

## MCFC용 Steam Reformer 개질성능 분석 및 운전평가

서해경, 고준호, 임희천

한국전력공사 전력연구원

### The Performance & Operation Analysis of a Steam Reformer for MCFC

Hai-Kung Seo, Joon-Ho Koh, Hee-Chun Lim

Korea Electric Power Research Institute, KEPCO

#### Abstract

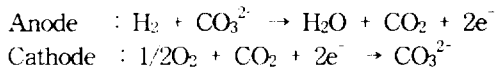
This paper is concerned with the performance of a steam reformer for 25kW class MCFC, which is compared with the theoretically calculated results at various operating conditions.

The theoretical H<sub>2</sub> production amount and CH<sub>4</sub> conversion rate are calculated with variations of temperature and steam/carbon (S/C) ratio using fortran program, and the actual values are measured from flowmeter and gas chromatography. As a result of the comparison of theoretical and actual values, the theoretical H<sub>2</sub> production amount is calculated by 24.4 m<sup>3</sup>/hr at the normal operating condition(LNG 9m<sup>3</sup>/hr, S/C ratio 5, absolute pressure 2.77kg/cm<sup>2</sup>, 610 ℃), but the actual production amount is only 19.4 m<sup>3</sup>/hr, which is 79.5% of the theoretical value. Nevertheless, at the normal operating condition, the reformer for 25kW class MCFC performed well for a 2,100 hr long run operation, constantly producing H<sub>2</sub>.

*keywords* : steam reformer, conversion rate, H<sub>2</sub> production amount, S/C ratio, CO-shifter

## 1. 서론

용융탄산염 연료전지 시스템에는 anode 반응가스로 수소 및 이산화탄소, 물이 주입되고, cathode에는 산소(공기)와 이산화탄소가 주입되어 다음과 같은 반응으로 전기를 생산하게 된다.



용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell; 이하 "MCFC"라 함)는 선도기술 개발 사업의 하나로 대체에너지 개발을 목적으로 소규모 스택 제작기술을 축적하여 스케일을 키워가고 있는 중인데 지난 1999년 12월부터 2000년 3월까지 25kW급 외부 개질형 MCFC를 전력연구원에 설치하여 운전하였다. 이 MCFC 시스템의 anode측에 공급되는 수소합성가스를 제공하는 설비는 LNG를 물과 반응을 통해 개질하여 수소 등 가스를 생산하는 Steam Reforming 개질기가 이용되었다. 이 개질기는 "온시스"사로부터 설계 제작되어 25kW MCFC시스템에 수소합성가스를 제공하였다. 25kW급 MCFC는 전지면적이 6000cm<sup>2</sup>인 전지를 40개 적층하여 25kW급 출력을 내게 설계되었다. 이 출력을 내기 위해서는 매 초당 150mA/cm<sup>2</sup>의 전류를 뽑아낸다고 했을 때 소요되는 수소의 양은,

$$\frac{150\text{mA/cm}^2 \times 6000\text{cm}^2 \times 40\text{층} \times 22.4\text{ l} \times 3600\text{s/hr}}{10^6 \times 96400\text{C} \times 2} = 15\text{ m}^3/\text{hr}$$

이용률이 1일 때 15m<sup>3</sup>/hr이고 이용률이 0.4일 때 37.5 m<sup>3</sup>/hr, 0.6일 때 25 m<sup>3</sup>/hr가 필요하며, 매 초당 100mA/cm<sup>2</sup>의 전류를 뽑아낼 때

소요되는 수소 양은,

$$\frac{100\text{mA/cm}^2 \times 6000\text{cm}^2 \times 40\text{층} \times 22.4\text{ l} \times 3600\text{s/hr}}{10^6 \times 96400\text{C} \times 2} = 10\text{ m}^3/\text{hr}$$

이용률이 1일 때 10m<sup>3</sup>/hr이고 이용률이 0.4일 때 25 m<sup>3</sup>/hr, 0.6일 때 16.7 m<sup>3</sup>/hr가 필요하다. 이렇게 25kW급 MCFC에는 연료로 이용되는 수소가 약 16~38 m<sup>3</sup>/hr정도 소요되는데 이런 연료로 사용되는 수소를 얻어내는 설비로 Steam Reforming 개질기가 채택되어 운전되었으며 이 개질기의 생산능력을 확인하고자 본 논문에서는 이 Reformer의 각 운전조건에서의 이론적인 수소 생산능력 및 운전후 평가한 결과를 기술하였다. 먼저 reformer의 주어진 운전온도와 압력에서 이론적인 CH<sub>4</sub> 전환율 및 생산될 수 있는 수소의 양 등을 계산해 보고, 실제 운전결과와 비교하였다.

