

수냉식 방열을 이용한 연료전지용 PROX 반응기의 성능에 관한 실험적 연구

김진산¹ · 조태현¹ · 구본찬² · 이도형^{1†}
¹한양대학교 기계설계공학과, ²한양대학교 기계공학과

Experimental Study on the Preferential Oxidation Reactor Performance Using a Water Cooling Heat Removal for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

JINSAN KIM¹, TAEHYUN JO¹, BONCHAN KOO², DOHYUNG LEE^{1†}

¹Department of Mechanical Design Engineering, Hanyang University

²Department of Mechanical Engineering, Hanyang University
Hanyang-daehakro, Sangrok-gu, Ansan-Si, Gyeonggi-do, 15588, Korea

Abstract >> Fuel cell is a device for producing electricity by using the hydrogen produced by the fuel processor. At this time, CO is also created by the fuel processor. The resulting CO enters the stack where is produce electricity and leads to the adsorption of anode catalyst, finally the CO poisoning occurs. Stack which occurred CO poisoning has a reduction in performance and shelf life are gradually fall because they do not respond to hydrogen. In this paper, experiments that using a PROX reactor to prevent CO poisoning were carried out for removing the CO concentration to less than 10ppm range available in the fuel cell. Furthermore experiments by the PROX reaction was designed and manufactured with a water-cooling heat exchange reactor to maintain a suitable temperature control due to the strong exothermic reaction.

Key words : Preferential oxidation reaction(선택적 산화 반응), Carbon monoxide removal(일산화탄소 제거), Fuel cell(연료전지), Hydrogen(수소)

Subscripts

PROX : preferential oxidation

WGS : water gas shift

PSA : pressure swing adsorption

FCEV : fuel cell electric vehicle

SR : steam reformer

LTS : low-temperature shift

HTS : high-temperature shift

OCR : oxygen to carbon ratio

CO : carbon monoxide

B.O.P : balance of plant

H₂ : hydrogen

[†]Corresponding author : dohyung@hanyang.ac.kr

Received : 2016.8.12 in revised form : 2016.10.4 Accepted : 2016.10.30

Copyright © 2016 KHNES

1. 서 론

수소를 이용하여 전기에너지를 얻는 연료전지는 전기와 물만 생산하고 대기오염의 주범인 질소산화물, 이산화탄소등의 배출이 없어, 미래에 중요한 친환경 에너지로 주목받고 있다. 또한 연료전지는 수소 연료전지자동차(FCEV), 비행기, 우주선, 군 수송 차량 등의 수송뿐만 아니라 핸드폰, 가전제품, 공공시설 등에 적용가능한 차세대 에너지원으로도 각광받고 있다¹⁾. 에너지원으로 이용하기 위해서는 연료전지의 상용화가 필수인데, 상용화를 위해서는 수소를 공급할 수 있는 수소 생산기반이 구축되어야 한다²⁾. 하지만 수소 생산기반이 미흡한 현 상태에서 해결 할 수 있는 방법은 탄화수소 계열의 연료를 이용한 연료개질법이다³⁾. 하지만 Reformer를 이용한 연료개질을 사용하여 생성된 개질가스에는 수소 말고도 CO가 포함되어 있는데 이때 나오는 CO가 Stack에 들어가게 되면 촉매의 Active site에 흡착하게 되어 CO Poisoning이 발생한다⁴⁾. CO Poisoning이 발생하면 수소가 반응을 못하게 되어 성능이 감소하고 시간이 지날수록 수명도 감소하게 된다. 따라서 연료전지에서 허용 가능한 CO농도 범위인 10 ppm미만 까지 제거해야 한다⁵⁾.

CO 제거 방법으로는 PSA (Pressure swing adsorption), Methanation, PROX (Preferential oxidation) 크게 3가지로 나뉜다⁶⁾.

PSA 방법은 가격이 비싸다는 단점이 있고, Methanation 방법은 식 (1)에서와 같이 CO를 제거하기 위해 3몰의 수소를 소비한다는 점에서 전기로 생성될 연료가 감소하기 때문에 사용이 적절하지 않다⁷⁾. 따라서 본 연구에서는 연료전지에서 CO제거 방법으로 가장 많이 사용하는 Preferential Oxidation (PROX) 방법을 선택하였다.

