

Ru계 촉매의 CO 선택적 산화 반응 및 1 kW급 천연가스 연료처리 시스템의 성능 연구

서유택*, 서동주*, 서용석*, 노현석*, 정진혁**, 윤왕래*[†]
*한국에너지기술연구원 신에너지연구부, **경북대학교 화학공학과

Performance of Ru-based Preferential Oxidation Catalyst and Natural Gas Fuel Processing System for 1 kW Class PEMFCs System

Yutaek Seo*, Dong Joo Seo*, Young-Seog Seo*, Hyun-Seog Roh*, Jin Hyeok Jeong**, Wang Lai Yoon*[†]

*New Energy Research Dept., Korea Institute of Energy Research
**Dept. of Chemical Engineering, Kyongpook National University

ABSTRACT

KIER has been developing a Ru-based preferential oxidation catalysts and a novel fuel processing system to provide hydrogen rich gas to residential PEMFCs system. The catalytic activity of Ru-based catalysts was investigated at different Ru loading amount and different support structure. The obtained result indicated that 2 wt% loaded Ru-based catalyst supported on α -Al₂O₃ showed high activity in low temperature range and suppressed the methanation reaction. The developed prototype fuel processor showed thermal efficiency of 78% as a HHV basis with methane conversion of 92%. CO concentration below 10 ppm in the produced gas is achieved with separate preferential oxidation unit under the condition of [O₂]/[CO]=2.0. The partial load operation have been carried out to test the performance of fuel processor from 40% to 80% load, showing stable methane conversion and CO concentration below 10 ppm. The durability test for the daily start-stop and 8 h operation procedure is under investigation and shows no deterioration of its performance after 50 start-stop cycles. In addition to the system design and development.

주요기술용어 : natural gas(천연가스), fuel processing system(연료처리 시스템), steam reforming (수증기 개질), PEMFCs (고분자 연료전지), residential cogeneration system (가정용 열병합 시스템), preferential oxidation catalyst (선택적 산화 촉매)

1. 서 론

[†]Corresponding author : wlyoon@kier.re.kr

신재생 에너지를 이용한 수소 생산이 경제성

을 얻기 전까지는 천연가스 등의 화석 연료를 이용한 수소의 생산이 수소 경제 초기에 중요한 역할을 할 것으로 예측된다¹⁾. 따라서 고분자 연료전지를 활용한 가정용 열병합 발전 시스템의 조기 시장 진입을 위해서는 기존 천연가스 파이프라인 인프라를 이용한 수소 제조 시스템의 개발이 필수적이다²⁾. 천연가스에 포함된 메탄, 에탄, 프로판 등의 탄화수소로부터 수소를 생산하여 연료전지에 공급하는 시스템을 연료처리 시스템이라고 하며, 원료의 종류와 연료전지의 종류에 따라 다양한 단위 공정으로 구성된다.

현재 천연가스를 이용한 수소 제조 공정에는 수증기 개질, 부분 산화, 이 두 가지를 혼합한 자열 개질 등이 있다. 이 중에서 천연가스 수증기 개질이 공급 천연가스 부피당 가장 높은 농도의 수소를 생산하는 것으로 알려져 있다³⁾. 따라서 높은 효율과 소형화, 제작의 용이성이 요구되는 가정용 고분자 연료전지 시스템에는 천연가스 수증기 개질 시스템이 적합할 것으로 판단된다. 그러나 천연가스 수증기 개질은 고온에서 반응이 이루어지기 때문에 개질가스의 일산화탄소 농도가 매우 높아 고분자 연료전지에 직접 연결하는 경우 전극 촉매의 활성을 크게 저하시킬 수 있다⁴⁾. 따라서 개질 가스의 일산화탄소 농도는 반드시 10 ppm 이하로 유지해 주어야 한다. 또한 시동 시간의 최소화와 부하 추종성, 일일 시동-정지 운전에 대한 내구성이 갖추어 져야 한다. 이러한 모든 사항을 고려하여 한국에너지기술연구원에서는 가정용 고분자 연료전지 시스템에 적합한 통합형 천연가스 연료처리 시스템의 개발을 진행해 왔다⁵⁾. 수증기 개질, 수성가스 전이, 선택적 산화 등의 단위 공정들과 열교환기, 버너, 예혼합기 등을 통합한 시스템의 개발과 효과적인 일산화탄소의 제거, 부분 부하에서의 우수한 성능 등에 초점을 맞추었다.

