

1kW급 고분자 연료전지용 통합형 천연가스 개질 수소 제조 시스템의 성능 및 운전 특성

서 유택¹⁾, 서 동주¹⁾, 서 용석¹⁾, 노 현석¹⁾, 정 진혁²⁾, 윤왕래¹⁾*

Performance and Operational Characteristics of Natural Gas Fuel Processor for 1kW Class PEMFCs

Yutaek Seo, Dong Joo Seo, Young-Seog Seo, Hyun-Seog Roh, Jin Hyeok Jeong, Wang Lai Yoon

Key words : Natural gas(천연가스), fuel processor(연료처리기), steam reforming(수증기개질), PEMFCs (고분자연료전지), residential cogeneration (가정용 열병합 발전)

Abstract : 한국에너지기술연구원에서는 가정용 고분자연료전지 열병합 발전시스템을 위한 통합형 천연가스 연료처리 시스템을 개발해 왔다. 가정용 시스템으로서 필수적인 소형화와 고효율을 현실화하기 위해, 연료처리 시스템의 각 단위 공정 즉 수증기 개질, 수성가스 전이, 선택적 산화 공정 등을 이중 동심관형 반응기에 통합하여 상호 열교환이 용이하도록 반응기를 설계하였다. 현재 시험 운전 중인 Prototype-I 연료 처리 시스템은 1kW급 고분자 연료전지 열병합 발전 시스템에 개질 가스를 공급하기 위해 설계되었으며, 기초 성능은 정격 부하 운전시 열효율 78% (HHV 기준), 메탄 전환율 91%이다. 개질 가스 내 일산화탄소 농도는 고분자 연료전지 전극의 피독을 피하기 위해 10ppm 이하로 유지되어야 하며, Prototype-I 연료 처리 시스템은 백금과 루테튬 촉매를 적용한 선택적 산화 반응기를 통해 개질 가스 내 일산화탄소 농도를 10ppm 이하로 제거하였다. 일반 가정에서는 고분자 연료전지 시스템의 부하 변동이 예상되기 때문에 연료 처리 시스템의 부하 변동 운전 특성도 살펴보았다. 정격 부하에서 80%, 60%, 40%로 부하를 변동하며 운전하였고, 각 부하에서 안정한 메탄 전환율과 10ppm 이하의 일산화탄소 농도를 보였다. 80%까지는 열효율이 77%로 큰 변화를 보이지 않았으며, 60%에서는 76%, 40%에서는 72%로 열효율이 감소하는 현상을 보였다. 연료 처리 시스템의 일일 시동-정지 운전시 내구성을 테스트 중이다. 현재까지 50여회의 일일-시동 정지를 시도하였다. 시동 후 약 세 시간가량의 정격 부하 운전을 실시한 후 부하 변동을 실시하였고, 총 운전 시간 8시간 정도 운전한 후 시스템을 정지하였다. 메탄 전환율과 일산화탄소 농도, 열효율을 모니터링 하고 있으며, 현재까지 초기 성능을 그대로 유지하고 있다. 앞으로 일일 시동-정지 운전 시험을 지속하면서 초기 시동 특성 및 부하 변동에 따른 응답 특성 개선, 그리고 연료전지와의 연계 운전을 실시할 예정이다.

1. 서 론

고분자 연료전지를 활용한 가정용 열병합 발전 시스템은 높은 효율과 저소음, 낮은 온실가스 배출 등으로 인해 분산 발전 시스템에 가장 적합한 것으로 알려지고 있다. 그러나 신규 수소 인프라의 구축에 많은 비용 소모가 예상되기 때문에 고분자 연료전지 발전 시스템의 조기 시장 진입을 위해서는 기존의 천연가스 파이프라인 인프라를 이용한 천연가스 개질 수소 제조 시스템의 개발이 필수적이다.⁽¹⁾ 현재 천연가스 개질에는 수증기 개질 공정, 부분 산화 공정, 이 두 가지를 혼합한 자열 개질 공정이 있는데, 천연가스 수증

