

## 촉매연소의 신기술 동향

강성규\*†

### Status and perspectives of the advanced catalytic combustion

Sungkyu Kang

#### ABSTRACT

This paper provides a review of the status and of the perspectives of advanced catalytic combustion for ultra clean combustion of gas turbines and for industrial combustors. The development of catalytic materials and their combustion techniques for gas turbines are briefly reported. The fuel-rich approaches to catalytic combustion are mentioned for a new technology of thermal- and fuel-NO<sub>x</sub> control. The fuel-rich catalytic combustion are also applicable to the combustor of ceramic gas turbine, and to the combustion of biomass and municipal waste sludge. Some extended technologies of combustion synthesis are introduced for the synthesis of carbon nanotube and of Perovskite combustion catalysts

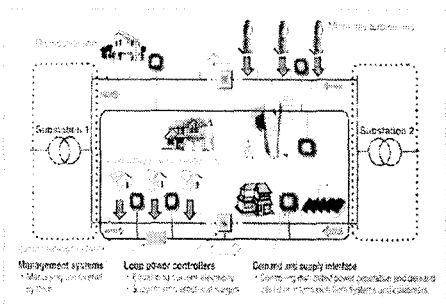
**Key Words** : Catalytic combustion, Thermal-NO<sub>x</sub>, Fuel-NO<sub>x</sub>, Fuel-rich combustion, Ultra-lean combustion

#### 1. 서론

미래의 에너지 문제는 화석에너지 사용을 최소화하고, 자연에너지 사용을 증대시키어 나갈 것이다. 또한 환경공해를 최소화하고, 에너지 생산 및 그의 이용을 최대화하여 열 및 전기 공급 시스템은 [그림 1]과 같이 향후 발전될 것으로 추정된다[1].

따라서 분산형 전원으로 발전되며, 도시에서는 소형 가스터빈이 주거지 중심에 설치 운전될 것이다. 또한 폐기물 발생은 억제시키며, 발생된 폐기물과 바이오메스 등은 재이용 또는 전환 재이용이 강구되나, 어쩔 수 없는 이

들에 대해 소각이 아닌 에너지를 생산하는 청정연소 기술들이 등장될 것으로 추측된다[1].



[그림 1] Image of a demand area power system with distributed power generation

소형 가스터빈을 이용한 열병합 복합발전은 대도시에 설치되며, 가스터빈의 효율을 높이

\* 한국에너지기술연구원

† 대전광역시 유성구 장동 71-2, Tel: 042-860-3617.

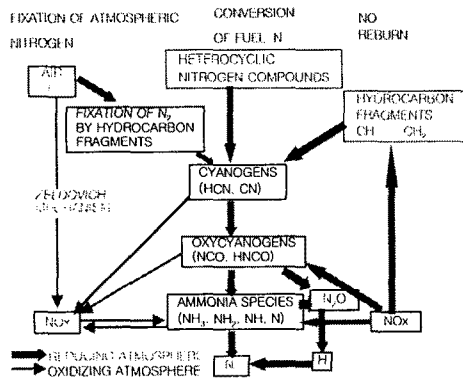
Fax: 042-860-3047. E-mail: sskang@kier.re.kr

기 위한 연소 배가스 고온화에 따라 새로운 연소기 및 소재 개발 연구가 추진 중에 있다. 한편 필연적으로 발생하는 바이오메스나 하수 슬러지를 에너지화하는 방안이 특히 유럽에서 연구되고 있다[2].

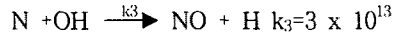
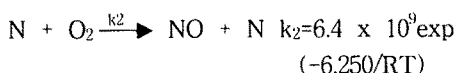
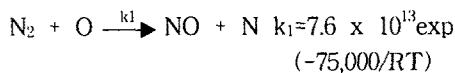
따라서 가스터빈 고온연소시에는 Thermal- NOx, 바이오메스 등의 연소시에는 Fuel- NOx 등의 문제가 야기될 수 있는데, 이에 대해 촉매연소 기술이 가장 경제적인 방안으로 적용될 수 있을 것이다[3].

## 2. NOx 생성메카니즘과 연소촉매 역할

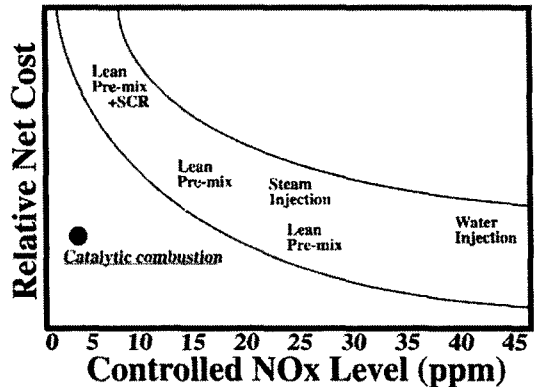
연소 중에 발생하는 질소산화물 NO 생성 메카니즘은 [그림 2]와 같은 다른 경로로 생성되는 것으로 설명되고 있다[4]. 고온 연소시에 공기 중의 질소와 산소가 소위 Zeldovich 반응으로 생성되는 Thermal-NOx로서 그의 주된 화학식은 다음과 같이 표시된다[5].



