

1 Nm³/h급 연료 변환시스템에서 메탄의 자열 개질반응

구정분 · 신장식 · 양정민* · 이종대*[†]

(주)알티아이엔지니어링 기술연구소
306-220 대전 대덕구 문평동 81-1 공단테크노컴 202호
*충북대학교 화학공학과/산업과학기술연구소
361-763 충북 청주시 흥덕구 개신동 12
(2012년 5월 30일 접수, 2012년 6월 30일 채택)

Autothermal Reforming Reaction at Fuel Process Systems of 1Nm³/h

Jeong Boon Koo, Jang Sik Sin, Jeong Min Yang* and Jong Dae Lee*[†]

RTI Engineering Co., Ltd., R&D Center, 81-1 Moonpoung-dong, Daedeok-gu, Daejeon 306-220, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 12 Gaesin-dong, Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea
(Received 30 May 2012; accepted 30 June 2012)

요 약

본 연구에서는 메탄으로부터 합성가스를 만드는 자열 개질(Autothermal reforming)반응 특성을 Ni (15 wt%)-Ru (1 wt%)/Al₂O₃-MgO 금속모노리스 촉매체와 전기 발열식 촉매를 사용하여 조사하였다. 자체 가동 형 반응기는 자열 개질 반응기에 700 °C 반응물을 공급하는데 걸리는 start-up 시간이 2분 이내였다. 반응물의 O₂/CH₄와 H₂O/CH₄ 비가 메탄의 전환율과 반응기의 온도 분포에 미치는 영향은 매우 크다. 반응기의 온도는 H₂O/CH₄ 비가 감소할수록 흡열반응에서 발열반응으로 전환되어 증가한다. 또한 H₂O/CH₄ 비가 증가함에 따라 수성가스화 전이반응에 의하여 생성물 중에 CO₂ 양이 증가한다. GHSV=10,000 h⁻¹, 반응물 조성(H₂O/CH₄=0.6과 O₂/CH₄=0.5)의 자열 개질반응에서, 97%의 메탄의 전환율을 얻었으며, 반응기의 온도는 600 °C로 유지되었다. 이 반응조건에서 170 cc 금속모노리스 촉매체를 충전한 반응기에서 자열개질 반응으로 생성된 최대 합성가스의 유량은 0.94 Nm³/h 이었다.

Abstract – The autothermal reforming of methane to syngas has been carried out in a reactor charged with both a Ni (15 wt%)-Ru (1 wt%)/Al₂O₃-MgO metallic monolith catalyst and an electrically-heated convertor (EHC). The stand-alone type reactor has a start-up time of less than 2 min with the reactant gas of 700 °C fed to the autothermal reactor. The O₂/CH₄ and H₂O/CH₄ ratio governed the methane conversion and temperature profile of reactor. The reactor temperature increased as the reaction shifted from endothermic to exothermic reaction with decreasing H₂O/CH₄ ratio. Also the amount of CO₂ in the products increases with increasing H₂O/CH₄ ratio due to water gas shift reaction. The 97% of CH₄ conversion was obtained and the reactor temperature was maintained 600 °C at the condition of GHSV=10,000 h⁻¹ and feed ratio (H₂O/CH₄=0.6 and O₂/CH₄=0.5). In this condition, the maximum flow rate of the syngas generated from the reactor charged with 170 cc of the metallic monolith catalyst is 0.94 Nm³/h.

Key words: Autothermal Reforming, EHC, Metallic Monolith Catalyst, Methane, Hydrogen

1. 서 론

최근 전 세계적으로 에너지 소비가 확대되고 있고 이에 따른 환경 문제로 기상이변이 전 세계적으로 큰 문제가 되고 있다. 이에 대처하기 위한 기술로는 청정에너지인 수소연료를 사용하는 것이 있고, 이에 대한 기술개발효과는 지구 온난화 방지에 기여할 뿐만 아니라 미래의 지속적인 에너지 공급에 대한 가능성을 제공해 주고 있다.

연료전지는 수소 에너지를 가장 효율적으로 이용할 수 있는 연료 변환시스템으로 각광을 받고 있다. 연료전지는 연소 과정이나 기계

적 에너지로 변환시키는 과정이 없어 기존의 열기관 보다 열효율이 좋고, 연소과정에서 발생하는 CO₂의 저감과 NO_x나 SO_x 대기오염 등의 발생이 없으므로 오존층 파괴 및 지구 온난화를 방지할 수 있으며 전기 생산 및 열원 공급을 병행할 수 있다[1-3]. 특히, 기존의 인프라가 구축되어 있는 화석연료로부터 수소를 제조하는 기술은 에너지원이 풍부하여 대형 화학공정에 주로 활용되고 있으며, 그 공정 기술로는 석탄 가스화, 수증기 개질, 부분산화, 자열 개질, CO₂ 개질 등이 있다[4,5]. 이 중, 자열 개질 공정은 흡열반응인 수증기 개질과 발열반응인 부분산화반응의 혼합공정으로, 수증기와 산소의 양을 적절히 조절하면서 높은 수소 농도를 얻을 수 있는 개질공정이다. 이와 같은 자열 개질 공정은 에너지효율이 높고 기동-부하변동에 의한

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jdlee@chungbuk.ackr

응답특성이 빠른 장점과 반응조건을 잘 조절하면 열을 공급하지 않고도 자체적으로 운전이 가능한 시스템이다.

