

MCFC 발전시스템용 촉매연소기의 연소 특성에 관한 실험적 연구

홍동진* · 안국영** · 김만영***†

* (주)효성 중공업연구소, ** 한국기계연구원 환경기계시스템연구실, *** 전북대학교 항공우주공학과

An Experimental Study on the Combustion Characteristics of a Catalytic Combustor for an MCFC Power Generation System

Dong Jin Hong*, Kook Young Ahn** and Man Young Kim***†

* Power & Industrial Systems R&D Center, Hyosung Corporation,

** Eco-Machinery Research Division, Korea Institute of Machinery & Materials,

*** Dept. of Aerospace Engineering, Chonbuk Nat'l Univ.

(Received August 22, 2011 ; Revised January 16, 2012 ; Accepted January 16, 2012)

Key Words: Catalytic Combustion(촉매연소), Pd-based Catalyst(팔라듐계열 촉매), BOP(Balance of Plant, 주 변장치), MCFC Power Generation System(MCFC 발전시스템), Experimental Study(실험연구)

초록: MCFC 발전시스템에서 연소기는 연료극의 배가스 중에 포함된 미반응 가스를 연료로 사용하여 공기극에 H₂O와 CO₂ 농도가 높은 고온의 혼합가스를 공급하는 역할을 한다. 하지만 이러한 배가스는 가연한계 이하로 내려가게 되어 통상적인 연소방식에 의한 완전연소가 어렵기 때문에 이를 해결하기 위하여 촉매연소기를 사용한다. 완전연소 및 이에 다른 공해물질의 저감 특성에 따라 최근 촉매연소는 환경친화적인 연소방식으로 주목받고 있다. 따라서 본 연구에서는 MCFC 발전시스템의 BOP 시스템에 적용되는 촉매연소기에 대한 실험연구를 수행하였다. 본문에서는 실험장치를 설명한 후 촉매연소 시스템의 설계변수, 즉, H₂ 연료 첨가에 따른 연료조성, 유입가스의 온도, 과잉 공기비, 촉매의 종류, 그리고 시동 스케줄에 따른 촉매연소 특성을 고찰하였다.

Abstract: In the MCFC power generation system, the combustor supplies a high temperature mixture of gases to the cathode and heat to the reformer by using the off-gas from the anode; the off-gas includes high concentrations of H₂O and CO₂. Since a combustor needs to be operated in a very lean condition and avoid local heating, a catalytic combustor is usually adopted. Catalytic combustion is also generally accepted as one of the environmentally preferred alternatives for generation of heat and power from fossil fuels because of its complete combustion and low emissions of pollutants such as CO, UHC, and NO_x. In this study, experiments were conducted on catalytic combustion behavior in the presence of Pd-based catalysts for the BOP (Balance Of Plant) of 5 kW MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) power generation systems. Extensive investigations were carried out on the catalyst performance with the gaseous CH₄ fuel by changing such various parameters as H₂ addition, inlet temperature, excess air ratio, space velocity, catalyst type, and start-up schedule of the pilot system adopted in the BOP.

1. 서 론

연료전지 발전 시스템은 쉽게 이용 가능한 탄화수소 계열의 연료를 사용하여 전기화학반응을 통해 전기를 얻는 방식이다. 연료전지를 도입하게 되면 기존의 발전 시스템에 비해 발전효율을 10%이상 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라, CO₂ 배출량을 30% 이상 감소시킬 수 있는 것으로 알려

져 있다. 발전 효율의 증가는 연료사용량 감축에 따른 막대한 경제적 효과를 가지게 되며, 연료전지 발전 시스템의 경우 다양한 연료를 사용하는 것이 가능하므로 천연가스 또는 석탄 가스를 연료로 사용할 수 있어 고유가 시대의 효과적인 대처 방안이 될 전망이다. 또한 최근 교토의정서의 발효에 따라 중요한 문제로 부각되고 있는 이산화탄소 배출량의 감소를 동시에 만족시킬 수 있는 환경 친화적 발전 방식이다. 하지만 연료전지 발전 시스템은 기존의 발전 기술에 비해 상당히

† Corresponding Author, manykim@jbnu.ac.kr

높은 가격을 요구하기 때문에 상용화를 위한 가격경쟁력의 확보가 필요하며, 그와 함께 시스템의 안정적인 구동을 위한 주변장치(Balance of plant, BOP)의 기술 개발이 절실히 요구되는 상황이다. 특히 BOP에 소요되는 비용은 전체 시스템 가격의 약 70% 정도로서 이에 대한 비용 절감이 필요함에도 불구하고 대부분의 연구가 연료전지 스택(stack)의 개발에 집중되고 있어 상용화를 위해 BOP 기술개발이 절실히 요구되고 있다.^(1,2)

