

연료전지용 개질기 소형화 기술

Technology of Small Scale Hydrogen Generator for Fuel Cell Systems

오영삼†

Young Sam Oh

한국가스공사 연구개발원

R&D Center, Korea Gas Corporation, Incheon 406-130 Korea

Abstract : 가정용 연료전지의 개발은 소형 개질기에 대한 개발을 요구하고 있을 뿐만 아니라 수소자동차 보급에 대한 전망은 현지 설치가 가능한 소형 수소제조장치의 개발을 필요로 하고 있다. 개질기의 공통적인 연구개발 방향은 시스템의 고효율화와 빠른 기동성과 내구성, 안정성 그리고 경제성을 확보하는 것이라고 할 수 있다. 최근의 개질기 연구동향을 살펴보면 개질효율 향상을 위하여 개질촉매가 새롭게 연구되고 있으며, 특히 가정용 연료전지 시스템의 적용에 적합하도록 통합형 개질기 시스템 구성을 통한 개질기의 소형화와 고효율화에 연구의 초점이 맞추어져 있다. 이 외에도 탈황제와 일산화탄소 제거를 위한 촉매 개발에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 1시간 이상 소요되는 기동시간을 단축시키기 위한 시스템 연구가 이루어지고 있다. 본 고에서는 개질기 관련기술에 대한 전반적인 고찰과 그리고 최근의 개발동향을 분석해 보고 본 연구원에서 개발된 소형 수소제조장치의 특징에 대하여 소개하고자 한다.

Key words: steam reformer, compact, hydrogen generator, fuel processor

1. 서론

연료전지란 수소를 화학적인 반응에 의해 전기에너

지와 열에너지로 바꾸는 장치를 말한다. 이러한 연료전지는 전력수요 증가에 따른 전원확보의 어려움과 날로 증가되는 지구환경문제를 해결할 수 있는 대안으로 여겨지고 있다. 초기 연료전지는 인산형 등 주로 대형 연료전지를 중심으로 상용화가 진행되어 왔다. 그리고 이들 대형 연료전지는 열병합 발전이나 분산전원용 등으로 신뢰성이 이미 어느 정도 검증된 상태라고 할 수 있으며 조만간 고분자전해질 연료전지를 시작으로 상용화가 될 것으로 예측되고 있다.

연료전지에는 수소 공급원이 필요하기 때문에 연료전지 시스템의 개발에 있어서 반드시 천연가스 또는 기타 탄화수소 연료로부터 수소로 변환시키기 위한 연료 개질기가 포함된다. 지금까지 수소 수요는 주로 화학공정상이나 산업체 등의 대량소비처에서 발생되었기 때문에 기존의 개질기들은 경제성을 고려하여 주로 대용량으로 설계되었으며 이렇게 발생하는 수소는 자체적으로 소비되는 것이 대부분이었고, 일부 수소수요는 튜브트레이러 또는 봄베를 통하여 해결되어 왔다. 이와 같은 이유로 연료전지 시스템이 개발되기 이전까지는 현지 설치형 소형 개질기에 대한 필요성이 거의 없었다고 할 수 있다. 그러나 수소 제조원인 천연가스 배관망의 확대 및 연료전지의 개발 및 상용화를 위한 노력은 소형 수소제조장치에 대한 수요를 야기 시켰으며, 따라서 연료전지 시스템에 적합한 소

† 주저자(E-mail:ysoh@kogas.re.kr)

형 개질기 개발이 본격적으로 이루어지는 계기가 되었다. 연료전지의 종류는 전해질에 따라 인산형(PAFC), 고분자전해질(PEMFC), 고체산화물(SOFC), 용융탄산염(MCFC) 등으로 다양하지만 이중 고분자전해질 연료전지가 가장 먼저 연료전지 시장을 점유할 것으로 예상되고 있으며 따라서 최근에 개발 중인 소형 개질기의 경우 대부분 고분자전해질 연료전지에 적합하도록 개발되고 있다.

천연가스로부터 수소를 제조하기 위한 연료 개질기를 용도별로 구분해 보면 크게 가정용 연료전지용 소형 개질기와 수소 스테이션용 중형 개질기로 그리고 산업용 대형 개질기 등으로 구분 할 수 있다. 가정용 연료전지를 위한 개질기로는 주로 1-5 Nm³/hr급 용량으로 개발되고 있으며 수소 스테이션용으로는 현재 20-50 Nm³/hr 용량이 주로 개발되고 있으나 앞으로 수소자동차가 상용화가 되는 시기에는 300 Nm³/hr급 정도의 규모로 개발될 것으로 전망되고 있다. 그 외 산업용 대형 개질기는 경제성을 고려하여 주로 200 Nm³/hr 이상 수천 Nm³/hr급 정도의 대형 시스템이며 이 경우 원료로는 천연가스 보다는 나프타 등 화학 원료를 개질하는 방법이 주로 적용된다.

소형 개질시스템에 사용되는 개질방법의 하나로 부분산화 방법을 들 수 있는데 얻어지는 수소의 농도가 수증기 개질반응에 비해 상대적으로 낮다는 단점이 있지만 빠른 기동과 소형화가 가능하기 때문에 관심을 받고 있는 방법이다. 그러나 주택 또는 건물의 열병합 시스템 구축의 용도로 개발되는 대부분의 가정용 연료전지시스템에서는 수소 공급이 안정적이고 상대적으로 고농도의 수소를 얻을 수 있는 수증기 개질방법이 주로 적용되고 있다. 그리고 연료전지용 개질기의 공통적인 연구개발 방향으로는 시스템의 고효율화와 빠른 기동성과 내구성, 안정성 그리고 경제성을 확보하는 것이라고 할 수 있다. 최근의 개질기 연구동

향을 살펴보면 개질효율 향상을 위하여 개질촉매가 새롭게 연구되고 있으며, 가정용 연료전지 시스템 적용에 적합하도록 통합형 개질기 시스템 구성을 통한 개질기의 소형화와 고효율화에 연구의 초점이 맞추어져 있다. 이 외에도 탈황제와 일산화탄소 제거를 위한 촉매 개발에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 1시간 이상 소요되는 기동시간을 단축시키기 위한 시스템 연구가 이루어지고 있다.

