

액상 연료 용 kW_e급 SOFC 시스템 사전 연구 및 개발

*윤 상호¹⁾, 김 선영²⁾, **배 중면³⁾, 백 승환⁴⁾

Preliminary study and development of kW_e-class liquid fuel based SOFC system

*Sangho Yoon, Sunyoung Kim, **Joongmyeon Bae, Seungwhan Bae

Key words : Solid oxide fuel cell(고체산화물 연료전지), Hydrogen(수소), Autothermal reforming (자열개질)

Abstract : We have developed a kW_e class liquid fuel based solid oxide fuel cell (SOFC) system. Our final target is to develop the 1 kW_e diesel based SOFC system for residential power generator(RPG). In this study, we present the conceptual design of SOFC system. System is composed of hot-box and cold-box. Planar typed SOFC stack, heat exchanger, combustor for stack tail gas, and fuel processor, such as fuel reformer and desulfurizer, are contained in the hot-box. And several balance of plants(BOP), such as fuel suppliers and controller, are contained in the cold-box. Before the SOFC system fabrication, we have already operated the self-sustaining fuel processor, and heat exchange of all heat-related components is simulated using ASPEN HYSYS, because heat maintenance and management in hot-box are important for stable operation of SOFC system. The self-sustained fuel processor was successfully operated for about 250 hours, and heat exchange is enough to operate the SOFC system.

1. Introduction

연료전지는 일반적으로 수소(hydrogen)를 연료로 사용하는 고효율·친환경 전기 에너지 변환 기구이다. 연료전지의 종류는 크게 저온형 연료전지와 고온형 연료전지로 분류할 수 있다. 고온형 연료전지인 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)의 경우 연료전지의 연료로 이용되는 수소뿐만 아니라 연료극에 충분한 수증기가 공급될 시 일산화탄소와 메탄도 연료로 이용할 수 있다. 이는 SOFC가 고온에서 작동되어 일산화탄소 및 메탄이 공급될 경우에도 연료극에서 화학반응을 통해 수소로 전환되기 때문이다.⁽¹⁾ 따라서 단위 질량부피 당 높은 수소 밀도를 지닌 액상연료를 개질하는 방식을 통해 SOFC에 연료를 공급하는 방식은 효과적인 방식이라 할 수 있다. 하지만, SOFC는 몇 가지 단점도 있다. 특히 고온에서 작동되는 특성으로 인해 SOFC 시스템에 있어서 외부로의 열 손실을 최소화하여 스택의 작동 온도를 유지하는 것은 매우 중요하다.

본 논문에서는 액상 연료를 이용한 SOFC 시스템 개념도, 시스템 내부 요소들의 사전 연구 및 시스템 제작을 하였다. 내부 요소들 중 개질기는 등유를 개질을 위해 자열개질법(autothermal reforming)법을 이용하였으며, 탈황 장치를 연속적으로 설치하여 열적 자립 운전 가능성과 함께 성능을 시험하였다. 또한 연소기 및 열교환기의

운전 가능성 확인을 위해 간단한 해석을 수행하였다.

2. Experiments

Figure 1과 같이 등유를 이용한 SOFC 시스템에 적용될 2kW_e급 등유 자립형 자열개질기 및 탈황기를 제작하였다. 등유 연료와 다른 반응물들 간의 원활한 혼합을 위해 2유체 노즐(twin-fluid nozzle)을 이용해 연료를 미립화하여 개질 반응기에 공급하였다. 물은 개질 반응기 외벽과의 열교환을 통해 수증기 상태로 반응기에 공급하였다. 공기는 2유체 노즐을 통해 일부 공급되며, 나머지 공기는 개질 반응기에 직접 공급되었다. 반응물들(공기, 물, 등유) 중 공기는 MFC(mass flow controller)로 유량을 제어하였으며,

- 1) KAIST 기계공학과
E-mail : nevertheless@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3085 Fax : (042)350-8207
- 2) KAIST 기계공학과
E-mail : chrysy@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3085 Fax : (042)350-8207
- 3) KAIST 기계공학과
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3085 Fax : (042)350-8207
- 4) KAIST 기계공학과
E-mail : vitalcom@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3085 Fax : (042)350-8207

