

조촉매가 담지된 Ni/HY 촉매상에서 메탄의 건식 개질 반응 연구

정 현 도*

한국에너지기술연구원 청정연료연구실
34129, 대전광역시 유성구 가정로 152

(2017년 4월 24일 접수; 2017년 5월 16일 채택)

Dry Reforming of Methane over Promoters Added Ni/HY Catalysts

Heondo Jeong*

Clean Fuel Laboratory, Korea Institute of Energy Research
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

(Received for review April 24, 2017; Accepted May 16, 2017)

요 약

HY 제올라이트에 담지된 Ni 촉매 및 Mg, Ca, K 그리고 Mn 등이 조촉매로 함께 담지된 Ni/HY 촉매상에서 메탄의 건식 개질 반응을 수행하였다. 촉매는 초기 함침법으로 제조하였으며 제조된 촉매는 XRD, BET, SEM 및 TGA 분석을 통하여 반응 전후의 촉매 변화를 고찰하였다. Ni의 담지량이 증가함에 따라 메탄의 전환율 및 생성물의 수율이 증가하였으며 Ni의 담지량이 13 wt% 일 때 메탄의 전환율이 최대를 나타내었다. Mg를 조촉매로 함께 담지하였을 때 촉매의 탄소에 대한 저항성이 크게 증가하였으며 이에 따라 촉매의 장기 안정성이 크게 향상되었다. 이는 조촉매로 담지된 Mg가 Ni의 입자 크기를 작게 하여 Ni의 분산도를 향상시키고 촉매의 비활성화를 방지하기 때문인 것으로 나타났다.

주제어 : 건식 개질 반응, 제올라이트, 니켈 촉매, 조촉매

Abstract : Dry reforming of methane to synthesis gas was investigated over a series of Ni/HY catalysts promoted by Mg, Ca, K and Mn. These catalysts were characterized by XRD, BET, SEM, and TGA analyses before and after the reaction. Conversions and product yields were increased with increasing nickel loading up to 13 wt%. Among the catalysts tested in this work, the Ni-Mg/HY catalyst showed the highest carbon resistance and the most stable catalytic performance. It was revealed that the addition of Mg promoter reduced the nickel particle size and produced the highly dispersed nickel particles, and consequently, retarded the catalyst deactivation.

Keywords : Dry reforming, Zeolite, Ni catalyst, Promoter

1. 서 론

산업혁명 이래 지구상에서 사용 할 수 있는 가장 풍부하고 비용이 저렴한 에너지원인 화석연료의 사용으로 인해 발생되는 이산화탄소는 지구 온난화를 유발하는 대표적인 온실가스로 지구 온실 효과 원인의 약 50% 이상을 차지하는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 이산화탄소의 배출 규제 및 이의 처리 기술에 대한 관심이 더욱 고조되고 있으며 최근 이산화탄소를 유용한 화학물질로 전환하고자 하는 연구가 활발히 진

행중에 있으며 특히 이산화탄소의 화학적 처리 방법 중 하나인 메탄의 건식 개질 반응에 의한 합성 가스 제조는 값싼 탄소 자원 중 하나인 메탄을 사용하여 고부가가치의 합성 가스 얻을 수 있으며 또한 기존의 수증기 개질 반응에 비하여 일산화탄소의 비가 큰 합성 가스를 제조 할 수 있다는 장점이 있기 때문에 새로운 C1 화학분야로서 관심이 집중되고 있다[1-8].

메탄의 건식 개질 반응은 1928년 Fischer와 Tropsch 등에 의하여 처음 연구된 이래 화학에너지 전송 시스템에 적용되어 검토되어 왔으며 촉매적인 관점에서 본격적인 연구가 시

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hdjung@kier.re.kr; Tel: +82-42-860-3154; Fax: +82-42-860-3133

doi: 10.7464/ksct.2017.23.2.213 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

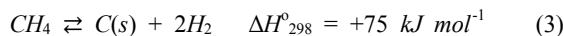
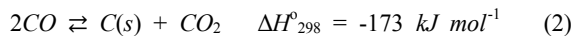
Table 1. Enthalpy of reaction with carbon dioxide

Reactions	ΔH° (298 K)
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+172.54 kJ mol ⁻¹
$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	+247.44 kJ mol ⁻¹
$C_2H_6 + 2CO_2 \rightarrow 4CO + 2H_2$	+429.82 kJ mol ⁻¹
$C_3H_8 + 3CO_2 \rightarrow 6CO + 2H_2$	+621.53 kJ mol ⁻¹

작된 것은 1980년대 후반부터 이다. 메탄의 건식 개질 반응식은 Equation (1)과 같이 표현될 수 있으며 여러 탄화수소에 대한 이산화탄소를 사용한 개질 반응의 반응식 및 반응 엔탈피는 Table 1에 나타내었다.



메탄의 건식 개질 반응은 이산화탄소가 매우 안정한 물질이기 때문에 개질 시 많은 에너지를 필요로 하게 되어 전환 반응에 어려움이 수반되지만 8족 전이금속 촉매의 조건하에서 메탄의 탈수소화와 이산화탄소의 일산화탄소 전환반응이 가능하게 된다. 이러한 8족 전이금속 중 니켈 촉매가 촉매의 가격 및 촉매 활성을 고려하였을 때 가장 적절한 촉매로 여겨지며 니켈계 촉매를 중심으로 연구가 이루어지고 있다[9,10]. 니켈 담지 촉매 상에서 메탄에 의한 이산화탄소의 개질 반응 시 가장 큰 문제점은 코크의 형성에 의한 촉매의 비활성화이다. 니켈계 촉매는 귀금속 촉매보다 코크의 침적이 더 쉽게 일어난다. 귀금속 촉매를 사용하면 코크의 침적에 의한 촉매의 비활성화가 거의 나타나지 않거나 적게 나타나지만 높은 촉매 가격으로 인한 실용상의 문제점이 있으므로 코크 침적에 의한 비활성화의 방지를 위한 니켈 촉매의 개선에 연구가 집중되고 있다. 열역학적 자료에 따르면 니켈 촉매 위의 코크는 주로 Boudouard 반응(Equation (2))과 메탄의 열분해 반응(Equation (3))을 거쳐 형성된다.



