SOFC 시스템용 디젤 자열개질기 운전을 위한 기초 연구

윤상호[†], 강인용^{*}, 배중면^{*}

Experimental study on operation of diesel autothermal reformer for SOFC system

Sangho Yoon, Inyong Kang, Joongmyeon Bae

Key Words: Solid oxide fuel cell(고체산화물 연료전지), Diesel(디젤), Autothermal reforming(자열 개질)

Abstract

Diesel is an excellent candidate fuel for fuel cell applications due to its high hydrogen density and well-established infrastructure. But, it is hard to guarantee desirable performance of diesel reformer because diesel reforming has several problems such as sulfur poisoning of catalyst and carbon deposition. We have been focusing on diesel autothermal reforming(ATR) for substantial period. It is reported that ATR of diesel has several technical advantages such as relatively high efficiency and fuel conversion compared to steam reforming(SR) and partial oxidation(POX). In this paper, we investigate characteristics of diesel reforming under various ratios of reactants(oxygen to carbon ratio, steam to carbon ratio) for improvement of reforming performances(high reforming efficiency, high fuel conversion, low carbon deposition). We also exhibit calculated heat balance of autothermal reformer at each condition to help thermal management of SOFC system.

1. 서 론

연료전지(fuel cell)는 수소(hydrogen) 및 산소를 연료로 이용하는 고효율·친환경의 에너지 변환 장 치이다. 연료전지에 공급되는 수소는 여러 가지 방법으로 생산할 수 있다. 여러 가지 수소 공급 방법 중 현존하는 여러 탄화수소 연료들을 개질

- ↑ 회원, 한국과학기술원 기계공학과
 E-mail : nevertheless@kaist.ac.kr
 TEL : (042)869-3085 FAX : (042)869-8207
- * 회원, 한국과학기술원 기계공학과

하여 수소를 공급하는 방법이 가장 현실적인 방 안이다. 여러 탄화수소 연료들 중 충분한 사회적 인프라 및 높은 수소 밀도를 가진 디젤(diesel)을 이용한 수소 생산은 주목할 만하다. 특히 높은 온도에서 운전되는 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell)는 높은 운전 온도로 인해 수소 이 외에 일산화탄소(CO) 및 메탄(CH4)도 SOFC 연료 로 사용가능하다.⁽¹⁾ 이처럼 연료에 대한 높은 유 연성 때문에 디젤 개질을 이용하여 SOFC 시스템 을 운전하는 것은 상용화 측면에서 효과적이다.

디젤 개질 방법은 수증기 개질(steam reforming, SR)법, 부분산화(partial oxidation, POX)법, 자열개 질(autothermal reforming, ATR)법이 있다. 이 중 자열개질을 이용한 디젤 개질법은 다른 개질법들

(SR, POX)에 비해 높은 개질효율(fuel efficiency) 및 연료 전환율(fuel conversion)을 얻을 수 있다.⁽²⁾ 하지만, 디젤 자열개질은 몇 가지 어려운 점들이 있다. 디젤 개질 시 황에 의한 개질 촉매의 피독 현상, 개질 반응 중의 탄소침적(carbon deposition) 현상 및 액상인 디젤과 기상인 다른 반응물들 간 의 혼합 문제와 같은 것이다.(3) 이런 어려움들 중 디젤 개질 중 발생하는 탄소침적은 개질기의 성 능을 급격히 저감시킨다.(4) 즉, 디젤을 이용한 SOFC 시스템의 상용화를 위해서는 디젤 개질기 의 장기성능(long-term)이 보장되어야 한다. 본 연 구에서는 디젤 개질기의 장기성능 보장을 위한 기초 연구를 이행하였다. 디젤 개질기의 반응 조 건에 따른 개질 특성을 파악하였으며, SOFC 시 스템 적용을 위해 반응 조건에 따른 자열개질기 의 열량 계산을 수행하여 그에 맞는 시스템 개념 도를 소개하였다. 이런 연구들은 실제 SOFC 발 전 시스템 개발에 대한 기반기술 제공이 가능할 것이다.

