

# 다공성 촉매 표면에서 촉매연소를 이용한 수소제거

조성권\* · 진정근\* · 권세진\*\*

## Removal of hydrogen by catalytic combustion on high porosity catalyst surface

Sungkwon Jo, Jungkun Jin and Sejin Kwon

### ABSTRACT

Nickel-foam was used as a catalyst support to improve the performance of catalytic combustor, since it has large surface area and high thermal conductivity. Alumina was coated on the nickel-foam to enhance the surface area to distribute catalyst and to improve adhesion between catalyst and nickel-foam. Modified sol-gel method was used to synthesize the coating slurry Pt was selected as a catalyst and coated on the  $Al_2O_3$  coated nickel-foam. Performance of coated nickel-foam was investigated by several alumina and platinum coating quantity in room temperature. Hydrogen conversion rate was over 95% for low hydrogen concentration and fabrication condition of 45wt% alumina coating and 3wt% platinum coating was the most cost-effective condition. Temperature of the nickel-foam reached 413 °C at downstream side of nickel-foam and 113 °C at upstream side of nickel-foam.

**Key Words** : Hydrogen catalytic combustion, Passive autocatalytic recombiner(PAR),  $Al_2O_3$  washcoat, Porous medium, Nickel foam.

### 1. 서론

최근 촉매를 이용한 연구는 다양한 분야에서 활발히 진행 중이며, 그 중 촉매연소에 관한 연구는 화염연소에 비해 상대적으로 열손실이 낮으며 소염현상이 발생하지 않고 낮은 온도에서도 반응을 하기 때문에 각광받고 있는 분야이다. 이러한 장점에 더하여 촉매연소는 화염연소에서의 가연한계 범위 밖에서도 연소가 발생하기 때문에 다양하게 응용될 수 있다. 대표적인 예는 원자력 발전소 돔 내부에서 사용되고 있는 PAR(Passive Autocatalytic Recombiner)시스템이다. LOCA(Loss Of Coolant Accident)는 냉각수가 유출되어 Zr과 반응 후 수소를 발생시키는 사고를 말하며, 사고가 발생하면 폭발위험 때문에 수소제거가 필수적이다. 이때 PAR시

스템의 요소인 촉매가 수소와 주변의 공기를 이용하여 촉매연소반응을 통해 수소를 제거하게 된다. 수소의 농도가 화염연소의 가연범위로 들어가면 폭발하여 원자로 붕괴로 이어지기 때문에 화염연소의 가연한계보다 낮은 수소농도를 유지해야 한다.

이 연구에서는 발포금속 중 열전도도가 높으며, 세공이 발달하여 표면적 증가에 따른 성능향상을 기대할 수 있는 니켈폼을 촉매지지체로 선정하였다. 이를 이용하여 낮은 수소농도영역에서의 수소전환율을 알아보고, 촉매지지체의 표면적 변화와 촉매양의 변화에 따른 수소전환율 변화를 알아보고자 한다.

### 2. 알루미늄 및 백금 코팅

촉매반응은 표면에 분포한 촉매 입자의 활성점에서 반응이 일어나며 넓은 표면에 촉매가 균일하게 분포되어 있을수록 촉매에 의한 반응

\* KAIST 기계공학과 항공우주공학전공 대학원

\*\* KAIST 기계공학과 항공우주공학전공

성이 향상된다. 이에 촉매연소에서는 성능 극대화를 위해 허니콤 모노리스, 세라믹 폼과 같은 다양한 다공성 지지체를 사용해왔다[3].

이 연구에서는 금속 지지체인 니켈폼을 사용하였다. 니켈폼은 열전도도가 높아 국부적으로 형성된 열을 균일하게 퍼뜨려 열점현상을 방지할 수 있다는 장점이 있으며, 금속재질이므로 다른 세라믹 재질의 지지체에 비해 가공이 용이하다는 장점이 있다. 이 연구에서는 90~92%의 기공율을 가지며 평균세공지름이 1 mm, 두께가 1 cm인 니켈폼을 사용하였다.

니켈폼은 다공성 지지체로서 그 자체가 촉매 분포를 위한 1차 면적을 제공한다. 2차 면적을 확보하기 위하여 니켈폼 표면에 알루미늄( $Al_2O_3$ )을 코팅하였다. 코팅 용액 제작 및 코팅 공정은 진 등[1, 2]이 제시한 졸-겔법 기반의 하이브리드 공정을 이용하여 제작하였다. 이 연구에서는 알루미늄이 코팅되어 표면적이 증가된 상태의 다공성 지지체를 HPCS(High Porosity Catalyst Support)라 칭하며, Figure 1에 알루미늄 코팅 전 후의 SEM사진을 통해 표면적이 매우 증가하였음을 확인하였다.

