

# Pt, Pd와 Rh가 담지된 촉매상에서 암모니아와 수소/일산화탄소의 단계별 촉매연소에 관한 연구

황주연\* · 유인수\* · 이규철\* · 이승재\* · 노동순\* · 이관석\*\* · 강성규\*\*

## A stepwised catalytic combustion of ammonia with H<sub>2</sub> and CO on supported Pt, Pd and Rh catalysts

J. Y. Hwang, I.S. Ryu, K. C. Lee, S.J. Lee, D. S. Noh, K. S. Rhee and S.K. Kang

### 요 약

본 연구는 Fuel-NO<sub>x</sub> 제어를 위한 암모니아 중 질소성분의 전환반응에 대한 실험 결과이다. 특히 열분해가스 촉매연소에서 NO<sub>x</sub> 생성을 줄이기 위한 제어 조건을 제시하였으며, Fuel-NO<sub>x</sub> 반응 메카니즘 연구의 기초자료를 제시하였다.

### ABSTRACT

This study investigated on the conversion of nitrogen component in ammonia gas to control fuel-NO<sub>x</sub>. Control conditions were found to suppress the production of NO<sub>x</sub> in the catalytic combustion of the gasified fuels. Also, the results would provide the basis of the theoretical study on fuel-NO<sub>x</sub> generation mechanism.

**Key Words** : Fuel-NO<sub>x</sub>; Precious metal catalysts; low BTU fuel-bound nitrogen; NH<sub>3</sub>.

### 1. 서 론

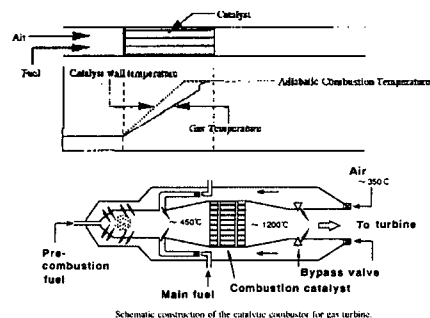
촉매연소는 화염연소에서 달성할 수 없는 조건에서 연료의 농도와 연소온도 범위를 획기적으로 뛰어 넘는 영역에서 초저공해 완전연소를 달성할 수 있는 장점이 있다[1]. 가스터빈용 1.4 Mw급 촉매연소기가 상용적으로 시험 운전되어 Thermal-NO<sub>x</sub> 발생이 1ppm 미만으로 2만 시간 정도까지 운전되었다는 보고가 있었는데[2], 근래는 10Mw급 가스터빈에서 3ppm이하로 운전 될 정도로 발전되었다[3].

이제까지 대부분의 연구들이 Thermal-NO<sub>x</sub> 제어에 초점을 두고 연구하다가, 연료원의 다양성과 적용처 다양화에 감안하여 연료과농 촉매연소에 대한 연구가 뒤늦게 시작되어오다가[4], [5], 근래에는 바이오메스 연료를 대상으로 Fuel-NO<sub>x</sub> 제어 방안으로 연구되고 있다[6], [7].

가스터빈 적용 가능한 촉매연소 방식을 살펴보면 촉매연소 기술은 틈새기술(interdisciplinary

technology)로서 화학에서 기계쪽으로 근래는 양자의 협력의 단계로 개발되어 가고 있다[8].

- 완전 촉매연소식(CCO : Catalytically Complete Oxidation) : 이 방식은 일본의 오사카 가스사를 중심으로 개발된 것인데 촉매층에서 완전연소토록 하는 것으로서 이에 대한 공정 개념도와 적용된 가스터빈의 개념은 [그림 1]과 같다. 이 방식은 고온의 촉매소재 내반응성과 열충격 및 hot spot 등의 문제로 실용적으로 적용하는데 한계가 있어 실패로 끝났다.



