

## 합성천연가스 생산을 위한 고효율 Ni계 촉매의 제법에 따른 촉매의 반응특성 조사

장선기\*, 박노국\*, 이태진\*<sup>†</sup>, 고동준\*\*, 임효준\*\*\*, 변창대\*\*\*

\*영남대학교 화학공학과, \*\*포항산업과학연구원, \*\*\*포스코 에너지사업부

## Reactivity Test of Ni-based Catalysts Prepared by Various Preparation Methods for Production of Synthetic Nature Gas

SEONKI JANG\*, NOKUK PARK\*, TAEJIN LEE\*<sup>†</sup>, DONGJUN KOH\*\*, HYOJUN LIM\*\*\*, CHANGDAE BYUN\*\*\*

\*School of Chemical Engineering, Yeungnam University, 214-1 Dea-dong, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do, 712-749, Korea

\*\*Coal Chemical Processing Team, RIST, San 32, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang 790-330, Korea

\*\*\*Energy Business Dept. Coal Gasification Project Team, POSCO, 892 Daechi4-dong, Gangnam-gu, Seoul, Korea

### ABSTRACT

In this study, the Ni-based catalysts for the production of synthetic natural gas were prepared by various preparation methods such as the co-precipitation, precipitation, impregnation and physical mixing methods. The ranges of the reaction conditions were the temperatures of 250~350°C, H<sub>2</sub>/CO mole ratio of 3.0, the pressures of 1 atm and the space velocity of 20000 ml/g-cat.·h. It was found that the catalyst prepared by precipitation method had higher CO conversion than the catalyst prepared by co-precipitation method. While the catalyst prepared by precipitation method had the formation of NiO structure, the catalyst prepared by co-precipitation method had the formation of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> structure. It was confirmed that Ni-based catalyst prepared by the physical mixing method had the lowest CO conversion because it was deactivated by the production of Ni<sub>3</sub>C during the methanation. As a result, it was shown clearly that Ni-based catalysts prepared by impregnation method expressed the highest catalytic activity in CO methanation.

**KEY WORDS** : Catalytic preparation method(촉매 제법), Methanation(메탄화반응), SNG(합성천연가스), Sintering(소결현상), Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst(니켈/알루미나 촉매)

### 1. 서 론

<sup>†</sup>Corresponding author : tjlee@ynu.ac.kr

[ 접수일 : 2011.3.31 수정일 : 2011.4.21 게재확정일 : 2011.4.22 ]

최근 국제적인 에너지 수요가 급증하고 있는데, 이는 중국, 인도, 브라질과 같은 거대 국가들의 경제

성장에 따른 영향으로 볼 수 있다. 이와 같은 에너지 수요량의 증가에 대비한 공급은 오히려 불안정한 상태로 변동되고 있으며, 국제 정세에 따른 중동의 석유공급 불안정과 천재지변 등이 원인이라 판단된다. 에너지 수입의존도가 97%에 이르는 한국의 경우, 에너지 안보문제를 해결하기 위해서 반드시 차세대 에너지 기술개발에 많은 투자를 해야만 한다. 가까운 미래의 에너지 확보를 위한 기술개발 사업으로 청정석탄에너지기술이 하나의 대안이 될 수 있을 것이라 기대된다. 저가의 석탄을 가스화로부터 합성가스(syngas, CO, H<sub>2</sub>)를 생산하고, 합성가스로부터 합성천연가스(SNG)를 생산하게 되면, 전량 수입에 의존하던 천연가스 시장의 변화를 이룰 수 있을 것이다. 한편, 이미 구축된 천연가스 인프라(저장시설 및 가스배관)를 이용할 수 있어 공급 및 사용에 관한 신규 시설투자비가 소요되지 않는다는 장점이 있다. 석탄은 화석연료 중 가장 긴 가체연환을 지니고 있으며, 전 세계 곳곳에 널리 분포되어 있어 자원 확보 및 공급이 원활한 장점을 지니고 있다. 그러므로 합성천연가스를 생산하기 위한 촉매공정 기술의 국산화는 액화천연가스(LNG)의 국외 의존도를 낮추고 동시에 국내 에너지시장의 경쟁력을 한층 높일 수 있는 계기가 될 수 있다<sup>1,2)</sup>.