연료전지 발전시스템에서 연소기는 연료극(anode) 출구와 공기극(cathode) 입구 사이에 위치하며, 연료극의 배가스 중에 포함된 미반응 가스를 연료로 사용하여 공기극에 이산화탄소 농도가 높은 고온의 혼합가스를 공급한다. 또한 연소 시 발생하는 열을 이용함으로써 시스템 효율을 증가시킬 수 있다. 하지만, 연료극 출구가스에는 개질 과정 및 연료전지 반응과정에서 발생하는 전기에너지 이외에 다량의 CO_2 와 H_2O 가 포함되어 연료 가스를 회색시키므로 가연 한계 이하로 내려가게 되어 통상적인 연소방식에 의한 완전연소가 어렵다. 이를 해결하기 위한 방안으로서 추가의 연료를 공급하는 방법과 촉매연소기를 사용하는 방법이 적용되고 있는데, 추가의 연료를 사용하는 경우 시스템 효율이 저하되기 때문에 희박조건에서도 반응성이 뛰어난 촉매연소기의 사용이 선호되고 있다.^(3,4) 촉매 연소는 통상의 연소방식과는 달리 담체(support 혹은 carrier)에 코팅된 촉매의 표면에서 연료와 산화제의 화학적인 반응에 의한 연소방식으로서 통상의 연소방식에 비해 매우 희박한 연소 조건에서도 안정적인 연소가 가능할 뿐만 아니라, 연소 효율 및 연료 호환성이 좋은 에너지 절약형 연소 방식으로 알려져 있다.

촉매 연소는 일반적인 연소와는 달리 화염이 존재하지 않으며, 점화기(ignitor)나 파일럿 화염(pilot flame)과 같은 점화원이 필요 없다. 또한 화염 내부의 가혹 조건에 의한 영향도 받지 않을 뿐만 아니라, 통상의 연소에 비해 낮은 온도에서 반응이 일어나기 때문에 thermal NO_x 의 배출량을 본질적으로 감소시킬 수 있다. 따라서 촉매 연소는 청정한 연소 과정을 위한 기회를 제공하는 새로운 연소 방식이라고 할 수 있으며, 이러한 이유로 최근 낮은 공해 물질의 배출을 요하는 연료전지 발전시스템 및 가스 터빈의 연구에 촉매 연소가 사용되고 있다.⁽⁵⁻⁹⁾ 최근, 이러한 촉매연소에

대한 다양한 연구가 이루어지고 있다. Hwang 등⁽¹⁰⁾은 통상 및 촉매 복합연소에 대한 수치해석을 수행하여 입구온도, 그리고 공간속도에 영향을 미치는 유동속도의 영향을 고찰하였고, Deutschmann 등⁽¹¹⁾은 H_2 을 도입한 촉매연소 특성을 연구하였다. 이와 함께 Seo 등⁽¹²⁾은 촉매연소기의 다양한 설계변수, 즉, 입구온도, 입구속도, 그리고 공연비의 변화가 촉매연소 특성에 미치는 영향을 고찰하였으며, Lee and Kim⁽¹³⁾은 CH_4 및 C_3H_8 연료의 촉매연소 특성에 관한 해석연구를 수행하였다.

본 연구에서는 5kW 파일럿 MCFC 발전시스템에 적용되는 촉매연소기를 제작하여 연료전지 스택에서 나오는 CH_4 을 주성분으로 하는 배가스의 촉매연소 특성과 BOP 시스템의 시동스케줄 과정을 고찰하였다. 실제 촉매연소기를 제작하여 연료성분, 예열온도, 과잉 공기비, 공간속도, 그리고 촉매의 종류에 따른 CH_4 연료의 촉매연소 거동을 살펴보고 MCFC 발전시스템의 시동 스케줄에 따른 촉매연소 특성을 고찰하였다. 아래에서는 실험장치 및 방법을 설명하고 전술한 설계변수가 촉매연소에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 MCFC 발전 시스템의 개략도를 나타내고 있다. 이러한 MCFC 발전 시스템은 스택과 개질기(reformer), 연소기(combustor) 등의 주변장치로 구성된다. MCFC 발전 시스템에서 연소기는 연료극에서 배출된 배가스 중에 잔류한 H_2 , CO 그리고 CH_4 을 완전히 산화시킴으로써 개질기에 필요한 열량 및 공기극에 필요한 CO_2 혼합가스를 공급해야 한다. 하지만 연료극에서 배출된 배가스는 연료 성분 이외에 다량의 CO_2 와 H_2O 를 포함

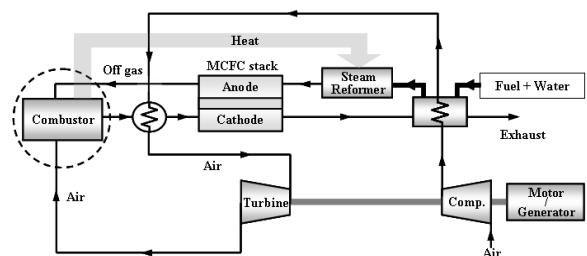
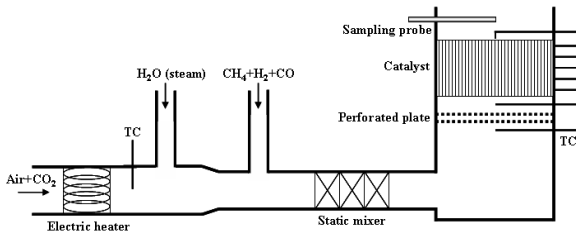


