

## 총 설

# 수소 스테이션의 연구개발 동향 및 단위공정 기술

문동주 · 이병권<sup>†</sup>

한국과학기술연구원 반응매체연구센터  
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1  
(2005년 5월 24일 접수, 2005년 6월 27일 채택)

## R&D Trends and Unit Processes of Hydrogen Station

Dong Ju Moon and Byoung Gwon Lee<sup>†</sup>

Reaction Media Research Center, Korea Institute of Science & Technology,  
39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea  
(Received 25 May 2005; accepted 27 June 2005)

## 요 약

연료전지와 수소를 사용하는 연료전지 자동차의 상용화를 위해서는 수소 공급용 수소 스테이션(hydrogen station)의 개발이 중요한 핵심 기반기술이다. 일반적으로 수소 스테이션은 탈황반응, 개질반응(reforming), 수성가스전환(WGS) 반응 및 수소분리(PSA) 장치로 구성된 수소제조 공정과 압축, 저장 및 분배 장치로 구성된 후처리(post-treatment) 공정으로 구성되어 있다. 본 총설에서는 수소 경제(hydrogen economy) 사회로의 진입을 위해 국내외에서 연구개발 중인 수소 스테이션에 대한 연구 개발 동향과 전망을 고찰하였다. 그리고 향후 풍력 및 태양열 등 재생 가능 에너지(renewable energy)원으로부터 물의 분해에 의한 수소제조 기술이 확립되기 전까지는 화석연료의 개질 반응이 수소를 제조하는 핵심기술이 될 것으로 판단된다. 따라서 화석연료의 탈황반응, 화석연료의 개질 반응에 의한 수소제조, CO 농도 저감을 위한 수성가스 전환반응 및 수소의 분리기술 등 수소 스테이션의 상용화에 필수적인 단위공정개발에 대한 최근의 연구동향을 정리하였다.

**Abstract** – Development of hydrogen station system is an important technology to commercialize fuel cells and fuel cell powered vehicles. Generally, hydrogen station consists of hydrogen production process including desulfurizer, reformer, water gas shift (WGS) reactor and pressure swing adsorption (PSA) apparatus, and post-treatment process including compressor, storage and distributor. In this review, we investigate the R&D trends and prospects of hydrogen station in domestic and foreign countries for opening the hydrogen economy society. Indeed, the reforming of fossil fuels for hydrogen production will be essential technology until the ultimate process that may be water hydrolysis using renewable energy source such as solar energy, wind force etc, will be commercialized in the future. Hence, we also review the research trends on unit technologies such as the desulfurization, reforming reaction of fossil fuels, water gas shift reaction and hydrogen separation for hydrogen station applications.

Key words: Hydrogen Station, Desulfurization, Reformer, Water Gas Shift (WGS), PSA, Hydrogen Economy Society

## 1. 서 론

1970년대 오일쇼크에 의해 화석연료 고갈의 위험성이 알려지면서, 선진국을 중심으로 대체연료 개발의 필요성이 대두되기 시작하였다. 1992년 채택된 UN 기후변화협약(UNFCCC) 이후 지구 온난화 가스(global warming gases)로 알려진 CO<sub>2</sub>에 대한 규제가 본격화되면서 환경문제의 해결방안으로 대체에너지 기술 개발이 관심을 받게 되었다[1-5]. 특히 수소에너지(hydrogen energy)는 우주에서 가장 흔한 에너지원으로 지구 표면물질의 약 70%를 차지하고, 단위

질량당 에너지량이 가솔린의 약 4배에 해당하는 무공해 에너지이기 때문에 우주항공, 잠수함 및 수소 자동차 등 다양한 수요를 창출할 수 있을 것으로 보고된 바 있다[6]. 이런 수소 중심의 경제사회가 되기 위해서는 수소제조, 분리정제, 저장기술, 연료전지, 연료전지 자동차 및 내연기관 등의 다양한 연구기술의 발전이 수반되어야 하기 때문에 수소 경제(hydrogen economy) 사회에 미치는 파급 효과는 매우 크다. 현재까지 수소는 정밀화학, 전자산업, 반도체, 석유화학 공정은 물론 암모니아 생산공정 등에 주로 사용되었다. 최근에는 수소 이용 기술로서 연료전지 자동차(fuel cell powered vehicles) 및 전기를 생산하는 연료전지(fuel cell) 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 지구 환경 및 에너지 고갈 문제를 해결할 수 있는 분

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: bglee@kist.re.kr

산형 전원 및 수송용 연료전지의 보급을 상용화하기 위해서는 수소를 공급할 수 있는 인프라의 구축이 가장 중요한 선결 요소라고 할 수 있다[7]. 일본의 고이즈미 총리는 2002년 의회연설을 통해 연료전지는 수소 사회(hydrogen society)의 문을 여는 열쇠이며, 향후 3년내 자동차 및 가정용 연료전지를 실용화하겠다는 의지를 표명하였으며[8], 미국의 부시 대통령은 2003년 국정연설에서 향후 5년간 연료전지 및 연료전지 자동차 분야에서 세계를 리드할 수 있는 핵심 기술을 개발하겠다고 발표한 이후, 수소 연료전지 분야는 무한 경쟁시대가 시작 되었다[9]. 그 외에 독일, 스페인, 아이슬란드, 캐나다 등 전 세계적으로 수소에너지 시스템을 개발하기 위한 정부 주도의 다양한 프로그램이 경쟁적으로 진행되면서 수소경제사회로의 진입이 가시화 되고 있다[10-16].

수소 스테이션(hydrogen station)은 연료전지 자동차와 수소 내연기관의 상용화를 위한 인프라 기술로서 연료전지 및 수소 자동차에 수소를 공급하는 수소 충전소이다[17, 18]. 수소 스테이션은 액체 수소 및 기체 수소를 공장(off-site)에서 제조하여 차량에 의해 운반한 후 연료전지 자동차에 공급하는 방식과 현지(on-site)에서 직접 수소를 제조하여 차량에 수소를 공급하는 방식으로 구분할 수 있다. On-site 방식에 의한 수소 스테이션은 수소의 생산 방식에 따라 물의 전기 분해(water electrolysis)와 화석 연료의 개질(reforming)법으로 분류할 수 있다. 궁극적으로 수소 경제 시대가 도래하게 되면 재생 가능 에너지(renewable energy)원에 의하여 수소를 제조하고 파이프 라인(pipe line)에 의하여 수소를 공급하는 단계로 전이될 것으로 예상된다[19]. 그러나 수소 경제로 진입하기 위한 중간 단계로서 on-site에서 수소를 생산하여 연료전지 자동차에 수소를 공급하는 방식과 압축수소 및 액체 수소를 운송하여 연료전지 자동차에 공급하는 수소 스테이션들이 선진국을 중심으로 70여 곳에 설치되어 운영되고 있다. 이러한 수소 스테이션에서는 수소 제조, 분리, 저장, 운송 및 안정성 등에 대한 실증 실험과 경제성 분석이 진행되고 있다. 이를 통하여 앞으로 다가올 연료전지 자동차의 상용화 및 수소 경제사회의 도래를 위한 인프라 구축의 차원에서 수소 스테이션의 기술 개발은 큰 의미가 있다[20].

## 2. 수소 스테이션의 국내외 개발동향

수소 스테이션의 개발에 관한 연구는 미국, 캐나다, 일본 및 유럽

등의 선진국을 중심으로 활발히 진행 중에 있다. 미국에서는 물의 전기분해를 이용해 수소를 제조하여 공급하는 방식[21, 22]과 화석 연료의 개질에 의해 제조된 액화수소를 공급하는 방식이 사용되고 있으며, 향후에는 바이오메스(biomass)나 광촉매가 수소제조에 사용될 전망이다[23-25]. 일본에서는 각종 화석연료의 개질법에 의해 수소를 제조하고 있으며[26-30], 유럽에서는 태양열, 풍력 및 지열과 같은 대체에너지를 이용한 물의 전기분해법이 주로 사용되고 있다[31-35]. 현재 전 세계적으로 70여 개의 수소 스테이션이 운영 중이며, 앞으로 그 수요는 급속도로 증가할 전망이다. 국내외에서 진행 중인 수소 스테이션의 연구개발 프로그램과 실증실험에 대한 현황은 Table 1에 정리하였다[36].

### 2-1. 북미주의 수소 스테이션 개발 동향

미국은 수소 에너지 시스템의 구축을 위한 정부 프로그램으로 Freedom CAR & Vehicle Technology Program과 Hydrogen, Fuel Cell & Infrastructure Program이 DOE의 주도 아래 진행 중에 있다[37]. 2015년까지 수소 연료전지 자동차의 상업화 개시 그리고 2025년 수소경제사회의 실현을 최종 목표로, 1단계(2000-2004)에서는 수소 자동차의 실 주행 실험과 수소 스테이션의 실증실험을 진행하였으며, 2단계(2004-2008)에서는 정부와 군 위주의 차량에 시범운용을 목표로 차량 500대 규모의 수소 스테이션을 도입할 예정이다. 3단계(2008-2012)에서는 상용화 여부 판단실험과 수요자 편의를 위한 규모의 수소 스테이션 도입을 목표로 2012년까지 수소 자동차 5,000대를 공급할 수 있는 수소 스테이션을 도입하여 수요자의 이용 편의성을 도모할 계획이다. 2012년 이후에는 수소 자동차의 대량 생산을 위한 생산 시설, 판매망 구축 및 사후 관리를 위한 설비 투자 사업을 진행하여 전체 수소 공급량의 25-50% 수준의 정부지원 사업을 계획하고 있다. 미국 정부의 수소 프로그램에 대한 특징은 각 단계별 목표치로 출력당 단가, 온실가스 배출량, 수소 자동차 수명을 명확히 제시하고 목표에 대한 달성 여부에 따라 장기 과제의 방향을 개선해 나가고자 하는 연구개발을 추진하고 있다. 미국의 수소 스테이션은 자동차 회사 중심으로 구성된 캘리포니아 연료전지 파트너십(California Fuel Cell Partnership, CaFCP)을 통하여 물의 전기분해에 의해 수소를 제조하는 방식을 중심으로 캘리포니아 주에 주로 건설되고 있다. 특히 캘리포니아의 수소 highway 계

