

연료전지에 수소를 공급하기 위한 새로운 메탄올 자열개질반응기

A new generation methanol autothermal reformer for hydrogen production

김동현
경북대학교 화학공학과

1. 서론

메탄올개질에 의한 수소제조는 다른 액체연료(프로판, 휘발유 등)를 사용하여 제조하는 것에 비해 공정이 간단하고 운전이 용이하다. 메탄올을 제외한 다른 액체연료들의 개질은 700℃ 이상의 온도에서 진행되고 여기서는 수소 및 다량의 일산화탄소가 생성된다. 생성된 일산화탄소는 고온전화 (HTS) 와 저온전화 (LTS)를 거쳐 1%이하로 줄어든다. 반면 메탄올개질은 200~300℃ 내외에서 진행되고 주 반응생성물은 수소와 이산화탄소이다. 반응온도가 300℃를 넘지 않고 수증기가 메탄올에 비해 과량으로 존재하는 경우 일산화탄소의 생성은 1% 미만이다. 따라서 별도의 고온전화 및 저온전화단계가 메탄올개질반응을 이용하여 수소를 생성하는 경우 필요치 아니하다.

고온 및 저온전화반응 속도는 개질반응속도에 비해 매우 느리다. 특히 저온전화반응은 더욱 그러하다. 반응속도가 상대적으로 느림으로 인해 전화반응단계의 반응기들이 개질시스템 전체에서 차지하는 부피는 통상 60% 이상이다. 개질시스템의 부피가 증가하면 무게 또한 증가하고 이에 따라 열용량도 증가하여 기동성이 저하된다. 따라서 수송용 연료전지시스템의 개질기로는 적합하지 아니하다. 그러나 연료보급 구조가 이미 잘 발달되어 있다는 이유로 휘발유등을 이용하는 개질기는 현재 세계적으로 활발히 개발되고 있다.

연료보급구조 한면만을 도외시한다면 수송용으로는 메탄올개질기가 이상에서 언급된 이유로 가장 적합하다고 알려져 있으며 실제 연료전지 자동차 시제품 (토요타, 벤츠, 현대자동차)으로 개발된 바가 있다. 그러나 여기에서도 아직 여러 엔지니어링 문제들로 말미암아 실용화에는 어려움이 있다. 특히 기동시간이 길고 촉매의 내구성 등 개선하여야 할 문제들이 산적해 있다.

메탄올을 사용하여 수소를 생성하는 방법은 두가지가 있다. 잘 알려진 수증기개질과 메탄올 부분산화에 있는데 전자는 흡열반응이고 후자는 발열반응이다.

흡열반응의 경우 반응기내 열전달이 중요하며 발열반응의 경우 열의 효과적인 제거가 중요하다. 특히 발열반응의 경우 상대적 수소생성량이 메탄올 1몰당 3몰에서 2몰로 저하된다는 단점이 있다. 따라서 두가지 반응을 적절히 조합한 자열개질 반응이 가장 적합한 방식으로 볼 수 있으며 실제 Johnson-Matthey사에서는 이러한 방식을 사용한 개질기를 개발 하였다.

자열개질반응이 이론적으로 우수하나 여기에는 또 다른 문제점을 가지고 있다. 즉 발열반응과 흡열반응이 한 반응기에서 동시에 일어나기는 하나 각 반응속도가 서로 상이하여 반응기 전단부에서는 주로 발열반응이 일어나고 반응기 후반부에서는 주로 흡열반응이 진행된다.

이로 인해 반응기내 온도차가 매우커지고 특히 반응기 입구에서 400℃가 초과하는 열점이 발생한다. 부분산화 및 개질반응에서 사용하는 촉매는 구리가 주성분이며 이 촉매의 내열온도는 300℃ 내외이다. 300℃ 이상에서는 활성성분이 소결되어 촉매성능이 급격히 저하된다. 따라서 이러한 자열개질반응에서는 기존의 구리계 촉매를 사용하는 것이 불가하고 새로운 촉매가 필요하다. 그러나 아직 구리계 촉매를 능가하는 촉매는 실용화되었지 아니하다. 기동성, 에너지 효율면에서 우수한 메탄올자열개질반응이 아직 실용화에 이르지 못한 것은 바로 반응기내에서 발생하는 고온의 열점 때문이라고 봐도 과언이 아니다. 본 연구에서는 이를 근원적으로 해결하는 새로운 반응기에 대해서 연구하였다.

2. 결과 및 고찰

그림1은 4kW급 메탄올 자열개질반응기내의 온도 분포이다. 반응기 입구에서 온도가 급격히 증가하여 400℃ 이상이 되며 후반부로 갈수록 온도가 감소하기는 하나 300℃ 이상을 유지하고 있다. 이 상태에서는 촉매가 오래 견디지 못하며 실제 반복실험을 진행함에 따라 반응기성능이 급격히 저하됨을 관찰 할 수 있었다.

