

이산화탄소 건조 개질반응을 위한 코발트계 촉매에서 Pt와 La의 영향

이혜현 · 송상훈 · 장태선 · 홍지숙 · 서정권[†] · 이창용*

한국화학연구원 환경자원연구센터, *공주대학교 환경공학과
(2010년 11월 26일 접수, 2011년 1월 19일 채택)

The Effect of Pt and La Promoted on Cobalt-Based Catalyst for CO₂ Dry Reforming

Hye-Hyun Lee, Sang-Hoon Song, Tae-Sun Chang, Ji-Sook Hong, Jeong-Kwon Suh[†], and Chang-Yong Lee*

Environment & Resources Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Chungnam 133-791, Korea

(Received November 26, 2010; Accepted January 19, 2011)

이산화탄소를 수소와 일산화탄소로 전환시키는 이산화탄소 건조 개질반응은 대표적인 흡열반응이며 열역학적으로 불리한 반응으로 알려져 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 높은 열적 내구성과 수명 최적화에 적합한 귀금속계 촉매 개발 연구가 활발히 진행되고 있으나 경제적인 어려움을 지니고 있다. 본 연구에서는 Co/SiO₂ 촉매에 Pt (0.02~0.2 wt%)와 La (2~20 wt%)을 각각 담지시켜 이산화탄소 건조 개질반응을 통해 우수한 활성과 경제적인 사용을 할 수 있는 함량을 확인 할 수 있었다. 그 결과, 0.04 wt% Pt 또는 9 wt% La을 담지하였을 경우에 각각 57%와 55%의 가장 높은 활성도를 보여주었다. 촉매 특성화에 의하여 0.04 wt% Pt와 9 wt% La이 첨가된 촉매의 코발트 입자 크기는 이 연구에서 가장 작은 입자 크기를 가진다는 것을 확인하였다. 그러므로 코발트의 입자 크기가 Pt와 La의 함량 때문에 촉매의 안정성과 반응성에 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

The CO₂ dry reforming reaction, which converts carbon dioxide to hydrogen and carbon monoxide, is typical endothermic reaction, and also known as adverse reaction owing to thermodynamics. In order to overcome the problem, the development studies of suitable catalyst based on precious metals for high durability of thermal and optimization of life time have been examined but it had economical problem by high cost. In this study, we confirmed optimum contents of Pt and La with such different contents of Pt (0.02~0.2 wt%) or La (2~20 wt%) over Co/SiO₂ which prepared for excellent activity and cost-effective catalysts. As a result, the promoted catalysts with 0.04 wt% Pt or 9 wt% La over Co/SiO₂ showed the highest activity which is 57% and 55% CO₂ conversion respectively. Also, the particle size of cobalt on the promoted catalysts with 0.04 wt% Pt or 9 wt% La by characterization of catalyst could confirm the smallest particle size in this study. Therefore, it could know that particle size of cobalt had effected the stability and reactivity of catalysts due to the contents of Pt and La.

Keywords: CO₂ dry reforming, cobalt-silica catalyst, platinum, lanthanum, cobalt particle size

1. 서 론

이산화탄소는 지구 온난화 문제의 주원인으로 열역학적으로 안정한 화합물이기 때문에 이를 연료 및 유용한 화합물 제조의 원료로 사용하기 위한 매우 흥미로운 연구 분야로 여겨지고 있다[1]. 이산화탄소 활용 기술로는 분리 포집, 생물공학적, 광화학적, 화학적 처리 등을 대표적으로 들 수 있다. 이 중 화학적 전환을 이용한 이산화탄소 건조 개질반응은 이산화탄소를 부가가치가 높은 화학적 연료로 전환시켜 장래 탄화수소 제조에 사용될 수 있는 적절한 H₂/CO의 합성가스를 제조하는 점에서 관심을 받고 있다[2].

이산화탄소 건조 개질반응은 (1)과 같이 흡열반응이며, (2)에 나타난 수증기 개질 반응과 유사한 열역학적 평형 특성을 지니지만 물 비가

낮은 H₂/CO (이론비 = 1)의 합성가스를 얻는다. 이산화탄소 건조 개질 반응의 표준 자유에너지 변화는 640 °C 이상에서 ΔG < 0으로 알려져 있으며[3] 부 반응인 (3)의 수증기산화 반응은 815 °C, (4)의 Boundard 반응은 710 °C 이하에서 ΔG < 0이다. 따라서 이산화탄소 건조 개질 반응 시 부반응이 억제되고 합성가스로의 순환이 우세해지기 위해서는 700~800 °C 이상의 고온이 필요하다[3].

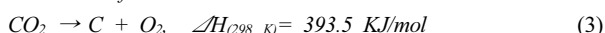
CO₂ dry reforming :



Steam reforming :

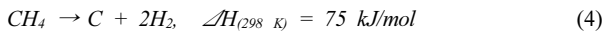


Water Gas-Shift Reaction :



[†] 교신저자 (e-mail: jksuh@kriict.re.kr)

Boundouard reaction :



이처럼, 이산화탄소 건조 개질반응은 흡열반응으로 인해 높은 전환율을 얻기 위하여 높은 온도가 요구됨에 따라 촉매의 비활성화 원인인 탄소침적이 일어나기 쉽다. 따라서 이산화탄소 건조 개질반응의 주요 관심사는 안정한 촉매 개발과 촉매 수명의 최적화이다[1-3].

