

연료전지용 열분해 개질기의 이론해석 및 설계연구

강일환* · 김형만** · 최갑승* · 왕학민**

Theoretical Analysis and Study of Design of Autothermal Reformer for Use in Fuel Cell

Il-Hwan Kang, Hyung-Man Kim, Kap-Seung Choi and Hak-Min Wang

ABSTRACT

As fuel cells approach commercialization, hydrogen production becomes a critical step in the overall energy conversion pathway. Reforming is a process that produces a hydrogen-rich gas from hydrocarbon fuels. Hydrogen production via autothermal reforming (ATR) is particularly attractive for applications that demand a quick start-up and response time in a compact size. However, further research is required to optimize the performance of autothermal reformers and accurate models of reactor performance must be developed and validated. The design includes the requirement of accommodating a wide range of experimental set ups. Factors considered in the design of the reformer are capability to use multiple fuels, ability to vary stoichiometry, precise temperature and pressure control, implementation of enhancement methods, capability to implement variable catalyst positions and catalyst arrangement, ability to monitor and change reactant mixing, and proper implementation of data acquisition. A model of the system was first developed in order to calculate flowrates, heating, space velocity, and other important parameters needed to select the hardware that comprises the reformer. Predicted performance will be compared to actual data once the reformer construction is completed. This comparison will quantify the accuracy of the model and should point to areas where further model development is required. The end result will be a research tool that allows engineers to optimize hydrogen production via autothermal reformation.

Key Words : Fuel Cell(연료전지), Autothermal Reforming (열분해 개질), Reactor Performance(반응기 성능), Hydrocarbon Fuels(탄화수소 연료), Hydrogen Production(수소 생산)

기 호 설 명

<i>ATR</i> : Autothermal reforming	<i>POX</i> : Partial oxidation reforming
<i>GHSV</i> : Gas hourly space velocity	<i>S/C</i> : Steam to carbon molar ratio
<i>m</i> : number of hydrogen atoms in a fuel molecule	<i>SR</i> : Steam reforming
<i>n</i> : number of carbon atoms in a fuel molecule	<i>V</i> : Voltage
<i>p</i> : number of oxygen atoms in a fuel molecule	<i>V</i> : Watts
<i>PEM</i> : Polymer electrolyte membrane	<i>x</i> : oxygen to fuel molar ratio
	<i>x₀</i> : oxygen to fuel molar ratio
	<i>H</i> : Change in enthalpy
	<i>H_r</i> : Heat of reaction

* 인제대학교 대학원 기계공학과

† Tel : 055-320-3666

E-Mail : october2nd@korea.com

** 인제대학교 기계자동차공학부

1. 서 론

현재의 수송수단은 효율에 제한이 있고 오염물질 배출이 많은 내연기관에 의존하고 있다. 더욱 효율을 높이고 오염물질 배출을 줄이기 위해서 전기화학적으로 작동되는 연료전지의 미래에 많은 관심을 가져 왔다. 최근 개발중인 많은 연료전지 중에서 고분자전해질 연료전지(이하, PEMFC)가 수송수단에 가장 적용하기 좋은 형식이다. PEMFC는 낮은 온도에서 작동하고 매우 높은 전력밀도를 갖고 있기 때문에 자동차 적용에 있어서 매우 매력적인 방식이다. PEMFC는 효율적이고 신뢰성 있게 작동하기 위해서는 연료로서 고순도의 수소를 필요로 한다.

비록 수소가 지구상에서 가장 풍부한 원소이지만 천연가스 등에 포함된 소량을 제외하고는 수소의 자연적인 공급원이 거의 없다. 따라서 수소는 탄화수소 연료의 개질, 물의 전기분해 및 열분해, 바이오매스의 열처리 등의 다양한 방법으로 생산해야만 한다.

