

## 니켈담지촉매에서 합성가스 제조시 La 조촉매의 영향

황재영 · 김영국 · 임연수\* · 박홍수 · 함현식<sup>†</sup>

명지대학교 공과대학 화학공학과

\*명지대학교 공과대학 세라믹공학과

(2003년 11월 28일 접수 ; 2004년 1월 27일 채택)

### Effect of La Promoter in the Production of Synthesis Gas over Supported Ni Catalysts

Jae-Young Hwang · Young-Kook Kim · Yun-Soo Lim\*

Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

\*Department of Ceramic Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

<sup>†</sup>e-mail : hahm@mju.ac.kr

(Received November 28, 2003 ; Accepted January 27, 2004)

**Abstract** : The effect of La promoter on the carbon deposition and catalytic activity in the synthesis gas production with supported Ni catalysts was investigated. Active component was Ni and support was CeO<sub>2</sub> and the promoter used was La. The reaction was carried out in a fixed bed reactor at 1 atm and 650~800°C. The catalysts were prepared by two methods, the impregnation method and urea method. The catalysts prepared by the urea method showed 10 times higher surface area than those of prepared by the impregnation method. By the introduction of La promoter in the catalyst system, carbon deposition was remarkably reduced from 16% to 2%. It appears that the promoter facilitates the formation of a stable fluoride-type phase, which reduces the carbon deposition. The best catalytic activity and CO and H<sub>2</sub> selectivities were obtained with 2.5wt% Ni/Ce(La)O<sub>x</sub> catalyst at 750°C, giving 90% methane conversion, 93 and 80% of CO and H<sub>2</sub> selectivities, respectively.

**Keywords** : carbon deposition, urea method, synthesis gas production.

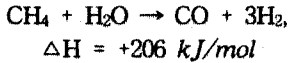
### 1. 서론

메탄을 좀 더 유용한 물질로 전환하고자 하는 연구 중의 하나가 메탄의 부분산화에 의한 합성가스 제조이다. 합성가스는 수소와 일산화탄소의 혼합물로서 천연가스, 석탄, 석유, 바이오매

스 등으로부터 제조될 수 있다. 또한 유용한 화학물질의 원료와 환경친화적인 청정연료로서 사용될 수 있다. 합성가스는 메탄올합성, Fischer-Tropsch 공정을 통한 가솔린 제조, fuel cells 등 상업적인 연료분야의 원료로서 중요한 위치를 차지하고 있으며, 유용한 화학물질들의 원료

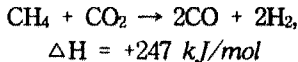
로서 dimethyl carbonate, ammonia, acetic acid, aldehydes, alcohols, chemicals, waxes 등의 제조에 있어서 또한 중요하게 이용되고 있다[1-4].

합성가스를 제조할 수 있는 공정들은 다음과 같이 크게 3종류로 나눌 수 있다. 첫째로 현재 상업화되어 있는 steam reforming 공정이다 [5-8].



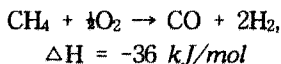
이 반응은 흡열반응으로서 많은 에너지를 소비하는 공정이다. 그리고 생성물인 CO : H<sub>2</sub>의 물비가 1 : 3으로서 제조된 합성가스가 이후 공정에 이용되려면 CO : H<sub>2</sub>의 물비가 1 : 2가 되어야 한다. 따라서 이후의 반응에 합성가스가 원료로서 이용되기 위해서는 반응 전에 물비를 재조정해야 하는 단점을 가지고 있다. 또 탄소 침적에 의한 촉매의 활성 저하라는 문제점을 안고 있다.

둘째로 CO<sub>2</sub> reforming에 의한 합성가스 제조 공정이다[9-14].



이 공정 또한 흡열반응으로서 에너지를 많이 소모하는 공정이고 탄소 침적에 의한 촉매의 활성저하라는 문제점을 안고 있다. 또한 생성물인 CO : H<sub>2</sub>의 물비가 2 : 2로서 합성가스를 원료로 하여 유용한 물질을 만들기 위해서는 물비의 재조정이 불가피한 단점이 있으며, 미반응물인 이산화탄소와 생성물인 일산화탄소를 분리하는 기술은 매우 어렵고 비용이 많이 들어가는 공정이므로 경제적으로 문제가 있는 공정이라고 할 수 있다.

셋째로 부분산화에 의한 합성가스 제조공정이다[15-19].