연료처리 시스템의 개발과 더불어 선택적 산화 촉매의 국산화를 위해 촉매의 설계 및 특성 분석도 함께 진행하였으며, 일산화탄소 제거 온도차이 넓은 루테튬 계열의 촉매를 개발해왔다. 지금까지

는 백금 계열의 촉매가 우수한 활성으로 인해 활발히 연구되어졌다. 그러나 $[O_2]/[CO]=2$ 의 공기 공급으로는 100 ppm 이하로 일산화탄소 농도를 제거는 것이 쉽지 않고, 10 ppm 이하로 일산화탄소 농도를 낮추기 위해서는 $[O_2]/[CO] \geq 3$ 의 공기를 선택적 산화 공정에 공급해주어야 한다⁶⁾. 그러나 파잉 공기의 공급은 일산화탄소의 산화와 함께 수소의 산화 반응을 유도하기 때문에 개질가스 내 수소 농도가 저하되어 개질 효율이 낮아지게 된다. 이를 극복하고자 최근에는 루테튬 계열의 선택적 산화촉매가 활발히 연구되어졌다. Echigo 등은 $[O_2]/[CO]=1.5$ 의 공기 공급량으로 일산화탄소의 완전한 제거가 가능한 루테튬 촉매 개발을 보고한바 있다⁷⁾. 따라서 루테튬 계열의 선택적 산화 반응 촉매를 설계하고, 촉매 활성과 물성을 분석해왔으며, 이를 바탕으로 연료처리 시스템에 적용 가능한 선택적 산화 촉매를 개발하고자 하였다.

본고에서는 Prototype I 천연가스 연료처리 시스템의 운전 성능과 루테튬 계열 선택적 산화 촉매의 촉매 활성 및 특성에 대해 논하고자 한다.

2. 촉매 제조 및 실험 방법

2.1 루테튬 촉매 제조

루테튬 촉매는 함침법을 이용하여 제조하였다. $RuCl_3$ ($RuCl_3 \cdot xH_2O$, Aldrich Chem. co.)와 2~4 mm 크기의 Al_2O_3 구체를 각각 전구체와 지지체로 사용하였다. 각 물질을 약 한 시간 가량 교반시킨 후 잔여 수분을 제거하기 위해 진공 증발기를 이용하였다. 촉매는 110°C의 건조기에서 하루 이상 더 건조시킨 후 300°C에서 4시간동안 소성시켜 주었다. 지지체 구조에 대한 영향을 살펴보기 위해 지지체로는 $\alpha-Al_2O_3$ 와 $\gamma-Al_2O_3$ 를 각각 사용하여 같은 방법으로 촉매를 제조하였다.

촉매 활성은 상압에서 석영관을 만들어진 고정층 반응기에 약 50 mg의 촉매 시료를 넣고 측정하였다. 질량 유량 조절기(mass flow controller)를 이용하여 가스를 공급하였으며, 공간속도

120,000 hr⁻¹에 해당하도록 100 ml/min으로 공급하였다. 공급된 혼합 가스 성분은 1 vol.% CO, 1 vol.% O₂, 60 vol.% H₂이었으며, 나머지는 N₂였다. 혼합가스와 증류수가 혼합되어 분사된 후 열선을 이용하여 원하는 온도까지 가열한 후 입구 가스 조성과 출구 가스 조성을 Gas Chromatography (6890N network GC system, Agilent Technologies Inc.)을 이용하여 성분을 분석하였다.

