

## 메탄 산화를 위한 Pd 촉매의 특성

이진만·양오봉<sup>†</sup>·김춘영·우성일\*

전북대학교 화학공학부, \*한국과학기술원 화학공학과  
(1999년 3월 2일 접수, 1999년 4월 21일 채택)

## Characteristics of Pd Catalysts for Methane Oxidation

Jin-Man Lee, O-Bong Yang<sup>†</sup>, Chun-Yeong Kim, and Seong-Ihl Woo\*

School of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Taejeon 305-701, Korea

(Received March 2, 1999; accepted April 21, 1999)

**요약:** 압축천연가스 자동차에서 배출되는 메탄의 산화를 위한 Pd 촉매의 특성을 조사하였다. 알루미늄에 담지된 Pd 촉매와 La과 Ce의 조촉매가 첨가된 촉매들을 합침법으로 제조하였다. 메탄산화 반응은 U-튜브 흐름 반응기에서 공간속도(GHSV)가 72000 h<sup>-1</sup>이고 반응온도가 200~800 °C 범위에서 실험을 수행하였다. 촉매는 XRD, XPS, BET 표면적 및 수소화환원 실험에 의하여 특성화되었다. Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 제조시 전구체로 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 사용하고 600 °C로 소성하였을 때 CH<sub>4</sub> 산화의 활성이 가장 높았다. 소성된 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 palladium은 대부분 PdO로 존재하였으며, 이것의 메탄 산화 반응 활성이 환원된 촉매에 대부분 존재하는 Pd 금속 보다 높았다. 넓은 범위의 redox ratio에서 실험을 반복하면 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 활성이 감소하고 높은 활성을 보이는 window 영역이 좁아지는 특성을 보였다. 조촉매로 Ce가 첨가된 촉매는 오히려 메탄 산화 활성이 감소하였으며, 조촉매로 La이 첨가된 Pd/La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 담체와 palladium의 열적 안정성이 향상되어 1000 °C에서 aging된 후에도 우수한 활성을 보였다. 또한 Pd/La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 NO에 의한 CH<sub>4</sub> 제거 반응 특성에서 산소가 존재하지 않는 경우 redox ratio가 1.2 근처에서 메탄이 모두 제거되었으나 산소가 존재하면 메탄 제거율이 크게 감소하였다.

**Abstract:** The reaction properties of Pd, Pd-Ce and Pd-La catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were investigated in the oxidation reaction of methane (CH<sub>4</sub>) exhausted from the compressed natural gas vehicle in a U-tube flow reactor with gas hourly space velocity of 72,000 h<sup>-1</sup>. The catalysts were characterized by X-ray diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), BET surface area and hydrogen chemisorption. Pd catalyst prepared by Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as a palladium precursor and calcined at 600 °C showed the highest activity for a methane oxidation. Catalytic activity of calcined Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in which most of palladium was converted into palladium oxide species was higher than that of reduced Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in which most of palladium existed in palladium metal by XRD. As increasing the number of reaction cycles in the wide range of redox ratio, the catalytic activity of Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was decreased and the highly active window became narrower. Lanthanum oxide promoted Pd catalyst, Pd/La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed enhanced thermal stability compared with Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> even after aging at 1000 °C, which was ascribed to the role of La as a promoter to suppress the sintering of palladium metal and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. Almost all of methane was removed by the reaction with NO at the redox ratio of 1.2 in case of oxygen excluded stream, but that activity was significantly decreased in the stream containing oxygen.

**Key words:** Pd catalyst, Compressed natural gas vehicle(CNGV), Methane oxidation, Lanthanum oxide, Ceria

### 1. 서론

최근 산업 발전에 따른 공장, 자동차 등의 수요가 날로 증가함에 따라 배출되는 환경오염 물질도 급격히 증가하여 지구 생태계와 인간의 건강에 심각한 문제를 일으키고 있다[1]. 세계 각국은 환경 보호를 위한 노력으로 환경오염 물질의 배출에 대한 규제를 강화하고 있다. 예로서 미국의 캘리포니아와 다른 연방 정부에서 강력한 대기 오염 물질 배출 허용 기준과 희박 연소 엔진 장착을 요구하고 있다. 캘리포니아의 초저공해 자동차(ultra low emission vehicle, ULEV) 배기가스 배출 허용 기준은 현재의 수준에서 2003년까지 탄화수소 배출을 90%, 일산화탄소를 50%, 질소 산화물을 80%로 줄이도록 요구하는 강력한 새로운 규제이어서 이 규제를

극복할 수 있는 대체 연료 개발과 오염 물질 제거 공정 개발 및 희박 연소 엔진 개발을 서두르고 있다[2].

최근 대체 연료를 이용한 자동차에 대한 연구에서 알코올 자동차의 경우 부식 및 알데히드 배출 등의 문제가 있는 반면 압축천연가스를 사용하는 자동차(compressed natural gas vehicle, CNGV)는 연료의 낮은 에너지 밀도 이외에는 별다른 큰 문제를 가지고 있지 않아 연료적 측면, 엔진 기술적 측면 및 배기가스 측면에서 기존의 가솔린이나 디젤 자동차를 대체할 수 있는 가능성이 가장 큰 것으로 평가받고 있다. 압축천연가스는 가솔린에 비하여 가격이 저렴하고, 노킹을 잘 일으키지 않으며 넓은 압축비로 연소가 가능해져 연비를 향상시킬 수 있는 장점이 있다[3]. 그러나 메탄은 탄소수가 많은 고가의 탄화수소에 비하여 산화가 어려워 분해가 잘 되지 않는 특성을 가지고 있어 CNGV에서 배출되는 미연소된 메탄의 제거율이 높은 촉매의 개발이 필수적이다.

