

10mm 스케일 촉매 연소기에서의 수소-공기 예혼합 가스의 연소 현상 관찰

최원영* · 권세진*

Investigation on Catalytic Combustion of Hydrogen-Air Premixed Gas in 10mm Scale Catalytic Combustor

Wonyoung Choi*, Sejin Kwon*

ABSTRACT

Catalytic combustion is one of the suitable methods which is applicable to micro heat source due to high energy density and no flame quenching. And hydrogen can be oxidized at room temperature with platinum catalyst. So hydrogen-fueled micro catalytic combustor with platinum catalyst can be good and easy-handling heat source for another micro devices. In this work we focused on general catalytic combustion characteristics of hydrogen-air premixed gas in 10mm scale catalytic combustor for the further application to micro scale. Platinum was coated on dense ceramic monolith which can be installed in simple-structured catalytic combustor. We investigated the effect of flow rate, heat loss and platinum percentage in catalyst-coated monolith on catalytic combustion performance by temperature distribution in the combustor. By those results we confirmed catalytic reactivity and estimated reaction area. And we simulated micro scale catalytic reaction by sliced monolith. The results of this work will be important design factors for micro scale catalytic combustor.

Key Words : Catalytic combustion, Micro combustion, Catalyst, Platinum

기 호 설 명

MFC Mass Flow Controller

XRD X-Ray Diffraction

1. 서 론

연소 장치는 일반적인 배터리에 비하여 적게는 수 배, 많게는 수십 배의 에너지 밀도를 가지고 있다. 이 특성을 이용하면 크기가 작으면서도 적은 양의 연료로 높은 출력을 얻는 열원을 만들 수 있으며 다른 마이크로 반응기나 마이크로 개질기의 열원으로 활용될 수 있다. 그러나 일반적

인 화염 연소는 연소기의 크기가 작아질수록 소염 거리에 가까워져 화염 안정화가 어렵고 소염이 잘 일어나는 단점이 있다. 이를 보완하기 위하여 벽면 반응을 활성화시키는 연구가 수행되었으나 오히려 화염 불안정과 소염을 촉진시킨다는 결과가 나타났다. 따라서 화염 연소 대신 촉매 연소를 이용하여 마이크로 연소 장치를 개발하기로 하였다.

촉매 연소는 촉매를 이용하여 연소 반응을 일으키고 지속시키는 연소 방법을 뜻한다. 일반적인 화염 연소와 같은 반응이 일어나지만 화염대가 없이 촉매를 통한 표면 반응에 의하여 연소

* 한국과학기술원 기계공학과 항공우주공학전공

반응이 지속된다. 흔히 이용되는 촉매 연소의 특성으로는 가연 한계 이하의 낮은 당량비에서도 연소 반응이 일어나며, 상대적으로 저온에서 반응이 일어나기 때문에 고온 연소에서 문제가 되는 NOx가 원천적으로 발생되지 않는 점이 있다. 이에 착안하여 촉매를 이용한 희박 연소 기술과 NOx 저감 기술에 관하여서는 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 마이크로 연소 장치로의 활용에 대한 연구는 아직까지 부족한 실정이다.

촉매 연소에 이용되는 연료는 수소와 메탄, 부탄 등의 탄화수소 계열이 흔히 쓰인다. 특히 수소는 상온에서도 촉매 반응을 일으킬 수 있기 때문에 다른 연료와 달리 예열이 필요 없는 장치를 개발할 수 있다. 또한 반응물로 물(H₂O)만 생성되기 때문에 깨끗하다는 특성이 있다. 촉매로는 백금족 혹은 기타 금속, 금속 산화물, Perovskite 구조물 등이 촉매 연소가 가능하다고 알려져 있다. 이 중에서도 백금은 고가이지만 촉매 반응성이 탁월하고 내식성이 강하며 고온에서도 안정한 특성이 있어 널리 쓰이고 있다. 위 특성에 따라서 이 연구에서는 수소를 연료로 하고 백금을 촉매로 선택하였다.

이 연구에서는 본격적인 마이크로 스케일 연소기를 개발하기에 앞서 촉매 연소의 일반적인 특성을 알아보기 위하여 매크로 스케일과 마이크로 스케일의 중간으로 볼 수 있는 10mm 스케일 촉매 연소기를 제작하였다. 세라믹 모노리스(monolith)에 백금을 코팅하고 연소기에 장치한 후 수소-공기 예혼합 가스를 공급하였으며 연소기 내부의 온도를 측정하여 촉매 연소 반응을 살펴보았다. 공급 유량의 변화, 열손실 여부, 백금 비율이 촉매 연소 특성에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 백금을 코팅한 모노리스를 얇게 잘라 연소기에 삽입하여 1mm 스케일에서의 촉매 반응을 모사하였다.

