

메탄개질반응이 내부개질형 용융탄산염 단위
연료전지의 성능에 미치는 영향
Effects of the Methane Reforming Reaction
of the Internal Reforming MCFC

박홍규, 김미현, 이예로, 정귀영, 남석우*, 임태훈*, 홍성안*, 임희천**

홍익대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원 화공연구부*, 한전 전력연구원 발전연구실**

1. 서론

내부개질형 용융탄산염 연료전지에서는 수성가스 전이반응($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)과 함께 메탄개질 반응($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$)에 의해 H_2 와 CO 가 생성된다. 전지온도인 650°C 는 메탄의 개질에는 너무 낮아서 평형상으로는 개질율이 85% 정도밖에 되지 않지만 생성되는 수소, 일산화탄소가 곧바로 전지에서 소비되어 수소의 생성방향으로 평형이 이동한다. 따라서 메탄개질반응과 수성가스 전이반응에 의해 메탄은 감소하고 수소가 생성된다[1].

본 연구에서는 메탄 개질부의 단면이 사각형이고 전극 면적이 100 cm^2 인 단위전지에 대한 수치모사를 수행하여 일정한 전류밀도에서 온도분포, 전압분포, 전지의 성능을 살펴보고, 메탄개질부가 없는 경우와 비교하였다.

2. 이론

내부 개질형 용융탄산염 연료전지의 개질부 모델이 Fig. 1에 나타나 있다. 메탄개질부는 상판(upper plate), 연료가스, 촉매, 금속부, 상분리판로 나뉘어진다. 반응가스는 단위 면적당 v 속도로 촉매층에 평형하게 흐른다. 촉매층은 일정한 배열로 구성되어 있으며 반지름 r , 길이 b 인 같은 크기의 원통형 Ni/Mo 촉매들로 채워져 있다. 촉매 기공으로의 확산의 영향은 무시하였다. 촉매층을 통과한 연료가스는 U-turn되어 음극가스로 사용된다. 전지의 음극가스는 x-방향으로, 양극가스는 y-방향으로 흐르는 십자류 흐름이다. 연료전지는 정상상태 하에서 가동하며, 측면은 단열을 가정하였다[2].

메탄개질 반응속도와 수성가스 전이반응의 평형반응속도는 다음과 같이 구해진다[3,4].

$$-R_r = k_r \cdot p_{\text{CH}_4} \quad (1)$$

$$k_s = \frac{(nX_{\text{CO}_2} - f_{\text{mg}}R_s)(nX_{\text{H}_2} + 3R_r - f_{\text{mg}}R_s)}{(nX_{\text{CO}} + R_r + f_{\text{mg}}R_s)(nX_{\text{H}_2\text{O}} + R_r + f_{\text{mg}}R_s)} \quad (2)$$

여기서 n 은 유입되는 가스의 mole flux이다.

메탄 개질부에서 메탄개질반응과 수성가스 전이반응을 포함한 물질수지식은 다음과 같다.

$$n_{\text{in}}X_{k,\text{in}} - n_{\text{out}}X_{k,\text{out}} + R_r + f_{\text{mg}}R_s = 0 \quad (3)$$

여기서, k 는 연료가스의 성분인 메탄, 수소, 이산화탄소, 수증기, 일산화탄소를 나타낸다. R_r 은 메탄개질 반응속도이고, R_s 은 수성가스 전이반응의 평형속도로서 식(1)과 (2)에서 구해진다.

음극가스와 양극가스에서 물질수지식은 기존의 식들을 그대로 사용하였다[2].

전류밀도 i 는 전지의 기전력 V 와 다음과 같은 관계가 있다[5].

$$V = (V_{cN} - V_{aN}) - iR_{ohm} + \eta_c - \eta_a \quad (4)$$

음극, 양극전위 V_{aN} 과 V_{cN} 은 Nernst 식으로부터 얻어지고, 양극과 음극에서의 과전압(η_c 와 η_a)은 전류와 분극 저항(Z_c 와 Z_a)의 곱으로 얻어진다[5]. 분극저항 값은 Selman[6]에 의해 제안된 가스의 조성파 반응온도의 함수로서 얻어지고 ohmic 전지 저항값 R_{ohm} 은 온도의 함수로서 계산된다[7]. 이렇게 구해진 V_{cN} , V_{aN} , R_{ohm} , η_c 과 η_a 를 식(4)에 대입하여 이로부터 전압의 분포를 구할 수 있다.

