

## 2kW급 고분자 연료전지를 위한 통합형 천연가스 개질시스템의 성능 개선

### Performance improvement of integrated natural gas fuel processing system for 2kw class PEMFCs

서유택, 서동주, 정진혁\*, 윤왕래

한국에너지기술연구원 수소연료전지연구부, \*경북대학교 화학공학과

#### 1. 서론

수소기반의 에너지 사회는 소규모 분산 발전과 연료 전지 자동차에서 시작될 거라는 예측이 지배적이다. 고분자 연료전지와 천연가스 개질 시스템을 활용한 가정용 고분자 연료전지 발전 시스템은 높은 효율과 저소음, 낮은 온실가스 배출 등으로 인해 소규모 분산 발전 분야에서 가장 주목받고 있으며, 현재 세계 각국에서 활발한 연구가 진행 중이다. 기본 개념은 도시 가스관에서 공급되는 천연가스 개질을 통해 수소가 다량 함유된 합성 가스를 만들고, 이를 고분자 연료전지에 공급해 가정에 필요한 전기와 온수를 동시에 공급하는 것으로 기존의 가스보일러에서 온수만 공급되는 것과는 차이를 보인다. 천연가스에서 수소를 다량 함유하는 합성가스로 개질하는 공정은 기존의 화학 공정에서 이미 많이 개발되어졌으며 수증기 개질 공정, 부분 산화 공정, 자열 개질 공정의 세 가지로 나눌 수 있다. 그런데 부분 산화 공정과 자열 개질공정의 경우 시동 시간이 빠른 장점이 있지만 생산되는 가스에서 수소의 농도가 50% 이하로 낮은 단점이 있다. 이에 반해 수증기 개질 공정의 경우 시동 시간이 느리지만 생산되는 혼합 가스에서 수소가 75% 이상을 차지하고, 외부 버너에서 열원을 공급하기 때문에 공정 운전이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 따라서 높은 효율과 제작의 용이성이 요구되는 가정용 고분자 연료전지 시스템에는 천연가스 수증기 개질 공정을 채택하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

천연가스 수증기 개질 시스템이 가정용 고분자 연료전지 시스템에 적용되기 위해서는 개질 시스템에서 발생하는 일산화탄소의 농도를 10ppm 이하로 감소시켜야 한다. 일산화탄소 분자가 고분자 연료전지에 사용되는 촉매의 활성을 크게 저하시키기 때문이다. 또한 가정용으로 사용되는 경우 지속 운전 보다는 부하 변동 운전의 경우를 고려해야 하며, 빠른 부하 추종성과 부하 변동에 따른 효율 유지가 중요하다. 이를 위해서는 천연가스 개질공정을 구성하는 각 단위 공정이 서로 유기적으로 통합되어 열 및 물질 교환이 효과적으로 일어나도록 유도해야 한다. 본 고에서는 한국에너지기술연구원에서 진행 중인 소형 통합형 천연가스 개질 시스템의 개발 현황과 성능 및 개선 방향에 대해 소개하고자 한다.

## 2. 천연가스 수증기 개질 시스템의 구성

천연가스 수증기 개질 시스템은 다섯 가지의 단위 공정을 거쳐 수소가 다량 함유된 합성가스를 제조한다. 먼저 도시 가스에 취기제로 포함되어있는 황화합물을 상온 흡착법으로 제거하는 탈황흡착공정을 거치고, 다음으로 천연가스와 수증기를 약 700°C에서 반응하여 수소, 일산화탄소, 이산화탄소등으로 전환시키는 천연가스 수증기 개질 공정을 거친다. 그리고 수증기 개질 공정에서 배출되는 일산화탄소를 수증기와 반응시켜 수소와 이산화탄소로 전환시켜 주는 수성가스 전이 반응을 거치게 되는데, 반응 온도 조건에 따라 고온 (350°C) 및 저온 (200°C) 수성 가스 전이 공정이라고 한다. 수성 가스 전이 반응을 거쳐서 나오는 혼합가스에는 대략 1% 정도의 일산화탄소가 포함된다. 고분자 연료전지에는 10ppm 이하의 일산화탄소가 요구되므로 이를 위해 CO 선택적 산화공정을 거치면서 CO 농도를 10ppm 이하로 감소시킨다.

