

세리아가 첨가된 니켈 치환 하이드로탈사이트로부터 유도된 촉매에 의한 메탄의 부분산화

이승환, 김미소, 곽정훈, 임태훈, 남석우, 홍성안, 윤기준*

Partial Oxidation of Methane Over Ceria-promoted Catalysts Derived from Ni-substituted Hydrotalcite

Seung-hwan Lee, Miso Kim, Jung Hun Kwak, Tae Hoon Lim, Suk-Woo Nam, Seong-Ahn Hong and Ki June Yoon*

Abstract Partial oxidation of methane was carried out by ceria-promoted Ni-substituted hydrotalcite-derived catalysts ($Ce_xNi_{3-x}HTlc$; $x=0.3\sim 1.2$) in a fixed-bed reactor. The Ce/Ni ratio of 0.3/3 in the catalyst showed the best catalytic activity but the Ce/Ni ratio became higher above 0.3/3, the catalyst became less active in short-term tests. No ceria promoted catalyst was started to decrease CH_4 conversion after 20 h but the Ce/Ni ratio 0.3/3 catalyst was kept its stability in long-term tests.

Key words Hydrotalcite(하이드로탈사이트), Partial oxidation of methane(메탄부분산화), Hydrogen production(수소생산), Ceria(세리아)

(접수일 2008. 6. 4, 수정일 2008. 6. 14, 게재확정일 2008. 6. 19)

* 성균관대학교 화학공학과

■ E-mail : kijyoon@skku.edu ■ Tel : (031)290-7244 ■ Fax : (031)290-7272

1. 서론

연료전지는 환경오염이 거의 없으면서 에너지 효율이 높은 생산시스템으로 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 연료전지 시스템에 사용되는 수소는 저장상이 어려운 문제로 인하여 직접 스택에 도입 하는 것보다 메탄올이나 탄화수소의 개질을 통해 생산하여 공급하는 방법이 유력하다. 현재 개질반응에 사용되는 탄화수소는 천연가스, 가솔린, 디젤 등이 있으며 이 중 천연가스의 경우 개질반응이 용이하면서도 공급시설이

잘 갖춰져 있기 때문에 연료전지에서 현실적으로 사용할 수 있다.^(1,2)

천연가스 대부분의 성분은 메탄이며, 현재 알려진 메탄의 개질반응은 크게 수증기개질, 부분산화 그리고 이 두 방법을 혼합한 자열개질 등이 있다. 수증기개질의 경우 수소 생산수율이 부분산화보다 높지만, 코킹 발생 또한 많기 때문에 이것의 제거를 위해 실제 공정에서는 양론비보다 과량의 수증기를 사용하게 된다.⁽³⁾ 반면 부분산화의 경우 수소의 생산 수율은 수증기개질에 비해 적으나, 코킹의 발생이 상대적으로 적

고 코킹 제거를 위한 수증기가 별도로 필요하지 않기 때문에 개질기를 간단하게 만들 수 있다는 장점이 있다.

부분산화를 위한 촉매로는 일반적으로 알루미늄이나 혹은 실리카 같은 금속산화물을 지지체로 하며, 여기에 백금, 로듐, 팔라듐 같은 귀금속을 함침시킨 것을 사용한다. 귀금속 담지 촉매의 경우 활성 및 안정성이 뛰어나면서도 코킹 발생이 작아진다는 장점이 있지만 제조 비용이 많이 들기 때문에, 값이 비교적 저렴하면서도 높은 활성을 갖는 니켈을 많이 사용하고 있다.⁽⁴⁾ 그러나 니켈을 사용할 경우 부분산화 뿐 아니라 코킹 발생 또한 촉진시키기 때문에 이를 최소화 하기 위한 연구가 필요하다.

