

가정용 고분자연료전지 시스템을 위한 통합형 천연가스 개질기 개발

서 유택¹⁾, 서 동주¹⁾, 정 진혁²⁾, 윤 왕래^{1)*}

Development of Integrated NG Fuel Processor for Residential PEMFC system

Yutaek Seo¹⁾, Dong Joo Seo¹⁾, Jin Hyeok Jeong²⁾, Wang Lai Yoon^{1)*}

Key words : Fuel processor(연료개질기), Natural gas (천연가스), Steam reforming (수증기 개질), PEMFCs (고분자연료전지시스템), Residential use (가정용)

Abstract : 수소 기반의 에너지 사회는 중소규모 분산 발전과 연료 전지 자동차에서 시작될 거라는 예측이 지배적이다. 가정용 고분자 연료전지 시스템은 상업화에 가장 가까운 소규모 분산 발전 시스템중의 하나이며, 에너지기술연구원에서는 가정용 고분자 연료전지에 수소를 공급하기 위한 천연가스 수증기 개질시스템의 개발을 진행해 왔다. 효율 향상과 제작의 용이성, 그리고 소형화에 초점을 맞추어 개발된 prototype-I 은 2.0Nm³/hr의 순수 수소 생산 용량을 가지고 있으며, 수증기 개질기와 수성가스 전이 반응기, 수증기 생성 장치, 그리고 반응열 공급에 필요한 버너 등을 이중 동심원관에 통합한 형태이다. 수증기 개질과 수성가스 전이 반응을 거쳐 나오는 개질 가스의 조성은 72.3% H₂, 4.8% CH₄, 0.7% CO, 22.2% CO₂ 이며, 이때 S/C 비율은 2.5였다. 고분자 연료 전지 공급 시 요구되는 CO 농도가 10ppm 이하이기 때문에, 본 시스템에는 선택적 산화 반응기를 2단으로 설치하여 CO 농도를 10ppm 이하로 낮추어주었다. 전체 시스템의 열효율은 LHV 기준으로 68%였다. Prototype-I의 운전을 통해 설계 개선안을 도출하였으며, 이를 적용해 제작한 prototype-II가 시험 운전 중이다. 통합된 개질 시스템에서는 각 단위 반응기사이의 열교환을 최적화하여 단위 반응들이 적정 온도 범위에서 일어나도록 유도하는 것이 중요하다. Prototype-II는 수증기 개질 반응기와 WGS 반응기, 수증기 생성 장치 사이의 열교환율을 향상시켜 메탄 농도를 2.5%로 감소시키면서 CO의 농도는 1%이하로 유지하였다. 이 결과를 바탕으로 얻어진 메탄 전환율은 87% 이고, 열효율은 LHV 기준으로 75%이다. 아울러 개선점을 적용한 선택적 산화 반응기를 제작하였다. 개질 가스와 산소의 혼합을 유도하고, 반응기 온도의 제어를 통해 선택적 산화 반응의 속도와 선택성을 향상시키고자 한다. 시스템의 운전을 통해 메탄 전환율과 열효율의 개선을 진행할 예정이다.

1. 서 론

고분자 연료전지와 천연가스 개질 시스템을 활용한 가정용 고분자 연료전지 발전 시스템은 높은 효율과 저소음, 낮은 온실가스 배출 등으로 인해 활발히 연구가 진행 중이다. 기본 개념은 기존의 도시가스관에서 공급되는 천연가스의 개질을 통해 수소를 다량으로 함유한 혼합 가스를 생산하고, 이를 연료 전지에 공급해 전기와 온수를 동시에 생산하는 것이다.¹⁾ 현재 천연가스 개질에는 수증기 개질 공정, 부분 산화 공정, 이 두 가지를 혼합한 자열개질 공정이 있는데, 천연가스

수증기 개질 공정이 공급 천연가스 부피당 가장 높은 농도의 수소를 생산하는 것으로 알려져 있다.²⁾ 따라서 높은 효율과 소형화, 제작의 용이성이 요구되는 가정용 고분자 연료전지 시스템에는 천연가스 수증기 개질 시스템이 적당할 것으로

