

## 2 kW급 MCFC용 평판형 개질기 운전결과

서혜경\*, 안교상\*, 임희천\*, 이상득\*\*

\*한국전력공사 전력연구원, \*\*한국과학기술연구원

### The Performance & Operation Analysis of a Plate Type Reformer for 2 kW Class MCFC Stack

Hal-Kung Seo\*, Kyo-Sang Ahn\*, Hee-Chun Lim\*, Sang Deuk Lee\*\*

\*Korea Electric Power Research Institute,  
103-16 Munji-dong, Yuseong-Gu Daejeon, 305-380, Korea

\*\*Korea Institute of Science and Technology,  
P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul, 130-650, Korea

#### ABSTRACT

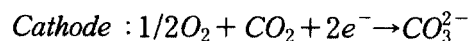
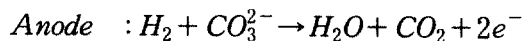
The operation results of the 2kW class plate type reformer, which has several advantages compared with the tubular burner type reformer, are analyzed. This plate type reformer is composed of six combustion chambers and five reforming chambers by turns. The methane conversion rate at 1.6 absolute pressure is about 84%, which is reasonably similar to theoretical value, 85.3%. Though the abrupt interruption was made just by the carbon deposition during heating the fuel line to combustion chambers around 200 hours operation, the overall steady state operation is more than 450 hours. These operation results show the verification of long run performance and the possibility of direct connection between plate reformer and fuel cell stack.

**주요기술용어** : Plate type reformer(평판형 리포머), Combustion chamber(연소실), Reforming chamber(개질실), Conversion rate(전환율)

#### 1. 서 론

고효율 발전이 가능하며 공해물 발생이 적은 발전용 연료전지로 용융탄산염 연료전지(MCFC ; Molten Carbonate Fuel Cell) 가 대체에너지개발 사업으로 현재 100kW급 규모로 개발되고 있으며 250kW 규모 개발이 가능해지면 상용화가 가능하리라 본다. 이 MCFC에서 일어나는 반응은 다음

과 같이 표현할 수 있다.



이 MCFC에 anode 반응가스로 공급되는 수소 합성 가스는 NG (natural gas)를 개질하는 개질기(reformer)에 의해 생산되어 공급하게 된다. 지

급까지는 전형적인 타입인 버너 연소타입의 개질이 이용되었는데 1200℃ 이상의 고온에서 운전되므로 열손실이 많고 장치재질에 무리를 일으키는 단점을 가지고 있었다. 이런 단점을 보완하는 타입으로 반응 온도가 700~800℃ 로 운전이 가능하고 연소 배가스와 개질 가스를 고온상태로 직접 MCFC 스택에 이용함으로써 열효율도 향상시킬 수 있는 타입의 평판형 개질기가 한국과학기술연구원(KIST)에 의해 현재 2 kW급 MCFC에 필요한 수소 생산규모로 개발되고 있으며 대규모 수소생산장치로 역할할 수 있도록 운전 평가를 하고 있다. 본 논문에서는 2 kW급 평판형 개질기 운전을 위한 시스템 구성과 운전결과를 정리하였다.

## 2. 평판형 개질기 운전 시스템 구성

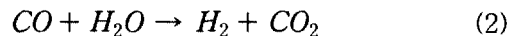
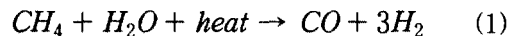
### 2.1 시스템 구성

기존 버너타입 개질기에서 생산된 높은 온도(대략 600℃ 이상)의 수소합성가스는 상온까지 냉각되고, 다시 스택 anode 공급가스와 합쳐져서 heater를 통해 가열되어 스택에 공급하는 방식으로 되어 있다. 반면 평판형 개질기는 compact한 구조로 되어 있기 때문에 스택 바로 옆에 놓고 냉각과정을 거치지 않고 바로 스택에 가스를 공급할 수 있는 장점이 있다. 또한 기존 개질기의 열원 역할을 한 버너 배가스는 대기로 배출한 반면, 평판형 개질기의 열원 역할을 하는 연소실(combustion chamber) 가스는 cathode 공급가스로 직접 이용할 수 있어 열효율 향상을 꾀할 수도 있다. 기존 시스템을 개조하여 평판형 개질기의 성능 및 MCFC와의 연계 시험을 위해 만들어진 시스템의 개략적인 그림을 Fig. 1에 나타내었다.