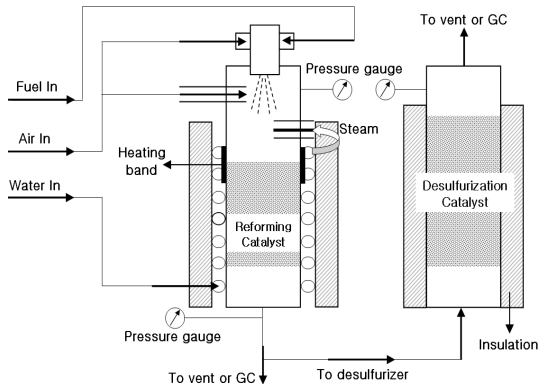


Fig. 1 Schematic showing apparatus for testing the fuel processor

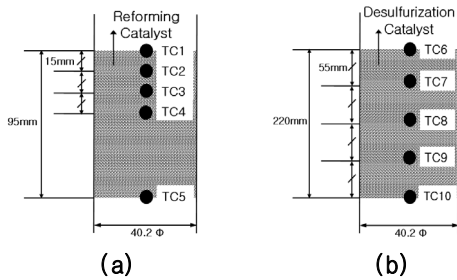


Fig. 2 Positions of thermocouples in the (a) reformer and (b) desulfurizer

등유(SK energy, Korea)와 탈이온수는 RHB 펌프 (Fluid Metering Inc.)를 이용하였다. 개질 생성 가스는 개질 반응기 이후에 탑재되어 있는 탈황기로 공급되어 탈황 공정이 이루어진다. 탈황기를 거친 생성물들은 제습제를 통한 물 제거 후 TCD(thermal conductivity detector)와 FID(flame ionization detector) 및 PFPD(pulsed flame photometric detector)가 장착된 Agilent 사의 6890 GC(gas chromatograph)를 통해 분석하였다. 개질 반응기 시동을 위해 촉매 층 가스 혼합층 사이에 열선을 반응기 외벽에 설치하여 국부적으로 열을 공급하였다. 개질 반응기와 탈황기 외벽은 외부와의 단열을 위해 세라믹 울(ceramic wool)을 이용하였으며, 작동 중 반응기 내부의 반응온도를 관찰하기 위해 figure 2에 나타난 것과 같이 개질 촉매 층 및 탈황 촉매 층 내부에 열전대(K-type thermocouple)를 설치하였다.

개질 촉매는 선행연구에서 좋은 개질 특성을 보인 NECS-1 촉매를 이용하였다. 촉매 양은 350 ml로 정하였으며, 반응 조건인 GHSV(gas hourly space velocity), O_2/C 및 H_2O/C 등은 실험결과 그림 아래에 표기해 두었다. 개질 성능 비교를 위해 개질 효율(reforming efficiency)을 식. (1)와 같이 정의 하였다.

$$\text{개질 효율(reforming efficiency)(\%)} = \frac{(LHV \text{ of } H_2 + CO)}{(LHV \text{ of Diesel})} \times 100 \quad \text{식. (1)}$$

수소, 일산화탄소 및 실험에 사용된 등유의 저

Table 1 LHV(Lower heating value)

	H_2	CO	Kerosene
LHV (kJ/kg)	12,010	10,900	42,980

위발열량(low heating value, LHV)은 table 1과 같다. 탈황 촉매는 ZnO 촉매인 Süd-Chemie 사의 G-72D를 사용하였다. 촉매 양은 600 ml로 정하였다.

3. Results and discussions

3.1 System overview

SOFC 시스템의 안정적인 운영을 위해서는 스택 온도의 유지, 즉 시스템의 효과적인 열관리가 필수적이다. 시스템의 효과적인 열관리를 위해서는 시스템 개념도를 명확히 정의하여야 하며, 그에 맞는 시스템을 설계하여야 할 것이다.

SOFC 시스템은 개질 방식 및 스택 형상에 따라 구분될 수 있다. 스택 형상은 원통형 및 평판형 SOFC로 구분될 수 있다. 또한 지지체 종류에 따라 금속 지지체와 세라믹 지지체로 나눌 수 있으며, 이는 다시 전해질 지지체와 연료극 지지체로 구분되어 진다. 본 연구에 적용된 SOFC 시스템은 평판형 SOFC를 기준으로 설계되었다.

SOFC 스택 내부로 연료로 이용될 H_2 , CO, CH_4 를 포함하는 가스를 공급하기 위해 탄화수소 개질법을 적용한다. 탄화수소 개질은 개질 방식에 따라 내부 개질과 외부 개질 방식으로 나뉜다. 내부 개질 방식은 별도의 개질기 구성없이 스택에서 발생하는 열을 이용하기 때문에 시스템 효율 측면에서 유리하다. 하지만 액상연료와 같은 고탄화수소를 연료로 이용할 경우 내부 개질 방식은 탄소침적 현상으로 인해 시스템 안전성을 보장하기 어렵다. 액상연료들의 경우 연료 내 방향족 성분이 다량 포함되어 있기 때문에 개질 반응 시 탄소침적 우려가 많다. 따라서 외부 개질 방식이 불가피하며, 방향족 성분의 효과적 분해와 함께 탄소침적 현상 억제를 위해 본 시스템에는 물과 공기를 함께 반응기 내로 주입하는 자열 개질 방식을 적용하였다.