본 연구에서는 합성가스로부터 메탄을 합성하기 위한 Ni계 촉매의 제법을 개발하고자 하였다. Ni계 촉매의 제법 개발에서 촉매의 높은 활성, 높은 안정성, 그리고 높은 내구성이 고려되었다<sup>2-5)</sup>. Ni계 촉매가 높은 촉매활성을 가지기 위해서는 Ni의 고분산이 매우 중요하다고 할 수 있고 이를 위해서는 높은 표면적을 가지는 적당한 지지체가 선택되어야 한다. 또한 지지체에 담지된 활성물질의 최적 담지량이 선정되어야 하며, 최적 담지량의 결정에서 촉매의 안정성이 함께 고려되어야 한다. 특히, 메탄합성 반응은 심한 발열을 동반하기 때문에 단일조건에서 반응이 이루어질 경우, 반응기내 촉매층의 급격한 온도상승을 피할 수 없다. 이 과정에서 촉매는 고온에 노출되며, 열적 안정성이 낮은 Ni의 경우 소결(sintering)에 의한 비활성화로 수명이 단축될 수 있다. 본 연구에서는 Ni과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 이루어진 메탄화

촉매를 제조하기 위하여 4 가지 제법을 적용하였으며, 반응실험과 기기분석으로부터 각각의 제법에 따른 촉매의 성능 및 물리화학적 거동 등이 조사되었다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매 제조

본 연구에서는 4 가지 촉매제법으로 nickel과 alumina를 동시에 침전시켜 solid solution 상태로 제조하는 공침법과 상용 알루미늄 기공 및 외부 표면에 nickel을 침전시켜 활성성분을 분산시키는 침전법, nickel의 단순 침전으로 제조된 NiO와 상용 알루미늄을 물리적으로 혼합하는 물리혼합법, 그리고 상용 알루미늄의 표면에 Ni을 담지하는 함침법(impregnation)이 사용되었다. 촉매제조에 사용된 nickel의 전구물질로 nickel nitrate hexahydrate(Aldrich Co. 99.999%)가 사용되었으며, Ni 및 알루미늄의 침전을 위한 침전제로 ammonium bicarbonate(Aldrich Co. reagent grade)가 사용되었다.

공침법과 침전법에서 전구물질로부터 침전을 생성하기 위하여 침전제를 첨가하였으며, 침전제는 전구물질 용액의 pH가 6.8-7.2 정도까지 첨가하였다. 침전 생성물은 여과 및 세척 후, 110°C에서 12 h동안 건조하고, 500°C에서 4 h동안 소성하였다. 공침법으로 제조된 촉매는 압출성형 후 100-200μm크기로 체분리하여 촉매활성실험에 사용하였다. 침전법은 상용 알루미늄을 분쇄 후, 100-200μm크기로 체 분리된 상용 알루미늄의 표면과 기공 내에서 활성 성분인 Ni이 침전되도록 하였다. 공침법과 침전법으로 제조된 촉매의 Ni 함량이 약 20wt%가 되도록 전구물질의 첨가량이 조절되었다.

물리혼합법은 nickel nitrate를 ammonium bicarbonate를 이용하여 침전시켜 고흡물을 얻은 후, 얻어진 20wt% Ni침전물과 상용 알루미늄을 물리적으로 혼합하여 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매로 제조하였다. 촉매를 적당한 크기로 성형하기 위해서 3wt% CaO를 무기성 결합제로 사용하였다.

함침법에 의한 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 제조과정은 회전

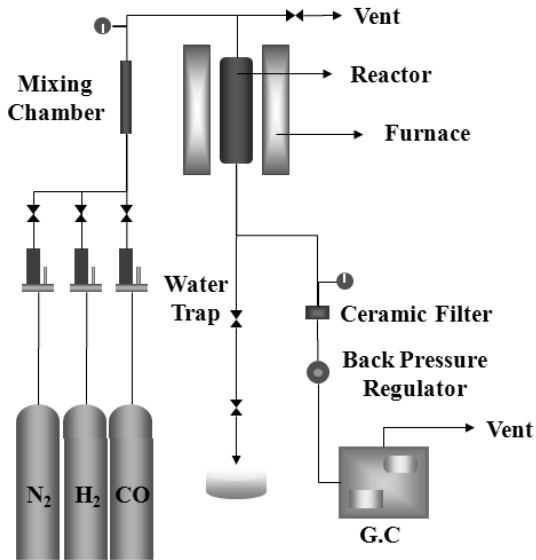


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for the production of synthetic natural gas

진공증발기를 사용하여 nickel nitrate 수용액에 상용  $\gamma$ - alumina(Strem chemical Co. 99+)를 분쇄 후, 100-200 $\mu$ m크기로 체 분리된 상용  $\gamma$ - alumina를 첨가하여 45 $^{\circ}$ C에서 2 h동안 교반한 후 진공조작으로 수분을 제거하여 Ni를 알루미늄에 담지하였다. 담지된 Ni의 함량은 5-25wt%범위로 변화시켜 활성물질의 담지량에 따른 촉매활성을 비교하고자 하였다. 함침이 완료된 시료는 침전법과 동일한 조건에서 건조 및 소성하였다.

