

Pd-ZSM-5 촉매 상에서 메탄의 연소

엄기태·박진우·하재목*·함현식†

명지대학교 화학공학과, *국립기술품질원
(1998년 5월 11일 접수, 1998년 8월 17일 채택)

Catalytic Combustion of Methane over Pd-ZSM-5 Catalysts

Gi Tai Eom, Jin Woo Park, Jai-Mok Ha*, Hyun Sik Hahm†

Department of Chemical Engineering, Myongji University

*National Institute of Technology and Quality

(Received May 11, 1998; accepted August 17, 1998)

요약 Pd-ZSM-5 촉매 상에서 메탄의 연소반응을 수행하였다. 담체는 저온상압법으로 합성한 ZSM-5를 이용하였다. 담체인 ZSM-5의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 변화에 따른 메탄의 전환율 변화를 조사해 보았다. 그리고 합성한 Pd-ZSM-5 촉매의 메탄 전환율을 상업화된 Pd-ZSM-5(PQ Co.) 및 $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 비교하여 보았다. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 변화에 따른 메탄의 연소반응실험 결과 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 작을수록 높은 메탄의 전환율을 보였으며, Pd를 정량화시켜 메탄의 연소속도를 비교한 결과, 역시 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 작을수록 빠르게 나타났다. 합성한 Pd-ZSM-5가 상업화된 Pd-ZSM-5(PQ Co.)보다 우수한 메탄 전환율을 나타냈다. 촉매 특성 분석 결과들로부터 메탄의 연소반응에서 촉매에 흡착하는 산소의 결합세기가 반응속도에 매우 큰 영향을 미칠 수 있었다.

Abstract: The methane combustion reaction was conducted over Pd-ZSM-5 catalysts. ZSM-5 synthesized at low temperature and atmospheric pressure was used as a support. The change of methane conversion with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio was tested. The methane conversions of the synthesized Pd-ZSM-5 catalyst was compared with those of a commercial Pd-ZSM-5(PQ Co.) and $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The methane conversion increased with the decrease in $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio. The combustion rate of methane also increased with the decrease in $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio. The synthesized Pd-ZSM-5 showed better methane conversion than that of the commercial one. It is found that a crucial factor in methane combustion reaction is oxygen adsorption strength on the catalysts.

Key words: Methane Combustion, ZSM-5, Zeolite, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Molar Ratio

1. 서 론

천연가스는 전세계에 걸쳐 막대한 매장량과 다른 화석 연료보다 저렴한 단가, 적은 탄소의 수, 그리고 비교적 소량의 불순물을 함유하고 있어 이른바 청정 연료로서의 장점을 가지고 있다. 천연가스는 현재 발전소 및 가정용 연료로 일부 이용되고 있으며, 가까운 장래에 자동차의 차세대 연료로 주목을 받을 것이다[1].

천연가스는 산지에 따라 약간의 차이는 있으나 약 80~95%의 메탄이 주성분을 이루고 있다. 메탄은 화학적으로 sp^3 혼성 궤도에 의한 공유결합으로 이루어져 있어 안정한 화합물로서 연소시 100% 완전연소가 어렵다는 문제점을 갖고 있다. 따라서 미연소된 메탄이 대기 중으로 방출될 시 지구 온난화 문제가 야기된다. 일반적으로 지구 온난화의 주원인으로 이산화탄소가 생각되어지나 미반응된 메탄 또한 심각한 원인이 된다. 현재 대기 중으로 방출되는 메탄의 양은 이산화탄소와 비교할 때 소량이지만 오염도가 약 21배정도 되는 것으로 보고되고 있다[2]. 그리고 현재 이용하고 있는 대부분의 연료를 천연가스로 대체하면 탄소 수가 적은 관계로 이산화탄소의 배출량도 획기적으로 줄일 수 있다. 따라서 기존의 연료들을 천연가스로 대체하려는 연구는 많이 진행되고 있으며, 시간

이 흐를수록 천연가스의 이용량은 증가할 것이며, 그에 따른 미연소 메탄의 배출량 증가에 따른 환경 문제가 대두될 것으로 보여진다. 따라서 촉매를 이용한 메탄의 완전연소와 관련된 연구는 매우 필요하다고 생각된다.

공해 물질의 제거는 기 배출된 물질을 제거하는 방법도 있지만 그 보다는 반응기 내부에서 바로 제거하는 것이 보다 효과적이다. 촉매를 이용한 메탄의 연소가 바로 이러한 종류의 방법이다. 따라서 미연소 메탄의 배출을 막고 또 촉매의 존재에 따른 연소 온도를 낮출 수 있기 때문에 고온 연소에 따른 공기 중 질소의 산화에 의한 NO_x 의 배출량을 획기적으로 줄일 수 있다는 또 다른 장점이 있다.

촉매를 이용한 메탄의 완전연소에 대해서 많은 연구자들이 연구해왔다[3-5]. 메탄의 연소 반응에서 촉매로 사용되는 가장 일반적인 물질은 귀금속 또는 금속산화물이며[4,6], 현재까지 알려진 메탄의 연소 반응에서 가장 활성이 좋은 촉매는 귀금속인 Pd으로 알려져 있다[1,7-9].