1)* 한국에너지기술연구원, 수소·연료전지 연구부
E-mail : wlyoon@kier.re.kr

Tel : (042)860-3661 Fax : (042)860-3309

2) 경북대학교 화학공학과

E-mail : jhjeong@kier.re.kr

Tel : (042)860-3669 Fax : (042)860-3309

판단된다.³⁾ 그러나 천연가스 수증기 개질시 발생하는 일산화탄소는 고분자 연료 전지에 사용되는 촉매의 활성을 크게 저하시키기 때문에 개질 시스템에서 연료 전지로 공급되는 혼합가스의 일산화탄소는 반드시 10ppm 이하로 유지해 주어야 한다.⁴⁾ 또한 가정용으로 적합하기 위해서는 부하 추종성이 좋아야하고, 시동시 평형에 도달하는 시간을 최소한으로 줄여야한다. 한국에너지기술 연구원에서는 이러한 모든 사항을 고려하여 가정용 고분자 연료전지 시스템에 적합한 소형 천연가스 수증기 개질 시스템의 개발을 진행해 왔다. 개발의 주요점은 수증기 개질기, 수성가스 전이 반응기, 열교환기, 버너, 예혼합기 등을 통합한 시스템의 개발과 효과적인 일산화탄소의 제거, 부하 변동에 대한 빠른 추종성 등이다. 현재 2.0 Nm³/hr의 수소 생산이 가능한 Prototype I의 개발을 완료하였으며, 단위 고분자 연료 전지에 연결하여 그 성능을 확인한 바 있다. 또한 Prototype I의 개발 과정에서 습득한 개선 요인을 적용하여 Prototype II의 개발을 진행하고 있다. 본고에서는 개발된 천연가스 수증기 개질 시스템의 운전 상황과 성능, 앞으로의 개선 방향에 대해 소개하고자 한다.

2. 천연가스 수증기 개질 시스템의 구성

천연가스 수증기 개질 시스템은 고분자 연료 전지에 공급 가능한 개질 가스의 생성을 위해 다섯 가지의 단위 공정을 거친다. 공급되는 천연가스에 취기제로 포함되어있는 황화합물을 흡착, 제거하는 탈황흡착공정(DeS)이 첫 번째이고, 수증기와 천연가스를 반응시켜 수소를 생산하는 수증기 개질 공정(SMR)이 두 번째이며, 일산화탄소를 수증기와 반응시켜 수소와 이산화탄소로 전이시키는 고온 (HTS) 및 저온 (LTS) 전이 공정이 세 번째와 네 번째이다. 그리고 고온 및 저온 전이 반응에서 배출되는 혼합가스에는 대략 1% 이하의 일산화탄소가 포함되는데, 이 농도를 10ppm 이하로 줄여주는 선택적 산화공정(PrOx)이 다섯 번째이다. 각 단위 반응에는 원하는 성능을 얻기 위해 기존의 상용촉매를 사용하였으며, 선택적 산화공정에 사용하는 Ru-based 촉매는 합침법을 이용하여 제조하였다. Ru 담지량으로 1wt%에 해당하는 양의 RuCl₃·xH₂O를 증류수에 녹여 수용액을 제조하였으며, 이 수용액에 지지체(2~4mm 크기의 Al₂O₃ 비드, Kanto chemical co., Inc.)를 첨가하여 충분한 시간 동안 교반해 주었다. 잔여 수분은 진공회전증발기를 이용하여 제거하였으며, 합성된 촉매는 110°C에서 12시간 동안 건조시킨 후 다시 400°C에서 4시간 동안 수소 분위기에서 소성시켰다. 다른 단위 공정에 사용된 상용 촉매는 최적

조건에서 환원 처리를 거친 후 반응을 하도록 유도하였다.

천연가스 수증기 개질 시스템의 설계는 앞서 밝힌 다섯 개의 각 단위 공정을 하나의 콤팩트 시스템으로 통합하는 것이 가장 중요하다. 이를 위해서는 각 단위공정간 최적 열교환을 유도하면서 캐스캐이드 열흐름이 가능하도록 통합 시스템을 설계하여야 한다. 고온부와 저온부 사이의 열교환을 고려한 시스템 구성을 그림 1에 표현하였다.

