

PROX 반응기가 있는 50W급 세라믹재질의 소형 reformer 개발

정찬화*(성균관대 화학공학과), 김우재(성균관대 화학공학과), 오정훈(성균관대 화학공학과)

Development of a 50W Powered Ceramic Micro Reformer Equiped with PROX Reactor

C.H. Chung(Chem.Eng.Dept., SKKU), W.J. Kim(Chem.Eng.Dept., SKKU), J.H. Oh(Chem.Eng.Dept., SKKU)

ABSTRACT

We have designed micro-fuel processor system, which consists of a steam reforming area and a PROX(preferential oxidation) area. Micro-fuel processor system generates H₂ rich gas from a methanol. In our experiment, we have integrated micro-fuel processor system using low temperature cofired ceramics (LTCC) process because LTCC is superior to other materials principally due to their high thermal and chemical stability, simpler fabrication processes, and lower materials cost. Therefore, we have studied and integrated micro-fuel processor system containing embedded heaters, cavities, and 3D structures of micro-channel with LTCC. Also we have optimized the LTCC process.

Key Words : Methanol Reformer (메탄올 개질기), LTCC (저온소성세라믹), PROX 반응(선택적 산화 반응)

1. 서론

1980년대 후반부터 지금까지 가장 큰 환경적 이슈는 지구온난화를 유발시키는 이산화탄소의 배출에 대한 문제이다. 이러한 이산화탄소의 경우에는 다양한 경로를 통해서 생성되어지지만 환경적으로 악영향을 미치는 농도의 이산화탄소가 발생하는 량의 대부분은 내연기관의 연료 원으로 사용되는 탄화수소의 산화에 의한 것이다.

이러한 관점에서 기존의 내연기관을 대체할 수 있는 에너지 발생장치로서 연료전지(Fuel Cell)에 대한 연구가 상당히 진행되어 오고 있다[1]. 연료전지는 일종의 발전장치라고 할 수 있다. 산화·환원반응을 이용한 점 등 기본적으로는 보통의 화학전지와 같지만, 닫힌 계 내에서 전지반응을 하는 화학전지와 달라서 반응물이 외부에서 연속적으로 공급되어, 반응생성물이 연속적으로 계 외로 제거된다.

연료전지는 기존의 군사용, 레저용 이동전원, 로봇 자동화 전원의 정밀 기계 산업용, 첨단 항공기, 로켓트 미사일 같은 항공 우주 방위 산업용 이동전원으로 연구가 꾸준히 되어 왔고, 최근 들어서는 자동차 동력원, 주택용 전원 시스템과 휴대기기용 소형 전원 등으로서의 실용화가 기대되고 있다. 특히

휴대기기용으로서의 연료전지는 현행 전지인 2차 전지에 비해 기기를 장시간 동작시킬 수 있으므로 노트북 PC나 휴대전화기 등의 사용 편의성을 대폭 향상시킬 수 있다.

휴대기기용 소형 연료전지로는 고체형 전해질을 사용하는 것을 선택하고 있어 수소를 연료로 사용하는 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)와 액체형 연료를 쓰는 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)를 중심으로 연구가 진행되고 있는 추세이다 [2]. 기술과 저장 시설의 발전과 함께 PEMFC와 DMFC가 시장에서 계속적으로 경쟁하리라 예상되지만, 상대적으로 전력밀도가 낮은 DMFC 시스템보다는 전력밀도가 상대적으로 높은 PEMFC 시스템이 휴대용기기의 전원으로 더 적합하다.

일반적으로, PEMFC는 수소를 연료로 사용하기 때문에, 연료전지 시스템 내에 수소를 저장하고, 분배하는 기술의 개발이 필요하다. 이런 문제를 극복하기 위한 방법으로 천연가스, 가솔린이나 메탄올 등의 연료를 수증기 개질반응(steam reforming)이나, 부분산화반응(partial oxidation)과 수증기 개질반응을 동시에 수행하는 자열 개질(autothermal reforming)을 통하여 수소로 전환하여 공급하는 방법이 있다.

그러나 이런 개질 가스는 상당한 양의 일산화탄소를 포함하고 있으며, 이런 일산화탄소는 PEMFC의 연료극에 사용하는 백금 전극을 피독시켜 전지의 활성을 저하시키는 요인으로 작용하게 된다. 일반적으로 PEMFC의 연료극으로 사용하는 Pt/C의 경우에는 10ppm 이하로, 일산화탄소에 내성이 있는 연료극으로 알려진 Pt-Ru/C의 경우에는 100ppm 이하로 일산화탄소를 제거해야 하는 것으로 알려져 있다[3].

