

< 기술논문 >

휴대용 연료전지를 위한 부탄 자열개질에 관한 연구

배규종[†] · 강인용^{*} · 임성광^{*} · 배중면^{**} · 김주용^{***} · 이찬호^{***}

(2006년 3월 28일 접수, 2006년 9월 20일 심사완료)

Study on n-Butane Autothermal Reforming for Portable Fuel Cell

Gyujong Bae, Inyong Kang, Sungkwang Lim, Joongmyeon Bae,
Juyong Kim and Chanho Lee

Key Words : n-Butane(부탄), Fuel Cell(연료전지), ATR(자열개질)

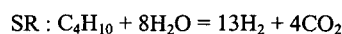
Abstract

This study discusses about research efforts of hydrogen generation from hydrocarbon(e.g., diesel, gasoline, natural gas, and LPG), especially, butane reforming by using Autothermal Reforming Reaction (ATR) technology. Several catalysts were selected for butane ATR. Thermodynamic reactor conditions (temperature, O₂/C, S/C) are varied and reforming characteristics of 2 catalysts (Pt and Rh on ceramic supports) and 1 commercial catalyst (FCR-HC35) have been examined. To understand reaction behaviors in an ATR reactor comprehensively, temperature profiles of reactor were observed. By mass transfer limitation, fuel conversion decreases when GHSV increases. Significant temperature variation along the reactor was observed and it was mainly due reaction kinetics difference between exothermic oxidation and endothermic reforming reaction.

1. 서론

산업혁명 이후 시작된 각종 산업의 급격한 성장은 인류에게 환경오염과 에너지고갈의 문제를 안겨 주었다. 연료전지는 고효율, 친환경 에너지 변환 장치로서 위와 같은 문제의 해결책으로 세계 각국에서 많은 연구가 이뤄지고 있다. 하지만 연료전지의 특성상 수소를 연료로 사용하게 되는데 현재의 수소관련 기반시설의 부재와 수소저장 기술의 미비는 연료전지의 상용화에 매우 큰 장벽으로 남아있다. 현 시점에서 실현 가능한 한 가지 대안은 이미 사회적 기반시설이 잘 갖추어져 있는 기존의 천연가스, 가솔린, 디젤 등의 탄화수소 연

료를 개질기를 통해 수소로 전환 후 연료전지에 공급하는 것이다. 휴대용 전원을 위한 에너지원으로는 저온 개질이 가능하고 생성물 중 일산화탄소 농도가 낮은 메탄올이 주로 연구되어 온 가운데, 현재 국내에 기반시설이 널리 보급되어 있고 휴대용 저장용기를 쉽게 구입할 수 있는 부탄과 LPG(Liquefied Petroleum Gas)도 그 실용성 면에서 휴대용 전원에 사용되기 매우 적합하다고 볼 수 있다. 본 연구는 부탄/LPG 개질기 개발을 위한 촉매 특성을 연구하고, 촉매 구조를 최적화하여 고성능의 소형 부탄가스 자열개질 반응기 개발을 위한 기반기술을 확보하는데 의의가 있다. 화석연료를 사용하여 수소를 생산하는 개질방법에는 크게 수증기 개질(Steam Reforming), 부분산화 개질(Partial Oxidation), 자열 개질(Autothermal Reforming)이 있다.



$$\Delta H = 486.7 \text{ KJ/mol } (\Delta H: \text{Heat of reaction})$$

[†] 책임저자, 회원, 한국과학기술원 대학원 기계공학과

^{*} 회원, 한국과학기술원 대학원 기계공학과

^{**} 회원, 한국과학기술원 기계공학과

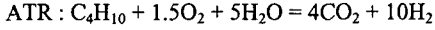
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr

TEL : (042)869-3085 FAX : (042)869-8207

^{***} 삼성 SDI



$$\Delta H = -1447.8 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H = -241.85 \text{ KJ/mol}$$