현재 메탄의 연소에 대한 연구는 100%의 완전연소에 초점이 맞추어지고 있다[10]. 많은 연구 결과들이 발표된 현재까지도 촉매로 Pd를 사용한 연소 반응에서 반응 메커니즘에 있어 일치된 견해나 확설은 아직까지 없는 상태이다. 그러나 일반적으로 메탄의 연소 반응에 대한 공통적인 견해는 금속 표면의 반응 자리에 산소가 강

† 주 저자 (e-mail: hahm@wh.myongji.ac.kr)

력히 흡착되면 이로 인해 반응이 되어야 할 메탄의 흡착이 방해된다는 것이다. 이는 곧 금속과 산소의 결합력은 메탄의 연소 반응에서 가장 큰 영향력을 주는 인자로 생각되어진다.

본 연구에서는 메탄의 연소 반응에서 현재까지 알려진 촉매 중 활성이 우수하다고 알려진 Pd-ZSM-5 촉매를 사용할 때 담체인 ZSM-5의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 변화가 촉매의 반응 활성에 미치는 영향을 살펴보고자 한다. 또한 국립기술품질원 촉매연구실에서 저온상압법으로 합성한 ZSM-5와 상업화된 PQ사의 ZSM-5를 담체로 사용하여 메탄의 연소 반응을 수행하고 촉매능을 서로 비교하여 보았다. 아울러 H_2 -TPR 및 O_2 -TPD를 통하여 촉매의 특성과 그에 따른 반응성의 변화를 조사해 보았다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

담체인 ZSM-5는 국립기술품질원 촉매연구실에서 저온상압법으로 합성한 Na,TPA-ZSM-5를 이용하였다. 실험에 사용한 모든 촉매의 제조는 이온교환법으로 제조하였다. Na,TPA-ZSM-5를 공기 분위기로 550 °C에서 12시간 소성시켜 Na-ZSM-5를 제조하였다. 그 후 0.6 N HCl 용액에서 2회에 걸쳐 이온교환을 시켜 H-ZSM-5를 만들었다. H-ZSM-5를 500 mL의 palladium(II) nitrate(Aldrich Chem. Co.) 수용액(0.005 M)으로 60 °C에서 24시간 동안 이온교환시킨 후 여과, 세척하였다. 다음 120 °C에서 3시간 건조시킨 후 550 °C에서 12시간 동안 공기 분위기에서 소성하여 Pd-ZSM-5를 제조하였다. 제조한 파우더 상태의 Pd-ZSM-5는 실험에 사용하기 전 반응기 내의 압력 강하를 방지하기 위하여 60~80 mesh 크기의 입자로 만들어서 사용하였다[11]. 실험에 사용된 촉매의 명명은 Pd(X:SiO₂/Al₂O₃ 몰비)로 하였다.

본 연구에 이용된 ZSM-5와 상업화된 ZSM-5의 성능을 비교해 보기 위해서 PQ사의 H-ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=80, 120)를 구입하여 위와 동일한 방법으로 Pd-ZSM-5를 제조하였으며 명명은 Pd-PQX(X:SiO₂/Al₂O₃ 몰비)로 하였다.

2.2. 반응 및 장치

반응기는 고정층 미분 반응기로 외경이 10 mm인 석영관을 이용하였다. 반응기의 온도는 비례제어형 온도 조절기를 사용하여 제어하였다. 촉매 활성 실험은 60~80 mesh의 크기로 만든 촉매 0.1 g(0.16 mL)을 반응기에 부착된 고정층에 채운 후 40 mL/min의 공기를 흘려주면서 10 °C/min으로 450 °C까지 승온하여 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨 후 공기 분위기에 실험 온도로 냉각시켜 실험을 수행하였다. 반응물로는 메탄/공기(1%메탄; Daesung Sanso Co.) 혼합물을 질량유속조절기(MFC, Sierra 900)를 사용하여 80 mL/min(GHSV = 30,000 h⁻¹)으로 일정하게 흘려 보냈다. 또한 고유한 메탄의 전환속도(전환빈도수)를 알아보기 위하여 0.02 g (Pd-ZSM-5)과 0.05 g (PdO/Al₂O₃)을 반응기에 채우고 전환 실험을 하였다. 이때 반응에 관여한 활성점의 수는 일산화탄소 한 분자가 활성점의 Pd에 1:1로 흡착한다는 가정 하에[10] CO-TPD 측정을 통하여 구하였다. CO-TPD를 위한 전처리는 공기를 40 mL/min으로 흘려주면서 10 °C로 450 °C까지 승온시켜 3시간 유지시켰다. 그 후 실온으로 냉각시켜 수소/아르곤(10% 수소) 혼합가스를 40 mL/min으로 흘려 보내주면서 8 °C/min로 350 °C까지 승온시켰고 이 온도에서 30분 동안 유지시켰다. 그 후 아르곤 분위기로 30 °C까지 냉각시킨 후 일산화탄소/아르곤(10% 일산화탄소) 혼합가스를 흘려주면서 일산화탄소를 흡착시켰고 이 온도에서 아르곤으로 충분히 배기시켰다. 그 후 5 °C/min로 승온하면서 탈착되는 일산화탄소를 TCD로 검출하였다. 생성물의 분석을 위해서 반응기

와 on-line으로 연결한 가스크로마토그래피(영인과학 680D)를 사용하였으며 GC 칼럼 물질은 molecular sieve 5A를 이용하였다.

