

촉매연소가 지원된 연소기에서의 표면반응과 가스반응에 관한 연구

서용석* · 유상필* · 정남조* · 이승재* · 송광섭* · 강성규*

Studies on Surface and Gas Reactions in a Catalytically Stabilized Combustor

Yong-Seog Seo, Sang-Phil Yu, Nam-Jo Jeong, Seung-Jae Lee, Kwang-Sup Song and Sung-Kyu Kang

ABSTRACT

A numerical investigation of a catalytically stabilized thermal (CST) combustor was conducted for a multi-channel catalyst bed, and both the catalyst bed and thermal combustor were simultaneously modeled. The numerical model handled the coupling of the surface and gas reaction in the catalyst bed as well as the gas reaction in the thermal combustor. The behavior of the catalyst bed was investigated at a variety of operating conditions, and location of the flame in the CST combustor was investigated via an analysis of the distribution of CO concentration. Through parametric analyses of the flame position, it was possible to derive a criterion to determine whether the flame is present in the catalyst bed or the thermal combustor for a given inlet condition. The results showed that the maximum inlet temperature at which the flame is located in the thermal combustor increased with increasing inlet velocity.

Key Words : Surface Reaction, Gas Reaction, Catalytically Stabilized Combustor, Numerical Simulation.

1. 서론

촉매연소의 가스터빈 연소기에 대한 응용은 지난 20년간 주된 관심사였다 [1-4]. 열적으로 발생된 NO_x는 LNG 연료를 사용하였을 때 가스터빈에서 생성되는 주된 오염물질이다. 가스터빈의 터빈 날에 들어오는 연소가스의 최대 온도는 열적으로 허용되는 터빈 날의 온도가 되며, 수퍼합금 금속으로 만들어진 날의 경우 그 온도가 약 900 °C가 되며, 세라믹 터빈 날의 경우 1300 °C가 된다. 화염연소로 사용되는 일반적인 가스터빈 연소기에서의 화염 온도는 1500 °C 이상이며,

이는 심각한 열적 NO_x의 발생을 유발한다. 그러나 만약 촉매연소가 적용된다면, 화염온도는 쉽게 1500 °C 이하로 조절될 수 있다. 촉매연소는 초 희박 연소가 가능하기 때문에, NO_x의 배출이 낮은 수준으로 조절되어, 한자리 숫자, 즉 10 ppm 이하로 조절 가능하다 [1]. 만약 연소가스의 온도가 촉매연소에 의해 1500 °C 이하로 낮아진다면, Zel'dovich 반응기구에 따라 열적 NO_x의 발생은 거의 영에 가까워질 수 있다.

촉매반응기를 사용한 가스터빈연소기를 개발하기 위하여, 여러 형태의 디자인 개념이 제안되어지고 있다. Sadamori [5]는 연료와 공기의 혼합물이 촉매층에서 연소되는 촉매연소기를 개발하였다. 촉매층에서의 온도가 혼합물의 단열된 화염온도 (약 1300 °C)로 증가됨에 따라, 헥사알루미늄네이트와 같은 새로운 형태의 고온용 촉매가 사용되었다 [6,7]. 이러한 형태의 디자인은 그

* 한국에너지기술연구원

† 대전광역시 유성구 장동 71-2, Tel: 042-860-3612, Fax: 042-860-3134, E-mail: ysseo@kier.re.kr

구조가 상대적으로 간단하지만, 고온용 촉매 개발이 필수적이다. Furuya [8] 는 촉매층과 화염연소실 두개의 부분으로 이루어진 또 다른 형태의 촉매연소기를 개발하였다. 이러한 디자인에서는 일부 연료와 공기 전체가 촉매층으로 주입되며, 일부반응물이 촉매층에서 완전히 연소된다. 나머지 연료는 촉매층의 하위흐름에 위치한 화염연소실로 따로 들어간다. 이러한 디자인의 장점은 촉매층으로 들어가는 연료의 비율을 조절하여, 촉매층의 온도를 쉽게 1000 °C 이하의 낮은 수준으로 쉽게 조절할 수 있다는 것이다. 이로써, 가스터빈의 촉매연소실에 상업용 촉매를 사용할 수 있게 된다. 그러나 이러한 디자인은 한가지 단점을 가지게 되는데, 연료를 주입하는 노즐이 화염연소실내에 위치해야 한다는 것이다. 따라서, 연료와 공기가 균일하게 혼합되기 어려워 지역적으로 고온인 부분이 생성되어 다량의 열적 NO_x가 발생하게 된다.

가스터빈을 위한 또 다른 형태의 촉매연소기는 촉매연소가 지원되는 화염연소기 (CST)인데, 여기서는 연료와 공기가 모두 촉매층으로 주입된다. 연료는 부분적으로 촉매층에서 연소되고, 부분적으로 연소된 혼합물은 촉매층의 하위흐름에 위치한 화염연소기로 흘러 들어간다. 이러한 디자인은 상업용 촉매를 사용하기 위한 가장 합리적인 시스템으로 사료되며, 수많은 연구자들에 의해 폭넓게 연구되고 있다 [1,9,10].

CST 연소기의 연구는 수치해석적으로 그리고 실험적으로 수행되고 있다. 수치해석 연구에서는 오로지 하나의 채널이 촉매층의 표면과 가스 반응을 분석하기 위해 고려되어지고 있다 [11-14]. 그러나 촉매층이 다중채널을 가진 monolithic 허니컴으로 구성되어 있기 때문에, 단일 채널을 이용한 수치해석은 정확한 CST 연소기의 정보를 얻기에는 불충분하다. 게다가 대부분의 연구는 촉매층에만 초점을 맞추어, 촉매층의 하위흐름에 존재하는 화염연소실을 배제하고 있다. 사실 촉매층은 화염연소실에서 일어나는 화염연소 특성에 직접적인 영향을 끼치므로, 화염연소실과 깊은 관련이 있다. 따라서, 촉매층과 화염연소실을 함께 다룸으로써, 더욱 유익한 정보를 얻을 수 있을 것이다.

본 연구에서는 CST 연소기를 수치해석적으로 조사하는고자 한다. 이를 위해 수치모사 실험이 다중채널 촉매층에 대해 수행되었으며, 모델은 촉매층과 화염연소실 모두가 고려될 수 있도록 개발되었다. 이로부터 촉매층이 화염연소실내에서 일어나는 화염연소에 미치는 영향에 관하여 실제적인 정보를 얻고자 하였다. CST 연소기의 수치모사실험은 촉방향으로 대칭인 2차원의 정상상태 흐름으로 고려하여 수행되었다. 촉매층에서는

표면과 가스 반응이 일어나고, 화염연소실에서는 가스반응이 일어나는 것으로 수치해석 모델이 설정되었다. 촉매층과 화염연소실내에서의 흐름은 각각 층류와 난류로 해석하였다. 지배방정식은 FLUENT 소프트웨어 [15]를 사용하여 풀었으며, 촉매표면에서의 촉매 반응은 FLUENT 프로그램에서 제공되는 사용자정의 함수를 이용하여 계산하였다. CST 연소기의 경우, 운전 매개변수를 조절하여 촉매층에서는 표면반응만 일어나고 화염연소실에서는 화염연소만 유지 되도록 하는 것이 매우 중요하다. 이러한 목적으로, 주어진 운전 조건에서 가스반응이 촉매층에서 일어나는가 아니면 화염연소실에서 일어나는가에 대해 조사되었다.

