

하이브리드 촉매 연소기의 연소특성에 관한 수치적 연구

황철홍* · 정영식** · 이창언†

(2000년 10월 18일 접수, 2001년 2월 27일 심사완료)

Numerical Studies on Combustion Characteristics of a Hybrid Catalytic Combustor

Chul-Hong Hwang, Young-Sik Jeong and Chang-Eon Lee

Key Words: Platinum(백금), Methane(메탄), Catalytic Combustion(촉매연소), Hybrid Catalytic Combustor(하이브리드 촉매 연소기)

Abstract

The combustion characteristics of the hybrid catalytic(catalytic+thermal) combustor with a lean methane-air mixture on platinum catalyst were investigated numerically using a 2-D boundary layer model with detailed homogeneous and heterogeneous chemistries. For the more accurate calculations, the actual surface site density of monolith coated with platinum was decided by the comparison with experimental data. It was found that the homogeneous reactions in the monolith had little effect on the change of temperature profile, methane conversion rate and light off location. However, the radicals such as OH and CO were produced rapidly at exit by homogeneous reactions. The effects of operation conditions such as equivalence ratio, temperature, velocity, pressure and diameter of the monolith channel at the entrance were studied. In thermal combustor, the production of N₂O was more dominant than that of NO due to the relative importance of the reaction N₂+O(+M)→N₂O(+M). Finally the productions of CO and NO_x by amount of methane addition were studied.

1. 서 론

촉매연소는 일반적인 가스연소에 비해 매우 희박한 조건에서도 안정하게 연소되어, 연소 효율이 높고 연료 호환성도 좋은 연소방식이다. 또한, NO_x, CO 및 미연탄화수소(UHC) 등의 오염물질 발생량도 최소화할 수 있어 에너지 절약과 환경오염 문제를 동시에 만족시키기 위한 미래 지향적인 연소기술이라 할 수 있다.^(1,2) 그러나 촉매연소는 가스연료의 반응에 해당하는 균질

(Homogeneous)반응 이외에도, 촉매 표면에서의 반응물의 확산, 흡착, 반응, 탈착 및 생성물의 확산 등의 단계를 통해 일어나는 비균질(Heterogeneous)반응과 물리적 현상인 열 및 물질 전달 과정이 상호 영향을 미치는 매우 복잡한 연소현상이라 할 수 있다.

촉매연소에 관한 연구는 크게 촉매 자체를 개발하는 분야와 이를 이용한 연소기 개발 분야로 나눌 수 있다. 촉매 분야에 대한 최근의 연구는 고온에서도 높은 활성과 내구성을 가지는 고온용 촉매 개발에 많은 시간과 노력이 집중되고 있으나, 아직 실용화 단계에는 미치지 못하는 형편이다.⁽³⁾ 따라서 연소기 분야에 대해서는 비활성 및 손실을 방지하면서도 높은 연소 효율을 얻기 위한 방편으로, 현재는 주로 일부의 연료만 촉매부에서 연소시키고 나머지는 촉매 하류부에서 완전 연소시키는 “촉매 안정화(Catalytically stabilized)

* 회원, 인하대학교 기계공학과 대학원

** 인하공업전문대학 기계과 겸임교수

† 책임저자, 회원, 인하대학교 기계공학과

E-mail : chelee@inha.ac.kr

TEL : (032)860-7323, FAX : (032)868-1716

연소기”와 추가적으로 연료를 분사하는 “하이브리드(Hybrid) 촉매 연소기”에 관한 실험적, 수치 해석적 연구가 활발히 진행되고 있다.^(4,5)

촉매연소에 관한 수치적 연구를 좀더 자세히 살펴보면, 유동장은 초기에는 촉매 단면의 평균값을 이용한 1차원 모델이 사용되었으나, 반응개시점과 유동특성에 대한 정확한 예측이 불가능하여, 현재는 2차원 모델이 주로 사용되어지고 있다.⁽⁶⁾ Raja⁽⁷⁾는 포물선형(Parabolic) 및 타원형(Elliptic) 2차원 방정식을 이용한 계산결과와의 비교를 통해, 촉매 연소기의 기하학적 특성상 이 둘의 계산결과에는 별 차이가 없음을 지적하였다.

표면 반응기구에 관해서, 연료의 산화과정은 일단계 총괄반응식이 주로 사용되어 왔다. 최근, Hickman⁽⁸⁾과 Deutschmann⁽⁹⁾에 의해 백금 촉매 내에서의 주요 화학종의 흡·탈착 반응에 관한 상세한 표면 반응기구가 제시되었고, 여기에 Chou⁽¹⁰⁾에 의해 저온에서 지배적인 CH₄의 흡착반응이 추가되어 CH₄의 표면반응을 비교적 정확하게 예측할 수 있게 되었다. 그리고 촉매연소의 공해물질 발생에 대해서, Schlegel^(11,12)은 CH₄과 C₃H₈을 대상으로 동일 연소조건에서의 촉매연소와 무촉매연소의 NO_x 생성특성을 비교하였으나, 연소조건은 촉매의 실제 운전조건보다 다소 높은 온도의 예혼합 화염에 한정되어 있다. Dalla Betta⁽¹³⁾는 연료조성 및 체류시간에 따른 CO의 발생 경향에 대해 연구하였으나, 여러 운전조건들에 대한 상세한 검토가 요구되고 있다. 그리고 앞에서 언급한 연구들의 대부분은 촉매 연소기에서 가스반응의 영향이 매우 작다는 가정하에 주로 표면반응만을 이용하여 해석하고 있다. 그러나 비교적 고온인 촉매연소 영역에서는 가스반응이 활성화되며, 이 가스반응은 표면반응에는 물론이며, Thermal 연소부에도 상당한 영향을 미치리라 예상되나, 이에 대한 검토는 아직 미흡한 상태이다. 더욱이 Thermal 연소부에서 연소과정과 오염물질 생성특성에 대한 상세한 연구는 매우 부족한 실정이다.