[그림 2] Nitrogen oxide formation pathways in combustion



위의 반응은 1500°C 이상에서 급격하게 증가하는데, 현재 미국의 NOx 오염 규제를 NAAQS(National Ambient Air Quality Standards)에 의해 규제하고 있는데, 다른 세부 계획으로 천연가스 연소의 가스터빈에서는 9ppm으로 정하고 있고, 오존 규제 규정이 적용되는 경우는 3.5 - 5ppm 정도로 정하고 있으나 최근 2ppm까지 낮추는 것도 논의되고 있어 [그림 2]에서 보는 바와 같이 촉매연소는 그의 가장 경제적인 달성 방안으로 간주되고 있다[6].



[그림 3] Relative cost comparison of NOx control techniques

그러나 단순한 화염연소에서는 단일화염 온도가 2000°C 이상 높아지고, 또 온도를 낮게 유지하면 불완전연소나 검댕이 발생되기 쉽다. 연료와 산소가 촉매상에서 반응시에는 자화온도보다 낮은 상태에서 연소반응이 발생할 수 있고, 대부분의 촉매연소는 고-기 불균일 반응으로 반응 최고 온도를 낮게 유지토록 초회박 연소를 도모한다[7].

이 밖에도 연료에 함유된 질소 성분은 연소 과정에서 질소산화물이 생성되는데 이를 Fuel-NOx라하고, 연소 분위기 조건에 의해 활성화된 탄화수소와 질소가 만나 생성되는 것을 Prompt-NOx라고 칭한다. [그림 2]에서 보는 바와 같이 이들은 환원분위기에서는 시안화물과 암모니아기를 거쳐 질소분자로 전환

될 수 있지만, 산화분위기에서는 NOx로 전환된다. 연소에서 환원분위기 조성은 연료 과농 상태를 유지하여 달성할 수 있는데, 일반 화염연소시에는 검댕 발생이 심화되어 계속적인 화염 유지가 어렵고 부분적으로는 Prompt-NOx를 야기할 수 있다[8]. 그러나 촉매연소시에는 사용 촉매에 따라 다르지만 연료 과농 상태에서도 검댕 발생없이 부분 산화반응이 발생되어 CO, H<sub>2</sub> 및 합산소탄화수소 가스가 발생되고 산소 부족의 환원분위기를 조성함으로써 Fuel-NOx 및 Prompt-NOx 발생을 억제할 수 있다[9].

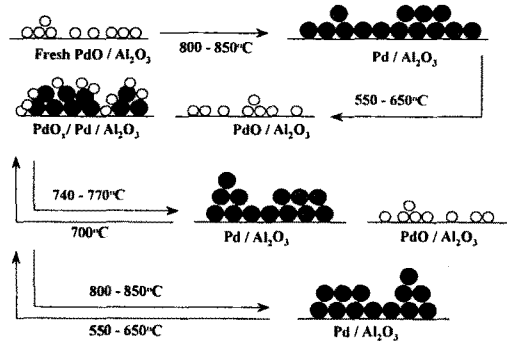
### 3. 고온 촉매연소의 문제점

촉매연소는 일반적인 화염연소와는 달리 촉매표면에서의 발열 산화반응을 청하는 것으로서 화염연소에 비해 연소반응 개시온도도 훨씬 낮게 유지할 수 있고, 적정 연료 농도의 한계도 보다 광범위하게 유지하여도 된다. 따라서 초회박에서 과농의 범위까지 보다 저온하에서 완전연소를 기할 수 있다[10].

1,000℃ 이상의 고온 고압 가스터빈 연소기에 적용하기 위해서는 연료농도는 회박상태 이상 유지되어야하는데, 일반적으로 탄화수소 연료에 대해 백금촉매가 활성이 가장 양호한 편이나 메탄인 경우는 예외적으로 팔라듐 촉매의 활성이 월등하다. 대부분의 실용적 공업 촉매공정에서는 순수 촉매만을 사용하기보다는 소량의 촉매 금속을 표면적이 큰 γ-Alumina 와 같은 중간물질을 지지체에 Washcoat하고 나노 규모의 작은 미립상은 Washcoat재 위에 분포하게 하여 촉매만을 사용한 단일 촉매보다 활성을 높이기도 한다. 그러나 저온의 일반 촉매공정과는 달리 고온에서 촉매금속 및 Washcoat재 모두 아래와 같은 문제점이 야기 된다[11].