수증기 개질은 연료와 함께 물을 이용하여 수소를 생산하는 방법으로 동일한 연료량에 대하여 수소의 생성량이 부분산화 개질이나 자열개질 방식에 비해 높지만, 흡열반응으로 외부의 열원이 필요하기에 장치의 크기가 커진다. 또한 빠른 시동이 어렵고 시스템의 동적 부하에 대한 응답성이 떨어진다. 결국 수증기 개질을 이용한 수소생산 방법은 대단위 공정에 적합하며, 본 연구에서 목표로 하는 소형 개질기에는 적합하지 않은 기술이다. 부분산화 개질은 수증기 개질이 연료와 함께 물을 사용한 것과 달리 산소를 이용하여 연료를 부분적으로 산화(Partial Oxidation) 시킴으로써 유용한 수소를 생산하는 방법이다. 산화과정에서 발생하는 급격한 발열반응은 반응기의 빠른 시동을 가능하게 할 뿐만 아니라, 시스템의 구성을 간단히 하여 소형시스템에 적합한 기술이다. 하지만 동일 연료에서 얻을 수 있는 수소의 생성량은 수증기 개질에 비해 상대적으로 적으며, 심한 발열반응으로 인한 반응기의 높은 온도는 재료의 선택에 어려움을 준다. 또한 수증기 개질과 달리 물이 전혀 없는 관계로 탄소 침적(coke formation)이 생길 가능성이 매우 높다. 자열 개질은 위에서 언급된 수증기 개질과 부분산화 개질의 조합된 형태로 산소 연료에 물과 산소를 같이 사용하여 수소를 생산하는 방법이다. 자열 개질 방법은 물과 산소의 양을 조절하여 전체 반응의 흡, 발열량을 조절할 수 있으며, 이를 통해 자립 개질기(Self-Sustaining Reformer)를 구성할 수 있다. 자열 개질 반응기는 부분산화 반응으로 인해 발생한 높은 열을 이용하여 반응기의 빠른 시동이 가능하고, 내부의 흡열 반응에 필요한 열에너지를 부분산화 반응에서 공급받을 수 있으므로 외부의 열원이 없이 시스템을 구성할 수 있어 소형 개질기에 적합한 기술이다. 또한 동일 연료에 대하여 수소 생성량도 부분산화 개질에 비해 많으며, 기본적으로 개질반응에 물을 사용함으로써 탄소침적이 생길 가능성이 적다⁽¹⁾. 하지만 부분산화 개질과 수증기 개질의 적절한 조합을 만들기 어려워 고도의 운전 기술을 요구한다. 본 연구는 부탄에 적합한 촉매를 선정하고 자열 개질 반응의 운전 조건을 선정 후 부탄 자열 개질의 기본 특성을 파악한다. 이와 더불어 촉매층 내에 Multi-thermocouple을 설치하여 자열 개질반응에 대한 이해를 높인다. 본 연구를 통해 얻어진 결과는 실제 자열 개질 시스템의

운전에 대한 기반기술을 제공할 수 있을 것이다.

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 충전층 반응기(packed bed reactor)를 사용하여 실험을 수행하였다. 연료는 n-부탄가스(99.9%, 부취제 미포함)를 사용하였다. 현재 시중에 유통되고 있는 휴대용 부탄가스는 부탄가스(C₄H₁₀)를 주성분으로 프로판(C₃H₈)과 미량의 기타 탄화수소 가스를 포함하고 있다. 즉 주성분이 부탄이므로 기초연구로서 단일 성분으로의 개질실험을 하는 것이 필요하다. 반응물중 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. 모든 기체(공기, 연료가스, 질소)는 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 정량 공급하였으며, 물은 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.

