

가정용 고분자 연료전지 시스템을 위한 천연가스 개질  
수소 제조 시스템 개발 현황

서유탉, 서용석, 서동주, 노현석, 정진혁\*, 윤왕래  
한국에너지기술연구원, \*경북대학교

Developmental status of natural gas fuel processor for  
residential PEMFCs system

Yutaek Seo, Young-Seog Seo, Dong Joo Seo, Hyun-Seog Roh, Jin Hyeok  
Jceng\*, Wang Lai Yoon

Korea Institute of Energy Research, \*Kyongpook National University

## 1. 서론

고분자 연료전지를 활용한 가정용 열병합 발전 시스템은 높은 효율과 저소음, 낮은 온실가스 배출 등으로 인해 분산 발전 시스템에 가장 적합한 것으로 알려지고 있다. 그러나 수소 파이프라인을 기반으로 하는 인프라 구축이 어려움을 겪고 있으므로, 고분자 연료전지 발전 시스템의 시장 진입을 위해서는 기존의 천연가스 파이프라인 인프라를 이용한 천연가스 개질 수소 제조 시스템의 개발이 필수적이다 [1]. 천연가스 개질 시스템과 고분자 연료전지를 통합한 가정용 열병합 발전 시스템의 기본 개념은 기존의 도시가스관에서 공급되는 천연가스의 개질을 통해 수소를 다량으로 함유한 혼합 가스를 생산하고, 이를 연료 전지에 공급해 전기와 온수를 동시에 생산하는 것이다. 현재 천연가스 개질에는 수증기 개질 공정, 부분 산화 공정, 이 두 가지를 혼합한 자열 개질 공정이 있는데, 천연가스 수증기 개질 공정이 공급 천연가스 부피당 가장 높은 농도의 수소를 생산하는 것으로 알려져 있다 [2]. 따라서 높은 효율과 소형화, 제작의 용이성이 요구되는 가정용 고분자 연료전지 시스템에는 천연가스 수증기 개질 시스템이 적당할 것으로 판단된다. 그러나 천연가스 수증기 개질시 발생하는 일산화탄소는 고분자 연료 전지에 사용되는 촉매의 활성을 크게 저하시키기 때문에 개질 시스템에서 연료 전지로 공급되는 혼합가스의 일산화탄소는 반드시 10ppm 이하로 유지해 주어야 하며, 시동 시간의 최소화와 부하 변동시 성능, 일일 시동-정지 운전에 대한 내구성이 갖추어 져야 한다. 이러한 모든 사항을 고려하여 한국에너지기술연구원에서는 가정용 고분자 연료전지 시스템에 적합한 소형 천연가스 수증기 개질 시스템의 개발을 진행해 왔다 [3]. 개발의 주안점은 수증기 개질, 수성가스 전이 반응, 선택적 산화 반응 공정 등과 열교환기, 버너, 예혼합기 등을 통합한 시스템의 개발과 효과적인 일산화탄소의 제거, 부분 부하에서의 우수한 성능 등이다. 현재 1.0 Nm<sup>3</sup>/hr의 수소 생산이 가능한 Prototype I의 개발을 완료하였으며, Prototype I의 개발 과정에서 습득한 개선 요인을 적용하여 Prototype II의 개발을 진행하고 있다. 본고에서는 Prototype I 천연가스 수증기 개질 시스템의 운전 상황과 성능, 앞으로의 개선 방향에 대해 소개하고자 한다.

## 2. 연료 처리 시스템의 구성

연료 처리 시스템의 설계를 위한 기본 개념은 캐스케이드 열흐름을 유도하고, 열공급원(연소 배가스, 개질가스, 전이 반응열)과 열흡수원(수증기 개질 반응, 공급 천연가스 및 물) 사이의 효과적인 열교환을 유도하는 것이다. 천연가스 수증기 개질 시스템은 세 개의 핵심

공정으로 구성되며, 수증기 개질, 수성가스 전이, 선택적 산화 공정의 세 가지 공정이 그것이다. 각 공정에서의 반응식과 온도 및 공정의 구성을 그림 1에 간략하게 나타내었다.

