

수소생산을 위한 메탄 부분산화용 코발트와 니켈촉매의 반응특성 연구

이상식 · 홍주환 · 하호정 · 김병관 · 한종대[†]

창원대학교 화공시스템공학과
641-773 경남 창원시 사림동 9번지
(2010년 4월 23일 접수, 2010년 5월 12일 채택)

Partial Oxidation of Methane for Hydrogen Production over Co and Ni Catalysts

Sang-Sik Lee, Ju-Hwan Hong, Ho-Jung Ha, Byung-Kwan Kim and Jong-Dae Han[†]

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, 9 Sarim-dong, Changwon-si, Gyeongnam 641-773, Korea
(Received 23 April 2010; accepted 12 May 2010)

요 약

수소생산을 위한 메탄의 부분산화용 촉매로 알루미늄에 담지된 코발트와 니켈 촉매를 함침법으로 제조하였다. 메탄의 부분산화반응을 위한 이들 촉매의 반응활성은 1기압, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2.0$ 과 450~650 °C의 온도영역에서 조사하였다. 담지량이 다른 코발트촉매와 니켈촉매의 반응활성을 비교하고 코발트촉매에 니켈을 첨가한 이성분금속 촉매의 반응활성을 조사하였다. 그리고 코발트촉매와 니켈촉매에 첨가된 Ce와 La의 첨가효과를 조사하였다. 이들 촉매의 특성은 XRD와 SEM/EDX로 분석하였다. 코발트와 니켈은 10 wt%의 담지량이 적절한 것으로 나타났다. 이들 10 wt% 담지 코발트와 니켈 촉매는 열역학적 평형값에 가까운 메탄의 전환율과 CO의 선택성을 나타내었으나 H_2 의 선택성은 평형값보다 다소 낮게 나타났다. 코발트촉매에 니켈을 첨가한 이성분금속 촉매에서 H_2 의 선택성은 증가하였으나 전환율을 고려하면 니켈을 첨가한 이점은 나타나지 않았다. 코발트촉매에서는 Ce의 첨가와 니켈촉매에서는 La의 첨가로 메탄의 전환율과 수소의 선택성을 높일 수 있었다.

Abstract – Co and Ni catalysts supported on Al_2O_3 for partial oxidation of methane producing hydrogen were synthesized using impregnation to incipient wetness. The activities of these catalysts for the partial oxidation of methane was investigated at 1 atm and $\text{CH}_4/\text{O}_2=2.0$ in the temperature range of 450~650 °C. The reaction activity of Ni/ Al_2O_3 and Co/ Al_2O_3 catalysts with different loading was investigated. And the beneficial effects of Ni addition to Co/ Al_2O_3 and the promotional effects of Ce and La addition to Ni/ Al_2O_3 and Co/ Al_2O_3 were investigated. These catalysts were characterized by XRD and SEM/EDX. Comparing catalyst loadings, 10 wt% Co and 10 wt% Ni were found to be optimal at the experimental conditions. The 10 wt% Ni/ Al_2O_3 and 10 wt% Co/ Al_2O_3 catalysts in partial oxidation of methane showed CH_4 conversions and CO selectivity close to the thermodynamic equilibrium levels, but showed lower H_2 selectivity than equilibrium level. The addition of Ni to Co/ Al_2O_3 exhibited higher H_2 selectivity but beneficial effect was not observed in the CH_4 conversion. Addition of Ce to Co/ Al_2O_3 and addition of La to Ni/ Al_2O_3 improved the CH_4 conversion level and H_2 selectivity.

Key words: Methane, Partial Oxidation, Hydrogen, Cobalt Catalyst, Nickel Catalyst

1. 서 론

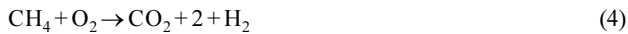
메탄은 천연가스의 주성분이며 천연가스는 세계적 에너지원의 약 22%를 차지하고 있고 OECD 국가의 전기분야를 중심으로 수요가 증가하고 있다[1]. 현재 사용되고 있는 대부분의 천연가스는 고갈될 수 있는 천연자원으로부터 얻고 있지만 메탄은 부패(decay) 또는 유기물의 배양으로 생산되기도 한다[2,3]. 메탄을 고부가 생성물로 전환하려는 연구가 많이 진행되고 있지만 $\text{CH}_3\text{-H(g)}$ 결합의 분해에너

지(439.3 kJ/mol)가 높아 어려움이 있다[4]. 때문에 메탄의 전환을 위한 불균일촉매의 사용으로 활성금속표면에 흡착된 메탄의 $\text{CH}_3\text{-H}$ 결합분해에너지를 변화시키는 것이 중요하다[5].

메탄으로부터 합성가스를 얻기 위한 최초의 방법은 1926년에 개발된 수증기개질법이며 합성가스와 수소를 생산하기 위한 최첨단 기술로 알려지게 되었다[6-8]. 합성가스를 생산하기 위한 다른 방법은 1929년에 Liander 등에 의해 제안된 메탄의 부분산화법이며 1933년에 Padovani와 Franchetti에 의하여 산소와 공기에 의한 메탄의 불완전산화반응이 보고되었다[7-9]. 메탄의 부분산화반응과 주요 개질반응은 다음과 같다[7].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jdhan@changwon.ac.kr

[‡]이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.



메탄의 부분산화반응에서는 (1)반응만을 위한 촉매를 얻을 수 있는지가 요지가 되어왔다. 이론적으로는 CH_4 와 O_2 가 활성화되는 모든 온도에서 순수한 합성가스를 얻는 것이 가능하다. 그러나 메탄과 관련된 다른 많은 반응들[7]도 메탄의 부분산화반응에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있어 생성물 조성은 가능한 모든 종류의 총괄적인 열역학적 평형에 의하여 지배된다. 실험결과를 논할 때 이들 평형이 중요하며 상세한 열역학적 분석이 많이 알려져 있다[10,11]. 메탄과 산소가 양론비로 공급된 반응(1)에서 CH_4 의 전환율과 H_2 와 O_2 의 선택성은 열역학적 특성에 의하여 저압, 고온일수록 높아지는 것으로 알려져 있다. CH_4/O_2 의 조성이 양론비와 다른 $\text{CH}_4/\text{O}_2=0.5$ 인 조성에서는 주로 완전연소 반응(4)가 일어나며 CH_4/O_2 의 비가 0.5 이상에서는 H_2 와 CO 가 주성분이며 CH_4/O_2 의 비에 따라 H_2 와 CO 의 조성이 다양하게 변한다[9]. 메탄의 부분산화반응은 발열반응이므로 촉매의 특정부위 온도가 올라가는 고온영역(hot spot)의 생성을 피해야 하고 가스층의 온도변화를 적게 할 수 있도록 설계하여야 한다. 또한 반응가스가 특정혼합비에서 폭발 가능한 혼합물이므로 안전한 조작이 되도록 설계하여야 한다. CH_4/O_2 의 UFL(upper flammability limit)는 메탄/산소인 경우 1.57, 메탄/공기인 경우는 0.94로 알려져 있으며, LFL(lower flammability limit)는 메탄/산소인 경우 약 0.05, 메탄/공기의 경우는 약 0.22이다[9]. 안전한 조작과 효율적인 공기분리를 위한 산소분리막의 사용이 Hu와 Ruckenstein[12]에 의하여 제안되기도 하였다.