2. 수학적 모델

본 연구에서 CST 연소기에 대한 수치해석은 길이방향 대칭 2차원에서 정상상태로 고려하여 수행되었다. 모델은 촉매층에서는 표면과 기체반응으로, 그리고 화염연소실에서는 기체반응만으로 구성되어졌다. 촉매층과 화염연소실에서의 흐름은 각각 층류와 난류로 해석하였다. 메탄과 공기는 각각 연료와 산화제로 사용되었다. 혼합물의 지배 방정식은 다음과 같이 쓰여질수 있다.

연속 방정식

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (1)$$

운동량 방정식

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i \quad (2)$$

에너지 방정식

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i(\rho E + p)) = -\frac{\partial}{\partial x_i}(k \frac{\partial T}{\partial x_i} + \sum_j h_j J_{j,i} + u_j(\tau_{ij})) + \sum_j h_j R_{g,j} \quad (3)$$

화학종 방정식

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i m_j) = -\frac{\partial}{\partial x_i} J_{j,i} + R_{g,j} \quad (4)$$

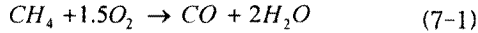
상태 방정식

$$p = \rho RT \sum \frac{Y_i}{W_i} \quad (5)$$

방정식 (3)에서 스트레스 텐서 τ_{ij} 는 다음과 같이 주어진다.

$$\tau_{ij} = \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \delta_{ij} \quad (6)$$

방정식 (3)과 (4)에서, 메탄의 기체 반응 속도는 다음의 두 단계를 거쳐 계산되었다.



$$R_{CH_4} = A_{g,1} \exp\left(-\frac{E_{g,1}}{RT}\right) [C_{CH_4}]^{0.7} [C_{O_2}]^{0.8}$$



$$R_{CO} = A_{g,2} \exp\left(-\frac{E_{g,2}}{RT}\right) [C_{CO}]^{1.0} [C_{O_2}]^{0.25} [C_{H_2O}]^{0.5}$$

여기서, 각 매개변수의 값은 다음과 같이 주어졌다.

$$A_{g,1} = 5.012 \times 10^{11} \text{ kg} \cdot \text{m}^{1.5} / \text{kmol}^{1.5} \cdot \text{s}$$

$$A_{g,2} = 2.239 \times 10^{12} \text{ kg} \cdot \text{m}^{2.25} / \text{kmol}^{1.75} \cdot \text{s}$$

$$E_{g,1} = 2.0 \times 10^8 \text{ J/kmol}$$

$$E_{g,2} = 1.7 \times 10^8 \text{ J/kmol}$$

방정식 (4)에서, 확산 유동률 J_{ij} 은 다음과 같이 주어지며,

$$J_{i,j} = -\rho D_{i,m} \frac{\partial m_i}{\partial x_j} \quad (8)$$

경계조건은 아래와 같이 주어진다.

입구조건:

$$T = T_o, \quad u_i = u_{i,o}, \quad m_i = m_i$$

여기서 아래첨자 o는 각 매개변수의 초기 값을 말한다.

출구 조건:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial u_i}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial m_i}{\partial x} = 0$$

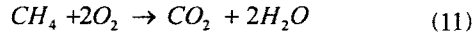
또한 촉매층에서 촉매표면에서의 조건은 다음과 같다.

$$J_i \cdot n = R_{w,i} \quad (9)$$

$$k \left(\frac{\partial T}{\partial x} \cdot n \right) + \sum_i h_i (J_i \cdot n) = \sum_i h_i R_{w,i} \quad (10)$$

그밖에 화염연소실의 벽과 촉매층 가장 바깥쪽 벽은 단열된 것으로 고려하였다.

메탄의 표면반응은 다음의 한단계 반응으로 쓸 수 있다 (식(11)). Pd 촉매가 담지된 촉매 표면에서의 메탄의 표면 반응 속도는 Hayes와 Kolaczkowski [16]에 의해 제안된 식 (12)를 이용하여 계산할 수 있다.



$$R_w = \eta A_w \exp\left(-\frac{E_w}{RT}\right) [Y_{CH_4}]^{0.72} \quad (12)$$

여기서, 각 매개변수의 값은 다음과 같은 수치를 이용하였다.

$$A_w = 2.84 \times 10^5 \text{ kmol/m}^2 \cdot \text{s} \text{ 그리고,}$$

$$E_w = 1.31 \times 10^8 \text{ J/kmol}$$

식 (12)에서 유효인자 (effectiveness factor)는 Leung과 Hayes [17]가 유도한 바와 같이 식 (13)과 (14)에 의해 계산된 촉매 내에서 반응물의 확산 효과를 설명해준다.

$$\eta = (1 + 0.87 \phi^{1.33})^{-0.75} \quad (13)$$

$$\phi = \left(\frac{L_c k_s RT}{D_{eff} \rho Y_{ch4}^{0.28}} \right)^{0.5} \quad (14)$$

여기서 L_c 는 촉매의 두께 ($=20.0 \times 10^{-6} \text{ m}$)를 말하며, k_s 와 D_{eff} 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$k_s = A_w \exp\left(-\frac{E_w}{RT}\right) \quad (15)$$

$$D_{eff} = 0.125 \left(\frac{1}{D_{ab}} + \frac{1}{D_k} \right)^{-1} \quad (16)$$

식(15)에서 A_w 와 E_w 는 식(12)에서 사용된 것과 같으며, 식 (16)의 D_{ab} 와 D_k 는 각각 촉매 내에서의 벌크확산계수 ($=9.87 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)와 누선헌산계수 ($=6.0625 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$)를 나타낸다.

Fig. 1은 CST 연소기의 개략적인 모양을 보여 주는 것이며, 여기서 (a)와 (b)는 각각 monolithic 세라믹과 주름진 금속판으로 만들어진 허니컴 촉매층을 보여준다. 본 수치해석 연구에서는 화염 연소실의 화염연소에 대한 촉매층의 효과를 보다 실질적으로 살펴보고자 촉매층과 화염연소실을 동시에 고려하여 해석하였다. 지금까지 이루어지고 있는 대부분의 연구들은 촉매층에만 초점을 맞추고 촉매층 후단에 위치한 화염 연소실은 배제시키고 있다. 사실상 촉매층은 화염 연소실의 화염 연소특성에 가장 직접적인 영향을 미치고 있다. 더욱이 대부분의 CST 연소기에 대한 연구는 다수의 channel를 갖는 허니컴에서 하나의 channel만을 대상으로 하여 가스 반응과 표면 반응을 수치적으로 해석하고 있다. 그러나 허니컴 촉매는 많은 channel을 가지고 있기 때문에 CST 연소기에서 단지 하나의 channel만을 해석하는 경우에는 정확한 정보를 얻기가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 계산 정의구역으로 다중 channel로 이루어진 촉매층 전체를 모델로 이용

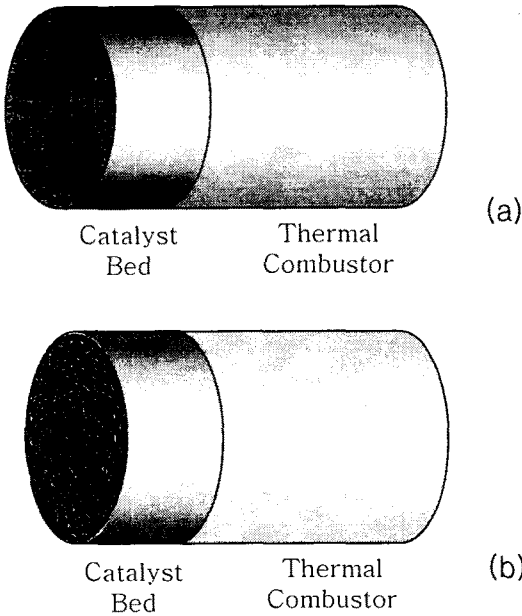


Fig. 1. Schematic of a CST combustor using (a) monolithic ceramic honeycomb and (b) corrugated metal honeycomb. The CST combustor is composed of a catalyst bed, placed upstream, and a thermal combustor, placed downstream.

