

밀리미터 스케일 촉매 연소기에서의 수소-공기 에혼합 가스의 촉매 연소 특성

최원영* · 권세진**†

Catalytic Combustion Characteristics of Hydrogen-Air Premixture in a Millimeter Scale Monolith Coated with Platinum

Wonyoung Choi* and Sejin Kwon**†

ABSTRACT

In the present study, catalytic combustion of hydrogen-air premixture in a millimeter scale monolith coated with Pt catalyst was investigated. As the combustor size decreases, the heat loss increases in proportion with the inverse of the scale of combustion chamber and combustion efficiency decreases in a conventional type of combustor. Combustion reaction assisted by catalyst can reduce the heat loss by decreasing the reaction temperature at which catalytic conversion takes place. Another advantage of catalytic combustion is that ignition is not required. Platinum was coated by incipient wetness method on a millimeter scale monolith with cell size of 1 x 1mm. Using this monolith as the core of the reaction chamber, temperatures were recorded at various locations along the flow direction. Burnt gas was passed to a gas chromatography system to measure the hydrogen content after the reaction. The measurements were made at various volume flow rate of the fuel-air premixture. The gas chromatography results showed the reaction was complete at all the test conditions and the reacting species penetrated the laminar boundary layer at the honeycomb and made contact with the catalyst coated surface. At all the measuring locations, the record showed monotonous increase of temperature during the measurement duration. And the temperature profile showed that the peak temperature is reached at the point nearest to the gas inlet and decreasing temperature along the flow direction.

Key Words : Catalytic combustion, Micro combustion, Platinum catalyst, Gas chromatography

기 호 설 명

MFC	Mass Flow Controller	XRD	X-Ray Diffraction
GC	Gas Chromatography	DAQ	Data Acquisition
FV	Flow Velocity		

1. 서 론

연소 장치는 일반적인 배터리에 비하여 적게는

수 배, 많게는 수십 배의 에너지 밀도를 가지고 있다[1]. 이 특성을 이용하면 크기가 작으면서도 적은 양의 연료로 높은 출력을 얻는 열원을 만들 수 있으며 특히 마이크로 반응기나 마이크로 개질기 등 작동을 위하여 적정 고온이 필요한 장치의 열원으로 활용될 수 있다. 그러나 일반적인

* 한국과학기술원 기계공학과 항공우주공학전공

** 한국과학기술원 기계공학과

† 연락처자. sikwon@kiast.ac.kr

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[2].

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 반응이 지속된다. 흔히 이용되는 촉매 연소의 특성으로는 가연 한계 이하의 낮은 당량비에서도 연소 반응이 일어나며, 일반적인 화염 연소에 비하여 상대적으로 저온에서 반응이 일어나기 때문에 고온 연소에서 문제가 되는 NOx가 원천적으로 발생되지 않는 점이 있다[3]. 이외에도 화염이 존재하지 않아 소염 문제가 없고, 반응 온도가 상대적으로 낮으므로 열손실이 적어지는 특성이 있어 마이크로 스케일 연소 반응에서 유리하다는 장점이 있다. 그러나 마이크로 연소 장치로의 활용에 대한 연구는 아직까지 부족한 실정이다.

촉매 연소에 이용되는 연료는 수소와 메탄, 부탄 등의 탄화수소 계열이 흔히 쓰인다. 특히 수소와 산소는 백금 촉매를 이용하였을 경우 상온에서도 촉매 반응을 일으킬 수 있기 때문에 다른 연료와 달리 예열이 필요 없는 장치를 개발할 수 있다[4,5]. 또한 반응물로 물(H₂O)만 생성되기 때문에 환경오염 물질이 배출되지 않아 깨끗하다는 특성이 있다. 촉매로는 백금족 금속, 금속 산화물, Perovskite 등을 이용하면 촉매 연소가 가능하다고 알려져 있다[3-5]. 이 중에서도 백금은 고가이지만 촉매 반응성이 탁월하고 내식성이 강하며 고온에서도 안정한 특성이 있어 여러 방면에 따라서 이 연구에서는 수소를 연료로 하고 백금을 촉매로 선택하였다.

이 연구에서는 본격적인 마이크로 스케일 연소기를 개발하기에 앞서 수소-공기 예혼합 가스의 일반적인 촉매 연소 특성과 마이크로 스케일에서의 적용 여부를 알아보기 위하여 매크로 스케일과 마이크로 스케일의 중간으로 볼 수 있는 밀리미터 스케일 촉매 연소기를 제작하였다. 세라믹 모노리스(monolith)에 백금 촉매를 담지하고 연소기에 장치한 후 수소-공기 예혼합 가스를 공급하였으며 연소기 내부의 온도를 측정하여 촉매 연소 반응을 통한 온도 상승을 확인하였다.