각 단위 반응에는 원하는 성능을 얻기 위해 기존의 상용 촉매를 사용하였으며, 최적 조건에서 환원 처리를 거친 후 반응을 하도록 유도하였다. 선택적 산화 반응에는 Pt와 Ru 촉매를 사용하는 2단 반응기를 사용하였다. Pt 촉매는 상용 촉매를 사용하였지만 Ru 촉매는 합침법을 이용하여 제조하였다. Ru 담지량으로 0.5, 1wt%에 해당하는 양의  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 를 증류수에 녹여 수용액을 제조하였으며, 이 수용액에 지지체(3mm 크기의  $Al_2O_3$  비드, Kanto chemical co., Inc.)를 첨가하여 충분한 시간 동안 교반해 주었다. 잔여 수분은 진공회전증발기를 이용하여 제거하였으며, 합성된 촉매는 110°C에서 12시간 동안 건조시킨 후 다시 300°C에서 4시간 동안 수소 분위기에서 소성시켰다. 제조한 촉매의 활성은 대기압에서 고정층 반응기를 이용하여 측정하였다. 50mg의 촉매를 quartz 튜브를 이용하여 제작한 반응기의 중간에 위치시키고, 원하는 조성의 가스를 mass flow controller를 이용하여 공급하였다. 이때 공급되는 가스의 GHSV는 약  $120,000hr^{-1}$ 이었다. 선택적 산화 반응 촉매의 활성을 측정하기 위하여 먼저 반응기의 온도를 원하는 온도로 올린 후, 정상 상태에 도달하였다고 판단될 때 반응기의 입구와 출구 가스 조성을 가스 크로마토그래프로 측정하였다.

개발된 천연가스 수증기 개질 시스템은 정격 용량에서  $2.0Nm^3/hr$ 의 수소를 생산하며 전체 시스템의 부피는 단열재 포함시 38리터, 미포함시 19리터였다. 각 단위 공정의 출구가스 조성은 온라인으로 연결된 가스 크로마토그래프를 이용하여 측정하였으며, 개질시스템에 공급되는 천연가스와 공기등은 모두 mass flow controller를 이용하여 공급하였다. 수증기 생성에 필요한 물은 high speed metering pump를 이용하여 공급하였다. 수증기 개질 반응 공정과 고온 및 저온 수성 가스 전이 반응, 열원 공급에 필요한 버너, 수증기 생성 장치, 열교환기 등은 모두 원통형 반응기에 통합하였으며, 선택적 산화 공정은 외부에 설치하였다. 전체 시스템의 설치 현황을 Fig. 1에 나타내었다.

### 3. 실험 결과 및 개질 시스템의 성능

#### 3.1. Ru 촉매의 선택적 산화 반응 실험 결과

Fig. 2는 0.5, 1.0 wt%의 서로 다른 량의 Ru을 담지 했을 때 나타나는 촉매의 활성차이를 보여준다. 반응 조건은  $[O_2]/[CO]=1.0$  그리고  $GHSV=120,000hr^{-1}$  일 때이다. 반응 온도가  $140^\circ C$ 에 도달했을때 1.0wt% Ru촉매의 일산화탄소 전환율은 50% 정도이며, 이때 산소 소모율도 50% 정도를 유지한다. 그런데 온도가  $160^\circ C$  이상으로 증가하면, 일산화탄소 전환율은 크게 증가하여 93%에 이르게 되며  $180^\circ C$ 의 반응온도에서는 99%에 이르게 된다. 이때 산소 소모율도 증가하여 100%에 도달한다. 반면에 0.5wt% Ru 촉매의 경우 온도가  $180^\circ C$ 에 도달하여도 일산화탄소 전환율은 85%에 밖에 미치지 못하여 촉매 활성이 1.0wt%일 때보다 약간 떨어진다는 것을 알 수 있다. 또한 0.5, 1.0wt% Ru 촉매 모두의 경우 공급된 산소는  $160^\circ C$ 에서 완전히 소모되었지만, 전환율에서는 1.0wt%일 때에만 전환율이 90% 이상 얻어졌다. 선택적 산화 반응의 경우 공급된 산소는 반응 온도와 촉매의 선택성에 따라 일산화탄소를 이산화탄소로 전환시키는 반응을 일으키기도 하고, 수소와 반응하여 물로 전환되기도 한다. Fig. 2에서 얻어진 결과를 통해 1.0wt% Ru 촉매의 경우 공급된 산소가 대부분 일산화탄소의 산화반응에 사용된 반면, 0.5wt% Ru 촉매의 경우에는 공급된 산소 중 일부는 수소와 반응하였다는 것을 알 수 있다. 따라서 1.0wt% Ru 촉매가 0.5wt% Ru 촉매에 비해 더 효과적으로 일산화탄소를 제거하며 불필요한 수소의 소모로 인한 효율 저하를 방지한다는 것을 알 수 있다.