연료전지 자동차는 수소를 연료전지에 공급하는 복잡한 문제를 가지고 있다. 수소는 액체, 압축가스 또는 수소를 포함하는 화학적 시스템 등의 다양한 형태로 차량내부에 저장할 수 있지만 많은 문제점을 가지고 있다[1]. 수소를 저장함에 있어서 두 가지 문제점은 기반시설의 부족과 수소의 낮은 단위체적당 에너지밀도이다. 현재 대부분의 주유소와 송유관은 가솔린 및 디젤 등과 같은 연료에 바탕을 두고 있다. 따라서 수소기반 시설을 만들기 위해서는 현재의 연료공급시설의 값비싼 전환비용을 필요로 한다. 이것은 내장 또는 고정 개질장치를 갖는 수소의 분산제조를 포함하여 해결해야 할 난점은 에너지를 저장하는 문제이다. 수소가 기존 연료에 비해 단위질량당 에너지밀도는 높지만 단위체적당 에너지밀도는 매우 낮기 때문이다.

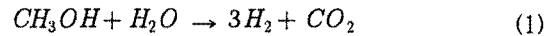
수소는 소비량에 맞고 필요로 할 때 생산되어야 한다[1]. 차량 외부 또는 내부에서의 탄화수소 연료 개질은 연료전지용 수소의 요구조건을 만족시킬 수 있을 것이다. 최근 탄화수소 연료를 수소로 개질하기 위한 방법으로 증기 개질(SR), 부분산화 개질(POX), 열분해 개질(ATR)의 세 가지 주요한 방법이 있으며, 각각의 방법에 대해 논의하고자 한다.

2. 이론적 해석

2.1 증기 개질

증기 개질은 대규모 장치에서 천연가스로부터 수소를 생산하기 위하여 가장 보편적으로 사용되

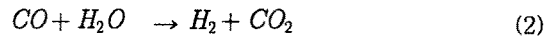
는 방법이다. 증기 개질의 흡열반응에서는 탄화수소 연료가 증기와 혼합되고 촉매에서 화학적 반응이 일어나서 수소와 이산화탄소를 생산하는데 외부 열이 사용된다. 식(1)은 메탄올이 증기 개질 화학반응을 일으키려면 49 kJ/kmol의 열을 필요로 한다는 것을 나타낸다.



$$\Delta H = 49 \text{ kJ/mol}$$

증기 개질의 흡열 성질로 인하여 증기 개질기는 시동과 종료 시간이 많이 필요로 하기 때문에 자동차나 소규모의 급유시설에 적용하기에는 적합하지 않다. 실제 적용에 있어서 반응물질에 포함된 일산화탄소, 개질되지 않은 연료와 다른 불순물과 같은 개질반응의 여러 생성물들이 있다.

식 (2)에서 보는 바와 같이 일산화탄소는 수증기 변환반응을 통해 더 많은 증기와 반응하여 이산화탄소와 수소를 생산한다.

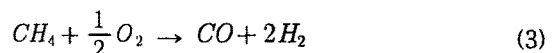


$$\Delta H = -41 \text{ kJ/mol}$$

수증기 변환반응은 발열반응이기 때문에 높은 온도의 반응물질 쪽으로 반응이 일어날 것이다. 실제로 변환반응은 과열을 방지하기 위해 냉각을 하면서 다단계로 실행된다.

2.2 부분 산화 개질

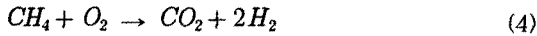
부분산화는 일반적으로 양질의 탄화수소 또는 순수한 산소를 사용할 수 있을 때 증기 개질의 대안 방법이다[2]. 이 방법은 증기 개질에 비하여 효율이 다소 떨어지지만 동적 반응이 빠르고 소형화시킬 수 있다. 그러나 이 방법은 물이 부족할 경우 코크스가 쉽게 형성되고 따라서 고온에서 작동해야 한다. 부분산화는 촉매의 유무에 상관없이 사용할 수 있는데 촉매를 사용할 때 반응 온도를 낮출 수 있다. 메탄의 부분산화는 식 (3)과 같은 반응식으로 표현할 수 있다.



$$\Delta H = -36 \text{ kJ/mol}$$

만약 연료 대비 산소의 비율이 증가하면 반응

시 발열량이 더 증가한다.