2. 수소 생산기술

2.1 개질기술의 개요

현재 사용되고 있는 수소 중 반 정도는 천연가스 혹은 탄화수소의 개질에 의해 얻어지고 있으며, 그 외 나프타 개질, 석탄 가스화, 전기분해 및 바이오매스로부터 생산되고 있다. 그러나 여러 가지 기술상의 제약조건 들로 인하여 앞으로 수 십년 동안 수소 수요의 대부분은 천연가스와 같은 기존 화석연료의 개질을 통하여 공급될 수밖에 없는 실정에 있다. 천연가스는 탄소수 대비 수소의 수가 높아서 수소 제조원으로서 적합한 특성을 가지고 있으며, 특히 천연가스 배관망 구축으로 인하여 설치장소에 구애를 받지 않기 때문에 현지 설치형 수소 제조장치의 원료 공급원로서 적합하다고 할 수 있다.

탄화수소 계통의 연료를 수소로 변환시키는 개질공정에는 다양한 방법이 있다. 이중 수증기 개질방법은 현재 가장 보편적으로 사용하는 방법으로 탄화수소와 고온증기의 증기를 촉매 상에서 반응시켜 수소와 일산화탄소의 혼합가스를 얻는 방법이다. 수증기 개질반응은 흡열반응이기 때문에 반응을 진행시키기 위해 외부로부터 많은 양의 에너지를 공급해 주어야 한다. 또 다른 개질방법으로 촉매 부분산화방법을 들 수 있

는데 이 방법은 탄화수소에 공기를 이론연소 공기량 이하로 공급하면서 촉매 상에서 반응시키는 방법으로 반응속도가 빠른 것을 장점으로 들 수 있으나 공기 대신에 산소를 이용할 경우 별도의 산소 공급원을 필요로 하는 단점이 있다. 이 외에도 수증기 개질반응과 부분산화반응을 조합한 오토써멀 방법은 수증기 개질에 필요한 반응열을 부분산화반응에서 생성되는 반응열을 이용하도록 하는 방법으로 부분산화방법의 빠른 기동의 장점을 살릴 수 있을 뿐만 아니라 스팀을 공급함으로써 부분산화반응으로 인한 고온부의 생성 억제를 통하여 촉매 수명을 높일 수 있고 부분산화반응보다 반응제어가 쉽다는 장점이 있다. 이 외에도 열 또는 플라즈마를 이용한 메탄 직접분해 방법과 메탄과 이산화탄소의 반응을 이용하는 이산화탄소 개질반응 그리고 수증기 개질반응과 이산화탄소개질반응을 조합한 혼합개질방법 등이 있다.

2.2 수증기 개질반응

수증기 개질반응을 이용한 수소제조 장치는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 탈황반응기, 개질반응기, 고온 전환반응기 및 저온 전환반응기 등 기본적으로 4개의 반응기로 구성된다. 최근 들어서는 고온 및 저온 전환반응이 한 종류의 촉매로 가능하도록 하는 기술이 개발되고 있다. 이러한 수증기 개질반응을 이용하는 수소제조장치를 고분자 연료전지에 적용하기 위하여서는 일산화탄소를 ppm레벨로 제거하기 위한 선택적 산화반응기인 PROX(preferential oxidation)반응기가 추가적으로 설치되어야 하며, 또한 고순도 수소제조를 위해서는 PSA(pressure swing adsorption)와 같은 별도의 정제설비가 필요하게 된다. 그 외 필요한 유틸리티 설비로는 개질반응기에 열원을 공급해 주기 위한 열원과 각 반응기의 열밸런스를 맞추어 주기 위한 열교환기, 그리고 수증기 제조를 위한 스팀보일러 등

이 필요하며, 반응기의 온도와 운전조건을 맞추어 주기 위한 제어시스템 등으로 구성된다.

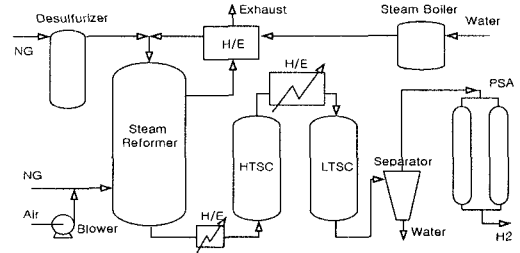
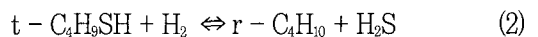
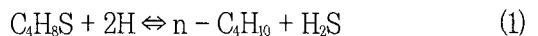


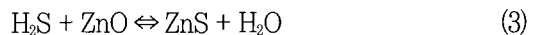
Fig. 1. Schematic diagram of steam reforming process

천연가스에는 누출시 쉽게 감지할 수 있도록 하기 위하여 황 화합물인 THT(tetra-hydro- thiophene, C_4H_8S) 성분과 TBM (tetra-butyl-mercaptan, $t-C_4H_9SH$) 성분이 약 7:3 비율로 혼합된 부취제 성분이 약 2-3 ppm 정도 포함이 되어 있다. 이러한 황 성분은 개질반응 촉매의 활성점으로 작용하고 있는 Ni 촉매의 활성을 감소시킨다. 따라서 이러한 부취제 성분은 제거할 필요성이 있으며, 그 방법으로는 일반적으로 탈황반응기에서 아래의 식(1)-(2)와 같은 반응에 의하여 황화수소 형태로 바꾼 후 식(3)에서와 같이 아연화합물로 만들어 흡착 제거하는 방법이 사용된다.

탈황반응



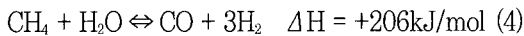
흡수반응



탈황반응은 보통 약 350-400℃의 온도에서 반응이 이루어지며 탈황반응과 흡수반응은 모두 발열반응이나 반응열이 작기 때문에 거의 무시할 수 있다. 최근

에는 일본에서 실온에서 황을 흡착 제거할 수 있는 촉매를 개발했다고 보고 된 바 있다. 그러나 우리나라의 경우 일본의 부취제의 성분과 다르게 때문에 개발된 탈황제를 우리나라에 적용하는 것은 어렵다고 할 수 있으며 이에 따라 국내에서도 실온에서 제거할 수 있는 흡착제에 대한 연구가 이루어지고 있다.

