

백금과 팔라듐이 담지된 알루미나 촉매 상에서 프로판 연소반응

송광섭, 정남조, 김희연
한국에너지기술연구원 나노소재 연구센터

Catalytic combustion of C₃H₈ over Pt and Pd supported on alumina

Kwang Sup Song, Nam Jo Jung, Hee Yeon Kim
Korea Institute of Energy Research

1. 서론

지구온난화에 의한 기상이변과 원유 가격의 급격히 상승 등으로 인해 에너지의 효율적 이용에 대한 관심이 매우 높아지고 있다. 산업현장에서 주로 사용되고 있는 화석연료는 연소를 통해 에너지로 변환되는데, 연소기기의 효율을 높이기 위해 다양한 연소방식이 활용되고 있다. 촉매연소 기술은 낮은 온도에서도 연소반응이 쉽게 일어나기 때문에 연소과정에서 NO_x와 같은 공해물질의 배출이 적고, 부하를 낮추어도 안정적인 연소가 가능하다. 이와 같이 촉매연소를 활용하면 비교적 쉽게 연소가스의 온도를 낮게 제어할 수 때문에 건조공정과 같이 저온의 열을 사용하는 곳에서는 더욱 효과적인 것으로 알려져 있다. 기존의 건조장치는 열매체에 의한 간접 가열방식으로 열풍을 만들고, 이 열풍을 건조 열원으로 사용되고 있기 때문에 열효율이 비교적 낮다^[1].

다양한 촉매연소 기술 중에서 매트형태의 연소촉매를 사용하는 촉매버너는 열부하가 1.0~2.0 kcal/cm².h로 낮고, 연소열이 복사방식으로 전달되기 때문에 건조공정에서 사용되고 있다^[2]. 연소열이 원적외선 형태로 피가열체에 전달되면 열손실을 줄이면서 피가열체 내부까지 열이 쉽게 전달되어 균일한 건조가 가능하다. 실제 표면과 내부의 건조속도 차이가 적으면 피가열체 내부에 있던 수분이 표면의 기공이 축소되기 전에 외부로 빠져나오기 때문에 건조속도가 빨라지며 제품의 특성을 향상시킬 수 있다.

확산식 촉매연소 버너는 외부로부터 산소가 확산되어야 하기 때문에 사용하는 데 많은 제약이 있다. 이를 극복하기 위해 연료를 공기와 미리 혼합하여 공급하는 예혼합 방식의 연소가 시도되고 있다^[3]. 촉매연소 버너에서 예혼합 방식으로 연료를 공급하기 위해서는 촉매 층의 온도를 촉매연소 개시반응온도 이상으로 높게 유지하기 위해 다양한 형태의 촉매연소 버너가 만들어진다.

백금과 팔라듐 촉매는 높은 활성으로 인하여 촉매연소 반응에 널리 사용되고 있다. 일반적으로 프로판의 연소반응에는 백금촉매가 활성이 좋은 것으로 알려져 있으나, 반응온도가 650°C 이상이 되면 소결되어 쉽게 활성이 떨어지는 것으로

알려져 있다. 본 연구에서는 백금담지 알루미나 매트 촉매의 내구성을 증가시키기 위하여 백금에 팔라듐을 첨가하여 이원금속으로 만들었을 때 프로판 연소반응에서 활성변화를 고찰하였다. 또한 매트형태의 연소촉매를 사용하는 촉매연소 버너에서 매트 촉매의 배치형태가 프로판 연소반응에 미치는 영향을 측정하고, 연료가스의 공급량에 따른 촉매 층의 온도변화를 측정하여 이들의 상관관계를 고찰하였다. 실제 매트형태의 연소촉매를 사용하는 촉매연소 버너에서 전열속도는 촉매의 외부표면온도와 시료의 온도 차이에 따라 달라진다. 프로판 혼합가스의 공급량 변화에 따른 반응열 방출특성을 분석하여 건조장치의 제작에 있어서 건조시료가 변성온도 이하에서 건조되도록 하기 위해 필요한 촉매연소 버너의 기본 부하제어 자료를 얻었다.

