

## 열교환기가 결합된 적층 형태의 마이크로 반응기 (II)

한국에너지기술연구원  
이승재

Counter-flow의 열교환기를 사용하게 되면, cross-flow의 열교환기에 비해 높은 열교환 효율을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 반응 구역의 온도 구배를 조절할 수 있다. 따라서 매크로 스케일의 산업용 반응기에서처럼 단일의 장치에서 다양한 화학반응에 대한 수율과 선택도를 향상시킬 수 있게 된다. 열교환 장치를 반응기에 결합시키거나 냉각 가스 (수증기) 주입 혹은 다단계 반응기의 건조 등의 대안이 제안되고 있다.

Fitzgerald 등은 마이크로 구조의 iso-octane 열교환기와 연소 가스에 의해 가열된 수증기 개질기를 결합한 장치를 개발하였다. 전체 부피는  $30 \text{ cm}^3$ 으로 0.5 kW의 PEM 연료전지를 위해 충분한 수소를 제공할 수 있다. 임의의 압력과,  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서 체류 시간이 2.3 ms이고 S/C 비가 6일 때, 95 %의 전환율과 90 %의 선택도를 얻을 수 있었다. S/C의 비를 감소시킴에 따라 iso-octane의 전환율은 감소하였으나 수소의 선택도는 감소하지 않았다.

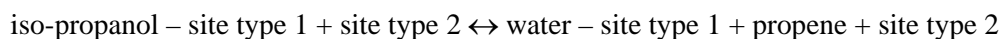
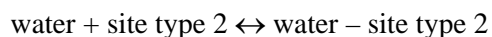
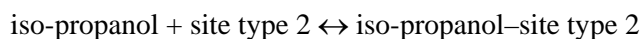
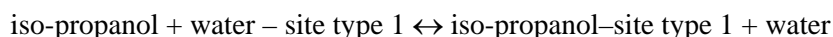
Walter 등은 외부에서 가열되는 형태의 마이크로 반응기를 counter-flow 열교환기 형태로 사용하였다. 불균일계 촉매 반응으로 isoprene의 부분 산화 반응에 의한 citraconic anhydride의 생성이 이용되었다. 사용된 촉매는 vanadium과 titanium 산화물로 다양한 조성으로 이루어져 있다. 기존의 촉매들은 비교를 위해 만들어졌으며, 표면적은 순수 vanadium 산화물의 경우  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서  $\text{V}_{30}\text{Ti}_{70}\text{O}_x$ 의 경우인  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 까지 존재하였다. 모든 기존의 촉매들은  $\text{TiO}_2$ 를 지지체로 하는 함침법으로 제조되었으며, 순수 vanadium 산화물이 기존의 고정층 반응기에서 가장 좋은 성능을 보였다. 기존 촉매들에서 얻어진 선택도는 vanadium 산화물의 함유량에 상관없이 27 - 30 %의 범위의 값으로 나타났다. 활성 물질을 마이크로 채널 내에 도입하기 위해서는 양극 산화법과 wash-coating 법이 사용되었다. 마이크로 구조를 가지는 평판을 양극 산화시킨 다음, vanadyl과 titanyl acetylacetonate를 함침시켜  $\text{V}_{50}\text{Ti}_{50}\text{O}_x$ 의 촉매를 얻었다. 함침 과정을 통해 거친 표면의 구멍에 vanadium과 titanium이 쌓이는 결과를 얻었다. 표면적 측정을 위해서는 알루미늄 와이어를 양극 산화시켰으며, 이때 얻어진 표면적은  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  범위에서 나타났다. Wash-coating 법에서는 기존의 촉매를 분쇄하여 silicate 용액과 함께 마이크로 채널에 주입하였다. 형성된 막의 두께는 10 - 40  $\mu\text{m}$ 이었으며, 표면적은 순수 vanadium 산화물에 대해  $35 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{V}_{50}\text{Ti}_{50}\text{O}_x$ 의 경우에는  $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다. 채널당 유속이  $1.5 \text{ scm}^3/\text{min}$ 으로 균일하게 들어가도록 조절되었으며, 각 평판은 길이 20 mm, hydraulic diameter 230-280  $\mu\text{m}$ 인 채널 34개로 구성되어