중전에 니켈 촉매는 우수한 활성과 동시에 경제적 측면에서는 유리하나 심한 탄소 침적에 의한 촉매 성능의 저하와 수명이 단축되어지는 문제점이 있어 안정성 개선의 대안으로 최근에는 코발트의 연구가 많이 진행되고 있다. 코발트계 촉매의 경우 일산화탄소의 수소화 반응에 효과적인 촉매로 잘 알려져 있다[7]. 금속의 분산도와 금속-담체 간의 상호작용은 촉매의 반응성에 중요한 영향을 미친다. 특히 메조포어 분자체의 일종인 SiO_2 는 열적 안정성과 15~100 Å의 규칙적 세공을 갖춘 넓은 표면적으로 촉매 및 담체로 많은 관심의 대상이 되고 있다[4,5]. 귀금속계 촉매는 높은 활성과 코크에 대한 우수한 저항성으로 촉매의 안정성을 개선시키는 방법으로 이용되고 있다. 특히 Pt는 높은 활성과 안정성을 가지는 귀금속으로 코발트 촉매에서 코발트의 결정크기를 감소시켜 분산도와 반응성을 증가시킨다. 하지만 높은 가격으로 인해 대표적으로 전이금속인 La, Zr이 함께 첨가되어 적은 양의 귀금속이 제한적으로 사용되고 있다[6]. 이 중 La는 금속의 소결현상과 코크의 강한 저항성으로 인해 촉매의 안정성과 반응성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[6-8].

본 연구에서는 이산화탄소 건조 개질반응을 위해 코발트계 촉매에 Pt과 La를 소량 첨가하여 우수한 활성과 동시에 경제적으로 사용할 수 있는 최적의 함량을 선정하고자 하였다. 이를 위하여 Co/SiO₂를 주 촉매에 Pt과 La를 각 함량에 따라 함침시켜 Pt/Co/SiO₂와 La/Co/SiO₂ 촉매를 제조하여 이산화탄소 건조 개질반응을 통해 Pt과 La 첨가에 따른 코발트계 촉매구조 변화와 반응성과의 상관관계를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

예비실험을 통해 가장 활성이 좋았던 9 wt% Co/SiO₂ 주촉매는 Co가 9 wt% 함유한 코발트 질산염(cobalt nitrate, Co(NO₃)₂ · 6H₂O, Samchun, 순도 97.0%)과 silica gel (Aldrich, Davisil, grade 645, pore size 150 Å, 60~100 mesh)을 담체로 선정하여 함침법에 의해 제조되었다.

Pt (0.02~0.2 wt%)와 La (2~20 wt%)의 변화 함량은 선행 연구에서 행해진 Co/SiO₂에서의 Ru과 Zr의 영향 연구를 근거로 하였다[9]. Pt/Co/SiO₂는 9 wt% Co/SiO₂에 대하여 Pt가 0.02~0.2 wt% 함유한 플레티늄 염화물(platinum chloride, H₂PtCl₆ · 6H₂O, Kojima)을 증류수 200 mL에 용해시킨 후, 9 wt% Co/SiO₂와 함께 60 °C까지 온도를 올리면서 용매인 증류수를 제거하였다. 공기 분위기 하에 1 °C/min의 승온 속도로 100 °C까지 승온 후, 2 h 동안 유지하여 건조시켰다. 이후, 1 °C/min의 승온 속도로 300 °C까지 6 h 동안 공기 분위기 하에서 활성화시켰다. La/Co/SiO₂ 제조는 동일한 방법으로 란타넘 질산염(lanthanum nitrate, La(NO₃)₃ · 6H₂O, Samchun, 순도 97.0%)을 이용하여 9 wt% Co/SiO₂에 대하여 2~20 wt% La를 첨가하였다.

2.2. 촉매의 특성 분석

촉매의 비표면적 및 기공부피(cm³/g) 측정은 질소흡착법(Micromeritics,

model ASAP 2010)으로 77 K에서 질소가스를 이용하여 등온흡착곡선으로부터 BET (Brunauer, Emmett, Teller)식에 의해 구하였다. 실험된 모든 촉매는 잔류압력 10⁻⁷ torr 이하의 300 °C에서 5 h 동안 탈기시켰다.

촉매의 결정구조를 알아보기 위해 X선 회절 분석기(X-ray Diffraction analyzer, Rigaku, model D/Max-2200V)를 사용하였다. Cu-K_α 방사선 ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$)의 회절곡선은 X-ray 튜브 40 kV, 40 mA 출력 조건으로 회절곡선 범위 20° < 2θ < 80°에서 5 °/min 주사속도로 수행되었다. 코발트 평균 입자크기는 Co₃O₄ 입자크기를 Scherrer 함수를 이용하여 계산하였다[6,11].

H₂-TPR (Temperature Programmed Reduction, Micromeritics, Auto Chem II 2920)을 이용하여 각 온도에서 촉매가 수소에 의해 환원되어 소모되는 수소 양으로부터 온도 함수로 H₂-TPR 곡선을 구하여 촉매의 환원성을 비교하였다. U자형 석영 튜브 반응기에 촉매 0.5 g을 충전한 후 He를 이용하여 50 °C/min으로 200 °C에서 60 min 동안 흘려보내 물리적으로 존재하는 촉매 표면의 물과 불순물을 제거하였다. 이후 상온에서 유속 30 mL/min의 5% H₂/Ar을 10 °C/min 승온 속도로 900 °C까지 승온시켰다.

