

평판형 수소생산시스템의 수소개질 성능평가

허수빈¹ · 윤봉석² · 이도형[†]

(원고접수일 : 2013년 4월 2일, 원고수정일 : 2013년 5월 22일, 심사완료일 : 2014년 7월 1일)

The performance evaluation for H₂ reforming of the plate type hydrogen generation system

Su-Bin Heo¹, Bong-Seock Yun², Do-Hyung Lee[†]

요약: 저탄소 친환경 대체 에너지의 한 분야인 수소에너지는 화석연료의 개질 및 물의 전기분해 등 다양한 방법을 통해 얻어진다. 수소를 연료로 사용하는 연료전지인 PEMFC용 1kW급 평판형 수소생산시스템을 자체 개발하였다. PEMFC는 CO에 의한 오염에 민감하므로 공급되는 개질가스 중에 CO 농도는 10ppm 이하로 제거되어야 한다. 본 연구에서는 다양한 실험조건에서 H₂ 및 CO의 농도를 측정하여 최적의 운전 조건을 확립하였다. 결과적으로 A/F ratio $\alpha=1.3$, STR temperature 1023K, S/C ratio 3, and PrOx1:2 30cc/min에서 최적임을 확인하였다. 또한 PrOx 2단이 CO 농도를 줄이는데 더욱 효과적임을 알 수 있었다.
주제어: 수증기 개질 반응, 공연비, 평판형 수증기 개질기, 연소기, 가스크로마토그래피

Abstract: Hydrogen energy, a field of low-carbon substitute energy, can be produced by fossile fuel reforming and electrolysis of water etc. We developed 1kW class flat type reformer for PEM Fuel Cells. The PEMFC is highly sensitive to carbon monoxide because CO has detrimental effects on the performance of the fuel cell. Thus, reformed gas supplied to Fuel cell system, which maintained CO concentration below 10ppm.

After applying optimum drive condition, reformed gas was measured with gas chromatography and could find out about each experimental condition of H₂ and CO concentration. As a results, The 1kW class plate type hydrogen generation system's optimum condition is A/F ratio $\alpha=1.3$, STR temperature 1023K, S/C ratio 3, and PrOx1:2 30cc/min. It turns out that installation of PrOx 2 stage is more efficient for reducing CO concentration.

Keywords: Steam Reformer, Air-Fuel ratio, Plate type Steam Refomer reactor, Combustor, Gas Chromatography

1. 서 론

현재까지 화석연료의 사용방법은 보다 효율적인 이용에 주안점을 두었다. 인구의 급격한 증가 및 기술의 발달에 따라 에너지의 수요가 폭발적으로 증가하였으며, 이와 같은 이유로 에너지 확보 및 환경오염문제가 중요한 사회적 문제로 제기되었다. 이러한 추세에 따라 국·내외를 막론하고 화석연료의 대체 및 환경보호측면에서 이점이 있는 신-

재생에너지에 대해 관심이 집중되고 있다. 현재 연구되고 있는 신·재생에너지 분야 중 하나인 연료전지는 종류에 따라 조금씩의 차이는 있지만, 대부분 수소를 연료로 사용한다. 현재 생산되고 있는 수소의 대부분은 플랜트급 규모의 개질과정을 거쳐 압력용기에 저장·공급된다. 수소의 수요가 급증할 경우 이러한 공급방법은 한계가 있으며 운송효율 측면에서도 비효율적이다[1].

위와 같은 문제로 인하여 수소 관련 인프라를

[†] Corresponding Author: Department of Mechanical Engineering, Pukyong National University, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan, 608-739, Korea, E-mail: leedh@pknu.ac.kr, Tel: 051-629-6132

1 Department of Mechanical Engineering, Pukyong National University, E-mail: hsbm@pknu.ac.kr, Tel:051-629-7710

2 Department of Mechanical Engineering, Pukyong National University, E-mail: bongseok@gmail.com, Tel:051-629-7710

구축하기 위해서는 많은 시간과 비용이 필요하다. 이러한 문제점의 대안으로 사용처에서 직접 수소를 개질하여 사용하는 방법이 널리 쓰이고 있으며, 그 중 수증기 개질(Steam Reforming : STR)은 운전시에 기동시간이 길어서 빠른 기동을 필요로 하는 곳에는 적합지 못한 결점을 가지고 있으나 수소의 생산량이 상대적으로 많고 안정적인 운전이 가능하기 때문에 연료전지시스템에서도 널리 사용되고 있다[2].