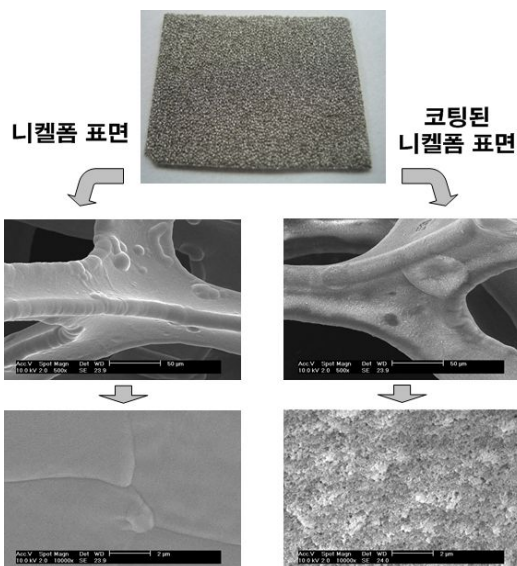


Figure 1 알루미늄 코팅 전·후의 SEM 비교

백금 촉매코팅은 염화백금산( $H_2PtCl_6$ )를 진구체로 수행하였다. 먼저 일정량의 염화백금산을 아세톤에 용해시킨 후 HPCS에 혼합용액을 떨어뜨리고 흡수시킨다. 이때 염화백금산의 양은 목표포 하는 백금질량에 해당하도록 결정한다. 일정시간이 지난 후 용매인 아세톤이 증발한 후 표면에 염화백금산이 코팅되며 유기물을 제거하기 위한 하소과정과 촉매의 활성화를 위한

수소분위기에서의 환원과정을 거쳐 제작된다. Figure 2는 알루미늄/니켈폼 표면에 일련의 과정을 거친 후 백금이 코팅된 모습을 보인다.

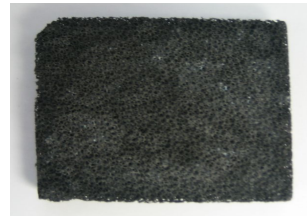


Figure 2 백금이 코팅된 HPCS

### 3. 실험 장치 구성 및 조건

HPCS의 수소 재결합성능 확인을 위한 실험 반응기를 Figure 3과 같이 제작하였다.

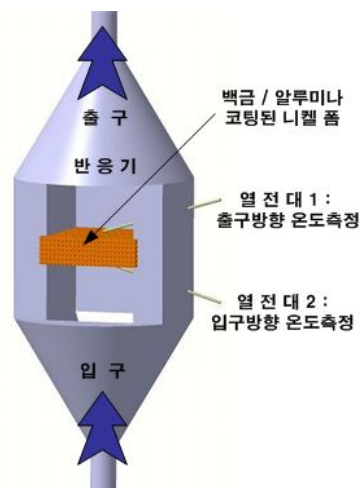


Figure 3 HPCS 및 반응기의 계략도

HPCS의 전후의 온도 측정을 위하여 열전대를 설치하고 반응기 중간에 HPCS가 위치하며, 수소/공기 혼합 기체는 아래쪽에서 유입하도록 설계하였다. Figure 4는 재결합 반응기를 포함한 전체 실험장치의 구성을 나타내고 있다. 실험시 수소농도 및 공급유량을 조절하기 위하여 부유식 유량 조절장치를 설치하였고, 유량조절장치를 통과한 수소와 공기는 1 m길이의 혼합 챔버를 통과하여 균일하게 혼합된다. 반응기 전후의 수소농도는 TCD 타입의 가스 분석기를 이용하여 분석하였으며, 최대 10 ppm단위까지 측정할 수 있다.

