



메탄화 반응을 위한 Ni-Co 이원 금속 촉매의 제조와 특성 분석

강미영 · 김우영 · 조원준* · *이종협

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

Preparation and Characterization of Ni-Co Bimetallic Catalyst for Methanation

Mi Yeong Kanga · Woo Young Kim · Won Jun Cho* · *Jong Heop Yia

*School of Chemical and Biological Engineering, Institute of Chemical Processes, Seoul National
University, Gwanak-ro, Gwanak-ku, Seoul, Republic of Korea*

Korea Gas Corporation, Dongchundong, Yeonsugu, Incheon, Republic of Korea

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

요 약

일산화탄소, 수소와 같은 친환경 연료용 가스를 이용하여 메탄화 반응을 거쳐 합성 가스를 생성하였다. 이를 위한 촉매로 상용 알루미나에 담지된 Ni-Co 이원 금속을 증착침전법을 사용하여 제조하였으며 제조된 촉매의 촉매 활성 비교를 위하여 Ni, Co 단일 금속 촉매를 동일한 방법으로 제조하였다. 제조한 촉매를 TEM, XRD, TPR 분석을 실시하여 각각의 촉매 특성을 확인하였고 메탄화 반응을 진행하여 합성 가스 전환율을 측정하였다. 증착침전법으로 제조한 촉매의 경우, 금속 입자가 작은 크기로 분산된 것을 확인하였다. Ni, Co 두 금속이 담지된 이원 촉매는 Ni, Co가 각각 담지된 단일 금속 촉매에 비해 더욱 높은 활성을 나타내었으며 TPR 분석 결과, 이는 두 금속의 공존으로 인한 상호 작용을 통해 활성 수소를 보다 증가시켰기 때문으로 나타났다.

Abstract - Synthetic natural gas was produced by the reaction of carbon monoxide and hydrogen via methanation. Ni-Co bimetallic catalyst supported on Al₂O₃ for methanation was prepared using deposition-precipitation method. For the comparison, Ni, Co monometallic catalyst was prepared using the same method. The prepared catalysts were characterized by TEM, XRD and TPR and applied to methanation reaction. The catalysts prepared using deposition-precipitation method showed the high metal dispersion. The activity of Ni-Co bimetallic catalyst was higher than that of Ni, Co monometallic catalyst. TPR measurements indicated that Ni-Co bimetallic catalyst had more active hydrogen species than Ni, Co monometallic catalyst due to the synergetic effect in the presence of Ni and Co.

Key words : cobalt, deposition-precipitation, methanation, nickel

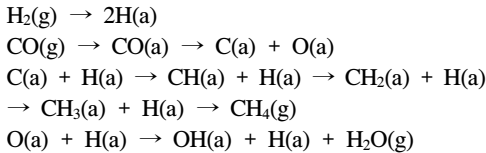
I. 서론

현대 사회의 에너지원인 석유는 매장량 제한과 불안정한 가격 변동, 환경문제 등으로 인하여 점차적

으로 사용 한계를 드러내고 있다. 이에 반해 석탄은 전 세계적으로 매장량이 풍부하여 이미 4세기부터 연료로써 사용되기 시작하였고, 18세기 산업 혁명 이래 폭발적인 사용량 증가를 보였다. 석탄은 직접 연소를 통하여 에너지원으로 활용될 뿐만 아니라 최근 석탄가스화 (coal gasification) 반응을 통한 새로운 물질로의 전환 반응에도 사용되고 있다[1]. 그 중

*주저자: jyi@snu.ac.kr

석탄의 화학결합을 절단, 분해하여 일산화탄소, 이산화탄소, 수소 등을 생산하여 친환경적인 연료용 가스나 산화하여 친환경로 전환시키는 공정 개발이 활발히 등용되고 있으며 하여 친환경을 시키하는 일부 공정은 이미 상용화 되어 있다. 이와 같이 시키된 하여 가스는 여러 용도로 쓰일 수 있으며 특히 메탄화 반응 (methanation)을 통해 직접 제조된 탄화수소 (hydrocarbons)는 개질 공정의 재사용 단계에 사용되거나 양질의 보조 에너지원 등의 화학적 용도로 사용된다[2]. 이와 더불어 Fischer-Tropsch (FT) 공정이나 메탄올 합성 반응, 고차 알코올 합성 반응에 친환경적인 중간체로 활용될 수 있다. 일반적인 메탄 생성의 반응경로는 다음과 같이 표기할 수 있다. ((g)는 기체 상태의 분자를 나타내고 (a)는 흡착된 활성 종을 나타낸 것이다)[3].



