

저농도 메탄 연소에서 상용 금속촉매의 활성 Catalytic Activity of Commercial Metal Catalysts on the Combustion of Low-concentration Methane

이 경 환* · 박 재 현 · 송 광 섭¹⁾

한국에너지기술연구원 화석에너지환경연구부, ¹⁾에너지신소재연구부

(2005년 11월 1일 접수, 2005년 12월 8일 채택)

Kyong-Hwan Lee*, Jae-Hyun Park and Kwang-Sup Song¹⁾

Fossil Energy & Environment Research Department, KIER

¹⁾*Advanced Energy Materials Research Department*

(Received 1 November 2005, accepted 8 December 2005)

Abstract

This study was focused on the catalytic activity for the combustion of low-concentration methane using various commercial catalysts (six transition metal catalysts in Russia and one rare earth metal (Honeycomb) catalyst in Korea). Catalytic activity was strongly influenced by the type and loading content of metal supported in catalyst. Catalytic performance showed the highest activity in Honeycomb catalyst including rare earth metal, which was the most expensive catalyst, while the next was the catalyst supported Cu with high content (AOK-78-52) and also that supported Cr and Co (AOK-78-56). However, both AOK-78-52 and AOK-78-56 catalysts that were very cheap had lower activation energy than Honeycomb catalyst. In the economical field, both AOK-78-52 and AOK-78-56 catalysts with transition metals showed a good alternative catalyst on the combustion of methane.

Key words : Methane combustion, Commercial metal catalysts, Activity, Kinetics

1. 서 론

대기에 배출되는 저농도의 유해 유기 물질의 처리 방법은 촉매연소, 열적 처리 그리고 생물학적 처리법 등이 있다. 이중에 열적 처리 방법은 상대적으로 높은 온도에서 처리되기 때문에 과도한 에너지 소비와 유해한 질소 산화물의 배출이 많고, 상대적으로 촉매 연소 방법은 낮은 온도에 의한 낮은 에너지 소비와

낮은 질소 산화물 생성으로 많은 관심을 가지고 있다 (Escandon *et al.*, 2005; 천태진 등, 2005; Hurtado *et al.*, 2004). 메탄은 농장, 폐기물 처리 그리고 생물학적 공정 등에서 다양하게 배출되고 있다. 이는 지구 온난화의 원인으로써 이산화탄소에 비해 온난화 지수가 21배 크고, 탄화수소로 구성되어 있는 많은 유기 휘발성 물질 중에 산화하는데 어려움이 있어 많은 연구자들에 의해 관심을 가지고 있다 (Hurtado *et al.*, 2004).

메탄 산화를 위한 촉매는 일반적으로 담체에 귀금속 또는 전이금속 산화물이 담지된 경우가 많이 이

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)42-860-3774, E-mail : khwanlee@kier.re.kr

용되고 있다. 귀금속 촉매의 경우는 탄화수소 물질, 특히 메탄의 경우 낮은 온도에서 연소가 가능한 뛰어난 촉매 성능을 가진다 (Escandon *et al.*, 2005; Hurtado *et al.*, 2004). 더욱이 귀금속 물질 중에 Pd와 Pt는 메탄 전화율과 열적 저항성이 우수하여 일부 상용 공정에 적용되고 있고, 또한 귀금속 촉매에 대해 많은 연구자에 의해 연구되고 있다 (Yue *et al.*, 2005; Kikuchi *et al.*, 2002). 하지만 귀금속 촉매는 담체에 귀금속이 소량 사용되고 있지만 가격이 비싸 사용의 한계가 있기 때문에 이의 대체 금속 물질이 요구된다. 따라서 대체 금속 물질로는 상대적으로 저가인 크롬 산화물, 코발트 산화물, 바나듐 산화물 그리고 구리 산화물 등의 다양한 금속산화물이 높은 전기적 움직임과 산화 상태의 특징을 가지고 있어 좋은 대안이 되고 있다 (Lichtenberger and Amiridis, 2004; Yim and Nam, 2004; Hong *et al.*, 2003; 서성규 등, 2000). 여기에서 격자 산소는 반응 메커니즘에서 아주 중요한 역할을 한다. Larsson *et al.* (1997)은 휘발성 물질인 VOCs와 CO의 산화 반응에 대해 담체인 티타늄 산화물, 실리카 그리고 알루미늄에 코발트, 구리 철 그리고 망간 등의 전이 금속 산화물을 담지하여 촉매 산화 반응을 실시하여 촉매의 특성과 반응성과의 관계를 연구하였다.

