

수소생산을 위한 디젤 개질용 촉매와 반응특성에 관한 연구

강인용 · 배중면[†]

한국과학기술원 기계공학과

(2004년 10월 15일 접수 : 2004년 11월 23일 채택)

Study on Reaction Characteristics and Catalysts to Reform Diesel for Production of Hydrogen

Inyong Kang and Joongmyeon Bae[†]

Department of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea
(Received October 15, 2004 : Accepted November 23, 2004)

초 록

디젤은 높은 volumetric density[VD, kg H₂/m³] (>100)와 gravimetric density[GD, % H₂] (>17)를 가지는 우수한 수소저장매체 중의 하나이다. (Liquid Hydrogen의 경우 VD와 GD가 각각 50, 18 정도) 본 연구는 이러한 디젤연료의 개질에 적합한 촉매선정 및 반응특성에 관한 연구를 실시하였다. 촉매는 자체 선정한 3가지 촉매(NECS-1, NECS-2, NECS-3)와 2가지 상용촉매(FCR-HC14, FCR-HC35, Süd-Chemie, Inc)에 대하여 조사하였다. 실험결과 NECS-1이 디젤개질에 가장 적합한 것으로 판단되었다. 이와 함께 촉매 층의 길이에 따른 온도 및 농도를 분석하였으며, 디젤개질을 위한 연료의 delivery 문제로 인한 촉매 층 내의 급격한 온도 변화특성을 확인할 수 있었다. 또한 촉매 층 상단부에서 발생한 발열량을 하단부의 흡열부에 효과적으로 전달하는 것이 ATR(Autothermal Reforming) 반응 특성에 깊게 연관되어 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract: Diesel is one of the best hydrogen systems, which has very high volumetric density[kg H₂/m³] (>100) and gravimetric density[% H₂] (>15). Several catalysts were selected for diesel reforming. 3 catalysts of our group (NECS-1, NECS-2, NECS-3) and 2 commercial catalysts (Süd-Chemie, Inc, FCR-HC14, FCR-HC35) were used to reform diesel. NECS-1 showed the best performance to reform diesel. In addition to these results, we studied on reaction characteristics for better understanding about auto thermal reforming of diesel by investigating product gas concentrations and temperature profiles along the catalyst bed. We found technological issues such as fuel delivery and thermal configuration between front exothermic part and rear endothermic part.

Key words: Diesel, Autothermal reforming, Catalysts, Reaction characteristics.

1. 서 론

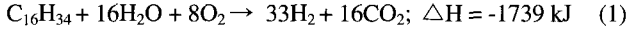
연료전지는 우수한 에너지 변환효율을 가지고 이에 따라 이산화탄소의 배출량을 획기적으로 줄일 수 있을 뿐만 아니라 질소화합물, 황화합물, PM 등의 배출물을 획기적으로 저감할 수 있어 현재 대체 에너지 기술로 전 세계적인 관심을 받고 있다. 연료전지는 이러한 높은 에너지 변환 효율을 위하여 수소와 같은 전기화학적 반응이 잘 일어나는 연료를 사용한다. 그러나 수소에 대한 사회간접자본의 부재 하에서 현재 수소를 발생시키는 방법은 크게 기존의 연료를 개질하는 것과 물을 분해해서 얻는 방법이 있다. 하지만 현재 물을 분해하여 수소를 생산하는 기술들이 실용화되지 못하고 있으며, 이와 더불어 수소 저장기

술이 미약한 현 시점에서 기존에 사용하던 화석연료를 화학반응을 통하여 수소를 생산하고 이를 연료전지에 공급하는 방법이 보다 현실적이다. 특히 천연가스, 가솔린, 디젤과 같은 화석연료들의 공급을 위한 사회 간접자본이 이미 확고히 구축되어 있는 상황에서 이러한 연료를 이용한 연료개질기술은 연료전지의 상용화를 앞당기며, 탄소사회에서 수소사회로 전환을 위한 교두보 역할을 할 것이다. 본 연구에서는 우수한 수소저장 매체인 디젤을 이용한 연료개질기술에 관한 촉매특성과 반응특성에 대하여 살펴보았다.¹⁻⁴⁾

