

## 직접 내부개질형 MCFC에서의 메탄-수증기 개질 반응 특성에 관한 연구

위정호 · 전해수†

고려대학교 공과대학 화학공학과  
(1996년 12월 5일 접수, 1997년 4월 29일 채택)

### Steam Reforming Reaction of Methane in Direct Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell(DIR-MCFC)

Jung Ho Wee and Hai Soo Chun†

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea  
(Received 5 December 1996; accepted 29 April 1997)

#### 요 약

직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지의 anode에 직접 충전된 촉매층에서 메탄-수증기 개질 반응 특성에 대해서 연구하였다. 개질 반응 촉매는 단위전지내 5 cm × 5 cm 크기의 anode판 밑에 충전되었고 1 atm, 650 °C로 유지된 상태에서 메탄-수증기 흐름이 촉매층으로 유입되어 개질되면서 전극판에 평행으로 흐르고, 이 흐름 중에 포함된 H<sub>2</sub>는 이 흐름에 수직 방향인 anode의 표면 및 기공내에서 반응, 소모된다. 따라서 개질 촉매층에서는 비평형 상태에서 반응이 진행되나, 우선 평형이 이루어진다는 조건하에서 그 조성계산을 수행하여 실제 비평형 상태와의 편기 정도에 의한 연료 이용을 계산하였다. 전지의 성능은 메탄을 연료로 사용하여 조업하였을 때 0.7 V에서 140 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 보여서 수소를 사용하였을 때와 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 수증기-탄소비가 2.5의 조업조건에서 탄소침적이 없음을 확인하였다. 전극에서 연료의 이용률을 높이면 반응평형이 이동되어 평형계산 결과에서 예측한 바와 같이 연료의 효율이 높아짐을 알았다.

**Abstract**—Steam reforming reaction of methane in direct internal reforming molten carbonate fuel cell was studied. Every experiment was performed in 5 cm by 5 cm unit cell at 650 °C and 1 atm, and equilibrium composition calculation was performed simultaneously. The performance of the cell operated with methane showed 140 mA/cm<sup>2</sup> current density at 0.7 V which differs little from the performance of the cell operated with hydrogen. The stable operating conditions with no risk of carbon deposition on catalysts could be estimated from the equilibrium composition calculation and confirmed by experiments. The risk of carbon deposition could be ruled out in the S/C ratio range above 2.5. As utilization is raised in the electrode high fuel efficiency could be obtained by the shift of steam reforming reaction equilibrium as expected from the result of the calculation.

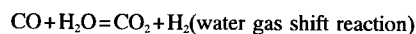
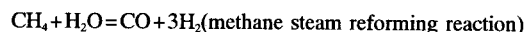
**Key words:** Steam Reforming, Direct Internal Reforming, Molten Carbonate Fuel Cell

#### 1. 서 론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 연료개질기의 형태에 따라 외부 개질형과 내부개질형으로 나뉘며 내부개질형은 다시 촉매층과 전극 사이에 분리판의 유무에 따라 직접 내부개질형과 간접 내부개질형으로 나뉘어진다. 직접 내부개질형은 전극에 바로 촉매층이 놓여져 있으므로 장치설계가 쉽고 경제적이며 전극 반응에서 발생하는 반응열을 흡열반응인 메탄 개질 반응의 가열열원으로 사용하여 열효율이 높다. 또한 개질 반응에서 생성된 수소가 곧바로 전극 반응에 소모되어 비평형 조건을 유지하므로 보다 높은 전환율을 얻을 수 있어 높은 연료 이용률을 기대할 수 있는 장점이 있다. 그러나 촉매층이 전극에 인접되어 전해질에 의한 피독을 입게 되고 개질 반응시 필요한 흡열량으로 인한 찬영역(cold spot)의 형성으로 전지성능이

저하되는 단점도 있다.

연료개질 Ni촉매 상에서 일어나는 반응은 메탄의 수증기 개질 반응(methane steam reforming reaction)과 수성가스 전환반응(water gas shift reaction)이다. 수증기 개질 반응은 1800년대 초반부터 공업적으로 많이 사용되어 수소나 합성가스를 제조하기 위한 방법으로 연구되어 온 반응이다.



이들 반응과 더불어 수증기-탄소비에 따라서 부다(Boudouard) 반응이라고 알려진 다음과 같은 부반응이 일어나고 여기서 생성된 탄소는 촉매의 성능에 나쁜 영향을 미친다.

## 2CO=C+CO<sub>2</sub>(Boudouard reaction)

탄소의 생성반응은 온도와 수증기-탄소비(S/C ratio)에 의해 지배를 받는데 수증기-탄소비를 높이면 탄소의 생성이 억제되어진다. 이것은 수소를 생성하기 위한 반응인 수증기 개질 반응과 수성가스 전환반응에서, 양 반응 모두 물이 반응물로 사용되므로 물의 분압을 높임으로써 탄소침적 반응에 비해 위의 두 반응을 촉진시킬 수 있기 때문이다. 용융탄산염 연료전지의 조업 온도는 650 °C로 고정되므로 수증기-탄소비가 탄소침적을 조절할 수 있는 유일한 변수가 된다[1].

