

## 디젤연료의 미립화에 따른 자열개질 반응특성에 관한 연구

강인용<sup>†</sup> · 배중면\* · 윤상호\*

### Atomization Effects of Diesel on Autothermal Reforming Reaction

Inyong Kang, Joongmyeon Bae and Sangho Yoon

**Key Words:** Fuel Cell(연료전지), Hydrogen(수소), Diesel(디젤), Autothermal Reforming(자열개질), Ultrasonic Injector(초음파 분무기)

#### Abstract

Diesel autothermal reforming (ATR) is a chemical process to produce hydrogen for fuel cell applications. Several previous studies were carried out to identify technical issues in diesel reforming. It is hard to vaporize diesel due to its high boiling points. Liquid droplets of diesel result in inhomogeneous fuel mixing with other reactants such as  $O_2$  and  $H_2O$ , which leads to reduce the reforming efficiency and make undesired coke in reactor. To solve the fuel delivery issue, we applied an ultrasonic device as a fuel injection system. Ultrasonic injector (UI) remarkably enhanced the reforming efficiency. This paper will present the reforming results using UI. And we will discuss about atomization effects of diesel on autothermal reforming reaction.

#### 1. 서 론

화석 연료의 고갈과 함께 수소와 같은 친환경 에너지에 대한 요구가 나날이 높아가고 있다. 그것은 100년 이상을 지속해 왔던 탄화수소 연료(hydrocarbon)로부터 새로운 에너지 매체로의 전환을 의미하며, 특히 기존의 풍력, 조력 및 태양력이 갖는 한계성을 극복하고자 하는 노력의 결과이기도 하다. 하지만 수소에 대한 사회인프라가 전혀 갖추어지지 않은 현 시점에서 근시적으로는 화석연료를 이용한 수소 생산기술이 필요하다. 이것은 잔존하는 화석연료를 보다 효율적으로 이용할 수 있게 할 뿐만 아니라, 궁극적으로 수소 사회로의 전환을 위한 교두보 역할을 할 수 있기 때문이다.

화석연료를 이용하여 수소를 생산하는 가장 현실적인

방법은 기존의 천연가스(natural gas), 가솔린(gasoline) 및 디젤(diesel)과 같은 탄화수소 연료를 이용한 연료 개질(fuel reforming) 기술이다. 특히 천연가스를 이용한 수증기개질법(steam reforming)은 가장 저렴한 기술로써 전기분해를 통한 수조제조 비용의 1/10로 수소 생산이 가능하다<sup>(1)</sup>. 하지만 천연가스 개질기의 경우 공급 체계의 특성상 대부분 정지형(stationary type)의 한정된 방식으로 국한되며, 휴대 및 차량 탑재용(on-board)으로는 부적합하다. 이에 반해, 가솔린 및 디젤 개질기술의 경우 연료의 높은 에너지 밀도와 저장 및 운반의 용이성으로 인하여 이동용 및 차량 탑재용(on-board)으로 많이 연구되고 있다. 특히 향후 연료전지 시스템의 연료 공급 기술<sup>(2)</sup>로서 뿐만 아니라 현재 디젤 자동차의 배기저감 기술로도 활용이 가능해<sup>(3)</sup>, 그 기술의 높은 효율 가치가 기대된다.

디젤 연료는 수백 가지 이상의 탄화수소들로 구성되어 있으며, 평균 탄소수가 11~12정도로 무거운 연료(heavier hydrocarbons)라 할 수 있다<sup>(4, 5)</sup>. 이러한 연료들은 기화가 매우 어려워 개질 특성이 좋지 못하고<sup>(6)</sup>, 개

(2006년 10월 31일 접수 ~ 2006년 11월 21일 심사완료)

\*한국과학기술원 기계공학과

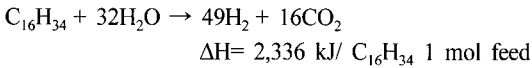
<sup>†</sup>책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과

E-mail : iykang@kaist.ac.kr

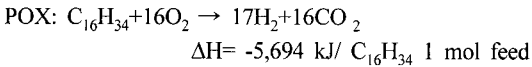
TEL : (042)869-3085 FAX : (042)869-8207

질기의 시동 및 운전 중 발생하는 심각한 탄소침적<sup>(7)</sup>으로 인하여 장기운전 특성을 확보하기가 힘들다. 이러한 문제들을 해결하기 위해서는 기존에 주로 이용되던 수증기 개질법(반응식 (1))이나 부분산화 개질법(반응식 (2))보다는 자열개질법이 유리하다<sup>(8)</sup>. 이것은 반응식 (3)과 같이 디젤 연료와 함께 물과 산소를 동시에 이용하는 반응으로서, 반응물 속에 포함된 산소는 연료와 반응하여 연료전환율(fuel conversion)을 높여 주고, 반응에 필요한 열을 내부적으로 공급해주는 역할을 한다. 물은 연료와 산소의 부분산화반응에 의해 발생한 열에너지를 이용해 수증기개질을 발생시키며, 다량의 수소를 효과적으로 생산하게 된다. 또한 물은 개질 중 발생하는 탄소침적을 줄여줄 수 있어 개질기의 장기 운전 성능을 향상시키는데 도움을 준다. 이 같은 장점들로 인하여 디젤개질의 경우 자열개질법을 이용한 수소생산이 매우 효과적이다<sup>(8)</sup>.

