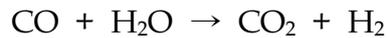


3. 3. 4 Water gas shift reaction (WGSR)

o 기술의 개요

- * WGSR의 반응 메커니즘은 다음과 같으며 이는 발열량 41.1 kJ/mol의 발열 반응으로, 1950년대부터 암모니아 합성 공정에서 사용되어 왔으며, 수소, 고부가 가치의 화학물질 생산에도 사용됨



- * 최근 연료전지의 발전과 석탄 에너지원의 효율적인 이용에 대한 관심이 높아지면서 WGSR 촉매 반응기에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있음.
- * 일반적인 HTS (high temperature shift) 촉매는 Fe/Cr 계 촉매이며, 이는 1915년 BASF에서 처음으로 이용하였고 최근까지 촉매 조성의 변화는 크지 않음.
- * 일반적인 LTS (high temperature shift) 촉매는 Cu/Zn 계 촉매이며, 이는 1966년 ICI 에서 연구됨.

o 관련 기술의 국내외 현황

가. 국내의 경우

- * HTS 촉매 반응기의 경우는 Fe/Cr 산화물 촉매의 우수성이 정립되어 있어 많은 연구가 수행되지 않았음.
- * 낮은 반응 온도에서 높은 촉매 활성을 보이는 LTS 촉매 개발에 많은 노력이 있어왔음.
- * 서울대에서는 구리/산화아연/알루미나 촉매의 제조방법에 대한 연구를 수행한 바 있으며 현재 시판되는 촉매보다 촉매 활성, CO 전환율, 내구성이 우수한 촉매 제조법을 제시함.
- * 한국과학기술원에서는 금속 위에 세라믹이 담지된 형태의 수성가스 전환 촉매 및 그 제조 방법에 대한 연구를 수행함.

- * 1단으로 WGSR 반응을 수행하려는 시도가 SK, 한국에너지기술연구원 등에서 수행된 바 있으며, 최근 한국가스공사 등에서 반응기 설계치 확보를 위한 반응 속도론에 대한 연구 결과를 발표한 바 있음.
- * 연세대에서는 Photoacoustic spectroscopy (PAS)를 사용하여 철촉매의 철의 화학적 상태에 따른 활성 변화를 추적하였으며, 반응 속도론, 반응 메커니즘, 전처리 효과 등에 대한 결과를 제시한 바 있음.

나. 국외의 경우

- * 미국, 일본, 유럽 등에서는 자동차 또는 주거용 연료전지의 개질기에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있음.
- * HTS 촉매로는 암모니아 산화용 촉매로 오래전부터 사용되어온 바 있는 Fe/Cr 계가 사용되고 있으며 350-450°C의 범위에서 CO 농도를 2% 정도로 낮출 수 있음.
- * 자동차 회사들은 소형화, 경량화를 중요시하는데 KRI report에 따르면, DOE의 2004년 목표인 0.75 kW/liter급의 탄화수소 개질기에 있어 Shift 반응기 부피의 목표치는 0.74 liter/kW임. ATR의 0.41 liter/kW, PROX의 0.18 liter/kW에 비해 Shift 반응기의 부피가 월등히 큼.
- * ADL은 50 kW급 개질기에 있어 펠렛 형태의 Fe/Cr 과 Cu/ZnO 대신 모노리스 형태의 shift 촉매 시스템을 개발하여 접촉시간을 1/6로 줄임.
- * 부피를 크게 중요시하지 않는 stationary 개질기의 경우에는 Cu/Zn 계가 미쓰비시 전기, 오사카 가스, Babcock Hitachi 등에서 많이 사용되고 있음.
- * 이 경우 Cu/Zn 촉매는 반응 전 in-situ 환원을 필요로 하며, shift 반응 종료 시 촉매 열화 방지를 위해 질소로 purge를 하여야 함.
- * 이를 피하기 위해 Pt이 마쓰시타 전기건설 등에서 사용되고 있으나, 가격면에서의 문제점 발생. (예로, PROX 와 shift에서 Pt를 사용하게 되면 개질기 촉매의 65%를 Pt가 차지함.)