Equation (3)의 반응은 710 °C 이하에서 진행된다. Equation (2)의 반응은 열역학적으로 600 °C 이상의 온도에서 우세하

Table 2. Carbon species formed by Boudouard reaction

Structural type	Generation temperature (°C)	Reduction temperature with H ₂ (°C)
Adsorbed, Atomic (surface caride)	200 - 400	200
Polymeric, Amorphous fils or filaments	250 - 500	400
Filaments, Fibers, and/or whiskers	300 - 1000	400 - 600
Nickel carbide (bulk)	200 - 400	400 - 600
Graphitic (crystalline) platelets or films	200 - 400	550 - 850

고, 이 온도에서 열역학적으로 역반응이 유리해져 코크 제거가 이에 따라 일어날 수 있으며, 메탄 분해 반응과의 균형에 따라 코크 형성이 완화될 수도 있고, 심각해질 수도 있다. 코크의 형성은 대개 섬유질 모양의 ‘whisker’ 형으로 나타난다. Boudouard 반응과 메탄의 열분해 과정에서 생성되는 여러 종류의 탄소의 형태에 대해 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

니켈 촉매 표면 위의 탄소 침적과 더불어 니켈 담지 알루미늄 나 촉매의 경우 금속입자의 sintering과 활성이 없는 NiAl₂O₄ spinel의 형성 등이 촉매 비활성화의 주요 원인으로 지적되고 있다[11]. 특히 Gadalla와 Bower는 NiAl₂O₄ spinel의 형성이 촉매 구조의 붕괴를 일으킬 수 있다고 보고하였다. 따라서 알루미늄 담지 촉매를 사용한 메탄의 건식 개질 반응에서는 NiAl₂O₄ spinel의 형성을 최소화하는 것이 중요하고, 일반적으로 우수한 코크 저항성을 갖는 촉매를 개발하는 것이 바람직하다.

위에서 살펴본 바와 같이 메탄의 건식 개질 반응은 수증기 개질 반응과는 달리 촉매층 내의 탄소 침적 가능성이 매우 높기 때문에 니켈계 촉매에 여러 다른 금속을 조촉매로 첨가하여 우수한 촉매 활성을 나타내고 탄소 침적의 억제로 인한 life cycle가 긴 촉매의 개발이 필수적이라 할 수 있다. 니켈계 촉매는 주로 다공성 담체나 미세입자에 담지하여 사용하는데 이러한 담체로는 다공성을 이용한 니켈금속의 분산과 큰 표면적을 이용하여 반응성을 증가시키기 위한 알루미늄이나 실리카 등의 다공성 담체와 MgO, CeO, CaO 등의 산화금속을 사용하게 된다.

본 연구에서는 HY 제올라이트에 담지된 니켈 촉매상에서 메탄의 건식 개질 반응을 다양한 반응 조건 하에서 수행하고 촉매 비활성화에 가장 큰 영향을 미치는 탄소 침적을 효과적으로 억제하기 위하여 Mg, Mn, K 및 Ca 등을 조촉매로 첨가

Table 3. Carbon species formed by methane decomposition

Structural type	Formation	Effects	Temperature range (°C)
Encapsulating film	Slow polymerization of C _n H _m radicals on Ni-surface, into encapsulating film	Progressive deactivation	< 500
Whisker	Diffusion of C through Ni-Crystal, whisker growth with Ni-crysta at top	No deactivation of Ni-Surface; Breakdown of catalyst and increasing ΔP	> 450
Pyrolytic	Thermal cracking of hydrocarbon; diposition of C precursors on catalyst	Encapsulation of catalyst particle; deactivation and increasing ΔP	> 600

하여 조촉매의 첨가로 인한 촉매 활성 및 촉매의 비활성화 정도의 변화를 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 촉매의 제조

반응에 사용한 촉매의 담체로는 H⁺로 치환된 Y 제올라이트 (이하 HY)를 사용하였고 니켈의 담지는 함침법에 의해 담지하였다. Ni(NO₃)₂·6H₂O를 니켈 성분의 전구체로 사용하여 표면적이 큰 HY 지지체에 물리적으로 잘 혼합한 후 알루미늄 나 도가니에 넣고 공기 분위기 하에서 2 °C min⁻¹으로 500 °C 까지 승온 한 후 400 °C에서 3시간 소성하였다. 소성 온도가 550 °C 이상이 되면 Ni²⁺이온이 제올라이트의 Al₂O₃격자 상으로 확산되어 NiAl₂O₄의 스피넬 구조를 형성하게 되며 이 같은 구조는 니켈 금속의 활성을 저하시키는 요인으로 나타나므로 400 °C에서 3시간 동안 소성하여 촉매를 제조하였다.

