KIGAS Vol.8, No.3, September, 2004
(Journal of the Korean Institute of Gas)

팔라듐 촉매의 메탄의 연소반응에 관한 연구 -담체의 크기와 소성온도에 따른 효과-

†이 택 홍
호서대학교 화학공학과
(2004년 7월 27일 접수, 2004년 9월 22일 채택)

A Study of Combustion Reaction of Methane by Pd Catalyst - Effects of Support Size & Calcination Temperature -

Taeck Hong Lee
Dept. of Chemical Engneering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea
(Receive 27 July 2004 ; Accepted 22 September 2004)

요 약

팔라듐 촉매는 주로 수소화 반응, 산화반응, 저온 연소반응 등에 사용된다. 특히 최근에 연료전지에 많이 시도되고 있는 알코올 등의 개질을 통한 수소가스의 발생을 할 경우에도 이 팔라듐 촉매의 가능성에 상당한 관심이 증폭되어 왔다. 귀금속 촉매인 팔라듐 촉매가 성능이 우수하지만 고가이고 내구성과 소성후의 성능저하 등이 해결해야 할 과제로 남아 있다. 본 연구에서는 내구성과 소성 후에도 성능의 저하가 없는 팔라듐 촉매를 합성하고 반응성을 연구하였다.

Abstract - Pd catalyst have been used in hydrogenation, oxidation, and low temperature combustion reaction. Recently, it is candidated as a possible reagents in the partial oxidation of methanol reformers of the fuel cell. Pd catalysts, even though it is very precious and expensive, catalytic functioning is good, but it still need to be improved in the matter of durability and low catalytic activity after calcination. In this study, we synthesize the improved Pd catalyst and study their chemical functioning.

Key words :

Ⅰ. 서 론

최근 환경 문제의 심화 및 화석연료의 고갈에 따라 새로운 에너지 기술이 주목받고 있으며, 특히 연료전지는 큰 주목을 받고 있다. 연료전지는 수소와 산소를 전기화학적으로 반응시켜 화학에너지를 전기에너지로 변화시키기 때문에 에너지의 이용 효율이 높은 특징을 갖고 있으며, 적용의 범위가 넓어 자동차용 및 생활용, 산업용 등에 사용 가능할 것으로 기대되고 있으며, 실용화에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. [1]

연료전지는 사용하는 작동온도, 주연료, 전해질의 종류에 따라 인산형(PAFC), 용융 탄산염형(MCFC), 고체 산화물형(SOFC), 고분자 전해질형(PEMFC), 직접메탄올형(DMFC) 등의 유형이 있다. 연료전지에 주연료로 공급되는 수소는 현재 일반적으로 화학공업 및 각종 산업의 기초 소재의 용도로 생산되고 있으며, 주로 나프타 개질, 천연가스 개질 등의 공정에서 잉여가스로 채취되어 사용되고 있다. 연료전지용 수소원으로 사용이 기대되

† 주저자 : taecklee@office.hoseo.ac.kr

는 것은 천연가스, 메탄올 등이며, 이들 모두 석유계 탄화수소로서 일반적으로 수증기 개질(Steam Reforming), 부분산화(Partial Oxidation), 자열개질(Auto-thermal Reforming) 등의 방법을 통하여 얻어진다. 개질을 위한 연료인 천연가스에는 원산지에 따라 조금씩의 차이는 있으나, 일반적으로 CH_4을 비롯한 탄화수소, N_2, CO_2, H_2S 등이 포함되어 있으며, 이들 불순물은 연료전지 스택의 촉매의 비활성화를 가져오므로 연료전지 공급 전에 반드시 제거되어야 한다. [2]

특히 최근에 천연가스의 개질을 통한 수소가스 발생용으로 팔라듐 촉매의 가능성에 상당한 관심이 증폭되고 있다. 일반적으로 팔라듐(Pd) 촉매는 공업적으로 다양하게 사용되고 있으며, 주로 수소화 반응, 산화반응, 저온 연소반응 등에 사용된다. 귀금속 촉매인 팔라듐 촉매는 우수한 성능에도 불구하고 고가이므로 산업적 적용에 제한을 받고 있으며, 사용상의 부주의로 인하여 고온 공정 적용 후 그 성능이 급격히 저하되어 산업용으로서 안정성 및 신뢰성의 문제가 해결되지 못한 문제점이 있다. 또한 사용 촉매와 개질기의 중간매체와의 견고한 결합을 통한 연료전지의 내구성 향상도 해결 해야할 과제로 남아 있다.

