



메탄화 반응을 위한 중형 기공성 실리카 물질에 담지된 니켈 촉매의 제조와 특성 분석

김우영 · 강미영 · 조원준* · *이종협

서울대학교 화학생물 공학부 · *한국가스공사 DME 개발본부
(2009년 7월 17일 접수, 2009년 11월 4일 수정, 2009년 11월 4일 채택)

Preparation and Characterization of Ni Catalyst Supported on Mesoporous Silica for Methanation

Woo Young Kim · Mi Yeong Kang · Won Jun Cho* · *Jong Heop Yi

*School of Chemical and Biological Engineering, Institute of
Chemical Processes, Seoul National University*

**Korea Gas Corporation*

(Received 17. July. 2009, Revised 4. November. 2009, Accepted 4. November. 2009)

요 약

Ni 금속을 바탕으로 중형 기공성 실리카와 상용 실리카를 담체로 사용하여 메탄화 반응용 촉매를 제조, 특성 비교를 수행하였다. TPR, XRD 분석 결과, 중형 기공성 실리카에 담지된 Ni 촉매는 상용 실리카에 담지된 Ni 촉매에 비하여 보다 작은 크기로 Ni 금속이 분산되었으며 보다 강한 금속-담체 상호 결합력을 가짐을 확인하였다. 이와 같은 특성으로 인하여 중형 기공성 실리카를 사용한 촉매와 상용 실리카를 사용한 촉매의 수율은 각각 65%, 58%로 중형 기공성 실리카를 사용한 촉매가 메탄화 반응에서 보다 높은 활성을 보였으며, 반응 후에 회수된 촉매의 특성 분석 결과로부터 중형 기공성 실리카를 사용한 촉매가 구조의 붕괴, 금속 소결 현상으로 인하여 촉매의 비활성화가 진행된 상용 실리카 촉매에 비하여 상대적으로 안정하다는 것을 확인하였다.

Abstract - Ni catalysts on mesoporous silica and commercial silica were prepared for the methanation. XRD and TPR analyses indicated that Ni/mesoporous silica had smaller metal particle size and higher metal dispersion than that of Ni/commercial silica. In addition, Ni/mesoporous silica had stronger metal-support interaction. In methanation, Ni/mesoporous silica showed higher CO conversion and methane yield (65%) than Ni/commercial silica (58%). In the characterization results of catalysts after reaction, Ni/commercial silica was deactivated by the collapse of structure and metal sintering, but Ni/mesoporous silica showed stable catalytic performance.

Key words : nickel, mesoporous silica, methanation

1. 서 론

1902년 Sabatier와 Senderens 그룹이 일산화탄소와 수소 조건하에서 Ni 촉매를 활용하여 반응을

진행시켰을 때 메탄이 생성된다는 사실을 보고한 이래, 메탄화 반응은 다양한 분야에서 많은 연구가 이루어져 왔다[1-3]. 메탄화 반응은 일산화탄소와 수소 사이에서 이루어지는 매우 간단한 반응으로 이를 촉매의 모델 반응으로 활용하는 연구가 다양하게 진행되고 있으며, 암모니아 제조 공정 등의

*주저자:jyi@snu.ac.kr

수소 공급 기체를 활용하는 공정에서 피독 작용이 있다고 알려진 일산화탄소의 제거 반응에 활용되고 있다[4-6]. 이와 더불어 1970년대 이후로 나프타나 석탄을 활용하여 합성 천연 가스를 제조하거나, Fischer-Tropsch 반응과 연계하여 일산화탄소와 수소로 이루어진 합성 기체를 반응시켜 메탄을 합성하는 반응 등에 활용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[4,5].

메탄화 반응의 활성 성분으로는 처음 Sabatier와 Senderens 그룹에 의해 보고된 Ni 금속이 가장 일반적으로 알려져 있으며, 귀금속 촉매로는 Ru 촉매가 알려져 있다. 이와 함께 최근 Co 촉매 역시 메탄화 반응에 활성을 나타낸다고 보고되고 있다[7].

