

상업용 연료전지 수소 공급을 위한 수성가스 전환 반응기 운전 평가

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

Performance of Water Gas Shift Reactor 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

수증기 개질 단위반응에 의해 제조된 고온(500°C 이상)의 개질 합성가스내에는 7-12%의 일산화탄소(CO)를 포함하게 된다. 이는 적용코자하는 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 스택에서 요구하는 10ppm 이하의 농도에 비하여 매우 높은 수준이다. 이를 낮추기 위하여 약한 발열 반응의 수성가스화 전환 반응을 적용하게 되며, 이 반응을 통하여 일산화탄소(CO)를 이산화탄소(CO₂)로 전환하여 일산화탄소(CO)의 농도를 감소시킴과 동시에 감소된 일산화탄소(CO)의 몰수 만큼의 수소를 추가로 생산하게 된다. CO의 수성가스화 전환 반응은 다음의 식에 의해 이루어진다.



이 반응은 온화한 발열반응으로서 반응평형 상수값은 온도가 증가함에 따라 감소하게 되므로(K=4.099×10 at 573K, 2.359×10² at 473.15K), 높은 전환율을 위해서는 저온반응이 유리하다. 또한 반응에 공급되는 수증기의 공급비를 높이면 전환율이 상승하게 된다. 본 연구에서는 상업용 연료전지의 운전을 위해 필요한 수소 생산을 위해 수성가스 전환 반응기를 설계하여 제작하였다. 수성가스 전환 반응기는 고온 및 저온의 각기 다른 온도로 운전되었고, 서로 다른 형태의 비금속 상용 촉매를 사용하였으나 반응기의 형태는 동일하게 하였다. 또한 실제 수증기 개질 반응에서 생성된 합성 가스를 사용하여 그 반응성을 평가하였으며, 이를 위하여 수증기 개질 반응기 후단에 수성가스 전환 반응기를 설치, 운전하여 그 성능을 평가하였다.

실험 방법

수성가스 전환반응에 사용된 촉매는 3.2×3.2mm의 펠렛 형태의 비금속 상용촉매를 사용하였고, 이는 고온 및 저온의 수성가스 전환반응을 위해 서로 다른 반응기에 충전되며 각각의 충전량은 약 5L이다. 반응개시용으로 반응기의 첫번째단 상부 반응물 입구부분에 반응에 사용된 촉매와 동일한 촉매를 코팅하여 제조된 금속 모노리스 촉매체를 사용하였다. 반응기는 촉매교체를 용이하게 하고, 각 단의 반응성능을 평가하여 최적화 하기 위하여 3단으로 설계 되었으며, 각 단과 단 사이에는 혼합공간을 두어 반응 중간에 재혼합이 가능하도록 하였다. 또한 각 단에 반응기에서 발생하는 반응열을 제거하기 위하여 코일형 내부 열교환기를 설치하였으며, 필요시 독립적인 냉각이 가능하도록 기능을 부여하였다. 이렇게 설계된 수성가스 전환 반응기의 설계도를 Fig 1에 도시하였다.

본 연구에서는 천연가스 수증기 개질 반응에 의해 제조된 개질혼합가스를 실적용하기 위하여 천연가스 수증기 개질반응을 운전하였으며, 수성가스 전환 반응을 위한 추가 반

응물은 공급되지 않았다. 수증기 개질반응을 위한 반응물 및 버너의 가스 공급은 질량 유속 제어기(MFC ; Brooks, 5850E/5851E)를 이용하였으며, 개질수는 초순수제조장치 (코아테크, HIQ)를 통하여 제조하여 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. 수성가스 전환반응의 운전을 위해 설치된 전체 반응기의 흐름도는 Fig 2와 같다.

천연가스 수증기 개질 반응 후 생성된 개질혼합가스는 700℃정도의 고온이므로 수성가스 전환 반응기에 주입하기 위하여 Shell & Tube 형 열교환기를 사용하여 400℃까지 냉각한 후 고온 수성가스 전환 반응기(이후 HTS)에 주입하였다. 또한 저온 수성가스 전환 반응기(이후 LTS)에는 HTS에서 생산된 합성가스를 Shell & Tube 형 열교환기를 사용하여 200℃까지 냉각한 후 주입하였다.