본 연구는 저가인 전이 금속이 담지된 6종의 러시

아산 상용 연소촉매들의 반응성을 비교하였고, 또한 국내에서 범용으로 사용되고 있는 상용 귀금속 촉매와 비교하여 우수한 촉매를 선정하고자 한다. 촉매의 평가 실험은 일정한 실험 조건에서 실험 변수인 반응 온도와 촉매 양을 달리하여 메탄의 전화율을 구하였다. 이들 값은 많은 연구자들이 활용하고 있는 일차 반응 속도식과 Arrhenius식에 적용하여 촉매 성능의 비교 기준인 활성화 에너지를 구하여 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

메탄 연소용 상용 촉매는 국내 업체에서 생산된 1종의 상용 귀금속 촉매와 러시아 촉매 회사에서 개발된 상용인 6종류의 전이금속 촉매를 본 실험에 사용하였다. 촉매의 물리적 특징인 BET 비표면적과 총 세공 용적을 알아보기 위해 액체질소 온도에서 질소의 흡/탈착 등온선을 얻었다. 이 등온선으로부터 비표면적 산출은 상대압 0.2 범위 내에서 BET식으로 산출하였으며, 총 세공 용적은 상대압 0.99 근처에서 구하였다. 시료는 분석하기 전에 300°C에서 6시간 진공처리한 후 상온으로 냉각하고, 이 시료의 무게를 정확하게 평량하고 Micromeritics사의 ASAP 2000을

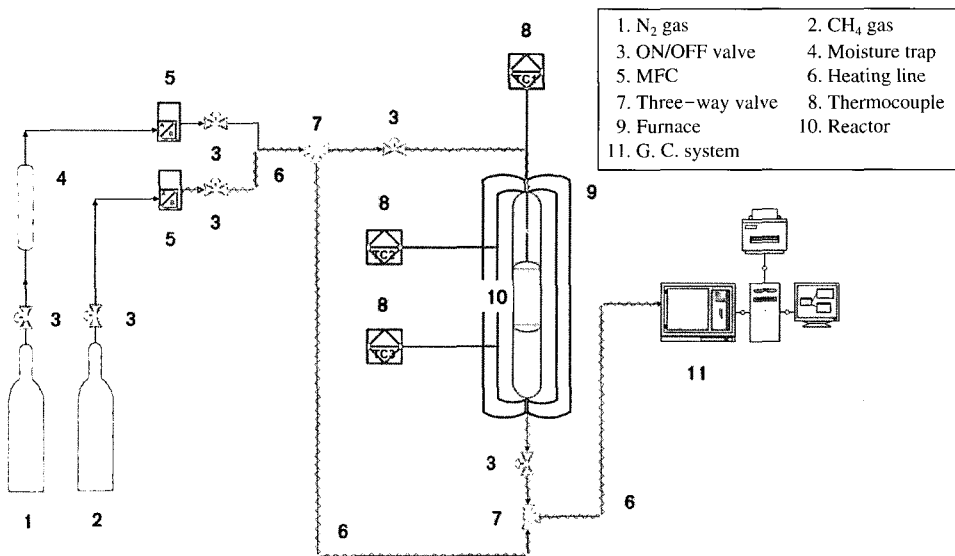


Fig. 1. Schematic diagram of methane combustion reaction system.

사용하여 자동 분석하였다. 또한 고상 촉매의 주 반응 역할을 하는 표면 금속 성분과 함량을 알아보기 위해 Horiba사의 15 kV 전압을 이용한 EDAX분석기로 분석을 실시하였다.