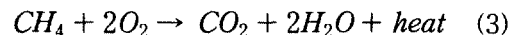
NG는 기존 개질기에서와 같이 reformer 열원으로 사용되면서 reformer 반응 가스로도 사용된다. 평판형 개질기에 공급하기 전에 탈황장치를 거쳐 황성분을 제거하고, 가스 유량계(MFC; Mass Flow Controller)를 거쳐 일정량이 각각 공급되도록 제어된다. 운전중에는 개질기의 개질실

Fig. 1. 2kW MCFC system Flow diagram.

(reforming chamber)에는 NG와 수증기만 공급하면 되므로 기존 가스공급 라인과 합쳐진 라인에서 NG만이 공급된다. 그리고 물은 heater를 거쳐 100℃ 이상 상태로 NG와 합쳐지고 다시 anode pre-heater를 거쳐 600℃ 정도 가열되어 reformer의 개질실에 주입된다. 개질실에서의 반응은 다음과 같다.



그리고 위 반응의 열원은 NG를 연소하여 발생하는 열인데 이 반응은 NG와 air가 공급되어 다음과 같은 연소반응에 의해 열이 발생된다.



CH<sub>4</sub>은 연소한계범위가 좁아 초기 연소를 위해 별도로 H<sub>2</sub> 공급 라인을 설치하여 연소한계가 만족되도록 조절하여 공급할 필요가 있다.

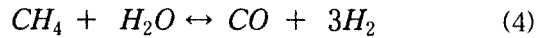
Reformer 연소실에는 air와 NG 공급 라인이 분리되어 주입되며, 연소실 내에서 분산되면서 섞여 반응하게 되어 있다. 이것은 반응기전 공급라

는 위에서 들어가 아래로 나오게 하였다. 내부는 3기압까지 가압할 수 있게 각 반응층과 가스 라인의 접합부를 용접하였다. 개질실은 반응 가스 chamber에 들어오기 전에 혼합 주입되어 chamber에서 반응하게 되어 있는데 반해, 연소실은 NG와 air가 각각 다른 라인으로 들어와 chamber에서 섞여 반응하게 되며, air는 입구에서 1/2 지점까지만 분산 주입되어 NG와 섞인다.

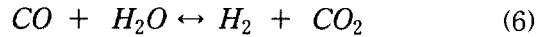
### 2.3 개질기 반응의 평형상수 계산

Reformer에서의 반응은 다음과 같은데, 이론적인 수소생산량을 계산하기 위해서는 화학평형상수를 열역학식을 통하여 구하고 그에 따른 CH<sub>4</sub> 전환율, CO 전환율 등을 구해 가스 생산량을 구할 수 있다.

먼저 CH<sub>4</sub>의 변환 반응에서 평형상수를 K<sub>1</sub>이라고 하고, CO의 CO<sub>2</sub>로의 반응에서 평형상수를 K<sub>2</sub>라고 하고 평형상수를 구하면 다음과 같다.



$$K_1 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \times P_{H_2O}} \quad (5)$$



$$K_2 = \frac{P_{H_2} \times P_{CO_2}}{P_{CO} \times P_{H_2O}} \quad (7)$$

Fig. 2. Flow diagram in plate type reformer.

인중에서 연소가 일어나는 상황을 방지하고, 또한 연소실 입구에서의 급격한 국부적 온도 상승 유발을 방지하기 위함이다. Reformer 출구 가스의 온도는 개질실이 700℃, 연소실이 750℃ 정도 되게 하였다.