이전 연구에서 하이드로탈사이트($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot nH_2O$; $n=3\sim 5$) 중 마그네슘 일부를 니켈로 치환시킨 다음 이를 소성하여 얻은 촉매를 사용했을 경우 활성점 역할을 하는 니켈 입자가 촉매 표면에 작게 골고루 분산되고 이것에 의해 코킹 발생이 최소화 되어 촉매활성을 오래 유지시켜준 것으로 나타난 바 있지만, 장시간 운전 시 침적되는 코킹에 의해서 활성이 서서히 감소되는 경향을 보였다.^(5,6)

한편, 촉매의 안정성 향상을 위한 여러 가지 촉진물질에 대한 연구도 많이 진행되고 있는데, 그 중 세리아는 촉매 안정성을 향상 시키는 물질로 알려져 있다. 세리아는 특유의 산소 저장능력을 갖고 있어 반응 중 산소 일부가 저장되어 있다가 어느 정도 반응이 진행되면 산소를 방출하여 촉매 표면에 형성된 코킹을 연소시켜 촉매 안정성이 향상되는 것으로 알려져 있다.^(7,8)

이 같은 연구결과에 기초해서 본 실험실에서는 니켈-칼슘 하이드록시아파타이트에 소량의 세리아를 첨가하여 부분산화를 수행한 결과 세리아가 약간 첨가된 경우 그렇지 않은 촉매와 비교해서 전반적인 촉매 활성과 안정성이 증가되는 것으로 나타났는데, 이는 세리아의 산소저장능력에 의해 저장된 산소가 반응 중 촉매표면에 발생한 코킹을 지속적으로 연소시켜 촉매 안정성이 향상 되기 때문이라 보고한 바 있다.⁽⁹⁾

따라서 이전 연구에서 성능이 우수한 것으로 나타난 니켈이 치환된 하이드로탈사이트로 유도된 촉매에 세리아를 일부 첨가하여 촉매를 제조하고 이를 메탄의 부분산화를 통해서 그 성능을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매 제조

니켈이 치환된 하이드로탈사이트는 이전 실험과 마찬가지로 기존에 소개된 공침법에 의해 합성하였다.⁽⁸⁾ 마그네슘 질산염 및 니켈 질산염을 물에 같이 녹여 수용액을 만든다. 이 때 (Mg/Ni)/Al의 비는 (3/3)/2로 고정하였다. 질산염 수용액과 반응시킬 Na_2CO_3 및 NaOH 역시 물에 녹여서 수용액을 만든다. 두 수용액을 상온에서 반응기에 분당 20~30 ml의 속도로 동시 투입하고, 투입 완료 후 상온에서 2시간 정도 교반시키면서 NaOH용액을 소량 가해서 pH를 9~10 범위로 조절하였다. 온도를 348~353 K 로 올려 2시간 정도 교반 후, $Ce(NO_3)_2$ 수용액을 천천히 투입하고, 온도를 353~358 K로 유지한 상태에서 24시간 동안 교반 하였다. 생성된 침전물을 여과 후 증류수로 여러 차례 세척하여 남아 있는 이물질들을 완벽하게 제거한 후 363 K 온도의 오븐에서 24시간 건조한 후, 40~80 mesh 정도로 분쇄하여 이를 1073 K에서 6시간 동안 소성하여 최종적인 촉매를 완성했다(Table 1).

2.2 반응 실험

촉매 반응기는 외경 10mm(내경 8mm)이며 중앙부분이 약 6mm로 축소된 형태를 가지는 석영관을 사용하였으며, 반응기 중앙의 축소 부분에 암면(rock wool)을 받힌 다음 그 위에 촉매를 충전하여 층을 만들고, 그 위에 K-type의 열전대(thermocouple)을 넣어 촉매층 표면의 반응온도를 측정하였다(Fig. 1).