HPCS를 제작하는데 있어서 중요한 사항은 HPCS를 구성하는 백금과 알루미늄을 니켈폼

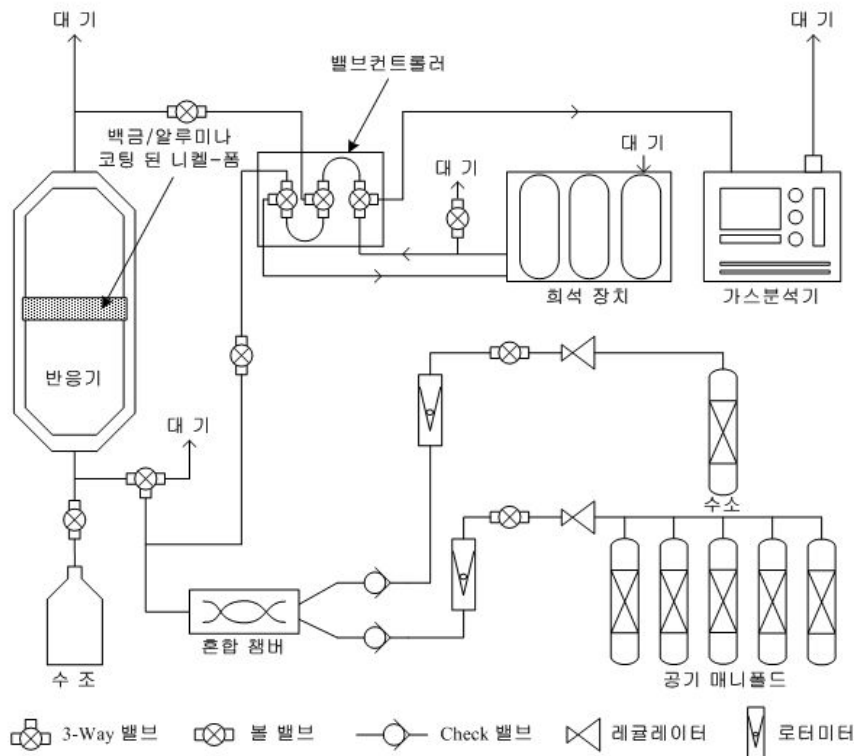


Figure 4 실험 장치 계략도

표면에 코팅하는 조성을 결정하는데 있다. 따라서 이 연구에서 알루미늄의 양과 백금의 양을 실험조건으로 하여 수소 재결합 성능에 대한 정량적인 평가를 수행하였다. 먼저 니켈폼에 알루미늄 코팅량을 달리하여 시편을 제작하였으며 니켈폼에 알루미늄을 75wt% 이상 코팅한 경우 세공이 막히는 현상이 나타났다. 따라서 알루미늄 코팅량은 그보다 적게 선정하였으며 성능평가에 사용된 HPCS 시편들의 조성을 Table 1에 제시하였다.

Table 1 성능 평가를 위한 실험 조건

No.	알루미늄 코팅 양 <sup>1)</sup> [%]	백금 코팅 양 <sup>2)</sup> [%]	반응기 크기 [cm <sup>2</sup> ]
1	45	5	16
2	45	3	16
3	45	1	16
4	26	3	16
5	63	3	16

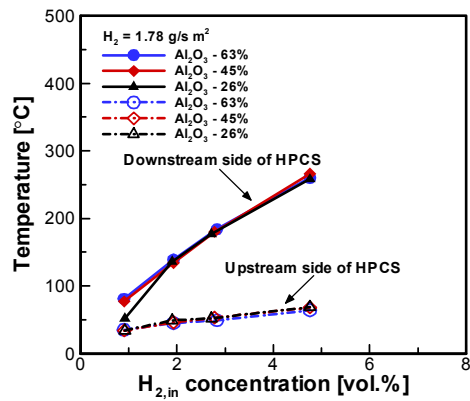
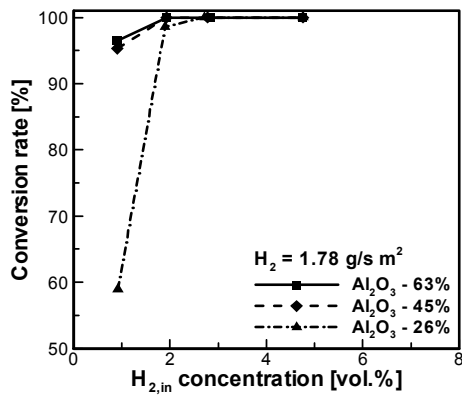
<sup>1)</sup>코팅된 알루미늄 양 / 초기 니켈 폼의 무게 × 100