촉매가 충분한 활성을 가져 반응이 평형에 도달될 때의 평형전환율은 각 반응의 평형상수로부터 계산될 수 있다. 개질 반응에 의해 생성된 수소의 일부만이 전극 반응에 이용되는데 이때 이용된 백분율을 이용률(utilization)이라 한다. 외부회로에 전류가 많이 흐를수록 이용률은 증가하게 되며 이에 따라 개질 반응의 생성물인 수소가 계속 소모됨으로 촉매층내에서 비평형 반응이 계속 진행된다. 이러한 조건의 경우 메탄의 전환율이 99% 이상까지 높아질 수 있다고 보고 되었으며[2] 이는 이론적 계산에 의해서도 예측이 가능하다.

본 연구에서는 수증기-탄소비에 따라서 탄소침적이 얼마나 진행되는가를 계산에 의해 예측해 보고 단위전지 실험이 끝난 뒤, 전지 내 전극의 위치에 따른 촉매의 성분을 분석하여 탄소의 침적량을 구해, 예측한 값과 비교하여 봄으로써 촉매층에서 탄소 생성없이 안정적으로 조업할 수 있는 조건을 구명하였다. 또한 전극 반응에 필요한 충분한 양의 수소를 생성시키기 위하여 반응이 평형에 도달하였다고 가정했을 때의 전환율을 계산하고, 연료와 촉매의 접촉시간 변화에 따라 반응의 진행 정도를 실험하였다. 실제 실험에서는 찬영역(cold spot) 형성을 방지하기 위해 전극 반응이 일어나지 않을 때, 이론적 메탄-수증기개질 반응의 전환율보다 20%가 낮은 상태를 시점으로 하여 이용률이 변할 때 달라지는 메탄의 전환율에 대한 계산값과 실험값을 비교하여, 직접 내부개질형 단위전지를 안정적으로 조업하기 위한 조건들을 확립하고자 하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 반응식 및 반응평형계산

Anode에서 일어날 수 있는 반응은 다음의 5가지가 가능하지만 반응 (5)는 1,100 °K 이상에서만 일어나며 반응 (1)-(4)에 비해 그 평형상수값이 매우 작으므로 무시할 수 있다[1].



따라서 anode에서 위의 네 가지 반응만 일어난다고 가정하면 반응이 평형에 도달하였을 때 반응평형식을 세울 수 있다. 반응이 평형에 도달하였을 때 반응 (1)에 참여한 메탄의 몰수를 x, 반응 (2)에 참여한 일산화탄소의 몰수를 y, 반응 (4)에 참여한 일산화탄소의 몰수를 z라 하면 각 성분의 몰수 N<sub>i</sub>는 다음과 같이 나타내어진다.

$$N_{\text{CH}_4} : F_{\text{CH}_4}^0 - x$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} : F_{\text{CH}_4}^0 \cdot \text{S/C} - x - y + F_{\text{H}_2}$$

$$N_{\text{CO}} : x - y - z$$

$$N_{\text{CO}_2} : y + F_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} z$$

$$N_{\text{H}_2} : 3x + y - F_{\text{H}_2}$$

그리고, 전체몰수(F<sub>total</sub>)와 각 성분의 평형조성(φ)은 다음과 같다.

$$F_{\text{total}} : F_{\text{CH}_4}^0 \cdot (1 + \text{S/C}) + 2x + F_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} z$$

$$\phi_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4}^0 - x}{F_{\text{total}}}$$

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{F_{\text{CH}_4}^0 \cdot \text{S/C} - x - y + F_{\text{H}_2}}{F_{\text{total}}}$$

$$\phi_{\text{CO}} = \frac{x - y - z}{F_{\text{total}}}$$

$$\phi_{\text{CO}_2} = \frac{y + F_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} z}{F_{\text{total}}}$$

$$\phi_{\text{H}_2} = \frac{3x + y - F_{\text{H}_2}}{F_{\text{total}}}$$

따라서, 반응평형식은 다음과 같다.

$$K_1 = \frac{P^2 \cdot \phi_{\text{CO}} \cdot \phi_{\text{H}_2}^3}{\phi_{\text{CH}_4} \cdot \phi_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P^2 \cdot (x - y - z) \cdot (3x + y - F_{\text{H}_2})^3}{(F_{\text{CH}_4}^0 - x) \cdot (F_{\text{CH}_4}^0 \cdot \text{S/C} - x - y + F_{\text{H}_2}) \cdot \left[ F_{\text{CH}_4}^0 \cdot (1 + \text{S/C}) + 2x + F_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} z \right]^2} \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{\phi_{\text{CO}_2} \cdot \phi_{\text{H}_2}}{\phi_{\text{CO}} \cdot \phi_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\left( y + F_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} z \right) \cdot (3x + y - F_{\text{H}_2})}{(x - y - z) \cdot (F_{\text{CH}_4}^0 \cdot \text{S/C} - x - y + F_{\text{H}_2})} \quad (7)$$

$$K_4 = \frac{\phi_{\text{CO}_2}}{\phi_{\text{CO}}^2 \cdot P} = \frac{\left( y + F_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} z \right) \cdot \left( F_{\text{CH}_4}^0 \cdot (1 + \text{S/C}) + 2x + F_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} z \right)}{(x - y - z)^2 \cdot P} \quad (8)$$

각 반응의 평형상수는 온도에 의해서만 변하는 값이며 Table 1에 나타내었다[1]. 그러므로 위 세 식은 x, y, z에 대한 비선형 연립방정식이며 FORTRAN 77 부 프로그램인 MINPAC을 이용하여 수증기-탄소비에 따른, 그리고 이용률에 따른 각 성분의 조성을 구할 수 있고 z값으로부터 탄소생성이 일어나지 않을 한계점을 구할 수 있다.