실험에 사용된 촉매는 사용량을 0.05 g으로 하였고, 촉매 희석제로 석영가루를 0.15 g를 사용하였다. 반응물인 메탄과

Table 1. 실험에 사용된 촉매종류 및 BET 표면적

촉매 명칭	구성비 (Ce / Ni)	BET 표면적 (m ² /g)	Ni Content (wt%)
Ni ₃ -HTlc	0 / 3	164	24.9
Ce _{0.3} Ni ₃ -HTlc	0.3 / 3	132	23.5
Ce _{0.6} Ni ₃ -HTlc	0.6 / 3	106	22.3
Ce _{0.9} Ni ₃ -HTlc	0.9 / 3	94	21.1
Ce _{1.2} Ni ₃ -HTlc	1.2 / 3	86	20.1

산소의 도입비를 2로 하되 메탄의 분압을 0.16 atm 그리고 산소의 분압을 0.08 atm으로 고정하였다. 희석가스로 아르곤을 사용하였으며, 반응물의 총 도입유량은 $100 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{min}$ 으로 하였다($\text{VHSV}=120,000 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{h}$). 반응은 별도의 전처리 없이 1073 K부터 시작하여 온도를 50 K 간격으로 내려가면서 723 K까지 하였다. 생성 기체의 분석은 수분 제거 트랩을 거쳐서 나온 기체를 on-line으로 연결된 두 대의 GC(영인과학 M600D(Supelco Carboxen1006TM column 장착, Ar carrier), 영인과학 680D(Supelco HayeSepQ 80/100TM column 장착, He carrier))를 통해 분석하였고 검출기는 열전도 검출기(TCD)를 사용하였다. TCD 데이터 분석을 위해 He를 carrier gas로 사용한 경우는 Dietz 등⁽¹⁰⁾이 검량한 자료를 사용하였으며, Ar을 사용한 경우는 검량한 값으로 사용하였다. 장시간 운전은 반응실험과 같은 조건에서 온도를 873 K로 하여 30시간 동안 수행하였는데, 이 온도를 택한 이유는 코킹이 더 높은 온도에서보다 상대적으로 더 잘 일어나므로 안정성 비교가 비교적 짧은 시간 내에 판명될 수 있기 때문이다.

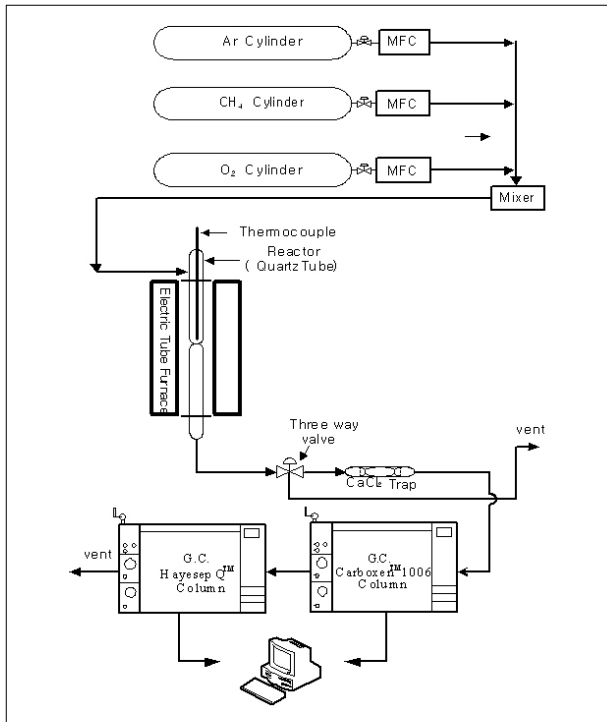


Fig. 1 Schematic diagram of the reaction apparatus.

