방법과 신·재생에너지로부터 생산하는 방법으로 구분할 수 있다. 태양광, 풍력, 광축매, 바이오 등과 같은 신·재생에너지를 사용하여 수소를 생산하는 것이 이상적이나 낮은 경제성으로 인해 현재는 석유, 천연가스, 석탄 등과 같은 화석원료로부터 수소를 생산한다. 이에 따라, 탄화수소 연료의 수증기 개질 반응을 통하여 수소를 생산하는 것이 일반적이고 천연가스 수증기 개질 반응에 의한 수소 생산이 전체 수소 생산량의 약 50%를 차지한다[10].

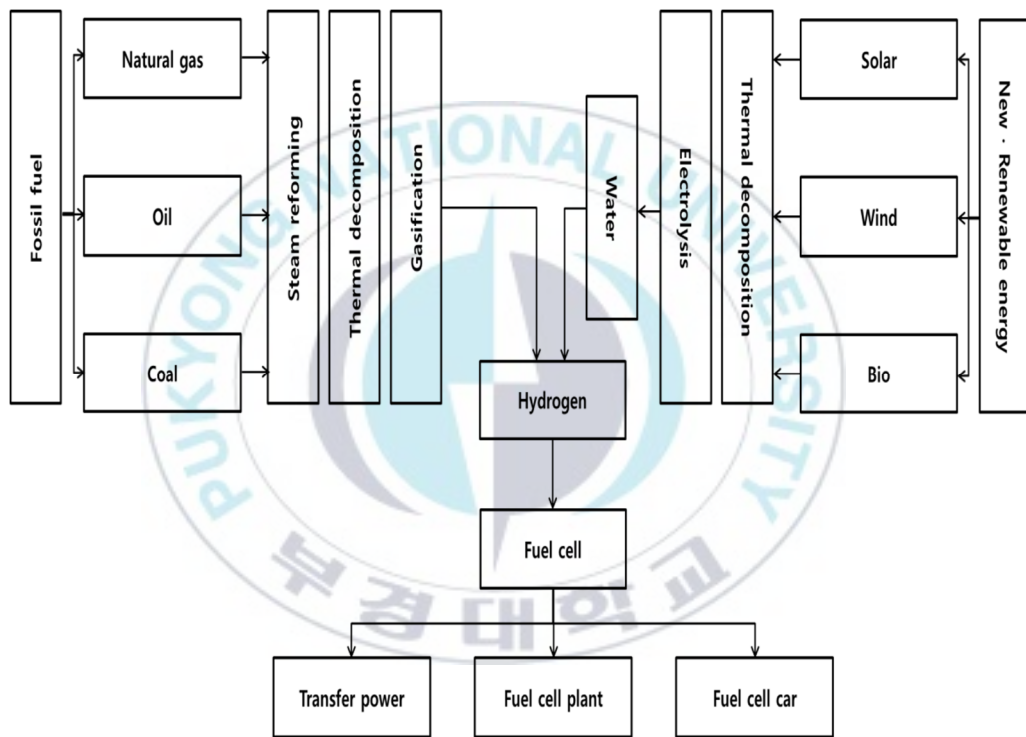


Figure 1. Schematic diagram of hydrogen generation and fuel cell technology.

2. 1. 2 연료전지

연료전지(Fuel cell)는 수소와 산소의 화학반응으로 생기는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 기술이다. 화학반응은 촉매층 내에서 촉매에 의하여 이루어지며 일반적으로 연료가 계속적으로 공급되는 한 지속적으로 발전이 가능하다. 또한, 연료의 연소를 통한 에너지 변환 과정을 거치지 않고 전기를 생산하기 때문에 에너지 손실이 적고, 친환경적이며, 수소가 갖고 있는 화학적 에너지를 직접 전기에너지와 열로 변환시킨다. 따라서 기존의 열기관이 갖고 있는 열역학적인 제한(Carnot 효율)을 받지 않기 때문에 발전 효율은 40-55%로 기존의 발전 장치에 비하여 매우 높으며, 열을 이용하는 열 병합 발전을 채택하는 경우에는 열효율이 80%까지 이르게 된다[11]. 이에 따라, 연료전지는 기존의 화력 발전을 대체할 수 있다는 점에서 많은 관심을 받고 있으며, 분산 전원용 발전소, 열 병합 발전소, 수소자동차와 전기자동차의 동력원으로 소형화와 이동형 연료전지에 대한 연구 및 개발이 진행되고 있다[12].

연료전지는 전해질의 종류에 따라 인산형 연료전지(PAFC, phosphoric acid fuel cell), 고분자 전해질 연료전지(PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell), 알칼라인 연료전지(AFC, alkaline fuel cell), 용융 탄산염 연료전지(MCFC, molten carbonate fuel cell), 고체 산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)로 분류된다. 이 중 고분자 전해질 연료전지는 작동 온도가 낮고 전류 및 출력 밀도가 높다. 또한 낮은 중량 및 소형화, 광범위한 출력으로 응용분야가 다양하다는 장점이 있다[12, 13]. 반면, 저온

(60-80℃)에서 가동하기 때문에 고온에서 작동되는 개질 반응기와 연계하기 어렵다는 문제점이 있으며, 전극 촉매로 백금(Pt)을 사용하기 때문에 반응 후 합성가스 내의 일산화탄소 허용범위가 낮다는 단점이 있다[14].



Table 1. The requirement for the principal types of fuel cell.

Species	Electrolyte	Reaction temperature (°C)	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂ /H ₂ O	S
PAFC	H ₃ PO ₄	~220		Posion (>0.5%)		Diluent	Posion (>50ppm)
PEMFC	Nafion	70~90		Posion (>10ppm)		Diluent	Posion
AFC	KOH solution	60~90		Posion		Posion	Posion
MCFC	Li ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃	~650		Fuel		Diluent	Posion (>0.5ppm)
SOFC	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	~1000		Fuel		Diluent	Posion (>1.0ppm)
DMFC	Nafion	60~120					

2. 1. 3 연료 개질 반응기와 연료전지의 구성

고분자 전해질 연료전지용 수소 제조를 위한 연구가 진행되고 있으며, 연료 개질 반응기(fuel reformer)에서 사용되는 연료 개질 기술은 연료전지 스택 가동에 필수적인 수소 생산 및 공급 시스템 기술이다. Figure 2는 연료전지 시스템 구성도를 나타내며, 연료 개질 장치는 개질 반응기, 수성가스전이 반응기와 선택적 산화 반응기로 구성된다[15]. 개질 반응기의 종류, 작동 조건 및 연료에 따라 수증기 개질 반응 후 생성되는 합성가스의 일산화탄소 농도는 3-10%이고, 수성가스전이 반응을 통해 일산화탄소가 수소 및 이산화탄소(CO_2)로 전환된다. 연속적인 두 공정을 통하여 40-75%의 수소, 0.5-1%의 일산화탄소, 15-25%의 이산화탄소, 15-30% 등을 함유하는 합성가스가 생성된다[12]. 0.5-1%의 일산화탄소는 선택적 산화 공정을 통해 고분자 전해질 연료전지에 고농도의 수소를 공급하기 허용범위로 알려진 10ppm 이하로 감소시켜야 한다.

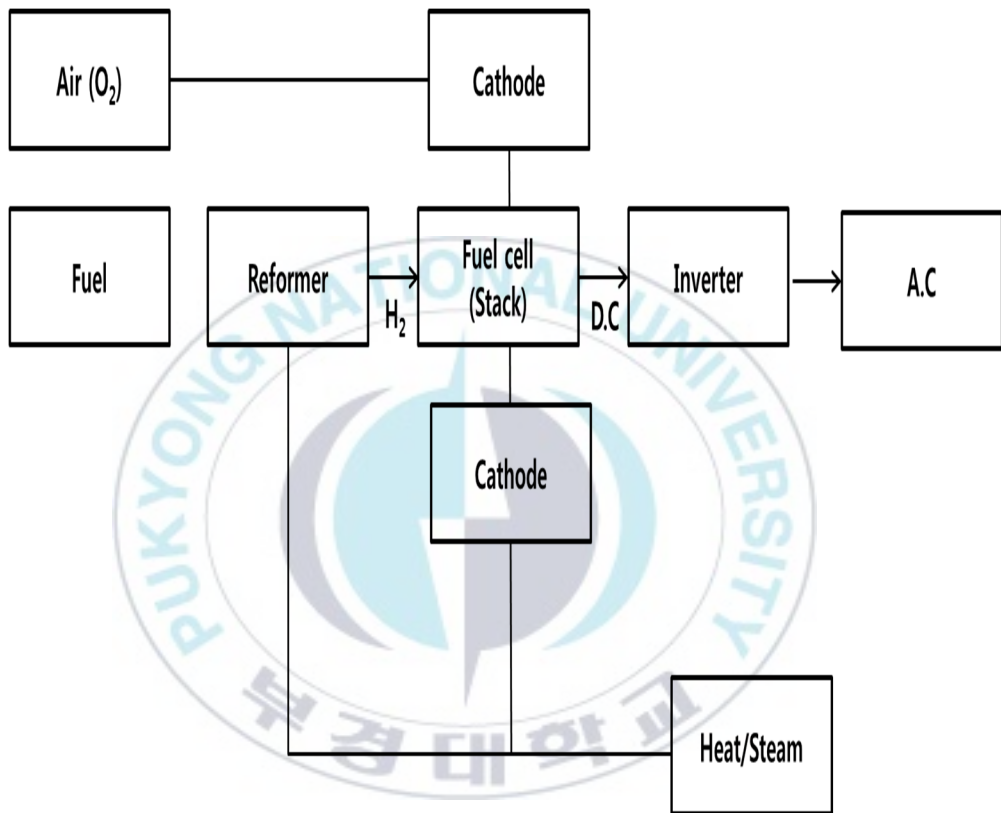
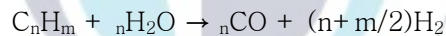


Figure 2. Schematic diagram of the fuel cell system.

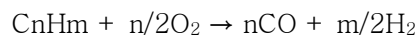
2.2 연료 개질 기술

연료 개질 기술은 용도에 따라 높은 농도의 수소를 생산하며 장시간 가동이 가능한 수증기 개질(steam reforming), 부분 산화 개질(partial oxidation reforming), 수소 농도가 낮지만 초기 시동 및 부하 변동에 따른 응답성이 좋은 자열 개질 기술이 있으며, 기타 개질 기술로 이산화탄소 개질(CO₂ reforming), 플라즈마 개질(plasma reforming) 등이 있다. 개질 반응은 연료전지의 종류, 시스템의 수요와 양, 열 관리 전략에 따라 결정된다.

수증기 개질 반응은 탄화수소와 물을 반응시켜 수소를 생산하는 방식으로 가장 높은 수소 수율을 얻을 수 있으며, 미국 수소 생산의 95%를 차지할 만큼 경제성이 입증되었다[3].



부분 산화 반응은 탄화수소와 산소를 반응시켜 연료의 부분 산화를 유도하는 반응이다. 약한 발열 반응이지만 반응성이 우수하여 빠른 시동 특성을 보이며, 외부 열원이 불필요하여 개질 반응기의 크기를 줄일 수 있으나 촉매 열화로 온도 제어가 어렵다는 단점이 있다[16].



자열 개질 반응은 수증기 개질 반응과 부분 산화 반응의 조합으로 부분 산화 반응에서 생성된 열을 흡열 반응인 수증기 개질 반응에 공급하여 수소를 생산하는 것으로 온도 제어가 어려운 부분 산화 반응보다

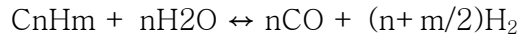
높은 시스템 효율을 제공한다[17].

이산화탄소 개질 반응은 메탄과 이산화탄소를 고온에서 반응시켜 수소와 일산화탄소를 얻는 강한 흡열 반응이며, 온실가스의 주범인 이산화탄소를 반응물로 쓴다는 장점을 가지고 있지만 강한 흡열 반응으로 외부로부터 많은 열이 필요하다는 점과 탄소 침적에 의하여 촉매가 비활성화 된다는 단점을 가지고 있다[18].

