

연료전지용 연료프로세서 개발 현황

1. 서론

수소는 연료전지의 연료극 반응에서 일어나는 전기화학 반응에 있어서 가장 반응성이 뛰어나고 산소와 반응한 후, 물을 생성하여 공해물질을 배출하지 않기 때문에 연료전지의 연료로 가장 적합하다. 하지만 수소는 자연상태에서 거의 존재하지 않기 때문에 연료전지에 사용하기 위해서는 다른 연료 source로부터 생산하여야만 한다. 연료전지용 연료 프로세서는 다른 연료 source로부터 수소를 생산하여 연료전지에 안정적으로 공급하는 역할을 할 뿐만 아니라 연료전지에 유입되는 연료 가스의 조성을 연료전지 스택이 요구하는 조건에 충족할 수 있도록 전환하는 역할도 한다. 예를 들어 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 연료극을 피독하는 일산화탄소를 제거한다든지 알칼리 연료전지 (AFC)의 전해질 독으로 작용하는 이산화탄소를 제거하는 역할을 한다.

수소는 물의 전기 분해, 생물학적 방법 등 여러 가지 기술로 생산할 수 있지만 현재까지 가장 경제적으로 수소를 대량생산할 수 있는 방법은 천연가스, 가솔린과 같은 화석연료를 개질하여 생산하는 방법이다. 천연가스, 가솔린 메탄올과 같은 연료로부터 수소를 생산하는 기술은 암모니아 합성 공정과 같은 기존의 석유화학 공정에서 많이 쓰이고 있는 기술이지만 연료전지의 여러 가지 특성에 따른 제약 때문에 직접 연료전지용 연료 프로세서에 적용하기는 어려운 실정이다. 따라서 화석연료의 개질을 이용한 연료 프로세서를 개발하려는 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있으며 이러한 연료 프로세서의 성공적 개발 여부가 연료전지 상용화에 매우 중요한 관건이라고 할 수 있다. 본 고에서는 연료전지 스택이 요구하는 조건을 충족하는 연료를 연료전지에 안정적으로 공급하는 연료 프로세서의 원리 및 개발현황에 대하여 알아보고자 한다.

2. 화석 연료

연료전지용 연료프로세서의 연료는 가솔린, 디젤, 메탄올, 에탄올, 천연가스 등과 같은 많은 탄화수소 연료들이 쓰일 수 있으며 연료전지의 종류 및 그 응용 분야에 따라 다른 종류의 연료가 쓰일 수 있다. 즉, 연료전지 자동차에 응용될 경우에는 수송이 편리한 가솔린, 메탄올, 디젤과 같은 연료가 사용될 수 있으며 가정용 연료전지의 경우에는 이미 infrastructure가 구축된 도시 가스가 이용될 수 있다. 여러 종류의 화석연료 중에 대량 생산 및 공급의 용이성, 에너지 밀도, 개질의 용이성, 경제성 등을 고려할 경우 현재까지 가장 주목을 받는 연료는 천연 가스, 가솔린, 메탄올 등이다.

천연가스는 다른 화석연료에 비해 비교적 풍부한 매장량을 가지고 있는 연료로 주 성분이 메탄으로 되어 있다. 따라서 매우 경제적이며 천연가스의 수증기 개질은 가장 경제적인 수소 생산 방법으로 알려져 있다. 비교적 높은 온도인 500°C 이상에서 개질이 일어나며 주성분이 메탄이기 때문에 수소 생산량에 비해 탄소화합물이 적게 배출된다는 장점을 가지고 있다. 또한 도시 가스와 같은 기존의 infrastructure를 이용할 수 있기 때문에 추가의 infrastructure의 구축 없이 가정용 연료전지 그리고 대용량 발전용 연료전지에 공급될 수 있다는 장점도 있다. 하지만 황과 같은 소량의 유해 물질을 포함하고 있어 이를 제거하는 공정을 필요로 한다는 단점을 가지고 있다.

천연가스로부터 대량 생산이 가능한 메탄올은 400°C이하에서 일산화탄소와 수소로 분해되며 250°C이하에서 촉매 반응을 통하여 수증기 개질이 일어난다. 이러한 낮은 전환온도는 개질기 개발에 있어서 중요한 시동시간을 줄이는 데 큰 도움이 된다. 또한 메탄올의 수소 전환 효율은 90%이상으로 매우 높은 장점이 있다. 따라서 최근까지의 연료전지 자동차용 연료 프로세서에 관한 연구는 메탄올을 연료로 하는 것이 주종을 이루었다. 하지만 최근 미국의 Arther D. Little사에서 분석한 결과에 따르면 표 1에 나타낸 바와 같이 메탄올을 연료전지 자동차용 개질기의 연료로 사용할 경우 자동차 한 대당 약 \$2,600의 막대한 비용이 infrastructure를 구축하는데 필요하다고 한다. 이에 비해 infrastructure가 잘 구축되어 있는 가솔린과 디젤은 추가 비용이 필요하지 않아서 연료전지 자동차의 시장진입을 유연하게 할 수 있어 최근 연료전지 자동차용 연료 프로세서의 연료로 가솔린이 더 많은 주목을 받고 있다.