기 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 적합할 것으로 판단된다. 그러나 천연가스 수증기 개질시 발생하는 일산화탄소는 고분자 연료 전지에 사용되는 촉매

1) *에너지기술연구원, 신에너지연구부
E-mail : wlyoon@kier.re.kr
Tel : (042) 860-3070 Fax : (042)860-3309
2) 경북대학교, 화학공학과
E-mail : jhjeong@kier.re.kr
Tel : (024)860-3669 Fax : (042)860-3309

의 활성을 크게 저하시키기 때문에 개질 시스템에서 연료 전지로 공급되는 혼합가스 내의 일산화탄소 농도는 반드시 10ppm 이하로 유지해 주어야 하며, 시동 시간의 최소화와 부하 변동시 성능, 일일 시동-정지 운전에 대한 내구성이 갖추어져야 한다. 이러한 모든 사항을 고려하여 한국에너지기술연구원에서는 가정용 고분자 연료전지 시스템에 적합한 소형 천연가스 수증기 개질 시스템의 개발을 진행해 왔다.⁽³⁾ 소형화를 위해 수증기 개질, 수성가스 전이 반응, 선택적 산화 반응 공정 등과 열교환기, 버너, 예혼합기 등을 통합하였으며, 안정적인 일산화탄소 제거 성능과 부하 추종성을 고려하여 설계를 진행하였다. 현재 1.0 Nm³/hr의 수소 생산이 가능한 Prototype I의 개발을 완료하였으며, 본고에서는 Prototype I 천연가스 연료처리 시스템의 운전 성능을 소개하고자 한다.

2. 통합형 연료처리 시스템의 구성

천연가스 개질 수소 제조를 위한 연료 처리 시스템의 설계 기본 개념은 캐스케이드 열흐름을 유도하고, 열공급원 (연소 배가스, 개질가스, 전이 반응열)과 열흡수원 (수증기 개질 반응, 공급 천연가스 및 물) 사이의 효과적인 열교환을 유도하는 것이다. 천연가스 수증기 개질 시스템은 세 개의 핵심 공정으로 구성되며, 수증기 개질, 수성가스 전이, 선택적 산화 공정의 세 가지 공정이 그것이다. 각 공정에서의 반응식과 온도 및 공정의 구성을 Fig. 1에 간략하게 나타내었다.

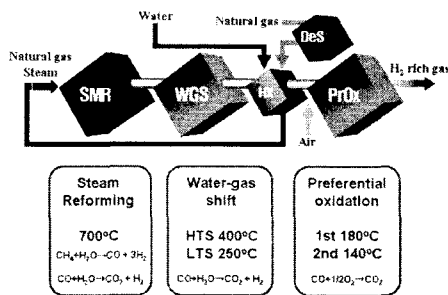


Fig. 1 Configuration of unit processes of fuel processor

일반적으로 국내 가정에 공급되는 도시가스의 성분은 90.2vol.% CH₄, 6.6vol.% C₂H₆, 2.3vol.% C₃H₈ and 0.9vol.% C₄H₁₀이며, 취기제로 약 3.8 ppm의 THT와 TBM이 7:3의 비율로 첨가되어 있다. THT와 TBM은 수증기 개질 공정에 투입되는 촉매독으로 작용하기 때문에 Mn계열 흡착제를 이용하여 상온, 상압에서 ppb단위까지 제거해 주

