

한국에너지공학회(2000년도)

춘계 학술발표회 논문집 P209~214

## Pd 촉매 담지 핀을 이용한 촉매 열 교환기의 특성분석 실험

유상필, 서용석, 정남조, 유인수, 조성준  
한국에너지기술연구소

### THE CATALYTIC HEAT EXCHANGER OF CATALYTIC FINS DEPOSITED WITH PD CATALYST

Sang-Phil Yu, Yong-Seog Seo, Nam-Jo Jeong, In-Soo Ryu  
and Sung-Jun Cho  
Korea Institute of Energy Research

**ABSTRACT** The catalytic heat exchanger, which integrates two functions of heat generation and heat exchange into one equipment, was designed and its characteristics were investigated by experiments. The surface of the fin tube was deposited with Pd catalyst. The conversion of the mixture in the catalytic heat exchanger was more significantly affected by the inlet velocity of the mixture than by the inlet temperature and equivalence ratio of the mixture. It was found that the catalytic surface area of the fin tubes should be sufficiently increased to make the combustion intensity of the catalytic heat exchanger as high as possible. Results showed that the fin tubes, placed in the triangularly staggered form, should be adjusted so that the mixture flows uniformly over all the catalytic fin surfaces.

#### 1. 서론

촉매연소는 연료와 산소가 촉매표면에서 반응하는 현상이다. 촉매연소는 개발 초기 단계에는 비교적 작은 크기의 Heater에 적용되었다. 촉매연소의 대표적인 예로 자동차의 촉매변환기를 들 수 있다. 최근에는 촉매연소에 대한 많은 연구들이 저 NO<sub>x</sub> 연소기의 개발에 초점이 맞추어져 있다. 일반적으로 촉매연소는 화염 연소에 비해서 몇 가지 특징을 가지고 있다. 첫째, 화염연소보다 희박한 연소조건에서 반응이 가능하다. 일반 화염 연소에서는 태워질 수 없는 희박 혼합기를 촉매연소를 통해서 태울 수 있다. 혼합기의 단열화염온도는 혼합기가 희박해질수록 감소한다. 따라서, 촉매연소가 연소 시스템에 적용되었을 경우, NO<sub>x</sub>가 생성되지 않는 반응온도 이하로 연소 시스템의 제어가 가능하다. 둘째, 촉매연소의 점화온도는 Gas 연소의 경우보다 더 낮다. 이는 촉매 표면 반응의 활성화 에너지가 Gas 반응 때보다 더 낮기 때문이다. 예를 들면, CH<sub>4</sub> Gas 연소의 점화온도는 615°C인데 반해 Pd 촉매에서의

CH<sub>4</sub>의 촉매 연소 발화점은 약 400°C이다.

이러한 촉매연소의 장점들에 의해, 많은 종류의 촉매 연소기의 개발이 활발히 이루어지고 있는 상황이다. 촉매 연소식 열 교환기의 경우, 저 NO<sub>x</sub> 버너 사용시 보다도 훨씬 낮은 NO<sub>x</sub> 발생량을 갖음으로써, 청정연소가 가능할 것으로 기대하고 있다. 또한 촉매연소의 특성상 발열량이 낮은 공정 부생 가스의 이용이 가능하다. 기존의 촉매 열 교환기의 개발은 연료 전지에서 발생한 비처리 수소화합물의 효과적인 사용에 초점이 맞추어져 왔다. 그러나 본 촉매 열 교환기는 LNG, LPG 또는 부생가스를 이용하여 열기나 열수를 필요로 하는 산업공정에 적용되기 위한 목적을 가진다. 또한 촉매 열 교환기는 기존의 보일러가 수행했던 열 발생 부분과 열 교환기가 수행했던 열 교환 부분을 하나로 통합하여 시스템을 구성할 수 있다. 전열관 표면에 촉매물질을 입혀서 그 표면 위로 연료와 공기의 혼합기를 통과시켜 연소반응을 유도하고, 이어서 전열관을 통해 수열부로 열 전달이 발생하게 된다. 즉, 별도의 열 발생 부분이 필요없이 열 교환기 자체에서 열 발생과 전열이 동시에 일어나게 된다. 촉매연소를 이용한 열 교환기는 보일러 설비 없이 전열관 표면에서 열 발생과 전열이 동시에 일어나므로, 보일러 설치가 절감된다. 촉매 열 교환기의 제작비는 단순 열 교환기에 비하여 제작비가 다소 높지만, 보일러의 제작비를 감안하면, 전체적으로 제작 원가가 절감될 것으로 예상된다. 또한 보일러와 열 교환기를 사용하는 기존의 방식에 비해 5%이상의 열효율 상승이 기대된다.

