

## 이동용 수소제조를 위한 콤팩트 메탄올개질반응기 개발

김동현  
경북대학교 화학공학과  
(dhkim@knu.ac.kr\*)

## Development of Compact Methanol Reformer for Mobile Hydrogen Generation

Dong Hyun Kim\*  
Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University  
(dhkim@knu.ac.kr\*)

## 서론

수소를 경제적으로 생성하는 방법으로 탄화수소 수증기개질을 아직도 널리 사용한다. 종류에 상관 없이 어떤 탄화수소든 수증기 개질반응을 이용하여 수소를 생성할 수 있다. 비료 또는 정유공정에 필요한 대규모 수소생산에는 메탄 또는 나프타 등을 원료로 사용한다. 이때 수증기개질반응은 800 °C 이상에서 진행되고 이 단계에서 다량의 CO가 동시에 생성된다. 따라서 CO를 이용하여 수소를 생성하는 수성가스전환(water gas shift, WGS)단계가 필요하게 된다.



이 반응은 통상 450 °C에서 진행되는 고온전환반응단계와 200 °C에서 진행되는 저온 전환반응단계를 통하여 수소혼합물에 포함된 CO를 0.5% 이하로 낮추고 동시에 수소를 생성한다. 온도가 크게 서로 다른 3단계 공정을 거치면서 수소혼합물을 생성하게 된다. 이를 연료전지에 사용하기 위해서는 CO를 10 ppm 이하로 제거하는 공정이 추가로 첨가된다.

메탄올을 사용하여 수소를 생성하는 경우 다음의 수증기개질반응 (steam reforming of methanol, SRM)을 사용한다.



이 반응은 통상 200 ~ 300 °C에서 진행되며 생성된 수소혼합물에 포함된 CO의 농도가 1% 이하로 낮아 WGS 공정이 필요치 않다. 따라서 SRM을 이용하여 수소를 생성하는 것이 다른 탄화수소(휘발유, 경유 등)를 원료로 사용하는 공정에 비해 간단하고 따라서 보다 콤팩트한 수소생성시스템을 만들 수 있다. 이로 인해 초기 연료전지자동차 시제품들은 메탄올개질기를 장착하고 있었다(DaimlerChrysler NECAR 3, 1998; 토요타 1997; Honda FCX-V2, 1999). 장착된 개질기시스템 부피가 커서 자동차내부공간의 여유가 없었고, 개질기시스템 유지 보수의 어려움, 특히 기동 및 정지에 많은 시간이 필요하여 자동차로서의 기능을 제대로 수행할 수 없었다. 따라서 그 이후에 개발되는 연료전지자동차는 모두 액화수소 또는 고압으로 압축된 수소를 자동차에 보관하여 사용하는 방식을 채택하였다.

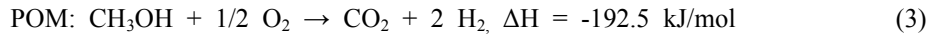
액화수소는 -253 °C에서 특수제작된 용기에 보관하며 압축수소는 고압용기에 70기압 (70 MPa)으로 저장한다. 현대자동차에서 세계최초로 양산 연료전지자동차 Tucson ix Fuel Cell를 생산하고 있으며 70 MPa 수소를 140리터 고압연료탱크에 저장(수소중량 5.6 kg)하여 총 415km를 주행할 수 있다고 한다. 그러나 비싼 연료전지자동차가격 뿐 아니라 수소충전소 부족으로 연료전지자동차의 보급이 늦어지고 있다.