디젤은 수소의 Volumetric Density와 Gravimetric Density가 다른 수소저장매체에 비해 매우 우수하나, 연료의 특성상 기화가 어려운 관계로 연료의 Delivery가 쉽지 않으며,⁴⁾ 연료 개질 도중 탄소침적이 되는 경우가 많아 디젤을 이용한 연료개질은 극복해야 할 몇 가지 문제를 안고 있다. 디젤연료개질을 위한

[†]E-mail: jmbae@kaist.ac.kr

개질방식으로 연료와 함께 물과 공기를 주입하는 ATR (Autothermal Reforming) 방식이 효과적이며, 이는 열역학적 효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라³⁾ 주입되는 공기를 통하여 반응 초기의 시동성을 좋게 하고 후반부에 발생하는 Steam Reforming에 필요한 열을 제공한다. 또한 공기와 함께 주입되는 Steam은 탄소침적을 억제하고 공기와 함께 발·흡열 반응의 정도를 조절할 수 있게 한다. 디젤연료를 대신하여 Hexadecane (C₁₆H₃₄)을 사용하고 ATR반응 후 생성물이 모두 CO₂와 H₂라고 가정할 때 반응식은 다음과 같다.



디젤개질에 사용할 H₂O/C, O₂/C 값을 결정하기 위하여 반응기의 효율이 최대가 되는 지점인 ΔH=0에서 H₂O/C와 O₂/C 계산하고,³⁾ 탄소침적을 억제하기 위한 조건을 고려하여 실험을 실시하였으며, 최종적으로 H₂O/C₁₆=20, O₂/C₁₆=12, 작동온도 850°C 조건에서 우수한 개질특성을 보였다.

2. 실험

2.1 실험장치 구성

디젤연료의 ATR반응을 위하여 연료로서 디젤의 주요성분인 Hexadecane을 사용하였다. 수증기 형태의 물과 공기를 Hexadecane과 함께 반응기내로 주입하였다. 연료와 물은 HPLC용 마이크로 펌프를 이용하여 주입하였고, 공기는 MFC (Mass Flow Controller)를 이용하여 주입했다. 물은 초순수 물을 사용하였고 별도의 열교환기를 이용하여 수증기의 형태로 반응기 내로 주입되게 된다. 또한 Steam의 Carrier로서 N₂를 사용하였다. 각 반응물들의 정량 계산을 위하여 O₂/C (Oxygen to

Carbon ratio)와, H₂O/C(Water to Carbon ratio)를 사용하였다. 반응기는 전기로내에서 운영되며, 반응을 마치고 나온 생성물은 수분제거기를 거친 후 GC(Gas Chromatograph, Agilent 6890N) 분석기를 이용하여 분석하였다. 이를 바탕으로 아래 Fig. 1과 같은 실험 장치를 구성하였다.

2.2 반응기

반응기는 1/2" STS(스테인레스 스틸)관을 이용하여 제작하였으며, 반응기내의 온도측정을 위하여 K-type Thermocouple을 촉매 전·후단과 촉매내부에 설치하였다. 또한 참고문헌을 통하여^{1,2)} Hydrocarbon의 개질 반응에 적합하다고 판단되는 3가지 귀금속 촉매(Pt, Rh, Ru)를 선정하였으며, 이를 Doped-CeO₂에 담지 시킨 파우더 형태로 자체 주문 제작하였다. (이하, 3가지 촉매: NECS-1, NECS-2, NECS-3) 이것을 pellet mold(125" I. D., 4" H×2" O. D.)를 사용하여 프레스로 압착, pellet 형태로 성형 후에 분쇄하여 촉매 granule을 제조하였다. granule은 sieve를 통과시켜 일정크기(mesh size: 25~60)만을 반응기에 사용하였다. 이와 함께 상용촉매와의 특성을 비교 평가하기 위하여 FCR-HC14와 FCR-HC35 (상용촉매) 촉매를 구매하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Screening of Catalysts

Fig. 2은 자체 선정한 3가지 촉매(NECS-1, NECS-2, NECS-3)와 2가지 상용촉매(FCR-HC14, FCR-HC35)에 대한 C₁₆H₃₄의 개질 실험 결과를 나타낸다. 개질실험은 연료와 함께 물과 공기를 반응물로 사용하는 ATR반응을 이용하였으며, 사용된 O₂/C₁₆와 H₂O/C₁₆의 값은 각각 8, 20이며, 충분한 반응을 위하여 GHSV(Gas Hourly Space Velocity)는 5000(/h)을 사용하였다.