최근에는 소용량의 고순도 수소제조에 메탄올의 수증기 개질반응을 이용하는 연구가 진행되고 있다. 메탄올이 수송, 운반에 특히 용이하며 반응온도가 낮고 부반응 생성물이 적어 수소로의 선택성이 좋다는 장점으로 인해 메탄올 수증기 개질 반응은 공정의 특성에 따라 상업적으로 경쟁할 만한 process가 될 수 있다. 메탄올의 경우 석탄, 천연가스 등의 합성가스와 납사, biomass로부터 쉽게 대규모로 합성되어질 수 있어 이러한 수소 생성공정의 원료로서 뿐만이 아니라 장래 석유를 대체하는 에너지원 그리고 화학공업에 있어서의 기초적인 합성화학 연료로서 큰 관심을 받고 있다. 또한 수증기 개질에 의해 수소를 얻는 방법은 부분산화에 의한 방법보다 일정량의 탄화수소로부터 더 많은 양의 수소를 얻을 수 있어 특별한 경우를 제외하고는 수증기 개질 반응을 많이 사용한다. 이렇게 지구 환경보전을 위한 클린 에너지로서의 메탄올의 활용성이란 측면에서 메탄올 수증기 개질 반응은 기초적이며 흥미있는 연구 분야라 할 수 있으나 아직까지는 많은 연구가 진행되어 지지는 않았고 대부분이 연료전지 개발의 부수적인 부분으로 수행되어졌다[4].

본 연구에서는 휴대용 전원으로 사용가능한 소형 연료전지의 수소 공급 장치인 메탄올 개질기를 개발하고자 한다. 현재까지 대부분의 개질기 연구는 금속 구조물을 이용하여 제작하는 방법을 사용하였지만 본 연구에서는 제조공정에 있어서 금속 재질의 기판보다 상대적으로 간편한 LTCC 공정을 이용한 개질기를 제작하고자 한다. LTCC 공정을 이용하면 기존에 축적되어 있는 기술로 소형화에 접근하는 것이 용이하며, 내열성 및 내화학성 등의 재료의 특성이 연료를 개질하여 수소를 생산하는 개질기를 제작하기에 적합하다.

2. 실험

2.1 메탄올 개질기 제작

그림 1은 메탄올 개질기 각 층의 개념도이다. 메탄올 개질반응은 250℃ 정도에서 일어나는 흡열반응이기 때문에 반응열을 제공해 줄 수 있는 히터가 삽입될 공간과 반응 부산물로 생기는 CO를 제거해야 하는 문제가 있어 PROX 반응 부분이 있어야 한다.

메탄올 개질기의 구조물을 green tape을 이용해서 제작하였다. 전체적인 크기는 3cm X 4cm X 0.8cm 이다. PCB milling machine을 이용하여 green tape에 패턴을 형성한다. 패턴을 형성한 후에 lamination 공정을 진행한다. 이 때 촉매를 삽입하면서 적층을 한다. 메탄올 개질 반응의 주촉매로 CuO를 사용하며 조촉매로 ZnO를 일반적으로 사용한다. 본 연구에서는 메탄올 개질 반응에 사용되는 상용촉매인 Katalco 33-5를 사용하였다. 상용촉매인 Katalco 33-5는 pellet 형태이다. Pellet 형태의 촉매 하나의 질량은 270mg이다. 촉매를 powder 형태로 만든 다음에 pellet 촉매 두 개 정도의 분량인 540mg을 개질기에 삽입한다. 메탄올 개질 촉매는 산화 금속 촉매이기 때문에 소성 공정 중에 산화되어도 촉매의 성능에는 큰 영향이 없다. 하지만 PROX 반응에 사용될 Pt 촉매는 활성이 저하될 위험이 있다. 본 실험에서는 소성 공정 전에 Pt 촉매를 미리 삽입하는 개질기를 제작하여 테스트 해 본 결과 촉매 성능이 크게 떨어지지 않은 것을 확인하였으며, 공정에 간편화를 위하여 소성 공정 전에 Pt 촉매를 미리 삽입하는 실험 방법을 사용하였다. Pt 촉매는 메탄올 개질 촉매를 삽입한 후 두 개의 층을 더 적층한 다음에 Pt/C 촉매 19mg을 넣었다. 모든 층을 적층한 후에 SUS 튜브를 접합하였다. SUS 튜브의 연결은 green tape paste를 사용하였다. SUS 튜브와 green tape 구조물의 연결 부위를