메탄의 자열 개질 반응에서 주로 Ni 촉매가 사용되는데 Ni 촉매의 경우 반응이 진행됨에 따라 소결현상(Sintering), 황 피독(Sulfur poisoning), 코크(Coke) 등의 원인으로 활성이 감소하게 되는데[6], 이를 보완하기 위하여 귀금속이나 Co 같은 이원촉매 시스템을 사용하면, 촉매활성 향상과 장기 안정성에 도움이 된다고 보고되었으며[7,8], 또한 Nagaraja 등[9]은 Ni 촉매에 소량의 K의 첨가에 의하여 코크의 생성이 줄어 촉매의 비활성화가 억제된다고 보고하였다. 최근 열적특성과 압력손실에 장점이 있는 금속 모노리스 구조의 촉매 체를 사용한 개질반응 연구가 지속적으로 보고되어 왔다[10-12]. 금속 모노리스 촉매 체를 장착한 반응기는 펠렛형의 촉매를 장착한 일반적인 fixed-bed reactor와 비교하면, 우수한 열전도도로 인하여 반응기 내 온도 편차가 작고 단위체적당 높은 표면적으로 촉매 소모량이 적으며 동시에 촉매에 걸리는 압력이 낮다. 또한 금속 모노리스 지지체의 뛰어난 내마모성으로 기계적 충격에 강하고 촉매 수명을 연장할 수 있는 이점을 가진다[13,14].

본 연구에서 자체 가동이 가능한 자열 개질(ATR; Autothermal reforming) 반응기의 특성을 조사한 것으로, 개질 반응기의 구성은 전기 발열식 컨버터, 부분산화반응기와 주 반응인 자열 개질 반응기로 구성된 1 kW급 개질 반응기이다. 빠른 기동 특성을 실현하기 위하여 전기 발열식 컨버터(EHC; Electrically heated convertor)를 장착한 start-up 시스템을 적용하여 신속한 기동과 장치 간편화를 실현하고, 주 개질반응 상단에 부분산화반응기를 설치하여 발열반응이 정상상태에 이르면 EHC를 꺼서 자체적으로 가동하게 한 개질 시스템이다. 이원 자열 개질 촉매인 Ni-Ru 촉매를 사용하여 금속모노리스 촉매 체를 제조하고 촉매, 반응온도, 반응유량, 반응비율 등의 조업조건에 따른 반응특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

본 연구에서는 메탄의 자열 개질 반응을 위한 촉매로 Ni-Ru/Al₂O₃-MgO를 사용하였다. 실험에 사용된 지지체는 α -Al₂O₃와 코킹에 저항성이 있는 것으로 알려진 MgO를 혼합한 담체를 사용하였다. Al₂O₃ 담체의 경우 Al₂O₃ (α -type, Kanto Chemical)를 800 °C에서 5시간 소성하여 사용하였다. 한편, Al₂O₃-MgO 담체는 증류수 50 ml에 Al₂O₃와 Mg(OH)₂ (95%, Aldrich)를 각각 혼합하여 제조 하였으며, 이때 담체는 증류수의 50 wt%를 혼합하였고, 담체 슬러리 대비 20 wt%의 5M-HNO₃를 첨가하였다. 제조된 슬러리는 3시간 동안 교반하여 100 °C 오븐에서 24시간 동안 건조 후, 800 °C에서 5시간 소성하여 Al₂O₃-MgO 담체를 제조하였다. 촉매인 Ni는 Ni(NO₃)₂·6H₂O(Aldrich)를 5M-HNO₃에 녹인 후 제조된 담체에 함침 법을 이용하여 800 °C에서 3시간 동안 소성하여 제조하였다. 기동 보조용 발열반응이 일어나는 부분산화반응 촉매는 1.7 wt%-Pd/Al₂O₃ 슬러리를 제조하여 금속 모노리스 지지체에 20 wt% 이상 코팅하고 900 °C에서 소성하여 준비하였다. 이때, 알루미늄 분말(Aldrich)은 H₂O를 넣고 250 rpm 속도로 3일 이상 분쇄하여 사용하였으며, PdCl₂ (Aldrich)는 소량의 염산에 녹여 알루미늄 슬러리에 첨가하여 촉매를 제조하였다.

본 연구에서는 허니컴 구조의 금속 지지체를 제조하기 위하여 Fecralloy (GoodFellow)를 사용하였으며, Fecralloy는 Fe 72.8%, Cr

22%, Al 5%의 합금으로 구성되었다. 두께가 약 50 μ m인 금속판을 물결무늬로 주름 잡힌 형태와 평평한 형태를 겹쳐서 허니컴 형태의 지름이 5.2 cm, 높이가 2 cm인 금속 지지체를 제작하고, 이 때 셀 밀도는 약 640 cpi(cell/inch)이었다.

금속모노리스에 촉매의 부착력을 향상시키기 위해 코팅 전에 금속 지지체 표면에 알루미나 졸을 코팅하여 500 °C에서 3시간 동안 전처리하였다. 촉매는 슬러리로 제조한 후 금속 지지체에 washcoating하여 사용하였다. 2~3회 코팅과 건조를 반복하여 금속 지지체의 무게 대비 15 wt%가 되도록 하였으며, 촉매가 뭉치는 것을 방지하기 위하여 압축공기로 균일하게 코팅되도록 하였다. 이렇게 제조된 금속 지지체를 800 °C에서 2시간 동안 소성하여 개질반응 촉매 체를 제조하였다. 이때 금속 모노리스 지지체의 직경은 1 Nm³/h급 자열 개질 반응기크기(내경: 5.2 cm 높이 : 2 cm)에 맞도록 제작하였으며, 4개의 촉매 체(총 부피 : 170 cc)를 반응기에 장착하여 반응기 활성을 조사하였다. 또한 상용촉매는 직경 3.0 mm의 구형(Sud-chem)으로 부피 360 cc를 반응기에 장착하여 그 성능을 비교하였다.

