촉매에 의해 안정화된 희박 예혼합기의 연소

서용석[1], 강성규[1], 신현동[2]

[1]한국에너지기술연구소, 촉매연소연구팀
[2]한국과학기술원, 기계공학과

THE CATALYTICALLY SUPPORTED COMBUSTOR FOR LEAN MIXTURE

Keywords: catalytically supported combustion, auto ignition, stability, NOx

Abstract: The aim of this study is to investigate advantages that the catalytically supported combustor can have. For this purpose, the catalytic combustor was prepared which consisted of the catalyst bed and the thermal combustor at the downstream of the catalyst bed. The catalyst bed consisted of two-stage. Pd catalyst was installed in the first stage of the catalyst bed, and Pt catalyst was placed in the second stage. Results showed that the catalytically supported combustion had some advantages. One was that auto-ignition occurred in the thermal combustor. This can give merit that an igniter is not necessary to start flame ignition. Other was that the catalytically supported combustion was stable for lean mixture. When combustion of lean mixture was not supported by surface reaction it became unstable so that big combustion noise was created. Therefore, it is desirable to support flame by catalytic surface reaction to obtain the stable combustion of lean mixture.

1. 서 론

촉매연소는 기존의 화염 연소에 비교하여 몇 가지의 특징을 가지고 있다. 첫째, 촉매연소의 희박한계는 화염연소의 희박 한계보다 훨씬 낮다. 화염연소로 연소가 불가능한 희박 혼합기도 촉매연소에 의하여 연소가 가능하다(Kolaczkowski, 1995; Pfefferle, 1987). 초희박 연소가 가능함으로써 저 NOx 연소가 가능하고, 또한 발열량이 낮은 부생가스도 안정적으로 연소가 가능해진다. 둘째로 촉매연소는 점화온도가 화염연소에 비하여 낮다. 이것은 표면반응의 활성에너지(activation energy)가 화염연소의 경우보다 작기 때문이다.

촉매연소를 이용한 연소기나 버너가 오래 전부터 개발되어 오고 있다(Jacques,1997). 그 중의 하나는 저온 촉매버너이다(Radcliffe, 1975; Sadamori,1986). 다른 하나는 가스터빈용 촉매 연소기이다(Dalla Betta, 1995, 1997). 또 다른 하나는 보일러나 노에 이용될 수 있는 연소강도가 큰 촉매버너이다(Scholten, 1996).

보일러나 가스터빈에 이용될 촉매버너는 1000℃ 이상의 고온에 견디는 고온촉매를 필요로 한다. 그러나 현재까지 이러한 고온촉매가 아직 상용화되지 못하였다. 따라서 촉매연소와 화염연소를 조합한 방식의 하나인 촉매연소가 지원된 화염연소에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다(Furuya, 1995; Quick, 1995; Hyayashi, 1995; Vortmeyer, 1996). 이러한 개념은 연료의 일부만이 촉매층 내에서 연소되고 나머지는 촉매층 후단의 화염연소실에서 연소되는 것이다. 촉매연소가 지원된 연소에서 혼합기는 촉매층 내에서 600-800℃로 촉매의 표면반응에 의하여 가열되고, 이어서 가열된 혼합기는 화염연소실에서 연소된다. 촉매는 화염연소실에서 혼합기가 안정적으로 연소되도록 안정화시키는 역할을 한다.

촉매로 안정화된 연소기는 기존의 화염연소기에 비하여 몇 가지의 장점을 가질 수 있다. 현재, 질소산화물의 발생을 억제시키기 위하여 희박연소가 많이 사용되고 있다. 촉매가 없이 희박연소를 하는 경우에는 연료농도가 지나치게 희박하게 되면 화염이 불안정하게 된다. 그러나 촉매가 지원된 연소는 화염이 희박한계 근방에서도 화염을 안정화시킬 수 있다. Schlegel(1996)는 촉매연

소가 지원된 연소기가 화염 안정성이 크게 증가하는 것을 보고하였다.

본 연구에서 촉매에 의해서 안정화된 예혼합기의 연소에 대하여 수행하였으며, 촉매가 지원된 연소가 가질 수 있는 장점에 대하여 분석하였다. 이를 위하여 촉매층과 화염연소실로 구성된 촉매 연소기가 제작되었다. 촉매층은 2단으로 구성되었으며, 앞단에는 Pd촉매를 설치하고 후단에는 Pt촉매를 설치하였다.

실험결과는 촉매에 의해서 안정화된 연소는 몇 가지의 장점이 있는 것을 보여주었다. 하나는 자기착화(auto ignition)가 화염연소실에서 발생하였다. 이것은 초기에 연소기를 시동하기 위하여 점화기가 없이도 가능하다는 것을 의미한다. 둘째는 촉매가 지원된 연소는 희박 혼합기의 안정적인 연소가 이루어지도록 하였다. 마지막으로 촉매에 의해 안정화된 연소는 초희박연소를 통하여 NOx발생량 수ppm 이하로 억제하는 것이 가능하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 촉매의 제조

촉매 지지체(substrate)로 고부하 연소기에 적합하도록 표면적이 크고 압력손실이 적은 하니컴 타입을 사용하였다. 먼저 하니컴의 표면적을 증대시키기 위하여 표면적이 큰 물질을 하니컴 표면에 피막시킨다. 가장 많이 이용되고 있는 물질로 γ-Al_2O_3가 있다. γ-Al_2O_3의 표면적은 1000℃에서 소성했을 때 약 100 m^2/g의 크기이다. 피막이 입혀진 하니컴에 마지막으로 촉매물질을 담지시킨다.