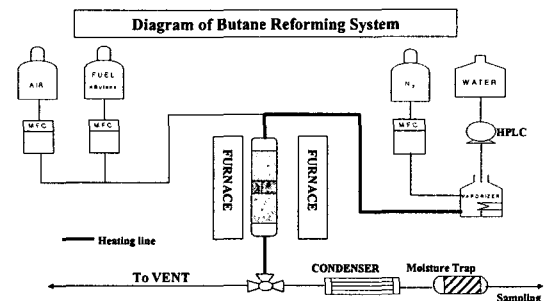


Fig. 1 Schematic of the ATR experimental apparatus

2.2 반응기

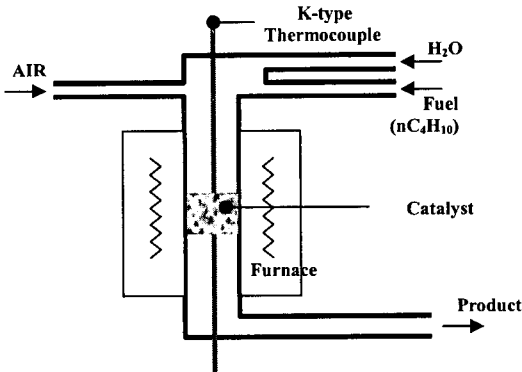
외경 1/2inch 스테인리스 스틸(STS 316) 파이프로 구성된 반응기는 전기로 내에 위치시켰다. 촉매의 기본 성능 평가를 위해 전기로 내부에서 촉매가 위치하지 않은 부분은 단열재를 이용하여 열전달을 차단하였다. 또한 촉매 형상에 의한 효과를 배제하기 위하여 일정 크기의 촉매알갱이를 실험에 사용하였다. 본 연구에 사용된 촉매는 참고문헌⁽²⁾을 통하여 ATR 반응에 적합하다고 판단되는 귀금속 촉매(Pt, Rh)를 선정한 후 Doped-CeO₂에 담지한 분말형태로 자체 주문 제작하였다(이하 2 가지 촉매 : NECS-1, NECS-2). 이를 성형틀을 이용하여 성형한 후 표준망체(220~350 μm)를 사용하여 일정 크기의 알갱이로 만들어 사용하였다. 또한 상용촉매와의 ATR 반응특성 비교를 위해 FCR-HC35를 사용하여 실험을 수행하였다. 촉매 층의 온도는 Fig. 2(a)와 같이 2 개의 K-Type thermocouple 을 이용하여 관찰하였다. 또한 촉매 층 내부의 ATR 반응에

대한 이해를 위해 Fig. 2(b)와 같이 Multiple-thermocouple 을 사용하였다.

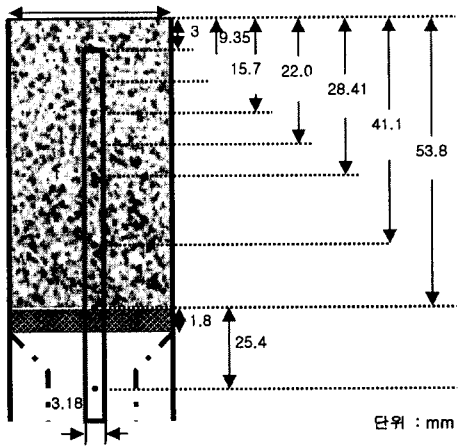
2.3 열역학적 고찰에 따른 실험 매개변수 설정

Gibbs free energy minimization 을 원리로 한 열역학적인 방법을 통하여 부탄의 ATR 반응에 대한 온도와 S/C(Steam to Carbon ratio), O₂/C(Oxygen to Carbon ratio)의 영향을 살펴보았다. 온도의 영향은 최대 수소 수율이 나오는 조건을 열역학적 방법을 통하여 이해하고 실험에 필요한 온도범위를 구하기 위한 것이며, 실험에 사용된 S/C 와 O₂/C 의 값은 반응기의 효율이 최대가 되는 지점인 ΔH=0 에서 S/C 와 O₂/C 를 계산하고⁽³⁾ 자립운전과 탄소 침적을 고려하여 결정하였다.

Fig. 3은 O₂/C의 변화에 따른 개질기의 효율을 나타낸 것이다.⁽³⁾ 이때 연료 개질기의 효율과 연료 1몰당 수소의 LHV(Lower Heating value)는 식 (1), (2)와 같이 나타낼 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 2 Schematic of ATR reactor (a) Reactor placed in furnace (b) Multi-Thermocouple for temperature measurement in catalyst bed

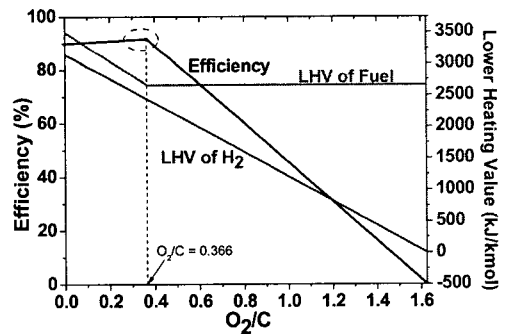


Fig. 3 Thermodynamic efficiency according to O₂/C

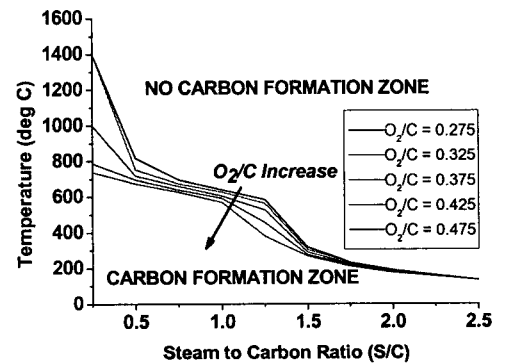
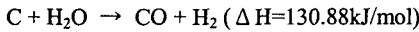


