

마이크로 리포머의 열 및 역학적 거동 분석

황원재*, 장재혁, 길재형, 김상진, 이로운, 김성한, 정기호, 오용수(삼성전기)

A Study on Thermal and Mechanical Behaviors of Micro Reformer

W. H. Hwang, J. H. Jang, J. H. Kil, S. J. Kim, R. W. Lee, S. H. Kim, K. H. Chung, Y. S. Oh

ABSTRACT

We analyzed the thermal and mechanical behaviors of micro reformer for the purpose of design verifications and modification of micro channels. The reformer designed for hydrogen generation from methanol is essential to PEM(Proton Exchange Membrane) type fuel cell. For the mobile applications, the size and the simplicity would be the most critical issues. We utilized silicon process for micro reformer to obtain the thickness thinner than 2 mm thick. We have used commercial simulation software, IDEAS, to analyze the thermal and mechanical characteristics of micro reformer structure. The heat generation rates of heaters, heat transfer rates, and fluid temperatures are derived from thermal equilibrium relation and these values were used for thermal boundary conditions. We also analyzed the thermal stresses, thermal deformations to examine the possibility of failure.

Key Words : Reformer(리포머), Micro Reformer(마이크로 리포머), Finite Element Analysis(유한요소해석), Temperature Distribution(온도분포), Stress Distribution(응력분포)

1. 서론

최근 휴대폰, PDA, 디지털 카메라, Note PC 등 휴대용 정보기기의 사용이 증가하고 있으며, 특히 휴대폰으로 DMB(Digital Multimedia Broadcasting) 서비스가 가능해지면서 휴대기기의 전원 성능의 향상이 요구되어지고 있다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 리튬이온 2차전지는 그 용량이 DMB 방송을 2시간 시청할 수 있는 수준이며, 성능 향상이 진행되고 있기는 하지만, 보다 근본적인 해결방안으로서 소형 연료전지에 대한 기대가 모아지고 있다. 소형 연료전지를 구현할 수 있는 방식으로서 연료극에 메탄올을 직접 공급하는 직접메탄올(Direct Methanol)방식과, 메탄올로부터 수소를 추출하여 연료극에 주입하는 PEM(Polymer Electrode Membrane) 방식이 있으며, DM 방식은 소형화에 유리한 점은 있으나 고농도의 메탄올 사용이 어렵고 메탄올의 반응속도가 느려 출력을 높이는 데 원리적인 제한이 있는 단점이 있다. 반면에 PEM 방식은 수소를 연료로 사용하므로 고출력화, 단위체적당 구현가능한 전력용량, 그리고 물 이외의 반응물이 없는 점에서 장점이 있으나 시스템에 리포머

(Reformer)가 추가되어야 하므로 소형화에 불리한 단점 또한 지니고 있다.

기존의 연구로서 河村義裕 등은 휴대전자기기용 연료전지 시스템을 위해, 메탄올 리포머, 촉매 연소기, CO 제거기 및 증발기를 집적화한 스택형 마이크로 리포머를 개발 하였다. 각각의 반응기가 알맞은 온도가 되도록, 열 유체 시뮬레이션에 의해 형상을 최적화한 마이크로 리포머를 사용하며, 2.5W 급 연료전지를 구동하기 위해 충분한 수소를 발생시켰다.^[1] Ashish V. Pattekar 등은 실리콘 웨이퍼를 이용하여 마이크로 리포머를 개발하고 80-90%의 수소전환율을 달성하였다.^[2]