앞의 반응평형식을 풀어보면 탄소 생성량이 영 이하로 나타나는 영역이 나타나는데 이 구간은 바로 탄소가 생성되지 않는 범위를 나타낸다. 따라서 그 한계점 이상에서 조업을 할 경우에는 탄소침적의

Table 1. Equilibrium constants on temperature

Temperature/K	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>4</sub>
773	9.945 × 10 <sup>-3</sup>	4.999	2.321 × 10 <sup>2</sup>
798	2.938 × 10 <sup>-2</sup>	4.176	1.002 × 10 <sup>2</sup>
823	8.153 × 10 <sup>-2</sup>	3.530	4.555 × 10 <sup>1</sup>
848	2.132 × 10 <sup>-1</sup>	3.018	2.172 × 10 <sup>1</sup>
873	5.288 × 10 <sup>-1</sup>	2.606	1.082 × 10 <sup>1</sup>
898	1.249	2.270	5.596
923	2.891	1.995	3.006
948	6.104	1.767	1.669
973	12.711	1.541	0.956
998	25.549	1.415	0.564
1023	49.656	1.278	0.341
1048	93.603	1.160	0.212

위험없이 조업을 할 수 있다는 예측이 가능하며 반응평형식을 반응 (1), (2)에 대해서만 풀면 각 성분의 조성을 예측할 수 있다. 이에 대한 평형상수들은 다음과 같이 표현된다.

$$K_1' = \frac{P^2 \cdot \phi_{CO} \cdot \phi_{H_2}^3}{\phi_{CH_4} \cdot \phi_{H_2O}} = \frac{P^2 \cdot (x-y) \cdot (3x+y-F_{H_2})^3}{(F_{CH_4}^0-x) \cdot (F_{CH_4}^0 \cdot S/C-x-y+F_{H_2}) \cdot [F_{CH_4}^0 \cdot (1+S/C)+2x+F_{H_2}]^2} \quad (9)$$

$$K_2' = \frac{\phi_{CO_2} \cdot \phi_{H_2}}{\phi_{CO} \cdot \phi_{H_2O}} = \frac{(y+F_{H_2}) \cdot (3x+y-F_{H_2})}{(x-y) \cdot (F_{CH_4}^0 \cdot S/C-x-y+F_{H_2})} \quad (10)$$

이 두 식은 x, y에 대한 연립 방정식으로 앞의 방법과 같게 풀 수 있다.

## 2-2. 수소 이용률에 따른 전환율의 변화

이용률은 전극 반응에 사용된 수소의 몰수와 다음과 같은 관계가 있다.

$$U_f = \frac{F_{H_2}}{4 \times F_{CH_4}^0} \times 100(\%) \quad (11)$$

그리고  $F_{H_2}$ 는 Faraday법칙에 의해 다음 식과 같이 표현된다.

$$F_{H_2} = \frac{3600 \times I \times S_0}{2 \times 96500} \quad (\text{mol/hr}) \quad (12)$$

여기서, I : current density(A/cm<sup>2</sup>)

$S_0$ : surface area of anode

이용률은 전지에서의 발전량이 얼마인지를 나타내어 주는 값이므로 전극 반응에 사용되는 수소의 양을 바꿔가면서 위에서 세운 연립 방정식을 풀면 이용률의 변화에 따른 메탄의 전환율을 알 수 있게 된다.

## 3. 실험

### 3-1. 단위전지 구성 및 촉매 충전 형태

MCFC전지의 형태는 Fig. 1과 같고, 몸통 재질은 SUS-316이다. 전극의 크기는 5cm×5cm이며 anode는 Ni분말을 결합제와 섞어 tape casting방법에 의해 성형하여 850 °C의 수소 분위기에서 30분간 소결한 것을 사용하였으며, cathode도 같은 방법으로 만들어 산소 분위기에서 소결(900 °C, 30분)한 NiO전극을 사용하였다[3]. 전해질은 Li/K=62/38(몰비)로 만들어진 탄산염을 사용하였고, 전해질 지지체로는  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>를 사용하였다. 개질 촉매는 수증기 개질 반응용으로 만들어진 H사의 실린더형 Ni 촉매(직경 1.23 mm, 길이 1.80 mm)를 사용하였다. Matrix 및 전해액(green sheet)과 두 전극과의 조립방법,

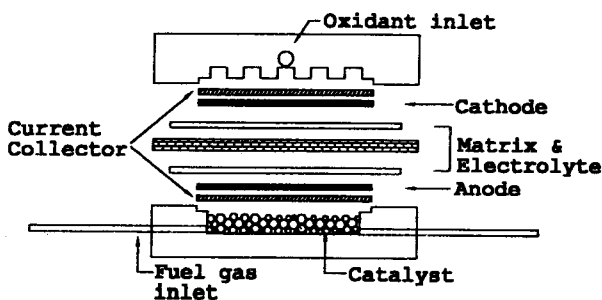


Fig. 1. Unit cell configuration.

