

## 금속지지체 촉매가 장착된 부분산화반응기의 기동 특성

신장식, 라호원\*, 이종대\*, 박중수, 윤왕래, 이호태, 정현  
 한국에너지기술연구원 전환공정연구팀  
 충북대학교 공과대학 화학공학부\*

### The operation characteristics of a partial oxidation reactor utilizing metallic monolith catalysts

J.S. Shin, H.W. La\*, J.D. Lee\*, J.S. Park, W.L. Yoon, H.T. Lee, H. Jung  
 Korea Institute of Energy Research  
 School of chemical Engineering, Chungbuk National University\*

#### 서론

연료전지의 연료인 수소를 천연가스 등 화석연료로부터 전환하는 리포밍(reforming) 기술로 수증기개질법, 부분산화법 그리고 autothermal reforming 등이 있다[1]. 많은 사람들이 수증기개질법의 효율이 가장 높다고 믿고 있는 바와는 달리, 부분산화법 및 autothermal reforming이 수증기개질법에 비해 높은 개질 효율을 얻을 수 있다는 최근 보고가 있다[2]. 특히 촉매를 이용한 부분산화법은 간단한 구조와 조작, 소형·경량화된 장치, 신속한 기동성, 빠른 동적 응답성 등 높은 개질 효율 이외의 장점이 있어 이동형 연료전지 및 소형 연료전지용 fuel processor의 핵심기술로 사용가능성이 높다[3].

본고에서는 금속지지체 촉매와 전기발열체를 장착한 4kW급 연료전지 기동용 부분산화반응기의 개발 현황과 이 반응기의 운전 및 기동 특성을 소개한다.

#### 실험

부분산화반응용 촉매로 Ru 및 Pd가 조사되었고, 촉매는 분말 형태 및 금속지지체에 washcoat한 형태로 제조되었다. 촉매는 알루미늄과 특정물질의 혼합물 분말을 고농도로 슬러리화한 용액에 적당량의 Ru nitrate와 Pd nitrate를 각각 용해하고, 이 용액에 미리 준비한 금속지지체를 여러 번 담갔다가 건조하는 과정을 거친 후, 소성에 의해 제조하였다. 분말 촉매는 혼합 슬러리 용액을 위와 같은 조건에서 건조, 분쇄 및 소성하여 제조하였다. 금속지지체는 50 $\mu$ m 두께의 Fecralloy(GoodFellow사) 철판을 물결무늬로 만든 판과 평평한 판을 겹치게 하여 감아서 사용하였다. 이렇게 제조된 금속지지체의 셀 밀도는 약 300dpi이다. 세라믹 형태의 washcoat와 금속과의 접착 정도를 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 1cm<sup>3</sup> 당 0.16g이었다. 귀금속의 담지량은 전체 washcoat 무게의 5%가 되도록 nitrate precursor의 농도를 조절하였다. 전기발열체는 절연처리가 완벽하게 된 금속지지체의 양끝에 전기봉을 용접하여 제조하였다(촉매는 입혀지지 않았음).

반응기는 내경 0.95cm 및 내경 2.1cm의 석영관과 내경 5cm의 스테인레스스틸 반응기의 3종류를 사용하였다. 석영 반응기는 외부의 전기로에 의해 가열하였고, 스테인레스스틸 반응기는 전기로에 의해 가열하거나, 전기를 사용하지 않고 전기발열체를 이용하여 반응이 시작되도록 하였다. 부분산화반응의 반응물로 메탄과 공기를 사용하였고, 질량조절기(Brooks, 5850E)에 의해 각각의 유량을 조절하였고 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>의 비는 0.5-0.6을 유지하였다. 촉매층 상하단의 온도는 2개의 열전대에 의해 측정하였다. 건식가스미터를 이용하여 유량을 측정하였고, 반응가스의 조성은 Porapak Q 컬럼이 장착된 GC(HP5890, TCD)와

질량분석기(Balzers)를 이용하여 조사하였다. 유량 및 생성물 조성에 의해 메탄의 전환율 및 CO의 선택도를 계산하였다.

