

메탄 부분산화반응 Ni/CeO₂ 촉매에 La 첨가의 영향

천한진 · 신기석 · 안성환 · 윤철훈 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2010년 1월 29일 접수 ; 2010년 3월 24일 채택)

Effects of La addition to Ni/CeO₂ Methane Partial Oxidation Catalysts

Han-Jin Cheon · Ki-Seok Shin · Sung-Hwan Ahn · Cheol-Hun Yoon · Hyun-Sik Hahm[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received January 29, 2010 ; Accepted March 24, 2010)

Abstract : The effects of La addition to Ni/CeO₂ methane partial oxidation catalysts were investigated. Catalysts were prepared by the impregnation and urea methods. In the preparation of catalysts, La content was changed from 1wt% to 3wt%. Catalysts that contain 2wt% La showed the highest methane conversion of about 80% and CO selectivity of 84% and H₂ selectivity of 70%. This result may be stemmed from that, when La content is 2wt%, a fluorite oxide-type structure is well formed and carbon deposition is also decreased. Among the catalysts, 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox showed the highest catalytic activity. From the experiment of changing reaction temperature with 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox catalyst, it was found that the optimum reaction temperature is 750°C and at this temperature methane conversion was about 90%, CO and H₂ selectivities were 94 and 80%, respectively.

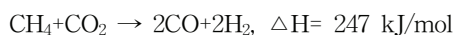
Keyword : Partial oxidation of methane, Synthesis gas, Carbon deposition, La addition

1. 서론

메탄으로부터 합성가스를 생산하는 공정은 메탄의 부가가치를 극대화하며 아울러 수소의 상업적 생산원으로서 매우 중요한 공정이다. 합성가스를 생산하는 공업적 주 공정은 ‘메탄의 수증기 개질공정’을 들 수 있다. 그러나 이 공정은 흡열공정으로서 많은 에너지가 필요하다 [1].

합성가스 생산을 위한 다른 공정으로는 ‘메탄

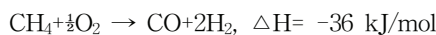
의 이산화탄소 개질 공정’이 있다. 이 공정은 이산화탄소의 제거와 관련하여 필요성이 유발된 공정이다. 그러나 이 공정도 아래의 반응식에서 볼 수 있는 것과 같이 흡열공정이고, 특히 탄소 침적이 문제점으로 지적되고 있다[2].



이러한 문제점에서 출발한 시도가 ‘메탄의 부분산화 공정’이다. 이 공정은 아래의 반응식에서 볼 수 있는 것처럼 약간의 발열반응으로서 에너지 절감이 가능하다. 아울러 생산되는 합성

[†]주저자 (E-mail : hahm@mju.ac.kr)

가스($\text{CO}+\text{H}_2$)의 비가 1:2로서 다운스트림에서 가스 비의 재조정 없이 바로 이용할 수 있다는 장점이 있다[3].



메탄의 부분산화에 의한 합성가스 생산에서 탄소 침적은 촉매 비활성화를 일으키는 주요인으로 알려져 있다. 이에 탄소 침적을 줄이려는 연구들이 진행되고 있으며, 그 일환으로서 La의 첨가가 주목을 끌고 있다[4]. La의 첨가는 탄소침적을 막아서 촉매의 비활성화를 막는 것으로 보고되었다[5].

메탄의 부분산화에 의한 합성가스 생산에서 또 다른 촉매 비활성화의 원인은 고온에서의 촉매 소결이다[6]. 이를 막기 위해서는 조업 온도를 낮출 필요가 있으며 이를 위한 시도로 CeO_2 가 주목 받고 있다. CeO_2 는 높은 산화·환원 성질과 풍부한 산소 저장능력을 가지고 있는 것으로 알려져 있다[7]. 따라서 본 연구에서는 이 반응계의 문제점인 탄소 침적을 줄이기 위하여 La를 첨가하여 탄소 침적에 미치는 La의 영향을 조사하여 보았다. 또한 CeO_2 의 특징인 높은 산화·환원 성질과 우수한 산소 저장능력을 이용하여 온도 변화에 따른 촉매 활성을 비교하여 보았다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