Fig. 4 Carbon deposition possibility according to temperature, O₂/C and S/C

$$Efficiency = \frac{LHV \text{ of Hydrogen Produced}}{LHV \text{ of Fuel Used}} \times 100 \quad (1)$$

$$LHV \text{ of } H_2 = [13 \cdot 2 \times (O_2/C)] \times 285.83 kJ \quad (2)$$

개질반응의 반응열(ΔH)이 0인 $O_2/C = 0.366$ 일 때 개질기의 효율이 가장 높다. 하지만 발열반응으로 작동하는 실제 개질 시스템의 자립운전을 위하여 이보다 약간 높은 값으로 설정하였다. Fig. 4는 설정한 매개변수에 따라 열역학적으로 탄소침적에 안전한 영역과 그렇지 않은 영역을 나타내고 있다. Fig. 4에서 그래프의 기울기가 온도에 따라 변하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 추가의 S/C에 따라 열역학적으로 아래와 같은 반응이 일어나기 때문이다.



Le Chatelier's principle에 의해 고온일 때 흡열반응은 더욱 활발하게 일어난다. 또한 반응물 가운데 물의 양이 많아지게 되면 위 반응식의 정반응이 우세하게 되며 이들은 Fig. 4와 같은 기술기의 변화를 야기하게 된다. S/C=0인 상황, 즉 부분산화개질(POX)로 반응기를 운전할 경우 1400°C 이상의 온도에서 탄소침적을 피할 수 있다. 하지만 촉매는 1000°C가 넘는 온도에서는 소결(Sintering)로 인해 심각한 성능하락을 보이기 때문에 탄소침적을 피하기 위해 1400°C의 온도에서 반응기를 운전하는 것은 현실적으로 바람직하지 않다. 주어진 O_2/C 에서 S/C가 증가할수록 탄소침적을 억제하는 최대 온도가 낮아진다. 이를 바탕으로 설정한 작동 온도 700°C, S/C=1.25, $O_2/C=0.375$ 에서 실험을 수행한 결과 우수한 반응 특성을 보였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Catalyst screening

Fig. 5는 2가지 귀금속 촉매(NECS-1, NECS-2)와 상용촉매(FCR-HC35)에 대하여 온도를 증가시켰을 때 개질반응에 대한 생성물의 조성 중 H_2 와 CO를 열역학적 평형조성과 함께 나타낸 것이다. 사용된 S/C와 O_2/C 의 값은 각각 1.25, 0.375이며 충분한 반응을 위하여 비교적 낮은 유량인 GHSV=5000/h에서 실험을 수행하였다. Fig. 5의 경우 700°C에서 H_2 의 열역학적 조성이 64.26%로 최대가 되는 것을 확인할 수 있다. 또한 650°C 이상에서는 모든 촉매에서 열역학적 H_2 조성과 거의 유사함을 알 수 있다. NECS-1 촉매의 경우 550°C, 600°C에서 연료

전환율이 70% 미만의 값을 가진다. NECS-2와 FCR-HC35는 모든 온도범위에서 100%의 연료전환율을 나타냈다. 이로 인해 600°C 이하에서는 다른 촉매에 비하여 낮은 H_2 생성량을 나타낸다. 수소의 생산 측면에서 볼 때 NECS-2가 가장 뛰어난 개질 성능을 보였다. 하지만 문헌에 의하면 NECS-1의 경우 내황특성이 우수하다고 알려져 있다.⁽⁴⁾ 개질기의 장기운전 성능을 위하여 뛰어난 내황특성은 촉매선택에 있어서 반드시 요구되는 사항이다. 향후 NECS-1의 내황특성에 대한 검증을 위해 제조과정에서 미량의 황이 포함되어 있는 상용부탄을 이용한 추가실험이 필요할 것으로 판단된다.

