

## 귀금속 담지 헥사알루미늄에이트 촉매 상에서의 고온 촉매연소

박창용, 박성욱, 백영순\*, 김형진, 문세기  
한양대학교 공과대학 화학공학과  
한국가스공사 연구개발원\*

### High temperature catalytic combustion over the noble metal supported hexaaluminate catalyst

Chang-Yong Park, Seoung-Uk Park, Young-Sun Baek, Hyung-Jin Kim, Se-Ki Moon  
Dep. of Chem. Eng., College of Eng. Hanyang University  
Korea Gas Corporation R & D Center\*

#### 서론

질소산화물 발생량이 적고 효율이 높은 고온촉매연소의 실용화에는 높은 촉매 활성(저온 착화성)과 열안정성이 요구된다. 그러나 현재 촉매연소에 이용되는 활성물질의 담지체인 알루미나는 고온에서 상전이와 소결현상으로 비표면적이 급격히 저하되는 경향이 있다. 또한, 고온 내열성촉매도 저온활성이 매우 낮아서 고온촉매 연소기에 사용하기에는 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 귀금속계 촉매중에서 저급 탄화수소의 저온활성이 우수한 Palladium을 고온내열담체인 hexaaluminate화합물에 담지시킨 촉매에 대해서 메탄연소 특성을 조사하였고 고온촉매재료로의 가능성에 관해서도 검토하였다.

먼저 촉매의 제조법(분산법, 함침법)과 담체종류를 변화시키면서 연소활성을 비교분석하였고, 또한 촉매의 고온 소성후 Pd의 담지상태, 산화상태와 열안정성에 추정하여 촉매활성과의 관계를 알아 보았다.

#### 실험

##### 촉매제조

Pd담지 알루미네이트를 제조하기 위해 Ba 또는 Sr 금속, aluminum isopropoxide를 질소분위기에서 용매에 녹인 후 동일한 분위기에서 Mn과 La을 첨가하여 가수분해 반응을 실시하였다. 반응시 증발되어 나오는 용매는 반응기 상부의 냉각기로 환류시키면서 합성하였다. 가수분해 반응후 생성물을 숙성시키고 1200°C에서 5시간 소성하여 헥사알루미네이트를 얻었다. 여기에 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 함침하여 Pd담지 알루미네이트(함침법)를 얻었으며, 가수분해시 첨가되는 물대신 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>수용액을 사용하여 Pd담지 알루미네이트(분산법)를 얻었다.

##### 연소실험

반응관은 직경15mm, 길이 550mm 석영이고, 전기히터에 의해서 온도를 조정되었으며, 상압에서 1 vol% 메탄을 함유한 공기 혼합가스를 냉각트랩을 사용하여 수분을 제거한 후 on-line 으로 연결된 GC(Carbosphere Column)에 의해 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소를 분리하여 열전도형 검출기(TCD)에 의해 정량되었다. 반응가스는 메탄-공기 혼합가스를 사용했고, 유량은 300cm<sup>3</sup>/min(20

는 저온에서 상당히 나타나고 있으며, 고온에서는 Pd금속담지량에 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다.

