

# 이산화탄소 개질반응을 위한 니켈 촉매의 활성 및 성능향상

전소연<sup>1</sup>, 김동선<sup>1\*</sup>, 김권일<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 우) 314-701 충남 공주시 신관동 182 공주대학교 화학공학과

<sup>2</sup> 우) 305-343 대전 유성구 장동 71-2 한국에너지기술연구원 반응공정연구센터

(접수일자 : 2003. 8. 5 / 채택일자 : 2003. 9. 2)

## Catalytic activities and performance enhancement of Ni catalysts for CO<sub>2</sub> reforming

So-Youn Jun<sup>1</sup>, Dong-Sun Kim<sup>2</sup>, Kweon-Il Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dept. of Chem. Eng., Kongju National University, Kongju, Chungnam, 314-701, Korea

<sup>2</sup> Reaction Process Research Center, KIER, Daejeon, 305-343, Korea

### 요 약

본 연구에서는 이산화탄소 개질반응에 대한 연구의 일환으로 HY-zeolite를 주요 담체로 하여 니켈촉매의 활성화 개선에 대한 연구를 수행하였다. 메탄과 이산화탄소의 전환율은 반응온도가 증가함에 따라 증가하였고, 700℃ 이상이 되었을 때 80% 이상의 전환율을 얻었고, 니켈의 담지량이 증가함에 따라 촉매의 활성이 증가하였으며, 13wt%에서 가장 높은 활성을 보였다.

담체에 대한 영향으로 HY-zeolite 외에  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>에 니켈을 담지시켜 반응활성을 비교한 결과 메탄과 이산화탄소의 초기 전환율은 HY-zeolite에 담지된 니켈 촉매를 사용했을 때가 가장 높았으나, 시간이 지남에 따라  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 니켈 촉매보다 비활성화가 빨랐지만 24시간 반응 후에도 메탄의 전환율이 80% 이상을 나타내었다.

그리고 13wt%Ni/HY-zeolite 촉매의 성능 향상을 위하여 Mg, Mn, K, Ca을 조촉매로 첨가하여 반응활성을 조사한 결과 Mg을 첨가한 촉매가 높은 활성과 안정성을 나타내었고, Mg의 최적 첨가량이 5wt%임을 확인하였다.

**ABSTRACT :** Activity improvement of Ni metal catalysts for carbon dioxide reforming was studied using HY-zeolite as the main supporter. As the reaction temperature increased, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversions increased, and conversions higher than 80% was obtained above 700 °C. As the Ni loading increased, the catalyst activity increased, and the highest activity was shown for the Ni loading of 13wt%. The HY-zeolite support showed the highest initial conversions of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, but it showed faster deactivation than a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. Nevertheless, it maintained the CH<sub>4</sub> conversion higher than 80% after 24 hr reaction. The effect of promoters such as Mg, Mn, K, and Ca was also studied. It was observed that the Mg promoter exhibited the highest catalyst activity and less deactivation compared with Mn, K and Ca. After 24hr reaction, The optimum Mg content was found to be 5wt%.

**Keywords:** carbon dioxide reforming, Ni metal catalysts, HY-zeolite, promoter

## 1. 서론

1970년대 이후 지속적인 경제성장에 의한 소득 수준의 향상으로 생활필수품의 대량생산과 소비, 중화학공업 육성 및 자동차의 대량 보급 등으로 환경오염이 가속화되고 있으며, 최근 이러한 환경문제에 대한 관심이 높아지면서 엄격해지는 환경규제에 대비하기 위해 노력하고 있다. 최근의 심각한 환경문제 중의 하나인 지구온난화를 유발하는 주된 물질인 이산화탄소의 배출억제 또는 유용한 물질로의 전환은 인류가 당면하고 있는 가장 큰 문제 중의 하나이다. 그러나 현대문명의 발달에 따라 에너지 수요가 증가하고 이 에너지를 충족하기 위해서는 계속적인 화석연료의 사용이 불가피하므로 환경문제 해결과 함께 이산화탄소를 더 유용한 물질로 전환시키는 방법의 개발은 현재 신속히 해결해야 할 문제 중의 하나로 대두되고 있다[1~4]. 이산화탄소의 화학적 처리 방법의 하나로서 메탄에 의한 이산화탄소의 개질반응이 있으며, 이 반응을 통해 이산화탄소와 메탄을 제거하면서 유용한 에너지원 및 화학제품 원료가 되는 합성가스(CO, H<sub>2</sub>)를 얻을 수 있다[5]. 합성가스의 전환은 가스플랜트에서 액상 플랜트까지, 정제를 위한 수소플랜트에서 수소를 연료전지로 사용하는 작은 기기까지에 걸쳐 21세기에 중요한 역할을 할 것으로 보여지고 있으며, 여러 종류의 탄화수소와 알콜, 케톤, 에테르 등의 생성물을 합성하는데 유용하다. 메탄에 의한 이산화탄소 개질반응은 1990년 이후 아세트산 제조를 위한 공정에서 경제성이 있는 것으로 알려지고, 지구 온실가스인 이산화탄소를 화학적으로 전환하는 고정화 기술로서도 각광을 받음에 따라 상대적으로 다른 개질공정에 비해 최근 많은 주목을 받고 있다. 이산화탄소 개질 반응의 특성은 높은 반응열을 필요로 하는 에너지 측면의 단점에도 불구하고 산업적인 측면에서 메탄으로부터 고순도의 합성가스 제조와 순수 CO gas를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한 수증기 개질반응에 비해 합성가스 비율이 H<sub>2</sub>:CO=1:1로써 과잉의 수소 없이 직접적으로 옥소합성, 초산제조 및 F-T 공정의 원료를 비롯한 여러 가지 화학제품의 원료로 활용할 수 있는 이점도 있다[6].

