

마이크로 채널을 이용한 탄화수소 연료개질에 관한 연구

배 규종¹⁾, 박 준근²⁾, 배 중면³⁾

Study on hydrocarbon reforming using microchannel catalysts

Gyujong Bae, Joongeun Park, Joongmyeon Bae

Key words : Microchannel catalyst, Packed bed catalyst, hydrocarbon reforming, GHSV

Abstract : Currently, many structured catalysts using microchannel are researched to apply to fuel reforming. In this paper, ceramic monolith and metal mesh as structured catalysts are investigated for catalytic autothermal reforming. When GHSV increases, each structured catalyst has better performances (hydrogen production, fuel conversion) than packed bed catalyst for autothermal reforming. The major causes seem to be the elevated heat and mass transfer, gas phase reaction and redistribution of packed bed due to high pressure drop.

1. 서론

연료전지는 연료로 사용되는 수소와 산소의 전기화학적 반응으로 인한 생성물로서 물 이외의 물질이 없으므로 친환경적이며 그 특성상 큰 소음도 없다. 또한 배터리와 달리 연료전지의 크기를 조정할 때 휴대폰과 같은 이동형 전원에서 발전소와 같은 정치형 전원에 이르기까지 매우 넓은 범위의 동력 시스템을 구축할 수 있다. 하지만 높은 성능과 안정적인 운전을 위해 연료전지는 수소와 같이 전기화학반응성이 큰 연료를 필요로 하게 된다. 수소에 대한 인프라가 부족한 현 시점에서 기존의 탄화수소 연료를 개질하여 수소를 생산하여 연료전지로 공급하는 것이 현 시점에서 가장 합리적이라 할 수 있다. 이러한 탄화수소 개질에는 여러 방법이 있으나 수소의 생성율과 부하변동 시 동적 응답성 등을 고려할 때 반응물인 물, 산소와 함께 반응시키는 자열개질 반응이 많이 연구되고 있다^[1]. 보다 높은 효율을 얻기 위해 일반적으로 활성이 높은 촉매를 사용한다. 촉매는 반응물의 상태, 반응조건 등에 따라 그 형태가 다양하다. 이들 가운데 현재 가장 많이 연구되고 있는 촉매는 마이크로채널 촉매이다. 본 논문에서는 마이크로채널 촉매의 형상에 따른 실험결과와 함께 다양한 탄화수소 연료개질을 위한 마이크로채널 촉매의 적용 가능성에 대해 서술하였다.

2. 실험

2.1 실험장치 구성

촉매의 개질반응 특성을 연구하기 위한 실험장치 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 촉매특성을 파악하기 위한 반응기는 전기로(furnace)로 온도를 제어하는 반응기를 사용하여 실험을 수행하였다. 탄화수소 연료는 n-부탄가스(99.9%)을 사용하였다.

반응물 가운데 물은 탈이온수를 사용하여 외부에 별도로 설치한 증발기에서 기화되고, 운반가스(carrier gas)인 질소를 사용하여 반응기에 공급한다. 증발된 물이 도중에 응축되지 않도록 열선을 이용하여 유로를 가열하고 단열재로 감아 온도를 유지하도록 하였다. 질소는 추후 생성 반응물의 절대량을 계산하는 표준이 되기도 한다. 반응물인 산소의 공급원은 일반 압축공기를 사용하였으며 이는 실제 시스템에서 산소의 공급원으로 사용될 대기 중의 공기를 반영하기 위한 것이다.

- 1) 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : kjbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 2) 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : joonguen@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 3) 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3045 Fax : (042)869-8207

모든 기체(공기, 부탄가스, 질소)는 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 정량 공급하였으며, 물과 액체연료(Iso-octane, 상용디젤)는 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)펌프를 이용하여 정량 공급하였다. 반응 결과 생성물은 보통 대기 중으로 배기하다가, 응축기와 수분제거기(Moisture trap packed with silica gel)를 통과시켜 수분을 제거한 샘플을 가스용 주사기로 채취한 후 TCD(Thermal Conductivity Detector)와 FID(Flame Ionization Detector)가 탑재된 GC(Gas Chromatography-Agilent 6890N)로 그 성분을 분석하였다.

