

수중환경용 가압형 메탄올 연료프로세서의 최적운전 연구

지현진[†] · 최은영 · 이정훈
국방과학연구소 제4기술연구본부 4부

Optimal Operation Condition of Pressurized Methanol Fuel Processor for Underwater Environment

HYUNJIN JI[†], EUNYEONG CHOI, JUNGHUN LEE

[†]The 4th R&D Institute, Agency for Defense Development Bukyuseongdaero 488 gil,
Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

Abstract >> Recently submarine and unmanned underwater vehicle (UUV) are equipped with a fuel cell system as an air independent propulsion system. Methanol fuel processor can efficiently supply the hydrogen to the fuel cell system to improve the ability to dive. This study investigated the optimal conditions of the methanol fuel processor that may be used in the closed environment. For this purpose, the numerical model based on Gibbs minimization equation was established for steam reformer and three exhaust gas burners. After simulating the characteristics of steam reformer according to the steam-to-carbon ratio (SCR) and the pressure change, the SCR condition was able to narrow down to 1.1 to 1.5. Considering water consumption and the amount of heat recovered from three burners, the optimum condition of the SCR can be determined to be 1.5. Nevertheless, the additional heat supply is required to satisfy the heat balance of the methanol fuel processor in the SCR=1.5. In other to obtain additional amount of heat, the combustion of methanol is better than the increased of SCR in terms of system design.

Key words : methanol(메탄올), reformer(개질기), fuel processor(연료프로세서), high pressure(고압), underwater(수중), optimal operation(최적운전)

Nomenclature

H₂ : hydrogen

CO : carbon monoxide

CO₂ : carbon dioxide

CH₃OH : methanol (MeOH)

O₂ : oxygen

H₂O : water

η : efficiency

SCR : steam-to-carbon ratio

μ : chemical potential of species, J kg⁻¹ mol⁻¹

n : moles of species, mol kg⁻¹

a : stoichiometric coefficients

b : atoms of element per of total reactants

g : Gibbs energy of species, J kg⁻¹

G : Gibbs energy of mixture, J kg⁻¹

λ : Lagrangian multipliers

H : molar specific enthalpy, J mol⁻¹

[†]Corresponding author : grgmachine@add.re.kr

Received: 2016.8.8 in revised form: 2016.9.1 Accepted: 2016.10.30

Copyright © 2016 KHNES

Subscripts

i	: elements index
j	: species index
NS	: number of species

1. 서 론

연료전지는 연료인 H_2 와 산화제인 O_2 를 이용하여 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜주는 에너지 변환장치로써, 에너지 변환 효율이 높고 소음 및 진동이 없으며 친환경적이라는 장점이 있다. 이러한 이유로 미국과 유럽 등의 선진국에서는 연료전지가 기존의 내연기관을 대체할 뿐만 아니라 대기오염 문제를 해결할 수 있는 차세대 동력장치로 고려되고 있다¹⁾.

최근 들어 연료전지의 우수한 성능 때문에 국방 분야에서도 다양한 적용사례가 보고되고 있다. 특히 수중무기체계의 추진분야에서는 고효율의 연료전지를 주동력 혹은 보조동력으로 사용하여 수중 작전능력을 향상시키고자 많은 연구가 진행되고 있다. 예를 들어 독일 HDW에서는 H_2-O_2 연료전지 시스템을 214급 잠수함용 AIP(air independent propulsion) 시스템으로 적용하여, 잠항 시 납축전지만으로 운용되었던 기존 재래식 잠수함의 잠항시간을 획기적으로 증가시켰다²⁻³⁾. 독일 214급 잠수함의 경우, 240 kW 급 연료전지 모듈에 H_2 를 공급하기 위하여 다량의 금속수소저장합금(metal hydride) 실린더를 장착하고 있다. 금속수소저장합금을 사용한 H_2 저장방식은 단위부피당 H_2 저장밀도가 높고 및 저장 안전성이 우수하다는 장점이 있다. 그러나 충전을 위해서는 고순도의 H_2 가 필요하며 장시간이 소모된다는 단점 때문에 군수지원(logistic support) 측면에서는 개선이 필요하다.

이러한 군 운용의 제한요소를 극복하기 위하여 잠수함용 AIP시스템에 적용 가능한 연료프로세서(fuel

processor) 기술들이 소개되고 있다. 독일 HDW에서는 기존 잠수함에 사용되었던 금속수소저장합금 실린더를 대체할 수 있는 메탄올(MeOH) 연료프로세서를 연구하였다⁴⁾. 스페인 Hynergreen사에서는 에탄올 연료프로세서를 개발하여 스페인 Navantia사에서 제작한 S-80급 잠수함에 적용한 바 있다⁵⁾. 연료프로세서가 탑재된 잠수함은 높은 에너지밀도의 액체연료를 사용할 수 있으므로 잠항 능력이 향상되고, 금속수소저장합금 방식 대비 연료 획득 및 재보급이 용이하다는 장점이 있다.