2.3. 기기 분석

담체인 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비를 알아보기 위하여 XRF(X-ray fluorescence; Rigagu 3270)로 분석하였다. Pd 이온교환 전·후의 구조 변화를 확인하기 위하여 XRD(X-ray diffraction; D/Max-IIIa)를 이용하였다. 이온교환 후 담지된 Pd의 양을 측정하기 위하여 ICP-AA(Shimadzu, ICPQ-1000)를 이용하였다. 촉매 표면 성분을 분석하기 위하여 EDX(energy dispersive X-ray spectrometer; Link Systems Ltd., AN 10000)를 이용하였다. 그리고 촉매의 비표면적을 BET 질소흡착장치(Micromeritics, ASAP 2000)를 이용하여 측정하였다.

2.4. O₂-, CO-TPD 및 H₂-TPR

촉매의 산소 흡·탈착 성질을 알아보기 위한 O₂-TPD는 60~80 mesh 크기의 촉매 0.1 g을 측정관에 넣고 공기를 40 mL/min으로 흘려주면서 10 °C/min으로 450 °C까지 승온하여 3시간 동안 유지시켜 전처리시켰다. 그 후 30 °C까지 냉각시켰다. 이 온도에서 산소/아르곤(10% 산소) 혼합가스를 40 mL/min로 흘려주면서 산소를 흡착시켰다. 그 후 10 °C/min의 속도로 450 °C까지 승온하면서 탈착되는 산소를 TCD로 검출하였다.

촉매의 활성점 수를 알아보기 위한 실험으로 CO-TPD를 수행하였다. 촉매의 전처리는 O₂-TPD와 동일하게 하였다. 전처리가 끝난 후 30 °C까지 냉각시켜 수소/아르곤(10% 수소) 혼합가스를 40 mL/min으로 흘려보내 주면서 8 °C/min로 350 °C까지 승온시켰고 이 온도에서 30분 동안 유지시켰다. 그 후 아르곤 분위기로 30 °C까지 냉각시킨 후 일산화탄소/아르곤(10% 일산화탄소) 혼합가스를 흘려주면서 일산화탄소를 흡착시켰고 이 온도에서 아르곤으로 충분히 배기시켰다. 그 후 5 °C/min로 승온하면서 탈착되는 일산화탄소를 TCD로 검출하였다. 탈착된 일산화탄소의 양은 미리 구해 놓은 검량식으로 계산하였다. 또한 일산화탄소는 금속 Pd에 1:1로 흡착하는 것으로 가정[10]하여 표면의 Pd 수를 계산하였다.

촉매의 환원성질을 알아보기 위하여 H₂-TPR 실험을 하였다. 촉매의 전처리는 O₂-TPD와 동일하게 하였다. 그 후 아르곤 분위기로 30 °C로 냉각시킨 후 수소/아르곤(10% 수소) 혼합가스의 유속을 40 mL/min로 유지하면서 8 °C/min의 속도로 승온하여 소비되는 수소의 양을 TCD로 검출하였다. 실험을 수행하는 동안 생성된 물을 제거하기 위하여 이소프로필알콜과 액체질소를 혼합시켜 만든 냉각 장치를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성 조사

촉매들에 대한 여러 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 담체인 ZSM-5에 대하여 결정 전체의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비와 결정 표면의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비를 각각 XRF와 EDX로 측정하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 상압하에서 합성한 ZSM-5는 표면의 Al 농도가 결정 전체의 Al 농도보다 적음을 알 수 있었다. 반면 PQ사의 ZSM-5는 결정 전체 및 표면에서의 Al 농도가 비슷함을 알 수 있었다.

또한 이온교환 전·후의 BET 표면적을 비교해 보면, 이온교환 후 표면적이 모든 경우 약간씩 줄어들음을 알 수 있었다. 이는 담지된 Pd에 의한 기공 막힘 현상과 일부 표면의 잠식에 의한 결과로 보인다. 이온교환 후 담지된 Pd의 양은 ICP-AA 분석을 통해서 조사해 보았다. Table 1에서 볼 수 있듯이 상압하에서 합성한 ZSM-5와 상업용 ZSM-5 각각에서 SiO₂/Al₂O₃의 몰비가 적을수록,

Table 1. Characterization of Various Catalysts Prepared

Catalyst	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^a	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^b	Pd(wt %) ^c	BET(m ² /g)	
				H-form	Pd-form
Pd30	30.4	40.1	4.6	385.0	356.4
Pd70	65.6	96.3	4.3	394.9	354.8
Pd120	121.5	171.4	3.9	411.4	357.8
Pd300	305.3	-	-	383.6	346.6
Pd-PQ80	74.7	76.5	4.4	347.5	303.7
Pd-PQ120	120.1	122.9	3.9	368.3	318.4
PdO/Al ₂ O ₃ (1.4 wt %)			1.4 ^d	188.5	178.9
PdO/Al ₂ O ₃ (4 wt %)			4.0 ^d	"	153.4

a : analyzed by XRF(X-ray fluorescence)
 b : analyzed before ion-exchange by EDX(Energy dispersive X-ray spectrometer)
 c : analyzed by ICP-AA(Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)
 d : nominal weight percentage

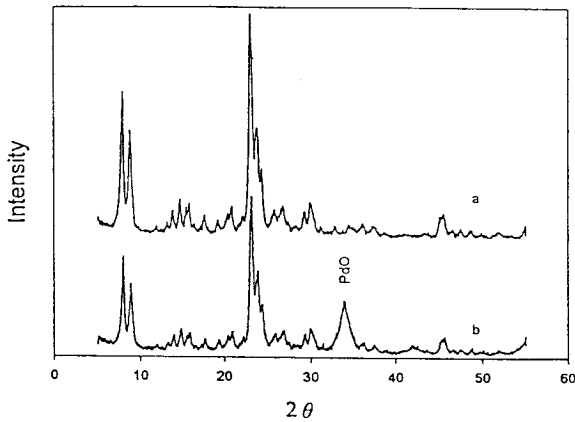


Figure 1. XRD patterns for ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃ = 30); a: before Pd ion-exchange, b: after Pd ion-exchange.

