

Pd 계열 수소 분리막의 오염에 관한 연구

안종희, 윤성필, 남석우, 임태훈, 홍성안, 김진수*

*한국과학기술연구원, 연료전지연구센터
**경희대학교 환경응용화학대학

A Study on Contamination of Hydrogen Permeable Pd-based Membranes

Jonghee Han, Sung Pil Yoon, Suk Woo Nam, Tae-Hoon Lim, Seong-Ahn Hong, Jinsoo Kim*

* Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology
39-1 Hawolgok-Dong, Seongbuk-Gu, Seoul, 136-791

** College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University
1 Soechun-Lee, Kiheong-Eup, Yongin, Kyungki-Do, 449-701

ABSTRACT

H₂ permeation flux through a 100 μ m-thick Pd-Ru (6wt%) membrane was measured at various temperatures and pressures. The permeation flux followed the Sievert's law and thus the rate-limiting step of the hydrogen permeation was the bulk atomic diffusion step. The activation energy of the permeation flux was obtained at 17.9 kJ/mol and this value is consistent with those published previously. While no degradation of the permeation flux was found in the membrane exposed to the O₂ and CO₂ environments for 100 hours, the membrane exposed to N₂ environment for 100 hours showed the degradation in the H₂ permeation flux. The H₂ permeation was decreased as the exposure temperature to N₂ environment was increased. The H₂ permeation flux was fully recovered after the membrane was kept in the H₂ environment for certain time. The permeation flux degradation might be caused by the formation of metal nitride on the membrane surface.

주요기술용어 : Pd-Ru membrane(Pd-Ru 막), H₂ permeation(H₂ 투과), Membrane contamination (막오염)

Nomenclature

J_{H_2} : 수소투과 플럭스
 k : 수소투과 계수
 E : 활성화 에너지
 l : 막 두께

- n : 압력지수
 $P_{H_2, high}$: 막 상단부 수소분압
 $P_{H_2, low}$: 막 하단부 수소분압
 R : 기체상수
 T : 온도

1. 서 론

Pd 및 Pd 계열의 합금은 높은 수소 투과성을 보인다고 알려져 있으며 일반적인 기공을 통한 수소 투과가 아닌 소위 용해 및 확산의 투과 기구 (solution and diffusion mechanism)를 통해 수소를 투과하기 때문에 수소 이외의 다른 기체는 투과시키지 않는다. 따라서 Pd 및 Pd 계열의 수소 분리막의 수소 투과선택도는 이론상 무한대이다. 뿐만 아니라 Pd 및 Pd 계열의 수소 분리막은 비교적 높은 열적, 구조적 안정성을 가지고 있다. 이러한 장점들 때문에 Pd 또는 Pd 계열의 합금으로 만든 수소 분리막은 석유화학 산업이나 반도체 산업에 사용되는 고온 수소 분리 및 수소 정제 공정^{1,2)}에 응용될 수 있을 뿐만 아니라 dehydrogenation 반응을 수반하는 막반응기³⁾에도 응용될 수 있다.

Pd 및 Pd 계열의 수소 분리막에 관한 연구는 지난 수 십년 간 꾸준히 진행되어져 왔으며, 막 제조 방법과 수소투과특성에 대한 많은 결과가 발표되었다. 수소 분리막으로 응용되는 경우, 순수한 Pd 막 보다는 기계적 강도, 수소 용해도, 수소 해리를 위한 촉매적 특성 등의 향상을 위해 Pd를 주재료로 한 합금이 사용된다. Pd-Ag 합금막은 수소 분리를 위해 가장 널리 사용되어져 왔다. 최근에 발표된 Pd-Ru 합금막은 550°C 까지의 온도 범위에서 매우 안정하며, 순수한 Pd과 비교하여 5배 이상의 강도를 보인다고 알려져 있다⁴⁾. 순수한 Pd 막이 피독(poisoning)과 코킹(coking)에 민감한 반면, Pd-Ru 합금막은 피독과 코킹에 대한 저항성이 좋으며 수소 첨가 반응 (hydrogenation reaction)에서도 장기간 동안 수소 투과율이 안정적이다⁵⁾. Pd-Ru 합금막을 통한

수소 투과도는 첨가되는 Ru의 양에 영향을 받으며, Ru의 양이 약 5.5 wt% 일 때 가장 높은 수소 투과도를 나타내는 것으로 알려져 있다.

