

수소/산소/이산화탄소 혼합기의 백금촉매반응특성 : 비균일 반응의 점화 온도

남창호* · 신현동**

Heterogeneous Ignition of H₂/O₂/CO₂ Mixture Over Platinum Catalyst

Chang Ho Nam, Hyun Dong Shin

Key Words: heterogeneous reaction(비균일 반응), ignition(점화), platinum(백금), catalyst(촉매), stagnation flow(정체점유동), H₂(수소), CO₂(이산화탄소)

Abstract

Catalytic ignition of H₂/O₂/CO₂ mixtures over platinum catalyst is experimentally investigated by using microcalorimetry. For comparison, N₂ and Ar is also used as diluent gas. The gas mixture flows toward platinum foil heated by electric current at atmosphere pressure and ambient temperature. The ignition temperature range 350-445K according to the fuel ratio, dilution ratio and diluent gas. It increases as the fuel ratio and dilution ratio increase. H₂/O₂ mixture with CO₂ ignites at higher temperature than with other diluents by 30-50K. Several experimental evidences show the inhibition effects of CO₂ in H₂-O₂ heterogeneous reaction is considerable

기호설명

T_{ign} : 비균일 반응 점화 온도

θ : 연료비(fuel ratio)

Q : 유량

1. 서 론

기존 연소 시스템에서 촉매는 오염 물질의 발생 방지 및 배출가스의 환원등의 목적으로 이용되어 왔다. 그러나 최

근 들어 촉매를 이용한 연소기가 고효율의 연소 시스템을 구성할 수 있는 요소로서 주목받고 있다. 촉매연소기의 실용화에는 촉매의 내열성, 수명, 높은 단가 등의 문제점이 있으나 가연 한계를 넘어서는 희박 조건에서 운전이 가능하기 때문에 오염 물질을 줄일 수 있는 동시에 에너지 이용 효율을 극대화시킬 수 있다. [1, 2]

한편 대기중의 이산화탄소량 증가를 억제하기 위해 화석연료의 소비량을 줄이거나 연소시 발생하는 이산화탄소를

회수하여 별도의 처리, 또는 재활용하는 방안이 실용적인 대안으로 제시 되어왔다.

Payne[3]등은 연소기에 의해 발생하는 이산화탄소를 재순환시켜, 배가스의 수분은 제거하고 연료, 산소, 이산화탄소를 연소기에 공급하는 시스템을 제안하였다. 이와 같은 산소 연소 시스템은 질소를 포함하지 않는 혼합기를 사용하기 때문에 질소산화물(NO_x)의 발생을 미연에 방지할 수 있고 이산화탄소의 회수율이 높다. 재순환된 이산화탄소는 희석체로서 공기중의 질소의 역할을 대신하여 연소기 내의 온도를 적정 범위 내로 유지시키는 역할을 한다.

그러나, 이산화탄소를 이용한 산소 연소 시스템은 재순환과 회수를 위한 장치를 추가하여야 하는 부담이 있고 이산화탄소가 질소에 비해 높은 열용량을 가지고 있기 때문에 열효율 면에서 다소 떨어지는 문제점이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 대안의 하나로써 촉매 연소기를 이산화탄소를 이용한 산소 연소 시스템에 적용하는 방안을 생각할 수 있다. 촉매 연소기와 이산화탄소를 이용한 산소 연소 시스템의 조합으로 보다 환경 친화적이며 효율적인 시스템을 구현할 수 있을 것이다.

위와 같은 연소 시스템을 검토하고 구현하기 위해서는 이산화탄소를 희석체로 포함하는 혼합기의 반응 특성을 파악하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 이산화탄소를 희석체로 포함하는 혼합기의 촉매 반응 특성을 관찰하고자 한

다.

촉매와 연료 혼합 기체와의 반응 특성을 알 수 있는 대표적인 척도중 하나가 비균일 반응(heterogeneous reaction)의 점화온도(ignition temperature)이다.

