

# 휴대용 연료전지에 활용될 LTCC 연료 개질기의 운전 특성에 관한연구 A study of operation characters in fuel reformer using LTCC for the portable fuel cell

오정훈, \*\*정찬화

J. H. OH, \*\*C. H. Chung(chchung@skku.edu)

성균관대학교 화학공학과

Key words : LTCC, Micro Reformer, PROX (CO Clean up)

## 1. 서론

현재 많은 실험실에서 2차 에너지원으로 친환경적인 Proton Exchange Membrane Fuel Cell(이하 PEMFC)를 연구하는 추세이다. PEMFC의 연료로는 natural gas, Light-oil fractions 그리고 alcohol 등에서 steam reforming (STR), autothermal reforming (ATR), 또는 partial oxidation (POX)반응을 이용하여 수소를 생산하여 사용한다. 위의 연료를 이용하여 수소를 생산할 경우에는 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>이외에도 개질된 가스에 PEMFC 촉매인 Pt를 피독시키는 CO가 포함 되어 있다. 하지만 PEMFC에 수소를 공급 할 때는 공급되는 수소 가스 내부에 CO 함량이 1~100ppm 이하가 되어야 한다. 이는 수성가스 전환반응( WGS : Water Gas Shift Reaction) 반응시 0.5 ~ 1%의 CO가 생성된다. 이런 문제를 해결하기 위하여 주로 Pt나 Ru촉매를 이용한 선택적 산화 반응(Preferential Oxidation)으로 CO를 제거한다. 본 실험실에서는 Pt 1wt%, 5wt%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 촉매를 사용하여 실험 하였다. 또한 CO의 선택적 산화반응을 위해서는 반드시 일정량 이상의 O<sub>2</sub>를 공급해주어야 한다. 이는 O<sub>2</sub>/CO ratio에 따라 CO의 Conversion과 Selectivity도 변하기 때문에 적절한 O<sub>2</sub>의 공급도 중요하다. 마지막으로 본 연구실은 개질기와 PROX가 일체화 된 구조를 사용하였으며, 개질기 운전 온도는 약 250℃이고 PROX 운전 온도는 약 160℃이기 때문에 일체화된 구조에서는 개질부분과 PROX 부분의 온도가 서로 다르게 유지 될 수 있도록 해야 한다.

## 2. 이론

수소를 얻기 위해서는 hydrogen atoms을 포함하고 있는 water, 산 또는 염기 그리고 hydrocarbon(HC) 연료들을 사용한다. HC를 이용하여 H<sub>2</sub>가스를 얻어 PEMFC에 사용하기 위해서는 다음과 같은 3가지 공정을 필요로 한다.

- Fuel reforming
- Water gas shift reaction
- Carbon monoxide clean-up

Fuel reforming공정은 또한 다음과 같은 3가지반응이 일어나는 것을 알 수 있다.

- Steam reforming (SR)
- Partial oxidation (POX) reforming
- Autothermal reforming (AR)

Water gas shift reaction공정은 H<sub>2</sub>를 증가 시켜주며 CO를 감소 시켜주는 역할을 하는 공정이다.

마지막으로 PEMFC에 사용할 때 CO를 제거 시켜주는 CO clean-up공정이 필요하다. CO clean-up방법은 화학적인 방법과 물리적인 방법 두가지가 있다. 촉매를 이용하여 CO를 선택적으로 메탄화 시키는 CO methanation 방법과 촉매를 이용하여 CO를 선택적으로 산화 시키는 CO oxidation방법이 있으며, 물리적인 방법으로는 흡착분리법(pressure-swing absorption)과 palladium membrane을 이용한 분리법이 있다. 본 실험실에서는 Pt촉매를 이용한 CO oxidation방법을 통하여 CO를 제거 하였다.

## 3. 실험

### 3-1 PROX일체형 개질기 구조

본 실험실에서는 LTCC(Low temperature co-fired ceramic)를 이용하여 구조물을 제작하였으며, 메탄올 개질반응은 250℃정도에서 일어나는 흡열반응이기 때문에 반응열을 제공해 줄 수 있는 heater가 필요하기 때문에 외부에서 열을 가하는 방식으로 열을 공급하였고, 구조는 크게 3개의 부분으로 나눌 수 있으며 연료를 기화시키는 기화기 부분과 기화된 연료를 개질하는 개질부 마지막으로 개질된 가스 내부에 있는 CO를 제거하기 위한 PROX부분으로 구성되어 있다. [Fig 1]