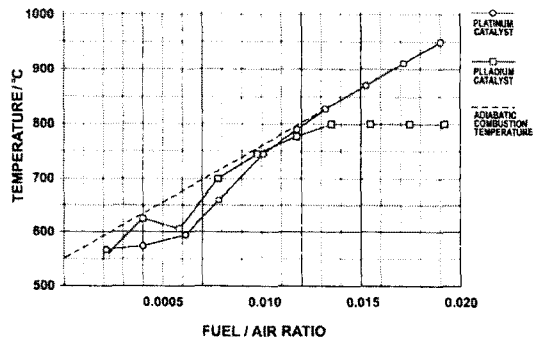
- Pd Thermocycling : Pd 촉매는 저온 활성이 양호하나 [그림 4]에서 보는 바와 같이 저온에서는 PdO로서 활성을 갖은 적은 입경으로 존재하다가 연소가스 조성 분위기에 따

라 다르지만 대략 800℃ 이상에서는 금속 Pd으로 aggregation되면서 입경이 커지고 다시 온도가 저하하면 PdOx의 complex로 segregation되었다가 다시 aggregation되면서 입경도 커지고 활성도 저하되는 현상이 나타난다.



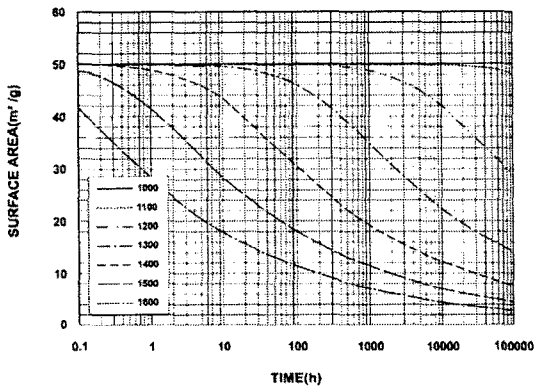
[그림 4] Reversible transformation of Pd catalyst[12]

- Pd촉매의 고온반응 저하 : Pd 촉매는 [그림 5]에서와 같이 연료 저농도 저온에서 활성이 양호하게 나타났으나 연공비를 높여도 800℃ 이상 도달치 못하고 활성이 높아지지 않는 특성이 있다. 이는 앞서 언급한 촉매의 Thermocycle이 주요 원인이 되는데, 그 밖에도 지지체와의 열교환 방출효율, 촉매층에서의 확산 장애 등에 의한 것으로 추정된다. 따라서 이러한 활성 저하를 방지할 수 있는 보조촉매를 함께 합침시키거나 고온에서 높은 활성을 갖는 새로운 촉매의 사용이 필요하다.



[그림 5] Influence of fuel/air ratio on reaction temperature of platinum and palladium catalysts[13]

- Washcoat재의 비표면적 감소 : 비표면적이  $100\text{m}^2/\text{g}$  이상인  $\gamma$ -Alumina도  $800^\circ\text{C}$  이상에서는  $\theta$ -상 또는  $\delta$ -상을 거쳐 그 이상의 온도에서는 비표면적이  $1\text{m}^2/\text{g}$  이하의  $\alpha$ -상으로 변한다. 이러한 Washcoat재의 상전환을 막기 위해 Hexaaluminate라는 새로운 고온 촉매 소재가 개발되었는데 그 중에 하나인  $\text{LaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 고온하에서 시간 경과에 따른 비표면적(초기 비표면적은  $50\text{m}^2/\text{g}$ ) 변화는 [그림 6]과 같다.



[그림 6] BET surface area variation of  $\text{LaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  along the aging time and temperature[14]

- Washcoat 박리 또는 고온 화학반응 : 고온에서도 안정한 Washcoating 재와 지지체가 상호 단순한 물리적인 결합에 의해 층을 형성하고 있는 경우 계속되는 열충격에 밀착되어 있지 못하고 박리되는 현상이 발생된다. 또한 저온에서 화학적으로 안정한 지지체 예로서 Cordierite의 경우  $1250^\circ\text{C}$  이상에서는 일부 금속이 Washcoating층으로 확산되면서 화학반응을 하여 새로운 물질을 형성한다. 이를 방지코자 한 때는 촉매와 지지체가 동일 성분으로 된 일체형 촉매체를 사용하기도 하였다[15].

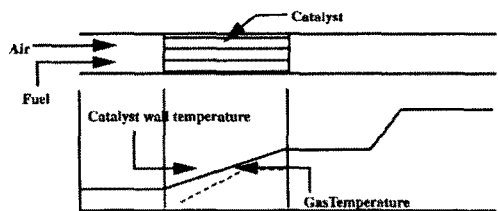
- Thermal shock : 촉매연소는 일반적으로 촉매와 연소 반응가스와의 접촉면적을 높이기 위해 Honeycomb상을 사용하는데, 가스터빈 연소에서는 급격한 고온 상승의 Thermal shock에 의해 세라믹 지지체가 파괴되는데

근래에는 고온의 금속 박판이 개발되어 이 문제는 해소할 수 있게 되었다[15].