촉매 실험 장치는 그림 1에 나타냈다. 반응기는 직경이 1/2인치이고 길이가 70 cm인 고정형 흐름 반응기이고, 반응 온도를 정확하게 측정하기 위해 촉매층 위에 온도계가 설치되어 있으며, 반응기 온도를 PID 조절기로 정확하게 조절하였다. 또한 반응 원료는 합성 가스로 공기를 기준하여 약 0.2%의 메탄이 혼합하여 제조한 가스를 한국 표준연구원에서 구입하여 사용하였고, 반응기로의 가스 주입량은 자동 질량 흐름 조절 장치(Alicant Scientific사: MC모델형)로 120 cc/min을 조절하여 일정하게 주입하였다.

연소 반응 실험은 촉매 종류별로 촉매량과 반응 온도를 달리하여 실험을 실시하였다. 실험 방법은 실험하기 전에 반응기에 원하는 촉매 양을 측정하여 주입하고, 반응기를 실험 장치에 연결한 후 질소 가스로 장치의 리크를 점검하였다. 그리고 질소를 흘리면서 승온 속도 5°C/min로 원하는 온도까지 올려 정상 상태에 도달되면 반응물인 메탄 혼합 가스를 120 cc/min로 주입하면서 실험을 실시하였는데, 이때부터 반응의 출발 시간으로 정하였다. 촉매별 반응성은 일정한 실험 조건에서 반응 시간 진행에 따른 메탄의 양 변화를 가스크로마토그래프로 분석하여 알 수 있는데, 반응성의 정도를 나타내는 전환율은 반응기에 주입되기전 메탄양에서 반응기의 촉매를 통과한 후 메탄양의 차이를 반응기에 주입되기전의 메탄 양으로 나눈 백분율로 구하였다. 반응 생성물의 분석은 capillary 컬럼과 FID감지기가 설치된 가스 크로마토그래피(Hewlett Packard HP 5890 Series II)로 정량 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매의 물리화학적 특성

고상 촉매들은 촉매의 그래당 표면적과 세공 용적 등의 세공성이 우수해야 촉매 표면에 많은 활성점이 분포되어 반응물에 대한 우수한 반응성을 갖게 된다. 본 연구에 사용된 상용 촉매들의 물리적 특성인 BET 비표면적과 총 세공용적을 측정하여 표 1에 나

Table 1. Physical properties of various commercial catalysts.

Catalysts	BET (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)
AOK-75-41	40.4	0.1584
AOK-78-52	33.9	0.1277
AOK-78-56	30.1	0.1351
NKT-12-8	161.0	0.2873
NKT-12-40	55.9	0.2037
UKM-12-6	180.7	0.2670
Honeycomb	18.8	0.0409

타냈다. 여기에서 촉매의 BET 비표면적과 세공 용적은 상호 비례 관계가 있다. 촉매들 중에 귀금속이 담지된 하니컴 촉매는 연소 촉매로써 가장 각광을 받고 있지만 BET 비표면적과 세공 용적이 각각 약 19 m²/g과 0.04 cm³/g으로 촉매들 중에 가장 작은 값을 보였다. 다음으로 촉매 중 AOK종의 세공류 촉매들이 BET 비표면적이 30~40 m²/g, 총 세공용적이 0.12~0.16 cm³/g로 작았고, NKT-12-40촉매가 BET 비표면적이 약 55 m²/g과 총 세공용적이 약 0.2 cm³/g 정도로 좀더 큰 세공성을 보였다. 그리고 NKT-12-8과 UKM-12-6촉매가 BET 비표면적과 총 세공용적이 각각 160~180 m²/g과 0.26~0.29 cm³/g으로 가장 우수한 세공성을 보였다. 이는 촉매 성능을 평가하는 중요한 인자인 세공성이 촉매의 종류에 따라 아주 상이하였다.

