

SOFCs용 메탄 개질기의 개발

공상준, 남석우, 윤성필, 한종희, 임태훈, 홍성안
 한국과학기술연구원

Development of Methane Reformer for SOFC systems

Sang Jun Kong, Suk-Woo Nam, Sung Pil Yoon, Jonghee Han, Tae-Hoon Lim and
 Seong-Ahn Hong
 Korea Institute of Science and Technology

1. 서론

오늘날 화석에너지의 고갈과 지구온난화에 의한 심각한 기상이변으로 새로운 형태의 에너지 발생장치의 개발이 시급히 요구되고 있다. 연료전지는 연료가 갖고 있는 화학적 에너지를 전기 에너지로 전환하는 발전장치로, 에너지 고갈 및 환경 문제의 해결뿐만 아니라 기존 장치에 비하여 발전 효율이 높아서 지난 수십 년간 여러 형태의 연료전지들이 지속적으로 연구되어 왔다. 이중 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 작동 온도가 높고 더욱이 전지의 구성요소가 모두 고체상태라는 이점으로 '제3세대 연료전지'로 불리며, 연료로는 메탄, 메탄올 그리고 에탄올 등에 대한 연구가 보고되고 있다.

본 연구에서는 메탄을 개질하여 연료전지에서 사용가능하도록 수소가 풍부한 가스로 변환시키는 메탄 개질기를 자체 제작하고 운전특성을 조사하였다. 개질반응에는 연료와 공기만을 이용하는 부분산화(partial oxidation, POX)반응, 연료와 수증기를 이용하는 수증기개질(steam reforming, SR)반응, 그리고 이 두 반응을 조합하여 외부로부터 열 공급이 필요 없는 자열개질(autothermal)반응이 있다. 본 연구에서는 KIST에 이미 축적된 LPG 개질 기술 [1-3]을 바탕으로 메탄을 연료로 하여 가습 또는 무가습 조건에서 부분산화반응이 주로 일어나는 수 kW급 개질기를 개발하였다.

2. 촉매 제조 및 실험 방법

2.1. 개질 촉매 제조

본 연구에 사용된 촉매의 지지체는 용융탄산염 연료전지에 사용되는 다공성 Ni-10wt%Cr 연료극을 사용하였다. 이 촉매 지지체는 Ni-Cr 슬러리를 테이프캐스팅한 후 환원 분위기에서 1000°C, 30분 동안 소결하여 제조하였다. 제조된 촉매 지지체의 기공율은 55-60%, 기공크기는 3-5µm였다. 이와 같이 제조된 지지체를 적당한 크기의 원반으로 자른 후, 가스통로 역할을 할 수 있도록 가운데 구멍을 내어 원반형 disk를 제작하였다.

촉매 washcoating 용액은 ceria sol (cerium oxide, 20% in H₂O, 0.01~0.02 micron particle, Alfa Aesar)과 ethyl alcohol anhydrous solution (99.9%)을 중량비 1:1로 섞어 제조하였다. 위와 같이 제작된 원반형 촉매 지지체인 disk를 촉매 washcoating 용액에 침지시켜서 disk형 촉매를 제조하였다. 먼저 각각의 disk를 순차적으로 washcoating 용액에 30초 동안 적신 후에 꺼내어

