Korean Chem. Eng. Res., 53(5), 584-589 (2015)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2015.53.5.584
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

산소희박환경에서 과산화수소를 이용한 디젤개질 가능성 탐구

한광우 · 배민석 · 배중면†

한국과학기술원(KAIST) 기계공학과
34141 대전광역시 유성구 대학로 291
(2015년 2월 16일 접수, 2015년 4월 29일 수정본 접수, 2015년 5월 28일 채택)

Study on Possibility of Diesel Reforming with Hydrogen Peroxide in Low-Oxygen Environments

Gwangwoo Han, Minseok Bae and Joongmyeon Bae†

Department of Mechanical Engineering, KAIST, 291 Gwahangno, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Korea
(Received 16 February 2015; Received in revised form 29 April 2015; accepted 28 May 2015)

요 약

잠수함 및 수중무인체계 등의 산소희박환경에서 연료전지를 통한 효과적인 전력생산을 위해서는 높은 수소저장밀도를 갖는 수소공급원이 필요하다. 디젤연료는 액체연료로서 저장 및 공급이 용이하며, 연료전지의 연료가 되는 수소의 단위질량 및 단위부피당 저장밀도가 높은 장점을 갖고 있다. 이러한 디젤연료의 장점을 기반으로 본 연구에서는 산소희박환경에서 수소생산을 위해 디젤연료의 개질반응을 이용하였으며, 산화제로 단위부피당 산소 저장밀도가 높고 액상으로 보관이 용이한 과산화수소 수용액을 기존의 산화제인 물과 산소의 대체산화제로 이용하는 방법을 제안하였다. 과산화수소 수용액의 디젤개질 산화제로써의 특성을 파악하기 위해 물, 공기 산화제와의 비교실험을 진행하였으며, 기존의 산화제와 디젤 개질반응 시 동일한 특성을 갖는 것을 실험적으로 확인하였다. 또한 상용디젤을 연료로 온도 및 과산화수소 수용액의 농도에 따른 개질성능을 평가하였으며, 49시간의 가속 열화실험을 통하여 디젤, 과산화수소 수용액을 이용한 수소생산의 가능성을 확인하였다.

Abstract – For effective power generation with fuel cells in low-oxygen environments such as submarines and unmanned underwater vehicles, a hydrogen source which has a high hydrogen storage density is required. Diesel fuel is easy to storage and supply due to its liquid phase and it has a high density per unit volume and unit mass of hydrogen that required for driving the fuel cells. In this paper, diesel fuel was selected as a hydrogen source for driving the fuel cell in oxygen lean environments. In addition, the aqueous hydrogen peroxide solution was suggested as an alternative oxidant for hydrogen production through the diesel reforming reaction because of its high oxygen density and liquid phase which makes it easy to storage. In order to determine the characteristics of hydrogen peroxide as an oxidant of diesel reforming, comparative experiments were conducted and it was found that hydrogen peroxide solution has the same characteristics when reformed with oxidants of both steam and oxygen. Moreover, the commercial diesel reforming performances were analyzed according to the reaction temperature and concentration of aqueous hydrogen peroxide solution. Then, through the 49 hours accelerated degradation tests, the possibility of hydrogen production via diesel and aqueous hydrogen peroxide solution was confirmed.

Key words: Diesel, Hydrogen Production, Hydrogen Peroxide, Autothermal Reforming, Low-Oxygen Environments

1. 서 론

연료전지는 일반적으로 수소와 산소의 전기화학적 반응을 통해 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치로써 높은 에너지 변환효율을 가질 뿐만 아니라 오염물질의 배출이 거의 없다는 장점을 가지고 있다[1,2]. 또한 연료전지는 고효율·친환경이라는 장점을 가질 뿐 아니라 소음발생량 및 산소 소모량이 타 동력기관에 비해 현저히 적어 수중 어플리케이션인 잠수함이나 수중 무인체계 등의 보조전원 및 보조동력기관으로도 각광받고 있다[3]. 연료전지의 구동을 위해서는 연료인 수소가 공급 되어야 하는데, 이를 위해서 대표적으로 탄화수소의 개질(reforming) 반응을 통해 수소가 포함된 합성가스를 생성하여 연료전지를 구동하는 방법이 널리 사용되고 있다[4-6]. 탄화수소 연료들 중 디젤 연료는 상온에서 액체 상태이므로

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jmbae@kaist.edu
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

저장 및 운송이 쉬울 뿐만 아니라 공급 인프라도 매우 잘 갖추어져 있다는 장점이 있다. 또한 디젤연료 개질 시 다른 연료들에 비해 단위 체적 및 단위 질량 당 수소저장밀도가 높다는 장점을 갖고 있다[7-10].

현재 잠수함에서 연료전지의 연료로 사용되는 수소를 공급하기 위해서는 주로 수소저장합금을 통해 수소를 저장하여 공급하는 방식이 주로 이용되고 있으나, 이 방식은 수소저장밀도가 낮고 재충전 시간이 길다는 단점이 있다[11]. 따라서 본 연구에서는 산소희박환경인 수중 환경에서 연료전지 구동을 위해 수소를 효과적으로 생산하는 방법으로, 산소를 소모하지 않는 과산화수소를 이용한 디젤개질 방법을 최초로 제안한다.