Prettre 등은 1946년 내화물에 10 wt% Ni를 담지시킨 촉매로 1 atm, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2.0$, 973-1173 K의 온도 영역에서 메탄의 부분산화를 보고하였으며, 이들 결과에서는 반응층을 나가는 온도에 상당하는 열역학 평형치를 나타내었고, 반응은 두단계로 먼저 CH_4 가 CO 와 H_2O 로 발열산화반응이 일어난 후에 CO 와 H_2 로 흡열개질반응이 일어난다고 하였다[7-9]. Co촉매는 Choudhary 등[13]에 의하여 최초로 연구되었으며 속도론적으로 CO 와 H_2 가 형성된다고 주장하였으나 이는 나중에 부적절한 것으로 알려졌다[9]. Wang 등[14,15]은 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 의한 메탄의 부분산화반응은 연소-개질 반응기구의 특성을 나타낸다고 하였다. Kim 등[16]은 BaO , CaO , MgO 에 담지시킨 10~15 wt% Ni 촉매를 이용한 메탄의 부분산화반응에서 촉매층의 온도 측정의 결과로 메탄의 완전산화와 이어지는 개질반응에 의한 두단계 반응으로 주장하였다. Liu 등[16]은 $\text{Ni}/\text{Ce}-\text{ZrO}_2/\theta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 사용한 메탄의 부분산화반응에서 메탄은 직접적인 열분해반응을 따른다고 주장하였다. 현재는 합성가스로의 직접적인 반응기구와 연소-개질 반응기구 두 가지가 가능한 것으로 주장되며 촉매와 반응조건에 따라 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다[18]. 메탄의 부분산화반응을 위한 촉매로 담지된 Co와 Ni촉매가 우수한 반응특성을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 이들 Co와 Ni촉매와 관련된 연구가 많이 진행되어 왔다[7-9].

본 연구에서는 메탄의 촉매부분산화법으로 수소를 생산하기 위한 촉매로 Co와 Ni를 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 담지시킨 촉매를 제조하고 상압에서 미분반응기를 이용하여 촉매의 조성과 반응조건에 따른 반응특성을 조사하였다. 또한 담지된 Co와 Ni 촉매에 La 및 Ce 금속을 조촉매

로 첨가하여 촉매를 제조하고 La와 Ce의 첨가효과를 반응특성과 XRD, SEM/EDS를 이용하여 조사하였다.

2. 실험

촉매의 제조를 위한 금속성분으로 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Co. 99.99%)와 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Co. 99.99%)를 사용하고 조촉매성분으로 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Co. 99.99%)와 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Co. 99.99%)를 사용하였다. 담체로 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ (Strem Chemical, Inc., 185 m^2/g)를 사용하였으며 건식함침법(incipient wetness impregnation)으로 금속성분을 담지시켰다. 담체는 120 °C에서 24 h 건조한 후에 사용하였고 계산된 양의 금속성분을 담지시킨 후에 120 °C에서 8 h 동안 건조시키고 550 °C에서 4 h동안 소성시켜 촉매를 제조하였다. 촉매는 금속담지량과 종류/담체 순으로 구분하여 표기하였으며, 10Co/ Al_2O_3 는 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 10 wt% Co를 담지시켜 제조된 촉매를 나타낸다. 촉매의 반응특성은 반응기 내에서 50 ml/min의 H_2 로 550 °C에서 4 h 동안 환원시킨 후에 조사하였다. 반응기는 내경 20 mm, 높이 70 mm인 U자형 석영 미분반응기를 사용하였고, 촉매는 기본적으로 0.5 g을 사용하였다. 반응온도는 450~650 °C의 영역에서 PID제어기로 조절하였으며, 반응가스는 기본적으로 169 ml/min($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=2:1:3.75$)의 속도로 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 가스의 유량을 조절하여 공급하였다. 반응활성은 650 °C에서 안정화된 이후 30분 간격으로 측정하였고, 반응온도를 550 °C와 450 °C로 단계별로 낮추어 가면서 측정하였다. 반응 후의 가스는 GC(Hewlett Packard HP5890 II)의 TCD(Thermal Conductivity Detector)로 Mol Sieve 5A PLOT(30 m×0.53 mm ID, Supelco Inc.)을 분리판으로 사용하여 분석하였다. 각 단계에서 생성된 성분을 확인하기 위하여 XRD(Philips X'pert MPD 3,040)를 사용하였고, 시료는 소성 후, 환원 후와 반응 후의 단계별로 구분하여 분석하였다. 촉매표면에서의 금속성분의 분포도는 SEM/EDX(JEOL JSM-5610)를 사용하여 조사하였다. CH_4 의 전환율과 H_2 와 CO 의 수율 및 선택도는 다음과 같이 계산되었다.

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{\text{CH}_4^{\text{in}} - \text{CH}_4^{\text{out}}}{\text{CH}_4^{\text{in}}} \quad Y_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2^{\text{out}}}{2\text{CH}_4^{\text{in}}} \quad Y_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}^{\text{out}}}{\text{CH}_4^{\text{in}}} \\ S_{\text{H}_2} = \frac{Y_{\text{H}_2}}{X_{\text{CH}_4}} \quad S_{\text{CO}} = \frac{Y_{\text{CO}}}{X_{\text{CH}_4}}$$

3. 결과 및 고찰

촉매의 Co담지량 변화에 따른 반응특성을 조사하기 위한 7Co/ Al_2O_3 , 10Co/ Al_2O_3 , 13Co/ Al_2O_3 촉매의 반응특성은 Fig. 1에 나타내었다. Co의 담지량을 7 wt%에서 10 wt%로 증가시키면 650 °C에서 CH_4 전환율이 67%에서 71%로 증가하지만 담지량을 13 wt%로 증가시키면 전환율은 10 wt% 담지촉매에 비하여 증가하지 않았다. H_2 의 수율에서도 650 °C에서 비교하면 7 wt%에서 10 wt%로 담지량이 증가하면 전환율이 증가하지만 13 wt% Co 담지 촉매의 경우 10 wt%와 비교하여 변화가 거의 없다. 이들 결과로부터 Co의 경우 10 wt% 정도 담지시킨 촉매가 가장 효율적으로 나타났다. 7Co/ Al_2O_3 촉매의 경우 450 °C에서는 반응활성을 나타내지 않았는데 이는 촉매표면에서의 탄소침전에 의한 활성감소로 보이지만 담지량과 온도변화에 따른 탄소성분의 생성속도 또는 담지량에 따른 반응개시온도의 변화

