

## 촉매 연소기용 촉매의 내구 성능 향상 연구

최 병 철<sup>1)\*</sup> · 유 진 상<sup>1)</sup> · 서 용 석<sup>2)</sup> · 정 필 수<sup>3)</sup>

전남대학교 기계공학부<sup>1)</sup> · 전남대학교 고분자융합소재공학부<sup>2)</sup> · 다온알에스<sup>3)</sup>

### Improvement of Durability Performance of Catalysts for a Catalytic Combustor

Byugchul Choi<sup>1)\*</sup> · Jin sang Yu<sup>1)</sup> · Yong seok Seo<sup>2)</sup> · Pilsoo Jung<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>School of Mechanical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61811, Republic of Korea

<sup>2)</sup>School of polymer and fusion material Eng., Chonnam National University, Gwangju 61811, Republic of Korea

<sup>3)</sup>Daon RS Co., Gwangju 61811, Republic of Korea

(Received 2019.10.14 / Accepted 2019.11.20)

**Abstract** : The aim of this study is to improve the durability performance of catalysts for a catalytic combustor and to obtain operating conditions for stable combustion of the catalytic combustor. It was attempted to improve the durability of the catalysts by adding a promoter in order to reduce the cost of replacing Pt catalyst while maintaining stability. The main catalyst used in the study was Pt and the promoters were Ni and La. Pure Pt3/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst without promoter was promoted to fast sintering states under harsh conditions and catalytic combustion was turned off, whereas the catalysts added La, Ni as promoter were showed relatively slow sintering states. It can be concluded that the promoter La, Ni effectively contributes to the improvement of the durability of the Pt catalyst, and it is possible to get longer durability and more stable duration than the conventional catalytic combustor.

**Key words** : Pt catalyst(백금촉매), durability(내구성), sintering(열화), Excess air ration(과잉공기비)

### 1. 서 론

최근 지리적 특성이나 기후에 상관없이 다양한 종류의 작물재배 기술이 발달하고 있다. 계절과 상관없이 다양한 농작물에 대한 수요가 증가하면서 농업분야에서의 온실하우스 이용이 불가피해졌다. 이러한 온실하우스의 규모도 커지고, 작물의 수량과 품질을 향상시키기 위한 다양한 보조장치들이 등장하였다[1,2].

식물은 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 햇빛의 광합성으로 영양분을 만든다. 대기 중에는 이산화탄소 농도는 400 ppm 정도이다[3]. 대규모 온실하우스에서는 작물의 수량과 품질향상을 위해서는 대기의 농도보다 높은 농도의 CO<sub>2</sub>를 공급해줘야 한다. 통상적으로 시설하우스에 이산화탄소 농도를 1,000~1,500 ppm 정도로 유지시켜

공급할 경우, 재배 작물의 종류에 따라 다르나 약 20~30%에서 크게는 50~100% 가까이 수확량이 향상되는 것으로 보고되고 있다[4]. 이 같은 농법을 이산화탄소 강화농법이라 하는데, 이 농법은 1ha 당 일일 대략 0.5~1톤 정도의 이산화탄소를 필요로 한다. 대부분의 농가에선 이렇게 다량의 CO<sub>2</sub>를 발생시키기 위해 고가의 이산화탄소(액화 탄산, 톤당 약 30만원, 또는 드라이아이스, 톤당 약 150만원)를 사용하거나 일반 연소식탄산발생기를 사용하고 있다. 일반 연소식 탄산발생기는 연소효율이 낮을 뿐만 아니라, 불완전연소로 인해 작물의 광합성과 생장에 방해가 되는 CO, NO<sub>x</sub> 등의 유해 배기가스가 문제가 될 수도 있다. 기존의 일반연소 방식보다 촉매연소(catalytic combustion)방법은 촉매 표면에서 연료와 산화제의 화학반응에 의해 연소가 진행되기 때문에 낮은 온도와 희박한 조건에서 연소가 가능하여 CO, HC 특히 고온에서 발생하는 NO<sub>x</sub>의 경

\*Corresponding author, E-mail: bcchoi@jnu.ac.kr

우 화염온도를 낮추어 발생율을 현저히 감소시키는 등 오염물질을 효과적으로 감소시킨다[6]. 촉매연소의 높은 열효율과 열적 안정성, 저공해 특성을 지속시키기 위해 촉매의 사용 시간이 최소 2-3년 이상을 견디어야 하는데, 현재 Pt 촉매의 내구성은 이에 미치지 못하고 있다. 따라서 촉매연소장치의 안정적인 연소조건에서 촉매의 내구 성능을 연장할 수 있는 새로운 촉매의 개발이 필수적이다. 기존의 산화능성이 우수한 Pt 촉매에 조촉매를 추가하여 내구성을 향상시킬 필요가 있다.