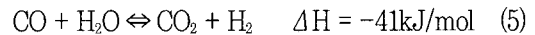
탈황반응기에서 황성분이 제거된 천연가스는 스팀 보일러에서 발생된 스팀과 잘 혼합되어 개질반응기로 유입되게 된다. 이때 수소 제조장치의 운전비를 낮추기 위해서는 스팀 제조비용을 낮추는 것이 중요하다고 할 수 있으며 따라서 적절한 스팀/카본비로 조절하는 것이 필요하다고 할 수 있다. 시스템의 효율향상을 위하여 보통 물은 배가스 열교환기에서 먼저 예열된 후 스팀보일러에서 스팀이 제조되도록 시스템이 구성되는데 소형 수소제조장치의 경우 별도의 스팀보일러 대신 연소 배가스만으로 스팀을 제조할 수 있도록 구성하고 있다. 메탄과 스팀은 개질반응기로 유입되기 전 연소 배가스에 의해 다시 한번 예열되어 개질반응기로 유입되며 이때 개질촉매 상에서 식(4)와 같은 개질반응이 일어난다.



개질반응시 시스템의 조건에 따라 스팀/카본비는 2-5 사이에서 정해진다. 스팀의 비가 높아질수록 메탄전환율이 높아지며 수소수율이 높아진다. 그러나 스팀비가 높아질수록 스팀을 만들기 위한 에너지 소모량이 증가하기 때문에 적절한 스팀-카본비가 존재하게 된다. 일반적으로 스팀/카본비는 3을 전후로 정해지며 스팀-카본비가 3 이상일 경우 추가로 투입되는 에너지에 비해 얻어지는 수소 수율이 적어지는 것으로 알려져 있다. 개질반응은 보통 Ni촉매 상에서 일어나며 적정 개질반응 온도는 촉매에 따라 다르지

만 보통 700-800℃정도 이고 촉매의 성능이 좋아질수록 반응온도가 낮아지게 된다. 또한 개질반응 온도가 높아지면 오히려 일산화탄소와 수소가 반응하는 메탄화반응이 일어나 수소의 수율이 줄어들 수 있다. 개질반응 후 생성되는 가스는 대부분 수소와 일산화탄소이며 여기에는 미반응 메탄과 이산화탄소가 포함되어 있다. 이때 적용촉매에 따라 생성가스의 조성이 달라지지만 일반적으로 건조기체 기준으로 수소는 약 77% 전후, 일산화탄소는 13% 전후, 그리고 이산화탄소는 9% 전후인 혼합가스가 얻어진다.

개질반응기에서 생성된 수소 혼합가스는 고온 및 저온 전환반응기로 유입되며 전환반응기에서는 식(5)와 같은 반응이 일어나게 된다.

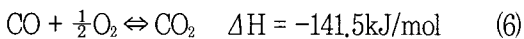


고온 전환반응은 보통 Fe 촉매 상에서 일어나며 약 400℃ 전후의 반응온도가 필요하다. 개질반응기에서 나오는 혼합가스의 온도가 약 700℃ 전후이므로 고온 전환반응기에 적합한 온도로 낮추어 주기 위해서는 열교환기 적용이 필요하게 된다. 그러나 촉매에 따라 반응온도에 크게 영향을 받지 않을 경우 열교환기를 적용하지 않을 수도 있다.

저온 전환반응은 고온 전환반응과 달리 Cu-Zn계 통의 촉매를 사용하며, 반응온도도 약 200℃ 전후로 낮은 것이 특징이다. 그리고 저온전환 반응 촉매의 경우 온도에 매우 민감한 것으로 알려져 있으며 온도 조절이 매우 중요하다고 할 수 있다. 특히, 촉매를 수소로 전처리 할 때 발열반응으로 인하여 촉매의 온도가 고온으로 상승되어 촉매의 비활성화를 야기시킬 수 있으므로 주의해야 할 필요가 있다. 그리고 고온 전환반응과 저온 전환반응은 약간의 발열반응이기 때문에 반응기 냉각시스템이 필요하다고 할 수 있다.

그러나 실제 운전시 발열반응에 의한 영향은 크게 없는 것으로 알려져 있기 때문에 고온 및 저온 전환반응기 사이에 열교환기를 설치하는 것으로 해결이 가능하다. 그러나 시스템 초기 기동을 위하여 수소로 전처리하거나 또는 시스템을 장기 보관 후 시스템 재가동시 촉매 전처리 시 발열반응으로 인하여 촉매가 비활성화 될 수 있으므로 이에 대한 적절한 대비가 필요하게 된다.

고분자 연료전지의 경우 스택의 촉매의 비활성화를 막기 위하여 혼합가스 중의 일산화탄소의 농도를 10ppm이하로 유지시켜야 할 필요성이 있으며, 이를 위해 적용되는 반응이 선택적 산화반응인 PROX (Preferential Oxidation)반응이다. PROX반응은 식(6)-식(7)과 같이 수소와 일산화탄소가 공존하는 조건에서 산소 또는 공기를 이용하여 선택적으로 일산화탄소와 반응시켜 이산화탄소를 생성시키는 반응으로써 일반적으로 수소의 소모가 일어나게 되며, 경우에 따라서는 수소와 산소와의 격렬한 반응으로 온도가 급격히 상승하여 반응기 시스템을 무력화시킬 수 있기 때문에 대단한 주의가 요구되는 반응이다.



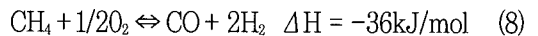
반응식에서도 알 수 있듯이 산소는 일산화탄소와 수소와 경쟁반응이기 때문에 일산화탄소와의 선택도가 높은 촉매가 필요하게 된다. 이를 위하여 일반적으로 귀금속촉매인 Pt촉매와 Ru촉매가 적용되며, 현재 가격이 저렴한 새로운 촉매에 대한 연구가 진행 중에 있다.

