

## 수열 압력 제조 조건이 MoS<sub>2</sub> 촉매 특성과 직접 메탄화 반응에 미치는 영향

박정환<sup>1</sup> · 김성수<sup>2</sup> · 김진걸<sup>3,†</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구소 청정연료연구센터, <sup>2</sup>한국에너지기술연구소 바이오자원순환연구실, <sup>3</sup>순천향대학교 나노화학공학과

### Hydrothermal Pressure Effect over Preparation of MoS<sub>2</sub>: Catalyst Characterization and Direct Methanation

JEONGHWAN PARK<sup>1</sup>, SEONGSOO KIM<sup>2</sup>, JINGUL KIM<sup>3,†</sup>

<sup>1</sup>Clean Fuel Research Center, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

<sup>2</sup>Biomass and Wastes Energy Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University, 22 Soonchunhyang-ro, Sinchang-myeon, Asan 31538, Korea

†Corresponding author :  
jgksch@sch.ac.kr

Received 2 April, 2018

Revised 25 April, 2018

Accepted 30 April, 2018

**Abstract >>** After MoS<sub>2</sub> catalyst was prepared at 1, 30, and 70 atm, the hydrothermal pressure effect over preparation of MoS<sub>2</sub> was investigated in terms of catalyst characterization and direct methanation. Multifaceted characterization techniques such as XRD, BET, SEM, TPR, EDS, and XPS were used to analyze and investigate the effect of high pressure over the preparation of surface and bulk MoS<sub>2</sub> catalyst. Result from XRD, SEM, and BET demonstrated that MoS<sub>2</sub> was more dispersed as preparation pressure was increased, which resulted finer MoS<sub>2</sub> crystal size and higher surface area. EDS result confirmed that bulk composition was MoS<sub>2</sub> and XPS result showed that S/Mo mole ratio of surface was about 1.3. TPR showed that MoS<sub>2</sub> prepared at 30 atm possessed higher active surface sites than MoS<sub>2</sub> prepared at 1 atm and these sites could contribute to higher CO yield during methanation. Direct methanation was used to evaluate the CO conversion of the both catalysts prepared at 1 atm and 30 atm and reaction condition was at feed mole ratio of H<sub>2</sub>/CO=1, GHSV=4800, 30 atm, temperature(°C) of 300, 350, 400, and 450. MoS<sub>2</sub> prepared at 30 atm showed more stable and higher CO conversion than MoS<sub>2</sub> prepared at 1 atm. Faster deactivation was occurred over MoS<sub>2</sub> prepared at 1 atm, which indicated that preparation pressure of MoS<sub>2</sub> catalyst was the dominant factor to improve the yield of direct methanation.

**Key words :** MoS<sub>2</sub>(이황화몰리브덴), Hydrothermal pressure(수열 압력), Direct methanation(직접 메탄화반응), Dispersion(분산), Activation(활성화)

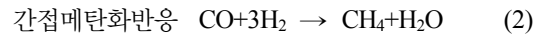
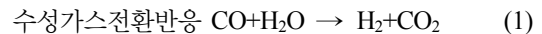
## 1. 서론