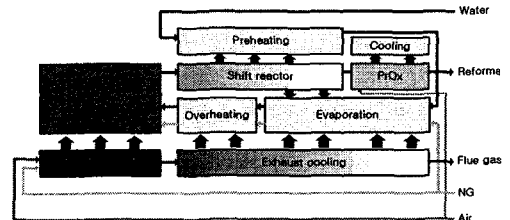


Fig. 1 Schematic diagram of integrated fuel processor

시스템은 크게 두개의 열공급원(개질 가스, 버너 배가스)과 세 개의 열흡수원(반응용 물, 반응용 천연가스, 공기)이 있다. 또한 수증기 개질 반응은 강력한 흡열반응인 반면, 수성 가스 전이반응은 온건한 발열반응이다. 따라서 수증기 개질 반응에 필요한 반응열은 버너에서 공급해주며 여기서 남은 열은 수증기 개질 반응에 필요한 수증기 생성과 천연가스의 예열에 사용되고 최종 배출된다. 공급되는 천연가스와 수증기는 연소 배가스와 수성 가스 전이 반응에서 발생하는 열을 이용해 개질 반응에 적합한 온도까지 예열된 상태에서 수증기 개질 촉매와 접촉하게 되며, 이때 천연가스는 수소와 일산화탄소, 이산화탄소 등으로 전환된다. 680°C 정도에서 배출되는 개질 가스는 고온 수성 가스 전이 반응기와 저온 수성 가스 전이 반응기를 거치면서 일산화탄소를 수소와 이산화탄소로 전환시키고, 이때 발생하는 열은 수증기 생성과 천연가스 예열에 사용된다. 각 열교환기와 촉매반응기는 이중 동심원관에 통합되어 최적 열교환과 콤팩트화를 유도하였다. 개발된 통합형 천연가스 수증기 개질기는 2.0Nm³/hr의 순수 수소 생산 용량을 가지며, 시스템의 전체 부피는 단열재 포함 38 리터였다.

수성 가스 전이 반응기를 거친 개질 가스는 최종적으로 선택적 산화 반응기를 거치면서 일산화탄소 농도를 10ppm 이하로 줄이게 된다. 반응기는 발열 반응에서 생성되는 열을 효과적으로 제거할 수 있는 고정층 반응기로 제작하였으며, Pt와 Ru 촉매를 삽입한 두 개의 반응기를 2단으로 사용하여 일산화탄소를 제거하였다.

선택적 산화 반응기를 거친 개질 가스는 TCD와 FID 검출기를 보유한 가스 크로마토그래피(Hewlett-Packard 6890N)을 이용하여 조성을 분석하였다. 천연가스와 공기는 질량유량계(mass flow controller)를 이용하여 유량을 조절하였으며, 물은 metering pump를 이용하여 공급하였다.

3. 통합형 천연가스 개질기 운전 현황

개발된 prototype I 천연가스 수증기 개질 시스템의 운전 결과를 Table 1에 나타내주었다. 일반적으로 수증기 개질 반응기와 고온 및 저온 수성가스 전이 반응기를 거쳐 나오는 개질 가스의 조성은 수소 72.3%, 메탄 4.8%, 일산화탄소 0.7%, 이산화탄소 22.2% 이다. 이때 수증기 개질 반응기의 출구 온도는 680°C 이며, S/C 비율은 2.5이다. 측정된 메탄 조성에서 얻어지는 전환율은 81%이며, 열효율은 저위발열량 (LHV) 기준으로 73% 이다. 전체 시스템의 열효율은 버너 및 수증기 개질에 공급된 천연가스와 생산된 수소의 엔탈피 비율로 계산하였다.

