

환경촉매와 연소

임선기 (국가지정환경촉매연구실/한국과학기술원 생명화학공학과)

1. 서 론

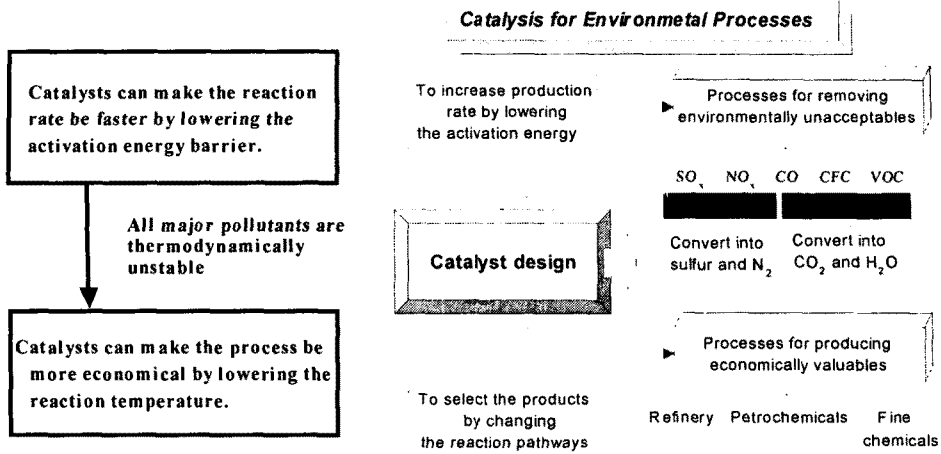
에너지를 생산하기 위한 기존의 연소공정에서 필연적으로 발생하는 공해물질을 줄이기 위한 연소기술의 하나로 촉매연소가 주목받고 있다. 촉매연소는 가연성 가스가 고체인 촉매표면에서 공기 중의 산소와 접촉반응해 열을 배출하는 방식으로 촉매표면에서 반응이 일어나면 활성화 에너지가 낮아져서 화염이 없이도 반응이 일어나고 낮은 온도에서 연소가 가능하며 희박 농도의 연료를 이용할 수 있다. 또한 NO_x 등의 폐기가스의 생성을 크게 줄이는 장점이 있다.

에너지 공정 외에도 자동차 배기가스, 휘발성 유기화합물 (VOC), 유기성약취 및 다이옥신 화합물 등의 오염물질 후처리 공정에도 촉매산화연소가 적용되고 있다. 700℃ 이상의 고온에서 산화시키는 기존의 열분해 방식은 많은 에너지를 소모하므로 경제적인 부담이 클 뿐 아니라 에너지 사용 자체를 오염유발행위로 인식하는 경향이 두드러짐에 따라 사용빈도가 줄어들고 있다. 촉매산화방식은 400℃ 이하의 낮은 온도에서 운용되므로 경제적인 이점이 있으며 NO_x나 CO와 같은 2차 오염물질의 배출이 거의 없다는 장점이 있어서 그 비중이 계속 늘어날 전망이다.

여기서는 환경문제와 관련하여 촉매를 응용하는 경우에 대하여 간략히 언급하고 일반적인 촉매설계 개념을 제시하며 휘발성유기물 분해와 같은 사후처리기술로서의 저온 촉매산화에 대하여 살펴보기로 한다.

2. 환경과 촉매

지금까지 주로 화석연료를 기반으로 구축된 화학산업은 대부분 촉매 공정에 의존하여 우리생활과 관련된 소재를 공급하고 있다. 정유, 석유화학, 정밀화학 등 대표적 화학산업은 우수한 새로운 촉매의 개발을 통해 공정 개선과 효율성 제고를 꾀하고 있다. 이와 더불어 환경오염 및 저감을 위한 노력도 병행되어야 하는데 이는 환경문제가 인류생활환경의 문제일 뿐만 아니라 새로운 무역질서인 WTO 체제가 가동되면서 국제 경쟁력의 중요한 관심사가 되었기 때문이다. 특히 환경문제는 매우 광범위하여 그 대상이 대기, 수질, 폐기물 등으로 나누어져 있을 뿐만 아니라 온실 가스 등 지구환경 문제도 포함되어 있어 그 대체 방안에 대한 일반적인 고찰이 어렵다.



<그림 1> Conventional role of catalysts and environmental catalysis

환경촉매반응(Environmental Catalysis)은 여러 가지로 정의될 수 있겠으나 좁은 의미로는 배출된 오염물의 사후처리를 위해 촉매를 사용하는 모든 화학공정을 총칭하는 것으로 쉽게 이해할 수 있으며, 넓은 의미로는 오염의 사후처리뿐만 아니라 사전 예방을 위한, 즉 오염이 적은 대체 제품을 생산하거나, 폐기물의 최소화, 오염물질이 발생하지 않는 새로운 반응공정을 위해 촉매를 사용하는 경우도 포함하는 것으로 이해할 수 있다. 전자가 사후처리기술(End-of-pipe technology)이라면 후자는 청정기술(Clean technology) 또는 그린화학(Green chemistry)과 관련이 있다.

잘 알려진 대표적인 환경촉매반응은 다음과 같다.

- 소각로의 NO_x 제거
- 자동차 배출 가스 제거
- 고정원에서 SO_x/NO_x 처리
- 휘발성 유기물(VOC) 분해
- 유분 수소처리공정(HDS, HDM, HDA, HDN 등)
- 온실가스 제어(CO₂, CFC 등)

최근 및 향후 개발해야 할 촉매연구과제 중에는 환경문제와 관련된 과제들이 포함되어 있어 환경촉매의 중요성을 잘 나타내주고 있다.