촉매 표면 위에 기체 상태의 수소와 일산화탄소는 활성 종 상태로 흡착하고, 일정 온도 이상에서 일산화탄소는 탄소와 산소로 해리된다. 해리된 탄소는 단계적인 환원 과정을 거쳐 메탄을 형성한다. 총괄적인 메탄 생성 반응은 다음과 같다.

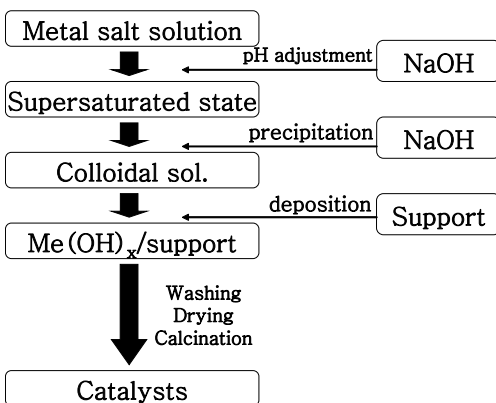
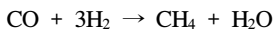


Fig. 1. Procedure in preparation of catalysts by deposition-precipitation method.

일산화탄소 한 분자에 수소 세 분자가 소모되는 메탄화 반응은 전체적으로 발열 반응이다.

1970년대 이래로 메탄화 반응의 가장 보편적인 촉매는 Ni 촉매로 알려져 있다[4-7]. 메탄화 반응에 가장 높은 활성을 나타내는 촉매는 귀금속 촉매인 Ru 촉매로 알려져 있으나 경제적 측면에서 매우 불리하여 일반적인 상용 촉매로는 Ni 촉매가 사용되고 있다. Fischer-Tropsch 반응에서 뛰어난 활성을 보이는 Co 촉매는 이와 반응 경로가 비슷한 메탄화 반응에서도 활성을 나타내는 것으로 보고된바 있다[8].

담지 촉매는 함침법, 침전법, 증착법 등의 다양한 방법을 통하여 제조가 가능하다. 그 중, 증착침전법은 금속 수화물이 침전되는 적정 pH에 담체를 첨가하여 수용액 상에서 침전된 금속 입자를 담체에 증착시키는 제조 방법이다. 이와 같은 제조법은 금 등의 금속을 나노 크기 상태로 담체에 고르게 분산시킬 수 있다. 기존의 Ni 촉매를 증착침전법으로 제조하는 경우에는 우레아를 침전제로 사용하여 제조하는 것이 일반적인 방법이었다[9-12]. 하지만 이러한 방법은 우레아 분해에 의한 수산화기 (OH) 형성 시간이 매우 길고, 고온에서 촉매 제조가 이루어져야 하는 불편함이 있다.

본 연구에서는 메탄화 반응에 활성을 보이는 Ni, Co 금속 촉매 및 Ni-Co 이원 금속 촉매를 제조하고자 하였다. Ni, Co 담지 촉매를 제조하기 위하여 Ni, Co의 침전 pH가 각각 6.7, 6.8로 매우 유사하다는 이론을 바탕으로 증착침전법을 사용하였으며 이와 더불어 기존의 증착침전법을 개선하고자 하였다[13]. 본 연구에서 사용한 증착침전법의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 개선된 증착침전법은 수산화나트륨(NaOH)을 침전제로 사용하여 수용액 상에서 금속 전구체의 침전 시간을 6시간 이상의 장시간에서 2시간으로 줄였으며 상온에서 간단한 교반작업을 통해 보다 쉽게 촉매 제조를 가능하게 하였다.