- * 역시 넓은 온도 범위의 저가 촉매가 필요시 됨.
- * 러시아의 Andreev 등은 CuO, CoO, ZnO 등의 첨가에 의한 Fe₃O₄/Cr₂O₃ 촉매의 활성 향상을 보고한 바 있으며, 최근에는 Au/ α -Fe₂O₃ 촉매가 110-360°C의 넓은 온도 범위에서 높은 활성을 보인다고 보고함.
- * 영국의 Hutchings 등은 최근 일련의 HTS 촉매에 대한 연구를 통해 다음과 같은 매우 중요한 결과를 발표하고 있음.
 - Fe₃O₄/Cr₂O₃의 미세구조를 각종 분석기기를 사용하여 밝힘. Cr이 고용체를 이루며 표면에 rich 층으로 존재하면서 Fe₃O₄를 안정화 시킴을 밝힘.
 - Cu 첨가시의 미세 구조 변화를 분석하고 이를 근거로 반응성 향상을 설명함.
 - Fe₃O₄/Cr₂O₃를 기본으로 여러 물질들을 공침법으로 도입하며 활성 변화를 관찰하여 Hg > Ag, Ba > Cu > Pb > unpromoted > B의 순으로 반응성이 향상되며, CO 흡착이 가장 중요한 변수임을 보고함.
- * 미국의 Lund 등은 HTS 모델을 개발하여 이를 바탕으로 Pd 멤브레인 반응기를 모사함. 반응 조건의 최적화와 더불어 반응기 크기의 축소 등에 대한 고찰도 수행함.

o 기술개발의 중요성

가. 기술적 측면

- * 최근 고분자 전해질막 연료전지 (PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane FC)의 발전과 더불어 원료인 수소 공급 설비의 상업화가 시급히 요구되면서 WGS에 대한 연구가 많이 진행되고 있음.
- * PEMFC의 전극 촉매로 사용되는 Pt이 미량의 CO에 의해 피독되는 문제점이 제기되며, 최근의 발전된 PEMFC 기술로도 공급가스의 100 ppm 이하로 CO 농도를 줄여야 함.

- * 개질기에서 발생하는 CO의 저감 방법으로 연구되고 있는 방법들은 다음과 같음.
 - CO의 methanation: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - Water Gas Shift Reaction: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
 - PROX (Preferential Oxidation): $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

- * HTS 촉매로는 암모니아 합성 반응에서 사용된 Fe/Cr 산화물 촉매가 사용되고 있음.

- * 그러나, 이 촉매는 저온에서 활성이 낮아 저온 WGSR LTS 촉매로 Cu/ZnO /Al₂O₃ 등을 사용한 2단 WGSR 시스템이 등장하게 됨.

- * 최근 석유의 고갈 문제로 인해 석탄의 사용에 대한 연구가 다시 이루어지고 있음.

- * 한국가스공사에서는 최근 각광받고 있는 DME(Dimethyl ether)의 생산 공정에서 WGSR의 중요성을 밝힘.

- * Syngas(CO, H₂)를 이용하는 F-T synthesis의 경우, 생성하고자 하는 화학물질의 종류와 전환율이 반응가스의 H₂/CO 비율에 영향을 많이 받는 것으로 알려짐.

- * 결국 F-T synthesis를 통한 고부가가치의 화학물질 생산을 위해서 석탄 가스화반응 이후의 WGSR 반응기 개발 연구는 중요함.

나. 경제적 측면

- * WGSR 반응기의 재료비 자체는 귀금속을 촉매로 사용하는 다른 반응기에 비해 크지 않으므로 설계 기술에 대한 연구는 중요함.
- * H_2/CO 비율의 최적화를 위한 WGSR 반응기이므로 중온 또는 저온 영역까지 확대하지 않으면 개질기 전체를 소형화할 수 있으며, Pt 등의 귀금속을 사용하지 않는다면 가격 면에서도 비약적인 발전을 초래하게 됨.
- * WGSR 반응기 연구를 통하여 고부가가치의 화학물질 생산이 보다 효율적일 것으로 예상되며, 에너지의 효율적 이용을 통한 경제적인 파급은 클 것으로 기대됨.

o 기술의 장·단점

가. 현존 기술의 취약점(문제점)

- * 평형으로 제한받는 HTS의 낮은 전환율
- * 고온 발열반응의 온도 조절의 어려움
- * 경량화, 소형화의 어려움
- * 공기에 민감한 촉매의 문제점
- * 국내 고유의 촉매 미확보

나. 기술 개발에서의 애로사항

- * 반응 조건 최적화, 반응 메커니즘의 명확한 해석이 선행되어야 함.
- * CO_2 , H_2O 등 공존 가스 효과를 명확히 해야 함.
- * 이 결과를 바탕으로 성분, 구조, 복합화, 전구체, 전처리 등을 변수로 하여 최적의 촉매 시스템 설계.

