

5 kW급 고분자연료전지용 천연가스 개질기 시스템 운전 특성 연구

윤왕래[†] · 박종원^{*} · 이영우^{*} · 한명완^{*} · 정진혁^{**} · 박종수 · 정 현 · 이호태 · 김창수^{***}

한국에너지기술연구원 수소연료전지연구부 전환공정연구센터, ***연료전지연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

*충남대학교 화학공학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

**경북대학교 화학공학과

702-701 대구시 북구 산격동 1370

(2002년 9월 27일 접수, 2003년 3월 26일 채택)

Operating Characteristics of Integrated NG Reformer System for 5 kW Class PEM Fuel Cell

Wang Lai Yoon[†], Jong Won Park^{*}, Young Woo Rhee^{*}, Myung Wan Han^{*}, Jin Hyeok Jeong^{**}, Jong Soo Park, Heon Jung, Ho Tae Lee and Chang Soo Kim^{***}

Energy Conversion Process Research Center, ***Fuel Cell Research Center, Dept. of Hydrogen & Fuel Cell Research, KIER, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

**Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

(Received 27 September 2002; accepted 26 March 2003)

요 약

가정용 고분자 연료전지 스택운전에 필요한 수소공급기술로서 천연가스 수증기 개질법에 기초한 5 kW급 열 및 시스템 통합형 연료개질기 시작품을 설계 및 제작하였다. 수증기 개질에 필요한 흡열 반응열은 복사 전열 방식의 metal fiber burner를 이용하여 공급하였다. 시스템 성능은 각 반응기의 일정한 공간속도 및 상압조건 하에서 개질기 반응온도 600-800 °C에서 운전결과를 토대로 평가하였다. 최종시작품인 β^+ 형에 있어서, 개질가스 총유량은 6.5 Nm³/h(H₂ 농도: 74%, 건식 기준)이었으며 이때의 수증기 개질 반응기에 있어서 반응온도 및 GHSV는 각각 800 °C, 1,950 h⁻¹ 이었다. 그리고 개질기 출구(혹은 스택 입구) 제한조건인 CO 농도를 맞추기 위하여 2단 직렬 선택적 산화 반응기(1단 : Pt, 2단 : Ru)를 구성하였으며, 1단과 2단 반응기 사이에 공냉식 핀(fin) 형 열교환기를 설치하여 1단 반응기에서 배출되는 개질가스의 온도를 저온(120 °C)으로 제어 유지시킨 후 2단 PrOx 반응기로 공급함으로써 최종 개질가스 중의 일산화탄소의 농도를 10 ppm 이하로 낮출 수 있었다. 연료 개질 효율(개질된 수소의 고발열량/리포머 및 버너에 공급된 천연가스의 고위발열량×100%)은 약 52% 정도로서 약간 낮은 편이며 이는 리포머 열공급을 위한 버너 연소열이 시스템 외부로 과도하게 배출되는 것에 기인하였다.

Abstract – Prototype 5 kW-class fuel processor based on steam reforming of natural gas with heat and system integration has been designed and fabricated for use in proton exchange membrane(PEM) fuel cell with residential applications. Endothermic heat for steam reforming has been supplied by radiation type metal fiber burner. The performance of the integrated system has been experimentally evaluated for the reformer temperature of 600-800 °C at constant GHSV of each reactor and atmospheric system pressure. The final product(β^+ type) can produce the total gas flow of 6.5 Nm³/h(H₂ conc.: 74%, dry basis) under reformer temperature and space velocities of 800 °C, 1,950 h⁻¹, respectively and also remove CO concentration under 10 ppm by two series fin type packed beds employing Pt[$\lambda(2O_2/CO)=2.1$] and Ru[$\lambda(2O_2/CO)=3.5$] catalysts with interstage cooling. The overall fuel processing efficiency of about 52% calculated by the ratio of total H₂ output after PrOx to total methane flow into the reformer and the burner based upon higher heating values is somewhat lower. This was mainly attributed from the fact that heat loss from the exhaust gas after supplying heat necessary for raising the reformer temperature by combustion of natural gas was excessively high.

Key words: Natural Gas, Steam Reforming, Integrated Fuel Processor

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wlyoon@kier.re.kr

1. 서 론

연료전지 기술은 기존의 열기관이 갖는 열역학적 제한(carnot 효율: 30-40%)을 받지 않는 전기화학적 반응을 통하여 직접 전기에너지로 변환시키는 고효율(40-60%) 및 무공해 차세대 발전시스템으로서, 군사용 및 휴대용의 소형전원, 정지형 전원(가정 및 소형 정지형 건물) 그리고 자동차 분야 등에 있어서 구체적인 응용이 선진국을 중심으로 시도되고 있으며, 향후 5-10년 이내에 상업화가 이루어 질 것으로 예측되고 있다.

연료개질(혹은 리포머) 기술은 다양한 화석연료(천연가스, 프로판, 가솔린, 디젤, 메탄올 등)를 이용하여 연료전지 스택운전에 필수적인 수소를 생산 및 공급하는 시스템 기술로서, 이의 고효율화를 위하여 소형화, 경량화, 시동의 신속성 및 빠른 동적 응답 특성 그리고 생산비용을 낮추는 것이 중요하다[1].

천연가스는 타 화석연료에 비하여 수소/탄소비가 가장 높은 청정 수소 제조 원료로서, 기존의 천연가스 파이프 라인 공급망이 일반 가정까지 널리 보급되어 있는 장점이 있다. 따라서 이를 수소 제조 원료로 하는 컴팩트 소형 리포머 시스템 기술이 중점적으로 연구되고 있다.

일반적으로 천연가스를 이용한 수소 생산 기술로는 수증기 개질(steam reforming), 자율 개질(autothermal reforming), 부분 산화(partial oxidation), 그리고 열분해(pyrolysis) 등이 있으며[2, 3], 각 기술은 개질반응에 필요한 반응열을 공급하는 방식의 차이, 초기가동 및 부하변동에 따른 응답 특성, 수소생산효율에 있어서 차이점이 있다. 그 중 수증기 개질 기술은 타 반응에 비하여 반응속도가 상대적으로 느려서 초기 신속 가동성 및 부하 응답 특성은 상대적으로 낮지만 수소생산효율(70% 정도) 측면에서 가장 높고 경제적이므로 정지형 혹은 가정용 연료전지를 위한 수소 생산기술로서 보편적으로 채택되고 있는 기술이라 할 수 있다.

하지만 현재 선진국을 중심으로 개질기 설계 관련 핵심요소 및 컴팩트화를 위한 엔지니어링 기술 개발이 대외비로 진행되고 있기 때문에 향후 연료전지 기술 상용화에 대비하여 자체적인 개질기 시스템 국산화 고유기술 확보가 시급하다. 이를 위해서는 우선적으로 개질기 고효율화를 위한 개질기 균일가열 및 고효율 열전달 기술 그리고 열 및 시스템 통합형(compact) 개질 시스템 설계 기술이 필요하다.

따라서 이를 위한 시작점으로서 세 가지의 열 및 시스템 통합형 개질

기 시스템을 설계, 제작하였고 이의 운전성능을 테스트함으로써 공정 효율개선 및 시스템 컴팩트화를 위한 엔지니어링 설계 기초 자료를 확보하고자 하였다.