지금까지 연구 결과에 따르면 메탄을 산화하기 위한 촉매로는

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: obyong@che.chonbuk.ac.kr)

가솔린 자동차용 삼원촉매에 비하여 Pd 함량이 많은 촉매가 유리한 것으로 알려져 있다[3,4]. 그러나 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 탄화수소, 일산화탄소 및 일산화 질소에 대해서 공통적으로 활성을 보이는 공연비 영역이 좁다는 점과 희박 연소 영역에서 탄화수소의 산화율이 낮다는 단점이 있다. 이러한 현상은 희박 연소 구간에서 Pd가 PdO로 산화되어 메탄에 대한 산화율이 저하되기 때문으로 보고된 바 있다[3,5]. 이와 반대로 Pd 촉매에 의한 메탄 산화에서 활성점이 Pd가 아니고 PdO라는 연구 결과도 있다[6].

본 논문에서는 CNGV에서 배출되는 메탄의 산화를 위한 Pd 촉매의 반응특성 및 물리화학적 특성화를 진행하였다. 팔라듐의 전구체와 소성온도 변화에 따른 촉매의 반응특성과 La 및 Ce과 같은 조촉매를 첨가하여 제조된 촉매들의 활성과 내열성에 대하여 조사하였다. 또한 XRD, BET 및 H<sub>2</sub> 화학흡착 실험을 통한 촉매의 특성화도 병행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 촉매 제조

La(함량: 3~12 wt %, 전구체: lanthanum nitrate)와 Ce(함량: 5 wt %, 전구체: cerium(III) nitrate)의 전구체를 묽은 질산에 녹이고  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Nishio Co., 충전밀도: 0.60 g/cm<sup>3</sup>, BET 표면적: 160 m<sup>2</sup>/g, 입자크기: 20~70 mesh)와 혼합하여 진공회전증발기에 넣어서 물을 증발시킨 후 120 °C로 유지한 건조기로 하루밤 동안 건조하고 600 °C로 4시간 동안 공기를 흘리면서 소성시킨 시료에 Pd 중량이 1 wt %가 되도록 Pd 전구체(Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·XH<sub>2</sub>O)를 다시 함침시켜 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조된 시료를 600 °C에서 4시간 동안 공기를 흘리면서 소성시킨 시료를 fresh 촉매라 하였으며, fresh 촉매를 350 °C에서 3시간 동안 수소를 흘리면서 환원시킨 촉매를 reduced 촉매라 하였다. 그리고 공기를 흘리면서 1000 °C로 8시간 열처리시킨 시료를 aged 촉매라 하였다. 촉매의 중량은 팔호 안에 숫자로 표시하였다. 이때 Pd의 중량은 1 wt %로 모두 동일하여 따로 표시하지 않았다(예: Pd 1 wt %와 La 3 wt %를 포함한 촉매는 Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>라 표시함). 또한 Pd의 전구체와 소성온도를 변화시켜 함침법으로 제조한 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 Pd의 전구체로 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·XH<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pd 및 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>를 사용한 촉매를 각각 PdN, PdA 및 PdC로 표시하고 각각의 뒤에 소성온도(°C)를 숫자로 표시하였다(예: PdN400 촉매는 Pd의 중량이 1 wt %, Pd의 전구체로 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·XH<sub>2</sub>O를 사용하였으며, 소성온도가 400 °C인 촉매를 말한다).

### 2.2. 촉매의 특성화 실험

촉매의 BET 표면적 측정 및 수소 화학흡착에 의한 Pd 금속의 분산도는 BET 장치(ASAP 2010C, Micromeritics Co.)로 측정하였다. 수소 화학흡착 실험을 통한 Pd 금속의 분산도 측정은 0.5 g의 촉매를 사용하고 100 °C에서 흡착 등온선을 구하였다. 흡착실험 전에 수소흐름(40 mL/min) 하에서 400 °C까지 4 °C/min의 속도로 승온한 후 400 °C에서 2시간 동안 촉매를 환원시키고, 400 °C에서 2시간 동안 진공펌프로 10<sup>-6</sup> torr로 탈착시킨 후 진공 하에서 100 °C까지 온도를 낮추고 이 온도에서 총흡착량을 구하였다. 계속해서 100 °C에서 1시간 동안 가역 흡착된 수소를 10<sup>-6</sup> torr까지 탈착시킨 후 가역 흡착 등온선을 구하였다. 총흡착 등온선과 가역 흡착 등온선의 선형부분의 차이를 비가역 화학흡착량으로 하였으며, 이것으로 분산도를 구하였다. 일반적으로 Pd 금속은 다른 귀금속류(Pt, Rh)와 달리 수소가 흡착될 뿐 아니라 팔라듐 hydride 형태로 수소가 흡수되기도 한다. 즉 일정 등온 흡착 압력 하에서는 표면에 흡착되는 hydride뿐만 아니라, 금속 cluster 내부와 용해되면서 또

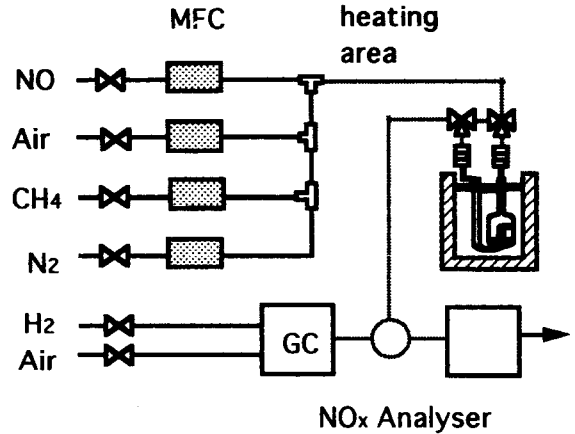


Figure 1. Schematic representation of reaction apparatus.