하였다.

여러형태의 촉매가 CST 연소기에 사용될 수 있지만, Fig. 1에서 보여진 바와 같이 monolithic 세라믹 허니컴과 주름진 금속판으로 이루어진 허니컴이 주로 사용되고 있다. 이러한 형태의 촉매를 모델로 이용하기 위해서, 촉매층은 다층 구조의 촉매 표면으로 단순화 하였다 (Fig. 2 참조). 이러한 단순화 작업은 실제 촉매에 대한 예측 정확도를 떨어뜨릴 수 있지만, 계산 메모리의 과부하를 막고 계산의 편의성을 위하여 사용하였다. CST 연소기에 대한 계산 정의구역과 격자 시스템은 각각 Fig. 2의 (a)와 (b)에 보여진다. CST 연소기의 반지름은 25mm 이며, 촉매층과 화염연소실의 길이는 각각 78 mm와 500 mm이다. 촉매층 내의 촉매 표면사이의 틈은 1.5 mm로 유지하였으며, 이는 300 - 400 cells/inch²의 셀 크기를 가지는 세라믹 허니컴에 해당한다. 격자시스템은 사변형과 삼각형의 셀들로 구성되며, 그 수는 약 16,400개 정도이다. 촉매층 내의 격자는 불균일 변화 개념을 이용하여 촉매표면에 가까운 격자들끼리 더 가깝게 위치하도록 하였다. 지배방정식 (1)-(5)를 계산하는 데에는 FLUENT 소프트웨어를 활용하였고, 촉매 표면에서의 표면반응은 FLUENT 프로그램 [15]에서 제공하는 사

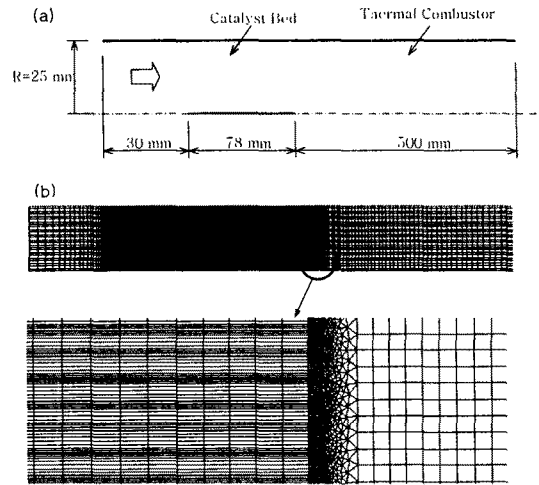


Fig. 2. (a) Computational domain for the numerical simulation of a CST combustor with an axisymmetric two-dimensional system and (b) its grid system.

용자 정의 함수(User-defined function)를 이용하여 계산하였다.

표면 반응은 촉매표면 온도가 표면 반응 발화 온도에 도달할 때 일어난다. 따라서, 촉매층에 공급된 공기와 연료의 혼합기는 예열 장치를 이용하여 촉매 반응의 발화 온도로 가열 시켜야한다. 일단 표면 반응이 일어나면, 촉매 표면을 흐르는 혼합기는 표면 반응으로 생성된 열에 의해 가열된다. 만약 혼합기가 화염 발화 온도 보다 더 높은 온도로 가열되면, 기체 반응이 일어나며, 이 경우 표면 반응과 기체 반응이 촉매층과 화염연소실에서 동시에 진행된다. 그러므로, 촉매층에서는 표면반응과 기체반응이 모두 일어나는 것으로 고려하였으며, 화염연소실에서는 기체반응만 일어나는 것으로 고려하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매층 내에서의 영향

먼저, CST 연소기의 상류쪽에 설치된 촉매층은 CST연소기 전체의 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 생각되어 촉매 층에서의 표면반응을 다양한 운전조건에서 분석하였다. CST연소기에 대한 작동 조건들 중에는 입구온도, 입구속도, 연료 농도(fuel/air volume ratio)가 포함 되어 있다. 촉매층에서 입구속도가 표면반응에 미치는 영향을 조사하였고, 이것들을 Fig. 3에 나타내었다. 입구속도가 높을수록 표면반응의 개시점은 하류쪽으로 이동하고 있다. 여기서 표면 반응의 개시는

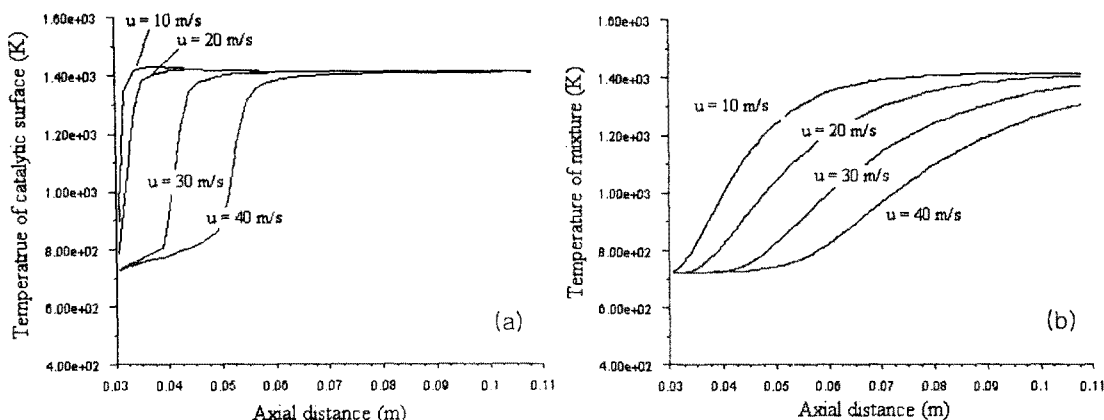


Fig. 3. Temperature profiles at each inlet velocity. For this calculation, the inlet temperature and methane/air volume ratio were set at 450 oC and 3.08 %, respectively. (a) wall temperature at the catalytic surface and (b) mixture temperature at the channel center.

촉매층의 벽면 온도가 급격히 상승하는 시점을 말하며, Fig. 3에서 40m/s의 입구 속도에서 명확하게 확인할 수 있다. 입구속도가 10m/s인 경우, 혼합기가 촉매층에 들어가는 순간에 표면반응이 시작되고 촉매층의 벽면 온도는 혼합기의 단열 화열 온도까지 상승하게 된다. 입구속도가 40m/s로 증가하면 촉매 발화점은 촉매층 입구로부터 0.02m 하류로 이동한다. Fig. 3 (b)는 입구 속도에 따른 촉매층내에서의 혼합기 온도의 변화를 보여주고 있다. 예상한바와 같이 혼합기의 온

듯이, channel의 길이가 충분히 길어지면, 촉매층 벽면 온도와 혼합기의 온도는 동일하게 된다. Fig. 4는 channel 중앙에서 주입물인 메탄의 질량 분율의 변화를 나타낸 것이다. 메탄의 질량 분율은 각각의 입구 속도에 대해 길이방향의 거리에 따라 지수함수적으로 감소한다. 그러나, 메탄의 질량 분율 감소 속도는 입구속도가 낮을수록 더 커지며, 이는 동일한 입구속도에서 촉매층의 벽면 온도에 대한 경향과 일치한다. 표면 반

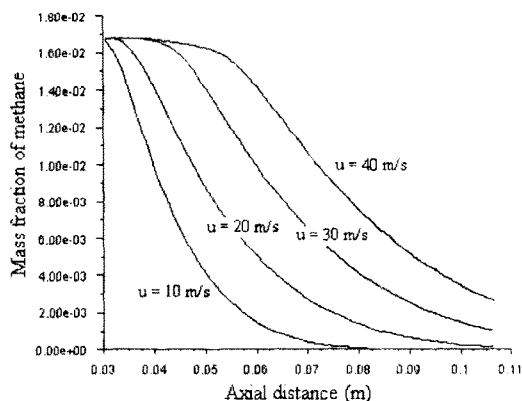


Fig. 4. Predicted mass fraction of methane at the channel center for various inlet velocities. Inlet conditions for the calculation were set at the same as those in Fig. 3.

