

Pd 코팅 된 중공사형 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 촉매의 제조 및 미량 산소 제거 특성 연구

정병준* · 이홍주** · 김민광** · 이승환** · 박정훈**,[†]

*동국대학교 신소재화학과
38066 경주시 동대로 123
**동국대학교 화공생물공학과
04620 서울특별시 중구 필동로 1길 30
(2019년 10월 15일 접수, 2019년 10월 22일 채택)

Preparation of Pd Coated Hollow Fiber-Type $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Catalyst and Study on Removal Characteristics of Minute Oxygen

Byeong Jun Jeong*, Hong Ju Lee**, Min Kwang Kim**, Seung Hwan Lee** and Jung Hoon Park**,[†]

*Department of Advanced Materials Chemistry, Dongguk University, 123, Dongdae-ro, Gyeongju, 38066, Korea
**Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, 30, Pildong-ro 1gil, Jung-gu, Seoul, 04620, Korea
(Received 15 October 2019; accepted 22 October 2019)

요 약

본 연구에서는 저온에서 매립지 가스(LFG)하에서 메탄의 완전 산화 특성 분석을 위한 고성능 Pd 코팅 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF-1928) 촉매를 개발하였다. LSCF-1928 촉매를 분말형과 중공사형으로 성형한 후 중공사형의 표면을 무전해도금법으로 Pd를 코팅하였다. 성형된 촉매는 TPR을 통해 촉매에 흡착 된 산소종과 그 흡착량을 분석하였고, SEM을 통해 중공사형 기공구조를 확인하였으며, XRD를 통해 촉매의 안정성을 확인하였다. 메탄 산화 실험 결과 LSCF-1928 촉매의 메탄 완전산화 온도는 475 °C 이었으나, Pd코팅 된 LSCF-1928 촉매는 이보다 낮았으며, O_2 전환율 또한 일반 LSCF-1928 촉매보다 Pd 코팅 LSCF-1928 촉매가 높았음을 확인하였다.

Abstract – An efficient Pd-coated $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF-1928) catalyst for total oxidation of methane under landfill gas at low temperature has been developed. Synergism was observed between Pd coating and LSCF-1928 substrate. When Pd coating on LSCF-1928, we used electroless plating method and conformed characteristic of catalyst through TPR(Temperature Programmed Reduction) analysis, XRD(X-ray Diffraction) analysis, SEM(Scanning Electron Microscope). The results demonstrated that the Pd coated LSCF-1928 catalysts showed higher performance than non-Pd LSCF-1928. Pd coated LSCF-1928 had low total oxidation temperature of methane (< 475 °C) which is lower than total oxidation temperature of methane about non-Pd LSCF-1928 catalysts (= 475 °C). Also, O_2 conversion rate was higher than non-Pd LSCF-1928 at same temperature.

Key words: Perovskite, Hollow fiber catalyst, Total oxidation, Oxygen removal, Biogas

1. 서 론

Municipal Solid Wastes (MSW)에서 배출되는 매립지 가스(LFG)에는 온실가스(GHG) 배출량에 가장 중요한 원인일 뿐만 아니라 재생 에너지원으로서 가치가 큰 메탄(CH_4 , 45%-55%)이 포함되어 있다. 매립지 가스 내에는 이산화탄소(CO_2 , 35%-50%), 질소

(N_2 , 0-20%), 산소(O_2 , 0-2%), 황화수소(H_2S , 0.005-2%), 기타 미량 화합물(Siloxanes, <0.02%)이 존재한다[1-3]. 최근 세계 각 국에서 기후변화 방지에 초점을 맞춰 매립지 가스의 활용은 광범위해졌으며, 다양한 연구가 수행 중에 있다. 매립지 가스를 자원으로 활용하기 위해 메탄의 순도를 높이기 위한 전처리 기술 개발이 필요하다. 특히, 산소는 파이프 관 부식, 폭발성의 위험 등의 이유 때문에 제거해야한다[4]. 하지만 매립지 가스 조성에서 산소의 농도가 낮기 때문에 촉매를 사용하지 않고 메탄의 완전 산화 반응을 이끌어내는 데 있어 어려움이 있다[5].

산소를 제거할 수 있는 방법으로는 흡착, 흡수, 분리 막, 촉매 반응 등이 있다. LFG 내의 산소는 미량이기 때문에 농도차를 구동력으로

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pjhoon@dongguk.edu

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.