그리고 *in-situ* 소결 등과 기타 성능실험용 단위전지 완성과정은 전보[3]에 따라 수행하였다. 촉매는 anode의 밑쪽 공간에 5g 충전되었고 단위전지의 전류, 전압은 외부 회로에 shunt를 부착하여 기록계로 측정하였다. 또한 배출가스의 분석은 GC(GOWMAC 580, TCD)를 이용, 분석하였다[5].

### 3-2. 탄소 침적 실험

촉매 입자내에 탄소의 침적량을 알아보기 위하여 *in-situ* sintering 하기 위한 예비 가열 시간을 제외하고 정상적 성능실험을 36시간씩 일정하게 수행하고 수증기-탄소비를 변화시켜 가면서 실험을 완수하고 난 다음 충전되었던 촉매를 반응기 위치에 따라, 즉 반응기 입구, 중간, 출구 부분에서 채취하였다. 한편 수증기-탄소비를 2.5로 고정시키고 조업 시간을 조정하며 성능실험을 수행한 다음 충전되었던 촉매의 상태를 검사하였다. 이와 같이 채취된 촉매에 침적된 탄소량을 알기 위해 원소분석기(ICP, Perkin Elmer Plasma 40)를 사용하였다[6].

### 3-3. 가스 체류 시간에 따른 전환율

반응의 평형상태를 알아보고 메탄의 평균 체류시간에 따른 전환율의 변화를 알아보기 위해 촉매의 양을 5g으로 고정시키고 메탄의 체류시간을 변화시켜 가면서 전환율을 측정하였다. 전지를 통과하여 나오는 배출가스는 냉각기를 통과하여 수증기가 제거되어 건조 가스로 되며 이를 GC로 분석하였다. GC칼럼으로는 Porapak Q를 사용하였고 메탄, 이산화탄소 분석을 위하여 헬륨 carrier를, 수소 분석을 위하여 질소 carrier를 사용하였다.

### 3-4. 이용률에 따른 전환율 실험

메탄으로부터 촉매 개질 반응에 의해 생성된 수소가 전극 반응에 많이 이용될수록 개질 반응은 평형되지 않은 상태에서 이루어지기 때문에 메탄의 전환율이 높아질 것이다. 이때 수소 이용률은 anode 반응에 참여되는 수소의 양에 의존하므로 단위전지 외부회로에서 지시되는 전류량으로 환산될 수 있다[7]. 외부 회로에서 지시되는 전류를 0에서 60% 이용률에 해당되도록 조정하며 실험을 수행하였다. 이때 단위전지를 통과한 가스도 분석하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 촉매의 활성 감퇴

정상 조업 조건하의 MCFC 단위전지는 anode와 cathode사이의 matrix 안에 함침되어 있는 전해액(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)이 용융 상태에 있고 장기간 운전하면 다공성 anode를 통과하여 촉매 충전 공간까지 전해액의 증기가 도달된다. 이로 인해 촉매 표면 또는 기공내까지 이 전해질이 침적되어 촉매 성능이 감퇴되며, 또 다른 감퇴 요인으로는 탄소침적을 들 수 있겠다. 탄소침적의 유무는 온도와 수증기-탄소비에 의해 결정되는데 용융탄산염 연료전지에서는 조업 온도가 650 °C로 고정되어 있어 수증기-탄소비가 탄소침적을 조절할 수 있는 유일한 변수가 된다. 탄소를 생성시키는 반응인 부다반응을 포함시켜 세운 반응평형식을 풀 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 수증기-탄소비가 2.0일 때, 탄소침적은 사용 후 촉매 전체 질량대비 40% 정도가 일어남을 보이고 있으며 수증기-탄소비가 2.5이상인 범위에서 탄소의 생성량이 음수로 나오고 있는데 이러한 음수의 의미는 수증기-탄소비가 높아지면 수증기 개질 반응과 전극 반응이 활발해지고 이에 따라 생성되는 이산화탄소와 생성된 탄소가 반응하여 다시 연료가 되는 부다의 역반응이 일어난다는 것을 의미한다. 실험결과를 보아도 수증기-탄소비가 2.0일 때는 사용 후 촉매 전체 질량대비 탄소

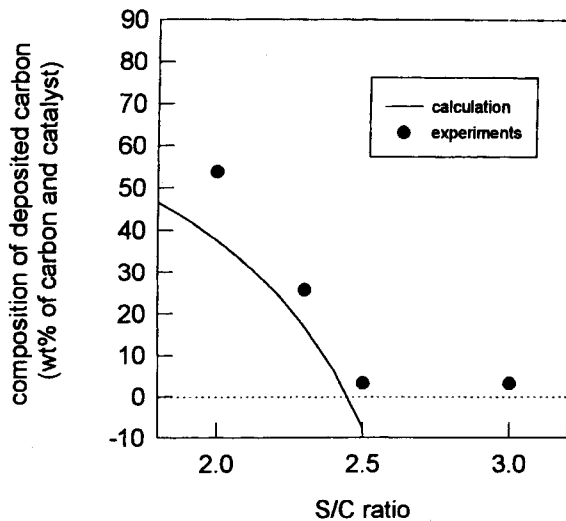


Fig. 2. The theoretical and experimental carbon composition deposited on the catalyst as a function of S/C ratio after 36 h's operation (flowrate of methane=0.04 mol/h).

