

1kW급 가정용 연료전지 시스템을 위한 연료처리 시스템에 모사 연료극 가스 재순환이 미치는 영향

서 유탉¹⁾, 서 동주¹⁾, 노 현석¹⁾, 정 운호¹⁾, 정 진혁²⁾, 구 기영³⁾, 장 원진⁴⁾, 윤 왕래^{1)*}

Effect of recycling simulated anode-off gas in fuel processor for 1kW class residential PEFC system

Yutaek Seo, Dong Joo Seo, Hyun-Seog Roh, Un Ho Jung, Jin Hyeok Jeong, Kee young Koo, Wonjin Jang, Wang Lai Yoon

Key words : Natural gas(천연가스), fuel processor(연료처리기), steam reforming(수증기개질), PEMFCs(고분자연료전지), residential cogeneration(가정용 열병합 발전), anode-off gas(연료극 배출 가스)

Abstract : 한국에너지기술연구원에서는 가정용 고분자연료전지 열병합 발전시스템을 위한 통합형 천연가스 연료처리 시스템을 개발해 왔다. 본 고에서는 연료처리 시스템의 운전 시 모사 연료극 가스 공급이 미치는 영향에 대해 고찰하고, 부하 변동 시 각 단위 공정의 온도 변화와 CO 농도 변화 현상에 대처하기 위한 방법을 제시하고자 한다.

1. 서론

가정용 연료전지 시스템은 높은 효율과 저소음, 낮은 온실가스 배출 특성으로 인해 열병합 시스템에 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 대표적으로 고분자 연료전지를 이용한 시스템이 전 세계적으로 많이 연구되고 있으며, 일본에서는 2005년 시작된 대규모 실증 프로그램을 통해 2006년까지 1000여기 이상의 1kW급 가정용 연료전지 시스템을 보급한 바 있다. 가정용 고분자 연료전지 시스템은 연료전지를 이용하여 일반 가정에서 필요로 하는 전기와 온수를 동시에 생산하는 시스템이다. 일반적으로 연료전지는 수소와 산소를 이용하여 발전을 실시하지만 현재 일반 가정까지 수소를 공급할 수 있는 인프라가 갖추어져 있지 않기 때문에 천연가스 또는 LPG 등을 개질하여 연료전지 발전에 필요한 수소를 생산하고, 순수 산소 대신 공기를 사용하는 것이 일반적이다. 천연가스 개질은 수소를 생산하기 위한 방법으로 가장 성숙되어 있는 기술이며, 기존 천연가스 인프라를 사용할 수 있다는 장점으로 인해 가정용 연료전지 시스템의 연료로 많이 사용되고 있다. 그러나 기존의 천연가스 개질을 위한 연료

처리 시스템은 대용량 수소 생산에 적합하며, 1kW 가정용 연료전지 시스템에는 그 설계 방식을 적용하는 것이 부피와 열효율 면에서 어려운 것이 사실이다. 즉 1~10Nm³/hr 범위의 수소 생산을 위한 천연가스 개질 공정은 시스템에 적합한 설계 전략을 구사할 필요가 있으며, 설계의 핵심은 단위 공정의 통합 및 모듈화라고 할 수 있다. 에너지기술연구원에서는 가정용 연료전지 시스템을 위한 천연가스 연료처리 시스템의 개발을 진행해 왔으며, 핵심 단위 공정을 모듈화 및 통합 설계하여 성능 평가를 실시하고 있다. 소형화를 위해 수증기 개질, 수성가스 전이반응, 선택적 산화 반응 공정 등과 열교환기, 버너, 예혼합기 등을 통합 설계하였으며, 안정적인 일산화탄소 제거와 부하 변동에 대한 추종성을 고려하여 설계를 실시하였다. 현재 1.0 Nm³/hr의 수소 생산이 가능한 Prototype I의 개발을 완료하였으며 정격 및 부분 부하에서의 성능 평가를 실시하고 있다. 연료