다른 hydrides가 생성되는데 이러한 팔라듐 hydride는 상온에서는 약 2 kPa 이상에서 생성되기 시작한다고 보고되고 있다[7]. 이 압력이 온도에 따라 증가하여 373 K에서는 46.7 kPa 이상의 압력에서 이러한 팔라듐 hydride가 생성된다고 보고된 바 있다[8]. 따라서 본 실험은 이상의 자료에 근거하여 팔라듐 hydride가 형성되지 않는 조건인 100 °C와 250 torr 이하에서 수소 흡착실험을 수행하였다.

X-선 회절분석(Rigaku III/A type)의 target은 파장( $\lambda$ )이 1.5405981 Å인 Cu(K $\alpha$ )를 사용하였으며, 시험 조건은 4 °/min, 40 kV, 그리고 45 mA로 조작하였다.

XPS 스펙트럼은 표면분석 chamber(LHS 10, SPECS GmbH, Germany)에서 8 $\times$ 10<sup>-10</sup> torr 이하의 진공과 Mg K $\alpha$ (10 kV, 30 mA, E<sub>k</sub> = 1253.6 eV)를 사용하여 얻었다. C 1s 피크(284.6 eV)를 reference로 사용하였다.

### 2.3. 반응 실험

반응실험 장치는 Figure 1과 같으며 촉매 0.2 g을 U-튜브형 석영 반응기에 넣고 질소(50 mL/min) 흐름하에서 300 °C까지 상승시켜 1시간 동안 활성화시키고 반응온도인 200 °C로 냉각시킨 후 반응물을 주입하고 200 °C에서 800 °C까지 10 °C/min으로 승온시키면서 촉매의 활성을 테스트하였다. 이때 각각의 반응 온도에서 30분간 유지시켜 안정화된 data를 취하였으며 본 실험 조건에서 반응시간 동안 촉매의 비활성화 정도는 무시할만큼 작았다. 반응가스는 공연비(A/F)가 17.2인 이론양론비로 도입하였으며, 조성은 메탄 2,500 ppm과 O<sub>2</sub> 및 balance 가스 N<sub>2</sub>를 질량유속계로 조절하였다. 반응에서 공간속도는 72,000 h<sup>-1</sup>이었고 전체 가스유속은 400 mL/min이었다. 자동차가 운전하는 동안 산화 환원상태가 반복됨에 따른 Pd 촉매의 메탄 산화 반응 특성을 관찰하기 위하여 반응가스의 산화 및 환원 분위기를 나타내는 redox ratio(R)를 변화시키면서 메탄 산화 반응실험을 550 °C에서 수행하였다. 여기서 R은 4CH<sub>4</sub>/[NO + 2O<sub>2</sub>]의 비율로 정의[3,9]되며, 1일때 혼합가스가 화학양론비로 혼합되었음을 의미한다. 메탄은 가스크로마토그래프(DONAM Systems Inc. DS6200)로, NO는 Chemiluminescence NO<sub>x</sub> 분석기(Thermo Environmental Instruments Inc. Model 42H)를 사용하여 분석하였다. 반응용 가스는 N<sub>2</sub>(99.99% 이상), CH<sub>4</sub>(extra pure), NO(99.99% 이상) 및 공기(99.99% 이상)를 사용하였으며 N<sub>2</sub>는 제올라이트와 oxy-trap을 통과시켜 각각 극 미량 포함된 수분과 산소를 제거한 정제가스를 사용하였다.

**Table 1.** BET Surface Area and Palladium Dispersion of Various Catalysts

Catalysts	BET(m <sup>2</sup> /g)		Dispersion(%)	
	Fresh	Aged	Fresh	Aged
Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	164.9	89.9	28.7	4.1
Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	163.8	108.6	12.3	7.1
Pd/Ce(5)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	154.8	85.9	27.5	4.0
Pd/La(3)/Ce(5)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	156.8	93.0	35.5	1.1

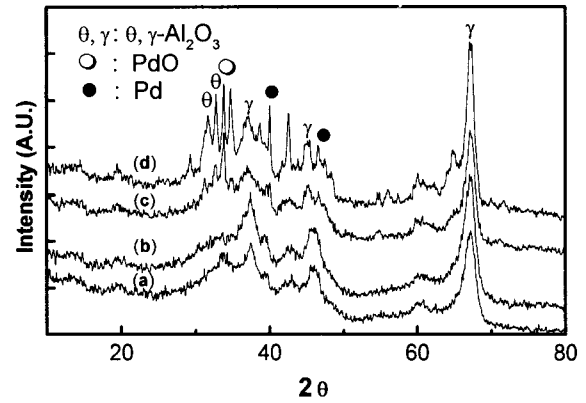
3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성화

