

## 메탄 부분산화 반응을 위한 고분산된 팔라듐-니켈 촉매 합성 및 반응

이승현 · 전종현 · 김주찬 · 하경수<sup>†</sup>

서강대학교 화공생명공학과  
04107 서울특별시 마포구 백범로 35  
(2020년 10월 14일 접수, 2020년 12월 14일 수정본 접수, 2021년 1월 4일 채택)

### Development of the Highly Dispersed Palladium-Nickel Catalysts for Catalytic Partial Oxidation of Methane

Seunghyun Lee, Jonghyun Jeon, Juchan Kim and Kyoung-Su Ha<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Mapo-Gu, Seoul, 04107, Korea  
(Received 14 October 2020; Received in revised form 14 December 2020; Accepted 4 January 2021)

#### 요 약

메탄의 부분 산화반응을 위해 규칙적인 메조기공을 갖는 실리카를 지지체로 한 니켈 촉매를 제조하였다. 니켈 플레이팅(Nickel plating) 방법을 이용하여 촉매 제조 시 기존 함침 촉매 제조법과 달리 니켈이 실리카 표면에 도포된다. 이때 니켈이 고분산 되어 안정적인 니켈입자를 형성하게 된다. 니켈 플레이팅 촉매의 경우, TEM-EDS 분석에서 니켈이 매우 고분산 된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 고분산된 촉매로 메탄 부분산화 반응 시 기존 함침촉매와는 달리 니켈의 소결과 탄소침적이 상대적으로 적어 촉매의 비활성화가 매우 낮았다. 팔라듐은 환원 조촉매로서의 역할을 하여, 메탄 전환율과 생성된 합성가스의 H<sub>2</sub>/CO 비 관점에서 우수한 반응 성능을 보이는 것을 확인 할 수 있었다.

**Abstract** – In this study, ordered mesoporous silica-supported Ni catalysts were prepared for catalytic partial oxidation of methane (CPOM) by using electroless nickel plating method. Unlike conventionally impregnated catalysts, the electrolessly-plated nickel catalyst showed that nickel was highly dispersed and formed stably on silica-supported surface. It was verified by TEM-EDS analysis. During the activity tests, the electrolessly-plated nickel was barely sintered and the amount of carbon deposition was very small. Consequently, the catalyst was far less deactivated, while the sintering was significantly observed in the cases of the catalysts prepared by the conventional impregnation method. Regarding the palladium-promoted catalysts, the reducibility of nickel was increased, and the reaction performances were enhanced in terms of CH<sub>4</sub> conversion and H<sub>2</sub>/CO ratio of produced syngas.

Key words: Catalytic partial oxidation of methane, GTL, Nickel plating

#### 1. 서 론

천연가스로부터 합성석유를 제조하는 GTL (Gas-to-Liquids) 기술은 기존의 가스전 개발방식이 갖는 여러가지 문제점들을 해결할 수 있다. 천연가스를 액체상태인 합성석유로 만들기 위해서는 먼저 CH<sub>4</sub>를 CO와 H<sub>2</sub>의 혼합으로 재구성 해야한다. 후에 합성가스를 피셔-트롭쉬 반응을 거쳐 합성가스를 화학적으로 액화시키는 과정이 GTL 기술이다[1-4]. 메탄이 주성분인 천연가스에서 합성가스를 제조하는 공정엔 세가지가 있다. 메탄과 수증기가 반응하여 합성가스

가 생성되는 수증기 개질반응 SRM (steam reforming of methane), 메탄과 이산화탄소가 반응하여 합성가스를 생성하는 CDR (carbon dioxide reforming of methane) 기술과 메탄이 산소와 반응하여 합성가스가 되는 메탄 부분 산화반응 POM (partial oxidation of methane) 기술이 있다[5,6]. SRM 반응은 강한 흡열반응으로 H<sub>2</sub>/CO 비가 3이며, CDR은 강한 흡열반응이며, H<sub>2</sub>/CO 비가 1이며, POM은 약한 발열반응이며, H<sub>2</sub>/CO 비가 2이다. CDR과 SRM은 생성물을 피셔-트롭쉬 반응에 바로 적용시키기에는 약간의 수소가 결핍되었거나, 초과 상태이지만 POM 반응은 H<sub>2</sub>/CO의 비가 2이다. 이를 통해 여러 리포밍 반응 중 POM을 통해 생성된 합성가스만이 추가적인 반응이나 물질의 첨가 없이 피셔-트롭쉬 반응의 반응물로 바로 사용될 수 있음을 알 수 있다[7,8]. 또한 CDR, SRM은 높은 흡열반응으로 많은 에너지를 필요로하지만 POM 반응은 약한 발열반응이므로 에너지 관점에서도 유리하다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: philoseus@sogang.ac.kr

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.