본 연구에서는 잠수함 및 UUV (unmanned underwater vehicle)와 같이 수중 밀폐환경에서 운용되는 무기체계에 있어, 공기불요추진기관용 연료전지 시스템을 위한 연료프로세서의 레이아웃을 제시하고, Matlab Simulink[®]를 사용하여 0차원 해석을 수행하였다. 이를 통해 수증기 개질기의 운전 압력 및 SCR에 따른 생성물의 분율, 반응물 소모량 등을 예측하였다. 수증기 개질기의 결과를 바탕으로 메탄올 연료프로세서 전체 시스템에서 SCR 변화에 따른 산소 소모량, 전체 시스템 열균형 등과 같이 수중무기체계의 중요 설계 파라미터에 대해 분석하였다.

2. 메탄올 연료프로세서 모델링

2.1 연료프로세서 레이아웃 및 운전조건

연료프로세서는 메탄올, 부탄, 가솔린, 디젤 등과 같은 탄화수소계열의 연료가 사용될 수 있다. 그 중 메탄올은 다른 탄화수소 연료 대비 개질 가능 온도가 250~300°C 정도로 낮고, 탄소 대비 수소 비율이 1:4로 높으며, 취급이 용이하여 수중무기체계용 연료로 적합하다. 따라서 본 연구에서는 메탄올을 연료로 선택하여 연료프로세서를 구성하였다.

Fig. 1은 메탄올 연료프로세서의 개념도를 보여주고 있다. 메탄올 연료프로세서는 크게 증발기(evaporator), 수증기 개질기(steam reformer), H_2 필터(filter), 촉매

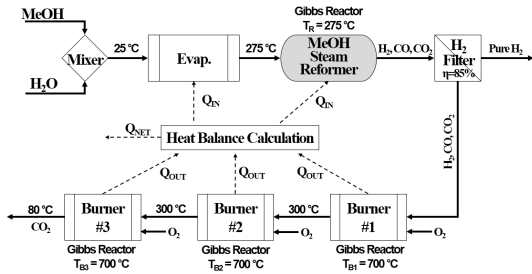


Fig. 1 Schematic diagram of MeOH fuel processor

연소기#1~#3으로 구성된다. 증발기는 촉매연소기에서 회수한 열을 사용하여 메탄올 및 증류수를 개질 목표온도인 275°C 까지 기화시킨다. 수증기 개질기는 275°C에서 메탄올과 수증기의 촉매반응을 통해 H₂, CO, CO₂, H₂O를 포함하는 개질가스를 생성한다. 이때 메탄올과 수증기를 이용한 연료개질반응은 흡열반응이므로 증발기와 동일하게 촉매연소기에서 발생하는 연소열을 개질기로 공급해야 한다. 수증기 개질기의 SCR은 연료와 물의 공급 비율로서 식 (1)과 같이 정의된다.

$$SCR = \frac{S}{C} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CH_3OH}} \quad (1)$$

개질기에서 생성된 개질가스는 H₂ 필터를 통해 정제된다. H₂ 필터의 정제효율 η_{filter} 은 식 (2)와 같이 표현될 수 있다. 본 연구에서는 정제효율을 0.85라고 가정하였다.

$$\eta_{filter} = \frac{H_2(mol/s) \text{ after filter}}{H_2(mol/s) \text{ after steam reformer}} \quad (2)$$

H₂ 필터를 통과한 99.999%의 고순도 H₂는 연료전지 모듈로 공급된다. 잠수함 및 잠수정에서 사용하는 캐스케이드(cascade) 방식의 연료전지 모듈⁶⁾은 수소 이용율이 99% 이상을 유지하게 설계되므로 H₂ 필터에서 정제된 대부분의 H₂를 소비하고 잔여불순물은

별도 저장한다.

일반적으로 촉매연소기는 연료전지 스택 후단의 잔여 H₂를 연소시켜 열회수할 수 있도록 설계된다. 그러나 본 연구에서는 필터링 후 잔여 개질가스를 촉매연소기를 통해 연소시켜 열회수하도록 설계하였다. 이것은 시스템 레벨 관점에서 메탄올 연료프로세서와 연료전지 모듈의 설계 연관성을 최대한 분리시킴으로서 시스템 안전성과 정비성을 동시에 확보하기 위함이다. H₂ 필터에 의해 걸러진 잔여 개질가스는 완전히 H₂O와 CO₂ 형태로 전환시켜 배출할 수 있도록 다단 촉매연소기 개념을 도입하였다. 또한 모든 촉매연소기는 재료의 열적 내구성을 고려하여 연소가스가 700°C 수준이 되도록 O₂ 공급량을 제어하였다. 고온의 연소가스는 열교환기를 통해 촉매연소기#1 및 촉매연소기#2에서 300°C, 촉매연소기#3에서 80°C 까지 열회수 한다고 가정하였다. 촉매연소기#1~#3에서 회수한 열은 증발기 및 개질기에서 공급된 열과의 계산을 통해 전체 시스템 기준으로 열 균형을 확인하였다.