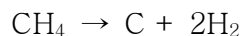


2. 2. 1 수증기 개질(SR, Steam Reforming)

수증기 개질(steam reforming)은 탄화수소와 수증기를 열이나 촉매의 작용에 의하여 탄화수소의 구조를 변화시켜 수소를 생산하는 공정이며, 1몰 당 수소 수율이 높은 합성가스이다.



수증기 개질 반응의 부산물로 일산화탄소가 생성되며, 강한 흡열 반응으로 지속적인 열에너지를 필요로 해 열역학적으로 고온 및 저압 조건에서 정반응의 진행이 유리하다. 탄화수소 수증기 개질 반응 후 합성가스의 수소 농도 75-79%, 이산화탄소 농도 10-12%, 일산화탄소 농도는 13-15%를 가지며, 일산화탄소의 농도를 10ppm 이하로 감소하기 위해 수성가스전이 반응 및 선택적 산화 반응을 하기도 한다. 수성가스전이 반응의 경우 단독적으로 진행되나, 수증기 개질 반응의 부반응으로 나타나기도 한다. 탄화수소 수증기 개질 반응 식은 H_2O/C_nH_m 의 몰 비에 의해서 결정되며, 메탄 수증기 개질 반응의 경우, 양론적으로 필요한 H_2O/CH_4 의 몰 비는 1이지만 이와 같은 반응조건에서 탄소 침적이 발생한다. 이는 열역학적으로 예측할 수 있는 메탄의 분해 또는 일산화탄소의 불균형(Boudouard reaction)에 의한 것으로 알려져 있다[19].



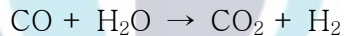
수증기 개질 촉매로는 니켈이 널리 사용되고 있으며, 니켈 촉매에 비해 우수한 반응을 나타내고 탄소 침적이 적어 수증기 개질 반응에 대한 촉

매 성능을 개선하는 귀금속 촉매에 대한 연구가 진행되고 있다[4, 20].

문헌에 따르면, 귀금속 촉매는 메탄[21-24], 프로판[25-27]의 수증기 개질 반응에 대한 촉매로서 광범위하게 연구되어 왔으며, 귀금속 촉매가 탄소 침적을 억제하는 이유는 귀금속 촉매의 낮은 탄소 용해도 때문이다 [5]. 또한 귀금속 촉매는 첨가량이 낮은 경우에도, 촉매 활성의 촉진 및 탄소 침적 억제에 효과적이다[28]. 그러나 귀금속(Pd, Pt, Rh, Ru)의 대규모 사용은 상대적으로 높은 비용으로 인해 상용화에 어려움이 있다.

2. 2. 2 수성가스전이(WGS, water gas shift)

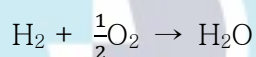
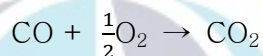
수성가스전이(water gas shift)반응은 수증기 개질 반응 후 7~12%인 일산화탄소 농도를 낮추고 수소 생산을 위한 공정이며 발열반응이다.



수성가스전이 반응은 평형상수가 온도 증가에 따라 감소하게 되므로 ($k=4.099 \times 10^4$, 300°C 또는 2.359×10^2 , 200°C) 저온 반응이 유리하다[11, 29]. 수성가스전이 반응은 Fe-Cr 산화물 촉매를 사용하여 $350\text{--}450^\circ\text{C}$ 에서 일산화탄소의 농도를 3-5% 감소시키는 고온 수성가스전이 반응과 Cu-ZnO 촉매를 사용하여 $190\text{--}250^\circ\text{C}$ 에서 저온 수성가스전이 반응으로 구성되며, 촉매양과 반응 단계에 따라 일산화탄소의 농도를 0.3-1%로 감소시킬 수 있다. 고온전이반응은 반응 속도 증가이고, 저온전이반응은 높은 일산화탄소의 전환율을 얻기 위함이다[18, 30, 31].

2. 2. 3 선택적 산화 (PrOx, Preferential Oxidation)

수성가스전이 반응 후 생성되는 약 0.5~1.0%의 일산화탄소를 고분자 전해질 연료전지에 주입할 경우 연료전지의 음극에 사용되는 백금 전극 촉매에 강하게 흡착하고 피독 시킴으로써 스택 성능이 저하된다. 이에 따라 고분자 전해질 연료전지에 허용되는 것으로 알려진 10ppm 이하로 일산화탄소를 제거해야 하며, 제거 방법은 일산화탄소의 선택적 산화, 촉매 메탄화, Pd 막 분리 등이 연구되고 있다[12]. 이 중 일산화탄소의 선택적 산화 반응은 일산화탄소와 산소를 반응시켜 제거하는 방법으로 과도한 수소 소비 없이 일산화탄소를 줄일 수 있는 경제적인 방법이다.



선택적 산화 반응은 산소가 일산화탄소와 반응하는 동시에 수소와 반응하는 부반응이 일어나게 되므로 일산화탄소의 선택성이 높은 촉매가 요구되며, 선택성이 낮을수록 산소/일산화탄소의 비율이 높아야 한다. 선택적 산화 반응의 온도는 100~200℃이며[32], 사용되는 촉매로는 귀금속과 금속산화물로 나뉘어진다. 그 중 값은 비싸지만 일산화탄소의 선택성 및 촉매 반응이 좋은 귀금속 촉매의 연구가 활발하게 진행되고 있다[33, 34].

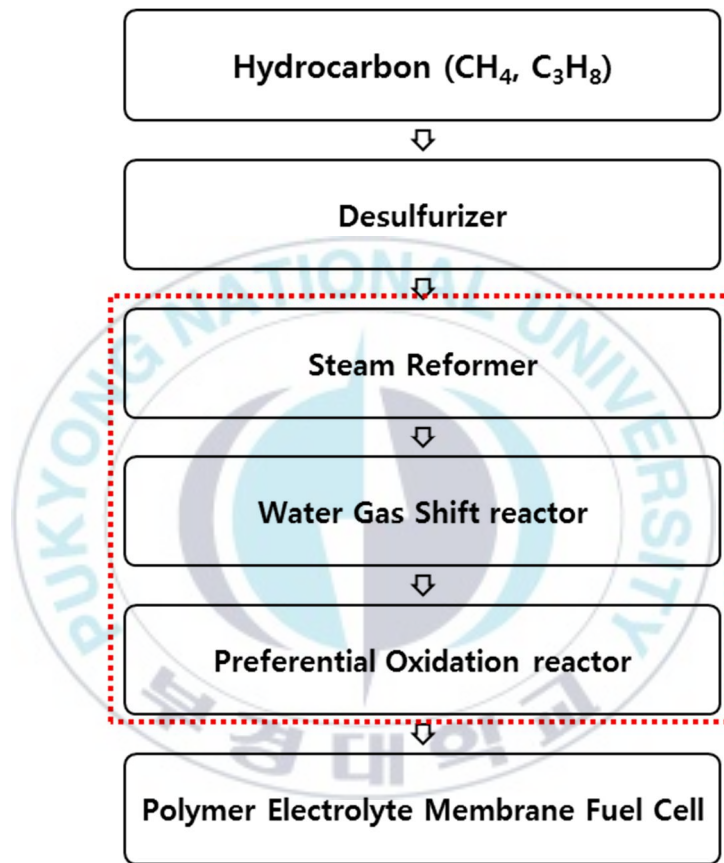
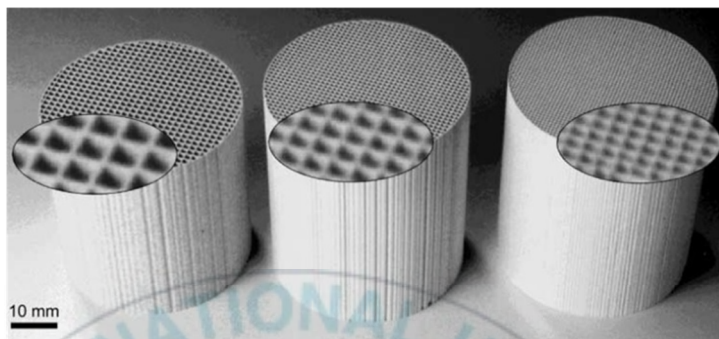


Figure 3. Hydrogen production process for fuel cell.

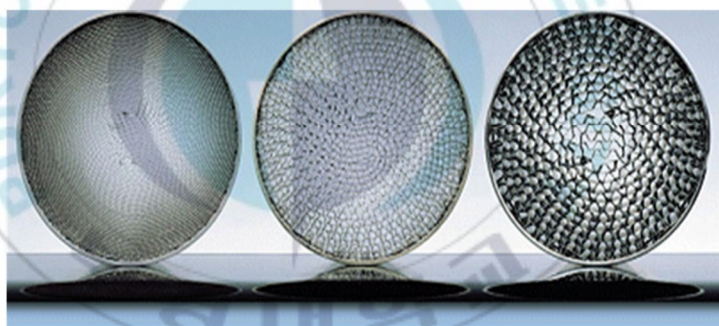
2. 3 촉매

2. 3. 1 모노리스(monolith) 촉매

기존 수증기 개질 반응에 사용되어 온 펠릿 촉매는 압력 강하 (pressure drop), 열 및 물질 전달 제한, 느린 응답 특성 등 여러 가지 문제점들을 가지고 있다. 이러한 펠릿 촉매의 단점을 보완하고자 모노리스 촉매의 개발이 이루어졌다. 모노리스 촉매의 경우 단위 체적당 높은 표면적으로 적은 양의 촉매를 반응에 참여시킴으로써 촉매의 활용성을 높이고, 생성된 채널로 인한 낮은 압력 강하, 뛰어난 내마멸성 등 여러 가지 장점을 가지고 있다. 모노리스 촉매는 세라믹과 금속 형태로 나누어지며, 세라믹 형태의 모노리스 구조체의 경우 낮은 열팽창 계수를 갖는 $2\text{MgO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}$ 로 구성되어[9] 열 충격에 강하며, 워시코팅에 적합한 다공성 및 다각형 모양의 평행한 수 백개의 채널 분포 및 1450°C 의 용점으로 우수한 내화성을 가지는 장점이 있다[10]. 하지만 세라믹 형태로 구성되어 있기 때문에 기계적 충격에 약하며, 낮은 열전도성으로 열 교환이 필요한 분야에 적용하기 어렵다는 문제점이 있다. 반면, 금속형태의 모노리스의 경우 낮은 압력 강하와 채널링 발생이 감소하여 열 및 물질 전달이 우수하다. 또한 세라믹에 비해 기계적 충격에 강하며 우수한 열전도성을 가진다는 장점이 있고, 형상 자유도가 커 다양한 형태의 개질 반응기 제작이 가능하다.



(a)



(b)

Figure 4. Photographs of the monolith substrate:

(a) Ceramic substrate; (b) Metallic substrate.

2. 3. 2 촉매 코팅

촉매 코팅은 스프레이 코팅(spray coating), 딥코팅(dip coating), 워시 코팅(wash-coating) 등의 습식 코팅법이 있다[35, 36]. 본 연구에서는 워시 코팅법을 사용했으며, 균일한 코팅량을 얻기 위해 자체 제작한 코팅 장비를 사용하였다. 워시 코팅은 코팅 용액인 촉매 슬러리를 제조하여, 촉매 슬러리에 모노리스 구조체를 담지 시킨다. 담지된 모노리스 구조체는 내부 벽면에 촉매가 코팅되며, 표면에 남아 있는 슬러리를 air로 제거하는 방법이다. Air로 표면의 촉매를 제거할 때 내부 벽면에 코팅된 촉매가 함께 제거되지 않도록 주의하며, 건조 및 소성 단계를 통해 모노리스 촉매가 제작된다[37].

코팅에 사용되는 촉매 슬러리는 촉매의 성질, 용매의 성질 및 슬러리의 pH, 점도, 제타 전위 등을 고려하여 제조한다[6]. 특히, 촉매의 성질 중 입자크기는 코팅의 접착력과 관계가 있으며, 입자 크기가 작을수록 접착력이 우수하다[38].

