

메탄올 내부개질형 용융탄산염 연료전지의 성능

하명주^{1,2†}, 윤성필¹, 한종희¹, 임태훈¹, 김우식², 남석우^{1,*}

¹한국과학기술연구원 수소·연료전지연구단
02792 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
²경희대학교 화학공학과
17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732

(2020년 12월 1일 접수; 2020년 12월 13일 수정본 접수; 2020년 12월 16일 채택)

Performance of a Molten Carbonate Fuel Cell With Direct Internal Reforming of Methanol

Myeong Ju Ha^{1,2†}, Sung Pil Yoon¹, Jonghee Han¹, Tae-Hoon Lim¹, Woo Sik Kim², and Suk Woo Nam^{1,*}

¹Center for Hydrogen and Fuel Cell Research, Korea Institute of Science and Technology
5 Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul 02792, Korea
²Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University
1732, Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, Korea

(Received for review December 1, 2020; Revision received December 13, 2020; Accepted December 16, 2020)

요약

재생에너지로부터 수전해를 통하여 생산된 수소와 포집된 CO₂를 활용하여 메탄올을 합성하는 power-to-methanol 기술이 재생에너지를 대용량으로 저장하는 방안으로 제시되고 있다. 본 연구에서는 메탄올을 수소 및 전력 생산에 활용함에 있어 더욱 효율적인 방법으로 연료전지 내부에서 메탄올 수증기개질 반응이 일어나는 내부개질형 용융탄산염 연료전지에 대해 성능 분석을 실시하였다. 용융탄산염 연료전지의 연료극으로 사용되는 다공성 Ni-10 wt%Cr을 촉매로 메탄올 수증기개질 반응을 수행한 결과 연료전지 운전 조건에서 연료극은 메탄올 수증기개질 반응에 충분한 활성을 나타내었다. 메탄올 수용액을 직접 용융탄산염 연료전지의 연료극으로 공급한 결과 연료전지의 성능은 외부 개질기를 통하여 생산된 개질가스를 공급하는 경우에 비해 다소 성능이 낮게 나타났으며, 메탄올 공급유량이 비교적 낮은 경우 고 전류밀도에서 불안정한 성능을 나타내었다. 연료극으로부터 생성된 가스를 재순환시킴으로써 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있었으며, 메탄올 전환율도 90% 이상 얻을 수 있었다. 물질수지를 통하여 연료극에서 일어나는 반응을 분석한 결과 전류밀도 및 가스 재순환 유량이 증가함에 따라 메탄올 수증기개질 반응속도가 증가함을 확인하였다. 이상의 결과로부터 별도의 촉매층을 설치할 필요 없이 연료극 만으로도 용융탄산염 연료전지 내에서 메탄올 수증기개질 반응이 가능하며, 메탄올 내부개질형 용융탄산염 연료전지를 통하여 전력과 합성가스를 동시에 생산할 수 있음을 확인하였다.

주제어 : 용융탄산염 연료전지, 내부개질, 메탄올 연료, 연료극, 합성가스 및 전기 동시생산

Abstract : Methanol synthesized from renewable hydrogen and captured CO₂ has recently attracted great interest as a sustainable energy carrier for large-scale renewable energy storage. In this study, molten carbonate fuel cell's performance was investigated with the direct conversion of methanol into syngas inside the anode chamber of the cell. The internal reforming of methanol may significantly improve system efficiency since the heat generated from the electrochemical reaction can be used directly for the endothermic reforming reaction. The porous Ni-10 wt%Cr anode was sufficient for the methanol steam reforming reaction under the fuel cell operating condition. The direct supply of methanol into the anode chamber resulted in somewhat lower cell performance, especially at high current density. Recycling of the product gas into the anode gas inlet significantly improved the cell performance. The analysis based on material balance revealed that, with increasing current density and gas recycling ratio, the methanol steam reforming reaction rate likewise increased. A methanol conversion more significant than 90% was achieved

* To whom correspondence should be addressed. †현 소속: 삼성SDI
E-mail: swn@kist.re.kr; Tel: +82-2-958-5274; Fax: +82-2-95-5199

doi: 10.7464/ksct.2020.26.4.329 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

with gas recycling. The results showed the feasibility of electricity and syngas co-production using the molten carbonate fuel cell. Further research is needed to optimize the fuel cell operating conditions for simultaneous production of electricity and syngas, considering both material and energy balances in the fuel cell.

Keywords : Molten carbonate fuel cell, Internal reforming, Methanol fuel, Anode, Syngas and electricity co-production

1. 서 론

최근 재생에너지로부터 수전해를 통하여 수소를 제조한 후, 발전소 등에서 포집한 CO₂와 반응시켜 메탄을 생산하고, 이를 천연가스 공급망에 주입하는 power-to-gas 기술이 변동성이 큰 재생에너지의 대용량 저장 방법으로 개발되고 있다[1-3]. 그러나 재생에너지 발전 지역이 천연가스 공급망과 멀리 떨어져 있는 경우에는 수전해 수소와 포집된 CO₂를 활용하여 메탄올을 합성하는 power-to-methanol 방법이 재생에너지를 저장하는 대안으로 제시되고 있다[4-6]. 이렇게 합성된 메탄올은 CO₂ 중립 특성으로 다른 화합물을 청정하게 합성하는데 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 액체연료로서 이송 및 저장이 쉬워 그린수소의 캐리어로서 매우 유용하게 사용할 수 있다. 특히 국내에서는 수소경제 활성화 관련 정부 기조에 따라 지자체를 중심으로 대량의 수소 보급 및 이용이 전망되며[7,8], 현재 사용되는 고압 수소 대신 power-to-methanol 공정으로 제조된 메탄올을 사용하면 탄소저감 뿐만 아니라 이송 및 저장 면에서 유리하여 실제 적용에 매우 큰 장점이 있을 것으로 사료된다.

