

마이크로채널 반응기를 이용한 소형 이동전원 연료전지용 수소발생기 개발

윤영기, 임성대, 박구곤, 김창수, 서동주*

한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단, 전환공정연구센터*

요 약

본 연구는 2003년부터 2005년 까지 2년간 에너지관리공단의 선행연구과제로서 진행되었으며 20 Watt 급 소형 연료전지에 수소를 공급할 수 있는 소형의 마이크로 채널 메탄올 개질장치를 개발하는 것을 목적으로 하였다. 개질장치는 개질기 본체, 여기에 반응열을 공급 해주는 촉매 연소기 그리고 연료를 증발시켜 주는 연료증발기의 세부부분으로 구성되며 각 반응기의 개발 및 통합을 수행하였다. 반응기는 반응면적을 증가시키기 위하여 폭 200 ~ 500 μ m, 깊이 200 ~ 500 μ m 규모의 마이크로 채널 유로를 금속 박판을 화학 에칭하여 구현하였으며 이를 수십장 적층하여 전체 반응기를 제작하였다. 마이크로 채널표면에 내부 촉매 지지체를 먼저 코팅한 후 촉매를 코팅하는 방법을 사용하여 담지체 코팅으로 기하학적 표면적 대비 표면적이 10 배 이상 향상되는 우수한 결과를 얻을 수 있었고 촉매의 내구성이 월등히 향상 되었다. 저온 활성 촉매를 사용하여 350 $^{\circ}$ C 이하에서 메탄올 전환율 90% 이상을 구현하였다. 실제 운전 후 측정 결과 개질 반응기의 부분별 온도차가 20 $^{\circ}$ C 이내로 설계의 우수성을 확인하였다. 촉매 연소기를 이용한 개질 반응열 공급장치를 개발하여 20Watt 급 수소 생산을 위한 개질 반응기에 반응열을 공급하도록 하였다. 이와 함께 촉매 연소기를 이용한 연료 증발열 공급 장치 개발하여 개질기 공급 연료의 90% 이상이 기화되도록 하였다.

1. 서 론

최근들어 고분자 연료전지를 소형 및 휴대용 전원 분야로 적용하기 위한 움직임이 본격화되고 있다. 이러한 휴대용 연료전지를 상용화하기 위해서는 연료전지 측면에서 가격 저감, 성능향상, 안정성 및 안전성 확보 등의 해결해야 할 문제가 여전히 존재하고 있지만 이들 관련 기술은 이미 상용화에 매우 가까이 접근해 있고, 조만간 해결될 수 있을 것으로 예상된다. 하지만 이미 사회적 인프라가 갖추어진 도시가스나 휘발유 등을 사용할 수 있는 분산전원용이나 자동차용 연료전지

시스템과 달리, 휴대용 연료전지의 경우는 안정적인 연료(수소)의 공급이 상용화를 위한 선결문제로 인식되고 있다.

소형 개질기 시스템을 이용한 메탄올 수용액 개질 방식은 이론적으로 높은 에너지 밀도를 가지며 소형의 연료전지 시스템을 구성 할 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 일반적인 개질 반응은 고온에서 이루어지며 비교적 큰 부피가 필요하지만, 최근에 발전한 마이크로 가공 기술을 사용하여 개질기에 마이크로 채널 반응기 구조를 채용하면 저온에서도 동작하는 초소형 개질기를 제작할 수 있다.

마이크로 채널 반응기는 일반적인 화학 반응기와 비교할 때 마이크로론(micron) 단위의 미세한 폭과 깊이를 가진 채널을 사용함으로써 초소형의 반응기로 제작 될 수 있는 장점을 가지고 있다. 뿐만 아니라, 면적 대 체적 비가 매우 크기 때문에 발열 혹은 흡열반응 시 열전달이 용이하여 반응기를 등은 공정으로 운전하기 용이한 장점이 있다. 또한 물질전달 경로가 감소하므로 촉매의 유효인자 증가가 가능하고 반응기내 체류시간 분포가 한정되므로 신속한 응답특성을 보인다. 이러한 마이크로 채널 반응기를 이용하여 수소 발생장치를 구성할 경우, 소형의 연료전지와 연계하여 IT 기기용 휴대 전원, 군용 및 소형의 이동전원으로 활용할 수 있다.