2. 실험 장치 및 실험 조건

2.1 전체 실험 장치

Fig. 1은 전체 실험 장치를 간략히 나타낸 그림이다. 수소와 공기를 MFC로 공급하고 중간 탱크에서 혼합한 후 이를 촉매 연소기에 공급하였다. 촉매 연소기에 열전대를 연결하여 온도를 측정하고 PC와 온도 지시기(indicator)를 이용하여 기록하였다. 열손실을 막을 때는 단열 케이스를 이용하여 연소기를 감싸도록 하였다.

2.2 10mm 스케일 촉매 연소기

Fig. 2는 이 연구에 사용된 촉매 연소기의 모

습으로 30×30×100mm 크기의 직육면체 형태이다. 옆면으로 예혼합 가스의 출입구가 있으며 뒷면으로는 열전대를 꽂아 연소기 내부 온도를 측정하도록 하였다. 고온을 견디고 열손실을 줄이기 위하여 세라믹으로 제작하였다.

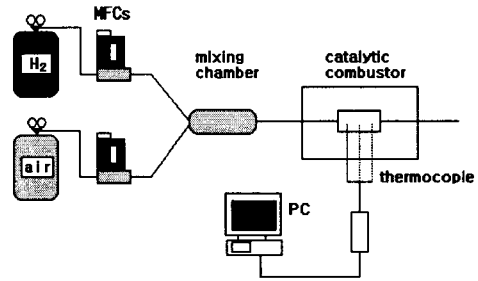


Fig. 1 전체 실험 장치의 개략도

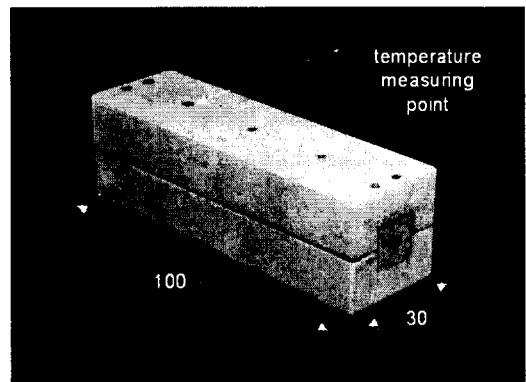


Fig. 2 촉매 연소기의 외형

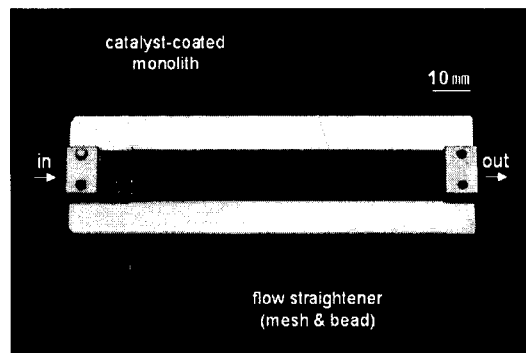


Fig. 3 촉매 연소기의 내부 구조

Fig. 3는 연소기 내부 구조를 나타낸 사진이다. 연소기 내부에는 촉매를 코팅한 모노리스를 장착할 수 있도록 하였으며 입구 부분에는 역화(flashback)를 방지하고 예혼합 가스를 연소기

내에 고르게 공급하기 위하여 스테인레스 철망과 스테인레스 강구를 장치하였다.

2.3 촉매 합성

촉매는 백금(Pt)을 사용하였으며 지지체는 Cordierite 모노리스를 이용하였다. 모노리스의 크기는 11×11×100mm로 한 변에 7개의 셀(cell)이 있어 단면에는 모두 49개의 셀이 있다. 백금의 전구체로는 염화백금산(H₂PtCl₆)을 이용하였으며 용매는 아세톤을 사용하였다.

촉매 합성법은 단순 침적법(incipient wetness method)을 이용하였다. 지지체의 세공 부피를 측정하고 그만큼의 전구체 용액을 만들어 지지체에 흡수시킨 후 건조-환원하는 방법이다. 실험실 스케일에서 재현성이 좋은 촉매-지지체를 제조할 수 있다는 특성이 있다.