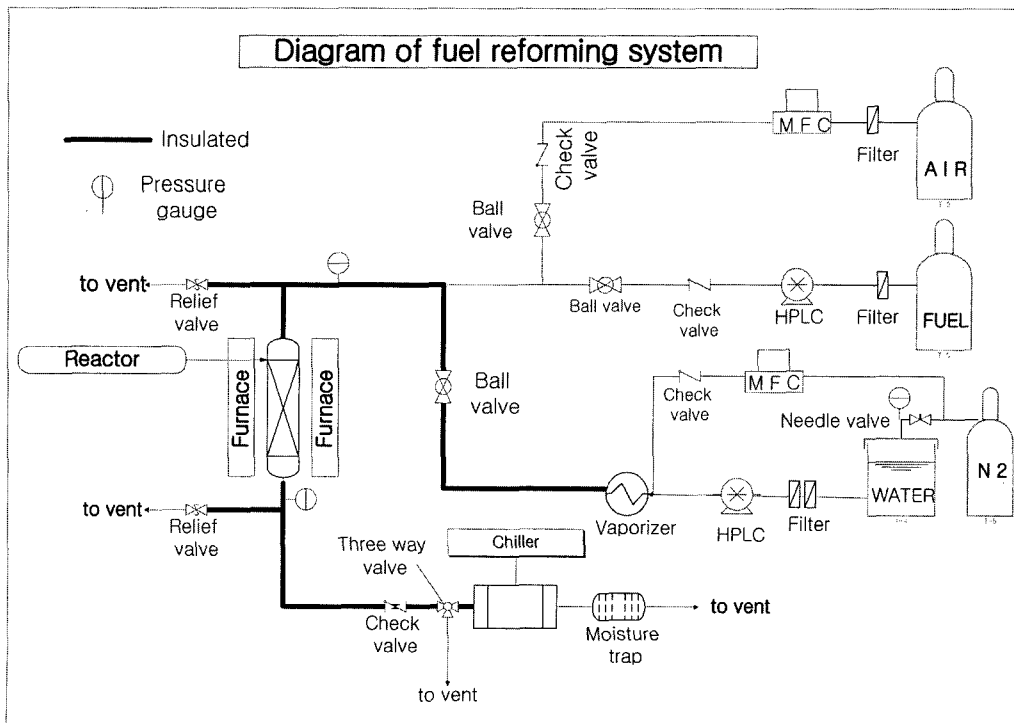


Fig. 1. 개질실험 장치 구성도

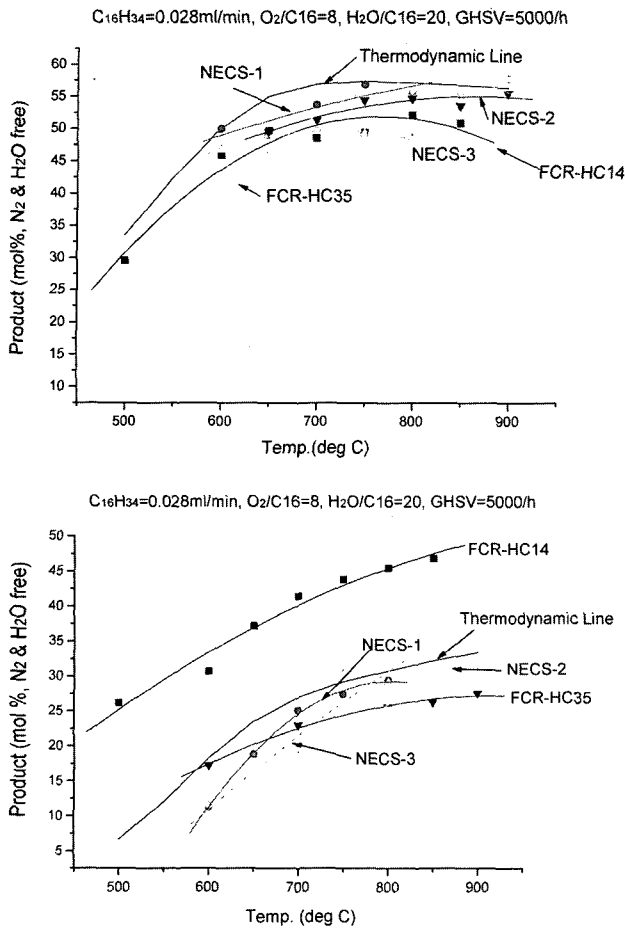


Fig. 2. 촉매 비교 평가 (상: H₂ 조성, 하: CO 조성)