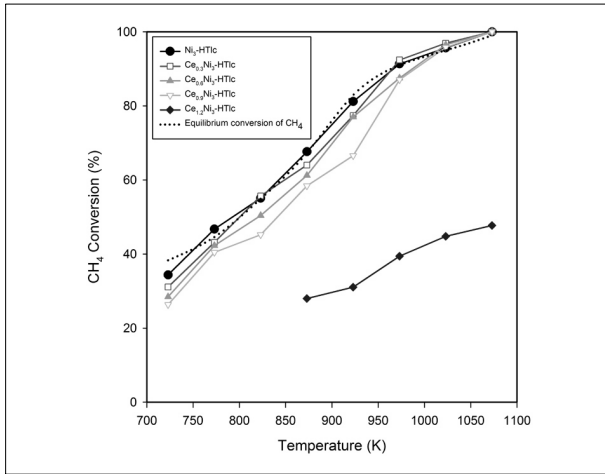
3. 실험결과

3.1 세리아 함량에 의한 영향

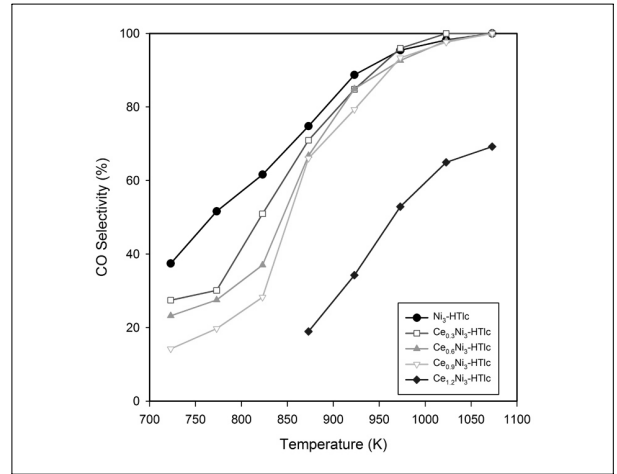
실험결과를 Fig. 2에 나타냈다. 사용한 촉매 중 세리아가 가장 적게 첨가된 $\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_3\text{-HTlc}$ 의 경우 세리아가 첨가되지 않은 촉매에 비해 메탄 전화율, CO 선택도 등이 약간 낮게 나타났지만, 수소 수율은 823 K 이상의 온도에서는 약간 높은 것으로 나타났다. 그러나 촉매 중 세리아 함량이 증가할수록 활성이 점차로 감소하여 사용한 촉매 중 세리아 함량이 가장 많은 $\text{Ce}_{1.2}\text{Ni}_3\text{-HTlc}$ 를 사용했을 때 촉매활성이 매우 낮게 나타났다. 이는 세리아의 양이 증가할수록 점진적으로 촉매 표면에 분산된 니켈입자까지 세리아가 덮어버려서 니켈입자가 활성점 역할을 하지 못하기 때문이라고 생각된다. 위 반응은 1시간 이내의 단기간 반응이므로 세리아가 첨가된 촉매($\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_3\text{-HTlc}$)의 경우 그렇지 않은 촉매($\text{Ni}_3\text{-HTlc}$)에 비해서 반응에 참여하는 산소의 일부가 세리아 구조에 저장되고 이에 따라 실제 반응에서는 CH_4/O_2 는 2 이상이 되어 반응에 필요한 산소가 부족하기 때문에 부분산화와 동시에 메탄의 촉매성 열분해가 상당히 많이 일어나게 되어 세리아가 첨가되지 않은 촉매와 비교했을 때 수소의 수율은 큰 차이가 없으나, 메탄의 전화율, CO 선택도등이 낮게 나타난 것으로 보인다. 이 같은 결과에 따라 세리아 함량이 더 낮은 경우 메탄 전화율이 더 향상될 것으로 기대되므로 이에 대한 조사도 필요할 것으로 보인다.