효율적인 시스템 열관리를 위해 고온에서 작동되는 시스템 각 요소들을 집적시킨 핫박스 개념을 본 시스템에 적용하였다. SOFC 스택의 발열 반응 만으로는 핫박스 외부로 손실되는 열량이 커질 경우 핫박스 내 온도 유지가 어렵다. 또한,

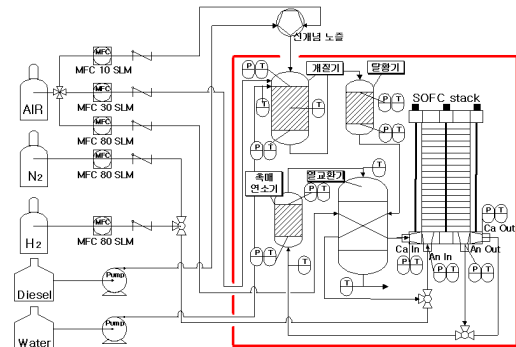


Fig. 3 P&ID of 1kW-class liquid fuel based SOFC

연료 공급을 위한 자연개질기가 핫박스 내 설치될 시 개질기의 발열량이 핫박스 온도 유지에 이용될 수 있기에 열효율 극대화가 가능하다.

핫박스 개념을 도입한 SOFC 시스템의 P&ID(piping & instrument diagram)는 figure 3과 같다. 시스템 내 반응기 요소들은 핫박스 내 위치하며, 유량 제어를 위한 BOP(balance of plant)들은 콜드박스에 위치한다. 공급되는 액상 연료 개질을 통해 SOFC 연료인 H_2 , CO , CH_4 를 생성한다. 하지만, 개질 반응기를 통해 생성되는 합성가스 내에는 액상 연료 내 함유된 황화합물에 의해 황화수소가 생성된다. 생성된 황화수소가 SOFC 스택에 공급될 경우 SOFC 연료극이 황피독으로 오염되어 스택의 성능 저감 현상이 발생한다. SOFC 황피독 현상을 피하기 위해서는 탈황 장치가 필요하다.

핫박스 내 열교환기는 연료극과 공기극에서 나오는 미반응 연료 및 산소를 연소기에서 산화되어 승온된 가스를 통해 공기극으로 공급되는 상온의 공기와 탈황기를 거친 개질가스를 열교환시켜 SOFC에 공급한다. 공기극 및 연료극으로 공급된 가스들의 반응을 통해 스택의 발전이 이루어진다. 또한 열교환기를 통해 나온 고온의 배출 가스는 핫박스의 온도 유지와 함께 효율적 열에너지 회수를 통해 전체 시스템의 효율을 높여준다.

3.2 Preliminary test for SOFC system

SOFC 개념도 및 P&ID를 통해 시스템 내부 요소들(개질기, 탈황기, 연소기 및 열교환기)을 확인할 수 있었으며, 실제 SOFC 시스템 제작 및 운전 전에 앞서 각 시스템 요소들의 운전 가능성 확인을 위한 사전 실험 및 간단한 해석을 이행하였다.

우선 개질기 및 탈황기의 열적 자립운전을 통한 운전 가능성을 확인하였다. 선행 실험과 동일한 방법으로 연료개질기의 시동 및 운전이 이행되었으며, (2, 3) 추가로 탈황기가 개질기 후단에 연속적으로 탑재되어 탈황 반응이 이루어 졌다. 개질기에 공급되는 연료는 등유를 이용하였으며, 개질 생성가스 분포 및 개질 효율은 figure 4와 같다. 240여 시간동안 등유 자연 개질기 및 탈황기운전이 연속적으로 이행되었으며, 탈황기를 거

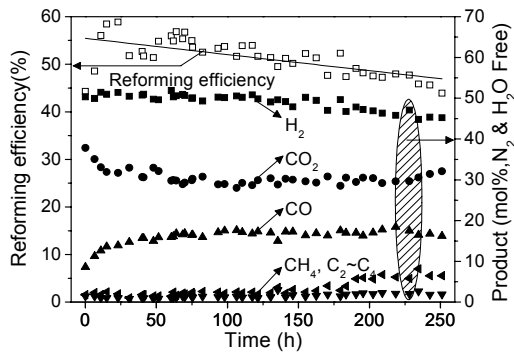


Fig. 4 Reforming efficiency and production distribution vs. operating time during operation of kerosene 2kW fuel processor⁽³⁾