도는 촉매층의 벽면 온도보다 더 낮아진다. 이것은 표면반응이 먼저 일어나고, 이어서 표면반응에서 발생한 열이 혼합기 쪽으로 전달되기 때문이다. 10 m/s의 입구속도의 경우에서 보이지

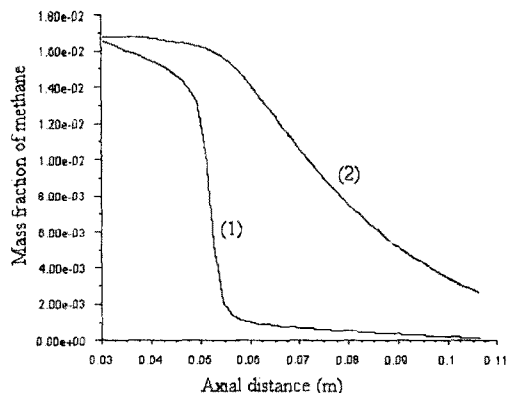


Fig. 5. Mass fraction profiles for methane at (1) the catalytic surface and (2) the channel center for the case of an inlet velocity of 40.0 m/s. Other inlet conditions for the calculation were set at the same as those in Fig. 3.

용에서, 반응물이 촉매 표면으로 확산되어 들어감에 따라, 촉매 channel의 반경방향으로 반응물 농도의 구배가 생기게 된다. 따라서, 촉매 반응에 대한 보다 깊은 관찰을 위해서, channel 중앙과

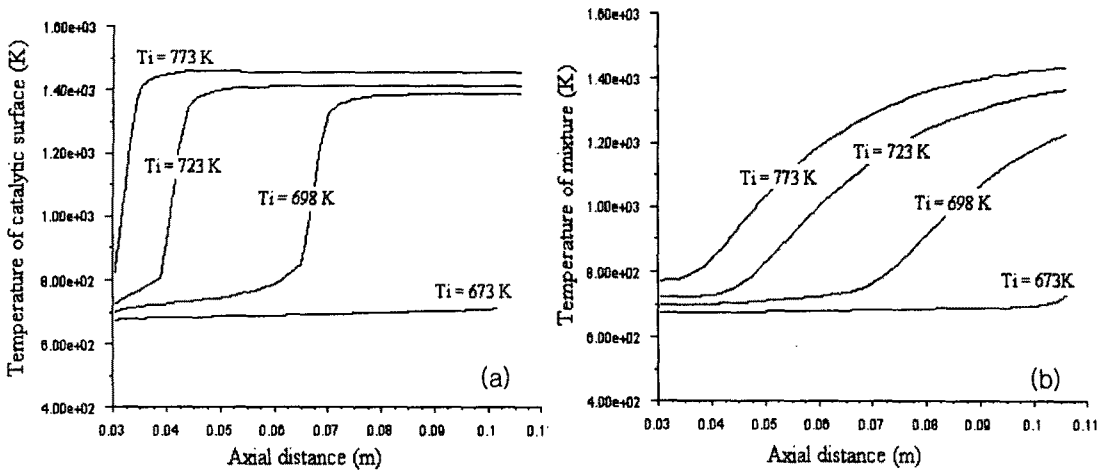


Fig. 6. Temperature profiles at each inlet temperature. For this calculation, the inlet velocity and methane/air volume ratio were set at 30.0 m/s and 3.08 %, respectively. (a) wall temperature at the catalytic surface and (b) mixture temperature at the channel center.

촉매 표면의 양쪽에서 메탄의 질량 분율을 조사할 필요가 있다. Fig. 5는 channel 중앙과 촉매 표면에서의 질량 분율 변화를 비교한 것으로 심각한 차이가 있음을 보여주고 있다. Fig. 5의 (1) 선은 촉매 표면에서의 질량 분율을 나타내며, 이 질량 분율이 촉매층의 입구 근처에서는 길이방향에 따라 점차 감소하다가 0.05 - 0.057 m 부근에서 급격히 감소한 후, 다시 조금씩 감소하고 있다. 따라서, 촉매 표면에서의 질량 분율 변화곡선은 3가지 영역으로 구분 되어진다. 첫 번째 구역은 메탄 질량 분율이 길이방향에 따라 점차 감소하는 길이방향 거리가 0.03 - 0.05 m 인 부분이

다. 이 구역에서는 표면 반응이 일어나기 시작하고, 메탄 분자들이 촉매 표면에서 산화되기 시작한다. 다음으로, 두 번째 구역은 길이방향 거리가 0.05 - 0.057 m 인 부분으로, 메탄의 질량 분율이 가장 낮은 수준으로 급격히 떨어지는 부분이다. 그러한 급격한 감소는 촉매 표면에서의 메탄 산화 속도가 크게 증가하였다는 사실을 가리킨다. 그리고, 증가된 촉매 표면에서의 반응속도가 메탄의 촉매 표면으로의 확산 속도보다 커짐에 따라, channel 중앙과 촉매표면 사이에 커다란 메탄 질량 분율의 차이가 존재하게 된다. 이러한 영역을 속도론 적으로 조절되어진 영역

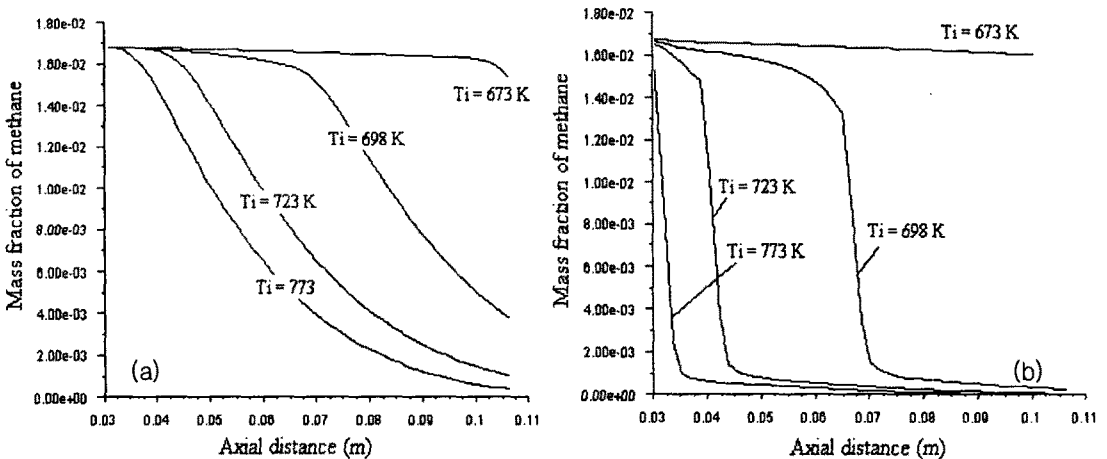


Fig. 7. Predicted mass fraction of methane at (a) the channel center and (b) the catalytic surface for various inlet temperatures. Inlet conditions for the calculation were set at the same as those in Fig. 6.

