

마이크로 반응기에서의 메탄올 수증기 개질 반응

하명주, 남석우, 한중희, 윤성필, 임태훈, 홍성안

한국과학기술연구원 연료전지센터

Methanol steam reforming in a micro reactor

Myeong Ju Ha, Suk Woo Nam, Jong hee Han, Sung Pil Yoon,

Tae-Hoon Lim, Seoun-Ahn Hong

Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science & Technology

1. 서론

무선 이동형 기기 (노트북, 핸드폰, 이동형 디지털 부속 기기 등)의 빠른 보급과 함께 고 에너지, 고출력 밀도의 이동 전원에 대한 관심이 높아지고 있다. 현재 보급되고 있는 이동 전원은 주로 전기를 충전해서 이용하는 배터리에 의존하고 있다. 그러나 배터리는 낮은 에너지 밀도로 인하여 과도한 부피와 무게를 가지게 되고 또한 이동 기기 사용 시간의 제약을 받게 된다. 이동 기기의 장기간 사용을 위해서는 연료를 직접 사용하거나 연료 개질기가 필요하게 된다. 그러나 현재 연료를 직접 사용하는 방식의 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell ; DMFC)의 경우 출력 밀도가 낮아 10W 이하의 낮은 전력에만 이용이 가능하다. 고분자 전해질 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell ; PEMFC)의 경우 연료 프로세서를 장착하면 10-100W 급의 전원에 응용이 가능하다.

Table 1에서 보듯이 디젤이나 메탄올을 연료로 사용하면 리튬 이온 배터리보다 높은 에너지 밀도를 가지게 된다. 사실 수소를 연료로 사용하는 연료전지의 경우 리튬 이온 배터리보다 에너지 밀도가 낮다. 그러나 액체 탄화수소를 연료로 사용하는 연료 프로세서를 장착하면 높은 에너지 밀도의 이동전원 시스템으로 사용이 가능해진다. 이러한 시스템을 이용한 소형 연료전지 시스템의 경우 배터리와 달리 경량화가 가능하며 휴대하기도 간편해지고 연속적인 사용시간이 보다 길어지는 장점을 가지고 있다.

Table 1. Comparison of energy from various sources

Fuel	LHV (kJ/mol)	Energy Density (kW-hr/kg)	Efficiency Required (to match batteries)
Methanol	639	5.5	5.5%
n-Butane	2650	12.7	2.4%
n-Octane	5100	12.4	2.4%
H ₂ storage	242	0.5-1.0	30-60%
Lithium-ion battery	-	0.3(projected)	-

본 연구에서는 고분자 전해질 연료 전지에 부착되는 연료 프로세서로 WGS 반응 단계가 제거된 메탄올을 연료로 하는 소규모 연료 개질 반응 시스템에 대해 기술하고자 한다. 그 중 메탄올 수증기 개질 반응기 부분에 초점을 맞추었으며, 본 시스템은 기화기, 반응기, 열교환기를 포함한다. 우선 연료 전지의 미 반응 수소를 이용하여 장치의 온도를 유지하거나 반응 기체를 예열하기 위한 수소 촉매 반응에 대해 기술하였으며, 이를 이용한 메탄올의 수증기 개질 반응에 대하여 기술하였다.

연료로 사용된 메탄올은 물과 몰비로 1:1.5(CH₃OH:H₂O)로 혼합한 수용액을 사용하였으며 액체 펌프로 반응기 내에 있는 기화기를 통해 촉매 사이트로 공급하였으며 반응 후 가스는 GC 를 통하여 분석하였다. 수증기 개질 반응에 사용된 촉매는 Cu 계열의 상용 촉매를 사용하였다. 연소용 촉매로는 Ni 판에 Ce 와 Pt 를 코팅하여 사용하였다. 반응 온도 250~300 °C, 공간 속도 5981h⁻¹ 의 조건에서 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1 촉매 제조 방법

메탄올 수증기 개질 반응에 사용된 촉매는 Cu 계열의 상용 촉매인 Cu/Zn/Al₂O₃(ICI-53-1, MDC -3)을 사용하였다, 연소용 촉매의 겨우 두께가 0.8mm 인 다공성 Ni 판에 CeO₂ 를 무게비로 8% 정도 코팅을 한 다음 600 °C에서 4 시간의 소성 과정을 거쳐 그 위에 Pt, Pd 를 코팅하여 사용하였다. 코팅은 wash-coating 방법을 이용하였다.

