

Pd 촉매상에서 일산화탄소 존재 하 수소의 선택적 산화반응: 담체 효과

김은정 · 강동창 · 신재호[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2016년 9월 5일 접수, 2016년 11월 17일 수정본 접수, 2016년 11월 23일 채택)

Selective Oxidation of Hydrogen Over Palladium Catalysts in the Presence of Carbon Monoxide: Effect of Supports

Eun-Jeong Kim, Dong-Chang Kang and Chae-Ho Shin[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 5 September 2016; Received in revised form 17 November 2016; accepted 23 November 2016)

요 약

TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂와 같은 다양한 담체에 습식침침법을 이용하여 Pd 기반 촉매를 제조하여 일산화탄소 존재 하에 수소의 선택적 산화반응에 적용하였다. 제조된 촉매는 물리화학적 특성을 알아보기 위하여 XRD, N₂ 흡착, CO, (CO+H₂O)-TPD, CO-TPR, XPS 등의 특성분석을 수행하였다. CO-TPD와 (CO+H₂O)-TPD를 통해 CO₂탈착에 대한 H₂O의 영향을 알아보았으며 이러한 TPD 결과는 H₂/CO 전환율과 상관관계가 있음을 확인하였다. 사용된 촉매 중에서 Pd/ZrO₂가 H₂ 전환율 측면에서 가장 활성이 좋은 것으로 나타났다. H₂O가 첨가된 선택적 H₂ 산화반응에서는 H₂O, CO, H₂가 경쟁흡착을 하였으며, 첨가된 H₂O가 CO 및 H₂의 반응을 촉진시켰다.

Abstract – Pd based catalysts were prepared by impregnating palladium precursor using incipient wetness method on TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, and SiO₂ and were applied for the selective oxidation of H₂ in the presence of CO. Their physico-chemical properties were studied by X-ray diffraction (XRD), N₂-sorption, temperature programmed desorption of CO (CO-TPD) and (CO+H₂O)-TPD, temperature programmed reduction of CO (CO-TPR) and XPS. The results of CO- and (CO+H₂O)-TPD showed the correlation between peak temperature of TPD and catalytic activities for H₂ and CO conversion. The Pd/ZrO₂ catalyst exhibited the highest conversion of H₂. The addition of H₂O vapor promotes the conversion of H₂ and CO by inducing easy desorption of CO and H₂ in the competitive adsorption of H₂O, CO and H₂.

Key words: Selective Oxidation, H₂, CO, Palladium

1. 서 론

일산화탄소(CO)는 석탄 석유 등의 탄화수소, 바이오 매스, 산업 쓰레기 등의 불완전 연소로 인해 생성되는 무색, 무취의 독성 가스이다. CO는 간접 온실가스로 기후와 대기화학, 오존층에 영향을 미친다[1]. 이 때문에 CO를 제거하기 위해 많은 CO 산화반응 연구가 진행되고 있다. 하지만 CO는 연료전지의 일종인 SOFC의 연료로 사용[2]될 뿐만 아니라 용광로에서 철을 환원시키는 환원제[3], 폴리우레탄과 폴리카본네이트 등과 같은 고분자 제조 원료물질과 메탄올, 수소등과 같이 화합물을 만드는 다양한 화학공정에서의 원료[4,5]로 사용되고 있다. 특히, 반도체 에칭 공정에서는 CO의 순도가

공정의 전체적인 수율과 질에 지대한 영향을 미치기 때문에 금속 카르보닐 성분이 존재하지 않은 초고순도의 CO 생산이 필요한 상황이다[6].

일반적으로 CO를 생성할 수 있는 반응으로는 Boudouard 반응 ($C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$, >700 °C) [7], 역 수성가스 반응(RWGS; Reverse water gas shift reaction) ($CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$) [8], 메탄 수증기 개질($CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$)반응[9], 개미산 분해반응으로 산점 존재 하에서는 탈수반응으로 $HCOOH \rightarrow CO + H_2O$ [10,11] 등이 있다. 이 외에도 석탄, 중유 등의 부분연소로도 CO 생성이 가능하다[5]. 하지만 대부분의 CO 생성물에 있어서는 카르보닐 화합물이 ppb 이상으로 존재하는 CO가 생성되곤 한다. 이 중 개미산 분해반응에서 생성되는 CO는 카르보닐 화합물이 포함되지 않는 반응으로 선택적 고순도의 CO를 생성하는 방법으로 알려져있다[10,11]. 고순도 CO를 생산하기 위한 산점 반응에서 미세한 양의 개미산 탈수소 반응($HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$)이 일어날 경우 불순물로 CO₂와 H₂가 생

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chshin@chungbuk.ac.kr

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.

성된다. CO₂의 경우 분자체를 이용하여 제거가 용이한 반면[12], H₂와 CO의 선택적 분리는 어려운 실정이다[13]. 따라서 고순도 CO 생산을 위해서는 개미산 분해반응에서 일부 부산물로 생성되는 생성되는 선택적 H₂ 제거에 대한 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 개미산 분해반응을 통한 고순도 CO 생성 과정 중 불순물로 생성되는 H₂를 선택적으로 제거하기 위해 담체를 달리한 Pd 촉매를 제조하여 담체가 선택적 H₂산화반응에 미치는 영향을 알아보았다. 사용된 지지체는 지르코니아(ZrO₂), 타이타니아(TiO₂), 알루미늄(Al₂O₃), 실리카(SiO₂) 등 4가지 담체를 사용하였으며, 이에 대한 물리·화학적 특성을 알아보기 위해 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD), 질소 흡착-탈착 실험(N₂-sorption), CO 승온환원(CO-temperature programmed reduction, CO-TPR), CO 승온탈착(CO-temperature programmed desorption, CO-TPD) 그리고 (CO+H₂O) 승온탈착((CO+H₂O)-temperature programmed desorption, (CO+H₂O)-TPD), X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 등 다양한 특성분석을 진행하여 반응성과 관련성을 연관시켜 보았다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

본 연구에서는 ZrO₂, TiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂ 등 지지체를 사용하여 1 wt% Pd 촉매를 제조하였다. ZrO₂는 지르코늄 옥시클로라이드 수화물 (ZrOCl₂·8H₂O, KANTO)에 암모니아수(28 wt% NH₄OH, SK chemical)를 한 방울씩 떨어뜨려 pH 9.5로 맞추어 침전시킨 후 100 °C에서 48시간 동안 교반하여 reflux되는 상태하에서 숙성하였다. 침전된 수화물은 600 °C에서 6시간 소성하여 ZrO₂를 합성하였다. TiO₂ (P25, Degussa), Al₂O₃ (Procatalyse), SiO₂ (Sylobloc S400, Grace gmbH & Co. KG)는 상업용 지지체로 이용하였다. 모든 지지체는 2 °C min⁻¹의 승온속도로 400 °C에서 4시간 공기 흐름 하에서 소성 후 사용하였다.

