

LTCC 를 소재로 하는 마이크로 리포머의 최적 설계에 관한 연구 ; 일체형 Reformer/PROX 반응기의 설계 및 성능평가

*정찬화, 오정훈, 장주희, 정명기
성균관 대학교

A Study on the Optimum Design for LTCC Micro-Reformer: (Design and performance evaluation of monolith fuel reformer/PROX)

*C. H Chung, J. H. Oh, M. K. Jeong, J. H. Jang
Dept. of Chem. Eng., Sungkyunkwan Univ.

A micro-fuel processor system integrating steam reformer and partial oxidation reactor was manufactured using low temperature co-fired ceramic (LTCC). A CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst and Pt-based catalyst prepared by wet impregnation were used for steam reforming and partial oxidation, respectively. The performance of the LTCC micro-fuel processor was measured at various operating conditions such as the effect of the feed flow rate, the ratio of H₂O/CH₃OH, and the operating temperature on the LTCC reformer and CO clean-up system. The catalyst layer was loaded with "Fill and Dry" coating for small volume. The product gas was composed of 70~75% hydrogen, 20~25% carbon dioxide, and 1~2% carbon monoxide at 250~300°C, respectively.

Key words : Micro-fuel processor; LTCC; Fuel cells; Steam reforming; PROX

1. 서론

Methanol 은 훌륭한 수소의 저장 연료로 낮은 온도에서 (250 ~ 300°C)에서 수소를 생산할 수 있으며 가격 또한 저렴하고 구조 또한 간단한 장점을 가지고 있어 최근에 많은 실험실에서 methanol 개질기를 연구하고 있다. 소형 개질기 제작시 MEMS 기술을 이용하여 Si 와 p-type wafer 에 channel 을 형성하여 anisotropic wet etching 을 하여 소형 개질기를 제작하고 있다. 하지만 silicon fabrication 기술은 과정이 복잡하며 상당히 고가이다.

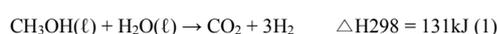
본 실험실에서는 Low Temperature Co-fired Ceramic (LTCC)위에 PCB milling machine 이용 channel 을 만들고 각각 만들어 진 바닥층과 channel 층 덮개층을 적층하여 고온 소성로를 이용하여 일체형 구조물을 만들어 실험을 실시하였다. LTCC 소재는 다른 소재와는 다르게 제작시 공정이 단순한 장점이 있어 만드는데 큰 어려움이 없어 여러 가지 구조물을 다양하게 만들어서 실험을 할 수가 있다. 또한 LTCC 는 금속재료는 산에 부식되고 무게 또한 무거운 단점이 있다. 하지만 LTCC 는 산에 아주 강한 ceramic 재질이며 무게 또한 가볍고 소성 후에는 외부에 물리적인 충격을 가하여도 견딜 수 있는 견고함을 갖고 있다.

본 논문에서는 LTCC 로 만든 개질기를 이용하여 PEM 에서 사용이 가능한 Hydrogen 을 생산하고 PROX 반응기를 설치하여 CO 를 제거 하였다. LTCC 개질기의 크기는 35mm × 45mm 2.5mm 총 4cc 이다.

2. 실험 방법

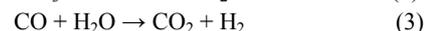
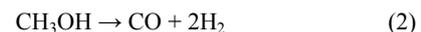
2-1 Methanol 개질 반응

수소제조를 위한 메탄올 개질 반응은 다음과 같다.

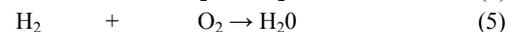


이 반응은 주로 160°C 이상의 온도에서 CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매 상에서 잘 진행되며, 주요한 반응 생성물은 CO₂와

H₂이며, 미량의 CO가 생성되는 것으로 보고되어 있다. 또한 131kJ의 에너지를 요하는 흡열반응으로써 이 중 63%인 82kJ 은 반응물을 기화시키기 위해 필요한 에너지이며 개질 시스템에서 공급되는 메탄올과 물의 비가 1 : 1.2 이상이어서 실제로 요구되는 열량은 140kJ 이상이다. CuO/ZnO 촉매는 원래 저온 메탄올 합성 반응에 효과적인 촉매이고 메탄올 수증기 개질 반응도 단지 메탄올 합성반응의 역반응으로 보고되었다. 따라서 메탄올 수증기 개질반응을 다음과 같이 메탄올의 분해반응과 수성가스 전환반응(water gas shift reaction)의 연속적인 반응단계이다.



