

주택형 고분자연료전지용 통합형 천연가스 개질기 시스템 운전특성 Operating characteristics of integrated NG reformer system for residential power generators

박종원^a, 정진혁^b, 윤왕래, 이호태, 정 현, 박종수, 김창수^c
충남대학교 화학공학과^a, 경북대학교 화학공학과^b
한국에너지기술연구원 전환공정연구팀, 연료전지연구센터^c

1. 서 론

연료개질(혹은 리포머) 기술은 다양한 화석연료(천연가스, 프로판, 가솔린, 디젤, 메탄올 등)를 이용하여 연료전지 스택운전에 필수적인 수소를 생산 및 공급하는 시스템 기술로서, 이의 고효율화를 위하여 소형화, 경량화, 시동의 신속성 및 빠른 동적 응답 특성 그리고 생산비용을 낮추는 것이 중요하다[1].

천연가스는 타 화석연료에 비하여 수소/탄소-비가 가장 높은 청정 수소 제조 원료로서, 기존의 천연가스 파이프 라인 공급망이 일반 가정까지 널리 보급되어 있는 장점이 있다. 따라서 이를 수소 제조 원료로 하는 콤팩트 소형 리포머 시스템 기술이 중점적으로 연구되고 있다. 일반적으로 천연가스를 이용한 수소 생산 기술로는 여러 가지가 있지만[2], 그중 수증기 개질에 의한 방법은 반응속도가 상대적으로 느리고 초기 신속 가동성 및 부하 응답 특성도 상대적으로 낮은 반면, 수소생산효율(70 % 정도) 측면에서 가장 높고 경제적이므로 정지형 혹은 가정용 연료전지를 위한 수소 생산 기술로서 보편적으로 채택되고 있는 기술이라 할 수 있다.

하지만 현재 선진국을 중심으로 리포머 설계 관련 핵심요소 및 콤팩트화를 위한 엔지니어링 기술 개발이 대외비로 진행되고 있기 때문에 향후 연료전지 기술 상용화에 대비하여 자체적인 리포머 시스템 국산화 고유기술 확보가 시급하다. 이를 위해서는 우선적으로 리포머 고효율화를 위한 리포머 균일가열 및 고효율 열전달 기술 그리고 열 및 시스템 통합형(compact) 개질 시스템 설계 기술이 필요하다.

따라서, 이를 위한 시작품으로서 세 가지의 열 및 시스템 통합형 개질기 시스템(가칭 : α , β , β^+ 형)을 설계, 제작하였고 이들의 운전성능을 테스트함으로써 공정 효율개선 및 시스템 콤팩트화를 위한 엔지니어링 설계 기초자료를 확보하고자 하였다.

2. 각 단위 공정 구성

소형 고분자연료전지용 리포머 공정시스템의 일반적인 구성은 통상적으로 5가지(탈황/개질/고온전이/저온전이/선택적 산화)의 촉매 단위공정이 포함되며, 개질

반응을 제외한 나머지 반응공정은 모두 발열반응이다. 각 단위공정에 사용된 촉매는 모두 기존의 상업용 ICI 계열 촉매이며, 단지 PrOx 공정에서는 상업용 촉매(Pt)와 제조한 pellet 촉매(Ru)를 2단으로 충전하였으며, 이들의 촉매 물성치[3]를 Table 1에 요약 정리하였다.