이 연구의 목적은 촉매연소기용 Pt 촉매에 조촉매(Ni, La)를 추가하여 제조한 촉매의 내구성을 평가하고 촉매의 안정연소 조건을 찾는 것이다.

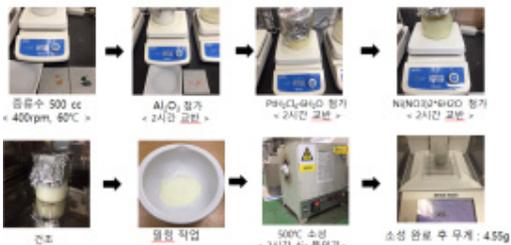
## 2. 실험방법

### 2.1 연소용 Pt3/r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 제조

촉매 내구성 평가 실험에 사용할 연소용 촉매는 셀 밀도 300 cpsi, 0.34L의 모노리스 코디어라이트 담체에 Pt3/r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 함침법으로 제조하였다. 기존 로딩량(20g/L)의 1/5인 4(g/L) 코팅을 목표로 0.59% 농도의 촉매-지지체 분말을 증류수와 혼합하여 진한 현탁액을 제조한 후 담체를 함침, 100℃에서 10시간 건조하는 작업을 반복하였다. 함침법에 의해 수정의 촉매가 코팅되면, 촉매는 500℃ 공기 흐름 분위기에서 2시간 동안 소성한다. 내구성 평가를 위해서는 제조한 촉매를 900℃에서 10시간 강제 열화를 시켜 성능평가를 하였다.

### 2.2 La, Ni 조촉매 첨가 촉매 제조

Fig. 1은 Pt3/r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 각 La와 Ni이 포함된 전구체를 첨가 후 교반하여 건조 한 후 밀링, 소성작업을 진행한 과정이다. 소성 작업으로 불필요한 전구체를 제거한 후에 촉매를 진한 현탁액으로 만들어 함침법으로 조촉매를 추가한 연소용 촉매를 제조하였다.



(a) Pt3/Ni3/r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(b) Pt3/La3/r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 1 Manufacturing of process of catalysts.

### 2.3 실험 장치

Fig. 2는 실험에 사용된 촉매연소기의 개략도를 나타내고 있다. 공급 공기유량은 센서를 통해 수신한 데이터를 이용하여 제어기에서 DC motor를 장착한 fan으로 제어한다. 연료는 propane을 사용하며 연료의 유량은 regulator와 orifice로 제어한다. 믹서에서 swirler를 통해 연료와 공기를 혼합하고 mesh로 역화방지를 하며 SiC 다공성재료를 이용하여 균일한 혼합기를 공급한다. 연소부 igniter로 촉매를 예열한 후 혼합기를 공급하여 촉매연소를 진행한다. 촉매에 열전대를 전단(T1), 중앙(T2), 후단(T3)부에 설치하여 온도데이터를 digital recorder로 기록한다. 배기분석은 분석기(MRU VARIO plus, Air Fair Emission Monitoring Systems)를 사용한다.

공급공기 유량의 정확한 제어는 BLDC모터를 제어하여 조정하였다(Fig. 3). 모터드라이버는 전원, 신호 입력, 신호출력 세 가지로 구성되어 있다. 점화 직후 온도가 낮을 때는 rpm을 낮추어 점화가 빨리 될 수 있다