가솔린은 메탄올에 비해 두 배 이상의 에너지를 가진 연료이지만 650°C이상의 높은 온도에서 개질되며 일산화탄소와 메탄의 생성량이 많다. 이에 비해 디젤은 가솔린보다 방향성 탄화수소가 적게 함유되어 개질이 쉽지만 아직까지 고성능의 개질 촉매가 개발되지 않은 실정이다. 또한 가솔린과 디젤은 연료전지를 피독시키는 황 성분과 소량의 금속 유해물질을 함유하고 있어 이들을 제거하는 공정을 포함해야 하는 단점이 있다.

Table 1 Infrastructure cost normalized on a vehicle

Alternative fuel	Total infrastructure cost (\$)	Infrastructure cost/vehicle based on 25 million vehicles (\$)
Compressed natural gas	50 billion	2,000
Methanol	65 billion	2,600
Hydrogen	95 billion	3,800

Table 2 The fuel requirements for the principal types of fuel cell

Gas Species	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
H ₂	Fuel	Fuel	Fuel	Fuel	Fuel
CO	Poison (>10ppm)	Poison	Poison (>0.5%)	Fuel	Fuel
CH ₄	Diluent	Diluent	Diluent	Diluent	Diluent
CO ₂ and H ₂ O	Diluent	Poison	Diluent	Diluent	Diluent
S	Few Study	Unknown	Poison (>50ppm)	Poison (>0.5ppm)	Poison (>1.0ppm)

위에 기술한 연료 source 이외에도 프로판, 석탄가스, 바이오 매스 등 다른 종류의 연료 source의 개질에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 이들 연료 source는 각각의 장단점을 지니고 있으며 연료전지의 종류, 응용 분야 등에 따라서 각기 다른 종류의 연료 source가 연료 프로세서에 응용될 것이다.

3. 연료 전지의 요구 조건

대부분의 연료전지는 연료로 수소를 사용한다. 하지만 수소를 대량으로 생산하기 위해서는 가장 경제적이라고 평가되어지는 화석 연료 또는 탄화수소의 개질이 필요하다. 개질 과정에서는 필연적으로 일산화탄소, 이산화탄소 등의 부산물이 얻어지게 되는데 이러한 부산물 중 일부는 연료전지의 종류에 따라 유해물질로 작용을 할 수 있다. 따라서 각 연료전지 종류별 연료에 대한 요구 조건은 연료 프로세서 개발에 매우 중요하며 이를 Table 1에 요약하였다. 표에 요약한 바와 같이 저온 연료전지 (PEMFC, AFC 등)는 고온 연료전지 (MCFC, SOFC)보다 더 가혹한 요구 조건을 가지고 있다. 예를 들어 고온 연료전지에서는 연료로 사용될 수 있는 일산화탄소가 저온 연료전지에서는 연료극을 피독하는 물질로 작용한다. 따라서 저온형 연료전지용 연료 프로세서에서는 전극의 피독 물질인 일산화탄소를 어느 정도 이하로 제거해야만 한다. 또한 천연가스, 가솔린 등과 같은 화석 연료에 포함되어 있는 황은 대부분의 연료전지의 성능을 저하시키는 유해 물질로 연료 프로세서 혹은 그 이전 단계에서 제거해야만 한다.

위에 기술하였듯이 연료 프로세서는 연료전지 특성에 따른 요구 조건을 충족시켜야한다. 뿐만 아니라 연료 프로세서는 연료전지의 응용 분야의 특성에 따른 요구 조건도 충족시켜야한다. 즉, 정치형 연료전지용 연료 프로세서는 경제적이여야 하며 열교환 효율이 높고 각 반응에서 생성 또는 소모되는 열을 적절하게 이용하여 전체

시스템의 효율을 높여야 한다. 또한 부하변동시 초래되는 스택의 요구조건 변화에 재빨리 대응할 수 있는 우수한 동적 응답 특성이 요구된다. 한편 연료전지 자동차 탑재형 연료 프로세서는 크기 및 무게가 작아야하고 개질 가스에서 CO를 제거해야 하며 동특성이 우수하고 시동시간이 짧아야한다. 또한 내구성과 효율이 뛰어나야 하며 공해 물질의 배출이 적어야한다.