촉매표면에서의 비균일 반응 속도는 낮은 온도일 때는 표면반응(surface reaction)에 의해 결정되지만 특정 온도 이상에서는 기체 반응물의 확산속도에 의해 결정된다. 이 특정 온도를 비균일 반응의 점화 온도라고 한다.

본 연구에서는 수소를 연료로 사용하고 이산화탄소를 희석체로 하는 혼합기의 비균일 점화 온도를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

실험장치는 그림 1 에서 보는 바와 같이 사각채널의 반응기이다. 백금 박막을 유동의 수직방향으로 설치하여 정체점 유동(stagnation point flow)이 형성되도록 하였다. 반응기체는 각 성분이 잘 섞이도록 하는 혼합기(mixing chamber)를 거쳐 채널내로 유입되도록 하였고 채널 입구에 다공질 금속 필터를 설치해 균일 속도 분포를 갖는 유동장을 만들었다. 사각채널은 강화유리로 되어있고 길이가 150mm 이고 채널 안쪽의 각 변의 길이가 40mm가 되도록 제작하였다.

유량은 MFC(mass flow controller; BROOKS, 5850E)로 일정한 유량을 유지

* 한국과학기술원 기계공학과 대학원

** 한국과학기술원 기계공학과

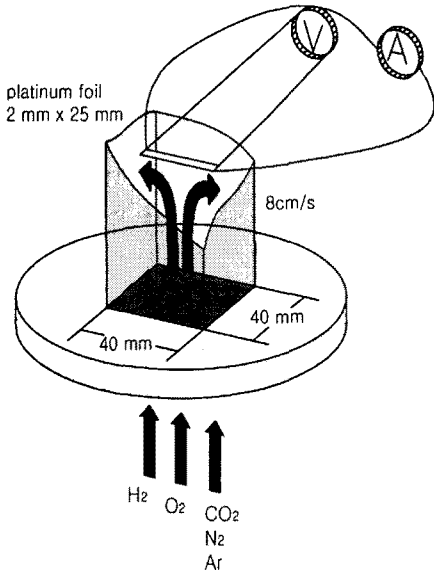


그림 1 실험장치

하도록 조절하였다.

백금의 전기 저항값은 온도에 선형적으로 비례하므로 이를 이용하여 백금의 온도를 측정한다. 온도와 저항의 관계는 열전대를 이용해 보정하였다. 저항 값을 정확하게 측정하게 위하여 4 와이어법(4 wire method)을 이용하였다. 백금 박막을 지지하는 동시에 전력을 전달하기 위해 지름 4mm의 구리봉을 사용하였다. 박막의 온도는 브릿지 회로과 파워 트랜지스터를 이용한 전기회로로 조절하였다.

실험에 사용한 백금촉매는 순도 99.95%의 순수 백금 박막(Advent Research Material Ltd. 두께 0.025mm)이며 크기는 $2 \times 25 \text{ mm}^2$ 이다. 실험에 사용된 기체는 모두 순수 기체이다. (수소:99.999%, 산소:99.999%, 이산화탄소:99.95%, 질소: 99.999%, 알곤:99.999%)

2.2. 실험방법

실험은 정해진 가스조성을 반응기내로 흘려 보내고 정상상태에 다다른면, 백금 박막의 온도를 상온에서부터 서서히 증가시켜 비균일 점화 현상이 일어나는 순간의 온도를 측정한다.

본 연구에서는 정상상태에 있어서의 점화 온도를 측정하는 것을 목표로 하기 때문에 충분한 시간을 두고 서서히 온도를 증가 시켰다.

점화여부는 백금 박막을 가열하는 데 필요한 전력과 백금면의 온도와의 관계로부터 판단할 수 있는데 그림 2 에서 보는 바와 같이 백금이 점화온도에 다다르면 온도가 상승하는데 필요한 전력이 더 이상 증가하지 않거나 오히려 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 백금 표면에서의 반응 속도가 급격히 빨라지면서 이로부터 발생하는 열에 의해 온도가 상승하기 때문이다.

