200 W급 휴대용 연료전지 시스템의 빠른 기동 특성을 위한 수성 가스 반응기 설계

최종록 · 이성철[†]

삼성SDI 중앙연구소
446-577 경기도 용인시 기흥구 공세동 428-5
(2013년 5월 1일 접수, 2013년 5월 28일 채택)

Design of Water Gas Shift Reactor for Rapid Start-Up in 200 W Portable Fuel Cell System

Jong-Rock Choi and Sungchul Lee[†]

Corporate R&D center, Samsung SDI Co., Ltd, 428-5 Gongse-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi 446-577, Korea
(Received 1 May 2013; accepted 28 May 2013)

요 약

휴대용 연료전지 시스템에 사용되는 연료 개질 시스템은 수소 발생기, 산화기, 일산화탄소 제거기로 구성되어 있다. 휴대용 연료전지 시스템 설계에서 시스템의 기동 시간은 매우 중요한 설계 인자이다. 특히, WGS 반응기의 기동 시간은 리포메이트의 질을 결정하기 때문에 전체 시스템의 기동 시간에 중요한 부분을 차지한다. 본 논문에서는 과량의 일산화탄소가 포함되어 있는 리포메이트 가스를 WGS 반응기에서 산화시킴으로써 WGS 반응기를 가열하는 방법을 사용하였다. 이때 공급되는 공기는 WGS 반응기 입구에 공급되어 기동 초기에 발생하는 과량의 일산화탄소가 함유된 리포메이트 가스를 제거하므로써, 운전 중에 일산화탄소의 과잉 공급없이 안정적으로 리포메이트를 공급함으로써 기동 시간을 단축할 수 있었다.

Abstract – The fuel processor for the portable fuel cell includes multi-step processes consisting of hydrogen generator, heat generator and several CO clean-up stages. One of requirements of the fuel processor for portable fuel cell system is a rapid start-up time. Especially, the warm-up time for WGS reactor is crucial factors for total start-up time. In this paper, active heating protocol, which is the heating protocol of WGS reactor supplied by the oxidation of CO rich reformat in the initial stage, is used for a rapid start-up. The air stream fed to the inlet of WGS reactor rapidly oxidize the CO rich reformat in the WGS reactor. Therefore, CO concentration in reformat quickly stabilized at the desired concentration without CO surges.

Key words: Portable Fuel Cell System, Water Gas Shift Reactor, Start-up

1. 서 론

연료전지를 이용하는 전원 공급 시스템 분야는 전기 자동차, 가정용, 빌딩 비상 전원과 군사용 전원 등이 있다. 최근 들어 캠핑 등의 야외 활동이 증가하면서 캠핑용 차량이나 요트 등에서 사용할 수 있는 새로운 전원 시스템에 대한 요구가 증가하고 있다. 메탄올 연료전지 시스템을 기반으로 하고 있는 휴대용 전원 시스템이 실제 판매 중에 있다. 틈새 시장으로 특정 사용자에게 의해 사용되는 휴대용 연료전지 시장은 초기 연료전지 시장의 견인차 역할을 할 것으로 예상된다 [1,2]. 그렇지만, 고분자 연료전지 기반의 휴대용 연료전지 시스템은 현재까지는 시장에서 요구하는 가격, 내구성, 사용자 편의성과는 격차가 있는 것이 현실이다. 수소를 원료로 사용하는 경우, 전원을 발생시키는 시스템 입장에서는 촉매량을 적게 사용할 수 있고 시스템

도 비교적 쉽게 만들 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나, 아직까지는 연료 접근성 측면에서 용이하게 사용하기 위해서는 보다 많은 시간이 필요하며, 수소의 특성상 단위 부피당 열량이 매우 낮기 때문에 한정된 부피 안에 많은 수소를 저장하기 위한 기술도 해결해야 하는 항목이다. 현재에는 사용자의 연료 접근성이 용이한 천연가스(LNG), 액화 석유 가스(LPG), 가솔린, 디젤 등의 탄화수소계 연료를 높은 효율로 소형화하는 연구가 활발하다. 상기 기술은 현재 인프라가 구축되어 있는 천연가스 공급 망이나 주유소, 슈퍼 마켓에서 연료를 구입할 수 있는 기술이므로 인프라를 추가로 만들 필요가 없다. 이와 같이 탄화 수소 계 연료는 접근성이 용이하다는 장점을 가지고 있으나, 추가의 연료 개질 시스템이 필요하다[3-6].