3. 실험 및 가스 분석

실험은 크게 2가지로서, 우선 수증기 개질 반응에 대한 기초활성을 알아보기 위한 실험으로, 사용된 촉매는 ICI 계열의 두 가지 종류의 촉매(ICI 25-4와 ICI 57-4의 1 : 1 혼합촉매/ICI 57-7)로서, 기초반응 조건으로서 반응 온도는 700, 750, 그리고 800°C, 공간속도(GHSV)는 1,000~12,500 hr⁻¹ 범위, 그리고 수증기/탄소-비(S/C-ratio)는 3으로 고정하여 실험을 실시하였다. 또한 통합형 개질기 시스템 운전을 위해 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 KIER에서 개발한 5 kW급 주택용 고분자 연료전지를 위한 통합형 개질시스템(β^+ 형 : 600D × 1,200H)을 사용하였으며, 이때 수증기 개질기 반응온도는 700, 750, 800°C로써, 설계치의 100%(28.4 L/min)에 해당되는 천연가스를 공급하였다. S/C-ratio는 2.5 그리고 상압 반응조건 하에서 개질시스템 운전 실험을 수행하였다. 각 단위공정 출구가스의 조성을 분석하기 위해 가스크로마토그래프(HP 6890N)로 이용하였으며, 열전도 검출기(TCD)에서는 H₂, 공기를 분석을 하였고, 미량의 CO를 분석하기 위해 Ni-catalyst인 methanizer로 통과시켜 메탄화 시킨 후 불꽃 이온화검출기(FID)에서 CO, CO₂, CH₄를 정량 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

먼저 수증기 개질 반응에 대한 상용 촉매의 기초 활성을 알아보기 위해 두 종류의 촉매(ICI 25-4/57-4의 1:1 혼합촉매와 ICI 57-7)를 사용하여 실험을 실시하였다. Fig. 2는 두 종류의 상용촉매의 공간 속도에 따른 기초활성을 살펴본 것으로서, ASPEN+ 모사결과(평형치)와 비교하여 나타낸 결과, 혼합 촉매에 비하여 ICI 57-7 촉매의 경우, 생성물의 조성이 평형치에 근접함으로써 상대적으로 매우 우수함을 알 수 있었으며, 특히 공간속도가 10,000hr⁻¹인 조건에서도 반응 평형에 도달함을 보여 주었다.

통합형 총괄 개질기 시스템은 모두 3가지(α , β 그리고 β^+ 형)를 설계 제작하였으며 원통형 수증기 개질 반응기가 핵심반응공정으로서 채택되었다. 이때 흡열 반응에 필요한 열은 복사 전열 방식의 metal fiber burner를 이용하여 공급하였다.

1차 시제품인 α 형의 경우, 각 단위공정은 외부로의 열손실을 최소화로 유지하기 위하여 원통형 진공단열 반응시스템을 적용하였지만 플랜지 부분을 통한 반응기 외벽으로의 심각한 열방출 현상에 의하여 반응온도 제어가 불가능하였으

며, burner의 용량 부족으로 인해 개질 반응온도(700-800°C)까지 상승시키기 위한 열량이 부족하였다. 이러한 문제점들을 보완한 2차 시제품인 β 형의 경우, 개질 반응기를 제외한 각 반응기들은 탈·부착이 가능한 분리형 단열반응기를 사용하였지만 운전 및 효율 측면에서 여러 가지 미비점들이 발견되었다. 특히 PrOx 반응온도 제어가 불가능하기 때문에 반응기에서 나오는 개질 가스 내 CO의 농도가 수백 ppm 함유되어 있어 실제 스택과의 연계실험이 불가능하였다. 따라서 이러한 단점을 보완한 β' 형 개질시스템은 PrOx 반응기로 2단 직렬 반응기(1단: Pt, 2단: Ru)를 사용하였으며 등은 제어를 위해 fin 형태의 반응기와 1단과 2단 반응기 사이에 공랭식 fin형 열교환기를 설치하여 반응물의 온도를 저온(120°C)으로 제어 유지시킨 후 2단 PrOx 반응기로 공급함으로써 최종 반응물내 일산화탄소의 농도를 10ppm이하로 낮출 수가 있었다.

따라서, 앞의 실험부분에서 제시된 반응조건 하에서 5 kW급 스택에 필요한 수소공급을 위한 천연가스 유량 100% 설계치(28.4 L/min)에 대하여 β' 형 개질시스템 운전 실험을 수행하였으며 그 결과를 Table 2에 요약 정리하였다. Table 2에서 나타난 바와 같이 개질기 반응온도가 높아질수록 개질 반응기 입·출구 온도차가 상대적으로 더 커지는 것을 알 수가 있는데, 이는 개질 반응기가 축방향으로 균등 가열되고 있지 않음을 의미하며 그 결과 촉매의 성능이 반응기 전체에 걸쳐서 원활히 발휘되고 있지 않음을 뜻한다. 그 예로서 700°C에서 천연가스의 전환율은 평형모사치가 99.4%(건식 기준)에 비하여 실측치는 80% 정도로서 평형치에 상당히 미달함을 보여준다.