<sup>2)</sup>코팅된 백금 양 / 코팅된 알루미늄의 무게 × 100

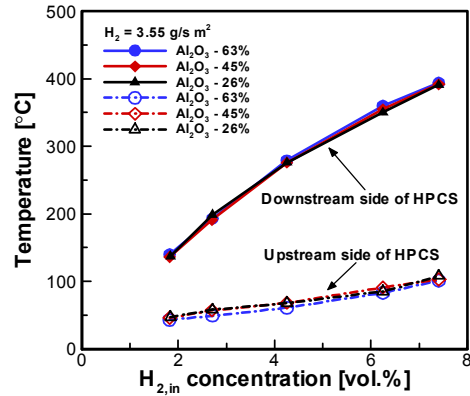
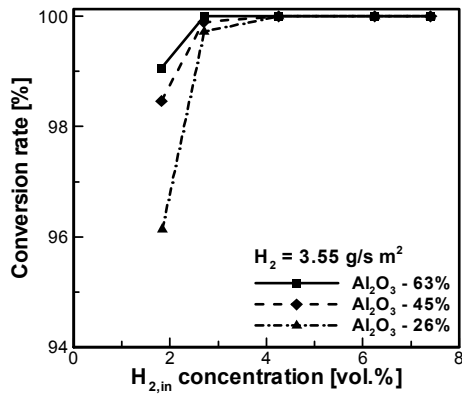
## 4. 성능 평가

### 4.1 알루미늄 코팅 양에 따른 변화

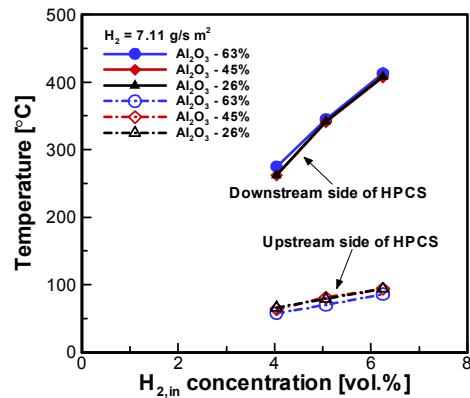
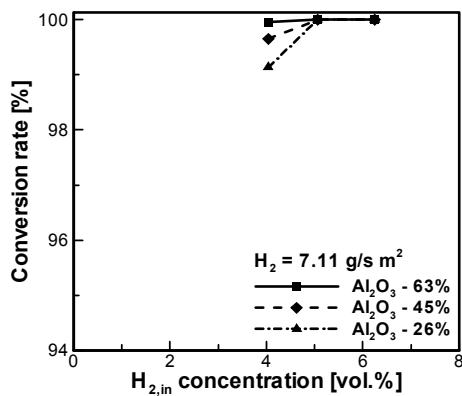
Figure 5는 알루미늄 코팅 양의 변화에 따른 전환율 및 온도 변화를 측정된 결과이다. 수소 공급율이 1.78 g/s · m<sup>2</sup>인 Figure 5(a)에서 수소 농도가 3% 이상인 경우 알루미늄 코팅 양이 증가함에 따라 전환율이 증가함을 확인할 수 있으며 이러한 차이는 수소농도가 낮을수록 증가하였다. 이러한 현상은 반응성을 결정하는데 있어서 HPCS 조성 외에도 혼합기체의 수소농도가 영향을 준다는 것으로 설명할 수 있다. 수소농도가 3% 이상인 영역에서는 각 HPCS의 반응성이 주어진 수소를 거의 모두 제거할 수 있을 정도로 충분히 높다. 그러나 수소농도가 3% 이하인 경우에는 낮은 수소농도에 따라 반응성이 급격히 감소하고 공급된 수소를 모두 제거할 수 없다. 여기에 알루미늄 질량 감소에 따른 반응성 저하 현상이 더해짐에 따라 각 시편에 따른 전환율의 차이가 확연하게 나타나게 된다. HPCS 전후면의 온도는 큰 차이를 보이지 않았으나 전환율이 30% 정도 낮게 나타난 경우인 1%의 수소농도에서 전환율이 감소함에 따라



(a)

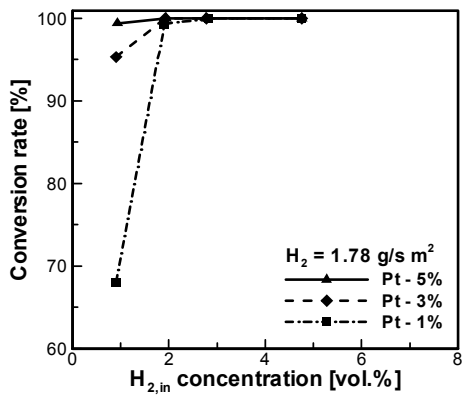


(b)