재생에너지를 사용하여 제조된 메탄올을 수요지로 이송한 후 수소를 추출하여 활용하려면 일반적으로 메탄올을 수소가 풍부한 가스로 전환시키는 수증기개질(steam reforming, SR) 반응 공정을 거쳐야 한다. 메탄올 SR 반응은 흡열반응으로 반응공정에 추가적인 열공급이 반드시 필요한데, 이 열은 전체 시스템에서 최적의 열원을 찾아 공급해야 하며, 수소 제조가 주된 목적인 경우에는 연료인 메탄올이나 생성되는 수소의 일부를 연소시켜 사용하기도 한다[9,10].

만약 수소 제조 이외에 전력 생산이 병행된다면 메탄올을 연료전지에 공급하여 전력을 생산하면서, 연료전지에서 전력 생산 시 발생하는 열로 메탄올 SR 반응에 필요한 열을 공급할 수 있다. 이것은 연료전지 내에서 일어나는 전기화학반응($H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$)의 엔탈피가 약 240 kJ mol⁻¹인데 비해 메탄올 SR 반응($CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3 H_2O$)의 엔탈피는 약 50 kJ mol⁻¹로 낮기 때문에, 연료전지가 효율 50%로 운전되어 열이 120 kJ mol⁻¹ 정도로 발생하여도 충분히 메탄올 SR 반응에 필요한 열을 공급할 수 있기 때문이다. 특히 고온에서 작동되는 연료전지의 경우 메탄올 SR 반응이 연료전지 내부에서 일어날 수 있으므로, 연료전지로부터 발생하는 열을 메탄올 SR 반응에 보다 효율적으로 활용할 수 있다.

고분자전해질(polymer electrolyte membrane, PEM) 연료전지 내부에서 메탄올 SR 반응을 병행하여 수행한 연구 사례를 살펴보면, 160-200 °C 정도에서 사용 가능한 고온 PEM을 적용하였으며, 이 온도 범위에서 메탄올 SR 반응을 가속화시킬 수 있

는 Cu 계열 촉매를 연료전지 분리판과 인접하게 촉매층의 형태로 설치하거나, 전기화학반응이 일어나는 연료극에 촉매층을 형성시켜 사용하였다[11-13]. 보다 고온에서 작동하는 용융탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC)는 600 °C 이상에서 작동되므로 별도로 메탄올 SR 반응을 위한 촉매층을 연료전지 내에 설치하지 않아도 SR 반응이 가능할 것으로 생각되어, 본 연구에서는 연료로 메탄올을 직접 MCFC에 공급하는 내부개질형 연료전지에 대해 그 성능 특성을 살펴보았다. 먼저 MCFC 연료극으로 사용되는 다공성 니켈계 촉매 표면에서 일어나는 메탄올의 SR 반응 특성을 조사하였으며, 내부개질 조건에 따른 MCFC의 성능을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 다공성 니켈 연료극의 촉매 특성 실험

연료전지 실험에 앞서 연료극으로 사용되는 다공성 니켈 전극이 메탄올 SR 반응에 촉매로서 역할을 하는지 여부를 알아보기 위해 기초 실험을 수행하였다. MCFC의 연료극은 다공성 Ni-10 w%Cr 전극으로 tape casting 및 환원 분위기에서의 소성에 의해 제조되었으며[14], 두께는 0.7 mm이고, 수은 기공특성 분석(mercury porosimetry)에 의해 측정된 기공크기는 3-4 μm, 기공율은 70-75%였다. 실험에는 연료극을 지름 40 mm의 디스크 형태로 가공하여 사용하였으며 중앙에는 지름 4 mm 구멍을 형성하였다. 반응기는 중심부에서 반응물이 공급되어 방사형으로 유체가 흐르는 radial flow 반응기로서 촉매판은 Figure 1(a)와 같이 반응기 몸체 중간에 장착하였으며, 촉매판의 아래·위에 가스가 흐를 수 있도록 인코넬 망을 삽입하였다. 결합이 완료된 반응기를 반응용기 내부에 고정시킨 후 전체 반응 시스템을 가열로 내에 설치하였다. 반응기의 온도는 가열로의 온도를 기준으로 조절하였으며, 반응기 몸체에 별도로 열전대를 설치하여 촉매판의 온도를 측정하였다.

반응물은 메탄올과 물을 몰 비로 1 : 1.5 비율로 혼합한 메탄올 수용액으로서 액체펌프(Gilson 305)를 이용하여 반응기로 이송하였으며, 320 °C로 조절되는 기화기를 거쳐 반응기의 중심부로 공급하였다. 반응 생성물은 냉각기를 통과한 후 GC(HP5890)로 이송하여 조성을 분석하였으며, 생성 가스의 유량은 0 °C, 1기압 기준의 standard liter/min (slm) 또는 standard cc min⁻¹ (sccm)으로 나타내었다. 가스 분석 시 생성 가스에 질소 100 sccm을 추가하여 조성을 분석하였으며, 가스 조성 및 물질 수지에 의해 모든 반응생성물의 유량을 계산하였다. 메탄올 전환율(X_{MeOH})은 공급되는 메탄올 유량(F_{MeOH}) 및 배출되는 메탄올 유량(F_{MeOH})으로부터 아래 식에 의해 산출하였다.

$$X_{MeOH} = 1 - F_{MeOH} / F_{MeOH_0} \quad (1)$$

2.2. MCFC 실험

본 연구에서는 Figure 1(b)에 도시한 바와 같이 Ni-10 wt%Cr 연료극, NiO 공기극, LiAlO₃ matrix 그리고 Li₂CO₃/K₂CO₃ 전해질로 구성된 MCFC 단전지를 사용하였으며, 전극의 유효면적은 100 cm²였다. 구성된 단전지를 전처리 과정을 거쳐 650 °C에서 운전하였는데 이때 공기극 가스로는 공기와 CO₂를 70:30으로 혼합한 가스를 사용하였으며, 유량은 전류밀도 150 mA cm⁻²에서 산소 및 CO₂ 이용율이 0.4가 되도록 조절하였다.