한편 고체상 촉매의 반응은 반응물이 주로 촉매 입자 표면에서 일어나기 때문에 촉매 표면에 덮혀있는 금속 성분과 금속 함량을 확인하는 것이 각종 반응물에 대한 반응성을 이해하는데 중요하게 된다. 따라서 각종 촉매에 대해 EDAX분석을 실시하였고, 이의 결과를 표 2에 나타냈다. 분석 결과는 촉매의 종류에 따라 금속 성분과 금속 함량이 달랐다. AOK-75-41촉매는 담체가 알루미늄이고 여기에 담지된 금속 성분은 Mn이며 이의 함량은 2.51%로 소량이 포함하고 있다. AOK-78-52촉매는 담체로 알루미늄에 전이 금속 성분인 Cu가 표면에 많이 덮혀 있는 것으로 이의 함량은 70.48% 보였다. 또한 촉매인 AOK-78-56의 경우는 담체가 앞의 경우와 다른 실리카-알루미늄임을 알 수 있고, 여기에 입혀진 금속은 두 성분으로 Cr이 소량인 3.24%와 Co가 많은 양인 14.3%가 표면에 분포하고 있다. 또한 다른 촉매 종류인 NKT-12-8의 경우는 담체로 알루미늄이고

Table 2. Chemical compositions of various commercial catalysts.

Catalysts	Chemical element (weight %)			
	O	Al	Si	Metals
AOK-75-41	51.96	45.53		Mn (2.51)
AOK-78-52	24.17	5.35		Cu (70.48)
AOK-78-56	46.28	22.98	13.19	Cr (3.24), Co (14.3)
NKT-12-8	43.99	41.02		Cr (6.9), Cu (8.09)
NKT-12-40	43.44	44.79		K (0.67), Mn (11.09)
UKM-12-6	41.91	44.15		Cu (13.0), Zn (0.94)
Honeycomb	39.47	37.4		Pd (1.14), Ce (21.98)

담지된 금속은 두 성분이며 이의 성분과 함량은 각각 Cr 6.9%와 Cu 8.09%를 보이고 있다. 유사한 촉매인 NKT-12-40의 경우는 담체가 전과 같은 알루미늄이요, 담지된 두 성분 금속은 K와 Mn이지만 대부분이 Mn이 포함하고 있고 이의 함량은 약 11%이었다. 촉매의 명칭이 상이한 UKM-12-6의 경우는 담체가 알루미늄이지만 담지된 금속은 두 성분으로 소량인 Zn와 좀 더 많은 13% Cu가 표면에 분포하고 있다. 다른 한편 국내에서 제조된 상용 촉매인 하니컴 촉매의 경우는 담체인 알루미늄에 귀금속인 Pd가 소량인 1% 정도이고 Ce의 경우는 약 22% 정도로 많은 양이 분포하고 있었다.

3. 2 반응성

여러 상용 촉매의 성능을 비교하기 위해 일정한 실험 조건에서 메탄 연소 반응 실험을 반응온도 300°C와 430°C 사이의 범위에서 실시하여 얻은 전환율을 반응온도의 함수로 그림 2에 나타냈다. 여기에서 전환율로 나타낸 촉매의 성능은 세 부분 촉매로 구분할 수 있다. 첫 번째로 상용 촉매 중 고가 귀금속 Pd와 Ce가 담지된 촉매인 하니컴 촉매의 경우 낮은 반응온도 300°C 정도에서 전환율 60% 이상인 높은 전환율을 가진 가장 우수한 촉매 성능을 보였다. 다음으로 저가인 전이금속이 담지된 상용 촉매 중에서 AOK-78-52와 AOK-78-56인 두 촉매의 경우는 유사한 반응온도에서 귀금속 촉매보다는 낮은 전환율을 보이지만 전체 촉매 중에서 평균적으로 높은 전환율을 보였고, 또한 저가 촉매로써 귀금속 촉매보다 경제성이 좋았다. 그러나 나머지 상용 촉매는 본 반응온도 범위에서 메탄 연소 반응에 대해 전환율 60% 이하로 촉매 성능이 그리 좋지 않았다.