2. 실험 장치 및 실험 조건

2.1 전체 실험 장치

Figure 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 PC를 이용하여 기록하였다. 열손실을 줄일 경우는 단일 케이스를 이용하여 연소기를 감싸도록 하였다. 전환율 측정을 위해 연소기 배출구 끝에는 GC를 연결하였다. 촉매 반응으로 생성되어 연소기에서 빠져나오는 수분을 제거하기 위하여 반응 후 가스가 실리카겔을 통과하도록 하였다.

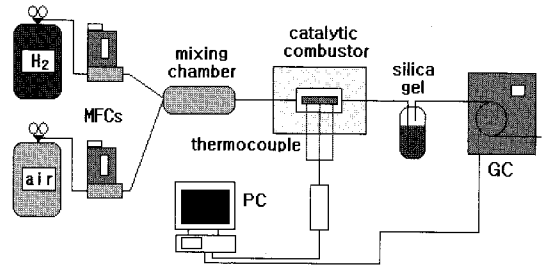


Fig. 1 전체 실험 장치의 개략도

Figure 2는 이 연구에 사용된 촉매 연소기의 모습으로 30×30×100mm 크기의 직육면체 형태이다. 옆면으로 예혼합 가스의 출입구가 있으며 윗면으로는 열전대를 꽂아 연소기 내부 온도를 측정하도록 하였다. 고온을 견디고 열손실을 줄이기 위하여 세라믹으로 제작하였다.

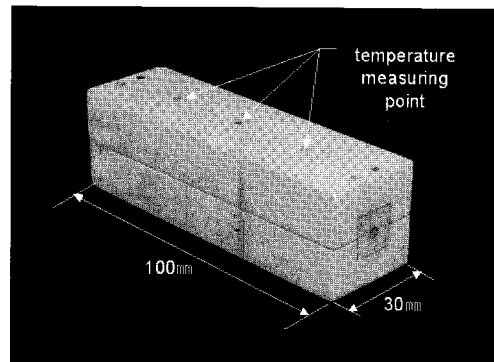


Fig. 2 촉매 연소기의 외형

Fig. 3는 연소기의 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 철망에 세라믹 구를 넣고 연소기 입구에 장치하였다.

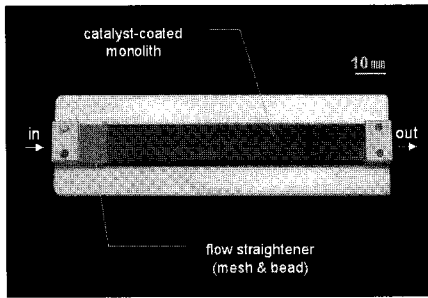


Fig. 3 촉매 연소기의 내부 구조

2.2 촉매 합성

촉매는 백금(Pt)을 사용하였으며 지지체는 Cordierite 모노리스를 이용하였다. 모노리스의 크기는 $11 \times 11 \times 85$ mm로 한 변에 7개의 셀(cell)이 있어 단면에는 모두 49개의 셀이 있으며 각 셀의 크기는 1×1 mm이다. 백금 전구체로는 염화백금산(H_2PtCl_6)을 사용하였으며 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[6,7]. 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°C 온도에서 6시간 건조하였다. 이를 $50\text{ml}/\text{min}$ 의 수속 흐름 하에서 $0 \sim 300^\circ\text{C}$ 에서 3시간, 300°C 에서 6시간 동안 환원시켰다[7].

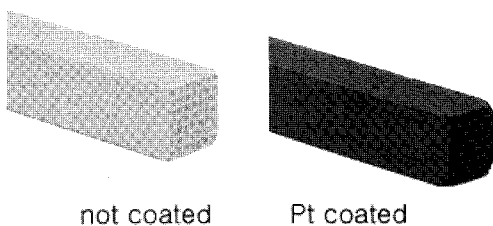


Fig. 4 백금 코팅 전후 모노리스의 비교

Figure 4는 실험에 사용된 모노리스의 백금 코팅 전 모습과 코팅 후 모습의 사진이다. 모노리스 질량의 10%만큼의 백금을 코팅하였다. 백금 흑(platinum black)입자가 고르게 입혀져 모노리

스가 진한 회색을 띠고 있는 것을 볼 수 있다.

