

MCFC Off-gas 촉매연소기 설계에 관한 연구

이상민*, 이영덕*, 안국영*[†], 홍동진**, 김만영**

*한국기계연구원 환경에너지기계연구본부, **전북대학교 항공우주공학과

A Study on the Design of MCFC Off-Gas Catalytic Combustor

SANG MIN LEE*, YOUNG DUK LEE*, KOOK YOUNG AHN*[†], DONG JIN HONG**, MAN YOUNG KIM**

**Environment and Energy Research Division, Korea Institute of Machinery & Materials,
171 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea*

***Division of Aerospace Engineering, Chonbuk National Univ.,
664-14 Deokjin-dong Jeonju-si Jeonbuk 561-756, Korea*

ABSTRACT

An experimental study on the design of a catalytic combustor for 1.6 kW MCFC system has been performed. The roles of the catalytic combustor are to completely burn anode off-gas and to supply sufficient CO₂ to cathode channels. In order to avoid hot spot or fuel slippage, flow uniformity at the catalyst inlet was achieved by installing two crossing perforated plates between the catalyst and the mixing chamber with minimal pressure drop. A Pd/Ce/Ni-Al₂O₃ catalyst was used for complete combustion of the off-gas at GHSV=36,000.

KEY WORDS : catalytic combustor(촉매연소기), MCFC(용융탄산염연료전지), hot spot(핫스팟), flow uniformity(유동균일화), perforated plate(다공판)

Nomenclature

GHSV : gas hourly space velocity, hr⁻¹

Q : volume, m³

V : velocity, m/s

T : temperature, °C

C : catalyst

h : electric heater for temperature control

i : inlet of the catalytic combustor

o : outlet of the catalytic combustor

1. 서 론

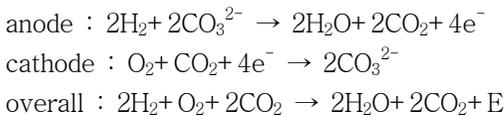
화석연료를 바탕으로 하는 기존의 발전시스템은 연료 매장량의 한계, 환경문제의 심각성 및 신규발전소 건설에 대한 부지확보의 어려움 등으로

Subscripts

[†]Corresponding author : kyahn@kimm.re.kr

인하여 한계상황에 직면하고 있다. 이에 따라 최근 수소에너지 발전시스템이 부각되고 있으며, 그 중에서도 연료전지 발전시스템은 고효율 및 저공해 목표를 동시에 달성함과 동시에 자원고갈, 공해문제, 부지확보 문제 등을 극복할 수 있는 기술로 각광받고 있다. 특히 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, 이하 MCFC)는 발전분야에서 가장 빠르게 상용화가 진행되고 있는 연료전지로서 현재 미국의 FCE, 독일의 MTU, 일본의 IHI와 국내의 전력연구원을 중심으로 활발한 연구가 수행되고 있다¹⁾.

MCFC 발전시스템의 일반적인 개략도는 Fig. 1과 같다. MCFC 발전시스템은 MCFC 스택(stack)과 개질기, 연소기, 송풍기 등의 주변장치(Balance of Plant, 이하 BOP)로 구성되며, MCFC 스택에서 발생하는 반응은 아래와 같다²⁾.



연소기는 anode 출구와 cathode 입구 사이에 위치하며, anode에서 배출되는 미반응 연료 성분($\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}$ 혼합기체)을 공기 블로워로 공급되는 공기를 이용하여 연소시킴으로써 cathode에 CO_2 를 공급하는 역할을 하게 된다. 또한 연소 시 발생하는 열을 이용함으로써 시스템 효율을 증가시킬 수 있다. 한편, anode 출구가스에는 개질과정 및 연료전지 반응과정에서 발생하는 다량의 CO_2 와

H_2O 로 인하여 연료성분의 농도가 매우 낮아지므로 일반적인 연소방식으로는 완전연소가 어렵다. 이를 해결하기 위한 방안으로 추가로 연료를 공급하는 방법과 촉매연소기를 사용하는 방법이 적용되고 있는데, 추가연료를 사용하는 경우 시스템 효율이 저하되기 때문에 희박조건에서도 반응성이 뛰어난 촉매연소기의 사용이 선호되고 있다³⁾.

