

## 메탄 전환 성능 향상을 위한 Pt-Pd 기반 촉매 개발

박지석<sup>1)</sup> · 이동석<sup>2)</sup> · 이재홍<sup>2)</sup> · 허일정<sup>2)</sup> · 강성봉<sup>\*1)</sup>

광주과학기술원 지구환경공학부<sup>1)</sup> · 한국화학연구원 환경자원연구센터<sup>2)</sup>

### Development of PGM-based Catalyst for Improving CH<sub>4</sub> Conversion

JiSeok Park<sup>1)</sup> · Dongseok Lee<sup>2)</sup> · JaeHong Lee<sup>2)</sup> · IlJeong Heo<sup>2)</sup> · Sung Bong Kang<sup>\*1)</sup>

<sup>1)</sup>School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju 61005, Korea

<sup>2)</sup>Environment & Sustainable Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea

(Received 5 February 2020 / Revised 4 March 2020 / Accepted 4 March 2020)

**Abstract** : The complete oxidation of methane under realistic feed conditions containing water vapor normally requires high reaction temperatures above 500 °C over the typical platinum group metal(PGM)-based catalysts. A Pt-Pd bimetallic catalyst was developed to improve the low-temperature oxidation performance of methane under various oxygen concentration levels in the feed. The PGMs supported by alumina catalysts were prepared as a function of Pt:Pd ratio(1:0, 1:1, and 0:1) through the wet-impregnation method. The Pt:Pd-1:1 catalyst showed better oxidation activity than the Pd-only and Pt-only catalysts, where the better performance of the Pt:Pd-1:1 bimetallic catalyst appears to be on account of the superior steam reforming activity by Pt and the intrinsic oxidation activity by Pd.

**Key words** : Methane conversion(메탄 전환), Oxidation catalyst(산화 촉매), PGM ratio(귀금속 비율), Reaction condition(반응 조건)

### 1. 서론

최근 20년간 대체 에너지원에 대한 연구가 활발하게 이루어지며 친환경적인 에너지원 사용의 필요성이 대두되고 있다. 특히 메탄이 주성분인 압축 천연가스(Compressed Natural Gas, CNG)를 연료로 하는 린번(Lean-burn) 엔진이 유망한 대안으로 제시되고 있다. 천연가스는 전 세계적으로 매장량이 풍부하며, 메탄의 높은 질량 에너지 밀도를 이용할 수 있다.<sup>1)</sup> 무엇보다도 메탄 엔진 연소는 비교적 저농도의 이산화탄소 및 NO<sub>x</sub> 배출 특성을 가지고 있다.<sup>2-4)</sup> 그럼에도 불구하고, CNG 린번 엔진의 희박 연소는 메탄의 불완전 연소를 야기하여 공기 중으로 메탄 가스가 배출되는 특성을 갖는다.<sup>5)</sup> 메탄은 이산화탄소에 비해 대략 20배의 지구 온난화 기여도를 갖는다고 알려져 있어 배기가스 중 메탄의 저감은 당면 과제이다.<sup>6,7)</sup> 이를 위해 국내외 광범위한 범위에서 팔라듐 기반 촉매를 중심으로 메탄 산화 촉매에 대한 연구 결과가 보고되

고 있으나,<sup>8,9)</sup> 메탄 고유의 안정한 분자 구조 및 물에 의한 저해 효과로 인해 500 °C 미만의 반응 온도에서는 전환 효율이 매우 저하되는 특징이 있다.<sup>6,11)</sup> 엔진에서 배출되는 배기가스의 온도는 엔진 효율의 극대화를 위해서 점차 낮아지는 추세이며, 추후 예상되는 요구 온도는 대략 300 °C 미만의 저온으로 기존의 팔라듐 기반 메탄 산화 촉매로는 성능을 충족시키지 못한다. 이러한 문제점으로 인해 백금 기반 촉매 개발 역시 진행되고 있으나 고농도의 산소 및 물이 포함된 연료 희박 조건에서 성능이 크게 저하된다.<sup>11)</sup> MnO<sub>x</sub> - ZrO<sub>2</sub> 등의 혼합금속산화물 계열 촉매에 대한 연구 또한 광범위하게 진행되고 있으나, 귀금속 기반 촉매에 비해서 성능이 떨어지며, 부분적 산화반응에 의한 상대적으로 낮은 이산화탄소의 선택도가 문제점으로 보고되고 있다.<sup>12)</sup>

