

메탄의 부분산화반응으로부터 수소제조를 위한 촉매담체(SPK, SPM) 제조 및 Ru 담지 촉매의 활성화도 조사

서호준[†] · 번세검 · 김용성 · 정도성* · 강웅일* · 조영복* · 김상채*** · 권오윤 · 선우창신** · 유의연*

전남대학교 생명화학공학과
550-747 여주시 둔덕동 산 96-1
*전남대학교 응용화학공학과
500-757 광주시 북구 용봉동 300
**전남대학교 생명과학기술학부
500-757 광주시 북구 용봉동 300
***목포대학교 환경교육과
534-729 전남 무안군 청계면 도림리 61
(2007년 12월 3일 접수, 2008년 3월 3일 채택)

Catalyst Carriers Preparation and Investigation of Catalytic Activities for Partial Oxidation of Methane to Hydrogen over Ru Impregnated on SPK and SPM Catalysts

Ho Joon Seo[†], Fan Shijian, Yong Sung Kim, Do Sung Jung*, Ung Il Kang*, Yeong Bok Cho*, Sang Chai Kim***, Oh-Yun Kwon, Chang Shin Sunwoo** and Eui Yeon Yu*

Division of Biotechnology and Chemical Engineering, Chonnam National University, Yosu 550-747, Korea

*Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

**School of Biological Sciences and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

***Department of Environmental Education, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

(Received 3 December 2007; accepted 3 March 2008)

요 약

중기공성 층상화합물의 촉매 담체를 제조하고, 메탄으로부터 수소를 제조하기 위한 활성도를 평가하기 위해서 고정층 상압 유통식 반응기를 사용하여 Ru(3)/SPK와 Ru(3)/SPM 촉매상에서 메탄의 부분산화반응을 수행하였다. 또한, BET, TEM, TPR를 사용하여 촉매 및 담체의 특성을 분석하였다. 촉매 담체인 실리카 지주 H⁺-kenyaite(SPK)와 H⁺-magadite(SPM)의 BET 비 표면적은 각각 760 m²/g와 810 m²/g 이었고, 평균기공크기는 각각 3.0 nm와 2.6 nm 이었다. N₂-흡착등온선은 히스테리시스가 잘 발달된 IV형이었으며, TEM으로 중기공성 층상화합물이 잘 만들어졌음을 확인할 수 있었다. Ru(3)/SPK와 Ru(3)/SPM 촉매는 973 K, CH₄/O₂=2, 1.25×10⁻⁵ g-Cat.hr/ml의 반응조건에서 각각 90%, 87%의 수소의 수율을 얻을 수 있었으며, 약 60시간 까지도 높은 수소 수율을 유지하였다. Ru(3)/SPK와 Ru(3)/SPM 촉매의 TPR 피크는 각각 453K와 413K의 근방에서 비슷한 환원도를 보여주었다. 이러한 분석자료로부터 SPK와 SPM은 산화반응의 촉매 담체로서 구비조건(비 표면적, 열안정성, 평균기공크기 등)를 갖추고 있음을 알 수 있었다.

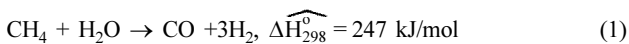
Abstract – The catalyst carriers of the mesoporous layer compounds were prepared to carry out the partial oxidation of methane(POM) to hydrogen. The catalytic activities of POM to hydrogen were investigated over Ru(3)/SPK and Ru(3)/SPM catalyst in a fixed bed flow reactor under atmosphere. In addition, the catalysts and carriers were characterized by BET, TEM, TPR. The BET surface areas of the silica-pillared H⁺-kenyaite(SPK) and the silica-pillared H⁺-magadite(SPM) were 760 m²/g and 810 m²/g, respectively, and the average pore sizes were 3.0 nm and 2.6 nm, respectively. The nitrogen adsorption isotherms were type IV with developed hysteresis. The TEM showed that the mesoporous layer compounds were formed well. The Ru(3)/SPK and the Ru(3)/SPM catalyst were obtained high hydrogen yields(90%, 87%), and were kept constant high hydrogen yields even about 60 hours at 973 K, CH₄/O₂=2, 1.25×10⁻⁵ g-Cat.hr/ml. The TPR peaks of Ru(3)/SPK and the Ru(3)/SPM catalyst showed the similar reducibilities around 453 K and 413 K. It could be suggested that SPK and SPM had the physicochemical properties as oxidation catalyst carriers from these analysis data.