- Hot spot : 촉매연소는 회박 예혼합에 의해 이루어지는데, 가스터빈에서는 촉매층 바로 앞단에서 분무확산 방식으로 행한다. 이때 연료가스와 공기가 불균일하게 혼합된 가스는 촉매층에서 화염반응으로 국부적 과열현상이 발생되어 촉매층이 용융되는 현상이 발생된다[15]. 이러한 현상은 대형 연소기 Scale-up시에 더욱 심화될 수 있어 촉매연소기 설계에 적합한 혼합기를 선정하는 것이 매우 중요한 인자이다.

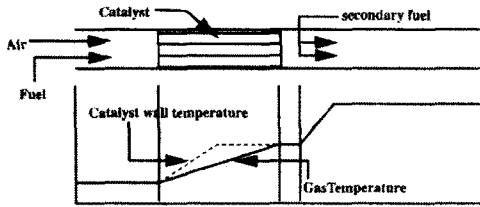
현재 가스터빈 적용 가능한 연소 방식은 다음의 3가지가 개발되어 있다[16].

- 완전 촉매연소식(CCO : Catalytically Complete Oxidation) : 이에 대한 명칭은 여러 저자마다 다르므로 여기서는 편의상 CCO 이라고 칭하기로 한다. 이 방식은 일본의 오사카가스사를 중심으로 개발된 것인데 촉매층에서 완전연소토록 하는 것으로서 이에 대한 공정 개념도와 적용된 가스터빈의 개념은 [그림 7]과 같다. 이 방식은 고온의 촉매소재나 hot spot 등의 문제로 실용적으로 적용하는데 한계가 있다.



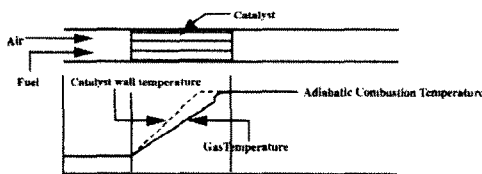
[그림 7] The concept of CCO combustion (Catalytically Complete Oxidation)system

- Hybrid식 촉매연소기 : 일본의 전력중앙연구소를 중심으로 개발하였는데, [그림 8]에서 보는 바와 같이 촉매의 내열 부하를 좀 낮게 할 수 있게 연료를 2단으로 공급하고, 후단에서 화염 또는 열적연소를 이루어 목적하는 최종온도를 유지토록 하는 공정이다.



[그림 7] The concept of Hybrid type catalytic combustion system

- 촉매/화염 복합 촉매연소기(CST : Catalytically Stabilized Thermal combustor) : CST 연소기술은 미국의 Catalytica사가 개발한 기술로서 Hybrid 연소방식을 2단 주입차 않고 연소기 설계와 연소기술 조절로서 하도록 하는데 그 개념도는 [그림 9]와 같다.



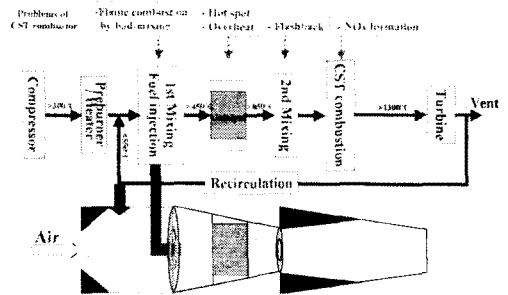
[그림 8] the concept of Catalytically Stabilized Thermal combustion system

#### 4. 신개념 촉매연소 기술

##### 4.1 고온 가스터빈 촉매연소

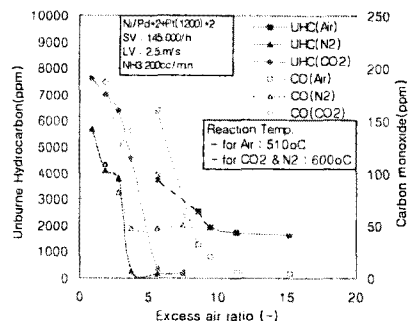
현재 회박 촉매연소의 개념을 통해 상업용 가스터빈에서 Zero NOx에 도전하고 있는데 미국 Catalytica사의 경우 1MW급 가스터빈에서 약 1ppm의 NOx 발생으로 운전되고 있다 [7]. 그러나 Catalytica사의 가스터빈 연소기는 터빈 입구온도를 1100℃ 미만으로 제한하고 있는데, 최근 일본의 CRIEPI연구소는 Hybrid형 촉매연소 방식으로 세라믹 가스터빈과 연결하여 터빈 입구온도를 1300℃ 이상으로 높이어 발전 효율을 높이도록 연구 중에 있다[17].

그러나 실제로 CST 촉매연소기에서는 촉매층과 후단 열적 연소(Thermal combustion)층에서 급격 온도상승에 따른 문제 해결이 필요한데, [그림 9]는 배가스를 재순환함으로써 연소실의 온도를 높이고 과잉공기비를 낮추며 촉매층의 속도를 높이므로서 역화방지의 역할 등을 도모할 수 있다[18].



[그림 9] New CST combustion concept applying the recirculation of flue gases.