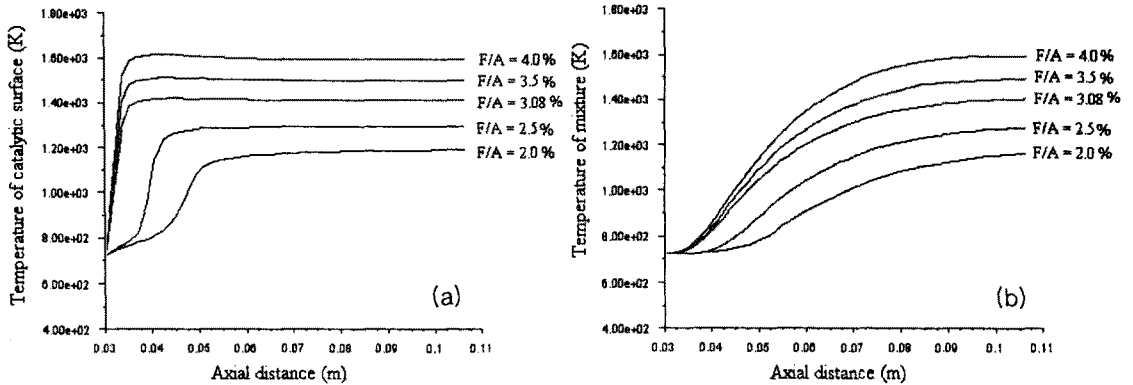


Fig. 8. Temperature profiles at each fuel/air ratio. For this calculation, the inlet velocity and inlet temperature were set at 20.0 m/s and 450 °C, respectively. (a) wall temperature at the catalytic surface and (b) mixture temperature at the channel center.

(kinetically controlled region) 이라 부른다. 마지막 구역은 0.057 m 이후의 길이방향 거리에서 나타나며, 이 구역에서 메탄의 질량 분율이 가장 낮다. 이 구역에서는 촉매 표면 반응 속도가 높게 유지되는 반면, 확산 속도는 거의 증가하지 않는다. 그 결과로, 메탄의 표면 반응 속도와 확산 속도 사이에 큰 차이가 유지되며, channel 중앙과 촉매 표면에서의 메탄 질량 분율의 차이가 커진다. 이러한 영역을 확산 조절 영역(diffusion-controlled region) 이라 부른다.

다음으로 촉매층 내에서 표면반응에 대한 입구 온도의 영향에 대해 조사하였다. 입구 온도, 즉 혼합기의 예열된 온도는 촉매 표면 반응을 개시하고 유지하는데 중대한 매개 변수이다. 입구 조건이 30.0 m/s 의 입구 속도와 3.08 %의 연료/공기 비율일때, 표면반응은 673K이상의 입구온도에서 일어나기 시작한다. 일단 표면 반응이 시작되면, 입구온도가 높을 수록 표면반응의 개시 위치가 촉매층의 상위흐름 방향으로 이동한다. 예를 들어, 773K의 높은 입구온도인 경우에, 표면 반응은 촉매층의 입구 근처에서 일어나기 시작한다. CST 연소기 설계에 있어서, 주어진 다른 운전 조건에 대해 촉매층에서 표면반응이 안정적으로 유지될 수 있도록 하는 적절한 입구온도의 선택이 매우 중요하다. 가장 낮은 입구온도는 표면반응의 발화온도를 기초로 정해지며, 가장 높은 입구온도는 촉매의 열적 안정성에 의해 제한된다.

Fig.6(b)는 channel 중앙에서의 혼합기의 온도 변화를 나타내는데, 이들 온도는 Fig. 6(a)에서 보여지는 촉매층 벽면에서의 온도보다 낮다. 이러한 현상은 표면반응이 먼저 촉매 표면에서 일어나고, 이로 인해 생성된 열이 촉매 표면위의 혼합기로 전달되었기 때문에 일어난다. 또한 Fig.

6에서 보여진 운전조건에서 입구온도에 따른 channel 중앙에서의 메탄 질량 분율을 계산하였다 (Fig. 7 참조). Fig. 6과 같이, 입구온도가 올라감에 따라 표면반응이 일어나기 시작하는 위치가 촉매층의 상위 흐름 방향으로 이동하며, 메탄의 질량 분율은 길이방향의 거리에 따라 지수함수적으로 감소하였다.

또 다른 중요한 운전 변수는 연료의 농도인데, 이는 혼합기의 단열 연소 온도를 결정하며 촉매층 안의 표면 반응에도 영향을 미친다. CST 연소기에서 연료 농도는 연소 가스를 사용하는 장치에서 요구하는 최고 온도에 따라 정해진다. 가스 터빈은 CST 연소기 사용의 전형적인 예이며, 여기서 터빈의 입구 온도는 대개 900 - 1300 °C 이다. 이에 따라 본 연구에서는 메탄/공기 부피 비율 2.0 - 4.0 %의 범위 내에서 정하였으며, 이는 단열 연소 온도가 약 1200 - 1600K 일 경우에 해당한다. Fig. 8은 다양한 연료/공기 비율에 따른 촉매 표면과 channel 중앙에서의 온도 변화를 나타낸다. 연료/공기 비율이 증가함에 따라 표면 반응의 개시점이 촉매층의 상위 흐름 쪽으로 이동하며, 최고 온도는 증가한다. 식 (12)에 따르면 메탄에 대한 표면 반응속도는 메탄 농도에 비례하므로, 연료/공기 비율이 클수록 더 큰 양의 열이 생성된다. 그러므로써, 촉매 반응의 개시점이 촉매층의 상위 흐름 쪽으로 이동한다. 한편, Fig. 9는 다양한 연료/공기 비율에 따른 메탄의 질량 분율을 보여주고 있다. 촉매층의 상위흐름에서는 연료/공기비율이 증가할수록 메탄의 질량분율이 커지지만, 하위흐름에서는 반대로 연료/공기비율이 커질 수록 질량분율이 작아진다 (Fig. 9(a) 참조). 특히, 연료/공기 비율이 3.08 % 이상일 경우, 촉매층 입구 부근에서 속도론적으로 조절된 영역 (kinetically controlled region)이

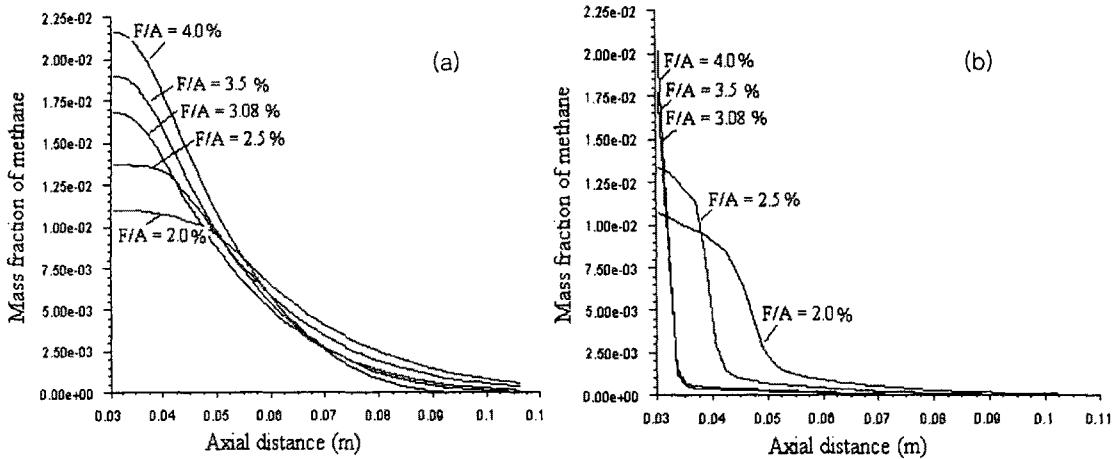


Fig. 9. Predicted mass fraction of methane at (a) the channel center and (b) the catalytic surface for various inlet temperatures. Inlet conditions for this calculation were set at the same as those in Fig. 8.

