

공학석사 학위논문

불균일 촉매를 이용한 배기후처리
시스템의 오염물질 저감에 관한 연구

지도교수 이 도 형

이 논문을 제출함.



2002年 2月

부경대학교 대학원

기계공학과

이 용 후

이용후의 공학석사 학위논문을 인준함.

2001年 12月 26日

주 심 공학박사 권 오 봉



위 원 공학박사 배 대 석



위 원 공학박사 이 도 형



목 차

Abstract

Nomenclature

제 1 장 서 론	1
1.1 연구의 배경	1
1.2 연구의 목적	3
제 2 장 불균일 촉매의 화학반응과 특성	4
제 3 장 실험장치 및 방법	10
3.1 실험 장치	10
3.2 실험방법	11
3.2.1 온도측정	11
3.2.2 화학종 농도 및 NO _x 농도측정	12
3.3 실험 조건	14
제 4 장 실험결과 및 고찰	21
4.1 모형 가스터빈 연소기	21
4.1.1 촉매층 입·출구의 온도분포	21
4.1.2 오염물질 평균농도 분포	21
4.1.3 오염물질 정화 특성	22

4.2 모형소각로	24
4.2.1 온도분포특성	24
4.2.2 NO _x 정화특성	24
4.2.3 화학종 농도 특성	25
제 5 장 결 론	38
참고문헌	40

A Study on the Emission Reduction at the After-Treatment System using Ununiform Catalyst

Yong-Hoo Lee

Department of Mechanical Engineering, Graduate School

Pukyong National University

Abstract

In proportion to the increase of industrial development, emission troubles were concerned as global issue. For these reasons, so many researchers and associated institutes effort to reduce pollution with new technology and various restraint.

For these problem, we use catalysts as a after-treatment system. At first, we made two equipments of model gas turbine and model furnace. And various catalysts were

equipped at exhaust duct of combustion system and, excess air ratio(α), catalyst materials(Pt, Pd etc.) were changed as experimental conditions. With these various condition, temperature, NO_x, CO, HC, CO₂ and O₂ concentration were measured.

As a result of model gas turbine, The excess air ratio has large influence on the reduction effects of HC, CO where the range was $\alpha=0.93\sim 1.14$. The reduction effects of Pt/Rh catalyst for NO_x is more notable without regard to the excess air ratio. In case of Pt, Pd catalyst, excess air ratio has an influence on reduction effects of NO_x and was more notable at $\alpha=1.26$.

And the second equipment of model furnace, NO_x conversion were increased with increasing of cell number in Pd catalyst. And Pt catalyst were became 100% conversion at 200 and 300 cell. Also, Pt catalyst are better than Pd catalyst at $\alpha=1.5$ in this condition. In addition, CO and HC concentrations were decreased at $\alpha=1.5$ with Pd catalyst.

Nomenclature

- Q_f : 연료 유량(l/sec)
 Q_a : 공기 유량(l/sec)
 V : 촉매의 체적(m^3)
 R : 중심축에서 반경방향 거리(mm)
 Z : 중심축에서 노즐 끝으로부터 수평방향 거리(mm)
 T : 평균온도(K)
 $S.V$: 공간속도(h^{-1})
 P_i : 촉매층 입구 측정점
 P_o : 촉매층 출구 측정점

그리스문자

- ρ : 공기 밀도(kg/m^3)
 ψ : 당량비
 α : 공기과잉율(공기비)

제 1 장 서 론

1.1 연구의 배경

과학기술의 급속한 발전과 더불어, 산업화에 필수적인 엔진, 발전설비, 그리고 각종 산업로에서 발생하는 배출가스에 의하여 대기오염은 더욱 심각해지고 있다. 이에 대응하여, 최근 환경에 대한 인식 변화와 관심이 더욱더 커지고 있으며, 지구온난화 방지를 위한 기후변화협약 등 여러 환경문제와 함께 국제적으로 커다란 문제로 인식되고 있으며 또한, 배출가스 규제가 더욱더 강화되고 있다. 이러한 유해물질은 산성비, 오존층 파괴로 인한 지구온난화 및 내분비물질, 환경 호르몬에 의한 생태계파괴와 더불어 호흡기 질환과 같은 인체에 해로운 영향을 끼치므로⁽¹⁾, 저공해 연소시스템 개발 및 연소가스를 줄이기 위한 배기후처리 시스템에 관한 기술 연구가 시급한 상황이다.

연소에 의해 발생하는 오염물질들은 매연, Soot, 일산화탄소(CO), 미연탄화수소, 질소산화물, SOx등이며, 수증기 및 이산화탄소는 지구 온실화에 영향을 미치고 있으며, SOx는 독성이 있으나 연료 정제시 제거되어질 수 있다. 또한 질소산화물은 오존층을 파괴하여 생태계를 위협하기 때문에 오염 배출물 중 가장 심각하게 고려되어지고 있다⁽²⁾. 질소산화물에는 N₂O, NO, NO₂, N₂O₅(이하 NO_x로 칭한다)가 있으나 가장 문제가 되는 것은 NO와 NO₂이며 이들은 혈액 중의 헤모글로빈과 결합하여 산흡증상(酸欠症狀)을 초래하기도 한다⁽³⁾. 특히 NO₂는 자극성이 강하여 기관 및 폐의 장애를 일으키는 것으로 알려져 있다.

이러한 NO_x 및 오염물질을 줄이는 방법으로는 산소부화 연소, 저NO_x버너, 촉매연소와 같은 연소기내에서의 오염물질 억제방법과, 다만

연소, 후연소기술, 펄스방전, 촉매부착과 같은 후처리기술로 나눌 수 있다. 전자의 경우는 후처리 비용이 들지 않는 등 여러 가지 이점이 있지만, 아직까지 국내에서는 기술 부족으로 인하여 그 효과가 미흡한 상태이다.

한편, 촉매는 반응속도를 증가시키는 효과를 가지는 제3의 물질로서 이를 이용한 후처리 기술은 상당히 연구가 되어있고, 어느 정도 실용화단계에 있다. 촉매에 의한 후처리기술에 관한 연구는 대부분 디젤 엔진 및 천연가스등의 내연기관에 관한 것으로써, Gill⁽⁴⁾ 등은 입자상물질중 매연뿐만 아니라 용해성탄화수소(SOF: soluble organic fraction)까지 제거하기 위해서는 촉매를 이용한 후처리법이 매우 우수한 것으로 보고하였으나, CO 및 HC, NO_x를 동시에 제거할 수 있는 3원촉매 및 선택적 환원촉매(SCR, Slective Catalytic Reduction)는 배출가스에 포함된 Pb, Zn등의 중금속으로 인하여 비활성화를 발생시키는 것으로 나타났다⁽⁵⁾. 한편, Xonon사는 NO_x 발생량을 기존의 1/10 수준으로 낮출 수 있는 기술을 개발하였으며, B&W는 SCR촉매와 암모니아 및 소석회를 이용한 새로운 기술을 개발하여 보일러에 적용시키고 있다. 또한 Core & Associate사 및 Owen Corning 사는 촉매 필터를 개발하여 성능이 우수함을 입증한 바 있다⁽⁶⁾.

그러나, 이러한 촉매에 대한 여러 가지 기술개발이 활발히 진행되고 있는 반면, 자동차용 엔진을 제외한 가스터빈 연소기 및 각종 산업로에의 적용에 관한 연구보고는 거의 없다.

1.2 연구의 목적

전술한 바와 같이 가스터빈 연소기 및 각종 산업로에 촉매를 이용한 배기후처리 시스템을 설치하여 그 영향을 상세히 조사한 연구는 거의 없다.

본 연구는 가스터빈과 각종 산업로에서 배출되는 연소오염을 줄이기 위한 배기후처리 시스템으로써 불균일촉매를 설치하여, 촉매층 전후의 오염물질 정화특성을 정량적으로 밝히는 것을 목적으로 한다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 모형가스터빈 연소기 및 모형 산업로를 제작하고 이들 연소장치 배기덕트에 촉매를 부착하여, 다양한 연소조건 및 촉매의 종류변화에 따른 촉매층 입출구에서의 평균온도, 미연탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 산소(O₂)농도 및 질소산화물(NO_x)농도 등의 변화를 고찰하고자 한다.

제 2 장 불균일 촉매의 화학반응과 특성

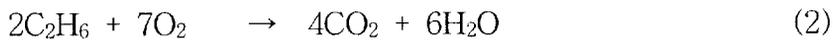
촉매는 반응속도를 증가시키는 효과를 가지는 제 3 물질로서 자신은 반응전후에서 어떠한 변화도 받지 않는 것, 즉 새로운 화학반응의 경로를 만들어 주는 물질이라고 할 수 있으며, 배기가스 중의 유해물질을 산화 또는 환원반응을 통해 무해한 물질로 변환시키는 역할을 한다. Fig. 1은 촉매에서의 표면반응 경로를 나타내었다. 이는 촉매의 작용기구에 대한 모델로써, 분자 A와 분자 B로부터 분자 C가 생성되는 경우로서 A가 촉매에 흡착됨으로써 A내의 결합이 약하게 되며 B와 충돌하게 된다. 이때, 촉매 및 분자 A와 분자 B는 활성화상태가 되며 이후 분자 C가 생성되고 촉매 표면으로부터 이탈하는 경로를 가지게 된다. 촉매가 화학반응을 촉진하는 작용은, 활성화에너지가 낮은 반응경로를 따라 특정한 화학반응속도를 높여주는 기능으로 설명될 수 있으며, 따라서 같은 온도에서는 촉매의 사용 효과는 반응속도가 빨라지는 정도로 나타낸다.

불균일촉매란 균일촉매와는 달리, 반응물과 촉매의 상(相)이 다른 경우를 일컫는 것으로써, 불균일촉매 물질 중에서 주로 사용되는 귀금속 촉매로는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 은(Ag)등이 있으며, 비금속산화물의 촉매재는 니켈(Ni), 구리(Cu), 망간(Mn), 크롬(Cr), 철(Fe), 바나듐(V), 티탄(Ti)등이 사용되며, 특히 백금과 팔라듐 촉매가 많이 사용된다. 백금과 팔라듐 촉매가 많이 사용되는 이유는 특정 반응만 일으키는 선택적 기능이 좋고, 활성화 에너지가 낮고, 노화현상에 강하기 때문이다. 백금촉매는 피독에 강한 장점이 있고 포화·불포화 탄화수소와 CO의 산화에 좋은 활성이 있으며, 팔라듐 촉매는 열적 소결(Thermal sintering)에 강한 장점이 있으며 CO와 불포화

탄화수소에 대해 Pt보다 우수한 산화성능을 보이나 포화탄화수소와 선택적 NO의 환원에 낮은 활성을 가지고 있다. 특히 팔라듐 촉매는 이산화황을 산화시키는 활성이 Pt보다 낮은 것으로 알려져 있다.

일반적으로 촉매는 담체(support)와 담체 위의 워시코트(washcoat) 및 중간층 위에 도포된 촉매 물질의 얇은 층(coating layer)의 세 요소로 구성된다. 이러한 촉매가 구비해야 할 조건은 활성이 클 것, 충전층의 압력손실이 적을 것, 촉매독(poison)에 큰 저항력을 가질 것, 기계적 강도를 가질 것, 가격이 저렴할 것 등이다.⁽⁷⁾

일반적으로 배기 후처리시스템에 장착된 촉매의 화학반응은 다음과 같다.⁽⁸⁾



즉, 일산화탄소(CO)와 탄화수소(HC)는 산화반응을 하여 이산화탄소(CO₂)와 수증기(H₂O)로 변환된다. 그리고 질소산화물(NO_x)은 먼저 환원반응하여 질소(N₂)와 산소(O₂)로 분리되고, 분리된 산소(O₂)는 다시 일산화탄소(CO)와 반응하여 이산화탄소(CO₂)가 된다.