있다. 실험에 사용된 isoprene의 농도는 0.6 vol.% 이고 압력은 1.2 bar이다. 코팅에 의해 얻어진 선택도는 wash-coating법의 경우 22-25 %, 양극 산화법의 경우 12 %로 고정층 촉매를 사용한 경우에 비해 상당히 낮은 값을 얻었다. 얻어진 최대 수율에 있어서 기존의 촉매에 비해 wash-coating된 촉매가 떨어지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 촉매 제조 단계에 들어있는 sodium이 남아있기 때문으로 보인다. 또한 기존의 반응기가 세라믹으로 제작되는 데에 비해, 마이크로 반응기는 스테인리스와 알루미늄으로 제작됨에 따라 이에 의한 citraconic acid의 완전 산화 반응이 영향을 미친 것으로 판단된다. 그밖에 마이크로 반응기가 등은 조건에 운전된 것 또한 낮은 성능의 원인이 될 수 있다.

Rouge 등은 똑같은 반응기를 이용하여, 강제적으로 온도를 진동시킴으로써 iso-propanol의 탈수 반응을 통해 propene과 di-isopropyl-ether를 생성하였다. 수치 해석을 통한 조사에 의하면, 온도 사이클에서 두번째 온도에 대한 첫번째 온도의 90 % 변화가 3 s 안에 이루어질 수 있는 것으로 나타났다. 열전달의 주된 제한은 가열용 오일과 반응기의 스테인리스 스틸 사이에서 일어난다. 오일에 저장된 대부분의 열은 반응기의 입구에서 손실되며, 이 열은 주로 전도에 의해 전달되는 것으로 예상된다. 결과적으로 하류 부분에서는 온도의 변화가 더 오래 걸리게 된다. 물론 housing은 새로운 온도에 도달하는데 더 오랜 시간이 걸린다. 9 쌍의 열교환기와 반응기 평판이 실험에 사용되었으며, 채널의 크기는 20 mm의 길이에 폭과 깊이가 각각 300  $\mu\text{m}$  와 240  $\mu\text{m}$ 이었다. 각 평판에는 34개의 채널이 형성되었다. 이 평판들은 MACOR 세라믹 판을 이용하여 반응기 housing으로부터 고립시켰다. 전체 110 mg의 촉매가 반응기에 담지 되었으며, 총 내부 부피는 0.9  $\text{cm}^3$ 이었다. 실험은 0.66 - 1.66  $\text{cm}^3/\text{s}$  사이의 유속에서 수행되었으며, iso-propanol의 농도는 0.92  $\text{mol}/\text{m}^3$ 이었다. 온도는 두개의 오일 배선을 통해 190  $^{\circ}\text{C}$ 와 210  $^{\circ}\text{C}$  사이에서 주기적으로 변화되었다. 온도를 올리면, 탈착 효과로 인하여 반응기 출구에서 iso-propanol 농도 피크가 관찰되고, 다시 온도가 낮아지면, 반대로 음의 방향의 피크가 형성된다. 이러한 초기 영향 이후에는 iso-propanol의 농도가 새로운 정상 상태에 도달하게 된다. 그러나 propene의 농도는 온도의 사이클에 따라 바로 변화하며, 이러한 결과들은 반응물과 물에 의한 반응 억제 때문인 것으로 보인다. 10 s 단위로 온도를 변화 시켰을 때, propylene은 5 s 정도의 이동이 있었으며, iso-propanol은 10 s 정도의 이동이 있었다. 부산물인 ether는 매우 소량 생성되었다. 반응기의 성능을 최적화 하기 위해서는 온도 사이클의 최적화가 필요하였다.

또한 Rouge 등은 같은 반응기에서 똑같은 반응에 대해 농도를 주기적으로 변화시키는 실험을 수행하였다. 여기에서는 공급물에서 반응물질을 제거할 때 반응 속도가 증가하는 소위 'stop-effect'를 이용하고자 하였다. 촉매 표면에는 두개의 활성점이 존재하며, 이들 활성점들은 공급되는 반응물에 점유된다. Dehydration 반응을 위해서는 두번째 활성점이 점유되어 있으면 안되고, 따라서 공급되는 반응물에 의