위와 같은 배경하에 본 연구에서는 하이브리드 촉매 연소기를 촉매 연소부와 하류의 Thermal 연소부로 구분하여, 촉매 연소부에서는 표면반응만을 고려한 경우와 가스반응까지 동시에 고려한 경우의 차이점을 분석하여 가스반응이 촉매연소에 미치는 영향을 검토하였다. 그리고 이 표면반

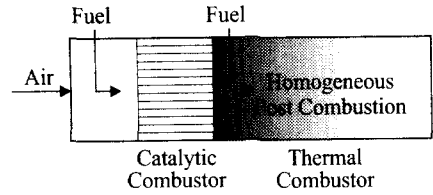


Fig. 1 Schematic of hybrid catalytic combustor

응과 가스반응을 동시에 고려한 해석방법을 이용하여 연료 조성, 온도, 유속, Monolith 단일 채널의 직경 및 압력 변화에 따른 영향을 검토하였다. 마지막으로 Thermal 연소부에서의 추가 연료 분사에 따른 CO 및 NO_x 생성특성을 상세 반응기구를 이용하여 검토하였다.

2. 수치해석 방법

2.1 계산대상 및 조건

본 연구에서는 Fig. 1과 같이 압력손실이 적고 표면적이 넓은 허니컴 형태의 Monolith에 백금을 담지한 촉매 연소기를 연구대상으로 하였다.

촉매 연소부의 모든 채널에 대한 입구조건이 균일하다는 가정하에, 단일 채널의 직경에 해당하는 촉매 연소부 및 Thermal 연소부를 계산대상으로 하였다. 여기에서 단일 채널의 직경은 0.15 cm, 촉매 및 Thermal 연소부의 길이는 각각 8, 80 cm로 하였다. 일반적으로 촉매 지지체는 정사각형의 셀로 구성되어 있으나, 촉매 제조과정에서 원형에 가까운 단면구조로 변하기 때문에 형상은 촉매칭의 원통형으로 가정하였다.

촉매 연소부의 입구조건은 Bond⁽¹⁴⁾의 실험조건과 동일하게 당량비는 0.39, 온도는 867 K, 유속은 730 cm/s, 압력은 1 atm을 기본으로 하였으며, 입구조건을 검토할 때에는 고려되는 변수 이외의 모든 조건은 위와 동일하게 고정시키고 계산을 수행하였다. 그리고 Thermal 연소부에 대해서는 추가 연료 분사가 없는 경우와 추가 연료를 균일하게 분사한 경우로 구분하여 계산을 수행하였다. 입구조건은 연료 분사가 없는 경우에는 위 기본조건에서 구한 촉매 출구의 평균값을 이용하였으며, 연료 분사의 경우에는 추가 연료에 따른 조성 변화 이외는 위와 동일하게 초기조건을 주었다. 물론 상온으로 유입되는 추가 연료에 의한 열손실과 유량 증가에 의한 유속 증가의

문제 등이 발생되나 이들의 영향은 매우 작으므로 무시하였다.

단, Fig. 1과 같은 실제 연소기의 Thermal 연소부는 난류 유동일 가능성이 높으나, 위와 같은 계산대상 및 조건에서의 유동은 층류 상태로 볼 수 있으며, 본 연구의 목적도 촉매 및 Thermal 연소부에서의 상세한 반응을 검토하는 것이므로 계산대상의 전 유동장은 층류로 가정하였다.

2.2 지배방정식 및 경계조건

본 계산대상인 촉매층 원통형 연소기는 경계층 근사가 가능하여 정상(Steady) 2차원 포물선형 편미분 방정식으로 근사화 할 수 있으며, Von Mises의 좌표변환을 이용하여 원통좌표를 x 와 ϕ 좌표계로 변환한 후에, 총 질량 유량 M 을 이용하여 ϕ 좌표를 무차원 유동함수 ξ 로 변환하면 지배방정식은 식 (1)~(4)로 나타내어진다.⁽¹⁵⁾

운동량 보존식

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\rho u}{M} \left(\xi \frac{dM}{dx} - \frac{dM_l}{dx} \right) \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{dp}{dx} = -\frac{\rho u}{M^2} \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho u \mu r^2 \frac{\partial u}{\partial \xi}) + g(\rho_i - \rho) \quad (1)$$

화학종 보존식

$$\rho u \frac{\partial Y_k}{\partial x} - \frac{\rho u}{M} \left(\xi \frac{dM}{dx} - \frac{dM_l}{dx} \right) \frac{\partial Y_k}{\partial \xi} = \dot{\omega}_k W_k - \frac{\rho u}{M} \frac{\partial}{\partial \xi} (r \rho Y_k V_k) \quad (k=1 \sim K_g) \quad (2)$$

에너지 보존식

$$\rho u c_p \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\rho u c_p}{M} \left(\xi \frac{dM}{dx} - \frac{dM_l}{dx} \right) \frac{\partial T}{\partial \xi} = \frac{\rho u}{M^2} \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho u \lambda r^2 \frac{\partial T}{\partial \xi}) - \sum_{k=1}^{K_g} \dot{\omega}_k W_k h_k - \frac{\rho^2 u r}{M} \sum_{k=1}^{K_g} Y_k V_k c_{p,k} \frac{\partial T}{\partial \xi} \quad (3)$$

상태방정식

$$p = \frac{\rho R T}{W} \quad (4)$$

여기서 x 는 축방향 좌표, u 는 축방향 속도, Y_k 는 화학종 k 의 질량분율, T 는 온도, c_p 는 비열, p 는 압력, μ 는 점성계수, λ 는 열전도도, \bar{W}_k 는 평균분자량, $\dot{\omega}_k$ 은 생성물이며, 반경방향의 확산 속도 V_k 는 식 (5)로 계산하였다.

$$V_k = \frac{\rho u r}{X_k \bar{W} M} \sum_{j=k}^{K_g} W_j D_{kj} \frac{\partial X_j}{\partial \xi} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{\rho u r}{T M} \frac{\partial T}{\partial \xi} \quad (5)$$

위 식에서 X_k 는 화학종 k 의 몰분율, W_j 는 분자량, D_{kj} 는 다성분 확산계수, D_k^T 는 열 확산계수이다.