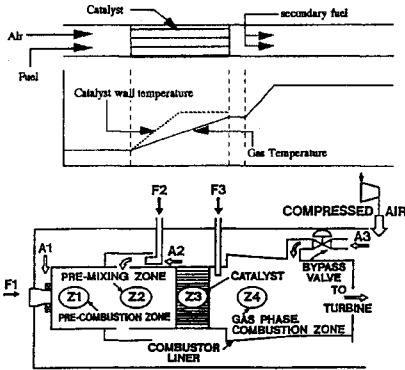
[그림 1] CCO (Catalytically Complete Oxidation) 개념도 및 시스템 구성도

\* 저자 1의 소속 : 한국에너지기술연구원

† 연락저자, 연락처 : skkang@kier.re.kr

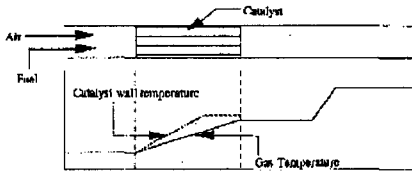
\*\* 저자 2의 소속 : 공주대학교

- Hybrid식 촉매연소기 : 일본의 전력중앙연구소를 중심으로 개발하였는데, [그림 2]에서 보는 바와 같이 촉매의 내열 부하를 낮게 하여 열적반응이 가능토록 한 후에 2단으로 공급된 연료를 연소하는 것으로 실제 반응 제어가 어려워 실용화되지 못하고 있다.



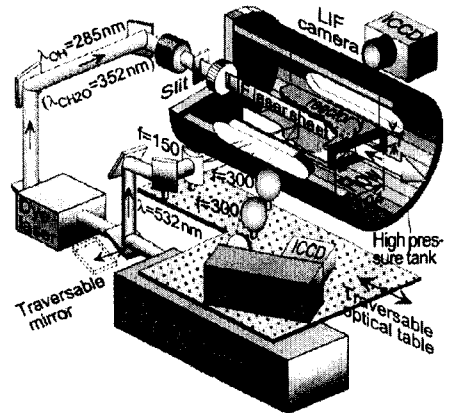
[그림 2] Hybrid 촉매연소 개념도 및 시스템 구성도

- 촉매/화염 복합 촉매연소기(CST : Catalytically Stabilized Thermal combustor) : CST 연소기술은 미국의 Catalytica사가 개발한 기술로서 Hybrid 연소방식을 2단 주입치 않고 연소기 설계와 연소기술 조절로서 하도록 하는데 그 개념도는 [그림 3]과 같다.



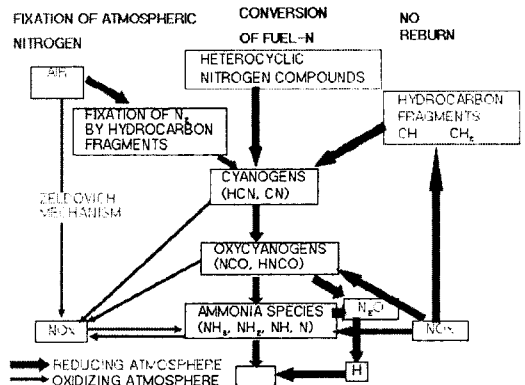
[그림 3] 촉매/화염 복합 촉매연소 개념도

이상의 촉매연소 기술을 통해 상업용 가스터빈에서 Zero NOx에 도전하고 있는데, 실제로 이에 대한 반응 메카니즘 접근은 용이치 않다. 즉 촉매 소재의 반응성이 온도에 따라 크게 다르고 재현성이 없어 제한적으로 연구되어 왔다. 그러나 연료전지의 복합발전 시스템에서는 촉매의 운전 온도가 그렇게 높지 않아도 되므로 상 변화가 적은 중온에서 운전되어 촉매반응 메카니즘에 대한 연구가 가능하다. 온도가 낮아 측정 소재 선택의 용이함은 물론, 화염연소와는 달리 촉매연소의 반응은 주로 촉매 표면에서 이루어지므로 측정 관찰 영역을 고정하여 측정이 가능하다. [그림 4]에서 보는 바와 같이 레이저 등을 사용하여 반응 중간생성물 및 반응 라디칼을 측정하는 연구가 극히 최근에 시도되고 있어 향후 촉매반응 및 연소반응의 연구가 활발할 것으로 기대된다[9].