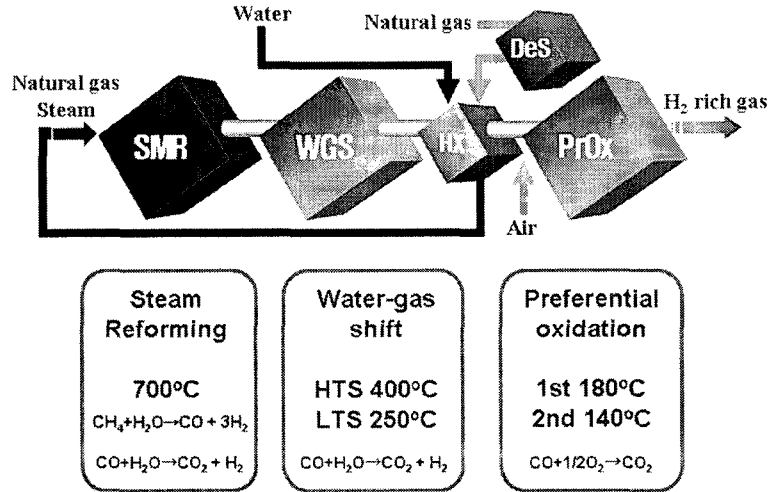


그림 1. 천연가스 연료 처리 시스템의 단위 공정 및 구성

일반적으로 국내 가정에 공급되는 도시가스의 성분은 90.2vol.% CH<sub>4</sub>, 6.6vol.% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 2.3vol.% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and 0.9vol.% C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 이며, 취기제로 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. 취기제를 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 공정에 반응열을 공급하고 배출되는 연소 배가스는 시스템에 공급되는 물을 예열하고, 약 80°C까지 예열된 물은 수성 가스 전이 반응열을 이용하여 수증기로 전환된다. 수증기 개질 공정에서 배출되는 개질가스의 온도는 약 700°C이며, 400°C까지 온도를 하강시킨후 수성가스 전이 공정에 공급된다. 전이 공정은 반응 온도에 따라 고온 전이 반응 (400°C), 저온 전이 반응 (250°C)로 구성되며 각 반응에는 Fe계열 촉매와 Pt-CeO<sub>2</sub>계열 촉매가 사용되었다. 수성 가스 전이 반응을 거치면서 개질 반응에서 배출된 13% 가량의 일산화탄소는 1% 이하까지 감소한다. 일산화탄소 농도를 10ppm 이하까지 저감하기 위해 개질 가스는 공기와 혼합된 후 선택적 산화 반응기를 거치게 된다. 첫 번째 반응기에서는 Pt계열 촉매를 이용하여 개질 가스내 일산화탄소 농도를 200ppm 이하까지 감소시켰으며, 최종적으로 두 번째 반응기에서 Ru계열 촉매를 이용하여 일산화탄소 농도를 10ppm 이하로 제거하였다. 이때 각 공정에 공급되는 공기는 [O<sub>2</sub>]/[CO]=2.0을 유지하도록 하였다. 선택적 산화 반응에는 산소가 많이 공급될수록 일산화탄소 제거에 유리하지만, 일반적으로 수소가 산소와 반응해 물을 생성하는 반응이 함께 진행되기 때문에 불필요한 수소의 산화를 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. 각 열교환기와 촉매 반응 공정은 이중 동심관에 통합되어 최적 열교환과 컴팩트화를 유도하였으며, 외관은 그림 2와 같다. 개발된 통합형 천연가스 연료 처리 시스템은 정격 부하 운전 시 1.0Nm<sup>3</sup>/hr의 순수 수소 생산 용량을 가지며, 시스템의 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.

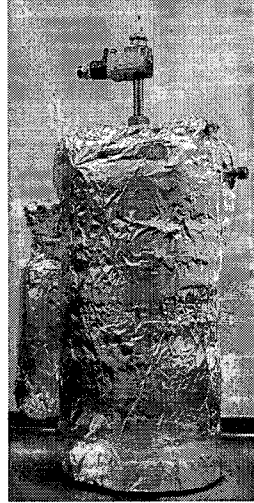


그림 2. Prototype I 천연가스 연료 처리 시스템  
(높이 500mm, 지름 250mm)