2. 실험 장치 및 방법

1) 촉매의 제조

매트촉매연소 버너에 사용된 연소촉매는 알루미나 매트(Saffil CG MAT)에 백금과 팔라듐을 함침법으로 담지 하여 만들었다. 백금($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 또는 팔라듐($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 22.29% Pd) 수용액에 알루미나 매트를 함침시킨 후 증발 건조시켰다. 건조된 촉매는 450°C 에서 4시간 소성하고, 수소로 6시간 환원시켜 제조하였다. 촉매 담지량은 백금 촉매의 경우 0.5wt%가 담지되도록 하였고, 백금 팔라듐 이원금속 촉매의 경우 백금의 담지량을 줄이고 팔라듐을 높였다. 백금 팔라듐 이원금속 촉매에서 팔라듐의 비율은 각각 36% (PtPd-A)와 64%(PtPd-B) 이다

2) 촉매의 반응활성 측정

촉매의 반응활성은 석영관으로 된 고정층 반응기를 이용하여 측정하였다. 백금 또는 백금/팔라듐이 담지된 알루미나 매트 120 mg 정도를 반응기에 넣고 연료와 공기의 혼합가스(3.23% $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Air}$)를 150 ml/min 흘려보내면서 반응기의 온도를 반응온도까지 올렸다. 반응기가 규정된 온도에서 안정화 되면(약 10분 정도) 배출가스를 GC로 분석하였다. GC에 사용한 Column은 Carbosphere 80/100이고, FID로 분석하였다. CO와 CO_2 는 Methanizer를 이용하여 메탄으로 전환시킨 다음 C_3H_8 과 같은 미연 탄화수소와 동시에 분석하였고, 표준가스를 이용하여 농도를 보정하였다.

3) 매트촉매연소 버너의 제작 및 연소실험

매트 촉매를 사용하는 촉매버너는 일반적으로 Fig 1에 나타난 구조로 만들어진다. 버너의 구성은 연료가스를 공급하는 노즐, 단열재, 히터, 촉매 등으로 되어 있다. 예혼합 방식으로 연소실험을 수행하였기 때문에 공기는 연료와 미리 혼합되어 노즐을 통해 공급된다. 단열재는 국내에서 보온재로 널리 사용되고 있는 세라크울로서 설치 두께는 60 mm 이다. 연소촉매의 예열을 위해 2 kW 용량의 전열선이 설치되었고, 촉매 층의 온도 및 단열재의 온도 측정을 위해 6개의 열전대가 설치되었다. 열전대의 설치 위치는 촉매버너 중심부에 두께 방향으로 매트 촉매가 외부에 노출된 표면, 매트 촉매 중심부, 매트 촉매와 단열재 사이, 단열재 사이 등이다.

매트 형태 연소촉매를 사용하는 촉매연소 버너의 성능실험은 먼저 전기히터를 이용하여 촉매 층의 온도가 250°C 이상 되도록 촉매 층을 충분히 예열한 다음, MFC를 이용하여 촉매연소 버너에 LPG와 연료의 혼합가스를 공급 하였다. LPG의 유량은 1~4 L/min 이었고, 공기는 과잉공기비가 1.2가 되도록 조절하여 공급하였다. 촉매연소 버너의 촉매 층에 연료가스가 공급 되기 시작하면 촉매연소 반응이 일어나기 시작하고, 촉매연소 반응에 의한 연소열 발생으로 촉매 층의 온도가 올라가기 시작한다. 촉매연소 버너의 내부 온도는 Hybrid recorder를 이용하여 기록 하였다. 촉매연소 버너의 내부온도가 일정해지면(대략 1.5시간) GC를 이용하여 연소가스 중에 존재하는 이산화탄소와 프로판 등을 분석하였다