어야 한다. 취기제를 제거한 천연가스는 수증기와 혼합되어 수증기 개질 반응기에 공급되며, Ru계열 촉매를 이용해 수증기 개질 반응을 거치게 된다. 이 개질 반응은 강력한 흡열 반응으로 이때 필요한 반응열은 버너에서 공급해준다. 수증기 개질 공정에서 배출되는 개질가스의 온도는 약 700°C이며, 400°C까지 온도를 하강시킨 후 수성가스 전이 공정에 공급된다. 전이 공정은 반응 온도에 따라 고온 전이 반응 (400°C)과 저온 전이 반응 (250°C)으로 구성되며 각 반응에는 Fe계열 촉매와 Pt-CeO₂계열 촉매가 사용되었다. 저온 수성가스 전이 반응을 거치면서 일산화탄소 농도는 1% 이하까지 감소한다. 그러나 연료전지 전극의 피독을 막기 위해 필요한 일산화탄소 농도인 10ppm 이하까지 제거하기 위해 선택적 산화 반응기를 거치게 된다. 첫 번째 반응기에서는 Pt계열 촉매를 이용하여 개질 가스 내 일산화탄소 농도를 200ppm 이하까지 감소시켰으며, 최종적으로 두 번째 반응기에서 Ru계열 촉매를 이용하여 일산화탄소 농도를 10ppm 이하로 제거하였다. 이때 각 공정에 공급되는 공기는 [O₂]/[CO]=2.0을 유지하도록 하였다. 선택적 산화 반응에는 산소가 많이 공급될수록 일산화탄소 제거에 유리하지만, 일반적으로 수소가 산소와 반응해 물을 생성하는 반응이 함께 진행되기 때문에 수소의 불필요한 소모를 막기 위해 최소한의 산소를 공급해 일산화탄소를 제거하는 것이 중요하다. 본 시스템에서는 일산화탄소 농도에 대해 약 두 배의 산소를 공급함으로써 일산화탄소를 제거하고 수소 산화반응을 최소화 하였다. 개발된 통합형 천연가스 연료처리 시스템은 정격 부하 운전 시 1.0Nm³/hr의 순수 수소 생산 용량을 가지며, 반응기의 전체 부피는 단일체 포함 25리터였다. 선택적 산화 반응기를 거친 개질 가스는 TCD와 FID 검출기를 보유한 가스 크로마토그래피 (Hewlett-Packard 6890N)을 이용하여 조성을 분석하였다. 천연가스와 공기는 질량유량계를 이용하여 유량을 조절하였으며, 물은 metering pump를 이용하여 공급하였다.

3. 운전 현황 및 고찰

Table 1은 정격 부하 운전에서 연료 처리 시스템의 초기 성능을 나타낸다. 운전 조건은 S/C=3.0, [O₂]/[CO]=2.0이었으며, 선택적 산화 반응기에서 배출되는 개질가스의 최종 조성은 73.0vol.% H₂, 19.5vol.% CO₂, <10ppm CO, 5.5vol.% N₂, 2.0vol.% CH₄이며, 메탄 전환율은 91%, 열효율은 HHV 기준으로 78%였다. 열효율은 연료 처리 시스템과 고분자 연료 전지 시스템의 연계 운전시에는 연료 전지에서 수소 이용률을 고려해야 하지만, 연료 처리 시스템의 단독 운전시에는 다음의 식

Table 1. Performance at rated load

Class	1.0 kW	
Fuel processor volume	25 L	
Flow rate of reforming NG	4.3 L/min	
Flow rate of reforming H ₂ O	11.8 g/min	
S/C ratio	3.0	
Composition of product gas (dry basis)	H ₂	73.0 %
	CO ₂	19.5 %
	CH ₄	2.0 %
	CO	< 10 ppm
	N ₂	5.5 %
Methane conversion	91%	
Fuel processing efficiency	78% (HHV)	

Table 2. Performances at partial load

Load (%)	80	60	40	
Flow rate of reforming NG (L/min)	3.4	2.5	1.8	
Flow rate of reforming H ₂ O (g/min)	9.3	6.9	4.8	
Composition of product gas (vol.%, dry basis)	H ₂	73.8	74.7	74.9
	CO ₂	19.5	19.6	19.7
	CH ₄	1.5	1.5	1.5
	CO (ppm)	<10	<10	<10
	N ₂	5.2	4.2	3.9
Methane conversion (%)	91	92	92	
Fuel processing efficiency (%. HHV)	77	76	72	

을 이용하여 열효율을 계산하는 것이 적합하다.