촉매면의 미량의 불순물이라도 촉매의 성질에 영향을 줄 수 있다. 이는 기체상에서 흡착되거나 촉매내의 불순물 (Al, Ca, Si 등)이 표면으로 편석(segregation) 되기 때문이다. Keck[4]등은 백금 촉매 표면에 형성되는 Pt-Si-O 층으로 인해 수소/공기 혼합기의 촉매 점화 온도가 실험을 반복할수록 증가하는 것을 확인하였고 3.5%의 수소/공기 혼합기를 수분간 흘리면서 백금의 온도를 900K로 유지하면 불순물층을 제거할 수 있다고 보고하였다. 본 연구에서도 그들의 방법을 적용하여 매번 실험 전에 2분간 수소/공기 혼합기를 가열된 백금면(900K)에 흘려 불순물을 제거하였다.

2.3 실험조건

수소/산소/희석제 조성의 혼합기를 실험에 사용하였고 희석제 종류에 따른 특

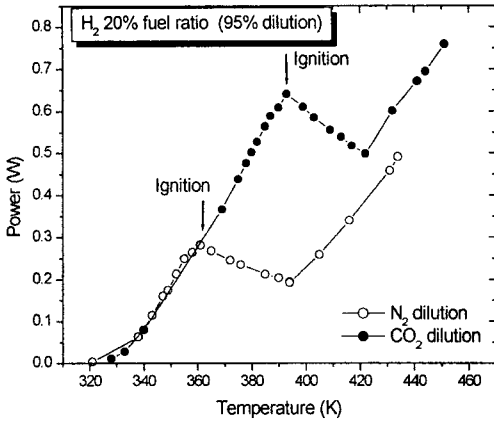


그림 2 백금 박막의 전력-온도 관계,
연료비 $\theta = 20\%$, 95% 희석

성을 비교하기 위해 이산화탄소뿐만 아니라 질소과 알곤을 사용하였다. 연료비 (θ)는 수소와 산소량의 합에 대한 수소의 부피비 ($\theta = Q_{H_2}/(Q_{H_2}+Q_{O_2})$)로 정의하고 실험 범위는 20~75%이다. 희석물은 전체 혼합기에 대한 희석제의 부피비로 정의하며 75~98% 범위에서 실험하였다. 사각채널내의 유속은 모든 경우 동일하게 8 cm/s가 되도록 하였다. 반응기로 유입되는 혼합기체의 온도는 상온이고 반응기내의 압력은 대기압이다.

3. 결과 및 토론

3.1. 비균일 점화 온도

그림 2는 백금 촉매의 온도와 전기 가열량과의 관계 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이 백금의 온도를 증가시키기 위해 필요한 전력은 낮은 온도에서는 비례하여 증가하다가 점화 온도에 다다르게 되면 전력이 감소하기 시작한다.

이는 촉매반응으로부터 발생한 열로 인해 동일 온도를 유지하는데 필요한 전력이 감소하기 때문이다. 질소를 희석제로 사용하는 경우와 이산화탄소를 희석제로 사용하는 경우를 비교해 보면 이산화탄소의 경우의 점화 온도가 높은 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 질소와 달리 이산화탄소가 희석제로서의 역할뿐만 아니라 촉매의 비균일 반응에 관여하고 있음을 의미한다.

점화 온도에 다다르기 전의 온도-전력의 관계를 보면 이산화탄소 희석과 질소 희석의 경우 모두 동일한 거동을 보이는 것으로 보아 희석제가 달라짐에 따른 기체상의 특성(열용량, 열전달계수 등)의 영향으로 점화 온도가 달라지는 것이 아님을 알 수 있다.