로 하는 다른 분리방법에 비해 완전 산화 촉매 반응이 유리하다. 매립지 가스 내에는 산소의 농도가 낮기 때문에 일반적으로는 불완전 연소가 일어나지만, 촉매를 이용할 경우 완전 연소 반응을 시킬 수 있다. 본 연구에서 선택한 페롭스카이트는 미량의 산소 조건하에서 완전 연소가 가능한 촉매로 연구 된 바 있다[6]. 페롭스카이트 금속 산화물은 ABO_3 의 구조를 갖는 세라믹이고[7,8], A는 주로 란타나이드 계열의 알칼리 토금속, B는 전이금속을 나타낸다. 페롭스카이트 내 A, B 양이온은 일반적으로 +3가의 전하를 띠고 -2가의 산소 음이온 3개와 결합하여 결과적으로 페롭스카이트 물질은 전기적으로 중성을 띤다. ABO_3 의 구조를 갖는 페롭스카이트에 도핑을 하면 다른 전하를 갖는 원자들이 부분적으로 치환하게 되면서 전이금속의 산화수가 변하게 되고 이에 따라 산소가 이탈하여 산소 빈자리 (oxygen vacancy) 생성이 가능하다. 따라서 산소 빈자리를 통해 산소가 이동하거나 흡착될 수 있다. 이러한 특징뿐만 아니라 구조적, 열적으로 안정성을 지니고 있기 때문에 페롭스카이트 금속 산화물은 분리 막 뿐만 아니라 산화 촉매로 사용된다[9]. 페롭스카이트는 산소 흡착 후 기체상의 메탄과 완전 연소가 가능하며 따라서 본 연구진은 산소 흡착 특성이 우수한 페롭스카이트형 La-Sr-Co-Fe계 조성(LSCF)을 선정하였고 산소 흡착 후 메탄과 반응시키는 실험을 수행하였다[10,11]. 그 중 본 연구에서 사용 된 LSCF 촉매 조성은 La의 조성이 0.1, Sr의 조성이 0.9, Co의 조성이 0.2, Fe의 조성이 0.8인 LSCF-1928 촉매를 사용하였다. Sr의 조성이 높은 LSCF-1928 촉매는 La^{3+} 에 대한 Sr^{2+} 의 치환으로 인해 페롭스카이트 격자 내 oxygen vacancy가 높아진다[12]. 따라서 높은 oxygen vacancy로부터 메탄의 완전산화 반응을 유도할 수 있을 것이라는 생각으로부터 본 연구진은 LSCF-1928 촉매를 선택하였다.

본 연구진은 우선 페롭스카이트 금속 산화물을 분말형태로 제조하여 촉매 특성을 연구하였고 LSCF 조성에 따른 실험 결과를 보고한 바 있다[12,13]. 분말형태의 촉매는 실험실 규모로 적은 양을 사용할 시, 촉매 특성을 파악할 수 있으나, 많은 양을 사용할 시 압력강하가 증가하여 반응속도는 저하되기 때문에 실제 공정시스템에 적용하기가 쉽지 않다. 따라서 압력강하를 최소화하기 위한 촉매 설계가 중요하므로, 본 연구진은 촉매를 분말형태가 아닌 중공사형

태로 촉매를 성형하였다. 중공사막은 가운데 구멍이 있는 얇은 관형형태의 분리막이다. 특히 중공사막은 한 번의 프로세스를 통해 비대칭형의 기공을 형성할 수 있는 장점이 있다. 또한 외부 기공과 내부 기공이 동시에 존재하므로 비표면적은 상대적으로 넓다. 따라서 이를 촉매 성형에 적용하여 비표면적을 증가시키고 압력강하를 최소화할 수 있다.

Pd 코팅을 통해 spillover effect를 얻을 수 있기 때문에 페롭스카이트 물질뿐만 아니라 분리 막에 코팅하여 성능을 증가시킨 연구는 이미 진행된 바 있다[14,15]. 또한 페롭스카이트 물질의 조성 중 La, Sr처럼 다가 양이온은 이산화탄소와 반응하여 카보네이트 물질을 형성하기 때문에 촉매의 기능이 저하 될 수 있지만[12], Pd는 황화수소뿐만 아니라 이산화탄소에 대하여 안정하기 때문에 반응하지 않으므로 페롭스카이트 촉매에 코팅하여 촉매의 활성을 높일 수 있다[16,17]. 따라서 본 연구진은 이산화탄소가 다량 포함 된 매립지 가스 조성에서 LSCF-1928 촉매의 활성을 증가시키기 위해 무전해도금법으로 Pd 코팅하였다. 외부 전원을 사용하지 않고 환원제를 이용해 도금하는 무전해도금법은 촉매 적으로 활성화 된 지지체의 표면에 금속을 석출시키는 방법이다. 따라서 무전해도금법으로 비금속성의 LSCF-1928 중공사 형태에도 Pd 코팅이 가능하다. 뿐만 아니라 무전해도금법은 저비용으로 중공사와 같은 입체형의 지지체 구조물에도 균일한 코팅 층을 형성 할 수 있으므로 본 연구에 사용되는 LSCF-1928 중공사 촉매에 Pd 코팅하는데 있어 다른 코팅 방법 보다 경제적이다.

매립지 가스 조성에서 산소를 제거하기 위한 LSCF-1928 조성의 촉매에 대한 연구는 본 연구진이 수행한 바 있으나[12,13] 촉매의 비표면적을 넓히기 위해 중공사형 LSCF-1928 조성의 촉매를 제조하고, 무전해도금법으로 촉매에 Pd를 코팅하여 촉매의 특성을 분석한 연구는 보고된 적이 없다. 매립지 가스 조성에서 LSCF-1928 조성의 촉매 효율을 높이기 위해 연구의 필요성이 증대되고 있으므로, 본 연구에서는 매립지 가스 조성에서 효율적으로 완전 산화시키기 위해 Pd 코팅 LSCF-1928 촉매를 개발하여 촉매에 코팅된 Pd 양에 따라서 일반 LSCF-1928 촉매보다 촉매성능이 얼마나 향상되는지 비교 및 분석하였다.

