

< 논문 >

연료전지용 천연가스 자열개질기의 기초특성연구

임성광* · 배중면† · 남석우**

(2006년 3월 23일 접수, 2006년 7월 7일 심사완료)

Study on Basic Characteristics of Natural Gas Autothermal Reformer for Fuel Cell Applications

Sungkwang Lim, Joongmyeon Bae and Sukwoo Nam

Key Words : Autothermal Reforming(자열개질), Fuel Cell(연료전지), Natural Gas(천연가스)

Abstract

Hydrogen production using current fueling facilities is essential for near-term applications of fuel cells. A preliminary process for developing a natural gas autothermal reforming (ATR) reactor for fuel cells is presented in this paper. A experimental reactor for methane ATR was constructed and used for characterization of ATR reactor. Temperature profiles of the reactor were observed, and reformed gas compositions were analyzed to evaluate efficiency, conversion and reaction heat with varying amounts of O_2/CH_4 at selected furnace temperature and H_2O/CH_4 . The amount of O_2/CH_4 showed strong effects on reactor temperature, efficiency and conversion indicating that O_2/CH_4 is a crucial operation condition. Operation conditions which result in thermal neutrality of ATR reactor system were determined for two cases of an ATR system based on the estimation of enthalpy difference between reactants of assumed inlet temperatures and the products from experimental results. The determined conditions for thermally neutral operations could be used for guidelines to design reformers and for determining the operation parameters of a self-sustaining ATR reactor.

1. 서론

연료전지는 수소를 연료로 사용하여 전기를 생산하는 에너지 변환장치로 현재 세계적으로 주목받으며 선진 각국에서 활발히 연구되고 있다. 그러나 수소를 사용하여야 한다는 제한 때문에, 연료전지의 상용화는 원활한 수소 생산과 공급을 위한 기술의 개발 및 관련설비 구축 없이는 이루어지기 어렵다. 미래의 수소사회는 궁극적으로 수소 관련시설을 완비한 모습이겠지만, 범용적인 수소관련 사회기반시설이 미비한 현실점에서, 조속한 연료전지 상용화를 위한 실현 가능한 한가지 대안은 현재 연료공급 시설이 널리 이용

가능한 탄화수소 연료를 개질기를 통해 수소로 전환하여 연료전지에 바로 공급하는 것이다. 현재 일반적으로 주로 사용되는 에너지원은 화석 연료로서 가솔린, 디젤, 액화석유가스, 천연가스 등이 있다. 이 중 천연가스는 매장량이 풍부하고 가정까지 공급망이 연결되어 있어⁽¹⁾ 분산형 전원, 가정용 전원과 같은 정치형 연료전지에 매우 적합한 연료이다. 특히 1~3kW 급의 연료전지 가정용 전원은 이미 일부회사들이 개발에 성공한 상태이고, 가까운 미래에 곧 상용화될 것으로 기대 되고 있어 연료전지 가정용 전원시스템을 위한 소형 천연가스 개질기의 개발이 필요한 시점이다.

탄화수소 연료로부터 수소가 주성분인 합성가스(synthetic gas)를 생산하는 3 가지 주요 방법으로는 수증기 개질, 부분산화 개질, 그리고 자열개질이 있다. 수증기 개질은 수증기와 연료를 반응시켜 수소를 얻는 방법이고, 부분산화 개질은 산소와 연료를 반응시켜 수소를 생산하는 방법이다. 자열 개질은 수증기와 연료와 산소를 한 반응기에서

† 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과

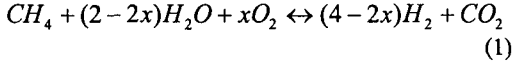
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr

TEL : (042)869-3045 FAX : (042)869-3210

* 회원, 한국과학기술원 기계공학과

** 회원, 한국과학기술원 연구원 환경공정연구부

동시에 반응시키는 방법으로, 수증기 개질과 부분산화 개질의 결합으로 볼 수 있다. 메탄 자열개질의 일반적인 반응식은 다음과 같다.



즉 물과 산소의 비를 적절히 조절하여 공급하여 반응을 일으키게 된다. 자열개질은 발열반응인 산화반응에서 생긴 열을 같은 반응기 내에서 일어나는 흡열반응인 수증기개질반응에 직접 사용함으로써 수증기 개질방식이 가지고 있는 열교환의 부담을 줄이거나 제거할 수 있다. 또한 자열개질 기술은 수증기 개질에 비해 다양한 연료에 적용 가능하고 동적 반응성이 우수하며 시동시간이 짧은 장점도 가지고 있다. 한편 자열개질은 수증기를 사용하기 때문에 산소와 연료만으로 반응을 일으키는 부분산화개질에 비해 탄소침적의 위험이 적고 연료당 수소 생산량이 많은 비교 우위를 가지기도 한다. 또한 부분산화반응에 비해 낮은 온도에서 작동하기 때문에 반응기 재료 선택의 폭이 보다 넓고 촉매 수명이 길다.⁽²⁾ 이러한 여러가지 장점들로 인해 자열개질은 소형 개질기를 위해 적합한 기술로 주목 받고 있다.