4. 연료 프로세서의 구성 및 원리

연료전지용 연료 프로세서는 탄화수소를 개질 반응을 통하여 연료전지의 연료인 수소 (또는 수소가 풍부한 개질 가스)로 전환할 뿐만 아니라 연료전지를 피독시켜 수명을 단축시키는 유해 물질을 제거하는 장치이다. 따라서 연료전지용 연료 프로세서는 Fig. 1에 나타낸 일레와 같이 연료를 개질하는 개질기 부분과 유해물질을 제거하는 부분으로 나뉘어 진다. 개질부에서는 연료를 수증기 개질, 부분산화, 자열 반응 등의 촉매반응에 의해 연료를 수소가 풍부한 개질 가스로 전환하는 역할을 하며 유해물질 제거부에서는 촉매 반응, 흡착 등 여러 가지 방법으로 개질 가스로부터 유해물질을 제거한다. 본 절에서는 연료 프로세서를 구성하고 있는 각 부분의 원리를 알아본다.

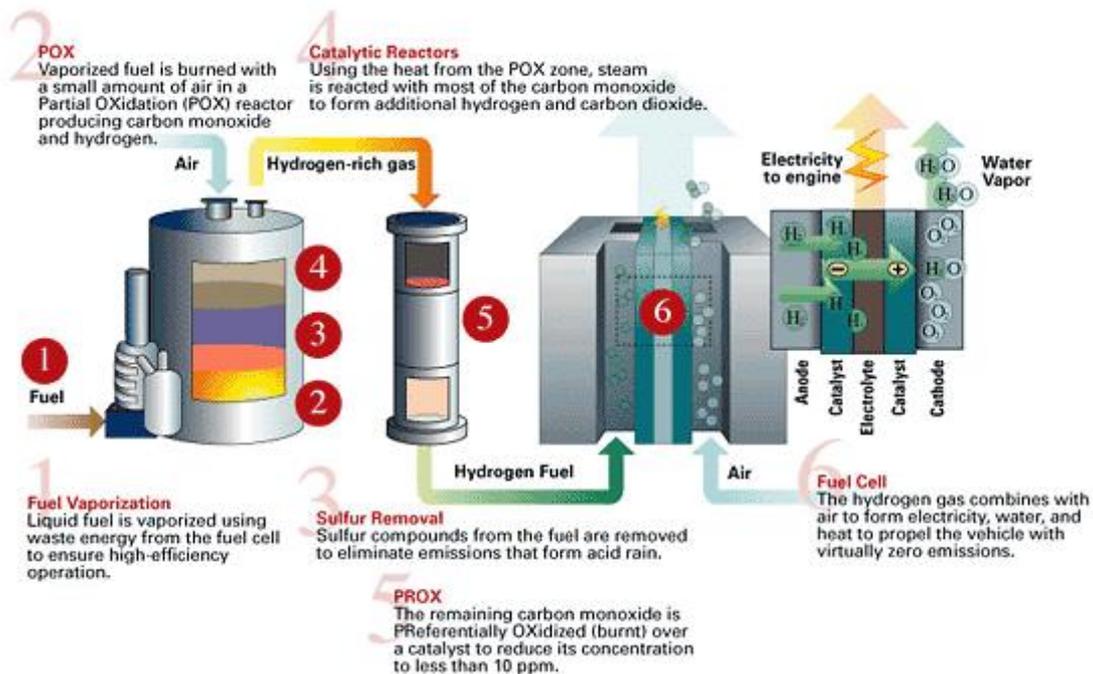


Fig. 1 Schematic diagram of a fuel processor for PEMFC

Table 3 Reforming reaction of methanol

Type	Reaction	ΔH_{298} (kJ/mol)
Decomposition	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$ (2-1)	+ 90.0
Steam reforming	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$ (2-2)	+ 49.5
Partial Oxidation	$\text{CH}_3\text{OH} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2$ (2-3)	-189.5
Autothermal reforming	$\text{CH}_3\text{OH} + x (1/2\text{O}_2) + (1-x) \text{H}_2\text{O} \rightarrow x \text{CO}_2 + (1-x) \text{CO} + (3-x) \text{H}_2$ (2-4)	~ 0

4.1. 개질 반응 및 개질기

메탄올 또는 가솔린과 같은 탄화수소 연료에서 수소가 풍부한 개질 가스를 제조하는 방법은 1) 분해, 2) 수증기 개질, 3) 부분 산화 그리고 4) 자열 개질 (autothermal reforming)의 4가지로 나눌 수 있으며 Table 3에는 메탄올에서의 4가지 반응을 나타냈다.