식 (3)과 (4)에서 PROX반응은 WGS반응보다 강한 발열반응이기 때문에 반응기의 성능을 향상시키기

위해서는 촉매가 반응할 수 있는 적절한 반응온도 유지가 필요하다. Martin O'Connel은 원활한 방열과 반응기 내부의 국부적인 Hotspot을 제거하기 위해 Plate 형태로 반응기를 제작하였으며⁸⁾, G.Kolb는 적절한 반응온도를 유지하기 위해 Chemical reaction에 의한 발생한 열을 제거함으로써 Optimum conversion을 얻을 수 있었으며 반응기의 성능도 향상 시킬 수 있었다⁹⁾. 따라서 본 연구에서도 반응기의 온도조절에 초점을 맞추고 수냉식 방열을 적용시켜 반응기에서 반응하여 나오는 열을 제거 하면서 성능을 평가하였다. 또한 식 (3)과 (4)에서 PROX반응은 CO와 산소가 반응하여 CO를 제거하는 반응이지만, 산소는 CO와 반응할 뿐만 아니라 전기의 연료인 수소와도 반응하기 때문에 적절한 산소의 양(OCR)을 조절해야 한다¹⁰⁾. 또한 산소가 과잉으로 공급되면 산소가 수소와 반응하여 더 많은 열이 발생하므로 산소의 양(OCR)을 조절하며 CO는 10 ppm 미만으로 제거하고, 수소는 최소로 반응하는 산소의 양을 찾았으며, 반응기 내부의 온도분포와 반응기를 거쳐 반응하고 나온 남은 가스 물분율을 가스 분석기(Rosemount社의 NGA 2000)를 이용해 CO, CO₂, CH₄, H₂ 4가지 성분을 측정하였다.

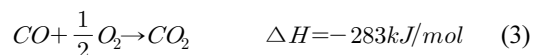
Methanation Reaction:



WGS Reaction:



PROX Reaction:



2. 실 험

2.1 반응기 설계 및 제작

반응기는 Fig. 1과 같이 Cylinder 형태로 제작하였으며 촉매층 내부와 외부에서 동시에 방열을 위해 반응기 내부에 물을 넣을 수 있는 공간을 만들었다. 반응기 외부 위, 아래에 구멍을 뚫고 Pipe를 용접하여 내부에 물을 넣을 수 있게 제작하였다. 항온수조와 반응기는 Flexible Pipe로 연결했고 항온수조를 이용해 물을 순환시켜 열을 제거할 수 있도록 제작하였다. 촉매는 상용촉매인 RuA촉매(sud-chemie社의 Ru/Al₂O₃)를 사용하였으며, 설계 Tool은 3D 설계 Tool인 Inventor를 이용해 설계 했다.

Steam Reformer는 흡열반응이기 때문에 외부에서 열원을 제공해야 한다. 외부에 설치된 Burner를 이용해서 Reformer 내부에 열을 제공하였고 Reforming 원료에는 LNG와 물을 이용하였다. Fig. 2과 같이 Steam Reformer에서 생성되어 나온 개질가스를 PROX 반응기에 사용하기 전에 WGS반응기(HTS, LTS)를 먼저 사용하여 CO를 제거했다. PROX반응에 필요한 공기는 MFC (Mass Flow Controller)를 이용해 조절하였으며 GHSV는 4000 hr⁻¹로 설정하였다. 실험에 사용된 공기의 양은 식 (5)와 같이 계산을 하였다. 또

