메탄으로부터 수소생산용 촉매 개발

김 필*, 김희수*, 박영근*, 이재호*, 김홍곤**, 이종협*
*서울대학교 응용화학부
**한국 과학기술원

Design of catalyst for the hydrogen production from methane

Pil Kim*, Heesoo Kim*, Younggeun Park*, Jae Ho Lee*, Honggon Kim**, Jongheop Yi*
*School of Chemical Engineering, Seoul National University
**Korea Institute of Science and Technology

1. 서론

국제적인 환경규제 강화와 석유나 석탄의 고갈로 인해 청정에너지로 인식되고 있는 천연가스의 수요는 계속 증가하고 있다. 천연가스의 주성분은 메탄이며 소량의 에탄, 프로판, 부탄 등의 가스와 C5 이상의 액체성분을 포함하고 있다.

메탄으로부터 합성가스를 제조하는 방법은 크게 수증기 개질, 산소개질, 이산화탄소 개질로 나눌 수 있으며, 최근에는 연료전지의 발전과 더불어 이들 반응을 통하여 수소를 생산하기 위해 많은 연구가 행해지고 있다. 메탄의 개질용 촉매는 Rh, Ru, Pt, Pd 와 같은 noble metal 촉매와 Fe, Co, Ni 의 non-noble metal 촉매로 대표된다. 이들 중 Rh-based [1] 촉매는 가장 활성이 높고 비활성화에 강하다고 알려져 있지만, 금속 자체의 비용이 높아 그 경제성 측면에서 바람직하지 않다. non-noble metal 촉매 중 Ni-based 촉매는 활성이 높고 경제적인 측면에서 유리하기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다 [2].

중형기공 실리카가 제조된 후 균일한 기공을 가지는 물질의 합성에 대해 많은 연구가 보고 되고 있다[3]. 중형기공 물질들은 구조적으로 넓은 범위의 조성과 물성을 가지고 있다. 중형기공 물질은 비단 실리카 물질에만 한정되지 않고, 비실리카계 산화물에 대한 합성에 대한 연구도 이루어지고 있으며, 이렇게 합성된 물질들은 광촉매, 전자이동, 촉매담체로서 성공적인 응용이 보고 되었다[4-9].

알루미나는 금속촉매의 비활성 담체나 이원기능촉매의 하나로 널리 사용되고 있으며, 거대 분자체의 반응에 응용하기 위한 중형기공 알루미나를 제조하기 위해 많은 연구들이 진행되어 왔다. 알루미늄 전구체가 실리카 전구체에 비해 수화반응이 빠르기 때문에 실리카 제조방법이 그대로 알루미나 제조에 응용 될 수

없었으며, 수화반응을 억제하는 역할의 물질을 함께 사용하거나 후수화법 [4] 을 사용함으로써 이런 문제가 해결 될 수 있었다. 중형기공 물질 자체가 높은 비표면적과 큰 기공체적을 나타내지만 전통적인 방법인 함침법으로 촉매를 제조할 경우 기공 막힘 현상이나 금속 입자의 aggregation은 피할 수 없는 문제이다.

본 연구에서는 함침법이 가지고 있는 단점을 보완하고자 공중합법으로 중형기공 Ni-Alumina촉매를 제조하였으며, 이들 촉매를 메탄으로부터 수소생산용 촉매로 적용하여 보았다.

2. 실험

중형기공 Ni-Alumina 촉매의 제조: 미리 계산된 양의 니켈 전구체를 계면활성제 미셀 주위에 고르게 분포시킨 후, 알루미늄 전구체를 첨가하고 수화시켜 미세분말을 제조하였으며, 제조한 분말을 700°C에서 12시간동안 소성하여 중형기공 Ni-Alumina 촉매를 제조하였다. Ni-Alumina 촉매의 성능을 평가하기 위하여 상용 알루미나에 같은 양의 니켈을 함침법으로 담지 시켜 Ni-Imp 촉매를 제조하였다.