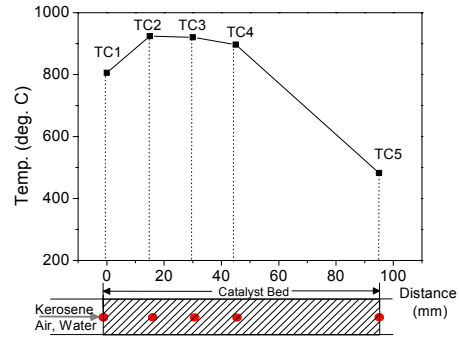


Fig. 5 Temperature profile in the reforming catalyst⁽³⁾

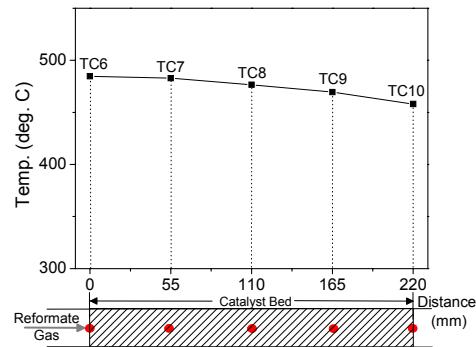


Fig. 6 Temperature profile in the desulfurizer catalyst⁽³⁾

친 후의 황화수소는 검출되지 않아, 황화수소가 탈황기를 통해 제거되는 것을 확인할 수 있었다.

정상적인 운전과 함께 개질기와 탈황기 운전 시 촉매 층 온도 및 배출가스 온도를 figure 5와 6을 통해 각각 살펴볼 수 있다. 자연개질기의 경우 산소와 수증기가 연료와 함께 공급되는 특징으로 인해 화학반응 속도가 수증기에 비해 빠른 산소가 연료와 산화 반응을 이루기 때문에 촉매층 앞 단에서의 발열반응으로 인한 승온 효과를 살펴볼 수 있다. 대부분의 산소가 연료와의 산화 반응을 통해 반응열을 생성하고, 생성된 반응열을 바탕으로 흡열반응은 수증기 개질 반응이 연속적으로 이루어져 촉매층 온도가 감소하는 것이다. (4) 촉매 끝단에서의 개질 촉매 최종 온도는 약 500°C가 됨을 확인할 수 있었으며, 이는 탈황기에서의 황화합물 촉매 흡착 반응이 충분히 이루어질 수 있는 온도이다. 촉매 흡착 반응은 약간의 발열 반응으로 이루어지기 때문에 figure 6과 같이 탈황기에 열공급 없이도 안정적으로 운전되는 것으로 알 수 있다. 미소량의 온도 저감 현상은 탈황기의 단열 작업에도 불구하고 외부와의 열교환으로 인한 열손실에 따른 결과이다.

등유 개질기 및 탈황기의 자립 운전 가능성 확인을 토대로 SOFC 연료극에 공급될 개질 가스는 탈황기를 거칠 경우 약 480°C임을 확인할 수 있다. 또한 공기극으로 공급될 공기의 경우 상온에서 공급된다. 고온형 연료전지인 SOFC의 안정적인 운전을 위해서는 유입가스의 온도가 600°C 이

Table 2 Inlet & outlet condition of heat-exchanger

종류	입구 온도	조성	유량	출구목표 온도	열량
개질 가스	400℃	H ₂ , CO, CO ₂ , N ₂ , H ₂ O 등	190 l/min	600℃	0.299 kW
공기	20℃	O ₂ , N ₂	120 l/min	600℃	0.348 kW
연소 가스	900℃	H ₂ , CO ₂ , N ₂	480 l/min	600℃	0.715 kW

상으로 승온 되어야 한다.

SOFC 연료극 및 공기극에 공급되는 저온의 유입 가스들을 열교환기에서 고온의 연소가스를 이용해 승온 시키기 위해 필요한 열량을 공정모사 소프트웨어인 ASPEN HYSYS를 이용해 계산을 수행하였다. 시스템 모사 시 개질기, SOFC 및 촉매 연소기 등은 0차원으로 가정해 각 요소부품에서 일어나는 화학반응을 모사하였다. 개질기에서는 Gibbs 에너지 최소화 방법으로 화학반응을 모사하였으며, SOFC와 촉매 연소기에서는 연료극 미반응 수소 및 일산화탄소가 산소와 반응하여 물과 이산화탄소로 변화하는 연소반응을 이용하였다. 각 요소부품들은 단열재를 이용하여 온도 확산이 일어나지 않는다고 가정 하였다. 열교환기로 공급되는 연소 가스, 개질 가스 및 공기의 온도, 조성 및 유량과 열교환기 배출 가스 회망 온도와 이 때 필요한 열량을 해석한 결과는 table 2와 같다.