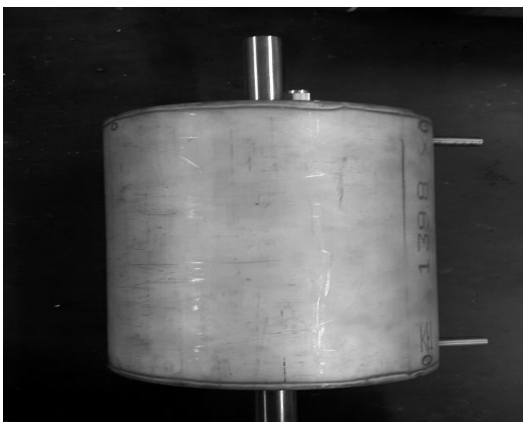


Fig. 1 PROX Reactor

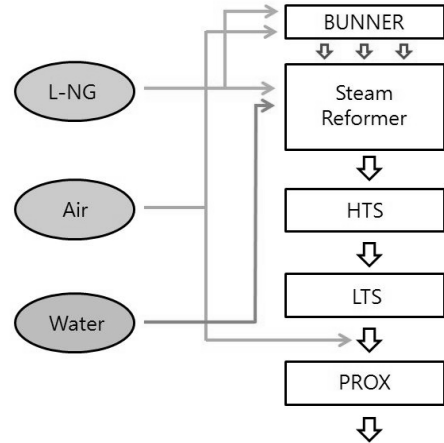


Fig. 2 Schematic diagram of fuel processor for fuel cell

한 산소의 양에 따른 CO 전환율을 파악하기 위해 식 (6)을 이용하여 계산하였다¹¹⁾. 실험에 사용된 개질가스의 성분은 다음 Table 1과 같다.

그리고 온도를 파악하기 위해 K-type의 열전대를 반응기의 입구, 촉매층 상단과 촉매층 중간 그리고 출구에 4개를 삽입하여 측정하였다. 기본적인 PROX 실험 이외에 수냉식 방열을 적용하기 위해 항온수조를 이용하여 외부에서 물을 반응기 내부로 공급해 방열을 유도했으며 Fig. 1 같이 반응기 외부의 3/8 인치 파이프를 통해 물을 순환시켜 물의 온도를 유지 했다.

Oxygen to carbon ratio (OCR):

$$Total\ flow \times \left(\frac{CO\ 의\ Mole\ fraction}{100} \right) \times OCR\ Factor \times 4.76 \quad (5)$$

CO 전환율 (Conversion rate (%)):

$$\frac{amount\ of\ outlet\ CO}{amount\ of\ inlet\ CO} \times 100 \quad (6)$$

Table 1 Composition of reformat gas

CO	CO ₂	CH ₄	H ₂
0.2 %	19.21 %	3.73 %	76.88 %

3. 결 과

실험온도는 RuA 촉매의 적절한 반응온도인 80°C에서 120°C까지 20°C단위로 실험을 수행하였다. 개질가스 온도는 반응기의 입구 전단에서 측정을 하였다.

수냉식 방열을 위한 항온수조는 70°C에서 90°C까지 10°C단위로 실험을 수행하였다. 실험을 수행하는 동안은 온도를 일정하게 고정시켜 놓고 OCR을 0.6부터 2.0까지 0.2 단위로 증가시켜 실험을 하였으며 추가적으로 산소가 과잉으로 공급되었을 때 반응하는 수소의 양을 파악하기 위해 OCR 2.0 이상에서 0.7 단위로 OCR 4.0까지 증가시킨 후 실험을 하였다.

Fig. 3은 PROX 반응기 입구에서 측정된 개질가스의 온도 80°C에서의 CO농도를 비교하였다. 항온수조는 70°C, 80°C, 90°C, 사용하지 않은 것(=no water)을 비교하였다. 항온수조의 온도를 설정할 때 적절한 반응 온도인 80°C보다 낮은 70°C에서는 반응이 일어나지 않았으며 80°C는 촉매가 반응하는 온도지만 항온수조에서 반응기로 가는 동안 열손실로 인해 80°C보다 낮은 약 78°C로 반응온도에 도달하지 않아 반응을 하지 않았으며 90°C에서부터 반응을 시작해서 CO가 제거되기 시작했다. OCR를 점차 추가했을 때 CO의 양이 줄어들기 시작하면서 OCR 2.0에서 원하는 목표치인 CO농도가 10 ppm미만으로 배출되기 시작했다. 공기를 과잉 공급한 OCR 2.0 이상에서 CO의 농도가 0 ppm으로 완전 제거되어 배출되기 시작했다.