가정발전용 연료전지 시스템에 사용되는 소형 자열개질 반응기를 개발하기 위한 기초 연구를 수행하였다. 천연가스 자열개질용 귀금속 계열 촉매를 선정 후 메탄자열개질 반응을 통하여 특성을 분석하였다. O₂/CH₄ 비를 변화시키며 반응 생성물과 반응기 온도분포를 관찰하였다. 실험에서 얻어진 실제 반응생성물 조성을 바탕으로, 열적으로 자립운전이 가능한 반응물 공급비를 고려하여 자립 운전을 위한 기본 조건을 설정하였다. 실험을 통해 얻어진 효율변화의 경향성과 자립운전을 위한 기본조건은 실제 자열개질 반응기의 운전 특성값을 결정하는데 사용될 수 있을 것이다.

2. 실험방법

가스연료의 자열개질 반응을 위한 실험장치를 구성하였다. Fig. 1은 자열개질 실험장치의 개략도이다. 반응물인 공기, 연료, 물이 전기로(furnace) 안에 위치한 반응기에 공급되었다. 반응기의 촉매층 부분은 전기로안의 균일가열구역(hot zone)에 위치시켜 전기로의 온도 제어를 통해 반응온도를 조절하였다. 연료로는 순도 99.98%의 메탄과 압축

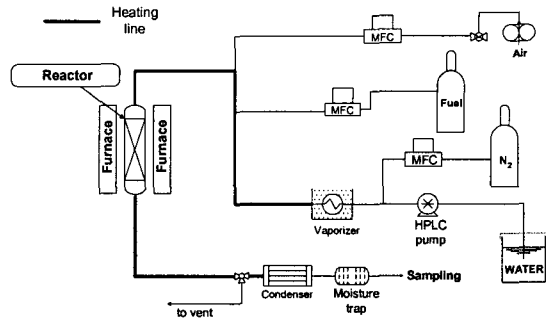


Fig. 1 Schematic of the ATR experimental apparatus

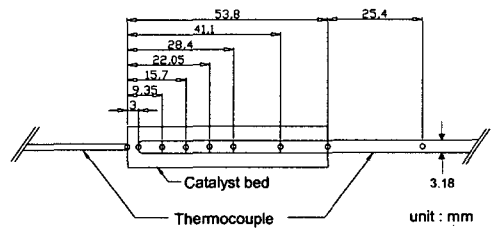


Fig. 2 Locations of temperature measurement of reactor used for observing effects of O₂/CH₄ in ATR

된 상용천연 가스를 실험에 사용하였다. 건물에 공급되는 압축공기를 제습 후 여과하여 사용하였고, 저항률 15MΩ·cm 이상인 탈이온수를 반응물로 사용하였다. 모든 가스의 유량은 MFC(mass flow controller)로 제어하였고, 물은 HPLC(high performance liquid chromatograph)용 펌프를 사용하여 그 유량을 조절하였다. 물은 반응기에 공급되기 전에 샌드배스(sand bath) 안에 위치한 증발기에서 모두 증발되어 스팀의 형태로 전달가스인 질소와 함께 공급되었다. 반응이 충분히 일어나도록 모든실험은 비교적 낮은 공간속도(GHSV, Gas hourly space velocity)인 5000h⁻¹ 정도에서 수행하였다. 증발기에서 반응기 사이의 관과 반응기와 응축기 사이의 관은 가열 및 단열하여 수증기가 응축되는 것을 막았다. 생성물 가스는 물을 제거 후 TCD(thermal conductivity detector)와 FID(flame ionization detector)가 장착된 Agilent 사의 6890 GC(gas chromatograph)를 통해 분석하였다. 수소(H₂), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 질소(N₂), 산소(O₂)는 알곤가스를 전달가스로 하여 TCD로 검출하였고 그 밖의 메탄 등의 탄화수소류는 헬륨을 전달가스로 하여 FID에서 검출하였다.

본 연구에서는 고정층 반응기를 사용하였다. 체를 이용하여 촉매 알갱이들을 250~300μm의 크기로 표준화하여 내경 1.08cm인 스테인리스 스틸관

에 채워넣어 반응기를 구성하였다. 촉매층의 부피는 4.5ml이며 Fig. 2에서 보는 바와 같이 9개의 지점에서 온도 측정이 가능한 열전대를 사용하여 촉매층 온도를 측정하였다.

현재 세계 여러 연구기관에서 자열개질용 촉매들이 활발히 개발되고 있는데, 미국의 Argonn 국립연구소에서 고체산화물연료전지 기술을 바탕으로 개발한 촉매들이 높은 연료 전환율과 높은 수소 선택성을 보이는 것으로 보고되었고,^(2,3) 이들 촉매를 활용한 몇몇 연구들이 발표되기도 하였다.^(4,5) 그 중 성능과 내황특성이 우수한 것으로 알려진 Pt/CGO(Pt supported on gadolinium-doped ceria)를 선택하였고, 연소스프레이 열분해 방법(Combustion spray pyrolysis)으로 제조하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 반응조건 설정을 위한 열역학 계산

반응 조건의 설정과 실험결과에의 기준을 설정하기 위하여 온도에 따른 자열개질 반응의 열역학 평형 조성 변화를 계산하였다. 자열개질의 반응물비가 $H_2O/CH_4 = 1.12$, $O_2/CH_4 = 0.44$ 일때 열적으로 중립(thermally neutral)인 상태이며 이상적인 ATR 개질시 가장 효율이 높은 점이다.⁽⁶⁾ 실제 자립운전을 위해서는 발열반응이어야 하므로 산소의 비율을 좀 더 크게하여 $H_2O/CH_4 = 1.12$ 와 $O_2/CH_4 = 0.47$ 의 조건으로 열역학 계산을 수행하였다. 계산된 열역학 평형 조성을 연료 메탄 한 몰 당의 생성물 몰수와 식 (2)에 의해 정의되는 연료 전환율을 Fig. 3에 나타내었다.

