

## 연료전지 자동차 탑재형 고순도 수소생산장치

한재성, 이석민

SK㈜ 대덕기술원  
대전광역시 유성구 원촌동 140-1

## High Purity Hydrogen Generator for Fuel Cell Vehicles

Jaesung Han and Seok-Min Lee

Daeduk Institute, SK Corporation  
140-1, Wonchon-dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-712

### Abstract

We developed a compact, 10 kWe, purifier-integrated reformer which supplies hydrogen for fuel cell vehicles. Our proprietary technologies regarding hydrogen purification by palladium alloy membrane and catalytic combustion by noble metal coated wire-mesh catalyst were combined with the conventional methanol steam reforming technology, resulting in higher conversion, excellent quality of product hydrogen, and better thermal efficiency than any other systems. In this system, steam reforming, hydrogen purification, and catalytic combustion take place all in a single reactor so that the whole system is compact and easy to operate. The module produces 8.2 Nm<sup>3</sup>/hr of 99.999% or higher purity hydrogen with CO impurity less than 10 ppm, which is equivalent to 10 kWe when PEMFC has 45 % efficiency. Thermal efficiency of the module is 81 % and the power density of the module is 1.6 L/kWe. As the results of experiments, cold-start time has been measured about 20 minutes. Response time of hydrogen production to the change of the feed rate has been within 1 minutes.

## 초록

본 논문은 연료전지 자동차용 10kWe급 정제일체형 메탄올개질기에 대한 연구결과이다. 이 개질기에서는 메탄올이 수증기와 반응하여 수소를 포함한 혼합가스로 개질되고, 그 혼합가스는 다시 Palladium 합금막을 통하여 순수한 수소로 분리된다. 정제되고 남은 폐가스중 가연성분들은 wire-mesh 형태의 연소촉매상에서 연소되어 개질반응에 필요한 열을 직접 공급함으로써 높은 메탄올 전환율, 고품질의 수소생산, 그리고 높은 시스템 열효율을 가능하게 한다. 동시에 이러한 개질, 분리 및 연소반응이 하나의 반응기에서 일어나 전체 시스템이 소형화될 수 있으며 운전이 용이한 장점도 있다. 본 연구팀에서 개발한 10kWe급 시스템은 운전연구를 통하여 수소생산량은 8.2 Nm<sup>3</sup>/hr (10kWe급), 수소순도 99.999%이상, CO 농도 5 ppm 미만, 총합열효율 81%, 초기기동 소요시간 20분, 부하변동응답 1분 이내를 달성했으며, 장치의 크기와 무게는 각각 16 L, 25 kg이다.

## 1. 서론

연료전지 자동차(Fuel Cell Vehicle, FCV)용 연료로는 수소, 메탄올, 가솔린 등이 고려되고 있다. 수소는 연료전지의 입장에서 가장 이상적인 연료라고 볼 수 있으나 주행거리, 경제성, 연료공급체계 등의 문제점으로 인해 가까운 미래에 실용화되기는 힘들 것으로 보여진다. 따라서 당분간은 기존의 범용적인 액체연료로부터 차량에서 수소를 직접 생산해서 사용하는 것이 불가피할 것으로 보여지며, 가장 실용화 가능성이 높은 액체연료로서 비교적 기술이 용이한 메탄올과 기존의 연료공급체계를 활용할 수 있는 가솔린이 꼽히고 있다. 현재 세계의 유수 기업 및 연구소에서 액체 연료들을 PEM 연료전지용 연료 개질기의 개발에 많은 노력을 기울이고 있다<sup>1)~5)</sup>.

연료 개질기는 가솔린의 경우는 높은 반응온도로 인해 CO함량이 높아져 이를 줄이기 위한 별도의 Shift 반응기가 필요하다. 메탄올의 경우에는 반응온도가 낮고 개질기

가 Shift Reactor의 역할도 함께 수행하기 때문에 공정이 간단하다. 또한 Shift 반응기를 거친 혼합가스의 CO함량이 1~2%가 되므로 이를 연료전지에 사용하기 위해서는 추가적인 CO 제거과정이 필요한데, 현재 대부분의 선진업체들은 별도의 선택산화반응을 통해 CO함량을 10ppm이하로 줄여주고 있다.

