

A plate-type reactor coated by zirconia-sol and catalyst mixture for methanol steam reforming

임미숙, 노점임, 김명래, 우성일
한국과학기술원 생명화학공학과

1. 서론

대체에너지로서 가장 주목받고 있는 것 중의 하나가 수소에너지이다. 수소는 지구 상에 무한히 존재하는 물을 원료로 하여 제조할 수 있고, 가스나 액체로 수송할 수 있으며 고압가스, 액체수소, 수소저장합금 등 다양한 형태로 저장이 가능하다. 수소가 연소되거나 전기로 변환되어 생성된 물은 환경에 전혀 무해하고 다시 사용될 수 있다. 수소는 현재의 화석연료나 원자력 등이 따를 수 없는 장점을 갖고 있기 때문에 미래의 청정에너지 가운데 하나로 평가되고 있으며 미래의 궁극적인 대체에너지원 또는 에너지 매체로 꼽히고 있다.

수소를 대체에너지원으로 이용하려는 노력은 연료전지를 통해 수십 년 동안 주목 받아 왔으며 연료전지(Fuel Cell)는 기존의 발전장치보다 발전효율이 높고, 무공해, 무소음으로 환경문제가 거의 없으며, 다양한 용량으로 제작이 가능한 첨단기술이다

연료전지는 근본적으로 같은 원리에 의해서 작동하지만 내부 전해질, 연료의 종류, 운전온도 등에 따라 여러 가지 형태로 분류되며, 이중 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 경우 휴대용이나 자동차에 이용이 가능하므로 전 세계적인 자동차 제조업체를 중심으로 매우 활발히 진행되고 있다. 우리나라에서도 대체에너지 사업의 일환으로 여러 연구기관에서 많은 연구비가 투자되어 개발 사업이 전개되고 있으며, 앞으로 지속적으로 진행될 예정이다.

연료전지 구성의 주요 기술인 연료개질 기술은 연료전지 스택운전에 필수적인 수소생산 및 공급시스템 기술이며, 이의 고효율화를 위하여 기본적으로 소형화, 경량화, 시동의 신속성 및 빠른 동적 응답 특성 그리고 생산비용을 낮추는 것이 중요하다.

휴대용 연료전지의 개발은 그 크기가 소규모 배터리 정도이므로 일반적으로 반응공학에서 고려되는 반응기 시스템으로는 불가능하다. 따라서, 선정된 촉매와 반응기 해석자료를 바탕으로 소형 개질기(microreformer)에 적용하여 연료전지를 구성해야 한다. 현재 이용되고 있는 개질 기술은 tube-type의 고정층 반응기에 기본을 두고 있기 때문에 연료전지에 적용할 만큼 크기나 무게 면에서 실용성이 적다. 따라서, 반도체나 분석장비 개발에 이용되는 micro기술에 대해 관심을 갖게되고 이 기술을 이용하면 크기가 줄어들 뿐 아니라 효율성, 경량화, 잠재적인 가격하락 등의 이점이 있다. 현재 미국(PNNLab), 독일(IMM), 일본(Osaka Gas, Casio, IHI) 등의 자동차 선진국에서 plate-type의 소형개질기, 특히 microchannel type의 초소형 개질기 개발에 큰 비

중을 두고 있다. 이러한 세계적인 추세에 따라 국내에서도 기존의 개질기 기술과 접목하여 다양한 방법의 연구가 진행되고 있는데, 본 연구에서는 이러한 기술의 타당성과 이용가능성을 확인하고자 한다. 주로 반도체 장비 개발에 이용되는 micro기술을 이용하여 microchannel형태의 초소형 반응기를 제작하여 기존의 고정층 반응기에 대한 성능과 비교 분석하여 휴대용 연료전지의 연료 공급을 위한 소형, 경량의 새로운 개질기 형태를 개발하는데 그 목표를 두고 있다.