메탄으로부터 수소생산 반응: 외경이 10mm인 미분형 고정층 흐름 반응기에 촉매를 200mg 채운 후 수소와 질소로 이루어진 혼합가스의 흐름 하에 700°C까지 10°C/min의 속도로 온도를 올리면서 촉매를 환원하였다. 환원된 촉매를 반응온도까지 냉각시킨 후 반응물인 메탄과 산소를 주입하였다.

3. 결과 및 토론

제조된 촉매의 질소 흡-탈착 결과를 그림 1과 표 1에 나타내었다. Ni-Alumina 촉매는 니켈 전구체와 알루미늄 전구체의 몰비에 관계없이 잘 발달된 중형기공성을 나타내고 있으며 높은 온도의 소성 후에도 높은 비표면적과 큰 기공체적을 보이고 있었다. 상용 알루미나는 니켈을 함침 후 오히려 기공체적이 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 나노입자로 이루어진 알루미나가 함침 된 니켈에 의해서 textural pore를 형성하기 때문이다.

제조된 촉매의 TPR pattern (not shown here)에서 모든 촉매에서 단 하나의 넓은 모양의 환원피크가 관찰 되었다. 니켈의 함량이 증가 할수록 피크의 정점이 낮은 온도로 이동하였다. 이는 니켈과 알루미나의 상호작용이 상대적으로 감소하였기 때문이다. Ni-Alumina촉매는 같은 함량의 Ni-Imp 촉매에 비해 높은 온도에서 환원피크가 나타나고 있으며, 중형기공 Ni-Alumina 제조 방법이 함침법에 비해 담체와 금속간의 결합력을 증가 시키는데 유리하다는 것을 확인 할 수 있다. 그림 2에는 1:10 Ni-Alumina와 Ni-Imp촉매의 메탄의 부분산화 활성을 나타

내었다. 두 촉매 모두에서 높은 수소 선택성이 관찰되었으나, Ni-Imp촉매는 Ni-Alumina촉매에 비해 급격히 비활성화 되었다. 메탄 개질용으로 니켈 촉매를

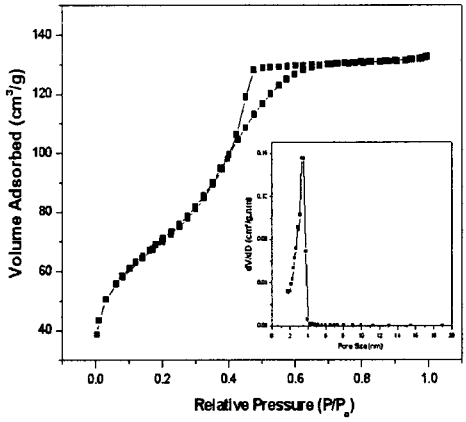

그림 1 Ni-Alumina의 질소 흡-탈착 등온선.

표 1 제조된 촉매의 표면적, 기공체적 및 니켈 함량

	1:10	1:5	1:2	Commercial alumina	Ni-Imp
Surface area (m²/g)	282.4	252.8	212.9	103	93.2
Pore volume (cm³/g)	0.26	0.19	0.17	0.12	0.33
Average pore diameter (nm)	3.3	3.15	2.92	3.25	10.8
Ni loading (wt%)	7.2	13.8	20.3		7.61

사용할 경우, 고온에서의 소결 현상과 탄소침적이 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다. 특히 탄소 침적은 촉매의 비활성화의 주된 원인으로써 환원된 니켈 입자가 커질수록 침적되는 속도가 빠르다고 알려져 있다 [2]. Ni-Alumina 촉매가 낮은 비활성화를 보이는 이유는 담체와 금속