## 2.2 실험장치 및 방법

본 연구에서 제조된 촉매의 성능평가로부터 촉매 활성을 비교하기 위하여 Fig. 1과 같은 고정층 촉매 반응장치를 설계 및 제작하였다. 촉매반응기로 1/2 inch SUS 316재질의 관을 사용하였으며, 반응물의 농도를 조절하기 위한 질량유량조절기(MFC, mass flow controller)를 설치하였다. 또한 반응기 출구는 1/8 inch packed column에 Carbosphere(Supalco Co.)와 TCD가 분리관 및 검출기로 장착된 G.C(Donam instrument, 2400A)와 직접 연결하여 수분을 제외

한 반응물과 생성물의 농도변화를 분석하였다. 메탄 합성반응으로부터 생성된 물은 반응기 출구를 냉각하여 응축시켰으며, water trap을 설치하여 주기적으로 수분을 제거시켜 줄 수 있도록 장치를 설치하였다. SNG합성을 위한 반응온도 범위는 250-350 $^{\circ}$ C, 압력은 1 atm, 그리고 공간속도는 20000ml/g $\cdot$ cat $\cdot$ h에서 실험이 수행되었다. 촉매의 활성평가를 위한 실험이 진행되기 전에 촉매 전처리 과정으로 NiO를 환원시켰으며, 500 $^{\circ}$ C에서 5 h동안 반응기로 5vol%의 H<sub>2</sub>를 유입시켜 촉매를 환원시켰다<sup>6,7)</sup>.

WGS 반응으로부터 수소의 생성에 의한 반응특성 변화는 반응기 출구의 유량변화를 기록하여 수소생성에 대한 반응거동을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 촉매특성평가

#### 3.1.1 비표면적 측정

공침법, 침전법, 함침법, 물리혼합법으로 제조된 각 촉매의 반응 전·후 표면적은 질소 흡착법에 의한 표면적 측정장치(GEMINI 2375, Micromeritics)에 의해서 질소 흡착량이 측정되었으며, BET식으로 표면적이 계산되었다. 표면적 측정을 위한 전처리 과정으로 2 h 동안 He 가스 분위기에서 200 $^{\circ}$ C로 열처리 되었다.

서로 다른 제법으로 제조된 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매들의 표면적은 동일한 함량에도 불구하고 차이가 있었으며, 반응 후 표면적의 변화정도도 다른 것으로 확인되었다. 반응 전에는 공침법은 107.5m<sup>2</sup>/g, 침전법은 127.6m<sup>2</sup>/g, 함침법은 140.1m<sup>2</sup>/g, 물리혼합법은 132.2m<sup>2</sup>/g 정도의 표면적을 가지는 것으로 확인되었다. 높은 표면적은 알루미늄에 의한 지지체 효과로 판단된다. 함침법으로 제조된 촉매의 표면적이 가장 넓었는데, 지지체의 표면에 고분산 되었기 때문이라 할 수 있다. 침전법과 물리혼합법은 알루미늄의 높은 표면적으로 인하여 제조된 촉매의 표면적이 높게 유지되었다고 판단된다. 촉매의 활성평가 후, 각 촉매의 표면적은 감소되었으며, 표면적 감소된

Table 1 Surface area by various preparation methods

Preparation method	Surface area, m <sup>2</sup> /g	
	Fresh	Reacted
Co-precipitation	107.5	100.1
Precipitation	127.6	123.8
Impregnation	140.1	135.3
Physical mixing	132.2	89.4

정도도 서로 다른 것으로 확인되었다. Ni촉매의 표면적 감소는 20wt%의 높은 함량으로 함유된 Ni의 소결이 주된 원인이라 판단된다. 활성물질의 함량이 낮은 경우에는 활성물질의 소결(sintering)에 의한 비활성화로부터 활성점 수만 감소되지만, 함량이 높은 경우에는 활성점 수와 표면적이 함께 감소되는 결과가 초래될 수 있다. 메탄 합성반응은 심한 발열이 동반되기 때문에 Ni의 소결이 진행되며, 촉매의 제법에 따른 Ni의 분산성과 비활성화 및 표면적 감소가 상호 연관성을 가지게 된다. 분산도가 높은 경우에는 소결에 의한 표면적 변화가 적을 것이며, 분산도가 낮은 경우에는 소결에 의한 표면적 감소가 클 것이다. 즉, 동일한 함량으로 함유된 Ni의 분산성이 높은 경우, 소결에 의한 비활성화가 낮을 것이라는 것을 의미한다. Table 1에 나타난 것과 같이, 공침법의 경우 Ni과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 solid solution을 이루기 때문에 높은 분산성으로 인하여 표면적 감소가 적으며, 침전법과 함침법의 경우에도 비교적 Ni의 분산성이 높기 때문에 표면적 감소가 적은 것으로 판단된다. 그러나 물리혼합법의 경우, Ni과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 벌크상태로 혼합되었기 때문에 소결억제 효과가 매우 낮다고 할 수 있다.