해 반응이 억제된다. 주기적 운전에 대한 수치 해석 결과에 의하면, 짧은 주기로 운전하는 경우에 생산성이 개선될 수 있는 가능성을 보였다. 이전 연구에서 사용되었던 평판형 반응기에서 평판의 개수를 5개로 줄여 실험하였을 경우, 체류 시간 측정을 통해 Bodenstein number가 70으로 나타났으며 이러한 결과는 수치 해석 결과와 잘 일치하였다. 따라서 마이크로 반응기는 plug-flow 반응기 형태로 작동하는 것으로 나타났으며, 체류 시간에 대한 싸이클 주기의 비를 최소한 2로 하여야 반응기 내에서의 입구 신호가 급격히 저하되는 것을 피할 수 있는 것으로 나타났다. 농도의 주기적인 변화를 위해서는 반응물과 불활성 기체를 번갈아 공급하였다. 실험 조건으로는 1.3 bar의 압력과 200 °C의 온도, 0.86 mol/m<sup>3</sup>의 iso-propanol 농도가 이용되었다. 몇몇 실험의 경우에는 0.25 mol/m<sup>3</sup> 농도에서 불활성 기체인 질소와 물의 혼합물이 공급되기도 하였다. 알코올에서 불활성 기체로 바꾸게 되면, stop-effect로 인해 생성물인 propene의 농도가 좁은 피크 형태로 나타났다. 또한 불활성 기체에서 반응물로 변화되었을 때는 물에 대한 유사 형태의 피크가 나타났다. 한편 propanol에서 물로 변화시킨 경우에는 생성물에 대한 피크가 관찰되지 않았다. 이러한 결과로 물이 활성점에서 propanol을 씻어 내는 역할은 하지만 반응물을 위한 점유되지 않은 형태의 활성점을 만들지 못하는 것으로 보인다. 따라서 다음의 반응 모델을 통해 반응기의 동력학적 특성을 해석할 수 있다.



Liauw 등은 적층 형태의 마이크로 반응기에서 사용하는 원뿔형의 입구 사용시 정체성 와류가 형성되어 공급되는 반응물의 농도가 변화될 때 체류시간에 대한 특성을 저하시킬 수 있음이 지적되었다.

Steinfeld 등은 고정층 반응기와 IMM에서 제작한 마이크로 반응기를 이용하여 propane의 oxidative dehydrogenation에 대해 연구하였다. VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 상에서 입구 온도가 460 °C일 때, 선택도는 70 %에서 50 % 정도로 떨어지는 반면 전환율은 5 %에서 15 %로 증가하였다. 또한 일산화탄소와 이산화탄소의 선택도는 증가하였다. 입구온도460 °C에서 propene의 부분 압력을 10에서 50 kPa로 증가시킴에 따라 공간 시간의 수율은 선형적으로 증가하여 최대 0.3 mol/(kg s)의 값을 얻었다. 동일한 온도에서 산소의 부분 압력에 의한 영향은 두개 반응기에 대해 크게 나타나지 않았다. 보다 높은 온도인 490 °C와 502 °C에서는 마이크로 반응기에서 propene의 부분 압력을 높여줌에 따라 더 많은 이산화탄소가 형성되었다. 이러한 결과는 넓은 표면적을 가지는 스테인리스 스틸벽에 의한 불특정 완전 산화 반응 때문인 것으로 보인다.

다. 동일한 온도 조건들에서 산소의 부분 압력을 증가시킨 경우에는 마이크로 반응기에서 일산화탄소의 형성이 높게 나타났다. 유속을 고정시키고 입구 온도를 증가시키면서 반응기의 성능을 비교하는 실험에서는 입구 온도 증가에 따라 전환율이 급격히 증가하였다. 연구된 모든 경우에서 고정층 반응기에 대해 높은 propene과 산소의 전환율이 얻어졌다. 예를 들어, propene의 전환율이 약 10 % 정도 차이가 나는 것으로 나타났으며, 이러한 결과는 국소적으로 100 °C 정도까지 과열되는 현상에 따른 온도 차이 때문인 것으로 확인되었다.

