

인산형 연료전지용 메탄올 연료개질기의 운전 특성

정두환 · 신동열 · 임희천*

한국에너지기술연구소, *한전기술연구원

Operational Characteristics of Methanol Reformer for the Phosphoric Acid Fuel Cell System

Doo Hwan Jung, Dong Ryul Shin and Hee Chen Lim.*

Korea Institute of Energy Research, *KEPCO Research Center

요 약

본 논문은 5.9 kW급 인산형 연료전지 발전시스템의 운전에 필요한 메탄올 연료개질기의 설계와 이의 운전 특성에 관한 것이다. 연료개질장치는 메탄올을 연소용 및 개질용연료로 사용하며, 개질 반응 촉매는 CuO-ZnO 계를 사용 하고, 개질 반응기는 단일 환형 반응기 형태로 설계 하였다. 개질 장치의 일산화탄소 생성 특성은 전체적으로 이론적인 평형값에는 도달하지 못하였으나, 반응온도가 증가할수록 농도가 증가 하였으며, 개질 연료의 물/메탄올 몰비가 증가하면 감소 하였다. 정격운전에서 촉매반응기의 축방향 온도분포는 이론적인 값과 잘 일치 하였으며, 운전 개시후 50분 후에 정상 운전이 가능 하였다. 개질 시스템의 효율은 정격운전에서는 72.3%, 1/4 부하에서는 77%로 부하가 증가 할 수록 효율은 감소 하였다. 개질기를 연료전지 본체와 연계운전시 개질기에 개질용 메탄올 및 연소용 메탄올의 공급 유량이 각각 88.1 mol/h, 50.0 mol/h 인 경우 정격전압인 37.6 V의 전압에서 안정적인 5.5 kWh의 전력을 생산 할 수 있었다.

Abstract— A methanol reformer was designed and fabricated using a CuO-ZnO low temperature shift catalyst, and its operation characteristics have been studied for the phosphoric acid fuel cell (PAFC) power generation system. The type of reactor was annular. Methanol was consumed both for heating and for reforming fuel. Contents of carbon monoxide produced from the reformer increased as the reaction temperatures increased, but decreased as the mole ratios of water to methanol(H_2O/CH_3OH) increased. At steady state operating condition, temperature profile of the catalytic reactor of the reformer was well coincide with the model equation, and it took 50 minutes from start to the rated condition of the reformer. When the system was operated at 4/4 and 1/4 of load, thermal efficiencies of the system were 72.3% and 77%, respectively. When the PAFC system was operated with reformed gas in the range of 62 V-37.6 V and 0-147 A, the trend of I-V curve showed a typical fuel cell characteristic. At steady state condition, the flow rates of reforming and combustion methanol were 88.1 mol/h and 50.1 mol/h, respectively.

1. 서 론

수력, 화력, 원자력 다음 제 4의 전원으로서 최근 연료 전지 발전기술이 관심의 대상이 되고 있다¹⁾. 연료전지는 전기화학반응을 이용하여 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환 시키는 점에서 기존의 발전 기술과는 원리적으로 상당히 다르며, 카르노(Carnot) 사이클의 제한을 받지 않기 때문에 에너지의 손실이 작은 특징을 가지고

있다^{2,3)}. 또한 화력발전에 비해 대기 및 수질 오염이 적고 부하 응답성이 뛰어나며, 모듈(Module)화가 가능하기 때문에 도심지에 설치가 가능한 발전 형식으로 판단하고 있다⁴⁾.

인산형연료전지 발전연료는 천연가스, 메탄올, 납사 등과 같은 탄화수소 계열의 다양한 연료를 사용할 수 있으며 실제 운전을 위해서는 이들 연료들을 수소가 많이 함유된 가스로 개질시켜 연료전지에 공급 하여야

한다. 한편 천연가스 및 납사등을 개질 연료로 사용할 경우는 탈황장치, 일산화탄소 변성장치등의 부대설비가 필요하므로 개질장치가 복잡하고 고온(800°C 이상) 반응을 필요로 하는 반면, 메탄올 연료개질장치는 앞과 같은 부대설비가 필요하지 않고 저온(300°C 미만)에서 개질 반응이 이루어지기 때문에 소용량 연료전지 발전에는 메탄올이 매우 효율적인 것으로 알려져 있다^{5,6)}. 또한 최근에는 도시의 환경 정화를 위하여 도심용 버스 및 대형 트럭등에 응용하기 위한 무공해 수송용 자동차의 개발⁷⁾, 국방용 이동전원⁸⁾, 100 kW 미만의 현지설치용 및 낙도용 전원으로서 수송이 간편한 메탄올 연료개질기를 사용하는 연료전지의 개발이 활발히 진행되고 있다^{9,10)}.

인산형연료전지용 연료개질기 개발을 위해 Early¹²⁾, Stanley¹³⁾, Gange¹⁴⁾ 등은 반응기를 여러개의 튜브로 묶어 환형으로 설치하는 개질 시스템 개발을 보고하고 있으나, 이와같은 시스템은 반응관이 밀집되어 복사열 전도율이 적게 되어 에너지 변환효율이 낮으며, 국부 가열에 의한 반응관 손상이 문제점으로 지적 되고 있다. 이와같은 결점을 해소키 위하여 Chi 등¹⁵⁾은 반응관의 밀집을 피하고 에너지 변환이 우수한 개질 장치 개발을 위하여 촉매층을 단일 환형(Annular) 반응기 형태로 만든 개질시스템의 개발을 보고 하고 있으나 시스템의 설계 및 운전에 대한 상세한 보고가 없다.