이와 같은 장점들을 가지고 있는 촉매 열 교환기의 개발에는 여러 제약조건이 있어서 그 개발에 어려움이 있다. 특히 촉매의 화학적 성질로 인한 반응 온도 범위를 유지하는 문제, 실제 연소반응을 통해 열 교환을 시켜주는 과정에서의 효과적인 열 평형 제어, 최적화된 핀들의 배치설계 등이 해결되어야 한다.

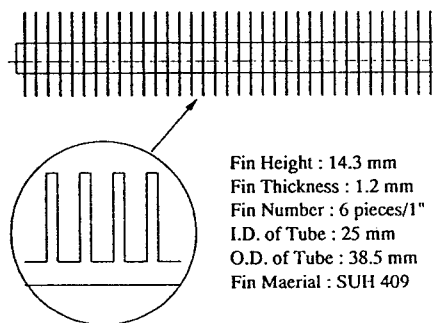
기존의 열 교환기와는 달리 축적된 데이터가 없는 관계로 연소 특성 분석을 통한 기초적인 실험 데이터의 축적이 절실했다. 따라서 본 연구에서는 Pd 촉매를 담지시킨 핀 튜브를 이용한 촉매 열 교환기의 연소 특성을 분석하는 것을 목적으로 한다. 이를 위해 촉매 열 교환기를 설계, 제작하여 실험을 수행하였다. 실험에서 얻어진 데이터들을 통해 연소 특성을 분석하고, 이를 통해 개선점을 제시하였다.

## 2. 실험장치

### 2.1 촉매 핀 튜브

열 교환기에서는 열 전달을 향상시키기 위해서 여러 모양의 핀들이 사용되곤 한다. 본 연구에서는 두 가지 목적으로 핀 튜브가 사용되었다. 하나는 촉매 반응이 일어나는 표면적을 최대한으로 확보하기 위해서이고, 또 하나는 열 전달을 향상시키기 위해서이다. 본 연구에 사용된 핀의 모양은 그림 1에 나타내었다. 촉매연소는 표면반응이므로 반응표면적의 확보가 무엇보다도 중요하기 때문에 핀의 개수와 핀 높이를 증가시키는데 노력했다. 핀의 재질은 높은 내열성을 가짐과 동시에 촉매의 담지가 수월해야 한다. 이러한 성질을 만족시켜주는 핀의 재료로 SUH ( 11% Cr, 1.0% Ti, 0.06% C, Fe balance )가 사용되었다.

먼저, 핀 튜브에 TiO<sub>2</sub> 졸을 Washcoating한



Fin Height : 14.3 mm  
 Fin Thickness : 1.2 mm  
 Fin Number : 6 pieces/1"  
 I.D. of Tube : 25 mm  
 O.D. of Tube : 38.5 mm  
 Fin Maerial : SUH 409

그림 1. Specification of a Catalytic fin tube

후, Pd 수용액( 19.96% Pd, Engelhard)을 표면에 함침시킨다. 그 후, 100°C에서 12시간 동안 건조시킨후, 550°C에서 6시간동안 소성시켰다. 촉매 핀 튜브의 표면에 함침되어진 Pd의 함량은 약 1wt.%였다.