모노리스에 정상적으로 백금이 완전히 환원되었는지 알아보기 위해 환원을 마친 모노리스의 일부분을 떼 내어 XRD 검사를 수행하였다. Fig. 5와 같이 백금과 모노리스의 성분인 Cordierite가 검출되었고 백금 입자의 평균 지름은 $20 \sim 25\text{nm}$ 으로 나타났다.

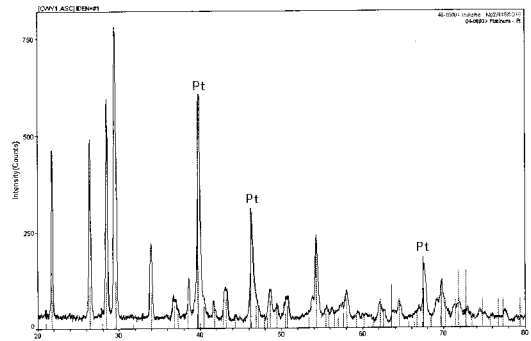


Fig. 5 XRD를 이용한 백금 코팅 검사 결과

2.3 실험 조건

연소기 내부의 촉매 반응을 알아보기 위해 내부 온도를 측정하였다. Fig. 6과 같이 동일한 간격의 다섯 점에서 측정하였다. PC에 연결된 Personal DAQ system을 이용하여 1분에 10회씩 최대 120분 동안 온도를 측정하고 기록하였다.

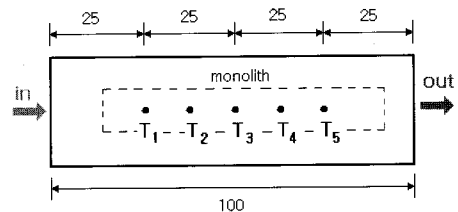


Fig. 6 연소기 내부의 온도 측정점

연소기에 공급한 가스는 수소-공기 예혼합 가스로 당량비는 1로 고정하였다. 가스의 공급량은 Table 1과 같이 변화시켰다. 전체 공급 유량에서 레이놀즈수를 계산하였을 때 모두 층류 유동임을 알 수 있다. 그리고 열손실 정도의 영향을 알아보기 위해 단열 케이스를 이용하여 열손실을 줄인 경우와 실온에서 실험한 경우를 비교하였다. 단열 케이스는 세라믹 폼(foam)과 철제 케이스로 이루어져 있으며 촉매 연소기 전체를 80mm 두께로 감싸는 구조로 열전대를 장치하여 연소기 온도를 측정할 수 있다.

Table 1 공급 유량의 변화

Flow rate (ml/min)			FV (cm/s)	Re
Mixed	H ₂	Air		
169	50	119	1.69	18.9
676	200	476	7.82	75.7
1014	300	714	1.74	113.6

반응 후 가스 분석 및 전환율 측정은 단일 박스를 이용하여 열손실을 줄인 상태에서 수행하였다. GC는 HP사의 HP6890을 사용하였으며 분석 column은 Propak-Q packed column을 장착하였다. 1회 분석시 약 3.5분이 소요되었으며 120분 동안 순차적으로 분석하였다.

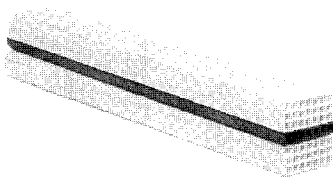


Fig. 7 얇게 자른 모노리스

백금 비율은 동일한 모노리스에 전구체의 질량을 다르게 하여 촉매를 함성함으로써 조절하였으며 모노리스 질량의 10%만큼 백금을 코팅한 경우와 3.7%만큼 코팅한 경우를 비교하였다. 또한 Fig. 7과 같이 백금을 코팅한 모노리스를 얇게 잘라 그렇지 않은 모노리스와 함께 샌드위치 모양으로 연소기에 장치하면 가운데 두께 약 1mm인 부분만 반응이 일어나게 되어 1mm 스케일의 촉매 연소 반응을 모사할 수 있다. 위 두 실험에서 공급 유량은 676ml/min으로 고정하였으며 단일 케이스를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시간에 따른 촉매 연소기 내부 온도의 변화

Figure 8, 9는 유량에 따라 열손실을 줄인 경우와 그렇지 않은 경우의 시간에 따른 연소기 내부 온도 변화를 비교한 그래프이다. 선으로 표시된 것은 단일 박스를 이용한 경우이며 점으로 표시된 것은 단일 박스 없이 측정된 결과이다.