[그림 4] Raman/LIF 장치를 사용한 촉매반응 측정장치 구성도(일례).

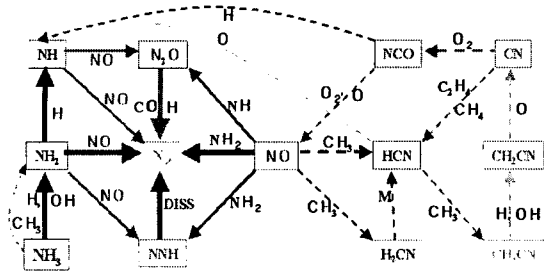
이상에서 살펴 본 바와 같이 촉매연소기 설계에 대한 기술이 아직 확립되지 못하였으며, 촉매연소 반응 메카니즘 연구는 이제 시작 단계이다. 본 연구는 저 NOx 촉매연소기 설계를 위한 질소함유 연료의 촉매상에서 연소경로를 확인하여 반응 메카니즘 정립을 위한 기초 자료를 확립코자 한다. 금년 춘계학술대회에서 탄화수소 연료의 Fuel-NOx와 Prompt-NOx의 발생 경로는 거의 동일하게 간주함을 밝힌 바 있다[7]. 그러나 이들 NOx 발생경로가 [그림 5]에서 보는 바와 같이 온도 의존성이 아니라 연소 분위기에 더 지배된다고 한다[10].



[그림 5] 연소에서 질소산화물 생성 경로

그러나 [그림 5]에서의 NOx 생성 경로가 탄화수소 연료의 연소분위에서 발생할 수 있는 경우로서 NO를 환원하여 N2로의 반응을 정확하게 설명하는 않았다. 즉 연료 과농의 조건에서 N2로의 반응을 유도하는 지배적 요소들을 언급치 못하고 있다. 이에 반해 [그림 6]은 수성가스 또는 열분해 가스의 주요 성분인 CO/H2 및 CH4가 중간 생성물에 따라 반응 경로나 생성물이 다를 수 있음을 보여 준다[11]. 특히 반응물 NH3와 HCN

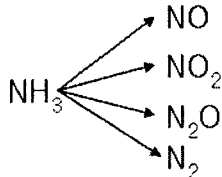
은 NO 존재하에 N<sub>2</sub>로 전환될 수 있어 Fuel-NOx를 근본적으로 근절할 수는 없다[12].



[그림 6] 증은이며 연료(CO, H<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>) 과농 상태에서 NH<sub>3</sub>와 HCN의 N<sub>2</sub>로의 반응 경로(The solid lines show the major reactions for CO/H<sub>2</sub> as fuel, while the dashed lines show some additional pathways that become important in the presence of CH<sub>4</sub>)

실제로 화염연소 장치에서 연료과농의 증은 상태를 유지한다고 하더라도 반응 촉진의 활성 라디칼 유지가 어려우므로 촉매상에서 보다 용이하게 [그림 6]의 반응을 달성할 수 있다.

본 연구에서는 연료과농의 촉매상에서 환원성 가스(여기서는 CO 및 H<sub>2</sub>)의 활성이 활발해지는 온도를 유지하면 암모니아가 쉽게 질소가스로 전환될 것으로 가정하였다. 이 때 암모니아는 [그림 7]과 같이 일반 분석기로 측정 가능한 생성물로 전환될 것으로 간주하였다.