Fig. 4는 PROX 반응기 입구에서 측정된 개질가스의 온도 100°C에서의 실험값을 나타낸 것이다. Fig. 4(a)는 반응기 입구 전단에서 측정된 개질가스 온도 100°C에서의 CO 농도를 나타냈다. 항온수조 70°C를 제외한 나머지 3개의 Case에서 반응이 일어났으며 OCR 2.0에서 CO의 농도가 10 ppm 미만으로 제거되기 시작했으며 과잉으로 공급 했을 때는 0 ppm으로 완전히 제거 되었다.

Fig. 4(b)는 수소농도를 비교하였다. CO와 마찬가지로 70°C를 제외한 나머지 온도에선 반응이 일어났

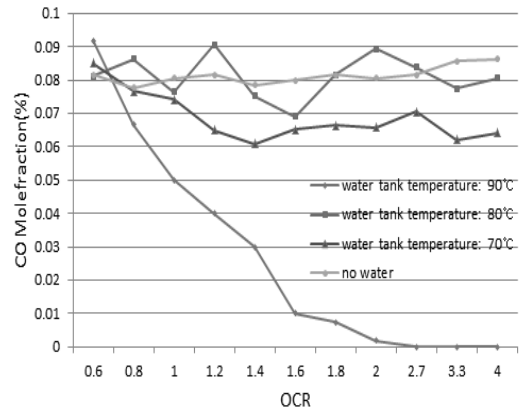
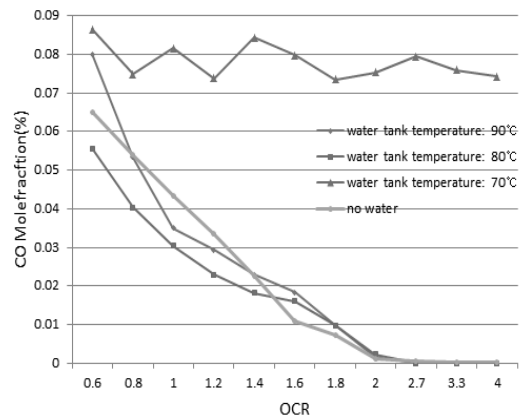
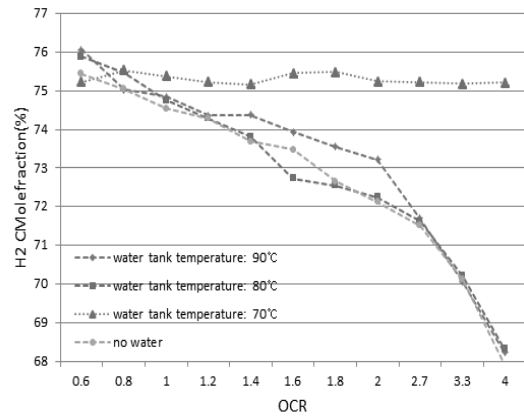