조촉매가 첨가된 Ni/HY 촉매는 위의 제조방법과 동일한 방법으로 제조 하였으며, 조촉매와 니켈을 질량비에 따라 동시 함침 하였다. 조촉매는 탄소 침적 억제 및 촉매의 활성에 효과가 있는 것으로 알려진 알칼리 및 알칼리 토금속 즉인 Mg, Ca, K 그리고 8족 전이금속인 Mn을 사용하였다. 조촉매의 전구체는 Ni 전구체와 마찬가지로 금속 나이트레이트 형태를 사용하여 담지하였다. 조촉매가 첨가된 Ni/HY 촉매 역시 위의 소성과정과 마찬가지로 400 °C에서 3시간 동안 소성하여 Ni-promoters/HY 촉매를 제조하였다.

2.2. 메탄의 건식 개질 반응 실험 및 촉매 특성 분석

메탄의 건식 개질 반응은 상압에서 수행하였으며 고정층 연속식 반응기로 내경 8 mm, 길이 300 mm인 석영반응기를 사용하였다. 촉매층의 가열을 위해서 온도조절이 가능한 Furnace

를 반응기 중앙에 오도록 설치하고 촉매층의 중앙에 K-type의 열전대를 설치하여 PID 온도조절기로 반응 온도를 조절하였다. 촉매 1 g을 반응기에 넣고 수소와 질소의 비율이 1/2인 혼합 가스로 촉매를 500 °C, 3시간 동안 환원시킨 후 반응 실험을 수행하였다. 반응기로 공급되는 메탄과 이산화탄소는 CH₄ : CO₂ : N₂ = 1 : 1 : 2이 되도록 하였으며 이 때 반응물의 총 유량은 200 mL min⁻¹가 되도록 하였다. 반응온도는 400 - 800 °C에서 반응 실험을 수행하였으며 반응물과 생성물의 분석은 반응기에 on-line으로 연결되고 TCD 검출기가 장착된 gas chromatograph (HP7890)로 수행하였다. 실험 장치는 Figure 1에 나타내었다.

제조된 촉매의 담체와 금속의 상호작용, 금속-금속 간의 상호 작용, 그리고 환원후와 반응 후의 금속 성분의 변화 여부를 조사하기 위하여 X-ray 회절 분석(XRD) 분석을 수행하였다. RIGAKU 사의 D/Max2000-Ultimaplus를 이용하여 CuKα를 X-Ray 원으로 하여 5 - 70°의 범위에서 5° min⁻¹의 속도로 스캔하여 촉매의 XRD pattern을 얻었다.

또한 반응 전의 형상과 표면에 형성된 탄소의 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, JSM-6335F)을 사용하였고, BET 표면적 측정 장치(ASAP 2010, Micromeritics)를 이용하여 촉매의 비표면적 및 촉매의 세공분포에 관한 정보를 얻었으며 반응 후 촉매에 침적된 코크 양 및 코크의 형성 온도를 알아보기 위해 열중량분석장치(Thermogravimetric analyzer, TA4100)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응 온도에 따른 영향

메탄의 건식 개질 반응은 강한 흡열 반응으로 반응 특성 상 높은 온도의 반응 온도를 필요로 한다. 그러나 반응온도가

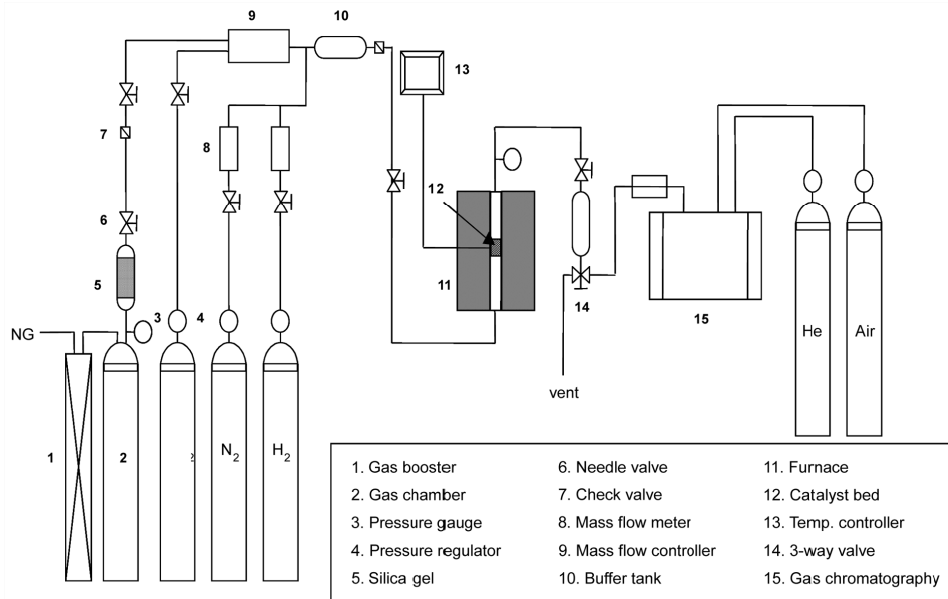


Figure 1. The schematic diagram of reaction apparatus.

