

## 팔라듐 촉매의 메탄 부분산화에 관한 연구 - 반응온도에 따른 효과 -

이택홍<sup>†</sup>, 문영환<sup>\*\*</sup>

\*호서대학교 화학공학과, \*\*코아텍 주식회사

## A Study of Partial Oxidation of Methane by Pd Catalyst - Effects of Reaction Temperature -

Taeck-Hong Lee<sup>†</sup>, Young-Hwan Moon<sup>\*\*</sup>

*\*Department of Chemical Engineering, Hoseo University  
29-1, Sechul-ri, Baebang-myun, Asan, Chungnam, 336-795, Korea*

*\*\*Coretech Corporation  
440-6, Mogok-dong, Pyeongtaek, Gyeonggi-do, 459-040, Korea*

### ABSTRACT

Pd catalyst have been used in hydrogenation, oxidation, and low temperature combustion reaction. Recently, it has been 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.

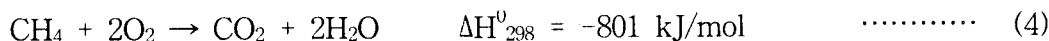
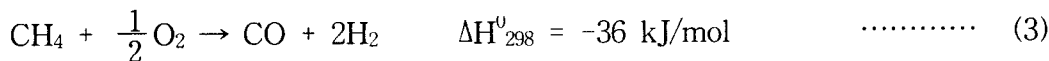
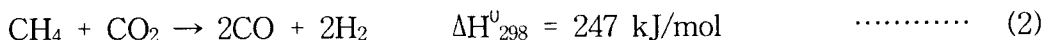
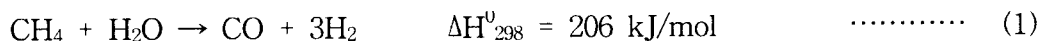
**주요기술용어** : Pd Catalyst(팔라듐 촉매), Partial oxidation of methane(메탄부분산화), Fuel cell(연료전지), Reforemer(개질기), Hydrogen production(수소제조)

### 1. 서론

최근 환경 문제의 심화 및 화석연료의 고갈에 따라 새로운 에너지 기술이 주목받고 있으며, 특히 연료전지는 큰 주목을 받고 있다. 연료전지는

수소와 산소를 전기화학적으로 반응시켜 화학 에너지를 전기에너지로 변화시키기 때문에 에너지의 이용 효율이 높은 특징을 갖고 있으며, 적용의 범위가 넓어 자동차용 및 생활용, 산업용 등에 사용 가능할 것으로 기대되고 있고, 실용화에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다<sup>1)</sup>.

<sup>†</sup> Corresponding author : taeklee@empal.com



연료전지로는 사용하는 전해질의 종류에 따라 인산형, 용융 탄산염형, 고체 산화물형, 고분자 전해질형 등의 유형이 있다. 연료전지의 공급되는 수소는 일반적으로 화학공업 및 각종 산업의 기초 소재의 용도로 생산되고 있으며, 주로 나프타 개질, 천연가스 개질 등의 공정에서 잉여가스로 채취되어 사용되고 있다. 연료전지용 수소원으로 사용이 기대되는 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<sub>4</sub>을 비롯한 탄화수소, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 등이 포함되어 있으며, 이들 불순물은 연료전지의 스택의 촉매의 비활성화를 가져오므로 연료전지 공급 전에 제거되어야 한다<sup>2)</sup>.

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

본 연구에서는 고가인 팔라듐 촉매의 특성에 대한 이해를 통하여 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, 상용촉매와의 비교를 통하여 상업적 적용성에 대하여 연구를 진행하였다.