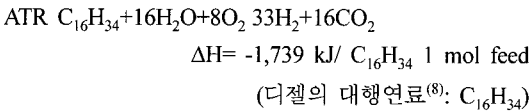
수증기 개질법(steam reforming, SR): 반응식 (1)



부분산화개질법(partial oxidation, POX): 반응식 (2)



자열 개질법(Autothermal Reforming, ATR): 반응식 (3)



디젤 자열개질법이 언급된 다른 두 개질법에 비해 갖는 고효율화 가능성에도 불구하고 그것이 갖는 단점들은 주로 본질적인 디젤의 특성에 기인하는 경우가 많다. 운전 중 발생하는 심각한 탄소침적(carbon deposition), 방향족(aromatics) 및 불포화-탄화수소(olefins)로 인한 성능 저감<sup>(4, 5, 9, 10)</sup>은 다른 연료에 비해 디젤을 이용한 자열 개질에서 자주 발생하는 문제점으로 디젤연료의 기화특성과 관계가 매우 깊다. 자열개질을 위해 반응기 내로 주입된 반응물들은 이상적으로 균일한 혼합물을 형성하였을 것이라 가정하는 경우가 많다. 하지만, 연구사례들<sup>(2, 4-8)</sup>의 많은 실험에서 기화가 원활히 이루어지지 않을 경우 개질성능이 저감된다고 보고하고 있다. 이것은 단순히 디젤의 기화를 위해 많은 열에너지를 공급하는 것보다 어렵고 복잡한 문제임을 본 연구결과를 통해 알 수 있을 것이다.

본 연구에서는 연료의 원활한 공급(fuel delivery)을 위하여 디젤 자열개질기에 적용 가능한 초음파 분무기(ultrasonic injector)를 개발(특허출원:10-2006-0022717) 하였으며, 이것을 이용한 자열개질 반응 특성을 소개할 것이다. 이와 함께 디젤연료의 미립화가 자열개질 반응 특성에 미치는 영향에 대하여 살펴보고자 하는데 본 연구의 목표가 있다.

## 2. 실험장치 구성 및 선행 연구

### 2.1 실험장치 구성

Figure 1은 디젤 자열개질 반응을 위한 실험장치 구성도를 보여준다. 반응기는 길이 45 cm, 지름 1.27 cm의 STS(스테인레스 스틸)관을 이용하였다. 반응기 중앙에 소량의 granule 촉매(6 ml)를 채워 넣고, k-type thermocouple을 촉매층 전·후단에 설치하여(T/C1, T/C2) 개질 중 반응온도를 관찰할 수 있도록 하였다. 제작된 반응기는 개질반응 온도 제어를 위하여 전기로(높이 40 cm, heating zone의 지름 5 cm)내에 설치된다. 촉매는 세라믹 지지체(doped CeO<sub>2</sub>)와 귀금속(Pt)을 이용한 것으로 파우더 형태로 제조되었고, 파우더를 pellet mold를 사용하여 프레스로 압착, pellet 형태로 제작하게 된다. 이것을 작은 크기로 분쇄한 후 sieve를 통과시킴으로써 일정한 크기(~480 μm)를 갖는 granule 촉매를 획득하여 사용하였다.

각각의 반응물은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 반응기 입구에서 동시에 주입되게 되며, 초음파 장치를 사용하지 않을 경우에 디젤연료는 촉매층 전단에 설치된 thermocouple(T/C1)을 통해 촉매층까지 흘러내릴 수 있도록

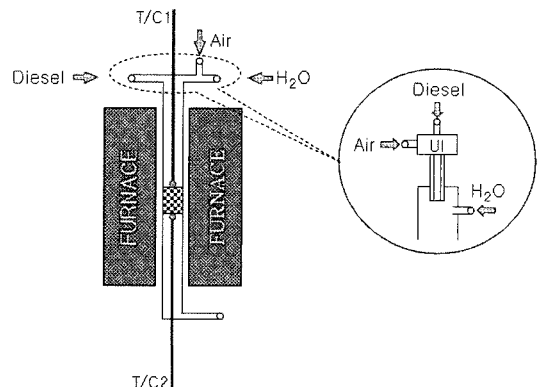


Fig. 1 An experimental ATR reactor

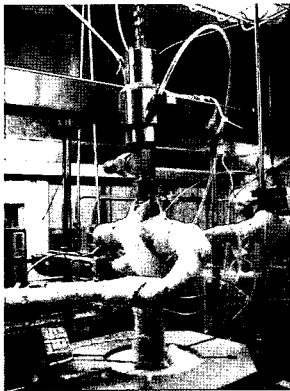


Fig. 2 UI on the top of the reactor

고안하였다. 반면 초음파 장치를 이용할 경우는 Fig. 2에서와 같이 반응기 입구에 초음파 분무기를 설치하여 디젤연료를 공급할 수 있도록 제작하였다.

디젤연료는 연료전환율(fuel conversion) 및 개질효율 계산의 편의성을 위하여 실험실 자체 합성디젤( $C_{12}H_{26}$  70 vol%+ $C_{11}H_{10}$  30 vol%)(<sup>4,5</sup>)을 이용하였으며, HPLC (high performance liquid chromatography)용 마이크로 펌프를 이용하여 반응기내로 주입했다. 같은 사양의 다른 펌프로 주입되는 물의 경우 외부 열교환기를 통해 수증기 상태로 기화한 후 반응기 내로 주입하였다. 자열개질을 위해 필요한 산소는 일반 압축공기를 이용하여 공급하였으며, MFC(mass flow controller)를 통해 정량적으로 제어된다. 실험에 설정한 반응조건은 선행연구(<sup>2,4,9</sup>)를 통해  $O_2/C$ (oxygen to carbon ratio),  $H_2O/C$ (steam to carbon ratio), GHSV(gas hourly space velocity)를 각각 0.5, 1.25, 5000/h를 사용하였다. GHSV는 25, 1기압에서 주입되는 가스 상태의 반응물 유량(ml/h)을 촉매의 부피(ml)로 나눈 것으로 본 실험에서 사용한 GHSV를 고려할 경우 반응기 내를 흐르는 가스 유속은 약 6.6 cm/s가 된다.

### 3 초음파 분무기술

#### 3.1 초음파 분무기

디젤연료를 이용한 자열개질 반응은 연료가 갖는 물리적 특성으로 인하여 아래와 같은 문제들을 야기하게 된다.

① 디젤의 높고, 넓은 끓는점(220~320)의 범위로 인한 기화의 어려움.

② 디젤을 액상으로 직접 공급할 경우 짧은 시간에 기상의 산소, 수증기와 함께 균질한 혼합물(homogeneous mixture)을 형성하기 어려움.

③ 디젤의 높은 점도로 인하여 연료공급시 펌프에서 맥동현상 발생.