이 공정은 steam reforming 공정과 CO<sub>2</sub> reforming 공정에 비하여 많은 장점을 가지고 있다. 이 반응은 발열반응으로서 에너지 비용을 절감할 수 있고, 생성물인 CO : H<sub>2</sub>의 물비가 1 : 2로서 이 후 공정에서 바로 이용이 가능하다는 장점들을 가지고 있는 공정이다. 따라서 이 공정이 상업화가 된다면 에너지 부분이나 경제성 부분에서 많은 비용 절감효과를 가져올 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 메탄의 부분 산화에 의한 합성가스의 생산에서 촉매의 제법에 따른 촉매의 특성을 비교하여 보았으며, La 조촉매의 도입에 따른 탄소 침적과 촉매 활성에 대하여 조사하여 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매제조

촉매용 시약 및 기체들은 각각 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Junsei, 97%), CeO<sub>2</sub> (Janssen, 99.9%), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Yakuri, 98%), La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Junsei, 98%), Urea (Samchun, 98%), He (99.999%), CH<sub>4</sub> (99.97%), O<sub>2</sub> (99.99%)를 사용하였다. 실험에 사용한 모든 촉매의 제조는 impregnation 및 urea method을 이용하였다. 담지시키고자 하는 시약을 순도를 고려하여 중량을 계산한 양을 200 mL의 증류수에 충분히 녹인 후에 담체를 넣고 교반하여 담지시킨 후 열을 가하면서 서서히 증류수를 건조시키고 증류수로 세척 후 건조기에서 100℃로 24시간 동안 건조하였다. 건조된 촉매는 공기를 30 mL/min의 유속으로 흘려주면서 650℃에서 3시간 동안 소성하였다. 일정한 크기의 촉매를 만들기 위해 소성된 촉매는 프레스를 이용하여 tablet으로 만든 후 grinding시키고 sieve를 이용하여 60~80 mesh의 촉매만을 선별하였다. 선별된 촉매는 실리카겔이 들어있는 데시케이터에 보관하였다.

### 2.2. 실험장치 및 실험방법

반응기는 고정층 반응기로 길이가 50 cm, 지름이 3/8인 석영관을 사용하였으며, 촉매는 유리섬유를 사용하여 촉매 상하층을 채워서 고정하였다. 반응기 온도는 반응기 내에 열전대를 촉매 층 상층부에 위치시킨 후 비례제어형 온도 조절기를 사용하여 반응온도를 제어하였고, 생성물 중 물을 제거하기 위하여 반응기와 sampling valve 사이에 ice bath와 실리카겔을 충전한 moisture trap을 설치하였다.

촉매 0.3 g을 3/8-석영관에 채운 후 반응기 내부로 촉매층 상층부까지 열전대를 고정시킨 후에 반응물의 혼합비를 CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 2 : 1로 하여 반응물을 공급하였다. 반응온도는 650~800℃이었으며, 반응물의 총 유속은 100 mL/min이

었고 매 1시간 간격으로 생성물과 미반응물을 GC로 분석하였다. 촉매의 구조 및 조성의 확인을 위하여 분말법에 의한 XRD 분석을 이용하였고, 반응 후 생긴 carbon의 양을 측정하기 위하여 O<sub>2</sub> 흐름 하에서 10°C/min의 승온속도로 온도를 800°C까지 승온하면서 감량되는 시료의 양을 TGA로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. La의 탄소 침적에 대한 저항력

메탄의 부분산화 반응에서 가장 큰 문제점 중의 하나가 탄소의 침적이다. 이는 주로 금속이 포함되어 있는 촉매의 표면상에서 일어나며 촉매의 활성을 떨어뜨리며 관형 반응기를 사용할 경우 반응기체의 흐름을 막아 일부분을 과열시키거나 심할 경우 폭발의 가능성이 있는 중요한 요인이 된다. 따라서 메탄의 부분산화 반응에서 탄소 침적을 억제시키면서 활성이 좋은 촉매의 개발이 본 반응의 중요한 과제라 할 수 있겠다. Figs. 1~2에서 urea법으로 만든 Ni/CeO<sub>2</sub> 촉매의 처음 메탄 전환율과 CO 선택도가 모두 80%였지만 시간이 지날수록 메탄 전환율과 CO 선택도가 급속도로 감소함을 볼 수 있다. 이러한 현상의 가장 큰 원인이 바로 탄소의 침적으로 촉매의 활성이 떨어진 것으로 본 실험에서는 이러한 탄소 침적을 억제시키기 위해서 탄소 침적에 대해 저항 능력이 우수하다고 알려진 lanthanum(La)을 첨가시켜, 본 반응에서 La의 탄소 침적에 대한 저항 능력을 알아보았다. 우선 Fig. 1은 메탄 전환율로서 그림에서 보듯이 La가 첨가되지 않은 2.5wt% Ni/CeO<sub>2</sub> 촉매는 시간이 지남에 따라 메탄 전환율이 계속 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 선택도는 La이 첨가된 촉매가 시간이 지나도 80%의 CO 선택도를 계속해서 유지하고 있음을 볼 수 있다. H<sub>2</sub> 선택도는 La이 첨가된 촉매와 첨가되지 않은 촉매에서 큰 차이를 보이지는 않았지만 La이 첨가된 촉매가 H<sub>2</sub> 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 유

