

1 kW급 가정용 연료개질기 성능 최적화

*정 운호¹⁾, 구 기영²⁾, **윤 왕래³⁾

Performance optimization of 1 kW class residential fuel processor

*Un Ho Jung, Kee Young Koo, **Wang Lai Yoon

Key words : fuel processor(연료개질기), optimal thermal network(최적 열교환망), Steam methane reforming(수증기 메탄 리포밍), Water-gas-shift(수성가스 전이), Preferential oxidation(선택적 산화반응)

Abstract : KIER has been developed a compact and highly efficient fuel processor which is one of the key component of the residential PEM fuel cells system. The fuel processor uses methane steam reforming to convert natural gas to a mixture of water, hydrogen, carbon dioxide, carbon monoxide and unreacted methane. Then carbon monoxide is converted to carbon dioxide in water-gas-shift reactor and preferential oxidation reactor. A start-up time of the fuel processor is about 1h and CO concentration among the final product is maintained less than 5 vol. ppm. To achieve high thermal efficiency of 80% on a LHV basis, an optimal thermal network was designed. Internal heat exchange of the fuel processor is so efficient that the temperature of the reformed gas and the flue gas at the exit of the fuel processor remains less than 100°C. A compact design considering a mixing and distribution of the feed was applied to reduce the reactor volume. The current volume of the fuel processor is 17L with insulation .

Nomenclature

η : thermal efficiency, %(LHV)

subscript

SMR : wind turbine generator system

WGS : water-gas-shift

PrOx : preferential oxidation

1. 서 론

가까운 현실로 다가온 수소사회에 있어 연료전지는 큰 축을 담당하고 있다. 이미 MCFC의 경우 상용화되어 전 세계적으로 공급되어 운전되고 있으며 고분자 전해질 연료전지의 경우 가정용 및 차량용으로 상용화를 목전에 두고 있다. 가정용 연료전지 시스템의 경우 도시가스를 이용하여 현장생산형 수소생산 시스템을 통해 수소를 공급하고 있다. Fuel processor는 연료전지에 공급 가능한 수소를 생산하도록 설계되어 있으며 시스템의 특성상 컴팩트한 구조가 요구된다. 하지만 시스템의 크기가 작아질수록 효율관리 측면에서 어려움이 있다. 따라서 컴팩트화 및 고효율화를 동시에 이루어야 하는 연료전지용 fuel processor의 기술

개발을 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾. 특히 가정용 연료전지 시장이 크게 성장하고 있는 일본의 경우 세계적으로 높은 기술 개발 수준을 갖고 있다. 국내의 경우 역시 가정용 연료전지 시장에 대한 수요가 클 것으로 예상하고 있으며 연료전지용 고효율 컴팩트 fuel processor의 조기 기술 개발이 필요한 실정이다. KIER의 경우 가정용 연료전지 시스템에 사용되는 fuel processor의 개발을 지속적으로 해왔으며 최근 개발한 fuel processor의 경우 세계 수준의 효율 및 컴팩트화를 달성하였다.

2. 실험 방법

Fuel processor는 3개의 단위공정으로 구성된다. SMR 반응을 통해 반응물인 NG와 물은 수소,

1) 한국에너지기술연구원

E-mail : uhjung@kier.re.kr
Tel : (042)860-3074 Fax : (042)860-3309

2) 한국에너지기술연구원

E-mail : kykoo@kier.re.kr
Tel : (042)860-3669 Fax : (042)860-3309

3) 한국에너지기술연구원

E-mail : wlyoon@kier.re.kr
Tel : (042)860-3661 Fax : (042)860-3309

일산화탄소, 이산화탄소, 물 및 미반응 methane의 혼합가스로 전환된다. 이후 공정인 WGS 반응기에서 일산화탄소는 수증기와 반응해 이산화탄소와 수소로 변화되며 WGS반응기 출구에서 일산화탄소의 농도는 건조가스 기준으로 0.5 vol.%까지 줄어든다. 최종적으로 PrOx 반응에서 일산화탄소는 산소와 반응하게 되며 PrOx반응기 출구에서는 일산화탄소의 농도가 5 vol.ppm 까지 낮아지게 된다.

2.1 Process flow diagram

Figure 1에는 KIER fuel processor의 공정흐름도(PFD)를 나타내었다.

