

소형 열병합 연료전지 연계형 연료처리시스템 개발

*차정은¹⁾, 전희권¹⁾, 박정주¹⁾, 고윤택¹⁾, 황정태¹⁾, 장원철²⁾, 김진영²⁾, 김태원³⁾,
김인기³⁾, 정영식⁴⁾, 갈한주⁴⁾, 윤왕래⁵⁾, 정운호⁵⁾

The development of fuel processor for compact fuel cell cogeneration system

*Jungeun Cha, Heekwon Jun, Jungjoo Park, Yountaek Ko, Jungtae Hwang, Wonchol Chang,
Jinyoung Kim, Taewon Kim, Inki Kim, Youngsik Jeong, Hanjoo Kal, Wangrai Yung, Woonho Jung

Key words : fuel processor(연료처리시스템), fuel cell(연료전지), catalyst(촉매), burner(연소기), reformer(개질기)

Abstract : To extract hydrogen for stack, fuels such as LPG and LNG were reformed in the fuel processor, which is comprised of desulfurizer, reformer, shift converter, CO remover and steam generator. All elements of fuel processor are integrated in a single package. Highly active catalysts (desulfurizing adsorbent, reforming catalyst, CO shift catalyst, CO removal catalyst) and the various burners were developed and evaluated in this study. The performance of the developed catalysts and the commercial ones was similar. 1 kW, 5 kW class fuel processor systems using the developed catalyst and burner showed efficiency of 75 % (LHV, for LNG). The start-up time of the 1 kW class fuel processor was less than 50 minutes and its volume including insulation was about 30 ℓ. The start-up time of 3 kW and 5 kW class fuel processors with the volume of 90 ℓ and 150 ℓ, respectively, was about 60 minutes. In the case of LPG fuel, efficiency, volume and start-up time of 1kW class fuel processor showed 73 % (LHV), < 60 ℓ and < 60 min, respectively. Advanced fuel processor showed more highly efficiency and shorter start-up time due to the improvement of heat exchanger and operating method. 1 kW and 3 kW class fuel processors have been evaluated for reliability and durability including with on/off test of developed catalysts and burner.

Nomenclature

subscrip

LHV : low heating value
WGS : water gas shift reaction
PROX : preferential oxidation reaction
DSS : daily start-up/shut-down

연료전지 스택에 필요한 수소를 생산하는 장치로서, LNG 등의 연료와 수증기를 반응시켜 수소합유가스를 생산하는 개질반응과 미반응 CO를 처리하는 CO 변성반응 및 CO 제거반응 등으로 구성된다.⁽¹⁻³⁾ 연료처리시스템에서 생산한 수소는 연료전지 스택으로 공급되어 발전에 사용되고, 남은 수소는 다시 연료처리시스템 운전에 필요한 열원으로 버너에 공급된다. 선진사에서는 오래전부터 연료처리시스템을 연구해 왔으며 효율 77 % (LHV), 40,000 시간의 내구성을 확보하였다.⁽⁴⁻⁵⁾

1. 서론

연료전지 시스템에 장착되는 연료처리시스템은 LNG, LPG, 등유 등 연료를 개질공정을 통하여

-
- 1) GS퓨얼셀(주)
E-mail : chaje@gsfuelcell.com
Tel : (02)6900-4142 Fax : (02)6900-4109
 - 2) 주식회사 코캣
 - 3) 주식회사 에코프로
 - 4) 주식회사 어코드
 - 5) 한국에너지기술연구원

본 연구는 촉매 및 버너의 국산화개발과 국산화된 촉매 및 버너를 이용한 1 kW 급, 3 kW 급 LNG, LPG 형 연료처리시스템 4 기를 개발하는 것을 목표로 1 kW 급 LNG 연료처리시스템은 효율 75 % (LHV), 시동시간 50 분, 부피 30 l 개발 완료하였으며 LPG 는 효율 73 % (LHV), 시동시간 60 분, 부피 40 l 를 달성하였다. 3 kW 급 연료처리시스템은 효율이 다소 낮은 73% (LNG), 71% (LPG)이며 부피는 각 90 l, 130 l, 시동시간은 각 60 분, 70 분으로 설계개선을 통한 효율상승을 목표로 개발 중에 있다. 또한 상업용 연료전지시스템에 장착하기 위하여 5 kW 급 연료처리시스템(LNG 형)을 설계, 제작하여 75 % (LHV) 효율을 달성하였다. 내구성 평가, 연속운전 및 DSS 운전을 통한 연료전지시스템에 장착가능성을 확인하였다.