## 2. 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<sup>3)</sup>.

식 (1)은 가장 대표적인 공정인 수증기 개질공정으로서 흡열반응이며 에너지 소모가 많은 단점이 있으며, 식 (2)의 CO<sub>2</sub> 개질 공정도 마찬가지로 강한 흡열반응을 보이고 있다. 이에 바하여 식 (3)의 부분산화 공정은 에너지 비용을 현격히 낮출 수 있는 발열 반응이라는 장점이 있다.<sup>4)</sup> 또한 부분산화 반응을 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.<sup>5~7)</sup>

고체 고분자형 연료전지에 공급되는 개질 가스를 제조하는 연료개질 장치에 적용시에는 고체

Table 1. List of catalysts depending on the precursor and neutralizing agents

Lot.No.	Precursor	Neutralizing Agents	비고	촉매효율 (350°C)
A-1	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2mm Alumina, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	78 %
A-2	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.5mm Alumina, Hydrazine	82 %
A-3	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Catalyst, Hydrazine	83 %
A-4	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.5mm Alumina, H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	74 %
0	상용촉매			94 %

고분자형 연료전지가 약 80°C의 저온에서 작동하는 것으로부터, 미량의 일산화탄소가 포함되어 있더라도 전극의 촉매가 피독되어 버리므로 개질 가스 중에 포함되는 일산화탄소를 추가 감소시킬 필요가 있다.

### 3. 실험방법

#### 3.1 촉매의 제조

촉매의 제조방법은 금속 성분으로서 PdNO<sub>3</sub>가 를 사용하였으며, 중화제로써 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 를 사용하여 합침법 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 이산화탄소 중의 불순물(Impurity)를 CH<sub>4</sub>는 1000ppm, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>는 500ppm, O<sub>2</sub>는 2000ppm 으로 제조하였다 (확장불확도는 ± 2%).

#### 3.2 실험기기

촉매 2.3g 정도를 스테인레스 튜브형 반응기에 넣고 전기 히터를 이용하여 200 ~ 500 °C로 열처리한 후 Gas Chromatography를 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 튜브형이며, 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.

#### 3.3 반응온도에 따른 Pd 촉매 영향실험

최초 반응 개시온도 200°C에서 매 30분마다 50°C씩 온도조절기를 이용하여 최종 500°C 까지 온

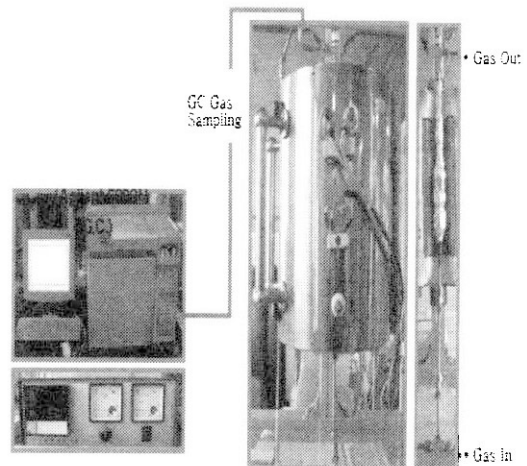


Fig. 1. Photograph of Experimental Apparatus

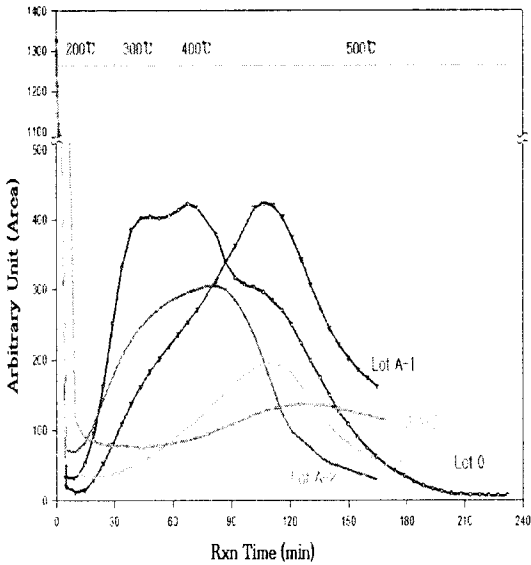


Fig. 2. Efficiency of catalysts depending on reaction temperature

도를 증가시키며 온도에 따른 촉매의 반응성을 관찰하였다.

