〈학술논문〉 DOI:10.3795/KSME-B.2011.35.4.391 ISSN 1226-4881

연료전지용 메탄올 자열 개질기의 산소-메탄올 비율에 따른 성능 실험

황하나* · 신기수* · 장상훈* · 최갑승* · 김형만*†
* 인제대학교 기계공학과 & 고안전차량 핵심기술연구소

Experimental Study on Autothermal Reformation of Methanol with Various Oxygen to Methanol Ratios for Fuel Cell Applications

Hana Hwang*, GiSoo Shin*, Sang-Hoon Jang*, Kap-Seung Choi* and Hyung-Man Kim*†
* Dept. of Mechanical Engineering & High Safety Vehicle Core Technology Research Center, Inje Univ.

(Received October 11, 2010 ; Revised January 10, 2011 ; Accepted January 12, 2011)

Key Words: Autothermal Reforming(자열 개질), Oxygen-to-Methanol Ratio(산소-메탄올의 비율), Methanol(메탄올), Efficiency of ATR(자열 개질기의 효율), Fuel Conversion(연료 변환율)

초록: 수소가 매력적인 연료로 각광받기 시작하면서 수요가 급증하였으며 이에 대응하여 수소 생산 기술에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 산소-메탄올 비율에 따른 연료전지용 메탄올 개질기의 반응 효율을 알아보았다. 각각의 촉매 배열에 따른 산소-메탄올의 비율(O_2/CH_3OH)의 영향을 알아보기 위해 O_2/CH_3OH를 0.1에서 0.4까지 0.05씩 증가시켜 반응기의 온도, 변환율, 효율에 관한 실험을 수행하였다. O_2/CH_3OH가 0.15에서 0.2로 증가할 때 촉매층(catalyst bed)의 온도도 증가하며, 흡열 반응이 발열반응으로 변하여 반응기의 온도를 상승시켜 촉매 점화에 따라 온도는 235 ℃정도 급상승한 500 ℃가 된다. 반응기의 성능은 O_2/CH_3OH에 크게 의존하며 이론적 연구에서 O_2/CH_3OH는 0.23이었으나 실험 결과는 30 % 높은 0.30일 때 최적의 성능을 나타내었다. 이것은 혼합기체의 농도차이, 반응속도, 촉매, 반응기의 열손실, 반응 시 생성된 생성물 등의 변화 때문인 것으로 여겨진다.

Abstract: The use of Hydrogen as a fuel is receiving considerable attention and as a result, research on novel methods of hydrogen production is necessary so that the hydrogen demands in the future can be satisfied. This study presents experimental data on methanol Autothermal Reformation that quantifies the relationship between the oxygen-to-methanol ratio (O_2/CH_3OH) and reformer efficiency. For each catalyst configuration, the O_2/CH_3OH was varied from 0.1 to 0.4, with an increment of 0.05, to investigate the effects of O_2/CH_3OH on the reactor performance, including temperature profile, conversion, and efficiency. O_2/CH_3OH was increased from 0.15 to 0.20, and the catalyst bed temperature increased by 235 °C to approximately 550 °C. The catalyst bed temperature increased with increasing O_2/CH_3OH as the reaction shifted from endothermic to exothermic reaction and as a result, excess heat, which raised the reactor temperature, was generated. The reactor performance was shown to be highly dependent on O_2/CH_3OH. The optimum O_2/CH_3OH = 0.30 found in the experimental tests is 30% higher than the theoretical optimum of 0.23. This is attributed to a combination of factors such as the concentrations of the O_2 and CH_3OH gas, reaction rate, catalyst effects, heat loss from the reactor, and the difference between the actual amounts of reaction products formed and the theoretical amounts of the reaction products.