이와 같은 메탄에 의한 이산화탄소의 개질반응은 이미 오래전부터 연구되었고 특히 최근의 연구에 의해 이 반응에서 비교적 높은 활성을 지니는 촉매들이 개발되고 있다. 귀금속 담지 촉매는 니켈 담지 촉매보다 활성이 높고 코크 생성에 덜 민감하다고 보고되어 있으나, 귀금속 촉매의 높은 가격과 제한된 이용의 면에서 고려할 때 반응 활성이 높고 코크 생성에 대한 저항성이 있는 니켈 담지 촉매의 개발이 실용상의 면에서 좀더 중요한 가치를 지니게 된다[7]. 개질반응을 위한 촉매의 지지체로는 니켈 촉매에 대해서 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 혼합산화물 형태의 지지체들이 좋은 결과를 보여주었다. Gadalla와 Bower[8]은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 지지체로 사용한 상업적인 니켈 촉매에서의 지지체의 효과에 대해 연구하였다. Sodesawa 등[9]은 CO<sub>2</sub> 개질공정에 대한 촉매로 Ni을 SiO<sub>2</sub>에 담지시킨 촉매를 사용하여 거의 평형에 가까운 전환율과 높은 CO 선택도를 얻을 수 있었다고 보고하였다. Yamazaki 등[10]은 니켈과 알칼리 토금속 산화물들이 혼합된 산화물 촉매들이 합당한 조건에서 탄소침적 없이 높은 활성을 가지는 것을 발견했다. Gadalla와 Sommer[11]은 Ni/MgO 촉매로 125시간 동안 개질반응을 수행하였고, 단시간 내에 많은 양의 탄소가 침적되는 것을 발견하였다. 이러한 연구결과들은 지지체 자체로는 촉매적 활성이 없지만 전체적인 촉매 성능에 강하게 영향을 끼친다는 것을 보여준다.

메탄에 의한 이산화탄소 개질반응에서 가장 큰 문제점은 심한 탄소의 퇴적으로 촉매가 비활성화 되는 것인데, 이 탄소침적을 억제하기 위한 방법에 대해 많은 연구가 진행되고 있고, 특히 적절한 담체나 조촉매를 이용하여 탄소침적을 줄이기 위한 연구가 집중적으로 진행되고 있다.

본 연구에서는 온도변화에 따른 반응활성을 조사하여 적정 온도를 선택한 다음 지지체에 대한 촉매 활성 비교를 목적으로  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub> 그리고 규칙적인 세공구조를 가지고 표면적이 큰 HY-zeolite에 니켈을 담지시켜 반응 활성을 비교하였고, HY-zeolite를 주요 지지체로 하여 니켈의 담지량을 달리하여 촉매를 제조한 후 이에 따른 촉매의 활성을 비교하였다. 그리고 니켈 촉매의 가장 큰 문제점인 비활성화에 대한 저항

성을 가진 금속으로 알려진 알칼리 토금속인 Mg, Ca 과 알칼리 금속인 K, 전이금속인 Mn 등을 조촉매로 첨가하여 반응특성과 비활성화를 조사하였고, 가장 성능이 좋은 조촉매를 선별하여 wt% 별로 촉매를 제조하여 촉매의 활성을 비교한 다음 최적 조촉매 첨가량을 확인하였다. 제조된 촉매의 특성을 BET 비표면적, 주사전자 현미경, X선 회절 분석, 이온결합 플라즈마, 열분석 장치등을 사용하여 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 촉매 제조