## 2.2 촉매 열 교환기

그림 2는 촉매 열 교환기의 개략도를 나타낸 것이다. 혼합기의 공기는 압축기를 통해 공급되어 MFC를 통해서 제어된다. 촉매연소가 일어나기 위해서는 혼합기의 온도가 350°C 이상이 되어야 한다. 전기 히터를 통해서 반응온도까지 가열되어진 공기는 LNG(CH<sub>4</sub> 90.22%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 6.45%, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 2.34%, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 0.99%)와 섞이게 된다. LNG는 압축기를 통해서 공급되어 MFC를 통해서 제어된다. 공기와 LNG의 혼합기는 균일유속을 위해 만든 다공판을 지난 후, 핀 튜브에 이르게 된다.

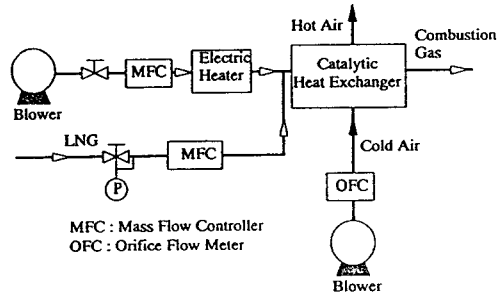


그림 2. Schematic diagram of experimental apparatus

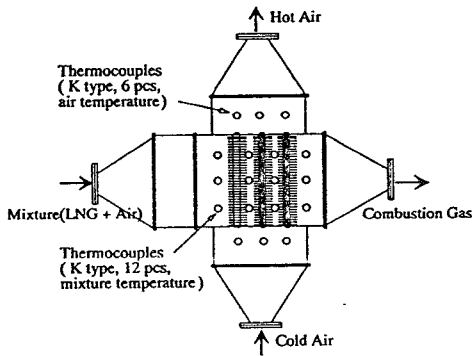
핀들은 삼각 Staggered Bank 구조를 이루고 있다. 촉매 핀 표면의 온도가 350°C 이상에서 촉매 연소 반응이 유지되고, 900°C 이상이 되면 촉매의 열분해반응이 시작된다. 따라서

촉매 핀의 표면온도가 350°C 이상 900°C 이하의 조건을 유지해야 한다. 핀의 표면에서 촉매연소를 통해 발열된 열은 핀 Tube의 내부를 흐르는 Air로 전달되게 된다. Bank of Fins를 통과한 연소가스는 열 교환기 유닛 밖으로 배출되게 된다.

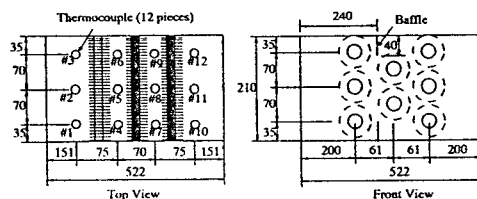
촉매 열 교환기의 구조를 그림3.에 도시하였다. 하나의 촉매 열 교환기 내에는 총 7개의 촉매 핀이 Staggered Type으로 배치되어 있다. 또한 내부에 혼합기가 핀 표면에 균일한 흐름을 갖도록 Baffle Plate를 설치하였다.

그림3.(b)에 나타내어진 K-Type 열전대를 이용해서 혼합기의 온도를 측정하였다. 그림 3.(b)에 나타난 번호는 각각의 Thermocouple을 나타낸다. 이중 4,5,6,7,8,9번 Thermocouple은 촉매 담지 핀 표면에 직접 접촉하여 핀 표면 온도를 나타내게 되고 나머지 Thermocouple들은 반응기체의 온도를 나타낸다. 튜브 내에 흐르는 공기의 온도 역시 K-Type 열전대를 이용해서 측정하였다. 반응을 일으킨 후의 연소가스는 열 교환기의 배출구에서 수집되어 분석되었다.