Key words: Partial Oxidation of Methane, Kenyaite, Magadite, Hydrogen, Ru Catalyst

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjseo@chonnam.ac.kr

1. 서 론

수소는 장래의 중요한 청정에너지원으로 연소중에 대기 오염물질을 전혀 배출하지 않는 청정 연료이다. 최근들어 연료전지는 효율성과 환경문제, 잠재적인 시장성으로 인하여 연료개질기와 함께 전 세계적으로 관심이 고조되고 있다[1]. 또한, 수소는 자동차 나 분산된 형태의 에너지 생산 장치에 전기나 열에너지를 공급하는데 연료전지의 동력원으로 사용할 수 있다. 수소는 천연가스, 프로판가스, 가솔린 등과 같은 탄화수소와 알콜(메탄올, 에탄올 등), 디메틸에테르와 같은 액체 연료를 탄화수소의 분해반응, 수증기 개질반응, 촉매부분산화반응, 수성가스 이동반응 등을 통해서 생산하는 것으로 알려져있다[2-6]. 그러나, 매장량이 풍부한 천연가스로부터 수소를 생산하는 것이 낮은 에너지밀도와 에너지 기반시설이 거의 없는 합성산화합물로 부터 수소를 생산하는 것 보다 쉽고 경제적인 방법이라고 사료된다. 천연가스는 메탄이 주성분이고 탄화수소를 얻는데 가장 중요한 에너지원이다. 이러한 메탄을 복잡한 에너지 다소비형 공정인 수증기 개질을 거치지 않고 직접산화시켜 수소를 얻을 수 있다면 가장 바람직하다고 사료된다.



그러나, 메탄은 분해반응의 엔탈피가 $\Delta\widehat{H}_{298}^\circ = 74.91 \text{ kJ/mol}$ 인 매우 안정한 화합물로서 메탄으로부터 수소를 얻기위해서는 고온에서 장시간 활성화와 열안정성이 유지되는 촉매가 필요하다. Akai와 Machzda[7]는 알루미늄에 BaO를 첨가해서 BaAl_2O_7 의 핵사알루미늄에이트를 제조함으로써, 고온에서 효과적으로 표면적이 유지되었으나 $1,200^\circ\text{C}$ 이상에서는 표면적이 입자성장과 소결에 의해서 급격히 감소되는 연구를 보고하였다. Zarur과 Ying[8]은 역마이크로에멀전 하에서 솔-겔방법에 의해 제조된 CeO_2 -BHA(바륨핵사알루미늄에이트) 나노입자가 메탄의 연소반응에서 높은 표면적, 활성도 및 열안정성이 유지되는 촉매임을 연구한 바가 있다. Cimino 등[9]은 LaMnO_3 페로브스카이트 촉매를 메탄의 연소반응에 사용한 결과 열안정성과 활성도가 우수하다고 보고한 바가 있다. 권 등[10]은 Magadite 같은 층상화합물의 물리화학적 특성이 촉매의 담체로서의 구비조건을 갖추고 있음을 보고한 바가 있다. 그러나, 핵사알루미늄에이트, 페로브스카이트 등의 구조를 가진 촉매가 메탄의 부분산화반응에 우수하다는 보고는 있으나, Magadite 및 Kenyaita와 같은 층상화합물이 메탄의 고온 산화반응의 촉매 담체로 사용하여 연구한 바가 아직은 없다. 따라서, 본 연구에서는 표면적이 넓고 증기공이 많이 분포된 SPK와 SPM의 층상화합물 담체를 제조하고, 담지법으로 Ru 촉매를 만들어 메탄 부분산화반응에 적용해서 촉매의 활성도와 담체로서의 적합도를 평가하고자 한다.

