

고체산화물 연료전지용 연료·물 직접 분무식 촉매 개질기에 관한 실험적 연구

이대근* · 동상근* · 양제복* · 김학주* · 정현*

An Experimental Study on Catalytic Reformer with Direct Spraying of Fuel and Water for SOFC

Dae Keun Lee* · Sang Geun Dong* · Je Bok Yang* · Hak Joo Kim* · Heon Jung*

ABSTRACT

An experimental study on the catalytic reformer adopted in the auxiliary power unit system of solid oxide fuel cell was conducted. A 3-fluid nozzle, by which liquid fuel such as diesel, water and air are sprayed and uniformly mixed, was designed and used in this study. An electrically heated monolith inserted in the reformer was used for the vaporization of fuel and water in the transient state of reformer. The reformer uses the partial oxidizing reaction at the catalyst and the supply of water prevents the flame combustion in the spraying zone and lessens the deactivation of catalyst. The result showed that the reforming of liquid fuel can be started by the electrically heated monolith and the 3-fluid nozzle can give the uniform mixing of fuel, water and air. It was also found that the reformer fueled by n-hexadecane can make the reformat, at best, containing H_2 at 15.5% and CO at 11.5% that are used as fuel in the solid oxide fuel cell.

Key Words : Catalytic reformer, Partial oxidation, Direct spraying, Solid oxide fuel cell

기 호 설 명

APU Auxiliary Power Unit	POx Partial Oxidation
C/O Ratio of carbon to oxygen	SOFC Solid Oxide Fuel Cell
CPOx Catalytic partial oxidation	Steam/C Ratio of steam to carbon
DP Design Point	TOx Total oxidation
EHM Electrically Heated Monolith	WGSR Water-gas shift reaction

1. 서 론

화석 에너지의 고갈과 지구 온난화에 대처하기 위한 새로운 에너지 운반자(energy carrier)로서 수소의 역할에 대해 많은 관심이 집중되고 있다. 지구상에서 9번째로 풍부하게 존재하는 물질인 수소는 그 분자 크기가 매우 작고 확산 계수가

매우 커서 자연적인 상태에서는 매우 낮은 농도로만 존재한다. 따라서 수소는 다른 에너지를 소비 혹은 전환하여 얻어지게 되는데, 이러한 수소의 생산을 위하여 다양한 방법이 시도되고 있다. 대표적으로 태양광 또는 풍력 등의 신재생 에너지를 이용하는 방법과 원자력을 이용하는 방법, 그리고 화석연료를 전환하여 수소를 생산하는 방법 등이 있다[1]. 이 중에서 화석연료에 포함된 탄화수소를 분해 혹은 개질(reforming)하여 수소를 생산하는 세 번째 방법은 수소 경제 사회

* 한국에너지기술연구원

† 연락처, dklee@kier.re.kr

로 진입하는 과도기적 단계에서 가장 현실적인 대안으로서 많은 연구가 진행되고 있다. 여기에는 크게 부분산화 개질(partial oxidation reforming), 수증기 개질(steam reforming), 자열 개질(auto-thermal reforming)의 큰 기술적 분류가 존재한다[2].

본 연구는 액상의 연료, 특히 디젤유를 부분산화(POx) 시킴으로써 수소를 포함하는 개질가스(reformed gas, reformat)를 생산하는 개질기(reformer)에 관한 것이다. 그 적용 대상은 소형의 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC) 시스템으로서, 구체적으로는 대형 트럭을 비롯한 많은 전력을 소모하는 냉동차량 등에서 엔진의 작동 여부와 관계없이 전력을 공급할 수 있는 보조전원장치(auxiliary power unit, APU)를 주 대상으로 한다. 따라서 연료로서 디젤유를 채택하였으며, 여타의 개질법에 비해 소형화가 가능한 POx 개질기를 연구 대상으로 하였다.