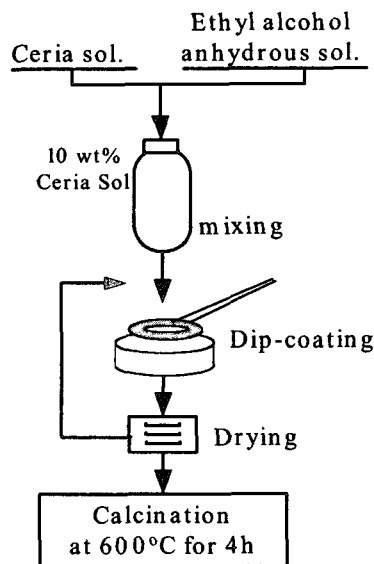


그림 1. 촉매 제조 과정

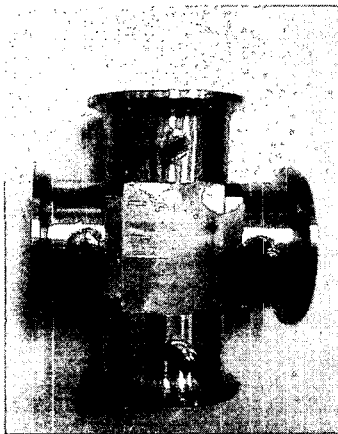
상온에서 1시간 그리고 70°C에서 1시간 건조시켰다. 이 과정을 여러 차례 반복하여 코팅된 ceria를 원하는 양으로 조절하였고, 이후 600°C 환원분위기에서 4시간 소성하였다. 이와 같은 반복적인 washcoating에 의한 촉매 제조 절차는 그림 1에 나타내었다. 또한 초기 시동 조건에서 일어나는 연소반응을 위하여, 미량의 백금 (Hexachloroplatinate (IV) $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)을 코팅하여 상온과 70°C에서 각각 1 시간 건조하고 600°C 환원분위기에서 4시간 동안 한차례 더 소성하였다.

2.2. 실험 방법

본 연구에 사용된 메탄 개질기는 개질반응기, 고온형 열교환기, 미세채널 가습기와 흡착형 탈황기로 구성된다. 개질기에 공급되는 개질 가스는 메탄, 공기, 그리고 수증기이며, 이때 일어나는 주 반응은 부분 산화 반응(POX)과 수증기 개질반응(SR)이 함께 일어난다. 개질반응기는 시동시간을 최소화하기 위하여 장치를 최대한 단순화시켜 제작하였다. 그리고 개질반응기 내부에서 개질 가스의 연소열을 이용한 시동 조작과 개질 운전이 가능하도록 구성하여 개질기를 소형화하였으며, 시동 조작의 개시는 점화장치를 이용하였다.

위와 같이 구성된 개질기는 상압에서 반응을 수행하였으며, 연료가스로는 메탄(Research Purity 99.95%)을 사용하였다. 메탄과 공기의 공급을 위해서 mass flow controller (MFC)를 사용하였고 수증기는 필요에 따라 미세채널 가습기를 사용하여 공급하였다. 개질반응기 내에 장착한 촉매더미 안쪽과 바깥쪽 부분에 그리고, 열교환기 각각의 입·출구에 열전대를 설치하여 온도를 측정하였다. 배출가스의 조성은 micro gas chromatograph (Micro G.C., Agilent 3000A)로 분석하였고 이때 carrier gas로는 헬륨과 아르곤을 사용하였다.

개질기의 최적 조업 조건을 결정하기 위하여, 개질 가스의 초기 O_2/CH_4 비를 변화시켰고 각각에 대하여 가습과 무가습 조건에서 개질기 성능을 조사하였다. 또한 자체 제작한 직교류(cross flow)형 열교환기와 막대형 병류(parallel flow) 열교환기를 개질기에 각기 장착하여 동일한 방법으로 반응을 수행하여 열교환기에 따른 개질기 성능을 비교하였다. 고온형 열교환기는 그림 2에 나타내었다.



Type A (cross flow)



Type B (counter or parallel flow)

그림 2. 두 가지 형태의 열교환기

3. 결과 및 고찰

3.1. 개질기 시동 특성

연료개질기가 소형화되면서 연료개질기의 기동성은 더욱 중요하게 되었다. 기존의 부분산

화 방법을 이용한 자동차용 개질기는 시동 시간이 10분 이내로 가능하다. 하지만, 초기의 수소 농도가 상대적으로 낮고 반응열로 촉매가 국부적으로 과열되어 촉매의 성능을 저하시킬 수 있다. 이러한 단점을 해결하고자 본 연구에서는 초기의 시동조건에도 적합한 개질기용 촉매를 개발하였다. 또한 시동시간을 단축하고자 개질반응기의 부피를 최소화하였고 개질기 시스템의 최적화에 대한 연구를 진행하고 있다.