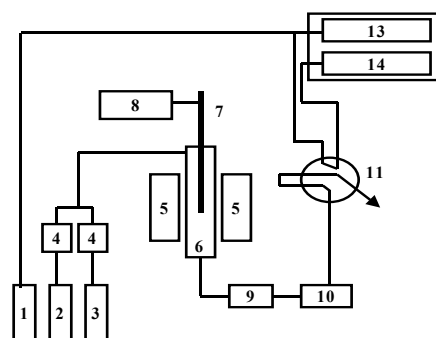
아래의 시약(E.P.급)을 사용하여 촉매를 제조하였다. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 97%), CeO_2 (Janssen, 99.9%), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Yakuri, 98%), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 98%), Urea(Samchun, 98%).

반응 실험에는 CH_4 (99.97%), O_2 (99.99%) 기체를 이용하였다. 본 실험에 이용된 촉매는 다음과 같이 함침법으로 제조하였다. 담지 시키고자 하는 시약의 순도를 고려하여 wt%를 계산한 양을 200 mL의 증류수에 충분하게 녹인 후에 담체(CeO_2)를 넣고 교반하여 담지 시킨 후 건조기에서 100℃로 24시간 동안 건조하였다. 건조된 촉매는 air를 30 mL/min의 유속으로 흘려주면서 650℃에서 3시간 동안 소성하였다. 일정한 크기의 촉매 입자를 만들기 위하여 소성

된 촉매는 압축기를 이용하여 얇은 판으로 제조한 후 막자와 막자사발을 이용하여 다시 간 후 체를 이용하여 60~80 mesh의 촉매만을 선별하였다. 선별된 촉매는 실리카겔이 들어있는 데시케이터에 보관하였다.

2.2. 반응장치

메탄 부분산화반응을 위한 반응장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 고정층 반응기로 길이가 50 cm, 지름이 3/8"인 석영관을 이용하였다. 각 기체의 유속은 비누거품 유량계로 보정한 볼 유량계를 사용하여 조절하였다. 기체 분석은 GC(Shimadzu GC-8A)를 이용하였으며, GC column은 carboxsphere 를 이용하였다.



1. He gas, 2. CH_4 gas, 3. O_2 gas,
4. Ball flowmeter, 5. Furnace, 6. Reactor,
7. Thermocouple, 8. Temperature controller,
9. Ice bath, 10. Moisture trap, 11. Sampling valve,
13. Reference column, 14. Carboxphere column

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.3. 실험방법 및 분석

촉매 0.3 g을 반응기에 채운 후 반응기 내부로 촉매층 상층부에 열전대를 고정시킨 후에 반응물의 혼합비를 $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ 로 하여 반응물을 공급하였다. 반응온도는 650~800℃이었으며, 반응물의 총 유속은 100 mL/min이었고 매 1시간 간격으로 생성물과 미반응물을 분석하였다. 촉매의 표면적은 BET 장치(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 측정하였다. 촉매의 구조 및 조성 확인을 위하여 XRD(Rigaku D/MAX-B)를 이용하였다. 또 반응 후 침적된 탄소의 양을 측정하기 위하여 O_2 흐름 하에서 10℃/min의 속도로 온도를 800℃까지 승온하면서

감량되는 시료의 무게를 TGA 로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. La 함량에 따른 영향

Ni/CeO₂ 촉매에 La를 첨가하면 탄소 침적량이 줄어드는 것으로 보고되었다[5, 8]. 이에 최적의 La 첨가량을 조사해 보기 위하여 La의 첨가량을 1, 2, 3wt%로 변화시키면서 제조한 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매를 이용하여 메탄의 부분산화 반응을 실시하였으며, La 첨가량에 따른 메탄 전환율을 Fig. 2에 나타내었다. 그림을 보면 La이 1wt% 첨가된 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매의 경우 약 60%의 메탄 전환율을, 2wt% 첨가된 촉매의 경우 약 80%의 메탄 전환율을, 3wt% 첨가된 촉매의 경우 약 70%의 메탄 전환율을 나타냈다. 이로부터 La이 2wt% 첨가될 때 메탄 전환율이 가장 높음을 알 수 있었다.