2. 연료 개질기(fuel processor) 개요

소형 고분자연료전지용 개질기 공정시스템의 일반적인 구성은 통상적으로 5가지(탈황/개질/고온전이/저온전이/선택적 산화)의 촉매 단위공정이 포함되며 흡열 개질반응을 제외한 나머지 반응공정은 모두 발열 반응이다. 각 단위공정에 있어서 진행되는 주요 반응조건 및 사용촉매에 대하여 Table 1에 요약 정리하였다.

Table에서 보듯이 선택적 산화반응을 제외한 각 단위공정에 사용되는 촉매는 기존의 암모니아 제조, 메탄올 합성 그리고 석유정제와 같은 대형 산업공정으로의 적용을 목적으로 개발된 전이금속 계열로서 값은 비교적 저렴한 반면 반응활성이 온화하다. 따라서 이와 같은 촉매는 낮은 공간속도를 요하므로 필연적으로 공정 시스템 자체를 컴팩트화 시키는 데 제한요소가 될 수 있다. 각 반응공정의 적정 반응온도는 스택개질기(STR), 고온전이반응기(HTS) 및 탈황 반응기(HDS+ZnO), 저온전이반응기(LTS) 그리고 선택적산화반응기(PrOx)가 각각 800, 400, 200, 150 °C 정도로서 단계적으로 낮아지게 되므로 이러한 고온에서 저온으로의 열흐름을 원활히 유도할 수 있어야 하며, 각 단계에서 배출되는 폐열을 시스템 내부에서 자체 흡수할 수 있도록 시스템이 설계되어야 한다. 또한 시스템 열효율 극대화를 위해서는 우선적으로 리포머 흡열반응에 필요한 열원인 천연가스의 연소열이 리포머 반응기로 효과적으로 전달되도록 엔지니어링 설계가 이루어져야 한다.

3. 실 험

3-1. 사용 촉매

각 단위공정에 사용된 촉매는 모두 기존의 상업용 ICI 계열 촉매이었고, 단지 PrOx 공정에서는 상업용 촉매(Pt)와 실험실에서 제조한 펄릿 촉매(Ru)를 직렬이단으로 사용하였으며 이들의 주요 물리화학적 특성 및 반응조건에 대하여 이미 Table 1에 나타난 바와 같다.

Table 1. Catalysts employed in each unit process

reaction	catalyst	composition	surface area (m ² /g)	main reaction	rxn. cond.		
					P (atm)	T (°C)	SV (h ⁻¹)
HDS	ICI 41-6 (extrudate/ 2.8 mm diameter)	CoO : MoO ₃ : SiO ₂ : Al ₂ O ₃ = 4:12:1:balance	200-220	C ₄ H ₈ S+2H ₂ =C ₄ H ₁₀ +H ₂ S, ΔH=-119.7 kJ/mol	up to 70	350-400	500-1,000
ZnO	ICI 32-4 (sphere/ 3.8 mm diameter)	ZnO : CaO : Al ₂ O ₃ = 92:2:balance	25	ZnO+H ₂ S=ZnS+H ₂ O, ΔH=+62.3 kJ/mol	up to 40	350-400	200-2,000
STR-I (1:1 mixture of ICI 25-4 and ICI 57-4)	ICI 25-4 (14×19 mm)	NiO (-10%) on a calcium aluminate ceramic support promoted with alkali	<10	CH ₄ +H ₂ O=CO+3H ₂ , ΔH=+207.9 kJ/mol	up to 40	700-850	3,000-6,000
	ICI 57-4 (14×19 mm)	NiO on a calcium aluminate ceramic support	<10				
STR-II	ICI 57-7 (3.2×3.2 mm)	NiO on a calcium aluminate ceramic support (designed for fuel cells)	<10				
HTS	ICI 71-5 (9×5 mm)	Fe ₂ O ₃ : Cr ₂ O ₃ = 90-95 : 5-10	100	CO + H ₂ O = CO ₂ + H ₂ , ΔH = -41.8 kJ/mol	up to 40	350-400	2,000-5,000
LTS	ICI 83-3 (5×3 mm)	CuO : ZnO : Al ₂ O ₃ = 33 : 33 : 34	80				
PrOx	Pt/Al ₂ O ₃ (3×3 mm)	1 wt% Pt/Al ₂ O ₃ (Aldrich Co.)	100-150	CO + 1/2O ₂ →CO ₂ , ΔH = -282.8 kJ/mol	up to 4	100-300	>5,000
	Ru/Al ₂ O ₃ (sphere/3 mm)	1 wt% Ru/Al ₂ O ₃ (lab. prepared)	190	H ₂ + 1/2O ₂ →H ₂ O, ΔH = -245.1 kJ/mol			

참고로 실험실에서 제조한 PrOx용 Ru 촉매는 과잉 용액 함침법(excess solution impregnation)에 의해 담체에 분산 담지시켰다. 우선 전구체 ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x < 1$, Aldrich Chemical Co. Inc.)를 원하는 질량비(1 wt%) 만큼 정량하여 증류수(incipient wetness volume의 1.2배)에 녹인 후 구형의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2-4 mm, Kanto Chemical Co.)를 첨가하여 1시간 정도 교반시켰다. 이를 진공 회전 증발기에서 수분을 완전히 제거하고 110 °C 건조기에서 12시간 건조한 후, 400 °C의 공기 분위기 하에서 4시간 동안 소성하여 PrOx 반응기에 충전하였다.

3-2. 반응 시스템

크게 2가지로서, 우선 연료 개질 공정의 핵심이라 할 수 있는 수증기 개질 기초반응 특성을 조사하기 위한 실험장치와 실제 콤팩트 공정 개발을 위한 통합형 총괄 개질 시스템으로 구분할 수 있으며 이에 대하여 순차적으로 기술하면 다음과 같다.

3-2-1. 수증기 개질 기초 실험 장치

수증기 개질 기초 반응 실험 장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 일반적인 고정층 촉매반응기로서 직경이 2.5 cm이고 길이가 50 cm인 스테

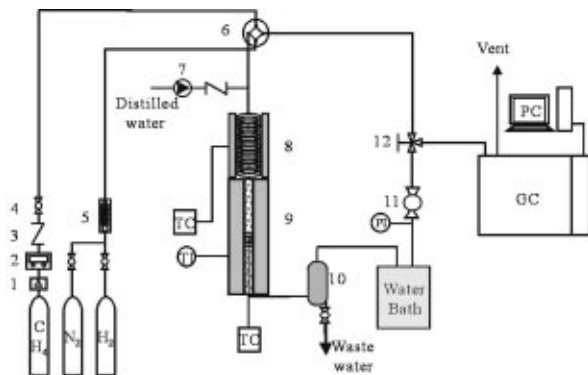


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for steam reforming.

