한국신·재생에너지학회 2007년도 추계학술대회논문집 pp.19~22

가정용 연료전지 1Nm³/hr급 천연가스 연료처리장치의 운전 특성

신 장식[1),]신 석재[1),]이 승영[1),]양 혜경[1),]성 봉현[1)], 김 두훈[1)], 박 종원[2)]

Operating Characteristics of 1Nm³/hr class Natural Gas Fuel Processor for Residential Fuel cells

Jangsik Shin, Seockjae Shin, Seungyoung Lee, Hyekyong Yang,
Bonghyun Sung, Doohoon Kim, Jongwon Park

Key words : steam reforming(수증기개질), LNG burner(LNG 버너), operating characteristics(운전 특성)

Abstract : In this study, we investigated operating characteristics of natural gas fuel processor for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). The fuel processor consists of a natural gas reformer, a water-gas shift reactor, a heat-exchanger and a burner, in which the overall integrated volume is exactly(exceptionally) small, namely, about 10L except outer insulation. The producted hydrogen is 1Nm^3/hr and the maximum thermal efficiency is ~76%(low heating value) at full operating load. A compact and highly efficient 1Nm^3/hr class natural gas fuel processor was developed at UNISON is an advantage for application in residential PEMFCs co-generation systems.

Nomenclature

R/B :Reformer-to-Burner CH_4 feed ratio
S/C : Steam/Carbon

1. 서 론

고유가 시대의 에너지 테마는 필연적으로 신재생에너지에 집중될 수밖에 없다. 특히 우리나라와 같은 에너지 빈국이 선택해야 하는 미래의 에너지는 풍력, 태양력, 바이오, 수소 등과 같은 신・재생에너지일수 밖에 없다. 이들 신・재생에너지 중 인류가 현재까지 사용해 온 화석연료와 같은 용이성과 편의성을 제공하며, 인류가 영구적으로 사용할 수 있는 에너지는 수소에너지가 유일하다.

이와 같이 미래의 에너지원으로 유력시 되는 수소에너지의 생산과 이용은 아직 초보적인 단계이고, 특히 수소에너지 이용의 한 기술인 연료전지의 연료로써 사용하고자 하는 수소는 안정성 및 수소 사용에 따른 불안감에 대한 거부감 해소를 위하여 기존의 화석연료 개질에 의한 생산에 의존하고 있다[1)]. 최종적으로는 신・재생에너지인 풍력이나 태양력과 같은 제한된 조건에 의해 생산되는 에너지를 소비자의 다양한 요구에 즉각적으로 대응하기 위하여 에너지 저장의 의미로 생산된 수소에너지가 인류의 청정 수소에너지 생산 방식이라고 할 수 있으며, 이러한 생산 방식에 의해 생산된 수소를 사용하는 시기가 진정한 의미의 수소경제라고 예견되고 있다. 그러나 미래의 신재생에너지에 의한 청정 수소에너지 생산 방식만을 고집하기에는 아직 기술적으로 부족하며, 성숙기에 들어선 화석연료의 개질기술에 대한 지속적인 투자에 의한 연구/개발만이 현재의 에너지 위기와 미래의 수소 에너지 경제를 준비하는 가장 현실적인 방안이다.

이에 본 연구에서는 가정용 연료전지를 포함하는 정치형 연료전지에 적용하기 위한 수소를 포함하는 혼합가스를 제조하기 위한 일체형 천연가스 연료처리 장치를 원통형으로 설계/제작하였다.

1) 유니슨 기술연구소 에너지구조연구부 수소연료전지팀
E-mail : jangsiks@unison.co.kr
Tel : (041)620-3442 Fax : (041)552-7416
2) RTI 엔지니어링 기술연구소
E-mail : pjw2131@rtieng.com
Tel : (031)479-6016 Fax : (031)479-6019

제작된 연료처리 장치는 천연가스 수증기 개질기/CO 전이반응기/열교환기/버너를 포함하는 다단 반응기를 적층하였으며, 천연가스를 원료로 고효율의 수소 제조 능력과 기동 및 부하응답 특성이 뛰어난 컴팩트한 천연가스 연료처리 장치를 개발하고자 그 운전특성에 대하여 조사하였다.