Table 1. R&D situation of hydrogen station in worldwide

Nation	Program	H <sub>2</sub> Station	Hydrogen production method
USA	SCAQMD project, CaFCP & Freedom CAR etc...	CA, IL, MI, NV, AZ, Eastern etc... (25)	- Electrolysis, Liquid H <sub>2</sub> , LNG & Biomass reforming, Photo catalyst etc... - Compressed H <sub>2</sub> & LH <sub>2</sub> - Air Product Co., Stuart Energy Co. etc..
Japan	WE-NET Program, JHFC Project and New H <sub>2</sub> Project etc...	Tokyo & Yokohama etc... (14)	- Reforming of Naphtha, Gasoline, LPG, LNG, Diesel & Methanol, COG, Electrolysis, LH <sub>2</sub> etc... - Compressed H <sub>2</sub> - Tokyo Gas, Nippon Sanso, Cosmo Oil etc...
Canada	Hydrogenics & Canadian Transportation FC Alliance etc...	Toronto etc... (6)	- Electrolysis of H <sub>2</sub> O (Alternative Energy) - Compressed H <sub>2</sub> - Hydrogenics
EU	CUTE and ECTOS Projects etc...	Framework (FP5) (32)	- Electrolysis (4), LNG reforming (3), LH <sub>2</sub> (2) Alternative Energy, Bus - Compressed H <sub>2</sub> & LH <sub>2</sub> - BP Co., Linde Co.
Korea	MOCIE, H <sub>2</sub> & FC Project MOST, 21C Frontier Project	Goal of MOCIE 1stage (03-05) : 1 2stage (06-08) : 10 3stage (09-12) : 50	- Production by reforming of LNG, LPG & Naphtha - Compressed H <sub>2</sub> - SK Co., KIST, KIER, KOGAS, GS caltex

Table 2. Hydrogen stations in USA [36]

Location	Dates	H <sub>2</sub> Production technique	Project
Auburn, CA	2004	Steam reforming of Methane	California Fuel Cell Partnership
Davis, California	June 2003	Delivered LH <sub>2</sub>	Toyota FCVs
Diamond Bar, CA	2004	Electrolysis	South Coast Air Quality Management
Oakland, CA	August 2005	Steam reforming of natural gas	ChevronTexaco
Riverside, CA	1992	Electrolysis	SCAQMD
Irvine, CA	June 2003	Electrolysis	SCAQMD, Toyota FCV
Thousand Palms, CA	April 2000	Electrolysis	SunLine Transit Agency
Sacramento, CA	November 2000	Delivered LH <sub>2</sub>	California Fuel Cell Partnership
Torrance, CA	2003	Electrolysis	Toyota
Oxnard, CA	July 2001	Delivered LH <sub>2</sub>	BMW
Chula Vista, CA (mobile station)	2003	Electrolysis	City of Chula Vista
Richmond, CA	October 2002	Electrolysis	AC Transit facility
Los Angeles, CA	October 2004	Electrolysis	DOE, SCAQMD
Chicago, IL	March 1998 - February 2000	Delivered LH <sub>2</sub>	Chicago Transit Authority
Crane, IN	2004	Electrolysis	Navy Refueler
Dearborn, MI	1999	Delivered LH <sub>2</sub>	Ford
Ann Arbor, MI	2004	Delivered LH <sub>2</sub>	EPA's NVFEL, DaimlerChrysler
Milford, MI	2004	Delivered LH <sub>2</sub>	GM and APCI
Southfield, MI	October 2004	Electrolysis	DTE Energy, Stuart Energy Systems, BP
AZ(mobile station)	2002	Electrolysis	Ford
Phoenix, AZ	2001	Electrolysis	Arizona Public Service
Las Vegas, NV	November 2002	Steam reforming of natural gas	DOE
Washington DC	May 2004	Delivered LH <sub>2</sub>	GM, Shell Hydrogen and APCI
Penn State, PA	2004	Steam reforming of natural gas	DOE, APCI

획에 따르면 2010년까지 200개의 수소 스테이션을 건설하는 계획을 가지고 있으며, 최근에는 전국적으로 확산되고 있는 추세이다 [38]. 현재 미국에서 가동 중에 있는 수소 스테이션은 Table 2에 정리하였다[36].

캐나다는 연료전지 자동차의 수소연료 인프라를 개발하는 것을 목적으로 캐나다 수송 연료전지 협력프로그램(Canadian Transportation Fuel Cell Alliance, CFTCA)을 통하여 신 에너지 개발을 적극 추진하고 있으며 2003년부터 연료의 재충전기술에 대한 시범 구현과 상업화를 위한 연료전지 자동차의 기술 프로젝트 사업을 추진 중에 있다[39]. 특히 토론토를 중심으로 6개의 수소 스테이션이 건설되었으며, 주로 물의 전기분해에 의한 수소제조 방식을 채택하고 있다[40].

## 2-2. 유럽의 수소 스테이션 개발 동향

유럽에서는 유럽수소 및 연료전지 자문위원회(European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform, HFP)를 중심으로 수소 및 연료전지 연구에 대한 파트너십을 구축하여 수소경제 사회에 대비한 수소 인프라 구축 프로그램이 활발히 진행 중에 있다. 또한, CUTE (Clean Urban Transport for Europe) 프로그램을 통하여 유럽 9개 도시에 30대의 연료전지 자동차를 시범 운행하고 있으며 2003년 5월 스페인 마드리드에서 첫 번째 연료전지 버스의 운행이 개시되었다. 아이슬란드는 ECTOS(Ecological City Transport System) 프로그램을 통하여 외국의 자본과 기술을 이용하여 '수소사회 모델'을 구축할 계획에 따라 아이슬란드 수도 레이캬비크에서 2003년 9월에 연료전지 자동차 운행을 개시하였다. 독일은 EU 내에서 가장 활발한 수소 프로그램을 진행하고 있으며 EIHP(European Integrated

Hydrogen Project)[41]와 TES(Transport Energy Strategy)[42] 프로그램을 운영하고 있다. 상기의 프로그램에는 연방정부, 지방정부 그리고 산업체가 공동 참여하고 있으며, 자연 에너지로부터 수소를 생산하고 이를 효율적으로 이용하는 순환형 사회를 구축하는데 목적이 있다. EIPH 프로그램(1998-2004)에서는 수소자동차의 안전성 향상, EU 자동차 법규 조사 그리고 수소 자동차 승인 촉진을 위한 기반연구를 수행하였으며, 수소 자동차(ICE & FCV)의 대량 보급을 위하여 수소 스테이션, 수소 자동차, 수소 분배기(dispenser)와 관련된 안전법규 제정, 표준화 및 코드 확립을 위한 연구가 진행된 바 있다. TES 프로그램은 기본적으로 화석연료의 의존도를 감소시키고 대체에너지에 의한 동력 시스템을 구축하는 국제적인 리더쉽을 발휘하기 위하여 2005-2007년까지 30개소의 수소 스테이션을 설치하고, 2010년까지는 물의 전기분해에 의한 수소 스테이션을 300개소 구축하며, 2010-2015년까지 파이프 라인에 의한 수소 공급 인프라를 확립하는 것을 목표로 CEP(Clean Energy Partnership Berlin)가 연구를 선도하고 있다. 또한 독일에는 지역 정부 차원의 개별 실증 프로젝트가 활발히 진행되어 왔으며 수소 내연기관 자동차 및 연료전지 자동차를 주 대상으로 수전해에 의한 수소 스테이션을 개발하는데 목적이 있다. 대표적인 개별 실증 프로젝트로는 Bavaria 시의 액상수소 이용 내연기관 버스 프로그램(1996-1998), 뮌헨공항 수소버스-수소 스테이션 연계 프로그램(1999-), 함부르크 압축수소 VAN(내연기관, 연료전지) 프로그램(1999-2002) 및 Euro-Quebec Hydro-Hydrogen 프로그램(1989-2000) 등이 있다 [41]. 현재 유럽에서 가동 중에 있는 수소 스테이션을 Table 3에 정리하였다[36].

Table 3. Hydrogen stations in EU [36]

Location	Dates	H <sub>2</sub> Production technique	Project
Munich, Germany	1989	Delivered LH <sub>2</sub>	BMW
Hamburg, Germany	Sep. 2003	Electrolysis by wind power	CUTE
Nabern, Germany	1998	Delivered LH <sub>2</sub>	Daimler chrysler company refueling station
Munich, Germany	May 1999	Delivered LH <sub>2</sub>	Munich airport vehicle project
Berlin, Germany	2003	Delivered LH <sub>2</sub>	Clean energy partnership(CEP)
Copenhagen, Denmark	2003	Delivered LH <sub>2</sub>	Berlin, copenhagen, lisbon fuel cell bus program
Lisbon, Spain	2003	Delivered LH <sub>2</sub>	Berlin, copenhagen, lisbon fuel cell bus program
Stuttgart, Germany	2003	Steam reforming of natural gas	CUTE
Malmö, Sweden	Sep.2003	Electrolysis	Sydskraft
Stockholm, Sweden	Nov.2003	Electrolysis by central hydro power	CUTE
Amsterdam, the netherlands	2003	Electrolysis by green energy	CUTE
City of luxemburg	Oct. 2003	Delivered LH <sub>2</sub>	CUTE
Porto, Portugal	2003	Excess hydrogen from crude oil	CUTE
Madrid, Spain	April 2003	Steam reforming of natural gas	CUTE
Barcelona, Spain	Sep. 2003	Electrolysis by solar Power	CUTE
Reykjavik, Iceland	April 2003	Electrolysis by geothermal and hydro power	ECTOS

### 2-3. 일본의 수소 스테이션 개발 동향

일본은 수소 에너지 시스템 구축을 통하여 국가 에너지 안전 확보, 산업 경쟁력 강화, 신규사업 및 고용창출이 가능한 현 산업구조 및 생활양식을 혁신적으로 변화시킬 수 있는 재부흥의 돌파구를 기대하고 있다. 특히 수소 이용 기술로서 연료전지 자동차 및 정지형 연료전지의 조속한 시장진입을 목표로 보급기반 정비, 실증 테스트 및 인프라 구축에 역점을 두고 있다. 이미 WE-NET(World Energy Network) 프로그램의 일환으로 Osaka에 LNG의 스팀 개질에 의한 수소 스테이션을 NEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization) 주관으로 운영 중에 있다[43]. WE-NET의 후속 프로그램으로 NEDO 주관으로 수소안전 이용 등 기반기술을 개발하는 New H<sub>2</sub> Project(2003-2007)에서는 수소 연료전지 자동차를 2005년까지 시장에 진입시키기 위한 기반확충을 목적으로 수소 사용시 규제, 코드 및 표준 확립을 위한 안전성을 평가하고, 수소 인프라와 관련된 압축기, 700기압용 수소 실린더 및 마이크로 연료전지 등에 관한 개발 연구가 진행될 예정이다. 현재 일본에 설치 중인 수소 스테이션은 JHFC(Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Program) Project(2002-2004)의 일환으로 METI(NEDO) 산하의 133