2.2 반응기 구성

수소의 연소열을 이용한 메탄올 개질 반응을 위하여 Fig 1 과 같은 반응기를 구성하였다. Fig.1 의 (a) 의 반응기는 메탄올 수증기 개질 반응용 상용 촉매인 ICI 53 -1 을 사용하였으며, 간접적으로 반응열을 공급하였다. (b) 의 반응기는 MDC -3 촉매를 사용하였으며, (a) 반응기와는 수소와 공기의 공급 방향이 조금 다른 구조로 되어있다.

연료의 공급은 액체 펌프를 이용하였으며, 메탄올과 물을 몰비로 1:1.5 (CH₃OH:H₂O) 되게 섞어서 만든 것을 사용하였다. 연소부에서는 산소 대신 공기를 사용하였으며, 반응 후 가스는 HP5890 및 Micro GC 를 통해 분석했다. 각 사이트의 온도는 레코더를 통해 일정 시간 동안 측정된 것이다.

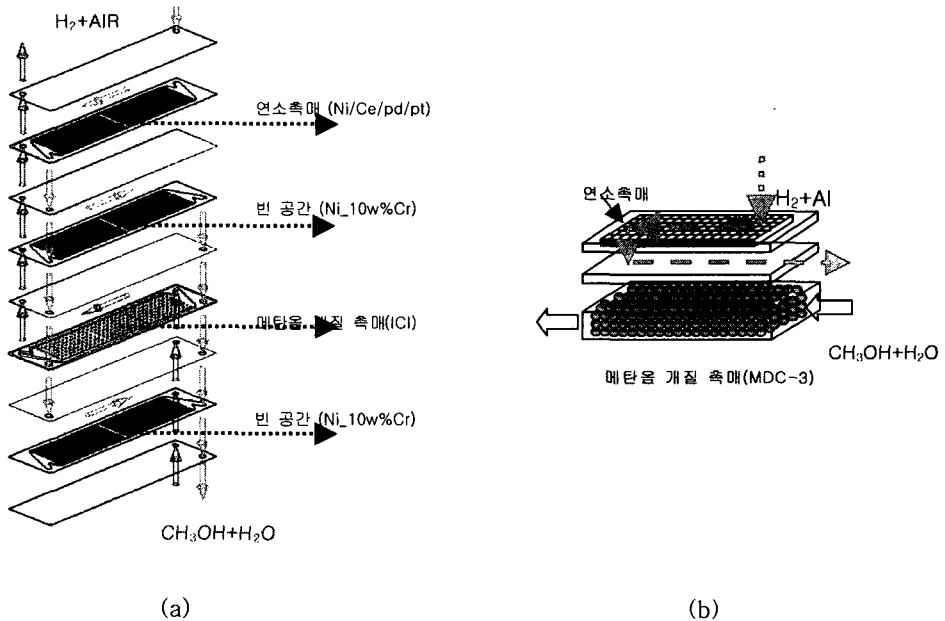


Fig.1 Photograph of the micro reactor for the methanol steam reformer with combustion reaction

3 결과 및 고찰

3.2 연소 반응 결과

이전 수소 촉매 연소 반응 결과를 바탕으로 수소와 산소의 비가 1:1 이 되게 공기를 공급하고, Fig. 1 (a)의 반응기를 이용하여 연소 촉매 실험을 수행하였다. 메탄올 수증기 개질 반응을 진행하기 위해서는 280 ~300℃의 온도 유지가 필요하다. 상온에서 온도를 상승시켜 반응 온도를 유지하기 위하여 필요한 적절한 수소 유속과 start-up 시간을 측정하기 위하여 수소 유속에 따른 반응기 각 부분의 온도 분포를 측정하였다. 그 결과는 Fig. 3 에 도시한 바와 같다. 그림에는 나타나있지 않지만, 수소의 유속이 70ccm 의 경우 반응기 내부를 200 ℃로 상승시키는데 17 분의 시간이 소요되었으나, 수소의 유속을 130ccm 에서 150ccm 으로 상승시킨 결과를 비교해보면 150ccm 의 경우 300℃로 상승시키는데 6 분 이내로 시간을 단축시킬 수 있었다.

메탄올 수증기 개질 반응을 진행시키기 위해서는 반응기 내부의 온도가 250 ~300℃을 유지시킬 수 있어야 한다. 따라서 수소 유속을 150ccm 이상 공급하게 되면 start-up 시간을 3 분 이내로 단축시킬 수도 있다.