그리고 개질기의 CO 농도를 100 ppm 이하로 줄이기 위한 반응식은 다음과 같다.



일산화탄소를 제거하기 위한 방법으로 본 실험에서는 Pt 촉매를 이용하여 PROX 반응을 시켜 일산화탄소를 이산화탄소로 산화시켜 제거하는 방법을 선택하였다.

2-2 LTCC 구조물 제작 및 소성

LTCC 구조물을 만들기 위해서는 우선 Green tape (LTCC 판 (size : 150mm × 150mm × 1mm Rn2 社))에 PCB milling machine 을 이용하여 가공을 한다. 가공한 LTCC 구조물을 hot press 를 이용하여 임시로 고정 시킨 다음 box furnace 에 넣고 소성 시킨다. 이때 구조물의 channel 의 두께는 0.8~1.3mm 깊이는 0.8mm 길이는 30~50cm 로 제작하였다.

catalyst powder 를 solvent 와 alumisol 을 20 : 0.5 (부피비)의 비율로 섞은 용액에 넣고 약 15분간 ultra sonic 처리를 하여 분산이 잘되게 한다. solvent 는 2-propanol, n-propylalcohol, D.I 를 2:2:1 로 섞은 것이다. sonic 처리를 한 catalyst slurry 를 spray 또는 "Fill and Dry" 방식으로 코팅을 한다.

2-3 LTCC 개질기 성능 평가 방법

개질기를 통해서 생성된 기체를 수상치환 방법을 이용하여 포집 하였고, 수상치환을 이용하여 포집 하였기 때문에 미 반응된 메탄올과 수증기는 모두 액체 상태로 변하므로, 포집된 기체 H₂, CO, CO₂ 에는 포함되지 않는다. 사용한 GC는 Young-Lin ACME 6000GC 모델로 사용된 column은 Supelco 社의 carbosieve S-II이다. carrier와 reference 기체는 He를 사용하였으며 flow rate 30 ml/min 이었다. gas chromatograph의 detector는 기체의 thermal conductivity 차이를 이용하여 분석해내는 TCD(Thermal Conductivity Detector)방식을 사용하였고, injection과 oven의 온도는 50℃, Detector 온도는 250℃로 하여 시료 하나를 분석하는데 걸리는 시간은 15분이었다.

4. 결 론

4-1 LTCC 개질기의 성능 평가

그림 2 는 촉매량이 전환율에 미치는 영향을 나타낸 결과이다. 주입유량은 MeOH와 H₂O 를 2:3 으로한 연료를 0.08ml/min으로 주입한 것이며 이때 촉매 량을 0.15g와 0.3g일 경우를 비교한 것이다. 0.15g과 0.3g의 경우 0.3g의 경우가 높은 전환율을 나타냈다.

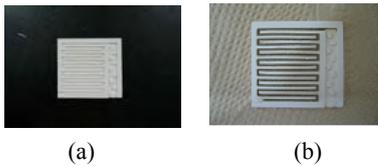


Fig. 1 Catalyst coating (Fill and dry) on PROX structure by use LTCC (a)before, (b)after.

그림 1 과 같이 PROX는 O₂와 reformed gas를 섞을 수 있는 부분과 PROX 촉매를 코팅하는 부분으로 제작하였으며 O₂ gas는 CO 발생유량에 따라 조절을 하여 공급을 하였다. 그림 4 의 실험 조건은 out let gas 약 95ml/min, PROX온도는 200℃로 약간 높았지만 실제 개질된 gas도 O₂를 3~4 배 정도 공급 했을 때 좋은 결과를 나타내는 것을 볼 수가 있다.