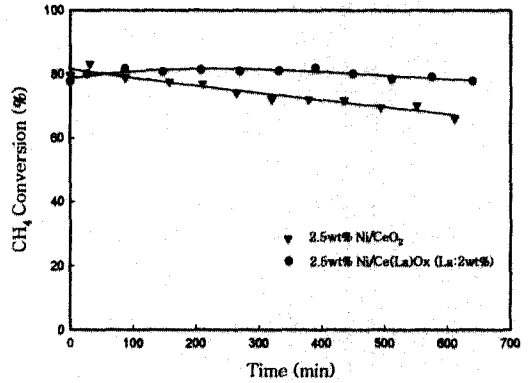


Fig. 1. CH<sub>4</sub> conversion for 2.5wt% Ni/CeO<sub>2</sub> and 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox catalysts.

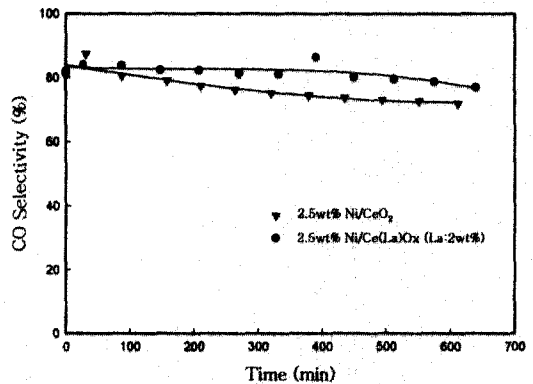


Fig. 2. CO selectivity for 2.5wt% Ni/CeO<sub>2</sub> and 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox catalysts.

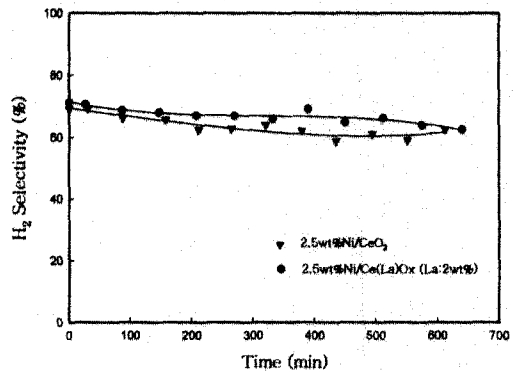


Fig. 3. H<sub>2</sub> selectivity for 2.5wt% Ni/CeO<sub>2</sub> and 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox catalysts.

지함을 알 수 있다. 이는 La이 첨가되지 않은 촉매는 시간이 지남에 따라 탄소가 침적되면서

촉매의 비활성화를 촉진한 결과로서 TGA 분석을 통해 탄소 침적의 양을 알아보았다. Fig. 4는 La이 첨가되지 않은 2.5wt% Ni/CeO<sub>2</sub> 촉매와 La이 첨가된 2.5wt% Ni/Ce(La)O<sub>x</sub> 촉매의 탄소에 대한 무게감량을 나타낸 TGA 분석 결과로서 그림을 보면 알 수 있듯이 La이 첨가되지 않은 2.5wt% Ni/CeO<sub>2</sub> 촉매는 약16%의 중량 감소가 나타난 반면 La이 첨가된 2.5wt% Ni/Ce(La)O<sub>x</sub> 촉매는 약2%의 중량 감량만을 나타내었다. 이로써 La이 탄소 침적에 대한 저항 능력이 우수 하면서 촉매의 활성을 유지시켜 반응의 안정성을 높이는 데 중요한 요인이 된다고 판단된다.