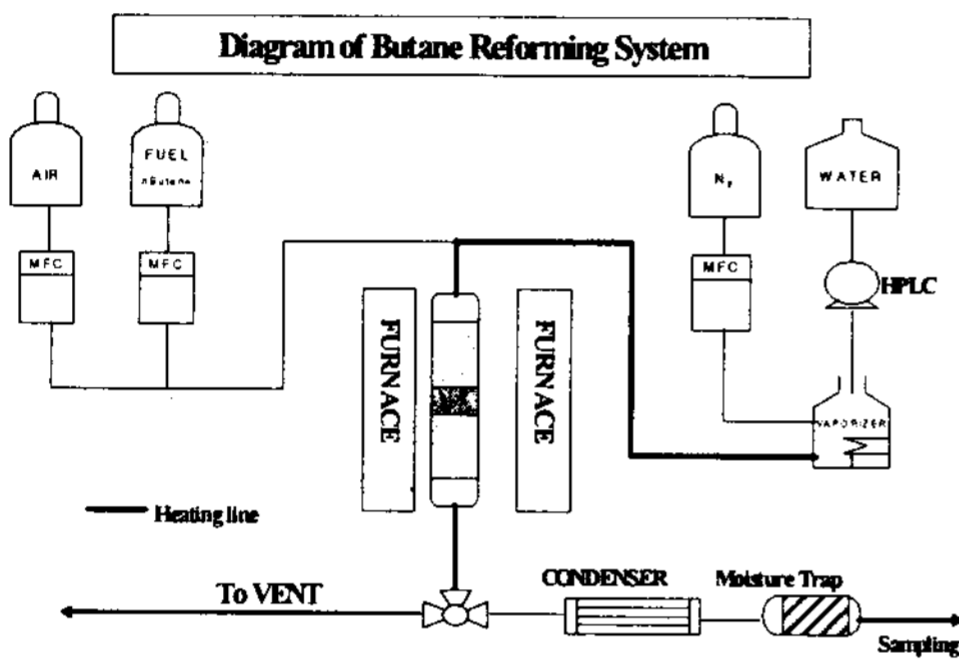


Fig. 1 Schematic of the ATR experimental apparatus

2.2 촉매제작

본 연구를 위해 아래 Fig. 2-(a)와 같이 모노리스와 금속망을 지지체로 선정하였다. 모노리스의 재질은 합성 코디어라이트(Synthetic Cordierite, $2MgO/5SiO_2/2Al_2O_3$)이며 900cps (Cell per square inch)에 대한 실험을 실시하였다. 금속망은 고온에서 내산화성이 있는 것으로 알려져 있는 Inconel 600(Ni72/Cr16/Fe8)을 사용하였다. 이들 지지체에 촉매 파우더가 안정제와 함께 현탁되어 있는 슬러리(Slurry)를 습식코팅한 후 800℃로 소결 및 하소과정을 거쳤다. 사용된 촉매는 앞선 선행연구결과 좋은 성능을 보인 귀금속 촉매이다^[2]. 제작과정을 Fig. 2-(b)에 정리해두었다.