2.2 개질기 및 연소기 모델링

가압형 메탄올 연료프로세서의 최적운전을 연구하기 위해서는 시스템 레벨의 수학적 모델을 바탕으로 한 시뮬레이션 연구가 필요하다. 결과의 정확도를 향상시키기 위하여 모든 구성품에 대한 물리·화학적 현상을 고차원의 수학적 모델로 표현할 수 있으나, 시뮬레이션 수행 시 과도한 연산 시간이 소모될 수 있으며 대수의 루프(algebraic loops)에 따른 치명적인 오류가 발생할 확률이 높다. 따라서 수학적 모델은 연료프로세서의 동적 특성을 모사할 수 있는 범위 내에서 최대한 단순화하였다. 이를 위하여 아래와 같은 가정 하에 수학적 모델을 수립하였다.

- 균질(homogeneous) 개질기와 연소기
- 모든 기체는 이상기체로 거동

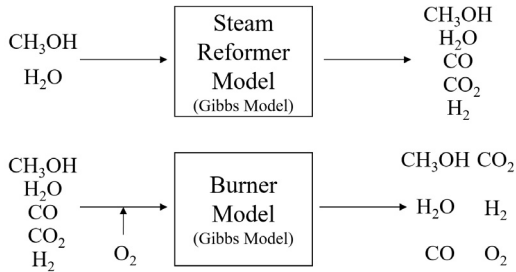


Fig. 2 Steam reformer and burner model

- 모델에 사용되는 기체는 H₂, O₂, CO, CO₂, H₂O, CH₃OH(methanol)로 제한
- 복사열의 영향은 무시
- 온도와 관계없이 미소 시간 내에 완전한 화학 평형상태 도달

Fig. 2의 모식도와 같이 개질기 모델은 입구측으로 공급되는 메탄올 및 수증기에 대하여 반응 온도에서 화학반응이 평형상태에 도달하였다고 가정하고 생성물의 분율을 계산한다. 범용적으로 활용하고 있는 화학평형 계산 방법은 화학평형 상수(equilibrium constants)를 사용하는 것이나, 화학반응 후의 생성물 조성을 정확히 알고 있다면 직관적이고 일반적인 방법인 Gibbs 에너지 최소화 방법을 사용하는 것이 바람직하다.

열린계에서 단위 몰무게 당 Gibbs 에너지는 온도 및 압력뿐만 아니라 조성에 의해서도 변화될 수 있다. 화학종의 화학퍼텐셜은 식 (3)과 같이 정의된다.

$$\mu_j = \left(\frac{\partial g}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_i \neq j} \quad (3)$$

즉 μ_j 는 일정한 P, T 및 j 이외의 모든 성분의 몰수가 일정한 조건에서 무한소량의 j종을 계에 첨가했을 때 계의 Gibbs 자유에너지 증가량을 의미한다. 따라서 NS개의 화학종 혼합물에 대한 단위무게당 Gibbs 에너지 g는 식 (4)과 같이 표현할 수 있다.

$$g = \sum_{j=1}^{NS} \mu_j n_j \quad (4)$$

화학적 평형은 Gibbs 자유에너지가 최소화되는 조건이다. 이러한 최소화 조건은 식 (5)와 같이 화학종들 사이의 구성 원소들의 물질 수지(mass balance)에 의해서 제한을 받게 된다.

$$\sum_{j=1}^{NS} a_{ij} n_j - b_i = 0 \quad (i = 1, \dots, l) \quad (5)$$

이때 화학양론 계수 a_{ij} 는 화학종 j의 kg·mole에 대한 원소 i의 kg·atom를 의미하며, l은 화학원소의 총수를 의미한다. b_i 는 반응에 참가하는 반응물의 전체 질량에 대한 원소 i의 kg·atom의 할당된 값으로서, 식 (5)는 화학평형 전후의 원소 숫자는 동일해야 한다는 것을 말하고 있다. 최소값을 찾기 위한 새로운 Lagrange 함수 G는 식(6)과 같이 정의할 수 있으며, 이때 λ 는 Lagrangian 승수를 의미한다.

$$G = g + \sum_{i=1}^l \left(\lambda_i \left(\sum_{j=1}^{NS} a_{ij} n_j - b_i \right) \right) \quad (6)$$

따라서 화학평형 상태는 제약이 있는 최소값 문제로서 식 (6)과 같이 $\delta G=0$ 의 해를 구함으로써 얻을 수 있다. 식 (6)의 계산을 통해 반응 온도별 화학평형 상태에서의 생성물별 농도를 파악할 수 있다. 본 연구에서는 Matlab에서 제공하는 내부코드로 사용하여 식 (6)의 해를 획득하였다.