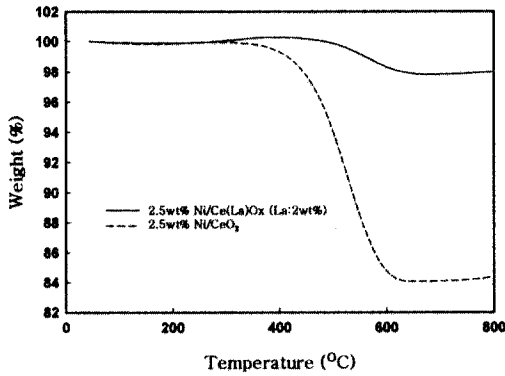


Fig. 4. TGA curves for 2.5wt% Ni/CeO<sub>2</sub> and 2.5wt% Ni/Ce(La)O<sub>x</sub> catalysts after reaction at 650°C.

**3.2. La 함유량에 따른 결정화도 및 촉매활성**

탄소 침적에 대한 저항 능력이 우수한 La의 양을 변화시켜 urea법으로 촉매를 제조한 후 함유량에 따른 여러 변화를 조사해 보았다. 사용된 La의 첨가량은 1, 2, 3wt%로 달리하였으며, La의 첨가량에 따른 메탄 전환율, 산소 전환율, H<sub>2</sub> 선택도, CO 선택도 등을 알아보았다. 먼저 La첨가에 따른 메탄 전환율을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 살펴보면 La이 1wt% 첨가된 2.5wt% Ni/Ce(La)O<sub>x</sub> 촉매의 경우 약 60%의 메탄 전환율을 얻을 수 있었다. 2wt% 첨가된 촉매의 경우는 약 80%의 메탄 전환율을 나타내었으며, 3wt% 첨가된 촉매는 약 70%의 메탄 전환율을 얻을 수 있었다. 이에 알 수 있듯이 La첨가에 따른 메탄전환율은 2wt% 첨가된 2.5wt% Ni/Ce(La)O<sub>x</sub> 촉매에서 가장 높은 값을 얻을 수 있었다. La 첨가에 따른 산소 전환율은

세 촉매 모두 약 99% 이상의 산소 전환율을 보여 주었다. 이로써 산소는 반응 중 모두 소진되는 것으로 알 수 있었다.

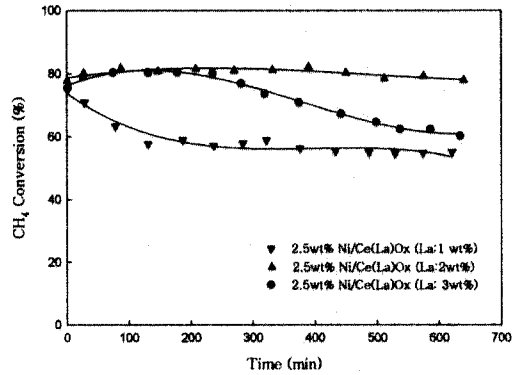


Fig. 5. CH<sub>4</sub> conversion with different La contents; (T = 650°C, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2, total flow rate = 100 ml/min).

La첨가에 따른 CO 선택도는 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 살펴보면 La이 1wt% 첨가된 촉매는 약 50%의 CO 선택도를 보여 주었고, 2wt% 첨가된 촉매는 약 84%의 CO 선택도를 얻을 수 있었다. La이 3wt% 첨가된 촉매의 경우는 약 82%의 CO 선택도를 보여 주었다. H<sub>2</sub> 선택도는 Fig. 7에 나타내었다. H<sub>2</sub> 선택도의 경우 La이 1wt% 첨가된 촉매는 약 50%, 2wt% 첨가된 촉매는 약 70%, 3wt% 첨가된 촉매는 약 60%의 H<sub>2</sub> 선택도를 각각 보여주었다. 이로써 La 첨가에 따른 메탄 전환율, CO 선택도,

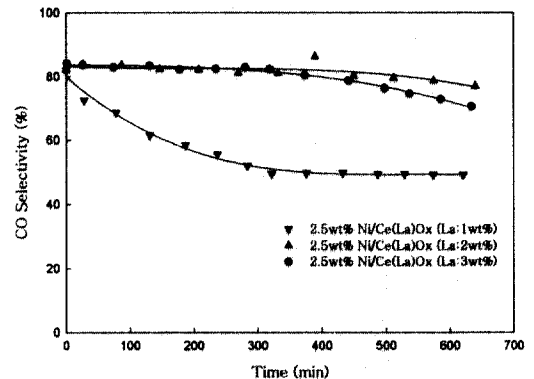


Fig. 6. CO selectivity with different La contents; (T = 650°C, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2, total flow rate = 100 ml/min).