2.실 험

2.1 100W급 자립형 디젤 자열개질기 실험

이미 선행되었던 연구⁽⁵⁾를 바탕으로 100W급 자립형 디젤 자열개질기를 Fig. 1과 같이 구성하 였다. 디젤과 다른 반응물들(공기, 수증기)간의 원 활한 혼합을 위해 초음파 분무장치를(ultrasonic injector)를 이용해 디젤을 미립화하여 공급하였으 며, 물은 반응기 외벽과의 열-교환을 통해 수증기



Fig. 1 Schematic of self-sustained 100We diesel autothermal reformer

상태로 공급하였다. 디젤은 상용디젤(GS caltex oil)을 사용하였으며, 촉매는 디젤 자열개질에서 좋은 성능을 보인 NECS-1을 사용하였다.

실험 반응 조건은 촉매 18.63ml에 대해 GHSV(gas hourly space velocity) = 12,500/h에 H₂O/C(steam to carbon ratio) = 1.25, O₂/C(oxygen to carbon ratio) = 0.56으로 이행하였다.

2.2 디젤 자열개질기 장기성능 확보를 위한 실험

디젤 자열개질기의 장기성능 확보를 위한 기초 실험을 하였다. 반응물들의 여러 가지 반응 조건 들에 따른 디젤 자열개질기의 장기성능 특성을 살펴보기 위해 실험 장치는 Fig. 2와 같이 구성하 였다. 촉매는 앞선 100W급 자립형 디젤 자열개 질기 실험에서와 동일한 NECS-1을 사용하였으며, 연료는 상용디젤의 개질실험에 앞서 합성디젤 (synthetic diesel)을 이용해 반응 특성에 따른 디젤 개질의 연료전환율 및 개질 효율을 파악하였다. 합성디젤을 통한 특성 파악 후 상용디젤을 이용 해 디젤 자열개질의 반응 조건 변화에 따른 디젤 개질 특성 실험을 행하였다.(실험에 사용된 연료 는 각각 그림에 표시하였다.)

실험 반응 조건은 촉매 1ml에 대해 GHSV=12,500/h에 H₂O/C를 1.25, 2, 3으로 변화 시켰으며, O₂/C는 0.7, 0.8, 1로 변화 시켰다. 또한 모든 자열개질 반응 조건에 따른 실험들은 전기 로(furnace) 내 반응기 온도를 800℃로 일정하게 유지한 상태로 이행하였다.

연료 전환율은 일반적으로 식. (1)과 같이 정의



Fig. 2 Schematic of diesel autothermal reformer in furnace

하나, 디젤의 경우 개질 생성물 분석의 한계로 참고문헌⁽²⁾에서 정의한 바와 같이 개질 반응기 입구와 출구에서의 탄소 균형을 통해 계산하였 다. 또한 개질 효율은 식. (2)⁽⁶⁾과 같이 정의하여 사용하였다.

연료 전환율(fuel conversion(%)) = $Con.(\%) = \frac{X_k^0 - X_k}{X_k^0} \times 100(X: mole, k: species) - 식.(1)$

개질 효율(efficiency(%)) = (LHV of H₂+ CO)/(LHV of Diesel)×100-식.(2)

3. 결과 및 토론

3.1 100W급 자립형 디젤 자열개질기 특성100W급 자립형 디젤 자열개질기의 특성 실험결과는 Fig. 3과 같다. 개질기 운전 시간이 길어



Fig. 3 (a) Reforming efficiency & product distribution (b) Low hydrocarbon(C1~C4)distribution vs operating time, commercial diesel

지면서 개질 효율의 저감현상이 나타났다. 이는 자립형 자열개질기 내 탄소침적을 인한 현상이 다. 탄소침적 현상은 Fig. 3-(b)에서와 같이 탄소 전구체로 알려진 에틸렌(C₂H₄)⁽⁷⁾의 양이 반응기 운전 시간이 지남에 따라 뚜렷이 증가하는 것을 통해 확인할 수 있다. 특히 반응기 운전 시간이 25시간이 지남에 따라서는 성능 저감이 급격히 일어났으며, 반응기가 정지해 버렸다. 이처럼 디 젤 자열개질기 내 탄소침적 현상이 발생할 경우 에는 반응기 운전 성능이 급격히 저감하여 반응 기가 갑자기 정지할 수 있는 위험성이 내제되어 있다.