PSA(Pressure swing adsorption)공정은 반응 생성물 중에 포함되어 있는 수소성분을 높여주기 위하여 이산화탄소, 일산화탄소, 질소, 미반응 메탄 등과

같은 성분을 제거하기 위한 용도로 사용되며 이산화탄소 제거율이 가장 높다. PSA공정은 흡착제로 채워진 흡착탑을 혼합기체가 고압상태로 통과하면서 이산화탄소와 같이 선택도가 높은 기체를 우선 흡착하게 되고 선택도가 낮은 수소기체는 흡착탑 밖으로 배출하게 되는 원리로 되어있다. 흡착된 성분들을 제거하기 위하여 흡착탑 내 압력을 떨어뜨려 재생하게 되며, 고압 생성물의 일부로 탑을 세척하여 재생하는 이런 일련의 공정을 반복하면서 고순도의 수소를 연속적으로 얻을 수 있게 된다.

2.3 부분 산화반응

부분 산화반응은 식(8)과 같이 완전 연소반응에 필요한 이론 산소량보다 작은 양의 산소로 메탄과 반응시켜 수소와 일산화탄소를 생성시키는 방법이다. 촉매를 사용하지 않는 부분산화반응은 반응온도가 1300이상의 고온을 필요로 한다. 그러나 촉매를 사용한 부분산화반응은 반응온도를 낮출 수 있기 때문에 이러한 방법을 사용한 개질기 개발에 많은 연구가 이루어지고 있다.

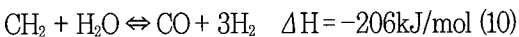
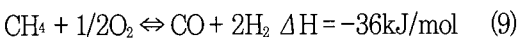


부분산화반응을 이용한 개질기의 장점은 빠른 기동성이라고 할 수 있다. 부분산화 반응을 통해 얻어지는 개질가스의 농도는 수증기 개질을 통하여 얻어지는 수소의 농도보다 낮은 약 45% 정도의 수소 혼합가스를 얻을 수 있지만 이 정도의 수소농도에서도 연료전지 운전이 가능하기 때문에 빠른 기동이 요구되는 연료전지 시스템에서는 부분산화반응을 이용하는 개질기는 매력적인 방법이라고 할 수 있다. 그러나 촉매층 일부에서 고온부가 발생하는 것과 이로 인한 촉매의 비활성화 문제 그리고 극심한 온도편차와 코크

의 생성으로 인한 문제점들이 있다. 따라서 고온에서 잘 견딜 수 있는 재질의 반응기가 필요하게 되며 고온에서도 활성을 장시간 유지할 수 있는 촉매연구가 이루어지고 있다. 촉매 개발의 일환으로 하니콤 촉매를 부분산화반응을 이용하는 개질기에 적용하려는 시도가 이루어지고 있다. 현재 연료전지 자동차에 개질기 탑재전략은 무산되었으나 부분산화반응의 빠른 기동성 때문에 초기 차량용 개질기로 많은 연구가 이루어진 바 있다. 그러나 앞으로도 부분산화반응시 발생하는 고온의 열에 잘 견디는 촉매가 개발되거나 구조적으로 해결할 수 있는 개질반응기가 개발될 경우 소형 개질기 시스템에 적합한 개질방법이라고 할 수 있다.

2.4 오토써멀반응

오토써멀 반응은 식(8)-식(9)와 같이 메탄의 부분산화반응과 메탄의 수증기 개질반응을 결합한 반응으로써 외부로부터 반응열 공급이 필요 없고 빠른 기동과 부하변동에 대해 빠른 응답특성을 가지는 것이 특징이다. 그러나 연료와 공기비의 제어를 통한 반응기의 온도제어가 어렵고 부분산화반응에서와 같이 촉매층 내에 고온부가 생성됨으로 인하여 촉매의 쉽게 손상될 수 있는 단점이 있다.



그러나 스팀을 이용하여 촉매층 내의 고온부 생성을 억제하거나 제어가 가능하여 부분산화반응 보다 우수한 특성을 가지고 있으나 스팀공급을 위한 설비가 필요하기 때문에 장치가 약간 복잡해지는 단점이 있다. 그러나 빠른 기동시간이 요구되는 경우 오토써멀을 이용한 개질기가 해결 방법이 될 수 있다.

3. 개질기 개발동향

3.1 일본의 기술개발 동향

일본의 개질기 개발동향을 보면 연료전지와 연계하여 사용할 수 있는 소형 개질장치와 수소 스테이션용 중형 개질장치로 양분되어 개발되고 있으며 특히 가스업계에서는 계통전원과 연계하여 건물의 급탕 및 난방을 목적으로 하는 연료전지 열병합발전 시스템은 정부의 환경정책과 연계하여 미래에 가능성이 있는 기술로 인식하고 있을 뿐 아니라 가스수요 확대에 도움이 되기 때문에 고효율의 분산형 전원시스템 개발의 일환으로 천연가스를 높은 효율로 수소로 변환시키는 기술에 관하여 적극적인 연구개발이 이루어지고 있다. 이와 관련하여 일본에서는 1992년에 '뉴 선샤인'계획에서 고체 고분자형 연료전지 관련 요소기술과 시스템 개발관련 연구가 수행되기 시작하였으며, 1993년 'WE-NET'프로그램에서는 수소의 분산형 이용기술에 관한 연구개발로서 수소의 저장 및 공급 스테이션 등 수소관련 기술개발에 관한 연구가 수행되었다. 일본 정부에서도 고체고분자형 연료전지 열병합발전시스템을 새로운 신규 개척분야로서 장래성을 기대하고 있으며 정부차원에서 고체 고분자형 연료전지 실용화가 추진되고 있다.

고체 고분자형 연료전지를 가정용 열병합발전시스템으로 적용하기 위한 2000년 '밀레니엄 프로젝트'에서는 이러한 고체 고분자형 연료전지의 실용화에 필요한 생산기술, 비용 저감기술, 양산화 기술 등을 포함하는 고효율 연료전지 시스템 실용화기술개발 사업이 시작되었다. 이를 위하여 탄화 수소계 연료로부터 수소를 제조하기 위한 개질기술을 개발이 병행되어 시작되고 있다. 연료전지용 개질기의 기술개발 분야로는 탈황제 개발, 일산화탄소 저감촉매 개발, 개질촉매 성능향상, 시스템의 콤팩트화 및 개질효율 향상 그리

고 배열이용기술 개발 등을 들 수 있으며 이용형태에 맞는 시스템 개발을 진행하고 있다.

