

# 연료전지 시스템의 디젤연료 개질 기술

글 \_ 이태정, 강인용\*  
한국과학기술원, \*에이치앤파워㈜

## 1. 서론

전세계적으로 에너지 수급의 불균형과 함께 에너지 동력원의 증가에 따른 배기가스 중 NOx, Sox, PM(미세먼지)과 같은 물질에 의한 환경오염 문제로 친환경 에너지인 수소에 대한 관심이 증가 추세에 있다. 에너지원으로서는 수소는 여러 가지 문제점을 지니고 있지만 높은 에너지 밀도와 에너지를 수득하는 과정에서 오염물질을 거의 배출하지 않으며 연료전지(fuel cell)와 사용할 경우 고효율 에너지 변환장치 연료로서의 이용이 가능하다. 연료전지는 수소의 화학에너지를 전기 화학 반응을 통해 전기 에너지로 직접 변환 시키는 에너지 변환 장치로 수소와 같은 전기화학적 특성이 우수한 연료를 사용할 경우 에너지 변환 효율이 높고 배기가스를 배출하지 않는 청정 에너지 대체기술이다.

이와 같은 연료전지의 높은 에너지 변환 효율은 수소

를 연료로 사용하였을 때 가능하며 현재 수소 인프라가 구축되어 있지 않은 상황에서 연료전지의 상용화는 한계에 있는 것이 현실이다. 따라서 연료전지 기술과 함께 수소 인프라 구축의 기술이 필요로 한다. 현재 수소를 생산하는 방법에는 크게 기존의 화석연료를 개질(reforming)하는 방법과 물을 분해 하는 방법으로 나뉠 수 있다. 그러나 현실적으로 수소공급의 현실성과 수소저장의 기술적 한계를 고려해 보면 천연가스나 가솔린, 디젤과 같은 화석 연료를 이용하여 수소를 생산 직접 공급하는 방법이 현 상황에서 가장 현실적인 방법으로 고려 되고 있다.

특히 디젤의 경우 Fig. 1에서 보이듯이 다른 탄화 수소와 액체 수소에 대비 단위 질량 부피당 높은 수소 밀도를 가진다. 그러나 기화하기 어려운 이유로 연료의 공급의 문제와 연료 개질 중의 탄소 침적으로 인한 어려움이 많아 개질 방법의 개선이 필요로 하고 있으며 본 내용에서는 고체산화물형 연료전지 시스템용 디젤연료 개질의 성

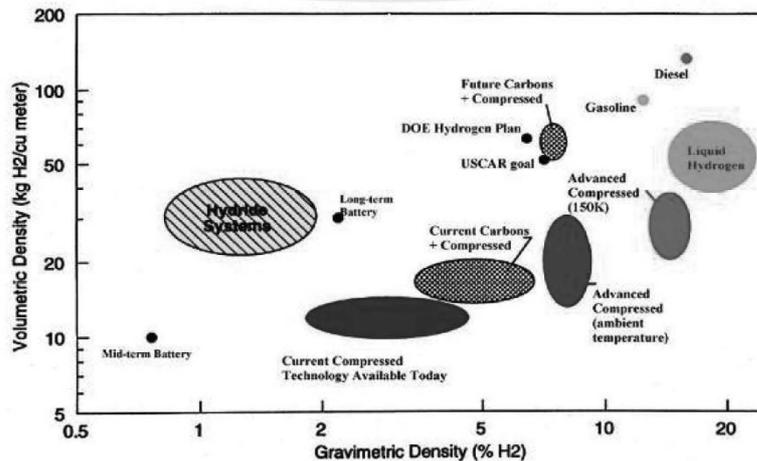


Fig. 1. 여러 에너지원에 대한 수소의 용적, 중량밀도.

능을 향상시킬 수 있는 방안을 논의하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1. 연료 개질

화석연료로부터 수소를 생산하기 위한 개질공정 (reformer process)은 개질하고자 하는 연료 및 적용할 연료의 종류에 따라 그 복잡성이 달라진다. Fig. 2는 연료전지의 종류에 따라 필요한 연료 개질공정의 단계를 나타낸 것이다.

