

휴대용 PEMFC 시스템 적용을 위한 CO 저감기 개발

김 경태¹⁾, 전 진혁²⁾, 한 가영³⁾, 이 현진⁴⁾, 이 상도⁵⁾

Development of carbon monoxide removal for portable PEMFC system.

Kyung Tae Kim, Jin Hyuk Jun, Ga Young Han, Hyun Jin Lee, Sang Do Lee

Key words : 일산화탄소, CO 저감기, 프록스반응, 메탄화반응, 연료전지

Abstract : 고분자전해질형 연료전지(PEMFC)는 다른 연료전지에 비해 소형전원에서부터 분산용전원에 이르기까지 넓은 응용범위를 가지고 있다. 이러한 PEMFC의 응용범위 중 메탄올 개질반응을 통하여 발생된 수소를 이용하는 휴대용 PEMFC 시스템의 경우, 개질 시 발생하는 일산화탄소가 백금촉매를 피독시켜 연료전지의 성능을 저하시키는 주요 원인이다. 따라서 연료전지의 성능저하를 막기 위해서는 개질가스의 일산화탄소의 농도를 10 ppm 이하로 낮추는 것이 요구된다. 본 연구에서는 이러한 개질가스의 일산화탄소 농도를 낮추기 위한 반응기를 설계 및 제작하였으며, 상용촉매를 사용하여 CO 저감 성능실험을 하였다. 또한, PROX 촉매 및 methanation 촉매를 조합하여 사용함으로써 140℃~190℃(약 50℃)의 온도범위에서 일산화탄소의 농도 10 ppm이하의 결과를 나타내었다.

Nomenclature

[CO]₀ : carbon monoxide inlet concentration
[CO] : carbon monoxide outlet concentration
[O₂]₀ : oxygen inlet concentration
[O₂] : oxygen outlet concentration

subscrip

AFC : alkaline fuel cell
MCFC : molten carbonate fuel cell
SOFC : solid oxide fuel cell
PEMFC : polymer electrolyte membrane fuel cell
PSA : pressure swing adsorption
PROX : preferential oxidation

1. 서론

연료전지는 주입된 연료로부터 연료 내에 저장된 화학에너지를 전기에너지로 전환시키는 에너지 변환장치의 일종으로써, 차세대 동력원으로 주목 받고 있는 에너지원 중에 하나이다. 연료전지는 전해질의 종류에 따라 알칼리형연료전지(AFC), 용융탄산염연료전지(MCFC), 인산형연료전

지(SOFC), 고분자전해질형 연료전지(PEMFC)로 분류된다. 이 중 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC)의 경우 다른 연료전지에 비하여 출력밀도가 높고 작동온도가 낮으며(-80℃) 빠른 시동 및 응답 특성을 가지고 있어서, 소형전원에서부터 분산용전원에 이르기까지 넓은 범위의 응용이 가능하다. 이러한 PEMFC의 응용범위 중 휴대용 PEMFC 시스템은 메탄올 개질반응(주로 Steam Reforming)을 통하여 수소를 이용하는 방식의 연구가 활발히 진행되고 있다. 전형적으로 메탄올 개질반응

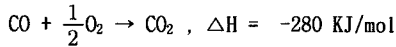
이러한 PEMFC의 응용범위 중 휴대용 PEMFC 시스템은 메탄올 개질반응(주로 Steam Reforming)을 통하여 수소를 이용하는 방식의 연구가 활발히 진행되고 있다. 전형적으로 메탄올 개질반응

- 1) 두산전자BG 디스플레이소재팀
E-mail : kt_kim@doosan.com
Tel : (031)260-6372 Fax : (031)260-6363
- 2) 두산전자BG 디스플레이소재팀
E-mail : jhjun@doosan.com
Tel : (031)260-6353 Fax : (031)260-6363
- 3) 두산전자BG 디스플레이소재팀
E-mail : gayoungghan@doosan.com
Tel : (031)260-6355 Fax : (031)260-6363
- 4) 두산전자BG 디스플레이소재팀
E-mail : hj0220@doosan.com
Tel : (031)260-6356 Fax : (031)260-6363
- 5) 두산전자BG 디스플레이사업부
E-mail : sangdolee@doosan.com
Tel : (031)260-6399 Fax : (031)260-6360