탄화수소의 분해는 물이나 산소를 유입하지 않은 상태에서 탄화수소에 열을 공급하여 수소와 탄소로 분해하는 방법으로 비교적 순수한 수소를 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 다른 방법에 비하여 경제적이며 간단한 방법으로 알려져 있다. 하지만 복잡한 구조를 가진 탄화수소를 분해할 경우 탄소와 수소이외의 반응 부산물이 생성된다. 또한 반응기에 탄소가 계속해서 침적하여 촉매의 활성을 떨어뜨리고 가스의 유로를 막기 때문에 연속적으로 수소를 생산하기 위해서는 2개 이상의 반응기를 교대로 사용하여 반응이 진행되지 않는 반응기에는 공기를 공급하여 탄소를 제거하는 동시에 반응에 필요한 열을 공급하는 방법이 사용되어야 한다.

수증기 개질은 탄화수소 연료와 수증기의 반응으로 수소를 얻는 방법으로 고농도의 수소를 얻을 수 있어 연료전지의 출력을 높일 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 수증기 개질 반응은 흡열 반응이기 때문에 외부에서 열을 공급해 주어야 하며 반응 속도가 느려서 부하 변동에 따른 응답 속도가 느리다. 이에 반해 부분 산화 반응은 발열 반응이며 반응 속도가 빨라서 부하 변동에 따른 응답 속도가 빠르고 반응기를 소형화 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 산화 반응의 산소원으로 공기를 사용하기 때문에 개질 가스 내의 수소 농도가 질소에 의해 희석되어 연료전지의 출력이 저하되는 단점이 있다. 자열 개질은 공급되는 연료의 일부를 부분 산화 반응으로 개질하고 여기서 나온 열로 나머지 연료의 수증기 개질을 진행하므로 외부로부터의 열공급이 필요 없고 부하 변동에 따른 응답 속도도 빠르게 수행할 수 있다. 또한 얻어지는 개질 가스의 수소 농도도 수증기 개질 방법을 사용할 경우보다는 낮지만 부분 산화 방법을 사용할 때보다는 높다.

이러한 개질 반응들을 이용하여 연료전지용 개질기를 구성하는 방법들은 여러 가지가 알려져 있으며 이들 중 가장 많이 쓰이는 개질기의 형태로는 1) 수증기 개

질기와 burner 가열 장치를 조합한 외부 가열식 개질기, 2) 수증기 개질기와 촉매 연소기를 서로 적층하여 열교환을 시키는 적층형 개질기 그리고 3) 자열 개질 반응을 이용한 자열 개질기 등이 있다.

외부 가열식 개질기는 천연가스나 나프타로부터 수증기 개질을 통하여 합성가스를 제조하는데 흔히 쓰이는 형태로써 외부의 버너에서 개질에 필요한 열을 공급하며 주로 정치형 연료전지에 수소를 공급하는 용도로 개발되고 있다. 한편 적층형 개질기는 수증기 개질에 필요한 열을 연료의 일부 또는 연료전지의 배가스 중에 잔류하는 수소를 촉매 연소시켜 얻은 열을 열교환기를 통하여 회수 공급한다. 금속판을 사이에 두고 연소 촉매와 수증기 개질 촉매를 순차적으로 쌓아 제작한 적층형 메탄올 수증기 개질 반응기의 형태가 Fig. 2에 도시되어 있다. 최근 열교환 효율을 증가시키기 위해 알루미늄 판의 한쪽 면에는 Cu/ZnO 수증기 개질 촉매를 코팅하고, 다른쪽 면에는 Pt/Al₂O₃ 산화 촉매를 코팅하는 방식을 사용하기도 한다. 열교환 효율이 증가하면 개질기의 시동 시간을 단축할 수 있는데, 개질기는 연료전지 발전 시스템의 시동 시간을 결정하는데 지배적이므로, 자동차용 연료전지 발전 시스템에서는 개질기의 열교환 효율이 매우 높아야 한다.