이상의 결과에서와 같이 제조된 Ru 촉매는  $160^\circ C$ 와  $180^\circ C$  사이의 온도 조건에서 우수한 성능을 보여주고 있다. 그런데 Ru 촉매는 또한 부반응으로 메탄화 반응을 일으킬 수 있다. 이 반응은 수소를 일산화탄소와 반응시켜 메탄으로 전환시키는 반응으로 강력한 발열 반응이다. 따라서 Ru 촉매를 이용하여 높은 농도의 일산화탄소가 함유된 혼합 가스를 처리하고자 하는 경우 반응 온도를 적절히 조절해주지 못하면 부반응으로 메탄화 반응이 일어나고 이 반응의 높은 발열량으로 인해 메탄화 반응이 더욱 촉진될 수도 있다. 이를 방지하기 위해 개발된 천연가스 개질 시스템에서는 먼저 Pt 촉매를 함유한 첫 번째 반응기에서 일정량의 일산화탄소를 전환시키고, 두 번째 반응기에서 Ru 촉매를 이용하여 잔여 CO를 10ppm 이하로 제거하는 방법을 선택하였다. 그 결과 온도 조절을 위한 어떤 추가적인 장비 없이도 일산화탄소 농도를 10ppm 이하로 줄일 수 있었다.

#### 3.2. 천연가스 수증기 개질 시스템의 성능

현재 prototype-I 천연가스 수증기 개질 시스템의 개발을 완료하여 성능을 시험하였으며, 여기서 얻어진 개선 사항을 바탕으로 새롭게 설계된 prototype-II의 운전을 진행하고 있다. 각 시스템에서 얻어진 운전 결과를 Table 1에 나타내었다.

Prototype-I은 S/C 비율 2.5에서 수증기 개질 반응 부 출구온도가 680°C 이었으며, 저온 수성가스 전이 반응부를 거쳐 나오는 개질 가스의 조성은 수소 72.2%, 메탄 4.3%, 일산화탄소 0.7%, 이산화탄소 23.2% 이다. 이 조성으로부터 얻어지는 메탄 전환율은 81% 이며, 열효율은 고위발열량 (HHV) 기준으로 73%이다. 천연가스 개질 시스템의 열효율은 고분자 연료전지와 연결될 경우 연료극에서 수소 이용률을 고려해야하지만, 천연가스 개질 시스템을 단독으로 운전하면서 고분자 연료전지로부터 재순환되는 배가스를 공급하지 않을 경우에는 시스템에 공급된 천연가스의 발열량과 생산된 수소의 발열량을 이용하여 열효율을 구하는 다음의 식을 사용하는 것이 바람직하다.

$$\eta = \frac{\Delta H_{H_2-HHV} \cdot n_{H_2}}{\Delta H_{NG-HHV} (n_{NG-ref} + n_{NG-burn})}$$

수증기 개질 및 수성가스 전이 반응부에서 생산된 수소는 선택적 산화 반응부를 거치면서 약간의 수소가 산화되기 때문에 최종 배출되는 수소 농도는 71.4% 이다.

Prototype-I의 운전을 통해 메탄 전환율을 좀더 향상시키기 위해서는 수증기 개질 반응부와 수성 가스 전이 반응부, 수증기 생성 장치간의 열교환을 효과적으로 해주어야 한다는 것을 알 수 있었다. 이점을 적용한 Prototype-II의 운전 결과를 역시 Table 1에 나타내었다. 천연가스 개질 반응에 필요한 열이 불필요하게 낭비되는 점을 개선하였기 때문에 메탄 전환율은 87%까지 향상되었으며 효율 또한 80%까지 향상 되었다. 현재 새롭게 설계된 CO 선택적 산화 반응기를 시험할 예정이며 이후 최종적인 결과를 얻을 수 있을 것으로 보인다.

#### 4. 결론

효율 향상과 제작의 용이성, 그리고 소형화에 초점을 맞추어 개발된 천연가스 수증기 개질 시스템 prototype-I은 2.0 Nm<sup>3</sup>/hr의 순수 수소 생산 용량을 가지고 있으며, 수증기 개질기와 수성가스 전이 반응기, 수증기 생성 장치, 그리고 반응열 공급에 필요한 버너 등을 이중 동심원관에 통합한 형태이다. 선택적 산화 반응기를 2단으로 설치하여 CO 농도를 10ppm 이하로 낮추어주었다. 전체 시스템의 열효율은 HHV 기준으로 73%였다. Prototype-I의 운전을 통해 설계 개선안을 도출하였으며, 이를 적용해 제작한 prototype-II가 시험 운전 중이다. Prototype-II는 수증기 개질 반응기와 수성 가스전이 반응기, 수증기 생성 장치 사이의 열교환율을 향상시켜 메탄 전환율은 87%, 열효율은 고위발열량 (HHV) 기준으로 80% 까지 향상되었다. 아울러 개선점을 적용한 선택적 산화 반응기를 제작하였다. 개질 가스와 산소의 혼합을 유도하고, 반응기 온도의 제어를 통해 선택적 산화 반응의 속도와 선택성을 향상시키고자 한다.