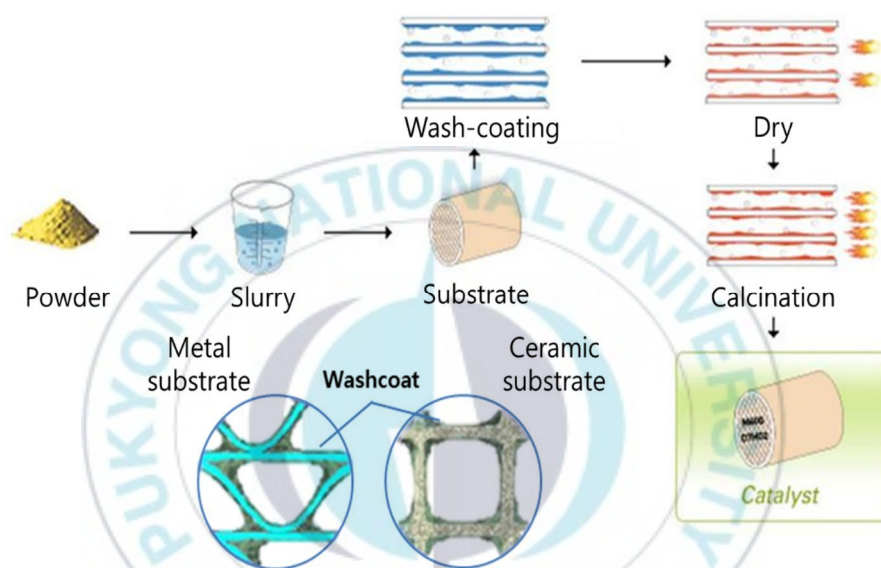


Figure 5. Schematic diagram of catalyst wash-coating process.

제 3 장 실 험

3. 1 촉매

3. 1. 1 촉매 분말 제조

본 연구에서는 수증기 개질 반응, 수성가스전이 반응에 대해 각각의 촉매를 제조하였다. 수증기 개질 반응의 촉매는 상용 촉매인 3mm의 구형의 Ru/Alumina 펠릿 촉매와 함침법(incipient wetness)으로 합성한 백금족 원소(PGM, platinum group metals)가 담지된 촉매를 코팅하여 모노리스형의 K-1, K-2, K-3, K-4, K-5를 제조하였다. 제조된 모노리스형 촉매는 내열성과 넓은 표면적을 얻을 수 있는 La[39]이 함유된 γ -Alumina (MI386, solvay)[40, 41]와 내구성이 우수하며 동일한 조건하에서 Ni계 촉매보다 우수한 성능을 가진 백금족 원소의 nitrate계와 amine계 (SNS inc.)의 용액을 원하는 조성비에 따라 증류수에 혼합하였다. 이 혼합물을 진공증발기(evaporator)를 사용하여 상온에서 30분간 혼합 후 90°C에서 혼합하며 수분을 증발시켰다. 합성 촉매의 잔여 수분 제거를 위해 순환 건조기에서 24시간 건조 후 300 μ m sieve로 촉매 입자 크기를 조절하고 500°C에서 2시간 소성하여 제조하였다.

수성가스전이 반응은 상용 촉매인 원기동형의 LTS (low temperature

shift), HTS (high temperature shift) 펠릿 촉매와 공침법(co-precipitation)으로 합성한 Cu-Zn-Alumina가 코팅된 K-6, 함침법으로 합성한 백금족 원소가 담지되어 코팅된 모노리스 촉매 K-7을 사용하였다. K-6 촉매는 Na_2CO_3 (99.0%, Samchun), $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-aldrich), $\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma-aldrich), $\text{Al}_2\text{N}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-aldrich)을 각각 증류수에 용해 후 혼합해 80°C에서 24시간 교반한다. 교반된 혼합물은 수세 및 건조과정 후 400°C에서 3시간 소성하였다. K-7 촉매는 ZrO_2 가 함유된 ceria(Solvay)_[42]와 amine계의 백금족 원소 용액을 원하는 조성비에 따라 증류수에 혼합한다. 이 혼합물을 진공증발기를 사용하여 상온에서 30분간 혼합 후 90°C에서 혼합하며 수분을 증발시킨다. 합성 촉매의 잔여 수분 제거를 위해 순환 건조기에서 24시간 건조 후 300 μm sieve로 촉매 입자 크기를 조절하고 500°C에서 2시간 소성하였다.

3. 1. 2 금속 모노리스 촉매 제조

본 연구에 사용된 금속 모노리스 구조체는 Fe-Cr 합금으로 구성된 물결무늬와 평평한 형태의 금속판을 겹친 벌집 형태로 지름이 2.54cm, 높이가 2.54cm인 원통형이다.

제작된 금속 모노리스 구조체에 촉매를 코팅하기 위해 합성된 촉매와 증류수를 혼합하여 슬러리(slurry)로 제조한 후, 평균 입도를 $1\sim5\mu\text{m}$ 로 균일하게 제조하기 위해 24시간 동안 볼 밀링(ball-milling)을 진행하고, 바인더를 첨가해 접착력을 증가시켜 금속 모노리스 구조체에 위시코팅하였다. 위시코팅은 촉매의 균일한 코팅량을 얻기 위해 자체 제작한 코팅 장비를 통해 진공 탱크에서 발생하는 진공으로 밸브를 열어 순간적으로 공기와 함께 촉매 슬러리를 흡수한다. 1~3회 코팅과 건조 과정을 반복하여 금속 모노리스 구조체의 무게 대비 원하는 촉매의 무게로 코팅하고 120°C에서 6시간 건조 후 500°C에서 2시간 동안 소성하였다.

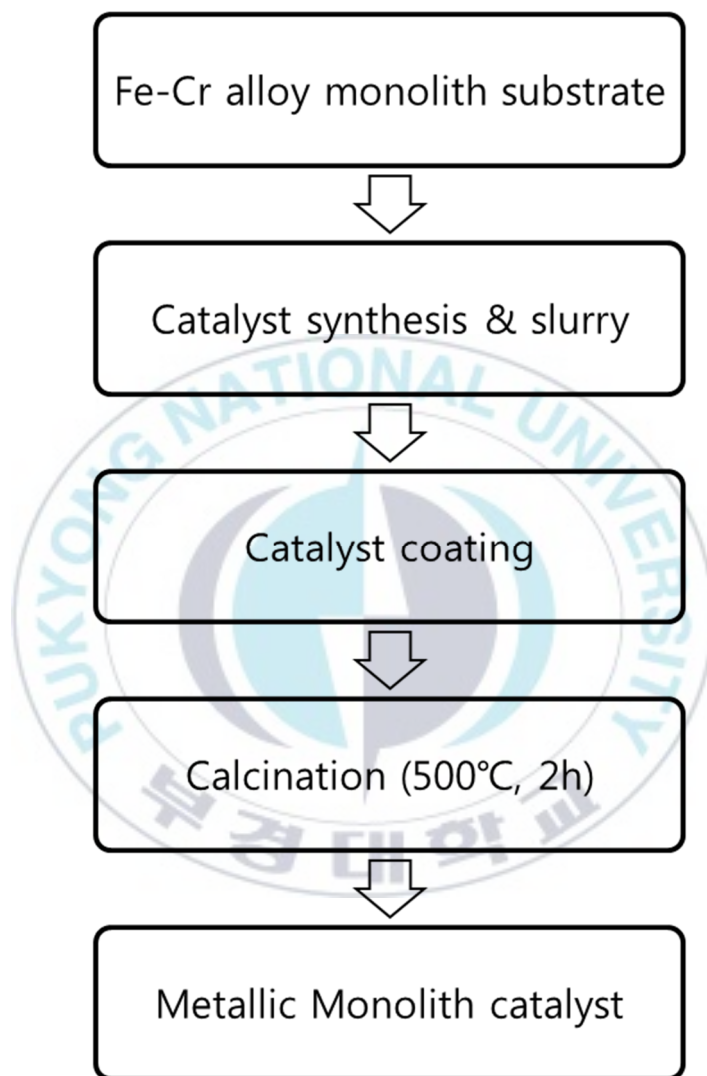


Figure 6. Schematic diagram of monolith catalysts preparation procedure.

3. 2 실험 장치 및 실험 방법

본 연구에서는 백금족 원소가 담지되어 코팅된 모노리스 촉매로 탄화수소(메탄, 프로판)의 수증기 개질, 수성가스전이 반응과 수증기 개질, 수성가스전이, 일산화탄소의 선택적 산화 반응의 3단 연속 반응을 확인하였다. 이에 따른 개질 반응 장치는 반응 가스를 공급하는 공급 부분, 반응이 일어나는 촉매 반응기 부분, 반응 후 생성된 가스를 분석하는 부분으로 구성되어 있으며, 사용된 개질 반응의 시스템은 개략도 Figure 7에 나타내었다.

주입 가스는 질량 유량계(mass flow meter, Brooks)를 통해 유량을 제어하여 반응기로 유입되고, H_2O 는 액체 펌프(HPLC, 영린기기)를 통해 온도가 $200^{\circ}C$ 로 설정된 반응기의 예열장치를 통과하여 수증기 형태로 반응기에 주입한다. 반응기는 전기로 내부에 고정되어 반응 온도의 제어가 가능하며, 반응기 내의 촉매 상부와 하부에 열전대(thermocouple)를 설치하여 온도를 확인한다.

촉매는 반응 전 질소(N_2)와 수소(H_2)를 흘려주면서 $700^{\circ}C$ 에서 2시간 환원을 하였다. 공기와의 접촉으로 촉매가 산화되면 정확한 촉매 반응성을 확인하기 어렵기 때문이다. 반응 전후의 가스 조성은 가스크로마토그래피 장치(GC/TCD/FID, YL 6500GC, 영린기기)를 이용하여 Table 2의 조건으로 분석하였다. 측정된 유량과 반응 생성물의 조성을 이용하여 탄화수소(메탄, 프로판)의 전환율, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 수율을 계산하여 Table 3에 정의하였다.

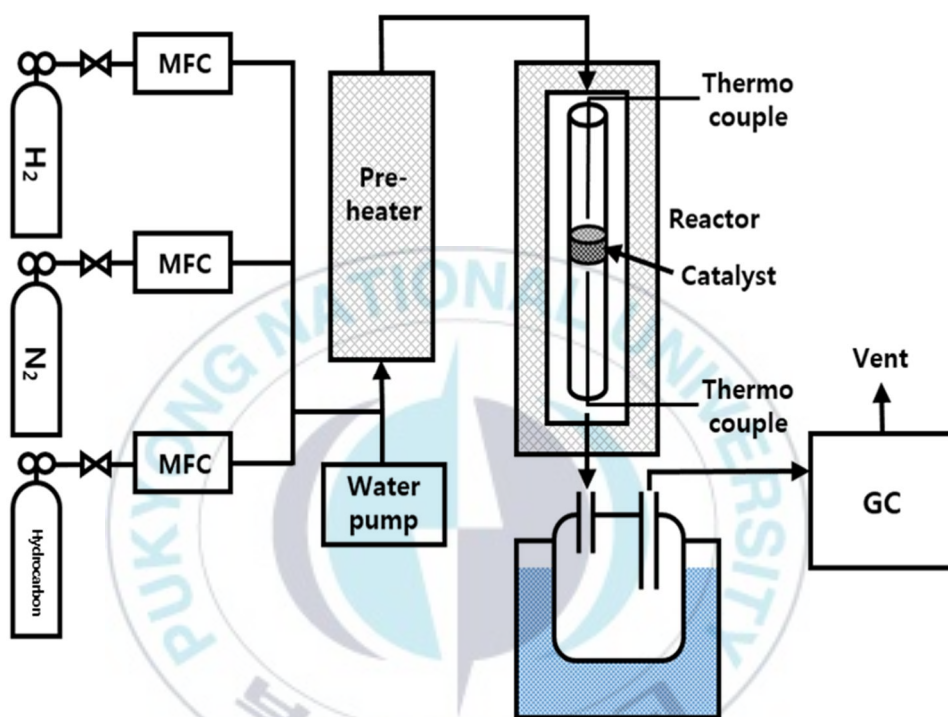


Figure 7. Schematic diagram of steam reforming reactor.

Table 2. Operating condition of gas chromatograph.

Content	Operating Condition	
Detector	TCD	FID
Columns	porapak N, molecular sieve 13X	
Carrier gas	N ₂ balance	
Carrier gas flow rate (ml/min)	15	
Oven temperature (°C)	40	
Injector temperature (°C)	150	
Detector temperature (°C)	150	200

Table 3. Conversion of hydrocarbons (methane, propane), yield of hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide.