일반적으로 촉매를 제조하여 사용할 경우 금속 성분의 분산 및 촉매의 안정성 측면 등의 다양한 이유로 담체를 사용하여 담지 촉매를 제조하여 사용한다. 대표적으로 알려진 담체로는 실리카, 알루미늄, 탄소 등이 있으며 그 중 정렬된 기공 구조를 가지는 중형 기공성 실리카는 1990년대 초반 Mobile사에서 개발, 발표한 이래 많은 연구가 진행되어 왔다[7-9]. 중형 기공성 실리카 중 SBA-15은 매우 큰 표면적, 균일한 중형 기공 등의 특징으로 인하여 촉매 담체로 크게 각광 받고 있다.

본 연구에서는 메탄화 반응을 위해 실리카에 담지된 Ni 촉매를 제조하고자 하였으며, 금속의 고분산을 위하여 중형 기공성 실리카인 SBA-15을 촉매 담체로 사용하였다. 이의 특성과 비교하고자 상용 실리카를 담체로 하여 촉매를 제조하였으며, 반응 전후의 촉매를 분석하여 촉매 담체에 따른 반응 전후의 특성 변화를 관찰하였다.

II. 실험

2.1 촉매 제조

촉매 담체로 사용한 중형 기공성 실리카를 제조하기 위하여 기존 문헌에서 보고한 방법을 사용하였다[10]. 계면활성제로는 비이온성 계면활성제인 Pluronic P123 (poly(alkylene) oxide triblock copolymer, BASF Co.)을 사용하였으며, 실리카 전구체로 tetraethoxyorthosilicate (TEOS, Aldrich)를 사용하였다. 계면활성제인 Pluronic P123 4 g을 증류수 128.5 g 과 33 wt.% 염산 21.5 g 용액에 충분히 녹인 후, 실리카 전구체인 TEOS 8.5 mL를 첨가하여 308 K 온도에서 24시간 반응 시켰으며 이후 373 K에서 24시간 동안 안정화 시켰다. 얻어진 물질은 필터링 과정을 통하여 회수되었으며 건조 후 823 K에서 4시간 동안 소성하여 계면활성제를 제거하여 순수

한 실리카 물질을 얻었다. Ni 촉매 전구체로는 니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트 (Ni(II) nitrate hexahydrate, Aldrich)를 사용하였으며 초기 침전법을 사용하여 Ni 금속을 담체 질량 기준으로 각각 20 wt.%로 담지하였다.

2.2 특성 분석

제조한 Ni/중형 기공성 알루미늄, Ni/중형 기공성 알루미늄-세리아 촉매를 분석하기 위하여 질소 흡탈착 실험, XRD (X-Ray Diffractometer), TEM (Transmission Electron Microscopy), TPR (Temperature Programmed Reduction) 분석을 수행하였다.

2.3 반응 실험

수소와 일산화탄소의 비율을 10:3으로 하여 공급 기체의 조성을 조절하였으며 헬륨 기체를 사용하여 전체 유량을 100 mL/min으로 조절하여 공간 속도 30000 /hr 조건에서 실험을 수행하였다. 반응 온도는 323 K에서 673 K까지 약 1 K/min의 속도로 승온하며 수행하였으며, 반응 안정성 실험은 573 K의 온도에서 진행하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1 (a)는 제조한 촉매의 질소 흡탈착 등온선이다. 상용 실리카를 담체로 사용한 촉매의 경우 상대 압 0.9 이상에서 급격한 흡착을 나타내고 있으며 이는 대부분 매크로 영역의 기공 구조를 가지고 있음을 나타낸다. 이에 반해 중형 기공성 실리카 물질인 SBA-15을 담체로 사용한 촉매의 경우 H2 hysteresis loop를 가지는 type IV 형태의 흡착 등온선을 보이고 있으며 상대압 0.6 에서 0.7 사이에서 급격한 흡착을 보이고 있다. 알려진 바와 같이 이는 제조한 실리카 물질이 메조 영역의 크기를 가지는 실린더 형태의 기공 구조를 이루고 있음을 알려주는 결과이다. Fig. 1 (b)의 기공 크기 분포도에서도 같은 결과를 확인할 수 있으며, Ni/SBA-15 촉매는 약 8 nm를 중심으로 매우 균일한 기공 구조를 가지는 형태를 보여준다. 이에 반해 상용 실리카를 담체로 제조한 촉매의 경우 메조 영역의 기공을 거의 보이지 않으며 대부분 매크로 영역, 일부 마이크로 영역에서 기공 분포를 나타내고 있다. Ni/SBA-15의 BET 표면적과 기공 부피는 각각 554 m²/g, 0.8 cm³/g으로 측정되었으며 Ni/상용 알루미늄의 경우 185 m²/g, 1.0 cm³/g로 나타났다. 같은 조건에서 제조한 SBA-15의 BET 표면적이 600 m²/g 이상, 기공 부피가 약 1.0 cm³/g으로 나타나는 것에 비해 표면적과