의 조성은 52%, 수증기-탄소비가 2.5에서는 3%로 이론치보다는 약간 많음을 알 수 있는데 이는 메탄-수증기 개질 반응시 생성되는 찬영역(cold spot)의 영향으로 더 많은 탄소가 침적됨을 보여주는 것이다. Fig. 3에는 수증기-탄소비를 2.5로 고정시키고 조업 시간에 따른 탄소량의 변화를 나타내었는데 조업 시간을 100시간 이상 길게 하여도 촉매 중의 탄소의 양이 증가하지 않음을 보이고 있다.

전해 증기가 촉매에 흡착되면 촉매의 활성점을 덮어버림으로써 활성을 저하시키게 된다. BET를 이용해 물리흡착과 화학흡착 실험을 하여 촉매의 표면적 감소와 active site 감소 정도를 알아보았다. Table 2를 보면 물리흡착인 경우 가스 유입부분 촉매의 표면적이 25.97 m<sup>2</sup>/g의 값으로 중간부분의 37.7 m<sup>2</sup>/g, 배출부분의 33.24 m<sup>2</sup>/g보다 감소함을 알 수 있고 수소를 이용한 화학흡착의 경우 활성점의 값이 중간부분에서 0.93 H atom × 10<sup>3</sup>/g로써 가스 유입부분과 배출부분보다 크므로 물리흡착과 같은 경향을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 가스 유입부분의 촉매가 가스 중간 및 배출부의 촉매보다 피독 현상이 더 큼을 알 수 있다. 전체적으로 보면 촉매의 표면적은 사용

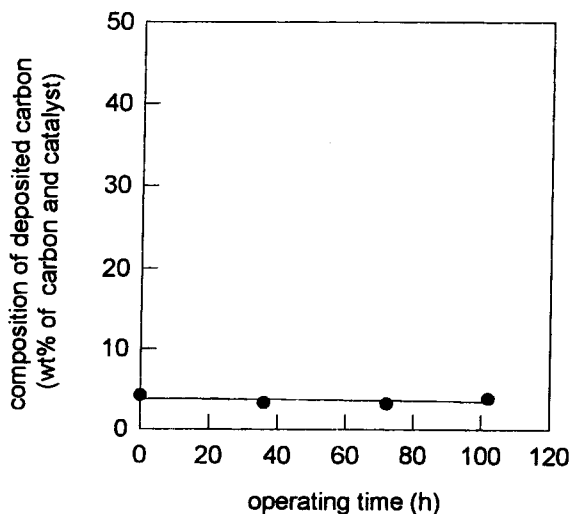


Fig. 3. The carbon composition deposited on the catalyst with operating time in DIR-MCFC unit cell at 650 °C.

Table 2. Changes of surface area and active site of the catalyst depending on the position of the reactor after 36-h operation at S/C=2.5, 650 °C

Catalyst in the reactor	Surface area	
	BET-physisorption (m <sup>2</sup> /g)	BET-chemisorption (H atom × 10 <sup>3</sup> /g)
Fresh catalyst	42.23	2.15
Catalyst in the entrance region	25.97	0.65
Catalyst in the middle region	37.70	0.93
Catalyst in the exit region	33.24	0.67

전에 비해 약 24% 감소하였고 H<sub>2</sub> chemisorption으로 측정된 active site는 약 65% 이상 감소한 것으로 나타나므로 특히 활성점에 선택적으로 피독 현상이 일어남을 알 수 있다. Table 3은 전지 운전 후 촉매에 남아있는 전해질 성분과 탄소를 분석한 한 결과로 촉매 사용 전에 비해 촉매층에 존재하는 K와 Li의 조성이 유입부분에서는 각각 0.5와 2.73 wt% 이고 중간 부분 촉매에는 각각 0.19와 0.55 wt%, 출구 부분에서는 0.55와 2.97 wt%로 분석되어 침적탄소량은 입구부분이 나머지 부분보다 약간 커서 수증기-개질 반응이 상대적으로 많이 일어나는 영역임을 나타내고 있다. 이를 Table 2의 결과와 함께 고려할 경우 위치에 따른 촉매 피독 정도는 전해질에 의한 촉매의 피독에 주로 기인함을 알 수 있다.