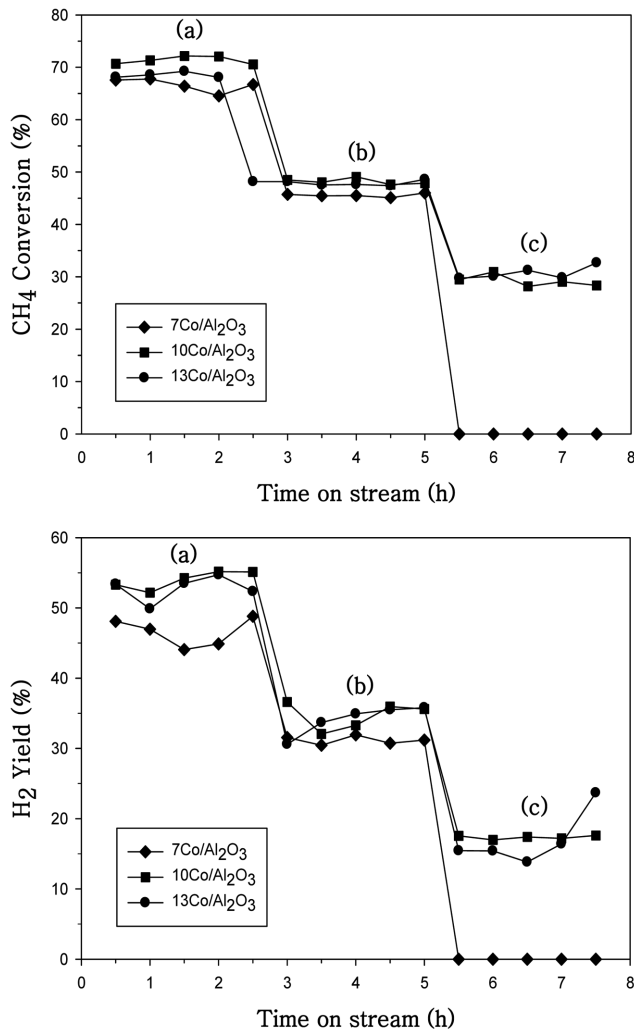


Fig. 1. Methane conversion and H_2 yield as a function of temperature over Co/Al_2O_3 catalysts: (a) 650 °C, (b) 550 °C, and (c) 450 °C.

가능성을 확인하기 위한 추가적인 분석이 필요할 것으로 본다. Ni담 지량 변화에 따른 반응특성을 조사하기 위한 7Ni/ Al_2O_3 , 10Ni/ Al_2O_3 , 13Ni/ Al_2O_3 촉매의 반응특성은 Fig. 2에 나타내었다. Ni의 담지량 변화에 따른 CH_4 의 전환율과 H_2 의 수율을 650 °C에서 비교하면 Ni 촉매에서도 10 wt%를 담지시킨 경우에 가장 효율적인 것으로 나타났다.

Co/Al_2O_3 를 이용한 메탄의 부분산화는 전형적으로 환원촉매에서 거의 열역학적 평형값의 결과를 나타내는 것으로 알려져 있다[19]. Kim 등[16]은 BaO , CaO , MgO 에 담지시킨 10-15 wt% Ni 촉매를 이용한 메탄의 부분산화에 의한 합성가스의 제조에서 13 wt% Ni 촉매의 활성이 가장 좋은 것으로 보고하였다.

Co-Ni 이성분 금속의 촉매작용을 조사하기 위하여 금속의 전체 담지량을 10 wt%로 하고 담지량의 비를 조절하여 9Co1Ni, 7Co3Ni, 5Co5Ni, 3Co7Ni, 1Co9Ni의 다른 조성으로 Al_2O_3 에 이성분 금속을 담지시켜 촉매를 제조하였다. 이들 Co-Ni 촉매의 CH_4 전환율과 H_2 의 수율은 Fig. 3에 나타내었다. 이성분 촉매의 각 조성에 따른 반응특성을 비교하면 7Co3Ni/ Al_2O_3 촉매가 비교적 우수한 활성을 나타내었다. 10Co/ Al_2O_3 촉매와 7Co3Ni/ Al_2O_3 촉매를 비교하면 CH_4 의 전환율은 비슷하게 나타나지만, 7Co3Ni/ Al_2O_3 의 이성분 촉매에서 H_2 의 수율은 높고 CO의 수율은 낮게 나타나고 있어 H_2 의 생산을 위한

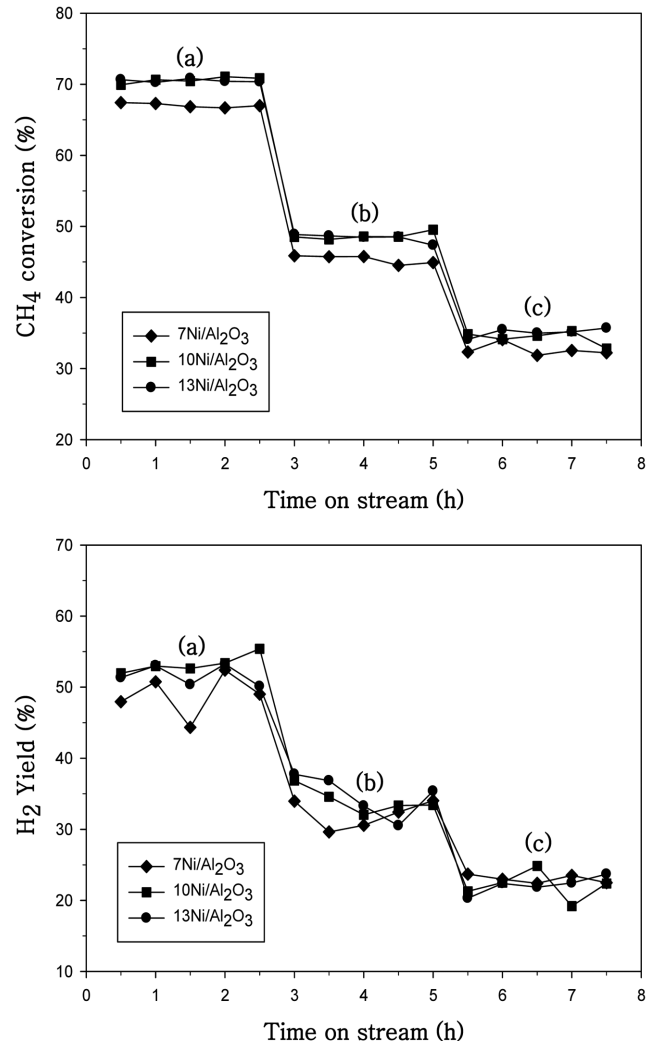


Fig. 2. Methane conversion and H_2 yield as a function of temperature over Ni/Al_2O_3 catalysts: (a) 650 °C, (b) 550 °C, and (c) 450 °C.

경우에는 7Co-3Ni가 우수한 특성을 보이고 있다. 일부 촉매의 경우 450 °C에서 반응활성이 급격히 감소하는 것으로 나타났는데 이는 탄소의 생성에 따른 반응활성의 감소로 보이며 이의 확인을 위한 추가적인 분석이 필요할 것으로 보인다.

Co촉매에서 La와 Ce 금속의 첨가효과를 조사하기 위하여 10 wt% Co에 La와 Ce 금속을 0.2 wt% 첨가하여 10CoLa/ Al_2O_3 촉매와 10CoCe/ Al_2O_3 촉매를 제조하고 이들 촉매로 조사한 반응특성을 Fig. 4에 나타내었다. Ni촉매에서 La와 Ce 금속의 첨가효과를 조사하기 위하여 10 wt% Ni 촉매에 La와 Ce 금속을 0.2 wt% 첨가하여 제조된 10NiLa/ Al_2O_3 촉매와 10NiCe/ Al_2O_3 촉매로 조사한 반응특성은 Fig. 5에 나타내었다. Co 촉매에서는 Ce를 첨가한 촉매에서 향상된 특성을 나타내었으며, Ni 촉매에서는 La를 첨가한 촉매에서 향상된 특성을 나타내었다. 이는 탄소침적에 의한 활성감소의 방지와 안정화에 의한 $NiAl_2O_4$ 와 $CoAl_2O_4$ 의 생성억제에 따른 것으로 보인다.

