

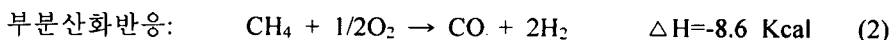
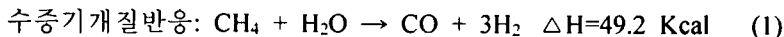
연료전지용 콤팩트 촉매부분산화반응기

Compact catalytic partial oxidation reactor for fuel cell application

정현, 신장식, 윤왕래, 이호태, 박종수, 송락현, 라호원*, 이종대*
한국에너지기술연구원, 충북대학교 공과대학 화학공학부*

1. 서론

천연가스, 휘발유, 디젤 등 화석연료를 일산화탄소와 수소의 혼합물인 합성가스로 전환하는 리포밍(reforming) 기술로 수증기개질법(steam reforming), 부분산화법(partial oxidation reforming) 그리고 autothermal reforming 등이 있다[1].



수증기개질반응은 극심한 흡열반응으로 연료의 일부를 연소하여 반응열을 공급해야 한다. 따라서 버너 등이 추가로 반응기에 부착되어야 하므로 반응기가 크고 복잡하며, 기동시간이 길고 동특성이 나빠서 대규모의 수소제조용 공정에 많이 적용된다. 부분산화반응은 탄화수소에 포함된 탄소를 순수 산소 또는 공기에 포함된 산소를 이용하여 일산화탄소로 전환시키며 수소를 생산하는 반응으로 촉매를 사용하는 촉매부분산화반응(catalytic partial oxidation; CPOX)의 경우, 700-850°C의 비교적 낮은 온도에서 진행되어 고가 재질의 반응기를 사용하지 않아도 되는 장점이 있다. 이 반응은 매우 빠르고 약한 발열반응으로 반응열을 외부에서 공급할 필요가 없으므로 반응기의 크기가 작고, 기동 특성이 매우 우수하다. 따라서 촉매부분산화반응기는 자동차와 같은 이동형 연료전지 및 소형 연료전지용 fuel processor의 핵심기술로 선호되고 있다[2].

본고에서는 소형 고체산화물연료전지(SOFC) 운전용으로 개발 중인 10 kW급 촉매부분산화반응기의 특성을 소개한다. 개발 중인 반응기는 금속지지체(metallic monolith)에 Pd가 코팅된 국내 고유의 고효율 촉매를 채택하여 소형화를 달성하였고, 전기발열체 촉매(EHC, electrically heated catalyst)를 적용하여 1.5분 내의 빠른 기동을 가능케 하였다. 열교환기를 채택하여 반응물을 예열함으로써 높은 메탄의 전환율을 달성하였다. 이 반응기는 초기 기동 시 짧은 시간의 전기 외에는 외부 열원이 불필요한 독립형으로 자세한 구조와 운전 특성은 다음과 같다.

2. 실험

부분산화반응용 촉매로 팔라듐(Pd)이 상용되었고, 금속지지체에 washcoat한 형태로 제조되었다. 알루미늄과 특정 조촉매의 혼합물 분말을 고농도로 슬러리화한 용액에 적당량의 Pd nitrate를 용해하고, 이 용액에 미리 준비한 금속지지체를 여러 번 담갔다 건조하는 과정을

거친 후, 900°C까지 소성하는 절차에 의해 촉매를 제조하였다. 금속지지체는 50 μ m 두께의 Fecralloy(GoodFellow사) 철판을 물결무늬로 만든 판과 평평한 판을 겹치게 하여 감아서 사용하였다. 이렇게 제조된 금속지지체의 셀 밀도는 약 640cpi이다. 세라믹 washcoat 물질과 금속과의 접착 강도를 향상하기 위해 제조된 금속지지체는 고온에서 미리 표면을 산화시켜서 사용하였다. 제조된 단위 촉매는 원통형으로 각각 직경 2cm, 높이 2cm 및 직경 3.5cm, 높이 2cm의 두 종류 크기이다. 귀금속이 포함된 washcoat는 금속지지체 1cm³ 당 0.16g이었다. 귀금속의 담지량은 전체 washcoat 무게의 4%가 되도록 nitrate precursor의 농도를 조절하였다. 전기발열체 촉매는 절연처리가 완벽하게 된 금속지지체의 양끝에 전기봉을 용접하여 제조하였고 위와 같은 방법으로 Pd를 washcoat 하였다.