### 2.2 2kW급 평판형 개질기 구성

2 kW급 평판형 개질기는 reforming 반응에 필요한 열을 내는 연소실이 6개, reforming 반응이 일어나는 개질실이 5개가 한 층씩 교대로 겹쳐 구성되어 있으며, 그 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 연소실에는 Pd 계 상용 촉매로, 개질실에는 Ni 계 상용 개질촉매로 충전되어 있다<sup>(1)</sup>. 연소용 가스는 아래에서 들어가 위로 나오게 하였으며, 개질가스

Table 1. Heat capacity constants, ΔH° & ΔG° of the elements involved in reforming & CO shift reaction.

elements	A	B × 10 <sup>3</sup>	C × 10 <sup>6</sup>	D × 10 <sup>5</sup>	H° (J/mol)	G° (J/mol)
CH <sub>4</sub>	1.702	9.081	-2.164	-	-74,520	-50,460
H <sub>2</sub> O	3.470	1.450	-	0.121	-241,818	-228,572
CO	3.376	0.557	-	-0.031	-110,525	-137,169
CO <sub>2</sub>	5.457	1.045	-	-1.157	-393,509	-394,359
H <sub>2</sub>	3.249	0.422	-	0.083	0	0

평형상수 K는 반응기 입출구내 압력이 일정할 경우 각 성분들의 온도에 따른 Cp 값을 이용하여 ΔH, ΔG 값을 얻고 이를 통해 평형상수 K를 얻을 수 있다<sup>(2)</sup>.

$$\frac{C_P}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (8)$$

여기서 반응에 참여하는 성분들의 상수값 A, B, C, D는 Table 1<sup>(3)</sup>과 같다. 반응에 참여하는 성분들의 Cp의 합을 ΔCp라고 하고 각 상수들의 합으로 나타낼 수 있다. 정압 열용량은 다음 식 (9)와 같이 나타낼 수 있으며, 식 (8)를 식 (9)에 대입하여 성분들의 항의 합으로 나타내어 온도 T에 대해 적분하면 다음과 같이 되고 여기서 J는 적분상수가 된다.

$$C_P = \frac{dH}{dT} \quad (9)$$

$$\Delta H = J + R \left[ (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2} T^2 + \frac{\Delta C}{3} T^3 - \frac{\Delta D}{T} \right] \quad (10)$$

정적반응기내에서의 Gibbs 에너지의 변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$dG = VdP - SdT \quad (11)$$

식 (11)에서 압력이 일정한 상황에서 S = H/T로 나타낼 수 있고, (11)을 다르게 표현하면,

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT \quad (12)$$

(12)식과 같고, (12)식은 압력이 일정할 때 dP가 0이며, 성분들의 항의 합으로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\frac{d(\Delta G/RT)}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (13)$$

(13)식에 (10)식을 대입하고 온도에 대해 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta G = J - RT\left(\Delta A \cdot \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I\right) \quad (14)$$

여기서 I는 적분상수이다.

반응식 (4)과 (6)에 해당되는 성분들의 Cp 값의 상수들의 합과 298.15K에서의 ΔH°와 ΔG°를 Table 2에 나타내었다. (10)식과 (14)식에 25°C에서의 반응 (4)과 (6)에 해당되는 성분들의 Cp 상수 값의 합과 ΔH°, ΔG°를 넣고 적분상수 I와 J를 각각 구하고 (15)식에서 유도된 (16)식에 적분상수 I와 J 및 반응에 대한 열용량 상수를 각각 입력한 후 반응온도에서의 ln K를 구하여 화학평형상수를 얻어낼 수 있다.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \quad (15)$$

Table 2. Sum of Cp constants & ΔH°, ΔG° in reaction (1) or (2)

reaction	ΔA	ΔB × 10 <sup>3</sup>	ΔC × 10 <sup>6</sup>	ΔD × 10 <sup>5</sup>	ΔH° (J/mol)	ΔG° (J/mol)
(1)	7.951	-8.71	2.164	0.097	205,813	141,863
(2)	1.86	-0.54	0	-1.164	-41,166	-28,618