Løding 등[20]은 Co/Al_2O_3 에서 0.1 wt% Ni, Pt, Rh, Ru, Pd의 첨가와 4 wt% 이하의 산화물 Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , La_2O_3 , SnO_2 와 K_2O 의 첨가효과를 조사하였다. 귀금속의 첨가는 10 wt% Co/Al_2O_3 의 활성을 723 K 이하의 낮은 온도에서도 유지하게 하였으며 이는 더 낮은 온

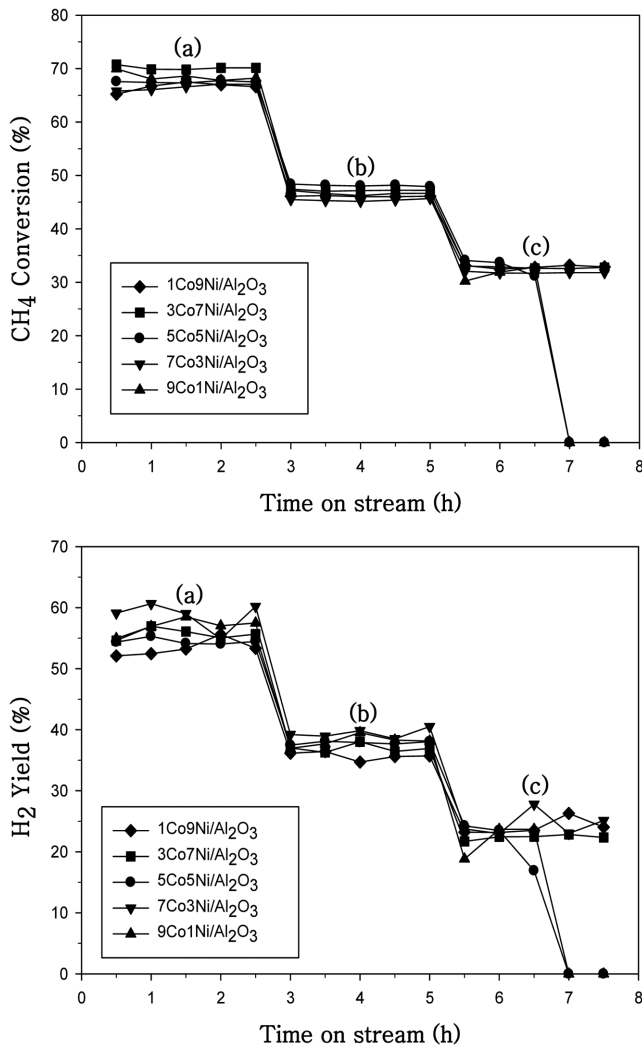


Fig. 3. Methane conversion and H_2 yield as a function of temperature over Co-Ni/ Al_2O_3 catalysts: (a) 650 °C, (b) 550 °C, and (c) 450 °C.

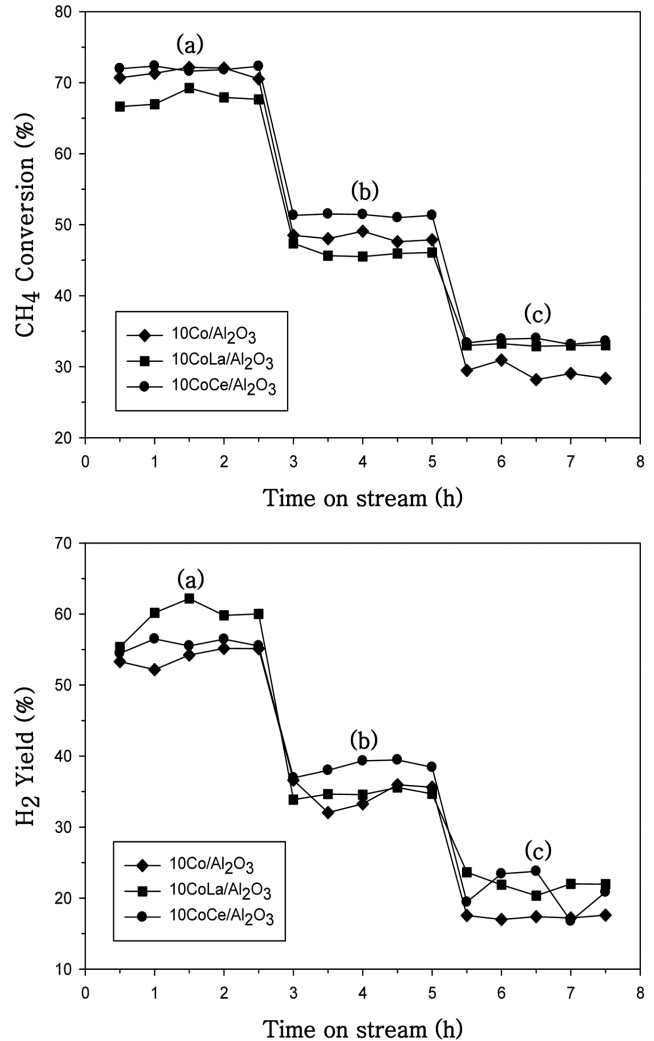


Fig. 4. Methane conversion and H_2 yield as a function of temperature over 10Co/ Al_2O_3 , 10CoCe/ Al_2O_3 , and 10CoLa/ Al_2O_3 catalysts: (a) 650 °C, (b) 550 °C, and (c) 450 °C.

도에서 활성점을 제공하기 때문이라고 하였다. 산화물의 첨가에서는 La_2O_3 만이 안정화 효과를 나타내었다. Kim 등[21]은 Ni-calcium hydroxyapatite 촉매에 Ce를 첨가하면 Ce의 산소저장 능력에 따른 탄소침적의 감소로 촉매활성이 증가한다고 하였다. 알루미늄에 담지된 Ni 촉매는 전형적으로 평형에 가까운 조성을 나타내었으나 $NiAl_2O_4$ 의 생성에 기인하는 비활성화가 일어날 수 있다고 하였다[22]. Ni 촉매의 또 다른 문제는 탄소침적에 의한 활성의 감소이다. Kristensen 등[23]은 Ni 촉매에서의 탄소생성은 structure-sensitive 반응이므로 촉매의 성능을 개선하려면 전형적으로 결정의 크기를 줄이고 이들의 sintering을 방지하는 안정화가 필요하다고 하였다. 이를 위한 방법으로는 다른 전구체의 사용, 다른 전처리 방법, 또는 다른 금속이나 산화물 조촉매의 첨가로 가능하다. Sun 등[24]은 Ni/SiC 촉매로 773~1123 K에서 $CH_4/O_2=2$ 의 순수한 가스혼합물로 반응시킨 경우 미리 환원시킬 필요가 없었으나 탄소침적에 의한 비활성화가 관찰되었다. 이 탄소침적은 공기로 산화시켜 제거될 수 있었고 재생된 촉매의 활성은 처음의 촉매활성만큼 높은 것으로 나타났다. Ni를 5~20 wt% 범위에서 담지시켜 조사한 반응특성에서 Ni의 담지량은 10 wt%가 실험조건에서 최적으로 나타났다. Choudhary 등[25]은 Ni/ Yb_2O_3 , Ni/

ZrO_2 와 Ni/ ThO_2 에 Co를 첨가한 경우 촉매의 성능을 향상시켰으며 이는 탄소생성 속도를 크게 감소시키고 Ni에서의 반응개시온도를 낮추기 때문이라고 하였다. Zhu[26]와 Flyzanin-Stephanopoulos에 의하면 5 wt% Ni/ CeO_2 에 4 wt% La를 첨가한 경우 923 K에서 100 h 동안 촉매를 안정화시켰으며 탄소침적에 대한 저항이 탁월한 것으로 나타났다.