본 연구에서는 팔라듐과 백금 촉매의 수분 환경에서 산소 조건에 따른 산화 활성을 확인하고 팔라듐과 백금

\*Corresponding author, E-mail: sbkang@gist.ac.kr

<sup>\*</sup>This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium provided the original work is properly cited.

을 Bimetallic으로 구성된 촉매 제작을 통해 메탄 전환 성능을 개선시키고자 하였다. 제작된 Pt-Pd bimetallic 촉매를 바탕으로 저온 Steam reforming(SR) 개시 성능과 함께 수분과 산소가 모두 포함된 실배기가스와 유사한 환경에서의 저온 산화 성능을 중점적으로 테스트하며 연구를 진행하였다. 최종적으로 백금 촉매와 팔라듐 촉매의 시너지를 파악하고, 후속 연구의 방향성에 대해서도 탐구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매 제조

본 연구에서 사용한 팔라듐 및 백금 촉매는 습식 함침법(Incipient wetness impregnation method)을 이용하여 제조하였다. 각각 Palladium nitrate 및 Tetraammine-platinum(II) nitrate를 충분한 시간 동안 3차 증류수에 녹여 전구체를 생성하였다. 생성한 전구체는  $\gamma$ -alumina( $Al_2O_3$ , 97%, 공극 부피: 0.43 cc/g) 지지체에 담지하였다. 이후, 110 °C에서 4시간 건조, 500 °C까지 10 °C/min으로 승온시켜 6시간 동안 소성하였다. 팔라듐과 백금의 함량 및 비율을 조정하여 Pt-only, Pd-only, Pt:Pd-1:1 촉매를 제조하였으며, 촉매 내의 팔라듐과 백금의 전체 몰 수는 Pd-only 1 wt.% 팔라듐 함량을 기준으로 모두 동일하게 유지하였다.

### 2.2 촉매 특성 분석

촉매의 결정 구조를 알아보기 위해 Fresh 촉매를 X-ray diffraction(XRD)를 이용해 분석하였다. Rigaku Ultima IV를 통해 40 kV, 40 mA에서 Cu-K $\alpha$  target을 사용하여 2 $\theta$  값을 10~90° 범위에서 측정하였다. 팔라듐과 백금 촉매의 함량 및 비율에 따른 비표면적을 조사하기 위해서  $N_2$  흡착에 의한 BET와 BJH 방법(Micro-meritics Tristar II)을 이용하였으며 금속의 분산도를 알아보기 위해서는 CO-Chemisorption(Micromeritics AutoChem HP)이 사용되었다.

### 2.3 반응 장치

반응기에 20/30 mesh의 분말 촉매를 0.2 cc 부피로 Fixed-bed flow reactor에 로딩하였다. GHSV : 120,000 h<sup>-1</sup>, 총 유량: 400 cc/min 조건에서 반응 온도 150 °C부터 600 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온시켜 촉매 활성 평가를 진행하였다. 이때 반응 가스 조건은 5%의 수분이 포함된 습윤 환경에서 CH<sub>4</sub> 농도는 2000 ppm으로 고정시키고, CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> 비율은 각각 1:0(Steam Reforming 조건 : SR 조건), 1:1(Rich 조건), 1:2(Stoichiometric 조건)으로 설정하

여 각각 촉매 활성을 비교하였다. 반응 전에는 5 % O<sub>2</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> balance 500 °C 조건에서 30분간 촉매 전처리를 진행하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 촉매 특성 분석