일반적인 고분자 연료전지용 개질 반응기 시스템은 액상연료의 증발을 위한 연료증발기, 수소를 생성하는 개질 반응기, 반응열과 증발열을 제공하는 촉매연소기 및 일산화탄소 제거기로 구성된다. 마이크로채널 연료 공급 장치에도 이러한 단위 장치들이 필요하다.

본 연구에서는 마이크로채널을 이용하여 연료 증발기와 메탄올 수증기 개질기 및 촉매연소기를 제작하고 각 단위 장치를 연계하여 연료 공급 장치를 구성하였다. 구성된 연료 공급 장치에 필요한 열은 전기열원 혹은 제작된 촉매연소기를 사용하였다. 연료 공급 유량, 연료 성분비, 반응기 온도 등의 운전 조건에 따른 개질기에서의 기체 생산량 및 기체조성을 측정하였다. 또한 단위장치간의 연계를 통하여 통합 연료 공급 장치를 구성하고 그 성능을 평가하였다.

2. 본 론

가. 마이크로채널 형성용 박판 설계 및 가공

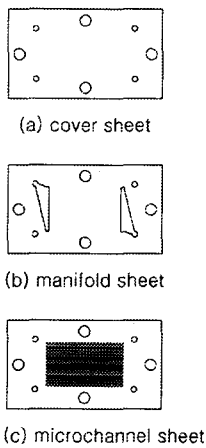
금속 박판을 마이크로채널 구성 재료로 하고 3차원 구조 형성은 부분 박판의 2차원 도안에 따라 박판 조합에 의해 원하는 3차원 구조가 형성되도록 유로 판과 유체 분배 유로가 형성된 메니폴드 판, 박판 간 유로 연결을 위한 덮개 판을 각각

설계하였다. 박판상에 가공된 마이크로채널은 폭 $500\mu\text{m}$, 길이 33mm 이고 하나의 박판에는 20개의 평행한 4각형 마이크로채널이 형성된다. 박판의 두께는 $200\mu\text{m}$ 였다. 그림 1 과 2 는 각각의 박판 패턴 설계도이다.