다양한 촉매들의 반응특성을 비교하기 위하여 조사된 CH_4 의 전환율, H_2 의 선택도와 CO의 선택도는 Fig. 6와 같다. CH_4 의 전환율, H_2 선택도와 CO 선택도의 열역학적 평형값은 650 °C에서 각각 약 75%, 약 91%와 약 83% 정도이고 550 °C에서는 각각 약 52%, 약 78%와 약 50% 정도로 알려져 있다[9]. 이와 비교하면 최적의 Ni 담지량과 Co 담지량으로 나타난 10Ni/ Al_2O_3 와 10Co/ Al_2O_3 촉매의 650 °C에서 CH_4 의 전환율과 CO 선택성은 열역학적 평형값에 가까운 값을 나타내었만 H_2 선택성은 다소 낮은 값을 나타내었다. CH_4 의 전환율과 H_2 선택성을 고려하면 제조된 촉매들 중에서 Ni에 La를 첨가하여 제조된 10NiLa/ Al_2O_3 촉매가 가장 좋은 반응특성을 나타내고 있다. Co/ Al_2O_3 에 Ni를 첨가한 이성분 금속촉매 7Co3Ni/ Al_2O_3 에서는 H_2 의 선택성은 증가하였으나 CH_4 의 전환율을 고려하면 단일금속에

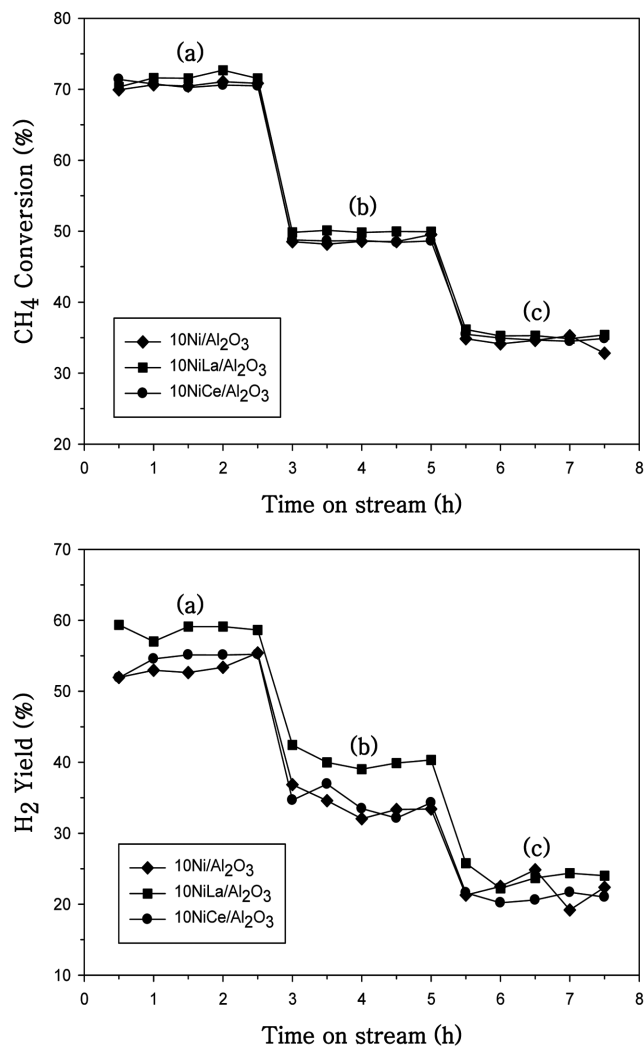


Fig. 5. Methane conversion and H₂ yield as a function of temperature over 10Ni/Al₂O₃, 10NiCe/Al₂O₃, and 10NiLa/Al₂O₃ catalysts: (a) 650 °C, (b) 550 °C, and (c) 450 °C.

비하여 상승작용이 관찰되지 않았다. Co-Ni 이성분 금속촉매에서 단일금속에 비하여 상승작용이 나타나지 않는 것은 XRD 분석결과에서 나타난 NiCo₂O₄의 생성 때문으로 보인다. 이들 촉매들의 비활성 정도를 조사하기 위한 650 °C에서 32 시간 동안의 연속반응 실험에서 CH₄ 전환율과 H₂의 수율에서 큰 변화 없이 활성을 유지하였다.

Enger 등[27]은 γ -Al₂O₃에 단지된 Co 촉매에 첨가된 Ni, Fe, Cr, Re, Mn, W, Mo, V, Ta의 산화물은 촉매에 이롭지 못하였으며 이는 탄소침적의 촉진 때문이라고 하였다. Rogatis 등[28]의 Ni(5%)Cu(5%)/Al₂O₃와 Ni(10%)/Al₂O₃ 촉매에 의한 메탄의 부분산화반응에서 NiCu 촉매가 탄소침적을 줄여 우수한 반응특성을 나타낸다고 하였다. Gao 등[29]은 Co/Al₂O₃에 Ca를 첨가한 Co/Ca/Al₂O₃촉매는 분산도가 증가하고 Co₃O₄의 환원성을 높여 우수한 메탄의 부분산화반응 활성을 나타낸다고 하였다. Requies 등[30]은 Ni/Al₂O₃에 redox 산화물(Mo, Mn, Sn)을 첨가한 촉매로 메탄의 부분산화반응의 특성을 조사한 결과 Mo만이 비활성화를 감소시키는 것으로 나타났다. Enger 등[31]은 Ni/Al₂O₃에 다양한 금속을 첨가하여 메탄의 부분산화반응 특성을 조사하였으며 Co, Mo, Pt, Pd, Rh, Cr은 반응기 입구에서의 연소활성을 증가시키지만 W, Fe, Mn은 첨가효과가 나타나