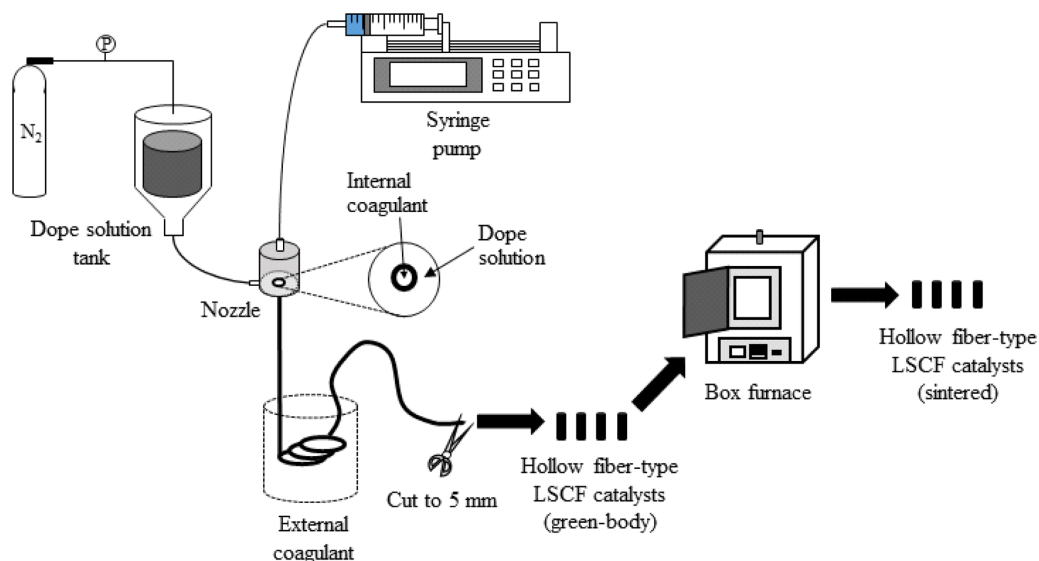


Fig. 1. Schematic diagram of hollow fiber type LSCF catalyst manufacturing process.

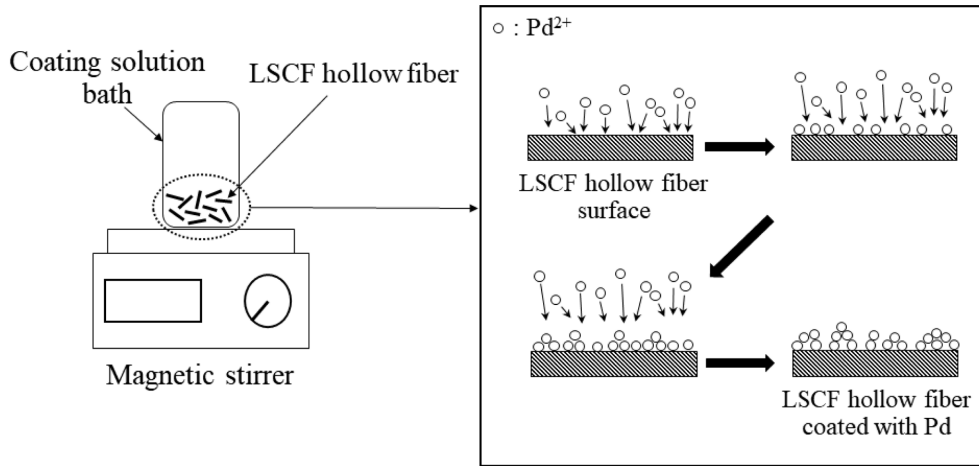


Fig. 2. Pd electroless plating process.

2. 실험

2-1. LSCF-1928 분말 촉매 제조

본 연구진은 구연산법으로 LSCF-1928 분말을 제조하였다. 수용액 내에서 물질을 반응시키므로 기초 원료는 탈염수에 잘 용해될 수 있는 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (순도 99.99%, SigmaAldrich, USA), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (순도 99%, SigmaAldrich, USA), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (순도 98%, SigmaAldrich, USA), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (순도 99%, SigmaAldrich, USA)를 사용하였고, 질량을 측정할 때 화학양론에 맞게 측정하였으며, 0.1 M의 용액을 제조하기 위해 이들을 증류수에 녹였다. 이 용액을 고르게 분산시키기 위해 자력교반기를 이용하여 교반시켰으며, 이후 citric acid (순도 99.5%, SAMCHUN, Korea)을 첨가하였다. citric acid (순도 99.5%, SAMCHUN, Korea)은 용액 내 금속 이온 몰수의 1.2배에 해당하는 양만큼 첨가하였다. 이후 혼합용액을 약 3~4시간 동안 90 °C의 온도에서 반응시켰다. 반응 후, 건조시켜 갈색의 겔을 얻었으며, 겔을 얻는 과정에서 황색의 기체가 발생하는 것을 확인하였다. 얻은 겔 시료를 24시간 동안 110 °C의 오븐에서 건조시킨 후, 막자사발을 이용해 분쇄하여 선구분말을 얻었다. 그 결과, 800 °C에서 2시간 하소 후, 5시간 동안 1,300 °C에서 소결하여 최종 분말을 얻었다.

2-2. 중공사형 LSCF-1928 촉매 제조

실험 2.1에서 제조한 LSCF-1928 분말을 사용하여 상전이방법을 이용해 중공사형 촉매를 제조하였다. LSCF-1928 중공사형 촉매를 제조하기 위한 도프용액을 제조하기 위해 7.78 wt% polyetherimide (PEI, Sigma Aldrich, USA)와 31.12 wt% 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99.5%, Samchun Pure Chemical CO., LTD, Korea), 0.58 wt% Polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma Aldrich, USA)을 48시간동안

혼합하여 제조하였다. 이후 도프용액에 진공을 걸어 기포를 탈기하였다. 중공사막 방사를 위해 이중 노즐(외경 3.0 mm, 내경 1.2 mm)을 이용하였고, 5 bar의 질소의 압력을 가해 중공사막 노즐의 외부에 도프용액을 공급하였다. 시린지 펌프(syringe pump, Fusion 100, chemyx, USA)를 이용해 내부 응고제를 5 ml/min의 유량으로 노즐의 내부로 공급하였으며, 내부 응고제 및 외부응고제로 증류수를 사용하였다. 방사된 중공사막은 air gap이 2 cm인 외부 응고조로 들어갔으며, 상전이 과정을 통해 용매 교환이 일어나도록 하기 위해 약 24시간 동안 방치해두었다. 이후, 중공사막을 건조시키기 전에 3회 세척하였으며, 약 24시간동안 120 °C의 오븐에서 건조한 후 box furnace를 이용하여 800 °C에서 하소 및 소결하였다.