즉 [AlO₄]⁻의 수가 많을수록 담지되는 Pd의 양이 많음을 알 수 있었다.

이온교환 전·후의 ZSM-5의 구조 변화를 확인하기 위해서 Pd30(SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 30) 및 Pd-PQ80의 XRD pattern을 Figure 1~2에 각각 나타내었다. Dai[12]는 ZSM-5의 XRD pattern에서 결정화도 및 결정구조내 [AlO₄]⁻의 전하를 상쇄하여 주는 양이온의 종류에 따라 특성 피크의 강도가 상대적으로 변한다고 하였다. 특히 22~25° (2θ) 범위의 피크에 대하여 7~9° (2θ) 범위의 피크가 뚜렷하게 변한다고 하였다. 따라서 Figure 1~2에서 볼 수 있듯이 H-form 모두 전형적인 H-ZSM-5의 pattern을 보여주고 있으며 Pd로 이온교환 후에도 구조적인 변화는 없었음을 알 수 있었다. 또한 이온교환 후 7~9°의 피크가 상대적으로 줄어들어 Pd 이온이 교환되었음을 알 수 있었고, 32~35° 및 42° 부근에서 피크가 나타나는 것으로 보아 담지된 PdO가 존재함을 확인할 수 있었다.

3.2. 담체인 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비의 영향

담체인 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 본 메탄의 연소 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 SiO₂/Al₂O₃의 몰비가 30(Pd30), 70(Pd70), 120(Pd120) 및 300(Pd300)인 ZSM-5에 Pd를 담지시킨 후 이 촉매들을 이용하여 반응 실험을 수행하여 온도에 대한 메탄의

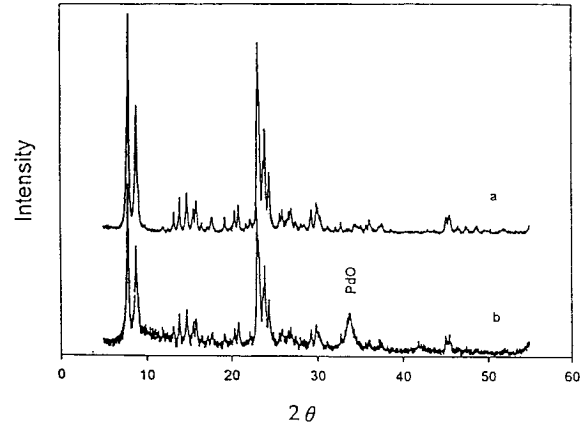


Figure 2. XRD patterns for ZSM-5(PQ Co., SiO₂/Al₂O₃ = 80); a: before Pd ion-exchange, b: after Pd ion-exchange.

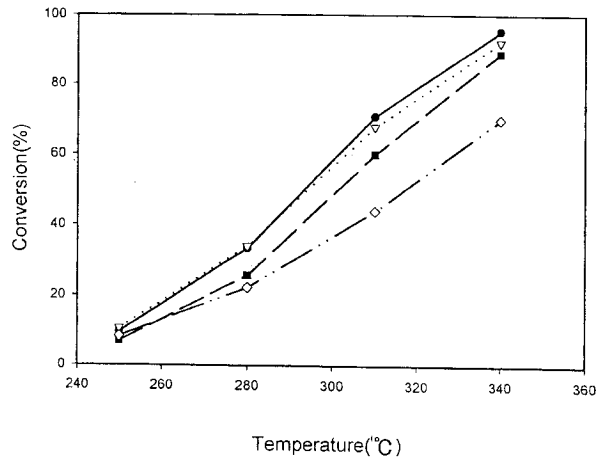


Figure 3. Effect of SiO₂/Al₂O₃ molar ratio of Pd-ZSM-5 on methane conversion; SiO₂/Al₂O₃ = 30(-●-), 70(-▼-), 120(-■-) and 300(-◇-). Reactants: 1% CH₄/Air mixture. GHSV = 30000 h⁻¹.

전환율을 Figure 3에 나타내었다. 그림을 보면 SiO₂/Al₂O₃의 몰비가 적을수록 즉, 구조내 알루미늄이 많을수록 전환율이 높음을 알 수 있었다. 메탄의 전환율이 50% 이상에 도달하기 위해서 Pd300에서는 Pd30보다 30 °C정도 높은 온도가 요구된다. Pd30에서 메탄의 전환율은 340 °C에서 95% 이상을 보여주었다. 또한 이들 촉매에 대하여 Pd 금속을 기준으로한 온도에 따른 메탄의 전환 속도를 Figure 4에 나타내었다. 이때 반응에 관련한 활성점의 수는 일산화탄소 한 분자가 활성점의 Pd에 1:1로 흡착한다는 가정하에[10] CO-TPD 측정을 통하여 구하였다. 그림에서 알 수 있듯이 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 적을수록 전환 반응 속도가 빠름을 알 수 있으며 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 30, 70, 120 및 300에서의 메탄의 전환빈도수는 310 °C에서 각각 0.041 s⁻¹, 0.035 s⁻¹, 0.024 s⁻¹ 및 0.016 s⁻¹이었다. 또한 몰비 30인 촉매의 경우 250 °C에서 전환빈도수는 0.011 s⁻¹이었으며 이 값은 Armor[11]가 250 °C, Pd-ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃ = 28) 상에서 얻은 전환빈도수(0.013 s⁻¹)와 유사하였다.