### 결과 및 고찰

분말 상태의 귀금속 담지 촉매(Pd 및 Ru) 0.05g을 내경 0.95cm의 반응기에 충전하고 공간속도가 1280000-2330000h<sup>-1</sup>의 높은 유속에서 부분산화 반응을 수행한 결과 촉매 전단 온도가 400°C이상에서 두 촉매 모두 80% 이상의 메탄 전환율을 보여 우열이 판별되지 않았다. 그러나 금속지지체 형태의 촉매(직경 2cm, 높이 2cm) 2조를 사용하여 비교적 낮은 유속(GHSV 19000h<sup>-1</sup>)에서 각각의 촉매 성능을 조사한 결과(Fig. 1), Pd 촉매가 Ru 촉매에 비해 더 낮은 온도에서 반응이 시작되고, 같은 온도에서도 더 높은 메탄 전환율을 보여줌에 추가적인 연구는 Pd 촉매만을 대상으로 하였다. Fig. 1의 결과로부터 공기와 메탄 혼합가스의 온도가 약 270°C이면 Pd 촉매 상에서 부분산화반응이 시작됨을 알 수 있다.

Pd 금속지지체 촉매(용적 12.6cc)를 통과하는 유속을 변화하여 부분산화반응을 수행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 공간속도가 47000 및 108000h<sup>-1</sup>에서는 메탄전환율이 90% 이상으로 높았으나, 공간속도가 240000h<sup>-1</sup>로 증가하면 메탄의 전환율이 60%로 현저하게 감소하여, 개발 촉매의 적정 공간속도는 100000h<sup>-1</sup>로 판명되었다.

Fig. 3에 공간속도가 108000h<sup>-1</sup>에서 외부 가열에 의해 반응이 시작되는 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 촉매층 전단부 온도가 약 270°C에 이르면 반응이 개시되어, 부분산화 반응열에 의해 촉매층 후단부 온도가 600°C로 급격히 상승하고 메탄의 전환율이 80%에 순간적으로 도달함을 알 수 있다. 일단 반응이 시작되면, 유입되는 가스의 온도가 낮아져도 반응이 계속되었다. Fig. 3의 실험에서는 반응이 시작된 후 전기가열로의 전원 공급을 중단하고, 가열로를 열어서 외부에서 반응기로의 열 공급을 차단하였다. 따라서 촉매 전단부의 온도가 점차 감소하여 100°C까지 낮아져도 반응은 유지된다. 즉, 금속지지체 촉매를 장착한 부분산화반응기는 반응개시 장치에 의해 반응을 시작하면 계속 진행되므로 전체 반응시스템에 연소로나 전기가열로 등의 외부 가열장치의 장착을 필요로 하지 않음을 시사한다. 이는 금속지지체 촉매의 고유 장점으로 반응에 의해 가열된 촉매의 높은 열전도에 의해 상온으로 유입되는 가스를 순간적으로 가열하고, 유입되는 저온 가스에 의해 촉매 상단부의 온도가 낮아져도 촉매후단에서 발생하는 반응열이 쉽게 상단부로 전달되어 반응이 중단되는 것을 막을 수 있다. 그러나 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 유입가스의 온도가 낮은 경우, 메탄의 전환율이 80% 정도에 그친다.

Fig. 4에 반응기에 유입되는 가스의 온도 변화에 따른 메탄 전환율의 변화를 나타내었다. 유입 가스의 온도를 증가시키면 촉매를 거친 반응기 후단부의 온도도 높아지고, 메탄의 전환율도 향상된다. 이 결과는 부분산화반응기를 운전할 때 높은 메탄 전환율이 요구되는 경우, 반응기체의 예열이 필요하다는 점을 시사한다. 즉, Pd 촉매를 이용한 본 반응조건에서 95% 이상의 메탄 전환율을 성취하기 위해서는 반응기 유입가스를 300°C 이상으로 예열하는 것이 필요하다. 반응기 출구의 온도가 약 800°C이므로 고온의 배출가스와 상온의 반응가스를 열교환하여 300°C 이상의 예열은 충분히 가능할 것이다. Fig. 4의 반응으로부터 배출되는 가스에서 질소 등 기타 가스를 제외하고 수소와 일산화탄소 혼합가스만의 유량은 시간당 1014ℓ로 연료전지 1kW를 가동할 수 있다. 사용된 촉매의 용적이 12.56cc이므로 개발촉매의 연료전지 단위 전력당 촉매 용적은 12.4cc/kW이다.