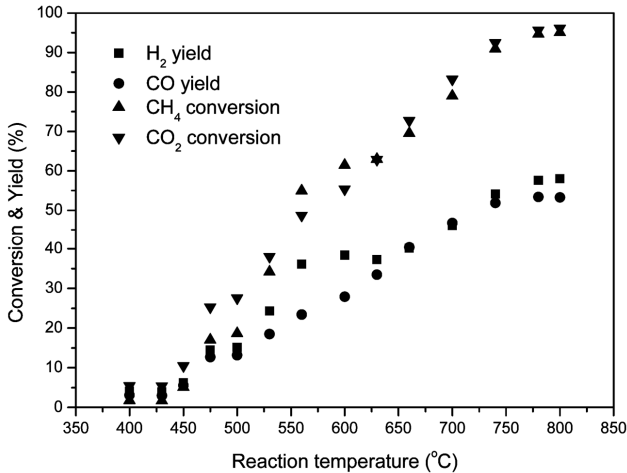


Figure 2. The effect of reaction temperature on conversion of CH₄, CO₂ and yield of CO, H₂ over 13 wt% Ni/HY catalyst.

너무 높을 경우 에너지 소비가 매우 크고 안전성에 문제가 있기 때문에 적절한 반응온도의 설정이 중요하다. 따라서 반응온도에 따른 반응물의 전환율 및 생성물의 수율을 알아보기 위해 10 wt%의 니켈을 담지된 Ni/HY 촉매를 사용하여 400 - 800 °C의 반응온도에서 반응실험을 수행한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 반응온도 400 °C 이하에서 반응물인 메탄과 이산화탄소 이외의 다른 생성물은 검출되지 않았다. 반응온도가 증가함에 따라 메탄과 이산화탄소의 전환율과 수소와 일산화탄소의 수율이 점차적으로 증가하였으며 800 °C 이상이 되었을 때 90% 이상의 반응물 전환율 및 생성물 수율을 나타낸 후 그 이상 반응온도에서는 촉매의 반응성에 커다란 차이를 보이지 않았다. 반응온도가 750 °C 이상의 고온에서는 낮은 온도에서의 반응에 비해 촉매의 비활성화가 빠르게 진행된다. 실제로 반응 6시간 후에는 전환율이 오히려 700 °C의 경우보다 낮은 것을 볼 수 있었다. 따라서 반응온도를 700 °C로 정하는 것이 타당할 것으로 생각된다.

고온의 반응온도에서 수소와 일산화탄소의 수율이 전환율에 비해 낮아지는 것을 볼 수 있다. 고온에서는 메탄의 분해 또는 Boudouard 반응에 의한 코크 형성 반응이 우세하기 때문에 반응 온도에 따른 반응물의 전환율 증가에 비하여 생성물의 수율 증가는 낮게 측정되는 것으로 생각되며 이렇게 생성된 코크는 촉매의 비활성화를 유발하기 때문에 이에 대한 연구는 좀더 진행되어야 할 것이다.

3.2. 니켈의 담지량에 따른 영향

니켈의 담지량에 따른 촉매의 반응 활성은 Table 4에 나타내었다. Ni/HY 촉매상에서 촉매의 활성은 니켈의 담지량이 10 wt% 이상일 경우 높은 반응성을 나타내었으며 니켈의 담지량이 증가함에 따라 촉매의 반응 활성이 증가함을 알 수 있었다. 니켈의 담지량이 13 wt%일 때 가장 좋은 반응성을 나타내었으며 13 wt% 이상 담지되었을 때에는 니켈의 담지량이 증가할수록 반응성이 저하되는 현상을 볼 수 있었는데

Table 4. Effect of Ni loading on the performance of Ni/HY catalyst in the dry reforming of methane at 700 °C after 1 h reaction

Loading weight of nickel (wt%)	Conversion (%)		Yield (%)	
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO
5	35	39	32	45
10	84	74	66	69
11	82	72	77	84
12	86	87	76	81
13	93	82	77	87
14	91	82	76	80
15	88	73	74	70
20	78	72	74	74

이는 니켈의 담지량이 큰 경우에는 HY에 담지된 니켈 입자의 크기가 증가함에 따라 코크의 생성이 우세해지므로 탄소의 침적에 의한 반응성의 저하 현상이 일어나는 것으로 생각된다. 또한 담지 촉매에서는 금속의 담지량이 클 경우 담지된 금속 입자가 담체와 실제로 결합하지 못하고 자유롭게 움직이면서 서로 뭉쳐서 더 이상 활성의 증가를 가져오지 못하고, 서로 뭉쳐진 입자들이 담체 내부의 세공을 막게되는 현상이 나타나는데 이러한 현상 역시 촉매의 활성 저하 원인으로 생각할 수 있다.

3.3. 조촉매의 종류 및 담지량에 따른 영향

니켈 담지 촉매에서 조촉매는 활성성분으로 작용하거나, 지지체의 산성도를 감소시키는 역할을 한다. 또한 조촉매의 첨가는 이산화탄소의 화학 흡착량 및 흡착 특성을 변화시켜 코크 생성을 억제하는 역할을 기대할 수 있다. 알칼리 토금속 조촉매의 첨가는 촉매의 이산화탄소 화학흡착량의 증가를 가져온다고 알려져 있으며 이것은 촉매 안정성 향상과 밀접한 관련이 있다고 여겨졌다. 반응 활성이 우수한 13 wt%의 니켈이 담지된 Ni/HY 촉매를 기준으로 보다 나은 메탄과 이산화탄소 전환율의 향상과 탄소 침적 억제 및 소결의 감소를 목적으로 13 wt% Ni/HY 촉매에 탄소 침적에 저항성이 있는 금속으로 알려진 Mg, Ca 등의 알칼리 토금속과 알칼리 금속인 K, 전이금속인 Mn을 무게비로 5 wt%를 담지하여 반응물인 메탄의 전환율을 살펴보았으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Mg, Mn, K을 첨가한 촉매는 13 wt% Ni/HY 촉매와 초기 메탄 전환율은 비슷하지만 반응시간이 경과함에 따라 13 wt% Ni/HY 촉매에 비해 촉매의 비활성화가 크게 억제됨을 알 수 있었다. 특히 Mg과 K을 첨가한 경우에는 24시간 반응후에도 메탄의 전환율이 90% 이상을 나타내어 같은 시간을 반응시킨 니켈만 첨가한 촉매보다 메탄의 전환율이 10% 이상 높음을 알 수 있었다. Ca을 조촉매로 담지한 경우 메탄의 전환율이 니켈만을 담지한 경우보다 적은 것을 알 수 있었는데 이는 조촉매 물질이 표면 탄소의 산화에 약간의 도움을 주지만, 니켈 금속과 결합력이 약함으로 소결을 억제하지 못하기 때문