연료극에는 메탄올과 물을 몰비로 1 : 1.5로 혼합한 메탄올 수용액을 펌프를 통해 기화기를 거쳐 공급하였다. 이때 기화기의 온도는 250 °C로 유지하였으며, 반응물의 기화를 원활하게

하고 MCFC 입구에서 전해질로 사용되는 탄산염의 분해를 억제하기 위하여 10%의 수증기를 함유한 CO₂를 13.7 sccm의 유량으로 기화기에 같이 공급하였다. 한편 메탄올 SR 반응을 연료전지 외부에서 먼저 수행하여 생성된 개질가스(reformed gas)를 연료극에 공급함으로써 MCFC 성능을 비교하는 실험도 진행했는데, 이 경우 Cu계열 상용촉매(Cu/ZnO/Al₂O₃, ICI53-1)를 20 g 충전한 반응기를 사용하였으며, 280 °C에서 반응을 진행하였다. 반응기로부터 생성된 개질가스는 일반 연료전지 실험과 마찬가지로 10% 수증기를 포함한 CO₂와 함께 연료극으로 공급하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다공성 니켈 연료극의 촉매 특성

메탄올 SR 반응에 대한 연료극의 촉매 특성을 파악하기 위하여 메탄올 수용액을 0.272 g min⁻¹의 속도로 공급하면서 반응 실험을 수행하였다. 먼저 촉매가 설치되지 않은 반응기에 인코넬 망판을 장착한 상태에서 반응을 진행한 결과 가열로 온도가 650 °C일 때 메탄올 전환율은 10% 정도로 나타났다. Figure 2(a)에는 연료극을 촉매로 사용했을 때 반응 온도(촉매판 온도)에 따른 메탄올 전환율과 합성가스의 생성 속도가 도시되어 있으며, 620 °C 이상의 온도에서는 메탄올 전환율이 96% 이상이고 합성가스는 0.3 slm 정도 생산됨을 알 수 있다. 열역학적으로는 실험 조건에서 메탄올 전환율이 100%이고 합성가스는 0.31 slm 생산되는 것으로 계산되므로, 실험 결과가 열역학적 계산 결과에 근접함을 알 수 있다. Figure 1(b)는 가열로 온도를 650 °C로 유지한 상태에서 반응물인 메탄올 수용액의 공급 유량을 변화시켰을 때 메탄올 전환율 및 촉매판의 온도 변화를 측정된 결과로서, 반응물의 공급유량이 증가하면 반응물의 체류시간 감소 및 흡열 반응에 의한 반응 온도 감소로 인하여 메탄올 전환율도 낮아짐을 알 수 있다. 실험 범위에서 가열로 온도에 비해 실제 반응 온도는 20-50 °C 정도 낮게 나타났다.

본 실험 결과는 620 °C 이상의 고온에서 다공성 Ni-10 wt%Cr 연료극이 메탄올 SR 반응에 활성이 있다는 것을 나타내지만, 보다 저온에서 사용되는 Cu 계열 촉매[15-19]와 비교하면 300 °C 정도 저온에서의 활성은 매우 낮다. 이것은 본 연구에서 사용한 다공성 연료극은 표면적이 5 m² g⁻¹ 이하의 bulk 촉매인 반면 Cu 계열 촉매는 표면적 100 m² g⁻¹ 이상의 지지체에 담지된 촉매이고, 저온에서 메탄올 SR 반응 및 이에 수반되는 water-gas shift (WGS) 반응의 활성이 Ni에 비해 Cu계 촉매가 매우 높기 때문이다. 하지만 MCFC의 운전조건에서 연료극 만으로도 메탄올 SR 반응이 가능하면 다른 고효성 촉매를 사용할 필요는 없다.

본 반응 실험에 사용된 촉매판의 면적은 12.4 cm²로서 MCFC의 연료극 면적인 100 cm² 보다 매우 작은 반면, 메탄올 수용액의 공급유량은 연료전지 실험과 같은 범위에 있다. 따라서 실제 MCFC 작동조건에서는 메탄올 SR 반응이 연료극에서 충분히 일어날 수 있을 것으로 판단되어 내부개질 실험을 진행하였다.