2. 실험

2-1. 촉매담체 제조

촉매 담체는 권 등[10, 11]의 방법에 의해서 다음과 같이 제조하였다. H^+ -kenyaita 또는 H^+ -magadite, DDA(dodecylamine), TEOS(tetraethylorthosilicate)를 각각 1:6:20의 몰비로 섞은 혼합물을 상온

화학공학 제46권 제3호 2008년 6월

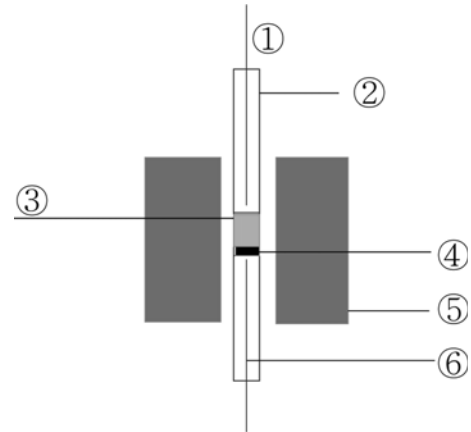


Fig. 1. The catalytic reactor for partial oxidation of methane (POM) to hydrogen.

- | | |
|------------------------|---------------------------|
| 1. Thermocouple | 4. Quartz wool |
| 2. Quartz tube reactor | 5. Heater |
| 3. Catalyst bed | 6. Catalyst bed supporter |

에서 5시간동안 반응시켜 H^+ -kenyaita 또는 H^+ -magadite에 층상 삽입된 DDA/TEOS의 겔 혼합물을 얻는다. 이 혼합물을 상온에서 탈이온수에 분산 반응시켜 회색의 점액성 겔을 얻은 후 기포와 열을 가하면 5분후에 흰색의 고체 침전물이 얻어진다. 이 침전물을 여과, 세척, 건조(873 K , 5시간)하여 촉매담체인 증기공 실리카로 층상 지지화된 H^+ -kenyaita(SPK) 또는 H^+ -magadite(SPM)을 만들 수 있다.

2-2. 촉매제조 및 반응

본 연구에서 사용된 Ru(3)/SPM, SPK촉매는 Kwon 등[10, 11]의 방법에 따라 SPM과 SPK담체를 제조한 후 담지법을 사용하여 제조하였으며, 촉매반응기는 Fig. 1과 같다. 시약은 특급 시약을 사용하였다. 촉매의 팔호안의 숫자는 촉매 담지량의 질량%와 가스의 몰%를 나타낸다. 촉매 제조 방법은 전구체 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 제품)를 증류수에 분산시킨 후 담체 SPK 또는 SPM를 넣고 균일하게 혼합시킨다. 그 후 건조(393 K , 24시간), 소성(973 K , 5시간) 공정을 거쳐서 150에서 200 메쉬로 제조하였다. 촉매 반응 실험은 고정층 상압 유통식 반응기에 0.03 g의 분말 촉매를 석영솜 위에 넣고 수행하였으며, 반응기는 내경이 6 mm인 석영반응기를 사용하였다. 반응 온도, 반응물의 몰비, 접촉시간은 각각 973 K , $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$, $1.25 \times 10^{-5} \text{ g-Cat.hr/ml}$ 이었다. 반응기의 온도는 K형 열전대와 PID 온도 조절기를 사용하여 $\pm 1 \text{ K}$ 범위에서 조절하였으며, 질량유량계를 사용하여 반응물의 유량을 조절하였다. 촉매는 773 K 에서 5시간 동안 $25 \text{ mlH}_2/\text{min}$ 으로 환원시킨 후 274 K/min 으로 973 K 까지 증가시키면서 환원하였다. 성분 분석은 MS-5A 컬럼의 충전물을 가진 가스 크로마토 그래피(Shimadzu Co., Model 14B, Japan)를 사용하였다. 수소의 수율은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{H}_2 \text{ 수율}(\%) = \frac{\text{생성물중의 수소의 양}}{2 \times \text{반응물중의 메탄의 양}} \times 100$$