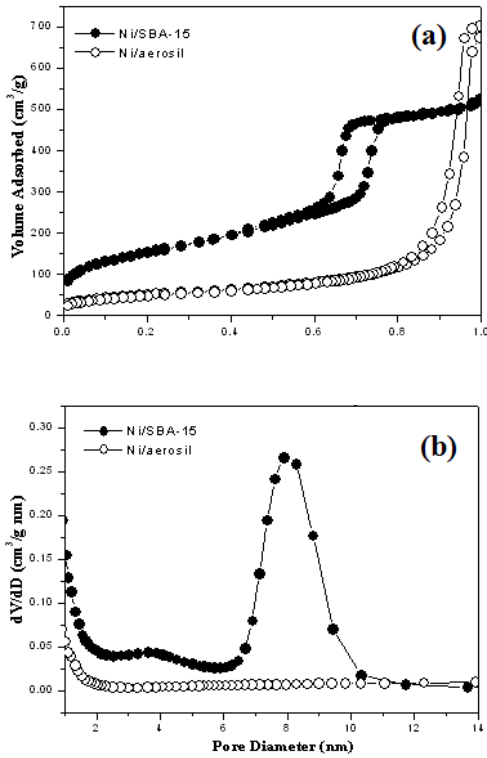


Fig. 1. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution of Ni/SBA-15 and Ni/aerosil.

기공 부피가 상대적으로 작음을 알 수 있는데 이는 Ni 금속 담지에 의하여 기공 막힘 현상이 발생하였고, Ni 금속의 무게가 질소 흡탈착 실험에 영향을 미쳤기 때문이다[10].

Fig. 2는 제조한 촉매의 XRD 분석 결과이다. 제조된 두 촉매 모두 Ni 금속에 의해 나타나는 전형적인 피크를 보이고 있으며 각각 44.5°에서 (111), 52°에서 (200), 76°에서 (220) 회절 피크가 나타났다. 피크의 크기와 폭을 비교해 보았을 때 중형 기공성 실리카에 담지된 Ni 금속이 상용 실리카에 담지된 Ni 금속에 비하여 Ni 금속이 더욱 작게 분산되어 있음을 추정할 수 있다. 이는 중형 기공성 실리카의 표면적이 상용 실리카에 비하여 매우 크기 때문에 금속 분산에 유리하기 때문이다.

Fig. 3은 중형 기공성 실리카와 상용 실리카에 담지된 Ni 촉매의 TPR 분석 결과이다. 두 촉매 모두 두 개의 피크를 나타내고 있다. 상대적으로 낮은 온도인 350-450 °C에서 나타나는 피크는 두 촉매

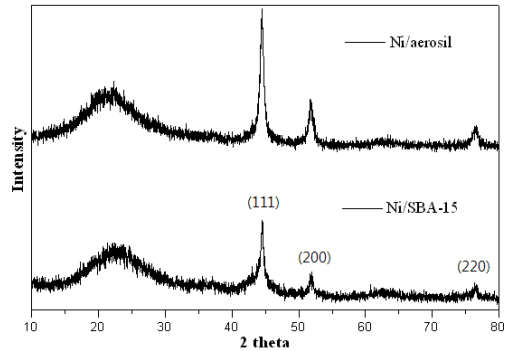


Fig. 2. XRD results of Ni/SBA-15 and Ni/aerosil.

