

SOFC와 MCFC에 적용하기 위한 촉매연소-수증기 개질이 통합된 반응기의 성능에 관한 실험적 연구

강태규¹ · 김용모^{2†} · 이상민³ · 안국영³

¹한양대학교 대학원(충남대학교), ²한양대학교, ³한국기계연구원

An Experimental Study on the Performances of a Coupled Reactor with Catalytic Combustion and Steam Reforming for SOFC and MCFC

TAEGYU GHANG¹, YONGMO KIM^{2†}, SANGMIN LEE³, KOOKYOUNG AHN³

¹Grad. School of Hanyang Univ., 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

²Department of Mechanical Engineering, Hanyang Univ., 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

³Environment and Energy Research Division, Korea Institute of Machinery & Materials, 171 Jang-Dong,
Yuseong-Gu, Daejeon, 305-343, Korea

Abstract >> The performances of a coupled reactor in which a steam reformer and a catalytic combustor were mounted simultaneously had been investigated and compared. The combustible offgas exhausted from the anode of SOFC and MCFC were utilized as heat sources for the endothermic steam methane reforming. The catalytic combustion was used in order to burn the combustible offgas. Thermal energy released by the catalytic combustion is directly transferred to the reformer surrounding the combustor. The various operational conditions such as fuel utilization rate, steam to carbon ratio, amount of catalysts, fuel cell loads were changed. And operating variables were comprehensively identified by sensitivity analysis. The fundamental results from this experimental study show the potential abilities of the coupled reactor. Therefore the results will be of help to design and manufacture the more better coupled reactor in the future.

Key words : Catalytic combustion(촉매연소), Steam reforming(개질반응), SOFC(고체산화물연료전지) MCFC(용융탄산염연료전지), Coupled Reactor(통합반응기), GHSV(공간속도)

Nomenclature

S/C : Steam to carbon ratio
 u_f : Fuel utilization rate in FC
 λ : Excessive air/fuel ratio required for catalytic
combustion

SLPM : Standard Liter Per Minute
GHSV : Gas Hourly Space Velocity(1/hr)

Subscripts

f : fuel
in : inlet of the catalytic combustor

[†]Corresponding author : ymkim@hanyang.ac.kr

[접수일 : 2014.05.26 수정일 : 2014.07.23 게재확정일 : 2014.08.31]

Copyright © 2014 KHNES

1. 서 론

에너지가 문명의 흥망성쇠에 결정적 요인으로 작용하므로 인류의 안정적이고 지속가능한 발전을 위해서 새로운 대체에너지 원을 신속히 찾아야 한다¹⁻²⁾. 이러한 요구와 관심은 우주에서 가장 풍부한 수소로 옮겨지고 있다¹⁻²⁾. 수소는 청정하여 새로운 에너지 원으로 이용할 경우 기후변화를 유발하는 지구 온난화 가스(green house gas, CO₂)를 방출하지 않는다. 따라서 중국에는 화석연료 사용을 전면 금지하고 완전한 수소에너지 기반 체제로의 전환이 확실한 대안이 될 것이다. 한편, 현재와 같이 화석연료를 에너지 원으로 그대로 활용할 경우에 CO₂의 방출은 석유 39%, 천연가스 20%, 석탄이 그 나머지를 차지한다³⁾.

2010년경에는 수소를 에너지원으로 하는 새로운 산업, 경제체제로 진입할 것으로 예견 하였는데도 불구하고²⁾, 현실은 화석연료를 기반으로 하는 탄소시대에 여전히 머물고 있다. 따라서 가까운 미래에도 화석연료에서 수소를 추출하여 활용하는 방안은 기존의 화석연료 에너지 체제와 병행될 것으로 전망된다³⁻⁵⁾.

위와 같은 취지와 전망에 따라, 본 연구는 수소를 이용하여 전력을 생산하는 고온용 연료전지 발전시스템(SOFC, MCFC)에 있어서, 연료전지로 수소를 공급해 주기 위한 통합형 촉매연소-개질 반응기의 성능을 실험적 방법으로 연구하였다. 연료전지에서 배출된 미반응 가스(H₂, CO, CH₄)에 대해 촉매연소를 거쳐 발생한 열에너지를 개질반응에 필요한 열원으로 활용하고자 하는 것이 통합형 반응기의 설계 개념이며(Fig. 1), 다수의 연구가 진행되고 있다³⁻⁸⁾.

Lee⁹⁾은 MCFC에 적용할 평판형 외부 개질기를 제작하고 성능 시험을 수행하였으며, 개질기 초기 온도와 공간속도의 관점에서 운전특성을 파악하였다. 그러나 이 연구에서는 MCFC에서 배출되는 미반응 가스 중에서 촉매연소기에 수증기를 제외하고 공급하

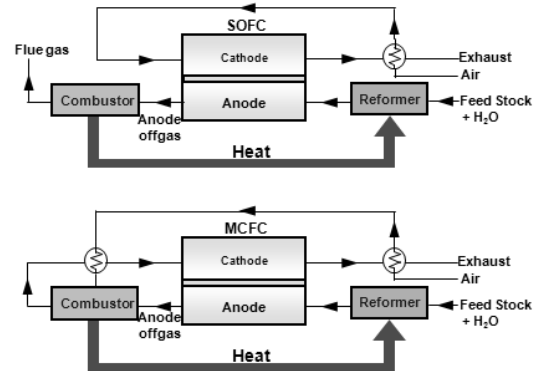


Fig. 1 Schematic diagram for the application of a coupled reactor in high temperature fuel cell power generating system (up : SOFC, down : MCFC)

였다. PEM 연료전지용 수소 공급 장치로서 연료극 오프가스를 열원으로 이용하면서 발열과 흡열반응이 교대로 교차되는 평판형 열교환기 형식의 통합형 개질 반응기의 성능이 Chuha⁷⁾에 의해 수치모델로 계산되고 평가되었다. Frauhammer⁸⁾은 세라믹 모노리스의 벽에 연소 촉매와 개질촉매를 도포하고 인접한 벽을 경계로 가스를 대향류로 흐르게 하는 통합형 반응기에 대해서 수치모델을 개발하고 실험적으로 성능을 비교하였다. 이 연구에서는 세라믹의 열적 내구성의 한계로 최고 반응 온도를 800°C까지로 제한하였으며, 연소 측에는 오로지 메탄가스만을 이용하였다. Mei⁹⁾는 동심 원관으로 구성된 금속 모노리스 통합형 반응기를 제안하였고, 작동조건(입구속도, 가스조성 등)을 변경하며 수치적으로 연구하였다. 이 연구에서는 외부에는 개질반응 내부 관에는 연소가 발생하는 병행류 흐름에 대해서 연구하였다. 지금까지 언급한 기존의 연구에서는 연료전지에서 발생하는 연료극 미반응 가스를 모두 고려하지 않고 메탄, 또는 수소만이 고려되었다.

본 논문에서는 이미 발표된 연구결과에³⁻⁵⁾ 대한 추가 실험결과를 이번 연구에서 제시하고자 한다. 특히 아래와 같은 운전 조건의 변동에 따른 통합형 반응기의 성능을 SOFC, MCFC 각각의 운전 실험조건에

맞추어 비교 분석하였다.

- ① 연료 이용률(fuel utilization rate, u_f)
- ② 스팀/카본 비(steam to carbon ratio, S/C)
- ③ 촉매량의 변동에 따른 성능 비교
- ④ 설계변수에 대한 민감도 분석 비교
- ⑤ 입구온도에 따른 성능(T_{in}) : 기 발표⁵⁾
- ⑥ 연소용 공기량에 따른 성능(λ) : 기 발표⁵⁾

아울러, 본 실험결과 및 기존의 것들을 종합하여 상기의 성능 변수가 통합형 반응기에 미치는 영향을 민감도로 분석하여 기초 설계단계에서 참고할 수 있도록 제시하였다.