	CH ₄	C ₃ H ₈
Conversion	$1 - \frac{F_{\text{CH}_4,\text{out}}}{F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100$	$\frac{F_{\text{CO}_2,\text{out}}}{F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100$
H ₂ yield	$\frac{F_{\text{H}_2,\text{out}}}{2 \times F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100$	$\frac{F_{\text{H}_2}}{10 \times F_{\text{C}_3\text{H}_8,\text{in}}} \times 100$
CO yield	$\frac{F_{\text{CO},\text{out}}}{F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100$	$\frac{F_{\text{H}_2}}{10 \times F_{\text{C}_3\text{H}_8,\text{in}}} \times 100$
CO ₂ yield	$\frac{F_{\text{CO}_2,\text{out}}}{F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100$	$\frac{F_{\text{CO}_2,\text{out}}}{3 \times F_{\text{C}_3\text{H}_8,\text{in}}} \times 100$

3.3 촉매의 물성 분석

기존의 수증기 개질 및 수성가스전이 반응 상용 촉매인 Ru/Alumina, LTS, HTS 촉매와 비교 평가를 위해 제조된 수증기 개질 반응 촉매 K-3와 수성가스전이 반응 촉매 K-7의 특성 분석을 실시하였다.

제조된 촉매 분말 표면의 결정 상태, 입자 분포 및 분산도를 살펴보기 위해 투과 전자 현미경(transmission electron microscope, JEM 2100F, JEOL)을 측정하였으며, 코팅된 금속 모노리스 촉매의 단면 및 코팅층 확인을 위해 광학 및 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, JSM-6610LV, JEOL)을 측정하였다.



제 4 장 결 과 및 고 찰

4. 1 메탄의 수증기 개질 반응

4. 1. 1 촉매에 따른 반응

본 연구는 사용된 펠릿 촉매인 Ru/Alumina와 백금족 원소가 담지되어 코팅된 금속 모노리스 K-1, K-2, K-3 촉매로 메탄 수증기 개질 반응을 수행하였다. 촉매를 반응기에 설치한 후 650°C, 기체공간속도 2,500h⁻¹, H₂O/CH₄ 몰 비가 3인 조건으로 촉매의 반응 결과를 확인하였다. 이 때 메탄의 전환율 및 수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 수율은 위의 실험 장치 및 실험 방법과 같이 정의하였으며, 수소 수율이 최대 200%인 이유는 전체 반응식에서 반응물의 메탄 수소 원자 4개로 생성물의 수소 원자가 8개 생성되기 때문이다.

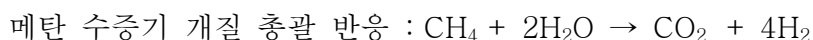
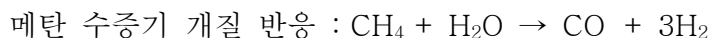


Figure 8에서 K-1, K-2, K-3의 촉매는 펠릿 촉매인 Ru/alumina와 비교해 메탄 전환율 및 수소 수율에서 비슷한 성능을 나타낸다. 반면, 펠릿

촉매인 Ru/alumina 보다 촉매량을 약 1/10~1/20 감소시켜 워시코팅하여, 촉매 코팅 대비 매우 우수한 메탄 전환율 및 수소 생산 수율을 확인할 수 있다. 그 중 K-3 촉매는 펠릿 촉매인 Ru/alumina 보다 낮은 일산화탄소 수율을 가지므로 고분자 전해질 연료전지(PEMFC) 적용에 유리할 것으로 보인다.

따라서 본 연구에서 촉매에 따른 반응 후의 합성가스 농도에서 펠릿 촉매인 Ru/alumina의 반응과 비교하였을 때, 수소 농도의 차이가 없고, 일산화탄소의 수율이 낮은 K-3 촉매를 선정하여 온도, 기체공간속도, H_2O/CH_4 의 물 비의 조건을 변경하여 실험을 진행하였다.



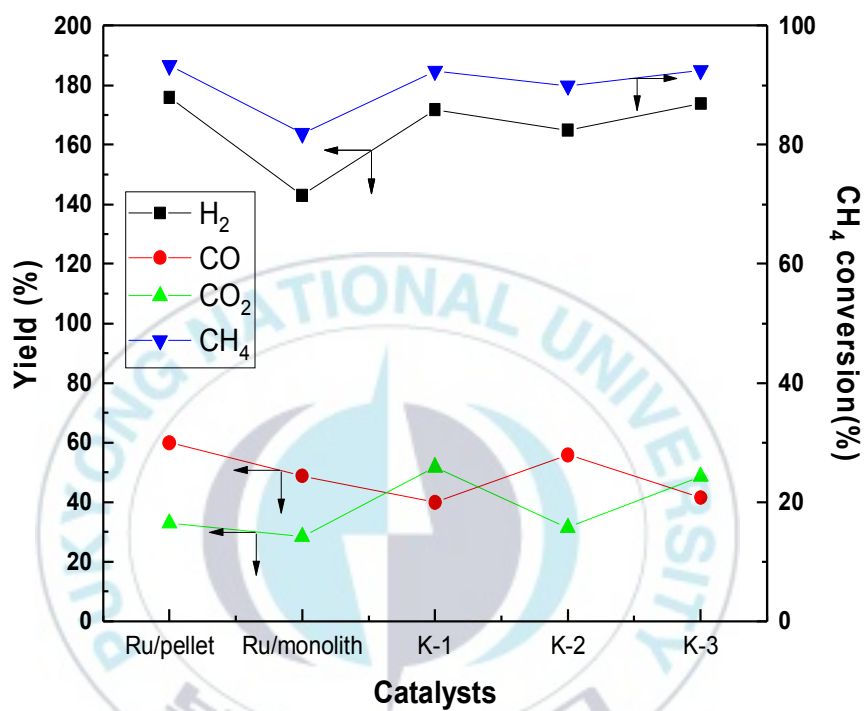


Figure 8. Catalyst type dependence of CO, CO₂, H₂ yield, CH₄ conversion.

4. 1. 2 온도에 따른 K-3 촉매의 반응

Figure 9는 K-3 촉매의 반응 온도를 500°C, 550°C, 600°C, 650°C로 변경하면서, 기체공간속도 2500h^{-1} , $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 의 몰 비가 3일 때 메탄 전환율 및 수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 수율을 나타낸 것이다. 550°C 일 때, 84.0%로 낮게 나타났으며, 온도가 증가할수록 메탄 전환율이 증가한다. 반면, 높은 온도에서 메탄 전환율이 증가할수록 일산화탄소의 수율도 증가하기 때문에 수증기 개질 반응 후 일산화탄소 제거의 문제점이 발생하여 고분자 전해질 연료전지를 가동하기 위해 생성되는 수소로 적합하지 않다. 따라서 본 연구에서는 메탄 수증기 개질 반응에 대한 온도는 반응 후의 수소 수율이 높으며, 기존의 수증기 개질 시스템과 비교하여 개질 후 7~12%의 일산화탄소의 농도가 발생하는 650°C를 기준으로 기체공간속도, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 의 몰 비의 조건을 변경하여 실험을 진행하였다.

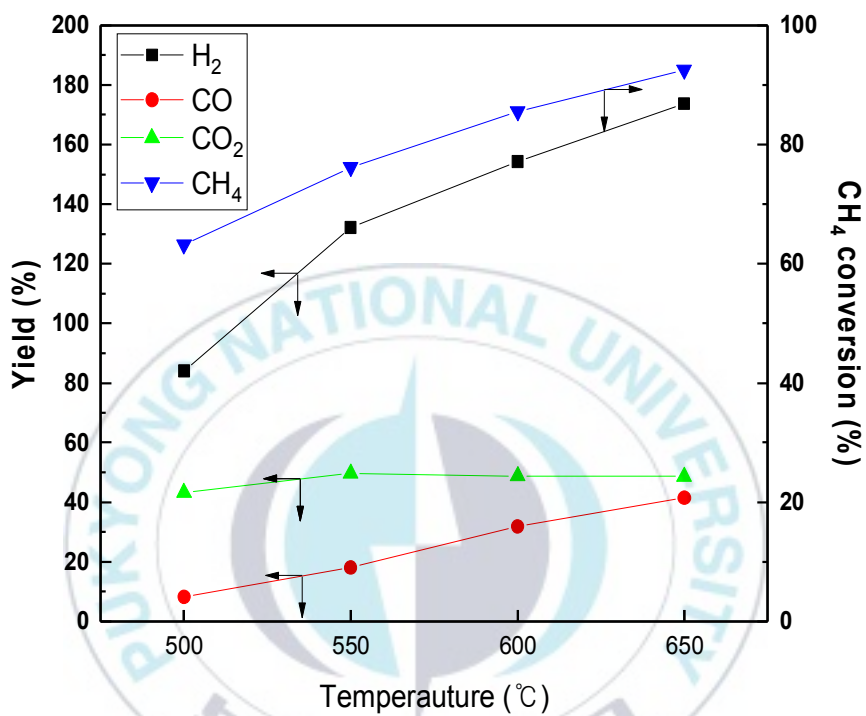


Figure 9. Temperature dependence of CO, CO₂, H₂ yield, CH₄ conversion over K-3 catalyst.

4. 1. 3 기체공간속도에 따른 K-3 촉매의 반응

기체공간속도는 촉매 단위 부피(L)에 대한 반응 기체의 유량(L/h)으로, 개질 공정 설계에 있어서 중요한 자료가 된다. 본 연구에 사용된 촉매의 기체공간속도에 따른 메탄의 전환율을 알아보기 위해 기체공간속도를 $2,500\text{h}^{-1}$, $3,500\text{h}^{-1}$, $4,500\text{h}^{-1}$, $5,500\text{h}^{-1}$ 로 변화시켜 각 구간에서의 메탄 전환율을 조사하였다. 반응은 선정된 K-3 촉매를 이용하여 650°C 에서 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 의 몰 비가 3인 조건으로 실험을 진행하였다. Figure 10의 기체공간속도 $2,500\text{h}^{-1}$ 에서 메탄 전환율은 92.4%이지만, 기체공간속도가 증가함에 따라 메탄 전환율 및 수소, 일산화탄소의 수율이 감소함을 알 수 있다. 이에 따른 결과는 반응 가스인 메탄과 수증기가 촉매와 반응 시간이 충분하지 못해 반응 면적이 감소하는 것으로 판단된다. 따라서 메탄 수증기 개질 반응에서 높은 메탄의 전환율을 얻기 위해서는 기체공간속도 $2,500\text{h}^{-1}$ 이하에서 운전하며 충분한 반응 시간을 주어 반응 gas와 촉매의 반응 면적을 증가시켜야 한다.

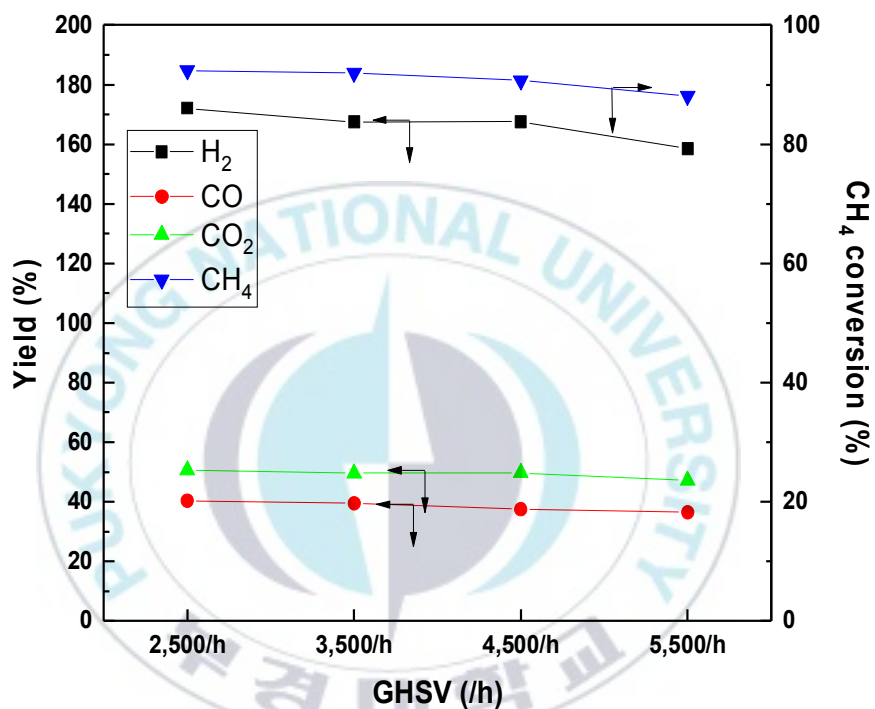
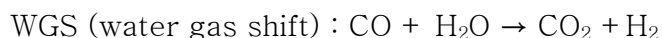


Figure 10. GHSV dependence of CO, CO₂, H₂ yield, CH₄ conversion over K-3 catalyst.