벽면(촉매표면) site fraction 방정식

$$\frac{\partial Z_k}{dt} = \frac{\dot{s}_k}{\Gamma} = 0 \quad (k=K_{g+1}, \dots, K_g + K_s) \quad (6)$$

위 식은 정상상태에서의 표면 화학종의 Site fraction을 풀기 위한 방정식이며, Z_k 는 화학종 k 의 표면 덮힘정도, Γ 는 촉매의 Site density, \dot{s}_k 는 표면반응에 의한 생성물을 의미한다.

벽면에서의 경계조건

벽면에서의 화학종 보존식에 대한 경계조건은 식 (7)과 같다.

$$(J_k + \rho \bar{v} Y_k) \cdot \vec{n} = \dot{s}_k W_k \quad (k=1 \sim K_g) \quad (7)$$

여기서, J_k 는 확산 질량유량, \vec{n} 은 벽면의 수직 성분, \bar{v} 는 평균 스테판(Stefan) 유속을 나타내며, 식 (8)과 같이 정의된다.

$$\bar{v} = \frac{1}{\rho} \left(\sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_k W_k \right) \vec{n} \quad (8)$$

벽면에서의 에너지 보존식에 대한 경계조건은 식 (9)와 같으며, 벽면의 축방향 열전도와 복사 열전달의 영향은 무시되었다.

$$\left\{ \lambda \frac{\partial T}{\partial r} - \sum_{k=1}^{K_g} (J_k + \rho Y_k \bar{v}) h_k \cdot \vec{n} \right\}_g = \sum_{k=K_{g+1}}^{K_g + K_s} \dot{s}_k W_k h_k \quad (9)$$

본 연구에서는 CRESLAF Code⁽¹⁵⁾를 수정하여 계산을 수행하였으며, 가스 및 표면반응 화학종의 열 및 전달 물성치는 CHEMKIN-II⁽¹⁶⁾와 SURFACE CHEMKIN(Ver 4.0)⁽¹⁷⁾ 그리고 TRANFIT Package⁽¹⁸⁾를 이용하여 계산하였다.

2.3 표면 및 가스 상세 반응기구

백금 촉매에서의 CH₄ 표면반응은 Chou⁽¹⁰⁾에 의해 제안된 11개의 화학종과 23개의 비가역반응으로 구성된 상세 반응기구를 이용하였으며, 가스 반응에는 49개의 화학종과 279개의 가역반응으로 구성되어 있는 GRI 2.11⁽¹⁹⁾ 상세 반응기구를 사용하였다.

수치계산에 있어서 촉매 연소부에 대해서는 표면반응만을 고려한 경우와 가스반응을 동시에 고려한 두 가지 경우에 대해 각각 계산을 수행하였다. 그리고 Thermal 연소부에서는 GRI 2.11의 상세 반응기구를 사용하여 계산하였다. 그리고 Ni-shioka⁽²⁰⁾가 제안한 NO 반응기구 분리법을 이용하여, 각종 NO의 생성특성을 검토하였다.

3. 계산결과 및 검토

3.1 촉매 연소부

촉매표면의 Site Density(촉매 활성점의 몰수/단위 촉매 표면적. 이하 SD로 표기)는 표면반응 계산에 있어 매우 중요한 인자이나, 실제 촉매의 경우 촉매제 및 제조방법에 따라 달라지며 측정도 어렵기 때문에 이에 대한 정확한 정보가 제공되지 않고 있다. 기존의 수치계산에서는 순수 백금 표면에서 측정된 SD(2.707E-09 mole/cm²)를 이용한 경우⁽⁹⁾도 있으나, 실험결과와의 직접적인 비교는 하지 않고 있다. 본 연구에서는 아래와 같은 방법에 의해 Bond⁽¹⁴⁾의 실험에 사용된 촉매 연소기의 SD 값을 구하고, 이를 이용한 수치계산

결과와 실험결과를 비교, 검토하였다.

Fig. 2는 Bond의 실험결과를 대상으로 SD의 변화에 따른 촉방향 단면 평균 온도를 도시한 것이다. SD를 순수 백금 표면의 값인 2.707E-09 mole/cm²로 가정한 경우, 반응개시점 및 온도를 과도 예측하여 부적절함을 알 수 있다. SD가 1.757E-10 mole/cm² 일 경우, 평균 온도와 반응개시점이 실험결과와 비교적 근접하게 예측되며, 이외에도 CO 농도, CH₄ 변환율(실제 CO₂ 발생량/완전연소의 CO₂ 발생량)도 비슷한 경향을 보임을 확인하였다. 그래서 Bond의 실험용 연소기의 SD로서 1.757E-10 mole/cm²를 이용하기로 결정하였다.

Fig. 3은 촉매 연소부의 반응구조를 알아보기 위하여 촉매의 벽면 온도, 단면 평균 온도 및 안정 화학종의 농도를 도시한 것이다. 촉방향 거리 2.7 cm에서 벽면 온도 및 안정 화학종 분포의 급격한 변화를 볼 수 있는데, 이 현상을 반응개시(Light off) 또는 표면점화(Surface ignition)라고 한다. 이 반응개시점을 전후로 하여, 각각 반응속도가 지배적인 영역과 반응물과 생성물의 흡·탈착을 결정하는 물질전달이 지배적인 영역으로 구분할 수 있는데, 반응개시점의 정확한 예측은 촉매 연소기의 설계시 촉매의 활성과 Monolith의 구조를 결정하는 중요한 변수가 된다.