La 첨가량에 따른 CO 선택도를 Fig. 3에 나타내었다. 그림을 보면 La이 1wt% 첨가된 촉매는 약 50%의 CO 선택도를, 2wt% 첨가된 촉매는 약 84%의 CO 선택도를 보여준다. La이 3wt% 첨가된 촉매의 경우는 약 82%의 CO 선택도를 보여 주었다.

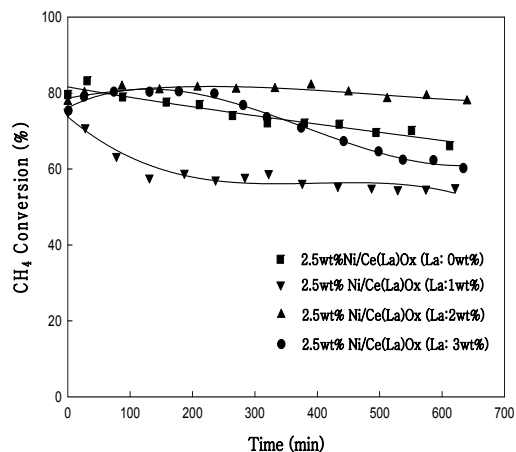


Fig. 2. CH₄ conversion with different La contents. (T = 650°C, CH₄/O₂ = 2, total flow rate = 100 mL/min).

H₂ 선택도는 Fig. 4에 나타내었다. H₂ 선택도

의 경우 La이 1wt% 첨가된 촉매는 약 50%, 2wt% 첨가된 촉매는 약 70%, 3wt% 첨가된 촉매는 약 60%의 H₂ 선택도를 각각 보여주었다. 이로써 La 첨가에 따른 메탄 전환율, CO 선택도, H₂ 선택도 모두 La이 2wt% 첨가된 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매에서 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

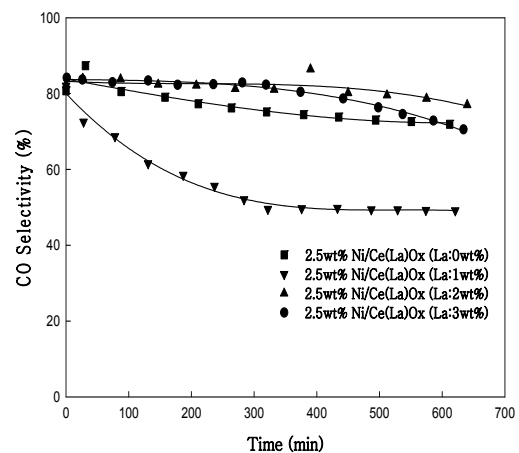


Fig. 3. CO selectivity with different La contents. (T = 650°C, CH₄/O₂ = 2, total flow rate = 100 mL/min).

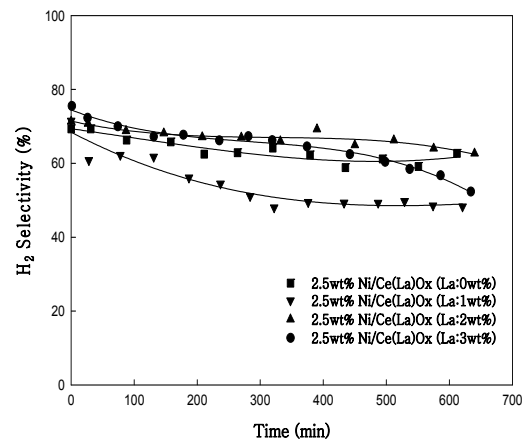


Fig. 4. H₂ selectivity with different La contents. (T = 650°C, CH₄/O₂ = 2, total flow rate = 100 mL/min).