#### 4.2. 메탄의 전환율 및 가스 조성의 변화

전지내 연료의 평균체류시간에 따라 전환율이 어떻게 변하는가를 Fig. 4에 나타내었다. 가스의 평균체류시간은 650 °C에서 환산된 값이고 평균 체류시간이 늘어나면 전환율이 증가하는 모습을 보이고 있다. 예측할 수 있는 값보다 전환율이 적게 나오는 것은 찬영역(cold spot) 형성을 방지하기 위해 적절하게 촉매량을 조절했기 때문이다. 그러나 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 전지의 성능은 0.7 V에서 140 mA/cm<sup>2</sup>를 보이고 있어 생성되는 전류값은 전지의 성능을 보이기에 충분한 양이다. Mori 등[2]의 결과를 보면 수증기-탄소비를 1.0 이상으로 하였을 때 탄소생성이 없다고 하였고, 따라서 수증기-탄소비를 2.0으로 하여 탄소 생성반응을 무시하고 수소와 일산화탄소의 생성에 관련된 세 반응만 고려하여 반응평형식을 계산하였다. 그러나 실제로는 수증기-탄소비 2.5 이전까지는 탄소의 침적이 일어나는 것으로 나타났고 이 반응이 진행될 때 다른 성분의 조성에도 영향을 주는 것으로 확인되었다. Fig. 6과 7에 나타난 바와 같이 탄소의 생성을 고려하였을 경우와 무시하였을 경우의 가스 조성 계산결과, CO와 CO<sub>2</sub>의 조성이 역전되는 등 가스 조성이 상당한 차이를 보이고 있다. Fig. 2에 나타난 탄소-수증기비에 따른 탄소 생성을 고려할 경우 탄소-수증기비가 2.0인 경우 탄소 생성이 일어나 결국 Fig. 6의 결과가 실험치와 훨씬 근접함을 예측할 수 있다.

Fig. 8에는 수증기-탄소비를 2.5로 하여 탄소생성을 고려하지 않은 이론적 평형 계산값과 실험결과값을 나타내었다. 이용률이 증가함

Table 3. The composition changes of K, Li and C in the catalyst after 36-h operation at S/C=2.5, 650 °C

Catalyst in the reactor	Compositions of elements(wt%)				
	Ni <sup>a</sup>	Mg <sup>b</sup>	Li	K	C
Fresh catalyst	28.74	33.88	0.00	0.17	0.00
Catalyst in the entrance region	25.57	31.38	0.54	2.72	3.90
Catalyst in the middle region	27.20	33.11	0.19	0.95	3.13
Catalyst in the exit region	26.23	31.67	0.55	2.97	3.16

<sup>a,b</sup>Original element of catalyst.

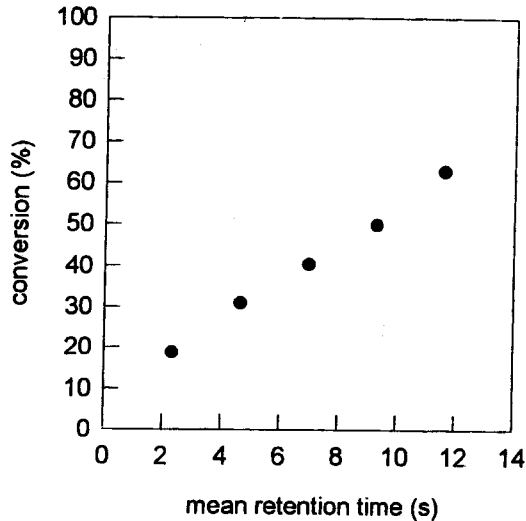


Fig. 4. The change of methane conversion with mean retention time of fuel gas at 650 °C (S/C ratio=2.5).

에 따라 전환율이 꾸준히 증가하여 이용률이 60%일 때 99% 이상의 전환율을 가질 것으로 예측되었으나 실험결과에서는 이에는 못 미치고 있다. 그러나 이용률을 높임에 따라 꾸준히 전환율이 증가하여 이용률 50% 이상에서는 80% 정도의 전환율을 보이고 있고 이러한 전환율의 변화 경향은 이론값과의 경향과 일치하고 있음을 알 수 있다. 이는 사용한 촉매가 상대적으로 낮은 활성을 가지고 있고 과량의 촉매를 사용할 때 발생하는 찬영역(cold spot)의 생성을 억제 하기 위해 촉매량을 조절한데 기인하는 것이다. 결국 이는 활성이 다소 떨어지는 촉매를 사용하거나 또는 최소한의 촉매량으로도 직접 내부개질형 연료전지에서는 그 구조적 장점때문에 높은 연료 효율을 기대할 수 있다는 것을 보여주고 있다. Fig. 9, 10에서는 수증기-탄소비를 2.5로 고정시켜 놓은 상태에서 전환율에 따른 탄소와 메탄, 이산화탄소와 일산화탄소의 이론적 가스 조성과 실험결과를 나타내고 있다. 실험결과는 앞서 언급한 이유로 이론값보다는 낮은 값을 나타내고 있지만 두 가스들이 성분 변화의 경향은 완전히 일치함을 보여주고 있다.