에너지 사용량이 세계 10위 안에 속하는 대한민국은 원자력, 석탄 화력발전에서 에너지를 생산하므로 방사성 물질, 미세 먼지 및 공해물질을 대량으로 배출하는 에너지 산업구조를 가지고 있다. 그러나 에너지 정책이 앞으로 친환경 에너지 산업 구조로 전환되므로 방사성 물질, 미세먼지를 원천적으로 배제하고 공해물질 배출이 적은 천연가스 및 재생 에너지를 이용하는 친환경 에너지 산업 구조로 전환하여야 한다. 그중 에너지 생산과 안보에 필수적인 액화천연가스(LNG)는 전량 수입에 의존하고 있으므로 이를 대체할 천연가스를 국내에서 자체 생산하는 것이 매우 중요하다. 국내에서 발생하는 바이오매스, 폐기물 등은 탄화수소로 구성된 유기물이며, 이로부터 국내에서 필요로 하는 에너지 총량의 약 70% 정도를 대체할 수 있는 것으로 사료된다. 따라서 유용한 자원을 메탄화 반응을 거쳐 국가 에너지 산업에 사용되는 합성천연가스(synthetic natural gas, SNG)로 변환하는 기술이 매우 요구된다. SNG는 국내에 기존 설치된 배관망을 통하여 산업체, 가정과 발전소에 안전하게 공급이 가능하다. 따라서 국가적 배급망을 추가로 설치해야 하는 산업적 제약 조건도 없으므로 국가적인 개발이 매우 타당한 기술인 것으로 판단된다<sup>1-6)</sup>. 이에 따라 이번 연구는 석탄, 바이오매스, 폐기물 등과 같은 다양한 탄화수소 화합물로부터 가스화 또는 개질반응을 거쳐 생산된 합성가스(CO, H<sub>2</sub>)를 사용하여 합성천연가스(SNG)를 제조하는 것을 목표로 설정하였다. CO는 인체에 유해한 독성가스이며 H<sub>2</sub>는 공기 중 사용시 폭발 위험성이 크므로 실생활에서 안전하게 사용할 수 없다. 따라서 합성가스는 메탄화 반응에 의하여 SNG로 합성되어야 실생활에서 안전하게 사용할 수 있는 것으로 알려져 있다<sup>1-6)</sup>.

현재까지 상업화 또는 상업화 가능한 수준에 도달된 공정들은 아래와 같다. 첫째 석탄, 바이오매스, 폐기물 가스화를 통하여 합성가스를 생산하고, 둘째 독성 가스 제거 공정을 거쳐 합성가스를 정제한 후,

셋째 니켈(Ni)계 촉매를 이용하여 합성천연가스를 생산하고 있다. 그러나 이 공정에 사용되는 Ni 촉매는 공정 중 발생하는 탄소 침착에 의한 활성 손실, 석탄, 바이오매스, 폐기물 등과 같은 원료로부터 가스화를 통해 얻은 H<sub>2</sub>, CO로 구성된 합성가스에 포함되어 있는 H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> 등에 의하여 쉽게 피독되어 Ni 촉매 활성 손실이 심각한 것으로 알려져 있다.

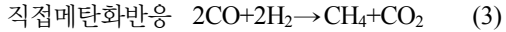
또한 Ni 촉매를 사용한 기술은 가스화공정에서 생성된 기초 원료인 CO, H<sub>2</sub>를 사용하므로 식 (2)에 나타난 간접메탄화반응을 위하여 필요한 수소를 식 (1)에 나타난 수성가스전환반응에서 추가로 생성하여 공급한다.



식 (1)에 나타난 수성가스전환반응에 의해 H<sub>2</sub>를 제조시 많은 양의 H<sub>2</sub>O를 원료로 요구하므로, 식 (2)에 제시된 간접메탄화반응에서 생성된 H<sub>2</sub>O를 순환하여 식 (1) 반응의 원료로 사용한다. 따라서 상기 공정은 2단계로 구성되고, 식 (2)에서 식 (1)로의 H<sub>2</sub>O 재순환 공정은 비용이 많이 소모되므로 경쟁력이 저하하는 공정인 것으로 판단된다.

또한 Ni 등과 같은 고체 물질의 분해를 통한 촉매는 지지체로의 함침과 침전을 시켜 제조한다. 이러한 함침법은 촉매 제조시 보편적으로 사용되지만, 활성화 과정을 거쳐야 촉매가 사용 가능한 상태로 구성되는 약점을 가지고 있다. 또한, 높은 표면적의 지지체를 사용해도 항상 높은 분산도의 활성분 분포로 나타나지 않는 약점을 가지고 있다. 왜냐하면, 연속된 활성화 과정이 지지체 위에 분산된 활성분의 화학적 변화와 물리적 변화를 야기하기 때문인 것으로 알려져 있다<sup>1-6)</sup>.