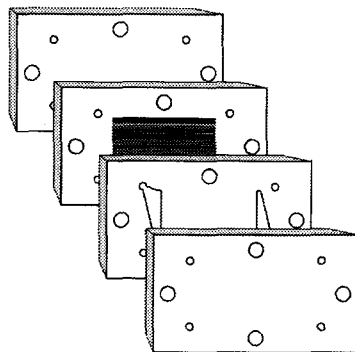
나. 마이크로채널 수소공급장치 구성요소 설계 및 제작

1) 열교환기 및 증발기

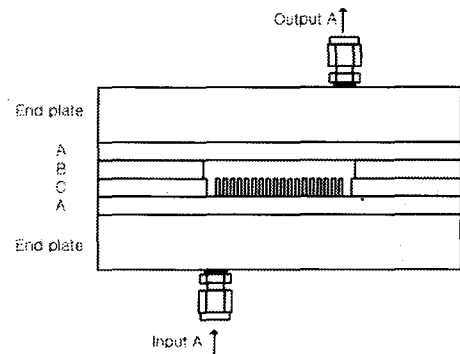
열교환기와 증발기는 구조상으로 동일하며 공급되는 유체의 상과 배출되는 유체 상이 같으면 열교환기에 해당하고 채널 내부에서 상변화가 발생하면 증발기가 된다. 두 가지 단위 장치 모두 채널에 촉매 코팅을 하지 않은 상태로 사용한다. 단위 장치 구성은 원하는 구조가 형성되도록 박판조합을 하고 조합된 박판들 외부에 두개의 양끝판(end-plate)를 부착하는 방식으로 이루어진다. 마이크로채널 박판 개수를 조절하면 원하는 깊이의 마이크로채널을 형성할 수 있다. 마이크로채널과 외부 피팅과의 연결을 위해 삼각형 유체분배기가 포함된 메니폴드 박판을 마이크로채널 박판과 이웃하여 적층하고 유체간의 혼합을 방지하기 위해 덮개판(cover sheet)를 양끝에 위치하였다. 적층된 박판들과 양끝판은 나사로 체결하게 된다. 전체 체결 구조는 그림 3.9에 나타내었다. 양끝판 외측에는 피팅을 부착하여 외부 관과 연결이 가능하도록 했다.



[그림 1 : 기본 박판 도안]



[그림 2 : 박판 적층 입체도]



[그림 3 : 양끝판으로 체결된 단위장치의 단면도]

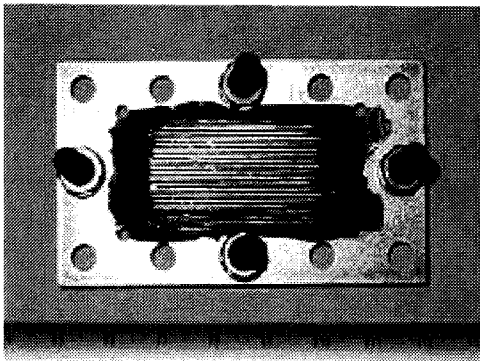
2) 개질 반응기

개질 반응기에 사용되는 마이크로채널 박판에는 촉매를 코팅하여 사용하였다. 촉매 코팅을 위해서 1장의 덮개판 위에 원하는 개수의 마이크로채널 판은 적층하고

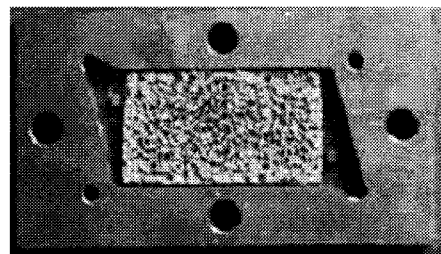
나사로 체결한 뒤 촉매 코팅을 위한 모판으로 사용하였다. 촉매 코팅 후 실제 반응기를 구성할 경우에는 마이크로채널 판 최 상단의 첫 번째 박판은 제거하고 채널 내부에만 촉매가 코팅된 박판 조합을 사용하게 된다. 메탄올 개질용 촉매는 ICI 사의 상용 촉매 (Cu/ZnO/Al₂O₃)를 분쇄하여 사용하였다. 알루미나 졸을 박판에 코팅하고 60℃에서 건조시켰다. 이 때 생성된 워시콧 층이 촉매와 금속 박판 간의 접착력을 향상시키게 된다. 분말 형태의 촉매와 알루미나 졸을 혼합하여 현탁액을 만들고 알루미나 층이 사전에 형성된 박판에 코팅하였다. 코팅된 박판은 다시 60℃에서 건조 후 350-400℃에서 열처리 하였다. 그림 4는 촉매가 코팅되고 상단 박판이 제거되지 않은 체결 상태의 박판 조합의 사진이다.

3) 촉매 연소기

촉매 연소기의 경우 연료인 메탄올 외에 많은 양의 공기를 주입해야 하므로 촉매층과 박판간의 접착성이 매우 중요하게 된다. 따라서, 촉매 층의 형성과 지지 문제, 기액이 혼합된 반응물과 촉매층간의 접촉문제 등에 대해 다양한 시도를 할 수 있는 구조가 필요하며, 촉매 연소기의 경우 마이크로채널 구조만을 시도 하지 않고 foam 형태의 지지체, 내부 공극형성(cavity) 후 벽면에 직접 코팅 등의 방법을 시도하기로 하고 이를 위한 박판을 추가 설계하였다. 그림 5는 촉매가 코팅된 메탈폼을 내부 구조물에 삽입한 형태의 촉매 연소기이다.