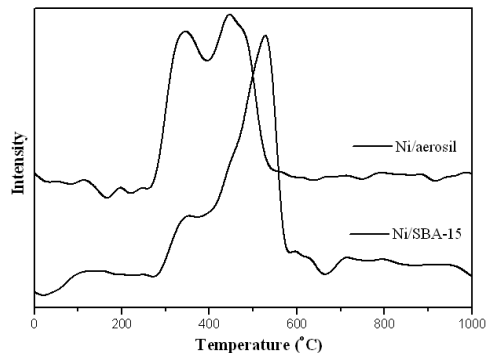


Fig. 3. TPR results of Ni/SBA-15 and Ni/aerosil.

모두 비슷한 위치에서 나타나고 있으며 이는 NiO 상태의 Ni이 환원되며 나타나는 전형적인 피크이다. 이에 반해 450 °C 이상에서 보이는 피크의 위치는 두 촉매가 서로 매우 상이하다. Ni/aerosil의 경우 약 450 °C에서, Ni/SBA-15의 경우 550 °C에서 피크가 관찰된다. 이와 같이 상용 실리카에 담지된 촉매보다 중형 기공성 실리카에 담지된 촉매가 더 높은 온도에서 피크가 나타나고 있다. 상대적으로 높은 온도에서 나타나는 이 피크는 하이드로실리케이트에 의한 환원 피크이다. 하이드로실리케이트는 실리카 담체에 금속을 담지시키는 과정에서 수열 반응 조건에 의하여 실리카 구조가 약해져 생성되며, 이 때 담지된 Ni 금속과 강하게 결합하게 된다. 이러한 결합으로 인하여 Ni 금속의 환원이 어려워지게 되고 보다 높은 온도에서 피크가 나타나게 된다. 따라서 이와 같은 결과는 XRD 결과와 더불어 중형 기공성 실리카 담체 위에 Ni 입자가 보다 작음으로 강하게 결합되어 있다는 것을 알려준다.

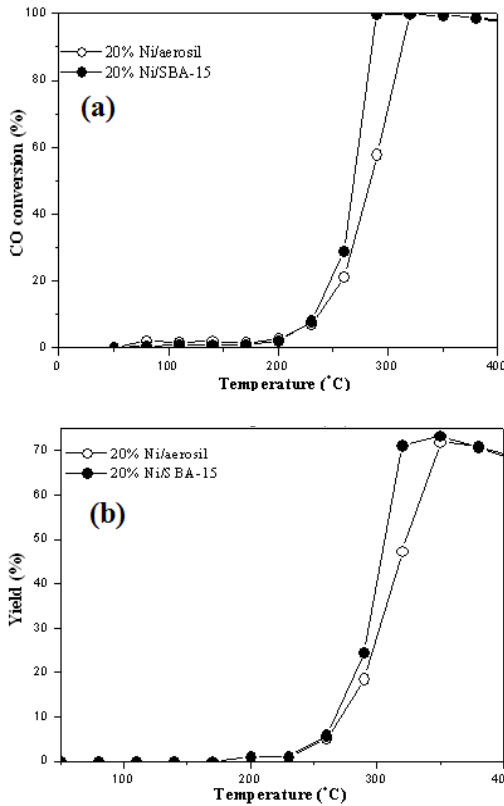


Fig. 4. (a) CO conversion and (b) methane yield of Ni/SBA-15 and Ni/aerosil.

Fig. 4는 제조한 촉매를 사용하여 메탄화 반응을 수행한 결과이다. 제조한 촉매 모두 150 °C에서 반응이 시작되는 것을 알 수 있으며 200 °C 이상의 온도에서 급격한 반응 활성 증가를 보인다. 중형 기공성 실리카에 담지된 Ni 촉매는 약 260 °C에서 최고 활성을 나타내며 상용 실리카에 담지된 촉매는 약 320 °C에서 가장 높은 활성을 나타낸다. 두 촉매 모두 99% 이상의 일산화탄소 전환율을 나타내었으나 메탄 수율은 70% 정도로 나타났다. 메탄화 반응에서 일어나는 부반응은 메탄화 반응 도중 생성되는 물과 일산화탄소가 반응하는 수성가스화 반응으로 반응 온도가 높아질수록 수성가스화 반응이 쉽게 일어난다고 알려져 있으며 반응 실험 결과 역시 반응 온도가 높을수록 일산화탄소 전환율에 비하여 메탄 수율이 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 두 촉매의 반응 활성 차이가 가장 크게 나타나는 온도는 약 300 °C이며 이때의 일산화탄소