촉매 로딩 방법은 LTCC (low temperature co-fired ceramic) 두 장을 적층하여 그 사이에 촉매를 packing하는 방법으로 하였다. 이때 촉매 사이즈는 200 - 300µm정도의 것을 사용하여 back pressure가 최소화하도록 하였다. PROX공정은 촉매 입자 크기가 상당히 작기 때문에 Packing 할 경우 내부압력이 높아지는 문제점이 발생한다. 따라서 내부 압력을 줄이기 위해서 coating방법으로 하여 실험 하였다. 촉매를 코팅할 경우 유로에 100% 채우게 되면 내부 압력이 높아지기 때문에 약 70 ~ 80% 정도로 coating을 하였다. 또한 coating방법으로 유로에 촉매를 coating하게 되면 촉매가 외부로 누출 되는 문제점도 막을 수 있다. 현재 본 연구실에서 제작한 일체형 개질기 전체 부피는 100mm × 40mm × 25mm = 10cc 이다.

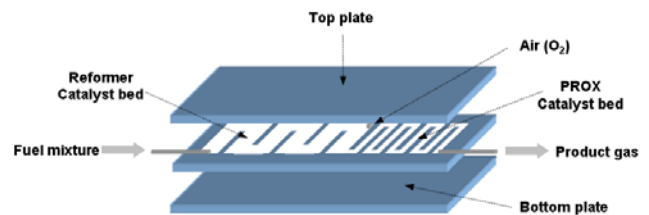


Fig 1. LTCC를 이용한 PROX 일체형 개질기 구조



Fig 2. LTCC를 이용한 PROX 일체형 개질기

### 3-2 Catalyst

메탄올 개질용으로 사용된 촉매는 Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며 pallet 형태의 촉매를 catalyst bed에 삽입을 위하여 200~300 µm로 분쇄하여 packing하였다.

CO clean-up을 위해서는 Pt촉매를 사용하였으며, 본 연구에서는 각각 1wt%, 5wt%의 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용하여 CO를 100ppm이하로 제거 하였다.

### 4. 결론

#### 4-1 실험결과

LTCC를 이용하여 메탄올 개질기를 제작하였으며 메탄올 개질기를 최적화 할 수 있는 조건을 찾기 위하여 연료의 주입량과 온도등의 공정 변수를 다르게 하여 개질기의 최적조건을 찾았으며, O<sub>2</sub>/CO ratio와 촉매의 변화로 PROX 공정의 최적 조건을 찾았다. table 1에 간략하게 전반적인 실험 조건과 실험 결과를 요약하여 정리 하였다.

Table 1 Operating conditions of LTCC methanol reformer

Factor	Condition
Feed flow rate	0.04 ~ 0.08ml/min
Operation Temp.	220 ~ 300℃
Catalyst	Cu/Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pressure	1atm
Steam to carbon ratio	S/C = 1.5
MeOH conversion	>65%
Gas composition, dry basis	H <sub>2</sub> 76.5% CO <sub>2</sub> 22.2% CO 1.03%