Fig. 1의 XRD 결과에 따르면 Pd-only 촉매에서는 모든 촉매에서 지지체인 알루미나( $Al_2O_3$ )에 해당하는 피크만이 관측이 되며, 팔라듐 입자 피크가 나타나지 않음을 미루어 볼 때, 20% 이상의 잘 분산된 팔라듐 입자의 존재를 예상할 수 있다. Table 1의 촉매의 팔라듐 및 백금 조성에 따른 BET 결과를 확인하면 각 촉매 조성에 따라 BET 면적, 공극 크기 및 공극 부피에서 모두 유의미한 차이를 관찰할 수 없으며, 담지체 특성 변화는 미미함을 알 수 있다. Table 2의 CO-chemisorption을 통한 금속 분산도에서는 Pt-Pd bimetallic 촉매에서 25.2%, 그리고 Pt-only 촉매에서 54.3%로 높은 분산도를 확인할 수 있다.

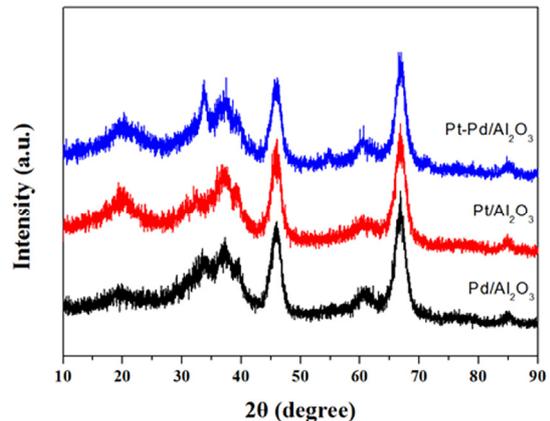


Fig. 1 XRD patterns as a function of PGM composition

Table 1 Textural property

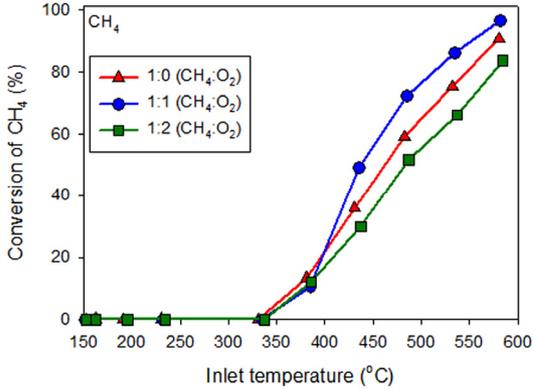
Sample	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
Pd-only	203.6	8.9	0.45
Pt-only	211.6	8.5	0.45
Pt:Pd-1:1	208.2	8.7	0.45

Table 2 Metal dispersion determined by CO-chemisorption for each catalyst composition

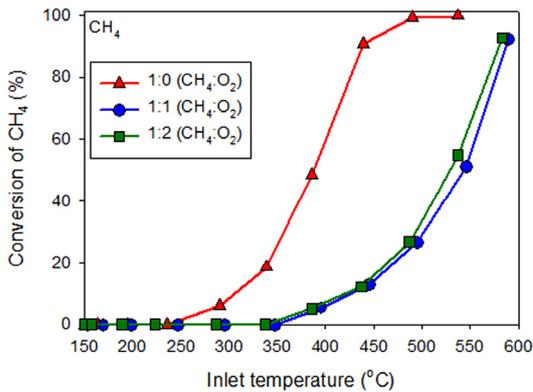
Sample	CO-chemisorption
	Metal dispersion (%)
Pd-only	n.d
Pt-only	54.3
Pt-Pd bimetallic	25.2