본 실험에 사용할 촉매 지지체로 300 $cell/in^2$ 하니컴(직경 50mm, cordierite 50%, mullite 50%)을 사용하였다. 하니컴 표면의 피막과 촉매의 담지는 동시에 실시하였다. 먼저 촉매물질로서 $Pd(NO_3)_2$와 피막제인 γ-Al_2O_3 졸을 함께 섞은 후 12 시간동안 교반하였다. 촉매물질과 피막제를 하니컴 표면에 입히기 위해서는 접합제가 필요하다. 접합제로서 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$를 졸에 첨가하였다. 준비된 하니컴을 촉매물질과 피막제가 혼합된 졸에 담갔다가 꺼낸 후, 하니컴 셀 속에 과도하게 뭉쳐 있는 부분은 에어건으로 불어서 제거하였다. 이어서 촉매물질과 피막제가 입혀진 하니컴을 건조기에서 100℃로 12시간 건조하였다. 건조된 하니컴은 다시 소성로에서 600℃로 6시간 동안 소성 하였다. 하니컴에 입혀진 피막제(알루미나)와 촉매물질(팔라듐)의 함량은 하니컴 기준으로 각각 10%와 2.0%로 하였다. 소성이 완료된 하니컴은 다시 소성로에서 1200℃로 24시간 에이징을 실시하였다. 한편, 백금 촉매의 제조는 촉매제로 H_2PtCl_6를 사용하고 그 외는 팔라듐 촉매의 제조와 동일한 방법으로 실시하였다. 백금의 함량은 하니컴 기준으로 2.0%로 하였다.

2.2 실험장치 및 실험 방법

Fig.1은 본 실험에 사용한 촉매 연소기의 개략도이다. 앞단에는 촉매층을 설치하고 촉매층 ,후단에는 화염연소실을 설치하였다. 연소기의 내부 직경은 52mm이고 연소기의 단열을 위하여 세라믹 단열재(ceramic fiber, 130kg/m^3)를 사용하여 50mm 두께로 보온하였다. 연소용 공기는 링블로워를 사용하여 최대 40m/sec까지 공급이 가능하도록 하였으며, 공기의 유량은 오리피스 유량계로 측정하였다. 연소용 공기의 예열을 위하여 전기히터를 사용하였다. 예열은 최대 700℃ 까지 가능하도록 하였다. 가스 연료로는 LNG(CH_4 88.5%, C_2H_6 9.3%, C_3H_8 1.4%, 기타)를 사용하였으며 다공 분배관를 사용하여 예열된 공기와 혼합하였다. 가스의 유량은 질량유량 조절기를 사용하여 조절하였다.

공기와 가스의 균일한 혼합은 매우 중요하였다. 본 실험에서는 스크류로 만들어진 정류 혼합기(static mixer)를 사용하였다. 예비실험에서 가스와 공기의 혼합분포를 측정한 결과, 혼합기 속도 18m/sec에서 혼합 균일도가 ±5% 이내로 나타났다. 촉매층 후단에는 길이 1300mm의 화염연소실을 설치하였다. 화염 연소실의 끝에는 촉매층과 화염 연소실의 화염상태를 관찰할 수 있는 관측창을 설치하였다.

Fig.2는 촉매 연소기 내에서의 열전대와 가스 샘플링 프로브의 설치를 보여주고 있다. 촉매층에

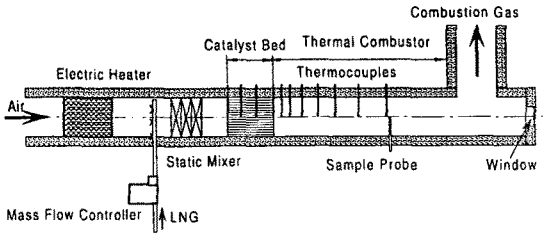

Fig.1 Schematic diagram of the catalytically supported combustor

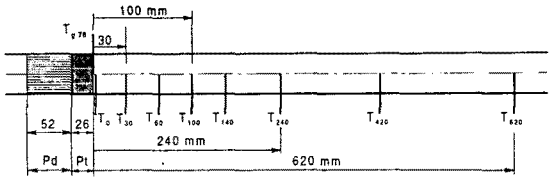

Fig.2 Catalyst bed and thermal combustor of the catalytically supported combustor.

서의 온도 측정을 위해서는 직경 100㎛의 R-type 열전대를 78 mm위치에 설치하였다. 화염 연소실에서의 온도 측정은 0.5mm R-type 열전대를 사용하였다. 측정하고자 하는 위치에서 열전대의 접점이 연소실의 중앙에 오도록 설치하였다. 열전대로 측정한 값은 복사에 의하여 발생하는 오차에 대한 보상 없이 사용하였다.

