한국에너지공학회지(1997), 제6권 제1호
Energy Engg. J(1997), Vol. 6, No. 1, pp. 34~40

Pd/cordierite 촉매상에서 메탄의 연소 특성 고찰

조원일 · 오영삼 · 박달령 · 백영순 · 방효선 · 목영일*
한국가스공사 연구개발원, 아주대학교 화학공학과*

A Study on the Combustion Charateristics over Pd/cordierite Catalyst

Won Ihl Cho, Young Sam Oh, Dal Ryung Park, Young Soon Baek, Hyo Sun Pang and Young Il Mok*
*Korea Gas Corporation R & D Center, *Department of Chemical Engineering, Ajou University*

요 약

자동차 촉매인 Pd/cordierite 촉매상에서 메탄의 연소시험을 통하여 천연가스 이용기술 활용가능성에 대해서 고찰하였다. 중고온 연소에서 알맞은 비표면적 18.7 m^2/g을 갖으며 안정한 구조를 확인하였다. 메탄 연소 반응시 활성화에너지는 19.2 kcal/mol로써 비교적 우수한 활성을 보여주었으며, 메탄 연소 반응의 승온과 온도를 내리면서 촉매의 비활성 특성을 보여주는 활성 히스테리시스 현상을 관찰하였다. Pd/cordierite 촉매상에서 반응온도 700°C이하에서 공간속도와 공연비를 변화시키면서 메탄 연소특성을 수행하였다.

Abstract — This study aims to investigate the application possibility on natural gas in relation to the catalytic combustion of methane on Pd/cordierite catalyst which is currently used as an automobile converter catalyst. The surface area of the catalyst tested was determined to be about 18.7 m^2/g and to keep stable condition in structure at mid-high temperatures. The activation energy for methane combustion reaction was estimated to be 19.2 kcal/mol and a hysterisis on the catalyst activity was observed in terms of the catalyst deactivation as the reaction temperature was varied for the methane combustion. On Pd/cordierite catalyst, The charateristics of methane combustion were studied as functions of space velocity and air/fuel ratios below 700°C.

1. 서 론

석유, 석탄, 천연가스 등의 화석연료를 이용한 에너지 시스템은 경제발전 및 고도의 문명사회를 실현하였으나, 이로 인해 부생되는 탄산가스와 불소등은 오존층의 파괴, 황화합물과 질소산화물의대기오염, 산성비, 스모그현상등 심각한 환경문제를 야기시키고 있다. 특히 화석자원으로 부터 쓰이는 제품을 연료로 이용하는데는 한계가 있어 연료과정에서 NOx (Thermal NOx, Fuel NOx, Prompt NOx)등은 피할 수 없다. 또한 에너지 사용 효율을 극대화 하기 위하여 도심지에서 멀리 위치하였던 화력발전소를 청정 연료 사용을 전제로하여 대도심지 안에 건설하고 그 동안 버려졌던 복수기의 냉각수를 활용하는 열병합 방안을 추진하고 있다. 그러나 아무리 청정연료를 사용한다 하더라도 고온 화염연소에 의해 발생하는 NOx 생성은 피할 수 없게 되고 특히 도시의 자동차 배가스나 공장에서 배출되는 휘발성 유기 용제들, 즉 VOC(Volatlie Organic Compound)와 광화학 반응을 일으키어 새로운 복합 공해물질을 생성하게 된다[1-3].

화염연소에서 화염 중심의 온도는 2,000°C이상 상승되며 연소영역에서의 분위기온도는 1500°C이상이 되어 NOx 발생이 필수적으로 되어 있다. 또한 이들의 분위기 온도를 낮추면 불완전 연소가 되어 CO와 같은 유해가스를 배출하게 되어 환경오염의 주범이 되고 있다.

즉, NOx와 CO는 일반적으로 상호 반비례적이 관계를 갖고 있다. 한편 저NOx화 기술로서 연소 온도를 조금 낮

추고 반응기내 체류시간을 높임으로써 이들 양자의 발생을 줄일 수 있어도 근본적인 대책이 되지 못하고 있다.