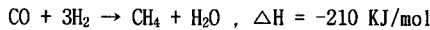
시 생산되는 가스의 성분은 40-75 vol.% H₂, 20-25 vol.% CO₂, a few vol.% H₂O, 0.5-2 vol.% CO를 얻을 수 있다¹⁾. 그러나 이러한 PEMFC 시스템의 경우 저온(-80℃) 운전시스템이기 때문에 개질가스 중 일산화탄소의 영향으로 인한 anode 전극에서의 백금촉매의 피독현상을 야기시켜 연료전지 성능에 영향을 미치게 된다²⁾. 현재 알려진 바에 의하면 일산화탄소에 의한 피독현상을 없애기 위해서는 일산화탄소의 농도를 10 ppm 이하로 낮추어야 하고³⁾, 휴대용 PEMFC 시스템에 적용하기 위해서는 작은 부피, 낮은 압력강하, 넓은 성능온도범위(CO < 10ppm)를 만족시키는 장치(이하 CO 저감기) 요구되어 지고 있다.

일산화탄소를 제거시키는 방법으로는 PSA, PROX, Methanation 반응 등이 있는데, 소형 및 휴대용 연료전지 적용에 있어서 PSA의 경우 비용이 비싸다는 단점을 가지고 있다. 따라서 PROX 반응 및 Methanation 반응에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. PROX 및 Methanation 반응은 아래와 같다⁴⁾.

PROX 반응 :



Methanation 반응 :



본 연구에서는 휴대용 PEMFC 시스템 적용을 위해서 메탄올 개질반응시 발생하는 일산화탄소의 농도를 10 ppm 이하로 낮추기 위한 CO 저감기 개발에 관해서 연구하고자 한다.

2. 실험

2.1 CO 저감 반응기 설계

소형 반응기를 제작하기 위하여 평판형 반응기를 설계하였다. 반응기 내부에는 메탄올 개질가스를 공기와 잘 섞일 수 있는 혼합부와 촉매를 충전시킬수 있는 촉매 반응부로 구성되게 하였다. 반응기 설계 및 해석은 상용프로그램 COMSOL Multiphysic를 사용하였으며, 설계 시 유체의 흐름 분배균일화, 최소의 압력강하 그리고 촉매의 충전이 가능한 구조설계를 고려하였다.

2.2 촉매 성능 실험

일산화탄소 저감촉매는 상용촉매를 사용하여 CO 저감성능 실험을 하였다. 사용된 촉매의 크기는 300 ~ 500 μm 크기를 선별하여 사용하였다. 반응온도는 촉매층 외부의 중심부분에 Thermo-couple(K-Type)을 달게 하여 측정하였다. 일산화탄소의 전환율 및 선택도는 아래와 같은 식

으로 계산하였다⁵⁾.

$$\text{CO 전환률(\%)} = \frac{\{[\text{CO}]_0 - [\text{CO}]\}}{[\text{CO}]_0} \times 100$$

$$\text{O}_2 전환률(\%)} = \frac{\{[\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]\}}{[\text{O}_2]_0} \times 100$$

$$\text{CO 선택도(\%)} = \frac{0.5\{[\text{CO}]_0 - [\text{CO}]\}}{\{[\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]\}} \times 100$$

메탄올 개질가스는 모의가스를(H₂, CO₂, CO 혼합가스) 사용하였으며, 반응에 필요한 산소는 공기기를 사용하였다. 유량조절은 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하였다. 수분은 외부에서 증발장치를 사용하여 수분량을 조절하였다. CO 저감기는 furnace에 넣고 단열 및 열을 공급해주었으며, CO 저감기를 통해서 배출되는 가스는 Gas Chromatography를 사용하여 검출하였다(검출기: TCD, FID).

3. 결과

Fig. 1은 제작한 CO 저감기 사진이다. 반응기 재질은 SUS 304 및 316을 사용하였으며 에칭방법을 이용하여 내부구조를 형성시킨 후, 여러 장의 구조가 형성된 얇은 SUS PLATE를 적층 후 브레이징을 하였다. 내부에는 공기와의 혼합을 위한 혼합부 및 촉매를 충전할 수 있는 촉매충진부가 2단으로 형성되어 있어서, 같은 촉매 및 각 단에 다른촉매를 충전시켜 사용할 수 있게 하였다.