관찰되었다 (Fig. 9(b) 참조). 그러나, 연료/공기 비율이 감소함에 따라, 이러한 속도론 적으로 조절된 영역 (kinetically controlled region)이 촉매층의 하위흐름 부분으로 이동하였다.

메탄과 공기의 혼합기의 희박 제한선 (lean limit)을 살펴보면, 화염연소의 경우 희박 제한선 (lean limit)이 대기상에서 보통 5.35 %의 연료/공기 비율이다 [18]. 그러나, 본 연구에서는 촉매연소가 화염연소에 비해 더 희박한 혼합기에서도 안정하게 일어난다. Fig. 8은 2.0 %의 낮은 연료/공기 비율에서조차 촉매연소가 안정적으로 일어난고 있음을 보여준다. 따라서, 촉매 연소는 매우 희박한 혼합기 연소시 효과적이며, 연소 온도 또한 연소실에 공급되는 연료의 농도에 따라 조절될 수 있다.

3.2 화염연소실 내에서의 영향

CST 연소기에서 희박 혼합기를 안정적으로 연소하기 위해서는 촉매층이 표면 반응을 통하여 화염연소실내의 화염연소를 지원하여야 한다. CST 연소기의 보다 나은 시스템은 촉매층에서 표면반응만이 일어나도록 하여, 촉매 벽면 온도가 촉매의 열적 내구성을 가지는 온도 범위에서 유지되도록 하는 것이다. 또한 화염 연소실은 촉매층에서 흘러나온 부분적으로 연소된 혼합기를 완전히 연소시켜야 한다. 따라서, CST 연소실을 설계하기 위해서는 주어진 운전조건에서 화염이 촉매층에 존재하는가 혹은 화염연소실에 존재하는가를 예측하는 것이 중요하다. CST 연소기내의 화염의 존재 위치에 대해 예측할 수 있다면, 화염이 화염연소실내에서만 일어나도록 하고 촉매

층에는 화염 없이 표면반응만 일어나도록 CST 연소기를 설계하는 것이 가능하다. 미리 혼합된 연소에서 CO 농도는 항상 화염 전에 크게 증가하기 때문에 CO 농도 분포 분석을 통하여 화염의 위치를 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서 CO 농도의 피크 위치를 화염의 위치로 간주하였다.

먼저 촉매층과 화염연소실내에서의 온도분포를 정성적으로 Fig. 10에 나타내었다. 이 분석에서, 입구온도는 400 °C에서 500 °C로 단계적으로 조정된 반면, 입구 속도와 연료/공기 비율은 20.0 m/s와 3.08 %로 각각 고정되었다. Fig. 10(a)는 400 °C의 입구 온도에서, 촉매층의 뒷부분만이 1000K 이상의 높은 온도를 보인 반면, 화염연소실 전체부분은 1000K를 초과하는 높은 온도를

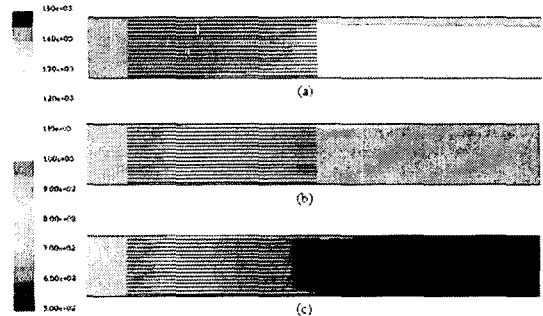


Fig. 10. Temperatures in the catalyst bed and thermal combustor at an inlet temperature of (a) 400 °C, (b) 450 °C and (c) 500 °C. Other inlet conditions for this calculation were set at 20.0 m/s in inlet velocity and 3.08 % in fuel/air ratio.

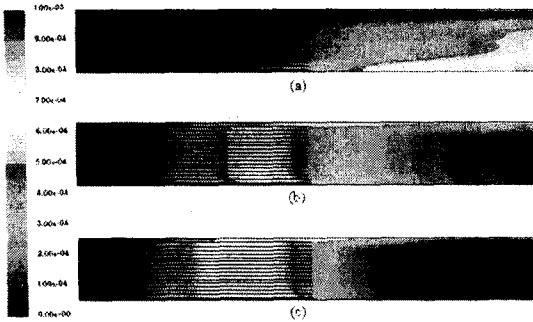


Fig. 11. CO distributions in the catalyst bed and thermal combustor at an inlet temperature of (a) 400 °C, (b) 450 °C and (c) 500 °C. Other inlet conditions for this calculation were set at the same as those of Fig. 10.

보였다. 이런 온도분포는 화염이 주로 화염연소실에 존재함을 나타내며, 이것을 차후에 CO 농도 분포를 가지고 확인해보고자 한다. Fig. 10(b)에서는 입구온도가 450 °C로 증가함에 따라, 촉매층 거의 모든 부분에서 높은 온도를 보인다. 이러한 경우에, 화염은 촉매층 내에 존재하는 것으로 보이며, 이 또한 CO 농도분포를 통한 분석으로 확인하고자 한다. 입구온도가 500 °C로 보다 더 증가했을 때는 최고온도가 높아진 것을 제외하고는 온도 분포가 450 °C의 입구온도일 때와 같았다.

Fig. 11은 Fig. 10에서와 똑같은 운전 조건에서 촉매층과 화염연소실내의 CO 농도 분포를 보여 준다. 입구온도가 400 °C 일때, CO 농도분포의 피크는 화염연소실의 뒷 부분에 위치한다. 촉매층내의 CO 농도 수준은 거의 영에 가까우며, 이는 화염이 화염연소실에 존재함을 설명한다. 입구온도가 450 °C 와 500 °C 로 증가되면, CO 농도의 피크 위치는 촉매층 안으로 이동하게 된다. 이들 온도에서, 화염은 촉매층에 있게 된다. 이 중 더 높은 온도인 500 °C인 경우 CO의 농도 피크 위치가 촉매층의 상위흐름쪽으로 이동하였다. 이러한 분석들은 CO 농도 분포를 분석하므로써 화염의 위치를 정할 수 있음을 보여준다.