- | | |
|-----------------|-----------------------------|
| 1. Filter | 7. HPLC pump |
| 2. MFC | 8. Steam generator |
| 3. Check valve | 9. Reactor heater |
| 4. On-off valve | 10. Water chamber |
| 5. Flow meter | 11. Back pressure regulator |
| 6. 4-port valve | 12. 3-way valve |

인리스(SUS. 316) 재질의 고정층 반응기를 사용하였으며, 반응기 상·하부에는 예열 영역을 확보하기 위하여 비활성물질($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)을 충전하였다. 수증기 개질 반응물인 메탄(CH_4)은 99.999%의 고순도 실린더 가스로서 산소 제거 트랩을 거친 후 반응기로 공급하였고, 유량은 질량 유속 제어기(모델: Brooks 5850E)를 사용하여 조절하였다. 또한 개질반응에 필요한 수증기는 일차적으로 증류수를 정량펌프(426 HPLC pump, Alltech Co.)에 의하여 공급한 후, 수증기 발생기를 거쳐 고온의 수증기 상으로 반응기로 주입하였다.

대상 촉매로는 기존 산업(암모니아, 메탄올 합성 등)에 적용되어온 혼합 촉매(1/1, ICI 25-4/ ICI 57-4)와 연료전지 시스템에 적용하기 위하여 새로이 개발된 단일 촉매(ICI 57-7) 두 가지이었다. 각 촉매의 활성화를 위한 환원 전처리로서, 우선 촉매 25 g(pellet, 3 mm)을 고정층 반응기에 채운 후 상온으로부터 승온 속도를 10 °C/min로 천천히 800 °C까지 10% H_2/N_2 분위기 하에서 승온시켰으며 800 °C에서 3시간 동안 환원 처리하였다. 구체적인 기초반응조건으로서 반응 온도는 700, 750, 800 °C, 공간속도(GHSV)는 1,000-12,500 h^{-1} 범위, 그리고 수증기/탄소 비(S/C-ratio)는 3으로 조절하였으며, 반응 압력은 1, 3 기압 조건이었다.

3-2-2. 통합형 총괄 개질 시스템(integrated fuel processor)

본 시스템은 원통형의 열 및 시스템 통합 개질공정으로서 주요 흐름도는 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 통합 시스템의 핵심공정인 개질 반응기는 수직형 충전형 반응기로서 진공단열에 의한 시스템 외부로의 전열을 차단하였고 복사가열 방식의 metal fiber burner를 이용하여 개질 반응에 필요한 흡열 반응열을 공급하였다. 그리고 Fig. 2에서 보듯이 탈황반응기(HDS)와 고온전이반응기(HTS)를 동일 위치인 가장 아랫부분에, 그 위로 저온전이반응기(LTS)와 선택적 산화반응기(PrOx)를 순차적으로 배치함으로써 고온에서 저온으로의 열흐름을 원활히 유도하고자 하였다. 참고로 수증기 개질을 위한 공급 원료로서 일반가정에 공급되는 도시가스를 직접 사용하였으며, 1단 PrOx 반응기에 공급되는 공기량은 질량 유속 제어기(Sierra 840M)를, 2단 PrOx 반응기에 공급되는 공기량은 로터식 유량계(Matheson 604)를 이용하여 조절하였다. 그리고 개질 시스템의 최종 출구인 PrOx 출구 부분에서 나오는 개질 가스의 총 유량을 측정하기 위해 개질가스 중에 존재하는 잔여 수증기를 응축시킨 후 질량유속 측정기(Sierra 830H)와 습식 가스 유량계(W-NK-5A, Sinagawa)를 설치하여 측정하였다. 또한, 각 단위공정 출구 부분에서의 가스 조성 분석을 위한 샘플링 라인을 설치하였으며, 응축기를 통해 물

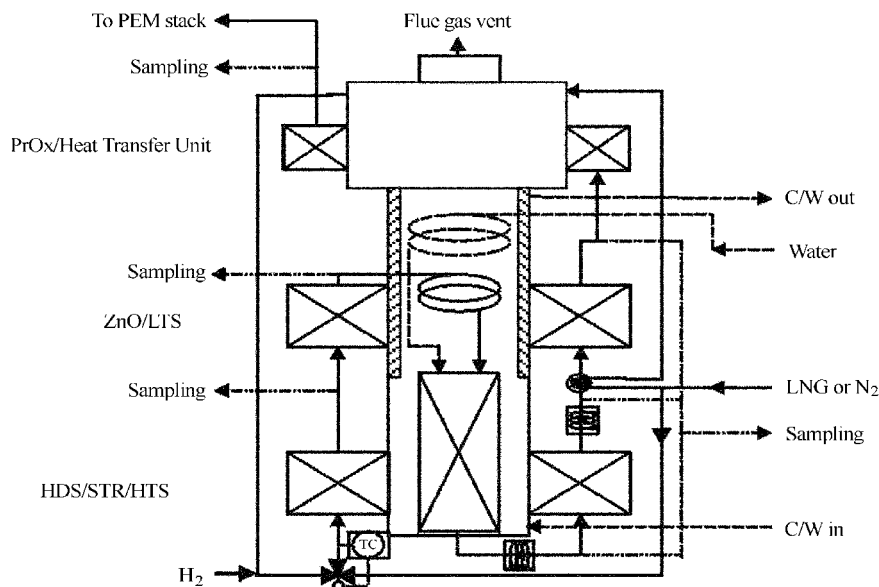


Fig. 2. Schematic diagram of integrated fuel processor.

을 제거한 후 기체분석기를 통하여 정성 및 정량 분석하였다.

각 반응공정에 충전된 촉매 체적 및 GHSV는 HDS(4 L/340 h⁻¹), ZnO(4 L/340 h⁻¹), STR(3.3 L/1,950 h⁻¹), HTS(5 L/1,240 h⁻¹), LTS(5 L/1,240 h⁻¹), PrOx I(1 wt% Pt/Al₂O₃, 1 L/6,700 h⁻¹) 그리고 PrOx II(1 wt% Ru/Al₂O₃, 1 L/6,400 h⁻¹)이었다. 수증기 개질, 고온전이, 그리고 저온전이 반응촉매는 각기 환원처리를 통한 활성화 과정이 요구된다. 우선 개질촉매는 10% H₂/N₂ 분위기 하에서 상온에서 승온 속도를 50 °C/h로 천천히 800 °C까지 승온시킨 후 800 °C에서 2시간 동안 환원 처리하였고, 고온전이촉매는 400 °C, 저온전이촉매는 200 °C에서 3시간 동안 환원 처리하여 촉매를 활성화시켰다. 각 반응공정별 적정 온도 조건은 Table 1에 자세하게 나타내었다. 천연 가스의 공급 유량은 설계치의 100%(76.3 g-mol/h)를 공급하였고, 수증기/탄소-비(S/C-ratio)는 2.5으로 고정하였으며, 반응 압력은 상압 조건이었으며 핵심 반응공정인 개질기 반응온도를 700, 750, 800 °C로 변경하였을 경우, 각 반응공정 출구 조성 변화 및 공정의 안정성을 관찰하였다.

3-2-3. 기체 분석

수증기 개질(STR) 기초 반응 실험의 분석은 열전도 검출기(TCD)가 부착된 Donam DS 6200 기체분석기를 사용하였고, Porapak N(H₂, CH₄, CO)과 Washed Molecular Sieve 5A(CO₂, 탄화수소류) 칼럼을 통하여 분석하였다.