Fig.2는 제작된 CO 저감기의 압력강하를 측정 한 결과이다. 압력은 유량이 증가할수록 대체로 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 유량이 1L/min이하에서는 4 kPa보다 낮은 압력강하가 일어났으며, 2L/min의 유량에서는 12 kPa 이하의 압력강하가 일어나는 것을 관찰하였다.

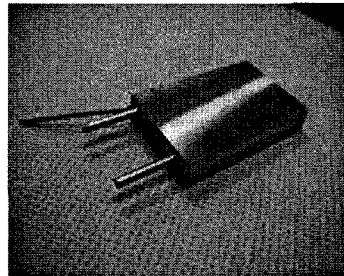


Fig.1. Carbon monoxide removal.

일산화탄소의 선택적 산화 반응 활성과 선택도가 뛰어난 상용촉매를 선택하기 위하여 동일 조건 하에서 각 촉매의 성능을 비교 실험하였다.

상용촉매 중 우수한 성능을 나타내는 촉매를 선정하여 각각 catalyst A, B, C 라고 명명하였다.

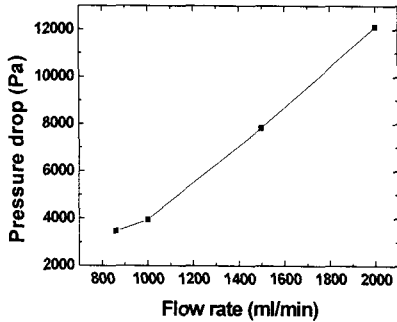


Fig.2. Effect of flow rate on reactor pressure drop.

Fig.3은 catalyst A, B, C의 성능 실험 결과이다. Catalyst A, B, C 모두 90% 이상의 CO 전환율을 나타내었으며, 각 촉매마다 가장 높은 활성을 나타내는 온도가 다르다는 것을 확인할 수 있었다. Catalyst C의 경우 200°C 미만의 온도에서는 낮은 CO 전환율을 보이지만 230°C에서는 99% 이상의 높은 활성을 나타내었다. 이것은 PROX 반응 이외에 CO와 H₂가 반응하여 메탄이 생성되는 methanation 반응이 동시에 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

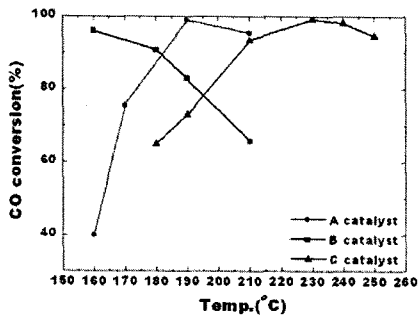


Fig.3. Effect of temperature on CO conversion(Inlet gas : 74% H₂, 25% CO₂, 1% CO, O/CO=3, Flow rate = 1L/min).

Fig.4는 catalyst A, B, C의 각 온도별 CO 선택도를 나타내었다. 반응에 사용한 촉매 중 A와 B는 대체로 온도가 증가할수록 CO 선택도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 온도가 증가함에 따라 O₂가 CO보다는 H₂와 더 활발히 산화반응이 이루어지기 때문인 것으로 추측된다. PROX 반

응의 경우 PROX 반응이외의 부반응으로 수소와의 반응이 주로 일어나게 되는데, 주입된 산소의 양이 PROX 반응에 필요한 산소의 양보다 과잉

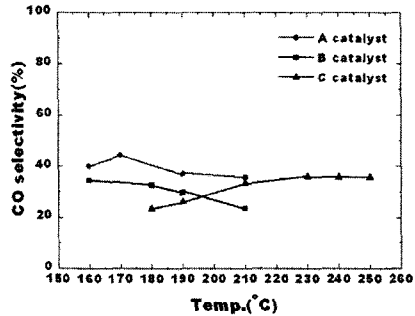


Fig.4. Effect of temperature on CO selectivity.(Inlet gas : 74% H₂, 25% CO₂, 1% CO, O/CO=3, Flow rate = 1L/min).

