

## 독립형 연료전지 시스템을 위한 가솔린 연료프로세서의 시동 및 운전

지현진\*\*\* · 배중면\*†

\*한국과학기술원, \*\*국방과학연구소

(2015년 8월 26일 접수, 2015년 12월 21일 수정, 2015년 12월 23일 채택)

## Start-up and operation of Gasoline Fuel Processor for Isolated Fuel Cell System

Hyunjin Ji\*\*\*, Joongmyeon Bae\*†

\*Korea Advanced Institute of Science and Technology, \*\*Agency for Defense Development

(Received 26 August 2015, Revised 21 December 2015, Accepted 23 December 2015)

### 요 약

본 연구에서는 병참연료인 가솔린을 연료프로세서의 연료로 선택하여 광범위한 온도범위에서도 적용가능한 시동 및 제어 전략을 제시하였다. 가솔린 연료프로세서는 시동 초기 단계에서 연소 방식으로 상온상태의 자열개질기 촉매를 라이프온도까지 가열시킨다. 안정적인 가솔린-공기 혼합기체의 점화를 위하여 유동방향 기준 촉매 하단에 글로우 플러그를 설치하였다. 자열개질기가 촉매반응을 시작하면 가솔린 연료프로세서의 개질기는 정상상태까지 POX 모드, 부분 ATR 모드, 완전 ATR 모드 순으로 운전된다. 최종적으로 확립된 시동 및 제어 전략은 상온 및 저온 환경에서 가솔린 연료프로세서의 실제 실험을 통해 타당성을 확인하였다. 그 결과 가솔린 연료프로세서는 상온 및 저온에서 40분 이내에 정상상태에 도달하여 수소 37 ~ 42 vol.%(dry basis), 일산화탄소 0.3 vol.%의 개질가스를 생성할 수 있었다.

**주요어** : 가솔린, 연료프로세서, 자열개질, 시동, 제어, 수소

**Abstract** - This study introduces the system layout and control strategy necessary to start and operate a fuel processor in a wide range of temperatures where a gasoline was selected as the fuel of fuel processor considering logistic support of Korea Army. The autothermal reforming(ATR) catalyst is heated to light-off temperature by combustion method in the initial stage. In order to ignite the gasoline and air mixture stably, the glow plug is installed after ATR catalyst. When the catalyst is increased to light-off temperature, the reformer is operated from initiation to steady state conditions as follows: Partial oxidation(POX) mode, partial ATR mode, full ATR mode. Finally the start-up and control strategy is validated by the operational test of gasoline fuel processor at low and room temperature. As a result the gasoline fuel processor is able to start-up within 40 min and to produce the reformat gas which has 37 ~ 42 vol.%(dry basis) of H<sub>2</sub> and 0.3 vol.% of CO.

**Key words** : gasoline, fuel processor, autothermal reforming, start-up, control, hydrogen

### 1. 서 론

연료전지는 연료인 수소와 산화제인 산소를 이용하

여 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜주는 에너지 변환장치로서, 수소로부터 가장 효율적으로 전력을 획득할 수 있다[1]. 이러한 이유로 연료전지는 기존의 내연기관이 사용되었던 모든 장치에서 사용이 가능하다. 최근 개발된 전차, 장갑차 등의 기갑차량에는 엔진정지 상태에서도 감시·정찰용 전자장비가 운용될 수 있도록 APU(auxiliary power unit)용 내연기관

†To whom corresponding should be addressed.

Department of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology(KAIST), 291, Daehak-ro, Yuseoug-gu, Daejeon, Rep. of Korea  
Tel : 042-869-3085 E-mail : jmbae@kaist.ac.kr

발전기가 장착되어 있으나, 운용 중 발생하는 소음이 나 열적 신호 때문에 적으로부터 피탐될 수 있는 단점이 있다. 또한 과도한 소음 발생으로 인해 전투요원 간 대화를 단절시켜 작전 효율성을 감소시키고, 지속적인 소음 노출에 의해 병사들의 정신적 스트레스를 증가시킨다. 연료전지 전원 시스템은 소음 및 열노출이 적고 고효율 운전이 가능하기 때문에 기존 내연기관 발전기 대비 군사 작전의 효율성 및 병사의 생존성을 크게 향상시킬 수 있다. 이러한 이유 때문에 미 육군에서는 다양한 전투경험을 바탕으로 기갑차량이나 지휘소 등에서 활용할 수 있도록 연료전지를 이용한 APU에 대한 연구를 진행하고 있다[2].

연료전지 전원 시스템이 안정적으로 전력을 생산하기 위해서는 연료인 수소를 효과적으로 저장 및 공급할 수 있어야 한다. 그러나 현재로서는 수소 저장에 대한 기술적 한계가 존재하며 수소 공급 인프라도 불충분한 상태이므로 연료전지 기반 APU의 주연료로 수소를 사용하기에는 제약조건이 많다. 따라서 과도기적으로 에너지 밀도가 높은 탄화수소 연료를 개질(reforming)하여 다량의 수소를 공급할 수 있는 연료프로세서(fuel processor)를 사용하는 것이 바람직하다.

이동이 가능한 APU에 장착되는 연료프로세서는 연료 공급 인프라가 구축되어 있는 가솔린, 디젤, JP-8과 같은 액체연료를 사용하여 광범위한 온도 범위에서 빠른 시동이 가능해야 한다. 또한 시동을 위해 소모되는 에너지 및 시동/정지 중에 발생할 수 있는 촉매 열화 현상이 최소화 되어야 한다. 이를 위하여 Ahmed[3] 등은 병렬 가열 시동 전략을 적용하여 연료프로세서를 급속 시동하는 방안에 대해 연구를 수행하였다. 시동 초기에 자율개질기( autothermal reforming, ATR) 촉매 반응에 의한 발열량만 이용하여 연료프로세서를 가열하는 것이 아니라, 각 WGS(water gas shift) 반응기의 촉매를 동시에 연소촉매로 활용하여 연료프로세서를 가열시킨다는 전략이다. 따라서 각 반응기 전단에는 공기가 주입될 수 있도록 설계되었다. 그러나 이러한 설계 개념은 시뮬레이션을 통해서만 구현되었고, 다수의 추가적인 장치들을 요구한다는 단점이 있다. 또한 제어변수도 지나치게 많고 복잡하여 실제 적용하기에는 기술적 난이도가 높고, 촉매를 연소촉매로 활용하기 때문에 내구성도 감소할 수 있다.