디젤연료 개질을 위한 방법으로는 여러 가지 방법들 중 일반적으로 연료와 산화제인 물과 공기를 함께 반응물로 공급하는 ATR(auto thermal reforming) 방식이 효과적이라고 알려져 있다[4,7]. 디젤 ATR 반응 시 공급되는 물은 촉매반응 중 생성되는 탄소침적 현상을 억제하고, 반응성(activity)이 높은 산소는 디젤 개질 시 촉매반응속도가 느린 방향족화합물을 효과적으로 분해하는데 도움을 준다[7]. 또한 Yoon et al.은 공급되는 연료의 탄소에 대한 물과 산소의 공급비인 SCR(steam to carbon ratio), OCR(oxygen to carbon ratio)을 조절하여 디젤 ATR 반응 시 에틸렌에 의하여 유도된 탄소침적을 효과적으로 억제하였으며, 이를 통해 촉매반응의 장기성능을 확보한 바가 있다[12]. 그러나 수중환경에서는 지속적인 산소공급이 어려워 안정적인 디젤 개질을 통한 수소생산 방식을 적용할 수 없다. 따라서, 본 연구에서는 산소 희박조건에서 디젤개질을 통한 수소생산을 위해, 디젤개질 시 요구되는 산화제인 산소와 물을 공급할 수 있는 대체 산화제로 과산화수소 수용액($H_2O_{2(aq)}$)을 이용하는 것을 제안하였다. 100 wt% 농도의 $H_2O_{2(aq)}$는 식 (1)의 분해반응을 통해 물과 산소를 공급할 수 있다[13]. 즉, $H_2O_{2(aq)}$ 과산화수소 1분자당 일정 비율의 물과 산소가 생성되므로, $H_2O_{2(aq)}$ 농도를 조절하여 SCR 및 OCR을 조절할 수 있다. 또한 $H_2O_{2(aq)}$은 산소저장밀도가 액체산소에 비해 높으며, 액체산소에 비해 산소 저장이 용이하다는 장점이 있다[14].

$$H_2O_{2(aq)} \rightarrow H_2O_{(aq)} + (1/2)O_{2(g)} \triangle H = -98.1(kJ/mol) \quad (1)$$

그러나 $H_2O_{2(aq)}$의 농도가 67 wt% 이상인 수용액에서는 과산화수소의 분해열이 수용액 내 포함된 물을 모두 증발시킬 수 있다. 이에 따라 67 wt% 이상의 $H_2O_{2(aq)}$을 취급시에는 급격한 수증기 및 산소 가스 발생으로 인한 저장 및 공급에서의 안전문제가 발생할 수 있다[13]. 또한 국내에서 과산화수소의 수용액의 농도가 50 wt% 이상인 과산화수소 수용액의 스급은 어렵다는 단점이 있으므로, 안전 및 유통의 이유로 과산화수소 수용액의 농도는 50 wt% 이하로 설정하는 것이 요구된다.

본 연구에서는 50 wt% 이하의 $H_2O_{2(aq)}$를 산소 및 물의 대체산화제로 이용하여, 디젤개질 가능성을 확인하였다. 이를 위해 디젤개질에 있어 $H_2O_{2(aq)}$를 산화제로 이용한 경우와 물과 공기를 산화제로 이용한 경우의 비교실험을 통해 산화제로서의 과산화수소 수용액의 특성을 파악하였다. 또한 온도 및 $H_2O_{2(aq)}$의 농도에 따른 디젤개질 성능을 평가하였으며, 상용디젤과 $H_2O_{2(aq)}$을 통한 가속열화 실험을 통하여, 촉매의 장기성능 평가를 진행하였다.

2. 실 험

2-1. 촉매

마이크로반응기를 통한 과산화수소 산화제의 특성파악 및 디젤개질 성능을 평가하기 위해서 CGO($Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{3-\delta}$)지지체 위에 Pt(0.5 wt%)가 담지된 Pt/CGO(0.5 wt%) 촉매를 사용하였으며 그 특징은 Table 1과 같다. CGO를 기반으로 한 촉매들은 높은 산소저장능력과 산소이온 전도성을 갖고 있어 디젤개질 시 문제가 되는 탄소침적에 내성을 갖고 있다고 알려져 있다[15]. 마이크로반응기를 통해 촉매평가를 실시하기 위해 파우더 형태의 촉매를 프레스를 이용하여 20~30 kgf/cm^{4}의 압력에서 펠렛(pellet)형태로 압착한 뒤 250~500 μm 크기로 파쇄하여 촉매 간 물질전달의 차이를 최소화한 뒤 마이크로 반응기에 탑재하였다.

2-2. 실험 설계

2-2-1. 과산화수소 산화제 특성파악 실험

과산화수소 산화제의 특성파악 실험을 위한 장치 모식도는 Fig. 1과 같다. 본 특성파악 실험에서는 대체산화제로 과산화수소 수용액을 공급하여 물, 공기와의 산화제 특성을 비교하였다. 과산화수소 수용액을 통한 개질반응 실험 시에는 공기 내 포함된 질소량 만큼을 추가로 공급하였다. 개질반응 시 주요 변수로 작용하는 운전조건으로는 반응온도, 공급되는 산소에 대한 공급연료에 포함된 탄소 수 의 비(OCR, Oxygen to carbon ratio), 공급되는 물에 대한 공급연료에 포함된 탄소수의 비(SCR, Steam to carbon ratio), 기체공간속도(GHSV, Gas hourly space velocity)가 있다[7]. 본 실험에서는 모든 운전조건을 동일하게 설정한 후 산화제만 각각 과산화수소 수용액에 질소를 첨가한 경우와 물과 공기를 공급한 경우로 달리하여 개질실험을 한 후 결과를 비교하였다. 과산화수소 수용액공급농도는 22.5 wt%, 48.6 wt%로 설정하였으며, 운전조건은 Table 2와 같다. SCR은 3.0으로 고정하였으며, SCR을 고정 시 Fig. 2와 같이 OCR