개의 회원사로 구성된 FCCJ(Fuel Cell Commercialization Conference of Japan)와 JEVA(Japan Electric Vehicle Association)가 참여하여 연료전지 자동차 및 이의 인프라 구축을 위한 수소 스테이션 실증용 프로젝트가 진행 중에 있다[44]. 연료전지 자동차의 경우 JEVA가 주관하며 GM, Daimler-Chrysler, Toyota, Honda, Nissan의 5개 자동차 회사와 JARI(Japan Automobile Research Institute)가 참여하고 있다. 수소 스테이션 실증에는 ENAA(Engineering Advancement Association)가 주관하며 Cosmo Oil, Nippon Oil, Iwatani, Showa Shell Sekiku, Tokyo Gas, Nippon Sanso, Air Liquide Japan 그리고 Nippon Steel이 참여하고 있으며 동경 및 요코하마 등에 14개의 실증용 수소 스테이션이 건설 완료 또는 건설 중에 있다. 수소 스테이션의 실증 실험을 통하여 얻어진 자료는 연료전지 자동차의 운영을 위한 기반 구축, 에너지 절감 효과, 수소 스테이션의 안정성 검증 및 경제성 검토를 위한 기초 자료로 사용되고 있다. 상기의 수소 스테이션 중에서 Yokohama-Daikoku, Yokohama-Asahi, Tokyo-Senju 및 Kawasaki에 설치된 수소 스테이션은 각각 가솔린, 나프타, LPG 및 메탄올의 스팀개질 반응에 의해 수소가 제조되고, 또한 Tokyo-Ariake에 설치된 수소 스테이션에는 COG(coke oven gas)의 분리

Table 4. Hydrogen stations in Japan [36]

Location	Dates	H <sub>2</sub> Production technique	Project
Osaka	2002	Steam reforming of LNG	WE-NET
Takamatsu	2002	Electrolysis	WE-NET
Tsurumi	2002	Byproduct hydrogen produced off-site	WE-NET
Yokohama	2003	Steam reforming of Gasoline	JHFC
Yokohama	2003	Steam reforming of Naphtha	JHFC
Ome	2003	Steam reforming of LNG	JHFC
Hadano	2003	Steam reforming of Kerosene	JHFC
Ariake	2002	Delivered LH <sub>2</sub>	JHFC
Kawasaki City	2003	Steam reforming of Methanol	JHFC
Senju	2003	Steam reforming of LPG	JHFC
Tokyo	2003	Delivered LH <sub>2</sub>	JHFC

정제에 의해 제조된 액체수소가 사용되고 있으며, 수소 생산규모 및 순도는 각각  $30 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 와 99.99%이다. 현재 일본에서 가동 중에 있는 수소 스테이션은 Table 4에 정리하였다[36].

#### 2-4. 우리나라의 수소 스테이션 개발 동향

국내에서 고순도 수소 제조를 위한 연료전지용 연료 개질기(fuel processor) 개발은 정부 출연연구소, 대학 및 기업체를 중심으로 개질 촉매, 개질기 설계 및 개질 시스템에 대한 기초 연구가 주로 수행되었다. 최근에 수소 스테이션을 위한 요소기술 개발과 실증사업에 관한 연구가 시작되었지만, 탈황, 수소제조 및 분리정제에 대한 기술은 선진국에 비해 미비한 상황이다. 특히 수소의 가압, 고압 수소의 저장 및 분배 기술은 전무한 상황이며 선진국과의 기술적 격차는 매우 크다고 할 수 있다.

한국에너지기술연구원은 1999년부터 가정용 연료전지 시스템 개발의 일환으로 천연가스를 이용하는 5 kW급의 수소 제조장치 개발에 대한 연구를 수행하였으며 현재  $3 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 급과  $20 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 급 수소 제조장치 시스템의 기술개발을 진행 중에 있다[45, 46]. 한국가스공사는 2000년부터 천연가스의 고부가 가치화의 일환으로 천연가스의 개질 반응에 의한  $5 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 급 소형 수소 제조장치 개발을 완료하였으며, 현재  $20 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 급 수소 스테이션용 고효율 수소 제조 장치를 개발 중에 있다[47, 48]. 이외에도 LG 중앙 연구소는 일본에서  $50 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 급 개질기를 도입하여 운전 데이터를 이미 확보한 상태이며[49], CETI는 1.5-3 kW급의 소형 가정용 연료전지 시스템을 위한 수소 제조 장치를 개발 중에 있으며[50], 삼성 중합연구소에서도 가전제품에 적용이 가능한 PEMFC와 개질기 개발에 대한 연구를 수행 중에 있다[51].

한국과학기술연구원은 1999년부터 KIST 기관 고유사업의 일환으로 연료전지 자동차용 다연료 프로세서(multi-fuel processor) 개발에 관한 연구를 수행하여 LNG, LPG, 가솔린 및 메탄올을 원료로 사용하는 PEMFC용 kW급 연료 개질기를 개발하였으며[52, 53], 특히 저압차 촉매를 제조하기 위한 washcoating법[54, 55], Ni계 가솔린 개질용 ATR 촉매[56-58], Pt-Ni/CeO<sub>2</sub>계 WGS 촉매[59-63], 전이 금속 탄화물(transition metal carbide, TMC)계 WGS 촉매[64-66] 및 수소정제용 PROX 촉매[67, 68] 개발에 관한 연구결과를 발표하였다. 가솔린의 개질 반응, 고온 수성가스 전환(high temperature water gas shift, HTS) 반응, 저온 수성가스 전환(low temperature water gas shift, LTS) 반응 및 선택적 산화반응(preferential partial oxidation, PROX)으로 구성된 가솔린 연료개질기(gasoline fuel processor)를 개발하였으며, 소형 methanol 연료개질기(micro fuel processor)의 개발에 관한 연구를 수행 중에 있다. 또한, LNG를 원료로 사용하는 용융탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC)용  $5 \text{ Nm}^3/\text{hr}$  용량의 개질기를 개발하였으며,  $25 \text{ Nm}^3/\text{hr}$  용량의 개질기를 개발 중에 있다.

최근에 미국, 일본 및 유럽 등의 선진국에서 수소경제 사회로의 진입을 위한 국가 비전을 발표하면서 국내에서도 정부 주도의 수소 에너지 시스템 개발을 위한 과기부의 수소제조, 저장 및 이용에 관한 프론티어 사업(2003-2012)과, 산자부의 수소 연료전지사업(2004-2009)이 진행 중에 있다[69, 20]. 과기부의 프론티어 사업에서는 수소에너지 제조기술로서  $20 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 급 천연가스 개질에 의한 수소제조 공급 시스템과 자연 에너지를 활용한  $5 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 급의 시스템 실증을 목표로 하고 있다[69]. 또한, 금속 수소화물, 나노 재료 및

화학 수소화물을 이용한 수소 저장기술이 개발 중에 있으며, kW급 수소연소 동력/발전시스템, 수소 누출 센서 및 수소 안전에 관련된 수소 이용기술 연구가 진행 중에 있다[20].

산자부의 수소연료전지 사업단에서는 수소 스테이션의 국산화 기술, 자동차 구동용 80 kW급 PEMFC 발전모듈, 자동차 보조전원(APU)용 고체산화물 연료전지(SOFC) 발전시스템, 휴대용 50 W급 DMFC 시스템 등의 개발에 관한 프로젝트형 기술개발사업과  $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$  규모의 수소 스테이션 건설, 250 kW급 용융탄산염 연료전지(MCFC) 발전 시스템 및 가정용 고분자 연료전지 시스템에 관한 실증연구 사업이 진행되고 있다[20]. 특히 수소 스테이션의 국산화 기술 개발사업에는  $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 급 LPG 용 Reformer 및 수소 스테이션 시스템 개발을 목적으로 SK(주), 한국과학기술연구원, 한국에너지기술연구원, 한국화학연구원 및 여러 대학 등이 참여하고 있으며, 탈황, LPG의 스팀개질, 고성능 수성가스전환반응 및 고순도 수소분리를 위한 PSA공정 등의 핵심 요소기술을 개발하고, 압축, 저장 및 분배 기술이 부가된 수소 스테이션 시스템을 개발하는 연구가 수행 중에 있다. 이밖에도 수소 스테이션의 건설 및 실증 연구를 위해, 한국가스공사와 현대자동차는 공동연구를 통해 천연가스를 이용한 수소 스테이션을 2006년 상반기에 설치를 목표로 연구를 진행 중에 있으며, GS 칼텍스는 2006년 하반기까지 나프타를 이용한 수소 스테이션 설치를 목표로 실증연구를 수행 중에 있다[20].

### 3. 수소 스테이션의 단위 공정 기술

#### 3-1. 수소 스테이션의 구성

수소 스테이션은 공장에서 수소를 제조하고 차량으로 운반한 후 자동차에 공급하거나 현지에서 직접 수소를 제조한 후 차량에 수소를 공급하는 방식으로 구분할 수 있다. On-site 방식에 의해 수소를 제조하는 방법은 물의 전기분해 방법과 화석연료의 개질 방법이 있다. On-site에서 화석연료의 개질에 의해 수소를 제조하는 수소 스테이션은 탈황공정, 연료의 개질반응에 의한 수소제조 공정(reforming), 생성된 과량 수소가스(hydrogen rich gas) 중의 CO 농도를 낮추는 수소 정제(WGS) 공정, 고순도 수소 흡착 분리공정(pressure swing adsorption, PSA), 수소를 가압하여 저장하는 수소 저장 공정 및 연료전지 자동차에 수소를 공급하는 충전(dispensing) 공정 등으로 구성되어 있다[Fig. 1][70]. On-site용 수소 스테이션의 연료는 LNG, LPG, Propane, Butane등과 같은 기체 연료와 메탄올, 나프타, 가솔

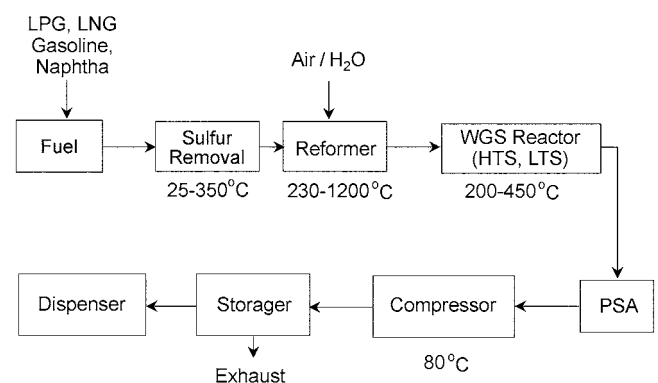


Fig. 1. Schematic diagram for hydrogen station.

린, Kerogen, 디젤 등과 같은 액체 연료가 사용될 수 있다. 이들 연료 가운데 LNG는 국내의 대도시 및 일부 지역에 배관망이 형성되어 있기 때문에 LNG의 개질을 이용한 수소 스테이션의 건설이 가능할 것으로 판단된다. 또한, 기존연료의 인프라를 활용하면서 추가적인 시설 투자 없이 기존의 주유소를 활용할 수 있는 LPG, 나프타, 가솔린, Kerogen의 개질을 이용한 수소 스테이션의 건설이 필요하다.

### 3-2. 탈황기술

탈황(desulfurization) 공정은 기존의 내연기관에 공급되는 연료의 순도를 높이기 위해서 주로 사용되었으나, 최근에는 연료전지에 적합한 고순도 수소를 정제하는 중요한 공정으로 여겨지고 있다 [71, 72]. 특히 액상 또는 기상 연료의 개질을 이용한 수소 스테이션의 경우, 탄화수소 연료에 포함된 황 화합물들은 개질촉매나 수성 가스전환 촉매의 활성을 저하시키고 연료전지의 전극특성을 저하시키는 문제점이 있기 때문에 최적의 탈황공정에 대한 연구가 필수적으로 요구된다.