$$conversion(\%) = \frac{N_{CH_4, feed} - N_{CH_4, product}}{N_{CH_4, feed}} \times 100 \quad (2)$$

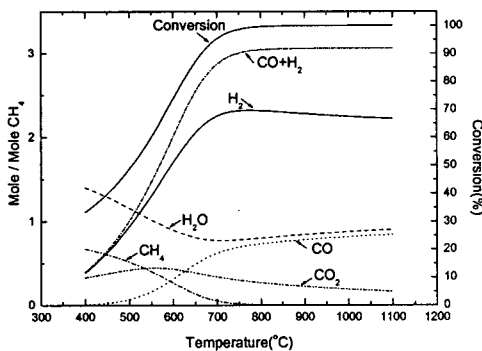


Fig. 3 Thermodynamic equilibrium yields and CH₄ conversion of ATR for H₂O/CH₄ = 1.12 and O₂/CH₄ = 0.4

여기서 N 은 몰수를 나타낸다. 열역학 계산 결과로부터 CO + H₂는 1,050°C에서 최대가 되고 H₂의 몰수 즉 절대량은 770°C에서 최대가 되는 것을 알 수 있다. 그러나 촉매는 1,000°C가 넘는 온도에서는 소결(sintering)로 인해 심각하게 비활성화 되기 때문에 1,050°C에서 반응기를 운전하는 것은 바람직하지 않을 것이다. 한편 ATR 반응기에서는 온도 변화가 급격한 것으로 알려져 있고,⁽⁷⁾ 이는 반응기 일부분에서 평균 온도보다 매우 높은 온도값을 가지게 됨을 의미하므로 전기로 온도가 800°C를 넘지 않는 범위에서 실험을 진행하기로 하였다.

3.2 O₂/CH₄비가 자열개질 반응에 미치는 영향

3.2.1 반응기 내 온도분포

자열개질 반응에 미치는 O₂/CH₄ 비의 영향을 본 연구의 반응기 상에서 살펴보았다. 3.1에서 기술하였듯이 본 연구에서는 전기로의 최고 허용 온도를 800°C로 정했으며, Fig. 3을 보면 95%의 충분한 전환율을 얻기 위해서는 반응온도가 700°C 이상이어

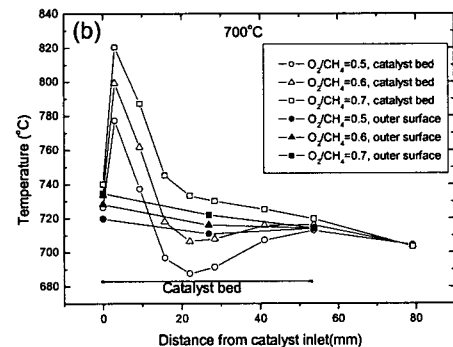
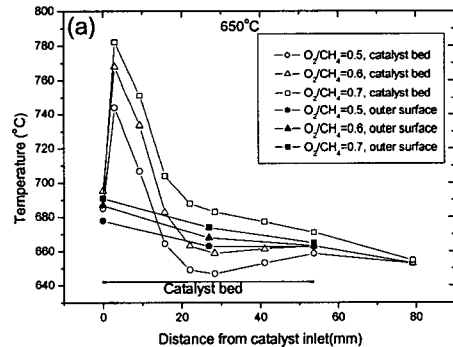


Fig. 4 Effect of increase of O₂/CH₄ on temperature profiles in the reactor for H₂O/CH₄ = 1.02 at a furnace temperature of (a) 650°C and (b) 700°C

야 한다는 것을 알 수 있다. 본 실험에서는 자립 운전을 목표로 운전조건을 설정할 것이므로 반응기는 발열반응을 유지할 것이다. 따라서 전기로 온도보다 반응기 내의 온도가 더 높을 것으로 예상되는바, 열역학적으로 반응에 가장 적절한 온도 영역보다 약간 낮은 온도인 650°C와 700°C를 선정하였다. 본 온도 영역에서는 전환율이 100%보다 다소 낮기 때문에 O₂/CH₄ 비의 증가에 따른 온도 증가를 보다 명확히 보여줄 것으로 예상되기도 하였다.