[그림 4 : 촉매가 코팅된 마이크로채널 박판]



[그림 5 : 삼각형 유체 분배기가 설치된 메탈폼 촉매 하우스와 촉매가 코팅된 메탈폼]

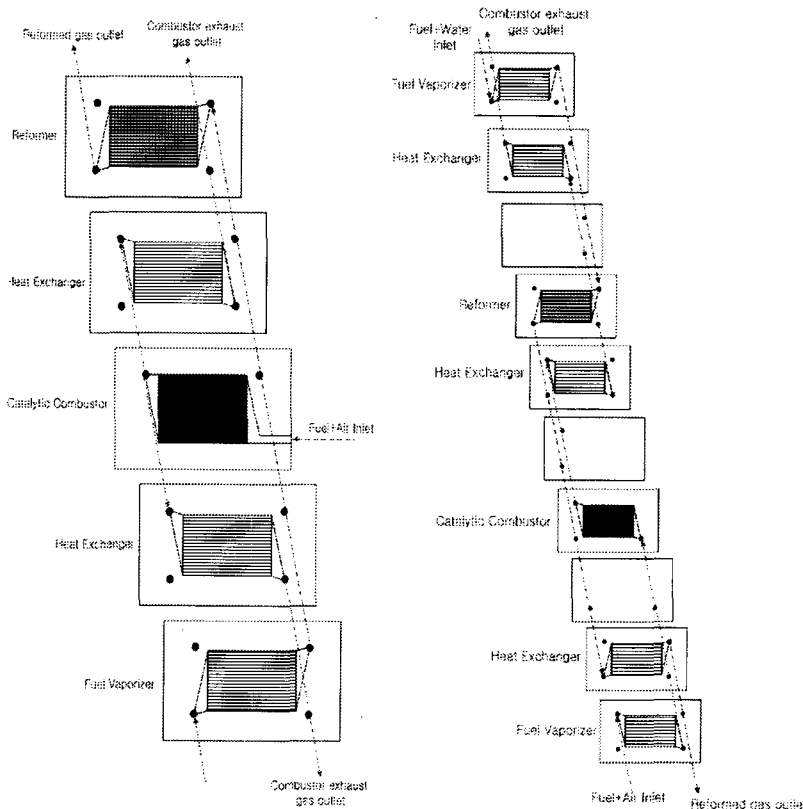
다. 연소 반응기, 개질 반응기, 통합 시스템 구성

그림 6과 7에 통합 시스템 구성을 위한 두 가지 조합법을 나타내었다.

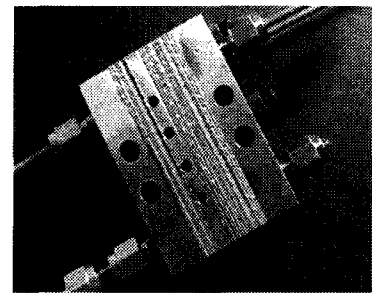
그림 6은 개질용 연료는 양끝판과 연결된 외부 유로를 통해 공급되고 촉매 연소기용 연료를 메탈폼 촉매 삽입용 하우스 측면에 가공된 공급 유로를 통해 공급되는 방식이다. 이 방식은 단위 박판들과 메탈폼 촉매 하우스만으로 구성이 가능

하다는 장점이 있으나 연소기에서 배출되는 연소 배가스를 적절히 두개의 흐름으로 나누어 개질 반응기쪽 열교환기와 개질반응용 연료 증발기쪽 열교환기로 공급해야 하는 문제가 있다.