이와 더불어 Ni, Co 두 금속을 적정 pH에서 함께 침전시켰을 경우의 촉매 특성 변화를 관찰하고자 하였으며 제조된 촉매를 바탕으로 메탄화 반응을 수행하여 각기 금속의 영향 및 상호 작용을 관찰하고자 하였다.

II. 실험

2.1. 촉매 제조

촉매 담체는 범용적으로 사용되는 데구사(Degussa) 제품인 상용 알루미늄을 선택하였다. 이를 바탕으로 증착침전법을 활용하여 Ni, Co, Ni-Co 금속 담지

촉매를 제조하였다. 촉매 제조의 과정은 다음과 같다. 금속 전구체를 수용액 상에 용해시킨 뒤, 수산화나트륨 용액을 침전제로 사용하여 pH를 조절하였다. 적정량 이상의 침전제를 넣어 금속염을 침전시킨 뒤 일정 시간 동안 pH 8을 유지하였다. 침전으로 인해 형성된 콜로이드 수용액에 담체를 넣고 70 °C에서 2시간 동안 교반시킨 후 담체 위에 증착된 혼합 용액을 물로 세척하여 잔여물을 제거하였다. 80 °C에서 충분히 건조시킨 뒤 550 °C 공기 조건 하에서 소성 과정을 거쳐 원하는 촉매를 제조하였다. 단일 금속 촉매의 경우 Ni과 Co 활성 물질은 모두 담체 질량 기준으로 10 wt.%를 담지하였고 이원 금속 촉매의 경우 Ni과 Co 활성 물질을 담체 질량 기준으로 각각 5 wt.%로 담지하였다.

2.2. 특성분석

제조한 Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni-Co/Al₂O₃의 결정상을 분석하기 위하여 CuK α (wavelength = 0.154 nm)를 X-ray source로 하여 XRD (X-ray Diffractometer, D/max-2500/PC - Rigaku) 분석을 30°-70° 범위에서 수행하였다. HR-TEM (High-resolution Transmission Electron Microscopy, JEM-3010, JEOL) 분석을 통해 담체 및 금속 입자의 형태 및 크기를 확인하였다. 제조된 금속 촉매의 화학적 특성을 알아보기 위하여 TPR (Temperature Programmed Reduction) 실험을 수행하였다. TPR 분석은 수소와 질소의 비가 1:9인 조건에서 수행하였으며, 5 °C/min의 승온 속도로 20 °C에서 600 °C 까지 수행하였다.

2.3. 메탄화 반응 실험

메탄화 반응은 헬륨 기체를 운반 기체로 흘려주면서 일산화탄소와 수소를 3:10의 비율로 공간 속도 3000/hr 조건에서 수행하였다. 반응기의 온도를 50 °C에서 1 °C/min로 승온 시켜 500 °C까지 실험을 수행하였으며, 반응 후의 기체를 가스 크로마토그래피의 TCD 검출기를 활용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2는 제조된 Ni, Co, Ni-Co 촉매의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. Ni 담지 촉매의 경우 44.5°에서 회절 피크를 나타내었으며 이는 Ni(111)의 특징적 회절 피크이다. Co 담지 촉매의 경우 44.2°에서 전형적인 Co(111)회절 피크를 나타내고 있으며, Ni-Co 이원 금속 촉매의 경우 Ni, Co 두 금속의 결정 피크가 모두 Ni, Co 단일 금속 촉매에 비해 상대적으로 작게 나타났다. Ni-Co 이원 금속 촉매에서 나

타나는 Ni, Co의 피크가 위치의 변화 없이 각각 나타나는 것으로 보아 합금의 형태가 아니라 각각 분리된 형태로 담지된 것으로 판단된다.