촉매의 성능을 저하시키는 요인으로는 열화에 의해서 비롯되며, 촉매장치의 열화는 실화(misfire) 등에 의해 발생하는 고온에 의한 열적 열화와 연료의 연소 후 발생하는 연소가스 내의 유해성분에 의한 화학적 열화로 구분된다. 고온에 의한 열적 열화는 담체가 소결(sintering)되어 밀도는 증가하고 열팽창계수가 증가하여 열충격에 약해지며, 워시코트(washcoat) 성분도 소결되어 비표면적이 감소하게 되어 정화성

능이 저하된다. 연소가스의 유해성분에 의한 화학적 열화는 배출가스 내의 유해성분에 의한 피독 작용에 의한 성능저하가 그 주를 이룬다.

활성점에 강하게 흡착되어서 반응물의 흡착을 억제하여 활성점의 기능을 감소시키는 물질, 즉 촉매 성장을 저하시키는 물질을 총칭해서 촉매독(Catalytic poison)이라고 하고, 이것은 촉매 표면에 외부에서 화학적 또는 물리적인 영향을 주어 일시적 또는 영구적인 촉매 활성을 저하시킨다. 촉매독인 실리콘(silicone) 및 유기인 화합물(有機磷化合物) 등이 배가스 중에 극미량 함유되어 있어도 촉매에 의해 산화되어 Fig. 2와 같이 비휘발성의 SiO_2 및 P_2O_5 를 생성하여 백금입자와 담체 표면을 피복하므로써 촉매 수명을 단축시킨다.

촉매는 대개 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 에서 이용되는 것이 많지만 가연성 물질의 농도가 농후한 경우에는 500°C 이상에서 사용되며, 이로 인해 열적 열화가 생기게 된다. Fig. 3에 나타낸 것처럼 열적 열화의 원인은 주로 촉매상의 백금 입자가 고온에서 이동하여 응집 성장하여 활성면적이 감소하기 때문인 것과 담체 알루미나 표면적이 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 가연성 물질 농도가 높은 경우에는 외기에서 희석시킴으로써 촉매 출구온도를 $500\sim 550^\circ\text{C}$ 이하로 되도록 조절할 필요가 있다.

환경산업의 부상과 더불어 촉매에 대한 연구는 국내의 G-7 프로젝트 등과 미국을 비롯한 전 세계적으로 국책사업중의 하나로 연구되어지고 있으며, 또한 새로운 촉매조성물 및 촉매담체 개발과 이에 대한 연구개발과 특허경쟁이 치열하다.

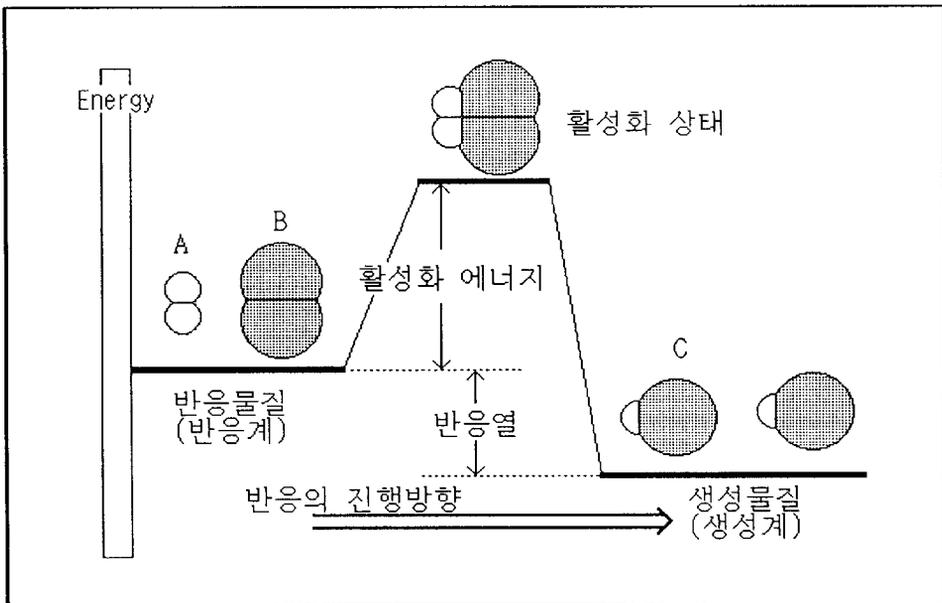


Fig. 1 Change of energy and role of catalyst at reaction phase

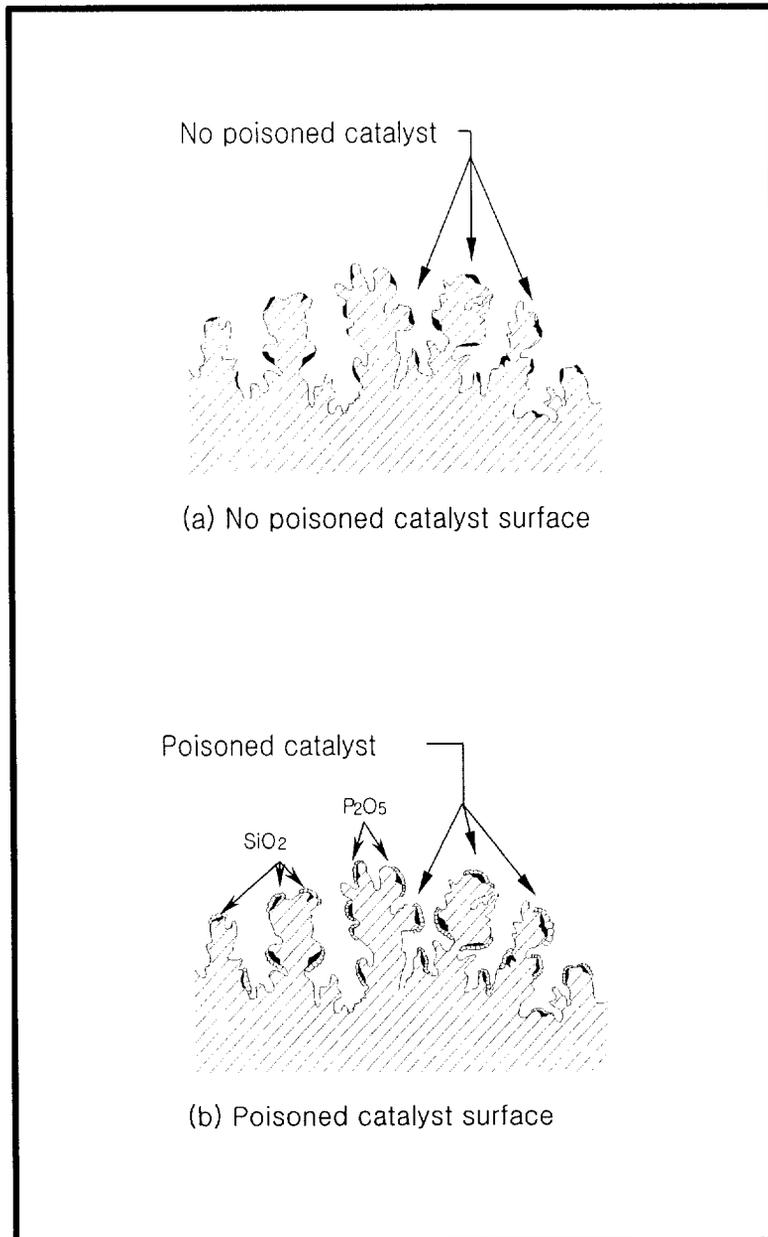


Fig. 2 Poison mock-up diagram of catalyst poison

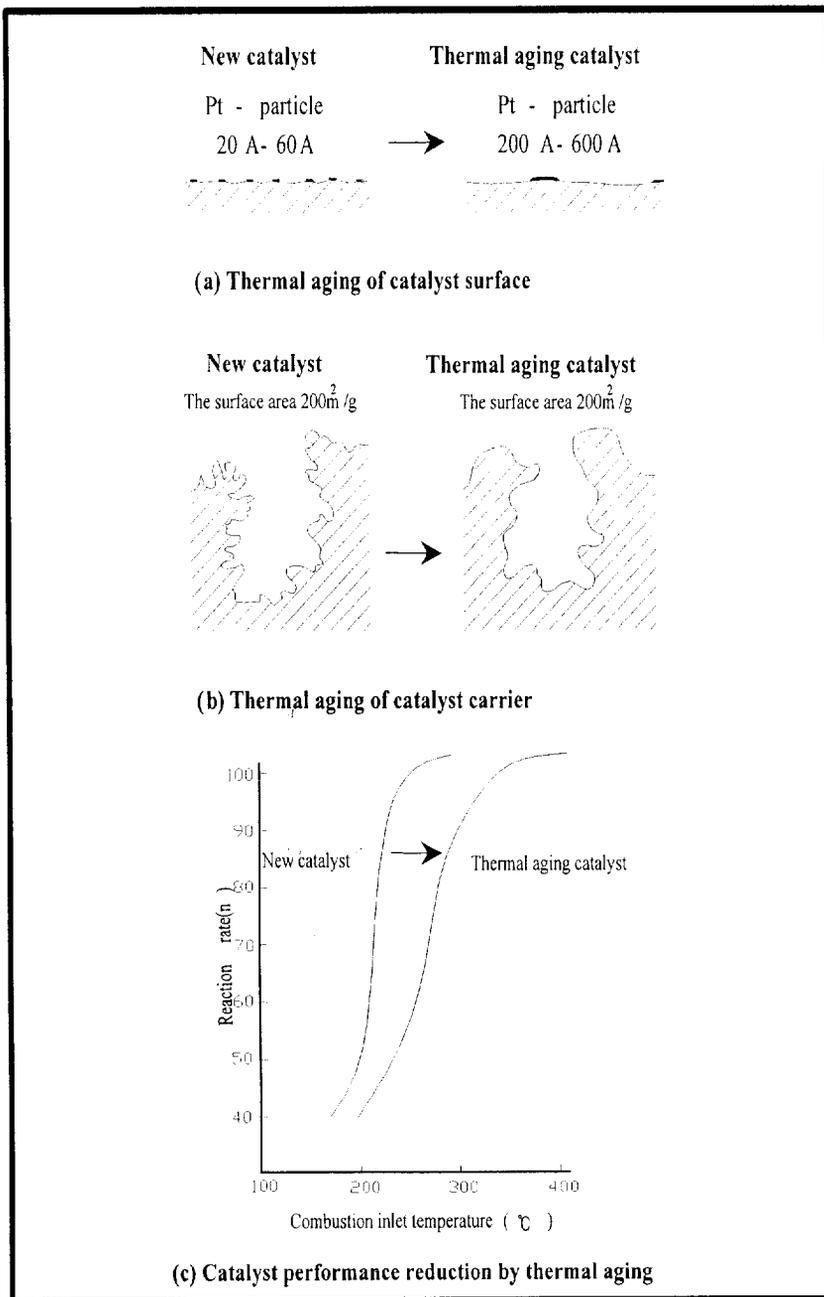


Fig. 3 Thermal Aging mock-up diagram of catalyst

제 3 장 실험장치 및 방법

3.1 실험 장치

Fig. 4는 본 연구에서 사용된 연소기의 공기 및 연료공급계를 나타낸 것이다. 공기는 송풍기(3HP)에서 직경 52mm의 공기공급 원관을 통하여 동축으로 공급되며, 압력맥동을 최소화하기 위해 서지탱크(surge tank)를 거친 후, 총류유량계(SOKKEN LFE-100B)에 의해 검증된 오리피스 마노메타(orifice manometer)의 수두를 밸브로 조절하여 연소기 내로 공급되도록 하였다. 연료는 연료탱크에서 공급되며, 압력조정기와 가스유량계(DC-2, SINAGAWA)를 지나 연료노즐로부터 분사되어 연소기 내부로 공급된다. 본 실험에 사용된 연료는 상용 프로판가스(C_3H_8)를 이용하였으며, 연료 분사압력은 약 $0.2\text{kg}/\text{cm}^2$ 정도이다. 본 연구의 목적에서 밝힌 바와 같이, 배기 후처리 연구를 위하여 모형가스 터빈연소기와 모형소각로 후류부에 각각 후처리 장치를 설치하고, 그 영향을 고찰하고자 한다.