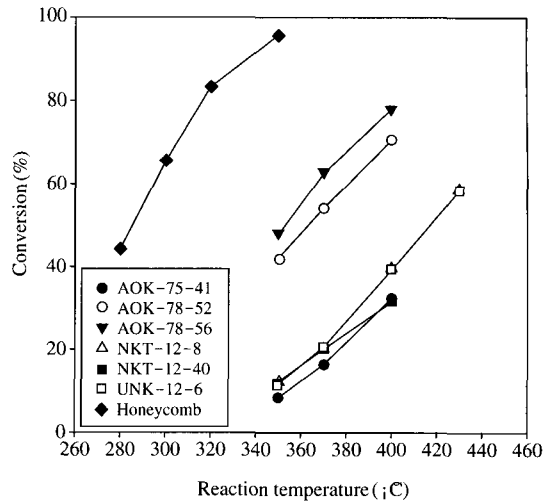


Fig. 2. Conversion as a function of temperature for methane combustion using various commercial catalysts (CH₄ con. in air = 2,010 ppmv, cat. amount = 2 g, gas flow rate = 120 cc/min).

이들 촉매에 대한 실험에서 반응온도에 따른 전환율로부터 활성화 에너지와 빈도 인자 값을 구할 수 있다. 일반적인 속도식 모델은 메탄 연소 촉매 반응에 대해 여러 연구자에 의해 사용된 가상 1차 반응 속도식 모델을 적용할 수 있다 (Escandon *et al.*, 2005). 본 연구에서도 반응물인 메탄 농도가 공기 기준으로 약 0.2%로 메탄에 대해 1차 반응이지만 산소에 대해서는 과량이 주입되기 때문에 0차 반응으로 가정할 수 있다. 따라서 이를 기준으로 반응 속도 방정식과 Arrhenius식은 다음과 같다:

$$(-r_{CH_4}) = k \cdot P_{CH_4} \tag{1}$$

$$k = k_0 \cdot \exp(E_a/R \cdot T) \tag{2}$$

여기에서 $-r_{CH_4}$ 는 메탄의 연소 반응식, k 는 속도 상수, P_{CH_4} 는 메탄의 분압, k_0 는 빈도 인자, R 은 기체 상수, 그리고 E_a 는 활성화 에너지이다. 만약 반응기의 흐름이 plug 흐름이고, 밀도 변화가 없다면, 식 (2)를 식 (1)에 적용하여 적분하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\ln(-\ln(1-x)) = \ln(k_0 \cdot p_0 \cdot \tau) - E_a/R \cdot T \tag{3}$$

여기에서 x 는 메탄의 전환율이고, τ 은 접촉 시간,

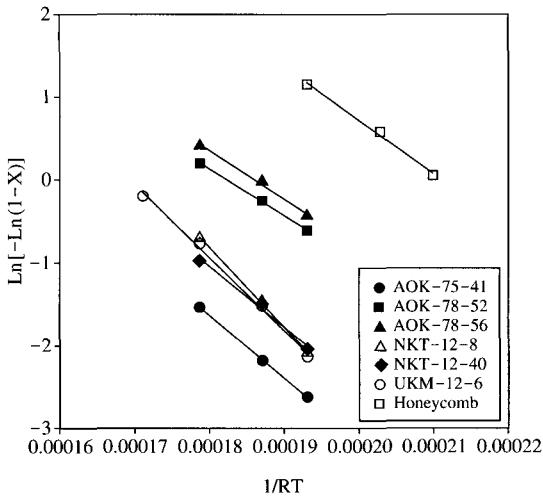


Fig. 3. Pseudo-first order fit for the conversion from methane combustion over various commercial catalysts (CH₄ con. in air = 2,010 ppmv, cat. amount = 2 g, gas flow rate = 120 cc/min).