Fig. 3은 상용 알루미늄을 담체로 하여, 증착침전법을 통해 제조한 Ni, Co, Ni-Co 금속 담지 촉매의 HR-TEM 분석 결과이다. Ni 담지 촉매의 경우 Fig. 3 (a), Fig. 3 (d)에서 나타나는 바와 같이, 두께 10 nm 이하, 길이 50 nm 이하 침상 구조의 독특한 입자 형태를 관찰할 수 있다. 이에 반해 Co 담지 촉매의 경우 Fig. 3 (c), Fig. 3 (f)에서 보이는 바와 같이 구형 입자가 형성된다. 일반적으로 금속 입자는 초기 침전 단계에서 콜로이드로 형성된 후 구형의 형태를 나타낸다. Co 촉매의 경우 형성된 콜로이드 자체로 담체에 담지되나, Ni 촉매의 경우 콜로이드는 일정 시간이 지남에 따라 응집하여 침상 형태를 이루어 담지된다[14]. Fig. 3 (b), Fig. 3 (e)에서 보이는 것과 같이 Ni-Co 이원 금속 촉매의 경우, 침상 형태가 아니라 구형 형태가 관찰되었다. 이러한 현상은 Co가 첨가되었을 경우, Co 성분의 영향으로 인하여 침상 형태의 생성이 억제되고 구형 입자가 형성된 것으로 판단된다. Ni 및 Co 금속 모두 최대 30 nm 이하의 크기로 고르게 분산된 것으로 나타났으며 Co 금속이 첨가된 경우 Ni 담지 촉매에 비하여 더욱 고분산되어 작은 입자로 이루어진 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 제조한 Ni, Co, Ni-Co 담지 촉매의 TPR 분석 결과를 나타낸 것이다. Co 단일 금속 담지 촉매의 경우 340 °C에서 피크가 나타났으며 Ni 단일 금속 담지 촉매의 경우 이보다 높은 405 °C에서 피크가 나타났다. 피크의 크기 역시 차이를 보였으며 Ni 담지 촉매에 의해 나타난 피크가 Co 담지 촉매에

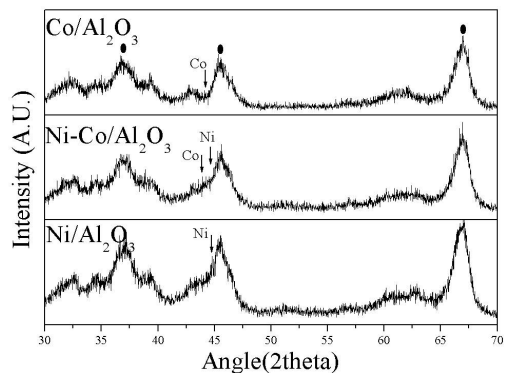


Fig. 2. XRD results of Ni, Co and Ni-Co catalysts supported on Al₂O₃.