본문에서 연구하는 식 (3)에 나타난 직접메탄화반응은 1단계 공정으로 이루어지므로 H<sub>2</sub>O 재순환공정이 없으며 공정 경쟁력이 우수한 것으로 평가된다.



식 (3)에 나타난 직접메탄화반응은 식 (1)과 식 (2)에 나타난 재래식 간접메탄화반응과 비교하여 반응에 따른 H<sub>2</sub>O를 생성하지 않으므로, 산업공정에서 수증기 발생을 차단하는 장점을 가지고 있으며, 이에 따른 수증기 재순환 공정을 요구하지 않는 것으로 평가된다. 직접메탄화반응 촉매로 알려져 있는 MoS<sub>2</sub> 촉매는 반응 중 생성되는 탄소 침착에도 반응 활성 손실이 미미하며, 합성가스에 포함된 H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> 등에 의하여 피독되지 않는다. 그러나 MoS<sub>2</sub> 촉매의 표면적은 높은 표면적을 가진 지지체를 사용하는 기존의 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계열 촉매와 비교하여 작으므로, MoS<sub>2</sub>의 바람직한 내황성 특징에도 불구하고, 기존 발견된 MoS<sub>2</sub>는 저비용, 고효율 에너지 연료를 제조하기 위한 촉매로서는 적합하지 않은 것으로 판단된다.

직접 메탄화 반응 촉매로 알려져 있는 MoS<sub>2</sub>는 특허에 보고되지만, 제조방법이 매우 복잡하며, 주로 상업에서 이루어진 제조방법이 보고되었다. 또한 구체적인 촉매의 특성과 이에 따른 직접 메탄화 반응에 대한 연구는 문헌에 상세히 보고되지 않고 있다<sup>7-13</sup>. 다른 연구자들은 높은 표면적(50-150 m<sup>2</sup>/g)에 기인한 높은 활성을 나타내는 MoS<sub>2</sub>를 제조하는 것으로 보고하였다<sup>7,14</sup>. 이에 따르면, 높은 표면적을 가지는 지지체(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Carbon)에 활성 물질을 함침하는 방법 대신에, 높은 표면적을 가지는 활성물질을 직접 개발하는 방법을 보고하였다. 그러나 소개된 연구 결과는 ex-situ로 진행되므로 2단계 촉매 제조 과정에 따른 복잡성은 여전히 해결되어야 하는 문제인 것으로 판단된다.

이에 따라, 상기 기술한 여러 촉매 제조방법을 비교하여 제조방법이 단순화되고 표면적이 높은 MoS<sub>2</sub> 촉매를 제조하는 기술이 개발되어야 하는 것으로 판단된다. 개발되는 표면적이 큰 MoS<sub>2</sub> 촉매는 직접메탄화반응 수율을 적극적으로 향상시킬 것으로 예측된다. 담지체를 사용하지 않아도 되므로 반응기내로의 촉매 충전 부피를 최대로 유지할 수 있으며 공간

적 제한 충전 부피를 최대화할 수 있는 장점을 가지고 있는 것으로 판단된다.

따라서 상기 기술한 여러 촉매 제조방법을 비교하여 검토시 고압에서 제조되는 MoS<sub>2</sub>는 반응활성, 피독 저항성, 반응 내구성을 나타낼 것으로 판단되므로, 고압조건에서 새로운 방법인 in-situ 방법으로 제조되는 MoS<sub>2</sub> 촉매 개발이 요구된다.

## 2. 실험

### 2.1 촉매제조

#### 2.1.1 상압 제조 MoS<sub>2</sub> 촉매

촉매합성을 위하여 사용된 전구체는 Acros Organics사의 Ammonium tetrathiomolybdate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, 99.99%, ATTM)를 사용하였다 조촉매로는 Aldrich사의 Zirconyl nitrate hydrate (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O, 99%)를 사용하였고 sulfur 역시 Aldrich사의 sulfur (reagent grade, powder purified by sublimation, particle size - 100 mesh)를 사용하였다. 상업용 MoS<sub>2</sub>의 경우는 Aldrich사의 Molybdenum(IV) sulfide (powder, <2 micron, 99%)를 사용하여 실험에 임하였다.