2-3. BET, TEM, TPR 분석

질소 흡착/탈착등온선은 77 K 에서 ASAP 2000(Micromeritics사 제품)를 사용하여 얻었고, 담체의 비표면적과 기공분포는 BET 방정식 (12)과 Horvath와 Kawazoe 방정식 (12)을 사용하여 구하였다.

TEM 이미지는 200 keV의 조건에서 TEM(JEOL, 200CX)으로 분석하였다. TPR 피크는 317 K에서 1,123 K까지의 온도범위에서 H₂(5)/Ar를 사용하여 Chemisorb 2750(Micromerics사 제품)에서 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 SPM과 SPK 담체의 BET 비 표면적과 평균기공크기를 나타내었다. SPM과 SPK 담체의 BET 비표면적은 각각 810 m²/g과 760 m²/g 이었고, 평균기공크기는 각각 2.6nm와 3.0 nm 이었다.

Fig. 2은 SPM과 SPK담체의 N₂-흡착 등온선을 나타내고 있다. 미세공과 중기공 세공이 잘 발달되고 히스테리시스가 뚜렷한 IV형 흡착등온선에 속하며, 촉매 담체로서의 물리적 성질은 우수하다고 판단된다.

Fig. 3에는 SPM과 SPK의 TEM 사진을 나타내었다. 층간간격이 ~3.0 nm로 일정하게 확장되어 층상구조가 잘 발달되어 있음을 알 수 있었다. BET와 TEM 자료로부터 H⁺-kenyaite(SPK)와 H⁺-magadite(SPM)를 DDA와 TEOS로 처리한 후의 구조적 특징을 처리전과 비교해서 Fig. 4와 같이 나타낼 수 있었다. 처리전에는 실리카 층표면에 -OH 그룹만 존재 했으나 처리후에는 H⁺-kenyaite(SPK)와 H⁺-magadite(SPM)의 층과 층 사이에 TEOS와 DDA 가 동시에 삽입되어 TEOS가 가수분해되는 동안 DDA가 확장제 및 염기 촉매 역할을 해서 실리카 층 표면의 SiOH 그룹과 결합해서 실리카 층간 지주화 높이를 조절할 수 있는 층상화합물이 만들어지는 모형으로 설명할 수 있었다. 이 결과는 권 등[10, 11]이 보고한 자료와 잘 일치하였다.

Fig. 5은 반응온도(973 K), 반응물 몰비(CH₄/O₂=2), 접촉시간(1.25 × 10⁻⁵ g-Cat.hr/ml)의 반응조건에서 담체 SPM과 SPK에 전구체 Ru

Table 1. BET surface areas and the pore size distributions of SPM and SPK carrier

