



메탄 부분산화반응 촉매에 La 첨가 및 제조방법에 따른 촉매활성에 미치는 영향

천한진 · 신기석 · 안성환 · 윤철훈 · *함현식

명지대학교 공과대학 화학공학과

(2009년 12월 3일 접수, 2010년 4월 3일 수정, 2010년 4월 3일 채택)

Effects of La Addition and Preparation Methods on Catalytic Activities for 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

(Received 3. December. 2009, Revised 3. April. 2010, Accepted 3. April. 2010)

요 약

메탄의 부분산화에 의하여 합성가스를 제조하였다. 저렴하며 본 반응에 활성이 좋은 것으로 알려진 Ni를 활성 물질로, 우수한 산소 저장능력과 높은 산화·환원 특성을 지닌 CeO₂를 담체로 하여, 함침법과 우레아법으로 촉매를 제조하였다. 반응은 고정층 반응기를 이용하여 1 atm, 650~800°C에서 실시하였다. 표면적 측정 장치를 이용하여 촉매 제조법에 따른 표면적 차이를 비교해 본 결과 우레아법으로 제조한 촉매가 함침법으로 제조한 촉매보다 표면적이 약 11배 이상 큼을 알 수 있었고, SEM으로 표면 구조를 조사해본 결과 우레아법으로 제조한 촉매가 훨씬 더 미세하고 균일함을 알 수 있었다. 우레아법으로 제조한 촉매가 함침법으로 제조한 촉매보다 더 높은 메탄 전환율 및 합성가스 선택도를 나타내었다. 본 반응의 문제점인 탄소 침적을 줄이기 위하여 La를 첨가하여 탄소 침적에 미치는 La의 영향을 알아보았다. TGA(열중량 분석기) 분석 결과 La이 첨가되지 않은 촉매에는 약 16%의 탄소 침적이, La를 첨가한 촉매에는 약 2%의 탄소 침적이 형성되었다. 따라서 La 첨가는 탄소 침적을 줄여서 촉매 비활성화를 막은 것으로 추정된다.

Abstract - Synthesis gas was produced by the partial oxidation of methane. For the preparation of catalysts, Ni, known to be active in this reaction and cheap, was used as the active component and CeO₂, having high oxygen storage capability and high redox ability, was used as the support. The catalysts were prepared by the impregnation and urea methods. The catalyst prepared by the urea method showed about 11 times higher surface area and finer particle size than that prepared by the impregnation method. The catalysts prepared by the urea method showed higher methane conversion and synthesis gas selectivity than that prepared by the impregnation method. In this reaction, carbon deposition is a problem to be solved, so La was added to the catalyst system to reduce the carbon deposition. TGA analysis results showed that there was 2% carbon deposition with La-added catalysts and 16% with La-free catalysts. It was found that the addition of La decreases the amount of carbon deposition and prevents catalyst deactivation.

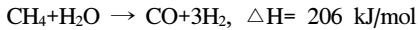
Key words : partial oxidation of methane, synthesis gas, carbon deposition, urea method

*주저자:hahm@mju.ac.kr

1. 서 론

풍부하게 매장되어있는 천연가스를 고부가가치의 물질로 전환시키는 한 방법이 천연가스로부터 합성가스를 제조하는 것이다. 합성가스는 메탄을 합성, Fischer-Tropsch 공정을 통한 가솔린 제조, 연료 전지 등 상업적인 연료분야에서 중요한 위치를 차지하고 있으며, 아울러 유용한 화학물질들의 합성원료로서 dimethyl carbonate, ammonia, acetic acid, aldehydes, alcohols, chemicals, waxes 등의 제조에 이용되고 있다[1].

합성가스를 제조하는 공정들을 살펴보면, 첫째로 아래 반응식과 같이 현재 상업화되어 있는 수증기 개질공정이 있다[2].



이 공정은 1926년 처음 개발되어 수십 년 동안 지속적인 공정개선을 통하여 현재까지 이용되고 있는 방법이다. 이 공정에서 합성가스를 제조하는 단계의 비용이 전체 모든 가스전환 공정의 총비용 중 60~70%를 차지할 만큼 많은 비용을 소모하는 공정이며, 탄소 침적에 의한 촉매의 활성이 저하되는 이유 때문에 활성저하를 막기 위하여 과량의 수증기를 이용해야 하는 문제를 안고 있고, 이 반응은 흡열반응으로서 많은 에너지를 소비하는 공정이다. 현재 여타의 공정들이 에너지를 절감할 수 있는 공정으로 대체되어 나아가는 점을 감안해 본다면 비효율적인 공정이며, 생성물인 CO : H₂의 몰 비가 1 : 3으로서 제조된 합성가스가 downstream에서 원료로 이용되려면 CO : H₂의 몰 비를 1 : 2로 재조절하여야 한다.