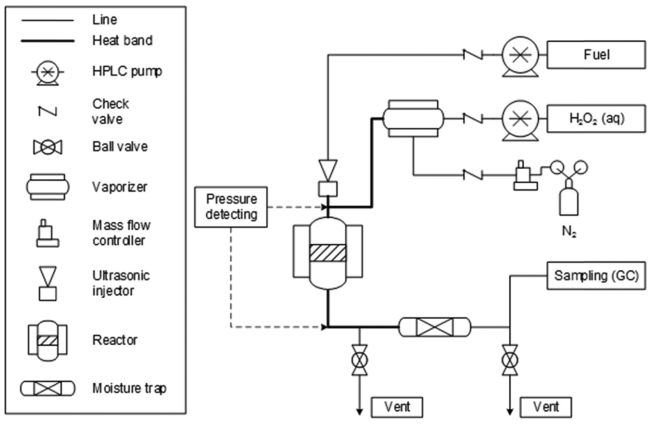

Fig. 1. The schematic diagram of experimental setup.

Table 1. Catalyst used for diesel-H_2O_2 reforming test

Catalysts	BET surface area (m^2/g)	Active metal surface area (m^2/g)	Fabrication method	Supplier
Pt (0.5 wt%)/CGO	35.11	0.96	Combustion spray method	Praxair

Table 2. Operating conditions for comparison of H_2O+air and $H_2O_{2(aq)}$+N_2

	T (°C)	$H_2O_{2(aq)}$ Concentration (wt%)	OCR	SCR	GHSV (/h)
(a) Case	800	22.5 wt%	0.2	3.0	11,740 3 ml catalyst Vol.
(b) Case	800	48.6 wt%	0.5	3.0	11,740 3 ml catalyst Vol.

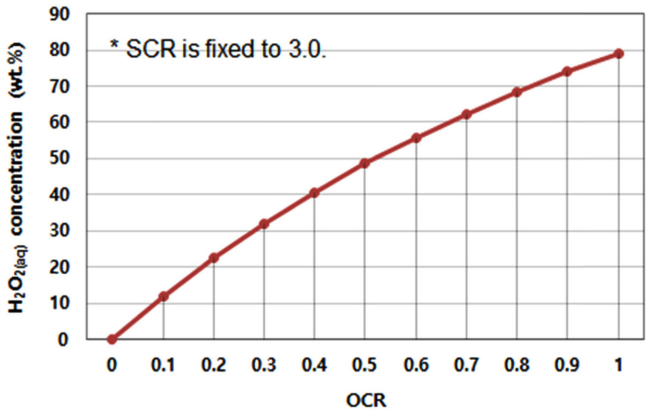

Fig. 2. $H_2O_{2(aq)}$ concentration according to OCR.

변화에 따라 $H_2O_{2(aq)}$의 농도가 조정될 수 있다. 본 특성파악 실험 시 연료는 디젤 대행연료로 n-dodecane (Aldrich, ≥99%)이 이용되었다. 본 실험에서 사용된 반응기는 외경이 1/2"인 스테인리스 관(STS316) 내부에 촉매가 탑재된 형태이며, 전기로에 의해 반응기 내부 반응 영역의 온도조절이 이루어졌다. 촉매층의 하단에는 온도를 측정할 수 있는 K-type 열전대(thermocouple)가 설치되었으며, 이를 통해 반응온도를 측정하였다. 반응기 상단에는 초음파분무노즐(ultrasonic injector, UI)이 장착되었으며, 이를 통해 연료를 무화시켜 공급하였다. 반응기로 공급되는 과산화수소 수용액은 30 wt%(OCI Co., Ltd.) 및 50 wt%(Aldrich) 농도의 과산화수소 수용액을 통해 농도를 조절하였으며, 물은 공급 전 탈이온화 공정(>15 MΩ)을 거쳤다. 액체상태인 연료 물 및 과산화수소 수용액의 유량은 HPLC(high performance liquid chromatograph) 펌프(ASI Co., Ltd.)를 이용하여 조절되었다. 물은 반응기에 공급되기 전 증발기를 거쳐 기화되어 수증기 상태로 공급이 되었으며, 과산화수소 수용액 역시 증발기를 거쳐 기체 상태인 수증기와 산소로 분해되어 공급이 되었다. 증발기에서 나온 모든 산화제의 온도는 수증기의 응축을 막기 위해 150 °C로 고정되어 반응기로 공급되었다. 질소(N_2) 가스는 증발기에서 유체가 안정적으로 흐를 수 있도록 증발기로 미량 공급되었으며, 또한 UI를 구동시키기 위해서 UI로도 일부 공급되었다. 기체인 공기, 산소 및 질소는 MFC(mass flow controller, MKS Co., Ltd.)를 통해 유량이 조절되어 반응기로 공급되었다.