3.2. 비균일 점화 온도(heterogeneous ignition temperature)

희석제의 종류에 따른 점화온도의 변화는 그림 3과 같다. 동일한 희석물을

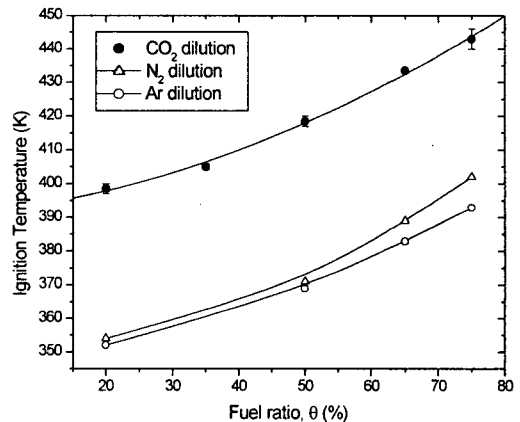


그림 3 희석률 95%의 혼합기체
(수소/산소/희석제)의 점화 온도 변화

(95%)의 혼합 기체에 희석제를 각각 이산화탄소, 질소, 알곤으로 했을 때의 실험 결과인데, 이산화탄소가 질소나 알곤에 비해 높은 온도에서 점화하는 것을 알 수 있다. 점화온도의 차이는 대략 50K정도이다.

수소와 산소의 촉매 표면 반응은 두 기체의 촉매 흡착 특성에 의해 좌우된다. 수소가 촉매에 흡착되어 있다가 촉매면이 가열되면서 상대적으로 흡착이 약해지면 그 대신 산소가 흡착되어 표면의 수소와 산소 원자간의 반응이 활발해진다. 촉매면의 수소-산소반응 속도가 증가함에 따라 반응열에 의해 촉매면의 온도 상승을 가져오고 온도 상승은 반응속도를 더욱 가속시킨다. 촉매면에서의 반응이 외부로부터의 열유입 없이도 반응을 지속할 수 있게 되면 그림 2와 같이 온도를 유지하는 데 필요한 전력이 오히려 감소하게 되어 비균일 반응(heterogeneous reaction)이 활성화된다. 그림 3에서 보는 바와 같이 연료비(θ)이 증가함에 따라 점화온도가 증가하는 것은 촉매 표면을 차지하고 있는 수소의 분율이 증가함에 따라 산소가 적정량 이상 흡착할 확률이 낮아지므로 더 높은 온도에서 비균일 반응이 활성화 되기 때문이다.

3.3. 이산화탄소의 흡착(adsorption)

실험에서 나타난 이산화탄소의 점화 온도 상승 효과는 촉매 표면의 반응사이트(site)에 이산화탄소가 물리적으로 흡착하여 수소와 산소가 촉매에 흡착되는 것을 방해하기 때문이다.

그림 4로부터 실험에서 관찰된 점화 온도의 증가가 이산화탄소의 흡착에 의

한 결과임을 확인할 수 있다. 질소를 희석제로 하는 경우와 실험에서 사용한 질소 유량과 동일한 유량으로 이산화탄소를 촉매면에 약 1분간 흘린 후 실험을 했을 경우의 결과를 보인 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 이산화탄소 전처리를 거치게 되면 촉매의 비균일 반응 점화 온도가 다소 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 촉매면에 흡착되어 남아있던 이산화탄소가 수소 혹은 산소의 흡착을 방해하는 역할을 하기 때문이다. 동일한 방법으로 수소-이산화탄소, 산소-이산화탄소의 혼합기체를 실험전에 흘려 얻은 결과는 이산화탄소만으로 전처리 한 경우와 거의 같은 결과를 보여 주었다. 이는 산소나 수소가 혼합되어도 이산화탄소의 촉매면 흡착에는 영향이 없음을 의