2. 탈황흡착제, 개질촉매, CO 변성촉매, CO 제거촉매 및 버너 개발

탈황흡착제, 개질, CO 변성, CO 제거 촉매 및 버너를 개발하여 연료처리시스템에 장착, 성능평가를 진행하였다.

2.1 촉매 개발

2.1.1 탈황흡착제 및 개질촉매

상용탈황흡착제와 개발흡착제의 성능평가는 표 1 에 비교하여 나타내었으며, 흡착제의 성능비교를 위하여 동일한 크기와 일정한 전처리 (115 °C)를 통한 후 흡착 실험을 진행하였다. 그 결과 상용 흡착제의 경우, 탈황성능이 대략 3 ~ 4 wt(%)로 측정되었으며, 개발흡착제의 경우 3 ~ 10 wt(%)로 우수하게 측정되었다. 10 wt% 로 측정된 C-1 흡착제는 3.5 ppm 의 황을 포함한 LNG 의 유량이 4.5 l /min 기준으로 공급될 때 5,000 시간 연속운전이 가능한 성능임을 확인하였다.

Table 1. Comparison of the activity on the commercial adsorbent and the developed adsorbent

상용	S(g)/Ad(g)	개발	S(g)/Ad(g)
A	0.0283	G-1	0.0329
B	0.0378	A-2	0.0626
		C-1	0.1015

개발 흡착제인 C-1 을 LPG 부취제인 TBM, DMS 를 3:7 로 혼합하여 그 흡착성능을 측정한 결과 급격한 성능 감소를 나타내었다. 이에 제올라이트 계열을 이용한 탈황흡착제를 개발하여 LPG 부취제 성분에 대한 성능평가를 진행하였다. 그 결과 상용 흡착제의 경우 1~ 3.2 wt(%) 인데 반해 개발품의 경우 4.2 wt(%) 로 우수한 성능을 가졌음을 확인하였다.

개질촉매는 일반적으로 귀금속 계열인 Ru, Pt 계열과 일반 금속계열인 Ni 계를 주로 사용하고 있으며, 본 연구에서도 상용 촉매(Ni 계열, Ru 계열)와 개발 촉매(Ni 계열, Ru 계열)에 대한 성능을 비교하였다. 그 결과 운전온도 600 ~ 75

0°C 사이에서 초기 CH₄ 의 전환율은 상용촉매와 개발촉매 모두 동일함을 확인하였다. 장기내구성 평가를 위하여 각 시료에 대해서 동일조건으로 운전진행 후 탄소침착정도를 비교하였으며 이때 Ru 계열이 Ni 계열보다 탄소침착이 현저히 낮았다. 따라서 Ru 사용량을 낮추고, LNG, LPG 내의 부취제로 포함된 황성분에 의한 촉매 피독을 최소화한 촉매 개발을 진행 중에 있다.

2.1.2 CO 변성촉매 및 CO 제거촉매

CO 변성촉매는 CO 가 수증기와 반응함으로써 CO₂ 로 전환됨과 동시에 수소농도를 증가시키는 발열반응으로 개질반응을 거쳐 배출되는 15 % 내외의 CO 를 1 % 이하로 제거한다. CO 변성반응은 일반적으로 2 단계반응으로 고온전이공정과 저온전이공정으로 나누며 고온 CO 변성촉매로는 8 ~ 15 wt% 의 산화크롬이 포함된 산화철이 사용되고 있다. 그리고 저온 CO 변성촉매는 주로 구리와 아연계로 구성되어 있고, 일반적으로 금속질산화합물과 암모니아 수용액을 사용하여 제조한다. 개발촉매는 산화세륨(CeO₂)을 이용하여 세리아를 구리, 아연과 공침법을 적용하여 제작, 상용촉매와 그 성능을 비교하였다. 그림 1 은 상용촉매 (F, M)와 개발촉매의 성능을 온도변화에 따른 CO 배출농도를 비교한 것으로 개발촉매가 상용촉매 M, F 에 비해 CO 제거 성능은 우수하였다.