각각의 반응기에서 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

상업용 연료전지의 운전을 위한 수소 생산을 위하여 천연가스 수증기 개질 반응과 연계 운전이 필요한 수성가스 전환 반응기를 설계 및 제작하여 그 성능을 평가하였다. 수성가스 전환반응은 고온과 저온의 두가지의 다른 온도 조건으로 운전되는데 HTS는 반응속도를 빠르게 하기 위함이고, LTS는 생성된 합성가스의 전환율을 높이기 위함이다.

본 연구는 장시간 연속 운전이 아닌 매일 시동과 멈춤을 반복하는 DSS 운전으로 진행하였으며, 이렇게 진행된 개질 시스템의 운전 후 성능을 평균 내어 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Performance of Reforming System of 10m³/hr-class

Basis of H ₂ Producing	H ₂ Produced (m ³ /hr)	Conv. (%)	Comp. of gas (%dry)			
			H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
SR	8.86	85.09	72.70	12.30	4.09	10.91
HTS	9.66	85.01	74.18	4.63	3.88	17.31
LTS	10.03	84.32	75.67	0.76	3.84	19.73

연료 전환율은 다음의 식을 통하여 계산되었다.

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

Fig 3에서는 수증기 개질 반응 후 HTS까지의 반응실험을 실시한 결과를 나타내었다. Fig 2를 살펴보면, 수증기 개질 반응에서 약 14.7%를 나타내었던 CO의 조성은 HTS 이후 약 5.2%로 감소하였고, H₂는 약 71.7%에서 약 74.3%로 증가하는 것을 알 수 있었다. 약 10%의 CO 감소 효과와 3%의 H₂ 증가 효과를 보인 결과로 LTS에서의 높은 전환율도 기대할 수 있는 결과를 나타내었다.

위 Fig 3에서 얻어진 결과를 바탕으로 수증기 개질 반응을 S/C는 3.0, R/B[1]는 1.67로 일정하게 운전하여 HTS 및 LTS까지 운전한 후 그 결과를 Fig 4에 나타내었다. 수증기 개질 반응 이후 수소 생산량은 평균 8.86m³/hr였으나 HTS 이후 9.67m³/hr, LTS 이후

10.16m³/hr으로 점차 증가하여 상업용 연료전지 시스템에 적용가능한 수소를 생산할 수 있었다. 또한, 수증기 개질 반응 후 약 12.4%를 나타내었던 CO의 조성은 HTS 이후 약 4.2%로 감소하였고, LTS 이후에는 0.8%까지 감소하였다. 반면에 H₂는 약 72.6%에서 약 74.4%로 증가하였고, LTS 이후에는 75.1%까지 증가함을 알 수 있었다.

천연가스를 이용한 상업용 고분자 전해질 연료전지에 적용하기 위해서는 개질 시스템에서 생성된 합성가스 중 CO의 농도를 10ppm이하로 낮추어 주어야 한다. 그러기 위해서는 수증기 개질 반응이후 생성된 CO의 양을 수성가스 전환반응을 통하여 CO의 농도를 충분히 낮춰주어야 하는데 앞선 연구 결과들[2,3]은 1%가량의 CO가 선택적 산화반응으로 1ppm 이하까지 낮출 수 있다는 결과가 보고되어 지고 있다. 본연구의 결과로 생성된 합성가스 중 CO의 농도가 0.8%까지 감소한 것으로 보아 이후 CO의 농도를 낮추는 공정인 선택적 산화반응으로 CO의 농도를 상업용 연료전지에 적용하기에 충분한 농도로 낮출 수 있다고 판단되어 진다. 고온형 연료전지의 경우에는 CO의 농도가 반응에 크게 영향을 미치지 않기 때문에 수성가스 전환반응 이후의 수소 생산량이 더욱 중요한 요소가 된다. 따라서 본 연구에서 얻어진 수소 및 CO의 농도 분포는 어느 형태의 연료전지에 적용하여도 연료전지의 성능을 충분히 나타내어 줄 수 있다고 볼 수 있다. 다만 본 연구에서 메탄의 전환율이 다소 낮게 측정된 것을 볼 수 있는데, 이는 수증기 개질 반응에서 메탄을 충분히 전환시켜 주지 못하여 후속 공정에서는 제거되지 않는 메탄의 조성이 높게 나타났기 때문으로 수성가스 전환반응과는 연관이 없다. 따라서 향후 연구에서는 수증기 개질 반응에서의 메탄 전환율을 높여 전체 개질 반응 시스템의 전환율을 향상시켜 주는 연구가 필요할 것으로 보여지고, 그 경우 수소 생산량이 증가하여 반응기의 성능이 더욱 향상될 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] A. Heinzl, B. Vogel and P.Hübner, "Reforming of natural gas - hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems", 105, 202-207 (2002)
- [2] Mitsuaki Echigo and Takeshi Tabata, "Development of novel Ru catalyst of preferential CO oxidation for residential polymer electrolyte fuel cell systems", Catalysis Today, 90, 269-275 (2004)
- [3] Mitsuake Echigo, Norihisa Shinke, Susumu Takami, Seisaku Higashiguchi, Kazuhiro Hirai and Takeshi Tabata, "Development of residential PEFC cogeneration systems: Ru catalyst for CO preferential oxidation in reformed gas", Catalysis Today, 84, 209-215 (2003)

