

상업용 연료전지 수소 공급을 위한 천연가스 수증기 개질 반응기 운전 평가

양혜경, 신석재, 박종원¹, 신장식*
 유니슨 기술연구소 에너지구조연구부, ¹RTI Engineering
 (jangsiks@hanmail.net*)

Performance of Natural Gas Steam Reformer for Hydrogen Production of Commercial PEMFC

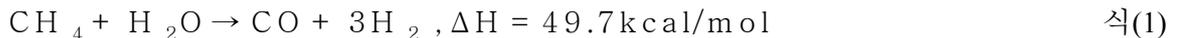
Hyekyong Yang, Seockjae Shin, Jongwon Park¹, Jangsik Shin*
 Unison Co. Ltd, ¹RTI Engineering Co. Ltd
 (jangsiks@hanmail.net*)

서론

상업용 연료전지 수소 공급을 위한 천연가스 연료 개질기는 10kW 급 상업용 고분자 전해질 연료전지 시스템에서 요구되는 수소의 공급량(10.0 Nm³/hr, 순수 수소 기준 : 수소이용율 75% 기준일 경우에는 13.0 Nm³/hr의 수소 유량 필요)을 제공함과 동시에 고분자 전해질 연료전지의 스택 운전 조건(80℃이하)에서 사용되는 전극 촉매의 피독을 방지하기 위하여 불순물로 작용하는 CO의 농도가 10ppm 이하인 수소 고농도의 합성 가스를 제조 공급할 수 있어야 한다.

천연가스를 개질하여 상업용 고분자 전해질 연료전지 스택에서 요구하는 고농도의 수소를 포함하는 합성가스를 고효율로 제조하기 위해서는 수소 전환율이 우수한 천연가스 수증기 개질 반응용 촉매가 필수적이며, 또한 강력한 흡열반응인 수증기 개질 반응은 천연가스 버너를 통하여 반응에 필요한 열을 공급하게 되며, 전체의 열효율을 결정하게 되는 버너의 연소에 의한 열원 공급의 최적 시스템 설계가 우선되어야 한다.

천연가스를 원료로 수소를 생산하는 첫 번째 공정인 수증기 개질 반응은 다음의 반응식을 통해 수소를 제조하게 된다.



수증기 개질 반응은 강한 흡열반응($\Delta H=49.7\text{kcal/mol}$)으로 본 연구에서는 천연가스를 원료로 사용하였다. 우선 공급 원료인 천연가스의 반응열 공급과 반응물의 예열을 위해 버너에 의해 열원을 제공하고, 과잉 공급된 열을 효율적으로 이용하기 위하여 반응기내에 열교환기를 장착하는 등 반응물로 공급되는 물을 증발하여 수증기로 공급할 수 있도록 설계하였다. 수증기 개질 반응에는 귀금속 계열의 촉매를 사용하거나[1,2], 비금속 계열의 촉매를 사용한 결과[3,4]가 보고되고 있는데 본 연구에서는 비금속 계열의 상용촉매를 사용하여 열교환이 용이한 수증기 개질 반응기를 설계 제작하여 그 성능을 평가하였다.

실험 방법

수증기 개질 반응기는 단독 반응기 형태로, 원통형 구조로 설계되었다. 연소 배가스는 최대한 반응용 열원을 공급할 수 있도록 유로 설계하였으며, 특히 반응기 내부로의 열 공급을 균일하게 하기 위하여 반응 전 구간에 8~16개의 튜브를 통과하여 이동하도록 설계하였다. 반응기 내부에는 반응온도 측정용 열전대를 반응전단부, 반응부, 반응후단부에 각각 설치하여 반응온도를 측정하였으며, 이중 반응부의 온도를 기준으로 열원 공급량을

결정하였다. 제작된 수증기 개질 반응기는 Fig 1과 같고, 그 흐름도는 Fig 2에 나타내었다.

수증기 개질 반응에 사용한 촉매는 구형(3mm(D))의 비금속 상용촉매를 사용하였고, 적용된 촉매 부피는 2.0 L이다. 수증기 개질 반응의 반응열은 자체 제작한 천연가스 메탈화이버 버너를 장착하여 공급하였으며, 수증기 개질 단독 반응기만의 부피는 버너를 포함하여 약 7.8 L(133(D)×559(L)mm), 단열재 포함시 최대 15리터이다.

본 수증기 개질 반응 시 사용된 원료와 연소용 연료는 천연가스를 사용하였으며, 대략 90.5% CH₄, 5.7% C₂H₆, 2.5% C₃H₈의 성분을 갖고 있다. 반응물 및 버너의 가스 공급은 질량 유속 제어기(MFC ; Brooks, 5850E/5851E)를 이용하였다. 개질수는 초순수제조장치(코아테크, HIQ)를 통하여 제조하여 사용하였으며, 정량 미터링 펌프(FMI, QVQ1CKC)를 이용하여 공급하였다. 수증기 개질 반응기의 온도 측정 및 반응 가스 공급 제어는 LabView 8.2 (National Instrument)를 설치한 개질기 평가 장치를 사용하였다.