본 논문은 5.9 kW 급 인산형 연료전지 발전시스템에서 필요한 연료개질기의 개발에 연구 목표를 두고, 메탄올을 개질기의 가열용 및 개질용 연료로 사용하는 연료개질장치를 설계 하였으며, 이의 운전특성 및 효율에 대한 분석과 이를 연료전지 발전시스템에 연계하여 운전할 때의 특성을 분석한 것이다.

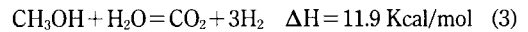
2. 메탄올 연료개질기 설계

인산형연료전지 연료개질기(이하 개질기)는 천연가스, 납사, 메탄올 등과 같은 탄화수소계열의 화석연료로부터 수소를 생산하여 연료전지 본체의 연료급 발전 연료인 수소를 생산하는 장치이다. 본 연구에서는 5.9 kW급 소형 인산형연료전지 발전용 시스템 개발에 목적을 두었기 때문에 개질연료는 메탄올을 선정하였다. 메탄올은 순수와 혼합되어 촉매가 내장된 반응기를 통과하면서 수소, 일산화탄소, 이산화탄소를 생성하게 되며, 화학반응은 다음의 식 (1)과 (2)의 2단계로 일어나며 전체적인 반응은 식 (3)과 같다¹¹⁾.



Table 1. Physical and chemical properties of low temperature catalyst.

Section	Composition and form
Composition, Form	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ , Pellets (dia:5.4 mm, height:3.6 mm)
Specific surface area	100 m ² /g
Pore mean diameter	100Å°
Cu mean crystal size	50Å°



식 (1)의 메탄올 열분해반응에 의해 생성 되는 일산화탄소는 연료전지 내의 백금 촉매의 활성을 저하시켜 연료전지의 수명을 저하시키므로 식 (2) 수첨반응을 통하여 충분히 제거 되어야 한다. 일반적으로 인산형 연료전지의 연료인 수소가스에 포함되는 일산화탄소의 허용치는 1% 정도로 제한 되고 있다⁷⁾. 그러나 식 (1)과 (2)는 열역학적 평형값에 의존하기 때문에 일산화탄소의 농도 제어를 위해서는 촉매의 존재 하에 적절한 반응 온도 및 물과 메탄올의 몰비 선정이 선행 되어야 한다. 이에 대하여는 본 실험결과에서 논의 될 것이다. 개질 반응기의 반응촉매는 Cu-Zn계 촉매를 사용하였으며, 설계에 필요한 기초 자료는 실험실적 특성실험을 통해 구하였다¹⁶⁾. 참고로 본 반응기에 사용된 촉매의 성질은 Table 1과 같다.

한편, 식 (3)의 전체반응식은 흡열반응이기 때문에 개질기는 외부로부터 열을 공급받아야 된다. 본 연구에서 설계된 개질기는 가열열원으로서 메탄올을 이용하고 사용 버너는 상용 가정용 오일 버너를 개조하여 사용하였다. 버너의 초기 점화 시에는 노즐 전단 부위에서 히터를 부착하여 메탄올을 증발 시켜 점화 하였으며 점화 후에는 연소실의 자체 열로 가열 연소 시켰다. 촉매층의 온도는 촉매층의 중간 부위(입구로부터 25 cm)의 온도를 감지하여 메탄올 공급펌프와 연계하여 PID 방식으로 제어 하였다. 고온 연소가스는 촉매가 내장된 반응기의 접촉에 의한 국부 가열을 방지하기 위하여 연소가스가 단열벽을 통하여 반응기의 상부로 이동한 후 촉매층의 상부로부터 하부로 이동하면서 촉매층에 열을 전달하게 하였다. 촉매반응기는 단일 환형(Annular) 반응기 형태로 제작하였으며, 개질연료는 연소실 내부에 증발기를 부착하여 연소가스에 의해 일차 가열되어 고온의 포화증기상태에서 촉매층으로 투입 되게 하였다.

개질메탄올 양은 먼저 5.9 kW급 인산형 연료전지 발전시 요구되는 수소량을 Faraday 법칙에 의해 결정하고

메탄올 전환율과 화학양론식으로부터 식 (4)를 유도하여 공급량을 결정하였다.

$$m_{CH_3OH} = \frac{E_R M_{Hg}}{80.42E\beta V_{cell}} \quad (4)$$

여기서, m_{CH_3OH} 는 메탄올 공급양(mol/h), E 는 연료 전지 수소이용율(75%), 는 메탄올 전환율, V_{cell} 은 기 전력(0.6 V), E_R 은 발전전기량(kW), M_{Hg} 는 수소 1 g 당량이다. 개질기 촉매량은 사용촉매인 Cu-Zn계 촉매의 기초실험 결과에 의한 반응 속도식¹⁶⁾ 으로부터 구하였으며, 개질 반응기는 개질 유체의 흐름을 1차원 플러그 흐름(plug flow)으로 가정하고 물질수지 식 및 반응기 내의 열수지 식을 이용하여 미소 길이에 대한 메탄올 전환율과 촉매층 길이 및 온도 구배를 결정한 후, 이에 따른 개질기 크기를 결정하였다. Table 2는 개질기의 주요 특성이며 Fig.1은 설계된 개질기의 단면도이다.