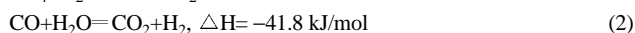
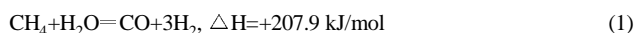
통합형 개질기 시스템의 경우, 열전도 검출기(TCD) 그리고 불꽃 이온화 검출기(FID)가 부착된 기체분석기(모델명: HP 6890N)를 사용하였고, CABOXEN™ 1006 모세관칼럼이 이용되었다. 이때 열전도 검출기에서는 수소와 공기 분석을 하였으며, 미량(ppm)의 CO를 분석하기 위해 Ni-catalyst가 장착된 methanizer로 통과시켜 메탄화(methanation)시킨 후 불꽃 이온화 검출기(FID)에서 CO, CO₂, CH₄를 분석하였다. 실제로 계산에 의한 양론치와 실제 분석치 간의 오차가 약간(1-2%) 존재하게 되며 이는 GC 보정오차, 폭이 넓은 CO₂ 피크, 수분 응축과정에 있어서 CO₂의 일부 용해에 의한 농도 변화에 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 수증기 개질반응 기초 실험

연료개질기의 핵심 반응공정인 수증기 개질 반응에 대한 상용촉매의 기초 활성을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 이는 상용 촉매를 통합형 컴팩트 개질 시스템에 적용할 경우에 있어서 성능을 사전 예측 판단하기 위한 기초실험 자료를 확보하기 위함이다. 사용된 촉매는 ICI 계열의 두 가지 종류의 촉매(ICI 25-4와 ICI 57-4의 1:1 혼합촉매/ICI 57-7)로서, 전자의 혼합촉매는 기존의 산업공정(암모니아, 메탄올 합성)에서 천연가스의 개질용 촉매로 사용되고 있는 것이며 후자는 연료전지용 개질촉매로 새로이 설계된 것이다.

우선, 수증기 개질(steam reforming) 반응에서 일어날 수 있는 반응으로는 주반응인 개질 반응과 부반응인 수성가스 전이 반응의 2가지로 구별할 수 있으며 반응식은 아래와 같다.



주반응인 식 (1)은 강한 흡열 반응으로서 고온 및 저압조건에서 정반응의 진행이 유리하지만, 부반응인 식 (2)의 경우 온화한 발열 반응으로서 반응 온도가 저온일 때 정반응 진행이 유리하며 압력에는 영향이 없음을 반응식으로부터 알 수 있다.

기초반응 조건으로서 반응 온도는 700, 750, 800 °C, 공간속도(GHSV)는 1,000-12,500 h⁻¹ 범위 그리고 수증기/탄소-비(S/C-ratio)는 양론적으로 1이 필요하지만 이와 같은 조건 하에서 반응이 진행될 경우 Boudouard

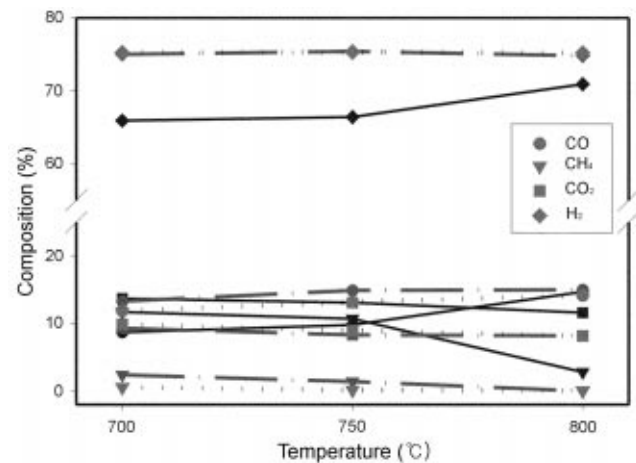


Fig. 3. Composition change as a function of reaction temperature. Reaction conditions: GHSV=3,000 h⁻¹, S/C ratio of 3, 1 atm, dotted line (simulated data), solid line (1:1 mixture of ICI 25-4 & 57-4), dashed dot line (ICI 57-7).

반응(2CO=CO₂+C)에 의한 코우크 생성이 촉진되므로 이를 방지함과 동시에 수성가스 전이반응의 평형을 정반응 방향으로 유도하기 위하여 최소한 1.7 이상이 요구되며 따라서 본 연구에서는 3으로 고정하였다.

Fig. 3은 앞에서 언급한 두 가지 상용촉매의 반응온도에 따른 기초 활성을 살펴 본 것으로서 ASPEN+ 모사결과(평형치)와 비교하여 나타내었다. 수증기 개질반응은 심한 흡열반응이므로 당연히 반응온도가 상승할수록 수소농도가 증가하게 된다. 그런데 연료전지용 개질촉매인 ICI 57-7 촉매의 경우 거의 평형치와 유사한 경향을 나타내지만 기존 산업공정에 적용되고 있는 혼합 촉매 (일대일 혼합물: ICI 25-4 /ICI 57-4)는 다소 상대적으로 낮은 개질 성능을 보인다. 그 이유는 두 가지 수증기 개질촉매 모두 동일회사에서 제조된 것으로서 구성성분은 거의 비슷하지만 혼합촉매의 경우 분쇄하여 사용함에 따른 단위질량 기준 활성이 낮기 때문으로 판단된다. 왜냐하면 고온(800 °C 정도)에서 사용되므로 담체인 α -알루미나의 비표면적이 매우 낮아서 결국 촉매의 외표면적(geometric surface area)이 활성(specific activity)에 중요한 영향을 주게 되기 때문이다.

Fig. 4는 공간속도(GHSV: gas hourly space velocity, h⁻¹)의 영향을 살

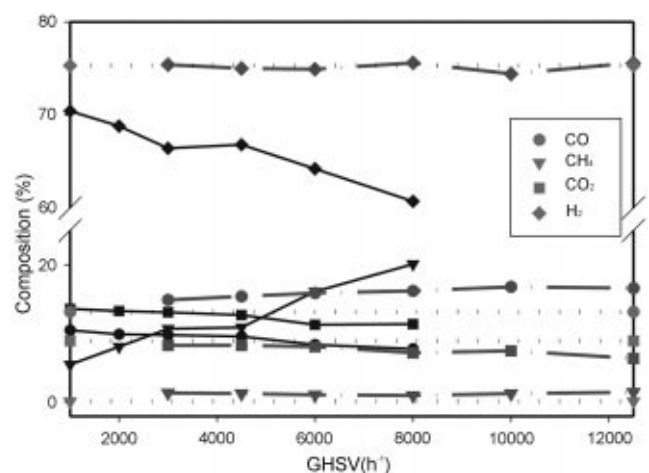


Fig. 4. Composition change as a function of GHSV. Reaction conditions: 750 °C, S/C ratio of 3, 1 atm, dotted line (simulated data), solid line (1:1 mixture of ICI 25-4 & 57-4), dashed dot line (ICI 57-7).