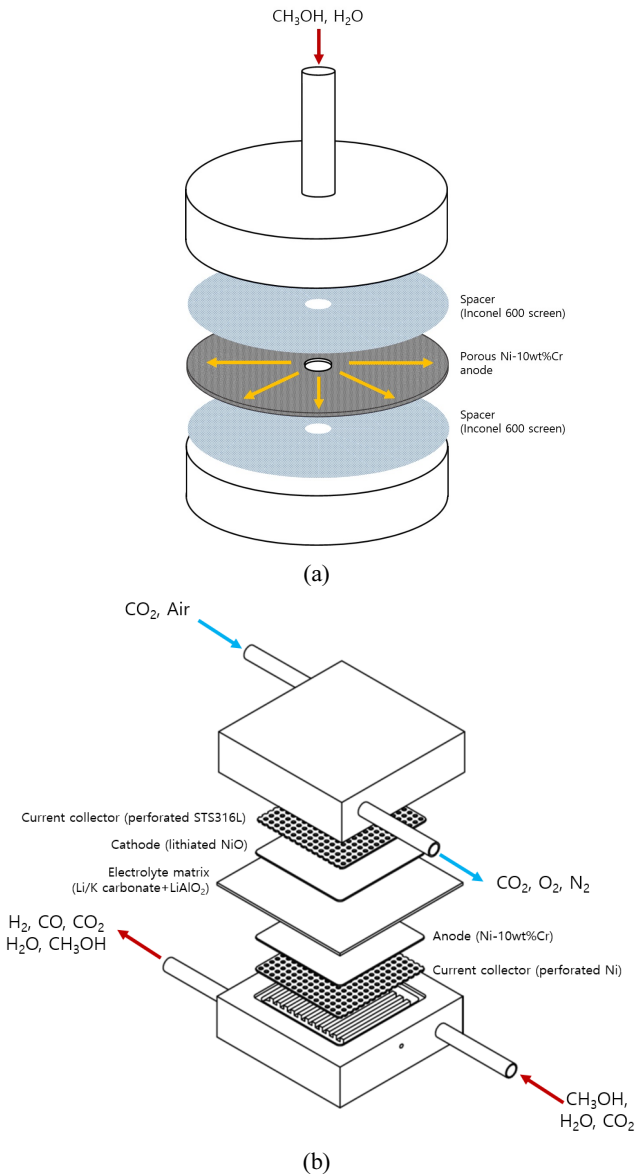
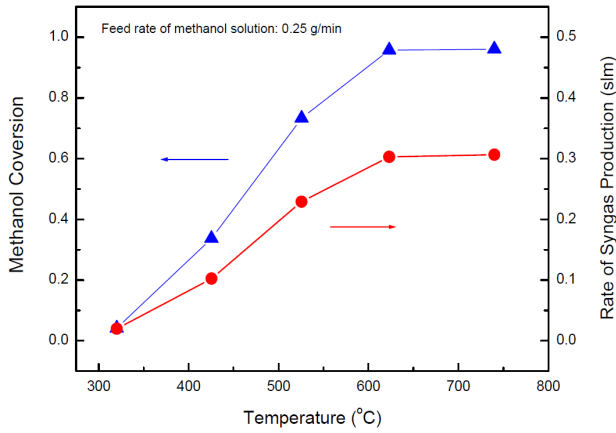
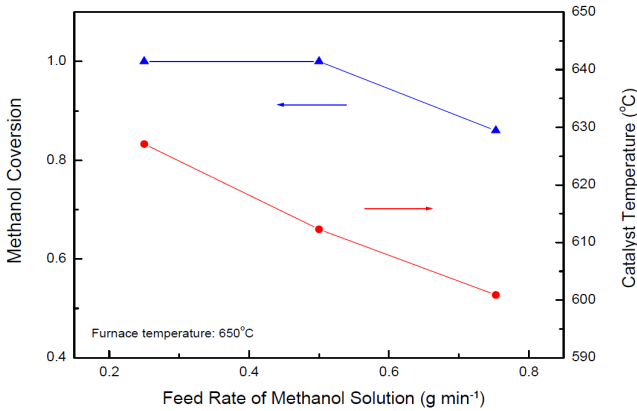


Figure 1. Configuration of the reactor and the MCFC used in the experiments: (a) the radial-flow reactor; (b) the MCFC single cell.



(a)



(b)

Figure 2. Activity of the porous Ni-10 wt%Cr anode toward methanol steam reforming reaction: (a) effect of catalyst temperature on methanol conversion and rate of syngas production; (b) effect of reactant feed rate on methanol conversion and catalyst temperature.

3.2. 내부개질형 MCFC 성능 특성

Figure 3에는 메탄올 수용액을 0.545 g min⁻¹의 속도로 기화기를 거쳐 바로 MCFC 연료극에 공급한 경우와, 메탄올 수용액을 외부 SR 반응기에 먼저 보내어 생성된 개질가스를 연료극에 공급한 두 경우에 대해 MCFC의 성능이 도시되어 있다. 연료로 개질가스를 공급하는 경우 MCFC의 성능은 수소와 CO₂ 혼합가스를 과량으로 사용하는 MCFC의 성능과 유사하게 전류밀도 150 mA cm⁻²에서 0.846 V를 나타내었으며, 연료로 메탄올 수용액을 직접 공급하는 경우에는 같은 전류밀도에서 보다 낮은 0.802 V를 나타내었다. 두 경우 성능 차이는 메탄올 SR 반응이 MCFC 연료극에서 일어나는 경우 흡열 반응으로 인하여 연료전지 내부 온도가 보다 낮기 때문으로 생각되며, 또한 연료극 입구에서 메탄올 SR 반응이 빠르게 진행되지 않으면 수소 분압이 낮아 이로 인한 전극 분극이 다소 크기 때문으로 사료된다.

메탄올 수용액의 공급유량을 변화시키면서 MCFC의 성능을 측정하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 반응물의 공급유량이 0.817 g min⁻¹로 증가하면 MCFC의 성능이 전반적으로 증가하나, 반응물의 공급유량이 0.272 g min⁻¹으로 줄어들면

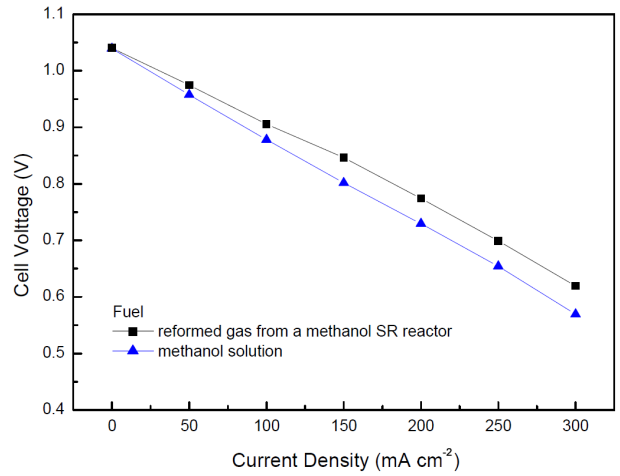


Figure 3. Comparison of the MCFC performance under external and internal reforming conditions (methanol aqueous solution with methanol/water molar ratio of 1/1.5 was supplied at a rate of 0.545 g min⁻¹ to either a reformer or a fuel cell).

