

균일용액 침전법을 이용한 내부개질촉매 개발에 대한 연구

*정 유식^{1,2)}, 이 영우¹⁾, 구 기영²⁾, 정 운호²⁾, 윤 왕래²⁾, **서 용식²⁾

Development of Internal Reforming Catalysts using Homogeneous Precipitation

*Youshick Jung, Youngwoo Rhee, Keeyoung Koo, Unho Jung, Wanglai Youn, **Yongseog seo

Abstract : 본 연구에서는 내부 개질반응에서 사용되는 고품질의 니켈촉매(Ni/Al₂O₃계열 촉매) 제조를 위해, 요소(urea)를 이용한 균일용액 침전법을 이용하여 니켈이 고분산된 52wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 제조하였다. 제조 촉매는 BET 표면적, 니켈분산도, 니켈표면적 등 물리·화학적 특성 모두 우수하였으며, 환원 패턴은 상용촉매와 비슷하게 나타났다. 실제 반응온도인 650 °C에서 소성하여 화학흡착을 비교한 결과, 상용촉매는 니켈분산도 및 니켈표면적이 감소한 반면 균일용액 침전법으로 제조한 촉매는 거의 변화가 없었다. 개질 성능 또한 상용촉매보다 우수하였는데, 이것은 균일용액 침전법으로 제조한 촉매는 활성점(니켈)이 지지체에 나노사이즈로 고르게 잘 분산되었기 때문이라고 판단하였다. 또한 합성온도 조절을 통해, 650 °C 소성 후에 물성변화를 살펴보고 합성온도 85 °C에서 고분산 니켈 촉매 제조가 가능하였다.

Key words : Internal reforming(내부개질반응), Steam reforming(수증기개질반응), Homogeneous precipitation(균일용액침전법), Nickel catalyst(니켈 촉매), Methane(메탄)

1. 서론

산업적인 수소의 생산을 위한 공정으로는 물의 전기분해에 의한 방법과 탄화수소류(천연가스, 메탄올, 에탄올 등)의 개질/가스화 공정에 의한 방법, 바이오매스에 의해 생산된 연료유의 개질에 의한 방법 등이 있다. 그 중 천연가스의 개질 반응에 의한 수소생산이 가장 효율적이고 널리 이용되고 있는 것으로 알려져 있다⁽¹⁾⁻⁽²⁾.

천연가스의 성분 중 90% 이상이 메탄으로 구성되어 있으며, 다른 탄화수소류에 비해 비교적 안정하기 때문에 가장 높은 온도에서 분해된다. 이러한 천연가스(메탄) 개질반응용 촉매로 가장 널리 사용되는 촉매로 Ni/Al₂O₃ 계열촉매이다⁽²⁾. 고온에서 안정성을 위해 MgO 성분을 첨가하여 사용하는 촉매가 보편적이다⁽³⁾.

일반적으로 높은 함량의 니켈을 담지하는 촉매를 제조할 때 많이 쓰이는 촉매 제조방법은 공침법이다. 공침법은 금속염용액을 NaOH나 Na₂CO₃ 같은 염기성 용액으로 침전시켜 촉매를 제조하는 방식이다. 이 방법은 용액이 불균일하여 고른 pH 조절이 어렵다. 균일용액 침전법은 금속염용액요소(urea, (NH₂)₂CO)용액으로 침전시켜 촉매를 제조하는 방식이다. 요소는 90~100 °C 사이에서 암모니아와 이산화탄소로 서서히 분해된다. 이것을 이용하여 금속염을 침전시키는 방법이 바로 균일용액 침전법이다. 침전은 균일하게 이루어지고 서서히 pH가 증가한다. 그래서 침전 입자가 균일하고 활성점인 니켈을 지지체에 잘 분산시킬 수 있는 장점이 있다⁽⁴⁾⁻⁽⁵⁾. 균일용액 침전법에서

촉매를 제조할 때 고려해야 할 변수는 침전제인 요소의 농도와 전구체인 금속염용액의 농도이다. 그리고 합성온도 또한 중요한 변수이다. 이 모든 변수로 인해 니켈분산도 및 니켈표면적이 달라질 수 있다.