Lindstrom[4]은 디젤 연료프로세서의 시동을 위해 디젤 연소기를 하였다. 디젤 연소에 의한 고온의 연소 가스를 연료프로세서 내부로 공급하는 직접가열방식

보다는 열교환기(HEX, heat exchanger)를 통해 간접적으로 가열시키는 방식을 선택하였다. 따라서 연료프로세서는 전기가 아닌 연소열에 의해 가열될 수 있으며, 연소가스에 의해 촉매가 오염되는 문제가 없으므로 촉매의 내구성이 향상될 수 있다. 그 결과 연료프로세서는 30분 이내에 정상상태에 도달할 수 있었으며 수소의 분율은 45 % 수준이었다. 그러나 추가적인 디젤 연소기가 필요하였고, 초기 시동시 간접가열방식에 때문에 다량의 공기가 연료프로세서 내부에 유입된다는 단점이 있다. 초기 시동시 공기가 연료프로세서에 유입되면 잔류 공기가 개질반응으로 생성되는 수소와 반응하여 기대하지 않은 연소반응이 국부적으로 발생할 수 있다.

본 연구에서는 HT-PEMFC(high temperature polymer electrolyte fuel cell)을 사용하는 독립형 연료전지 시스템에 적용할 수 있는 가솔린 연료프로세서를 설계하고, 광범위한 운용 온도에서 시동 및 운전할 수 있는 전략에 대해 연구를 수행하였다. 가솔린 연료프로세서는 무게 및 부피 감소를 위해 최대한 단순화하여 설계하되, 최소한의 에너지를 사용하여 단시간 내에 시동이 가능하도록 가솔린, 물, 공기 유량 및 글로우 플러그(glow plug)의 제어 방법을 제시하였다. 또한 실제 실험장치를 통해 저온 및 상온 환경에서 가솔린 연료프로세서의 운전 특성을 확인하였다.

## 2. 실험장치의 구성

가솔린 연료프로세서는 HT-PEMFC와의 연동운전을 위하여  $H_2 > 35 \%$ ,  $CO < 1 \%$  수준의 개질가스를 생산해야 한다[5]. 또한 외부환경에 노출되어 운전되는 APU에 장착되어야 되므로 광범위한 온도 범위에서 시동이 가능해야 한다. 이를 위하여 본 연구에서는 연료프로세서의 효율뿐만 아니라 시동 및 제어성도 고려하여 Fig. 1과 같이 HEX(heat exchanger)의 물배관이 병렬로 공급되는 레이아웃(layout)을 제안하였다.

효율적인 연구 수행을 위하여 연료프로세서의 출력은 가솔린 기준 10.4 kW<sub>th</sub>급으로 선정하였다. 가솔린 연료프로세서는 ATR, HDS(hydrodesulfurizer), HTS(high temperature shift), MTS(medium temperature shift), PROX(preferential oxidation), HEX, 외부버너(external burner)로 구성된다. 비록 가솔린 연료프로세서는 ATR에서 MTS 반응기까지만 구성하더라도 HT-PEMFC와 연동 운전이 가능하나, 일산화탄소의

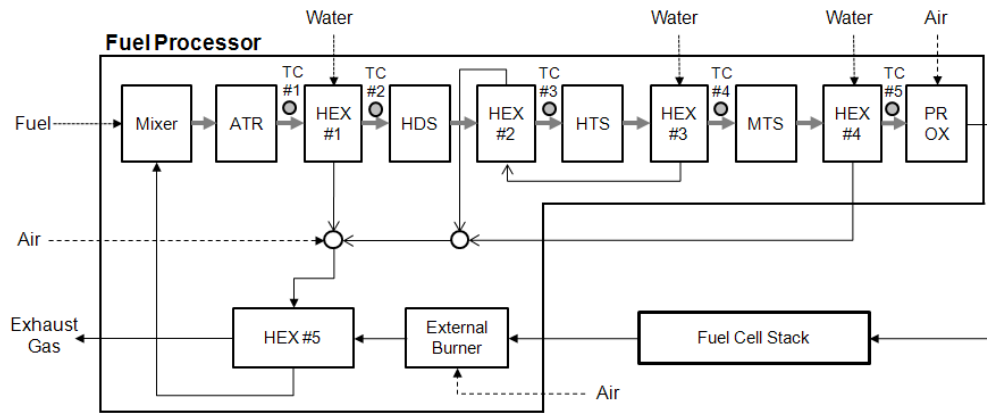


Fig. 1. Schematic diagram of gasoline fuel processor

추가 감소에 따른 전원시스템의 운전 안정성 확보 및 성능 향상을 위하여 PROX 반응기까지 추가하였다. 각 반응기 사이에는 반응기의 입구온도를 제어함과 동시에 제거되는 열을 회수할 수 있도록 HEX#1 ~ HEX#4를 배치하였으며, HEX의 2차측 유체(냉각)로 증류수를 사용하였다. ATR로 공급되는 물은 반응기 입구 온도를 개별 제어하기 위하여 밸브에 의해서 분개되어 HEX#1, HEX#3, HEX#4에 병렬로 공급된다. HDS 및 HTS는 반응기 작동 온도대가 유사하므로 밸브 사용수를 감소시키기 위하여 HEX#2와 HEX#3는 직렬로 연결하였다. 개질가스는 각 반응기를 통과하면서 H<sub>2</sub> 분율은 증가하게 되고 CO 분율은 감소하게 되며, 최종적으로는 전력 생산을 위하여 HT-PEMFC 스택의 연료극으로 공급된다.

일반적으로 연료프로세서는 연료전지의 농도로 인한 손실(concentration loss)을 극복하기 위하여 전력 생산에 필요한 H<sub>2</sub>량 이상으로 과량 공급하게 된다. 따라서 연료전지 스택은 전력을 생산하기 위한 H<sub>2</sub>만 소비되고, 나머지 H<sub>2</sub>는 전기화학반응에 참여하지 않은 다른 개질가스와 함께 스택 외부로 배출된다. 만약 잔여 H<sub>2</sub>를 별도의 후처리 없이 대기로 배출되면 연료전지 시스템의 전체효율이 감소될 뿐만 아니라 대기 중 산소와 반응하여 폭발할 수도 있다. 따라서 잔여 H<sub>2</sub>는 외부버너로 이동하여 촉매 연소되도록 설계하였다. HEX#1, HEX#3, HEX#4를 통과한 물은 HEX#5 전단에서 공기와 혼합된 후 외부버너에서 배출되는 고온의 배기가스와 열교환(HEX#5)하였다. 따라서 상온으로 공급되는 공기와 물은 연료프로세서의 내부에서 최대한 많은 열을 회수한 후 고온의 혼합물로 ATR에 공급되는 것을 알 수 있다.