반응기는 형태에 따라 원통형과 평판형으로 구분되며, 현재 연료전지시스템에 주로 사용되는 형태는 원통형 개질기이다. 하지만 형태적 문제점으로 인해 열응력 집중현상이 자주 발생하며, 구조의 복잡함으로 인해 제작 시 많은 시간과 비용이 소모된다. 평판형 개질반응기는 현재 열효율의 개선이 필요하지만, 상대적으로 위의 결점을 개선할 수 있다. 하지만 국내에서는 평판형 개질기에 대한 연구 및 개발은 아직 미흡한 실정이다[3]-[6].

본 연구에서는 자체 개발한 1kW급 평판형 수소생산시스템 내 STR의 온도별 개질성과 최적 개질온도에 공연비 변화에 따른 CH₄ 전환율과 개질성을 평가하여 추후 연료전지를 활용한 발전시스템 개발에 활용하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

Figure 1은 본 실험실에서 개발한 평판형 수소생산시스템을 나타내었다. 본 연구에 사용된 실험장치는 랩뷰(Lab-view)프로그램을 통하여 제작된 제어

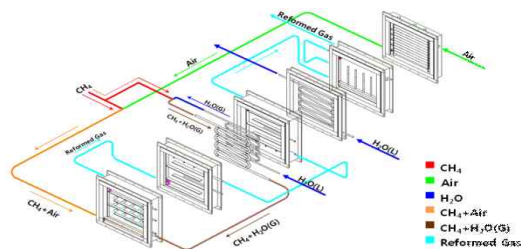


Figure 1: The sketch of steam reforming reactor - isometric view

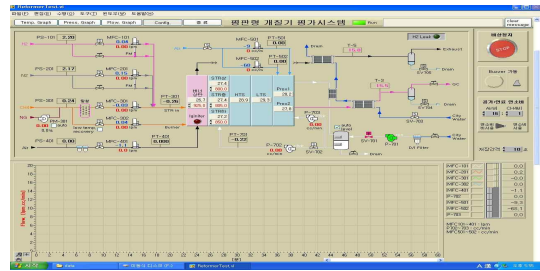


Figure 2: Control panel

프로그램을 통하여 반응기 초기화 및 개질 반응에 필요한 각종 가스공급과 온도제어가 가능하도록 제작되어 있다. 또한 구동과 동시에 PC에 각 부분의 공급 유량 및 온도가 자동으로 기록된다. 각 부분에 공급되는 가스의 유량을 컨트롤 패널을 이용, MFC(Mass Flow Controller) 및 솔레노이드 밸브를 통하여 공급된다. 이러한 컨트롤 패널의 형태를 Figure 2에 나타내었다.

개질 반응기의 초기화 및 냉각을 위해 공급되는 수소 및 질소는 20LPM급의 MFC를 통하여 공급되며, 연소기 공급용 공기는 컴프레서에서 압축되어 100LPM급 MFC를 통하여 연소기로 공급된다. 연소기 및 수증기 개질 반응기에 필요한 연료는 순수 메탄이 아닌 도시가스가 부스팅 펌프를 이용하여 약 3bar 까지 가압 후 20LPM급 MFC를 통하여 연소기 및 개질 반응기에 공급하게 된다. 개질 반응기에 공급되는 도시가스의 경우, 부취제인 황이 포함되어 있기 때문에 촉매 피독을 방지하기 위하여 탈황기를 거친 후에 공급된다. 개질 반응기로 공급되는 수증기는 상수도로부터 공급된 물을 탈이온화 과정을 거쳐 탱크에 저장한 후, 마이크로 펌프를 이용하여 열교환기에 공급, 증기화 시켜 개질 반응기로 공급한다.

연소기, STR의 상·중·하, HTS, LTS, PrOx1·2에 각각 K-type 열전대가 설치되어 있으며, 각 부분에 대한 온도 및 공급 유량은 컨트롤 패널을 통하여 실시간으로 모니터링이 가능하다. 생산된 개질 가스는 Y사의 가스크로마토 그래피(Autochro-3000)를 이용하여 분석하였으며, 표준가스 측정 후, 그 측정값을 기준으로 각 조건에 대한 생성가스의 성분 분포를 측정하였다.

2.2 실험조건

본 실험에서는 STR의 온도 및 PrOx 공급유량 변화에 따른 평판형 수소생산시스템의 수소생산능력 및 선택적 산화성능을 평가하였다. 먼저 STR의 온도별 H₂ 생산능력과 CO 농도를 통해 최적 개질 온도를 확인하였다. 실험조건은 **Table 1**에 나타내었다.