자열 개질기의 경우에는 2단계로 나뉘어 반응이 진행된다. 연료, 수증기 그리고 공기를 개질기에 공급하면 첫 단계에서는 연료 중 일부가 부분 산화되어 CO 및 H₂가 발생하며, 이 반응열을 이용하여 다음 단계에서 나머지 연료의 수증기 개질 반응이 진행된다. 이 때 부분 산화 촉매와 수증기 개질 촉매는 두 영역에 따로 분할하여 설치하는 방법도 있고, 두 촉매를 혼합하여 사용하는 방법도 있다. Toyota 자동차의 경우에는 첫 번째 영역에서 Pd/ZnO 등의 촉매로 메탄올의 부분 산화를 수행한 후, 다음 영역에서 Cu/ZnO 촉매로 메탄올의 수증기 개질을 진행한 바 있다. 한편, 미국의 Johnson Matthey사는 Fig. 3에 나타낸 부분산화반응과 자열 개질반응을 이용한 HotSpot 개질기를 발표했다. 이 개질기는 촉매를 가스 출구 주변에 집중적으로 배치하여 연료와 공기만을 공급하는 초기에 약 700-1000℃의 hot spot이 가스 출구부근에 생기게 하여 반응기의 온도를 높인다. 이후 반응기의 온도가 개질 온도까지 도달하면 연료, 공기 그리고 수증기를 함께 공급하여 자열 개질 반응을 유지한다. 이 개질기는 시동특성이 매우 우수해서 메탄올을 연료로 하였을 경우, 약 40초만에 정상상태에 도달하는 것으로 알려졌다.

고온에서 작동하는 용융탄산염 연료전지 (MCFC)와 고체산화물 연료전지 (SOFC)는 스택 내부에서 개질 반응을 수행할 수 있는데 이러한 방식을 내부개질이라고 한다. 내부개질형 스택은 스택에서 발생하는 열량을 개질 반응에 소모하여 스택의 냉각을 용이하게 할 수 있을 뿐만 아니라 스택의 구조를 간단하게 하여 경제적인 이득을 가져다 준다는 장점이 있다. 내부개질은 직접개질과 간접개질로 분류할 수 있는데 직접 개질은 개질 반응이 연료극에서 또는 연료극 유로에서 일어나는 방식으로 연료극의 전극 반응에서 생성된 열과 수증기가 직접 개질 반응에 사용될 수 있다. 또한 개질 반응에서 생성된 수소가 직접 연료극의 전극 반응에서 소모되

어 전환율과 효율이 높다는 장점을 가지고 있다. 한편, 간접 개질은 연료전지 스택 내부에 개질실을 따로 설치하여 연료 source가 개질실에서 개질된 후, 연료전지의 연료극으로 유입되는 형태로 각 반응간의 열교환은 용이하지만 개질 반응과 전극 반응이 독립적으로 일어나 반응간의 synergy는 없는 방식이다.