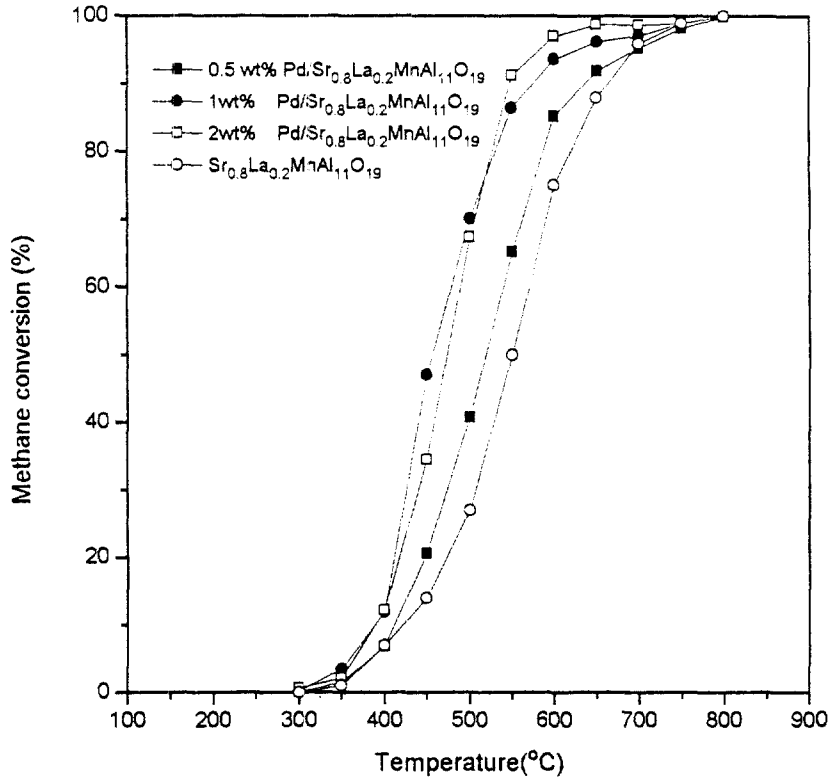


Fig.3 Effect of palladium content(wt%)on CH<sub>4</sub> conversion

**참고문헌**

1. Pfefferle, L.D., and Pfeferle, W.L., Catal. Rev-Sci. Eng. 29, 219(1987)
2. Machida, M., Eguchi, K., Arai, H., Journal of Catalysis, Vol 1103(NO.2), 285-393(1987)
3. Trimm, D.L., Appl. Catal., 7, 249(1983)

Sample	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>90%</sub> (°C)	ICP (%)
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.5	611	762	1.013
Pd/BaO6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52.6003	514	708	0.904
0.5wt% Pd/Sr <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> MnAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	18.7104	410	640	0.516
1.0wt% Pd/Sr <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> MnAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	21.1023	390	579	0.95
1.0wt% Pd/Sr <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> MnAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> Imp.	13.9315	440	712	0.937
2.0wt% Pd/Sr <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> MnAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	20.3927	391	550	1.908

Table.2 Surface area and catalytic activity of various catalysts.

Pd/Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>MnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 담체에 Pd담지방법에 따른 연소활성효과를 알아보기 위해 실험한 결과를 Fig.2 에 나타냈다. 함침법에 비해 분산법이 우수한 것으로 나타났고 표면적도 우수하게 나타났다. 이런 현상은 함침법에 비해 분산법이 Pd가 Pd담지시 담체 내부에 깊숙히 들어가서 균일하게 분산되었기 때문이라 보여진다. 따라서, 함침법으로 제조한 Pd/Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>MnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>의 경우 Pd가 표면에 분산되어 소성시 응집현상이 쉽게 일어나 활성site가 적어지기때문으로 나타난 현상으로 보여진다.