3. 개질 시스템의 구성 및 실험방법

Table 2. Design characteristics of the reformer for PAFC system.

Items	Characteristics
Outlet flue gas temp.	450°C
Reactor size	50 cm
Preheater size	1/4 inch dia.×200 cm
Combustion methanol flow	2.3 l/h
Pressure drop	Ignore
Weight of catalyst	6 kg
Water/methanol mole ratio	1.3
Reforming fuel flow rate	5.5 l/h
Reformed gas flow rate	7.73 Nm ³ /h (Hydrogen 5.8 Nm ³ /h)

Fig.2는 본 실험을 위하여 구성된 메탄올-수증기 연료개질 시스템의 흐름도이다. 개질기에 안정적인 연료 공급을 위해 개질 연료인 물과 메탄올은 각각 수두 제어장치가 부착된 물 및 메탄올 탱크로부터 일정한 물비가 되게 개질연료 탱크에 저장 시킨 후 촉매층으로 공급 되게 하였으며, 촉매층의 열원은 메탄올을 개질기의 하단에 위치한 버너에 공급 연소시켜 반응에 필요한 열을 생성 시켰다

제작된 개질반응기의 온도 특성은 촉매층 및 연도에

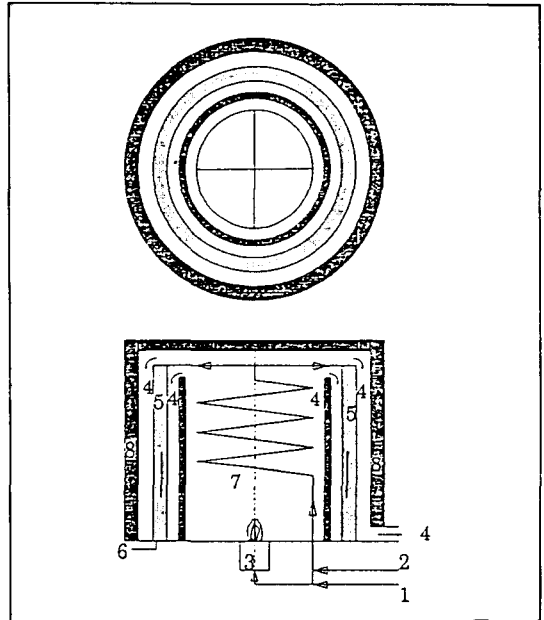


Fig. 1. Cross-section view of the reformer.
1. Methanol 2. Water 3. Burner 4. Combustion gas
5. Catalytic reactor 6. Reformed gas 7. Evaporator
8. Insulator

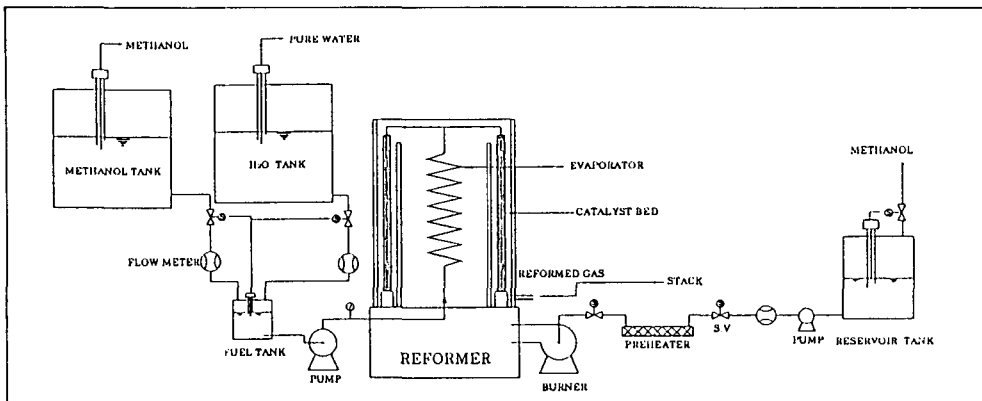


Fig. 2. Schematic flow diagram of the reforming system.

Table 3. Analysis conditions of the methanol conversion using gas chromatography.

Item	Condition
Column	Porapak Q 80-100 mesh
TCD Temp.	180°C
Initial temp.	110°C
Carrier gas	He (25 ml/min)
Heating rate	5°C/min

열전대를 설치하여 촉매의 온도 및 연도가스의 온도를 측정하였으며, 촉매층은 입구로부터 2.5 cm, 12.5 cm, 25 cm, 47.5 cm 지점의 4점을 측정하고 중간지점에 위치한 열전대(촉매층 입구로부터 25 cm)는 측정과 제어점을 겸하게 하였다. 연소가스의 온도는 연소실과 촉매층을 가열하기 위한 내부 연도가스의 입출구 온도를 측정하여 시스템의 온도 특성을 관찰하였다. 촉매층 온도의 제어는 가변속 정량펌프(Master Flax 7015-20)를 사용하여 PID 제어방법에 의해 연소용 메탄올량을 변화시켜 제어하였으며, 제어기는 PLC(Programable Ledder Controller)를 PC 와 연계하여 사용하였다.