2. 실험

2.1 촉매연소-개질 통합 반응기 구조

본 실험적 연구에서 사용한 촉매 연소기-개질 통합 반응기의 내부 구조는 Fig. 2와 같다³⁻⁵⁾. 내부 연소 영역은 내경 40mm, 외부 개질 영역은 내경 80mm에 파이프의 두께는 2mm이다. 반응기의 축방향 길이는 약 270mm이며, 외부에 150mm 두께의 단열 처리를 하였다. 연소 gas와 개질 gas의 공급은 대향류이다. 온도분포를 파악하기 위하여 Fig. 2(b)와 같이 외경

1.6mm의 K타입 열전대를 각 영역별로 7개씩 설치하였다. 연소 촉매의 경우에는 팔라듐과 백금(Pd/Pt)을 기본으로 한 등가외경 5mm 실린더 형태의 펠릿 촉매를, 개질촉매는 루세늄(Ru)이 함유된 구형의 니켈 촉매로 외경 3mm이다.

2.2 실험 장치 구성

실험 장치 구성의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 통합반응기를 중심으로, 연료전지 배출가스 모사용 가스 용기, 공기에열히터, 질량유량계(MFC, mass flow controller), 열교환기, 수증기 발생 장치 및 가스 분석 장비로 구성된다. 본 실험에서는 촉매연소 영역의 가스 혼합물은 SOFC, MCFC의 전기화학 반응을 고려하여 발생하는 미반응 가스를 질량유량계를 이용하여 공급하였다. 개질 영역은 S/C에 맞게 연료전지 1kW에 필요한 수증기와 메탄 가스량을 열역학적으로 계산하여 공급하였다. 개질 가스 분석은 열교환기를 거쳐 수분을 응축, 제거한 후에 Agilent사의 7890A (gas chromatography) 모델을 사용하여 농도 분석을 하였다. 농도 분석 방식에는 열전도 검출기(TCD, thermal conductivity detector)를, 캐리어 가스로는 질소가 사용되었다.

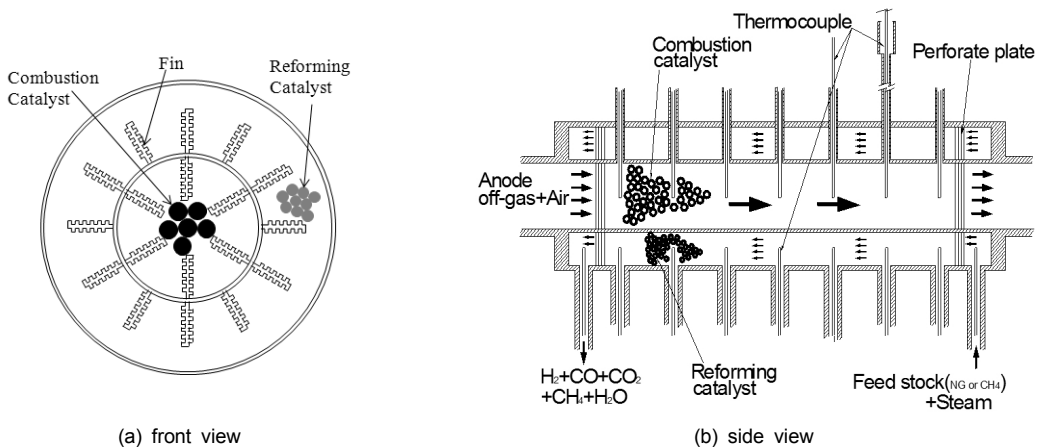


Fig. 2 Cross sectional diagrams of a coupled reactor³⁻⁵⁾

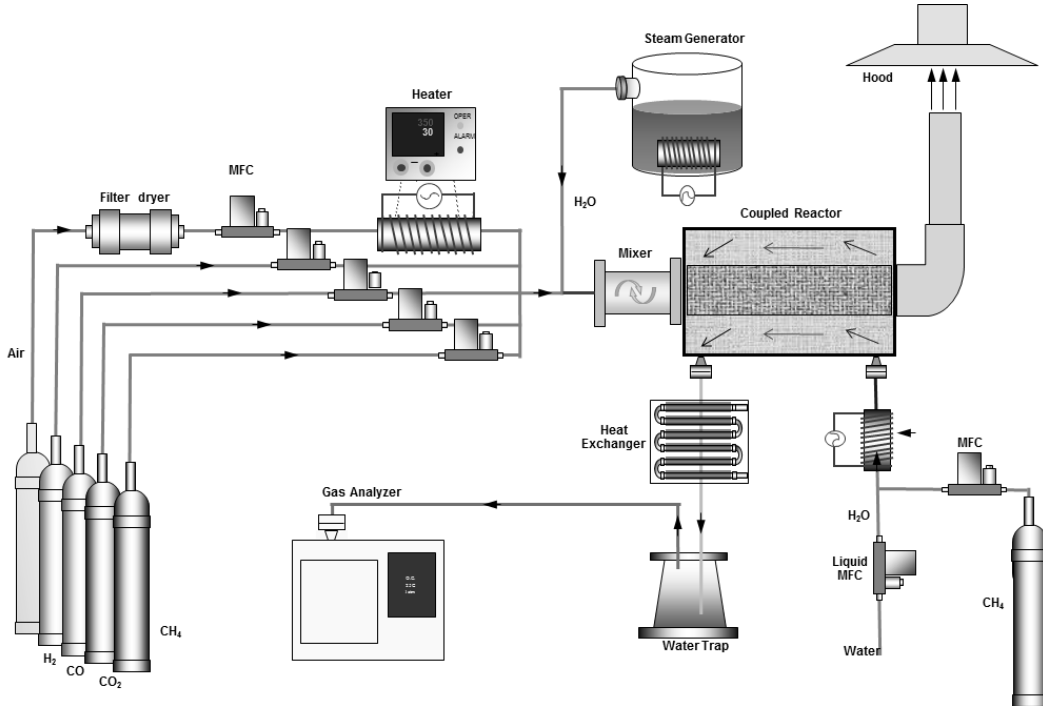


Fig. 3 Schematic diagram of the experimental apparatus⁵⁾

Table 1 Operating parameters selected for performance of coupled reactor

Parameters		Fuel utilization rate (uf, %)	Steam to Carbon Ratio (S/C)	Combustor Inlet Temp. (°C)	Air (λ) for Combustion	
Fig. 4(a), (b)	SOFC	60 ~ 80	3.0	300	3.5	-
Fig. 5(a), (b)	MCFC				-	2.5
Fig. 6(a), (b)	SOFC	60	2.0 ~ 4.0	300	3.5	-
Fig. 7(a), (b)	MCFC				-	2.5
Reference ⁽⁴⁾	SOFC	60	3.0	150 ~ 350	3.5	-
	MCFC				-	2.5
	SOFC	60	3.0	300	2.0 ~ 4.0	-
	MCFC				-	2.0 ~ 4.0

2.3 실험 조건 설정

연료전지의 목표 전력은 1kW로 설정하고, 개질기로부터 연료전지에 공급되어야 할 수소 가스량을 열역학적으로 구할 수 있다⁵⁾. 연료전지의 효율과 연료 이용률에 따라 연료전지에 공급되어야 하는 연료 공급량은 개질기로부터 공급받아야 하는 수소와 일산화탄소의 혼합량이 된다. 왜냐하면 고온 연료전지에

서는 일산화탄소도 연료로 사용될 수 있기 때문이다¹⁰⁾. S/C비와 개질기의 최종 출구 온도에 따라서 개질기 출구의 개질 조성이 결정되고 이때 구해진 수소와 일산화탄소의 합은 전술한 연료 공급량과 일정한 비율관계가 성립하므로 이 비율을 구하여 메탄과 수증기의 몰수에 곱해주면 개질기에 공급해야 할 메탄과 수증기의 정확한 몰유량(molar flow rate)이 결정된다. 이 몰유량으로 개질 반응을 거쳐 나온 개질 가스

