

## 자체 예열식 촉매 열 교환기 연소특성

유상필, 송광섭, 서용석, 조성준, 류인수, 정남조  
한국에너지기술연구원

### The Combustion Characteristics of the Self - Preheating Type Catalytic Heat Exchanger

Sang-Phil Yu, Kwang-Sup Song, Yong Seog Seo, Sung-June Cho, In-Soo Ryu  
and Nam-Jo Jeong  
Korea Institute of Energy Research

#### 요 약

촉매연소의 응용기기 개발을 위한 연구의 일환으로, 촉매연소가 도입된 열교환기에 대한 연소특성을 분석하였다. 정상상태에서 촉매연소를 이용한 혼합가스의 예열과 가열매체에 대한 열 공급이 동시에 이루어지도록 장치를 구성하고, 특성실험을 수행하였다. 혼합가스의 예열온도, 유속, 당량비 등에 대한 연소특성을 분석하고, 촉매 층의 온도분포에 따른 연소특성도 살펴보았다. 제한된 온도범위 내에서 연소반응이 정상상태에 도달되는 것은 촉매연소 기기 개발에 매우 중요한 요소이며, 이를 위해서 혼합가스의 예열온도, 유속, 당량비 등이 일정한 범위에서 제어되어야 하고, 촉매 층의 열평형이 이루어져야 됨을 알았다.

#### Abstract

The study on the heat exchanger with catalytic combustion was performed as the development of the catalytic combustion applications. This study tried to achieve the both goals – the mixture preheating and the heat transfer to working fluid simultaneously by using the steady state catalytic combustion. The combustion characteristics were investigated with the quantitative, qualitative experimental variants of the mixture. In addition, the temperature distribution of catalytic layer was investigated to investigate the correlation between the combustion characteristics and the heat balance of the catalytic layer. As a result, the steady state reaction within the appropriate range of temperature is the critical factor in catalytic applications. To get this, the sensible control of both the mixture flow and the heat balance of catalytic layer were required.

#### 1. 서 론

촉매연소는 소위 'Cool Combustion' 이라고도 불린다. 이것은 일반 화염연소와는 다른 여러 특징을 촉매연소가 갖기 때문이다. 촉매연소는 촉매 표면에서 연료와 공기의 혼합가스가 표

면연소 반응에 의해 진행되므로, 반응가능 온도에서 충분한 촉매표면적이 주어진다면 주어진 혼합가스는 완전연소 된다. 또한 촉매반응을 통해서 화염연소에서는 연소될 수 없는 낮은 당량비의 혼합가스를 연소시킬 수 있다. 초회박 연소를 구현함으로써, 단열화염온도를 1000°C 이내의 온도에서 제어할 수 있다. 이는 기존의 화염연소가 고효율을 실현하기 위해서 연소환경을 고온으로 가져갈수록, 이에 비례하여 증가하는 NO<sub>x</sub> 발생량에 대한 딜레마를 해결해 준다. 이와 같은 고효율, 청정연소로써의 촉매연소의 장점에도 불구하고 충분한 내구성과 경제성을 보장하는 촉매소재의 부재로 인해 그 응용분야가 제한적이었다. 자동차의 배기가스 처리장치 또는 산업공정에서의 저열량 휘발성 가스의 처리와 같은 특수한 조건에서의 응용연구가 주류를 이루었다.<sup>(1)-(3)</sup>

그러나, 최근에 이르러 많은 연구자들의 노력에 의해 촉매소재의 제조기술이 향상되었고, 선진국을 위시로 전세계적으로 환경규제가 강화되어 촉매연소기술이 경제적으로도 충분히 경쟁력을 갖출 수 있는 시점에 이르게 되었다. 따라서, 선진 각국은 기존의 화염연소를 사용한 산업용 연소 기기들에 대해 촉매연소를 적용키 위한 연구를 적극적으로 펼치고 있다. 대표적인 예로써, 미래의 발전 수단으로 각광을 받고 있는 소형 가스터빈 시스템에서의 촉매연소 적용 연구와 같은 경우는 이미 상업화 직전 단계에까지 이른 것으로 평가된다.<sup>(4)-(5)</sup>