메탄 부분 산화 반응에 이용되는 촉매는 Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt 순으로 많이 사용된다. 그 중 니켈은 값이 저렴하지만 반응 성능 또한 우수해서 메탄 부분 산화 반응에 가장 많이 사용된다. 하지만 탄소 침적이나 금속 입자 소결이 많이 일어나서 반응이 진행될수록 촉매의 활성을 감소시킨다[9]. 이에 따라, 니켈촉매의 결정 크기를 줄이거나, 금속 입자 소결을 안정화 시키는 연구가 주로 수행된다[10]. 또한 니켈 촉매에 팔라듐이 추가되면 귀금속에 의해 NiO의 환원이 촉진되어 촉매의 환원 온도가 당겨진다[11,26,27]. 금속의 결정 크기가 작아지면 고분산되며 안정적인 입자가 생성되어 금속 입자 소결과 탄소침적을 줄일 수 있다[12]. 니켈을 고분산 시키는 데엔 여러가지 방법들이 있다. Zhang 등은 phyllosilicate 나노튜브 내부에 작은크기로 고분산된 니켈이 높은 소결 저항성을 가짐을 밝혀내었다[13-15,25]. Xia 등은 졸겔법을 통해 합성하면 니켈과 실리카와의 상호작용이 강화되며, 니켈입자의 크기가 감소하여 금속 입자 소결이 적어 촉매 수명을 연장시킨다는 연구결과를 발표하였다[16]. 지지체에 계면활성제를 추가하게 되면 활성 금속의 분산도를 높일 수 있다[17-20]. 또한 무전해 도금에 주로 사용되는 방법인 니켈 플레이팅 방법을 통하여 SBA-15 지지체에 니켈을 코팅하게 되면 니켈입자 크기를 감소시킬 수 있으며, 고분산 된다[21,22]. 하지만 이를 통한 반응 실험 연구는 진행 되어있지 않았다. 따라서 본 연구에서는 니켈 플레이팅 방법을 이용하여 먼저 지지체에 팔라듐을 coordination 하였으며, 5 wt.% 니켈 을 실리카 표면에 도포 시켜 고분산 시키는 방법을 연구하였고, 메탄 부분 산화 반응에 본 촉매를 사용하였다. 또한 니켈촉매에 팔라듐이 추가되면 귀금속에 의해 NiO의 환원이 촉진되어 환원 성능이 좋아진다[26,27]. 따라서 니켈 플레이팅 촉매와의 반응 결과를 비교하기 위하여 합침촉매들을 합성하였고, 이때 팔라듐이 없는 촉매를 합성하여 팔라듐의 역할을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2-1. SBA-15 합성

본 연구에서는 SBA-15를 지지체로 사용하여 5 wt.% 니켈 촉매를 제조하였다. SBA-15는 Tetraethyl orthosilicate (TEOS)을 실리카 원료로 사용하여 합성하였고, 구조배향제로 Pluronic P123을 사용하였다. 물과 HCl 을 첨가한 후 P123가 완전히 녹아 용액이 투명해질 때까지 교반한다. 이 용액에 TEOS를 천천히 첨가한 후 24시간 동안 교반하고, 100 °C에서 48시간 동안 수열합성한다. 수열합성이 끝나면 물과 에탄올로 세척하여 110 °C에서 24시간 건조한다. 마지막으로 유기 구조배향제를 500 °C에서 6시간 동안 소성하여 제거한다.

### 2-2. 촉매 제조

위 방법대로 합성한 SBA-15를 지지체로 니켈 플레이팅 합성부터 진행하였다[23]. 합성된 SBA-15 지지체에(3-aminopropyl)triethoxysilane (APTS)와 톨루엔을 섞어서 60 °C에서 6시간동안 환류 후 80 °C에서 건조하여 NH<sub>2</sub>-SBA-15 샘플을 합성하였다[24]. NH<sub>2</sub>-SBA-15 샘플에 PdCl<sub>2</sub>와 아세트산을 상온에서 8시간동안 교반 후 40 °C에서 14시간 동안 환류시켜 Pd-NH<sub>2</sub>-SBA-15 샘플을 합성하였다. Pd-NH<sub>2</sub>-SBA-15 샘플을 300 °C에서 3시간동안 H<sub>2</sub> (99.999%) 로 환원하였다. 니켈 배스는 Table 1의 함량 대로 제조하여 환원된 Pd-SBA-15 샘플에 첨가하여 30분 동안 섞어주었다. 니켈 배스 조성엔 NiCl<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>-

Table 1. Nickel plating bath composition and plating conditions

Concentrations and conditions	
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.1 mol/L
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.25 mol/L
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.085 mol/L
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.64 mol/L
NH <sub>4</sub> Cl	2.0 mol/L
UREA	0.001 mol/L
pH	7.75
Temperature	298 K

6H<sub>2</sub>O는 금속전구체, Na<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·1.5H<sub>2</sub>O는 착화제, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O는 환원제, NH<sub>4</sub>Cl은 용액농도 유지, UREA는 배스 안정제로 사용하였다. 이러한 방법으로 제조한 촉매를 Pd-Ni-SBA-15 라고 명명하였다. 비교를 위해 SBA-15를 지지체로 하고 니켈 과 팔라듐을 IWI (incipient wetness impregnation) 방법을 통해 함침하였다. 이렇게 함침법으로 제조한 촉매를 Pd-Ni@SBA-15, Ni@SBA-15 라고 명명하였다.

### 2-3. 촉매 특성 분석법

합성된 시료의 특성 분석은 다음과 같은 분석을 통하여 수행하였다. 시료의 비표면적 및 기공부피를 측정하기 위해 액체질소 온도(-196 °C) 하에서 Micromeritics의 ASAP 2020 장비를 사용하여 질소흡착을 진행하였다. 시료의 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 사용하여 계산하였다. 기공 크기 분포는 BJH (Barrett-Joyner-Hallenda)식을 이용하여 탈착 곡선으로부터 구하였다. X선 회절분석으로 0.02 degree s<sup>-1</sup>의 주사 속도로 2θ=0.5~3° 범위에서 측정하였고, MiniFlex는 0.02 degree s<sup>-1</sup>의 주사 속도로 2θ=10~80° 범위에서 분석하여 결정성을 측정하였다. 시료는 Lacey C-A 300 mesh TEM micro-grid 에 무수에탄올로 분사 후 음과 처리하여 건조하였다. 반응 후 촉매에 침적된 탄소의 양을 비교하기 위하여 TGA 장비를 사용하여 50~950 °C 범위에서 승온속도 20 °C/min으로 열무게 분석을 진행하였다.