2-3. 무전해도금법을 이용한 Pd 코팅

Pd 코팅은 무전해도금법을 이용하여 수행하였으며, PdCl_2 (순도 99%, SigmaAldrich, USA), Na_2EDTA (순도>99%, SigmaAldrich, USA), ammonia (순도28%, Junsei, Japan), hydrazine hydrate (순도 50-60%, SigmaAldrich, USA)가 혼합되어 있는 도금용액에 LSCF-1928 중공사형을 넣어 50 °C에서 코팅하였다. 무전해도금용액 조성은 Table 1에 도시하였다. Pd 코팅 량에 따른 촉매성능을 확인하기 위해 PdCl_2 의 조성에 따라 도금용액의 조성을 달리 하였다. 코팅과정에서 Pd가 가라앉아 불균일하게 코팅 되는 것을 방지하기 위해 마그네틱 바를 이용하여 교반을 진행해주며 수행하였다. 이를 통해 Pd 코팅 된 LSCF-1928 중공사형 촉매를 얻었다.

2-4. LSCF-1928 촉매 특성 분석

LSCF-1928 촉매 특성 분석을 위해 TPR, SEM, XRD를 이용해 분석하였다. TPR 분석은 30 sccm/min의 유량속도로 10 % O_2 -He

Table 1. Pd electroless plating solution composition

Sample	No Pd	PdCl_2 0.45	PdCl_2 1.4	PdCl_2 1.8	PdCl_2 2
PdCl_2 (g/L)		0.45	1.4	1.8	2
Na_2EDTA (g/L)		8.5	26	34	36
NH_4OH (ml/L)		80	260	320	360
N_2H_4 (ml/L)	Fresh	0.07168	0.2222	0.2867	0.3178
pH		11	11	11	11
Theoretical Pd (wt%)		5.1	15.8	20.3	22.5

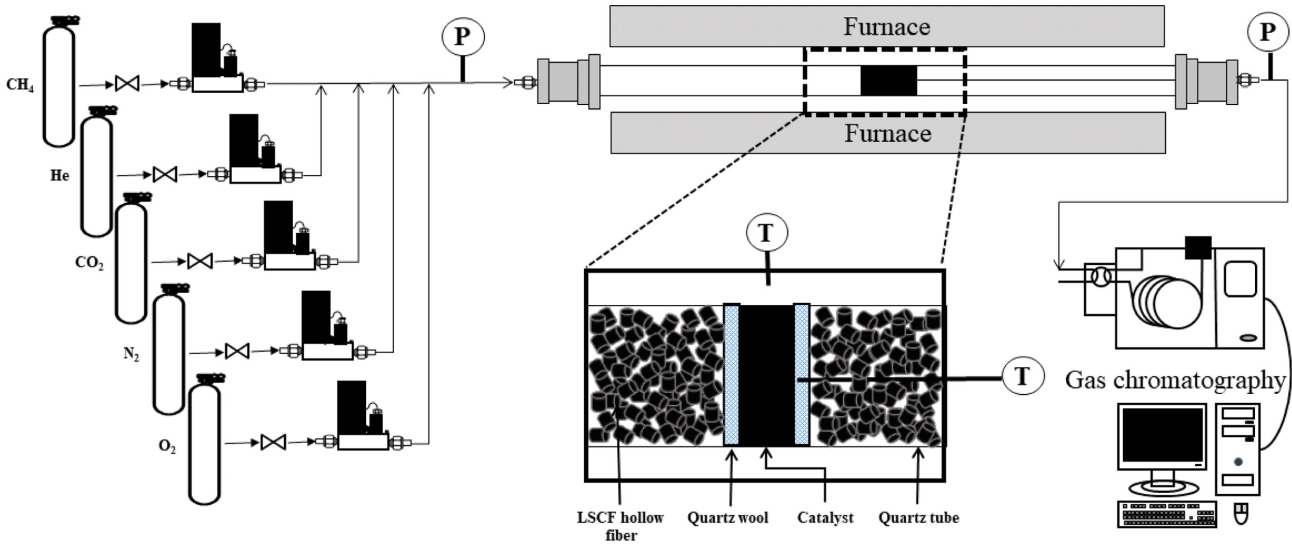


Fig. 3. Schematic diagram of methane total oxidation experiment.

balance gas로 전 처리하였다. 전 처리할 때 개시온도는 상온이었으며 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 최종온도인 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 도달하였을 때 20분간 hold 하였다. 이후, TPR 분석을 위해 전처리 때와 같은 유량속도로 $10\% \text{ H}_2\text{-N}_2$ balance gas를 흘려주었다. $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 최종온도인 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 올려 분석을 수행하였다. 또한 무전해도금법을 통한 Pd 코팅 전, 후의 LSCF-1928 촉매의 기공 구조를 확인하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용해 분석하였다. 제조된 LSCF-1928 촉매를 XRD를 이용해 결정상과 상안정성을 분석하였다. 분석에 사용된 광원은 $\text{Cu K}\alpha 1$ 광원($\lambda=1.54041\text{ \AA}$)이며, 분석구간은 2θ 기준으로 $20\sim 80^{\circ}$ 범위로 설정하였고, 0.02° 의 간격으로 XRD 분석을 수행하였다.