ATR 개질기는 액체 상태의 가솔린을 기화시키기 위한 기화기, 공기 및 수증기와 혼합하기 위한 혼합영역, 개질반응을 일으키는 촉매영역으로 구성되어 있다. 이때 혼합챔버는 반응물의 균질혼합을 위하여 가솔린과 나머지 혼합물의 공급방향이 상호 직각방향이 되도록 설계하였다. 공기는 다이어프램(diaphragm) 방식의 블로어(Techno Takatsuki Hiblow XP-60) 및 핫와이어(hot wire) 방식의 유량계를 사용하여 폐회로(close-loop) 제어를 통해 공급된다. 이에 반해 가솔린과 증류수는 플런저(plunger) 타입의 정량펌프(Iwaki Hicera V-05ZF7)의 회전수를 개회로(open loop) 제어하여 공급하였다.

각 개질기 및 반응기에는 진동과 충격과 같은 기계적 환경에 노출되는 것을 고려하여 모노리쓰(monolith) 지지체에 Pt, Ru, Pd 등의 귀금속이 코팅된 상용 촉매를 구입하여 사용하였다. 단 HDS 반응기의 촉매는 ZnO의 펠릿(pellet) 형태의 촉매를 사용하였다. Ni, Fe 촉매와는 달리 귀금속 촉매를 사용하였기 때문에 초기 활성화 과정을 생략할 수 있고, 연료프로세서의 시동 및 정지 시 공기 블로잉(blowing) 절차를 사용할 수 있었다. 각 반응기의 모노리쓰 촉매는 GHSV(gas hourly space velocity)를 고려하여 2.5 인치(in)의 지름을 기준으로 길이를 계산하여 제작하였다. 반응기마다 입구온도를 계측하기 위하여 K-타입의 열전대를 장착하였고, National Instrument사의 CompactRio를 사용하여 데이터 계측 및 BOP(balance of plant) 제어를 수행하였다. 외부버너를 포함한 가솔린 연료프로세서의 모든 구성품들은 W426 × H680 × D200 mm<sup>3</sup> 크기의 알루미늄 프레임 속에 통합하여 장착하였고 알루미늄 케이스와 반응기 사이에는 열차단을 목적으로

단열재를 충전하였다(Fig. 2). 연료프로세서 PROX 출구의 생성물은 기체 종류 및 분율을 측정하기 위하여 가스 크로마토그래피(Agilent 7890A)와 적외선 분석기(ABB AO2020)가 사용되었다.



Fig. 2. Experimental Gasoline fuel processor

### 3. 시동 및 제어전략

가솔린 연료프로세서의 시동전략은 Fig. 3와 같이 개질기 촉매 가열단계, 개질기 및 반응기 가열단계, 정상상태 운전단계로 구분할 수 있다. 개질기 촉매 가열단계는 촉매를 촉매반응이 가능한 라이트오프(light-off) 온도까지 가열하기 위함이다. 개질기 및 반응기 가열단계에서는 개질기의 생성가스의 열을 사용하여 유동방향에 위치하는 반응기를 목표온도까지 승온시킨다. 개질기 및 반응기의 온도가 목표온도에 도달하면 연료프로세서는 정상상태 운전단계에 진입하고, 제어기는 외란이나 주변온도의 변화에 관계없이 정상상태를 유지시키도록 제어된다.

#### 3.1. 개질기 촉매 가열단계

일반적으로 촉매의 라이트오프 온도는 사용연료나 촉매 종류에 따라 상이하다. 가솔린 연료를 사용할 경우, ATR 촉매의 라이트오프 온도는 약 350 °C 이상으로 알려져 있다[6]. 상온인 개질기 촉매를 시동온도까지 가열하기 위하여 Table 1에서와 같이 전기나 연소에 의한 열을 사용할 수 있다. 전기히터 가열방식은 제어의 용이성 및 설계의 편의성 때문에 촉매 가열의 가장 일반적인 방법으로 사용되고 있다. 그러나 촉매의 온도가 목표범위에 도달할 때까지 고출력의 전기가 필요하다는 단점이 있다. 이러한 문제점을 극복하기