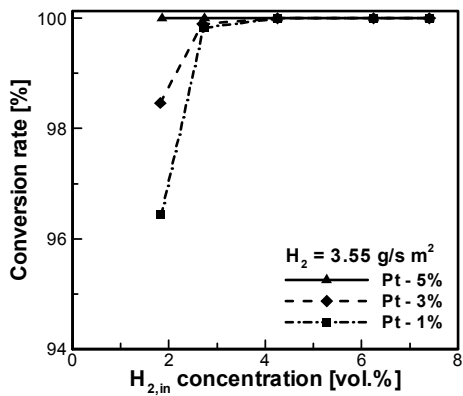
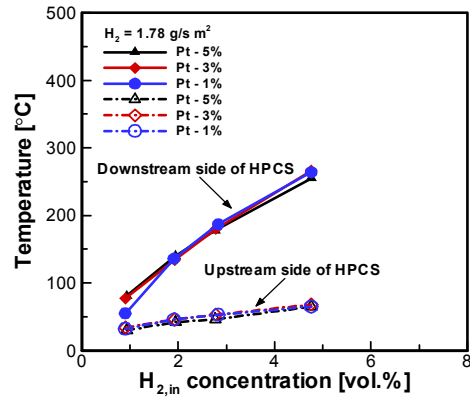


(c)

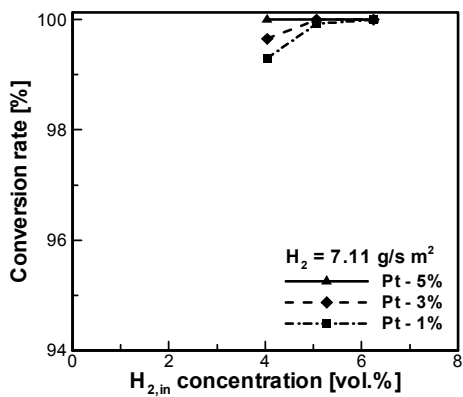
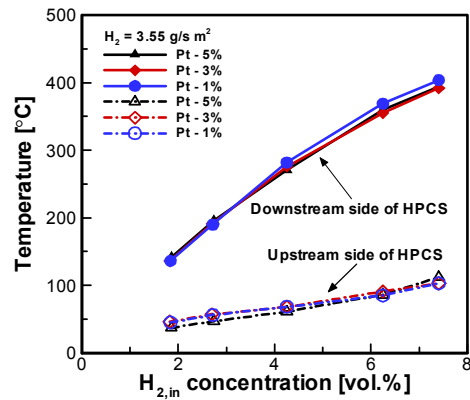
Figure 5 알루미나 코팅량의 변화에 따른 전환율과 HPCS의 온도변화, 16 cm<sup>2</sup>급 반응기, 입구에서 공급되는 수소의 유량 : (a)=1.78 g/s.m<sup>2</sup>, (b)=3.55 g/s.m<sup>2</sup>, (c)=7.11 g/s.m<sup>2</sup>



(a)



(b)



(c)

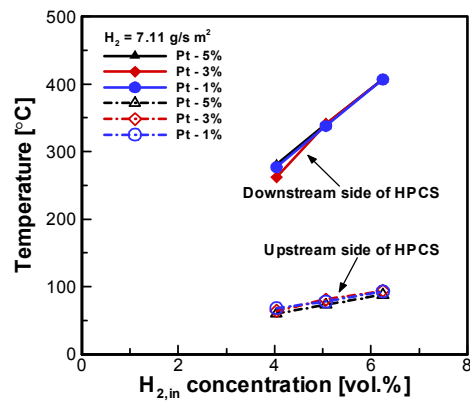


Figure 6 백금 코팅량의 변화에 따른 전환율과 HPCS의 온도변화, 16  $\text{cm}^2$ 급 반응기, 입구에서 공급되는 수소의 유량 : (a)=1.78  $\text{g/s.m}^2$ , (b)=3.55  $\text{g/s.m}^2$ , (c)=7.11  $\text{g/s.m}^2$

HPCS 후면의 온도가 다소 감소한 것을 확인할 수 있다. 그러나 HPCS 전면의 온도는 변화가 없었다.