- 기호설명 -

ATR : 자열 개질
POX : 부분 산화 개질
SR : 수증기 개질
CH_3OH : 메탄올
LHV : 저위 발열량
GHSV : 기체 공간 속도
η : 효율
SCR : 증기-탄소의 비율
O_2/CH_3OH : 산소-메탄올의 비율

† Corresponding Author, mechkhm@inje.ac.kr
© 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers

1. 서 론

수소연료전지는 고효율, 저공해로 대체에너지를 이끄는 차세대 주요 동력원으로 알려져 있다. 수소는 지구상에서 가장 풍부한 소량을 제외하면 연료로서 순수하게 존재하지 않는다. 따라서 탄

화수소 연료의 개질, 물의 열분해 및 전기분해, 바이오매스의 열처리 등의 방법으로 얻어야 한다. 수소는 신재생에너지, 석탄, 액화 탄화수소 등의 다양한 원료로부터 얻을 수 있다는 장점이 있다. 가장 중요한 것은 배출물이 물 뿐인 저공해 에너지이며 자원의 고갈됨 없이 사용이 가능하다는 것이다. 수소연료를 사용하기 위해서는 화석연료나 신재생 에너지를 통해 수소를 생산해야 한다. 수소가 매력적인 연료로 각광받기 시작하면서 수요가 급증하였으며 이에 대응하여 수소 생산 기술에 대한 연구가 필요하다.(1)

최근 탄화수소계 연료를 수소로 개질하기 위한 방법으로 주로 증기 개질(SR), 부분산화 개질(POX), 자열 개질(ATR)의 세 가지 방법으로 이루어진다.(2) 증기 개질(SR)은 흡열반응이며, 외부 가열에 의한 열전달이 원활하지 않아 반응속도가 느리며, 시동 및 종료시간이 많이 필요로 하기 때문에 자동차나 소규모 급유 시설에 적용하기에는 적합하지 않다. 부분산화 개질은 연소를 위해 유입된 산소의 유량을 증가시켜 온도를 빠르게 높일 수 있으나 가장 큰 단점은 생성된 가스와 많은 양의 일산화탄소로 인해 수소 농도가 낮아져 피독현상이 발생한다. 자열 개질은 증기 개질과 부분 산화 개질 방법을 합하여 이러한 문제점을 해결 할 수 있다. 자열 개질은 이론적으로 증기 개질의 흡열반응과 부분 산화 개질의 발열반응이 동시에 일어남으로서 열의 흡수나 손실 없이 평형상태에 도달하게 한다. 자열 개질은 부분산화 개질보다 수소 농도가 높고, 고효율이며 증기 개질보다 동적반응이 우수하며 다양한 연료를 사용 할 수 있다.(3,5)

개질기의 효율을 고려하였을 때, 탄화수소계 연료에서 일산화탄소와 수소를 많이 분리하는 것이 바람직하다. Wang 등,(5) Ahmed 등(6)과 Krumpelt 등(7)의 탄화수소계 연료를 이용한 자열 개질의 이론적 연구에 따르면 메탄올을 주 연료로 사용할 경우 열중립점은 산소-메탄올의 비율 (O_2/CH_3OH)이 0.23일 때 최고 효율을 나타낸다.