수치모사에 사용된 메탄개질부에 대한 에너지 수지식은 다음과 같다.

Methane gas :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(m_{mg}C_p T_{mg})}{\partial x} &= h_{up,mg}(T_{up} - T_{mg}) + h_{us,mg}(T_{us} - T_{mg}) \\ &+ B_{re}\Sigma G_i C_p T_{mg} + \frac{N_c \cdot \pi d_{ct} \cdot L_{ct} \cdot \dot{h}_{ct,mg}(T_{ct} - T_{mg})}{W \cdot \Delta x \cdot f_{mg}} \\ &+ \frac{2N_c \cdot L_m \cdot B_{re} \cdot h_{m,mg}(T_m - T_{mg})}{W \cdot \Delta x \cdot f_{mg}} + \frac{Q_r + Q_s}{W \cdot \Delta x \cdot f_{mg}} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\text{경계조건 } at x=0, \text{ all } y : T_{mg} = T_i \quad (6)$$

f_{mg} 는 메탄개질부의 전체부피중 gas가 차지하는 부피, N_c 은 단위부피당 촉매의 수, H_t 는 촉매의 길이이다. Q_s 와 Q_r 는 각각 수성가스 전이반응과 메탄개질반응에 의해 반응열이다.

Metal part :

$$\begin{aligned} \frac{4N_c \cdot L_m \cdot B_{re} \cdot k_m(T_{ct} - T_m)}{dm} + \frac{4N_c \cdot L_m \cdot d_m \cdot k_m(T_{us} - T_m)}{B_{re}} \\ + 2N_c \cdot L_m \cdot B_{re} \cdot h_{mgm}(T_{mg} - T_m) + \frac{4N_c \cdot L_m \cdot dm \cdot k_m(T_{up} - T_m)}{B_{re}} = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

Catalyst part :

$$\begin{aligned} \frac{4N_c \cdot L_m \cdot B_{re} \cdot k_{ct}(T_m - T_{ct})}{H_t} + \frac{4N_c \cdot L_m \cdot d_m \cdot k_m(T_{us} - T_m)}{B_{re}} \\ + \frac{2N_c \cdot L_m \cdot d_m \cdot h_{ct}(T_{up} - T_{ct})}{B_{re}} + N_c \cdot 2\pi d_{ct} \cdot H_t \cdot h_{mg,ct}(T_{mg} - T_{ct}) = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

전지부에 대한 에너지 수지식은 기존의 식을 사용하였다[2].

촉매층에서는 메탄개질반응에 의한 흡열량은 다음과 같이 구해진다.

$$Q_r = \Delta n_{CH_4} \cdot \Delta H_r \quad (9)$$

여기서, Δn_{CH_4} [mol/hr]는 촉매층에서 메탄개질반응에 의해 소모되는 메탄의 몰유속이고, ΔH_r 은 흡열량으로 반응온도의 함수로 나타내어진다[8].

$$\Delta H_r = 190265 + 8.314(7.951T - 4.354 \times 10^{-3}T^2 - 3.027 \times 10^{-6}T^3 - \frac{0.097 \times 10^5}{T}) \quad (10)$$

수치모사에 사용된 변수값들이 Table 1에 나타나 있다. 분리판 외부의 온도는 923K, 연료

가스, 양극가스의 입구 온도는 813K로 일정하게 두었다. 단위 전지를 x-, y-방향을 각각 20 등분하여 유한차분법으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 일정한 전류밀도하에서의 온도분포와 전지전압 분포

전류밀도가 150 mA/cm^2 로 일정할 때 단위전지내 온도분포를 구하였다. 메탄개질부 상판은 연료가스와 접해있기 때문에 연료가스의 영향을 받아 연료가스의 흐름방향을 따라 온도가 증가하였다. Fig. 2는 연료가스의 온도분포를 나타낸 것이다. 전지 입구에서 연료가스의 온도가 갑자기 상승하면서 개질반응과 수성가스 전이반응이 활성화되고, 수성가스 전이반응의 발열반응보다는 메탄개질반응의 흡열반응이 더 크게 일어나므로 가스 흐름방향을 따라서 온도가 고르게 분포하였다. 개질기를 통과한 연료가스가 음극가스 유로로 유입된 후에는 양극가스의 영향으로 양극가스의 출구부분에서 음극가스의 온도가 더 높게 나타난다. 음극가스에 소량 포함된 미반응 메탄이 온도를 감소시키는 역할을 한다.