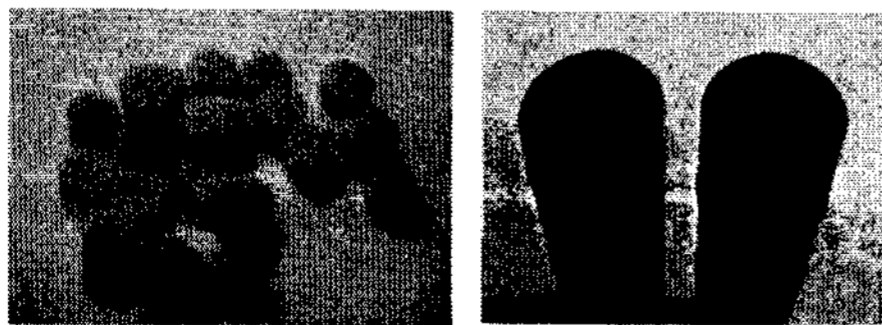


Fig. 2-(a) Monolith and Metal mesh substrate

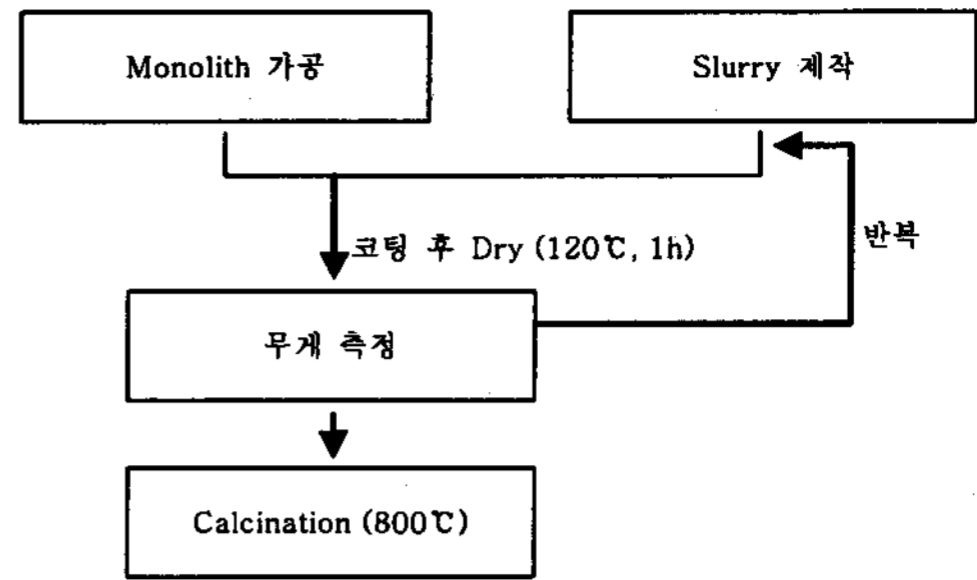


Fig. 2-(b) Production process of monolith catalyst

3. 실험결과

3.1 GHSV 변화에 따른 영향

3.1.1 모노리스

먼저 촉매개질반응에 대한 실험을 수행하기에 앞서 유량의 증가에 따른 화학반응에 대한 실험을 불활성 물질을 사용하여 수행하였다. Fig. 3은 촉매가 코팅되지 않은 금속망을 사용하여 실험한 결과이다. 실험조건은 전기로 온도 700℃, $O_2/C=0.5$, $S/C=1.2$ 이며 사용된 탄화수소 연료는 n-Butane(99.9%)이다. N_2 만 반응기 내로 주입될 때 온도는 전기로 온도 700℃와 거의 일치하고 있다. 이때 반응물이 주입되기 시작하면 연료와 산소의 산화반응이 일어나며 온도가 약 40℃정도 증가하였다. 그 결과 반응물 가운데 O_2 는 거의 관찰되지 않았다. 유량이 증가할 경우 반응기 내부의 온도 구배는 전형적인 냉각효과만이 나타나고 있다. 또한 산화에 의한 발열반응에 비해 유입되는 반응물에 의한 냉각효과가 더 크기 때문에 반응기 내의 온도는 전단부에서 매우 낮음을 알 수 있다. 다음은 900cps 모노리스의 길이에 따른 개질실험 결과를 나타낸다. Fig. 4는 생성물 가운데 H_2 와 CH_4 의 조성변화를 주입되는 연료의 비로 나타낸 것이다. 실험은 모노리스의 길이를 4mm씩 추가하며 진행되었으며 실험조건은 700℃, $O_2/C=0.5$, $S/C=1.2$ 로 고정시키고 GHSV를 변화시켰다. 촉매가 없는 경우 40000/h 이상에서 반응물 가운데 O_2 가 검출되었으며 실험에 사용된 촉매층 길이 범위 안에서 O_2 는 검출되지 않았다. 이는 산화반응이 촉매층 내에서 극히 짧은 구간 내에 완료되고 있음을 의미한다. 일반적으로 GHSV가 증가할 때 반응물이 촉매층 내에 머무르는 시간이 짧아져 개질반응의 반응율은 감소하게 된다. 하지만 증가한 발열반응으로 인해 촉매층의 온도는 증가하게 되며 이는 반응율의 증가를 야기하게 된다. 실험결과에서 알 수 있듯이 GHSV가 30,000/h까지 증가할 때 생성되는 H_2 의 양은 늘어남을 확

인할 수 있다. 40000/h 이상에서 생성되는 H₂의 양은 조금씩 감소하게 된다.