2. 실험방법

현재 개발중인 평판형 반응기의 크기는 80mm L × 35.5mm W × 1mm H (판두께)이며, 에칭가공을 통하여 제조하였다. 이 반응기는 10개의 channel로 구성되어 있으며, channel내에 원하는 반응의 촉매를 코팅한 후 반응에 이용된다. 반응에 앞서 channel내에 촉매를 coating하는 기술 또한 중요하다. 특히, coating된 촉매층이 gas흐름에 의해 떨어져 나가지 않아야 한다. 연구에서는 개질촉매 coating에 앞서, Stainless steel 판에 ZrO_2 와 Al_2O_3 등의 지지체를 먼저 coating하여 부착성을 살펴보았다. 그 결과 Al_2O_3 는 진동이나 충격에 쉽게 떨어져 나오나 ZrO_2 의 경우 부착성이 좋은 것으로 판단되었다. 이는 이후 Pt, Pd등의 귀금속과 함께 고온 연소 촉매로 사용될 수 있다. 따라서, channel내에 ZrO_2 를 coating하여 image analyzer을 통해 그 상태를 파악하고 개질 촉매의 coating시 ZrO_2 를 이용하여 부착성을 증가 시키도록 하였다. 평판형태의 반응기는 개질반응과 연소반응을 각각의 plate에서 동시에 일으킴으로써 개질반응에 필요한 열을 공급하도록 구성되어 있다. 먼저, 저온개질(250-300℃)이 가능한 메탄올을 이용하여 평판형태의 반응기 성능을 기존의 packed-type의 반응기 성능과 비교하였다.

메탄올 개질반응에 이용된 촉매는 copper계 상용촉매가 이용되었고, 촉매가 channel내부에 잘 부착되도록 하기 위해 촉매를 코팅하기전 ZrO_2 를 먼저 코팅하였다. 촉매는 2-3번 반복 코팅하여 적당한 양의 촉매가 channel 내부에 부착되도록 하였고, 한 plate당 0.025-0.027g의 촉매가 코팅되었다. 코팅 후 건조(80℃, 6hr)와 소성(400℃, 2hr)과정을 거쳐 반응에 이용되었다.

3. 결과 및 고찰

촉매가 코팅된 plate 5개를 적층하여 반응에 이용하였다. 물과 메탄올의 혼합물을 반응물로 공급하면서 반응물의 유량에 따른 수소생성량과 메탄올의 전화율을 그림 1.에 나타내었다. 반응온도는 270℃로 고정시키고 실험조건에서 최고 3.1 L/hr의 수소를 얻을 수 있었으며, 이 때 전화율은 70% 이상이었다. CO의 생성량은 1%미만이었으며, 300℃에서 최고 1.2%를 나타내었다.

구성한 평판형 반응기를 기존의 고정층 반응기의 성능과 비교하기 위해 코팅된 촉

매량과 동일한 양의 촉매를 고정층 반응기에 충전시키고 같은 실험조건에서 실험을 수행하였다. 그림2는 두 반응기에 대한 메탄올 전화율과 수소생성량을 나타낸다. 보는 바와 같이 packed-type형태의 반응기와 plate-type 반응기의 성능이 유사함을 알 수 있고 제작된 plate-type reformer가 packed-type형태의 반응기를 대신하여 소형 개질장치로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

10개의 channel을 가진 plate-type reactor가 개발되었고 메탄올의 수증기 개질반응에 이용하여 그 성능을 파악하였다. 반응에 앞서 촉매를 channel내에 잘 부착시키기 위해 zirconia-sol을 이용하였으며, 반복코팅을 통해 적당한 양의 촉매를 channel내부에 코팅할 수 있었다. 촉매가 코팅된 반응기를 5개 적층하여 메탄올 수증기 개질반응에 이용한 결과 270oC, 4.2ml/hr을 반응물 유량에 대해 3.1L/hr의 수소를 얻을 수 있었으며, 이것은 고정층 반응기에서 얻은 결과와 동일하였다.