일본에서 대표적으로 개질기를 개발하고 있는 오사카 가스는 99년에는 후지전기와 공동으로 1,000Nm³/hr급의 고순도(99.9%) 수소를 발생하는 저가형의 온사이트형 수소발생장치(HG-100)를 개발한 바 있다. 그러나 2000년대 들어서면서 대용량 수소제조장치보다는 가정용 연료전지 시스템에 적합한 중·소형급의 개질기를 독자적으로 개발하고 있으며, 가정의 전력, 급탕, 난방을 동시에 공급할 수 있는 가정용 연료전지를 위한 1 kW급의 고효율 소형 천연가스 개질장치를 개발 완료하였다. 소형 개질기의 경우 높은 열효율과 낮은 농도의 일산화탄소, 그리고 장기 안정성과 저렴한 가격을 가지는 독자적인 연료 개질시스템으로 개발하여 상품화를 목표로 하고 있다. 1 kW급 고분자 전해질 연료전지용 개질기는 앞으로 가정용 연료전지의 상업화를 가속화하고 기술의 완성도를 높이기 위하여 산요전기, H Power, 에바라 발라드 등 고분자 전해질 연료전지 시스템을 개발하는 회사에 기술을 이전한 상태이다. 또한 미쓰이사와 함께 500 W급과 1 kW급 개질시스템을 생산하고 있으며, 앞으로 수요에 따라 다양한 용량의 개질 시스템을 생산할 예정이다. 그리고 2002년 1월에는 에바라, 에바라 발라드와 BGS에 PEFC 열병합발전 시스템용 개질기 기술을 제공하는 라이선스 계약을 맺고 1 kW급의 가정용 PEFC 열병합 발전 시스템을 개발하고 있다.

고압가스 관련 대기업인 오사카시의 에어워터는 2002년 10분이내의 단시간에 기동이 가능한 프로판 가스 개질기를 개발하였으며 저온에서 동작하는 개질 촉매를 개발을 통하여 기동시간이 10분 이내에서 안정적으로 수소를 발생하는 저렴한 가격의 소형 개질 장치로 개발 중에 있다.

산요 전기기계에서는 92년부터 연료전지 본체의 기반기술로서 주로 소형 개질기 시스템을 개발하고 있으며, 96년부터 천연가스를 이용하는 수십 kW급 가정용 전원시스템을 개발의 일환으로 3 kW급 소형 개질기를 개발한 바 있으며 97년에는 고체고분자 연료전지를 이용한 가정용 연료전지 시스템에 적용하기 위한 2 kW급의 2중 원통형 소형 개질기를 개발하였다.

도시바는 천연가스 및 프로판을 연료로 하는 업무용 30 kW급 PEFC 발전시스템을 개발한 바 있으며 또한 미국 ONSI의 200 kW급 인산형 연료전지 시스템용 개질기를 개발하였다. 2001년부터는 미국 IFC와 같이 TIFFF라는 벤처를 설립하여 10 kW이하의 고체 고분자 연료전지 시스템을 개발하였으며, 현재 상품화 관련 연구를 수행하고 있다.

미쓰비시 전기는 메탄올을 연료로 하는 10 kW급 PEFC시스템은 실용화를 위하여 높은 효율, 신뢰성 확보, 내구성 강화, 경량화, 콤팩트화, 제작비용 절감을 목표로 탈황반응기, 개질반응기, 일산화탄소 전환반응기, PROX반응기 및 스팀발생기들 사이에 열교환기를 설치하여 최적화된 열 밸런스를 맞추어 구성요소들의 일체화에 성공하였으며 97년에는 촉매연소방식과 평판형 반응기 적층구조를 적용하여 메탄올을 원료로 수소로 변환시키는 초소형의 1 kW급 메탄올 개질기 개발에 성공하였다.

IHI에서는 외부 연소형 250 kW급 천연가스를 이용하는 개질기를 개발하여 MC-Power사의 데모 플랜트에 채용한 바 있다. 구조가 간단하고 높은 효율과 고온 스팟 발생 없이 운전이 용이한 것이 장점이며 양산화 비용을 kW당 1-3만엔 정도 예상하고 있다. 1998년 종래의 내부 연소형에 비하여 2배의 수소 생성이 가능한 12 Nm³/hr급 외부연소 플레이트형 천연가스 개질장치를 개발한 바 있으며 현재 보다 콤팩트한 개

질장치 개발을 위해 연구를 수행 중에 있다.

카와사키 중공업에서는 2000년 11월 한쪽 면에 개질촉매이면서 다른 면에 연소촉매를 붙인 금속 플레이트를 다층화한 구조를 갖는 새로운 플레이트식 열교환 프로세스를 이용하여 기본적으로는 수증기 개질 이면서 부분산화반응과 비슷한 응답성을 갖는 200W 급의 콤팩트형 PEFC용 메틸알코올 수증기 개질장치를 개발하였으며 앞으로 1 kW급 장치를 개발할 예정에 있다.

3.2 미국 및 유럽에서의 개질기 관련 기술개발 동향

미국의 경우 1996년 '미래 수소법' 등에 따라 수소의 생산, 저장, 이용 등에 관한 연구개발을 추진하고 있다. 특히 Nuvera Fuel Cells은 2000년 4월 출범한 De Nora Fuel Cell Group과 Epyx의 합자하여 가솔린, 에탄올, 메탄올, 천연가스, 경유, 프로판, 부탄 등을 수소로 전환시킬 수 있는 다중 연료 개질기를 개발하고 있다. 대부분의 개질기는 가정용 연료전지 시스템에 적합한 규모인 1kW~5kW급의 개질기가 주로 개발되고 있으며 1 kW급 시스템의 경우 비상 가정용 전원, 산업용 기기, 휴대용 및 군사용 전원 등에 응용되는 것을 목적으로 하고 있고 5 kW급의 경우 천연가스와 프로판가스를 연료로 사용할 수 있는 가정용 전원으로 이용하기 위해 개발되고 있다.

