

천연가스의 열용량을 측정하기 위한 촉매가스센서의 특징

이기용, G. J. Maclay*, J. R. Stetter**

안동대 기계공학과, Univ. of Illinois at Chicago*, Illinois Inst. of Tech.**

Characterization of A Catalytic Gas Sensor for Measuring Heat Content of Natural Gas

K. Y. Lee, G. J. Maclay*, J. R. Stetter**

Andong Univ., Univ. of Illinois at Chicago*, Illinois Institute of Tech.**

ABSTRACT : A low power (300 mW) catalytic bead combustible gas sensor is developed and utilized with a computer controlled sampling system for measuring heat content of natural gas. The heat content of gas is proportional to the change in the energy required to exposure to the sample of combustible gas. The heat content of natural gas samples ranging 36.30 - 39.88 MJ/m³ is measured in the range of approximately 1% error, which is comparable to its nominal heat content. Each gas has a slightly different curve of sensitivity vs. sensor temperature. Thus there is no temperature at which all sensitivities are equal. In calibration process the choice of a optimum operating temperature is an important factor that influences the overall performance of the measurement system.

1. 서론

천연가스의 열용량을 측정하는 최근의 방법들은 열량계 또는 가스 크로마토그래프와 같은 장비들에 의존하고 있는데, 이 장비들은 사용하기 복잡하고 유지비용이 많이 든다. 천연가스의 생산, 수송, 분배 및 이용에 있어서 유지비용이 많이 들지 않고, 정확성이 높으며 휴대할 수 있는 측정장치는 매우 유용하다⁽¹⁾. 이런 요구에 부응하기 위해 우리는 전기력을 적게 소모하는 촉매가스센서를 개발했고 컴퓨터 컨트롤로 작동되는 Therm Factor Transmitter(AMETEK)에 장착해서 천연가스의 열용량을 측정했다.

천연가스의 성분은 주로 메탄(약 92%), 에탄(약 4%), 프로판(약 2%), 부탄(약 0.5%) 및 소량의 불활성 가스로 구성되어 있고 천연가스의 열용량은 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 성분비에 따라서 결정된다. 우리가 개발한 촉매가스센서로 서로 다른 성분비를 갖는 여러 종류의 혼합가스의 열용량을 측정했다. 또한 가스 성분의 효과를 알기 위해 센서의 작동 온도를 변화시켜가며 여러 종류의 가스에 대한 센서 감응(sensitivity)을 조사했다.

2. 실험방법

촉매가스센서의 특징을 조사하기 위한 실험장치는 AMETEK에서 개발되고 제작된 기기인 Therm Factor Transmitter (TFT)를 사용한다. 컴퓨터 컨트롤로 작동되는 TFT는 일정량의 연소될 가스(sample or reference gas)를 샘플하고 샘플된 가스는 일정한 체적비(공기 : 가스 = 25 : 1)로 공기와 혼합되어 촉매가스센서가 있는 연소실로 보내어 진다. 연소실 내에서 혼합기는 센서에 있는 촉매에 의하여 연소되고 대기로 방출된다.

2.1 촉매가스센서

촉매가스센서는 지름이 0.01778 mm인 백금선(platinum wire)으로 만든 코일(10 turns) 위에 알루미나(alumina)로 덮고 그위에 촉매물질을 입혀서 만든다. 촉매물질로서는 탄화수소 산화에 적합한 백금(platinum, Pt)을 사용한다. 촉매가스센서의 크기는 약 0.7-0.8 mm 정도이고 모양은 대략 타원형이며 Fig. 1에 도시했다 (1, 2, 3).

2.2 샘플가스 성분조성

폭넓은 범위의 천연가스의 열용량을 측정하기 위해 사용된 여러종류의 샘플가스들의 성분조성이 Table 1에 나타난다. 천연가스의 주성분은 알칸족(alkane) 혼합기로서 성분의 크기에 따라 메탄(methane), 에탄(ethane), 프로판(propane) 순이다. 여기 혼합된 가스의 명칭은 그 가스의 특징에 맞게 명명했다. Table 1에 명명된 각 가스들의 정격 열용량값(kJ/m³)은 미국표준방법(ANSI/ASTM D 3588 - 79)을 근거로 계산한 것이다. 이러한 방법은 각 가스의 몰 퍼센트 또는 성분비를 알 경우 이미 알고 있는 각 성분들의 열용량, 압축성 인자(compressibility summation factor), 비중값들을 가지고 혼합된 가스의 열용량을 계산한다.