탄화수소 연료의 개질반응에 사용될 수 있는 탈황기술은 크게 수첨탈황(hydrodesulfurization, HDS)과 흡착법(adsorption)으로 나눌 수 있다. 수첨탈황기술은 석유정제 공정에서 가솔린이나 디젤 등의 탈황공정에 이용되는 기술로서, 소량의 수소를 연료에 혼합한 후 350-400 °C의 온도에서 탈황촉매를 이용하여 유기 황화합물을 H<sub>2</sub>S로 전환시키고, 생성된 H<sub>2</sub>S는 ZnO가 충전된 흡착탑에서 제거된다. 일반적으로 상용화된 대표적인 탈황 촉매로는 Co-Mo/γ-알루미나가 사용되고 있다[71]. 최근에 기존의 탈황기술 중에서 디젤연료의 deep hydrodesulfurization의 연구에 대한 결과가 발표되었으며[73-75], 디젤[76], 항공기 연료[77] 및 LPG 등에 대한 새로운 탈황촉매 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[78-80]. 그러나 2006년부터 시행될 예정인 미국의 EPA Tier II의 기준에 적합한 미량의 황성분이 포함된 청정연료(15 ppm 미만)와 연료전지 자동차용 고순도의 수소를 제조하기 위해서는 기존의 탈황기술만으로는 한계가 있다 [71]. 또한, 수첨탈황 반응은 반응온도가 고온이기 때문에 시동(start-up)시간이 길고, 개질기를 통해 제조된 수소의 일부를 HDS 장치로 환류시켜야 하는 문제점이 있다. 따라서 수첨탈황기술은 탄화수소의 개질에 의해서 수소를 제조하는 수소 스테이션에는 적합하지 않은 기술이다.

최근에 Song 등은 새로운 탈황기술로서 선택적 흡착탈황법(selective adsorption for removing sulfur, SARS)이 연료전지용 연료의 탈황기술로서 바람직한 것으로 보고하였으며[81, 82], Jun 등은 활성탄(AC), BEA zeolite, Fe/AC 및 Fe/BEA 흡착제를 이용한

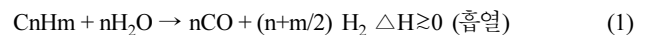
LNG의 탈황공정 연구결과를 발표하였다[83, 84]. 또한, 수성가스 전환 공정에 공급되는 개질가스 중에 포함되어 있는 H<sub>2</sub>S를 제거를 위하여 ZnO를 이용한 선택적 흡착탈황공정에 관한 연구가 발표되었다[85-88]. McDermott Technology는 최근 자열개질반응에 공급되는 복합액체연료의 탈황기술을 개발하였으며[89], 일본의 Osaka Gas는 LNG를 연료로 사용하는 연료전지 공정에서 HDS와 흡착제를 이용하여 연료의 황성분을 0.1 ppm 까지 제거하는 흡착탈황법을 개발하였다[90]. 이와 같이 연료개질기에 공급되는 연료에 포함되어 있는 유기 황화물을 고체흡착제를 사용하여 정제하는 기술은 기존의 수첨탈황기술을 대체할 것으로 판단된다. 특히 선택적 흡착탈황법은 수소가 사용되지 않고 상온에서 사용되는 공정이므로[71, 72, 81], 연료전지용 개질기 및 수소 스테이션에 적합한 탈황기술이라 판단된다. 따라서 유기 황화물이나 H<sub>2</sub>S를 효과적으로 제거할 수 있는 고성능 흡착제의 개발이 필수적으로 요구된다.

### 3-3. 연료개질기술

현재 산업적으로 사용되는 수소는 대부분 천연가스 혹은 탄화수소의 개질에 의해 생산되고 있으며, 이 밖에 석탄가스화, 전기분해법 등이 사용되고 있다[46-49]. 그러나 수소경제 사회가 도래하게 되면, 태양광, 풍력 및 지열과 같은 신재생 에너지로부터 전기를 생산하고 물의 전기 분해를 통해 수소를 제조하는 공정이 상용화될 것으로 판단된다. 그러나 여러 가지 기술상의 제약조건 때문에 향후 수십 년 동안 수소 수요의 대부분은 기존 화석연료의 개질을 통하여 공급될 것으로 발표된 바 있다[91-93].

탄화수소의 개질방법은 수증기 개질(stream reforming, SR), 부분산화 개질(partial oxidation, POX) 및 자열 개질(POX reforming, autothermal reforming, ATR) 반응으로 분류된다(Table 5 참조). 현재 상업적으로 가장 많이 이용되고 있는 방법은 탄화수소와 고온의 수증기를 촉매상에서 반응시켜 수소와 일산화탄소의 합성가스를 얻는 수증기 개질반응이다. 그러나 탄화수소에 공기 또는 산소를 이론연소 공기량 이하로 공급하여 촉매 상에서 반응시키는 부분산화 반응과 수증기 개질반응을 조합한 자열 개질반응 등이 에너지를 절약할 수 있다는 점에서 관심이 높아지고 있다[94-95].

탄화수소의 수증기 개질반응(SR)은 다음과 같은 반응식 (1)으로 나타낼 수 있다.



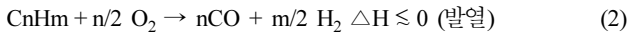
수증기 개질반응은 지난 수십 년 동안 화학공장 등에서 사용되어

Table 5. Characteristics of reforming process and water gas shift reaction

Method	Total reaction	Characteristics	H <sub>2</sub> 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 - Larger reactor volume, Slow response time	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 - Direct heating, Low efficiency - Fast start-up & response	30-40
ATR	Balance of SR & POX	- Combination of STR & POX - Direct heating - Fast start-up & response	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)	-

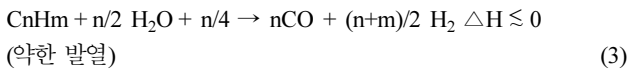
온 대표적인 개질 반응으로 다른 공정에 비해 수소의 생산량이 높다는 장점이 있다. 그렇지만, 반응의 특성을 고려할 때 매우 큰 용량의 반응기가 필요하므로 공정의 최적화가 필수적으로 요구된다. 현재까지 수증기 개질반응을 위한 다양한 촉매 개발이 이루어져 왔으나 강한 흡열반응을 유지하기 위한 연소기 및 반응기 설계 또한 중요한 요소 기술이다[96-98].

탄화수소의 부분산화반응(POX)은 다음과 같은 반응식 (2)로 나타낼 수 있으며, 심한 발열반응이다.



따라서 부분 산화 반응은 반응기의 재료 선택에 제한이 있으며, 반응 시스템 내부에 탄소침적이 쉽게 발생하기 때문에 반응기 운전이 어렵다는 단점이 있으나, 반응기의 소형화가 쉽고 기동시간(start up time)이 빠르다는 장점을 가지고 있다.

탄화수소의 자열반응(ATR)은 반응식 (3)에 도시된 바와 같이,



수증기 개질(SR)과 부분산화반응(POX)의 복합반응으로, 반응 중에 적당한 발열 반응을 유지하는 부분산화반응의 장점과 수소 생성량이 높은 스팀 개질반응의 장점을 적절히 조합한 반응이다. 특히 반응기의 재료선택이 용이하며, 시스템 내부에서의 탄소침적이 다른 개질반응에 비하여 적게 발생한다는 장점이 있다.

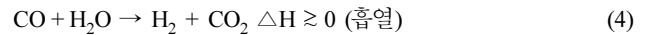
일반적으로 상용화된 개질촉매로는 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주로 사용되고 있다[27]. 그러나 촉매성능을 향상시키고 촉매 제조단가를 낮추기 위하여 새로운 촉매개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 미국의 대표적인 석유화학회사인 Exxon사는 가솔린과 나프타의 수증기 개질을 위한 Pt-Re계 촉매[99]와 Chevron/UOP 사는 Pt-Sn-In계 촉매를 각각 개발하였다[100]. 일본은 가스와 석유화학회사를 중심으로 다양한 종류의 연료를 개질하기 위한 여러 가지 종류의 촉매를 개발하였다. Nissan은 가솔린과 디젤의 수증기 개질을 위한 Cu-Pd계 촉매[101], Osaka Gas는 LPG와 Methanol의 수증기 개질을 위한 Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매[102, 103] 그리고 Mitsubishi사는 Methanol의 수증기 개질을 위한 Pd-Cu-Zn계 촉매를 각각 개발

하였다[104]. Idemitsu Kosan사는 나프타와 LPG의 자열반응을 위한 Ru/MnO<sub>2</sub> 촉매를 개발하였다[105]. Haldor Topsoe A/S사는 LNG의 자열반응을 위한 Ni-Sn/Ge계 촉매와 Methanol의 부분산화반응을 위한 Ni-Cu계 촉매를 각각 개발하였으며[106-108], 중국의 Qilu 석유화학사는 나프타의 수증기 개질을 위한 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 촉매를 상용화하였다[109].

국내에서는 가솔린, LNG 및 LPG의 개질반응을 위한 Ni계 촉매 개발에 관한 연구가 한국과학기술연구원[110-113], 한국에너지기술연구원[45, 46] 및 한국가스공사[47, 48]를 중심으로 개발 중에 있으며, 나프타의 스팀개질 반응에 대한 촉매개발은 GS 칼텍스를 중심으로 추진될 예정이다[20]. Moon 등은 가솔린의 자열개질 및 스팀개질 반응을 위한 Ni계 다금속 촉매를 개발하였으며[110-112], LNG와 LPG의 자열개질과 스팀개질을 위한 spc-Ni/Mg/Al계 촉매[113]를 개발 중에 있다. 탄화수소와 액체연료의 개질을 위한 수소제조용 개질 촉매의 개발 현황은 Table 6에 정리하였다.

### 3-4. 수성가스 전환반응 기술

수성가스 전환(water gas shift, WGS) 반응은 개질반응 공정에서 생성된 수소 풍부가스(hydrogen rich gas) 중의 CO를 수증기와 반응시켜 CO<sub>2</sub>와 수소로 전환하는 반응으로 반응식 (4)에 도시된 바와 같이 나타낼 수 있다.