④ ①, ②, ③의 이유로 인하여 촉매층에 닿기 전에 반응물들간의 가스상 화학반응이 발생.

원활한 연료공급의 어려움으로 인하여 반응기 입구에서 반응물들간의 충분한 혼합을 이룰 수 없게 된다. 특히 고온의 반응기 입구에서 불균질 혼합물이 형성될 경우 원치 않는 가스상 반응이 자주 발생하며, 이것은 촉매 표면에서 개질 될 유효한 연료의 소모를 야기한다. 이러한 결과는 최종적으로 개질시스템의 효율을 떨어뜨리는 결과를 초래하게 된다(<sup>6</sup>). 본 연구에서는 연료공급 방법의 개선을 통하여 이와 같은 문제를 해결하고자 노력하였으며, 그 결과 초음파 분무기(UI)를 이용한 디젤 자열개질 방법을 제안한다.

UI는 분무 노즐의 외벽에 설치된 압전소자를 이용하여 디젤을 마이크로 사이즈의 액적(droplet)으로 무화(atomization)하여 반응기 내로 분무 하는 장치이다. 초음파와 분무 노즐은 가청 주파수 이상에서(>20 kHz) 구동되며, 균일한 미세 파동에 의하여 생기는 디젤 연료의 무화 입자를 노즐 끝 단에서 발생시켜 분무하게 된다. 실험에서 UI를 통해 분무되는 디젤의 양은 액체펌프를 통해 조절된다.

Figure 3과 Table 1은 실험을 위해 제작된 초음파 분무기의 설계도 및 사양을 나타내고 있다. UI는 크게 초음파와 분무 노즐부와 노즐 냉각부로 이루어져 있다. 노즐

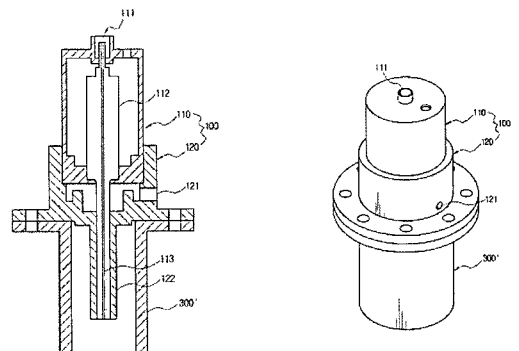


Fig. 3 The design of ultrasonic injector (100: injector, 111: fuel inlet, 112: nozzle head, 120: cooling housing, 121: coolant inlet, 122: coolant outlet)

Table 1 Specification of UI

모델명	광대역 초음파 발생기 (SM103)
주파수 범위	20~120 kHz
출력 파워	22W max. intermittent 15W max. continuous
입력 파워	90-260 VAC, 50/60 Hz
파워 소비	75 VA max.
작동온도범위	0~40°C
크기	204(mm)W×70(mm)×310(mm)D
무게	3.16 kg

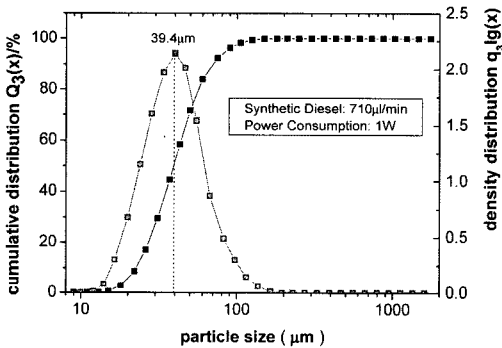


Fig. 4 Droplet size distribution of diesel(UI 작동주파수 : 60 kHz)

냉각부의 경우 초음파 분무기의 낮은 작동온도로 인해 Air를 이용한 냉각장치(120)를 별도로 설계/장착하였다. 실험에서는 Air 대신에 냉매로서 질소를 이용 하였으며, 산소는 별도의 반응기 입구를 이용하여 주입하였다.

초음파 분무기를 통해 분무된 액적의 크기는 노즐이 진동하는 주파수, 표면장력, 분무되는 액체의 밀도 및 분무유량에 의해 조절이 될 수 있다. 본 연구에 적용한 설정값 및 연료를 이용하였을 경우에 분무되는 액적의 크기를 확인하기 위하여 유량 및 분무기의 작동 조건에 따른 액적크기를 레이저 산란기술을 이용하여 측정하였다.

Figure 4는 디젤 유량 710 μl/min일 때 측정된 액적크기(지름)의 분포를 나타낸다. 크기분포가 39.4 μm를 기준으로 매우 잘 집중되어 있음을 확인할 수 있으며, 이것을 통해 UI를 이용하여 디젤 미립화가 원활히 잘 이루어지고 있음을 판단할 수 있다.

3.2 UI를 이용한 디젤 자열개질 실험

Figure 5와 6은 동일한 실험 조건에서 초음파 분무기

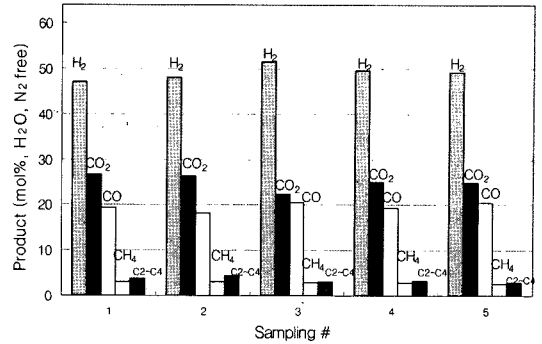


Fig. 5 Reformate composition by diesel ATR without UI

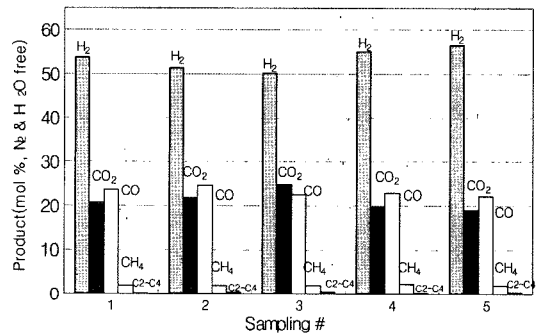


Fig. 6 Reformate composition by diesel ATR with UI

의 사용여부에 따른 개질가스(reformate)의 조성을 나타낸다. UI 개질 실험에 앞서 우리는 UI를 사용함에 따라 Fig. 5와 같이 UI를 사용하지 않을 때 발생하는 개질 가스 조성의 편차 (fluctuation)가 줄어들 것으로 예상하였다. 하지만, UI를 사용하더라도 Fig. 6에 알 수 있듯이 개질가스 조성의 편차가 크게 줄지 않는다. 하지만, 초음파 분무기를 이용할 경우 생성되는 개질가스 속의 수소함량이 크게 증가한 것을 알 수 있다. 초음파 분무기를 사용하지 않았을 경우 수소의 평균 함유비율이 49% 인데 반해 초음파 분무기를 이용할 경우 그 양이 54%로 크게 증가한 것이다.