$$\eta = \frac{\Delta H_{H_2-HHV} \cdot n_{H_2}}{\Delta H_{NG-HHV} \cdot (n_{NG-reform\ g} + n_{NG-burner})}$$

일산화탄소의 제거를 위한 선택적 산화 반응기의 경우 첫 번째 반응기는 약 180°C에서 Pt 촉매를 이용하여 일산화탄소를 200ppm 이하로 제거하였으며, 두 번째 반응기에서는 약 120°C의 온도에서 Ru촉매를 이용하여 일산화탄소를 10ppm 이하까지 제거하였다. 선택적 산화 반응기에 공급된 공기는 [O₂]/[CO]=2.0에서 약 0.10Nm³/hr이었다.

연료 처리 시스템의 정격 부하 성능을 확인한 후 부분 부하에서의 성능을 확인하였다. 부하는 약 80%, 60%, 40%까지 변화시켰으며, 시스템에 공급되는 천연가스의 유량은 각각 3.4, 2.5, 1.8 liter/min이었다. 80% 부하에서 열효율은 77%이었으며, 60%에서도 76%로 크게 감소하지 않았다. 다만 40% 부하 운전시에는 메탄 전환율을 92%로 유지하기 위해 버너에 공급되는 천연가스의 양이 증가하여 열효율이 72%로 감소하였다. 각 단위 반응 공정과 개질 가스, 수증기 생성기 사이의 열교환율을 최적화하여 낮은 부하에서의 열효율을 증가시킬 예정이다. 일반 가정에서 고분자 연료전지 열병합 발전 시스템의 운전 방식은 일일 시동-정지 운전이 될 것으로 예상된다. 가족들의 하루 일정에 따라 다르겠지만, 일반적으로는 출근 및 등교로 바쁜 이른 오전과 퇴근 및 하교로 가족이 한자리에 모이는 저녁 시간에는 정격 부하 운전을 할 것으로 예상된다. 그러나 가내 활동이 최소화되는 오후 시간에는 낮은 부하에서의 운전을 피할 수 없기 때문에, 낮은 부하에서의 열효율 손실을 최소화하기 위해 소형화와 최적 열교환 설계가 요구된다. Table 2에 각 부하에서의 메탄 전환율과 열효율을 나타내었다. 일산화탄소 농도는 모든 부하에서 10ppm 이하로 유지되었으며, 부하 변동 시 일산화탄소 농도의 갑작스런 증가 현상은 나타나지 않았다.

연료 처리 시스템의 시동 시간은 상온에서 평형 온도에 도달하기 까지 약 1시간가량 소요되었다. 일반적으로 질소를 이용한 퍼지를 통해 초기 시동 시 단위 반응기의 가열을 하는데, 일반 가정에 고압 질소 용기를 설치하는 것은 부적합 할 것으로 판단된다. 이에 대한 해결책으로 본 시스템에서는 연소 배가스의 일부를 초기 시동시 한시적으로 시스템에 공급하여 시스템 온도를 수증기 공급이 용이한 온도까지 가열하고, 이후 수증기를 이용하여 시스템 전체의 온도를 천연가스 공급 온도까지 가열하는 방법을 사용하였다. 천연가스 공급후 각 반응 공정은 평형 온도에 도달하게 된다. 평형 온도에 도달하기까지 약 20여분이 더 소요되지만, 일산화탄소 농도는 천연가스 공급 후 10여분 후 첫 번째 선택적 산화반응기의 온도가 190°C에 도달하고, 두 번째 선택적 산화반응기의 온도가 80°C 이상일 때 10ppm 이하로 감소한다. 이때 연료처리 시스템에서 배출되는 개질가스를 고분자 연료전지에 공급할 수 있을 것으로 예상된다. 시동 시 각 반응 공정의 온도 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

