

## 수소분리용 팔라듐/은 합금 막 반응기를 이용한 메탄의 개질반응

최대호, 황용묵, 소원욱, 김광제\*, 문상진, 형기우<sup>1</sup>, 조성효<sup>1</sup>  
 한국화학연구원, 전남대학교<sup>1</sup>  
 (kjkim@kriect.re.kr\*)

**The partial oxidation of methane to syngas and water gas shift reaction in a  
 palladium-silver membrane reactor**

Tae-Ho Choi, Yong-Muk Hwang, Won-Wook So, Kwang-Je Kim\*, Sang-Jin Moon,  
 Gi-Woo Hyung<sup>1</sup>, Sung-Hyo Cho<sup>1</sup>  
 Korea Research Institute of Chemical Technology(KRICT),  
 Chonnam National University<sup>1</sup>  
 (kjkim@kriect.re.kr\*)

### 서론

천연가스의 대부분을 차지하고 있는 메탄을 활용하는 기술은 개질, 탈수소화, 분해, 부분산화 등의 단독 또는 복합기술을 통해 메탄올, 탄화수소(파라핀, 올레핀), 암모니아 액체연료 등의 화학소재 원료를 제공할 뿐만 아니라 청정연료인 수소를 생산할 수 있다. 특히 분해기술과 탈수소화 기술의 발전은 탄소(고체) 또는 방향족 화합물과 함께 수소의 생산이 가능하여 생성물 전체를 유용한 자원으로 활용할 수 있다. 현재 세계적으로 수소생산의 절반정도는 메탄개질로부터 확보하고 있으며 가장 값싼 제조방법으로 알려져 있다. 따라서 장단기 적으로 메탄 전환에 의한 수소 확보에 상당한 관심이 모아지고 있다. 이것은 현재 직면하고 있는 석유연료에 대한 의존성을 해소해 줄 뿐만 아니라 청정 연료로서 교통수단의 오염을 줄여줄 수 있는 커다란 잠재력을 가지고 있다. 특히 이 수소제조 기술의 발전은 향후 무공해 교통수단으로 각광 받을 수 있는 수소연료전지 차량의 청정 에너지원으로 연료를 공급할 것으로 기대되고 있다. 그 밖에도 암모니아의 비료관련 화학산업과 광통신, 반도체 등의 첨단산업에서도 수소의 수요는 꾸준히 성장할 것으로 예측되고 있어 여기에 대처할 경제적인 수소의 제조 방법이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

메탄가스를 이용한 개질반응에는 연소반응, 부분산화반응, 수증기개질반응, 수성가스전환반응 등의 반응들이 동시에 발생한다. 이러한 반응에서 연소반응, 수성가스전환반응 그리고 부분산화반응은 발열반응이고, 수증기개질반응은 흡열반응이어서 많은 에너지를 소요로 한다[1-5].

팔라듐 막은 수소의 분리·정제하는데 활용되고 있으나, 팔라듐 금속이 매우 고가이므로 박막으로 코팅되는 복합막이 요구되고 있는 실정이다. 그러나 팔라듐 금속은 300℃에서 α 상에서 β 상으로 바뀌는 특성이 있기 때문에, 고온에서 견딜 수 있게 하기위해서 은을 이용하여 합금막으로 제조하는 것이 일반적이다. 팔라듐계 분리막을 부분산화반응과 수성가스반응에 적용하면 반응과 분리가 동시에 수행될 수 있어서 반응의 효율성을 향상시킬 수 있다[5-8].

상용화된 메탄의 수증기 개질반응은 약 1000℃ 이상의 고온에서 수행되는데 반하여, 메탄의 부분산화반응은 온화한 발열반응으로서 반응온도는 700~800℃ 범위에서 이루어질 수 있으며, 여기서 발생된 합성가스 중의 CO가스를 수성가스전환반응으로 수소를 제조할 수 있다[9-11]. 따라서 본 연구에서는 팔라듐/은 합금 복합막을 이용한 메탄의 부분산화반응과, 수성가스전환반응을 수행하여 실험변수에 따른 메탄과 CO의 반응 전환율을 조사하였다.

## 본론

### 1. 실험

본 연구에서는 무전해 도금법(electroless plating)에 의해 다공성  $\alpha$ -알루미나 지지체의 내부 평균기공 크기가  $0.1\mu\text{m}$ (OD:10.2mm, ID:6.7mm, length:100mm)인 튜브 위에 팔라듐/은 합금 복합막을 제조하였다. 제조된 팔라듐계 복합막은  $550^\circ\text{C}$ 에서 Ar분위기에서 annealing 하였다.

메탄의 부분산화반응은 분리막 튜브 내부에 알루미나에 담지된 Ni 12wt%계 상용촉매를 충전하여 반응을 수행하였고, 수성가스전환반응은  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$  상용촉매를 충전하여 반응을 수행하였다. 촉매의 비표면적은  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 촉매의 경우  $61.57\text{m}^2/\text{g}$ , Ni 12wt.%촉매의 경우  $75.35\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

메탄의 공급속도는  $8.3 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{min}$ , CO는  $4.5 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{min}$ 이었다. 반응 생성물은 on-line으로 gas chromatography를 이용하여 분석하였으며, column은 Carboxen-1000<sup>TM</sup>, thermal conductivity detector(TCD)를 사용하였다. 반응의 변수로는 반응온도, 반응물의 몰비, 공간속도 등을 변화시켰다.