수열합성법으로 제조한 NaY-zeolite를 1N NH<sub>4</sub>Cl 수용액에 넣고 12시간동안 3번 반복하여 reflux하면서 이온 교환한 다음 80℃의 oven에서 12시간동안 건조시켜 NH<sub>4</sub>Y-zeolite를 제조한 후 이를 300℃에서 3시간 소성시켜 HY-zeolite를 제조하였고, 금속 담지 촉매들은 증발건조법에 의해 제조하였다. 대표적인 니켈 담지촉매의 경우 전구체인 Ni nitrate (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 수용액상에서 SiO<sub>2</sub>와 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HY-zeolite 담체와 균일하게 혼합한 후 진공증발기에서 수분을 증발시킨 후 80℃에서 12시간동안 건조하여 수분을 완전히 제거하였고, 알루미나 도가니에 넣고 공기분위기 하에서 300℃에서 3시간동안 소성하여 촉매를 제조하였다. MgO, CaO, MnO, KO 등의 금속 산화물 조촉매들이 첨가된 촉매도 Ni/HY-zeolite를 담체로 하여 위의 제조방법과 동일한 방법으로 제조되었다. 제조된 촉매는 반응전에 H<sub>2</sub> 분위기 하에서 500℃에서 5시간 환원하여 사용하였다.

### 2.2 촉매의 특성분석

제조된 촉매의 특성을 알아보기 위해 반응 전 후의 촉매를 분석하였다. 지지체와 제조된 금속산화물촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절분석(X-Ray Diffractometer, D/Max2000-Ultima<sup>plus</sup>, target: CuKα, 35kV, 15mA)을 수행하였고, 반응 전의 형상과 표면에 형성된 탄소의 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, JSM-6335F)을 사용하였고, 반응 후 촉매에 침적된 코크량과 코크

형성온도를 알아보기 위해 열분석장치(Thermogravimetric analyzer, TA4100)를 사용하였다.

### 2.3 반응장치

메탄에 의한 이산화탄소 개질반응을 위한 반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 10 mm(OD), 8 mm(ID), 300 mm(length)인 stainless steel tube를 사용하여 제작한 고정층 연속식 반응기이고, 촉매는 반응기의 중심부에 석영솜으로 지지하였다. 촉매층 가열을 위해 온도조절이 가능한 furnace를 반응기 중간에 오도록 배치하였으며, 촉매층의 중앙에 K type 열전대를 설치하여 PID 온도조절기로 ±0.5℃ 범위에서 반응온도를 조절하였다. Furnace를 두 개 설치하여 한쪽 반응을 시키는 동안 동시에 다른 한쪽은 환원을 시킬 수 있도록 하였다. 촉매 1.00 g을 반응기에 넣고 500℃에서 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 비율이 1/2인 혼합가스로 5시간 이상 환원시킨 후에 반응 실험을 하였다. 반응가스인 메탄은 도시가스(LNG: Natural Gas, 95% 메탄)를 사용하여 공급하였다. 반응기로 공급되는 반응물들의 비가 N<sub>2</sub>/LNG/CO<sub>2</sub>=2/1/1이 되도록 하였고, 전체 유량은 200 ml/min으로 하여 MFC(Mass Flow Controller, GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 이용하여 정량 주입하였다. 반응은 대기압 하에서 반응온도를 700℃로 하였고, 반응에 사용한 가스는 99.9-99.99%의 고순도 제품을 사용하였다.

반응물과 생성물의 분석은 반응기에 on-line으로 연결된 Gas Chromatography (HP 6890 series, HEWLETT PACKARD)로 하였으며, SILICA GEL packed column(60/80 mesh, Alltech)을 사용하여

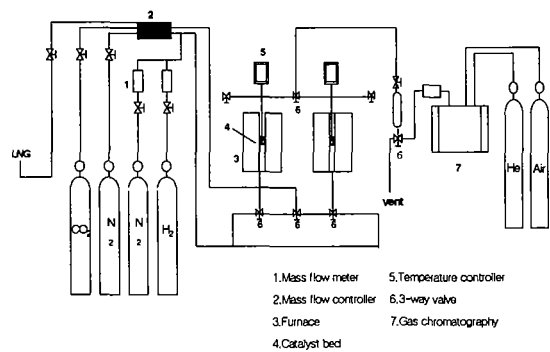


Fig. 1 Schematic diagram of reaction apparatus.

carrier gas로 H<sub>2</sub> 8%/He 혼합가스를 30 ml/min 속도로 흘러 보내면서 Thermal Conductivity Detector (TCD)를 검출기로 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 반응 실험

##### 3.1.1 온도에 따른 반응활성

온도에 따른 전환율과 수율을 알아보기 위해서 HY-zeolite에 무게비로 10 wt%의 니켈을 담지시킨 촉매를 사용하여 반응실험을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 300~700℃에 걸쳐 반응실험을 수행한 결과 400℃ 이하에서는 반응물인 도시가스와 이산화탄소 이외의 다른 peak는 검출되지 않았다. 온도가 증가함에 따라 메탄과 이산화탄소의 전환율이 증가하였고, 700℃ 이상이 되었을 때 80% 이상의 전환율을 나타내었다.