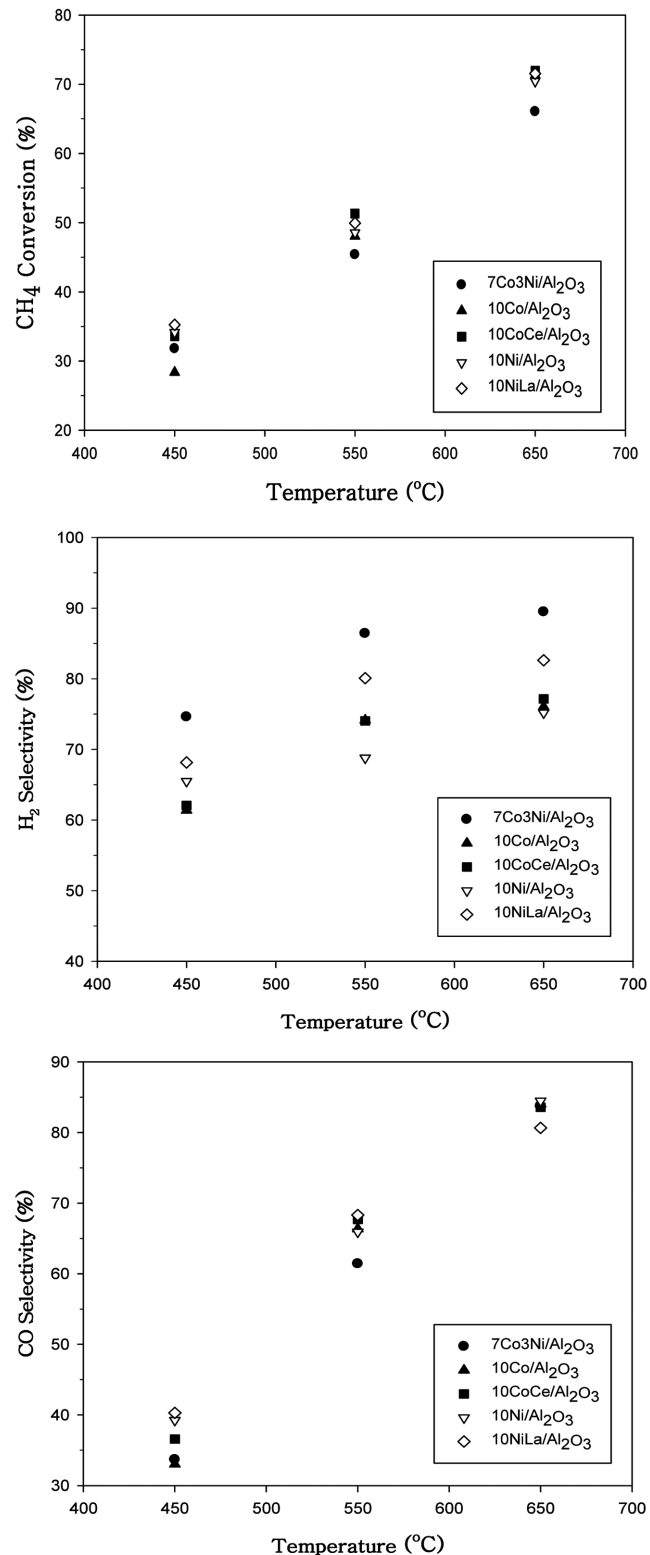


Fig. 6. Methane conversion, H₂ selectivity and CO selectivity at various temperatures over 7Co3Ni/Al₂O₃, 10Co/Al₂O₃, 10CoCe/Al₂O₃, 10Ni/Al₂O₃, and 10NiLa/Al₂O₃.

지 않는다고 하였다.

촉매의 특성조사를 위하여 10Co/Al₂O₃, 10Ni/Al₂O₃, 7Ni3Co/Al₂O₃, 10CoCe/Al₂O₃, 10NiLa/Al₂O₃의 각 촉매를 소성 후, 환원 후 및 반응 후의 각 단계별로 XRD분석으로 조사하였다. 10Co/Al₂O₃,

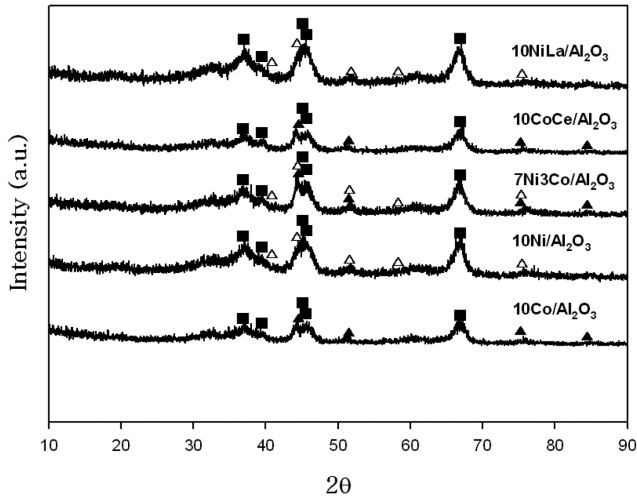


Fig. 7. XRD patterns of various catalysts after reduction (Δ Ni, \blacktriangle Co, \blacksquare γ - Al_2O_3).

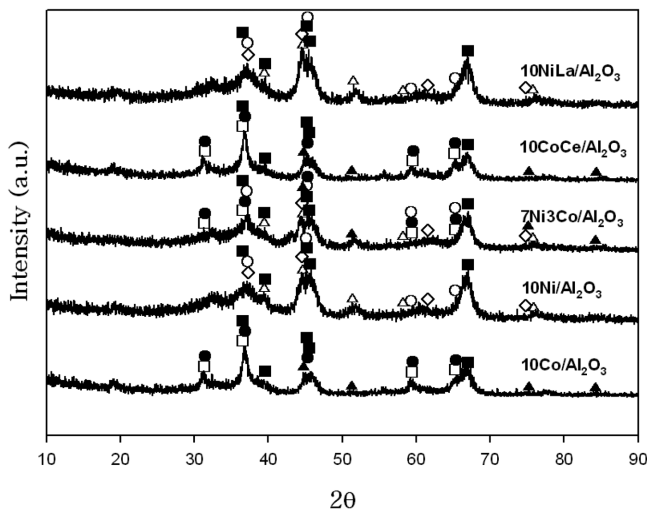


Fig. 8. XRD patterns of various catalysts after reaction (Δ Ni, \diamond NiO, \square NiAl $_2$ O $_4$, \circ CoAl $_2$ O $_4$, \blacktriangle Co, \bullet Co $_3$ O $_4$, \blacklozenge NiCo $_2$ O $_4$, \blacksquare γ - Al_2O_3).

10Ni/Al $_2$ O $_3$, 7Ni $_3$ Co/Al $_2$ O $_3$, 10CoCe/Al $_2$ O $_3$, 10NiLa/Al $_2$ O $_3$ 의 환원 후와 반응 후에 조사한 XRD의 특성피크를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 10Co/Al $_2$ O $_3$ 촉매에서 Co성분은 소성 후에 Co $_3$ O $_4$ 의 산화물로 존재하며 환원 후에는 Co로 환원되고 반응 후에는 일부가 Co $_3$ O $_4$, CoAl $_2$ O $_4$ 의 산화물형태로 나타났다. 10Ni/Al $_2$ O $_3$ 촉매에서는 소성 후에 NiO의 산화물이 관찰되고 환원 후에 Ni로 환원되며 반응 후에는 Ni의 일부가 NiO, NiAl $_2$ O $_4$ 의 산화물로 산화되었다. 7Ni $_3$ Co/Al $_2$ O $_3$ 촉매의 경우 소성 후에 Co $_3$ O $_4$, NiO의 산화물이 나타났고 환원 후에 Co, Ni로 환원되며 반응 후에는 NiO, Co $_3$ O $_4$, CoAl $_2$ O $_4$, NiAl $_2$ O $_4$ 와 NiCo $_2$ O $_4$ 의 특징적인 피크를 나타내었다.