MCFC 촉매연소기를 설계하는데 있어 연소촉매의 선정 및 공기량, 입구온도, space velocity 등의 결정이 매우 중요한 설계인자이다. space velocity는 반응기체가 촉매층에 체류하는 시간의 역수를 의미하며 주로 GHSV(gas hourly space velocity)가 많이 사용된다. GHSV의 정의는 다음과 같다.

$$GHSV [\text{hr}^{-1}] = \frac{Q_C}{V} \times \frac{1}{3600}$$

일반적으로 H_2 와 CO 는 저온에서도 반응성이 좋으나 CH_4 는 반응성이 떨어지므로 이를 연소시키기 위해서는 귀금속인 Pd 계열의 촉매가 주로 사용되고 있다⁴⁾. MCFC anode 출구 가스에는 H_2O 의 농도가 높아서 연소조건이 더욱 악화하므로 Pd 외에 다른 금속성분의 추가가 필요하다⁵⁾.

촉매연소기의 설계과정에서 유의할 사항은 촉매층에 공급되는 유동이 균일하지 않을 경우에 성능이 저하되는 문제점이 발생하게 된다는 점이다. 유속이 균일하지 않아 속도가 빠른 지역에서는 연료가 다 타지 않고 배출될 수 있으며, 속도가 느린 지역에서는 국부적으로 과열되면서 촉매가 파손되는 경우가 발생할 수가 있다. 이러한 과열 부분을 hot spot이라고 하며, 촉매연소기의 설계에 있어서 hot spot의 발생을 방지하는 것이 매우 중요하다⁶⁾.

따라서 본 연구에서는 MCFC 연소시스템의 연소기 조건을 충족시키는 촉매연소기의 설계를 위한 유동균일화 및 촉매반응 시험을 수행하였다.

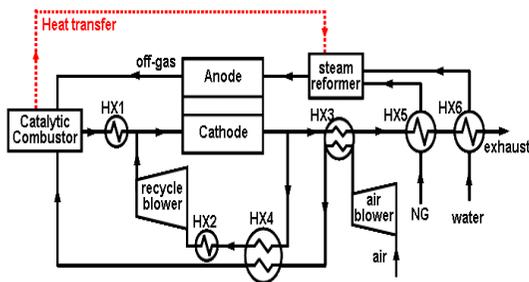


Fig. 1 Schematic diagram of MCFC system

2. 실험장치 및 방법

2.1 촉매연소 실험

Table 1 Flow conditions of anode off-gas

Gas	Flow rate	
	[kg/hr]	[slpm]
H ₂	0.0494	9.97
CO	0.108	1.57
CO ₂	2.54	23.47
CH ₄	0.0477	1.21
H ₂ O	1.33	29.97
air	11.1	156.19

MCFC anode 출구가스의 조성은 개질기에서의 개질조건과 anode에서의 수소이용률에 의하여 결정이 된다. 아래 Table 1은 수소이용률이 60%일 때의 anode 출구가스의 조성과 이때 과잉공기량이 400%인 경우의 공기공급량을 나타내고 있다. 이때 유량은 1.6 kW급 MCFC 발전시스템에 해당되는 값이다.

촉매연소실험을 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, 촉매연소기로 구성된다.

H₂, CO, CH₄, CO₂, air의 유량은 MFC(Brooks 5851S, 5853S)를 사용하여 조절하였고, H₂O는 스팀상태로 공급해야 하므로 전기스팀보일러를 이용