일반적으로 개질을 위해 사용되는 화석연료의 경우 기체상태인 NG는 별다른 공정 없이 개질반응을 일으키는 반면 가솔린이나 디젤과 같은 액상연료의 경우 공기나 물과 함께 개질반응을 일으키기 전 공정이 필요하다. Fig. 2에서 보는 것 처럼 탄화수소 연료로부터 수소를 분리해 내는 과정은 탈황, 연료개질, 수성화반응, 일산화탄소 제거 공정의 4단계로 이루어진다. 탈황과정은 연료 내 황을 제거 하기 위한 공정이며 디젤과 같은 액상연료의 경우 선택적 흡착에 의한 탈황을 하게 되며 개질 후 나오는 황화합물의 형태인 H<sub>2</sub>S를 ZnO 촉매에 흡착 시킨 후 ZnS와 H<sub>2</sub>O로 전환하여 ZnS를 분리하여 황을 제거 하는 방법이다. 개질반응을 통해 나온 혼합가스중 일산화탄소를 수증기와 반응 시켜 수소와 이산화탄소로 전환시키는 것이 수성화 반응이다. 저온 연료전지(PEMFC, PAFC)의 경우 연료극 내의 귀금속 촉매를 피독 시키므로 CO의 공급량을 제한 해야 한다. 이 경우 수성화 반응만으로 원하는 CO 농도를 낮추기 어렵기 때문에 한번 더 제거 하기 위하여 일산화탄소 제거공정을 거친다. 모든 연료전지 공정에서 위의 4단계를 거치는 것은 아니며 각각의 연료전지 작동 특성에 따라 공정이 달라지며 디젤용 SOFC 연료전지의 경우 연료개질 시스템은 간단히 탈황과 개질공정으로 구성 된다.

### 2.2. 디젤개질

디젤연료의 연료개질을 통해 수소를 생산하는 방식은 수증기 개질, 부분산화법, 자열개질법 크게 3가지 방법이 있으며 반응식은 다음과 같다.

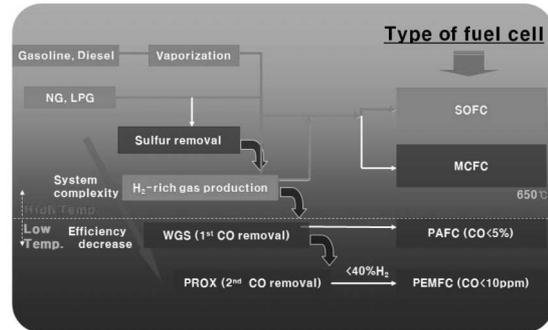
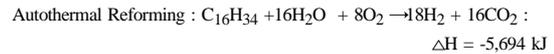
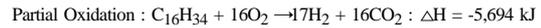
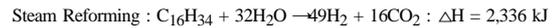


Fig. 2. 연료전지의 종류에 따른 연료개질공정의 복잡성.



수증기 개질(steam reforming)은 탄화수소 연료와 함께 물을 반응물로 공급 함으로서 수소를 수득하는 방식으로 가장 높은 수소 수득률을 얻을 수 있다. 하지만 흡열반응이기 때문에 개질기로 열 공급이 반드시 수반 되어야 하기 때문에 대용량 시스템에서 적용이 더 용이하고 빠른 시동이 어려워 시스템 동적 부하에 따른 느린 반응 특성을 보인다. 이러한 느린 반응 특성으로 높은 탄소수를 지닌 탄화수소 및 방향족 탄화수소를 개질 하기에 는 적합하지 않다.

부분 산화법(Partial Oxidation)법은 탄화수소 연료와 함께 산소를 공급하여 연료의 부분산화를 유도 하는 방법이다. 이 반응은 격렬한 반응으로 빠른 시동 특성을 보이며 외부 열원이 불필요 하기 때문에 개질기의 크기를 줄일 수 있다. 그러나 격렬한 발열반응으로 인한 촉매 열화 및 낮은 수소 수득률을 보이는 단점을 가지고 있다.

자열개질반응은 수증기개질과 부분산화반응의 조합으로 부분산화반응에서 생성된 열을 흡열반응인 수증기 개질반응에 공급하여 수소를 생산하는 것으로 흡·발열량을 조절할 수 있어 자립운전이 가능하며 이 개질 방법은 디젤 및 액상화석 연료의 개질로서 가장 적합하다.