유럽은 독일의 Siemens와 이태리의 Nuvera등에서 3~5 kW 규모의 시스템을 개발중에 있으며 스위스의 Sulzer Hexis는 가정용 3 kW시스템을 개발하여 시험운전 중에 있다. 캐나다의 Ballard Power는 연료전지 스택 제조기술 분야에서 세계에서 가장 독보적인 기술우위를 점하고 있는 회사다. 최근 천연가스를 이용하는 1 kW급 고분자 연료전지 열병합 발전시스템을 개발했는데, 이는 Ballard의 자회사인 BGS(Ballard Generation Sys.)와 Ebara Ballard,

Ebara 및 Tokyo Gas의 합작품이다. 이 기술은 Ballard의 연료전지 스택과 일본에서 가장 규모가 큰 천연가스 회사인 Tokyo Gas의 개질기 설계기술을 합친 것이며 현재 4기가 일본에서 실증실험이 진행되고 있다.

3.3 국내 개질기 관련 기술개발 동향

우리나라에서의 1980년대 말부터 대체에너지 기술 개발사업에 따라 수소에너지 분야의 연구개발이 이루어지기 시작하여 수소의 제조기술, 수소의 저장기술 및 수소의 안전대책기술 등에 대한 연구가 이루어 졌다. 90년대 초에는 기초연구 수준으로 천연가스의 수증기 개질에 의한 합성가스 제조관련 연구가 진행되었고, 이후 SK에서는 '40 kW급 인산형 연료전지 시스템 개발'사업의 일환으로 국내에서 최초로 천연가스를 이용하는 현지설치형 40 kW급 수증기 개질기를 개발하여 연료전지 스택과 연계운전 한 바 있다.

90년대 말부터 한국에너지기술연구원에서는 가정용 연료전지 시스템 개발의 일환으로 5 kW급의 천연가스를 이용하는 수소 제조장치에 대한 연구를 수행한바 있으며, 앞으로 3 Nm³/hr의 소형 수소 제조장치 시스템의 국산화를 위한 기술 개발이 이루어지고 있다. 2000년 초부터 한국 가스공사 연구개발원에서 천연가스의 고부가가치화의 일환으로 천연가스로부터 수소제조연구를 시작하여 5 Nm³/hr급 소형 수소 제조장치 개발을 완료하였으며, 앞으로 연료전지 시스템과의 연계 또는 스케일 업을 통한 수소 스테이션에 적합한 수소 제조장치의 개발을 계획 중에 있다. KIST에서는 부분산화반응을 이용하는 개질기 개발을 위한 연구가 진행되고 있고 LG 중앙연구소에서는 50Nm³/hr급 개질기를 도입하여 운전 데이터를 이미 확보한 상태이며 앞으로의 수소 시장 변화 및 개질기 관련기술을 선점하기 위해 노력 중에 있다. DAC(Dais-

Analytic Co.)와 LG 칼텍스정유의 합자 벤처회사인 CETI에서는 1.5~3 kW급의 소형 가정용 연료전지 시스템의 실용화 보급에 초점을 맞추어 이에 필요한 스택과 수소 제조장치를 도입하여 연구 중에 있다. 최근에는 21C 프론티어 연구개발사업을 통하여 20Nm³/hr급 천연가스를 이용하는 수증기 개질장치 개발을 위해 한국가스공사와 에너지기술연구원 그리고 (주)SK와 공동으로 연구를 수행 중에 있다.

4. 콤팩트형 소형 수소제조장치 개발

4.1 콤팩트형 수소제조장치 개발개념

보통의 수증기 개질반응을 이용한 수소 제조장치는 탈황반응기, 개질반응기, 고온 및 저온 전환반응기 그리고 스팀을 공급해 주기 위한 스팀발생기와 열교환기 등의 조합으로 이루어져 있다. 각각의 반응기들은 주로 원통형 반응기 형태로 되어 있으며, 별도의 공간을 차지하면서 일정한 공간 내에 배치되어 하나의 시스템을 구성하고 있다. 이러한 분산된 반응기들의 조합으로 된 구성된 기존의 수증기 개질기는 대형 시스템에서는 별 문제가 없지만 시스템을 소형화 할 경우 구성이 복잡하고 공간이 비효율적일 뿐만 아니라 콤팩트화가 어렵다고 할 수 있다. 따라서 시스템의 소형화를 위해서는 Fig. 2에서와 같이 각각의 반응기뿐만 아니라 스팀 발생기 등 유틸리티 설비들까

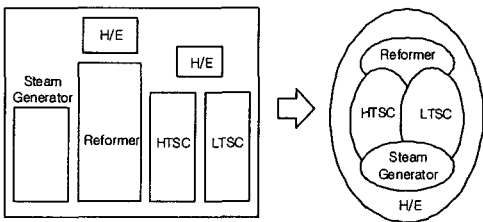


Fig. 2. General concept of the compact type steam reformer

지 하나의 모듈로 통합된 형태로 개발되어야 할 필요성이 있다.

Fig. 3은 이러한 통합 반응기 개념을 바탕으로 설계된 원통형의 콤팩트 수증기 개질장치의 개념도를 나타낸 것이다. 가장 안쪽에는 개질반응기가 있으며 개질반응에 필요한 열은 개질반응기를 둘러싸고 있는 원통형 메탈화이버 버너를 통하여 공급하도록 되어 있다. 개질반응기를 가열하고 남은 폐열은 반응기 상단에 위치한 스팀 발생기에서 수증기를 만드는데 이용되도록 하여 열 이용효율을 높이는 구조로 되어 있다. 개질반응기 주위에는 각각 고온 및 저온 전환반응기를 배치하여 개질반응기에서 생성된 수소 혼합가스는 바로 고온 및 저온 전환반응기를 차례로 거치면서 일산화탄소의 농도가 1% 정도인 수소 혼합가스를 얻을 수 있게 된다.

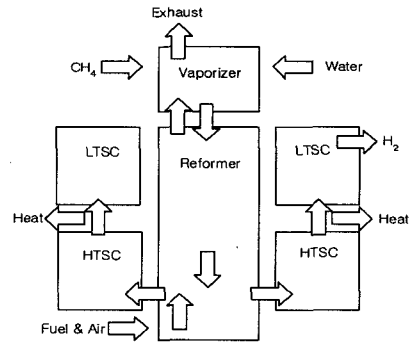


Fig. 3. Schematic diagram of compact cylindrical steam reformer.