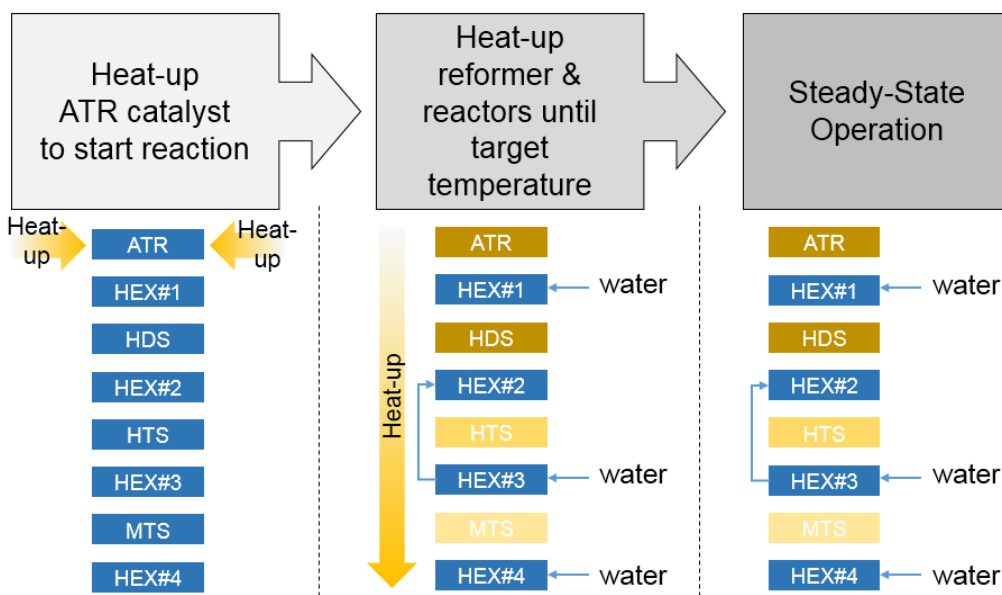


Fig. 3. Start-up and control strategy

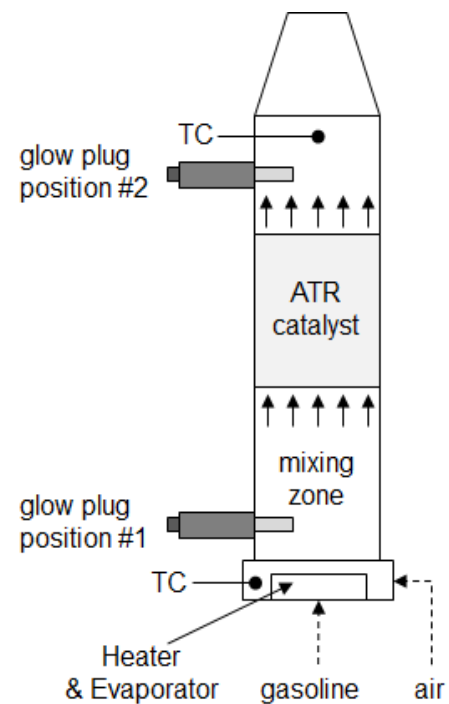
**Table 1.** Initial heat-up method of ATR catalyst

	Electric heater	Combustion heat
Heat Source	Electrical Energy(battery)	Chemical Energy(gasoline)
Controllability	Easy	Difficult
Electric power consumption	High	Low
Device volume and mass	Bad	Good
Soot generation	None	High

위하여 일부 연구자에 의해 일부 촉매만 전기히터로 가열하여 촉매반응을 시작시키는 방법이 연구되었으나[7], 전력 소비의 문제를 완전히 해결하지는 못하였다. 만약 전력 그리드(grid)에 연결된 연료전지 시스템인 경우, 풍부한 전력이 공급가능 하므로 전기히터를 사용한 촉매가열이 시도할 수도 있지만 독립형 연료전지 시스템의 경우, 시동에 필요한 대부분의 전기에너지는 2차전지에 저장해야 하므로 시동 과정 중의 과도한 전력 사용은 2차전지의 용량 증가로 이어진다. 이것은 결국 연료전지 시스템의 부피 및 무게 증가로 이어질 수밖에 없다. 이에 반해 연소방식은 전기히터 가열방식에 비해 기술적 난이도가 높고 점화 실패 시 다량의 탄소침적이 발생할 수 있다는 단점이 있다. 그러나 전력 사용량이 적기 때문에 2차전지 무게를 감소시킬 수 있다. 또한 연소 중 발생하는 화염이 촉매를 직접 가열하기 때문에 촉매 온도를 빠르게 상승시킬 수 있다. 이러한 이유 때문에 연료전지 APU에 사용되는 연료프로세서에서는 가솔린 연소방식으로 개질기 촉매를 초기 가열하는 것이 적합하다.

가솔린과 공기의 혼합물이 연소를 시작하기 위해서는 점화가 필요하다. 점화는 혼합물의 상태, 글로우 플러그 위치 등에 따라 탄소침적 생성량과 촉매 손상에 영향을 미칠 수 있다. Fig. 4는 글로우 플러그 위치에 따른 탄소침적 발생량 및 촉매 손상 영향을 분석하기 위하여 가솔린 연료 프로세서 중 ATR 개질기만 탈착하여 제작한 실험장치이다. 실험장치의 글로우 플러그는 유동방향 기준으로 ATR 촉매의 상단(position#1) 혹은 하단(position#2)에 장착될 수 있도록 설계하였다. 개질기 출구에는 생성물의 온도를 측정하기 위한 열전대와 생성물을 냉각하여 탄소침적을 포집하기 위한 물탱크가 설치되었다.

다공성 매질은 시험시작과 함께 액체상태의 가솔린

**Fig. 4.** Experimental set-up to analyze the effect of glow plug position

이 기화될 수 있도록 전기히터에 의해 가열된다. 다공성 매질이 목표온도에 도달하면 유체기계인 펌프와 블로어는 가솔린과 공기의 혼합물이 완전연소조건에 부합되도록 유량을 제어한다. 글로우 플러그는 유체기계의 작동과 함께 급속가열되며 혼합물이 점화될 때까지 지속적으로 동작된다. 실험결과 글로우 플러그가 position#1에 위치하여 초기점화를 시도한 경우, 물탱크의 물 표면에는 불완전 연소에 따른 슈트(soot) 및 미연소 가솔린에 의한 얇은 유막이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 반응물을 공급하는 유체기계인 펌프와 블로어의 맥동(pulsation)에서 원인을

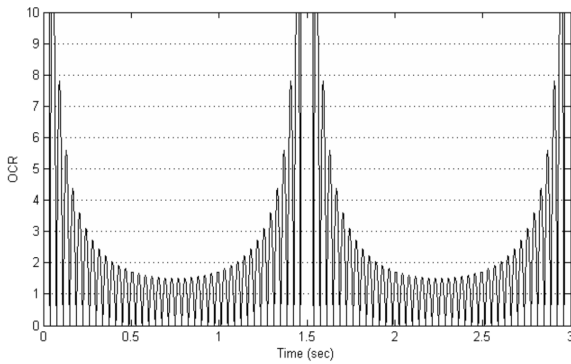


Fig. 5. Fluctuation of OCR due to pulsating flow of fuel and air

찾을 수 있다. 실험에 사용된 연료펌프는 경사펌프의 한 종류로서, 연소모드에서 약 0.67 Hz의 속도로 저속 회전하며 가솔린을 공급한다. 즉 유체기계의 특성 상 가솔린은 일정한 유량을 유지하며 ATR 개질기로 공급되는 것이 아니라, 평균 유량은 동일하지만 반정현파 형태로 공급된다고 가정할 수 있다. 다이어그램 방식의 공기 블로어도 연소모드에서는 26.7 Hz로 회전하는 모터에 의해 공기를 공급하기 때문에 유량의 맥동 현상이 존재하였다. 따라서 혼합영역에 대한 OCR 값은 Fig. 5와 같이 주파수가 상이한 반정현파가 중첩되어 변화되는 결과로 나타난다.

비록 정상상태에서 개질기 혼합 영역에서의 균질혼합을 위한 구조 설계의 타당성은 전산해석을 통해 확인하였으나, 유체기계에 의한 맥동현상 때문에 혼합챔버에서 실질적인 반응물의 균질혼합은 기대할 수 없었다. 이상적으로는 글로우 플러그가 position#1에 위치하여 고온의 연소가스를 통해 대류 열전달로 촉매를 승온하는 방식이 적합하나, 비균질한 OCR를 가지는 혼합물에 대해 점화 및 연소가 진행되므로 의도하지 않은 슈트가 과량 발생하였다.