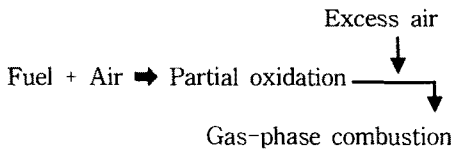
배가스를 재순환함으로써 연소실의 과잉 산소량은 줄어들어 반응개시온도가 상승하게 된다. 이에 따라 역화현상은 어느 정도 해소할 수 있을 것으로 판단된다. [그림 10]에서는 재순환 가스가 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>에 따라 완전연소 반응의 차이가 있음을 보여주는데 전자의 경우는 CO<sub>2</sub> 해리반응인 Bourdard 반응에 의해 유리 탄소와 CO 생성도 증가되며 연소 효율이 낮아지므로 설계나 운전할 때에는 이를 고려할 필요가 있다.



[그림 10] Influence of recirculating flue gases on happening the insufficient combustion at sub-stoichiometric states

### 4.2 연료 과농 촉매연소

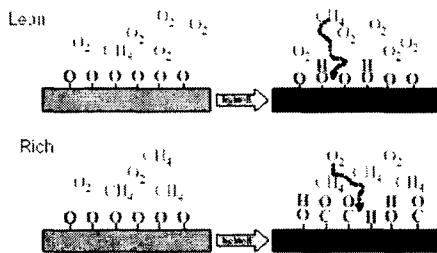
촉매연소는 촉매표면에서의 접촉에 의한 반응으로 이론적 당량 또는 sub-stoichiometric 한 상태에서도 soot의 생성 없이 환원가스인 H<sub>2</sub>와 CO 가스를 생성할 수 있는데 이를 환원분위기 연소라고도 한다. 환원분위기 촉매연소에 대한 일반 개념은[9]:



이 때 발생될 수 있는 주요 화학반응들은 다음과 같다.

Completely oxidation	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$\Delta H = -1191.8 \text{ kcal/mole}$
Steam reforming	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H = +49.2 \text{ kcal/mole}$
Water-gas shift reaction	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H = -9.8 \text{ kcal/mole}$
Direct oxidation of CH <sub>4</sub>	$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	$\Delta H = -8.5 \text{ kcal/mole}$
	$CH_4 + 3/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	$\Delta H = -124.1 \text{ kcal/mole}$

여기서 완전 환원가스만 생성하는 Steam reforming의 경우는 흡열반응이며, 나머지는 발열반응으로 Water-gas shift 반응에서는 주로 수소가스, 메탄의 Direct oxidation에서는 수소 또는 일산화탄소와 수소의 혼합가스가 생성된다. 따라서 촉매연소식 환원분위기는 연료 과농의 상태에서 연소시킴으로 완전연소반응 뿐만 아니라 위의 다른 반응들도 부분적으로 발생토록 하는 것으로 Precision Combustion Inc. 에서는 [그림 11]과 같이 반응 메커니즘을 설명하고 있다[19].



[그림 11] Schematic mechanism for the catalytic performance under fuel lean and fuel rich operating conditions

연료가 일부 과농인 연소 상태에서는 촉매 표면에서 일부 OH, CO, H 등의 라디칼 또는 불완전한 화합물이 발생되고 이는 촉매표면에서 멀어지면서 분위기 온도에 따라 완전반응 또는 부분 산화반응이 간단히 완료된다고 가정하고 있다.

이러한 연료과농의 환원분위기 촉매연소는 고열과 환원성 가스(CO, H<sub>2</sub>) 또는 무산소 상태를 동시에 얻을 수 있는 금속 촉매의 선정이 중요한데 이에 대한 활성 순위는 각각;

For steam reforming[3] :

Ru, Rh > Ni > Pd, Pt ≫ Co, Fe

For methane complete oxidation :

Pd ≫ Pt > Co > Cr > Mn > Cu > Ce > Fe > Ni > Mo > Ti

등으로 추천되고 있다. 따라서 제 1단 촉매에는 Steam reforming을 제 2단에는 메탄 완전연소를 도모토록 설계한다.

### 4.3 Fuel-NOx 저감 촉매연소

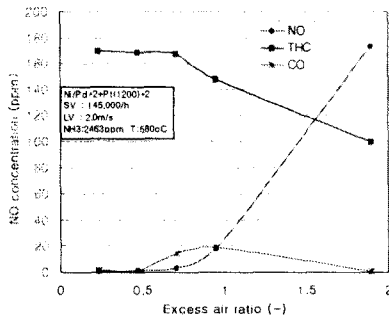
질소성분을 함유한 연료를 과잉공기하의 화염연소 시에 [그림 2]에서 보는 바와 같이 HCN으로 전환되었다가 암모니아기(NH<sub>3</sub>)를 거쳐 대부분 Fuel NO<sub>x</sub>로 전환되는 것으로 알려졌다. 그러나 연료과농의 연소에서는 연료 중의 질소가 촉매 표면에서 유리된 Hydrocarbon 라디칼과 반응성이 강한 중간생성물의 라디칼 등에 의한 환원 작용에 의해 HCN에서 CN과 암모니아기를 거쳐 N<sub>2</sub>로 전환되고, 생성되었던 NO도 마치 SCR 촉매반응과 흡사한 반응에 의해 N<sub>2</sub>로 전환시킬 수 있다[20].