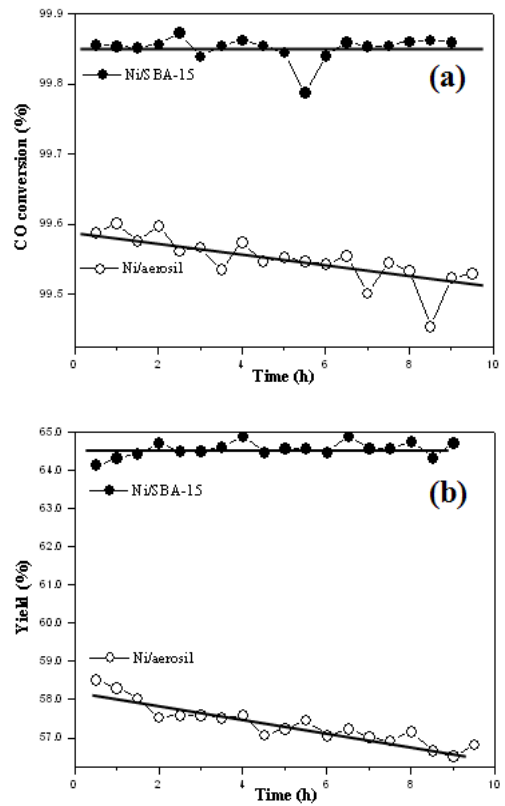


Fig. 5 (a) CO conversion and (b) methane yield of Ni/SBA-15 and Ni/aerosil.

전환율은 Ni/SBA-15와 Ni/aerosil이 각각 100%, 58%, 메탄 수율은 72%, 40%로 매우 큰 차이를 보인다. 이와 같은 결과는 Ni 금속의 크기 및 분산도로 인한 것으로 판단되며 XRD, TGA결과에서 알 수 있듯이 중형 기공성 실리카에 담지된 Ni 촉매가 보다 작은 크기로 고분산된 금속 입자를 가지고 있어 메탄화 반응에 유리한 것으로 생각된다.

Fig. 5는 시간에 따른 두 촉매의 반응 활성 변화를 나타낸 결과이다. 두 촉매 모두 99% 이상의 일산화탄소 전환율을 나타내고 있으나 메탄 수율 측면에서 Ni/SBA-15은 65%를 Ni/aerosil은 58%의 수율을 나타내고 있다. 상용 실리카에 담지된 Ni 촉매의 경우 반응 시간이 지남에 따라 점차 반응 활성이 감소하였으나, 이에 반해 중형 실리카에 담지된 Ni 촉매의 경우 반응 활성 변화가 없었다. 촉매 비활성화의 주된 원인으로는 금속 소결 현상, 코킹, 촉매 구조 붕괴, 기공 막힘 현상 등이 있으며 상용 실리