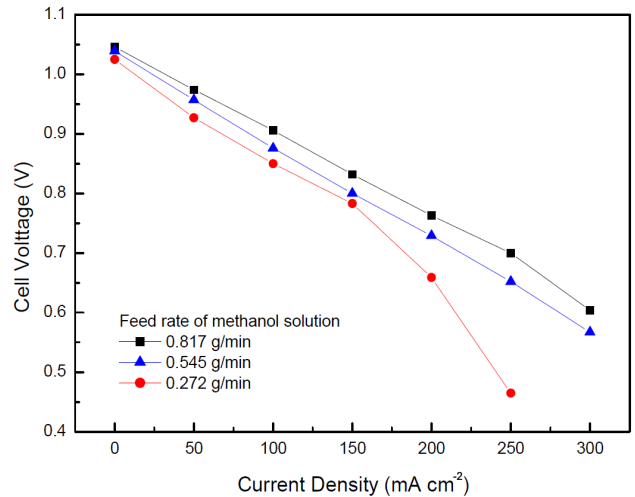


Figure 4. Effect of the feed rate of methanol solution on MCFC performance.

MCFC의 성능이 감소하였는데, 특히 200 mA cm⁻² 이상의 고 전류밀도에서 낮은 성능을 나타내었다. 앞의 촉매 실험에서 언급하였듯이 메탄올 수용액의 공급유량이 0.272 g min⁻¹이면 최대 0.31 slm의 합성가스 생산이 가능하며, 전류밀도 300 mA cm⁻²에서 전기화학적으로 소모되는 수소가 0.21 slm 정도임을 고려할 때 MCFC 내에서 메탄올 SR 반응이 잘 일어난다면 연료 공급유량은 충분한 것으로 판단된다. 따라서 고 전류밀도에서 상대적으로 낮은 성능을 나타내는 것은 메탄올 SR 반응이 예상보다 연료극에서 잘 일어나지 않아 수소 분압이 낮아진데 기인할 수 있다. 앞의 촉매 실험에서는 연료극이 MCFC 운전 조건에서 메탄올 SR 반응에 충분한 활성을 보였으나 촉매 실험에서는 두께 0.5 mm의 금속망을 유로로 사용한 반면, 실제 MCFC에서는 폭과 깊이가 각각 2 mm 및 2.5 mm의 가스유로를 사용하므로 상대적으로 단면적이 큰 유로를 통하여 반응물이 손실되는(channeling) 현상도 일어날 수 있는 것으로 추정된

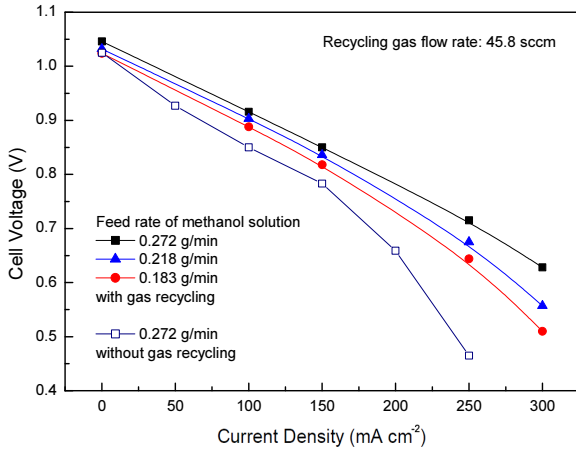


Figure 5. Effect of gas recycling on MCFC performance.

다. 또한 실제 MCFC 연료극 표면의 일부는 전해질로 사용되는 용융탄산염으로 덮여있어 메탄올 SR 반응이 일어나는 촉매면적이 감소되었을 가능성도 있다.

MCFC의 성능을 향상시키고자 연료극으로부터 배출되는 가스의 일부를 연료극 입구로 재순환시키는 실험을 수행하였다. 이 경우 고온 순환펌프가 없어 배출 가스를 냉각하여 메탄올과 물을 제거한 후 가스만을 일반 펌프로 순환시켰다. Figure 5에는 연료극 입구로 재순환되는 가스의 유량이 45.8 sccm일 경우 MCFC의 성능이 도시되어 있다. 메탄올 수용액의 공급유량이 0.272 g min⁻¹인 경우 가스 재순환 수행 여부에 따라 MCFC 성능을 비교해 보면 가스 재순환에 의해 성능이 크게 향상되며, 특히 고 전류밀도에서도 성능이 안정적으로 나타남을 알 수 있다. 또한 보다 반응물 공급유량이 낮은 경우에도 MCFC 성능은 안정적으로 유지되었다.

전류밀도 150 mA cm⁻²에서 가스 재순환 속도에 따라 MCFC 성능을 측정하여 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 가스 재순환 속도가 증가할수록 MCFC 성능은 증가하였는데, 메탄올 수용액의 공급유량이 0.218 g min⁻¹ 이하인 경우에는 가스 재순환 속도가 50 sccm 이상일 경우 거의 일정한 성능을 나타내는 반면, 메탄올 수용액의 공급유량이 0.272 g min⁻¹일 때에는 가스 재순환 속도가 200 sccm 이상일 경우에 일정한 성능으로 수렴되었다. 가스 재순환에 의해 MCFC 성능이 향상되는 것은 순환되는 수소에 의해 연료극 입구에서 메탄올 SR 반응이 충분히 일어나지 않아 증가될 수 있는 전극 분극을 감소시켜주기 때문으로 사료된다.