- 1) *에너지기술연구원, 신에너지연구부
E-mail : wlyoon@kier.re.kr
Tel : (042) 860-3070 Fax : (042)860-3309
- 2) 경북대학교, 화학공학과
- 3) KAIST, 생명화학공학과
- 4) 충남대학교, 바이오응용화학과

처리 시스템의 기초 성능 평가와 함께 연료전지와 연계 운전을 고려한 성능 평가 또한 실시하고 있다. 연료처리 시스템은 연료전지와 함께 운전될 때 버너 연료로 도시가스 외에 연료전지에서 배출되는 연료극 가스를 사용하게 되므로, 연료극 가스의 사용이 전체 연료처리 시스템의 성능에 미치는 영향을 파악할 필요가 있다. 본고에서는 지금까지의 연료 처리 시스템 성능 평가 결과와 모사 연료극 가스의 공급이 성능에 미치는 영향에 대해 논하고자 한다.

2. 통합형 연료처리 시스템의 구성

천연가스 연료처리 시스템은 크게 세 개의 핵심 단위 공정으로 구성된다. 천연가스와 수증기의 개질 반응을 통해 수소와 일산화탄소로 전환하는 수증기 개질 공정, 일산화탄소와 수증기를 반응시켜 수소와 이산화탄소를 생산하는 수성가스 전이 공정, 개질 가스 중의 일산화탄소를 산소와 반응시켜 10ppm 이하로 저감하기 위한 선택적 산화 반응 공정이 그것이다. 각 공정에서의 반응식과 온도 및 사용 촉매 등을 Fig. 1에 간략하게 나타내었다.

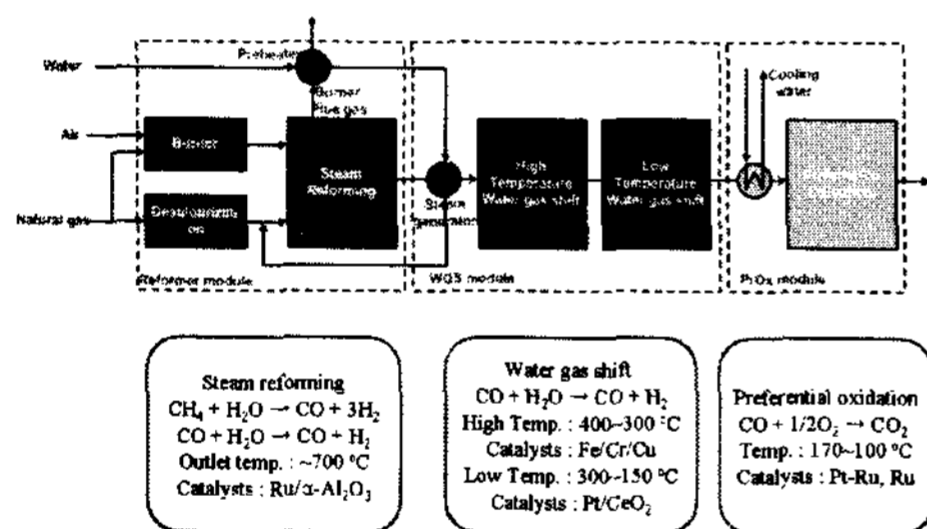


Fig. 1 Schematics of fuel processing system

일반적으로 국내 가정에 공급되는 도시가스의 성분은 90.2vol.% CH₄, 6.6vol.% C₂H₆, 2.3vol.% C₃H₈ and 0.9vol.% C₄H₁₀ 이며, 취기체로 약 3.8 ppm의 THT와 TBM이 7:3의 비율로 첨가되어 있다. THT와 TBM은 수증기 개질 공정에 투입되는 촉매독으로 작용하기 때문에 Mn계열 흡착제를 이용하여 상온, 상압에서 ppb단위까지 제거해 주어야 한다. 취기체를 제거한 천연가스는 수증기와 혼합되어 수증기 개질 반응기에 공급되며, Ru계열 촉매를 이용해 수증기 개질 반응을 거치게 된다. 이 개질 반응은 강력한 흡열 반응으로 이때 필요한 반응열은 버너에서 공급해준다. 수증기 개질 공정에서 배출되는 개질가스의 온도는 약 700°C이며, 400°C까지 온도를 하강시킨 후 수성가스 전이 공정에 공급된다. 전이 공정은 반응 온도에 따라 고온 전이 반응 (400°C)과 저온 전이 반응