Table 2 Calculated anode offgas compositions with respect to the fuel utilization rate for fixed S/C = 3.0

Steam to Carbon ratio(S/C)		3.0					
Fuel utilization rate <i>uf</i> (%)		60		70		80	
Volume flow rate	Compositions	SOFC	MCFC	SOFC	MCFC	SOFC	MCFC
Anode offgas for catalytic combustor (SLPM)	H ₂	6.77	5.63	4.48	3.55	2.74	2.00
	CO	0.93	2.06	0.61	1.51	0.36	1.10
	CO ₂	3.68	13.30	3.36	10.76	3.12	13.11
	CH ₄	0.002	0.006	0.0006	0.003	0.00001	0.0004
	H ₂ O	16.30	17.43	15.33	12.14	14.57	11.44
Air for combustion (SLPM)	Air(3.5)	64.18	-	42.26	-	25.80	-
	Air(2.5)	-	44.86	-	29.92	-	18.36
Reformer (SLPM)	CH ₄	4.61	4.61	3.96	3.96	3.46	3.46
	H ₂ O	13.84	13.84	11.87	11.87	10.38	7.67
Temperature profile		Fig. 4(a)	Fig. 5(a)	Fig. 4(a)	Fig. 5(a)	Fig. 4(a)	Fig. 5(a)
Concentration profile		Fig. 4(b)	Fig. 5(b)	Fig. 4(b)	Fig. 5(b)	Fig. 4(b)	Fig. 5(b)

Table 3 Experimental volume flow rate according to the changing of the steam to carbon ratio in reformer

Fuel utilization rate <i>ur</i> (%)		60%									
Steam to Carbon ratio(S/C)		2.0		2.5		3.0		3.5		4.0	
Volume flow rate	Compositions	SOFC	MCFC	SOFC	MCFC	SOFC	MCFC	SOFC	MCFC	SOFC	MCFC
Anode offgas for catalytic combustor (SLPM)	H ₂	7.36	6.07	6.95	5.70	6.77	5.63	6.68	5.64	6.65	5.68
	CO	1.33	2.58	1.09	2.23	0.93	2.06	0.83	1.87	0.75	1.71
	CO ₂	3.53	11.82	3.61	13.12	3.68	13.30	3.73	13.44	3.78	13.57
	CH ₄	0.006	0.02	0.003	0.009	0.002	0.006	0.001	0.004	0.00009	0.003
	H ₂ O	12.09	13.36	14.19	15.44	16.30	17.43	18.44	19.47	20.58	21.55
Air for combustion (SLPM)	Air(3.5)	72.37	-	66.97	-	64.18	-	62.61	-	61.71	-
	Air(2.5)	-	51.46	-	47.17	-	44.86	-	44.75	-	44.07
Reformer (SLPM)	CH ₄	4.86	4.86	4.70	4.70	4.61	4.61	4.57	4.57	4.54	4.54
	H ₂ O	9.73	9.73	11.75	11.75	13.84	13.84	15.99	15.99	18.16	13.41
Temperature profile		Fig. 6(a) / Fig. 7(a)									
Concentration profile		Fig. 6(b) / Fig. 7(b)									

가 연료전지의 연료극에 공급될 가스 혼합물이다. 이 가스 혼합물은 연료전지에서 전기화학반응을 거치고 난 후, 미반응 가스는 배출되며 연료 이용율에 따라서 배출 가스의 조성이 변동된다. 이렇게 배출된 가스(offgas)가 열역학적 평형을 거쳐 촉매연소기에 사용될 열원이 된다. 이러한 방식으로 구해진 가스 조성을 실험 조건으로 설정하였으며, Table 1, 2, 3에 각각 제시하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 연료 이용률(*uf*)에 따른 반응기 성능

SOFC, MCFC에서 연료 이용률이 높은 경우, 연료 전지 스택 내에서 더 많은 연료성분(H₂/CO)이 전기화학반응에 사용된다. 요구되는 전력부하에 부합하여 스택에 공급되는 연료량이 결정되고 연료 이용율

은 스택의 성능에 좌우된다. 스택에서 연료 이용률의 증가는 연료전지에 공급된 연료성분 즉 수소 및 일산화탄소가 전기화학반응에 더 많이 참여하게 되어, 연료극에서 반응하지 못하고 슬립(offgas)되는 가연성 성분의 절대량이 줄었음을 의미한다. 이 연료극 오프가스가 촉매연소에 필요한 연료성분으로서 촉매연소기로 공급되며, 연소촉매의 도움으로 연소되고 개질반응에 필요한 열에너지를 생산한다. 본 연구에서 통합형 반응기의 촉매연소기는 개질반응(흡열 반응)의 열원으로 사용되기 때문에 촉매연소기에서 생산된 열에너지의 절대량은 개질기의 수소 생산량(hydrogen yield)에 큰 영향을 줄 수 있다. 따라서 연료전지 스택 내에서의 연료 이용률의 변동이 통합형 반응기의 개질 성능에 미치는 영향을 먼저 파악하였다.

실험조건 및 유량은 Table 2와 같다. 촉매연소기의 입구온도는 300°C, 개질 측에서의 물과 메탄의 S/C 비는 3.0으로 고정하고, 연료 이용률은 60~80%로 10% 간격으로 변동시켰다. Table 2에서 보는바와 같이 고온 발전용 연료전지인 SOFC와 MCFC의 경우, 연료전지 내의 전해질에서의 전기화학반응 메커니즘이 상이하여 연료극 오프가스의 구성에 정량적 차이를 보이므로, 촉매연소에서의 발열량에도 차이를 보인다. 실험결과 Fig. 4는 SOFC, Fig. 5는 MCFC의 실험조

건에 맞는 통합형반응기 길이에 따른 내부 온도분포 및 개질기 출구에서의 가스 조성을 각각 나타낸다. 예상한 바와 같이 연료전지 스택의 연료이용률이 낮을 경우, 통합형 반응기의 연소측 및 개질측 온도분포가 SOFC, MCFC 모두 높게 형성되었으며, 이는 촉매연소기로부터 개질기로 더 많은 열에너지가 공급되었음을 시사한다. 이러한 결과는 앞에서 전술한 바와 같이 연료 이용률이 낮을 경우, SOFC, MCFC 모두 연료전지 연료극 오프가스중의 가연성 성분이 농후해짐과 관계가 깊다. 연료 이용률이 감소함에 따라 Fig. 4(a) SOFC 조건에서는 촉매연소 반응기 입구 측 최고온도가 584~806°C까지, Fig. 5(a) MCFC 조건에서는 550~853°C까지 증가하였다. 또한 개질반응 영역의 최고온도는 Fig. 4(a) SOFC 조건에서는 411~578°C까지, Fig. 5(a) MCFC 조건에서는 414~589°C까지 증가하였다.