### 3.1.2 XRD pattern 결정 분석

각기 다른 제법으로 제조된 촉매의 결정 상태를 분석하기 위하여 X-선 회절(x-ray diffraction, XRD) 분석을 수행하였으며, 분석결과는 Fig. 2에 나타내었다. X-선 회절 분석에 사용된 기기는 Cu-Kα target (K-α1 wavelength=1.5406 Å)을 사용하는 X'Pert PRO MPD(PANalytical Division)이며, 전압과 전류는 40

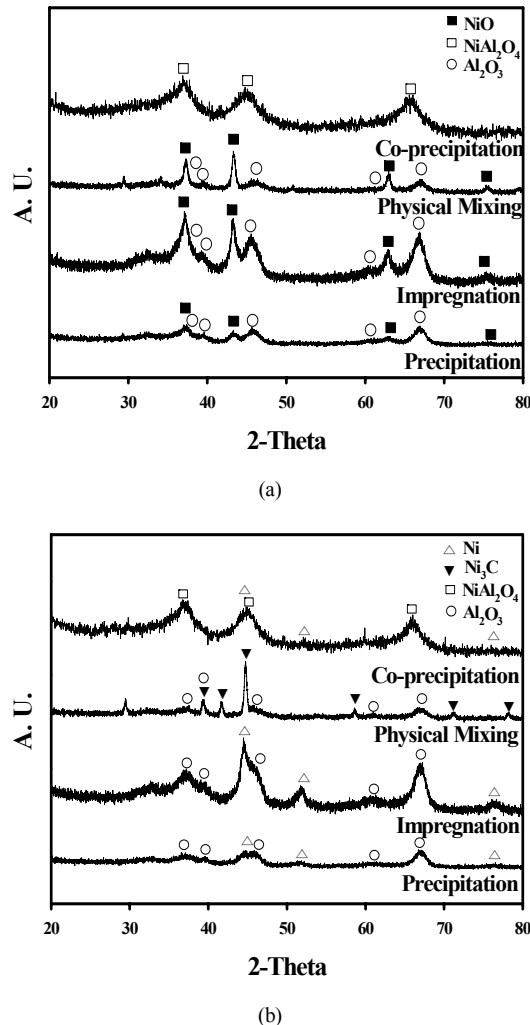


Fig. 2 XRD patterns of Ni-based catalysts prepared by various methods (a) Fresh, (b) Reacted (Temp.: 300°C, Pressure: 1atm, Space velocity : 20000 ml/g<sub>cat.</sub>·h, [H<sub>2</sub>]/[CO]=3.0)

kV, 30mA인 상태에서 주사속도를 10°/min으로 하여 20-80°의 2θ 범위에서 X선 회절 패턴이 측정되었다. 공침법으로 제조된 fresh 촉매의 경우 XRD 분석결과는 Fig. 2(a)에 나타난 것과 같이 다른 방법으로 제조된 촉매와 전혀 다른 구조를 가지는 것으로 확인되었다.

즉, 공침법으로 제조된 Ni계 촉매의 구조는 spinel 구조의 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>인 것으로 확인되었고, 함침법과 침전법 그리고 물리혼합법으로 제조된 촉매들은 NiO

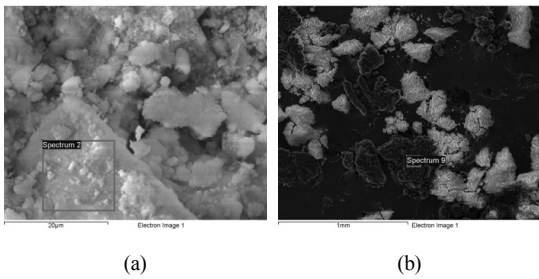


Fig. 3 SEM/EDS images of Ni-based catalyst prepared by physical mixing method, (a) Fresh, (b) after reaction for 30 h