(250°C)으로 구성되며 각 반응에는 Fe계열 촉매와 Pt-CeO₂계열 촉매가 사용되었다. 저온 수성가스 전이 반응을 거치면서 일산화탄소 농도는 1% 이하까지 감소한다. 그러나 연료전지 전극의 피독을 억제 하기 위해 10ppm 이하까지 일산화 탄소의 추가 제거가 필요하므로 선택적 산화 반응기를 거치도록 하였다. 선택적 산화 반응에는 Pt계열 촉매 또는 Ru계열 촉매를 사용하는 경우가 많으며, 본 연구에서는 두 촉매를 모두 적용한 반응기를 사용하였다. 선택적 산화 반응에는 산소가 많이 공급될수록 일산화탄소 제거에 유리하지만, 일반적으로 수소가 산소와 반응해 물을 생성하는 반응이 함께 진행되기 때문에 수소의 불필요한 소모를 막기 위해 최소한의 산소를 공급해 일산화탄소를 제거하는 것이 중요하다. 본 시스템에서는 일산화탄소 농도에 대해 약 두 배의 산소를 공급함으로써 일산화탄소를 제거하고 수소 산화반응을 최소화 하였다. 연료전지 연료극 배출 가스를 모사하기 위해 별도의 혼합가스 공급 시스템을 구성하였다. CH₄, CO₂, H₂, N₂를 혼합하여 원하는 유량을 공급할 수 있도록 시스템을 구성하였다.

개발된 통합형 천연가스 연료처리 시스템은 정격 부하 운전 시 1.0Nm³/hr의 순수 수소 생산 용량을 가지며, 반응기의 전체 부피는 단열재 포함 25리터였다. 선택적 산화 반응기를 거친 개질 가스는 TCD와 FID 검출기를 보유한 가스 크로마토그래피 (Hewlett-Packard 6890N)을 이용하여 조성을 분석하였다. 천연가스와 공기는 질량유량계를 이용하여 유량을 조절하였으며, 물은 metering pump를 이용하여 공급하였다.

3. 운전 현황 및 고찰

Table 1은 정격 부하 운전에서 연료 처리 시스템의 기초 성능을 나타낸다. 운전 조건은 S/C=3.0, [O₂]/[CO]=2.0 이었으며, 선택적 산화 반응기에서 배출되는 개질가스의 최종 조성은 73.0vol.% H₂, 19.5vol.% CO₂, <10ppm CO, 5.5vol.% N₂, 2.0vol.% CH₄이며, 메탄 전환율은 91%, 열효율은 LHV 기준으로 73%였다. 열효율은 연료처리 시스템의 단독 운전 시 다음의 식을 이용하여 계산한다.

$$\eta = \frac{\Delta H_{H_2-LHV} \cdot n_{H_2}}{\Delta H_{NG-LHV} \cdot (n_{NG-reformer} + n_{NG-burner})} \quad (1)$$

연료처리 시스템에 공급되는 천연가스의 열량에 대하여 생산되는 수소의 열량을 고려하여 계산하는 것으로, 연료처리 시스템의 고유 성능을 표현하기에 적합하다. 그러나 가정용 고분자 연료전지 시스템에서 연료처리 시스템은 연료전지와 연계에 운전되기 때문에 이를 고려하기 위해서는

연료전지에서의 수소 이용률을 적용한 다음의 식을 이용하기도 한다.