그리고 p_0 는 메탄의 분압이다. 각종 촉매에 대해 여러 반응온도로부터 얻은 전화율 값을 식 (3)에 적용할 수 있다. (3)식에서 x축을 1/RT로 하고 y축을 $\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$ 으로 하여 그려보면 그림 3처럼 나타내진다. 이 그림에서 기울기 값과 y축 절편 값으로부터 각각 활성화 에너지와 k_0 값을 구하여 표 3에 나타냈다. 귀금속이 담지된 하니컴 촉매에 의해 얻은 활성화 에너지는 약 64 kJ mol^{-1} 으로 다른 연구자에 의해 얻은 결과와 유사한 경향을 보이고 있다 (Hurtado *et al.*, 2004). 그리고 앞의 연구에서 전이 금속 촉매 중에 상대적으로 높은 활성을 보이는 AOK-78-52와 AOK-78-56 촉매는 귀금속인 하니컴 촉매보다 낮은 활성화 에너지인 $55 \sim 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ 을 보이고 있고, 나머지 촉매는 역으로 낮은 활성을 보인 촉매들로 $70 \sim 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ 의 높은 활성화 에너지값을 보이고 있다. 또한 촉매 종류에 따른 k_0 값은 활성화 에너지 값과 유사한 경향으로 변화였다. 즉, 촉매의 종류에 따라 활성화 에너지가 크면 k_0 값도 상대적으로 컸다. 오히려 k_0 값 변화가 활성화 에너지값 변화보다 촉매에 따라 더욱 뚜렷한 경향을 보이고 있다.

본 연구에 사용된 상용 촉매들 중에 우수한 활성을 보이는 세 종류의 촉매인 AOK-78-52와 AOK-78-56 그리고 하니컴 촉매에 대해 촉매의 함량 증가

Table 3. Pseudo-first kinetic parameters for methane combustion using various commercial catalyst (CH₄ con. in air = 2,010 ppmv, cat. amount = 2 g, gas flow rate = 120 cc/min).

Catalysts	k_0 (mol g ⁻¹ s ⁻¹ MPa ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
AOK-75-41	5.76×10^3	67.76
AOK-78-52	5.51×10^3	55.79
AOK-78-56	1.10×10^4	58.39
NKT-12-8	3.22×10^6	96.41
NKT-12-40	4.15×10^4	73.52
UKM-12-6	2.29×10^6	94.90
Honeycomb	1.70×10^5	64.42

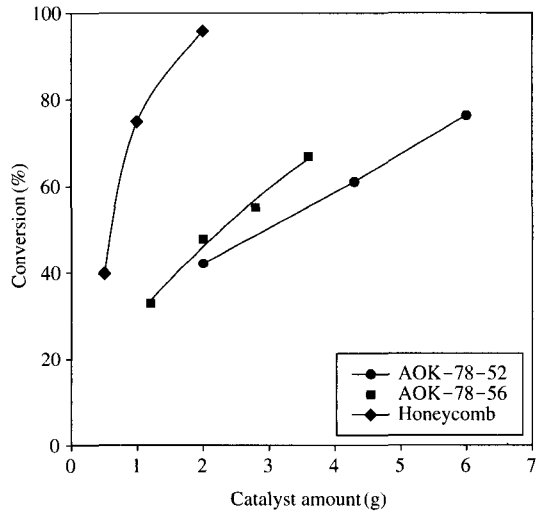


Fig. 4. Conversion as a function of catalyst amount for methane combustion using various commercial catalysts at 350°C (CH₄ con. in air = 2,010 ppmv, gas flow rate = 120 cc/min).

에 따른 활성 변화를 반응온도 350°C에서 실시하여 그림 4에 나타냈다. 실험 결과를 살펴 보면, 세 촉매에서 촉매 함량이 증가함에 따라 메탄의 전화율이 거의 선형적으로 증가하였고, 촉매량의 증가에 따른 전화율 증가를 나타내는 기울기 값은 촉매 종류에 따라 상당히 달랐다. 세 촉매 중에 낮은 활성을 보이는 AOK-78-52보다는 높은 활성을 보이는 AOK-78-56의 경우가 촉매 함량 증가에 대한 전화율 증가를 나타내는 기울기 값이 더욱 높은 값을 보이고 있고, 또한 가장 좋은 활성을 보인 하니컴 촉매가 아주 큰 기울기를 보이고 있다. 이는 우수한 성능을 가

진 촉매일수록 촉매의 양이 많아짐에 따라 촉매의 활성이 뚜렷하게 증가함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 상용 연소 촉매인 러시아산 6종과 국내산 1종에 대해 메탄 연소 기초 실험을 실시하여 촉매의 성능을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 촉매의 활성은 촉매의 BET 비표면적과 세공 용적 등의 물리적 특성보다는 담체에 담지된 금속 성분과 금속 함량인 화학적 특성에 더욱 영향을 받았다.