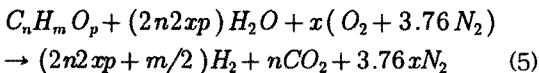
$$\Delta H = -319 \text{ kJ/mol}$$

식(4)는 반응하는 산소의 양이 증가함으로써 부분산화 개질로부터 생산되는 열량이 -36 kJ/mol 에서 -319 kJ/mol 로 급격하게 증가되는 것을 보여준다. 즉 공기의 유량이 증가하면 연소되는 연료가 증가하는 것이다. 따라서 공기 또는 산소의 유량을 증가시킴으로써 개질기의 시동시간을 줄이는 것이 가능하다.

2.3 열분해 개질

열분해 개질은 본질적으로 증기 개질과 부분산화의 조합이다. 이것은 두 가지 개질 반응을 가까운 열 접촉을 시키거나 또는 단일 촉매 반응기에서 발생시킴으로써 일어난다. 후자가 열전달에 있어서 가장 효율적인 방법이다. 열분해 개질은 증기 개질과 부분산화의 장점인 높은 효율과 충분한 동적 반응을 모두 만족시킨다. 이상적으로는 발열 부분산화 반응으로부터 발생하는 열은 신속한 시동과 작동 중의 흡열 증기개질 반응에 필요한 열을 공급하는데 사용된다. 반응기가 작동온도가 되면 연료, 증기와 공기는 모두 반응기로 공급된다. 반응물은 자연발화를 하고 수소와 이산화탄소의 이상적인 생성물을 발생한다.

당량비는 열분해 개질에 있어서 매우 중요한 요소이다. 가장 중요한 두 가지 변수는 산소와 연료 비율(x) 증기와 탄소의 비율(S/C)이다. 반응물이 완전 반응한다고 가정하면 탄화수소의 열분해 개질 반응의 일반적인 형태는 식(5)와 같다.



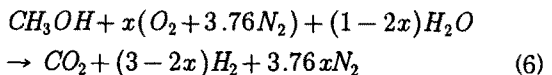
여기에서 x 는 산소와 연료의 비율을 나타내고 반응열은 x 와 S/C에 따라 달라진다. $(2n-2x-p)$ 는 반응에 필요한 최소한의 물의 양이고, 실제 적용에 있어서 S/C비율은 코크스의 형성을 막기 위하여 훨씬 높게 한다.

이상적으로 열분해 개질은 열에너지를 방출 또는 소비하지 않는 열 중립점에서 작동한다. 같은 시간동안 작동시켰을 때 열분해 개질은 부분산화보다 효율 및 수소농도가 높고 증기 개질보다 동적반응이 좋다. 개질 반응에서 증기의 첨가에 의해 열집중이 감소하기 때문에 연료의 산화에 의한 잠재적 온도의 증가를 낮추어 촉매를 소결하는 가능성을 감소시킨다. 열분해 개질은 다양한

연료를 개질할 수 있는 소형반응기를 요구하는 곳에 적용할 수 있다[3]. 이러한 특징은 자동차에 장착하거나 직접 수소연료전지차량을 위한 현장 수소발생에 알맞다. 열분해 개질은 높은 효율과 빠른 응답속도를 제공할 수 있으므로 연료전지 자동차용 수소를 발생하기 위해 고려될 수 있다.

3. 열분해 개질기의 모델링

열분해 개질 반응기의 초기모델은 반응물 유량, 공간속도 및 가열 조건을 결정하기 위하여 만들어졌다. 설계를 위해 모델을 탄화수소 연료는 메탄올로 가정하여 단순화 시켰고, 이는 기본적인 개질 과정을 이해하는데 도움을 줄 수 있다. 또한 열분해 개질은 일반적인 차량에 가솔린과 에탄올의 혼합물을 이용할 수 있는 것과 흡사하게 탄화수소연료 혼합물의 개질도 가능하다. 메탄올은 수소를 생산하기에 매우 좋은 연료이다. 메탄올은 비교적 낮은 온도($250-400^\circ\text{C}$)에서 개질될 수 있고, 재생되거나 석탄에서 추출할 수 있으며 액체형태로 저장할 수 있다. 메탄올의 열분해 개질은 식(6)과 같이 이상적인 반응으로 나타낼 수 있다.