본 연구에서는 내부개질반응에 많이 사용되는 상용촉매와 균일용액 침전법으로 제조한 촉매의 물성 및 성능을 비교하였다. 그리고 균일용액 침전법 촉매의 합성온도에 따른 니켈분산도 및 니켈표면적 변화와 환원패턴들을 비교하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 촉매 제조

촉매 제조에 사용되는 시약은 Ni(NO₃)₂·6H₂O (Junsei), Al(NO₃)₃·9H₂O (Junsei), urea ((NH₂)₂CO, Junsei)를 사용하였다. 촉매 전구체인 Ni(NO₃)₂·6H₂O와 Al(NO₃)₃·9H₂O를 증류수에 녹인 다음(precursor solution), urea 용액을 첨가하여 일정온도로 승온한 다음 10 시간 동안 숙성하였다. 숙성이 끝난 후, 증류수로 여과수세 작

1) 충남대학교 바이오응용화학과

E-mail : sigi23@kier.re.kr

Tel : (042)860-3669 Fax : (042)860-3309

2) 한국에너지기술연구원, 신재생에너지연구부 수소에너지 연구센터

업을 거친다. 그리고 100 °C 오븐에서 10 시간이 상 건조한 다음 650 °C로 6 시간 소성하였다.

이때 precursor solution의 농도는 0.18 M 이며, urea 용액의 농도는 6 M 이다. 그리고 촉매의 니켈 함량은 모두 52 wt%로 일정하게 하였다.

합성온도의 영향을 살펴보기 위해서, 합성온도를 80, 85, 90, 95, 100 °C 각각 합성하였다. 촉매의 이름은 각 합성온도에 따라 K52_80, K52_85C, K52_90C, K52_95C, K52_100C라고 하였다.

초기 상용촉매와 물성비교를 하기 위해 K52_95C 촉매의 일부는 400 °C에서 6 시간 소성하였다. 또한 상용촉매의 경우, K52 촉매와의 물성 및 성능을 비교하기 위해 일부를 650 °C에서 6 시간 소성하였다.

2.2 개질 실험 장치

압출성형 전과 후 촉매의 천연가스 개질 활성을 비교하기 위해서, 0.25" 석영관으로 만들어진 고정층 반응기에서 반응실험을 진행하였다. 사용된 촉매의 입자크기는 60 ~ 100 메쉬(150 ~ 250 μm)이다. 5 mg의 촉매를 같은 입자 크기의 100 mg MgAl₂O₄와 혼합하여 반응기에 충전하였다. 열전대가 촉매 충전층의 중앙부에 위치하여 이에 따라 반응 온도가 제어된다. 촉매는 10% H₂/N₂ 분위기 하에 700 °C에서 1 시간동안 환원 처리를 거친 후 실험에 사용하였다. 천연가스 개질반응은 650 °C에서 15 시간 이상 진행하였다. 반응물은 CH₄, H₂O 이며, N₂는 전처리 공정과 개질반응이 진행되는 동안 희석가스로 이용되었다. GHSV는 1,512,000 h⁻¹이며, CH₄/H₂O/N₂ 비는 1/3/6 으로 하였다. 가스 유량은 MFC(BROOKS 5850E)로 조절하였고 물은 micro syringe pump(KDScientific, KDS 100)로 공급하여 180 °C의 예열기 내부에서 증발시켜 반응기 상부에서 기상 반응물들과 혼합되어 공급하였다. 개질 반응 후 생성 가스는 GC(Agilent 3000 Micro GC)를 이용하여 분석하였다.

2.3 촉매 특성분석

촉매들의 비표면적을 알아보기 위해서 BET 표면적을 측정(BELsorp, BEL)하였다. 흡착가스로는 99.999% N₂를 사용하였으며, 촉매들의 활성점인 니켈 분산도, 니켈 표면적, 니켈 입자크기를 측정하기 위해서 BEL-Metal (BEL)를 이용하였다. 그리고 촉매들의 환원 패턴을 관찰하기 위해서 TPR 실험은 BELCAT-B(BEL)를 이용하였다. 그리고 촉매의 결정구조를 관찰하기 위해서 XRD (Rigaku DMAX-2500)를 이용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 상용촉매와 균일용액 침전법 촉매

균일용액 침전법으로 합성한 촉매 중 K52_95C를 400 °C에서 소성한 다음, 상용촉매와 물성비교를 하였다. 상용촉매의 경우, 정확한 소성온도를 알 수는 없으나 특히 자료를 참고하여 대략

400 °C 부근이라고 판단하였기 때문이다. Fig.1과 Table 1은 상용촉매와 K52_95C 촉매의 XRD 패턴 및 물성을 비교한 것이다.