Fig. 5는 모형가스터빈연소기의 상세도를 나타낸 것으로서, 연소기 전체의 길이는 900mm이며, 가스버너는 직경 154mm 케이싱과 직경 102mm의 라이너로 구분된다. 이 때 공기는 내경 52mm의 내측원관으로 유입되고 연료는 노즐내경 7mm에 직경 1.0mm의 분공 8개를 통하여 분사각 30° 로 연소실에 분사된다. 선회기(Swirler)는 축방향으로 선회각 30° 로 설치하여 공기와 연료의 혼합을 촉진하기 위해 공기를 선회($S=0.42$)시켰다.

또한 Fig. 6의 (a)와 (b)는 모형소각로의 장치도 및 연료와 공기유입부의 세부도를 나타낸 것으로, 송풍기에 의해 공급된 공기는 분할 탱크를 거쳐 연소기의 접선방향으로 유입되는 4개의 파이프를 지나, 다

시 수직방향 라이너 홀을 지나게 된다. 이때 연료는 주류방향에 대해 90° 인 8개의 구멍을 가진 직경 1mm의 노즐에 의해 분사된다.

이들 두 연소장치에 설치된 배기 후처리시스템은 Fig. 7에서와 같이 연소기와 탈착이 가능하도록 되어 있으며, 후처리 시스템 전·후면에 각각 배기덕트를 장착시켰다. 또한 양쪽에 플랜지를 가공하여 장착함으로써 촉매의 교체가 용이하도록 하였다. 본 실험에 사용된 촉매의 규격 및 조건은 두께 50mm, 직경 ϕ 93mm 의 1.0g/Pe 로 주문 제작되어진 것으로써, 촉매의 내열한계온도는 약 800°C ~ 1000°C 정도이다. Fig. 8에는 후처리시스템인 촉매의 상세도를 나타내었다.

3.2 실험 방법

3.2.1 온도 측정

촉매를 연소에 적용하여 사용하기 위해서는 사용연료에 대한 촉매의 활성온도, 유해 배출물의 정화 특성, 연소가스온도 및 촉매층 입·출구 온도 등의 연소특성을 알아둘 필요가 있다. 이것은 온도가 촉매의 내구성 측면에서 대단히 중요하기 때문이다.

열전대에 의한 온도측정법은 난류확산화염에서의 측정점의 유속과 온도가 시간에 따라 변화하기 때문에 이에 적절히 대응하는 평균시정수가 결정된다면, 온도측정치의 오차를 줄일 수 있고 광학적 측정보다 오히려 시간 및 공간분해능이 좋기 때문에 신뢰성이 있는 데이터를 얻을 수 있다는 보고가 있다⁽⁹⁾.

따라서 본 연구에서는 경제적이고 조작성이 간단한 아날로그식 열관성 보상회로를 채용한 열전대를 사용하여 온도를 측정을 하였다. 온도 측정 프로브는 직경 0.5mm, Pt/Pt-Rh 13%합금을 이용한 열전대 (R-Type)와 표면반응을 방지하기 위하여 석영유리관 및 자기관을 넣고 화염 중 고온에 의한 변형을 방지하기 위하여 3중 수냉식으로 제작

하였으며, 이때 냉각수의 온도는 약 80℃로 유지되었다.

온도의 측정은 열전대에 의해 검출된 열기전력을 데이터레코더(YOKOGAWA LR4210)에 수록한 후 그 평균값을 기록하였으며, 온점점에서의 복사나 소선으로부터의 전도에 의한 열손실 그리고 열전대 표면에서의 축매작용에 의한 발열의 영향 등 오차도 고려할 필요가 있지만, 그 값이 미소하므로 보정하지 않은 값으로 나타내었다. 또 각 조건에 의한 연소가스 온도의 차이를 비교한 결과에는 보정하지 않은 값으로 비교하여도 문제가 없다고 생각되어진다.

3.2.2 화학종 농도 및 NO_x 농도 측정

Fig. 8은 연소가스농도를 측정하기 위한 샘플링프로브의 상세도를 나타낸다. 채취된 가스가 통과하는 프로브의 내관은 내경이 2mm이고 선단의 흡입구경은 1.0mm의 스텐레스 3중 수냉관 구조로 되어 있다. 이것은 본 실험에 사용된 가스분석기 진공펌프의 흡입력에 영향을 미치지 않는 범위내에서 공간분해능을 가능한 높이기 위하여 설정된 최소구경이다. 이 흡입구에서 채취된 가스는 흡입구와 내관의 연결부에서 급팽창함으로써 반응이 정지된다.

또한 프로브에 유입되는 냉각수의 온도를 일정하게 유지시킨 것은 프로브 내관의 벽면 온도를 100℃이하로 감소시킴으로써, 채취된 가스의 반응을 정지시키는 분위기를 만들기 위한 것이다. 연소가스중의 수증기가 프로브 외벽에 응축되는 것을 방지할 수 있으며, 화염 내에서 프로브의 과열로 인한 변형을 방지할 수 있는 효과를 동시에 얻기 위한 것이다.

연소기 내의 국부가스 농도측정은 연소기로부터 샘플가스를 채취하여 분석하는 가스채취법을 사용하였다. 샘플링프로브로 가스를 흡입하는 경우, 프로브 내의 가스조성이 변하지 않도록 흡입가스를 급냉하여

반응과 가스성분을 동결시킨다. 그렇게 하기 위해서는 프로브 선단을 노출상으로 가공하여 급격한 팽창에 의해 급냉시키며 또한, 프로브를 수냉시켜서 가스를 냉각하였다.

Fig. 9는 연소기의 농도 및 온도분포의 측정점을 나타낸 것이다. 연소기의 농도분포 측정은 촉매전후 30mm에서 반경방향으로 측정하였다. 프로브를 통해서 흡입되는 연소가스 중의 성분으로는 NO_x 및 각 화학종을 대상으로 하였으며, HC, CO, CO₂는 비분산 적외선 분석(N.D.I.R)방식, O₂는 화학방식을 이용한 배기가스측정기(MEXA-554JK, HORIBA)를 사용하였고, NO, NO₂, NO_x는 화학발광식 NO_x분석기(NO_A-7000, SHIMADZU)를 사용하였다.

연소기로부터 배출되는 질소산화물은 NO와 NO₂를 포함하여 모두 NO_x로 표현되지만, NO는 NO_x의 대부분을 차지하고, NO₂가 차지하는 비율이 적다. 본 실험에 사용한 NO_x분석기에서 NO₂는 NO로 전환되어 측정되고, 그때 질소산화물로서 표현된다.

NO_x분석에는 NO와 O₃를 포함한 화학발광 기술이 이용되는데, O₃는 대기 중의 공기로부터 내부에서 발생되고 샘플 내의 NO와 반응실 내에서 혼합되며 산출부분은 여기상태(excited state)의 NO₂로 된다. NO₂는 Ground상태로 되돌아 갈 때, 이 성분은 590~2500nm사이의 파장에서 빛을 방사한다. 빛의 강도는 NO_x검출기 작동시 실리콘 광선변환장치(photodiode)에 의해 측정되며 NO농도로서 표현된다.

화학발광반응은 NO로 한정되므로 샘플의 분석에 앞서 NO₂를 NO로 변환시킬 필요가 있다. NO₂↔NO변환기는 식(2-5)에 따라 NO₂에서 NO의 평균 몰 양으로 NO₂를 변환시키기 위해 약 250℃상태에서 촉매를 사용한다.



NO_x/NO변환 측정은 분석기의 본체에 설치된 NO_x/NO변환 전자밸브에 의해 NO₂↔NO변환기를 지나는 통로(NO_x통로)와 NO₂↔NO변환기를 지나지 않는 통로(NO통로)는 전자밸브에 의해 변환시킬 수 있다. 이 통로 변환에 의해 NO_x(NO+NO₂)는 NO_x통로에서, NO는 NO통로에서 측정되기 때문에 NO₂농도는 NO_x-NO로 결정된다.

3.3 실험 조건

후처리 시스템을 연구함에 있어서 촉매의 전·후 온도 및 NO_x를 포함한 각 화학종의 농도를 측정하여 증감을 비교·분석 하여야 한다. 이러한 목적을 달성하기 위해서 촉매종류, 셀의 변화, 공기과잉율 변화에 따른 각각의 오염물질 농도 변화를 조사·분석하여야 한다.

일반적으로 연소기의 경우 공기과잉율을 1.05~2.5 정도로 유지하고 있는 반면, 지금까지 보고된 결과에 따르면 촉매는 공기과잉율 0.9~1.1에서 활발한 배출가스 저감 효과를 보이고 있다. 따라서 본 연구의 두가지 실험장치에서는 각각 폭넓은 공기과잉율 범위에서 실험하였다.

한편, 촉매의 성능평가를 함에 있어서는 단위 시간당 가스통과량(Nm³)을 촉매의 체적(m³)으로 나눈 값, 즉 공간속도(SV: Space Velocity) 값으로써 단위 시간당 촉매가 처리할 수 있는 처리가스의 양을 나타내는 것이 일반적이다. 따라서 촉매의 체적에 대한 가스통과유량 변화는 공간속도의 변화로 나타난다. 그러나 촉매의 셀수 변화에 대해서는 공간속도 변화로 나타나지 않으므로, 셀수변화에 따른 촉매 표면적의 변화가 촉매 정화성능에 끼치는 영향도 조사하고자 하였다.

이상과 같은 특징을 고려하여 본 연구에서는 다음과 같은 조건하에서 실험을 실시하였다.

A. 모형가스터빈 연소기 실험

모형가스터빈 연소기에서의 실험조건은 Table 1과 같이 촉매 물질, 공기과잉율 변화에 따라 촉매층 입·출구의 온도, 연소가스 및 NO_x 농도를 측정하여 연소기로부터 나오는 유해 배출물 저감 특성을 조사하였다. 이때 $\alpha=0.86\sim 1.26$ 의 공기과잉율 변화에 따라 실험을 실시하였으며, 공간속도는 촉매 체적 340cm³를 기준하여 계산한 값을 나타낸다.

B. 모형소각로 실험

모형소각로에서는 Table 2와 같이 1.5와 1.8의 공기과잉율 변화에 따라 촉매층 입·출구측 배기덕트내에서 평균온도, NO_x농도 등을 측정하여 배출물 특성을 분석하였다. 촉매는 Pt와 Pd의 두가지 종류를 사용하였으며, 셀수는 100, 200, 300Cell를 사용하여 촉매종류와 셀수 변화에 따른 배출가스 특성을 조사하였다.