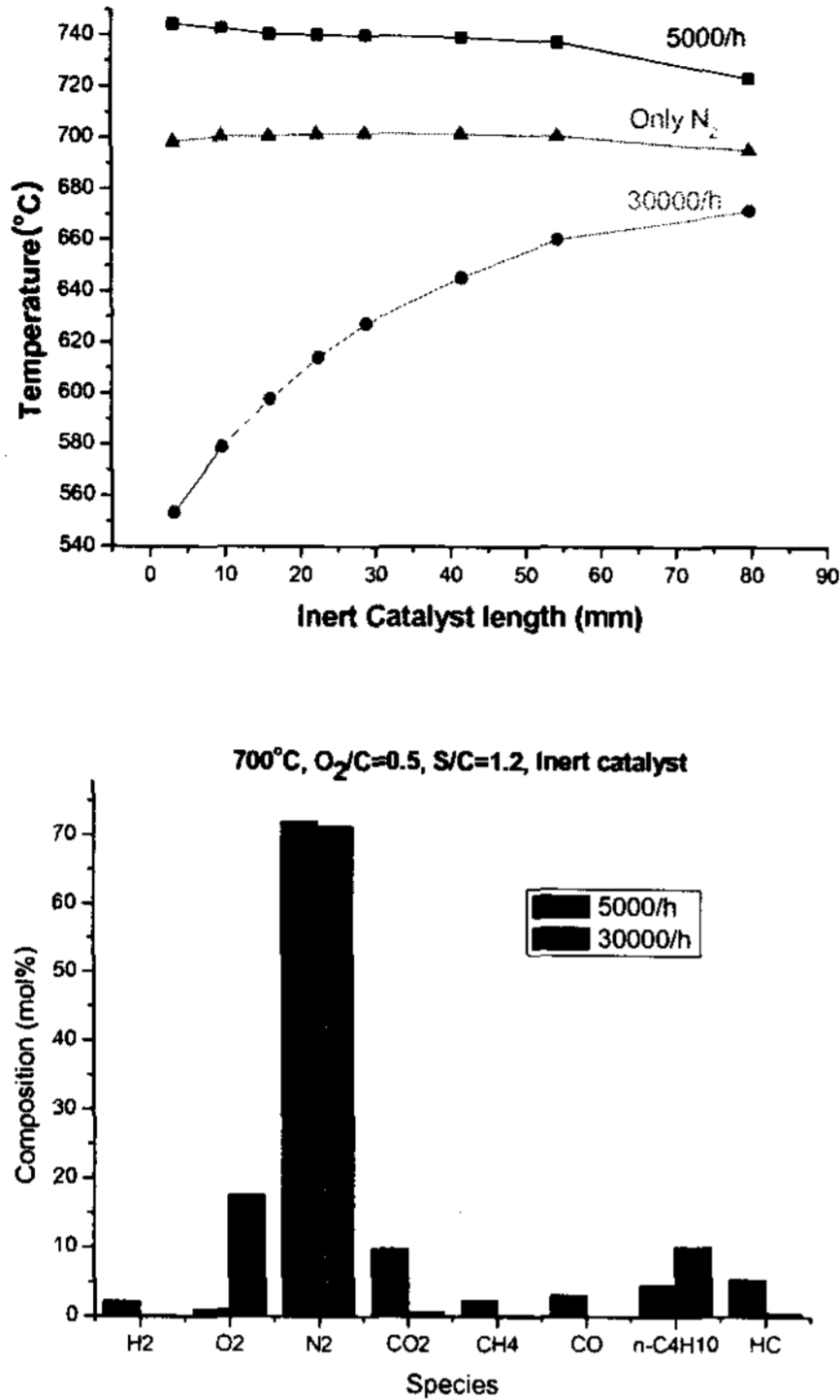


Fig. 3 Experiment for catalyst uncoated metal mesh

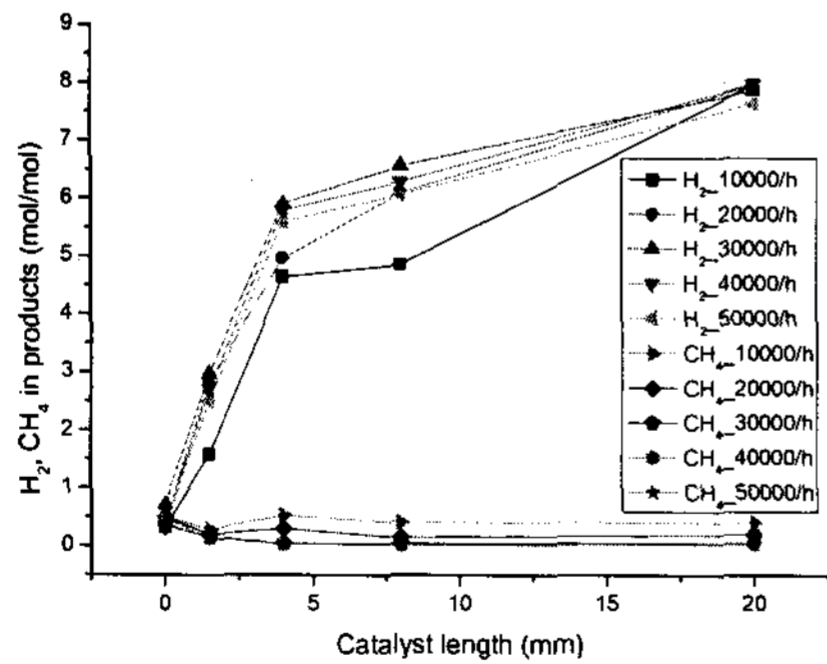


Fig. 4 Concentration profile of H₂, CH₄ along the catalyst length

3.1.2 금속망

모노리스는 현재 마이크로채널을 촉매 지지체로 사용하는 분야에서 대표적인 담지체로 자리잡고 있다. 하지만 보다 넓은 표면적을 얻기 위해 셀밀도를 높여야 하지만 이는 제작의 한계로 인해 어려움이 생긴다^[3]. 세라믹 모노리스가 가지는

이러한 문제점들은 새로운 형태의 촉매 지지체에 대한 개발을 요구하게 되었다. 본 연구를 위해 준비된 지지체는 Inconel 금속망을 이용한 구조이다. 금속의 특성상 가공이 용이하며 기계적 강도 또한 우수하다. 세라믹에 비해 탁월한 열전도성은 (Thermal conductivity : Inconel 625 = 9.8 w/(m·k)@23°C, Synthetic cordierite = 4 w/(m·k)@20°C) 촉매층 전단에서 발열반응에 의해 발생한 열을 보다 효과적으로 후단부의 흡열반응영역에 전달해 줄 수 있기 때문에 자열개질 반응을 위한 촉매 지지체로 매우 적합하다 할 수 있다. Fig. 5는 전기로 온도 750°C, O₂/C=0.5, S/C=1.2 로 고정시키고 GHSV를 변화시켰을 때 금속망을 지지체로 사용한 촉매와 충전층 반응기에 대한 개질실험 결과이다. 