2. 1kW급 통합형 연료처리 장치

천연가스용 연료처리 장치를 Fig. 1과 같이 설계/제작하였다. 원통형의 내부로부터 버너 및 연소공간, 수증기개질 반응기, CO 전이 반응기 등을 배치하였으며, 각 단위 반응기 사이와 외부에 열교환기를 설치하여 최대한의 열회수를 도모하여 열효율을 증대시키고자 하였다. 적용된 수증기 개질 반응기는 자체 개발된 천연가스 버너에 의해 공급되는 반응열을 최대한 공급하기 위한 최적의 열흡수 구조로 설계/제작되어 역시 열효율 증대를 도모하였다. CO 전이 반응기는 반응기 전단에 장착된 열교환기에 의해 최적의 반응온도로 열교환 되도록 설계하였으며, 입구온도의 상승을 억제하기 위한 외부 열교환기와 기동시간 단축을 위한 외부 히터를 각각 추가 장착하였다. 냉매로는 사용 연료인 천연가스와 물을 사용하여 주변장치(BOP : balance of Processor)의 추가 없이 해결하였다.

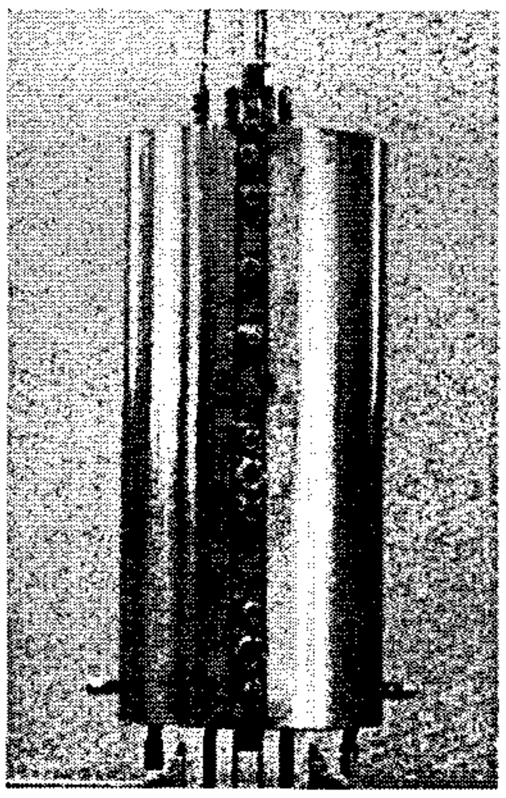

Fig. 1. 1kW class fuel processor

반응에 사용된 연료는 액체천연가스를 사용하였다. 액체천연가스의 성분은 국내 가정에 공급되는 도시가스의 성분과 동일하며 그 조성은 90.42%의 CH_4, 5.89%의 C_2H_6, 2.35%의 C_3H_8, 0.56%의 C_4H_{10}이며, 취기제로 약 3.8ppm의 THT와 TBM이 7:3 비율로 첨가되어 있다. 본 연구에서는 액체 천연가스를 사용하고 있어 취기제에 대한 영향은 고려하지 않았다.

먼저 천연가스 수증기 개질 반응의 최적 운전조건을 산출하기 위하여 반응내 촉매층의 열적특성, 생성된 합성가스의 조성을 조사하여, 연료의 전환율, 합성가스 내 H_2의 수율 등을 계산하였다.

천연가스 수증기개질 반응 촉매층내의 열원 공급 특성과 반응특성을 분석하고 버너 운전 제어 포인트로 사용하기 위하여 원통형 촉매층 중앙부에 수직으로 열전대 2기를 설치하여 촉매층내의 상부와 중간부의 온도를 측정하여, 반응물의 진행 방향에 따른 열유동 현상을 조사하였다. 또한 고온 CO 전이 반응기(HTS ; High Temperature Shift Reactor)와 저온 CO 전이 반응기(LTS ; Low Temperature Shift Reactor)내에는 입구와 출구에 각각 2기씩 총 4기의 열전대를 설치하여 역시 각 반응부의 열적특성을 조사하였으며. 제조된 합성가스는 각 반응기의 후단에 위치한 샘플링 포트를 이용하여 샘플링한 후 열교환기를 통하여 상온에서 GC(HP6890N GC, TCD & FID, carboxen 1000 & moleculaseive)와 Gas analyzer(Horiba VA-3000)로 H_2, CO, CH_4, CO_2 조성을 확인하였으며, 천연가스 버너에 의한 연소 배가스의 특성을 조사하기 위하여 Combustion Gas analyzer(Wöhler A 500)에 의해 배가스의 조성을 확인하였다. 또한 습식 가스메타(Sinagawa, W-NKDa-5A)를 이용하여 합성가스의 유량을 측정, CH_4의 전환율 및 H_2 수율을 계산하여 최적의 운전 및 설계 조건을 산출하였다.