CO<sub>2</sub>와 CO의 농도는 NDIR 분석기(HORIBA, VIA 510)를 이용해 측정하였다. THC는 FID 분석기(HORIBA, FIA 510)을 이용해 측정하



(a)



(b)

그림 3.(a) Catalytic heat exchanger made of the catalytic fin tubes, (b) Arrangement of catalytic fins

였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

촉매연소에 의해 유도된 부분별 온도분포와 배출가스의 성분을 분석하였다. 촉매 열 교환기의 연소특성을 평가하기 위한 목적으로 핀 표면과 핀 튜브 사이의 열 교환이 없는 상태에서 실험을 수행하였다. 연소특성 분석에 중요한 기준이 되는 특성 반응률 ( Characteristic Conversion Rate )은 다음 식으로 가정하였다.,

$$Conversion(\%) = \frac{[CO_2]}{[HC] + [CO_2]} \times 100 \quad (1)$$

연소특성을 알기 위해 변화시켜준 운전변수는 혼합기체의 온도, 혼합기체의 당량비, 그리고 혼합기체의 유속이다.

#### 3.1 혼합기체의 온도 변화에 따른 특성

혼합기체의 온도를 350°C에서 600°C까지 변화시켜 주었다.(그림 4.) 실험에 사용된 혼합기체는 Air 500 lpm와 LNG 14 lpm 을 섞어준 상태로 ( 당량비 0.286 ) 고정시켰다. 혼합기체의 온도가 500°C 이상인 경우에 반응률이 82-84%내의 값을 가졌다. 이때의 잔류 THC의 농도는 1%이하의 값을 갖는다. 혼합기의 온도와 반응률은 비례하지만, 500°C이상에서는 온도에 따른 반응률의 증가량이 완만해짐을 알 수 있다. 600°C에서 특성 반응률이 83.8%의 값을 가졌으며, 이때의 Fin 표면의 최고온도는 740°C를 나타내었다.

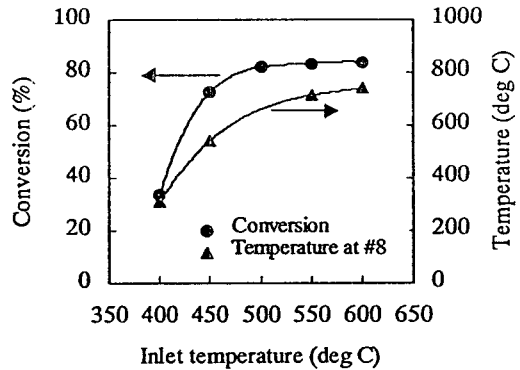


그림 4. 혼합기체의 온도 변화에 따른 특성

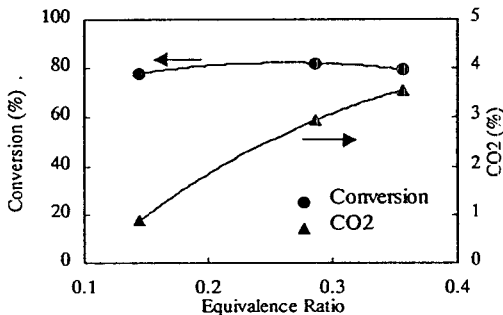


그림 5. 혼합기체의 당량비 변화에 따른 특성

#### 3.2 혼합기체의 당량비 변화에 따른 특성

혼합기체의 당량비를 0.145에서 0.423의 범위 내에서 변화시켜 주었다.(그림 5.) 혼합기체는 온도 500°C, 총 유량은 500 lpm으로 고정시켰다. 결과를 살펴보면 당량비와 특성 반응률과는 직접적인 비례관계가 없는 것으로 관찰되어진다. CO<sub>2</sub>의 농도는 당량비와 비례함을 알 수 있다. 당량비는 단열화염온도를 결정짓기 때문에 당량비의 증가는 반응률의 상승을 가져올 것으로 생각되어지지만, 그 효과는 비교적 크지 않은 것으로 확인되었다.