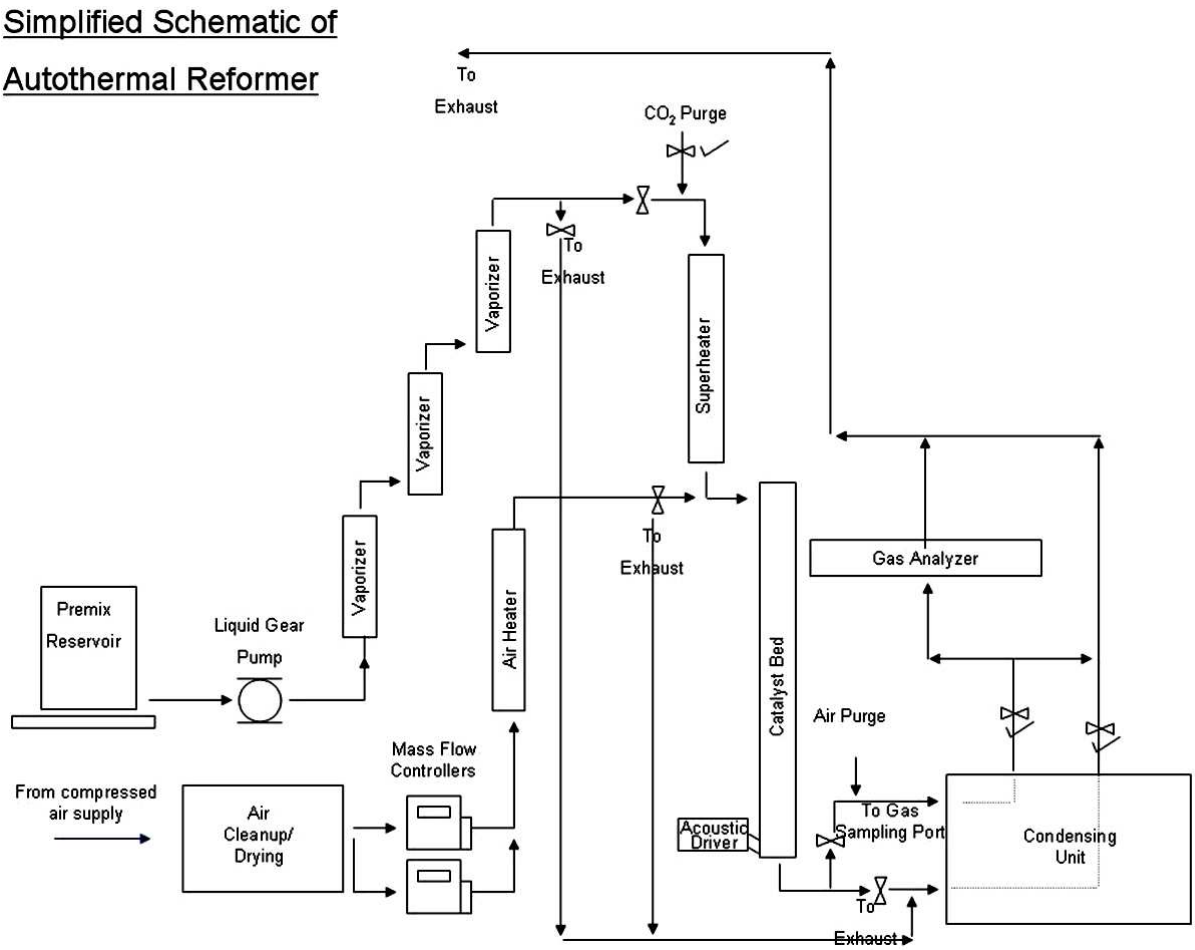

Fig. 1 Simplified schematic of autothermal reforming system

Liu 등[8]은 디젤 연료로 대체한 자열 개질의 실험에서 산소-메탄올의 비율이 개질기의 효율에 가장 큰 영향을 미친다고 보고하였다. Sadakane 등[10]의 촉매 담체와 가솔린 연료에 대한 연구에 따르면 촉매층(catalyst bed)의 온도는 반응기의 산화제 총량보다 입구 온도가 더 큰 영향을 미친다고 보고하였다. 촉매층의 온도를 높이기 위해서는 산화반응과 입구 온도를 높이는 것이 중요하다. 반응속도는 일반적으로 온도에 따른 지수변수에 영향을 받는다. 따라서 온도를 높이면 소형 경량화된 자열 개질을 수송수단에 적용할 수 있다. Lindström 등[3]은 증기 개질과 부분 산화 개질이 결합된 자열 개질의 경우 반응 온도가 매우 중요하며 메탄올 변환의 경우 250 ℃ 이상에서 90 % 이상의 변환효율을 가진다고 보고하였다. 따라서 자열 개질의 개질 과정을 효율적으로 이용하기 위해서는 개질 시스템에 대한 이해가 필요하며, 최대효율로 작동시키기 위한 정확한 작동 매개변수를 알아야한다. 최적의 작동 조건은 이론적인 계산값과 실험결과에 차이가 있다. 본 논문에서는 산소-메탄올의 비율과 변환 효율과의 관계를 메탄올 자열 개질의 실험데이터를 통해 정량적으로 알아보았다.

2. 본 론

2.1 실험장치 및 실험방법

자열 개질 시스템은 liquid pumping subsystem, vaporizer, superheater, gas analyzer, condensing unit과 control switch로 구성되어지며 컴퓨터에 의해 원격 제어 된다. Fig. 1은 실험에 사용되어진 자열 개질 시스템의 개략도이며, 앞서 언급된 증기 개질 시스템에 air supply subsystem을 간략하게 추가로 구성하였다.