이에 디젤 자열개질기 내 탄소침적의 최소화를 위해 개질 반응물들의 조건 변화에 대한 개질기 특성 실험을 이행하였다.

3.2 자열개질 반응 조건에 따른 장기 특성 3.2.1 H₂O/C에 따른 개질 반응기 장기 특성

일반적으로 개질 반응기 내 탄소침적 현상의 경우 반응물들 중 수증기의 양을 증가시키면 탄 소침적을 억제할 수 있다고 알려진다.⁽¹⁾ 이에 반 응기 내 반응 조건들 중 GHSV와 O₂/C를 각각 12,500/h와 0.7로 고정한 후 H2O/C를 1.25, 2, 3으 로 증가시키며 장기 특성 실험을 이행하였다. 또 한 각 조건들에 대한 연료 전환율 특성을 살펴보 기 위해 합성디젤을 이용하였다. 결과 중 개질 효율, 연료 전환율 및 개질 생성 가스 중 에틸렌 생성량은 Fig. 4와 같다.

반응기 초기 운전 상태에서의 개질 효율 및 연 료 전환율은 세 가지 조건 모두 비슷한 경향성을 보였다. 하지만 반응기 운전 시간이 지나감에 따 라 수증기 양 증가에 따른 특성 차이가 뚜렷이 나타났다. 반응물들 중 수증기 양이 증가함에 따 라 연료 전환율과 개질 효율의 감소비율이 줄어 드는 것을 확인할 수 있었다. 이런 현상들은 반 응기 내 탄소침적 현상이 줄어들어 개질기 성능 이 확보된 것이다. 이것은 Fig. 4-(b)에서의 반응 기 운전 시간에 따른 에틸렌 양 증가비율을 통해 확인할 수 있다. 탄소침적은 수증기 양이 증가하 면서 식. (3)과 같은 반응이 활발히 일어남에 따 라 제거될 수 있다.⁽¹⁾

C + H₂O = CO + H₂ - 식. (3)





즉, 수증기 양이 증가함에 따라 탄소 침적 제 거를 통해 디젤 자열개질기의 장기성능을 확보할 수 있음을 알 수 있었다.

3.2.2 O₂/C에 따른 개질 반응기 장기 특성

수증기의 양이 증가함에 따라 장기성능이 확보 될 수 있었지만, 가장 좋은 성능을 보인 H₂O/C = 3인 경우에도 여전히 개질 효율 및 연료 전환율 이 100시간이 지난 후에는 초기 성능의 10% 가 량의 저감 현상이 나타났다. 이에 또 다른 반응 물 중의 하나인 산소 양의 변화를 통해 디젤 자 열개질기의 장기성능을 살펴보았으며, 그 결과는 Fig. 5와 같다.

반응물들 중 산소 이외의 반응 조건들인 GHSV와 H₂O/C를 각각 12,500/h와 3으로 고정한 후 O₂/C를 0.7, 0.8, 1로 변화시키며 장기 특성 실 험을 이행하였다. 실험들 중 O₂/C = 0.8, 1인 경 우에는 연료로 상용디젤을 이용하였으며, 상용 디젤의 정확한 화학식을 알 수 없어 연료 전환율 은 계산하지 못하였다.