### 2.3. 디젤연료 개질의 문제점 및 해결방안

3가지 개질 방법 중 자열개질반응이 디젤연료에 가장 효과적이거나 자열개질방법 또한 몇 가지 심각한 문제점을

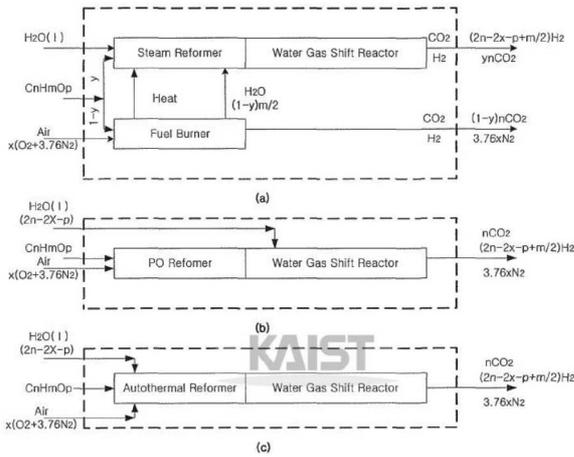


Fig. 3. 이상적인 연료개질기의 개략도; (a) Steam reforming, (b) Partial Oxidation, and (c) Autothermal Reforming.

가지고 있다. 첫째 개질반응 중 발생하는 탄소의 침적, 둘째 디젤연료 내 포함된 황에 의한 피독, 셋째 액상 연료와 기상 물, 공기의 혼합 마지막으로 디젤 내에 방향족 탄화수소 성분의 연료 전환이다.

높은 탄소수로 이루어진 디젤은 약 200 여가지 물질로 구성된 화합물로 끓는 점이 매우 높아 기화시키기 어려워 개질반응 시 물과 공기와의 혼합이 매우 어렵고 디젤 연료내의 황 성분은 촉매의 피독 시킨다. 디젤 연료 개질 시 고온의 반응기 입구에서 탄소고리가 긴 탄화수소들이 열분해 하는 과정에서 여러 탄화수소의 생성으로 인하여 생성된 탄소 침적은 연료전환률 및 개질 효율과 성능을 저감시키는 주요 원인이다. 이러한 탄소침적 연구는 지금도 활발히 연구가 진행 되고 있으나 특정한 한 원인에 의해 발생 되는 것이 아니며 연료의 공급부터 개질 반응 경로에 관여하는 모든 과정에서 영향을 미치고 있다.

특히 에틸렌의 경우 반응시간이 증가함에 따라 생성 비율이 크게 증가하며 이러한 에틸렌은 불포화 탄화수소로서 탄소침적을 일으키는 전구체 역할을 한다. 반응물의 혼합도를 증진 시켜 탄소 침적을 억제 하는 것도 하나의 방법으로 연료 노즐을 이용하는 방법도 연구 되어있다. 연료 노즐은 연료를 미립화 하는 공정으로 공기와 물 연료의 혼합하여 분무하는 방식이며 혼합 비율에 따라 탄소침적이 억제 된다는 연구 결과도 발표 되었다.

## 2.4. 개발 사례

국내의 연구 상황으로 대젤연료의 개질은 진행형이라 할 수 있으며 상용화 단계 직전에 있는 실정이다. 국내의 경우 현재 한국과학기술원에서 포스트 리포머 개념을 도입한 1kW 디젤 리포머가 2500시간 내구성을 입증하여 세계 최고의 데이터를 보유하고 있으며 곧 상용화 단계에 있다. 그 외 해외에서도 델파이와 기타 수송업체 및 기타 연료전지 업체에서도 개발에 박차를 가하고 있다.

## 3. 결론

액체연료 및 연료다변화에 의한 연료 개질은 중량 및 부피에 대한 에너지 밀도가 높고 그 응용 분야가 매우 넓기 때문에 수소생산을 위한 기술이 확립될 경우 그 효용 가치는 매우 크다고 전망 할 수 있다. 연료전지의 상용화를 앞당기기 위해 우선되는 문제점인 수소 인프라 구축과 수소 사회로의 전환점 역할을 하기 위해 연료다변화를 통한 수소생산 기술은 반드시 해결해야 할 필수사항 이다.

### 이태정



- 2010년 University of Birmingham 화학공학과 박사
- 2010년 한국과학기술원 Postdoc
- 2011년 에이치엔파워(주) 개발팀장
- 2012년 한국과학기술원 기계공학과 연구조교수

### 강인용



- 2007년 한국과학기술원 기계공학과 박사
- 2009년 효성중공업 책임연구원
- 2011년 한국과학기술원 기계공학과 겸직교수
- 2011년 에이치엔파워(주) 대표이사