Fig. 1 Schematic diagram of the BOP for MCFC power generation system

Table 1 Gas composition of anode off-gas

Gas	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O
Proportion [%]	15.1	2.4	1.8	35.4	45.3
Flow rate [slpm]	9.97	1.57	1.21	23.47	30

**Fig. 2** Schematic diagram of the catalytic combustor adopted in this work

하고 있기 때문에 일반적인 연소 방식으로는 연소가 불가능하거나 매우 어렵다. 따라서 배가스의 완전연소를 위해 낮은 온도에서도 산화가 가능한 촉매연소를 사용하게 된다. 연료극 출가스의 조성은 개질기에서의 개질조건과 연료극에서의 연료이용률에 의하여 결정된다. Table 1은 MCFC 발전 시스템의 설계점이 되는 연료이용률이 60%일 때의 연료극 출가스의 조성을 나타내고 있다. 이때 유량은 1.6kW급 MCFC 발전시스템에 해당되는 값이다. 여기서 연료이용률은 연료전지 스택에서 전기를 발생시키기 위해 반응에 사용된 연료 성분의 비율을 나타내며, 스택에서 반응하지 못한 나머지 연료 성분이 연료극의 배가스로 배출되어 촉매연소기의 작동을 위한 연료로 사용된다.

촉매연소 실험을 수행하기 위해서는 각각의 기체성분을 공급하고 유량을 제어할 수 있는 장치와 촉매연소기의 입구온도를 조절할 수 있는 장치가 필요하다. Fig. 2에 실험장치의 개략도를 나타내었으며, 기체공급장치, 온도조절용 전기히터, 전기보일러 그리고 촉매연소기로 구성된다. 연소용 공기와 연료는 MFC(mass flow controller)를 이용하여 공급하였으며, 촉매연소기 입구온도 조절용 전기히터(20kW)에는 안전을 고려하여 연료를 제외한 공기와 CO₂를 공급하여 온도를 조절하였다. 또한 H₂O를 수증기의 형태로 공급하기 위해

5kW의 전기 히터를 장착한 스팀 보일러를 제작하였다. 스로틀 밸브를 사용하여 보일러 내부의 수위를 일정하게 유지하였으며, 전압조정기를 사용하여 전압에 따른 수증기의 배출량을 측정된 뒤 실험에 사용하였다.

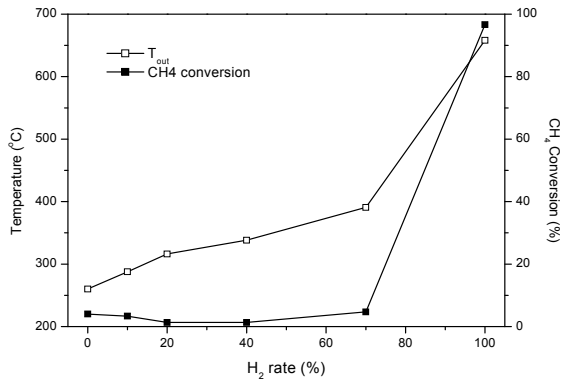
촉매연소기는 촉매 표면에서의 화학반응에 의한 연소 방식이므로, 공기와 추가로 공급된 가스의 균일한 혼합과 촉매부 전단에서의 균일한 유동의 공급이 중요하다. 만약 가스의 균일한 공급이 이루어지지 않는다면 촉매부에서 국부적인 고온지역이 발생할 수 있고, 이는 촉매의 열적 소결이나 귀금속과 같은 촉매 성분의 기화, 또는 지지체의 열적 충격에 의한 파손 등을 초래할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 공기와 가스의 균일한 혼합을 위해 고정식 혼합기를 사용하였으며, 촉매 전단에 다공판을 설치함으로써 촉매부에 균일한 유동이 공급될 수 있도록 하였다.⁽¹⁴⁾ 촉매부의 온도는 K-type의 열전대를 사용하여 측정하였다. 촉매연소기 내부의 온도 변화를 알아보기 위해 전기 히터의 출구 및 촉매부의 전·후단에 열전대를 설치하였으며, 유동방향에 따른 촉매부의 온도 변화를 측정하기 위해 5개의 열전대를 동일한 간격으로 촉매부 벽면에 설치하였다.

가스 분석에는 HORIBA사의 VA-3000 multi-gas analyzer unit을 사용하였다. 연소기 출구에서 포집된 가스는 불순물 및 수분을 제거한 뒤 CH₄ 및 O₂ 측정에 각각 NDIR (Non-dispersive infrared absorptiometry) 방식 및 MPA (magnetic pressure analysis) 방식을 사용하여 분석하였다. 한편, 촉매의 지지체로는 표면적이 크고 압력손실이 작은 직경 50mm, 길이 50mm의 하니컴 타입(300 cpsi)을 사용하였으며, 촉매는 Ce과 Ni이 함께 담지된 Pd/Al₂O₃ 촉매를 사용하였다. 일반적인 CH₄ 연소에는 Pd 촉매가 주로 사용된다. 하지만, 본 연구에서는 촉매 활성을 방해하는 H₂O의 농도가 높기 때문에 Pd 뿐만 아니라 Ce과 Ni이 담지된 촉매를 사용하였다.⁽¹⁵⁾