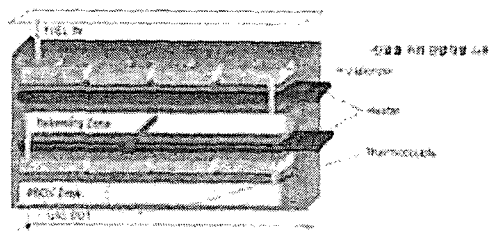


그림 1. LTCC공정을 사용한 메탄올 개질기의 개념도

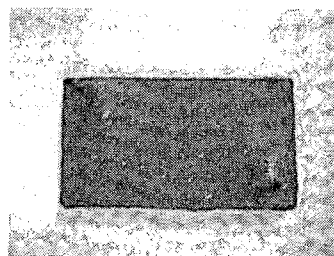


그림 2. 완성된 LTCC 재질의 메탄올 개질기

green tape paste를 이용하여 밀봉하였다. 다른 접착제를 이용하여 튜브를 연결하면 소성 공정 중에 green tape의 구조물과 계면이 벌어지는 현상이 일어나지만 green tape과 같은 물질인 paste를 이용하면 완벽하게 일체형으로 된 구조물을 얻을 수 있다 (그림 2).

2.2 메탄올 개질 생성물 분석

제작된 메탄올 개질기를 이용하여 메탄올을 개질하여 수소를 생산하는 실험을 진행하였다. 개질기를 통해서 생성된 기체를 수상치환 방법을 이용하여 포집하였다. 수상치환을 이용하여 포집하였기 때문에 미반응된 메탄올과 수증기는 모두 액체 상태로 변하기 때문에 포집된 기체에는 포함되지 않는다. 즉, 포집된 기체는 H_2 , CO , CO_2 이다. 포집된 기체의 정확한 조성을 알기 위해서 GC 분석을 하였다. 사용한 GC는 HP 社의 5890 모델이다. GC 분석에 사용된 컬럼은 Supelco 社의 Carbosieve S-II이다. Carrier 기체는 He를 사용하였고 flow rate는 30ml/min 이었다. Reference 기체도 He를 사용하였으며 flow rate 15ml/min 이었다. GC의 detector는 TCD를 사용하였고 Injection과 Detector의 온도는 120°C이다. GC oven의 초기 온도는 35°C이며 검출시작 후 7min동안 유지한 후에 32°C/min의 속도로 가온시킨다. 최종온도는 225°C이며 7min동안 유지 하였다. 시료 하나를 분석하는데 걸리는 시간은 대략 20min이다.

생성된 기체의 성분의 정량분석까지 정확히 하기 위해서 먼저 생성될 것으로 예상되는 기체인 H_2 , CO , CO_2 기체 각각을 부피별로 calibration 했다. 각 기체의 calibration이 끝난 후에 생성된 기체를 분석하였다. 한 번에 주입한 sample의 양은 1ml이다. 또한, PROX 반응이 있는 개질기와 PROX 반응이 없는 개질기에서 생성되는 기체의 성분과 양을 분석하여서 PROX 반응으로 인한 CO의 제거율을 GC를 통해서 분석하였다.

2.2 메탄올 개질 반응의 열역학적 분석

메탄올 개질 반응의 열역학적인 자료를 얻기 위하여 SOLGAS-MIX 프로그램을 이용하여 결과를 얻었다. 메탄올과 물과의 조성에 의한 메탄올의 전환율과, 압력에 따른 전환율, 그리고 각 조건에서 생성되는 기체의 성분을 구하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 조성에 따른 전환율

메탄올과 물의 조성에 따른 메탄올의 전환율을 구하여 전환율을 높일 수 있는 조성을 구하였다. 그림 3에 각 조성에 따른 메탄올의 전환율을 나타내었

다. 그림 3에 보면 물을 과잉으로 공급한 $CH_3OH : H_2O = 2 : 3$ 인 용액의 전환율이 260°C 이하의 저온에서도 다른 조성에 비해 높게 나타났다. 일반적으로 다른 개질기 실험에서도 물을 메탄올의 1.2 ~ 1.5 배 정도로 공급한다. 본 연구에서 제작한 개질기는 메탄올의 전환율뿐만 아니라 CO의 농도도 중요하기 때문에 250°C 정도의 온도에서 운전을 해야 한다. CO의 농도가 온도가 올라갈수록 증가하기 때문에 저온에서도 메탄올의 전환율이 상대적으로 좋은 $CH_3OH : H_2O = 2 : 3$ 인 용액을 개질기의 연료로 사용하였다.