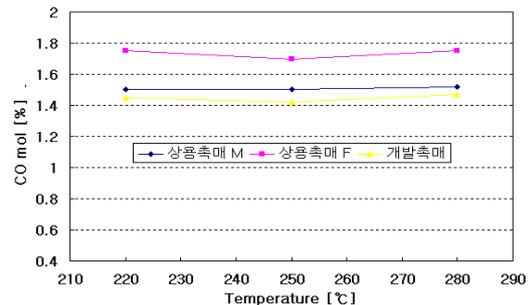


Fig. 1 Comparison of the activity on the commercial catalyst and the developed catalyst

CO 변성반응기를 통과한 수소 가스내에는 1 % 이하의 CO 가 함유되어 있고 이는 연료극(Pt)을 피독시켜 전극 성능을 급격히 저하시키는 요인이 되므로 이를 보호하기 위하여 10 ppm 이하로 CO 를 제거시켜야 한다. 본 연구에서는 Prox 반응을 통하여 CO 를 제거시켰으며 상용촉매와 개발촉매 1, 개발촉매 2 의 성능을 확인하여 그림 2 와 같이 비교하였다. GHSV 는 4,000 hr⁻¹, O₂/CO 비는 1.5 로 유지하여 반응기온도별 성능을 관찰한 결과 CO 가 5 ppm 이하 제거되는 영역이 상용촉매가 100 ~ 150 °C 에 반해 개발촉매 2 의 경우 110 ~ 160 °C 로 10 °C 가량 높은 조건에서 CO 제거가 가능하였다. CO 가 제거되는 온도영역은 개발촉매 2 와 상용촉매가 유사한 50 °C 영역이며 개발촉매 1 은 대략 35 °C 영역임을 확인하였다.

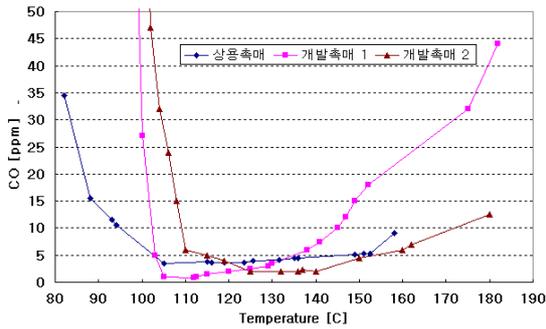


Fig. 2 Comparison of the activity on the commercial catalyst and the developed catalyst

2.2 버너 개발

연료처리시스템의 버너 연료는 LNG, LPG 외에도 연료전지 스택에서 발전에 사용하고 배출되는 수소 함유 가스인 Anode-off gas 를 연료로 사용한다. 따라서 연료로 사용하고자 하는 가스에 대한 운전 조건별 발열량, 연소 속도 이론 공기비 등의 물성치를 조사, 실험한 후 이를 바탕으로 버너의 성능평가를 위한 연소실을 제작, 평가하였다. 그 결과 연료의 특성, 버너의 화염, 연소 및 배기특성, 여러 가지 화염의 형성 및 안정화 기구를 갖는 노즐의 실험을 통하여 기존 상용 버너보다 화염이 균일함을 알 수 있었으며 또한 버너 폐가스를 분석하여 CO 농도를 확인한 결과 3 ppm 이하의 낮은 CO 가 배출됨을 확인하였다. 표 2 는 개발 버너의 성능표이다.

Table 2. Specification of the developed combustion burner

Power	About 1,800kcal/hr
Fuel	LNG, LPG, A0 gas
Control method for combustion	On-Off, High-low, 비례제어
TDR	about 4.5:1

1 kW 급 개발 버너를 이용하여 동일한 형태의 3 kW 급 버너를 개발, 연료처리시스템에 장착하여 평가하였다. 연료처리시스템의 버너부 온도와 개질가스의 조성을 이용하여 상용버너와 성능을 비교한 결과 동일한 성능을 나타내었으며 버너에 공급되는 공기 및 연료의 공급압력은 1 kW 급 기준으로 상용버너가 10 kPa 에 반해 개발버너는 5 kPa 이하로 우수한 결과를 얻었다.

3. 연료처리시스템 개발 및 내구성 평가

1 kW/ 3 kW / 5 kW 급 연료처리시스템에 대한 연구를 통하여 가정용과 상업용 연료전지시스템에 적합한 연료처리시스템을 개발하였다.