따라서 질소산화물과 이산화탄소의 배출량을 억제하기 위하여 고효율, 무공해 연소 시스템 및 연소용 촉매 개발 연구가 최근들어 활발히 진행되고 있다. 촉매연소의 가장 큰 특징으로써 촉매작용(catalysis)에 의하여 희석연료의 효율적인 안정연소가 가능하여 미연소성분인 NOx의 발생을 크게 줄일 수 있다. 그러나 고체연료를 사용할 수 없으며 가격이 비싸다는 단점이 있다.

촉매연소는 편의상 그 작동온도 즉, 최종적으로 발생하는 열에너지 유체의 온도에 따라서 저온연소(약 300°C 정도이하), 중온연소(약 300~1,000°C), 고온연소(약 1,000~1,500°C)로 분류한다. 저 · 중온연소는 주로 미연소성분 및 악취(유해)성분을 제거하는 탈취촉매, 자동차 배기가스 정화 및 원적외선 방사히-타에 응용되는 것이 효과적이며, 고온연소는 희박연료의 효율적인 연소와 NOx의 발생을 억제하는데 효과적인 가스터빈, 보일러, 제트엔진 등에 적용된다[4,5].

일반적으로 촉매연소에서 활성성분으로는 귀금속인 Pt나 Pd 등을 사용되고 있으며 담체로는 알루미나를 사용하고 있으나 실제 상업화된 공정에서는 고온, 저압에서 반응함으로 상전이로 비표면적이 감소하게되어, 고온에서 안정한 재료로서 세라믹이나 금속으로 이뤄진 담체를 사용하며 반응기는 고정층 저압차 반응기인 모노리스(monolith)타입중 하니콤(honeycomb)형, 관형, PPR(parallel plate reactor)형으로 분류된다. 세라믹 담체는 저-표면적 제품과 고-표면적 제품으로 세분화 된다. 저-표면적 담체는 유해물질 제거에 유효한 물질인데 이는 높은 열충격이나, 고온 스트레스 저항 등의 고온에 안정한 성질을 갖기 때문이다. 코디어라이트(cordierite) 담체는 연소응용에 대하여서 PPR형으로 가장 알맞은 세라믹 재료로 알려져 있다[6].

천연가스는 청정연료이며 따라서 환경문제가 대두된 80년대이후에 국내에 도입되어 빠른 속도로 그 수요가 증가하고 있다. 따라서 천연가스를 이용하여 촉매연소 연구가 활발하게 진행되고 있으며[7,8], 본 연구에서는 Pd/cordierite 촉매를 이용하여 자동차의 미연소성분의 악취성분을 제거하는 탈취촉매로써 실험대상으로 메탄의 산화반응을 수행하였으며, 본 촉매는 천연가스를 압축하여 연료로 이용하는 CNG차량의 기동시 발생하는 탄화수소(주성분 메탄)의 자동차 배기가스 정화장치인 변환기(converter)로 이용하고자 하며, 향후 NOx, CO의 배출량을 기준치이하로 설계하기 위한 기초연구로 적용하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험장치