따라서 본 연구에서는 고가인 팔라듐 촉매의 특성에 대한 이해 및 고효율의 촉매를 개발하고자 한다. 특히 저온에서 활성이 높은 팔라듐 촉매를 메탄 부분산화반응에 적용하기 위하여 촉매 활성 및 촉매 제조 방법등에 따라 다양한 연구들이 진행되고 있으며, 본 연구에서는 반응온도에 따라 합성 팔라듐 촉매가 메탄의 산화반응에 미치는 영향에 관하여 고찰하고 있으며, 상용촉매와의 비교를 통하여 상업적 적용성에 대하여 연구를 진행하였다.

II. 이론적 배경

천연가스의 부분산화 공정은 약한 발열반응이며 외부로부터 열의 공급이 필요 없으므로 에너지 효율면에서 장점을 가지고 있다. 일반적으로 부분산화에 관여하는 반응은 크게 4가지로서 연소반응, 수증기 개질반응, 이산화탄소 개질반응, 그리고 부분산화반응을 수반하고 있다. [3]

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad \Delta H^0_{298} = 206\ kJ/mol \quad (1)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad \Delta H^0_{298} = 247\ kJ/mol \quad (2)$$

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \quad \Delta H^0_{298} = -36\ kJ/mol \quad (3)$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \Delta H^0_{298} = -801\ kJ/mol \quad (4)$$

식 (1)은 가장 대표적인 공정인 수증기 개질공정으로서 흡열반응이며 에너지 소모가 많은 단점이 있으며, 식 (2)의 CO_2 개질 공정도 마찬가지로 강한 흡열반응을 보이고 있다. 이에 바하여 식 (3)의 부분산화 공정은 에너지 비용을 현격히 낮출 수 있는 발열 반응이라는 장점이 있다.(4)의 반응은 개질기에 이용시 빠른 기동성을 보인다고 알려져 있으나, 수증기 개질에 비하여 수소의 농도가 낮은 단점이 있다. 부분산화 공정을 위한 촉매로서는 Ni, Co, Pd, Pt, Rh, Ru 등이 알려져 있다.[4~6]

고체 고분자형 연료전지에 공급되는 개질가스를 제조하는 연료개질 장체에서는 고체 고분자형 연료전지가 약 80℃의 저온에서 작동하는 것으로부터, 미량의 일산화탄소가 포

Table 1. List of Catalysts depending on the Precursor and Neutralizing Agents.

Lot No.	Precursor / Neutralizing Agents	Alumina Size (㎜)	Calcination Temp. (℃)
A-1	H_2PdCl_4 / Na_2CO_3	1.5	200
A-2		2.0	
A-3		1.5	500
A-4		2.0	

함되어 있더라도 전극의 촉매가 피독되어 버린다. 따라서 개질 가스 중에 포함되는 일산화탄소를 추가 감소시킬 필요가 있다.

III . 실험방법

3.1. 촉매의 제조

촉매의 제조방법은 금속 성분으로서 H_2PdCl_4를 사용하였으며, 중화제로써 Na_2CO_3를 사용하여 함침법 및 중화법으로서 상온에서 제조하였으며, 건조 소성과정을 거쳐 입상의 형태로 만들었다. 제조된 촉매를 Table 1과 같이 Lot Number를 사용하여 구분하였다.

실험시 시료가스는 중량법(Gravimetric Method)을 이용하여 CO_2를 Balance로 CH_4 농도는 1000ppm, C_2H_4 500ppm, O_2 2000ppm으로 제조하였다. (확장불확도는 ±2%)

3.2. 실험기기

촉매 2.3g 정도를 스테인레스 튜브형 반응기에 넣고 전기 히터를 이용하여 200 ~ 500℃로 열처리한 후 Gas Chroma- tography를 이용하여 분석을 실시하였다.

반응온도는 온도 조절기를 이용하여 시간에 따라 일정하게 유지하였다. 정확한 가스 유량 제어를 위하여 MFC(Mass Flow Controller, DFC 4000series, ± 1%)를 이용하였다. 반응기는 스테인레스 튜브형 반응기를 이용하여 MFC를 이용하여 조절된 가스가 유입되고 온도 조절기에 의해 가열된 촉매는 활성화가 촉진되어 화학 반응이 활발히 일어난다. 이때 가스는 반응 후 생성물인 이산화탄소와 물로 변환하여 Gas Chromatography에는 나타나지 않으며 반응하지 않고 잔존해 있는 가스만이 Gas Chromatography에 유입되어 분석된 후 컴퓨터에 그래프로 나타나게 된다.

IV. 결과 및 고찰

4.1. 담체의 크기 및 알루미나의 영향

알루미나 담체의 크기에 따른 촉매의 효율성을 확인하기 위하여 입자를 Beads 형태로 성형하며, 그 크기를 직경 1.5㎜와 2㎜의 달리하여 실험하였다. 제조된 크기가 다른 두 종류의 팔라듐 촉매는 소성온도를 200℃와 500℃로 다르게 한 후 각각 동일한 조건 (반응온도 350℃)으로 시료가스와 반응 후 촉매의 활성과 열적 안정성을 관찰하였다.