2-5. LSCF-1928 촉매를 이용한 메탄 완전 산화 실험

메탄 완전 산화 실험을 위한 실험 장치는 Fig. 3처럼 구성하였다. 매립지 가스의 조성구와 유사하게 맞추기 위해 분배와 질량 유량 제어기(MFC)를 이용하여 메탄, 이산화탄소, 메탄, 질소, 산소를 흘려주었다. 각 기체의 조성은 다음과 같다(메탄 50 mol%, 이산화탄소 40 mol%, 질소 8 mol%, 산소 2 mol%). 각 기체들을 이와 같은 조성으로 혼합한 후 내경이 20 mm인 석영 재질의 반응기에 $50\text{ ml}/\text{min}$ 의 유량으로 공급하였다. 촉매에 산소와 불순물이 있을 수 있으므로 실험 전 헬륨을 이용해 이들을 제거하였을 뿐만 아니라 반응기로 공급되는 라인 내에 있을 수 있는 불순물과 가스를 제거하기 위해 진공펌프를 이용해 감압한 후 매립지가스의 조성으로 혼합한 기체를 공급하였다. 촉매는 4 g 로딩 하였으며, Fig. 3과 같이 촉매층을 고정하기 위하여 석영솜(Quartz wool)과 석영관(Quartz tube)을 사용하여 고정하였다. 반응기의 온도를 조절하기 위해 Furnace를 이용하였으며, 촉매의 산소 전하율을 확인하기 위해 반응 후의 가스 조성, 함량을 GC (Gas Chromatography)로 분석하였다. 위 실험에 대한 실험 결과는 산소 전하율로 나타났다.

3. 결과 및 토론

Fig. 4는 미량의 산소를 포함한 바이오가스 노출 전, 후 XRD 결

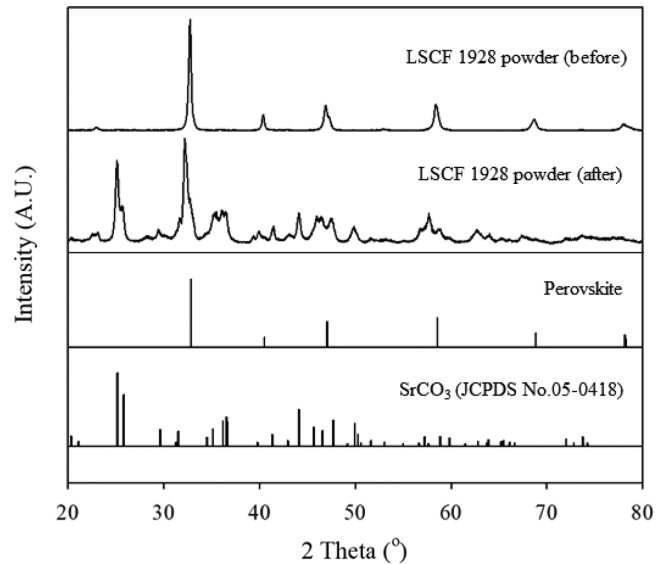


Fig. 4. XRD patterns of perovskite, SrCO_3 , LSCF-1928 powder catalyst before and after exposure under biogas involving oxygen.

과이다. 노출 전, 후 상관없이 perovskite는 그대로 유지됨을 확인하였으며, LSCF-1928 촉매는 노출 전, 후로 peak가 달라짐을 확인하였는데 perovskite peak를 제외한 다른 peak는 SrCO_3 peak와 일치함을 확인하였다. 이러한 원인은 바이오가스에는 대략 O_2 0~2%, CO_2 35~50%를 포함하고 있는데, 바이오가스 내의 CO_2 와 LSCF-1928 촉매의 Sr이 반응하여 SrCO_3 가 생성된 것을 확인할 수 있었다. SrCO_3 의 생성량이 증가할수록 LSCF-1928 촉매의 성능은 감소한다. 따라서 이를 방지하기 위해 CO_2 와 반응성이 없고 촉매 활성을 높여줄 수 있는 물질인 Pd를 선택하였다. 따라서 LSCF-1928 촉매에 무전해도금법으로 Pd 코팅함으로써 LSCF-1928 촉매의 안정성과 성능을 개선하였다. Pd 코팅 전, 후의 LSCF-1928 촉매의 형태는 Fig. 5에 도시하였다. Pd 코팅 전 LSCF-1928 분말과 중공사 촉매는 검은색임을 확인할 수 있었다. LSCF-1928 촉매에 무전해도금법을 이용하여 Pd를 코팅한 중공사 촉매는 갈색으로 변한