연소기 모델 역시 수증기 개질기 모델과 동일하게 Gibbs 에너지 최소화 방법을 사용하여 생성물의 분율 및 열량을 계산하였다⁷⁾. 추가적으로 연소기 모델에서는 촉매 연소를 위하여 연소기 입구에서 순수 O₂를 공급하였다. 이때 O₂ 공급량은 연소기 출구 온도를 목표값인 700°C를 만족시킬 수 있도록 피드백 제어하였다.

개질기 및 연소기 모델의 계산을 위해서는 기체 종류별 열역학적 데이터가 필요하다. 1990년대 미국 NASA의 Gordon과 McBride⁸⁻⁹⁾는 컴퓨터 연산을 통

해 다양한 종류의 기체상에 대한 열역학 기초데이터를 획득할 수 있는 프로그래밍 방안을 제시하였다. 또한 연산된 기초 열역학 데이터를 바탕으로 혼합기체의 상평형 상태를 예측할 수 있었다. NASA의 CEA (Chemical Equilibrium with Applications) 프로그램은 1 bar 상태에서 각 기체의 열용량, 엔탈피, 엔트로피를 온도에 대한 멱급수로 표현하였고, 7개 상수값을 제시하였다. 프로그래밍을 통해 획득한 기체별 열역학적 특성은 NIST-JANAF (National Institute of Standards and Technology, Joint-Army-Navy-Air Force)¹⁰에서 제공하는 데이터와 비교하여 신뢰성을 확인하였다. 비록 본 연구의 메탄올 연료프로세서는 가압 상태에서 운전되므로 1 bar에서 계산된 열역학적 특성 데이터를 사용할 경우 계산 오차가 발생할 수 있다. 그러나 20 bar 이내에서는 열역학적 데이터가 오차를 5% 이내에 존재하였으므로, NASA의 프로그램 방식을 그대로 적용 가능하다고 판단하였다.

수증기 개질기 및 연소기에서의 엔탈피 변화 $\Delta \dot{H}$ 는 입구 및 출구 엔탈피 차로 식 (7)과 같이 계산하였다.

$$\Delta \dot{H} = \sum_{prod} \dot{n}_j H_j - \sum_{react} \dot{n}_j H_j \quad (7)$$

이때 \dot{n}_j 은 화학종의 몰유량, H_j 은 화학종의 단위 몰당 엔탈피를 의미한다. 각 구성요소에서 계산된 엔탈피는 산술식을 통해 열균형을 계산하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 개질기 압력 및 SCR의 영향

메탄올 수증기 개질기를 위한 중요 설계 변수는 개질온도, 개질압력, SCR(Steam to Carbon Ratio)로 생각될 수 있다. 일반적인 메탄올 연료의 개질온도는 200~300°C 수준으로 다른 연료에 비하여 상대적으로

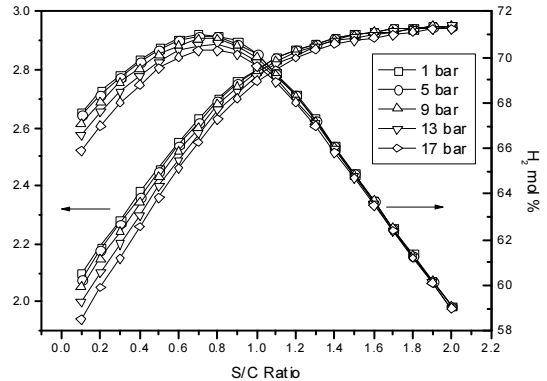


Fig. 3 Yield (H_2 mole per mole of $MeOH_n$) of steam reformer outlet as function of S/C ratio and pressure

로 낮은 온도에서 운전이 가능하다. 본 연구에서는 메탄올 개질용 상용촉매의 운전가능 온도 범위 및 열공급 방법 등을 고려하여 개질온도를 275°C로 고정하여 연구를 수행하였다.

메탄올 수증기 개질기가 H_2 필터와 연동하여 운전될 경우에는 개질압력이 중요한 설계변수가 된다. 즉, 개질기 후단에 설치되는 H_2 필터를 효과적으로 사용하기 위해서는 필터의 기계적 강도 내에서 전후단의 압력차가 높게 유지되도록 설계되어야 한다.

Fig. 3은 SCR 및 개질압력 조건에 따라 소모되는 메탄올의 몰수 대비 생성되는 H_2 의 몰수와 해당 조건에서 H_2 의 물분율(H_2O 포함 계산)을 나타내는 그래프이다. 동일한 압력조건에서는 SCR이 0.1에서 2.0까지 증가함에 따라 생성되는 H_2 몰수의 절대값은 2.95 몰까지 증가한다. 이것은 메탄올과 함께 물의 공급량이 증가하여 생성되는 H_2 몰수가 증가하기 때문이다. 이와는 반대로 동일한 SCR 조건에서는 압력이 증가할수록 H_2 몰수의 절대값은 감소하였다. 이것은 르 샤틀리에(Le Chatelier)의 원리에 의해 압력 증가에 따라 분자수가 감소하는 방향으로 평형상태가 변화하기 때문이다. 그러나 높은 SCR 조건에서는 개질압력 증가에 따른 H_2 생산량의 감소폭이 줄어들어 볼 수 있다. 개질기의 H_2 생산량 측면에서는 개질기를 높은 SCR 조건에서 운전하는 것이 바람