Pd/cordierite를 사용한 촉매연소 장치를 Fig. 1에 나타

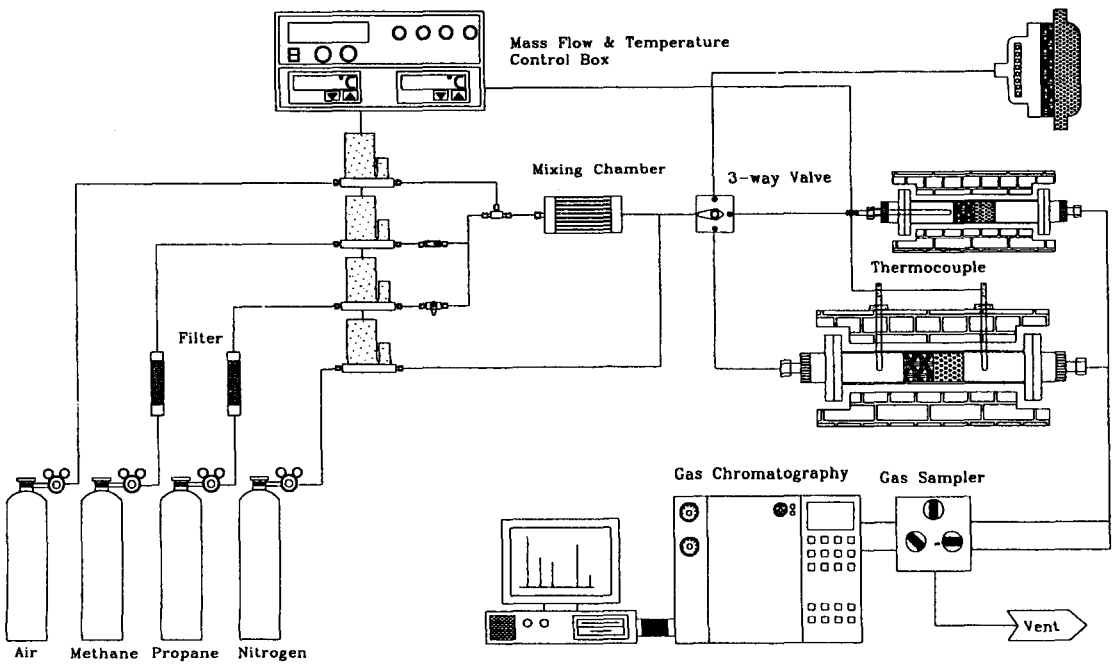


Fig. 1. A Schematic diagram of the catalytic combustor.

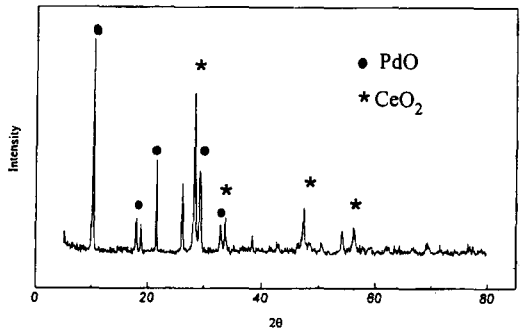


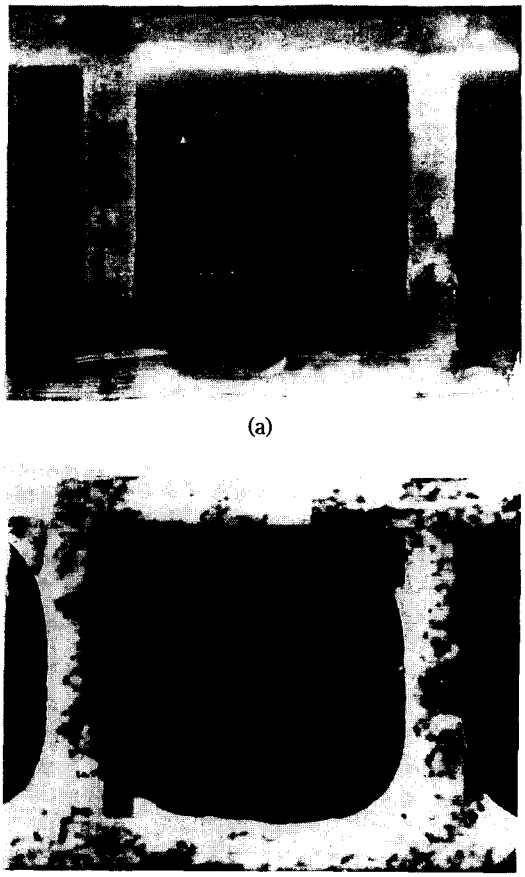
Fig. 2. XRD pattern of Pd/cordierite.

내었다. 그림에서 보면 가스유량조절부분, 공기와 연료의 혼합 및 예열부분, 반응기부분 및 반응가스의 분석부분으로 이루어졌다. 특히연소시 사용한 공기와 연료의 비를 질량 유량 조절기(mass flow controller)로 정밀하게 조절하여 공연비를 99:1-94:6으로 변화시켰으며, 유량은 15,000~75,000 hr^{-1}의 공간속도로 흘려 실험에 수행하였다. 반응기의 온도는 Electro-Linn사 원통형 반응로를 사용하여 250~700°C에서 메탄의 연소특성 실험을 수행하였으며, 반응 가스의 분석은 Hewlett Packard사의 GC 5890 series II를 이용하여 분석하였으며, GC 칼럼은 Porapak-Q(15ft, 80-100mesh)를 충진하여 반응가스 및 미반응가스를 분석하였다.

