

A Personal Reformer(PR) for your Fuel cell system 연료전지를 위한 개인용 개질기

김 현 영

와가텍(주), 서울시 강남구 대치동 889-5 상계리제센터 2004호,
khy@wagatec.com

ABSTRACT

The present paper relates to an apparatus in which all carbonaceous material such as coal, oil, plastics and any substance having carbon atoms as part of its constituents are reformed(gasified) into syngas at temperature above 1,200°C(KR patent No.0391121, and PCT/KR2001/01717 and PCT/KR2004/001020). It comprises a single-stage reforming reactor without catalyst and a syngas burner as shown in Fig.2. syngas is combusted with O₂ gas in the syngas burner to produce H₂O and CO₂ gas with exothermic heat. Reaction products are introduced into the reforming reactor, reaction heat from syngas burner elevate the temperature of reactor above 1,200°C, and reaction products reduce carbonaceous material down to CO and H₂ gases. Reactants and heat necessary for the reaction are provided through the syngas burner only. Neither O₂ gas nor steam are injected into the reforming reactor. Reformer is made of ceramic inner lining and sst outer casing. Multiple syngas burners may be connected to the reforming reactor in order to increase the syngas output, and a portion of the product syngas is recycled into syngas burner.

The present reformer as shown in Fig.2 is suitable to gasify carbonaceous wastes without secondary pollutants formed from oxidation. Further, it can be miniaturized to accompany a fuel cell system as shown in Fig.3 The output syngas may be used to drive a fuel cell and a portion of electrical power generated in a fuel cell is used to heat a compact reformer up to 1,200°C so that gas/liquid fossil fuel can efficiently reformed into syngas. The fuel cell serves as syngas burner in Fig.2. The reformation reaction is sustained through recycling a portion of product syngas into a fuel cell and using a portion of electric power generated to heat the reformer for continuous operation. Such reforming reactor may be miniaturized into a size of PC, then you have a Personal Reformer(PR).

수소는 필요한 양만큼, 필요한 시기에, 필요한 장소에서 생산되는 것이 가장

안전하고 효율적인 인프라(Infrastructure)라고 믿는다. Reformer(연료개질기)는 석탄이나 화석연료를 수분(steam)과 고온에서 환원반응하여 합성가스(syngas: H_2O , CO)를 만들어내는 장치다. 종래의 방식에서는 석탄이나 화석연료와 함께 O_2 가스를 불어넣어 일부를 소각하여 발생하는 열을 이용하여로의 온도를 올리고, 환원반응에 필요한 반응열을 제공하였다(화학반응식 1~6을 참조한다). 실은 오랜 세월의 연구에도 불구하고 만족스러운 수소제조 방법이 못 되었다. 그 이유는 개질로의 온도가 고온이어야 하고 흡열반응이므로 열공급이 잘 이루어져야 하기 때문이다. 종래의 개질로에서는 이 열역학적 조건을 충족시키지 못했다. 최근에 합성가스 버너에서 생성되는 고온의 H_2O 와 CO_2 를 개질로 안으로 불어넣고, 많은 화석연료 및 폐유기물을 개질하는 방법을 발표하였다(김현영, 대한민국특허 제0391121호-2003. 6. 30, Int'l. J. of Hydrogen Energy, Vol. 28/11, pp.1179~1186).

도1은 IJHE에 발표한 결과다. 합성가스는 $1200^{\circ}C$ 이하에서 전혀 생성되지 않는다. $1200^{\circ}C$ 에서 비로소 효율적으로 개질반응이 시작된다. 여러 가지 유기물질을 사용하였으나 그와 동일한 결과를 얻었다. 종래의 방식, 즉 화석연료를 소각해서 $1200^{\circ}C$ 를 얻기는 쉽지 않다. 개질기 온도가 $1200^{\circ}C$ 이하이기 때문에 반응속도가 느리다는 결론이다. 합성가스 버너에서 생성되는 H_2O 와 CO_2 의 온도는 ~ $2000^{\circ}C$ 에 가깝다. 개질로가 쉽게 $1200^{\circ}C$ 를 넘어 올라갈 수 있기 때문에 도1과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

도2는 합성가스 버너를 부착한 개질기의 도면이다. 이 개질기의 장점은;

1) O_2 가스가 개질기 안으로 일절 주입되지 않음으로 폐유기물 처리에 적절하다. 특히나 산화에 의한 이차오염이 심각한 문제가 되는 폐기물은 이 개질기에 의해서 가스화(합성 가스화)되어 재자원화 된다.