- * 단일 반응의 활성만으로 전체 공정이 완성되는 것이 아님. 석탄가스화반응, F-T synthesis와의 종합적인 평가가 수반되어야 하는 애로사항 있음.
- * 촉매 이외에 멤브레인 반응기, 촉매벽 반응기, 모놀리스 촉매 등 각종 반응 공학적 수법과의 조합에 의한 반응성 향상 및 시스템 설계 기술 필요.
- * 석탄가스화반응의 채용 방법이나 F-T synthesis를 통해서 생산하고자 하는 화학물질에 따라 Shift 반응의 원료 조성이 달라지는 어려움 있음. 상황 변화에 따른 전략 수정도 불가피함.

o 문제점 및 애로사항 해결방안

- * 활성 향상, 대체 촉매 개발 : 첨가물, 조성, 전처리, 미세 구조 제어 등을 통해 해결. 기존 연구 결과가 있는 Au, Ag, Cu 등의 첨가물을 먼저 적용해 보고, 다른 물질들의 첨가 효과를 살펴봄.
- * 철의 산화물, 원자가 효과, 고용체의 구조 등 촉매 물성과 구조가 반응성에 미치는 영향을 면밀히 살펴봄으로써 최적의 촉매 설계 가능. 필요에 따라 나노 기술, 코팅 기술, 저온 환원 기술 등을 구사함.
- * 소형화, 경량화 : 고효성 촉매 개발에 따른 촉매 사용량 최소화, 모놀리스 반응기의 도입, Heat integration에 의한 시스템 최적화.
- * Hot spot 문제점 : 온도 분산형 반응기 설계
- * 고온 전환율의 열역학적 제한 : 멤브레인 반응기의 사용에 의한 고온에서의 높은 반응속도를 유지한 채 평형 전환율 이상의 전환율 달성(발열 반응).

o 국산화 필요 여부

가. 개발기술의 보급환경

- * 전세계적으로 석유의 고갈은 문제가 되고 있으며 석탄가스화 반응에 대한 연구가 새롭게 진행되고 있음. 이에 따른 석탄의 효율적인 이용에 대한 연구는 반드시 진행되어야 함.
- * 에너지 고갈이 문제가 되는 현 상황에서 석탄이 대체 에너지원의 하나라는 것은 의의가 있을 수 없음. 이를 이용한 에너지 및 고부가가치의 화학물질 생산에 대한 연구 및 개발은 반드시 이루어져야 한다고 생각함.

나. 개발기술의 에너지 자원 효과

- * HTS 반응의 경우, 반응속도 면에서는 고온이 유리하나 평형 전환율면에서는 저온이 유리함. 고온에서 평형 전환율에 이르는 최대 활성 촉매 개발은 에너지 절약 효과 큼.
- * 멤브레인 반응기가 개발되면 열역학적 제한을 넘는 전환율 달성 가능. 이로 인한 에너지 절약 효과 기대됨.
- * 고부가가치의 화학물질 생산을 위한 최적의 H₂/CO 비율에 목적이 있고 HTS 반응은 고온 반응이므로 비귀금속 촉매 사용이 가능함.
- * 석탄가스화 반응은 발열, 흡열 반응으로 복잡하게 구성되어 있음. Heat integration 기법을 적용하여 시스템 설계를 효율적으로 한다면 이로 인한 에너지 절약 효과 또한 매우 클 것으로 기대됨.

o 개발기술의 투자 경제성

- * 연구 개발 성공을 전제로 한다면 투자 경제성은 지대함. 많은 화학공정에서 WGSR반응기에 대한 연구가 이루어지고 있는 것이 이를 반영하는 근거임.
- * 또한, WGSR 반응기에 대한 연구는 용도에 따라 다양하게 이용될 수 있으므로 반드시 실행되어야 하는 분야라 생각됨.

o 기대효과 및 활용방안

- * 효율적인 고부가가치의 화학물질 생산.
- * 각종 소비재, 장치 산업의 활성화로 국내의 고용과 경제 발전에 기여.
- * 에너지의 효율적 사용으로 인한 에너지 절약 효과.

