

수소 스테이션에 대한 연구동향 및 촉매기술

문동주*, 류종우, 김대현, 유계상, 이상득, 안병성, 김홍곤, 이병권
한국과학기술연구원 반응매체 연구센터
(djmoon@kist.re.kr*)

R&D Trends and Catalyst Technologies on Hydrogen Station

Dong Ju Moon*, Jong Woo Ryu, Dae Hyun Kim, Kye Sang Yoo, Sang Deuk Lee, Byoung
sung Ahn, Honggon Kim and Byung Gwon Lee
Reaction Media Research Center, Korea Institute of Science & Technology
(djmoon@kist.re.kr*)

서론

1970년대 오일쇼크에 의해 화석연료 고갈의 위험성이 알려지면서, 선진국을 중심으로 대체연료 개발의 필요성이 대두되기 시작하였고, 1992년 채택된 UN 기후변화협약 (UNFCC) 이후 지구 온난화 가스로 알려진 CO₂에 대한 규제가 본격화되면서 환경문제의 해결방안으로 대체에너지 기술 개발이 관심을 받게 되었다. 수소는 반도체 공정, 석유화학 공정, 암모니아 및 비료의 생산 공정 등에 주로 사용되었으나, 최근에는 수소 이용 기술로서 연료전지 자동차의 동력원 및 전기를 발전하는데 사용되는 연료전지의 연구개발이 국내외적으로 활발히 진행되고 있다[1]. 고이즈미 총리는 2002년 의회연설을 통해 향후 3년내 자동차 및 가정용 연료전지를 실용화 하겠다는 의지를 표명하였으며[2], 또한 부시대통령은 2003년 국정연설에서 향후 5년간 수소 연료전지 및 연료전지 자동차에 12억불을 투자하여 연료전지 및 연료전지 자동차 분야에 세계를 리드할 수 있는 핵심 기술을 개발하겠다고 발표한 이후, 수소 연료전지 분야에 무한 경쟁시대가 도래하게 되었다[3]. 그 외에 독일, 스페인, 아이슬란드, 캐나다 등 전 세계적으로 수소에너지 시스템 개발을 위한 정부 주도의 다양한 프로그램이 경쟁적으로 진행되고 있다[4,5]. 국내에서도 다가올 수소경제 사회로의 진입을 위한 핵심 기반기술로서 수소 스테이션 개발에 대한 연구가 산자부와 과기부의 주도아래 활발히 진행되고 있다.

수소 스테이션에 대한 R&D 동향

1. 수소스테이션의 개발동향

수소 스테이션은 연료전지 자동차와 수소 내연기관의 상용화를 위한 인프라 구축 기술로서 연료전지 및 연료전지 구동 자동차에 수소를 공급하는 수소 충전 설비이다. 수소 스테이션은 액체수소 및 기체 수소를 off-site에서 제조하여 차량에 의해 운반한 후 연료전지 자동차에 공급하는 방식과 on-site에서 직접 수소를 제조하여 차량에 수소를 공급하는 방식으로 구분할 수 있다. On-site 방식에 의한 수소 스테이션은 수소의 생산 방식에 따라 물의 전기분해법과 화석 연료의 개질에 의한 방법으로 구분할 수 있다. 궁극적으로 수소 경제 시대가 도래하게 되면 재생가능 에너지원에 의하여 수소를 제조하고 제조된 수소를 파이프라인에 의하여 공급하는 단계로 전이될 것으로 예상된다. 그러나 수소 경제로 가기 위한 중간 단계로서 on-site에서 수소를 생산하여 연료전지 자동차에 수소를 공급하는 방식과 압축수소 및 액체 수소를 운송하여 연료전지 자동차에 공급하는

수소 스테이션들이 선진국을 중심으로 60여 곳에 설치되어 운영되고 있다. 현재 국내의 에서 개발 중인 수소 스테이션 현황은 표 1에 정리하였다.

표 1. 수소 station의 기술개발에 대한 국내외 현황

Nation	Program	H ₂ Station	Hydrogen Production Method
미 국	SCAQMD 시범사업, CaFCP and FreedomCAR etc..	California 남부 20여개, 시카고, 미시간, 네바다, 아리조나 등	- 대부분 전기분해 수소제조, 액화수소, LNG 및 바이오매스 개질, 광촉매 등 적용예정 - 압축수소, Air Product/Stuart Energy사 등
일 본	WE-NET Program, JHFC Project and New H ₂ Project etc..	도쿄 및 요코하마 지역, 총 10개	- 나프타, 가솔린, LPG, LNG, Diesel, Methanol의 개질(6개소), COG, 전기분해, LH ₂ 등(각1개소) - Tokyo Gas, Nippon Sanso, Cosmo Oil 등
캐나다	Hydrogenics & Canadian Transpor. FC Alliance	토론토 등 6개	- 물 전기분해 방식(대체에너지 활용) - 압축수소, Hydrogenics Co.
유 럽	CUTE and ECTOS Projects etc..	Framework(FP5) 프로그램과 연계 10여개 도시에 30개	- 전기분해(4개소), LNG개질(3개소), LH ₂ (2개소) 대체에너지 적용, 버스 30대 운행 - 압축수소 & Liq. H ₂ , BP사, Linde사
한 국	산자부 수소연료전지 사업 과기부 프론티어 사업	산자부 보급 목표 1단계(1개), 2단계(10개), 3단계(50개)	- 다양한 연료(LNG, LPG, Naphtha, Gasoline)의 개질반응 및 실증실험, 압축수소 - SK(주), KIST, KIER etc..