3.3. 물질수지에 의한 반응 분석

메탄올 수용액을 연료로 하는 내부개질형 MCFC의 연료극에서 일어나는 반응에 대해 보다 상세히 알기 위하여 물질수지에 의한 분석을 수행하였다. MCFC 연료극에서는 수소가 CO₃²⁻ 이온과 반응하는 전기화학반응과 메탄올의 SR 반응, 그리고 CO 또는 CO₂가 수소와 반응하여 메탄올을 생성하는 메탄화 반응과 탄소 침적 반응 등이 일어날 수 있다. 상압에서 MCFC를 운전하는 경우 연료극 배출 가스를 분석한 결과 메탄

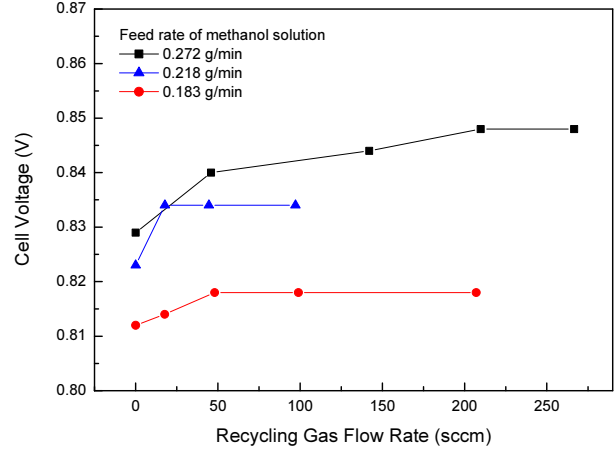
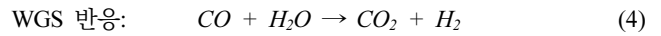
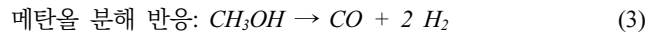
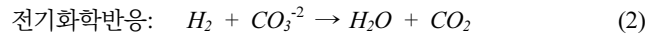


Figure 6. Effect of recycling gas flow rate on MCFC performance at a current density of 150 mA cm⁻².

의 농도는 1% 미만으로 낮고, 탄소 침적은 장시간에 걸쳐 서서히 나타나므로 본 분석에서는 메탄화 반응과 탄소 침적 반응을 제외하였다. 메탄올 SR 반응은 Ni 촉매 상에서 메탄올의 분해 반응이 일어난 후 생성되는 CO가 수증기와 반응하여 수소가 생성되는 WGS 반응으로 나뉘어 일어난다고 생각하여 아래 세 독립 반응에 대해 분석을 실시하였다.



각각의 반응에 대한 평균반응속도를 R_1, R_2, R_3 로 표기했을 때 물질수지는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$F_{jo} - F_j + \sum_k u_k R_k = 0 \quad (5)$$

여기서 F_{jo} 및 F_j 는 MCFC 연료극 입구 및 출구에서 물질 j의 몰 유량(molar flow rate)이며 u_k 는 k번째 반응에서 물질 j의 반응양론상수(stoichiometric coefficient)이다. 전기화학반응속도 R_1 은 평균전류밀도 i 와 전극면적 A 및 Faraday 상수 F 와 아래와 같은 관계에 있다.

$$R_1 = i A / 2 F \quad (6)$$

연료극 배출 가스의 분석을 통하여 그 조성을 알고 있으면 주어진 조건에서 반응속도 R_2 및 R_3 를 계산할 수 있다.

Figure 7에는 메탄올 수용액을 0.545 g min⁻¹ 속도로 공급하는 경우 전류밀도에 따른 반응속도가 도시되어 있다. 전기화학 반응속도는 Equation (6)에서와 같이 전류밀도에 비례하여 증가하며, 메탄올 분해 및 WGS 반응은 전류밀도 증가에 따라 급하게 증가하고 전류밀도 영역에서 완만하게 증가함을 알 수 있다. 일반적인 화학반응기와는 달리 전류밀도가 증가하면 수소의 소모속도가 빨라지고 이에 따라 수소를 생성하는 메탄올

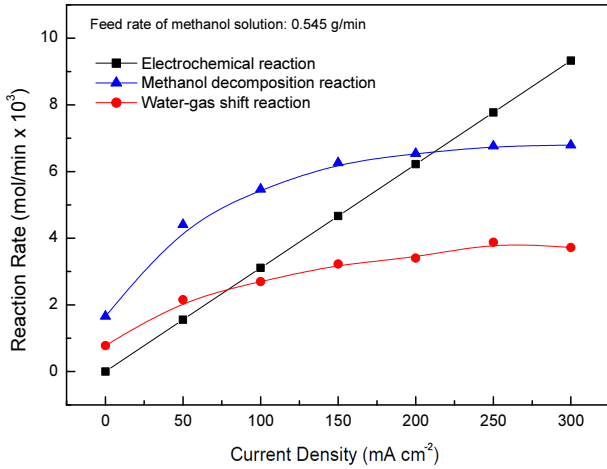


Figure 7. Rate of reaction occurred in MCFC anode chamber (feed rate of methanol solution was 0.545 g min⁻¹).

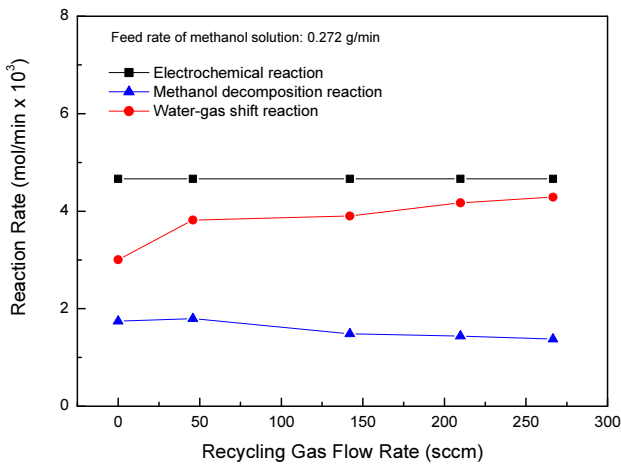


Figure 8. Effect of gas recycling on rate of reaction occurred in MCFC anode chamber at a current density of 150 mA cm⁻² (feed rate of methanol solution was 0.272 g min⁻¹).