2.2 연료처리 시스템의 단위 공정 구성

일반적으로 국내 가정에 공급되는 도시가스의 성분은 90.2 vol.% CH₄, 6.6 vol.% C₂H₆, 2.3 vol.% C₃H₈ and 0.9 vol.% C₄H₁₀ 이며, 첨가제로 약 3.8 ppm의 THT(tetra-hydro-thiophene)와 TBM(tert-butyl-mercaptan)이 7:3의 비율로 첨가되어 있다. THT와 TBM은 수증기 개질 공정에 투입되는 촉매독으로 작용하기 때문에 Mn계열 흡착제를 이용하여 상온, 상압에서 ppb단위까지 제거해 주어야 한다⁸⁾. 첨가제를 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 70°C까지 예열된 물은 수성 가스 전이 반응열을 이용하여 수증기로 전환된다. 수증기 개질 공정에서 배출되는 개질가스의 온도는 약 700°C이며, 400°C까지 온도를 하강시킨 후 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-CeO₂계열 촉매가 사용되었다. 수성 가스 전이 반응을 거치면서 개질 반응에서 배출된 13% 가량의 일산화탄소는 1% 이하까지 감소한다. 일산화탄소 농도를 10 ppm 이하까지 저감하기 위해 개질 가스는 공기와 혼합된 후 선택적 산화 반응을 거치게 된다. 1단 반응기를 사용하며, Ru계열 촉매를 이용하여 일산화탄소 농도를 10 ppm 이하로 제거하였다. 이때 반응기에 공급되는 공기의 양은 [O₂]/[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

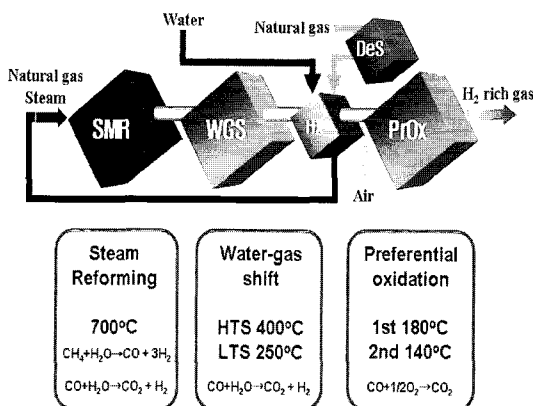


Fig. 1 Unit processes of natural gas fuel processing system



Fig. 2 Appearance of natural gas fuel processing system (height: 500 mm, diameter: 280 mm)

두 배의 산소를 공급함으로써 일산화탄소를 제거하고 수소 산화반응을 최소화하였다. 각 열교환기와 촉매 반응 공정은 이 중 동심관에 통합되어 최적 열교환과 컴팩트화를 유도하였으며, 외관은 Fig. 2와 같다. 개발된 통합형 천연가스 연료 처리 시스템은 정격 부하 운전 시 1.0 Nm³/hr의 순수 수소 생산 용량을 가지며, 시스템의 전체 부피는 단열재를 포함하여 30리터이고, 무게는 약 27 kg 이었다. 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.

3. 결과 및 토의

3.1 Ru/Al₂O₃ 촉매 활성

제조한 루테튬 계열 촉매의 활성은 서로 다른

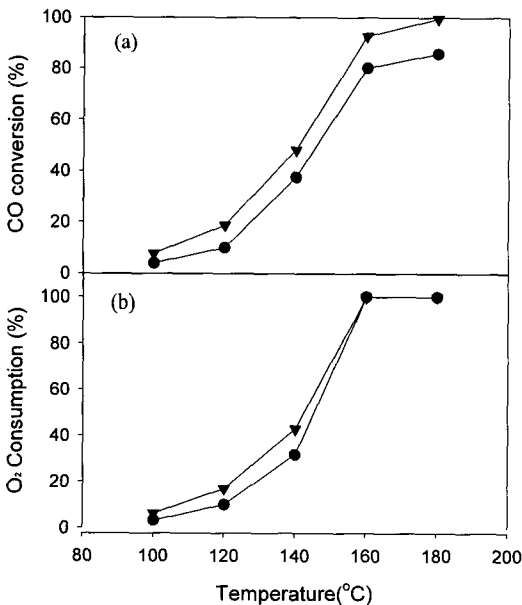


Fig. 3 The effect of Ru loading on CO preferential oxidation activity of γ -Al₂O₃ supported Ru catalyst; (a) CO conversion, (b) O₂ consumption. Reaction conditions: 1.0 vol.% CO, 1.0 vol.% O₂, 57.0 vol.% H₂, N₂ balance, GHSV=120,000 hr⁻¹ (dry base); (●) Ru loading=0.5 wt%, (▼) Ru loading=1.0 wt%