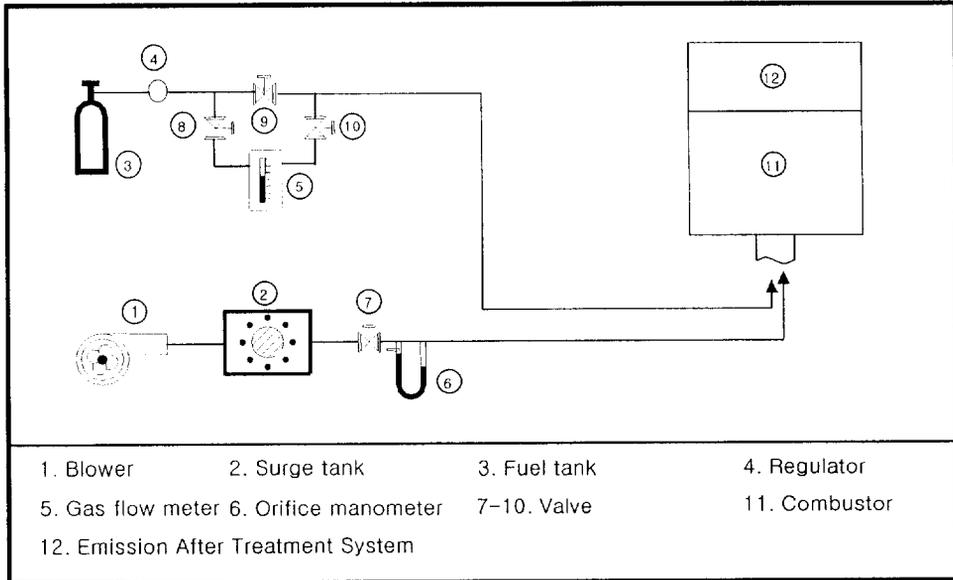


Fig. 4 Schematic diagram of experimental apparatus

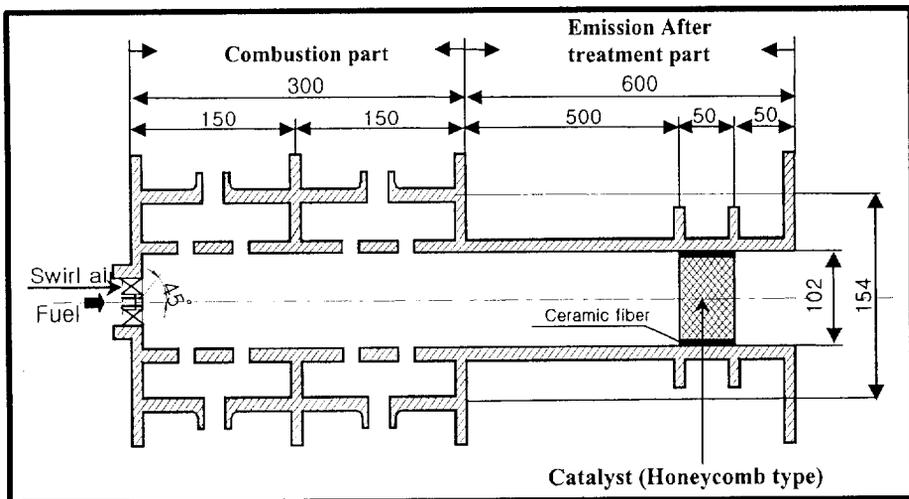
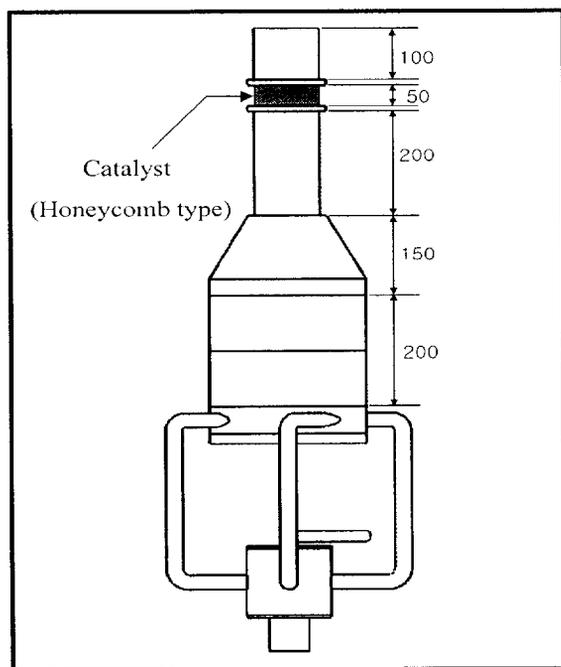
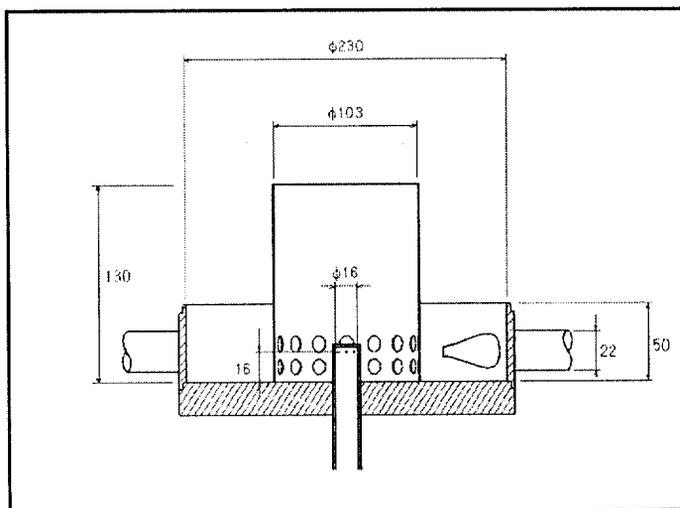


Fig. 5 Model Gas turbine combustor and after-treatment system



(a) Model furnace



(b) Inner diagram of model furnace

Fig. 6 Model Furnace and after-treatment system

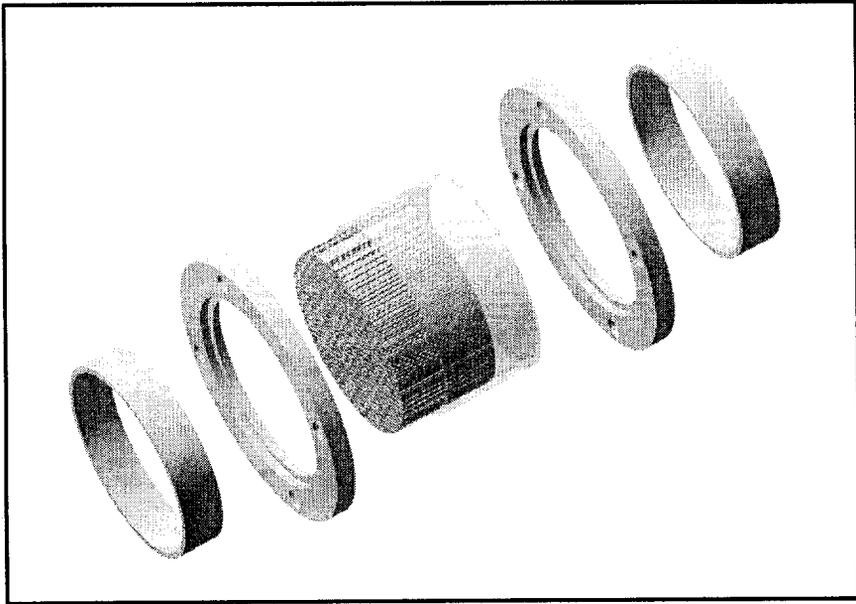


Fig. 7 Assembly of honeycomb type catalyst part

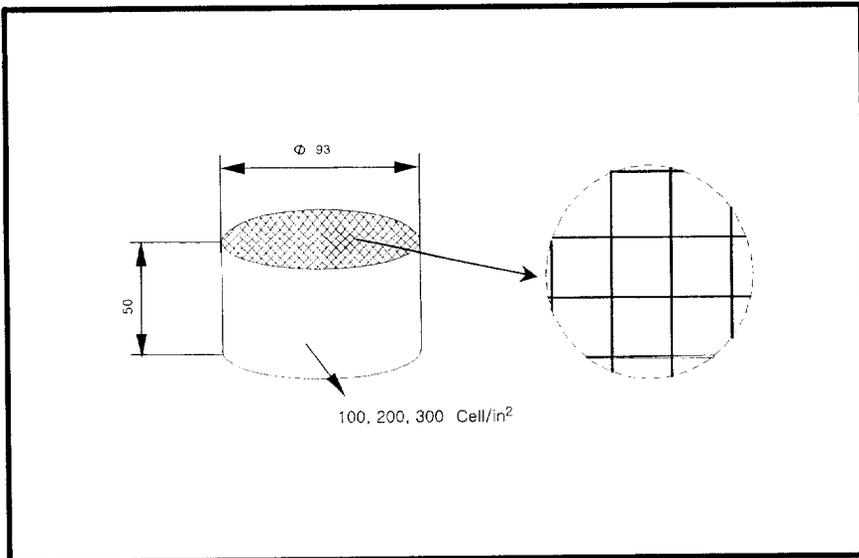


Fig. 8 Detail of honeycomb type catalyst

Table 1 Experimental condition of model gas turbine

Item	Precious metal	Volume(cm ³)	Cell number (cell/in ²)	α	S · V (hr ⁻¹)
C ₁	Pd	340	300	0.86	22833
				0.93	24637
C ₂	Pt	340	300	1.00	26357
				1.08	28248
C ₃	Pt/Rh	340	300	1.14	30053
				1.26	32814

Table 2 Experimental condition of model furnace

Item	Precious metal	Cell number (cell/in ²)	α	Metal Loading (g/pe)	Metal Loading rate per surface (g/m ²)	S · V (hr ⁻¹)
C ₁	Pt	100	1.5	1	2.27	25941
C ₂		200			1.586	
C ₃		300			1.333	
C ₄	Pd	100			2.27	
C ₅		200			1.586	
C ₆		300			1.333	
C ₇	Pt	100	1.8		2.27	30811
C ₈		200			1.586	
C ₉		300			1.333	
C ₁₀	Pd	100			2.27	
C ₁₁		200			1.586	
C ₁₂		300			1.333	

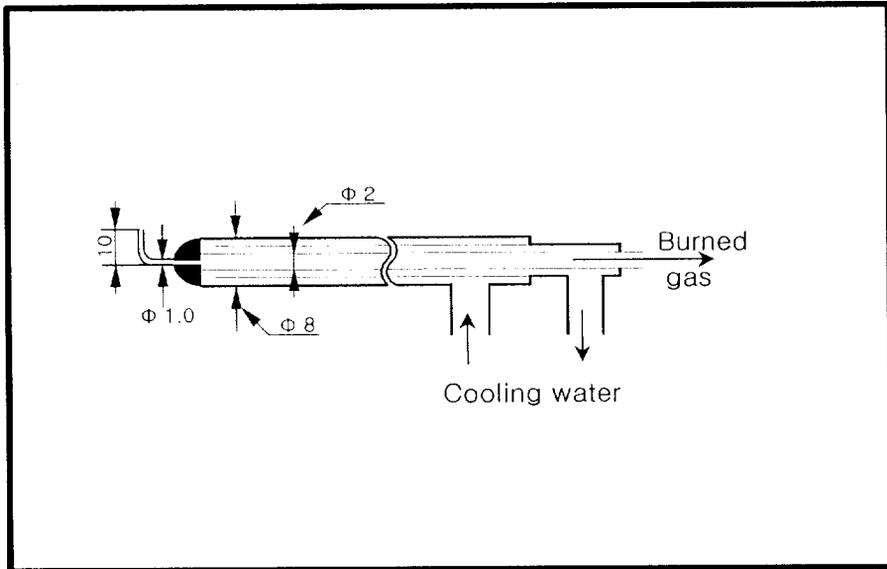


Fig. 9 Detail of gas sampling probe

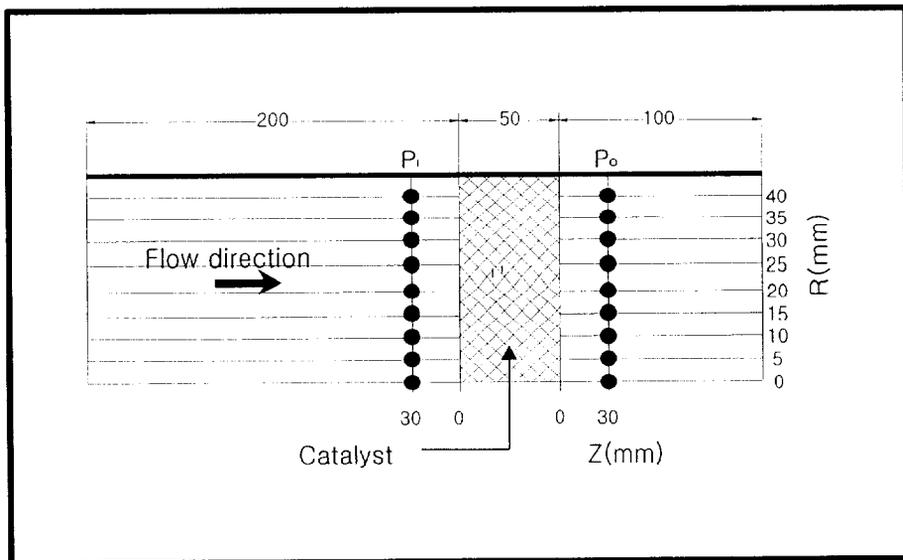


Fig. 10 Mean temperature and gas sampling locations at the front and the rear of after-treatment system