### 2-4. 실험 장치

메탄 부분산화 반응은 열화학 반응시스템을 이용하여 진행하였다. 반응관은 10 mm 내경과 40.5 cm 길이의 Inconel-600 재질로 제작하였다. MFC (mass flow controller)를 통해 주입된 기체는 pre-heater를 거쳐 각각의 반응기로 공급이 되며, 반응관은 electric furnace를 이용하여 온도를 조절하였다. 각각의 반응기에서 발생한 effluent gas는 multi-position valve를 통해 순차적으로 on-line gas chromatograph로 공급되었다. 반응관에 촉매를 로딩할 때에는 스페이서로 알루미늄나 불을 반응관 하단에 먼저 충전 후, 반응기 중앙에 촉매 0.3 g을 채웠다. CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>의 비가 2가 되도록 feed 가스를 주입해 주었다. 반응 조건은 GHSV 100000 ml/(g<sub>cat</sub>-h), 반응온도 700 °C 그리고 반응압력 1 bar 이다. 반응 후 생성물은 on-line gas chromatograph (6500GC, Young Lin instrument Co)에 장착된 thermal conductivity detector (TCD)를 이용하여 분석하였으며, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 기체는 molecular sieve를 이용하여 검출하였고, CO<sub>2</sub> 기체는 propak-N column을 이용하여 검출하였다. CH<sub>4</sub>의 전환율과 CO와 CO<sub>2</sub>, STY (Space time yield)의 선택도는 다음과 같이 계산되었다.

CH<sub>4</sub> Conversion (%) =

$$\frac{\text{유입되는 CH}_4\text{의 mol 수} - \text{유출되는 CH}_4\text{의 mol 수}}{\text{유입되는 CH}_4\text{의 mol 수}} \times 100$$

CO Selectivity (%) =  $\frac{\text{생성된 CO의 mol 수}}{\text{반응된 CH}_4\text{의 mol 수}} \times 100$

CO<sub>2</sub> Selectivity (%) =  $\frac{\text{생성된 CO}_2\text{의 mol 수}}{\text{반응된 CH}_4\text{의 mol 수}} \times 100$

STY는 단위시간당, 니켈의 단위 질량당 생성되는 CO의 mol 수로 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 반응 전 촉매의 물리적 특성 분석

제조된 SBA-15 지지체, Pd-Ni-SBA-15, Pd-Ni@SBA-15 그리고 Ni@SBA-15 촉매의 질소 흡착 등온선을 나타내어 촉매 모두가 메조기공을 갖는 질소 흡착 등온선의 형태를 나타내는 것을 확인하였다. 기공 크기 분포를 Fig. 2에 나타내었으며, BET 방법을 이용하여 계산한 비표면적과 BJH 방법을 이용하여 계산한 전체 기공 부피와 평균 기공 크기는 Table 2에 나타내었다. Pd-Ni-SBA-15, Pd-Ni@SBA-15 그리고 Ni@SBA-15 중 Pd-Ni-SBA-15 촉매의 비표면적이 가장 넓으며, 기공 부피 또한 가장 크다. 이는 니켈 플레이팅 촉매는 니켈이 SBA-15의 기공을 막지 않으며 기공 벽에 얇게 도포 되기 때문에 비표면적과 기공 부피가 가장 넓게 측정된 것이라 생각된다.

Table 2. Textual properties of synthesized SBA-15 support and catalysts

Sample	BET surf. area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]
SBA-15	724	0.99
Pd-Ni-SBA-15	452	0.64
Pd-Ni@SBA-15	434	0.58
Ni@SBA-15	439	0.61

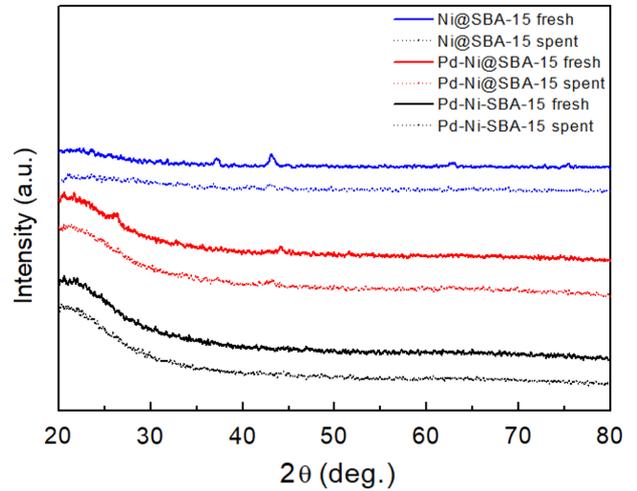


Fig. 3. Results of XRD analyses of fresh and spent catalysts.

제조된 Pd-Ni-SBA-15, Pd-Ni@SBA-15, Ni@SBA-15 촉매의 특성 파악을 위해 XRD 및 TEM 분석을 수행하였고 XRD 결과를 Fig. 3와

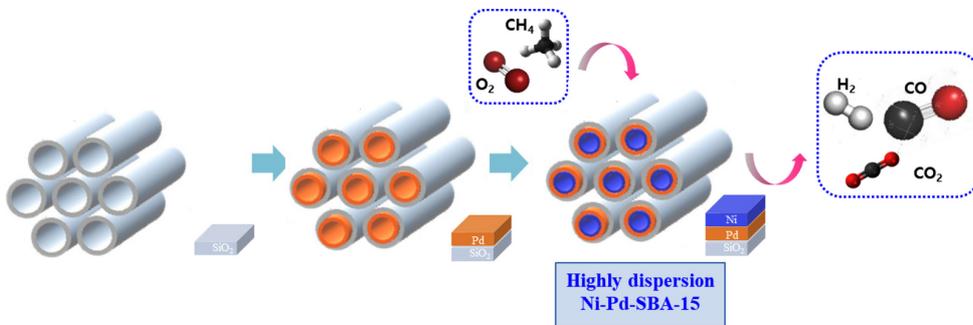


Fig. 1. Diagrammatic sketch of CPOM reaction.