ATTM 1.6 g를 곱게 작은 가루로 분쇄한 뒤 H<sub>2</sub>O (24 mL)에 넣어 하루 동안 교반시켰다. 그 후 황산을 이용해서 교반 액의 pH를 4로 조정후 후 필터를 사용하여 전구체를 물과 분리한다. 분리된 전구체에 S (0.95 g)를 버너로 녹이면서 혼합시켰다. 혼합된 촉매를 황산화시켜주기 위하여 반응기에 넣고 질소를 100 mL/min로 1시간 동안 통과시켰다. 연속하여 반응기의 온도를 30°C/min로 300-450°C까지 상승시켰다. 그 후 H<sub>2</sub>S를 5시간 동안 500°C의 온도를 유지하며 100 mL/min 조건에서 통과시켰다. 온도를 하강하면서 질소를 100 mL/min 조건으로 통과시켰다. 연속하여 1시간 동안 0.1% O<sub>2</sub>가 포함된 질소를 100 mL/min로 통과시켰다.

#### 2.1.2 고압제조 MoS<sub>2</sub> 촉매

회분식 고압 반응기에 ATTM, 용매, 황을 추가로

첨가하여 혼합하여 준다. 교반이 끝난 뒤 충전기에 넣고 30기압 1시간 동안 질소를 통과시켰다. 연속하여 수소로 충전 후 350°C에서 1시간 동안 유지하였다. 반응이 완료된 후 질소를 통과시키면서 상온 상태로 온도를 하강시켰다. 압력을 상압으로 천천히 내린 후, 완성된 촉매를 아세톤 용액에 혼합하여 보관하였다.

## 2-2. 촉매 특성 분석

촉매 합성 압력 증가에 따른 촉매 특성 변화와 메탄화 반응에 따른 촉매 특성 변화를 관찰하기 위하여 XRD, SEM, BET, EDS, XPS, TPR 분석을 실시하였다. XRD는 Rigaku사의 Model DMax-2500pc, SEM은 Hitachi사의 Model S-4800, BET는 Micrometrics사의 Model ASAP2020, EDS는 Hitachi사의 Model S-4800, XPS는 Kratos사의 Model Axis Nova, TPR은 Micrometrics사의 Model Pulsechemisorb 2705를 사용하였다.

## 2.3 직접메탄화반응

제조된 시료의 직접 메탄화 반응을 위하여 Fig. 1에 나타난 고압 촉매 반응기를 제작하였다.

반응 수율을 확인하기 위하여 Porapak Q, Molecular Sieve 5A겔럼을 장착한 Gas Chromatograph (영린기기, Model Acme 6000)를 사용하였다. 반응기 재질은 인코넬(Inconel)을 사용하였다. 질소를 사용하여

GHSV 4800, 상온, 상압 에서 약 1시간 동안 Ar를 통과시켰다. 연속하여 H<sub>2</sub>:CO=50:50, GHSV 4800, 30 atm을 유지시킨 상태에서 반응 온도 변화(300-450°C)에 따른 직접메탄화반응을 진행하였다. 유입된 기체는 질량 유속 조절기(MFC)를 통하여 유량이 조절되었고, 반응기 내부의 압력은 Back Pressure Regulator로 조절되었다. 그 후 Ar 기체, GHSV 4800, 상온으로 식히면서 반응이 종결된 촉매를 상온, 상압 조건에서 회수하였다.

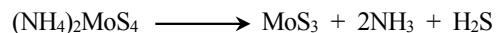
## 3. 결과

### 3.1. XRD 결과

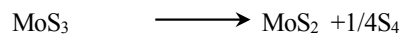
전이금속 황화물(transition metal sulfide, TMS)은 주로 Fischer-Tropsch 반응, 메탄화 반응에 사용되며, 높은 활성을 나타내므로 산업적으로 매우 중요한 용도를 가지는 것으로 알려져 있으며, TMS 계열의 새로운 촉매를 합성하려는 연구가 심도 있게 논의되어 왔다<sup>7-14)</sup>.