### 2. 결과 및 고찰

$700\sim 800^\circ\text{C}$ 에서 수행되는 메탄의 부분산화반응은 메탄 개질반응에 많이 사용되는 Ni 12wt.%를 사용하였고,  $300\sim 400^\circ\text{C}$ 범위에서 수행되는  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 촉매를 수성가스전환반응에서 사용하였다. 부분산화반응과 수성가스전환반응은 모두 온화한 발열반응이다.  $400^\circ\text{C}$ 에서  $730^\circ\text{C}$ 까지 메탄 전환율이 급격히 증가하다가  $730^\circ\text{C}$ 를 전후로 하여 다소 감소하는 경향을 나타내었다. CO 전환율은  $300\sim 400^\circ\text{C}$ 에서 완만하게 증가하였으나  $400^\circ\text{C}$  전후로 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 공간속도의 증가에 따라 메탄의 전환율은 감소하였고, 분리막의 shell측  $\text{N}_2$  sweep gas 흐름의 증가에 따라 메탄의 전환율은 증가하였다. 수성가스전환 막반응의 CO 전환율도 같은 경향을 보였다.

Figure 1에서는  $\text{O}_2/\text{CH}_4$ 의 몰비에 따른 메탄의 전환율과 CO의 선택도를 보여주었다.  $\text{O}_2/\text{CH}_4$ 의 몰비가 증가함에 따라 메탄의 전환율이 증가하였다. CO의 선택도는 0.5 몰비에서 최고값을 나타내었다. 양론적인 비율의 메탄 부분산화반응이 이루어질 때 CO의 선택성이 가장 우수함을 알 수 있었다.  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 의 몰비에 따른 CO 전환율은 Fig. 2에 나타내었다. 몰비가 증가할수록 막반응기(MR)와 막이 없는 전통 반응기(TR) 모두 CO 전환율이 증가하였다. 막반응기를 사용한 경우의 CO 전환율이 전통 반응기에 비해 훨씬 높다는 것을 알 수 있는데, 반응 생성물 중의 하나인  $\text{H}_2$ 가 팔라듐 분리막을 통하여 선택적으로 투과·분리되어, 즉 열역학적 평형반응이 극복되어 반응전환율이 향상된 것으로 설명할 수 있다.

Figure 3에서는 부분산화반응과 수성가스전환반응에 있어서 장시간 시험(long term test)에 따른 막반응기와 전통반응기의 메탄과 CO 전환율을 나타내었다. 부분산화반응의 막반응기 결과를 제외하면, 메탄과 CO의 전환율이 150시간 이상에서도 일정하게 유지되는 즉, 안정된 반응성을 보였다. 막반응기를 이용하는 부분산화반응에서 반응 초반에서 메탄 전환율이 높았다가 시간이 지남에 따라 일정하게 유지되지 않고 다소 감소하여 전통반응기와 유사하게 되는 것은  $700^\circ\text{C}$  이상의 높은 온도에서 일어나는 팔라듐계 분리막의 취약성과 관련이 있다. 한편 Fig. 4의 막반응기를 사용하는 수성가스전환반응의 CO 전환율이 전통반응기 보다 높았으며, 장시간의 반응시에도 반응 전환율이 일정하게 유지되어 팔라듐 막반응기의 안정성이 우수한 것으로 나타났다.

## 결론

무전해 도금법으로 팔라듐-은 합금 복합막을 제조하여 메탄의 부분산화반응과 수성가스전환반응의 막반응기(membrane reactor)로 적용하였다. 그 결과 반응과 분리가 동시에 수행되는 막반응기의 메탄과 CO 전환율이 분리막이 없는 전통 반응기 보다 훨씬 높았다. 양론적인 비율로 이루어지는 부분산화반응에서 CO의 선택도가 높았다. 막반응기에서 메탄과 CO 전환율이 shell 측의 N<sub>2</sub> sweep gas의 흐름속도의 증가에 따라 증가하였고, 공간속도의 증가에 따라 감소하였다. 장시간 시험(long term test) 결과, 700℃ 이상의 비교적 고온에서 이루어지는 부분산화반응의 막반응기는 메탄의 전환율이 다소 감소하는 팔라듐 분리막의 취약성이 나타났으나, 400℃ 이하에서 이루어지는 수성가스전환반응의 막반응기에서는 CO 전환율이 일정하게 유지되어 팔라듐 분리막의 안정성이 우수한 것으로 나타났다.