Fig. 5 (a) Reforming Efficiency (b) product(C₂H₄) distribution vs operating time, commercial diesel

Fig. 5-(a)에서 살펴볼 수 있듯이 산소의 양이 증가함에 따라 개질 효율의 감소비율이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 또한 탄소침적의 원인이 되는 에틸렌 생성량 증가 비율 역시 확연히 줄어 드는 것을 Fig. 5-(b)를 통해 확인할 수 있다. 이 는 반응 속도가 수증기에 비해 빠른 산소가 과급 되면서 디젤이 효과적으로 분해되었으며, 일부 탄소는 산소에 의해 제거되었기 때문이다. 하지 만 반응기 내 산소 양이 일정량 이상이 되면서 개질 효율의 저감 현상이 나타났다. 이는 산소 양이 과급되면서 디젤과의 연소반응으로 인해 개 질 반응 시 수소 수득률이 줄어들었으며, 이산화 탄소의 수득률이 증가했기 때문이다. Fig. 6과 같 이 O₂/C가 1인 경우 디젤과 산소의 연소반응으로 인해 개질 가스들 중 이산화탄소의 수득률이 가 장 높았으며 상대적으로 수소 수득률은 O2/C가 0.8인 경우에 비해 낮았다.

이처럼 반응물들 중 산소의 양을 증가시킴으로 써 디젤 자열개질기의 장기성능은 확보될 수 있 지만 과도한 산소양은 개질 효율의 저감으로 이





3.2 디젤 자열개질기 적용을 위한 연료전지 시스템 개념도

디젤 자열개질기를 연료전지 운전에 적용할 경 우 개질기의 반응열이 연료전지 시스템에 미치는 영향은 주요하다. 이에 앞선 실험에서 디젤 자열 개질기의 반응물들 조건 변화에 따른 개질 생성 가스 분석을 통해 디젤 자열개질 반응식을 식. (4)와 같이 표현한 후 각 경우에 따른 열역학적 반응열 계산을 이행하였다. 계산 시 디젤의 정확 한 화학식을 알 수 없어 디젤 대체 연료로 쓰이 는 normal-dodecane을 이용하여 계산을 하였다.

 $C_{12}H_{26} + aH_2O + bO_2 + 3.76bN_2 =$ $cH_2 + dCO_2 + eCO + fCH_4 + gH_2O + 3.76bN_2,$ △H = h(kJ/mol) - △]. (4)

반응 조건에 따른 반응열은 Fig. 7과 같다. 각



Fig. 7 Comparison of heating value vs reactant conditions (a) change of H_2O/C (b) change of O_2/C

각의 반응 조건들에 대해 물의 증발열을 포함한 경우와 포함하지 않은 경우로 나누어 계산을 하 였다. 그 결과는 Fig. 7과 같다. 물의 증발열을 포 함한 경우에는 모든 반응 조건들에서 개질 반응 은 흡열 반응을 보인다. 이와 대조적으로 물의 증발열이 포함되어 있지 않은 경우에는 개질 반 응이 발열 반응을 보인다.

본 결과에 따르면 디젤 자열개질기 장기 특성 이 우수했던 H₂O/C=3, O₂/C=0.8인 반응 조건에서 물의 증발열을 개질기에서 부담할 경우 디젤 자 열개질기의 자립 운전은 불가능하다. 즉, 디젤을 이용한 연료전지 운전을 위해서는 물의 증발열을 시스템의 다른 부분에서 부담해 주어야만 개질기 및 연료전지의 장기 특성을 유지할 수 있으며, 연료전지 시스템의 안전성을 확보할 수 있다.