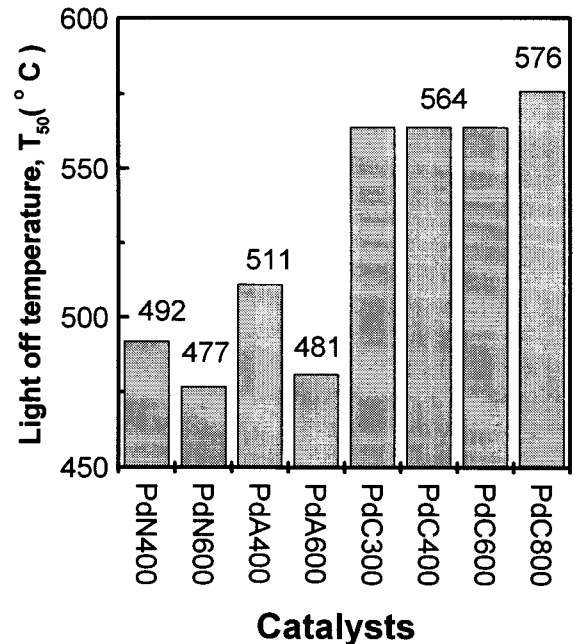
Fresh, 그리고 aged 촉매의 BET 표면적과 팔라듐의 분산도를 Table 1에 나타냈다. 모든 촉매의 표면적은 aging 후 크게 감소하였다. Aged 촉매 중에서 Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 비교적 높은 표면적을 유지한 반면 Ce를 첨가한 Pd/Ce(5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 거의 같은 표면적 감소를 나타냈다. 그리고 La과 Ce이 동시에 함침된 Pd/La(3)/Ce(5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 Ce만 함침된 Pd/Ce(5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 담체 표면적 감소가 작았다. 따라서 La은 촉매의 표면적 감소를 억제하는 효과가 있는 반면 Ce은 촉매의 표면적 감소 억제 효과가 거의 없음을 알 수 있다.

수소 흡착실험에 의한 Pd 분산도 결과를 보면, fresh 촉매인 경우 Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분산도가 12.3%로 낮은 것을 제외하고 대부분 27% 정도로 비슷한 분산도를 나타냈다. 그러나 aging 후의 분산도는 Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 분산도가 최대이고 다른 촉매는 4% 정도로 크게 감소하였다. 이것은 La이 담체인 알루미늄의 표면적 감소를 억제하는 역할을 할 뿐 아니라 Pd 금속의 sintering을 억제하는 역할이 있음을 나타내주는 결과이다. Fresh Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 분산도가 가장 낮은 이유는 Bell 등[10]이 주장한 것처럼 lanthanum oxide가 무정형의 LaO<sub>x</sub>의 상태로 Pd 입자를 둘러싸는 decoration 효과 때문에 수소흡착을 억제하기 때문이며 아울러 이러한 decoration 효과가 aging시 Pd 금속의 sintering을 억제하여 aging 후 분산도가 최대를 나타내는 것으로 설명할 수 있다.

Figure 2는 fresh, 그리고 aged Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 XRD 피크를 나타낸 것이다. Fresh 촉매의 피크는 비교적 완만하여 결정성이 낮은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상과 작은 PdO (2 $\theta$ : 33.85°) 입자로 존재하는 것을 알 수 있다. 그러나 2 $\theta$ 가 29.6°의 LaO<sub>x</sub> 피크가 나타나지 않았다. Fresh 촉매들에서는 작은 PdO 피크가 관찰되었으나 Pd 피크는 거의 나타나지 않았다. 그러나 aging 후의 모든 촉매는 결정이 크게 성장하였으며, 2 $\theta$ 가 40.1°인 Pd와 2 $\theta$ 가 32.8°인  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 새로운 피크들이 나타났다. 특히 aged Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 Pd 금속에 해당하는 피크가 현저하게 큰 피크로 성장하였으며, 알루미늄은 표면적이 160 m<sup>2</sup>/g인  $\gamma$ -상에서 표면적이 80~100 m<sup>2</sup>/g 이하[11]인  $\theta$ -상으로 상전이 되어 촉매가 심하게 sintering된 것을 알 수 있다. 그러나 aged Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서는 Pd 금속의 성장이 거의 없었으며, 또한 담체는  $\gamma$ -상에서  $\theta$ -상으로의 상전이 역시 크지 않았다. 이러한 결과는 La이 Pd의 결정화와  $\theta$ -상의로의 상전이를 억제하여 촉매의 내열성을 증진시키는 역할을 하는 조촉매임을 나타낸 것이다. 촉매의 활성점이 PdO 혹은 Pd이든 간에 높은 분산도를 유지시키는 La이 첨가된 촉매는 고온에서 sintering에 의한 비활성화가 상당히 억제될 것이다. Chang과 Jhon[12], 그리고 Oudet 등[13]은 내열성 LaAlO<sub>3</sub>를 슬-벨법과 공침법으로 각각 제조하여 2 $\theta$ 가 33.38°



**Figure 2.** XRD pattern of fresh Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), fresh Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), aged Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) and aged Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d).



**Figure 3.** Effects of palladium precursors and calcination temperatures on the light off temperatures (T<sub>50</sub>, °C) of Pd catalysts.

에서 LaAlO<sub>3</sub> 피크를 확인한 반면, 본 실험에서의 Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서는 어떠한 형태의 lanthanum 화합물에 대한 피크를 발견할 수 없었다.

