



연료전지용 연료 처리장치 (Reformer)

□ 오재기 / 오선택 대표이사

□ 이병국 / 성균관대 교수

연료전지는 배기가스가 매우 깨끗해 환경과 친밀한 특성을 가지며, 적은 용량으로도 효율이 높고, 더욱이 폐열을 효율적으로 이용할 수 있어 에너지 효율의 향상을 도모할 수 있는 새로운 에너지의 하나로써, 위치를 확고히 하고 있으며, 향후 보급 촉진이 기대되고 있다. 또한 에너지 고갈, 환경 문제 등이 전 세계적인 이슈가 되면서 화석연료의 대안으로 수소에너지와 이를 사용하는 연료전지의 중요성이 강조되고 있다. 정부에서도 연료전지가 자동차 산업의 환경규제 극복 등 연관 산업의 경쟁력 확보와 대체에너지에 대한 미래 투자로서 전략적 의미가 있다고 판단하고 연료전지를 차세대 성장동력 산업으로 지정, 적극적으로 육성하고 있는 상황이다. 연료전지 기술은 수소의 화학에너지를 전기에너지로 바로 전환하므로 공해물질을 거의 배출하지 않아 친환경적이며, 발전효율이 높아 에너지 절감효과가 매우 크고 수소, 천연가스, 에탄올, 메탄올 등의 다양한 연료를 이용할 수 있어 차세대 대체에너지 기술로서 기대를 모으고 있다.

수소를 다른 물질로부터 제조하여 연료전지에 안정적으로 공급하는 장치를 연료 프로세서(fuel processor)라 부르며, 이 중 기존 화석연료 또는 화합물로부터 수소를 제조할 때 그 장치를 연료 개질기(fuel reformer)라 부른다. 좁은 의미로 연료 개질기는 기존 연료로부터 수소가 풍부한 가스를 만드는 장치를 말한다. 연료전지에 적합한 최적의 연료는 수소이나, 수소는 탄화수소 연료에 비해 생산량이 적으며 수송 및 보관이 어렵다. 따라서 수송 및 저장이 간편한 가솔린, 메탄올 등을 원료 원으로 사용하는 시도들의 많이 이루어지고 있는 데 이를 위해서는 차량 및 기기 내에서 수소연료를 직접 만들어 낼 수 있는 고효율의 연료 개질기의 개발이 필수적이다. 연료개질 기술은 가솔린 메탄 이외에 다양한 연료의 발굴과 항산화 촉매 개발 및 수증기 개질(Steam Reforming), 부분산화개질(Partial Oxidation Reforming), 자동발열 개질(Autothermal Reforming) 등의 새로운 공정 기술 개발이 주요 연구개발 과제이다.

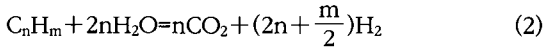
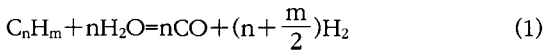
1. 수소생산기술 개요

수소는 궁극적으로는 재생 가능한 에너지를 사용하여 물로부터 제조되어야 할 것이다. 그러나 이러한 재생 가능한 에너지를 사용하는 물 분해기술들은 현재 효율이 매우 낮은 수증이기 때문에 완전한 수소에너지 사회가 도래하기까지 당분간은 기존 화석연료나 화학물질로부터 연료전지에 필요한 수소를 생산하여야 한

2. 연료개질시스템

2-1. 개질 기술의 원리

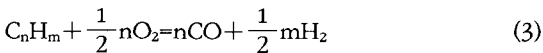
탄화수소(메탄, LPG, 나프타, 등유 등)을 원료로 수소를 제조하는 기술은 크게 나누어 수증기 개질법, 부분산화법 그리고 이를 조합한 자동발열 개질(autothermal reforming)으로 분류된다. 수증기 개질법의 기본 반응식은 식 (1)과 (2)에 표시된다.



물에서 수소를 얻을 수 있기 때문에, 에너지 효율이 높은 장점이 있고, 이 방식을 채용하여 대규모의 수소를 제조한 당사의 실적은 87% 에너지 효율(생성물△H/원료△H)로 되어 있다.

반응을 통하여 수소를 얻으려면 열역학적으로 690℃ 이상의 고온이 필요하며, 반응 자체가 흡열 반응이기 때문에 외부의 열원이 필요하다. 그러므로 가동 시 연료를 넣어서 수소를 얻는 데는 일정시간 지연이 필요하게 된다.