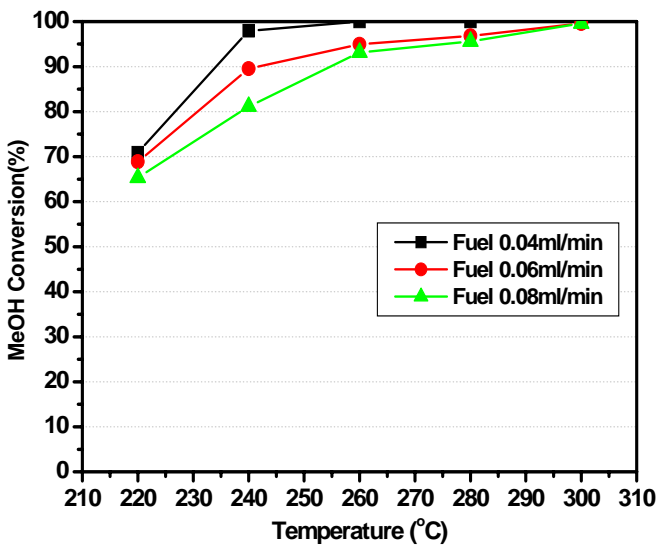


Fig 3. LTCC를 이용한 메탄올 개질기 메탄올 conversion

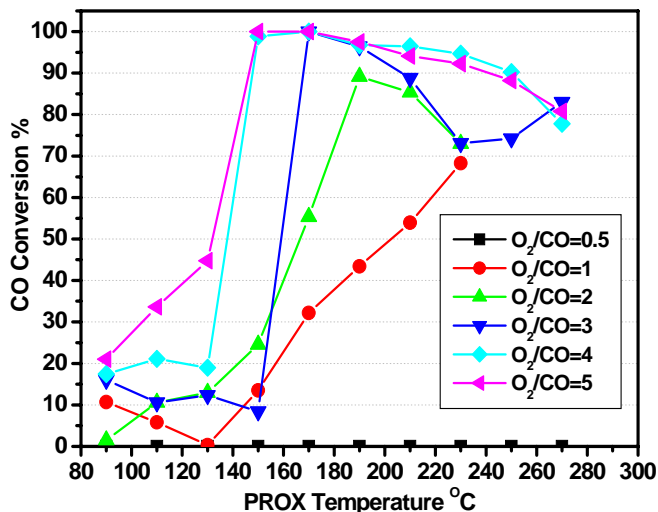


Fig 4. O<sub>2</sub>/CO ratio에 따른 CO 농도 변화

Fig 3의 결과를 보면 Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 메탄올 개질 촉매를 사용할 경우 약 260℃ 이상이 되어야 전환율이 90% 이상이 되는 것을 알 수 있다.

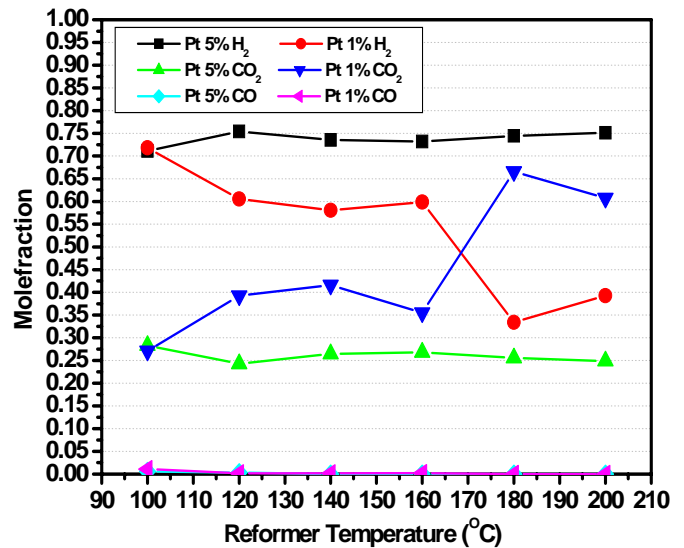


Fig 5. LTCC를 이용한 메탄올 개질기 생성가스의 mole fraction

또한 Pt 촉매를 이용하여 CO를 제거하기 위한 최적의 활성화 온도는 140~160℃이며, 이때 CO를 산화시키기 위한 O<sub>2</sub> 공급량 즉, O<sub>2</sub>/CO ratio는 3이상이 되어야 하는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 CO제거를 위해 Pt 1wt%와 5wt%에 대하여 실험 해보았으며 Fig 5와 같이 Pt 1wt%의 경우에는 CO methanation 반응에 의하여 CO와 H<sub>2</sub>가 동시에 줄어드는 것을 관찰 할 수 있었다. 하지만 Pt 5wt% 경우에는 CO의 선택적 산화 반응에 의해 CO만 줄어드는 것을 관찰 할 수 있었다.

#### 4-1 고찰

본 연구를 통하여 PROX 일체형 개질기를 만들 경우 개질기와 PROX 공정의 운전 조건이 틀리기 때문에 각각의 온도를 따로 control 해야 하는 것을 알 수 있었다. 또한 CO제거를 위해서는 O<sub>2</sub>또는 Air을 공급하여 CO가 산화 될 수 있도록 하여야 하며 이때 CO만 선택적으로 산화 될 수 있는 촉매 선택이 중요하다.

#### 후기

본 연구는 산업 자원부 지원 「차세대 신기술 개발」중 <고기 능성 초미세 광열유체 마이크로 부품사업>의 지원으로 수행된 “마이크로 모바일 발전 기계장치 개발”의 세부과제(10017159)이며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. C.D. Dud field, R. Chen, P.L. Adcock "A carbon monoxide PROX reactor for PEM fuel cell automotive application", International Journal of Hydrogen Energy, 26, 763 - 775, 2001.
2. B. Atalik, D. Uner, "Structure sensitivity of selective CO oxidation over Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" Journal of Catalysis, 241, 268-75, 2006.
3. E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, S. Polizzi E. Rodri ´guez-Castello ´n, A. Jime ´nez-Lo ´pez, "Catalytic purification of hydrogen streams by PROX on Cu supported on an organized mesoporous ceria-modified alumina" Applied Catalysis B: Environmental, 72, 149-56, 2007.