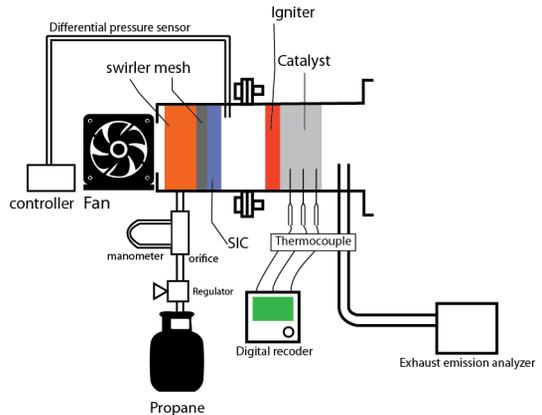
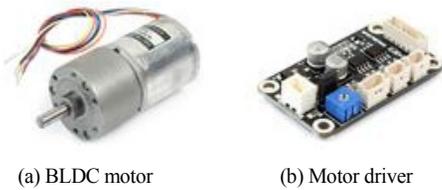
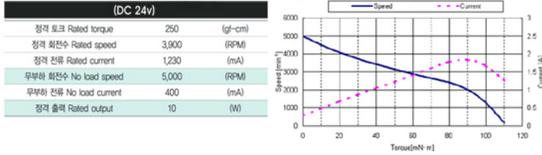


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus.



(a) BLDC motor

(b) Motor driver



(c) Specifications of BLDC motor

Fig. 3 Specifications of BLDC motor and parts.

록 유량을 공급한 후 온도가 설정온도 이상이 되어 안정적인 촉매연소가 진행될 때 수정의 공연비에 맞는 공기유량을 제어한다. 믹서 후면으로 방사열이 강해지면 연료 노즐에서 나온 연료에 착화가 될 수 있으므로 일정 온도가 넘어가면 더 높은 rpm을 가해주어 믹서 내부의 온도를 낮춰주는 역할을 동시에 수행한다.

공기와 프로판은 각기 다른 관에서 유입이 되어 예 혼합한다. 예혼합기는 기존의 나선형 구조에서 보다 간단한 구양의 helical 구조로 변경하였다(Fig. 4). 이 헬리컬 구조의 혼합실은 열 영향이 적어 3D 프린팅으로 복잡한 형상의 helical을 설치해 공기와 연료의 혼합을 용이하게 하였다.

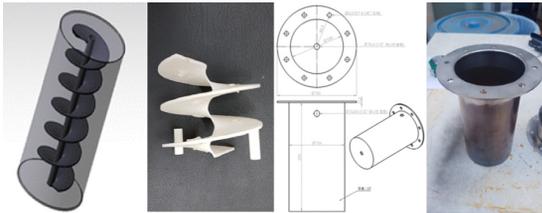


Fig. 4 Mixer for air and fuel.

### 2.4 실험 방법

공기과잉율은 ( $\lambda=2$ )와 공간속도(=공기와연료의 질량유량비/촉매체적,  $SV=15,000$  1/h)로 설정한다. 공급된 연료는 혼합기 helical과 mesh 및 SiC 다공질 물질에 의해 혼합된다. 점화용 담체 가열선에 약 70 V의 교류 전원을 공급하고, 연소 촉매 중앙에 설치된 열전대로부터 얻어진 온도변화(점화온도 약 160 ~ 180 °C)를 이용하여 점화가 이루어지면 점화기의 전원공급은 멈춘

다. 그리고 연소상태가 정상이라고 판단할 때 배출가스(HC, CO, NOx, CO<sub>2</sub> 등)의 농도를 측정하였다.

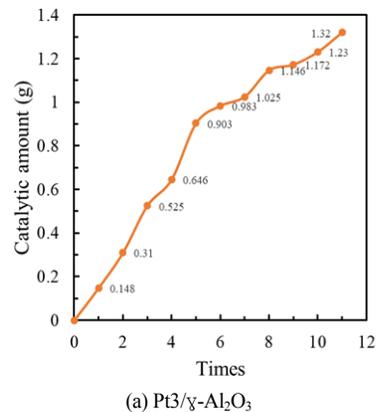
### 2.5 실험 인자

실험인자는 과잉 공기율( $\lambda$ )과 촉매 단위 체적당 공급할 수 있는 연료와 공기의 질량유량율로 나타내는 공간속도(Space Velocity, 1/h)이다. 변수는 연소용 촉매의 종류이다. 내구성능 평가를 목적으로 하기 때문에 촉매온도를 약 1000-1100 °C까지 올리기 위하여 과잉공기율  $\lambda=2$ 인 조건을 선택하였다. 이와 같이 고온이 되면 지지체로 사용된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는  $\alpha$ 상으로 상변화가 진행되어 비표면적이 감소한다. 또한 Pt촉매가 소결되어 내구성이 급격히 감소하는 가혹한 조건을 이루게 된다[7][8]. 공간속도는 15000 1/h의 조건에서 실험을 진행하며, Pt3/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt3/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt3/Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 1.336 g을 모노리스 코디어라이트 담체에 코팅한다.