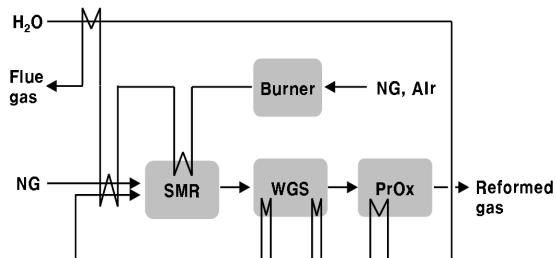


Fig. 1 KIER fuel processor PFD

Fuel processor의 열효율을 높이기 위해서는 내부의 열교환이 매우 중요하다. Fuel processor의 출구로 나가는 개질가스 및 연소배가스는 내부에서 충분한 열교환을 거친 후 1000°C 정도 배출되어야 하는데 내부 열교환이 효율적으로 일어나지 않을 경우 개질가스와 배가스의 배출온도는 높아지게 된다. Figure 1에 나타낸 바와 같이 물의 경우 SMR반응기로 유입되기 전 충분한 예열을 거쳐 수증기 형태로 변환되어야 하며 이를 위해 여러 단계의 열교환을 거치게 된다. 이 때 가장 낮은 온도의 열원부터 점차 높은 온도의 열원으로 열교환을 하는 것이 효과적이다.

2.2 1kW급 fuel processor

Figure 2에는 실제 제작된 fuel processor의 사진을 나타내었다. SMR 반응기와 WGS반응기는 일체화 설계하였으며 외부에 PrOx반응기를 설치하였다. 전체 반응기의 부피의 합은 16.5L로 SMR+WGS 반응기가 14L이며 PrOx반응기가 2.5L이다. Figure 2의 사진중 검은색으로 나타난 부분은 두개의 반응기 사이의 연결배관인데 PrOx에서 예열된 물은 SMR+WGS 반응기로 공급되며 WGS 출구에서 나온 개질가스는 PrOx 반응기로 다시 공급된다. 버너는 반응기의 제일 상부에 위치하며 하향식으로 설치되어 있다. 각 단위공정의 반응기에는 온도센서가 설치되어 있어 반응이 진행되는 과정에서 각 반응기의 온도를 측정할 수 있다. 반응기의 단열은 고온 부위인 SMR 반응기 부분은 Microtherm(R)을 사용하였으며 나머지 부분의 경우 세라믹을 단열재를 사용하였다.



Fig. 2 1 kW class fuel processor

2.3 성능 평가

1kW급 fuel processor의 경우 수소생산량 1Nm³/h를 기준으로 한다. 따라서 공급되는 NG의 유량은 carbon 전환율에 따라 달라질 수 있으며 본 fuel processor의 경우 4 SLPM의 NG를 공급하였다. Fuel processor의 중요한 운전 변수중의 하나로 S/C ratio는 3으로 고정하였으며 이에 따라 개질 반응용 물의 양은 약 11g/min으로 공급하였다. 이러한 공급물의 유량에 대해 각 촉매층은 table 1에 나타낸 GHSV값에 해당하도록 그 양을 충진하였으며 각 단위공정에 사용된 촉매는 SMR 반응의 경우 Ru, WGS 반응에서는 Pt, 그리고 PrOx 반응기에는 Pt-Ru 촉매를 충진하였다.

Table 1. Operating condition of Fuel processor

	SMR	WGS	PrOx
Catalyst	Ru/Al ₂ O ₃	Pt/ZrO ₂	Pt-Ru/Al ₂ O ₃
GHSV	3000	2000	3000
Temp.	640~720°C	180~350°C	110~140°C

Fuel processor의 성능을 평가하는 가장 중요한 지표인 개질효율은 식(1)과 같이 공급된 NG의 저위 발열량에 대한 생성된 수소의 저위발열량의 비로 계산된다.

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

3. 결과 및 고찰

3.1 열교환망 최적화

Fuel processor의 구성요소 중 PrOx 반응기는 강한 빌열반응이 일어나기 때문에 냉각수를 사용하여 적절한 온도로 냉각시켜야 한다. 또한 WGS 반응기의 경우 역시 반응에 적절한 입출구 온도를 유지하기 위해 온도 조절이 필요하다. 특히 PrOx 반응기의 경우 외부 냉각수를 사용하여 냉각하는 경우가 많지만 본 실험에 사용된 fuel processor는 반응용 공급수를 이용하여 PrOx 반응기의 온도를 조절하였다. PrOx 반응기에서 발생하는 열량은 fuel processor의 운전에 필요한 열량의 5~10%에 이르기 때문에 외부 냉각수를 사용하지 않고 회수할 경우 열효율 측면에서 큰 장점이 있다. 앞서 PFD에서 나타낸 바와 같이 KIER fuel processor의 경우 PrOx 반응열을 회수하여 공급수를 예열하는데 사용한다. 따라서 LHV기준으로 80%에 가까운 높은 열효율을 얻을 수 있었다.