잘 건조된 모노리스를 물에 담가 흡수시킨 후 흡수된 물의 양을 측정하여 세공의 부피를 알아냈다. 그만큼의 아세톤을 준비하고 염화백금산을 용해시켰다. 이 용액을 잘 건조된 모노리스에 흡수시킨 후 70℃ 온도에서 6시간 건조하였다. 이를 50ml/min의 수소 흐름 하에서 0~300℃에서 3시간, 300℃에서 6시간동안 환원시켰다.

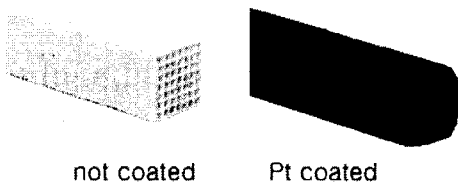


Fig. 4 코팅 전후 모노리스의 비교

Fig. 4는 실험에 사용된 모노리스의 백금 코팅 전 모습과 코팅 후 모습의 사진이다. 모노리스 무게의 10%만큼의 백금을 코팅하였다. 백금흑(platinum black)입자가 고르게 입혀져 모노리스가 진한 회색을 띠고 있는 것을 볼 수 있다. 모노리스에 정상적으로 백금이 완전히 환원되었는지 알아보기 위해 XRD 검사를 수행하였다.

2.4 단열 케이스

열손실이 없을 때의 연소 특성을 알아보기 위해 단열 케이스를 제작하였다. 세라믹 폼(foam)과 철제 케이스로 이루어져 있으며 촉매 연소기 전체를 80mm 두께로 감싸는 구조이다. 열전대를 장치하여 온도를 측정할 수 있도록 윗면에 구멍

을 내었다. Fig. 5는 단열 케이스와 그 내부에 촉매 연소기를 장착한 모습을 나타낸 사진이다.

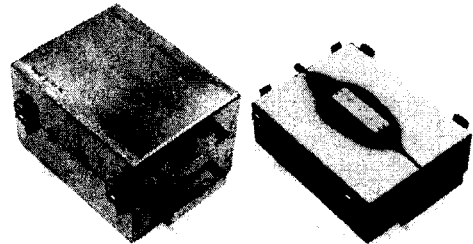


Fig. 5 단열 케이스의 외부와 내부 모습

2.5 실험 조건

연소기 내부의 촉매 반응을 알아보기 위해 내부 온도를 측정하였다. Fig. 6과 같이 동일한 간격의 세 점에서 측정하였다. PC에 연결된 DAQ system을 이용하여 1분에 10회씩 온도를 측정하고 기록하였다.

연소기에 공급한 가스는 수소-공기 예혼합 가스로 당량비는 1로 고정하였다. 가스의 공급량은 Table 1과 같이 최소 85ml/min에서 최대 1014ml/min까지 6단계로 변화시켰다. 열손실의 영향을 알아보기 위해 단열 케이스를 이용한 경우와 실온에서 실험한 경우를 비교하였다.

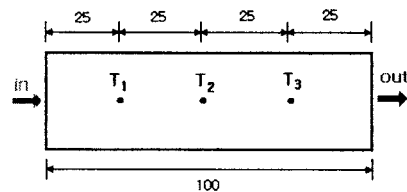


Fig. 6 연소기 내부의 온도 측정점

Table 1 공급 유량의 변화

구 분	Flow rate (ml/min)		
	Mixed	H ₂	Air
적음	85	25	60
	169	50	119
중간	338	100	238
	507	150	357
	676	200	476
많음	845	250	595
	1014	300	714

백금 비율은 동일한 모노리스에 전구체의 질량

을 다르게 코팅함으로써 조절하였으며 모노리스 무게의 10%만큼 백금을 코팅한 경우와 3.7%만큼 코팅한 경우를 비교하였다. 또한 1mm 스케일의 촉매 연소 반응을 모사하기 위하여 Fig. 7과 같이 모노리스를 얇게 잘라 약 1mm 두께로 가공하여 연소기에 장치하고 내부 온도를 측정하였다. 위 두 실험 공급 유량은 676ml/min으로 고정하였으며 단일 케이스를 이용하였다.

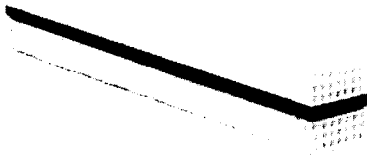


Fig. 7 얇게 자른 모노리스

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD를 이용한 백금 코팅 검사

환원을 마친 모노리스의 일부분을 떼 내어 XRD 검사를 수행하였다. Fig. 8과 같이 백금과 모노리스의 성분인 Cordierite만 검출되었고 백금 산화물 및 기타 물질은 존재하지 않았다.