실험결과에서 알 수 있듯이 낮은 GHSV에서 충전층 반응기는 보다 높은 개질성능을 보이고 있다. 하지만 GHSV가 150,000/h 이상일 때 충전층 반응기에 비해 금속망을 지지체로 사용한 촉매가 더 좋은 성능을 나타내고 있다. 이에 대한 원인은 크게 두 가지로 생각된다. 먼저 마이크로채널 반응기의 경우 충전층 반응기에 비해 높은 열전달 특성을 보이며 이로 인해 높은 GHSV에서 높은 반응률을 가지는 것으로 판단된다. 다음은 높은 GHSV에서 촉매층에 발생하는 압력강하이다. 충전층 반응기의 경우 GHSV가 증가할 때 반응물이 촉매층에 도달하기 전 높아진 압력으로 인해 기체상의 반응이 먼저 일어나게 되며 이는 촉매반응의 선택성을 감소시키는 영향을 야기하게 된다. 이와 더불어 충전층 반응기에서는 압력강하가 커질 경우 촉매층이 재배열(redistribution) 되는 현상이 발생하게 되며 이는 개질성능의 감소를 초래하게 된다. 보다 정확한 원인분석을 위해 향후 추가연구가 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 6는 GHSV가 증가할 때 촉매층에 발생하는 압력강하를 나타낸 것이다. 이러한 압력강하는 실제 시스템에 적용 시 송풍기나 펌프의 보다 큰 소비전력을 요구하기 때문에 효율을 감소시키는 원인이 된다.

