

Pd/Al₂O₃상에서 촉매연소반응에 관한 연구

박성욱, 방효선*, 백영순*, 김형진
한양대학교 공과대학 화학공학과
한국가스공사 연구개발원*

Catalytic combustion on Pd/Al₂O₃

Seoung-Uk Park, Hyo-Sun Bang, Young-Sun Back, Hyung-Jin Kim
Dep. of Chem. Eng., College of Eng. Hanyang University
Korea Gas Corporation R & D Center

서론

촉매연소를 이용하여 각종 탈취촉매, 자동차 배기가스 정화촉매, 그리고 귀금속 촉매로 충분한 연소활성이 얻어지는 경유나 LPG연료에 의한 난방기기등의 비교적 저온에 대해서 실용화가 이루어졌지만, 경제성과 저공해성이 우수한 천연가스를 연료로한 촉매연소기와 중·고온연소에 견디는 재료 개발은 아직 실용화시키지 못한 실정이다. 따라서 본연구는 연소활성이 우수한 Pd금속을 사용, Pd/Al₂O₃ 촉매를 제조하여, 담체의 처리온도, 금속담지후 소성온도에 따른 촉매의 특성을 조사하고 천연가스의 주성분인 메탄을 사용한 연소실험을 수행하였다.

실험

촉매제조

60-80mesh크기의 γ -alumina를 공기분위기에서 T_S=500,800,1200℃로 5시간 동안 처리하였다. 전구체로 염화팔라듐수용액을 사용, 증발건조법으로 Pd를 각각 1wt%담지하였다. 이를 공기분위기에서 T_C=300,600,800℃로 5시간동안 소성하여 촉매를 제조하였다.

물성

촉매의 표면적을 측정하기위해 질소가스의 흡탈착을 이용, BET식으로 표면적을 구하였다. 분석기기는 Micromeritics사의 ASAP2000E를 사용하였다.

또 촉매에서 Pd의 상태를 알아보기 위해 XRD분석을 행하였으며, 소성전후의 금속의 휘발정도를 측정하기위해 ICP 발생분광법(Inductive Coupled Plasma)분석을 행하여 비교하였다.

각 촉매를 공기분위기에서 400,700℃로 20,50,100시간동안 처리한후 표면적을 측정, 촉매의 열적 안정성을 검토하였다.

촉매의 산소 탈착 특성을 비교하기위해 O₂-TPD를 수행하였다. TPD는 시료에 산소를 흡착하며 200℃에서 20분간 처리한후, He흐름하에서 30℃/min의 heating rate로 승온시키며 실험을 행하였다. 검출기는 TCD를 사용하였다.

연소실험

제조조건을 달리해 만든 Pd/Al₂O₃촉매를 공간속도 18000/h, Air:CH₄=99:1로 연소실험을 행하였다. 반응물과 생성물은 GC(Shidmazu GC-6A)로 분석하였다.

각 촉매의 제조조건을 Table1에 나타내었다.

Table1. Experimental Condition

구분	Alumina 소결온도(°C)	촉매 소성온도(°C)
S1	500	300
S2		600
S3		800
S4	800	300
S5		600
S6		800
S7	1200	600
S8		800

결과 및 토의

촉매의 표면적을 측정 한 결과를 Fig1에 나타내었다.