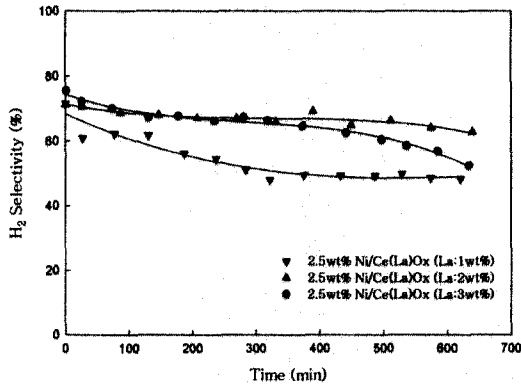


Fig. 7. H<sub>2</sub> selectivity with different La contents; (T = 650°C, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2, total flow rate = 100 ml/min).

H<sub>2</sub> 선택도 모두 La이 2wt% 첨가된 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매의 경우 가장 좋은 결과를 보여주었다.

La 함유량에 따른 결정화도를 알아보기 위하여 반응 전·후의 XRD 분석을 하였다. Fig. 8에 나타낸 La 함유량에 따른 반응전의 XRD 분석 결과를 살펴보면 1wt%, 2wt%, 3wt%로 La를 첨가시킨 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매 모두  $2\theta = 28^\circ, 33^\circ, 48^\circ, 56^\circ$  위치에서 주 피크가 나타남으로써 전형적인 형석형 산화물 (fluorite-type oxide) 구조가 형성된 것을 알 수 있었다. Fig. 8을 보면 알 수 있듯이 La이 1wt%, 3wt% 첨가된 촉매에 비해 2wt% 첨가된 촉매가 결정화도가 높음을 알 수 있었다. 이는 반응 후의 La 함유량에 따른 XRD 분석 결과를 나타낸 Fig. 9에서 더욱 확실해짐을 볼 수 있다. Fig. 9에서 보듯이 La이 2wt% 첨가된 촉매가 1wt%, 3wt% 첨가된 촉매보다 피크가 훨씬 더 높음을 볼 수 있다. 이로써 La이 2wt% 첨가된 촉매가 높은 결정화도로 인하여 가장 높은 메탄 전환율과 H<sub>2</sub> 및 CO 선택도를 보여준 것으로 판단된다. La 함유량에 따른 반응 후의 탄소 침적 양을 알아보기 위하여 반응시간, 반응물 유속, 반응온도를 동일하게 한 후 반응 후의 촉매들을 산소 분위기 하에서 TGA로 분석하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10을 보면 400°C 전의 무게 감량은 촉매 안의 수분 감량에 의한 것이고, 세 촉매 모두 400°C 이후 침적된 탄소 감량이 일어나는 것을 볼 수 있다. La이 3wt% 첨가된 촉매가 상대적으로 덜

어져 나가는 탄소의 양이 큰 것을 알 수 있다. 이로 인하여 La이 3wt% 첨가된 촉매가 2wt% 첨가된 촉매에 비하여 메탄 전환율과 H<sub>2</sub>, CO 선택도가 낮게 나타난 원인이라고 판단된다. 1wt% 첨가된 촉매의 경우는 탄소 침적은 많지 않았지만 XRD 분석결과에서 보듯이 적은 형석형 산화물 (fluorite-type oxide) 구조의 형성으로 인하여 촉매 활성이 낮게 나타난 원인이라고 판단된다. 이로써 La이 2wt% 첨가된 촉매가 1wt%, 3wt% 첨가된 촉매에 비해 높은 결정화도로 인해 촉매 활성을 높이고, 탄소 침적을 줄임으로써 촉매의 안정성을 높이는 결과를 나타냈다고 판단된다.