전자의 결합에너지는 원소와 산화상태에 따라 결정되므로 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, AXIS NOVA)을 Cu-K_α의 회절곡선으로 측정하여 결합에너지로부터 금속 산화상태와 금속-담체 간의 친화력을 알 수 있다[12].

투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, Phillips, Tecnai G220 S-Twine)의 측정은 금속 입자를 직접 볼 수 있으며 분산도와 결정구조 변화를 관찰할 수 있어, 금속 촉매의 변화를 설명하는 데 아주 유용하다[10,13].

2.3. 촉매의 활성 분석

900 °C 고온 상태에서도 안정한 인코넬(inconel) 재질의 1/2 인치 고정용 관 반응기에 반응물인 CH₄, CO₂ 그리고 내부 표준물질로서 N₂를 포함시킨 혼합가스[CH₄ : CO₂ : N₂ = 40 : 40 : 20 (mol/mol)]를 공간속도 20000 mL/g_{cat} · h와 반응기에 충전된 촉매의 양 0.2 g을 고려하여 총 유입가스 66.7 mL/min을 공급하였다. 0.1 MPa에서 5 °C/min의 속도로 850 °C까지 승온시켜 24 h 동안 반응을 유지시켰다. 반응기를 통과한 미반응가스와 생성된 합성가스는 가스크로마토그래피(GC, Thermal Conductivity Detector, DONAM, DS-6200, carbosphere packed colum)를 이용하여 분석하였다.

반응가스 전환율은 (5)과 (6)에 의해서 각 가스의 공급량과 소모량으로부터 백분율로 계산하였으며, 생성가스 수율은 (7)과 (8)에 의해서 반응가스와 생성가스의 몰 비로부터 계산되었다. 이 때 내부 표준물질로 사용된 N₂의 부피는 반응기 유입 전 후 변화가 없다는 가정 하에 이루어졌다[11].

$$X_{CH_4} = \frac{(CH_4)_{input} - (CH_4)_{output}}{(CH_4)_{input}} \times 100 (\%) \quad (5)$$

$$X_{CO_2} = \frac{(CO_2)_{input} - (CO_2)_{output}}{(CO_2)_{input}} \times 100 (\%) \quad (6)$$

$$Y_{H_2} = \frac{(H_2)_{output}}{2 \times (CH_4)_{input}} \times 100 (\%) \quad (7)$$

$$Y_{CO} = \frac{(CO)_{output}}{2 \times (CO_2)_{input}} \times 100 (\%) \quad (8)$$

Table 1. Physical Properties of Catalyst

Catalyst	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _{tot} ^b (cm ³ /g)	D _{XRD} (nm) ^c	D _{XRD} (%) ^d
Co/SiO ₂	275	0.96	21	4.6
0.02Pt/Co/SiO ₂	265	0.90	22	2.5
0.04Pt/Co/SiO ₂	272	0.95	17	5.7
0.08Pt/Co/SiO ₂	264	0.89	18	5.4
0.1Pt/Co/SiO ₂	270	0.94	17	5.6
0.2Pt/Co/SiO ₂	271	0.95	18	5.2
2La/Co/SiO ₂	255	0.93	21	4.6
5La/Co/SiO ₂	237	0.86	22	4.3
9La/Co/SiO ₂	224	0.82	23	4.1
14La/Co/SiO ₂	203	0.69	32	3.0
20La/Co/SiO ₂	192	0.67	30	3.3

^aBET specific surface area (m²/g)

^bTotal pore volume (cm³/g)

^cCobalt particle size; Calculated by the Scherrer equation, $d_v(\text{Co}^0) = 0.75d(\text{Co}_3\text{O}_4)$

^dCobalt dispersion; Calculated by $D(\%) = 96/d(\text{nm})$

3. 결과 및 고찰

3.1. Co/SiO₂에서 Pt와 La 첨가에 따른 물리화학적 특성

3.1.1. Co/SiO₂에서 Pt의 영향

Table 1에는 9 wt% Co/SiO₂에 담지된 Pt의 함량에 따른 물리적 특성을 나타내었다. Pt의 함량을 0.02~0.2 wt%까지 증가시키면 비표면적은 260~280 m²/g 그리고 기공 부피는 0.9~0.95 cm³/g의 변화로 Pt의 소량첨가로 인해 물리적 특성의 변화는 거의 나타나지 않았다.

XRD 측정을 통해 Scherrer 함수를 이용하여 코발트 입자크기 측정에 의해 Pt에 따른 분산도를 예측할 수 있었다[4,9]. 그 결과, 코발트 입자크기 변화는 0.04 wt% Pt까지 코발트 입자크기가 약간 감소하다가 이후 증가함을 나타내었다. 이는 반응성과 같은 경향을 보이고 있는데 0.04 wt% Pt 촉매의 경우 가장 높은 반응성을 보였고, 0.04 wt% Pt 이후 함량에서는 Pt 함량이 증가할수록 반응성은 감소하였다. 이러한 결과는 Nagaoka 등에 따라 Pt를 첨가함에 따라 코발트 입자크기가 감소되어 코발트의 분산도를 증가시킴으로써 반응성이 증가한다는 설명과 일치하고 있다[8]. 따라서 이산화탄소 건조 개질반응에서 금속의 분산도 증가는 촉매의 반응성 향상에 도움을 주는 것으로 판단된다 [12]. Figure 1은 Pt/Co/SiO₂ 반응 전후의 코발트 금속산화물 상(phase) 변화를 XRD 회절 패턴을 통해 나타낸 것이다. 각 특성 피크를 살펴보면, 반응 전 회절 패턴인 Figure 1(A)에서는 2θ = 31.3, 36.8, 44.9, 59.4, 65.5°에서 Co₃O₄(311)의 입방(cubic) 구조 결정상을 관찰할 수 있었다[4]. 반면 반응 후 회절 패턴인 Figure 1(B)에서는 코발트가 이산화탄소에 의해 산화됨에 따라 여러 종의 코발트 산화물의 겹쳐진 형태의 피크 패턴이 관찰되었다. 2θ = 44.2, 54.5, 75.8°에서는 Co⁰(111)과 CoSiO₂(111)의 입방 구조 결정상과 함께 2θ = 43.9°에서의 육각형 형태의 탄소가 관찰 되었다.