자동차 APU 용 고체산화물 연료전지 시스템에 있어서 가장 선도적인 곳은 Delphi이다[3]. 2000년도에 1세대로부터 2005년에 3세대에 이르기까지 연료전지 스택과 개질기를 비롯한 BOP(balance of plant) 일체를 개발하고 있으며 꾸준히 소형화와 성능 향상 및 짧은 기동시간 등의 목표를 달성해가고 있으나, 아직까지는 연료로서 천연가스나 가솔린을 사용하는 시스템에 머물러 있다. Kruppenacher 등[4]은 연료 인젝터를 포함하는 POx 반응기를 제작하여 다양한 탄화수소 연료를 대상으로 개질 반응을 실험하였으며, 연료의 증발과 공기와의 충분한 혼합이 유지된다면 넓은 범위의 C/O 비에 대해서도 개질 반응이 유지될 수 있음을 보였다. Lawrence 등[5]은 디젤유를 사용하는 SOFC APU 시스템을 개발하였는데, 특히 개질기에 있어서는 촉매를 이용한 부분산화반응(CPOx)이 일어나는 영역 앞에 완전산화반응(total oxidation, TOx)이 일어나는 영역을 두는 독특한 구조를 채택하였다.

이러한 배경 하에서 2장에서는 SOFC의 기본적인 특성과 그에 적합한 개질기의 특성에 대해 간략하게 기술하고, 3장에서는 본 연구에서 개발한 POx 개질기와 실험에 대해 설명하고, 그 결과를 4장에서 기술한다.

2. 이론적 배경

2.1 SOFC의 기본적 특성

SOFC는 산소 이온을 전달하는 이온 전도성 세라믹을 전해질로 사용하는 연료전지로서[2], 단상(single phase)의 유체를 사용하고 전해질의 수분 유지가 필요치 않으므로 여타의 연료전지에 비해 개념적으로 간단하면서도 높은 작동온도로

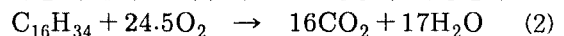
인하여 높은 효율을 보인다. 탄화수소 연료를 개질하여 얻어진 개질가스에는 수소 이외에 일산화탄소(CO)를 필연적으로 함유하게 되는데, CO는 백금 촉매와의 높은 친화도로 인해 촉매 표면의 반응 자리(site)를 차지하여 수소가 반응하는 것을 막게 된다. 이러한 CO 피독은 고분자연료전지(PEMFC)에 있어서는 심각한 문제가 되어 연료의 전처리 과정을 반드시 필요로 하지만, SOFC의 경우 연료극(anode)에서 다음의 반응 $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ 을 통해 전력 생산을 위한 연료로서 사용된다. 따라서 SOFC에서는 H_2 와 CO가 연료가 되며, 반응 특성상 다량의 CO를 포함할 수 밖에 없는 POx 개질기는 소형의 SOFC 시스템에 적합하다 할 수 있다.

2.2 CPOx 개질기의 특성

POx 반응은 매우 높은 당량비에서 이루어지는 반응으로서, 낮은 발열량으로 인해 자체적으로 유지되기 어렵기 때문에 촉매를 사용하는 것이 보통이다. 본 연구에서는 디젤유의 성분 중에서 자발화성이 가장 좋은 헥사데칸(n-hexadecane)을 연료로서 사용하였는데 이것의 POx 반응은 다음과 같다.

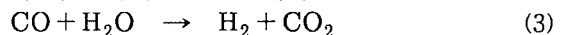


이상적인 경우에 1몰의 헥사데칸에 대해 17몰과 16몰의 H_2 와 CO가 생성되지만, 국부적으로 연소를 위한 이론 당량비 조건이 만족되면 강한 발열을 수반하는 다음의 TOx 반응이 발생한다.