$$\eta = f \cdot \frac{\Delta H_{H_2-LHV} \cdot n_{H_2}}{\Delta H_{NG-LHV} \cdot (n_{NG-reformer} + n_{NG-burner})} \quad (2)$$

연료처리 시스템에서 생산되는 수소 중 연료전지에 공급되는 수소의 양만을 효율 계산에 이용하는 것이다. 1kW급 가정용 연료전지의 경우 정격 부하에서 약 1.0Nm³/hr의 수소가 공급되어야 한다. 이때의 운전 조건과 생산되는 개질 가스의 조성을 다음의 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Performance at rated load

Class		1.0 kW
Fuel processor volume		25 L
Flow rate of reforming NG		4.3 L/min
Flow rate of reforming H ₂ O		11.8 g/min
S/C ratio		3.0
Composition of product gas (dry basis)	H ₂	73.5 %
	CO ₂	19.5 %
	CH ₄	1.5 %
	CO	< 10 ppm
	N ₂	5.5 %
Methane conversion		92%
Fuel processing efficiency		73% (LHV)

메탄 전환율을 92% 이상으로 유지하였는데, 메탄 농도가 1.5~2.5% 범위에서 열효율이 민감하게 변화하기 때문에 되도록 메탄 농도를 1.5%까지 떨어뜨리도록 운전 조건을 맞추어 주었다. CO 농도는 저온 수성가스 전이 공정을 거치면서 0.5~1.0%까지 감소하며, 1단 선택적산화 반응기에 충전된 Pt-Ru 촉매와 Ru 촉매를 거치면서 10ppm 이하로 제거된다. 이때 공급되는 산소의 양은 [O₂]/[CO]=2.0으로 맞추어 주었으며, 반응기 입구 부에서의 급격한 발열 반응을 억제하기 위해 별도의 냉각 시스템을 설치해 주었다.

연료 처리 시스템이 작동을 시작해 각 단위 공정들이 제 온도 범위에 들어가고, 생산되는 개질 가스 내 CO 농도가 10ppm 이하로 제거되면 연료전지에 개질가스를 공급하게 된다. 연료 처리 시스템의 시동에서 안정화까지의 온도 변화를 Fig 2에 나타내었다. 시동은 버너 점화로 시작되며 연소열에 의해 수증기 개질부의 온도 먼저 상승을 시작한다. 30분정도 전체 시스템을 예열한 후 응축수가 생성되지 않는 조건에서 반응에 필요한 물을 공급해주면, 연소 배가스를 이용해 발생한 수증기가 연료처리 시스템에 공급되면서 예열이 가속된다. 수증기 개질부와 수성 가스 전이부의 온도가 반응에 적합한 영역에 도달했을 때 천연가스를 공급해주고 여기서 생성된 개질가스가 수성가스 전이부를 거치면서 일산화탄소 제거 반응을 시작

한다. 선택적 산화 반응부에는 별도의 가열 수단이 갖추어져 있지 않기 때문에 공급된 공기가 선택적 산화 반응을 시작하기까지는 약간의 지연시간이 발생한다. 그러나 일단 산화 반응이 시작되면 급격하게 온도가 증가하기 때문에 과도한 발열을 방지하기 위해 적절한 시기에 냉각 시스템을 가동해 주어야 한다. 시동 시작한지 약 60여분에 선택적 산화부에서 배출되는 가스 내 CO 농도가 10ppm 이하로 감소하며, 이때 버너에 공급되는 천연가스를 줄이고 모사 연료극 가스를 공급한다. 모사 연료극 가스는 연료전지에서 75%의 수소 이용률을 가정했을 때 배출되는 가스이며, 농도는 H₂ 42.3%, CH₄ 3.4%, CO₂ 44.5%, N₂ 9.8%이다. 연료극 가스만으로는 수증기 개질 반응에 필요한 열량을 공급할 수 없기 때문에 부족한 열량은 천연가스를 공급하는 것으로 보충해주었다. 연료극 가스를 공급하면서 순간적으로 버너가 꺼지고, 열량 변화가 발생하여 수증기 개질 반응부에서 일시적인 온도저하 현상이 나타나지만 온도는 금방 회복되고 메탄 전환율도 큰 변화를 보이지는 않는다. 그러나 연소 챔버에 흐르는 가스의 유량이 4배 이상 증가하기 때문에 연소 챔버에 걸리는 차압이 증가하며, 연소 배가스 온도가 약간 증가하는 현상이 나타난다. Fig.2에서 볼 수 있듯이 연료처리 시스템은 연료극 가스 연소에서도 특별한 성능저하 없이 안정된 모습을 보이고 있다. 앞서 Table 1에서 열효율은 위의 식 (1)을 이용하여 계산한 결과이며, 연료극 가스를 공급할 때 식 (1)을 이용해 열효율을 계산하면 분모의 $n_{NG-burner}$ 값이 크게 감소하기 때문에 열효율이 96%까지 증가한다. 그러나 연료전지에서의 수소 이용률 75%를 적용해 식 (2)를 이용해 다시 계산하면 열효율은 72%가 된다.