최근 들어 수소 이용기술로서 수소연료전지 분야는 물론 여러 산업분야에서 수소에 대한 수요가 증가하기 때문에 WGS 반응은 개질가스 중의 수소 순도를 높이고 CO의 농도를 낮추는 중요한 화학공정으로 인식되고 있다[27]. 특히, WGS 반응은 상용공정에서 수소와 암모니아를 제조하거나 합성가스(syngas)를 사용하여 다른 bulk 화합물을 제조하는데 아주 중요한 반응공정이다. 일반적으로 수소는 탄화수소의 스팀 개질반응이나 부분산화 반응에 의하여 제조되며 부산물로서 많은 양의 CO가 함께 부생된다. 부산물로서 생성된 CO는 순수한 수소가 필요로 하는 많은 화학반응에서 불순물로 작용하며 특히 암모니아 합성공정에서는 암모니아 합성촉매를 피독시키고, 순수한 수소가 필요로 하는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)에서는 Pt계 anode 전극촉매를 피독시키는 역할을 하는

Table 6. R&D trends for reforming reaction of hydrocarbons

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 <sub>2</sub> (MnO)
	Nissan (Tokyo)	Diesel	SR	Cu-Pd-based
	Idemitsu Kosan Co., Ltd (Tokyo)	LPG	ATR	Pt-Rh/MnO <sub>2</sub> (MnO)
	Osaka Gas, Fuji electric (Osaka)	LPG	SR	Cu-Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Osaka Gas (Osaka), Nissan (Kanagawa)	Methanol	SR	Cu-Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Mitsui & Co. Ltd (Tokyo)	Methanol	SR	Pd-Cu-Zn-based
	Haldor Topsoe A/S (Denmark)	Methanol	POX	Ni-Cu-based
EU	Haldor Topsoe A/S (Denmark)	LNG	ATR	Ni-Sn/Ge-based
	KIST, SK Co., KIER	LNG, LPG	SR/ATR	Ni-based
Korea	KIST (Seoul)	Gasoline, Methanol	SR/ATR	Ni-based
	KIST (Seoul)	LNG, LPG	SR/ATR	spc-NiMgAl

것으로 알려져 있다[114, 115].

WGS 반응은 발열반응이기 때문에 고온에서 평형전환율(equilibrium conversion)은 낮다. 따라서 상용공정에서는 반응열을 제거하기 위하여 반응기 사이에 inter-cooler가 부착된 두 개의 단열 WGS 반응기를 시리즈 형태로 연결시켜 사용한다. 첫 번째 반응기는 350-500 °C의 반응 온도범위에서 수행하는 고온 수성가스 전환(high temperature shift, HTS) 반응기이고, 두 번째 반응기는 200-300 °C의 반응 온도범위에서 운전되는 저온 수성가스 전환(low temperature shift, LTS) 반응기이다. 상용공정에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 는 HTS 촉매로 그리고  $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ 는 LTS 촉매로 각각 사용되고 있다[116-118]. 상용 HTS 촉매는 8-12%의  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 포함된  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 촉매로 사용되고 있으며,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 는 고온에서  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 소결(sintering)이 일어나지 않도록 하며 Fe의 표면적이 감소되는 것을 방지시켜 주는 역할을 한다. WGS 반응에서 메탄의 생성, 황에 대한 내구성 또는 기계적 강도에 대한 선택도를 향상시키기 위하여 HTS 촉매에  $\text{MgO}$ 나  $\text{ZnO}$ 가 첨가되는 연구가 발표되었다[119]. LTS 촉매는 주로  $\text{Cu-Zn}$ 계로 구성되어 있으며, 일반적으로  $\text{Cu/Zn}$ 의 원자비가 0.4-2에 상당하는 metal nitrate와 sodium carbonate의 수용액을 사용하여 공침법으로 제조된다. ICI에 의해 개발된 상용 LTS 촉매(ICI-52-1)는  $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$  산화물 촉매로서 30 wt%  $\text{CuO}$ , 45 wt%  $\text{ZnO}$  그리고 13 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 구성되어 있다. 상기의 상용 HTS와 LTS 촉매를 연료 개질기에 충전 할 경우 WGS 반응기는 연료 개질기의 부피, 무게 및 가격의 1/3에 상당하기 때문에 고성능 WGS 촉매개발은 연료 개질기 및 수소 스테이션을 상용화하는데 가장 중요한 핵심기술이다[120-122]. Moon 등은  $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ 계 상용 LTS 촉매는 산화와 환원 분위기가 바뀌는 열주기(thermal cycling) 조건에서 촉매의 비활성화가 쉽게 진행되고, 또한 250 °C 이상의 고온에서 활성금속의 sintering이 쉽게 일어나며 황에 대한 내구성이 약한 단점이 있다고 발표하였다[64-66]. 따라서 수소 스테이션 및 연료개질기를 상용화하기 위해서는 산화와 환원상태가 바뀌는 열주기에도 촉매의 내구성이 유지되고, 황에 대한 내구성은 물론 LTS 촉매보다 활성이 뛰어난 LTS 대체용 고성능 WGS 촉매의 개발이 필수적으로 요구된다. Moon 등은 상용 LTS 촉매보다 열주기 및 황에 대한 내구성이 우수한  $\text{Pt-Ni/CeO}_2$ 계 촉매 [59-63]와  $\text{Mo}_2\text{C}$ 계 촉매[64-66, 120, 131]를 각각 개발

하였다. 국외에서는 LTS 촉매를 대체하기위한 고성능 Pt계 WGS 촉매가 보고되었으며[123-126],  $\text{CeO}_2$ 를 지지체로 사용하는 WGS 촉매에 대한 연구결과가 발표되었다[127-130]. 국내외에서 발표된 WGS 촉매의 개발 현황은 Table 7에 정리하였다.

### 3-5. PSA 기술

수성가스 전환반응을 거친 수소 풍부가스(hydrogen rich gas)로부터 수소를 분리 정제하기 위해서는 고순도의 수소 분리공정 기술이 필요하다. 기존의 상용화된 수소 분리 기술로는 저온증류법, 막분리법 그리고 흡착법(PSA) 등이 있다. 흡착법에 의한 수소분리 공정은 혼합물에 대한 상전이(phase transition) 없이 분리하는 에너지 절약 공정이며, 분리와 회수를 동시에 수행할 수 있는 바람직한 공정이다[132]. 또한, 흡착법은 사용되는 흡착제의 기공크기와 표면처리를 통한 고순도의 수소 분리가 가능한 공정으로 단일상의 원료 처리 및 재생이 연속적으로 이루어질 수 있기 때문에 소규모에서 대규모 공정에 이르기까지 다양하게 적용될 수 있다는 장점이 있다. 특히 PSA 공정은 상대적으로 운전비용이 저렴하고 조작이 간편하며 공정의 자동화가 용이하다는 특징 때문에 수소 혼합물의 분리정제에 있어 전 세계적으로 다양한 흡착공정이 상용화되어 수소 스테이션에 적용되고 있다[133].

미국의 UOP사는 병렬흡착탑 방식의 Polybed PSA공정을 이용하여 고순도의 수소를 생산하고 있으며, 제올라이트를 이용한 Lindox 공정에서 산소를 분리하고 있다[134]. 일본의 Showa Denko사는 3탑식 상압흡착-진공재생법을 이용하여 산소를 생산하고 있으며, Misubishi 중공업은 기존의 흡착탑 크기의 40%를 감소시킨 흡착장치를 운전 중에 있다. 이 외에도 미국과 유럽의 다국적 기업인 Air Products and Chemical, Air Liquide, BOC group, Messer Griesheim, Praxair, Aga, Linde 등은 세계 가스 시장의 70% 이상을 점유하고 있으며, 순도에 따른 다양한 공정을 개발하고, 에너지 소모를 최소화할 수 있는 흡착분리 공정을 개발 중에 있다.

국내에서는 UOP와 Sumitomo 등의 PSA 공정을 도입하여 고순도 질소와 산소를 분리정제하고, COG(coke oven gas) 및 석유화학 공정 중의 고순도 수소를 분리정제하는 공정에 사용하고 있다. 수소 스테이션에 적용하기 위한 PSA 공정은 한국과학기술연구원, 한국에너지기술연구원 및 한국가스공사에서 LNG의 스팀개질기로부터 수소를 회수하는 PSA 공정을 개발 중에 있으며[20, 69, 135, 136], 한국과학기술연구원과 연세대학교는 LPG의 스팀 개질 반응과 WGS 반응을 거친 수소 풍부가스로부터 고순도 수소를 분리정제하기 위한 소형 PSA 공정과 고성능 흡착제를 개발하는 연구를 수행하고 있다[20, 137-138].

수소 풍부가스로부터 고순도 수소 분리는 주로 PSA가 바람직한 공정으로 보고되었으나 시스템 규모가 크다는 단점이 있다. 따라서 수소 스테이션을 상용화하기 위해서는 기존의 PSA 공정보다 장치의 규모가 작은 소형 PSA 공정과 고성능 흡착제의 개발이 필요하다.

### 3-6. 후처리 기술

PSA공정에서 분리된 고순도의 수소는 압축기, 저장탱크 및 충전기로 구성된 후처리 공정을 거친 후 연료전지 자동차에 공급된다. 일정한 저장용기에 기체 상태의 수소를 350 기압 이상으로 압축하여 단위 체적당 에너지 밀도를 증가시켜 수소를 저장하는 기술이 가장 일반적인 방법이다[139]. 고압용기에 저장된 수소는 분배기를

Table 7. R&D trends for WGS reaction

Nation	Research Group	Catalyst
USA	LANL	$\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$
	Sud-Chemie Inc.	$\text{M/Al}_2\text{O}_3$ , (M=Ti, V, Zr, Mo, La, Ce)
	Pennsylvania Univ.	$\text{M/CeO}_2$ , (M=Pt, Pd, Cu, Ni)
	Univ. of Michigan	1 wt% Pt(or Au)/ $\text{CeO}_2$
	ANL	Pt-based catalyst
EU	NexTech. Ltd.	Ceria based catalysts
	Engelhard Co. (Germany)	$\text{Mo}/(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ or } \text{MgO})$ , $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$
		15 wt% $\text{M}/(\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2)$ (M=Pt, Pd, Cu, Ni)
Japan	Matsushita Electric Co.	1 wt% $\text{M}/(\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2)$ (M=Pt, Rh, Ru, Re etc.)
	Univ. of Tokyo	3 wt% $\text{M}/(\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ (M=Pt, Rh, Ca, Y, Cr, La, Ru etc.)
Korea	KIST	$\text{Mo}_2\text{C}$ -based catalyst
		Pt-Ni/Ceria catalyst
		$\text{M}/(\text{TiO}_2, \text{CeO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2)$ (M=precious & transition metals)



통해 연료전지 자동차에 공급하게 되나, 기체수소의 에너지 밀도는 기존의 액체 연료에 비해 매우 낮으므로 수소 스테이션에 적용하는 데는 한계가 있다. 즉 현재 승용차용 70 L 용기(70 kg)에 가득 채운 수소는 가솔린 용기 20 L(20 kg)에 가솔린을 채운 효과와 같으므로 가솔린 자동차에 비해서 큰 공간과 무거운 중량 때문에 주행거리에 제한을 받고 있다[140]. 이를 해결하기 위해 연료전지의 고성능화와 700 기압 이상에서 사용 가능한 저장용기를 개발하는 연구가 진행되고 있다. 고압용 저장용기는 대부분 고강도 TiMn계 철강합금을 사용하고 있으나, 최근에는 고강도 섬유를 사용하는 저장 용기를 개발 중에 있다[141-143]. 그러나 고강도 섬유를 사용하는 저장탱크는 철강에 비하여 고가의 문제점이 발생하므로, 수소 스테이션의 상용화를 위해서는 저가의 고압용 저장용기의 개발이 필수적으로 요구된다.