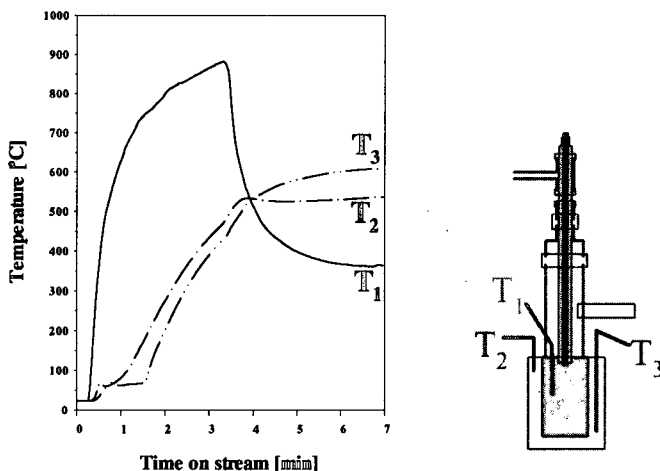


그림 3. 개질반응기 시동 시 온도변화와 온도 측정 위치

그림 3에 시동된 개질반응기 내에서의 온도 변화를 나타내었다. 그림에서 보듯이 개질 반응이 개시되면 촉매더미 안쪽 온도(T_1)는 1분 이내에 600°C 이상으로 급격히 온도가 올라가는 것을 볼 수 있다. 이후 촉매 더미 바깥쪽 온도(T_2, T_3)가 500°C 이상이 되면, 개질반응기를 연소조건에서 개질조건으로 전환하여 개질 반응을 진행하였다. 이와 같은 시동 공정은 3-4분 이내에 완결되며, 개질기 온도에 따른 메탄과 공기의 공급 조건은 1) 초기 저유속 완전 연소 모드에 의한 시동, 2) 이후 반응기 온도를 500°C 이상으로 증가시키기 위한 고유속 완전 연소 모드, 그리고 3) 개질 반응 모드의 크게 3단계로 이루어진다. 안정하고 최적화된 시동공정은 보다 세밀한 연구가 필요하며, 시동공정 3단계를 적절하게 조절하는 제어시스템의 연구도 필요하다.

3.2. 초기 O_2/CH_4 비와 가습 여부에 따른 개질기 성능 비교

직교류 열교환기(Type A)가 장착된 개질기를 이용하여, CH_4 의 공급 속도를 6.5 l/min 으로 고정하고, 공기의 유량을 조절하여 초기 O_2/CH_4 비를 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70으로 변화시키면서, 개질기 성능을 평가하였다. 또한 각각의 반응에 대하여 가습 여부에 따른 성능 비교도 함께 수행하였고, 그 결과는 표 1에 정리하였다. 수증기는 미세채널 가습기를 이용하여 각각의 공기 공급 속도의 20%를 공급하였다.

먼저 가습 조건에서 개질 가스 중의 공기 공급 속도 변화에 따른 결과를 살펴보면, 공기의 공급 속도가 증가할수록 발열반응인 메탄의 산화반응이 많이 일어나 반응기 온도가 증가함으로써 메탄의 전환율도 증가하였다. 그러나 수소의 조성은 O_2/CH_4 비가 0.55일 때 가장 높게 나타났고 이때 합성가스(H_2+CO)의 생산량도 15.78 l/min 으로 가장 높았다. O_2/CH_4 비가 0.55 이상이 되면, 메탄의 상당량이 부분산화반응보다 반응속도가 빠른 완전연소 반응을 우선적으로 짧은 시간에 일으키고, 이때 생성된 수증기와 CO_2 가 촉매를 통과하면서 경쟁하며 메탄과 개질반응(steam or/and CO_2 reforming)을 일으키는 것으로 추론된다. 그 결과로

연소반응으로 메탄의 전화율은 증가하였으나, 수소의 조성은 줄어드는 것을 볼 수 있다.