Carrier	BET surface area(m ² /g)	Average pore size (nm)
SPM	810	2.6
SPK	760	3.0

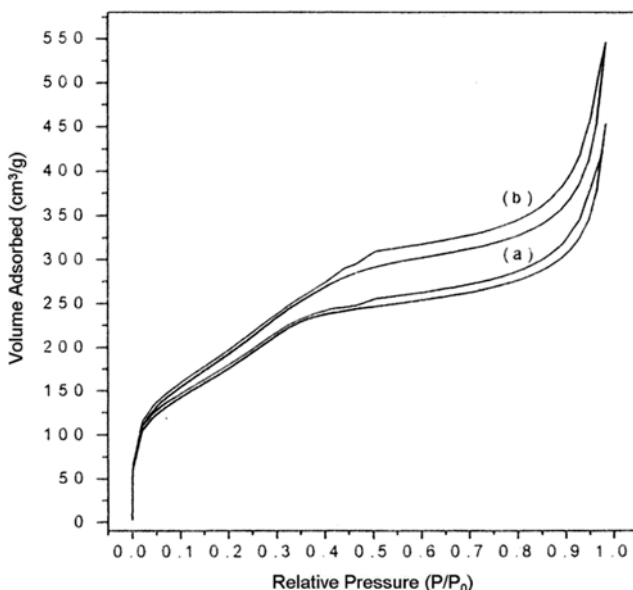


Fig. 2. N₂-isotherms of SPM and SPK carrier: (a), SPM; (b), SPK.

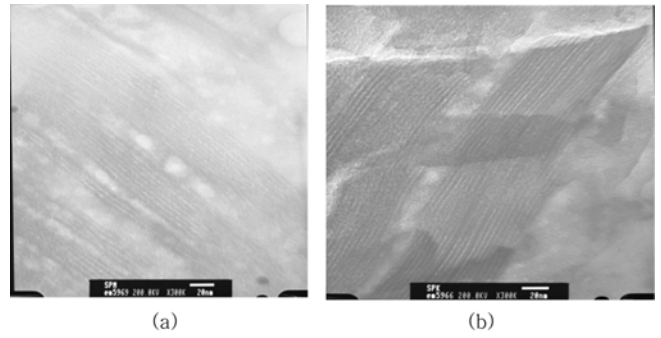
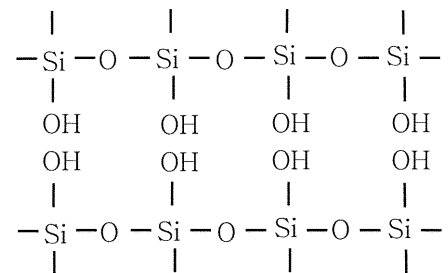
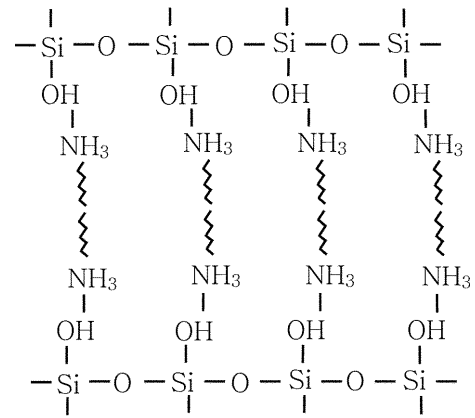


Fig. 3. TEMs of SPM and SPK carrier: (a), SPM; (b), SPK.



(a)



(b)

Fig. 4. Diagrams of SPM and SPK carrier before(a) and after(b) DDA(dodecyl amine) and TEOS treatment.

를 각각 3 wt% 담지된 촉매의 반응시간에 대한 수소의 수율을 나타내었다. Fig. 5에서 보여준 것처럼 Ru(3)/SPM 및 Ru(3)/SPK 촉매는 973 K, CH₄/O₂=2, 1.25 × 10⁻⁵ g-Cat.hr/ml의 반응조건에서 약 60시간 까지에서도 각각 90%, 87%의 높은 수소의 수율을 나타내고 있어, 좋은 활성을 나타내는 촉매임을 알 수 있었다. 따라서, SPM과 SPK의 층상화합물은 고온산화반응의 촉매담체로서 열안정성이 우수하다고 사료되며, Ru도 메탄으로부터 수소를 제조하는데 우수한 활성물질임을 알 수 있었다.