## Reference

1. T. Ostrowski, A. Giroir-Fendler, C. Mirodatos, L. Mleczko, Catal. Today 40 (1998) 191-200.
2. A. Basile, L. Paturzo, Catal. Today 67 (2001) 55-64.
3. A. Basile, L. Paturzo, F. Lagana, Catal. Today 67 (2001) 65-75.
4. N. N. Nichio, M. L. Casella, G. F. Santori, E. N. Ponzi, O. A. Ferretti, Catal. Today 62 (2000) 231-240.
5. S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi, Appl. Catal. 241 (2003) 261-269.
6. J. Zhu, D. Zhang, K. D. King, Fuel, 80 (2001) 899-905.
7. A. Basile, A. Criscuoli, F. Santella and E. Drioli, Gas. Sep. Purif. 10(4) (1996) 243-254.
8. A. Basile, E. Drioli, F. Santella, V. Violante, G. Capannelli and G. Vitulli, Gas. Sep. Purif. 10(1) (1996) 53-61.
9. A. Basile, G. Chiappetta, S. Tosti, V. Violante, Sep. and Purif. Tech. 25 (2001) 549-571.
10. S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, E. Kikuchi, Ind. Eng. Chem. Res. 30(3) (1991)585-589.
11. A. Criscuoli, A. Basile, E. Drioli, Catal. Today 56 (2000) 53-64.

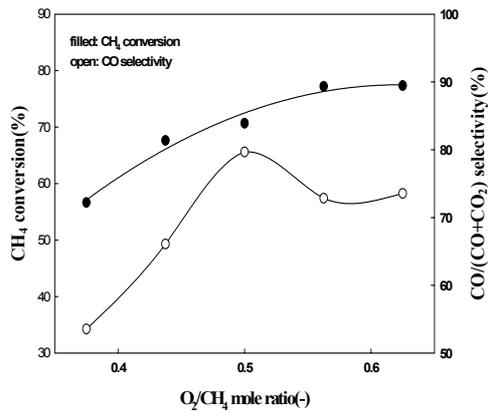


Fig. 1. Dependence of O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mole ratio on CH<sub>4</sub> conversion. MR: membrane reactor with Pd composite membrane, reaction temperature: 730 °C, feed rate:  $8.31 \times 10^{-4}$  mol/min

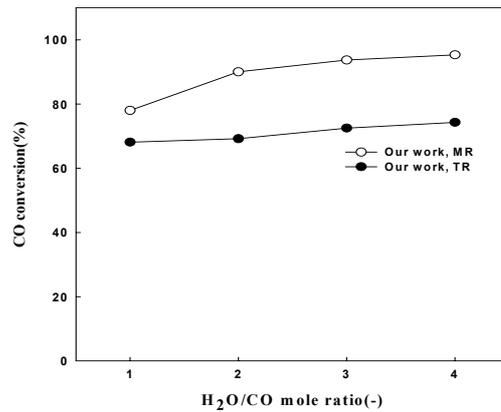


Fig. 2. Dependence of H<sub>2</sub>O/CO mole ratio on CO conversion. MR: membrane reactor, TR: stainless steel reactor, reaction temperature: 390 °C, feed rate:  $4.5 \times 10^{-4}$  mol/min.

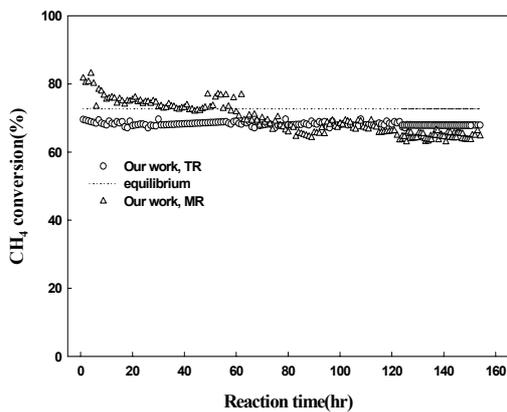


Fig. 3. Long term test for CH<sub>4</sub> conversion using Ni 12 wt.% on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalyst. MR: membrane reactor, TR: traditional stainless steel reactor, reaction temperature: 730 °C, feed rate:  $8.31 \times 10^{-4}$  mol/min.

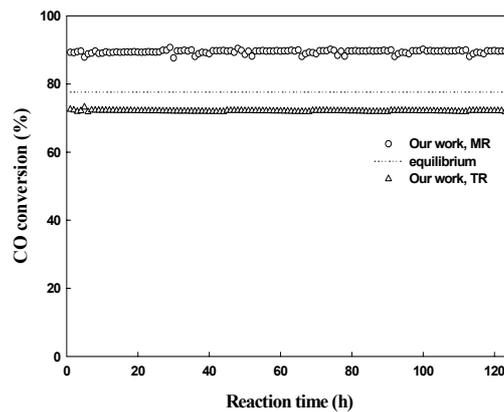


Fig. 4. Long term test for CO conversion using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. MR: membrane reactor, TR: traditional stainless steel reactor. reaction temperature: 390 °C, space velocity:  $4.5 \times 10^{-4}$  mol/min.

## 감사의 글

이 연구(논문)은 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(이산화탄소 저감 및 처리 기술개발)의 일환으로 수행되었습니다.