3.1 연료처리시스템 개발

3.1.1. 1 kW 급 연료처리시스템 개발

1 kW 급 LNG 연료처리시스템은 기존의 분리형

CO 제거기를 연료처리시스템 내부에 장착하여 일체화 하였고 반응물 및 연소가스의 열교환기를 개선, 부피 30 l, 효율 75 % (LHV)의 연료처리시스템을 개발하였다. 그림 3 은 1 kW 급 LNG 연료처리시스템의 성능 평가 그래프로 시동시간 50 분, 효율 75 % (LHV), CO는 3 ppm 이하로 안정적으로 운전됨을 알 수 있었다. 또한 연료처리시스템 시동 시 CO 배출 농도를 최소화하기 위하여 부하를 25 % 부터 상승시키며 운전하였고 부하 25 % 에 도달하는 시간은 대략 40 분 정도이다. 따라서 부하 25 % 에 도달하면 개질가스를 연료전지 스택에 공급가능하고, 연료전지시스템에서 전기가 생산되는 시동시간은 기존 60 분에서 40 분으로 단축 가능할 것으로 판단된다.

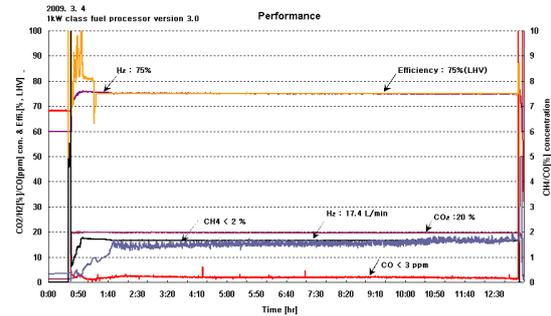


Fig. 3 The activity of 1 kW LNG Fuel Processor

1 kW 급 LPG 연료처리시스템은 탄소 침적을 최소화 하기 위하여 LNG 연료처리시스템의 개질반응기 내부에 Pre-reformer 구간을 추가하였고, 버너 폐가스를 이용한 열교환기를 추가 장착함으로써 고효율의 안정적인 연료처리시스템을 개발하였다. LPG 연료처리시스템의 효율은 73 % (LHV) 이고, 시동시간은 60 분, 부피는 40 l 의 소형 연료처리시스템으로 개발 완료하였다.

3.1.2. 3 kW 급 연료처리시스템 개발

3 kW 급 연료처리시스템의 경우, 1 kW 급 연료처리시스템의 설계를 기본으로 개질반응기 및 CO 변성기의 용량을 향상시켜 3 kW 급 운전 시 연료처리시스템의 안정적인 운전 가능성을 확인하였다. 1 차 평가에서 3 kW 급 연료처리시스템의 장기 운전 중 CO 변성기의 운전온도가 적정 온도 이상으로 상승되었고 CO 변성기의 운전온도 상승은 개질가스에 포함된 CO 의 농도를 상승시켰다. 따라서 CO 변성기의 운전온도 상승을 억제하기 위하여 CO 변성기 외주면에 설치된 열교환기에 H₂O 공급구를 추가로 설치하고 H₂O 공급량도 증가시켰다. 그 결과 CO 변성기에서 발생하는 열량을 제거, 안정된 운전온도를 유지 가능하였지만 증가된 H₂O 에 의해 S/C 비가 3.8 로 높아져 연료처리시스템 효율은 73 % (LHV) 로 낮게 측정되었다.

LPG 연료처리시스템 역시, LNG 연료처리시스템과 동일하게 CO 변성기의 운전온도를 안정화시키기 위하여 H₂O 공급구 추가 및 공급량 증가로 효율은 70 % (LHV, LPG)로 낮음을 확인하였다. 그림 4 는 LPG 연료처리시스템의 운전 그래프로,

CO 는 3 ppm 이하, 효율은 70 % (LHV)로 안정화됨을 알 수 있었다.