메탄 산화에 대한 촉매의 환원 특성과 촉매 활성간의 상관 관계를 살펴보기 위해서 H₂-TPR 실험을 하였고 그 결과 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응 활성이 좋은 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 30 및 70인 촉매들의 경우 다른 촉매와는 다르게 68 °C 부근에서 작은 피크를 발견할 수 있다. 이러한 현상은 적어도 두 중

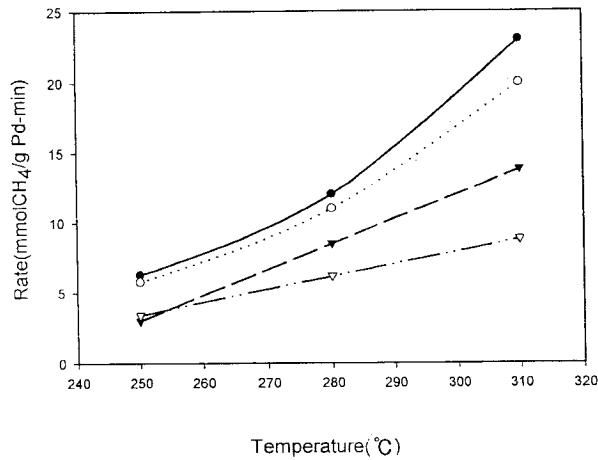


Figure 4. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of Pd-ZSM-5 on methane combustion rate; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ (●-), 70 (○-), 120 (▼-) and 300 (▽-). Reactants: 1% CH_4/Air mixture. Reaction rates were calculated based on one gram of Pd.

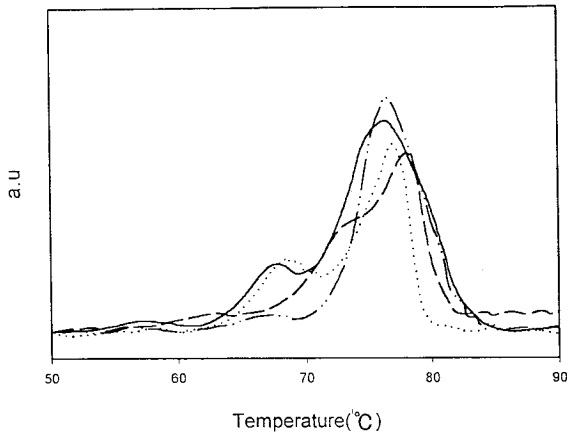


Figure 5. H_2 -TPR patterns for Pd-ZSM-5s having different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ (—), 70 (····), 120 (---) and 300 (— · —). Heating rate: $8^\circ\text{C}/\text{min}$.

류의 Pd 산화물이 존재함을 의미한다. 촉매 상에서 메탄의 산화는 금속에 흡착하고 있는 산소 종의 성질과 결합력에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. Armor[11]에 따르면 Pd 및 전이 금속 표면에 산소는 강하게 흡착하고 메탄의 흡착은 약하다. 따라서 금속 표면은 주로 산소가 흡착하게 되며 산소-금속 결합이 강할수록 산소를 활성화하는데 보다 높은 온도가 필요하고 메탄의 연소에 대한 촉매의 활성은 줄어든다고 했다. Niwa[13] 등은 담지된 Pt 촉매에 대하여 H_2 -TPR 실험을 한 결과, 여러 탈착 피크들이 나타남을 알았고 낮은 온도에서의 피크가 메탄 연소의 활성에 영향을 미치며 이들 피크와 전환빈도가 관련이 있다고 주장했다. 또한 전환빈도는 환원 피크 온도의 증가와 더불어 급격히 줄어들었음을 알았고 약한 Pt-O 결합을 가진 site에서 메탄의 연소는 빨리 진행된다고 주장했다. 따라서 Figure 3과 4의 전환율과 전환 속도의 차이는 이들 문헌과 본 H_2 -TPR에 나타난 환원성 결과로부터 설명될 수 있다. 즉, 낮은 온도에서 환원되는 산소 종을 많이 흡착하는 촉매가 본 반응에 유리함을 알 수 있다.

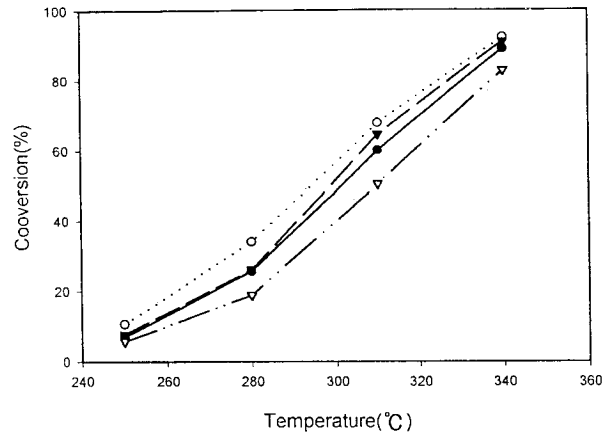


Figure 6. Methane conversion over commercial ZSM-5 and synthesized ZSM-5; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$ (○-), 120 (●-), 80 (▼-, PQ Co.) and 120 (▽-, PQ Co.). Reactants: 1% CH_4/Air mixture. GHSV = 30000 h^{-1} .

