

용융탄산염 연료전지용 평판형 개질기의 성능 평가

황인철, 이상득, 이병권, 서인석, 임태훈, 홍성안
136-791, 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1, 한국과학기술연구원 환경 공정 연구부

The performance test of plate reformer for Molten Carbonate Fuel Cell

Inchul Hwang, Sang Deuk Lee, Byung Gwon Lee, Inseok Seo, Tae Hoon Lim,
Seong-Ahn Hong
Environment & Process Technology Division, Korea Institute of Science and Technology,
39-1, Hawolkok-dong, Sungbuk-ku, Seoul, 136-791, Korea

1. 서론

외부개질형 MCFC 시스템에서 개질기는 시스템을 구성하는 주요장치 중의 하나이다. MCFC용 개질기는 연료전지 스택의 Anode와 Cathode에 수소 및 CO₂를 공급하는 역할을 담당해야 할 뿐 아니라 저발열량(500Kcal/Nm³)의 Anode 배가스를 개질반응의 열원으로 사용해야 하기 때문에 스택의 부하변화에 빠르게 대응할 수 있는 우수한 동적 응답특성이 요구되며, 열전달이 잘 이루어지는 소형이면서 간단한 구조를 가지고 있어야 한다. 이런 특징들이 MCFC용 개질기가 화학공업에 사용되는 통상의 개질기 즉, 정상상태에서 운전되는 단순한 수소공급 장치와 구별되는 중요한 차이점이며 설계시 고려해야할 제약조건이 된다.

현재까지 MCFC용으로 개발되고 있는 대표적인 개질기로는 Hitachi사의 2단연소형, Chiyoda사의 열교환기형, IHI사의 Plate형을 들 수 있다¹⁾. 이 3가지 형태의 개질기 중 Plate형 개질기는 단위 부피당 전열면적이 커 연소온도가 높지 않고 구조적으로 적층이 가능하기 때문에 상업용 저온 연소촉매를 직접 이용할 수 있으며 스택과 합체한 스택-개질기 일체형 모듈을 제작할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 개질기 개발을 위한 첫 번째 단계로 개질기 형태를 여러 가지의 장점이 있는 플레이트형 개질기를 선정하고, kW급 개질기와 개질기 시험용 설비를 설계, 제작, 설치하여 실험을 실시하였다.

2. 실험 장치 및 방법

가. 실험 장치

연료이용률 80%조건에서 MCFC 시스템을 모사하고 (표 1), 그 결과를 기준으로 kW급 개질기와 시험설비를 설계, 제작, 설치하였다.

개질기는 개질실(최대 반응 체적: 2.4 liter), 연소실(최대 반응 체적: 2 liter)과 연료분산 실 등 크게 3부분으로 구성되어 있다. 연소실과 연료 분산실은 0.5mm의 Slit이 있는 판으로 분리되며 연료가 연료 분산실을 경유하여 이 Slit을 통해 연소실에 고르게 분산되도록 하였다. 개질실과 연소실에는 각각 H사의 Ni-based 촉매와 Nikki-Universal사의 Honeycomb 형

태의 Pd-based 촉매를 충전하였다. 그리고 개질기 내부의 온도분포를 측정하기 위해 개질실과 연소실 내부에는 28개의 열전대(Thermocouple Type K)를 설치하였다. 개질기의 온도를 올리거나 개질기 외부로 손실되는 열을 보상하기 위하여 개질기의 위, 아래에 각각 1kW 용량의 가열판을 부착하였으며 개질기, 가열판, 고온의 가스가 흐르는 관을 모두 단열재(Ceramic Wool)로 보온하여 열의 손실을 최대한 줄일 수 있도록 하였다.