국내에서 고압 수소 저장을 위한 고압용기의 개발은 선진국에 비해 미비한 실정이나, 현대자동차는 연료전지 시제차량인 Santa Fe에 미국 Quantum사와 용기 및 수소공급 시스템을 공동 개발하여 장착한 바 있다[144]. 최근에 과기부 수소 프론티어 사업의 일환으로 현대자동차, 한국기계연구원 및 KCR이 참여하는 연료전지 자동차용 및 정치용 고압 수소기체 저장 시스템의 실증 연구가 2003년에 시작되었다[69]. 해외에서는 세계적인 자동차 메이커 및 고압가스 관련 회사에서 주도적으로 고압 수소기체 저장시스템을 개발하고 있다. 특히 자동차 메이커를 중심으로 연료전지 자동차용 수소의 저장 및 공급시스템에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 미국의 Quantum사는 DOE 기준을 만족하면서 상업적으로 실현 가능한 350 bar급의 수소기체 저장 용기를 개발하였으며 2002년에는 700 bar급의 수소기체 저장 용기를 GM사와 공동으로 개발하였다[145]. Quantum사의 수소 저장 용기는 one piece 플라스틱 라이너를 탄소 섬유/에폭시 복합재료로 강화시키고, 내충격용 외부 셸을 씌운 3중 구조의 용기로 2003년에는 수소 탱크의 고압을 제어하기 위한 밸브 구조를 개발하여 장착함으로써 고속충전이 가능하도록 설계하였다. 캐나다의 Dynetek사는 알루미늄 라이너를 탄소섬유/에폭시 복합재료로 보강한 350 bar급 수소 저장용기를 개발하여 상용화하였으며 수소에 대한 침투성과 누출이 없고 충전 속도가 빠르다는 장점이 있으며 현재 700 bar급의 수소 저장용기를 개발 중에 있다[146]. 이외에 세계적인 자동차 업체, 연료탱크 제조업체 및 부품제조 업체 등이 참여하여 700 bar급 수소 저장기술을 공동 개발하는 다양한 연구가 진행되고 있다.

#### 4. 수소 스테이션의 전망

탄화수소 또는 액체연료의 개질을 이용한 수소 스테이션은 선진국에서도 아직 시작 또는 시험단계에 있기 때문에 국내외 시장을 언급하는 것은 무리지만 2010년경 수소 스테이션의 시장진입이 전망되고, 2040년경에 수소 경제사회가 도래할 것으로 판단된다[20, 69]. 화석연료의 탈황, 개질 반응, 고성능 WGS(HTS, LTS)반응 및 수소분리를 위한 PSA 공정을 각각 개발한 다음, 수소 스테이션 시스템을 최적화한다면 2010년경에는 수소 스테이션의 인프라 구축이 가능할 것으로 판단된다. 새로운 대체 에너지원으로서 수소의 역할과 엄격한 환경규제에 따라 청정에너지인 수소에 대한 수요가 점차 급증되어 수소 스테이션에 대한 시장은 국내외적으로 크게 증가될 것으로 사료된다. 수소경제 사회로 가는 전환점에서 향후 국

내외의 수소 인프라 및 수소시장은 수소 이용기술인 연료전지 자동차, 연료전지 및 수소 내연기관 자동차의 보급에 따라 크게 영향을 받을 것으로 예상된다. 국내의 경우 수소 스테이션은 대기질 개선 효과가 큰 대도시를 중심으로 일정지점을 반복 운행하는 시내버스를 중심으로 먼저 이루어질 가능성이 크며 점차 수소 자동차 보급 확대에 따른 전국적인 규모의 유통망 구축과 이에 부수되는 수소 스테이션의 건설이 필요할 것으로 예측된다. 수소의 이용기술을 활성화하기 위해서는 환경 친화적이고 경제적인 수소 제조 및 분리정제기술의 확보가 필요하고, 수소 스테이션에 대한 인프라의 구축은 물론 수소를 사용하는 연료전지 시스템의 보급이 활성화되어야 한다.

#### 5. 결 언

연료전지 및 연료전지 자동차의 상용화를 위해서는 수소 스테이션의 구축이 필수적이며 수소 경제 사회의 진입을 위해서는 저가의 수소제조, 분리정제, 저장 및 분배 기술에 관한 핵심 기반기술의 개발이 중요하다. 향후 풍력 및 태양열 등 재생 가능 에너지원으로 물을 전기 분해하여 수소를 제조하는 기술이 확립되기 전까지는 화석 연료의 개질 반응이 수소를 제조하는 핵심기술이 될 것이다. 따라서 화석연료의 탈황, 개질반응, CO 농도 저감을 위한 고성능 수성 가스 전환 반응, 그리고 고순도 수소정제를 위한 소형 PSA 공정개발이 중요하고, 후처리 공정과 연계된 시스템 최적화가 필수적으로 요구된다. 아울러 수소 스테이션의 상용화를 위해서는 연료전지 자동차 및 수소 자동차의 개발이 병행되어야 하며 수소를 사용하는 시스템의 보급이 활성화되어야 한다.

#### 감 사

이 논문은 산업자원부의 수소연료전지사업단, SK(주) 및 한국과학기술연구원의 연구비 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Pena, M. A., Gomez, J. P. and Fierro, J. L. G., "New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production," *Appl. Catal. A: Gen.*, **144**, 7-57(1996).
2. Nicoletti, G., "The Hydrogen Option for Energy: A Review of Technical, Environmental and Economic Aspects," *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**, 759-765(1995).
3. Bockris, J. O. M., "Hydrogen Economy in the Future," *Int. J. Hydrogen Energy*, **24**, 1-15(1999).
4. Armor, J. N., "The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H<sub>2</sub>," *Appl. Catal. A: Gen.*, **176**, 159-176(1999).
5. Bharadwaj, S. S. and Schmidt, L. D., "Catalytic Partial Oxidation of Natural Gas to Syngas," *Fuel Process. Technol.*, **42**, 109-127 (1995).
6. <http://www.eere.energy.gov>
7. 2003 Annual Progress Report, "Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program," U.S. DOE(2003).
8. <http://www.ena.or.jp/we-net>
9. <http://www.eren.doe.gov/hydrogen>
10. <http://www.clean-air.org>
11. <http://www.gov.mb.ca>

12. <http://www.hydrogenus.com>
13. <http://www.hydrogen.org>
14. <http://www.nrel.gov>
15. <http://www.fuel-cell-bus-club.com>
16. <http://hfcletter.com>
17. Melaina, M. W., "Initiating Hydrogen Infrastructures: Preliminary Analysis of a Sufficient Number of Initial Hydrogen Stations in the US," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **28**, 743-755(2003).
18. Pehr, H., Sauermann, P., Traeger, O. and Bracha, M., "Liquid Hydrogen for Motor Vehicles-the World's First Public LH<sub>2</sub> Filling Station," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **26**, 777-782(2001).
19. Ogden, J. M., Steinbugler, M. M. and Kreutz, T. G., "A Comparison of Hydrogen, Methanol and Gasoline as Fuels for Fuel Cell Vehicles: Implications for Vehicle Design and Infrastructure Development," *J. Power Sources*, **79**, 143-168(1999).
20. <http://www.h2fc.or.kr>
21. Kreuter, W. and Hofmann, H., "Electrolysis: the Important Energy Transformer in a World of Sustainable Energy," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **23**(8), 661-666(1998).
22. Schug, C. A., "Operational Characteristics of High-Pressure, High-efficiency Water-Hydrogen-Electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **23**(12), 1113-1120 (1998).
23. Shangguan, W. F., "Progress in Research of Hydrogen Production from Water on Photocatalysts with Solar Energy," *Chin. J. Inorg. Chem.*, **17**(5), 619-626(2001).
24. Kida, T., Guan, G. Q., Yamada, N., Ma, T. L., Kimura, K. and Yoshida, A., "Hydrogen Production from Sewage Sludge Solubilized in Hot-Compressed Water using Photocatalyst under Light Irradiation," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **29**(3), 269-274(2004).
25. Ashokkumar, M., "An Overview on Semiconductor Particulate Systems for Photoproduction of Hydrogen," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **23**(6), 427-438(1998).
26. Saxena, S. K., "Hydrogen Production by Chemically Reacting Species," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **28**(1), 49-53(2003).
27. Song, C. S., "Fuel Processing for Low-Temperature and High-Temperature Fuel Cells - Challenges, and Opportunities for Sustainable Development in the 21st Century," *Catal. Today*, **77**(1-2), 17-49(2002).
28. Rosen, M. A. and Scott, D. S., "Comparative Efficiency Assessments for a Range of Hydrogen Production Processes," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **23**(8), 653-659(1998).
29. Hao, S. R., "Hydrocarbon Steam-Reforming Process: Feedstock and Catalysts for Hydrogen Production in China," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **23**(5), 315-319(1998).
30. Rosen, M. A., "Thermodynamic Comparison of Hydrogen Production Processes," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **21**(5), 349-365(1996).
31. Bilgen, E., "Domestic Hydrogen Production using Renewable Energy," *Sol. Energy*, **77**(1), 47-55(2004).
32. Onda, K., Kyakuno, T., Hattori, K. and Ito, K., "Prediction of Production Power for High-Pressure Hydrogen by High-Pressure Water Electrolysis," *J. Power Sources*, **132**(1-2), 64-70(2004).
33. Junker, M., Bocquet, L., Bendif, M. and Karboviac, D., "Hydrogen for Road Transportation: Achievements and Developments," *Ann. Chim-Sci. Mat.*, **26**(4), 117-130(2001).
34. Fahmy, F. H., "Hydrogen Gas Production and Utilization as Electricity using a Renewable Energy Source," *Energ. Source*, **21**(7), 629-641(1999).
35. Trasatti, S., "Electrochemistry and Environment-The Role of Electrocatalysis," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **20**(10), 835-844(1995).
36. <http://www.fuelcells.org>
37. <http://www.doe.gov>
38. Ogden, J. M., "Developing an Infrastructure for Hydrogen Vehicles: a Southern California Case Study," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **24**, 709-730(1999).
39. <http://www.nrcan.gc.ca>
40. Talyor, B., "From Test Stations to Commercialization Within a Decade at Hydrogenics," *Fuel Cell Bulletin*, **2004**(4), 10-14(2004).
41. Bunger, U. and Tartaglia, G. P., "Hydrogen Activities in the European Union Work Programme," *21st World Gas Conference*, Nizza, 6-9 June(2000).
42. Wurster, R., Altmann, M., Sillat, D., Linde, A. G., Schaller, K. V., Gruber, C. H., Kalk, K. W., Hammerschmidt, A., Bette, W., Holl, E. and Fetzer J., "Bavarian PEM Fuel Cell Bus Project," *Proceeding of 13th World Hydrogen Energy Conference*, 1-7 (2000).
43. Hijikata, T., "Research and Development of International Clean Energy Network using Hydrogen Energy (WE-NET)," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **27**, 115-129(2002).
44. <http://www.jhfc.org>
45. Yoon, W. L., Park, J. W., Rhee, Y. W., Han, M. W., Jeong, J. H., Park, J. S., Jung, H., Lee, H. T. and Kim, C. S., "Operating Characteristics of Integrated NG Reformer System for 5 kW Class PEM Fuel Cell," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(3), 389-396(2003).
46. <http://www.kier.re.kr>
47. Oh, Y. S. and Jung, H., "R&D Status of Reformer and Development of Small Scale Hydrogen Generator," *Prospective of Industrial Chemistry*, **6**(3), 11-29(2003).
48. <http://www.kogas.or.kr>
49. <http://rnd.lgchem.co.kr>
50. <http://www.ceti-fuelcell.com>
51. <http://www.sait.samsung.co.kr>
52. KIST, "Development of Multi-Fuel Processor for Fuel Cell Vehicle," KIST Report, UCE1702(2)-7118-6(2001).
53. KIST, "Development of Multi-Fuel Processor for Fuel Cell Vehicle," KIST Report, UCE1746(2)-7370-1(2002).
54. Kang, D. M., Moon, D. J., Ryu, J. W., Lee, B. G., Lee, S. D. and Hong, S. I., "Fine Grinding Characterization of Alumina Ground by a Stirred ball Attrition Mill," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(5), 518-523(2004).
55. Moon, D. J., Ryu, J. W., Kang, D. M., Lee, B. G., Ahn, B. S. and Lee, S. D., "POX Reforming Structured Catalyst of Gasoline for Fuel Cell Powered Vehicles Applications and A Method for Preparing the Structured Catalyst," Application to Korea Patent No. 03-0074937(2003), U.S. Patent No. 10/830,238(2004).
56. Moon, D. J., Ryu, J. W., Lee, S. D., Lee B. G. and Ahn, B. S., "Ni-Based Catalyst for Partial Oxidation Reforming of Iso-Octane," *Appl. Catal. A: Gen*, **272**, 53-60(2004).
57. Moon, D. J., Ryu, J. W., Lee, S. D., Lee B. G. and Ahn, B. S., "Transition Metal Catalysts for the POX Reforming of Gasoline for Fuel Cell Powered Vehicles Applications," Korea Patent No. 0448683(2004).
58. Moon, D. J. and Ryu, J. W., "Partial Oxidation Reforming Catalyst for Fuel Cell Powered Vehicles Application," *Catal. Lett.*, **89**(3-4), 207-212(2003)