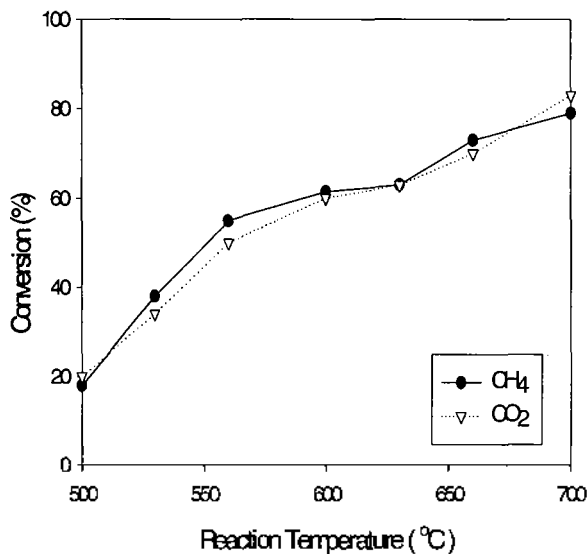


Fig. 2 CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversions over 13wt%Ni/HY catalyst at different reaction temperature.

##### 3.1.2 니켈 담지량에 따른 반응활성

니켈금속의 최적 담지량을 알아보기 위해 담지량을 다르게 하여 니켈 촉매를 제조하여 반응 실험을 하였다. 먼저 무게비로 5, 10, 15, 20wt%가 되도록 니켈을 담지한 촉매를 제조하여 반응 실험을 하

였는데, 10wt%의 니켈을 담지시킨 촉매의 반응활성이 5wt%의 니켈 담지 촉매의 반응활성에 비해 2배 이상 크게 증가하였고, 15wt%에서 가장 높은 전환율을 나타내었으며, 20wt%에서는 15wt%보다 낮은 전환율을 나타내었다. 그 다음 최적 담지량을 알아보기 위해 니켈 담지량을 10, 11, 12, 13, 14, 15wt%가 되도록 촉매를 제조하여 대기압 하에서 반응온도 700℃에서 반응활성을 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었는데 담지량이 증가할수록 전환율이 증가하여, 13wt%에서 메탄 및 이산화탄소의 전환율이 각각 93%, 89%로 가장 높았다. 니켈 담지량이 13wt% 이상이 되면 오히려 전환율이 떨어지는 것을 볼 수 있는데, 이것은 13wt% 이상이 담지된 촉매에서는 담지된 니켈 입자가 담체와 실제로 결합하지 못하고 자유롭게 움직이면서 서로 뭉쳐서 더 이상 활성의 증가를 가져오지 못하고, 서로 뭉쳐진 입자들이 담체 내부의 세공을 막게되는 현상이 나타나는 것으로 생각할 수 있다.

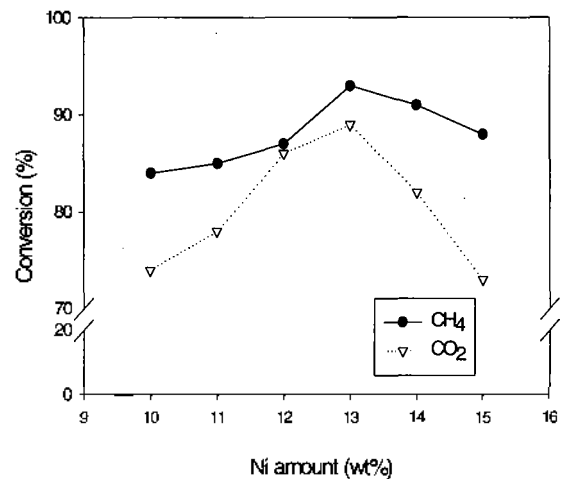


Fig. 3 CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversions over HY zeolite-supported Ni catalysts with varying amount of Ni (reaction temperature=700°C).

##### 3.1.3 지지체에 따른 반응활성

지지체에 따른 반응활성의 변화를 보기 위하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>와 산성 담체로서 강한 산점을 지닌 HY-zeolite를 지지체로 하여 니켈의 양을 각각 13wt%씩 담지시킨 촉매를 사용하여 얻은 메탄의 전