### 3. 결과 및 고찰

표 1은 정격 부하 운전에서 연료 처리 시스템의 초기 성능을 나타낸다. 운전 조건은 S/C=3.0, [O<sub>2</sub>]/[CO]=2.0 이었으며, 선택적 산화 반응기에서 배출되는 개질가스의 최종 조성은 73.0vol.% H<sub>2</sub>, 19.0vol.% CO<sub>2</sub>, <10ppm CO, 5.5vol.% N<sub>2</sub>, 2.0vol.% CH<sub>4</sub>이며, 메탄 전환율은 91%, 열효율은 HHV 기준으로 78%였다. 열효율은 연료 처리 시스템과 고분자 연료 전지 시스템의 연계 운전시에는 연료 전지에서의 수소 이용률을 고려해야 하지만, 연료 처리 시스템의 단독 운전시에는 다음의 식을 이용하여 열효율을 계산하는 것이 적합하다.

$$\eta = \frac{\Delta H_{H_2-HHV} \cdot n_{H_2}}{\Delta H_{NG-HHV} \cdot (n_{NG-reforming} + n_{NG-burner})}$$

표 1. 정격 부하 운전 시 연료 처리 시스템의 성능

Class		1.0 kW
Volume of fuel processor (including thermal insulation)		O.D.250mm×H500mm (25 liter)
Flow rate of NG for reforming (liter/min)		4.3
Flow rate of water for process (g/min)		11.8
S/C ratio		3.0
Composition of product gas (vol.%, dry basis)	H <sub>2</sub>	73.0
	CO <sub>2</sub>	19.5
	CH <sub>4</sub>	2.0
	CO	< 10 ppm
	N <sub>2</sub>	5.5
Methane conversion (%)		91
Fuel processing efficiency (% , HHV)		78

일산화탄소의 제거를 위한 선택적 산화 반응기의 경우 첫 번째 반응기는 약 190°C에서 Pt 촉매를 이용하여 일산화탄소를 200ppm 이하로 제거하였으며, 두 번째 반응기에서는 약 120°C의 온도에서 Ru 촉매를 이용하여 일산화탄소를 10ppm 이하까지 제거하였다. 이를 통해 무리한 열교환을 통한 개질가스의 온도 강하 없이 수증기 개질 반응에서 선택적 산화반응까지 캐스케이드 열효율을 유도하였다. 선택적 산화 반응기에 공급된 공기는  $[O_2]/[CO]=2.0$ 에서 약  $0.10\text{Nm}^3/\text{hr}$ 였다.

연료 처리 시스템의 정격 부하 성능을 확인한 후 부분 부하에서의 성능을 확인하였다. 부하는 약 80%, 60%, 40%까지 변화시켰으며, 시스템에 공급되는 천연가스의 유량은 각각 3.4, 2.65, 1.8 liter/min이었다. 80% 부하에서 열효율은 77%이었으며, 60%에서도 76%로 크게 감소하지 않았다. 다만 40% 부하 운전시에는 메탄 전환율을 92%로 유지하기 위해 버너에 공급되는 천연가스의 양이 증가하여 열효율이 72%로 감소하였다. 각 단위 반응 공정과 개질가스, 수증기 생성기 사이의 열교환을 최적화하여 낮은 부하에서의 열효율을 증가시킬 예정이다. 일반 가정에서 고분자 연료전지 열병합 발전 시스템의 운전 방식은 일일 시동-정지, 8시간의 운전으로 예상된다. 가족들의 하루 일정에 따라 다를 것으로 보이지만, 일반적으로는 출근 및 등교로 바쁜 오전 일찍과 퇴근 및 하교로 한자리에 모이는 저녁 시간에는 정격 부하 운전을 할 것으로 예상된다. 그러나 별다른 가내 활동이 없는 점심 및 오후 시간에는 낮은 부하에서의 운전을 피할 수 없기 때문에 낮은 부하에서의 열효율 손실을 최소화해야 한다. 표 2와 그림 3에 각 부하에서의 메탄 전환율과 열효율을 나타내었다. 일산화탄소 농도는 10ppm 이하로 유지되었으며, 반응 조건 변화시 발생하는 일산화탄소 피크 현상도 나타나지 않았다.