초음파 장치를 이용한 개질 반응기의 성능 변화를 보다 면밀히 비교하기 위하여 Fig. 7과 같이 온도에 따른 개질가스의 조성을 초음파 분무기 사용여부에 따라 비교해 보았다.

Figure 7에서 초음파 분무기를 이용한 경우 두 가지 큰 변화를 확인할 수 있는데, 첫째는 H<sub>2</sub>와 CO의 조성이 전체적으로 크게 증가한 것이고, 둘째는 연료전환율(x축 하단에 표시)이 약 20%정도 상승한 것이다. 여기서 연료전환율은 일반적으로 아래 식(1)과 같이 정의되나,

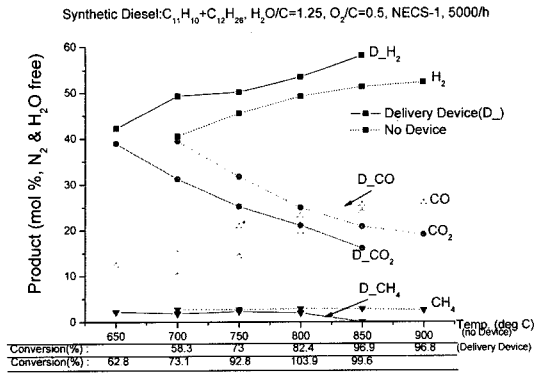


Fig. 7 Reformate vs temperature according to UI usage (H<sub>2</sub> selectivity and fuel conversion)

디젤연료의 경우 개질가스 속에 포함된 성분의 분석한 계로 인하여 참고문헌(8)에서 정의한 것과 같이 입구와 출구에서의 탄소균형(carbon balance)을 통해 계산된다.

연료전환율(fuel conversion (%))=

$$Con.(%) = \frac{X_k^0 - X_k}{X_k^0} \times 100 \quad \text{식(1)}$$

(X: mole, k: species)

UI를 이용함에 따라 발생하는 급격한 성능 향상은 디젤의 효과적인 공급이 단순히 연료의 기화를 원활히 하는 것을 넘어, 궁극적으로 촉매 반응동역학(reaction kinetics)과도 크게 관련되어 있을 것이라는 사실을 예측하게 한다. 이러한 사실에 대해서는 뒤에서 자세히 다루기로 한다.

초음파 분무기를 이용한 개질 특성은 합성 디젤 연료가 아닌 상용디젤 연료를 이용할 경우에도 동일하게 나타났다. Fig. 8은 합성 및 상용 디젤에 대한 개질 가스

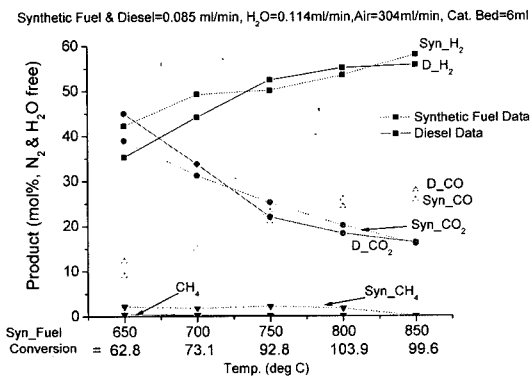


Fig. 8 Reformate of synthetic and commercial diesel vs temperature using UI

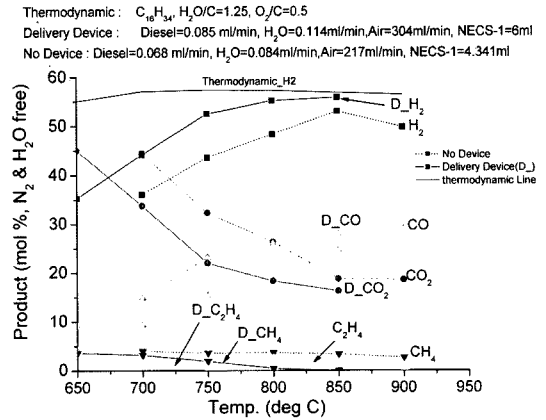


Fig. 9 Reformate vs temperature in term of TES, UI reforming and non-UI reforming

조성을 나타내고 있으며, 두 연료간의 개질 특성이 매우 흡사함을 알 수 있다. 또한 성능 향상의 정도를 이해하기 위하여 Fig. 9와 같이 열역학적 한계치와 비교해 보았다. 초음파 분무기를 이용한 개질의 경우 800°C 이상에서는 열역학적 평형 조성에 매우 근접해 있음을 확인할 수 있다.