와  $Al_2O_3$ 로 구조가 확인되었다. 또한  $300^\circ C$ ,  $20000\text{ ml/g}_{\text{-cat}} \cdot \text{h}$  조건에서 반응 후 XRD peak pattern에서 물리혼합법으로 제조된 촉매의 경우 Fig. 2 (b)와 같이  $Ni_3C$ 가 관찰되었다. 이는 상용  $\gamma-Al_2O_3$ 의 높은 산성으로 인한 카본 코킹현상으로 판단된다. 다른 제법으로 제조된 촉매들은 Ni이 알루미늄에 담지되거나 solid solution을 이루고 있기 때문에 Ni의 높은 활성으로 인하여 카본 코킹이 발생이 매우 미미하지만, 물리혼합으로 제조된 촉매의 경우에는 알루미늄과 Ni성분이 분리된 상태이므로 알루미늄에 흡착된 CO에 의한 코킹으로  $Ni_3C$ 의 생성이 진행되는 것으로 판단된다. 또한 표면적 측정결과에서 확인된 바와 같이 Ni의 소결로부터 메탄합성을 위한 촉매 활성이 낮은 상태로 저하된 후 알루미늄의 산 촉매 특성에 대한 영향이 상대적으로 높아졌기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.1.3 SEM/EDS 성분분석

물리혼합법으로 제조된 촉매의 XRD 결과로부터 촉

Table 2 EDS analysis of Ni-based catalyst prepared by physical mixing method

Element	Fresh	Reacted
Ni wt%	21.9	0.87
C wt%	-	94.21
O wt%	43.43	4.92
Al wt%	34.65	-
Total	100	100

매표면에 생성된 것으로 판단되는 카본을 확인하기 위하여 분해능이  $137\text{eV}/5\text{B}-92\text{U}$ 인 energy dispersive X-ray spectrometer(EDS, HORIBA, EX-250)를 이용하여 촉매의 원소와 조성을 분석하였다. Fig. 3과 Table 2에 나타난 것과 같이 물리혼합법으로 제조된 촉매의 경우 성능 평가 후 촉매의 표면에 카본이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 카본의 생성으로부터 촉매의 활성이 저하되는 현상을 활성실험에서도 관찰할 수 있었다. Fig. 3(b)의 사진에서 관찰되는 것과 같이, 촉매 시료의 어두운 부분과 밝은 부분이 명확하게 구분되었다. 어두운 부분은  $Ni_3C$ 가 형성된 입자로서 카본과 카본-니켈이 카바이드를 형성한 부분인 것으로 판단된다. 그러므로 니켈과 알루미늄이 미시적으로 분리된 상태이고, 니켈은 고온에서 소결되어 표면적 감소와 함께 촉매적 활성을 잃어버리므로 알루미늄의 산 촉매 특성에 대한 영향이 커지게 되어 카본 코킹이 빠르게 진행되는 것으로 사료된다.

## 3.2 촉매 활성평가

### 3.2.1 Ni 담지량에 대한 영향

촉매 제법에 따른 메탄화 반응에 대한 촉매활성을 조사하기 전에 Ni의 담지량을 변화시켜 최적 활

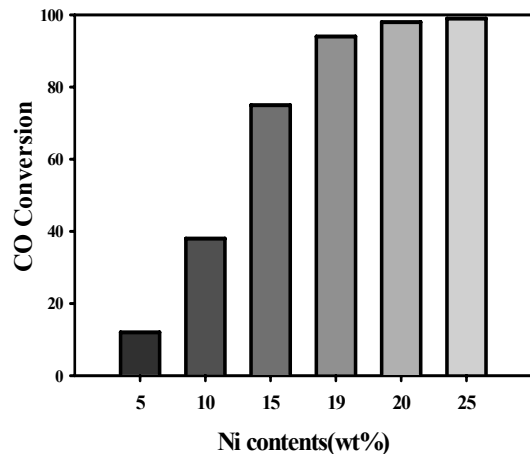


Fig. 4 Conversion of CO with changing Ni contents of catalyst for synthesis of SNG

성물질 담지량을 조사하고자 하였다. 활성물질인 Ni을 5-25%의 범위로 담지량을 조절하여 함침법으로 촉매를 제조하였으며, 이들 촉매의 성능평가 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 성능평가를 위한 초기 반응온도는 300℃, CO/H<sub>2</sub>비는 1/3, 공간속도는 20000ml/g<sub>cat</sub>.h로 유지하였다. 실험결과 Ni 함량이 5wt%인 촉매의 CO 전환율은 12%, 10wt%인 촉매의 CO 전환율은 37%, 15wt%인 촉매는 75%, 19wt%인 촉매는 94%, 그리고 20wt%이상 담지된 촉매는 98%전환율을 나타내었다. Ni의 함량이 높을수록 높은 CO전환율을 나타내었으며, 최대 전환율은 20wt%이상의 함량일 때 얻어졌다. 상용 촉매의 함량이 20%이상인 것을 고려한다면, 메탄화 촉매에 Ni함량은 20wt% 이상 유지되어야 할 것이라 판단된다. 메탄화 반응에서 활성물질로 작용하는 Ni성분의 함량이 높아질수록 반응공정에 촉매의 충전량을 줄일 수 있으나, Ni성분의 함량이 높아질수록 소결에 의한 촉매 활성점은 오히려 감소되어 촉매의 수명이 줄어들 수 있다. 그러므로 적당한 함량을 유지하는 것이 바람직하다. 본 연구의 실험으로부터 얻어진 메탄합성을 위한 촉매의 Ni함량은 20wt%가 적당하다고 판단된다.