Table 3. Gas composition in the reaction (4)

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	H <sub>2</sub>
초기량	x	sx		
평형	x(1-ε <sub>1</sub> )	x(s-ε <sub>1</sub> )	xε <sub>1</sub>	3xε <sub>1</sub>

Table 4. Gas composition in the reaction (6)

	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
초기량	xε <sub>1</sub>	x(s-ε <sub>1</sub> )	3xε <sub>1</sub>	0
평형	xε <sub>1</sub> (1-ε <sub>2</sub> )	x(s-ε <sub>1</sub> )-xε <sub>1</sub> ε <sub>2</sub>	3xε <sub>1</sub> +xε <sub>1</sub> ε <sub>2</sub>	xε <sub>1</sub> ε <sub>2</sub>

$$\ln K = \frac{-I}{RT} + \Delta A \cdot \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \quad (16)$$

반응 (4)와 (6)에 대해 이런 방식으로 각각 온도변화에 따른 평형상수 K<sub>1</sub>과 K<sub>2</sub>를 구해 온도에 따라 도시하여 Fig. 3에 나타내었다.

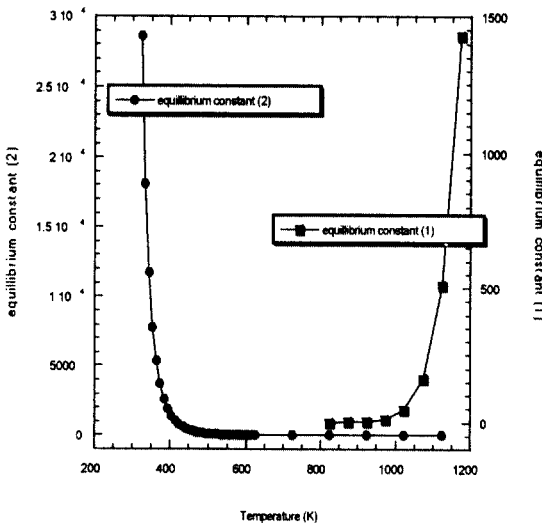


Fig. 3. Chemical equivalent constant according to temperature.

## 2.4 개질기내 반응의 전환을 계산

개질반응 (4)와 (6)의 특정온도에서 화학평형상수 K<sub>1</sub> 과 K<sub>2</sub>를 열역학 방정식을 통해 각각 구한 후 전환을 계산은 다음과 같은 방식으로 한다. 반응 (4)가 일어난 후 반응 (6)이 일어난다고 할 수 있으며, 초기에 CH<sub>4</sub>과 H<sub>2</sub>O을 x 량과 sx 량 (여기서 s는 steam/carbon ratio로 대개 3) 으로 주입하였을 때 전환율만큼 반응이 일어난 후 평형에 도달하는 양은 Table 3과 Table 4와 같이 나타낼 수 있다.

화학평형 상수값은 평형에 도달했을 때의 가스 조성의 함수이므로 Table 3과 Table 4에서 얻어진 평형 조성값을 다음 식 (17), (18)에 대입하여 각 식으로부터 전환율 ε<sub>1</sub> 와 ε<sub>2</sub> 를 구하고 각 성분량을 구한다. 1 기압과 1.6 기압에서 온도별 ε<sub>1</sub> 와 ε<sub>2</sub> 및 성분별 mole %를 Table 5와 6에 나타내었다.