Fig. 3 Comparison of the CO concentration in the gas temperature at 80°C

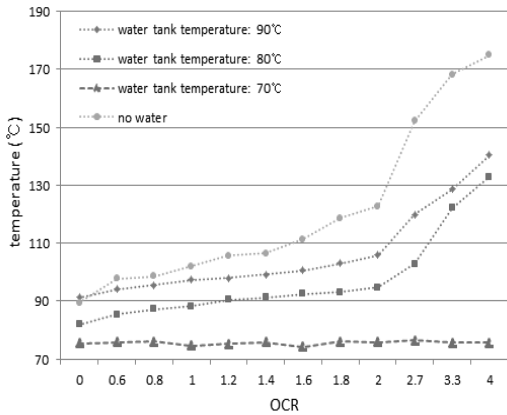


(a) Comparison of the CO concentration in the gas temperature at 100°C

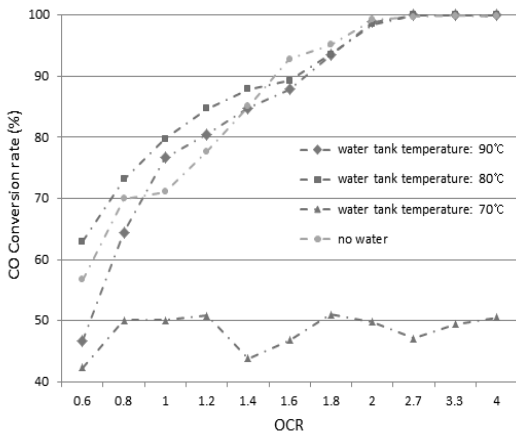


(b) Comparison of the H2 concentration in the gas temperature at 100°C

Fig. 4



(c) Comparison of the middle of catalyst layer temperature in the gas temperature at 100°C



(d) Comparison of the CO conversion in the gas temperature at 100°C

Fig. 4 Continued

으며 90°C에서 공기를 공급하고 양을 증가하자 3개의 case 평균 수소의 농도가 75.8%에서 68.2%까지 감소하였다. 또한 Fig. 4(c)에서 OCR 2.0까지는 촉매의 적절한 반응 온도 범위이다. 하지만 OCR 2.0이상을 공급하면 수소가 반응하여 발생하는 발열반응에 의해 온도가 급격하게 상승하게 된다. 수소가 반응하는 이유는 고온에서 CO의 활성화 에너지는 수소에 비하여 낮지만 개질가스의 수소 빈도인자가 CO보다 훨씬 높기 때문에 수소가 쉽게 반응하게 된다¹²⁾.

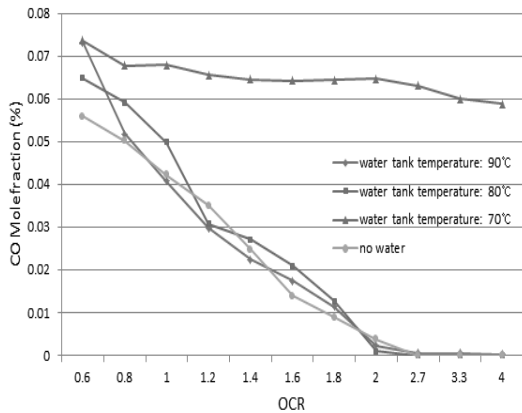
Fig. 4(d)는 CO 전환율을 나타내었다. 전환율은 식 (6)에서 도시한 것과 같이 PROX 입구의 CO 양 대비 PROX 출구의 CO 양 으로 계산 하였다.산소의 양 (OCR)이 0.6에서의 전환율을 비교하였을 때 수조온도 80°C일 때 가장 높은 전환율을 나타냈으며 OCR 2.0에서는 3개의 Case모두 98%이상의 전환율을 나타내었다. 산소를 과잉으로 공급한 OCR 2이상에서는 0 ppm, 즉, 100%의 전환율을 나타내었다.

Fig. 5는 PROX 반응기 입구에서 측정된 개질가스의 온도 120°C에서의 실험 결과 값을 나타냈다.

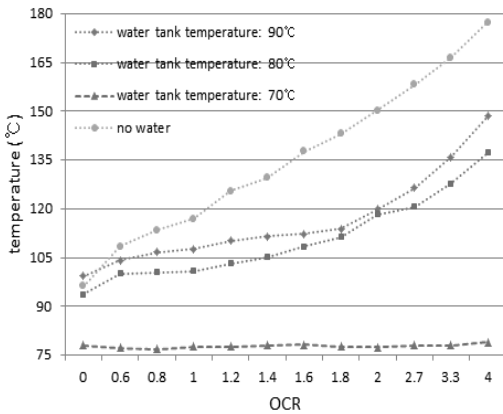
Fig. 5(a)는 반응온도 120°C에서의 수소농도를 비교하였다. 개질가스 100°C와 동일하게 수조온도 70°C에서는 반응온도에 도달하지 않아 반응이 일어나지 않았으며 80°C에서부터 반응을 시작했다. 반응이 일어나면서 수소도 반응이 같이 일어나 농도가 감소하기 시작하는데 CO가 10 ppm으로 제거되기 시작하는 OCR 2.0 이상에서 급격하게 농도가 감소하기 시작했다. 수조온도 80°C에서 OCR 0.6일 때 74%였던 수소의 농도가 OCR 4.0에서 약 68.7%까지 감소하였다. 방열을 사용하지 않은 실험에서는 74.6%에서 68.4%까지 감소하였다.