선행 연구[7]를 통해 평판형 수소생산시스템 내 연소기의 최적 운전조건인 공급열량 1.790kW, 공연비 $\alpha=1.3$ 과 최적 개질조건인 반응물 CH₄ 3 l/min, Steam 9cc/min, S/C비 3으로 적용한 후 실험을 수행하며, 개질가스 내 H₂ 농도를 확인하였다. 평판형 수소생산시스템의 CO에 대한 선택적 산화반응 성능평가를 위해 **Table 2**의 실험조건을 통해 확인하였으며, 실험조건은 다음과 같다. PEMFC는 CO에 의한 피독이 단점으로 지적되고 있으므로, PrOx를 통해 CO를 선택적으로 산화시켜 촉매의 피독을 방지한다. 이에 PrOx의 공급 공기량 변화에 따른 CO 농도 10ppm 이하 유지를 확인하였다. 각 실험 조건을 적용한 후 개질가스의 성분 분포를 측정하였다.

Table 1: Conditions of STR temperature

CH ₄ of Reactant (l/min)	Supply Steam (cc/min)	Conditions	STR Temperature(K)
3	9	case 1	923
		case 2	973
		case 3	1023
		case 4	1073

Table 2: Conditions for supply air of PrOx

STR Temperature (K)	Air supply of PrOx1 (cc/min)	Conditions	Air supply of PrOx2 (cc/min)
1023	20	case 5	20
		case 6	30
		case 7	40
	30	case 8	20
		case 9	30
		case 10	40
	40	case 11	20
		case 12	30
		case 13	40

2.3 실험방법

실험은 개질 반응기의 초기화 및 예열과정을 거친 후, 전술한 **Table 1**과 **2**의 실험조건을 적용하였다. 반응기 내 CH₄ 공급량과 Steam량을 연소기 점화 및 예열 과정 이후 10분 내 반응기 내부 온도변화량 278K이내일 때, 1 l/min 씩 단계적으로 공급하여 목표치까지 투입하였다. 위에서 밝힌바와 같이 유입 유량 및 온도는 자동으로 기록되며, 최종적으로 생산된 개질가스는 수냉식 열교환기를 거쳐 G·C로 투입되어 측정하게 된다. 각 조건별로 안정화 이후 10분 간격으로 3회 측정하였으며, 그 평균값을 조건의 대표값으로 선정하였다. 각 조건의 성분분포는 표준가스와의 비교를 통해 확인하였으며, 표준가스의 농도는 **Table 3**에 나타내었다.

Table 3: Percentage of each species at standard gas

Component	H2(%)	CH4(%)	CO(%)	CO2(%)
A	60	1.05	29.68	9.27
B	69.28	1.05	20	9.27
C	79.69	1.05	9.87	9.27
D	-	-	10ppm	-

3. 결과 및 고찰

3.1 표준가스 측정

표준가스를 개질가스 내 성분 분포에 대한 판단 기준의 선정을 위하여 GC를 이용하여 측정하였다. 측정된 값을 기준으로 측정할 개질가스의 성분분포를 계산하였으며, 기체의 분자량에 따라 첫 번째 피크는 H₂이며, 두 번째는 CH₄, 세 번째는 CO, 네 번째는 CO₂이다. CO농도를 중심으로 좌·우의 피크는 GC 작동 시 샘플가스 유입 및 유로 전환에 의한 밸브동작에 의한 피크이다. 측정된 값은 **Figure 4**에 나타내었으며, **Figure 5**의 경우, CO 10ppm 농도를 FID를 통해 측정하였다.

CO농도를 중심으로 좌·우의 피크는 GC 작동 시 샘플가스 유입 및 유로 전환에 의한 밸브동작에 의한 피크이다.