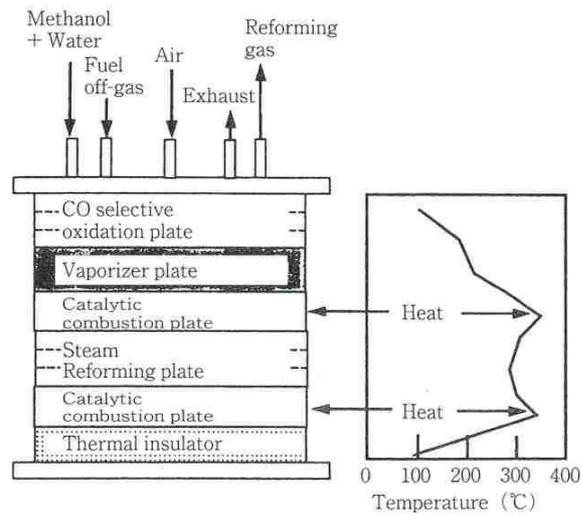


Fig. 2 Schematic diagram of a plate type methanol steam reformer

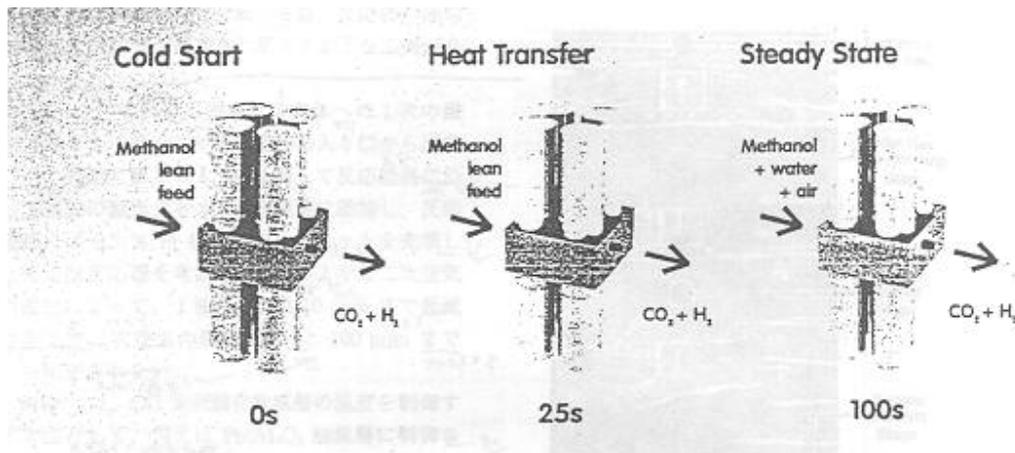


Fig. 3 Johnson Matthey HotSpot reformer

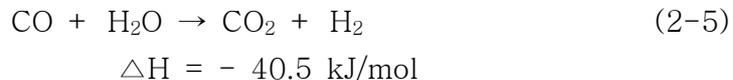
4.2. 탈황

천연 가스나 가솔린과 같은 화석연료에는 유기 황화합물이 포함되어 있으며 이러한 황 성분은 연료 프로세서나 연료전지에 포함되어 있는 니켈 촉매 또는 백금 촉매의 비활성화를 야기시키기 때문에 연료 개질 단계 이전에 제거되어야 한다. 일반적으로 대규모의 수소 생산공정에는 hydrodesulfurization 방법 (HDS)이 가장 많이 쓰이는데 이 공정은 소량의 수소와 천연가스를 반응시켜 황화수소를 생성한 후 흡착으로 제거하는 방법이다. 유기 황화합물의 환원 반응 촉매로는 보통 cobalt와 molybdenum oxide가 주로 쓰이며 황화수소의 흡착제로는 ZnO가 쓰인다. HDS 공정은 일반적으로 350~400°C에서 수행되며 황의 농도를 0.5 ppm 이하로 낮출 수 있다고 알려져 있다. 이외에도 일본의 Osaka Gas에서는 금속 및 금속 산화물 촉매를 사용한 저온 탈황 공정을 개발하여 발표한 바 있으며 이 공정을 이용하여 황의 농도를 0.1ppb까지 낮출 수 있다고 발표하였다. 또한 활성탄과 같은 흡착제를 사용한 저온 흡착과 같은 방법도 많이 연구되어지고 있다.

4.3. CO 제거

화석 연료를 개질하는 과정에서는 필연적으로 CO가 생성된다. 개질 과정에서 발생하는 CO는 저온 연료전지의 연료극 촉매로 사용되는 백금을 피독시켜 연료전지의 성능을 급격히 감소시키므로 연료전지에 개질 가스를 공급하기 전에 반드시 CO를 제거하는 공정이 필요하다. PEMFC의 경우, 최근 내피독성을 높인 Pt-Ru/C 촉매가 개발되었지만 100ppm 이상의 고농도의 CO가 공급되면 짧은 시간 안에 활성을 잃고 PEMFC의 성능을 저하시키며 저농도의 CO도 PEMFC의 장기성능에 미치는 영향은 무시할 수 없다. 따라서 저온 PEMFC로 유입되는 개질 가스의 CO를 약 20ppm 이하, 이상적으로는 10ppm 이하로 제거하는 것이 요구되어진다. 연료전지용 개질 가스 중의 CO를 제거하는 방법에는 일반적으로 5가지 방법이 이용되고 있다. 즉, 1) 수성가스 전환 (water gas shift), 2) CO 선택적 산화, 3) methanation, 4) 수소분리막 그리고 5) CO 흡착분리가 있다.

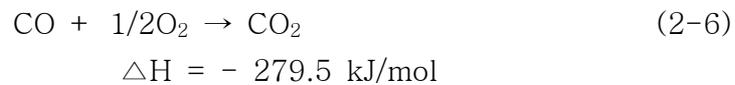
수성가스 전환은 수증기를 첨가하여 CO를 수소와 CO₂로 전환하는 반응으로 그 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이 반응은 CO₂를 생성하는 쪽으로 진행될 경우, CO를 제거할 뿐만 아니라 추가로 수소를 생산할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 일반적으로 수성가스 전환 반응은 평형에 지배를 받아 온도와 압력에 의해 반응 조성이 결정되어지며 CO₂를 생성하는 방향으로 발열반응이어서 저온에서 유리하다. 반면에 고온에서는 흡열반응인 역반응이 진행되어 수소를 소모하여 CO를 생성한다. 필요에 따라서는 고온 수성가스

변환 (high-temperature water-gas shift, HTS) 반응 및 저온 수성가스 변환 (low-temperature water-gas shift, LTS) 반응의 두 단계를 거쳐 CO 농도를 감소시킨다. HTS 반응기는 500°C 부근에서 Cr/Fe 계열의 촉매를 이용하여 10% 이상의 CO 농도를 5% 이하로 저감시키며, 이어지는 LTS 반응기에서는 200°C 부근에서 Cu계열의 촉매를 이용하여 CO 농도를 약 0.5% 정도로 감소시킨다. 하지만 이들 촉매는 환원처리가 필요하며 열주기 (thermal cycle)에 약해서 좋은 성질을 가진 새로운 촉매의 개발이 요구된다.