본 연구에서는 반응기 온도를 조절하기 위하여 전기로를 사용하였고 전기로는 실제 반응기에 사용될 단열재를 정확히 모사한다고 보기에는 무리가 있다. 전기로는 반응기 외부의 균일가열구역 (hot zone)에서 한 점의 온도를 일정하게 유지하는 역할을 한다. 따라서 반응기 내부의 온도가 높아짐에 따라 반응기에서 빠져나가는 열량이 증가하는 경향이 실제반응기보다 더 강하므로, 실제 반응기에 비해 발열반응에 의한 온도 상승 효과가 잘 나타나지 않게 된다. 그러나 전기로를 통해 조절된 반응기의 온도는 실제반응기에서 특정 입구 조건과 단열 조건에 의한 결과값으로 볼 수 있다. 즉 주어진 반응물비에서 전기로 온도를 적절한 값으로 조절하여 실제 반응기를 반영하는 온도를 유지한다면 실제 반응기 설계 파라미터를 정하는데 쓰일 수 있는 의미있는 결과를 얻을 수 있을 것이다. Fig. 4는 O₂/CH₄ 비의 증가가 촉매 층 온도와 반응기 튜브 외벽 온도에 미치는 영향을 보여주고 있다. 실험의 오차를 감안하더라도 온도 측정 결과는 자열개질 반응의 기작을 정성적으로 이해하는데 어느정도 도움을 주고 있다. 촉매 층 온도와 외벽 온도 모두 O₂/CH₄ 비가 증가할수록 전체적으로 증가하는 모습을 보이고 있다. 모든 온도 분포에 공통적으로 존재하는 반응기 입구 근처에서의 급격한 온도 증가는 촉매 층 앞부분에서 급격히 산화반응이 일어남을 의미하고 있다. 반응기 온도는 입구 부근에서 급격히 상승한 후 점차 하강한다. 입구 부근에서 산소가 급격히 소진된 후 상대적으로 느린 수증기 개질반응이 일어나기 때문에 온도의 하락이 일어난다는 설명이 가능하다.⁽⁸⁾ 한편 O₂/CH₄ 비에 따라 온도 분포는 약간의 차이점을 보이기도 한다. O₂/CH₄ 비가 0.7 보다 낮으면 온도 하강 후 또 한번의 온도 상승이 있었다. 산화 반응은 매우 빠르기 때문에 촉매층 앞 부분에서 산소는 모두 소진 되는 것으로 알려져 있다.⁽⁹⁾ 따라서 첫번째 온도 상승 후 하류에는 반응기내에 남아 있는 산소는 없을 것이므로 두번째 온도 상승은 반응기 외벽에서 내부로의 열전달 때문에 일어나는 현상일 것이다. 두번째로 온도가 상승하기 시작하는 부분에서 외벽의 온도가 반응기 내부 온도보다 높다는 사실이 이런 설명을 뒷받침 해주기도 한다. 보다 높은 O₂/CH₄ 비의 온도 분포를 보

면 반응기 내부 온도는 항상 외부온도보다 높고 온도의 재상승이 없다. 이는 O₂/CH₄ 비가 특정 값을 넘으면 충분한 산화반응이 일어나 뒤이어 일어나는 흡열반응에 충분한 열을 공급하여 전기로부터 반응기로 열공급이 일어나지 않도록 하는 반응기 내부온도를 유지하고 있다는 것을 의미한다.

3.2.2 생성물조성분석

여기에 H₂O/CH₄=1.02 일 때 O₂/CH₄ 비와 생성물 조성과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 실험결과 값은 열역학 계산 결과와 매우 유사하였고 본 연구에 사용한 촉매의 우수함을 확인할 수 있다. O₂/CH₄ 비를 증가시키는 것은 CH₄의 완전연소 반응에 점차 가까워진다는 것을 의미하고 이는 H₂와 CO의 감소 및 CO₂의 증가로 나타난다. Fig. 5(a)를 보면 650°C에서 실험결과 얻어진 수소 생성량과 메탄 전환율은 열역학계산 결과보다

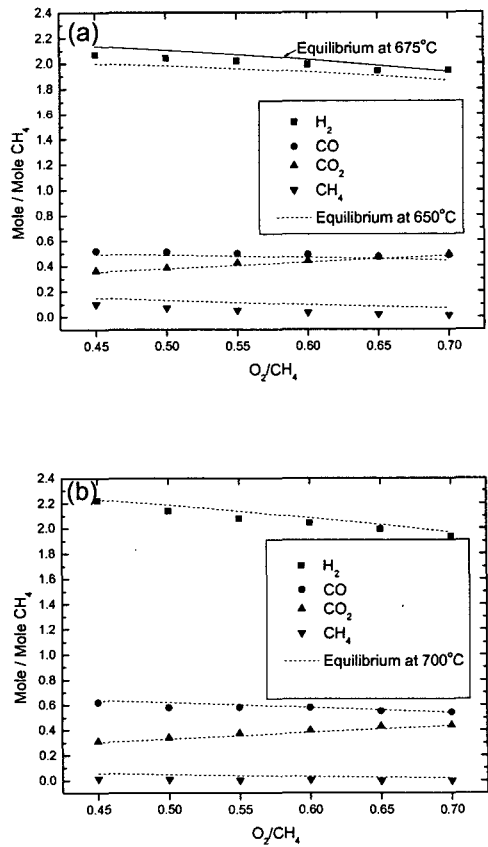


Fig. 5 Product yields by experiment (symbol) and equilibrium calculation results (dashed line) with feed of H₂O/CH₄ = 1.02, at (a) 650°C and (b) 700°C

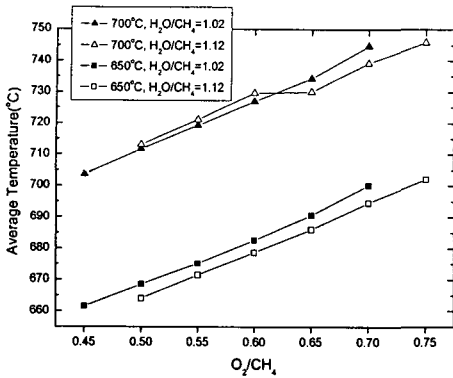


Fig. 6 Average temperature versus O_2/CH_4 (Average temperature was evaluated by numerical integration of the temperature profile)

높았다. 여기서 한가지 유의해야 할 사실은 열역학 계산과 실험결과 값을 비교 시 실험결과는 반응기 내부의 실제 반응온도가 아닌 전기로의 온도를 기준으로 표시하였다는 점이다. Fig. 6 은 반응기 내부의 온도 분포를 수치 적분하여 평균온도를 산출한 값을 나타낸 것이고 평균온도는 항상 전기로 온도보다 높았다. 즉 실제 반응온도는 전기로 온도보다 항상 높았으므로, 두 값을 비교 시 주의가 요구된다. 예를 들어 $O_2/CH_4=0.55$ 일 때 실험 평균온도는 $675^\circ C$ 이고, 비교를 위해서 $675^\circ C$ 에서의 열역학 평형 조성도 Fig. 5(a)에 함께 나타내 보면, 실험결과값의 수소생성량이 $650^\circ C$ 와 $675^\circ C$ 의 열역학 결과의 중간 값이었다. 즉 열역학보다 높은 수소 조성은 전기로 온도보다 실제 반응온도가 더 높다는 사실로 일정부분 설명이 가능하다.