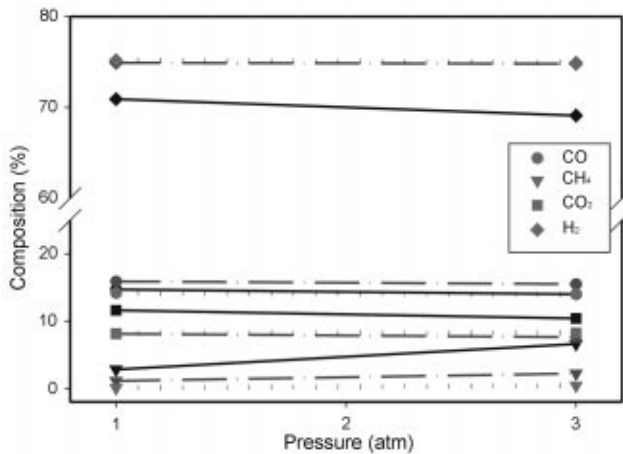


Fig. 5. Composition change as a function of reaction pressure. Reaction conditions: 800 °C, GHSV=3,000 h⁻¹, S/C ratio of 3, dotted line (simulated data), solid line (1 : 1 mixture of ICI 25-4 & 57-4), dashed dot line (ICI 57-7).

폐분 것으로서 혼합촉매의 경우 반응활성이 GHSV에 반비례하는 경향을 나타내지만, ICI 57-7 촉매의 경우, GHSV가 10,000 h⁻¹인 범위에서도 촉매활성이 거의 평형 모사치와 비슷한 경향을 나타내었다. 이는 기존의 상용 혼합촉매에 비하여 반응활성이 상대적으로 매우 우수하며 따라서 콤팩트 개질 시스템에 적합함을 알 수 있다.

반응압력은 원칙적으로 낮을수록 수증기 개질반응이 정반응 방향으로 유도되어 반응평형 측면에서는 유리하지만 반응속도를 증대시키기 위하여 산업적으로는 고압조건에서 운전되고 있다. 그렇지만 소형 정지형 연료전지 시스템의 경우, 가동 안정성 및 안전을 위하여 가능한 한 저압(3 기압 이하)조건에서 운전할 필요가 있다. 따라서 상압 및 3기압 조건 하에서의 반응특성을 살펴보았다(Fig. 5). ICI-57-7 촉매의 경우, 반응압력에 따른 생성물 조성이 거의 일정함과 동시에 평형치에 근접하여서 그 영향을 무시할 수 있었지만 혼합촉매는 미반응 메탄(이하 메탄 slip)의 조성이 증가함과 동시에 수소 및 일산화탄소의 조성이 약간 감소하는 경향을 보였다.

이상의 기초 반응실험 결과, 기존의 대형 화확플랜트에 적용되고 있는 혼합 촉매에 비하여 연료전지 개질기용으로 설계된 ICI 57-7 촉매는

반응조건의 변화에 따른 생성물 조성이 평형치에 근접함으로써 상대적으로 매우 우수함을 알 수 있었으며, 특히 공간속도(GHSV)가 10,000 h⁻¹인 조건에서도 반응평형에 도달함을 보여 주었다.

4-2. 통합형 총괄 개질기 시스템

4-2-1. 시스템 설계 제작

통합형 총괄 개질기 시스템은 모두 3가지(α , β 그리고 β^+ 형)를 설계 제작하였으며 원통형 수증기 개질 반응기가 핵심반응공정으로서 채택되었다. 이때 흡열반응에 필요한 열은 복사 전열 방식의 metal fiber burner를 이용하여 공급하였다.

총괄시스템이 고효율화되기 위해서는 우선적으로 개질기의 흡열반응에 필요한 열원인 천연가스의 연소열이 개질기 반응기 표면으로 효과적으로 전달되도록 설계되어야 한다. 이와 더불어 고온에서 저온으로의 열흐름이 원활히 유도될 수 있음과 동시에, 각 단계에서 배출되는 폐열을 시스템 내부에서 자체 흡수함으로써 시스템 외부로의 방출열을 최소화시킬 수 있도록 설계되어야 한다.

1차 시작품인 α 형의 경우, 수증기 개질공정을 포함한 각 단위공정은 외부로의 열손실을 최소화하기 위하여 원통형 진공단열 반응시스템을 적용하였지만 플랜지 부분을 통한 반응기 외벽으로의 심각한 열손실에 의하여 각 단위공정의 반응온도 제어가 불가능하였다. 따라서 이러한 문제점을 보완하기 위하여 개질 반응기를 제외한 각 반응기들을 탈·부착이 가능한 분리형 단열반응기로 설계 적용한 2차 시작품(β 형)을 제작 운전하였다. 이 경우, 각 단위공정의 온도제어에 있어서 별다른 문제점이 없었지만 발열반응기인 선택적 산화반응기를 단열함에 따른 반응기 온도 제어가 매우 어려웠으며, 결국 선택적 산화 반응기 출구에 있어서 개질 가스의 일산화탄소 농도를 고분자연료전지 스택 입구조건인 10 ppm 이하로 낮추는 것이 불가능하였다. 따라서 이러한 PrOx 반응기의 단점을 보완한 β^+ 형 개질시스템은 선택적 산화 반응기를 2단 직렬 반응기(1단: Pt, 2단: Ru)를 사용하였으며 등은 제어를 위해 핀(fin) 형태의 반응기와 1단과 2단 반응기 사이에 공냉식 핀 형 열교환기를 설치하여 반응물의 온도를 저온(120 °C)으로 제어 유지시킨 후 2단 선택적 산화 반응기로 공급함으로써 최종 반응물내 일산화탄소 농도를 10 ppm 이하로 낮출 수가 있었다.

4-2-2. 원통형 통합 개질기 시스템(β^+ 형) 운전

이미 언급한 바와 같이 α 형 및 β 형의 경우, 시스템 전체를 정상 운전

Table 2. Variation of product gas composition at the exit of each reactor as a function of steam reformer temperature change (reaction condition : S/C =2.5, P=1 atm)

Unit process	Temperature (°C)		H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
	Inlet	Outlet				
STR-I	700	515	60.7 (77.1)	4.1 (12.1)	20.5 (0.6)	14.7 (10.1)
HTS	350	344	63.9 (78.8)	1.3 (3.7)	18.1 (0.5)	16.8 (16.9)
LTS	196	187	64.4 (79.5)	0.3 (0.3)	17.5 (0.5)	17.9 (19.7)
PrOx I	136	163	62.1	0.01461	18.4	18.4
PrOx II	118	132	60.4 (77.7)	0.00067 (0.0)	18.6 (0.5)	18.2 (19.6)
STR-I	750	550	69.2 (77.2)	5.8 (13.5)	11.6 (0.2)	13.5 (9.2)
HTS	373	360	70.0 (79.1)	2.5 (3.9)	12.9 (0.2)	14.7 (16.9)
LTS	195	192	72.3 (79.8)	0.3 (0.3)	10.8 (0.1)	16.6 (19.8)
PrOx I	140	180	65.7	0.0295	13.1	18.5
PrOx II	127	137	64.2 (77.9)	0.00073 (0.0)	12.9 (0.1)	18.5 (19.6)
STR-I	800	580	70.8 (77.1)	8.5 (14.5)	7.8 (0.1)	12.9 (8.4)
HTS	396	374	72.0 (79.2)	2.5 (3.9)	7.9 (0.0)	17.6 (16.9)
LTS	195	195	72.2 (79.9)	0.6 (0.3)	8.3 (0.0)	19.0 (19.8)
PrOx I	140	204	66.7	0.06622	10.3	18.9
PrOx II	120	158	65.3 (77.9)	0.0 (0.0)	9.5 (0.0)	18.6 (19.6)

cf : The values in parentheses are equilibrium composition(by ASPEN+ simulation) at the inlet temperature of each reactor

하는 것이 불가능하였으며 최종 시작품인 β -형만이 스택 입구조조를 만족시킬 수 있었다. 따라서 앞의 실험부분에서 제시된 반응조건 하에서 5 kW급 스택에 필요한 수소공급을 위한 천연가스 유량 100% 설계치 (28.4 L/min)에 대하여 운전실험을 수행하였으며 그 결과를 Table 2에 요약 정리하였다.