Fig. 6는 Ru(3)/SPM과 Ru(3)/SPK 촉매의 TPR 피크를 나타내었다. 그림에서 보여준 바와 같이 Ru(3)/SPM촉매는 423 K 부근에서 벌크 Ru 및 표면산소(O₂; O)등의 촉매의 환원이 이루어짐을 알 수 있었고, Ru(3)/SPK촉매는 453 K 부근에서 촉매의 환원이 이루어짐을 알 수 있었다. 환원 피크의 이동은 SPK와 SPM 구조의 화학적 조성 때문이라고 사료되며, 두 촉매의 환원의 정도가 비슷함을 알

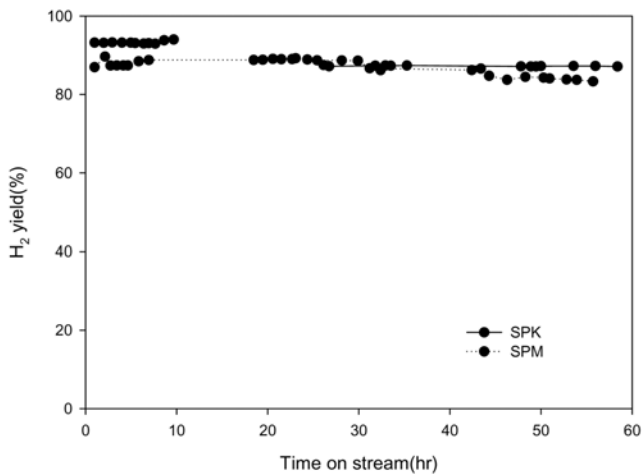


Fig. 5. H₂ yield vs. time on the stream over ruthenium(3) catalysts impregnated on SPM and SPK.

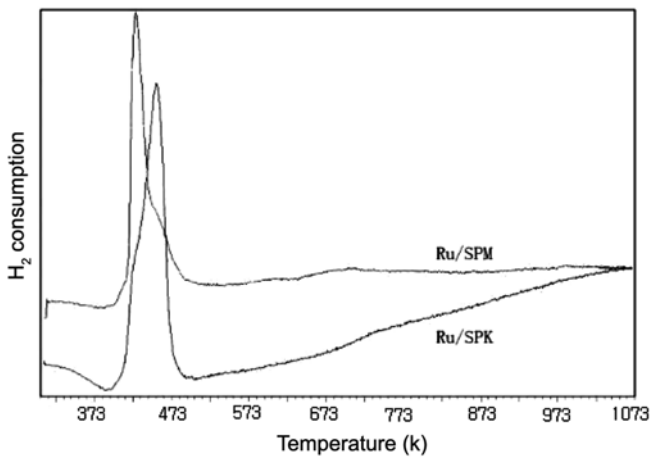


Fig. 6. TPR profiles of Ru(3)/SPM or Ru(3)/SPK catalyst before reaction.

수 있었다. 권등[13]은 H-kenyaite(SPK)과 H-magadite(SPM)의 단위셀 조성이 각각 $H_2Si_{20}O_{41}4H_2O$ 과 $H_2Si_{14}O_{29}H_2O$ 라고 보고한 바 있다. 두 촉매의 413 K과 453 K 부근의 어깨피크는 TEOS의 불충분한 가수분해로 인한 촉매의 구조적 문제라고 판단된다.

이러한 분석자료로부터 중기공을 가진 층상화합물인 SPK와 SPM가 수소제조를 위한 메탄의 부분산화 반응의 촉매 담체로서의 구비조건(비 표면적, 평균기공크기, 열안정성)을 갖추고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

층상화합물(SPK, SPM)의 촉매담체를 제조하고, 고정층 상압 유통식 반응기에서 수소제조를 위한 메탄의 부분산화반응을 수행하여 Ru(3)/SPM 과 Ru(3)/SPK 촉매의 활성도를 조사하였다. SPM 과 SPK의 담체의 BET 비표면적은 각각 $810 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 $760 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었고, 평균기공크기는 각각 2.6 nm과 3.0 nm 이었다. N₂-흡착등온선은 미세공과 중기공성 세공이 잘 발달되고 히스테리시스가 뚜렷한 IV형이었다. TEM으로 확인한 결과 중기공 실리카로 층간 지지화된