2-2. 반응기 설계 및 제작

1 Nm³/h 자열 개질 반응기 시스템은 반응기 높이 442 mm, 내경 53 mm, 전체 부피 975.13 cc이며, 반응기의 양끝은 플랜지 타입이고, 자열 개질 촉매 층의 부피는 360 cc(상용촉매 기준), 반응기 하단 부분은 냉각 및 수정용으로 100 mm의 여유를 두고 제작하였다. Fig. 1은 1 Nm³/h 자열 개질 반응기의 설계도면으로 위에서부터 반응물 주입구, EHC 상부 온도센서, EHC, EHC 하부 온도센서, 부분산화 반응촉매, 부분산화 반응 온도센서, 반응물 주입구(수증기, 산소), 자열 개질 반응 상부 온도센서, 자열 개질 반응촉매, 자열 개질 반응 내부와 하단 온도센서, 합성가스 배출구로 구성된다. 반응기의 신속한 start-up을 위하여 반응기 상단에 전기 발열식 컨버터를 장착하였다. 이때 EHC는 저항이 최소화 되도록 두께 0.1 mm, 폭 20 mm의 금속 발열체를

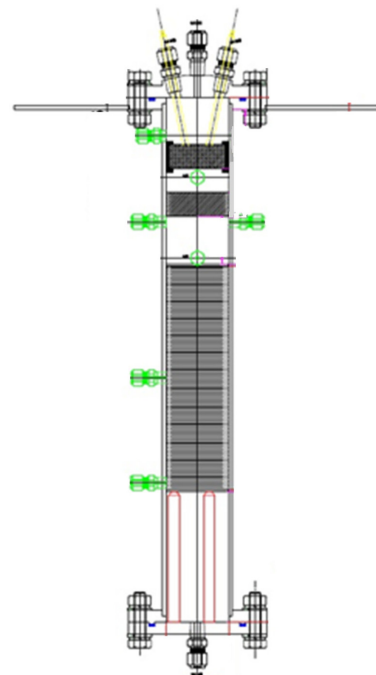


Fig. 1. Schematic diagram of 1 Nm³/h autothermal reforming reactor equipped with both EHC and metallic monolith catalyst.

허니컴 형으로 단단하게 제작하고 양 끝단에 전극봉을 달아 고르게 전기 용접하여 전기 플러그에 연결하였다. 제작한 EHC는 Fig. 1과 같이 위치에 금속 발열체 부분과 전극봉 부분을 모두 절연체로 감싼 후 반응기 상단의 플랜지를 통과하도록 장착하였으며, EHC 하단의 온도를 기준으로 승온 시간을 측정하였다. 반응의 start-up은 전압조정기를 통하여 EHC에 20~30 V의 전압을 가하고 1 Nm³/h급에 해당하는 반응물 유량을 흘려주면서 실험을 수행하였다. start-up 후에 일정 시간이 지나면 반응물의 주입 방향을 변경하여 EHC와 부분산화 반응촉매를 거치지 않고 바로 자열 개질 촉매 체 부분으로 흘러가도록 하였다.

2-3. 실험장치 및 실험방법

자열 개질 반응은 수증기 개질 반응과 부분 산화 반응의 두 반응을 조합한 반응으로 반응물인 수증기와 산소의 비에 따라 발열 반응 또는 흡열 반응이 결정된다. 메탄의 수증기 개질 반응은 $\Delta H_{298}^0 = +206.2 \text{ kJ/mol}$ 으로 흡열 반응이며, 부분산화 반응은 $\Delta H_{298}^0 = -35.6 \text{ kJ/mol}$ 으로 약한 발열 반응이다[15]. 수증기와 산소의 반응 비율에 따라 전체 반응이 흡열 또는 발열 반응인지가 결정되어지며 이는 개질 공정에서의 효율과 컴팩트한 연료전지 설계 시 주요한 요소가 된다. 본 연구에서는 이와 같은 특성을 조사하기 위해 각각의 촉매, O₂/CH₄, H₂O/CH₄, 반응물의 온도에 따른 자열 개질 성능과 반응기 온도를 조사함으로써, 저 에너지 형, 자체가동 가능한 컴팩트 형 연료전지 장치에 활용하고자 한다. Ayabe 등[16]이 제시한 자열 개질 반응식에 의하여, CH₄ 1 mol 당 생산될 H₂를 근거로 유량을 계산하여, 1 Nm³/h급(16.8 L/min H₂ 생산) 자열 개질 반응기에 반응물 CH₄, Air, H₂O를 각각 H₂O/CH₄ 비에 따라 혼합하여 주입하였다. 반응물 CH₄ (99.95%)와 Air (99%)는 Mass flow controller (Brooks)로 유량을 조절하였으며, H₂O는 Water pump (Eldex)로 유량 조절하여 수증기 발생

장치를 통과하여 각각 반응기에 주입하였다. 온도와 압력은 반응기 내 각 부분과 전·후단에서 측정하였으며, 반응기 하부에는 열교환기를 설치하여 고온의 합성가스를 냉각한 후에 유량측정(Sinagawa) 및 조성분석을 하였다. 합성가스 H₂, CO, CO₂ 및 미반응 CH₄의 분석은 Gas chromatograph (Agilent)를 이용하였으며, GC는 열전도 검출기(TCD), Carboxen 1000 컬럼을 설정하였고, 운반기체는 헬륨을 사용하였다. 측정된 유량과 합성가스 조성분석으로 메탄의 전환율과 수소 유량 및 수소 선택도 등을 계산하였다. 1 Nm³/h급 자열 개질 반응 시스템의 구성도를 Fig. 2와 같이 나타내었다.