가. 수증기 개질기(STR)

개질기 반응온도가 높아질수록 개질 반응기 입·출구 온도차가 상대적으로 더 커지는 것을 알 수 있다. 이는 개질 반응기가 축방향으로 균등 가열되고 있지 않음을 의미하며 그 결과 촉매의 성능이 반응기 전체에 걸쳐서 원활히 발휘되고 있지 않음을 뜻한다. 그 예로서 700 °C에서 천연가스의 전환율은 평형모사치가 99.4%(건식 기준)에 비하여 실측치는 80% 정도로서 평형치에 상당히 미달함을 보여준다. 그리고 반응온도에 따라서 H_2 와 CO 의 농도가 비례적으로 증가하게 되는데 이는 개질 흡열반응($CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$)이 원활히 일어나고 있음을 의미한다. 그런데 개질기 출구에 있어서 CO 및 CO_2 의 평형조성은 모사결과에 의하면 각기 11.9 및 9.9%인데 반하여 실제로는 4.1 및 14.8%로서 일산화탄소에 비하여 이산화탄소의 조성이 높게 나타난다. 이는 개질반응기 하부 출구 온도가 너무 낮아서 발열반응인 수성가스 전이반응($CO + H_2O = CO_2 + H_2$)이 부수적으로 촉진됨으로써 이산화탄소의 농도가 증가된 결과로 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 개질반응기 온도가 700에서 800 °C로 상승할수록 그 정도는 약화되지만 여전히 관찰된다. 결국 개질 효율을 높이기 위해서는 개질반응기의 균일 가열을 통한 촉매성능을 극대화시키는 것이 필요한데 이는 반응기 벽면을 통한 버너 연소열의 흡수를 극대화시키기 위한 엔지니어링 설계기술이 필요함을 의미하며 반드시 버너의 안정적 연소기술과 더불어 고려되어야 한다.

나. 전이반응기(HTS/LTS)

수증기 개질기(STR)에서 배출되는 CO 의 농도는 일반적으로 약 7-12%로서 상당히 높은 수준이므로 이를 낮추기 위한 반응공정으로서 수성가스 전이(water gas shift) 반응이 필요하다. 이 반응은 일차로 생성된 일산화탄소가 수증기와 반응함으로써 이산화탄소로 전환됨과 동시에 수소농도를 증가시키게 되며 반응식은 식 (2)와 같다.

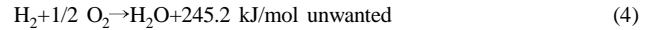
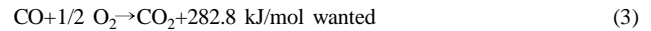
위 반응은 온화한 발열반응($\Delta H = -41.8 \text{ kJ/mol}$)으로서 평형상수가 온도증가에 따라 감소하게 되므로($K = 4.099 \times 10^4$ at 300 °C, 2.359×10^2 at 200 °C), 높은 전환율을 위해서는 저온반응이 유리하며 압력에는 영향받지 않는다. 이러한 열역학적 제한을 줄이기 위한 보편적인 방법으로 수반응기를 2단(고온전이공정(HTS)-저온전이공정(LTS))으로 운영하게 되는데 전자는 반응속도를 높이는 것이 주목적이며 후자는 높은 전환율을 얻기 위함이다.

일단 고온 및 저온 전이 단일반응기의 입출구 온도를 살펴보면 각기 적합한 반응온도 내에서 적절하게 제어됨을 알 수 있다. 그런데 원칙적으로 단일반응기 내에서 발열반응이 진행될 경우, 출구온도가 입구에 비하여 상대적으로 높아야 하지만 거꾸로 약간 낮게 나타나는 이유는 전이반응 자체가 온화한 발열반응임과 동시에 반응기 표면으로의 열손실에 기인하는 것으로 볼 수 있다. H_2 및 CO_2 의 농도는 전이반응기 출구에서 당연히 높아지며 메탄 slip에 의하여 열역학적 평형조성에는 미치지 못하지만 근사치에 접근하는 양상을 나타내며, 이는 전이반응기 내의 촉매활성이 원활히 유지되고 있음을 의미한다.

다. 선택적 산화반응기(PrOx)

수성가스 전이 반응기를 거쳐서 배출되는 개질 수소연료에는 일반적으로 일산화탄소가 약 0.5-1% 정도 포함되어 있다. 그런데 이는 연료전지 음극(Pt)에 강하게 흡착하여 피독시킴으로써 스택성능을 저하시키게 되는 요인이 된다. 따라서 사전에 수소소모량을 최소한으로 유지하면서

일산화탄소를 선택적으로 제거하는 것이 중요하며, 고분자연료전지에 있어서 요구되는 CO 허용농도는 10 ppm 이하이다. 즉 선택적 촉매 산화반응(preferential oxidation)이 필요하며, 이때 진행 가능한 산화 반응은 다음의 두 가지이다.



이때, 위의 두 반응은 경쟁적인 비가역 반응으로서 촉매의 특성 및 반응온도에 의하여 선택도와 필요 산소량이 결정된다. 실제로 저온영역에서는 CO 의 활성화에너지가 수소에 비하여 낮기 때문에 CO 산화가 선택적으로 진행될 수 있다. 그러나 반응에 따른 온도상승이 일어나게 되면 CO 의 활성화에너지가 H_2 에 비하여 상대적으로 낮지만 수소의 빈도인자(frequency factor)가 상대적으로 커서 수소가 쉽게 경쟁적으로 반응하게 되어 선택도가 낮아진다[5]. 실제로 CO 농도 1% 기준으로 선택도 50%를 가정하여 단일온도상승을 구해보면 약 117 °C가 된다. 이는 전환율 및 선택도를 높게 유지하기 위하여 적절한 반응기 온도제어가 매우 중요함을 의미한다.

본 연구에서는 일산화탄소의 출구조성을 10 ppm 이하로 낮추기 위하여 2단 직렬 반응기(1단: Pt, 2단: Ru)를 사용하였으며 온도 제어를 위하여 핀(fin) 형태의 충전 반응기를 사용하였다. 또한 1단(PrOx I)과 2단 PrOx 반응기(PrOx II) 사이에 공냉식 핀형 열교환기를 설치하였으며 각 단의 입구온도를 140 및 120 °C로 제어하였고 각 단에 있어서 양론계수 $\lambda(2O_2/CO)$ 값은 각기 2.1과 3.5이었으며 이에 따른 전환율은 각기 90% 및 95% 정도가 되었다.