수소 스테이션은 개질반응, 수성가스 전환반응 및 PSA 장치로 구성된 수소 제조공정과 압축, 저장 및 분배장치로 구성된 후처리 공정으로 구성되어 있다. 화석연료의 개질에 의해 수소를 제조하기 위한 방법에는 스팀개질반응(SR), 부분산화반응(POX) 및 자열개질반응(ATR)이 주로 사용된다. 표 2에는 각각의 개질 반응 및 WGS 반응에 대한 반응식 및 반응특성을 정리하였다.

표 2. 여러 가지의 개질 반응 및 수성가스 전환반응에 대한 특성

Method	Total reaction	Characteristics	H ₂ yield(%)
SR	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\Delta H = +49.7 \text{ kcal/mol}$	Endothermic reaction Indirect heating, High efficiency	65 ~ 75
POX	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$ $\Delta H = -9 \text{ kcal/mol}$	Exothermic reaction, Fast start-up Direct heating, Low efficiency	30 ~ 40
ATR	Balance of SR & POX	Combination of STR & POX Direct heating, Fast start-up	40 ~ 50
WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta H = -10 \text{ kcal/mol}$	Mild exothermic reaction Two stage WGS reactor (HTS & LTS)	-

2. 수소제조용 촉매

부분산화반응과 자열개질반응은 화석연료의 개질반응에 의해 수소를 생산하는 방법으로 빠른 응답 특성을 요하는 반응에 주로 사용된다. 반면에, 정지형의 수소 스테이션의 경우에는 효율면에서 수증기 개질반응이 유리하다. 수소 사회가 도래하게 되면 대량의 고순도 수소의 생산이 필요하기 때문에 대부분의 연구그룹은 주로 스팀개질 반응을 통해 수소를 생산하는 방법을 사용하여 수소 스테이션을 개발하는 연구를 진행할 것으로 판단된다. 반응원료 및 개질 반응에 따른 수소제조용 촉매의 연구 개발동향을 표 3에 정리하였다.

표 3. 탄화수소 및 액체연료의 개질에 의한 수소제조용 촉매의 개발 현황

Nation	Research Group	Fuel	Reaction	Catalyst
USA	Exxon(TX),	Gasoline, Naphtha	SR	Pt-Re-based
	Chevron(CA),UOP(IL)	Gasoline, Naphtha	SR	Pt-Sn-In-based
Japan	Nissan(Kanagawa)	Gasoline	SR	Cu-Pd-based
	Idemitsu Kosan Co., Ltd(Tokyo)	Naphtha	ATR	Pd-Ru/MnO ₂ (MnO)
	Nissan(Tokyo)	Diesel	SR	Cu-Pd-based
	Idemitsu Kosan Co., Ltd(Tokyo)	LPG	ATR	Pt-Rh/MnO ₂ (MnO)
	Osaka Gas, FujiElectric(Osaka)	LPG	SR	Cu-Zn/Al ₂ O ₃
	Osaka Gas(Osaka),Nissan(Kanagawa)	Methanol	SR	Cu-Zn/Al ₂ O ₃
	Mitsui & Co. Ltd(Tokyo)	Methanol	SR	Pd-Cu-Zn-based
Denmark	Haldor TopsoeA/S(Denmark)	Methanol	POX	Ni-Cu-based
	Haldor TopsoeA/S(Denmark)	LNG	ATR	Ni-Sn/Ge-based
Korea	KIST, SK Co., KIER	LNG	SR/ATR	Ni-based
	KIST(Seoul)	Gasoline, Methanol	ATR	Ni-based
	KIST(Seoul)	LPG	ATR	Ce/(Ni-10wt%Cr)

3. 수소 분리정제용 촉매

Reforming 과정을 통해 생성된 수소의 순도를 높이기 위해서는 수성가스전환(water gas shift, WGS) 반응을 거쳐야 한다. 수성가스 전환반응은 개질반응 공정에서 생성된 CO를 수증기와 반응시켜 CO₂와 수소로 전환하는 반응이다. 이 반응은 단일촉매 반응기를 사용할 경우 반응열에 의한 조업온도 상승으로 평형에서의 전환율이 떨어지기 때문에 다단의 반응기를 제작하여 반응하는 것이 유리하다. 또한 상용 Cu-Zn/Al₂O₃ 촉매는 열주기(thermal cycling) 및 황에 대한 내구성이 문제점으로 지적되어 고성능 LTS(low temperature shift) 대체용 촉매개발이 필요한 것으로 보고된 바 있다. 연료 개질기에 적용되는 WGS 촉매의 연구 개발동향은 표 4에 요약하였다.