$$K_1 = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} = P^2 \frac{y_{CO} \cdot y_{H_2}^3}{y_{CH_4} \cdot y_{H_2O}} \quad (17)$$

$$K_1 = P^2 \frac{\frac{x\epsilon_1}{x(1+s+2\epsilon_1)} \cdot \frac{(3x\epsilon_1)^3}{x^3(1+s+2\epsilon_1)^3}}{\frac{x(1-\epsilon_1)}{x(1+s+2\epsilon_1)} \cdot \frac{x(s-\epsilon_1)}{x(1+s+2\epsilon_1)}}$$

$$K_1 = P^2 \frac{27\epsilon_1^4}{(1+s+2\epsilon_1)^2(1-\epsilon_1)(s-\epsilon_1)}$$

$$K_2 = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad (18)$$

$$K_2 = \frac{\frac{3x\epsilon_1 + x\epsilon_1\epsilon_2}{4x\epsilon_1 + x(s-\epsilon_1)} \cdot \frac{x\epsilon_1\epsilon_2}{4x\epsilon_1 + x(s-\epsilon_1)}}{\frac{x\epsilon_1 - x\epsilon_1\epsilon_2}{4x\epsilon_1 + x(s-\epsilon_1)} \cdot \frac{x(s-\epsilon_1) - x\epsilon_1\epsilon_2}{4x\epsilon_1 + x(s-\epsilon_1)}}$$

Table 5. Theoretical gas composition of reformed gas at 1atm (injection of NG 7.6 l/min)

Temp Gas %	600 °C		625 °C		650 °C		655.2 °C		675 °C		700 °C		725 °C	
	CH <sub>4</sub> (l/min, mol%)	1.8	6.3	1.1	3.7	0.7	2.1	0.6	1.8	0.4	1.1	0.2	0.6	0.1
CO (l/min, mol%)	2.1	9.8	2.8	9.0	3.4	10.5	3.5	10.7	3.8	11.6	4.1	12.5	4.4	13.3
H <sub>2</sub> (l/min, mol%)	21.2	73.0	23.1	75.2	24.4	76.2	24.6	76.4	25.1	76.8	25.5	77.0	25.6	77.1
CO <sub>2</sub> (l/min, mol%)	3.7	10.9	3.7	12.0	3.6	11.2	3.6	11.0	3.4	10.5	3.3	9.9	3.1	9.3
CH <sub>4</sub> 전환율 %	76.6		85.1		91.2		92.2		95.2		97.4		98.6	
CO 전환율 %	63.7		57.1		51.7		50.7		47.4		44.1		41.3	

Table 6. Theoretical gas composition of reformed gas at 1.6 atm (injection of NG 7.6 l/min)

Temp Gas %	600 °C		625 °C		650 °C		655.2 °C		675 °C		700 °C		725 °C	
	CH <sub>4</sub> (l/min, mol%)	2.6	9.9	1.9	6.5	1.2	4.1	1.1	3.7	0.8	2.4	0.4	1.4	0.2
CO (l/min, mol%)	1.6	6.1	2.2	7.8	2.9	9.5	3.0	9.8	3.5	11.0	3.9	12.1	4.3	13.0
H <sub>2</sub> (l/min, mol%)	18.5	70.9	20.8	73.2	22.6	74.8	22.9	75.1	23.9	75.9	24.7	76.5	25.2	76.8
CO <sub>2</sub> (l/min, mol%)	3.4	13.2	3.5	12.4	3.5	11.6	3.5	11.4	3.4	10.8	3.2	10.0	3.1	9.4
CH <sub>4</sub> conversion %	66.0		75.6		83.8		85.3		90.0		94.2		96.8	
CO conversion %	68.5		61.3		54.8		53.6		49.5		45.3		42.0	

$$K_2 = \frac{(3x\varepsilon_1 + x\varepsilon_1\varepsilon_2) \cdot x\varepsilon_1\varepsilon_2}{(x\varepsilon_1 - x\varepsilon_1\varepsilon_2) \cdot (x(s - \varepsilon_1) - x\varepsilon_1\varepsilon_2)} = \frac{0.15A/cm^2 \times 1000cm^2 \times 20층 \times 22.4 l \times 60s/min}{96400C \times 2 \times 0.4} = 52.3 l/min$$

$$K_2 = \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2 \cdot (3 + \varepsilon_2)}{(1 - \varepsilon_2) \cdot (s - \varepsilon_1 - \varepsilon_1\varepsilon_2)}$$

### 3. 평판형 개질기 운전결과

#### 3.1 가스주입량과 개질기내 온도분포

1000cm<sup>3</sup> 전극 20장으로 구성된 2kW급 MCFC 스택에 필요한 수소의 양은 0.15A/cm<sup>2</sup> 로 전류를 뽑아낼 때 이용률 0.4에서 52.3 l/min의 수소가 필요하다.