이상의 결과에 대한 이유를 알아보기 위하여 XRD 분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나

타내었다. La 함유량에 따른 XRD 분석 결과를 살펴보면 1wt%, 2wt%, 3wt%로 La를 첨가시킨 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매 모두 $2\theta = 28^\circ$, 33° , 48° , 56° 위치에서 주 피크가 나타남으로써 전형적인 형석형 산화물(fluorite oxide-type)

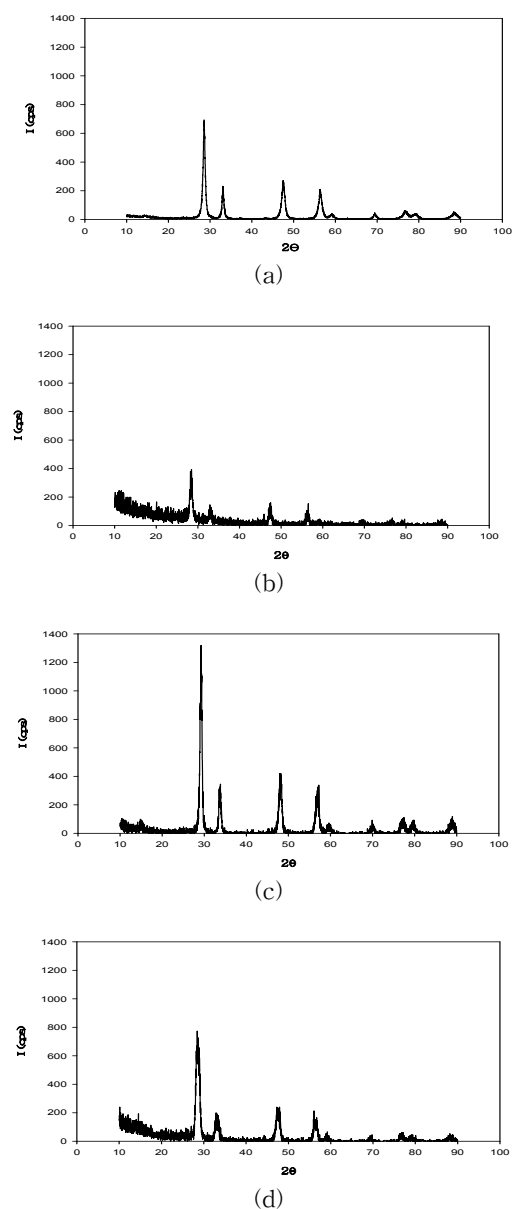


Fig. 5. XRD patterns with different La content; (a) 0wt%, (b) 1wt%, (c) 2wt%, (d) 3wt%.

구조가 형성된 것을 알 수 있었다[7,9]. 형석형 산화물은 등축정계(cubic system)의 안정한 물질로 형석, 다이아몬드, 방연석, 황철석 등이 있다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 La이 2wt% 첨가된 촉매가 1wt%, 3wt% 첨가된 촉매보다 피크가 훨씬 잘 발달됨을 볼 수 있다. 이로써 La이 2wt% 첨가된 촉매가 높은 결정화도로 인하여 가장 높은 메탄 전환율과 H_2 , CO 선택도를 보여 준 것으로 판단된다.

La 함유량에 따른 반응 후 탄소 침적 양을 알아보기 위하여 반응시간, 반응물유속, 반응온도를 동일하게 한 후 반응후의 촉매들을 산소 분위기 하에서 TGA로 분석하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 보면 $400^\circ C$ 전의 무게 감량은 촉매 안의 수분 함량에 의한 것이고, 세 촉매 모두 $400^\circ C$ 이후에 침적된 탄소 함량이 일어나는 것을 볼 수 있다. La이 3wt% 첨가된 촉매가 상대적으로 탄소 침적이 큼을 알 수 있다. 이로 인하여 La이 3wt% 첨가된 촉매가 2wt% 첨가된 촉매에 비하여 메탄 전환율과 H_2 및 CO 선택도가 낮게 나타난 원인이라고 판단된다. 1wt% 첨가된 촉매의 경우는 탄소 침적은 많이 생기지 않았지만 XRD 분석결과에서 보듯이 형석형 산화물구조의 형성이 잘 되지 않아서 촉매 활성이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 이로써 La이 2wt% 첨가된 촉매가 1wt%, 3wt% 첨가된 촉매에 비해 높은 결정화도로 인해 촉매 활성을 높이고, 탄소 침적을 줄