촉매의 환원정도를 알아보기 위한 H₂-TPR의 측정 결과를 Figure 3(A)에 나타내었다. Pt/Co/SiO₂는 135~165 °C 및 148~190 °C의 두 단계를 거쳐 환원이 이루어지고 있으며, Pt/Co/SiO₂의 환원 메커니즘은 다음과 같다.

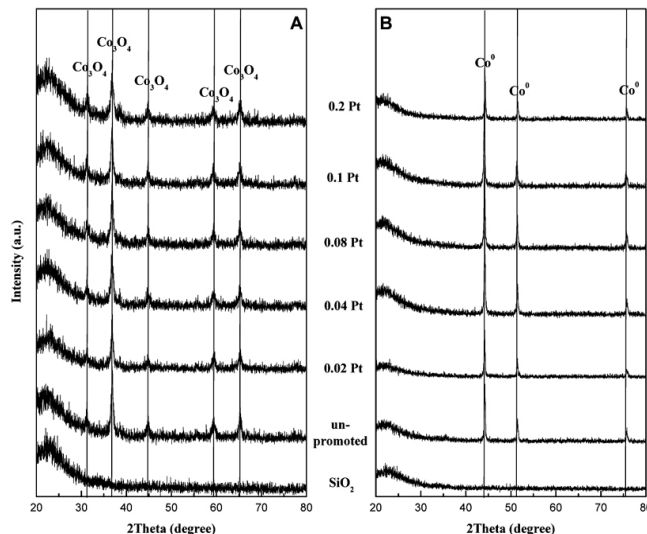
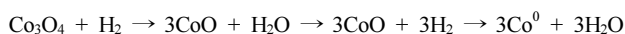


Figure 1. XRD patterns of Pt/Co/SiO₂, A : fresh and B : used catalyst.

Table 2. Summarized Data from TPR Profiles of Catalyst

Catalyst	1 st peak		2 nd peak		3 rd peak		R.D. ^c (%)
	T ^a (°C)	Q ^b (cm ² /g)	T ^a (°C)	Q ^b (cm ² /g)	T ^a (°C)	Q ^b (cm ² /g)	
Co/SiO ₂	224	15	321	41	-	-	81
0.02Pt/Co/SiO ₂	137	9	252	32	-	-	54
0.04Pt/Co/SiO ₂	143	8	258	27	-	-	61
0.08Pt/Co/SiO ₂	194	17	283	25	-	-	64
0.1Pt/Co/SiO ₂	195	21	291	24	-	-	63
0.2Pt/Co/SiO ₂	193	25	284	26	-	-	64
2La/Co/SiO ₂	317	16	344	19	-	-	55
5La/Co/SiO ₂	201	19	365	33	-	-	74
9La/Co/SiO ₂	278	12	361	29	-	-	73
14La/Co/SiO ₂	272	10	302	28	352	30	-
20La/Co/SiO ₂	310	5	359	16	374	31	-

^aTemperature (°C) of reduction peak

^bH₂ consumption (cm²/g) from reduction peak area

^cThe degree of reduction (%) was determined by following equation;

[the amount of O consumption (mmol O₂; 3Co + 2O₂ → Co₃O₄)] / [the theoretical amount of H₂ consumption with the assumption of fully reduced cobalt oxides (mmol H₂; Co₃O₄ + 4H₂ → 3Co + 4H₂O)]

첫 번째 단계는 코발트 산화물인 Co₃O₄가 CoO의 형태로 변화되는 단계이며, 두 번째 단계는 CoO가 Co⁰ 형태로 환원이 진행되고 있다. 또한 Table 2에서 148~190 °C에서 비교적 큰 면적 값으로 보아 CoO에서 Co⁰로의 환원이 많이 되는 것을 알 수 있다[13,14]. Pt의 수소과잉(spillover)현상으로 인해 환원온도의 감소가 이루어졌으며 0.2 wt% Pt > 0.1 wt% Pt > 0.08 wt% Pt > 0.04 wt% Pt > 0.02wt% Pt 순서로 환원성이 증가되고 있다. 특히, Pt 첨가량이 증가할수록 환원성이 증가하고 있는데 이러한 원인은 Pt의 소량첨가로 Co와 합금이 형성되지 않아 Pt가 미립자 상태로 존재함에 따라 수소과잉현상에 의해 주변 코발트에 수소를 공급하는 것으로 판단했다[4,8].