4. 1. 4 H₂O/CH₄ mole ratio에 따른 K-3 촉매의 반응

메탄의 수증기 개질 반응에서는 이론적으로 물(H₂O)의 산소와 메탄(CH₄)의 탄소가 1:1의 몰 비로 반응한다. 하지만 상업적으로 촉매의 탄소 침적을 방지하기 위해 H₂O/CH₄의 몰 비가 3인 조건에서 개질 반응을 진행하며, 르샤틀리에의 원리에 따르면 H₂O/CH₄의 몰 비가 증가할수록 메탄 전환율은 증가하게 된다.

본 연구에서는 K-3 촉매의 H₂O/CH₄의 몰 비를 2.5부터 4까지 변화시켜 메탄 전환율을 측정하였다. Figure 11에서 H₂O/CH₄의 몰 비가 2.5 이상일 때 H₂O/CH₄의 몰 비에 영향을 받지 않고 메탄의 전환율은 92% 이상임을 알 수 있었다. 하지만 H₂O/CH₄ 몰 비가 증가할수록 반응 후의 수소 수율의 증가와 일산화탄소 수율의 감소로 이산화탄소의 수율이 증가함을 확인할 수 있다. 이는 수증기의 증가에 따라 수증기 개질 반응의 부반응으로 수성가스전이 평형이 수소와 이산화탄소가 증가하는 방향으로 가기 때문에, 결국 H₂O/CH₄의 몰 비는 반응 후의 수소 농도와 연관됨을 확인할 수 있다.



따라서 메탄의 수증기 개질 반응에 있어 높은 수소 수율을 얻기 위해서는 H₂O/CH₄의 비가 높은 조건이 좋으나 물(H₂O)은 공정의 경제성을 결정하는 중요한 요소이므로 낮은 H₂O/CH₄의 비를 사용하여 단가와 열 회수 조정으로 경제성을 고려하여야 한다[43].

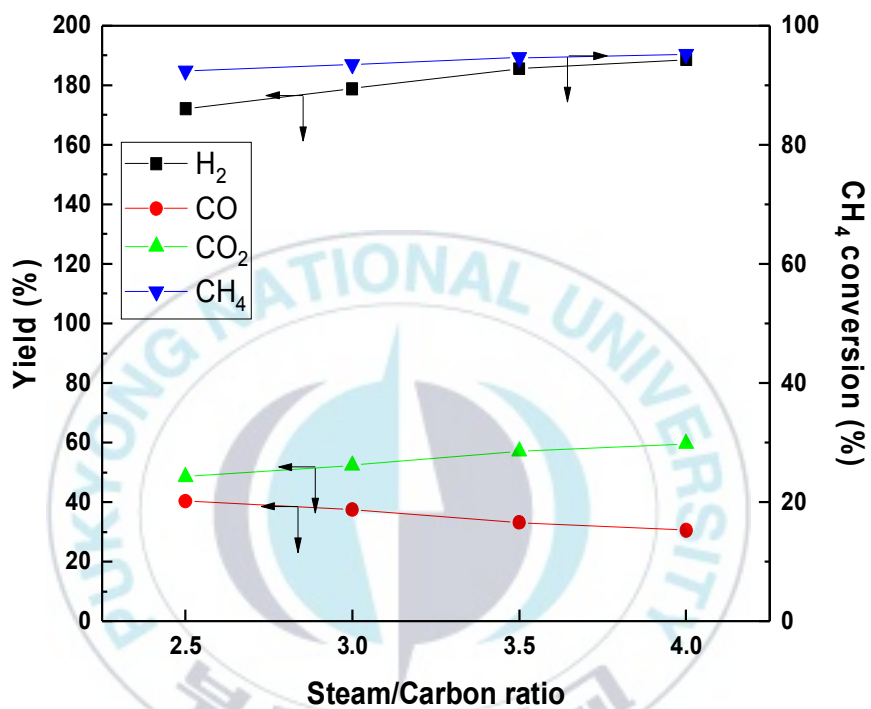


Figure 11. H₂O/CH₄ mole ratio dependence of CO, CO₂, H₂ yield, CH₄ conversion.

4. 2 프로판의 수증기 개질 반응

4. 2. 1 촉매에 따른 반응

본 연구에서 사용된 펠릿 촉매인 Ru/Alumina와 개발된 금속 모노리스 촉매를 사용하여 700°C, 기체공간속도 10,000h⁻¹, H₂O/C₃H₈의 몰 비가 5인 조건에서 촉매를 변화시켜 프로판 수증기 개질 반응을 조사하였다.

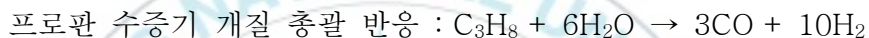


Figure 12는 촉매 종류에 따른 700°C에서의 프로판 전환율 및 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 수율을 나타내고 있다. K-1, K-3, K-4, K-5의 촉매는 펠릿 촉매인 Ru/alumina와 프로판 전환율 및 수소 수율에서 비슷한 성능을 나타낸다. 또한 펠릿 촉매인 Ru/alumina보다 촉매량을 약 1/10~1/20 감소시켜 위시코팅하여, 촉매 코팅 대비 매우 우수한 메탄 전환율 및 수소 생산 수율을 확인할 수 있다. 그 중 K-3 촉매는 펠릿 촉매인 Ru/alumina에 비해 수소 및 이산화탄소 수율이 높고, 일산화탄소 수율이 낮다. 이에 따라 K-3 촉매는 탄화수소(메탄, 프로판)의 종류에 상관없이 사용 가능함을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서 메탄의 수증기 개질 반응에 대한 촉매로는 촉매에 따른 반응 후 합성가스 농도에서 펠릿 촉매인 Ru/alumina의 반응과 비교하

였을 때, 수소 및 이산화탄소의 수율 차이가 없고, 반응 후 일산화탄소 농도가 낮은 K-3 촉매를 선정하여 온도, 기체공간속도, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ 의 몰 비의 조건을 변경시켜 실험을 진행하였다.



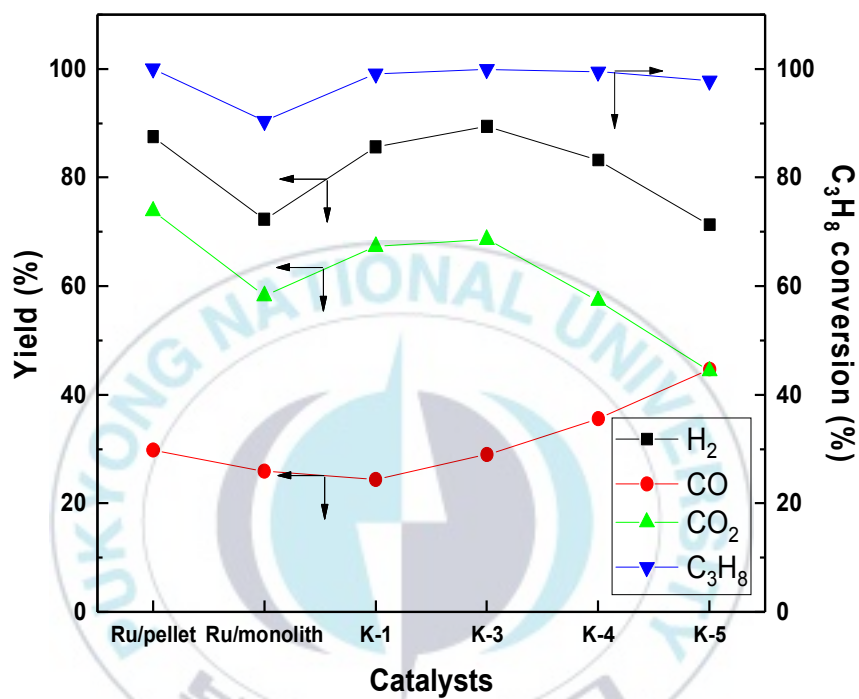


Figure 12. Catalyst type dependence of CO, CO₂, H₂, yield, C₃H₈ conversion.

4. 2. 2 온도에 따른 K-3 촉매의 반응

Figure 13은 프로판 수증기 개질 실험의 촉매에 따른 반응 실험에서 높은 수소 및 이산화탄소 수율과 반응 후 합성가스에서 낮은 일산화탄소 수율을 보여준 K-3 촉매의 반응 온도를 550°C, 600°C, 650°C, 700°C로 변경하면서, 기체공간속도 $10,000\text{h}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ 의 몰 비가 5일 때 프로판의 전환율 및 수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 수율을 나타낸 것이다. 550°C에서 프로판의 전환율은 99% 이상이며, 온도가 높아질수록 일산화탄소의 수율이 높아져 수증기 개질 반응 후 일산화탄소 제거의 문제점이 발생한다. 따라서 본 연구에서는 프로판 수증기 개질 반응에 대한 온도는 반응 후의 수소 농도가 높으며, 기존의 수증기 개질 시스템과 비교하여 개질 후 7~12%의 일산화탄소 농도가 발생하는 700°C를 기준으로, 기체공간속도, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ 의 몰 비의 조건을 변경하여 실험을 진행하였다.

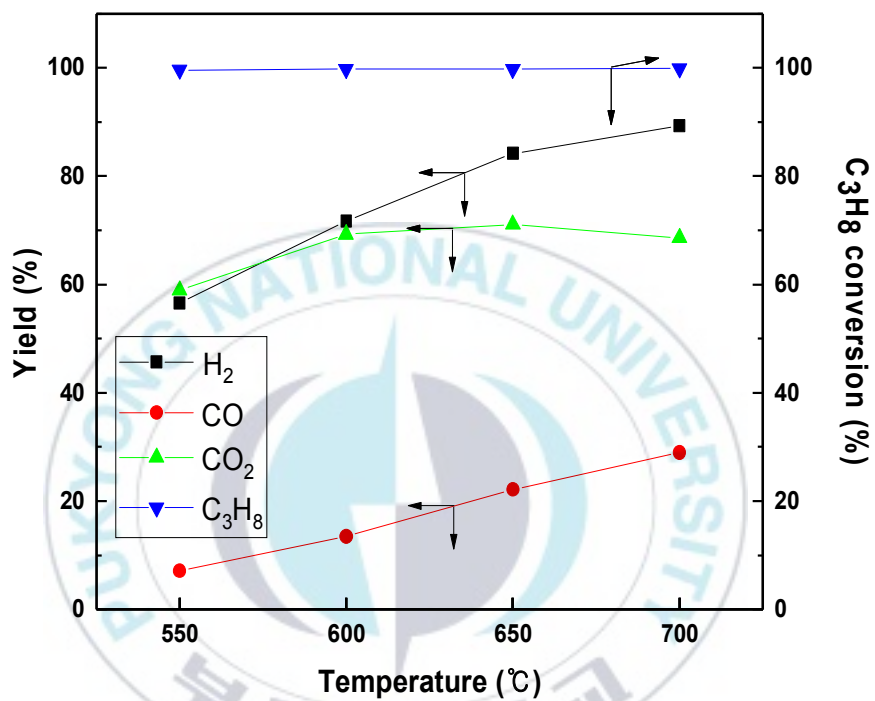


Figure 13. Temperature dependence of CO, CO₂, H₂ yield, C₃H₈ conversion over K-3 catalyst.