이상의 결과들을 바탕으로 아래 식(2)(5, 11)와 같이 정의된 개질효율(reforming efficiency)을 계산할 수 있다.

$$\text{(개질효율, \%)} = \frac{\text{(LHV of H}_2 + \text{CO)}}{\text{(LHV of Diesel)} \times 100} \quad \text{식(2)}$$

Figure 10은 식(2)로 정의된 개질효율을 3가지 경우의 실험에 대해 계산해 보았다. UI를 이용 하지 않고 C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>와 합성디젤(synthetic diesel)을 개질한 경우와 UI

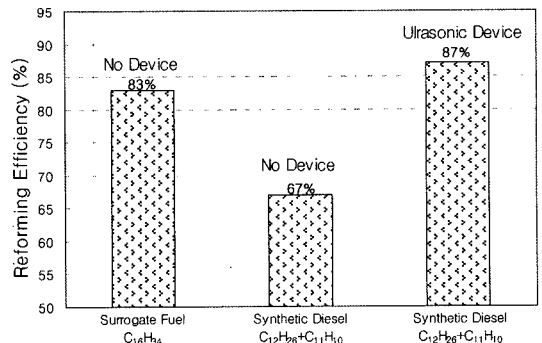


Fig. 10 Reforming efficiency of C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, diesel without UI vs diesel with UI

를 이용하여 합성디젤을 개질 실험한 경우의 개질효율을 각각 나타내고 있다. 같은 합성연료를 이용할 경우라도 UI를 사용함에 따라 개질 효율이 20%만큼 크게 상승한 것을 알 수 있다. 이것은 또한 디젤의 대행연료(surrogate fuel)로서 개질이 아주 용이한<sup>(4,5)</sup> 지방족 탄화수소인 C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> 보다 더 높은 개질효율이다.

3.3 디젤미립화에 따른 자열개질반응 특성

3.2절을 통해 초음파 분무기를 이용하여 디젤연료를 개질 반응기에 공급할 경우 개질 효율이 매우 크게 향상되었다. 이것은 초음파 분무기를 통해 미립화된 디젤 연료는 작은 액적크기로 인하여 기화특성이 향상될 것이며, 이를 통해 생산되는 개질가스 조성의 편차가 줄어들 것이라는 초기의 예상보다도 더욱 증진된 결과이다. 그렇다면, 이러한 현저한 개질효율의 향상은 왜 일어나는가? 현재까지 어떠한 문제들로 인하여 이와 같은 결과가 나타나지 않았던가? 이것을 이해하기 위해서는 기본적인 자열개질 반응특성에 대해 보다 면밀히 살펴봐야 한다.

촉매를 이용한 디젤 자열개질 반응의 경우 촉매층에 닿기 전에 이미 상당량의 연료가 변질되거나 소모됨을 선행연구<sup>(8)</sup>를 통해 확인 하였다. 이것은 주로 연료와 산소의 조기 산화반응과 탄화수소의 열분해로 인해 발생하는 것으로 판단된다. 그러한 사실은 반응기 입구에서의 온도가 이미 촉매층 전단부의 온도보다 높다는 사실과 촉매층을 닿기 전에 이미 상당량의 lower hydrocarbon들이 생성된다는 사실<sup>(8)</sup>들을 통해 짐작할 수 있었다. 이와 같은 사실을 확인하기 위해 실제 촉매가 없는 빈 반응기를 이용하여 얼마나 많은 연료가 가스상 반응(gas-phase reaction)으로 소모되는지를 확인해 보았다.

Figure 11은 빈 반응기(blank reactor without catalyst, BR)를 통한 합성디젤연료의 온도에 따른 생성가스 조성을 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 수소가 약간 증가하기는 하지만, 촉매를 이용할 경우에 비해서는 매우 낮다. 따라서 대부분의 수소는 촉매의 표면에서 발생한다는 사실을 확인할 수 있다. 하지만 비록 촉매를 사용하지 않았지만, 디젤개질기의 예상 작동 온도인 800~900°C에서 연료전환율이 약 45%에 이르렀다. 이것은 약 50% 정도의 연료만이 촉매표면에서 개질 반응에 참여할 것이라는 것을 짐작하게 한다. 또한 이러한 가스상 화학 반응 과정에서 Fig. 12에와 같이, 불포화 탄화수소인 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 함량이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 빈 반응기를 이용한 실험결과는 촉매의 활성이 전혀

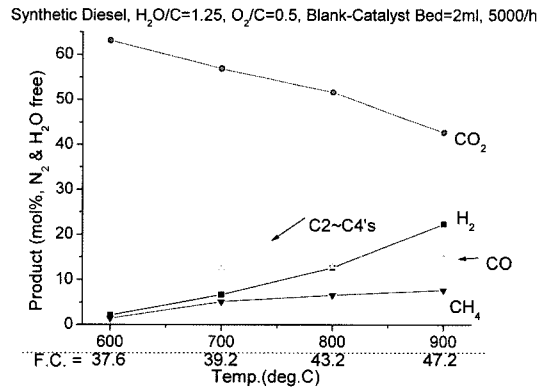


Fig. 11 Reformate vs temperature by a BR

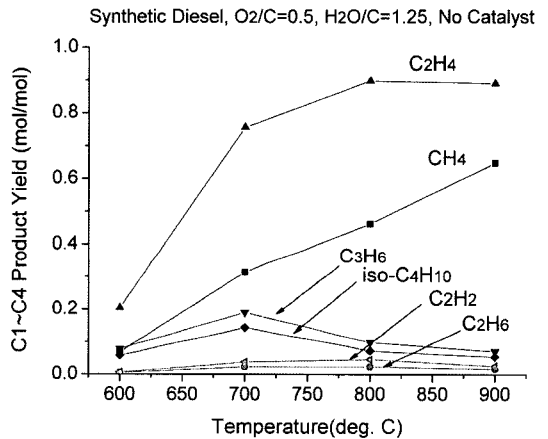


Fig. 12 C1-C4 vs temperature by a BR

없는 세라믹 지지체(ex. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)만을 이용하여 실험하였을 경우에도 동일한 결과를 나타내었다. 따라서 본 연구에 사용한 실험 조건에서는 촉매층에 존재 유무에 따른 가스의 유동 특성으로 인한 개질 성능 차이는 거의 없음을 밝힌다<sup>(14)</sup>.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>은 대표적인 탄소 전구체(precursor)로서<sup>(12)</sup> 이것의 높은 함량은 높은 탄소침적 경향성을 나타낸다. 가스 분석의 한계로 인해 액상의 불포화 탄화수소(olefins) 및 방향족 탄화수소(aromatics)를 검출하지는 못하였지만 가스상의 화학 반응으로 인하여 C-C 고리가 긴 탄화수소가 불포화 탄화수소나 방향족 탄화수소로 전환되는 현상이 많이 보고 되고 있는바<sup>(9, 10, 12, 13)</sup>, Fig. 11의 결과에서도 전환되지 않은 대부분의 탄화수소들이 불포화탄화수소나 방향족 성분으로 존재하고 있을 가능성이 매우 높다. 이제 촉매 반응을 이용한 경우의 개질가스 조성을 살펴보자.