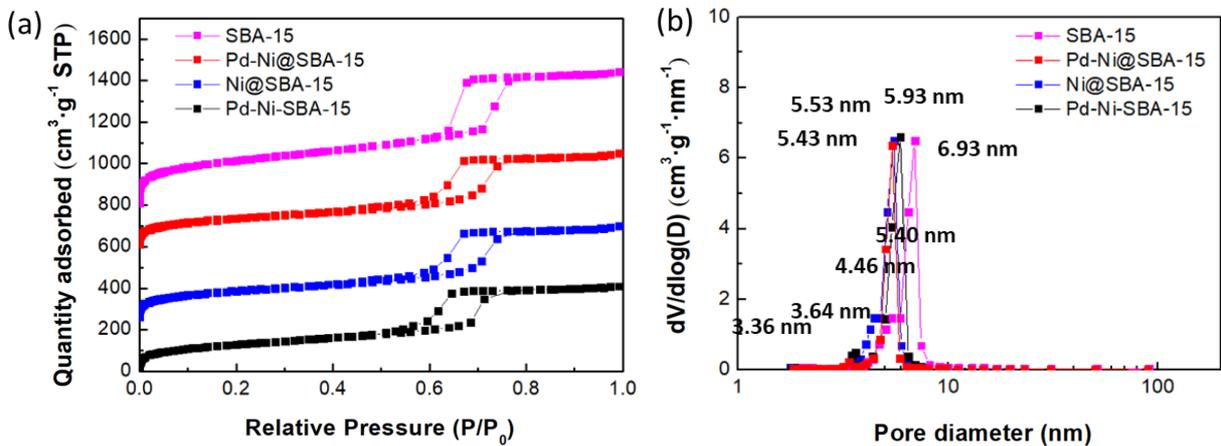


Fig. 2. N<sub>2</sub> physisorption results; (a) adsorption-desorption isotherms and (b) BJH pore size distribution.

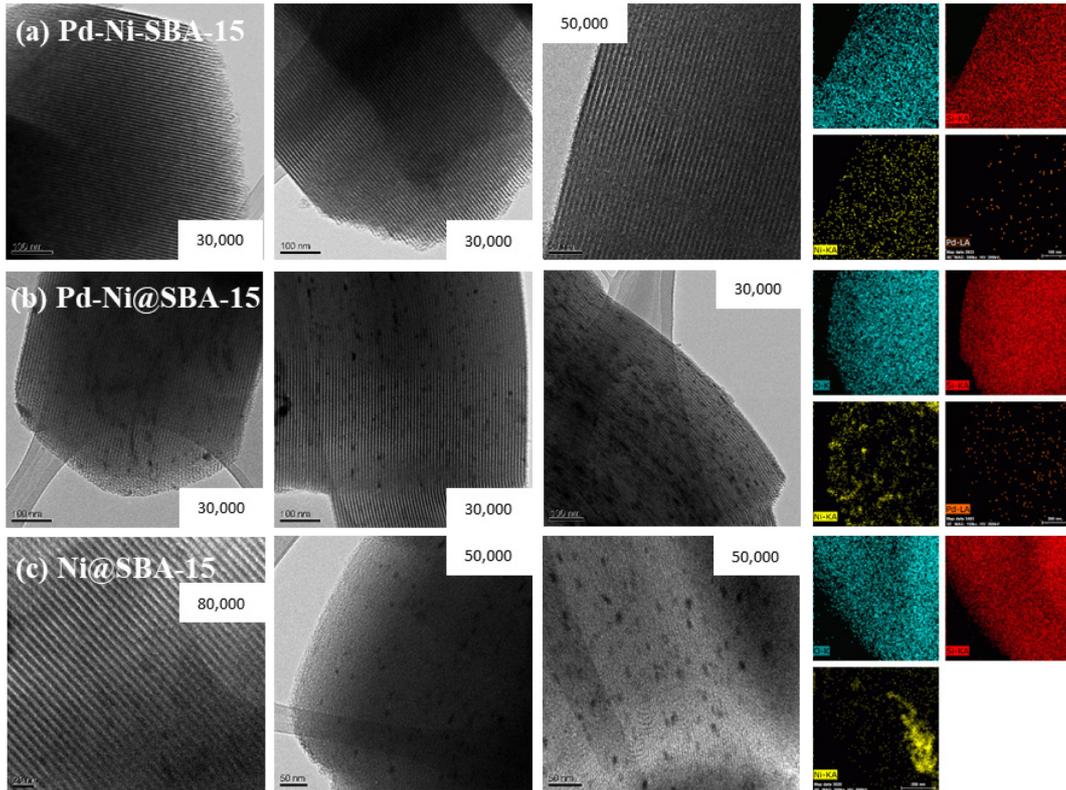


Fig. 4. Results of TEM-EDS imaging analysis of fresh catalysts; (a) Pd-Ni-SBA-15, (b) Pd-Ni@SBA-15, and (c) Ni-SBA-15.

Table 3. Mean size of fresh and spent Ni metal crystals.