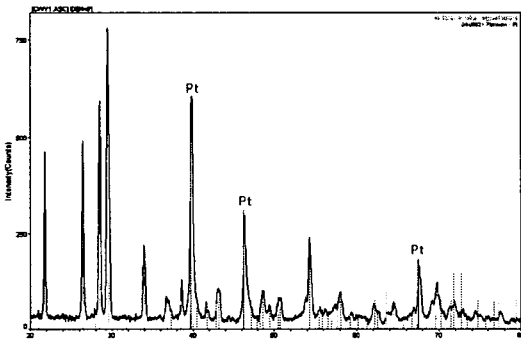


Fig. 8 XRD를 이용한 백금 코팅 검사 결과

3.2 유량 변화와 열손실의 영향

적은 유량의 혼합 가스를 공급하였을 경우에는 Fig. 9와 같이 연소기 내부 온도가 100°C 이하로 낮게 나타났다. 주위와의 온도차가 크지 않았기 때문에 열손실의 영향도 적었다. 발생되는 열이 적어 반응 생성물인 물이 기화하지 못하고 연소기 내부에 고였다. 이렇게 고인 물은 높은 비열로 인하여 온도 상승을 방해하므로 2시간 이상

반응을 계속하여도 온도가 높아지지 않았다.

중간 유량의 혼합 가스를 공급하였을 때는 Fig. 10과 같이 연소기의 내부 온도가 100°C 이상으로 높아졌다. 연소기 내부에도 물이 고이지 않았다. 그러나 연소기 내외부의 온도차가 커지면서 열손실의 영향이 유량이 적을 때에 비하여 더 커지는 것을 볼 수 있다.

많은 유량의 혼합가스를 공급하였을 때는 Fig. 11과 같이 열손실 없을 때의 최대 온도가 500°C 이상으로 높아졌다. 그러나 연소기 내외부의 온도차가 더욱 커짐으로 인하여 열손실의 영향은 더욱 커졌다.