본 연구는 금속막을 이용하여 개질반응과 고순도 수소분리를 일체형 반응기에서 동시에 일어나게 함으로써 개질기의 부피를 크게 줄였다. 금속막에서 회수되지 않은 혼합가스는 연료 개질의 열원으로 공급함으로써 시스템의 열 효율을 향상시켰으며, 유해한 배기가스가 배출되지 않게 하였다. SK(주)는 2kW급 FCV용 메탄올 개질 시스템을 성공적으로 개발하였으며<sup>6)</sup>, 이미 다년간의 Fuel Cell용 Reforming기술개발을 통해 개질 시스템의 최적화에 많은 경험이 있다<sup>7)</sup>. 본 연구에서는 이를 더욱 개선하여 FCV에 가장 적합한 시스템을 개발하고자 한 것이다.

## 2. 메탄을 개질 시스템의 요소기술 및 구성

### 2-1 Metal Membrane 기술

일반적으로 CO 피독은 PEM stack의 성능을 크게 떨어뜨릴 뿐 아니라 수명을 단축시키는 데에도 결정적인 작용을 한다. 따라서 연료개질기에는 CO 제거과정이 반드시 필요하게 되며 대체로 그 목표치는 10ppm이하로 설정되고 있다. Metal membrane 기술은 CO제거과정 중 가장 완벽한 방법의 하나로, Pd alloy membrane을 사용하며 CO농도를 수 ppm이하로 떨어뜨림과 동시에 99.999%의 초고순도 수소를 생산한다. 이는 PEMFC stack의 발전효율을 높여주게 하고 100%의 수소 이용률을 가능하게 하는 장점이 있다.

Fig.1.은 금속박막을 통해 수소가 전이되는 과정을 나타낸 것으로, 수소혼합가스가 공급되는 방향이 upstream이고 metal membrane공간이 bulk이며, 순수수소가 추출되는 곳이 downstream이다. 수소 분자는 upstream surface layer에 absorption되고 수소 원자로 분리된다. 원자 상태로 upstream surface layer를 통과하여 전이되며 압력차이에 의해 bulk membrane 공간을 이동한 수소원자는 downstream surface layer를 통과하여 수소 분자로 재결합된다. 수소 분자는 downstream surface layer에서 desorption된다.

$$\text{Flux } H = -\frac{[DmKs/2](P^{1/2}_{up} - P^{1/2}_{down})}{dm} \quad (8)$$

[DmKs/2] : hydrogen permeability

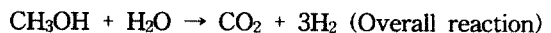
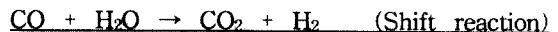
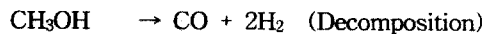
(Zr>Nb>Ta>Pd>.....Fe>SS304>Cu>Pt>Al)

위의 식은 수소원자의 투과량을 표시하는 것으로 flux는upstream 압력과 downstream 압력 제곱근의 차와 비례하고 membrane 두께와 반비례한다. DmKs/2는 수소의 투과율로서 금속에 따라 그 값의 차이를 보여주고 있다.

순수한 Pd membrane은 수소흡장시 phase transition에 따른 embrittlement가 발생하는 문제가 있어 현실적으로 사용이 불가능하다. Pd-Ag alloy membrane은 이러한 embrittlement가 감소되고 수소 flux도 동시에 향상되는 특징이 있으나 기계적 강도의 문제가 있다. 본 연구에서는 Pd-Cu alloy membrane을 사용하였으며 상대적으로 Pd-Ag alloy보다 65%의 수소 flux를 가지는 단점이 있으나 수소 흡장에 따른 낮은 팽창률과 기계적 강도가 높은 장점이 있다. 최적 합금의 구성비는 수소 flux를 고려해서 결정된다9). 기타로 Au, B, Ni, Ru, Ce, Y alloy membrane도 가능하나 가공상의 어려움이 있어 상용화되지 못하고 있다. 당 연구팀에서는 고가의 Pd을 대체 방안으로 V alloy membrane이 검토되고 있으며 저가의 composite membrane과 Pd이 복합된 membrane의 개발도 이루어지고 있다.