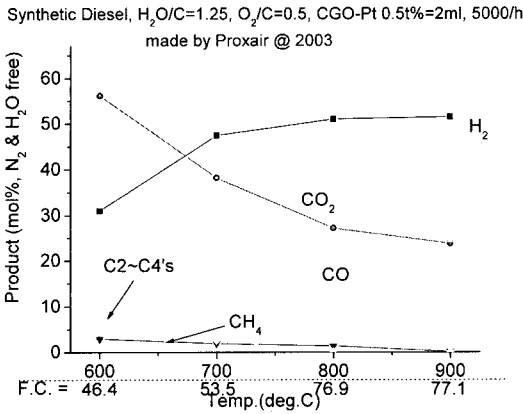


Fig. 13 Reformate vs temperature by a CATR

Synthetic Diesel, O<sub>2</sub>/C=0.5, H<sub>2</sub>O/C=1.25, 5000/h, 2003 NECS-1=2ml

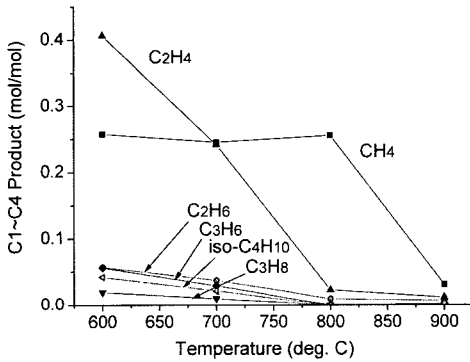


Fig. 14 C1~C4 vs temperature by a CATR

Figure 13은 앞에서 언급된 것과 같은 Pt(platinum)촉매를 이용한 합성디젤의 개질가스 조성을 보여준다(catalytic diesel autothermal reformer, CATR). 개질 가스의 대부분은 수소가 차지하고 있다(on the N<sub>2</sub> free & dry basis). 이것은 Fig. 11과 비교해 볼 때 대부분의 H<sub>2</sub> 및 CO는 촉매표면 반응으로 인해 한다는 것을 알려준다.

한편 Fig. 14에서 촉매반응을 통해 C1~C4 탄화수소들이 급격히 줄어들고 있다. 특히 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 경우 800°C 이상에서는 거의 존재하지 않는다. 개질가스 속에 포함된 대부분의 탄화수소들이 촉매표면에서 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O로 전환된 것으로 판단된다. 이같은 사실을 통해 촉매표면으로 전달된 탄화수소들은 개질반응에 의해 사라지게 될 것이라는 판단을 할 수 있게 된다. 하지만, Fig. 13에서 여전히 고온에서도 20% 이상의 연료는 전환되고 있지 않다. 물론 초기 공급 당시의 연료의 분자상태로는 존재 하기는 힘들겠지만, 촉매반응속도가 매우 느린 특성을 갖는 분자구조를 하고 있을 것임을 짐

Hydrocarbon Fuels, O<sub>2</sub>/C=0.5, H<sub>2</sub>O/C=1.25, 5000/h, NEC-1=2ml

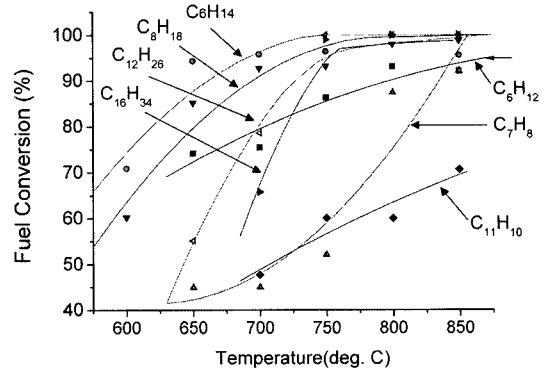


Fig. 15 Fuel conversions of various hydrocarbons vs temperature

작할 수 있다. 그렇다면 과연 어떠한 형태의 분자구조를 하고 있을까? 탄화수소의 종류에 따른 개질특성을 Fig. 15를 통해 살펴보자.

온도가 증가함에 따라 지방족(paraffin) 성분들(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>)의 경우 거의 연료전환율이 100%에 근접한다. 그리고 그림에서는 나타나지는 않았지만, 이 연료들의 수소 수득률(yield)이 거의 열역학적 평형 값에 도달하게 된다<sup>(4, 5)</sup>. 반면에 방향족(aromatic) 성분(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>)의 경우 800~850°C의 고온에서도 매우 낮은 연료전환율을 갖는다. 합성디젤은 지방족 탄화수소(C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>)와 방향족 탄화수소(C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>)를 부피비로 7대 3으로 혼합하여 제조되었다<sup>(4, 5)</sup>. 만약 촉매표면까지 이 조성이 그대로 유지되어 Fig. 8과 9에서 나타난 것과 같이 800~850°C에서 연료전환율이 100%가 되었다면, Fig. 13의 결과는 반응기 입구에서 연료의 포함된 30vol%의 방향족 성분 외에 더욱 많은 방향족 탄화수소 및 불포화 탄화수소가 발생되었음을 시사한다. 이러한 성분들은 결국 지방족 탄화수소들이 조기 산화 및 열분해하는 과정에서 다량 발생하였을 것이다.