3.3. 담체로서 상업용 ZSM-5와 합성 ZSM-5의 비교

저온상압법으로 합성한 ZSM-5와 상업용 ZSM-5(PQ Co.)의 메탄 산화 반응에 대한 담체능을 비교해 보았다. 유사한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 물비를 만들기 위해서 저온상압법으로 합성한 ZSM-5는 Pd70과 Pd120를 선택했고 PQ사에서 구입한 상업화된 ZSM-5는 Pd-PQ80 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$)과 Pd-PQ120 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 120$)를 택해서 메탄의 산화 반응을 수행하였다.

Figure 1과 Figure 2의 XRD pattern에서 알 수 있듯이 저온상압법으로 합성한 ZSM-5와 상업용 ZSM-5(PQ Co.)는 구조적으로 같음을 알 수 있으며 Table 1에서 알 수 있듯이 Pd를 이온교환시킨 촉매의 특성들도 거의 유사하였다. 그러나 이들 특성 중에서 ZSM-5의 표면과 격자 내의 알루미늄의 농도 분포는 다소 차이를 보여주고 있다. 상업용 ZSM-5의 결정 전체 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비는 각각 74.7과 120.1이고 표면의 물비는 각각 76.5와 122.9로 나타나 결정의 알루미늄의 농도 분포는 균일한 것으로 생각된다. 반면 본 실험실에서 합성한 ZSM-5의 경우에는 결정 전체의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 물비는 각각 65.6과 121.5이고 표면의 물비는 각각 96.3과 171.4로 나타나 결정 내부의 알루미늄 농도가 높은 것으로 생각된다.

이들 촉매 상에서의 온도에 대한 메탄의 전환율 및 전환 속도를 Figure 6과 Figure 7에 각각 나타내었다. 두 그림에서 볼 수 있듯이 Pd70은 Pd-PQ80보다, 그리고 Pd120는 Pd-PQ120보다 동일한 온도에서 전환율 및 전환 속도가 높은 것으로 나타났다. 메탄의 전환빈도수는 280°C 에서 Pd70이 0.019 s^{-1} , Pd-PQ80이 0.011 s^{-1} , Pd120가 0.015 s^{-1} 및 Pd-PQ120에서 0.007 s^{-1} 으로 나타났다. 따라서 구조 및 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비가 유사함에도 불구하고 저온상압법으로 합성한 ZSM-5가 상업용 ZSM-5보다 본 반응에서 우수한 담체로 나타났다.

이러한 이유를 조사해 보기 위해서 H_2 -TPR 및 O_2 -TPD 실험을 하였으며 그 결과를 Figure 8 및 9에 나타내었다. H_2 -TPR 측정에서 Pd-PQ80 및 120에서 Pd70 및 120에 비해 높은 온도에서 산소의 환원이 일어났다. 또한 O_2 -TPD 측정 결과에서도 흡착된 산소의 탈착온도가 Pd-PQ80과 120의 경우 Pd70 및 120보다 약 40°C 정도 높은 것으로 나타났다. 이는 앞에서 살펴 본 것과 같이 낮은 온도에서 탈착하는 산소가 반응속도에 영향을 미치는데 저온상압법으로 합성한 ZSM-5의 경우 상업용 ZSM-5보다 낮은 온도에서 산소를 탈착하기 때문에 메탄의 연소 반응 속도를 증가시키는 것으로 추정된다.

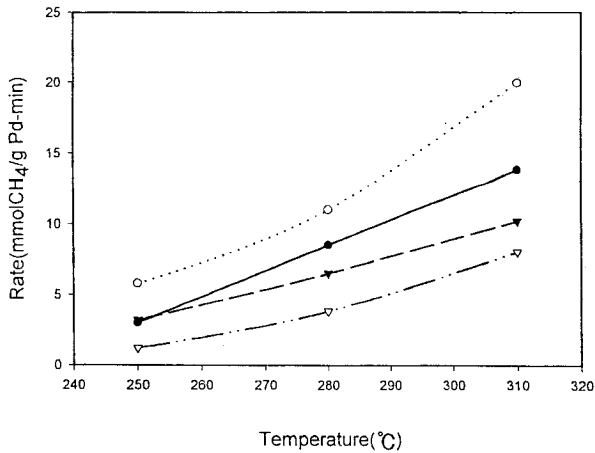


Figure 7. Overall methane combustion rate over commercial ZSM-5 and synthesized ZSM-5; SiO₂/Al₂O₃ = 70(-○-), 120(-●-), 80(-▽-, PQ Co.) and 120(-▽-, PQ Co.) Reactants: 1% CH₄/Air mixture. Reaction rate was calculated based on one gram of Pd.