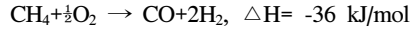
둘째로 CO₂ 개질에 의한 합성가스 제조공정이다[3].



이 공정은 1948년 Reitmeyer에 의해 처음 시작되었으며, 이는 지구온난화의 주범인 이산화탄소를 다른 화합물로 전환하여 배출량을 줄임으로써 지구온난화를 완화시키고자 하는 목적으로 출발하였다. 그러나 이 또한 수증기 개질 공정과 마찬가지로 흡열반응으로서 에너지를 많이 소모하는 공정이고 탄소 침적에 의한 촉매의 활성저하의 문제점을 안고 있다. 또한 생성물인 CO : H₂의 몰 비가 2 : 2로서 합성가스를 원료로 하여 유용한 물질을 만들기 위해서는 몰 비의 재조정이 불가피한 단점이 있으며, 미반응물인 이산화탄소와 생성물인 일산화탄소를 분리하는 기술은 매우 어렵고 비용이 많이 들어가는

공정이므로 경제성을 고려해 볼 때 바람직하지 못한 공정이라고 할 수 있다.

셋째로 부분산화에 의한 합성가스 제조공정이다[4].



이 공정은 수증기 개질 공정과 CO₂ 개질 공정에 비하여 많은 장점을 가지고 있는 공정이다. 이 반응은 발열반응으로서 에너지 비용을 절감할 수 있으며, 생성물인 CO : H₂의 몰 비가 1 : 2로서 downstream에서 바로 이용이 가능하다는 장점들을 가지고 있는 공정이다. 따라서 이 공정이 상업화가 된다면 에너지 절약이나 경제성 면에서 매우 유리 할 것으로 기대 된다.

메탄의 부분산화에 의한 합성가스 제조에 이용되는 촉매들은 크게 몇 부류로 나눌 수 있다. 즉, 귀금속 계열(Rh, Ru, Pd, Pt) 촉매들, 담지된 니켈과 코발트 촉매들, Ln₂Ru₂O₇ 같은 pyrochlore 형태의 산화물들 그리고 LaMO₃(M=Ni, Rh, Co, Cr)와 같은 perovskite 형태의 산화물들이다[5]. 먼저 귀금속 계열을 살펴보면, 대체적으로 좋은 촉매활성을 보이는 것으로 알려져 있다. Wang[6]등은 Rh를 0.01~5.0wt%로 γ-Al₂O₃에 담지시켜 반응한 결과, 모든 촉매에서 Rh의 담지량과 상관없이 거의 유사한 메탄의 전환율과 CO, H₂ 선택도를 얻었으며, 특히 1wt% Rh/γ-Al₂O₃ 촉매에서 82%의 메탄 전환율과 96%의 CO 선택도, 98%의 H₂ 선택도를 얻었으며, 120시간동안 촉매의 안정적인 활성을 보여주었다고 보고하였다. 이에 반해 1wt% Rh/SiO₂ 촉매의 경우는 반응시작 얼마 후 즉시 비활성화 되었으며, 이는 탄소 침적과 활성 금속의 소결에 의한 결과라고 보고하였다. Hegarty[7]등은 1wt%의 Co, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt 금속을 ZrO₂에 담지한 촉매들을 400~800℃에서 반응한 결과 Pt, Pd, Ni를 담지시킨 촉매의 활성이 다른 촉매에 비하여 뛰어난 활성을 보여주었으며, 촉매의 안정성 실험결과, Pt를 담지시킨 촉매만이 30시간 이상 안정적인 촉매 활성을 보여주었다고 보고하였다. 이것은 Pt를 담지시킨 촉매에 비하여 다른 촉매들은 현격하게 탄소 침적이 일어나 촉매활성 저하가 일어난 것으로 보고하였다. 이처럼 귀금속 계열의 촉매들은 우수한 촉매활성을 보여주는 것으로 보고되고 있다. 그러나 귀금속들은 값이 비싸다는 단점을 가지고 있다. 따라서 귀금속 촉매들과 비슷한 촉매의 활성을 보여줄 수 있는 값이 싼 금속 촉매를 개발하는 것이 필요하다. 이러한 촉매들 중 니켈을 기본으로 한 촉매들은 값이 싸고 활성이 좋기 때문에 메탄의 부분산화 반응을 위한 촉매로서 가장 많이 연구 되

어 왔다. 그러나 탄소 침적과 높은 온도에서의 소결 현상에 의한 촉매의 비활성화가 니켈 촉매에서 발생된다고 보고되었다[8]. 탄소 침적은 주로 아래의 경로를 통하여 일어나는 것으로 알려져 있다[9].