3.2 장시간 반응

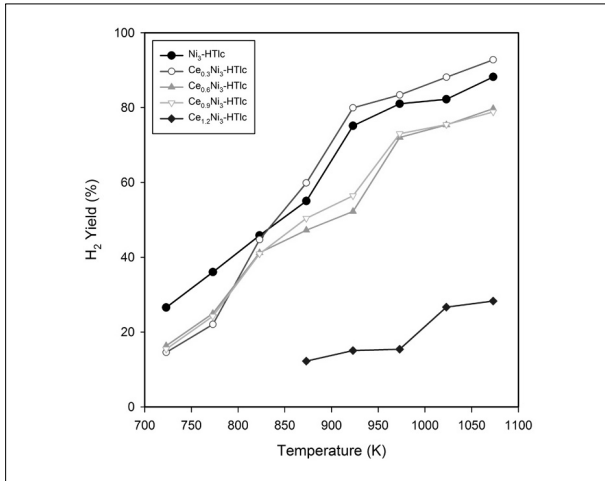
촉매 활성 실험 결과 성능이 괜찮은 $\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_3\text{-HTlc}$ 와 $\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_3\text{-HTlc}$ 그리고 세리아가 첨가되지 않은 촉매를 사용하여 873 K에서 30시간 동안 장시간 반응을 수행하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 반응 초기 10시간 까지는 세리아가 첨가되지 않은 촉매($\text{Ni}_3\text{-HTlc}$)가 $\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_3\text{-HTlc}$ 에 비해서 메탄전화율이나 수소수율등 활성이 다소 우수한 것으로 나타났지만, 그 이후 활성이 서서히 감소하기 시작해서 20시간이 지나면서 $\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_3\text{-HTlc}$ 보다 그 활성이 저하된 것으로 나타났다. 이는 여러 연구 결과^(3,4)에서 보듯이 반응 중 생성된 코킹이 촉매 활성점 및 반응기 주변에



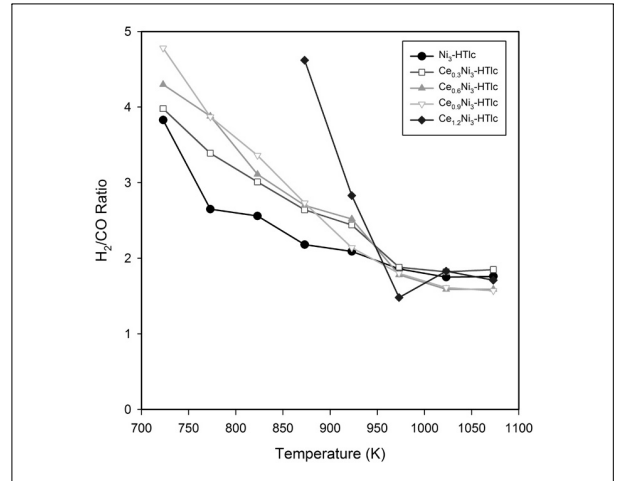
(a)



(b)



(c)



(d)

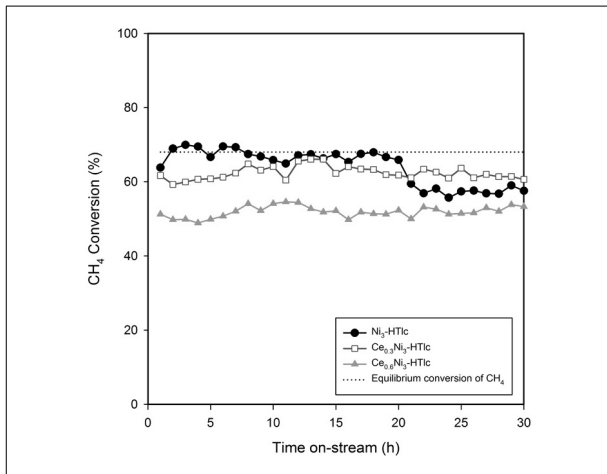
Fig. 2 (a) CH₄ conversions, (b) CO selectivities, (c) H₂ yields and (d) H₂/CO ratios vs. temperature (CH₄/O₂=2, VHSV=120,000 cm³/g·h).