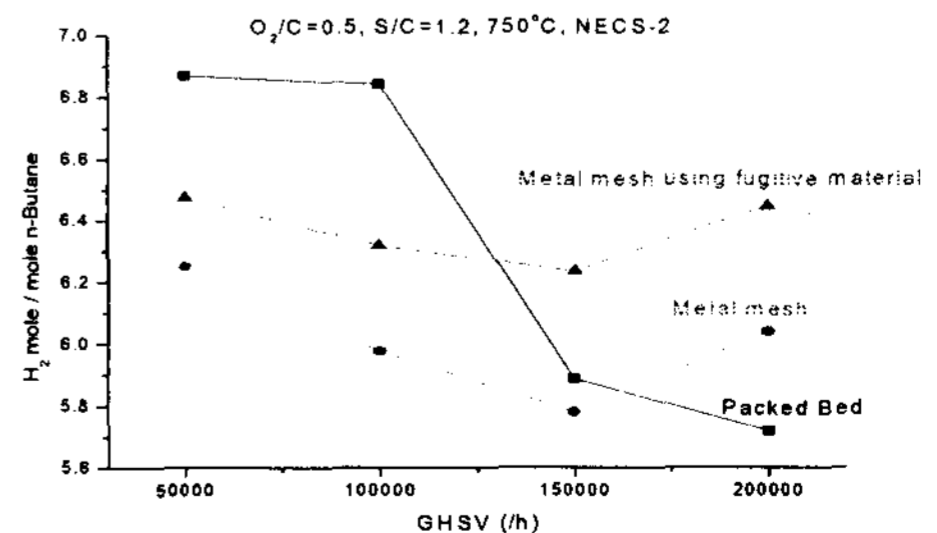


Fig. 5 Comparison among structured catalysts and packed bed reactor

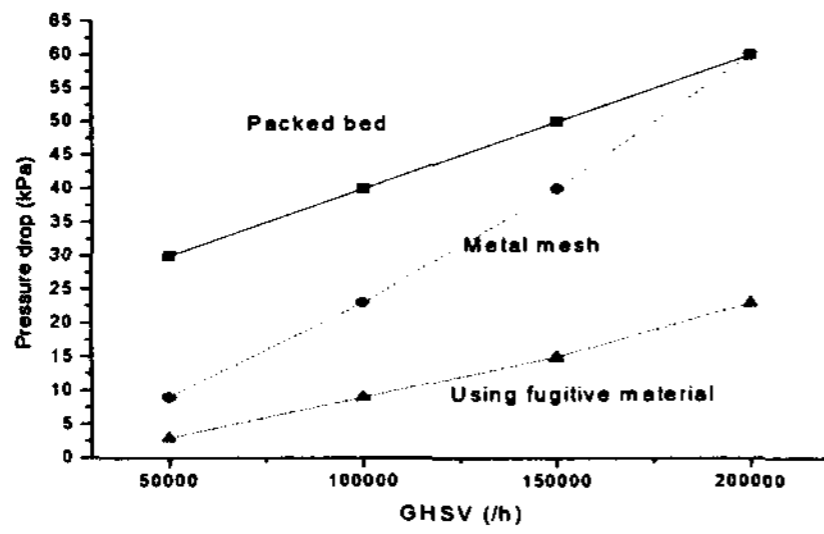


Fig. 6 Pressure drop in catalyst as a function of GHSV variation

3.2 지지체 형상에 따른 물질전달특성

Fig. 7에 입구영역의 온도가 700℃, 유속이 0.172m/s일 때 monolith(600cps)와 metal mesh에 형성되는 경계층을 나타내었다. 계산을 위해 상용 전산해석 프로그램인 STAR-CD를 사용하였다. 본 해석에서 화학반응은 고려하지 않았다. 동일한 유속일 때 monolith에 비해 metal mesh의 경계층이 더 얇은 것을 알 수 있다. 반응속도가 비교적 빠른 자열개질 반응기에서 반응물과 촉매사이의 물질전달은 촉매 표면에 형성되는 농도 경계층의 두께에 반비례한다. 또한 경계층의 두께는 반응물의 유속이 증가할수록 감소하게 된다. 이러한 결과는 현재 마이크로 채널을 사용하는 촉매 반응기에 매우 활발하게 적용되고 있다^[4]