이와 같이 촉매연소는 화염연소에 비해 많은 장점을 가지고 있음에도 불구하고, 촉매연소 응용기기 개발에 있어서 몇 가지 극복해야 할 기술적인 난점을 가지고 있다. 우선 혼합가스의 온도는 촉매와 연료의 종류에 따라 결정되는 연소개시 온도까지 예열이 필요하다. 이것은 기기의 용량이 증가함에 따라 비례하여 매우 커다란 문제가 된다. 또한, 촉매연소는 표면연소 반응에 의해 진행되므로 혼합가스의 민감한 유동제어를 필요로 한다. 이것은 촉매소재가 일정한 열적 내구성을 유지할 수 있는 온도범위를 갖기 때문인데, 촉매 지지체에 국부 열소가 생길 경우 촉매소재의 수명에 매우 치명적인 문제를 초래하기 때문이다.<sup>(6)-(7)</sup>

본 연구에서는 위와 같은 연구배경을 바탕으로 촉매연소를 이용한 열 교환기의 성능과 특성분석을 수행하였다. 비교적 연료 가스 중 촉매연소 개시온도가 높은 LNG 를 이용하여 기존의 화염연소가 수행하던 연소부에 촉매연소를 적용, 그 적용가능성 여부를 살펴보았다.

## 2. 실험 장치

Fig.1 은 실험에서 사용하기 위해

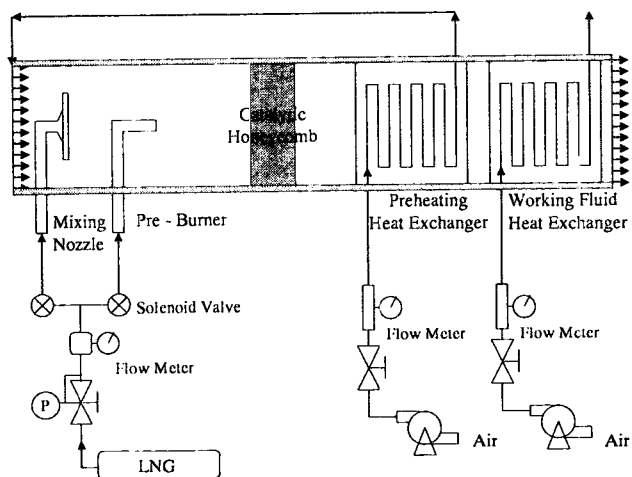


Fig. 1 Experimental Apparatus.

설계, 제작한 촉매 열교환기의 개략도를 나타낸 것이다. 본 장치는 크게 연소부와 열 교환부로 나뉘어진다. 연소부는 예열을 위한 예열버너와 촉매 연소부로 구성되었다. 열 교환부는 혼합가스의 열 교환을 위한 부분과 열매 (공기)의 열 교환을 위한 부분으로 구성되어 있다. 본 실험장치는 정상상태에서 촉매연소를 이용한 혼합가스의 예열과 열매로의 열전달이 동시에 이루어지도록 하였다. 이를 위해 예열버너로 혼합가스의 온도를 촉매개시 온도까지 상승시킨 후, 예열버너의 도움 없이 촉매연소를 통해서 혼합가스를 예열할 수 있도록 설계하였다.

열 교환기의 본체는 연소과정에서 국부적으로 연소가스의 온도가 1000°C에 도달되어도 견딜 수 있도록 SUS 304 로 제작하였다. 또한 열 손실을 막기 위해 세라믹 섬유를 이용하여 단열하였다.

열교환부에는 열교환 핀 튜브가 엇갈린 형태(Staggered Type)로 배치되었다. 열 교환 핀은 SUS304 를 이용하여 각각 20m 씩 총 40m의 표면적을 갖도록 설계되었다.