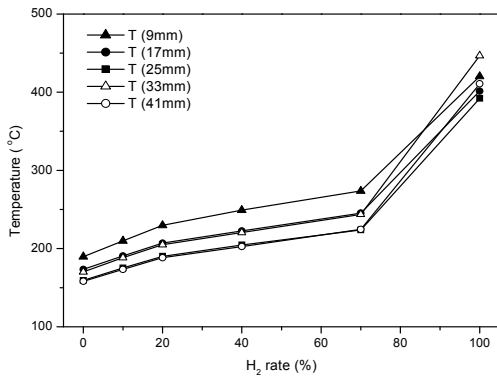
3. 결과 및 토의

3.1 연료 성분별 따른 CH₄ 점화 특성

연료 성분이 촉매 표면에서 반응하기 위해서는 반응이 시작되기 위한 표면반응 개시온도(light-off temperature, LOT) 이상으로 온도를 증가시켜야



(a) Exit temperature and CH₄ conversion



(b) Wall temperature

Fig. 3 Effect of H₂ rate on (a) exit temperature and CH₄ conversion and (b) wall temperature

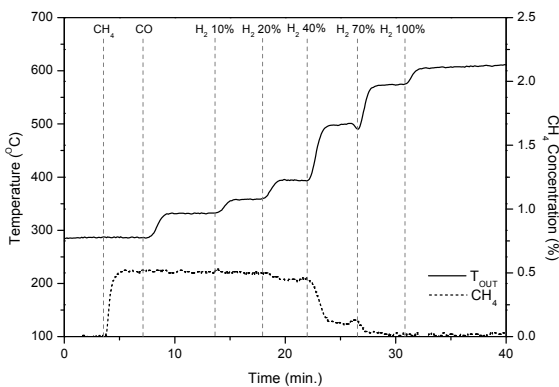


Fig. 4 Temperature and CH₄ concentration at the outlet of catalytic combustor

한다. LOT는 사용하는 촉매에 따라서 다르게 나타나며, LOT가 낮을수록 혼합기의 예열 온도가 낮아지게 된다. 연료극의 미반응 배가스 중 CO나 H₂는 높은 반응성을 가지고 있기 때문에 낮은 온도에서도 촉매연소가 가능지만 CH₄의 연소는 그

에 비해 상대적으로 높은 온도에서 반응이 시작된다. 따라서 연료 성분의 완전 연소를 위해서는 CH₄의 연소가 관건이 된다. 또한 CH₄의 반응 시작 온도는 CO나 H₂의 공급량에 따라 낮아질 수 있으므로,⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ 그에 따른 CH₄의 점화 특성에 대해 조사하였다.

H₂의 공급량 변화에 따른 CH₄의 반응 특성을 살펴보기 위해 1.6kW급 MCFC 시스템의 촉매연소기에 대해 예열온도가 280°C의 조건에서 H₂의 공급 유량을 기준 유량의 10, 20, 40, 70 그리고 100% 순서로 공급함으로써 온도 및 CH₄의 농도 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 H₂의 공급량에 따른 촉매부 출구의 온도분포와 CH₄의 전환율을 측정된 결과이다. H₂의 공급량이 기준 조성의 70%까지만 공급되었을 때, 촉매부의 출구 온도는 H₂ 연소에 의해 점차적으로 증가하였지만, CH₄의 반응은 시작되지 않고 있다. 하지만 H₂의 공급량을 기준 조성의 100%까지 증가시키에 따라 출구 온도 및 CH₄의 전환율이 급격하게 증가하게 된다. 이것은 촉매 표면에서 CH₄에 대한 표면반응이 시작된 것을 의미한다. CH₄의 반응이 시작됨에 따라 촉매부를 통과한 연소 가스의 출구 온도는 급격히 상승하여 약 650°C에 이르렀으며, 최종적으로 99% 이상의 전환율을 나타내고 있다.

Fig. 3(b)는 H₂의 공급량에 따른 촉매부 벽면의 촉방향 온도분포를 나타내고 있다. H₂의 공급량이 70%에 이를 때까지는 촉매부의 온도가 H₂의 공급량에 따라 유동방향에 대해 일정하게 증가하였으며, 촉매부 후단에 비해 전단(x=9mm, 17mm)에서 높은 온도 분포를 보이고 있다. 이는 CO나 H₂의 높은 반응성으로 인해 촉매부로 유입된 직후 대부분의 반응이 촉매부 전단에서 발생하기 때문이다. 한편, H₂의 공급량을 100%로 증가시키에 따라 촉매부 후단(x=33mm, 41mm)의 온도가 급격히 상승하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 CH₄의 반응이 주로 촉매부 후단 쪽에서 발생하기 때문이다.