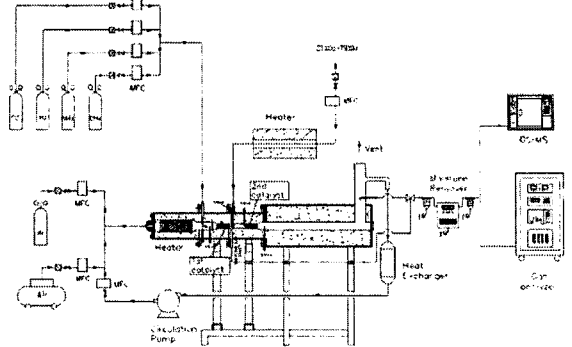


[그림 7] 연소 과정에서 암모니아로부터 생성될 수 있는 질소산화물

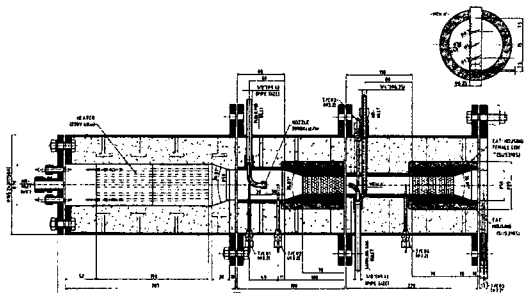
2. 실험장치

본 연구를 위한 연소방식은 [그림 2]와 같은 Hybrid 방식을 택하였다. 그러나 기존의 Fuel staged 방식인 것에 비해, 본 연구는 Air staged 방식으로 앞단에서는 연료과농의 상태를 유지하여 암모니아를 질소분자로 전환하고, 이 후 잔류된 미반응 가스를 연료회박의 조건으로 후단에서 완전 반응토록 [그림 8]과 같이 구성하였다.

본 연구에서는 질소 성분의 전환 거동을 파악코자 공기 대신 순수 산소와 알르곤 가스를 사용하였으며, 연소기는 [그림 9]와 같다.



[그림 8] Fuel-NOx 제어 촉매연소 실험장치



[그림 9] Air-staged catalytic combustor

[그림 8]에서 유입가스들은 MFC로 정량 주입토록 하였으며, 가스분석은 1단 촉매 출구와 연소기 출구에서 채취할 수 있게 하여 진공펌프를 사용하여 연소가스 분석 시스템과 GC/MS 시스템으로 동시에 공급토록 하였다. 실제로 수소연료 사용시 응축액이 과다 발생하여 가스분석에 오차를 줄 우려가 있어 진공펌프 전에 응축액 제거 시스템을 통과토록 보완하였다. 연소가스 분석시스템은 Horiba사 (FIA-510) 분석기로 CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>를, 또한 Horiba사 (VIA-510) 분석기로 탄화수소(HC)를 분석하고, Thermo Environmental Instrument Inc.사 (42H) 분석기로 NO, NO<sub>2</sub> 및 NOx 분석토록 구성되었다. 그리고 GeneSys사의 mass spectrometer를 G/C와 함께 사용하여 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O 및 NH<sub>3</sub>를 분석하였다. 그러나 연료과농시 일반 연소가스 분석시스템에서는 사용범위 초과로 분석이 어려워 시료가스를 MFC로 정량 공급하고 질소가스로 정량적으로 희석하여 분석토록 하였다. 한편 응축액 중에는 암모니아가 용존되므로, 잔류 암모니아 농도는 유입 암모니아와 질소산화물 분석 결과로부터 물 질수지에 의해 계산토록 하였다.

사용 촉매 지지체는 (주) 아모텍크가 제공한 두께 50μm의 고온용(melting point ≃ 1500℃) Fe-20Cr-5Al-REM으로 230cpi를 사용하였으며, 그 위에 (주) 오텍에서 γ-Alumina로 washcoat하

고 다시 귀금속 Pt, Pd 및 Rh을 함침한 후에 이를 산화 및 환원반응을 통하여 활성화 하였다. 사용 촉매의 제원은 <표 1>과 같다.

<표 1> 사용 촉매의 제원

Denotation	Metal/Washcoat contents	Dimension (mm×mm)
2%Rh	2%Rh/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Φ23.4 × L30
2%Pd	2%Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Φ23.4 × L30
2%Pt	2%Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Φ23.4 × L30
2단 촉매	- 2%Pd/10%La- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Φ24 * L30(Cordierite)	

### 3. 결과 분석

#### 3.1 사용 단체가스의 촉매반응 개시온도

반응가스는 사용 촉매와 분위기 조건에 따라 연소반응 개시온도(Light-off temperature)가 각각 다른데, 이에 대한 결과는 <표 2>와 같다. 여기서 반응개시온도는 유입연료의 10%가 전환되는 온도로 정의하였다.