지금까지 Pd 및 Pd 계열의 수소 분리막의 제조와 수소 투과에 대한 연구는 많이 발표되었지만, 막의 오염에 관한 연구는 많이 이루어져 있지 않다. McBride와 McKinley⁶⁾는 Pd 계열의 막의 수소 투과도는 CO₂, CO 또는 CH₄와 같은 오염 가스에 영향을 받지 않는다고 발표하였다. 그러나 Amono 등⁷⁾은 423K에서 724K 사이에서 CO 또는 CO₂가 Pd 계열의 막을 오염시켜 수소 투과도를 떨어뜨린다고 하였다. Amono 등⁷⁾이 발표한 논문에서 의하면 CO와 CO₂가 Pd 계열의 막 표면에 흡착하거나 반응하여 막의 투과 면적을 줄이고 수소 투과도를 떨어뜨린다고 발표하였다. 또한 Mardilovich 등⁸⁾은 Pd 막을 N₂ 환경에 노출하였을 때 수소의 투과도가 떨어진다고 언급하였으나 체계적인 분석을 수행하지는 않았다.

본 연구에서는 최근에 발표된 Pd-Ru 합금막을 통한 수소 투과 플럭스를 살펴보고, O₂, N₂ 그리고 CO₂를 오염 가스로 사용하여 수소 분리용 Pd-Ru 합금막의 오염 특성을 체계적으로 분석하였다.

2. 실험

수소 분리 막으로는 러시아에서 공급된 Pd-Ru 합금막(6wt%, Ekaterinburg Plant of Nonferrous Metals Processing, Russia)을 사용하였다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 외경이 0.95mm이고 막의 두께가 100 μ m 인 Pd-Ru 막을 10cm 길이로 자른 후, 한쪽 끝은 스테인레스 스틸 (SUS) 관에 용접하여 연결하였고 다른 끝은 금을 용접하여 가스 밀봉을 하였다.

기체 투과 실험은 고온 기체 투과실험 장치에서 수행하였으며 장치의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 막을 스테인레스 스틸 관으로 제작된 permeation cell 안에 고정시킨 후, permeation cell을 관상로 (tubular furnace) 안에 장착하여 막

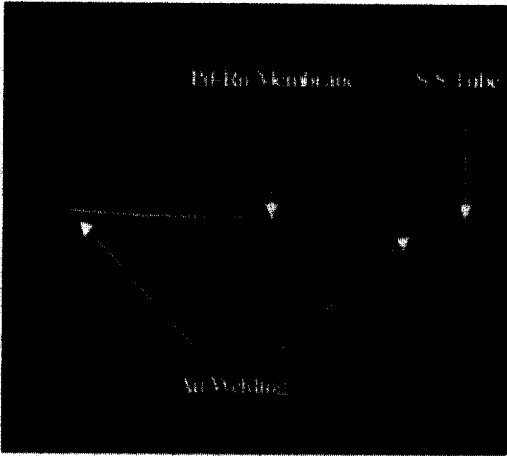


Fig. 1. A Pd-Ru membrane welded on a stainless steel tube.

의 온도를 조절하였다. 상압부로 유입되는 기체는 permeation cell 입구에 장착한 needle valve를 통해 일정한 유속으로 유입되었으며 상압부의 압력은 출구에 장착한 needle valve를 통해서 조절되었다. 상압부의 압력은 pressure transducer

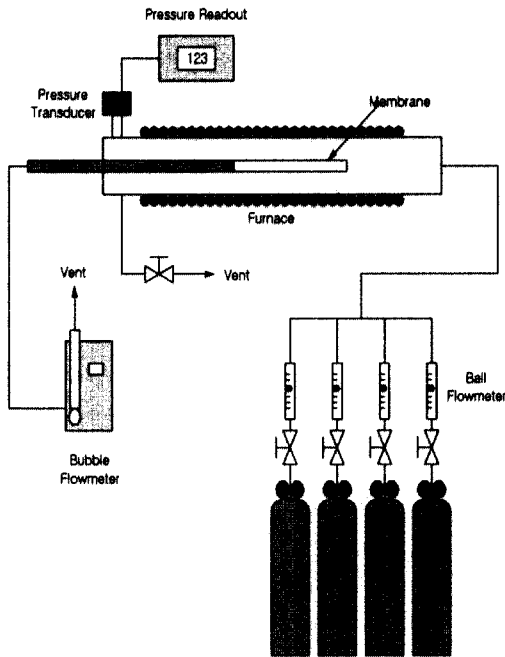


Fig. 2. Schematic diagram of the permeation cell.