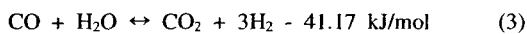
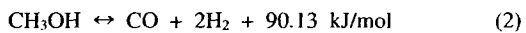
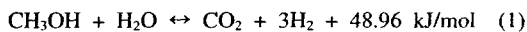
본 연구의 목적은 별도의 수소저장장치를 사용하지 않는 PEM 방식의 연료전지에 필수적인 부품으로서, 휴대용 기기에 적용 가능하도록 박형을 구현하기 위해 실리콘 웨이퍼에 제작한 마이크로 리포머(Micro Reformer)의 열 및 역학적 거동의 분석에 있다. 본 연구의 리포머는 수소의 발생량이 상대적으로 많은 수증기 개질방식을 선택하였으며, 메탄올 수용액을 250에서 300℃ 정도로 기화시키는 증발부와 촉매반응을 통해 수소로 전환시키는 개질

부, 그리고 부산물인 일산화탄소의 농도를 줄이는 PROX부로 구성이 되어 있다. 개질부에서는 흡열반응이 진행되므로 온도를 250에서 290℃ 사이의 원하는 온도로 일정하게 유지시켜주어야 하며 PROX부 또한 170-200℃ 정도의 온도로 일정하게 유지시켜 주어야 한다. 그러나 열전도 특성이 좋은 실리콘 웨이퍼를 사용해 제작하고 또한, 외부로의 열유출이 없도록 단열처리된 영역에서 동작시켜야 하기 때문에, 리포머의 내부에 온도가 다른 두 개의 영역을 유지시킬 수 있는 설계 방안이 필요하다.

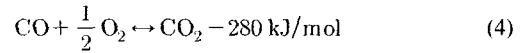
본 연구에서는 상기의 설계적인 접근에 필요한 첫 단계로서, MEMS 공정을 통해 증기발생부와 개질부만으로 제작한 소형 리포머에 대한 온도분포의 해석과 구조역학적인 문제점을 분석하였다. 히터로부터 열이 공급되는 가열부는 증기발생부만으로 한정하였으며, 열적 거동의 해석에는 IDEAS를 이용하였다. 운전상의 조건에 따라 온도분포와 열응력을 해석하였고, 이를 통해 단순화된 설계 방안을 모색하였다.

2. 개질 방식

수증기 개질은 메탄올 수용액이 기체상태에서 촉매의 작용으로 화학반응이 발생하여 수소가 생성되는 방식이다. 개질이 진행되는 구간에서 발생하는 화학반응은 다음과 같다.



식(1)은 메탄올 수용액이 수소로 전환되는 주요 반응을 나타낸 것이며, 보통 Cu/ZnO 촉매의 존재 하에 250 - 300℃ 정도의 온도에서 반응이 진행된다. 또한 메탄올 역분해(Methanol Decomposition) 반응(2)와 수성전환(Water-Gas Shift)반응(3)을 동시에 나타낸 것이며, 양의 엔탈피는 반응에 열을 필요로 하는 흡열반응을 의미한다. 개질반응에서 메탄올과 물의 정확한 비율과 적절한 온도의 제어에 일산화탄소의 생성을 최대한 억제할 수 있으나, 발전스택 내의 백금촉매의 성능을 유지시키기 위해서는 일산화탄소 발생량을 10ppm 이내로 억제할 필요가 있다. 이 정도의 수준으로 일산화탄소의 발생량을 억제하는 수단으로는 공기를 주입시켜 선택산화시킴으로써 이산화탄소로 전환하는 방법이 있으며 반응식은 다음과 같다.



식(4)를 PROX(Preferential Oxidation) 반응이라 하며 발열반응이고, Pt/Al₂O₃ 촉매를 사용하는 경우 반응온도는 통상 190℃ 이하이다.

3. 유한요소 모델

3.1 마이크로 리포머의 구조

마이크로 리포머는 폭 500 μm, 깊이 300 μm인 유로를 500 μm 두께의 실리콘 웨이퍼에 가공하여 유로부를 제작하고 반대면에 열원으로서 백금 메탈 라인을 증착시킨 후, 양면을 파이렉스 글라스(Pyrex Glass)로 마감하여 제작하였다. 히터는 증기발생부와 개질부를 각각 별도로 가열할 수 있도록 분리시켜서 유로의 반대면에 증착시켰으며, 내부의 유로에 연료를 공급하고 개질된 가스를 배출하기 위한 통로를 파이렉스 글라스에 제작 하였다. Fig. 1은 리포머 내부의 유로의 형상을 나타낸 것이다.