WGS 반응기 이후의 수소분리 및 정제 공정은 수소의 이용기술 대상에 따라 달라진다. 저온형 고체 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)를 위한 연료 개질기에서는 CO 농도가 10 ppm 이하로 유지되어야 하므로 선택적 촉매 산화공정(preferential partial oxidation, PROX)이 이용된다. 그러나 수소 스테이션에서는 고순도의 수소를 분리하는데 주로 PSA(pressure swing adsorption)가 이용되며, 제조된 고순도의 수소는 압축, 저장 및 분배장치로 구성된 후처리(post treatment) 공정이 필요하다. 현재 연료전지 및 연료전지 자동차의 상용화를 위한 수소 스테이션 시스템 개발의 핵심요소기술은 저가의 수소 생산을 위한 고성능 촉매개발, 분리 및 저장기술의 개발, 그리고 열 및 시스템 통합화 엔지니어링 기술 개발이 무엇보다 중요하다.

표 4. WGS 반응에 대한 국내외 연구동향

Nation	Research Group	Catalyst
USA	LANL	Pt/Al ₂ O ₃
	Sud-Chemie Inc.	M/Al ₂ O ₃ , (M=Ti, V, Zr, Mo, La, Ce)
	Pennsylvania Univ.	M/CeO ₂ , (M=Pt, Pd, Cu, Ni)
	Univ. of Michigan	1wt% Pt(or Au)/CeO ₂
	ANL	Pt-based WGS catalyst
	NexTech. Ltd.	Ceria based WGS catalysts

Germany	Engelhard Co.	Mo/(Al ₂ O ₃ or MgO), Pt/Al ₂ O ₃
		15wt% M/(ZrO ₂ -CeO ₂)(M=Pt, Pd, Cu, Ni)
Japan	Matsushita Electric Co.	1wt% M/(TiO ₂ -ZrO ₂)(M=Pt, Rh, Ru, Re etc..)
	Univ. of Tokyo	3wt% M/(ZrO ₂ -Al ₂ O ₃) (M=Pt, Rh, Ca, Y, Cr, La, Ru etc..)
Korea	KIST	Mo ₂ C-based catalyst
		Pt-Ni/Ceria WGS catalyst

수소 스테이션에 대한 향후 전망

연료전지 및 연료전지 자동차의 상용화를 위해서는 수소 인프라 구축이 필수적이다. 이를 위해서 국내에서는 2003년 과학기술부의 21C 프론티어 사업의 일환으로 '고효율 수소에너지 제조·저장·이용 기술 개발사업단'을 출범하여 "천연가스의 개질에 의한 수소 스테이션 개발"에 관한 연구 과제와 2004년 산자부의 수소 연료전지 사업의 일환으로 "수소 스테이션의 국산화 기술 개발"에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있기 때문에 국내에서도 수소 경제 사회의 진입을 위한 수소 인프라 구축 사업이 성공할 수 있을 것으로 판단된다. 향후 수소 및 연료전지 관련 선진국들의 연구개발 동향을 파악하고, 국제 표준화 작업에 능동적으로 대처하면서 적극적인 국제협력을 수행하였을 때 국내의 수소 스테이션에 대한 기반기술은 확보될 수 있을 것이다.

결론

수소 경제 사회로의 진입을 위해서는 수소 스테이션의 시스템 개발이 필수적이며, 상용화를 위해서는 저가의 수소제조, 저장 및 분배 기술에 관한 핵심 기반기술의 개발이 중요하다. 향후 풍력 및 태양열 등 재생 가능 에너지원으로 물을 분해하여 수소를 제조하는 기술이 확립되기 전까지는 화석연료의 개질 반응에 의한 고성능 수소 제조용 촉매와 CO 농도 저감을 위한 고성능 수성가스전환 반응 촉매 개발이 수소스테이션의 상용화를 위해서는 중요한 핵심 기술이다.

참고문헌

1. 2003 Annual Progress Report, "Hydrogen, Fuel cells, and Infrastructure technologies program", U.S. DOE. (2003).
2. <http://www.ena.or.jp/WE-NET/>
3. <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/>
4. <http://www.clean-air.org>, <http://www.gov.mb.ca>, <http://www.hydrogenus.com>, <http://www.hydrogen.org>
5. <http://www.nrel.gov>, <http://www.fuel-cell-bus-club.com>, <http://hfcletter.com>
6. D. J. Moon et. al., "Research & Development Trends and Catalyst Technologies on Hydrogen Station" in submitted to *Korean Chem. Eng. Res.* (2004).