이에 반해 글로우 플러그가 position#2에 위치하여 점화가 되었을 경우에는 슈트 발생량이 position#1에 비해 상당히 감소한 것을 볼 수 있었다. 비록 개질기 촉매 후단에서 글로우 플러그에 의해 생성된 화염에서도 유체기계에 의한 맥동은 존재하였으나 불완전 연소 없이 안정적으로 화염이 유지되면서 연소하였다. 동일한 개질기와 유체기계를 사용하더라도 글로우 플러그가 position#2에 위치하였을 때 슈트 생성이 크게 감소하는 이유는 크게 3가지로 생각할 수 있었다.

먼저 반응물 입구→혼합영역→촉매영역으로 이어지는 개질기 구조가 확장 챔버(expansion chamber)와

유사하여 유체기계의 맥동에 대해 감쇠기(attenuator) 역할을 수행하였다. 반응물이 통과하는 입구 : 혼합영역 : 촉매영역의 단면적비를 혼합영역을 기준으로 환산하면 약 0.8 : 1.0 : 0.8로서 팽창실로 간주할 수 있다. 일반적으로 팽창실에 대한 투과손실(transmission loss)은 식(1)과 같이 표현될 수 있다[8].

$$TL = 10\log_{10}\left(1 + \frac{1}{4}\left(m - \frac{1}{m}\right)^2 \sin^2 kl_c\right) \quad (1)$$

이때  $m$ 은 혼합영역과 촉매영역의 단면적비,  $l_c$ 는 혼합영역의 길이,  $k$ 는 파상수(wavenumber)를 의미한다. 따라서 입구에서 펌프와 블로어에 의해 발생하는 맥동의 진폭은 확장 및 축소되는 공간에 의해서 감소된다. 반응물의 맥동은 팽창실에 의한 압력강하 뿐만 아니라 모노리쓰 촉매를 통과하면서 발생하는 압력강하로 인하여 진폭의 크기가 감소되었다. 모노리쓰 각 셀에서의 반응물의 유동은 비원형 덕트의 비압축성 점성 유동이라 가정할 수 있으며, 압력강하는 촉매의 길이에 비례하여 증가하게 된다. 마지막으로 모노리쓰 촉매 형태가 유동 교정기(flow straightener) 역할을 수행하여 글로우 플러그 주변 유동을 안정화시키므로 슈트 발생량을 감소시킬 수 있었다. 가솔린과 공기가 만나는 혼합영역은 상호 수직방향으로 공급되는 반응물로 인해 텀블(tumble) 및 스월(swirl)이 발생하여 난류 상태가 된다. 그러나 혼합영역 이후 모노리쓰 촉매의 각 셀로 이동한 반응물은 유동이 빠르게 안정화되면서 층류로 변화하고 안정된 유동상태에서 글로우 플러그에 의한 점화가 이뤄지게 된다. 이와 같이 모노리쓰 촉매를 포함한 ATR 개질기는 맥동 감쇠기(attenuator)뿐만 아니라 유동 교정기의 역할을 동시에 수행하기 때문에 초기 반응물의 OCR이 중첩된 반정현파 형태를 가지더라도 개질기를 통과하면서 원주방향 뿐만 아니라 길이방향으로 OCR의 균질화가 가능하여 점화 시 슈트 발생을 최소한으로 억제할 수 있었다.

글로우 플러그가 position#2에 위치할 경우 position#1과는 다른 메커니즘으로 개질기 촉매를 승온시킨다. 글로우 플러그는 position#2에 위치하므로 유동 방향 기준 개질기 촉매 하단의 외부영역에서 화염은 발생된다. 개질기 촉매는 고온의 화염의 복사열전달에 의해 아래쪽부터 가열된다. 모노리쓰 촉매 아래쪽이 라이트오프 온도 이상까지 가열되면 개질기 촉매는 촉매연소를 시작할 수 있다. 연료 및 공기 혼합물은 촉



매 내부에서 시작된 촉매연소에 의해 CO나 CO<sub>2</sub>로 변환되기 때문에 촉매 외부영역에서 발생하였던 화염은 연료 및 산소 부족으로 점진적으로 사라지게 된다. 이후 촉매연소에 의해 발생하는 연소열은 근접한 촉매 영역으로 전도 열전달되어 최종적으로는 촉매 전체 영역이 라이트오프 온도까지 상승할 수 있게 된다.

### 3.2. 개질기 및 반응기 가열단계

개질기 촉매 가열단계 이후, 연료프로세서의 시동 과정에 있어 가장 중요한 제어 변수는 반응물을 제어하는 OCR(oxygen-to-carbon ratio) 및 SCR(steam-to-carbon ratio)이다. 일반적으로 발열반응을 조절하는 OCR은 반응속도가 빠르므로 개질기의 후단온도를 제어하기 위하여 사용된다. 이에 반해 SCR은 각 반응기의 입구온도를 조절함과 동시에 개질기의 흡열반응을 조절할 수 있다. 따라서 시동과 같은 과도상태에서는 개질기 및 반응기에 모두 영향을 미칠 수 있는 SCR에 대한 제어전략 수립이 더욱 중요하다. SCR에 대한 제어전략 수립 시에서는 연료프로세서에서 획득할 수 있는 열량과 촉매의 온도를 고려해야 한다. 연료프로세서에서 획득할 수 있는 열이 충분하지 않은 상태에서 과량의 물이 공급되면 기화되지 못한 액체상태의 물이 개질기로 공급된다. 또한 반응기의 입구온도가 100 °C 이상까지 승온되지 않은 상태에서 개질가스 내 수증기 함유량이 증가하면 촉매 표면에 응축현상이 발생할 수 있다. 응축된 수증기는 고온의 개질가스에 의해서 다시 재증발되면서 부피팽창에 의한 촉매 박리 현상을 야기하여 내구성을 감소시킨다. 따라서 물은 HEX#1, #3, #4의 순으로 순차적으로 공급하여 반응기 온도를 제어함과 동시에 촉매 젖음 현상도 최소화해야 한다. 따라서 본 연구에서는 연료프로세서의 효과적인 시동 및 운전을 위하여 제어 SCR법(CSM, controlled SCR method)의 제어전략을 제시하였다.