그림 7은 은 그림 6의 구조를 개선한 복합공정 구성법으로 개질 반응기용 연료 흐름과 촉매 연소기용 연료 흐름이 서로 혼합되지 않도록 유로 차단판을 삽입한 형태이다. 이 경우 연소기용 연료와 개질 반응기용 연료는 모두 체결된 양끝판에 위치한 공급구로 도입되며 내부에서 혼합되지 않고 열교환기 조합에 의해 열교환만 이루어지며 내부 구조를 통과한다.



[그림 6 : 측면 연료 공급형 복합 시스템 적층 구성도] [그림 7: 유로 차단판을 사용한 복합 시스템 적층 구성도]



[그림 8 : 체결된 복합 장치 사진]

그림 7의 적층법은 모든 공급용 유로와 배출용 유로를 박판 체결용 양끝판에 위치시킬 수 있는 장점이 있으며 내부에서 흐름이 나누어지지 않으므로 유량 분할 및 분배 문제가 발생하지 않는다. 또한 촉매 연소기에서 발생한 열량이 각각의 열교환기에서 전달되므로 통합 시스템 내부의 온도 제어가 가능하다.

그림 7의 적층법을 이용하여 복합 시스템을 구성하여 체결된 복합 장치의 사진을 그림 8에 나타내었다.

라. 촉매 연소기로 자체 가열되는 통합형 수소공급 장치 성능 실험

개발된 통합형 수소공급 장치의 성능을 파악하기 위해 개질 반응기용 연료의 혼합비를 변화시키면서 생성 기체의 유량과 성분을 측정하였다. 개질 반응기용 연료의 혼합비가 변화하면 흡열 반응시 필요한 열량과 액상 연료의 증발에 필요한 잠열이 변화하므로 연소기 측 메탄올 공급 유량을 조절하여 전체 시스템 온도를 유지시켰다. 실험 조건은 <표 1>과 같다.

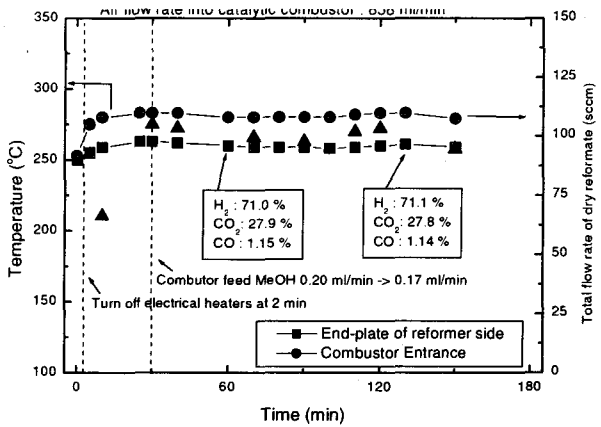
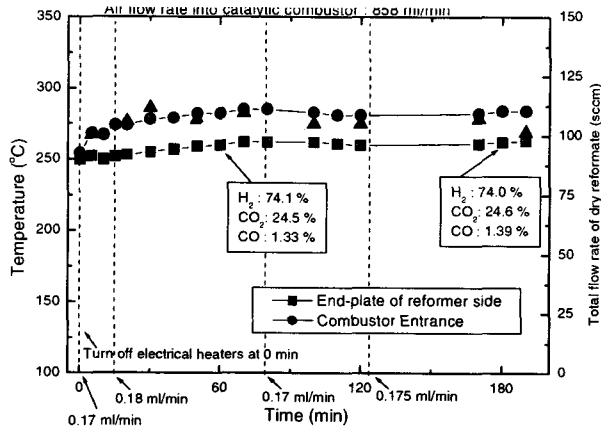
<표 1 : 실험 조건 >

| 촉매 연소기 공급 조건 | 개질 반응기 공급 조건 |
|--|--|
| 메탄올 유량 : 0.17-2.0 ml/min 공기 유량 : 858 ml/min | 연료 공급 유량 : 0.1 ml/min S/C비 : 1.1, 1.5, 2.0 개질 반응기 온도 : 260, 280 °C |