3. 운전 특성 및 고찰

먼저 1kW급 천연가스 연료처리 장치의 열원공급 및 핵심 반응부인 버너 및 수증기 개질 반응기에 설계변수 및 운전특성 조사를 위하여 0.5Nm^3/hr급 수증기 개질 반응기를 설계/제작/운전하였다. 0.5Nm^3/hr급 수증기 개질 반응기는 메탄을 주 연료로 사용하여, 1Nm^3/hr의 수소 생산량을 기준으로 편의상 10%(CH_4= 0.4L/min)에서 50%(CH_4= 2.1 L/min)까지 10%씩 증가시키며 총 5단계로 구분하여 부하 운전 하였다. 이때 공급되는 수증기의 량은 S/C 비 3를 기준으로 운전하였으며, 수증기 개질 반응기 내의 촉매 시스템 구조는 외부로부터 열원공급을 용이하게 하기 위한 구조로 설계되었다. 총 63 cc의 상용 수증기 개질 촉매를 충진하였으며, 반응기의 전체 부피를 190.04 cc로 설계하여 제작하였다.

제작된 메탄 수증기 개질 반응기에 의해 1Nm^3/hr급의 수소생산량을 기준으로 10%에서 50%의 부하운전 실험을 수행하여 아래의 Table 1과 같은 결과를 얻었다. 전 부하변동 영역에서 부하변동 후 5~7분 이내에 정상상태에 도달하였으며, 반응물의 유량 증가와 촉매층 내부 구조에 의해 전열량이 극대화되어 촉매층 후단에서 빠른 온도회복 현상을 나타내었다. 또한 30%까지의 부하운전에서 90%이상의 메탄 전환율과 3.4이상의 수소 수율을 얻어 1Nm^3/hr급 천연가스 개질기의 소요 촉매량을 211cc/(Nm^3/hr H_2)로 계산하였으며, 최적 열원 공급을 위한 LNG 버너 유로형성 구조와 연소 및 수증기 개질 운전 조건을 산출하였다.

Table 1. 수정 LNG 버너를 이용한 메탄의 SR 반응 전화율 및 수소수율

부하응답	유량		전환율	수소수율
	CH_4 (L/min)	H_2O (cc/min)	(%)	(H_2-mol/c-mol)
10 %	0.4	1.0	99.92	3.53
20 %	0.8	2.0	99.91	3.54
30 %	1.2	3.0	96.88	3.41
40 %	1.6	4.0	86.88	3.08
50 %	2.1	4.0	74.11	2.63

Table 2. 1kW class Fuel Processor for NG

Type of Fuel Processor	Cylinderical type
Fuel for Fuel Processor	NG = 4.2 L/min
Fuel of Burner	NG = 2.2~2.3 L/min
Conversion of Fuel	> 96 %
Start-up Time	Approximately 1 hour from cold state
Operating Condition	S/C = 2.75 ~3.0
Pressure Drop at Rated Operated	20 kPa
Volume of Fuel Processor	10.5 L/kW(without thermal insulation)
Weight of Fuel Processor	≒ 27kg(without insulation)

Table 2는 개발된 1kW급 천연가스 연료처리 장치의 제원을 나타낸 표이다.

이상의 제원에 의해 제작된 1Nm³/hr급 천연가스 연료 처리 장치는 정격 부하 운전에서 기초 성능과 운전 특성에 대하여 조사하였다. 운전 조건은 S/C = 2.75, R/B(reformer-to-burner CH_4 feed ratio) = 1.9 ~ 1.8 이며, 각 반응부의 반응온도 영역은 수증기 개질 반응은 600~825℃이며, 고온 CO 전이 반응은 460~480 ℃, 저온 CO 전이 반응은 200~220 ℃에서 운전 되었으며, 최종 수소를 포함하는 제조 합성가스의 배기 온도는 240℃로 후단에 장착 예정인 CO 선택적 산화 반응에 연결하기 위해서는 열교환기를 통한 온도 강하가 필요하다. 저온 CO 전이 반응 후단에서 얻어진 합성가스의 최종 조성은 메탄이 0.51~1.2%정도, CO가 0.79~1.44%정도의 결과를 얻었으며, 이상의 합성가스 조성과 합성가스 제조량, 사용된 연료의 양등을 이용하여, 제조된 수소 유량과 연료 전환율, 열효율 등을 계산하여 다음의 Table 3.에 나타내었다.