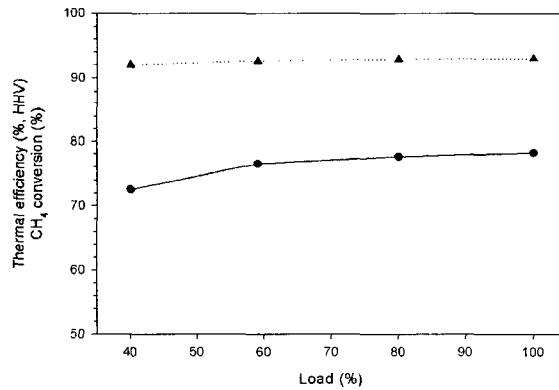


그림 3. 부하 변동 운전시 연료 처리 시스템의 열효율 및 메탄 전환율;  
(▲) 메탄 전환율, (●) 열효율

표 2. 부분 부하 운전 시 연료 처리 시스템의 성능

Load (%)		80	60	40
Flow rate of NG for reforming (liter/min)		3.4	2.5	1.8
Flow rate of water for process (g/min)		9.3	6.9	4.8
Composition of product gas (vol. %, dry basis)	H <sub>2</sub>	73.8	74.7	74.9
	CO <sub>2</sub>	19.5	19.6	19.7
	CH <sub>4</sub>	1.5	1.5	1.5
	CO	< 10ppm	< 10ppm	< 10ppm
	N <sub>2</sub>	5.2	4.2	3.9
Methane conversion (%)		91	92	92
Fuel processing efficiency (% HHV)		77	76	72

연료 처리 시스템의 시동 시간은 상온에서 평형 온도에 도달하기 까지 약 1시간가량 소요되었다. 시동 초기 연소 배가스의 일부를 시스템에 공급하여 단위 반응기의 가열에 사용하였다. 일반적으로 질소를 이용한 퍼지를 통해 초기 시동 시 단위 반응기의 가열을 하는데, 일반 가정에 고압 질소 용기를 설치하고 일정 기간 사용 후 교체하는 것은 부적합할 것으로 판단된다. 이에 대한 해결책으로 여러 가지 방법이 제시되었는데, 본 시스템에서는 연소 배가스의 일부를 초기 시동시 한시적으로 시스템에 공급하여 100°C 이상으로 가열하고, 이후 수증기를 공급하여 천연가스 공급 온도까지 가열하는 방법을 사용하였다. 수증기 개질 반응 공정의 출구온도는 800°C에서 유지하고, 저온 수성 가스 전이 반응 공정의 입구 온도가 200°C에 도달했을 때 천연가스를 공급하였으며, 천연가스 공급후 각 반응 공정은 평형 온도에 도달하게 된다. 평형 온도에 도달하기까지 약 20여분이 더 소요되지만, 일산화탄소 농도는 천연가스 공급후 10여분 후 첫 번째 선택적 산화반응기의 온도가 190°C에 도달하고, 두 번째 선택적 산화반응기의 온도가 80°C 이상일 때 10ppm 이하로 감소한다. 이때 개질 가스는 고분자 연료전지에 공급할 수 있으며, 시동 시 각 반응 공정의 온도 변화를 그림 4에 나타내었다.