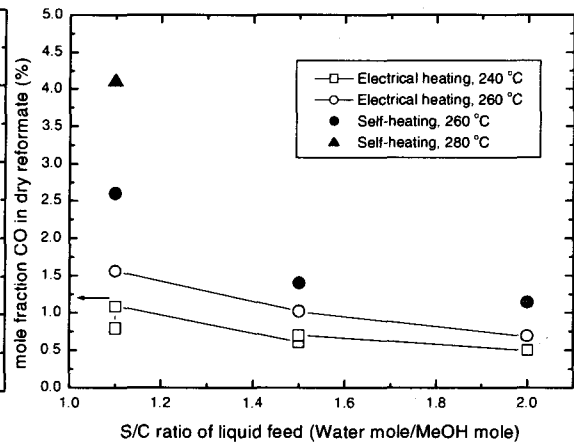
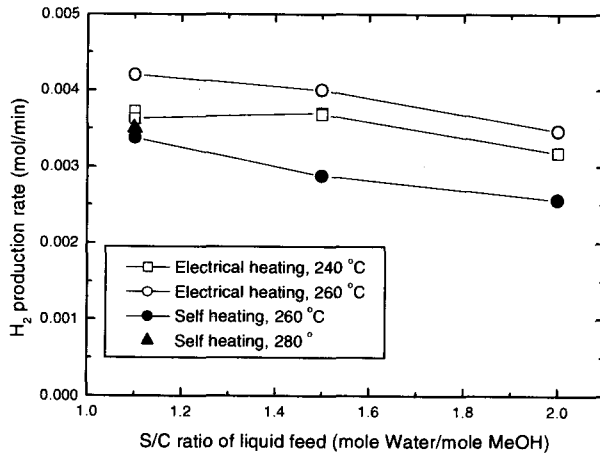
그림 9와 그림 10은 각각 S/C 비 1.5와 2.0인 개질 연료를 사용할 때 통합 시스템 온도 유지를 위한 촉매 연소기 연료 공급량을 조절하여 운전 조건을 결정된 실험 결과이다. 공기 유량은 858 ml/min로 고정하였으며 메탄올 유량은 0.17-0.2 ml/min로 조절하며 운전 조건을 결정하였다.

그림 11은 S/C비 변화에 따른 생성 수소량의 영향을 나타낸 것이다. 통합 시스템의 성능을 비교하기 위해 전기 열원을 사용한 증발기, 개질 반응기에서 얻은 결과를 동시에 도시하였다. 개질부로 같은 유량의 연료를 공급하고 동일 온도를 유지하더라도 통합형 시스템의 수소 발생량이 낮은 값을 보였다. 이러한 결과는 전체 개질 반응기 온도를 일정하게 유지시키는 전기 열원 방식과 달리 촉매 연소에 의한 열 공급시 촉매 연소기 전단과 후단간의 온도차가 발생하고 복합 시스템의 경우 외부 손실 열량이 증가하기 때문으로 보인다. 그림 12는 동일한 조건에서 개질 반응기에서 발생하는 기체 내의 CO 농도를 나타낸 것이다. 발생 수소량이 전기 열원 이용시 보다 감소하였음에도 불구하고 CO의 농도는 증가하였다. 이 결과에서 통합형 시스템의 개질 반응부 온도를 더욱 정확하게 제어할 필요성을 확인하였다.

이상으로 본 연구에서 개발된 전기 열원을 이용한 증발기, 개질 반응기 연계 시스템과 촉매연소기를 포함하여 증발기, 개질 반응기가 통합된 수소공급장치의 사양과 성능을 <표 2>에 정리하였다. 성능 향상을 위해서는 보다 콤팩트한 복합 장치의 구성이 필요하고 단위 장치 각각의 온도 제어가 더욱 정확해져야 하며 외부 손실 열량을 줄이기 위해 단일 시스템 개발과 함께 단위 장치 간의 열교환 능력이 향상되어야 한다.