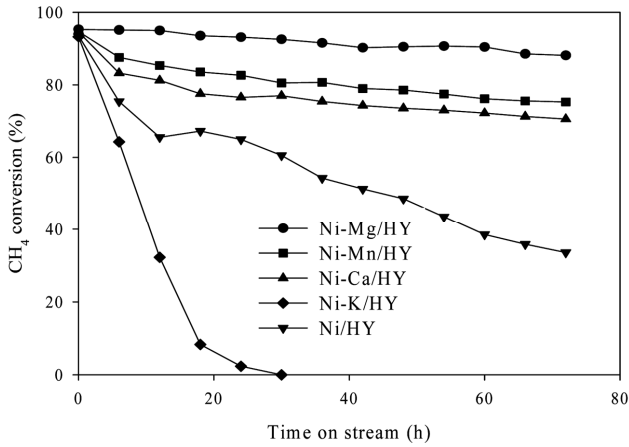


Figure 3. Effect of promoter on the performance of Ni/HY catalyst in the dry reforming of methane at 700 °C.

이며, Mg 첨가는 알칼리 금속과 니켈금속간에 결합력을 증가시켜 환원 시나 반응 시에 금속의 소결이 적게 일어나도록 하기 때문에 다른 조촉매를 첨가한 촉매들에 비해 높은 전환율을 나타낸 것으로 생각된다.

활성증가에 효과가 있는 우수한 조촉매로 Mg를 선정하여 최적의 담지량을 알아보았다. Mg의 담지량을 달리하여 촉매를 제조하고 제조된 각각의 촉매를 사용하여 메탄의 건식 개질 반응을 10시간 동안 수행하여 최적의 담지량을 확인하고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 3 - 10 wt%의 Mg가 조촉매로 담지된 Ni/HY 촉매를 제조하여 실험한 결과 3 wt%에서는 Ni/HY 촉매와 비슷한 활성을 보였고, Mg의 담지량이 증가함에 따라 촉매의 활성 역시 증가하여 5 wt%의 Mg를 담지된 촉매가 메탄 전환율이 95%를 나타내어 가장 높은 전환율을 보였다. 그러나 5 wt% 이상의 Mg가 담지되었을 때에는 Mg의 담지량이 증가함에 따라 촉매의 반응성은 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 5 wt%의 Mg를 조촉매로 담지한 Ni/HY 촉매가 촉매 활성이 가장 우수한 촉매인 것으로 확인되었다.

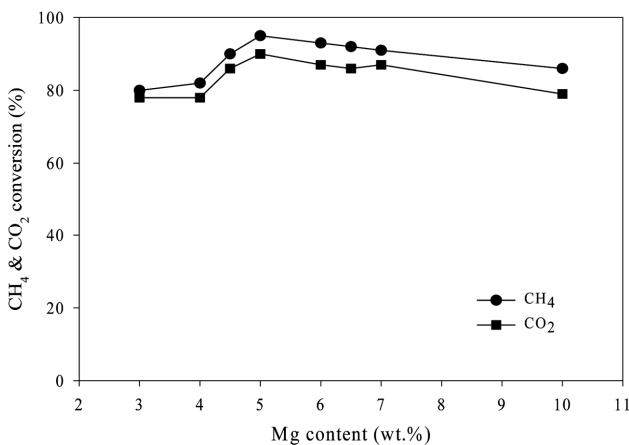


Figure 4. Effect of Mg loading on the performance of Ni/HY catalyst in the dry reforming of methane at 700 °C after 1 h reaction.

3.4. 촉매의 특성 분석

실험에 사용된 촉매의 XRD 분석을 통하여 Ni/HY 촉매에 함께 담지된 조촉매가 촉매의 비활성화 방지에 어떠한 역할을 하는지 알아보았다. Figure 5에 Ni/HY 촉매에 무게비로 5 wt%의 Mn과 Mg를 조촉매로 담지시킨 촉매의 반응 전 후의 XRD pattern을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응 전 촉매에서는 NiO의 peak가 확인되나 반응 후에는 Ni의 피크 및 Ni carbonate의 피크를 확인할 수 있었다. 이는 수소에 의하여 환원된 촉매가 코크의 침적으로 인하여 Ni carbonate의 형태로 금속이 존재하여 촉매의 활성을 저하시키는 요인이 된다. 또한 Mg가 조촉매로 담지된 Ni/HY 촉매의 경우 반응 전 NiO를 나타내는 peak 및 반응 후 Ni를 나타내는 peak의 intensity가 낮음을 알 수 있었는데 이는 Mn을 조촉매로 담지한 촉매 비해 Mg를 조촉매로 담지한 촉매의 니켈 입자의 크기가 작아 니켈의 분산도가 증가하였기 때문이다. 이러한 결과는 향후 촉매 표면에 생성되는 코크의 생성을 억제할 것으로 판단된다.