활성물질 담지를 위해 팔라듐 전구체로 질산 팔라듐(Pd(NO₃)₂) 용액을 이용하였으며 1 wt% Pd를 습식 함침법(Incipient wetness impregnation method)을 이용하여 담지 후 100 °C에서 24 시간 건조 하였다. 건조된 촉매는 2 °C min⁻¹의 승온 속도로 400 °C에서 공기흐름 하에서 4시간 소성하였다.

2-2. 특성분석

제조된 촉매의 결정성을 확인하기 위해 Bruker AXS사의 D8 기구($\lambda_{\text{Cu K}\alpha}$ =1.5418Å)를 이용해 XRD 분석을 수행하였다. 사용전류와 전압은 40 mA, 40 kV이며 0.01 degree s⁻¹의 주사 속도로 2 θ =10~80° 범위에서 측정하였다. 분석 결과는 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 파일을 기준으로 피크의 위치를 확인하였다. 또한 촉매의 비표면적 및 총 기공부피를 측정하기 위해 액체질소 온도 하에서 Micromeritics사의 ASAP2020을 이용해 질소 흡·탈착 실험을 진행하였다. 촉매의 비표면적은 P/P₀=0.05~0.20 범위에서 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 계산하였다. 기공 크기 분포는 BJH (Barrett-Joyner-Hallenda)식을 이용해 탈착곡선으로부터 구하고, 총 기공 부피는 P/P₀=0.995에서 질소의 흡착량으로 계산하였다. 기공의 모양은 실린더형으로 가정하여 평균 기공 크기는 4 x 총기공부피/BET 표면적으로 정의하여 정리하였다.

PdO의 환원 거동 및 수성가스전환반응(Water gas shift reaction, WGS) 여부를 확인하기 위해 질량 분석기(Quadruple Mass Spectrometer, QMS)인 Balzer QM200을 이용하여 CO-TPR 실험을 진행하였다. 분석 전 U자 모양의 석영 반응기에 0.05 g의 촉매를 충전 후 Ar을 흘려주며(50 cm³ min⁻¹) 300 °C에서 1시간 동안 전처리 후, 각각 5 vol% CO/Ar (50 cm³ min⁻¹)를 흘려주며 600 °C까지 10 °C min⁻¹의 승온속도로 분석을 진행하였다. QMS 신호는 PdO의 환원과 WGS 반응 시 생성되는 m/z=44 (-CO₂)와 m/z=2 (-H₂)를 측정하였다.

흡착된 CO의 탈착 거동을 알아보기 위해 동일한 질량분석기를 이용해 CO-TPD, (CO+H₂O)-TPD 실험을 진행하였다. 분석 전 전처리는 CO-TPR과 동일한 방법으로 진행하였고, 이 후 각각 5 vol% CO/Ar (50 cm³ min⁻¹), 또는 1 vol% H₂O/Ar (50 cm³ min⁻¹)을 상온에서 1 시간 동안 흡착하였다. 흡착 후 물리흡착 된 분자들을 제거하기 위하여 Ar (50 cm³ min⁻¹)을 30분 동안 흘린 후, 상온에서 500 °C까지 10 °C min⁻¹의 승온속도로 분석을 진행하였다. QMS 신호는 촉매에 존재하는 산소성분과 반응 후 검지되는 m/z=44 (-CO₂)를 측정하였다.

촉매에 담지된 Pd의 산화상태를 확인하기 위해 PHI Quantera II (Al K α =1486.6 eV)를 이용하여 C1s=284.6 eV를 기준으로 XPS 분석을 수행하였다.

2-3. 선택적 수소 산화반응

I자 모양의 석영 고정층 반응기에 촉매 0.1 g을 충전하여 반응 하였다. 반응은 전처리 없이 총 유량을 120 cm³ min⁻¹으로 100 °C 등온반응을 진행하였다. 건식 조건의 경우 Ar 흐름 하에 H₂/O₂/CO/Ar의 비를 3/3/3/991로 고정하여 H₂, O₂, CO의 각 부분압을 0.3 kPa로, 습식 조건에서는 H₂/O₂/CO/H₂O/Ar의 비를 3/3/3/10/981로 고정하였고 H₂O 부분압은 1.0 kPa로 조절하였다. 반응 후 생성된 생성물은 Carbosphere 1/8" 충전 컬럼과 TCD 검출기를 장착한 가스 크로마토그래피(Gas chromatograph, Bruker)를 이용하여 분석을 진행하였다. CO와 H₂의 전환율은 다음 식을 이용하여 계산하였다 계산하였다. F_{i,0}는 초기 상태의 몰 유량속도를 의미하고, F_{i,t}는 시간 t에서 성분 i (H₂, CO)의 반응 후 몰 유량속도를 의미하며 O₂의 전환율은 화학양론적으로 일치하였다.

$$\text{Conversion (\%)} = \left[\frac{(F_{i,0} - F_{i,t})}{F_{i,0}} \right] \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 특성분석

1 wt% Pd를 담지한 촉매의 결정상을 알아보기 위해 진행한 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 촉매상에서 Pd또는 PdO와 관련된 피크 없이 지지체 성분만 관찰되었다. Pd/TiO₂는 지지체로 사용한 P25 촉매가 80% 아나타제(Anatase)와 20% 루타일(Rutile)이 공존하기 때문에 Rutile상(#21-1276)과 Anatase상(#21-1272)이 나타났으며, Pd/SiO₂와 Pd/ZrO₂는 무결정 상을 나타내고, Pd/Al₂O₃의 경우 γ -Al₂O₃(#29-0063) 피크를 확인하였다. Pd또는 PdO 피크가 관찰되지 않은 것은 XRD 상으로는 관찰되기 어려운 수 나노 수준의 작은 입자로 골고루 분산되어 있기 때문으로 판단된다.

지지체에 따른 질소 흡·탈착 실험결과를 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. Table 1에 나타난 것과 같이 Pd를 함침한 촉매의 비표면적과

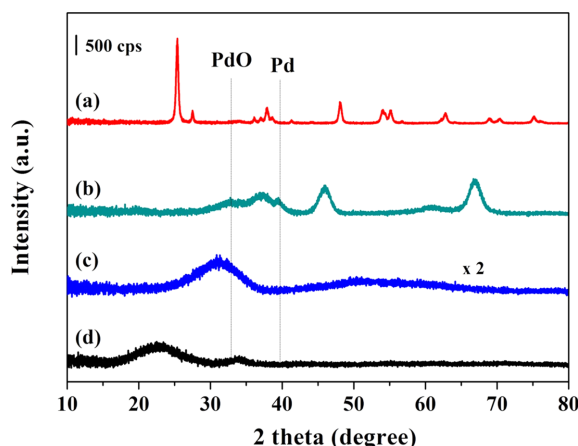


Fig. 1. XRD patterns of 1wt% Pd/support catalysts calcined at 400 °C for 4 h; supports: (a) TiO₂, (b) Al₂O₃, (c) ZrO₂, and (d) SiO₂.

