

Hexa-aluminate 촉매의 제조 및 메탄의 연소반응특성에 관한 연구

김대철^o, 임선기^o, 강성규^{*}
한국과학기술원 화학공학과^o
한국에너지기술연구소 촉매연소부^{*}

Preparation and Characterization of Hexa-aluminate Catalyst for Methane Combustion

Dae-Chul Kim^o, Son-Ki Ihm^o and Sung Kyu Kang^{*}
Department of Chemical Engineering, KAIST^o
Catalytic Combustion Dept., Korea Institute of Energy Research^{*}

서론

촉매연소방식은 불꽃연소보다 낮은 온도에서 연소로를 운전할 수 있기 때문에 NO_x의 발생량을 크게 줄일 수 있으며, 높은 열효율, 넓은 연소범위등의 장점을 지니고 있다.¹ 500°C 이하의 열원을 필요로 하는 곳에 사용되는 저온연소촉매의 경우는 이미 가정에까지 그 이용이 보편화되어 있으나,² γ -alumina에 귀금속을 담지시킨 기존의 연소촉매는 낮은 열안정성으로 인해 800~1400°C의 온도범위에서 운전되는 고온연소에 사용될 수가 없다. 활성금속의 휘발과 담체의 표면적 감소가 심각할 뿐만 아니라, 대부분의 고온연소기는 반응물의 유속이 매우 빨라서 마모에 의한 활성성분의 이탈을 초래할 수도 있기 때문이다. 이러한 이유로 고온연소용 촉매의 연구는 활성물질이 담체구조내에 직접 치환된 "활성담체 (Active support)"의 개발이 주종을 이룰 것으로 전망된다. Mn이 일부 치환된 barium hexa-aluminate (BaO·6Al₂O₃)가 대표적인 예라고 할 수 있는데, 이 물질은 층상구조를 가지고 있어서 결정 평면의 수직한 방향으로 결정성장이 어렵다는 특징 때문에 고온에서도 소결되지 않고 넓은 표면적을 유지하는 것으로 알려져 있다. Machida등은 BaO·6Al₂O₃를 형성하고 있는 Al중의 일부를 Mn으로 치환한 BaMnAl₁₁O₁₉를 제조하여 비담지 촉매로서의 가능성을 확인한 뒤,³ 바륨대신 Sr과 La를 사용하여 더 넓은 표면적을 가진 비담지 촉매인 Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl₁₁O₁₉를 개발하였다.⁴ 이 물질 역시 hexa-aluminate 결정구조를(SrO·6Al₂O₃) 지니고 있으며, Sr의 일부가 La으로, 그리고, Al의 일부가 Mn으로 치환된 형태를 지니고 있다. Machida등이 촉매를 제조하기 위해 사용한 방법은 alcohol 용액에서 금속 알콕사이드를 중합하는 졸-겔법이었으며, Groppi등은 BaO·6Al₂O₃와 BaMnAl₁₁O₁₉를 공침법으로 제조한 결과를 발표한 바 있다.⁶

본 연구에서는 질산염 수용액의 동시침전을 통해 BaO·6Al₂O₃와 Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl₁₁O₁₉를 제조하여 물성및 메탄의 연소반응특성을 조사하였으며, 이를 졸-겔법에 의해 제조한 경우와 비교하였다.

실험방법

공침법의 출발물질로는 Ba(NO₃)₂와 Al(NO₃)₃·9H₂O를 사용하였으며, 각각의 수용액을 혼합한 후 과량의 (NH₄)₂CO₃ 수용액에 적하하여 침전물을 얻을 수 있었다. 여과와 건조를 거친 침전물을 800~1400°C의 온도범위에서 소성한 후 각각에 대해 XRD 및 SEM 분석을 수행하였으며, 질소흡착법에 의해 표면적을 측정하였다. 입자들의 응집을 막기 위해 동결건조법을 통해 잔류 용매를 제거하였으며, 이를 상압건조한 경우와 비교하였다. 촉매의 연소반응특성을 조사하기 위해 메탄과 공기의 혼합물(1% CH₄)에 대해 고정층 연속흐름 반응기에서 메탄의 산화반응을 수행하였다. 열적 안정성을 측정하기 위한 비교물질로, Yoldas가⁵ 사용한