환율을 Fig. 4에 나타내었다. HY-zeolite,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>에 담지된 니켈촉매에서 메탄의 초기 전환율은 각각 95%, 91%, 81%로서 HY-zeolite의 초기 활성이 가장 높게 나타났다. 이와같은 결과는 제올라이트에 담지된 니켈 촉매를 사용한 Chang[12] 등의 보고에서도 나타나듯이 제올라이트는 큰 표면적과 잘 발달된 세공구조 및 이산화탄소에 대한 높은 흡착능력을 보여주기 때문으로 생각된다. 한편 Masai[13]에 의하면 제올라이트에 존재하는 산점은 금속 니켈의 분산도를 증가시킨다고 보고하고 있고, Huder[14]에 의하면 담체가 가지는 산점이 메탄의 분해를  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^- + \text{H}^+$ 와 같이 촉진시킴으로서 메탄의 활성화는 비교적 강한 산점에서  $\text{CH}_3^-$ 의 중간체를 거쳐 일어나는 것으로 보고되고 있다. 따라서 반응활성은 담체의 산점에 의해 영향을 받는 것으로 생각된다. 초기에 가장 높은 전환율을 보여준 HY-zeolite는 반응이 진행됨에 따라  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 반응활성이 더 빠르게 떨어져 24시간 후의 메탄의 전환율이 각각 81%를 나타내었다. 한편, SiO<sub>2</sub>를 지지체로 사용한 촉매는 초기 메탄의 전환율이 82%에서 4시간 후 72%로 HY-zeolite나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 지지체로 사용한 촉매에 비해 급격한 감소를 보였는데, 이것은 반응온도인 600~700°C 부근에서 활성물질이 니켈 실리케이트 형태로 날아가 활성물질의 감소로 인한 현상으로 열분석을 통해 확인할 수 있었다.

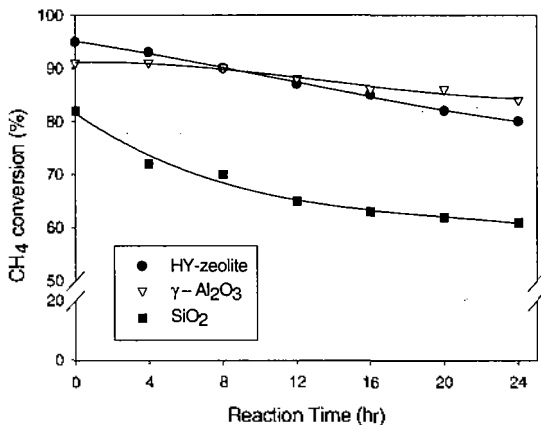


Fig. 4 CH<sub>4</sub> conversion over various supported Ni catalysts for 24hr reaction. (reaction temperature=700°C)

### 3.1.4 조촉매 첨가 및 조촉매 첨가량에 따른 반응활성

니켈 담지 촉매에서 조촉매는 활성성분으로 작용하거나, 지지체의 산성도를 감소시키는 역할을 한다. 또한 조촉매의 첨가는 이산화탄소의 화학 흡착량 및 흡착 특성을 변화시켜 코크생성을 억제하는 역할을 기대할 수 있다. 알칼리 토금속 조촉매의 첨가는 촉매의 이산화탄소 화학흡착량의 증가를 가져온다고 알려져 있으며 이것은 촉매 안정성 향상과도 밀접한 관련이 있다고 여겨졌다. 전환율에서 좋은 특성을 보인 13wt%Ni/HY-zeolite 촉매를 기준으로 보다 나은 메탄과 이산화탄소 전환율의 향상과 탄소 침적 억제 및 소결의 감소를 목적으로 13wt%Ni/HY-zeolite 촉매에 탄소 침적에 저항성이 있는 금속으로 알려진 Mg, Ca등의 알칼리 토금속과 알칼리 금속인 K, 전이금속인 Mn을 무게비로 5wt%를 첨가하여 활성을 조사한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Mg, Mn, K을 첨가한 촉매는 아무 것도 첨가하지 않은 13wt%/HY-zeolite 촉매와 초기 전환율은 비슷하지만 시간이 지남에 따라 13wt%/HY-zeolite에 비해 전환율 감소가 작았다. 특히 Mg과 K을 첨가한 경우에는 Fig. 5와 같이 24시간 반응 후에도 메탄의 전환율이 90% 이상으로 같은 시간을 반응시킨 니켈만 첨가한 촉매보다 반응활성이 10% 이상 향상됨을 보였다. Ca을 첨가한 경우 활성이 니켈만 첨가한 경

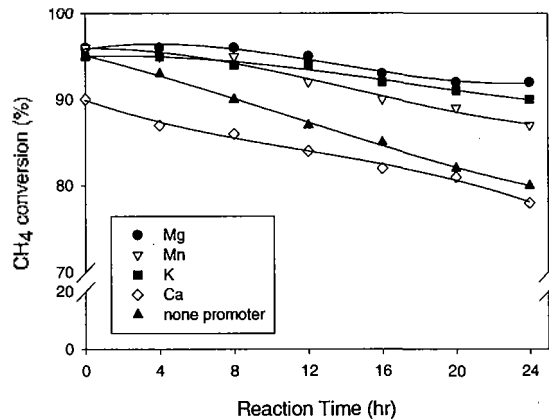


Fig. 5 CH<sub>4</sub> conversion over promoters added 13wt% Ni/HY-zeolite catalyst for 24hr reaction (reaction temperature=700°C).