Sample	$d_{100}^a$ (nm)-fresh	$d_{100}^a$ (nm)-spent
Pd-Ni-SBA-15	-	-
Pd-Ni@SBA-15	4.18	5.36
Ni@SBA-15	4.11	16.31

<sup>a</sup> $d_{100}$  was calculated by Debye-Scherrer equation

Table 3에 나타내었고, TEM 분석의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Pd-Ni@SBA-15 촉매의 니켈 입자 크기는 4.18 nm, Ni@SBA-15 촉매의 니켈 입자 크기는 4.11 nm 였다. Pd-Ni-SBA-15 촉매는 니켈 피크가 거의 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 Pd-Ni-SBA-15 촉매가 고분산되어 있기 때문에 발생하는 현상으로 사료된다. TEM 분석결과 Pd-Ni-SBA-15 촉매의 경우 니켈 입자가 눈에 보이지 않을 정도로 매우 작게 플레이팅 되었음을 EDS mapping을 통하여 관찰하였다. Pd-Ni@SBA-15와 Ni@SBA-15 합침촉매는 니켈이 기공 내 잘 함침이 된 것을 TEM 분석을 통해 관찰하였다. Pd-Ni-SBA-15, Pd-Ni@SBA-15 그리고 Ni@SBA-15의 환원도를 측정하기 위해 H<sub>2</sub>-temperature-programmed reduction (TPR) 측정을 하여 Fig. 5에 나타내었다. 합침 촉매 Pd-Ni@SBA-15와 Ni@SBA-15 두개를 비교해 보았을 때 Pd-Ni@SBA-15 촉매의 환원 시작온도는 286 °C 이며 Ni@SBA-15는 환원시작온도가 387 °C 이다. 이를 통해 팔라듐이 환원 시작 온도를 당겨주는 환원 조촉매 역할을 하는 것을 확인할 수 있다[21-27]. 니켈 플레이팅 촉매인 Pd-Ni-SBA-15 촉매는 니켈이 고분산 되었기 때문에 실리카 지지체와 니켈과의 상호작용이 매우 강하여 합침촉매보다 환원 시작 온도가 조금 더 높은 것이라 생각된다.

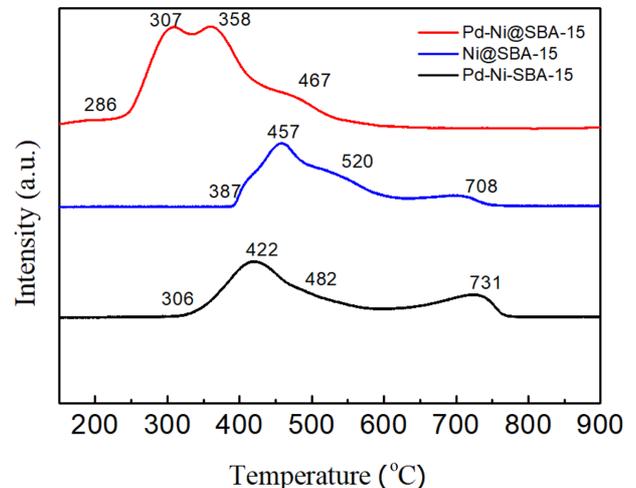


Fig. 5. H<sub>2</sub>-TPR results of Ni@SBA-15, Pd-Ni@SBA-15, and Pd-Ni-SBA-15.

### 3-2. 반응 실험

메탄 부분산화 반응에서 Pd-Ni-SBA-15, Pd-Ni@SBA-15, Ni@SBA-15 촉매에 따른 반응 성능을 Fig. 6에 나타내었다. 니켈 플레이팅 촉매와 기본 합침촉매를 비교해보았다. 니켈 플레이팅 촉매인 Pd-Ni-SBA-15의 초기 전환율은 79.34%였으며 24 h 반응 후 전환율은 62.46%이다. CO 선택도는 초기엔 81.29%였으며 24 h 반응 후 선택도는 71.11%이다. 합침 촉매인 Pd-Ni@SBA-15는 초기 메탄 전환율이 84.3%로 높았으나 24 h 반응 후 50.34%로 전환율이 떨어졌다. CO 선택도는 초기엔 81.46%였으나 24 h 반응 후 66.63%로 마찬가지로 선택도가 낮아졌다. 세 촉매 모두 비활성화가 진행

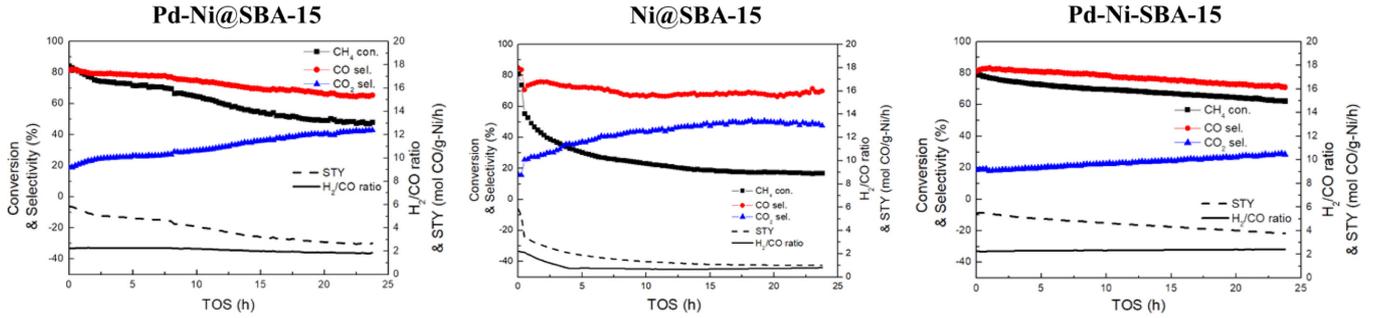


Fig. 6. Reaction performances of Ni@SBA-15, Pd-Ni@SBA-15, and Pd-Ni-SBA-15.