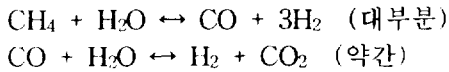
## 2. 이론

Reformer를 구성하고 있는 설비들의 기능을 간략히 언급하고 열역학식을 통해서 Reformer에서의 반응으로 생산되는 수소합성 가스의 양 및 조성을 이론적으로 계산하고 실제 25kW급 MCFC용 reformer를 운전한 결과와 비교하였다.

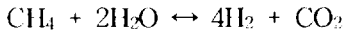
### 2-1. 설비의 구성

Fig 1에 설비 구성 및 흐름도를 나타내었다. NG(Natural gas)는 reformer를 가열하는 열원으로도 들어가고 reformer에서 개질되기 위해 연료로도 들어간다. 연료로 들어가기전에 운전압력까지 압력을 높여주기 위해 piston type oilless LNG 압축기에서 압축된 후 NG tank에 저장되었다가 desulfurizer로 가서 황성분을 제거하고

reformer로 들어간다. 그리고 다른 한 쪽에서는 물탱크에서 가열된 물이 reformer로 공급되는데, natural gas와 물이 열(650℃)과 Ni계 촉매에 의해 다음과 같이 반응하여 수소와 CO로 대부분 변환되고, 여기서 생산된 약간의 CO는 다시 물과 반응하여 CO<sub>2</sub>로 전환되는 CO shift 반응을 하게 되고 그 반응경로는 다음과 같다.



이 반응가스는 열교환기를 거쳐 CO-shifter로 간다. Reformer반응기는 비교적 높은 온도에서 발열반응인 CO shift 반응은 많이 일어나지 않는다. 그래서 CO-shifter 전단의 열교환기에 의해 220℃ 정도까지 온도를 떨어뜨려 Cu계 촉매에 의해 CO-shifter에서 CO shift 반응을 더 일으켜 최대한의 H<sub>2</sub>를 생산한다. Reformer와 CO-shifter 전체 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



그 후 냉각기로 가서 반응가스를 냉각한다. 냉각하고 separator에서 액체를 분리하여 빼내고 생산된 가스는 Hydrogen tank에 저장되고 25kW급 stack에 공급하게 된다. 일련의 설비구성은 PLC control에 의해 자동제어되게 제작되어 reformer 온도제어 등을 손쉽게 할 수 있으며 PC에 의해 monitoring되게 제작되어 S/C ratio 및 LNG 유량을 PC에서 조정할 수 있게 되어 있다. 그리고 설비가 정지중이거나 갑작스런 trip시에 Reformer나 CO-shifter내의 촉매산화 방지 및 설비의 부식방지를 위해 질소로 자동 purge되게 하여 설비 장기유지가 가능하게 되어있다<sup>1)</sup>.

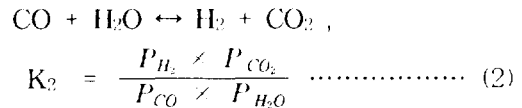
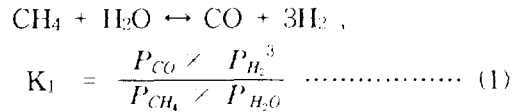
## 2-2. 반응에 따른 조성변화의 계산

Natural gas의 대부분을 차지하는 CH<sub>4</sub>를 기준으로 반응생성물의 조성비 및 수소 생성량을 구하기 위해 먼저 reformer에서의 반응과 CO-shifter에서의 반응으로 나누어 각각의 평형상수 K를 운전온도에 따라 구하고 이 값을 이용하여 반응 후 가스의 조성을 구하였다.

### 1) Reformer에서의 반응과 CH<sub>4</sub> 전환율

가. Reformer에서 CH<sub>4</sub>의 CO로의 반응과 CO shift 반응의 평형상수

Reformer에서의 반응은 다음과 같다. 먼저 CH<sub>4</sub>의 CO로의 변환 반응에서 평형상수를 K<sub>1</sub> 이라고 하고, CO의 CO<sub>2</sub>로의 반응에서 평형상수를 K<sub>2</sub> 라고 하여 반응을 나누어 생각할 수 있다.



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

$$\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \dots\dots\dots (3)$$

여기서 반응에 참여하는 성분들의 상수값 A, B, C, D는 Table 1과 같다. 반응에 참여하는 성분들의 C<sub>p</sub>의 합을 ΔC<sub>p</sub> 라고 하고 각 상수들의 합으로 나타낼 수 있다. 정압 열용량은 다음 식 (4)와 같이 나타낼 수 있

으며, 식 (3)을 식 (4)에 대입하여 성분들의 항의 합으로 나타내어 온도 T에 대해 적분하면 다음과 같이 되고 여기서 J는 적분상수가 된다.

$$C_p = \frac{dH}{dT} \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta H = J + R \left[ (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2} T^2 + \frac{\Delta C}{3} T^3 - \frac{\Delta D}{T} \right] \dots\dots\dots (5)$$