3.2.3 반응효율

수성가스 전환(WGS, Water Gas Shift)반응기를 통과하고 난후의 효율, 전환율, 그리고 수소의 농도를 Fig. 7 에 나타내었다. WGS 반응기를 통과하고 난 후의 수소 농도는 CO 가 모두 WGS 반응에 의해 전환되어 H_2 를 생성한다고 가정하여 계산하였다. 중요 변수인 효율은 CH_4 와 H_2 의 저위발열량(LHV, lower heating value)을 사용하여 다음과 같이 정의되었다.

$$efficiency(\%) = \frac{LHV_{H_2, 298K} \times (N_{H_2} + N_{CO})_{product}}{LHV_{CH_4, 298K} \times N_{CH_4, feed}} \times 100 \quad (3)$$

전환율은 H_2O/CH_4 비, O_2/CH_4 비 그리고 온도가 증가함에 따라 증가한다. 전기로 온도가 $700^\circ C$ 이상일 때는 전환율은 100%에 가까웠고 H_2O/CH_4 비와 O_2/CH_4 비의 변화에 따라 크게 변하지 않았다.

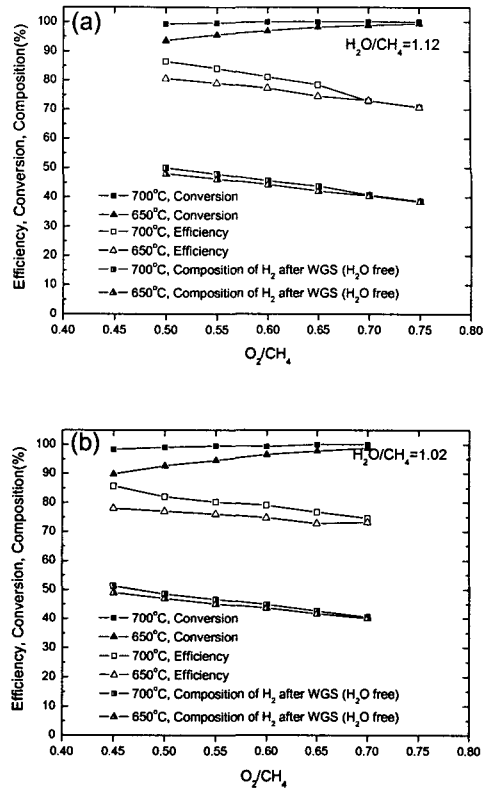


Fig. 7 Conversion and efficiency based on experimental results with a feed of (a) $H_2O/CH_4 = 1.12$ and (b) $H_2O/CH_4 = 1.02$

$650^\circ C$ 에서는 H_2O/CH_4 비와 O_2/CH_4 비에 따른 전환율의 변화가 보다 명확했다. 동일한 O_2/CH_4 비에서는 다음의 순서로 전환율이 높았다. ($700^\circ C, H_2O/CH_4=1.12$) > ($700^\circ C, H_2O/CH_4=1.02$) > ($650^\circ C, H_2O/CH_4=1.12$) > ($650^\circ C, H_2O/CH_4=1.02$). O_2/CH_4 이 증가함에 따라 H_2 와 CO 의 산화가 많이 일어나므로 효율은 감소한다. $H_2O/CH_4=1.12$ 일 때가 $H_2O/CH_4=1.02$ 일 때보다 효율이 다소 높았으나 O_2/CH_4 비가 커지면 이러한 차이는 작아지게 된다. 온도의 영향을 살펴보면 $650^\circ C$ 에서의 효율보다 $700^\circ C$ 에서의 효율이 더 높고, O_2/CH_4 비의 증가함에 따라 이러한 차이가 점점 줄어들어 온도의 효과도 H_2O/CH_4 비의 효과와 비슷한 특성을 보인다. 이러한 경향은 $650^\circ C$ 와 $700^\circ C$ 에서의 열역학 평형 계산 결과를 나타낸 Fig. 8 에서도 확인 된다. 정리해 보면, 효율은 O_2/CH_4 비가 증가하면 감소하고, H_2O/CH_4 비나 전기로온도가 보다 큰 경우 그 값이 컸다. 하지만 H_2O/CH_4 비와 전기로 온도에 대한 이러한 경향성은 O_2/CH_4 비가 큰 영역에서는 점점 약해졌다. 실험도중 산소는 생성가스에서 한번도