공급 유량 169ml/min의 혼합 가스를 공급하였

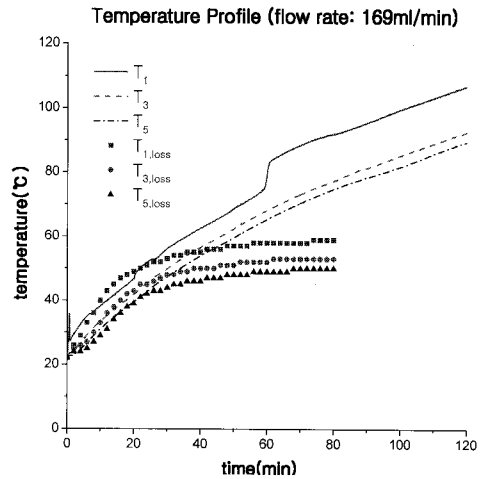


Fig. 8 169ml/min 공급시 연소기 내부 온도

을 경우에는 Fig. 8과 같이 연소기 내부 온도가 100℃ 이하로 낮게 나타났다. 주위와의 온도차가 크지 않았기 때문에 열손실의 영향도 적었다. 발생하는 열이 적어 반응 생성물인 물이 기화하지 못하고 연소기 내부에 고였다. 이렇게 고인 수분은 높은 비열로 인하여 온도 상승을 방해하여 2시간 이상 반응을 계속하여도 연소실 온도가 높아지지 않았다.

공급 유량 676ml/min의 혼합 가스를 공급하였을 때는 연소기의 내부 온도가 100℃ 이상으로 높아졌고 연소기 내부에도 물이 고이지 않았다. 그러나 연소기 내외부의 온도차가 커지면서 열손실의 영향이 유량이 적을 때에 비하여 더 커지는 것을 볼 수 있다. 유량을 증가시켜 1014ml/min을 공급하였을 때는 Fig. 9와 같이 열손실 없을 때의 최대 온도가 500℃ 이상으로 높아졌다. 그러나 연소기 내외부의 온도차가 더욱 커짐으로 인하여 열손실의 영향은 더욱 커졌다.

실험을 수행한 모든 공급 유량에서 열손실을 줄인 경우 120분이 지나도 온도 상승이 계속되는 반면 그렇지 않은 경우에는 일정한 온도로 수렴하는 경향을 보이고 있다. 그리고 열손실 정도와 관계없이 중간 유량 이상에서 T₁이 100℃ 구간 근처에서 급격히 증가하는 현상이 나타났다. 특히 T₁과 T₃의 온도차가 T₃와 T₅의 온도차보다 더 큰 모습을 보였다. 또한 반응 시작 후 약 20분까지는 거의 비슷한 온도 변화가 나타나는 것으로 보아 이때까지는 열손실의 영향이 크지 않음을 알 수 있다.

아래 Fig. 10은 공급 유량 676ml/min일 때 단일 박스를 사용한 경우 20분 간격으로 연소기 온도 분포의 변화를 나타낸 그래프이다. 반응 초기부터 T₁, T₂의 온도 증가가 다른 측정점에 비해

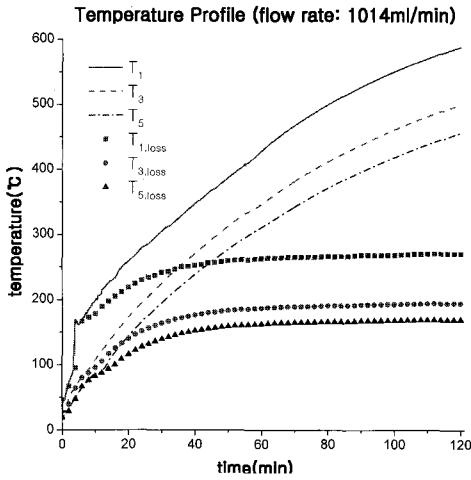


Fig. 9 1014ml/min 공급시 연소기 내부 온도

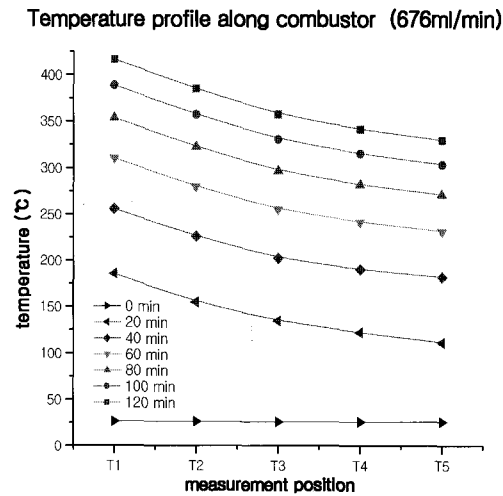


Fig. 10 시간에 따른 연소기 온도 분포

두드러지는 것을 볼 수 있다. 그러나 반응 시작 40분 이후에는 반응이 안정화되면서 5개 측정점 모두가 비슷한 온도 증가량을 보이고 있다. 다른 공급 유량에서도 이와 비슷한 경향이 나타났다.