Fig. 2상-그래프에서 반응 후 수소 조성은 실험과 동일조건에서 열역학적 최대값이 57%(at 800°C)임을 알 수 있다. 각각의 촉매반응 결과 수소조성은 NECS-1이 56%(at 800°C), NECS-2는 55%(at 800°C), NECS-3은 49% (at 800°C), FCR-HC14는 52% (at 800°C), FCR-HC35는 56% (at 800°C)로 자체 제작한 NECS-1촉매가 상용촉매보다도 우수한 특성을 보였다. 생성물에서의 CO의 조성을 나타내는 Fig. 2 하-그래프의 경우 FCR-HC14촉매가 CO의 조성 값이 가장 높았으며, 이것을 제외한 나머지 촉매들은 열역학적인 값보다 아래에 위치했다.

이 결과를 바탕으로 디젤개질을 위한 촉매로서 NECS-1을 선정하였다. NECS-1 촉매를 이용한 최적의 ATR 운전조건을 찾기 위하여 온도, O₂/C₁₆, H₂O/C₁₆의 영향을 살펴보았다. Fig. 3은 NECS-1 촉매를 이용한 온도에 따른 생성물의 조성을 나타낸다. 온도가 증가함에 따른 H₂와 CO의 조성이 증가하며, 800°C 부근에서 수소의 조성이 최대가 됨을 알 수 있다. 이러한 온도에서 Fig. 4는 O₂/C₁₆ 값(상-그래프)과 H₂O/C₁₆(하-그래프)값에 대한 생성물의 조성의 변화를 나타낸다. O₂/C₁₆의 경우 값이 증가함에 따라 H₂와 CO의 조성이 줄어드는 것을 확인할 수 있으며, 이는 추가의 O₂에 의해 H₂와 CO가 산화되었기 때문이라 판단된다. 또한 O₂/C₁₆의 값이 커짐에 따라 CH₄의 조성이 0에 가까워지고 있으며, O₂/C₁₆의 값이 12가 되면 CH₄의 조성이 0이 된다. Fig. 4의 상-그래프를 보면 O₂/C₁₆의 값이 작을수록 수소의 조성 값이 커져 좋을 것으로 판단되나, 실제 연