연소 촉매를 이용한 연소 반응의 가장 큰 문제점으로 부분적인 반응이 일어나 온도의 분포가 일정하지 못한 것이다. 본 실험에서도 그림에서 나타나듯이 연소 가스의 입·출구의 온도차가 큰 것으로 나타났다. 연소 가스가 들어가는 입구 쪽에서 연소 반응이 주로 일어나

100℃ 이상의 온도차가 발생하였으며, 이 온도차를 줄일 수 있는 반응기의 제작에 대한 연구가 필요하다. 이런 결과를 바탕으로 Fig. 1 의 (b) 반응기는 메탄올 연료의 입구쪽과 출구쪽 두 곳에서 연소 반응이 주로 일어나게 하여 온도차를 줄이기 위해 제작된 반응기이다. 실제 실험 결과 반응기 입구쪽과 출구쪽의 온도차가 20~30 ℃ 정도로 차이를 많이 줄일 수 있었다.

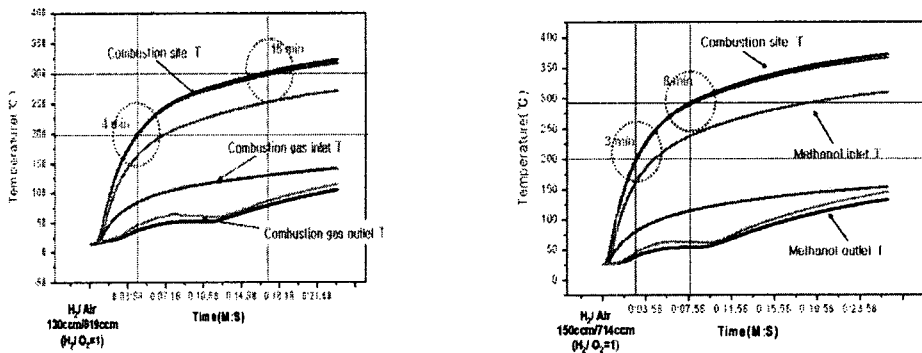


Fig. 2 The effect of H₂ flow rate on reactor temperature and start-up time in combustion reaction with Ni/Ce/Pd/Pt catalyst: H₂/O₂=1.

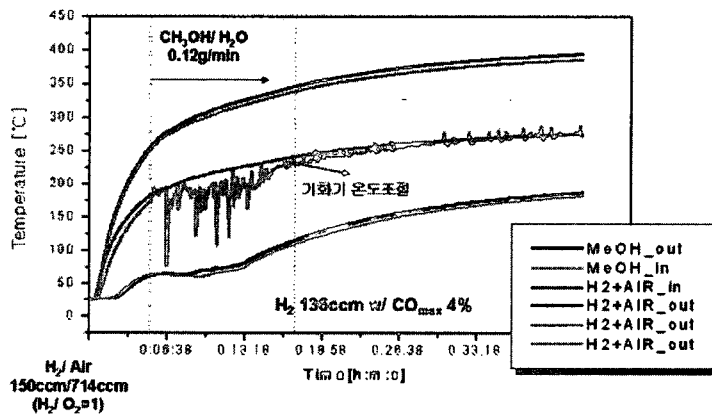
3.2 수소와 산소의 연소 반응열을 이용한 메탄올 수증기 개질 반응결과

위 실험들을 바탕으로 수소와 산소의 연소 반응열을 이용한 메탄올 수증기 개질 반응을 수행하였다. 반응기의 온도 상승과 유지를 위하여 150ccm 의 수소를 이용하였다. 또한 메탄올 수증기 개질 반응에 사용된 촉매는 반응기 (a) 의 경우 ICI 53-1 로 1.2g, (b) 의 경우 MDC-3 5g 을 각각 반응기 내부에 충전시켰으며, 5,981h⁻¹ 의 공간속도로 메탄올 수용액을 외부의 기화기를 통해 반응기로 공급하였다. 그 결과가 Fig. 3 에 도시되어 있다.