2) 환원 개질기에서는 모든 화석연료가 CO 와 H_2 로 환원된다. 그 중간 생성물이 있을 수 없기 때문에 CO 와 H_2 가스 외에는 다른 생성물이 없다. 고온 열분해 같은 방법에서는 여러 가지의 분해 분자들이 생성되어 생성물의 상업가치가 별로 없다.

3) 화석연료 산화에 의한 재래식 방법보다는 소형화 할 수 있다. 도2의 개질기는 높이 1m에 지나지 않는다. 도2의 1/4 크기로 엔지니어링 될 수 있을 것으로 본다. 도2의 크기에서 분당 $5m^3$ 정도의 합성가스가 쉽게 생성된다.

최근에 도시가스(메탄가스)를 연료로 사용한 개질기가 제작되고 있다. 촉매를 사용하여 개질 반응온도($700^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$)에서 운영된다고 보고되었다(한국수소학회 2004 춘계학술지 pp.21~27). 촉매를 사용하여야 된다는 문제와 도시가스 역시 수입에 의존하는 화석연료이고 언젠가는 고갈될 것이니 좀더 다양한 화석연료 및 폐유기물(플라스틱, 비닐, 폐유, 폐타이어 등)을 재활용 할 수 있는 재생

에너지 쪽의 개발이 더욱 매력이 있다. 더구나 촉매가 필요 없으니 개질기 제조 가격도 낮을 것이고 운영비도 덜 들 것이다.

4) Fuel cell과 연결된 reformer가 도3이다. syngas 또는 H₂ gas가 분리되어 fuel cell을 가동하여 전력을 생산한다고 보면, fuel cell이 도2에서 합성가스 버너와 같은 역할을 하고 있다. syngas 또는 수소가스가 생산하는 전력 일부를 이용하여 개질기 온도를 1200°C 이상으로 올리면 fuel cell에서 방출하는 H₂O와 CO₂를 개질기에 주입하여 합성 가스를 계속 생산할 수 있다는 것이다. 이 모델이면 차량용으로 쓸 수 있는 소형 reformer가 될 수 있다고 본다. 그래서 Personal Reformer(PR)라는 이름을 붙였다.

$\Delta H(25^\circ\text{C})\text{KJ/mol}$

(1) $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$	-393.51
(2) $(-\text{CH}_2)_n + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	*-802.61
(3) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	131.28
(4) $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	172.45
(5) $(-\text{CH}_2)_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	*205.80
(6) $(-\text{CH}_2)_n + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2$	*246.97
(7) $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-241.81
(8) $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-282.98
(9) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	-41.17

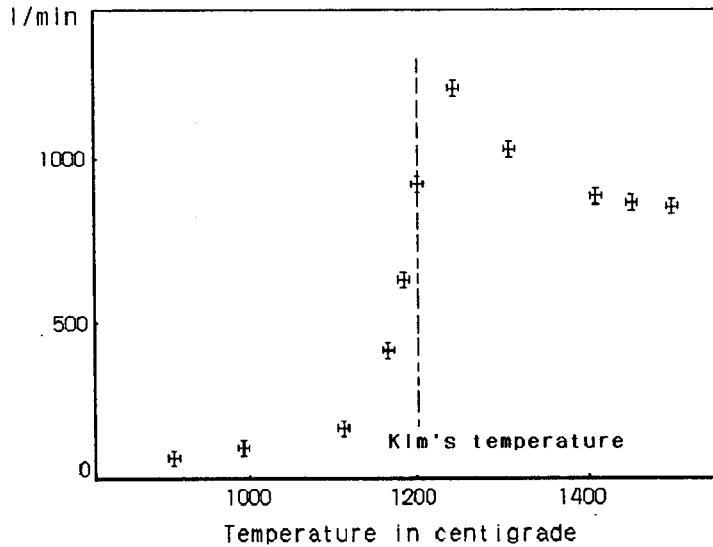
('*' = in the case of CH₄)