- ① $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2, \Delta\text{H} = 17.9 \text{ kcal/mol}$
- ② $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2, \Delta\text{H} = -41.1 \text{ kcal/mol}$

첫 번째 경로는 높은 온도에서, 두 번째 경로는 낮은 온도에서의 탄소 침적을 설명한다. Zhu[10] 등은 일반적인 메탄의 부분산화 온도인 1050 K에서 담지된 니켈 촉매의 주된 탄소 침적 경로는 메탄 분해라고 보고하였다. 따라서 최근 메탄의 부분산화에 대한 연구는 소결과 탄소 침적을 억제시켜 촉매의 안정성과 높은 활성을 유지시키는 촉매 개발에 초점을 맞추고 있다. Liu[11] 등은 니켈이 담지된 알루미늄에 Li이나 La 같은 희토류 금속을 첨가하면 담체의 안정성이 향상되고 소결과 니켈의 손실이 억제되고, 탄소 침적이 감소한다고 보고하였다. Pino[12] 등은 우레아법으로 제조한 Pt/CeO₂ 촉매가 기존의 함침법으로 제조한 촉매보다 더 균일하고 표면적이 더 크며 촉매 활성도 더 좋다고 보고하였다. 또한 CeO₂의 높은 산화·환원 성질과 우수한 산소 저장 능력 때문에 기존의 부분산화반응 온도인 1050K 보다 낮은 온도에서도 부분산화반응이 일어난다고 보고 하였다.

따라서 본 연구에서는 값이 싸고 활성이 좋은 Ni을 우레아법으로 CeO₂에 담지시켜 촉매를 제조한 후 특성 및 반응을 통한 촉매 활성을 조사하여 보았다. 아울러, 이 반응계의 문제점인 탄소 침적을 줄이기 위하여 La를 첨가하여 탄소 침적에 미치는 La의 영향을 조사하여 보았다. 또한 CeO₂의 특징인 높은 산화·환원 성질과 우수한 산소 저장능력을 이용하여 기존 반응보다 낮은 온도인 650°C에서 반응 실험을 실시하였다.

II. 실험

2.1. 촉매제조

촉매 제조에 이용된 시약은 다음과 같다. Ni(NO₃)₂ · 6H₂O(Junsei, 97%), CeO₂ (Janssen, 99.9%), Ce(NO₃)₃ · 6H₂O(Yakuri, 98%), La(NO₃)₃ · 6H₂O(Junsei, 98%), Urea(Samchun, 98%). 반응에는 CH₄(99.97%), O₂(99.99%) 기체를 이용하였다. 본 실험에 이용된 촉매는 함침법과 우레아법[13]으로 제조하였으며 제조 공정도를 Fig. 1 및 Fig. 2에 각각 나타내었다. 담지 시키고자 하는 시약의 순도를 고려하여 wt%를 계산한

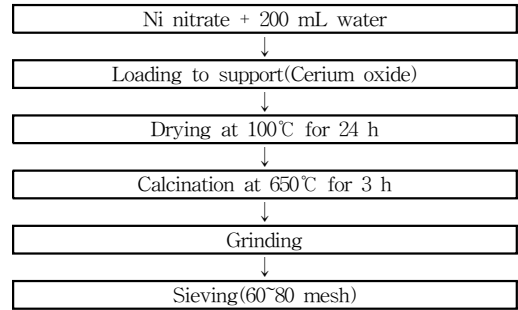


Fig. 1. Procedure for catalyst preparation by the impregnation method.

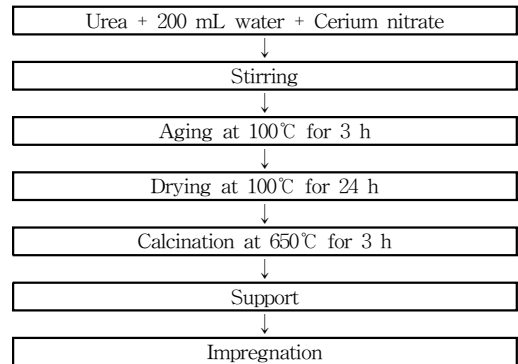


Fig. 2. Procedure for catalyst preparation by the urea method.