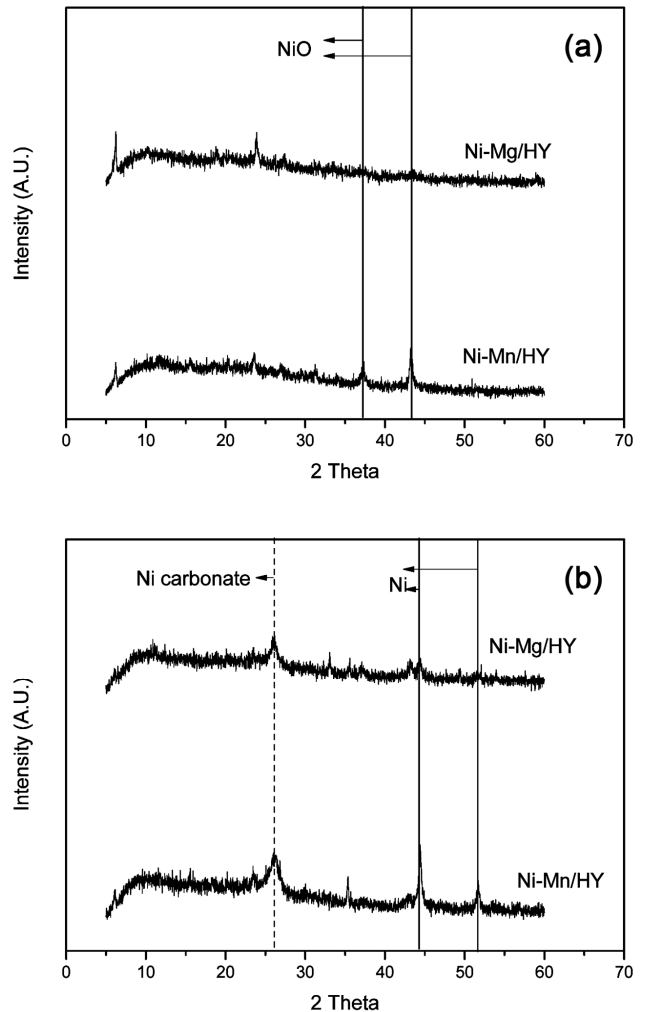


Figure 5. XRD patterns of supported Ni catalysts added Mg, Mn as promoters. (a) Before reaction, (b) After reaction.

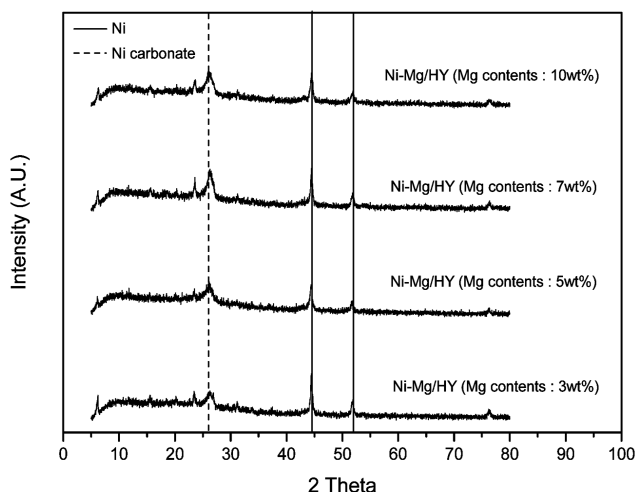


Figure 6. XRD patterns of various loading weight of Mg on Ni/HY catalysts after 24 h reaction.

반응 활성이 가장 좋은 Mg를 조촉매로 담지한 Ni/HY 촉매의 Mg 담지량에 따른 반응 24시간 후 촉매 XRD pattern을 분석한 결과는 Figure 6에 나타내었는데 위의 결과와 마찬가지로 환원된 Ni 금속의 피크와 침적된 탄소가 금속과 결합하여 생성되는 Ni carbonate의 피크를 같이 확인할 수 있었다. 또한 Mg의 담지량이 5 wt%일 때 니켈의 특성 peak 및 Ni carbonate의 특성 peak intensity 가장 낮음을 알 수 있었는데 이는 Mg의 도입으로 인해 담체 표면에 니켈이 고분산되어 큰 니켈 입자 위에서 성장하는 코크의 형성을 방지하였기 때문이다.

Ni/HY 촉매 및 조촉매가 함께 담지된 Ni/HY 촉매의 반응 후의 표면상태 및 코크의 정도와 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 분석을 수행하였다. 고배율의 투과

전자현미경인 TEM은 nm크기의 담체상의 금속, 금속산화물 입자의 크기, 형태나 분포 등에 대해 정보를 줄 수 있고, 저배율의 주사전자현미경(SEM)은 입자의 전체적인 외형을 분석하는데 유용하다. 담체와 니켈금속 및 조촉매를 담지한 촉매의 형상은 거의 차이가 나타나지 않았기 때문에 반응 후의 촉매 표면에 형성된 코크만을 관찰하였다. 그 결과를 Figure 7에 나타내었는데 반응 후 촉매 표면에 코크가 튜브형태로 침적되어 있음을 알 수 있었다. 조촉매를 담지한 촉매의 경우 조촉매를 담지하지 않은 Ni/HY 촉매에 비해 촉매 표면에 형성된 코크의 양이 적음을 확인할 수 있었으며 특히 Mg를 조촉매로 담지한 Ni/HY 촉매의 경우 촉매 표면에 코크가 거의 형성되지 않았음을 알 수 있었다. 메탄의 건식 개질 반응에서 가장 중요한 촉매 비활성화 요인이 촉매 표면에 코크가 침적되는 것이므로 조촉매를 함께 담지함으로써 촉매 표면에 코크의 침적을 억제할 수 있었으며 이에 따라 촉매의 안정성이 증가하였다.