총 기공부피의 경우 지지체에 따라 각각 57~508 m² g⁻¹와 0.285~0.567 cm³ g⁻¹로 나타났다. 또한 Pd 함침 후 모든 촉매상에서 함침 전과 비교하여 비표면적과 총 기공부피가 미소하게 감소하는 경향을 보였는데 이는 Pd가 함침 되면서 일부 기공이 막힌 것으로 사료된다. Fig. 2에 제조된 촉매의 질소 흡-탈착 등온선 및 기공 크기 분포를 도식화 하였다. Fig. 2(A)와 같이 모든 촉매에서 중간 기공이 존재하는 IV형태의 등온곡선을 나타내었다. P/P₀가 0.4 이상인 구간에서는 이력현상(Hysteresis)이 관찰되었고, 지지체에 따라 어느 정도 기공현상의 차이에서 발생하는 유사한 이력현상 모양을 확인하였다. 또한, 질소 흡-탈착 실험 중 탈착곡선으로부터 얻어진 기공 크기 분포를 Fig. 2(B)에 나타내었다. SiO₂를 제외한 지지체의 경우 세공의 크기가 5~25 nm로 모두 중간 세공을 갖는 것으로 나타났다. 하지만 SiO₂의 경우에는 BJH 식에서는 나타나지 않은 2 nm 이하의 미세기공이 공존하는 경우로 지지체 자체만으로는 540 m² g⁻¹의 고 비표면적을 나타냈으며 1 wt% Pd 담지 후에는 508 m² g⁻¹의 높은 비표면적을 유지하였다.

400 °C에서 소성한 Pd 촉매 상에서 물의 영향을 검토하기 위해 CO만 흡착 후 탈착 거동을 살피기 위한 CO-TPD, CO/H₂O를 같이 흡착 시킨 후(CO+H₂O)-TPD 반응을 수행한 결과를 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. 지지체에 따라 탈착되는 피크가 달랐으며, CO의 흡착세기에 따라 저온과 고온영역에서 다양하게 탈착되는 것을 확인할 수 있었다. CO와 H₂O를 동시에 흡착시킨 경우 TiO₂를 제외한 모든 지지체에서 ·CO₂ 탈착온도가 CO만 흡착한 경우 보다 낮은 온도에서 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 H₂O가 존재할 때 상대적으로 CO 흡착세기가 감소하는 것을 나타낸다. 반면 TiO₂의 경우 H₂O가 같이 흡착된 경우 ·CO₂의 탈착 피크가 더 고온으로 이동한 것을 확인하였으며, 이는 CO의 흡착이 H₂O에 의해 저해되는 것으로 유추된다. 일반적으로 CO는 H₂와 경쟁흡착을 하는 것으로

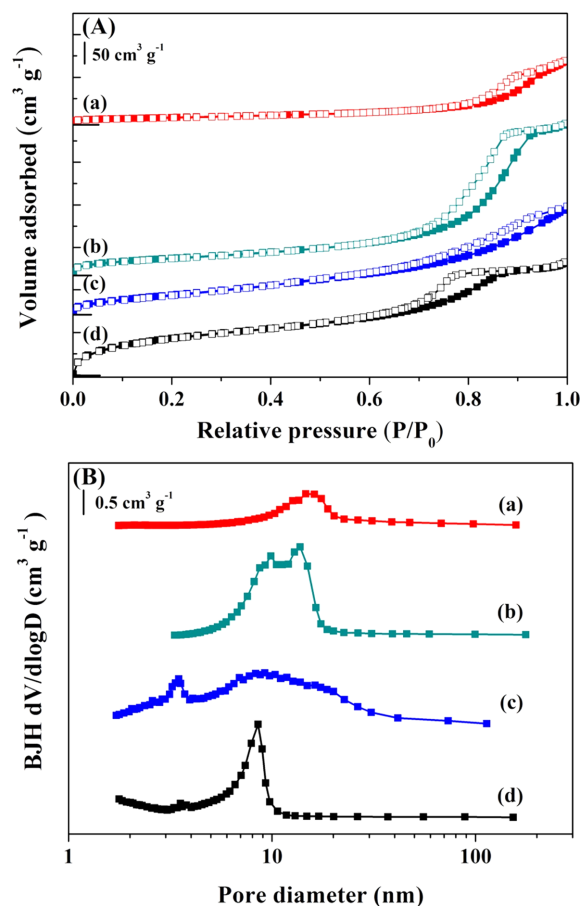


Fig. 2. (A) N₂ adsorption-desorption isotherms of 1wt% Pd supported catalysts calcined at 400 °C for 4 h and (B) pore-size distribution based on desorption branch; supports: (a) TiO₂, (b) γ-Al₂O₃, (c) ZrO₂, and (d) SiO₂.

알려져 있다[14,15].

CO에 의한 PdO의 환원 능력 및 WGS의 영향을 알아보기 위해 CO-TPR을 수행하여 Fig. 4에 나타내었다. 모든 지지체는 반응온도인 100 °C 부근에서 CO에 의해 PdO가 환원 되는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 아래와 같은 메커니즘으로 WGS반응이 진행되는 것으로 알려져 있으며 여기서 *는 흡착점을 의미한다[16].



CO-TPR을 통해 위의 메커니즘과 같이 흡착된 OH기와 CO가 반응하는 WGS를 살펴보았다. 반응온도인 100 °C에서는 일어나지 않는

Table 1. BET surface area, average pore diameter and total pore volume of supports and 1wt% Pd supported catalysts calcined at 400 °C

Catalyst	Support			1wt% Pd/support		
	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Average pore diameter (nm)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Average pore diameter (nm)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)
TiO ₂	57	20.7	0.285	55	14.0	0.230
γ-Al ₂ O ₃	189	11.6	0.679	178	10.6	0.567
ZrO ₂	284	7.2	0.540	246	6.8	0.428
SiO ₂	540	5.8	0.565	508	5.4	0.497