### 3.2 산소 농도에 따른 메탄 산화 활성화도 평가

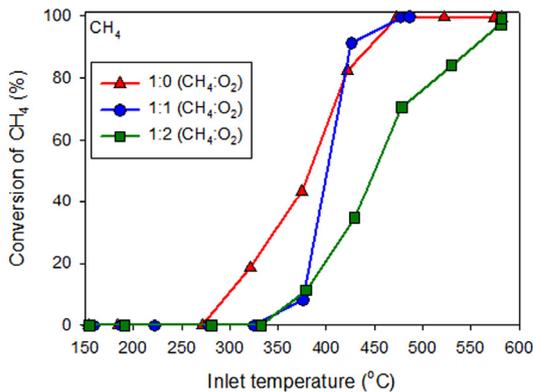
Fig. 2는 각 Pd-only, Pt-only와 Pt-Pd bimetallic 촉매의 산소 농도에 따른 메탄 산화 활성을 비교한 결과이다. Pd-only 촉매는 SR 조건, Rich 및 Stoichiometric 조건에서 모두 350 °C 부근에서 반응 개시가 일어나며 온도에 따른 전환율의 뚜렷한 차이를 보이지 않는다. 그러나, 산소 농



(a) Pd-only



(b) Pt-only



(c) Pt-Pd 1:1

Fig. 2 Effect of oxygen concentration on methane oxidation activity with respect to catalyst composition: (a) Pd-only, (b) Pt-only and (c) Pt-Pd bimetallic catalyst

도 증가에 따른 활성 저하를 나타냈다.

Pt-only 촉매의 경우, SR 조건에서 반응 개시 온도가 200~250 °C로 Pd-only 촉매와 비교할 때 저온에서 높은 전환율을 보이거나, Rich 혹은 Stoichiometric 조건에서는 반응 개시 온도가 350~400 °C로 SR 조건 대비 약 100 °C 정도의 활성 저하를 나타내어 산소에 의한 억제 효과가 강하게 일어남을 알 수 있다. 또한, T<sub>50</sub> (50 % 전환율을 보이는 반응 온도) 역시 SR 조건에서 산소가 포함된 Rich 및 Stoichiometric 조건에 비해 약 150 °C 가량 낮은 온도에서 나타나며, 이는 Pt-only 촉매 상에서 산소 유무에 따른 반응 경로가 서로 다를 수 있음을 나타내는 결과이다.

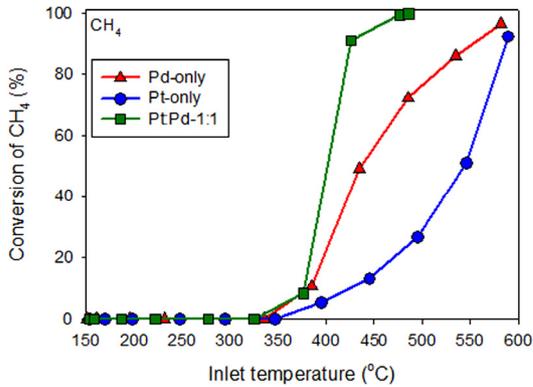
Pt-Pd bimetallic 촉매는 Pt-only 촉매와 유사하게 SR 조건에서 250 ~ 300 °C의 저온에서 활성이 개시된다. 반면, 산소가 포함된 Rich 및 Stoichiometric 조건에서도 활성 저하가 크게 발생하지 않는 모습을 보여주어 상대적으로 높은 메탄 산화 성능을 나타낸다.