촉매 연소부에서의 가스반응의 역할을 검토하기 위하여, Fig. 4는 반응모델로서 표면반응만을 고려한 경우(Surf)와 가스반응까지 고려한 경우(Both)의 온도 및 CH₄ 몰분율의 단면 분포를 도

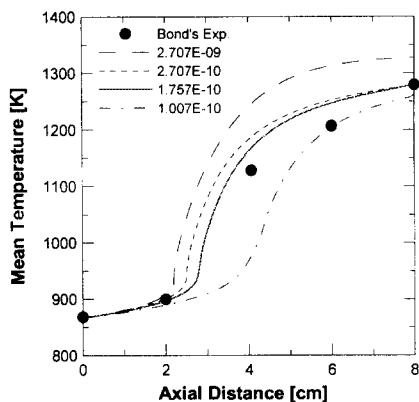


Fig. 2 Relationship between mean temperature and surface site density

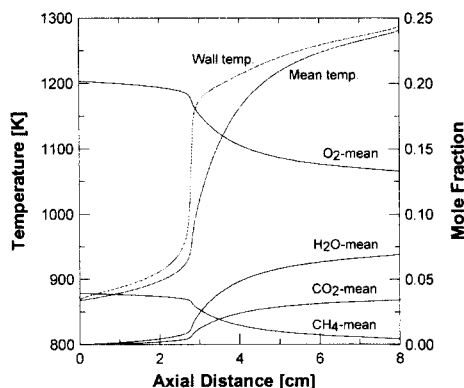
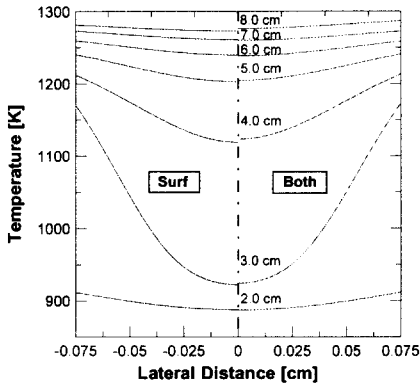
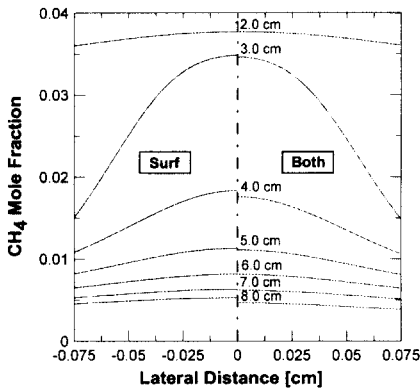


Fig. 3 Structure of catalytic reaction in the monolith



(a) Lateral profiles of temperature



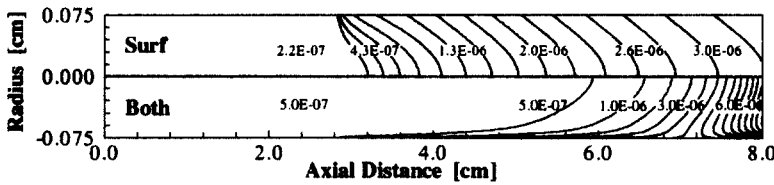
(b) Lateral Profiles of CH₄

Fig. 4 Lateral profiles of temperature and CH₄ mole fraction at selected axial distance

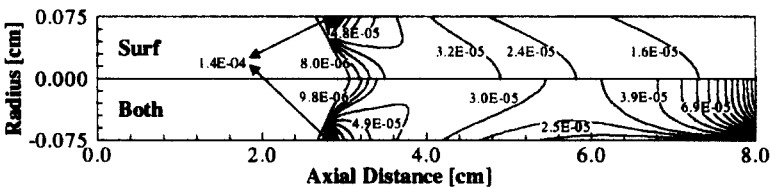
시한 것이다. 그림에서, 반응기구의 차이에도 불구하고 이들 분포에는 큰 차이가 없음을 확인할 수 있다. 결국 표면반응만을 고려해도 온도 분포, 반응개시점 및 CH₄ 변환을 등과 같은 거시적인 현상은 비교적 잘 예측할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 위 반응모델의 차이가 중간 생성물의 생성에 미치는 영향을 알아보기 위해 OH 및 CO 농도의 단면 분포를 나타낸 것이다. Surf의 경우, OH는 반응개시점에서 나타나기 시작하여 서서히 증가하며, Both의 경우, 촉매 전반부에서는 Surf보다도 매우 낮게 나타나나, 촉매 출구 근처로 가면 급격히 높아짐을 알 수 있다. 이 결과는 촉매 전반부에서는 표면반응에 의해 생성된 OH가 가스반응의 개시에 이용되며, 촉매 후반부에서는 가스반응이 더욱 활성화되어 OH 농도가 급격히 상승되기 때문이라 여겨진다. 그리고 그림 (b)의 CO의 경우에도 반응개시점 부근의 농도 분포는 유사하나, 출구 근처에서는 Both의 경우가 Surf에 비해 급격히 상승하고 있다. 이 결과로부터 가스반응에 의해 촉매 연소부에서의 반응이 훨씬 촉진되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 Thermal 연소부의 축방향 거리에 따른 CO, NOx의 단면 평균 몰분율을 도시한 것이다. 그림에서 Surf와 Both는 각각의 반응모델에 의해 얻어지는 촉매 출구의 평균값을 Thermal 연소부의 초기값으로 하여 계산한 것으로, 이 결과에 의해 촉매 연소부에서의 반응모델의 차이가



(a) OH mole fraction



(b) CO mole fraction

Fig. 5 Contours of CO and OH mole fraction for Surf and Both

Thermal 연소부에 미치는 영향을 검토하였다. 두 결과를 비교해 보면, Both의 CO 및 NOx 발생 영역이 Surf에 비해 훨씬 상류 지역에 위치하고 있다. 일반적으로 CO의 생성영역은 연료 산화반응이 활발한 영역을 의미하므로, 위 결과는 Both의 경우가 반응이 훨씬 촉진되며, 이로 인해 NOx도 보다 상류 지역에서 발생하게 됨을 의미한다.