3.2. 반응 실험

Figure 3은 메탄의 전환율이 50%가 되는 light off temperature (T<sub>50</sub>, °C)에 대한 Pd 전구체 및 소성 온도의 영향을 나타낸 것이다. Pd 전구체의 종류에 따른 메탄 산화 반응의 T<sub>50</sub>은 PdC(전구체가 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) > PdA(전구체가 (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pd) > PdN(전구체가 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)의 순서로 낮았다. 즉 T<sub>50</sub>이 낮을수록 촉매의 활성이 우수하므로 palladium nitrate를 Pd의 전구체로 사용한 촉매의 활성이 가장 우수함을 알 수 있다. Palladium acetate와 palladium chloride를 전구체로 하여 제조된 촉매의 활성이 상대적으로 낮은 이유로 생각할 수 있는 것은 전구체에 포함된 일부의 탄소와 염소가 소성할 때 완전히 제거되지 않고 촉매 독으로 작용한 것으로 생각할 수 있

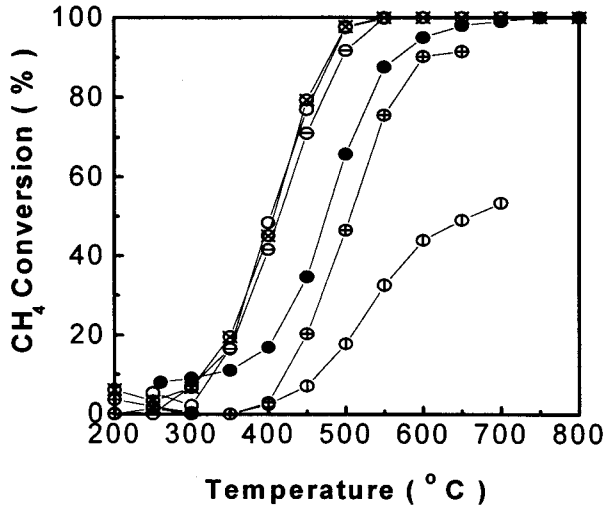


Figure 4. Effect of promoters on CH<sub>4</sub> conversion Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●—●), Pd/La(3)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○—○), Pd/La(6)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□—□), Pd/La(12)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (△—△), Pd/La(3)/Ce(5)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◇—◇) and Pd/Ce(5)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▽—▽).

다. Subramanian 등[3]은 Pd의 전구체로 PdCl<sub>2</sub>와 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 사용한 촉매의 활성을 비교한 실험에서 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 전구체로 사용한 Pd 촉매가 메탄 전환율이 높았다고 보고한 바 있으며, Hicks 등[15]은 촉매를 만드는 동안 침적된 염소가 메탄 산화 속도를 억제할 것이라고 보고하고 실험을 통한 검증이 필요하다고 지적하였다. 그리고 H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>로 함침한 Pd 촉매를 공기 중에서 500 °C로 소성한 경우 매우 안정한 PdClO<sub>2</sub> 형태로 존재하며 매우 느리게 PdO 형태로 분해된다고 보고한 바 있다. Pd 촉매의 소성 온도 변화에 따른 메탄 산화율은 PdN 촉매와 PdA 촉매의 경우 400 °C에서 소성 시킨 경우보다 600 °C로 소성 하였을 때 활성이 높게 나타났다. 이것은 소성온도가 400 °C로 저온인 경우 전구체에 있는 유기물등의 물질이 완전히 제거되지 않아 촉매의 활성이 낮은 것으로 사료된다. 그러나 PdC 촉매의 경우는 300, 400 및 600 °C로 소성온도가 변해도 활성의 차이는 미미하였으며 전체적으로 PdN과 PdA 촉매와 비교하여 상당히 낮은 활성을 나타냈다. 또한 800 °C로 소성 시킨 촉매는 메탄 전환율이 오히려 감소하였는데 이것은 고온에서의 sintering 때문으로 설명할 수 있다. 위의 결과에서 촉매의 최적 소성 온도는 600 °C로 판단되었다.

Figure 4는 조촉매로 La과 Ce를 첨가한 촉매들의 반응온도 변화에 따른 메탄 전환율을 나타낸 것이다. La을 3 wt % 첨가한 Pd/La(3)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 메탄 전환율이 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 크게 향상되었으나 La 중량을 6 wt %와 12 wt %로 증가시켜도 촉매의 활성 증가는 거의 없었고 오히려 약간 감소하였다. 그러나, Ce을 5 wt % 첨가한 Pd/Ce(5)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 활성은 크게 감소한 것으로 나타났다. 또한 La과 Ce을 동시에 첨가한 Pd/La(3)/Ce(5)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매도 역시 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 메탄 전환율이 낮았다. Hicks 등[12]은 CeO<sub>2</sub>의 산소 저장능(oxygen storage capacity, OSC)이 NO의 환원능을 향상시키지만 알칸과 같은 메탄의 산화능을 저하시킨다고 보고 한 바 있다.

Figure 5는 fresh 촉매와 aging 촉매의 활성을 비교한 것이다. Aging된 Pd/La(3)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 활성은 오히려 fresh Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 높은 저온 활성을 보였다. 이는 XRD, BET 표면적 및 수소 화학흡착 실험에서 La을 첨가한 촉매가 aging 후에도 표면적이 높게 유지되고 Pd의 높은 분산도 결과와 일치하는 결과로 La이 촉매의 열적 내구성을 유지시킨 결과로 해석할 수 있었