### 3.2.2 촉매 제법에 대한 영향

공침법, 침전법, 함침법, 물리혼합법으로 각각 제조된 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 메탄화 반응성을 조사하기 위하여 0.6g 정도의 촉매를 반응기에 충전하고, 초기 반응온도를 300℃로 조절한 후 반응물인 CO와 H<sub>2</sub>를 1:3의 비로 반응기에 유입시켰다. 이때 공간속도는 20000ml/g<sub>cat</sub>.h로 고정하였다. 이와 같은 조건에서 메탄화 반응으로부터 얻어진 CO 전환율을 Fig. 5에 나타내었다. 공침법으로 제조된 촉매의 경우, CO 전환율은 반응시작 후 1h 이후부터 증가되기 시작하여 10h 이후에는 60%정도까지 증가되었으며, 그 후 일정하게 유지되었다. 초기 반응에서 CO 전환율이 매우 낮았고 반응시간이 지날수록 촉매의 성능이 회복되는 경향으로 나타났다. 이와 같은 반응거동은 XRD peak pattern에서 알 수 있듯이 공침법으로 제조된 Ni계 촉매의 구조가 spinel 구조

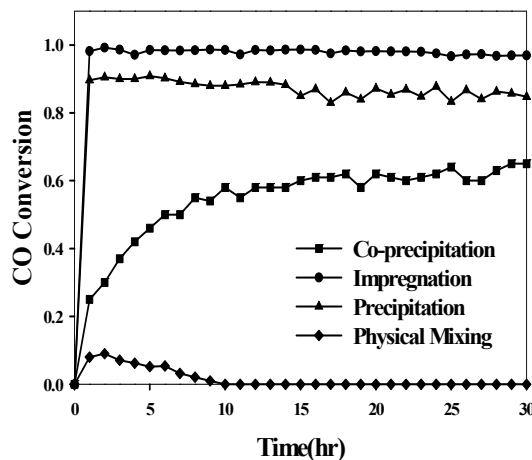


Fig. 5 CO conversion of catalyst prepared by various methods (Temperature : 300℃, Pressure : 1atm, [H<sub>2</sub>] / [CO]=3.0, Space Velocity : 20000 ml/g<sub>cat</sub>.h)

인 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>인 것이 원인이라 할 수 있다. 일반적으로 spinel 구조로 합성된 nickel aluminate는 촉매활성이 매우 낮고 열적 안정성이 높은 물질로 알려져 있다. 공침법으로 제조된 촉매의 초기 반응성이 매우 낮은 이유는 Ni과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 복합물질인 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 형성으로부터 촉매적 활성이 매우 낮기 때문이라 할 수 있다. 그러나 이와 같은 복합금속산화물의 경우에도 높은 환원성 분위기에서 장시간 노출될 경우에는 Ni과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 분해되는 경향이 있는데, 이러한 이유에서 반응이 지속될 경우 촉매활성이 회복되는 것이라 판단된다.

앞서 기술된 바와 같이 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매를 공침법에 의해서 활성물질과 지지체를 동시에 침전시켜 제조된 촉매는 소성과정에서 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 같은 스피넬 구조의 복합산화물이 형성되어 촉매의 활성이 상당히 저하되는 것으로 나타났다. 이와 같은 문제를 극복하기 위하여 촉매를 침전법으로 제조하였다. 이 촉매의 구조는 상용알루미나를 지지체로 사용하여 지지체인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면 및 기공 내 표면에 침전반응으로부터 생성된 Ni성분이 담지된 형태를 유지하게 된다. 그러므로 Ni은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 넓은 표면에 고 분산되어 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 즉, 활성 성분은 침전법에 의해서 제조되지만 지지체는 상용촉