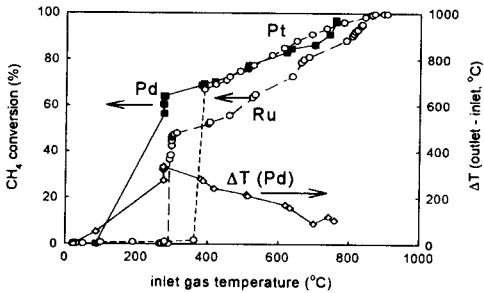
내경 2.1cm의 석영 반응기는 외부 전기로에 의해 가열하였고, 개발된 촉매의 성능 평가에 주로 사용되었다. 10kW급 반응기는 스테인리스스틸 재질로 내경이 5.1cm, 길이가 31cm이며 전기발열체를 이용하여 반응이 시작되도록 설계되었다. 부분산화반응의 반응물로 메탄과 공기를 사용하였고, 질량조절기(Brooks, 5850E)에 의해 각각의 유량을 조절하였다. O₂/CH₄의 비는 0.5-0.7을 유지하였다. 촉매층 상하단의 온도는 2개의 열전대에 의해 측정하였다. 건식 가스미터를 이용하여 유량을 측정하였고, 반응가스의 조성은 Porapak Q 칼럼이 장착된 GC(HP5890, TCD)와 질량분석기(Balzers)를 이용하여 분석하였다. 유량 및 생성물 조성에 의해 메탄의 전환율, H₂ 및 CO의 선택도를 계산하였다.

3. 결과

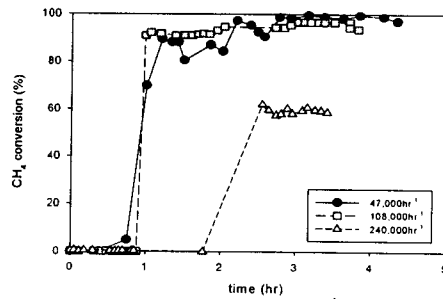
3. 1 촉매의 선별 및 설계 인자 확보

3 종류의 귀금속(Pd, Pt, Ru)을 금속지지체에 washcoat한 형태의 촉매(직경 2cm, 높이 2cm) 2조를 석영반응기에 장착하여 비교적 낮은 유속(GHSV 19000h⁻¹)에서 각각의 성능을 조사한 결과([그림 1]), Pd 촉매의 우월성이 확연하게 알 수 있었다. 즉, Pd 촉매가 Ru 촉매에 비해 약간 낮은 입구 가스 온도에서 부분산화반응이 시작되었고, 같은 반응 온도에서도 더 높은 메탄 전환율을 보여주었다. 부분산화반응에 우수하다고 알려진 Pt 촉매의 경우, 같은 입구 가스 온도에서 Pd 촉매와 같은 성능을 보이나 Pd 촉매보다 훨씬 높은 온도에서 부분산화반응이 개시되었다. Pd 촉매가 다른 귀금속 촉매에 비해 우월성을 보이므로 반응기 개발은 Pd 촉매만을 대상으로 하였다.

부분산화반응이 일어나면, 반응열에 의해 가스의 온도가 상승하여 촉매 후단부의 온도가 높아진다. 촉매후단부와 입구가스 온도의 차(ΔT)를 [그림 1]에 같이 나타내었다. Pd 촉매의 경우 입구가스 온도가 270°C에서 ΔT 가 320°C에 달하여 실제 촉매의 온도는 590°C이었다.