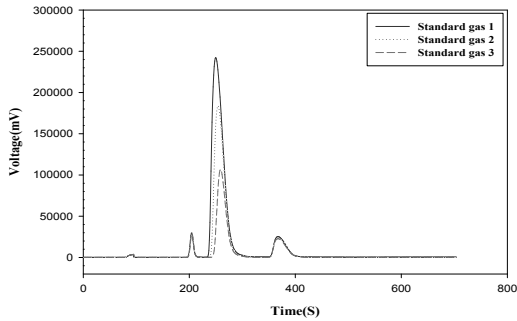


Figure 4: Concentration of standard gas

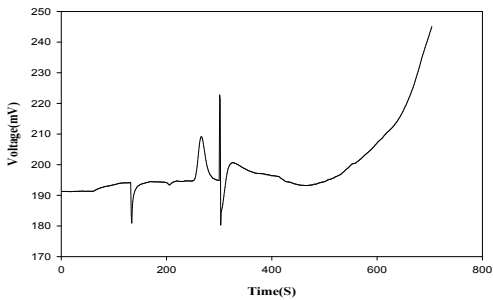


Figure 5: Concentration of standard gas (CO 10ppm)

3.2 STR 온도별 개질가스 성분분포

STR 온도변화에 따른 영향을 확인하고자 STR 온도변화에 따른 생산된 개질가스 내 화학종별 조성을 측정하였다. GC로 측정한 각 조건별 개질가스 그래프는 Figure 6에서 확인할 수 있으며, 조성은 Table 3에 나타내었다. 실험결과, STR 온도를 상승시킴에 따라 H₂ 농도가 높아지나 case 4와 같이 개질 적정온도에 비해 STR 온도를 높게 유지할 경우, STR의 개질성능이 다소 저하되는 경향을 볼 수 있다. 이를 통해 평판형 수소생산시스템의 H₂ 생산능력을 극대화하기 위해서는 적정 개질온도를 유지하는 것이 중요한 요인이라고 사료된다.

3.3 PrOx의 공급 공기량 변화에 따른 선택적 산화 성능평가

앞서 실험을 통해 개질가스 내 H₂와 CO의 농도를 확인하였다. 그러나 PEMFC에 공급하기에는 여

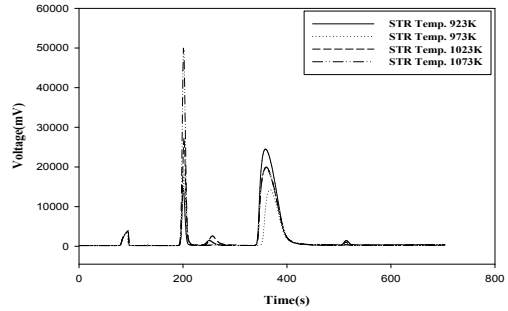


Figure 6: Concentration at change of STR temperature

Table 4: The effect with respect to the changes of STR temperature

Conditions	H ₂ (vol.%)	CH ₄ (vol.%)	CO (ppmv)	CO ₂ (vol.%)
case 1	76.59	0.08	1204.17	14.48
case 2	77.82	1.79	1781.99	11.73
case 3	78.64	0.08	1537.83	13.20
case 4	77.74	1.65	1300.25	12.15

전히 CO 농도가 높은 수치를 나타내는 것을 실험을 통해 알 수 있다. 이에 PrOx를 통해 CO 농도가 10ppm 이하를 유지하는 조건을 찾고자 한다. 한편, 농도를 줄이기 위한 실험조건으로는 반응기 온도제어 등 중요한 변수가 많다. 그러나 본 연구에서는 1 단계로 전체 시스템 개발이 목적이므로 반응기 온도 조절에 대한 장치 설정이 제외되었다. 이에 공급 공기량의 변화에 따른 PrOx의 CO에 대한 선택적 산화 성능을 평가하였다. 실험조건은 전술한 Table 2와 같다. PrOx1의 공급공기량을 20cc/min (Figure 7), 30cc/min (Figure 8), 40cc/min (Figure 9)으로 고정한 후 실험조건에 따라 실험을 수행하였다. 대부분의 실험조건에서는 H₂의 농도가 70% 이상을 유지하였으나, case 11~13인 경우에는 PrOx의 공급공기량 증가에 따라 H₂의 농도가 70% 아래로 감소하였다. H₂의 농도 감소는 원활한 H₂ 생산에 치명적이다. 특히 case 13의 경우 H₂의 농도가 눈에 띄게 감소하는 것을 확인하였다. 이는 공기의 과잉공급으로 인해 O₂와 H₂의 산화반응이 발생하였고, 이 반응으로 H₂의 손실이 발생한 것으로 사료된다.