#### 4. 결론

CeO<sub>2</sub>에 니켈을 담지시킨 촉매에 La를 조촉매로 첨가시켜 메탄의 부분산화에 의한 합성가스 제조에 대한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Urea법으로 만든 2.5wt% Ni/CeO<sub>2</sub> 촉매에 La를 첨가 시켜 반응 실험을 한 결과 La이 첨가되지 않은 2.5wt% Ni/CeO<sub>2</sub> 촉매는 시간이 지날수록 촉매 활성이 떨어진 반면 La이 첨가된 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매는 시간이 지나도 촉매 활성이 계속 유지되었다. 이는 탄소 침적 정도를 측정한 TGA 분석 결과 La이 첨가되지 않은 촉매는 약 16%의 무게 감량을 나타내었고, La이 첨가된 촉매는 약 2%의 무게 감량 밖에 나타내지 않았다. 이로써 La이 탄소 침적에 대해 저항 능력을 가짐으로써 반응 중 탄소 침적을 억제하여 촉매 활성을 계속 유지시켰다고 판단된다.
2. La의 첨가량을 1wt%, 2wt% 3wt%로 달리 하여 반응 실험을 한 결과 La이 2wt% 첨가된 촉매가 메탄 전환율 약 80%, CO 선택도 84%, H<sub>2</sub> 선택도 약 70%로 가장 좋은 촉매 활성을 보여주었다. 이는 촉매의 결정화도를 알아본 XRD 측정 결과 La이 2wt% 첨가된 촉매가 형석형 산화물 구조를 가장 잘 이룸으로써 촉매 활성이 높았고, 탄소 침적 정도를 측정한 TGA 분석 결과 가장 적은 탄소 침적이 관찰되었다. 이로써 La이 2wt% 첨가된 촉매가 1wt%, 3wt% 첨가된