촉매층는 다양한 종류의 촉매를 사용 할 수 있도록 제작하였다. 본 연구에 사용된 촉매는 Sud-chemie에서 공급하는 코디어라이트(cordierite)계 귀금속 세라믹 촉매 담체를 사용하였다.[12] 촉매 담체는 cm^2당 81개의 홀을 가진 것이며 직경 3.81 cm (1.5 in), 길이 3.81 cm (1.5 in)로 절단된 모노리스 촉매와 길이 방향으로 6등분 (길이 0.635 cm (0.25 in))한 웨이퍼 촉매를 사용하였다. 반응기 내부압력은 촉매에서의 압력강하 없이 14 kPa (2 psi)이다.

모든 실험의 증기-탄소의 비율(steam to carbon ratio : SCR)은 1.5:1이며 기체공간속도(GHSV)는

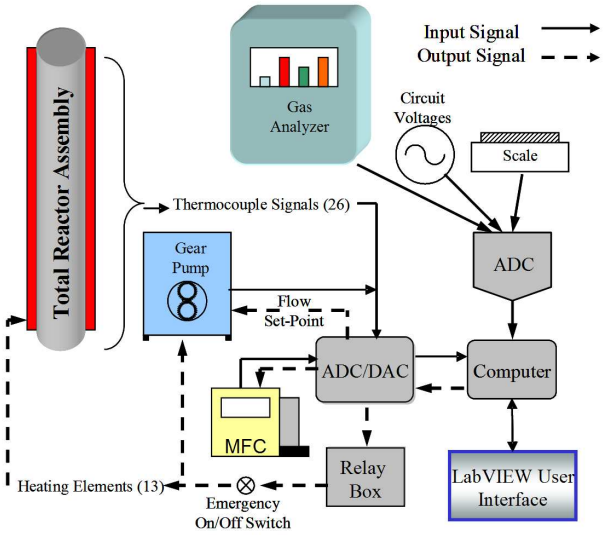

Fig. 2 Schematic of the input and output signals

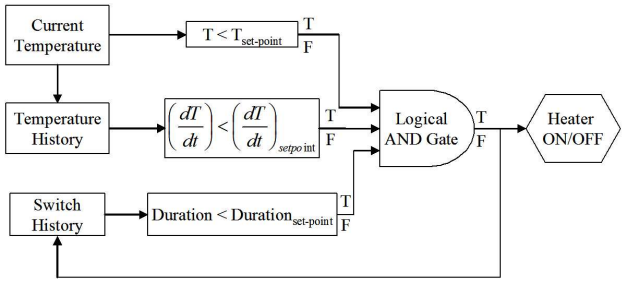

Fig. 3 Block diagram of heating element control

반응 촉매 크기에 따라 직접적으로 변화된다.

자열 개질의 하드웨어는 LabVIEW를 이용하여 폐회로 프로그램을 통해 제어되도록 하였고, 개회로 장치로부터 데이터 수집 및 기록이 가능 하도록 구축하였다. 폐회로 제어 시스템은 fuel/water pump, cartridge, band heater, air flow controller로 구성되어 있으며 Fig. 2에 간략하게 도식화 하였다.

폐회로 제어 자열 개질 heating 시스템은 k-type 열전대를 이용하여 초당 한번 데이터를 측정하였으며 순간온도, 온도 변화율, 지속시간에 대해 Fig. 3과 같이 3가지 알고리즘을 통해 heater를 구동할 수 있도록 구성하였다. 개회로 장치는 데이터수집보드를이용하여 촉매담체의 중심부 온도, 축방향 온도, 신호변환, 회로전압, 가스분석기의 데이터들을 입력받아 개질기의 모니터링과 성능분석을 동시에 진행할 수 있도록 구성하였다.[9] 앞선 연구 결과에서 산소-메탄올의 비율이 반응기의 거동에 큰 영향을 미치므로, 이원배치법(2^k factorial experiment)은 고려하지 않았다.