S/C는 반응에 필요한 물의 최소량으로 가정하였고 그에 따라 산소와 연료의 비율을 함수로 나타내면 $(1-2x)$ 가 된다. 일반적인 실험에 적용되는 S/C는 위의 식보다 훨씬 크다.

반응열은 발열반응 또는 흡열반응인지를 나타내며 생성물과 반응물의 생성열의 차로 정의된다 ($\Delta H_r = \Delta H_{\text{products}} - \Delta H_{\text{reactants}}$). 식(6)에서 산소, 질소, 수소의 반응물과 생성물의 생성열이 모두 0이므로 메탄올 열분해 개질의 반응열은 식(7)과 같이 간단히 할 수 있다.

$$\Delta H_r = H_{f,CO_2} - (1-2x)H_{f,H_2O(l)} - H_{f,fuel(l)} \quad (7)$$

공기와 연료의 비율(x)의 함수로 반응열을 계산함으로써 엔탈피 차를 0으로 만들어주는 최적의 공기와 연료의 비율(x_0)을 구할 수 있다. 산화제의 변환은 100%로 가정하여 메탄올의 반응열을 $x = 0$ (SR)에서 $x = 1.5$ (완전연소)까지 x 의 함수로 나타내면 Fig. 1과 같다. 반응의 당량비는 $x > 0.5$ 까지 산소와 연료의 비율 = x 이고, S/C = $1-2x$ 이다. 이 지점에서는 물은 반응에서 더 이상 소비되지 않지만 연소생성물은 발생시킨다. $x_0 = 0.230$ 에서 열중립점($\Delta H_r = 0$)을 정확히 찾아낼

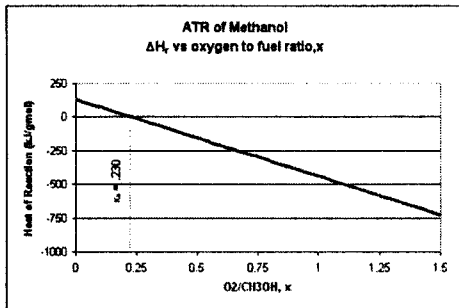


Fig. 1 Heat of reaction of ATR of methanol vs. oxygen to fuel ratio

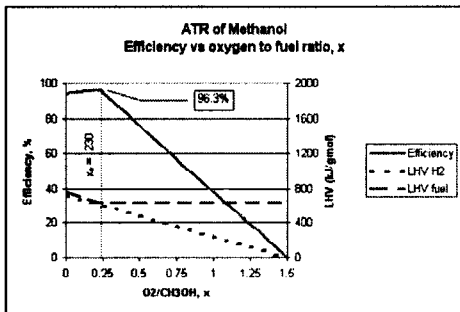


Fig. 2 Efficiency of ATR of methanol vs. oxygen fuel ratio

수 있다.

개질 과정의 효율은 발생하는 수소의 저위발열량을 소비되는 연료의 저위발열량으로 나눈 값으로 정의된다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 이 결과는 메탄올의 열분해 개질의 최고 효율 96.3%는 열중립점에서 일어난다.

이것은 다른 탄화수소연료 열분해 개질의 이론상 효율중 가장 높은 것이다[4]. 그러므로 효율을 우선적으로 생각한다면 열중립점에 가능한 한 가까운 상태로 작동하는 것이 바람직하다. 중요한 것은 열중립점($x < x_0$) 이하에서의 반응은 흡열 반응이기 때문에 열의 공급이 필요하다는 것이다. 열의 공급은 차량 내부에서 열을 발생시키는 가장 실제적인 방법인 추가연료를 연소시킴으로써 공급하는 것으로 가정한다. 또한 반응물질을 가열하는데 사용하는 에너지는 이 효율에 포함되지 않는다. 반응에서 여분의 물의 양은 반응물질의 온도를 올리는데 필요한 열량에 중요한 요소로 작용할 것이다. 또한 연료전지에서 발생하는 폐열을 활용하여 낮은 산소와 연료의 비율에서 효율을 효과적으로 높이는 것이 가능하다.