일반적으로 수증기 개질 반응을 거치면서 10~13%의 일산화탄소가 발생하는데, 저온 및 수성가스 전이 반응을 거치면서 그 농도를 1% 이하로 줄여주었다. 그러나 고분자 연료전지에 공급되는 개질가스에 10ppm 이상의 일산화탄소가 포함되는 경우 연료극의 Pt촉매에 피독되어 전지의 성능을 크게 감소시키고, 이를 제거하기 위해서는 공기를 불어넣어주어야 하기 때문에 운전을 복잡하게 만든다. 따라서 선택적 산화 반응기를 이용하여 일산화탄소를 제거해주는 방법을 사용한다.

Table 1 Performance data of integrated natural gas fuel processor

		Prototype I
Nominal capacity (Nm ³ /hr)		2.0
Flow rate of NG for process (liter/min)		11.1
Flow rate of water for process (g/min)		25.2
S/C ratio		2.5
Flow rate of Product gas (Nm ³ /hr)		3.42 (wet based)
Composition of product gas	H ₂	72.3 %
	CH ₄	4.8 %
	CO	< 10 ppm
	CO ₂	22.2 %
Methane conversion (%)		81
Fuel Processing efficiency (% LHV)		73

선택적 산화반응기는 일산화탄소와 산소를 반응시켜 이산화탄소로 전환시켜주며, 이때 귀금속 촉매인 Pt와 Ru를 많이 사용한다. 본 시스템에서는 Pt 촉매를 첫 번째 단으로 사용하여 180°C 정도에서 반응하여 일산화탄소를 500 ppm 정도로 감소시켰으며, 두 번째 단에서 Ru 촉매를 사용하여 160°C에서 10ppm 이하로 일산화탄소를 제거하였다. Ru 촉매는 Pt 촉매에 비해 일산화탄소 제거 반응의 선택성과 반응성이 높지만, 부반응으로 CO와 CO₂의 메탄화 반응을 유발하는 단점이 있다. 또한 200°C 이상에서는 일산화탄소보다 이산화탄소의 메탄화 반응이 활발히 진행되기 때문에 일산화탄소 제거 효율이 높지 못하다. 따라서 온도가 약간 낮은 두 번째 단에서 Ru 촉매를 사용해주었다.

천연가스 개질 시스템의 시동은 삽입된 촉매의 환원 과정 없이 두 시간 이내에 정상 상태에 도달하는 것으로 나타났다. 반응물과 천연가스를 공급하기 전 약 1시간 가량 질소를 흘려주면서 시스템 전체의 온도를 100°C 이상으로 올려주었다. 저온 수성가스 반응부의 온도가 100°C에 도달했을 때 반응물과 천연가스를 공급해주면 강한 흡열 반응의 수증기 개질 반응이 일어나면서 순간적으로 전체 시스템의 온도가 감소하였다가 다시 상승하여 정상상태에 도달하게 된다. 수증기 개질 반응부 출구의 온도는 50분 정도에 이미 500°C 이상에 도달하며, 정상상태에서는 680°C로 유지된다.

천연가스 개질 시스템의 장기운전 성능을 확인하기 위해 단위 고분자 연료전지에 시스템을 연결하여 운전하였다. 개질 시스템의 정상 상태에 도달했을 때 단위 전지에 수소를 공급하기 시작하였으며 이후 약 3일간 지속 운전을 하였다. 그 결과를 그림 2에 나타내었다.

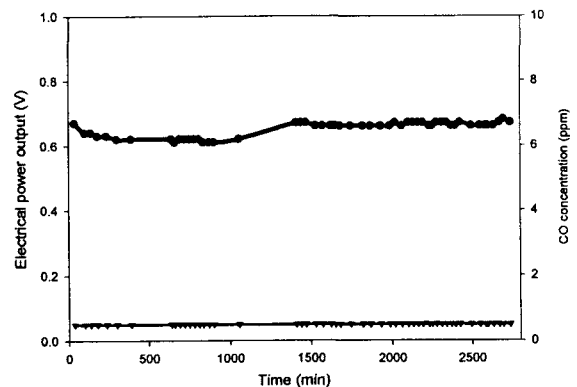


Fig. 2 Single cell voltage and CO concentration

결과에서 알 수 있듯이 천연가스 개질 시스템은 운전 시간 동안 안정적으로 일산화탄소를 제거하면서 단위 전지에 필요한 수소의 유량을 공급하였다. 현재 장기 운전과 부하 변동에 따른 천연가스 개질 시스템의 운전 성능을 테스트 하고 있으며, 여기서 얻어진 개선 요인을 적용한 Prototype II를 완성하여 시험 운전 중이다.