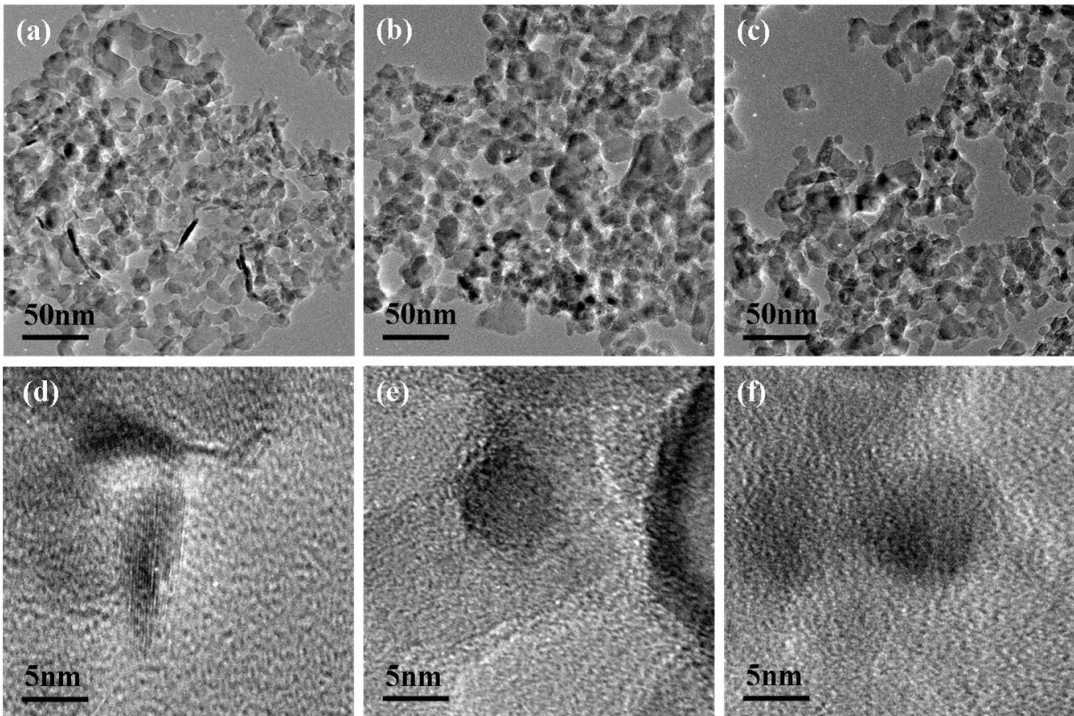


Fig. 3. HR-TEM images of Ni (a, d), Ni-Co (b, e) and Co (c, f) catalysts supported on Al_2O_3 .

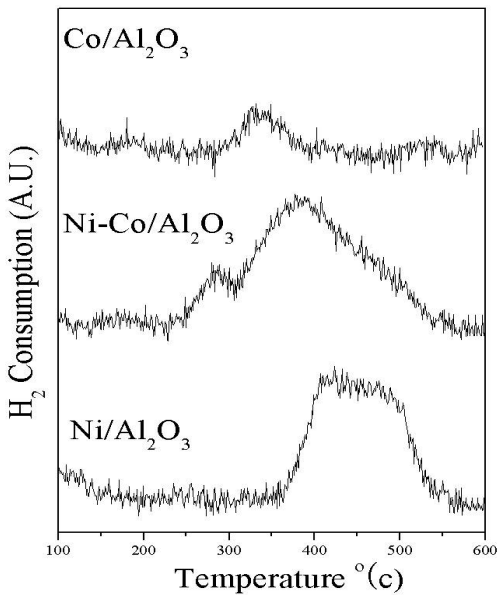


Fig. 4. TPR analysis of prepared Ni, Co and Ni-Co catalysts supported on Al_2O_3 .

의해 나타난 피크보다 상대적으로 매우 크게 나타났다. Ni-Co 이원 금속 담지 촉매의 경우 Ni 및 Co 금속에 의하여 나타나는 두 피크 모두 관찰되었으며, 두 종류의 피크가 모두 낮은 온도로 이동하였다. Co 금속과 관련된 환원 피크는 280 °C의 온도로 이동하였으며 Ni 금속에 의한 환원 피크의 경우에도 380 °C의 낮은 온도로 이동하는 것을 볼 수 있었다. 이는 두 금속의 상호 작용에 의한 것으로, 흡착된 수소가 더욱 낮은 온도에서 활성화되어 보다 쉽게 소모되기 때문인 것으로 판단된다. 수소의 흡착 및 반응성은 일산화탄소와 수소의 결합에 의해 메탄을 형성하는 반응에 있어 매우 중요한 원인이므로 이 같은 낮은 온도로의 환원 온도 이동 현상은 메탄화 반응에 긍정적 영향을 미칠 것으로 생각된다. 따라서 보다 낮은 온도에서 환원이 일어나는 Ni-Co 이원 금속 담지 촉매가 메탄화 반응에서 활성 향상을 가져올 것으로 기대할 수 있다.