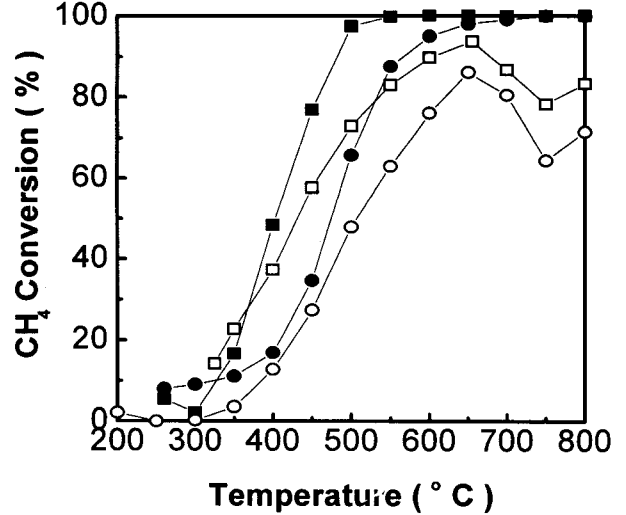


Figure 5. Comparison of the catalytic activity between fresh and aged catalyst. Fresh Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●—●), fresh Pd/La(3)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (■—■), aged Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○—○) and aged Pd/La(3)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□—□).

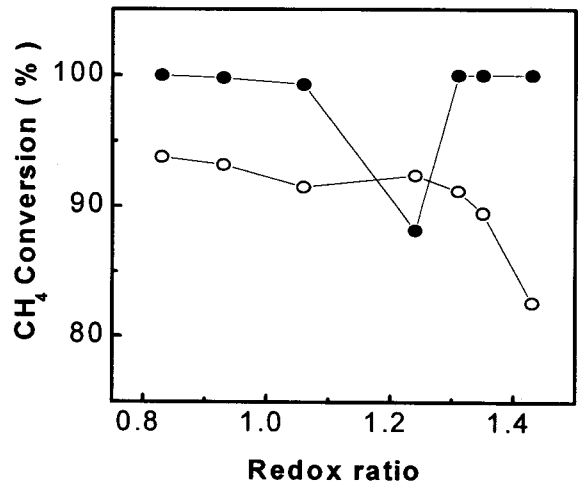


Figure 6. Comparison of catalytic activity between Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcined at 600 °C (●—●) and Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduced at 350 °C (○—○) after calcined at 600 °C as a function of redox ratio at 550 °C.

다. Fresh 촉매는 600 °C 이상에서 100% 전환율을 나타냈으나 aged 촉매는 600 °C에서 최대의 전환율을 나타내고 600 °C 이상의 온도에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다. Farranto 등[6,15]의 메탄 산화 반응 연구에서 PdO가 800 °C 이상의 고온에서 Pd로 되어 활성이 저하되므로 활성점이 PdO라고 고찰한 바 있다.

Figure 6은 600 °C에서 소성된 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 600 °C에서 소성시킨 후 350 °C에서 환원된 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 활성을 비교한 결과이다. 반응온도는 550 °C이고 redox ratio(R = 2 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>)는 0.8에서 1.4까지 변화시켰으며 메탄을 2500 ppm으로 일정하게 공급하고 산소농도를 변화시켜 R을 조절하였다. 소성된 촉매의 활성이 환원된 촉매 보다 우수하였다. 이 촉매들의 XPS 결과에 의하면 소성된 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 Pd 3d<sub>5/2</sub>의 binding energy가 335.9 eV에서 관찰되었으며, 이 피크는 Engler 등[16]의 보고에 의하면 palladium oxide에 해당한다. 또한 환원된 촉매는 Pd 3d<sub>5/2</sub>의 binding

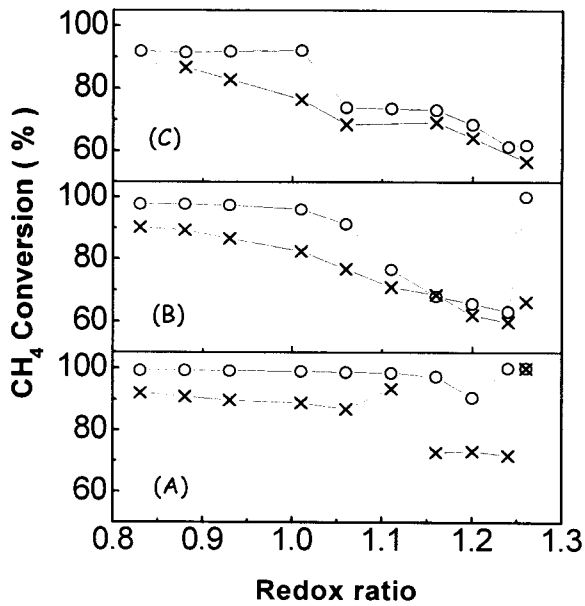


Figure 7. Effect of reaction cycle in the wide range of redox ratio on CH<sub>4</sub> conversion over Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at the reaction temperature of 550 °C. The reaction was started from lower redox ratio to higher redox ratio(circle) and then followed by the reaction to reverse direction(cross) in the first cycle (A), second cycle (B) and third cycle (C).

energy가 334.9 eV에서 나타났으며 이것은 palladium metal에 해당하였다[16]. 따라서 메탄 산화 반응의 활성은 palladium oxide가 palladium metal 보다 우수함을 알 수 있다.