개질기로부터 연료개질 후 배출 되는 가스의 분석은 적외선 가스 분석기(Sigas Ultramat 52 Simens,Germany)를 사용 하였다. 가스는 건가스 기준으로 측정하였으며, 기기의 영점 조정은 이산화탄소 : 32.6%, 일산화탄소 : 2.65%, 수소 : 64.75% 의 표준가스를 이용하였다.

메탄올의 전환율은 반응전 후에 포함된 물과 메탄올의 양의 비로서 측정방법은 개질 후 생성되는 개질 가스를 응축시켜 개스크로마토그래프(HP 5890)를 이용하여 물과 메탄올의 함량을 측정하여 메탄올 전환율을 측정하였다. 이때의 분석조건은 Table 3과 같다.

4. 실험 결과 및 고찰

메탄올-물 연료 개질기 운전에서 생성되는 가스는 수소 이외에도 이산화탄소, 일산화탄소, 미 반응 메탄올 및 수증기가 존재하게 되며, 수소 이외의 모든 가스는 연료전지 운전성능에 나쁜 영향을 준다. 본 연구에서 사용한 인산형 연료전지 발전 시스템의 연료전지 본체에서 요구되는 연료가스의 허용치¹⁷⁾는 일산화탄소 1% 이하, 메탄올 0.1% 이하, 수증기 10% 이하, 이산화탄소 25% 이하이며, 수소는 70% 이상이 되어야 한다. 이들 중 특히 일산화탄소는 연료전지 전극내의 백금 촉매에 악영향을 주므로 이의 적절한 제어가 필요하다.

Fig. 3은 정격 개질유량(5.5 l/h)에서 개질반응 온도 및

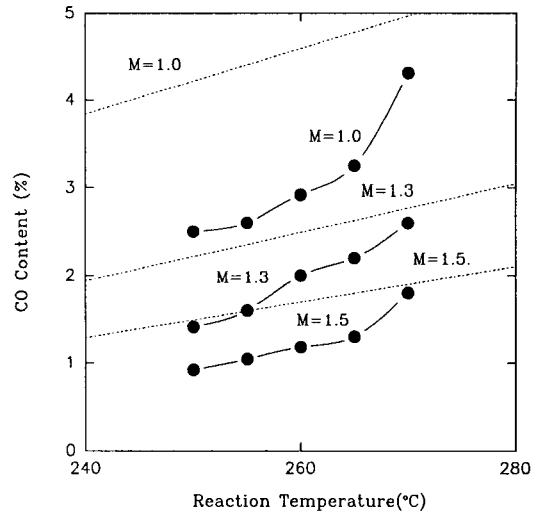


Fig. 3. Variation of CO content(%) on the reaction temperature. M: H₂O/CH₃OH mole ratio, ···: equilibrium, ●: experimental data.

물/메탄올 몰비 변화에 따른 일산화탄소의 생성 조성을 실험한 결과이다. 물과 메탄올의 몰비는 1.0, 1.3, 1.5으로 변화 시켰으며, 반응온도는 250°C에서 270°C까지 변화 시켰다. 비교를 위하여 Pour¹⁸⁾ 등이 제시한 평형상태의 일산화탄소 발생농도를 계산하여 나타 내었다. Fig. 3에서 나타난 바와 같이 개질가스에 함유 되어있는 일산화탄소의 생성농도는 저온에서는 평형값에 비해 낮은 값을 보여 주고 있으나 온도가 상승함에 따라 평형값에 접근하여 가고 있다. 이와같은 현상에 대해서 Amphlett²²⁾ 등은 저온운전에서는 고온운전에 비해 상대적으로 개질연료와 촉매의 접촉시간이 작아 메탄올의 전환율이 평형값(250°C에서는 약 100% 전환율에 도달함)에 비해 매우 떨어지고 또한 식 (2)의 반응이 저온에서는 오른쪽으로 진행되어 일산화탄소의 농도값이 평형농도값에 비해 매우 낮으나 반응기내의 반응온도가 상승하면 메탄올의 분해율이 상승하고 식 (2)의 반응의 정반응속도가 감소 됨에 따라 일산화탄소의 생성 농도가 증가하는 것으로 보고 되고 있다. 따라서 본 연구에서도 250C에서는 메탄올의 전환율이 70% 넘지 못하였던 것을 미루워 보면 Amphlett의 연구 경향과 동일한 경향으로 해석 된다. 또한 물과 메탄올의 몰비 값이 증가할수록 일산화탄소의 발생농도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 식 (2)의 일산화탄소의 전환 반응에서 물의 농도가 증가할수록 반응이 우측으로 진행 되어 일산화탄소의 전환반응이 더욱 활발히 일어난 결과이다. 그러나 연료전지의 운전에서는 개질가스 속에 함유 되어 있는 일산화탄소 뿐만 아니라 수증기의 함량도 연료전지

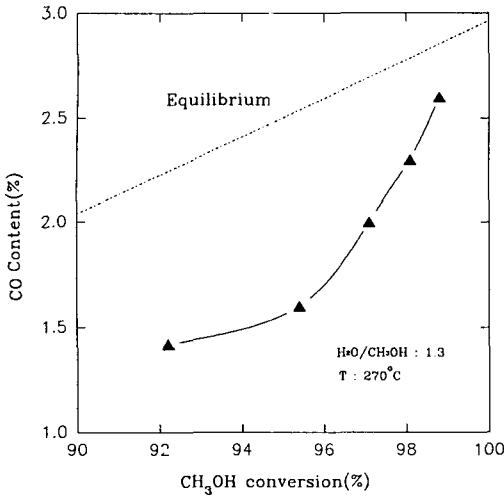


Fig. 4. Variation of CO content(%) on the methanol conversion. H_2O/CH_3OH : 1.3, reaction temperature: 270°C.