Fuel NO<sub>x</sub> 제어에 대한 촉매활성 순위는 :

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > Cu<sub>2</sub>O > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiO > Pt > Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > MnO > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등이다.

Fuel NO<sub>x</sub> 문제는 석탄 연소에서 많이 대두

되었으나 근래 LFG(Land-fill gas)와 바이오메스, 하수슬러지 등에 대한 연소의 방안으로 유럽에서 특히 연구되고 있다. 하수슬러지의 유동층 소각에서 약 3400ppm의 NOx가 발생되었는데, 앞서의 촉매를 사용한 연소에서 500ppm 미만으로 낮출 수 있는 것으로 보고되었다. [그림 12]는 Ni/Pd의 이원촉매에 Pt촉매를 2층으로 한 고정상 Honeycomb 촉매층에 암모니아가 약 2560ppm 포함한 LNG 연료를 연소한 결과인데, 이론적 당량비보다 적은 0.75 이하에서는 5ppm 미만까지 저감시킬 수 있었다.



[그림 12] Dependence of fuel-NOx formation on air/fuel equivalence ratio

따라서 합질소 연료의 연소에서는 연료 과농 연소가 필수적이며, 이때 적합한 촉매가 선정되어야 하고, 이후에는 완전연소를 위한 촉매 연소 또는 CST 연소가 이루어지도록 설계하여야 한다.

Fuel-NOx 저감을 위한 적용 연구는 아직 시도된 바가 없으나, 한국에너지기술연구원이고 발열량 하수슬러지의 가스화 연소에 처음으로 적용을 시도하고 있다[21].

## 5. 연소합성에서의 촉매

### 5.1 연소합성법에 의한 나노 소재 제조

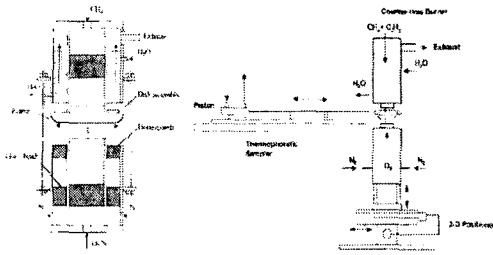
분말 야금공정에서 세라믹, 합금, 복합재료 및 기능소재의 다양한 물질을 합성하는 첨단 방

법 중의 하나로서 연소합성(Combustion synthesis)법이 이용되고 있다. 연소합성은 단시간에 부분적으로 높은 열원을 제공하여 원하는 최종반응만의 반응이 개시되게 하며, 이 화학반응의 발열을 불균일계 반응 합성에너지로 공여하여 반응이 계속 유지 및 반응 전파가 일어나게 하는 개념이다.

연소합성은 매우 빠른 가열속도(최대 106 K/s), 고온(최대 3500 K) 및 수초 내의 짧은 반응시간에 올 수 있는 특성 때문에 외부열원에 의한 기존 반응로에서의 합성 제조시와 비교하여 에너지 절약효과는 더욱 크게 나타나며, 기존 공정에서는 다른 반응에서 생성되었던 휘발성 불순물들이 최종 생성물에 흡착된 상태로 남아 있었으나 연소합성에서는 고순도 물질을 제조할 수 있으며 반응공정도 비교적 간단하게 할 수 있다. 연소합성법의 이러한 특성 때문에 보다 빠르고 고효율의 첨단물질들을 생산할 수 있다. 특히 고온과 높은 가열속도의 특성은 기존의 반응로에서 제조하기 곤란한 미세 구조의 물질들을 합성할 수 있다 [22].

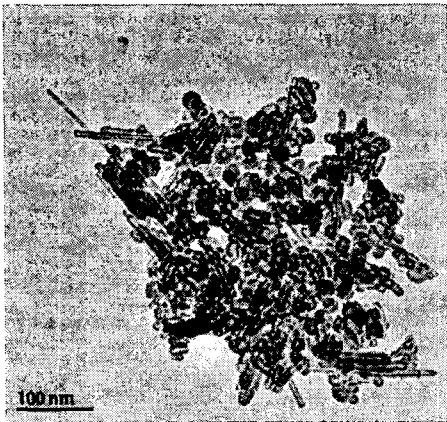
금속 합금에 대한 연소합성에서는 일반적으로 높은 발열 환원분위기의 조성이 필요하다. 예를 들면 불활성 가스 조건하에 압력과 원심력을 연소과정에서 유지토록 하면서 반응 원료를 사출토록 하면 내열성 소재 인코트, 내식성, 내마모성 코팅재 합성과 세라믹 라이닝 파이프 등의 성형 소재도 제조할 수 있다[23].