CH<sub>4</sub>은 화학적 안정성 때문에 다른 탄화수소에 비해 상대적으로 적용하기 어려운 측면이 있다. 특히 높은 온도(600°C 이상)에서는 반응기에서 발생하는 반응열로 인하여 촉매의 심한 소결(sintering) 현상이 나타날 수 있으므로, 본 실험에서는 반응 시 최적온도를 찾기 위해 온도를 번수로 해서 실험을 진행하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 반응온도에 따른 영향

Pd촉매를 이용한 메탄 산화반응 연구를 시작하면서 실험 조건을 최적화하기 위해 온도에 따른 촉매의 반응성을 살펴보았다. 초기의 실험조건은 온도를 200°C에서 일정 시간이 흐르면 100°C씩 증가시켜 500°C까지 올렸을 때의 촉매의 효율을 측정하였다. 메탄 산화반응 진행 시 실험의 변수가 될 수 있는 O<sub>2</sub>는 일정한 양을 유입시켜 반응을 진행시켰고, 반응기의 촉매 충전량은 2.3g을 사용

하였으며, 가스는 Gas Chromatography를 이용하여 메탄을 정량분석하였다. 그 결과는 Fig. 2와 같이 얻을 수 있었다.

Lot 0 온도가 300 °C에서 증가한 후 잠시 가스 감소량이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 400 °C에서 다시 가스량이 증가한 후 서서히 줄어들면서 반응 시간이 160분(500 °C)이 지나면 촉매효율이 96%가 나온다.

Lot A-1 촉매는 에틸렌을 첨가하여 제조한 Pd 촉매인데 경향성을 보면 200 ~ 400 °C까지는 계속 가스량이 증가하고 있으나, 100분이 지난 500 °C에서는 감소하기 시작하여 촉매의 효율이 87%가 나온다.

Lot A-2 촉매는 hydrazine을 첨가하여 Pd촉매를 제조하였다. Lot A-2는 400 °C까지 포물선을 그리며 증가한 후 90분이 지나면 500 °C에서 가스량이 감소하여 98% 촉매효율을 보인다.

Lot A-3 촉매는 Cu를 첨가하여 Pd촉매를 제조하였다. Lot A-3촉매는 다른 촉매에 비해 서서히 증가하며 500 °C에서 150분이 지난 후 서서히 감소하여 91%의 촉매 효율을 나타내었다.

Lot A-4 촉매는 팔라듐을 두배로 첨가하여 제조한 Pd촉매이다. 110분이 지나면 서서히 감소하여 96%의 촉매효율을 나타내었다.

실험결과 반응시간이 길수록 알루미늄나 담지 Pd 촉매의 활성은 크게 증가하며 촉매의 구조적인 변화로 인해 이러한 활성변화가 일어난다고 알려져 있으나, 최근에는 반응시간이 경과함에 따라 나타난 촉매활성은 촉매에 남아 있는 잔류염 소이온이 점진적으로 제거되기 때문이라고 알려졌다<sup>8)</sup>. 또한 Fig. 2에 나타난 것처럼 온도가 500 °C에서 가장 효율이 증대함을 알 수 있었다.

실험을 통하여 촉매를 비교하면 Lot 0 촉매만 400 °C에서 감소하고 Lot A-1, 2, 3, 4 촉매는 모두 500 °C에서 가스가 감소함을 알 수 있었다. 이는 500 °C에서는 시간의 경과에 따라서 촉매의 효율이 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 일련의 연속적인 반복실험을 통하여 재현성 확인을 실시하였다.