표 1. Operating Condition for Reformer Test (Load: 1kW)

| | | 유량 (l/min) | 조성 (mol %) |
|----------|------------------|------------|------------|
| 연소 가스 | H ₂ | 2.72 | 9.0 |
| | CO | 0.55 | 1.8 |
| | CO ₂ | 12.44 | 41.4 |
| | Air | 14.37 | 47.8 |
| | Total | 30.08 | 100.0 |
| 개질 가스 | CH ₄ | 2.99 | 23.5 |
| | H ₂ O | 9.73 | 76.4 |
| | Total | 12.72 | 100.0 |

나. 실험 방법

1) 개질 촉매와 연소 촉매를 개질기 내에서 수소 및 질소(30% H₂/N₂) 혼합가스를 10l/min로 흘리면서 700°C에서 6시간동안 in-situ로 전처리한다.

2) 촉매를 전처리한 후, 예열기를 거친 고온의 N₂와 수증기는 개질기의 개질실에, CO, CO₂ 와 질소는 연료분산실에, 공기는 연소실에 각각 연속으로 공급하여 개질기의 온도를 올린다. 이 때 공급 가스는 그 유량을 개질기 시험조건의 유량과 동일하게 하되 메탄과 수소는 질소로 대체하고, 예열기의 가스 출구온도는 700°C 정도 되도록 온도조절계가 부착된 Furnace로 가열한다. 또한 개질기에 부착되어 있는 가열판에 100~110V의 일정한 전압을 가하여 개질기 자체의 온도 유지에 필요한 열량을 보충하여 개질기 온도를 700°C 이상으로 유지되도록 한다.

3) 개질기 온도가 1시간 이상 5°C 범위 내에 유지되면 개질실과 연소실에 공급되는 질소를 각각 메탄과 수소로 동시에 대체하여 개질반응과 연소반응을 동시에 개시한다. 반응 중에 개질실과 연소실의 온도 변화를 온도기록계로 측정하여 온도가 1시간 이상 5°C 범위 내에 유지되면 정상상태의 조건에 도달한 것으로 간주한다.

4) 개질기의 연소실에서 배출된 연소가스는 그대로 대기로 방출하고, 개질실에서 배출된 Reformate는 관형 냉각기를 통과시켜 수분을 응축·제거한 후 대기로 배출한다. 배출 가스는 GC로 분석하고, 배출 가스의 양과 응축된 물의 양은 각각 Wet Gas Meter와 저울로 측정한다.

3. 실험 결과

가열판의 전압을 110V로 유지한 경우, 연소실의 평균 온도는 735°C였으며 수소의 완전 연소 반응이 이루어졌고, 100V에서는 684°C의 평균온도와 99.6%의 수소 전환율을 보였다. 연소실에서 연소된 가스는 다시 Cathode로 공급되므로 수소의 농도를 기준치이하로 유지시켜야 한다. 또한 개질기의 열효율을 최대로 하기 위해서는 가능한 많은 양의 연료를 연소시켜야 하므로 연소실 온도를 최소한 700°C 이상으로 유지 시켜야 함을 알 수 있다. 수소의 전

환율은 공간 속도에 상관없이 99.9% 이상에서 유지되었다. 이때 평균 연소온도는 공간 속도 1590 hr⁻¹에 상응하는 1.5 kW급에서는 721°C였고 공간 속도 2120hr⁻¹에 상응하는 2kW급에서는 717°C였다.

개질반응의 경우는 가열관에 110V와 100V의 전압을 가할 경우 메탄의 전환율은 모두 99% 이상으로 개질실의 평균 온도가 707°C에서 649°C로 감소하였음에도 불구하고 메탄전환율의 감소 폭은 상대적으로 적었고 그 값들은 평형 전환율보다 높았다. 또한 수소의 조성도 평형조성보다 약간 높은 값을 보였으나 CO와 CO₂의 조성비는 이론치에 근접하였다. 개질반응은 공간 속도의 증가에 의하여 메탄 전환율이 다소 감소하는 경향을 보였다. 그러나 공간 속도 810hr⁻¹에 상응하는 2kW급에서도 그 값은 98%를 상회하여 평형전환율 이상으로 메탄이 반응함을 보여준다. 이는 현재 개질기의 용량이 1kW급 연료전지를 기준으로 한 연소 가스 및 개질가스의 양의 2배 이상을 수용할 수 있음을 보여준다. 공간속도의 변화에 따른 개질 반응 결과를 표 2에 보였다.