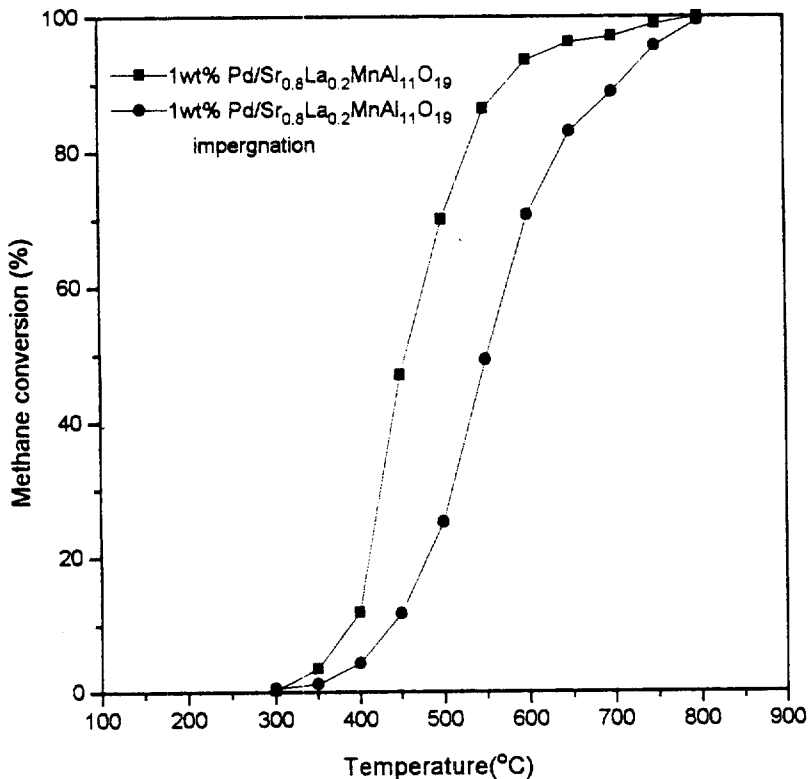


Fig.2 Effect of preparation method on catalytic combustion

본 실험에서 사용한 촉매는 BiOCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 각각의 담체에 다른 mol%로 담지하여 촉매의 특성을 알아보는 실험이므로 먼저 충분히 굽인 탈 이온 수에 9mol% BiOCl를 넣고 20분간 가열하면서 저어 준 후 여기에 담체인 MgO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 넣어 교반하면서 수분을 증발시켜 얻은 결정을 130°C 건조기에서 하루 건조시킨 후 800°C 전기로에서 7시간 소성하여 BiOCl/MgO, BiOCl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하였다. 다시 여기에 9mol%의 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 담지하여 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BiOCl/MgO, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BiOCl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하였고, 9mol%를 27mol%로 변화하여 9-9, 9-27, 27-9, 27-27/MgO ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 촉매를 얻었다. 담지순서에 따른 촉매의 성능 변화를 알아 보고자 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 먼저 담지하여 위와 같은 방법으로 담지한 촉매를 제조하여 촉매능을 비교 하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

실험 장치는 반응물이 반응기를 따라 수직으로 흐르는 고정층 상압 흐름식 반응기를 사용하였으며 반응물은 메탄과 공기를 사용하고 희석제로는 질소를 사용하였다. 반응기는 길이 25mm, 직경 1/2inch 석영관을 사용하였으며, 반응기 중간에 석영 bed를 만들어 촉매층을 지지하였다. 촉매 층의 온도는 반응 상부로부터 K-type C-A(chromel-alumel) 열전대를 사용 온도를 조절하였으며 컬럼은 molecular sieve 5A, porapak Q를 사용하였고 carrier는 He를 사용하였다.

반응 실험은 동시 주입 방식으로 933K-1,073K 온도 범위에서 여러 질량의 촉매와 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>의 분압비를 달리하여 생성된 생성물을 Gas Chromatograph를 사용하여 분석하였으며 검출기는 TCD(thermal conductivity detector)를 사용하였다.

## 3. 촉매의 특성 분석

촉매 표면의 활성 인자와 표면 상태를 알아보기 위하여 X-ray 회절 분석(XRD)과 SEM를 통하여 분석하였고, 촉매의 물리적 인자인 비 표면적을 측정하기 위하여 BET측정 장치를 사용하였으며, TPD(temperature programed desorption)을 행하여 촉매의 탈착 특성을 알아보았다.

## 결과 및 고찰

메탄의 Coupling반응은 고온에서 촉매 없이도 일어나는 기상 반응이므로 촉매의 활성을 파악하기 위하여 여러 조건에서 온도를 올리면서 Blank실험을 하였다.

실험 결과에서 보면 산소분압, 체류 시간이 커질수록 그리고 희석비가 증가할수록 메탄의 전화율은 증가하였고 1,023K이하에서는 전체적으로 낮은 전화율과 선택도를 얻었다.

Lane등은 여러 조건하에서 무촉매 기상 반응을 수행하여 보고하였는데 본 실험에서도 비슷한 경향을 나타내었다. 따라서 촉매의 활성을 알아보기 위하여 총 유량 60ml/min이상, 반응 온도 1,073k 이하에서 반응 실험을 행하였다.

먼저 담체인 MgO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 반응 실험에서는 MgO는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 선택성은 좋으나 전화율이 낮게 나타나고 담지체인 BiOCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에서는 BiOCl는 선택성은 좋으나 전화율이 낮고 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 1,000K 이하에서는 전화율이 낮고 선택도가 우수하게 나타났으나, 1,000K이상에서는 정 반대의 결과가 나타났다. 위의 실험을 통해서 담지 촉매인 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO, BiOCl/MgO, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiOCl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 선택도와 전화율이 상호 보완되는 촉매인 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO, BiOCl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 우수 하리라는 예상을 할수 있는데 실제 실험에서 9Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO, 27BiOCl/ $\gamma$