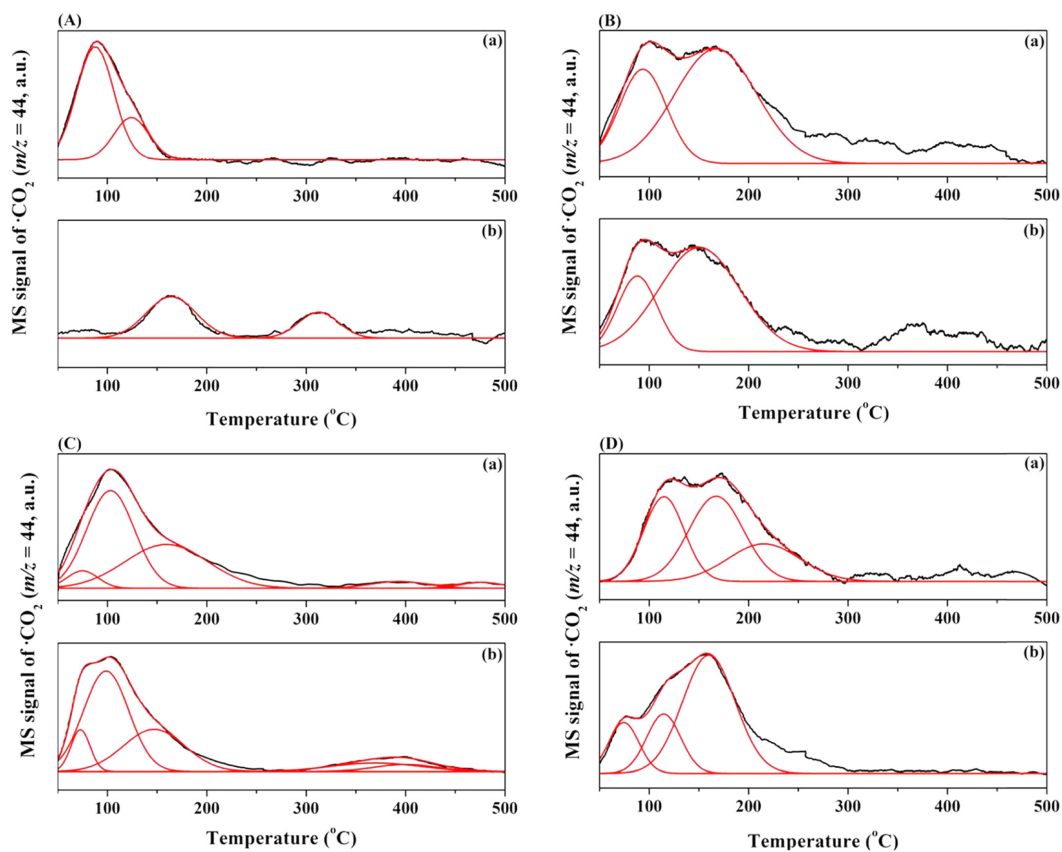


Fig. 3. CO-TPD profiles of 1 wt% Pd/supports after (a) only CO adsorption, and (b) co-adsorption of CO and H₂O; supports: (A) TiO₂, (B) γ-Al₂O₃, (C) ZrO₂, and (D) SiO₂.

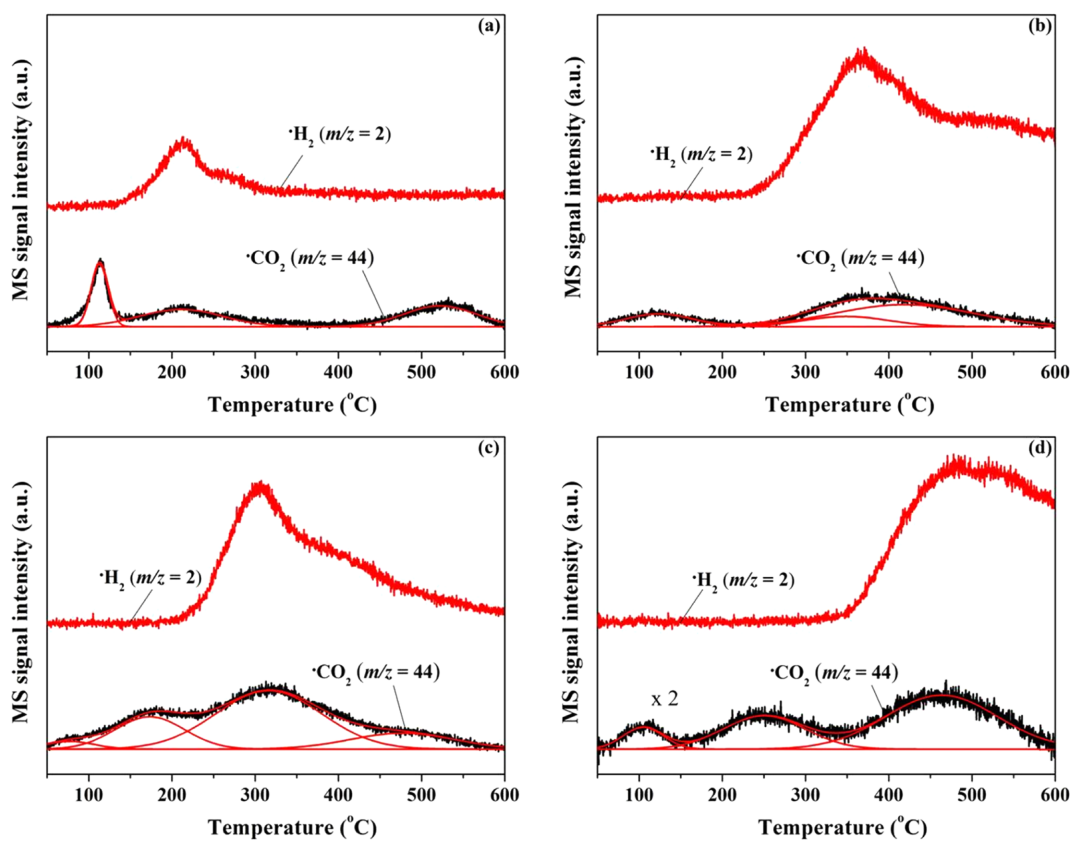


Fig. 4. CO-TPR profiles of 1 wt% Pd/supports; (a) TiO₂, (b) γ-Al₂O₃, (c) ZrO₂, and (d) SiO₂.

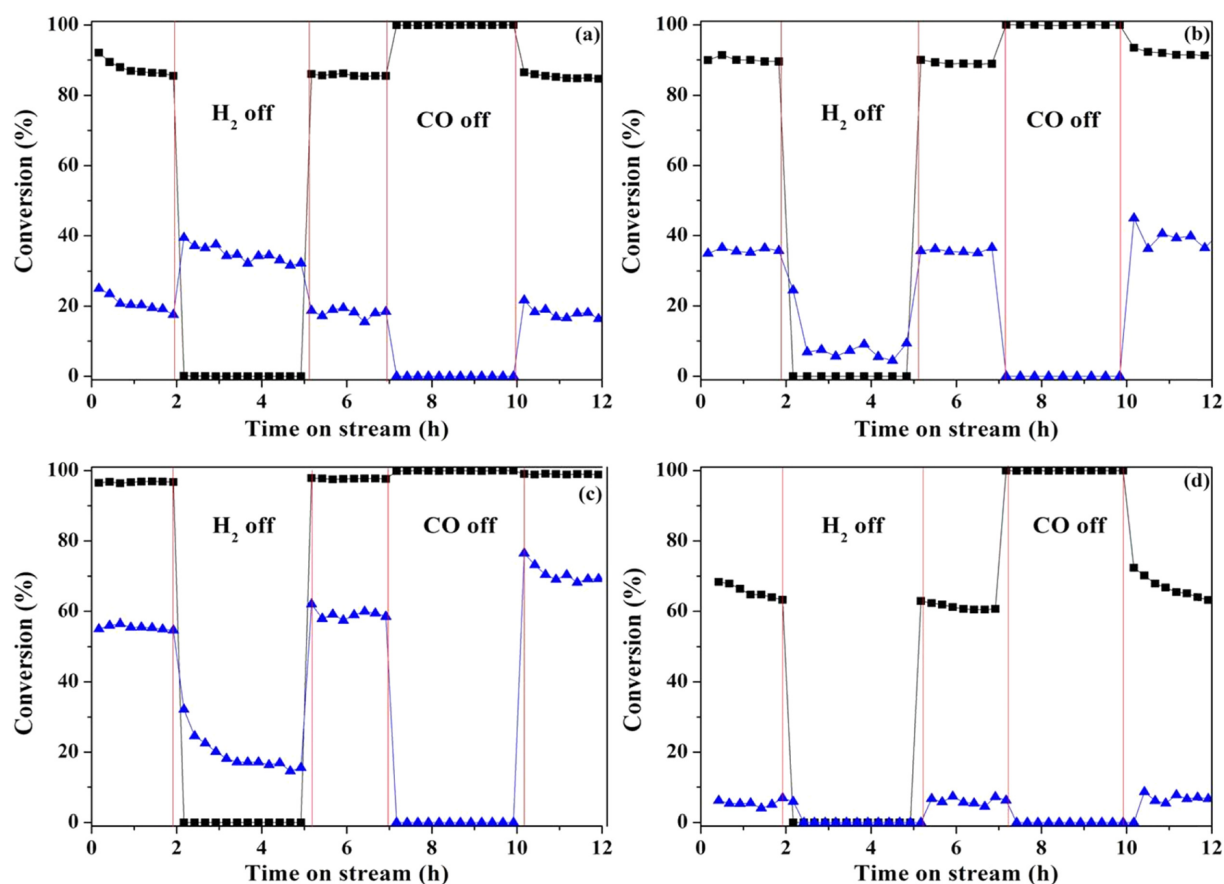
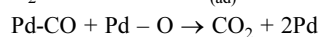
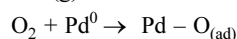
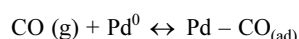