이러한 화학반응식에서는 반응이 이상적으로 일어난다고 가정한다. 연료는 완전히 변환되고 일산화탄소는 모두 수증기와 반응하여 이산화탄소와 수소의 형태로 변환한다. 산화제는 제한된 반응물로 가정하고 따라서 완전히 반응하는데 필요한 최소한의 물의 양으로 가정한다. 또한 식은 실제반응에서 일산화탄소, 메탄, 탄소, 반응되지 않은 연료등 다른 많은 물질들이 생성되지만 생성물의 종류는 제한되어있다고 가정한다. 이러한 식들은 이상적인 반응에 기초를 둔 최대 효율을 위한 화학량론의 이상적인 작동조건을 정하는데 효과적이다. 그러나 그것은 중요한 변수가 되는 반응온도, 불완전한 변환, 부가적인 생성물 등을 고려하지는 않는다.

좀더 상세한 모델은 일산화탄소, 변환되지 않는 메탄올, 탄소 등의 부가적인 생성물을 포함하는 평형식에 기초를 두고 만들어졌다. 이러한 부가적인 생성물질은 실제 반응에 좀더 가까운 시뮬레이션에 고려되어야 하는 것이다. 메탄은 평형식에서 대표적으로 고려되는 물질이고 열분해 개질의 전형적인 부산물이다. 그러나 평형식은 과도하게 높은 메탄의 생성과 비현실적으로 낮은 수소의 생산을 보여준다. 그러므로 평형식은 실험장치에 알맞게 조정될 필요가 있다. 반응물에서 각 화학종의 몰분율은 반응물의 당량비와 작동조건에 기초를 두고 계산되었다. 이러한 평형물 분율 값은 모델의 출력 중 하나로 STANJAN을 이용하여 산출되었으며 S/C, 산소와 연료의 비율, 온도의 입력데이터로 정렬한다. 각각의 입력의 함수와 같은 반응 생성물의 예는 Fig. 3 ~ 6에서 알 수 있다.

평형식은 다른 작동 요인에 대하여 반응하는 경향을 보여준다. 반응물은 당량비, S/C, 산소와 수소의 비율에 크게 의존한다. 대부분의 경우 모든 산소는 평형상태로 반응하고 연료는 거의 100%변환하며 코크스의 형성은 무시할 수 있다. Fig. 3에서 수소의 몰분율만 보면, S/C의 가장 이상적인 값은 0.5 정도이다. 그러나 생성물에서 일산화탄소가 PEMFC를 피독시킨다는 사실을 고려하면, 일산화탄소의 몰분율이 거의 0이 되는 S/C 1.5가 좀더 실제적이다. 또한 높은 S/C는 코크스의 형성을 억제한다[3]. Fig. 4에 나타낸 바와 같이, 생성가스에서 높은 농도의 수소를 얻기 위해서는 산소와 연료의 비율을 최소화 해야 한다. 수소와 산소의 비율이 증가하면, 생성 가스에서의 수소농도는 완전 연소 하에서 0이 될 때까지 감소한다. Fig. 5는 온도가 100°C에서 600°C로 증가함에 따라 수소의 출력은 점차 감소한다는 것을 보여준다. Fig. 6에서 보는 바와 같이, 10MPa이상에서 압력의 변화는 계산된 생성물의 평형 비율에 큰 영향을 주지 않으므로 모델에서