- * 수성가스반응에서 얻어진 촉매 연구 결과를 역수성가스반응에 적용할 수 있음. 최근 역수성반응과 각종 탈수소 반응을 동시에 진행시키는 연구들이 수행되고 있음.

- * PEMFC, 자동차 산업에의 응용도 기대됨.

- * 고부가가치의 화학물질 생산에 활용 (H_2/CO 비율 최적화)

- * 암모니아 합성 및 합성가스 반응에 활용

- * 연소 배가스 후처리

3. 3. 5 Methane reforming (F-T 생성물인 C_1 , C_2 의 재활용)

o 기술의 개요

- * 메탄의 에너지 및 화학물질 생산 원료로서의 이용 가능성은 다음과 같은 사실로 인해 더욱 큰 관심을 일으킴.
 - 메탄이 자원적으로 풍부하게 산재되어 있는 천연가스의 주성분 (82 ~ 94%)임.
 - 연소시 방출되는 CO_2 당 생성 에너지양이 오일이나 석탄에 비해 큼.

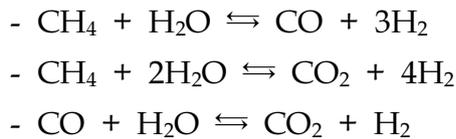
- * Methane을 원료로 한 여러 가지 다양한 개질기술은 다음 표와 같음.

<표 7> 메탄을 원료로 한 기술수준별 다양한 개질 기술

원료원	기술수준	기술의 종류
천연가스 (Methane)	Conventional Tech.	steam reforming
		non-catalytic partial oxidation (POX)
		autothermal reforming
		CO ₂ reforming
		direct cracking
	Advanced Tech.	catalytic partial oxidation
		plasma catalytic reforming
		sorption enhanced reaction (SER)

o 수증기 개질법 (Steam Reforming)

* 수증기 개질법은 연구된 여러 방법들 가운데 가장 간단한 형태의 개질반응이라고 할 수 있으며 전체적인 화학적 변환은 일반적으로 다음과 같음.



* 개질반응은 강한 흡열반응이므로 정반응이 고온 및 저압조건에서 유리하나 전이반응은 온화한 발열반응이므로 저온이 유리하고 압력에 거의 영향을 받지 않음.

* 수증기 개질반응에 있어서 촉매가 사용되는 반응조건은 반응 온도 700 ~ 850℃, 압력 상압 ~ 40기압, 그리고 공간속도 3,000 ~ 6,000 hr⁻¹ 정도임.

* 촉매구성은 내열성 담체(α -alumina 혹은 칼슘-알루미늄에이트)에 환원된 니켈이 담지(약 10 ~ 12% 정도)되어 있는 형태이므로 표면적이 10m²/g 이하가 됨.

* 수증기 개질기에서 배출되는 CO의 농도는 약 7 ~ 12%로서 상당히 높은 수준임.

* 약 20%정도의 CO₂가 수성가스 전이공정을 통과한 가스 중에 포함되어 있으며 이를 CO₂ 흡수공정에서 흡수제(MEA 혹은 K₂CO₃)를 사용하여 흡수함.

- * 흡수한 흡수제는 분리탑에서 재생되며 다시 CO₂ 흡수에 사용함.
- * 이산화탄소 제거공정에서 배출되는 가스는 0.4%의 CO와 0.1% 정도의 CO₂가 남게 됨.
- * 이러한 가스는 촉매독이 되므로 메탄반응공정에서 Ni 촉매의 존재 하에 수소와 반응하여 메탄생성 반응을 진행시켜 제거하나 이 때 수소의 사용은 양론비의 3~4배를 사용하게 됨.
- * 가능한 한 전이반응공정 및 CO₂ 흡수 공정에서 CO와 CO₂를 제거하는 것이 유리함.
- * 제조된 수소는 약 92~98%의 조성을 갖게 됨.
- * 생성되는 H₂/CO 혼합물은 제올라이트 촉매에 의해 메탄올로 전환되거나, F-T 촉매에 의해 고급 파라핀으로 전환됨.
 - $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
 - $n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$

o 부분산화법(partial oxidation)