양을 200 mL의 증류수에 충분히 녹인 후에 담체를 넣고 교반하여 담지 시킨 후 건조기에서 100°C로 24시간 동안 건조하였다. 건조된 촉매는 air를 30 mL/min의 유속으로 흘려주면서 650°C에서 3시간 동안 소성하였다. 일정한 크기의 촉매 입자를 만들기 위하여 소성된 촉매는 압축기를 이용하여 얇은 판으로 제조한 후 다시 갈아서 체(sieve)를 이용하여 60-80 mesh의 촉매만을 선별하였다. 선별된 촉매는 실리카겔이 들어있는 데시케이터에 보관하였다. 우레아법은 Fig. 2와 같이 먼저 우레아를 이용하여 support를 만든 후 이 support에 Fig. 1과 같이 Ni nitrate를 함침법으로 담지하였다.

2.2. 반응장치

메탄 부분산화반응을 위한 반응기는 고정층 반응기로 길이가 50 cm, 지름이 3/8"인 석영관을 이용하였으며, 촉매는 유리섬유로 촉매 상하층을 채워서 고정하였다. 반응 온도는 반응기 내에 열전대를

위치시켜 제어하였으며, 오차는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이었다. 각 기체의 유입압력은 2.5 atm으로 유지시키고, 각 가스의 유속은 비누거품 유량계로 보정한 ball flowmeter를 사용하여 조절하였다. 미반응물과 생성물의 분석을 위하여 gas chromatography(Shimazu GC-8A) 칼럼 물질로 carbosphere(Alltech, $\phi 1/8'' \times 2\text{ m}$)를 이용하였다. 생성물 중 물을 제거하기 위하여 반응기와 sampling valve 사이에 냉각 장치와 실리카겔을 충전한 습기 제거장치를 설치하였다.

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 $650\sim 800^\circ\text{C}$ 이었으며, 반응물의 총 유속은 100 mL/min 이었고 매 1시간 간격으로 생성물과 미반응물을 GC로 분석하였다. 촉매의 표면적을 측정하기 위하여 표면적 측정 장치(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하였다. 또 반응 후 침적된 탄소의 양을 측정하기 위하여 O_2 흐름 하에서 10°C/min 의 속도로 온도를 800°C 까지 승온하면서 감량되는 시료의 무게를 TGA(열중량 분석기, TA Instrument, TGA2950)로 분석하였다.

2.4. 자료 분석

생성물은 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 물이었다. 반응시간에 따른 메탄의 전환율, H_2 선택도, CO 선택도의 계산은 매 분석 시 실제 유출되는 유속을 측정한 후 각 기체의 몰분율을 구하여 각 기체별 몰분율과 실제 유속을 곱하여 실제 유출되는 각 기체의 유속을 구하였다. 실제 유출 유속으로부터 각 기체의 실제 몰수를 구하고 carbon balance를 이용하여 제거된 물의 몰수를 이론적으로 구하였다.

메탄의 전환율과 H_2 선택도 및 CO 선택도는 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{CH}_4 \text{ 전환율}(\%) = \frac{\text{유입되는 메탄의 몰수} - \text{유출되는 메탄의 몰수}}{\text{유입되는 메탄의 몰수}} \times 100$$

$$\text{H}_2 \text{ 선택도}(\%) = \frac{\text{H}_2 \text{의 몰수}}{\text{H}_2 \text{의 몰수} + \text{H}_2\text{O의 몰수}} \times 100$$

$$\text{CO 선택도}(\%) = \frac{\text{CO의 몰수}}{\text{CO의 몰수} + \text{CO}_2 \text{의 몰수}} \times 100$$

III. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 제조방법에 따른 활성 비교

촉매 제조방법에 따른 촉매의 활성 및 특성을 비교하기 위하여 기존의 메탄 부분산화반응 촉매 제조에 주로 이용되었던 함침법과 근래에 연구 되는

우레아법을 이용하여 제조된 촉매의 활성 및 특성을 비교하여 보았다. 우선 제조 방법에 따른 메탄 전환율을 Fig. 3에 나타내었다. 2.5wt% Ni/CeO₂ 촉매를 함침법과 우레아법으로 제조하여 각각 650°C 에서 반응시킨 결과 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 함침법으로 제조한 촉매의 메탄 전환율은 약 60%이었고, 우레아법으로 제조한 촉매의 메탄 전환율은 시간에 따라 약간 감소하였으나 반응시간 600 min에서 약

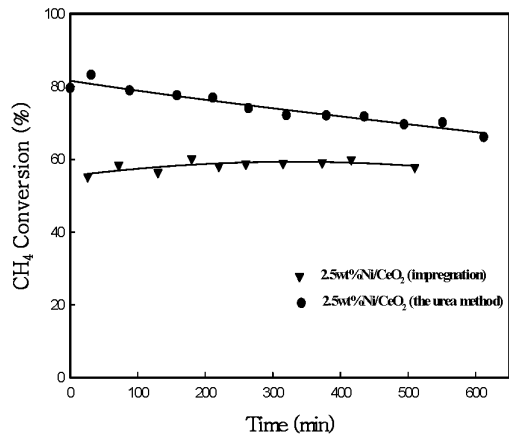


Fig. 3. CH₄ conversion with 2.5wt% Ni/CeO₂ catalysts prepared by different methods. (T = 650°C, CH₄/O₂ = 2, total flow rate = 100 mL/min).