### 2-2 개질 촉매 기술

본 시스템에서는 배기가스와의 열 교환에 의해 기화된 메탄올이 스팀과 다음과 같은 반응을 일으킨다.



상기와 같은 반응을 위해 개질 촉매를 사용하게 되는데, 본 연구에서 사용된 개질 촉매는 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상용 개질 촉매이며

10) 촉매온도는 일반적으로 200~300℃를 유지하도록 한다. 촉매의 내구성과 메탄올 전환을 관점에서 촉매의 가장 최적크기는 0.3~0.5mm로 선정하여 사용하였으며, 촉매 설치 후에는 수소 분위기에서 개질 촉매 성능을 향상시키기 위한 환원 작업을 수행하였다.

반응기의 개질반응부는 크게 두 부분으로 구성되어 있어 내부(inner shell)에는 메탄올 분해반응(decomposition)이 주로 이루어지며 외부(outer shell)에는 수성가스의 전환반응(shift reaction)이 이루어져 총합적으로 수소의 선택성을 높게 하도록 설계되어 있다. Decomposition zone에는 내부에 연소촉매가 장착된 수개의 관들이 설치되어 있어 decomposition에 필요한 열량을 공급해 준다.

### 2-3 연소 촉매 기술

연소 촉매는 Feed(MeOH 63.4%+H<sub>2</sub>O 36.6%)를 기화시키고 개질 촉매 및 membrane module 온도를 올리고 유지시키는 데 사용된다. 초기에는 순수 메탄올이 fuel로 공급되며, 반응기가 정상작동되어 수소가 생산되는 시점부터는 raffinate가스(금속 막에서 수소로 회수되지 않은 혼합가스)가 fuel로 사용된다. 제조법은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 steel mesh를 담체로 사용하여 먼저 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 표면에 석출 시킨 후, wash coating 방법을 통해 일정조성의 Pt/Pd - catalloid solution을 함침하여 제조한다. 연소촉매는 당 연구소의 자체개발 촉매로서 저가격이고 고효성의 특징을 가지고 있으며, Pd성분을 함침함으로써 고온에서의 활성을 좋게 하였다. 일반적으로 촉매는 큰 비표면적, 높은 열적 안정성, 내피독성 및 높은 기계적 강도를 가진 금속산화물상에 담지시켜 사용하나<sup>11)</sup>, raffinate 연소 특성상 mesh형

태의 담체를 사용하여 분리 후 발생하는 수소를 효율적으로 연소시킨다.

### 10kWe급 메탄올 개질 시스템의 구성

개략적인 메탄올 개질 시스템의 schematic diagram을 Fig 2에 나타내었다. 본 시스템은 다양한 변수별 특성 실험을 위해 분해/조립이 용이하도록 설계되어 있으며, 반응기는 고온 고압에서 견딜수 있도록 SUS 304를 재질로 하여 제작되었다. 반응기 외부는 연소촉매로 감싸 raffinate의 완전 연소 및 개질 촉매로의 원활한 열 공급을 주도하고 있다.

반응기 내부의 연소촉매층 하단, 중단, 상단, 개질기의 외부, 내부 등 각 부위는 열전대를 이용하여 온도변화를 측정하였으며, 금속막 온도는 생산되는 수소의 온도로 측정하였다. 수소의 순도는 연속형 분석 장비인 THERMORE 6N (독일 Maihak AG 제품, TCD방식)을 사용하여 %단위로 측정하였으며, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등의 농도는 연속형 분석 장비인 ZRH-1 Infrared Gas Analyzer(Fuji Electric 제품, IR방식)로 ppm단위까지 측정하였으며 수소 및 공기는 ball flowmeter를 사용하여 측정하였다.

또한 실차 성능평가를 위해 10kWe급 메탄올 개질기의 운전을 완전 자동화 하였다. PLC방식을 사용하여 제어하였으며 각각 analog input signal로 온도4개, 압력 1개를 입력시켰으며 analog output signal로 fuel pump와 feed pump를 조절하였고 digital input signal로 CO농도검지신호등을 입력하였고 digital output signal로 solenoid valve, PLC, alarm, power shut down등을 제어하였으며 pulse output으로 공기 유량과 raffinate recycle유량을 각각 조절하였다.