[그림 1] 금속지지체에 washcoat된 귀금속 촉매의 부분산화 활성 ($O_2/CH_4=0.55$, 공간속도: $19000h^{-1}$).



[그림 2] Pd-금속지지체 촉매의 공간속도 변화에 따른 촉매 성능 변화.

Pd 금속지지체 촉매(용적 12.6cc)를 통과하는 유속을 변화하여 메탄 부분산화반응을 수행한 결과를 [그림 2]에 나타내었다. 반응물 유속을 기준으로 한 공간속도가 $47000 \sim 108000h^{-1}$ 에서는 메탄 전환율이 90% 이상으로 높았으나, 공간속도가 $240000h^{-1}$ 로 증가하면 메탄의 전환율이 60%로 현저하게 감소함을 확인하였다. 따라서 개발 촉매의 적정 공간속도는 $100000h^{-1}$ 로 판명되었다.

[그림 2]의 공간속도 $100000h^{-1}$ 에서 배출되는 가스 중 질소, 메탄, 이산화탄소 등을 제외한 수소 및 일산화탄소의 유량은 시간당 1014ℓ 로 1kW급의 연료전지를 가동할 수 있다. 사용된 촉매의 용적이 12.6cc이므로 개발촉매의 연료전지 단위 전력당 촉매 용적은 약 12.4cc/kW이다. 이상의 공간속도에 따른 촉매의 성능 결과로부터 실제 부분산화반응기 설계시 필요한 촉매의 양을 산정을 할 수 있다.

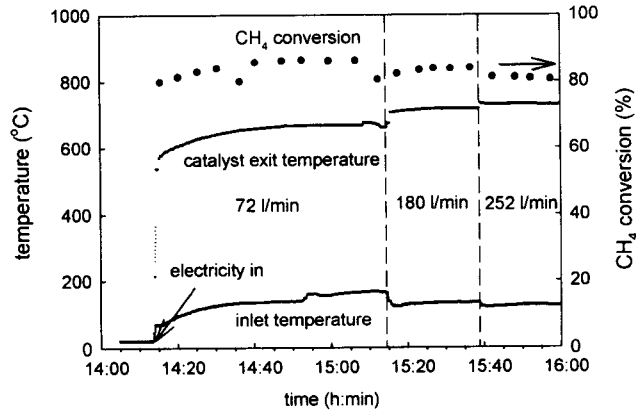
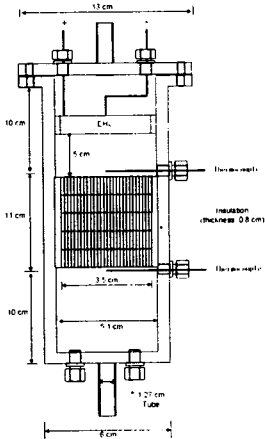
3. 2 10kW급 부분산화반응기

개발 촉매의 성능 결과를 바탕으로 10kW급 연료전지의 작동이 가능한 부분산화반응기를 [그림 3]과 같이 설계하였다. 내경이 5.1cm인 스테인리스스틸 반응기에 5개의 Pd가 코팅된 원통형 금속지지체 촉매(직경 3.5cm, 높이 2cm, 전체 용적: 96cc)를 충전하였다. 촉매와 반응기 벽과의 공간은 고온 단열재를 채웠다. 촉매 전단부에 Pd가 코팅된 전기가열체(EHC) 촉매를 장착하였다. 반응기의 전체 용적은 1140cc이다. 이 반응기는 독립형으로 외부 가열로 등을 필요로 하지 않고 EHC에 의해 자체 기동되며, 기동 후에는 전기를 필요로 하지 않는다.

반응기체의 유속을 $71.5 \ell/min$ ($O_2/CH_4 = 0.553$, $GHSV = 44700 h^{-1}$)으로 유지하고 30V의 교류 전원을 EHC에 공급한 결과, 1.5분 내에 촉매 후단부의 온도가 $580^\circ C$ 로 증가하여 부분산화반응이 시작되었음을 알 수 있다([그림 4]). 반응이 개시되면 EHC에 공급되는 전기를 차단하였고, 그럼에도 불구하고 반응은 계속 진행되었다. 시간이 지남에 따라 반응기 전체가 가열되어 정상상태에 도달하면, 촉매 후단부의 온도는 $668^\circ C$, CH_4 전환율은 86.1%, 그리고 수소 및 CO 선택도는 각각 82.3% 및 85.0%이었다.