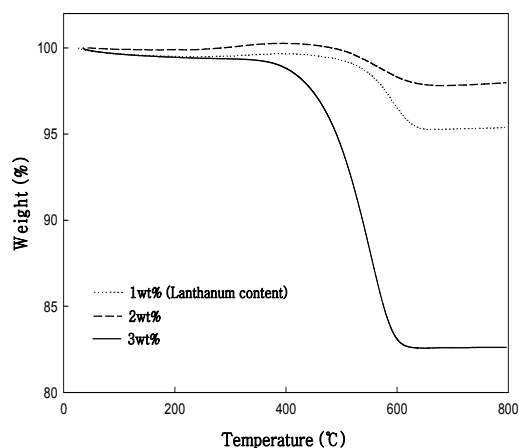


Fig. 6. TGA curves of 2.5wt%Ni/Ce(La)Ox catalysts after reaction at $650^\circ C$ for 10 h.

임으로써 촉매의 안정성을 높이는 결과를 나타냈다고 판단된다.

3.2. Ni 담지량에 따른 영향

메탄의 부분산화에 의한 합성가스 생산에서 Ni 담지량에 따른 영향을 조사하기 위하여, Ni의 담지량을 1, 2.5, 5wt%로 달리하여 Ni/Ce(La)Ox 촉매를 제조하였다.

Ni 담지량에 따른 메탄 전환율, CO 선택도, H₂ 선택도 등을 조사하여 보았다. Ni의 담지량에 따른 메탄 전환율을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7을 살펴보면 1wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매의 경우 약 65%의 메탄 전환율을, 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매의 경우 약 80%의 메탄 전환율을, 5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매의 경우 약 70%의 메탄 전환율을 나타내었다. Ni 담지량에 따른 메탄 전환율은 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매에서 가장 높았다.

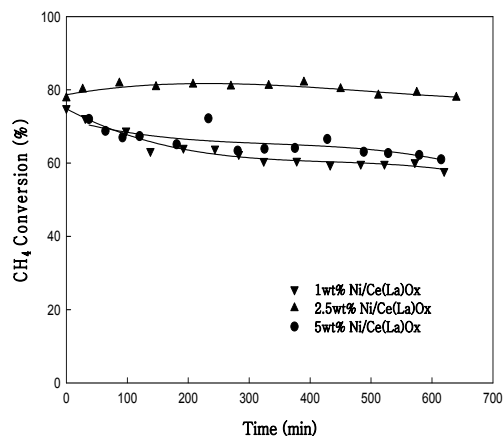


Fig. 7. CH₄ conversion with catalysts containing different Ni contents.

Ni 담지량에 따른 CO 선택도와 H₂ 선택도를 Fig. 8-9에 나타내었다. Fig. 8을 보면 1wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매는 약 50%의 CO 선택도를, 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매는 약 83%의 CO 선택도를, 5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매는 약 80%의 CO 선택도를 나타냈다. CO 선택도 또한 메탄 전환율과 같이 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매에서 가장 높음을 볼 수 있다. Fig. 9에 H₂ 선택도를 나타내었는데 그림에서 보듯이 1wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매는 약 50%의 H₂ 선택도를

나타내었고, 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매의 경우는 약 70%의 H₂ 선택도를 나타내었다. 5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매는 약 65%의 H₂ 선택도를 나타내었는데, 이 결과로서 알 수 있듯이 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매가 메탄 전환율, CO 선택도, H₂ 선택도에서 모두 다른 촉매에 비해 높은 값을 나타내었다.