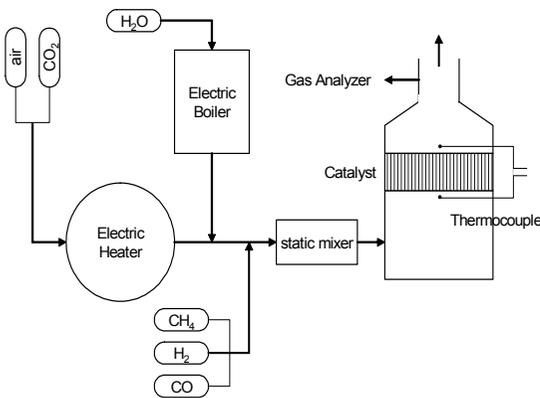


Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup

하였다. H₂O의 유량은 보일러 내부의 수위를 유지하면서 보일러용 전기히터(5 kW)에 공급되는 전력을 제어하여 조절하였다. 촉매연소기 입구온도 조절용 전기히터(20 kW)에는 안전을 고려하여 연료를 제외한 공기와 CO₂를 공급하여 온도를 조절하였다. 촉매연소기 전단에 혼합을 촉진시키기 위하여 static mixer를 설치하였고, 이를 통하여 촉매반응기에 완전히 혼합된 연료/공기 혼합기체가 공급되게 하였다.

촉매연소기 입출구의 온도는 K type 열전대를 이용하여 측정하였고, 가스분석기(HORIBA PA-3000)를 이용하여 연소기 출구에서의 CH₄, CO, CO₂(이상 NDIR방식), O₂(MPA방식)의 농도를 실시간으로 측정하였다.

일반적인 CH₄ 연소에는 Pd 촉매가 사용된다. 하지만, 본 연구에서는 촉매 활성을 방해하는 H₂O의 농도가 높기 때문에 Pd 뿐만 아니라 Ce, Ni이 담지된 촉매를 사용하였다⁵⁾. 지지체(support)로는 Al₂O₃를 사용하였으며 촉매 층에서 발생할 수 있는 차압을 최소화하기 위하여 구형(ball)이나 펠렛형(pellet)이 아닌 하니컴형(honeycomb monolith) 촉매(cordierite)를 사용하였다. 본 연구에서는 모든 조건에서의 GHSV를 36,000hr⁻¹으로 고정하였다.

2.2 유동균일화 실험

유동균일화 실험에서는 혼합기체를 공급하는 경우 자발화나 폭발의 위험이 있기 때문에 같은 유량의 공기로 대체하고, 촉매를 입히지 않은 하니컴을 설치하여 유동균일화 정도를 측정하였다. 하니컴에서는 출구에서의 유속분포가 촉매입구의 유속분포와 동일하기 때문에 하니컴 출구에서의 유속분포를 열선풍속계(hot wire, KIMO AMI 301)를 수직, 수평방향으로 이동시키며 측정하였다. 이때 압력프로브를 이용하여 혼합부와 촉매연소기 사이의 차압을 측정하였다.

본 연구에 사용된 유동균일화 장치의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 촉매 전단에 2 mm 두께의 2장의 다공판(기공률=10%)을 2 mm 간격을 두고

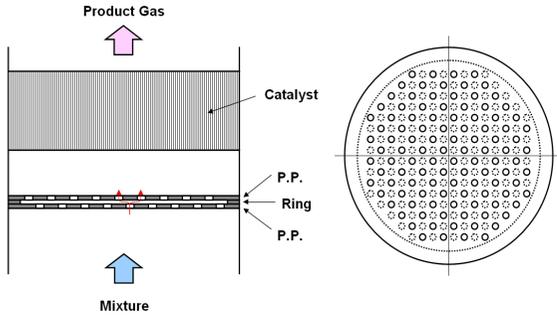


Fig. 3 Flow uniformity device using perforated plates

교차되게 설치하여 첫 다공판을 빠져나온 유동이 두 번째 다공판에 충돌하게 하였다. 다공판을 한 장만 설치하거나 두 다공판의 간격이 넓은 경우에는 원래의 유동특성을 유지하게 되어 유동균일화의 효과가 크지 않다⁷⁾.