배기가스의 분석은 화염 연소실의 중앙선 상에서 수행되었다. 미연탄화수소(UHC)는 FID에 의하여 분석되었고, CO와 CO2는 비분산형 적외선법(NDIR)에 의하여 분석되었다. NOx의 분석은 화학발광법에 의하여 분석되었다. 각각의 성분을 분석하기 이전에 샘플 가스는 전처리기를 통하여 수분과 미스트 등을 제거하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 화염의 점화

촉매 연소기의 촉매층으로 들어간 혼합기는 촉매층에서 혼합기의 일부가 반응하고, 이때 발생된 열로 혼합기의 온도가 상승되어 촉매층 후단의 화염 연소실로 들어간다. 화염 연소실에서는 촉매층에서 가열된 열로 인하여 자기착화가 발생할 가능성이 있다. 본 실험에서는 촉매층에서 가열된 혼합기가 화염 연소실에서 자기 착화가 발생하는지 여부에 대하여 실험하였다.

혼합기의 예열온도를 증가시키면서 화염 연소실에서의 온도변화와 관측창의 육안 관찰에 의해서 착화가 발생하는지를 조사하였다. Fig.3은 화염 연소실에서 착화가 일어나는 순간의 온도변화를 측정한 결과이다. 혼합기속도 11m/sec, 연공비 3.34%에서 혼합기의 예열온도를 510℃로 상승시키면 촉매층 출구의 혼합가스 온도는 822℃로 상승하고 화염 연소실의 620mm 지점에서 혼합기의 온도가 712℃에서 1113℃로 급격히 상승하여 착화가 발생하였다. 이어서 연소실의 420mm 지점의 온도가 1150℃로 증가하였고, 곧바로 240mm 지점의 온도도 1160℃로 증가하였다. 이것은 연소실의 뒷부분에서 착화가 일어나고, 이어서 화염이 연소실의 앞쪽으로 전파되는 것으로 판단된다. 화염은 연소실의 240mm 지점까지 전파되고 여기서 안정화되었다.

고온의 혼합기의 화염이 화염 연소실의 뒷부분으로부터 전파되기 시작하는 것은 화염연소실의 끝 부분이 "티" 형태로 정체 구역을 가지고 있어서, 여기서 고온 혼합기의 착화가 일어나는 것으로 판단된다. 이와 같이 촉매 연소기에서는 운전 파라메터를 적절히 조절할 경우에는 화염 연소실에서 자기 착화가 발생하였다. 따라서 촉매 연소기는 화염연소실에서 화염의 점화를 위해서 별도의 점화기를 필요로 하지 않는 것으로 나타났다.

Fig.4는 예열온도의 승온 속도가 자기 착화에 미치는 영향을 분석한 결과이다. 혼합기 속도와 연공비를 고정한 상태에서 예열온도의 상승속도를 1, 2, 3.5℃/min으로 각각 변화시키면서 화염연소실에서의 자기 착화 온도를 측정하였다. 전반적으로 예열온도의 승온 속도가 클수록 자기 착화에 필요한 예열온도는 감소하였다. 예열온도의 승온 속도가 1℃/min일 때는 414℃이며, 2℃/min일 때는 412℃, 3.5℃/min일 때는 409℃로 나타났다. 이론적으로 예열온도의 승온 속도를 가능한 한 느리게 하여 준 평형상태에서 실험하는 것이 가장 합리적인 데이터를 얻을 것으로 생각된다. 그러나, 실험의 효율성을 고려하여 본 실험에서는 특별히 언급했을 때를 제외하고는 모두 예열온도

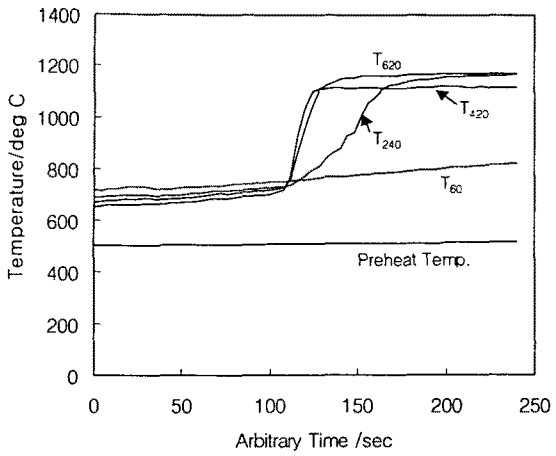

Fig.3 Auto ignition process in the catalytic combustor, mixture velocity: 11.6 m/s, fuel-air ratio: 3.34%.

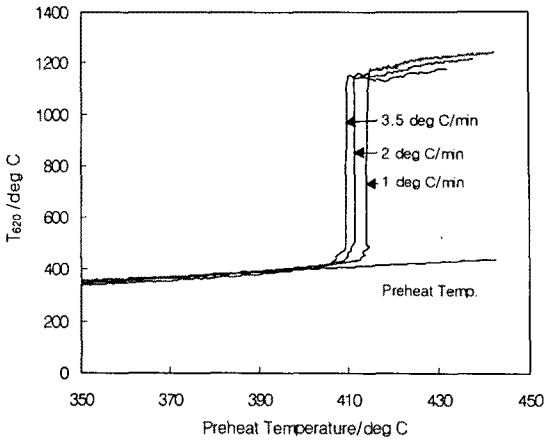

Fig.4 Effects of increasing rate of preheat temperature on auto ignition, mixture velocity: 11.6m/s, fuel-air ratio: 3.34%.