제작된 수증기 개질 반응기는 상온에서부터 승온 속도를 450°C/hr로 800°C까지 25 L/min의 N₂를 흘리면서 승온시켰으며, 개질수는 수증기 개질 반응기 외부에 설치된 예열기를 통하여 25cc/min부터 서서히 상승시켜 실험에 필요한 개질수의 양인 121.8cc/min까지 천천히 증가시켰다. 반응온도가 800°C에 도달하면 N₂ 공급을 차단하고 NG를 공급함으로써 수증기 개질 반응을 진행하였다. 이때 수증기 개질 반응의 특성인 강한 흡열반응으로 인한 온도 저하를 감안하여 버너의 연료와 공기의 공급량을 서서히 증가시키며 반응온도를 유지하였다.

생성된 가스의 조성은 Gas Chromatography를 이용하여 H₂, CO, CH₄, CO₂의 농도를 분석하였으며, 열전도 검출기(TCD)와 불꽃 이온화검출기(FID)가 장착된 HP 6890N 모델로써 Porapak N 과 Carboxen 1000 칼럼을 사용하였다. 운반기체는 100% 헬륨을 사용하였다.

결과 및 토론

위와 같은 방법으로 제작한 10kW급 천연가스를 이용한 고분자 전해질 연료전지용 수증기 개질 반응기의 성능을 평가하였다. 수증기 개질 반응기는 3차에 걸쳐 서로 다른 형태로 제작하였으며, 3가지의 각기 다른 구조를 갖는 수증기 개질 반응기를 통해 얻은 각각의 성능을 Table 1에 나타내었다. 모델 1과 비교하여 모델 2의 성능이 수증기 개질 반응의 실제 수소 생산량을 기준으로 할때 8.22m³/hr에서 8.86m³/hr로 약 8%의 성능 향상을 보였다. 모델 3의 경우 10kW급 연료전지를 위한 수소 생산 실험을 진행하지 못했지만 목표 수소 생산량이 증가함에 따라 모델 1,2와 비교하여 수소 생산량이 증가하는 경향을 보이는 것을 알 수 있었다.

본 수증기 개질 실험은 장시간 연속 운전이 아닌 매일 시동과 멈춤을 반복하는 DSS 실험으로 진행하였으며 전체 운전시간은 반응기의 온도가 상온에서 수증기 개질 반응에 필요한 온도까지 도달하는 모든 시간을 합한 것이다. 전체 운전 시간을 고려하였을 때 수증기 개질 반응을 위한 가동시간은 약 2시간 이내이다.

연료 전환율 및 효율은 다음의 식을 통하여 계산되었다.

$$\text{CH}_4 \text{ Conversion} = (\text{Input CH}_4 - \text{Residual CH}_4) / \text{Input CH}_4 \quad \text{식(2)}$$

$$\text{Efficiency(HHV, kcal/m}^3) = \frac{(\Delta H_{\text{H}_2, \text{HHV}} \times n_{\text{H}_2})}{[\Delta H_{\text{CH}_4, \text{HHV}} \times (n_{\text{CH}_4, \text{SR}} + n_{\text{CH}_4, \text{Burner}})]} \quad \text{식(3)}$$

Table 1. Average Performance of SR by Different Design

Model	Basis of H ₂ producing	H ₂ produced (m ³ /hr)	Effic. (%)	Conv. (%)	Op. time (hr)
1	10 m ³ /hr-class	8.22	51.07	78.62	60hr
2	10 m ³ /hr-class	8.86	53.95	85.09	200hr
3	7.5 m ³ /hr-class	6.90	51.02	86.31	80hr

수증기 개질 반응기는 반응초기의 온도가 반응의 종료시까지 영향을 미치는데 그 대표적인 예를 Fig 3에 나타내었다. Fig 3의 SR #1과 SR #2는 모두 모델 2에서 실험한 결과로 수증기 개질 반응기의 공급 열량 및 S/C를 모두 같게 하여 실험한 것으로 각각의 반응 온도와 수소의 생산량 사이의 영향을 관찰하였다. 두 개의 반응기는 같은 열량을 주었음에도 불구하고 반응 초기 물을 공급하는 시간을 달리 하여 반응기의 초기 온도가 671°C, 733°C로 약 60°C의 차이를 보였다. 이렇게 생긴 온도차는 반응의 종료시까지 회복되지 않았으며 각각의 수소 생산량도 반응기의 평균 온도가 높았던 SR #2에서 약 0.1m³/hr (1.6 l/min)정도 더 많이 생산되었다.