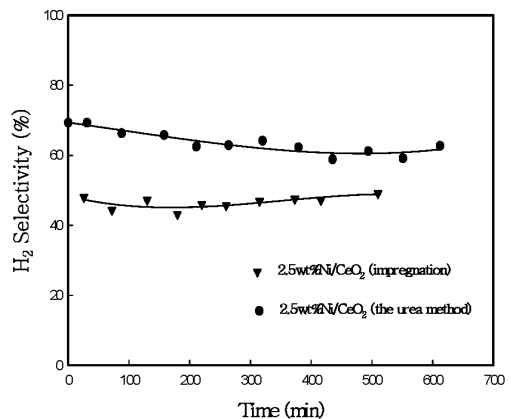


Fig. 4. H₂ selectivity with 2.5wt% Ni/CeO₂ catalysts prepared by different methods. (T = 650°C, CH₄/O₂ = 2, total flow rate = 100 mL/min).

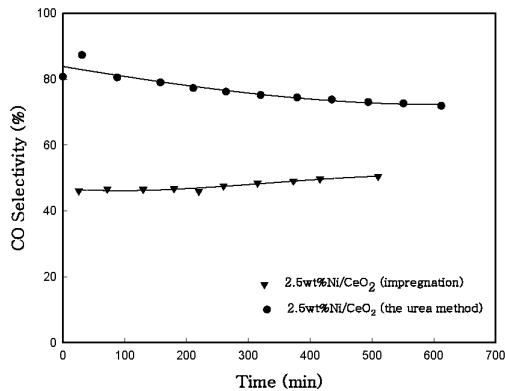


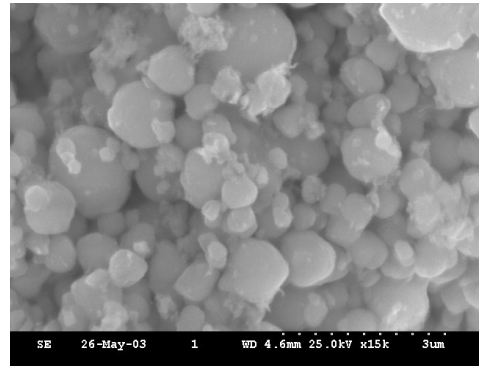
Fig. 5. CO selectivity with 2.5wt% Ni/CeO₂ catalysts prepared by different methods. (T = 650°C, CH₄/O₂ = 2, total flow rate = 100 mL/min).

75%이었다. 이에 알 수 있듯이 우레아법으로 제조한 촉매가 함침법으로 제조한 촉매보다 메탄 전환율이 약 15%정도 높음을 알 수 있었다.

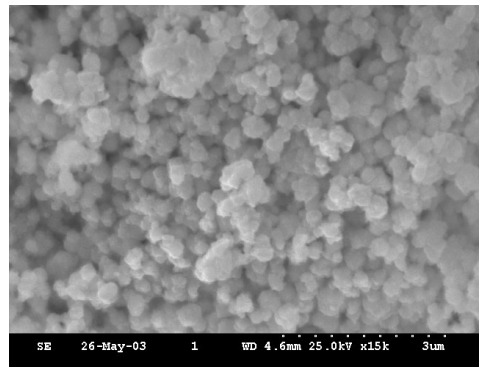
제조 방법에 따른 H₂ 선택도를 Fig. 4에 나타내었는데 함침법으로 제조한 촉매의 H₂ 선택도는 약 50%이었고, 우레아법으로 제조한 촉매의 H₂ 선택도는 약 70%이었다. H₂ 선택도 또한 우레아법으로 제조한 촉매가 함침법으로 제조한 촉매보다 약 20% 정도 높음을 알 수 있었다. 제조방법에 따른 CO 선택도를 Fig. 5에 나타내었다. 함침법으로 제조한 촉매의 CO 선택도는 약 50%이었고, 우레아법으로 제조한 촉매의 CO 선택도는 약 80%이었다. 여기에서 알 수 있듯이 우레아법으로 제조한 촉매가 함침법으로 제조한 촉매 보다 CH₄ 전환율, H₂ 및 CO 선택도 모두에서 높음을 알 수 있었다.