Figure 4의 XPS 결과로부터 Co 2p_{3/2}의 결합 에너지(BE)를 측정된 결과, 0.04, 0.2 wt% Pt 촉매의 경우 777.6 eV에서 금속 코발트 상태로

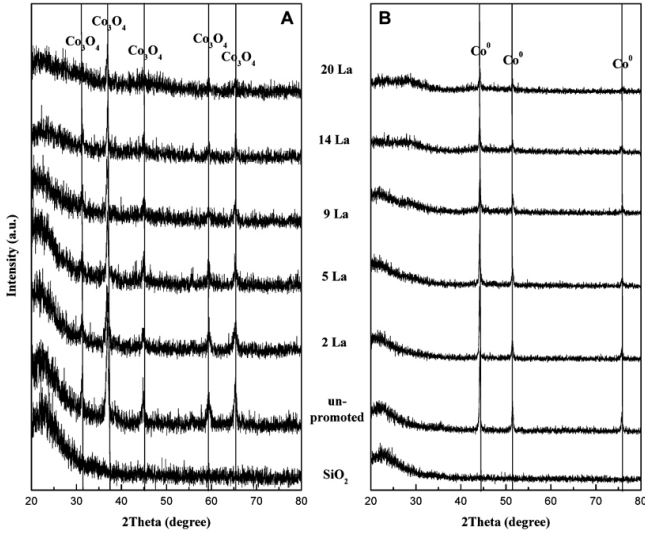


Figure 2. XRD patterns of La/Co/SiO₂, A : fresh and B : used catalyst.

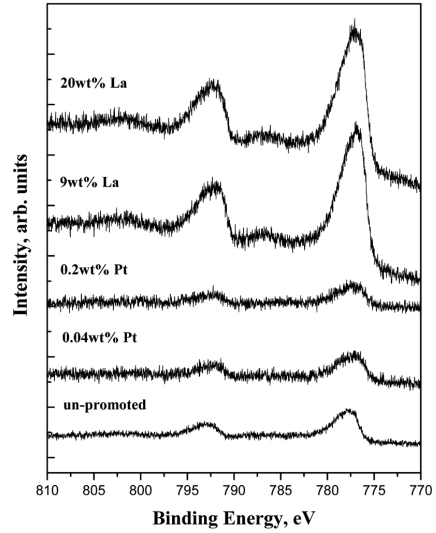


Figure 4. XPS Co2p spectra of catalysts.

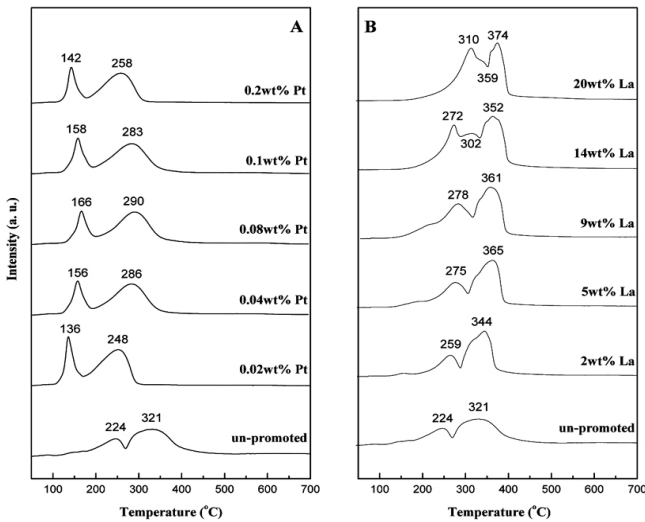


Figure 3. H₂-TPR profiles of A : Pt/Co/SiO₂ and B : La/Co/SiO₂.

존재하고 있으며, 반응 중 금속 코발트 상태의 표면에서 이산화탄소 건조 개질반응에 의한 산화 환원반응이 진행되고 있음을 확인할 수 있다. 또한 0.04, 0.2 wt% Pt 촉매는 Co/SiO₂ (778.4 eV)보다 낮은 BE를 볼 수 있는데 앞서 XRD 측정에서 확인하였듯이 Pt를 첨가할 경우 금속과 담체 간의 상호결합이 약해져 Co/SiO₂보다 분산도가 증가하였다[15].

Figure 5의 TEM-EDS 측정을 통해 Pt가 측정되지 않음으로써 TPR 결과에서 Pt의 미립자 형성을 보여주고 있다.

3.1.2. Co/SiO₂에서 La의 영향

Table 1은 9 wt% Co/SiO₂에 La의 함량에 따라 제조된 La/Co/SiO₂의 물리적 특성 결과를 나타낸 것이다. Pt/Co/SiO₂에서는 소량 첨가로 인해 물리적 특성이 거의 변하지 않지만 La 첨가에서는 뚜렷한 물리적 특성을 보이고 있다. La 함량이 증가함에 따라 비표면적 및 기공 부피는 크게 감소하였으며 Scherrer 함수를 이용한 코발트 입자크기 변화는 9 wt% La까지 거의 일정하다가 9 wt% La 이후 함량에서는

코발트 입자크기가 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 반응성 결과와도 일치하는 경향을 보이고 있는데 9 wt% La이 첨가된 촉매의 경우 가장 높은 반응성을 나타냈으며 그 이후의 함량에서 반응성이 감소하는 결과를 보였다. 이러한 원인은 XRD 회절 패턴 Figure 2에서 확인할 수 있다.