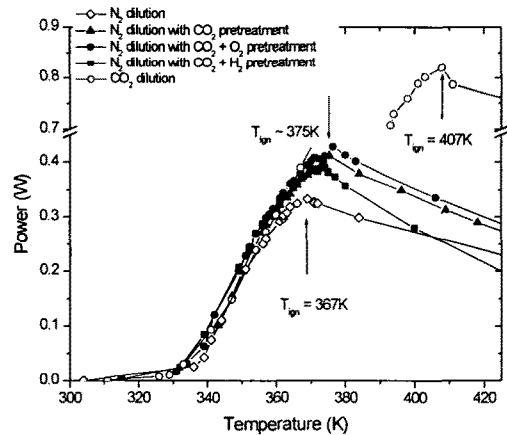


그림 4 전처리를 거친 백금 촉매의 거동, 수소 $\theta=50\%$, 90% 희석

미한다. 다시 말하면 이산화탄소가 백금 표면에 흡착되면서 이미 흡착된 표면의 산소나 수소 원자에 의해 흡착력이 변화된 것이 아니라는 사실을 말해 준다.

일반적으로 이산화탄소는 백금촉매의

대해 매우 약한 화학적 흡착력(chemisorption)을 가진 것으로 알려져 있다.[5] 칼륨(K)과 같은 알칼리 금속이 백금에 포함되는 경우 이산화탄소의 흡착력이 증가하지만[6] 실험에 사용된 백금 박막은 99.95 %로 순수 백금이라 할 수 있고 제작사(Advent Research Materials Ltd.)의 분석표에 따르면 불순

물에 알칼리 금속은 포함되어 있지 않다.

따라서 실험에서 나타난 이산화탄소의 백금에 대한 흡착 효과는 이산화탄소의 해리(dissociation)등의 강한 반응성을 보이지 않지만 물리적인 흡착(physisorption)에 의해 비균일 반응에 관여하게 된다는 사실을 시사한다. 또한 백금 촉매에서의 수소 연소 반응에서 이산화탄소의 흡착을 무시할 수 없음을 시사하고 있다.