위 결과들로부터, 가스반응은 촉매 연소부 내에서의 온도 분포, 반응개시점 및 CH₄ 변환율 등과 같은 거시적 현상의 변화에 큰 영향을 주지 못하지만, 촉매 출구 부근의 중간 생성물의 농도를 증가시키며, 이로 인해 Thermal 연소부의 초기 반응과정에 많은 영향을 미침을 알 수 있다. 따라서, 촉매 후반부 및 Thermal 연소부에서의 연소 특성 및 공해물질 생성특성을 정확히 예측하기 위해서는 촉매 연소부에서도 표면반응과 가스반응을 동시에 고려할 필요가 있음을 알 수 있다.

Fig. 7~8은 촉매 연소기의 설계 사양 및 운전조건을 결정할 때, 촉매의 열적 안정성과 적절한 변환율을 얻기 위해 고려되어야 하는 변수들의 영향을 검토한 것이다. 변화시킨 변수 이외의 모든 조건은 Bond⁽¹⁴⁾의 실험조건인 당량비는 0.39, 온도는 867 K, 유속은 730 cm/s, 압력은 1 atm로 하여 계산한 것이다.

Fig. 7(a)는 여러 당량비에 대한 촉매 연소부의 단면 평균 온도 및 CH₄ 변환율을 도시한 것이다. 그림에서 당량비가 높을수록 반응개시점이 입구 쪽으로 이동하며, 당량비 0.39의 경우 출구의 온도가 약 1300 K으로 촉매의 열적 안정성을 충족하며 CH₄ 변환율도 약 90% 이상임을 알 수 있다. 그리고 본 계산대상의 연소기에서 일정 부분의 연료를 촉매부(길이: 8 cm) 내에서 연소한 후 Thermal 연소부에서 완전연소를 시키기 위해서는

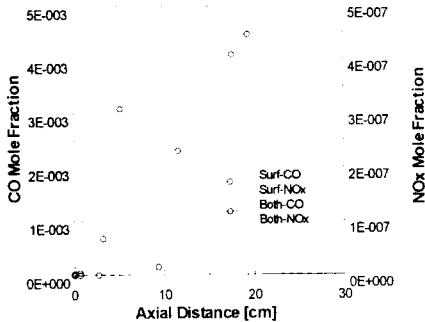
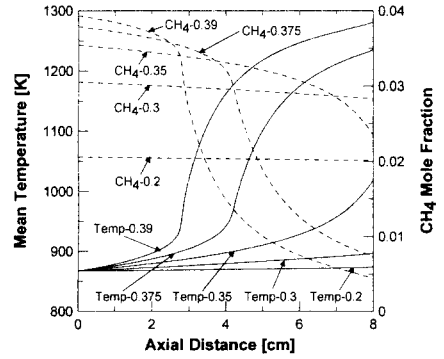


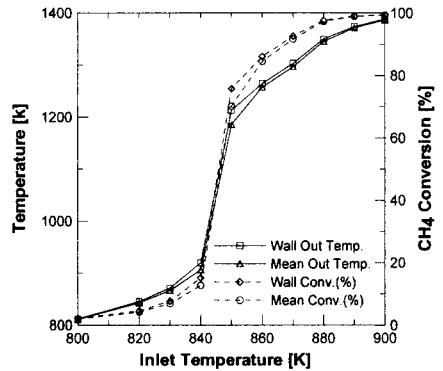
Fig. 6 Profiles of CO and NOx mole fraction for Surf and Both at thermal combustor

당량비가 0.375 이상은 되어야 함을 예측할 수 있다.

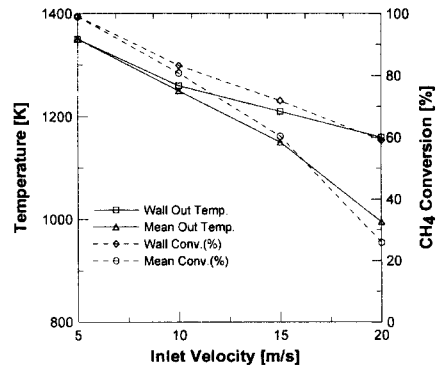
Fig. 7(b)는 혼합기 온도를 변화시킨 경우에 촉매 출구에서의 온도 및 CH₄ 변환율에 대해 단면 평균값과 벽면값을 도시한 것이다. 그림에서 표



(a)



(b)



(c)

Fig. 7 Temperature and CH₄ conversion rate with (a) equivalence ratio, (b) inlet temperature and (c) inlet velocity

면 개시반응은 혼합기 온도가 약 850 K 이 되어야 일어나며, 이 경우 촉매 출구의 온도는 약 1200 K, CH₄ 변환율은 70% 정도가 된다. 이 반응개시 온도는 Griffin⁽²¹⁾에 의해 측정된 순수 백금표면에서 당량비 0.4일 때의 857 K과 비교적 근접함을 확인할 수 있다. 그리고 촉매 출구 온도를 1300 K 이내로 유지하기 위해서는 혼합기 온도가 870 K 이하여야 함을 알 수 있다. 또한 출구에서의 온도 및 CH₄ 변환율에 대한 벽면값과 평균값에는 큰 차이를 보이지 않음을 확인하였다.

Fig. 7(c)는 혼합기 유속에 따른 영향을 앞 그림과 같이 도시한 것이다. 그림에서 유속이 높을수록 출구에서의 온도 및 변환율이 낮아지며, 또 이들 벽면값과 평균값의 차이가 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 유속이 증가할수록 반응물이 벽면에 체류하는 시간이 짧아 CH₄ 변환율 및 온도가 감소하며, 반경방향으로 전달되는 열 및 물질 전달도 대류항의 증가로 작아지기 때문에 벽면값과 평균값의 차이가 커짐을 확인할 수 있다.