되었으나 니켈 플레이팅 촉매가 비활성화가 가장 적게 일어났다. 또한 반응이 진행될수록 CO 선택도와 STY가 Pd-Ni-SBA-15 촉매에서 훨씬 우수했다. Ni@SBA-15, Pd-Ni@SBA-15 촉매로 팔라듐 유무에 대해 비교해보았다. 팔라듐이 추가된 Pd-Ni@SBA-15 촉매는 초기 메탄 전환율이 84.3%로 높았으나 24 h 반응 후 50.34%로 떨어졌다. CO 선택도도 마찬가지로 초기엔 81.46% 였으나 24 h 반응 후 66.63%로 비활성화가 진행된 것을 확인할 수 있다. 팔라듐이 추가되지 않은 Ni@SBA-15 촉매는 초기 전환율이 81.14% 였으며 24 h 반응 후 17.10%로 비활성화가 가장 많이 진행된 것을 확인할 수 있다. CO 선택도는 초기에 85% 였으며 24 h 반응 후 70.06%이다. 세 촉매 모두 비교하였을 때 Pd-Ni-SBA-15 촉매가 비활성화가 가장 적게 일어났으며 반응이 진행될수록 CO 선택도, STY 면에서 모두 우수했다. 니켈 플레이팅 방법으로 합성한 촉매는 고분산 되어 금속 소결과 탄소 침적 생성을 낮추어 반응 성능이 더 우수한 것이라 생각된다. 반응 후 spent 촉매에 대한 분석에서 Pd-Ni@SBA-15 촉매가 많은 양의 탄소 침적이 형성됨을 확인하였다.

3-3. 반응 후 촉매의 물리적 특성 분석

반응 후 spent 촉매에 대한 물리적 특성 분석을 실시하였다. 반응이 모두 종료 된 후 촉매의 급격한 산화를 막기 위해, N<sub>2</sub> 기체를 상온이 될 때까지 흘려준 후 30 분간 5%의 산소 농도로 기체를 흘려 패시베이션 해주었다. Fig. 3은 spent 촉매에 대한 wide-angle XRD 분석결과이다. Pd-Ni@SBA-15 촉매는 결정질의 니켈 입자(Ni), 산화

니켈(NiO)과 carbon deposition에 해당하는 피크가 관측되었다. 반면에 니켈 플레이팅 촉매인 Pd-Ni-SBA-15는 니켈 피크는 아주 작게 관찰되었으나 carbon deposition 피크가 거의 관찰되지 않았다. 이는 Pd-Ni-SBA-15 촉매가 상대적으로 니켈 소결이 적게 일어났고, 탄소 침적이 생성되지 않았고, 비활성화가 적게 일어났음을 알 수 있다. spent 촉매에 대한 wide-angle XRD 결과를 토대로 Scherrer's equation으로 결정의 크기를 계산하여 Table 3에 나타내었다. 고분산되었던 Pd-Ni-SBA-15 촉매는 spent의 경우에도 니켈 피크가 거의 관찰되지 않아서 결정 크기를 계산할 수 없었다. Pd-Ni@SBA-15 촉매의 경우 5.36 nm, Ni@SBA-15 촉매는 16.31 nm 였다. Ni@SBA-15 촉매는 carbon deposition 피크가 관찰되지 않았지만, 니켈 결정 크기가 매우 큰 것으로 보아 니켈 소결이 매우 많이 일어난 것을 확인할 수 있다.

Fig. 7는 반응 후 spent 촉매들의 TEM 분석 이미지를 나타낸다. Pd-Ni-SBA-15 촉매의 경우 XRD 분석에서는 관찰되지 않았으나 니켈 소결이 조금 일어난 것을 확인할 수 있다. 반면에 carbon deposition은 관찰되지 않았다(Fig. 7(a)). Pd-Ni@SBA-15 촉매는 니켈 소결이 관찰되었고, 다수의 filamentous carbon과 encapsulating carbon이 형성됨을 확인할 수 있다(Fig. 7(b)). Ni@SBA-15 촉매는 니켈 소결만이 관측되었으며 탄소 침적은 관찰되지 않았다(Fig. 7(c)). 이는 Ni@SBA-15 촉매의 경우 메탄 부분 산화 반응에서 반응 성능이 가장 낮았다. 따라서 부반응이 일어나지 않아 탄소 침적이 형성되지 않고, 니켈 소결만이 일어난 것이다. 따라서 Pd-Ni-SBA-15 촉매는 조금의 니

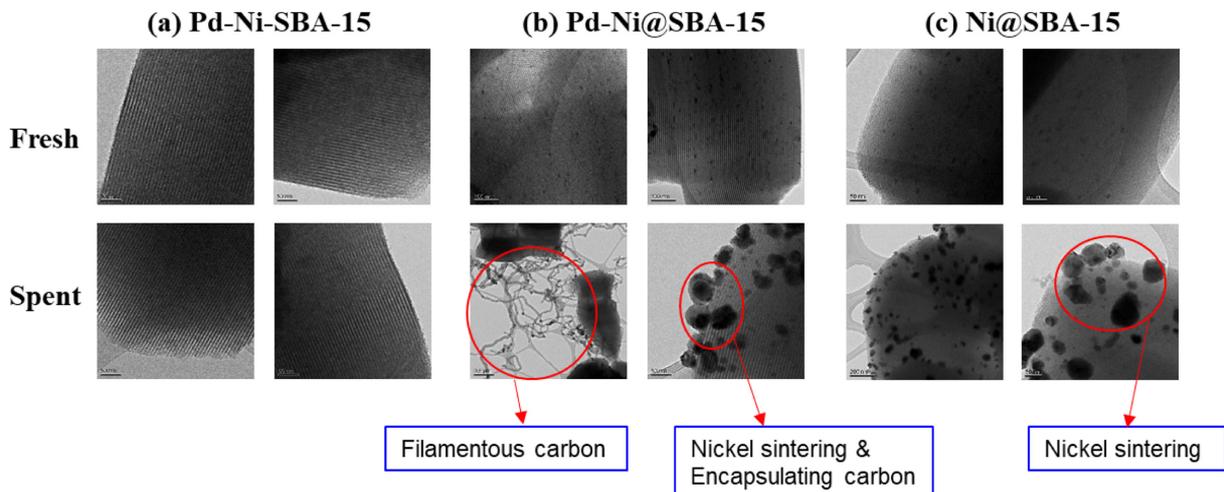


Fig. 7. Results of TEM-EDS imaging analysis of spent catalysts; (a) Pd-Ni-SBA-15, (b) Pd-Ni@SBA-15, and (c) Ni@SBA-15.