2kW MCFC에 필요한 수소량 (이용률 0.4) =

NG (97.92 mol% CH<sub>4</sub>)가 H<sub>2</sub>로의 위 (4), (6)식과 같은 반응에서 개질기 온도가 700 °C, 1기압에서 이론적으로 계산되는 반응 (4)의 CH<sub>4</sub> 전환율은 97.4 %, 반응 (5)의 CO의 전환율은 44 %로 나타난다. 생산되는 수소의 양을 이론적으로 구해보면 700°C에서 CH<sub>4</sub>에 대해 대략 3.4배의 수소가 생산되므로 필요한 CH<sub>4</sub>의 양은 15.6 l/min이다.

MCFC 스택에 개질 가스를 주입하기 전, 개질기 성능 시험 운전 447 시간 동안에는 2kW 운전

Table 7. Operation results of plate type reformer

Operation time		71 hr	137 hr	161 hr	185 hr	327 hr	375 hr	396 hr	420 hr	447 hr
R e f o r m i n g  C h a m b e r	NG rate ( $\ell$ /min)	7.5	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.5	7.6
	H <sub>2</sub> O rate (cclmin)	17	17	17	17	17	17	17	17	17
	Top avg. temp (°C)	691.9	664.3	664.4	645.0	685.3	662.7	656.2	669.5	645.9
	Mid avg temp (°C)	708.3	675.1	672.9	670.4	693.0	647.8	623.1	637.1	662.3
	Low avg temp(°C)	692.7	667.1	667.6	670.2	695.8	696.1	686.4	670.5	625.9
	Total avg temp(°C)	697.6	668.8	668.3	661.9	691.4	668.9	655.2	659.0	644.7
	$\Delta$ T of max & min	74.7	75.6	75.1	73.6	67.4	120.1	125.5	135.6	57.7
	outlet H <sub>2</sub> (mol%)	75.7	74.7	73.8	74.7	75.9	75.2	75.0	75.2	71.7
	outlet CO (mol%)	9.0	7.8	8.4	7.6	9.9	10.6	10.3	7.5	11.9
	outlet CH <sub>4</sub> (mol%)	3.2	4.4	5.5	4.5	2.6	2.9	4.0	4.4	7
	outlet CO <sub>2</sub> (mol%)	12.0	15.1	12.3	13.1	11.5	11.3	10.7	12.9	8.1
CH <sub>4</sub> conversion (%)	86.8	83.9	79.0	82.1	89.2	88.3	84.0	82.3	74.1	
C o m b u s t i o n  C h a m b e r	NG rate ( $\ell$ /min)	4.7	5.0	5.0	5.0	6.2	5.9	5.6	5.6	5.6
	Air rate ( $\ell$ /min)	102	102	102	102	103	103	103	103	103
	Top avg. temp (°C)	688.3	662.3	662.9	656.1	691.8	672.2	665.4	679.2	648.5
	Mid avg temp (°C)	747.6	715.4	713.6	707.2	763.7	756.3	736.8	744.4	678.4
	Low avg temp(°C)	669.6	644.8	645.1	639.2	679.6	677.5	660.0	646.3	599.7
	Total avg temp(°C)	701.8	674.2	673.9	667.5	711.7	702.0	687.4	690.0	642.2
	$\Delta$ T of max & min	117.8	106.4	104.1	104.6	133.7	133.3	121.0	152.7	118.4
	outlet O <sub>2</sub> (mol%)	12.9	13.9	13.6	13.7	11.9	12.0	13.0	12.1	12.9
	outlet N <sub>2</sub> (mol%)	79.3	79.0	79.3	79.2	80.1	80.1	79.9	80.2	80.2
	outlet CH <sub>4</sub> (mol%)	0.7	0.9	0.9	0.8	1.0	0.9	0.9	0.9	0.7
	outlet CO <sub>2</sub> (mol%)	7.1	6.5	6.2	6.2	7.0	7.1	6.2	6.8	6.2