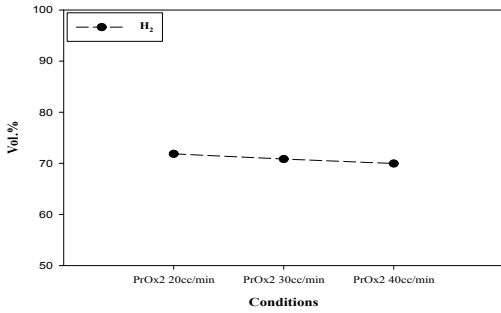


Figure 7: H₂ concentration depending on air supply change of PrOx2 (PrOx1 20cc/min)

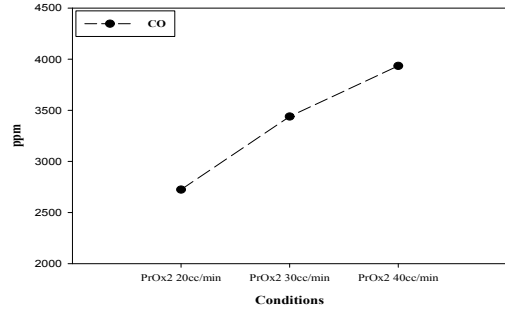


Figure 10: CO concentration depending on air supply change of PrOx2 (PrOx1 20cc/min)

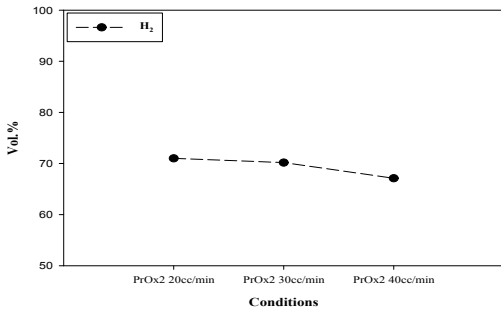


Figure 8: H₂ concentration depending on air supply change of PrOx2 (PrOx1 30cc/min)

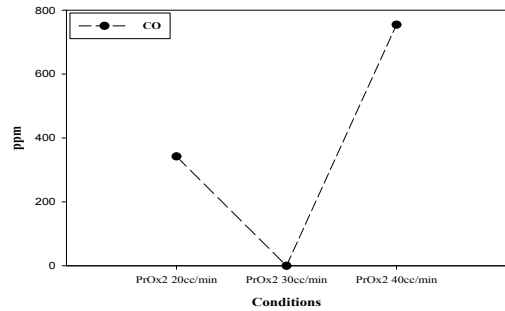


Figure 11: CO concentration depending on air supply change of PrOx2 (PrOx1 30cc/min)

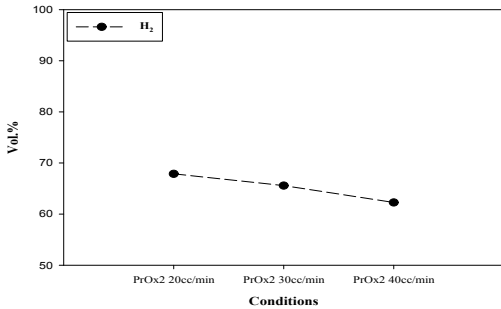


Figure 9: H₂ concentration depending on air supply change of PrOx2 (PrOx1 40cc/min)

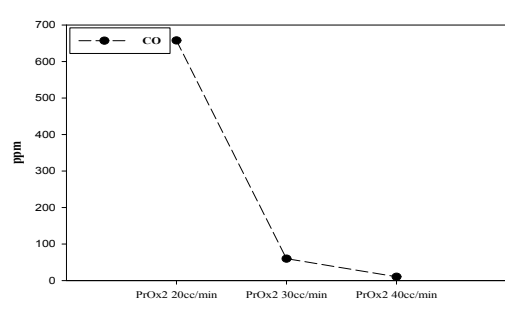


Figure 12: CO concentration depending on air supply change of PrOx2 (PrOx1 40cc/min)

PrOx1의 공기량을 20cc/min (Figure 10), 30cc/min (Figure 11), 40cc/min (Figure 12)로 고정하고 PrOx2의 공급량을 변화시켰을 때 CO에 대한 선택적 산화 성능을 실험조건에 따라 확인한 결과, 전반적으로 공급 공기량이 증가할수록 CO의 농도가 감소되는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 case 9, case 13에서 CO 농도가 10ppm 이하를 유지하는 것

을 확인하였다. 위의 실험을 바탕으로 H₂의 농도를 유지하면서, CO만을 산화시키기 위해서는 PrOx의 공기량을 적절히 공급하는 것이 매우 중요하다고 사료된다. 실험결과, PEMFC용 1kW급 평판형 수소 생산시스템의 최적 개질조건은 case 9의 STR 온도 1023K, PrOx1·2의 공급 공기량 30cc/min이다.