3. 결과 및 검토

3-1. 촉매특성

제조된 각각의 촉매의 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. Lee 등[1]이 메탄의 자열 개질 반응에서 촉매 스크린 테스트 장비를 이용하여 반응활성을 조사한 촉매와 같은 방법으로 촉매를 제조하였으며, 차이점은 1 Nm³/h급 자열 개질 반응기에 적용된 금속모노리스 촉매 체의 직경이 5.2 cm로 크다는 것이다. 따라서 제조된 Ni-Ru/Al₂O₃-MgO 촉매체는 Lee 등[3]이 제시한 바와 같이 Al₂O₃와 MgO 피크의 강도가 생성됨을 확인할 수 있었고, Ni 15 wt%를 담지한 각각의 촉매의 분석 결과 유사한 형태의 NiO 피크를 확인할 수 있었고, 귀금속 촉매 Ru를 1 wt% 첨가한 경우, RuO의 피크가 거의 나타나지 않았다.

3-2. Start-up 성능 및 부분산화반응 특성

Fig. 3은 start-up 할 때의 시간에 따른 온도 그래프로 2분 이내에 700 °C 이상 승온 가능함을 확인할 수 있었다. 이때 전압은 25 V로, EHC를 반응기 내부에 장착한 후에 온도를 측정하였다. 발열현상을

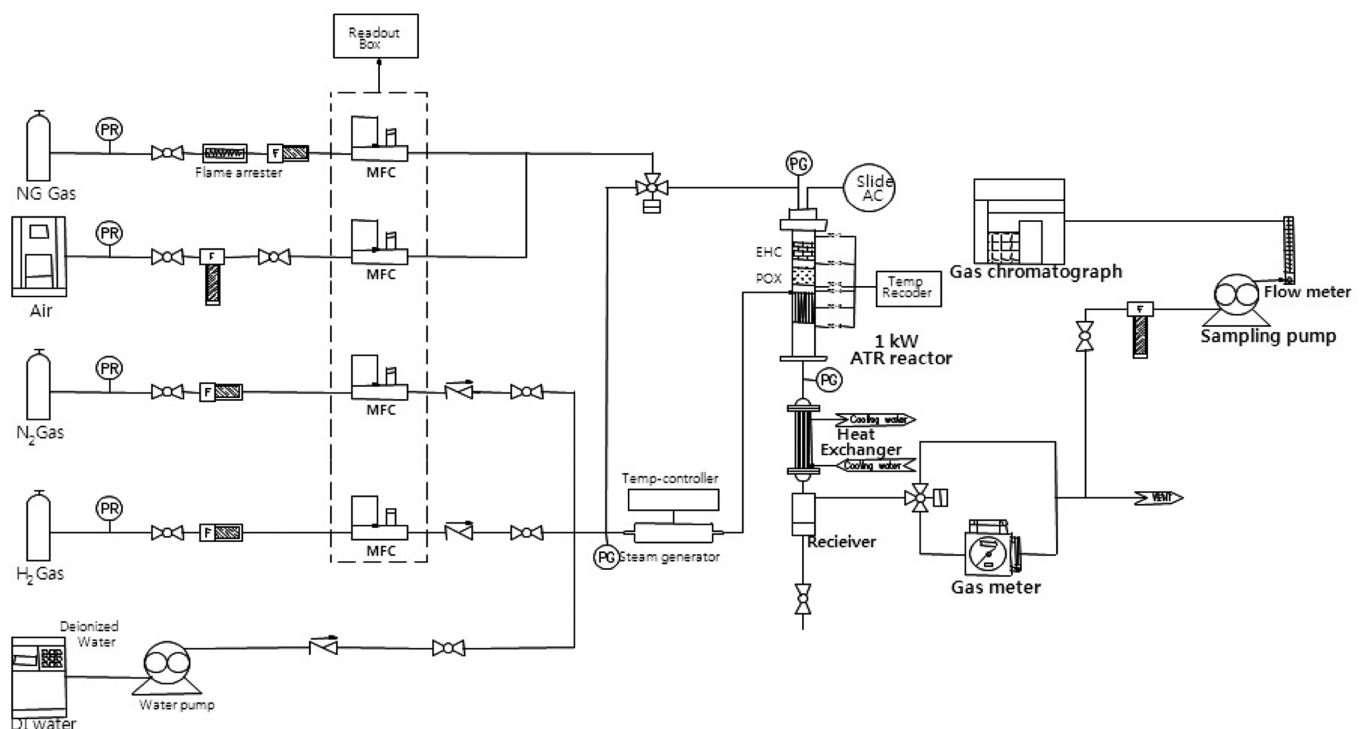


Fig. 2. Schematic diagram of CH₄ autothermal reforming reaction.