또한, Table 2에서 주시해야 할 것은 이단 직렬(two stage-series) 선택적 산화반응기를 통한 일산화탄소의 제거율이다. 우선 저온 전이반응기(LTS)를 통한 일산화탄소의 농도는 수증기 개질기의 반응온도가 증가함에 따라서 당연히 비례적으로 증가함을 알 수 있었다. 이를 효과적으로 제거하기 위하여 PrOx I(Pt) 및 PrOx II(Ru)을 통과시키게 되면 대체적으로 1단에서 90%의 제거율을, 그리고 2단에서는 95% 이상의 제거율을 나타낸다. 참고로 개질 반응기 온도가 800°C일 경우에 있어서 양론계수 $\lambda (= 2O_2/CO)$ 는 PrOx 각단을 기준으로 각기 2.1과 3.57이었다.

결국, 각 반응기에 있어서 산화 반응열의 적절한 제어를 통하여 반응기 출구 온도를 200°C 이하로 유지함과 동시에 각 반응기 사이에 공랭식 열교환을 통하여 2단 반응기 입구온도를 약 120°C 정도로 유지함으로써 일산화탄소의 최종 배출 농도를 수 ppm대로 유지할 수 있었다.

실제 개질 온도가 800°C인 경우의 PrOx 1단과 2단 반응기에서의 선택도(S)를 계산해 본 결과 약 45%와 27% 정도로 효율적인 측면에서는 아주 낮은 수치이며 과도한 수소가 소모됨을 의미한다. 따라서 앞으로 수소 소모량을 최소화시키기 위한 최적 PrOx 반응기 온도와 공기 유량의 범위 그리고 PrOx 반응에서 선택도

가 높은 고효율의 촉매 개발이 필요하다.

통합 시스템 효율을 알아보기 위하여 수증기 개질 기초 실험에서 모사결과와 유사한 성능을 나타낸 연료전지용 ICI 57-7 촉매를 사용하였으며, 반응조건으로 는 개질기 반응 온도는 650°C이며, 나머지 조건은 앞에서 언급한 바와 동일한 조건에서 실험을 실시하였다. 통합시스템 효율은 스택 offgas를 버너연료로 재사용 한다고 가정할 경우에는 순수 메탄 사용량에 대하여 생산된 수소의 고위 발열량으로 정의할 수 있으며, Table 3에서 나타낸 바와 같이 Fraunhofer ISE의 실험 자료[4]와 KIER의 실험 자료를 비교한 결과 생성물의 조성은 유사하지만 공정 효율 측면에서 약 18% 정도 차이가 있는 것을 알 수가 있다. 이는 Table 3에서 나타낸 바와 같이 Fraunhofer ISE 시스템의 경우 R/B가 1.33이지만 KIER 시스템의 경우 1.13으로서 버너 부분에 과도한 열량이 공급됨과 동시에 시스템 외부로의 열손실이 크기 때문에 공정 효율이 낮은 것으로 판단된다. 따라서 공정 효율을 개선시키기 위해서는 버너로부터 개질기로의 열전달 효율을 극대화시키기 위한 버너 및 개질기 고효율화 설계기술이 필요하다.

5. 결 론

5 kw급 주택용 고분자 연료전지 개질 시스템을 운전한 결과, 고분자형 연료 전지 스택에서 요구되는 조건인 60%이상의 수소를 생산하였으며 개질 가스내의 일산화탄소의 농도를 10 ppm이하로 제거 유지할 수 있었다. 그러나 개질 시스템의 고효율화를 위해서는 개질 흡열반응열을 공급하기 위한 버너의 안정성이 확보와 더불어 개질반응기로의 효율적인 열전달 그리고 시스템 외부로 배출되는 폐열이 최소화되어야 한다.