Fig.1의 XRD 패턴에서 두 촉매 모두 NiO 피크가 나타났으며, NiAl₂O₄ 같은 스피넬 구조는 거의 나타나지 않았다. 그리고 NiO의 결정화 크기는 약 2 nm(Table 1)로 지지체인 γ-Al₂O₃에 잘 분산되었음을 알 수 있었다.

Table 1에서는 두 촉매의 BET 표면적, 활성점인 니켈 분산도, 표면적, 입자크기를 나타내었다. K52_95C 촉매는 모든 물성이 상용촉매보다 동등이상으로 나타났다.

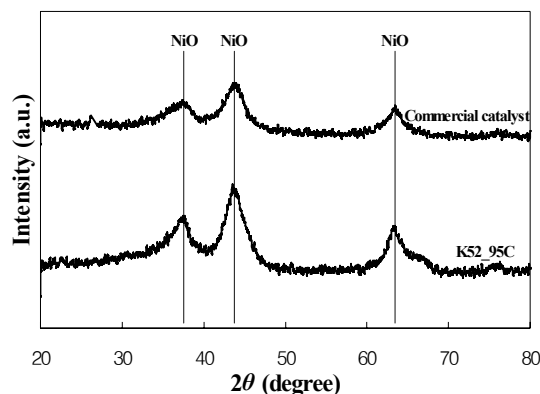


Fig. 1. XRD patterns of the commercial catalyst and the K52_95C catalyst. (K52_95C catalyst calcination temp. 400 °C)

Table 1. Properties of the Commercial catalyst and K52_95C catalyst. (K52_95C catalyst calcination temp. 400 °C)

Catalyst	BET surface area (m ² /g)	Nickel dispersion (%)	Nickel surface area (m ² /g)	Nickel particle size ¹⁾ (nm)	NiO crystallite size ²⁾ (nm)
Commercial catalyst	229	5.4	18.6	18.5	2
K52_95C	266	6.0	20.8	16.9	2

¹⁾ Estimated from Nickel H₂-chemisorption at 50 °C considering reduction degree

²⁾ Estimated from XRD (Fig. 1)

Fig.2는 상용촉매와 K52_95C의 TPR 패턴을 나타낸 것이다. 두 촉매의 환원 피크는 600 °C 부근으로 거의 동일한 위치에 존재하였다. 이것은 환원과정에서 니켈과 지지체인 γ-Al₂O₃간의 SMSI(Strong metal to support interaction)가 형성되었음을 보여주었다.

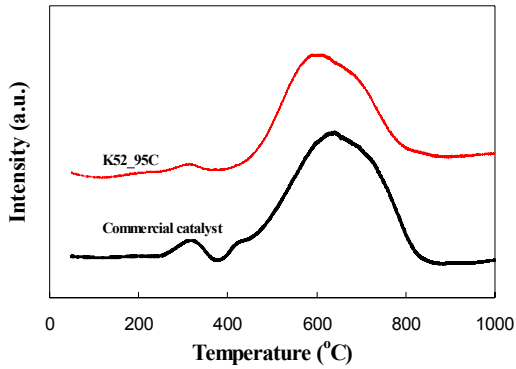


Fig. 2. TPR patterns of the commercial catalyst and the K52_95C catalyst. (Catalysts calcination temp. 400 °C)

3.2 합성온도 변화에 따른 균일용액 침전법 촉매

균일용액 침전법을 이용하여 촉매를 합성할 때 합성온도에 따른 화학적 물성변화 및 환원 패턴 변화를 살펴보았다. 여기서 모든 촉매는 실제 개질반응 온도인 650 °C로 소성을 한 후 비교하였다.

Fig.3는 합성온도에 따른 K52 시리즈 촉매와 상용촉매를 650 °C로 소성한 후의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 촉매에서 NiO 피크가 나타났으며, 스피넬 구조의 NiAl₂O₄는 상용촉매를 제외하고 K52 시리즈 촉매에서 나타났다. 이것은 650 °C 고온에서 소성을 할 경우, 니켈과 지지체 사이의 강한 상호작용으로 인해 생성되는 것이다. 그래서 고온에서도 NiO가 지지체인 γ -Al₂O₃에 잘 분산될 수 있었다. 그 결과, 상용촉매의 경우 NiO 결정화 크기가 초기에는 2 nm였지만 650 °C로 소성한 후에는 4 nm로 증가하였다. 그러나 K52 시리즈 촉매의 경우에는 400 °C와 650 °C에서 소성하였을 때 모두 2 nm로 거의 변화가 없었다 (Table 1,2).