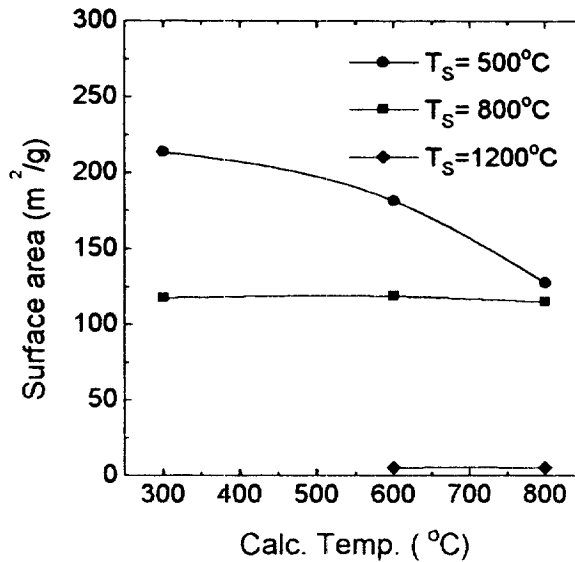


Fig.1. Effect of alumina Calc. Temp. on surface

결과에서 보듯이 알루미나 소성온도(=Ts, 이하)가 높게 제조한 촉매의 경우는 Tc의 영향을 거의 받지 않았으며, 낮은 Ts로 제조한 촉매는 Tc에 크게 영향을 왔다. 따라서 촉매의 비표면적은 금속 담지전후에 관계없이 담체로 사용되는 alumina의 소성온도에 따라 감소함을 알 수 있다.

금속의 휘발양을 측정하기 위해 ICP발생분광법으로 측정한 값을 Table2에 나타내었다.

Table2. Volatility of noble metal on Al2O3 calcined in air.

Tc \ Ts	500	800	1200
600	0.995	1.003	1.013
800	1.016	1.010	1.041

$$\text{Volatility} = \frac{\text{Metal content after calcination}}{\text{Metal content before calcination}}$$

각 촉매의 TPD분석 결과를 Fig.2에 나타내었다.

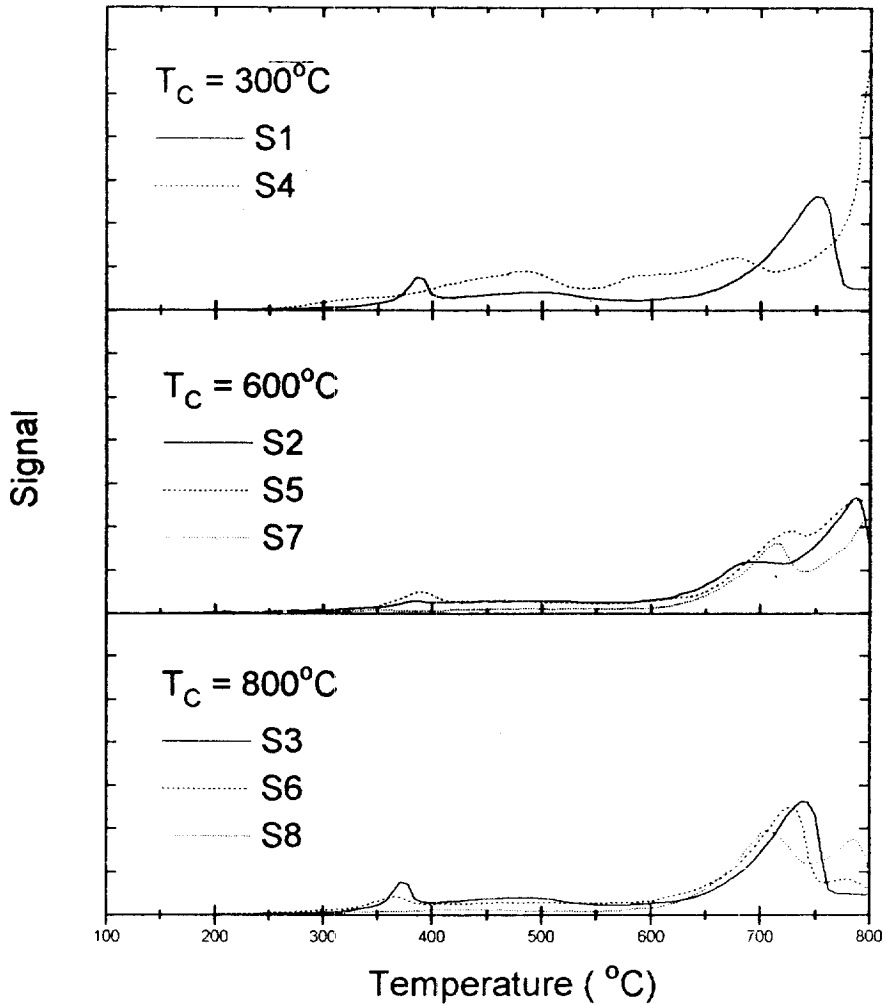


Fig.2. TPD profiles of O_2 (constant T_c)

대략 $360^\circ C$ 와 $750^\circ C$ 부근에서 산소탈착 피크가 나타났다. T_S 의 온도가 높을수록 첫번째 피크가 작아지고있으며 $T_S=1200$ 에서는 이 피크가 나타나지 않았다. 이는 소성후 알루미늄의 구조변화와 관계가 있는것으로 보여진다. 전체 산소탈착량은 T_S 보다는 T_c 에 더 민감한 것으로 나타났다.