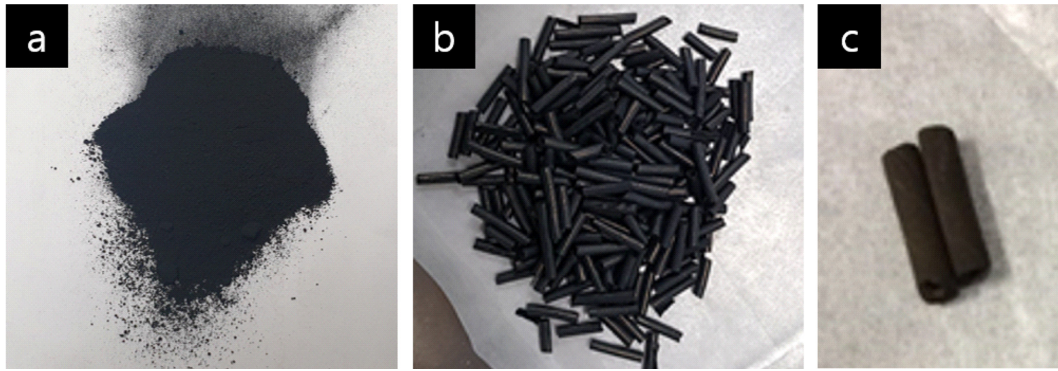


Fig. 5. Picture of LSCF-1928 catalyst : (a) powder (b) hollow fiber (c) Pd coating.

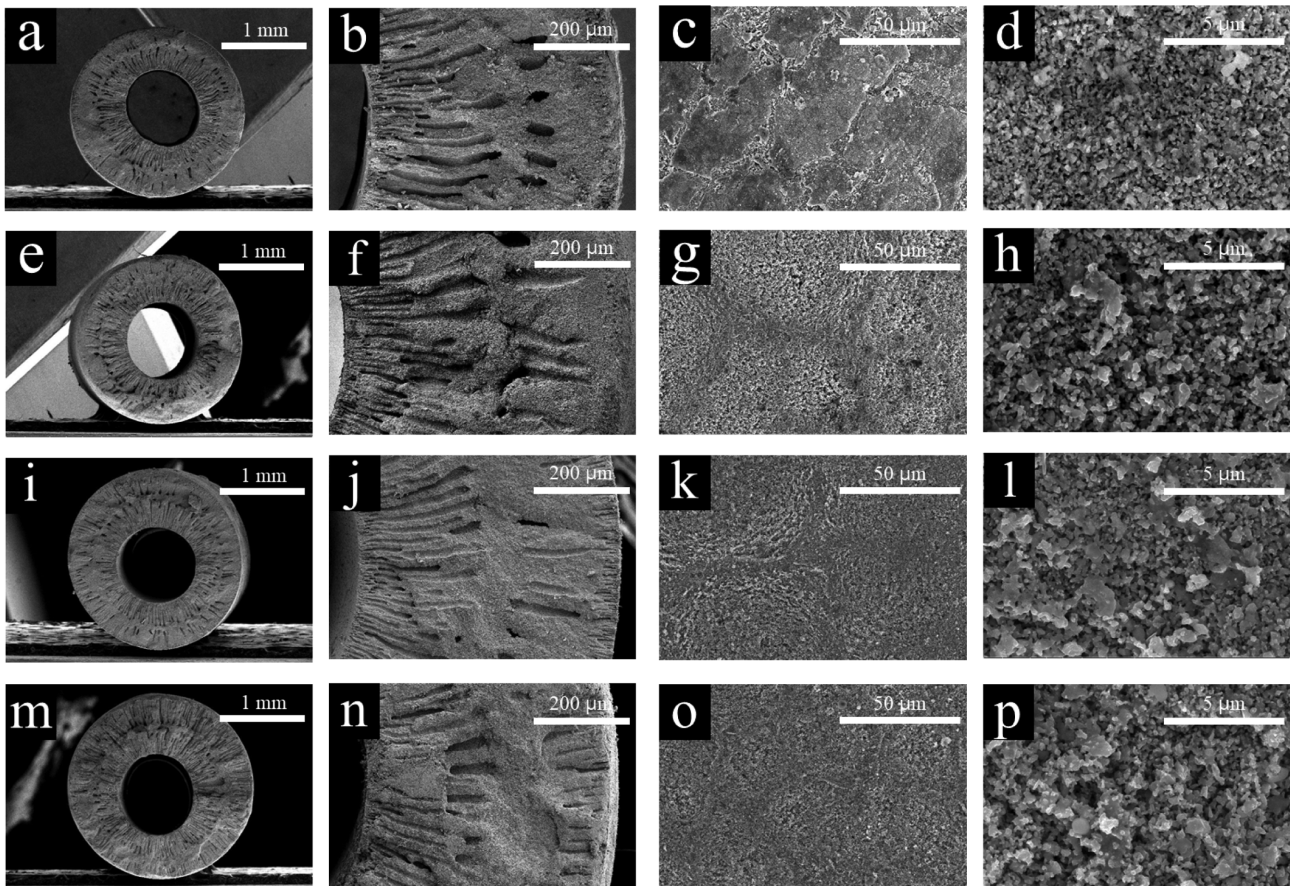


Fig. 6. SEM image of Pd coated LSCF-1928 hollow fiber catalyst Non-coating Pd sample : cross section image (a), (b) and surface image (c), (d) PdCl_2 0.45 sample : cross section image (e), (f) and surface image (g), (h) PdCl_2 1.4 sample : cross section image (i), (j) and surface image (k), (l) PdCl_2 1.8 sample : cross section image (m), (n) and surface image (o), (p).