Table 3. Performance at rated load

Load		100 %
H_2 Throughtput		1.09 Nm³/hr
Thermal Efficiency(LHV)		75.9%
Conversion of Fuel (%)		97.0
Process gas composition (%,dry base)	H_2	79.34
	CO	0.79
	CH_4	0.62
	CO_2	19.24
Average temperature (℃)	SR	768
	HTS	471
	LTS	212

천연가스 수증기 개질 반응기에서 결정되는 연료 전환율은 최대 97%로 평균 93%이상을 유지하였다. 이는 연료 처리 장치내에 장착된 반응물 예열용 열교환기에 의한 반응물 주입온도의 상승으로 얻어진 결과로 필요 이상의 연료전환율을 감소시키기며 열효율을 증가시키기 위하여 열원공급을 위해 사용하는 버너용 연료를 적정 공급량이하로 운전 시도하였으나, 전체 반응온도 저하로 인하여 전환율이 급격하게 저하되어 반응온도 유지를 위한 최소 연료 공급량을 주입하였다. 또한 열효율은 최대 75.9%를 나타내었으며, R/B를 1.8~1.9정도로 유지하며 연료 처리 장치를 운전하였다. 버너에 의해 얻어진 연소 배가스의 배기 온도를 50℃이하로 유지하도록 열교환을 시켰으며, 이때 사용한 냉매는 전술된 바와 같이 반응물인 물과 천연가스만을 사용하였다.

천연가스 연료 처리 장치의 기동과 정상 운전 특성을 조사하기 위하여 수소 생산량 1.0Nm³/hr 기준으로 운전하였으며, 연료처리 장치 기동시 외부의 에너지 공급없이 순수한 연소열과 연료 처리 장치내의 연료 공급 순서에 의한 반응물 공급만으로 운전하여 그 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. 수증기 개질 반응기의 기동에는 40분정도의 시간이 소요되었나, 전체 연료 처리 장치는 120분이후에 정상상태의 운전 특성을 나타내어 연료 전환율이 고정되었다. 또한 CO 정제 공정인 고온/저온 CO 전이 반응기의 경우 200분이후에 정상상태의 CO의 농도를 나타내었다. 이상의 결과에 의해 개발된 연료처리 장치의 총 기동시간은 200분이 소요되는 것으로 나타났으며, 이는 기존의 연료처리 장치에 비하여

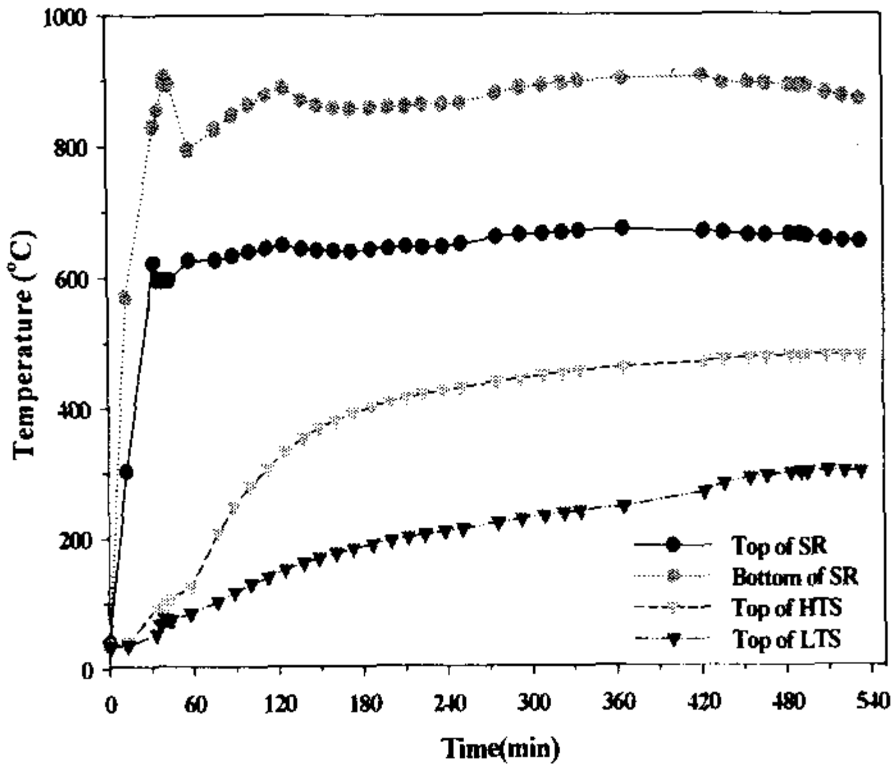

Fig. 2. The temperature profile in start-up and steady state for 1kW fuel processor