본 연구에서는 4가지 방향의 공급조건을 대상으로 유동균일화 특성을 실험하였으며, 그 조건을 Table 2에 나타내었다. 공기유량은 50 lpm, 500 lpm 두 가지 경우에 대해서 실험하였으며, 이때 GHSV는 36,000으로 유지하였다. 유량이 500 lpm의 경우에는 case 1에 대한 실험만 수행하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 유동균일화

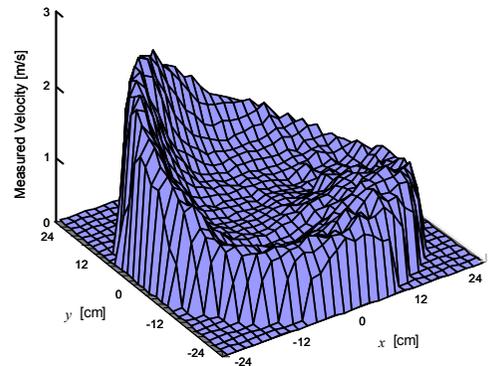
case 1에서 공기유량이 50 lpm일 때 유동균일화

Table 2 Various air supply methods for velocity measurement

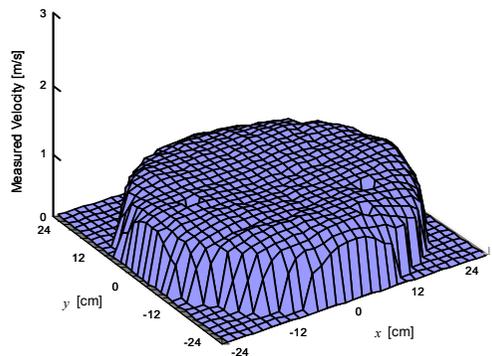
view	case 1	case 2	case 3	case 4
	center	swirl-1	swirl-2	upward
side				
top				

장치에 따른 속도분포의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 유동균일화 장치가 없는 경우 반경방향으로 대칭이 맞지 않을 뿐더러 바깥쪽 부분이 가운데 부분에 비하여 속도가 크게 높은 매우 불균일한 분포를 가지게 된다. 동일한 조건에서 유동균일화 장치를 사용하게 되면 반경방향 대칭성을 보이며 유동이 매우 균일하게 분포하는 것을 확인할 수 있다. 이때 유동균일화 장치에서 걸리는 압력은 0.434 mbar로 블로워 공급압력(0.1~0.2 bar)에 비하면 매우 작은 값으로 시스템 효율에 미치는 영향은 거의 없다.

Table 2에 나타난 공급방법대로 4가지 유동방향에 따른 유동균일화 성능을 테스트 하였고, 그



(a)



(b)

Fig. 4 3-dimensional velocity distribution for case 1 at $Q=50$ lpm (a) without and (b) with flow uniformity device

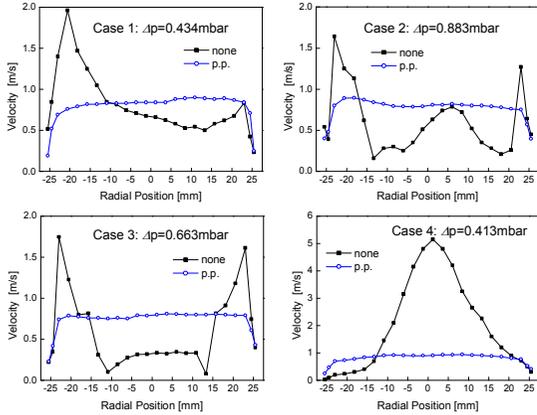


Fig. 5 Flow uniformity test result for various supplying method

결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 유동의 공급방향에 관계없이 유동균일화가 크게 향상되는 것을 확인할 수 있다. 각각의 경우 발생하는 차압도 모두 1 mbar 이하의 매우 작은 값을 나타내었다.

case 1에서 공기량을 500 lpm으로 10배 스케일업(scaled-up)한 경우 유속분포의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 유동의 분포가 유동균일화 장치로 인하여 크게 향상됨을 확인할 수 있으며, 다공판을 1장 사용하거나 메탈파이버를 사용하는 경우에 비하여 균일화 효과가 뛰어난 것을 보이고 있다. 각각의 경우에 대한 유동균일화 정도를 정량화하기 위하여 표준편차 값을 비교하였으며(Table 3), 2장의 다공판을 사용하는 경우 표준편차가 가장 작은 값을 나타내었다.