유료계는 다음과 같다. 연료로 사용된 LNG(CH<sub>4</sub> 90.22%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 6.45%, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 2.34%, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 0.99%)는 Reservoir로부터 연결되어 적산 유량계를 이용하여 측정되었다. 유량계를 지난 LNG 는 실험 과정에 따라 밸브의 개폐가 제어되는

솔레노이드 밸브에 의해 유로가 결정되었다. 혼합가스와 열교환 열매로써 사용된 공기는 시간당 최대 600m<sup>3</sup> 용량의 고압용 팬형 블로워 2 대를 통해 발생시켰다.

예열버너로써 점화기와 연료주입봉으로 구성된 확산화염식 버너를 하용하였다. 버너로 주입되는 연료는 제어판을 통해서 전기적으로 제어되었다.

촉매연소에서 혼합가스의 혼합정도는 그 반응특성과 효율에 많은 영향을 미친다. 따라서 연료와 공기의 균일한 혼합을 위해 압력분포에 따른 분사단면적을 변화시켜주며 방사형으로 설계한 혼합노즐을 설계, 제작하였다.

촉매연소기 부분은 하니컴 타입의 지지체에 팔라듐(Pd) 촉매를 담지(1wt %) 시켜 설치하였다. 지지체는 1 in<sup>2</sup> 당 300 개의 셀을 갖는 하니컴을 사용하여 단위 부피당 혼합가스의 접촉 면적을 극대화하였다.[8]

또한, 유동에 영향을 적게 주는 형태로 관측창을 설치하여 촉매층에서의 연소과정을 육안으로 관찰할 수 있도록 하였다.

실험은 다음 순서로 진행되었다. 송풍기를 통해 발생된 공기는 밸브와 유량계를 거쳐서

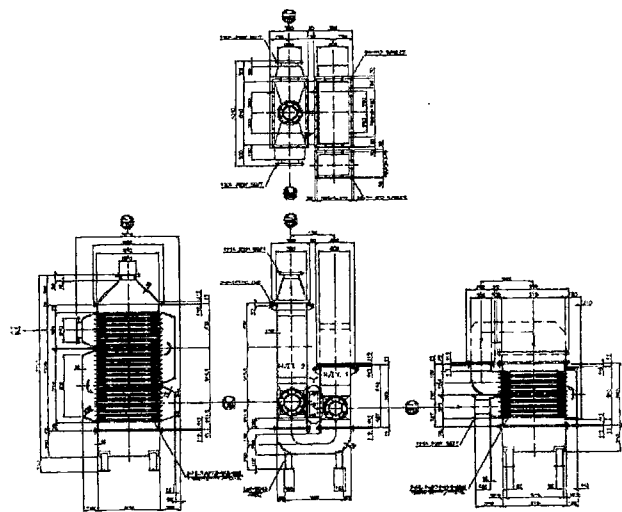


Fig. 2 Catalytic Heat Exchanger Design.

예열용 열교환기에 이른다. 예열용 열교환기를 통과한 공기는 예열버너의 화염에 의해서 가열되어진다. 예열버너에 의해서 가열된 공기는 촉매층을 지나 예열용 열교환기의 핀 표면에 이른다. 이때, 예열버너에 의해 발생한 연소가스와 예열공기는 촉매층과 예열용 열교환기에 열을 전달하게 된다. 이후 이들은 열매용 열교환기를 지나 장치 밖으로 배출되게 된다. 위와 같은 과정이 진행되면서 예열용 열교환기를 통과한 예열공기의 온도는 본 실험에서 연료로 사용한 LNG 가스의 촉매반응 개시온도인 350°C 에 이르게 된다. 예열공기의 온도가 촉매반응 개시온도에 이르게 되면 예열버너로의 LNG 가스 공급이 중단되고, 촉매층 앞에 위치한 LNG-공기 혼합노즐로 LNG 가스가 공급되어진다. 혼합노즐에 의해서 섞인 공기와 LNG 의 혼합가스는 촉매표면에 이르러 촉매연소반응을 개시한다. 열평형을 이룬 정상상태가 지속되며 이 때, 열교환기를 통해서 가열된 열매 (공기)를 얻는다. 이때, 발생한 연소가스는 촉매 지지체 하류에 위치한 예열용 열교환기와 열매용 열교환기에 열전달을 수행하고 밖으로 배출되어진다.