본 연구를 위한 통계 분석은 표본의 숫자가 소수이므로 student-t 확률 분포를 이용하여 모집단의 평균값을 예측하였으며 95%의 신뢰도를 갖는다. 측정 데이터의 오차를 보정하기 위해 각 조건에 대해 3회에 걸쳐 반복 실험을 수행하였으며, 실험자에 의한 조작 변인 방지 및 촉매의 열화를 최소화 하기위하여 촉매 담체 배열과 산소-메탄올의 비율은 무작위로 선정하여 비율을 조절하였다.

이전 연구들에서 산소-메탄올의 비율은 탄화수소계 연료를 이용한 자열 개질에서 매우 중요한 변수로 알려져 있다. 따라서 산소-메탄올의 비율이 반응기의 성능에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다.

실험은 Table 1과 같이 촉매층의 배열과 산소-메탄올의 비율에 변화를 주어 수행하였다. 촉매층은 길이 0.635 cm (0.25 in)의 웨이퍼 촉매를 6개 적층시켜 사용 하는 것과 3.81 cm (1.5 in)의 모노리스 촉매 형태로 사용하는 두 가지 방법을 이용하였고, 각각의 촉매 배열에 따른 산소-메탄올의 비율이 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 산소-메탄올의 비율을 0.1에서 0.4까지 0.05씩 증가시켜 반응기의 온도, 변환율, 효율에 관한 실험을 수행하였다.

메탄올 자열 개질 실험에서 촉매층은 반응기의 반응 물질이 상부에서 혼합되게 하고, 유동이 역류하여 올라가는 것을 방지하기 위해 Fig. 4와 같이 출입구의 Zone 4에 위치하도록 하였다. 열전대 탐지봉은 촉매를 관통할 수 있도록 SUS 튜브로부터 4.445 cm 튀어 나오도록 제작 하였다.

2.2 실험 결과 및 고찰

2.2.1 촉매층의 온도 변화

산소-메탄올의 비율은 촉매층의 온도를 증가시키며, 임계점에서는 자열 개질의 촉매층이 촉매 점화되는 지점으로 알려져 있다. Table 2은 산소-메탄올의 비율에 따른 촉매층의 평균 온도를 나타낸 것이며 0.15에서 0.2로 증가할 때 촉매층의 평균 온도가 급격히 증가하는 것을 보여준다.

실험에서 산소-메탄올의 비율이 0.2일 때 임계점에 도달하였으며, 촉매 점화가 일어난다. 촉매 점화 이전 촉매층의 온도는 입구 온도 250 ℃ 보다 50 ℃정도 높은 약 300 ℃이다. 산소-메탄올의 비율이 증가함에 따라 촉매층의 온도도 증가하며, 흡열반응이 발열반응으로 변하여 반응기의 온도를 상승시켜 촉매 점화됨에 따라 온도는 235 ℃정도 급상승한 500 ℃가 된다.

Fig. 5는 산소-메탄올의 비율 변화에 따른 3.81 cm 모노리스 촉매 Zone 4의 온도 변화를 측정한 것이다.[9]

산소-메탄올의 비율이 0.15일 때 촉매층의 입구는 반응기 입구 온도 250 ℃보다 100 ℃ 정도 높은 350 ℃이다. 이것은 약간의 발열 반응은 일어났으나 촉매 점화에는 도달하지 않은 것을 나타낸다.

2.2.2 반응기의 변환율

반응 온도의 불안정한 변화와 전환율은 촉매 점화와 관련이 있다.

촉매층의 온도는 반응기의 성능을 설명 하는데 유용하지만 실제 반응의 성능은 연료 변환율, 효

Table 1 Catalyst configuration and various O_2/CH_3OH

Catalyst configuration	O_2/CH_3OH						
0.635 cm × 6	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
3.81 cm	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40