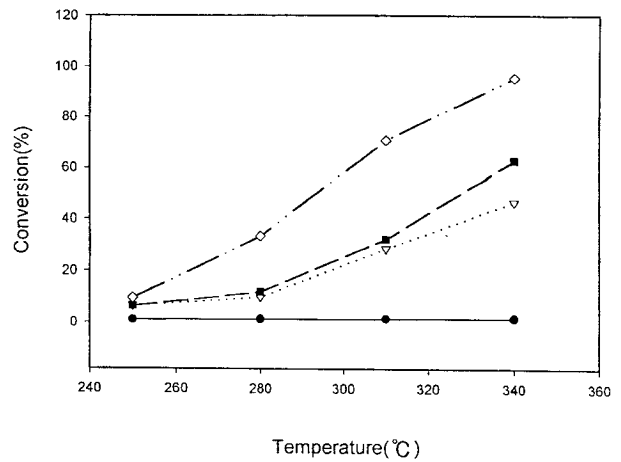


Figure 10. Methane conversion over H-ZSM-5, Pd-ZSM-5 and PdO/Al₂O₃(1.4 wt % and 4 wt %); SiO₂/Al₂O₃ = 30(-●-, H-form), 30(-◇-, Pd-form), 1.4 wt % PdO/Al₂O₃(-▽-) and 4 wt % PdO/Al₂O₃(-■-). Reactants: 1% CH₄/Air mixture. GHSV = 30000 h⁻¹.

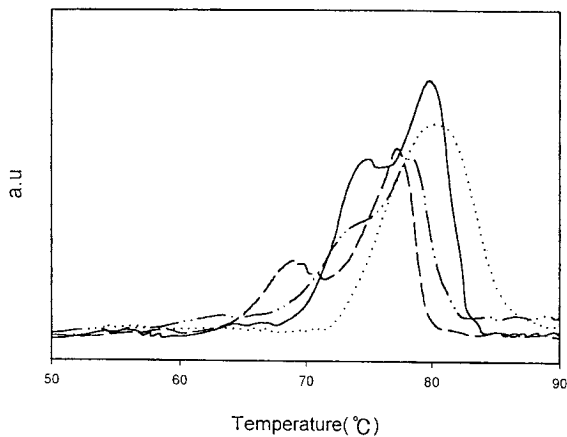


Figure 8. H₂-TPR patterns for the commercial ZSM-5 and synthesized ZSM-5; SiO₂/Al₂O₃ = 70(- - -), 120(-·-·-), 80(-, PQ Co.) and 120(-···, PQ Co.). Heating rate: 8 °C/min.

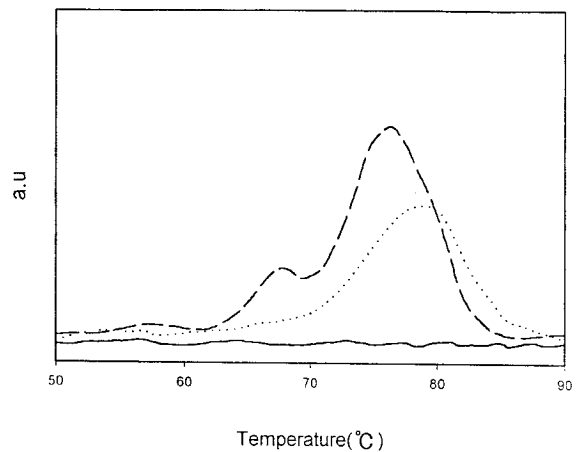


Figure 11. H₂-TPR patterns for H-ZSM-5, Pd-ZSM-5 and PdO/Al₂O₃(4 wt %); SiO₂/Al₂O₃ = 30(-, H-form), 30(- - -, Pd-form), and 4 wt % PdO/Al₂O₃(-···). Heating rate: 8 °C/min.

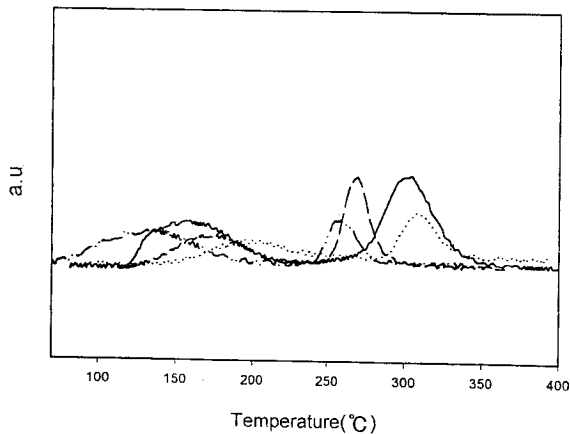


Figure 9. O₂-TPD patterns for the commercial ZSM-5 and synthesized ZSM-5; SiO₂/Al₂O₃ = 70(- - -), 120(-·-·-), 80(-, PQ Co.) and 120(-···, PQ Co.). Heating rate: 10 °C/min.

3.4. 담체로서 ZSM-5 및 γ-Al₂O₃의 비교

담체로서 ZSM-5와 γ-Al₂O₃를 비교해 보기 위하여 Pd를 이온 교환한 Pd30과 H-form인 H30, 그리고 γ-Al₂O₃에 초기함침법으로 Pd를 1.4와 4 wt % 담지시킨 촉매로 메탄의 전환 반응을 수행하였다. 온도에 대한 메탄의 전환율을 Figure 10에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 H30의 경우 메탄의 전환은 일어나지 않았고 Pd30인 경우 4 wt %를 담지시킨 PdO/Al₂O₃보다 310 °C에서 3배 정도 메탄의 전환율이 높았다. 또한 γ-Al₂O₃에 담지된 Pd의 양에 따른 전환율은 310 °C까지 차이가 별로 없었으나 340 °C에서는 4 wt %가 담지된 촉매에서 10% 정도 높은 것으로 나타나 310 °C 이하에서는 Pd의 담지량 차이는 메탄의 연소에 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다.