장치 내 각각의 위치에서 혼합가스의 온도와 촉매 하니컴 상단과 하단의 온도를 K-Type 열전대를 이용하여 측정했다. 연소가스는 열교환기의 배출구에서 수집해 분석했다. CO<sub>2</sub> 와 CO 의 농도는 NDIR 분석기(HORIBA, VIA 510)를 이용해 측정하였다. THC 는 FID 분석기(HORIBA, FIA 510)을 이용해 측정하였다.

온도 값과 가스 분석치는 데이터 수집장치를 통해 컴퓨터로 실시간 분석되었다.

### 3. 실험 결과

촉매연소에 의해 유도된 부분별 온도분포와 배출가스의 성분을 분석하였다. 촉매 열 교환기의 연소특성을 평가하기 위한 목적으로 연소효율과 유사한 특성 전환율 (Characteristic Conversion Rate )의 개념을 도입하여, 식(1)으로 정의하여 사용하였다.

$$Conversion(\%) = \frac{[CO_2]}{[HC] + [CO_2]} \times 100 \dots\dots(1)$$

각각의 측정값들은 정상상태에서 측정된 평균값들이다.

#### 3.1 혼합가스 예열에 따른 특성

혼합가스 유량 408.2 m<sup>3</sup>/h, 당량비 0.21 의 조건에서 혼합가스의 예열온도를 300°C 에서 420°C 까지 변화시켰다. 혼합가스의 예열온도는 예열버너를 통과하기 직전의 온도를 기준으로 측정하였다. 이는 예열버너 화

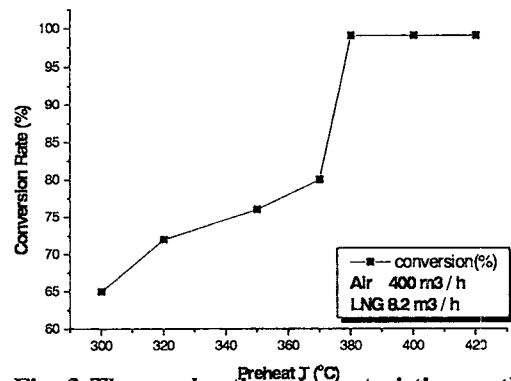


Fig. 3 The combustion characteristics on the preheating temperature of the mixture gas.

염으로 인해 예열버너를 지난 혼합가스의 온도 측정값 왜곡을 방지하기 위해서 이다.

혼합가스 예열온도가 380°C 이상일 때 전환율이 98% 이상의 값을 갖는다. (Fig.3) 350°C (LNG 기준 촉매연소 개시온도) 내외부터 촉매연소반응이 시작되는 것이 관찰되었으나, 낮은 전환율을 나타냄으로써, 연소반응을 유지시켜주지 못하였다. 이는 화염 예열로부터 촉매연소로의 전환이 이루어지는 시점에서 반응이 안정적으로 이루어지기 위해서는 열손실을 보상해줄 수 있는 혼합가스 내에 일정량 이상의 열량이 필요한 것을 의미한다.

### 3.2 혼합가스 유속에 따른 특성

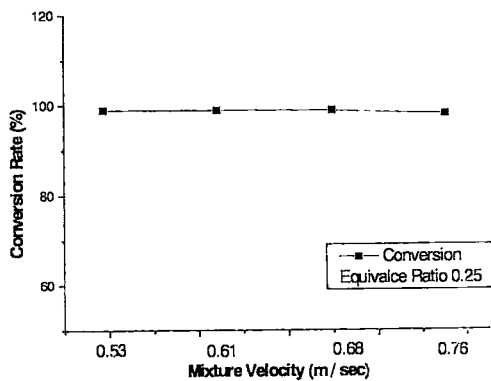


Fig. 4 The combustion characteristics on the velocity of the mixture gas.