부분산화개질은 약 1000℃ 이상의 고온에서 탄화수소를 공기와 산화시켜 수소를 얻는 방법으로 기본 반응은 식 (3)과 같다.



수증기 개질법과 달리, 발열 반응이므로 개질의 시동이 빠르다. 그리고, 연료전지 부하 변동에 따라서 공급하는 수소량을 변동시킬 경우도 응답특성이 높은 장점이 있다. 그러나 반응에 고온이 필요하며, 얻어진 수소의 순도가 낮아 에너지 효율 측면에서는 수증기 개질에 비하여 상대적으로 낮게 된다.

자동발열 개질(autothermal)은 개질 반응 시 수증기와 공기를 동시에 주입하여, 부분산화에서 발생한 열량이 수증기 개질에 필요한 열량을 공급하도록 제어하는 수증기 개질법과 부분산화법의 조합형이다. 예를

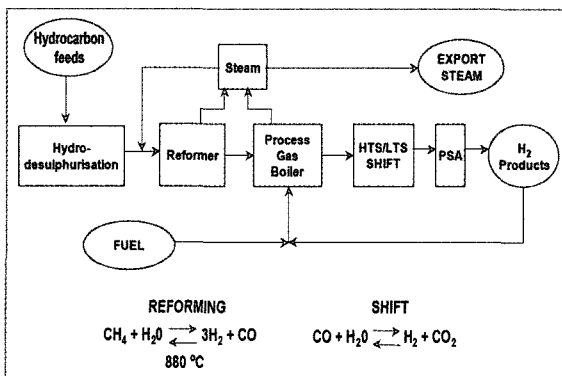


그림 1 수증기 개질법 및 연료처리과정

들면, 가동 시에는 작동이 빠른 부분 산화를 주로하며, 정상 운전 시에는 수증기 개질을 주로 하는 제어가 가능하며, 특히 연료전지 자동차용 개질기술 개발의 용도로 연구되고 있다.

2-2. 연료개질반응 및 연료처리장치

2-2-1. 수증기 개질법(STR)

연료와 수증기로부터 개질가스가 제조되어지며 그 반응공정과 식은 다음 그림 1과 같다. 따라서 수증기 개질반응은 연료와 수증기만을 반응물로 사용하므로 개질가스 내에서 수소의 농도가 다른 개질방법을 사용할 때 보다 높다. 그러나 수증기 개질반응은 큰 흡열반응으로서 외부로부터 열이 공급되어야 되므로 연료전에서 요구하는 수소공급 속도를 빠르게 제어하기 힘들다. 그리고 반응기 내에서 탄소의 침적을 방지하기 위해서는 높은 steam/carbon(S/C) ratio를 필요로 한다. 메탄의 경우에는 S/C=2.5 이상, C₂이상의 탄화수소에는 S/C=10까지 사용하는 경우도 있다. 수증기개질 반응용 촉매로는 CH₄ 및 C₂이상 탄화수소의 경우 Al₂O₃, Ca-aluminate, MgO 등의 담지 체에 담지된 Ni, Rh 등의 촉매가 사용되며, 반응온도는 일반적으로 500도 이상이다. 메탄올의 경우에는 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 300도 이하에서 수증기 개질반응을 진행한다. 촉매의 성능을 GHSV(gas-hourly space velocity)로 나타내면 수증기 개질촉매는 보통 1초정도에 해당한다.

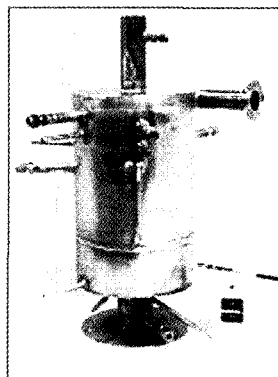


그림 2 (주)오션텍의 1kW급 개질기

천연가스, 메탄올 등을 이용한 연료전지 운전에 필요한 수소를 공급하는 장치로 메탈 모노리스 촉매를 이용하여 높은 개질 효율과 우수한 내구성 특성을 특징으로 초소형화를 실현 하였다.