화학 반응에 의한 열 생산은 마이크로 구조 반응기에서 액체를 증발시키는 데 사용될 수도 있다. Tonkovich 등은 연료전지를 위한 수소원으로 메탄올을 이용하는 공정에 마이크로 기술을 응용하였다. 마이크로 채널 시스템을 이용하여 90 % 정도로 크기를 줄일 수 있으며, 이러한 결과는 휴대용 개질기 개발에 중요하다. 이 장치에서는 연료전지의 anode로부터 나오는 수소를 팔라듐 촉매에서 연소시켜 연료 증발을 위해 필요한 에너지를 얻도록 되어있다. 0.63 cm 높이의 금속 nickel monolith을 식각하고 팔라듐을 함침시켜 anode 배출 가스를 연소 시키기 위한 반응기로 사용하였다. 이러한 장치는 액체 공급용 채널과 증기의 출구 채널로 이루어진 마이크로 구조의 장치에 부착되었다. 이때 각 흐름은 counter-flow 형태가 되도록 하였다. 제작된 벤치 스케일의 증발기는 한 개의 monolith와 폭 5.7 cm와 길이 7 cm의 열교환 평판들로 이루어져 있다. EDM으로 제작된 스테인리스 스틸의 채널들은 254  $\mu\text{m}$ 의 깊이를 가지며, 증기용 채널들의 깊이는 최적값을 찾기 위해 4-18의 종횡비 (aspect ratio)에서 변화되었다. 5wt.% 이상의 Pd가 담지되었을 때, anode로부터 배출되는 6.7 %의 수소 중 80-90 %를 전환시킬 수 있었다. 열교환 효율은 증기용 채널의 종횡비를 증가시킴에 따라 선형적으로 증가되어, 18의 종횡비에서 92 %의 효율을 얻었다. 전체 스케일의 반응기/증발기는 7.6 cm  $\times$  10.2 cm  $\times$  5.1 cm의 크기로 5 cm<sup>2</sup>의 단면적을 가지는 네개의 monolith와 7.2 cm<sup>2</sup>의 단면적을 가지는 네개의 열교환기로 이루어져 있다. 이 장치에서는 208 cm<sup>3</sup>/min의 메탄올로부터 100 %의 전환 수준에서 25 dm<sup>3</sup>/min의 수소를 생산할 수 있으며, 효율은 93.2 % 정도 이고 열유속 (heat flux)는 145 W/cm<sup>2</sup> 이었다. 장치 출구에서의 메탄올 증기 온도는 203.4 °C이었다. 한편, 증발 채널에 생성되는 코크의 제거를 위해서 증발 채널을 정기적으로 세척하였다.

Drost 등은 탄화수소의 균일계 연소를 위한 마이크로 스케일의 연소 챔버와 결합된 증발기를 개발하였다. 이 연구의 주안점은 연료의 안정적인 연소를 유지하여 NOx의 생성을 피하기 위한 것이었다. 증발 실험은 등은 조건에서 실행되었다. 구리 재질의 평판 위에 폭 270  $\mu\text{m}$ , 깊이 1000  $\mu\text{m}$ , 길이 20.52 mm의 채널 54개를 병렬로 형성하였다. 기본적으로 증발기의 출구에서는 불안정한 두개의 상이 존재하였으며, 이때 Nu number는 20-30으로 높게 나타났다. 다음으로 연소기와 증발기를 결합한 형태의 장치가 디자인되었다. 장치는 41 mm  $\times$  60 mm  $\times$  20 mm 크기의 스테인리스 스틸

housing에 연소 챔버로 사용하기 위한 세라믹 튜브로 구성되었다. 반응을 개시하기 위해서는 점화 와이어가 사용되었다. 연소 가스는 냉각 채널로 보내져 증발용 채널의 물을 기화시킨다. 양쪽의 채널들은 EDM으로 제작되었으며, 35 mm의 길이와 300  $\mu\text{m}$ 의 폭, 500  $\mu\text{m}$ 의 깊이를 가진다. 다른 형태의 디자인으로 메탄 연소용 장치가 개발되었다. 여기서는 화염 방지 장치로 소결된 금속 평판이 사용되었으며, 장치의 크기는 50 mm  $\times$  50 mm  $\times$  10 mm이었다. 냉각수의 유속이 1.32 g/s일 때, 연소 효율은 82 %였고, 열유속은 28 W/cm<sup>2</sup>이었다. 가장 좋은 연소 효율은 91 %였으며, 이때 열유속은 6 W/cm<sup>2</sup>으로 나타났다. 시스템의 NO 배출 농도는 5-15 ppm 사이로 나타났다.

### 참고문헌

G. Kolb and V. Hessel, Micro-structured reactors for gas phase reactions: a review, Chem. Eng. J. 98 (2004) 1.