정용반응기내에서의 Gibbs 에너지의 변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G = H - TS \dots\dots\dots (6)$$

식 (6)에서  $dS = \frac{dH}{T}$  를 대입하여 정리하면,

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = d\left(\frac{H}{RT}\right) - \frac{dS}{R} = -\frac{H}{RT^2} dT \dots\dots (7)$$

(7)식과 같고, (7)식을 화학반응에 적용시키면, 다음과 같이 된다.

$$\frac{d(\Delta G / RT)}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots\dots (8)$$

(8)식에 (5)식을 대입하고 온도에 대해 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta G = J - RT \left( \Delta A \cdot \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \right) \dots\dots (9)$$

여기서 I 는 적분상수이다. 반응식 (1)과 (2)에 해당되는 성분들의 Cp 값의 상수들의 합과 298.15K에서의 ΔH° 와 ΔG°를 Table 2에 나타내었다. (5)식와 (9)

식에 25℃에서의 ΔH° 와 ΔG° 를 넣고 적분상수 I 와 J를 각각 구하고 (10)식에서 유도된 (11)식에 적분상수 I와 J 및 반응에 대한 열용량 상수를 각각 입력한 후 반응온도에서의 ln K를 구하여 화학평형상수를 얻어낼 수 있다.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \dots\dots\dots (10)$$

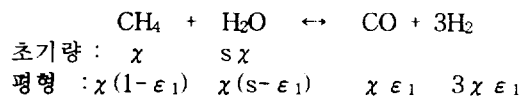
$$\ln K = \frac{-J}{RT} + \Delta A \cdot \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \dots\dots (11)$$

반응 (1)과 (2)에 대해 이런 방식으로 각각 온도변화에 따른 평형상수 K1과 K2를 구해 온도에 따라 도시하여 Fig 2에 나타내었다.

#### 나. Reformer에서의 CH4 및 CO 전환율

전환율 계산은 두가지 방법으로 할 수 있는데, 하나는 reformer에서의 반응이 반응 (1)이 진행된 후에 반응 (2)가 일어난다고 가정하고, 순차적으로 평형에 도달한 후 가스조성을 계산하는 방법으로 계산이 간단한 방법과 다른 방법은 반응 (1)과 (2)가 동시에 일어나서 평형에 도달한다고 가정하고 계산하는 방법이다. 본 논문에는 첫 번째 방법에 의해 계산된 결과를 위주로 자료를 정리했다.

첫 번째 방법으로서의 계산은 초기 CH4의 주입량을 x m³/hr, H2O의 주입량을 s x m³/hr (여기서 s는 S/C ratio로써 steam/carbon 비를 말함)라고 하고 평형에 도달했을 때 CH4 전환율을 ε1 으로 나타내면 성분들의 조성은 다음과 같이 된다.



압력 및 온도, 성분조성의 함수로 나타내기 위해 퓨개시티의 개념을 도입하여 표현하면

다음과 같다.

$$K_1 = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} = P^2 \frac{y_{CO} \cdot y_{H_2}^3}{y_{CH_4} \cdot y_{H_2O}} \dots\dots(12)$$

$y_i$  는 평형상태에서의  $i$  성분의 몰분율인데,  $CH_4$ 의 몰분율은 ( $CH_4$ 의 몰수) / 총몰수, 즉  $\chi(1-\epsilon_1) / \chi(1+s+2\epsilon_1)$  이 된다. 다른 성분들의 몰분율도 구해 식 (12)에 넣고  $\epsilon_1$  (전환율)을 구한다. 여기서  $\chi$  는 LNG 주입량이고  $s$ 는 S/C ratio로써 각각 고정되는 값이다.  $\chi$  는 9m<sup>3</sup>/hr, S/C ratio는 3에서 5까지의 어느 값으로 고정시켜 운전하였다. 각 성분들의 몰분율을 식 (12)에 넣어 계산하면 다음과 같이 된다.

$$K_1 = P^2 \frac{\frac{x\epsilon_1}{x(1+s+2\epsilon_1)} \cdot \frac{(3x\epsilon_1)^3}{x^3(1+s+2\epsilon_1)^3}}{\frac{x(1-\epsilon_1)}{x(1+s+2\epsilon_1)} \cdot \frac{x(s-\epsilon_1)}{x(1+s+2\epsilon_1)}} = P^2 \frac{27x^4\epsilon_1^4}{x^4(1+s+2\epsilon_1)^2(1-\epsilon_1)(s-\epsilon_1)}$$

$$K_1 = P^2 \frac{27\epsilon_1^4}{(1+s+2\epsilon_1)^2(1-\epsilon_1)(s-\epsilon_1)} \dots\dots(13)$$

식 (13)은  $K_1$  과  $P$ ,  $s$ 가 일정조건에서는 정해지는 값이기 때문에  $\epsilon_1$  에 대한 4차 방정식이 되고 이 방정식을 만족시키는  $\epsilon_1$  값을 구하면 반응 (1)에 대한 전환율을 얻게 된다. 평형상수  $K_1$ 은 반응온도에서의 열역학식으로 계산된 값을 이용하고, 압력은 3 bar (2.96 atm)로 고정하고, 온도와 S/C ratio를 3에서 9까지 변화시켜 가며 전환율을 구해 Fig 3에 나타내었다.