반응에 큰 영향을 주어서 성능을 떨어뜨리기 때문에 물/메탄올의 몰비를 적절하게 선택해야 된다. 이러한 몰비의 선정은 앞서 설명한 연료전지 본체에서 요구되는 연료가스의 허용치를 만족하는 가스생성에 적합한 몰비를 선정하여야 된다. 그러므로 본 개질기의 운전 조건을 개질된 가스의 성분이 허용치에 가깝게 하는 물/메탄올 몰비를 찾았다. 이러한 조건은 물/메탄올 몰비 1.5 이었으며 이 조건에서의 개질가스 조성은 255°C 에서 운전할 때 수소 74.5%, 이산화탄소 25% 및 일산화탄소 0.85% 이었다. 그러나 몰비를 1.5 이상에서 운전을 할 경우에는 식 (3)의 반응식으로부터 개질가스 중에 함유되어 있는 수증기의 양이 11%를 이상이 되어 연료전지의 운전 제한 값을 넘는다. 따라서 연료전지본체 보호를 위해서는 수증기의 함량을 줄이기 위한 응축장치 필요로 하기 때문에 본 연구에서는 운전시스템의 간편성을 위하여 응축장치를 통과하지 않고 개질장치와 연료전지시스템의 직접적인 연결 운전에 목적을 두었기 때문에 물과 메탄올의 몰비를 1.3 이하로 결정 하였다. Fig. 3을 통하여 개질반응기는 일산화탄소 생성 측면에서는 가능한 한 저온에서 운전 됨이 바람직 함을 알 수 있다. 그러나 메탄올 전환율 측면에서는 이와 반대 입장이며 또한 개질반응의 사용 촉매인 저온 일산화탄소 변성촉매 (Cu-Zn 계)의 적정 운전온도가 275°C 미만인¹⁹⁾ 점을 고려하여 최적의 온도를 선정하여야 된다. 이러한 점을 고려하여 본 개질기는 270°C 를 최적 운전온도로 결정 하였다.

Fig. 4는 촉매반응기를 270°C 에서 제어하고 물/메탄올의 몰 비가 1.3 인 경우 메탄올의 전환율에 따른 일

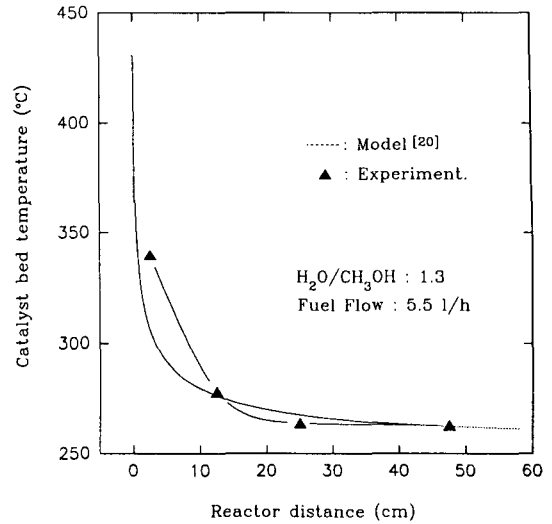


Fig. 5. Temperature profile of the catalyst bed on the reactor length at steady state operation. H_2O/CH_3OH : 1.3, fuel flow: 5.5 l/h, burning methanol: 2.0 l/h.

산화탄소의 농도 변화이다. 메탄올의 전환율이 증가함에 따라 일산화탄소의 농도는 증가하고 있다. 메탄올의 전환율이 92.2%인 경우는 평형값의 63%인 1.42% 의 농도를 보였으나 전환율의 상승과 함께 증가하여 메탄올의 전환율이 98.8%인 경우에는 평형값의 91% 인 2.6% 의 농도값을 보여 주고 있다. 본 실험 결과는 메탄올의 전환율이 98% 이하에서는 이론적 발생량의 50% 미만에 있으나 99%를 넘어서면 점차 일산화탄소의 평형 농도에 접근함을 보고하고 있는 Early 등¹²⁾의 연구 결과와도 일치하고 있다. Fig. 3과 Fig. 4의 결과로 보아 일산화탄소의 생성농도는 반응온도와 메탄올 전환율이 크게 좌우 되고 있음을 알 수 있다.

개질기의 성능은 앞서 설명된 바와같이 촉매층의 온도에 큰 영향을 받고 운전 온도의 제한성이 있기 때문에 반응기의 온도 특성을 해석하는 것은 중요하다.