표 1. 직교류 열교환기(Type A)가 장착된 개질기의 연소 가스 중의 초기 O₂/CH₄ 비에 따른 성능 비교표

가습 조건

initial O ₂ /CH ₄ ratio		0.50	0.55	0.60	0.65	0.70
CH ₄ conversion [%]		73.5	81.4	88.3	93.6	96.9
Product distribution [%]	H ₂	36.7	37.0	35.6	33.8	29.8
	CO	11.1	11.9	11.6	11.4	10.7
	CO ₂	5.8	5.6	5.4	5.0	4.4
	N ₂	40.7	41.7	45.1	48.5	54.4
	CH ₄	5.7	3.8	2.3	1.3	0.7
(H ₂ +CO) flow rate [ℓ/min]		14.39	15.78	15.37	14.81	12.78

무가습 조건

initial O ₂ /CH ₄ ratio		0.50	0.55	0.60	0.65	0.70
CH ₄ conversion [%]		72.8	80.8	89.4	94.5	98.3
Product distribution [%]	H ₂	35.3	35.1	34.3	32.7	29.1
	CO	15.0	15.1	14.8	14.3	13.1
	CO ₂	0.3	2.6	2.5	2.5	2.3
	N ₂	43.2	43.2	46.2	49.4	55.1
	CH ₄	6.2	4.0	2.2	1.1	0.4
(H ₂ +CO) flow rate [ℓ/min]		14.24	15.60	15.60	15.11	13.11

무가습 조건에서 개질 가스 중 공기 공급 속도 변화에 따른 결과를 살펴보면, 가습 조건에서와 유사하게 공기의 공급 속도가 증가할수록 메탄 전화율도 증가하였고 O₂/CH₄ 비가 0.55일 때 수소의 조성과 합성가스의 생산량도 가장 높았다. 수증기를 공급하지 않으면 수증기 개질반응보다는 CO₂ 개질 반응에 의해 합성가스가 생성되어 상대적으로 CO₂의 조성이 낮음을 알 수 있다. 또한 수증기를 공급하면 water-gas shift 반응(H₂O + CO → H₂ + CO₂)에 의해 상대적으로 CO의 조성이 감소하는 반면 CO₂ 조성이 증가함을 알 수 있다.

이상의 결과로 가습 여부에 관계없이 메탄의 개질반응은 초기 O₂/CH₄ 비는 0.5~0.6 범위가 적당한 것으로 생각된다.

3.3. 개질기에 장착된 고온형 열교환기 종류에 따른 개질기 성능 비교

앞서 성능을 평가한 직교류 열교환기(Type A)가 장착된 개질기와 비교하기 위하여, 막대

형 병류 열교환기(Type B)가 장착된 개질기의 성능을 평가하였다. 앞의 성능 실험과 동일하게, CH₄의 공급 속도를 6.5 l/min으로 고정하고, 공기의 유량을 조절하여 초기 O₂/CH₄ 비를 0.50, 0.55, 0.60으로 변화시키면서, 개질기 성능을 평가하였고, 그 결과는 표 2에 정리하였다. 이때 수증기는 미세채널 가습기를 이용하여 각각의 공기 공급 속도의 20%를 공급하였다.

개질 가스 중의 공기 공급 속도 변화에 따른 결과를 살펴보면, 공기의 공급 속도가 증가할수록 메탄의 전환율은 증가하였으나 수소의 조성이나 합성가스의 생산량은 감소하는 것으로 나타났다. 즉 초기 O₂/CH₄ 비가 0.60 일 때 메탄 전환율이 98.9%로 가장 높았고, 합성가스 생산량은 O₂/CH₄ 비가 0.50 일 때 16.83 l/min으로 가장 높게 나타났다.