각각의 연료 성분에 대한 반응특성을 알아보기 위해 5kW급 촉매연소기에 대해 예열온도가 285°C의 조건에서 연료를 CH₄, CO 그리고 H₂의 순서로 공급하면서 그에 따른 연소기 출구 온도 및 CH₄의 농도 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 CH₄만

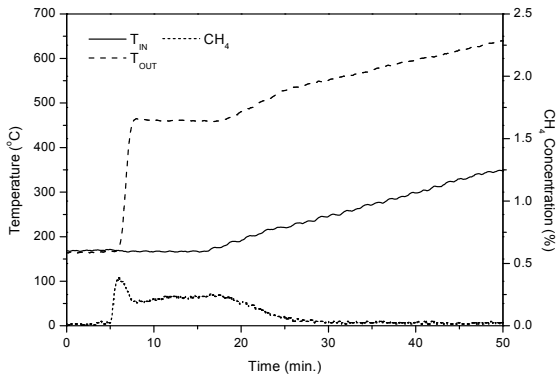


Fig. 5 Effect of inlet temperature on the exit temperature and CH₄ conversion

공급하였을 경우 전혀 반응이 일어나지 않았으며, CO를 공급함에 따라 CO 성분만 반응하여 출구 온도가 증가한 것을 확인할 수 있다. 또한 H₂의 유량을 기준 유량의 10%에서 100%까지 증가 시킴에 따라 20%까지는 H₂ 만이 반응하였지만, 40%이상의 공급 조건에서 CH₄의 반응이 급격하게 이루어지기 시작하여 70%의 공급 조건 이상에서는 대부분의 CH₄가 연소함을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 수소가 반응함에 따라 연소기 내부의 온도가 CH₄의 반응 개시 온도 이상으로 상승하였기 때문이다.

3.2 예열 온도에 따른 CH₄ 촉매연소 특성

앞선 H₂ 공급량에 따른 CH₄의 점화 특성은 H₂의 반응에 따른 반응기 내부 온도 상승으로 인한 결과로 볼 수 있다. 따라서 온도의 변화에 따른 촉매연소 특성을 고찰하기 위하여 촉매연소기의 입구 온도를 증가시키며 온도와 CH₄ 농도의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그래프에서 T_{IN}은 입구 예열 온도를 나타내며, T_{OUT}은 연소기 출구온도를 나타낸다. 입구 온도 170°C에서 공급된 CH₄는 공급과 동시에 반응이 시작되었으나, 다량의 미연 CH₄가 배출되는 것을 확인할 수 있다. 이후 연소기 입구온도를 증가시킴에 따라 발생하는 미연 CH₄의 배출량이 감소하였으며, 입구 예열 온도가 약 250°C에 이르면서 대부분의 CH₄가 반응한 것을 확인할 수 있다.

3.3 과잉 공기비에 따른 촉매 연소 특성

MCFC 시스템에서 촉매연소기의 입구 조성은 시동 스케줄 또는 작동 중 이상 조건의 발생에

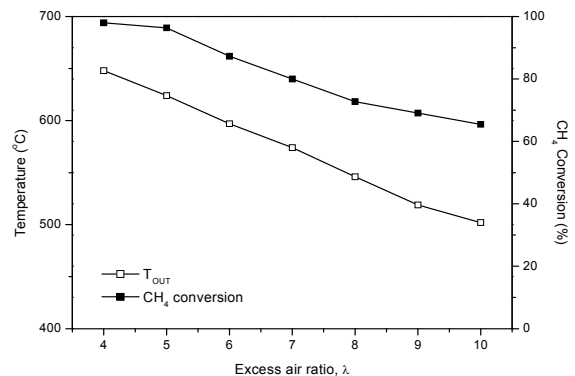


Fig. 6 Effect of excess air ratio on the exit temperature and CH₄ conversion

따라 변화할 수 있다. 특히 과량의 공기가 촉매연소기 내부로 유입될 경우 연료가 완전 연소되지 못하고 발생한 가스가 공기극으로 유입되어 연료 전지 스택에 예상치 못한 문제를 초래할 가능성이 있다. 따라서 유입 공기량 및 연료 성분의 변화에 따른 촉매연소기의 연소 특성에 대해 실험하였다. Fig. 6은 예열 온도 280°C에서 과잉공기량의 변화에 따른 연소 가스의 출구 온도와 CH₄의 전환율을 나타낸 것이다. 공급되는 공기량이 증가함에 따라 연소기의 출구 온도는 650°C에서 500°C로 감소하였으며, CH₄가 완전연소하지 못하고 배출되는 것을 확인할 수 있다.

3.4 공간 속도에 따른 촉매 연소 특성

촉매연소는 촉매 표면 반응에 의한 연소 방식이므로 촉매연소기에 있어서 공간속도(space velocity)는 중요한 설계 인자가 된다. 공간속도는 반응기의 체적에 대한 공급된 가스의 체적 유량의 비로써, 연소기 내부에 공급된 유량의 체류 시간을 나타낸다. 따라서 공간속도가 높을수록 연료 성분의 체류시간 감소로 인해 반응하지 못하는 연료가 발생할 수 있으며, 낮은 공간속도에서는 체류 시간의 증가에 따른 국부적인 고온 현상이 발생되어 지지체나 촉매에 손상을 초래할 수 있다.