Fig. 5. Isothermal conversion in the selective oxidation of H_2 and CO over 1 wt% Pd/supports in the absence H_2 or CO as a function of time on stream; supports: (a) TiO_2 , (b) Al_2O_3 , (c) ZrO_2 , and (d) SiO_2 . Catalyst weight of 0.10 g; total flow of $120\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$; reaction temperature of 100°C ; and molar composition of $H_2/CO/O_2/Ar=(3)/(3)/3/\text{balanced Ar}$, Conversions; ■: H_2 , ▲: CO.

것을 확인할 수 있었으며, 200°C 이상의 온도에서 H_2 가 생성되는 WGS 반응이 일어난 것을 확인하였다. 또한 일반적으로 WGS 반응의 경우 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 저온 전환 반응(Low temperature shift reaction, LTS)과 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 의 고온 전환 반응(High temperature shift reaction, HTS)로 나뉘기 때문에 100°C 에서는 WGS가 일어나지 않음을 확인할 수 있었다[17,18].

반응물로 존재하는 각각의 H_2 와 CO의 영향을 확인하기 위해 CO/ H_2 on-off 실험을 진행하였으며 각각의 CO, H_2 전환율이 변하는 과정을 Fig. 5에 도식화하였다. 모든 촉매에서 CO를 제거한 경우에 있어 H_2 의 전환율이 증가함을 알 수 있었다. 이는 CO와 H_2 의 흡착 점이 유사해 CO 제거 시에 상대적으로 H_2 의 흡착량이 증가함에 따라 반응활성에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다. TiO_2 촉매의 경우 H_2 의 흐름을 끈 경우 다른 촉매와는 달리 CO의 전환율이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 TiO_2 촉매 상에서는 CO의 CO_2 로의 전환 경로가 다른 활성점과는 다를 수 있음을 유추할

수 있었다[19,20]. TiO_2 를 제외한 ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 지지체의 경우 H_2 의 흐름을 제거한 상태에서의 CO 산화반응 정도는 H_2 가 존재할 시 보다 모두 낮은 전환율을 보였다. Pd 촉매 상에서의 CO 산화 메커니즘은 다음 아래와 같이 보고된 바 있다[21].



일반적으로 CO 산화반응의 활성점으로 사용되는 Pd^0 촉매는 H_2 존재 시에 100°C 이하에서 PdO 가 쉽게 환원하여 생성이 가능하다고 보고되고 있다[22,23]. 이로 인해 H_2 부재 시에는 반응온도로 설정된 100°C 에서 PdO 가 Pd^0 로의 전환이 원활치 않음으로 인해 CO 흡착이 상대적으로 어려워져 CO의 CO_2 로의 전환율이 낮아지는 것으로 사료된다.

촉매의 표면에 담지된 Pd의 종을 확인하기 위해 XPS분석을 수

Table 2. Evolution of QMS signals $\cdot CO_2$ ($m/z = 44$) during CO-TPD after adsorption of only CO or co-adsorption of CO and H_2O over 1 wt% Pd supported catalysts

Support	CO-TPD peak temp. ($^\circ\text{C}$)					(CO + H_2O)-TPD peak temp. ($^\circ\text{C}$)				
	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th
TiO_2	88	124	-	-	-	167	313	-	-	-
$\gamma\text{-}Al_2O_3$	94	167	-	-	-	88	150	-	-	-
ZrO_2	75	120	159	393	476	73	99	147	370	400
SiO_2	115	167	215	-	-	74	115	160	-	-