그 이유를 알아보기 위하여 SEM(주사전자현미경)을 이용하여 촉매 표면상태를 조사하여 보았으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. SEM 사진에서 볼 수 있는 것과 같이 우레아법으로 제조한 촉매가 함침법으로 제조한 촉매보다 입자가 미세하고 균일함을 볼 수 있다. 이는 함침법은 촉매 제조 시 담체인 cerium oxide에 활성종인 Ni을 바로 담지 시키는 것에 반해, 우레아법은 우레아를 용해시킨 수용액에 cerium nitrate를 넣고 gel형태로 제조한 후 건조와 소성을 시켜서 cerium oxide 담체를 제조한 후 여기에 Ni을 담지 시킴으로써 훨씬 더 미세하고 균일한 입자를 제조 할 수 있었다.

제조 방법에 따른 촉매 표면적을 비교해 보기 위하여 표면적 측정 장치를 이용하여 표면적을 측정하



(a) 2.5wt% Ni/CeO₂ (impregnation method)



(b) 2.5wt% Ni/CeO₂ (urea method)

Fig. 6. SEM images of catalysts prepared by different preparation methods.

Table 1. Surface areas of catalysts prepared by different preparation methods.

Catalyst	Calcination temperature(°C)	Surface area (m ² /g)	Preparation method
2.5wt% Ni/CeO ₂	650	3.8	impregnation method
2.5wt% Ni/CeO ₂	650	41.2	urea method

였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 우레아 법으로 제조한 촉매가 함침법으로 제조한 촉매보다 표면적이 약 11배 정도 크게 나타났다. 이는 SEM 사진 결과에서도 보았듯이 우레아법으로 제조한 촉매입자가 함침법으로 제조한 촉매입자보다 미세하고 균일함으로써 촉매 표면적 또한 큼

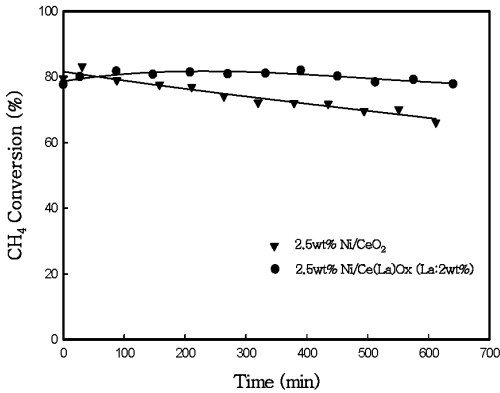


Fig. 7. CH₄ conversion change with reaction time for 2.5wt% Ni/CeO₂ and 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox catalysts. (T=650°C, CH₄/O₂ =2, total flow rate=100 mL/min).

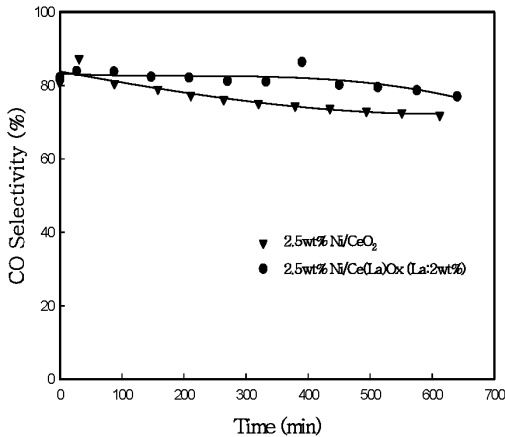


Fig. 8. CO selectivity change with reaction time for 2.5wt% Ni/CeO₂ and 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox catalysts. (T=650°C, CH₄/O₂ =2, total flow rate=100 mL/min).

의미한다.

Takehira[14]등은 넓게 분산된 Ni 금속 입자들은 메탄의 부분산화반응에서 선택도 향상과 코크형성 예방에 매우 효과적이라고 발표하였다. 이는 본 반응에서 촉매의 표면적이 높아짐에 따라 활성종인 Ni이 더 잘 분산되고, 따라서 우레아법으로 제조한 촉매가 함침법으로 제조한 촉매 보다 반응성이 더 우수한 결과들과 잘 부합된다. 하지만 Fig. 3-Fig. 5에서 우레아

법으로 제조한 촉매는 시간이 지날수록 촉매 활성이 계속 떨어지는 것을 볼 수 있는데, 이는 우레아법으로 제조한 촉매가 처음에는 활성이 좋지만 시간이 지날수록 탄소가 침적되어 촉매가 비활성화 되면서 이러한 결과를 보인 것으로 추정 된다.