BET 분석을 통하여 각 촉매의 물리화학적 특성을 살펴보고 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 조촉매를 함께 담지한

Table 5. Physicochemical properties of the prepared catalysts

Catalysts	SBET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	D_{micro} (nm)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{Ni-reduced}}$ (nm)	$D_{\text{Ni-used}}$ (nm)
Ni/HY	280.7	19.8	0.61	0.299	23.7	49.6
Ni-Mg/HY	352.7	4.3	0.43	0.428	14.9	18.8
Ni-Mn/HY	339.5	4.4	0.47	0.345	16.2	25.9
Ni-Ca/HY	298.4	4.1	0.45	0.365	19.5	30.1
Ni-K/HY	200.2	3.7	0.48	0.341	30.8	71.7

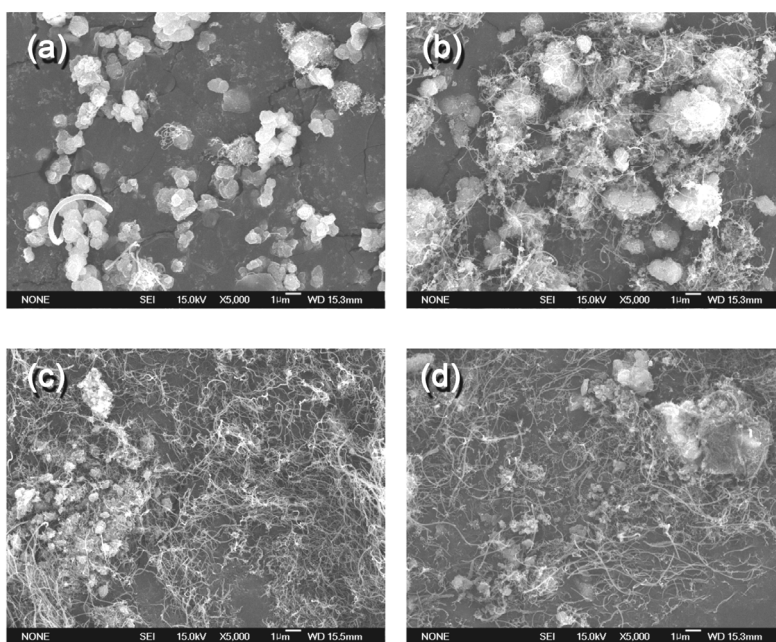


Figure 7. SEM images of promoters added Ni/HY catalyst after 24 h reaction. (a) Mg, (b) Mn, (c) K, (d) Ca.

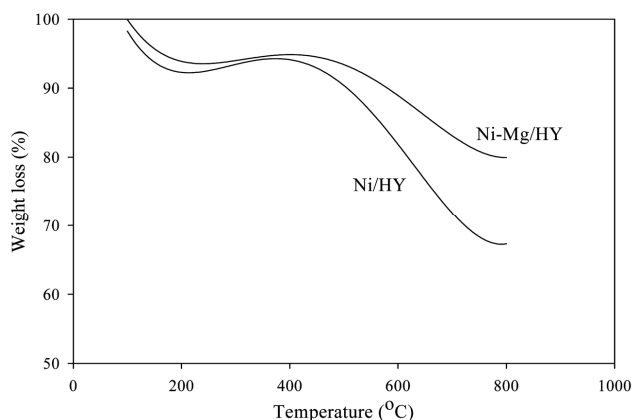


Figure 8. TGA profiles of Ni-Mg/HY and Ni/HY catalysts after reaction at 700 °C for 72 h.

Ni/HY 촉매는 기공의 직경이 크게 감소함을 알 수 있었다. Mg가 조촉매로 담지된 Ni/HY 촉매는 다른 촉매에 비하여 넓은 표면적 및 큰 기공 부피를 갖는 것으로 나타났는데 이러한 결과는 메조포어가 다른 촉매에 비하여 잘 발달했음을 나타낸다. 또한 니켈 입자의 크기 역시 Mg를 조촉매로 함께 담지한 촉매에서 가장 작게 측정되었다.

메탄의 건식 개질반응에서는 활성 금속인 니켈에 코크가 침적되어 촉매의 비활성화가 일어난다[12-14]. Ni/HY 촉매와 Mg가 조촉매로 함께 담지된 Ni/HY 촉매의 반응 72시간 후 코크의 침적량을 알아보기 위하여 열중량분석을 수행하였다. 그 결과를 Figure 8에 나타내었는데 Ni/HY 및 Ni-Mg/HY 촉매의 질량 감소량은 각각 원래 질량 대비 32%와 18%를 나타내었는데 이는 촉매 표면에 침적된 코크의 양이다. 따라서 Mg를 조촉매로 담지하였을 때 생성되는 코크의 양이 Mg를 담지하지 않은 촉매에 비하여 적음을 알 수 있었으며 코크 형성의 억제로 인하여 촉매의 비활성화가 억제되어 장기 안정성이 크게 증가할 것으로 판단된다.