CSM은 "POX 모드 → 부분 ATR 모드 → 완전 ATR 모드"의 세부단계로 구성된다. 개질기가 POX 모드로 운전하면 발열반응으로 개질기 출구온도가 상승하게 된다. 만약 개질기 출구온도가 목표온도의 하한선까지 상승하면 OCR(oxygen-to-carbon ratio)에 대한 피드백 제어를 수행하여 출구온도를 700 ~ 710 °C로 유지시킨다. 이때 제어기는 일정 시간 간격마다 개질기 출구온도를 체크하여 OCR이 정해진 크기만큼만 증가 혹은 감소시킨다. 개질기가 POX 모드로 운전되면 H<sub>2</sub>와 CO가 생성되므로 POX 모드의 시작과 함

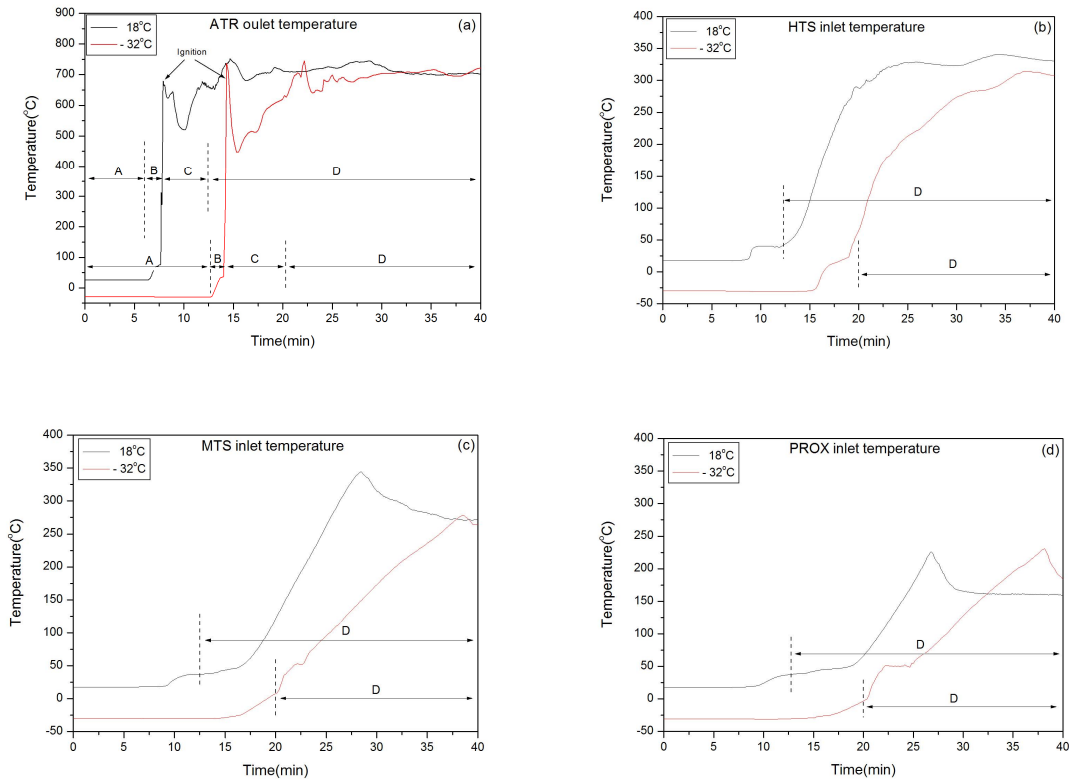
께 외부버너의 작동이 가능하다. 외부버너 역시 공기를 피드백 제어하여 버너 출구온도가 700 °C로 유지시킨다. POX 모드에서 HDS의 입구온도가 320 °C까지 상승하면 물이 HEX#1로 공급되면서 HDS 입구온도에 대한 피드백 제어를 시작한다. 이때가 부분 ATR 모드의 시작시점이다. 마찬가지로 MTS 입구온도가 275 °C까지 상승하면 HEX#3에 대해서도 물이 공급되면서 MTS 입구온도에 대한 피드백 제어가 시작된다. 부분 ATR 모드에서는 연료프로세서로부터 회수할 수 있는 열을 고려하여 SCR이 0부터 점진적으로 증가하게 된다. 마지막으로 MTS 출구온도가 110 °C까지 상승하면 HEX#4에 물공급이 시작되며 완전 ATR 모드로 전환된다. 만약 HEX#4까지 독립적으로 피드백 제어를 수행하면 SCR은 지속적으로 변화될 것이다. 연료프로세서의 가장 선두에 위치하는 개질기 입장에서는 OCR이나 SCR 둘 중 하나의 변수만 사용하여 출구온도를 제어하는 것이 시스템 운전 안정성 측면에서 유리하다. 따라서 HEX#4에 공급되는 물의 유량은 피드백 제어를 통해 결정되지 않고 식 (2)에 의해서 계산된다.

$$m_{w,HEX\#4} = m_{w,total} - m_{w,HEX\#1} - m_{w,HEX\#3} \quad (2)$$

이때  $m_{w,total}$ 은 SCR=2.5를 바탕으로 계산되었으므로, 식(2)은 SCR=2.5로 유지하기 위하여 HEX#1 및 HEX#3을 피드백 제어하고 남은 물을 HEX#4에 공급한다는 것을 의미한다. 따라서 PROX의 입구온도는 다른 반응기와는 달리 능동적으로 제어되지는 않는다. 비록 SCR은 대기온도와는 관계없이 2.5로 일정하게 유지하지만, HEX#1, HEX#3, HEX#4로 배분되는 물의 비율은 대기온도에 따라 변화될 수 있다. 이와 같이 CSM이 연료프로세서에 적용되기 위해서는 HEX#4 및 PROX가 버퍼(buffer)의 역할이 되도록 설계되어야 한다. 따라서 HEX#4는 다른 HEX에 비하여 상대적으로 낮은 열교환량을 갖도록 설계되어 물의 유량변화에도 입구온도의 변동폭이 최소가 되도록 하였다. 또한 PROX 입구의 온도 허용 범위도 다른 반응기에 비해 넓게 설정하여 제어의 안정성을 확보하였다. 정적해석의 연구결과에서도 확인할 수 있듯이 본 연구에서는 MTS 만으로도 HT-PEMFC의 운전이 충분히 가능하나 PROX를 버퍼로 추가 장착하여 설계 여분을 확보하였다. CSM에 대한 연료프로세서의 정상상태 온도 영역 및 제어 변수는 Table 2와 같다.