Fig. 5는 개질반응기 촉매층의 축방향 온도분포를 실험한 결과이다. 운전은 촉매층 연료 유입구의 초기온도가 500°C 되도록 연소용 메탄올을 2.0 l/h 로 버너에 공급 하고, 물/메탄올 몰비가 1.3인 개질연료를 5.5 l/h 로 주입 하였다. Fig. 5는 비교를 위하여 촉매층 설계를 위해 유도한 이론적 모델식²⁰⁾에 의한 계산 결과도 나타내었다. 촉매층의 온도분포는 Fig. 4에서 나타나고 있는 경향과 같이 촉매층 입구로부터 15cm 지점까지는 온도가 급격히 떨어졌다가 그 이후부터는 안정화 되는 온도 특성을 보였다. 또한 반응 초기에 나타나는 온도분포는 모델식으로 계산된 값 보다 촉매층의 온도 속응성이 지연되고 있음을 보여 주고 있다. 이는 개질반응기의

형태와 개질 초기반응기 입구에서 일어나는 열 손실로 인한 결과로 추정 된다. 전체적으로 촉매층 촉방향에 나타나는 온도분포 특성은 반응기의 촉방향 길이가 15 cm 이상에서는 이론적인 모델식과 잘 일치하고 있음을 보여 주고 있다. 이와같은 결과는 J.J.Early¹²⁾, C. Chi¹⁵⁾ 등의 연구 결과와 유사한 경향을 보여 주고 있다. 따라서 본 연구를 통해 설계 제작된 연료 개질기는 이론적인 모델값 및 선행 연구 결과와도 일치하고 있음을 알 수 있다.

연료전지에 필요한 수소 생산을 위해서는 앞에서 설명한 바와 같이 개질기 촉매층이 요구하는 온도 유지를 위해서 개질 메탄올 양의 변화에 따라 연소용 메탄올 주입량이 제어 되어야 한다. 따라서 본 개질기는 정상 상태 운전에서 개질반응이 요구 하는 일정 온도를 얻기 위하여 형상설계 외에 촉매층 미소 온도변화를 제어하기 위하여 버너로 공급 되는 연소용 메탄올 양을 PID 방법으로 제어하였다.

Fig.6은 정격운전 상태에서 개질기의 운전 개시 및

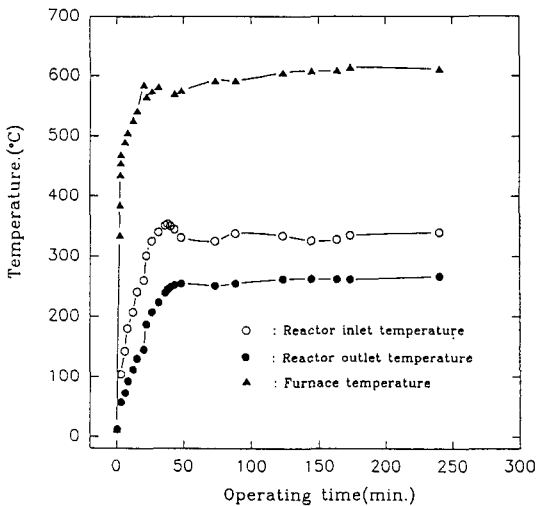


Fig. 6. Temperature profile of catalyst bed and furnace on the operating time.

장시간 운전시 개질기의 입출력 가스 온도 및 연소로의 온도 특성이다. 운전은 먼저 버너를 통해 연소용 메탄올을 연소시켜 촉매층 온도(촉매층 촉방향 중간부분)를 개질반응이 일어나기 시작하는 240°C 까지 올린 후 개질용 메탄올을 투입하기 시작하여 촉매층의 설계 운전 온도 인 270°C 로 유지토록 하였다. 정격운전에서 촉매층의 입출력 온도는 약 340°C 와 265°C 였으며, 연소실 온도는 약 600°C 에서 제어 되고 있으며 장 시간 경과시에도 온도 안정성이 우수함을 볼 수 있다. 또한 Fig에서 정상운전 상태 즉 반응기의 제어 온도 까지는 약 50분이 소요 되고 있음을 알 수 있다. 참고로 최근 일본의 Fuji사에서 개발한 50 kW 용 개질기의 기동시간이 50분⁵⁾이다.

연료개질시스템의 열효율은 개질에 필요한 주입 열량(개질용 메탄올 열량× 전환율× 연소용 메탄올 열량)과 개질후 출구 연료의 열량(수소 열량× 산화탄소 열량) 비로 계산된다. 본 연구에서 설계된 연료개질기를 270°C 에서 운전할 때의 열효율을 계산한 결과를 Table 4에 정리 하였다. Table에서와 같이 효율은 개질메탄올의 주입 양이 22.03 mole/h (1/4 부하 유량)에서는 76.24%, 44.06 mole/h (2/4 부하)에서는 75.96%, 66.025 mole/h

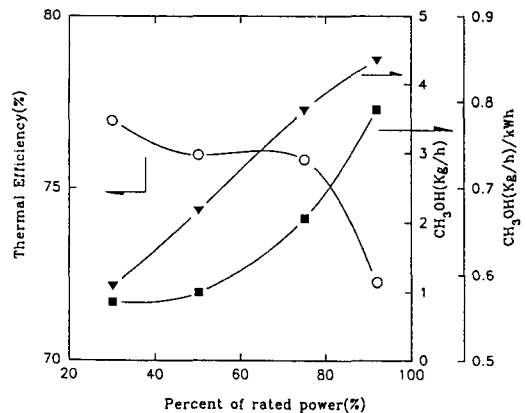


Fig. 7. Methanol consumptions and thermal efficiency of the reformer on the variation of PAFC system.