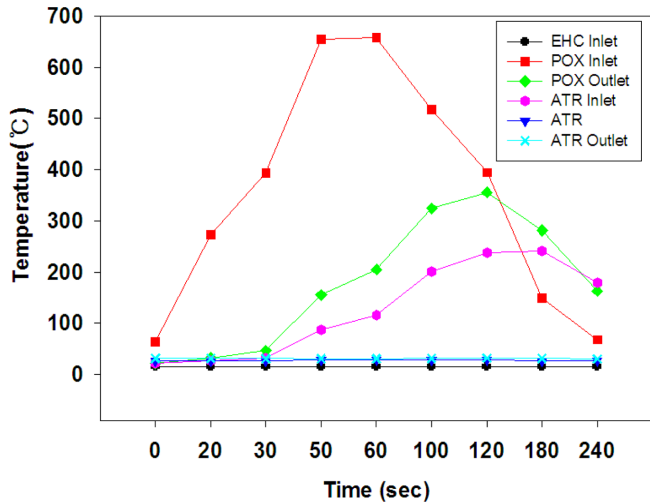


Fig. 3. Variation of reactor temperature after start up of EHC (25 V).

육안으로 확인하기 위해 EHC를 반응기에 장착하지 않고 전압을 가하였으며, 그 결과 EHC의 발열체 부분이 전체적으로 붉게 변화되면서 승온 되었으며, EHC 부근 온도를 측정하니 500 °C 이상 올라갔다. Jung 등[5]은 EHC의 발열체를 사용한 부분산화 반응에서 30 V의 전압을 사용하여, 1.5분 동안 580 °C로 가열된 반응물을 공급하여 부분산화 반응 특성을 조사한 바 있다.

자체기동을 위한 부분산화 반응용 금속 모노리스 촉매체를 1 Nm³/h급 반응기에 장착하여 메탄 부분산화 반응 활성에 따른 촉매 스크린 테스트 수행하였다. 촉매 대비 반응물 유량인 GHSV가 3,000 hr⁻¹ 일 때, O₂/CH₄비를 0.2에서 0.8까지 조건을 변화하여 실험한 결과를 합성가스 농도(vol%) 및 구간별 온도(°C) 변화를 Fig. 4와 같이 나타내었다. 1.7 wt%의 Pd 촉매를 사용한 부분산화 반응은 O₂/CH₄비가 증가함에 따라 연소반응(CH₄+2O₂→CO₂+2 H₂O)으로 진행되고 발열량이 커짐에 따라 온도가 1,000 °C 이상 상승하였다. O₂/CH₄비가 증가함에 따라 메탄의 전환율은 증가하지만, 수소 수율은 O₂/CH₄비가 0.5까지 증가하다가 감소하는 경향을 보여 부분산화반응에서 연소반응으로 반응이 전환됨을 Table 1에서 알 수 있었다. Jung 등[5]은 4 wt%의 귀금속촉매를 사용하고 발열체를 이용한 부분산화반응에서 O₂/CH₄비가 0.5에서 0.7까지 변화시킬 때, 수소수율이 63~76%가 나왔으며, O₂/CH₄비가 증가함에 따라 수소 선택도는 감소하고, CO 선택도는 일정하게 나타남을 보였고, 반면에 O₂/CH₄비가 0.5~0.7 범위에서 수소 수율은 O₂/CH₄비에 따라 증가하는 경향을 보여 초과 공기의 공급이 메탄으로부터 수소를 생산하는데 도움이 된다고 보고하였다.

3-3. 자열 개질 촉매 활성특성

직경 3.0 mm의 구형으로 된 상용촉매(Sud-chem)를 부피 360 cc의 자열 개질 반응기에 장착하여 자열 개질 반응특성을 조사하였다. O₂/CH₄비를 0.5, GHSV=5,000 hr⁻¹로 고정하고 H₂O/CH₄를 0.6에서 2.0까지 운전 조건을 변화시키면서, 상용촉매를 적용한 1 Nm³/h급 자열 개질 반응기의 반응 특성을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 상용촉매의 경우 수소의 부피 분율과 수소의 선택도는 H₂O/CH₄비가 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, 메탄의 전

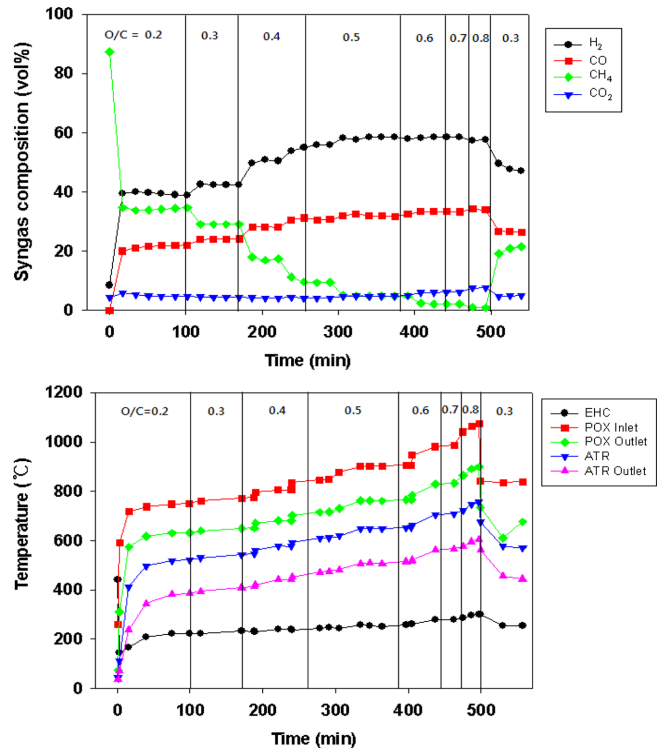


Fig. 4. Effect of O₂/CH₄ ratio on syngas composition and reactor temperature during partial oxidation of methane over Pd metallic monolith catalysts.