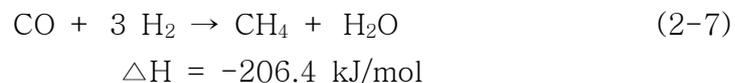
선택적 산화 방법은 다음에 나타낸 산화 반응으로 CO를 CO₂로 전환하는 방법이다.



선택적 산화는 일반적으로 0.5-1% 정도의 CO를 포함하는 개질 가스에 O₂/CO비가 약 1-3 정도 되게 미량의 산소를 포함하는 공기를 첨가하여 개질 가스 중에 과량으로 존재하는 수소를 산화하지 않고 CO만을 선택적으로 반응시키므로 고전환율의 촉매가 필요하다. 선택적 산화의 촉매로는 Pt, Ru, Au 등의 귀금속 촉매가 주로 연구 개발되고 있으며 최근에는 개질 가스 중의 CO 농도를 10ppm이하로 감소시키는 촉매도 발표되고 있다.

CO 선택 산화 반응은 발열 반응이므로 반응 중 촉매층의 온도가 증가할 수 있다. 반응 온도가 증가하면 수소의 산화 반응 및 역수성가스 전환 반응이 일어나 CO 선택 산화성이 저하될 수 있으므로 촉매층의 온도를 최적으로 제어하는 것이 매우 중요하다. 또한 반응기 내에서 산소 분포를 균일화해야만 수소의 소모를 줄이고 CO의 선택적 산화가 가능하다. 때문에 다단계의 공기 공급 시스템을 사용하고, 각 단마다 촉매를 달리한 반응기를 제작하여 사용하기도 한다. Fig. 4는 미국의 Los Alamos National Laboratory에서 개발한 4단계 선택적 산화 반응기의 사진이다. 이 반응기는 개질 가스 중에 포함된 2%의 CO를 10ppm이하로 낮출 수 있고 동적 응답특성도 매우 뛰어난 것으로 발표되었다.

Methanation 방법은 CO와 수소를 반응시켜 메탄과 물을 생성하여 CO를 제거하는 방법으로 그 반응식은 다음과 같다.



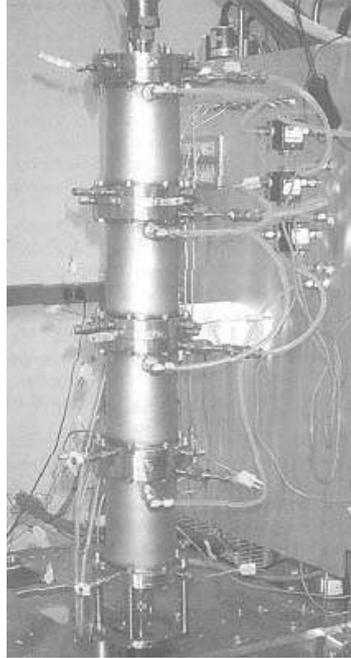


Fig. 4 Four-stage PROX reactor developed by LANL

이 방법은 반응식에서 보듯이 CO 1mole을 제거하기 위해 수소 3mole이 필요하기 때문에 수소 소모가 많아 연료전지용 개질 가스 중의 고농도 CO에는 적합하지 않다. 다만 CO 농도가 비교적 작은 50~500ppm의 CO를 20ppm 이하로 낮출 때에 사용된다. 미국의 Hydrogen Burner Technology사는 부분산화 개질기와 WGS를 통해 배출되는 개질가스 내의 CO농도를 methanation을 20ppm까지 낮춘 바 있다.

수소분리막을 이용하는 방법은 다른 CO제거 방법과는 달리 개질 가스로부터 수소를 분리 정제하는 방법이다. 수소분리막으로는 대부분 Pd계열의 막이 사용된다. Pd 계열의 막은 기공이 없는 무공성막으로 수소이외의 다른 기체는 투과하지 않아 순수한 수소를 얻어 연료전지의 출력을 높일 수 있다. 수소분리막을 이용한 개질기는 주로 분리막과 개질기를 일체화한 구조의 반응기를 사용하며 Fig. 5에는 Pd-Ag 막을 사용한 일체형 3중관 메탄올 개질기를 나타냈다. 반응기의 가장 안쪽에 Pd-Ag 튜브를 배치하고 막의 외벽과 가운데 위치한 튜브 사이에 개질축매를 그리고 가운데 튜브의 외벽과 바깥쪽 튜브 사이에 산화축매를 채워 넣었다. 연료는 막과 가운데 튜브사이로 공급되어 수증기 개질 반응을 진행시키며 개질 반응에 의해 생성된 개질 가스 중의 수소는 막을 투과하여 연료전지로 공급되며 나머지 수소가 희박한 가스는 다시 산화축매를 통과하여 수증기 개질 반응에 필요한 열을 공급하게 된다. 이러한 수소분리막을 이용한 개질기는 별도의 CO제거장치가 필요하지 않아 개질기의 크기를 줄 수 있다. 하지만 수소의 투과량을 높이기 위해 약 10기압으로 가압이 필요하고 Pd 최소화할 계열의 분리막이 매우 고가이라는 단점을 가지고 있다.