표 2. Test Results of Plate Reformer: Reforming Reaction (Load: 1.5kW and 2kW)

| Space Velocity (hr ⁻¹) | | 606 (1.5kW) | 810 (2kW) |
|---|-----------------|-------------|-------------|
| CH ₄ Conversion (%) | | 99.5 (95.8) | 98.3 (93.8) |
| Dry composition of products (%) | CH ₄ | 0.1 (0.96) | 0.5 (1.4) |
| | H ₂ | 79.1 (76.9) | 78.5 (76.7) |
| | CO | 10.4 (11.5) | 10.9 (10.9) |
| | CO ₂ | 10.4 (10.6) | 10.1 (11.0) |
| Total flow rate of dry outlet gases (l/min) | | 18.4 | 22.3 |
| Inlet Temperature (°C) | | 559 | 587 |
| Outlet Temperature (°C) | | 669 | 660 |
| Reforming Temperature (°C) | Maximum | 727 | 701 |
| | Minimum | 603 | 610 |
| | Average | 676 | 660 |

[() : 개질기 평균 온도에서의 메탄 증기 개질 반응의 메탄 평형 전환율 및 평형 조성.]

개질기 내부에 설치된 열전대로부터 반응 중의 촉매층의 온도 분포를 관찰하였다. 그림 1에서 보여진 것 같이 반응 중 관찰되는 endotherm은 개질기 내의 반응 상태를 보여준다. 부하가 증가함에 따라 반응에 참여하는 촉매의 영역에 개질기 전체로 확산되고 있음이 결과로부터 알 수 있다.

위의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 80%의 연료 이용률로 운전되는 MCFC 시스템을 모사하여 설정된 연소 가스와 개질가스의 조성에서 연소 반응과 개질반응은 Heat Balance를 이루어 개질기를 정상 상태에서 운전할 수 있었다.

- 설계한 개질기로 연소율을 99.9% 이상, 메탄 전환율을 98% 이상 유지하면서 2kW급의 수소를 생산할 수 있었다. 이 때의 공간 속도는 연소 촉매의 경우 2,120hr⁻¹, 개질 촉매의 경우 810hr⁻¹였고, 반응평균온도는 연소부 717°C, 개질부 660°C였다.

- 부분부하 실험(1kW 또는 1.5kW)에서는 정격부하(2kW) 실험에 비해 메탄 전환율이 높았으며, 개질부 출구부근의 촉매는 거의 반응에 참여하지 않은 것으로 나타났다.

- 작은 크기로 제작 가능하며 넓은 전열 면적을 갖도록 설계된 평판형 개질기는 MCFC형 연료 전지 시스템에 매우 적합한 개질기 형태이다.

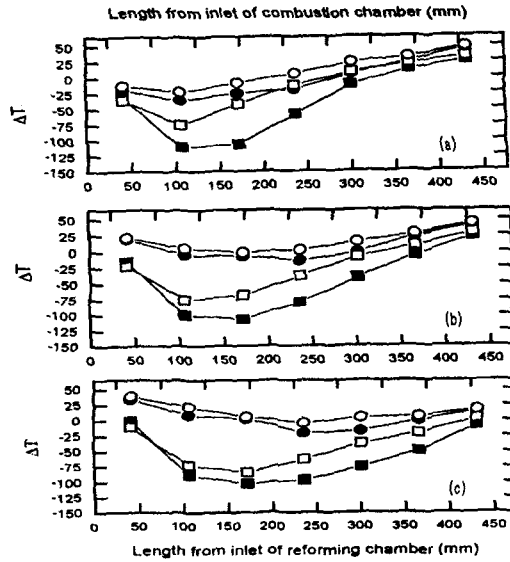


그림 1. Temperature distribution in plate reformer
(부하: (a): 1kW, (b): 1.5kW and (c): 2kW) ; ΔT
(°C) = 반응 전 온도 - 반응 중 온도; ■, □:
Reforming chamber; ●, ○: Combustion chamber)

4. 참고문헌

1. 임태훈, 임희천, 홍성안: 화학공업과 기술, 16(5), 407 (1998)