실험에 사용된 기존 PrOx용 귀금속 촉매(Pt, Ru)의 경우, 고온 선택도가 낮으며, 양론계수 $\lambda (= 2O_2/CO)$ 가 과도하게 높아서 결국적으로 수소생산효율을 낮추게 되므로 이를 개선하기 위한 온도창이 넓고, 활성 및 선택성($\lambda < 1.5$)이 높은 신촉매 개발 연구가 요구된다.

사 사(acknowledgement)

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) S. Ahmed, S. H. D. Lee, E. Doss, C. Pereira, D. Colombo, and M. Krumpelt, " Progress Report for Fuel Cell Power Systems", p40-43(2000).
- 2) J. N. Armor, Applied Catalysis A: General, 176, 159-176(1999).
- 3) ICI Katalco catalogue(1999).
- 4) A. Heinzl, B. Vogel, P. Hübner, J. Power Sources, 105, 202-207(2002).

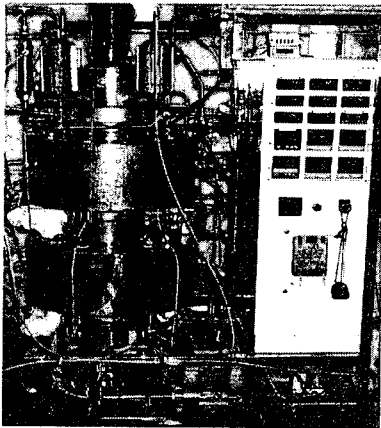


Fig. 1. 5 kW급 주택용 고분자 연료전지 리포머 시스템.

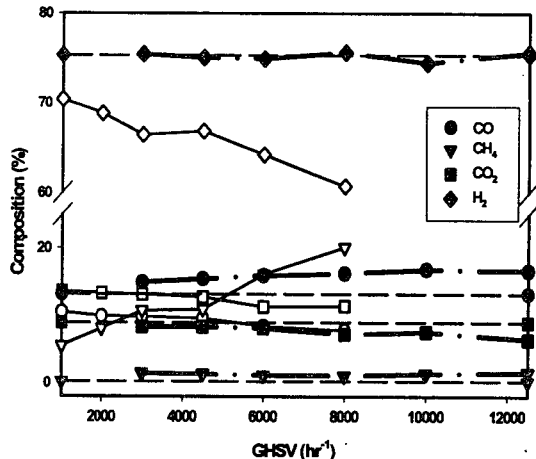


Fig. 2. GHSV에 따른 조성변화 (반응조건 : 75 0°C, S/C ratio=3, 1 atm). 점선(모사결과), 실선 (ICI 25-4/57-4 혼합촉매), 쇠선(ICI 57-7 촉매).

Table 1. 각 단위공정별 사용촉매

reaction	catalyst	composition
탈황반응(HDS)	ICI 41-6 (extrudate, 2.6-3.0 mm 직경)	CoO : MoO ₃ : SiO ₂ : Al ₂ O ₃ = 4:12:1:balance bulk density=0.6g/cc, 표면적 = 220m ² /g
흡수반응(ZnO)	ICI 32-4(구형 3.0-4.7 mm)	ZnO : CaO : Al ₂ O ₃ = 92 : 2 : balance bulk density = 1.19g/cc, 표면적= 25m ² /g
수증기 개질(STR) (ICI 25-4 및 ICI 57-4의 1:1 혼합)	ICI 25-4(14 x 19 mm)	NiO(-10%) on a calcium aluminate ceramic support promoted with alkali, 표면적 <10 m ² /g
	ICI 57-4(14 x 19 mm)	NiO on a calcium aluminate ceramic support, 표면적 <10 m ² /g
수증기 개질(STR)	ICI 57-7(3.2 x 3.2 mm)	NiO on a calcium aluminate ceramic support (designed for fuel cells), 표면적 <10 m ² /g
고온 수성 가스 전이 반응(HTS)	ICI 71-5(9 x 5 mm)	Fe ₂ O ₃ : Cr ₂ O ₃ = 90-95 : 5-10, 표면적 = 100 m ² /g
저온 수성 가스 전이 반응(LTS)	ICI 83-3(5 x 3 mm)	CuO : ZnO : Al ₂ O ₃ = 33 : 33 : 34, 표면적 = 80 m ² /g
선택적 산화 반응(PrOx)	Pt/Al ₂ O ₃ (3 x 3 mm)	1 wt% Pt/Al ₂ O ₃ (Aldrich Co.), 표면적 = 100m ² /g
	Ru/Al ₂ O ₃ (구형 2-4 mm)	1 wt% Ru/Al ₂ O ₃ (제조 촉매), 표면적 = 190m ² /g