4. 결 론

본 연구에서는 PEMFC용 1kW급 평판형 수소생산시스템을 자체 개발하였으며, 이의 효율적인 성능을 얻기 위하여 최적 개질조건을 확립하였다. 선행연구를 통해 확립한 최적 운전 조건을 적용한 후 STR 온도별 개질가스의 각 화학종 농도와 PrOx 반응기에 공급 공기량 변화에 따른 개질가스 내 H₂와 CO 농도변화를 연구하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) STR 온도 상승 시 H₂농도가 높아지는 경향을 보이나, 개질 적정온도에 비해 높게 유지할 경우 오히려 개질성능이 다소 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 STR의 개질 적정온도를 유지하는 것이 개질성능을 높이는 중요한 요인이다.

2) STR 온도 1023K 고정 후, PrOx 공급 공기량을 변화 시켜가며 실험을 수행하였다. 대부분의 실험조건에서 H₂농도는 70% 이상 유지하였으나, PrOx1의 공급 공기량 40cc/min에서의 공급 공기량 변화 시 H₂가 낮아지는 경향을 확인하였다. 이는 공급된 공기 내 O₂가 CO 보다는 H₂와 산화반응을 일으켜 H₂의 손실이 일어난 것으로 사료된다.

3) PrOx의 CO에 대한 선택적 산화반응 성능 확인한 결과, 공급 공기량이 증가할수록 CO 농도가 감소하는 경향을 확인하였다. 또한 PrOx1·2 30cc/min과 PrOx1·2 40cc/min의 실험조건에서 CO 10ppm 이하를 유지하였다. 그러나 PrOx1·2 40cc/min의 실험조건에서는 CO의 농도는 적합하지만 H₂의 농도가 65%이하로 낮아지므로, 최적 운전조건에 적합하지 않는 것을 확인하였다.

위와 같은 결과에 비추어 PEMFC용 1kW급 평판형 수소생산시스템의 최적 개질조건은 STR 온도 1023K, PrOx1·2의 공급 공기량 30cc/min이다. 추후 이 연구를 토대로 수치해석을 통한 평판형 수소생산시스템의 최적설계를 연구할 계획이다.

후 기

본 과제는 교육부의 재원으로 지원을 받아 수행된 산학협력 선도대학(LINC) 육성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

- [1] Y. S. Seo, D. J. Seo, Y. T. Seo, and W. L. Yoon, "Numerical investigation on combustion heat transfer and reforming reaction for methane steam reformer", Proceedings of the Korean Society of Combustion Engineering 31th, pp. 50-57, 2005 (in Korean).
- [2] J. G. Park, S. K. Lee, S. K. Lim, and J. M. Bae, "Numerical study on operating parameters and shapes of a steam reformer for hydrogen production from methane", Proceedings of the Korean Society of Mechanical Engineering, vol. 33, pp. 60-67, 2009 (in Korean).
- [3] M. Y. Lee, J. H. Lee, S. S. Lee, J. S. Lee, and D. H. Lee, "A study on the high efficient steam reformer using various burner types", Proceedings of the Korean Society of Mechanical Engineering Autumn Symposium, pp. 2886-2891, 2008 (in Korean).
- [4] H. J. Kim, J. H. Lee, M. Y. Lee, S. S. Lee, and D. H. Lee, "The efficiency prediction for plate type steam reformer with shape change of combustion chamber", Journal of the Korean Hydrogen & New Energy Society, vol. 21, no. 4, pp. 286-294, 2010 (in Korean).
- [5] O. C. Kwon and K. h. Lee, "Application of high temperature combustion technology to a high performance compact reformer for use with a fuel cell", Proceedings of the Korean Society of Automobile Engineering Spring Symposium, vol. 1, pp. 299-304, 2005 (in Korean).
- [6] Y. S. Oh, T. Y. Song, Y. S. Baek, and L. S. Choi "Efficiency analysis of compact type steam reformer", Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society, vol. 13, no. 4, pp. 304-312, 2002 (in Korean).
- [7] S. B. Heo, J. M. Park, B. S. Yun, and D. H. Lee, "A study on the temperature profile with combustion conditions change for the optimum drive of plate type hydrogen generation system,"

Journal of the Korean Society of Marine
Engineering, vol. 36, no. 2, pp. 238-243, 2012
(in Korean).