분해 반응 및 WGS 반응 속도도 더 증가함을 알 수 있다. 전류 밀도 150 mA cm⁻²에서 반응속도를 sccm 단위로 나타내면 R₁ = 105, R₂ = 140, R₃ = 72로 나타났으며, 이 때 수소 및 CO의 생산속도는 F_{H2} = 248, F_{CO} = 68이고, 메탄올 전환율은 0.68로 나타났다. MCFC 내에서는 WGS 반응에 의해 CO로부터 수소가 생성되므로 수소 이외에 CO도 연료로 고려한다. 합성가스를 기준으로 물질수지 분석 결과를 설명하면 메탄올 수용액 공급 유량 0.545 g min⁻¹에 해당하는 합성가스 최대 생산속도는 621 sccm인데, 전기화학반응에 의한 전력생산에 105 sccm이 소모되고(17%), MCFC로부터 합성가스(F_{H2} + F_{CO}) 316 sccm이 생산되며(51%), 나머지는 미반응 상태로 배출되므로, 메탄올 전환율이 0.68로 계산된다.

운전조건을 조절하여 전환율을 향상시키면 전력생산 및 합성가스 생산이 동시에 일어나는 MCFC 반응기 설계가 가능할 것으로 생각되어, 전류밀도 및 메탄올 수용액의 공급유량을 각각 150 mA cm⁻² 및 0.272 g min⁻¹로 유지한 상태에서 가스 재순환의 영향을 살펴본 결과 Figure 8에서와 같이 가스 재순환

속도가 증가함에 따라 메탄올 분해 반응속도가 증가하며, WGS 반응속도는 다소 감소하는 것으로 나타났다. 메탄올 SR 반응속도는 메탄올 분해 반응속도와 WGS 반응속도의 합으로 나타나므로 전체적으로 가스 재순환 속도가 증가함에 따라 메탄올 SR 반응속도는 증가함을 알 수 있다. 메탄올 전환율은 가스 재순환 속도가 267 sccm일 때 0.93으로, 메탄올로부터 생산 가능한 합성가스(열역학적 계산 결과 310 sccm)의 34%가 전력 생산에 소모되고(105 sccm), 59%가 생산되었다(184 sccm).

이상의 결과로부터 연료전지 내에서 메탄올 SR 반응이 일어나면서 전력 및 합성가스 생산이 가능한 MCFC 구현이 가능함을 확인하였다. 최근 국내에서는 수소충전소에 대한 관심이 증가하고 있으며[20-22], 충전소 보급을 확산하려는 노력도 지속되고 있다. 그러나 대부분의 수소충전소는 고압수소를 이송, 저장하여 활용하는 형태로서 안전 문제와 연계하여 주민수용성이 매우 낮은 실정이며, 이러한 문제를 해결하려는 연구가 진행되고 있으나[23-25] 고압수소 저장 방식으로 도심에 충전소를 건설하는 것은 쉽지 않다. 본 연구에서 제시한 메탄올 내부개질형 MCFC를 수소충전소에 적용하면 고압수소 대신 메탄올을 사용함으로써 안전 및 저장용량 면에서 매우 유리할 뿐만 아니라 충전소 운영에 필요한 수소 및 전력을 고효율로 현장에서 생산하므로 큰 장점이 있을 것으로 예상된다. 하지만 본 연구에서는 물질수지 이외에 에너지수지를 고려하지 않았으므로 발열반응인 연료전지의 전기화학반응과 흡열반응인 메탄올 SR 반응의 조합 및 최적화는 추후 연구를 통하여 진행되어야 한다.

4. 결론

메탄올을 직접 연료로 사용하는 내부개질형 MCFC에 대해 연구를 수행한 결과 아래와 같은 결과를 얻었다.

다공성 Ni-10 wt%Cr 연료극은 MCFC 운전조건에서 메탄올 수증기개질 반응에 대한 충분한 활성을 나타내었다. 메탄올 수용액을 직접 연료극에 공급하는 경우 MCFC의 성능은 외부 개질기를 통하여 생산된 개질가스를 공급하는 경우에 비해 다소 성능이 낮았으며, 메탄올 공급유량이 비교적 낮은 경우 고 전류밀도에서 불안정한 성능을 나타내었다. 연료극으로부터 생성된 가스를 재순환하면서 실험을 실시한 결과 가스 재순환에 의해 MCFC 성능이 안정화되고 향상되었다. 물질수지를 통하여 MCFC 연료극에서 일어나는 반응속도를 분석한 결과 전극 반응속도 및 가스 재순환 속도가 증가함에 따라 메탄올 SR 반응속도도 증가하였다.

이상의 결과로부터 별도의 촉매층을 설치할 필요 없이 연료극 만으로도 MCFC 내에서 메탄올 SR 반응이 일어나며, 이에 따라 전력과 합성가스를 동시에 생산할 수 있는 MCFC의 가능성을 확인하였다. 향후 MCFC 내에서 메탄올 전환율을 보다 향상시키는 연구와 물질수지와 에너지수지를 동시에 고려한 분석을 실시하면 실제 적용에 더욱 유용한 결과가 얻어질 것으로 생각된다.