Fig. 3에서 보듯이 전극-전해질판에서의 온도분포는 주로 양극가스의 흐름에 영향을 받는다. Fig. 4에는 외부개질형 전지와 전극-전해질판의 온도를 비교한 것이다. Fig. 4(a)에서 음극가스 흐름 방향을 따라 고르게 분포하는 것은 전기화학반응에 의해 발생하는 열이 개질기내 메탄개질반응에 의해 소모되기 때문이다.

3-2. 연료가스내 메탄의 전환율

메탄개질반응의 흡열반응과 수성가스 전이반응의 발열반응이 있어 전지의 성능과 온도분포에 영향을 미친다. Fig. 5, 6은 연료가스의 진행 방향을 따라 개질부에서 메탄의 전환율과 각 성분들의 조성을 나타낸 것이다. Fig. 5에서처럼 메탄의 전환율은 입구부근의 0.4에서 점점 소모되면서 출구에 이르러서는 1이 되어 메탄이 거의 소모된다. 입구부근에서는 메탄의 농도가 높으므로 촉매와의 반응이 활발히 일어나다가 메탄이 감소하여 반응은 점차적으로 줄어들게 된다. 그러므로 Fig. 6에서처럼 반응에 참여하는 수증기와 메탄의 양이 감소하고 수소의 양은 메탄의 감소량의 3배가 증가한다. 개질부에서 생성된 수소는 음극가스로 사용되어 효율을 높이게 된다.

Fig. 7은 일정 전류밀도에서 계산된 연료가스 조성에 따른 전압의 변화 그래프로, 총유량을 고정시키고 연료가스의 입구조성을 변화시킨 것이다. 메탄과 수증기의 비가 1:2에서 전지의 성능이 우수하게 나타났다. 음극가스로 유입되는 가스중 수소 분율이 증가함에 따라 전압이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 메탄과 수증기의 비가 1:1일 경우 전압이 낮게 나타나는 것은 온도가 낮아져 전극반응속도가 감소하고 용융탄산염의 이온전달 저항이 증가하여 전지의 분극저항 값이 증가하기 때문이다.

3-3. 전류밀도변화에 따른 전지성능 비교

전류밀도를 변화시켰을 때 운전전압 및 출력을 얻었다. Fig 8은 단위 사각형 전지와 내부개질형 전지에서의 평균전류밀도의 변화에 따른 전압의 변화를 나타낸 것이다. 비교를 위해 단위 사각형 전지의 음극가스는 개질기를 통과한 gas의 유량 및 조성과 같게 하였다. 전류밀도가 증가함에 따라 전해질의 ohmic저항에 의한 전압손실의 증가로 전압은 평균전류밀도에

대해 거의 선형적으로 감소하고 있다. 개질기가 없는 사각형 단위전지와 내부개질형 연료전지를 비교하였을 때에 내부개질형 연료전지가 전압과 출력의 변화에서 조금 높게 나왔으나 그 차이가 매우 적으므로 성능면에서는 별 차이가 없음을 수치모사상으로 확인하였다. 또한 온도분포에서도 anode가스 흐름방향을 따른 온도 분포는 유사하였다.