참고문헌

- [1] D. Palo, J. Holladay, R. Rozmiarek, C. Guzman-Leong, Y. Wang, J. Hu, Y-H. Chin, R. Dagle and E. Baker, *J. Power Sources*, 108 (2002) 28-34
- [2] J. Holladay, D. Palo, R. Dagle, Y-H. Chin, J. Cao, G. Xia, M. Phelps, Y. Wang, E. Jones and E. Baker, *Compact hybrid PEMFC power supplies fueled by methanol reforming*, *Proceedings of 2003 Fuel Cell Seminar*, Miami Beach, FL (2003) 567-570
- [3] J. Hu, Y. Wang, D. VanderWiel, C. Chin, D. Palo, R. Rozmiarek, R. Dagle J. Cao, J. Holladay and E. Baker, *Chem. Eng. J*, 93 (2003) 55-60
- [4] C. Cremers, U. Stimming, J. Find, J. Lercher, P. Reuse, A. Renken, K. Haas-Santo, O. Grke and K. Schubert, *Proceedings of 2003 Fuel Cell Seminar*, Miami Beach, FL (2003) 910-913
- [5] D. J. Seo, S. H. Park, Y. G. Yoon, G. G. Park, T. H. Tang, W. Y. Lee, C. S. Kim and T. J. Sohn, *Proceedings of 2003 Fuel Cell seminar*, Miami Beach, FL (2003) 606-609
- [6] V. Cominos, S. Hardt, V. Hessel, G. Kolb, H. Lwe, M. Wichert and R. Zapf, *A IMRET 6: 6th International Conference on Microreaction Technology : Conference Proceedings*, *AIChe Spring Meeting*, March 10-14, 2002, New Orleans, LA. New York: AICHe (2002) 113 -124

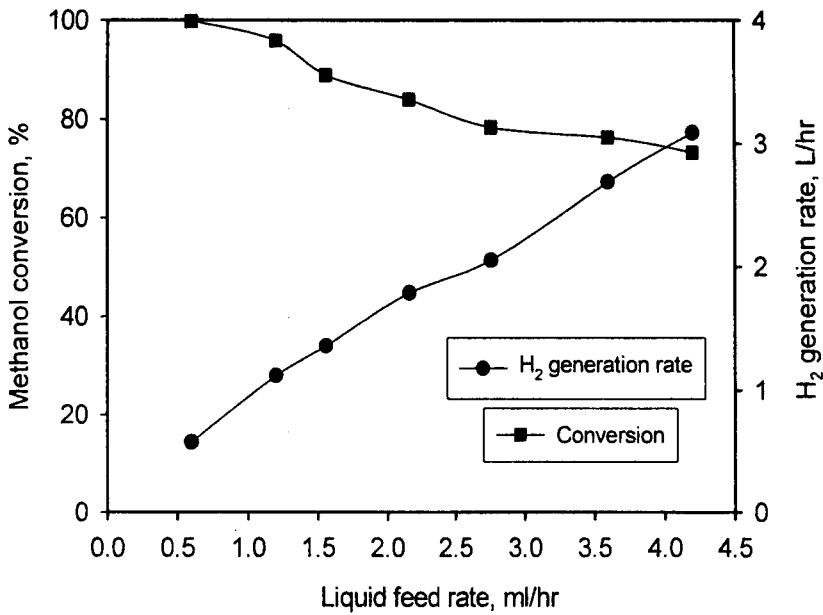


그림. 1. 반응물의 유량에 따른 plate-type reformer의 성능

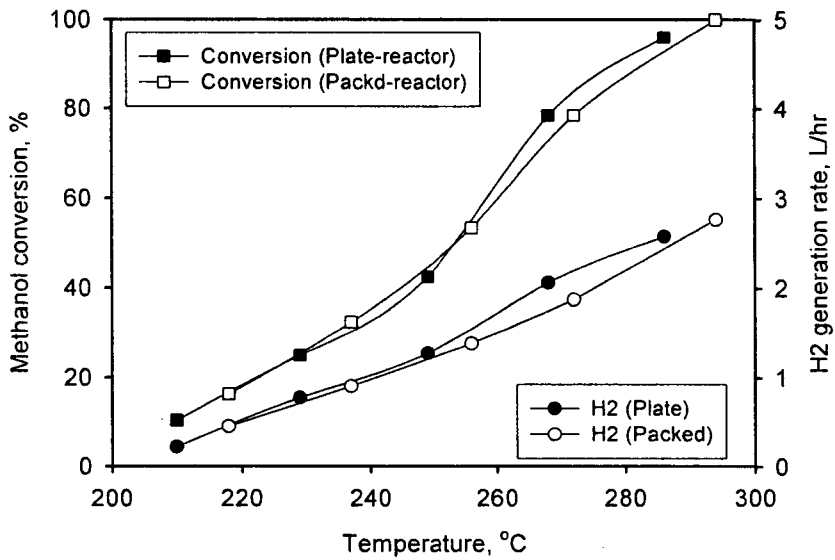


그림. 2. Plate-type reactor와 packed-type reactor의 성능 비교