59. Moon, D. J., Ryu, J. W., Kim, D. H., Lee, S. D. and Lee, B. G., "High Performance Water Gas Shift Catalysts and A Method of Preparing The Same," Korean Patent 10-0028765 (2004), and U.S. Patent No.10,852,452(2004).
60. Ryu, J. W., Moon, D. J. and Hong, S. I., "Pt-Ni/CeO<sub>2</sub> Water Gas Shift Catalyst for Fuel Processor and Hydrogen Station Applications," submitted, *Catal. Lett.*(2005).
61. Ryu, J. W., Moon, D. J., Kang, D. M., Kim, H. S., Lee, S. D. and Ahn, B. S., "Pt-Ni/CeO<sub>2</sub> WGS Catalyst for Fuel Cell Powered Vehicles Applications," *13th ICC*, 123-124(2004).
62. Moon, D. J., Ryu, J. W., Lee, S. D. and Hong, S. I., "Development of High Performance WGS Catalyst for Hydrogen Station and Fuel Processor," *The 4th Asia-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium(APCRE)*, Gyeongju, 199-200(2005).
63. Ryu, J. W., Moon, D. J., Heo, M. H., Lee, B. G. and Hong, S. I., "Development of Water Gas Shift Catalyst for Fuel Processor and Hydrogen Station," *10th Korea & Japan Symposium on Catalysis*, Matsue, Japan, 229-230(2005).
64. Thompson, L., Patt, J., Moon, D. J. and Phillips, C., "Transition Metal Carbides, Nitrides and Borides and Their Oxygen Containing Analogs Useful as Water Gas Shift Catalysts," U.S. Patent No. 6,623,720 B2(2003).
65. Moon, D. J. and Ryu, J. W., "Molybdenum Carbide Water-Gas Shift Catalyst for Fuel Cell-Powered Vehicles Applications," *Catal. Lett.*, **92**, 17(2004).
66. Ryu, J. W., Moon, D. J., Lee, S. D., Lee, B. G., Ahn, B. S. and Hong, S. I., "Development of Water Gas Shift Catalyst for Fuel Cell and Vehicles Applications," *9th Korea & Japan Symposium on Catalysis*, Pohang, Korea, 161-162(2003).
67. Kwak, C., Park, T. J. and Suh, D. J., "Effects of Sodium Addition on the Performance of PtCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Preferential Oxidation of Carbon Monoxide from Hydrogen-Rich Fuels," *Appl. Catal. A:Gen.*, **278**(2), 181-186(2005).
68. Kwak, C., Park, T. J. and Suh, D. J., "Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen-Rich Gas over Platinum-Cobalt-alumina Aerogel Catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, **60**(5), 1211-1217 (2005).
69. <http://www.h2.re.kr>
70. Moon, D. J., Ryu, J. W., Kim, D. H., Yoo, K. S., Lee, S. D., Ahn, B. S., Kim, H. G. and Lee, B. G., "R&D Trends and Catalyst Technologies of Hydrogen Station," *Theo. & Appl. Chem. Eng.*, **10**(2), 2350-2353(2004).
71. Song, C., "Keynote: Catalysis and Chemistry for Deep Desulfurization of Gasoline and Diesel Fuels," *Proceeding of the 5th International Conference on Refinery Processing*, New Orleans, 3-12(2002).
72. Song, C., "Catalytic Fuel Processing for Fuel Cell Applications. Challenges and Opportunities," *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep.*, **46**(1), 8-13(2001).
73. Gates B. C. and Topsoe, H., "Reactivities in Deep Catalytic Hydrodesulfurization: Challenges, Opportunities, and the Importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene," *Polyhedron*, **16**(18), 3213-3217(1997).
74. Topsoe, H., Knudsen, K. G., Byskov, L. S., Norskov, J. K. and Clausen, B. S., "Advances in Deep Desulfurization," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **121**, 13-22(1999).
75. Whitehurst, D. D., Isoda, T. and Mochida, I., "Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds," *Adv. Catal.*, **42**, 345-471(1998).
76. Song, C. and Reddy, K. M., "Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 Supported Co-Mo Catalyst for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene in Distillate Fuels," *Appl. Catal. A: Gen.*, **176**(1), 1-10(1999).
77. Turaga, U. and Song C., "Novel Mesoporous Co-Mo/MCM-41 Catalyst for Deep Hydrodesulfurization of Jet Fuel," *Proceeding of the North American Catalysis Society Meeting*, Canada (2001).
78. Nagase, S., Takami, S., Hirayama, A. and Hirai, Y., "Development of a High Efficiency Substitute Natural Gas Production Process," *Catal. Today*, **45**(1-4), 393-397(1998).
79. Sipma, J., Janssen, A. J. H., Pol, L. W. H. and Lettingal, G., "Development of a Novel Process for the Biological Conversion of H<sub>2</sub>S and Methanethiol to Elemental Sulfur," *Biotechnol. Bioeng.*, **82**(1), 1-11(2003).
80. Lampert, J., "Selective Catalytic Oxidation: a New Catalytic Approach to the Desulfurization of Natural Gas and Liquid Petroleum Gas for Fuel Cell Reformer Applications," *J. Power Sources*, **131**(1-2), 27-34(2004).
81. Ma, X., Sung, L., Yin, Z. and Song, C., "New Approaches to Deep Desulfurization of Diesel Fuel, Jet Fuel and Gasoline by Adsorption for Ultra-Clean Fuels and For Fuel Cell Applications," *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep.*, **46**(2), 648-649 (2001).
82. Ma, X., Sprague, M., Sun, L. and Song, C., "Deep Desulfurization of Liquid Hydrocarbons by Selective Adsorption for Fuel Cell Applications," *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep.*, **47**(1), 48-49(2002).
83. Roh, H. S., Jun, K. W., Kim, J. Y., Kim, J. W., Park, D. R., Kim, J. D. and Yang, S. S., "Adsorptive Desulfurization of Natural Gas for Fuel Cells," *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**(4), 511-515(2004).
84. Kim, J. Y., Oh, E. O., Kim, J. W., Roh, H. S., Jun, K. W. and Lee, C. H., "Studies on Desulfurization of LNG with an Adsorbent," *Theo. & Appl. Chem. Eng.*, **10**(1) 498-501 (2004).
85. Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B., Engleman, R. R. and Klett, M. G., *Fuel Cell Handbook, 4th Ed.*, DOE/FETC-99/1076(1998).
86. Privette, R. M., "Fuel Processing Technology," *Proceedings of the Fuel Cell Tutorial at 25th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems*(2000).
87. Krause, T., Kumar, R. and Krumpelt, M., "Sulfur Removal from Reformat," *Proceedings of the Annual National Laboratory R&D Meeting of DOE Fuel Cell for Transportation Program* (2002).
88. Woods, R., "Fuel-Flexible, Fuel-Processing Subsystem Development," *Proceedings of the Joint DOE/EPRI/GRI Review Conference on Fuel Cell Technology*(1999).
89. Privette, R. M., Flynn, T. J., Perna, M. A., Kneidel, K. E., King, D. L. and Cooper, M., "Compact Fuel Processor for Fuel Cell Powered Vehicles," *Proceedings of the Joint DOE/EPRI/GRI Review Conference on Fuel Cell Technology*(1999).
90. Masuda, M., Okada, O., Tabata, T., Hirai, Y. and Fujita, H., "Method of Desulfurization of Hydrocarbons," U.S. Patent No. 6,042,798(2000).
91. Gary, J. and Burtron, H. D., "In Situ DRIFTS Investigation of the Steam Reforming of Methanol Over Pt/ceria," *Appl. Catal. A:*