[그림 9 : S/C비 1.5 연료를 개질하기 위한 통합 시스템 온도 조절 실험 결과] [그림10 : S/C비 2.0 연료를 개질하기 위한 통합 시스템 온도 조절 실험 결과]



[그림 11 : S/C비 변화에 따른 생성 수소량 비교]

[그림 12: S/C비 변화에 따른 생성 기체내의 일산화탄소 농도 비교]

<표 2 : 개발된 반응 시스템의 사양과 성능>

| | |
|--|---|
| Reformer Temperature | 260 °C |
| Pressure | Atmospheric pressure |
| S/C (Steam to Carbon ratio) | 1.1 |
| Feed flow rate | 0.2 cm ³ min ⁻¹ |
| Methanol conversion | > 90 % |
| Gas Composition, Dry Basis | 73.4 % H ₂ 25 % CO ₂ 1.6 % CO |
| H ₂ production rate | 0.0083 mol·min ⁻¹ = 186 sccm = 33 Wt |
| Estimated Electric Power Assumptions : Fuel cell efficiency = 60 % H ₂ Utilization = 70 % | 14 We |

3. 결 론

Stainless steel 박판에 마이크로 채널을 설계 가공하여 마이크로 채널 반응기를 제작하였으며, 다양한 시도가 가능한 박판적층 조립법에 의하여 단위 반응기 시스템인 증발기, 개질 반응기 및 촉매 연소기 등을 구성하였다.

상업용 개질촉매는 최적화된 슬러리의 brushing에 의하여 채널판에 코팅되었으며 이렇게 준비된 개질 반응기 및 증발기로 구성된 시스템에서 메탄올의 개질 반응 특성을 고찰하였다. 반응온도, 반응물의 S/C비, 반응물 주입유량, 박판조합 등의 변수들에 대한 영향 고찰을 통하여 최적 반응 조건을 도출하였으며 반응기 온도 260 oC, 반응물 주입유량 0.2 ml/min, S/C ratio 1.1에서 최적의 수소발생 능력을 보였다. 이 운전조건에서 메탄올 전환율은 90% 이상, CO농도는 1.1%로 유지되었으며 이때 발생하는 수소는 0.0083 mole/min (186 sccm)로서 33watt에 해당하였다.

이상과 같이 개발된 증발기, 개질반응기 및 촉매연소기를 하나의 반응기로 조합하여 통합된 수소발생 시스템을 구성하였으며, 이 통합 수소 발생기에서 메탄올 및 수소를 연료로 독립적인 반응기 가열 및 수소 발생이 가능하였다. 통합 수소 발생기에서는 0.17 ml/min의 메탄올을 연소하여 260 oC의 개질반응 온도를 유지할 수 있었으며, 0.1 ml/min의 반응물에서 75sccm의 수소 발생이 가능하였다.

본 연구에서 개발된 수소 공급 장치의 실제 시스템에의 적용을 위해서는 성능향상을 통한 보다 컴팩트한 복합 장치의 구성이 필요하며 이를 위해서는 열효율을 극대화할 수 있는 반응기 구성, 안정된 촉매의 개발 및 촉매코팅 방법 개선, 더욱 정교한 반응온도 제어, 단열 시스템 개발 및 주변장치 개발 등 보다 심도 있는 연구가 보완되어야 하며 이를 바탕으로 휴대용 연료전지의 개발을 가속화할 수 있는 핵심 수소 공급 기술의 개발이 가능하리라 기대된다.