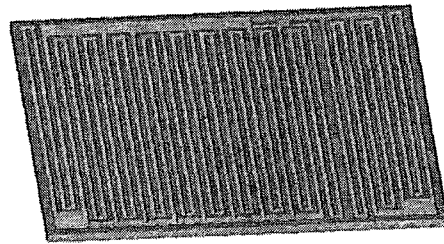


Fig. 1 Schematic diagram of micro channel fabricated on Si wafer

3.2 유한요소 모델

온도분포 및 열변형을 유한요소 해석하기 위한 대상으로서 실리콘 재질로 이루어진 유로부와 파이렉스 글라스를 선정하였으며, 해석에 사용된 유한요소 모델은 Fig. 2에, 그리고 각 물성치는 Table 1에 요약하여 나타내었다. 해석에는 128,470개의 선형 육면체 요소가 사용되었다.

Table 1 Material properties

	Si	Glass
Young's Modulus[GPa]	150E9	60E9
Poisson's Ratio	0.17	0.22
Thermal Conductivity[W/mK]	148	1.1
Thermal Expansion Ratio	2E-6	2E-6
Mass Density[kg/m ³]	2330	2600

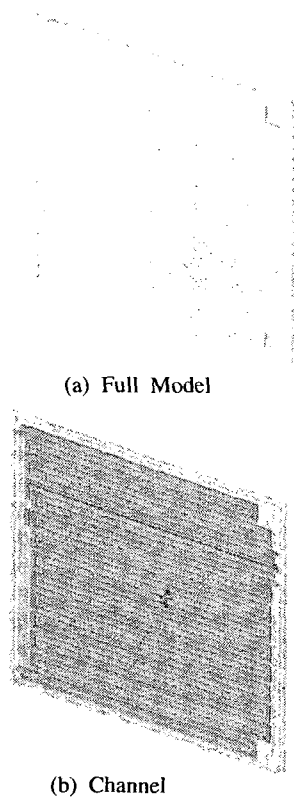


Fig. 2 Finite element model

4. 유로내의 열적 경계 조건 산출

유한요소법을 이용한 온도분포의 해석에는 다음과 같은 3종류의 경계조건이 있다.^[3]

$$T = T_1 \quad \text{on } \Gamma_1 \quad (5)$$

$$k \frac{\partial T}{\partial n} = q_1 \quad \text{on } \Gamma_2 \quad (6)$$

$$k \frac{\partial T}{\partial n} = -h(T - T_\infty) \quad \text{on } \Gamma_3 \quad (7)$$

여기에서, k 는 열전도 계수이고, T 는 온도이다. 유로에 유입된 매탄을 수용액이 유로내를 이동하면서 히터로부터 공급된 열에 의해 가열되어 기화가 되고 개질반응에 필요한 온도까지 상승하게 되며, 그 열량은 유로의 벽면에서 대류열전달의 형태로 전달된다. 따라서, 유체의 대류열전달 계수가 필요하며, 비등구간의 경우의 대류열전달 계수는 다음의 식을 이용하여 계산할 수 있다.^[4]

$$h_1 = h_{f0} \left[C_1 C_0^{C_2} (25 Fr_f)^{C_3} + C_3 B_0^{C_4} F_k \right] \quad (8)$$