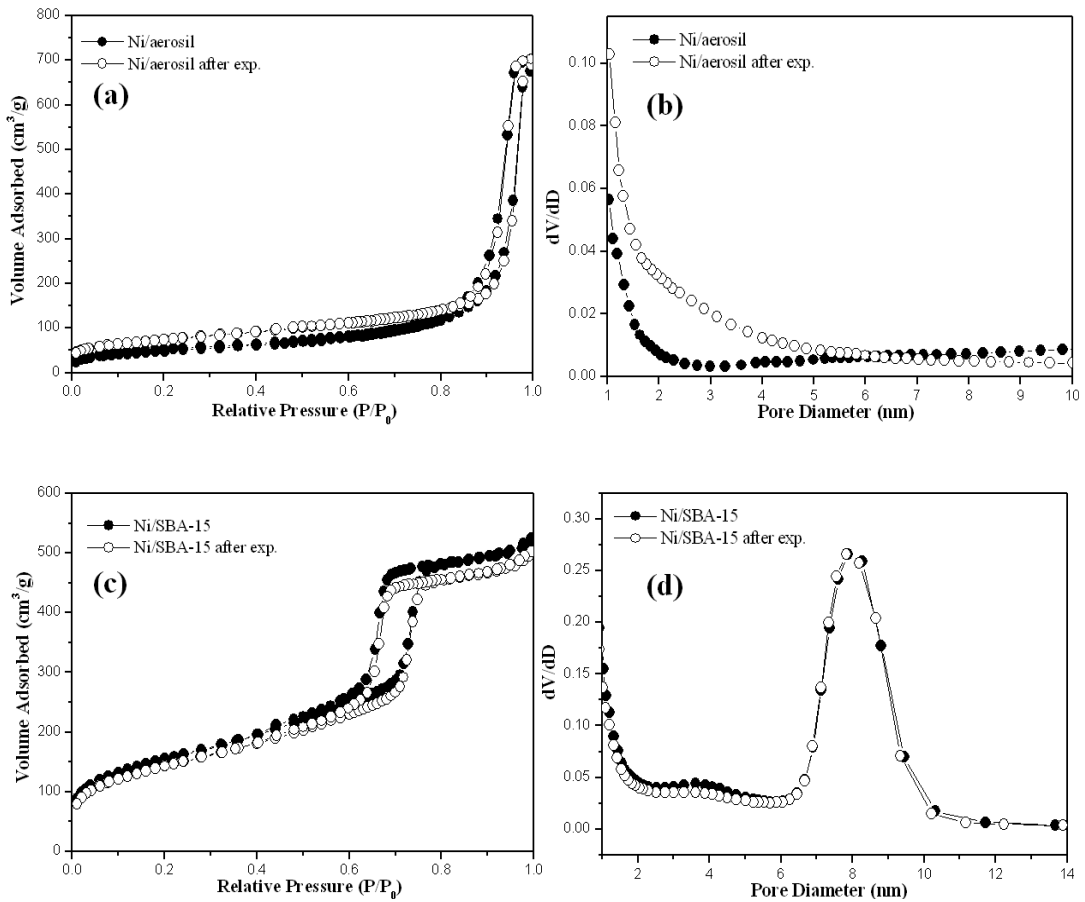


Fig. 6. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms (b) pore size distributions of Ni/aerosil before and after methanation (c) Nitrogen adsorption-desorption isotherms (d) pore size distributions of Ni/SBA-15 before and after methanation.

카에 담지된 Ni 촉매의 경우 큰 금속 입자 크기 및 금속과 촉매 담체 간의 상호 결합력이 약한 것을 고려해 볼 때, 금속 소결 현상 및 코킹이 주된 촉매 비활성화의 원인으로 생각된다.

Fig. 6은 제조한 촉매의 실험 전 후의 질소 흡탈착 실험 결과이다. Fig. 6(a), (b)에서 보이듯이 상용 실리카 담체를 사용하여 제조한 촉매의 경우, 반응 실험 후에 마이크로 기공이 크게 증가한 것을 알 수 있으며 2-4 nm의 메조 기공 역시 증가하였다. 이는 상용 실리카를 담체로 제조한 촉매의 구조가 안정하지 않다는 것을 나타낸다. 이에 반해 중형 기공성 실리카를 사용하여 제조한 촉매의 경우 실험 전후에 거의 변화를 보이지 않았다.

Fig. 7은 제조한 촉매의 반응 전후의 XRD 분석 결과를 비교하여 나타낸 그림이다. 두 촉매 모두 반응 후에도 Ni의 전형적인 회절 피크를 나타내고 있으며 NiO의 회절 피크는 관찰되지 않았다. Fig. 7 (a)에서 보이듯이 상용 실리카를 담체로 사용하여 제조한 촉매의 경우 반응 후에 Ni 금속 피크가 보다 크게 나타남을 알 수 있으며 이로부터 반응 후 Ni 금속 입자 크기가 소결 현상에 의해 커졌음을 알 수 있다. 이에 반해 중형 기공성 실리카인 SBA-15에 담지된 Ni 촉매의 경우 XRD 피크 위치 및 크기가 거의 변하지 않았다.