따라서 POx 반응기의 개질가스에는 H_2 와 CO를 비롯한 CO_2 와 H_2O , 그리고 식 (1), (2)로 표현되지 않는 여타의 반응에 의해 생성된 CH_4 를 비롯한 소량의 탄화수소 연료와 미반응 O_2 를 포함한다.

POx 개질기에서는 외부에서 추가적으로 공급된 물 혹은 반응식 (2)에 의해 생성된 H_2O 가 다음의 수성가스전환반응(water-gas shift reaction, WGS)을 통해 CO와 반응하여 수소를 생성하며 이는 약한 발열반응이다.



액상의 연료를 사용하는 CPOx 개질기에서는 연료를 증발시켜서 공기와 혼합하는 과정이 매우 중요한 변수가 된다. 이것이 충분치 못할 경우 식 (2)의 TOx 반응이 증가하고 그에 따라 개질 효율이 저하된다. 뿐만 아니라 CPOx에 미치는 치명적인 문제점은 TOx로 인한 온도 상승이 촉매의 활성을 저하시킬 수 있으며, 충분치 못한 혼합에 의해 생성된 탄소 덩어리는 촉매의 소결

(sintering)이나 활성 저하에 영향을 미친다.

이와 같이 간략하게 살펴본 POx 개질기는 소형의 SOFC 시스템에 부합하는 특징을 가지므로 SOFC APU 시스템의 개질기로 채택하여 연구를 수행하였다. 특히 본 연구에서는 연료와 공기의 충분한 혼합과 촉매의 활성 저하를 막기 위한 물 공급을 일체화시킨 3-유체 노즐을 개발하여 반응기에 적용하고 성능을 시험하였다.

3. 실험 장치, 방법 및 조건

3.1 실험 장치 및 방법

실험에 사용된 POx 개질기와 3-유체 노즐의 개략도는 Fig. 1과 같다. 연료와 물, 공기를 공급하는 3-유체 노즐과 전기적으로 가열되는 EHM (electrically heated monolith), 그리고 POx 촉매로 이루어져 있으며, 노즐에서 분무된 연료는 EHM에서 기화한 후 촉매층에서 개질이 이루어진다. 개질기에 물을 공급하는 첫 번째 이유는 연료의 분무 및 공기와의 혼합영역의 온도를 낮추어서 화염연소가 일어나는 것을 막기 위함이다. 실제로 본 연구의 선행 실험에서 물의 공급이 없을 경우 연료와 공기의 충분한 혼합이 이루어지지 않으면 노즐 하단에 화염 연소가 발생함을 관찰하였으며, 특히나 본 연구에서 연료로 채택한 헥사데칸은 자발화온도(201.7°C)가 증발온도(286.9°C) 보다 낮아서 조건만 갖추어진다면 화염 연소가 발생한 가능성이 농후하다. 물 공급의 또 다른 이유는 식 (3)의 WGS를 유도하여 H_2 수율을 높이기 위함이다. 본 연구에서 개발한 3-유체 노즐은 연료, 물, 공기가 3중관 형태로 이루어져 분무되는 노즐로서 세 가지 유체의 충분한 혼합을 유도할 수 있도록 설계되었다.

EHM은 50 μm 두께의 Fecralloy(GoodFellow사) 판을 물결무늬로 만든 판과 평평한 판을 겹

치게 하여 감아서 사용하였으며, 이때 형성되는 셀의 밀도는 약 300 cpi이다. 원통형의 EHM의 중심과 맨 바깥쪽에 굵은 철심을 은납한 후 개질기 외부로 빼내어서 전원을 공급할 수 있도록 하였다.