Pt/Co/SiO₂와 같이 반응 전 회절 패턴 Figure 2(A)에서 2θ = 31.3, 36.8, 44.9, 59.4, 65.5°의 Co₃O₄(311)의 입방(cubic) 구조 결정상과 반응 후 회절 패턴 Figure 2(B)에서 2θ = 44.2, 54.5, 75.8°의 Co⁰(111)의 입방(cubic) 구조 결정상을 볼 수 있다. 가장 큰 특징은 9 wt% La 이후 함량의 SiO₂ 회절 패턴이 변화된 것을 볼 수 있는데 이는 Co-La의 복합 산화물이 형성되어 La/Co/SiO₂ 촉매와는 다른 특성을 보이는 새로운 촉매가 생성된 것으로 보인다[15,16]. 또한 복합 산화물 형성에 참여한 Co만큼 Co₃O₄ 피크세기가 감소한 것을 볼 수 있다. 이 복합 산화물 형성은 H₂-TPR 결과에서도 잘 나타나고 있다.

Figure 3(B)에 나타난 La/Co/SiO₂의 H₂-TPR 측정에서 200~320 °C 및 320~400 °C에서 환원이 이루어지고 있으며, 9 wt% La까지 Co₃O₄ → CoO, CoO → Co⁰의 2단계 환원이 되고 있는 반면 9 wt% La 이후 함량에서는 복합 산화물 형성으로 La 산화물이 환원된 형태인 3단계의 새로운 환원 피크가 관찰되었다. La/Co/SiO₂의 환원 메커니즘에서 알 수 있듯이 3단계의 복합 산화물 환원 피크는 스핀넬 구조인 CoLa₂O₄로 이루어져 있어 Co⁰이 빠져나오지 못해 반응성이 감소된 것으로 판단된다.

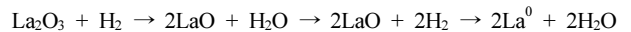
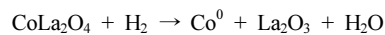


Figure 4의 XPS 결과 9 wt%, 20 wt% La의 경우 코발트는 Co 2p_{3/2} = 777.6 eV의 금속 코발트 상태의 표면에서 이산화탄소 건조 개질반응에 의한 산화 환원반응이 진행되고 있음을 확인할 수 있다. 또한 Pt 첨가 촉매와는 달리 강한 결합 세기가 관찰 되었다. Roland L. Chln 등에 따르면 촉매 표면 위에 금속의 첨가량이 많으면 Co²⁺ (777.6 eV)와 Co³⁺ (792.2 eV)의 상대 결합 세기가 1 : 2를 지닌 스핀넬 구조를 갖는 다고 설명하고 있다[16,17]. 이는 XRD 결과와 일치하며 복합 산화물 형성의 증거를 보여 주고 있다. 코발트 입자에 La 존재 여부를

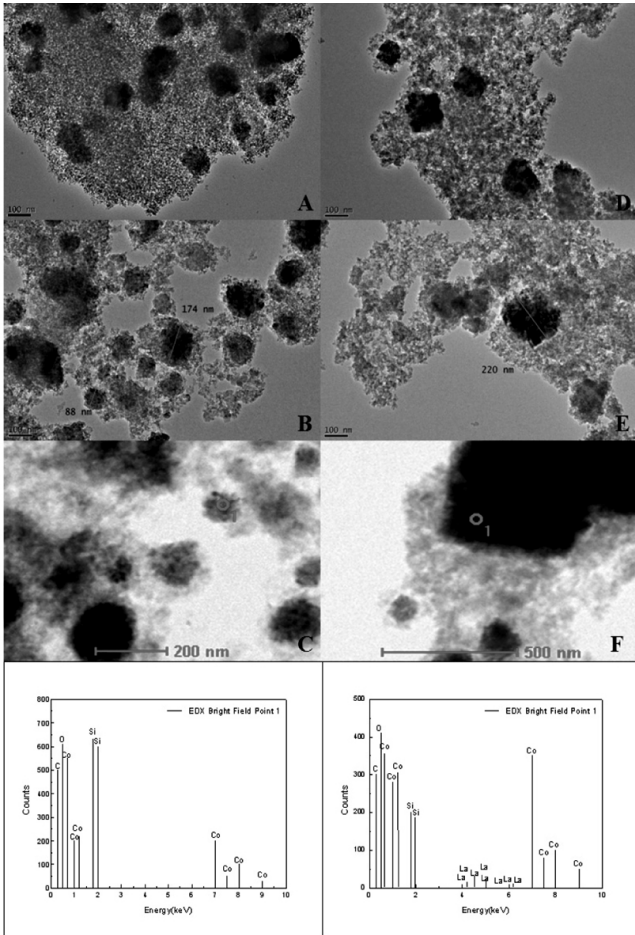


Figure 5. TEM images of catalysts, A : 0.04 wt% Pt; B : 0.2 wt% Pt; C : TEM-EDS of 0.2 wt% Pt; D : 9 wt% La; E : 20 wt% La and F : TEM-EDS of 20 wt% La.

확인하기 위해 20 wt% La에서 TEM-EDS 측정 결과, La의 복합 산화물 형성으로 금속의 강한 상호결합은 촉매 표면의 금속들이 덩어리져서 코발트의 낮은 분산도를 Figure 5에서 확인할 수 있다[18].