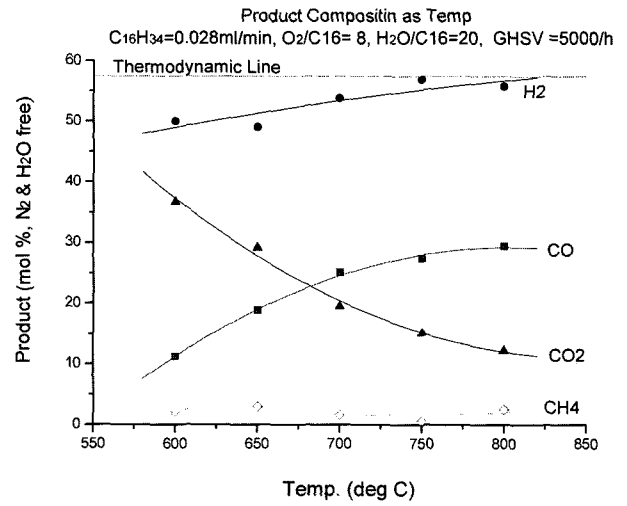


Fig. 3. NECS-1 촉매를 이용한 온도에 따른 생성물의 조성

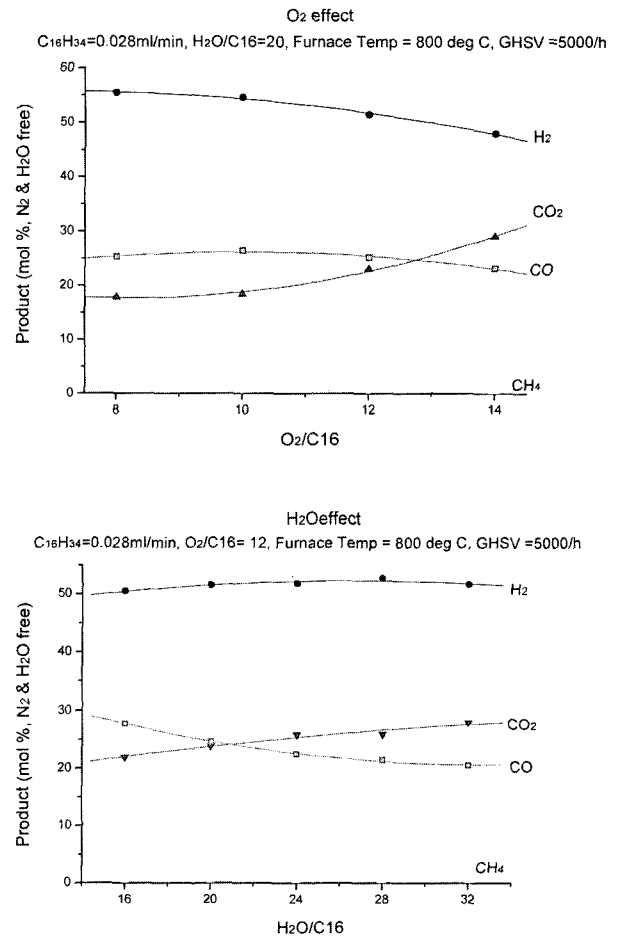


Fig. 4. NECS-1 촉매를 이용한 O₂/C₁₆ 영향과 (상) H₂O/C₁₆의 영향 (하)

료개질반응에서 O₂의 양은 반응의 초기 시동특성에 영향을 미쳐서, 양이 많을수록 빠른 발열반응을 통하여 반응기의 시동성을 좋게 해준다. 하지만 O₂의 양이 너무 많을 경우 Fig. 4에서

보듯이 수소의 조성이 줄어들게 되므로 최적의 개질반응을 위한 O_2/C_{16} 의 값을 결정해야 한다. 본 연구에서는 생성물 중에 C2 이상의 Hydrocarbon을 제외한 CO, CO_2 , CH_4 의 총 탄소 수를 주입된 연료속의 탄소 수로 나누어 줌으로써 반응 전·후의 탄소 Balance를 통해 연료 전환율을 판단하였다. 결국 주입된 연료에 대해 탄소 Balance가 가장 커지는 조건은 연료 전환율이 가장 좋은 상태 (실험에서 탄소 Balance: 90~100%)를 이르며, 그러한 조건에서 O_2/C_{16} 를 12로 결정하였다. 한편, H_2O/C_{16} 의 영향은 결정된 $O_2/C_{16}=12$, $800^\circ C$ 조건에서 살펴보았다. H_2O/C_{16} 의 값이 커질수록 CO_2 는 증가하고 CO의 양이 감소함을 알 수 있으며, 이는 추가의 H_2O 가 WGS (Water Gas Shift)반응을 이용하여 CO를 CO_2 로 산화시켰을 것으로 판단된다. 또한 H_2O 은 탄소침적을 억제하고 반응기의 흡·발열량을 조절 할 수 있게 해준다. 본 연구에서는 이론적 효율이 최대가 되는 지점(The heat of Reaction $\Delta Hr=0$,³⁾)에서의 값을 기준으로 H_2O/C_{16} 를 20으로 결정하였다. 작동온도의 경우 탄소 Balance를 더욱 높이기 위하여 $850^\circ C$ 를 사용하였다.