촉매는 알루미늄(Aldrich, 150 mesh 분말)에 3 종류의 알칼리 조촉매 전구체를 수용액으로 만들어 혼합한 후 건조한 고형분을 공기 중에서 소성한다. 소성된 고체를 분말화시키고 다시 불밀에 의해 매우 미세한 입자로 분쇄한다. 이 분말을 고농도로 슬러리화한 용액에 적당량의 Pd nitrate를 용해하고, 이 용액에 EHM과 동일한 방법으로 제작한 금속지지체를 여러 번 담갔다 건조하는 과정을 거친 후, 900°C에서 소성에 의해 촉매를 제조하였다. 세라믹 형태의 담층(washcoat)과 금속과의 접착 정도를 향상하기 위해 제조된 금속지지체는 고온에서 미리 표면을 산화시켜서 사용하였다. 제조된 단위 촉매는 직경 5cm, 높이 2cm 크기이며 귀금속이 포함된 담층은 금속지지체 1cm³ 당 0.16g이다. 귀금속의 담지량은 nitrate 전구체의 농도를 변경하여 조절하였다.

유량 조절은 기체용과 액체용 MFC(Brooks사)를 각각 사용하였으며, EHM의 상단과 EHM과 촉매층의 중간, 그리고 촉매 후단에서 온도를 측정하였다. 개질가스의 성분 중에서 CO, CO₂, O₂ 등은 Horiba PG-250을 사용하여 계측하였으며, H₂의 농도는 Horiba TCA-31을 사용하였다.

실험은 먼저 상온의 공기를 공급하면서 EHM에 전원을 공급하여 촉매층의 온도를 상승시킨 후, 촉매층 상단에서 계측된 온도가 300°C에 도달하면 연료와 물을 동시에 공급하였다. 그리고 촉매층의 반응이 시작되어 촉매 후단의 온도가 750°C에 도달하면 EHM의 전원공급을 중단하여, POx 반응열에 의해 연료와 물이 자체적으로 기화되도록 하였다.

3.2 실험 조건

실험은 공기의 유량을 일정하게 유지한 상태에서 연료와 물의 공급량을 변화시켜 가면서 각 위치별 온도와 개질가스 성분의 농도를 측정하였다. 개질기 전체 유량의 대부분을 차지하는 공기의 유량을 일정하게 유지하는 것은 연료의 촉매와의 접촉시간을 조건에 관계없이 거의 일정하게 유지시키는 효과가 있다. 실험은 설계점(design point, DP)을 포함한 일곱 가지 조건에서 수행하였으며 각각을 Fig. 2에 도시하였다. 물과 공기의 유량이 일정한 상태에서 연료의 유량이 바뀌는 것은 탄소와 산소의 비(C/O)의 변화를 의미하며, 연료와 공기의 유량이 일정한 상태에서 물의 유량이 바뀌는 것은 증기 대 탄소의 비(steam/C)가

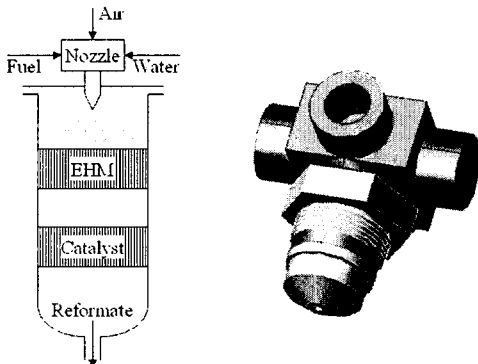


Fig. 1 Schematic figure of reformer and 3-fluid nozzle

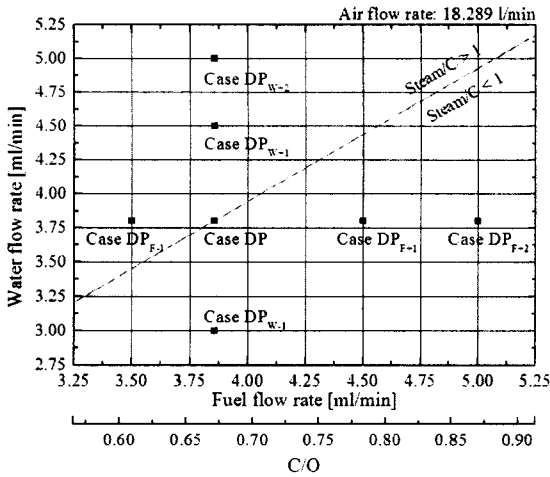


Fig. 2 Experimental conditions

변하는 조건이다. Fig. 2에서 직선은 steam/C=1을 의미하며, 실험 결과는 C/O와 steam/C를 두 파라미터로 하여 살펴보았다.