Fig. 4(a)의 SOFC 조건에 비하여 Fig. 5(a) MCFC 조건의 경우에는 연료 이용률 감소에 따른 촉매연소 영역의 온도 증가 폭이 SOFC 조건에 비해 넓으나, 개질 영역의 증가 폭은 두 조건에서 거의 미미하였다. 이는 SOFC 조건에서 촉매연소기로 공급되는 전체 유량이 MCFC 조건보다 더 크기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 본 연구에서 사용한 연소촉매의 사용

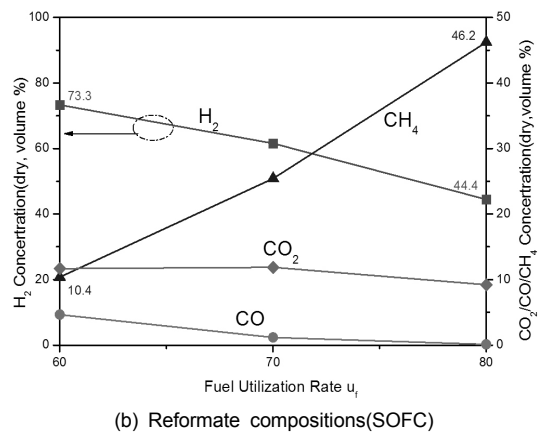
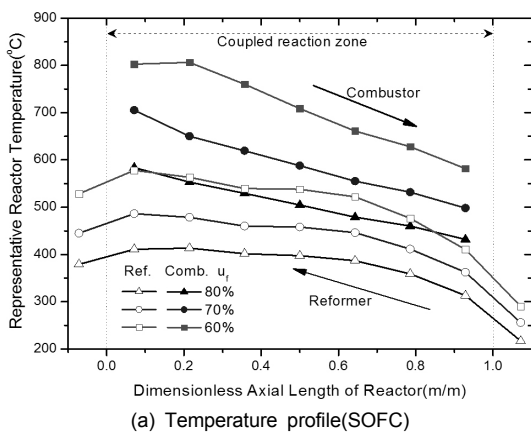


Fig. 4 Performance data of the coupled reactor with respect to fuel utilization rate for SOFC conditions : S/C=3.0, Ti=300°C, λ = 3.5

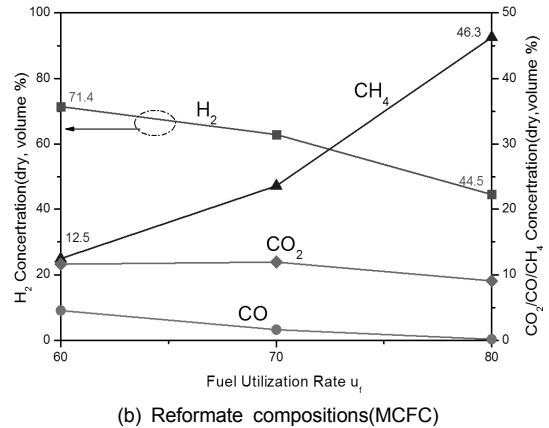
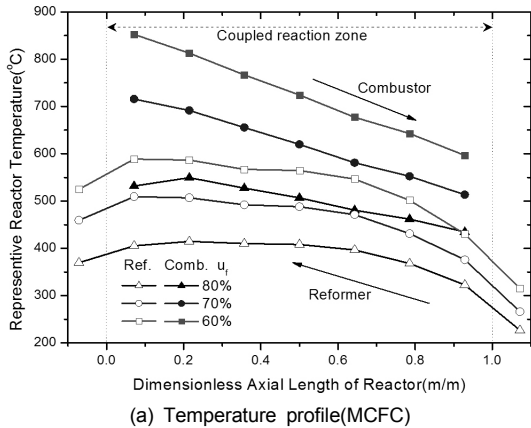


Fig. 5 Performance data of the coupled reactor with respect to fuel utilization rate for MCFC conditions : S/C=3.0, $T_i=300^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 2.5$

허용 온도는 850°C 를 초과하지 않도록 제한했는데, 귀금속 촉매의 고온 분위기에서의 소결(sintering)에 의한 촉매파괴를 방지하고자 연소용 공기의 유량을 SOFC($\lambda=3.5$) 실험조건에서 MCFC($\lambda=2.5$)보다 더 크게 하였다. 이렇게 증가된 유량은 개질반응기로의 열 전달량을 증가시켰을 것으로 판단되며, 연료이용률의 감소에 따라서 개질반응기에서의 수소 생산율은 Fig. 4(b) SOFC의 조건에서 44.4~73.3%로 Fig. 5(b) MCFC 조건에서는 44.5~71.4%까지 변화되었고 특히, 연료 이용률 60%인 경우는 SOFC조건에서 약 2.6% 크게 나왔다. 그러나 연료 이용률이 증가하는 경우는 촉매연소기에 필요한 가연성 성분($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4$)의 절대량이 Table 2에서 보는 바와 같이 줄어들기 때문에, 온도분포 자체가 낮게 형성되어 Fig 4(b) Fig. 5(b)에서의 각 연료전지에 따른 수소 생산율의 차이는 극히 미미하였다.

한편, 개질되지 못한 미반응 메탄의 경우 Fig. 4(b) Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 연료 이용률이 증가할수록 SOFC의 조건에서 10.4~46.2%, MCFC의 조건에서 12.5%~46.3%로 늘어났으며, 개질 반응의 온도가 낮아지면서 메탄은 개질반응에 참여하지 못하고 더 많은 양이 슬립 되었다. 이는 개질반응의 최적온도(650°C)에 도달하지 못했기 때문이다. 또한 개질반

응 영역의 최고 온도가 500°C 미만일 경우에는 온도 변화(10°C)에 따라 메탄 전환율이 1% 미만의 차이를 보였다. 이상으로 부터 연료 이용률이 증가할수록 미반응 메탄은 급격하게 늘어나고 수소생산율은 크게 감소됨이 확인되었고, 정치 발전용 SOFC/MCFC에서의 연료 이용률은 통합형 외부 개질기의 성능에 큰 영향을 주는 변수임이 확인되었다. 따라서 연료전지에서 전력부하가 크게 되어 연료 이용률이 높아지는 경우에는 개질기의 온도분포를 높여주기 위해서 촉매연소기에 별도의 연료를 공급하여 통합형 개질반응기에 적당한 열에너지를 공급해 주는 방안도 대안이 될 수 있다⁴⁾.

3.2 S/C에 따른 반응기 성능

연료전지에 공급될 수소를 개질 반응을 이용하여 생산하기 위해서는 개질 반응기로 공급되는 메탄에 대한 수증기의 비율이 중요하며, 이 비를 수증기/탄소비(S/C)라고 정의한다. 메탄 1몰을 기준으로 수증기 양을 2이상으로 유지하는 것이 탄소가 개질 촉매상에 적층되어 촉매의 성능을 격감시키는 탄소침적(carbon deposition)을 막고 높은 수소 생산율을 얻을 수 있다¹¹⁻¹²⁾. 그러나 공급된 수증기가 과잉이 되면

개질반응 영역의 온도가 낮아져 수소가 최대로 생산되는 최적의 개질반응 온도에 도달하는데 어려움을 겪게 될 것이고, 이를 보상하기 위하여 연소촉매에 더 많은 연료를 공급해야 하기 때문에 총괄적으로는 연료전지 발전 시스템의 에너지 소비가 커지게 된다. 따라서 개질 촉매의 내구성과 고온 연료전지 발전 시스템의 총괄 효율간에 경제적이고도 공학적인 절충이 요구된다.