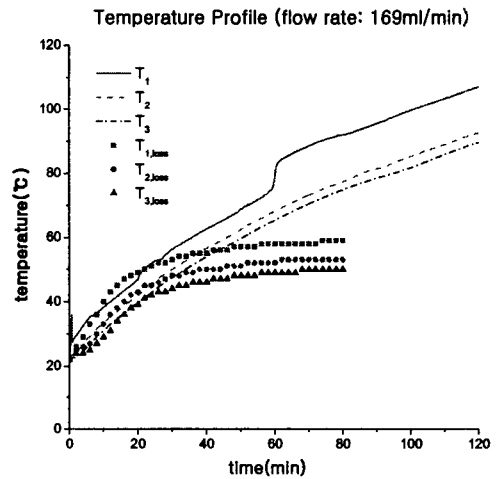


Fig. 9 적은 유량 공급시 연소기 내부 온도

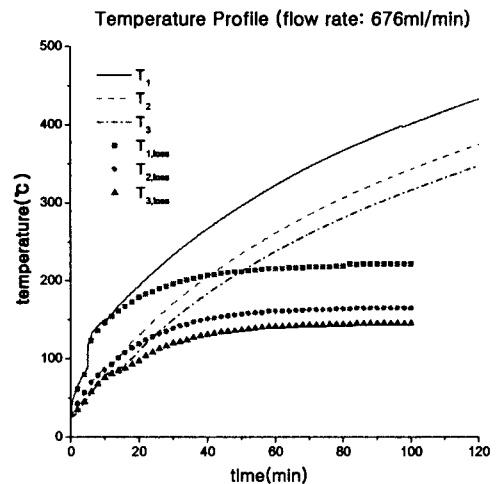


Fig. 10 중간 유량 공급시 연소기 내부 온도

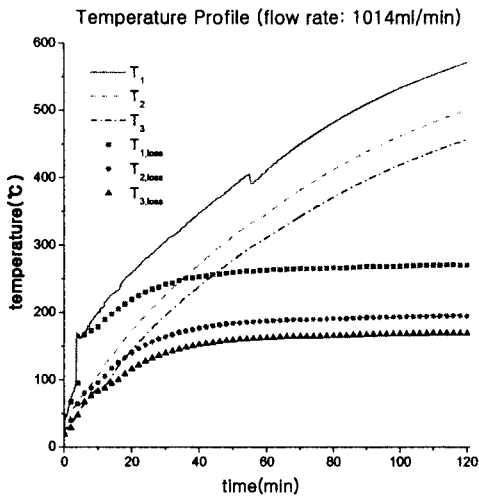


Fig. 11 많은 유량 공급시 연소기 내부 온도

열손실 여부와 관계없이 중간 유량 이상에서 T₁이 100°C 근처에서 급격히 증가하는 현상이 나타났다. 그리고 T₁과 T₂의 온도차가 T₂와 T₃의 온도차보다 더 큰 모습을 보였다. 또한 반응 시작 후 20분까지는 거의 비슷한 온도 변화가 나타나는 것으로 보아 열손실의 영향이 크지 않음을 알 수 있다.

3.3 촉매 중 백금 비율의 영향

백금 비율이 10%와 3.7%로 약 2.7배 차이가 있었지만 연소기 내부 온도 변화는 Fig. 12와 같이 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 반응 정도 및 반응 영역이 두 경우 모두 동일하다고 볼 수 있다. 이는 더 적은 백금으로 같은 효과를 얻을 수 있어 그만큼 연소기 제작에 드는 가격을 낮출 수 있다는 것을 뜻한다.

3.4 상변화 및 반응 영역에 관한 고찰

중간 유량 이상에서 열손실과 무관하게 T₁이 100°C 근처에서 급상승하는 것은 상변화 때문으로 보인다. 처음에는 연소기의 온도가 낮기 때문에 생성되는 물은 액체 상태가 된다. 반응을 통해 계속 열은 공급되지만 우선 액체 상태의 물을 기화시키는 데 쓰이므로 온도 상승이 더디게 된다. 기화가 모두 끝나면 액체 물은 없이 수증기만 남게 되므로 기화에 필요했던 열은 연소기 온도를 높이는 데 사용되기 때문에 연소기 온도는 급격히 상승한다.

또한 반응 영역이 매우 좁아서 입구 근처에서

만 반응이 일어나고 중앙부나 뒤쪽인 T₂, T₃ 점에서는 반응 없이 열전달만 일어나는 것으로 보인다. 그 근거로는 세 측정점이 모두 같은 간격이지만 T₁과 T₂의 차이가 T₂와 T₃의 차이보다 많게는 두 배 가량 더 크다는 점과, T₂와 T₃의 온도 변화는 거의 같은 형태인 반면 T₁은 온도가 급상승하는 등의 다른 모습을 하고 있다는 점을 들 수 있다.

실제 마이크로 촉매 연소기를 제작하는 데 있어서 원하는 온도에 얼마나 빨리 도달할 수 있는지, 연소기 전체에서 균일한 온도 분포를 얻을 수 있는지가 매우 중요하다. 연소기 온도의 빠른 상승을 위해서는 상변화 구간을 빨리 통과할 수 있도록 많은 유량을 공급해야 한다는 것을 알 수 있다. 또한 입구 쪽에서만 집중적으로 반응이 일어나므로 균일한 온도 분포를 얻으려면 촉매 농도에 구배를 준다든지, 가스 공급구를 여러 곳으로 하는 등의 해결책이 필요함을 알 수 있다.

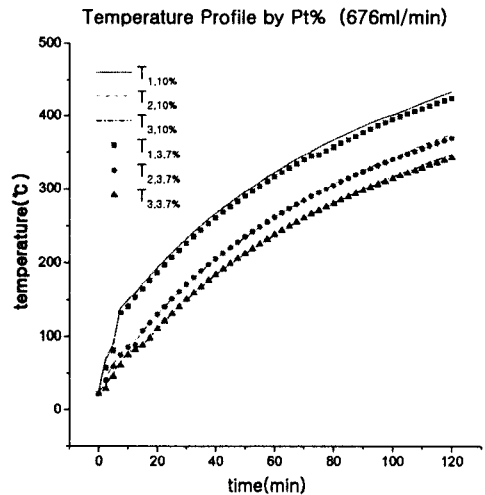


Fig. 12 백금 비율에 따른 연소기 내부 온도

3.5 얇게 자른 모노리스에서의 반응

Fig. 13과 같이 얇게 자른 모노리스에서도 촉매 반응이 잘 일어나는 것을 확인하였다. 3.1의 결과 중 동일 유량일 때와 비교하면 전체적으로 온도가 10~20°C 가량 낮게 나타났으며 온도 변화 형태도 차이를 보이고 있다. 이는 반응을 하지 않고 연소기를 통과하는 가스가 열손실 요인이 되어 내부 온도 및 반응 영역에 차이를 나타내게 하기 때문으로 보인다. 온도 변화상의 불안정한 부분이 나타나지 않은 것으로 보아 계속 안정적으로 반응이 일어난다고 볼 수 있다. 따라서 촉매 연소를 이용하면 1mm 스케일에서도 안정적인

연소기를 개발할 수 있을 것으로 생각된다.