4. 결론

메탄의 건식 개질 반응을 HY 제올라이트에 담지된 니켈 촉매 상에서 수행하고 최적 반응 조건을 확립한 후 니켈 촉매의 가장 큰 문제점인 코크 침적에 의한 촉매의 비활성화를 방지하여 촉매 활성 및 안정성이 뛰어난 촉매를 제조하기 위하여 여러 가지 알칼리, 알칼리토금속 및 전이금속들을 조촉매로 첨가하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. Ni 담지량에 따른 이산화탄소 개질 반응 촉매의 반응 활성은 담지량이 13 wt%일 때 가장 좋은 것으로 나타났으며 이 이상 담지된 촉매는 Ni 입자의 크기 증가로 하여 탄소 침적에 의한 촉매 비활성화가 빠르게 진행되었다. 반응 온도에 따른 이산화탄소 개질 반응의 성능은 반응 온도가 증가함에 따라 촉매 활성이 증가하였으며 700 - 800 °C 사이에서 가장 높은 반응물 전환율 및 생성물의 수율을 나타내었다. 메탄에 의한 이산화탄소의 개질 반응은 흡열 반응이므로 높은 반응 온도를 필

요로 하나 고온에서는 코크 침적 및 담체로 사용된 HY 제올라이트의 구조 붕괴로 인한 촉매 비활성화로 인하여 촉매 활성이 크지 않았다. 코크 침적에 의한 촉매의 비활성화를 방지하기 위하여 여러 가지 금속들을 조촉매로 첨가하여 반응 실험을 실시한 결과 알칼리토금속 계열인 Mg를 첨가하였을 때 반응 활성 및 촉매의 안정성이 크게 향상되었다. 조촉매로 함께 담지된 Mg는 니켈 입자의 크기를 줄이는 역할을 하여 니켈의 분산도를 향상시킴으로써 촉매 표면에서 코크의 침적을 억제하는 것으로 나타났다. 따라서 촉매의 비활성화를 방지하고 촉매의 장기 안정성이 크게 향상되었다.

감사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.2015-3030041170).

References

1. Ashcroft, A. T., Cheetham, A. K., Green, M. L. H., and Vernon, P. D. F., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using Carbon Dioxide," *Nature*, **352**(6332), 225-226 (1991).
2. Gadalla, A. M., and Bower, B., "The role of Catalyst Support on the Activity of Nickel for Reforming Methane with CO₂," *Chem. Eng. Sci.*, **43**(11), 3049-3062 (1988).
3. Rostrup-Nielsen, J. R., and Hansen, J. H. B., "CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals," *J. Catal.*, **144**(1), 38-49 (1993).
4. Recharadson, J. T., and Paripatyadar, S. A., "Carbon Dioxide Reforming of Methane with Supported Rhodium," *Appl. Catal.*, **61**(1), 293-309 (1990).
5. Zhang, Z. L., and Verykios, X. E., "Mechanistic Aspects of Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas over Ni Catalysts," *Catal. Today*, **38**(3-4), 175-179 (1996).
6. Kim, W. B., Choi, S. H., and Lee, J. S., "Quantitative Analysis of Ti-O-Si and Ti-O-Ti Bonds in Ti-Si Binary Oxides by the linear Combination of XANES," *J. Phys. Chem. B*, **104**(36), 8670-8678 (2000).
7. Horiuchi, T., Samura, K., Fukui, T., Kubo, Y., Osaki, T., and Mori, T., "Suppression of Carbon Deposition in the CO₂-Reforming of CH₄ by Adding Basic Metal Oxides to a Ni/Al₂O₃ Catalyst," *Appl. Catal. A*, **144**(1-2), 111-120 (1996).
8. Zhang, Z. L., Verykios, X. E., MacDonald, S. M and Affrossman S., "Comparative Study of Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas over Ni/La₂O₃ and Conventional Nickel-Based Catalysts," *J. Phys. Chem.*, **100**(2), 744-754 (1996).
9. Krylov, O. V., Mamedov, A. K., and Mirzabekova, S. R., "Interaction of Carbon Dioxide with Methane on Oxide Catalysts," *Catal. Today*, **42**(3), 211-215 (1998).
10. Cid, R., Atanasova, P., Cordero, R. L., Palacios, J. M., and

- Agudo, L., "Gas Oil Hydrodesulfurization and Pyridine Hydrodenitrogenation over NaY-Supported Nickel Sulfide Catalysts: Effect of Ni Loading and Preparation Method," *J. Catal.*, **182**(2), 328-338 (1999).
10. Seok, S. H., Han, S. H., and Lee, J. S., "The Role of MnO in Ni/MnO-Al₂O₃ Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane," *Appl. Catal. A*, **215**(1-2), 31-38 (2001).
 11. Lemonidou, A. A., and Vasalos, I. A., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over 5 wt.% Ni/CaO-Al₂O₃ Catalyst," *Appl. Catal. A*, **228**(1-2), 227-235 (2002).
 12. Xu, G., Shi, K., Gao, Y., Xu, H., and Wei, Y., "Studies of Reforming Natural Gas with Carbon Dioxide to Produce Synthesis Gas: X. The Role of CeO₂ and MgO Promoters," *J. Mol. Catal. A*, **147**(1-2), 47-54 (1999).
 13. Quincoces, C. E., De Vargas, S. P., Grange, P., and González, M. G., "Role of Mo in CO₂ Reforming of CH₄ over Mo Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts," *Mater. Lett.*, **56**(5), 698-704 (2002).
 14. Dias, J. A. C., and Assaf, J. M., "Influence of Calcium Content in Ni/CaO/ γ -Al₂O₃ Catalysts for CO₂-Reforming of Methane," *Catal. Today*, **85**(1), 59-68 (2003).