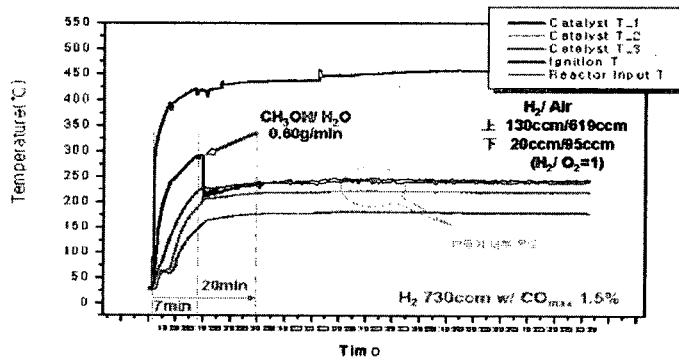
Fig. 3 의 (a) 의 결과는 반응기(a) 의 결과로 수소 촉매 연소 반응에 의한 반응기의 온도를 유지하면서 메탄올의 수증기 개질 반응을 진행 시켰을 때의 반응기 각 부분의 온도 분포를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 메탄올 주입구의 온도는 기화기의 온도의 영향을 많이 받아 반응기 전체의 온도뿐만 아니라 반응 활성에도 많은 영향을 끼쳤다. 기화기에서 반응기로 주입되는 메탄올 기체의 온도가 250℃ 이상이 되어야만 반응기의 온도가 안정되게 유지됨을 알 수 있었다. 반응이 진행되고 나서는 연소 반응 부분의 온도가 크게 상승하여 수소의 유량을 조금씩 줄이면서 반응기의 온도를 조절하였다. 이 반응기에서는 135ccm 의 수소 생산을 했으며, 높은 온도로 인한 4%의 CO 를 발생시켰다. 메탄올 수증기 개질 반응의 경우 온도의 영향을 많이 받는데, 수소로 반응기의 온도를 정확하게 조절하기가 힘들뿐 아니라, 반응기 내부의 온도를 정확하게 측정하기가 힘들어 반응 활성이 떨어진 것으로 보인다.

Fig. 3 의 (b) 의 결과는 반응기 (b) 에서의 메탄올 수증기 개질 반응시 내부 온도 분포를 나타내고 있다. (b) 의 반응기는 입구쪽과 출구쪽에서 동시에 연소 반응이 일어나게 만들어진 것으로 같은 수소량 만으로도 효율적으로 열을 분배할 수 있게 하는 효과를 가져 오게 했다. 그 결과 반응기 전체의 온도 구배문제를 해결한것으로 보인다. 또한 보다 큰 용량의 개질기를 만들 수 있었다. 반응기(b)의 경우 수소 생산량이 730ccm 정도로 1.5%미만의 CO 를 방출했다. 이는 약 50W 정도의 연료전지에 필요한 개질기에 해당된다.

향후 반응기 뿐만 아니라 비슷한 형태의 기화기에 대한 연구도 수행할 예정이다. 또한 재현성 실험도 요구된다.



(a)



(b)

Fig. 3 Temperature profile of each part in a reactor with methanol steam reforming and combustion reaction over (Cu/Zn/Al₂O₃) and Ni/Ce/Pd/Pt catalyst :

(a) Reactor 1: ICI 53-1 catalyst, fuel flow rate 0.1207g/min, space velocity 5,981h⁻¹:

(b) Reactor 2 : MDC-3 catalyst, fuel flow rate 0.6037g/min, space velocity 9,6671h⁻¹

(H₂ 150ccm, Air 714ccm H₂/O₂=1) .

3 결론

이상의 실험을 요약하면 다음과 같다.

1. 본 실험에 사용되는 반응기를 이용하여 빠른 start-up 시간과 반응기의 온도 유지를 위한 적정 수소의 유속을 측정하기 위한 실험을 수행한 결과 3 분 이내로 반응기를 작동 시키기 위해서는 150ccm 이상의 수소량이 필요한 것을 알 수 있다.
2. 위 1 의 실험 결과를 바탕으로 외부의 전원을 이용하지 않고 수소와 산소의 연소 반응을 이용하여 반응기의 열을 공급하는 방식으로 메탄올 수증기 개질 반응을 수행하였다.
3. 반응기 (a) 의 경우 hot zone 의 형성으로 온도 구배가 크게 나타났으며, 수소 생산 속도는 136ccm/min 으로 9W 급의 개질기를 구성할 수 있었다.
4. 반응기 (b) 의 경우 입구쪽과 출구쪽에 각각 연소 반응이 일어나게 함으로써 온도차를 많이 줄일 수 있었다.
이때 수소 생산 속도는 730ccm/min 으로 50W 급 정도의 개질기를 구성할 수 있었다.

이상의 결과를 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)에 요구되는 메탄올 프로세서를 개발할 계획이다. 이를 위해서는 보다 정확한 기초 실험을 바탕으로 반응기와 기화기의 제작과 수소의 유속을 자동으로 조절할 수 있는 장치 등 여러 부수적인 것에 대한 연구도 필요하다. 무엇보다 반응기 내부의 온도 차이를 줄일 수 있는 방법을 강구하는 것이 시급하다고 보아 지며, 또한 기화기 제작에도 보다 많은 연구가 필요하다고 본다