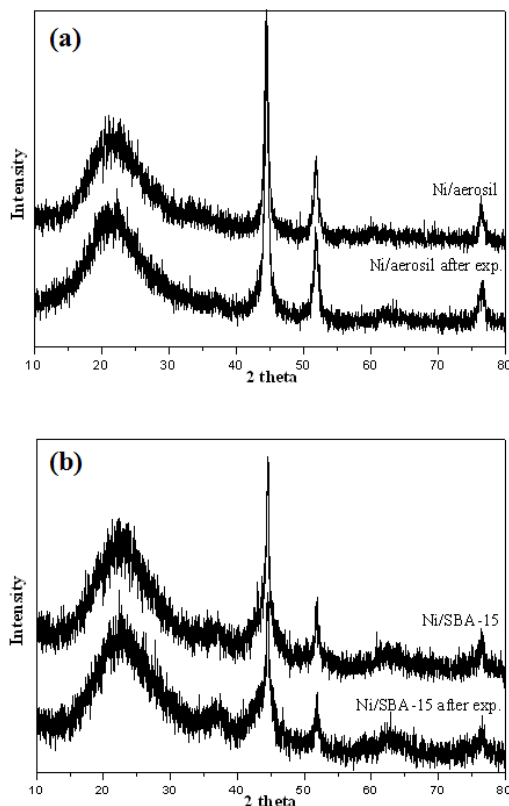


Fig. 7. XRD results of (a) Ni/aerosil (b) Ni/SBA-15 before and after methanation.

V. 결론

메탄화 반응을 위해 중형 기공성 실리카, Ni 금속을 각각 담체, 활성 성분으로 하는 촉매를 제조하였다. XRD 분석 결과에서 나타난 피크의 형태와, TPR 분석 결과에서 나타난 환원 피크의 위치로부터, 상용 실리카에 담지된 촉매에 비하여 중형 기공성 실리카에 담지된 Ni 촉매는 보다 작은 크기로 금속 입자가 분산되었으며 보다 강한 금속-담체 상호 결합력을 가지는 것을 확인하였다. 두 촉매를 사용하여 메탄화 반응을 수행한 결과, 중형 기공성 실리카에 담지된 Ni 촉매의 수율은 65%, 상용 실리카를 사용한 Ni 촉매의 수율은 58%로 나타났다. 이로부터 상용 실리카를 사용한 촉매보다 높은 활성을 보이는 것을 알 수 있으며, 반응 실험 후 회수된

두 촉매의 XRD, BET 분석 결과, 상용 실리카를 사용한 촉매가 구조 붕괴, 금속 소결 현상 등으로 비활성화가 진행되는 데에 반하여 중형 기공성 실리카 물질을 사용하여 제조한 촉매가 상대적으로 안정한 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국가스공사의 연구비 지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] P. Sabatier, J.B. Senderensv "New methane synthesis", *Reports of the Paris Academy of Sciences*, **134**, 514-516, (1902)
- [2] G. Xu, X. Chen, Z.-G. Zhang "Temperature-staged methanation: An alternative method to purify hydrogen-rich fuel gas for PEFC", *Chemical Engineering Journal*, **121**, 97-107, (2006)
- [3] S.Z. Ozdogan, P.D. Gochis, J.L. Falconer "Carbon and carbon monoxide hydrogenation on nickel: support effects", *Journal of catalysis*, **83**, 257-266, (1983)
- [4] G.J. Stiegel, M. Ramezan "Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future", *International Journal of Coal Geology*, **65**, 173-190, (2006)
- [5] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3, Eds. Wiley-VCH, Weinheim, (1997)
- [6] A.L. Kustov, A.M. Frey, K.E. Larsen, T. Johannessen, J.K. Norskov, C.H. Christensen "CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization", *Applied Catalysis A*, **320**, 98-104, (2007)
- [7] J. Panpranot, J.G. Goodwin, A. Sayari "CO hydrogenation on Ru-promoted Co/MCM-41 catalysts", *Journal of Catalysis*, **211**, 530-539, (2002)
- [8] H. Yang, N. Coombs, G.A. Ozin "Morphogenesis of shapes and surface patterns in mesoporous silica", *Nature*, **386**, 692-695, (1997)
- [9] G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Goltner "Liquid-

- crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica", *Nature*, **378**, 366-368, (1995)
- [10] Y. Park, T. Kang, P. Kim, J. Yi "Encapsulation method for the dispersion of NiO onto ordered mesoporous silica, SBA-15, using polyethylene oxide (PEO)", *Journal of Colloid and Interface Science*, **295**, 464-471, (2006)