우보다 적은 것을 알 수 있었는데 이는 조촉매 물질이 표면탄소의 산화에 약간의 도움을 주지만, 니켈 금속과 결합력이 약함으로 소결을 억제하지 못하기 때문이며, Xu[15] 등의 결과와 일치하게 나타났다. Mg 첨가는 알칼리 금속과 니켈금속간에 결합력을 증가시켜 환원시나 반응시에 소결이 적게 일어나도록 하기 때문에 다른 조촉매를 첨가한 촉매들에 비해 높은 전환율을 나타내었다.

활성증가에 효과가 있는 우수한 조촉매로 Mg을 선정하여 최적의 첨가량을 알아보기 위해 Mg의 첨가량을 세분화하여 10시간 동안 반응 실험을 한 결과 5wt%의 Mg을 첨가한 촉매가 가장 높은 전환율을 나타낸 것이 확인되었다.

Table 1. The Effect of Mg loading for the reforming of CO<sub>2</sub> with CH<sub>4</sub> (after 10hr reaction at 700°C).

Catalyst	Mg adding amount	conversion(%)		yield(%)	
		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO
13wt%Ni /HY	3wt%Mg	80	78	57	53
	4wt%Mg	82	78	66	64
	4.5wt%Mg	90	86	70	64
	5wt%Mg	95	90	86	87
	5.5wt%Mg	93	92	83	81
	6wt%Mg	93	87	81	79
	7wt%Mg	91	87	78	78
	10wt%Mg	86	79	65	61

### 3.2 촉매의 특성분석

#### 3.2.1 X-선 회절분석

실험에 사용된 촉매의 XRD 분석을 통하여 각 촉매의 금속과 담체의 상호작용 및 반응 전후의 촉매의 결정구조에 대해서 알아보았다. Fig 6과 Fig. 7은 각각 담체로 사용한 HY-zeolite,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 등의 담체에 니켈을 담지시킨 촉매의 반응전·후의 XRD pattern을 나타낸 것이다. SiO<sub>2</sub>에 담지된 니켈 촉매의 경우 2theta 값이 38°, 43°, 63°부근에서 NiO 산화물 형태의 peak를 확인할 수 있었고, 반응 후에도 같은 위치에서 peak가 관찰된 것으로 보아 환원 과정을 거쳤음에도 불구하고 환원이 이루어지지 않았음을 알 수 있었다. HY-zeolite에 담지된 니켈촉매

는 반응전에는 2theta 값이 6.2°부근에서 강한 담체의 특성 peak가 관찰되는데 반응 후에 없어진 것으로 보아 담체의 구조적인 붕괴가 일어났음을 알 수 있었고, 44.5°와 53°에서 니켈 peak를 확인함으로써 NiO의 형태가 환원 과정에서 메탄에 의한 이산화탄소 개질반응에 활성이 높은 Ni로 환원되어 니켈촉매에 활성이 부여되었음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 조촉매를 첨가한 촉매의 24h 반응후의 XRD pattern을 나타낸 것인데, 환원된 Ni 금속의 peak를 확인할 수 있었고, 24시간 반응에도 불구하고 6.2°부근에서 제올라이트 담체의 특성 peak가 관찰되는 것으로 보아 조촉매 첨가가 촉매의 안정성에 기여를 한 것으로 사료된다.

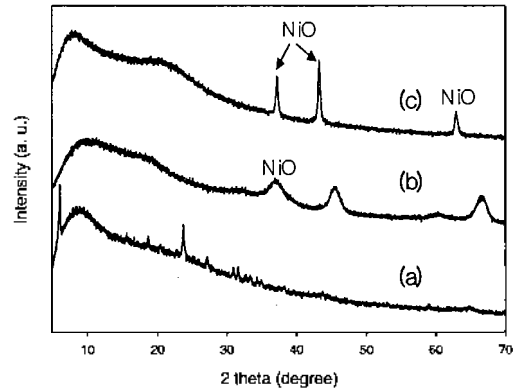


Fig. 6 XRD patterns of various supported Ni catalysts before reaction: (a) 13wt%Ni /HY-zeolite (b)13wt%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) 13wt%Ni/SiO<sub>2</sub>.

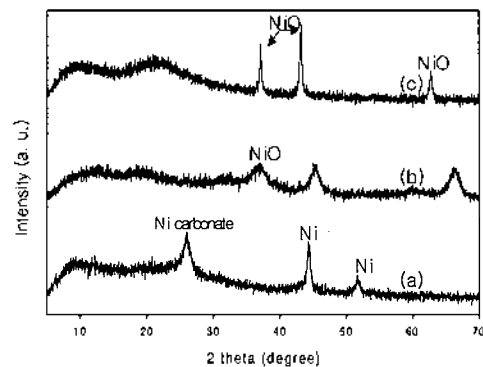


Fig. 7 XRD patterns of various supported Ni catalysts after 24hr reaction at 700°C: (a) 13wt%Ni/HY-zeolite (b) 13wt%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) 13wt%Ni/SiO<sub>2</sub>.