한편, Fig. 12는 Fig. 10과 11에서와 같은 운전 조건에서 촉매층과 화염연소실내의 CO 농도를 정량적으로 나타낸다. 이들 결과는 입구 온도가 CO 농도 분포에 심각한 영향을 미치는 것을 보여준다. 입구온도가 증가함에 따라, CO 질량분율에 대한 피크 위치가 화염연소실로부터 촉매층으로 이동하였다. 또한, 입구온도를 보다 더 증가시켰을 경우, 촉매층안의 피크 위치가 촉매층내 상위흐름쪽으로 이동하였다. CO 농도분포의 피크 위치가 촉매층내에 있는 경우, CO 농도의 최고

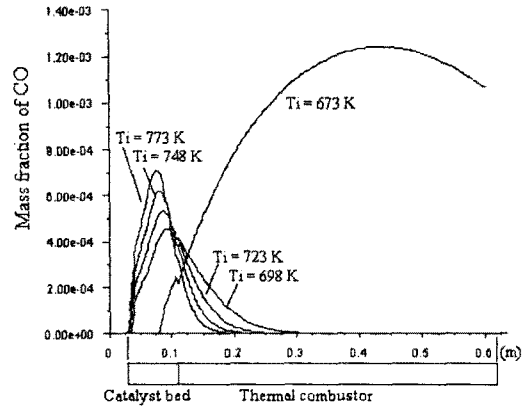


Fig. 12. CO profiles in the catalyst bed and thermal combustor for various inlet temperatures. Other inlet conditions for this calculation were set at the same as those in Fig. 10.

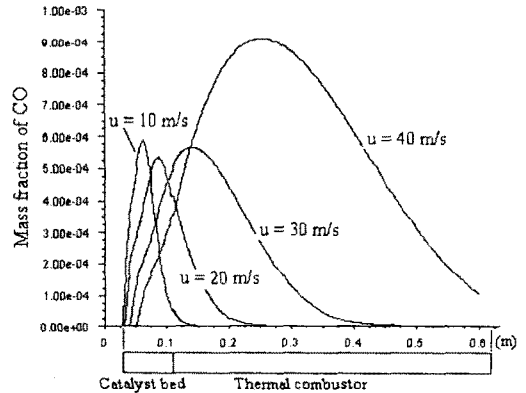


Fig. 13. CO profiles in the catalyst bed and thermal combustor for various inlet velocities. Other inlet conditions for this calculation were set at 450 °C in inlet temperature and 3.08 % in fuel/air ratio.

값은 입구 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 이유는 메탄의 CO 전환속도가 혼합기의 입구온도와 관련있는 혼합기 온도에 직접적으로 연관되기 때문이다 (식 (7-1) 참조). 게다가, 입구온도가 증가함에 따라 CO의 농도가 빠르게 영으로 떨어진다. 그러므로, 화염이 촉매층내에 존재하는 한, CST 연소기로부터의 CO 방출 수준은 입구온도의 증가에 따라 감소할 것으로 기대된다.

입구온도가 400 °C로 감소하면, CO 농도분포의 피크 위치가 촉매층에서 화염연소실로 이동하

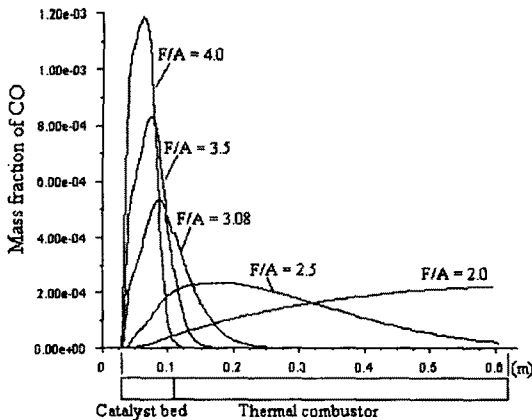


Fig. 14. CO profiles in the catalyst bed and thermal combustor for various fuel/air ratios. Other inlet conditions for this calculation were set at 20.0 m/s in inlet velocity and 450 °C in inlet temperature.

게 된다. 이러한 경우, 화염은 CST 연소기의 화염연소실에 존재하게 된다. 이러한 CO 농도 분포를 Fig. 10(a)의 온도 분포와 비교하여 보면, 화염은 화염연소실내에 존재하는 것이 더욱 명확하다. 여기서 한가지 흥미있는 점은 화염이 촉매층내에 존재하는 경우보다 화염연소실내에 존재하는 경우에 CO 농도의 최고수치가 더욱 빠르게 증가한다는 것이다. 만약 CST 연소기에서 CO 방출을 줄이고자 한다면, 촉매층에서 기체반응을 유지하도록 하는 것이 나올 것이다. 그러나, 상업적으로 이용되고 있는 촉매의 열적 내구성으로 인하여, 실제적으로는 화염이 화염연소실에 유지되도록 하고 있다.

기체반응에 대한 다른 입구조건들의 영향을 여러 운전 조건에서 조사하였다. Fig. 13은 각각의 입구 속도에서 CO농도 분포를 나타내고 있다. 입구 온도 450°C, 혼합기 농도 3.08% 조건에서, 입구 속도가 20m/s 이하일 때는 화염이 촉매층내에 존재하고, 20m/s 이상일 때는 화염 연소기내에 존재한다. Fig. 12에서처럼, CO농도의 최고값은 화염이 촉매층에 존재할 때보다도 화염이 화염연소실에 존재하게 될 때에 훨씬 큰 값으로 나타난다.

Fig. 14는 연료 농도에 따른 CO 농도 분포를 보인다. 연료/공기 비율이 3.08 % 이상일때, 화염은 촉매층내에 존재하는 반면, 3.08 % 이하일 경우에는 화염이 화염연소실내에 존재한다. 만약 연료/공기 비율이 더욱 낮은 2.0 %로 감소하면, 정해진 0.6 m의 화염연소실의 길이 내에서는 불완전 연소가 일어난다. 이러한 경우, 화염연소실의 길이를 더 늘이든지, 아니면 화염을 안정화시

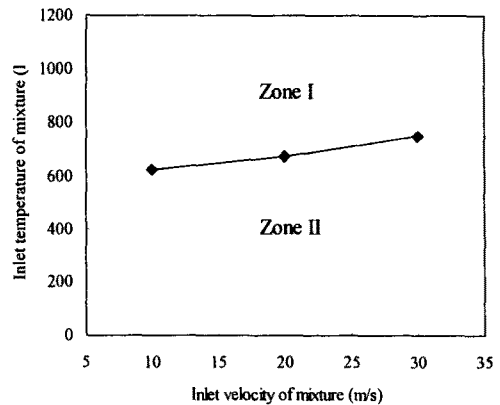


Fig. 15. Flame location in the CST combustor as a function of inlet conditions. Zones I and II correspond to operating conditions at which flame exists in the catalyst bed and the thermal combustor, respectively. The fuel/air ratio for this calculation was fixed at 3.08 %.

기기 위한 추가적인 장치가 필요하다.

지금까지 얻어진 결과들을 통합하여 분석할 때, 주어진 입구조건에서 화염이 화염연소실에 존재하는지 촉매층에 존재하는지를 결정할 수 있는 기준을 유도하는 것이 가능하였다. Fig. 15는 CST연소기에서 화염의 존재 위치를 설명해주는 그래프이다. 그림에서 영역 I은 화염이 촉매층에 존재하는 경우이고, 영역 II는 화염이 화염연소실에 존재하는 경우를 나타낸다. 예를 들어 입구속도가 20 m/s일 때, 화염이 화염연소기에만 존재하기 위해서는 혼합기의 예열온도는 673K이하로 유지되어야 한다. 화염이 화염연소실에 존재하기 위한 혼합기의 입구온도는 혼합기의 속도가 증가할수록 증가한다. 이 같은 수치해석 결과는 가스 터빈 연소기로 개발하는 CST 촉매연소기의 설계 자료로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 수치모사 실험이 다중채널 촉매층에 대해 수행되었으며, 모델은 촉매층과 화염연소실 모두가 고려될 수 있도록 하였다. CST 연소기의 수치모사실험은 촉방향으로 대칭인 2차원의 정상상태 흐름으로 고려하여 수행되었다. 촉매층에서는 표면과 가스 반응이 일어나고, 화염연소실에서는 가스반응이 일어나는 것으로 설정하였다. 촉매층과 화염연소실내에서의 흐름은

각각 층류와 난류로 해석하였다.