Dissanayake 등[22]은 25 wt% Ni/Al $_2$ O $_3$ 촉매로 1 atm, 723-1173 K의 온도영역에서 실험하여 촉매층 내에서 형성된 NiAl $_2$ O $_4$, NiO/Al $_2$ O $_3$, Ni/Al $_2$ O $_3$ 의 3가지 다른 영역을 확인하였고 상대적인 비는 조 작조건에 의존한다고 하였다. Liu 등[32]은 α -Al $_2$ O $_3$, γ -Al $_2$ O $_3$ 와 θ -Al $_2$ O $_3$ 에 12 wt% Ni를 담지시킨 촉매에서 열적으로 안정한 θ -Al $_2$ O $_3$ 가 NiAl $_2$ O $_3$ 의 생성억제로 우수한 담체특성을 나타낸다고 하였다.

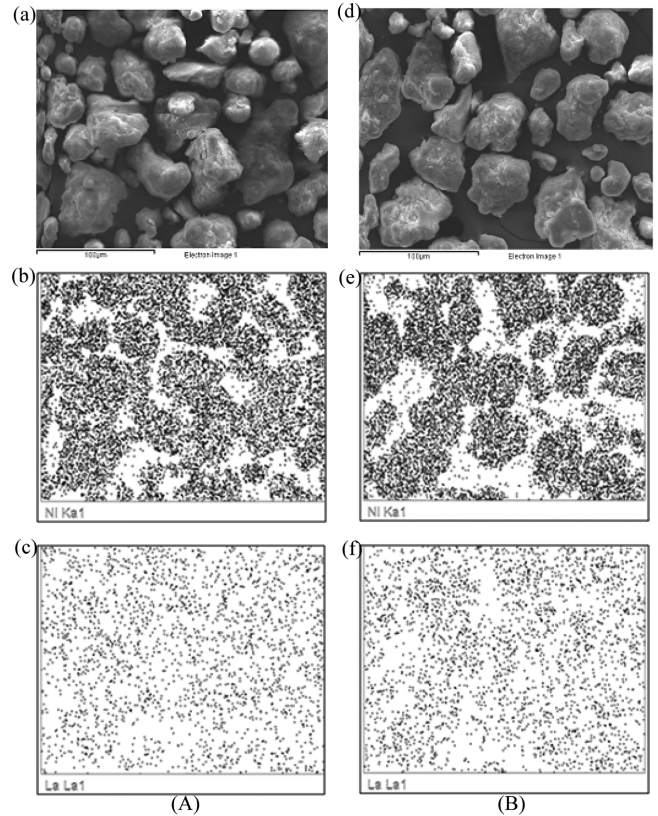


Fig. 9. SEM/EDX images of 10NiLa/Al $_2$ O $_3$ after (A) reduction and (B) reaction: (a) and (d) SEM ($\times 500$); (b) and (e) Ni; (c) and (f) La.

Tormainen 등[33]의 주장에 의하면 Ni 촉매와 Co 촉매에서는 aluminate (NiAl $_2$ O $_4$, CoAl $_2$ O $_4$)의 형성으로 비활성화가 일어나며 Fe는 너무 빨리 산화되어 메탄을 합성가스로 전환하는 반응에서는 효과적이지 못하다고 하였다. Woo 등[34]은 Fe $_3$ O $_4$ 와 CuFe $_2$ O $_4$ 에 의한 메탄의 부분 산화반응에서 Fe $_3$ O $_4$ 는 탄소침적이 많은 반면 CuFe $_2$ O $_4$ 는 탄소침적이 적고 우수한 반응특성을 나타낸다고 하였다. Swaan 등[35]은 Co/Al $_2$ O $_3$, Co/SiO $_2$ 촉매를 Ni/Al $_2$ O $_3$, Ni/SiO $_2$ 촉매와 비교한 연구에서 Co 촉매는 첨가금속 Zn에 의하여 환원성이 증가하였으며, 첨가금속으로 환원성을 증가시키지 않은 경우 완전연소를 촉진하는 경향이 있다고 하였다. Enger 등[36]은 Co 촉매에 Ni, Fe, Cr, Re, Mn, W, Mo, V와 Ta의 첨가효과를 조사하였다. W, Mn, V와 Ta의 첨가는 메탄의 전환율과 합성가스의 선택성에 이롭지 못한 것으로 보고하였으며, 이는 코발트 표면과 환원된 코발트 활성점의 낮은 활용도 때문이라고 하였다. Cao 등[37]의 연구에 의하면 NiO/Al $_2$ O $_3$ 에 La $_2$ O $_3$ 를 첨가한 경우 반응개시 온도를 낮추는 것으로 보고하였다. 공기중에서 1073 K로 소성시킨 경우 XRD에 의한 LaNiO $_3$ 를 관찰하였고, La에 의한 촉매성능의 향상은 소성시키는 동안에 NiO/Al $_2$ O $_3$ 가 NiAl $_2$ O $_3$ 로 상변화 되는 것을 막거나 줄이기 때문이라고 하였다. Dajiang 등[38]은 담체에 Na, Sr, La와 특히 Ce를 첨가하면 Ni의 환원성을 증가시키는 것으로 보고하였다.

10NiLa/Al $_2$ O $_3$ 의 환원 후와 반응 후의 SEM/EDX 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 환원 후와 반응 후의 SEM/EDX 결과를 비교하면 Ni의 분산도는 큰 차이가 나타나지 않았으며 반응 후에도 Ni 금속성분이 잘 분산되어 있음을 나타내고 있다. 다른 10Co/Al $_2$ O $_3$, 10Ni/Al $_2$ O $_3$,

7Co3Ni/Al₂O₃, 10CoCe/Al₂O₃, 10NiLa/Al₂O₃ 촉매의 경우에도 환원 후와 반응 후의 각 성분의 분산도를 비교하면 큰 차이 없이 잘 분산된 금속성분 분포도를 SEM/EDX 분석으로 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

(1) Al₂O₃에 담지시킨 Co와 Ni 촉매의 경우 10 wt%의 담지량이 적절한 것으로 나타났다.

(2) 조촉매로 La, Ce를 첨가한 경우 Co 촉매에서는 Ce의 첨가효과가 우수하고, Ni 촉매에서는 La의 첨가효과가 우수한 것으로 나타났다.

(3) Co 촉매에 Ni를 첨가한 이성분 금속촉매는 단일금속에 비하여 상승작용이 관찰되지 않았다.

(4) 제조된 10NiLa/Al₂O₃ 촉매는 메탄의 전환율과 H₂의 선택성에서 우수한 반응특성을 나타내었다.

(5) SEM/EDX 분석으로 조사된 환원 후와 반응 후의 각 금속성분은 잘 분산되어 있었다.