Table 1 Gas composition(%) and the heating value(MJ/m³) matrix of gas used as sample gas.

		Typical	Max Ethane	Max Propane	Max Heavies	Low Methane	Low Ethane	High Ethane	Very High Ethane	Peak Shave
METHANE	CH ₄	93.698	86.700	93.689	91.897	88.001	96.492	91.089	88.696	89.305
ETHANE	C ₂ H ₆	3.000	9.995	3.004	2.996	3.005	0.200	5.604	8.001	2.998
PROPANE	C ₃ H ₈	0.601	0.600	1.600	1.603	0.599	0.600	0.600	0.605	4.995
ISO-BUTANE	I-C ₄	0.100	0.100	0.101	0.348	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
N-BUTANE	N-C ₄	0.100	0.100	0.101	0.351	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
ISO-PENTANE	I-C ₅	0.050	0.050	0.051	0.150	0.050	0.051	0.051	0.050	0.051
N-PENTANE	N-C ₅	0.050	0.050	0.050	0.148	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
HEXANE	C ₆	0.100	0.100	0.100	0.199	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
C-DIOXIDE	CO ₂	0.801	0.801	0.801	0.801	0.805	0.802	0.801	0.799	0.802
NITROGEN	N ₂	1.500	1.503	0.503	1.507	7.191	1.504	1.505	1.499	1.500
MJ·m ⁻³ at 1 atm		38.45	40.45	39.40	39.80	36.30	37.65	39.19	39.88	40.94

각각의 혼합가스 열용량은 1기압의 압력과 16°C의 온도에서 얻어진 값들이다. 실제 샘플가스로 사용된 가스들은 Table 1에 나타난 성분비와 거의 같게 조성됐지만 열용량에서 약간의 차이가 있고 괄호 속에 표시했다.

2.3 센서의 교정작업

앞에서 언급한 것처럼 측정된 천연가스의 열용량은 메탄과 관련된다. 이러한 측정 결과는 센서의 표면 온도에 영향을 받기때문에 최적의 작동 온도를 찾기위해 센서에 대한 교정이 필요하다. 교정가스는 천연가스의 특성을 나타낼 수 있는 성분으로 구성되어야하며, 사용된 교정가스는 Ametek에서 조성한 "Typical"을 사용했고 그 성분비는 Table 1에 나타난다. 샘플가스로서 Typical을 사용해서 센서가 그 가스의 정격 열용량을 나타낼 때 센서의 작동 저항 또는 작동온도는 결정된다. 즉 교정은 센서가 Typical 가스의 열용량을 올바르게 측정할 수 있게하는 작업이다.

3. 작용원리

기준가스(reference gas) 또는 샘플가스(sample gas)가 센서 챔버로 공급되기전에 이러한 가스는 공기와 혼합되어 희석되어진다. 샘플루프(sample loop)를 통해 방출되는 샘플 가스 유량은 1 cc/min 이고 이것은 공기 유량 25 cc/min와 혼합된 후 총류의 흐름 속에서 촉매가스센서를 포함한 챔버 내를 통과한다. TFT 내의 피드백 루프 시스템(feedback loop system)이 센서에 일정한 양의 전기적 에너지를 공급함으로써 센서 표면에 일정한 온도를 유지시킨다. 촉매가스센서의 표면은 촉매금속인 플라티늄으로 덮여있어 천연가스가 센서의 표면을 지나갈 때 촉매 작용에 의해 열이 발생한다. 이때 얻어진 단위 시간 당 총 발생 열량은 전도, 대류, 및 복사 열전달에 의해 방출된다^(2, 3).

$$\dot{Q}_{total} = \dot{Q}_{cond} + \dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{rad}$$

여기서 \dot{Q}_{total} 은 단위 시간 당 총 발생 열량, \dot{Q}_{cond} 은 센서 내부로 전도된 열전달량, \dot{Q}_{conv} 은 혼합기 또는 연소된 가스에 의해 대류된 열전달량, \dot{Q}_{rad} 은 센서와 센서 챔버 내부벽 사이의 복사에 의한 열전달량을 나타낸다. 혼합기의 연소로 인하여 발생된 열의 일부인 전도 열전달량이 센서 내부에 있는 백금선의 온도 변화에 영향을 준다. 일정한 온도를 유지하기 위해서 센서 내부로 전달된 열만큼 센서로 공급되던 전기 에너지는 감소하게된다^(2, 3). 이 감소된 전기에너지는 시간에 따라 적분되어진다. 이렇게 얻어진 적분값은 센서가 가스에 노출된 동안 촉매작용에 의해 센서에 공급된 화학에너지를 나타낸다.