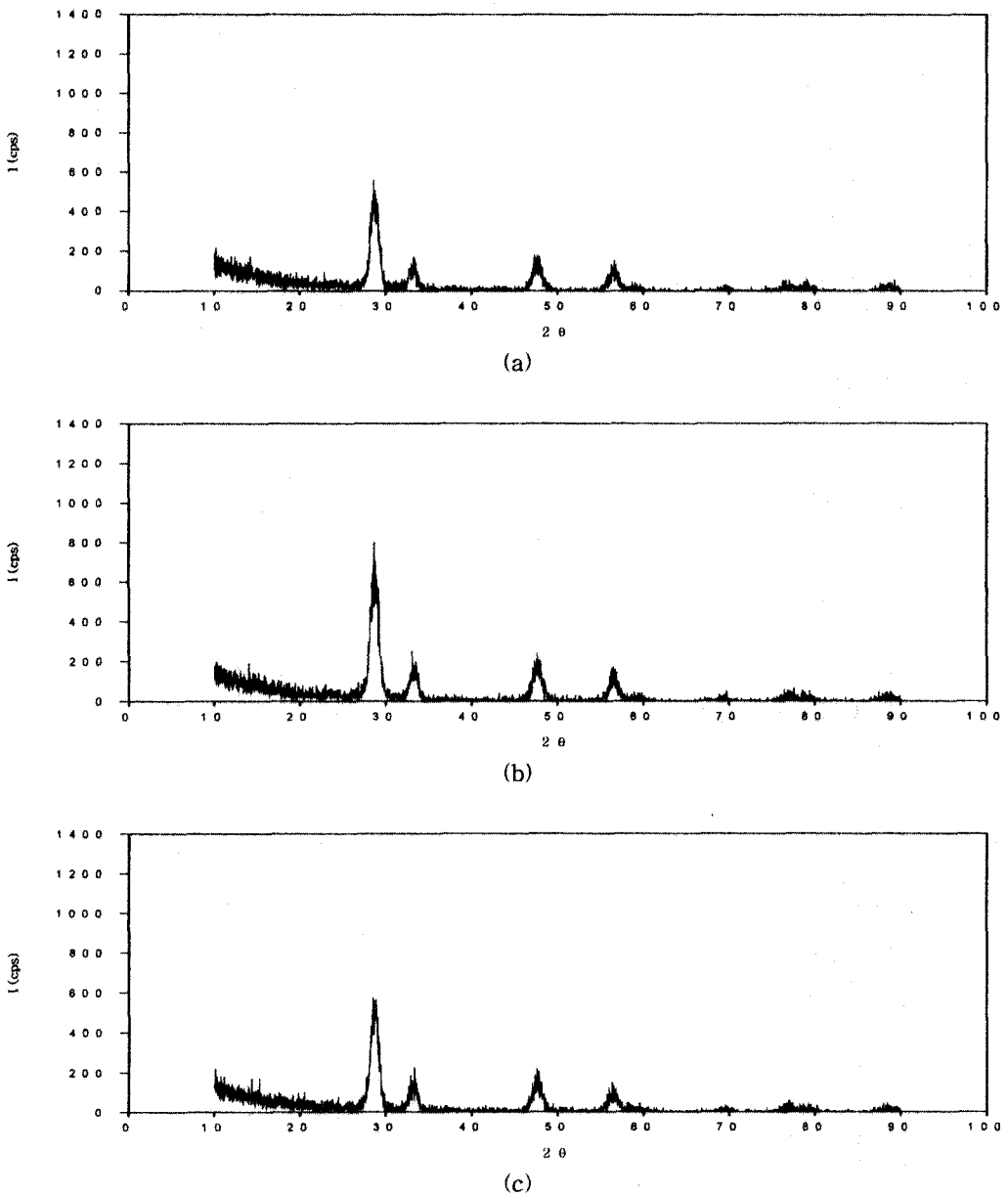


Fig. 8. XRD patterns with different La contents; (a) 1wt% La, (b) 2wt% La, (c) 3wt% La before reaction.

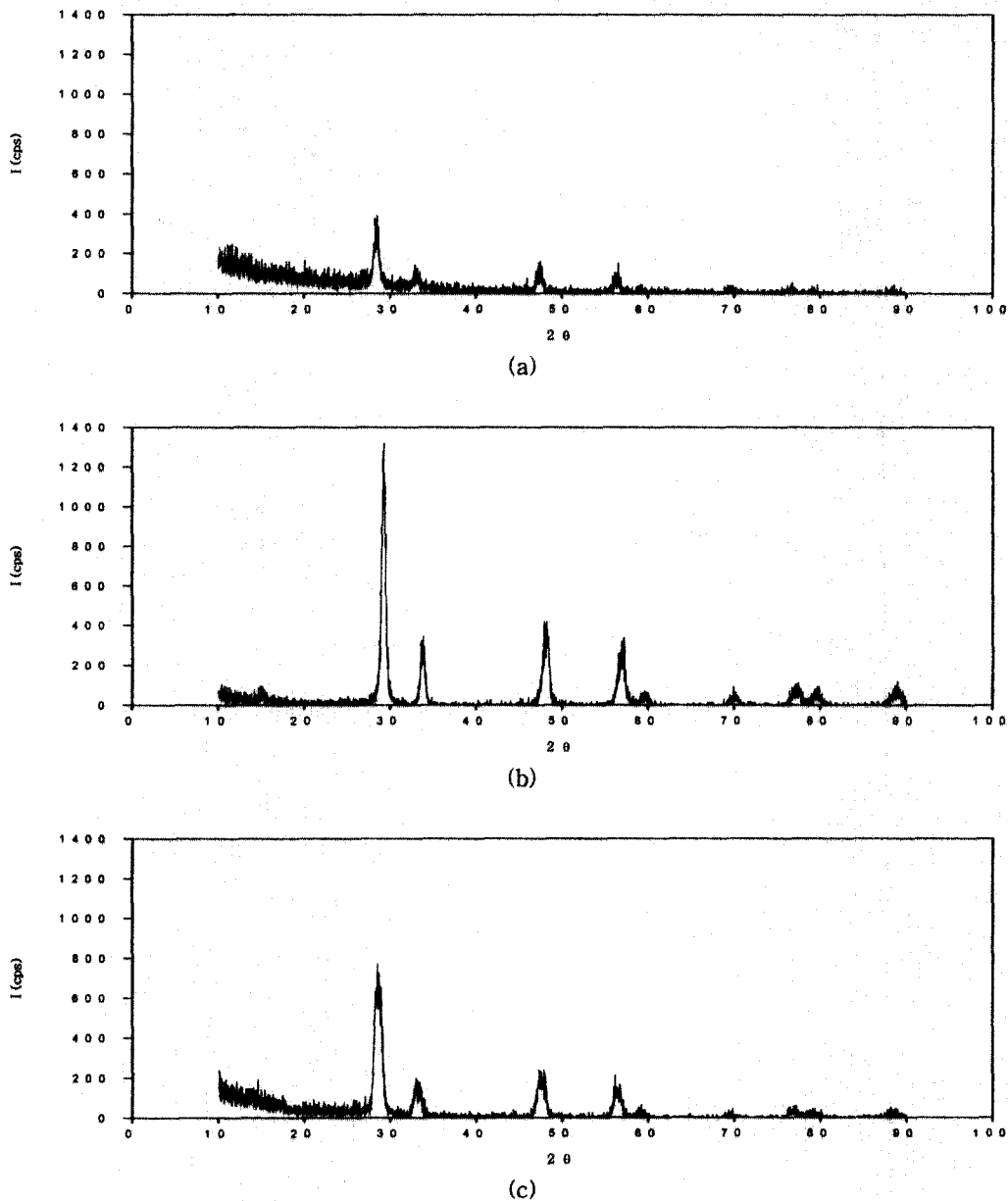


Fig. 9. XRD patterns with different La contents; (a) 1wt% La, (b) 2wt% La, (c) 3wt% La after reaction.

