

고온 촉매 연소용 복합 알루미나 촉매의 제조 및 메탄연소반응 특성에 관한연구

김선기, 이정운, 유승준*, 채의석,
황운연, 박형상, 박달령**, 윤호성***, 김용렬****
서강대학교 화학공학과,
서남대학교 환경화학공학부 화학공학과*,
한국가스공사 연구개발원 이용기기연구실**
한국지질자원연구원 자원활용 연구부***
대진대학교 공과대학 화학공학과****

A Study of the preparation of composite of Alumina Catalyst for the High-Temperature Catalytic Combustion and the Characterization of Methane Combustion Reaction

S. K. Kim, J. W. Lee, S. J. Yoo*, U. S. Chae, U. Y. Hwang,
H. S. Park, D. R. Park**, H.-S. Yoon*** and Y. R. Kim****

Dept. of Chem. Eng., Sogang University

*Faculty of Env. and Chem. Eng., Seonam University

**Gas R&D Center, Division of Gas Util., Korea Gas Corporation

***Div. of Min. Util., Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

****Dept. of Chem. Eng., Daejin University

서론

기존의 화염 연소시스템은 심각한 대기 오염을 야기시키고 있다. 이 대기 오염원에는 NO_x, CO_x, SO_x, 먼지 등이 있다. 이런 오염물질은 산성비나 지구 온난화 현상, 토양 비옥화 현상을 불러일으키고 있다. 그러나 NO_x를 제외한 물질은 많은 연구진에 의해 제거 및 배출억제 시스템을 적용·상업화에 이르고 있으나 NO_x 경우에는 제어가 미비한 상태이다. 그럼으로 많은 연구진은 기존의 화염 연소 시스템을 배제한 저 NO_x 배출이나 제거시스템에 관심을 기울이고 있는 실정이다. 또한 화석연료의 한계성 때문에 이를 대체할 천연가스를 이용한 연소 시스템에 더욱더 많은 관심을 기울이고 있다. 이런 연소 시스템을 실행하는 방법으로서 저NO_x 버너 또는 SCR, 촉매 연소기 등의 연소시스템으로 연구 개발 중에 있다. SCR 경우에는 NO_x 제어는 우수하나 운전비용이 높고 저NO_x 버너는 제어 및 운전비용이 보통이라고 할 수 있다. 이에 비해 촉매 연소기는 NO_x 배출량이 10ppm이하로 저감할 수 있고, 화염연소에 비해 에너지단위가 현저히 낮으며 가연성 범위가 화염연소에 비해 넓다. 또한 근접 가열이 가능하며, 낮은 연소개시온도를 가지고, 운전비용 면에서 가장 우수하게 여겨진다.

그러나 이런 촉매연소 시스템에 사용되는 촉매는 몇 가지 문제점을 지니고 있다. 이 문제점은 촉매의 열적 안정성과 촉매의 특징인 활성을 거론할 수 있다. 먼저 내구성 면에서, 보일러, 제트엔진, 자동차 등의 연소시스템에서 1300℃ 이상의 온도에서 발생하는 NO_x가 기하 급수적으로 생성된다. 그러나 이 온도에서 촉매의 특성을 견딜 수 있는 지지체의 물질은 아직 미개발 상태이다. 다시 말하면, 1200℃까지 올라가면 촉매는 거의

대부분이 물질에 입자가 서로 응집함으로써 입자 크기가 증가하여 촉매의 기본적인 조건인 비표면적이 줄어들어 촉매로서의 역할이 없어진다. 활성 문제로서는 범용적이면 다른 활성물질에 비해 활성이 높은 Pd, Pt 등의 활성물질이 시스템에 적용되고 있다. 그러나 NO_x가 배출되는 1300°C 이상의 온도가 올라가는 시스템에서 활성물질은 휘발도가 높아 환원되어지거나 서로 용해되어 버린다. 또한 고온에서 Pd의 경우 PdO에서 Pd로 상전이가 일어나기 때문에 활성은 PdO의 상태보다 훨씬 떨어진다. 이런 이유하에 세계적으로 연구진은 이 문제점을 해결하고자 많은 연구 진행중이다.

기존의 촉매는 Impregnation인 함침법으로 지지체에 활성물질을 dip-coating 하여 제조하였으나 저희 연구진은 담지법인 졸 겔법으로서 함침법으로 제어하지 못한 지지체의 입자모양 및 입경 제어가능, 균일한 입경 유지시킴으로써 지지체와 활성물질간의 화학결합을 시킨다. 그럼으로서 기존의 제조법인 함침법으로 제조된 연소촉매와 비교 제조하여 위의 문제점으로 해결하고자 한다.

본론

1. 실험

본 연구에서는 출발물질로 알루미늄 알콕사이드를 사용하여 가수분해(hydrolysis) 및 축중합 반응(polymerization/condensation), 그리고 숙성(aging) 및 해교반응(Peptization)을 거쳐 중간체인 알루미늄 졸(boehmite, γ -AlOOH)을 합성한다. 이렇게 얻어진 졸 용액을 기본으로 하여 아래와 같은 3가지 방법으로 팔라듐 담지 복합 알루미늄 촉매를 제조하였다.