4. 결과 및 고찰

4.1 온도 측정

개질기의 설계 조건(Case DP)에 대해 각 위치별 시간에 따른 온도변화를 Fig. 3에 도시하였다. EHM에 전력을 공급하는 순간 급격한 온도의 상승이 발생하며, 9분 정도의 시간이 지나면 EHM 후단의 온도가 핵사데칸의 증발온도(286.9℃)를 넘어서 가장 먼저 300℃에 도달하는데 이 때 촉매층 후단의 온도가 250℃ 정도이므로 촉매층의 온도는 그 사이 값을 갖는다. 연료와 물을 공급하기 시작함에 따라 그 증발열로 인하여 EHM의 상단과 개질기 중간의 온도는 떨어지지만 촉매

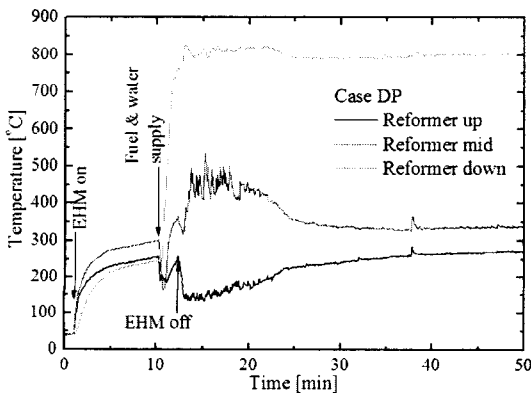


Fig. 3 Temperature profiles at each position

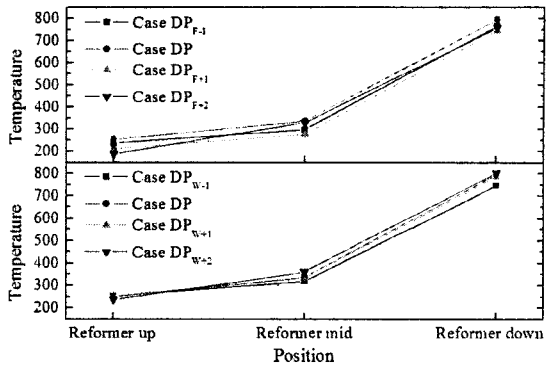


Fig. 4 Steady state temperature at each position

후단의 온도는 급격하게 증가하기 시작하는데 이는 POx 반응이 개시됨을 의미한다. 촉매 후단의 온도가 750℃를 넘어서면 POx 반응의 발열에 의해 촉매 전단의 온도가 300℃ 이상을 유지하므로 EHM의 전원을 차단하였다. 실험 개시 후 약 23분이 경과하면 촉매 후단의 온도가 800℃로 수렴함을 볼 수 있는데 이로부터 개질 반응이 안정화되어 가고 있음을 예측할 수 있다.

충분한 시간이 경과한 후에 도달하게 되는 각 위치별 정상상태 온도를 Fig. 2에 주어진 일곱 가지 조건 각각에 대해 계측한 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 위치에 따른 온도 변화는 뚜렷한 경향성을 보이고 있으나, 조건에 따른 온도 편차는 100℃ 이내로 큰 차이를 보이고 있지 않으며 조건에 따른 증감의 원인을 Fig. 4에서 찾기는 힘들어 보인다. 따라서 보다 넓은 범위의 조건에 대한 실험과 각 위치별 샘플링을 통한 조성 분석, 그리고 이를 바탕으로 식 (1-3)을 포함하는 상세반응에 대한 해석이 필요할 것으로 생각된다. 그러나 Fig. 4에서 보는 바와 같이 조건에 관계없이 개질기 중간의 온도는 300℃ 정도를 유지하고 있으므로 연료와 물의 증발이 충분하게 이루어지고 있음을 알 수 있다. 또한 개질기 후단의 온도가 800℃ 정도를 유지하고 있으므로 SOFC 시스템의 기동시에 열원으로 사용되어 BOP의 하나인 후연소기(afterburner)의 반응을 유발시킬 수 있는 조건을 만족함을 알 수 있다.