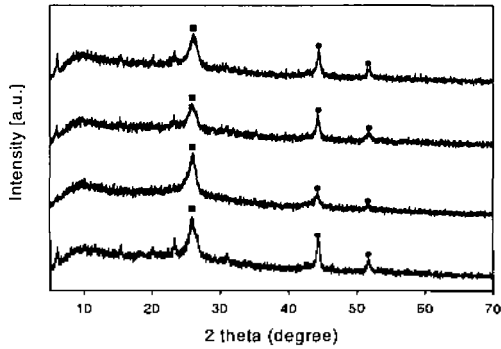


Fig. 8 XRD patterns of promoter-added 13wt%Ni/HY-zeolite catalysts after 24hr reaction at 700°C: (a) Mg (b) Mn (c) K (d) Ca (■ : Ni carbonate, ● : Ni).

3.2.2 전자현미경 분석

담체와 촉매의 반응전후의 표면상태 및 탄소퇴적의 정도와 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 분석을 수행하였다.

Fig. 9와 같이 니켈 촉매위의 탄소의 형태는 활성점의 한쪽면에서 whisker 모양으로 성장하여 촉매의 활성점에 직접적인 영향을 주지 않는 섬유모양의 형태와 촉매표면을 고르게 덮는 형태의 두 가지로 나타났다. 섬유모양의 형태는 많은 양의 코크 침적에도 불구하고 활성점의 봉쇄가 낮은 비율로 진행되기 때문에 촉매의 비활성화가 느린 속도로 진행하고, 촉매표면을 덮는 형태는 비활성화가 더욱 빠르게 진행된다. SiO<sub>2</sub>에 담지된 니켈촉매에 형성된 탄소의 형태는 대부분 촉매표면을 고르게 덮는 형태로 나타나는 것을 볼 수 있는데 이로인 해 촉매의 비활성화가 빠르게 진행되는 것으로 생각된다. Fig. 10과 같이 조촉매를 첨가한 촉매를 24시간 반응한 후의 퇴적된 탄소의 형태들도 거의 섬유모양의 형태로 나타났다.

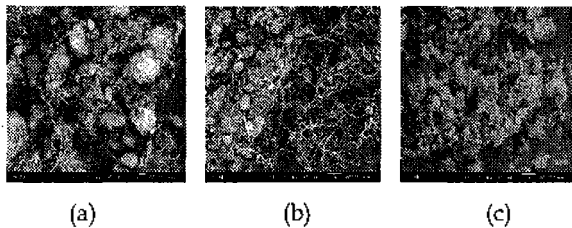


Fig. 9 SEM images of various supported Ni catalysts after 24hr reaction at 700°C, (a)13wt%Ni/HY-zeolite (b)13wt%Ni/v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c)13wt%Ni/SiO<sub>2</sub>.

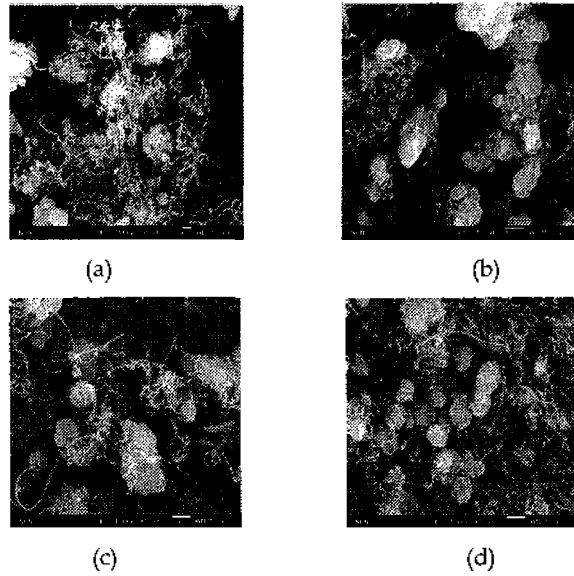


Fig. 10 SEM images of promoter-added 13wt%Ni/HY-zeolite catalysts after 24hr reaction at 700°C, (a) Mg (b) Mn (c) K (d) Ca.

3.2.3 TGA 분석

24시간 반응시킨 후의 13wt%Ni/HY-zeolite 촉매를 TGA를 이용하여 100~800°C 온도 범위로 열분석을 수행한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 보듯이 600°C를 전후한 온도범위에서 발열곡선과 함께 무게감소가 일어나는 것을 볼 수 있는데, 이것은 Kim[16] 등의 결과와 잘 일치하고 있으며, 반응 후 침적된 탄소가 산소와 반응하여 CO<sub>2</sub>로 바뀌어 날아가기 때문으로 생각된다.