Table 2. 각 반응기별 온도 및 배출가스 조성

STR temp.(°C)	conc. (%)	temperature (°C)		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
	reactor	inlet	outlet				
700	STR	700	515	61.1 (75.2)	4.1 (11.9)	20.5 (0.6)	14.7 (9.9)
	HTS	350	344	65.3 (77.1)	1.3 (3.7)	18.1 (0.5)	17.1 (16.5)
	LTS	196	187	66.1 (77.8)	0.3 (0.3)	17.5 (0.5)	18.4 (19.3)
	PROX I	136	163	62.1	0.01461	18.4	19.4
	PROX II	118	132	60.4 (76.1)	0.00067 (0.0)	18.6 (0.5)	18.2 (19.1)
750	STR	750	550	67.6 (75.3)	5.8 (13.2)	11.6 (0.2)	13.1 (8.9)
	HTS	373	360	68.1 (77.4)	2.5 (3.8)	12.9 (0.1)	14.3 (16.5)
	LTS	195	192	70.5 (78.1)	0.3 (0.3)	10.8 (0.1)	16.2 (19.3)
	PROX I	140	180	65.7	0.0295	13.1	18.5
	PROX II	127	137	64.2 (76.3)	0.00073 (0.0)	12.9 (0.1)	18.5 (19.2)
800	STR	800	580	69.2 (75.2)	8.5 (14.2)	7.8 (0.1)	12.6 (8.2)
	HTS	396	374	70.1 (77.4)	4.5 (3.8)	7.9 (0.0)	17.5 (16.5)
	LTS	195	195	73.3 (78.2)	0.6 (0.3)	8.3 (0.0)	19.6 (19.3)
	PROX I	140	204	66.7	0.06622	10.3	18.9
	PROX II	120	158	65.3 (76.3)	0.0 (0.0)	9.5 (0.0)	18.6 (19.2)

† ()안은 ASPEN+ 모사 결과

Table 3. Fraunhofer ISE 시스템과 KIER 시스템의 공정 효율 비교

reactor	Fraunhofer ISE(Germany)*			KIER**		
	STR _{outlet}	HTS _{outlet}	LTS _{outlet}	STR _{outlet}	HTS _{outlet}	LTS _{outlet}
CH ₄ (mol%, dry basis)	3.0	2.7	2.6	4.51	5.27	5.80
CO ₂ (mol%, dry basis)	12.2	15.9	19.0	9.36	14.88	17.55
CO(mol%, dry basis)	9.0	3.6	0.3	12.18	5.08	1.62
H ₂ (mol%, dry basis)	75.8	77.8	78.1	73.95	74.77	75.04
Efficiency with HHV(η_{eff})	>70%***			>52%		

$$\eta_{eff} = \frac{n_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}{(n_{CH_4,ref} + n_{CH_4,bur} - n_{CH_4,offgas}) \cdot HHV_{CH_4}}$$

* S/C ratio = 3-3.5, R/B =1.35, V_{CH₄,ref.} = 1 m³(STP)/hr

** S/C ratio = 2.5, R/B =1.13, V_{CH₄,ref.} = 1.7 m³(STP)/hr

*** S/C ratio = 3.18, R/B =1.33, V_{CH₄,ref.} = 1.33 m³(STP)/hr