필요로 하는 전량의 NG를 주입하지는 않았다. 시험을 위해 주입한 가스 유량은 다음 Table 7과 같다. 447시간 운전중 210시간 경과 후 연소실 NG 예열용 라인내에 carbon depo- sition이 발생하여 1주일 가량 운전을 중지하고 NG 예열없이 가스를 주입하도록 라인을 개조하고 다시 운전을 계속하였다.

NG 예열없이 연소실 온도를 유지할 때는 연소열만으로 개질기내 온도 제어를 해야 하므로 NG 양 변화에 따라 Fig. 4에서 보는 바와 같이 온도 변동이 운전시간 210시간 이전보다 심하게 나타나고 있다. 각 실의 온도측정을 위해 개질실과 연

소실에 각각 9개의 thermocouple을 설치하였는데 그 위치는 Fig. 2에 표시한 대로며, 각 실마다 중간 층이 같은 높이의 다른 층에 비해 온도가 높았다. Table 7에 나타난 온도는 상, 중, 하 온도를 평균한 값을 나타내었다. MCFC 스택 가스조성을 맞추어주기 위해서 연소실에 CO<sub>2</sub>를 넣어주어야 하나 본 개질기 성능시험시에는 CO<sub>2</sub>를 주입하지 않고 운전하였다.

개질실로 주입되는 물은 S/C (steam/car- bon) ratio가 3이 되도록 고정하여 주입하고 연소실로 주입되는 가스량은 개질기 전체 온도에 맞게 air 는 고정하고 NG 량을 가감하면서 운전하였다.

210시간 전 후의 최대 온도와 최소 온도분포는 개질실의 경우 210 시간 전에는 75 °C 정도였으나 210 시간 후에는 120 ~135°C 정도를 보여 주었고, 연소실도 210 시간전에는 105 °C 정도였으나 210 시간 후에는 120~135 °C 정도 차이를 보였다.

### 3.2 개질기내 온도분포와 가스분석

운전시간대별 개질실과 연소실 온도분포 및 가스분석에 대한 그래프를 Fig. 5에 나타내었는데 210 시간 이후, CH<sub>4</sub> 전환율을 높이기 위해 온도를 전보다 조금 높게 운전하였다. 210 시간 이후 전체 평균온도는 최대 온도와 최소 온도 차가 커 평균온도가 낮게 나타나고 있지만, Fig. 5에서도 보는 바와 같이 전체적인 온도는 210 시간 이전보다 50°C 가량 높게 운전되어 그 결과로 전환율이 높게 나타나고 있다. 실제 운전후 CH<sub>4</sub> 전환율은 다음과 같이 계산하였다.

$$CH_4 \text{ 전환율}(\%) =$$

$$\left(1 - \frac{CH_4 \text{ mol } \%}{(CH_4 + CO + CO_2) \text{ mol}\%}\right) \times 100$$

가스분석은 개질기 후단에 sampling 라인을 설치한 후 냉각관을 거쳐 물을 제거한 후 Gas Chromatography (HP G1530A) 로 분석하였다. 이론적으로 각 온도별로 CH<sub>4</sub> 전환율과 CO 전환율 및 생산되는 가스량을 1기압과 1.6기압에서 NG 7.6

Fig. 5. Temperature & outlet gas composition.



ℓ/min 주입시, 위 단위 2.4에서와 같이 계산하여 Table 5와 6에 나타내었다.