4.2 농도 측정

조건에 따른 정상 상태 개질 가스의 조성을 측정하였다. 계측기(Horiba PG-250)의 특성상 고농도의 CO를 계측할 수 없으므로 질소를 이용하여 100:1로 희석한 후 농도를 계측하여 환산하였다.

먼저 Fig. 5의 윗 그림은 물과 공기의 유량이 일정한 상황에서 연료의 유량이 변하는 조건

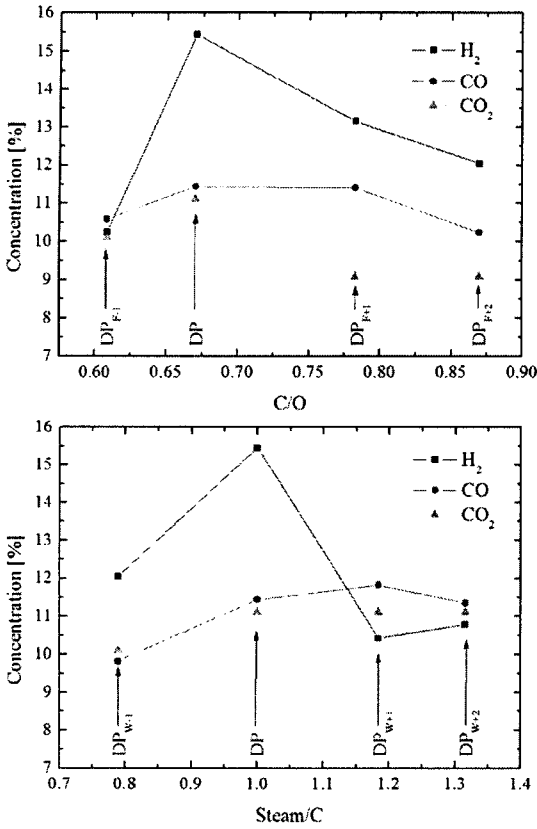


Fig. 5 Reformate composition for each condition; flow rate variation of fuel(upper) and water(lower)

(Case $DP_{F-1} \sim DP_{F+2}$, Fig. 2의 가로방향 네 지점)에 대한 농도 측정 결과이다. H_2 의 농도는 설계점(Case DP)에서 최대값 15.5% 정도를 가지며, 연료 유량이 증가하거나 감소하면 그에 따라 감소하는 경향을 보인다. SOFC의 또 하나의 연료가 되는 CO의 농도도 설계점 근방에서 최대값 11.5%를 가지므로, 이 때 SOFC에 공급되는 연료(H_2 , CO)의 체적비율은 개질가스의 27%에 달한다. CO_2 의 농도도 설계점에서 최대값을 갖는데, 이는 식 (2)의 TO_x 반응 혹은 식 (3)의 WGSR에 의한 부산물이라 볼 수 있다. 따라서 전자에 해당되는 경우라면 본 개질기의 개선될 부분을 보여주는 것이므로 이에 대한 보다 상세한 연구가 필요하다.