Table 3. Operating conditions for diesel reforming performance tests

T (°C)	$H_2O_{2(aq)}$ Concentration (wt%)	OCR	SCR	GHSV(/h)
700, 750, 800, 850	22.5	0.2	3.0	10,000 3 ml catalyst Vol.
	32.1	0.3		
	40.7	0.4		
	48.6	0.5		

2-2-2. 디젤 개질성능파악 실험

디젤 개질성능파악 실험의 반응온도 및 과산화수소 수용액의 농도에 따른 운전조건은 Table 3과 같다. 이 때, 실험의 편의를 위해 과산화수소 수용액을 선분해하여 공급하는 것을 모사하여, 과산화수소 수용액 대신 산소 및 물의 유량을 맞추어 공급하였다. 연료는 상용디젤(GS Caltex Oil, Korea)을 이용하였다. 운전조건에 따른 촉매의 개질성능평가를 위해 연료전환율(Fuel conversion)과 개질효율(Reforming efficiency)이 이용되었으며, 정의는 각각 식 (2), (3)과 같다[4].

연료전환율(Fuel conversion(%)) = (CO+CO_2+CH_4 in products) / (Carbon in feed fuel) × 100 (2)

개질효율(Reforming efficiency(%)) = (LHV of H_2+CO+CH_4) / (LHV of feed fuel) × 100 (3)

또한 HSC 소프트웨어(ver.5.1)를 이용한 열역학계산을 통해 얻어진 반응물 조성 및 개질 효율과 실험데이터를 비교하였다. 일반적으로 디젤의 정확한 조성은 알 수 없다. 그러나 Kang et al.에 의하면 상용디젤은 n-dodecane 70 vol%과 1-Methylnaphthalene 30 vol%을 혼합하여 만든 대행연료로 모사하였을 때 거의 유사한 개질성능을 보인다고 알려져 있으며, 해당 연료의 특성은 Table 4와 같다[16]. 따라서 상용디젤의 연료전환율을 정의하고, 열역학 계산과 비교할 시 본 대행연료의 연료조성을 이용하였다.

2-3. 분석

반응기에서 생성된 개질가스는 제습제를 통해 물이 제거된 후 열전도도 검출기(TCD, thermal conductivity detector)와 불꽃 이온화 검출기(FID, flame ionization detector)가 장착된 가스 크로마토그래피(GC, gas chromatography, Agilent 6890N)를 통해 분석되었다. TCD를 통해 H_2, CO_2, CO, N_2, O_2의 상대량을 분석하였으며, FID를

Table 4. Properties of commercial diesel and synthetic diesel

Contents	Unit	Value	
		Commercial diesel (GS Caltex Oil, Korea)	Synthetic diesel
LHV (Low heating value)	J/g	42,430	42,651
HHV (High heating value)	J/g	46,490	46,732
Density	kg/m^3	832.3	823.9
Amount of aromatics	wt%	18.1	36.5
Amount of sulfur compounds	wt.ppm	4	-
Chemical Formula	-	Unknown	$C_{11.6}H_{19.5}$ ($C_{12}H_{26}$: 0.7, $C_{11}H_{10}$: 0.3)

통해 저탄화수소 생성물인 CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, iso-C_4H_{10}, normal-C_4H_{10}의 조성을 확인하였다. GC를 통해 상대적으로 분석된 가스조성은 공급되는 질소를 기준으로 정량적인 값으로 환산되었다. 정량적으로 환산된 값을 바탕으로 연료전환율(fuel conversion)과 개질효율(reforming efficiency)이 식 (2), (3)을 통해 계산되었다. 이 때 연료전환율은 GC측정, 펌프 맥동 및 MFC 공급 관련 문제 등으로 인해 종합적으로 약 5%의 오차를 갖는다. 따라서 100%±5%의 연료전환율에서는 연료전환이 모두 되었다고 간주하였다[17].

3. 결과 및 고찰

3-1. 과산화수소 산화제 특성파악 실험

이전 연구에서 $H_2O_{2(aq)}$를 증발기를 통해 기화시킨 후, 개질 촉매가 탑재되지 않은 반응기로 공급 시 수증기와 물로 완전 분해가 이루어진다는 것을 확인하였다[18]. 그러나 본 선분해 방식으로 $H_2O_{2(aq)}$를 공급 시 과산화수소로부터 분해된 산화제가 반응기로 공급이 될 때 미량의 자유라디칼이 발생할 수 있으며[19], 자유라디칼이 디젤 개질과정에서 어떤 영향을 미치는지는 알려진 바는 없다. 따라서 $H_2O_{2(aq)}$를 산화제로 이용하였을 때 디젤 개질에 미치는 영향을 파악하기 위해 물과 공기 산화제를 이용하였을 때와 개질성능 비교실험을 진행하였다. Fig. 3은 $H_2O_{2(aq)}$와 공기에 포함된 양에 해당하는 질소를 추가한 산화제를 이용한 경우($H_2O_{2(aq)}$+3.76N_2)와, 물과 공기(H_2O+air)를 산화제로 사용하였을 경우에 대한 생성물 조성과 연료전환율에 대한 비교실험결과이다. Fig. 3(a)는 $H_2O_{2(aq)}$의 농도가 22.5 wt%(SCR=3.0, OCR=0.2) 조건일 때의 실험결과이며, Fig. 3(b)는 $H_2O_{2(aq)}$의 농도가 48.6 wt%(SCR=3.0, OCR=0.5) 조건일 때의 실험이다. 또한 Fig. 3(a),(b)에 따르면 두 경우 모두 연료전환율은 약 100%가 되었으며, Fig. 3(a)의 경우 수소 수득률은 각각 약 66%, Fig. 3(b)의 경우 60%로 비교실험간에 거의 동일한 수소 수득률을 나타내었다. 따라서 본 산화제 비교실험을 통해 $H_2O_{2(aq)}$를 선분해하여 디젤 개질반응에 이용 시, 기존의 공기와 물을 산화제로 이용하는 것과 같은 결과를 낸다는 결론을 내릴 수 있었다. 산화제 비교실험 시 조성 및 연료 전환율의 미세한 차이는 펌프, MFC 및 GC 측정 시에 발생하는 오차로 간주하였다.