3.2 Fuel processor 운전 안정성

Fuel processor의 SMR 출구온도에 따른 각 단위 반응기의 온도변화를 Fig. 3에 나타내었다.

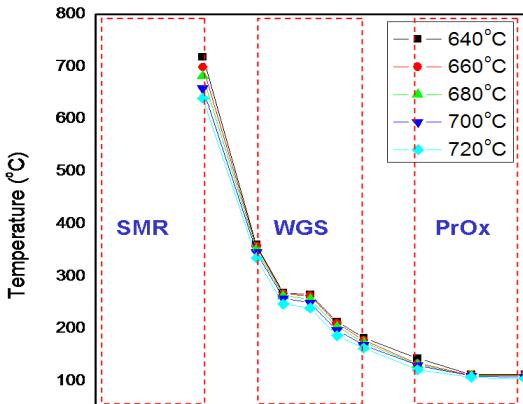


Fig. 3 Temperature profile of fuel processor with SMR exit temperature

640°C에서 720°C에 이르는 온도구간에서 이후의 WGS 반응기 및 PrOx 반응기의 온도 분포가 안정적으로 나타났다. Table 2에 SMR 출구 온도 변화에 따른 성능측정 결과를 나타내었다. WGS 반응기 출구에서 일산화탄소의 농도는 약 0.5 vol.%이며 PrOx 반응기 후단에서는 일산화탄소의 농도가 5 ppm 이하로 안정적으로 반응되고 있음을 알 수 있다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 640°C의 비교적 낮은 온도에서는 carbon 전환율이 95% 이하이며 이에 따라 효율 역시 떨어지는 결과가 나타난다. SMR 출구 온도가 680~720°C일 때 79% 이상의 효율

을 얻을 수 있으므로 운전 온도를 설정하는데 있어 SMR 출구 온도를 고려해야 한다.

Table 2. Performance of fuel processor with SMR exit temperature

조성 (dry basis, vol. %)		SMR 출구온도 (°C)				
		640	660	680	700	720
WGS 출구	H ₂	78.43	78.99	79.46	79.48	79.6
	CH ₄	1.25	0.66	0.3	0.16	0.09
	CO	0.37	0.42	0.48	0.55	0.55
	CO ₂	19.95	19.93	19.76	19.81	19.76
PrOx 출구	H ₂	76.24	76.19	75.41	75.7	75.75
	CH ₄	1.23	0.65	0.30	0.16	0.09
	CO	5 ppm O ₂ 하				
	CO ₂	19.79	20.03	20.07	20.09	20.10
	N ₂	2.74	3.13	3.59	4.05	4.06

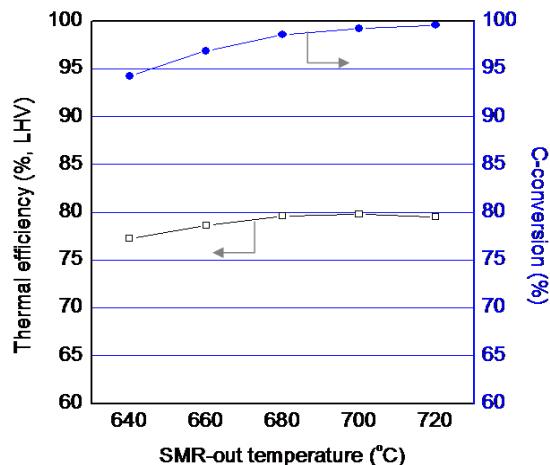


Fig. 4 C-conversion & thermal efficiency with SMR exit temperature

3.2 부하별 운전 특성

fuel processor에서 요구되는 특징 중 부하변동의 용이성은 연료전지 시스템에서 요구되는 부하에 따라 수소 생산량을 조절할 수 있어야 한다는 것이다. 100% 부하에서 안정화가 된 fuel processor의 경우 부하가 낮아짐에 따라 불안정한 거동을 보이거나 효율이 상대적으로 크게 감소할 수 있다. 연료전지의 운전 특성을 감안하여 fuel processor의 안정적인 부하 변동 특성이 필요하다. Figure 5에는 40~100%의 부하 변동에 따른 fuel processor의 온도구배를 나타내었다. 낮은 부하에서도 100%의 부하에서와 같은 온도 조건에서 운전이 가능하였다.