이러한 개념의 SOFC 시스템은 일본의 Mitsubishi Material Corporation⁽⁸⁾과 Toho Gas⁽⁹⁾ 이 외에 여러 연구기관에서 시도 중이다. 이 시스템 들은 SOFC 운전의 발열 현상과 연소 촉매를 이 용한 후처리 연소기를 통해 개질기를 포함한 SOFC 시스템의 상태를 고온으로 유지한다. 고온 의 시스템 내부에 열교환기를 설치해 가스 및 물 을 충분히 가열하여 SOFC 및 탄화수소 개질기에 공급한다. 즉, 디젤 자열개질기의 반응 조건 변화 실험을 통해 도출한 반응 조건(H₂O/C = 3, O₂/C = 0.8) 하에서는 Mitsubishi Material Corporation, Toho Gas와 같은 개념도의 SOFC 시스템이 이루 어져야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 디젤 자열개질기의 장기성능 확 보를 위해 반응 조건 변화에 따른 디젤 자열개질 기 특성을 살펴보았다. 디젤 자열개질기의 장기 특성 확보를 위해서는 개질기 내 발생하는 탄소 침적의 제거와 디젤의 효과적인 분해가 필요하 다. 여러 반응 조건들 중 H₂O/C = 3, O₂/C = 0.8 인 반응 조건에서 훌륭한 장기성능을 확보할 수 있었다. 또한 이 같은 조건에서의 디젤 자열개질 기를 포함한 SOFC 시스템을 운전할 경우 개질기 에 공급되는 물의 증발열을 충분히 부담해 줄 수 있는 SOFC 시스템 개념도를 선정할 수 있었다. 향후 연구에는 도출된 시스템을 위한 대용량의 디젤 자열개질기의 운전이 연구되어야 할 것이 다.

후 기

이 연구는 산업자원부 지원의 "미래형 자동차 배기가스 제로화 기술개발"과제 및 "5kW。 열병 합 SOFC 발전시스템 개발"과제의 일부로 수행 되었습니다. 또한 교육인적 자원부 BK21 과제의 지원으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드 립니다.

참고문헌

(1) Tatsuya Takeguchia, Yukimune Kania, Tatsuya Yanoa, Ryuji Kikuchia, Koichi Eguchia, Keigo Tsujimotob, Yoshitaka Uchidac, Akira Uenoc, Koiji Omoshikic, Masanobu Aizawa, 2002, "Study on steam reforming of CH4 and C2 hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets," *Journal of Power Sources*, Vol. 112, Issue 2, pp. 588~595.

- (2) Inyong Kang and Joongmyeon Bae, 2006, "Autothermal reforming study of diesel for fuel cell application," *Journal of Power Sources*, Vol. 159, Issue 22, pp. 1283~1290.
- (3) T. Aicher, L. Griesser, 2007, "Novel process to evaporate liquid fuels and its application to the catalytic partial oxidation of diesel," *Journal of Power Sources*, Vol. 165, Issue 1, pp. 210~216.
- (4) Inyong Kang, Sangho Yoon and Joongmyeon Bae, 2006, "Experimental Study on Self-sustaining Diesel Autothermal Reactor," *Proceeding of the KSAE 2006 Fall Annual Meeting*, Vol. I, 441.
- (5) Inyong Kang, Joongmyeon Bae, Jongsung Hong, Sungkwang Lim, Shinku Lee, and Gyujong Bae, 2006, "Study on Startup Methodology and Steady-State Operation of Diesel Reformer to Produce Hydrogen," *KSME 2006 Spring Annual Meeting*, KSME06S Th14F014
- (6) S. Ahmed and M. Krumpelt, 2001, "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 26, Issue 4, pp. 291~301.
- J.R. Rostrup-Nielsen, I. Dybkjaer, T.S. Christensen, 1998, "Steam reforming of liquid hydroccarbons," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 113, pp. 81~96.
- (8) Futoshi Nishiwaki, Toru Inagaki, Jiro Kano, Jun Akikusa, Naoya Murakami and Kei Hosoi, 2006, "Development of disc-type intermediate-temperature solid oxide fuel cell," *Journa of Power Sources*, Vol. 157, Issue 2, pp. 809~815.
- (9) Yasunobu Mizutani, Koji Hisada, Kenji Ukai, Hirofumi Sumi, Misuzu Yokoyama, Yasuhisa Nakamura and Osamu Yamamoto, 2006, "From rare earth doped zirconia to 1 kW solid oxide fuel cell system," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 408~412, pp. 518~524.