Fig. 5는 알루미나 담체를 사용한 Ni, Co, Ni-Co 담지 촉매의 메탄화 반응 실험 결과를 나타낸 것이다. Ni, Co 단일 금속 촉매의 경우, 400 °C에서 반응이 서서히 진행되는 것을 관찰할 수 있다. Ni과 Co 단일 금속 담지 촉매는 상당히 유사한 반응 활성을

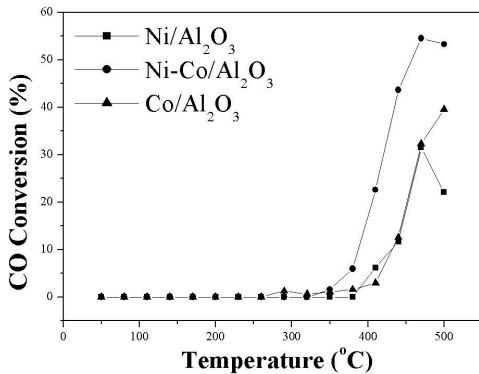


Fig. 5. CO conversion of Ni, Co and Ni-Co catalysts supported on Al₂O₃.

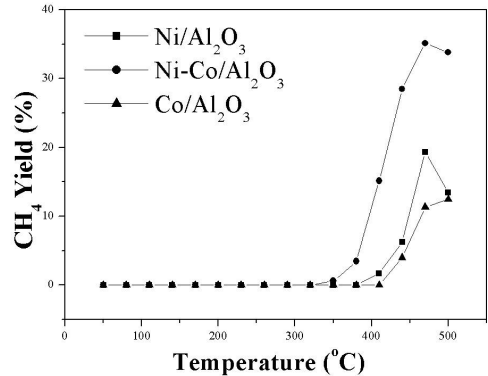


Fig. 7. CH₄ yield of Ni, Co and Ni-Co catalysts supported on Al₂O₃.

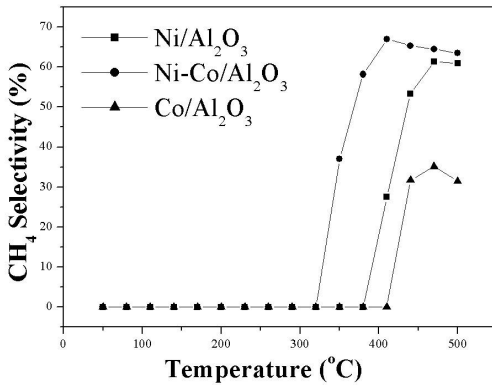


Fig. 6. CH₄ selectivity of Ni, Co and Ni-Co catalysts supported on Al₂O₃.

보임을 알 수 있으나 Co 담지 촉매의 온도가 증가함에 따라 500 °C 이하의 온도에서 꾸준한 일산화탄소 전환율을 보이는 것에 비해 Ni 담지 촉매의 경우 450 °C 이상의 온도에서 급격한 활성 감소 현상이 관찰되었다. 제조된 금속 촉매 중 Ni-Co 이원 금속 담지 촉매의 경우 가장 우수한 일산화탄소 전환율을 보였으며 다른 두 촉매에 비하여 상대적으로 낮은 온도인 350 °C에서 반응이 진행되어 400 °C에서 급격하게 활성이 증가하였다. 이는 알루미늄에 담지된 Ni, Co 두 물질의 상호 작용으로 인하여 촉매에 흡착된 수소가 보다 낮은 온도에서 활성화되어 일산화탄소와 반응하기 때문이다. 이러한 Ni, Co 두 금속의 상호 작용으로 인한 메탄화 반응 활성 증가는 TPR 분석에서 나타난 결과와 일치한다.

제조된 Ni, Co, Ni-Co 촉매를 사용하여 메탄화 반응을 수행한 결과 상당량의 이산화탄소가 발생한 것을 확인할 수 있었다. 이는 메탄화 반응에서 생성되는 H₂O가 고온에서 수성가스 전환반응을 일으켜 이산화탄소를 생성하기 때문이다. Fig. 6과 Fig. 7에 순수한 메탄 생성물의 선택도와 수율을 나타내었다. 메탄의 수율 측면에서 살펴 볼 때, Fig. 5에서 나타난 일산화탄소 전환율과는 다르게 Co 담지 촉매 보다 Ni 담지 촉매의 수율이 우수한 것을 확인할 수 있다. Ni 담지 촉매의 선택도는 450 °C에서 약 63%로 Co 촉매의 34%에 비하여 크게 높은 것을 확인할 수 있다. Ni-Co 이원 금속 담지 촉매의 경우, 선택도 측면에서 우수하게 나타난 Ni 담지 촉매의 선택도를 유지할 뿐만 아니라, 메탄의 수율이 크게 증가한 것을 알 수 있다. 이와 같은 활성 및 선택도 향상은 낮은 온도에서 더욱 두드러지며, 약 400 °C 온도에서 Ni-Co 이원 금속 담지 촉매는 Ni 담지 촉매에 비하여 약 두 배의 메탄 수율을 나타낸다. 이러한 현상은 알루미늄에 담지된 Ni, Co 금속의 상호 작용에 의한 것으로 판단된다.