메탄올과 물과의 조성에 따른 메탄올 전환율이 실제 개질기에서 어떻게 되는지 알아보기 위해서 본 연구에서 제작한 개질기를 사용하여 조성별로 실험

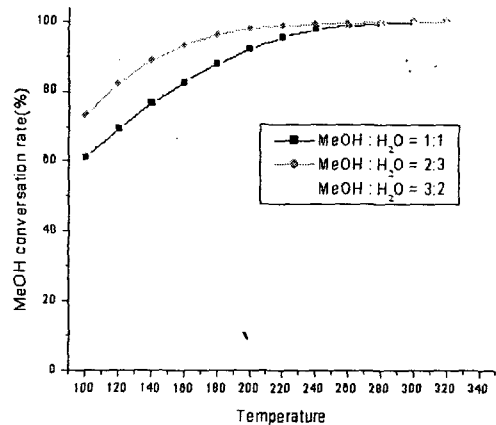


그림 3. SOLGAS-MIX를 이용한 조성에 따른 메탄올의 전환율

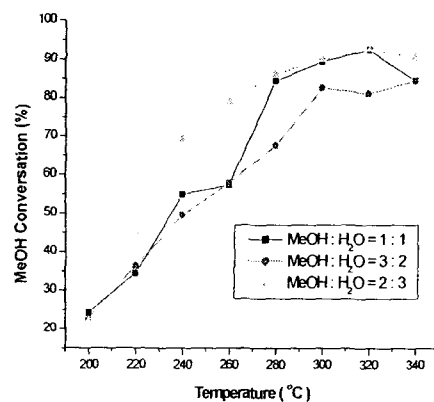


그림 4. 메탄올의 전환율 (주입량= 4ml/hr)

을 하였다 (그림 4). $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ 의 비를 1:1, 2:3, 3:2로 하여 온도별 전환율을 측정하였다. 각 조성의 연료를 개질기에 HPLC 펌프를 이용하여 4ml/hr의 유량으로 공급하였고 GC를 이용하여 CO, CO_2 의 농도를 구한 후 메탄올의 전환율을 계산하였다. 그림 4의 결과를 보면 SOLGAS-MIX 프로그램을 사용하여 구한 메탄올의 전환율과 비슷하다는 것을 알 수 있다. 열역학적인 자료뿐만 아니라 실제 개질기에서도 $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ 의 비가 2:3 일 때 메탄올의 전환율이 가장 좋다는 것을 알 수 있다.

3.2. 온도별 생성 기체의 조성

그림 5에 4ml/hr의 유량으로 연료인 $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 3$ 용액을 주입하여 생성된 기체의 조성을 나타내었다. GC를 이용하여 생성된 기체의 정확한 조성 및 mole fraction을 구하였다. 물을 반응에 필요한 양보다 많은 양을 주입하였기 때문에 수증기의 비율이 높게 나온 것을 볼 수 있다. DMFC는 연료로 사용하는 메탄올 용액 자체가 액체이기 때문에 가슴을 시켜 줄 필요가 없지만 PEMFC는 연료로 수소를 사용하기 때문에 양이온이 Nafion 막을 통해서 전달이 되기 위해서는 가슴이 꼭 필요하다. 가슴의 필요성에 본다면 본 실험에서 제작한 개질기는 발생한 수소의 양과 비슷한 양의 수증기가 존재하므로 가슴의 번거로움을 해결할 수 있는 장점이 있다.

수소의 생산량을 위주로 개질기의 성능을 평가한다면 온도가 높아질수록 메탄올의 전환율도 높아지고 생성되는 수소의 양도 많아지지만 연료전지에 사용하기 위해서는 수소보다도 PEMFC의 연료극에 사용되는 백금 전극을 피독시켜 전지의 활성을 저하시키

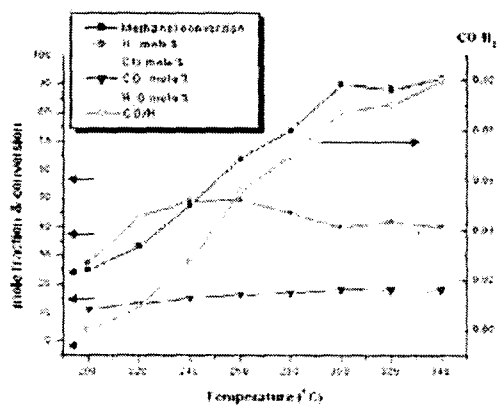


그림 5. 개질 반응 생성물 조성 및 mole fraction (1 atm, $\text{MeOH} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 3$)