### 3.3 촉매 종류에 따른 메탄 산화 활성화도 평가

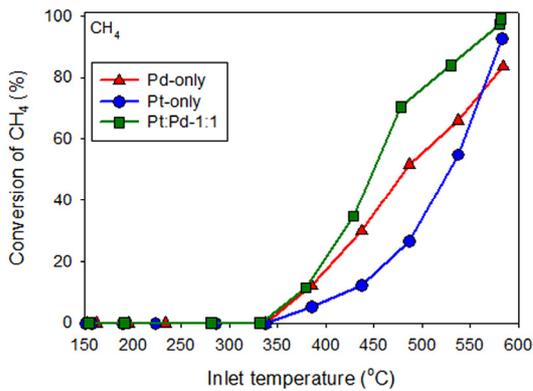
Fig. 3은 산소 농도에 따른 메탄 산화 활성화도 평가 데이터를 바탕으로 촉매 조성에 따라 메탄 산화 활성을 비교한 결과이다. 산소가 포함된 Rich 및 Stoichiometric 조건의 경우, 공통적으로 모든 촉매에서 300 ~ 350 °C로 유사한 활성 온도를 보였으나, 온도가 증가함에 따른 메탄 산화 활성의 변화는 Pt:Pd-1:1 bimetallic 촉매가 가장 우수했다. 산소가 없는 SR 조건에서 Pt-only 촉매와 Pt-Pd bimetallic 촉매는 각각 200~250 °C와 250~300 °C의 활성 개시가 일어나며 300 °C 이후에는 유사한 전환율을 보였다. Pd-only 촉매의 경우, SR 조건에서는 Pt가 포함된 촉매에 비하여 현저히 낮은 전환율을 보였으나, 산소가 포함된 Rich 및 Stoichiometric 조건에서 Pt-only 촉매보다는 우수한 전환 성능을 나타내었다. 종합적으로 Pt-Pd bimetallic 촉매는 산소가 포함되지 않은 SR 조건 및 산소가 포함된 조건 모두 가장 우수한 성능을 보이며, 이를 바탕으로 Pt metal 상에서의 저온 SR 개시 성능 및 Pd metal 상에서의 산소 조건에서의 저온 산화 성능이 모두 발휘될 수 있는 시너지가 있음을 추론할 수 있다.

## 4. 결론

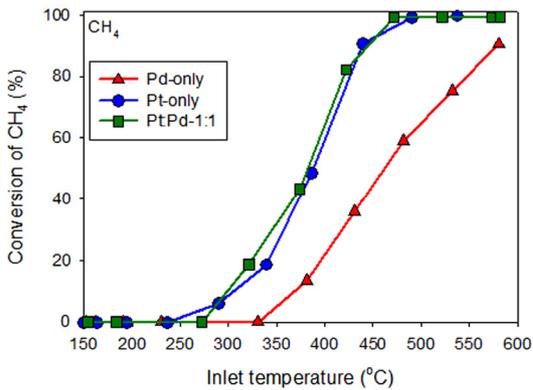
CNG 엔진의 에너지 효율 향상에 따라 배기가스 온도는 점점 낮아지는 추세이며, 이에 따라 기존의 팔라듐 기반의 고온 촉매에서 촉매 전환 성능이 개선된 저온 촉매의 개발이 필요하다. 따라서 물이 있는 실배기가스 환경에서 기존의 팔라듐 및 백금 기반 촉매에 비해 저온 메탄 산화 성능이 향상된 Pt-Pd bimetallic 촉매를 개발하였다.



(a) Methane rich condition



(b) Stoichiometric condition



(c) Steam Reforming condition

Fig. 3 CH<sub>4</sub> conversion as a function of PGM composition under reaction conditions : (a) Rich (CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> 1:1), (b) Stoichiometric (CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> 1:2) and (c) SR (CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> 1:0)

본 연구의 결론은 다음과 같다.

- 1) 알루미나 지지체 기반으로 습식 함침법으로 촉매를 제작하였을 때 BET 표면적이나 공극 크기나 부피가 고르게 제작되었으며, 20 %이상의 높은 분산도를 가지고 있다.
- 2) Pt:Pd-1:1 촉매는 SR 조건에서 백금 촉매와 유사하게

저온 개시 성능이 우수한 모습을 나타내었으며, 반면, 수분과 산소가 모두 포함된 Rich 및 Stoichiometric 조건에서도 백금 촉매와 달리 활성 저하가 크게 일어나지 않았다.

- 3) 이를 바탕으로 백금의 우수한 저온 SR 개시 성능 및 팔라듐의 우수한 저온 산화 성능을 모두 발휘할 수 있는 시너지 영향을 확인하였다.
- 4) 모든 조건에서 우수한 활성도를 나타내는 Pt-Pd bimetallic 촉매를 바탕으로 추후에 백금과 팔라듐 조성을 적절하게 조정하여 메탄 산화 성능을 극대화시키는 후속 연구가 진행되면 보다 실제 배기가스 조건에서 적용 가능한 고성능 메탄 전환 촉매 개발이 이루어 질 수 있을 것이라 판단된다. 이를 위해서는 내구성 평가 및 산소 농도가 Stoichiometric 조건 이상인 보다 Lean한 반응 환경에서 촉매 성능 평가 등의 추가 연구가 필요하다.