3. 촉매설계(Catalyst Design)

촉매설계는 주어진 반응에 대한 최적의 촉매를 선정하기 위하여 기존의 정보를 논리적으로 응용하는 것으로 정의할 수 있고, 따라서 설계자체로 볼 때 새로운 개념의 도입이나 새로운 이론을 반드시 요구하는 것은 아니며 기존의 아이디어나 실험 데이터를 가지고 문제를 풀어나가려는 새로운 시각이 요구된다. 이는 기존의 촉매연구가 일련의 실험 관찰결과를 가능한 한 기존의 또는 새로운 이론 근거를 바탕으로 설명하려는 것과는 반대 방향의 시각이라 볼 수 있다.

촉매 설계의 방법론 또는 설계 과정은 여러 접근 방법이 있겠으나 보편적 접근 방법은 The idea → Preliminary checking → The description of the idea → Theoretical design: Primary component of catalyst → Catalyst deactivation → Secondary component of a catalyst → Selection of the preferred form → Overall design으로 이루어진다.

여기서 강조할 점은 이상의 과정은 모든 단계마다 정보의 feedback이 있어야 되며 촉매설계의 최종판정은 실험적 검증에 의해서 이루어진다는 것이다.

4. 연소촉매

균일기상반응에 의한 기존의 연소방식에서는 활성중간체인 라디칼을 생성시키기 위해 불꽃의 높은 온도가 필요하고, 이는 thermal NO_x의 발생원인이 되지만, 촉매를 통한 표면반응에서는 저온에서의 운전이 가능하여 NO_x의 발생을 줄일 수 있다. 500℃ 이하의 열원을 필요로 하는 곳에 사용되는 저온연소촉매는 이미 가정에 까지 보급되어 가정용 히터나 소형 보일러 등에 사용되고 있으나, NO_x 발생의 억제가 시급한 고온연소기에는 촉매연소방식이 상용화되고 있지 못한 실정이며, 이는 고온연소기가 기존의 촉매로는 만족시킬 수 없는 높은 열 안정성을 요구하기 때문이다. 고온연소촉매의 가장 대표적인 응용분야인 가스터빈의 경우, 내부의 온도는 1200℃ 이상에서 운전되나 입구로 들어오는 연료와 공기의 혼합물의 온도는 350~400℃ 정도이므로 여기에 사용될 촉매는 높은 온도에서도 견딜 수 있는 열적 안정성과 아울러 입구의 연료를 반응시킬 수 있는 저온활성을 동시에 지녀야 한다. 따라서 열적으로 안정한 복합세라믹을 제조하여 이를 활성담체 즉, 촉매로 사용하려는 연구들이 시도되었으며 대표적으로 Perovskite형 산화물(ABO₃), Spinel 구조의 산화물(AB₂O₄), 그리고 Hexa-aluminate 구조의 산화물(MO·6Al₂O₃) 등을 들 수 있다.

휘발성유기물 등 오염물질 후처리 공정에 적용되는 촉매산화는 저온연소에 해당하며 가장 널리 사용되는 촉매로는 알루미늄 담체에 담지된 귀금속(Pt, Pd 등) 촉매가 주종을 이루고 있으며 지방족이나 방향족, 산소함유계 물질의 분해반응에 우수한 성능을 나타내어 상업용 공정에 이용되고 있다. 그러나 다른 촉매에 비하여 가격이 비싸고 염화유기물이 반응물에 포함되어 있을 경우 HCl에 의해 쉽게 비활성화 되고 휘발되는 성질 때문에 염소계 휘발성유기물의 산화반응에 응용되는데 제한을 받고 있어 금속산화물 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Perovskite나 CuCr₂O₄와 같은 Spinel 구조의 전이금속산화물 촉매 및 알루미늄, 제올라이트, TiO₂/SiO₂ 등에 담지된 전이금속산화물 촉매에 대한 연구가 진행되고 있다.

상업적으로 사용되는 다이옥신 분해 촉매로는 기존의 SCR용 촉매가 다이옥신 분해에도 활성이 있음이 확인되어 V₂O₅-TiO₂-WO₃ 촉매가 주로 사용되어 왔다. TiO₂ 담체 이외에도 알루미늄, 실리카-알루미늄 및 제올라이트 등의 담체에 V, W, Mo, Cr 등의 금속을 담지한 촉매를 사용하거나 Pt나 Pd 등의 귀금속과 Au, Cu 등의 금속을 제올라이트나 silica-boria-alumina 등의 지지체에 담지한 촉매, 기존의 SCR용 촉매에 Pt를 첨가한 촉매 등이 연구되고 있다.

5. 결론

우리의 생활환경에 필요한 소재공급의 역할을 하고 있는 화학산업이 앞으로는 환경문제에도 중요한 역할을 해야할 것이며 이에 따라 촉매의 역할도 지금까지 보다 더욱 다양해지고 중요해질 것이다.

환경촉매는 사후처리기술(End-of-pipe technology)은 물론 청정기술(Clean technology)에서도 핵심적 역할을 할 것으로 기대되며, 에너지 생산을 위한 고온연소 뿐만 아니라 휘발성유기물과 같은 탄화수소와 할로젠 함유 탄화수소의 분해를 위한 기존의 귀금속(Pt, Pd 등) 촉매의 한계를 극복하기 위한 금속산화물(Perovskite 포함) 촉매의 개발을 위한 노력이 요구된다.

촉매개발에 필요한 시간과 시행착오를 최소화하여 우수한 촉매를 선정하고 이것이 공정개발에 이어질 수 있도록 하기 위한 여러 가지 접근 방법 중 촉매설계에 대한 개념이 더욱 정립되어야 한다.