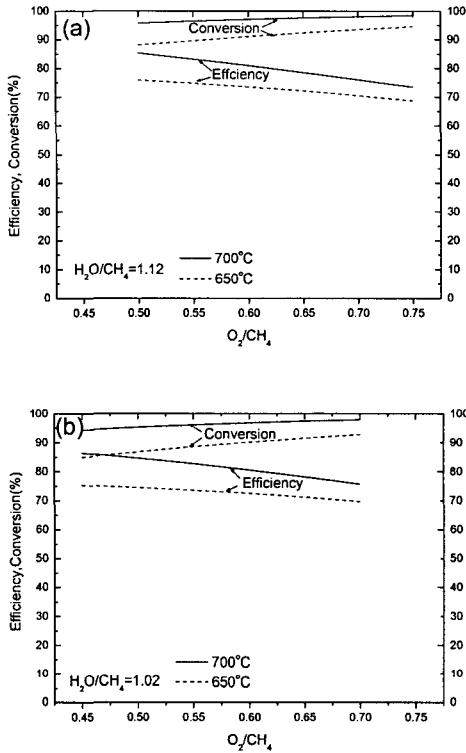


Fig. 8 Efficiency and conversion of equilibrium calculation with feed of (a) H₂O/CH₄ = 1.12 and (b) H₂O/CH₄ = 1.02

검출되지 않았고, 산화가능한 성분과 빠르게 반응해서 개질반응에 필요한 열을 공급하는 것으로 보인다.

3.2.4 자립운전조건 및 고찰

자립 운전을 위해서 요구되는 반응물 입구조건을 고려하기 위하여 실험 시 입구가스조성과 출구가스 조성의 엔탈피 차이를 계산하였다. SOFC 시스템에 사용되는 자열개질기를 가정하였고, 두가지 종류의 입구조건 개념을 Fig. 9 와 같이 설정하였다. 먼저 식 (4)와 같이 반응물이 모두 25°C이고 생성물이 650°C인 경우의 엔탈피 차이를 계산하였다.

$$\Delta H = \sum_i N_p m_i h_{i,650^\circ C} - \sum_i N_r m_i h_{i,25^\circ C} \quad (4)$$

여기서 i 는 반응물과 생성물을 구성하는 각 성분을 뜻하고 m_i는 i 성분의 질량, h_i는 i 성분의 질량당 엔탈피, N_p는 생성물내의 성분들, N_r은 반응물내의 성분들을 뜻한다. 출구온도를 650°C로 정한 것은 현재 가정용 전원으로 활발히 연구되고

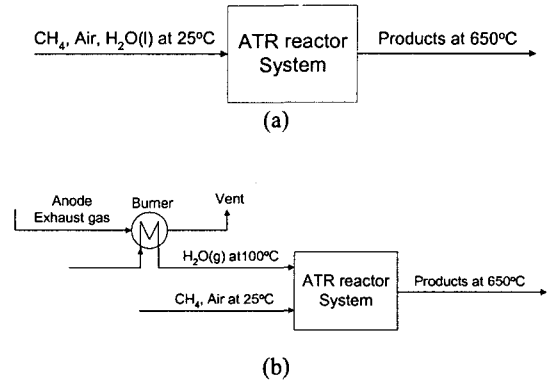


Fig. 9 Schematics of inlet conditions: (a) without an external heat supply (b) with water vaporization by heat from the combustion of an anode exhaust gas

있는 중저온형 SOFC 의 작동 온도가 650~700°C 정도이므로, 반응 생성물을 냉각이나 가열 없이 SOFC 에 공급하는 경우를 모사하기 위해서이다. 이 첫번째 입구조건인 경우 자열개질 시스템은 외부 열원을 전혀 이용하지 않는다. 두번째 입구 조건은 반응물 중 물만 연료류 배출가스 버너에 의해 가열되어 100°C의 기체로 반응기에 공급되는 상황이다. 즉 식 (4)에서 반응물 중 물의 엔탈피값만 100°C의 기체인 경우의 값을 사용하여 계산하였다.

O₂/CH₄ 비와 ΔH 의 관계를 Fig. 10 에 나타내었다. ΔH 는 주어진 반응물에서 반응생성물을 얻기 위해 별도로 공급해주어야 하는 열량으로도 풀이 될 수 있다. O₂/CH₄ 비가 증가할수록 흡열반응에 열을 공급하는 산화반응의 정도가 늘어나므로 ΔH 는 감소한다. 주어진 O₂/CH₄ 비와 전기로온도에서 ΔH 는 H₂O/CH₄ 비가 작으면 더 작았고, 주어진 H₂O/CH₄ 비와 O₂/CH₄ 비에서 전기로온도가 낮으면 더 작았다. H₂O/CH₄ 비를 증가시키면 열역학적으로 수증기 개질반응이 더 많이 일어나고, 반응기 내부의 온도가 낮아지며, 물을 증발시키기 위한 열량을 더 많이 필요로 한다. 보다 높은 반응 온도에서는 반응의 열역학 평형이 이동하여 많은 H₂와 CO 가 생성되기 때문에 ΔH 가 더 큰값을 갖는다.