3.2 촉매연소

Table 3 Various air supply methods for velocity measurement

	none	metal fiber	1 perf. plate	2 perf. plates
horizontal	0.113	0.0148	0.0262	0.00814
vertical	0.0647	0.0448	0.0374	0.00781

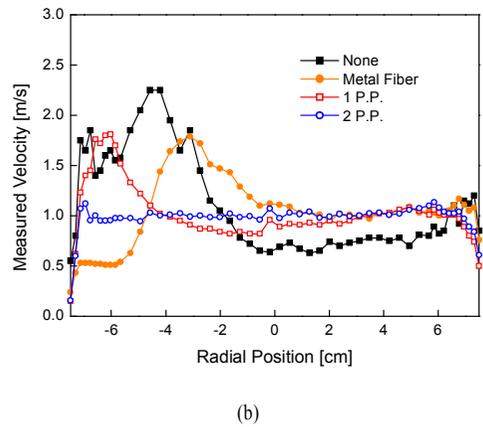
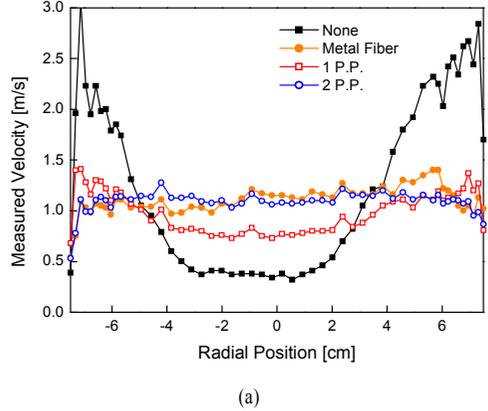


Fig. 6 Flow uniformity test results for case 1 at $Q=500\text{lpm}$ along (a) horizontal and (b) vertical direction

촉매연소에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위하여 촉매연소기 입구온도를 변화하면서 온도 및 농도를 측정하는 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 T_h 는 히터 출력의 온도, T_i 는 촉매 전단의 온도, T_o 는 촉매 출력의 온도를 나타내며, T_h 를 220°C에서 320°C까지 20°C 간격으로 증가시켰다. 온도가 낮은 경우에는 메탄의 반응이 일부분만 이뤄지지만, 입구온도가 증가할수록 CH_4 의 농도가 낮아지며, T_h 가 320°C에 이르면 CH_4 의 연소가 모두 진행됨을 확인할 수 있다. 이때 T_i 는 230°C이다. T_h 와 T_i 가 차이가 나는 이유는 히터 후단에서 낮은 온도의 스팀과 연료를 섞었기 때문이다.

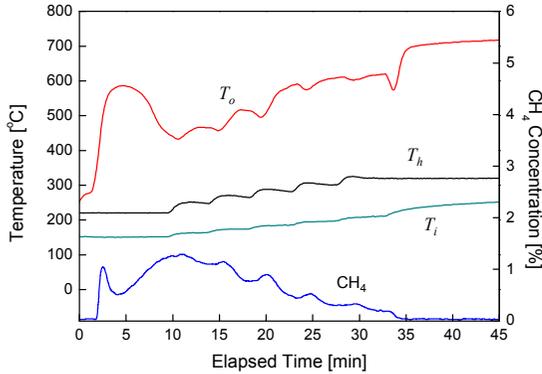


Fig. 7 Variation of temperature and CH₄ concentration with respect to inlet temperature

Fig. 8은 CH₄가 100% 연소가 되는 경우 하니컴 촉매를 촬영한 사진으로 설계조건에서 hot spot이 없이 균일하게 반응하고 있음을 보여준다.

각각의 연료성분에 대한 반응특성을 알아보기 위하여 연료를 CH₄, CO, H₂ 순서로 공급함으로써 온도 및 CH₄ 농도의 변화를 계측하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보듯이 CH₄ 만을 공급하는 경우 전혀 반응이 일어나지 않으며, CO를 공급하는 경우 CO 성분만 반응하여 출구 온도가 증가하는 현상을 관찰할 수 있다. H₂는 전체 유량의 10, 20, 40, 70, 100% 순서로 공급하였다. 40%까지는 H₂만이 반응하지만, 70%부터 CH₄의 반응이 시작되어 H₂를 모두 공급한 설계조건에서는 99.9% 이상의 CH₄가 연소함을 확인할 수 있다. 이러한 현상의 원인은 수소가 반응함에 따라 반응기 내부의 온도가 상승하여 CH₄의 연소를 가능하게 하였기 때문이다.