그런데 PrOx I을 거치면서 수소농도가 약 4-6% 정도 낮아지는데, 이는 $\lambda(2O_2/CO)$ 값을 2(과잉공기율 100%)에 해당로 설정하여 공기를 공급할 경우, 선택도를 50%라고 가정하고 계산한 이론적 양론치에 의하면 공기중의 질소성분에 의한 희석에 의하여 약 3% 정도의 수소 농도가 감소한다. 그러나 실제로 이 수치에 비하여 상대적으로 약간 높은 수소 감소량을 보이는 이유는 개질가스의 총유량 측정 및 가스분석 시의 오차에 의하여 과잉으로 공기가 주입되었기 때문으로 판단된다.

PrOx II에 있어서 $\lambda(2O_2/CO)$ 값은 3.5이었지만 이 수치는 PrOx I 출구에 있어서 일산화탄소의 농도 및 유량을 기준으로 설정한 값으로서 PrOx I에 비하여 절대치는 크지만 실제 공기유량은 1/5 정도가 공급되었으며 이때 수소소모량은 약 1% 정도가 된다.

선택도(S)는 $(CO \text{ 반응속도}) / (CO \text{ 반응속도} + H_2 \text{ 반응속도})$ 혹은 $1/2 [\text{moles of } CO_2 \text{ formed}] / [\text{moles of } O_2 \text{ reacted}]$ 로 정의할 수 있다[6]. 그런데 실제 PrOx I 출구에 있어서 산소는 검출되지 않으므로 반응한 산소량은 0.64 L/min이고 생성된 일산화탄소의 양은 0.64 L/min \times 90% = 0.58 L/min.이 된다. 따라서 이때의 선택도는 45%가 되며 PrOx II에서의 선택도는 마찬가지로 계산하면 약 27% 정도가 된다.

결국 일산화탄소를 10 ppm 이하로 낮추기 위한 반응공정을 구성하였지만 선택도와 같은 효율 측면에서는 낮은 수치이며 이에 따라서 약간 과도한 수소소모량이 야기됨을 알 수 있다. 따라서 앞으로 이를 최소화시키기 위한 최적 공기유량 제어 및 선택도 및 온도차이 넓은 고활성의 촉매개발이 필요함을 의미한다.

라. 통합시스템의 가동안정성

개질기 시스템의 장기 운전에 따른 각 단위공정의 가동 안정성을 알아보기 위한 연구를 병행하였다. 실제로 일회 운전시간은 평균적으로 40여 시간 정도이었으며 20회를 반복적으로 시동 및 가동정지하면서 성능특성을 알아보았고 총 누적 가동시간은 약 1,000시간 정도이었다. 일회 연속가동 운전시간이 86시간인 경우에 있어서 성능 특성은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 각 단위 공정에 있어서 반응온도가 안정적으로 일정하게 유지됨으로써 안정적인 운전성능을 보이고 있음을 확인할 수 있

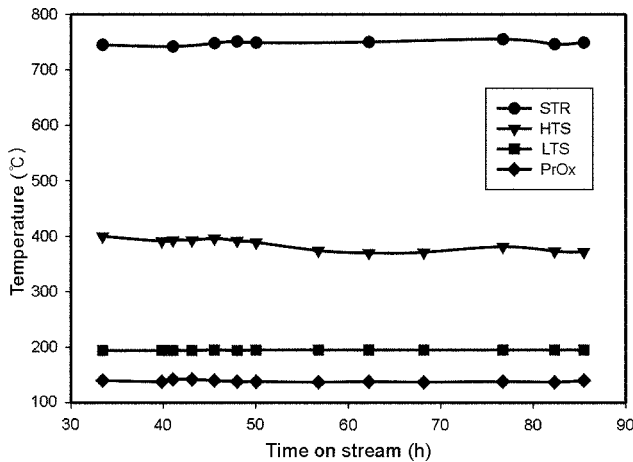


Fig. 6. Dependence of each reactor temperature upon time on stream.

었다. 실제로 누적 운전시간이 1,000시간일 경우의 반응성능도 거의 비슷한 활성을 유지함으로써 촉매활성이 원활히 발휘되고 있음을 확인할 수 있었다. 수증기 개질 및 고온전이반응공정에 있어서 온도 편차는 약 $\pm 5^\circ\text{C}$ 이내에서 정상적으로 유지되었으며, 저온전이반응과 선택적 산화 반응공정의 경우 온도 편차는 약 $\pm 2^\circ\text{C}$ 이내에서 안정하게 유지되었다.

마. 통합시스템의 성능평가

통합 시스템 효율을 알아보기 위하여 수증기 개질 기초 실험에서 모 사결과와 유사한 성능을 나타낸 연료전지용 ICI 57-7 촉매를 사용하였으며, 반응조건으로는 개질기 반응 온도는 650°C 이며, 나머지 조건은 앞에서 언급한 바와 동일한 조건에서 실험을 실시하였다. 통합시스템 효율은 개질기 및 버너에 도입된 천연가스의 고위발열량(HHV_{CH_4}) 합에 대한 생산된 수소의 고위발열량(HHV_{H_2})으로 정의 할 수 있지만, 실제로 스택 offgas를 버너연료로 재사용 한다고 가정할 경우에는 순수 메탄 사용량에 대하여 생산된 수소의 고위 발열량으로 정의할 수 있으며 식으로 나타내면 아래와 같다.

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot \text{HHV}_{\text{H}_2}}{(n_{\text{CH}_4, \text{ref}} + n_{\text{CH}_4, \text{bur}} - n_{\text{CH}_4, \text{offgas}}) \cdot \text{HHV}_{\text{CH}_4}} \quad (5)$$

Table 3에서 나타난 바와 같이 Fraunhofer ISE의 실험 자료[7]와 KIER의 실험 자료를 비교한 결과 생성물의 조성이 유사하지만 공정 효율 측면에서 약 18% 정도 차이가 있는 것을 알 수가 있다. 이는 Fraunhofer ISE 시스템의 경우 R/B(Reformer와 Burner에 공급된 메탄의 비)가 1.33이지만 KIER 시스템의 경우 1.13으로서 버너 부분에 과도한 열량이 공급됨과 동시에 시스템 외부로의 열손실이 크기 때문에 공정 효율이 낮

은 것으로 판단된다. 따라서 공정 효율을 증가시키기 위해서는 버너로부터 개질기로의 열전달 효율을 극대화시키기 위한 버너 및 고효율 개질기 엔지니어링 설계기술 개발이 필요하다.

5. 결 론

본 연구는 크게 상업용 수증기 개질촉매의 반응활성을 알아보기 위한 고정층 촉매 반응기에 있어서 수증기 개질 촉매의 기초반응 실험연구와 통합형 개질 공정시스템 설계 및 제작을 통한 운전연구로 구분할 수 있으며 이를 통하여 얻어진 주요 결과를 요약 정리하면 다음과 같다.