2-2. 실험방법

촉매는 이미 상업화 된 Pd/cordierite를 사용하였는데, 약 1 wt% Pd염이 CeO_2에 담지되어 코디어라이트에 washcoating되어 있음을 확인하고자 XRD로 분석하고, 열적 안정성은 TA-Instrument사의 SDT/DTA로 확인하였다. Fig. 2의 XRD pattern에서 볼 수 있듯이 cordierite와 CeO_2의 피크와 일치함을 알 수 있었으며 PdO의 피크도 확인하였다. Fig. 3은 광학현미경을 이용하여 관찰한 것인데, 본 촉매제조시 Pd/CeO_2가 washcoating으로 cordierite에 매우 분산이 잘 되어 있음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 4의 TGA 분석 결과로 100°C 근처에서의 질량감소는 대기중의 수분에 의한 것이며, 고온에서는 질량감소가 거의 없었다. 따라서 본 촉매인 Pd/cordierite는 열적 내구성 및 안정성을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

본 촉매를 이용하여 앞에서 언급한 중고온 연소기의 공간속도는 15,000~72,000 hr^{-1}로 하여 연료의 유량에 따른 촉매활성을 고찰하고자 하였으며, 공기와 연료의 비는 희박연소를 위하여 메탄성분 1 vol%~6 vol%로 변화시켜 가면서 촉매상에서 메탄의 연소특성을 고찰하였다. 또한 촉매의 활성을 고찰하고자 일정 공연비에서 승



(a)

(b)

Fig. 3. Photograph of the monolith type reactor (by microscope).
(a) raw material (cordierite) (b) after washcoating (Pd/cordierite)

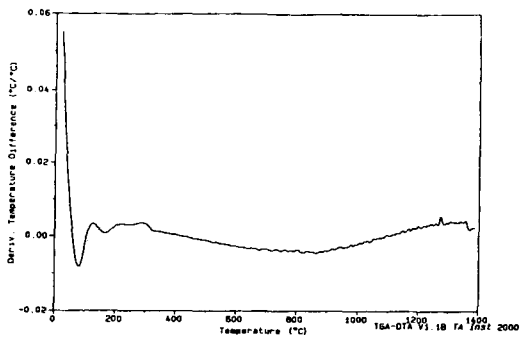


Fig. 4. TGA-DTA plot for Pd/cordierite catalyst.

온과 반응기 온도 강하로 촉매의 비활성 등에 관하여 조사하였다.

반응후 연소후 배출된 가스를 HP5890 seriesII GC에

의해서 in-situ로 분석하기 위하여 GC의 샘플링 입구와 직접연결하여 분석하였고, 가스크로마토그래피의 컬럼 물질인 Porapak-Q에서 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소를 분리하여 열전도형 검출기(TCD)에 의해 정량적으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 설계

연소용 촉매의 경우, 연소는 활용범위에 따라서 350~1300°C의 폭넓은 온도범위를 갖고 있기 때문에 저온, 중온 및 고온에서의 촉매재료의 물성 및 활성등이 큰 차이가 존재하므로 각각 특정한 작동온도에 따라 촉매 및 촉매체를 설계하는것이 일반적이다.

연료로 사용되는 천연가스는 메탄(80-95%), 에탄(3%), 프로판(0.5%)의 세가지 주성분으로 구성되어있다. 따라서 연소실험에서의 기본 화학반응식은 다음과 같다[4,5].

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

$$2C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O \quad (2)$$

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O \quad (3)$$

천연가스의 주성분인 메탄은 탄화수소중에서 연소촉매상에서 점화하기 가장 어려운 성분으로써 촉매상에서의 반응속도는 반응물의 농도에 따른 초기 반응속도에 크게 좌우한다. 반응속도식은 다음과같다[9].

$$-\frac{d[CH_4]}{dt} = k[CH_4]^{0.8}[O_2]^{0.2} \quad (4)$$

본 연구에서는 과잉의 산소와 1-6 vol%의 메탄가스를 공급하는 희박연소이므로 반응속도식에서의 산소농도항은 무시할 수 있다. 따라서 반응속도식은 메탄농도에 대한 1차식으로 나타낼 수 있다.

$$-r_{CH4} = -\frac{d[CH_4]}{dt} = k[CH_4] \quad (5)$$

여기에서 속도상수 k값은 Arrhenuis 식에서 얻어진다. 즉,

$$k = Ae^{-(\frac{E}{RT})} \text{ 또는 } \ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