개질기의 control은 전면에 graphic board를 설치하여 개념을 쉽게 파악할 수 있으며 수동으로도 조작이 가능하다. 자동운

전의 경우 5가지 mode를 선택할 수 있으며 각각 Idle, 2.5kW, 5kW, 7.5kW, 10kW급 mode를 선택하여 운전할 수 있다. 자동차가 Idle상태의 경우 개질기도 Idle mode가 되며 이때는 수소를 생산하지 않고 단지 장치를 ready시켜 stack에서 수소를 원하는 상황이 되었을 경우 바로 수소를 생산할 수 있는 대기상태가 된다.

### 3. 실험결과

#### 3-1. 개질 촉매의 성능

본 연구에서 10kWe급 메탄을 개질기의 최적 촉매량을 산정하기 위하여, 개질 촉매에 원활한 열 공급을 할 수 있는 별도의 소형 촉매 반응기를 제작하여 반응온도에 따른 메탄을 전환율을 측정하였으며 그 결과는 Fig.3에 나타나 있다. 즉, 공간속도(WHSV)가 증가함에 따라 전환율은 떨어지나 열 공급이 충분하고 반응기 내경에 따른 최적의 촉매 Size를 선정할 경우 전환율 저하 없이 공간속도를 높일 수 있음을 알 수 있다. 반응기의 부피를 최소화하기 위해서는 공간속도를 최대화하는 것이 필요하나 너무 높일 경우에는 미세한 크기의 촉매가 필요하게 되며 따라서 촉매내부에 걸리는 압력 손실을 감당할 수 없게 될 수가 있다.

상기 결과를 바탕으로 10kWe급 메탄을 개질기의 촉매크기는 0.3~0.5mm, 공간속도(LHSV)는 10으로 결정하였다. 실제 시스템에서 메탄올이 분해되어 metal membrane으로 공급되기 전의 혼합가스성분을 분석한 결과 메탄올 전환율은 97% 이상이었으며, CO농도 2%이하임을 알 수 있었다.

#### 3-2. Metal membrane 성능

Fig.4는 Pd-Cu alloy membrane을 이

용하여 제작한 membrane module의 사진이다. 25 m 두께의 Pd-Cu alloy foil이 사용되었으며 diffusion bonding에 의해 unit cell이 완성되었고 각각의 unit cell들은 bolting type으로 조립하여 module을 제작되었다. 각각의 unit cell의 분리, 재조립이 가능하기 때문에 unit cell의 교체가 용이하고 표준화된 제조 방법을 사용할 수 있음에 따라 제작 경제성을 높이는데 기여하고 있다.

Fig.5는 압력조건에 따른 수소 flux 변화를 나타낸다. 압력이 증가함에 따라 수소 flux가 증가함을 알 수 있으나 본 연구에서는 반응기 조건을 감안하여 130psi 수준으로 운전하고 있다. Fig.6은 metal membrane의 내구성 실험결과이다. 먼저 온도를 350°C 유지한 상태에서 압력을 상압과 130psi로 750회 반복운전을 하였고 다음은 압력을 130psi 유지하면서 온도를 상온과 350°C로 380회 반복운전하면서 그에 대한 내구성 및 수소 순도를 확인하는 작업을 수행하였다. 이는 장치의 반복되는 start-up과 shut-down시 membrane module이 받는 stress를 재현한 것으로서, 현재까지 1~2년의 내구성을 입증한 것이다.

#### 3-3 개질 시스템의 성능실험

Module의 성능실험 결과 수소생산량은 8.2Nm<sup>3</sup>/hr를 보였으며, 이는 PEMFC의 발전효율이 45%라고 가정하면 약 10kWe를 생산할 수 있는 양이다. 수소의 순도는 99.999% 이상으로서 CO농도가 약 5 ppm이 감지되었다. Table 1은 메탄올 개질기의 각 유체의 정상상태에서의 유량, 온도, 압력 및 조성을 보여준다. 개질 반응기에서의 메탄올 전환율은 97%, 금속막에 의한 회수율은 75%이다. 이 때 회수되지 못한 25%의 수소는 연소촉매 층에서 산화되어 개질 반응에 필요한 열량을 공급하므로 손실이 아니다.