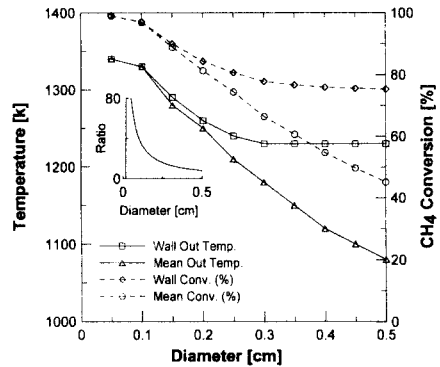
Fig. 8(a)는 Monolith 단일 채널의 직경 변화에 따른 영향을 도시한 것이다. 그림에서 Ratio는 표면적 대 단면적의 비를 나타내는 것으로, 직경이 증가할수록 급격히 감소하다가 0.3 cm 이상에서는 거의 변하지 않는데, 벽면의 온도 및 변환율도 이와 유사한 경향을 보이고 있다. 이는 직경이 증가할수록 단면적이 상대적으로 커지기 때문에 표면에서의 열 손실량이 많아져 벽면 온도가 감소하며, 이로 인하여 벽면 변환율도 감소하는 것으로 여겨진다. 그리고 직경이 증가할수록 혼합기 유량이 증가하고, 열도 충분히 반경방향으로 전달되지 못하기 때문에 벽면값과 평균값의 차이는 더욱 커지게 됨을 알 수 있다.

Fig. 8(b)는 압력 변화에 따른 촉매 출구의 온도와 CH₄ 변환율을 도시한 것으로, 계산에 이용한 표면 반응기구는 대기압하의 실험을 통해 검증된 것이나, 고압에서도 이 반응기구의 기본적 특성은 크게 변하지 않는다는 가정하에 계산을 수행하였다. 그림에서 벽면 온도 및 CH₄ 변환율은 압력이 증가할수록 조금씩 증가하다가, 10 atm 이상에서는 급격히 감소하는 것으로 예측되었다. 그리고 단면의 평균 온도 및 변환율은 압력 증가에 따라 선형적으로 감소하는 것으로 예측되었으며, 이 평균치들의 감소는 압력 증가에

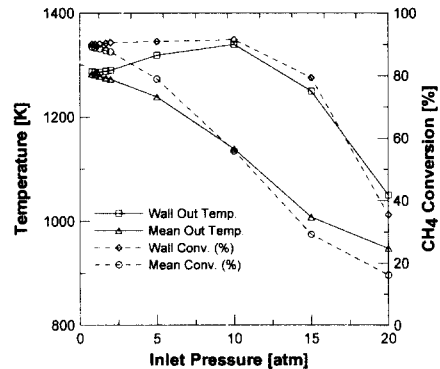
따른 질량 유량의 증가에 기인하는 것으로 여겨진다. 단 앞에 언급한 벽면에서의 온도 및 CH₄ 변환율의 변화 경향은 압력이 증가함에 따라 열 및 물질 전달 속도, 표면 근처에서의 체류시간, 반응속도들의 비선형적인 복잡한 관계에 기인한다고 여겨지나, 보다 정확히 압력의 영향을 예측하기 위해서는 압력 변화에 따른 표면 반응기구의 검토 및 이에 대한 실험적 연구가 동시에 이루어져야 할 것이다.

3.2 Thermal 연소부

Fig. 9는 Thermal 연소부에 추가적인 연료 분사가 없는 경우의 단면의 평균 온도, CO 및 NO_x를 도시한 것이다. 축방향 거리 5 cm 부분에서 온도가 최고치인 1400 K에 도달하는 것으로 보아, 나머지 연료가 이 영역 내에서 연소되고 있음을 알 수 있으며, CO도 이 연소 기간에 급격히 생성된



(a)



(b)

Fig. 8 Temperature and CH₄ conversion rate with (a) diameter of monolith channel and (b) inlet pressure

후, 다시 빠른 산화반응에 의해 CO₂로 변환됨을 알 수 있다. NO_x 농도는 0.4 ppm 정도로 매우 미소하나, 조성은 N₂O가 대부분을 차지하고 있으며 나머지는 NO이고 NO₂는 거의 존재하지 않는다. 이 경향은 NO_x가 대부분의 NO와 미량의 NO₂로 이루어지며, N₂O는 희박, 저온 영역에서 발생하나 고온 영역에서 소멸되는 일반적인 희박 CH₄ 화염의 NO_x 생성특성⁽²²⁾과는 매우 다름을 알 수 있다.

이와 같은 원인을 상세히 살펴보기 위해, Fig. 10은 N₂O에 관련된 기본 반응들(R1~R7)의 중심 축상의 생성률 및 정미 생성률(○)을 나타낸 것으로, 반응 R7과 정미 생성률은 0.1배 축소하여 도시한 것이다. 그림에서 N₂O는 초기에는 반응 R6에 의해 미세하게 발생하나, 대부분 N₂가 O(+M)와 결합하여 N₂O로 변환되는 반응 R7에 의해 생성됨을 알 수 있다. 소멸에는 N₂O가 각각 H, O와의 결합에 의해 N₂를 생성하는 반응 R3, R1에 의해 이루어지나, 그 크기들은 생성항인 반응 R7에 비해 매우 미소함을 알 수 있다. 이와 같은 원인에 의해, 본 경우와 같이 온도가 1400 K 이하에서는 N₂O는 매우 느리게 소멸되어 NO_x의 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있다.

다음 그림들은 Thermal 연소부에 추가적으로 연료를 분사한 경우로, 추가 분사량은 촉매 연소부에 유입되는 CH₄량에 대한 백분율(%)로 나타내었다. Fig. 11(a), (b)는 각각 추가 분사량이 25%, 50%인 경우의 단면의 평균 온도 및 NO_x 농도들을 도시한 것으로, 그림중의 Thermal NO는 NO중에 Thermal NO 반응기구에 의해 발생한 것으로 이 둘의 차이는 Prompt NO를 의미한다.