여기서 A는 빈도계수, R은 기체상수로 1.987cal/mol K이고, T는 반응온도[K]를 나타낸다. 이식으로 부터 촉매상에서 반응이 이뤄진 활성화 에너지 E 값을 계산할 수 있다. 메탄의 전화율은 반응전후 메탄 분석값으로부터 다음식과 같다.

$$\text{메탄의전환율}(\%) = (1 - \frac{\text{반응후메탄의농도}}{\text{반응전메탄의농도}}) \quad (7)$$

3-2. Pd/cordierite의 연소활성 시험

본 연구에서 사용한 촉매는 상용화된 자동차용 촉매로써, 반응 활성에 유효한 인자인 비표면적에 대한 촉매 특성시험을 위하여 1,500°C에서 15시간 소성시킨 알루미나(Al_2O_3), 바륨 헥사알루미네이트($BaO \cdot 6Al_2O_3$) 및 스티로늄과 란탄륨을 치환한 헥사알루미네이트($Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$) 담체에 1wt% Pd촉매를 담지시킨 재료들과의 비표면적을 측정 비교하여 Table 1에 나타냈다. 중저온영역에서 비교적 안정되고 표면적이 큰 Pd/Al_2O_3가 고온영역에서 비표면적이 작은 원인은 촉매 Pd와 알루미나의 sintering 현상으로 알려져 있으며, 중고온 촉매 연소용으로는 바륨을 첨가하여 hexagonal구조를 형성하게 하고 보다 더 안정적인 구조를 갖도록 하였고 스티론튬과 란탄륨 등 전이금속을 치환시켜 활성이 향상된 헥사알루미네이트계 촉매가 우수한 연소특성을 가지며, Pd/cordierite의 경우 washcoating 으로 인하여 다소 표면적이 작지만 중고온 촉매연소에 적합한 표면적을 갖는다고 사료된다.

각 촉매에 대한 연소시험으로부터 구한 실험데이타는 메탄 촉매 연소반응을 겉보기 1차반응으로 가정하여 반응속도식을 해석하였다. 반응속도상수를 구하여 촉매의 메탄 연소활성을 알아보았다[9].

속도상수값은 다음식에서 메탄에 대한 1차반응이라고 가정하고 메탄의 전환율에서부터 계산된다.

$$k = -(\frac{1}{\tau})[\ln(1-x)] \quad (8)$$

여기서 τ는 공간속도이며 x는 메탄의 전환율이다. 이식에서 얻은 반응속도식을 (6)에 적용하여 활성화 에너지를 얻을 수있다. Pd/cordierite의 메탄에 대한 활성화 에너지를 Fig. 5에 나타내었다. Arrhenius식으로 부터 무촉매 연소의 경우 활성화 에너지가 약 100 kcal/mol이며, 백 등[10]의 전이금속이 치환된 헥사알루미네이트의 경우 9~11 kcal/mol정도이며, Pd/cordierite의 경우 19.2

Table 1. Surface area of various catalysts used in methane combustion.

Catalst	Surface area	Remark
Pd/Al_2O_3	5.5	1 wt% Pd,
$Pd/Ba0.6Al_2O_3$	52.6	Calcination at (1200°C,
$Pd/Sr0.8La0.2MnAl_{11}O_{19}$	21.1	15 hr)
Pd/Cordierite	18.7	Commercial automobile catalyst

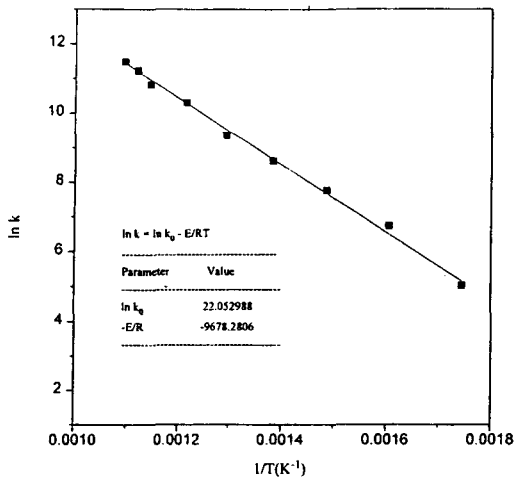


Fig. 5. Arrehenius plots for Pd/cordierite catalyst.