본 연구에서는 Table 3에서와 같이 기타 운전 조건을 고정하고 S/C의 값만 변경하면서 통합형 반응기의 성능을 반응기 내부의 온도분포와 수소 생산율

의 관점에서 파악하였다. Fig. 6(a) SOFC 및 Fig. 7(a) MCFC 실험 조건에서 보는 바와 같이 S/C가 작아짐에 따라 촉매연소기 입구 근방의 최고 온도는 각각 825~843°C 및 819~827°C로 상승하였고, 개질기 출구 측 온도는 586~618°C 및 574~605°C로 높아졌다. 이는 S/C가 작아질 경우, 개질될 혼합 가스내의 수증기 성분 자체가 줄어들게 되므로 개질반응기에서 연소기로부터 많은 열에너지를 흡수해 가지 못하게 된 것으로 판단되며, S/C가 증가하면서 수소수율은 각각 SOFC의 경우 72.2~73.7% (Fig. 6(b)), MCFC의 경우 70.6~72.4% (Fig. 7(b))가 획득되었다. S/C가

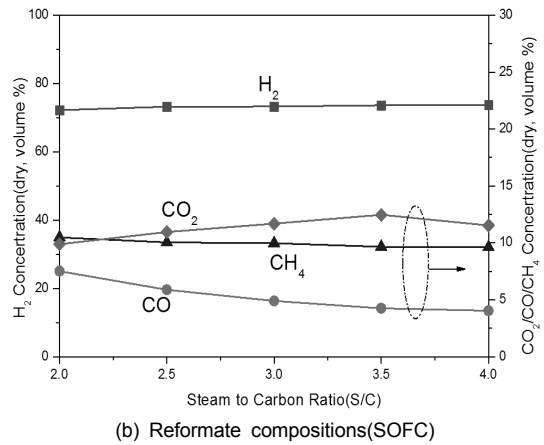
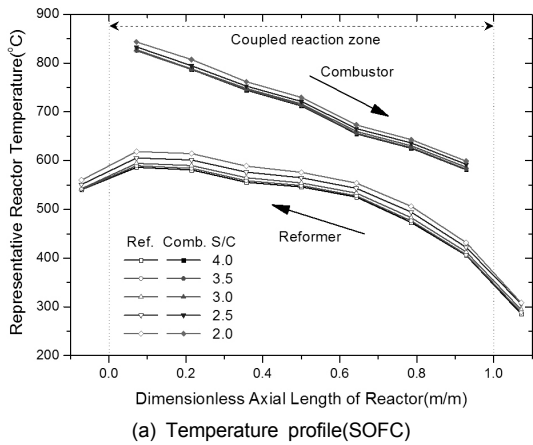


Fig. 6 Performance data of the coupled reactor with respect to S/C ratio for SOFC conditions : $u_f = 60\%$, $T_i = 300^\circ\text{C}$, $\lambda = 3.5$

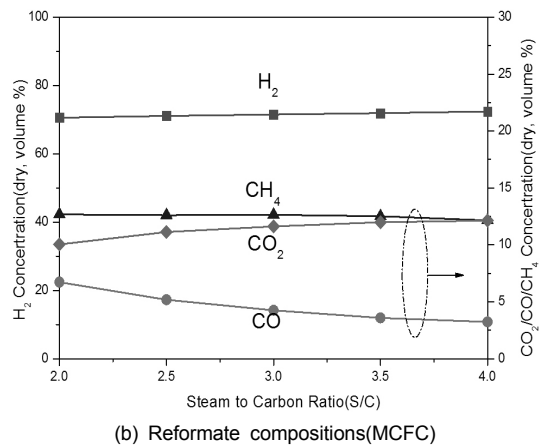
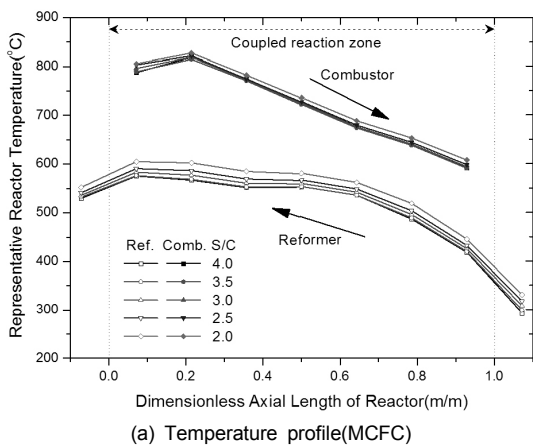


Fig. 7 Performance data of the coupled reactor with respect to S/C ratio for MCFC conditions : $u_f = 60\%$, $T_i = 300^\circ\text{C}$, $\lambda = 2.5$

증가할수록 수소 생산율이 두 조건 모두 약 2% 증가하는 것을 확인했으나 특히, S/C가 증가하는 경우 잔류 메탄은 SOFC의 조건에서 10.4%~9.6%, MCFC의 조건에 대해서는 12.6~12.1%가 확인되었는데, MCFC 조건인 경우에 더 많은 메탄이 수소 및 CO/CO₂로 전환되지 못한 것은, Table 3에서 보는 바와 같이 연료 전지에서 배출된 오프가스내의 가연성 성분과 불활성 가스의 조성차이에 기인한 것으로 판단된다. 즉, 이러한 혼합가스 조성의 차이는 촉매연소에 의한 발열에너지의 차이로 연결되고, 이 차이로 인한 개질층의 상대적인 온도분포가 SOFC 조건에 비해서 MCFC의 조건이 전체적으로 평균 약 10°C이상 낮게 형성되는 구실을 한 것이다.

특히, Table 3에서 SOFC의 경우는 MCFC의 조건에 비해서 수소가 상대적으로 평균 1.3배 많으며 수증기는 4~6%적이고 CO₂는 평균 3.6배 적다. 이러한 조성 차이에 부합하면서 연소촉매의 사용 온도 한계를 850°C이하로 제한할 때, 필요한 공기량은 SOFC 촉이 더 많기 때문에 촉매연소기 관점에서는 체류시간이 SOFC 조건이 짧고 MCFC 조건이 길어져서 SOFC 조건에서는 촉매 연소층을 더 확대하는 것이 개질 반응에 더욱 유리할 것으로 사료된다. 반면에 MCFC 조건의 경우, 가스 조성차이로 인하여 개질층이 흡수한 열에너지가 SOFC에 비하여 적어 낮은 온도분포를 형성했음에도 불구하고 S/C=3.0 이상에서 수소 생산율이 크게 변동하지 않은 것과 특히, S/C=4.0에서 수소 생산율이 72.4%가 얻어진 것은 본 실험에서 사용한 개질촉매의 특성에 기인한 것으로 판단된다. 즉, 본 실험에서 사용된 개질 촉매에는 저온에서 개질 활성화에 유리하다고 알려진 루세늄 성분(Ru)이 섞여 있는데 이러한 촉매 활성성분의 영향을 받은 것으로 사료된다. 또한 Fig. 6(b)와 Fig. 7(b)에서 S/C가 증가함에 따라 많은 양의 수증기로 인해 개질 반응 온도가 낮아지면서 CO₂의 양이 서서히 증가한 것으로 미루어 저온에서의 수성가스전환(water gas shift)반응이 일부분 진행된 것으로 판단된다.

3.3 촉매량 변경에 따른 반응기 성능

고가의 귀금속 촉매의 충전량을 줄이면서도 동일한 반응기의 성능을 확보할 수 있다면 좋은 대안이라 할 수 있다. 상술한 실험 결과를 종합적으로 검토할 때 촉매연소 반응은 반응기 축방향 길이로 20%내에서 완결되는 것이 확인되었다. 또한 촉매연소가 완결된 후 연소 배가스는 촉매층간의 미세한 틈을 통과하면서 연소기 출구쪽으로 흘러나가며 개질 반응기로의 반경방향 열전달 유체로만 사용되므로, 촉매연소기 종축 방향으로 연소반응이 주로 이루어지는 입구 영역 20% 이후 구간에서의 촉매량을 줄이는 방안을 고려하였다. 또한 실험결과와 이전 연구 결과들을^{3,9)} 살펴보면 개질 영역이 연소 영역으로부터 받는 열에너지의 양에 따라 개질 효율이 개선될 수 있음이 명백하다. 이를 위해서는 연소 영역의 온도 분포를 높이는 방법과 개질 영역으로의 열전달량을 증가시키는 방안을 고려할 수 있는데, 연소 영역의 온도 분포는 연소촉매의 허용내구온도와 고온 분위기에서의 귀금속 촉매의 소결¹³⁾과 같은 문제로 인해 현실적으로 어렵다. 따라서 열전달율의 감소는 최소화하면서 촉매량을 줄이는 방법을 구상하였고, 촉매량의 변경에 따른 반응기 성능실험을 진행하였다. 촉매량의 변경 실험조건은 Table 4와 같으며 촉매 대신에 혼합한 이물질로는 구형 스테인리스 메탈볼을 선정하였고, 직경은 3mm이며 개질 촉매의 크기와 동일하다.