(MKS)로 측정하였다. 막을 통과한 기체는 permeation cell 외부에 설치되어 있는 bubble flowmeter에서 유량을 측정한 후, 대기 중으로 배출되게 하였다.

수소 투과 실험은 300-500℃의 온도범위에서 상압부의 압력을 2 - 3.5 atm에서 변화시켜가며 수행하였다. 투과 실험을 시작하기 전에 Pd-Ru 합금막은 헬륨 분위기에서 2℃/min를 넘지 않는 속도로 300℃까지 승온시켜 상변화로 생성되는 막의 균열을 방지였다. 원하는 온도에서 평형을 이루면, 수소를 통측(shell side)으로 흘려주었다. 관측(tube side)에서는 퍼지가스를 사용하지 않았으며 압력은 대기압보다 약간 높게 유지시켰다.

N₂, O₂, CO₂ 가스에 의한 막오염을 살펴보기 위한 실험에서는, 투과 장치에 100시간 동안 오염가스를 흘려보낸 후 통측의 투과부에 30분 이상 수소를 불어 넣어 투과 장치에서 오염가스를 제거하였다. 오염가스가 충분히 제거된 후, 통측의 수소 분압이 3기압에서 수소 투과 실험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Pd 계열의 합금막에서의 수소 투과는 고압부 측의 막 표면에서 기체 분자가 용해되고, 용해된 기체 분자가 막 내부를 확산하여, 저압부 측의 반대 표면에서 탈리하여 전달된다고 일반적으로 알려져 있으며 이러한 투과 기구를 용해 및 확산 기구라 한다. Pd 또는 Pd 계열의 합금막에서는 기체가 이온 또는 원자 형태로 분해되어 이동하기 때문에 불활성 기체는 금속막을 투과하지 못한다. 즉, 수소 분자는 금속막 표면에서 해리되어 흡착되고 프로톤 (H⁺)과 전자로 전리해서 금속막 내부를 확산한다. 금속막의 저압측에서는 프로톤이 각각의 금속으로부터 전자를 받아들여 흡착 수소 원자로 되고 원자는 분자로 탈착된다. 따라서 편홀이 없는 Pd 또는 Pd 계열의 합금막에서는 수소 기체만이 투과할 수 있으므로 무한대의 선택투과도를 갖게 되며 불활성 기체는 투과할 수 없게 된다.

합금막에서의 수소의 용해도와 부분압은 수소의 농도에 영향을 받으므로 단위 면적당 수소투과 속도는 Fick의 제 1법칙을 이용하여 표현할 수 있다.

$$J_{H_2} = \frac{k(P_{H_2,high}^n - P_{H_2,low}^n)}{l} \quad (1)$$

여기에서 J_{H_2} 는 수소 투과 플럭스 (hydrogen permeation flux), k 는 수소 투과계수 (Hydrogen permeability), l 은 막의 두께, $P_{H_2, high}$ 와 $P_{H_2, low}$ 은 각각 막의 상단부와 하단부에서의 압력, n 은 압력 지수 값을 나타낸다. Hurlbert 등⁹⁾에 의하면 Pd막의 두께가 20 μ m 이상인 경우는 수소 투과에 있어 벌크 확산 (bulk diffusion) 과정이 율속 지배 단계가 된다고 보고하고 있다. 수소 투과에 대한 율속 지배 단계가 벌크 확산 과정인 경우 수소 투과 플럭스는 수소 압력의 제곱근에 비례하는

Sievert 법칙에 따른다. 즉, 위의 식에서 n 의 값이 0.5에 해당하게 된다.