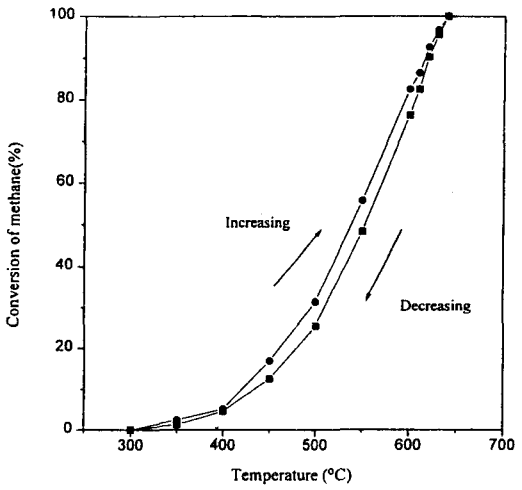


Fig. 6. Hsysterisis phenomena on methane conversion according to increasing/decreasing temperature.

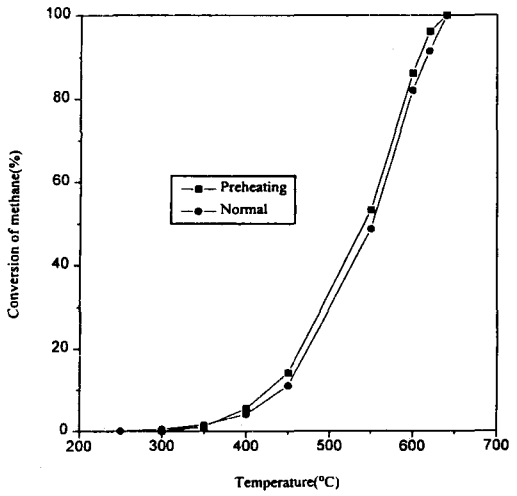


Fig. 7. Effect of preheating on methane conversion on Pd/cordierite catalyst.

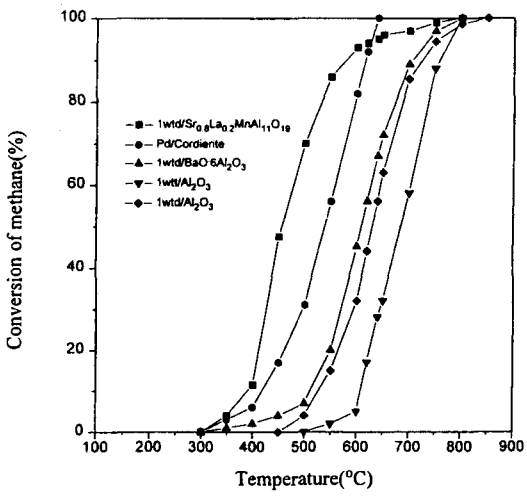


Fig. 8. Comparison of each other catalysts activities on methane combustion reaction.

kcal/mol 정도로 비교적 높게 나타나 중온연소에 알맞은 촉매로 보여지며, Baldwin 등[11]의 1 wt% Pd/Al_2O_3 촉매가 30 kcal/mol인데 비해 비교적 안정적인 활성화 에너지를 갖고 있음을 알 수 있다.

또한 같은 조건에서 전환율이 100%되는 650°C에서 반응 온도를 내리면서 측정실험한 결과는 Fig. 6과 같이 활성 히스테리시스(hysterisis)현상이 매우 적은 범위에서 관찰되었다. 이것은 미세한 연소 전환율의 차이지만, 촉매의 비활성화 및 세공의 막히는 현상이 일어 났다고 보여진다. 즉, 400°C이상에서 Pd가 산소와 일부 반응하여 PdO를 생성하고 $T_{50\%}$이상에서 메탄과 산소의 반응으로 이산화탄소와 물의 생성이 많아지므로 상대적으로 촉매의 표면적에 물이 흡착하여 PdO층과 반응하여 팔라듐 수화물 ($PdO+H_2O \rightarrow Pd(OH)_2$)을 형성 반응면적을 줄이는 현상으로 온도를 내리면 물의 탈착속도가 비교적 작아 메탄의 전환율이 온도를 올릴때 보다 낮아진다고 사료된다.