### 3.3 혼합기체의 유속 변화에 따른 특성

혼합기체를 당량비 0.286, 온도 500°C에 고정된 조건으로 유속을 변화시켜 주었다. 유속이 증가함에 따라 반응률이 감소하는 것을 알 수 있다. (그림 6.) 배출기체의 CO<sub>2</sub>농도 역시 유속의 증가에 따라 감소한다. 이는 촉매 연소 반응이 표면 반응이기 때문에, 혼합기체가 핀 표면에 체류하는 시간이 반응률을 크게 지배하기 때문으로 생각되어진다.

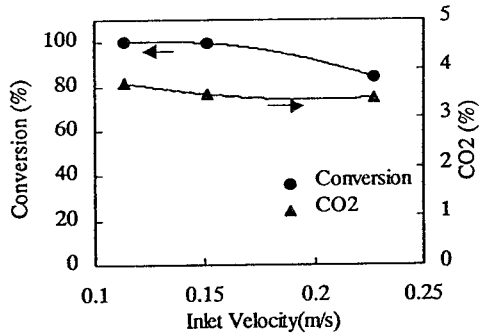


그림 6. 혼합기의 유속에 따른 특성

### 3.4 2배 증가된 촉매 핀 표면적 조건 실험

핀 표면에 혼합기체가 충분히 접촉할 수 있도록 실험에 사용된 하나의 유닛에 또 하나의 유닛을 직렬로 연결시켜 주었다. 이렇게 함으로써 두 배로 늘어난 핀 표면적이 반응률에 미치는 영향을 살펴보았다.

위 실험과 동일한 조건의 혼합기체는 98-99%이상의 반응률을 나타내었다. 이는 같은 조건의 위 실험의 82-3%에 비해 16%이상 향상된 것이다. 반응에 있어서 충분한 촉매 표면적이 주어지면 완전연소가 이루어짐을 알 수 있다.

#### 3.4.1 혼합기체의 온도 변화에 따른 특성 변화

혼합기체의 온도가 400-600°C 에서의 반응률을 계산하였다. (그림 7.) 혼합기체의 당량비는 0.286이고 유량은 500 lpm으로 위 실험과 같은 조건이다. 반응률은 98%이상을 나타냈으며, 온도변화에 따른 큰 변동이 없었다.

#### 3.4.2 혼합기체의 당량비에 따른 특성 변화

혼합기의 당량비 0.216-0.355에서 반응률을 계산하였다. (그림 8.) 위 실험과 같은 조건으로 혼합기의 온도는 500°C, 유량은 500 lpm으로 고정시켰다. 반응률은 98%이상을 나타냈으며, 당량비의 증가에 따라 약간의 반응률 증가를 보였다. 이는 당량비의 증가에 따른 단열 화염온도의 증가에 따라 반응률이 약간 상승한 것으로 생각되어진다.

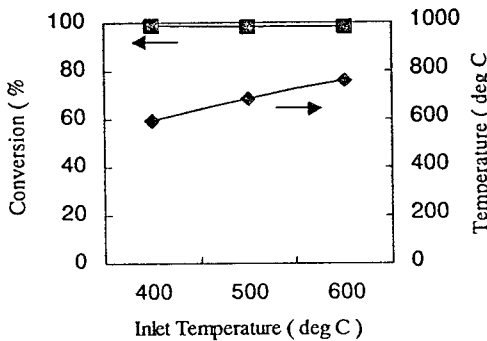


그림 7. 촉매 핀 표면적을 두 배로 늘렸을 경우, 혼합기의 온도변화에 따른 특성

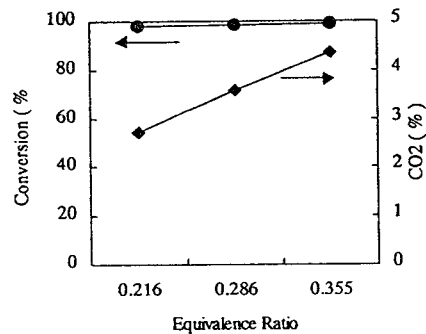


그림 8. 촉매 핀 표면적을 두 배 늘렸을 경우, 혼합기의 당량비에 따른 특성변화

### 3.4.3 혼합기체의 유속에 따른 특성

혼합기의 유속을 당량비 0.286, 온도 500°C로 고정시킨 채 공기유량을 300 lpm에서 800 lpm까지 변화시켜 주었다. (그림 9.) 유속이 증가함에 따라 반응률에 거의 변화가 없는 것으로 관찰된다. 이는 주어진 유속에 대해 연소반응에 충분한 표면적이 주어졌기 때문으로 보인다.