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1 모형가스터빈 연소기

4.1.1 촉매층 입·출구의 온도분포

촉매를 연소기에 적용하기 위해서는 사용연료에 대한 촉매의 활성온도, 유해 배출물의 정화 특성 및 연소가스온도 등은 물론, 촉매층 입·출구의 온도를 알아둘 필요가 있다. 이것은 촉매층 전후의 온도가 촉매의 성능과 내구성 측면에서 대단히 중요하기 때문이다.

Fig. 11은 각 실험조건에 따라 측정된 촉매층 입·출구의 온도분포를 나타낸다. 촉매층 입·출구의 온도분포는 전반적으로 본 실험에 사용한 촉매의 내열한계 온도인 800~1000℃의 범위내에 있는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 실험의 조건에서는 온도에 의한 열화는 발생하지 않을 것으로 생각된다. 또한 촉매층 출구의 온도분포는 촉매 물질의 종류와 관계없이 입구 온도보다 약간 낮게 유지되면서 고른 분포를 나타내고 있음을 알 수 있는데, 이는 촉매체로의 축열로 기인한 것이다. 그리고, 공기과잉율이 증가할수록 촉매전·후의 온도차가 커짐을 알 수 있는데, 이것 또한 공급되는 공기의 증가로 인하여 연소가 활발히 진행됨과 함께 촉매입구의 축열에 의한 것으로 생각된다.

4.1.2 오염물질 평균농도 분포

Fig. 12와 Fig. 13은 촉매 물질에 따른 CO 및 HC의 평균농도 분포를 공기과잉율로 나타낸다. 전반적으로 촉매 물질의 종류에 따라 CO농도 분포는 촉매설치 이전의 농도분포 보다 낮은 고른 분포를 나타내고 있어, CO의 저감효과가 있다고 생각된다. 이것은 CO가 촉매층 내에서 활발한 산화반응을 하고 있기 때문으로 생각된다. 그리고 CO의 저감효

과에 대해서는 백금/로듐(Pt/Rh), 팔라듐(Pd)의 순으로 저감효과를 나타냈다.

그러나 Fig. 13의 공기과잉율 $\alpha=0.86$ 에서 HC의 평균농도 분포를 보면, 백금(Pt)을 제외한 팔라듐(Pd), 백금/로듐(Pt/Rh)에서는 출구부의 HC농도 분포가 오히려 증가하는 경향을 보인다. 이와 같이 팔라듐(Pd), 백금/로듐(Pt/Rh)의 경우 연료 과농인 조건에서는 촉매의 산화반응이 활발하게 일어나지 않는 것으로 생각되지만, 백금(Pt)의 경우에는 HC농도의 양이 감소하는 것으로 보아서 연료 과농의 조건에서도 산화활성도가 활발함을 알 수 있다.

Fig. 14는 촉매 물질 변화에 따른 NO_x의 평균농도 분포를 공기과잉율로 나타낸다. 촉매층 입구부에서 공기과잉율이 증가할수록 NO_x의 양이 증가하고 있으나, 백금/로듐(Pt/Rh)의 경우 공기과잉율 변화에 관계없이 NO_x가 촉매층 출구부에서 거의 검출되지 않음을 알 수 있다. 특히, 공기과잉율 $\alpha=1.26$ 에서는 NO_x의 양이 0.3ppm 이하로 검출되었다.

Fig. 15는 촉매 물질에 따른 CO₂의 평균농도 분포를 공기과잉율별로 나타낸 것이다. 공기과잉율 $\alpha=0.86$ 에서는 CO₂의 양이 다소 감소하는데, 이것은 Fig. 12와 Fig. 13에서 HC와 CO의 양이 촉매층 출구부에서 다소 증가하는 현상과 잘 일치하며, 이 조건에서는 공기 부족으로 인해 산화·환원반응이 활발하게 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다.

이상과 같이, 이들의 농도분포는 적절한 촉매 물질과 공기과잉율이 존재함을 의미하며, 본 실험에서는 CO와 HC의 저감효과는 촉매 물질로는 백금(Pt)이 양호한 경향을 보였으며, 공기과잉율은 $\alpha=0.93\sim 1.14$ 의 범위에서 촉매의 산화반응이 활발하게 일어나고 있음을 알 수 있다.

4.1.3 오염물질 정화 특성

Fig. 16은 공기과잉율 변화에 따른 촉매 물질의 종류에 대해 CO의 저감 정도를 백분율로 나타낸 것이다. 공기과잉율이 증가할수록 산화반응이 활발하여 일산화탄소의 정화율이 높게 나타나고, 공기과잉율 $\alpha=1.26$ 에서 촉매 물질의 종류에 관계없이 가장 높은 정화율을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 17은 위와 동일한 조건에서 HC의 저감 정도를 백분율로 나타낸 것이다. 공기과잉율 $\alpha=1$ 에서는 모든 촉매에서 대체적으로 HC의 정화율이 다소 낮게 나타나고 있는데, 이것은 이 정도 범위의 공기과잉율에서 500°C 이상의 고온에서는 저농도의 산소 분위기에서 CO가 먼저 산화반응을 함으로써 HC의 산화반응이 늦어지기 때문으로 생각된다. 그리고 공기과잉율이 증가할수록 HC의 정화율이 증가하는 것은 촉매의 반응성이 비교적 좋은 일산화탄소가 활발한 산화반응을 함으로써 생성되는 열이 HC의 촉매반응을 촉진시키기 때문으로 생각된다.

한편, 공기과잉율 변화에 따른 CO와 HC의 정화율의 관점에서 보면 $\alpha=1.14$ 이후에서는 백금(Pt)에서 80% 이상의 정화율을 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 18은 공기과잉율 변화에 따른 촉매 물질의 종류에 대해 NO_x의 저감 정도를 백분율로 나타낸다. 백금(Pt), 팔라듐(Pd)의 경우, 공기과잉율 $\alpha=1.08$ 에서는 CO의 활발한 산화반응에 의한 생성열에 의해 HC가 활발하게 반응하고, NO_x의 환원제 역할을 하는 HC가 희박함에 따라서 NO_x의 정화율이 감소하는 것으로 생각된다. 백금/로듐(Pt/Rh)의 경우, NO_x의 정화율이 매우 높게 나타났으며, HC의 정화율은 다소 낮게 나타나는 경향을 보이고 있는데, 이것은 HC와 많은 양의 NO가 공존하는 경우 NO가 촉매에 흡착되어 HC의 산화반응을 방해하기 때문으로 생각된다. 즉, NO와 CO가 HC의 촉매반응에 동시에 관여하는 특징을 나타내고 있음을 나타낸다.

또한 NO_x의 경우, 공기과잉율에 관계없이 백금/로듐(Pt/Rh)가 90%

이상의 매우 높은 정확도를 나타냈다.

4.2 모형소각로

4.2.1 온도분포특성

공기과잉율 1.5에서, 촉매변화에 따른 촉매전·후 온도분포를 Fig. 22에 나타내었다. 촉매전의 반경방향 온도분포는 벽면부근을 제외하고는 전반적으로 일정하다. 이는 촉매층에서의 복사열 회수로 인한 배기관의 축열로 인한 것으로 생각된다. 촉매후의 온도는 촉매 전단면과는 달리 전반적으로 반경방향으로 갈수록 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 촉매 내부에서 산화반응에 의한 온도상승효과 보다는 측정층 이전에서 복사열 회수의 영향이 매우 큰 것으로 생각된다. 한편, 100, 200Cell인 경우, 촉매 이전 온도는 촉매의 종류와 관계없이 거의 차이를 보이지 않는 반면, 300Cell의 경우 그 차이가 매우 많음을 알 수 있다. 또한 공기과잉율 1.8에서의 300cell 전후온도를 나타낸 Fig. 23과 Fig. 22의 (c)를 비교해보면, 공기과잉율 1.5에서는 촉매종류에 따른 온도차가 전면에서는 50℃, 후면에서 100℃정도 차이가 나는 반면, 공기과잉율 1.8에서는 촉매변화에 따른 온도차가 거의 없음을 알 수 있다. 이는 공기과잉율 1.5에서는 연소시 발생하는 그을음이 셀내부의 유로를 차단함과 열전대에 soot가 부착함으로 인한 온도 측정상의 어려움 때문인 것으로 생각된다.

4.2.2 NO_x 정확특성

공기과잉율 1.5에서 Cell Number 100, 200, 300에서 Pt촉매와 Pd촉매의 NO_x 정확도를 Fig. 19와 같이 나타내었다. 먼저 촉매변화에 따른 정확특성을 살펴보면, 100Cell의 경우 Pd촉매는 거의 효과가 없는 반면, Pt촉매는 10% 이상의 효과를 나타내고 있으며 200Cell에서는 Pd촉

매는 20% 정도의 정화율을 나타내고 있는 반면, Pt촉매의 촉매후 NOx 농도는 0ppm 인 정화율 100%로 나타났다. 그리고 300Cell에서는 Pt 및 Pd 모두가 100% 정화율로 나타났다. 따라서, Cell Number 100 및 200의 결과로 보아 본 조건에서는 Pd촉매 보다 Pt촉매가 더 산화 반응이 활발함을 알 수 있다.

또한 Cell 변화에 따른 NOx의 정화특성은, Pd 촉매의 경우 100Cell 은 거의 효과가 없으며, 200cell은 20%의 정화율은 보이며, 300Cell은 100%의 정화율을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 배기가스와 촉매와의 접촉면이 많아짐에 따라 활발한 산화반응이 일어남에 따른 것으로 생각되어진다. 또한 Pt촉매는 100Cell의 경우 10%의 정화율을 나타내지만, 200, 300Cell에서는 모두 뛰어난 정화율을 나타내고 있다. 따라서, 촉매가 적절한 반응을 하기 위해서는 배출가스와 촉매층이 접하는 적정한 단면적이 존재함을 알 수 있다.