것을 확인할 수 있었다. 무전해도금법으로 Pd를 코팅한 LSCF-1928 중공사형 촉매의 Pd 코팅 층을 SEM을 이용하여 확인하였으며, Fig. 6에 도시하였다. SEM을 통해 LSCF-1928 중공사 형태의 촉매 단면과 표면을 확인하였으며, 단면 사진으로부터 기공구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 기공구조가 충분히 형성됨에 따라 비표면적은 넓어져 우수한 촉매 성능을 보일 것으로 예상하였다. LSCF-1928 중공사형 촉매 표면 사진으로부터 Pd이 코팅되기 전 LSCF-1928 중공사형 촉매 표면과 Pd이 코팅된 후의 LSCF-1928 중공사형 촉매 표면이 달라졌음을 확인하였기에 Pd이 무전해도금

법에 의해 LSCF-1928 중공사형 촉매 표면에 코팅되었음을 알 수 있었다.

Fig. 7은 LSCF-1928 중공사형 촉매를 산소로 먼저 흡착시킨 후 수소로 환원할 때 형성된 피크 결과이다. Temperature Programmed Reduction (TPR) 첫 번째 피크 α 는 260 °C에서 나타났고, 이는 촉매 표면에 흡착된 산소 양을 나타내는 것으로 보인다. 따라서 표면 흡착량이 크다는 것을 확인할 수 있었다. 480 °C에서 두 번째 피크인 β 가 나타났으며 촉매 격자 내 oxygen vacancy에서 탈착된 산소 양을 나타내는 것으로 보인다. 결과적으로 표면 흡착량보다

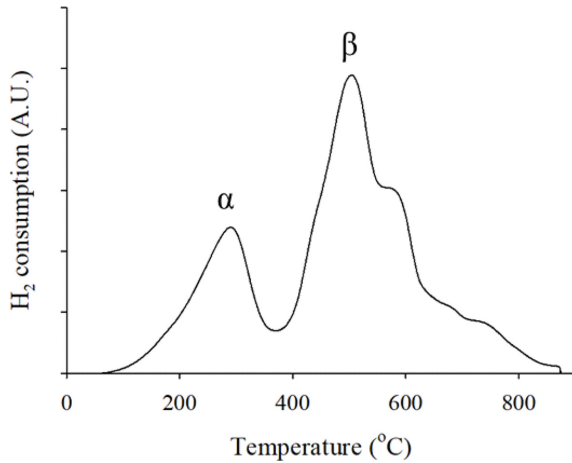


Fig. 7. The result of TPR analysis of hollow fiber type LSCF-1928 catalyst.

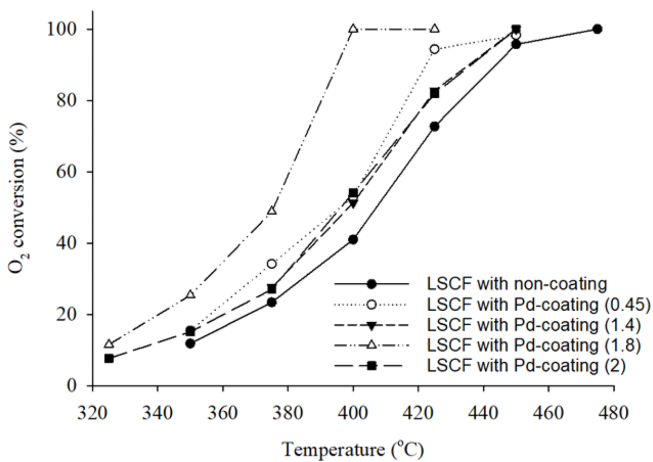


Fig. 8. The result of methane total oxidation experiment of Pd coated hollow fiber type LSCF-1928 catalysts.

oxygen vacancy에서 탈착된 산소 양이 상대적으로 크다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 표면의 Pd 코팅 층으로부터 전달된 산소가 LSCF-1928 산소 빈자리 및 표면에 흡착되고 이후 메탄과 반응하여 완전 산화되는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 Pd 코팅이 전/후 중공사형 LSCF-1928 촉매의 메탄 완전 산화 실험 결과이다. 같은 조건에서 LSCF-1928 중공사형 촉매의 완전 산화 온도는 $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이였으며, Pd 코팅된 LSCF-1928 중공사 촉매의 완전 산화 온도는 이보다 낮은 것을 확인할 수 있었다. 촉매 성능은 Pd 코팅 양이 증가할수록 향상 되다가 일정 한계에 도달하면 떨어지는 경향을 나타내었다. 촉매의 최대 성능은 Pd-coating (1.8) sample에서 나타내었으며, 완전 산화 온도는 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이었다. 그러나 Pd-coating (1.8) sample 보다 Pd 코팅 양이 증가한 Pd-coating (2.0) sample의 완전 산화 온도는 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로서 촉매 활성이 감소하였음을 알 수 있다. 이러한 원인으로는 Pd가 촉매 활성을 높여주는 것은 맞지만 Pd가 일정수준 이상으로 LSCF 촉매의 표면을 덮으면 Fig. 7의 α 혹은 β 흡착종이 기능하지 못하면서 전체적으로 성능이 감소한다고 생각된다. PdCl_2 값이 1.8 g/L 보다 작을 경우에는 너무 적은 양의 Pd가 코팅되어 성능이 나오지