통합형 천연가스 개질 시스템에서 수증기 개질 반응부와 고온 수성가스 전이 반응부, 수증기 생성 장치 등이 상호 열교환을 하며, 이때 어느 한쪽으로 너무 많은 열교환이 이루어지는 경우 메탄 전환율과 일산화탄소 전환율에 영향을 미칠 수 있다. Prototype II에서는 이 열교환율을 최적화하여 Prototype I에서 얻지 못한 높은 메탄 전환율을 얻었으며, 부피와 무게를 감소시킨 효과를 얻었다. 현재까지의 운전 결과를 다음의 Table 2에 표현하였다. Table에서 나타낸 농도는 저온 수성가스 반응기를 거쳐 나오는 개질 가스의 농도이다. 현재 개선된 선택적 산화 반응기를 설치할 예정이며, 일산화탄소 제거 반응의 선택성을 높일 수 있는 온도를 유지하도록 반응기 설계를 개선하였다. 또한 공급되는 산소와 개질 가스의 예혼합을 촉진하도록 하였다. 선택적 산화 반응기를 이용해 일산화탄소 제거와 부하 변동에 따른 개질 시스템의 성능 변화를 관찰할 예정이다.

Table 2 Performance data of integrated natural gas fuel processor

		Prototype II
Nominal capacity (Nm ³ /hr)		2.5
Flow rate of NG for process (liter/min)		13.9
Flow rate of water for process (g/min)		31.6
S/C ratio		2.5
Flow rate of Product gas (Nm ³ /hr)		4.95 (wet based)
Composition of product gas	H ₂	74.3 %
	CH ₄	2.5 %
	CO	1 %
	CO ₂	20.8 %
Methane conversion (%)		87
Fuel Processing efficiency (% LHV)		77

4. 결론

천연가스 수증기 개질 시스템의 개발을 진행 중이며, 현재 2.0Nm³/hr의 순수 수소 생산이 가능한 Prototype I의 개발을 완료하였다. 개발된 시스템은 이중 동심원관에 수증기 개질 반응부, 저온 및 고온 수성가스 전이 반응부, 수증기 생성기, 열

교환기 등을 통합한 형태이며, 선택적 산화 반응기는 2단으로 구성하여 일산화탄소를 10ppm 이하로 제거하였다. 메탄 전환율은 81%였으며, 열효율은 LHV 기준으로 73%였다. Prototype I은 단위 고분자 연료전지에 연결하여 성능을 시험하였으며, 3일 이상 성공적인 전압 생산 성능을 보여주었다. 현재 개선점을 적용한 Prototype II를 시험 운전 중이며, 현재까지의 성능은 메탄 전환율 87%, 열효율 77% 이상이다. 선택적 산화반응기를 이용한 일산화탄소 제거와 부하 변동에 따른 성능 시험을 실시할 예정이다.

References

- [1] Heinzl A, Vogel B, Hubner B, 2002. "Reforming of Natural Gas-Hydrogen Generation for Small Scale Stationary Fuel Cell Systems", J. Power Sources, 105, 202-207
- [2] Mathiak J, Heinzl A, Roes J, Kalk Th, Kraus H, Brandt H, 2004. "Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kW PEM fuel cell", J. Power Sources, 131, 112-119
- [3] Takahashi T, Nishizaka Y, Ito K, Osaka N, Kobayashi K, Horinouchi H, Toriumi R, Miura T, Nishizaki K. 2004 "Development of 1kW Residential PEFC Cogeneration System at Tokyo Gas", Abstracts of 2004 Fuel Cell Seminar
- [4] Echigo M, Shinke N, Takami S, Tabata T, 2004, "Performance of a Natural Gas Fuel Processor for Residential PEFC System Using a Novel CO Preferential Oxidation Catalyst", J. Power Sources, 132, 29-35