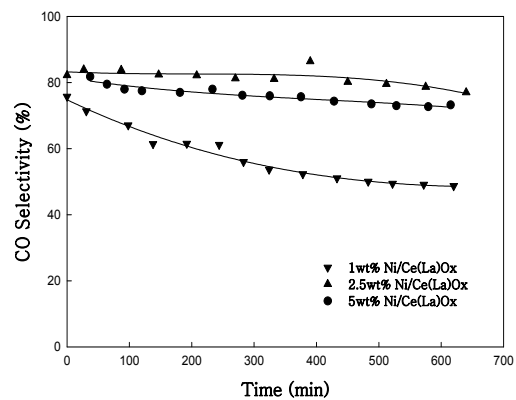


Fig. 8. CO selectivity with catalysts containing different Ni contents.

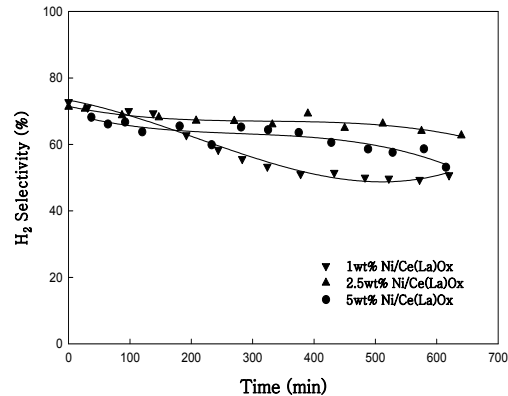


Fig. 9. H₂ selectivity with catalysts containing different Ni contents.

Ni 함유량에 따른 촉매의 표면적 변화를 조사해보기 위하여 BET 장치를 이용하여 표면적을 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 Ni 함유량이 작을수록 표면적이 증가함을 알 수 있었다. 1wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매가 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매 보다 표면적은 컸지만 메탄 전환율, CO 선택도, H₂ 선택도는 오히려 낮았다. 이로 보건대

본 반응에서 BET 표면적은 반응에 중요한 요소가 아님을 알 수 있었다.

Table 1. Surface areas of catalysts containing different Ni contents

Catalyst	Calcination temperature(°C)	Surface Area (m ² /g)
1wt% Ni/Ce(La)Ox	650	25.9
2.5wt% Ni/Ce(La)Ox	650	15.8
5wt% Ni/Ce(La)Ox	650	13.6

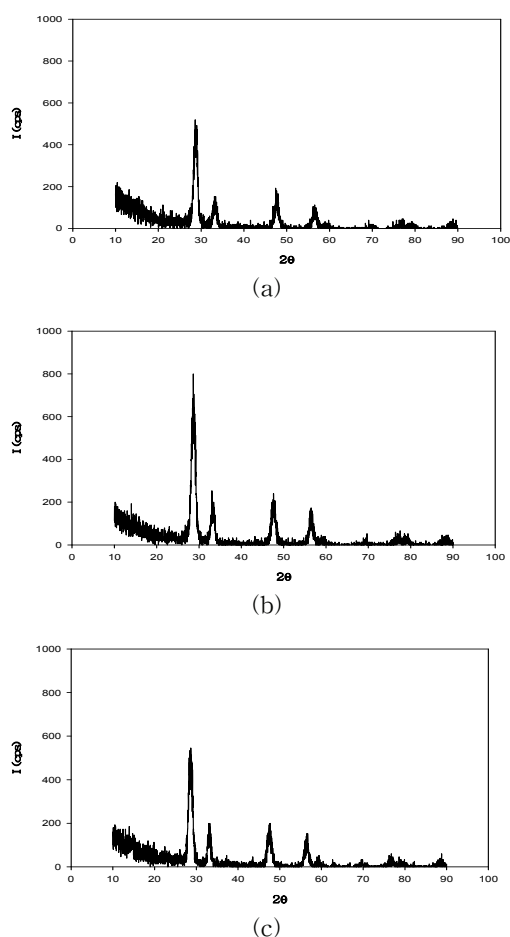


Fig. 10. XRD patterns of catalysts containing different Ni contents; (a) 1wt%, (b) 2.5wt%, (c) 5wt%.