Pd-Ru 합금 막을 통한 수소 투과 플럭스를 온도와 상압부 측 수소 분압을 변화시켜가며 측정하였다. Fig. 3에는 수소 투과 플럭스를 수소 압력의 제곱근에 대하여 나타냈다. 300-500 $^{\circ}$ C의 온도 범위에서 수소 투과 플럭스는 고압부의 압력을 증가시킴에 따라 증가하였으며 수소 압력의 제곱근에 대하여 직선으로 표시되어 Sievert 법칙을 따르는 것을 알 수 있다. 따라서 막 두께가 100 μ m 인 Pd-Ru 막의 수소 투과에 있어서는 벌크 확산 단계가 율속 지배 단계임을 확인할 수 있었다.

Pd-Ru 막을 통한 수소 투과 플럭스의 온도의존성을 살펴보기 위해 Arrhenius plot을 Fig. 4에 나타냈다. 고압부 압력이 일정할 때 온도에 대한 의존성은 직선으로 나타났으며, 기울기를 통해 계산된 Pd-Ru 합금막을 통한 수소 투과의 활성화 에너지(activation energy)는 17.9 kJ/mol이었다. Pd 및 Pd 계열의 막을 통한 수소 투과에 있어 활

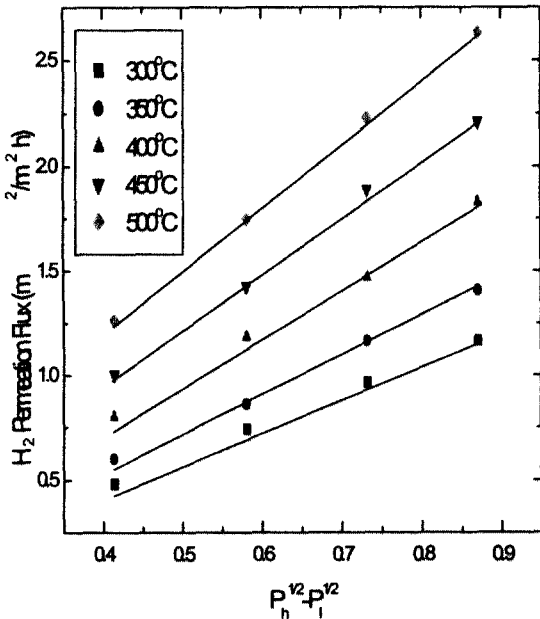


Fig. 3. Pressure dependency of H₂ permeation flux through Pd-Ru membrane.

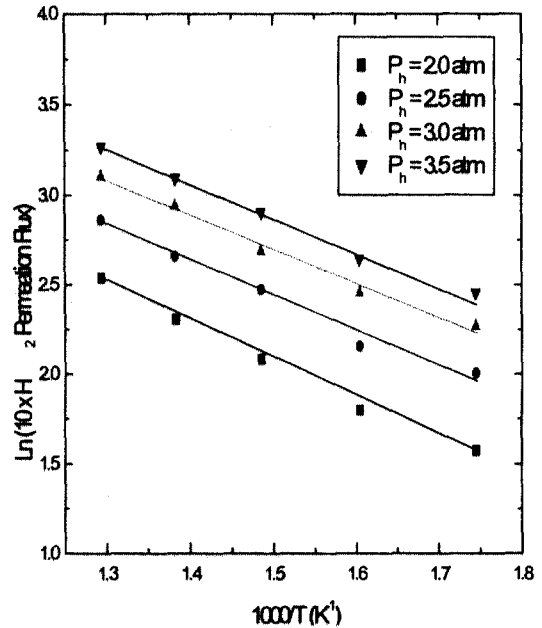


Fig. 4. Temperature dependency of H₂ permeation flux through Pd-Ru membrane.

Table 1. Variation of H₂ permeation flux after exposure to various gases

Gases	Before Exposure	After Exposure
CO ₂	1.4 m ³ /m ² · h.	1.4 m ³ /m ² · h.
O ₂	1.4 m ³ /m ² · h.	1.4 m ³ /m ² · h.
N ₂	1.4 m ³ /m ² · h.	1.3 m ³ /m ² · h.