연료 개질 시스템은 크게 수소 발생기/일산화탄소 제거기/열교환기 등으로 구성된다. 수소 발생기는 수증기 개질 반응(steam reforming, SR), 자열 반응(autothermal reforming, ATR), 부분 산화 반응(partial oxidation, POx) 중 시스템 요구 조건에 따라 반응 시스템을 선정하여 사용하게 되고, 각 반응에서 나오는 수소의 농도, 반응 속도, 반응

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sc673.lee@gmail.com

[‡]이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

기 부피, 흡열/발열 등의 열 설계 등이 다르다. 휴대용 연료전지 시스템에 사용하는 연료개질 시스템은 높은 효율, 운전 안정성, 빠른 기동 시동 시간이 중요하다. 효율이나 안정성은 수소 발생기의 종류에 많은 영향을 받는다. 몇 가지 문헌[7,8]에서 열공급기, 증발기, 개질 반응을 통한 PO_x , ATR , SR 반응에 대한 개질기의 효율에 대해 비교하였다. 개질기 효율은 $SR > ATR > PO_x$ 반응기 순이었다. PO_x 반응을 기반으로 하는 개질기의 경우에는 빠른 운전이 가능하나, 휴대용 시스템에서는 산화제로 공기를 사용하여야 하므로, 최종 리포메이트의 수소 농도가 낮다는 단점을 가지고 있다. 그것으로 인해 수성가스반응/선택적 일산화탄소 산화반응으로 이어지는 일산화탄소 제거 시스템의 부피가 커져야 하므로 본 연구에서는 SR 을 기반으로 하는 개질 시스템을 사용하였다.

탄화수소 계열 연료를 사용하면 필연적으로 발생하는 일산화탄소는 연료전지 전극을 피독 시킴으로 전극에 공급되기 전에 50 ppm 이하로 제거되어야 한다. 일산화탄소 제거 공정은 고온 수성가스 반응, 저온 수성가스 반응, 선택적 일산화탄소 산화 반응 혹은 메탄화 반응으로 구성된다. 이중 수성가스 반응은 연료전지의 연료인 수소를 만드는 반응이므로, 보다 많은 일산화탄소가 수성가스 반응을 하는 것이 전체 효율에 유리하다. 선택적 일산화탄소 산화반응과 메탄화 반응은 운전 온도 범위가 매우 좁아서, 운전 범위를 벗어나면 일산화탄소와 경쟁 반응인 수소의 산화 및 메탄화가 급격하게 증가함으로 운전 조건 설정이 매우 중요하다. 일반적으로 수성 가스 반응을 거쳐 나온 가스 중 일산화탄소의 함량은 1% 이내, 적정하게는 0.5% 이내로 제어하는 것이 바람직하다. 또한, WGS 반응기 설계 시 고려할 사항으로 중요한 인자는 기동시간이다. 특성상 기동 초기 운전 온도에 도달하기 위해 열의 공급이 필요하고 운전이 안정화되면 냉각이 필요한 발열 반응 공정이므로 열관리 설계가 매우 중요하다.