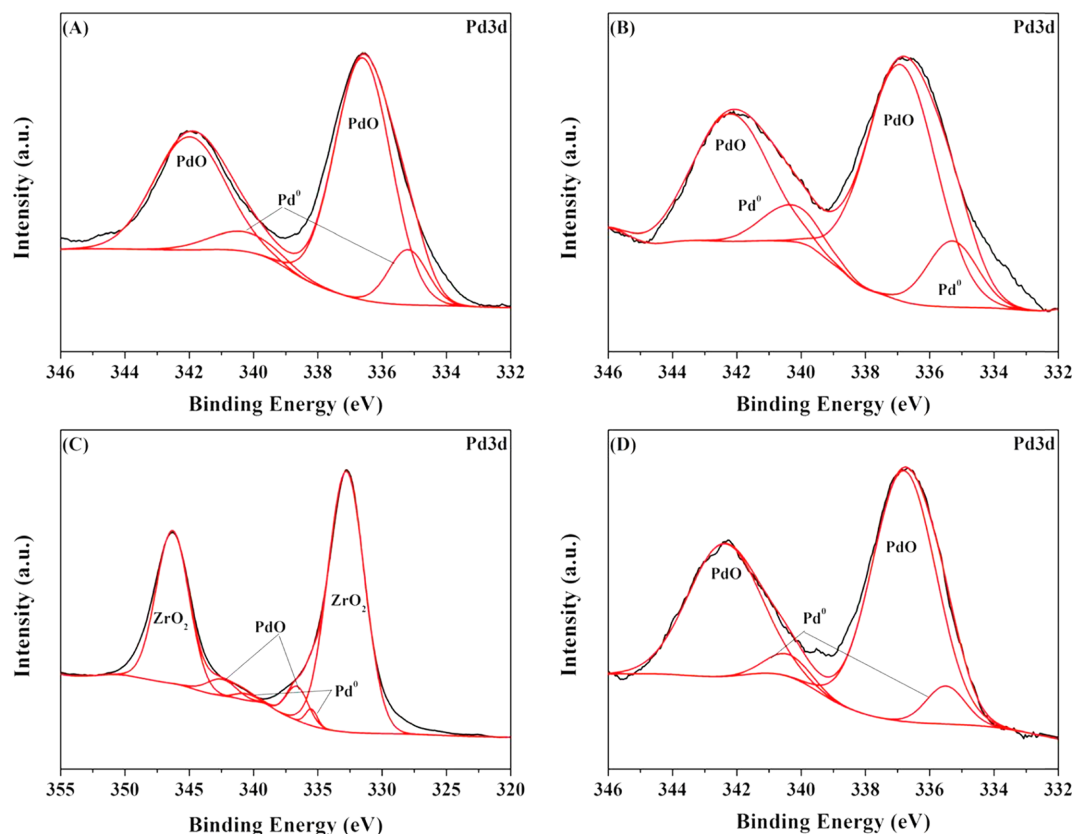


Fig. 6. XPS spectra of Pd/supports calcined at 400 °C for 4 h in air flow; support: (A) TiO₂, (B) Al₂O₃, (C) ZrO₂, and (D) SiO₂.

Table 3. Binding energies and atomic ratios of Pd⁰/Pd²⁺ for Pd/Supports calcined at 400 °C

Pd/Supports	Binding energy of Pd 3d _{5/2} (eV)		Atomic ratio Pd ⁰ /Pd ²⁺
	Pd ⁰	Pd ²⁺	
TiO ₂	335.2 (13.6) ^a	336.6 (86.4)	0.16
γ-Al ₂ O ₃	335.3 (16.6)	336.8 (83.4)	0.20
ZrO ₂	335.3 (21.0)	333.6 (79.0)	0.27
SiO ₂	335.5 (8.4)	336.8 (91.6)	0.09

^aParenthesis means the relative percentage of each Pd⁰ and Pd²⁺ on Pd/supports catalysts determined by XPS analysis

행하여 결과를 Fig. 6과 Table 3에 나타내었다. Pd/ZrO₂의 경우 Pd 3d_{5/2}와 Zr 3p_{3/2} 피크가 겹치는 것을 확인 할 수 있었다[24]. Pd 3d_{5/2}의 피크는 약 335.3±0.2 eV 과 336.7±0.1 eV에서 각각 Pd⁰와 Pd²⁺를 나타내었다. 400 °C에서 4시간 동안 공기로 열처리를 했음에도 불

구하고 Pd⁰ 종이 존재하는 것을 확인하였으며, Park등[24]의 연구에서 800 °C에서 10 시간 동안 공기 조건에서 열처리를 한 경우에도 Pd⁰종을 확인 할 수 있었다. 일반적으로 CO는 Pd⁰ 상태에서 활성점으로 작용하여 Pd⁰의 상대적인 양(Pd⁰/Pd²⁺)를 Table 3에 비교하여 나타내었다. 활성이 가장 좋은 Pd/ZrO₂의 경우 Pd⁰/Pd²⁺는 0.27으로 가장 높게 나타났으며, 활성이 낮은 Pd/SiO₂는 0.09로 가장 낮은 비율을 차지한 것을 확인 할 수 있었다.

3-2. 수소의 선택적 산화반응

수분이 존재하지 않는 건식조건에서의 선택적 H₂ 산화반응을 반응온도 100 °C에서 수행하여 그 결과를 Fig. 7과 Table 4에 정리하였다. H₂의 전환율은 Pd/ZrO₂가 가장 높았고, SiO₂는 다른 지지체에 비해 CO의 전환율이 보다 낮은 것을 확인 할 수 있었다. 전체적으로 비활성화 정도는 H₂에 비해 CO가 높게 나타났으며 Pd/ZrO₂

Table 4. Catalytic activity for H₂ and CO oxidation at 100 °C over Pd supported catalysts in dry or wet conditions

Pd/Support	Conversion in dry conditions (%) ^a						Conversion in wet conditions (%) ^b					
	Deactivation rate (%) ^c				Initial	t = 12 h	Deactivation rate (%) ^c				Initial	t = 12 h
	H ₂	CO	H ₂	CO			H ₂	CO	H ₂	CO		
TiO ₂	84.1	23.2	81.9	15.9	2.7	31.6	88.1	32.4	81.6	16.9	7.4	47.8
γ-Al ₂ O ₃	89.3	35.0	84.0	31.0	5.9	11.3	92.5	39.8	93.4	39.3	-1.0	1.2
ZrO ₂	98.0	50.3	95.0	27.4	3.1	45.5	97.7	69.3	99.0	65.2	-1.4	5.9
SiO ₂	67.1	7.0	52.4	0.0	21.9	100.0	69.3	6.8	58.8	10.6	15.2	-55.9

^aCatalyst weight = 0.10 g, total flow rate = 120 cm³ min⁻¹, T = 100 °C, and molar composition of H₂/CO/O₂/Ar = 3/3/3/991

^bCatalyst weight = 0.10 g, total flow rate = 120 cm³ min⁻¹, T = 100 °C, and molar composition of H₂/CO/O₂/H₂O/Ar = 3/3/3/10/981