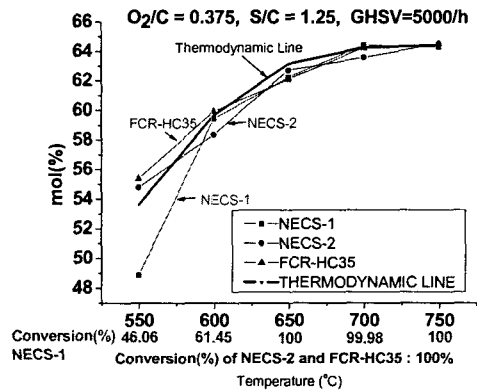


Fig. 5 Comparison of ATR catalyst at various furnace temperature : H_2 production (mol%, N_2 and H_2O free)

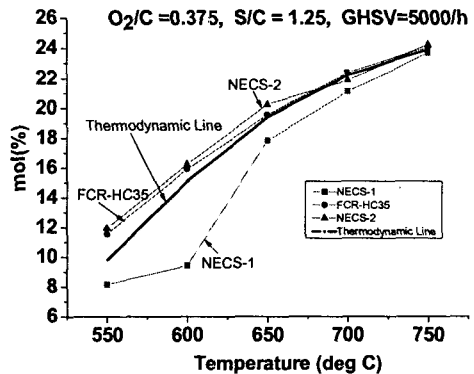
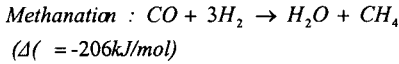


Fig. 6 Comparison of ATR catalyst at various furnace temperature : CO production (mol%, N_2 and H_2O free)

3.2 전기로 온도에 따른 ATR 반응특성

Fig. 7은 전기로 온도를 550℃에서 750℃까지 증가시켰을 때 ATR 반응의 생성물을 나타낸다. 이때 반응 조건은 각각 O₂/C = 0.375, S/C = 1.25, GHSV=5000/h로 고정시켰다. Fig. 7에서 확인할 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 H₂와 CO의 조성은 증가하며, 동시에 CO₂와 CH₄를 포함한 탄화수소들은 생성량이 감소함을 알 수 있다. CH₄의 경우 650℃까지 서서히 증가하다가 감소하는 경향을 보인다. 또한 CO의 조성이 650℃ 이하에서 상대적으로 낮다. 이는 550℃~650℃사이에서 다음과 같은 부반응이 개질기 내부에서 일어나는 것으로 판단된다.



700℃에서 H₂의 조성은 최대 64.42%로 앞에서 언급한 700℃에서 열역학적 최대 수소 조성 64.243%와 거의 유사함을 알 수 있다. 연료 전환율의 경우 식 (3)에서와 같이 생성물 중 부탄가스의 절대량을 토대로 구할 수 있지만 분석 기기상의 부탄가스 측정의 오차를 감안하여 생성물 중 n-Butane을 제외한 탄화수소의 탄소몰수를 기준으로 계산하였다. 600℃까지는 70% 미만의 연료 전환율을 보이며, 650℃부터 100%에 가까운 연료 전환율을 가지게 된다. 이는 부탄가스의 ATR 반응을 위하여 650℃ 이상의 온도가 필요함을 말해준다.

$$\text{Fuel Conversion} = \frac{\text{Fuel reacted}}{\text{Fuel used}} \times 100$$

$$= \frac{\text{Fuel used} - \text{Fuel unreacted}}{\text{Fuel used}} \times 100$$

(3)

ATR 반응 특성에 관한 이해를 위해 Multiple-thermocouple을 이용하여 ATR 반응 도중 촉매층 내부의 온도를 측정하였다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 반응기 내부에서 개질반응이 일어날 경우와 그렇지 않은 경우의 온도분포가 확연히 차이를 보여준다. 550℃에서는 촉매층 길이에 따른 온도구배가 거의 없지만 반응이 일어나기 시작하는 650℃에서는 촉매층 전, 후단에 수십℃의 온도차가 존재하며 촉매층 전단에서 급격한 온도상승 후 촉매층이 끝나는 부분에서 다시 온도 상승이 발생한다. 이에 대한 사항은 잠시 후 다시 다루고자 한다.