<표 2> 사용 연료의 촉매반응 개시온도

Catalysts	λ	T <sub>10</sub> (°C)		
		H <sub>2</sub>	CO	NH <sub>3</sub>
2%Pd	10	<24	197	467
	2	<24	236	504
	1	24	280	516
	0.8	29	297	535
	0.6	28	333	>650
2%Pt	10	<23	242	199
	2	<23	296	213
	1	<23	335	250
	0.8	<23	351	258
	0.6	<23	371	269
2%Rh	10	122	164	366
	2	133	169	339
	1	122	209	475
	0.8	109	220	>650
	0.6	>170	254	>650

\* 단체가스의 화학온도 530(공기중) 610(공기중) 650(공기중)  
131 450(산소중) 690(산소중) - (산소중)

<표 2>에서 보는 바와 같이 각 촉매의 반응개시 난이도가 NH<sub>3</sub> > CO > H<sub>2</sub>의 순서로 이루어지고, λ가 낮을 수록 개시반응 온도가 높은 경향이 있다. Pd 촉매와 Pt 촉매는 수소와 상온에서 반응되었으나, Rh 촉매는 개시온도가 상대적으로 높았으며, 알산화탄소에 대해서는 Pt 촉매가, 암모니아에 대해서는 Pd 촉매가 활성이 불량한 것으로 나타났다. 특히 암모니아에 대해서 λ < 1의

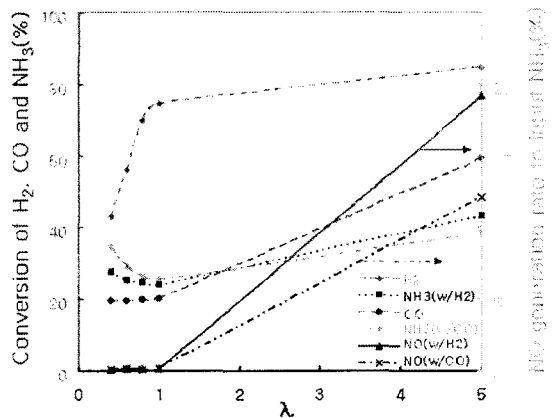
경우 Pd 촉매와 Rh 촉매 모두 화염연소의 착화 온도보다 높아지는 경향을 보였다.

<표 2>는 다만 단체가스의 촉매반응 개시온도를 나타내는 것으로 혼합가스에 대해서는 특성이 달라질 수 있다.

#### 3.2 산소당량비(λ)의 영향

본 연구가 산소당량비 조절에 의한 Fuel-NOx 제어기술 개발이므로 먼저 Pt 촉매에 대해 각각 약 1%의 수소 및 일산화탄소가 함유된 연료에 암모니아가 약 2020ppm 첨가하여 촉매층 입구온도가 205~210°C 정도에서 측정된 결과는 [그림 10]과 같다.

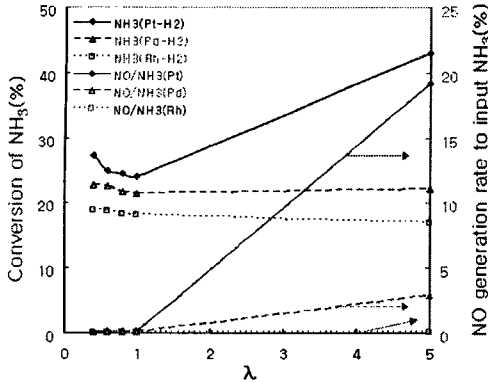
<표 2>에서 언급한 바와 같이 Pt 촉매는 수소와 암모니아에 대해 반응 활성이 가장 우수하며, 일산화탄소에 대해서는 Pd 촉매보다 약간 못하였는데, λ < 1의 영역에서는 NO 발생이 미미한 것으로 보이거나 λ > 1의 영역에서는 수소나 일산화탄소의 전환반응에 비해 NO 생성이 급격하게 증가하는 것으로 나타났다. 또한 반응성이 양호한 수소와 함께 암모니아가 존재할 때 NO 발생이 보다 활발한 것으로 판단된다.