## 3. 실험결과 및 토의

### 3.1 코팅량 분석

Fig. 5는 코팅 횟수에 따른 누적 촉매 코팅량을 나타낸다. 촉매 전체 체적은 0.34 L( $\Phi 93\text{mm} \times 50\text{mm}$ )이며 체적 대비 코팅량은 4 g/L로 결정하였다. 촉매 코팅량은 촉매의 종류에 무관하게 코팅 횟수에 비례하여 증가하고 있다. 촉매의 코팅량이 약 1.33 g에 달하는 횟수는 조촉매가 없는 경우가 12회, 조촉매 란타넘, 니켈이 코팅된 경우가 각각 9, 10회로 약간 감소했다. 이와 같이 조촉매의 첨가는 1회 코팅량의 증가에도 기여하는 것을 알 수 있다.



(a) Pt3/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

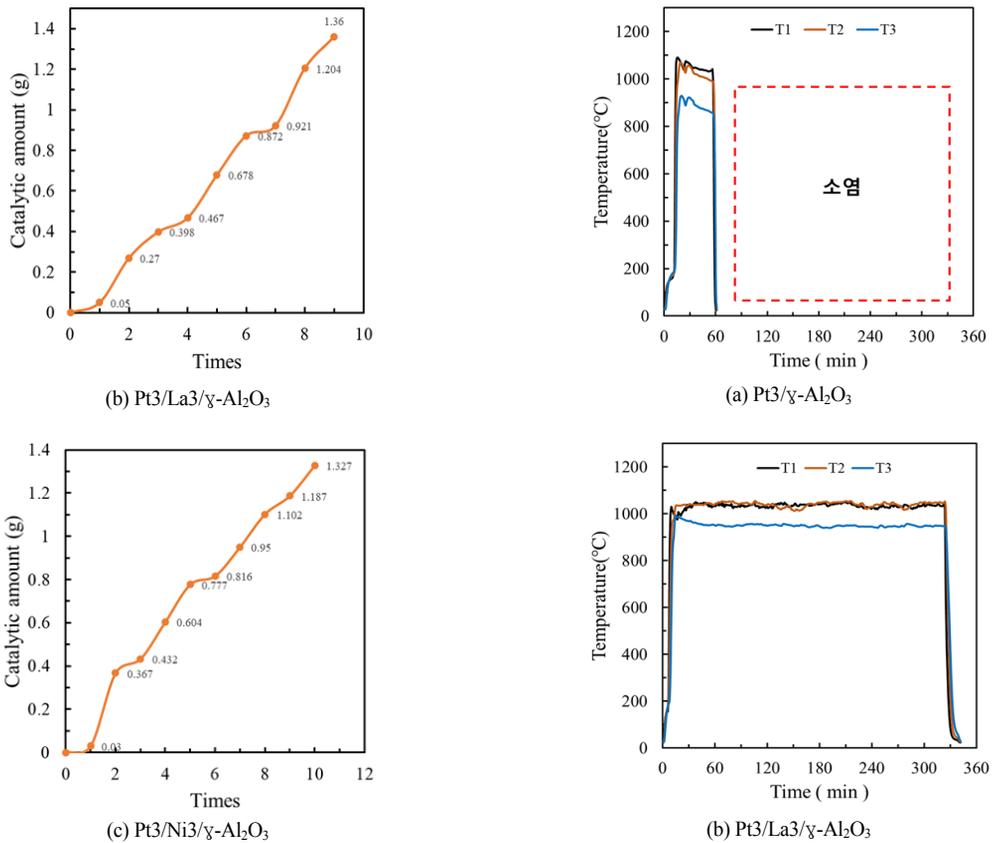


Fig. 5 Catalyst loading according to coating times.