## 5. 결 론

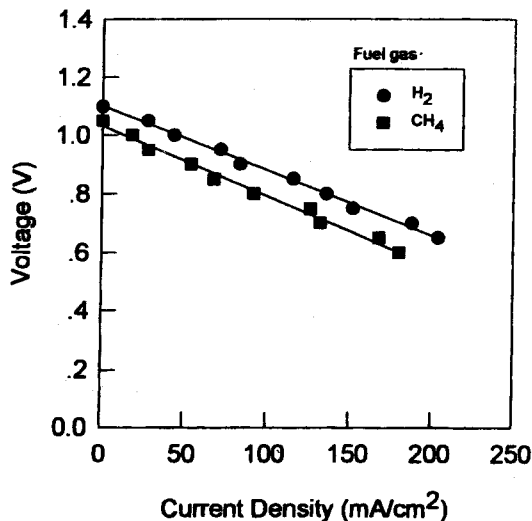


Fig. 5. The unit cell performance curve when fuel gas is H₂ or CH₄.

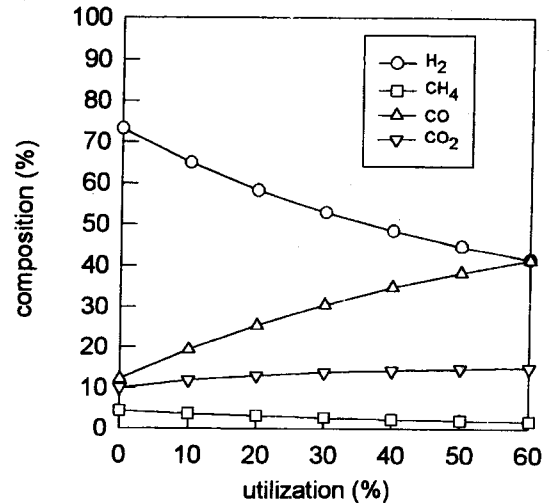


Fig. 6. The theoretical gas composition vs. utilization with carbon formation when S/C ratio is 2.0.

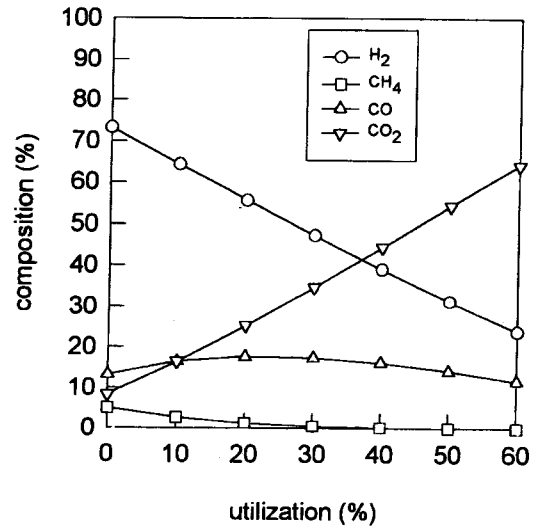


Fig. 7. The theoretical gas composition vs. utilization without carbon formation when S/C ratio is 2.0.

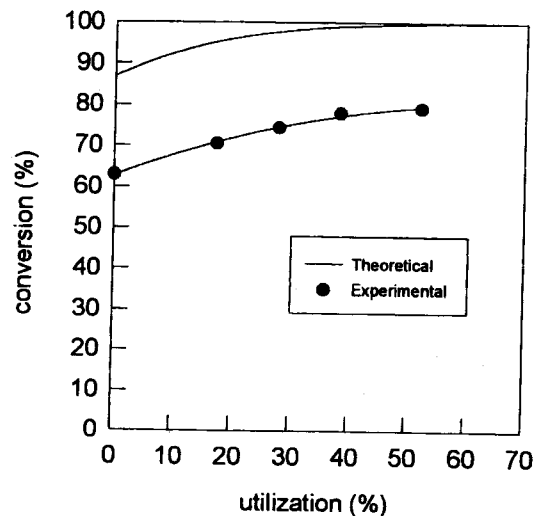


Fig. 8. The theoretical and experimental methane conversion vs. utilization of hydrogen in the anode of MCFC unit cell at S/C ratio=2.5, 650 °C.

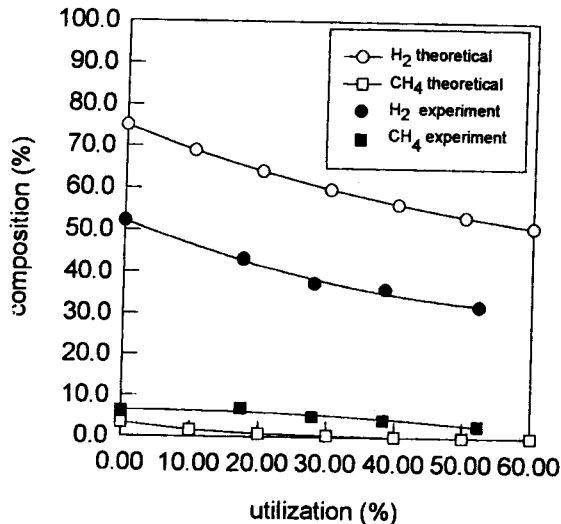


Fig. 9. The theoretical and experimental changes of  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$  gas composition with utilization in MCFC when S/C ratio is 2.5,  $650^\circ\text{C}$ .