첫 번째는 졸 용액 상태에서 고온 안정성을 위한 promoter(실리카, 란타늄, 바륨, 이트륨, 마그네슘)를 첨가하고 교반시킨 후 활성물질인 팔라듐을 담지시킨 후 건조와 소성과정을 거치는 졸 겔 method인 encapsulation법(이하 Enc로 표기)과 두 번째는 졸 용액에서 promoter를 첨가하고 반응이 종료된 후 110°C에서 하루동안 건조 과정 후 10°C/min의 승온 속도로 600°C까지 소성하여 복합 γ -알루미나를 제조한 후 함침법으로 활성물질인 팔라듐을 담지시키고 건조와 소성과정을 거치는 방법(이하 Imp1으로 표기)이다. 그리고 마지막으로 기본적으로 얻어지는 γ -알루미나에 promoter를 함침법에 의해 제조한 후 건조와 소성과정을 거친 시료를 다시 함침법으로 팔라듐을 첨가한 후 건조와 소성과정을 거쳐 촉매를 제조하는 방법(이하 Imp2로 표기)이다. 각각의 제조방법으로 제조된 촉매를 1200°C까지 목표온도에서 1시간을 유지시키는 소성과정을 거쳐 고온 특성이 우수한 복합 알루미늄 촉매를 제조하였다.

위의 방법들로 제조된 촉매의 고온에서의 열적 안정성을 알아보고자, XRD, FT-IR 등의 분석기기를 통하여 알아보았고, 각각의 촉매로서의 능력을 알아보기 위해 활성테스트를 하였다. 활성 테스트는 quartz microreactor (ID : 12mm), sliding thermocouple, 0.2-2g의 촉매 (particle size ; $d_p < 3\mu\text{m}$)를 사용하였다. 메탄의 전화를 및 촉매의 특성을 보고자 gas chromatography의 컬럼은 haysep D, Thermal conductivity detector 사용하였으며 space velocity는 4000⁻¹hr, equivalence는 1/100 [CH₄]/[AIR]에서 실험을 진행하였다.

2. 결과

1200°C 이상에서 활성(비표면적이 20m²/g 이상)을 유지하며 활성물질과의 상호관계를 높이는 물질이 촉매연소에 적합하다고 판단되어 지지체의 주된 phase인 알루미나가 α -form으로의 상 변화를 지연시켜 열적 안정성 및 20m²/g 이상의 비표면적을 유지시킬 수 있도록 첨가제에 의해 고온에서의 상전이 지연시키는 주력을 하였다. 대표적으로 사용되는 실리카(Si), 희토류원소(La), 알칼리 토금속류(Ba, Mg)를 첨가제로 하여 물리적인 특성에서의 상 지연 효과 및 활성 TEST에서 열적 활성능력을 비교하였다.

Fig. 1의 XRD 결과에 의하면, 순수한 알루미나의 경우에 1200°C에서 α -알루미나로 가지만 첨가제를 첨가할 경우 첨가제에 따라서 상전이 온도가 높아지는 것을 알 수 있다. 알칼리 토금속류인 마그네슘, 바륨 첨가시에는 상전이 온도를 많이 높이지 못해 pseudo-알루미나 상을 나타내었고, 란타넘 첨가시에는 δ/θ -알루미나상을 나타내었다. 그리고, 실리카 첨가의 경우에는 γ/δ -알루미나상을 나타내어 1200°C의 고온에서도 다른 첨가제에 비해 가장 높은 상전이 지연 효과의 특성을 나타내고 있다.

Fig. 2의 FT-IR 분석결과에 의하면, 1200°C에서 1시간 소성시킨 알루미나가 3600cm⁻¹ 부근과 1635cm⁻¹ 부근에서 첨가제 의해 Al-OH의 결합이 증가함을 알 수 있다. 3650cm⁻¹ 주파수대에서 나타난 흡수대는 흡착수에 의한 것이고, 1635cm⁻¹ 부근에서 나타난 흡수대는 기공에 존재하거나 수화된 물에 의한 Peak이다. 실리카의 경우에는 다른 첨가제에 비해 상당한 양의 OH기를 포함한 것으로 사료되며 이 포함된 OH기로 인해 BET 결과에서 말하듯이 매우 높은 비표면적을 나타내고 있다.

Fig. 3의 BET 분석결과에 의하면 다른 promoter에 비해, 1200°C에서의 입자가 서로 응집함으로써 비표면적이 줄어들고 pore diameter가 증가하는 희토류 금속이나 알칼리 토금속에 비해 실리카는 위의 promoter보다는 비표면적과 pore diameter 수치가 상반되는 현상을 보임으로서 표면적을 고온에서까지 유지시켜주는 월등한 promoter로 보여진다.