반응 (1)과 동시에 반응 (2)가 일어나고 평형상태에 도달되나 계산의 편리를 위하여 반응 (1)후에 반응 (2)가 일어난다고 가정하고 반응 (2)에 대한 전환율  $\epsilon_2$  를 구하기

위해 반응 (1)에서 얻어진 성분의 조성을 초기량으로 정하고 반응 (2)가 평형에 도달되었을 때의 성분으로 평형상수식에 넣어  $\epsilon_2$  를 구한다. 임의로 반응 (1)에서 얻어진 성분들의 양을  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ 의 순으로  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ 로 나타내고 반응식을 정리하였다.  $CH_4$  는 두 번째 반응에는 참여하지 않지만 첫 번째 반응에서 남아있는 양이 두 번째 반응에도 그대로 남아있으므로 총몰수에는  $CH_4$  에 해당하는 양  $a$ 가 적용되어 다음 식 (14)를 이룬다.

$$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$$

초기량 :  $c \quad b \quad d \quad 0$   
 평형 :  $c(1-\epsilon_2) \quad b-c\epsilon_2 \quad d+c\epsilon_2 \quad c\epsilon_2$

$$K_2 = \frac{\frac{d+c\epsilon_2}{a+b+c+d} \cdot \frac{c\epsilon_2}{a+b+c+d}}{\frac{c-c\epsilon_2}{a+b+c+d} \cdot \frac{b-c\epsilon_2}{a+b+c+d}} = \frac{(d+c\epsilon_2) \cdot c\epsilon_2}{(c-c\epsilon_2) \cdot (b-c\epsilon_2)} \dots\dots\dots(14)$$

식 (14)는  $K_2$  와  $b$ ,  $c$ ,  $d$ 가 상수이므로  $\epsilon_2$  에 대한 2차 방정식이 된다. 이것을 만족하는  $\epsilon_2$  를 구해 온도와 S/C 변화에 따라 도시하여 Fig 3 에  $CH_4$  전환율  $\epsilon_1$  과 함께 나타내었다.

### 2-2. CO-shifter에서의 반응

CO-shifter에서의 반응은 reformer에서의 반응 (2)와 같은 반응이 일어난다. 다만 CO shift 반응은 발열반응이어서 CO-shifter는 reformer에서 보다 낮은 온도로 유지하여 CO shift 반응이 더 잘 일어나게 하여 CO 전환율을 높인다. Reformer의 초기의 LNG 는 9m<sup>3</sup>/hr로 주입하고 물은 S/C ratio를 3에서 9까지, 온도를 각각 변화시키고 CO-shifter의 온도를 220℃로 고정시키고 최종 평형상태의 수소생성량을 온도와 S/C

ratio 변화에 따라 계산하여 도시한 그림을 Fig 4에 나타내었다. 수소는 LNG 양을 9m<sup>3</sup>/hr로 공급할 때 온도와 S/C변화에 따라 약 13에서 36m<sup>3</sup>/hr까지 생산되는 것을 알 수 있다.

CO-shifter에서의 반응에 대한 온도와 S/C ratio 변화에 따른 양상을 보기 위해 reformer에서 생성된 가스량을 초기량으로 하여 여기서 CO 전환율을  $\epsilon_3$ 로 정하고 식 (14)에 대입하여  $\epsilon_3$ 을 구해 Fig 5에 나타내었다. Fig 5의 조건은 reformer의 경우 LNG 9m<sup>3</sup>/hr, 운전압력 3 bar, 운전온도 650 °C, S/C ratio 5일 때와 7일 때의 조건으로 CO-shifter의 운전온도와 S/C를 변화시켜 CO 전환율을 구해 도시한 것이다. 온도변화에 따른 CO 전환율의 변화는 큰 것을 알 수 있고 S/C ratio의 변화에 따른 CO 전환율은 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있다.