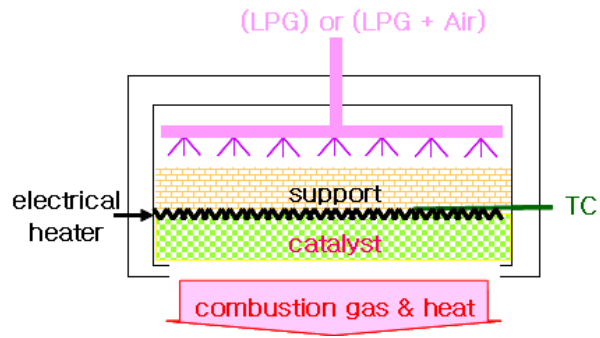


Fig.1 Schematic diagram of fiber mat catalytic burner

3. 실험 결과 및 고찰

촉매연소 반응은 심한 발열반응이기 때문에 반응속도를 계산하기 위해 필요한 촉매 층의 온도를 정확히 측정하는 것은 쉽지 않다. 작은 입자에 담지된 연소촉매의 경우에는 석영분말과 같은 낮은 온도에서 반응활성이 거의 없는 물질과 혼합하여 연소열을 분산시키는 방법이 사용되기도 하는데, 매트형태의 연소촉매의 경우에 비활성물질을 혼합하여 사용하기 쉽지 않아 촉매 층 내부에 열전대를 삽입하여 온도를 측정하는 방법을 사용하였다. Fig. 2는 세 종류 촉매에 대한 프로판 연소반응의 활성을 반응온도에 따른 전환율로 나타낸 것이다. 문헌에 보고된 바와 같이 프로판의 연소반응에는 백금촉매가 연소반응 개시온도가 낮고 저온에서 활성이 좋은 것으로 나타나고 있다. 하지만 촉매 층의 온도가 높아지고 전환율이 높아지면 순수한 백금 촉매보다는 백금과 팔라듐이 동시에 담지된 촉매가 좋은 활성을 보이고 있으며, 팔라듐의 담지량이 많을수록 더 좋은 활성을 나타내고 있다. Table 1은 연소촉매의 지표 많이 활용되고 있는 T_{10} (전환율이 10%되는 온도)과 T_{90} (전환율이 90%되는 온도)을 비교하여 나타내었는데, 백금에 팔라듐을 담지 하였을 때 온도에 따른 활성변화가 확연히 달라짐을 알 수 있다.

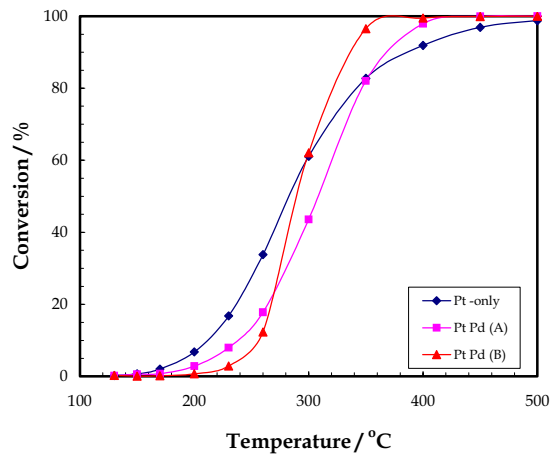


Fig.2 Conversion of catalytic combustion for propane over catalysts.

Table 1. Concentration of the activity(T_{10} , T_{90}) for catalytic combustion of propane.

| | Pt-only | PtPd-A | PtPd-B |
|----------|---------|--------|--------|
| T_{10} | 212 | 238.5 | 257 |
| T_{90} | 377 | 368 | 366.5 |

매트형태의 연소촉매를 사용하는 촉매연소 버너가 주로 사용되고 있는 건조장치의 제작에 있어서 원료가 변성온도 이하에서 건조되도록 하기 위해서는 촉매연소 버너의 부하를 제어해야 한다. 매트를 사용하는 촉매연소 버너는 발생하는 열량의 대부분이 복사로 전열되기 때문에 촉매 외부 표면 온도는 연소부하 제어에 있어서 매우 중요하다.

현재 사용되고 있는 촉매연소 버너는 연료가스의 공급방향과 반대 방향으로 대기 중에 있는 공기가 확산되어 촉매 층에 도달되도록 하고 있다. 확산식 촉매연소 버너에서 부하증가에 따른 촉매 층 온도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보인바와 같이 연소부하가 낮을 때에는 연소가스가 공급되는 촉매 층 입구까지 산소가 확산되어 연소반응이 쉽게 일어나지만, 연소부하가 0.5 kcal/cm².h가 되면 촉매 층 입구까지 반응에 필요한 산소가 충분히 확산되지 못해 촉매 층의 온도가 상승되지 않고 있다. 이처럼 확산식 촉매연소 버너에서는 산소의 확산이 제한되기 때문에 부하를 높일 수 없으며, 장치를 만드는데 있어서도 촉매연소 버너에 산소가 쉽게 확산될 수 있도록 하기 위해 다양한 형태로 연소기가 만들어지고 있다.