### 3.2 내구성능 평가

Fig. 6은 촉매연소기의 시동 직후 연소가스 흐름 촉 방향의 온도분포를 시간에 따라 나타내고 있다. 촉매 연소기의 내구성능평가는 촉매연소기의 시동 직후 연소가스 흐름 촉방향의 온도분포, 경과시간에 대한 배출가스 특성, 그리고 연소시간 1시간 경과 후의 촉매 출구의 연소 형태로 평가한다. T1은 촉 방향 촉매 전면, T2는 중단, T3는 후면을 측정한 온도이다. 전체적으로 온도는 가혹한 조건인 1000°C 이상을 나타내며, T1과 T2는 단열화염온도 가까이 도달하지만, T3는 온도의 외부로 방사하는 열로 인해 낮은 온도를 나타낸다. Fig. 6(a)는 Pt3/γ-Al2O3촉매의 시간에 따른 온도분포이다. 주어진 조건에서 1시간 정도 촉매연소가 진행되고 촉매 표면의 소결로 인해 소염되었다. Fig. 6(b), (c)는 각 Pt3/La3/γ-Al2O3, Pt3/La3/γ-Al2O3촉매의 시간에 따른 온도분포이다. 조촉매 La 첨가 촉매는 안정적으로 촉매연소를 진행하였고, 6시간 작동 후 연소를

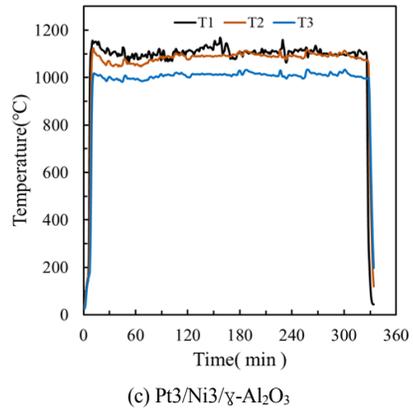


Fig. 6 Temperature profiles of the catalyst bed.

중단할 때까지 안정적인 연소를 나타내었다. 조촉매 Ni 첨가 촉매는 안정적으로 연소하지만 부분적으로 변동이 나타났다. 이는 연소실 온도가 일정온도 이상 상승할 때 역화를 방지하기 위한 공기유량의 제어로 인한 것이다. Pt3/γ-Al2O3은 촉매연소가 불안정적으로 지



(a) Pt3/r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(b) Pt3/La3/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(c) Pt3/Ni3/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 7 Shapes of catalysts surface after 1 hour from stable combustion.

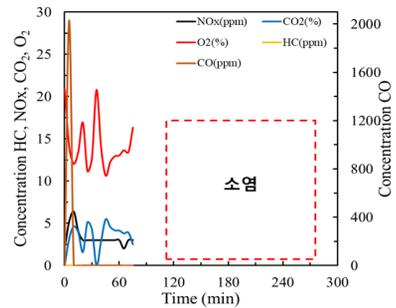
속하며 소멸되었고, Pt3/La3/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt3/La3/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 안정된 공기 공급조건에서 안정된 촉매연소가 진행되고 있는 것으로부터 조촉매에 따른 열적 내구성 능 향상을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 촉매연소기를 가동한 후 1시간 경과 시점에서 촉매연소기의 출구의 촉매 표면의 모양을 나타내고 있다. (a) Pt3/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 1시간이 경과하자 촉매의 외부에 촉매연소가 지속되지 못하고 소멸되는 현상이 나타나고 있다. 이는 Fig. 6의 온도분포 결과에서 촉매표면 온도가 거의 1100℃의 고온으로 상승하기 때문에 Pt가 급격히 소결되어 일어나는 현상이라

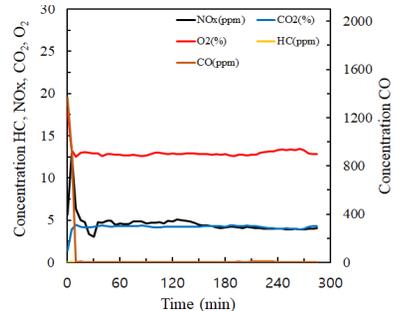
고 추측할 수 있다. (b) Pt3/La3/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 표면의 일부가 소결되어 표면연소가 진행되는 것을 확인할 수 있다. (c) Pt3/Ni3/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 1시간이 지난 이후에도 소결되지 않고 5.5 시간 동안 연료를 차단할 때까지 안정된 연소현상을 관찰할 수 있었다.

### 3.3 배출가스 특성 분석

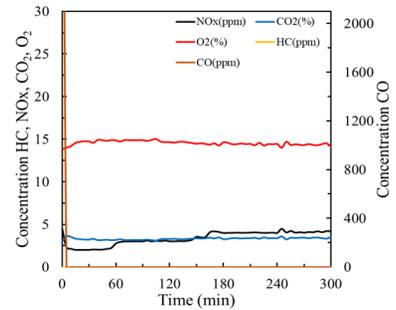
Fig. 8은 시동 직후부터 경과시간에 따른 촉매 중심부의 배출가스 농도를 나타내고 있다. 촉매연소기의 배출가스는 촉매연소기의 시동 직후 촉매 연 소가스



(a) Pt3/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(b) Pt3/La3/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(c) Pt3/Ni3/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 8 Emission characteristics of the catalytic combustor with various catalysts.