어떤 가스의 열용량을 결정하기 위하여 이미 열용량을 알고 있는 기준가스를 센서에 노출시킨 뒤 열용량을 알고자 하는 가스(샘플가스)를 같은 센서에 노출시킨다. 두 개의 가스들로부터 얻어진 적분값의 비가 바로 샘플가스의 열용량이 된다. 다음의 식을 사용해서 샘플가스의 열용량을 구한다.

$$D_s = \frac{E_s}{E_r} \times D_r$$

여기서 D_r = 기준가스의 열용량 (MJ/m³)

D_s = 샘플가스의 열용량 (MJ/m³)

E_r = 센서가 기준가스에 노출되었을때 센서 내부로 공급된 에너지 (mJ)

E_s = 센서가 샘플가스에 노출되었을때 센서 내부로 공급된 에너지 (mJ)

4. 실험결과 및 고찰

4.1 여러종류의 천연가스 열 용량 측정

천연가스의 성분은 주로 메탄(약 92%), 에탄(약 4%), 프로판(약 2%), 부탄(약 0.5%) 및 소량의 불활성 가스로 구성되어 있다. 따라서 천연가스의 열용량은 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 성분비에 따라서 결정된다. 우리가 개발한 촉매가스 센서를 가지고 서로 다른 성분비를 갖는 여러 종류의 혼합가스의 열용량을 측정했다. 기준가스로써는 메탄을 사용했고 시료가스로써는 작은 정격 열용량을 갖는 가스 순서로 Low Methane(36.30 MJ/m³), Low Ethane(37.65 MJ/m³), Typical(38.45 MJ/m³), Max Butane(38.84 MJ/m³), Max Propane(39.40 MJ/m³), Max Heavies(39.80 MJ/m³), Very High Ethane(39.88 MJ/m³)들을 사용했다. 이들에 대한 결과는 Fig. 2에 나타난다. Max Propane 가스의 경우를 제외하고 Typical 가스의 정격 열용량 보다 크거나 작은 쪽으로 에러의 크기가 증가함을 알 수 있다. 이때 센서는 Typical 가스를 가지고 교정되었기 때문에 Typical 가스의 열용량 에러는 매우 적다. 다른 가스들은 그들의 성분비가 기준가스의 것들과 다르기 때문에 어느 만큼의 에러범위를 갖는다.

Typical 가스를 기준으로해서 다른 가스들의 성분비를 비교함으로써 촉매가스 센서가 갖는 가스성분의 반응 및 에러를 설명하겠다. Low Methane은 Typical보다 3배 이상의 불연소 성분(CO₂와 N₂)을 갖고 있고, 이 가스들이 촉매작용에 의해 발생된 일부분의 열을 함유한채 방출되기 때문에 센서 표면의 열 전도율이 감소되고 이로인해 음의 에러값을 갖는다. Low Ethane은 Typical보다 에탄(C₂H₆)의 농도가 15배 낮고 Very High Ethane은 Typical보다 2.5배 더 높다. 촉매가스 센서는 에탄에 대하여 촉매작용이 매우 활발하므로 Low Ethane는 음의 에러값을 갖고 Very High Ethane는 양의 에러값을 갖는다. Typical보다 3배 정도 높은 프로판(C₃H₈) 성분비를 갖고있는 Max Propane의 열용량은 거의 정격 열용량을 보여주고 있다. 즉 촉매가스 센서는 프로판에 대하여 프로판의 농도 차이에 관계없이 일정한 촉매반응을 갖는 특징을 보여주고 있다. 반대로 4개 이상의 탄소를 갖는 가스들에 대하여서는 촉매작용이 활발하지 않음을 Max Butane과 Max Heavies에서 보여주고 있다. 이것으로써 촉매가스 센서를 기준가스로 메탄, 샘플가스로 Typical을 사용해서 교정했을 때 이 센서는 가스 성분비에 따라 다른 촉매작용을 갖는 것을 알 수 있다. 그러나 촉매가스 센서는 970-1070 BTU/scf 범위의 정격열용량을 갖는 혼합가스들에 대하여 정격 열용량의 약 1% 미만의 에러 범위에서 그들의 열용량을 얻을 수 있었다.