본 논문에서는 기동 초기에는 과량의 일산화탄소를 함유하고 있는 리포메이트 가스를 WGS 반응기 내에서 산화시킴으로 WGS 반응기를 가열하여 빠르게 최적 운전 온도에 도달하게 하는 운전이 가능한지 파악하였다. 이를 위해 산화 분위기에서 비활성화되지 않는 귀금속계 촉매를 사용하였다. 또한, 열용량을 줄이기 위해 펠렛 형태와 모노리스 형태의 촉매 시스템도 비교하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 개질 반응 시스템의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 수증기 개질 반응부, 열원인 촉매 산화기, 수성가스 반응

Fig. 1. Simplified schematic drawing of the propane portable fuel processor. AP: Air pump, LP: Propane pump, WP: Water pump, TC: Thermocouple

(Water gas shift reactor, WGS), 선택적 일산화탄소 산화반응기 (Preferential CO oxidation reactor, ProX)로 구성되어 있다. 그 외에 스팀 발생기를 포함한 열교환기, 질량 제어기, 각종 공기 펌프와 물 펌프로 구성되어 있다. 마지막으로 독립 시스템으로 구동하기 위한 제어 회로가 장착되어 있다.

실시간 생성되는 가스의 조성 중 일산화탄소, 이산화탄소와 메탄을 측정하기 위해 비분산 적외선 감지기(Nondispersive infrared detector, ND-IR)가 장착된 가스 분석기(Rosemount)를 사용하였고, 수소의 농도 측정을 위해서는 열전도도 감지기(Thermal conductivity detector, TCD)를 사용하였다. 생성되는 리포메이트 가스의 유량을 측정하기 위하여 습식 유량 측정기(Shinagawa)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

기동 시간에서 중요한 인자는 단위모듈의 빠른 온도 상승이다. 빠른 온도 상승을 위해서는 촉매를 포함한 반응기의 무게를 줄일 필요가 있다. Fig. 2에서는 펠렛 형태의 촉매와 모노리스 형태의 촉매를 사용한 동일 부피 반응기의 기동 시간을 측정하였다. 펠렛 형태의 경우 일산화탄소 농도가 50 ppm 이하에 도달되는 시간은 37분 정도가 소요되는 반면에 모노리스 형태의 촉매를 사용한 경우 24분 정도로 30% 기동 시간이 빨라졌다. 이는 반응기의 무게와 직접적인 관계가 있었고, SR 반응기가 준비되어서 리포메이트가 공급되기 시작하면서 WGS 반응기의 온도가 상승하였다. 즉, 반응기를 가열하기 위한 열원은 반응 초기에는 전도에 의한 열전달 보다는 고온의 반응 가스의 공급으로 인해 온도가 상승되는 것으로 판단된다. 또한 최적 운전 조건에 도달하기 전까지는 일산화탄소의 농도가 최대 300 ppm 이상으로 높았으며 이때 생성된 리포메이트 가스는 연료전지 스택에 공급할 수 없는 가스이므로 개질기 내부에 있는 촉매 산화기에 공급되어 열원으로 사용하게 된다. 그러므로 개질 시스템이 준비되는 시점은 반응기 온도에 상승과 동시에 일산화탄소 농도의 빠른 안정화가 중요하다.

모노리스 형태의 반응기는 앞의 결과와 같이 빠른 기동 시간을 확보할 수 있으나, 모노리스의 구조상 반응기 입구의 가스 분배가 전

Fig. 2. Start-up behavior of WGS reactor: pellet type catalyst reactor ($\square$) and monolith type catalyst reactor ($\bullet$).

(a)

(b)

(c)

(d)

Fig. 3. CFD simulation results and image of gas distribution in monolith type WGS reactor: (a) CFD simulation result of one stage reactor, (b) simulated gas distributed image of one stage reactor, (c) CFD simulation result of two stage reactor and (d) simulated gas distributed image of two stage reactor.