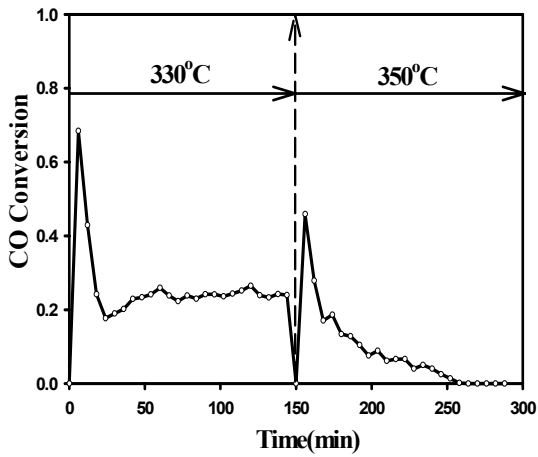


Fig. 6 CO conversion of catalyst prepared by physical mixing method (Temperature : 330°C, 350°C, Pressure : 1atm, Space Velocity : 20000 ml/g<sub>cat</sub>·h, [H<sub>2</sub>] / [CO]=3.0)

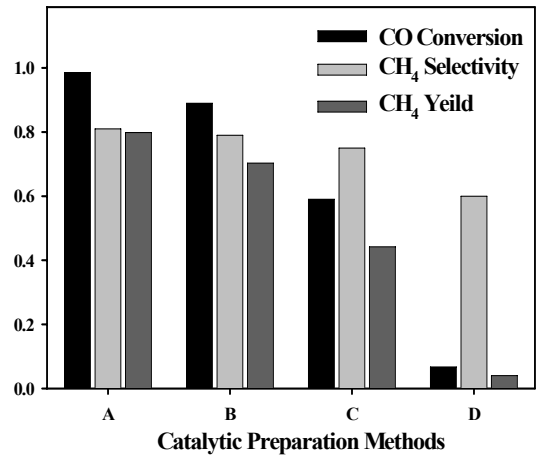


Fig. 7 CO conversion, CH<sub>4</sub> selectivity and CH<sub>4</sub> yield of catalysts prepared by various preparation methods (A : Impregnation, B : Precipitation, C : Co-precipitation, D : Physical mixing, Temperature : 300°C, Pressure : 1atm, Space Velocity : 20000 ml/g<sub>cat</sub>·h, [H<sub>2</sub>] / [CO]=3.0, for 8h)

매를 그대로 이용하기 때문에 소성과정에서 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성되지 않는 것이 특징이다. 또한 상용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 넓은 표면적을 이용할 수 있다는 것이 장점이라 할 수 있다. Fig. 5와 같이 침전법으로 제조된 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 적용한 메탄화 반응에서 CO 전환율은 80% 이상으로 30h 동안 유지되는 것을 확인하였다. 또한 CO 전환율에서 주기적으로 값이 변화되는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 카본의 생성과 함께 생성물인 수분에 의해서 카본이 제거되는 현상이 반복되는 오실레이션 현상(oscillation effect)에 의한 것으로 판단된다. 공침법에 의해서 제조된 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 비교하여 촉매활성이 상당히 개선되었음을 알 수 있는 결과를 얻었다.

함침법으로 제조된 촉매의 경우에는 Fig. 5에 나타난 것과 같이 300°C의 초기반응온도에서 98%이상의 CO 전환율을 나타내었으며, 초기 반응온도를 250°C로 낮춘 경우에도 38%정도의 CO 전환율을 나타내었다. 또한 촉매의 활성은 30h동안 지속적으로 유지되었으며, 특별한 비활성화 거동은 관찰되지 않았다.

물리혼합법으로 제조된 촉매의 활성을 평가하였다. Fig. 5에 나타난 것과 같이 300°C 실험에서 촉매의 활성이 상당히 낮은 것으로 확인되었고 10 h이 채 유지되지 않았다. 따라서 반응온도를 330°C로 조절

하여 촉매반응실험을 수행하였는데, Fig. 6에 나타난 것과 같이 반응초기에는 약 70% 정도의 CO 전환율을 나타내었으나, 이내 촉매활성이 급격히 저하되어 25%정도로 감소된 후 유지되었다. 실험이 진행되는 과정에서 반응온도를 350°C로 승온하여 실험을 진행한 결과, 350°C에서의 반응이 시작 후 50%정도의 CO 전환율을 얻었다. 그러나 즉시 촉매활성이 저하되어 CO 전환율이 0%에 수렴하였다. 촉매의 활성이 낮고, 비활성화가 급격히 진행되는 것은 Ni의 소결과 카본 코킹으로 판단할 수 있다. 반응 후에 회수된 촉매의 XRD 분석에서 Ni<sub>3</sub>C가 관찰되었고, EDS분석에서도 카본침적이 확인되므로 카본의 촉매독 작용으로 비활성화가 진행되었다고 할 수 있다.