다음으로 Fig. 5의 아래 그림은 연료와 공기의 일정 유량에 대해 물의 유량을 변화시킨 경우(Case $DP_{W-1} \sim DP_{W+2}$, Fig. 2의 세로방향 네 지점)이다. 앞서와 마찬가지로 H_2 의 농도는 설계점 근방에서 최대값을 가지는 반면, CO의 농도

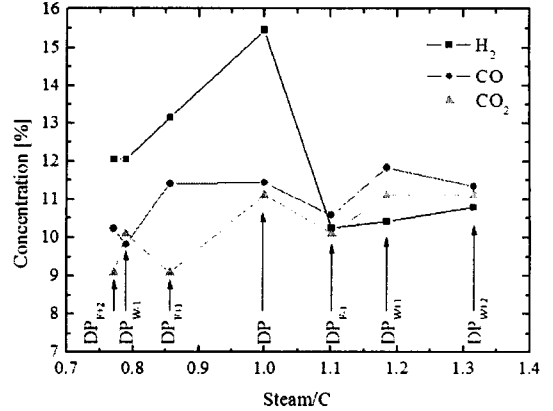


Fig. 6 Reformate composition for each condition with respect to steam/C

의 최대값은 설계점에서 steam/C 값이 큰 쪽으로 약간 어긋나 있으나 대체로 그 변화는 완만하다.

Fig. 5의 위 그림의 경우 연료의 유량이 변화하면 C/O 값 뿐만 아니라 steam/C 값도 변화하므로, 가로축을 steam/C로 변환한 후 아래 그림과 합쳐서 Fig. 6에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 H_2 의 농도는 steam/C 값에 대해 뚜렷한 경향성을 가짐을 알 수 있다. 즉 물과 연료의 유량비에 따라 H_2 의 농도가 결정되며, 다시 말해서 Fig. 2의 steam/C=1인 직선으로부터 어느 방향으로 얼마만큼 떨어져 있는지에 따라 그 농도가 결정된다.

5. 결론

본 연구에서는 디젤유의 POx 개질기를 개발하기 위한 전 단계로서 헥사데칸을 연료로서 사용하고 추가적으로 물을 공급하는 CPOx 개질기를 실험하고 그 결과를 살펴보았다. 본 연구에서 개발된 3-유체 노즐은 연료와 물의 분무와 더불어 공기와의 충분한 균일 혼합을 보장함으로써 디젤 개질기의 개질 효율 향상과 장기 운전을 위한 중요 기술이 될 수 있음을 보였다. 또한 액상 연료의 기화를 위한 증발기를 따로 두지 않고 개질기 내부의 EHM으로 대신함으로써 전체 개질 시스템의 크기를 소형화시킬 수 있었으며, 정상상태 운전 시에는 추가적인 전력을 필요치 않으므로 전체 효율의 향상을 기대할 수 있었다. 개질기의 기동시간은 약 11분 정도이나 EHM의 용량을 변화시키거나 기동시의 공기 유량을 변화시킴으로써 단축이 가능할 것으로 예상된다. 또한 개질물은 설계점(C/O=0.67, steam/C=1)에 해당하는 연료와 물 유량에서 최대가 되며, 개질가스 체적의

약 27%가 SOFC의 연료가 되는 H_2 와 CO로 이루어져 있다.

이와 같은 특징과 장점을 가지는 개질기의 가능성을 본 연구를 통해 살펴보았으므로, 앞서 2장과 4장에서 언급되었던 반응 메커니즘에 대한 상세해석이 향후 이루어져야 할 것이며, 보다 넓은 범위의 실험 조건과 공기 유량 변동에 따른 개질 특성에 대한 실험이 수행될 예정이다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 수소·연료전지사업단 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

- [1] <http://www.h2fc.or.kr>
- [2] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd
- [3] http://www.c-na.de/media/apu/Referate/B03_Niethammer-SOFC.pdf
- [4] J. J. Krummenacher, K. N. West and L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel", *Journal of Catalysis*, 2003, pp. 332-343
- [5] J. Lawrence and M. Boltze, "Auxiliary power unit based on a solid oxide fuel cell and fuelled with diesel", *Journal of Power Sources*, 2006, pp. 479-488