OCR이 증가할수록 CO의 농도는 3개의 Case모두 유사한 값으로 제거되었다. 하지만 OCR 2.0에서 80°C에서의 CO농도는 11 ppm, 90°C에서의 CO농도는 23 ppm, 방열을 사용하지 않은 실험에선 37 ppm으로 80°C에서의 효율이 가장 우수했다.

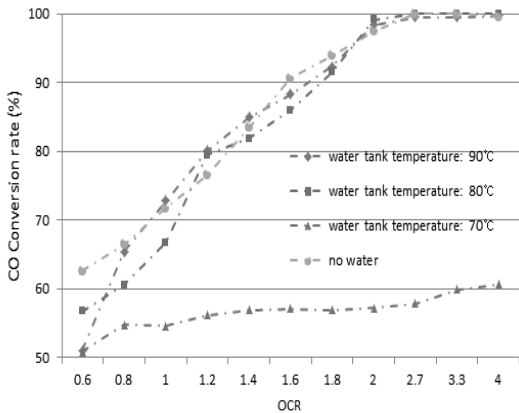
Fig. 5(b)는 촉매층 중간온도를 나타내었다. 개질가스 100°C, 120°C 모두 OCR 2.0에서 온도가 적정 반응 온도인 120°C미만으로 나왔으나, 방열을 사용하지 않은 실험에서는 적정 반응온도를 초과한 150°C로 측정되었다. 공기를 과잉으로 공급할수록 반응기 내부 온도가 점차적으로 상승하였고, 공기를 최대로 공급한 OCR 4.0에서는 강한 발열반응으로 인하여 촉매층 중단의 온도가 177°C로 반응 온도를 초과했다. 반응 온도 초과로 인하여 PROX 반응기의 효율이 감



(a) Comparison of the H₂ concentration in the gas temperature at 120°C



(b) Comparison of the middle of catalyst layer temperature in the gas temperature at 120°C



(c) Comparison of the CO conversion in the gas temperature at 120°C

Fig. 5

소하였고, 효율이 감소했기 때문에 CO의 농도가 상승하였다.

Fig. 5(c)에서 반응이 일어나지 않은 70°C를 제외한 3개의 Case 모두 OCR 2에서는 98%의 높은 전환율을 나타냈다.

4. 결 론

본 연구에서는 연료개질법을 이용하여 생성되는 개질가스에 포함 되어있는 불순물인 일산화탄소가 제거하는 방법 중 하나인 PROX반응기에 대해 실험하였다. 또한 PROX반응기에 수냉식 방열을 적용하여 발열반응으로 인한 반응기 내부 온도상승을 방지함과 동시에 연료전지에서 허용할 수 있는 CO농도 범위인 10 ppm 미만으로 제거하면서 수소를 최소한으로 소모하는 산소의 양(OCR)을 찾는 실험을 수행하였다.

- 1) 산소가 과잉으로 공급 될 때 CO농도가 0 ppm으로 제거가 되었지만 그 후에 수소가 급격하게 반응을 하므로 산소를 과잉으로 공급하여 완전히 제거하는 것 보다는 목표치인 10 ppm미만으로 제거하고 비교적 수소를 더 보존할 수 있는 OCR 2.0에서의 성능이 가장 효율적이다.
- 2) 항온수조를 사용하지 않아도 OCR을 증가하면 CO는 0 ppm으로 제거가 되지만, 수소는 항온수조를 사용하여 온도제어를 한 Case가 비교적 양이 많다. 왜냐하면 항온수조를 사용하지 않으면 발열반응으로 인해 반응기 내부의 온도가 상승하기 때문에 수소의 반응이 활발해져 수소의 양이 감소한다. 고온에서의 합성가스 중 수소는 빈도인자가 CO보다 높기 때문에 수소가 CO보다 쉽게 반응을 시작한다¹³⁾. 또한 방열을 이용한 PROX 반응기는 B.O.P 등에 따른 비용이 추가되지만, shut down을 하지 않은 발전용 연료전지에서 특성상 장기간으로 봤을 때 수소의 양이 차이가 난다. 따라서 항온수조를 이용하는 것이 반응기의 온도제어와 수소