Fig. 4, 5, 6의 활성 테스트에 의하면 기존의 함침법인 impregnation은 imp1, imp2는 담지법인 encapsulation에 의해 제조된 촉매에 비해 XRD, BE, FT-IR 분석결과처럼 물리적인 특성이 떨어지면서도 활성 또한 낮다. 이진 지지체 겉에만 활성물질인 Pd가 결합하여 Pd의 휘발온도보다 높은 1200°C에서 PdO에서 Pd로 가는 상전이 현상을 보이면서 활성이 떨어진다. 하지만 이에 비해 encapsulation은 입자 내에 PdO와 화학 결합을 하여 1200°C에서 소성한 촉매가 Impregnation보다 Pd의 상전이 현상을 조금이나마 지연하여 활성을 impregnation로 제조된 촉매보다 높은 활성을 보이고 있다.

결론

위의 분석결과 일반적인 촉매 제조법인 impregnation에 비해 encapsulation이 촉매연소시스템에 사용하기에 적합하다고 사료되고 희토류 금속이나 알칼리 토금속의 promoter에 비해 물리화 특성이 좋은 실리카와 란타넘이 기존의 함침법에 의한 제조된 촉매보다 연소시스템에 좋은 결과를 보인다. 이에 준해 1200°C에서의 소성 시간을 늘려가면서 내구성 test와 팔라듐의 상전이 현상을 규명하면 기존의 상 지연 효과 및 고효성을 나타내는 좋은 결과가 얻어지리라 판단되어진다.

Reference

1. R.J.Farrauto, M.C.Hobson, T.Kennelly and E.M.Waterman, Applied Catalysis A: General, 81, 227(1992)
2. R.Burch and F.J.Urbano, Applied Catalysis A: General, 124, 121(1995)
3. P.Salomonsson, S.Johansson and B.Kasemo, Catalysis Letters, 33, 1(1995)

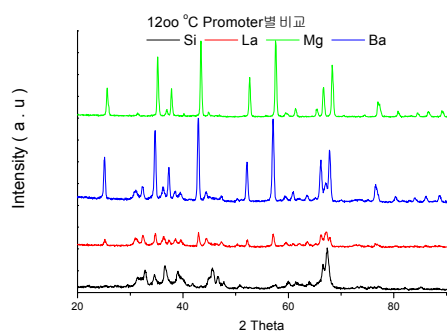


Fig.1. XRD patterns of calcined catalysts at 1200°C according to the various promoters.

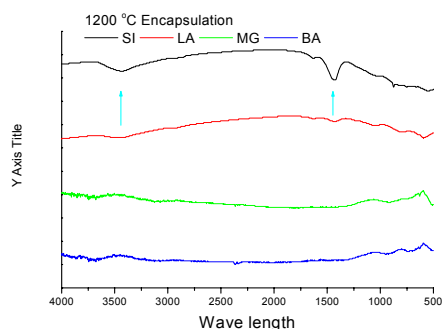


Fig.2. FT-IR patterns of calcined catalyst at 1200°C according to the various promoters.

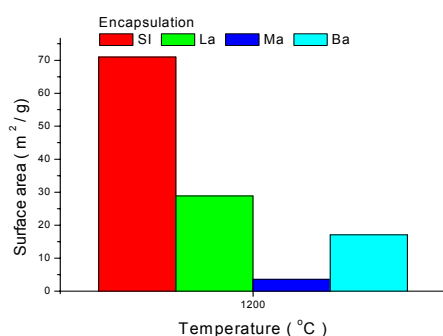


Fig.3. BET surface area of calcined catalysts at 1200°C according to according to the various

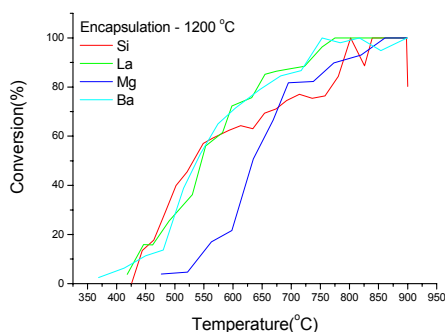


Fig.4. Activation Test of calcined catalysts at 1200°C the various promoters by encapsulation methods

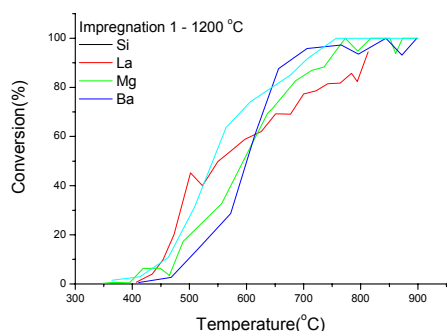


Fig.5. Activation Test of calcined catalysts at 1200°C according to the various promoters by impregnation1 methods.

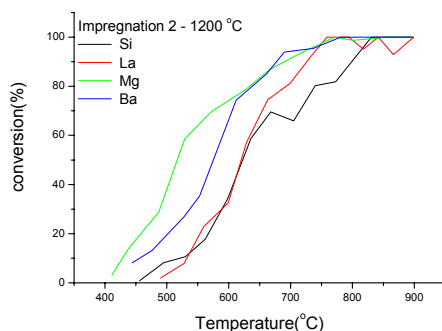


Fig.6. Activation Test of calcined catalysts at 1200°C according to the various promoters by impregnation2 methods