3.3 S/C에 따른 ATR 반응 특성

열역학적으로 살펴볼 때 Fig. 4에서와 같이 S/C의 값이 증가할 경우 탄소침적을 억제하는 최대

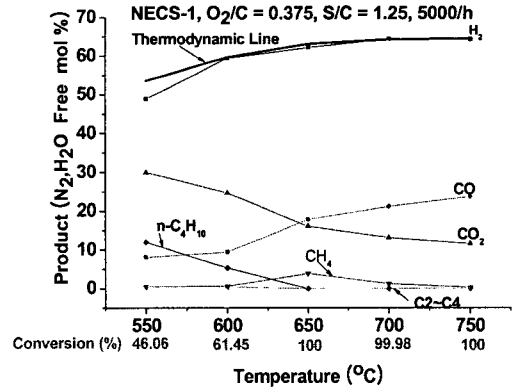


Fig. 7 Product yields according to various furnace temperature

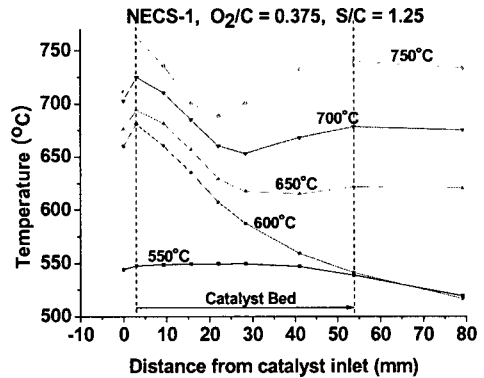
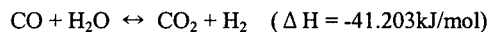


Fig. 8 Temperature profile in catalyst bed according to furnace temperature

온도는 낮아지게 된다. 이는 S/C가 개질기의 장기 성능화에 큰 영향을 미치는 탄소침적을 제어할 수 있는 매우 지배적인 변수임을 설명한다.

O₂/C=0.375, ΔH=0 일 때 연료를 모두 H₂와 CO₂로 전환하기 위한 S/C의 값은 1.25이다.⁽³⁾ 하지만 탄소침적 가능성과 더불어 개질기 효율을 함께 고려하여 최적의 S/C를 선택하는 것이 유리하다. 본 실험 결과와 Fig. 4를 토대로 판단할 때 O₂/C=0.375, 700℃인 상황에서 S/C를 1.25보다 약간 더 높은 값으로 설정하는 것이 타당하다. Fig. 9에서 추가의 물이 주입됨에 따라 H₂와 CO₂의 조성이 증가하고 CO의 조성이 감소함을 알 수 있다 이는 추가로 주입된 H₂O에 의해 다음과 같은 수성가스전환(Water Gas Shift)반응이 일어났음을 판단할 수 있다.



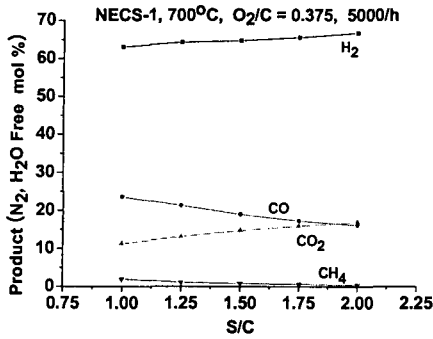


Fig. 9 Product yields according to various S/C

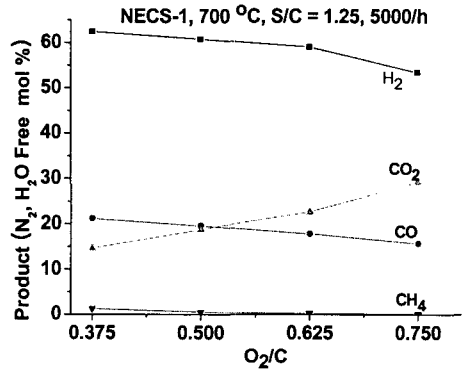


Fig. 11 Product yields according to various O₂/C

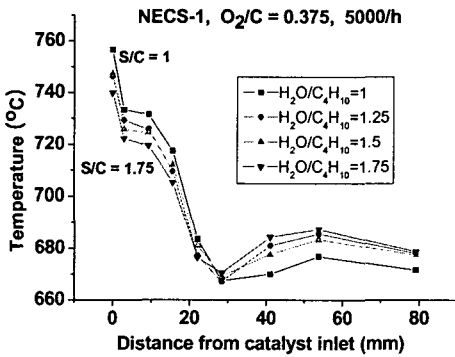


Fig. 10 Temperature profile in catalyst bed according to various S/C

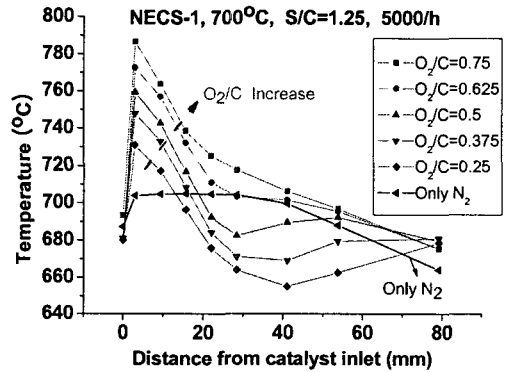


Fig. 12 Temperature profile in catalyst bed according to various O₂/C

Fig. 10에서는 H₂O를 추가로 주입하였을 때 촉매층 내 온도분포를 나타낸다. 추가의 H₂O가 주입되더라도 반응기 내부의 온도분포에는 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 실제 개질 시스템에서 발열반응으로 유지되는 조건 아래 H₂O의 추가 주입을 통한 시스템 운전이 반응온도를 증가시켜 반응기에 무리를 주는 방법에 비하여 운전 조건의 설정에 있어 좋은 방법이 될 수 있다.