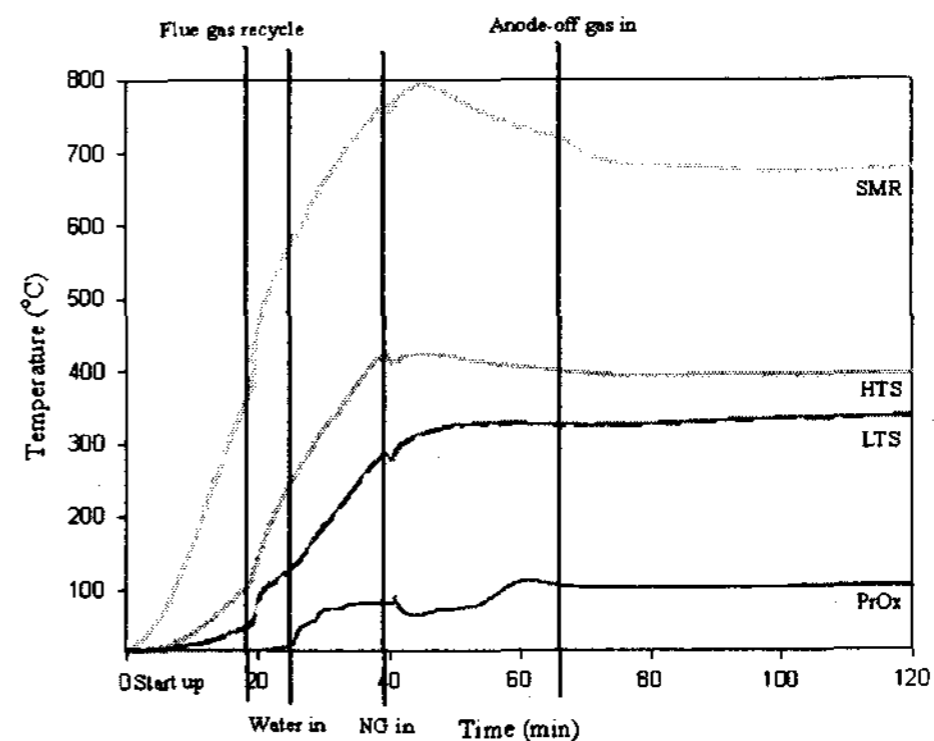


Fig. 2 Start up characteristics

따라서 연료전지와 연계된 연계를 염두에 두었을 때 연료처리 시스템의 성능은 크게 변화하지 않는 것을 확인하였다. 현재 일본 오사카 가스와 도쿄 가스에서 주장하는 자사 연료처리 시스템의 열효율이 75% 이상이기 때문에, KIER 연료처리 시스템의 성능이 세계 최고 수준에 도달하기 위해서는 설계 개선을 통한 성능 최적화가 필요할 것으로 보인다. 특히 버너에 공급되는 열량을 최소화할 수 있도록 연소 챔버와 수증기 개질 촉매층과의 열교환이 최적화되어야 할 것으로 보인다.