본 메탄올 개질 시스템의 총합 열효율은 81%로서 연료전지 자동차용 개질기로서는 대단히 높은 수준이다.

초기 start-up 절차는 대략 다음과 같다. 즉, 초기에는 반응기 예열을 위한 직접적인 열원이 없으므로 메탄올을 수초간 기화기에 분사하여 점화 시킴으로써 Feed 및 연소촉매를 예열한다. 연소촉매가 예열되면 분사된 메탄올이 연소 촉매상에서 연소 되면서 약 10분간 예열한다. 약 15분이 경과하면 반응기 압력이 설정치에 도달하게 되고 약 20분이 경과하면 금속막의 온도가 약 200도 이상이 되면서 수소를 생산하기 시작한다. 25분 시점에  $4\text{Nm}^3/\text{hr}$ 을 생산하고 30분이 지난 시점에서 설정최대용량 ( $8.2\text{Nm}^3/\text{hr}$ )을 초과하는 수소생산량을 보이게 된다. 또한 부하변동에 따른 생산량 조절 및 일시정지 후 재가동(warm start) 모두 수분 이내 달성 가능하다. Fig 7에 start시의 각 part별 온도 및 수소생산량을 나타내었다.

#### 4. 결론

상기와 같은 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

Steam reforming 기술, Metal Membrane 기술, 연소촉매 기술을 이용하여 10kWe급 연료전지 시스템을 위한 연료개질 시스템을 개발하였으며, compact한 설계 기술 및 운전 절차를 확립하였다.

최적의 개질촉매 크기와 최적의 반응기 설계를 통해 높은 전환율과 낮은 CO농도를 유지하면서 공간속도를 극대화 하였다.

대체조립 가능한 Membrane module을 개발하였으며, 내구성 실험을 통해 내구성을 확보하였다.

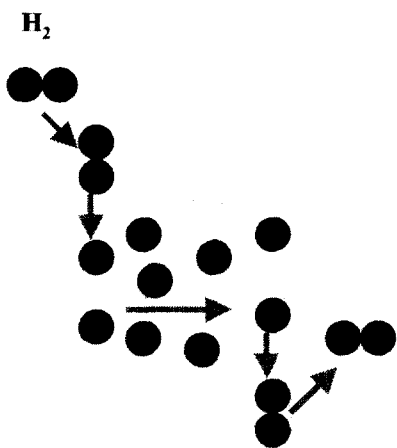
일체형 연료개질기에 적합하면서도 고온에서의 내구성이 좋은 Pt/Pd - Cataloid 제조 기술을 확립하였다.

#### 참고 문헌

1. R. Stobart: Proc. 5th Fuel Cell Technology Forum, London, Sept. (1998)
2. S. Kawatsu: Proc. 5th Grove fuel cell symp., London, Sept. (1997)
3. J. Hubber: International Automobile Show, Frankfurt, Sept. (1997)
4. R. Kumar, S. Ahmed, and M. Krumpelt: Electric and Hybrid Vehicle Technology 96, Centre for Transpotation Research, Argonne National Laoratory, Il. (1996)
5. N. Edwards, S.R. Ellis, J.C. Frost, S.E. Golunski, A.N.J. van Keulen, N.G. Lindewald, and J.G. Reinkingh: J. Power Sources, 71 (1998) 123
6. J. S. Han, I. S. Kim, K. S. Choi: J. Power Sources, 86 (2000) 223
7. T. C. Kim, K. S. Yoon, S.J. Jeong, J. S. Han, and J. H. Hyung: US Patent No. 5,932,181 (1999)
8. J. M. Ogdan, M. M. Steinbugler, T. G. Kreutz: J. Less-Common Metals, 45 (1976) 173
9. F. A. Lewis: Int. J. Hydrogen Energy, 21(1996) 6, 461
10. B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R.F. Mann : Applied Catalysis A, 179(1999) 21
11. M.L. Cubeiro, J.L.G. Fierro: Applied Catalysis A, 168(1998) 307

Table 1. Operation conditions at each stream of the methanol reformer

	유량	온도 °C	압력 atm	조성						
				CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Feed	190 cc/min	165	9	64%	36%					
Product	137 NI/min	350	1			100%				
Raffinate	33NI/min	300	1	2%	21%	32%	40%	5%	21%	79%
Air	350 NI/min	25	1							
Exhaust	480NI/min	80	1		14%		8%		9%	70%