는 요인인 CO의 양이 중요하다. 특히 휴대용 전원으로 사용하기 연료전지 시스템에는 개질기에서 생성된 기체의 CO를 제거하고 순수한 수소를 포집하여 사용하기에는 부수적인 장치가 필요하게 되므로 수소의 양은 적더라도 CO의 양을 줄여 시스템을 간소화시킬 수 있는 운전 조건이 중요하다. 그림 5를 보면 220°C에서 이미 CO의 양이 400 ppm 정도가 되기 때문에 연료전지 사용하기 힘들다는 것을 알 수 있다. PROX 반응이 없는 메탄올 개질기는 수소를 생산하는 면에서는 성능이 좋지만 개질기에서 생성된 기체를 연료전지에 바로 사용할 수는 없는 단점이 있다. 연료전지에 사용하기 위해서는 PROX 반응처럼 CO를 줄일 수 있는 부분이 메탄올 개질기에 반드시 포함되어 있어야 한다.

일산화탄소를 제거하기 위한 방법으로 본 실험에서는 Pt 촉매를 이용하여 PROX 반응을 시켜 일산화탄소를 이산화탄소로 산화시켜 제거하는 방법을 선택하였다. 그림 6에 PROX 반응이 있는 개질 반응의 온도별 메탄올 전환율을 나타내었다. 연료는 $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 3$ 용액을 4ml/hr로 주입하면서 200 ~ 340°C의 온도범위에서 메탄올의 전환율을 구하였다. 그림 6에 보면 240°C의 운전조건에서 CO의 농도가 약 100 ppm이다. 따라서 본 연구에서 제작한 메탄올 개질기로 연료전지를 운전시키기 위해서는 240°C 이하의 온도에서 수소를 생산해야 한다.

4. 결론

메탄올의 전환율을 높이기 위해서는 메탄올과 물의 조성을 2 : 3으로 하여 개질기에 공급하여야 하며, 메탄올 개질기를 통해서 생성된 기체를 연료전지의 연료로 사용하기 위해서는 수소보다 CO의 농도가 중요하기 때문에 CO가 100 ppm 이하의 농도로 발생하는 개질기의 조건에서 운전해야 한다. 본 연구

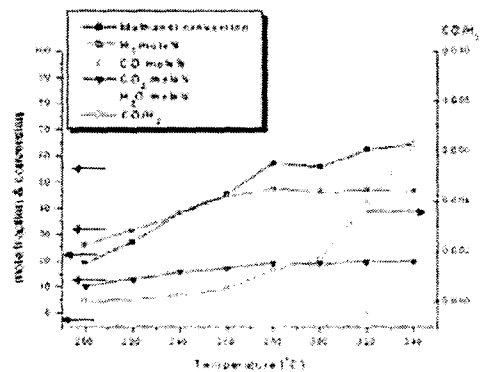


그림 6 PROX가 있는 개질기의 반응 생성물 조성 및 mole fraction (1 atm, $\text{MeOH} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 3$)

에서 제작한 개질기는 240°C 이하의 온도에서 작동해야 한다. 더 많은 수소를 생산하기 위해서는 PROX 반응이 활발하게 일어날 수 있도록 PROX 반응 부분을 개선해야 한다. PROX 반응은 발열 반응이기 때문에 PROX 부분과 메탄올 개질 부분이 단열이 되어 PROX 반응이 일어나는 부분의 온도가 상대적으로 낮아지면 PROX 반응이 활발해져 CO의 농도가 줄일 수 있다. 높은 온도에서 CO의 농도를 줄일 수 있다면 전환율이 높아 수소를 더 많이 생산하는 온도에서 개질기를 운전할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. 조성호, 박종수, 차왕석, 윤왕래, 김성현, 망간광석을 지지체로 사용한 복합산화물 촉매에 의한 메탄올 Oxidative steam reforming 연구? 화학공학의 이론과 응용, 제 7 권 2 호, p.4623.
2. Heinzl, A., Vogel, B., H? ner, P., "Reforming of natural gas hydrogen generation for small scale stationary fuel cell system", Journal of Power Sources, Vol. 105, p202, 2002.
3. 정창렬, 한종희, 남석우, 임태훈, 홍성안, 이호인, ~~촉매~~ 산화탄소의 선택적 산화반응용 uO-CeO2 촉매의 개발? Applied Chemistry, Vol. 6, No. 2, pp851-854, 2002.
4. 고희림, 김태원, 이진구, 김경림, 메탄올 수증기 개질반응을 위한 CuO/ZnO/TiO2계 촉매의 활성 및 특성에 관한 연구? Journal of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol 9, No. 7, pp956-960, 1998.