5) 1200°C에서 무슨 일이 일어나기에 그렇게 큰 변화가 생기는가? 화학방정식에서 보면, 연소반응에서 내뿜는 열 정도의 열량을 흡수하여 환원반응(3)~(6)이 일어난다. 이 정도의 열량을 환원반응에 전달하려면 Reactants H₂O와 CO₂분자가 이 열량을 지닐 수 밖에 없다. 그리고 반응이 일어나기 전까지 주변에 열을 상실하지 않아야 한다. 이러한 열역학적 조건을 구성하게끔 설계된 것이 도2의 고온개질기 이다. 합성가스 버너에서 생성되는 초고온의 H₂O와 CO₂는 개질반응 (3)~(6)에 필요한 열을 분자 내부 (internal energy state)에 축적하고 있다. 개질로 내로 이동하여 하부에서 올라오는 유기물질(-CH₂-)과 반응하였을 때 필요한 열량을 전달할 수 있다. 도3에서도 전기 히터가 설치된 부분만 >1200°C로 가열되면 촉매 없이 신속하게 개질반응이 일어날 것이고 병 내부의 온도는 1200°C 보다 낮을 수 있다. 병은 주로 폭발적으로 진행되는 개질반응의 압력을 완충하는 역할을 한다.

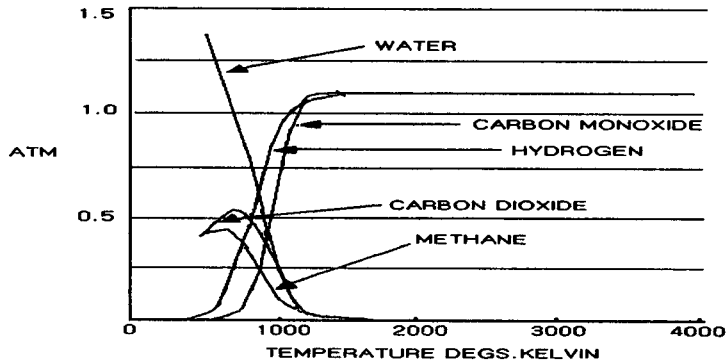
6) 원자력 에너지(고온의 수증기)를 사용하여 전력생산을 하여 물을 전기분해한다고 하는데, 전력을 생산하고 전기분해하는 과정을 생략하고 고온의 수증기로서 화석연료를 직접 개질하는 방법도 고려해 볼 만하다. 석탄은 아직 얼마든지

있고 개질할 수 있는 유기물도 많은데, 사실은 2003년에 내가 이 논문을 2nd i-CIPEC, (2002.09.05 eju, S. Korea)에서 발표하였을 때, 석탄 개질에 오랜 연구 업적을 가지고 있는 Scotland의 Sheffield 대학에서 온 분(Michael)이 있었는데, 그분이 Ultra-hot steam (~2000°C)을 전기로에서 만들어서 석탄을 효율적으로 개질했다고 발표하였다. 그런데 steam을 heat하는 전력가격 때문에 상업성이 없을 것이라고 말하는데, 일본은 전력이 남아서 문제라며, 일본에서는 경쟁력이 있다고 하였다. 실은 Ultra-hot steam(~2000°C)도 필요 없고 >1200°C면 되는 것이다. 아직도 메탄 개질기의 촉매 연구를 하고 있는 곳이 더러 있는 것으로 알고 있다. 촉매를 쓰면 제조 원가도 올라가고 유지비도 많이 든다는 것을 상기해야 할 때이다.

7) 합성가스를 단순한 에너지로 활용하였을 때, 그리고 폐 고체 합성수지물을 가스화 한다고 하였을 때 대체에너지 효과를 표1에 표시하였다. 합성가스생산량 (m³)과 열량을 BC유 Barrel 단위로 표시하였다.



도1. Total gas output measured with a gas flowrate meter
(Int'l. J. of Hydrogen Energy, Vol. 28/11, pp.1179~1186)



Equilibrium partial pressures of component gases in the reactor

폐기물종류별		발생량(ton/year)	비고*
1. 생활폐기물 1,903,284	폐기물, 피혁류	461,412	10.6
	페플라스틱류	969,228	22.3
	재활용플라스틱류	472,644	10.8
2. 각종사업장 배출시설 폐기물 9,047,284	폐합성섬유류	224,820	5.2
	폐합성수지류	1,298,556	29.9
	폐합성고무류	118,512	2.7
	폐피혁류	39,996	9.2
	폐식용유류	14,400	0.33
	동식물폐잔재	771,696	17.7
	기 타	207,684	4.8
3. 건설폐기물 648,108	폐합성수지류	648,108	14.9
총 합 계		11,598,876	128.43