체 가스 분포를 결정한다. 즉, 모노리스 내의 채널 입구에 공급된 가스는 채널 간에 교차되어지지 않으므로 처음에 공급된 가스가 그 채널 내에서만 반응하게 된다. 특히, 휴대용 연료전지 시스템에서는 가스 분배를 위한 많은 공간을 확보하기 어려움으로 제한된 공간 안에서 가스 분배를 위한 방법이 필요하다. 본 반응기에서는 모노리스를 이단으로 장착하여 가스 분포를 개선하고자 하였다. Fig. 3에서와 같이 첫번째의 모노리스와 두번째 모노리스 사이에 빈공간을 확보함으로써 가스의 분포가 개선됨을 확인할 수 있었다. 이는 모노리스 채널 내를 빠른 속도로 흐르다가 넓은 공간에서 선속도가 늦어지면서 가스의 혼합 효과가 나타나는 것을 알 수 있다. 유체 흐름 시뮬레이션 방법을 사용한 모사 실험 결과를 바탕으로 모노리스를 제작하고 실제와 유사한 유량으로 임의의 연료를 공급하여 연료의 분배 상태를 확인하였다. 1단으로 제작된 모노리스 형태의 반응기에서는 연료의 쏠림 현상이 두드러지게 나타나는 반면에 2단으로 제작된 모노리스

형태의 반응기에서는 연료의 분배가 잘 일어남을 확인할 수 있었다.

개질 시스템이 장착된 연료전지 시스템에서 일산화탄소의 농도는 시스템의 수명에 중요한 역할을 한다. 실제 개질 시스템 운전 시에 실시간 일산화탄소를 분석하는 것은 쉽지 않으므로 일산화탄소의 농도와 가장 상관 관계가 높은 WGS 반응기의 온도를 제어함으로써 안정된 리포메이트 가스를 연료전지 스택에 공급할 수 있다. 이를 위해 실제 개질 시스템에서 수증기 개질 반응기의 조건을 고정하고 WGS 반응기 온도 조건에 대한 실험을 실시하였다. Fig. 4에 나타난 것 같이 반응기 입구 온도를 예열기를 사용하여 200, 250, 300, 350, 400 °C로 반응 가스를 유입시키고, 반응기의 최적 운전 온도를 찾기 위해서 WGS 반응기를 임의로 가열하여 일산화탄소 전환율을 측정하였다. 입구 온도 200 °C의 경우 반응기 온도를 280 °C 이상에서 일산화탄소 농도가 1.0% 이하로 유지할 수 있었다. 이는 WGS 촉매층 온도는 250 °C 내외로 맞추기 위해 WGS 발열량에 비해 손실되는

Fig. 4. CO mole fraction with inlet and furnace temperature of WGS reactor.

열이 많기 때문에 나타나는 현상이다. 즉, 최적 반응 온도보다 낮은 온도로 반응 가스가 유입되는 경우 촉매층이 냉각되는 것이 반응열에 비해 적기 때문에 최적 온도인 촉매층 내부의 온도를 250 °C 이상으로 유지하기 어려운 것으로 판단된다. 그러나 입구 온도가 300 °C 이상으로 유지하는 경우에는 WGS 반응이 진행되어 생성되는 열로 촉매층을 충분히 가열할 수 있어 일산화탄소의 농도를 1.0% 이하로 조절할 수 있다. 이상의 결과를 바탕으로 실제 개질 시스템에서는 반응기 입구 온도를 250 °C 이상으로 하고 반응기 후단의 온도를 250 ~ 300 °C 사이에서 제어되면 일산화탄소의 농도는 1% 이하로 제어가 가능할 것으로 판단된다.