비교를 위하여 Fig. 9 의 (a) 입구조건상에서의 열역학 생성물의 엔탈피 차이를 계산하여 Fig. 11 에 나타내었다. 즉 Fig. 11 에 나타낸 온도와 반응물 비 조건에서 계산된 열역학 조성을 갖는 생성물 가스를 가정하여 반응물과 생성물 사이의 엔탈피 차이를 계산한 것이다. 실험결과 생성물 조성이 열역학 조성과 상당히 유사한 값을 보였으므로 O₂/CH₄ 비가 증가함에 따라 거의 선형적으로 ΔH 가 감소하는 경향성 및 ΔH 의 값자체가 유사함을 확인할 수 있다. 다만 열역학 계산 결과 조성의

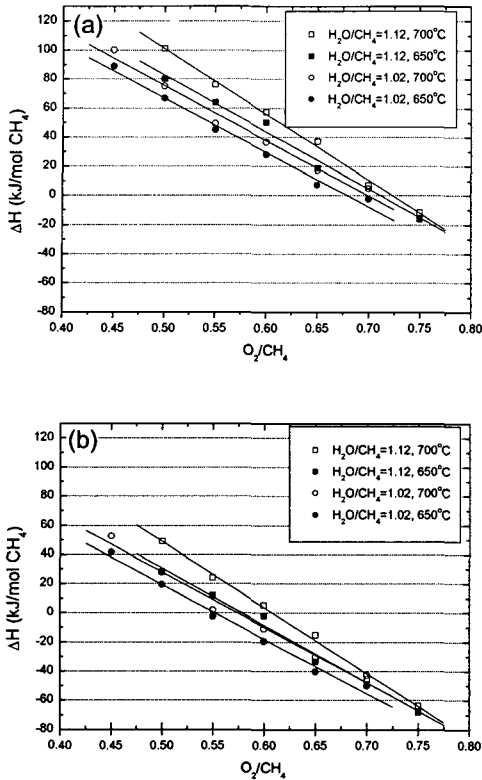


Fig. 10 Heat of reaction versus O_2/CH_4 with a feed of H_2O in (a) a liquid phase at $25^\circ C$ and (b) a gas phase at $100^\circ C$

ΔH 값이 전체적으로 약간 더 높았고 이는 흡열반응 대 발열반응의 비율이 실험결과에 비해 약간 더 높다는 것을 의미한다. 앞서 살펴 보았듯이 전환율은 실험결과가 열역학 계산 결과보다 높았지만, ΔH 값으로 미루어 보아 실험상의 수소를 생산하는 흡열반응으로의 선택성이 열역학계산결과에 비해 다소 낮다는 것을 알 수 있다. 즉 외부 열손실을 차치하고 생각해 보면, 열역학적으로 계산한 자립운전이 가능한 반응물비보다 실제 반응물비는 O_2/CH_4 비가 약간 더 작은 값을 가질 수 있다는 것이다. 단 수소의 생성량은 열역학계산 결과보다 실제 실험이 더 낮다는 의미이기도 하다.

Table 1 는 실험데이터를 선형 보간법으로 $\Delta H=0$ 이 되게 하는 O_2/CH_4 비의 값을 구한 결과이다. Table 2 는 Table 1 의 열적 중립상태에서 효율을 나타내고 있다. 엔탈피 차이가 0 보다 작다는 것은 반응기가 에너지 보전적인 의미에서 열공급을 필요로 하지 않고 자립 운전이 가능한 조건이라고 말할 수 있다. 따라서 엔탈피 차이가 0 보다 작은 것은 자립운전이 가능하기 위한 최소 필요조건이다. 실제 작동중에는 어느정도 에너지 손실이 발

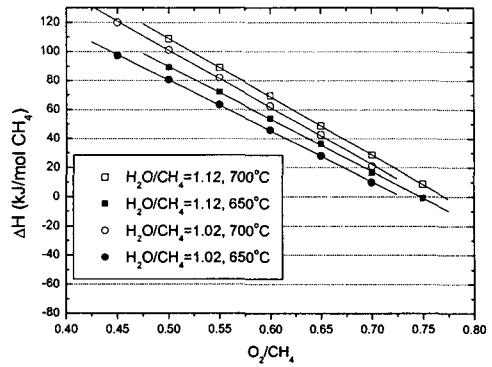


Fig. 11 Heat of reaction based on equilibrium calculation

Table 1 O_2/CH_4 for thermal neutrality

H_2O/CH_4	1.02	1.02	1.12	1.12
Furnace temperature	650	700	650	700
O_2/CH_4 for $\Delta H=0$, liquid water($25^\circ C$) feed	0.68	0.70	0.71	0.72
O_2/CH_4 for $\Delta H=0$, gas water($100^\circ C$) feed	0.55	0.57	0.58	0.61

Table 2 Efficiency for each thermal neutral condition

H_2O/CH_4	1.02		1.12	
Furnace temperature	$650^\circ C$	$700^\circ C$	$650^\circ C$	$700^\circ C$
Efficiency for liquid water feed	73%	75%	73%	73%
Efficiency for gas water feed	76%	80%	78%	81%

생하게 되므로 실제 자립 조건은 보다 높은 O_2/CH_4 비가 될 것이라고 예측할 수 있다. 물이 기화된 후 공급되는 경우 ΔH 값은 $25^\circ C$ 의 물을 $100^\circ C$ 의 수증기로 증발시키는 열량만큼 줄어들어, 열적평형을 위해 요구되는 O_2/CH_4 비가 작아졌고 이 때의 효율은 더 큰 값이 된다, 이는 연료극 배출가스로 개질기 물을 예열, 기화하여 공급하면 효율이 3~8% 정도 높은 영역에서 개질반응기 운전이 가능하다는 것을 의미한다.