의 승온 속도는 5℃/min으로 고정하였다.

앞에서 촉매 연소기의 화염 점화는 화염 연소실에서 자기 착화로 일어나는 것을 살펴보았다. 그러나 화염 연소실에서 자기 착화가 일어나는 경우에 2 가지 형식이 있는 것으로 나타났다. 첫째는 촉매층의 표면반응 활성화되어 혼합기의 온도가 700℃이상으로 가열된 후에 자기 착화가 일어났다. 둘째는 촉매층에서 표면반응이 활성화되기 전에 곧바로 화염연소실에서 자기 착화가 발생하였다.

Fig.5(a)와 (b)는 자기 착화가 일어나는 두 가지 경우를 측정한 결과이다. (a)는 혼합기 속도 11.6m/s, 연공비 2.28%에서 예열온도를 상승시키면서 자기 착화를 측정한 결과이다. (b)는 (a)와 동일한 조건에서 연공비만을 3.86%로 증가시킨 경우에 측정한 결과이다. (a)의 경우에, 예열온도 464℃일 때, 촉매층에서 표면반응이 일어나고, 촉매층을 나와 화염연소실로 들어가는 혼합기의 온도는 752℃이다. 예열온도가 계속 상승하여 590℃에 이르면 촉매층 출구의 혼합기의 온도는 876℃가 되고 화염연소실에서 화염이 점화되었다.

한편, (b)의 경우에는 예열온도가 387℃에 이르면, 촉매층은 아직 활성화되지 않았음에도 불구하고 화염연소실에서 화염이 점화되었다. 화염이 점화된 상태로 예열온도가 390℃로 증가하면 이제야 촉매층은 표면반응 시작하여 활성화되었다. 이것은 화염 연소실에서의 화염 착화가 촉매층이 아직 활성화되지 않은 상태에서도 이루어질 수 있는 것을 보여주고 있다.

Fig.6은 여러 가지 운전 조건에서 수행한 자기 착화에 대한 실험 결과를 보여주고 있다. 자기 착화를 위한 예열온도는 연공비가 증가할수록 감소하였다. 연공비가 2.29%일 때, 화염은 예열온도 715℃에서 착화가 일어났고, 연공비가 3.9%로 증가하면, 착화를 위한 예열온도는 405℃로 감소하였다. 이것은 촉매층에서 표면반응이 시작되는 온도는 연공비가 증가할수록 감소하기 때문이다. 촉매 표면 반응속도는 연료 농도의 0.5-1.0승에 비례하는 것으로 알려져 있다(Lee, 1995). 따라서 표면반응의 점화온도는 연공비가 증가함에 따라서 감소하게 된다.

한편, 화염점화는 혼합기 속도에 의해서도 영향을 받는 것으로 나타났다. 자기 착화를 위한 예열온도는 혼합기 속도가 증가함에 따라서 증가하였다. 혼합기 속도가 11.6m/s일 때, 예열온도 405℃에서 화염점화가 일어났고, 혼합기 속도가 23.2m/s로 증가하면, 화염점화가 일어나는 예열온도는 590℃로 증가하였다. 이것은 촉매층 내에서의 촉매반응의 차이에 기인한 것이다. 촉매반응 온도는 혼합기 속도가 증가할수록 증가한다(Dalla Betta, 1995).

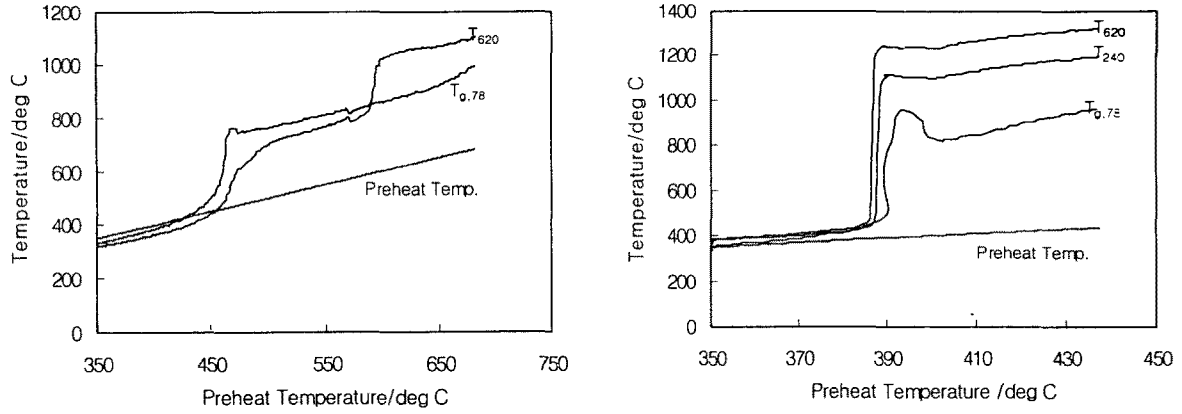

Fig.5 Two ways of auto ignition in the catalytically supported combustor, mixture velocity: 11.6m/s, (a) fuel-air ratio: 2.28%, (b) fuel-air ratio: 3.86%

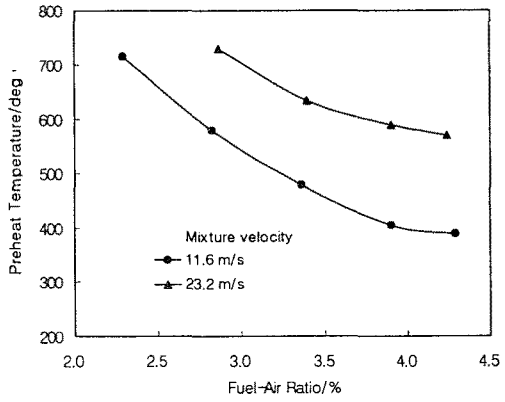

Fig.6 Preheat temperatures for auto ignition as a function of fuel-air ratio.