성화 에너지는 막의 제조 방법 및 두께, 투과 실험의 조건 등에 따라 다소 차이가 있으나 두께가 100μm 이상되는 bulk 막의 경우, 11.92-20.50 kJ/mol 범위의 활성화 에너지를 보인다고 알려져 있다¹⁰⁾. 따라서 본 연구에서 사용한 Pd-Ru 합금막을 통한 활성화 에너지도 이전에 발표된 활성화 에너지 값과 큰 차이를 보이지 않고 있음을 알 수 있었다.

오염가스에 대한 영향을 살펴보기 위해 Pd-Ru 합금막을 400℃, O₂, N₂, CO₂ 분위기에서 100시간

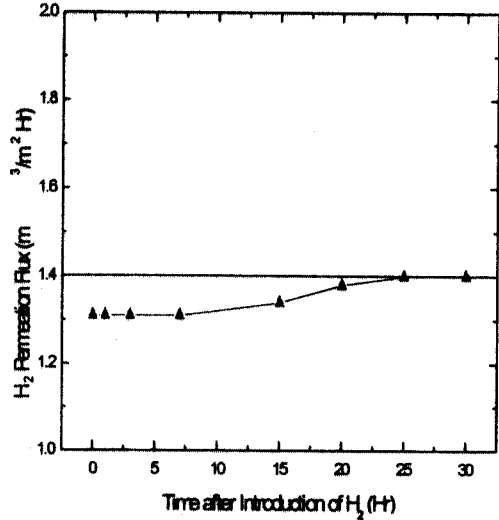


Fig. 6. Recovery of H₂ permeation flux.

동안 노출시킨 후 수소 투과 플럭스의 변화를 살펴보았으며 그 결과를 Table 1에 나타냈다. O₂와 CO₂ 분위기에서 노출시킨 막의 경우 노출시키기 전과 후의 수소 투과 플럭스는 같은 값을 보였다. 즉, O₂와 CO₂ 기체는 Pd-Ru 합금막과 그를 통한 수소 투과 플럭스에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 반면에, N₂에 노출된 막의 경우 수소 투과 플럭스가 1.3 m³/m² · hr로 노출전에 측정된 1.4 m³/m² · hr와 비교하여 약 7% 정도 감소함을 알 수 있다.

N₂와 같이 불활성 기체로 알려져 있는 기체가 막 표면을 오염시키는 기구 해석을 위해 각기 다른 온도에서 Pd-Ru 합금막을 N₂ 분위기에 100시간 동안 노출시킨 뒤 수소 투과 플럭스를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

그림에 나타낸 Pd-Ru 합금막을 통한 수소 투과 플럭스는 온도 영향을 배제하기 위해 각 온도에서 N₂ 분위기에 노출시키기 전의 수소 투과 플럭스로 표준화(normalize)하여 나타냈다. 그림에서 보듯이 온도가 증가할수록 N₂ 분위기에 노출 후 수소투과플럭스는 감소하는 경향을 보여 300℃에서 약 4% 정도 감소하였던 수소 투과플럭스는 500℃에서는 약 16%정도 감소하였다.

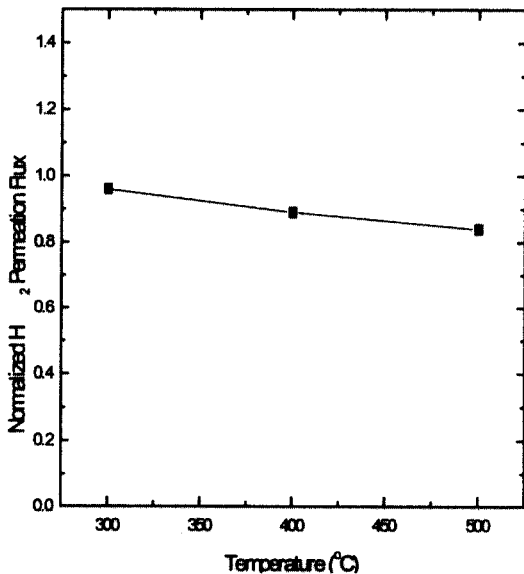


Fig. 5. Variation of normalized H₂ permeation flux with exposure temperature to N₂ environment.