[그림 10] 2%Pt 촉매의 λ 변화에 따른 반응 생성변화

한편, 동일한 수소+암모니아 연료에 대해 암모니아 전환반응 및 NO 생성반응을 나타낸 결과는 [그림 11]과 같다. <표 2>의 결과에서 예측된 대로 암모니아 전환반응이 λ의 값에 관계없이 Pt > Pd > Rh의 순으로 나타났으며, NO의 생성도 같은 순으로 생성되었다. λ < 1의 영역에서는 암모니아 전환율 차이가 10% 이내이나 λ=5에서는 암모니아 전환율이 20% 이상 나타났으며, 이 영역에서는 Pt 촉매의 경우 유입 암모니아의 약 20%가 NO로 전환되므로 λ 조절이 Fuel-NOx 제어의 필수 요소임을 알 수 있다.

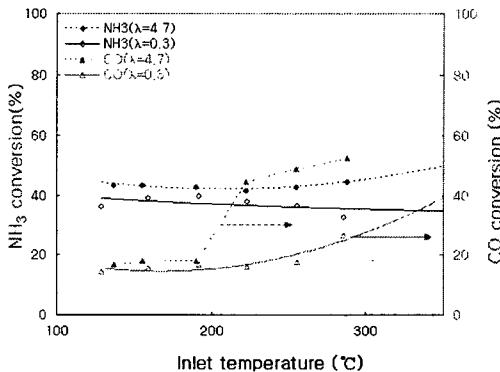
[그림 11] 산소당량비 조절에 따른 사용 촉매



상에서 수소 존재시 암모니아의 전환 및 NO생성

3.3 촉매층 입구 온도의 영향

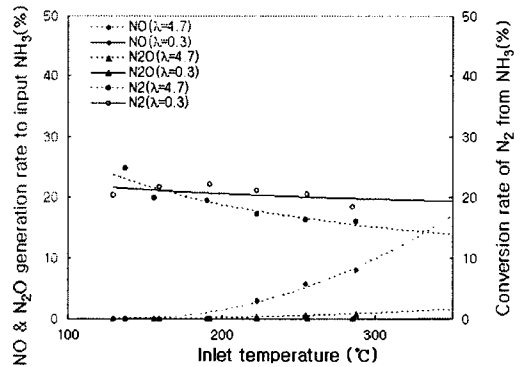
연료과농시와 연료희박시 Pd 촉매상에서 암모니아와 일산화탄소에 대한 촉매반응의 온도 의존성을 측정 한 실험 결과는 [그림 12]와 같다. 먼저 암모니아의 경우 연료희박(산소과농)의 상태에서는 온도 상승에 따라 암모니아의 전환반응은 서서히 증가하는 반면 일산화탄소의 경우는 반응개시 온도 근처에서 급격히 증가하는 경향을 보였다. 그러나 연료과농의 상태에서는 온도 상승에 따라 일산화탄소의 전환율은 서서히 증가하나 암모니아의 전환율은 미약하게 감소되는 결과를 나타냈다. 이는 암모니아보다 상대적으로 활성이 좋은 일산화탄소의 전환반응으로 산소가 소진되기 때문인 것으로 판단된다.