메탄올수증기개질 (SRM)을 통하여 수소를 생성한다면 메탄올 1 liter로부터 약 150g 수소를 생성할 수 있다. 반면 액화수소 1 liter는 68g, 70MPa 압축수소 1 liter는 40g임을 감안하면 메탄올이 가지는 수소생성용량은 적어도 액화수소의 2배, 압축수소(70MPa)의 3.7배에 해당된다. 또한 메탄올은 보관 이동이 매우 편리하여 연료재충전이 매우 용이하다. 그럼에도 불구하고 메탄올개질이 연료전지 자동차에 사용되지 않은 것은 현재 존재하는 개질기기술로 만들어진 메탄올개질기의 동작특징, 성능이 연료전지 자동차에 사용하기에는 턱없이 부족하기 때문이다. 자동차에 장착되기 위해서는 신속한 기동 및 정지, 작은 부피, 신속한 부하변동, 튼튼한 내구성 등이 필요하다. 부피가 크고 중량이 무거울수록 신속한 동작은 기대하기 어렵다. 특히 개질기에서는 더더욱 그러하다. 대규모 화학공정의 설계기준은 최적의 조건에서 고효율, 변동 없는 안정적인전에 맞추어져 있으므로 부피, 중량 등에 고려는 반영되지 않는다. 현존하는 수증기개질반응기기술도 이 범주에서 크게 벗어나지 않는다.

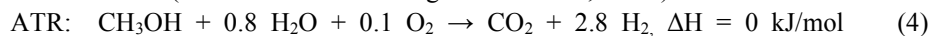
메탄올 수증기개질반응은 흡열반응이다. 따라서 반응을 진행하기 위해서는 필요한 반응열을 의

부에서 반응기로 공급해야 한다. 열공급을 원활하게위해 수증기개질반응기는 열교환기 형태를 갖게된다. 반응기내에 촉매반응층과 연소층 또는 열매체 간에 넓은 전열면적을 갖추어야 하고 이로 인해 반응기 부피가 커지고 중량 또한 증가한다. 초기 연료전지 자동차 시제품들에는 모두 이러한 메탄올개질기들이 장착되었다. 시동이 장시간이 걸리는 등 사용이 매우 불편하였다.

메탄올을 이용해서 수소를 생성하는 발열반응이 있다. 메탄올부분산화반응 (partial oxidation of methanol, POM)이 그것이다.



이 반응은 매우 큰 발열반응이며 수소 생성량은 SRM의 2/3에 해당한다. POM 만을 이용해서 수소를 생성하려면 SRM의 경우와는 반대로 발생하는 반응열을 신속하게 제거해주어야 하며 반응기는 마찬가지로 열교환기 형태를 가지게 된다. SRM과 POM 둘다 구리계촉매에서 진행되므로 이 두 반응을 동시에 한 반응기내에서 진행시킨다면 외부로부터 열을 공급하거나 제거할 필요가 없는 메탄올자열개질( autothermal reforming of methanol, ATR)을 구성할 수 있다.



식(4)는 POM과 SRM의 조합이며 여기에서는 POM으로 발생된 반응열이 같은 반응촉매층에서 SRM에 의해 사용되므로 반응기구조는 오직 반응촉매층으로 만 구성할 수 있어 가장 간단하고 따라서 가장 가볍다.

자열개질이 원활하게 진행되기 위한 두가지 경우가 있다. 반응촉매층 모든 지점에서 반응이 식(4)처럼 진행되어 국부적으로 열의 생성과 소비가 균형을 맞추는 경우와 반응층내에서 POM과 SRM이 진행되는 지점들이 다르다 하더라도 열의 생성지에서 소비지까지 열이 활발히 용이하게 잘 전달되는 경우이다. 그러나 실제 경우는 이와 정반대이다. 반응기 입구, 산소존재 하에서는 POM이 주도적으로 일어나고 이후 SRM이 진행된다. 즉 발열반응과 흡열반응이 반응촉매층 서로 다른 곳에서 진행된다. 촉매층의 열전도도 또한 0.5 W/m로 매우 낮아 발열반응이 진행되는 지점과 흡열반응이 진행되는 지점으로 열의 이동이 용이하지 않다. 따라서 반응촉매층내에 큰 온도차가 발생하게 된다. 즉 열점, hot spot이 촉매반응층 내에 발생하게 된다. 문헌에 600°C에 이르는 반응층내 hot spot이 보고되고 있다 [1].