### 2-3. Reformer 운전압력 변화에 따른 H<sub>2</sub> 생산량

지금까지는 reformer 운전압력을 2.96 kg/cm<sup>2</sup>로 일정하게 두고 reformer내 반응에 대하여 생각했다. 그러나 reformer 운전압력은 MCFC 운전압력에 따라 변동되어야 하므로 압력변화에 따른 수소생산량의 추이를 살펴볼 필요가 있다. 압력이 변함에 따라 반응에 영향을 미치고 CH<sub>4</sub>, CO 전환율도 변하게 된다. 현재 설치되어 있는 25kW급 MCFC 스택은 상압에서 5기압까지 운전할 수 있도록 설계되었으며 정상운전을 3기압으로 설정하고 있다. 압력변화에 따른 반응 (1)에서의 CH<sub>4</sub> 전환율  $\epsilon_1$ 을 앞서서와 같은 방법으로 구하고 이 때 생성된 가스조성을 이용하여 CO 전환율  $\epsilon_2$ 를 구하고 또한 CO-shifter에서의 전환율  $\epsilon_3$ 도 각각 구해 수소생산량을 구하고 압력 및 온도변화에 따라 도시하여 Fig 6에 나타내었다. 높은 온도

조건(800 °C)에서는 압력변화에 따라 수소 생산량에 큰 변화를 보이지 않으나 낮은 온도조건(600°C)에서는 압력이 증가할수록 수소생산량이 큰 차이로 적어짐을 볼 수 있다.

### 2-4. LNG 주입량의 변화에 따른 H<sub>2</sub> 생산량

25kW급 MCFC 스택에 공급되는 수소의 양은 서론에서도 언급하였듯이 16~38 m<sup>3</sup>/hr의 양이 부하운전중에 필요하게 된다. 본 reformer 운전조건에서의 이론적인 수소생산량을 앞에서는 LNG 9 m<sup>3</sup>/hr 공급시에 국한하여 구했는데, LNG 9 m<sup>3</sup>/hr로 공급할 때 수소생산량의 최대량은 Fig 4에서 볼 수 있듯이 약 36 m<sup>3</sup>/hr 까지의 양을 생산할 수 있다. 이 양도 reformer 온도를 900 °C 정도 올렸을 때 얻어지는 양으로 이런 높은 온도로 운전하게 되면 reformer에 열적 스트레스에 의한 crack 등을 일으킬 수 있으므로 부하운전에 필요한 수소를 최대한 생산하기 위해서는 LNG 양을 늘려 운전할 필요가 있다. LNG 양을 변화시켜 생산되는 수소의 양을 구하는 것은 앞의 LNG 9 m<sup>3</sup>/hr 공급시와 같은 방법으로 구할 수 있다. 이렇게 LNG 7 m<sup>3</sup>/hr 와 11 m<sup>3</sup>/hr 공급시의 수소생산량을 구해, LNG 9 m<sup>3</sup>/hr 공급시의 것을 비교하는 그래프를 Fig 7에 나타내었다. Fig 7에서 네모로 운영처리한 부분은 reformer의 일반적인 운전 온도와 부하운전 중에 소요된 수소의 양을 나타낸다. 이 그래프에서 실선으로 나타낸 중간의 세 개의 곡선이 LNG 9 m<sup>3</sup>/hr 공급시의 곡선이다. S/C ratio변화에 따라 수소 생산량에 약간씩 차이를 보이나 최대온도에서 수소생산량이 약 36 m<sup>3</sup>/hr 에 수렴하는 것을 볼 수 있다. 그리고 실제 reformer 운전온도인 네모부분에서의 수소생산량은 최대 35 m<sup>3</sup>/hr 로 부하운전중에는 약간 부족한 양일 수 있다. 비교를 위해 나타낸 LNG 7 m<sup>3</sup>/hr 공급시의 Fig

7의 아랫부분의 세 개의 곡선은 수소의 양이 많이 부족함을 볼 수 있고, 윗부분의 세 개의 곡선에 해당하는 LNG 11 m<sup>3</sup>/hr 으로 공급시에는 부하운전에 필요한 양의 수소를 충분히 공급할 수 있을 것으로 보여진다.

### 3. 실제 25kW급 Reformer 운전 결과

25kW급 MCFC 스택의 anode에 수소합성 가스 제공용의 reformer는 1999년 7월에 온 시스템부터 납품받아 1999년 12월에 시운전 및 부분적인 공정개선 등을 거쳐 2000년 1월부터 연속운전을 하여 대략 2,100시간이상 운전하였다. Reformer의 설계 조건 및 시운전, 정상운전시의 운전 조건과 평형반응물의 가스조성을 Table 3에 나타내었다. 그리고 설비의 안정적인 운전상황을 보여주는 그래프를 Fig 8에 나타내었다.

Table 3에서 정상운전중 실제 reformer에서 수소생산량은 최종 수소탱크 후단에서 배출되는 수소합성가스를 유량계를 통하여 측정된 가스량에 수소의 mol%를 곱해 얻어진 것으로써 이론치 25.8m<sup>3</sup>/hr의 79.8%정도가 생산되어 20.6m<sup>3</sup>/hr의 수소를 생산하였다. 이 때의 데이터는 연료전지가 출력을 내고 있지 않은 때였다. 서론에서 언급하였듯이 운전중에 소요될 수소의 소요량 16~38 m<sup>3</sup>/hr을 만족하기 위해선 LNG 9m<sup>3</sup>/hr로 공급될 때 Fig 4에서 이론적인 수소 생산량을 보았을 때 reformer온도 650 °C에서는 S/C ratio를 9까지 조정하여 공급한다고 해도 33.99m<sup>3</sup>/hr까지의 수소만을 생산할 것이며 실제 reformer에서의 수소는 이 양의 79.8% 정도 생산될 것으로 예상되며 이 양은 부하 운전에는 약간 부족한 양이며 이럴 경우 LNG 공급량을 늘려 운전할 필요가 있는 것

으로 여겨진다.