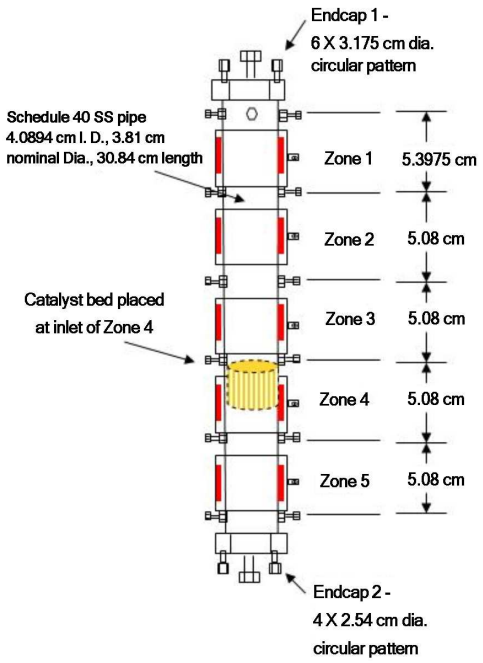

Fig. 4 Schematic of zones and some important dimensions of the ATR reactor

Table 2 Average catalyst bed temperature at O_2/CH_3OH, 3.81 cm catalyst piece

O_2/CH_3OH	Average catalyst bed temperature (℃)
0.10	298.6
0.15	314.9
0.20	549.3
0.25	605.3
0.30	637.7
0.35	691.0
0.40	742.5

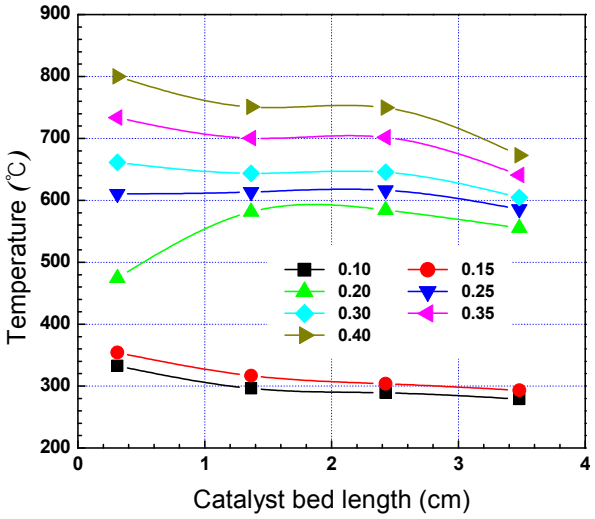

Fig. 5 Catalyst bed temperature profile at various O_2/CH_3OH from 0.10 to 0.40

율, 선택성에 의해 정량화 된다. 반응기의 효율은 반응기의 선택성과 수소 생산과 관련이 있다. 선택성은 molar basis이며, 효율은 energy basis이다. 메탄올의 수소 변환율은 식 (1)과 같으며 CH_3OH_{input}과 CH_3OH_{output}은 mass basis이다. 이 시스템의 변환율에 대한 데이터는 참고문헌 [9]에 나타나 있다. 촉매 점화 이후 (산소-메탄올의 비율이 0.20 초과)에서의 연료 변환율은 99.5 %로 일정하다.

$$Conversion(\%) = \left(\frac{CH_3OH_{input} - CH_3OH_{output}}{CH_3OH_{input}}\right) \times 100 \quad (1)$$

2.2.3 반응기의 효율

본 연구에서 반응기의 효율은 식 (2)와 같으며 수소와 연료의 몰 유량은 저위발열량(LHV)을 기준으로 하였으며, energy basis인 수소 선택성을 포함한다.

$$\eta = \frac{H_2(kW_t)}{Fuel(kW_t)} \quad (2)$$

모든 실험은 연료 입력값을 1.39 kW로 일정하게 유지하였고, 예혼합 연료 유량은 8.5 ml/mol로 수행하였다. 산소-메탄올의 비율은 0.30이고 1.0 kW로 작동 할 때 수소 생산량은 최대이며 효율은 74%였다. Fig. 6(참고문헌 [9]에 보는 바와 같이)는 전체 실험 설계인자에 대한 반응기의 효율을 나타낸 것이다. 산소-메탄올의 비율은 X축에 나타냈으며, 촉매 배열은 Y축에 나타내었다. 촉매층의 길이가 0.635에서 3.81 cm로 증가함에 따라 최적 효율 분포는 넓게 나타난다.

이론적으로 산소-메탄올의 비율이 0.23일 때 최고 효율이지만 반응 물질의 조합, 열 손실, 예기치 않은 부산물들의 영향으로 실제 최고 효율은 산소-메탄올의 비율이 0.3일 때이다.[6,7] 때문에 촉매와 배열의 변화, 열 손실이나 열 집중과 같은 사항을 고려해야 한다. 그러나 여기서 관찰된 경향은 유사한 시스템에 일반화 되며, 현재 자열개질 이론과 실험 데이터 사이에 중요한 차이로 나타난다.