부분산화반응기 기동의 다른 방법으로 메탄과 공기 혼합기체를 스파크에 의해 점화하여

연소된 기체에 의해 촉매의 온도를 600°C 이상으로 급격히 올린 후, O₂/CH₄ 비를 0.5로 조절 한 가스를 주입하는 방안이 있다[3]. 이 방법은 기동 시간을 10초 이내로 단축할 수 있으나, 폭발 및 과열에 의한 촉매의 파괴 위험성이 크다.



[그림 4] 10kW급 부분산화 반응기. [그림 3] 10kW급 부분산화반응기의 기동 및 유속 변화 거동(O₂/CH₄ = 0.55).

반응이 진행되는 동안 반응기체의 유속을 189 l/min 및 270 l/min으로 증가한 결과 메탄의 전환율이 각각 83.8% 및 81.0%로 약간 감소하였으나, 합성가스(일산화탄소와 수소의 혼합물)의 발생량은 순간적으로 그리고 거의 비례하여 증가하였다. 특히 반응 유입가스의 유속이 270 l/min(O₂/CH₄ = 0.55)인 경우, 생성된 합성가스의 유량은 9.5Nm³/h이었다. 즉, 개발된 부분산화반응기의 1.5분 이내의 빠른 기동성과 96cc의 소량의 촉매에 의해 9.5 kW급 연료전지의 구동이 가능한 compactness를 [그림 4]에서 확인할 수 있다.

3. 2 부분산화반응기의 성능 향상

개발된 부분산화반응기는 독립형으로 운전된다. 상온의 메탄과 공기가 반응기에 주입되어 부분산화반응열에 의해 온도가 상승되므로 반응온도가 600-700°C로 제한된다. 열역학적으로 고온에서 메탄 전환율이 높아지므로 반응온도의 상승을 위해 부분산화반응에 필요한 산소(O₂/CH₄ = 0.5)보다 더 많은 양의 산소를 주입하면 메탄 또는 반응생성물인 수소 및 일산화탄소의 완전산화가 일어나 반응온도의 상승이 가능하게 된다. 10kW급 부분산화반응기에 주입되는 반응기체의 O₂/CH₄ 비를 변화시킬 때 메탄의 전환율 및 생성물의 선택도 변화를 <표 1>에 나타내었다.

O₂/CH₄ 비가 증가함에 따라 완전산화반응에 의해 반응온도의 상승이 관찰되고, 동시에 메탄의 전환율도 증가하였다. 생성물인 일산화탄소의 선택도는 거의 일정하였고, 수소의 선택도는 약간 감소하였다. O₂/CH₄의 비가 0.7에서는 메탄의 전환율이 98.9%에 달하였다. 수소의 수율(메탄전환율 X 수소선택도)은 O₂/CH₄ 비가 증가함에 따라 계속 늘어나 더 많은 양의 수소 및 일산화탄소를 메탄으로부터 추출할 수 있음을 알 수 있다.

부분산화반응의 온도를 높이는 다른 방법으로 상온의 반응물(공기+메탄)을 고온의 생성가스와 열교환하여 예열하는 방안이 있다. 부분산화반응기의 출구에 shell-and-tube type 열교환기를 장착하여([그림 5]) 메탄의 부분산화반응을 수행한 결과를 [그림 6]에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 반응이 진행됨에 따라 열교환기가 가열되어 부분산화반응기 입구의 가스 온도가 점차 증가하고 메탄의 전환율도 함께 증가함을 알 수 있다. 정상상태에서 입구 온도는 450°C이고 이때 메탄전환율은 96.7% 그리고 수소선택도는 98.3%이었다. 수소의 수율은 96%로 O₂/CH₄ 비를 0.7로 높였을 때의 수율인 76.7%에 비해 약 20% 높았다.