3.2 촉매 연소기의 성능 평가

전환율 측정 결과 연소기 내부 온도가 100°C 이상으로 반응이 안정화되었을 경우 모든 유량에 대하여 전환율이 98% 이상으로 나타났으며 연소기 내부 온도가 증가하여도 전환율이 거의 일정하였다. 이는 촉매 반응의 주 요인이 반응 속도가 아니라 물질 전달임을 뜻하는 것으로 이미 촉매 활성화(catalytic light-off)가 상온~100°C 이하에서 일어난 것을 뜻한다. 이것은 백금 촉매 하에서의 수소-공기의 촉매 반응 특성으로 알려진

것과 같다[5].

백금 비율을 모노리스 질량의 10%와 3.7%로 달리 하여도 연소기 온도 변화는 거의 차이가 없이 동일한 모습을 보였다. 따라서 반응 정도 및 반응의 특성이 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.

3.3 얇게 자른 모노리스를 이용한 서브밀리미터 스케일 반응의 모사

아래 Fig. 11과 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 변화형태도 차이를 보이고 있다. 이는 백금이 코팅되지 않은 부분을 지난 가스가 반응을 하지 않고 연소기를 통과하여 열손실 요인이 되어 내부 온도 및 반응 영역에 차이를 나타나게 하기 때문으로 보인다. 온도 변화상의 불안정한 부분이 나타나지 않은 것으로 보아 반응이 안정적으로 지속된다고 볼 수 있다. 따라서 촉매 연소기 사용하면 연소실의 두께가 얇은 경우에도 안정적인 연소기를 개발할 수 있을 것으로 생각된다.

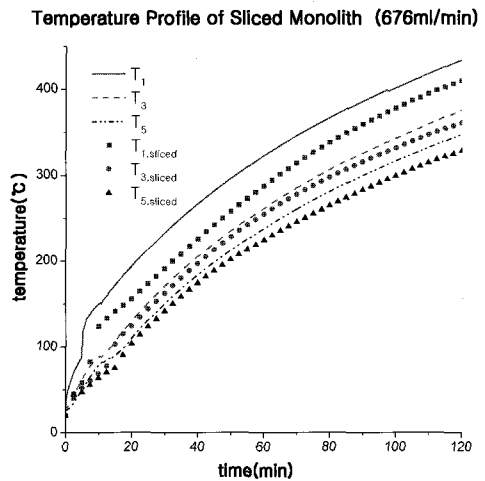


Fig. 11 얇은 모노리스를 이용하였을 때의 연소기 내부 온도

3.4 실험 결과로 살펴본 촉매 연소기의 반응 특성

반응 초기에 열손실과 무관하게 T1이 급상승하는 것은 물의 상변화 때문으로 보인다. 처음에는 연소기의 온도가 낮기 때문에 생성되는 물은 액체 상태가 된다. 반응을 통해 계속 열은 공급

되지만 우선 액체 상태의 물을 기화시키는 데 쓰이므로 온도 상승이 더디게 된다. 기화가 모두 끝나면 액체 수분 없이 수증기만 남게 되므로 기화에 필요했던 열은 연소기 온도를 높이는 데 사용되기 때문에 연소기 온도는 급격히 상승하게 되는 것으로 보인다.

또한 당량비 1인 수소-공기가 완전 연소하였을 때 생성물인 물과 질소에서 물의 물분율을 이용하여 포화증기압을 계산하면 약 0.35기압이 된다. 이 때 상변화 온도를 살펴보면 약 73°C 가량이 되어 이 온도 이상에서는 물의 상변화가 완료된다고 볼 수 있다. 모든 공급 유량에서 T_1 이 약 70~80°C에서 급격히 증가하기 시작하는 것은 이때문으로 생각된다.