3.2. Co/SiO₂에서 Pt와 La 첨가에 따른 활성 효과

3.2.1. Pt/Co/SiO₂의 반응성

Figure 6에서는 24 h의 반응 동안 Pt/Co/SiO₂의 반응성을 나타낸 결과이다. Pt의 함량이 0.04 wt%에서 CO₂ 전환율과 CO 수율이 각각 57, 35%로 가장 높은 활성을 보여주었으며 9 wt% Co/SiO₂와 비교하여 CO₂ 전환율과 CO 수율이 각각 약 10, 6%정도 증가하였다. 그러나 0.04 wt% Pt 이후 함량에서는 Pt의 함량이 증가할수록 활성이 감소하였다. 이러한 결과는 0.04 wt% Pt 이후 함량에서 코발트 입자크기가 증가하는 것으로 보아 금속의 입자크기는 촉매의 활성에 중요한 인자로 작용하는 것으로 보인다[4,5]. 또한 Pt 첨가 촉매에서의 발생하는 수소과잉현상은 반응 중 금속상태의 코발트를 유지시켜 Figure 8과 같이 반응의 안정성을 향상시켰다. 이에 따라 Pt 첨가 촉매의 비활성화 원인은 탄소침적이 아닌 금속상태의 촉매가 반응 중 산화로 인해 금속 산화물 상태로 변하면서 반응성이 감소하는 것으로 보인다[6]. 따라서 0.04 wt% Pt 이후의 함량에서는 금속상태의 코발트 산화가 빠르게 진행된 것으로 판단된다.

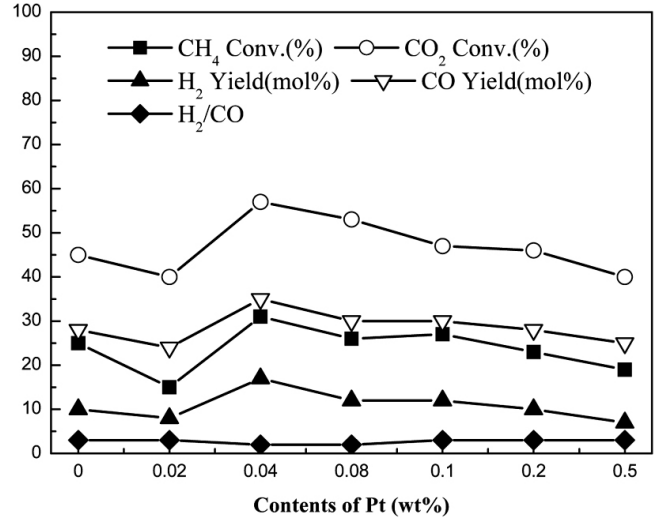


Figure 6. The effect of Pt loaded on Co/SiO₂ in the reaction of CO₂ dry reforming with time on stream at T = 850 °C.

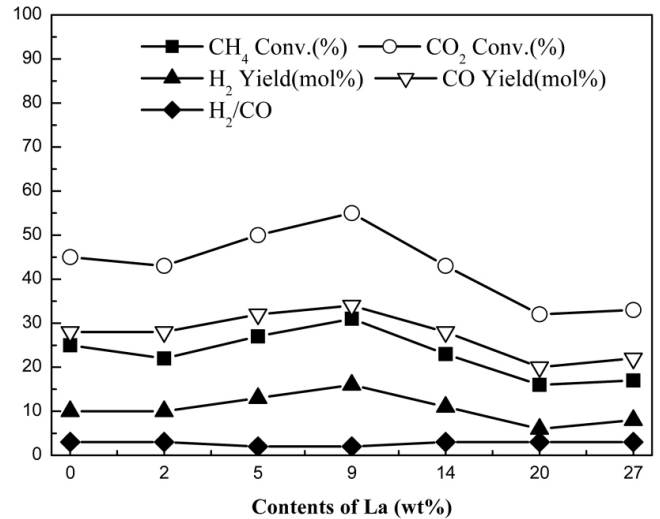


Figure 7. The effect of La loaded on Co/SiO₂ in the reaction of CO₂ dry reforming with time on stream at T = 850 °C.

3.2.2. La/Co/SiO₂의 반응성

Figure 7에서 La 첨가 촉매는 9 wt% La에서 CO₂ 전환율과 CO 수율이 각각 54, 34%로 가장 높은 활성이 나타났으며, 9 wt% La 이상 함량에서는 오히려 반응성이 감소하였다. 이러한 결과는 La 함량에 따른 코발트 입자크기의 경향과 일치함을 보이고 있는데 9 wt% La까지는 코발트 입자크기가 점차 증가하다가 9 wt% La 이후의 함량에서는 코발트 입자크기가 약 10 nm 이상 급격히 증가하였다. 또한 Figure 8에서 촉매의 안정성을 보여주고 있는데 이는 La₂O₃가 코크에 대한 저항성을 강화시킨 것으로 판단된다[15,18].