- Gen.*, **285**, 43-49(2005).
92. Yohei, T., Ryuji, K., Tatsuya, T. and Koichi, E., "Steam Reforming of Dimethyl Ether Over Composite Catalysts of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Cu-based Spinel," *Appl. Catal. B: Env.*, **57**, 211-222(2005).
  93. Gambini, M. and Vellini, M., "Comparative Analysis of  $\text{H}_2/\text{O}_2$  Cycle Power Plants Based on Different Hydrogen Production Systems from Fossil Fuels," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **30**, 593-604(2005).
  94. Mariana, M. V. M. S. and Martin, S., "Autothermal Reforming of Methane Over  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **281**, 19-24(2005).
  95. Lee, S. H. D., Applegate, D. V., Ahmed, S., Calderone, S. G. and Harvey, T. L., "Hydrogen from Natural Gas: Part-Autothermal Reforming in an Integrated Fuel Processor," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **30**, 829-842(2005).
  96. Johannessen, E. and Jordal, K., "Study of a  $\text{H}_2$  Separating Membrane Reactor for Methane Steam Reforming at Conditions Relevant for Power Processor with  $\text{CO}_2$  Capture," *Energy Conv. & Manag.*, **46**, 1059-1071(2005).
  97. Effendi, A., Hellgardt, K., Zhang, Z.-G. and Yoshida, T., "Optimising  $\text{H}_2$  Production from Model Biogas via Combined Steam Reforming and CO Shift Reactions," *Fuel*, **84**, 869-874(2005).
  98. Oguchi, H., Nishiguchi, T., Matsumoto, T., Kanai, H., Utani, K., Matsumura, Y. and Imamura, S., "Steam Reforming of Methanol Over  $\text{Cu}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **281**, 69-73(2005).
  99. Schorheide, J. J. and Schweizer, A. E., "Cyclic Reforming Catalyst Regeneration," U.S. Patent No. 5,391,292(1995).
  100. Bogdan P. L., "Selective Bifunctional Multimetallic Reforming Catalyst," U.S. Patent No. 6,495,487B1(2002).
  101. Koji, M., "Catalyst for Reforming of Methanol and Process of Preparing Same," U.S. Patent No. 4,501,823(1985).
  102. Okada, O., Tabata, T. and Masuda, M., "Process for Steam Reforming of Hydrocarbons," U.S. Patent No. 5,124,140(1992).
  103. Okada, O., "Method For Preparing Catalyst for Reforming Methanol," Korea Patent No. 10-7013040(2002).
  104. Hagihara, K. and Umeno, M., "Catalyst for Steam Reforming of Methanol and Method for Producing Hydrogen Therewith," U.S. Patent No. 6,583,084(2003).
  105. Teziya, H., Tomoki, Y., Kojo, D. and Dakashi, W., "Catalyst for Reforming Hydrocarbon and Method for Preparation Thereof, and Process for Reforming Hydrocarbon using Said Catalyst," Korea Patent No. 10-7012569(2003).
  106. Primdahl, I. I. and Serra, G. P., "Process for the Preparation of Ammonia Synthesis Gas," U.S. Patent No. 5,211,880(1993).
  107. Haque, I. U. and Trimm, D. L., "Process for Steam Reforming of Hydrocarbons," U.S. Patent No. 5,595,719(1997).
  108. Rostrup-Nielsen, J. R. and Rostrup-Nielsen, T., "Large-Scale Hydrogen Production," *CATTECH.*, **6**, 150(2002).
  109. Hao, S. R., "Hydrocarbon Stream Reforming Process: Feedstock and Catalysts for Hydrogen Production in China," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **23**(5), 315-319(1998).
  110. Moon, D. J., Sreekumar, K., Lee, S. D., Lee, B. G. and Kim, H. S., "Studies on Gasoline Fuel Processor System for Fuel-Cell Powered Vehicles Application," *Appl. Catal. A: Gen.*, **215**(1-2), 1-9(2001).
  111. Moon, D. J., Ryu, J. W., Yoo, K. S. and Lee, B. G., "Hydrogen Production by Autothermal Reforming Reaction of Gasoline over Ni Based Catalyst and it Applications," *Trans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society*, **15**(4), 274-282(2004).
  112. Kim D. H., Moon, D. J., Yoo, K. S., Lee, B. G., Yoon Y. S., Kwak, B. S. and Hong, S. I., "Ni-Based Catalyst for Steam Reforming of LPG in Hydrogen Station and Fuel Processor Systems," *10th Korea & Japan Symposium on Catalysis*, Matsue, Japan, 227-228(2005).
  113. Moon, D. J., Kim, D. H., Ahn, B. S. and Lee, B. G., "Steam Reforming Catalyst of Hydrocarbons for Hydrocarbons for Hydrogen Station and Fuel Processor," *The 4th Asia-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE)*, Gyeongju, 197-198(2005).
  114. Jiang, L., Wang, G.-C., Cai, Z.-S., Pan, Y.-M. and Zhao, X.-Z., "Promotion of the Water Gas Shift Reaction by Pre-Adsorbed Oxygen on  $\text{Cu}(hkl)$  Surfaces: a Theoretical Study," *J. Mol. Struct.*, **710**, 97-104(2004).
  115. Ghenciu, A. F., "Review of Fuel Processing Catalysts for Hydrogen Production in PEM Fuel Cell Systems," *Curr. Opin. Solid. STM.*, **6**(5), 389-399(2002).
  116. Keiski, R. L., Desponds, O. Y., Chan, G. and Somorjai, A., "Kinetics of the Water-Gas Shift Reaction over Several Alkane Activation and Water-Gas Shift Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **101**, 317-338(1993).
  117. Choung, S. Y., Ferrandon, M. and Krause, T., "Pt-Re Bimetallic Supported on  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mixed Oxides as Water Gas Shift Catalysts," *Catal. Today*, **99**, 257-262(2005).
  118. Fu, Q., Deng, W., Saltsburg, H. and Maria, F.-S., "Activity and Stability of Low-Content Gold-Cerium Oxide Catalysts for the Water Gas Shift Reaction," *Appl. Catal. B: Env.*, **56**, 57-68(2005).
  119. Chanenchuk, C. A., Yates, I. C. and Satterfield, C. N., "The Fischer-Tropsch Synthesis with a Mechanical Mixture of a Cobalt Catalyst and a Copper-Based Water Gas Shift Catalyst," *Energy & Fuels*, **5**(6), 847-855(1991).
  120. Patt, J., Moon, D. J., Phillips, C. and Thompson, L., "Molybdenum Carbide Catalysts for Water-Gas Shift," *Catal. Lett.*, **65**, 193-199(2000).
  121. Liu, X., Ruettinger, W., Xu, X. and Farrauto, R., "Deactivation of  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  Water Gas Shift Catalysts due to Shutdown/Startup Modes for Fuel Cell Applications," *Appl. Catal. B: Env.*, **56**, 69-75(2005).
  122. Jacobs, G., Graham, U. M., Chenu, E., Patterson, P. M., Dozier, A. and Davis, B. H., "Low Temperature Water Gas Shift: Impact of Pt Promoter Loading on the Partial Reduction of Ceria and Consequences for Catalyst Design," *J. Catal.*, **229**, 499-512(2005).
  123. Cai, Y., Davies, S. and Wagner, J., "Water Gas Shift Catalyst," U.S. Patent No. 6,627,572 B1(2003).
  124. Luengnaruemitchai, A., Osuwan, S. and Gulari, E., "Comparative Studies of Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{CeO}_2$ , and  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  Catalysts," *Catal. Comm.*, **4**, 215-221(2003).
  125. Kopasz, J. P., Applegate, D., Ruscic, L., Ahmed, S. and Krumpelt, M., "Effects of Gasoline Components on Fuel Processing and Implications for Fuel Cell Fuels," *Fuel Cell 2000*, 284-287(2000).
  126. Hou, P., Meeker, D. and Wise, H., "Kinetic Studies with a Sulfur-Tolerant Water Gas Shift Catalyst," *J. Catal.*, **80**, 280-291(1983).

127. Hilaire, S., Wang, X., Luo, T., Gorte, R. J. and Wagner, J., "Comparative Study of Water-Gas-Shift Reaction Over Ceria-Supported Metallic Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **258**, 271-276(2004).
128. Swartz, S. L., Seabaugh, M. M., McCormick, B. E. and Dawson, W. J., "Ceria-Based Water-Gas-Shift Catalysts," *Fuel Cell 2002*, 587-590(2002).
129. Tauster, S. J., Rabinowitz, H. N. and Dettling, J. C., "Three-Way Conversion Catalyst Including a Ceria-Containing Zirconia Support," U. S. Patent No. 5,139,992(1992).
130. Kim, J. B., Han, J., Yoon, S. P., Nam, S. W., Lim, T. H., Hong, S. A. and Lee, K. Y., "Development of Ni-CeO<sub>2</sub> Based WGS catalyst for Fuel Cell Vehicle Application," *Theo. & Appl. Chem. Eng.*, **8**(1), 249-252(2002).
131. Moon, D. J., Ryu, J. W., Lee, B. G., Ahn, B. S. and Hong, S. I., "High Performance Water Gas Shift Catalysts For Fuel Cell Powered Vehicles Applications," *Fuel Cell 2003*, 642-645(2003).
132. Barg, C., Secchi, A. R., Trierweiler, J. O. and Ferreira, J. M. P., "Simulation of an Industrial PSA Unit," *Lat. Am. Appl. Res.*, **31**(5), 469-475(2001).
133. Sircar, S. and Golden, T. C., "Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption," *Separ. Sci. Technol.*, **35**(5), 667-687(2000).
134. <http://www.uop.com>
135. Park, J. H., Kim, J. N. and Cho, S. H., "Performance Analysis of Four-Bed H<sub>2</sub> PSA Process Using Layered Beds," *AIChE*, **46**(4), 790-802(2000).
136. Choi, B. U., Hong, S. C., Choi, D. K., Lee, B. G., Baek, Y. S. and Lee, C. H., "Experimental and Theoretical Study of H<sub>2</sub> Separation Using PSA Process," *Trans. of the Korean Hydrogen Energy Society*, **14**(1), 81-95(2003).
137. Choi, B. U., Nam, G. M., Choi, D. K., Lee, B. G., Kim, S. H. and Lee, C. H., "Adsorption and Regeneration Dynamic Characteristics of Methane and Hydrogen Binary System," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(4), 821-828(2004).
138. Jee, J. G., Kim, M. B. and Lee, C. H., "Pressure Swing Adsorption Processs to Purify Oxygen Using a Carbon Molecular Sieve," *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 869-882(2005).
139. Walter, H., Arsac, S., Bock, J., Siems, S. O., Canders, W. R., Leenders, A., Freyhardt, H. C., Fieseler, H. and Kesten, M., "Liquid Hydrogen Tank with Cylindrical Superconducting Bearing for Automotive Application," *IEEE Transaction on Applied Superconductivity*, **13**(2), 2150-2153(2003).
140. Furuhashi, S., Sakurai, T. and Shindo, M., "Study of Evaporation Loss of Liquid-Hydrogen Storage Tank with LH<sub>2</sub> Pump," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **18**(1), 25-30(1993).
141. Liu, B. H., Kim, D. M., Lee, K. Y. and Lee, J. Y., "Hydrogen Storage Properties of TiMn<sub>2</sub>-Based Alloys," *J. Alloy Compd.*, **240**(1-2), 214-218(1996).
142. Bobet, J. L. and Darriet, B., "Relationship Between Hydrogen Sorption Properties and Crystallography for TiMn<sub>2</sub> Based Alloys," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **25**(8), 767-772(2000).
143. Yu, X. B., Xia, B. J., Wu, Z. and Xu, N. X., "Phase Structure and Hydrogen Sorption Performance of Ti-Mn-Based Alloys," *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, **373**(1-2), 303-308(2004).
144. <http://www.hyundai-motor.com>
145. <http://www.qttw.com>
146. <http://www.dynetek.com>