이러한 사실은 Fig. 10에서 초음파 분무기를 이용하지 않았을 경우의 대행연료(surrogate fuel)에 비해 초음파 분무기를 이용한 합성디젤의 개질효율이 높게 나온 것을 설명해 줄 수 있다. 따라서 대행연료와 합성연료의 특성을 고려한다면, 대행연료의 30 vol% 이상이 반응기 입구에서 방향족 탄화수소 및 불포화 탄화수소로 전환되었다는 것을 확인시켜준다. Fig. 16은 이와 같은 사실을 직접 확인시켜주는 결과로서 초음파 분무기의 사용여부에 따라 개질가스 속에 포함된 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 함량(mol/mol)을 나타낸다. 초음파 분무기를

Synthetic Diesel, O<sub>2</sub>/C=0.5, H<sub>2</sub>O/C=1.25, GHSV=5000/h, NECS-1

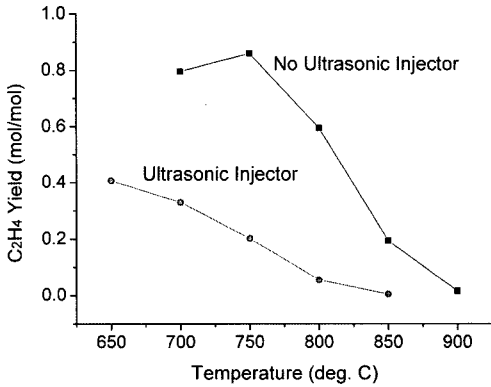


Fig. 16 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> yields vs temperature according to UI usage

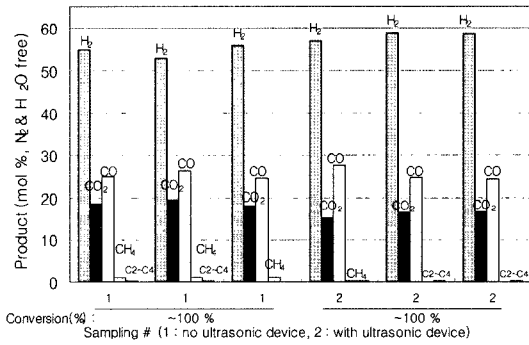


Fig. 17 Comparison of reformat according to UI usage

사용하지 않았을 경우 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 절대 함유량이 2배 이상 높다. Fig. 12와 14에서 알 수 있었던 것처럼 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>가 촉매가 없는 빈 반응기에서 가스상 반응으로 발생했던 것임을 감안할 때, 초음파 분무기를 이용할 경우 반응기 입구에서의 가스상 반응이 상대적으로 적게 발생하였음을 알 수 있다.

반응기 전단에서 발생하는 가스상 반응의 특성을 좀 더 확인하기 위하여 초음파 분무기의 사용에 따른 촉매 전단의 온도를 각각 비교해 보았다. 초음파 분무기의 유무를 제외하고는 동일한 조건에서 실험이 실시되었다. Fig. 17은 두 경우를 통해 얻은 개질가스의 조성을 나타낸다. 초음파 분무기를 사용할 경우의 수소 수득률이 상대적으로 높다. 이러한 개질가스를 각각 생산하고 있을 때의 촉매층 전단 온도를 Fig. 18과 같이 비교해 보았다. 초음파 분무기를 이용하지 않았을 경우의 온도가 이용하였을 경우에 비해 약 20°C 가량 높다. 이것은 결국 Fig. 16의 결과와 함께 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>가 반응기 입구에서 발생하였다는 사실을 말해준다.

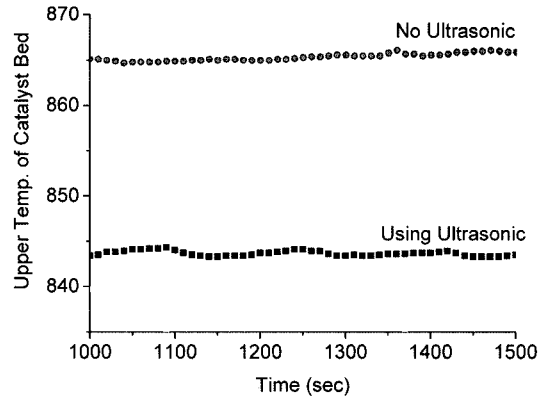


Fig. 18 Inner temperatures at the front of the catalyst bed

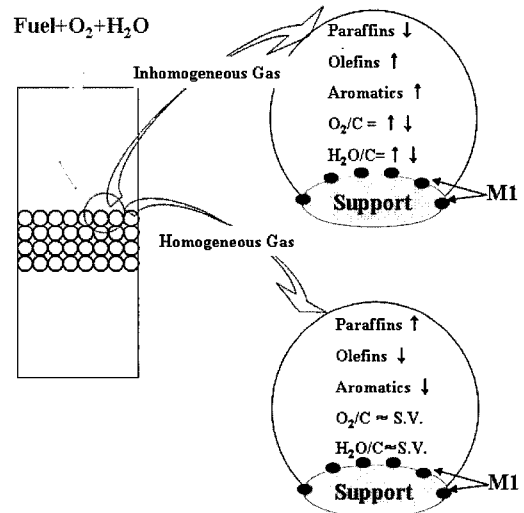


Fig. 19 Catalytic surface condition according to uniform mixture formation (S.V.=set value)

이상의 결과들을 종합해 볼 때 반응기 입구에서의 균일한 혼합물의 형성여부가 촉매 표면에서의 반응조건을 어떻게 바꾸어 놓는지에 대해 Fig. 19과 같이 결론지을 수 있다. 초음파 장치와 같이 적절한 연료공급 장치를 구성하지 못할 경우 주입된 연료는 반응기 입구에서 다른 반응물들과 함께 균일한 혼합물을 형성하지 못하게 된다. 이것은 반응기 입구에서의 온도를 측정할 경우 온도의 편차가 매우 큼을 통해 알 수 있었다<sup>(8)</sup>. 또한 이러한 과정에서 개질반응 속도가 느린 불포화 탄화수소나 방향족 탄화수소가 생성되게 되며, 이러한 연료들은 촉매표면에서의 개질효율을 떨어뜨리게 된다. 반면에 초음파 분무기를 이용하여 적절히 미립화된 디젤연료를 공급할 경우 다른 반응물들과의 균일한 혼합을 형성할



수 있었으며, 이것은 초음파장치를 이용하지 않았을 때의 경우와 달리 촉매층 전단의 온도가 상대적으로 매우 작은 편차를 가졌음을 통해 알 수 있었다. 이와 같이 균일하게 혼합된 반응물은 최종적으로 촉매표면에서의 개질효율을 크게 증가시켰다.