Table 4 Experimental conditions according to the changes of the amount of catalyst

Number of Exp.	Combustor		Reformer	
	Catalyst	Metal ball	Catalyst	Metal ball
Case 1	100%	0%	100%	0%
Case 2	100%	0%	50%	50%
Case 3	50%	50%	50%	50%
Case 4	100%	0%	75%	25%
Case 5	100%	0%	25%	75%
GHSV	20920(1/hr)		1455(1/hr)	

촉매의 담체성분인 세라믹 계열의 알루미늄 옥사이드의 열전도계수는 상온에서 스테인레스 메탈볼보다 크지만(36W/mK) 연소 및 개질 반응이 주로 일어나는 온도 범위(527°C~927°C)에서는 스테인레스 메탈볼의 열전도계수가 평균 3.2배 큰 값¹³⁾을 보이고, 비열은 평균 약 2배 작으므로 메탈볼을 촉매와 혼합하여 장입할 경우 촉매량을 줄이면서도 연소 측으로부터 개질 측으로 열전달량의 감소는 크지 않을 것으로 사전 예측하였다.

메탈볼과 촉매는 정량 비커에 같은 부피를 담아 반응기 각 부분으로 장입하였는데, 반응기를 다 채울 때까지 이러한 과정을 수회 반복하였다. 특히 촉매가 메탈볼과의 마찰 및 마멸로 귀금속 활성점들이 영향을 받지 않도록 하면서 반응기 내에서 균일한 혼합이 이루어 질 수 있도록 세심한 주의를 기울였다. 특히, 기존의 연구에서는 구간별로 촉매와 이물질의 교번하여 장입하는 방안이 제안되었으나⁸⁾ 본 연구에서는 이러한 방안을 적용하지 않았으며, 촉매량과 이물질의 혼합량에 따른 반응기의 성능을 정성적으로 파악하는 데는 그 의미가 크다고 판단되어 실험 결과를 그대로 제시하였다.

연소측과 개질측 중에서 어느 쪽의 촉매량을 줄이는 것이 통합형 반응기에 유리한지를 파악하기 위하여 Table 4의 Case 1~3를 먼저 진행하였고 그 결과

를 Fig. 8에 제시하였다. 기준 실험조건은 SOFC에 대한 가스 조성이고, 연료 이용률 60%, 촉매연소입구 온도 300°C, 공연비 $\lambda=3.5$, S/C=3.0로 고정하였다.

Fig. 8(a), (b)에서 보는 바와 같이 개질측에 촉매 50% 메탈볼 50%를 장입하는 case 2의 경우에는 메탈볼을 전혀 혼합하지 않은 경우 case 1에 비해서 개질기 입구로부터 개질반응기의 온도분포가 낮게 형성되고 통합형 반응기 종축방향 무차원 길이로 70%되는 영역까지 전개된 이후부터는 오히려 개질촉매 100%인 case 1의 경우보다 더 높은 온도영역에서 개질 반응이 진행되는 것으로 나타났다. 이에 대한 수소 생산을 역시 case 2가 가장 높은 값을 보였으며 잔류 메탄의 농도 역시 6.0%를 가리켜 메탄 전환율이 가장 높게 나타났다. 이러한 결과에 대하여, 본 통합형 반응기와 같은 고정층 반응기(pack bed reactor)에서의 유효물성치(비열/열전도 계수/열전달계수 등)를 평가하는 문제는 전열벽과 촉매, 금속메탈 및 공극 속의 혼합가스 등을 함께 살피는 복잡한 이론적 고찰¹³⁾에 근거를 두고 있으나 이는 기초설계 단계에서 공학적으로 적용하기는 무리가 있어, 여기서는 실험 결과에 대하여 현상학적으로 간단히 그 의미만을 정성적으로 설명하고자 한다.

즉, 위와 같은 결과를 보인 것은 두 가지 혼합물의 질량 평균된 된 물성치의 변화 때문으로 사료된다.

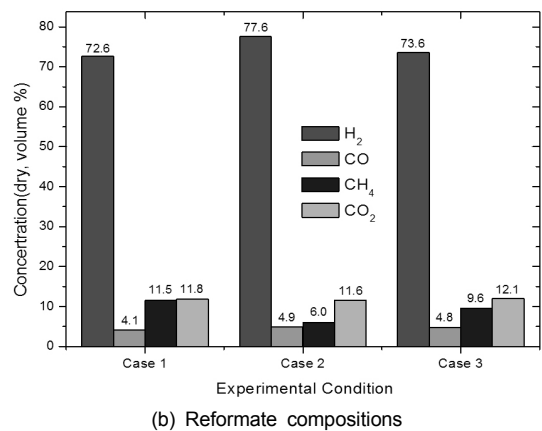
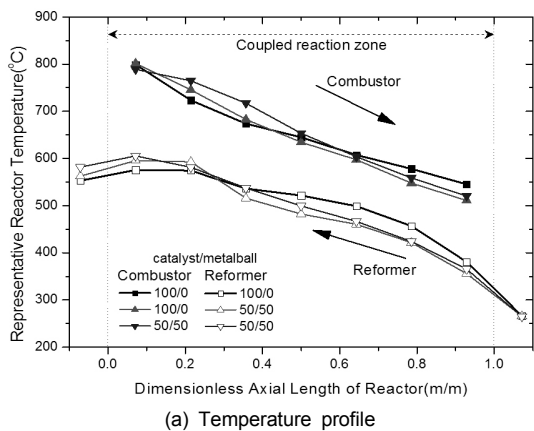


Fig. 8 Performance data of the coupled reactor according to changes of the amount of catalyst, $u_f=60\%$, $T_i=300^\circ\text{C}$, $\lambda=3.5$

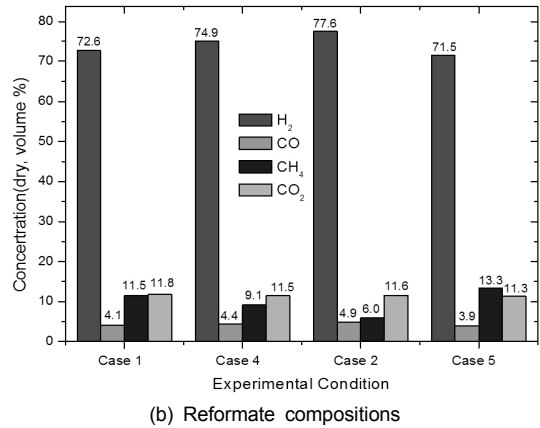
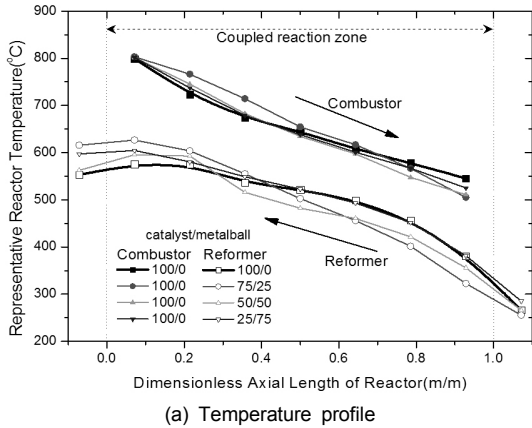


Fig. 9 Performance data of the coupled reactor according to changes of the amount of catalyst, $u_f=60\%$, $T_i=300^\circ\text{C}$, $\lambda=3.5$ (only reformer side)

즉, 메탈볼의 밀도는 촉매담체인 알루미늄 옥사이드에 비해 약 두 배가 되고, 촉매와 메탈볼의 직경이 동일하므로 개질층에 장입된 메탈볼의 질량비는 두 배가 된다. 비열은 개질 촉매가 메탈볼의 약 두 배가 되지만, 질량 평균된 비열은 메탈볼에 좀 더 가까운 값으로 816J/kgK가 구해졌고, 연소층에서는 연소촉매가 메탈볼에 비해서 부피가 4.6배 더 크므로 질량 평균된 비열은 연소촉매의 비열값에 가까워 1039J/kgK이 계산되었다. 따라서 메탈볼 혼합으로 인하여 줄어든 비열 때문에 저온 영역에서는 온도상승이 더디고 고온 영역에서는 온도 상승이 오히려 빨라지는 현상을 보인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 연소층의 온도분포로도 확인된다. 즉, 어느 경우에도 촉매량을 줄이고자 메탈볼을 섞는 경우 연소층 개질층 모두 비열은 세라믹 촉매의 고유값 보다 낮아진다.