IV. 결론

본 연구에서는 개선된 증착침전법을 통해 촉매 제조 시간을 크게 단축시켰으며 상온에서 간단한 교반 작업을 통해 보다 쉽게 촉매를 제조하였다. 제조된 Ni, Co, Ni-Co 촉매는 작은 크기의 금속 입자가 알루미늄 담체 위에 분산된 형태를 나타내고 있었으며, Ni 담지 촉매는 침상 형태, Co, Ni-Co 촉매는 구형의 입자 형태를 가지는 것을 확인하였다. Ni-Co 이원 금속 촉매는 Ni, Co의 상호 작용을 통하

여 보다 낮은 온도에서 활성화된 수소를 생성하는 것으로 나타났으며, 이 결과 메탄화 반응 실험에서 Ni, Co 단일 금속 담지 촉매에 비하여 매우 우수한 활성을 보이는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국가스공사의 연구비 지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] 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)
- [2] 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)
- [3] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3, Eds. Wiley-VCH, Weinheim (1997)
- [4] P.R. Wentreck, B.J. Wood, H. Wise "The role of surface carbon in catalytic methanation", *Journal of catalysis*, **43**, 363-366, (1976)
- [5] M.B.I. Choudhury, S. Ahmed, M.A. Shalabi, T. Inui "Preferential methanation of CO in a syngas involving CO₂ at lower temperature range", *Applied Catalysis A: General*, **314**, 47-53, (2006)
- [6] S.H. Kim, S.-W. Nam, T.-H. Lim, H.-I. Lee "Effect of pretreatment on the activity of Ni catalyst for CO removal reaction by water-gas shift and methanation", *Applied Catalysis B: Environmental*, **81**, 97-104, (2008)
- [7] M.P. Andersson F. Abild-Pedersen, I.N. Remedakis, T. Bligaard, G. Jones, J. Engbæk, O. Lytken, S. Horch, J.H. Nielsen, J. Sehested, J.R. Rostrup-Nielsen, J.K. Nørskov, I. Chorkendorff "Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces", *Journal of Catalysis*, **255**, 6-19, (2008)
- [8] J. Panpranot, J.G. Goodwin, A. Sayari "CO hydrogenation on Ru-promoted Co/MCM-41 catalysts", *Journal of Catalysis*, **211**, 530-539, (2002)
- [9] P. Burattin, M. Che, C. Louis "Molecular approach to the mechanism of deposition-precipitation of the Ni(II) phase on silica", *Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 2722-2732, (1998)
- [10] P. Burattin, M. Che, C. Louis "Metal particle size in Ni/SiO₂ materials prepared by deposition-precipitation: Influence of the nature of the Ni(II) phase and of its interaction with the support", *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 6171-6178, (1999)
- [11] H. Zhao, D.J. Draelants, G.V. Baron "Preparation and characterisation of nickel-modified ceramic filters", *Catalysis Today*, **56**, 229-237, (2000)
- [12] R. Nares, J. Ramirez, A.G. Alejandro, C. Louis, T. Klimova "Ni/H β -zeolite catalysts prepared by deposition-precipitation", *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 13287-13293, (2002)
- [13] H. Habazakia, M. Yamasaki, B.-P. Zhang, A. Kawashima, S. Kohno, T. Takai, K. Hashimoto "Co methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys", *Applied Catalysis A: General*, **172**, 131-140, (1998)
- [14] X. Guan, J. Deng "Preparation and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide with different shapes", *Materials Letters*, **61**, 621-625, (2007)