Table 1. Effect of O₂/CH₄ ratio on CH₄ conversion and H₂ yield of partial oxidation reaction

Catalyst	O/C ratio	CH ₄ conversion	H ₂ Yield
Pd _(1.7wt%) /Al ₂ O ₃	0.2	43.61	60.0
	0.3	49.64	59.8
	0.4	65.65	61.1
	0.5	78.82	61.7
	0.6	88.40	61.5
	0.7	95.05	59.7
	0.8	98.06	58.1

환율은 H₂O/CH₄비가 1일 때 가장 높게 나타났다. 또한 Ni (15 wt%)-Ru (1 wt%)/Al₂O₃-MgO의 경우 메탄의 전환율, 수소부피 분율과 수소선택도가 상용촉매 보다 좀 더 좋은 결과를 보였으며, H₂O/CH₄가 1일 때 수소부피 분율이 높게 나타났다. 이는 상용촉매 보다 제조된 촉매의 사용된 부피가 작고 GHSV가 큰 것을 감안할 때 제조된 촉매의 효율이 더 좋음을 알 수 있었다. 또한 2 wt%의 Ru 촉매를 사용한 경우 1 wt% Ru이 첨가된 경우와 크게 차이가 없음을 알 수 있었고, 이와 같은 성능 평가로부터, 1 Nm³/h급 규모에서 자열 개질 반응 촉매 체의 Ru 함량에 따른 활성특성은 크지 않은 것으로 판단된다.

자열 개질반응은 수증기와 산소의 반응 비율에 따라 전체 반응이 흡열 또는 발열 반응인지가 결정되어지며 이는 개질 공정에서의 효율과 컴팩트한 연료전지 설계 시 주요한 요소가 된다. Lee 등[3]의 연구에서는 자체 가동이 가능한 특성을 조사하기 위해 각각의 촉매, O₂/CH₄, H₂O/CH₄, 반응물의 온도에 따른 자열 개질 성능과 반응기

Table 2. Effect of H_2O/CH_4 ratio on CH_4 conversion and H_2 volume fraction during autothermal reforming reaction of methane over various catalysts

Catalyst	H_2O/CH_4 ratio	CH_4 conversion	H_2 volume fraction
Commercial catalyst	0.6	82.9	71.9
	1	87.7	71.7
	2	77.1	68.3
Ru(1 wt%)-Ni(15 wt%)/ Al_2O_3 -MgO	0.6	97.4	72.0
	1	96.5	73.0
	2	78.5	67.1
Ru(2 wt%)-Ni(15 wt%)/ Al_2O_3 -MgO	0.6	88.6	71.1
	1	96.5	73.4
	2	73.2	63.8

온도를 조사함으로써, 저 에너지 형, 외부가열장치가 없는 연료전지 장치특성을 조사한 바 있다. 본 연구에서는 메탄의 자열 개질반응의 반응특성을 조사하기 위해, S/C 상용촉매와 Al_2O_3 -MgO(4:1) 담체에 15 wt%의 Ni과 1 wt%의 귀금속 촉매 Ru 담지하여 제조된 촉매 체를 사용하여 10시간 정도 개질 반응을 H_2O/CH_4 를 변화하면서 실험하였다. 수소를 생산하는 자열 개질반응에서 반응물의 조성에 따른 촉매의 활성을 비교하기 위하여 상용촉매와 개발 촉매의 경우 각각 GHSV를 5,000과 10,000 h^{-1} , 반응기 온도 800 $^{\circ}C$ 에서 $O_2/CH_4=0.5$ 로 일정하게 하고, $0.6 < H_2O/CH_4 < 2$ 로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 개질 반응에서 수증기는 코크를 억제하면서 CO 선택성에 영향을 준다. 반응에 참여하는 수증기양이 감소하면 반응기 내부의 온도가 상승하고 역수성 가스화 전이반응이 진행되어 CO는 증가하고 CO_2 는 감소하게 된다. 따라서 생성 반응물의 조성은 Fig. 5와 6에서와 같이 H_2O/CH_4 가 증가할수록 CO_2 의 생성량은 크게 늘어나고 CO는 줄어드는 경향을 보인다[3].

본 연구에서는 자열 개질 반응 실험으로 초기 주입되는 반응물을 가열하여 반응이 정상적으로 진행되면 EHC와 POX 반응기를 끈 상태에서 자열 개질반응 성능과 반응기 온도를 조사하였다. 반응기 내부에 Thermocouple을 설치하고 온도를 측정된 결과, Fig. 5와 6에서와 같이 상용촉매와 제조된 금속모노리스 촉매 체에서 H_2O/CH_4 비가 증가함에 따라 수증기 개질의 흡열 반응 증가에 의해 온도가 감소됨을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 수증기와 산소의 반응물의 조성에 매우 민감하게 온도가 의존하고 이에 따라 개질반응도 영향이 있을 것으로 예측된다. 일반적으로 문헌에서 제시한 바와 같이[15], O_2/CH_4 가 0.5이고 H_2O/CH_4 가 1인 경우 자열 개질 주반응으로부터 반응열을 계산하면 반응은 -77.2 kJ/mol로 흡열반응이며, O_2/CH_4 가 0.2이고 H_2O/CH_4 가 0.6인 경우 Takeguchi 등[17]이 계산한 반응을 발열반응임을 고려하면, 본 실험에서는 O_2/CH_4 비가 0.5이므로 반응이 발열반응일 것으로 생각되며, 실험에서 열손실을 감안할 때, 반응기 내에 온도가 약 600 $^{\circ}C$ 정도로 유지되는 자체 가동형 개질반응기 제조가 가능함을 보여주고 있다. 이 때 수소 생산량도 0.94 Nm^3/h 로, H_2O/CH_4 가 1인 경우 수소생산량 0.99 Nm^3/h 와 큰 차이가 없어 에너지 측면에서 장점이 있는 반응조건에서 조절하는 것이 필요할 것으로 생각된다. 이와 같은 결과들로부터 자열 개질 반응의 반응조건을 정밀하게 제어한다면, 저 에너지 형 개질기와 가열 장치가 없는 컴팩트한 연료전지에 활용 가능성을 보여주고 있다.