지지체와 루테튬 담지량에 따라 측정되었으며, 반응 조건은 [O₂]/[CO]=1.0, GHSV=120,000 hr⁻¹이었다. 먼저 γ -Al₂O₃ 지지체에 루테튬을 각각 0.5 wt%와 1.0 wt%를 담지한 촉매의 활성을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 반응 온도를 140°C까지 증가시킬 때까지는 일산화탄소 전환율과 산소 소모량 모두 50% 수준이었다. 그러나 160°C에서는 1.0 wt% 루테튬 담지 촉매의 경우 일산화탄소 전환율이 93%에 이르렀고, 180°C에서는 99%의 일산화탄소 전환율과 100%의 산소 소모량을 나타냈다. 0.5 wt%의 루테튬 담지 촉매의 경우에는 180°C에서도 일산화탄소 전환율이 85% 수준에 머물렀다. 공급된 산소는 0.5 wt%와 1.0 wt% 루테튬 담지량 모두의 경우 160°C 이상의 온도에서 완전히 소모되는 것으로 나타났다. 따라서 1.0 wt%의 루테튬을 담지한 촉매가 같은 산소 소모량에서 더 좋은 일산화탄소 전환율을 나타내고 있으며, 촉매 활성이 더 우수하다고 할 수 있다. 하지만 γ -Al₂O₃에 루테튬을 담지한 촉매는 160°C 이상의 반응 온도가 요구되고, 이 온도 영역에서 메탄화 반응이 유발될 수 있기 때문에 시스템 적용 시 주의가 필요하다.

지지체에 따른 촉매 활성의 변화를 살펴보기 위해 γ -Al₂O₃과 더불어 α -Al₂O₃를 이용하여 촉매를 제조하였다. α -Al₂O₃는 γ -Al₂O₃에 비하여 촉매 표면적이 작지만, 내구성이 강해 급격한 발열 반응이면서 반응속도가 매우 빠른 선택적 산화 촉매의 지지체로 적당하다. 촉매 제조 방법은 같았으며, 루테튬 담지량은 2.0 wt%로 선택하여 금속 담지량에 의한 효과를 최소화하고, 지지체 구조에 의한 영향을 살펴보고자 하였다. 반응 조건은 [O₂]/[CO]=1.0, GHSV=120,000 hr⁻¹이었으며, 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있는 바와 같이 α -Al₂O₃에 담지한 루테튬 촉매는 120°C에서 이미 80%의 일산화탄소 전환율과 100%의 산소 소모량을 보이는데 반해, γ -Al₂O₃에 담지한 루테튬 촉매의 경우 Fig. 3에서와 마찬가지로 160°C 이상이 되어야 일산화탄소 전환율이 100%에 가까워졌다. α -Al₂O₃에 담지한 2.0 wt%