Upstream Bulk Downstream

Fig. 1 Hydrogen transport in Metal Membrane

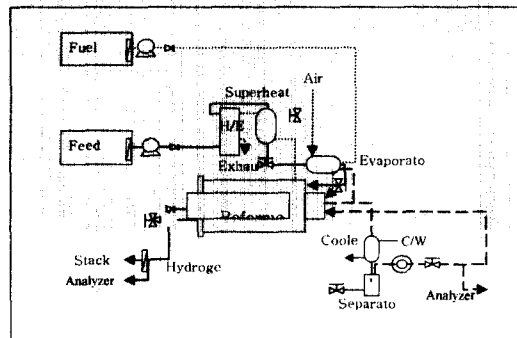


Fig. 2 Schematic Diagram of 10kW Methanol reforming system

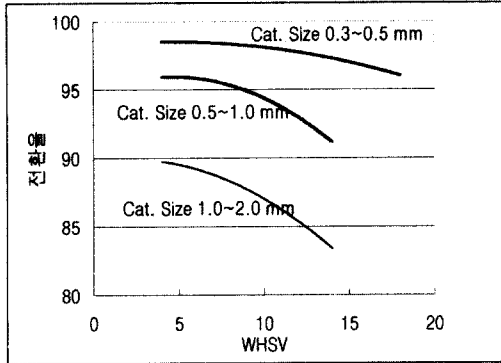


Fig. 3 Conversion according to space velocity and catalyst size.

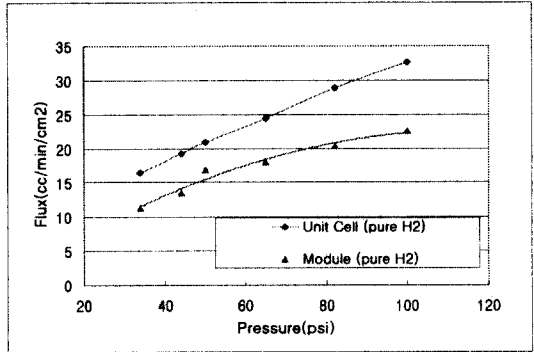


Fig. 5 H2 Flux of Metal Membrane

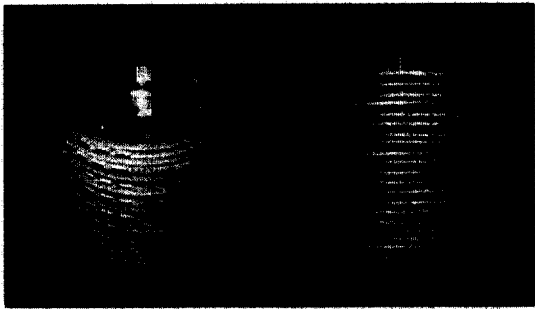


Fig. 4 Unit Module of Metal Membrane

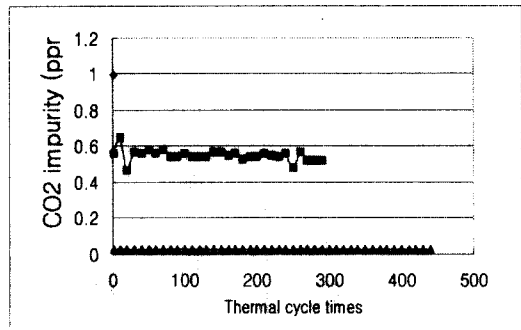


Fig. 6 Durability of Metal Membrane Units



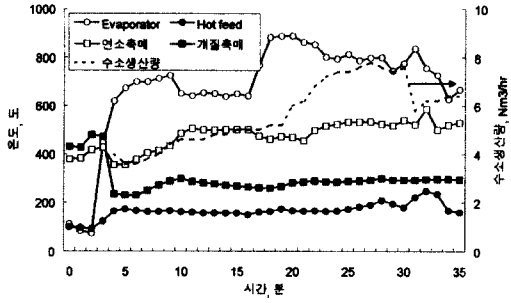


Fig. 7 Temperature excursion and hydrogen production rate from the warm start