Fig. 8(a), (b)의 결과로부터 개질층에 촉매를 줄이는 것이 유리한 방안으로 파악되어 촉매량을 얼마나 줄일 수 있는지를 실험하여 그 결과를 Fig. 9(a), (b)에 각각 나타내었다. 연소층은 100% 모두 연소촉매를 채운 상태에서 개질층만 부피비로 100/75/50/25%까지 개질 촉매량을 감량 시켰다. 그 결과 Fig. 9(a), (b)의 온도 분포 및 개질 가스 조성을 얻을 수 있었고, (b)에서 보는 바와 같이 개질 촉매를 25%만 채우

는 경우 개질기 출구 영역의 온도는 상대적으로 높게 형성되었으나 수소 생산율이 71%, 메탄 잔류율이 13.3%를 보이므로 이 경우에는 통합형 반응기에서 개질 촉매의 절대량이 부족한 것으로 판단된다. 그래프에서 보여 지는 온도는 개질 반응기의 환상공간 중앙점을 대표한 온도이므로 촉매연소기 외벽에 인접한 근방에서의 온도는 개질 최적 온도보다 높았을 것으로 판단되지만 개질촉매의 절대량이 적어서 이 온도 영역에 노출된 촉매의 활성점이 상대적으로 적어서 개질 수율이 좋지 못한 것으로 판단되었다. 전체적으로 연소 영역에 메탈볼을 삽입하여 촉매량을 줄이는 경우 수소 생산율은 촉매만 넣었을 때보다 약 80°C 낮은 온도 영역의 수소 생산율을 나타내었으며, 개질 영역에 메탈볼을 삽입할 경우에는 약 30°C 높은 온도 영역의 수소 생산율을 나타내었다.

3.4 부하조건 변경에 따른 반응기 성능

연료전지에서 전력부하의 변동은 촉매연소기로 공급되는 가스조성과 연소반응에 의한 열에너지 및 개질 영역에서의 전체 유량을 동시에 변동시키게 된다. 본 통합형 반응기는 1kW로 설계되었으나, 이러한 부하 변동에 대해서 반응기가 어떻게 거동하는지

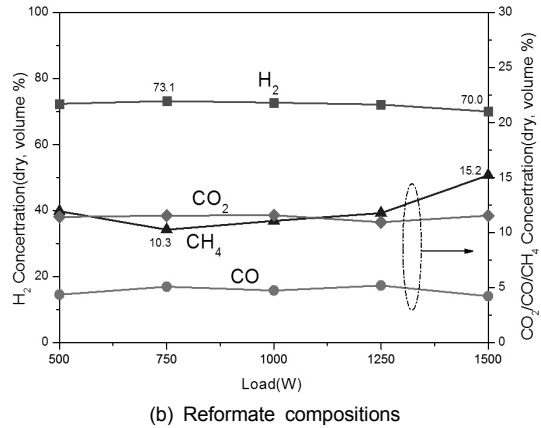
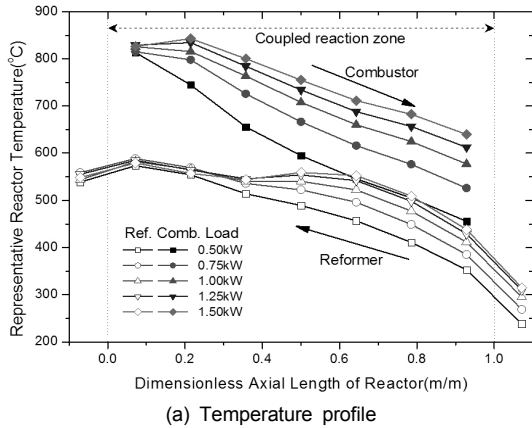


Fig. 10 Performance of the coupled reactor according to the changes of load : SOFC $u_f = 60\%$, $T_i = 300^\circ\text{C}$, $\lambda = 3.5$

를 파악하기 위하여, SOFC 기본 조건을 기준으로 전 력 부하 조건을 0.5kW~1.50kW까지 0.25kW씩 증가 시키면서 총 다섯 가지 조건에 대해서 실험을 수행 하였다. 실험 유량은 기본 조건을 100%로 설정하고 부하에 맞게 비율적으로 조절하였으며 실험 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연소 영역의 최고 온도는 813°C에서 829°C로 증가함에 따라 개질 영역의 최고 온도는 589°C에서 573°C로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 고부하 조건에서 연 소 영역의 최고 온도는 증가하지만 개질 연료 증가에 의해 개질 영역의 최고 온도는 감소되었다고 판단된다. 개질된 가스 조성을 비교하여 보면 0.75kW 조건 일 때 수소 생성율이 73.1%, 1.5kW 조건일 때 수소 생성율이 70.0%로 감소하였다. 미반응 메탄의 잔류 비율은 0.75kW일 때 10.3%, 1.5kW일 때 15.2%의 값을 보였다. 따라서 본 통합형 반응기는 고부하 조건 에서도 촉매연소 영역은 적절히 설계된 것으로 판단되며, 개질 영역은 공간속도 1800(1/h) 이상에서는 체류시간이 짧아 열공급이 충분하지 못한 것으로 파악된다. 그러므로 고부하 조건을 위해서는 개질 영 역의 반경감소와 종방향 길이를 증가시켜야 할 것으 로 사료된다. 한편, 0.5kW에서 1.25kW까지는 거의 유사한 성능을 나타내지만, 1.5kW까지 부하를 증가

시키기에는 수소 생산율이 떨어지고 메탄의 잔류율도 증가하여 이 영역에서의 운전은 무리가 있다고 판단된다.

3.5 작동조건에 따른 반응기 민감도

개별적인 운전 변수들이 통합형 반응기의 개질성 능에 미치는 영향을 평가하고자 본 연구에서 획득된 실험결과 및 이미 발표한 결과들⁵⁾ 종합하여 민감도 분석을 수행하였다. 민감도 해석의 결과를 효과적으 로 표현하는데 스파이더 다이어그램이 널리 적용되 므로¹⁴⁾ 이를 활용하여 실험결과를 모두 Fig. 11(a), (b)에 각각 제시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 각 각의 운전 변수의 상대적인 변화율에 따른 수소 생 산율 변화의 추이를 잘 파악할 수 있었다. 그림에서 x축은 Table 1의 실험 표준 조건으로부터 연료 이용 률, S/C비, 부하조건, 개질 촉매량, 연소기 입구온도, 과잉공기비와 같은 운전 조건 백분율 변화량을 뜻하 며 y축은 이에 상응하여 실험으로 획득된 수소 생 산 율의 백분율 변화량을 의미한다.