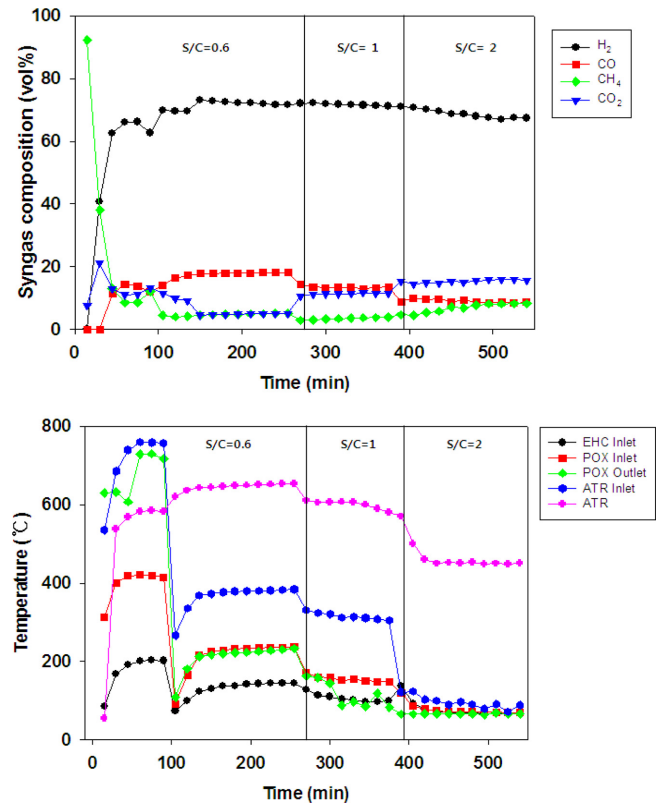


Fig. 5. Effect of H_2O/CH_4 ratio on syngas composition and reactor temperature during autothermal reforming of methane over commercial catalyst.

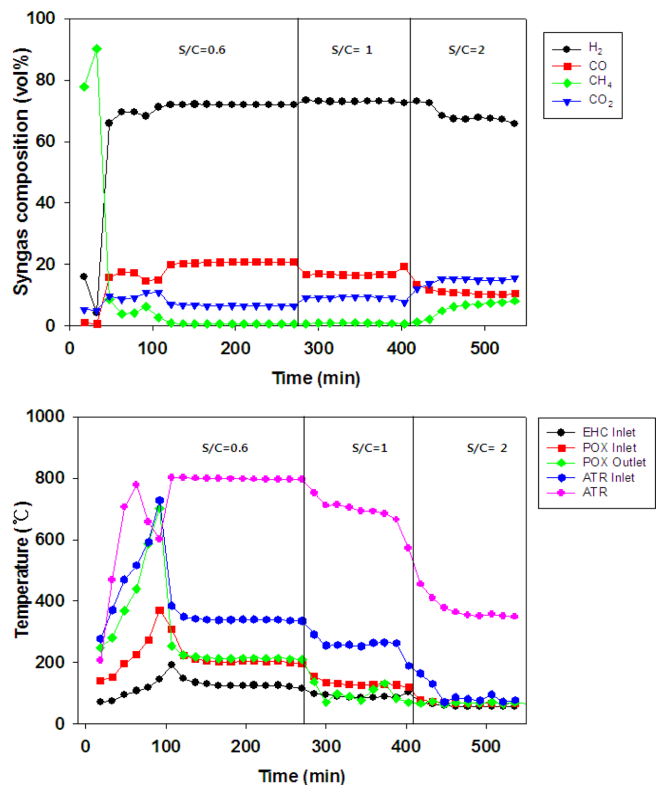


Fig. 6. Effect of H_2O/CH_4 ratio on syngas composition and reactor temperature during autothermal reforming of methane over Ni (15 wt%)-Ru (1 wt%)/ Al_2O_3 -MgO metallic monolith catalyst.