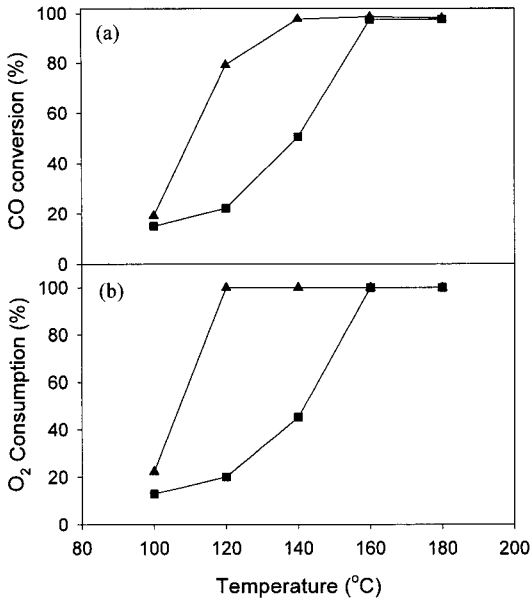


Fig. 4 The CO preferential oxidation activities of Ru catalysts on various supports. (a) CO conversion, (b) O₂ consumption. Reaction conditions: 1.0 vol.% CO, 1.0 vol.% O₂, 57.0 vol.% H₂, N₂ balance, GHSV=120,000 hr⁻¹ (dry base); (▲) 2.0 wt% Ru on α-Al₂O₃, (■) 2.0 wt% Ru on γ-Al₂O₃

의 루테튬 촉매는 140°C에서 98%의 일산화탄소 전환율을 보였으며, 산소 소모량은 계속 100%를 유지하였다. 이 실험 결과를 통해 루테튬을 담지하여 선택적 산화 촉매를 제조하는 경우 α-Al₂O₃을 촉매 지지체로 선택하는 것이 γ-Al₂O₃를 지지체로 선택하는 것보다 더욱 우수한 일산화탄소 제거 성능을 보여주는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 선택적 산화 반응이 촉매의 표면에서 주로 일어날 것으로 예측했을 때, α-Al₂O₃ 표면의 루테튬 담지량이 γ-Al₂O₃의 표면에 담지된 루테튬 양보다 많을 것으로 예상되기 때문이다. 보다 정확한 원인을 분석하기 위해 XRD 및 chemisorption을 이용한 물성 분석을 시도할 예정이다.

3.2 연료처리 시스템 운전 결과

Table 1은 정격 부하 운전에서 연료 처리 시스템의 초기 성능을 나타낸다. 운전 조건은 S/C=3.0, [O₂]/[CO]=2.0이었으며, 선택적 산화 반응기에서

Table 1 Initial performance of fuel processing system

Class		1.0 kW
Flow rate of reforming NG		4.3 L/min
Flow rate of reforming water		11.8 g/min
S/C ratio		3.0
Composition of product gas (dry basis)	H ₂	73.5%
	CH ₄	19.5%
	CO	1.5%
	CO ₂	< 10 ppm
	N ₂	5.5%
Methane conversion		92%
Fuel processing efficiency (HHV)		78%
Volume		30 liter
Weight		27 kg

배출되는 개질가스의 최종 조성은 73.5 vol.% H₂, 19.5 vol.% CO₂, < 10 ppm CO, 5.5 vol.% N₂, 1.5 vol.% CH₄이며, 메탄 전환율은 92%, 열효율은 HHV 기준으로 78%였다. 열효율은 연료 처리 시스템과 고분자 연료 전지 시스템의 연계 운전시에는 연료 전지에서 수소 이용률을 고려해야 하지만, 연료 처리 시스템의 단독 운전 시에는 다음의 식을 이용하여 열효율을 계산하는 것이 적합하다.

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

일산화탄소의 제거를 위해 선택적 산화 반응기를 독립적으로 연결하였으며, 루테튬 계열의 촉매를 이용하여 일산화탄소를 10 ppm 이하까지 제거하였다. 산화 반응기 입구부에서는 일산화탄소의 산화 반응에 의한 발열이 매우 급격하게 일어나기 때문에 이온도가 170°C 이상 상승하는 것을 방지하고, 전체 반응기 온도를 170~100°C로 유지시킬 수 있도록 열교환을 실시해 주었다. 이를 통해 메탄화 반응에 의한 온도의 급격한 증가를 피하고, 무리한 열교환을 통한 개질가스의 온도 강하