Table 4. Thermal efficiency of 5.9 kW PAFC reformer system.

Reforming CH ₃ , mol/h (WHSV, H ¹⁾)	Burning CH ₃ OH, mol/h	CH ₃ OH conv.(%)	Gas Comp.(%)			Gas flow(mol/h)			Thermal effi.(%)
			CO	CO ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂	
88.13(0.458)	50.10	2.21	23.1	74.69	7.44	77.77	251.45	72.31	
66.25(0.345)	37.25	0.984	2.30	23.1	74.6	6.09	61.22	197.69	75.82
44.06(0.229)	24.83	0.989	2.41	23.0	74.59	4.24	40.54	132.01	75.96
22.03(0.115)	11.85	0.992	2.48	22.8	74.72	2.18	20.09	*65.84	76.96

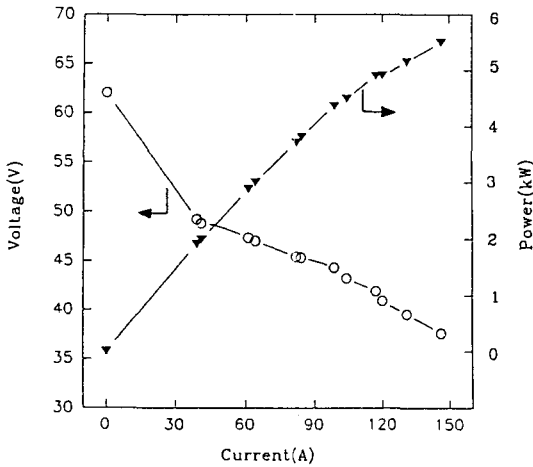


Fig. 8. Electrical characteristics of PAFC system using reformed gas.

(3/4 부하)에서는 75.82%, 88.13 mole/h(4/4 부하 유량)에서는 72.3%로 떨어지고 있다. 이와 같이 개질메탄올의 양이 증가 할수록 효율은 감소하고 있다. 이는 Table 4에서 보여 주고 있는 바와 같이 부하 증가에 따라 개질 유량이 증가하면 메탄올 전환율과 일산화탄소의 농도가 감소하여 결과적으로 주입되는 연료의 열량에 비해 발생하는 가스의 열량이 감소 되어서 온 결과이다. 정격 부하에서의 개질기 효율에 대하여 일본 四國電力은 80%²¹⁰로서 본 개질기의 효율보다 8% 높다. 이와같은 이유는 四國電力에서는 개질장치의 열효율을 향상시키기 위하여 음극에서 배출되는 잉여 수소가스를 개질장치의 보조 연료로 사용하여 연소용 메탄올의 양을 감소시켜 개질기의 에너지 이용 효율을 증대시킨 결과 이다. 이와같이 연료개질기의 효율은 연료전지 발전 시스템의 효율을 결정하는데 중요한 요소로 작용하기 때문에 연료전지 음극의 미반응 및 잉여 수소를 개질기로 환원시켜 재 연소시키는 기술에 대한 연구도 필요하다.

Fig. 7에는 본 연구를 통하여 개발된 연료 개질 장치를 일본 Fuji 사로부터 도입한 5.9 kW 인산형 연료전지 본체에 연결하여 운전할 경우 부하 운전별 소요되는 메탄올 양(개질연료+연소연료)과 단위출력(kWh)당 소요되는 메탄올의 양을 Table 4의 개질시스템의 효율과 함께 나타내었다. Fig에서 보면 부하증가에 따라 메탄올 공급 유량(Kg/h)은 비례적으로 증가하고 있다. 이는 부하 증가에 따라 소요되는 연소 메탄올 및 개질 메탄올의 유량이 비례적으로 증가되어 운전되고 있음을 의미한다. 그러나 단위 출력당 요구되는 메탄올의 양은 2차 함수적인 증가를 보여주고 있다. 이와같은 이유는 부하량 증가에 따른 메탄올전환율 감소와 시스템의 열

효율 감소가 주 원인인 것으로 판단되며 이의 문제점을 해결하기 위해서는 메탄올 전환율의 증대와 개질기의 에너지효율의 증대가 요구 된다고 판단 된다.

Fig. 8은 연료개질기와 연료전지 본체를 연결하였을 경우 얻어지는 전기적 출력 특성이다. 실험 조건은 개질 및 연소 메탄올 량은 각각 Table 4에 나타낸 바와같이 22.03 mole/h, 11.85 mole/h 에서 88.13 mole/h, 50.01 mole/h 로 증대시키면서, 아울러 부하전류 값을 증대시켜 출력전류는 0에서부터 147 A까지 증대시켰다. 연료전지 출력전류는 147 A 이상으로 올리지 못한 이유는 출력전압 강하에서 오는 연료전지 손상을 방지하기 위함이었다. 출력 부하가 0 A에서부터 146.3 A까지 증가시키는 동안 전압은 62 V 의 개회로 전압(Open circuit voltage)에서 37.6 V까지 감소되어 전형적인 연료전지 전압-전류 특성을 보였다. Fig에서 100 A 출력 전류 이상에서 나타나는 전압강하율의 변화는 미분해 메탄올이 스택으로 유입되어 나타나는 급한 전압 강하로 보여진다. 한편 개질기가 연계된 연료전지의 정격 출력은 개질연료 88.13 mole/h, 연소용 연료 50.01 mole/h 로 개질기를 운전할 때 전압 37.6 V에서 146.3 A의 부하전류를 기록하여 5.5 kW 전력을 안정적으로 발전할 수 있었다.