감 사

이 논문은 2008년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. <http://www.iea.org>.
2. Chiesa, S. C. and Manning Jr. J. F., "Resource and Energy Recovery Options for Fermentation Industry Residuals," *Biotechnol. Advances*, **7**(4), 499-526(1989).
3. Tong, X. T., Smith, L. H. and McCarty, P. L., "Methane Fermentation of Selected Lignocellulosic Materials," *Biomass*, **21**(4), 239-255(1990).
4. Lide, D. R. [Ed.], *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida(2005).
5. Choudhary, T. V. and Goodman, D. W., "Methane Activation on Ni and Ru Model Catalysts," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **163**(1-2), 9-18(2000).
6. Satterfield, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-Hill, New York(1991).
7. Peña, M. A., Gómez, J. P. and Fierro, J. L. G., "New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production," *Appl. Catal. A: Gen.*, **144**(1-2), 7-57(1996).
8. Rostrup-Nielsen, T., "Manufacture of Hydrogen," *Catal. Today*, **106**(1-4), 293-296(2005).
9. Enger, B. C., Lødeng, R. and Holmen, A., "A Review of Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas with Emphasis on Reaction Mechanisms over Transition Metal Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **346**(1-2), 1-27(2008).
10. Ayabe, S., Omoto, H., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., Teraoka, Y. and Eguchi, K., "Catalytic Autothermal Reforming of Methane and Propane over Supported Metal Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **241**(1-2), 261-269(2003).
11. Newson, E. and Truong, T. B., "Low-temperature Catalytic Partial Oxidation of Hydrocarbons (C₁-C₁₀) for Hydrogen Production," *Int. J. Hydrog. Energy*, **28**(12), 1379-1386 (2003).
12. Hu, Y. H. and Ruckenstein, E., "Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming," *Adv. Catal.*, **48**, 297-345(2004).
13. Choudhary, V. R., Sansare, S. D. and Mamman, A. S., "Low-temperature Selective Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen over Cobalt-MgO Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **90**(1), L1-L5(1992).
14. Wang, M., Weng, W., Zheng, H., Yi, X., Huang, C. and Wan, H., "Oscillations During Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ru/Al₂O₃ Catalyst," *J. Nat. Gas. Chem.*, **18**(3), 300-305 (2009).
15. Kim, S.-B., Kim, Y.-K., Lim, Y.-S., Kim, M.-S. and Hahm, H.-S., "Reaction Mechanism of Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Supported Ni Catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(6), 1023-1025(2003).
16. Kim, S.-B., Shin, K.-S., Park, S.-E., Kwak, Y.-C., Cheon, H.-J. and Hahm, H.-S., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ni Catalysts," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(1), 20-25(2003).
17. Liu, Z.-W., Roh, H.-S., Jun, K.-W., Park, S.-E. and Song, T.-Y., "Partial Oxidation of Methane over Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(5), 742-748(2002).
18. Tsang, S. C., Claridge, J. B. and Green, M. L. H., "Recent Advances in the Conversion of Methane to Synthesis Gas," *Catal. Today*, **23**(1), 3-15(1995).
19. Slagtern, A., Swaan, H. M., Olsbye, U., Dahl, I. M. and Mirodatos, C., "Catalytic Partial Oxidation of Methane over Ni-, Co- and Fe-based Catalysts," *Catal. Today*, **46**(2-3), 107-115(1998).
20. Lødeng, R., Bjørgum, E., Enger, B. C., Eilertsen, J. L., Holmen, A., Krogh, B., Rønnekleiv, M. and Rytter, E., "Catalytic Partial Oxidation of CH₄ to H₂ over Cobalt Catalysts at Moderate Temperatures," *Appl. Catal. A: Gen.*, **333**(1), 11-23(2007).
21. Kim, K.-H., Lee, S.-Y., Nam, S.-W., Lim, T.-H., Hong, S.-A. and Yoon, K.-J., "Promotion Effects of Ceria in Partial Oxidation of Methane over Ni-calcium Hydroxyapatite," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(1), 17-20(2006).
22. Dissanayake, D., Rosynek, M. P., Kharas, K. C. C. and Lunsford, J. H., "Partial Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen over a Ni/Al₂O₃ Catalyst," *J. Catal.*, **132**(1), 117-127(1991).
23. Christensen, K. O., Chen, D., Lødeng, R. and Holmen, A., "Effect of Supports and Ni Crystal Size on Carbon Formation and Sintering During Steam Methane Reforming," *Appl. Catal. A: Gen.*, **314**(1), 9-22(2006).
24. Sun, W.-Z., Jin, G.-Q. and Guo, X.-Y., "Partial Oxidation of Methane to Syngas over Ni/SiC Catalysts," *Catal. Commun.*, **6**(2), 135-139(2005).
25. Choudhary, V. R., Rane, V. H. and Rajput, A. M., "Beneficial Effects of Cobalt Addition to Ni-catalysts for Oxidative Conversion of Methane to Syngas," *Appl. Catal. A: Gen.*, **162**(1-2), 235-238(1997).
26. Zhu, T. and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ni-CeO₂," *Appl. Catal. A: Gen.*, **208**(1-2), 403-417(2001).
27. Enger, B. C., Lødeng, R. and Holmen, A., "Modified Cobalt Catalysts in the Partial Oxidation of Methane at Moderate Temperatures," *J. Catal.*, **262**(2), 188-198(2009).
28. Rogatis, L. D., Montini, T., Cognigni, A., Olivi, L. and Fornasiero, P., "Methane Partial Oxidation on NiCu-based Catalysts,"

- Catal. Today*, **145**(1-2), 176-185(2009).
29. Gao, X. X., Huang, C. J., Zhang, N. W., Li, J. H., Weng, W. Z. and Wan, H. L., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Co/Ca/Al₂O₃ Catalysts," *Catal. Today*, **131**(1-4), 211-218 (2008).
 30. Requies, J., Barrio, V. L., Cambra, J. F., Güemez, M. B., Arias, P. L., Parola, V. L., Peña, M. A. and Fierro, J. L. G., "Effect of Redox Additives over Ni/Al₂O₃ Catalysts on Syngas Production via Methane Catalytic Partial Oxidation," *Fuel*, **87**(15-16), 3223-3231 (2008).
 31. Enger, B. C., Lødeng, R. and Holmen, A., "Evaluation of Reactor and Catalyst Performance in Methane Partial Oxidation over Modified Nickel Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **364**(1-2), 15-26 (2009).
 32. Liu, Z.-W., Jun, K.-W., Roh, H.-S., Park, S.-E. and Oh, Y.-S., "Partial Oxidation of Methane over Nickel Catalysts Supported on Various Aluminas," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(5), 735-741(2002).
 33. Tornaiainen, P. M., Chu, X. and Schmidt, L. D., "Comparison of Monolith-supported Metals for the Direct Oxidation of Methane to Syngas," *J. Catal.*, **146**(1), 1-10(1994).
 34. Woo, S. W., Kang, Y., Kang, K. S., Kim, C. H., Kim, C. S. and Park, C. S., "A Study of Methane Partial Oxidation Characteristics on CuFe₂O₄," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(6), 1113-1118(2008).
 35. Swaan, H. M., Rouanet, R., Widyananda, P. and Mirodatos, C., "Partial Oxidation of Methane over Nickel- and Cobalt-based Catalysts," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **107**, 447-453(1997).
 36. Enger, B. C., Lødeng, R. and Holmen, A., "Modified Cobalt Catalysts in the Partial Oxidation of Methane at Moderate Temperatures," *J. Catal.*, **262**(2), Issue 2, 10 March 2009, Pages 188-198 (2009).
 37. Cao, L., Chen, Y. and Li, W., "Effect of La₂O₃ Added to NiO/Al₂O₃ Catalyst on Partial Oxidation of Methane to Syngas," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **107**, 467-471(1997).
 38. Ma, D., Mei, D., Li, X., Gong, M. and Chen, Y., "Partial Oxidation of Methane to Syngas over Monolithic Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst - Effects of Rare Earths and Other Basic Promoters," *J. Rare Earths.*, **24**(4), 451-455(2006).