직경이 5cm인 스테인레스스틸 반응기에 직경 3.5cm, 높이 2cm 촉매 5개(총 용적 96cc)를 장착하고 반응가스인 공기와 메탄의 혼합물의 유속을 변화시켜 얻은 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 43.6ℓ/min에서 108.9ℓ/min까지의 모든 반응가스의 유속에서 90% 이상의 메탄 전환율과 90% 이상의 CO 선택도를 얻을 수 있었다. 반응가스 유속이 108.9ℓ/min인 경우, 생성된 가스는 3.75kW급의 연료전지를 운전하기에

충분한 양이다. 이 반응기의 실제 용량은 7.7kW급이나, 가스공급 능력의 한계에 의해 최대 용량에서의 실험을 수행하지 못하였다. Fig. 5의 결과는 반응기를 외부 가열기에 의해 500°C로 가열한 상태에서 얻었다.

전기발열체를 위의 반응기의 촉매 전단부에 장착하고 상온에서 메탄 부분산화반응의 가동되는 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 반응가스의 유속을 10 l/min로 조정하고 전기발열체에 15V의 교류전원을 공급하여 반응을 시작한 결과 10.5분에 반응기의 기동이 가능하였고, 기동 이후 1분 이내에 메탄의 부분산화반응은 정상상태에 도달하였음을 반응기 출구 온도 변화로부터 알 수 있다. 반응 시작 후 발열체에 공급되는 전원을 차단했음에도 불구하고 반응은 계속 유지되었다. 이때의 반응가스의 입구 온도는 48°C, 촉매층 후단부에서의 생성가스의 배출 온도는 588°C이었으며, 74.5%의 메탄전환율과 84.8%의 CO 선택도를 얻었다. 발열체에 공급되는 전력의 조절과 초기 반응가스 유속의 변화에 의해 기동 시간은 많이 단축될 것이다.

## 결론

금속지지체에 Pd를 washcoat한 촉매는 높은 공간속도에서 메탄의 부분산화반응에 우수한 활성을 보여 연료전지 단위 전력당 촉매 용적은 12.4cc/kW이었다. 이 때 반응가스인 메탄 및 공기를 300°C이상으로 가열하면 메탄전환율 및 CO 선택도는 모두 90% 이상이었다. 용적 96cc의 금속지지체 촉매를 장착한 부분산화 반응기는 3.75kW급의 연료전지를 운전할 수 있는 수소와 일산화탄소를 제조하였으며, 전기발열체를 장착하여 상온에서 10.5분만에 가동이 가능하였다. 본 연구에서 개발된 촉매 및 반응기는 소형 및 쉬운 초기 가동 특성을 보유하고 있으므로 향후 이동용 및 소형 연료전지에 적용 가능성이 높을 것이다.

## 감사

본 연구는 한국에너지기술연구원 기본연구사업과 차세대자동차기술개발사업의 재정적 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 표합니다.

## reference

1. A. Heinzl, B. Vogel, P. Hubner, *J. Power Sources*, **105**, 202-207 (2002)
2. S. Ahmed, M. Krumpelt, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 291-301 (2001)
3. V. Recupero, L. Pino, R. D. Leonardo, M. Lagana, G. Maggio, *J. Power Sources*, **71**, 208-214 (1998)

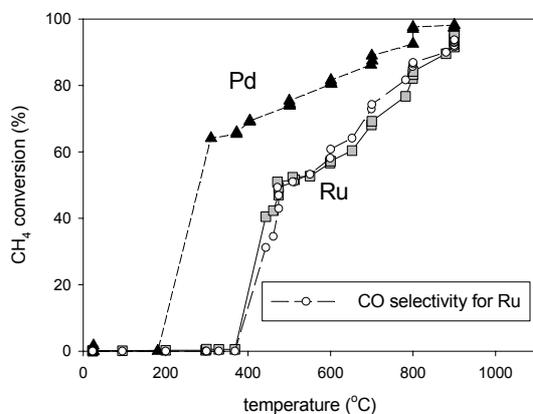


Fig. 1. Temperature programmed partial oxidation of methane over Pd or Ru washcoated metallic monolith catalysts.