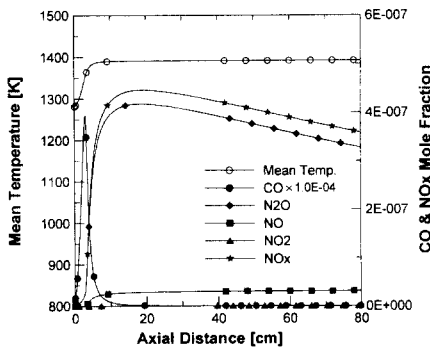


Fig. 9 Profiles of mean temperature, CO and NOx mole fraction

추가 분사량이 25%인 경우, 축방향 길이 5 cm에서 온도는 1600 K으로 급격히 상승하여 그 후 거의 평형상태를 유지한다. NO_x 농도는 이 온도 상승 영역에서 최고치에 도달하며, 그 후류에서 NO 농도는 일정하나 N₂O가 N₂로 환원되는 반응에 의해 N₂O가 감소하기 때문에, NO_x 농도는 점차 감소함을 알 수 있다. 그리고 본 조건에서의 출구 NO_x 조성은 대부분 NO이며, 이 NO는 주로 Prompt NO 반응기구에 의해 발생한 것이며, Thermal NO는 미소함을 알 수 있다. 추가 분사량이 50%인 경우, 화염 온도는 1800 K까지 급격히 상승하여 그 후 거의 평형상태를 유지한다. NO_x 조성은 초기 영역에서 발생하는 미량의 N₂O를 제외하고는 NO가 대부분을 차지하며, 후류로 갈수록 Thermal NO의 농도가 증가하여 NO_x 농도도 점차 증가함을 알 수 있다. 그리고 본 조건의 출구 NO_x 조성은 대부분 NO이며, 이 NO 중에 Thermal NO도 상당량을 차지하나 Prompt NO 보다는 다소 적음을 확인할 수 있었다.

Fig. 12는 추가 분사량을 점차적으로 증가한 경우의 Thermal 연소부 최종 출구에서의 온도, CO, NO_x 및 Thermal NO를 도시한 것으로, N₂O 농도는 추가 분사량이 적은 경우는 상대적으로 많은 양이 발생하나 전체적으로 보면 미소하기 때문에 생략하였다. 추가 분사량에 비례하여 출구 온도는 1400~1800 K으로 증가하며, CO와 NO_x 농도는 약 25% 추가 분사 이후 급격히 증가함을 확인할 수 있다. Thermal NO는 1600 K 이하에서는 거의 발생되지 않으며, 50%가 추가 분사된 1800 K의 경우에도 전체 NO_x 중의 절반

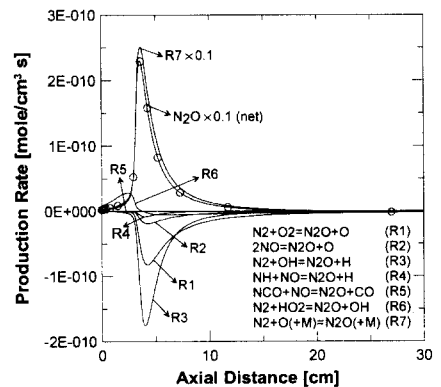
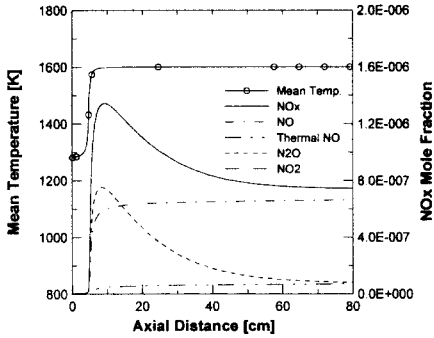
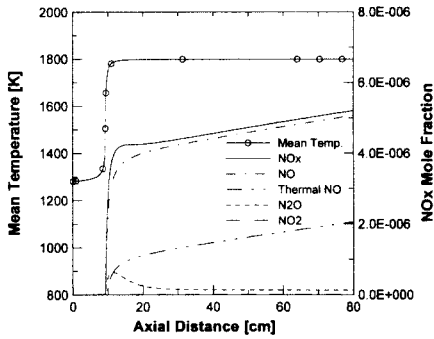


Fig. 10 Profiles of N₂O production rate by each reaction at center line



(a) 25% CH₄ addition



(b) 50% CH₄ addition

Fig. 11 Profiles of mean temperature and NO_x when 25% and 50% of initial CH₄ were added

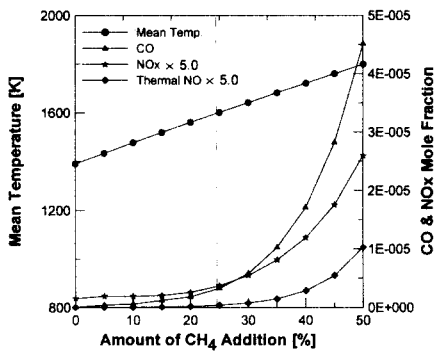


Fig. 12 Profiles of mean temperature, NO_x and CO mole fraction at the exit when CH₄ was added

이하로 Prompt NO 반응기구에 의한 NO 생성의 중요함을 알 수 있다. 또한 주 응용 대상인 가스 터빈의 입구온도에 해당하는 약 1600 K의 경우,

CO와 NO_x의 발생량은 각각 약 5.9 ppm, 1.1 ppm 으로 오염물질 저감에 대한 촉매연소의 특성을 잘 보여주고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 가스반응이 하이브리드 촉매 연소기에 미치는 영향과, 운전조건들의 변화에 따른 영향 그리고 Thermal 연소부에서 추가 연료 분사에 따른 CO 및 NO_x 생성특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 하이브리드 촉매 연소기에서 가스반응은 촉매 연소부의 반응개시점, CH₄ 변환율 등의 거시적인 거동에는 큰 영향을 주지 못하나, 촉매 후반부의 중간 생성물 및 Thermal 연소부 초기 연소특성에는 많은 영향을 미치기 때문에, 정확한 연소특성을 예측하기 위해서는 반응모델로 표면 반응과 가스반응을 동시에 고려해야 한다.