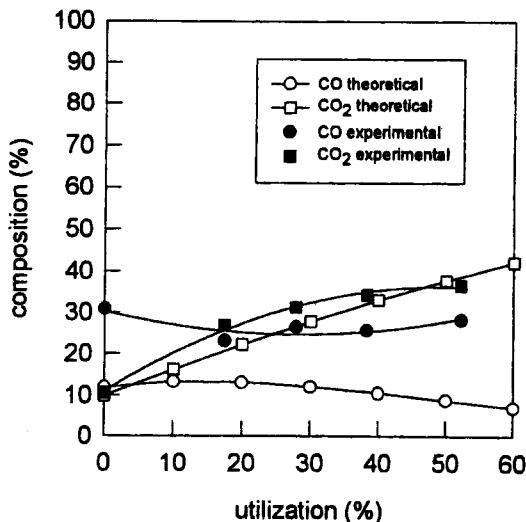


Fig. 10. The theoretical changes of  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  gas composition with utilization in MCFC when S/C ratio is 2.5,  $650^\circ\text{C}$ .

직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지의 성능을 알아보고 안정적 조업조건을 확립하기 위하여 단위전지를 구성하고 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 전지의 성능은  $0.7\text{V}$ 의 전압에서 연료로 수소를 사용하였을 때  $180\text{mA}/\text{cm}^2$ , 메탄을 사용하였을 때  $140\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 나타내어 큰 차이를 보이지 않았으며, anode에 공급해 주는 연료의 수증기-탄소비를 2.5 이상으로 조업하면 탄소침적의 위험을 제거할 수 있다는 것을 이론 및 실험결과로부터 확인할 수 있었다. 또한 수증기-탄소비가 2.0 이하일 때 많은 양의 탄소가 촉매입자에 침적되며 전해질 증기 침적에 의해 활성이 감퇴됨을 알았다. 특히 단위전지 조업상 전지위치에 따른 촉매의 파독 현상의 정도가 틀림으로써 전지내 위치에 따라 불균일한 전환 반응과 전극 반응이 일어남을 알았다. 평형 조건이 유지된다면 이용률을 높임에 따라서 개질 반응에 의한 메탄의 전환율이 높아져 이용률 60

% 이상에서는 메탄의 전환율이 99% 정도까지 높아질 수 있으나 실험결과에서 볼 때 전지내 찬영역(cold spot) 형성을 방지하기 위해 최소량의 촉매를 사용할 경우라도 전환율은 80% 이상으로 높아지는 결과를 얻을 수 있어 높은 연료 효율을 얻을 수 있다는 직접 내부개질형 전지의 장점을 확인할 수 있었다.

## 사용기호

- $F_{\text{CH}_4}^0$  : initial feed rate of methane [mol/h]  
 $F_{\text{H}_2}$  : rate of hydrogen which disappear by anode reaction [mol/h]  
 $F_{\text{total}}$  : total molar flowrate of exit gas [mol/h]  
 $I$  : current density [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ]  
 $K_1$  : equilibrium constant of reaction (1)  
 $K_2$  : equilibrium constant of reaction (2)  
 $K_4$  : equilibrium constant of reaction (4)  
 $N_{\text{CH}_4}$  : molar flowrate of methane [mol/h]  
 $N_{\text{H}_2\text{O}}$  : molar flowrate of steam [mol/h]  
 $N_{\text{CO}}$  : molar flowrate of monoxide [mol/h]  
 $N_{\text{CO}_2}$  : molar flowrate of dioxide [mol/h]  
 $N_{\text{H}_2}$  : molar flowrate of hydrogen [mol/h]  
 $P$  : total pressure in anode chamber  
 $\text{S/C}$  : steam to carbon ratio  
 $S_o$  : surface area of anode [ $\text{cm}^2$ ]  
 $U_f$  : utilization [%]  
 $x$  : molar rate of methane disappeared by reaction (1) [mol/h]  
 $y$  : molar rate of carbon monoxide disappeared by reaction (2) [mol/h]  
 $z$  : molar rate of carbon monoxide disappeared by reaction (4) [mol/h]

## 그리스 문자

- $\phi_{\text{CH}_4}$  : composition of methane in anode chamber  
 $\phi_{\text{H}_2\text{O}}$  : composition of steam in anode chamber  
 $\phi_{\text{CO}}$  : composition of carbon monoxide in anode chamber  
 $\phi_{\text{CO}_2}$  : composition of carbon dioxide in anode chamber  
 $\phi_{\text{H}_2}$  : composition of hydrogen in anode chamber

## 참고문헌

1. Rostrup-Nielsen, J. R.: "Catalytic Steam Reforming", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo(1984).
2. Mori, T., Higashiyama, K. and Yoshioka, S.: *J. of Electrochem. Soc.*, **136**(8), 2230(1989).
3. 전해수, 신덕철, 최영태, 이덕열, 김 건, 이호인: "2KW급 용융탄산염 연료전지 스택 제조 기술개발 1차년도 보고서", 통상산업부(1996).
4. Thomas, L. W. and Wilemski, G.: *J. of Electrochem. Soc.*, **130**(1), 48(1983).
5. Xu, J. and Froment, G. F.: *AIChE J.*, **35**(1), 88(1989).
6. Grenoble, D. C., Estadt, M. M. and Oillis, D. F.: *J. Catalysis*, **67**, 90(1981).
7. Akers, W. W. and Camp, D. P.: *AIChE J.*, **1**(4), 471(1955).