축 방향 중앙에서의 배출가스를 포집하였다. 배출가스는  $\text{NO}_x$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , THC를 측정하였다. (a) Pt3/r- $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매장착 연소기의 배출가스는 소염 후 측정을 중지하였다. 촉매의 내구성 테스트를 위해서 연소 온도를  $1000^\circ\text{C}$  이상의 가혹한 환경에서 실험을 진행하였지만, Pt3/La3/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 과 Pt3/Ni3/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매는  $\text{NO}_x$ 가 약 4-5 ppm 농도로 낮게 배출되고 있다. 정상적인 촉매연소온도( $\lambda=3.5\sim 4.0$ )에서 거의 모든 배출가스가 0-1 ppm수준으로 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. (b) Pt3/La3/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 과 (c) Pt3/Ni3/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매는 일정한 배출가스 농도를 나타내어 안정적인 촉매연소가 진행되고 있음을 알 수 있다. 특히 Pt3/Ni3/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매의 Ni의 활성점이 많아 연소온도가 높은 상태를 유지되었다.

#### 4. 결론

촉매 연소기용 촉매의 내구성 향상을 위한 새로운 연소용 촉매에 대해 연구결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 종래의 Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매에 비교해 Pt 로딩량이 1/5인 Pt3/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 고온연소에서 빠르게 소염되는 것을 확인하였다. 반면 Pt3/La3/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt3/Ni3/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매는 안정적으로 연소반응을 지속하였고 Ni 조촉매의 반응이 더 안정적으로 관측되었다.

2) 촉매의 내구성 테스트를 위해서  $1000^\circ\text{C}$  이상의 가혹한 환경에서 실험을 진행한 결과, Pt3/La3/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 과 Pt3/Ni3/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매 사용 시 배출가스 중  $\text{NO}_x$ 의 농도는 약 4-5ppm 배출되었고, 정상상태에서 모든 배출가스는 0~1 ppm수준으로 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

#### Acknowledgement

이 연구는 2019년 광주특구 기술이전화사업의 일환으로 진행되었습니다.

#### References

- 1) Y. Li, C. Luo, Z. Liu, L. Sang, Catalytic oxidation characteristics of CH<sub>4</sub>-air mixtures over metal foam monoliths, *Applied Energy*, 156, p.756-761, 2015.
- 2) Y. Yazawa, H. Yoshida, T. Hattori, The support effect on platinum catalyst under oxidizing atmosphere: improvement in the oxidation-resistance of platinum by the electrophilic property of support materials, *Applied Catalysis A: Gen*, 237(1-2), p.139-148, 2001.
- 3) S.H. Kim, D.C. Gitz, R.C. Sicher, J.T. Baker, D.J. Timlin, V.R. Reddy, Temperature dependence of growth, development, and photosynthesis in maize under elevated CO<sub>2</sub>, *Environ. and Experiment. Botany*, 61, p. 224-236, 2007.
- 4) O. Ghannoum, N.G. Phillip, J.P. Conroy, R.A. Smith, R.D. Attard, R. Woodfield, B.A. Logan, J.D. Lewis, A.t. Tissue, Exposure to preindustrial, current and future atmospheric CO<sub>2</sub> and temperature differentially affects growth and photosynthesis in Eucalyptus, *Global Change Biology*, 16, p.303-319, 2010.
- 5) H. Shimaji, Complex control of the environment and energy conservation technology: Greenhouse horticulture handbook 5th ed. by Japan Greenhouse Horticulture Association, Agri press, p.206-216, 2013.
- 6) Y.H. Lee, C.M. Kim, M.Y. Kim, M.J. Yu, A numerical study on the propane combustion characteristics in a catalytic combustor, *The Korean Society of Propulsion Engineers*, 21-3, p.247-250, 2010.
- 7) Byungchul Choi, *Combustion Engineering*. Munundang, p.477-491, 2016.
- 8) P.S. Jeong, B.C. Choi, Combustion characteristics of a CO<sub>2</sub> generator using a catalytic combustor, *The 57<sup>th</sup> KOSCO Symposium*, p.91-93, 2018.