혼합가스의 유속은 촉매연소에서 용량을 결정짓는 중요한 요소이다. 이는 혼합가스가 촉매 표면에 체류하는 시간에 비례하여 촉매연소의 전환율이 크게 영향을 받는 표면연소이기 때문이다. 혼합가스 예열온도 380°C, 혼합가스 당량비 0.26 의 조건에서 혼합가스의 유속을 변화 시켰다. 주어진 유속에 대해 충분한 촉매 표면적이 주어졌으므로 유속에 따른 전환율의 변화가 거의 없는 것이 관찰되었다.(Fig.4)

### 3.3 혼합가스 당량비에 따른 특성

혼합가스 유량 408.2 m<sup>3</sup>/h 과 예열온도를 일정한 조건에서 혼합가스의 당량비를 0.16 에서 0.3 까지 변화 시키면서 전환율을 측정하였다.(Fig.5)

Fig.5 는 혼합가스의 당량비와 예열온도에 따른 전환율을 나타내는 Contour 이다.

일반 CH<sub>4</sub> 의 화염연소의 경우, 연소한계가 당량비 0.5 근처에서 결정되지만, 촉매연소의 경우, 당량비 0.2 의 초회박 조건에서도 연소가 가능하였다. 또한 본 실험장치에서는 당량비 0.19 ~ 0.27 사이의 범위에서 충분한 예열온도가 주어졌을 경우, 전환율이 98% 이상의 값을 가졌

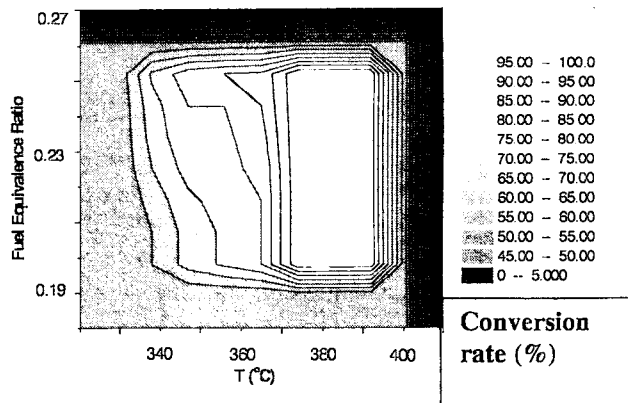


Fig. 5 The combustion characteristics on the fuel equivalence ration of the mixture gas.

다. 하지만, 당량비의 범위가 0.19 이하이거나, 0.27 이상일 경우는 정상상태의 운전이 불가능하였다. 본 촉매 연소기에서는 당량비 0.25 근처에서 가장 안정된 연소를 보였다. 위와 같은 결과를 통해 촉매연소기의 설계에 있어서 촉매층에서의 열평형이 매우 중요한 설계인자라는 것을 알 수 있다.