3.2. La 첨가에 따른 영향

메탄의 부분산화 반응에서 가장 큰 문제점 중의 하나는 탄소의 침적이다. 이는 주로 금속이 포함된 촉매의 표면상에서 일어나며 촉매의 활성을 떨어뜨리며 관형 반응기를 이용할 경우 반응기체의 흐름을 막아 일부분을 과열시키거나 심할 경우 폭발의 가능성이 있는 중요한 장애 요인이 된다. 따라서 메탄의 부분산화 반응에서 탄소 침적을 억제시키면서 활성이 좋은 촉매의 개발은 중요한 과제이다. 이에 탄소 침적에 대한 억제능력이 우수하다고 알려진 La를 첨가시킨 후 본 반응에서 La의 탄소 침적 억제 능력을 조사해 보았으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 La이 첨가되지 않은 2.5wt% Ni/CeO₂ 촉매는 시간이 지남에 따라 메탄 전환율이 계속해서 감소하였지만, La이 첨가된 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매는 시간이 지나도 80%의 메탄 전환율을 계속해서 유지하고 있음을 볼 수 있다.

메탄 전환율뿐만 아니라 CO 선택도도 Fig. 8에서 볼 수 있는 것과 같이 La이 첨가된 촉매는 80%의 CO선택도가 계속 유지됨을 볼 수 있다. H₂ 선택도를 Fig. 9에 나타내었는데, La이 첨가된 촉매와 첨가되지 않은 촉매에서 큰 차이를 보이지는 않았지만 La이 첨가된 촉매가 H₂ 선택도 또한 약간 우수함을 볼 수 있다. 이로써 La이 첨가되지 않은 촉매와 첨가된 촉매의 처음 활성은 모두 비슷하였지만 시간이 지남에 따라 La이 첨가된 촉매만이 활성을 계속해서 유지함을 알 수 있다. 이는 La이 첨가되지 않은 촉매는 시간이 지남에 따라 탄소가 침적되면서 촉매의 비활성화를 촉진한 것으로 추정된다.

이러한 추정을 확인해 보기 위하여 TGA 분석을 통하여 반응에 이용했던 촉매의 탄소 침적량을 조사해 보았다. Fig. 10은 La이 첨가되지 않은 2.5wt% Ni/CeO₂ 촉매와 La이 첨가된 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매의 TGA 분석 결과로서, 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 La이 첨가되지 않은 2.5wt% Ni/CeO₂ 촉매는 약16%의 무게 감량을 나타내었고 La이 첨가된 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매는 약 2%의 무게 감량을 나타내었다. 여기서 무게 감량은 침적된 탄소의 산화에 따른 것으로서 무게 감량이 클수록 탄소 침적이 큼을 의미한다. 따라서 La이 탄소의 침적에

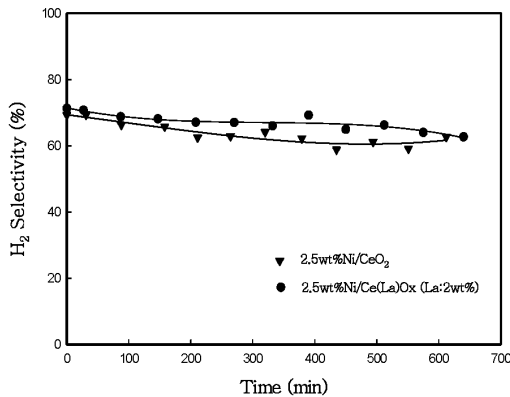


Fig. 9. H₂ selectivity change with reaction time for 2.5wt% Ni/CeO₂ and 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox catalysts. (T=650°C, CH₄/O₂=2, total flow rate=100 mL/min).

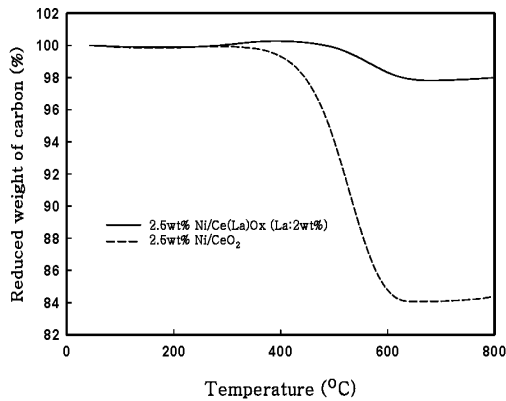


Fig. 10. TGA curves for 2.5wt% Ni/CeO₂ and 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox catalysts after 10 h of reaction at 650°C.