담체에 따른 산소 흡착 세기와 전환율과의 상관 관계를 알아보기 위해서 H₂-TPR 및 O₂-TPD 실험을 하였으며 그 결과를 Figure 11과 12에 나타내었다. H₂-TPR 그림에서 볼 수 있듯이 흡착 산소에 대한 환원 곡선은 담체에 따라 차이를 보여주고 있다. γ-Al₂O₃에 Pd이 4 wt % 담지된 경우 흡착된 산소 중의 결합 세

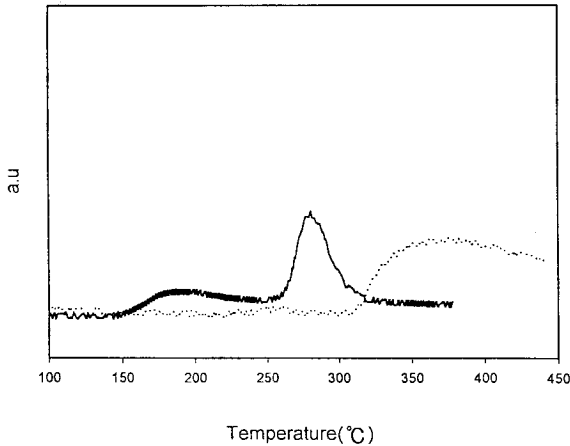


Figure 12. O₂-TPD patterns for Pd-ZSM-5 and PdO/Al₂O₃; SiO₂/Al₂O₃ = 30(—Pd-form) and 4 wt % PdO/Al₂O₃(···). Heating rate: 10 °C/min.

기는 강하여 이들을 환원시키는데 보다 높은 온도가 필요한 것을 알 수 있다. 또한 O₂-TPD 그림에서 볼 수 있듯이 Pd30의 경우 산소는 140 °C에서 일부 탈착되고 280 °C에서 완전히 탈착되는 반면 PdO/ γ -Al₂O₃에서는 340 °C 이상에서 흡착된 산소들이 탈착되는 것을 볼 수 있었다. 또한 PdO/ γ -Al₂O₃의 경우 310 °C 부근에서 산소의 탈착이 시작되는 것을 볼 수가 있는데 이러한 이유로 인하여 메탄의 전환율이 310 °C 이하에서는 Pd의 담지량에 큰 영향을 받지 않는 것으로 추정된다.

4. 결 론

Pd를 이온교환시켜 제조한 Pd-ZSM-5 촉매 상에서 1% 메탄/공기 혼합 반응물을 공간속도(GHSV) 30000 h⁻¹에서 메탄의 연소 반응을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 담체인 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 적을수록 메탄의 전환율은 높게 나타났으며 전환 반응속도 역시 높게 나타났다. 이러한 현상은 몰비가 적을수록 촉매 상의 Pd와 산소의 결합 세기가 약하기 때문으로 판단되었다.

유사한 SiO₂/Al₂O₃ 몰비의 상업화된 ZSM-5와 저온상압법으로 합성한 ZSM-5를 담체로 사용하였을 때, 메탄의 전환율은 합성 ZSM-5가 더 우수한 것으로 나타났다. 이는 H₂-TPR, O₂-TPD 결과로 볼 때 Pd와 산소의 결합 세기가 합성된 ZSM-5에서 약하게 나타났으며 이러한 요인으로 인해 메탄의 전환율이 상대적으로 높은 것으로 추정된다. 합성한 ZSM-5와 γ -Al₂O₃를 담체로 비교하였을 때 ZSM-5가 메탄에 대한 활성이 높았다. 이는 H₂-TPR, O₂-TPD 결과 ZSM-5가 담체로 사용되었을 때 Pd와 산소의 결합 세기가 약하기 때문이라고 생각되며 이러한 요인으로 인해 메탄의 전환율이 좋은 것으로 추정된다. 이상의 결과들을 종합해 볼 때 메탄의 연소 반응에서 금속에 흡착하는 산소의 결합 세기가 반응속도에 매우 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S. H. Oh, P. J. Mitchell, and R. M. Siewert, *J. Catal.*, **132**, 287(1991).
2. E. S. Rubin, R. N. Cooper, R. A. Frosch, T. H. Lee, G. Marland, A. H. Rosenfield, and D. D. Stine, *Science*, **257**, 248(1992).
3. D. L. Trimm, *Appl. Catal.*, **7**, 249(1983).
4. R. Prasad, L. A. Kennedy, and E. Ruckenstein, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**, 1(1984).
5. L. D. Pfefferle and W. C. Pfefferle, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**, 219(1987).
6. M. F. M. Zwinkels, S. G. Jaras, P. G. Menon, and T. A. Griffin, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**, 319(1993).
7. T. R. Baldwin and R. Burch, *Appl. Catal.*, **66**, 337(1990).
8. P. Briot and M. Primet, *Appl. Catal.*, **68**, 301(1991).
9. K. Muto, N. Katada, and M. Niwa, *Appl. Catal.*, **134**, 204 (1996).
10. Y. Li and J. N. Armor, *Appl. Catal.*, **3**, 275(1994).
11. F. Y. Dai, M. Suzuki, H. Takahashi, and Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3403(1988).
12. M. Niwa, K. Awano, and Y. Murakami, *Appl. Catal.*, **7**, 317 (1983).