참고문헌

1. D.L. Trimm, *Appl. Catal.*, 7, 249(1983)
2. A. Nishino, *Catal. Today*, 10, 107(1991)
3. M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, *J. Catal.*, 120, 377(1989)
4. M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, *J. Catal.*, 123, 477(1990)
5. B.E. Yoldas, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 54(3), 289(1975)
6. G. Groppi et al., *Appl. Catal. A:General*, 104, 101(1993)

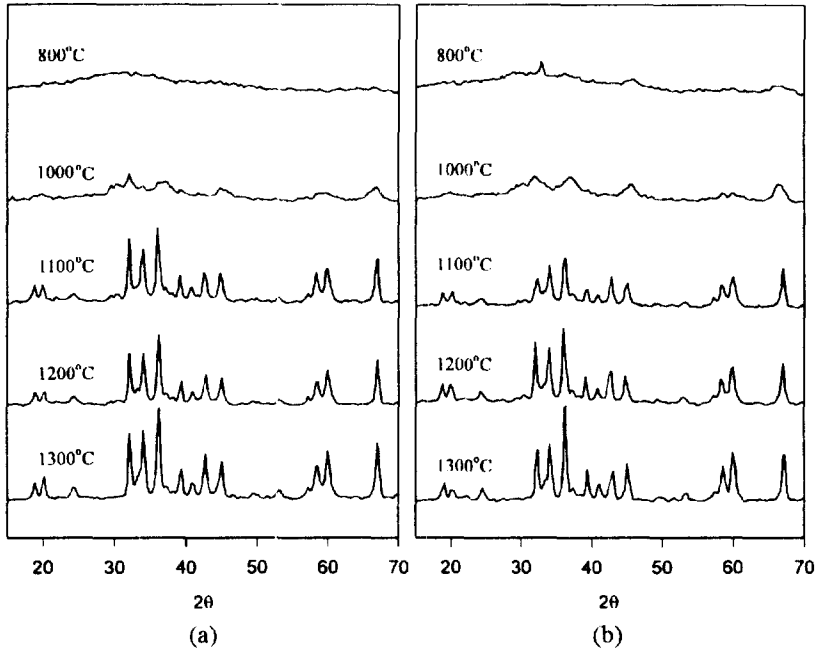


Fig. 4 XRD patterns of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ after calcination at various temperatures
(a) : Prepared by sol-gel method
(b) : Prepared by coprecipitation

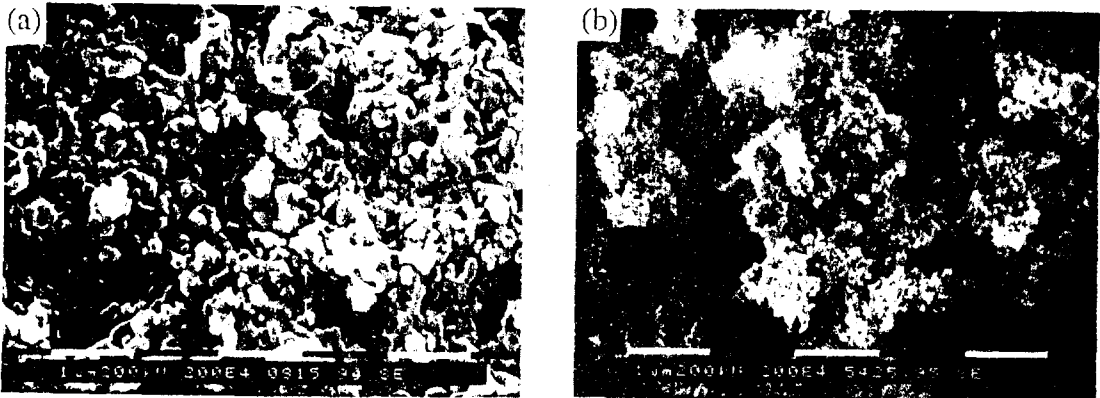


Fig. 5 SEM Images of alumina and $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ after calcination at 1200°C
(a) Alumina-1
(b) $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ prepared by coprecipitation

10m²/g이나 2이상에서는 급속이 증가하여 2.5일때 약 140m²/g, 3.0일때는 165m²/g 인 것으로 나타났다. 또 이런 염들은 치환도에 따라 세공의 크기가 달라져 지금까지 제올라이트에서 볼수 있었던 형상선택성을 가진다는 것도 알려지고 있다[6].