[그림 13]은 향류식 화염연소 합성법에 의한 Carbon nano tube 제조 실험장치도이다. 그러나 촉매연소합성 방법은 고온의 연소분위기 조건을 광범위하게 조절할 수 있어 [그림 13]의 기존 확산화염이나 반응로에서 탄화수소 열분해에 의한 가스상의 조성 변화로 야기되는 국부적 분위기 불균일 문제를 해소할 수 있다. 더욱이 촉매버너 표면의 온도를 일정하게 유지함으로써 합성물질의 온도 및 농도구배를 적게 하여 기존 방법보다 적은 연소합성 공간에서 고품위 제품을 합성할 수 있는 장점이 있다[24].



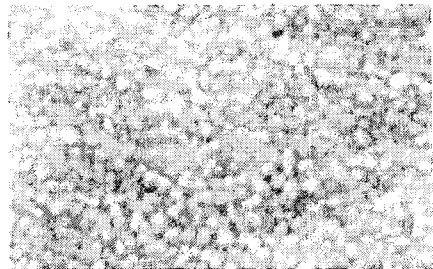
[그림 13] Schematic diagram of the combustion synthesis apparatus using counter-flow burner

[그림 14]의 Carbon nanotube 입자 사진은 [그림 13]의 장치에서 합성한 것인데 의해 제조한 것으로 연소합성법에 의해 효율적인 미립자를 합성할 수 있다.



[그림 14] TEM image of the carbon tubes from methane/ethylene combustion

그러나 Carbon의 산화반응을 방지하면서 보다 균일한 tube를 합성하기 위하여 연료 과농의 분위기에서 제조하면 효율적인데, [그림 15]는 연소층에 스텐레스망 촉매를 설치하여 촉매 표면에 생성된 것으로서 미세 균일한 Nanotube 입자를 생성하였다.

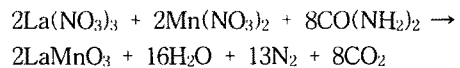


Equivalence Ratio ( $\phi$ )	Flame gas composition : mole fractions				
	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1.37	0.066	0.066	0.087	0.087	0.67
1.50	0.086	0.086	0.087	0.087	0.65
1.62	0.104	0.105	0.078	0.078	0.64
1.52	0.13	0.13	0.065	0.064	0.61

[그림 15] SEM image of the carbon tubes obtained on the stainless wire catalysts and its operation conditions

### 5.2 연소합성법에 의한 촉매 제조[25]

균일한 초미립 결정상 촉매를 제조하기 위하여 연소합성법은 많이 시도되어 왔다. 촉매 지지체 및 일체형 촉매를 제조하기 위한 방안으로 금속염 질산 용액에 주로 요소 용액을 혼합하여 요소의 연소열에 의해 순간적으로 높은 온도에 도달케 함으로서 온도 승온과정에서의 중간 생성물 형성과정을 거치지 않고 최종 화합물을 얻는데 이 때의 요소의 화학반응에 필요한 당량비보다 많은 양의 요소를 투입하게 된다. LaMnO<sub>3</sub> Perovskite 촉매 합성의 반응식은 다음과 같다.



이 때에 당량비( $\phi$ )는 다음 식으로 판정한다.

$$\phi = \frac{n(+4(C) - 2(O) + 2(O(N)) + 2x1(H))}{x[3(U) + 3(O(N)) + 3x - 2(O)] + y[3(M) + 2(O(N)) + 3x - 2(O)]}$$

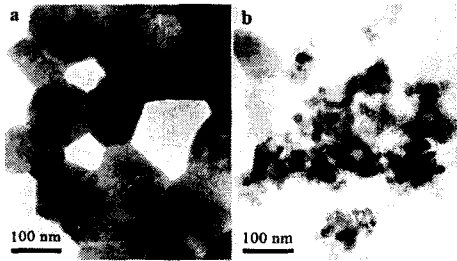
여기서  $n$  : mol of CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>



$x$  : mol of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

$y$  : mol of  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

$\text{LaMnO}_3$  Perovskite 촉매 합성에서는 당량비와 연소로 유지온도 및 제 3의 첨가물질(여기서는  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 등에 의해 그의 비표면적 및 미세입자 결정구조가 지배되는데 그 예는 [그림 16]과 같다.



[그림 16] TEM image of the  $\text{LaMnO}_3$  catalysts prepared with  $\phi = 2.5$  at  $600^\circ\text{C}$  : (a) absence of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; (b) presence of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in the starting solution

이제까지는 촉매물질 합성은 과잉공기 존재하의 산화물 합성에 주로 이용되어 왔다. 그러나 촉매연소에 의한 저가의 환원분위기 가스 제조가 가능하여 이를 이용한 금속 야금 분말 및 그의 금속 촉매 제조 등에도 활용이 가능하다.

## 6. 맺는 말

산업용 가스터빈 연소는 효율상승과 저공해를 위한 연소기 개발이 계속될 것으로 향후 저 Thermal-NOx화 고온 가스터빈 회박연소 기술 개발이 계속될 것으로 전망된다.