수소 공급율이  $3.55 \text{ g/s} \cdot \text{m}^2$ 으로 증가한 Figure 5(b)에서도 앞서 설명한 Figure 5(a)와 같은 경향을 보이나, 각 시편간의 전환율 차이가 나타나는 경우의 수소농도가 4% 이상으로 수소 공급율이 낮은 실험보다 높게 나타났다. 전환율이 감소하는 시점은 HPCS의 성능한계 시점이다. 수소 공급율이 증가하게 되면 상대적으로 더 많은 수소를 제거해야 하므로 성능한계가 더 높은 농도에서 나타나게 된다. 이런 현상은 수소 공급율이 더욱 증가한 Figure 5(c)에서도 뚜렷이 나타나며, 각 시편간의 전환율 차이가 나타나는 수소농도는 더욱 높아져 5% 이하의 수소농도에 대하여 알루미늄 질량이 감소함에 따라 전환율이 감소하였다.

Figure 5(b), 5(c)에서 나타난 전환율 감소는 5(a)에서 나타난 감소폭에 비해 아주 적으며 전환율은 모두 96% 이상이었다. 따라서 각 시편에 대한 발열량에는 큰 차이가 없었으며, 이로 인해 HPCS 전후면의 온도 역시 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 HPCS 전면의 온도가 후면의 온도보다 훨씬 낮으며 열점현상이 발생하지 않음을 확인할 수 있다.

#### 4.2 백금 코팅 양에 따른 변화

백금 코팅 양의 변화에 따른 전환율 및 온도 측정 결과를 Figure 6에 제시하였다. 백금 코팅 양의 변화에 따른 영향은 Figure 5과 유사하게 나타났다. 각 시편에 대하여 동일한 질량의 알루미늄을 코팅하였으므로 시편들 간에는 동일한 표면적에 분포한 백금 질량이 다르다. 따라서 백금의 양이 감소함에 따라 반응성이 감소하고 이로 인하여 전환율이 감소하여야 하지만, 일정농도 이상의 수소가 공급될 경우 실험에서 사용한 백금 양의 범위 내에서는 주어진 수소를 모두 제거할 수 있기 때문에 측정된 전환율 간의 차이가 나타나지 않는다. 차이가 나타나기 시작하는 시점의 수소농도는 수소공급 유량이 증가함에 따라 증가하였다.

### 5. 결론

저농도 수소 촉매연소반응에 다공성 지지체로 니켈폼을 제안하였으며, 실험을 통해 니켈폼을 이용한 HPCS가 수소제거반응에 성공적으로 사용되었다. 또한 온도분포를 통해 열점현상이 발생하지 않았음을 확인했고, 수소가 2~4%인 저농도에서도 수소전환율이 최소 96%이상 확보되었다.

HPCS의 제작조건인 알루미늄 코팅 양과 백금 코팅 양에 따라 수소제거 성능이 변화하였으며, 실험을 통해 비용과 공정을 최소화하며 높은 수소전환율을 보이는 코팅조건으로 45wt%의 알루미늄 코팅과 3wt%의 백금촉매 코팅임을 확인하였다.

### 후 기

이 연구는 연소기술연구센터(CERC)의 지원을 받아 수행되었으며 감사의 뜻을 전합니다.

### 참고문헌

- [1] 진정근 외, "초소형 연소기를 위한 촉매 합성, 담지방법 및 담지체", 2006, 한국연소학회지, pp. 235-241.
- [2] 진정근 외, "Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 코팅된 니켈폼을 이용한 수소-공기 예혼합 기체의 촉매 연소", 2007, 한국연소학회지, pp. 37-44.
- [3] 최원영 외, "10mm 스케일 촉매 연소기에서의 수소-공기 예혼합 가스의 연소 현상 관찰", 2004, 한국연소학회지, pp. 181-186.
- [4] K. Fischer et al, "Hydrogen removal from LWR containments by catalytic-coated thermal insulation elements(THINCAT)", Nuclear Engineering and Design, 221, 2003, pp. 137-149.
- [5] Ernst-Arndt Reinecke et al, "Studies on innovative hydrogen recombiners as safety devices in the containments of light water reactors" Nuclear Engineering and Design, 230, 2004, pp. 49-59.
- [6] 전학제, 서 곤, "촉매개론 제 4판", 한림원, 서울, 2002