Fig. 20과 Fig. 21은 공기과잉율 변화에 따른 Pd촉매와 Pt촉매의 평균정화율을 나타낸 것으로써, 공기과잉율 1.5에서, Pt촉매는 100Cell을 제외한 다른 촉매에서는 100%의 정화율을 나타내고 있으나, 공기과잉율 1.8에서는 오히려 NOx 량이 증가함을 보이고 있다. 또한 Pd촉매의 100cell의 경우 공기과잉율 1.5에서는 촉매의 효과를 전혀 없으나, 공기과잉율 1.8에서는 평균 5%정도의 정화율을 보이고 있으며, 200Cell, 300Cell은 각각 20%와 100%에서 10%정도로 낮아짐을 알 수 있다. 따라서, 공기과잉율이 증가하였을 경우 전반적으로 정화율이 매우 낮음을 알 수 있으며, 이로써 촉매반응이 활성화되기 위해서는 적정 공기과잉율이 존재하며, 본 연소기에서는 공기과잉율 1.8보다는 공기과잉율 1.5가 훨씬 촉매의 NOx정화율이 좋음을 알 수 있다.

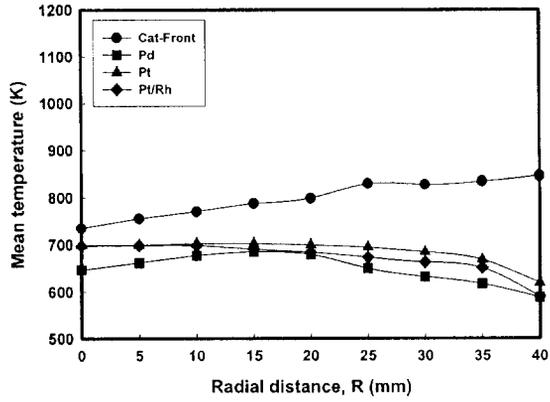
4.2.3 화학종 농도 특성

Fig. 24~Fig. 26은 공기과잉율 1.5에서 200Cell의 CO, HC 및 CO₂의

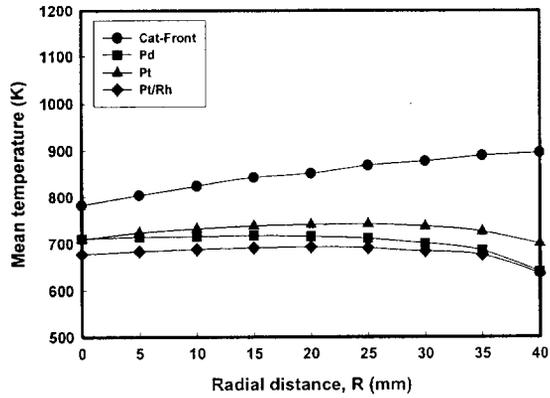
농도분포를 나타내었다. CO의 촉매전후 농도는, Pt촉매의 경우 오히려 증가하였으며 Pd 촉매는 감소하는 경향을 나타내고 있다. HC 역시 Pt 촉매는 증가하였으며, Pd 촉매는 감소하였다. 따라서, 공기과잉율 1.5에서는 CO, HC와 같은 화학종의 정화에는 Pd 촉매가 더 우수함을 알 수 있다.

한편, 촉매전면의 CO 및 HC농도는 반경방향으로 거의 변화가 없는 반면에 촉매후면은 반경방향으로 갈수록 증가함을 알 수 있다. 이는 벽면 부근에서의 벽면효과와 반경방향으로 갈수록 촉매후면의 온도가 낮아짐에 따라 활성화가 상대적으로 떨어짐에 따른 것으로 생각된다. CO₂의 경우, Pt촉매는 감소하며, Pd촉매는 증가하고 있으며 위의 HC 및 CO 반응과 일치하고 있다.

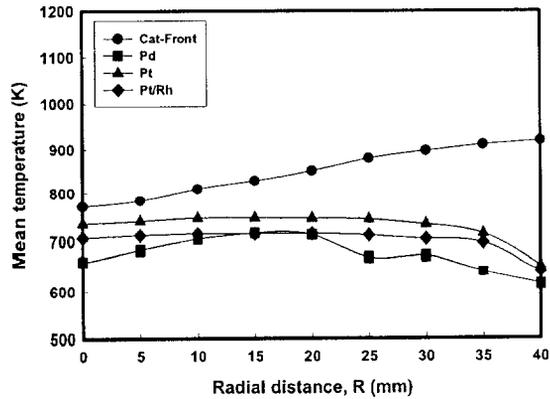
Fig. 27과 Fig. 28의 공기과잉율 1.8에서 200Cell의 경우, CO 및 HC는 모두 나타나지 않았으며, Fig. 29에서와 같이 CO₂의 전후 농도분포는 공기과잉율 1.5와 유사한 형태를 나타내고 있다.



(a) $\alpha = 0.86$

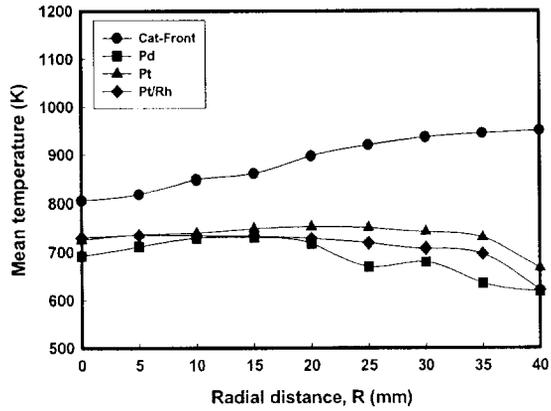


(b) $\alpha = 0.93$

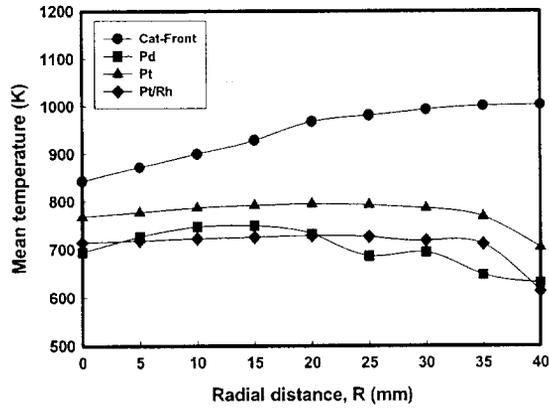


(c) $\alpha = 1.00$

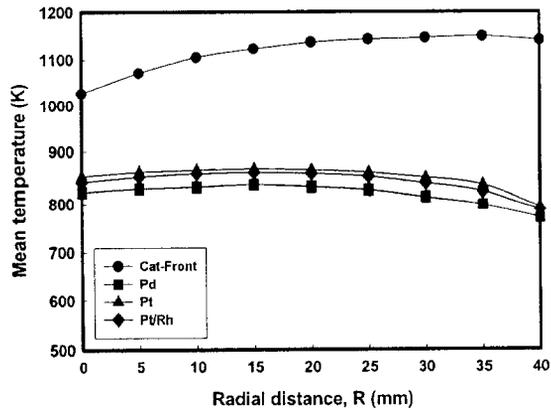
Fig. 11 Mean temperature distributions of radial direction by excess air ratio ($\alpha = 0.86, 0.93, 1.00$)



(d) $\alpha = 1.08$



(e) $\alpha = 1.14$



(f) $\alpha = 1.26$

Fig. 11 Mean temperature distributions of radial direction by excess air ratio($\alpha = 1.08, 1.14, 1.26$)

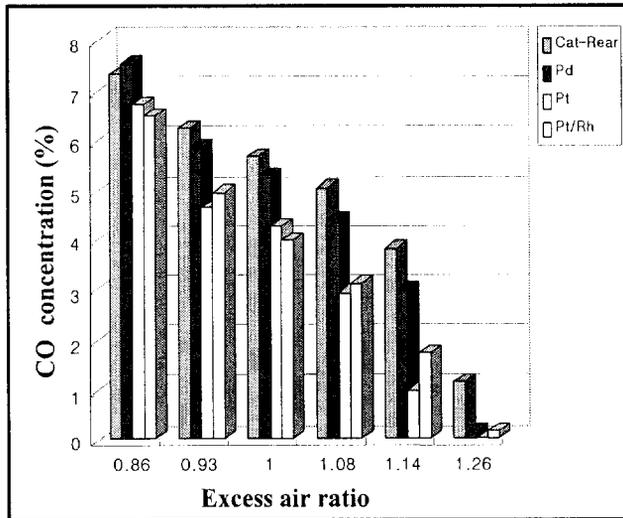


Fig. 12 Mean CO concentration distribution of excess air ratio by each catalyst

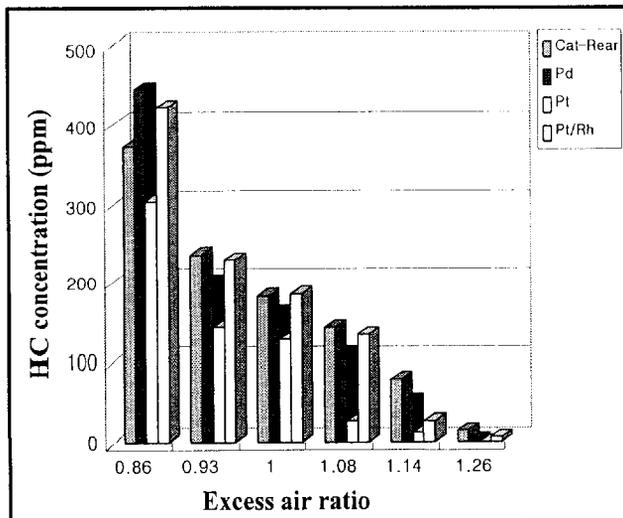


Fig. 13 Mean HC concentration distribution of excess air ratio by each catalyst

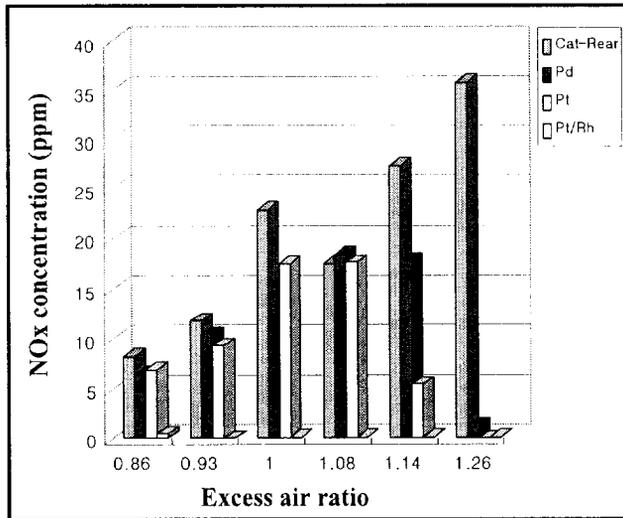


Fig. 14 Mean NOx concentration distribution of excess air ratio by each catalyst

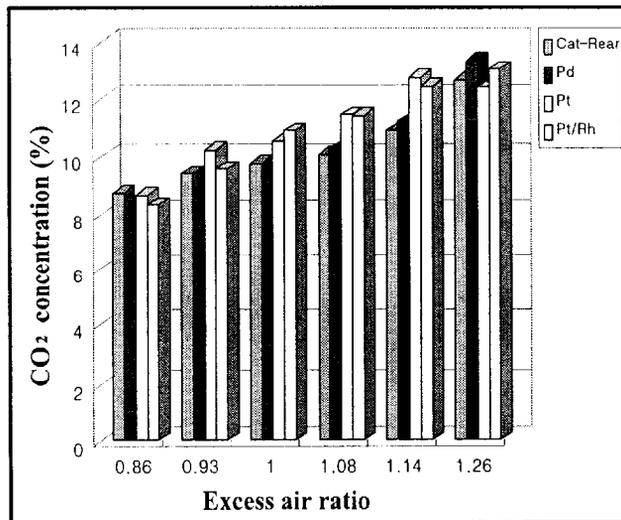


Fig. 15 Mean CO₂ concentration distribution of excess air ratio by each catalyst

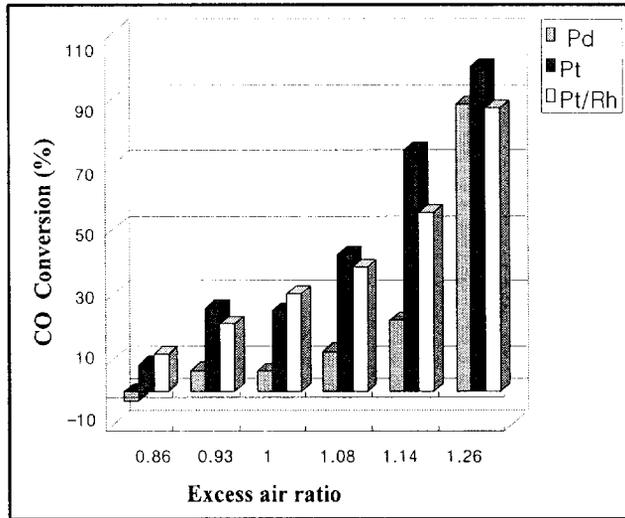


Fig. 16 CO Mean conversion efficiency distribution by the excess air ratio for each catalyst