이 연구에서 molar basis를 바탕으로 한 수소 생산은 반응기의 효율과 변환성에 대해 고려해야 한다. 앞서 보고된 참고문헌 [9]과 같이 이론적인 생산 분포는 다음과 같다. 반응 생성물의 몰분율(mole fracrion)은 이상기체 혼합을 바탕으로 한 정온, 정압 상태의 화학평형식으로 계산 되었으며 산소-메탄올의 비율, S/C, 온도 등의 평형 데이터는 STANJAN으로 계산하였다.

일산화탄소의 배출은 연료전지 시스템에서 수소 연료의 질을 가늠하는 중요한 사항이다. 자열개질에 정화되지 않은 높은 농도의 일산화탄소가 생성된다면 연료전지 장치에 별도로 정화 장치를 설치해야 한다. 산소-메탄올의 비율과 일산화탄소의 농도는 Fig. 7에 나타내었다. 일산화탄소와 CH_4의 농도는 반응기의 평균온도에 대한 평형방정식을 따른다.[9]

산소-탄소의 비율이 미치는 영향에 대한 논의는 반응기의 가열 장치에 대한 연구 없이 결론지을 수 없다. 반응기의 heating 요소는 촉매의 촉매 점화와 열손실과 같은 종속 변수를 결정하는

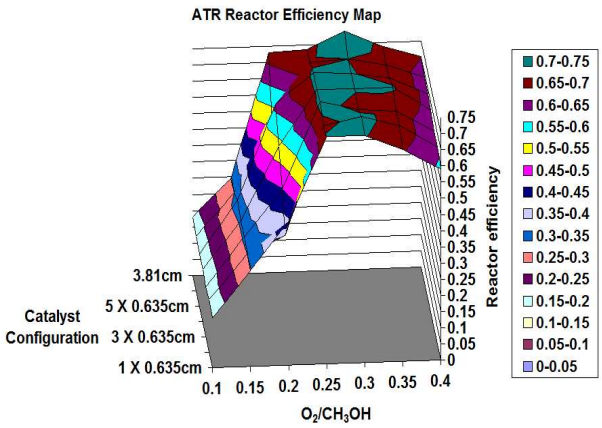

Fig. 6 ATR reactor efficiency map, S/G = 1.5, T_{inlet} = 250℃, fuel input 1.39 kWt

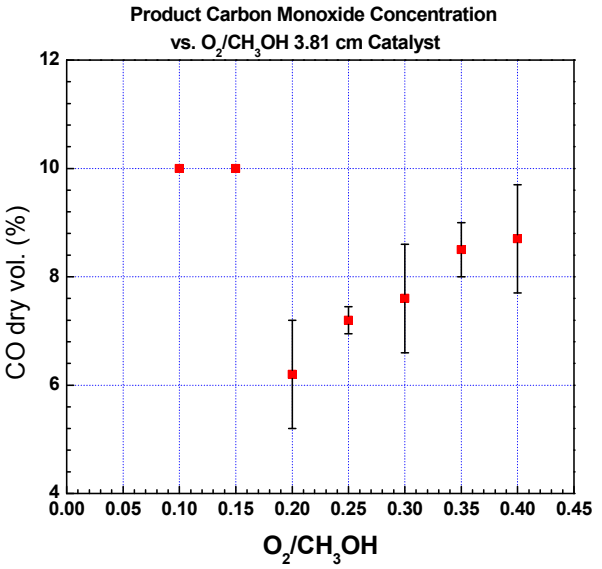

Fig. 7 CO concentration as a function of O_2/CH_3OH

데 유용하다. 이론적인 동적반응 요소로 인해 촉매 점화 이전에 충분한 에너지가 생성되지 않기 때문에 자열 개질은 추가적인 열이 필요하며, 촉매 점화 이후에는 추가적인 열이 필요하지 않다. 그러나 큰 사이즈의 반응기와 촉매 사이즈의 관계를 비교해 보면 단열과 관계없이 열 손실이 증가된다. 따라서 반응기 제작 시 산소-메탄올의 비율, 열평형 등을 고려해야 한다.