사용되는 구리계촉매의 내열온도가 300°C이하이며 hot spot이 발생하는 경우 그 지점에서 활성 성분 Cu의 소결(sintering)이 일어나 촉매 활성이 급격하게 저하된다. 뿐만 아니라 식(1) WGS의 역반응이 활발해져서 CO생성이 촉진되고 생성되는 수소혼합물에 다량의 CO가 포함되게 되며 따라서 CO를 제거하기위한 WGS반응기가 필요하게 된다. 즉 WGS 공정이 추가되게 되므로 오히려 SRM만 이용하는 열교환형 개질반응기로 구성되는 수소생성시스템이 더 효율적일 수 있다.

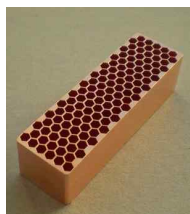


Figure 1.  
Copper  
Honeycomb

반응기내부구조를 개선하여 hot spot발생을 억제한다면 효율적인 자열개질 반응기를 만들 수 있다. Hot spot는 반응기내 촉매층열전도도가 낮음으로 인해 발생하는 것이므로 촉매층과 평행해서 열전달 통로를 반응기구조에 설치함으로써 hot spot 발생을 원천적으로 차단할 수 있다. 그림 1에 나타난 구리금속 하니콤에 촉매를 충전하면 촉매층을 통한 열전달에 비해 촉매층을 감싸고 있는 구리구조를 통해 열전달이 활발하게 일어난다. 본 발표에서는 이러한 고전도도 금속 honeycomb으로 만들어지는 메탄올 ATR반응기의 최적화에 대해서 연구된 결과를 정리하고자 한다.

## 반응기 및 모델

연구 대상 자열개질 반응기는 그림 1에 나타난 honeycomb 각 cell내부 공간에 촉매입자를 충전한 반응기이다. 충전하는 촉매는 상용촉매 Syntex 33-5을 0.2mm 크기로 잘게 부순 것을 사용한다. 이 상용촉매의 최고 내열온도는 300°C이다. 각 cell의 직경이 충분히 작다면 각 cell내부 반경방향 온도차이는 무시할 수 있다. 입구에서 POM반응이 일어나고 여기에서 발생하는 열은 반응기 구조를 따라 반응기 축방향 (axial direction)으로 전달된다. 열전달에 대한 모델식은 2차미분방정식으로 표현되며 반응기 입구와 출구에서 경계조건이 주어진다. POM반응이 종료되는 시점부터 SRM 반응이 시작된다.

이 반응기에서 중요 설계변수는 반응기 단면적에서 honeycomb을 구성하는 금속이 차지하는 면적 분율( $\alpha$ )이다. 이 분율 $\alpha$ 가 증가할수록 촉매층이 차지하는 면적은 줄어들어 수소생산성능은 저하되나 축방향 열전달이 원활해서 반응기 축방향 온도분포가 점차 균일해진다. 반응기 온도는 사용 촉매 최대 허용온도 범위내에서 가장 높은 온도를 유지하게 하는 것이 반응기 성능을 최대화하게

하는 것이다. 반응기의 크기는 가로 세로 두께 각 10cm으로 고정하여 전체 1 liter의 부피를 갖도록 하였다.

다음에 모델식들을 정리하였다.

Mass balance

$$F_M^0 \frac{dX_M}{dz} = A_R(1-\varepsilon_b)\rho_c(\eta r_{MSR} + r_{COM}) \quad (5)$$

$$F_O^0 \frac{dX_O}{dz} = A_R(1-\varepsilon_b)\rho_c\left(\frac{3}{2}r_{COM}\right) \quad (6)$$

Energy balance

$$A_w k_w \frac{d^2 T}{dz^2} - \sum F_i C_{Pi} \frac{dT}{dz} + A_R(1-\varepsilon_b)\rho_c [(-\Delta H_{MSR})r_{MSR} + (-\Delta H_{COM})r_{COM}] = 0 \quad (7)$$