침적되기 때문이다. 반면 Ce_{0.3}Ni₃-HTlc는 활성이 30시간 내내 거의 일정하게 유지 되었는데, 이는 반응 초기 몇 시간 동안에는 세리아 구조에 산소가 저장이 되고 이에 따라서 메탄의 전환율, CO 선택도 등이 세리아가 포함되지 않은 촉매(Ni₃-HTlc)보다 적었으나, 반응 후 10 시간이 지나면서 세리아 구조에 저장되어 있던 산소가 서서히 방출되고 이것이 반응 중 촉매 표면 및 반응기 주변에 생성된 코킹을 지속적으로 연소시켜 촉매 활성을 일정하게 유지시키기 때문이라 생각된다. 세리아가 더 들어간 촉매(Ce_{0.6}Ni₃-HTlc)의 경우 장시간 반응에서의 활성은 지속적으로 유지 되었지만, 두 촉매 보다는 활성이 상당히 떨어

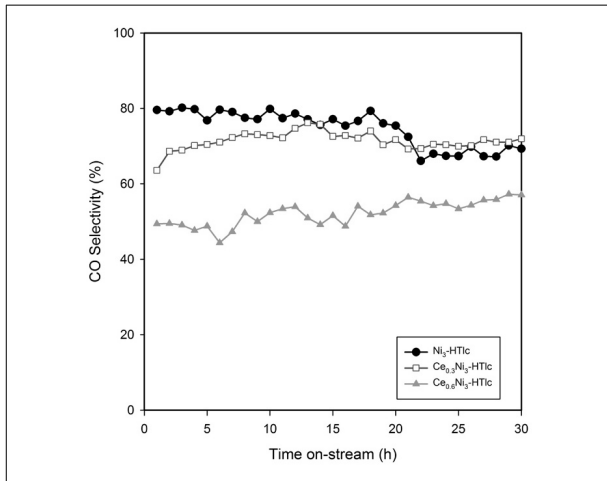
지는 것으로 나타났는데, 이는 단시간에서의 반응과 마찬가지로 과잉된 세리아 일부가 활성점 역할을 하는 니켈을 덮었기 때문이라 생각된다.

4. 결론

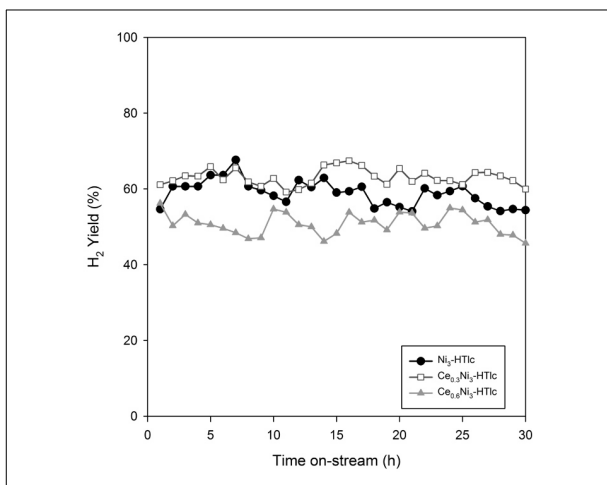
세리아가 소량 첨가된 촉매(Ce_{0.3}Ni₃-HTlc)는 세리아가 첨가되지 않은 촉매와 비교 할 때 반응 초기 활성은 약간 떨어지지만 장시간 반응에서 안정성은 더 우수한 것으로 나타났다. 이는 세리아에 저장되어 있는 산소가 코킹을 지속적으로



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 (a) CH₄ conversions, (b) CO selectivities and (c) H₂ yields vs. time at 873 K (CH₄/O₂=2, VHSV=120,000 cm³/g·h).

연소시켜 촉매 비활성화를 방지한 것으로 보인다. 한편 세리아의 첨가량이 더 많아지면 세리아가 니켈 표면을 더 많이 덮음으로써 활성은 감소하는 것으로 나타났다.