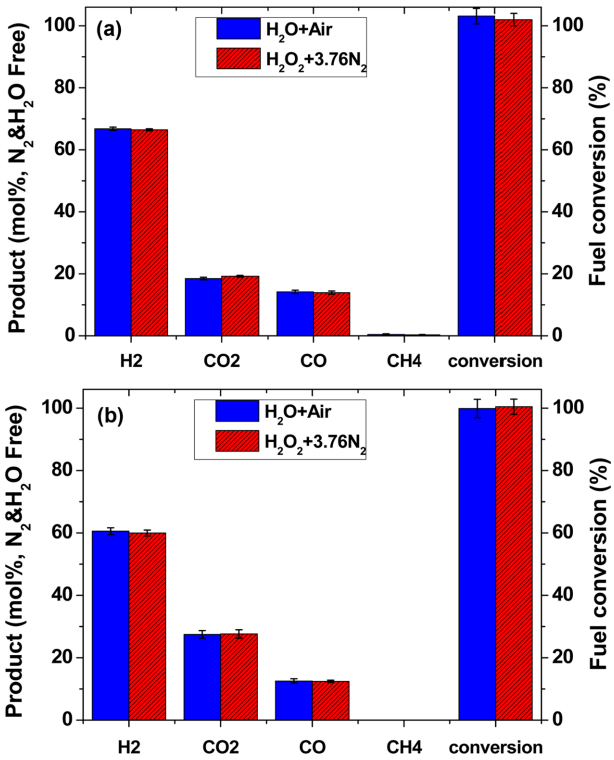

Fig. 3. Comparison of product distribution and fuel conversion between H_2O+air oxidants and $H_2O_{2(aq)}$+3.76N_2 oxidants (a) $H_2O_{2(aq)}$ conc.=22.5 wt%, SCR=3.0, OCR=0.2, T=800 °C, and GHSV=11,740/h (b) $H_2O_{2(aq)}$ conc.=48.6 wt%, SCR=3.0, OCR=0.5, T=800 °C, and GHSV=11,740/h.

본 실험에서는 과산화수소 수용액이 분해될 때 발생하는 분해열을 개질반응에서 고려하지 않았으나, 이 분해열은 차후 kW급 디젤-과산화수소 개질기를 설계할 때 과산화수소 수용액의 선분해 공급을 위한 열교환기 설계부분에서 응용될 수 있을 것이라 사료된다.

3-2. 디젤 개질성능 평가 실험

과산화수소 수용액을 이용하였을 때 안정적인 디젤 개질반응이 일어나는 운전조건을 파악하기 위해, 온도와 과산화수소 수용액의 농도에 따른 개질 성능 변화에 대하여 실험을 진행하였다. 과산화수소 수용액의 농도에 따라 SCR과 OCR의 값이 결정되는데, 본 실험에서는 SCR=3.0으로 고정하고 과산화수소의 농도에 따른 OCR 값을 변수로 지정하였다. Yoon at el.의 연구에 따르면 공급되는 수증기의 양이 증가함에 따라 탄소침적에 대한 내성이 생기며, 개질효율과 탄소침적을 모두 고려하였을 때 SCR=3.0 조건이 디젤개질 시 적절한 SCR 값이라고 판단하였다[12].

본 디젤개질성능 평가 실험에서 연료는 상용디젤연료를 이용하였다. OCR 및 온도에 따른 연료전환율을 Fig. 4(a)에 나타내었으며, 또한 주입된 연료의 몰수에 대한 생성된 에틸렌의 몰수의 비율을 나타내는 에틸렌 생성량을 Fig. 4(b)에 나타내었다. 에틸렌은 디젤 개질 시 생성되는 잔류 저탄화수소 생성물 중 탄소침적을 빠르게 유도하는 탄소 전구체로 알려져 있다[12,20]. 에틸렌 생성량을 최소화 하는 운전조건을 설정해야 장기 개질성능이 확보될 수 있으므로, 잔류 저탄화수소 중 에틸렌의 생성량을 파악하였다.