앞서 서술한 바와 같이 가정용 연료전지 시스템은 일일 시동-정지 운전 방식을 택할 것으로 예

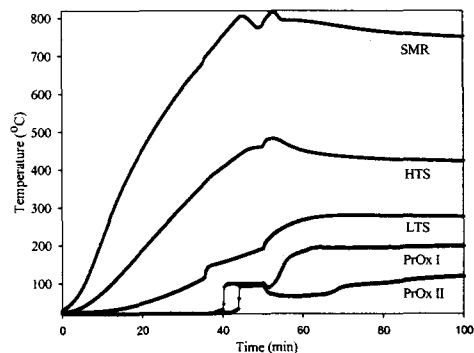


Fig. 2 Start up characteristics

상된다. 이 경우 지속적인 가열 및 냉각으로 인해 반응기 및 촉매의 열팽창이 예상되며 이로 인한 반응기 및 촉매의 성능 저하가 발생할 수 있다. 따라서 일일 시동-정지 운전에 따른 연료 처리 시스템의 성능 저하 여부를 관찰하기 위해 일일 시동-정지, 8시간 운전을 지속하면서 시스템의 성능을 관찰하였다. 시동 후 3시간 정도 정격 부하 운전을 실시하고, 이 후 부하 변동을 실시하였으며 8시간가량 운전 후 시스템을 정지하였다. 현재까지 50여회의 일일 시동-정지 운전을 실시하였으며, 메탄 전환율과 열효율에서 별다른 성능 저하를 나타내지 않았다. 앞으로 1000회의 시동-정지를 반복하여 성능 변화를 관찰할 예정이다. 일일 시동-정지 시 열효율과 메탄 전환율, 개질 가스의 조성을 Fig. 3에 나타내었다.

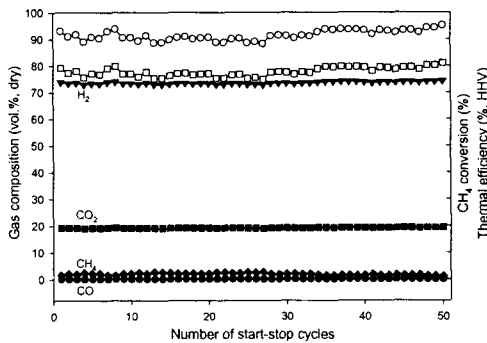


Fig. 3 Daily start-stop operation results

4. 결론

1.0 Nm³/hr의 수소 생산이 가능한 천연가스 수증기 개질 연료 처리 시스템을 개발하였다. 수증기 개질 및 고온, 저온 수성 가스 전이 반응 공정과 열교환기, 예혼합기, 수증기 발생기 등이 이중 동심관에 일체형으로 통합된 것을 특징으로 하며, 일산화탄소 제거를 위한 선택적 산화 반응기는 2단 반응기로 구성되어 이중 동심관에 연결되도록 하였다. 연료 처리 시스템의 초기 성능은 HHV 기준으로 열효율 78%, 메탄 전환율 91%이었다. 부분 부하 운전을 실시하여 80%, 60%, 40%에서의 성능을 테스트하였으며, 그 결과 60%까지는 열효율이 76%로 크게 변하지 않지만 40%에서는 72%로 낮아지는 경향을 관찰하였다. 일일 시동-정지 운전에서는 50회의 시동-정지를 반복한 결과 별다른 성능 저하 현상이 나타나지 않았다. 이 실험 결과들을 통해 개발된 연료처리 시스템의 성능이 우수하다는 것을 확인할 수 있었으며, 앞으로 일일 시동-정지 운전을 1000회까지 실시

하면서 성능 변화를 관찰하고, 연료전지와 연계운전을 실시할 예정이다.

후기

본 연구는 공공기술연구회에서 지원하는 기본연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Chalk, S. G.; Milliken, J.; Satyapal, S.; Roland, L.; U.S. Department of Energy Hydrogen Program, 2005 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA, 14-18 November
- [2] Heinzel 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
- [3] Seo, Y.; Seo, D. J.; Jeong, J. H.; Yoon, W. L., 2006, "Design of integrated fuel processor for residential PEMFCs applications", J. Power Sources, in press.