그림 3 에서 보면 PROX 의 온도는 개질반응과 다르게 일정온도가 넘게 되면 오히려 CO 의 농도가 증가되는 것을 볼 수가 있다. 따라서 온도는 약 160℃정도가 최적화된 온도라고 볼 수 있다.

4-2 결 론

본 연구는 PEMFC 를 구동하기 위해 필요한 수소를 생산하기 위한 메탄올 일체형 개질기를 LTCC 를 이용하여 제작하였다. 일체형 개질기를 만듦으로 부피의 축소화와 열효율을 극대화 할 수 있는 장점이 있었다. 메탄올의 전환율을 높이기 위해서는 적은 유량으로 개질기에 공급하여야 한다. 주입유량이 높을 때는 생산량은 증가하지만 전환율은 떨어지는 것으로 나타났다. 또한 메탄올 개질기를 통해서 생성된 기체를 연료전지의 연료로 사용하기 위해서는 수소보다 CO 의 농도가 중요하기 때문에 CO 가 100 ppm 이하의 농도로 발생하는 개질기의 조건에서 운전해야 한다. 일체형 개질기에서 PROX 의 온도는 메탄올 개질 파트보다 100~150℃ 낮아야 한다.

SR 반응의 온도에 의해 PROX 파트에 열이 전도 되는 것을 이용 함으로서 CO 의 농도를 최대한 낮추고자 하였다. PROX 반응은 발열 반응이기 때문에 PROX 반응이 일어나는 부분의 온도가 상대적으로 낮아지면 PROX 반응이 활발해져 CO 의 농도가 줄일 수 있다.

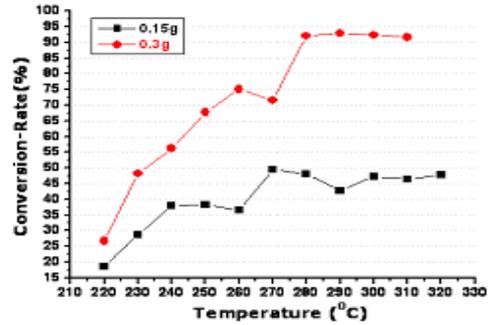


Fig. 2 Conversion respect to catalyst amount

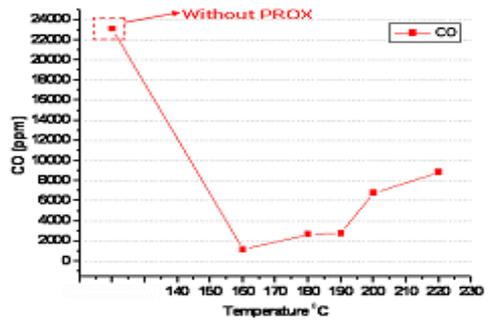


Fig. 3 CO concentration with respect to temperature

후 기

본 연구는 산업자원부 지원 「차세대 신기술 개발」 중 <고기능성 초미세 광열유체 마이크로 부품사업>의 지원으로 수행된 “마이크로 모바일 발전 기계장치 개발” (삼성전기 주관)의 세부과제 (과제번호 10017159-2005-22) 이며, 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

1. Jaime Bravo, Ayman Karim, Travis Conant, Gabriel P. Lopez and Abhaya Datye “Wall coating of a CuO/ZnO/Al₂O₃ methanol steam reforming catalyst for micro-channel reformers” Chemical Engineering Journal, Volume 101, Issues 1-3, 1 August 2004, Pages 113-121
2. A. Heinzl, B. Vogel, P. Hübner, "Reforming of natural gas hydrogen generation for small scale stationary fuel cell system", Journal of Power Sources, 105, 202, (2002).
3. Joohg-Kwon Oh, Sun-mi Hwang, Jin-Goo Ahn, Jae-jeonh Kim "silicon-based miniaturized-reformer for portable fuel cell applications "Journal of Power Sources,(2005)