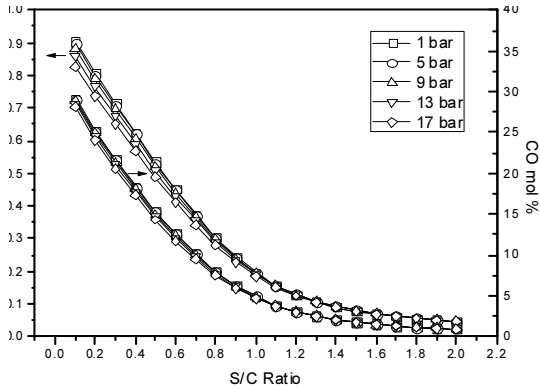


Fig. 4 Yield (CO mole per mole of MeOH_{in}) of steam reformer outlet as function of S/C ratio and pressure

직하나, 물 소모량도 동시에 증가한다는 단점이 있다.

이에 반해 H_2 의 몰분율은 압력에 관계없이 $\text{SCR}=0.7\sim 0.8$ 조건에서 70.3~71.0%의 최대값을 가졌다. H_2 필터 성능 고려 시 수증기 개질기의 H_2 분압은 높을수록 유리하므로 수증기 개질기는 가능한 고압에서 H_2 몰분율이 최고가 되는 SCR 조건에서 운전하는 것이 필요하다.

메탄을 수증기 개질 운전조건은 H_2 뿐만 아니라 CO에 대해서도 고려해야 한다. Fig. 4는 SCR 및 개질압력 조건에 따라 소모되는 메탄올의 몰수 대비 생성되는 CO의 몰수와 해당 조건에서 CO의 몰분율(H_2O 포함 계산)을 나타내는 그래프이다. CO 생성량은 SCR 및 개질압력이 증가할수록 0.05 mol까지 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 높은 SCR 조건에서는 개질압력 변화에 따른 CO 생성량의 영향이 감소하였다. CO 분율 역시 높은 SCR 조건에서 0.9%까지 감소하여 CO 생성량과 유사한 그래프 경향성을 보였다. 다량의 CO는 개질기 후단에 설치되는 H_2 필터의 성능 감소에 영향을 미치므로 CO 생성량 및 분율을 감소시키기 위해서 높은 SCR 조건에서 개질기를 운전해야 한다.

결론적으로 메탄을 수증기 개질기는 H_2 를 최대한 압으로 획득하기 위해 $\text{SCR}=0.7\sim 0.8$ 조건에서 운전하는 것이 바람직하나, 해당조건에서 CO의 몰분율

이 7.5~10.1% 수준으로 H_2 필터 성능 감소의 원인이 될 수 있다. 따라서 물의 소비량이 증가하고 H_2 의 분율이 감소하더라도 CO 분율의 감소를 위하여 $\text{SCR}=1.1$ 이상 조건에서 운전하는 것이 H_2 필터 성능 및 연료프로세서의 안정성 확보 측면에서 유리하다고 판단된다.

이와 함께 높은 SCR 조건에 의해 증가하는 물소비량도 고려해야 한다. $\text{SCR}=1.6$ 이상부터는 SCR 증가 대비 H_2 증가폭 및 CO 감소폭이 둔화되므로 최적 SCR 조건은 1.1~1.5 범위 내로 한정지을 수 있다.

수증기 개질기는 개질압력이 증가함에 따라 생성물의 H_2 분율이 감소하지만 이와 동시에 CO 분율도 감소한다. 그러나 개질압력이 증가하면 H_2 필터에서의 H_2 분압이 증가하고, 촉매연소기 후단의 CO_2 가 깊은 수심에서도 해수에 용해될 수 있으므로 최대한 높은 압력 조건에서 개질기를 운전하는 것이 필요하다.

3.2 메탄을 연료프로세서의 최적인전

개질기 모델의 파라미터 연구를 통해 메탄을 연료프로세서용 수증기 개질기는 최대 가압상태에서 개질온도 275°C, $\text{SCR}=1.1\sim 1.5$ 범위 내에서 운전하는 것이 최적임을 유추할 수 있었다. 추가적으로 SCR이 수증기 개질기 뿐만 아니라 전체 메탄올 연료프로세서에서의 최적인전에 미치는 영향을 분석해 보았다. 이를 위하여 SCR을 1.1에서 1.5까지 0.1씩 변화하면서 H_2 생산량, O_2 소비량, 열균형 등에 대해 시뮬레이션하였다. 이때 연료프로세서가 운용되는 수증환경을 고려하여 최대 개질압력을 20 bar로 설정하였다.