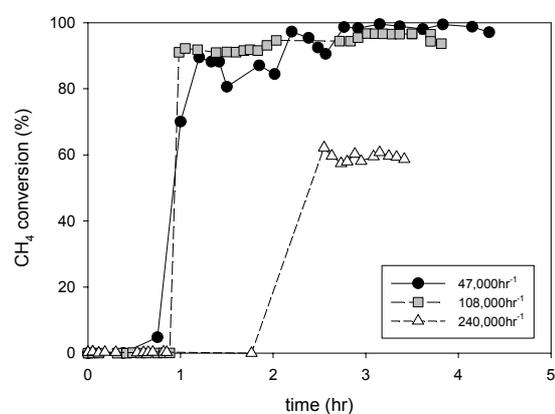


Fig. 2. Partial oxidation activity of Pd metallic monolith catalysts at different space velocity.

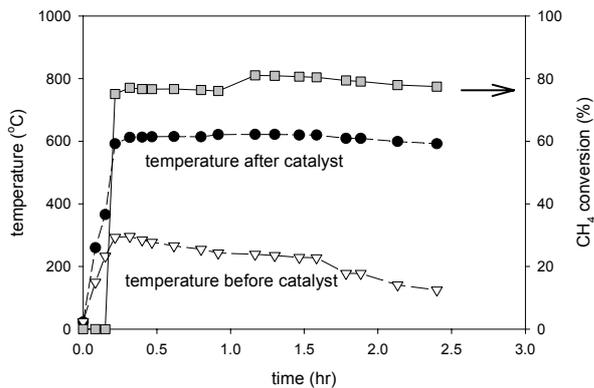


Fig. 3. Start-up and self-sustainment behavior of Pd metallic monolith catalysts for partial oxidation of methane (GHSV=108000h<sup>-1</sup>).

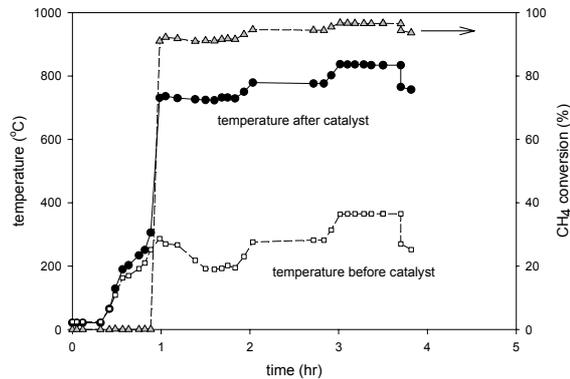


Fig. 4. Effect of inlet gas temperature on methane conversion and outlet temperature during partial oxidation of methane over Pd metallic monolith catalysts (GHSV=108000h<sup>-1</sup>).

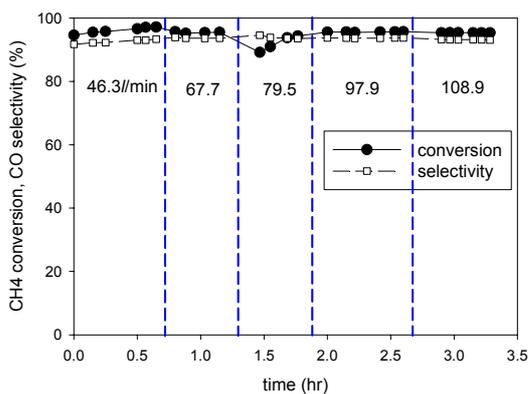


Fig. 5. Methane conversion by a reactor equipped with 96cc of Pd metallic monolith catalysts with varying inlet gas flow rate.

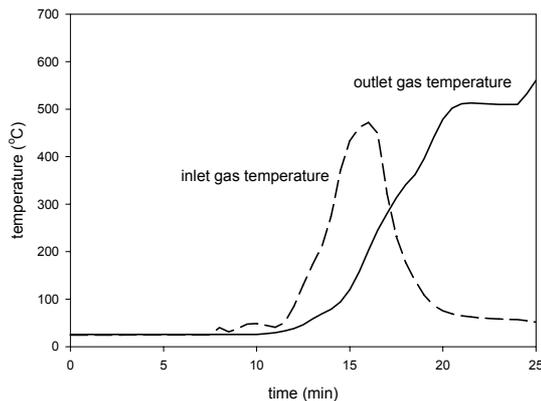


Fig. 6. Start-up behavior of a reactor equipped with electrically heated catalyst and 96cc of Pd metallic monolith catalysts from room temperature.