소성 온도를 200℃로 하여 제조한 촉매 Lot A-1 촉매와 A-2 촉매의 담체의 크기에 따른 효율을 Fig. 1.에 나타내었다. 알루미나 담체의 크기가 1㎜인 Lot A-1 촉매는 81%의 메탄 의 저감을 나타내었으며, Lot A-2 촉매는 반응 1시간 후 정도에서 약 75%의 메탄이 저감됨을 나타내고 있다. 일반적으로 반응 시간은 길수록 알루미나 담지 Pd 촉매의 활성이 크게 증가하며 촉매의 구조적인 변화로 인해 이러한 활성변화가 일어난다고 알려져 있으며, 최근에는 반응시간의 경과에 따라 촉매활성은 촉매에 남아 있는 잔류염소이온이 점진적으로 제거되기 때문이라고 알려졌다. [7]

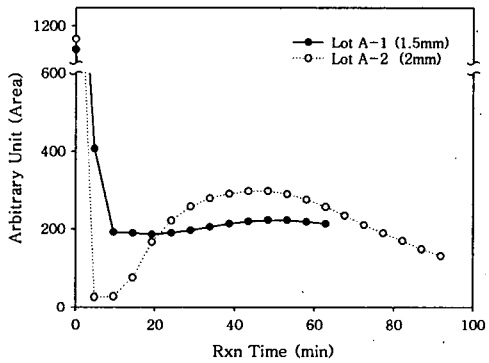

Fig. 1. Efficiency of Catalysts Depending on Support Size

같은 방법으로 소성온도를 500℃로 하여 제조한 Lot A-3 촉매와 A-4 촉매의 경우 담체의 크기에 따른 효율은 Fig. 2.와 같다.

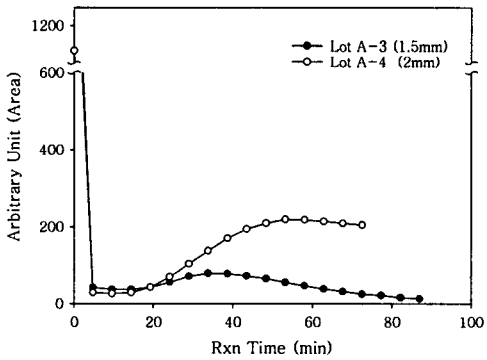

Fig. 2. Efficiency of Catalysts Depending on Support Size

크기가 1㎜인 Lot A-3 촉매는 98%의 메탄 저감을 나타내었고, Lot A-4 촉매는 82%의 메탄 저감을 나타내고 있다.

따라서 위의 두 실험을 통하여 팔라듐 촉매의 경우 담체의 크기를 작게 할수록 촉매 활성이 높음을 알 수 있었다.

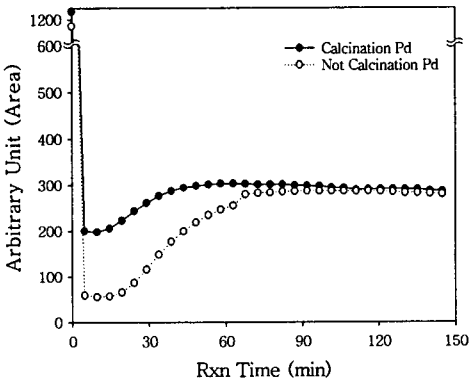

Fig. 3. Efficiency of Common Pd Catalysts Depending On Calcination

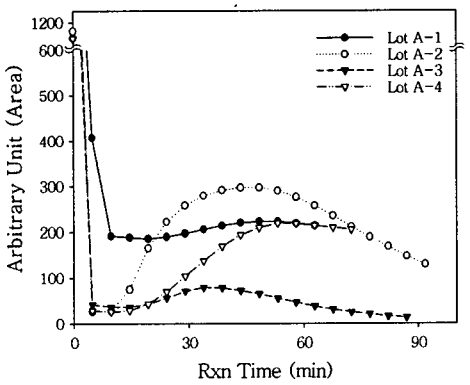

Fig. 4. Efficiency of Catalysts Depending On Calcination Temperature

4.2. 촉매의 소성온도에 따른 영향

상기 실험을 통하여 촉매 제조 시 소성온도에 따라 촉매의 효율을 Fig. 3과 같이 나타낼 수 있었다. 또한 소성온도에 따른 촉매의 효율을 비교하기 위하여 상용 촉매를 가지고서 소성여부에 따른 촉매의 활성 변화를 Fig. 4.에 나타내었다.