Fig. 5는 수증기 개질기 운용압력이 20 bar 일 때 SCR 변화에 따라 메탄올 공급 몰수 대비 수증기 개질기로부터 생성되는 가스들의 몰수를 보여주고 있다. H_2 및 CO_2 는 SCR이 증가함에 따라 3.72% (2.792 → 2.896 몰) 및 9.84% (0.833 → 0.915몰) 증가하여 SCR 변화에 관계없이 거의 유사한 값을 가졌다. 이에 반해 CO는 0.146 몰($\text{SCR}=1.1$)에서 0.076 몰($\text{SCR}=1.5$)

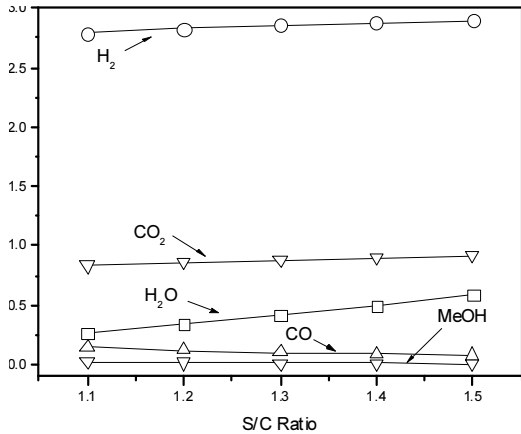


Fig. 5 Yield (mole of product gas per MeOH_{in}) of steam reformer outlet as function of S/C ratio (working pressure = 20 bar)

로 52.05% 감소하였고, H₂O는 0.267 몰(SCR=1.1)에서 0.585 몰(SCR=1.5)로 119.10% 증가하여 상대적으로 높은 변화율을 보여주었다. 또한 SCR이 증가함에 따라 메탄올 공급 몰수 대비 생성되는 가스의 전체 몰수도 4.059 몰(SCR=1.1)에서 4.481 몰(SCR=1.5)로 10.40% 증가하였다. 이러한 개질가스의 변화는 H₂ 필터 이후의 잔여가스에 대한 열용량을 변화시켜 촉매연소기#1~#3에서의 O₂ 소모량에 영향을 미칠 수 있다고 판단되었다.

Fig. 6는 수증기 개질기 운용압력이 20 bar 일 때

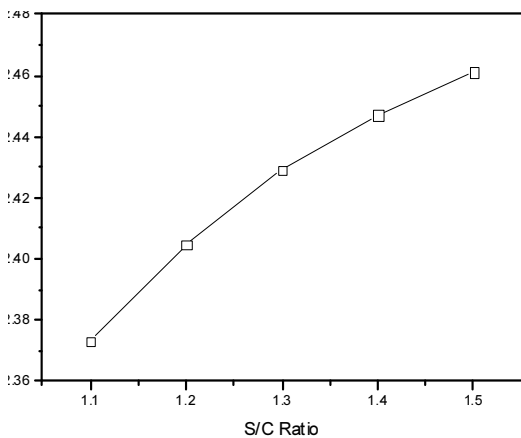


Fig. 6 H₂ mole passing through the H₂ filter as function of S/C ratio (working pressure = 20 bar)

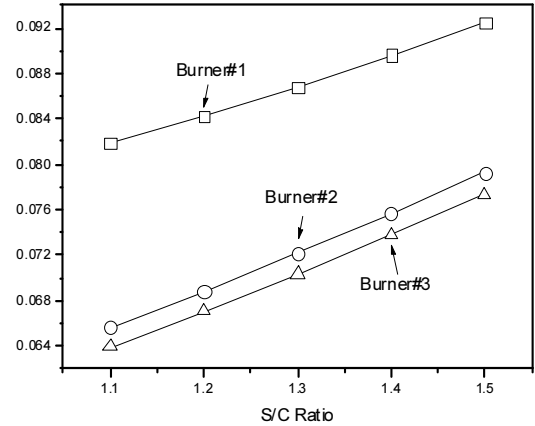


Fig. 7 O₂ mole usage of burner#1, #2, and #3 as function of S/C ratio (working pressure = 20 bar)

수증기 개질기로부터 생성되는 가스들 중 H₂ 필터를 통과한 H₂ 몰수로서, 메탄올 1몰을 사용하여 실제 연료전지 스택에 공급할 수 있는 H₂의 몰수를 의미한다. SCR이 증가함에 따라 H₂ 필터를 통과한 H₂의 몰수도 증가하여 연료전지 스택을 더 높은 출력으로 운전할 수 있다. 그러나 SCR이 1.1에서 1.5로 변화할 경우 연료전지 스택 출력은 3.72 % 증가될 수 있으나 메탄올 연료프로세서의 물소비량 역시 36.4 % 증가되었다.