## 후 기

이 성과는 한국화학연구원에서 지원하는 질소산화물 저감을 위한 요소수 무활용 신개념 촉매 원천기술 개발 사업(SI1913-20) 그리고 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2019R1G1A1094682).

## References

- 1) M. Kumar, G. Rattan and R. Prasad, "Catalytic Abatement of Methane Emission from CNG Vehicles: An Overview," Canadian Chemical Transactions, Vol.3, No.4, pp.381-409, 2015.
- 2) M. Cargnello, J. J. Delgado Jaen, J. C. Hernandez Garrido, K. Bakhmutsky, T. Montini, J. J. Calvino Gámez, R. J. Gorte and P. Fornasiero, "Exceptional Activity for Methane Combustion over Modular Pd@CeO<sub>2</sub>. Subunits on Functionalized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," Science, Vol.337, No.6095, pp.713-717, 2012.
- 3) S. Colussi, A. Gayen, M. F. Camellone, M. Boaro, J. Llorca, S. Fabris and A. Trovarelli, "Nanofaceted Pd-O Sites in Pd-Ce Surface Superstructures: Enhanced Activity in Catalytic Combustion of Methane," Angewandate Chemie International Edition, Vol.48, No.45, pp.8481-8484, 2009.
- 4) J. Lee, H. Jang, J. Park, J. Seo, T. Jang and I. Heo, "Ceria Based Catalysts for Low Temperature Benzene Oxidation," Transactions of KSAE, Vol.27, No.6, pp.435-439, 2019.
- 5) M. Han, C. Nam, S. Lee, S. Park, S. D. Oh, H. Kim and T. M. Kim, "Effect of the TWC Compositions

- on the Conversion Efficiency of Exhaust Emissions in a 1.4L Turbo CNG Engine,” Transactions of KSAE, Vol.27, No.3, pp.217-222, 2019.
- 6) S. Schwietzke, O. A. Sherwood, L. M. P. Bruhwiler, J. B. Miller, G. Etiope, E. J. Dlugokencky, S. E. Michel, V. A. Arling, B. H. Vaughn, J. W. C. White and P. P. Tans, “Upward Revision of Global Fossil Fuel Methane Emissions Based on Isotope Database,” Nature, Vol.538, pp.88-91, 2016.
  - 7) G. Allen, “Biogeochemistry: Rebalancing the Global Methane Budget,” Nature, Vol.538, pp.46-48, 2016.
  - 8) H. Yoshida, T. Nakajima, Y. Yazawa and T. Hattori, “Support Effect on Methane Combustion over Palladium Catalysts,” Applied Catalysis B: Environmental, Vol.71, Issues 1-2, pp.70-79, 2007.
  - 9) D. Roth, P. Gelin, E. Tena and M. Primet, “Combustion of Methane at Low Temperature over Pd and Pt Catalysts Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-grafted SnO<sub>2</sub>,” Topics in Catalysis, Vol.16, pp. 77-82, 2001.
  - 10) R. Burch, F. J. Urbano and P. K. Loader, “Methane Combustion over Palladium Catalysts: The Effect of Carbon Dioxide and Water on Activity,” Applied Catalysis A: General, Vol.123, No.1, pp.173-184, 1995.
  - 11) D. Bounechada, G. Groppi, P. Forzatti, K. Kallinen and T. Kinnunen, “Enhanced Methane Conversion under Periodic Operation over a Pd/Rh Based TWC in the Exhausts from NGVs,” Topics in Catalysis, Vol.56, pp.372-377, 2013.
  - 12) D. Döbbera, D. Kießlinga, W. Schmitzb and G. Wendt, “MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for the Total Oxidation of Methane and Chloromethane,” Applied Catalysis B: Environmental, Vol.52, No.2, pp.135-143, 2004.