이를 더 조사해보기 위하여 XRD 분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 1wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매와 5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매의 XRD 피크는 큰 차이가 없지만, 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매의 경우는 피크가 다른 촉매에 비해 높음을 알 수 있다. 이는 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매가 다른 두 촉매에 비해 형석형 산화물 구조를 더 잘 형성함으로써 메탄 전환율, CO 선택도, H₂ 선택도가 더 높았던 것으로 생각된다. 즉 Ni 함유량에 따른 촉매 활성화에 있어서 촉매의 표면적 보다는 촉매의 결정화도가 더 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.

3.3. 반응온도에 따른 영향

가장 좋은 결과를 보여준 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매를 가지고 반응온도에 따른 메탄 전환율, H₂ 및 CO 선택도를 조사하여 보았다. La 함유량은 2wt%로 고정시켰다. Fig. 11에 반응온도에 따른 메탄 전환율을 나타내었다. Fig. 11을 살펴보면 650°C와 800°C에서의 메탄 전환율은 약 80%로 거의 차이가 없지만 750°C에서는 메탄 전환율이 약 90%로 가장 높은 메탄 전환율을 보여 주었다.

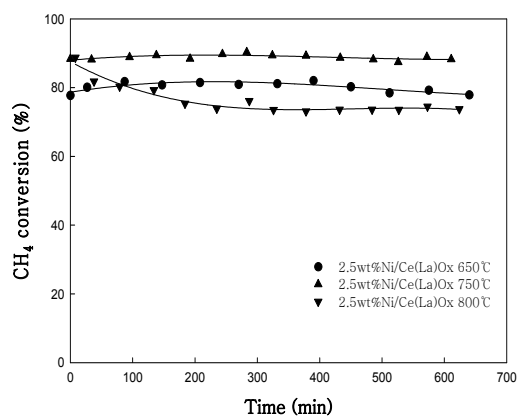


Fig. 11. CH₄ conversion at different reaction temperatures. (CH₄/O₂=2, total flow rate=100mL/min).

반응온도에 따른 CO 선택도를 Fig. 12에 나타내었다. 650°C에서 약 83%, 750°C에서 약 93%, 800°C에서 약 90%의 CO 선택도를 나타냈다. 반응온도에 따른 H₂ 선택도를 Fig. 13에

나타내었다. 650℃에서 약 70%, 750℃에서 약 80%, 800℃에서 약 75%의 H₂ 선택도를 얻을 수 있었다. 이상의 결과를 보면 750℃ 이상에서 촉매 활성이 감소하였는데, 이는 고온에서 촉매의 소결이 일어나 촉매가 비활성화 되면서 활성이 감소한 것으로 추정된다. 위 결과들을 종합해 볼 때 반응온도가 750℃에서 메탄 전환율 약 90%, CO 선택도 약 93%, H₂ 선택도 약 80%로서 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

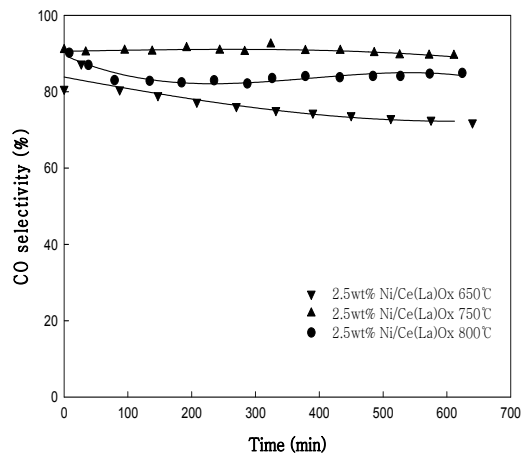


Fig. 12. CO selectivity at different reaction temperatures. (CH₄/O₂=2, total flow rate=100mL/min).