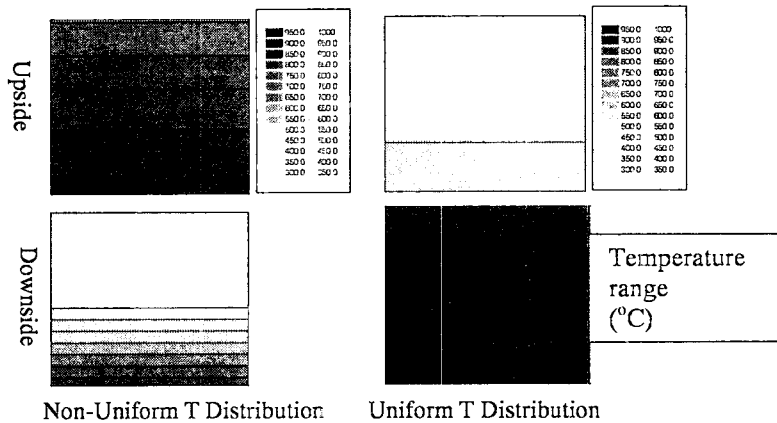
### 3.4 촉매 표면의 온도분포에 따른 특성

촉매층에서의 열평형상태가 연소특성에 미치는 영향을 알아보기 위해서, 본 실험에 사용된 촉매 하니콤의 상단과 하단의 온도분포에 따른 전환율의 변화를 살펴보았다. Table 1 은 혼합가스 유량 408.6 m<sup>3</sup>/h , 혼합가스 예열온도 380°C, 혼합가스 당량비 0.21 의 조건에서 촉매 하니콤의 온도분포를 균일한 온도 분포와 그렇지 않은 온도분포의 두 가지 경우를 비교하여 나타낸 것이다.

Catalytic Surface Temperature Distribution	Mixture Velocity ( m / s )	Exhaust Gas T ( ° C )	Working Fluid Air T ( ° C )	Conversion Rate ( % )
Homogeneous	0.54	148	126	86
Non-homogeneous	0.54	155	136	99

**Table. 1** The comparison of the characteristics on the temperature distribution of the catalytic surface layer.

균일한 온도분포를 가질 경우, 연소반응은 매우 안정적이었으며 상대적으로 높은 전환율을 나타내었다. 그러나, 온도분포가 비대칭일 경우, 연소반응은 정상상태를 유지하지 못하였으며 상대적으로 낮은 전환율을 갖는다.



**Fig. 4** The comparison of the non-homogeneous / homogeneous temperature distribution on the catalytic surface layer.

## 4. 결론

촉매연소를 이용한 열교환기에 대한 설계, 제작, 실험을 수행하였다. 혼합가스 예열온도, 혼합가스 속도, 혼합가스 당량비, 촉매층의 온도분포 등의 정량적, 정성적 실험변수에 대해 연소특성 분석을 수행하였다. 이를 통해 촉매연소 열교환 장치의 연소특성을 고려한 설계인자에 대한 기초적 데이터를 얻을 수 있었다. 촉매연소를 이용한 연소기기의 개발에 있어서 중요한 점은 제한된 온도범위 내에서 연소반응을 안정적으로 지속시키는 것이다. 이를 위해 혼합가스의 정성적, 정량적 제어와 촉매층의 열평형이 동시에 고려되어야 한다.

## 5. 참고문헌

1. Jacques Saint-Just, Jan der Kinderen. : "Catalytic combustion: from reaction mechanism to commercial application", *Catalysis Today*, 29, 387-395. (1997).
2. B. Sunden and P.J.Heggs.. : *Recent Advances in Analysis of Heat Transfer for Fin Type Surfaces* , WIT press (1998)
3. Polman, E. A., Kinderen, J., M. and Waveren, A.: " Novel compact steam reformer for fuel cells with heat generation by catalytic combustion augmented by induction heating", 3<sup>rd</sup> Proceedings of the International Workshop on Catalytic Combustion, Amsterdam. (1996)
4. Sadamori, H.: "Application concepts and evaluation of small scale catalytic combustors for natural gas", 3rd international workshop on catalytic combustion, Amsterdam. (1996)
5. Schlegel, A., Benz, P., Griffin, T., Weisenstein, W., Bockhorn, W.: "Catalytic stabilization of lean premixed combustion: Method for improving NOx emissions", *Combustion and Flame* 105, 332-340. (1996)
6. Seo, Y. S., Kang, S. K and Shin, H. D.. "Catalytic combustion of lean premixed mixture in catalytically stabilized thermal combustion", *Combustion Science and Technology*, Vol.145, pp.17-35. (1999)
7. Seo, Y. S., Kang, S. K. and Shin, H. D.. "The catalytic burner using propane and toluene alternately for the drying system of the textile coating", *International Journal of Energy Research*, Vol. 23, No.6, pp. 543-556. (1999)
8. Yao, Y-F. 1980. "Oxidation of alkanes over noble metal catalysts", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19, 293-298