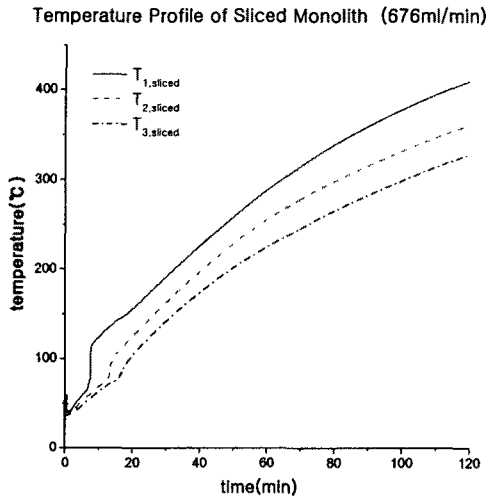


Fig. 13 얇은 모노리스를 이용하였을 때의 연소기 내부 온도

4. 결론

이 연구를 통하여 10mm 스케일의 촉매 연소기 및 단열 케이스를 제작하였으며 연소기 내부에 들어갈 촉매와 지지체로 백금과 모노리스를 사용하였다. 그리고 이 장치를 이용하여 예혼합 가스의 공급 유량과 연소기 외부의 열손실 여부, 촉매 중 백금의 비율이 촉매 연소에 끼치는 영향을 알아보았다. 또한 얇게 자른 모노리스를 이용하여 1mm 스케일 연소기를 모사하였다.

공급 유량이 많아질수록 연소기 내부 온도가 더 높아지는 것을 확인하였다. 그러나 열손실의 영향도 커져 열손실이 있을 때와 없을 때의 온도 차이가 크게 나타났다. 백금의 양을 10%에서 3.7%로 줄여도 동일한 반응이 일어나 고가의 백금을 적게 사용하여 연소기 가격을 줄일 수 있다는 점을 알 수 있었다.

실험 결과 물의 상변화로 인하여 온도 상승이 늦어지는 것과 반응이 입구 근처에서만 일어나는 것을 발견하였다. 추후 마이크로 연소기를 제작하는 데 있어 원하는 온도에 빨리 도달하고, 연소기 전체에서 균일한 온도 분포를 얻는 것이 중요하다. 물의 상변화 구간을 빨리 통과하고, 연소기 전체에서 반응이 균일하게 일어나고 지속될 수 있도록 하는 해결 방법이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

1mm 스케일에서의 반응 여부를 알아보기 위하여 얇은 모노리스를 사용하였다. 같은 유량의 완전한 모노리스를 사용한 것에 비해 조금 낮은 온

도를 보였으나 반응이 잘 일어나는 것을 확인하였다. 이로서 촉매 연소를 이용하면 1mm 스케일에서도 안정적으로 작동하는 마이크로 연소기를 개발할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

후기

이 연구는 연소기술 연구센터(CERC)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

- [1] 최원영, 이대훈, 권혁모, 권세진, "좁은 간격의 두 벽면 사이에서의 메탄-공기 예혼합 화염 전파에 벽면 상태가 미치는 영향", *한국연소학회 2004년도 춘계학술대회 논문집*, 2004, pp. 270-273
- [2] Shuji Tanaka, "MEMS-based components of a miniature fuel cell/fuel reformer system", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 101, 2004, pp. 143-149
- [3] M. Haruta, H. Sano, "Catalytic Combustion of Hydrogen - III. Advantages and Disadvantages of a Catalytic Heater with Hydrogen Fuel", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 7, No. 9, 1982, pp. 737-730
- [4] 전학제, 서 곤, "촉매개론 제 4판", 한림원, 서울, 2002
- [5] I. Wierzb, "Catalytic Oxidation of lean homogeneous mixtures of hydrogen/hydrogen-methane in air", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29, 2004, pp. 1303-1307
- [6] 최성재, "입방 메조구조 실리카 주형을 이용한 구조규칙성 나노포러스 탄소의 합성", 한국과학기술원 석사학위논문, 2002