Fig. 11(a), (b)에서 보는 바와 같이 촉매연소기 입 구의 혼합가스의 온도가 감소할수록 수소 생산율도 함께 감소한다. 예를 들어 입구온도의 변화량 8.7%

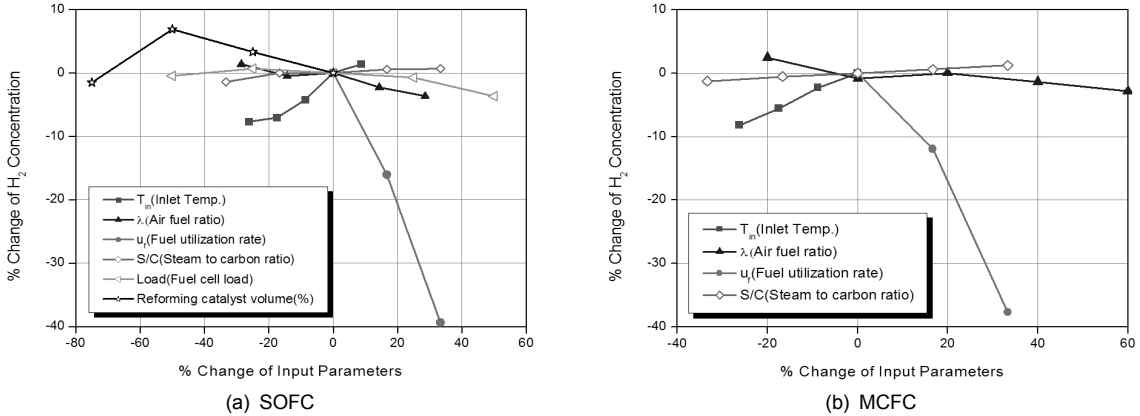


Fig. 11 Sensitivity analysis for operating conditions

에 대해서 (a) SOFC의 경우, 수소 생산율은 평균 2.3%로, (b) MCFC의 경우에는 2.7% 증가하는 것으로 나타났다. 한편, 입구온도에 비하여 S/C비는 반응기 성능에 미치는 민감도가 약하게 나타났는데, (a) SOFC의 경우 S/C가 16.7% 변하는 동안, 수소 생산율은 평균 0.5%, (b) MCFC의 경우에는 0.6%로 증감하였다. 표준 실험조건을 벗어나 촉매연소용 과잉공기량(λ)을 늘리는 것은 (a) SOFC나 (b) MCFC의 경우 모두 반응기에 부정적임을 알 수 있는데, 이는 전술한 바와 같이 늘어난 공기량으로 공간속도값이 커져 체류시간이 짧아지고 개질반응에 필요한 열전달 시간이 줄어드는 것과 관계된다. 특히, 본 통합형 반응기에서는 기준 실험 조건 보다 과잉공기를 줄이는 것이 수소 생산율에 도움이 되는 것으로 나타났다. 그러나 이러한 조건에서는 고온 분위기가 조성될 수 있으므로 연소촉매의 내구성도 함께 고려해야 할 것이다. Fig. 8에서 부하에 따른 민감도를 살펴본 결과, 1kW를 기준으로 설계된 본 통합형 반응기는 부하 변동 25%에 대해서 수소 생산율의 평균 증감율 0.1%미만 이므로 본 반응기의 능력은 전력부하 1.25kW까지는 수소 생산율 저하에 큰 무리없이 적용 가능하다. 메탈볼의 혼합에 따른 개질 촉매량 25% 감량에 대해서 수소 생산율은 평균 3.4%까지 증가하였으며 50%까지 촉매량을 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

SOFC, MCFC로부터 배출되는 미반응 가스를 열원으로 사용하는 촉매 연소-개질 통합형 반응기에 대하여 운전 조건을 변경시키면서 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 연료전지 내에서의 연료 이용률의 변화는 촉매연소 및 개질 반응의 온도분포에 가장 민감한 변수로 나타났고, 연료 이용률 10%변화에 대해서 수소 생산율은 SOFC의 경우 평균 19.7%, MCFC의 경우 평균 14.8%씩 저감되었다.
- 2) 개질반응기에서의 S/C비를 0.5의 간격으로 변동시킨 결과, SOFC의 경우 평균 0.66%, MCFC의 경우는 평균 0.91%의 수소생산율의 변화를 보였다.
- 3) SOFC 실험조건에 대해서 개질 촉매량을 부피 기준하여 25%씩 감소시킨 경우에 촉매량 50%까지는 평균 5%의 수소생산율 증가를 보였으며, 이때 가장 높은 수소생산율을 나타내었다.
- 4) SOFC 실험조건에 대해서 연료전지에서의 전력 부하에 따른 통합형 반응기의 성능은 1.25kW까지는 0.25kW당 0.63%의 수소생산율 변화를 보였다.

References

1. Jeremy Refkjin, "The Third Industrial Revolution", Korean ed., Seoul : Minumsa, 2012, pp. 9-10.
2. Jeremy Refkjin, "The Hydrogen Economy", 1st ed., Korean ed., Seoul : Minumsa, 2003, pp. 12-17.
3. Ghang, T. G., Yu, S. S., Kim, Y. M., Ahn, K. Y., "Experimental Study of Steam Reforming Assisted by Catalytic Combustion in the Concentric Annular Reactor", Trans of the KSME(B) Vol. 34, No. 4, 2010, pp. 375-381.
4. Ghang, T. G., Lee, S. M., Ahn, K. Y., Kim, Y. M., "Thermal Behaviors and Reaction Characteristics of a Integrated Reactor with Catalytic Combustion-Reforming According to Conditions of Operation", Trans of the KSME(B) Vol. 35, No. 6, 2011, pp. 641-648.
5. Ghang, T. G., Sung, H. J., Lee, S. M., Ahn, K. Y., Kim, Y. M., "Performance Comparison of Integrated Reactor with Steam Reforming and Catalytic Combustion using Anode Off-gas for High Temperature Fuel Cells", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No. 6, pp. 800-809.
6. Lee, S. D., Hwang, I. C., Lee, B. G., Seo, I. S. Lim, T. H., Hong, S. A., , "The Effect of Temperature and Space Velocity on the Performance of Plate Reformer for Molten Carbonate Fuel Cell", Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers, Vol. 38, No. 5, 2000, pp. 719-724.
7. Cunha, J., Azvedo, J. L. T., "Modelling the integration of a compact plate steam reformer in a fuel cell system", Journal of Power Sources, Vol. 86, 2000, pp. 511-522.
8. Frauhammer, J., Eigenberger, G., Hippel, L.V., Arntz, D., "A new reactor concept for endothermic high-temperature reactions", Chemical Engineering Science, Vol. 54, 1999, pp. 3661-3670.
9. Mei, H., Li, C. Y., Ji, S. F., Liu, H., "Modeling of a metal monolith catalytic reactor for methane steam reforming-combustion coupling", Chemical Engineering Science, Vol. 62, 2007, pp. 4294-4303.
10. Bagotsky, V. S., "Fuel cells-problems and solutions". Hoboken. NJ : John Wiley & Sons,
11. Larminie, J., Dicks, A., "Fuel cell systems explained", 2nd ed. New York : John Wiley & Sons, 2003, pp. 229-230.
12. Ohayre, R., Cha, S. W., Colella, W., Prinz, F. B., "Fuel cell fundamentals", 1st ed., New York : John Wiley & Sons, 2006, pp. 244-263.
13. Hayes, R. E., Kolaczkowski, S. T., "Introduction to catalytic combustion", 1st ed., Amsterdam : Gordon and Breach Science, 1997. pp. 44, pp. 417, pp. 659.
14. Flanagan, R., Norman, G., "Risk management and construction", Oxford, UK : Blackwell Publishing, 1993, pp. 98-100.