4. 결론

금속지지체에 Pd가 washcoat된 부분산화반응용 고효성 촉매가 개발되었다. 이 촉매는 공간속도가 100000h⁻¹에서도 높은 메탄의 전환율을 보였다. EHC와 96cc의 Pd-금속지지체 촉매를 장착한 반응기는 1.5분 내에 자체 기동이 가능하였고, 시간당 9.5Nm³의 합성가스를 생산할 수 있었다. 이 독립형 반응기의 운전시, O₂/CH₄ 비를 증가시킴으로서 메탄의 전환율을 높여 합성가스 수율을 향상시킬 수 있었다. 열교환기를 이용하여 상온의 반응물을 고온의 생성가스에 의해 예열하는 방법으로 96.7%의 메탄전환율과 98.3%의 높은 수소선택도를 얻을 수 있었다. 개발된 반응기는 금속지지체 촉매를 사용하므로 압력손실이 거의 없고, 촉매의 높은

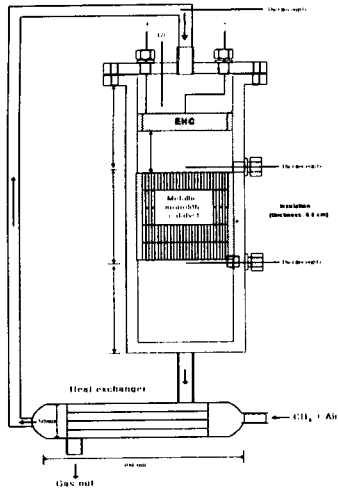
<표 1> O₂/CH₄ 변화에 의한 메탄전환율 및 생성물 선택도 변화(CH₄: 19.7 l/min)

O ₂ /CH ₄	후단부 온도(°C)	CH ₄ 전환율(%)	H ₂ 선택도(%)	CO 선택도(%)	H ₂ 수율(%)
0.51	603	78.8	81.0	84.4	63.8
0.55	618	84.7	81.7	84.2	69.2
0.60	654	89.0	80.0	83.4	71.2
0.65	684	94.6	79.2	83.4	74.9
0.70	724	98.9	77.6	83.4	76.7

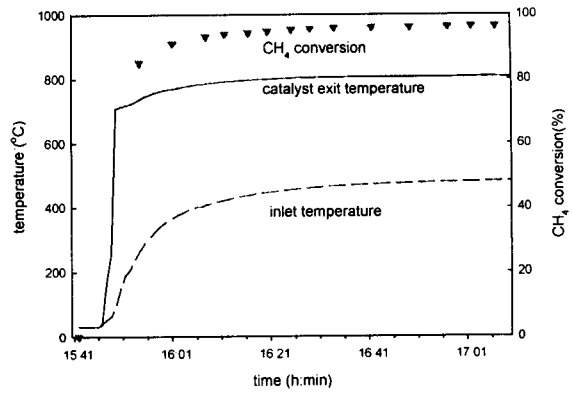
열전도도로 인하여 국지적인 가열이 방지되며, 열 충격에 내구성이 높아 빈번한 기동/정지에도 안정적으로 운전이 가능한 장점이 있다.

참고 문헌

- [1] A. Heinzl, B. Vogel, P. Hubner, *J. Power Sources*, **105**, 202-207 (2002)
- [2] V. Recupero, L. Pino, R. D. Leonardo, M. Lagana, G. Maggio, *J. Power Sources*, **71**, 208-214 (1998)
- [3] L.D. Schmidt, E.J. Klein, C.A. Leclerc, J.J. Krummenacher, K.N. West, *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 1037 (2003).



[그림 5] 열교환기가 장착된 10kW급 부분산화반응기.



[그림 6] 열교환기가 장착된 메탄부분산화반응기의 성능($O_2/CH_4 = 0.55$).