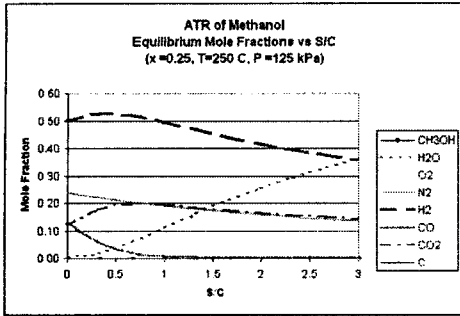


Fig. 3 Mole fractions of products vs. S/C

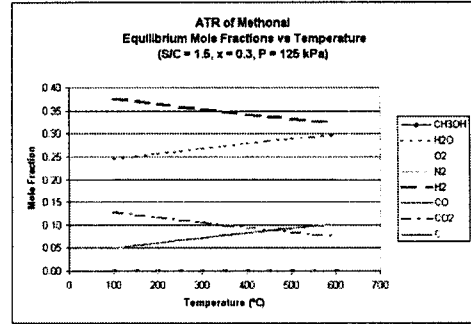


Fig. 5 Mole fraction of products vs. temperature

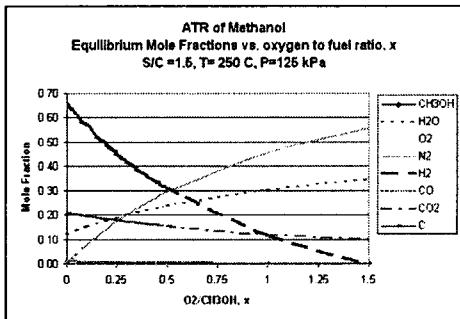


Fig. 4 Mole fractions of products vs. oxygen to fuel ratio

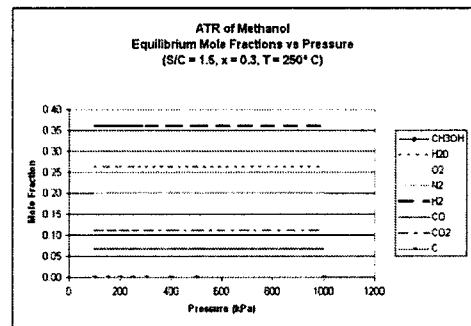


Fig. 6 Mole fractions of products vs. pressure

압력은 일정하다고 가정한다. 이 그래프는 단지 한가지 변수에서 평형의 의존성을 보여줄 뿐이지 다른 요인들이 어떻게 관여하는지는 알 수 없다.

또한 가열조건은 반응물의 유량과 반응열의 입력에 따라 모델의 출력으로 계산된다. 이 정밀한 모델을 사용하여 연료의 반응 및 변환에서 탄소 입자의 형성을 예측할 수 있다. 또한 이 모델은 높은 증기와 탄소의 비율에 의해 발생하는 과잉물의 영향을 보여주고, 생성가스내의 일산화탄소 양과 반응물의 기화 및 예열에 필요로 하는 에너지의 양 모두가 반영된다. 평형모델은 열분해 개질 반응의 실제 생성물이 무엇인지에 대한 좋은 정보를 제공한다. 그러나 실제 반응은 반드시 반응물의 유량과 연료 변환에 의존하는 평형상태가 되지는 않는다. 촉매는 변환속도를 빠르게 하고 반응물질이 촉매 없이 원하지 않는 다른 생성물로 변환되는 것을 가능하게 한다. 촉매의 실제적인 영향은 향후 연구에서 다루어질 것이다. 평형 모델은 반응이 일어나는 일반적인 방향을 제시한다. 보정인자는 촉매장치 내부에서 일어나는 수증기 변환반응을 설명하기 위하여 추가된다. 앞서 설명한 식 (2)와 같이 각각의 요인들은 물과

일산화탄소가 수증기 변환반응을 거쳐 이산화탄소로의 변환 가능성을 설명하는 것이다. 보정인자는 생성물 내에 존재하는 일산화탄소 농도에 기초하여 모델의 출력이 실제 데이터에 잘 맞게 하기 위하여 사용되고 실험으로 결정될 것이다. 모델의 타당성을 검증하기 위하여 모델의 이론적인 성능을 실험결과와 비교하는 것이 필요하다.