4. 결 론

본 연구에서는 자체 기동 및 독립운전이 가능한 메탄 1 Nm³/h급 자열 개질 반응기의 특성을 조사하였다. 자열개질 반응기는 start-up 부분과 자열 개질반응 부분으로 구성되며, start-up 부분은 빠른 기동 특성을 실현하기 위하여 전기 발열식 변환장치(EHC)를 장착하여 메탄 자열 개질 반응기를 2분 이내에 700 °C 이상으로 반응물의 온도를 증가시킬 수 있었다. 1 Nm³/h급 반응기 내에서 Ni-Ru/Al₂O₃-MgO 금속모노리스 촉매 체를 사용한 메탄의 자열 개질 반응은 H₂O/CH₄ 비에 따라 반응특성에 영향을 미치며, 수증기 양이 증가하면 역수성 가스화 전이반응에 의해 CO₂의 생성량이 증가하며, 흡열반응이 진행됨을 알 수 있었다. 자열 개질 반응이 시작된 후, 반응물의 조성이 O₂/CH₄=0.5와 H₂O/CH₄=0.6인 경우, 600 °C 정도의 반응기 내부온도가 유지되었으며, 메탄의 전환율은 최고 97.4%, 수소 생산량은 0.94 Nm³/h로, H₂O/CH₄가 1인 경우 0.99 Nm³/h 비교할 때, 저 에너지 형 컴팩트한 자열 개질 반응기의 활용 가능성을 보여주고 있다.

감 사

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2011년도 산학연공동기술개발사업(No. 00041855)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참고문헌

1. Lee, T. J., Cho, K. T. and Lee, J. D., "Autothermal Reforming of Methane using Metallic Monolith Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **45**(6), 663-668(2007).
2. Kang, M. G., Lee, T. J. and Lee, J. D., "Influence of Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalysts on Methane Autothermal Reforming," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 17-23(2009).
3. Lee, C. H., Lee, T. J., Shin, J. S. and Lee, J. D., "Autothermal Reforming Reaction of Methane using Ni-Ru/Al₂O₃-MgO Metallic Monolith Catalysts," *J. Korean oil Chemists' Soc., Ion*, **28**(3), 321-328(2011).
4. Lindström, B. and Pettersson, L. J., "Development of a Methanol Fuelled Reformer for Fuel Cell Applications," *J. Power Sources*, **118**(1-2) 71-78(2003).
5. Jung, H., Yoon, W. L., Lee, H., Park, J. S., Shin, J. S., La, H. W. and Lee, J. D., "Fast Start-up Reactor for Partial Oxidation of Methane with Electrically-heated Metallic Monolith Catalyst," *J. Power Sources*, **124**(1) 76-80(2003).
6. Santos, D. C. R. M., Madeira, L. and Passos, F. B., "The Effect of the Addition of Y₂O₃ to Ni-/Al₂O₃ Catalysts on the Autothermal

- Reforming of Methane," *Catal. Today*, **149**(3-4) 401-406(2010).
7. Chen, L., Zhu, Q. and Wuab, R., "Effect of Co-Ni Ratio on the Activity and Stability of Co-Ni Bimetallic Aerogel Catalyst for Methane Oxy-CO₂ Reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**(3) 2128-2136(2011).
8. Chen, L., Zhu, Q., Hao, Z., Zhang, T. and Xie, Z., "Development of a Co-Ni Bimetallic Aerogel Catalyst for Hydrogen Production Via Methane Oxidative CO₂ Reforming in a Magnetic Assisted Fluidized Bed," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(16) 8494-8502(2010).
9. Nagarajaa, B. M., Bulusheva, D. A., Beloshapkinb, S. and Ross, J. R. H., "The Effect of Potassium on the Activity and Stability of Ni-MgO-ZrO₂ Catalysts for the Dry Reforming of Methane to Give Synthesis Gas," *Catal. Today*, **178**(1) 132-136(2011).
10. Guo, Y., Zhou, L. and Kameyama, H., "Steam Reforming Reactions over a Metal-monolithic Anodic Alumina-supported Ni Catalyst with Trace Amounts of Noble Metal," *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**(9) 5321-5333(2011).
11. Guo, Y., Zhou, L. and Kameyama, H., "Thermal and Hydrothermal Stability of a Metal Monolithic Anodic Alumina Support for Steam Reforming of Methan," *Chem. Eng. J.*, **168**(1) 341-350(2011).
12. Wu, P., Li, X., Ji, S., Lang, B., Habimana, F. and Li, C., "Steam Reforming of Methane to Hydrogen over Ni-based Metal Monolith Catalysts," *Catal. Today*, **146**(1-2) 82-86(2009).
13. Ryu, J. H., Lee, K. Y., La, H., Kim, H. J., Yang, J. I. and Jung, H., "Ni Catalyst Wash-coated on Metal Monolith with Enhanced Heat-transfer Capability for Steam Reforming," *J. Power Sources*, **171**(2) 499-505(2007).
14. Roh, H. S., Lee, D. K., Koo, K. Y., Jung, U. H. and Yoon, W. L., "Natural Gas Steam Reforming for Hydrogen Production over Metal Monolith Catalyst with Efficient Heat-transfer," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(4) 1613-1619(2010).
15. Chena, W. H., Linb, M. R., Luc, J. J., Chaod, Y. and Leub, T. S., "Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Methane Via Autothermal Reforming and Partial Oxidation Followed by Water Gas Shift Reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(21) 11787-11797(2010).
16. Ayabeb, S., Omotoa, H., Utakaa, T., Kikuchia, R., Sasakib, K., Teraokab, Y. and Eguchia, K., "Catalytic Autothermal Reforming of Methane and Propane over Supported Metal Catalysts," *Appl. Catal., A*, **241**(1-2) 261-269(2003).
17. Takeguchi, T., Furukawa, S. N., Inoue, M. and Eguchi, K., "Autothermal Reforming of Methane over Ni Catalysts Supported over CaO-CeO₂-ZrO₂ Solid Solution," *Appl. Catal., A*, **240**(1-2) 223-233(2003).