4.2 여러 종류의 가스 성분에 대한 센서의 감응

촉매가스센서에서 가스 성분의 효과를 줄일 수 있으면 앞에서 언급한 혼합가스의 열용량 에너지를 더 줄일 수 있다. 가스 성분의 효과를 알기 위해 촉매가스센서를 가지고 센서의 작동 온도를 변화시켜가며 여러 종류의 가스 성분에 대한 센서의 감응(sensitivity)을 조사했다. 여기서 센서의 작동 온도는 TFT에서 센서의 저항값을 나타내며 백금선의 온도-저항값 관계식으로부터 계산된다.

$$R = R_0 [0.00325 (T - T_0) + 1]$$

여기서 R = 임의의 온도 T에서 백금선의 저항값, Ohms

R_0 = 상온에서 백금선의 저항값 (R_{cold}), Ohms

T = 센서 내부의 온도, °C

T_0 = 상온 (23 °C)

또한 센서의 작동 온도는 Typical 가스로 교정된 저항값에서 +3%, +6%, +10% 씩 증가된 값들과 -3%, -6%, -10% 씩 감소된 값들에 대하여 즉 7개의 서로 다른 온도에 대하여 실험이 행하여졌다.

천연가스의 주성분인 메탄, 에탄, 프로판에 대한 센서의 촉매작용을 알기 위해 비슷한 열용량을 갖는 메탄(100% CH₄, 37.70 MJ/m³), 에탄/질소(57.04% C₂H₆와 42.96% N₂, 37.74 MJ/m³), 프로판/질소(40.06% C₃H₈와 59.94% N₂, 37.70 MJ/m³) 가스의 센서 감응을 조사했고 결과는 Figure 3에 나타난다. 센서는 온도가 증가함에 따라 메탄에 대한 감응은 급격히 증가하나 에탄과 프로판은 높은 온도에서 거의 일정한 감응을 나타낸다. 센서는 가장 낮은 온도에서 프로판, 에탄, 메탄 순으로, 가장 높은 온도에서 메탄, 에탄, 프로판 순으로 센서의 감응 크기를 갖는다. 반면 교정온도(약 700 °C)에서는 에탄, 메탄, 프로판 순이다. 물론 에탄/질소 가스가 프로판/질소 가스보다 불연소가스인 질소를 더 적게 함유하고 있지만 에탄에 대한 센서의 감응은 메탄보다 더 높기 때문에 앞에서 언급한것 처럼 에탄의 농도비에 따라서 열용량의 에러가 변화하는 것을 이 결과로부터 확인할 수 있다.

이상적인 센서는 어떤 교정온도에서 혼합기들에 대하여 일정한 감응을 가짐으로써 가스의 성분비 또는 조성비에 관계없이 정확히 천연가스의 열용량을 예상할 수 있어야 한다. 그러나 실제 센서는 그와같은 경향을 보여주지 못하고 Fig. 4에서 보는 것처럼 온도의 변화 함수로써 센서의 감응이 여러 종류의 혼합가스들에 대해 다르게 나타나는 것을 알 수 있다. 혼합가스에 대한 센서의 감응은 교정 온도를 기준으로 낮은 온도 영역과 높은 온도 영역에서 상반된 반응 크기의 순서를 보이며 가장 낮은 온도 또는 가장 높은 온도로 갈수록 가스들의 감응 폭이 넓어지고 교정온도 근처에서 이 폭이 가장 좁은 것을 알 수 있다. 이 폭이 좁으면 좁을수록 센서는 이상적인 센서로 접근되어 가는 것이다. 따라서 최적의 교정 온도를 찾는 것은 중요하며 이를 위해 센서 교정시 기준가스의 선택은 전체 적 측정 시스템의 성능에 중요한 영향을 미치는 인자이다. 가장 단순한 선택은 메탄이고 최적의 선택은 측정될 가스의 평균 가스조성비를 갖는 가스이다.

5. 결론

우리는 전기력을 적게 소모하는 촉매가스센서를 개발해서 컴퓨터 컨트롤로 작동되는 Therm Factor Transmitter(AMETEK)에 장착해서 천연가스의 열용량을 측정했고 여러종류의 가스에 대한 센서 감응을 조사했다.