5. 결 론

인산형 연료전지 발전시스템에서 필요한 메탄올 연료개질기를 설계제작하여 운전실험 연구를 통하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 인산형 연료전지 발전에 필요한 메탄올 연료개질기의 설계기술이 확립되었다.
2. 제작된 개질기의 일산화탄소 생성농도는 온도에 따라 평형 값에는 미치지 못하였으나 반응온도가 증가할수록 평형값에 접근하였으며, 물/메탄올의 몰비가 증가하였을 경우에는 감소하였다. 또한 메탄올의 전환율이 증가하면 일산화탄소 농도는 증가하였다.
3. 정격운전을 위한 연료전지 발전시스템의 효율적인 구성 및 개질장치의 안정적인 운전을 위해서는 개질연료의 물과 메탄올의 몰비는 1.3 이고, 촉매층의 온도는 270°C 인 경우가 최적의 운전 조건 임을 알 수 있었다.
4. 개질기의 정격부하 운전 조건에서 시스템을 기동하여 안정적인 운전까지는 50분이 소요 되었으며, 이때 촉매반응기의 촉방향 온도분포는 이론적인 값과 잘 일치하였다.
5. 개질시스템의 효율은 운전부하량이 감소함에 따라 증가 하였으며 정격운전에서는 72.3%, 1/4 부하에서는

77%를 나타 내었다. 또한 메탄올 전환율 및 일산화탄소의 발생량도 효율에 영향을 미치며, 부하가 클 경우 급한 효율 감소를 막기 위해서는 촉매층에서 연료 체류시간의 증대와 개질시스템의 효율 증대가 요구된다.

6. 연료개질기를 5.9 kW 인산형 연료전지 본체와 연계 운전한 결과에서 전압 37.6 V에서 146.3 A의 부하전류를 기록하여 5.5 kW의 전력을 안정적으로 생산할 수 있었으며, 전류-전압 특성은 전류가 0 A에서부터 146.3 A까지 증가시키는 동안 전압은 개회로 전압 62 V에서 37.6 V까지 감소되는 전형적인 연료전지 특성을 보였다.

참고문헌

- 山口洋, "燃料電池의 前望", 出光石油技術, 27(3), 337 (1984).
- David Linden, "Handbook of Battery and Fuel Cell", Mcgrawhill Co.(1980).
- 吉澤四郎, "燃料電池의 技術과 經濟性", CMC (1985).
- 小野春雄, "オンサイト 燃料電池の 開發", 富士時報, 63, 729 (1990).
- 新海洋, "燃料改質裝置の 技術開發", 富士時報, 63, 733 (1990).
- K. Harishima, T. Hirota, "Development of Small Capacity Phosphoric Acid Fuel Cell Power System at Fuji Electric", Fuel Cell Seminar, 190 (1987).
- S. Abens, C. Chi, D. Glen, "Air-Cooled Fuel Cell Power Sources for Bus", Fuel Cell Seminar, 28 (1990).
- V. W. Adams, "Marine Applications of Fuel Cells", Fuel Cell Seminar, 273 (1990).
- 長村正夫, 西恒英雄, "燃料電池發電フラント制作實積", 富士時報, 63, 765 (1990).
- 野林俊秀, "離島用燃料電池設備の開發", 富士時報, 63, 758 (1990).
- 天野義明, 横山英二, 大谷内英雄, "水蒸氣改質長置", 日本國特許, 昭 61-236601.
- JJ Early, *et.al.*, "Phosphoric Acid Fuel Cell Stack and System Development", DOE/ET/11536.
- Stenly s,Kurpit, "1.5 kW and 3 kW Indiret Methanol Air Fuel Cell Power Plans", 10 th Intersoc, Energy Conversion Engineering Conf., 228 (1975).
- Gange. T, "Condition in the Operation of 4 kW PAFC Using Methanol", Fuel Cell Seminar, 186 (1986).
- Chang Chi, *et.al.*, "Low cost Methanol-Phosphoric Acid Fuel Cell Power Plant", Fuel Cell Seminar, 186 (1986).
- 정두환 외, "메탄올 수증기 개질반응에 미치는 조업 변수의 영향", 에너지 R & D, 9, 55 (1987).
- Fuji Electric Co. "Instruction Manual for Fuel Cell Stack", FCA 92-257, (1992).
- "ICI Catalyst, Operating manual", ICI.
- V. pour, J. Barton and A. Benda. "Kinetics of Catalyzed Reaction of Methanol with Water Vapor", CollectionCzechoslov chem commun, 49, 2923 (1975).
- 신동열 외, "인산형 연료전지 발전설비 성능개선연구", 한국전력기술연구원, 최종 보고서, 63 (1992).
- 朱原吉和 外, "小型燃料電池 發電裝置の 開發研究 共同研究報告書", 四國電力株式 會社 報告書, No 8802 (1990).
- J.C Amphlett, *et al.*, "Kinetics of Methanol Decomposition Using Girdler G66B Catalyst", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 13, 605 (1985).