Fig. 4(a)에 의하면 800 °C이상부터는 모든 OCR 조건에서 약 100%의 연료전환율을 얻을 수 있었다. 그러나 750 °C에서는 OCR=0.2 조건에서 연료전환율이 약 95%로 감소하였으며, 700 °C에서는 OCR=0.5 조건을 제외한 전 영역에서 저감된 연료전환율을 보였다. Fig. 4(b)의 700 °C 조건을 살펴보면, 공급되는 산소의 양이 증가함에 따라 에틸렌의 생성량이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 온도조건에서 공급되는 산소의 양이 증가함에 따라 연료전환율이 증가하고 에틸렌의 생성량이 감소한다. 이는 반응성이 높은 산소의 양이 증가함에 따라 혼합영역 및 촉매영역에서 개질반응 시 산소가 적극적으로 반응에 참여하여 탄화수소들을 효과적으로 분해하였기 때문이다. 또한 산소 공급량이 증가함에 따라 발열량이 증가하는데, 이는 혼합영역 및 촉매층에서의 반응 온도의 상승을 유도하며 결과적으로 개질 성능 향상에 도움을 줄 수 있다[7]. 그러므로 연료전환율과 에틸렌 생성량을 고려하였을 때, 운전온도는 800 °C 이상을 유지하고 높은 OCR에서 구동할수록 개질 안정성에 유리함을 알 수 있다.

운전조건에 따른 개질 성능 비교를 위해 Fig. 5(a), (b)와 같이 각각 OCR=0.2 조건, OCR=0.5 조건에서 온도에 따른 반응물의 조성

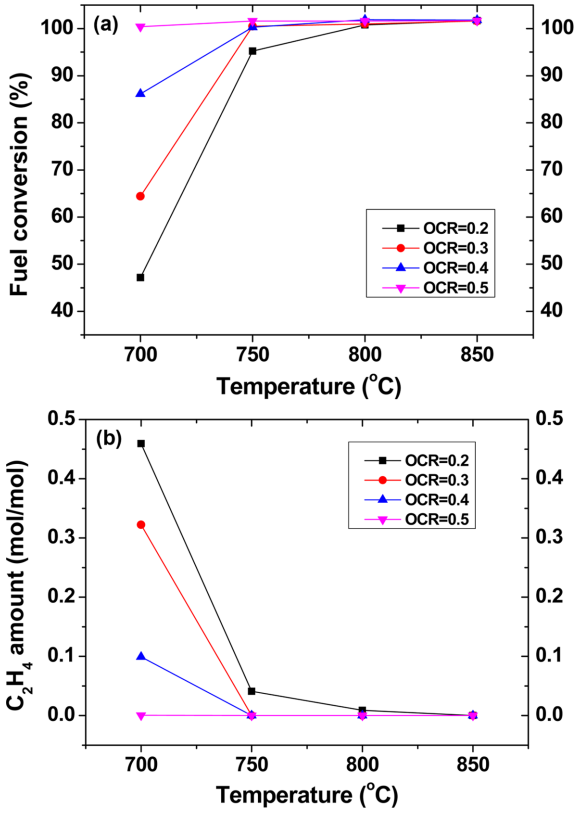

Fig. 4. Reforming performance test according to temperature at SCR=3.0, GHSV=10,000/h (a) fuel conversion and (b) C_2H_4 amount.

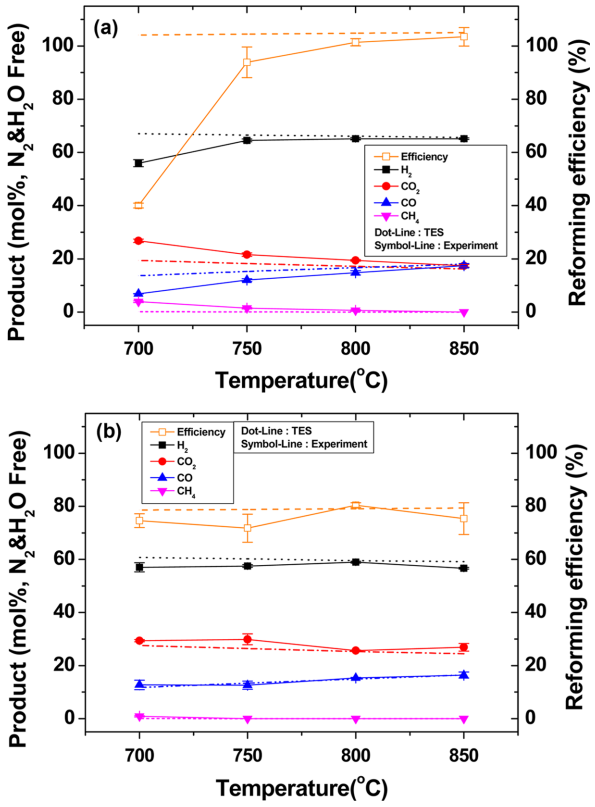

Fig. 5. Reforming performance test according to temperature (a) reforming efficiency and product distribution vs. reaction temperature at $H_2O_{2(aq)}$ conc.=22.5 wt%, SCR=3.0, OCR=0.2, and GHSV=10,000/h, (b) reforming efficiency and product distribution vs. reaction temperature at $H_2O_{2(aq)}$ conc.=48.6 wt%, SCR=3.0, OCR=0.5, and GHSV=10,000/h.

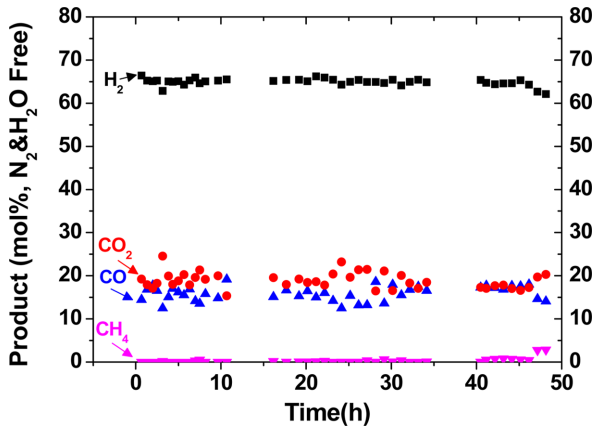

Fig. 6. Product distribution according to operating time for accelerated degradation test at $H_2O_{2(aq)}$ conc.=22.5 wt%, SCR=3.0, OCR=0.2, T=800 °C, and GHSV=10,000/h.