(2) 위 반응모델을 사용한 수치계산은 당량비, 온도, 유속, 채널 직경 및 압력 변화에 따른 영향을 합리적으로 예측할 수 있어, 촉매 연소기의 설계 사양 및 운전조건 결정에 유익한 정보를 제공하리라 생각된다.

(3) Thermal 연소부에 추가 연료 분사가 없는 경우, NO_x 생성특성은 일반 연소와는 달리 NO농도는 매우 미량이며 N₂O가 지배적임을 알았다. 그 원인으로 다음 반응의 상대적인 중요성에 의한 것임을 확인하였다. N₂+O(+M) = N₂O(+M)

(4) Thermal 연소부에서 추가 연료 분사량이 증가할수록 N₂O에 비해 NO의 발생량이 증가하며, Thermal NO 보다는 Prompt NO 반응기구가 지배적임을 알 수 있었다.

참고문헌

- (1) Ralph A., Dalla Betta and Thomas Rostrup-Nielsen, 1999, "Application of Catalytic Combustion to a 1.5 MW Industrial Gas Turbine," *Catalysis Today*, Vol. 47, pp. 369~375.
- (2) 서용석, 박병식, 강성규, 1997, "저 NO_x형 허니컴 촉매버너의 개발," 대한기계학회논문집(B) 제21권 제6호, pp. 822~829.
- (3) Jang Ben W.-L., Nelson R. M., Spivey James J., Ocal Meltem, Oukaci R. and Marcelin George,

- 1999, "Catalytic Oxidation of Methane over Hexaaluminates and Hexaaluminate-supported Pd Catalysts," *Catalytic Today*, Vol. 47, pp. 103~113.
- (4) Kolaczkowski S. T., 1995, "Catalytic Stationary Gas Turbine Combustors," *Trans IChemE*, Vol. 73, pp. 168~190.
- (5) 황철홍, 정영식, 이창언, 2000, "백금 촉매에 의해 안정화된 메탄의 연소 특성," 제20회 KOSCO Symposium 논문집, pp. 152~161.
- (6) Groppi G., Tronconi E. and Forzatti P., 1999, "Mathematical Models of Catalytic Combustors," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Vol. 42, No. 2, pp. 227~254.
- (7) Raja L. L., Kee R. J., Deutschmann O., Warnatz J. and Schmidt L. D., 2000, "A Critical Evaluation of Navier-Stokes, Boundary-Layer and Plug-Flow Models of the Flow and Chemistry in a Catalytic-Combustion Monolith," *Catalysis Today*, Vol. 59, pp. 47~60.
- (8) Hickman D. A. and Schmidt L. D., 1993, "Steps in CH₄ Oxidation on Pt and Rh Surfaces: High-Temperature Reactor Simulations," *AIChE Journal*, Vol. 39, No. 7, pp. 1164~1177.
- (9) Deutschmann O., Behrendt F. and Warnatz J., 1994, "Modeling and Simulation of Heterogeneous Oxidation of Methane on a Platinum Foil," *Catalysis Today*, Vol. 21, pp. 461~470.
- (10) Chou C. P., Chen J. Y., Evans G. H. and Winters W. S., 1999, "Numerical Studies of Methane Catalytic Combustion Inside a Monolithic Honeycomb Reactor Using Multi-Step Surface Reactions," *Comb. Sci. Tech.*, in press.
- (11) Schlegel A., Benz P., Griffin T., Weisentein W. and Bockhorn H., 1996, "Catalytic Stabilization of Lean Premixed Combustion: Method for Improving NO_x Emissions," *Combustion and Flame*, Vol. 105, pp. 332~340.
- (12) Schlegel A., Buser S. and Benz P., 1994, "NO_x Formation in Lean Premixed Noncatalytic and Catalytically Stabilized Combustion of Propane," *25th Symposium (Int.) on Combust.*, pp. 1019~1026.
- (13) Dalla Betta R. A. and Löffler D. G., 1996, "Selectivity Considerations in Methane Catalytic Combustion," *ACS Symposium Series 638*, pp. 36~47.
- (14) Bond T. C., Noguchi R. A., Chou C., Mongia R. K., Chen J. and Dibble R. W., 1996, "Catalytic Oxidation of Natural Gas over Supported Platinum: Flow Reactor Experiments and Detailed Numerical Modeling," *26th Symposium (Int.) on Combustion*, pp. 1771~1778.
- (15) Coltrin M. E., Moffat H. K., Kee R. J. and Rupley F. M., 1993, "CRESLAF(Ver 4.0)," Sandia Report SAND93-0478.
- (16) Kee R. J., Rupley F. M. and Miller J. A., 1989, "Chemkin-II," Sandia Report SAND89-8009B.
- (17) Coltrin M. E., Kee R. J. and Rupley F. M., 1994, "SURFACE CHEMKIN(Ver. 4.0)," Sandia Report SAND90-8003C.
- (18) Kee R. J., Dixon-Lewis G., Warnatz J., Coltrin M. E. and Miller J. A., "A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multicomponent Transport Properties," 1994, Sandia Report SAND86-8246.
- (19) GRI Mech. Ver. 2.11, Available from www.gri.org.
- (20) Nishioka M., Nakagawa S., Ishikawa Y. and Takeno T., 1994, "NO Emission Characteristics of Methane-Air Double Flame," *Combustion and Flame*, Vol. 98, pp. 185~203.
- (21) Griffin T. A. and Pfefferle L. D., 1990, "Gas Phase and Catalytic Ignition of Methane and Ethane in Air over Platinum," *AIChE Journal*, Vol. 36, pp. 861~870.
- (22) Miller J. A. and Bowman C. T., 1989, "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 15, pp. 287~338.