자열개질에서는 산화반응에서 생성된 열을 흡열반응에 사용하게 되고, 두 반응은 한 반응기에서 일어나기 때문에 열전달은 비교적 직접적이다. 자열개질 반응기가 갖는 단순하고 소형화에 용이하다는 이점을 살리기 위해서는 열관리를 적절히

해주어서 별도의 열공급이 필요치 않도록 반응을 작동하는 것이 필요하므로 반응기내에서 흡열 반응에 열을 공급할 수 있는 충분한 양의 산화반응이 일어나야 한다. O_2/CH_4 비가 증가하면 산화반응이 거의 비례적으로 증가하게 되고 개질반응과 반응물 예열에 공급할 수 있는 열량이 증가하게 된다. 높은 O_2/CH_4 비에서는 열이 충분한 상태이고 개질반응은 산화반응 후 남은 반응물의 양에 의해 제한된다. 낮은 O_2/CH_4 비에서는 산화반응에 의한 반응열은 개질반응과 반응물 예열에 충분한 열을 공급하지 못할 수 있고, 이는 곧 반응기의 온도가 낮아져 전환율과 수소 생성량이 낮아지는 결과를 낳게 된다. 너무 낮은 O_2/CH_4 비에서는 반응기의 온도가 급락하여 심한 경우 반응이 멈출 가능성도 있다. H_2O/CH_4 비 역시 반응기 운전에 영향을 준다. H_2O 는 수증기 개질 반응의 반응물이므로 H_2O/CH_4 비가 높아질수록 수소 생성량도 많아진다. 그러나 흡열반응인 개질 반응이 늘어나고 증발시켜야 할 H_2O 의 양이 더 커짐에 따라 보다 많은 에너지를 필요로 하게 된다. 결국 높은 H_2O/CH_4 비를 사용하면 높은 O_2/CH_4 비에서만 적절히 운전될 수 있을 것이다. 본 연구에서는 반응이 충분히 일어나도록 비교적 낮은 유량에서 실험을 진행하였고, 온도가 반응기 외의 전기로로 안정적으로 유지되는 조건이었다. 즉 반응물 비에 따른 영향만을 살펴보았으며 이의 영향도 외부 열원 없이 작동하는 실제 반응기와는 경향이 다를 수 있다는 것을 지적해 두는 바이다. 그러나 본 실험을 통해 자열개질기가 운전되어야 하는 적정온도 수준에서 실제 반응 생성물을 통해 반응열량을 계산함으로써, 자립운전이 가능한 반응물 비를 얻을 수 있었고 이는 주후 외부 열 공급 없이 자립운전을 하는 반응기의 반응조건설정에 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

4. 결론

연료전지용 천연가스 자열개질기 개발을 위해 열역학 계산과 실험을 수행하였다. 백금(Pt)계열촉매를 선정하여 여러 H_2O/CH_4 비와 전기로 온도상에서 O_2/CH_4 비의 변화에 따른 반응기의 거동을 살펴보았다. 반응기 내의 온도 분포를 관찰하였고, 온도분포는 빠른 산화반응과 뒤이은 수증기 개질 반응을 암시하였다. O_2/CH_4 비가 반응기 온도, 효율, 전환율에 뚜렷한 영향을 미치는 것을 발견하였다. O_2/CH_4 비가 높을수록 반응기 내 온도가 더 높았고, 전환율도 증가하였으며, 효율은 낮아졌다. 두 가지 입구조건에 대해 실험에서 얻어진 생성물 조성으로 열적 중성 상태를 만드는 반응 조건을 결

정하였다. 열적 평형상태에서 액체 물이 반응물인 경우 효율은 73~75% 정도였다. 연료극 배출 가스를 이용하여 물을 증발시켜 공급하면 효율이 3~8% 증가하게 된다. 이런 조건들은 개질기 설계에 안내선이 될 수 있을 것이며 자립 자열개질 반응기의 운전조건을 결정하기 위해서도 사용될 수 있을 것이다.

후 기

본 연구는 에너지·자원기술개발사업과 신·재생에너지 인력양성사업을 통하여 에너지관리공단으로부터 지원받은 연구비와, 한국과학기술기획평가원, 한국과학기술원으로부터 지원 받은 연구비로 이루어졌습니다.

참고문헌

- (1) Dicks, A.L., 1996, "Hydrogen Generation from Natural Gas for the Fuel Cell Systems," *J. Power Source*, Vol. 161, pp. 113~124.
- (2) 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*, Vol. 77, pp. 3~16.
- (3) Krumpelt, M., Ahmed, S., Kumar, R. and Doshi, R., 2000, *United State Patent*, 6,110,861.
- (4) Lee, S. H. D., Applegate, D. V., Ahmed, S., Calderone, S. G. and Harvey, T. L., 2004, "Hydrogen from Natural Gas : Part 1-Autothermal Reforming in an Integrated Fuel Processor," *International J. of Hydrogen energy*, Vol. 30, No. 8, pp. 829~842.
- (5) Bae, J.-M., Ahmed, S., Kumar, R. and Dos, E., 2005, "Microchannel Development for Autothermal Reforming of Hydrocarbon Fuels," *J. of power sources*, Vol. 139, pp. 91~95.
- (6) Ahmed, S. and Krumpelt, M., 2001, "Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 26, pp. 291~301.
- (7) Horny, C., Kiwi-Minsker L. and Renken, A., 2004, "Micro-structured String-reactor for Autothermal Production of Hydrogen," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 101, pp. 3~9.
- (8) Heinzl, A., Vogel, B. and Hübner, P., 2002, "Reforming of Natural Gas-hydrogen Generation for Small Scale Stationary Fuel Cell Systems," *J. of power source*, Vol. 105, pp. 202~207.
- (9) Wolf, D., Höhenberger, M. and Baerns, M., 1997, "External Mass and Heat Transfer Limitations of the Partial Oxidation of Methane over a Pt/MgO Catalyst-Consequences for Adiabatic Reactor Operation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, pp. 3345~3353.