Fig. 6에 나타냈듯이 N_2 분위기에 노출된 후 감소한 수소 투과 플럭스는 수소 분위기에서 계속 투과실험을 하게 되면 차츰 증가하여 25시간 후에는 원상태로 복원되었다.

불활성 기체인 N_2 기체가 막을 오염시킬 수 있는 가능한 기구는 Amono 등⁷⁾이 CO_2 오염에 대해 주장한 바와 같이 N_2 기체가 Pd-Ru 합금막의 표면에서 흡착하여 막의 투과 면적을 줄이는 것이다. 막의 투과 온도를 고려할 때, 물리적 흡착은 불가능하고 N_2 기체가 Pd-Ru 금속과 반응하여 금속질화물(metal nitride)을 생성하는 화학적 흡착으로 수소 투과에 필요한 유효 면적을 감소시켜 수소 투과 플럭스를 감소시킨 것으로 사료된다. 이는 앞서 언급한 온도에 따른 수소 투과 플럭스 감소의 변화를 보면 더욱 확실하다. 즉, 온도가 증가할수록 N_2 가스와 Pd-Ru 금속막과의 반응이 더욱 빨라져 더욱 많은 금속질화물이 생성되어 수소 투과 플럭스가 더 많이 감소되는 것으로 사료되어지며 N_2 환경에 노출되어 수소 투과 플럭스가 감소된 Pd-Ru 막이 다시 수소 분위기에 노출되면, 막표면의 금속 질화물이 금속으로 다시 환원되어 수소 투과 플럭스가 다시 복구된다고 사료되어진다.

4. 결 론

Pd-Ru (6wt%) 합금막을 통한 수소 투과 실험이 다양한 온도와 압력 범위에서 행해졌다. 100 μm 두께의 합금막을 통한 수소 투과는 Sievert 법칙을 따랐으며, 막에서의 벌크 확산이 율속단계임이 확인되었다. O_2 와 CO_2 기체는 H_2 투과에 영향을 미치지 않았으나, N_2 분위기에서 100시간 동안 노출된 합금막은 수소 투과 플럭스의 감소를 보였다. 그러나 합금막이 수소 분위기에서 계속 노출되는 경우, 수소 투과 플럭스는 완전히 복구되었다. 투과 플럭스의 감소는 합금막 표면에 N_2 기체가 화학적 흡착을 통해 금속 질화물의 형성이 원인일 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) G. Saracco, and V. Specchina, "Catalytic inorganic-membrane reactors: present experience and future opportunities", Catal. Rev.-Sci. Eng., Vol 36, No 2, 1994, p. 305.
- 2) J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. Van Veste, and S. Kaliaguine, Catalytic palladium-based membrane reactors: Review, The Canadian Journal of Chem. Eng., Vol. 69, 1991, p. 1036.
- 3) Shu, J., B.P.A. Grandjean and S. Kaliaguine, "Asymmetric Pd-Ag/stainless steel catalytic membranes for methane steam reforming", Cat. Today, Vol. 25, 1995, p. 327.
- 4) V.M. Gryaznov, and N.V. Orekhova, "Reactors with Metal and etal-Containing Membranes," in "Structured Catalysts and Reactors," A. Cybulski, and J.A. Mouljin, eds., Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
- 5) S.W. Nam et al., Methane Steam Reforming in a Pd-Ru Membrane Reactor, KJChE, Vol. 17, No. 3, 2000, p. 288.
- 6) R.B. McBride and D.L. McKinley, A new hydrogen recovery route, Chemical Engineering Progress, Vol. 61, No. 3, 1965, p. 81.
- 7) M. Amano, C. Nishimura, and M. Komaki, Effect of high concentration CO and CO_2 on hydrogen permeation through the palladium membrane, Materials Transactions, vol. 31, 1990, p. 404.
- 8) P. P. Mardilovich, Y. She, M.-H. Rei and Y. H. Ma, Defect Free Palladium

- Membranes on Porous Stainless Steel Support, AICHE J., Vol. 44, No. 2, 1998, p. 31.
- 9) R.C. Hurlbert and J.O. Konecny, Diffusion of hydrogen through palladium, J. Chem. Phys., Vol. 34, 1961, p. 655.
- 10) B.D. Morreale et al., The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures, J. Membr. Sci., in press, 2003.