연소실험은 시료 1ml를 고정상 유통식 반응기중에 충전시켜 행하였다. 각 촉매에 대한 연소실험 결과를 Fig.3에 나타내었다. $T_S=1200$ 를 제외하고는 착화온도가 $300^\circ C$ 부근이며, T_c 가 낮은 영역에서는 T_S 효과에 따른 변화가 미미하게 나타나다가 T_c 가 높아짐에 따라 변화가 커짐을 알 수 있다. 또 T_c 가 높은 경우에는 고온 영역에서의 연소가 잘 일어나는 것으로 나타났으며, 연소활성은 지운 영역에서 T_S 가 증가할수록 나빠지만 고온 영역에서는 오히려 더 좋은 것으로 나타났다. 이것으로 보아 촉매담지 효과는 알루미늄 구조의 영향을 많이 받는 것으로 보여진다.

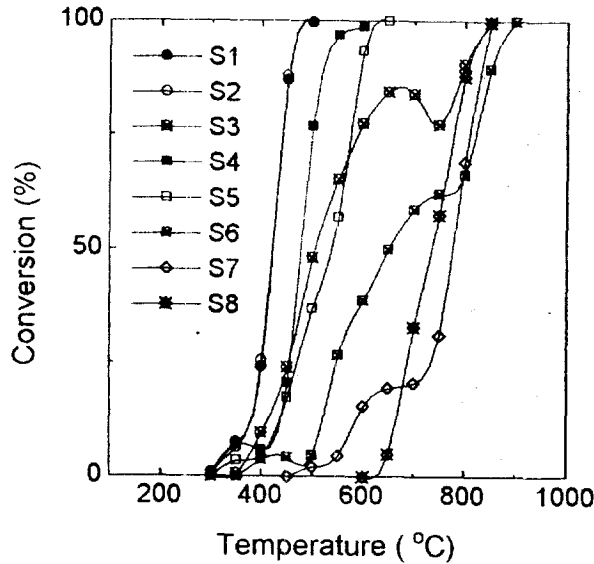


Fig.3. CH₄ conversion of Pd/Al₂O₃ on various Temp.

동일한 T_s에서 T_c의 변화에 따른 연소특성을 보면 T_c가 증가함에 따라 연소가 더 높은 온도에서 이루어짐을 알 수 있다. 이것은 800°C 부근에서 금속이 뭉침으로 인해, 금속의 분산도가 줄어들기 때문으로 보여진다. T_s=500°C, T_c=300, 600°C의 경우 연소특성이 거의 같은 것을 볼 수 있다. 즉 300-600°C의 범위에서는 T_c의 변화가 담지된 금속축매양 및 담지상태에 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 본 O₂-TPD의 결과와 잘 일치한다.

따라서 저온용 연소기에 사용할 때 금속 담지후의 소성온도를 600°C로 높여 제작하면 장기 사용에 의한 표면적 변화가 없어 더 효과적이다.

내열성을 측정하기 위해 각 시료를 장시간 400, 700°C에서 시험하였다. 촉매의 표면적은 γ-alumina의 표면적 저하 경향과 비슷하게 감소할 뿐 별다른 특징을 보이지 않았다.

참고문헌

1. 菊地 英一, 松田 剛, 第15回 觸媒燃焼に関するシンポジウム, 385(1993)
2. T. R. Baldwin, R. Bruch, *Appl. Catal.* **66**, 337(1990)
3. T. R. Baldwin, R. Bruch, *Appl. Catal.* **66**, 359(1990)
4. S. Seimanides, M. Stoukides, *J. Catal.* **98**, 540(1986)
5. S. H. Oh, P. J. Mitchell, *J. Catal.* **132**, 287(1991)