으로 주입되었음에도 불구하고, 배출되는 산소의 양이 거의 다 소모가 된 것으로 미루어 수소와 반응한 것으로 추측할 수 있다. Catalyst C의 경우 200°C 미만의 온도에서 CO 선택도가 20 ~ 30%되며, 200°C 이상의 온도에서는 CO 선택도가 증가하는 것을 관찰하였다. 이것은 200°C 이상의 온도에서는 검출되는 메탄의 양이 수백-수천ppm이 관찰되는 것으로 보아, CO 선택도가 증가하는 것이 아니라 methanation 반응에 의해서 CO가 감소하는 것인데 CO 선택도를 구하는 식으로 계산을 했기 때문에 그래프 상에는 증가하게 나온 것이라 추측된다. 즉, catalyst C의 선택도는 catalyst A, B 보다 낮을 것이라 생각된다.

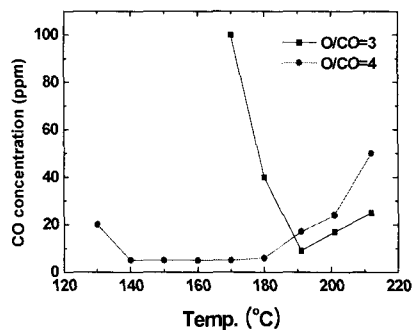


Fig.5. Effect of catalyst A + catalyst C on CO outlet concentration.(Inlet gas : 62.16% H₂, 16.93% CO₂, 0.91% CO, 20% H₂O, O/CO=3,4, Flow rate = 860,880 ml/min).

PROX반응과 methanation 반응에서 성능이 뛰어난 catalyst A, C를 선택하여 반응기 촉매충진부 1단 및 2단에 각각 충전하였다. Fig.5는

catalyst A, catalyst C를 같이 사용하였을 때의 CO 배출농도를 나타내었다. 한 촉매만 사용 시보다 CO 배출농도가 감소되는 것을 확인하였으며, 170°C 이상에서는 메탄이 수백 ppm ~ 수천 ppm 검출되는 것을 관찰하였다. O/CO 비를 3에서 4로 증가시킨 경우 190°C 이하에서 높은 CO 저감 성능을 나타내었으며, 약 150°C-190°C의 온도범위에서 CO 배출농도가 10ppm이하로 관찰되었다. 이것은 PROX반응과 methanation반응 촉매의 적절한 조합이 CO 저감 반응에 시너지 효과를 일으킨 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 휴대용 PEMFC 시스템에 사용할 소형 충전식 평판형 CO 저감기를 설계 및 제작하였다. 여러 상용 촉매의 CO저감 성능을 실험한 결과, PROX 반응에는 catalyst A, methanation 반응에는 catalyst C가 우수한 성능을 나타내었다. PROX와 methanation 반응에 성능이 뛰어난 두 가지 촉매를 반응기에 충전시켜 실험한 결과, 약 50°C의 온도범위(140 ~ 190°C)에서 CO 배출농도가 10 ppm 이하로 나오는 것을 확인하였다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 수소-연료전지사업단 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] Syntnikov, P. V., Sobyanim, V. A., Belyaev, V. D., Tsyrlunikov, P. G., Shitova, N. B., Shlyapin, D. A., 2003, "Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysis.", Applied Catalysis A, 239, pp.149-156.
- [2] Echigo, M., Tabata, T., 2003, "A study of CO removal on an activated Ru catalyst for polymer electrolyte fuel cell applications", Applied Catalysis A, 251, pp.157-166.
- [3] Son, I. H., Shamsuzzoha, M., Lane, A.M., 2002, "Promotion of Pt/r-Al₂O₃ by New Pretreatment for Low Temperature Preferential Oxidation of CO in H₂ for PEM Fuel Cells", Journal of Catalysis, 210, pp.460-465.
- [4] Srinivas, S., Dhingra, A., Im, H., Gulari, E., 2004, "A scalable silicon microreactor for preferential CO oxidation : performance comparison with a tubular packed-bed microreactor", Applied Catalysis A, 274, pp.285-293.
- [5] Son, I. H., Lane, A. M., 2001, "Promotion of Pt/r-Al₂O₃ by Ce for preferential oxidation of CO in H₂", Catalysis Letters, vol.76, NO.3-4, pp.151-154.