본 실험에서는 LNG의 양과 S/C ratio를 다양하게 변화시켜 가며 reformer의 수소생산 능력을 측정하지는 못하였다. 또한 이번 25kW급 MCFC에서는 가압운전초기에 cathode heater의 이상으로 많은 부하운전을 하지 못하여 reformer의 부하운전에 따른 응답성에 대한 많은 자료도 확보하지 못하였으나 상압과 가압에서 부하운전중 적절하게 출력을 내는 것으로 미루어 수소 생산이 적절하게 됨을 간접적으로 확인하였으며, LNG 9 m<sup>3</sup>/hr, S/C ratio 3~6에서의 장기간 운전 안정적으로 작동하는 것을 확인하였다.

Fig 8에서 LNG 유량의 단위는 m<sup>3</sup>/hr, 운전중에는 대부분 9m<sup>3</sup>/hr를 유지하였다. S/C는 steam/carbon ratio로 LNG 유량에 따른 불의 양을 결정하는 변수로 처음에 5~6정도에서 운전하다가 CO-shifter내 냉각수의 공급이상으로 냉각능력의 부족현상 때문에 1,350시간후에는 S/C ratio를 3까지 낮추어 운전함으로써 CO-shifter내의 온도부하를 줄였다. 수소탱크압력은 생산된 reformer가스의 게이지압력으로 단위는 kg/cm<sup>2</sup>이고 운전중에 대략 2.76kg/cm<sup>2</sup>가 유지되도록 수소탱크에 vent를 달아 생산 압력을 조절하였다. Reformer의 온도는 운전중에 580~600°C정도를 유지했으며, CO-shifter 온도는 운전중에 초기에는 220°C를 유지하다가 기존의 냉각수 공급에 이상이 생겨 직접 수돗물을 CO-shifter에 공급하는 방식으로 바뀐에 따라 CO-shifter의 온도를 더 떨어뜨릴 수 있어 운전의 후반부에는 100°C정도로 유지하였다.

여기서는 1999년 11월과 12월에 시운전한 약 800시간동안의 운전기록은 나타내지 않았다. 시운전동안 reformer온도를 700°C이상 고온으로 운전하였는데 reformer 반응기내에 열적 스트레스로 인한 균열이 발생하여 반응기를 분리하고 수리하여 설치하고 2000

년 1월 이후 운전한 위 그래프의 결과는 2,100시간이상 안정적인 운전결과를 유지하였다.

또한 실제 시간대별로 Reformer를 운전하고 GC(gas chromatography)를 통해 얻어진 가스조성을 도시하여 Fig 9에 나타내었다. Reformer 생산가스중에 제거되지 못한 수분이 연속운전에 따라 GC에 축적되어 Fig 9의 후반부 가스 분석치에 영향을 미쳐 일정한 가스조성을 보이지 못하고 있으나 생산능력에 이상이 있었던 것은 아닌 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

25kW급 MCFC에 수소합성가스를 공급하기 위한 설비인 Steam reforming 개질기는 2,100시간이상 안정적으로 작동하였다. 이론적인 개질반응의 전환율 및 수소생산량은 열역학 식을 이용하여 온도 및 S/C ratio, 압력 및 LNG주입량 변화에 따라 포트란 프로그램을 통해 구해 보았으며 이에 대한 그래프를 Fig 2에서 7까지 나타내었다. Reformer 운전중에 생산된 수소탱크 후단의 유량계 및 GC를 통하여 얻어진 운전결과와 이론치를 비교하는 Table 3으로부터 이론적

인 수소생산량이 25.8 m<sup>3</sup>/hr 인데 반하여 실제는 20.6 m<sup>3</sup>/hr 의 수소가 생산되어 이론치에 비해 79.8%의 수소가 생산된 것을 확인하였다. 부하운전을 하게 되면 수소 소요량에 따라 LNG 유량을 조정해야 하며 LNG 유량과 S/C ratio의 변화에 따른 reformer의 수소생산량을 이론적으로 구해 Fig 7에 나타내어 보았고 본 Reformer에서는 부하운전중에 필요한 수소량을 맞추기 위해서는 LNG 주입량을 늘려 11m<sup>3</sup>/hr까지 증가시켜 운전할 필요성이 있는 것으로 나타났다.