유한요소 해석에는 식(8)로부터 계산된 대류열전달 계수를 사용하여 경계조건을 입력하여야 하지만, 이 경우 보일링 구간의 유체의 대류열전도 계수가 20000 W/m²K 이상으로 아주 크고 액체구간의 경우에도 유동에 의해 3000 W/m²K 정도의 높은 경향을 보이므로, 유로벽면의 작은 온도변화에도 유체로의 전열량 차이가 아주 크게 해석이 되는 어려움이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 식(7)의 경계조건을 이용하였다. 온도 분포의 해석은 리포머를 일정시간 동작시킨 후 시간에 따라 변화가 없는 정상 상태를 대상으로 하였으며, 이 경우 유로 내부의 벽면에서 유체로의 전열량은 모든 구간에서 시간에 대한 변화가 없게 되므로, 단위 시간당 흐르는 유량과 온도 상승량을 알 경우 벽면에서의 유체로의 전열량을 쉽게 산출할 수 있다. Fig. 3에 경계조건을 산출하기 위해 증발부의 유로를 일직선 형태로 가정하여 나타내었다. 가열에 필요한 열은 유로의 반대면에 증착시킨 히터로부터 공급이 되며, 히터의 발생 열량은 히터를 증착한 구간의 끝에서 증기 온도가 300℃가 되도록 설정하였다. 그리고, 증발부 전 구간에 걸쳐 히터로부터 공급되는 열량이 일정하므로, 그 양이 바로 위의 유체로만 전달되는 것으로 가정하여 액상 구간, 보일링 구간, 그리고 기상 구간으로 분리하였으며, 시간당 유량과 구간별 상승온도를 고려하여 유로벽면으로부터 유체로의 전열량을 산출하였고, 그 결과를 Table 2에 정리하여 나타내었다. 해석에는 기상 구간에 대해서만 대류 열전달 계수를 입력하였으며, 그 이유는 기상 구간의 대류 열전달계수의 값이 상대적으로 아주 작고, 벽면의 전열량 조건만으로는 열적 평형을 유지시키기 어렵기 때문이다.

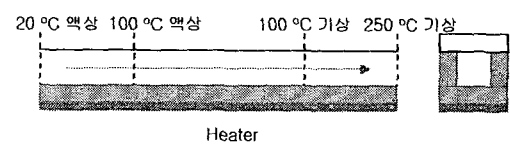


Fig. 3 Simplified one dimensional model of channel

Table 2 Thermal Boundary Conditions

Heat Transfer Rate [W/m ²]	Flow Rate [mL/min.]	
Adiabatic Case	22	44
Surface of Heater	5000	9000
Surface of Liquid	2276	4552
Surface of Boiling	2276	4552

[Heat Transfer Rate [W/m ²]]	Flow Rate [mL/min.]	
	22	44
Nonadiabatic Case	22	44
Surface of Heater	38400	39500
Surface of Liquid	2276	4552
Surface of Boiling	2276	4552

5. 유한요소 해석 결과 및 고찰

5.1 온도분포 해석 결과

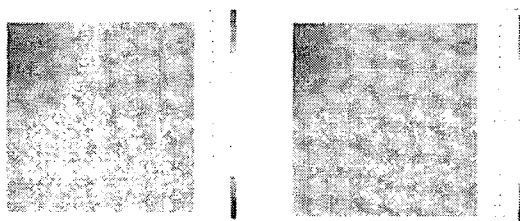
리포머 입력유량 22와 44 mL/min, 그리고 외부면을 단열처리한 경우와 공기중에 노출시킨 경우의 4가지 조건에 대해서 온도분포 해석을 수행하였다.

단열처리된 경우의 최고온도는 입력유량 44 mL/min의 조건에서 268℃, 리포머 전체의 최대 온도차는 8℃로 해석되었다. 최저온도는 연료주입구 부근에서, 그리고 최대온도는 증기발생부 출구 부근에서 관찰되었다. 최고온도가 300℃가 아닌 것은 기체 구간에서 가스의 온도를 몇 개의 구간으로 나누어서 그 평균온도를 입력하여 계산된 것에 기인하는 것으로 분석되며, 전체적인 열적평형을 쉽게 유지시키기 위해 기체부만 대류열전달 조건을 사용하여서 실제 방출열량과 다소 차이가 있기 때문인 것으로 추정된다. 이 결과를 정리하여 Table 3에 나타내었고, 리포머의 온도분포는 Fig. 4에 나타내었다.