가정용 연료전지 시스템은 수요자의 요구에 따라 빈번한 부하 변동이 예상된다. 따라서 연료처리 시스템도 부하의 변동에 대처할 수 있는 성능이 요구되며 본 연구에서는 100%에서 60%로 부하를 변동하면서 단위 공정의 온도 및 개질 가스 조성을 측정하였다. Fig. 3에 그 결과를 나타내었다. 100%에서 60%로 부하를 변동하는 경우 공급되는 수증기 개질 반응에 공급되는 천연가스의 양이 감소하기 때문에 버너에 공급되는 천연가스의 양 역시 감소한다. 따라서 Fig. 3 (a)에서와 같이 버너 배가스의 열량이 감소하면서 단위 공정들의 온도가 전체적으로 감소하게 된다. 그러나 온도의 감소에도 불구하고 유량의 감소에 따른 촉매층에서 반응물의 공간속도가 감소하기 때문에 메탄 전환율과 일산화탄소 제거 성능에는 문제가 없었다. Fig. 3 (b)에서는 개질 가스 내 CO 농도를 보여주고 있다. 100%에서 60%로 부하가 감소할 때는 CO 농도가 5ppm 수준까지 증가했다가 안정적으로 다시 제거되는 현상을 보인다. 문제는 부하를 증가시킬 때이다. 부하의 증가는 천연가스와 물의 양을 증가시키는 것을 의미하는데, 촉매층의 반응 속도가 반응물의 증가에 빠르게 대처하지 못하기 때문에 100% 부하에서의 온도로 회복되기 위해서는 어느 정도의 시간이 소요된다. Fig. 3 (b)에서 나타난 바와 같이 급격한 부하 증가는 개질가스에서 CO 농도가 일시적으로 급격히 증가해 200ppm을 넘어서기까지 하였다. 따라서 10%/min의 속도로 부하를 서서히 증가시켜줄 때 일산화탄소의 급격한 증가 없이 전체 단위 공정이 100% 부하로 안정되게 회복되었다. 따라서 개질기의 설계 특성 및 촉매층 특성에 따라 부하 변동에 대처할 수 있는 연료처리 시스템 운전 및 제어 방법의 개발 또한 필요하다고 볼 수 있다.

4. 결론

1.0 Nm³/hr의 수소 생산이 가능한 천연가스 수증기 개질 연료 처리 시스템을 개발하였다. 수증기 개질 및 고온, 저온 수성 가스 전이 반응 공정과 열교환기, 예혼합기, 수증기 발생기 등이 이

중 동심관에 일체형으로 통합된 것을 특징으로 하며, 일산화탄소 제거를 위한 선택적 산화 반응기는 1단 반응기로 구성되어 이중 동심관에 연결되도록 하였다. 개질가스 내 CO 농도가 10ppm 이하로 감소하면 모사 연료극 가스를 버너에 공급해 주었는데, 모사 연료극 가스의 공급 후에도 연료처리 시스템의 성능에는 특별한 문제가 없었다. 부하 변동 실험에서는 높은 부하에서 낮은 부하로 이동할 때는 문제가 없지만, 낮은 부하에서 높은 부하로 이동할 때는 CO 농도가 일시적으로 증가하는 현상이 나타났다. 이에 대한 대처 방안으로 10%/min의 속도로 부하를 변동하였으며, 안정적인 CO 제거 성능이 확인되었다. 일일 시동-정지 운전을 실시하면서 연료처리 시스템의 내구성을 확인하고, 부하 변동 방법에 대한 최적화를 실시할 예정이다.