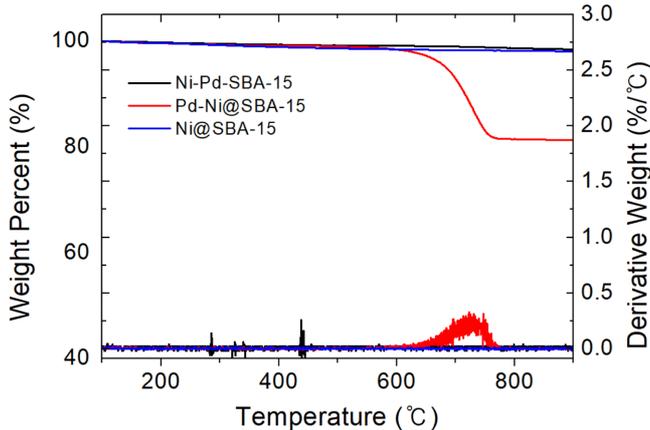


Fig. 8. TG/DTA results of Ni@SBA-15, Pd-Ni@SBA-15, and Pd-Ni-SBA-15.

Table 4. TGA data for Ni@SBA-15, Pd-Ni@SBA-15, and Pd-Ni-SBA-15

Sample	Weight loss (wt.%)
Pd-Ni-SBA-15	1.7
Pd-Ni@SBA-15	19.7
Ni@SBA-15	2

켈 소결이 생겼지만, 탄소 침적은 생성되지 않았으며 이로 인해 가장 적은 비활성화가 일어난 것으로 추측된다.

반응 후 spent 촉매들의 TGA 분석을 Fig. 8에 나타내었고, 무게 감소량(%)을 표로 정리하여 Table 4에 나타내었다. Pd-Ni-SBA-15 촉매는 무게 감소 1.7%로 매우 적었으며 TEM 결과와 동일하게 탄소 침적은 거의 생성되지 않았음을 알 수 있다. Pd-Ni@SBA-15 촉매는 723 °C에서 19%의 무게 감소가, Ni@SBA-15 촉매는 2%의 무게 감소가 있었다. Pd-Ni@SBA-15 촉매가 가장 많은 탄소 침적이 생성되었음을 알 수 있다. Pd-Ni-SBA-15 촉매는 무게 감소가 거의 없었으며, 탄소 침적이 가장 적게 생성되었음을 알 수 있다. 이는 XRD 결과와도 같은 경향을 보인다. 따라서 고분산된 Pd-Ni-SBA-15 촉매를 메탄 부분 산화 반응에 사용하게 되면 니켈 소결이 가장 적게 발생하고 탄소 침적의 생성도 적어 촉매 성능을 향상시킬 수 있었다.

#### 4. 결 론

규칙적인 메조기공을 갖는 실리카를 지지체로 한 니켈 촉매의 경우 니켈 플레이팅, IWI 두 가지 방법을 사용하여 동일한 양의 니켈과 팔라듐을 담지하여 제조하였다. 니켈 플레이팅 방법으로 제조한 촉매의 경우 니켈 입자가 실리카 지지체에 도포되는 형식이기 때문에 니켈이 고분산 된다. 이렇게 제조한 Pd-Ni-SBA-15, Pd-Ni@SBA-15 그리고 Ni@SBA-15 촉매 모두 일반적인 메조기공에 나타나는 히스테리시스를 관찰할 수 있었다. 니켈 플레이팅 촉매인 Pd-Ni-SBA-15의 경우 TEM-EDS mapping 분석에서 니켈이 고분산되어 있음을 관찰할 수 있었다. TPR 분석 결과 팔라듐이 추가된 합침촉매의 환원시작 온도가 가장 낮았다. 이를 통해 팔라듐이 환원 조촉매 역할을 하는 것을 확인할 수 있었다.

세 촉매로 온도, 압력, 유량을 모두 조건을 동일하게 하여 메탄 부분 산화 반응을 하였을 때 초기 전환율과 CO 선택도는 모두 높

았다. 그러나 반응이 진행될수록 Pd-Ni-SBA-15 촉매가 전환율과 CO 선택도, STY가 가장 높았다. spent 촉매 XRD와 TEM 분석 결과 Pd-Ni-SBA-15 촉매에서는 니켈 소결과 탄소 침적이 거의 관찰되지 않았다. 따라서 본 반응에서는 니켈 플레이팅 방법으로 촉매 제조 시 니켈이 고분산 되어 안정적인 니켈 입자가 생성된다. 이러한 촉매로 반응하게 되면 니켈 소결이 적으며 또한 탄소 침적 생성이 적어 비활성화가 가장 적음을 확인하였다. 이는 촉매 수명 연장과 직접적으로 관련이 있다.

#### 감 사

본 연구는 한국연구재단 C1 가스 리피어너리 사업단(NRF-2018M3D3A1A01018004), 한국에너지기술평가원 에너지인력양성 사업단(No. 20174010201150), 한국연구재단 플라즈마활용 탄소자원화 사업(NRF-2019M3F4A1073044), 그리고 서강대학교 미래과제(202019003.01, 202019004.01)의 지원을 받아 이루어졌습니다.