하지만 예혼합 방식으로 연료를 공급하면 매트형태의 연소촉매를 사용하는 촉매버너에서도 연소현상은 매우 다르게 나타난다. 촉매버너에서 촉매 층의 온도는 실시간으로 연소상태를 알아볼 수 있는 손쉬운 지표이다. 연료와 공기가 미리 혼합된 연료가스를 매트형태의 촉매연소 버너에 공급하고 촉매 층 내부 온도변화를 측정하여 Fig.4에 나타내었다. 과잉공기비를 1.2로 하고, 연소부하를 증가(0.25에서 0.6 kcal/cm².h) 시켰다. 확산식 촉매연소와 달리 예혼합 촉매연소에서는 과

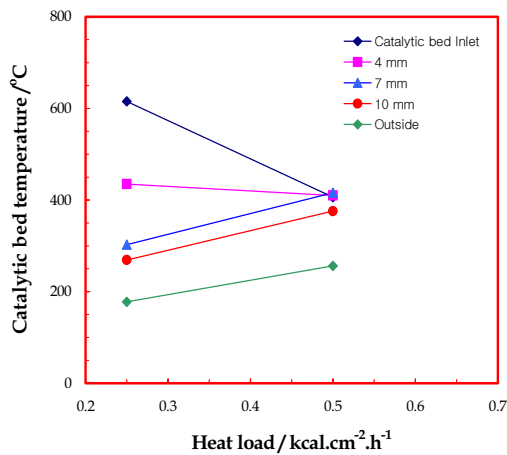


Fig.3 Temperature of catalytic mat in the diffusive catalytic burner

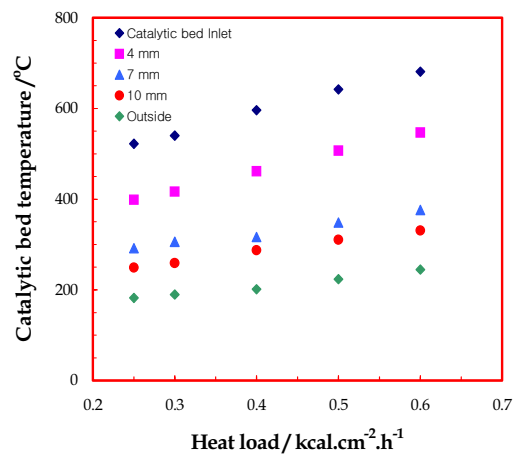


Fig.4 Temperature change of catalytic bed with heat load

잉공기비가 일정하여도 연소부하가 증가하면 촉매 층 내부에 축적되는 열의 증가로 인하여 촉매 층의 온도가 올라간다. 연소부하가 0.25에서 0.6 kcal/cm².h로 증가시킴에 따라 촉매 층 입구온도는 160°C 정도 증가되는데 비해 촉매 층 외부 온도는 60°C 정도 증가된다. 만일 배기가스의 온도가 촉매 층 외부표면 온도와 같은 온도로 배출된다고 가정하고 연소가스가 갖고 나가는 현열을 계산하여 보면 전체 발생열량 중에 연소가스가 갖고 나가는 열량이 매우 적다. Fig.5에 나타낸 바와 같이 연소부하가 0.25 kcal/cm².h 경우에는 연소열의 7% 정도가 연소가스의 현열로 배출되고, 연소부하가 0.6 kcal/cm².h 일 경우에는 연소열의 11% 정도가 배기가스로 배출된다. Radcliff 등은 확산식 촉매연소 버너에서 발생된 열량이 17% 정도 연소가스에 의해 배출되고 13% 정도는 촉매연소버너에서 전도에 열손실로 방출되면 70% 정도가 복사에 의해 배출된다고 하였다^[4]. 확산식 촉매연소 버너에서는 연료만 공급되기 때문에 촉매 층에서 생성된 연소가스가 천천히 지나간다. 하지만 예혼합 촉매연소 버너에서는 연료와 공기의 혼합가스가 촉매 층을 통과하기 때문에 확산 방식에 비해 상대적으로 빠르게 연료가스가 지나간다. Fig.5에서 연료가스가 유입되는 촉매 층의 온도가 대기와 접한 촉매 층 온도 보다 높게 나타나고 있다. 이것은 본 실험조건에서 대부분의 연료가 촉매 층 입구에서 반응이 이루어지고 있다는 것을 의미한다. 연소반응에 의해 온도가 상승된 연소가스는 촉매 층을 지나면서 일부 열이 촉매 층으로 전달되면서 온도가 낮아진다. 따라서 연소가스의 온도는 촉매 층 외부 표면 온도보다 높을 것으로 생각되지만, 유속이 매우 낮기 때문에 편차는 크지 않을 것을 생각된다. 이것으로부터 매트촉매를 사용하는 연소버너에서 비록 연료를 예혼합 방식으로 공급하여도 발생된 열은 70% 이상은 복사에 의해 배출된다고 생각할 수 있다.