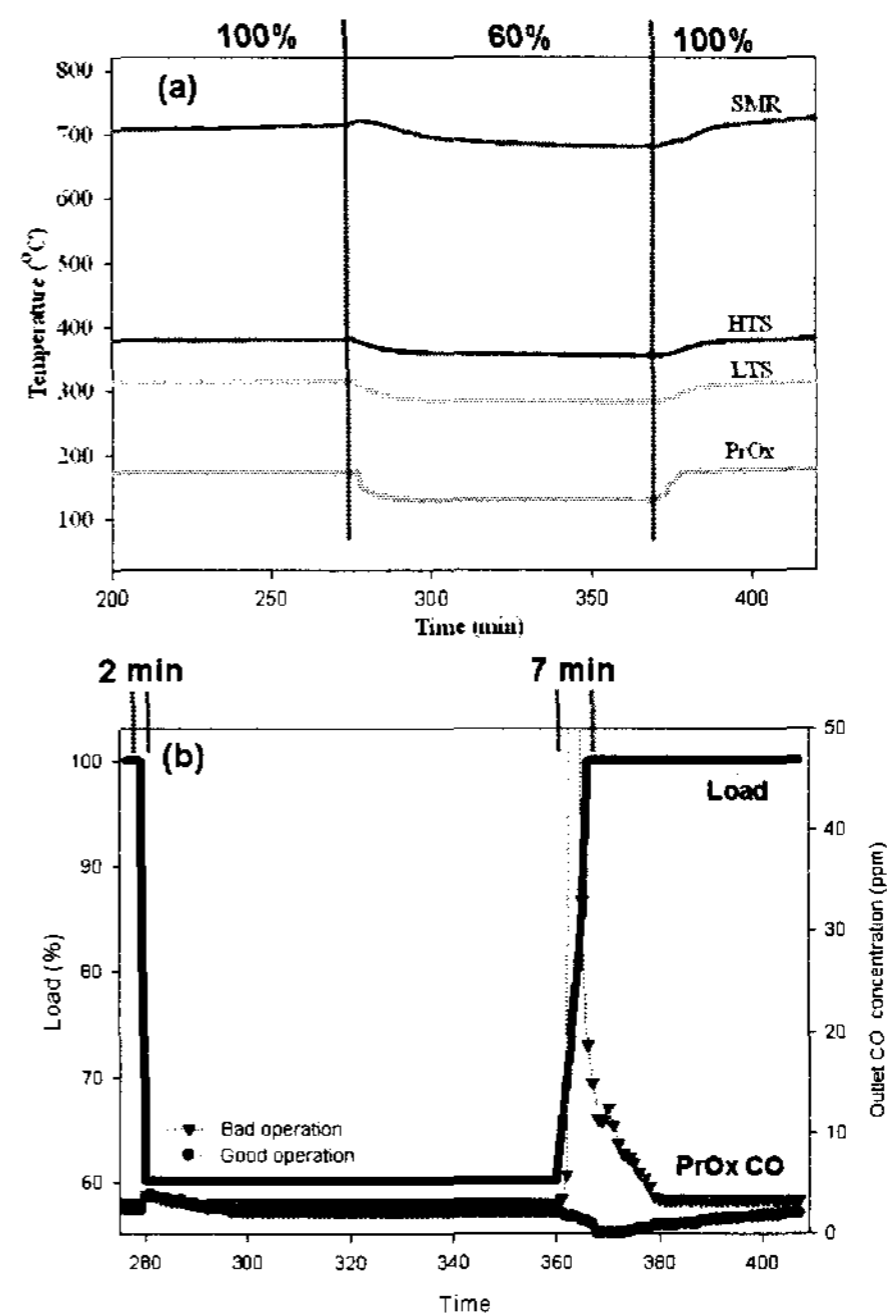


Fig. 3 Temperature and CO concentration during the load change

후기

본 연구는 수소 연료전지 사업단과 산업자원부에서 지원하는 연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Chalk, S. G.; Milliken, J.; Satyapal, S.; Roland, L.; U.S. Department of Energy Hydrogen Program, 2005 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA, 14-18 November.