Boundary conditions

$$X_M(0) = 0, \quad X_O(0) = 0 \quad (8)$$

$$\sum F_i^0 H_i \Big|_{z=0^-} = -k_w A_w \frac{dT}{dz} \Big|_{z=0^+} + \sum F_i^0 H_i \Big|_{z=0^+} \quad \frac{dT}{dz} \Big|_{z=L} = 0 \quad (9)$$

### 결과 및 고찰

반응기 크기를 가로 세로 높이 모두 각 10 cm로 고정된 상태에서 반응기 성능을 크게 변화시키는 반응기 설계변수는 반응기 단면적 당 금속하니콧의 금속면이 차지하는 면적분율  $\alpha$ 이다. 그림 2에서 금속면적분율  $\alpha$ 에 따른 반응기내 온도분포를 나타낸 것이다.  $\alpha$  값이 증가함에 따라 반응기내 온도분포가 점차 균일해 지는 것을 잘 나타내고 있다. 즉 반응기 금속구조를 통한 열전달이 활발해져서 POM반응이 진행되는 반응기 입구에서 발생한 열이 SRM이 진행되는 나머지 반응기 전체로 잘 전달되고 있다는 것을 나타내고 있다. 금속 honeycomb의 높은 열전도도로 인해 통상 packed

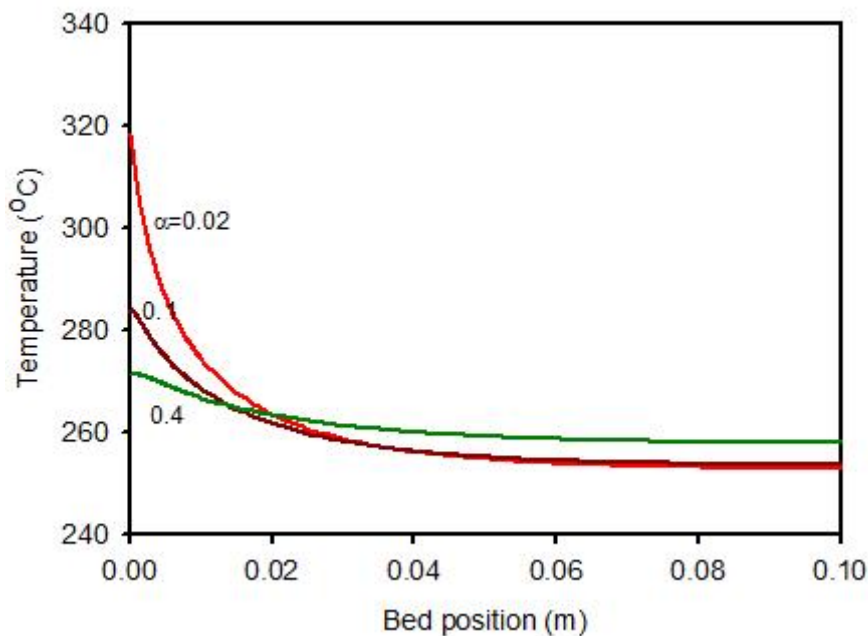


Figure 2. Effect of  $\alpha$  on reactor temperature profile.

bed 반응기에서 나타나는 hot spot은 생성되지 않는다. 여기에 나타내지는 않았지만 원료에 포함된 산소농도에 따라 반응기온도는 민감하게 변화한다. Fig. 2에서는 원료구성이 산소/메탄올 = 0.135 으로 고정시킨 결과이다. 산소/메탄올 비를 증가시키면 반응기 온도는 상승한다. 이 비는 실제 운전에서 중요 제어변수로 사용할 수 있으며 이로 인해 자열 개질반응기는 빠른 부하 변동 추종성을 갖는다.