이상에서의 각 촉매제법에 따른 반응활성조사 결과를 Fig. 7에 CO전환율과 CH<sub>4</sub>의 선택도 그리고 CH<sub>4</sub>의 수율로 각각 나타내었다. Fig. 7에 나타난 것과 같이 함침법으로 제조된 촉매의 CH<sub>4</sub>선택도가 가장 높았으며 물리혼합법으로 제조된 촉매의 CH<sub>4</sub>선택도가 가장 낮았고 이는 CH<sub>4</sub> 수율과도 같은 결과를 보여주었다. 또한 CH<sub>4</sub>선택도가 본 실험과 같이 상압일 경우 함침법으로 제조된 촉매에서 80%정도로 이는 WGS(water-gas shift)반응에 의한 영향으로 판

단된다. 즉, 반응물에 함유된 일산화탄소가 메탄화 반응으로부터 생성된 수분과 반응하여 수소와 이산화탄소를 생성하여 요구되는 생성물인 메탄의 선택도가 80%정도 낮게 되고 CO전화율은 높은 것으로 판단된다. 그러나 고압 조건에서는 생성된 수분의 응축으로 인하여 WGS반응이 상압에서 보다 적게 일어나기 때문에 메탄의 선택도는 높아질 것이라 판단되며 이는 메탄화 반응으로부터 메탄의 수율을 높이는 조건으로는 고압조건이 유리하다고 판단된다.

#### 4. 결 론

- 1) 공침법으로 제조된 촉매는  $NiAl_2O_4$ 의 형성으로 초기 반응성이 매우 낮다.
- 2) 물리혼합법으로 제조된 촉매는 nickel의 소결로부터 메탄화 반응에 대한 촉매활성을 잃게 되며, 이로부터  $\gamma-Al_2O_3$ 의 높은 산성에 대한 영향이 높아져 카본이 형성되어  $Ni_3C$ 와 같은 촉매독의 형성으로 인한 비활성화가 초래되는 것으로 판단된다.
- 3) 침전법으로 제조된 촉매는 공침법이나 물리혼합법으로 제조된 촉매에 비해 높은 활성을 나타내었으며, 메탄화 반응에서 80%이상의 CO전화율이 얻어졌다.
- 4) 함침법으로 제조된 촉매는 다른 촉매 제법으로 제조된 촉매에 비해 높은 98%정도의 CO전화율을 가졌으며 30 h 동안 비활성화 거동이 관찰되지 않아 상대적으로 안정성이 높은 것으로 판단된다.

이상의 결과에서 촉매제법에 따른 반응활성은 함침법 > 침전법 > 공침법 >> 물리혼합법으로 정리할 수 있다. 함침법이 매우 높은 활성을 가지는 것으로 조사되었으나, 더 높은 함량의 Ni를 담지하기 위해서는 침전법이 고려되어야 할 것이다. 그러므로 메탄화 공정의 운전조건에 따라서 적용되는 촉매의 제법도 달라져야 한다고 판단된다.

## 후 기

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(2009T100100674)으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) 유영돈, 김수현, 윤용승, 진경태, “석탄 이용 합성천연가스(SNG) 제조 기술”, 한국공업화학회지, Vol. 12, No. 3, 2009, pp. 38-57.
- 2) Greyson M., Demeter J.J., Schlesinger M.D., Johnson G.E., Jonakin J., Myers J.W., Synthesis of Methane, Technical report, Bureau of Mines, Report of Investigation 5137, Department of the Interior, 1955.
- 3) C.Y. Wen, P.W. Chen, K. Jato and F. Galli, Optimization of fixed bed methanation processes, Technical report, West Virginia University 1969.
- 4) A. E. Cover, D. A. Hubbard, S. K. Jain, K. V. Shah, P. B. Koneru, and E. W. Wong, Review of selected shift and methanation process for SNG production, Gas Research Institute 1985.
- 5) Strakey J.P., Forney A.J., Haynes W.P., Methanation in coal gasification processes, Technical report, Pittsburgh Energy Research Center prepared for US Energy Research and Development Administration, PERC/IC-75/1, Pittsburgh Energy Research Center, 1975.
- 6) 류재춘, 차광서, 이동희, 이영석, 박주식, 김영호, “니켈 기반 혼합 산화물의 수소환원 특성 : TPR 및 XRD연구”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 21, No. 2, 2010, pp. 89-97.
- 7) Chiuping Li, Yu-Wen Chen, “Temperature-programed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method”, Thermochimica Acta 256, ELSEVIER, 1995, pp. 457-465.