3. 결 론

메탄올 자열 개질기는 연료전지용 수소 생산을 위해 연구 되어왔다. 이번 연구는 현존하는 증기 개질 장치를 토대로 제작하였다.

(1) 반응기의 성능은 산소-메탄올의 비율에 크게 의존하는 것으로 나타났으며 촉매 점화 이후의 반응기의 효율은 99.5%로 일정하다.

(2) 이론상 산소-메탄올의 비율은 0.23이었으나 실험 결과는 30 % 높은 0.30일 때 수소 생산량이 최대였으며, 효율은 74%로 최적의 성능을 나타내었다.

(3) 이론값과 실험결과의 차이는 촉매의 불균질, 산소-메탄올의 혼합 과정 시 발생하는 농도 차이, 기체 확산 속도에 따른 반응 속도의 차이, 반응기의 열손실, 반응 시 생성된 생성물의 변화 때문인 것으로 여겨진다.

(4) 산소-메탄올의 비율이 0.3을 초과하면 반응기의 효율이 떨어지며 이것은 생산된 수소가 연료로 소모되는 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2009-0080496).

참고문헌

(1) Larminie, J. and Dicks, A., 2003, “Fuel Cell Systems Explained 2nd ed.,” John Wiley & Sons Ltd., England.

(2) Park, J., Lee, S., Lim, S. and Bae., J., 2008, “Numerical Study on Correlation Betwwen Operating Parameters and Reforming Efficiency for a Methane Autothermal Reformer,” *J. of the KSME(B)*, Vol. 32, No. 8, pp. 636~644

(3) Lindström, B. and Pettersson, L. J., 2003, “Development of a Methanol Fuelled Reformer for Fuel Cell Applications,” *Journal of Power Sources* 118, pp. 71~78.

(4) Aasberg-Petersen, K., Christensen, T.S., Nielsen, C.S. and Dybkjær, I., 2003, “Recent Developments in Autothermal Reforming and Prereforming for Synthesis Gas Production in GTL Applications,” *Fuel Processing Technology* 83, pp. 253~261.

(5) Wang, H.M., Choi, K.S., Kang, I.H., Kim, H.M. and Erickson, P.A., 2006, “Theoretical Analyses of Autothermal Reforming Methanol for Use in Fuel Cell,” *Journal of Mechanical Science and Technology*

Vol. 20, No. 6, pp. 864~874.

(6) Ahmed, S. and Krumpelt, M., 2001, "Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells," *International Journal of Hydrogen Energy* 26, pp. 291~301.

(7) Krumpelt, M., Krause, T.R., Carter, J.D., Kopasz, J.P. and Ahmed, S., 2002, "Fuel Processing for Fuel Cell Systems in Transportation and Portable Power Applications," *Catalysis Today* 77, pp. 3~16.

(8) Liu, D.J., Kaun, T.D., Liao, H.K. and Ahmed, S., 2004, "Characterization of Kilowatt-Scale Autothermal Reformer for Production of Hydrogen from Heavy Hydrocarbons," *International Journal of Hydrogen Energy* 29, pp. 1035~1046.

(9) Choi, K.-S., Kim, H.-M., Lars Dorr, J., Yoon, H.C. and Erickson, P.A., 2008, "Equilibrium Model Validation Through the Experiments of Methanol Autothermal Reformation," *International Journal of Hydrogen Energy* 33, pp. 7039~7047.

(10) Sadakane O, Saitoh K, Oyama K, Yamauchi N, Komatsu H., 2003, "Fuel-Cell Vehicle Fuels: Evaluating the Reforming Performance of Gasoline Components," SAE Paper No. 2003-01-0414.

(11) Davieau, D.D., 2006, "An Analysis of Space Velocity and Aspect Ratio Parameters in Steam-Reforming Hydrogen Production Reactors," Masters Thesis, University of California, Davis, USA.

(12) Kim, H.-M., Choi, K.-S., Yoon H.C., Lars Dorr, J. and Erickson, P.A., 2008, "An Investigation of Reaction Progression Through the Catalyst Bed in Methanol Autothermal Reformation," *Journal of Mechanical Science and Technology* Vol. 22, No. 2, pp. 367~373.