Figure 7은 반응온도를 550 °C로 고정하고 역시 산소를 변화시켜 R을 0.8에서 1.3로 증가시키면서 반응시키고 계속해서 다시 R을 1.3에서 0.8로 감소시키면서 반응을 진행시킨 것을 첫번째 cycle (Figure 7 (A))이라 하고 이렇게 3회 반복 실험한 결과이다. 이때 촉매가 각 각의 실험조건에서 평형이 되도록 충분한 시간을 기다린 후 촉매의 활성을 측정하였다. 먼저 과잉 산소 영역(R < 1)에서 희박 산소 영역(R > 1)으로 산소의 양을 변화시키면서 반응을 진행하고 이어서 희박산소에서 과잉산소 영역으로 반복하여 반응실험을 한 결과 후자의 활성이 전자의 활성보다 낮은 히스테리시스를 보였다. 위와 같은 실험을 3차례 반복 실험한 결과 반응 회수가 증가하면서 활성이 약간씩 감소하였을 뿐 아니라 100%의 활성을 나타내는 window가 좁아지는 특성을 보였으며 3차 반복실험(Figure 7 (C))에서 촉매의 활성이 100%를 나타내는 window가 더욱 좁아졌다. 그리고 실험 회수 증가와 산화 환원 분위기가 반복됨에 따라 산소 과잉 조건에서의 활성 감소폭이 낮은 반면 산소 희박 조건에서의 활성 감소폭이 컸다. 이는 반응 초기 상태에서는 촉매의 팔라듐이 대부분 PdO로 존재하기 때문에 높은 활성을 유지하지만, R이 1 이상으로 증가하면 환원 분위기가 되어 일부의 PdO가 Pd로 환원되어 활성이 약간 감소하는 것으로 설명할 수 있다. 또한 반응회수가 증가함에 따라 산화 환원 분위기가 반복되고 더 많은 PdO가 Pd로 전환되어 더 크게 활성이 감소하고 window도 좁아지는 것으로 설명할 수 있다.

Figure 8은 반응온도 550 °C에서 O<sub>2</sub>가 존재하지 않는 상태에서 CH<sub>4</sub>를 750 ppm으로 일정하게 공급하고, NO 농도를 0.33~0.25% (R = 4 CH<sub>4</sub>/NO, 0.9~1.2)로 변화시키면서 NO에 의한 CH<sub>4</sub> 제거율을 나타낸 것이다. NO에 의한 메탄의 제거 반응은 산화 영역에서 보다 환원 영역에서 우수하였으며 R = 1.2에서 메탄이 100% 제

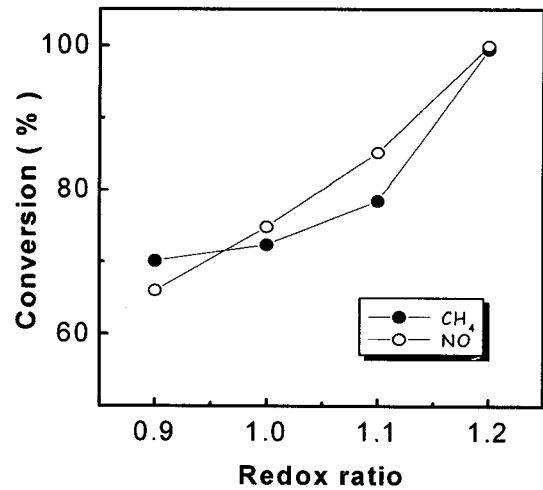


Figure 8. Effect of redox ratio on the removal of CH<sub>4</sub> by NO in the absence of O<sub>2</sub> over Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at the reaction temperature of 550 °C. The concentrations of CH<sub>4</sub> and NO were 750 ppm and 0.33~0.25%, respectively.

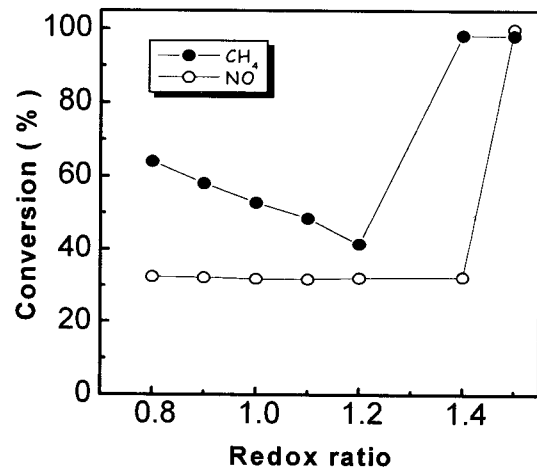
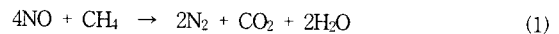


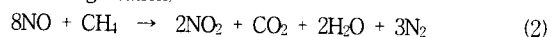
Figure 9. Effect of redox ratio on the removal of CH<sub>4</sub> by NO in the presence of O<sub>2</sub> over Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at the reaction temperature of 550 °C. The concentrations of CH<sub>4</sub>, NO and O<sub>2</sub> were 2500 ppm, 1500 ppm and 0.64~0.26%, respectively.

거되었다. NO에 의한 메탄 제거 반응은 아래 반응 (1)~(6)의 여러 반응을 제안할 수 있다. 즉 NO에 의한 메탄 산화 환원이 주 반응이며, R = 1 이하에서는 NO<sub>2</sub>가 형성되고 R = 1 이상에서는 CO가 형성된다[3,9]는 보고에 의하면 반응식 (2)와 (3)을 부반응으로 생각할 수 있다. 또한 Subramanian 등[3]은 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 CH<sub>4</sub>-NO 모델가스 산화 환원비 실험에서 환원 영역의 NO 환원이 60% 이하로 보고하였다. 그러나 Pd/La(3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 환원 영역에서 NO에 의한 메탄 제거율이 100%가 되는 것은 반응 (4)의 water-gas shift reaction에서 발생된 수소에 의한 NO 환원 반응 (반응(6))와 반응 (5)의 steam-reforming 반응 때문으로 설명할 수 있다.