Fig. 7은 공간속도의 변화에 따른 촉매층 벽면에서의 온도 분포의 변화를 나타낸 것이다. 실험 장치의 구조 상 촉매부에 해당하는 하니컴 모노리스의 체적을 변화시키기 어렵기 때문에 CH₄와 공기의 비를 유지한 채 유량을 변화시킴으로써 공간속도를 변화시켜 실험을 수행하였으며, 최후단에 위치한 열전대에서 측정한 온도를 기준

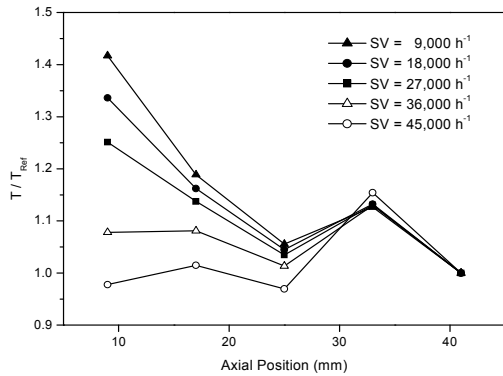


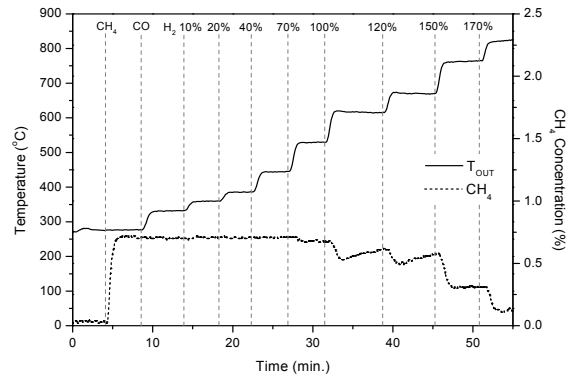
Fig. 7 Relative temperature distribution with the space velocity

으로 하여 유동 방향의 온도 분포를 상대적으로 비교하였다. 그림에 나타난 바와 같이 공간속도가 증가함에 따라 촉매층의 후단에 비해 전단의 온도가 상대적으로 낮게 분포함을 알 수 있다. 이는 공간속도가 증가함에 따라 공급된 가스 성분의 체류시간이 감소하게 되고, 그에 따라 촉매 전단에서 반응이 이루어 지지 못하고 후단으로 반응 지역이 이동한 것이다. 이와 같은 경우 공간 속도의 증가 시 연료의 반응지역이 하니컴 모노리스의 후단으로 이동함에 따라 미반응 연료 성분이 발생할 가능성이 있다.

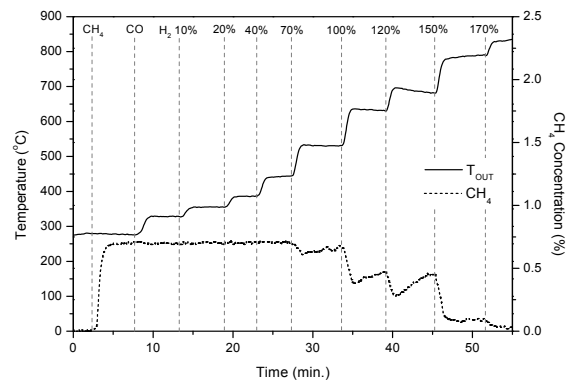
3.5 촉매 종류에 따른 촉매 연소 특성

촉매연소기는 사용되는 촉매의 종류에 따라 다양한 특성을 가지며, 적용되는 분야에 따라 적절한 촉매의 선택이 요구된다. 본 연구에서는 기준 촉매인 Ni과 Ce이 담지된 Pd 촉매 이외에 PdO, PdO-La₂O₃ 그리고 PdPt-Ni-Al₂O₃ 3가지 타입의 촉매에 대하여 연소 특성을 비교하였다. 연료 성분에 대한 반응특성 실험과 마찬가지로 5kW급 MCFC 시스템의 촉매연소기에 대해 예열온도가 280℃인 조건에서 연료를 CH₄, CO 그리고 H₂의 순서로 공급하면서 그에 따른 연소기 출구 온도 및 CH₄의 농도 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

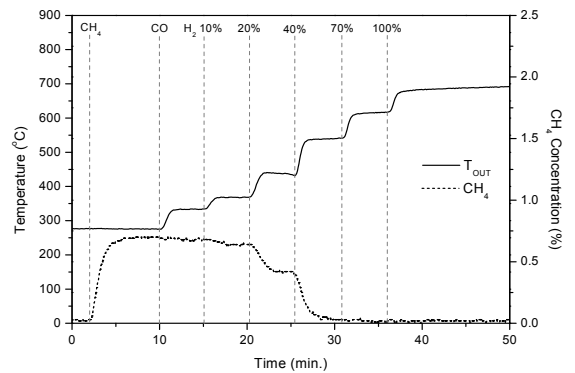
세 가지 촉매 모두 Pd-NiCe-Al₂O₃와 마찬가지로 CH₄만 공급 되었을 경우 전혀 반응이 이루어 지지 않았으며, CO를 공급할 경우 CO 성분만 반응하여 출구 온도가 증가하는 현상을 관찰할 수 있다. 하지만 H₂의 공급량에 대해서는 모든 촉매가 각기 다른 특성을 보이고 있다. PdO 촉매의