#### Reference

1. Khodakov, Andrei Y., Wei Chu, and Pascal Fongarland, "Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-chain Hydrocarbons and Clean Fuels," *Chemical Reviews*, **107**(5), 1692-1744(2007).
2. Dry, Mark E., "The Fischer-tropsch Process: 1950-2000," *Catalysis Today*, **71**(3-4), 227-241(2002).
3. Wood, David A., Chikezie Nwaoha, and Brian F. Towler, "Gas-to-liquids (GTL): A Review of an Industry Offering Several Routes for Monetizing Natural Gas," *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **9**, 196-208(2012).
4. Taifan, William, and Jonas Baltrusaitis, "CH<sub>4</sub> Conversion to Value Added Products: Potential, Limitations and Extensions of a Single Step Heterogeneous Catalysis," *Applied Catalysis B: Environmental* **198**, 525-547(2016).
5. Souza, Mariana MVM, and Martin Schmal, "Autothermal Reforming of Methane over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *Applied Catalysis A: General* **281**(1-2), 19-24(2005).
6. Xu, Jianguo, and Gilbert F. Froment, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-gas Shift: I. Intrinsic Kinetics," *AIChE Journal* **35**(1), 88-96(1989).
7. Iglesia, Enrique, Stuart L. Soled, and Rocco A. Fiato, "Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt and Ruthenium. Metal Dispersion and Support Effects on Reaction Rate and Selectivity," *Journal of Catalysis* **137**(1), 212-224(1992).
8. Li, Yue, Qi Fu, and Maria Flytzani-Stephanopoulos, "Low-temperature Water-gas Shift Reaction over Cu- and Ni-loaded Cerium Oxide Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental* **27**(3), 179-191(2000).
9. Zhang, Chengxi, et al. "Sintering-resistant Ni-based Reforming Catalysts Obtained via the Nanoconfinement Effect," *Chemical Communications* **49**(82), 9383-9385(2013).
10. Dehghan-Niri, Roya, et al., "Nanoconfinement of Ni Clusters Towards a High Sintering Resistance of Steam Methane Reforming Catalysts," *Catalysis Science & Technology* **2**(12), 2476-2484(2012).
11. Damyanova, S., et al., "MCM-41 Supported PdNi Catalysts for Dry Reforming of Methane," *Applied Catalysis B: Environmental*

- 92(3-4), 250-261(2009).
12. Da Silva, Andre LM, et al., "Cobalt Particle Size Effects on Catalytic Performance for Ethanol Steam Reforming-Smaller is Better," *Journal of Catalysis* **318**, 67-74(2014).
  13. Horiguchi, Junpei, et al., "Mesoporous NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for High Pressure Partial Oxidation of Methane to Syngas," *Applied Catalysis A: General* **392**(1-2), 86-92(2011).
  14. Ding, Chuanmin, et al., "One Step Synthesis of Mesoporous NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Partial Oxidation of Methane to Syngas: the Role of Calcination Temperature," *Fuel* **162**, 148-154(2015).
  15. Morris, Stacy M., Pasquale F. Fulvio, and Mietek Jaroniec, "Ordered Mesoporous Alumina-supported Metal Oxides," *Journal of the American Chemical Society* **130**(45), 15210-15216(2008).
  16. Zhang, Chengxi, et al., "Sintering-resistant Ni-based Reforming Catalysts Obtained via the Nanoconfinement Effect," *Chemical Communications* **49**(82), 9383-9385(2013).
  17. Xia, Wen-Sheng, et al., "Partial Oxidation of Methane Into Syngas (H<sub>2</sub>+CO) over Effective High-dispersed Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts Synthesized by a Sol-gel Method," *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(10), 8343-8353(2012).
  18. Horiguchi, Junpei, et al., "Mesoporous NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for High Pressure Partial Oxidation of Methane to Syngas," *Applied Catalysis A: General* **392**(1-2), 86-92(2011).
  19. Guo, Songsong, et al., "Confining Ni Nanoparticles in Honeycomb-like Silica for Coking and Sintering Resistant Partial Oxidation of Methane," *International Journal of Hydrogen Energy* **43**(13), 6603-6613(2018).
  20. Gonçalves, Renato V., et al., "Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> Into CO on a Highly Dispersed Nickel Catalyst Obtained by Magnetron Sputtering Deposition: A Step Towards Liquid Fuels," *Applied Catalysis B: Environmental* **209**, 240-246(2017).
  21. Wu, Zhijie, et al., "Synthesis of Nickel Nanoparticles Supported on Metal Oxides Using Electroless Plating: Controlling the Dispersion and Size of Nickel Nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science* **330**(2), 359-366(2009).
  22. Shishido, Tetsuya, et al., "Partial Oxidation of Methane over Ni/Mg-Al Oxide Catalysts Prepared by Solid Phase Crystallization Method from Mg-Al Hydrotalcite-like Precursors," *Applied Catalysis A: General* **223**(1-2), 35-42(2002).
  23. Li, Hui, et al., "Ordered Mesoporous Ni Nanowires with Enhanced Hydrogenation Activity Prepared by Electroless Plating On Functionalized SBA-15," *Chemistry of Materials* **20**(12), 3936-3943(2008).
  24. Faceto, Bianca, et al., "On the Formation and Accessibility of Gold Nanoparticles Confined in SBA-15 Mesoporous Molecular Sieve," *Microporous and Mesoporous Materials*, **210**, 86-93(2015).
  25. Liu, Chang-jun, et al., "Progresses in the Preparation of Coke Resistant Ni-based Catalyst for Steam and CO<sub>2</sub> Reforming of Methane," *ChemCatChem* **3**(3), 529-541(2011).
  26. Damyanova, S., et al., "MCM-41 Supported PdNi Catalysts for Dry Reforming of Methane," *Applied Catalysis B: Environmental* **92**(3-4), 250-261(2009).
  27. Steinhauer, Bernd, et al., "Development of Ni-Pd Bimetallic Catalysts for the Utilization of Carbon Dioxide and Methane by Dry Reforming," *Applied Catalysis A: General* **366**(2), 333-341(2009).
  28. Yoshida, Kaori, et al., "Oxidative Steam Reforming of Methane over Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Modified with Trace Pd," *Applied Catalysis A: General* **351**(2), 217-225(2008).