Table 2는 합성온도에 따른 K52 시리즈 촉매와 상용촉매를 650 °C로 소성한 후의 물성을 나타낸 것이다. 상용촉매는 초기보다 650 °C로 소성한 후에는 니켈 분산도와 표면적이 줄어들고 니켈 입자크기는 증가함을 보여주었다. K52_95C 촉매의 경우, 400 °C와 650 °C에서 소성하여도 물성 변화는 거의 없음을 알 수 있었다.

균일용액 침전법으로 촉매를 제조할 경우, 합성온도가 촉매의 물성에 영향을 주었음을 알 수 있었다(Table 2). 합성온도가 85 °C 일 때가 가장 좋은 물성을 보여주었다. 그리고 합성온도가 80 °C와 100 °C일 때는 비교적 좋지 않은 물성을 보여주었다. 그 이유는 침전제로 사용되는 요소(urea)는 일반적으로 90 ~ 100 °C 사이에서 암모니아와 이산화탄소로 분해된다. 그래서 80 °C에서는 분해 반응속도가 너무 낮기 때문에 침전이 잘 이루어지지 않을 것이라고 판단되었다. 그리고 100 °C인 경우에는 분해 반응속도가 너무 빠

르고 물의 증발도 빨라져서 침전입자들끼리 뭉쳐지는 현상이 진행되었다고 판단되었다. 여기서 균일용액 침전법의 합성온도는 85 °C가 적당하다고 판단되었다.

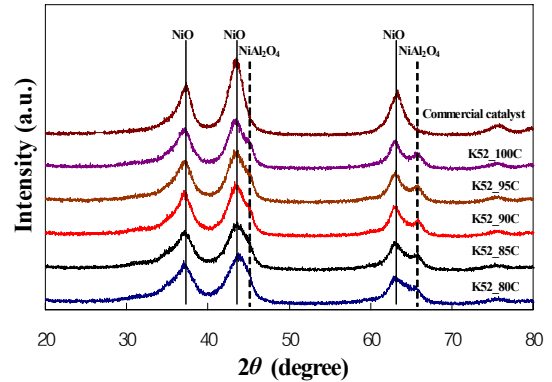


Fig. 3. XRD patterns of the commercial catalyst and the K52 catalyst with synthesis temperature. (Catalysts calcination temp. 650 °C)

Table 2. Properties of the commercial catalyst and K52 catalysts with synthesis temperatures. (Catalysts calcination temp. 650 °C)

Catalyst	Nickel dispersion (%)	Nickel surface area (m ² /g)	Nickel particle size ¹⁾ (nm)	NiO crystallite size ²⁾ (nm)
Commercial catalyst	5.1	17.5	20.0	4
K52_80C	5.7	19.8	17.7	2
K52_85C	7.0	24.2	14.5	2
K52_90C	6.3	21.7	16.2	2
K52_95C	6.0	20.8	16.9	2
K52_100C	5.8	20.1	17.5	2

¹⁾ Estimated from Nickel H₂-chemisorption at 50 °C considering reduction degree
²⁾ Estimated from XRD (Fig. 3)

Fig.4는 합성온도에 따른 K52 시리즈 촉매를 650 °C로 소성한 후의 TPR 패턴을 나타낸 것이다. 모든 K52 시리즈 촉매의 환원 피크는 660 °C 부근으로 거의 동일한 위치에 존재하였다. K52_95C 촉매의 경우, 400 °C로 소성한 후의 TPR 패턴의 살펴보면 환원 피크가 600 °C 부근이다 (Fig. 2). 여기서 촉매를 650 °C로 소성을 하면 TPR 패턴의 환원 피크가 660 °C 부근의 이동한다. 이것은 낮은 소성온도일 때 보다 높은 소성 온도에서 니켈과 지지체인 γ -Al₂O₃간의 SMSI가 더 강하게 형성되었음을 보여주었다. 그러나 너

무 높은 온도에서 촉매를 소성한다면, 촉매의 활성점인 니켈의 sintering이 더욱 가속 될 것이다.