(a) PdO catalyst



(b) PdO-La₂O₃ catalyst



(c) PdPt-Ni-Al₂O₃ catalyst

Fig. 8 Effect of catalyst composition on the exit temperature and CH₄ combustion

경우 H₂ 공급량이 70%까지 공급되었을 때 CH₄의 반응이 시작되었으나 반응되는 CH₄의 양이 매우 작으며, 기준 조성의 100% 이상으로 H₂ 공급량을 늘렸음에도 불구하고 CH₄의 반응이 완전하게 이루어지지 않고 있음을 확인할 수 있다.

PdO-La₂O₃ 촉매의 경우 PdO 촉매에 비해 높은 CH₄ 전환률을 보여주고 있으나 H₂ 공급량 170%

Table 2 Gas portion for reformer and fuel utilization for start-up schedule of the pilot MCFC power generation system

Step	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Gas portion for reformer [%]	20	20	20	40	40	60	60	80	80	80	100	100	100
Fuel Utilization [%]	0	20	40	20	40	26.7	40	30	40	50	40	50	60

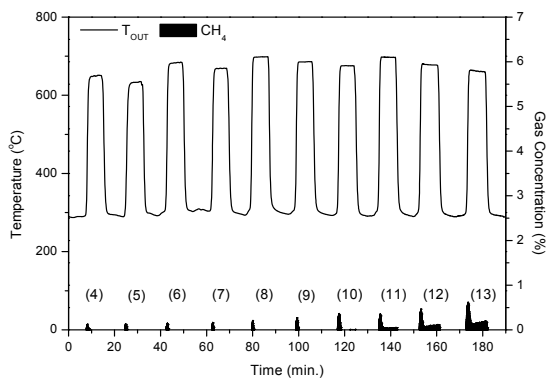


Fig. 9 Catalytic combustion characteristics on the start-up schedule of the MCFC systems

이상에서도 미량의 미반응 CH_4 가 발생하고 있다. 또한 PdO, PdO-La₂O₃ 촉매와 같은 경우 H₂ 공급량 증가에 따라 반응기의 온도가 800℃ 이상으로 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 높은 온도에서는 담지된 촉매에 손상이 가해져 반응성이 감소할 수 있다. 한편, PdPt-Ni-Al₂O₃ 촉매의 경우는 상당히 좋은 CH₄ 전환 특성을 보이고 있다. CO 공급시점에서 이미 CH₄의 반응이 시작되고 있으며 H₂의 공급량 40%에서 거의 모든 CH₄가 반응하고 있음을 확인 할 수 있다.

3.6 입구 조성에 따른 촉매 연소 특성

본 연구에서 목표로 하는 MCFC 발전 시스템의 경우 촉매연소기는 Table 2에 나타난 13단계의 시동 스케줄에 따라 N₂를 이용한 장시간의 예열 및 시동 시간을 갖는다. 개질기 가스 공급량이외의 나머지는 N₂로 채워지며, 각각의 연료이용률은 시동 단계에 따라 변화한다. 따라서 각 단계별 연소기 입구 조건의 변화에 따른 연소 특성의 분석이 필요하다. 초기의 1-3단계는 유량 공급의 문제로 인하여 실험에서 제외하였으며, 4-13단계의 연료조성에 대한 측정 결과를 Fig. 9에 나

타내었다. 각 단계에 따라 약 635~700℃의 출구 온도 분포를 보이고 있었으며, 초기 4-9단계에서는 CH₄의 전환이 100% 이루어지고 있음을 확인할 수 있다. 하지만 10단계 이상에서부터 CH₄의 배출량이 점차적으로 증가하고 있다. 이는 뒤쪽의 단계로 갈수록 연료전지 스택에서의 연료 이용을 증가에 따른 연료 성분 감소와 유량의 증가에 따른 공간 속도의 증가로 인한 결과로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 촉매연소기의 성능 향상을 위해 Pd 계열의 촉매를 사용하여 5kW 급 파일럿 MCFC 발전시스템의 BOP 시스템에 적용되는 촉매연소 특성 분석을 수행하였고 이를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

- (1) 기준 조성에서 H₂의 비율을 증가시킴에 따라 반응기의 온도 증가로 인하여 CH₄의 전환율 및 출구 온도가 증가하였다.
- (2) 충분한 예열 온도가 확보되어야 연료 성분의 완전한 반응이 이루어지며, 사용된 촉매 성분에 따라 일정한 반응 개시 온도가 존재한다.
- (3) 과잉공기량이 증가함에 따라 촉매연소기의 출구 온도 및 연료 성분의 전환율이 감소하였으며, 입구 온도를 증가시킴으로서 미반응 연료 성분을 완전 연소 시킬 수 있었다.
- (4) 공간속도가 증가함에 따라 촉매층 내에서 연료 성분의 체류시간 감소로 인하여 미반응 연료 성분이 발생할 수 있다.
- (5) 사용된 촉매의 종류에 따라 각기 다른 연소 특성을 보이게 되며, 본 연구 시 사용된 촉매 중 PdPt-Ni-Al₂O₃촉매가 가장 좋은 반응성을 가지고 있는 것으로 나타났다.