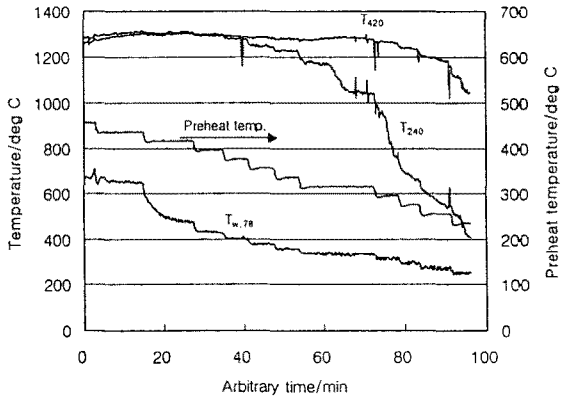

Fig.7 Temperature variation of combustion gas and the catalyst bed as a function of preheat temperature, mixture velocity: 11.6m/s, fuel-air: 3.86%.

3.2 화염 안정성

촉매에 의해서 안정화된 희박 예혼합기의 화염 안정성에 대하여 조사하였다. 화염 안정성을 측정하기 위하여, 먼저 혼합기를 예열하여 촉매층에서 반응이 활성화되고 화염 연소실에서 화염이 점화되도록 하였다. 그 후 화염이 안정화되면, 혼합기의 예열온도를 단계적으로 하강시켜서 화염 연소실과 촉매층에서의 반응이 각각 소화되도록 하였다.

Fig.7은 혼합기의 예열온도를 하강시키면서 촉매층과 화염연소실 내에서의 온도변화를 측정한 결과이다. 예열온도가 440℃로 하강하는 동안, 촉매층과 화염은 소화되지 않고 반응이 유지되었다. 예열온도가 440℃에서 420℃로 하강하면, 촉매층에서의 촉매반응은 소화하였다. 그러나 화염 연소실에서는 화염은 꺼지지 않고 유지되었다. 이것은 화염이 촉매연소에 의해 안정되지 않는 상태에서 연소가 이루어진 것이다.

예열온도가 420℃에서 260℃로 하강하는 동안, 촉매반응은 없지만 화염 연소실에서 화염은 유지되었다. 특히 촉매연소의 지원이 없이 화염이 유지될 때, 연소 소음이 크게 발생하였다. 이것은

희박 예혼합기의 화염이 불안정하기 때문이다. 마지막으로 예열온도를 240℃로 하강시키면, 화염도 꺼지고 촉매반응도 소화하였다. 이러한 결과는 촉매층에서 촉매반응이 소화하여도 화염 연소실에서 화염이 유지될 수 있는 것을 보여주고 있다. 그러나 이러한 경우에, 화염은 불안정하게 되고 연소 소음이 크게 발생하였다.

촉매연소의 지원을 받는 희박 예혼합기의 화염 안정성을 분석하기 위하여 화염 연소실의 화염이 소화하는 예열온도를 측정하였다. Fig.8은 화염연소실에서 화염이 소화되는 예열온도와 촉매층에서 촉매반응이 소화되는 예열온도를 각각 측정한 결과이다. 연공비가 3.4% 이상일 때, 화염이 소화되는 예열온도는 촉매층에서 표면반응이 소화되는 온도보다도 더 낮게 나타났다. 그러나 연공비가 3.4% 이하일 때는 화염이 소화되는 예열온도는 촉매반응이 소화되는 예열온도보다도 더 높게 나타났다.

Fig.8은 또한 촉매 연소기의 화염 안정 한계를 보여주고 있다. 연공비가 3.4% 이하일 때, 화염 안정 한계는 화염 연소실의 화염 소화에 의한 결정되었다. 이 경우에 화염은 촉매층의 반응이 유지되고 있음에도 불구하고 소화가 발생하였다. 한편, 연공비가 3.4% 이상일 때에는 안정 한계는 표면반응의 소화에 의하여 결정되었다. 이 경우에는 촉매층의 표면반응이 소화되더라도 화염연소실의 화염연소는 계속 유지되었다. 그러나 화염은 촉매 반응이 소화하면 불안정하게 되었다. 따라서 안정적인 연소한계는 화염 연소실의 화염 소화에 의하여 결정되었다.