[그림 12] 연료과농 및 연료희박 상태의 Pd 촉매상에서 일산화탄소 및 암모니아의 전환반응

한편, [그림 7]를 참조하여 [그림 12]에서 암모니아의 전환반응에 의해 생성된 질소 성분의 가스 측정 결과는 [그림 13]과 같다. [그림 13]에서 연료 과농시와 연료 희박의 조건에서 NO<sub>2</sub>의 발생은 측정 온도 전영역에서 너무 미미하여 표기하지 않았다. 연료희박의 상태에서는 일산화탄소의 반응개시 온도에서부터 NO 발생이 증가하는

결과를 보였으나 N<sub>2</sub>로의 전환은 온도 증가에 따라 저하하는 결과를 보였고, 또한 N<sub>2</sub>O도 미약하지만 온도 증가와 함께 상승하였다. 한편 연료과농의 조건에서는 온도가 상승되어도 NO와 N<sub>2</sub>O 모두 거의 발생되지 않고, N<sub>2</sub> 전환도 서서히 감소해 이는 연료 과농의 상태에서 미반응 암모니아가 다음의 연료희박 촉매연소에서 Fuel-NOx로 전환될 우려가 있다. 따라서 연료 과농 연소시에 암모니아 전환율과 N<sub>2</sub> 생성율을 높일 필요가 있다.

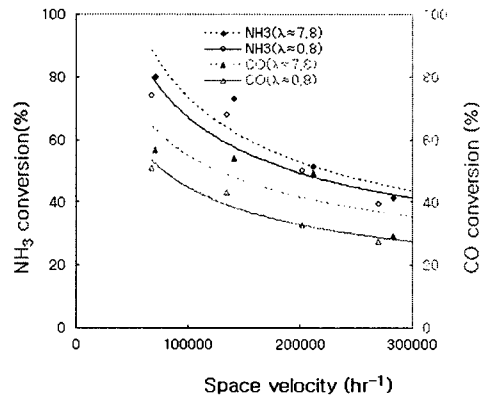


[그림 13] 연료과농 및 연료희박 상태의 Pd 촉매상에서 암모니아에 의해 생성된 질소산화물

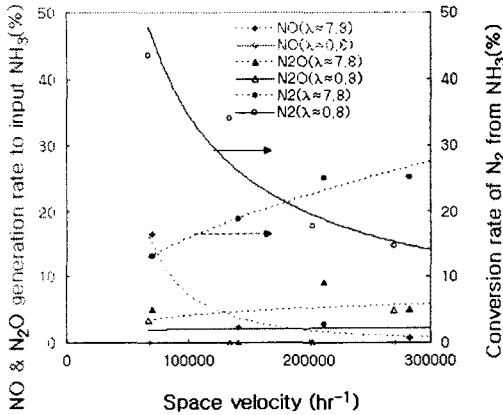
3.4 공간속도(Spacevelocity)의 영향

[그림 14]에서 보는 바와 같이 연료과농 및 연료희박의 조건에서 공히 공간속도에 의해 암모니아 및 일산화탄소의 전환반응이 크게 지배됨을 보였다. 그러나 수소연료의 실험결과는 이 결과와는 달리 경사가 완만하였음을 보였다.

한편 공간속도에 의해 암모니아에 의한 N<sub>2</sub>로의 전환반응이 크게 지배됨을 [그림 15]에서 아 수 있다.



[그림 14] 공간속도 변화에 의한 Pd 촉매상에서 암모니아 및 일산화탄소 전환반응

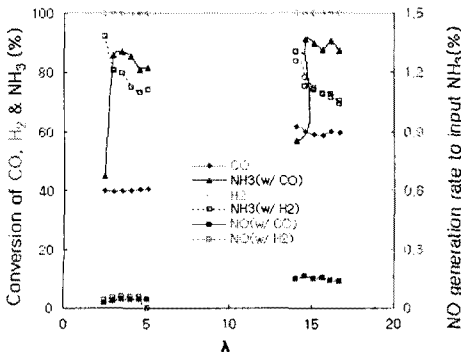


[그림 15] 공간속도 변화에 따른 Pd 촉매상에서 암모니아에 의해 생성된 질소산화물

3.5 연료과농/연료희박의 2단 촉매연소효과

[그림 9]의 2단 촉매버너에 1단 촉매로는 2% Pd 촉매를 2단 촉매는 2%Pd/10%La- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 장착하고, 1단 촉매층에서 연료과농시 λ는 0.9, 연료희박시 λ는 12.5의 상태에서 2단 촉매층에 다시 산소를 공급하면서 반응가스 및 NO 생성율을 실험한 결과는 [그림 16]과 같다. 1단 촉매층에서 연료과농과 연료희박의 조건이후에 2단 촉매층에 공급되는 산소량은 동일 비율로 실험되어 [그림 16]에서 중간에 단락된 모양으로 표시되었다.