참고문헌

(1) Lee, C.-G., Ahn, K.-S., Park, S.-Y., Seo, H.-K. and Lim, H.-C., 2004, "Temperature Characteristics of the Molten Carbonate Fuel Cell Stack," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 15, pp. 54~61.

(2) Lee, S. M., Lee, Y. D., Ahn, K. Y., Hong, D. J. and Kim, M. Y., 2007, "A Study on the Design of MCFC Off-Gas Catalytic Combustor," *Trans. of the*

- Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 18, pp. 406~412.
- (3) Ghezel-Ayagh, H., Walzak, J., Patel, D., Daly, J., Maru, H., Sanderson, R. and Livingood, W., 2005, "State of Direct Fuel Cell/Turbine Systems Development," *Journal of Power Sources*, Vol. 152, pp. 219~225.
- (4) Lee, C. and Lee, H.-G., 1995, "NO_x Reduction in the Staged Combustor of Gas Turbine," *Trans. of the KSAS*, vol. 23, pp. 129~135.
- (5) Cocchi, S., Nutini, G., Spencer, M. J. and Nickolas, S. G., 2006, "Catalytic Combustion System for a 10MW Class Power Generation Gas Turbine," *Catalysis Today*, vol. 117, pp. 419~426.
- (6) Hayes, R. E. and Kolaczkowski, S. T., 1997, *Introduction to Catalytic Combustion*, Gordon and Breach Science Publishers.
- (7) Dalla Betta, R. A. and Rostrup-Nielsen, T., 1999, "Application of Catalytic Combustion to a 1.5 MW Industrial Gas Turbine," *Catalysis Today*, Vol. 47, pp. 369~375.
- (8) Carroni, R., Schmidt, V., and Griffin, T., 2002, "Catalytic Combustion for Power Generation," *Catalysis Today*, Vol. 75, pp. 287~295.
- (9) Dalla Betta, R. A., Schlatter, J. C., Yee, D. K. and Loffler, D. G., 1995, "Catalytic Combustion Technology to Achieve Ultra Low NO_x Emissions: Catalyst Design and Performance Characteristics," *Catalysis Today*, Vol. 26, pp. 329~335.
- (10) Hwang, C. H., Lee, C. E. and Lee, K. O., 2004, "Numerical Investigation on Combustion Characteristics of Methane in a Hybrid Catalytic Combustor," *Fuel*, Vol. 83, pp. 987~996.
- (11) Deutschmann, O., Maier, L. I., Riedel, U., Stroemman, A. H. and Dibble, R. W., 2000, "Hydrogen Assisted Catalytic Combustion of Methane on Platinum," *Catalysis Today*, Vol. 59, pp. 141~150.
- (12) Seo, Y. S., Cho, S. J., Kang, S. K. and Shin, H. D., 2000, "Numerical Studies of Catalytic Combustion in a Catalytically Stabilized Combustor," *International Journal of Energy Research*, Vol. 24, pp. 1049~1064.
- (13) Lee, Y. and Kim, M. Y., 2011, "Catalytic Combustion Behaviors of Methane and Propane over the Pd-based Catalyst in the BOP for MCFC Power Generation Systems," *Journal of Mechanical Science and Technology*, submitted.
- (14) Hong, D., Kim, M. Y., Kim, C., Ahn, K. Y. and Lee, S. M., 2007, "A Numerical Study on the Flow Characteristics in the Mixing Region of the Catalytic Combustor," *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 21, No. 11, pp. 1791~1798.
- (15) Lee, J. M., Hwang, Y. K., Mamman, A. S., Lee, S. M., Hong, D. Y., Ahn, K. Y. and Chang, J. S., 2008, "Catalytic Combustion of Effluents from Methane-based MCFC Device over Cordierite Supported Pd/La-Al₂O₃ Catalyst," *Solid State Phenomena*, Vol. 135, pp. 1~6.
- (16) Seo, Y. S., Kang, S. K. and Shin, H. D., 1998, "Combustion Characteristics of Lean Premixed Mixture in Catalytic Combustors," *Trans. of the KSME(B)*, Vol. 22, pp. 1681~1690.
- (17) Demoulin, O., Seunier, I., Navez, M. and Ruiz, P., 2006, "Influence of the Addition of H₂ upon the Behavior and Properties of a Pd(2 wt.%)/ γ -Al₂O₃ Catalyst and a Comparison with the Case of the Pt-based Catalyst," *Applied Catalysis(A)*, General 300, pp. 41~49.
- (18) Cimino, S., Benedetto, A. D., Pirone, R. and Russo, G., 2003, "CO, H₂ or C₃H₈ Assisted Catalytic Combustion of Methane Over Supported LaMnO₃ Monoliths," *Catalysis Today*, Vol. 83, pp. 33~43.