#### 4. 결 론

디젤연료를 이용한 자열개질 반응시 연료의 공급방법 개선을 통해 매우 효과적으로 개질효율을 향상시킬 수 있음을 본 연구에서의 결과를 통해 알 수 있다. 이것은 디젤을 포함한 반응물들이 반응기 입구를 지나 촉매층에 도달하기까지 어떠한 상태로 존재하는가가 촉매표면에서의 개질반응속도에 심각하게 영향을 미치고 있다는 사실을 말해준다. 디젤에 포함된 대부분의 지방족 탄화수소들의 경우 탄소수가 매우 많으며, 고온의 반응기 입구를 거쳐오는 과정에서 탄소수가 적은 탄화수소들로 전환되게 된다. 그 과정에서 연료가 적절히 혼합되지 못한 경우 개질 반응속도가 느린 불포화탄화수소와 같은 성분으로 전환되게 된다. 이것은 촉매표면에서의 개질효율을 떨어뜨릴 뿐만 아니라 탄소침적과 같은 심각한 문제를 야기하게 된다. 이러한 문제를 해결하고자 본 연구에서는 초음파 분무기와 같이 적은 에너지를 이용한 액체미립화 기술을 적용하였으며, 그 결과 개질효율을 매우 크게 향상시켰다. 이것은 반응물이 촉매층에 도달하기 전에 발생하는 가스상 반응이 억제된 결과이며, 그 결과 불포화 탄화수소 및 방향족 탄화수소의 생성을 억제할 수 있었기 때문으로 판단된다. 물론 본 연구를 통해 반응물들간의 혼합 정도를 직접적으로 확인해 볼 수는 없었다. 다만, 촉매층 전단에서의 온도측정을 통해 초음파 장치를 이용한 개질의 경우 선행연구<sup>(8)</sup>에서 문제되었던 심한 온도편차 문제를 해결함으로써 반응물들간의 혼합이 적절히 이루어졌음을 판단할 수 있었다. 또한 본 연구에서 디젤연료를 미립화하여 개질성능을 향상시키기는 하였지만, 미립화 정도에 따른 개질특성을 비교하지는 못한 한계가 있다. 단지, 부적절한 디젤 공급 방법을 연료미립화 기술을 통해 개선하였으며, 이러한 결과는 반응기 입구에서 발생하는 가스상 반응과 깊게 관계되어 있음을 알 수 있게 하였다. 향후 미립화 정도에 따른 개질반응 특성에 관한 연구가 추가로 진행될 것이다.

#### 후 기

이 연구는 산업자원부 지원의 “미래형 자동차 배기가스 제로화 기술개발” 과제의 일부로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사 드립니다

#### 참고문헌

- (1) Yeongjae Lee, “A Trends of Development of Hydrogen Internal Combustion Engine Vehicles,” Journal of the Korean Society of Automotive Engineers, Vol. 28, No. 2, 2006, pp. 34~40.
- (2) Inyong Kang, Joongmyeon Bae, Hyunjin Jee, Gyoung Bae and Youngsung Yoo, “Effects of Operation Conditions of Diesel Reformer on the Performance of SOFC,” Proceedings of the KSME 2005 Spring Annual Meeting, 2005, KSME 05S344.
- (3) J.P. Kopasz, D. Applegate, L. Miller, H.K. Liao, S. Ahmed, “Unraveling the maze: Understanding of diesel reforming through the use of simplified fuel blends,” International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30, pp. 1243~1250.
- (4) I.Y. Kang, J.M. Bae, “Study on Fuel Effect for Autothermal Reforming,” 2005, Spring Conference Proceedings of The Korean Society of Automotive Engineers, Vol. 1, 2005, pp. 388~393.
- (5) Inyong Kang, Gyoung Bae and Joongmyeon Bae, “The Study on Hydrocarbon Reforming to Produce Hydrogen,” Proceeding of the KSME 2005 Fall Annual Meeting, 2005, KSME 05F026.
- (6) Inyong Kang, Joongmyeon Bae, Hyunjin Jee and Younghoon Song, “Improvement of Diesel Reformer through the Understanding of Reforming Chemistry,” KSAE 2006 Spring Conference Proceedings, Vol. 2, 2006, pp. 1884~1890.
- (7) Inyong Kang, Joongmyeon Bae, Jongsung Hong, Sungkwang Lim, Shinku Lee, and Gyoung Bae, “Study on Startup Methodology and Steady-State Operation of Diesel Reformer to Produce Hydrogen,” KSME 2006 Spring Annual Meeting, 2006, KSME06S Th14F014.
- (8) I.Y. Kang, J.M. Bae, “Autothermal Reforming Study of Diesel for Fuel Cell Application,” Journal of Power Sources, Vol. 159, 2006, pp. 1283~1290.
- (9) M. Flytzani-Stephanopoulos, G. E. Voecks, “Autother-

- mal reforming of aliphatic and aromatic hydrocarbon liquids," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 7, No. 7, 1983, pp. 539~548.
- (10) Rod L. Borup, Michael A. Inbody, Troy A. Semelsberger, Jose I. Tafoya and Dennis R. Guidry, "Fuel composition effects on transportation fuel cell reforming," *Catalysis Today* 99, 2005, pp. 263~270.
- (11) S. Ahmed and M. Krumpelt, "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 2001, 191.
- (12) J.R. Rostrup-Nielsen, I. Dybkjaer, T.S. Christensen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 113, 1998, 81.
- (13) Michael Krumpelt, Theodore Krause, J. David Carter, Jennifer Mawdsley, Joong-Myeon bae, Shabbir Ahmed, and Cecile Rossignol, "Catalytic Autothermal Reforming," 2001 Annual Progress Report.
- (14) Inyong Kang, Sangho Yoon, Junghyun Kim and Joongmyeon Bae, "High Performance of Ceria-supported Metal(M1) for Diesel Autothermal Reforming," *Proceedings of Fuel Cells Symposium 2006 in Korea*, Vol. 13, No. 1, pp. 19~25.