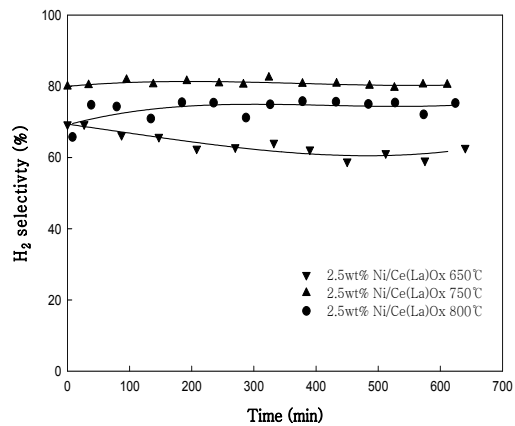


Fig. 13. H₂ selectivity at different reaction temperatures. (CH₄/O₂=2, total flow rate=100mL/min).

4. 결론

CeO₂에 Ni을 담지시킨 촉매에 La를 첨가시켜 메탄의 부분산화에 의한 합성가스 생산 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. La의 첨가량을 1wt%, 2wt%, 3wt%로 변화시켜 반응 실험을 한 결과 La이 2wt% 첨가된 촉매가 메탄 전환율 약 80%, CO 선택도 약 84%, H₂ 선택도 약 70%로 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 이는 La이 2wt% 첨가된 촉매가 형석형 산화물 구조를 가장 잘 이룸으로써 촉매 활성이 높았고, 탄소 침적도 가장 적게 형성되었다고 판단된다.
2. Ni 담지량을 1wt%, 2.5wt%, 5wt%로 달리 하여 제조한 Ni/Ce(La)Ox 촉매의 반응실험 결과 2.5wt%Ni/Ce(La)Ox 촉매가 가장 높은 촉매 활성을 보였다. XRD 분석 결과 Ni이 2.5wt%인 경우 결정화도가 가장 좋았다. 이는 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매가 형석형 산화물 구조를 가장 잘 이룸으로써 촉매 활성이 좋았던 것으로 판단된다.
3. 가장 좋은 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매를 가지고 온도의 영향을 조사해본 결과 750℃에서 메탄 전환율 약 90%, CO 선택도 약 93%, H₂ 선택도 약 80%의 결과를 얻을 수 있었다. 이로써 본 촉매를 이용한 메탄의 부분산화 반응에서 최적온도는 750℃임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. M. Wang, W. Weng, H. Zheng, X. Yi, C. Huang, and H. Wan, Oscillations during partial oxidation of methane to synthesis gas over Ru/Al₂O₃ catalyst, *J. Nat. Gas Chem.*, **18**(3), 300 (2009).
2. J. R. Nielsen and I. Alstrup, Innovation and science in the process industry: steam reforming and hydrogenolysis, *Catalysis Today*, **53**, 311 (1999).
3. D. Liu, X. Y. Quek, H. H. A. Wah, A. Hui, G. Zeng, Y. Li, and Y. Yang, Carbon dioxide reforming of methane over nickel-grafted SBA-15 and MCM-41

- catalysts, *Catalysis Today*, **148(3-4)**, 243 (2009).
4. N. N. Sazonova, V. A. Sadykov, A. S. Bobin, S. A. Pokrovskaya, E. L. Gubanova, and C. Mirodatos, Partial oxidation of methane into syngas on Pt-supported mixed oxides, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **98(1)**, 27 (2009).
 5. H. Y. Wang and E. Ruckenstein, Partial oxidation of methane to synthesis gas over alkaline earth metal oxide supported cobalt catalysts, *J. Catal.*, **199**, 309 (2001).
 6. S. Liu, G. Xiong, H. Dong, and W. Yang, Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a $\text{LiLaNiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.*, **202**, 141 (2000).
 7. L. Pino, A. Vita, M. Cordaro, V. Recupero, and M. S. Hegde, A comparative study of Pt/CeO_2 catalysts for catalytic partial oxidation of methane to syngas for application in fuel cell electric vehicles, *Appl. Catal. A: Gen.*, **243**, 135 (2003).
 8. S. Takenaka, Y. Orita, H. Umebayashi, H. Matsune, and M. Kishida, High resistance to carbon deposition of silica-coated Ni catalysts in propane steam reforming, *Appl. Catal. A: Gen.*, **351(2)**, 189 (2008).
 9. T. Zhu and M. F. Stephanopoulos, Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO_2 , *Appl. Catal. A: Gen.*, **208**, 403 (2001).