3.4 O₂/C에 따른 ATR 반응 특성

O₂/C를 증가시킬 경우 Fig. 11에서 볼 수 있듯이 H₂와 CO의 조성은 감소하게 되며 CO₂의 생성량은 증가한다. 이는 O₂/C의 증가에 따라 산화반응의 정도가 커지기 때문이다. H₂의 생산 관점에서 위 결과만을 바탕으로 생각할 때 O₂/C의 양이 적을수록 유리할 것이라 보여 진다. 하지만 이미 언급한 바와 같이 O₂/C는 전체 ATR 반응의 흡. 발열 정도를 조정함으로써 개질기의 자립운전(Self-sustaining)을 가능하게 하는 중요한 변수이다. 이와 더불어 탄소침적(Coke Formation) 가능성과 개질기의 효율에 미치는 O₂/C의 영향도 함께 고려하여 최적의 O₂/C를 설정하는 것이 매우 중요하다. ATR반응에서 열역학적으로 최대 효율

을 가지는 O₂/C는 0.366(ΔHr=0)이지만, 개질기의 자립운전을 위하여 실제 이보다 약간 더 높은 값을 설정하는 것이 합리적이다. Fig. 12는 O₂/C를 변수로 하는 ATR 반응 시 촉매층 온도분포를 나타낸다. 각각의 실험 결과 간 촉매층 내의 온도분포는 서로 유사하며 반응기 촉매층 앞부분에서 급격한 온도상승 다음에 온도의 하강을 보이고 있다. 이는 발열반응인 산화반응이 빠르고 흡열반응인 개질반응이 상대적으로 느리기 때문인 것으로 보이며, 이는 여러 차례 보고된 바 있다.⁽⁵⁾ 따라서 고효율의 개질 반응을 위하여 촉매층 전. 후단의 효과적인 열전달이 반응기 설계의 중요한 인자가 될 수 있다.⁽⁶⁾ 반응기 내부온도는 O₂/C와 함께 전체적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

3.5 GHSV에 따른 ATR 반응 특성

본 연구에서 목표로 하고 있는 소형 개질기의 경우 높은 GHSV에서 높은 연료 전환율의 유지는 매우 중요한 조건이다. GHSV(Gas Hourly Space Velocity)는 1기압 25°C에서 반응기에 주입되는 반