평형모델을 위한 입력은 메탄올, 물, 공기의 유량이고, 출력은 S/C, 수소와 산소의 비율, 가열조건, 생성물의 물분율, 단위시간당 가스의 공간속도(GHSV)이다. GHSV는 열분해 개질기의 작동조건을 특징짓는데 필요한 준 무차원 변수이다.

$$GHSV = \frac{\sum \dot{V}_{reactant}}{V_{catalyst}} \quad (8)$$

반응기의 GHSV는 다양한 방법으로 정의할 수 있다. 일반적으로 GHSV는 상온 대기압조건에서 반응물질의 총 체적유량을 전체 촉매 부피로 나눈 것으로 정의되고 GHSV의 단위는 h^{-1} 이다.

4. 결 론

연료전지 에너지 변환시스템에서 매우 중요한 수소생산을 위해 시동성과 효율이 좋은 열분해 개질기에 대해 평형모델을 도입하여 해석하고 최적 설계인자를 도출하였다. 이 모델을 이용하여 열분해 개질기의 구성요소를 선정하기 위해 필요한 유량, 가열, 공간속도를 계산하였다. 향후 열분해 개질기 실험장치를 제작하고 평형모델에서 계산된 성능결과를 실험결과와 비교하여 모델의 정확성을 검증할 것이다. 이를 통하여 모델을 개선함으로써 열분해 개질을 통한 수소 생산을 최적화하는 것을 목표로 삼고자 한다.

참고문헌

- [1] Larminie, J., A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 2003.
- [2] Hoogers, G., *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, 2003.
- [3] Ahmed, S., M. Krumpelt, "Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells," *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 2001, pp.291-301.
- [4] Krumpelt, M. et al, "Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications," *Catalysis Today* 77, 2002, pp.3-16.
- [5] Aasberg-Peterson, K. et al, "Recent Developments in Autothermal Reforming and Pre-Reforming for Synthesis Gas Production in GTL Applications," *Fuel Processing Technology* 83, 2003, pp. 253-261.
- [6] Barge, S., R. Woods, "Fuel-Flexible, Fuel Processors (F3P)-Reforming Infrastructure Fuels for Fuel Cells," *SAE 2001-01-1341*, 2001.
- [7] Davieau, D., "An Analysis of Space Velocity and Aspect Ratio Parameters in Steam-Reforming Hydrogen Production Reactors," *Masters Thesis, University of California, Davis*, 2004.
- [8] Docter, A., A. Lamm, "Gasoline fuel cell systems," *Journal of Power Sources* 84, 1999, pp.194-200.
- [9] Erickson, Paul A., "Enhancing the Steam-Reforming Process with Acoustics: An Investigation for Fuel Cell Vehicle Applications," *Ph.D. Dissertation, University of Florida, Gainesville*, 2002.
- [10] Flynn, T.J. et al, "On-board hydrogen generation for PEM fuel cells in automotive applications," *SAE 1999-01-1320*, 1999.
- [11] Gay-Desharnais, S.E. et al, "Investigation of Hydrogen Carriers for Fuel-Cell Based Transportation," *SAE 2002-01-0097*, 2002.
- [12] Hagh, Bijan F., "Optimization of autothermal reactor for maximum hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy* 28, 2003, pp.1369-1377.
- [13] Lindstrom, B., Lars J. Pettersson, "Development of a methanol fuelled reformer for fuel cell application," *Journal of Power Sources* 118, 2003, pp.71-78.
- [14] Semelsberger, Roy A. et al, "Equilibrium products from autothermal processes for generating hydrogen-rich fuel-cell feeds" *International Journal of Hydrogen Energy, Article in Press*, 2003.
- [15] Simmons, T., "Characteristics of Hydrogen Production Via Iso-octane Autothermal Reforming For Fuel Cell Vehicles," *Ph.D. Dissertation, University of Florida, Gainesville*, 2003.