또한 연소 반응이 일어나는 영역이 매우 좁은 것을 확인하였다. 입구 부분에서만 반응이 일어나고 T_3 점 뒤쪽인 중앙부나 끝부분에서는 반응 없이 열전달만 일어나는 것으로 보인다. 그 근거로는 연소기의 온도 분포 변화를 살펴보았을 때 반응이 지속되는 내내 T_1 , T_2 가 가장 온도가 높았다는 점, 그리고 온도 측정점이 모두 같은 간격이지만 T_1 과 T_3 의 차이가 T_3 과 T_5 의 차이보다 많게는 두 배 가량 더 크다는 점, 또한 T_3 점과 그 뒤쪽의 측정점에서는 시간에 따른 온도 변화가 거의 같은 형태인 반면 T_1 은 반응 초기에 온도가 급상승하는 점을 들 수 있다.

그러나 좁은 반응 영역에도 불구하고 전환율은 매우 높은 것으로 나타나 반응은 매우 활발하게 일어나고 있음을 알 수 있다. 특히 백금의 비율을 3.7%로 줄인 경우에도 10%인 경우와 동일한 경향을 보이고 있어 소량의 백금으로도 활발한 연소 반응을 일으킬 수 있다.

연소기의 소형화 가능성도 충분하다. 서브밀리미터 대의 좁은 두께에서도 반응이 안정적으로 지속되는 것을 확인하였다. 또한 연소기의 일부에서 공급 가스가 거의 모두 반응하므로 이 연구에서 사용한 촉매 연소기보다 길이가 짧은 경우에도 높은 전환율을 얻을 수 있겠다. 만약 단위 부피당 표면적이 넓은 지지체를 사용한다면 연소실의 크기를 마이크로 스케일까지 줄이더라도 안정적인 연소기를 개발할 수 있을 것으로 기대된다.

그러나 실제로 더 작은 마이크로 촉매 연소기를 개발함에 있어서는 원하는 온도에 얼마나 빨리 도달할 수 있는지, 연소기 전체에서 균일한 온도 분포를 얻을 수 있는지가 매우 중요한 요소가 된다. 이를 위해서는 연소기 동작 초기에 반응을 활발하게 일으켜 물의 상변화 구간을 빨리 통과하게 하고, 반응 영역을 좀더 넓히는 등의 대책이 필요하다.

4. 결론

이 연구를 통하여 밀리미터 스케일 촉매 연소기를 제작하고 백금 전구체와 모노리스를 이용하여 연소기 내부에 들어갈 백금 촉매를 합성하였다. 그리고 이 장치를 이용하여 예혼합 가스의 공급 유량과 연소기 외부의 열손실 정도, 촉매 중 백금의 비율이 촉매 연소에 끼치는 영향을 알아보고 GC를 이용하여 전환율을 측정하고 완전 연소 여부를 알아보았다. 또한 얇게 자른 모노리스를 이용하여 서브밀리미터 스케일 연소기를 모사하였다.

실험 결과 물의 상변화로 인하여 연소기 동작 초기에 온도 상승이 늦어지는 것과 반응이 입구 부분에서 일어나지만 공급 가스가 모두 반응할 정도로 반응이 활발히 일어나는 것을 발견하였다. 얇은 모노리스를 사용한 경우에서도 안정적인 반응이 지속되는 것을 확인하였으며 좁은 구간에서 활발한 반응이 일어나므로 연소기 크기를 줄이더라도 높은 전환율을 얻을 수 있는 마이크로 연소기를 개발할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 그러나 실제 마이크로 연소기를 제작하는데 있어서는 물의 상변화 구간을 빨리 통과하고, 연소기 전체에서 반응이 균일하게 일어나고 지속될 수 있도록 하는 해결 방법이 필요하다.

후 기

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

참고문헌

- [1] 나한비, 권세진, 김세훈, 이대훈, “초소형 정적 연소기에서의 연소 한계에 대한 실험적 연구,” *한국추진공학회지* 제7권 4호, 2003, pp.27-32
- [2] 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
- [3] 강성규, “촉매연소의 신기술 동향,” *한국연소학회 2005년도 춘계학술대회 논문집*, 2003, pp. 299-308
- [4] 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

[5] I. Wierzbna, "Catalytic Oxidation of lean homogeneous mixtures of hydrogen /hydrogen-methane in air," *Int. Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29, 2004, pp. 1303-1307

[6] 전학제, 서 곤, "촉매개론 제 4판," 한림원, 서울, 2002

[7] 최성재, "입방 메조구조 실리카 주형을 이용한 구조규칙성 나노포러스 탄소의 합성," 한국과학기술원 석사학위논문, 2002