이러한 결과는 희박 예혼합기가 촉매 반응에 의해 지원되면 화염이 더욱 안정화되는 것을 보여주고 있다. 이처럼 희박 예혼합기의 안정성이 향상되는 것은 촉매반응에 의해서 중간 생성물이 발생하여 화염 연소실에서 연소 성능이 개선될 가능성이 있으며, 또한 촉매층에서 발생된 열에 의해서 혼합기가 가열됨으로써 고온 예혼합기의 연소 성능이 개선될 가능성이 있다. 일반적으로 초희박 예혼합기의 연소는 불안정한 것으로 알려져 있다. 따라서 초희박 예혼합기의안정적인 연소를 확보하기 위해서 촉매연소를 활용하는 것이 바람직하게 보인다.

3.3 배기가스 분석

촉매에 의해 안정화된 화염 연소기는 촉매의 표면 반응과 화염연소가 조합되어 있기 때문에 배기 가스 성능은 NOx와 CO가 주된 관심의 대상이 된다. HC의 경우에는 표면반응 만이 존재하는 경우에는 그 생성량이 많으나, 화염 연소인 경우에는 HC의 반응속도가 CO 보다 훨씬 빠르기 때문에 CO만을 분석하여도 충분하다(Vortmeyer, 1996). 실제로 HC를 분석한 결과, 화염연소가 완료된 구간에서는 모두 0으로 나타났다.

Fig.9는 예열온도, 혼합기 속도, 연공비의 변화에 따른 CO 배출량의 변화를 측정한 결과이다. CO의 측정 위치는 T_{620}과 같은 위치인 화염 연소기 620mm에서 측정하였다. 혼합기 속도 11.6m/s, 연공비 4.25% 조건에서는 예열온도 300℃를 기준으로 이 이하에서는 예열온도의 증가와 함께 CO의 배출량은 감소하고, 이 이상에서는 예열온도의 증가와 함께 CO의 배출량이 증가하였다. 혼합기 속도 11.6m/s, 연공비 3.86%에서는 예열온도 250℃ 이상에서 CO는 예열온도의 증가와 함께 상승하였다. 그러나 250℃ 이하에서는 화염이 소화하여 CO의 측정이 불가하였다.

한편, 그림에서 동일한 연공비 3.86%에서 혼합기 속도 11.6m/s와 18.3m/s의 두 경우에서 CO 배출량을 비교하여 보면, 혼합기 속도가 빠른 경우에 더 많이 배출되었다. 예로서, 예열온도 400℃에서 11.6m/s일 때에는 11ppm, 18.3m/s일 때에는 15ppm로 나타났다. 이같이 혼합기 속도가 낮을수록 CO배출량이 감소하는 것은 연소 가스가 연소실에 체류하는 시간이 증가하여 반응시간이 길어져서 CO의 산화반응이 촉진되기 때문이다. 또한 그림에서 동일한 혼합기 속도에서 연공비에 따른 CO 배출량을 비교하면, 연공비가 높을수록 CO의 배출량이 큰 것으로 나타났다. 혼합기 속도 11.6m/s, 예열온도 400℃에서 연공비 3.86%에서는 11ppm, 연공비 4.25%에서는 32ppm으로 나타났다.

Fig.10은 화염 연소실의 축방향 거리에 따른 CO의 분포를 측정한 결과이다. 혼합기 속도 11.6m/s, 연공비 3.86%, 예열온도 400℃일 때에, CO의 농도는 축방향 거리 180mm에서 3017ppm이며, 하류방향으로 갈수록 CO농도는 급격히 감소하여 410mm 에서는 32ppm, 500mm에서는 25ppm

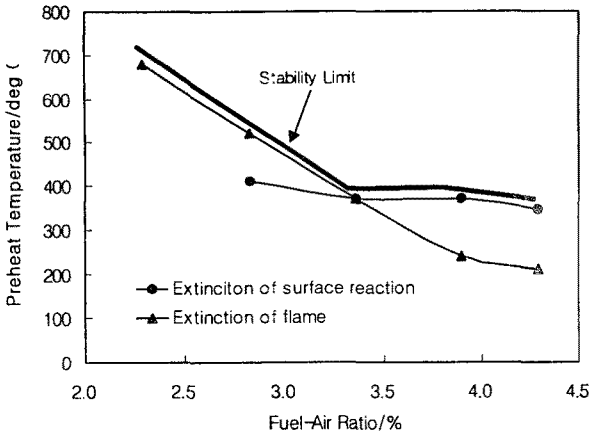

Fig.8 Stability limit of the catalytically supported combustor, mixture velocity: 11.6m/s

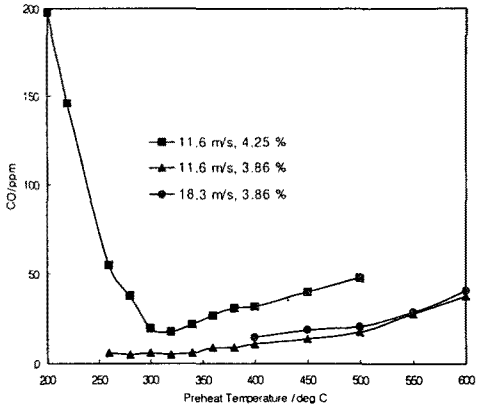

Fig.9 CO emissions with respect to preheat temperature, mixture velocity and fuel-air ratio

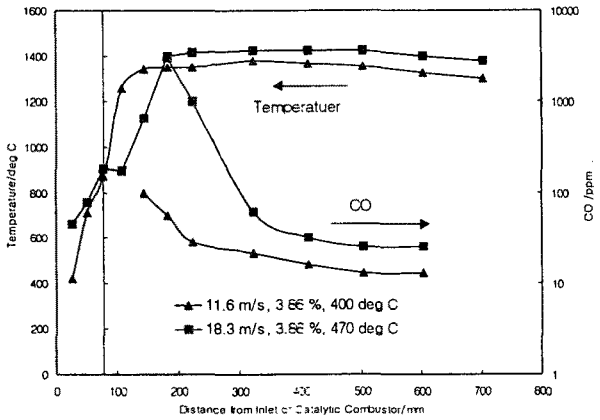

Fig.10 CO concentration distribution along the distance of the combustor.