둘째, 촉매 활성은 고가인 귀금속 촉매인 하니컴 촉매가 가장 우수하였고, 다음으로 저가인 전이금속이 담지된 AOK계인 AOK-78-52와 AOK-78-56 촉매가 우수하였으며, NKT계와 UKM계의 촉매들이 가장 낮은 활성을 보였다. 이는 고가인 하이컴 촉매보다는 저가인 Cu가 과량 포함된 AOK-78-52 촉매나, 또는 Cr과 Co가 담지된 AOK-78-56 촉매가 조금 낮은 활성을 보이지만 경제성 면을 고려한다면 좀더 적절하리라 생각된다.

셋째, 메탄 연소 반응에서 1차 반응 속도식으로 구한 활성화 에너지 값은 가장 좋은 활성을 보인 하니컴 촉매의 경우 약 64 kJ mol^{-1} 인 반면에, 하니컴 촉매보다 낮은 활성을 보인 AOK-78-52와 AOK-78-56 촉매가 $56 \sim 58 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 오히려 소폭 낮은 활성화 에너지 값을 보였다.

넷째, 각종 촉매에 대해 촉매의 함량 증가에 따른 전환율 증가는 대체로 선형적으로 증가하지만 우수한 활성을 보인 촉매일수록 촉매 함량 증가 효과가 더욱 뚜렷하게 나타남을 알 수 있었다.

결론적으로, 저농도의 메탄 연소를 위해 경제성이 있는 상용 전이금속 촉매는 담체인 알루미늄에 과량의 Cu가 담지된 촉매(AOK-78-52)나 담체인 실리카-알루미늄에 Cr과 Co가 담지된 촉매(AOK-78-56)가 우수하였다.

참 고 문 헌

- 서성규, 윤형선, 김상재(2000) 망간 산화물 촉매의 VOCs 연소 특성. 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 421-422.
- 천태진, 김혜진, 최성우(2005) 망간 산화물에 의한 톨루엔 촉매 산화 반응: (1) 촉매 반응 및 특성 평가. 한국대기환경학회지, 21(2), 161-168.
- Escandon, L.S., S. Ordonez, A. Vega, and F.V. Diez (2005) Oxidation of methane over palladium catalysts: effect of the support. *Chmosphere*, 58, 9-17.
- Hong, S.S., G.-H. Lee, and G.-D. Lee (2003) Catalytic combustion of benzene over supported metal oxide catalysts. *Korean J. Chem. Eng.*, 20, 440-444.
- Hurtado, P., S. Ordonez, A. Vega, and F.V. Diez (2004) Catalytic combustion of methane over commercial catalysts in presence of ammonia and hydrogen sulphide. *Chemosphere*, 55, 681-689.
- Kikuchi, R., S. Maeda, K. Sasaki, S. Wennerstrom, and K. Eguchi (2002) Low-temperature methane oxidation over oxide-supported Pd catalysts: inhibitory effect of water vapor. *Applied Catalysis A: General*, 232, 23-28.
- Larsson, P.O., H. Berggren, A. Andersson, and O. Augustsson (1997) Supported metal oxides for catalytic combustion of CO and VOCs emission: preparation of titania overlayers on a macroporous support. *Catalysis Today*, 35, 137-144.
- Lichtenberger, J. and M.D. Amiridis (2004) Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts. *J. Catal.*, 223, 296-308.
- Yim, S.D. and I.-S. Nam (2004) Characteristics of chromium oxides supported on TiO_2 and Al_2O_3 for the decomposition of perchloroethylene. *J. Catal.*, 221, 601-611.
- Yue, B., R. Zhou, Y. Wang, and X. Zheng (2005) Study of the methane combustion and TPR/TPO properties of Pd/Ce-Zr-M/ Al_2O_3 catalysts with M=Mg, Ca, Sr, Ba. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 238, 241-249.