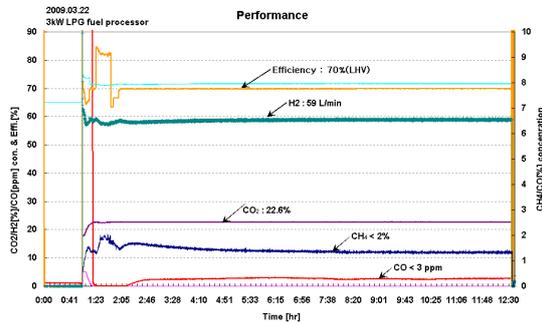


Fig. 4 The activity of 3 kW class LPG Fuel Processor

3 kW 급 연료처리시스템은 목표 효율(75 % (LHV, LNG), 72 % (LHV, LPG)) 에 도달하기 위하여 1 kW 연료처리시스템과 동일하게 버너 폐가스를 이용한 열교환기 개선과 추가 단열을 통하여 버너에 공급되는 열량을 최소화 하고, H₂O 공급 유 열교환기를 개선하여 S/C 비를 3 이하로 낮추어 효율상승을 목표로 설계, 제작 중에 있다.

3.2 내구성 평가

개발된 촉매 및 버너를 장착하여 1 kW 급, 3 kW 급 LNG, LPG 연료처리시스템 각 4 기를 장기 운전하였다.

3.2.1 1 kW 급 LNG, LPG 형 연료처리시스템의 내구성 평가

앞서 언급한 1 kW 급 LNG, LPG 연료처리시스템을 DSS 및 연속운전을 진행하였다. 현재까지 LNG 연료처리시스템은 총 1,350 시간에 도달하였으며 On/Off 횟수는 55 회에 도달하였다.

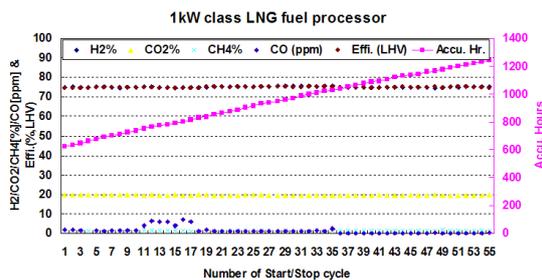


Fig. 5 Long-run test for 1 kW class LNG fuel processor

그림 5 는 장기운전에 따른 CO 제거농도(< 3ppm) 및 효율(75 %, LHV)등을 나타낸 그래프로 촉매의 성능저하 및 연료처리시스템 성능저하는 관측되지 않았다.

1 kW 급 LPG 연료처리시스템 역시 연속운전을 진행 중에 있으며 총 운전시간이 1,200 시간, On/Off 횟수는 40 회로, LNG 연료처리시스템과

유사하게 효율(73 %,LHV) 변화 및 성능변화(CO < 3 ppm)는 관측되지 않았다.

3.2.2 3 kW 급 LNG, LPG 형 연료처리시스템의 내구성 평가

3 kW 급 LNG, LPG 연료처리시스템은 성능평가를 위하여 상용촉매를 장착하여 4,000 시간 운전하였으며 이 반응기를 이용하여 개발 촉매 및 버너로 교체하여 장착하고 성능평가 및 장기운전을 진행하였다. 그림 6 은 개발 촉매 및 버너를 장착한 후 성능의 변화를 관찰한 그래프이다.

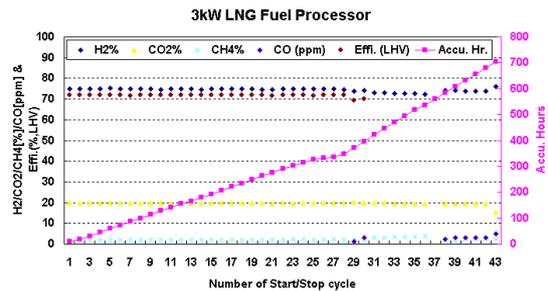


Fig. 6 Long-run test for 3 kW class LNG fuel processor

그 결과 운전시간 350 시간 만에 반응기 내부 리크가 발생, 반응기 교체를 진행하였으며 이때 CO 변성촉매는 환원성 촉매로 대기 중에 노출되어 교체가 필요하였고, 탈황흡착제, 개질촉매, CO 제거촉매는 그대로 새 반응기에 장착하여 연속운전을 진행하였다. 현재까지 총 750 시간 운전 중이며 On/Off 횟수는 43 회이다. 1 kW 급과 동일하게 초기 효율(73 %,LHV) 및 성능(CO < 3 ppm)을 유지하였다. 반응기 내부 리크는 버너부에서 발생하였으며 이는 3 kW 급 운전 시 4,350 시간 이후에 내부 리크가 발생할 수 있으므로 버너부 제작물질 및 두께변경이 필요 할 것으로 판단, 교체가 필요한 부분으로 확인되었다.