단열 처리된 리포머의 온도분포 결과를 종합해 보면, 리포머 내부의 온도는 실리컨의 좋은 열전도 특성으로 인해 거의 일정한 값을 유지하는 것으로 분석되며, 이런 결과는 개질반응에 필요한 온도의 유지에 유리한 면으로 작용할 것으로 분석된다.

Table 3 Results of Heat Transfer Analysis

Adiabatic Case	Flow Rate [mL/min.]	
	22	44
Maximum Temperature [℃]	256	268
Difference of Maximum and Minimum Temperature [℃]	6	8

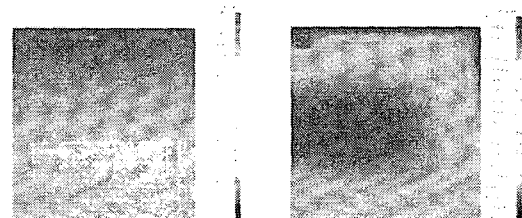


(a) 22 mL/min (b) 44 mL/min
Fig. 4 Temperature Distribution (Adiabatic Case)

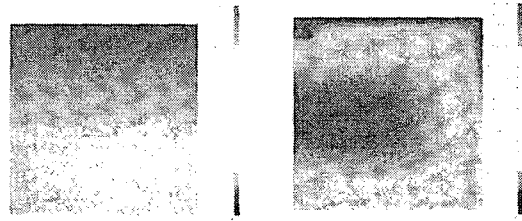
리포머의 외벽을 공기중에 노출시킨 경우의 온도분포를 해석하여 그 결과를 Table 4에 나타내었고, 리포머의 온도분포는 Fig. 5에 나타내었다. 이 경우 바닥면 파이렉스 글라스와 히터의 중간부분은 진공으로 가정하여 단열 경계조건을 취했다. 해석결과는 리포머의 최고온도와 최저온도와의 차가 260℃ 정도로 분석되었으며, 개질에 필요한 온도를 유지시키기 위해서는 히터에서의 발생열량이 단열 경우에 비해 유량이 22mL/min일때는 8배, 44mL/min일때는 4배정도 더 많아야 하는 것으로 분석되었다. 그 이유는 상면과 하면에서 공기로 전달되는 전열량이 서로 다르고 다소 불균일한 경향을 보이기 때문에 최고온도가 300℃ 정도로 해석되도록 Table 2의 히터부 입력 열량을 조정하였기 때문이다. 이상의 결과에서 볼 때, 리포머의 외부를 단열 처리 하지 않았을 때, 히터에서 발생시켜야 하는 열량은 단열처리된 경우에 비해 수배 더 많아야 하며, 바닥면 파이렉스 글라스와 히터의 중간부분이 공기로 채워져 있을 경우에는, Table 2의 값보다 두 배정도 더 필요할 것으로 분석되고, 이 양은 리포머에 유입되는 메탄올 양에 상당하는 스택에서 발생하는 전력량의 2배 이상에 해당하는 값이 된다.

Table 4 Results of Heat Transfer Analysis

Nonadiabatic Case	Flow Rate [mL/min.]	
	22	44
Maximum Temperature ℃	293	312
Minimum Temperature ℃	44	45



(a) 22 mL/min



(b) 44 mL/min

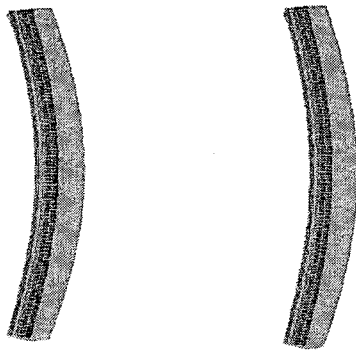
Fig. 5 Temperature Distribution (Nonadiabatic Case)

5.2 열응력 해석 결과

온도분포 해석 후 같은 조건, 즉 리포머 입력유량 22와 44 mL/min, 그리고 외부면을 단열처리한 경우와 공기중에 노출시킨 경우의 4가지 조건에 대해서 열하중만에 의한 응력 해석을 수행하였다. 변위 조건은 공간상에서 이동이나 회전이 발생하지 않는 최소한의 구속만 하였다.