CO 흡착 분리는 실온-100℃에서 가역적으로 흡·탈착 할 수 있는 흡착제를 사용하여 개질 가스 중에 있는 CO를 제거하는 방법이다. 주로 CO를 선택적으로 흡착하는 Pt와 같은 금속성분이 있는 흡착제를 사용하며 두 개 이상의 column을 사용하여 흡착 처리를 하지 않는 column은 재생하면 연속 처리가 가능하다. 최근 촉매산화 또는 전기적 촉매 산화법을 이용하여 column 및 흡착제를 재생하려는 연구도 진행되고 있다.

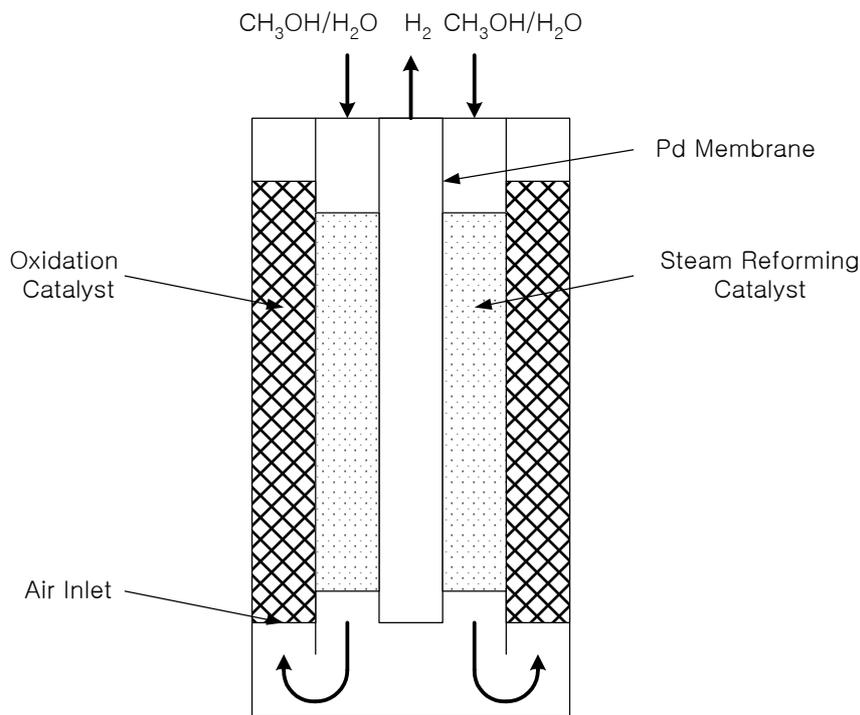


Fig. 5 Schematic diagram of double jacketed membrane reformer

5. 결론

지금까지 연료전지용 연료 프로세서의 원리와 개발 현황에 대하여 알아보았다. 연료전지용 연료 프로세서는 연료전지 스택이 요구하는 조건을 충족하는 연료를 연료전지에 안정적으로 공급하는 장치이다. 따라서 연료 프로세서는 수소를 제조하는 기술뿐만 아니라 여러 가지 유해 물질을 제거하는 공정 등 여러 가지 단위 기술을 포함하는 매우 복잡한 장치이며 연료전지의 종류 그리고 그 응용분야에 따라 다른 형태로 개발되어야 하기 때문에 그 개발이 매우 어렵다고 할 수 있다. 하지만 연료 프로세서의 개발은 연료전지의 상용화에 필수적인 주변 장치이기 때문에 선진국을 비롯한 세계 각 국에서는 연료전지와 함께 연구개발에 박차를 가하고 있는 분야이

다. 따라서 우리나라에서도 미래의 발전 시스템으로 가장 촉망받는 연료전지 분야에서 경쟁력을 확보하기 위해서는 연료 프로세서에도 많은 관심을 가지고 연구 개발을 진행 해 나아가야 할 것이다.