H⁺-kenyaite(SPK) 또는 H⁺-magadite(SPM)의 층상화합물이 잘 만들어졌음을 알 수 있었다. Ru(3)/SPM 및 Ru(3)/SPK 촉매는 973 K, CH₄/O₂=2, $1.25 \times 10^{-5} \text{ g-Cat.hr/ml}$ 의 반응조건에서 약 60시간 까지에서 각각 90%와 87%의 높은 수소의 수율을 나타내고 있어, 열안정성이 우수한 고온산화반응의 촉매임을 알 수 있었다. Ru(3)도 메탄으로부터 수소를 제조하는데 우수한 활성물질임을 알 수 있었다.

참고문헌

- Shen, J.-P. and Song, C., "Influence of Preparation Method on Performance of Cu/Zn-based Catalysts for Low-temperature Steam Reforming and Oxidative Steam Reforming of Methanol for H₂ Production for Fuel Cells," *Catal. Today*, **77**, 89-98(2002).
- Choudhary, V. R., Banerjee, S. and Rajput, A. M., "Hydrogen from Step-wise steam Reforming of Methane over Ni/ZrO₂: Factors Affecting Catalytic methane Decomposition and Gasification by Steam of Carbon Formed on the catalyst," *Appl. Catal. A: General* **234**, 259-270(2002).
- Boccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Andreeva, D., Tabakova, T., Ilieva, L. and Iadakov, V., "Gold, Silver and Copper Catalysts Supported on TiO₂ for pure Hydrogen Production," *Catal. Today*, **75**, 169-175(2002).
- Lunsford, J. H., "Catalytic Conversion of Methane to More Useful chemicals and Fuels: a Challenge for the 21st Century," *Catal. Today*, **63**, 165-174(2000).
- Sadi, F., Duprez, D., Francois, Grard, and Miloudi, A., "Hydrogen Formation in the Reaction of Steam with Rh/CeO₂ Catalysts: A Tool for Characterising Reduced Centres of Ceria," *J. Catal.* **213**, 226-234(2003).
- Maiya, P. S., Anderson, T. J., Mieville, R. L., Dusek, J. T., Picciolo, J. J. and Balachandran, U., "Maximizing H₂ Production by Combined Partial oxidation of CH₄ and Water Gas Shift Reaction," *Appl. Catal. A: General* **196**, 65-72(2000).
- Arai, H. and Machida, M., "Recent Progress in High-temperature Catalytic combustion," *Catal. Today*, **10**, 81-94(1991).
- Zarur, A. J. and Ying, J. Y., "Reverse Microemulsion Synthesis of Nanostructured Complex Oxide for Catalytic Combustion," *Nature*, **403**, 66-67(2000).
- Cimino, S., Lisi, L., Pirone, R., Russo, G. and Turco, M., "Methane Combustion on Perovskites-based Structured Catalysts," *Catal. Today*, **59**, 19-31(2000).
- Kwon, O.-Y., Shin, H.-S. and Choi, S.-W., "Preparation of Porous Silica-Pillared Layered Phase: Simultaneous Intercalation of Amine-Tetraethylorthosilicate into the H⁺-Magadiite and Intragallery Amine-Catalyzed Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate," *Chem. Mater.*, **12**, 1273-1278(2000).
- Kwon, O.-Y. and Choi, S.-W., "Silica-Pillared H-Kenyaites Interlamellar Base Catalyzed - Reaction of Tetraethylorthosilicate in water Suspension," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 69-75(1999).
- Webb, P. A. and Orr, C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, 1st ed., Micromeritics, Norcross, GA(1997).
- Kwon, O.-Y. and Park, K.-W., "Intercalation Behavior of Dodecylamine into Layered Silicates in Organic Solvents," *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**(1), 44-49(2001).