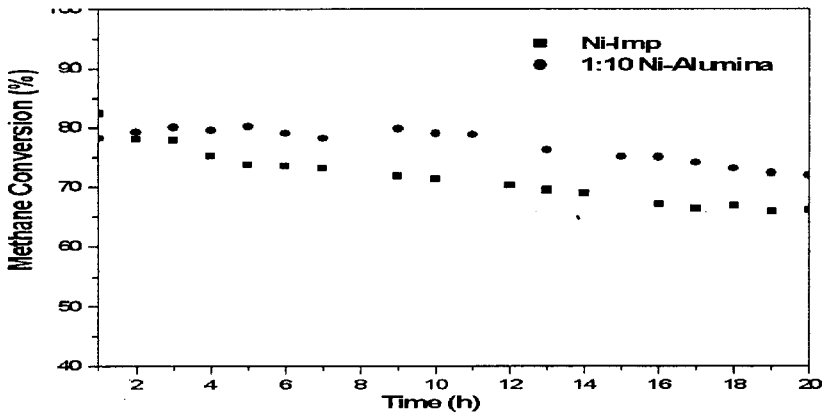

그림 2 Ni-Imp 와 Ni-Alumina 촉매의 메탄 부분산화 반응 활성.

간의 강한 상호작용에 의해 환원 후에 상대적으로 작은 니켈 입자를 형성해 탄소 침적이 Ni-Imp 촉매에 비해 억제되었기 때문이다.

4. 참고 문헌

[1] A.T. Ashcroft, A.K.Cheetham, J.S.Foord, M.L.H.Green, C.P.Grey, A.J.Murreill and P.D.F.Vernon, *Selective oxidation of methane to syngas using transition metal catalysts, Nature,* 344, 319, (1990).

[2] K.M.Lee and W.Y.Lee, *Partial oxidation of methane to syngas over calcined Ni-Mg/Al layered double hydroxides, Catal. Lett.* 83, 65, (2002).

[3] Kresge, C. T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. and Beck, J.S., *Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid Crystal Template Mechanism, Nature,* 359, 710 (1992).

[4] P. Kim, Y. Kim, C. Kim, H. Kim, Y. Park, J. H. Lee, I. K. Song and J. Yi, *Synthesis and characterization of mesoporous alumina as a catalyst support for hydrodechlorination of 1,2-dichloropropane: Effect of catalyst preparation method, Catal. Lett.*, 89, 185 (2003).

[5] Y. Kim, B. Lee and J. Yi, *Synthesis of mesoporous gamma-alumina through pre- and post-hydrolysis methods, The Korean J. of Chem. Eng.* 19(5) 908-910 (2002).

[6] Y. S. Cho, J. C. Park, B. Lee, Y. Kim and J. Yi, *Preparation of Mesoporous Catalyst Supported on Silica with Finely Dispersed Ni Particles, Catal. Lett.*, 81(1-2) 89-96 (2002).

[7] T. Kang, Y. Park, J. C. Park, Y. S. Cho and J. Yi , *Functionalized Mesoporous Adsorbents for Pd(II) and Pt(II) Adsorption from Dilute Aqueous Solution, Stud. Surf. Sci. Catal.*, 146, 527-530 (2003).

[8] Y. Park, T. Kang, Y. S. Cho, J. C. Park, P. Kim and J. Yi, *Finely-Dispersed Ni/Cu Catalysts Supported on Mesoporous Silica for the Hydrodechlorination of Chlorinated Hydrocarbons, Stud. Surf. Sci. Catal.*, 146, 637-640 (2003).

[9] Y. Kim, C. Kim, J. W. Choi, P. Kim and J. Yi, *Synthesis of Mesoporous γ-Aluminas of Controlled Pore Properties Using Alkyl Carboxylate Assisted Method, Stud. Surf. Sci. Catal.*, 146, 209-212 (2003).

[10] J. C. Park, J. H. Lee, P. Kim and J. Yi , *Controlling the Pore Sizes of SBA-15 Mesoporous Silica by the Addition of Poly(propylene oxide), Stud. Surf. Sci. Catal.*, 146, 109-112 (2003).