상기의 원통형 콤팩트 수증기 개질장치는 각각의 반응기를 하나의 모듈로 통합하였다는 점에서 의미가 있지만 실제 운전에 있어서 여러 문제점들이 발견되었다. 가장 큰 문제점으로 개질반응기에서 발생하는 고온의 배가스만으로 고온 및 저온전환 반응기를 초기 반응온도까지 예열하는 것이 사실상 어렵고 따라서 별도의 전기히터를 사용하여 전환반응기를 예열할 수 있도록 해야 한다는 것이었다. 그리고 메탈화이버

버너에서 발생하는 폐열을 스팀발생기에서 1차로 회수했음에도 불구하고 고온의 배가스가 버려지는 단점이 발견되었다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 Fig. 4와 같은 구조의 플레이트형 개질기를 개발하게 되었다. 개발된 플레이트형 수증기 개질기는 개질반응기 뿐만 아니라 고온 및 저온 전환반응기들을 플레이트형으로 제작하여 적층함으로써 전환반응기를 효과적 예열하고 예열시간도 단축시키기 위하여 고안된 것이다.

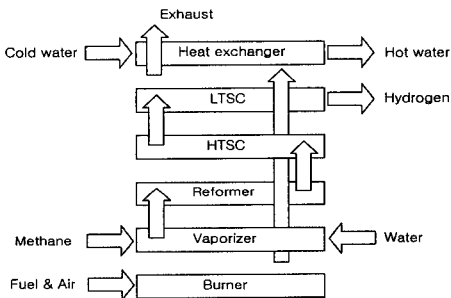


Fig. 4. Schematic diagram of plate steam reformer

반응기 적층구조는 평판형의 메탈화이버 버너를 가장 하단에 두고 버너의 상단에 높은 온도가 필요한 순서대로 개질반응기와 수증기 발생기를 차례로 배치하고 점차 낮은 온도가 요구되는 고온 및 저온 전환반응기의 순서로 배치하여 버너에서 발생하는 연소열을 온도대별로 효과적으로 이용하면서 각각의 반응기들이 가열 및 예열할 수 있도록 되어있다. 또한 연료 중의 황 성분을 제거하기 위한 탈황반응기와 일산화탄소를 추가적으로 제거하기 위한 PROX 반응기를 선택적으로 설치할 수 있도록 하였다. 이러한 적층구조를 통하여 열의 자연스러운 흐름을 이용함으로써 에너지 이용효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라 반응기의 예열에 별도의 에너지원이 필요치 않아 열효율이 높고 시스템이 단순화될 수 있다. 뿐만 아니라 수증기 개질장치의 컴팩트화와 소형화가 가능하여 현지 설치형 수

소 제조장치로서의 장점을 가질 수 있다.

4.2 플레이트형 수증기 개질기 특징

Fig. 5는 플레이트형 수증기 개질장치의 외형을 보여주고 있다. 플레이트형 개질기는 5 Nm³/hr 용량의 수소를 안정적으로 생산할 수 있도록 설계 및 제작되었으며, 반응기 통합기술 적용으로 전체적으로 컴팩트한 형태로 구성되어 있다. 플레이트형 개질반응기 모듈은 600×400×800(LWH)의 크기이며, 유틸리티 설비로 물탱크, 블로워, 물펌프 그리고 열교환기 뿐만 아니라 PROX반응기까지 1,000×1,000×1,100(LWH) 크기의 케이스 안에 컴팩트하게 배치되어 있다. 또한 시스템 컨트롤을 위하여 PLC모듈과 인버터 등의 설비들은 500×700×1,400(LWH)크기의 별도의 컨트롤 박스 안에 배치하여 전체적으로 최대한 컴팩트한 구성이 되도록 고려하였으며 앞으로 컨트롤 설비도 본체에 포함시키는 방향으로 연구를 추진할 예정이다.

이 시스템의 가장 큰 장점으로서는 열을 효율적으로 이용할 수 있도록 설계되어 에너지 이용효율이 높고 1시간 이내에 기동이 가능하다는 것이다. 뿐만 아니라 시스템 냉각방식을 공기 냉각방식을 적용하여 별도의 냉각수설비를 없앴으로써 현지 설치형으로서의 장점을 살리고 유틸리티 설비로 인한 공사비 및 운전비 절감이 가능토록 한 것이다.

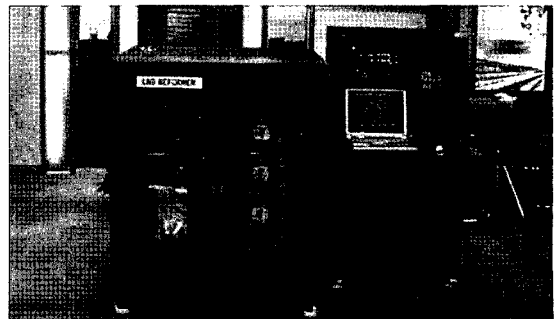


Fig. 5. Appearance of plate steam reformer

따라서 시스템의 기동 및 정지시 필요한 최소한의 퍼지용 질소와 반응에 필요한 연료 및 증류수 공급 등 최소한의 유틸리티만으로 손쉽게 현지에 설치하여 빠르게 수소를 생산할 수 있다. 이번에 개발된 플레이트 개질기는 기동에 필요한 전력은 최대 약 1.1 kW 정도로 별도의 전용전원이 불필요한 것도 또 하나의 특징이라 할 수 있다.

Table 1은 플레이트형 개질기에 적용된 기술과 그에 따른 기술효과 등을 요약하여 나타낸 것이다. 플레이트형 개질기에서는 기존의 분산형 반응기 배치구조에서 통합형 반응기 배치구조를 통하여 컴팩트한 시스템 구성이 가능해 졌으며, 에너지 흐름을 고려한 플레이트형 반응기 적층구조를 적용함으로써 높은 에너지 이용효율과 별도의 반응기 예열설비를 줄일 수 있다. 그리고 연소 배가스 흐름변경을 통한 반응기 온도를 제어함으로써 제어방법을 단순화 할 수 있으며, 효과적으로 반응기의 온도조절이 가능하다. 플레이트형 반응기와 같은 모듈화된 반응기 시스템 구조는 시스템 정비가 간단할 뿐 아니라 제작기간 및 제작비용을 줄일 수 있는 장점이 있게 된다.