LPG 연료처리시스템은 1,000 시간 연속 운전하였으며 효율은 70 ~ 71 % (LHV), CO 농도는 3 ppm 이하 운전가능 하였다.

향후 목표 운전시간인 5,000 시간 달성을 위하여 연료처리시스템 총 4 기는 24 시간 연속운전을 지속적으로 진행예정이다. 연료전지시스템과 유사조건을 만들기 위하여 스택 연계 평가 장치 및 모사 Anode-off gas 를 이용하고 시동방법 및 무질소 운전이 가능하도록 하였으며 운전온도 및 유량을 자동 조절하여 긴급사항에 대비할 수 있도록 프로그램 및 평가 장치를 구현하였다.

3.3 5 kW 급 연료처리시스템 개발

3 kW 급 연료처리시스템의 설계를 보완하여 상업용 연료전지시스템에 적용하기 위하여 5 kW 급 연료처리시스템을 개발, 성능을 평가하였다. 반응 운전조건은 3 kW 급 연료처리시스템의 열교환기를 개선하여 S/C 3.8 을 2.9 로 낮출 수 있었으며 CO 제거 반응기를 일체형으로 제작하여 부피를 감소시켰다. 그 결과 그림 7 과 같이 효

율은 75 % (LHV) 에 도달하였으며 부피는 150 l , CO 는 3 ppm 이하 제거 가능하였으며 생성 수소 유량은 80 l /min 이상으로 확인하였다. 정격까지 도달하는 운전시간은 90 분으로 다소 시간이 걸리나 1 kW 급 전력생산이 가능한 지점에 도달하는 시점은 50 분 이내로 단축 가능하였다.

- tems : Ru catalysts for CO preferential oxidation in reformed gas ", Catalyst Today, Vol 84, pp209
- [5] M.Echigo, T.Tabata, 2003, "A study of CO removal on an activated Ru catalyst for polymer electrolyte fuel cell applications ", Applied Catalysis A, Vol 251, pp157

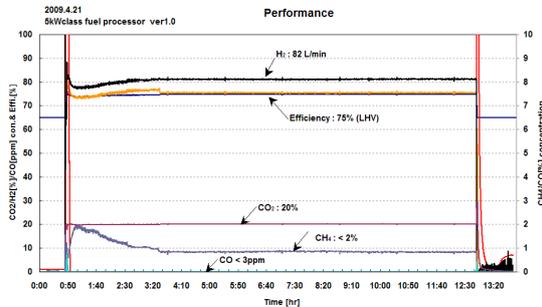


Fig. 7 The activity of 5 kW class LNG fuel processor

4. 결론

본 연구를 통해 개발된 탈황흡착제, 개질촉매, CO 변성촉매, CO 제거촉매와 버너를 장착한 1 kW/ 3 kW 급 LNG, LPG 연료처리시스템 총 4 기를 On/Off 횟수 55 회, 1,350 시간 연속운전을 진행하였으며 On/Off 횟수 60 회, 연속운전 5,000 시간 목표로 운전 중이다. 또한 3 kW 급은 열교환기 개선을 통하여 효율상승을 기대하고 있으며 상업용 연료전지시스템에 장착 가능한 5 kW 급 연료처리시스템을 개발하여 75 % (LHV) 열효율, 80 l /min 이상의 H₂ 생산, 3 ppm 이하의 CO 배출 등 우수한 성능을 얻었으며 현재 안정성 평가 및 운전법개발을 진행 중에 있다.

감사

본 연구는 “소형 열병합 연료전지 연계형 연료처리시스템개발” 과제의 일환으로 수행되었으며, 연구비를 지원하여 주신 에너지관리공단과 지식경제부에 감사드립니다.

References

- [1] J.Mathiak, A.Heinzel, J.Roes, Th.Kalk, H. Brandt, 2004, "Coupling of a 2.5kW steam reformer with a 1 kWe PEM fuel cell", J.Power Sources Vol. 131,pp112
- [2] A.Heinzel, B.Vogel, B.Hubner, 2002, "reforming of natural gas hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems", J.Power Sources, Vol 105, pp 202
- [3] L.A.Lemons, 1990, "Fuel cells for transportation", Vol 29, pp251
- [4] M.Echigo, N.Shinke, S.Takami, S. Higashiguchi, K.Hirai, T.Tabata, 2003, "Development of residential PEFC cogeneration sys