않고, 1.8 g/L 보다 클 경우에는 산소의 흡착 표면을 막기 때문에 성능이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 따라서 적절한 Pd 코팅 양인 1.8 g/L 에서 가장 높은 전화 율을 가장 낮은 온도($< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$)에서 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 실험실 규모의 연구를 넘어서 실증 사이트에 적용하기 위한 연구로서, 비표면적을 넓힐 뿐만 아니라 반응 속도 저하의 원인인 압력강하를 최소화하기 위해 분말 형태의 LSCF-1928 촉매를 중공사 형태로 성형하였다. XRD 분석 결과, 분말 형태의 LSCF-1928 촉매가 매립지 가스에 노출 후에 SrCO_3 이 형성됨에 따라 촉매의 성능이 저하되기 때문에 이를 방지하기 위해 상전이방적법을 통해 중공사형 촉매를 제조한 뒤 무전해도금법으로 LSCF-1928 중공사형 촉매에 Pd 코팅하여 기존의 LSCF-1928 중공사형 촉매의 메탄 완전 산화 반응에 대한 성능을 향상시킬 수 있었다. 기존의 LSCF-1928 중공사형 촉매는 $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 99.99% 이상의 O_2 전화 율을 보였지만, Pd 코팅 량을 높임에 따라 촉매의 활성이 증가하여 가장 높은 성능을 보인 Pd-coating (1.8) 촉매는 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 99.99% 의 O_2 전화 율을 보였다. 따라서 Pd 코팅 양에 따라 촉매의 활성은 증가하는 것으로 볼 수 있지만, Pd 코팅 양이 일정 수치 이상 증가할 경우, 오히려 촉매 활성은 감소하는 것을 확인하였다. 본 연구를 통해 일반 LSCF-1928 촉매의 메탄 완전 산화 온도를 낮추는데 성공하였으며, 이는 높은 비표면적과 기계적 강도를 유지한 채 메탄 완전 산화 온도를 낮춤으로써 기존 촉매를 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 환경부 글로벌합 환경기술개발사업 중 Non- CO_2 온실가스 저감기술개발 사업단에서 지원받았습니다(과제번호: 2017002410012).

References

- Rasi, S., Lantela, J. and Rintala, J., "Upgrading Landfill Gas Using a High Pressure Water Absorption Process," *Fuel.*, **115**, 539-543(2014).
- Nguyen, H. H., Nasonova, A., Nah, I. W. and Kim, K.-S., "Analysis on CO_2 Reforming of CH_4 by Corona Discharge Process for Various Process Variables," *J. Ind. Eng. Chem.*, **32**, 58-62(2015).
- Cho, S. H., Lee, D. Y. and Lee, Y. S., "Separation of Biomass Using Carbon Molecular Sieves Treated with Hydrogen Peroxide," *J. Ind. Eng. Chem.*, 278-282(2015).
- Ryckebosch, E., Drouillon, M. and Vervaeren, H., "Techniques for Transformation of Biogas to Biomethane," *Biomass and Bioenergy.*, **35**, 1633-1645(2011).
- Tanaka, H., Kaino, R., Okumura, K., Kizuka, T., Nakagawa, Y. and Tomishige, K., "Comparative Study of Rh/MgO Modified with Fe, Co or Ni for the Catalytic Partial Oxidation of Methane at Short Contact Time. Part I: Characterization of Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, **378**, 175-186(2010).
- Marchetti, L. and Forni, L., "Catalytic Combustion of Methane over Perovskites," *Applied Catalysis B: Env.*, **15**, 179-187(1998).

7. Lin, Y. C. and Hohn, K. L., "Perovskite Catalysts—A Special Issue on Versatile Oxide Catalysts," *Catalysts*, **4**, 305-306(2014).
8. Kuhn, J. N. and Ozkan, U. S., "Effect of Co Content Upon the Bulk Structure of Sr- and Co-doped LaFeO₃," *Catalysis Letters*, **121**, 179-188(2008).
9. Peña, M. A. and Fierro, J. L. G., "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides," *Chem. Rev.*, **101**, 1981-2018(2001).
10. Guntuka, S., Banerjee, S., Farooq, S. and Srinivasan, M. P., "A- and B-Site Substituted Lanthanum Cobaltite Perovskite as High Temperature Oxygen Sorbent. 1. Thermogravimetric Analysis of Equilibrium and Kinetics," *Ind. Eng. Chem*, **47**, 154-162(2008).
11. Yin, Q. and Lin, Y. S., "Beneficial Effect of Order-disorder Phase Transition on Oxygen Sorption Properties of Perovskite-type Oxides," *Solid State Ionics*, **178**, 83-89(2007).
12. Kim, J. R., Kim, E. J., Magnone, E. and Park, J. H., "Catalytic Deoxygen Reaction of Landfill Gas (LFG) at Intermediate Temperature: The Case Study of Perovskite-type La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Catalysts (LSCF)," *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 214-220(2017).
13. Lee, S. W., Kim, E. J., Lee, H. J. and Park, J. H., "Preparation of the Hollow Fiber Type Perovskite Catalyst for Methane Complete Oxidation," *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 297-302(2018).
14. Song, J., Meng, B., Tan, X. and Liu, H., "Surface-modified Proton Conducting Perovskite Hollow Fibre Membranes by Pd-coating for Enhanced Hydrogen Permeation," *Int J Hydrogen Energy*, **40**, 6118-6127(2015).
15. Christelle, Y., JaKa, S., Chun, X. C. L., Simon, S., Shaomin, L., Joao, C. and Diniz, da C., "Palladium Surface Modified La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Hollow Fibres for Oxygen Separation," *J. Membr. Sci.*, **380**, 223-231(2011).
16. Pomerantz, N. and Ma, Y. H., "Effect of H₂S on the Performance and Long-Term Stability of Pd/Cu Membranes," *Ind. Eng. Chem*, **48**, 4030-4039(2009).
17. Hou, Z., Theyssen, N. and Leitner, W., "Palladium Nanoparticles Stabilised on PEG-modified Silica as Catalysts for the Aerobic Alcohol Oxidation in Supercritical Carbon Dioxide," *Green Chem.*, **9**, 127-132(2007).