표1. 가스화 가능 폐기물의 연간 총 발생량

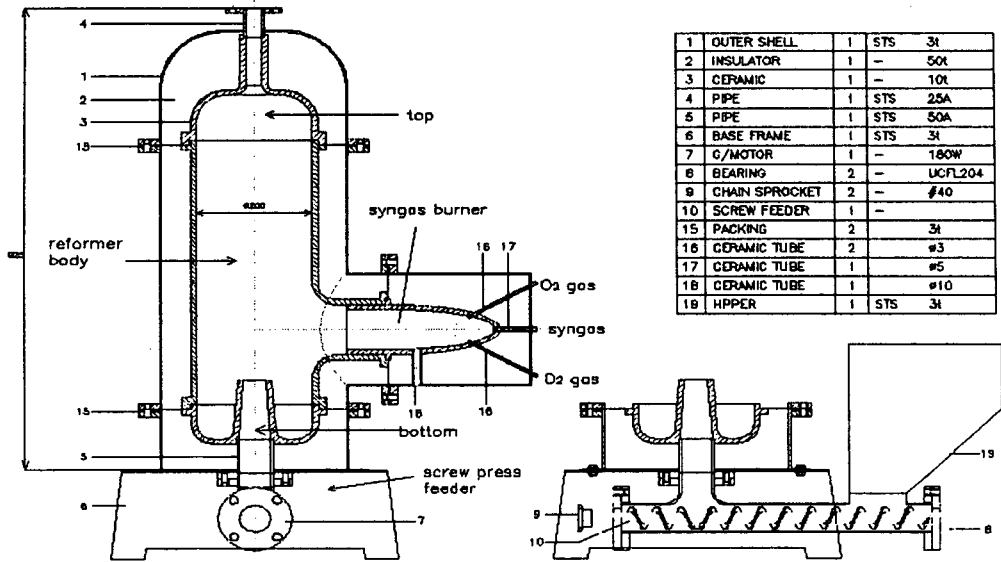
(환경부 발행 2003년도 통계자료)

* 열량에 해당하는 BC oil in $\times 10^6$ barrel.

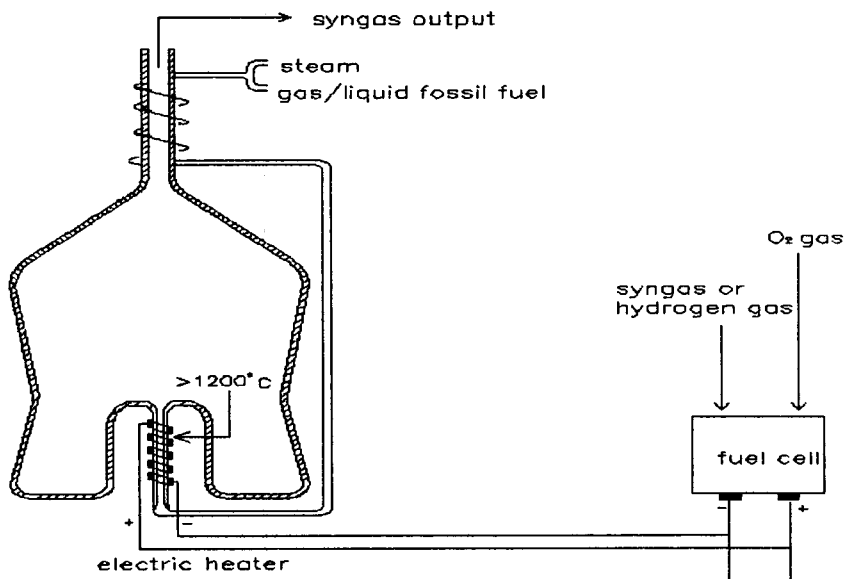
1ton의 폐합성수지(-CH₂-)는 5,000m³(syngas, O₂, H₂ gas)생성하고
사용가능한 가스량은 3,000m³=2,010kg syngas

$$q(\text{heat content}) = 2,010\text{kg} \cdot 18,000\text{kcal/kg} = 36 \times 10^6 \text{kcal}$$

$$= 18 \text{ drums} = 23 \text{ barrels of BC oil}$$



도2. A HIGH TEMPERATURE REFORMER



도3. 연료전지로 가열된 개질기 / Personal Reformer