**Table 2.** Control points, target range, control variable and control method of fuel processor

		ATR	HDS	HTS	MTS	PROX
control point		outlet	inlet	inlet	inlet	inlet
target range (°C)	high limit	710	350	350	275	160
	low limit	700	320	310	260	110
control variable		$m_{air}$	$m_{w.HEX\#1}$	$m_{w.HEX\#3}$	$m_{w.HEX\#3}$	$m_{w.HEX\#4}$
control method		feedback	feedback	→	feedback	calculation



**Fig. 6.** temperature profile of reactors during start-up after storage at room temperature(18 °C) and low temperature(-32 °C) for 24 hours (a) ATR outlet (b) HTS inlet (c) MTS inlet (d) PROX inlet

#### 4. 실험결과 및 고찰

##### 4.2. 시동특성

Fig. 6은 저장온도에 따른 가솔린 연료 프로세서의 시동특성을 확인하기 위하여 시간에 따른 각 반응기별 온도변화를 측정된 결과값이다. 가솔린 연료프로세서는 MIL-STD-810F의 절차에 따라 온도챔버(chamber)에 설치된 후, 모든 영역이 챔버의 셋팅온도까지 충분히 포화될 수 있도록 24시간 이상 유지하였다. 가솔린 펌프와 공기 블로어를 포함한 대부분의 BOP는

온도챔버내에 같이 저장되었으며, 측정장비는 계측의 정확도를 위하여 챔버 외부에 설치하였다. 시동 중 가솔린 연료프로세서에서 사용되는 공기량을 계산하여 챔버의 크기를 결정하였으며, 배기가스는 배관을 통해 실외로 배출하였다.

Fig. 6(a)는 ATR 촉매가열 및 CSM에 따라 가솔린 연료프로세서가 운전되었을 때 개질기의 출구온도의 변화를 나타낸 그래프이다. ATR 촉매가열단계는 A(기화기 가열) 구간과 B(완전연소)구간으로 구분된다. A구간에서는 ATR 개질기 중 기화기만 국한되어 가열



되므로 개질기 후단의 온도 변화는 나타나지 않았다. 기화기가 목표온도에 도달한 이후 B 구간에서는 가솔린과 공기가 개질기 내부로 공급되므로 유체의 이동에 따른 개질기 촉매 후단의 온도 변화가 나타나기 시작하였다. 제어기는 B 구간의 시작과 함께 가솔린 연료가 점화될 때까지 글로우 플러그를 작동시킨다. 촉매 후단에 위치한 글로우 플러그에 의해 가솔린-공기 혼합기체가 점화가 되면 ATR 후단온도는 700 °C 부근까지 급상승하게 된다. 이것은 전기에 의해 가열된 글로우 플러그에 의해서 가솔린 및 공기 혼합기체가 화염 연소를 시작하기 때문이다. 개질기 촉매가 화염에 의해 라이트오프 온도까지 가열되면 제어기는 CSM에 따라 제어를 시작한다. C(POX 모드) 구간에서는 촉매 연소모드가 POX모드로 전환되면서 개질기 후단 온도가 500 °C 부근까지 감소하였다가 전도열에 의해 촉매 반응 영역이 확산되면서 재상승하는 것을 볼 수 있었다. HDS 입구온도가 고온의 개질가스에 의해 320 °C까지 도달하면 HEX#1부터 물 공급을 시작하고 POX 모드에서 부분 ATR 모드로 전환된다. 완전 ATR 모드로 전환되는 D 구간에서는 ATR 출구가 목표온도인 700 °C 부근에서 안정화되는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6(b) ~ Fig. 6(d)에서 볼 수 있듯이 완전 ATR 모드에서는 POX 모드에 비해 열용량이 높은 수증기가 상대적으로 많이 개질가스에 포함되어 있으므로 HTS, MTS, PROX 촉매의 온도 상승률이 증가되었다. 그러나 연료프로세서의 개질과정의 최종단계에 근접할수록 온도 상승 시점은 지연되고 온도 상승률 역시 감소하였다.

상온 환경에서의 가솔린 연료프로세서는 본 연구에서 제시된 시동방법에 의해서 30분 이내에 각 반응기들이 목표온도에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. -32 °C의 저온환경에서도 동일한 시동방법으로 가솔린 연료프로세서의 안정적인 시동특성을 확인할 수 있었다. 그러나 상온대비하여 10분 정도의 시동시간이 더 소요되는 것을 확인할 수 있었다. 모든 구성요소가 모두 -32 °C이기 때문에 기화기를 목표온도까지 가열하기 위한 절대적인 전력량도 상대적으로 많이 소모가 되었으며, 촉매의 온도 상승률도 상온과 대비하여 낮은 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 상온에서 시동된 가솔린 연료프로세서가 정상상태에 도달하여 6시간 동안 운전하였을 때 ATR 개질기의 출구 및 HDS, HTS, MTS, PROX의 입구 온도의 변화를 나타낸 그래프이다. 제어기는 시동 이후

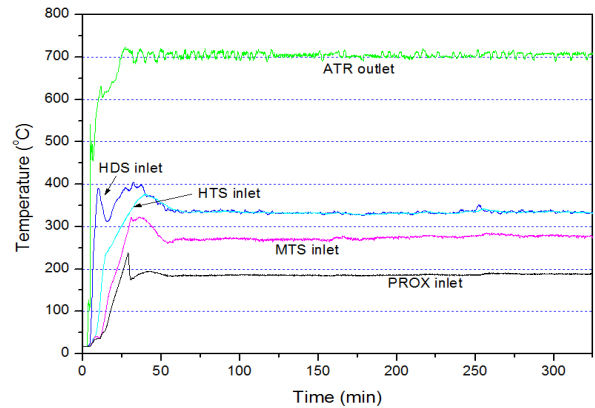
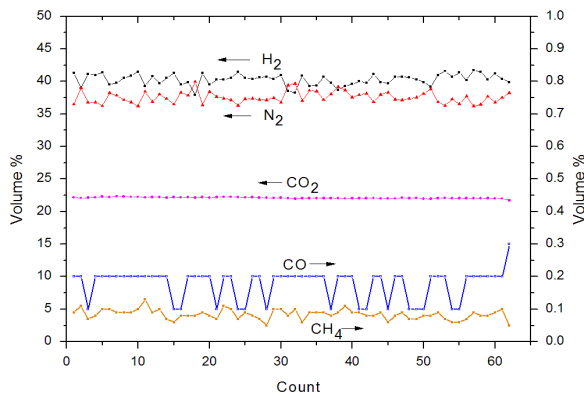