4. 2. 3 기체공간속도에 따른 K-3 촉매의 반응

본 연구에 사용된 촉매의 공간속도에 따른 프로판의 전환율을 알아보기 위해 기체공간속도를 $6,000\text{h}^{-1}$, $10,000\text{h}^{-1}$, $14,000\text{h}^{-1}$, $18,000\text{h}^{-1}$ 로 변화시켜 각 구간에서의 프로판 전환율을 조사하였다. 반응은 선정된 K-3 촉매를 이용하여 700°C 에서 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ 의 몰 비가 5인 조건으로 실험을 진행하였다. Figure 14의 기체공간속도 $6,000\text{h}^{-1}$ 에서 프로판 전환율은 99%이지만, 기체공간속도가 증가함에 따라 프로판 전환율이 감소함을 알 수 있다. 또한 반응 후 합성가스의 일산화탄소 농도는 기체공간속도 $6,000\text{h}^{-1}$ 에서 가장 높았으며, 기체공간속도가 증가함에 따라 수소 및 일산화탄소의 수율이 감소하고 이산화탄소의 수율이 증가한다. 수증기 개질 반응 후 생성된 수소와 일산화탄소가 반응하여 이산화탄소가 생성되는 것으로 보인다. 이에 따라 프로판 수증기 개질 반응에서 프로판 전환율 및 수소 수율이 높으며 반응 후 합성가스의 낮은 일산화탄소 농도를 얻기 위해서는 기체공간속도 $1,000\text{h}^{-1}$ 이하에서 운전해야 할 것으로 판단된다. 낮은 일산화탄소 조성은 차후 공정인 수성가스전이 및 선택적 산화 반응에서 일산화탄소 제거를 효과적으로 도와주며, 소형 연료전지인 고분자 전해질 연료전지의 프로판 수증기 개질 반응으로 생성된 수소 주입을 가능하게 할 것이다.

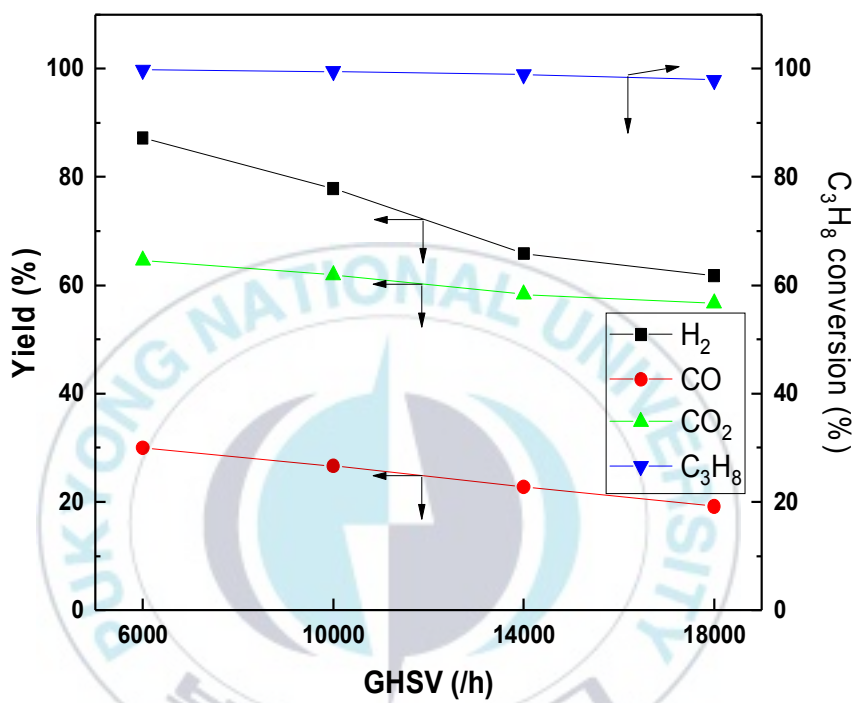
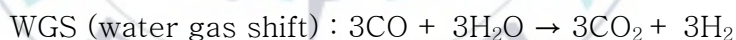


Figure 14. GHSV dependence of CO, CO₂, H₂ yield, C₃H₈ conversion over K-3 catalyst.

4. 2. 4 H₂O/C₃H₈ mole ratio에 따른 K-3 촉매의 반응

프로판의 수증기 개질 반응에서는 이론상 물(H₂O)의 산소와 프로판(C₃H₈)의 탄소가 1:3의 몰 비로 반응한다. 본 연구에서는 K-3의 H₂O/C₃H₈의 몰 비를 4부터 6까지 변화시키며 프로판 전환율을 보여준다.

Figure 15에서 H₂O/C₃H₈의 몰 비가 4 이상일 때 H₂O/C₃H₈의 몰 비에 영향을 받지 않고 프로판의 전환율은 98% 이상임을 알 수 있었다. 하지만 H₂O/C₃H₈의 몰 비가 증가할수록 반응 후 합성가스의 수소 및 일산화탄소의 수율 감소로 이산화탄소의 수율이 증가함을 확인할 수 있다. 이는 수증기의 증가에 따른 수증기 개질 반응의 부반응으로 수성가스전이(WGS, water gas shift)반응이 나타나며, 수성가스전이 반응 평형이 수소와 이산화탄소가 증가하는 방향으로 가기 때문으로, 결국 H₂O/C₃H₈의 몰 비는 생성된 수소의 농도와 연관됨을 확인할 수 있다.



또한, H₂O/C₃H₈의 몰 비가 5일 때 수소 수율이 높으나, H₂O/C₃H₈의 몰 비가 6일 때 수소 수율이 감소함을 알 수 있다. 이러한 반응의 원인으로 르샤틀리에의 원리에 따르면 H₂O/C₃H₈의 몰 비가 증가할수록 프로판 전환율이 증가하지만, 일정조건의 H₂O/C₃H₈의 몰 비에서 크게 증가하지 않는다[44]는 것을 알 수 있다.

따라서 프로판의 수증기 개질 반응에 있어 높은 수소 수율을 얻기 위해서는 적당한 조건의 H₂O /C₃H₈의 몰 비가 요구된다.

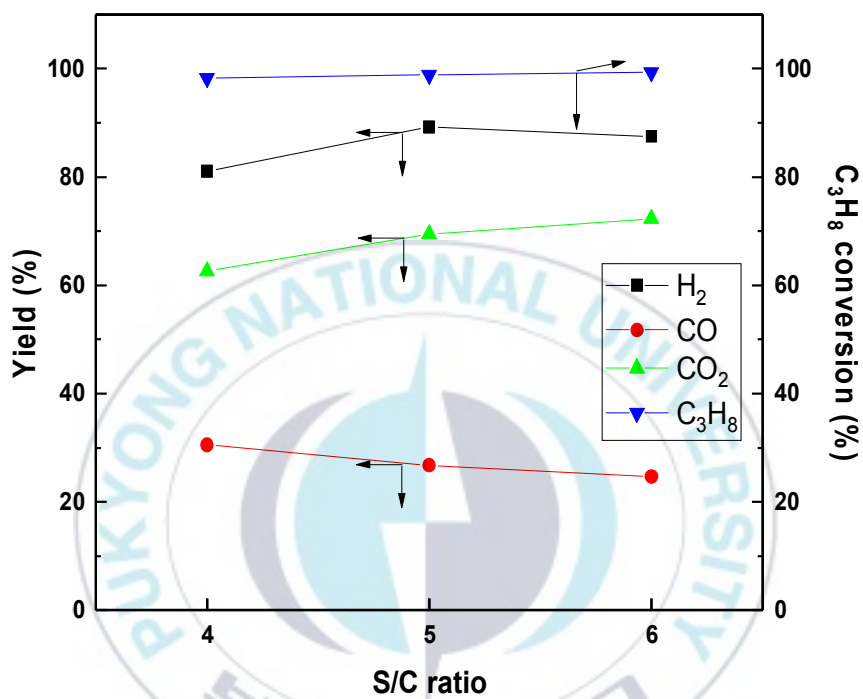


Figure 15. H_2O/C_3H_8 mole ratio dependence of CO , CO_2 , H_2 yield, C_3H_8 conversion over K-3 catalyst.

4. 3 수성가스전이(WGS, water gas shift) 반응

4. 3. 1 촉매에 따른 촉매 반응

본 연구에는 원기둥형의 상용 촉매인 LTS (low temperature shift), HTS (high temperature shift)와 Cu-Zn-Alumina 및 백금족 원소가 담지되어 코팅된 모노리스 K-6, K-7 촉매를 사용하여 250~400°C의 온도에서 50°C 간격으로 메탄 수증기 개질 반응 후의 합성가스 농도로 모사가스를 제조하여 수성가스전이 반응에 대한 일산화탄소의 전환율을 조사하였다.

Figure 16은 수성가스전이의 반응 온도에 대한 일산화탄소의 전환율을 나타낸 것으로 LTS (low temperature shift) 촉매는 250~300°C에서 일산화탄소의 전환율이 우수하고 HTS (high temperature shift) 촉매는 350°C~400°C에서 우수한 일산화탄소 전환율 가지지만, 반응 온도가 증가할수록 평형 상수가 감소하여 일산화탄소의 평형 전환율 감소에 영향을 준다. 따라서 기존의 수성가스전이 반응 공정은 열효율을 증가시킴과 동시에 높은 일산화탄소의 전환율을 달성하기 위해 고온수성가스전이 반응 후 저온수성가스전이 반응을 연속적으로 진행하고, 두 단계의 수성가스전이 반응 시스템 사이에 열 교환기를 설치하여 반응열을 회수한다.

반면 Cu-Zn-Alumina와 백금족 원소가 담지되어 코팅된 모노리스형 K-6, K-7 촉매의 경우 250°C에서 높은 일산화탄소의 전환율로 우수한 저온 반응 특성을 확인할 수 있으며, 수성가스전이 반응 시스템의 단계를 줄

여 높은 일산화탄소의 농도와 반응열 회수를 효과적으로 할 수 있다.



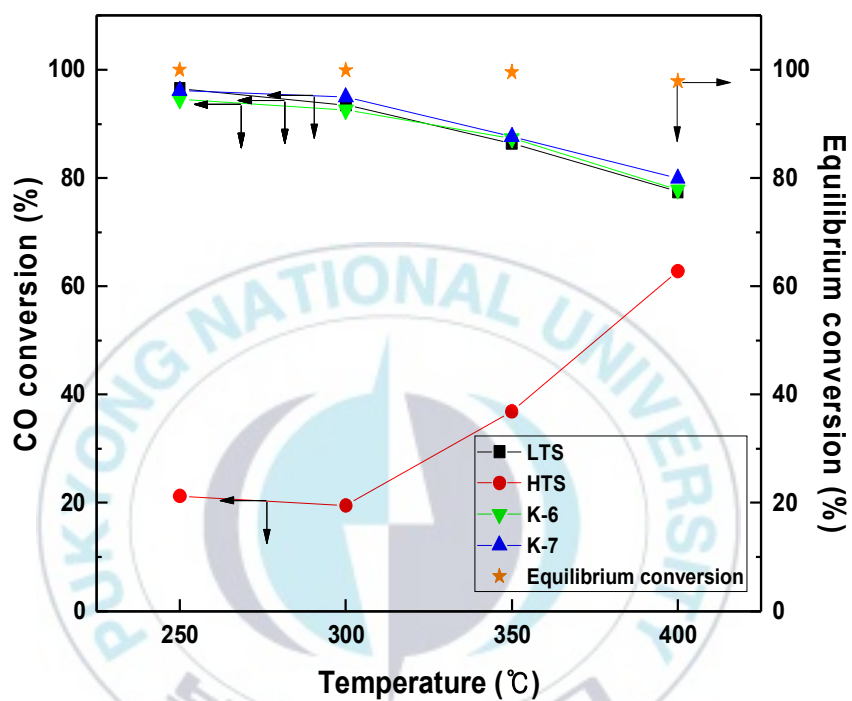


Figure 16. Temperature dependence of after WGS reaction CO conversion over various catalyst.

4. 4 수증기 개질, 수성가스전이, 선택적 산화 연속 반응

탄화수소(메탄, 프로판) 수증기 개질 반응의 촉매인 K-3 촉매, 수성가스전이 반응의 K-7 촉매를 사용하여 탄화수소 수증기 개질 반응, 수성가스전이 반응, 일산화탄소의 선택적 산화 반응을 연속으로 진행하였으며, 일산화탄소의 선택적 산화 반응의 경우 상용 촉매인 Ru/Alumina 펠릿 촉매를 사용하였다. 3단 연속 반응은 기존의 수증기 개질 반응 및 수성가스전이 반응의 합성가스를 모사가스로 제조하여 진행할 때보다 연구의 정확성을 보여줄 수 있다. 본 연구에서는 탄화수소(메탄, 프로판)의 3단 연속 반응을 확인하였으며, Figure 17에서 각 반응 후 생성된 합성가스의 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 프로판 농도를 확인할 수 있다.