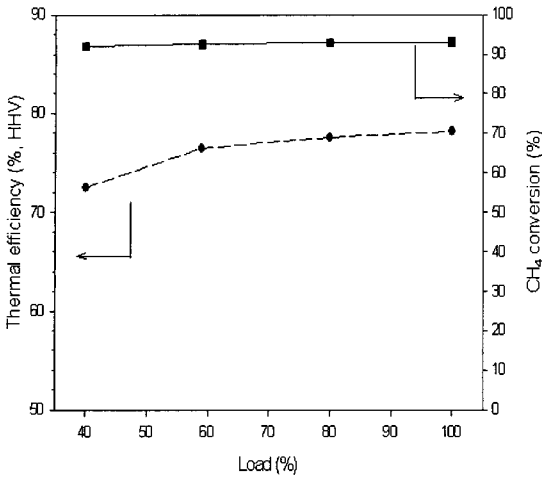


Fig. 5 CH₄ conversion and thermal efficiencies at partial load operation

없이 수증기 개질 반응에서 선택적 산화반응까지 캐스케이드 열 흐름을 유도하였다. 선택적 산화 반응기에 공급된 공기는 [O₂]/[CO]=2.0에서 약 0.08 Nm³/hr이었다.

연료 처리 시스템의 정격 부하 성능을 확인한 후 부분 부하에서의 성능을 확인하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 부하는 약 80%, 60%, 40%까지 변화시켰으며, 시스템에 공급되는 천연 가스의 유량은 각각 3.4, 2.5, 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. 그러나 일산화탄소 농도는 10 ppm 이하로 유지되었으며, 반응 조건 변화 시 발생하는 일산화탄소 피크 현상도 나타나지 않았다. 연료 처리 시스템의 운전은 낮은 부하와 높은 부하 운전을 반복하게 된다. 높은 부하에서 낮은 부하로 이동할 때는 촉매층에 공급되는 가스의 유량이 감소하게 되므로 GHSV가 증가하여 메탄 전환율의 급격한 감소나 이산화탄소 농도의 급격한 증가는 관찰되지 않는다. 예를 들어 정격 부하 운전을 실시하다가 50% 부하로 운전한다고 하더라도 일산화탄소 농도는 1~2 ppm 증가한 후

2분 이내에 이전의 농도로 돌아간다. 그러나 낮은 부하에서 높은 부하로 이동할 때는 반응물의 증가하기 때문에 각 단위 반응부의 온도, 특히 선택적 산화 반응기의 온도에 주의를 기울여야 한다. 50% 부하 운전 도중 1분 이내에 100% 부하로 증가시키는 경우 선택적 산화 반응기가 미처 부하 증가에 대처하지 못해 일산화탄소 농도가 200 ppm까지 증가하는 현상이 관찰되었다. 따라서 이런 급격한 변화를 피하고 60%에서 100%까지 8분 동안 순차적으로 부하를 올려나가면서 일산화탄소 농도를 10 ppm 이하로 계속 유지시켜 줄 수 있었다. 각 단위 반응 공정과 개질 가스, 수증기 생성기 사이의 열교환율을 최적화하여 낮은 부하에서의 열효율을 증가시키고, 부하 변동 시 각 시스템의 응답 특성을 관찰해 최적 운전 조건을 파악할 예정이다.

연료 처리 시스템의 시동 시간은 상온에서 평형 온도에 도달하기 까지 약 1시간 가량 소요되었다. 시동 초기 연소 배가스의 일부를 시스템에 공급하여 단위 반응기의 가열에 사용하였다. 일반적으로 질소를 이용한 퍼지를 통해 초기 시동 시 단위 반응기를 가열하는데, 일반 가정에 고압 질소 용기를 설치하는 것은 법규상 쉽지 않을 것으로 예측된다. 이에 대한 해결책으로 여러 가지 방법이 제시되었는데, 본 시스템에서는 연소 배가스의 일부를 초기 시동 시 한시적으로 시스템에 공급하여 전세 시스템의 온도를 100°C 이상으로 가열하고, 이후 수증기를 공급하여 개질반응기와 전이 반응기들을 천연가스 공급이 가능한 적정 온도까지 가열하는 방법을 사용하였다. 버너 점화를 통해 시동을 시작하고, 수증기와 천연가스를 차례로 공급한 후 개질가스 내 일산화탄소 농도가 10 ppm 이하로 감소할 때까지 걸리는 시간이 약 60분이었다. 시동 시 각 반응 공정의 온도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 각 단위 공정의 가장 높은 온도를 측정하여 나타내었으며, 선택적 산화 반응기의 경우 입구 온도를 나타내었다. 그림에서 나타낸 바와 같이 시동 후 30분 정도에서 수증기를 공급하고, 40분 정도에서 천연가스를 공급한다. 이때 수