참 고 문 헌

1. Klaves F. Jensen, "Microreaction engineering-is small better?", Chem. Eng. Sci., 56 (2001) 293.
2. J. Bonjour, M. Lallemand, "Flow patterns during boiling in a narrow space between two vertical surfaces". Int. J. of Multiphase Flow 24 (1998) 947.
3. Anna Lee Y. Tonkovich et al. "The Catalytic Partial Oxidation of Methane in a Microchannel Chemical Reactor", AIChE 1998 Spring National Meeting, New Orleans. PNNL-SA-29748, report of Pacific Northwest National Laboratory.

4. Chau, J. L. H., Wan, Y. S. S. Garvriilidis, A. and Yeung, K. L., "Incorporating zeolites in microchemical systems" Chem. Eng. J. 88 (2002) 187.
5. Ehrfeld, W., Golbig, K., Hessel, V., Lowe H. and Richter T., "Characterization of Mixing in Micromixers by a Test Reaction: Single Mixing Units and Mixer Arrays" Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 1075.
6. M.R. Gongora-Rubio, L.M. Sola-Laguna, P.J. Moffet, J.J. Santiago Aviles, "The utilization of low temperature co-fired ceramics -LTCC-ML - technology for meso-scale SEM, a simple thermistor based flow sensor", Sens. Actuators A: Phys. 73 (3) (1999) 215.
7. Rouge, A. et al., "Microchannel reactors for fast periodic operation: the catalytic dehydration of isopropanol", Chem. Eng. Sci., 56 (2001) 1419.
8. J. Kita, et. al., "Properties of laser cut LTCC heaters", Microelectronics Reliability 40 (2000) 1005.
9. M. R. Gongora-Rubio et al., "Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST)", Sensors and Actuators A 89 (2001) 222.
10. Haverkamp, V., "Charakterisierung einer Mikroblasensäule zur Durchführung stofftransportlimitierter und/oder hochexothermer Gas/Flüssig-Reaktionen" Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, Mainz, 2002.
11. Haverkamp, V., Emig, G., Hessel, V., Liauw, M. A., Löwe, H., "Characterization of a gas/liquid microreactor, the micro bubble column: Determination of specific interfacial area", in Matlosz, M., Ehrfeld, W., Baselt, J. P. (Ed.) Microreaction Technology - IMRET 5: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology, pp. 202-214, Springer-Verlag, Berlin, (2001).
12. Hessel, V., Ehrfeld, W., Herweck, T., Haverkamp, V., Löwe, H., Schiewe, J., Wille, C., Kern, T., Lutz, N., "Gas/liquid microreactors: hydrodynamics and mass transfer", in Proceedings of the "4th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 4", 5 - 9 March, 2000; pp. 174-186; Atlanta, USA.
13. Hessel, V., Ehrfeld, W., Golbig, K., Haverkamp, V., Löwe, H., Storz, M., Wille, C., Guber, A., Jähnisch, K., Baerns, M., "Gas/liquid microreactors for direct fluorination of aromatic compounds using elemental fluorine", in Ehrfeld, W. (Ed.) Microreaction Technology: 3rd International Conference on Microreaction Technology, Proceedings of IMRET 3, pp. 526-540, Springer-Verlag, Berlin, (2000).

14. Jähnisch, K., Baerns, M., Hessel, V., Ehrfeld, W., Haverkamp, W., Löwe, H., Wille, C., Guber, A., "Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors", *J. Fluorine Chem.* 105, 1 (2000) 117.
15. Janike, M. T., Kestenbaum, H., Hagendorf, U., Schuth, F., Fuchtnner, M. and Schbert, K., "The controlled oxidization of Hydrogen from an explosive mixture of gases using a microstructured reactor/heat exchanger and Pt/Al₂O₃ catalyst". *J. Catalysis* 191 (2000) 282.
16. B. A. Pepply, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann, *Applied Catalysis A : General* 179 (1999) 21.
17. S. P. Asprey, B. W. Wojciechowski, B. A. Pepply, *Applied Catalysis A : General* 179 (1999) 51.
18. X. Jhang, P. Shi, *J. of Molecular Catalysis A : Chemical* 3782 (2002) 1.