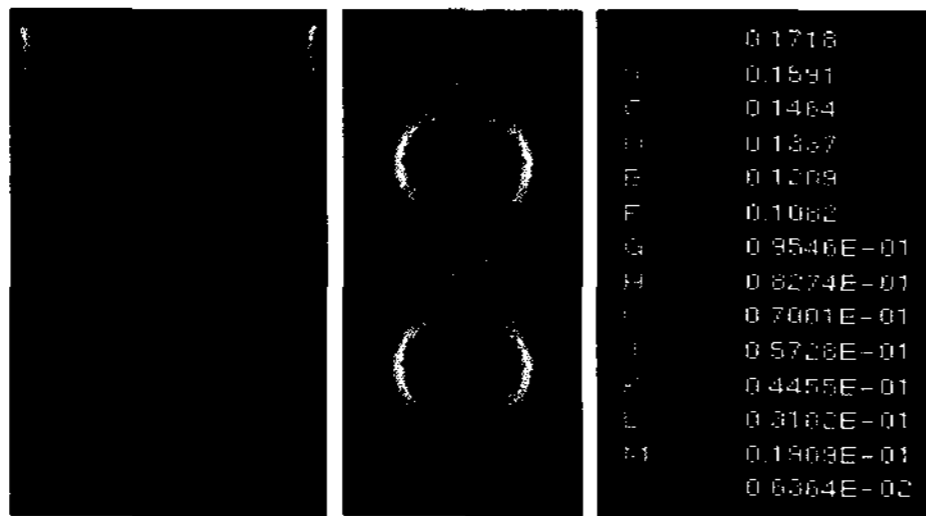


Fig 4.13 CFD results of boundary layer formation for a monolith and metal mesh substrate (inlet condition : 0.172m/s air at 700℃)

4. 결론

- 자열개질 반응을 위한 촉매 지지체로서 마이크로채널을 가지는 담지체(모노리스, 금속망)를 선정하였다.
- 지지체에 담지된 촉매는 선행연구결과 좋은 성능을 보인바 있는 귀금속 촉매이다.
- GHSV를 증가시키며 실험한 결과 낮은 GHSV에서 충전층 반응기는 마이크로채널 반응기에 비해 좋은 성능을 나타내었다. 하지만 높은 GHSV(150,000/h 이상)에서 마이크로채널

반응기의 개질특성이 더욱 우세한 현상을 나타낸다.

- 이상의 원인에 대해 다음과 같이 판단하고 있다.
 1. 마이크로채널 반응기의 우수한 열전달 특성
 2. 충전층 반응기에서의 높은 압력강하로 인한 기체상의 반응
 3. 압력강하로 인한 충전층의 재배열
- 위에서 추측한 원인에 대한 추가의 연구가 필요할 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 출연금으로 수행한 "5kWe 열병합 SOFC 발전시스템 개발" 과제의 일부와 최우수실험실사업의 연구결과입니다. 또한 교육인적자원부 BK21과제의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사 드립니다.

References

- [1] S.Ahmed and M.Krumpelt, "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells." International Journal of Hydrogen Energy 26(2001)191-301
- [2] G.J.Bae, I.Y.Kang, S.K.Lim, J.M.Bae, J.Y.Kim, C.H.Lee, "휴대용 연료전지를 위한 부탄 자열개질에 관한 연구", 대한기계학회논문집 B 권, 제30권 제11호, pp. 1123-1130, 2006
- [3] W. Addy Majewski, Ph D, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com>
- [4] S.Roychoudhury, M.Castaldi, M.Lyubovsky, R.LaPierre, S.Ahmed, "Microlith catalytic reactors for reforming iso-octane-based fuels into hydrogen", J.of power sources(2005), vol152, pp75-86