실제 운전에서는 25kW BOP (balance of plant)의 문제에 따라 부하운전을 많이 하지 못해 부하운전에 따른 수소생산량의 증가 추이에 대한 실험데이터는 확보하지 못하였으나 LNG 9m<sup>3</sup>/hr, S/C ratio 3~6에서 수소생산은 안정적으로 발생되는 것을 상기운전을 통하여 알 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

- (1) 정성재, "25kW급 MCFC용 LNG-steam Reformer 개발", 한국전기화학회 연료 전지 심포지움 2000 논문집, pp111 (2000. 6. 16)
- (2) J. M. Smith & H. C. VanNess 원저, "화학공학 열역학(제4판)", 회중당



Table 1. Heat capacity constants,  $\Delta H^\circ$  &  $\Delta G^\circ$  of the elements involved in reforming & CO shift reaction

elements	A	$B \times 10^3$	$C \times 10^6$	$D \times 10^9$	$H^\circ$ (J/mol)	$G^\circ$ (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

Table 2. Sum of Cp constants &  $\Delta H^\circ, \Delta G^\circ$  in reaction (1) or (2)

reaction	$\Delta A$	$\Delta B \times 10^3$	$\Delta C \times 10^6$	$\Delta D \times 10^9$	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	$\Delta G^\circ$ (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. Operation criterion of reformer and operating result

an item	design criterion	at trial run	at normal operation	note	
S/C ratio	3	3.25	5		
operation pressure(absolute) kg/cm <sup>2</sup>	2.96	2.96	2.77		
Temp at reformer (°C)	750	660	610		
- CH <sub>4</sub> conversion rate (%)	94.70	76.39	71.73 / 71.73 <sup>*</sup>	theoretical/actual	
- CO conversion rate (%)	40.61	59.79	78.35 / 30 <sup>*</sup>	"	
Temp at CO-shifter(°C)	220	220	210		
- CO conversion rate (%)	96.18	96.99	97.87 / 60 <sup>*</sup>	theoretical/actual	
LNG injection (m <sup>3</sup> /hr)	9	9	9		
H <sub>2</sub> production volume (m <sup>3</sup> /hr)	33.90 / -	27.42 / -	25.8 / 20.6 <sup>*</sup>	theoretical/actual	
Gas composition (mol %)	CH <sub>4</sub>	1.11 / -	5.84 / 4.8	7.31 / 7.95 <sup>*</sup>	"
	CO	0.45 / -	0.23 / -	0.09 / 5.52 <sup>*</sup>	"
	H <sub>2</sub>	79.02 / -	75.29 / 71	74.13 / 71.25 <sup>*</sup>	"
	CO <sub>2</sub>	19.42 / -	18.65 / -	18.47 / 15.28 <sup>*</sup>	"

\* The data at normal operation are from the operation result on 3:53pm, January fifth, 2000(that is, at 63 rd o'clock in continuous operation).

CH<sub>4</sub>, CO conversion rate are estimated from gas composition.

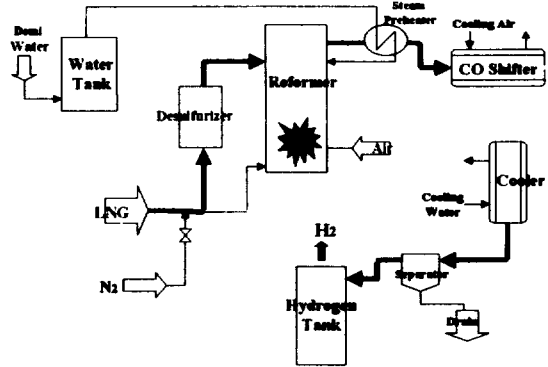


Fig 1. Flow diagram in reformer

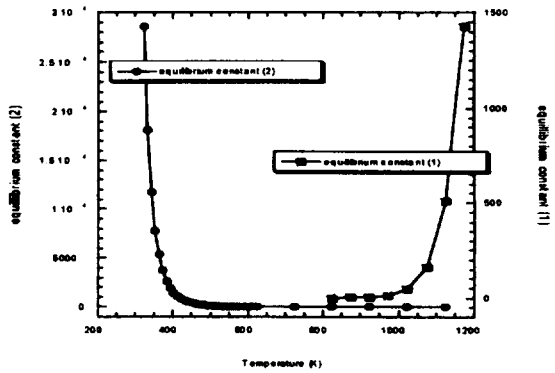


Fig. 2. Chemical equilibrium constants in reaction (1) or (2)