먼저 촉매층에서 일어나는 현상들을 여러 운전 조건에서 조사하였다. 입구 유속의 분석 결과, 입구 유속이 증가할수록 표면반응의 발화점이 촉매층의 하류쪽으로 이동하였다. 각 channel의 중앙과 촉매 표면에서의 질량분율 분포를 비교하였을 때, 촉방향을 따라 표면 반응 발화 영역, 속도론적으로 조절되어지는 영역, 확산 조절 영역의 세가지 영역으로 구분되었다. 한편, 연료/공기 비율이 증가함에 따라, 표면반응의 개시가 촉매층의 상위 흐름 쪽에서 일어나며, 최대 온도 값도 증가하였다. 화염 연소실의 경우, 메탄 혼합을 위한 회박 제한선이 대기상에서 대개 5.35%의 연료/공기 비율이나, 본 연구에서는 더욱 회박 혼합 조건인 2.0%의 연료/공기 비율에서도 촉매연소가 안정적으로 일어났다.

가장 좋은 CST 연소기는 촉매층에서 표면 반응만 일어나도록 하여 촉매벽 온도가 사용되는 촉매의 열적 내구성 범위에서 유지되는 것이다. 또한 화염연소실은 촉매층에서 나오는 일부만 연소된 혼합물을 완전히 연소 시켜야한다. 이에 따라 CO 분포를 조사하여 화염의 위치를 예측하고자 하였다. 그 결과 입구 온도가 CO 농도 분포에 크게 영향을 미침을 알 수 있었다. 입구 온도가 증가함에 따라, CO 질량 분율의 최대 값이 화염연소실로부터 촉매층으로 이동하였다. CO의 최대 농도치가 촉매층에 존재하는 경우, CO 농도의 최대치는 입구온도가 높을수록 증가하였다. 따라서, 주어진 입구조건에 따라 화염이 촉매층에 존재하는가 아니면 화염연소실에 존재하는가를 결정할 수 있는 경계조건을 유도할 수 있었다. 이러한 경계조건은 CST 연소기 설계에 매우 유용할 것으로 사료된다. 마지막으로 화염이 화염연소실에 위치하는 입구온도의 최대치는 입구 유속이 증가함에 따라 증가하였다.

기호설명

A_{κ}	pre-exponential factor in Eq. (7), related with reaction order
A_w	pre-exponential factor in Eq. (12), kmol/m ² s
C	molar concentration, kmol/m ³
D_i	diffusion coefficient of species i , m ² /s
$D_{i,m}$	diffusion coefficient of species i in the mixture, m ² /s
D_{ab}	bulk diffusion coefficient, m ² /s
D_{eff}	effective diffusion coefficient, m ² /s
D_k	Knudsen diffusion coefficient, m ² /s
E	internal energy, J/kg
E_{κ}	activation energy in Eq. (7), J/kmol

E_w	activation energy in Eq. (12), J/kmol
g	gravitational force, m/s ²
h	enthalpy, J/kg
$J_{i,j}$	diffusion flux of species i , kg/m ² s
k	thermal conductivity, W/mK
k_s	rate constant based on catalyst surface area, kg/m ² s
L_c	thickness of washcoat, m
m_i	mass fraction of species i
n	unit vector normal to catalyst surface
p	pressure, Pas
R	universal gas constant, 8.314 J/molK
R_{κ}	gas reaction rate, kg/m ³ s
R_w	surface reaction rate, kg/m ² s
T	temperature, K
u_i	i -directional velocity, m/s
W_i	molecular weight of species i , kg/kmol
Y_i	mole fraction of species i
Φ	Thiele modulus
η	effectiveness factor
μ	viscosity, P
ρ	density, kg/m ³
τ	stress tensor
δ_{ij}	Kronecker symbol

참고문헌

1. Beebe, K. W., Cairns, K. D., Pareek, V. K., Nickolas, S. G., Schlatter, J. C. and Tsuchiya, T., "Development of catalytic combustion technology for single-digit emissions from industrial gas turbines", *Catalysis Today*, 59, 95 (2000).
2. Kolaczowski, S. T., "Catalytic stationary gas turbine combustor: A review of the challenges faced to clear the nest set of hurdles", *Trans IChemE.*, 73, Part A, 168 (1995).
3. Pfefferle, L. D. and Pfefferle, W. C., "Catalysis in combustion", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 29(2&3), 219 (1987).
4. Trimm, D. L., "Catalytic combustion (review)", *Appl. Catal.*, 7, 249 (1984).
5. Sadamori, H., "Application concepts and evaluation of small-scale catalytic combustors for natural gas", *Catalysis Today*, 47, 325 (1999).
6. Inoue, H., Sekizawa, K., Eguchi, K. and Arai, H., "Thick-film coating of hexaaluminate catalyst on ceramic substrates for high-temperature combustion", *Catalysis Today*, 47, 181 (1999).
7. Jang, B. W., Nelson, R. M., Spivey, J., Ocal, M., Oukaci, R. and Marcelin, G., "Catalytic oxidation of

8. methane over hexaaluminates and hexaaluminate-supported Pd catalysts", *Catalysis Today*, 47, 103 (1999).
9. Furuya, T., Sasaki, K., Hanakata, Y., Ohhashi, T., Yamada, M., Tsuchiya, T. and Furuse, Y., "Development of a hybrid catalytic combustor for a 1300C class gas turbine", *Catalysis Today*, 26, 345 (1995).
10. Seo, Y. S., Cho, S. J., Kang, S. K. and Shin, H. D., "Numerical studies of catalytic combustion in a catalytically stabilized combustor", *International Journal of Energy Research*, 24, 1049 (2000).
11. Dalla Betta, R. A. and Nielsen T. R., "Application of catalytic combustion to a 1.5 industrial gas turbine", *Catalysis Today*, 47, 369 (1999).
12. Seo, Y. S., Cho, S. J., Kang, S. K. and Shin, H. D., "Experimental and numerical studies on combustion characteristics of a catalytically stabilized combustor", *Catalysis Today*, 59, 75 (2000).
13. Mantzaras, J., Appel, C. Benz, P. and Dogwiler, U., "Numerical modeling of turbulent catalytically stabilized channel flow combustion", *Catalysis Today*, 59, 3 (2000).
14. Raja, L. L., Kee, R. J., Deutschmann, O., Warnatz, J., Schmidt, L. D., "A critical evaluation of Navier-Stokes, boundary-layer and plug-flow models of the flow and chemistry in a catalytic-combustion monolith", *Catalysis Today*, 50, 47 (2000).
15. Wanker, R. Raupenrauch, H. and Staudinger G., "A fully distributed model for the simulation of a catalytic combustor", *Chemical Engineering Science*, 55, 4709 (2000).
16. Fluent software, "FLUENT User's guide", Fluent Incorporated, <http://www.fluent.com>, (2002).
17. Hayes, R. E., & Kolaczkowski S. T., "Introduction to catalytic combustion", 169-170, Gordon and Breach Science Publishers, (1997).
18. Leung, D and Hayes, R. E., "Diffusion limitation effects in the washcoat of a catalytic monolith reactor", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74, 94 (1996).
19. Lewis, B. and Guenther von Elbe, "Combustion flames and explosions of gases", Academic Press, (1961).