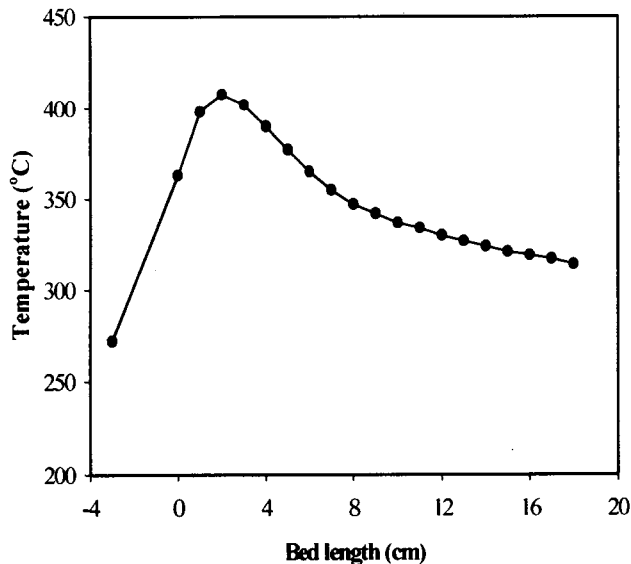


그림 1. Temperature profiles in the 4kW reactor
(Feed : CH₃OH 50% aqueous solution, O₂/CH₃OH=12%)

그림 2는 새로이 개발된 반응기에 대한 모사결과이다. 열점이 소멸되고 반응기내 모든 점에서 온도분포가 촉매의 적정온도인 300℃ 이하로 유지됨을 잘 나타내고 있다.

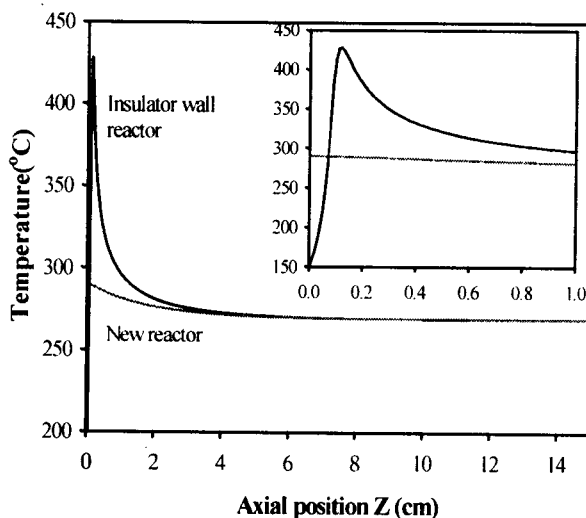


그림 2. Temperature profiles in 0.25cm diameter tube

여러 다른 운전조건에서도 그림 2와 유사한 결과가 얻어지고 있다. 따라서 이 반응기를 사용하면 기존의 구리계 촉매를 안전하게 그대로 사용할 수 있으며 메탄올자열개질이 갖는 장점 즉 compact하고 기동성이 우수한 개질기를 제작할 수 있게된다. 잘 개발된 기존의 상업용촉매를 사용할 수 있음으로 해서 단기간에 개질기개발을 완료할 수 있다.

특히 고온의 열점을 소멸 시킬 수 있다는 것은 시동성 및 촉매의 취급에서도 획기적인 장점이 있다. 기존의 구리계 촉매는 구리의 산화 및 환원이 격렬하게 일어남으로 인해 취급이 매우 까다롭다. 즉 반응전에 서서히 환원시켜주어야 하고 공기에 노출되면 자체 발화성이 있다. 세심한 주의를 기울이지 않으면 산화와 환원에서 많은 열이 발생하게되고 이로 인해 구리가 소결되어 활성이 저하되기 때문이다. 그러나 본 반응기에서는 열전달이 매우 활발하여 발생하는 다량의 열을 반응기내에 골고루 잘 전달 되므로 촉매의 급격한 온도 상승이 근원적으로 차단되어 있다. 따라서 산화와 환원을 열점의 발생없이 짧은 시간내에 마칠 수 있으며 이로 인해 기동성이 대폭 증진된다. 오히려 단점으로 여겨져 왔던 촉매의 이러한 성질을 본 반응기에서는 장점으로 이용할 수가 있다. 즉 환원된 촉매를 기동전에 산화시킴으로서 반응기 온도를 전체에 걸쳐 고르게 반응온도로 급격히 상승시킬 수 있으며 다음 반응물을 주입하여 바로 환원시키고 반응을 진행할 수 있다. 현재 기동 protocol에 연구를 수행하고 있으며 이를 통하여 가장 신속히 반응기를 상온의 정지 상태에서 운전상태로 전환하는 방안이 결정될 것이다. 1분 미만의 시간이 소요될 것으로 예상된다.

3. 결론

수송용 연료전지에 수소를 공급하는 개질기로는 실용화 된다면 메탄올자열개질방식에 의한 것이 가장 우수하다. 그러나 지금까지는 반응기 내에서 생성되는 고온의 열점등으로 인한 촉매의 내구성 등으로 말미암아 실용화에 여러 기술적 어려움이 있었다. 본 연구에서는 종래의 메탄올자열개질기가 갖고 있던 최대 단점인 고온의 열점을 소멸시키고 상용 구리계 촉매를 안정적으로 사용할 수 있는 반응기를 연구하였다. 또한 이 반응기는 촉매를 안정적으로 내구성 있게 사용할 수 있을 뿐 아니라 촉매의 취급도 용이하게 하면서 동시에 기동시간을 획기적으로 줄여 줄 수 있을 것으로 예상된다.

참고문헌

- [1] Neil Edwards, Suzanne R. Ellis, Jonathan C. Frost, Stanislaw E. Golunski, Arjan N. J. van Keulen, Nicklas G. Lindewald and Jessica G. Reinkingh, "On-board hydrogen generation for transport applications: the HotSpot methanol processor", *Journal of Power Sources*, 71(1998) 123-128
- [2] 정진혁, "메탄올의 부분산화 개질반응을 이용한 10kW급 연료전지용 수소의 제조", 경북대학교 공학석사학위 논문, 경북대학교 대학원