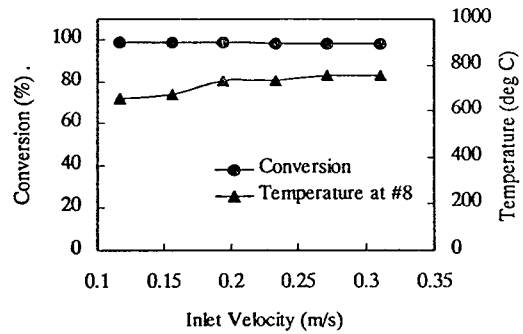


그림 9. 촉매 핀 표면적이 두 배가 늘렸을 경우, 혼합기의 유속에 따른 특성

## 4. 결론

열 발생기와 열 교환기가 하나의 유닛으로 통합된 촉매 열 교환기를 제작, 실험을 통해 연소특성을 분석하였다. 열 발생과 교환이 동시에 일어나는 핀은 Pd 촉매로 담지된 SUH 409로 만들어졌다.

실험결과들은 혼합기체의 유속이 반응률에 중요한 영향을 미친다는 사실을 말해주고 있다. 이는 촉매연소가 촉매표면과 혼합기 사이에서 일어나는 표면반응이기 때문이다. 상대적으로 혼합기의 온도와 당량비는 반응률에 큰 영향을 미치지 못했다. 연소반응에 충분한 표면적이 주어지면 완전연소에 도달할 수 있음을 확인하였다.

또한 실험에서 얻어진 온도분포는 혼합기체의 당량비를 통한 온도제어의 필요성과 최적화된 핀 배치의 필요성을 보여준다. 반응에 의해 핀 표면의 온도는 단열화염온도까지 상승하였다. 핀 표면 온도가 900°C 이상이 되면 촉매의 분해가 시작되므로, 혼합기체의 당량비를 통한 온도제어가 필요하다. 또한, 최적화 된 핀 배치를 통해서 국부적으로 온도가 높아지는 부분을 없애고, 반응표면적을 최대한으로 확보하여 완전연소에 도달시켜야 할 것이다.

## References

1. Jacques Saint-Just, Jan der Kinderen, Catalytic combustion: from reaction mechanism to commercial application, Catalysis Today, 29(1997), 387-395.
2. Seo, Y. S., Kang, S. K and Shin, H. D., Catalytic combustion of lean premixed mixture in catalytically stabilized thermal combustion, Combustion Science and Technology, 1999, Vol.145, pp.17-35.
3. Schlegel, A., Benz, P., Griffin, T., Weisenstein, W., Bockhorn, W., Catalytic stabilization of lean premixed combustion: Method for improving NOx emissions, Combustion and Flame 105 (1996) 332-340.
4. Seo, Y. S., Kang, S. K. and Shin, H. D., The catalytic burner using propane and toluene alternately for the drying system of the textile coating, International Journal of Energy Research, Vol. 23(1999), No.6, pp. 543-556.
5. Sadamori, H., Application concepts and evaluation of small scale catalytic combustors for natural gas, 3rd international workshop on catalytic combustion, Amsterdam, 1996.
6. Polman, E. A., Kinderen, J., M. and Waveren, A., Novel compact steam reformer for fuel cells with heat generation by catalytic combustion augmented by induction heating, 3rd Proceedings of the International Workshop on Catalytic Combustion, Amsterdam, 1996.