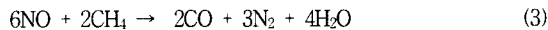
(stoichiometric reaction)



(net oxidizing reaction)



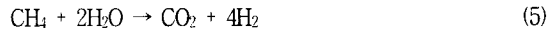
(net reducing reaction)



(water-gas shift reaction)



(steam-reforming reaction)



(NO reduction)



Figure 9은 반응온도 550 °C에서 CH<sub>4</sub> 농도를 2500 ppm, NO 농도를 1500 ppm, 그리고 산소 농도를 0.64~0.26%(R=4 CH<sub>4</sub>/[NO+2O<sub>2</sub>], 0.7~1.5)로 변화시키면서 CH<sub>4</sub> 제거율을 나타낸 것이다. 메탄 제거율은 R=0.8~1.2 범위에서 약간씩 감소하다 R=1.2에서부터 다시 크게 증가하여 R=1.4 이상에서 메탄이 100% 제거되었다. 따라서 NO에 의한 메탄의 제거 반응에서 산소는 반응을 억제하는 역할을 하는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

팔라듐 촉매의 CH<sub>4</sub> 산화 반응 실험과 XRD, XPS, BET 표면적 및 수소화흡착 특성 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) CH<sub>4</sub> 산화를 위한 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 전구체로 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 사용하고 600 °C로 소성하였을 때 가장 높은 활성을 보였다.

2) XRD와 XPS 결과에 의하면 소성된 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 대부분의 금속은 PdO로 존재하며, 환원된 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 대부분의 금속은 Pd로 존재하였다. CH<sub>4</sub> 산화 반응에서 소성된 촉매의 활성이 환원된 촉매보다 더 우수하였다. 이것은 Pd보다 PdO가 메탄 산화 반응에 더 높은 활성을 가졌음을 나타내주는 결과이다. 또한 넓은 범위의 redox ratio에서 cycle를 반복하여 반응시켰을 때 반복 회수가 증가될수록 CH<sub>4</sub> 산화 반응 활성이 감소하고 높은 활성을 보이는 window도 점점 좁아졌으며 환원 분위기(R > 1)에서 활성 감소 폭이 더욱 컸다. 이것은 메탄 산화에 대한 활성이 높은 PdO가 활성이 낮은 Pd로 전환되기 때문으로 설명할 수 있었다.

3) 1000 °C에서 aging시 Pd/La(3)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 비교하여 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 상전이가 적고, Pd의 분산도 감소도 적었을 뿐 아니라 PdO가 Pd로 전환되는 비율도 적어 결과적으로 메탄 산화 반응의 활성 감소도 적었다. 따라서 La은 Pd/La(3)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 담체와 팔라듐의 열적 안정성을 향상시키는 조촉매 역할을 하였다.

4) Pd/La(3)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 산소가 NO에 의한 CH<sub>4</sub> 제거율을 크게 감소시켰으나 산소가 존재하지 않는 경우 redox ratio가 1.2 근처에서 메탄이 모두 제거되었다.

#### 감 사

본 연구비의 일부를 지원해준 전북대학교 자동차신기술연구소에 감사드립니다. 또한 산업자원부와 과학기술부 주관 G7 project(차세대 자동차 기술 개발-저공해분야, 1995~1998) 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. R. Impens, "Catalysis and Automotive Pollution Control", ed. A. Crucq and A. Frennet, **30**, 11, Elsevier, Amsterdam (1987).
2. B. J. Cooper, *Platinum Metals Rev.*, **38**, 1, 2(1994).
3. S. Subramanian, R. J. Kudia, and M. S. Chattha, *SAE*, No. 930223(1993).
4. C. S. Weaver, *SAE*, No. 892133(1989).
5. R. F. Hicks, H. Qi, M. L. Young, and R. G. Lee, *J. of catalysis*, **122**, 295(1990).
6. R. J. Farranto, M. C. Hobson, T. Kennelly, and E. M. Waterman, *Appl. Catal. A*, **81**, 227(1992).
7. D. D. Smith, "Hydrogen in Metals", Chicago Univ. Press, Chicago(1948).
8. D. M. Nace and J. G. Aston, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3627(1957).
9. S. Subramanian, R. J. Kudla, and M. S. Chattha, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2460(1992).
10. J. S. Rieck and A. T. Bell, *J. Catal.*, **96**, 88(1985).
11. A. Cybulski and J. A. Moulijn, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **36**, 2, 179(1994).
12. Y. F. Chang and G. M. Jhon, *Catalysis Today*, **30**, 163 (1996).
13. F. Oudet, E. Bordes, P. Courtine, G. Maxant, C. Lambert, and J. P. Gurllet, "Catalysis and Automotive Pollution Control", ed. A. Crucq and A. Frennet, **30**, 313, Elsevier, Amsterdam(1987).
14. R. F. Hicks, C. Rigano, and B. Pang, *Catalysis Letters*, **6**, 271(1990).
15. R. J. Farranto, J. K. Lampert, M. C. Hobson, and E. M. Waterman, *Applied Catalysis B: Environmental*, **6**, 263 (1995).
16. B. H. Engler, D. Lindner, E. S. Lox, A. Schafer-Sindlinger, and K. Ostgathe, *Stud. Surf. Catal.*, **96**, 441(1995).