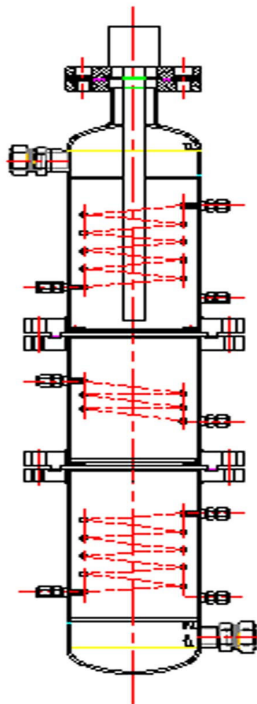


Fig 1. Design of Water Gas Shift Reactor

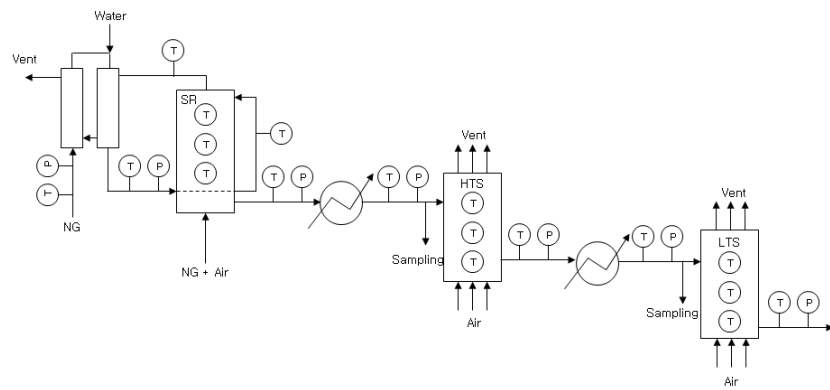


Fig 2. Flow Diagram of Reforming System

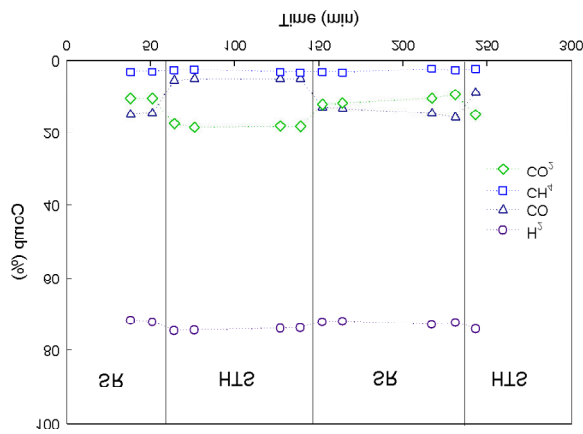


Fig 3. Performance of HTS Test
(S/C = 3.0, 10Nm³/hr-class)

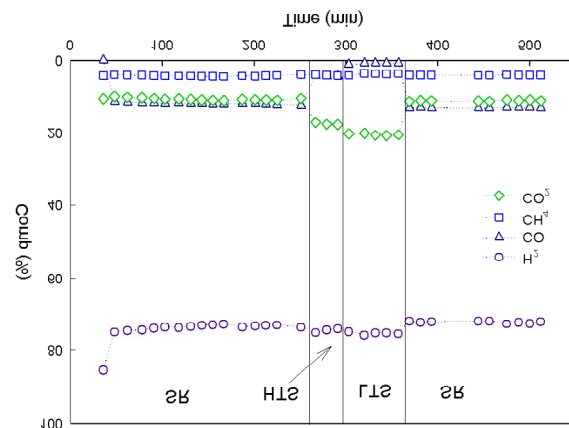


Fig 4. Performance of WGS test
(S/C = 3.0, 10m³/hr-class)