4. 결 론

본 연구에서는 이산화탄소 건조 개질반응에서 Co/SiO₂ 주촉매에 Pt와 La를 첨가시켜 우수한 활성을 보임과 동시에 경제적으로 사용할 수

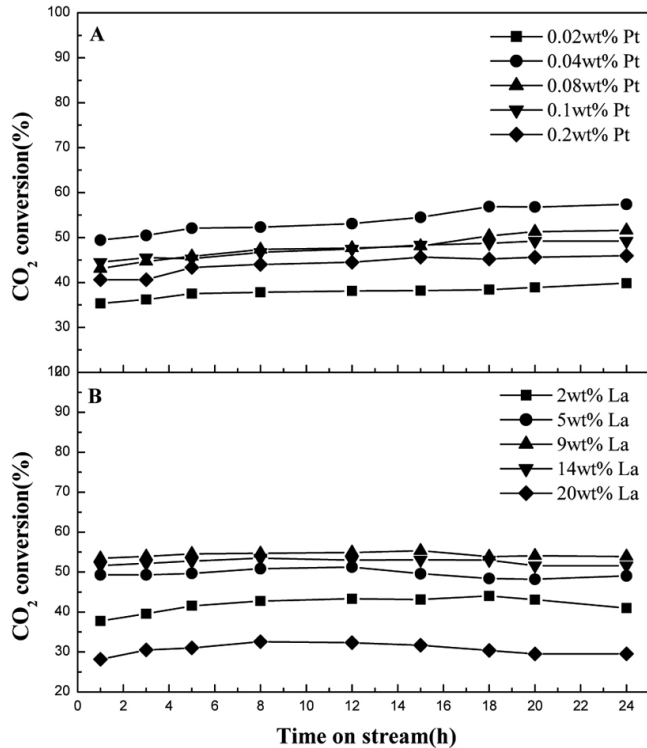


Figure 8. Catalyst stability at the end of 24 h on stream, A : Pt/Co/SiO₂ and B : La/Co/SiO₂.

있는 최적 함량을 선정하고 이들 첨가에 따른 영향에 대해 알아보고자 하였다.

Pt 첨가량을 0.02~0.2 wt%의 첨가량에 따른 촉매의 물리적 특성 변화는 크게 일어나지 않았다. 코발트 입자크기 변화는 Pt 첨가량이 0.04 wt%까지 감소하다가 이후의 첨가량에서는 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 코발트 입자크기가 반응성에 영향을 주어 이산화탄소 건조 개질반응에서도 0.04 wt%의 Pt가 첨가된 촉매의 경우 가장 높은 전환율과 수율을 보였고 0.04 wt% 이후 함량에서는 전환율과 수율이 감소하였다. 또한 수소과잉 현상으로 인해 보다 낮은 온도에서 환원이 가능하고 반응 중 코발트의 산화를 지연시켜 촉매의 반응성과 안정성을 향상시키는 것을 확인하였다.

La의 첨가량을 2~20 wt%로 변화시켰을 경우 첨가량에 따라 비표면적 및 기공 부피 등이 감소하는 경향을 보여 주었다. 코발트 입자크기 변화에서는 첨가량이 9 wt%까지는 입자크기가 거의 일정하다가 그 이후 함량에서는 코발트 입자크기가 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 이산화탄소 건조 개질반응에서도 9 wt%의 La이 첨가된 촉매의 경우 가장 높은 전환율과 수율을 얻었고 9 wt% 이후 함량에서는 전환

율과 수율이 감소함으로써 코발트 입자크기가 반응성에 영향을 주는 것을 확인하였다. 또한 9 wt% La 이후 함량에서는 La의 복합 산화물 형성으로 환원성과 안정성이 향상되었다.

이상의 결과로부터 Co/SiO₂를 주촉매로 사용할 경우, 이산화탄소 건조 개질반응에서 코발트 입자크기를 감소시킬 수 있는 조촉매의 종류와 첨가량이 무엇보다도 중요한 인자로 작용하는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. K.-H. Song, J.-H. Ryu, and J.-S. Chung, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 519 (2009).
2. W.-I. Cho, S.-H. Lee, Y.-G. Mo, D.-G. Shin, and Y.-S. Baek, *The Korean Hydrogen and New Energy Society*, **15**, 301 (2004).
3. J. H. Edwards and A. M. Maitra, *Fuel Process. Technol.*, **42**, 269 (1995).
4. S. Sun, K. Fujimoto, Y. Yoneyama, and N. Tsubaki, *Fuel*, **81**, 1583 (2002).
5. J. H. Edwards and A. M. Maitra, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **81**, 291 (1994).
6. Ş. Özkara-Aydinoğlu and A. Erhan Aksoyulu, *Catal. Commun.*, **11**, 1165 (2010).
7. K. Takanabe, K. Aika, K. Seshan, and L. Lefferts., *Chem. Eng. J.*, **120**, 133 (2006).
8. K. Nagaoka, K. Takanabe, and K.-I. Aika, *Appl. Catal. A*, **268**, 151 (2004).
9. S. H. Song, S. B. Lee, J. W. Bae, P. S. Sai Prasad, K. W. Jun, and Y. G. Shul, *Catal. Commun.*, **9**, 2282 (2008).
10. H.-J. Jeon, G. Suh, C. Academy, Y.-W. Kim, **4**, 254, Hanrimwon (2002).
11. X. Zhang, C. S. M. Lee, D. Michael, P. Mingos, and D. O. Hayward, *Catal. Lett.*, **88**, 129 (2003).
12. S. M. Stagg, E. Romeo, C. Padro, and D. E. Resasco, *J. Catal.*, **178**, 137 (1998).
13. L. B. Backman, A. Rantainen, A. O. I. Krause, and M. Lindblad, *Catal. Today*, **43**, 11 (1998).
14. R. Bouarab, O. Akdim, A. Auroux, O. Cherifi, and C. Mirodatos, *Appl. Catal. A*, **264**, 161 (2004).
15. B. Pant, M. Susan, and S. Williams, *Catal. Commun.*, **5**, 305 (2004).
16. Z. Zsoldos, T. Hoffer, and L. Cucz, *J. Phys. Chem.*, **95**, 798 (1991).
17. R. L. Chln and D. M. Hercule, *J. Phys. Chem.*, **86**, 360 (1982).
18. S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, and P. Piroonlerkgul, *J. Powe. Sourc.*, **159**, 1274 (2006).