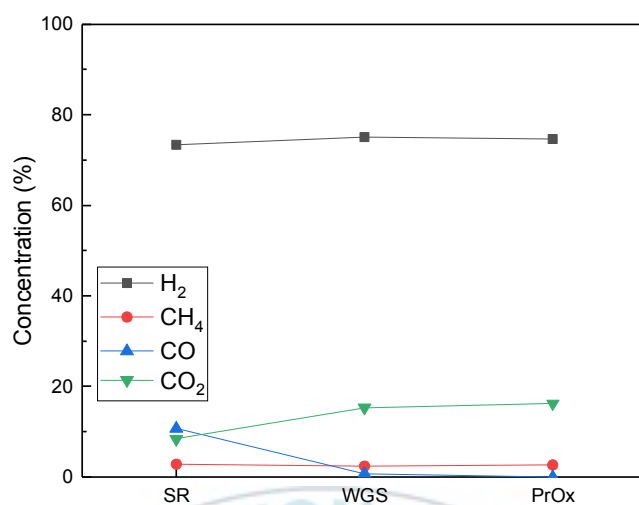
4. 4. 1 메탄의 3단 연속 반응

메탄 3단 연속 반응의 경우 수증기 개질 반응 700°C, 기체공간속도 $2,500\text{h}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 의 몰 비가 3.2인 조건으로 수증기 개질 반응을 진행한다. 그 후의 발생하는 합성가스의 일산화탄소 농도를 250°C의 수성가스전이 반응과 120-180°C의 선택적 산화 반응으로 감소시킨다. 일산화탄소의 농도는 수성가스전이 반응 후 11.3%에서 0.7%까지 감소하였으며, 그 후 O_2/CO 의 몰 비를 2로 계산하여 주입한 일산화탄소의 선택적 산화 반응은 온도 변화에 따라 3.2ppm까지 감소한다. 이에 따라 연료전지에 허용되는

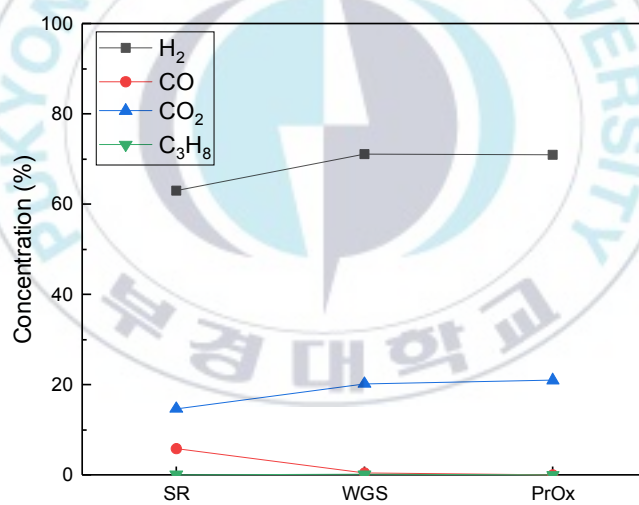
10ppm 이하의 일산화탄소 농도가 충족되어 메탄 수증기 개질 반응을 통한 연료전지용 수소 생산에 적합할 것으로 판단된다.

4. 4. 2 프로판의 3단 연속 반응

프로판의 3단 연속 반응의 경우, 700°C, 기체공간속도 $10,000\text{h}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ 의 몰 비가 5인 조건의 수증기 개질 반응 후에 생성된 합성가스를 250°C의 수성가스전이 반응과 130°C의 선택적 산화 반응으로 일산화탄소의 농도를 감소시켰다. 일산화탄소의 농도는 수성가스전이 반응 후 5.8%에서 0.4%까지 감소하였으며, 그 후 O_2/CO 의 몰 비를 2로 계산하여 주입한 선택적 산화 반응에서 일산화탄소의 농도를 3.5ppm까지 감소하여 대부분의 일산화탄소가 제거되었다. 이에 따라 연료전지에 허용되는 10ppm 이하의 일산화탄소 농도가 충족되어 메탄 수증기 개질 반응과 함께 프로판 수증기 개질 반응을 통한 연료전지용 수소 생산에 적합할 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Figure 17. The concentration of CO, CO₂, H₂, C_nH_m after the reaction of

SR, WGS, PrOx : (a) CH₄ ; (b) C₃H₈

Table 4. CO concentration after SR, WGS and PrOx reaction.

	Reaction temperature(°C)	CH ₄	C ₃ H ₈
CO concentration after SR	700	11.2 %	5.8 %
CO concentration after WGS	250	0.7 %	0.4%
CO concentration after PrOx	120	4.2 ppm	3.5 ppm
	130		
	150	3.7 ppm	
	180	3.2 ppm	

4. 5 촉매의 물성 분석

상용 촉매와 비교 평가를 하기 위해 사용된 수증기 개질 반응 촉매 K-3와 수성가스전이 반응 촉매 K-7의 물성을 분석하였다. Figure 18-20은 K-3와 K-7 촉매의 γ -Alumina 및 ceria 지지체에 담지된 백금족 원소 입자 형태 및 분산도를 투과전자현미경으로 측정하여 그 결과를 나타내었다. 약 2.7nm 크기의 백금족 원소 입자들이 지지체의 기공 내에 고르게 분산된 것을 HADDF (high angle annular dark field) 투과전자현미경 이미지를 통해 확인할 수 있다.

또한, 본 연구에 사용된 코팅된 금속 모노리스 구조체의 단면과 촉매 코팅층 형성을 확인하기 위해 광학 및 주사 전자 현미경을 측정하여 Figure 21에 나타내었다. 광학현미경의 50배로 금속 모노리스 구조체의 단면을 관찰하였으며, 200배로 코팅층을 확인하였다. 주사 전자 현미경은 금속 모노리스 구조체의 단면과 코팅층의 두께를 확인할 수 있었다. 코팅층의 두께는 약 26.6 μ m로 측정된다.

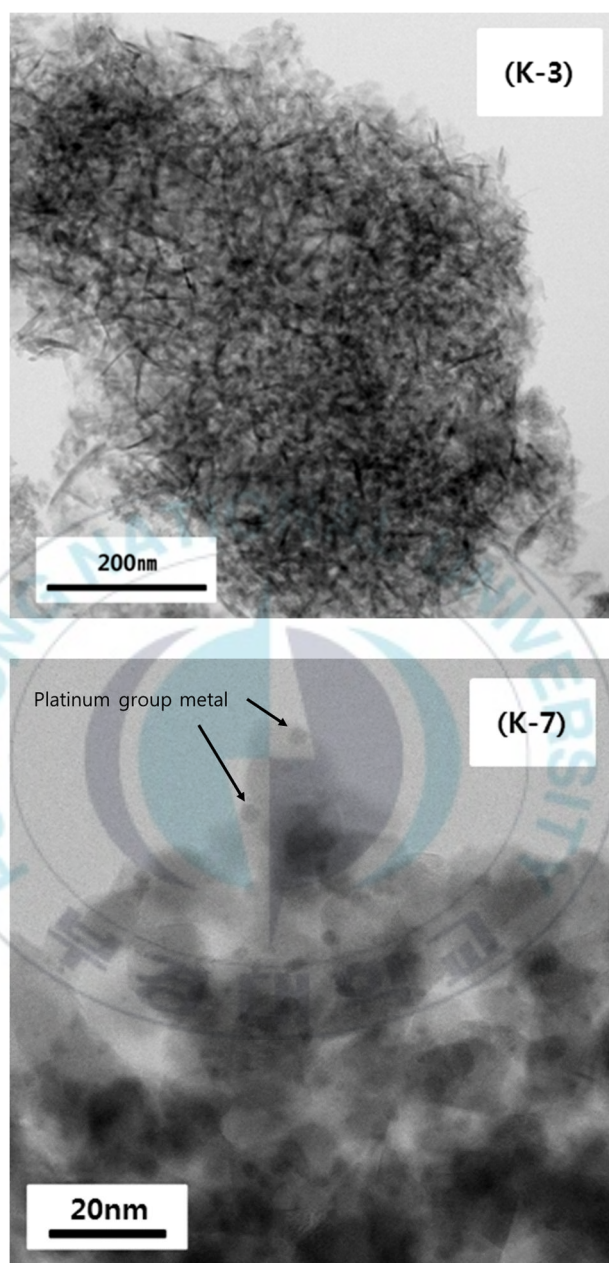


Figure 18. TEM image of K-3 and K-7 catalyst with dispersed precious metal.

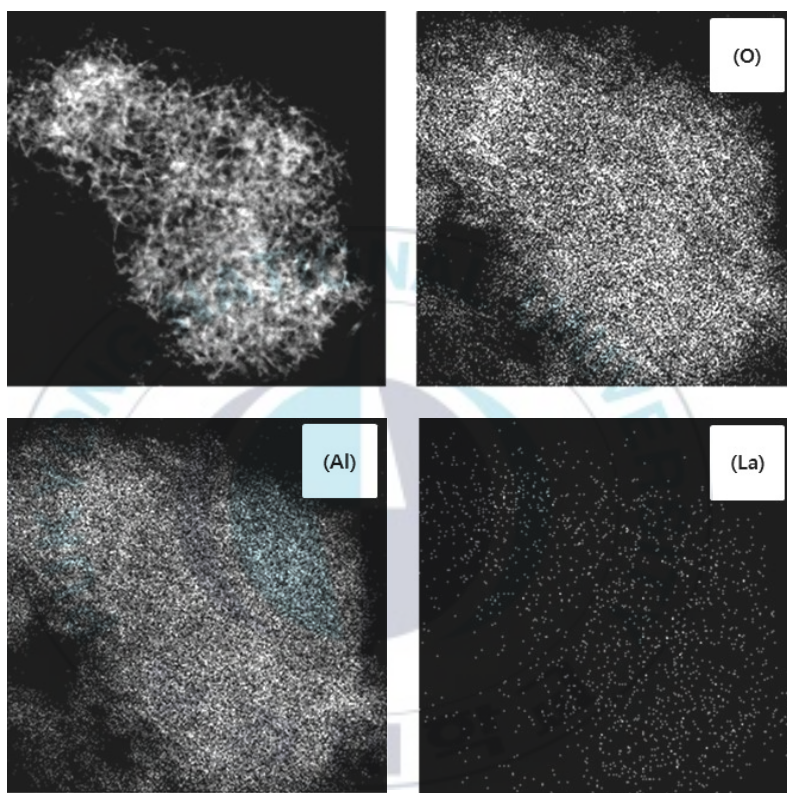


Figure 19. TEM-EDS mapping image of dispersed K-3.