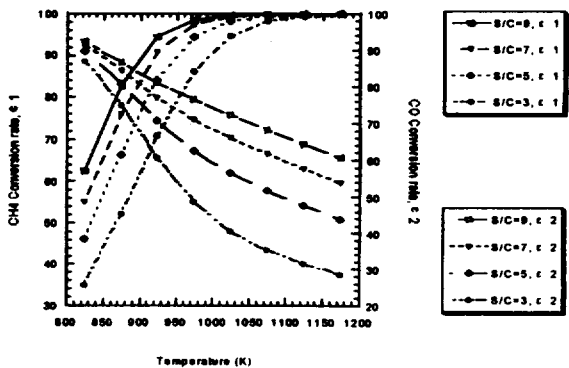


Fig 3. CH<sub>4</sub> & CO conversion rate in reforming reaction

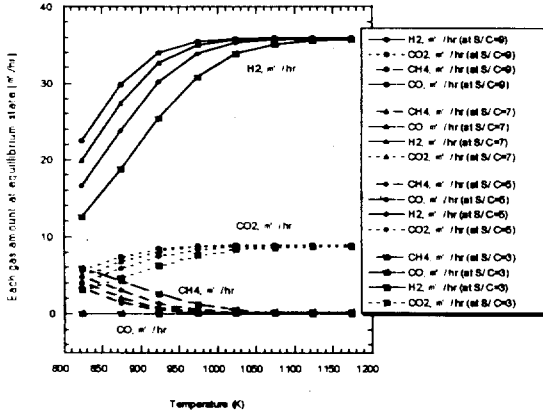


Fig. 4. Each gas amount at equilibrium state

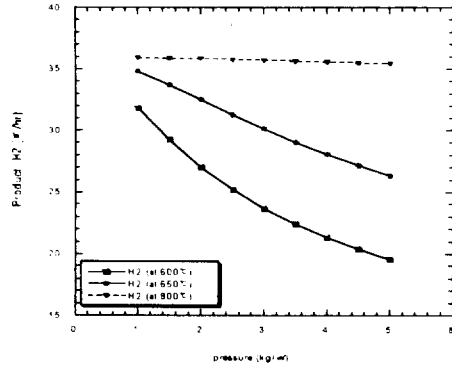


Fig. 6. Hydrogen amount according to pressure variation

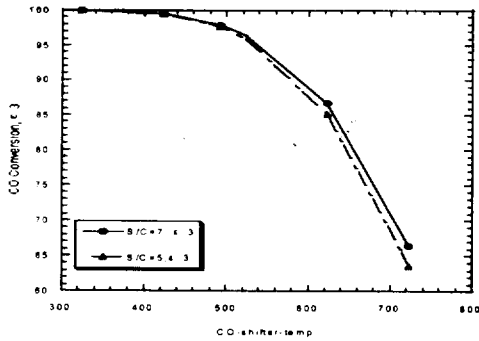


Fig. 5. CO conversion rate according to temperature and S/C ratio variations at CO-shifter

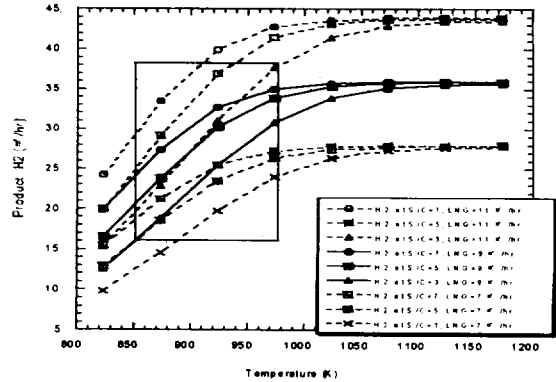


Fig. 7. Product hydrogen amount according to variation of LNG injection amount and S/C ratio

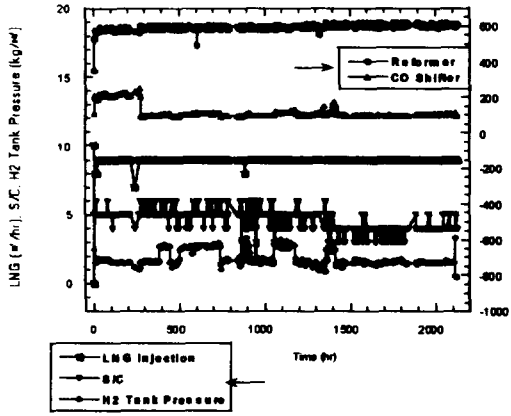


Fig 8. Operating condition at each time

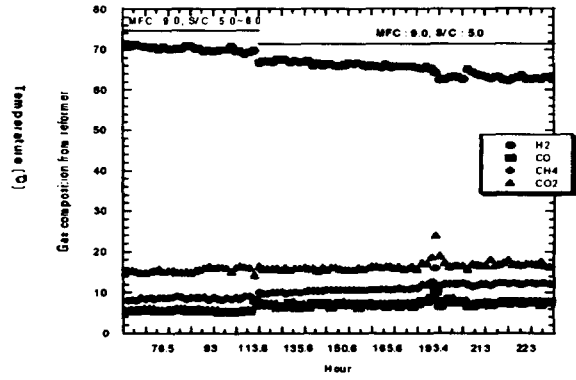


Fig 9. Gas composition (mol%) of reformer outlet