Fig. 7은 메탄의 연소반응에서 연료의 공급시 반응기 전단에 예혼합기를 설치하여 예열한 경우 연소특성을 고찰한 것으로써 예열시 $T_{50\%}$이상에서 평균 5% 이하의 전환율의 향상만을 보여주고 있으며, 따라서 촉매연소의 경우 예열를 하지 않은 상태에서도 좋은 연소특성을 갖음을 알 수 있었다.

중고온 촉매연소에서 활용빈도가 높은 촉매들을 대상으로 메탄의 연소특성시험을 행하여 Pd/cordierite와 그

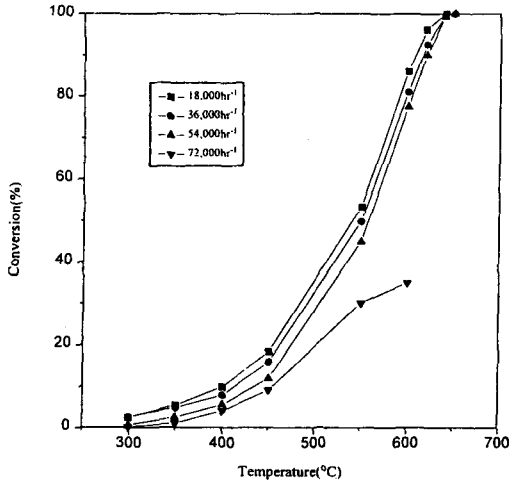


Fig. 9. Effect of space velocity on methane conversion.

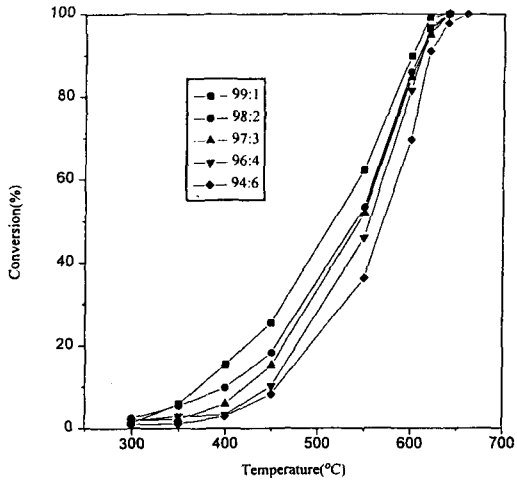


Fig. 10. Effect of air/fuel ratio on methane conversion.

연소특성을 비교한 Fig. 8에서 보면 비표면적이 높은 $Pd/Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$가 가장 뛰어난 연소특성을 보여주었으며, 촉매는 같으나 촉매체만 다른 Pd/Al_2O_3의 경우 다른 촉매에 비해서 연소특성 경향은 비슷하나 Pd/cordierite가 보다 우수한 촉매특성을 보여주고 있다. 즉, $T_{90\%}$에서 Pd/cordierite는 580°C의 연소온도가 요구되며, Pd/Al_2O_3의 경우는 750°C의 연소온도가 요구됨을 알 수 있었다.

3-3. 공간속도 및 공연비의 영향

반응기내의 촉매층에 흐르는 연료의 흐름이 연소반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 공간속도를 변화시키면서 3cc의 Pd/cordierite를 반응기내에 채우고 1 vol% 메탄과 99%의 공기의 혼합가스의 공간속도를 변화시키면서 연소실험을 한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 메탄의 연소범위와 촉매연소기의 설계시 중요한 인자인 연료의 유량을 18,000~54,000 hr^{-1}의 공간속도 범위에서 연소시험을 행하였다. 앞의 보고자들의 결과와 같이 메탄의 전환율이 연료의 공간속도에 지배를 받고 있음을 알 수 있으나, 펠렛형의 촉매보다 모노리스형의 촉매가 영향을 적게 받음을 알 수 있다. 이는 소유량의 경우 모노리스형에서는 압력차가 적어서 전환율에 영향을 크게 미치지 못하지만 대유량의 경우(75,000 hr^{-1}) $T_{50\%}$ 이상에서 높은 유속과 열에 의한 팽창으로 적은 반응관에서 유속이 급격하게 증가하여 전환율이 현격히 떨어지는 현상을 관찰할 수 있다. 따라서 촉매연소기의 설계시 반응기의 부피와 반응물의 유량을 고려하여야 할 것이다. 본 촉매의 경우 메탄의 전환율 90% 이상을 얻기 위해서는 공간속도 54,000 hr^{-1}에서는 620°C의 연소온도가 요구되며, 18,000 hr^{-1}에서는 600°C의 연소온도가 요구된다.