의 양을 보존하는데 있어서 효과적이다.

- 3) 개질가스 120°C, CO가 10 ppm 미만으로 제거되는 OCR 2에서의 CO 전환율을 비교해서 보면 항온수조 80°C에서 높은 전환율을 나타냈다. 결과적으로, 촉매의 반응온도를 적절하게 유지시켜주는 항온수조를 사용하여 방열을 이용하는 것이 방열을 사용하지 않은 것 보다 높은 CO 전환율을 나타낸다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술평가원 신재생에너지 기술개발사업 “고온 PEMFC용 핵심부품 기술개발” 과제의 일부로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

References

1. S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari, 2012, “Comparative study of different fuel cell technologies”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(2012), 981-989.
2. P. Zegers, 2006, “Fuel cell commercialization : The key to a hydrogen economy”, *Journal of Power Source*, 154(2006), 497-502.
3. S. H. Park, 2014, “A Study on the Combustion Characteristics of Steam Reformer for Fuel Cell”, Master's thesis, Hanyng univ.
4. J. J. Baschuck, X. Li, 2001, “Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells”, *International Journal of Energy Research*, Vol. 25, 695-713.
5. G. Xu, Z. G. Zhang, 2006, “Preferential CO oxidation on Ru/Al₂O₃ catalyst : An investigation by considering the simultaneously involved methanation”, *Journal of Power Source*, 157(2006), 64-77.
6. C. Galletti, S. Specchia, G. Saracco, V. Specchia, 2010, “CO-selective methanation over Ru-γ Al₂O₃ catalysts in H₂-rich gas for PEM FC applications”, *Chemical Engineering Science*, 65(2010), 590-596.
7. S. Srinivas, A. Dhingra, H. Im, E. Gulari, 2004, “A scalable silicon microreactor for preferential CO oxidation : performance comparison with a tubular packed-bed microreactor”, *Applied Catalysis A: General*, 274(2004), 285-293.
8. Marin O' Connell, G. Kolb, K. Schelhaas, J. Schuerer, D. Tiemann, A. Ziegas, V. Hassel, 2010, “The development and evaluation of microstructured reactors for the water gasshift and preferential oxidation reactions in the 5kW range”, *International Journal of Hydrogen energy*, 35(2010), 2317-2327.
9. G. Kolb, J. Schurer, D. Tiemann, M. Wichert, R. Zapf, V. Hessel, H. Lowe, 2007, “Fuel processing in integrated micro-structured heat-exchanger reactors”, *Journal of Power Source*, 171(2007), 198-204.
10. F. Marino, C. Descrome, D. Duprez, 2004, “Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX)”, *Applied Catalysis B : Environmental*, 54(2004), 59-66.
11. S. H. Choi, J. M. Bae, 2011, “Experiment of CO Cleaning Process in DME Autothermal Reformate Gas for PEMFC Application”, *The Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 22, No. 4, pp. 474-480.
12. C. Yongtaek, H.G. Stenger, 2004, “Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications”, *Journal of Power Source*, 129(2004), 246-254.
13. W. L. Yoon, J. W. Park, Y. W. Rhee, M. W. Han, J. H. Jeong, J. S. Park, H. Jung, H. T. Lee, C. S. Kim, 2003, “Operating Characteristics of Integrated NG Reformer system for 5kW class PEM Fuel Cell, HWAHAK KO NGHAK, Vol. 41, No. 3, June, 2003, pp. 389-396.