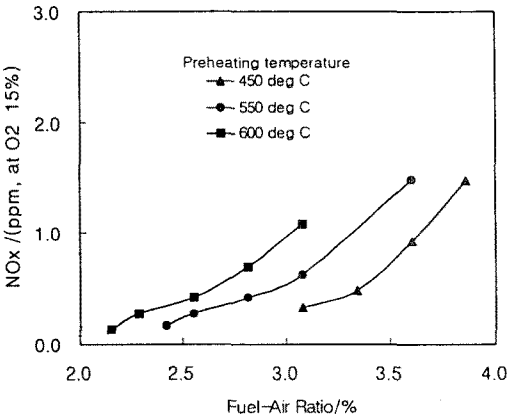

Fig.11 NOx emissions with respect to fuel-ratio and preheat temperature from the catalytic combustor, mixture velocity: 11.6 m/s.

으로 최소값을 나타냈다. 이후에는 그 변화량이 거의 없었다. 운전 조건이 다른 경우에도 CO 배출량의 분포는 동일한 패턴을 나타냈다. 이러한 결과는 CO 배출량을 최소로 하기 위해서는 먼저, 운전 조건이 CO 배출량이 최소 조건이 되도록 하며, 이어서 주어진 조건에서 화염 연소실의 길이를 CO 배출량이 최소값에 도달하도록 충분한 길이를 확보하여야 하는 것을 알 수 있다. CO 배출량을 억제하기 위하여 운전조건의 조절은 예열온도와 혼합기 속도를 낮추고, 연공비를 낮추는 것이 바람직하다.

촉매 연소기를 가스터빈 연소기와 같은 고부하 연소기에 적용하고자 하는 주된 목적이 질소 산화물을 저감시키기 위한 것이다. LNG와 같은 가스연료는 연료 중에 질소 성분을 포함하지 않으므로 연소과정 중에서 발생하는 질소산화물은 thermal NOx가 전체를 차지한다. 이 thermal NOx의 발생은 연소 가스의 온도에 지배를 받는다. 본 촉매 연소기는 초희박 연소가 가능하여 연소 가스

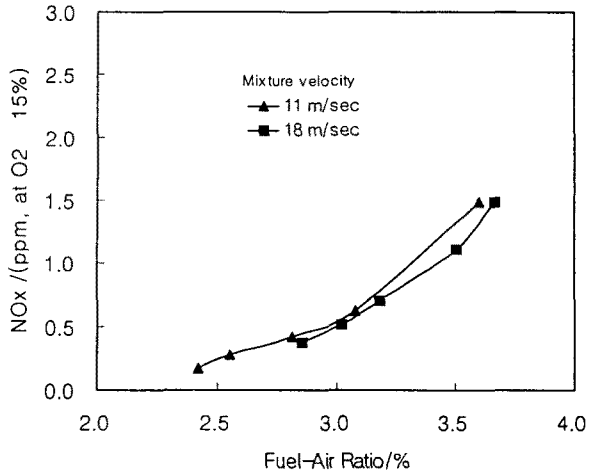

Fig.12 NOx emissions as a function of mixture velocity, preheat temperature: 550℃

의 온도를 질소산화물이 발생하지 않는 낮은 온도로 유지하는 것이 가능하기 때문에 질소산화물의 발생을 근본적으로 해결할 수 있다.

Fig. 11은 예열온도와 연공비 변화에 따른 촉매 연소기에서 질소산화물의 발생량을 측정한 결과이다. 연공비가 일정한 조건에서 혼합기의 예열온도를 증가시키면 질소산화물의 배출량이 증가하였다. 혼합기 속도 11.8 m/s, 연공비 3.34%에서 예열온도 450℃일 때, NOx는 0.93ppm이고, 예열온도 500℃에서 1.23ppm, 550℃에서 1.48ppm으로 증가하였다. 이처럼 혼합기의 예열온도와 함께 NOx 배출량이 증가하는 것은 예열온도가 증가하면 연소가스의 단열 화염 온도가 증가하기 때문이라 생각된다.

한편, 예열온도가 일정한 조건에서 연공비가 증가하면 질소산화물의 배출량은 증가하였다. 예열온도 500℃에서, 연공비 2.55%일 때, NOx배출량은 0.25ppm, 연공비 3.34%일 때, 0.75ppm, 3.60%일 때, 1.23ppm으로 증가하였다. 이것도 마찬가지로 연공비가 증가하면 연소가스의 단열화염온도가 증가하기 때문에 질소산화물이 증가한 것이라고 판단된다.