및 개질효율을 나타내었다. Fig. 5(a),(b)에서 점선은 열역학적 평형상태(TES, thermodynamic equilibrium state)에서의 조성 및 개질효율을 나타내고, 심볼-실선은 실제 실험결과 생성물의 조성 및 개질 효율을 나타낸다. Fig. 5(a)에 따르면 800 °C 이상에서는 개질실험 결과 열역학적 평형값과 거의 일치하는 수소 조성과 개질효율을 나타내었다. 800 °C에서의 수소 조성과 개질효율은 각각 약 65%, 101%로 측정되었다. 측정된 개질효율이 100%를 초과하는 이유는 온도=800 °C, SCR=3.0, OCR=0.2의 운전조건에서는 개질반응이 흡열반응이기 때문이다. 해당 조건에서 반응이 일어나기 위해서는 외부에서 흡열반응에 필요한 열량을 공급해 주어야 하며, 본 실험에서는 전기로를 통해 열량을 공급하였다. 식 (3)을 통한 개질효율을 계산시 흡열반응에 필요한 열량을 분모에서 고려하지 않았으므로, 계산된 개질효율은 100%가 넘게 된다. 또한 800 °C 이상에서 발생하는 실험데이터와 열역학적 평형값과의 차이는 실제 디젤의 정확한 화학식이 아닌, 디젤모사 연료를 통해 계산된 값이므로 이와 같은 차이가 있는 것이라 사료된다. Fig. 5(b)는 OCR=0.5 조건에서의 조성과 개질효율 값에 대한 실험값과 열역학적 평형상태의 값이다. 실험결과에 의하면 700 °C에서부터 850 °C까지 전 영역에서 열역학적 평형 값에 근접한 조성과 개질효율을 나타내었고, 800 °C에서의 수소 수득률은 약 59%이며, 개질효율은 약 80%로 측정되었다. 산소 공급량이 많아질수록 많은 양의 디젤이 산소와의 연소반응에 참여하기 때문에 수소 생성량이 감소함과 동시에 이산화탄소의 생성량이 증가하므로, OCR=0.5 조건에서는 OCR=0.2 조건에서보다 개질효율이 낮아지게 된다. 따라서 Fig. 4와 Fig. 5를 종합하였을 때, 안정적인 개질반응과 효과적인 수소생산을 위해서는 800 °C 이상의 온도와 더불어 적절한 OCR 값을 선택해야 함을 알 수 있다.

3-3. 장기성능 실험

촉매의 가속열화 실험을 위해 3.2장의 운전조건 중 연료전환율이 100%이 되면서도 산소공급량이 적은 가혹한 조건인 800 °C, OCR=0.2, SCR=3.0 조건을 택하여 장기성능 실험을 진행하였다.

연료는 상용디젤을 이용하였으며, 산화제는 22.5 wt% 농도의 $H_2O_{2(aq)}$를 이용하였다. Fig. 6은 시간에 따른 생성물의 조성을 나타낸다. Fig. 6에 따르면 장기실험 중 약 65%의 수소 수득률과 약 100%의 연료전환율로 안정적으로 실험이 진행되다가, 45시간 이후 수소생산량이 감소하기 시작하였다. 이후 49시간이 되자 반응기 내 압력이 급격하게 증가하여 실험을 중단하였다. 확인결과 촉매층 상부에 탄소침적이 발생하였으며, 이로 인해 반응물이 지나가지 못하고 반응기가 막히는 클로깅현상(Clogging)이 유도되었다. SCR=3.0 조건을 유지하더라도 OCR=0.2 조건과 같이 산소공급량이 낮은 조건에서는 미량의 탄소침적이 지속적으로 발생하며, 이로 인한 개질기 성능저감 현상과 클로깅 현상이 야기되는 것으로 판단된다.

본 49시간의 가속열화 실험을 통해 디젤, 과산화수소를 이용한 수소생산의 가능성을 확보할 수 있었다. OCR을 높여 추가적인 장기성능실험을 진행한 후 장기안정성이 확보가 된 결과를 얻는다면 산소희박환경에서도 수소생산을 위해 본 개질방법이 응용될 수 있을 것이라 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 산소희박환경에서 과산화수소를 이용한 디젤 개질을 통해 수소를 생산하는 방법을 제안하였으며, 본 방법의 가능성에 대하여 실험을 통해 연구하였다. $H_2O_{2(aq)}$를 통한 디젤연료 개질 시 산화제로써의 특성을 알아보기 위해 물, 공기 산화제와의 비교실험을 진행하였으며, 선분해 방식을 통해 과산화수소 수용액을 대체산화제로 공급하였을 때 기존의 산화제와 동일한 특성을 갖는 것을 확인하였다. 또한 상용디젤을 연료로 하여 온도 및 과산화수소 수용액에 농도에 따른 개질성능을 평가하였다. 이 때 800 ºC 이상의 온도범위와 22.5~48.6 wt%의 $H_2O_{2(aq)}$ 농도에서 모두 100% 연료전환율을 보였으며, $H_2O_{2(aq)}$의 농도가 높아질수록 탄소 전구체인 에틸렌 생성량이 감소하는 경향을 파악할 수 있었다. 특히, 과산화수소 수용액의 농도가 48.6 wt%인 경우 운전조건은 SCR=3.0, OCR=0.5로 설정되며, 700 ºC에서 850 ºC까지 개질 성능 실험결과 모든 온도조건에서 100%의 연료전환율과 개질효율이 70% 이상 유지되었다. 또한 SCR=3.0, OCR=0.2 조건에서 진행된 49시간의 가속 열화실험을 진행하여 디젤, 과산화수소를 통한 수소생산의 가능성을 확인하였다.