매트 촉매연소에서 촉매층 전에 설치된 단열재는 연소에 의해 발생된 열이 노즐 쪽으로 이동되는 것을 방지하는 것이 주요 역할이지만 연료가스가 단열재를 통과할 때 연소가스에 열을 공급해주는 역할도 한다. 따라서 예혼합 방식으로 연료가스를 공급하는 매트 형태의 연소촉매를 사용하는 촉매 버너의 경우에 단열

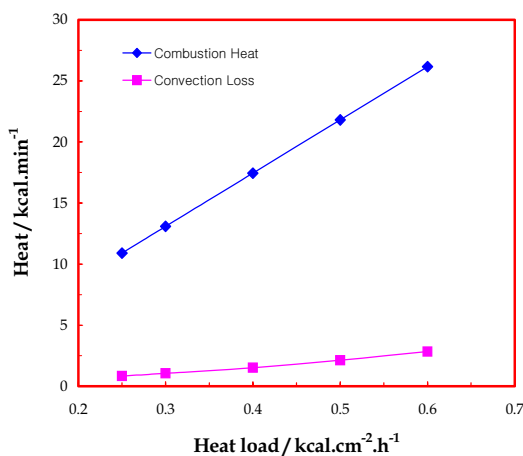


Fig.5 Comparison between combustion heat and convection loss by flue gas.

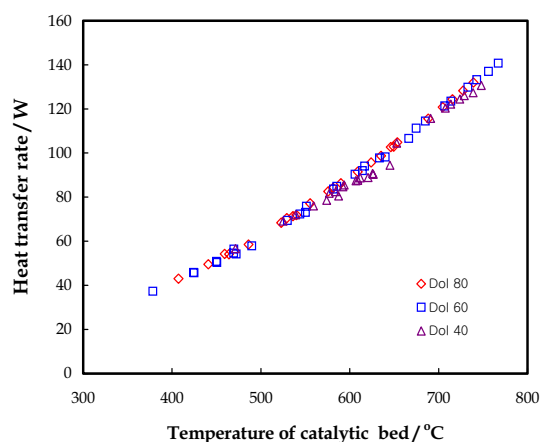


Fig. 6 Heat transfer rate in ceramic wool with the catalytic bed temperature

재의 두께 결정은 매우 중요하다. 최적의 단열재 두께를 결정하기 위해 단열재의 두께를 각각 40, 60, 80 mm로 된 매트 촉매연소버너 만들어 연료가스의 유량과 연소부하를 변경시키면서 전열속도를 측정하여 Fig.5에 나타내었다. 연료가스의 유량변화에 따라 촉매와 단열재의 접촉면 온도가 달라지는데 촉매와 단열재 접촉면에서 전열속도를 계산하여 보면 전열속도는 연료가스의 유량에는 영향이 없고 촉매와 단열재 접촉면의 온도에 의존한다는 것을 알 수 있었다. 또한 단열재의 전열속도가 낮기 때문에 단열재의 두께를 60 mm 이상으로 증가시켜도 연료가스에 공급되는 열량은 더 이상 증가되지 않음을 알 수 있었다.

4. 결론

저온 열을 효율적으로 사용할 수 있는 촉매연소 기술의 활용 가능성을 높이기 위해 연소촉매의 조성 및 매트형태 촉매를 사용하는 촉매연소버너의 연소특성을 고찰하였다. 백금에 팔라듐을 첨가하여 이원금속으로 연소촉매를 만들면 초기 반응활성은 떨어지지만 실제 사용온도에서 반응성이 좋아 실용성이 좋아진다는 것을 알았다. 매트를 사용하는 촉매연소 버너에서 발생하는 열량의 전열특성을 알기 위해 촉매 층의 온도를 측정하여 연소가스가 갖고 나가는 열로부터 대류와 복사에 의해 전달되는 열량을 계산하였다. 매트촉매를 사용하는 연소버너에서 비록 연료를 예혼합 방식으로 공급하여도 발생된 열의 70% 이상 복사로 전달됨을 알았다.

5. 참고문헌

1. D.L. Trimm and Chi-Wai Lan, Chem. Eng. Sci, 35, 1731 (1980)
2. Y.S. Seo, S.J. Cho, K.S. Song and S.K. Kang, Int. J. Energy Res., 26, 921 (2002)
3. I. Cerri, M. Pavese, G. Saracco and V. Specchia, Cat. Today, 83, 19 (2003)
4. S.W. Radcliffe and R.G. Hickman, J. Inst. Fuel, 48, 208 (1978)