5-1. 수증기 개질 (steam reforming) 반응 기초실험

(1) 상용 혼합 촉매(ICI 25-4와 ICI 57-4의 1:1 혼합물)의 경우, 공간속도(GHSV)를 1,000에서 $8,000 \text{ h}^{-1}$ 으로 증가시키에 따라서 개질 가스 내의 수소 농도는 비례적으로 감소하는 경향을 나타낸다. 즉 GHSV가 $1,000 \text{ h}^{-1}$ 이상이 되면 외부 물질전달 저항이 배제될 수 있는 kinetic control 영역에 있음을 뜻한다. 왜냐하면 담체인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 내부 표면적($10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하)이 매우 낮아서 내부확산 저항이 무시될 수 있기 때문이다.

(2) 연료전지용 촉매인 ICI 57-7의 경우, 공간속도(GHSV)를 3,000에서 $12,500 \text{ h}^{-1}$ 로 증가시켰을 때, 반응온도 800°C 를 기준으로 수소농도가 약 70%로서 변화가 거의 없음을 보여주며 이때의 메탄 slip도 거의 0%이다. 이는 전자의 상용 혼합촉매와 달리 촉매활성이 상대적으로 높아 반응속도가 매우 빠르기 때문에 이미 반응평형상태에 있다고 볼 수 있으며 공간속도(GHSV) $10,000 \text{ h}^{-1}$ 정도에서도 평형 모사치와 비슷한 활성을 나타낸다.

5-2. 통합형 총괄 개질 시스템

(1) 수증기 개질기(STR)의 개질 효율은 반응기 균일가열 및 고효율 열전달 기술과 함수관계가 있으며, 이는 열공급 버너의 안정적 연소기술과 더불어 고려되어야 한다.

(2) 고온 및 저온 전이 단일반응기의 입출구 온도는 각기 적합한 반응 온도 내에서 적절하게 제어되고 있으며 단지, 출구온도가 입구에 비하여 상대적으로 높아야 하지만 거꾸로 약간 낮게 나타나는 이유는 전이 반응 자체가 온화한 발열반응임과 동시에 반응기 표면으로의 열손실에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 반면에 H_2 및 CO_2 의 농도는 메탄 slip에 의하여 열역학적 평형조성에는 미치지 못하지만 근사치에 접근하는 양상을 나타내며, 이는 전이반응기 내의 촉매활성이 원활히 유지되고 있음을 의미한다.

(3) CO 농도를 10 ppm 이하로 낮추기 위하여 2단 직렬 선택적 산화 반응기(1단 : Pt, 2단 : Ru)를 사용하였으며 온도 제어를 위하여 핀(fin) 형태의 충전 반응기를 사용하였다. 또한 1단(PrOx I)과 2단 PrOx 반응기(PrOx II) 사이에 공냉식 핀형 열교환기를 설치하였으며 각 단의 입

Table 3. Comparison of process efficiency between Fraunhofer ISE and KIER system

Reactor	Fraunhofer ISE(Germany)*			KIER**		
	STR _{outlet}	HTS _{outlet}	LTS _{outlet}	STR _{outlet}	HTS _{outlet}	LTS _{outlet}
CH_4 (mol%, dry basis)	3.0	2.7	2.6	4.51	5.27	5.80
CO_2 (mol%, dry basis)	12.2	15.9	19.0	9.36	14.88	17.55
CO (mol%, dry basis)	9.0	3.6	0.3	12.18	5.08	1.62
H_2 (mol%, dry basis)	75.8	77.8	78.1	73.95	74.77	75.04
Efficiency with HHV		>70%***			>52%	

*S/C ratio=3-3.5, R/B^A=1.35, $V_{\text{CH}_4, \text{ref}}=1 \text{ m}^3(\text{STP})/\text{h}$

**S/C ratio=2.5, R/B=1.13, $V_{\text{CH}_4, \text{ref}}=1.7 \text{ m}^3(\text{STP})/\text{h}$

***S/C ratio=3.18, R/B=1.33, $V_{\text{CH}_4, \text{ref}}=1.33 \text{ m}^3(\text{STP})/\text{h}$

^AR/B : The ratio of reformer methane flow R to burner methane flow B

구온도를 140 및 120 °C로 제어하였고 각 단계 있어서 양론계수 $\lambda(2O_2/CO)$ 값은 각기 2.1과 3.5이었으며 이에 따른 전환율은 각기 90% 및 95% 정도가 되었으며 최종 CO는 10 ppm 이하로 제어되었다. 선택도 (S)는 $(CO \text{ 반응속도})/(CO \text{ 반응속도} + H_2 \text{ 반응속도})$ 혹은 $1/2[\text{moles of } CO_2 \text{ formed}]/[\text{moles of } O_2 \text{ reacted}]$ 로 정의할 수 있는데 PrOx I은 45%, PrOx II는 27%를 나타내었다. 결국 일산화탄소를 10 ppm 이하로 낮추기 위한 반응공정을 구성하였지만 선택도와 같은 효율 측면에서는 아주 낮은 수치이며 이에 따라서 약간 과도한 수소소모량이 야기됨을 알 수 있다. 따라서 앞으로 이를 최소화시키기 위한 최적 공기유량 제어 및 선택도 및 온도창이 넓은 높은 고활성의 새로운 촉매개발이 필요함을 의미한다.

(4) 개질기 시스템의 장기 운전에 따른 각 단위공정의 가동 안정성은, 누적 운전시간이 1,000시간일 경우에도 거의 비슷한 촉매활성이 원활히 발휘되고 있음을 확인할 수 있었다. 수증기 개질 및 고온전이반응공정에 있어서 온도 편차는 약 $\pm 5^\circ C$ 이내에서 정상적으로 유지되었으며, 저온전이반응과 선택적 산화반응공정의 경우 온도 편차는 약 $\pm 2^\circ C$ 이내에서 안정하게 유지되었다.

(5) 통합시스템 효율은 스택 offgas를 버너연료로 재사용 한다고 가정할 경우에는 순수 메탄 사용량에 대하여 생산된 수소의 고위 발열량으로 정의할 수 있는데 현재는 52%정도가 된다. 이는 버너 부분에 과도한 열량이 공급됨과 동시에 시스템 외부로의 열손실이 크기 때문이다. 따라서 공정 효율을 증가시키기 위해서는 버너로부터 개질기로의 열전달 효율을 극대화시키기 위한 안정적인 버너 및 개질기 엔지니어링 설계기술 개발이 필요하다.

감 사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ahmed, S., Lee, S. H. D., Doss, E., Pereira, C., Colombo, D. and Krumpelt, M., "Progress Report for Fuel Cell Power Systems," 40-43 (2000).
2. Seshan, K. and Lercher, J. A., "Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues," The Royal Society of Chemistry, 16(1994).
3. Armor, J. N., "The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H_2 ," *Appl. Catal. A: General*, **176**(2), 159-176(1999).
4. ICI Katalco Catalogue(1999).
5. Park, A., Fuel Cell Technology(20th & 21st)-Fuel Processors for Fuel Cell Power System, London, 22(1998).
6. Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A. and Behm, R. J., "Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H_2 -Rich Gas over Au/ α - Fe_2O_3 ," *J. Catal.*, **182**(2), 430-440(1999).
7. Heinzl, A., Vogel, B., Hübner, P., "Reforming of Natural Gas-Hydrogen Generation for Small Scale Stationary Fuel Cell Systems," *J. Power Sources*, **105**(2), 202-207(2002).