- * 천연가스(메탄)의 부분산화 공정은 약한 발열반응이며 외부로부터 열의 공급이 필요 없음.
- * 부분산화에 관여하는 반응은 크게 4가지로서 연소반응, 수증기 개질반응, CO₂ 개질반응, 부분산화반응이며 전체적인 화학적 변환은 부분산화반응과 같음.
 - 연소반응: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - 수증기 개질: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
 - CO₂ 개질: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
 - 부분산화: $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$
- * 메탄의 부분산화반응은 산소가 소요될 때까지의 메탄가스의 빠른 연소와 이에 뒤따른 수소와 일산화탄소가 생성되는 비교적 느린 반응으로 이루어짐.
- * 촉매를 이용한 메탄의 부분산화는 단일반응기 내에서 발열반응과 흡열반응의 조합으로 진행됨.

- * 촉매 Rh는 좋은 활성, 선택성 및 안정성이 있는 것으로 알려져 있음.
- * 반응경로는 다음과 같은 두 가지를 생각할 수 있으며 첫 번째 경로가 더 뒷받침 되고 있음. 촉매층 입구에서 급격한 온도 절정치가 발견되기 때문이며 이는 높은 열을 발생시키는 메탄의 연소반응에 기인함.
 - 메탄의 일부가 완전 연소하여 CO₂와 H₂O를 생성한 후 잔존하는 메탄과 개질반응을 통해 CO와 H₂를 생성하는 경로.
 - CO₂와 H₂O의 중간체를 거치지 않고 곧바로 CO와 H₂를 생산하는 경로.
- * 그러나, 높은 온도(1,000°C), 높은 공간속도 하에서는 메탄이 CO₂와 H₂O를 거치지 않고 직접 CO와 H₂를 생성하는 것으로 알려짐.
- * 이론적으로 천연가스(메탄)를 직접 합성가스로 전환하는 것은 가능하나, 실질적인 조업조건 상 1,000°C에서 공정을 운전하기란 매우 어려운 일임.
- * 현재 여러 가지 촉매 물질이 개발되었거나 개발 중에 있음.
- * 천연가스를 부분산화시켜 합성가스를 얻는 반응 메커니즘은 반응기종류 및 촉매 그리고 조업조건에 따라 약간의 차이가 있음.
- * 촉매로 Pt 스펀지를 적용하여 메탄을 부분산화시켜 합성가스를 제조할 수 있으며, 또한 Ni/Al₂O₃, Re/Al₂O₃ 등의 촉매를 사용하여 합성가스를 제조할 수도 있음.
- * 메탄과 산소가 양론비로 공급될 때 CO와 H₂가 직접 생성되고 연속적인 산화반응에 의해 CO₂와 H₂O가 생성됨.
- * 이러한 공정은 선택적 산화반응에서 레독스 사이클 메커니즘 (redox cycle mechanism)을 따르며 이러한 레독스 사이클에 대한 결과는 많은 연구자들에 의해 실험되었음.
- * 이 과정에서 반응의 중요한 관건은 CH₄ 열분해로 알려짐.

* 그러나 메탄을 부분산화시켜 합성가스를 제조하는 공정은 촉매설계, 반응기 종류, 공정 운전조건 등에 따라서 성능 및 효율이 달라질 수 있으므로 이를 위한 기술개발 노력이 다각도로 진행중에 있음.

o 플라즈마이용 천연가스분해

* 플라즈마를 이용한 가스분해의 경우, 저온 플라즈마를 이용하는 방법과 고온 플라즈마를 이용하는 방법이 있음.

* 아크의 경우처럼 10,000K까지 올라가는 경우를 고온 플라즈마라 하고, 글로우 방전(glow discharge)과 같이 온도가 1,000K 미만인 경우를 저온 플라즈마라 함.

* 또한, 저온 플라즈마와 고온 플라즈마는 플라즈마를 구성하는 이온과 전자 중 어느 쪽이 에너지를 많이 가지는가를 기준으로 구분함.

* 저온 플라즈마 방전방법은 전자빔 방전(electron beam discharge)과 함께 첨가가스를 동시에 이용하는 전기물리학적 신기술임.