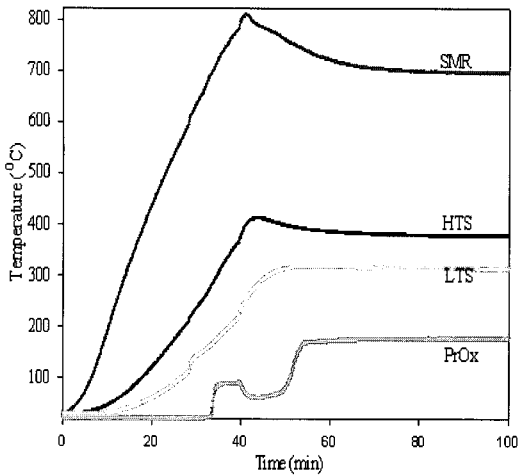


Fig. 6 Temperature change of unit processes during the start-up process

증기 개질 반응부는 강한 흡열 반응의 수증기 개질 반응이 시작되면서 온도가 감소하고, 이에 영향을 받아 고온 수성가스 전이 반응부의 온도도 약간 감소한다. 반면에 저온 전이 반응부는 온건한 발열 반응이 시작되면서 온도가 약간 증가하였다.

선택적 산화 반응부는 천연가스 공급 후 반응을 시작할 때까지 약간 지체되는 현상이 나타나지만 반응을 시작하면 급격하게 온도가 증가하였다. 제어 온도는 170°C에 도달하고 수 분후 개질가스 내 일산화탄소 농도는 10 ppm 이하로 제거되며, 이때 연료전지에 공급이 가능할 것으로 예측된다.

가정용 연료전지 시스템의 운전 방식에는 여러 가지가 제시되고 있지만, 일반 가정에서 필요로 하는 전력량을 독립적으로 공급하기 보다는 기존의 계통에 연결되어 기본 부하를 공급하는 보조적인 역할을 할 것으로 예상된다⁹⁾. 이 경우 가족들의 출근 및 등교로 바쁜 오전 일찍부터 퇴근 및 하교로 한 자리에 모이는 저녁 시간까지 운전을 실시하고, 심야 시간에는 계통에만 의존하는 일일 시동-정지 운전 방식을 택할 것으로 예상된다. 따라서 연료처리 시스템은 가열 및 냉각을 반복해 반응기 및 촉매의 열팽창이 예상되며, 이로 인한 성능 저하가 발생할 수 있다. 따라서 일일 시동-

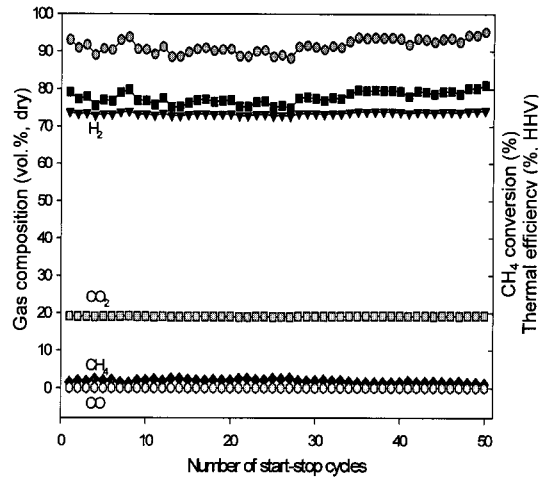


Fig. 7 Durability of fuel processing system for daily start-stop cycles: S/C=3.0, [O₂]/[CO]=2.0; (●) methane conversion, (■) thermal efficiency

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 8시간 가량 운전 후 시스템을 정지하였다.