4. 결 론

일정한 전류밀도하에서 연료가스의 입구 부분에서는 가스의 온도가 급격히 증가하다가 가스 흐름 방향을 따라서 온도분포가 거의 일정하게 유지된다. 이는 메탄개질반응의 흡열량이 수성가스 전이반응의 발열량보다 크므로 온도가 떨어지나 주위와의 열교환이 균일하게 이루어지므로 연료가스의 온도가 고르게 분포되는 것이다. 개질 반응이 진행됨에 따라 촉매에 의한 메탄의 전환율은 높아서 수소를 생산하기에 충분하였다. 입구부근에서 온도상승에 따라 메탄개질 반응속도는 증가하여 메탄의 전환율이 증가하고, 수성가스 전이반응의 평형상수는 작아지게 되는데 이 때문에 전환율의 증가하는 정도가 감소하고 두 반응이 활발히 진행되어 조성의 변화가 빠르게 나타난다. 전류밀도를 150 mA/cm²로 고정시켰을 때에 전압은 1.05 V, 출력은 15.75 W가 얻어졌다. 총유량을 고정시키고 연료가스의 입구조성을 변화시켰을 때, 메탄과 수증기의 비가 1:2에서 전지의 성능이 우수하게 나타났다. 전류밀도를 변화시켰을 경우 사각형 단위전지에 비해 내부개질형 전지가 전압과 출력에 있어서 높게 나타났으나 그 차이는 매우 작았다. 이는 사각형 단위전지에서 유입 가스의 조건을 내부개질형 전지의 개질부를 통한 후 나오는 가스의 조건과 같게 하였고 가스의 주변 온도도 서로 비슷하기 때문이다.

5. 감사의 글

이 연구는 대체에너지 기술개발 사업에 의해 보조되었습니다. 저자는 에너지 자원 기술 지원 센터와 한국 전력 연구원의 재정적인 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Lee, S. D., Hwang, I. C., Lee, B. G., Seo, I. S., Lim, T. H., Hong, S. A : HWAHAK KONGHAK, 38(5), 719(2000).
2. Ahn, Y. J., Chung, G. Y., Ju, J. B., Nam, S. W., Oh, I. H., Lim, T. H., Hong, S. A. : HWAHAK KONGHAK, 33(4), 479(1995).
3. Munster, P. and Grabke, H.J. : J. Catal., 72, 279(1981).
4. Leo J. M., Bolmen J. and Mugerwa M. N. : "Fuel Cell Systems", PlenumPress, 345 (1992).
5. A. J. Appleby, F. R. Foulkes : "Fuel cell handbook", Krieger publishing company, 544(1989)
6. Selman, J. R. : Molten Salt Committee of the Electrochemical Society of Japan (1988).
7. Thomas L. Wolf and Gerald Wilemski : J. Electrochem. Soc, 130(1), 48(1983)
8. Smith, J.M. and Ness, H.C. van, "Introduction to chemical engineering thermodynamics" McGraw-Hill, 482(1987).

Table 1. Dimensions of the internal reforming MCFC.

Cell	length	(L)	:	10 cm
	width	(W)	:	10 cm
	thickness			
	upper separator	(B _s)	:	0.23 cm
	gas channel	(B _g)	:	0.2 cm
	electrode-electrolyte plate	(B _{ea} +B _{em} +B _{ec})	:	0.23 cm
Reformer	thickness			
	upper plate	(B _{up})	:	0.23 cm
	catalyst bed	(B _{re})	:	0.12 cm
	Catalyst			
	diameter	(d _{ct})	:	0.12 cm
	length	(L _{ct})	:	0.5 cm
	number	(N)	:	462

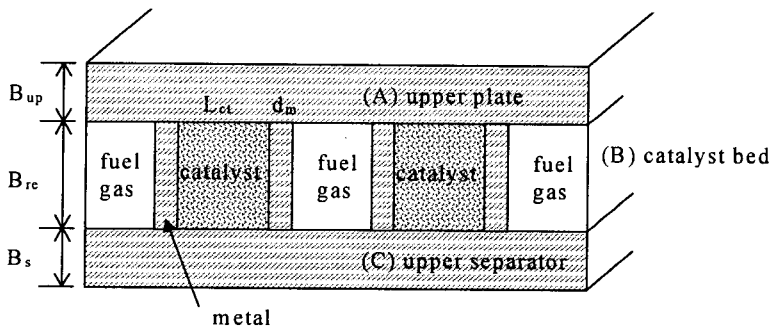


Fig. 1. Schematic diagram of the methane reformer in the IR-MCFC. (A) upper plate, (B) catalyst bed, (C) upper separator,