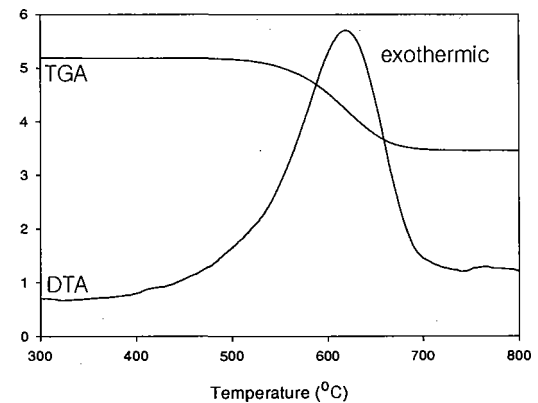


Fig. 11. TGA and DTA diagrams of coke-deposited 13wt%Ni/HY-zeolite catalyst after 24hr reaction at 700°C : heating rate = 10°C/min in air.

#### 4. 결론

HY형 제올라이트를 주요 담체로 사용하여 반응 온도에 따른 메탄과 이산화탄소 전환율을 측정하였고, 니켈 담지량에 따른 반응실험을 수행한 후 최적 담지량을 조사하여 제올라이트 이외에  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  등에도 니켈을 담지시켜 반응활성을 조사하였으며, 조촉매(Mg, Mn, K, Ca)를 첨가하였을 때 나타나는 메탄과 이산화탄소의 전환율 및 비활성화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이산화탄소 개질반응은 반응 온도가 증가함에 따라 전환율이 증가하였으며, 700℃ 이상에서 80% 이상의 전환율을 얻을 수 있었다.
2. HY-zeolite에 니켈 담지량을 달리하여 반응실험을 수행한 결과, 니켈 담지량이 증가함에 따라 메탄 및 이산화탄소 전환율이 증가하였고, 13wt%에서 메탄 및 이산화탄소의 전환율이 각각 93%, 89%로 가장 높았으며, 13wt% 이상에서는 오히려 전환율이 떨어졌다.
3. 지지체에 따른 활성 비교를 목적으로 주요 담체인 HY-zeolite 이외에도  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ 에 13wt%의 니켈을 담지시킨 후 반응 활성을 알아본 결과, 초기 반응활성은 HY-zeolite에 담지 시킨 니켈촉매가 메탄의 전환율이 95%로 가장 높았고, 24시간 반응 후에도 메탄의 전환율이 80% 이상을 유지하였다.
4. HY-zeolite에 담지된 니켈 촉매의 성능향상을 위해 Mg, Mn, K, Ca 등의 조촉매를 첨가하였을 때 Mg 첨가시 조촉매를 첨가하지 않은 니켈촉매와 비교하였을 때 24시간 반응 후에도 메탄의 전환율이 90% 이상으로 촉매의 활성이 10% 이상 향상됨을 보였고, Mg 조촉매의 최적 첨가량은 5wt%임을 확인할 수 있었다.
5. X-선 회절분석으로 반응 전후 촉매의 상태를 관찰한 결과 HY-zeolite에 담지된 NiO형태의 금속산화물이 Ni형태의 금속으로 환원되었음을 확인할 수 있었고, 조촉매 첨가 후에도 같은 상태로 환원

됨을 확인하였다.

6. 촉매에 침적된 탄소의 주된 형태는 주사전자현미경을 통하여 비활성화가 느린 속도로 진행되는 섬유 모양으로 확인할 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] J. H. Edwards, *Catal. Today*, 23, 59(1995)
- [2] K. I. Moon, C. H. Kim, J. S. Choi, S. H. Lee, Y. G. Kim, J. S. Lee, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 35, 890(1997)
- [3] S. C. Tasng and T. B. Claridge, *Catal. Today*, 23, 3(1995)
- [4] Y. B. Cho, S. C. Kim, C. S. Sunwoo, E. Y. Yu, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 8, 1 (2002)
- [5] J. T. Richardson and S. A. Paripartyadar, *Appl. Catal*, 61, 293(1990)
- [6] W. C. Chang and T. J. Lee, *Prospectives of ind. chemistry*, 4, 13(2001)
- [7] J. R. Rostrup-Nielsen and J-H Bak Hansen, *Journal of catalysis*, 144, 38 (1993)
- [8] A. M. Gadalla and B. Bower, *Chem. Eng. Sci.*, 42, 3049 (1988)
- [9] T. Sodesawa, A. Dobashi and F. Nozaki, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 12, 107 (1979)
- [10] O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata and K. Fujimoto, *Chem. Lett.*, 48, 1953 (1995)
- [11] A. M. Gadalla and M. E. Sommer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 683 (1989)
- [12] J. S. Chang, S. E. Park, Hakze Chon, *Appl. Catal. A: General* 145, 111 (1996)
- [13] M. Masai, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 36, 67 (1984)
- [14] K. Huder, *Chem. Ing. Tech.*, 63, 376 (1991)
- [15] Z. Xu, M. Zhen and Y. Bi, *Catal. Lett.*, 64, 157 (2000)
- [16] G. J. Kim, D. S. Cho, K. H. Kim and J. H. Kim, *Catal. Lett.*, 28, 41 (1994)