촉매연소의 경우 저온 및 초희박 상태에서도 연소가 가능하므로 공연비에 따른 메탄의 연소특성을 Fig. 10과 같이 메탄의 전환율을 공연비 1~6 vol%로 변화시키면서 연소특성을 고찰하였다. 6 vol% 이하에서 모두 연소됨을 알 수 있으며 초희박 상태인 1 vol%에서도 연소가 됨을 확인할 수 있으며, 동일 반응온도에서 메탄의 농도가 희박할수록 전화율이 증가하는 것으로 나타났다. 즉 $T_{10\%}$의 온도에서 메탄 1 vol%의 경우 약 370°C, 3 vol%에서는 약 420°C, 6 vol%에서는 약 460°C로 나타났다. 이는 촉매층의 기체확산영역에서 저농도의 경우는 연료와 촉매 활성점과 흡탈착하는 속도가 비교적 빨리 진행되므로 전환율이 증가하고 고농도에서는 확산영역이 포화된 상태에서 흡탈착시 반응에 참여하여 생성된 반응물과 확산하여 들어오는 기체상호간에 충돌횟수가 증가하여 반응에 참여하는 기체가 상대적으로 작아진다고 사료되며, 따라서 저농도의 촉매 연소반응이 전환율이 높은 것으로 보여진다.

4. 결 론

상용화된 자동차용 촉매인 Pd/cordierite촉매의 천연가스 연소특성시험을 위하여 주성분인 메탄의 연소특성 실험한 결과로 부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 상용화된 Pd/cordierite 촉매의 비표면적이 18.7 m^2/g으로 중고온 촉매연소용의 촉매로 큰표면적을 갖고 있으며 고온에서도 촉매 재료의 안정성을 보여주었다.

2) 메탄 연소반응시 활성화에너지는 19.2 kcal/mol로써 비교적 우수한 활성을 보여 주었으며, 반응 후 온도

를 내릴 때, 촉매의 장기운전 안정에 영향을 미치는 촉매의 비활성특성을 보여주는 히스테리시스 현상을 확인할 수 있었다.

3) Pd/cordierite 촉매상에서 메탄의 전환율 90% 이상을 얻기 위해서는 공간속도 54,000 hr^{-1}에서는 620°C의 연소온도가 요구되며, 18,000 hr^{-1}에서는 600°C의 연소온도가 요구되며, 동일한 반응조건에서 농도가 희박할수록 연료의 전화율이 증가하는 경향을 보였다.

또한 천연가스의 활용면과 CNG차량에 적용하는데 있어서 Pd/cordierite 상용 자동차 촉매는 CNG차량에 호환가능성을 보여진다고 사료되며, 향후 λ-윈도우 및 삼원촉매의 특성시험 등을 통하여 더 많은 연구가 필요하며, 고온용 연소촉매로 활용하고자 대체실험을 할 계획이다.

참고문헌

1. 弘通, 正人: 日本 觸媒誌, **33**(5), 328 (1991).
2. 福澤 久: 日本 觸媒誌, **37**(5), 327 (1995).
3. 敏彦: 日本 觸媒誌, **35**(5), 304 (1993).
4. Pfefferle, L.D. and Pfefferle W.C.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**(2 & 3), 219 (1987).
5. Prasad, R., Kennedy, L.A. and Ruckenstein, E.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**(1), 1 (1984).
6. Cybulski, A. and Moulijin, J.A.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **36**(2), 179 (1994).
7. Foka, M., Chaouki, J., Guy, C. and Klvana, D.: *Chem. Eng. Sci.*, **49**(24A), 4269 (1994).
8. Sapundzhiev, C., Chaouki, J., Guy, C. and Klvana, D.: *Chem. Eng. Comm.*, **125**, 171 (1993).
9. Kolaczkowski, S.T.: Trans IchemE., **73** (partA), 168 (1995)
10. 백영순, 박성욱, 김형진: 에너지공학, **4**(2), 239 (1994)
11. Baldwin, T.R. and Burch, R.: Applied Catalysis, **66**, 337 (1990)