CO+NH<sub>3</sub>혼합연료의 실험에서 1단 촉매층의 온도는 대략 240℃ 미만으로 연료과농이나 연료희박의 조건에서 이들 혼합연료가 충분히 반응되지 못하였으며, 다시 2단 촉매층에서는 온도가 200℃ 미만으로 미반응된 이들 혼합연료로 인해 NO발생도 적은 결과를 보였다. 그러나 H<sub>2</sub>+NH<sub>3</sub> 혼합연료에 대해서는 1단 촉매층의 온도가 상승되어 암모니아의 전환반응을 높이었다. 그러나 미반응된 암모니아가 2단 촉매층에서 NO로 전환되는 것으로 사료되며, 특히 1단 촉매층에서의 연료희박 조건이 2단 촉매층에서 NO발생을 가중시키는 결과를 보였다.



[그림 16] 2단촉매연소시 반응가스 및 NO발생

4. 결론

사용 귀금속 촉매 상에서 사용연료 및 가연성분 CO, H<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub>의 반응개시온도를 연소분위기 조건에 따라 정확하게 제시하였다.

Fuel-NOx 저감을 위한 주요 실험 변수로 연료과농 및 연료희박 조절, 촉매층 온도 조절 및 반응가스 접촉시간 조절에 대한 접근 실험결과를 보였다.

이에 따라 연료과농/연료희박의 촉매연소를 통해 유입 암모니아에 대해 NO로의 전환율을 0.3% 이하로 제어할 수 있음을 보였다.

후 기

본 연구는 신연소기술연구센터(CERC)의 지원으로 수행되었다. 본 연구를 위해 금속 하니컴을 제공해 주신 (주) 아모텍의 상무 양성철 박사님과, 금속 촉매를 담지해 주신 (주) 오택의 부사장 강병선 박사님께 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

- [1] R.E. Hayes and S.T. Kolaczowski, "Introduction to Catalytic combustion", Gordon and Breach Science Publishers, London, 1997 pp 2-3.
- [2] Shinichi Kajita and Ralph Dalla Betta, Catalysis Today 83 (2003) pp 279-288.
- [3] Stefano Cocchi et. al, Catalysis Today 117 (2006) pp 419-426.
- [4] Maxim Lyubovsky et al., Catalysis Today 83 (2003) pp 71-84.
- [5] L.L. Smith et al., Catalysis Today 117 (2006) pp 438-446.
- [6] S.K. Kang et al., Catalysis Today 117 (2006) pp 468-474.
- [7] 강성규, 이승재, 유인수, 신현동, 한현식, 제 32회 2006 춘계 연소학회논문집 pp 55-62 2006년 4월 14-15일 경주.
- [8] 강성규, 연소기술 New Letter 2003년 8호 pp 8-16.
- [9] John Mantzaaras, Catalysis Today 117 (2006) pp 394-406.
- [10] R.H. Perry and D.W. Green, "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 7th ed.

McGraw-Hill, New York, 1997 p 27-27

- [11] P. Glarborg, A.D. Jensen, J.E. Johnsson,  
Prog. in Energy and Comb. Sci. 29 (2003)  
89113
- [12] I. Glassman, "Combustion", 3rd ed.  
Academic Press (1996) pp 372-376
- [13] C.D. Cooper and F.C. Alley, "Air Pollution  
Control", 2nd ed. Waveland Press Inc.  
(1994) p 346
- [14] Jukka Leppähti,, Tina Koljonen, Mikko  
Hupa and Pia Kilpinen, Energy & Fuels  
11-1 (1997) 30-38.