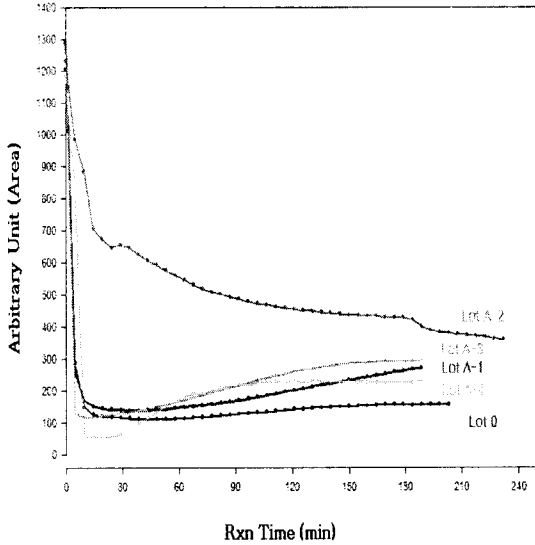


Fig. 3. Efficiency of catalysts depending on reaction temperature. (300°C)

#### 4.2 300°C 에서 팔라듐 촉매의 메탄 산화 반응

500 °C 온도에서는 촉매의 효율이 각각 최고점에 따르기 때문에 비교의 어려움이 따르며 저온 반응 시에도 활성이 높은 팔라듐 촉매를 제조하기 위해서 온도를 300 °C로 내려서 실험하였다

Fig. 3과 같이 Lot 0 촉매는 서서히 증가하여 180분이 지나면 촉매의 효율이 87%를 나타내었다. Lot A-1은 서서히 증가하여 79%의 촉매효율을 보이며, Lot A-2는 서서히 감소하여 촉매 효율이 65%를 나타내었다. Lot A-3 촉매는 시간이 지날수록 서서히 증가함을 보여서 77% 촉매 효율을 나타내었고, Lot A-4는 81%의 효율을 나타내었다.

#### 4.3 350°C 에서 팔라듐 촉매의 메탄 산화 반응

300 °C에서는 전체적으로 각 촉매마다 가스 증가와 감소의 폭의 차이가 크지 않고 각 촉매의 그래프 성향이 유사하여 온도를 50 °C 올려서 350 °C에서 온도를 일정하게 유지하면서 실험을 진행

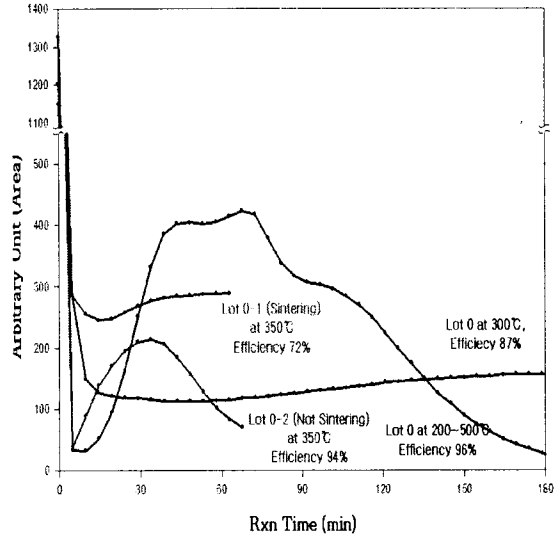


Fig. 4. Efficiency of common catalysts depending on reaction temperature

하였다. 또한 상용촉매(Lot 0)의 열적 안정성이 어느 정도인지 알아보기 위해 고온에서 소성한 상용촉매 (Lot 0-1)와 소성하지 않은 상용촉매 (Lot 0-2)를 비교하여 350 °C에서 메탄 산화반응 실험을 실시하였다.

실험결과는 Fig. 4.과 같이 나타났으며, 300 °C에서 반응을 진행하였을 때 87%였던 촉매가 350 °C에서는 94%촉매 효율을 나타내었다. 300 °C에서는 촉매효율은 계속 감소하는 경향을 보이다가, 350 °C에서는 촉매 효율이 증가함을 알 수 있었다.