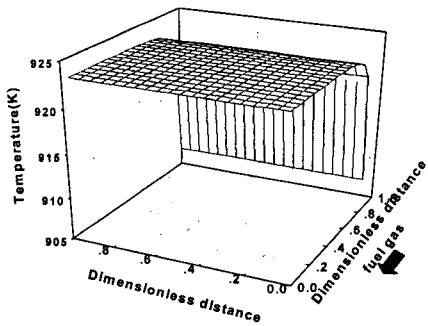


Fig. 2. Three-dimensional graph of the temperature distribution of the fuel gas in the reformer section, (B) in Fig. 1, at 150 mA/cm².

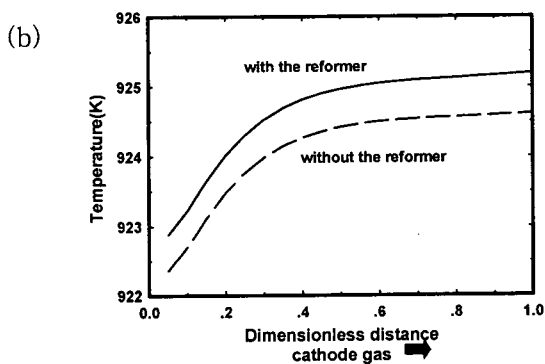
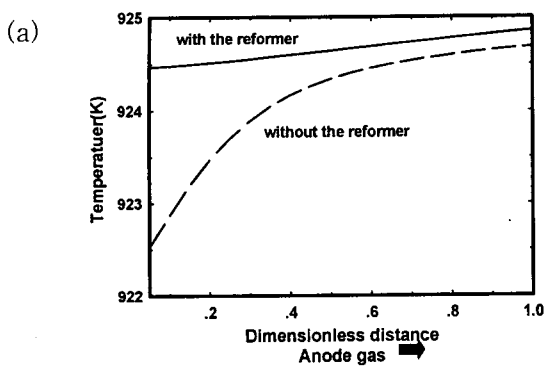


Fig. 4. Temperature distributions of the electrode-electrolyte plate along the direction of (a) anode gas and (b) cathode gas.

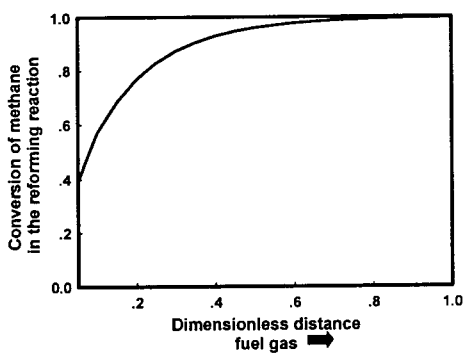


Fig. 5. Changes of the conversion of fuel gas along the direction of fuel gas in the reformer.

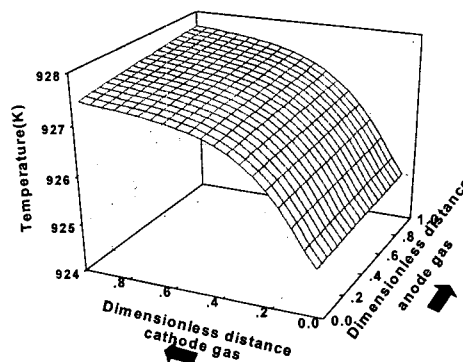


Fig. 3. Three-dimensional graph of the temperature distribution of the electrode-electrolyte plate, (E) in Fig. 1, at 150 mA/cm^2 .

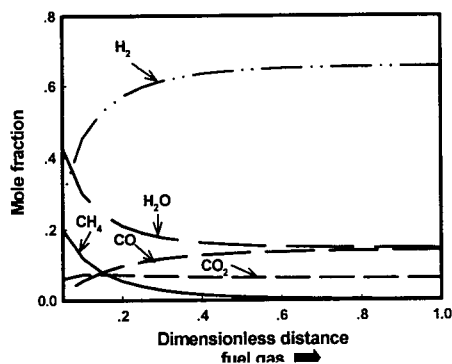


Fig. 6. Changes of the mole fraction of each component in the fuel gas at 150 mA/cm^2 .