3.2 Concentration and Temperature along the catalyst bed

NECS-1 촉매를 이용한 ATR 반응 특성을 보다 면밀히 조사하기 위하여 촉매 bed의 길이에 따른 생성물의 양과 온도를 조사하였다. Fig. 5의 상-그래프는 촉매 층의 길이에 따른 생성물의 양(mol/l mol $C_{16}H_{34}$)을 나타내며 이는 해당길이만큼을 동일

한 조건에서 적층하면서 분석하였다. Fig. 5의 하-그래프는 multi-thermocouple을 이용하여 촉매 층 내의 온도를 분석한 결과이다. 온도그래프의 경우 $850^\circ C$, $O_2/C_{16}=12$, $H_2O/C_{16}=20$ 조건에서 리액터를 운영한 결과이다. Only N_2 flow 그래프의 경우 반응물을 흘리지 않고 촉매 층 내의 온도를 측정하는 그래프이다. Temp 1~4의 경우 측정된 모든 온도의 경향을 대표하기 위하여 특정시간에서 측정된 값이며, 촉매상단의 경우 최대 $925^\circ C$ 에서 최소 $868^\circ C$ 까지 심한 온도 편차가 있음을 확인하였다. 이는 연료를 분사하는 Pump의 맥동현상 및 반응물의 mixing 문제로 인하여 야기되는 현상으로 판단되며, 촉매상단부에서의 반응생성물의 심한 요동현상은 이 같은 연료 delivery 문제로 인하여 발생하는 것 같다. 이에 반해 촉매의 하단부는 상단에 비해 큰 맥동현상을 나타내고 있지 않았으며 실제 수소의 생산량도 크게 변화되지 않았다.

촉매 층의 온도 분포는 ATR 반응이 촉매 상단부의 급격한 발열반응과 연이은 강력한 흡열반응으로 이루어지고 있음을 확인할 수 있게 한다. 또한 실제 수소가 다량 생성되는 개질반응은 급격한 흡열부에서 일어나며, 이는 상단에서 발생한 열과 전기로에서 공급되는 열을 이용한 흡열반응이며, 이는 향후 Reactor 구성에 있어 효율적인 ATR 반응을 위한 촉매층상·하단부의 열교환문제의 중요성을 시사한다. 촉매상단부에 비해 하단부의 온도변화는 상대적으로 크지 않으며, 특히 촉매 층의 중간이후(1.5 inch 이상) 길이에서는 수소의 조성이 크게 변화되지 않고 생성된 수소의 조성이 55%로서 촉매 Screening과