1. 촉매가스센서는 서로 다른 성분비를 갖는 여러 종류의 혼합가스의 열용량을 측정했고, 결과로써 정격 열용량에 대하여 약 1% 미만의 에러 범위에서 혼합가스의 열용량을 얻었다.
2. 가스 성분의 효과를 알기 위해 센서의 작동 온도를 변화시켜가며 여러 종류의 가스에 대한 센서 감응(sensitivity)을 조사했다. 센서는 작동 온도에 따라 가스마다 다른 감응을 보여주었고 최적의 작동 온도를 찾았을때 좀 더 작은 열용량 에러 범위를 얻을 수 있었다.

그러나 더 나은 센서 즉, 좀 더 낮은 열 용량 에러(0.1% 까지)를 갖고 넓은 범위의 천연가스 열 용량을 예상 수 있으며 운전 횟수에 따라 에너지 감소율이 없거나 매우 작은 값을 갖는 센서의 개발을 위해 좀 더 연구가 필요하다.

참고문헌

1. G.J. Maclay, L. Pan, M. Findlay, W. Vickers, and J.R. Stetter, A Precision Microcalorimeter Based on A Catalytic Bead Gas Sensor, *The 5th International Meeting on Chemical Sensors*, Rome, Italy, July 11-14, pp. 429-432, (1994).
2. Jiri Janata, *Principles of Chemincal Sensors*, Plenum Press, New York, (1989).
3. S. J. Gentry, Catalytic devices, in: *Chemical Sensors* (T.E. Edmonds, ed.), Chapman and Hall, New York, (1988).

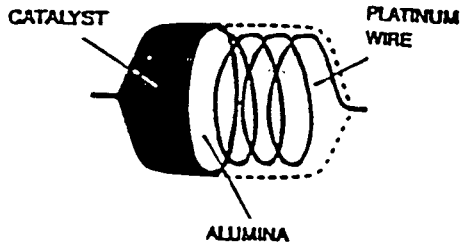


Fig. 1 Schematic diagram of the catalytic gas sensor.

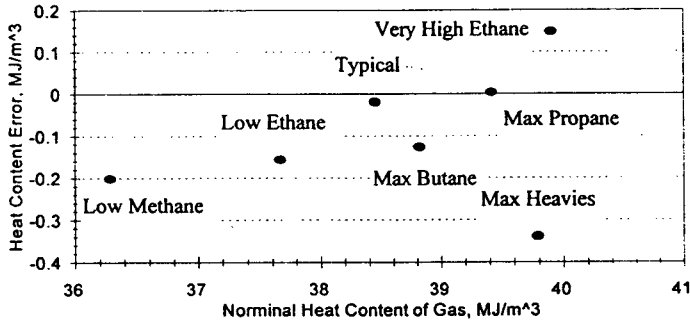


Fig. 2 Heat content error vs. known nominal heat content(MJ/m^3) for different gas as sample gas.

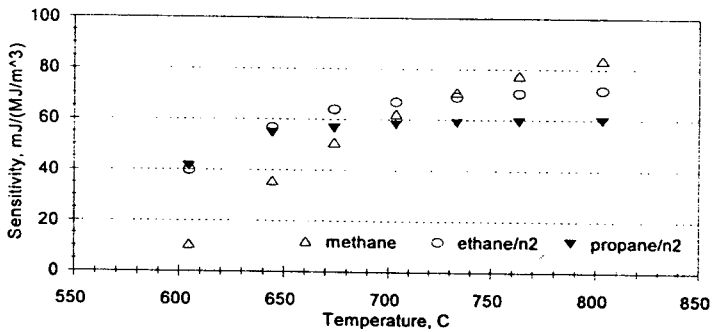


Fig. 3 The sensitivity of gas whose heat content is about the same as a function for sensor temperature.

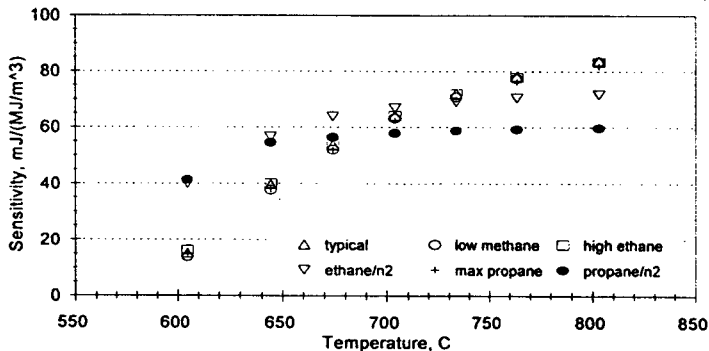


Fig. 4 The sensitivity of different gas as a function of sensor temperature.