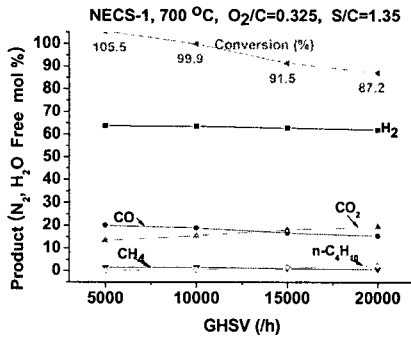


Fig. 13 Product yields according to various GHSV

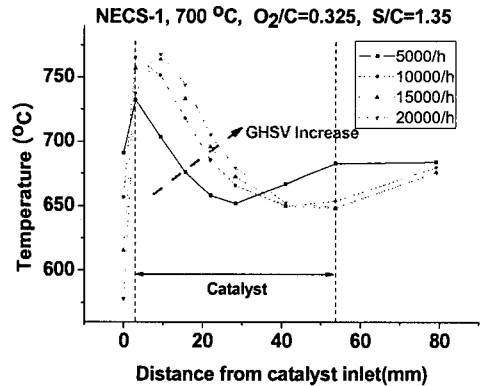


Fig. 14 Temperature profile in catalyst bed according to various GHSV

응물의 가스상의 유량을 촉매 부피로 나눈 값이다. 이는 반응물 유량을 촉매 부피로 표준화 한 것으로, 촉매층의 전체 부피에 상관없이 단위 부피당 얼마만큼의 반응물이 주입되는지를 알려준다. 일반적으로 GHSV가 클 경우 즉, 반응물의 유량이 커지게 되면 반응물이 촉매층에 머무르는 시간이 짧아지고 촉매층 전·후단에 압력차가 생기게 되어 반응물의 유속은 더욱 더 빨라진다. 촉매층 내로 주입되는 반응물의 증가된 유속은 촉매층 표면으로의 물질전달속도를 증가시킨다. 일반적으로 촉매반응에 있어서 반응속도가 물질전달속도에 비해 느린 경우 물질전달속도는 반응속도에 영향을 주지 못한다. 즉 추가된 반응물의 일부는 반응하지만 나머지는 반응하지 못하고 촉매층 밖으로 빠져나가게 된다. Fig. 13, 14는 각각 GHSV의 변화에 따른 생성물의 조성과 개질기내 촉매층 온도분포를 나타낸다. GHSV가 증가함에 따라 연료 전환율이 낮아지며 생성물 중 H₂와 CO의 조성이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 촉매층내 온도분포에서 알 수 있는 사실은 실제 반응이 일어나기 전, 즉 촉매층 앞부분의 온도는 GHSV가 올라갈수록 낮아진다는 것이다. 이는 반응물의 유량이 증가하면서 냉각효과에 의한 것으로 판단된다. 동시에 촉매 전단에서 유량 증가로 인해 발열량이 증가하여 촉매층 윗단의 온도가 증가하게 된다. 두 번째로 중요한 점은 GHSV가 증가할수록 어느 한계까지는 촉매의 활성영역이 증가하는 것을 알 수 있다. 10000/h로 유량이 증가함에 따라 흡열반응 영역이 촉매층 끝단까지 확장된다. 15000/h에서부터 더 이상의 온도구배의 이동이 없다. 또한 연료전환율도 낮아지기 시작하는데 이는 ATR반응에 촉매층 전체를 사용하더라도 미반응된 반응물이 발생하는 것으로 판단된다. 연료 전환율 또한 15000/h와 20000/h에서는 각각 91.5%, 87.2%로 낮아졌다. 이에 대한 해결을 위해 micro channel을 가지는 반응기에 관한 연구가

필요하며 향후 효율적 부탄 개질을 위해 반드시 연구되어야 할 문제이다.

4. 결론

본 연구를 통하여 부탄 ATR 반응이 700°C 이상의 온도에서 효과적으로 이뤄짐을 알 수 있었다. O₂/C, S/C는 각각 0.375, 1.25에서 좋은 성능을 보였다. 하지만 개질기 효율과 탄소침적을 함께 고려하여 실제 시스템에서 각각의 값은 이보다 약간 더 높은 값을 사용하는 것이 적합하다. ATR 반응 시 촉매층 내의 온도분포를 측정하여 ATR 반응기 내의 흡·발열 과정이 유기적인 관계에 있음을 알 수 있었다. 이는 향후 개질기 구성에 있어 효율적인 ATR 반응을 위한 촉매층 상·하단부의 열교환문제의 중요성을 시사한다. GHSV를 증가시켰을 때 발생한 급격한 연료 전환율의 하락은 소형 개질시스템에 있어서 마이크로 채널 형태의 촉매가 가지는 중요성을 시사하며 이에 대한 연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 출연금으로 수행한 최우수실험실사업의 연구결과입니다. 또한 교육인적자원부 BK21 과제의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Andrew L. Dicks, 1996, "Hydrogen Generation from Natural Gas for the Fuel Cell Systems," *J. of Power Source*, Vol. 161, pp. 113~124.

- (2) Krumpelt, M., Krause, T., J. Carter D., Mawdsely, J., Bae, J. M., Kopasz, J. P., Ahmed, S. and Rossignol, C., 2001, "Catalytic Autothermal Reforming," *Annual Progress Report*, U.S. Department of Energy, pp. 90~95.
- (3) Ahmed, S. and Krumpelt, M., 2001, "Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells," *J. of Hydrogen Energy*, Vol. 26, pp. 291~301.
- (4) Rostrup-Nielsen, J. R. and Aasberg-Petersen, K., 2003, "Handbook of Fuel Cell," Vol. 3, pp. 159~179.
- (5) Heinzel, A., Volge, B. and Hü bner, P., 2002, "Reforming of Natural Gas-Hydrogen Generation for Small Scale Stationary Fuel Cell System," *J. of power source*, Vol. 105, pp. 202~207.
- (6) Kang. I. Y., and Bae. J. M., 2006, "Study on Reaction Characteristics and Catalysts to Reform Diesel for Production of Hydrogen," *J. of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 8, No. 1, pp. 12~16.