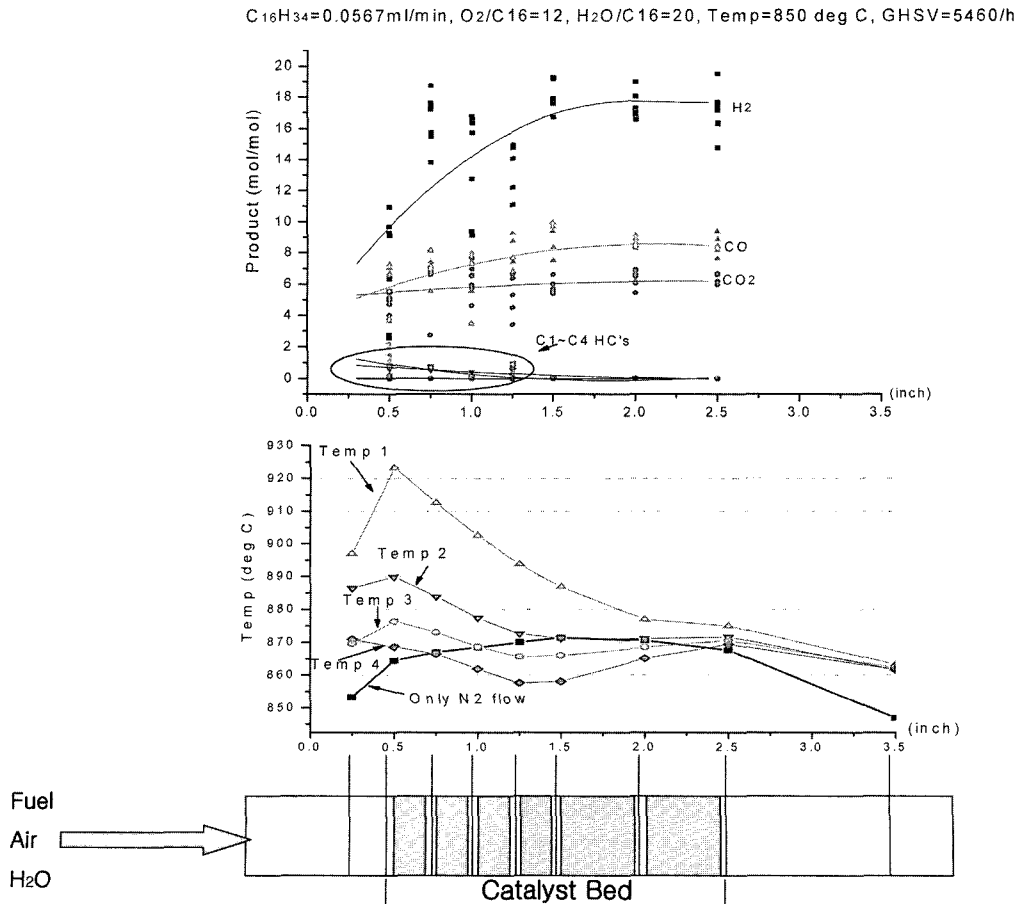


Fig. 5. 촉매 층의 길이에 따른 농도 (상)와 온도 (하) 특성

정에서 얻었던 최대 수소조성과 비슷한 수치임을 알 수 있다. 결국 NECS-1 촉매는 상기 실험조건에서 GHSV를 2배 늘여도 생성물의 조성의 변화는 없을 것이라는 것을 알려 준다.

촉매층 내의 반응특성과 무관하게 촉매 층에 닿기 이전에 반응기의 높은 온도로 인하여 연료는 thermal cracking된 상태에서 촉매층에 닿게 된다. 이로 인해 촉매 층 시작부에서는 낮은 Carbon 수의 Hydrocarbon이 수% 검출되며, 촉매 층 중간에 이르게 되면 모두 소멸되게 된다. 이러한 thermal cracking 현상이 실제 반응 층에 어떤 영향을 줄지에 대해서는 좀 더 심도 있는 연구가 필요할 것으로 판단된다. 예를 들어 반응 층 이전에 발생한 원치 않는 반응이 최종생성물에 영향을 줄 수 있기 때문이다. 이와 함께 촉매 반응 전에 고려되어야 할 중요한 사항은 연료의 delivery 문제이다. 이것은 Fig. 5의 하-그래프와 같이 반응 층 내의 심한 온도변화특성을 보이게 하고 이로 인해 생성물의 조성이 심한 편차를 보이게 된다. 향후 효율적 디젤개질을 위하여 반드시 해결되어야 할 문제이다.

4. 결 론

본 연구에서는 디젤개질에 있어 NECS-1 촉매가 다른 촉매에 비해 우수한 성능을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이와 함께 디젤개질을 위한 O_2/C_{16} 과 H_2O/C_{16} 의 값을 각각 12, 20을

사용하고 ATR 운전 온도는 800~850°C를 사용한 경우 우수한 개질특성을 보였다. O_2 의 양은 연료의 전환율을 높이기 위하여 ATR반응이 약간 발열반응이 되는 범위에서 결정하는 것이 좋았다. 반응기 내의 길이에 따른 온도와 농도의 경향은 효과적인 디젤연료개질을 위하여 연료의 delivery문제와 촉매 층 상·하단의 효과적인 열 교환 문제를 해결해야함을 알려 주었다.

참 고 문 헌

1. Michael Krumpelt, Rolf Wilkenhoener, David J. Carter, Joong-Myeon Bae, John P. Kopasz, Theodore Krause, and Shabbir Ahmed, "Catalytic Autothermal Reforming," 2000 Annual Progress Report, U.S. Department of Energy, 65-70.
2. Michael Krumpelt, Theodore Krause, J. David Carter, Jennifer Mawdsley, Joong-Myeon Bae, Shabbir Ahmed, and Cecile Rossignol, "Catalytic autothermal Reforming." 2001 Annual Progress Report, U.S. Department of Energy, 90-95.
3. S. Ahmed and M. Krumpelt, "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, 191 (2001).
4. C. Pereira, J-M. Bae, S. Ahmed, and M. Krumpelt, "Liquid fuel reformer development : Autothermal reforming of diesel fuel," Argonne National Laboratory Chemical Technology Division Argonne, IL 60439, USA.