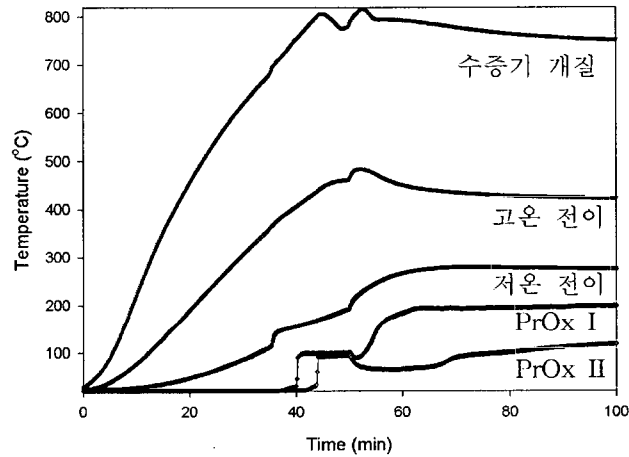


그림 4. 연료 처리 시스템 시동시 단위 공정의 온도 변화

앞서 서술한 바와 같이 가정용 연료전지 시스템은 일일 시동-정지 운전 방식을 택할 것으로 예상된다. 이 경우 지속적인 가열 및 냉각으로 인해 반응기 및 촉매의 열팽창이 예상되며, 이로 인한 반응기 및 촉매의 성능 저하가 발생할 수 있다. 따라서 일일 시동-정지 운전에 따른 연료 처리 시스템의 성능 저하 여부를 관찰하기 위해 일일 시동-정지, 8시간 운전을 지속하면서 시스템의 성능을 관찰하였다. 시동 후 3시간 정도 정격 부하 운전을 실시하고, 이후 부하 변동을 실시하였으며 8시간가량 운전 후 시스템을 정지하였다. 현재까지 50회의 일일 시동-정지 운전을 실시하였으며, 배탄 전환율과 열효율에서 별다른 성능 저하를 나타내지 않았다. 연료 처리 시스템 설계시 열팽창을 고려하여 수증기 개질 반응기는 다른 반응기와 접촉을 피하고 열팽창과 수축을 자유롭게 할 수 있도록 유도하였으며, 선택적 산화 반응에 의해 발열 반응이 격렬한 선택적 산화 반응기는 냉각관을 통해 적정 온도로 유지될 수 있도록 유도하였다. 앞으로 1000회의 시동-정지를 반복하여 성능 변화를 관찰할 예정이다. 일일 시동-정지시 열효율과 배탄 전환율, 개질 가스의 조성을 그림 5에 나타내었다.

지금까지 살펴본 바와 같이 연료 처리 시스템은 시동 시간과 일일 시동-정지 운전에 대한 내구성, 부하 변동에 대한 빠른 응답이 매우 중요하다. Prototype I에서 도출된 개선사항들을 적용해 prototype II에서 더욱 우수한 성능을 얻을 수 있도록 설계를 진행하고 있다.

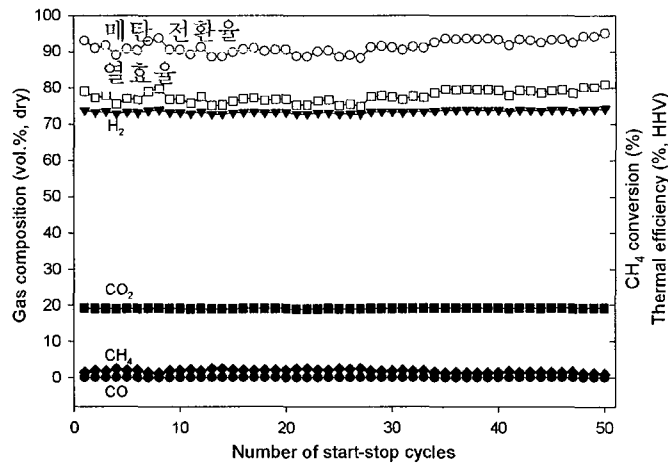


그림 5. 일일 시동-정지 운전시 연료 처리 시스템의 성능

#### 4. 결론

1.0 Nm<sup>3</sup>/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 이중 동심관에 일체형으로 통합된 것을 특징으로 하며, 일산화탄소 제거를 위한 선택적 산화 반응기는 2단 반응기로 구성되어 이중 동심관에 연결되도록 하였다. 연료 처리 시스템의 초기 성능은 HHV 기준으로 열효율 78%, 메탄 전환율 91%이었다. 부분 부하 운전을 실시하여 80%, 60%, 40%에서의 성능을 테스트 하였으며, 그 결과 60% 까지는 열효율이 76%로 크게 변하지 않지만 40%에서는 72%로 낮아지는 경향을 관찰하였다. 일일 시동-정지 및 8시간 운전 테스트에서는 50회의 시동-정지를 반복한 결과 별다른 성능 저하 현상이 나타나지 않았다. 이 실험 결과들을 통해 개발된 연료처리 시스템의 성능이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. 앞으로 일일 시동-정지 운전을 1000회까지 실시하면서 성능 변화를 관찰하고, 연료전지와 연계운전을 실시할 예정이다.

#### 5. 참고문헌

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, 2006.
2. Heinzl, A.; Vogel, B.; Hubner, B. Reforming of natural gas - hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems, J. Power Sources, 2002, 105, 202-207.
3. Seo, Y.; Seo, D. J.; Jeong, J. H.; Yoon, W. L. Design of integrated fuel processor for residential PEMFCs applications, J. Power Sources, in press, 2006.