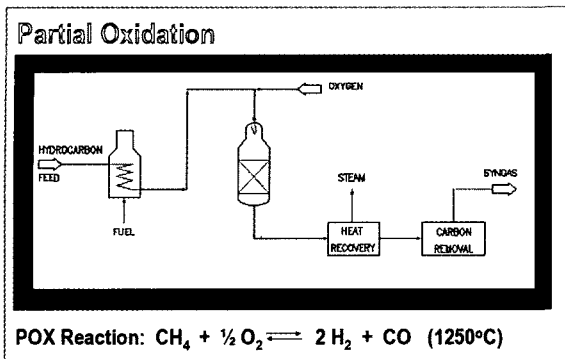


그림 3 부분산화법 및 공정도

2-2-2.부분산화법(POX)

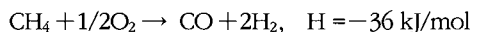
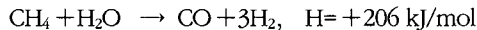
연료의 부분산화 반응에서는 연료와 산소로부터 개질가스가 제조되며, 연료처리 및 공정은 다음 그림 3과 같다. 연료의 부분산화반응은 발열 반응이며, 반응속도가 높아 반응기를 소형으로 제작할 수 있고, 부하변동에도 대응이 매우 빠른 장점이 있다. 하지만 산소원으로 공기를 사용하면, 공기에 포함된 질소에 의해 연료가 희석되어, 수소농도가 낮아지는 단점이 있다. 부분산화반응은 촉매를 사용하는 경우에는 반응온도를 저감시킬수 있어 반응속도의 제어가 용이해지고, 반응기 재료의 선택 폭이 넓어지며, 탄소 침적을 제어할 수 있다. 이때 사용촉매는 Rh, Pt, Pd, Co, Ni, Ir등의 금속 촉매를 금속망 또는 거즈 형태로 사용하거나 담지체에 담지하여 사용한다. 이때 촉매의 GHSV는 $10^5 \sim 10^6 h^{-1}$ 정도로 체류시간이 ms로 매우 빠른 반응이 일어난다.

표 1 개질 공정의 특성과 최근 연구개발 동향

Type	Property	Hydrogen Purity(%)	Company
STR	-Slow start-up -Poor load-following -Big & complicate reactor	65~75	Tokyo Gas (Japan) Osaka Gas (Japan) Harvest Energy Technology Inc. (USA) IdaTeck (USA) InnovaTek (USA) Hydrogenics Corp. (Canada)
POX	-Fast start-up -Good load-following -Small & simple reactor	30~40	HydrogenSource (USA) SOFCo-EFS (USA)
ATR	- Balace of STR & POX	40~50	GE-Power System division (USA) HyRadix Technology (USA) Johnson Matthey-Fuel Cells division (UK) Nuvera Fuel Cell (USA)

2-2-3.자열개질법(ATR)

연료의 자열개질반응에서는 연료가 수증기와 산소와 반응하여 개질가스가 제조되며, 다음과 같은 반응이 이뤄진다.



자열개질반응은 SR반응과 POX반응의 조합으로 생각할 수 있으며, 외부의 열공급이 필요하지 않고 반응기에서 전체적인 열 출입은 없다. ATR반응을 사용하면 수증기 개질방법을 사용할 경우에 비하여 낮은 농도의 수소를 얻지만 부하 변동에 따른 반응기 제어는 빠르게 수행할 수 있다. 표 1은 각 개질 공정의 특성과 최근의 기업들의 연구개발 동향을 보여주고 있다.

이상 연료개질반응의 특징을 다시 정리하면 부분산화법과 자열개질법은 시동이 빠르고 고온의 반응온도로 인하여 다양한 연료를 사용할 수 있으며, 소형개질기 제작이 가능한 반면 수증기 개질법은 수소의 농도가 가장 높아 경제적으로 수소를 생산할 수 있다. 또한 연료전지의 종류에 따라 다양한 개질방식을 선택할 수 있음을 알 수 있다.

3. 결 론

이상에서 알아본 바와 같이 연료전지의 수소생산 및 공급은 향후 완전한 수소인프라가 구축되기 전까지는 연료전지에 필요한 수소를 기존의 연료로부터 생산하

는 연료 개질기에 대한 많은 연구와 개발이 진행될 것으로 예상되어진다. 또한 연료전지 상용화를 위해서는 수소와의 전기화학반응에 필요한 산소를 공급해주는 공기공급계, 연료전지 시스템 운전 시 발생하는 열을 제거 등 열 및 물관리계 스택에서 생성된 전기를 사용가능한 전류로 바꾸주는 전력변환장치, 이를 통하여 전기를 기계적 에너지를 발생시키는 장치로 모터 및 감속기동에 대한 연구도 동시에 이뤄져야 할 것이다.