^cCalculated by (X_{initial} - X_{t=12h})/X_{initial} × 100

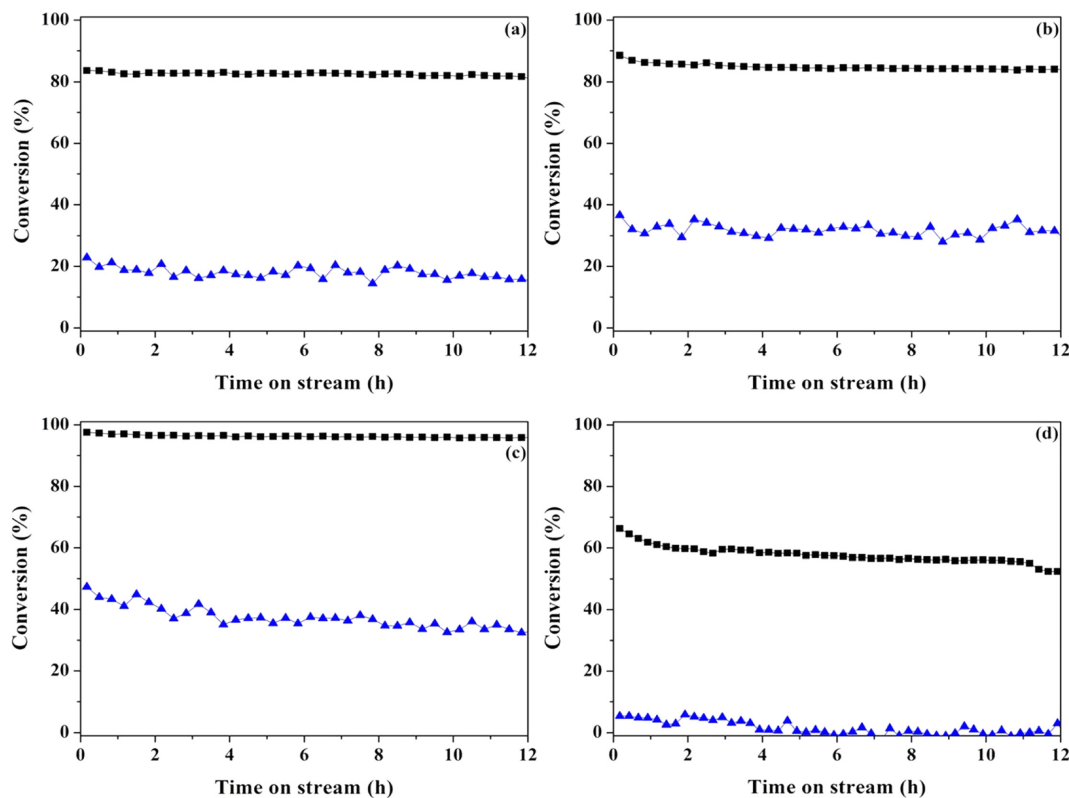


Fig. 7. Effect of supports for the selective oxidation of H_2 and CO over supported Pd catalysts; (a) TiO_2 , (b) $\gamma-Al_2O_3$, (c) ZrO_2 , and (d) SiO_2 . Catalyst weight=0.10 g; total flow rate= $120\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$; reaction temperature= $100\text{ }^\circ\text{C}$; and molar composition of $H_2/CO/O_2/Ar=3/3/3/991$. Conversions; ■: H_2 , ▲: CO.

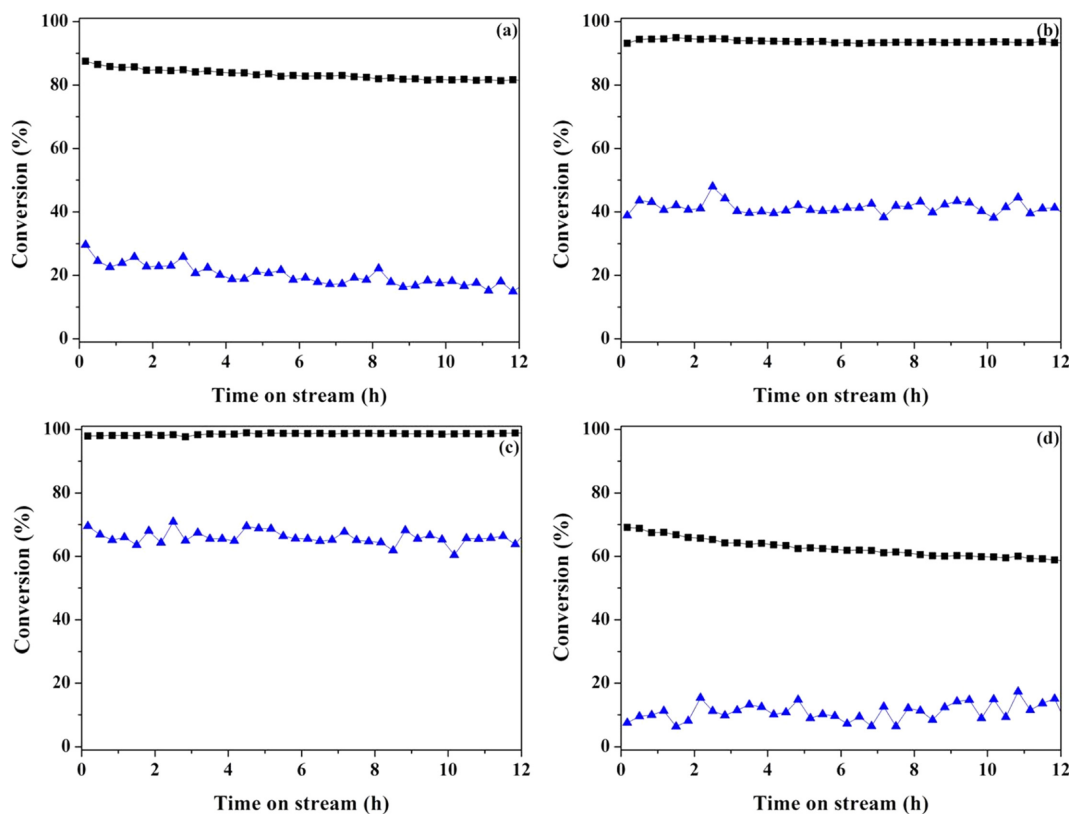


Fig. 8. Comparison of catalytic activities of 1 wt% Pd/supports for the selective oxidation of H_2 and CO in the presence of H_2O ; (a) TiO_2 , (b) $\gamma-Al_2O_3$, (c) ZrO_2 , and (d) SiO_2 . Catalyst weight=0.10 g; total flow rate= $120\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$; reaction temperature= $100\text{ }^\circ\text{C}$; and molar composition of $H_2/CO/O_2/H_2O/Ar=3/3/3/10.0/981$. Conversions; ■: H_2 , ▲: CO.

촉매의 경우 H_2 의 비활성화는 낮고 CO의 비활성화는 높은 상태를 유지하였다. 반응시간이 경과함에 따라 CO의 전환율이 점차적으로 낮아진다는 것은 CO의 흡착 정도가 반응 시간 경과함에 따라 감소하는 것으로 볼 수 있다. H_2 와 CO의 흡착점이 타 지지체와 다른 경향을 보이는 TiO_2 를 제외하고 CO 전환율은 CO-TPD의 탈착 결과와 같은 경향을 보여주었다.

선택적 H_2 산화반응에서 수분의 영향을 알아보기 위하여 H_2O 가 1% 존재하는 습식조건에서 실험한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 습식조건에서의 전환율은 건식 조건에 비해 상대적으로 본 연구에서 사용한 모든 촉매에 대해서 전환율이 증가하였다. 사용된 모든 촉매에 있어(CO+ H_2O)-TPD 실험에 있어 H_2O 가 첨가되면 CO-TPD 결과보다 낮은 탈착온도에서 CO_2 가 감지되며, 이러한 H_2O 첨가는 생성된 CO_2 탈착을 용이하게 하면서 CO 산화반응이 촉진되는 것으로 보여지며, TiO_2 역시 경쟁흡착이 일어나지만 습식 조건에서 전환율이 다소 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 반응성 증가는 활성성분인 금속성분에 CO가 흡착한 상태인 Pd-CO를 H_2O 가 첨가됨에 따라 Pd-COOH로의 흡착 형태로 변화시켜 H_2O 가 존재하지 않을 시 보다 더 쉽게 CO 산화반응을 촉진시켜주는 것으로 사료된다[15]. 이 반응조건에서의 원료로 사용한 CO와 H_2O 의 수성가스 반응 조건은 너무 낮은 반응 온도로 인해 발생하지 않았으며 이는 CO-TPR 결과에서도 확인할 수 있었다.