앞서 결과와 같이 모노리스 형태의 반응기를 사용하여 기동 시간을 30% 단축할 수 있었으나, 추가의 개선이 필요하다. 이를 위해 반응 초기 생성되는 일산화탄소가 많이 함유된 리포메이트 가스를 WGS 반응기 내에서 산화되게 하여 기동 시간을 빠르게 하는 방식을 사용하였다. 이와 같은 방식을 도입하기 위해 Fig. 1에서와 같이 WGS 반응기 입구 부분에 추가의 공기를 공급할 수 있는 공기 펌프를 장착하였다. 과량의 일산화탄소가 함유된 리포메이트 가스를 WGS 반응기 내에서 산화시키기 위해서는 산화 분위기에서 내성을 가지면서 고온 및 저온 WGS 반응에 우수한 성능을 가지는 Rh/Al₂O₃ 촉매를 사용하였다. 또한 초기 산화 반응에 사용하는 공기로 인해 선속도는 매우 빨라질 것이다. 이를 위해 반응기 위치에 따른 온도를 가지고 산화시키는 공기의 양을 최적화시켰다. 이때 반응기의 온도는 반응기 후단 기준으로 300 °C로 제어하였다. 반응기 입구 부분에는 유입 가스의 분포를 개선하기 위해 10 mm 길이의 모노리스가 장착되어 있고, 그 후단에 5 mm의 공간, 마지막으로 WGS 촉매가 장착되어 있다. Fig. 5에서와 같이 공기의 유량이 증가함에 따라 최대 온도는 낮아지고, 최대 온도를 나타내는 지점은 반응기 후단으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 리포메이트 내에 과량의 수분이 존재함에도 불구하고 정상 상태에 도달하였을 경우에는, 최대 700 °C 까지 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로, 정상 상태에 도달하여 수성 가스 반응을 하기 위한 온도 제어 지점은 앞서 언급한 바와 같이 반응기 전/후단을 사용하는 것이 일산화탄소를 제어하기에 좋은 지점이고, 기동 초기에 WGS 반응기를 가열하기 위한 온도 제어 지점은

Fig. 5. Temperature profiles in monolith type WGS reactor with air flow rate.

Fig. 6. CO mole fraction during start-up procedure of fuel processor by introducing air to the inlet port of the WGS reactor.

반응기 입구 부분으로 하여 급격한 온도 상승으로 인한 촉매의 열화를 막을 수 있을 것으로 판단된다.

개질 시스템의 초기 운전 시에 공기 펌프를 사용하여 과량의 일산화탄소가 함유된 리포메이트 가스를 산화하여 일산화탄소의 급격한 상승 없이 개질 시스템을 기동/운전되는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6에서와 같이 과량의 일산화탄소가 함유된 리포메이트 가스를 WGS 촉매층에서 산화시키지 않을 경우, 과량의 일산화탄소가 연료전지 스택에 직접적으로 공급되므로 반드시 개질 시스템 후단에 밸브를 장착하여 과량의 일산화탄소가 있는 리포메이트 가스는 AOG에 공급해야 한다. 그러나, 앞서 최적화된 공기 공급 조건에서 리포메이트를 산화시키면, 기동 시간도 빨라지고 과량의 일산화탄소도 제거되었다. 공기를 1 l/min 이상으로 공급하였을 경우, 배출되는 일산화탄소는 0.8% 이내로 제어가 가능하였다.

마지막으로, on/off 사이클 운전 프로토콜을 가지고 개질 시스템의 장기 운전 평가를 실시하였다. 이때 사용한 프로토콜은 2시간 운전 후 on/off 하는 사이클을 반복하면서 기동 시에 추가의 공기 펌프를 사용하여 기동 시간을 빠르게 한 경우와 동일한 방식의 사이클로 운

Fig. 7. WGS durability test during on/off cyclic operation.

전하면서 추가의 공기 펌프를 사용하지 않는 경우를 비교하였다. 개질 시스템의 장기 평가 중에 리포메이트의 유량, 개질기의 효율, 일산화탄소의 농도 등이 측정 가능한 인자들이다. 이중 일산화탄소 농도의 변화는 WGS 반응기와 관련된 인자이므로 WGS 반응기의 열화 특성을 나타낼 수 있다. Fig. 7에 100 사이클 운전 결과를 나타내었다. 최초 일산화탄소의 농도는 약 10 ppm에서 시작하여 사이클이 반복됨에 따라 일산화탄소의 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 정상적인 on/off 사이클이 8시간이라고 가정하면 약 3,000시간이 되었을 경우, 일산화탄소가 50 ppm에 도달할 것으로 예상된다. 그러나, 기동 시 추가의 공기를 공급하는 프로토콜이 공급하지 않는 프로토콜의 일산화탄소 농도보다 다소 낮은 농도를 유지하는 것은 운전 중에 생긴 coke 등이 on/off 사이클 중에 제거되면서 촉매 활성이 개선되어 나타나는 현상으로 판단되며 기동 시 추가의 공기를 사용하는 것으로 인해 WGS 촉매가 비정상적으로 비활성화되지 않았다.