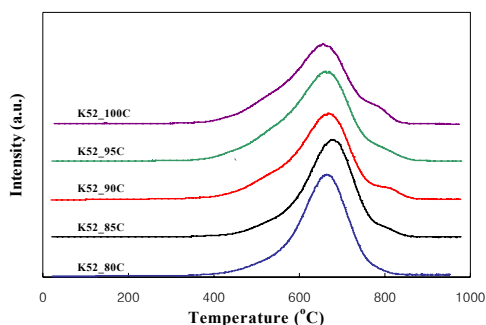


Fig. 4. TPR patterns of the K52 catalysts with synthesis temperatures. (Catalysts calcination temp. 650 °C)

3.3 상용촉매와 K52_95C 촉매의 메탄 개질반응 성능

Fig.5는 650 °C로 소성한 상용촉매와 K52_95C 촉매의 메탄 개질반응 성능을 나타낸 그림이다. 상용촉매의 경우 650 °C로 소성한 다음, 메탄 개질반응을 한 결과, 메탄 평형 전환율인 97%에 도달하지 못하고 약 94%의 메탄 전환율에 머물렀다. 그러나 K52_95C 촉매의 경우에는 메탄 평형 전환율인 97%에 도달하였다. 이 성능차이를 보다 명확하게 규명하기 위해서 촉매의 활성점인 니켈의 sintering을 촉진 시키는 KOH를 각각 4wt%씩 촉매 표면에 함침을 한 다음, 개질반응 성능을 측정하였다. 그 결과 상용촉매의 경우 메탄 전환율이 80%로 약 15% 감소한 반면, K52_95C 촉매의 경우 메탄 전환이 94%로 약 3%로 감소하였다. 이것은 균일용액 침전법으로 제조한 K52_95C 촉매가 상용촉매보다 니켈 분산도 및 표면적이 높으며, 고온에서 SMSI가 강하게 형성되어 KOH 피독 저항성 향상으로 인한 니켈의 sintering이 억제되었다.

4. 결론

균일용액 침전법으로 제조한 촉매는 상용촉매와 비교 하였을 때, 물성 및 성능이 동등이상으로 우수하였다. 먼저, 균일용액 침전법으로 제조한 촉매는 상용촉매와 비슷한 조건의 소성온도인 400 °C로 소성한 다음 상용촉매와 물성을 비교한 결과 물리·화학흡착에서 우수하였고 결정구조와 환원 패턴도 거의 일치하였다. 그리고 650 °C로 소성한 다음 상용촉매는 화학흡착 양이 줄어든 반면, 균일용액 침전법은 변화가 거의 없었다. 그리고 균일용액 침전법으로 제조한 촉매가 개질 성능에서도 상용촉매보다 우수하였다. 함성온도 변화 따른 균일용액 침전법 제조 촉매의 환원 패턴은 모든 촉매에서 거의 같은 경향을 보였다. 그리고 화학흡착량 비교에서 최적 함성온도는 85 °C라고 판단하였다.

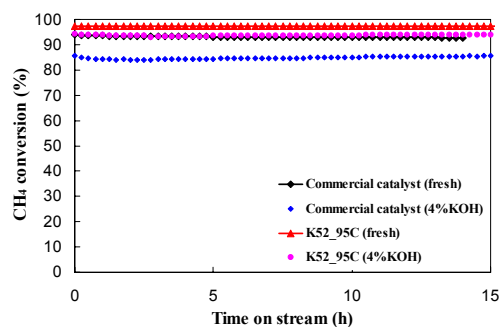


Fig. 5. CH₄ conversion over the commercial catalyst and the K52_95C catalyst. (Catalyst calcination temp. and Reaction temp. = 650 °C, GHSV = 1,512,000 h⁻¹, CH₄/H₂O/N₂ = 1/3/6)

후기

본 연구는 신재생에너지 기술 개발사업(지식경제부) 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Dong, W. S., Roh, H. S., Jun, K. W., Park, S. E., Oh, Y. S., 2002, "Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content", Appl. Catal. A: Gen., Vol. 226, No. 1-2, pp. 63-72, 2002.
- [2] Matsumura, y., Nakamori, T., 2003, "Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature", Appl. Catal. A: Gen., Vol. 258, No. 1, pp. 107-114, 2003.
- [3] Horiuchi, T., Sakuma, K., Fukui, T., Kubo, Y., Osaki, T., Mori, T., 1996, "Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst", Appl. Catal. A: Gen., Vol. 144, No. 1-2, pp. 111-120, 1996.
- [4] Sohn, S. M., Kwon, Y. S., Kim, Y. S., Kim, D. S., 2004, "Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method", Powder Technol., vol 142, pp 136-153, 2004.
- [5] Jobbagy, M., Blesa, M. A., Regazzoni, A. E., 2007, "Homogeneous precipitation of layered Ni(II)-Cr(III) double hydroxides", J. Colloid Interface Sci., vol 309, pp 72-77, 2007.