Fig. 7은 SCR이 1.1에서 1.5까지 변화할 때 잔여 가스를 700°C까지 연소시키기 위한 촉매연소기#1~#3의 O₂ 소모량을 보여주고 있다. SCR이 증가하면 수증기 개질기 생성물에 대한 전체 몰수가 증가하게 되어 열용량도 증가하게 된다. 또한 H₂ 필터 이후 잔여가스 내 포함되어 있는 H₂와 CO도 증가하게 되어 잔여 개질가스를 700°C 까지 연소시키기 위한 O₂ 소모량도 증가하게 된다. 잔여 개질가스는 촉매연소기 #1 및 촉매연소기#2에서 부분연소를 통해 H₂ 및 CO가 H₂O와 CO₂로 변화되며 연소 후 잔여가스의 열용량은 점차 감소한다. 따라서 촉매연소기를 통과할수록 700°C까지 상승하기 위한 필요 열량이 감소하게 되어 O₂ 소모량도 같이 감소하였다. 각 촉매연소기에 포함되어 있는 열교환기는 700°C 고온의 잔여가

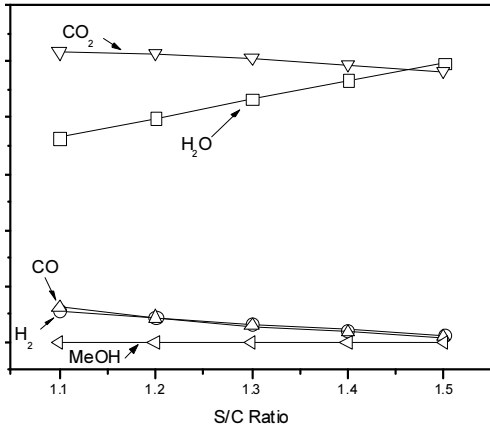


Fig. 8 Composition of exhaust gas after burner#3 as function of S/C ratio (working pressure = 20 bar)

스를 열교환을 통해 300°C까지 하강시킨다. 회수된 열은 반응물을 기화시키거나 수증기 개질기의 열원으로 사용된다. 또한 각 촉매연소기에서 획득한 열량 및 O₂ 소비량의 비교를 통해 촉매연소기#1은 촉매연소기#3 대비 30% 이상의 용량 증대가 필요하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8은 SCR이 1.1에서 1.5까지 변화할 때 촉매연소기#3 출구에서의 배기가스 조성 및 비율을 보여주고 있다. SCR=1.0일 경우, 촉매연소기#3 출구의 H₂ 및 CO의 분율은 5.67% 및 6.14%로, 촉매연소기#1~#3를 통과하였음에도 불구하고 잔여가스 내 H₂ 및 CO를 충분히 연소시킬 수 없었다. 이것은 상대적으로 낮은 SCR 조건에서는 잔여가스의 열용량도 작아지므로 촉매연소기에서 700°C까지 상승하기 위한 필요 열량과 이에 해당하는 O₂ 소모량도 동시에 감소하기 때문이다. 결론적으로 SCR=1.1 조건에서는 열회수량을 증가시키고 잔여가스를 모두 H₂O와 CO₂로 전환시키기 위해서라도 추가적인 촉매연소기 설치가 필요하였다.

이와는 반대로 SCR이 증가하면 촉매연소기에서는 더 많은 O₂를 사용해야하므로 잔여 개질가스 내 H₂ 및 CO의 분율은 감소하게 된다. SCR=1.5일 경우, H₂ 및 CO의 분율은 1.12% 및 0.83% 까지 감소하여

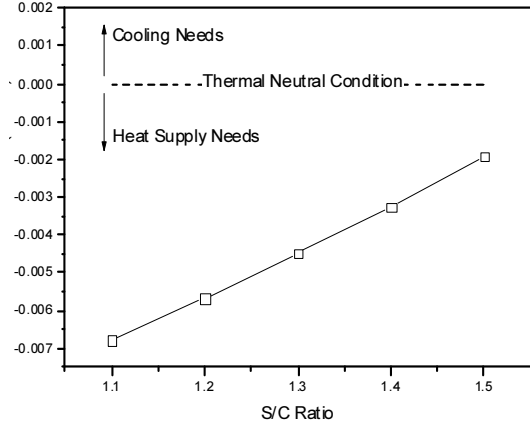


Fig. 9 Total heat balance as function of S/C ratio (working pressure = 20 bar)

추가적인 촉매연소기 설치 없이 촉매연소기#1~#3 만으로도 충분히 잔여 개질가스를 완전히 연소시켜 열을 회수할 수 있다고 판단할 수 있었다.

마지막으로 잔여 개질가스의 연소를 통해 촉매연소기#1~#3로부터 회수된 총열량과 반응물(메탄올 및 H₂O) 기화 및 개질기 운전(275°C, 20 bar)을 위해 필요한 총열량을 비교하여 메탄올 연료프로세서 전체 열균형을 확인해 보았다. Fig. 9에서와 같이 SCR이 증가함에 따라 연료프로세서 총열량은 -0.00678 Gcal/h (SCR=1.1)에서 -0.00193 Gcal/h (SCR=1.5)으로 증가하여 열균형 상태에 근접하는 것을 볼 수 있다. 이것은 SCR 증가만큼 추가 공급되는 물이 기화되는데 필요한 열량 대비 촉매연소기#1~#3로부터 회수되는 열량이 많아지기 때문이다.