References

- [1] Daniel G. Löffler, Kyle Taylor and Dylan Mason, 2003, "A light hydrocarbon fuel processor producing high-purity hydrogen", *J. Power Source*, Vol. 117, pp. 84–91.
- [2] 송석목, 1988, "C1-화학과 에너지", *촉매*, Vol. 4, pp. 5–37.
- [3] J. R. Rostrup-Nielsen, 1993, "Production of synthesis gas", *Catal. Today*, Vol. 18, pp. 305–324.
- [4] V.R. Choudhary, B.S. Uphade and A.S. Mamman, 1997, "Oxidative Conversion of Methane to syngas over Nickel Supported on Commercial Low Surface Area Porous Catalysts Carriers Precoated with Alkaline and Rare Earth Oxides", *J. Catal.*, Vol 172, pp 281–293.
- [5] T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, M. Kondn, Y. Wang, K. Takaki, K. Takehira, 2002, "Partial Oxidation of methane over Ni/Mg–Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg–Al hydrotalcite-like precursors", *Appl. Catal. A:*, Vol. 223, pp. 35–42.
- [6] 이승환, 박정훈, 임태훈, 남석우, 홍성안, 윤기준, 2007, "전이금속으로 치환된 하이드로탈사이트 촉매에 의한 메탄의 부분산화", *한국 신·재생 에너지학회 2007년도 추계학술논문집*, pp. 85–88.
- [7] K. Kusakabe, Eda K. I., Y. Iwamoto, 2004, "Methane steam reforming over Ce–ZrO₂ supported noble metal catalysts at low temperature", *Fuel Processing Tech.*, pp. 175–183.
- [8] A. F. Lucredio, G. Jerkiewickz and E. M. Assaf, 2007, "Nickel catalysis promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions", *Appl. Catal. A:* Vol. 333, pp. 90–95.
- [9] K.H. Kim, S. Y. Lee, K. J. Yoon, 2006, "Promotion effects of ceria in partial oxidation of methane over Ni–calcium hydroxyapatite", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 23, pp. 17–20.
- [10] W.A. Dietz, 1967, "Response factors for gas chromatographic analysis", *J. Gas Chromatog.*, Vol. 5, pp. 68–71
- [11] F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari, 1991, "Hydrotalcite type anionic clays preparation, properties and applications", *Catal. Today*, Vol. 11, pp. 173–301.

이 승 환



1998년 성균관대학교 화학공학과 공학사
2000년 성균관대학교 화학공학과 공학석사

현재 성균관대학교 화학공학과 박사과정
(E-mail : alfman@skku.edu)

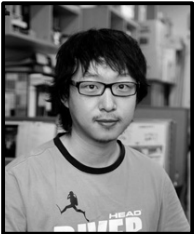
김 미 소



2007년 성균관대학교 화학공학과 공학사

현재 성균관대학교 화학공학과 석사과정
(E-mail : mskim1206@skku.edu)

곽 정 훈



2006년 선문대학교 화학공학과 공학사
2008년 성균관대학교 화학공학과 공학석사

현재 성균관대학교 화학공학과 박사과정
(E-mail : sbn152@skku.edu)

임 태 훈



1981년 서울대학교 공업화학부 공학사
1984년 State Univ. of New York at Buffalo
화학공학과 공학석사
1986년 State Univ. of New York at Buffalo
화학공학과 공학박사

현재 한국과학기술연구원 연료전지연구단장
(E-mail : thlim@kist.re.kr)

남 석 우



1982년 서울대학교 화학공학과 공학사
1984년 서울대학교 화학공학과 공학석사
1989년 Caltech 화학공학과 공학박사

현재 한국과학기술연구원 연료전지연구단 책임연구원
(E-mail : swn@kist.re.kr)

홍 성 안



1973년 서울대학교 화학공학과 공학사
1975년 한국과학기술원 화학공학과 공학석사
1982년 Pennsylvania state university 공학박사

현재 한국과학기술연구원 연료전지연구단 책임연구원
(E-mail : sah@kist.re.kr)

윤 기 준



1973년 서울대학교 화학공학과 공학학사
1975년 한국과학기술원 화학공학과 공학석사
1982년 Pennsylvania state university 공학박사

현재 성균관대학교 화학공학과 교수
(E-mail : kijoon@skku.edu)