Fig. 12는 혼합기 속도의 변화에 따른 질소 산화물의 발생량을 측정한 결과이다. 혼합기 속도 11m/sec, 18m/sec에서 각각 측정하였다. 질소산화물의 배출량은 혼합기 속도가 높은 경우가 더 낮게 나타났다. 그러나 11m/s와 18m/s의 두 경우에는 그 차이가 그다지 크지 않았다. 혼합기 속도가 작을수록 NOx 배출량이 높게 나타나는 것은 연소가스가 연소실에 체류시간이 증가하여 반응시간이 길어지기 때문이다.

본 실험에서 질소 산화물의 최대 발생량은 2.0ppm (O_2 15% 기준) 이하로 나타났다. 본 실험의 범위는 연소가스 온도를 최대 1350℃ 이내로 제한하여 실제의 가스터빈에서 요구하는 연소가스 온도에 맞춘 것이다. 기존의 가스터빈 연소기에 비하여 질소산화물의 발생량이 현저하게 낮은 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 촉매연소에 의해 안정화된 희박 예혼합기의 연소에 대하여 조사하였다. 이를 위하여 촉매층과 화염연소실로 구성된 촉매 연소기를 제작하였으며, 촉매층은 Pd촉매와 Pt촉매를 사용하여 2단으로 구성하였다. Pd촉매는 촉매층의 앞단에 설치하고 Pt촉매는 촉매층의 후단에 설치하였다. 촉매층의 후단에는 화염연소실을 설치하였다.

촉매에 의하여 안정화된 연소는 몇 가지의 장점을 가지는 것을 보여주었다. 첫째, 화염 연소실

에서 자기 착화에 의하여 점화가 가능하였다. 이것은 촉매 연소기를 시동할 때에 화염을 점화시키는 점화기를 필요로 하지 않았다. 둘째, 촉매 연소의 지원을 받는 경우에는 희박 예혼합기는 안정적인 연소가 가능하였다. 희박 예혼합기가 촉매연소의 지원을 받지 못하는 경우에는 화염이 불안정해지고 연소 소음이 크게 발생하였다. 따라서 희박 예혼합기를 안정적으로 연소시키기 위해서는 촉매에 의하여 안정화시키는 것이 바람직한 것으로 나타났다. 마지막으로 촉매 연소기는 초저NOx 연소가 가능하였다. 예열온도 450-600℃, 연공비 2.42-3.86%, 혼합기 속도 11.6-18.3%에서 질소산화물의 발생이 2.0ppm(O_2 15%)이하로 발생하였다.

참고문헌

Dalla Betta, R. A, Schlatter, J. C. et al. (1995). Catalytic combustion technology to achieve ultra low NOx emissions: Catalyst design and performance characteristics, Catalysis Today, 26, pp. 329-335.

Dalla Betta, R. A, Schlatter, J. C. et al. (1997). Development of a catalytic combustor for a heavy-duty utility gas turbine, Transactions of the ASME, Vol. 119, pp. 844-851.

Furuya, T., Sasaki, K. et al. (1995). Development of a hybrid catalytic combustor for a 1300 °C class gas turbine, Catalysis Today, 26, pp.345-350.

Hyayashi, S., Yamada, H. and Shimodaira, K. (1995), High-pressure reaction and emissions characteristics of catalytic reactors for gas turbine combustors, Catalysis Today, 26, pp. 319-327.

Jacques Saint-Just, Jan der Kinderen (1997). Catalytic combustion: from reaction mechanism to commercial application, Catalysis Toady, 29, 387-395.

Kolaczkowski, S. T. (1995). Catalytic stationary gas turbine combustor: A review of the challenges faced to clear the nest set of hurdles, Trans IchemE., Vol. 73, Part A, pp. 168-190.

Lee, J. H and Trimm, D. L. (1995). Catalytic combustion of methane. Fuel Processing Technology, 42, pp. 339-359

Pfefferle, L. D. and Pfefferle, W. C (1987). Catalysis in combustion, CATAL. REV.-SCI. ENG., 29(2&3), pp. 219-267.

Quick, L. M. and Kamitomai, S. (1995). Catalytic combustion reactor design and test results, Catalysis Today, 26, pp. 303-308.

Radcliffe, S. W and Hickman, R. G. (1975). Diffusive catalytic combustors, J. of the Institute of Fuel, pp. 208-214.

Sadamori, H. (1986). Development of the catalytic burner of far infrared radiation, Industrial Heating (in Japanese), Vol. 24, No. 4.

Sadamori, H. (1996). Application concepts and evaluation of small scale catalytic combustors for natural gas, 3rd international workshop on catalytic combustion. Amsterdam.

Schlegel, A., Benz, P., Griffin, T., Weisenstein, W. and Bockhorn, H. (1996). Catalytic stabilization of lean premixed combustion: Method for improving NOx emissions, Combustion and Flame, 105, pp. 332-340.

Scholten, A., Herzog, E., Ro, S. (1996). Catalytic combustion in a domestic natural gas burner, Proceedings on 3rd International Workshop on Catalytic Combustion, Amsterdam.

Vortmeyer, N., Valk, M. and Kappler, G. (1996). A catalytic combustor for high-temperature gas turbines, J. of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 118, pp. 61-64.