4. 결 론

다양한 담체에 Pd를 함침하여 만든 촉매의 물리·화학적 특성을 알아보고 각각의 촉매상에서 CO가 존재하는 경우의 선택적인 H_2 산화반응을 수행하였다. H_2O 가 존재하는 습식조건에서의 H_2 , CO 전환율은 건식조건의 전환율과 비교하여 모든 촉매에서 상승하는 경향을 보였으며 이러한 결과는 CO/(CO+ H_2O)-TPD 결과와 연관성을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. 사용된 지지체 중에서 ZrO_2 가 H_2 /CO 전환율 측면에서 가장 높은 경향을 보였다. SiO_2 촉매상에서 H_2 전환율은 타 촉매에 비해 낮은 값을 보였지만 상대적으로 CO 산화반응 역시 가장 낮은 전환율을 확인할 수 있었다. 반응성 변화는 Pd^0/Pd^{2+} 의 양으로 설명 해석이 가능하며, 상대적으로 Pd^0 의 양이 많을수록 활성이 증가하는 것으로 보여진다. 이러한 촉매 활성문제는 고순도 CO 생산에 있어 불순물로 간주될 수 있는 H_2 의 전환율은 100%를 보이며 최소의 CO 전환율을 보일 수 있는 촉매 개발로의 접근을 기대할 수 있을 것이다.

References

- Khalil, M. A. K. and Rasmussen, R. A., "Global Decrease in Atmospheric Carbon Monoxide Concentration," *Nature*, **370**, 639-641(1994).
- Homel, M., Gür, T. M., Koh, J. H. and Virkar, A. V., "Carbon Monoxide-fueled Solid Oxide Fuel Cell," *J. Power Sources*, **195**, 6367-6372(2010).
- Jozwiak, W. K., Kaczmarek, E., Maniecki, T. P., Ignaczak, W. and Maniukiewicz, W., "Reduction Behavior of Iron Oxides in Hydrogen and Carbon Monoxide Atmospheres," *Appl. Catal., A: Gen.* **326**, 17-27(2007).
- Lim, Y.-I., Choi, J. S., Moon, H.-M. and Kim, G.-H., "Techno-economic Comparison of Absorption and Adsorption Processes for Carbon Monoxide (CO) Separation from Linde-Donawitz Gas (LDG)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(3), 320-331(2016).
- Osaki, T., Narita, N., Horiuchi, T., Sugiyama, T., Masuda, H. and Suzuki, K., "Kinetics of Reverse Water Gas Shift (RWGS) Reaction on Metal Disulfide Catalysts," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **125**, 63-71(1997).
- Wyse, C., Vininski, J. and Watanabe, T., "Cylinder, Purifier Technologies for Controlling Contamination in CO," *Solid State Technol.*, **45**, 125-130(2002).
- Hunt, J., Ferrari, A., Lita, A., Crosswhite, M., Ashley, B. and Stiegman, A., "Microwave-specific Enhancement of the Carbon-carbon Dioxide (Boudouard) Reaction," *J. Phys. Chem. C*, **117**, 26871-26880(2013).
- Pekridis, G., Kalimeri, K., Kaklidis, N., Vakouftsi, E., Iliopoulou, E., Athanasiou, C. and Marnellos, G., "Study of the Reverse Water Gas Shift (RWGS) Reaction over Pt in a Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Operating Under Open and Closed-circuit Conditions," *Catal. Today*, **127**, 337-346(2007).
- Rostrupnielsen, J. R. and Hansen, J.-H. B., "CO₂-reforming of Methane over Transition Metals," *J. Catal.*, **144**, 38-49(1993).
- Lu, L., Li, H., Hong, Y., Luo, Y., Tang, Y. and Lu, T., "Improvement of Electrocatalytic Performance of Carbon Supported Pd Anodic Catalyst in Direct Formic Acid Fuel Cell by Ethylenediamine-tetramethylene Phosphonic Acid," *J. Power Sources*, **210**, 154-157(2012).
- Bulushev, D. A., Beloshapkin, S. and Ross, J. R., "Hydrogen from Formic Acid Decomposition over Pd and Au Catalysts," *Catal. Today*, **154**, 7-12(2010).
- Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "High-throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture," *Science*, **319**, 939-943(2008).
- Lilga, M. A., Hallen, R. T. and Nelson, D. A., "Separation of Gas Mixtures by Transition-metal Complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, **33**, 310-314(1988).
- Tanaka, K.-I., Shou, M., He, H. and Shi, X., "Significant Enhancement of the Oxidation of CO by H_2 and/or H_2O on a FeOx/Pt/ TiO_2 Catalyst," *Catal. Lett.*, **110**, 185-190(2006).
- Shou, M., Takekawa, H., Ju, D.-Y., Hagiwara, T., Lu, D.-L. and Tanaka, K., "Activation of a Au/ TiO_2 Catalyst by Loading a Large Amount of Fe-Oxide: Oxidation of CO Enhanced by H_2 and H_2O ," *Catal. Lett.*, **108**, 119-124(2006).
- Gorte, R. J. and Zhao, S., "Studies of the Water-gas-shift Reactions With Ceria-supported Precious Metals," *Catal. Today*, **104**, 18-24(2005).
- Moon, D. J., "Low Temperature WGS Catalysts for Hydrogen Station and Fuel Processor Applications," *Catal. Surv. Asia*, **13**, 191-204(2009).
- Lee, S. H., Kim, J. N., Eom, W. H., Ryi, S.-K., Park, J.-S. and Beak, I. H., "Development of Pilot WGS/multi-layer Membrane for CO₂ Capture," *Chem. Eng. J.*, **207-208**, 521-525(2012).
- Kochubey, D. I., Pavlova, S. N., Novgorodov, B. N., Kryukova, G. N. and Sadykov, V. A., "The Influence of Support on the Low-temperature Activity of Pd in the Reaction of CO Oxidation," *J. Catal.*, **161**, 500-506(1996).
- Bowker, W., Stone, P., Bennett, R. and Perkins, N., "CO Adsorption

- on a Pd/TiO₂(110) Model Catalyst,' *Surf. Sci.*, **497**, 155-165(2002).
21. Lee, H. H., Jang, D. H. and Hong, S. C., "A Study on the Simultaneous Oxidation of CH₄ and CO over Pd/TiO₂ catalyst,' *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 253-258(2012).
22. Zhou, R., Zhao, B. and Yue, B., "Effect of CeO₂-ZrO₂ Present in Pd/Al₂O₃ Catalysts on the Redox Behavior of PdOx and Their Combustion Activity,' *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4701-4707(2008).
23. Radkevich, V. Z., Senko, T. L., Wilson, K. Grishenko, L. M., Zaderko, A. N. and Diyuk, V. Y., "The Influence of Surface Functionalization of Activated Carbon on Palladium Dispersion and Catalytic Activity in Hydrogen Oxidation,' *Appl. Catal. A: Gen.*, **335**, 241-251(2008).
24. Park, J.-H., Cho, J. H., Kim, Y. J., Kim, E. S., Han, H. S. and Shin, C.-H., "Hydrothermal Stability of Pd/ZrO₂ Catalysts for High Temperature Methane Combustion,' *Appl. Catal. B: Environ.*, **160-161**, 135-143(2014).