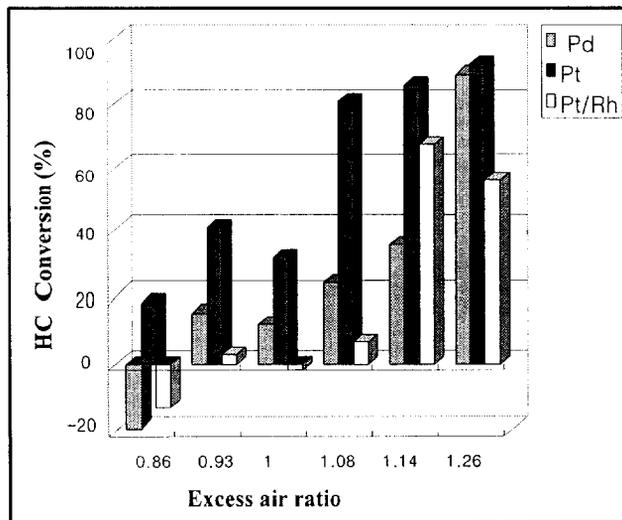


Fig. 17 HC Mean conversion efficiency distribution by the excess air ratio for each catalyst

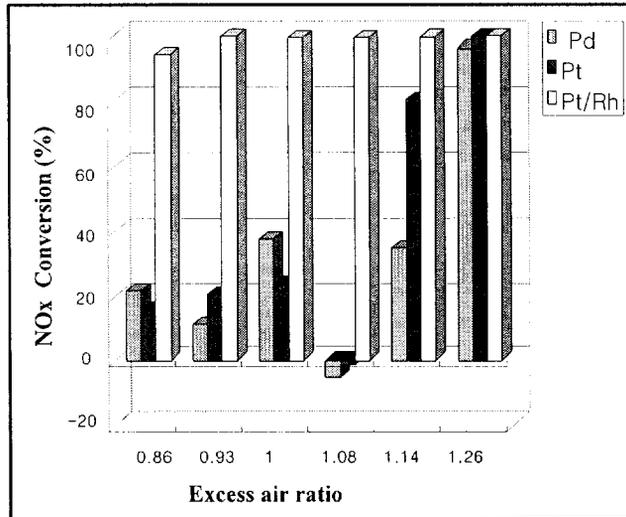


Fig. 18 NOx Mean conversion efficiency distribution by the excess air ratio for each catalyst

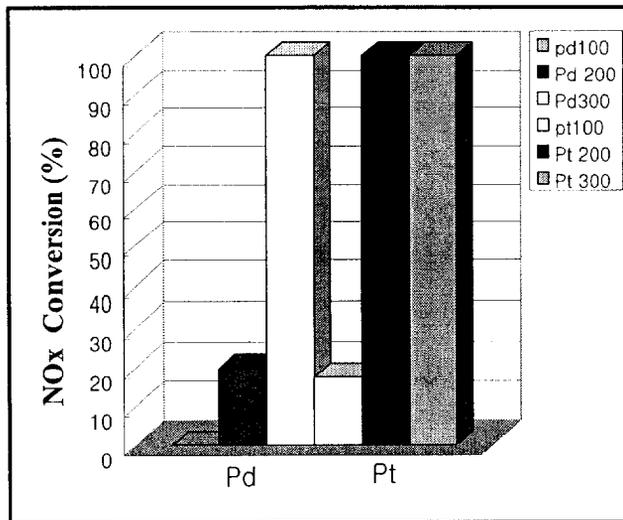


Fig. 19 Mean conversions at air ratio 1.5

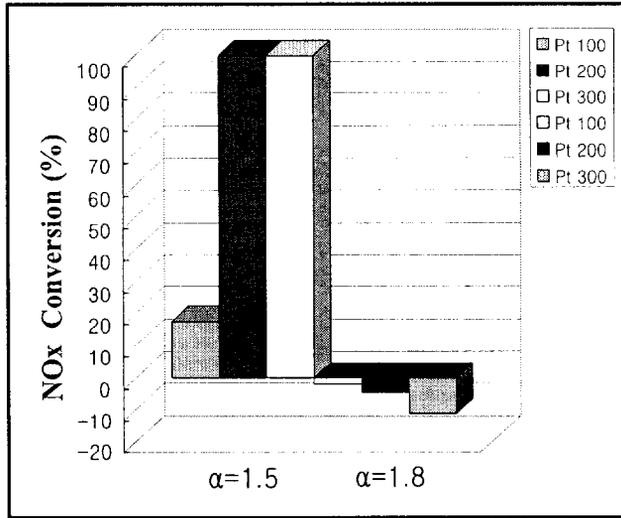


Fig. 20 Mean NOx conversion of Pt catalyst

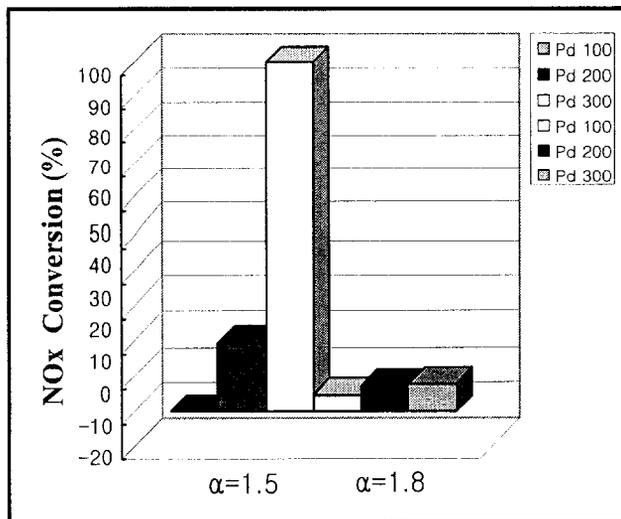
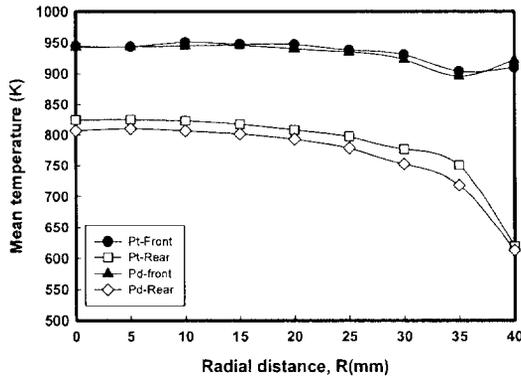
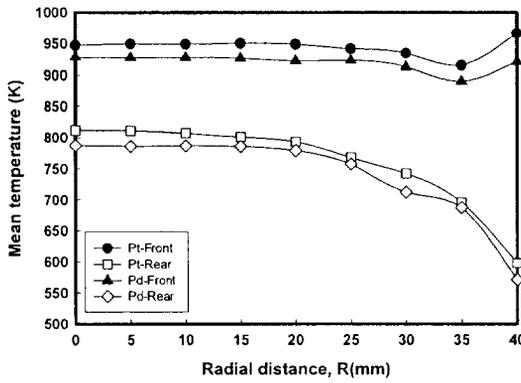


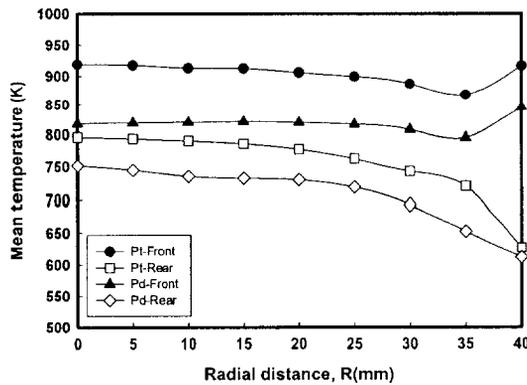
Fig. 21 Mean NOx conversion of Pd catalyst