단열처리된 경우의 최대주응력은 입력유량 44 mL/min의 조건에서 900 kPa 이내로 해석되었으며 리포머의 연료주입구 부근에서 관찰되었다. 이것은 실리콘과 파이렉스 글라스의 열팽창계수가 같고 리포머 전체의 최대 온도차는 8°C 정도이므로 열하중에 의한 응력이 크지 않는 것으로 분석된다.

리포머의 외벽을 공기중에 노출시킨 경우의 최대주응력은 13 MPa 이내로 해석되었으며, 실리콘의 파단응력(Failure Stress)이 300 에서 7000 MPa이므로, 실리콘 재료로 구성된 유로부에는 열응력에 의한 문제는 없는 것으로 분석된다. 반면, Fig. 6을 통해 알 수 있듯이 표면의 굽힘에 의한 13 MPa 수준이고 파이렉스 글라스의 파단응력(Failure Stress)이 25 MPa 이므로 실험에 의한 검증 또는 반대면 글라스 두께를 얇게 조정할 필요가 있다. 열변형은 상면과 하면의 온도차가 크므로 원호 형상으로 변형이 발생하였으며, 변형 전후의 최대 높이차는 각각 66 μ m, 68 μ m로 해석되었다. 변형형상은 Fig. 6에 나타내었다.



(a) 22 mL/min (b) 44 mL/min
Fig. 6 Deformation Shapes (Nonadiabatic Case)

4. 결론

열 및 역학적으로 안정하고, 기능이 다른 구간 별로 온도분포를 다르게 유지할 수 있는 마이크로 리포머의 설계를 위한 첫 단계로서, 증기발생부와 개질부만으로 이루어진 소형 리포머에 증기 발생부

에만 열을 공급한 후 온도분포의 해석과 열응력 해석을 수행하였으며, 요약하면 다음과 같다.

1. 단열이 잘 이루어진 경우 최고온도는 268°C 이고, 리포머 전체의 최대 온도차는 8°C로 해석되었다. 따라서, 열적 경계조건을 산출하는 과정에서 리포머의 온도를 추정하는 것이 가능하다.
2. 단열이 이루어 지지 않은 경우, 히터의 공급 열량이 4배에서 8배정도 더 필요하며, 이양은 개질된 수소로부터 얻을 수 있는 전력과 거의 동등한 수준이 된다.
3. 열응력은 실리콘과 파이렉스 글라스 모두 파단이 발생할 수준 이하로 해석되었으나, 파이렉스 글라스의 두께조정을 통해 최대주응력값을 낮출 필요가 있다.

참고문헌

1. 河村義裕, 小直嗣, 寺崎努, 山本和人, 八幡尚, 山本忠夫, (カシオ計算機) 五十嵐哲, (工学院大工), "携帯電子機器用燃料電池システムのためのスタック型メタノール改質器の開発," 觸媒 VOL. 47, NO. 2, pp. 109, 2005.
2. Ashish V. Pattekar and Mayuresh V. Kothare, "A Microreactor for Hydrogen Production in Micro Fuel Applications," Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 13, No. 1, pp. 7-18, Feb. 2004.
3. J. P. Holman, "Heat Transfer," McGraw Hill, 8th ed. 1997.
4. Kandlikar, S. G., "A general correlation for saturated two-phase flow boiling heat transfer inside vertical and horizontal tubes," Trans. ASME, J. Heat transfer, Vol.112, pp.219-228, 1989