고온 저 NOx화의 기술 일환으로 연료과농 연소기술에 대한 기초연구가 최근 시도되고 있다. 연료과농 연소에서는 적정 촉매를 선정하면, 환원성 분위기가스 발생을 도모할 수 있다. 연료과농 촉매연소 기술은 저가의 환

원로 등에도 적용이 가능하다.

Fuel-NOx 저감을 위해서는 환원분위기 유지가 필요하며, 적정 촉매를 선정하여 유입 질소분의 1% 미만으로 제어가 가능하다. 이를 위해서는 환원분위기 발생 촉매와 함께 병행하여야 하는데, 바이오메스나 하수슬러지 연소 등에 적용이 가능하여 연구가 진행 중에 있다.

연소분위기를 조절한 소재 합성 기술을 이용하여 고온의 나노입자 합성이나 촉매연소용 촉매 제조 등에 응용 연구되고 있다. 향후 환원분위기 조절에 의한 금속 분말·야금 소재 제조 등에도 적용이 가능하다.

## 후기

본 연구는 연소기술연구센터(CERC)의 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- [1] <http://criepi.denken.or.jp>
- [2] J. Jacoby, P. Thevenin, T. Fransson and S. Jaras, "Catalytic combustion of simulated gasified biomass using palladium and manganese substituted Hexaaluminates based catalysts", 5th International Workshop on Catalytic Combustion, Seoul, pp 15-16, 2002
- [3] Pio. Forzatti, "Status and perspectives of catalytic combustion for gas turbines", Catalysis Today, 83, pp 3-18 (2003)
- [4] R. Perry and D. Green, "Perry's Chemical Handbook", 7th Ed., p. 27-27 (1997)

- [5] H. Arai and M. Machida, "觸媒燃焼による窒素酸化物の低減法", *エネルギー・資源*, V. 11, No. 3, pp288-232 (1990)
- [6] 강성규외 6인, "촉매연소 실용화 기술 개발-최근 연구개발 동향 조사보고서", 과학기술부, 2002
- [7] S. Kajita and R. Dalla-Betta, "Achieving ultra low emission in a commercial 1.4 MW gas turbine utilizing catalytic combustion", *Catalysis Today*, 83, pp 279-288 (2003)
- [8] Glassman, I., "Combustion", 3rd Ed. Academic Press, p372 (1996)
- [9] 강성규, "촉매연소 기술개발 최근동향과 응용기술 현황", 2002 추계기계학회 학술대회, pp1575-1582 2002
- [10] H. Arai, "觸媒燃焼", *觸媒化學*, V. 44, No. 1, pp 81-85 (1991)
- [11] Pio. Forzatti, "Status and perspectives of catalytic combustion for gas turbines", 5th International Workshop on Catalytic Combustion, Seoul, pp 1-2, 2002
- [12] R. J. Farrauto et al, *Applied Catalysis A*, Vol. 81, PP 227- (1992)
- [13] J. McCarty, "Kinetics of PdO combustion catalysis", 2nd International Workshop on Catalytic Combustion, Tokyo, pp108-111 1994
- [14] S. Matsuda and H. Yamashita, *Shokubai*, Vol. 29, pp 305-310 (1988)
- [15] 강성규외 10인, "중·고온 촉매연소용 촉매 및 연소기 개발 / 최종보고서", 산업자원부 KIER-983503, 1999.5
- [16] 강성규, "촉매연소의 새로운 도전", 연소기술 News Letter, 연소기술연구센터, 2003.8
- [17] Y. Ozawa et al, "Test results of catalytically assisted combustor for a gas turbine", *Catalysis Today*, 83, pp 247-255 (2003)
- [18] Sung-Kyu Kang et al, "Hybrid type high pressure combustion burner employing catalyst and CST combustion with staged mixing systems", US Patent application
- [19] M. Lyubovsky et al, "Catalytic combustion over platinum group catalysts: fuel-lean versus fuel-rich operation", *Catalysis Today*, 83, pp 71-84 (2003)
- [20] Noodally et al., "Catalytic destruction at low pressure of ammonia in low heat value fuels from gasification", 4th HATAC, Lodon, pp1-14 2001
- [21] 에너지관리공단, "바이오 폐기물 에너지화 사업계획서", 2003
- [22] Cheryl et al., "Material synthesis by reduction-type combustion reactions : Influence of gravity", 29th International symposium on combustion, Sapporo Japan, pp1101-1108 2002
- [23] Liming Yuan et al., "Synthesis of multiwalled carbon nanotubes using methane/air diffusion flames", 29th International symposium on combustion, Sapporo Japan, pp1087-1092 2002
- [24] Wilson et al, "Formation of carbon nanotubes in counter-flow, oxy-methane diffusion flames without catalysts", *Chem. Phys. Let.* 354 pp 20-24 (2002)
- [25] A. Civera et al, "Combustion synthesis of Perovskite-type catalysts for natural gas combustion", *Catalysis Today*, 83, pp 199-211 (2003)