(a) Cell 100



(b) Cell 200



(c) Cell 300

Fig. 22 Temperature distribution by change of cell number at air ratio 1.5

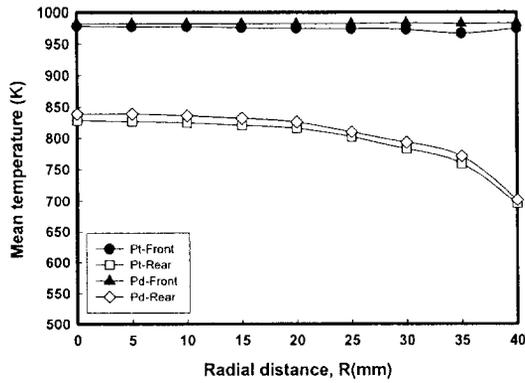


Fig. 23 Temperature distribution of cell number 300 at air ratio 1.8

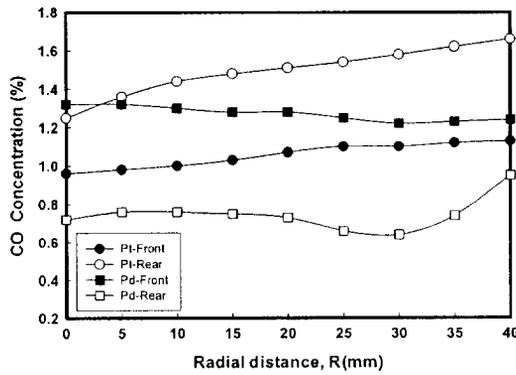


Fig. 24 CO concentration of cell number 200 at air ratio 1.5

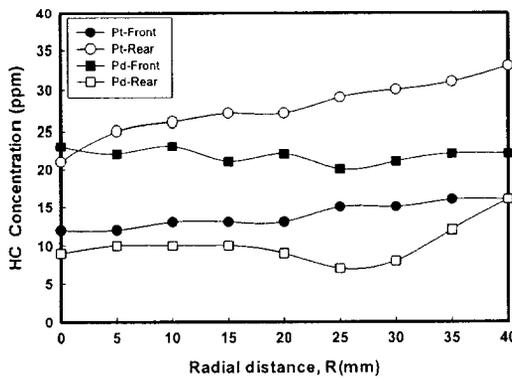


Fig. 25 HC concentration of cell number 200 at air ratio 1.5

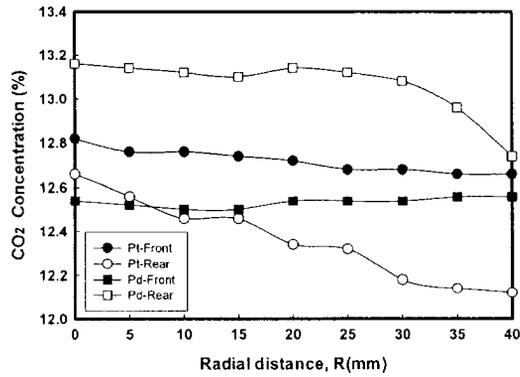


Fig. 26 CO₂ concentration of cell number 200 at air ratio 1.5

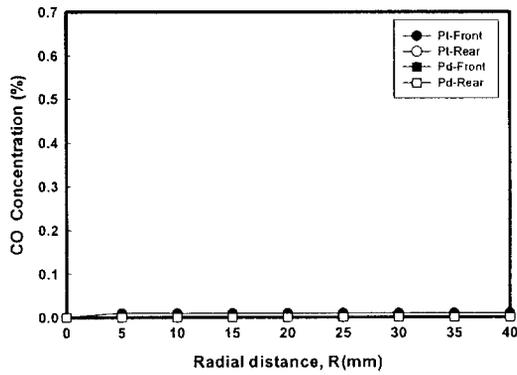


Fig. 27 CO concentration of cell number 200 at air ratio 1.8

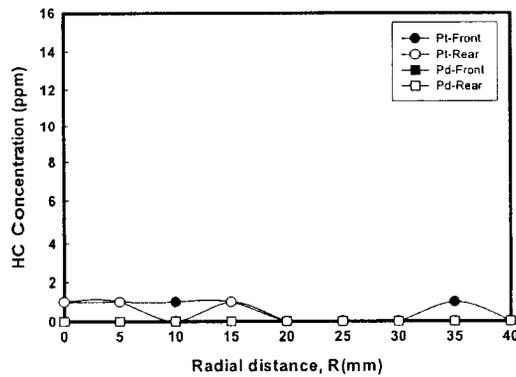


Fig. 28 HC concentration of cell number 200 at air ratio 1.5

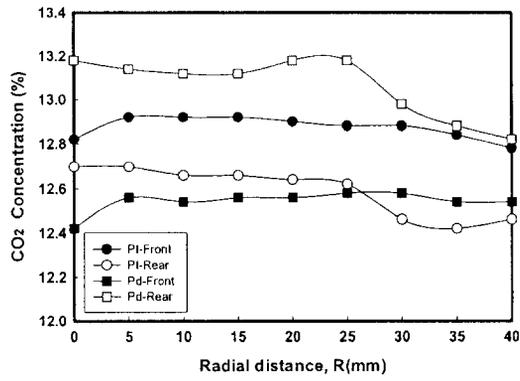


Fig. 29 CO₂ concentration of cell number 200 at air ratio 1.8

제 5 장 결 론

모형가스터빈 연소기 및 모형소각로에서, 공기과잉율, 촉매 물질, 촉매의 Cell 수 변화에 따라 각각의 실험조건에 대해 촉매층 입·출구의 평균온도, NO_x농도 등을 측정하여 연소 배출물 특성을 고찰한 결론은 다음과 같다.

1. 모형가스터빈 연소기 실험에서, 촉매층 입·출구의 온도분포는 전반적으로 본 실험에 사용한 촉매의 내열한계 온도인 800~1000℃의 범위 내에 있으며, 또한 공기과잉율이 증가할수록 촉매전·후의 온도차가 커짐을 알 수 있는데, 이것 또한 공기의 증가로 인하여 연소가 활발히 진행됨과 함께 촉매입구의 축열에 의한 것으로 생각된다.

2. 또한, 전반적으로 촉매층 출구부의 HC와 CO의 농도가 감소하는 경향을 나타내며, 공기과잉율 $\alpha=0.86$ 에서처럼 연료과농인 경우 Pd 및 Pt/Rh는 오히려 증가한 반면 Pt는 감소하는 경향을 나타낸다. NO_x의 평균 농도분포는 촉매층 입구부에서 공기과잉율이 증가할수록 NO_x의 양이 증가하고 있으나, 백금/로듐(Pt/Rh)의 경우 공기과잉율의 변화에 관계없이 NO_x가 촉매층 출구부에서 거의 검출되지 않았으며 특히, 공기과잉율 $\alpha=1.26$ 에서는 NO_x의 양이 0.3ppm 이하로 검출되었다.

3. 또한, 전반적으로 공기과잉율이 증가할수록 정화율이 높게 나타나며, CO와 HC의 정화율은 $\alpha=1.14$ 이후에서는 백금(Pt)에서 80% 이상의 정화율을 보이고 있다. 또한, CO의 정화율은 공기과잉율 $\alpha=1.26$ 에서 촉매 물질의 종류에 관계없이 가장 높은 정화율을 나타내고 있음을 알 수 있다. NO_x의 경우는 공기과잉율에 관계없이 백금/로듐(Pt/Rh)가 90% 이상의 매우 높은 정화율을 나타냈다.

4. 모형소각로 실험에서, 300cell의 경우 공기과잉율 1.8에서는 촉매종류에 따른 전·후 온도차가 거의 없는 반면, 공기과잉율 1.5는 그 차이가 많이 남을 알 수 있는데, 이는 연소시 발생하는 Soot에 의한 유로 차단으로 인한 유동저항 및 열전대의 정도 저하로 생각되어진다.

5. 또한, NO_x 정화특성은 공기과잉율 1.5인 경우, Pt촉매는 100Cell에서는 10%이지만 200 및 300Cell에서는 100%의 정화율을 나타내고있다. 또한 Pd촉매는 100Cell에서는 거의 효과가 없지만, 200 및 300Cell에서 각각 20%, 100%의 정화율을 나타내고있다. 한편 공기과잉율 1.8인 경우, Pd촉매는 NO_x의 미세한 정화가 있었으나 Pt촉매는 오히려 증가하는 경향이 있다.

6. 또한, 공기과잉율 1.5에서 200Cell의 CO, HC 및 CO₂의 농도분포는 Pd촉매에서는 CO 및 HC가 감소한 반면, Pt촉매에서는 오히려 증가하였으며, CO₂는 이와 반대현상을 나타내었다. 또한 공기과잉율 1.8에서는 HC 및 CO가 발생하지 않았다.

따라서 촉매반응을 활성화시키기 위해서는, 정화물질에 필요한 촉매의 선정과 더불어 유량 및 공기비 범위에 따른 적절한 반응 표면적이 필요함을 알 수 있으며, 이와 더불어 촉매의 담지량 변화에 따른 연구도 병행되어야 할 것으로 생각된다.

참고문헌

- (1) 주수영 외 1명, “지구 온난화에 관한 최근의 국제화 동향과 대응책”, 韓國大氣保全學會誌, Vol. 7, No. 1, pp.73~80, 1991.
- (2) Dong-Shin Shin, “Low NOx Combustor in a Industrial Gas Turbine”, 大韓機械學會誌, Vol. 34, No. 12, pp.929~939, 1994.
- (3) Stenhen R. Turns, 노영수 외 3명 공역 “연소공학”, 교보문고 pp.172~177, 1999.
- (4) Gill, A. P, “Design Choice for 1990’s Low Emission Diesel Engines”, SAE 881174, 1988.
- (5) 최병철, “배기후처리공학”, 바로, 2001.
- (6) 김상도, “고기능성 촉매필터 기술개발 동향”, ETIS 기술분석지, Vol. 15, 한국에너지기술연구소, 2001.
- (7) 박태준 외 2명, “공해저감 기술의 경제성 검토”, 과학기술처, 1990
- (8) 한국과학기술원, “대기오염 방지를 위한 배기가스 정화기술”, 과학기술처, 1991.
- (9) 김희재, “자동차기관 I (오토기관)”, 중원사, pp. 447~460, 1994.
- (10) 角田敏一, “ラマン散亂による法球後流炎の計測”, 日本機械學會論文(B編), 55卷. 511號, pp.853~858, 1989.
- (11) M. Katsuki, “An Improved Thermocouple Technique for Measurement of Fluctuating Temperature in Flame”, Combustion and Flame, 67, pp.27~36, 1987.
- (12) A. Yoshida and R. Gunther, Combust and Flame, 38-3, pp.249, 1980.
- (13) 한국가계연구소, “산업폐기물 소각장치 개발(II)”, 과학기술처, 1990.

- (14) Hideaki Muraki, "Performance of Palladium Automotive Catalysts", Toyota Motor Crop., SAE 910842, 1991
- (15) "배기가스 촉매연소 처리장치의 촉매시스템 개발연구", 한국에너지기술연구소, 1994.
- (16) 광영홍 외 2명, "자동차용 배기정화 촉매의 열화 특성 연구", 한국자동차공학회 추계학술대회 논문집, pp. 210~215, 1998.
- (17) 池田裕二 外 2名, "觸媒燃焼における稀薄豫混合氣の反應特性", 日本機械學會論文集(B編), 第59卷, 第560號, pp.1389~1394, 1993.
- (18) 小野信輔 外 3名, "ハニカム形觸媒における燃焼特性", 第27回燃焼シポジウム, 日本燃焼研究會, pp. 174~176, 1991.
- (19) 佐野邦夫, "觸媒燃焼による排ガス處理", 日本觸媒化學工業株式會社 觸媒研究所 環境工學研究室, 會報, 第66號, pp.11~31, 1991.
- (20) Marcus F. M. et al, "Catalytic Meterials for High-Temperature Combustion", Catal. Rev.-Sci. Eng., Vol.35, No.3, pp.319~358, 1993.
- (21) H. Arai et al, "Recent Progress in High-Temperature Combustion", Catalysis Today, Vol.10, pp.81~95, 1991.
- (22) 손건석 외 3명, "촉매의 열화에 관한 연구", 한국자동차공학회논문집 제5권 제3호, pp.86~94, 1997.
- (23) 강성규, 문승현, 유인수, "촉매연소 기술현황", Energy R&D, Vol.14, No.3, pp.160~182, 1992.
- (24) Niki Universal, "Techanical Reports of Niki-Universal", Japan Niki-Universal, 1992.
- (25) Marcus F. M. et al, "Catalytic Meterials for High-Temperature Combustion", Catal. Rev.-Sci. Eng., Vol. 35, No. 3, pp.319~358, 1993.

감사의 글

먼저, 학문의 길을 제시해 주시고, 공학도로서의 자세를 가르쳐 주셨으며, 본 논문이 완성되기까지 아낌없는 지도와 배려를 해주신 이도형 지도교수님께 깊은 감사를 드립니다.

또한 바쁘신 와중에 논문심사를 맡아주신 권오봉 교수님, 배대석 교수님의 세심한 지도와 조언에 감사의 뜻을 전하며, 평소에 많은 관심과 지도를 해주신 임우조 교수님, 김민남 교수님, 이연원 교수님, 김남식 교수님께 감사드립니다.

실험을 하면서 많은 도움과 격려를 해준 본 실험실의 강인구, 김규성, 문중권, 이우섭 선배님과 동기 이진석 군, 그리고 실험실 후배인 윤봉석, 오세원, 박준홍, 이보영 양에게도 감사의 뜻을 전하며, 부식실험실, 유체실험실 등 6공학관의 모든 가족께도 감사를 드립니다.

그리고, 끝까지 최선을 다하도록 격려해준 고등학교 친구들과 대학 동기들에게도 감사의 뜻을 전합니다.

끝으로 오늘이 있기까지 묵묵히 지켜봐주신 아버님, 어머님 그리고 누님, 자형, 형님과 형수님께 진심으로 감사를 드립니다.