* 저온 플라즈마를 이용한 가스분해기술은 코로나 방전 등을 통해 발생된 활발한 전자들이 반응기 내부에서 가스를 여기, 전리시킴으로써 화학반응을 일으키는 것임.

* 이 방법은 반응기의 전극형태와 전력공급에 의존하며, 광범위 하게 이용되어 다양한 가스물질의 처리에 적용될 수 있음.

* Methane을 가스분해 시키기 위하여 질소 또는 아르곤이 전리를 위한 작업용 기체로 사용되며 음극과 양극은 물에 의해서 냉각되고 절연체에 의해서 절연되어 있음.

* 방전되는 전자의 에너지가 질소나 아르곤을 전리시켜 플라즈마 상태를 만들어 고온의 환경을 만들며 이 환경에서 연료 가스가 분해되어 수소가 생성됨.

* 열 플라즈마라는 것은 수천도의 극히 높은 온도, 높은 분해능 및 높은 이온화능으로 특정 지어지는 물질의 고에너지 상태를 말함.

o 기타 개질기술

가. 자열 개질(**Auto-thermal reforming**)

- * 자열 개질방법은 수증기 개질과 부분산화의 조합 반응기술이라 할 수 있으며 수증기 개질 흡열반응에 필요한 열을 부분산화 발열반응에 의하여 자체 공급함.
- * 외부로부터의 열원이 필요 없으며 초기 시동의 신속성 및 부하변동에 대한 응답특성이 매우 빠른 특성을 갖게 되며 주 반응식은 아래와 같다.
 - $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$
 - $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$
- * 천연가스(메탄), 스팀 그리고 산소가 혼합되어 버너에서 약 1,250℃하에서 부분 연소되어 흡열반응에 필요한 열을 제거하게 되며 반응압력은 약 20 내지 70기압 정도임.
- * 일반적으로 사용되는 촉매는 Pt-CrOx, Pt-Pd/알루미나, Pt-Rh, Ni/알루미나 등임.

나. CO₂ 개질(**CO₂ reforming**)

- * CO₂ 개질반응의 주 반응식은 다음과 같음.
 - $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
 - $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$
- * H₂/CO 비율을 1로 생산하기에 적합한 기술로서 아세트산, 디메틸에테르(dimethyl ether), oxo-alcohols제조공정에 적합하며 스팀을 상대적으로 소량 사용하면서 대신 이산화탄소를 동시에 주입함.

다. 직접 분해(**direct cracking**)

- * 직접 분해반응의 주 반응식은 다음과 같음.
 - $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}$

- * 수소제조를 위한 전이반응과 같은 이차적인 공정이 필요 없고 카본블랙이 동시에 생산되는 공정으로서 주로 카본블랙 제조를 위한 용도로 이용됨.
- * 주로 반회분식 공정으로서 고온(1,400℃)의 반응조건 필요함.
- * 최근 반응온도를 낮추기 위한 직접 분해 촉매를 개발하기 위하여 노력하고 있으며 주로 Fe, Ni/SiO₂ 촉매계가 대상이 됨.

라. 흡착부과반응개질(sorption enhanced reaction process)

- * 천연가스로부터 수소를 생산하는 대부분의 공정에는 스팀-메탄 개질기가 사용되고 있는데 800~1,000℃의 고온 반응이므로 에너지가 많이 들고 생산되는 수소의 농도가 70~75%이므로 이를 정제하는 분리공정에도 에너지가 많이 소비됨.
- * 최근에 시도되고 있는 새로운 수소제조기술임.
- * 반응과 분리가 결합된 흡착부과반응 공정(sorption enhanced reaction process)은 반응온도가 400~500℃이고 수소의 농도가 95% 이상으로 생산되므로 반응생성물의 수소정제설비를 단순화시키고, 수소제조에 소비되는 에너지도 15~30% 절감시킴.
- * 반응식은 다음과 같으며 반응생성물인 CO₂를 흡착제를 이용하여 선택적으로 제거하면 반응물의 전환율과 반응속도가 증가 됨.
 - $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$
- * 따라서 이 공정은 촉매와 흡착제가 함께 충전된 반응기를 이용하여 반응과 동시에 분리를 수행하는 공정임.
- * 스팀-메탄 개질반응($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$)에서 흡착제로 CO₂만을 선택적으로 흡착함으로써 평형반응의 전환율을 높이는 원리임.