상용 촉매의 열적 안정성을 비교한 결과 소성한 상용 촉매 (Lot 0-1)는 효율이 72%를 나타내었다. 따라서 상용촉매는 열을 가하면 촉매의 효율이 떨어져 고온에서 상용촉매가 잘 견디지 못함을 알 수 있었다.

#### 4.4 소성한 팔라듐 촉매의 메탄 산화 반응

고온에서 소성한 Lot A-1, 2, 3, 4를 이용하여 앞서 실험한 방법으로 350°C에서 메탄 산화반응을 실험하였다. 실험조건은 500°C에서 팔라듐 촉

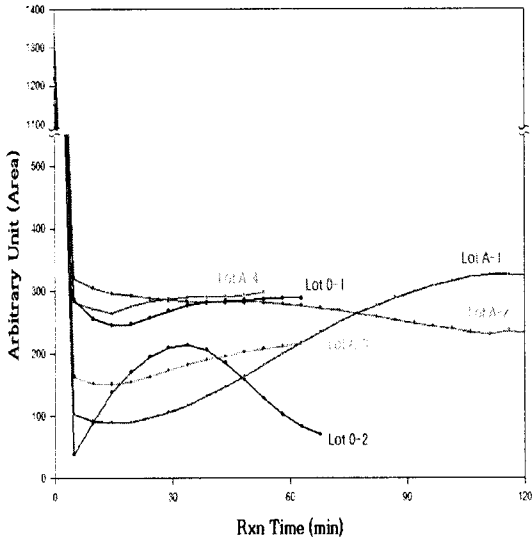


Fig. 5. Efficiency of catalysts at 350°C after calcination.

매의 메탄산화 반응 실험과 동일하다. 열적 안정성을 확인하기 위해 고온에서 소성한 촉매들을 비교하여 Fig. 5와 같은 실험값을 얻을 수 있었다. Fig. 5의 결과에서 Lot A-2, 3은 80%이상의 촉매 효율을 나타내고 있으며 Lot A-1, 4, Lot 0는 70%대의 촉매 효율을 보이고 있다.

## 5. 결론

200~500 °C에서 메탄산화반응 진행 결과 촉매의 효율 순으로 나타내면 다음과 같다.

Lot A-2 (98%) > Lot 0(96%), Lot A-4 (96%) > Lot A-3 (91%) > Lot A-1(87%)

350 °C 에서 팔라듐 촉매의 활성을 비교하면

Lot A-3 (83%) > Lot A-2(82%) > Lot A-1 (78%) > Lot A-4 (74%) > Lot 0(72%)

전 경우에 있어서 합성된 팔라듐 촉매의 부분산화반응의 효율이 상용 팔라듐 보다도 좋음을 알 수 있

으며, 상대적으로 저온에서의 적용 가능성을 보여 준다.

온도에 따른 촉매의 활성을 보면 소성하였을 때 다섯 촉매 모두 활성이 저하되나, 본 연구에서 합성한 촉매는 현재 상용화된 팔라듐 촉매보다도 촉매 활성이 저하되는 정도가 훨씬 덜하다는 것을 확인할 수 있었다.

## 참고 문헌

- 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) 김상범, 신기석, 박은석, 곽윤철, 천한진, 함현식 : "니켈촉매를 이용한 메탄의 부분산화에 의한 합성가스 제조", 화학공학, Vol 41, No. 1, 2003
- 5) Jlanzhong Li, Gongxuan Lu : "Reaction Performance of Partial Oxidation of Methane ove Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts Using Monodisperse Silica Sol as Supporting Precursor", Applied Catalysis A: General, Vol 273, 2004
- 6) 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
- 7) 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
- 8) 조성준 : "귀금속 촉매를 이용한 메탄의 저온 완전 산화반응 연구동향", 촉매연소연구센터