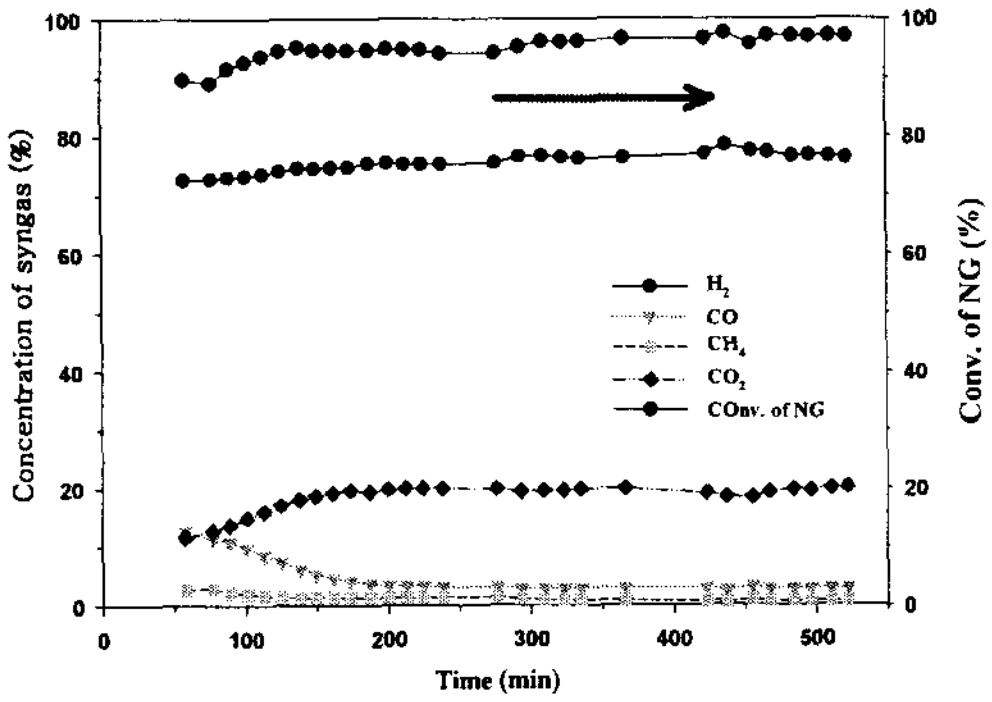

Fig. 3. The concentration of products in start-up and steady state for 1kW fuel processor

많이 지연될 결과이다. 이를 해결하기 위하여 외부 열원 공급 장치를 설치하여 기동시간을 앞당기고자 하였으며, 외부열원 공급에 의한 기동시간은 1시간 이내로 단축되었다. 현재는 열원의 공급 시기와 공급 열량, 열원 공급의 위치 등의 변수에 대한 최적 조건을 실험중에 있다.

또한 40회 이상의 일일 시동-정지 운전을 실시하였고, 현재는 CO 선택적 산화 반응에 의한 CO 제거 공정에 대한 연구를 proto-type 반응기를 통하여 최적의 운전 조건을 연료처리 장치와 연계하여 진행 중에 있으며, 반응물 주입온도에 따른 영향과 장기 운전 특성, 적용 버너의 헤드 형태 및 생성 불꽃 형상에 변화에 따른 열원 공급 양상 등에 대한 전반적 연료처리 장치의 효율 향상에 대한 연구를 진행중에 있다.

4. 결 론

개발된 천연가스 연료처리 장치의 운전 특성에 대하여 조사하였다. 버너와 수증기 개질 및 고온/저온 CO 전이 반응기, 열교환기, 예혼합기, 수증기 발생기를 포함하는 원통형의 일체형 천연가스 연료 처리 장치를 10.5 L(단열재 제외)의 크기로 설계/제작하여 1Nm^3/hr 수소 제조가 가능하도록 운전하였으며, 고온 CO 전이반응부의 외부 열원 공급에 의한 예열로 1시간이내의 기동이 가능하였고, 정상상태에서 79.34%의 H_2, 0.79%의 CO, 0.62%의 CH_4, 19.24%의 CO_2 의 합성가스 조성과 75.9%(LHV)의 열효율과 93%이상의 연료 전환율의 결과를 얻었다.

현재는 CO 제거 공정인 CO 선택적 산화 반응기의 운전에 의한 5ppm 이하의 CO 농도 유지를 위하여 proto-type 반응기에 의한 최적 조건 산출 실험을 진행중에 있다 또한 anode off-gas 연소 및 부하 변동에 대한 최적화와 가혹조건 운전을 실시할 예정있다.

References

[1] M. Lohr and I. Heil, Hydrocarbon Engineering, Feb, 2002