References

- Ko, A., Park, S.-H., and Kim, S., "The Economic Feasibility Analysis of 100-MW Power-to-Gas System," *Clean Technol.*, **26**(1), 55-64 (2020).
- Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., Koch, A. M., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., and Kolb, T., "Renewable Power-to-Gas: A Technological and Economic Review," *Renew. Energy*, **85**, 1371-1390 (2016).
- Yeom, G., Seo, M., and Baek, Y., "A Study on the CO₂ Methanation in Power to Gas (P2G) over Ni-Catalysts," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**(1), 14-20 (2019).
- Bos, M. J., Kersten, S. R. A., and Brilman, D. W. F., "Wind Power to Methanol: Renewable Methanol Production using Electricity, Electrolysis of Water and CO₂ Air Capture," *Appl. Energy*, **264**, 114672 (2020).
- Hank, C., Gelpke, S., Schnabl, A., White, R. J., Full, J., Wiebe, N., Smolinka, T., Schaadt, A., Henning, H.-M., and Hebling, C., "Economics & Carbon Dioxide Avoidance Cost of Methanol Production Based on Renewable Hydrogen and Recycled Carbon Dioxide-Power-to Methanol," *Sustain. Energy Fuels*, **2**(6), 1244-1261 (2018).
- Räuchle, K., Plass, L., Wernicke, H.-J., and Bertau, M., "Methanol for Renewable Energy Storage and Utilization," *Energy Technol.*, **4**(1), 193-200 (2016).
- Kang, B. M., Kang, Y. T., Lee, S. H., Kim, N. S., Yi, K. E., Park, M. J., Jeong, C.-H., and Jeong, D.-W., "Analysis of Hydrogen Sales Volume in Changwon," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**(4), 356-361 (2019).
- Kang, B. M., Kang, Y. T., Kim, M. W., Lee, S. H., Park, M. J., Jeong, C.-H., and Jeong, D.-W., "Current Status of Hydrogen Consumption and Promotion Plan for the Deployment of Fuel Cell Bus in Changwon City," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**(6), 479-484 (2019).
- Cheon, U., Ahn, K., and Shin, H., "Study on the Characteristics of Methanol Steam Reformer Using Latent Heat of Steam," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **29**(1), 19-24 (2018).
- Ji, H., Baik, K., Yang, S., and Jung, S., "Start-up Strategy of Multi-Stage Burner for Methanol Fuel Reforming Plant," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**(3), 201-208 (2019).
- Avgouropoulos, G., Papavasiliou, J., Daletou, M. K., Kallitsis, J. K., Ioannides, T., and Neophytides, S., "Reforming Methanol to Electricity in a High Temperature PEM Fuel Cell," *Appl. Catal. B: Environ.*, **90**(3-4), 628-632 (2009).
- Ribeirinha, P., Schuller, G., Boaventura, M., and Mendes, A., "Synergetic Integration of a Methanol Steam Reforming Cell with a High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(19), 13902-13912 (2017).
- Papavasiliou, J., Schütt, C., Kolb, G., Neophytides, S., and Avgouropoulos, G., "Technological Aspects of an Auxiliary Power Unit with Internal Reforming Methanol Fuel Cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**(25), 12818-12828 (2019).
- Oh, I.-H., Yoon, S. P., Lim, T.-H., Nam, S. W., and Hong, S. A., "Studies on the Fabrication Process of the Anode for Molten Carbonate Fuel Cells," *HWAHAK KONGHAK*, **33**(5), 640-640 (1995).
- Byun, C. K., Im, H. B., Park, J. H., Baek, J. H., Jeong, J. M., Yoon, W. R., and Yi, K. B., "Enhanced Catalytic Activity of Cu/Zn Catalyst by Ce Addition for Low Temperature Water Gas Shift Reaction," *Clean Technol.*, **21**(3) 200-206 (2015).
- Park, J. H., Baek, J. H., Hwang, R. H., and Yi, K. B., "Enhanced Catalytic Activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst by Mg Addition for Water Gas Shift Reaction," *Clean Technol.*, **23**(4) 429-434 (2017).
- Park, J., Baek, J. H., Jo, G. H., Rasheed, H. U., and Yi, K. B., "Catalytic Characteristic of Water-Treated Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ Catalyst for LT-WGS Reaction," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**(2), 95-102 (2019).
- Shim, J.-O., Na, H.-S., Ahn, S.-Y., Jang, W.-J., and Roh, H.-S., "An Optimization of Aging Time for Low-Temperature Water-Gas Shift Over Cu-Zn-Al Catalyst," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**(2), 103-110 (2019).
- Lee, J., "A Study on the Characteristics of Ni/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x} and Cu/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x} Catalysts for Methanol Steam Reforming Synthesized by Solution Combustion Process," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**(3), 209-219 (2019).
- Gim, B., Yoon, W. L., and Seo, D. J., "Analysis of the Economy of Scale for Domestic Steam Methane Reforming Hydrogen Refueling Stations Utilizing the Scale Factor," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**(3), 251-259 (2019).
- Kim, D.-H., Park, S.-H., Ku, Y.-J., Kim, P.-J., and Huh, Y.-S., "A Study on Analysis of Operation Data Monitoring Based on Demonstration of Hydrogen Refueling Station," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**(6), 505-512 (2019).
- Chae, C., Kang, S., Kim, H., Chae, S., and Kim, Y., "Evaluation of Influential Factors of Hydrogen Fueling Protocol by Modeling and Simulation," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**(6), 513-522 (2019).
- Lim, O.-T., and Pyo, D. Y., "A Study on Explosive Hazardous Areas in Hydrogen Handling Facility," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**(1), 29-34 (2019).
- Hwang, S.-I., Kang, S.-K., and Huh, Y.-S., "A Study on the Safety Improvement by CFD Analysis for Packaged Type Hydrogen Refueling System," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**(3), 243-250 (2019).
- Pyo, D. Y., Kim, Y.-H., and Lim, O.-T., "A Study on Safety Assessment of Hydrogen Station," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**(6), 499-504 (2019).