## 5. 참고문헌

- [1] Heinzl A, Vogel B, Hubner B, 2002. "Reforming of Natural Gas-Hydrogen Generation for Small Scale Stationary Fuel Cell Systems", J. Power Sources, 105, 202-207
- [2] Mathiak J, Heinzl A, Roes J, Kalk Th, Kraus H, Brandt H, 2004. "Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kWel PEM fuel cell", J. Power Sources, 131, 112-119
- [3] Takahashi T, Nishizaka Y, Ito K, Osaka N, Kobayashi K, Horinouchi H, Toriumi R, Miura T, Nishizaki K. 2004 "Development of 1kW Residential PEFC Cogeneration System at Tokyo Gas", Abstracts of 2004 Fuel Cell Seminar
- [4] Echigo M, Shinke N, Takami S, Tabata T, 2004, "Performance of a Natural Gas Fuel Processor for Residential PEFC System Using a Novel CO Preferential Oxidation Catalyst", J. Power Sources, 132, 29-35

Table 1.

	Prototype I	Prototype II
Nominal capacity (Nm <sup>3</sup> /hr)	2.0	2.5
Flow rate of NG for process (liter/min)	11.1	13.9
Flow rate of water for process (g/min)	25.2	31.6
S/C ratio	2.5	3.0
Flow rate of Product gas (Nm <sup>3</sup> /hr, wet basis)	3.42	4.95
Methane conversion (%)	81	87
Fuel Processing efficiency (% HHV)	73	80

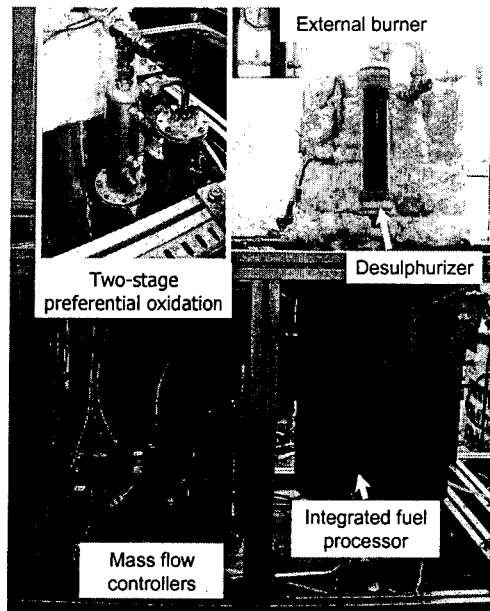


Fig. 1. Test system for 2.0 kW class natural gas fuel processor (inset: two stage preferential oxidation reactors)

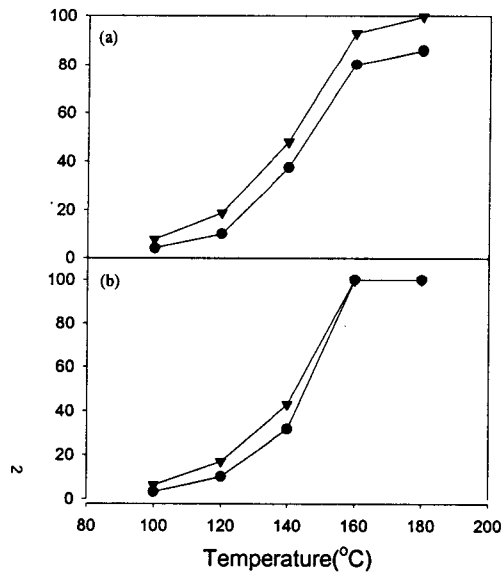


Fig. 2. The effect of Ru loading on CO preferential oxidation activity of Ru catalyst. (a) CO conversion, (b) O<sub>2</sub> consumption. Reaction conditions: 1.0 vol.% CO, 1.0 vol.% O<sub>2</sub>, 57.0 vol.% H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> balance, GHSV=120,000hr<sup>-1</sup> (dry basis); (●) Ru loading=0.5wt%, (▼) Ru loading=1.0wt%.