4. 결 론

휴대용 연료전지 시스템의 기동 시간을 빠르게 하기 위해서, WGS 반응기의 기동 시간을 단축함으로써 전체 시스템의 기동 시간을 단축할 수 있었다. 기동 시간 단축을 위한 첫 번째 시도로는 반응기의 전체 무게를 줄이기 위해 펠렛 형태의 촉매에서 모노리스 형태의 촉매로 변경하여 약 20%의 기동 시간이 단축되었다. 모노리스 형태의

촉매 반응기를 사용하기 위해 유체 시뮬레이션을 통해 최적의 가스 분배 개선 설계를 도출하여 이를 실제 반응기에 적용하였다. 두 번째 시도로는 WGS 반응기에 추가의 공기 펌프를 장착하여, 기동 초기에 발생하는 과량의 일산화탄소가 포함되어 있는 리포메이트 가스를 WGS 반응기 내에서 산화시키는 방법을 적용하였다. 이를 통해 기동 시간을 10분 이내에 리포메이트 가스가 안정화되었으며, 이 방법을 사용하는 경우에는 기동 시간 이내에 과잉 일산화탄소가 공급되지 않으므로 연료 공급과 동시에 리포메이트 가스를 연료전지 스택에 직접 공급이 가능하다. 또한 이 방법은 전체 개질 시스템의 장기 운전 평가를 거쳐 추가의 공기로 기동 시간을 단축하는 방법이 사용되지 않는 방법에 비해 촉매 비활성화에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 이를 통해 기동 초기에 추가 공기를 사용함으로써 기동 시간을 10분 이내로 단축하는 기동 방법을 확보할 수 있었다.

References

1. Hultberg, P. C., Burford, H., Duraiswamy, K., Porter, B. and Woods, R., "A Cost Effective Steam Reformer for a Distributed Hydrogen Infrastructure," *Int. J. Hydrog. Energy*, **33**, 1266(2008).
2. Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L. and Wang, Y., "An Overview of Hydrogen Production Technologies," *Catal. Today*, **139**, 244(2009).
3. Nilsson, M., Karatzas, X., Lindström, B. and Pettersson, L. J., "Assessing the Adaptability to Varying Fuel Supply of An Auto-thermal Reformer," *Chem. Eng. J.*, **142**, 309(2008).
4. Lindström, B., Karlsson, J. A. J., Ekdunge, P., Verdier, L. D., Häggendal, B., Dawody, J., Nilsson, M. and Pettersson, L. J., "Diesel Fuel Reformer for Automotive Fuel Cell Applications," *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**, 3367(2009).
5. Mathiak, J., Heinzel, A., Roes, J., Kalk, T., Kraus, H. and Brandt, H., "Coupling of a 2.5 kW Steam Reformer with a 1 kW PEM Fuel Cell," *J. Power Sources*, **131**, 112(2004).
6. Ersöz, A., "Investigation of Hydrocarbon Reforming Processes for Micro-cogeneration Systems," *Int. J. Hydrog. Energy*, **33**, 7084 (2008).
7. Rabenstein, G. and Hacker, V., "Hydrogen for Fuel Cells From Ethanol by Steam-reforming, Partial-oxidation and Combined Auto-thermal Reforming: A Thermodynamic Analysis," *J. Power Sources*, **185**, 1293(2008).
8. Cutillo, A., Specchia, S., Antonini, M., Saracco, G. and Specchia, V., "Diesel Fuel Processor for PEM Fuel Cells: Two Possible Alternatives (ATR versus SR)," *J. Power Sources*, **154**, 379 (2006).