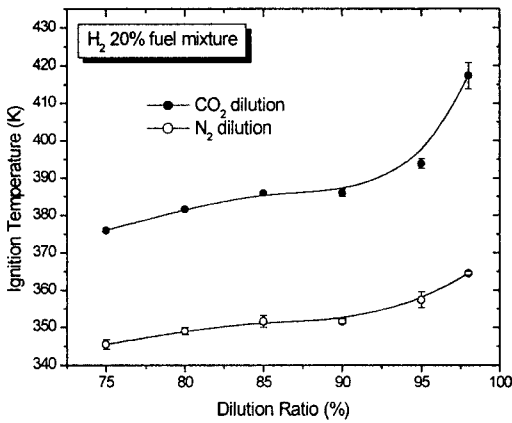


그림 5 수소 연료비 $\theta = 20\%$ 혼합기의 희석률에 따른 점화온도 변화

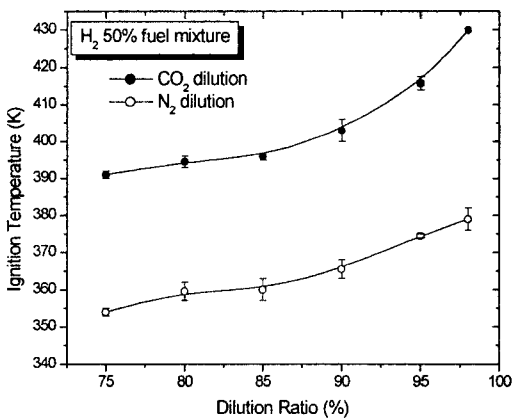


그림 6 수소 연료비 $\theta = 50\%$ 혼합기의 희석률에 따른 점화온도 변화

3.4. 희석률에 따른 점화온도

동일한 연료비를 가지고 희석률을 달리 했을 때의 점화온도의 특성을 그림 5, 6 과 같다. 각각 연료비가 20%, 50%인 경우이고 희석률이 증가함에 따라 점화 온도가 증가하게 된다. 기체의 촉매 표면 흡착은 기체의 부분압에 비례한다. 희석률을 크게 할 경우 수소와 산소의 부분압이 감소하여 촉매표면에 흡착하는 양이 적어지므로 점화 온도가 증가하게 된다. 희석률이 커짐에 따라 이산화탄소의 경우 점화온도의 증가가 두드러지게 나타나는 데 이는 질소에 비해 이산화탄소의 표면 흡착반응의 영향이 더 크다는 것을 간접적으로 보여준다. 이러한 효과는 연료비가 더 작은 20% 연료비의 경우 두드러진다는 것을 알 수 있다. 이산화탄소 희석과 질소희석의 점화 온도의 차이는 약 30~50K의 범위에 있다.

4. 결론

이산화탄소를 희석제로 하는 혼합기체의 촉매 반응 특성은 공기가 아닌 이산

화탄소-산소 조성의 산화제를 사용하는 산소 연소 시스템을 이해하는데 필요한 기초자료가 된다. 공기를 산화제로 하는 혼합기체(수소/산소/질소)와 대비되는 수소/산소/이산화탄소 혼합기의 백금 촉매 반응 특성은 다음과 같다.

이산화탄소를 희석제로 하는 수소-산소 혼합 기체의 비균일 점화 온도 (heterogeneous ignition temperature)는 질소나 알콘을 희석제로 하는 경우에 비해 약 30~50K 정도 크다. 이산화탄소가 백금 촉매 표면에 물리적인 흡착을 하면서 반응 기체의 흡착을 방해하기 때문이다. 즉, 수소와 산소가 백금 표면에 흡착하여 반응할 수 있는 사이트(site)를 이산화탄소가 점거하기 때문에 촉매 반응성을 떨어뜨리는 역할을 하는 것이다.

연료비가 증가할수록, 희석률이 증가할수록 점화 온도는 증가하는데 희석률 증가에 따른 점화 온도의 상승율은 이산화탄소를 희석하는 경우가 질소에 비해 상대적으로 더 크다. 이는 이산화탄소가 점화 온도에 미치는 영향이 단순한 희석제로서의 역할뿐만 아니라 표면반응에 영향을 미치고 있음을 의미한다.

본 연구의 결과로 부터 수소를 연료로 하고 이산화탄소를 희석제로 하는 촉매 연소기 시스템에서 이산화탄소가 희석제일 뿐만 아니라 비균일 반응에 관여하게 된다는 사실을 확인할 수 있었다.

후기

본 연구는 연소기술연구센터(CERC)와 에너지기술 학술 진흥 사업의 지원을 받았습니다.

참고문헌

- (1) W. C. Pfefferle, , L. D. Pfefferle, "Catalytically Stabilized Combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, v12, 1986, pp.25-41
- (2) Y. S. Seo, S. K. Kang, H. D. Shin, "Catalytic Combustion of Lean Premixed Mixture in Catalytically Stabilized Thermal Combustor", *Combustion Science and Technology*, 1999, v145, p.17
- (3) R. Payne, S. L. Chen, A. M. Wolsky, W. F. Richter, "CO₂ Recovery via Coal Combustion in Mixtures of Oxygen and Recycled Flue Gas", *Combustion Science and Technology*, 1989, v67, pp 1-16
- (4) K. E. Keck, B. Kasemo, "Formation of Pt-Si-O Overlayers on Polycrystalline Pt and Its Influence on the Catalytic Activity", *Surface Science*, v167, pp. 313-330
- (5) H. J. Freund, M. W. Roberts, "Surface Chemistry of Carbon Dioxide", *Surface Science Reports*, v25, 1966, pp. 225-273
- (6) Z. M. Liu, Y. Zhou, F. Solymosi, J. M. White, "Spectroscopic study of K-induced activation of CO₂ on Pt(111)", *Surface Science*, v245, 1991, pp. 289-304