메탄올개질 상용축

매 Syntex 33-5의 최대 운전 온도는 300°C이므로 반응기내부 온도를 이 이하로 유지하여야 한다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 온도 최고점은 반응기 입구에서 발생한다. 이 최고점이 300℃이하이면 서 동시에 메탄을 전환율이 99.99% 이상인 여러 운전 조건 중 수소생성량이 최대인 운전조건을 계산해 볼 수 있다. Fig. 3은 이 운전조건에서 생성된 수소를 원료로 사용하여 효율 50%인 연료전지에서 발전하는 경우 최대 발전량을 반응기 원료혼합물 온도와  $\alpha$ 에 따라 나타낸 것이다. 반응기로 주입되는 원료온도는 최대 발전량에 별 효과가 없다는 것으로 나타나고 있다. 반면  $\alpha$ 에 따른 발전량의 변화는 크고  $\alpha=0.2$ 에서 10kW/liter의 최대 발전량을 보이고 있다. 통상 연료전지 자동차 연료전지 출력은 100kW 내외이고 여기에 필요한 수소를 생성하는 최적화된 ( $\alpha=0.2$ ) 메탄올 자열개질반응기 부피는 10 liter 정도임을 알 수 있다.

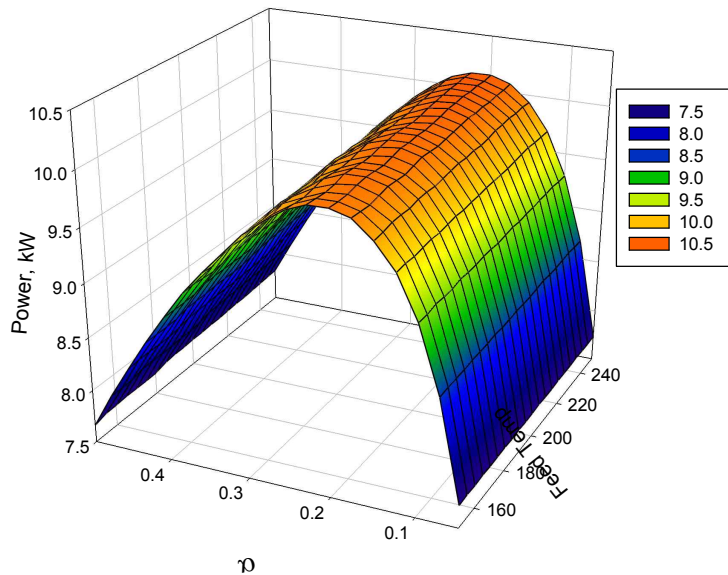


Figure 3. Power generation from 1 liter honeycomb reactor. The effect of  $\alpha$  and feed temperature on the power density.

지 않고 있다. 본 연구에서는 기술적 문제들이 해결된 새로운 메탄올개질기를 연구하고 최적화하였다. 이 개질기의 성능은 적어도 10 kW/liter를 나타내고 있으며 계속되는 연구를 통하여 더 증가할 것으로 예상된다.

#### 참고문헌

1. Lattner, J. R., Harold, M. P., "Autothermal Reforming of Methanol: Experiments and modeling," *Catalysis Today*, **120**, 78-89 (2007).
2. Lee, J. K., Ko, J. B., Kim, D. H., "Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: kinetics and effectiveness factor," *Applied Catalysis A: General*, **278**, 25-35 (2004).

본 연구에서 사용된 반응속도 식은[2] 실험치와 비교해보면 실제 반응속도의 약 1/3에 해당하는 속도를 나타내고 있어 이를 보정하면 용량이 약 2배 증가하는 것으로 나타나고 있다. 또한 반응기 가로 세로 높이 비를 조절하여 최적의 모양을 연구한다면 그 용량은 더욱 증가할 것으로 예상된다.

#### 결론

연료전지자동차에 수소를 고압(700 기압) 또는 액체 (영하 253℃)로 저장하는 것은 안전 및 기술적 난제들로 인해 연료전지자동차 보급에 걸림돌이 되고 있다. 기존의 자동차처럼 다루기 쉬운 액체연료를 사용하여 수소를 생성하고 이를 연료전지에 사용하는 방식은 여러 드러난 기술적 어려움으로 인해 채택되