그리고 직교류 열교환기가 장착된 개질기의 성능과 비교해보면, 메탄의 전환율은 10% 정도 높게 나타났고 합성가스의 생산량도 1~2 l/min 정도 증가하여 개질기의 성능이 향상된 것을 알 수 있다. 이것은 막대형 병류 열교환기를 사용할 경우 열교환 성능이 보다 높아, 반응기 입구 가스가 공급되는 부분에서의 온도가 보다 상승하고, 전체적으로 반응기 온도가 증가되어 성능이 증가된 것으로 사료된다. 그러나 현재까지 막대형 병류 열교환기를 사용한 실험은 개질가스와 반응가스의 열교환 형태가 co-flow의 형태로서, counter-flow 형태를 사용하면 보다 열교환 성능이 증가하리라 예상되어 이에 대한 실험을 추후 실시할 예정이다.

표 2. 막대형 병류 열교환기(Type B)가 장착된 개질기의 연소 가스 중의 초기 O₂/CH₄ 비에 따른 성능 비교표

가습 조건

initial O ₂ /CH ₄ ratio		0.50	0.55	0.60
CH ₄ conversion [%]		83.7	95.2	98.9
Product distribution [%]	H ₂	40.6	39.8	37.5
	CO	12.1	12.3	12.7
	CO ₂	5.7	4.7	4.5
	N ₂	38.3	42.2	45.1
	CH ₄	3.3	1.0	0.2
(H ₂ +CO) flow rate [l/min]		16.83	16.58	16.30

4. 결론

이상의 결과를 정리해보면, 연료개질기가 소형화되면서 더욱 중요시된 시동 시간은, 본 개질기를 이용하면 시동을 위한 연소 조건에서 시동 개시 후 3~4분 안에 개질 조건으로 전환이 가능하다. 개질 가스의 초기 O₂/CH₄ 비는 0.5~0.6 일 때 개질기의 성능이 우수하게 나타났고, 고온형 열교환기는 막대형 병류(parallel flow) 열교환기가 직교류(counter flow) 열교환기보다 개질기 효율이 6% 정도 높은 77%로 나타났다.

그리고 본 개질기의 성능은 개질 가스의 초기 O₂/CH₄ 비가 0.55 일 때 메탄 전환율 95.2%, 합성가스(H₂+CO)의 생산량은 16.58 l/min이었다. 이때 생성 가스는 수소 39.8 %, CO 12.3%, CO₂ 4.7%, 질소 42.2% 그리고 메탄 1.0%의 혼합가스가 얻어졌다. 이렇게 얻어진 생성 가스는 SOFC로 공급되게 되는 데, SOFC는 건조하거나 습기를 포함한 수소와 CO를 연료로 사용할 수 있다. 또한 전지 작동 상 CO₂가 미치는 영향은 없고 개질기에서 처리

하지 못하고 남은 소량의 천연가스는 수증기와의 혼합물로부터 내부 개질이 가능하다. 향후에는 본 소형 연료개질기의 효율을 증대시키는 것을 목적으로 연구가 진행될 계획이다.

5. 참고문헌

1. 공상준, 한종희, 남석우, 임태훈, 홍성안: "Development of an Auto-thermal LPG Reformer for High-temperature Fuel Cells", 한국화학공학회 춘계학술대회 Vol. 9, No. 2, 2893 (2003)
2. 공상준, 한종희, 윤성필, 남석우, 임태훈, 홍성안: "Development of a Reformer for High-Temperature Fuel Cell Applications", 6th International Conference on New Energy Systems and Conversions NESC (2003)
3. 공상준, 한종희, 남석우, 임태훈, 홍성안: "Development of LNG Fuel Processor for Solid Oxide Fuel Cells", 한국화학공학회 춘계학술대회 Vol. 10, No. 1 (2004)