실험

본 실험은 150ml 크기의 autoclave에서 batch형태로 실행하였다. 이소부탄과 1-부텐이 반응물로 사용되었으며 이소부탄/1-부텐 의 비는 약 10정도로 하였다. 반응물의 양은 이소부탄10g/촉매1g 의 범위에서 약간씩 변화를 주었다. 먼저 촉매를 autoclave에 넣고 건조시킨다. 그런 후 200K정도의 온도에서 반응물을 주입하고 온도를 올린다. 상온(30℃)이 되면 반응기 내의 압력은 약 2기압 정도가 되고 이때 질소로 압력을 5기압 정도가 되게 한다. 용액을 자석교반기로 교반하면서 반응시킨다. 일정한 시간간격으로 시료를 취하여 GC(HP5890)에 용액을 1μl씩 주입하여 분석한다. 사용한 GC 칼럼은 HPplot (KOH/Al₂O₃)이다.

결과 및 토론

Fig.1에는 Cs가 음이온당 2.5배 치환된 텅스토인산염의 소성온도에 따른 반응성을 나타낸 것이다. 텅스토인산을 선택한 것은 여러 헤테로폴리산중에서 산성이 가장 강한 것으로 알려져 있기 때문이다. 헤테로폴리산이나 그 염은 소성온도에 따라 반응성이 차이가 나는 것으로 알려져 있다. 이때 수율의 양을 다음과 같이 계산된다.

$$\text{yield} = 100 \times \frac{\text{생성물의 무게\%}}{\text{처음 주입된 부텐의 무게\%}} \quad ; \text{ (생성물은 C}_1\text{-C}_{12}\text{)}$$

Fig.1에서 나타난 바와 같이 Cs으로 치환 되었을 때 300℃로 소성하였을 때가 가장 반응성이 좋은 것으로 나타났으며 200℃, 400℃로 치환되었을 때는 300℃소성의 경우보다 약 70-80%정도의 반응성을 보이고 있다. Fig.2는 모산인 텅스토인산과 NH₄으로 치환되었을 때의 반응성을 나타내고 있다. 이 경우 Cs염이 가장 높은 반응성을 보이고 있고 NH₄염은 이보다 낮지만 어느정도의 반응성을 가지고 있음을 알수 있다. 그러나 모산의 경우 반응성이 현저히 떨어짐을 볼수 있다. Fig.3은 전체반응수율에서 C₈ alkylate의 선택성과 수율을 10시간 기준으로 나타낸 것이다. 원하는 물질이 고옥탄가의 가솔린이므로 이경우에 C₈ 성분중 부텐의 이분자체라 할수 있는 옥텐은 포함시키지 않았다. Cs염의 경우 소성온도에 크게 관계없이 비슷한 정도의 선택도를 나타내고 있다 NH₄염의 경우는 반응성은 떨어지나 선택도에서는 오히려 Cs염보다 10%정도 더 높은 것으로 나타났다. 그 결과 C₈ alkylate의 수율은 Cs염과 NH₄염이 비슷하게 나타난다. 이경우에는 선택도가 뛰어난 NH₄쪽이 더 좋은 경우라 할 수 있다. 모산은 산성이 더 강하므로 옥텐이나 그이상의 분자량이 큰 탄화수소의 생성비율이 많았다. 다른 생성물들을 보면 C₅-C₇까지의 탄화수소는 잘 생성되지 않았으며 C₉-C₁₂의 반응물도 그리 많이 생성되지 않았다. 주된 부산물은 옥텐이었으며 이것은 부텐의 반응물의 비율을 줄임으로서 어느정도 해결할 수 있을 것으로 생각된다. 실제 특허들에는 반응물의 비율이 약 100정도로 나타나 있다.[3]

헤테로 폴리산염들은 기존의 헤테로폴리산보다 3배정도의 반응성과 더 높은 선택도를 나타냄으로서 알킬화 반응에 있어서 어느정도 효과가 있다고 할 수 있다. 또한 치환도나 치환제에 따라 반응성 및 선택도에 차이를 보이므로 이에 관한 더 깊은 연구가 필요하리라고 본다.