Table 1. Applied technology on plate type steam reformer

적용기술	기술효과
분산형 반응기 배치 구조에서 통합형 반응기 배치구조 적용	· 컴팩트한 시스템 구성 가능 · 크기가 작아 현장설치 용이 · 낮은 시스템 제작비용
에너지 흐름을 고려한 플레이트형 반응기 적층 구조 적용	· 열 사용온도에 따른 반응기 배치로 높은 에너지 이용효율 · 반응기 예열에 필요한 부대설비 불필요 · 빠른 기동시간
연소 배가스 흐름변경을 통한 반응기 온도제어	· 효과적인 반응기 가열 및 예열 · 제어방법 단순화와 제어를 위한 제어설비 불필요
모듈화된 반응기 구조 적용	· 시스템 단순화로 제작비용 절감 · 시스템 정비 간단 및 짧은 제작기간

5. 결론

수소에너지는 미래의 궁극적인 에너지원이 될 수밖에 없는 상황에서 환경문제로 인하여 대형 발전설비의 건설이 어려워지고 있는 지금 연료전지 발전시스템은 분산형 전원시스템으로서 앞으로 각광받게 될 것으로 기대되고 있다. 이상에서 언급한 것과 같이 최근의 개질기 관련 기술은 이러한 연료전지 기술과 밀접한 관련을 가지고 개발되고 있으며, 연료전지의 상업화 시기와 때를 같이 할 것으로 보고 있다. 이와 관련하여 연료전지만만 아니라 앞으로의 다양한 수소 이용기기 개발로 수소 수요가 급증할 것으로 예상됨에 따라 이에 대응하기 위해서는 고효율의 소형 수소 제조장치 개발이 무엇보다 필요한 시점에 와 있다고 할 수 있다.

연료전지 시스템 중 고분자 전해질 연료전지는 가장 먼저 상용화가 예상되고 있으며 이에 필요한 소형 개질기가 개발되고 있는 상황이다. 개질기의 소형화를 위해서는 반응기를 통합기술이 필요하다. 반응기를 통합하여 구성함으로써 소형화가 가능할 뿐만 아니라 시스템의 효율을 높이고 시스템의 가격을 낮출 수 있기 때문이다. 또한 유지보수를 용이하게 하기 위해서는 모듈화된 반응기 시스템 개발이 요구되고 있다. 수증기 개질반응은 고온에서 일어나기 때문에 개질반응 온도를 낮추는 것 또한 시스템의 효율을 높이는 중요한 방법이 될 수 있으며 최근의 개질기 연구동향을 살펴보면 개질효율 향상을 위하여 개질촉매가 새롭게 연구되고 있다. 이 외에도 탈황제와 일산화탄소 제거를 위한 촉매 개발에 대한 연구와 안정적으로 시스템을 제어할 수 있는 제어기 개발과 수증기 개질반응의 가장 큰 단점인 1시간 이상 소요되는 기동시간을 단축시키기 위한 시스템 연구가 필요하다고 할 수 있다. 그리고 무엇보다도 개질기 개발 관련 가장 중요

한 것이 독자적인 모델을 개발하는 것이다. 현재 많은 연구소과 기업에서 이를 위해 연구가 이루어지고 있는데 독자적인 기술 확보만이 그 기술에 대한 경쟁력을 확보할 수 있고 국가 경쟁력을 높일 수 있는 방안이며 앞으로 도래하는 연료전지 및 수소시대를 대비할 수 있게 되기 때문이다.

참고문헌

1. Office of Power Delivery et.al.: "A Multilayer plan for the Hydrogen_R&D program", Aug, (1999)
2. M. A. Pena, J. P. Gomez and J. L. Fierro; "New catalytic route for syngas and hydrogen production", Applied Catalysts A, Vol.144, 7(1996)
3. M. Lohr and I. Heil; "Compact hydrogen generation", Hydrocarbon Engineering, No. 42, 79(2002)
4. M. Cropper, "Fuel Cells in Japan: Residential Applications", Fuel Cell Today, 10 Oct(2001)
5. 임희천, "100 kW급 용융탄산염형 연료전지 발전시스템 개발", 전기저널, July(2000)
6. 오영삼, 송택용, 백영순, 전기원, 박상언, 최리상; "Compact Steam reformer", US patent appending(2001)
7. 오영삼, 송택용, 백영순, 전기원, 박상언, 최리상, "Plate reformer", US patent appending(2002)
8. 노현석, 전기원, 박상언, 조영일, 오영삼; "세륨-지르코니아 담지 니켈촉매상에서 메탄 개질반응", 한국화학공학회 추계학술대회논문집, 2357(2001)
9. 오영삼, 송택용, 백영순, 전기원, 박상언, 최리상; "메탄 수증기 개질 장치 설계를 위한 촉매활성특성연구", 한국수소에너지학회 추계학술대회논문집, 52(2001)
10. W.S. Dong, H.S. Hoh, K.W. Jun, S.E. Park and Y.S. Oh; "Methane Reforming over Ni/Ce-ZrO2 Catalysts: Effect of Nickel Content", Applied Catalysis A: General Vol.226, 63(2002)
11. 오영삼 외, "천연가스로부터 수소제조연구", 한국가스공사 연구보고서, 00-DD-GU-계획-014 -00, Dec(2002)
12. 오영삼, 송택용, 백영순, 전기원, 최리상; "5Nm³/hr급 플레이트형 수소 제조장치 운전특성", 제14회 신재생에너지워크숍 논문집, 315(2002)
13. A. Heinzel, B. Vogel, P. Hubner; "Reforming of natural gas-hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems", Journal of power sources, Vol.105, 202(2002)
14. 서해경, 고준호, 임희천, 정성재 : "2 kW급 MCFC용 평판형 개질기 운전결과", 한국수소에너지학회, Vol.13, No.2, 159(2002)
15. "가정용 연료전지 발전기술", 전기저널, Feb(2003)