운전중 개질기에 걸린 압력 1.6 기압시의 가스 분석값은 Table 7에 나타나 있으며, Table 7의 396시간의 가스분석값과 1.6 기압에서의 이론값을 비교해보면 CH<sub>4</sub> 전환율이 이론값은 85.3 %이고 실제값은 84 %로 이론값에 근접한 실제 운전값을 보여주고 있어 평판형 개질기의 성능은 우수한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 대체에너지 기술개발사업으로 추진되고 있는 100 kW급 외부개질형 용융탄산염 연료전지 시스템 개발 과제내 새로운 형태의 천연가스 개질기인 평판형 개질기의 성능 및 장기 연속 시험 결과를 보여주고 있다.

본 연구의 평판형 개질기는 한국과학기술연구원(KIST)에서 개발한 것으로, 버너 타입 개질기가 열손실이 많고 공간을 많이 차지하는 단점을 보완하고 열효율도 향상시킬 수 있는 형태의 개질기로 NG를 연소시키는 연소실과 NG를 steam reforming 시키는 개질실이 한층 한층씩 적층되어 있다. 또한 연소실 연소열이 전도에 의해 개질실에서 필요로 하는 반응열이 되기 때문에 기존 버너 타입 개질기보다 450~500℃ 가량 낮은 온도의 연소열만으로도 운전이 가능한 장점을 가지고 있다. 그리고 소형으로 제작이 가능하여 MCFC 스택 옆에 위치시킬 수 있으며, 연소실의 반응 가스는 스택의 cathode에, 개질실의 반응 가스는 스택의 anode에 고온 반응 가스상태로 각각 공급할 수 있다.

이번 시험은 새로운 타입인 평판형 개질기를 MCFC 스택에 연계 전, 개질기의 성능 확인 및 장기 운전 시험을 위해 전력연구원의 기존 3 kW MCFC 스택 운전장치를 개조하여, 평판형 개질기를 통해 얻어진 고온 반응가스를 직접 MCFC 스택에 주입할 수 있게 개조하였다.

운전 초기, 평판형 개질기 연소실로 공급되는

NG 라인 예열시 carbon deposition이 발생하여 유로를 막는 문제로 인하여, NG 예열을 중지하고 상온 가스를 직접 연소실에 주입하는 방식으로 바꾸어 운전하였다. 라인 변경 초기 연소실 입구와 중간부위의 온도차가 150~200℃ 정도 차이를 보였으나 48시간 후에는 120~135℃ 정도로 일정하게 유지되었고 이후 237 시간동안 안정적으로 운전되므로써 장기 운전 가능성을 확인할 수 있었다. 개질기 후단의 가스분석 결과에 따르면, 396시간대인 1.6기압 655℃ 운전상황의 가스분석 결과 CH<sub>4</sub> 전환율이 84.0%인데, 그 조건에서의 이론적인 CH<sub>4</sub> 전환율은 Table 6에서 볼 수 있듯이 85.3 % 이므로, 이론치에 근접한 결과를 보여 개질기 성능도 우수한 것을 확인하였다.

#### 후 기

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단의 대체에너지기술개발사업의 지원과 전력연구원 전력기반조성사업의 지원에 의해 수행되고 있으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 이상득 외, "용융탄산염 연료전지용 평판형 개질기의 온도와 공간속도에 따른 성능 변화" HWAHAK KOHGHAK 논문집, Vol. 38, No. 5, 2000, pp. 719-724.
- 2) J. M. Smith & H. C. VanNess 원저, "화학공학 열역학(제4판)", 회중당, pp105, 106, 116, 170, 480, 484
- 3) Ihsan Barin 원저, 申明勳 編譯 "순수물질 열역학 특성 편람" 도서출판 골드, pp375, 376, 743, 753, 1198
- 4) 서혜경 외, "MCFC용 Steam Reformer 개질 성능 분석 및 운전평가" 한국수소에너지학회 논문집, Vol. 11, No 4, 2000, pp. 149-159.