현재까지 50회의 일일 시동-정지 운전을 실시하였으며, 메탄 전환율과 열효율에서 별다른 성능 저하를 나타내지 않았다. 앞으로 1000회의 시동-정지를 반복하여 성능 변화를 관찰할 예정이다. 일일 시동-정지 시 열효율과 메탄 전환율, 개질가스의 조성을 Fig. 7에 나타내었다.

지금까지 살펴본 바와 같이 연료 처리 시스템의 기초 성능과 부분 부하 성능, 시동 시간과 일일 시동-정지 운전에 대한 내구성 등을 살펴보았다. 실험을 통해 얻어진 결과는 개발된 연료처리 시스템의 우수한 성능을 나타내고 있다. 그러나 상업화가 가능한 시스템의 개발을 위해서는 연료전지 배출 가스 연소에 의한 영향, 연료전지와 연계 운전 등 보다 많은 성능 시험을 거쳐야 한다. 앞으로 개발된 연료처리 시스템의 성능 시험을 실시하면서 상업화 가능한 연료처리 시스템 개발을 위해 노력할 것이다.

4. 결 론

- 1) Ru 계열의 일산화탄소 선택적 산화 반응 촉매를 개발하였다. 촉매의 담지량과 지지체의 구조를 바꿔가며 촉매 활성을 측정 한 결과 2 wt%의 루테늄을 담지하는 경우 γ - Al_2O_3 을 지지체로 사용하는 것보다 α - Al_2O_3 을 지지체로 사용한 촉매가 140°C 이하의 저온 영역에서 우수한 일산화탄소 제거 성능을 발휘하는 것을 관찰하였다.
- 1) 1.0 Nm³/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 1단 반응기로 구성되어 이중 동심관에 연결되도록 하였다.
- 2) 연료 처리 시스템의 초기 성능은 HHV 기준으로 열효율 78%, 메탄 전환율 92%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.
- 3) 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, 연료전지와와의 연계운전을 실시할 예정이다.

후 기

본 연구는 공공기술연구회에서 지원하는 기본 연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) S. G. Chalk, J. Milliken, S. Satyapal, L. Roland, "U.S. Department of Energy Hydrogen Program", Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA, Nov. 14-18, 2005.
- 2) T. Takahasi, Y. Nishizaka, K. Ito, N. Osaka, K. Kobayashi, H. Horinouchi, R. Toriumi, T. Miura, k. Nishizaki, "Development of 1 kW Residential PEFC Cogeneration Systems at Tokyo Gas", Abstracts of Fuel Cell Seminar, San Antonio, Texas, Nov. 1-5, 2004.
- 3) A. Heinzl, B. Vogel, B. Hubner, "Reforming of Natural Gas-Hydrogen Generation for Small Scale Stationary Fuel Cell Systems", J. Power Sources, Vol. 105, 2002, pp. 202-207.
- 4) M. Echigo, N. Shinke, S. Takami, T. Tabata, "Performance of a natural gas fuel processor for residential PEFC system using a novel CO preferential oxidation catalyst", J. Power Sources, Vol. 132, pp. 29-35.
- 5) Y. Seo, D. J. Seo, J. H. Jeong, W. L. Yoon, 2006, "Design of integrated fuel processor for residential PEMFCs applications", J. Power Sources, Vol. 160, pp. 505-509.
- 6) M. Echigo, T. Tabata, 2004, "Development of novel Ru catalyst of preferential CO oxidation for residential polymer electrolyte fuel cell system", Applied catalysis A: General, Vol. 90, pp. 269-275.
- 7) M. Echigo, T. Tabata, 2003, "A study of CO removal on an activated Ru catalyst for polymer electrolyte fuel cell applications", Applied catalysis A: General, 251, 157-166
- 8) EG&G Technical Services, Inc., "Fuel Cell Handbook" 7th ed., US DOE, West Virginia, USA 2004.
- 9) K. Nishizaki, M. Kawamura, N. Osaka, K. Ito, N. Fujiwara, Y. Nishizaka, H. Kitazawa, "Development of a residential PEFC co-generation system", Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA, Nov. 14-18, 2005.