반응기 초기 온도 차이는 후에 수성가스 전환반응을 진행하면서 더 커져서 수성가스 전환반응 후에 0.7m³/hr (11.7l/min)를 나타내었다. 따라서 본 연구를 진행함에 있어 반응기의 평균 온도를 700°C 이상으로 올려 연구를 진행하고자 하였다. Fig 3에서 R/B는 반응물로 사용된 CH₄과 버너의 연료로 사용된 CH₄의 비율을 나타낸다[5]. R/B가 감소하면 버너의 열량을 많이 공급하는 것으로 R/B의 계산식은 아래와 같다.

$$R/B = \text{Reaction CH}_4 / \text{Burner CH}_4 \quad \text{식(4)}$$

Table 1에서 보이듯, 반응기의 형태에 따라 갖고 있는 열교환 형태가 다를 경우, 흡열 반응의 진행에 차이가 생기고 그에 따라 얼마나 효율적인 열교환을 이루는 반응기를 제작하는가가 수증기 개질 반응기의 설계의 가장 큰 요소라 판단되어지며, 그 결과 본 연구에서는 모델 2의 형태가 가장 유리한 설계라고 판단되었다. 모델 2의 경우, 개질수 공급시 예열기를 통과한 반응물과 개질수의 온도가 반응기 입구에서 약 120°C, 반응기 내부를 통과해 가면서 온도가 약 300°C 정도를 나타내는데, 반응기의 설계 변경을 통하여 이 온도를 반응 온도 근처까지 상승시킨다면 수증기 개질 반응의 반응성을 더 높일 수 있을 것으로 예측된다.

참고 문헌

- [1] Doohwan Lee, Hyun Chul Lee, Kang Hee Lee and Soonho Kim, "A compact and highly efficient natural gas fuel processor for 1-kW residential polymer electrolyte membrane fuel cells", J. of Power Source, 165, 337-341 (2007)
- [2] Yu Taek Seo, Dong Joo Seo, Jin Hyeok Jeong and Wang Lai Yoon, "Development of compact fuel processor for 2 kW class residential PEMFCs", J. of Power Source, 163,

119-124 (2006)

[3] Yasuyuk Matsumura and Toshie Nakamori, "Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature", Applied Catalysis A, 258, 107-114 (2004)

[4] S. Rakass, H. Oudghiri-Hassani, P. Rowntree and N. Abatzoglou, "Steam reforming of methane over unsupported nickel catalysts", 158, 485-496 (2006)

[5] A. Heinzl, B. Vogel and P.Hübner, "Reforming of natural gas - hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems", 105, 202-207 (2002)

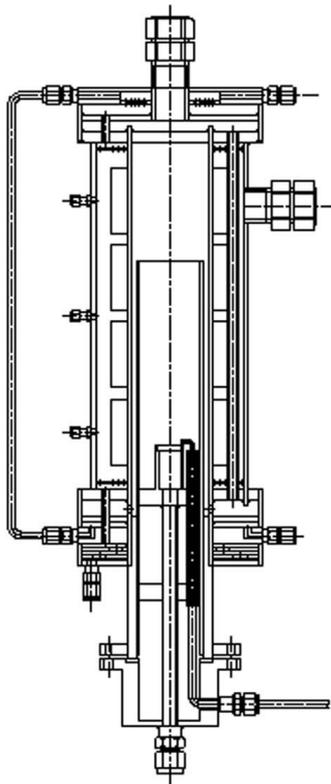


Fig 1. Design of SR (Model 1)

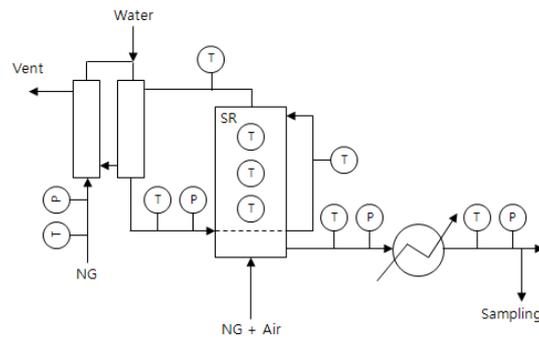


Fig 2. Flow diagram of SR

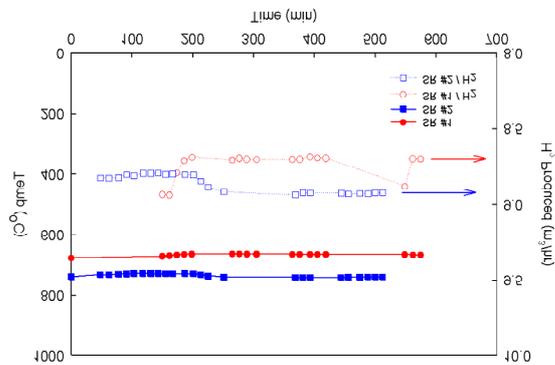


Fig 3. Effect of NG SR reaction temperature (10m³/hr class, S/C = 3, R/B = 1.67)