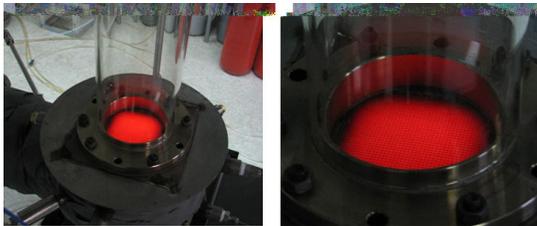


Fig. 8 Image of catalyst in reaction at design point

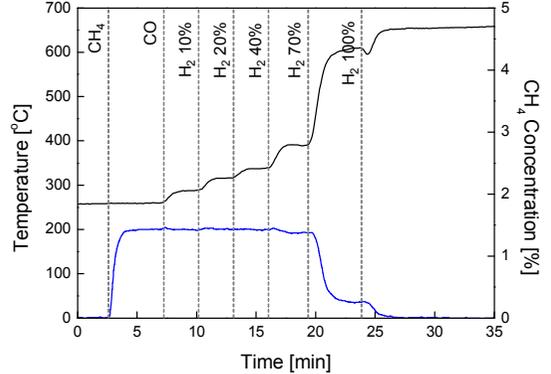


Fig. 9 Variation of temperature and CH₄ concentration with respect to fuel composition

4. 결 론

MCFC용 촉매연소기 설계를 위한 촉매연소기 유동균일화 및 성능시험 결과를 통하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) 2장의 다공관을 이용하는 유동균일화 장치를 사용함으로써 압력손실을 최소화하면서 유동의 공급방향과 무관하게 유동균일화를 향상시킬 수 있었다.
- 2) anode 출구가스 연소를 위하여 Pd/Ce/Ni-Al₂O₃계열의 촉매를 사용하였으며, 연료이용률이 60%인 설계조건에서 99.9% 이상의 CH₄ 전환률을 나타냄을 확인하였다.
- 3) 먼저 저온 부분에서 H₂와 CO의 연소가 발생하며, 이들의 연소로 인해 반응기 내부의 온도가 상승하여 CH₄ 연소가 일어나게 된다.

후 기

본 연구는 전력기반조성사업센터의 전력산업연구개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 박성연, 이충곤, 임희천, 안교상, 서혜경, “용융탄산염형 연료전지의 스택구조와 온도특

- 성”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 1, 2004, pp. 54-61.
- 2) 이영덕, 이상민, 안국영, 임희천, “250 kW급 MCFC 연료전지-가스터빈 하이브리드 시스템”, 유체기계저널, Vol. 9, No. 10, 2006, pp. 72-75.
- 3) H. Ghezal-Ayagh, J. Walzak, D. Patel, J. Daly, H. Maru, R. Sanderson, W. Livingood, "State of Direct Fuel Cell/Turbine Systems Development", Journal of Power Sources, Vol. 152, 2005, pp. 219-225.
- 4) R. E. Hayes, S. T. Kolaczowski, "Introduction to Catalytic Combustion", Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- 5) J. -M. Lee, Y. K. Hwang, A. S. Mamman, S. M. Lee, D. -Y. Hong, K. -Y. Ahn, J. -S. Chang, "Catalytic Combustion of Effluents from Methane-based MCFC Device over Cordierite Supported Pd/La-Al₂O₃ Catalyst", Solid State Phenomena, submitted.
- 6) 강성규, “축매연소의 신기술 동향”, 제 27회 KOSCO Symposium 논문집, 2003, pp. 299-308.
- 7) D. Hong, M. Y. Kim, C. Kim, K. Y. Ahn, and S. M. Lee, "A Numerical Study on the Flow Characteristics in the Mixing Region of the Catalytic Combustor", Journal of Mechanical Science and Technology, accepted.