Fig. 7. Temperature profile of gasoline fuel processor from start-up to steady-state at room temperature(18 °C)

촉매가열부터 완전 ATR 모드를 거쳐 30분 이내에 정상상태에 진입하였다. 정상상태 구간에서는 반응기의 제어점의 목표온도를 일정하게 유지하기 위하여 가솔린 및 물펌프, 공기 블로어의 유량을 피드백 제어하였다. 그러나 개질기 후단온도에 대해 상대적으로 느린 속도로 공기 블로어를 피드백 제어를 수행하기 때문에 정상상태 도달이후 개질기 후단 온도가 목표온도인 700±10 °C 수준에서 진동하는 것을 확인할 수 있었다. 반응기 온도의 진동폭은 다수의 반응기를 통과하면서 점차 감소하였다. HDS 및 HTS의 입구온도는 시동 이후 제어 방법에 의해 승온 패턴은 상이하였지만 정상상태에 도달 이후에는 320~330 °C 부근에서 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있었다. MTS 및 PROX 입구온도 역시 정상상태 이후 목표온도인 265~280 °C와 110~200 °C 수준에서 유지되도록 제어되었다.

Fig. 8은 정상상태 구간에서 운전 중인 가솔린 연료프로세서의 생성물을 5분 간격으로 가스분석을 수행한 결과이다. HT-PEMFC의 연료로 사용되는 H<sub>2</sub>의 경우 전체 유량의 37 ~ 42 vol. %(dry base) 수준을 보여주었다. CO<sub>2</sub>는 22.4 vol. %(dry base) 수준이었으며, CH<sub>4</sub>는 0.05 ~ 0.1 vol. %(dry base) 이었다. PEMFC 스택의 촉매 피독의 원인이 되는 일산화탄소(CO)의 경우는 0.3 vol. %(dry base) 이하를 지속적으로 유지하였다. HT-PEMFC의 안정적 운전을 위해서는 CO가 1 vol. % 이하 수준으로 유지되어야 하는 점을 감안할 때, 가솔린 연료프로세서에서 생산된 개질가스는 HT-PEMFC에 적합한 질적수준을 확보하였다고 판단할 수 있었다. 또한 가솔린 연료프로세서의 촉매 열화나 외부 외란 등에 따른 일산화탄소가 증가



**Fig. 8.** Volume percent(dry base) of product gas after PROX

되더라도 HT-PEMFC에 지속적으로 개질가스를 공급할 수 있는 설계마진(margin)이 존재하였다. 상기의 개질가스 분석 결과를 바탕으로 연료프로세서의 효율(공급되는 가솔린의 저위발열량(low heating value) 대비 생산되는 수소의 저위발열량 비율을 계산하면 약 78±5 %였다. 동일한 반응물 공급 조건에서 열역학적 효율은 약 86 % 이나, CH<sub>4</sub> 생성에 따른 연료손실 및 대기로의 열손실 등의 이유로 약 9 % 정도 낮게 계산되었다.

### 5. 결론

가솔린 연료프로세서가 양질의 개질가스를 생산하기 위해서는 단일 유동내에서도 110 ~ 700 °C의 광범위한 온도분포를 가져야 한다. 따라서 가솔린 연료프로세서는 개질기 및 반응기 온도 제어, 시동시간, 내구성, 전력 소비 등과 같은 다양한 운전변수를 고려한 시동 및 제어 전략 수립이 중요하다. 특히 독립형 연료전지 APU는 -32 ~ 50 °C의 대기에 노출될 수 있는 만큼 시동 및 제어 전략을 통해 내환경 특성을 확보해야 한다.

본 연구에서는 독립형 연료전지 APU에 적용가능한 가솔린 연료프로세서를 제시하였다. 가솔린 연료프로세서는 ATR, HDS, HTS, MTS, PROX로 구성되어 있으며, 반응기의 운용온도 조절을 위하여 반응기마다 HEX가 장착되도록 설계하였다. 정상상태에서 정상상태까지 내구성의 감소 없이 빠른 시동을 위하여 글로우 플러그 위치 및 SCR 제어 방법에 대해 연구를 수행하였다. 글로우 플러그가 유동방향 기준 개질기 상단에 위치할 경우 펌프 및 블로어의 맥동에 의해 점화

시 불완전 연소가 발생하여 다량의 슈트가 발생하였다. 이와는 달리 글로우 플러그가 개질기 하단에 위치할 경우 개질기 형상 및 모노리쓰 촉매가 맥동의 감쇠기 역할을 수행하여 점화 시 슈트 발생을 억제하였다. 그 결과 가솔린 연료프로세서는 상온 시 30분, 저온시 40분 수준에서 시동이 가능하였으며, 정상상태 도달 후에는 H<sub>2</sub>는 37 ~ 42 vol. % (dry base), CO는 0.3 vol. % (dry base)의 개질가스를 생산하여 78±5 % 효율을 달성하였다.

### References

1. Ryan O'Hayre, S-WC, Whitney Colella, Fritz B. Prinz., Fuel Cell Fundamentals, 2 edition, Wiley, 2009.
2. Dan Maslach MR., JP-8 Fuel Reforming APU for Military Vehicles. Fuel Cell Seminar, Orlando, 2011.
3. Ahmed S, Ahluwalia R, Lee SHD, Lottes S., A gasoline fuel processor designed to study quick-start performance, Journal of Power Sources, 2006, 154, pp.214-22.
4. Lindstrom B, Karlsson JAJ, Ekdunge P, De Verdier L, Haggendal B, Dawody J, et al., Diesel fuel reformer for automotive fuel cell applications, International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, pp.3367-3381.
5. Jianlu Zhang, Zhong Xie, Jiujun Zhang, Yanghua Tang, Chaojie Song, Titichai Navessin, Zhiqing Shi, Datong Song, Haijiang Wang, David P. Wilkinson, Zhong-Sheng Liu, Steven Holdcroft, High temperature PEM fuel cells Review Article, Journal of Power Sources, 2006, 160, pp.872-891.
6. Ellis SR, Golunski SE, Petch MI., Hotspot processor for reformulated gasoline, Johnson Matthey Technology Centre, 2001.
7. Jung H, Yoon WL, Lee H, Park JS, Shin JS, La H, et al., Fast start-up reactor for partial oxidation of methane with electrically-heated metallic monolith catalyst, Journal of Power Sources, 2003, 124, pp.76-80.
8. E. B. Magrab., Environmental Noise Control, John Wiley & Sons, New York, 1975