일반적으로 팔라듐 촉매의 촉매 활성은 Fig. 3.과 같이 고온으로 열을 가한 경우 촉매의 활성이 비슷하거나 약간 감소하는 경향이 있었다. 즉 열적 안정성이 감소하는 경향이 있으나, 본 실험에서는 Fig. 4.와 같이 Lot A-3 촉매와 같이 열적 안정성이 높고 활성이 높은 촉매를 제조할 수 있었다.

4.3. 반응 온도에 따른 촉매 활성 비교

Lot A-3 촉매의 경우 열적 안정성 및 촉매 활성 등에서 가장 우수한 성능을 나타내고 있다. Lot A-3 촉매를 반응 온도에 따른 촉매의 활성 실험을 실시하였다.

Fig. 5.에 반응온도에 따른 Lot A-3 촉매의 촉매 활성을 나타내었다. 실험 결과를 보면 200℃에서 촉매효율은 82%의 결과가 나왔다. 이 온도에서 50℃ 승온시켜 250℃에서 촉매 활성을 실험한 결과 85% 촉매 효율이 나왔으며 25℃ 승온시켜 275℃에서는 촉매효율이 85%를 나타내었다. 200 ~ 275℃까지 온도범위에는 촉매 효율이 82%, 85%로 촉매의 활성에 크게 변화를 일으키지 않았다. 300℃에서는 92% 촉매 효율을 나타내었는데 275℃ 이하에서는 85% 이하의 촉매 효율을 나타냈는데 300℃에서는 촉매활성이 증가함을 알 수 있다. 또한 325℃에서는 99%이상의 촉매 활성을 보여주었다.

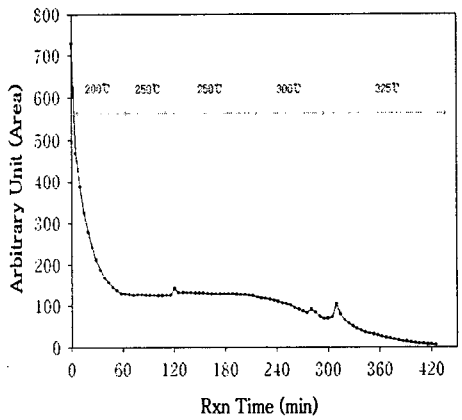

Fig. 5. Efficiency of Catalysts Depending On Reaction Temperature (Lot A-3)

기존 상용촉매와 비교하면 280℃에서는 촉매 효율이 50%이고 400℃ 이상에서는 촉매 효율이 100%로 알려져 있다. 본 연구에서 제

조한 Lot A-3 촉매와 비교하면 325℃ 이상에서 99%이상 메탄을 처리하므로 기존의 메탄 처리 온도를 약 100℃ 저감시킬 수 있을 것으로 기대된다.

V. 결 론

Lot A-1, A-3과 Lot A-2, A-4 촉매를 비교할 때 담체가 작을수록 촉매의 효율이 증가하였다. 실험결과 담체의 크기가 작은 경우 팔라듐의 특정 표면 면적 영역을 보다 많이 제공하기 때문에 촉매 활성이 높은 것으로 사료된다.

또한 일반적인 촉매의 경우 소성온도를 비교하였을 때 고온에서 보다 저온에서 선택성이 더 높았으며 보다 안정한 것으로 알려져 있으나, 본 연구결과 고온에서도 안정한 촉매의 제조가 가능하였다.

그리고 소성한 상용촉매 보다 제조한 소성한 Lot A-3 촉매가 20% 촉매효율이 높아 상용이 가능할 것으로 기대된다. .

참 고 문 헌

[1] Office of Power Delivery et. al., A Multilayer Plan for The Hydrogen R&D Program (1999)

[2] 오영삼, 개질기 관련 기술개발현황 및 소형수소제조장치 개발, 공업화학전망, Vol 6, No. 3 (2003)

[3] 김지동, 천연가스이용 수소제조기술, 한국과학기술정보연구원 (2003)

[4] JIanzhong Li, Gongxuan Lu : "Reaction Performance of Partial Oxidation of Methane ove Ni/SiO2 Catalysts Using Monodisperse Silica Sol as Supporting Precursor", Applied Catalysis A: General, Vol 273 (2004)

[5] M. A. Peña, J. P. Gómez and J. L. G. Fierro : "New catalytic routes for syngas and hydrogen production", Applied Catalysis A: General, Vol 144 (1996)

[6] P. D. F. Vernon, M. L. H. Green, A. K. Cheetham and A. T. Ashcroft : "Partial oxidation of methane to synthesis gas, and carbon dioxide as an oxidising agent for methane conversion", Catalysis Today, Vol 13 (1992)

[7] 조성준 : "귀금속 촉매를 이용한 메탄의 저온 완전 산화반응 연구동향", 촉매연소연구센터