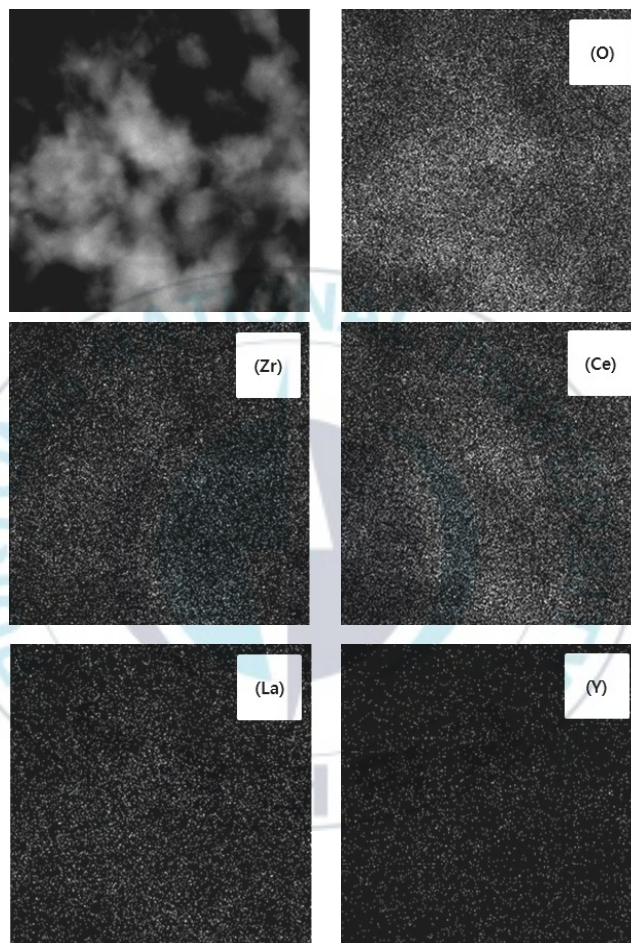
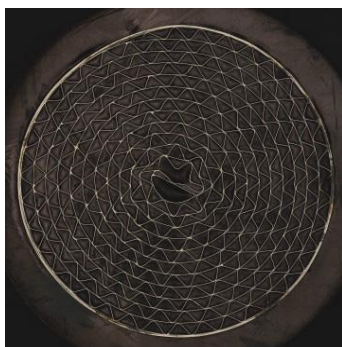
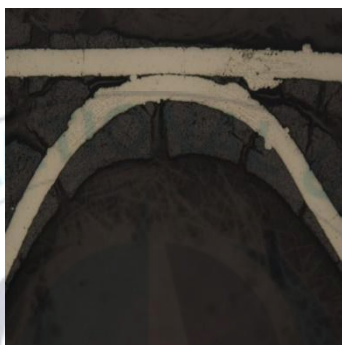


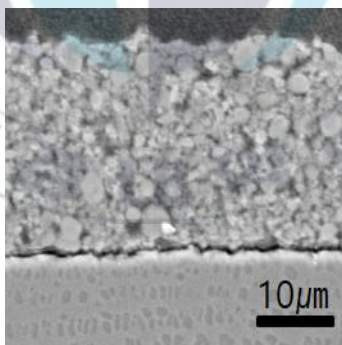
Figure 20. TEM-EDS mapping image of dispersed K-7.



(a)



(b)



(c)

Figure 21. catalyst coating layer image of OM and SEM

(a) OM (x50) ; (b) OM (x200) ; (c) SEM

제 5 장 결 론

본 연구에서 세라믹 지지체에 소량의 백금족 원소를 담지시켜 수증기 개질 반응과 수성가스전이 반응 촉매를 제조하였으며, 제조된 촉매들을 벌집 형태의 금속 모노리스 구조체의 내부 벽면에 워시코팅하여 탄화수소(메탄, 프로판)의 수증기 개질 반응과 수성가스전이 반응에 대한 촉매 반응을 확인하였다. 이 결과를 Ru/Alumina 및 LTS, HTS 펠릿 촉매와 비교하였으며, 반응 온도, 기체공간속도, H_2O/C_nH_m 의 몰 비 등의 변화에 따른 촉매 반응을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 제조된 금속 모노리스 촉매는 상용 펠릿 촉매와 비교하였을 때 성능은 유사하나 촉매량이 동일 부피 대비 1/10~1/20 감소한다. 이는 적은 양의 촉매 사용으로 높은 개질 촉매 활용률을 보이며, 고내구성의 귀금속 촉매 사용 가능성을 확인할 수 있다.

2. K-3 촉매로 탄화수소(메탄, 프로판)의 수증기 개질 반응을 확인하였다. 메탄 수증기 개질 반응과 프로판 수증기 개질 반응 두 조건 모두 특정 조건에서 우수한 반응을 보였으며 이는 합성가스의 농도와 관련이 있다. 또한 공정 설계 및 경제적인 측면에 있어 중요하게 고려될 수 있다.

3. 메탄 수증기 개질 반응 후의 합성가스와 유사한 모사가스를 제조하여 수성가스전이 반응을 확인하였다. K-7 촉매는 저온(250-300℃)에서 90% 이상의 일산화탄소 전환율을 얻어 우수한 저온 반응성을 나타낸다. 이를

통해 기존의 수성가스전이 반응 공정 단계를 줄일 수 있는 효과적인 방법임을 보여줄 수 있다.

4. 수증기 개질, 수성가스전이, 일산화탄소의 선택적 산화 반응의 연속 실험을 진행하였다. 연속 실험은 모사가스를 제조하여 진행한 실험보다 높은 정확성을 보였다. 메탄의 경우 일산화탄소의 선택적 산화 반응 후 일산화탄소의 농도가 3.2ppm까지 감소하고, 프로판은 3.5ppm까지 감소한다. 이를 통해 탄화수소(메탄, 프로판) 수증기 개질 반응으로 연료전지용 수소 생산 공정을 개발할 수 있을 것이라 기대해 볼 수 있다.



Reference

1. 엄태윤, 수소 생산에서 탄화수소 개질에 의한 입자형 촉매 대체 모노리스 구조. 2006.
2. LeValley, T.L., A.R. Richard, and M. Fan, The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(30): p. 16983–17000.
3. Hydrogen fact sheet : hydrogen production steam methane reforming.
4. Sharma, P.O., M.A. Abraham, and S. Chattopadhyay, Development of a Novel Metal Monolith Catalyst for Natural Gas Steam Reforming. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007. 46(26): p. 9053–9060.
5. Schädel, B.T., M. Duisberg, and O. Deutschmann, Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst. *Catalysis Today*, 2009. 142(1): p. 42–51.
6. Avila, P., M. Montes, and E.E. Miró, Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *Chemical Engineering Journal*, 2005. 109(1): p. 11–36.
7. 양경식, 수소 제조를 위한 귀금속 촉매가 담지된 모노리스. 2007: KOSEN.

8. ki Young Koo, W.H.K., Woon Ho Jung, Wang Rae Yoon, Metal Structural Catalyst and Reactor Design. CATALYSIS, 2013. 29(1).
9. Ryu, J.-H., et al., Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming. Journal of Power Sources, 2007. 171(2): p. 499-505.
10. 노현석·서동주·서유탉·정운호·서용석·윤왕래, 수소용 개질기 개발동향. NICE(News&Information for Chemical Engineers), 2008: p. 4-11.
11. Cho, K.T., Methane Reforming Reaction over Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalysts Loaded on Metallic Monolith. 2008, GraduateSchool,ChungbukNationalUniversity: Cheongju.
12. Ghenciu, A.F., Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. Current Opinion in Solid State and Materials Science ;, 2002. 6: p. 389-399.
13. Carpenter, I., et al., On-board Hydrogen Generation for PEM Fuel Cells in Automotive Applications. 1999, SAE International.
14. Woo-Jong Sim, D.-w.K., Seo-hee Choi, Ki-joong Kim, Ho-Geun Ahn, Min-chul Jung, Kwonpil Park Effects of Ru/C Catalyst on the CO Tolerance of Anode and Durability of Membrane in PEMFC. Korean Chem. Eng. Res., 2008. 46(2).
15. 이근후, 심., 연료전지 개질기 시스템 및 모니터링 기술.
16. Tae jung Lee, I.y.K., Development of Diesel Fuel in Fuel Cell System.

- 2012.
17. Kannan, M., chapter 4 fuel reformer technology. 2014.
 18. Choi, E.-J., A study on the preparation variables of metal monolith catalyst in steam reforming of methane. 2011, 忠南大學校 大學院: Daejeon.
 19. Cho, W., K. Choi, and Y. Baek, A Effect of Reaction Conditions on Syngas Yield for the Preparation of Syngas from Landfill Gas. Transactions of the Korean hydrogen and new energy society, 2015. 26(5): p. 477-483.
 20. Masai, M., et al., Methane Reforming by Carbon Dioxide and Steam Over Supported Pd, Pt, and Rh Catalysts, in Studies in Surface Science and Catalysis, D.M. Bibby, et al., Editors. 1988, Elsevier. p. 67-71.
 21. Cao, C., Y. Wang, and R.T. Rozmiarek, Heterogeneous reactor model for steam reforming of methane in a microchannel reactor with microstructured catalysts. Catalysis Today, 2005. 110(1): p. 92-97.
 22. Eiichi Kikuchi, S.T., Yoshihiro Yamazaki, Yoshiro Morita, Steam Reforming of Hydrocarbons on Noble Metal Catalysts (Part 1).
 23. Yamaguchi, S.K.a.T., Stability improvement of Rh/ -Al₂O₃ catalyst layer by ceria doping for steam reforming in an integrated catalytic membrane reactor system. 2004.

24. Wang, Y., et al., Highly active and stable Rh/MgOAl₂O₃ catalysts for methane steam reforming. *Catalysis Today*, 2004. 98(4): p. 575-581.
25. Kolb, G., et al., Propane steam reforming in micro-channels—results from catalyst screening and optimisation. *Applied Catalysis A: General*, 2004. 277(1): p. 155-166.
26. Maillet, T., et al., Spillover of oxygen species in the steam reforming of propane on ceria-containing catalysts, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, C. Li and Q. Xin, Editors. 1997, Elsevier. p. 267-275.
27. Silberova, B., et al., Small-scale hydrogen production from propane. *Catalysis Today*, 2005. 100(3): p. 457-462.
28. Nurunnabi, M., et al., Promoting effect of noble metals addition on activity and resistance to carbon deposition in oxidative steam reforming of methane over NiO-MgO solid solution. *Catalysis Communications*, 2006. 7(2): p. 73-78.
29. Newsome, D.S., The Water-Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews*, 1980. 21(2): p. 275-318.
30. Lee, D.-W., et al., The review of Cr-free Fe-based catalysts for high-temperature water-gas shift reactions. *Catalysis Today*, 2013. 210: p. 2-9.
31. Zhu, M. and I.E. Wachs, Iron-Based Catalysts for the High-

- Temperature Water-Gas Shift (HT-WGS) Reaction: A Review. ACS Catalysis, 2016. 6(2): p. 722-732.
32. Kim, K., et al., Preferential CO Oxidation over Ce-Promoted Pt/ γ -Al₂O₃Catalyst. Transactions of the Korean hydrogen and new energy society, 2012. 23(6): p. 640-646.
33. Roh, H.-S., et al., Low Temperature Selective CO Oxidation in Excess of H₂ over Pt/Ce—ZrO₂ Catalysts. Catalysis Letters, 2004. 93(3): p. 203-207.
34. Jeon, K.-W., et al., A Study on Preferential CO Oxidation over Supported Pt Catalysts to Produce High Purity Hydrogen. Transactions of the Korean hydrogen and new energy society, 2013. 24(5): p. 353-358.
35. Koo, K.Y., et al., Ru-coated metal monolith catalyst prepared by novel coating method for hydrogen production via natural gas steam reforming. Catalysis Today, 2017. 293-294: p. 129-135.
36. Haeyoung Jeong, T.K., Eunmi Im, Dong-Ha Lim, Optimum Synthesis Conditions of Coating Slurry for Metallic Structured De-NO_x Catalyst by Coating Process on Ship Exhaust Gas. Clean Technol, 2018. 24(2).
37. Nijhuis, T.A., et al., Preparation of monolithic catalysts. Catalysis Reviews, 2001. 43(4): p. 345-380.
38. Agrafiotis, C., A. Tsetsekou, and A.J.J.o.M.S.L. Ekonomakou, The

- effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs. 1999. 18(17): p. 1421-1424.
39. SEIBG-YEUN YOO, H.-M.K., BEOM-JUN KIM, WON-JUN JANG, HYUN SEOG ROH, The Effect of La₂O₃ Loading on the Performance of Ni-La₂O₃-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ Catalysts for Steam Reforming of Methane. Korean Hydrogen and New Energy Society. 29(5).
40. Alvarezgalvan, M., Performance of La,Ce-modified alumina-supported Pt and Ni catalysts for the oxidative reforming of diesel hydrocarbons. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. 33(2): p. 652-663.
41. Schaper, H., E.B.M. Doesburg, and L.L. Van Reijen, The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports. Applied Catalysis, 1983. 7(2): p. 211-220.
42. Hilaire, S., et al., A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria-supported metallic catalysts. Applied Catalysis A: General, 2004. 258(2): p. 271-276.
43. Liu, R.J., et al., In situ electron microscopy studies of the sintering of palladium nanoparticles on alumina during catalyst regeneration processes. Microsc Microanal, 2004. 10(1): p. 77-85.
44. Jae Ro Kim, N.H.K.a.J.M.S., Study of Catalytic Performance of La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ni_xO₃ Perovskite for Steam Reforming of Propane.

Korean Chem. Eng. Res., 2011. 49(6).