그럼에도 불구하고 SCR=1.1~1.5 조건에서는 전체적으로 열량이 부족하므로 메탄올 연료프로세서를 정상상태로 연속운전하기 위해서는 추가적인 열량공급이 필요하였다. 메탄올 연료프로세서 측면에서 볼 때, SCR의 증가가 추가적인 열량을 확보하기 위한 가장 용이한 방법이다. 그러나 Fig. 8의 SCR=1.5 조건에서와 같이 촉매연소기#3의 배기가스는 이미 잔여 H₂ 및 CO양이 이미 희박한 상태이므로 촉매연소기를 추가 설치하더라도 SCR 증가만으로는 열량 획

득을 기대하기 어렵다. 결론적으로 메탄올 연료프로세서의 전체 열균형을 만족시키기 위해서는 추가적인 메탄올 연료를 직접 연소시켜 부족한 열량만큼을 획득될 수 있도록 설계해야 한다. 특히 메탄올 연료프로세서의 초기 시동까지 고려한다면, 메탄올 촉매연소기의 설치는 반드시 필요하다고 볼 수 있다.

4. 결 론

메탄올 연료프로세서는 금속수소저장합금을 대체하고 잠수함 및 수중 무인체계의 잠항능력 향상시킬 수 있는 기술로 고려되고 있다. 본 연구에서는 수중 환경용 공기불요추진기관을 위한 메탄올 연료프로세서의 레이아웃을 제시하고, 0차원 해석을 통해 아래와 같은 설계 파라미터 분석 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 수증기 개질기는 H_2 를 최대분압으로 획득하기 위해 $SCR=0.7\sim 0.8$ 조건에서 운전하는 것이 바람직하나, 물의 소비량이 증가하고 H_2 의 분율이 감소하더라도 CO 분율 감소를 위하여 $SCR=1.1\sim 1.5$ 조건에서 가능한 고압상태에서 운전하는 것이 H_2 필터 성능 측면에서 유리하다.
- 2) SCR이 증가할 경우, 추가 공급되는 물이 기화되는데 필요한 열량 대비 촉매연소기#1~#3으로부터 회수되는 열량은 증가한다. 그럼에도 불구하고 $SCR=1.1\sim 1.5$ 조건에서는 전체적으로 열량이 부족하므로 메탄올 연료프로세서를 정상상태로 연속운전하기 위해서는 추가적인 열량공급이 필요하다.
- 3) $SCR=1.1\sim 1.4$ 까지는 배기가스에 H_2 및 CO가 잔류해 있으므로 배기가스용 촉매연소기의 추가 설치하여 H_2O 및 CO_2 로 전환이 반드시 필요하나, $SCR=1.5$ 부터는 촉매연소기#1~#3만으로도 충분히 전환시킬 수 있다. 다만 전체 시스템의 열균형을 위하여 메탄올 촉매연소기의 추가설치를 통한 열량공급이 필요하다.

후 기

본 연구는 방위사업청 선형 핵심연구 예산으로 수행되었습니다.

References

1. J.S. Han and S.M Lee, "High Purity Hydrogen Generator for Fuel Cell Vehicles", Journal of the Korean Hydrogen Energy Society, Vol. 12, No. 4, 2001, p. 277-285.
2. Psoma A, and Sattler G. "Fuel cell systems for submarines: from the first idea to serial production", Journal of Power Sources, Vol. 106, No. 1-2, 2002, p. 381-383.
3. Krummrich S, and Llabres J., "Methanol reformer - The next milestone for fuel cell powered submarines", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, No. 15, 2015, p. 5482-5486.
4. "SENER develop methanol reformer for fuel cell submarines", Fuel cells bulletin, Vol. 2012, No. 12, 2012, p. 2.
5. "UTC Power to develop fuel cell for Spanish sub", Fuel Cells Bulletin, Vol. 2008, No. 1, 2008, p. 4.
6. K. Strasser, " H_2/O_2 -PEM-fuel cell module for an air independent propulsion system in a submarine", 2010, Handbook of Fuel Cells.
7. Rajeev Gautam and Warren D. Seider, "Computation of phase and chemical equilibrium: Part I. Local and constrained minima in Gibbs free energy", AIChE Journal, Vol. 25, Issue 6, 1979, p.991-999.
8. Gordon S, and McBride BJ., "Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and application; I. Analysis", NASA, 1994.
9. McBride BJ, Zehe MJ, and Gordon S., "NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species", NASA, 2002.
10. NIST-JANAF Thermochemical Tables, NIST, 2013.