Table 2에서 알 수 있듯이 900℃의 연소가스가 600℃로 온도가 낮아지면서 0.715 kW의 열량을 내어주며, 탈황된 개질가스 및 상온의 공기가 SOFC 공급될 시 온도가 600℃일 때 각각 0.299kW와 0.348kW의 열을 필요로 하게 된다. 이를 통해 저온의 가스들을 SOFC에 공급할 시 목표 온도 600℃ 이상으로 승온시킬 수 있는 것이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

3.3 System design and manufacture

SOFC 시스템을 위한 액상 연료 개질기 및 탈황기의 사전 실험 및 간단한 시스템 해석을 통해 핫

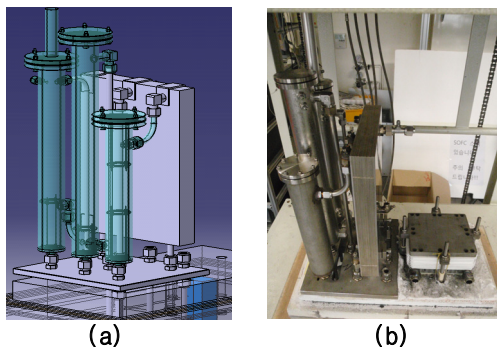


Fig. 7 (a) Drawing and (b) manufacture of 1kW_e SOFC system

박스 내 요소 부품들이 정상적으로 작동될 수 있음을 확인할 수 있었다. 이를 바탕으로 SOFC 시스템 도면 작업과 함께 개질기, 탈황기, 연소기 및 열교환기를 figure 7과 같이 제작하였다.

시스템 내 핫박스는 10×10(cm²) 평판형 셀을 기준으로 제작되었다. Figure 8 시스템에 탑재되어 있는 스택은 약 200W_e SOFC 연료극 지지체이다. 추 후 설계된 시스템에서의 스택 운전이 이행될 것이다.

4. Conclusion

본 연구에서는 액상 연료를 이용한 SOFC 시스템 제작 및 운전을 위한 사전 연구와 시스템 제작이 이루어 졌다. SOFC 스택은 평판형 10×10(cm²) 셀을 기준으로 시스템을 설계하였다. 스택의 열손실 최소화를 위해 시스템 내 구동되는 요소부품들과 스택은 모두 핫박스 내에 탑재되는 형식이다. 액상 연료 개질을 위해 등유 자열 개질을 통한 SOFC 연료 생성 및 탈황기를 통한 황화합물 제거 반응의 자립 운전이 이행되었다. 또한 ASPEN HYSYS를 통해 SOFC 연료극 및 공기극에서 배출되는 가스를 통한 연소기 운전 가능성 및 SOFC에 유입되는 가스들의 열교환 가능성을 확인하였다. 이러한 기초 실험 및 해석을 바탕으로 kW_e SOFC 시스템을 제작하였다.

Acknowledgment

이 연구는 지식경제부 지원의 “5kW_e 열병합 SOFC 발전시스템 개발” 과제와 에너지자원인력 양성사업 일부로 수행되었습니다. 또한 교육인적 자원부 BK21 과제의 지원으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

References

- [1] JM Bae, SK Lim, HJ Jee, JH Kim, YS Yoo, TH Lee, 2007, "Small stack performance of intermediate temperature-operating solid oxide fuel cells using stainless steel interconnects and anode-supported single cell," J. Power Sources, Vol. 172, pp. 100~107.
- [2] IY Kang, JM Bae, SH Yoon, YS Yoo, 2007, "Performance improvement of diesel autothermal reformer by applying ultrasonic injector for effective fuel delivery," J. Power Sources, Vol. 136, pp. 845-852.
- [3] SH Yoon, JM Bae, SY Kim, 2008, "Self-sustaining operation of 2kW-class kerosene autothermal reformer with desulfurizer for solid oxide fuel cell system," Proceedings of the Renewable Energy 2008, Submitted.
- [4] DJ Liu, TD Kaun, HK Liao, S. Ahmed, 2004, " Characterization of kilowatt-scale autothermal reformer for production of hydrogen from heavy hydrocarbons," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 29, pp. 1035-1046.