감 사

본 연구는 국방과학연구소(ADD) 국제공동연구사업의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 멀티스케일 에너지 시스템 연구단 글로벌 프런티어 연구개발 사업(2011-0031569)과 BK21 플러스 사업에 의해 수행되었습니다.

References

1. Hayre, R. O., Cha, S. W., Colella, W. and Prinz, F. B., Fuel cell fundamentals, 2nd ed., *John Wiley & Sons,* New York(2009).
2. Larmine, J. and Dicks, A., Fuel cell systems explained, 2nd ed., *Wiley,* New York(2003).
3. Choudhury, N. A., Raman, R. K., Sampath, S. and Shukla, A. K., "An Alkaline Direct Borohydride Fuel Cell with Hydrogen Peroxide as Oxidant," *J. Power Sources*, **143**(1-2), 1-8(2005).
4. Ahmed, S. and Krumpelt, M., "Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**(4), 291-301(2001).
5. Park, J. H., Lee, D., Lee, H. C. and Park, E. D., "Steam Reforming of Liquid Petroleum Gas over mn-promoted ni/γ-al2o3 Catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(4), 1132-1138(2010).
6. Jung, I., Park, C., Park, S., Na, J. and Han, C., "A Comparative Study of Various Fuel for Newly Optimized Onboard Fuel Processor System Under the Simple Heat Exchanger Network," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(6), 720-726(2014).
7. Kang, I. and Bae, J., "Autothermal Reforming Study of Diesel for Fuel Cell Application," *J. Power Sources*, **159**(2), 1283-1290(2006).
8. Shamsi, A., Baltrus, J. R. and Spivey, J. J., "Characterization of Coke Deposited on pt/alumina Catalyst During Reforming of Liquid Hydrocarbons," *Appl Catal a-Gen*, **293**, 145-152(2005).
9. Cheekatamarla, P. K. and Lane, A. M., "Catalytic Autothermal Reforming of Diesel Fuel for Hydrogen Generation in Fuel Cells: I. Activity Tests and Sulfur Poisoning," *J. Power Sources*, **152**(0), 256-263(2005).
10. Kopasz, J. P., Applegate, D., Miller, L., Liao, H. K. and Ahmed, S., "Unraveling the Maze: Understanding of Diesel Reforming Through the use of Simplified Fuel Blends," *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**(11), 1243-1250(2005).
11. Goodenough, L. R. H. and Greig, A., "Hybrid Nuclear/fuel-cell Submarine," *J. Naval Eng.*, **44**(3), 455-471(2008).
12. Yoon, S., Kang, I. and Bae, J., "Effects of Ethylene on Carbon Formation in Diesel Autothermal Reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(18), 4780-4788(2008).
13. Reese, M. A., Turn, S. Q. and Cui, H., "High Pressure Autothermal Reforming in Low Oxygen Environments," *J. Power Sources*, **187**(2), 544-554(2009).
14. Elsalamony, R. A., Abd El-Hafiz, D. R., Ebiad, M. A., Mansour, A. M. and Mohamed, L. S., "Enhancement of Hydrogen Production via Hydrogen Peroxide as an Oxidant," *Rsc Advances*, **3**(45), 23791-23800(2013).
15. Kang, I., Yoon, S., Bae, G., Kim, J. H., Bae, J., Lee, D. and Song, Y., "The Micro-reactor Testing of Catalysts and Fuel Delivery Apparatuses for Diesel Autothermal Reforming," *Catal. Today*, **136**(3-4), 249-257(2008).
16. Kang, I., Bae, J. and Bae, G., "Performance Comparison of Autothermal Reforming for Liquid Hydrocarbons, Gasoline and Diesel for Fuel Cell Applications," *J. Power Sources*, **163**(1), 538-546(2006).
17. Lee, S., Bae, M., Bae, J. and Katikaneni, S. P., "Ni-Me/Ce0.9Gd0.1O2-x (me: Rh, pt and ru) Catalysts for Diesel Pre-reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**(8), 3207-3216(2015).
18. Bae, M., Han, G., Jang, H. and Bae, J., "Investigation of Possibilities for Pure-oxygen Diesel Reforming Using Hydrogen Peroxide as an Oxidant," *KSME,* April, Jeju(2014).
19. Kwan, W. P. and Voelker, B. M., "Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(7), 1467-1476(2002).
20. Yoon, S., Bae, J., Lee, S., Pham, T. V. and Katikaneni, S. P., "A Diesel Fuel Processor for Stable Operation of Solid Oxide Fuel Cells System: II. Integrated Diesel Fuel Processor for the Operation of Solid Oxide Fuel Cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(11), 9228-9236(2012).