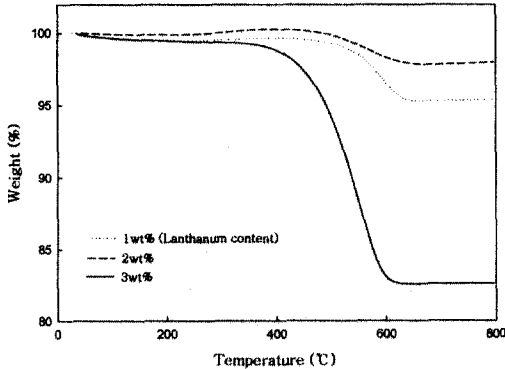


Fig. 10. TGA curves with different La contents over 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox catalysts after reaction.

촉매에 비해 높은 결정화도로 인해 촉매 활성이 높았고, 탄소 침적을 줄임으로써 반응의 안정성을 높이는 결과를 나타낸 것으로 추정된다.

- 니켈 담지량을 1wt%, 2.5wt%, 5wt%로 달리 하여 urea법으로 제조한 Ni/Ce(La)Ox 촉매에 담지시킨 결과 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매가 가장 높은 촉매 활성을 보였고, 촉매의 결정화정도를 보기 위하여 XRD 측정결과 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매가 가장 높은 결정화도를 보였다. 이는 2.5wt% Ni/Ce(La)Ox 촉매가 형석형 산화물 구조를 가장 잘 형성함으로써 촉매 활성이 좋았던 것으로 추정된다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- 이재성, "화학공업과 기술", 9, 4 (1991).
- R. J. Lewis, "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", 12th ed., p. 810, Van Nostrand Reinhold, New York, (1993).
- 박상언, 장종산, "촉매", 7(1) (1991).
- 이동훈, 이명섭, 정경진, "환경공학개론", 제3판, p. 286, 동화기술, 서울, (2000).
- M. A. Pena, J. P. Gomez, and J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A : Gen.*, **144**, 7 (1996).
- R. Craciun, B. Shereck, and R. J. Gorte, *Catal. Lett.*, **51**, 149 (1998).
- D. L. Trimm, *Catal. Today*, **49**, 3 (1999).
- J. R. R. Nielsen and I. Alstrup, *Catal. Today*, **53**, 311 (1999).
- M. C. J. Bradford and M. A. Vannice, *Appl. Catal. A : Gen.*, **142**, 73 (1996).
- S. Wang and G. Q. Lu, *Energy & Fuels*, **10**, 896 (1996).
- P. F. Aparicio, I. R. Ramos, J. A. Anderson, and A. G. Ruiz, *Appl. Catal. A : Gen.*, **202**, 183 (2000).
- J. Z. Luo, Z. L. Yu, C. F. Ng, and C. T. Au, *J. Catal.*, **194**, 198 (2000).
- W. J. Onstot, R. G. Minet, and T. T. Tsotsis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 242 (2001).
- K. Zhang, U. Kogelschatz, and B. Eliasson, *Energy & Fuels*, **15**, 395 (2001).
- J. D. Grunwaldt, L. Basini, and B. S. Clausen, *J. Catal.*, **200**, 321 (2001).
- C. Elmasides, D. I. Kondarides, S. G. Neophytides, and X. E. Verykios, *J. Catal.*, **198**, 195 (2001).
- Y. Ji, W. Li, H. Xu, and Y. Chen, *Appl. Catal. A : Gen.*, **213**, 25 (2001).
- Z. W. Liu, H. S. Roh, K. W. Jun, S. E. Park, and T. Y. Song, *Kor. J. Chem. Eng.*, **19**(5), 742 (2002).
- K. L. Hohn and L. D. Schmidt, *Appl. Catal. A : Gen.*, **211**, 53 (2001).