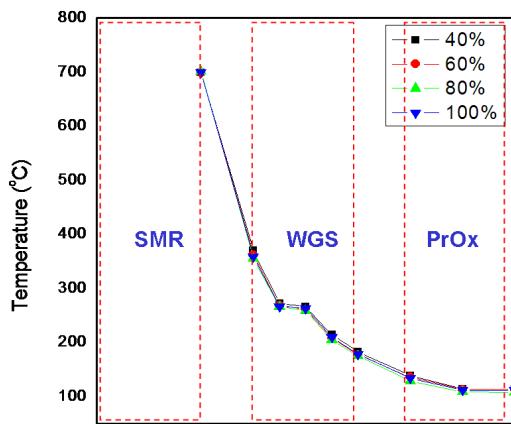


Fig. 3 Temperature profile of fuel processor with load change

부하변동에 따른 운전 결과를 table 3에 나타내었다. PrOx 출구에서 일산화탄소의 농도는 5ppm 이하로 안정적인 결과를 나타내었으며 WGS 출구에서는 부하가 낮을수록 일산화탄소의 농도가 낮아지는 결과를 보였다. 이러한 결과는 낮은 부하에서는 상대적으로 GHSV가 낮아지기 때문에 평형 전환율에 가까워지는 결과라고 볼 수 있다.

Table 3. Performance of fuel processor with load change

조성 (dry basis, vol. %)	부하 (%)				
	40	60	80	100	
WGS 출구	H ₂	79.03	79.48	79.41	79.48
	CH ₄	0.10	0.11	0.14	0.16
	CO	0.37	0.42	0.49	0.55
	CO ₂	20.05	19.99	19.96	19.81
PrOx 출구	H ₂	76.90	76.74	76.14	75.70
	CH ₄	0.10	0.11	0.14	0.16
	CO	< 5 ppm			
	CO ₂	20.13	20.03	20.09	20.09
	N ₂	2.70	3.12	3.63	4.05

부하가 40%로 낮아질 경우 효율이 상대적으로 많이 감소하는 결과가 나타나는데 이러한 결과는 물 공급이 증가하여 상대적으로 버너의 부하가 증가한 결과이다. Fuel processor의 온도 조절이 반응용 공급수로만 이루어지기 때문에 40% 부하일 때 물 공급이 줄어들어 WGS 부분의 온도가 상승하였다. 따라서 WGS 반응기의 입구온도 조절을 위하여 S/C 비를 3에서 4로 조절하였다. 100% 부하에서의 WGS의 입구 온도를 약간 낮게 조절함으로써 개선될 수 있을 것으로 판단된다.

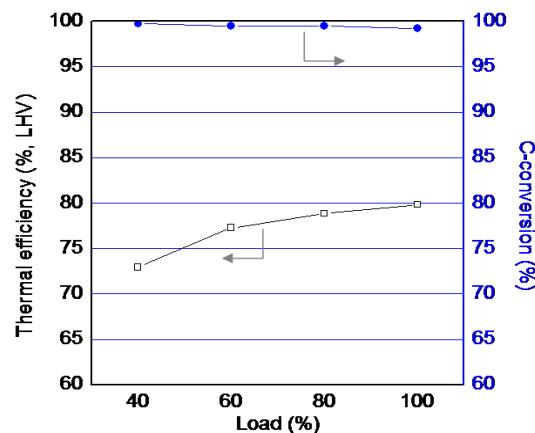


Fig. 4 C-conversion & thermal efficiency with load change

4. 결론

KIER의 1kW급 fuel processor는 고분자 전해질 연료전지 시스템용으로 개발되었다. 전체 피는 단열을 포함하여 16.5L로 컴팩트한 구조를 이루었으며 개질효율이 LHV 기준으로 80%에 이르는 고효율 내부 열교환망을 구축하였다. 연료전지의 운전 특성에 부합할 수 있는 안정적인 부하변동 운전 특성을 나타내었으며 넓은 온도 영역에서 안정적인 운전 결과를 나타내었다.

References

- [1] Mitsuaki Echigo et al., "Performance of a natural gas fuel processor for residential PEFC system using a novel CO preferential oxidation catalyst," J. of Power sources, Vol. 132, No.1-2, pp. 29-35, 2004.
- [2] Sawas Vasileiadis et al., "Efficient catalytic reactors-processors for fuel cells and system applications," Separation and purification technology, Vol. 34, No.1-3, pp. 213-225, 2004.
- [3] Aidu Qi et al., "Integrated fuel processors for fuel cell application: A review," Fuel processing technology, Vol. 88, No.1, pp.3-22, 2007.