대한 억제 능력이 우수하여 촉매의 활성을 유지시켜 반응의 안정성을 높이는 데 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

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

1. 함침법과 우레아법 두 가지 방법으로 제조한

촉매의 표면적은 우레아법으로 제조한 촉매가 함침법으로 제조한 촉매보다 약 11배 정도 컸고, SEM으로 표면적을 조사한 결과 우레아법으로 제조한 촉매 입자가 함침법으로 제조한 촉매 입자보다 훨씬 더 미세하고 균일한 것을 알 수 있었다. 이는 우레아법으로 제조한 촉매의 입자가 미세하고 균일해 짐으로써 표면적이 넓어져 활성종인 Ni이 잘 분산되어 촉매 활성이 더 우수한 것으로 추정된다.

2. 우레아법으로 제조한 촉매가 함침법으로 제조한 촉매보다 더 높은 메탄 전환율 및 합성가스 선택도를 나타내었다.

3. 우레아법으로 제조한 2.5wt% Ni/CeO₂ 촉매에 La를 첨가시켜 반응 실험을 한 결과, La이 첨가되지 않은 2.5wt% Ni/CeO₂ 촉매는 시간이 지날수록 촉매 활성이 떨어진 반면 La이 첨가된 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매는 시간이 지나도 촉매 활성이 계속 유지되었다.

4. 탄소 침적의 정도를 측정하기 위한 TGA 분석 결과 La이 첨가되지 않은 촉매는 약 16%의 무게 감량을 나타낸 반면 La이 첨가된 촉매는 약 2%의 무게 감량 밖에 나타내지 않았다. 이로써 La이 탄소 침적을 억제시켜 촉매 비활성화를 막는 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] Wang, M., W. Weng, H. Zheng, X. Yi, C. Huang and H. Wan, "Oscillations during partial oxidation of methane to synthesis gas over Ru/Al₂O₃ catalyst", *Journal of Natural Gas Chemistry*, **18**(3), 300-305 (2009)
- [2] Nielsen, J.R.R. and I. Alstrup, "Innovation and science in the process industry: steam reforming and hydrogenolysis", *Catalysis Today*, **53**, 311-316 (1999)
- [3] Liu, D., 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), 243-250 (2009)
- [4] Sazonova, N.N., V.A. Sadykov, A.S. Bobin, S.A. Pokrovskaya, E.L. Gubanova and C. Mirodatos, "Partial oxidation of methane into syngas on Pt-su-

- ported mixed oxides", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **98**(1), 27-33 (2009)
- [5] Wang, H.Y. and E. Ruckenstein, "Partial oxidation of methane to synthesis gas over alkaline earth metal oxide supported cobalt catalysts", *J. Catal.*, **199**, 309-317 (2001)
- [6] Wang, H.Y. and E. Ruckenstein, "Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over γ -Al₂O₃-supported rhodium catalysts", *Catal. Lett.*, **59**, 121-127 (1999)
- [7] Hegarty, M.E.S., A. M. O'Connor and J.R.H. Ross, "Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals", *Catalysis Today*, **42**, 225-232 (1998)
- [8] Takenaka, S., Y. Orita, H. Umabayashi, 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), 189-194 (2008)
- [9] Drago, R.S., K. Jurczyk, N. Kob, A. Bhattacharyya and J. Masin, "Partial oxidation of methane to syngas using NiO-supported catalysts", *Catal. Lett.*, **51**, 177-181 (1998)
- [10] Zhu, T. and M. F. Stephanopoulos, "Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂", *Appl. Catal. A: Gen.*, **208**, 403-417 (2001)
- [11] Liu, S., G. Xiong, H. Dong and W. Yang, "Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a LiLaNiO/ γ -Al₂O₃ Catalyst", *Appl. Catal. A: Gen.*, **202**, 141-146 (2000)
- [12] Pino, L., A. Vita, M. Cordaro, V. Recupero and M.S. Hegde, "A comparative study of Pt/CeO₂ catalysts for catalytic partial oxidation of methane to syngas for application in fuel cell electric vehicles", *Appl. Catal. A: Gen.*, **243**, 135-146 (2003)
- [13] Anilkumar, M., S.R. Dhage and V. Ravi, "Synthesis of bismuth titanate by the urea method", *Materials Letters*, **59**(4), 514-516 (2005)
- [14] Takehira, K., T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka and K. Takaki, "Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay", *J. Catal.*, **221**(1), 43-54 (2004)