이번 연구에서 개발하고자 하는 MoS<sub>2</sub>는 TMS 계열 촉매에 해당하며 ATTM 전구체를 비활성 가스 분위기에서 분해하는 과정 및 H<sub>2</sub> 분위기에서 분해하는 2단계 과정을 통하여 합성되었다. ATTM을 전구체로 하는 분해 반응은 400°C에서 완전히 이루어지며, 아래 2단계 과정에 의하여 이루어지는 것으로 알려져 있다<sup>7-9)</sup>.

1st step



2nd step



2번째 단계에서 MoS<sub>3</sub>는 350-400°C 온도 범위에서 MoS<sub>2</sub>로 전환하는데, 이때 나타내는 발열과정은 MoS<sub>3</sub>의 분해반응에 따른 것으로 알려져 있으며, 이 과정은 sulfur 승화, MoS<sub>2</sub>로의 결정 변화에 기인하는 것으로 알려져 있다.

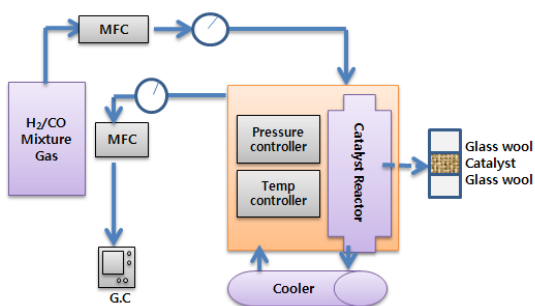


Fig. 1. Schematic flow diagram of direct methanation

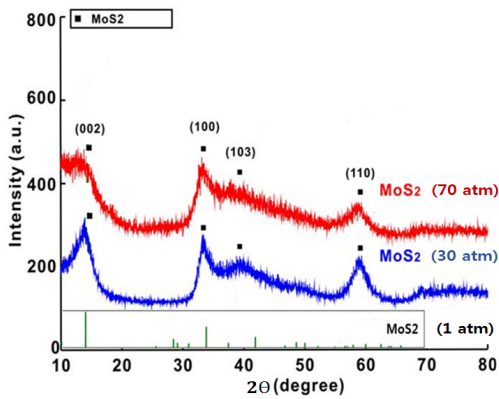


Fig. 2. XRD result showing the effect of preparation pressure for MoS<sub>2</sub> formation

ATM 전구체가 고압 촉매 제조 과정을 통하여 합성된 시료를 XRD를 사용하여 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. X선 회절각 14, 34, 39, 59에서 발생하는 회절면 (002), (100), (103), (110)으로부터 ATM이 고압 촉매 제조과정에 의하여 MoS<sub>2</sub>로 변화한 것을 확인하였다. Aldrich사에서 상업적으로 판매하는 MoS<sub>2</sub>의 XRD 결과는 매우 날카로운 peak로 나타나므로 결정이 매우 큰 것으로 나타난다. 본 연구에서는 촉매 제조 압력이 30기압에서 70기압으로 증가함에 따라 XRD 결과에 표시된 바와 같이 회절면을 나타내는 peak 너비가 매우 증가하므로 MoS<sub>2</sub> 결정의 크기가 감소한 것을 알 수 있으며, 이에 따라 MoS<sub>2</sub> 분산성이 증가한 것을 알 수 있다<sup>14-17</sup>.

### 3.2 SEM 결과

주사 전자 현미경을 사용하여 촉매 제조 압력과 메탄화 반응이 제조된 MoS<sub>2</sub> 입자 크기에 미치는 영향을 관찰하였다.

상압제조 촉매의 경우 메탄화반응 전과 후의 입자크기는 Fig. 3과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 약 150 nm로 유지되는 것으로 나타났다. 30기압 제조 촉매 역시 반응 전과 후의 입자 크기가 약 70 nm로 유지되는 것으로 관찰되지만, 일부 입자에서는 뭉침 현상이 발생하는 것으로 관찰된다.

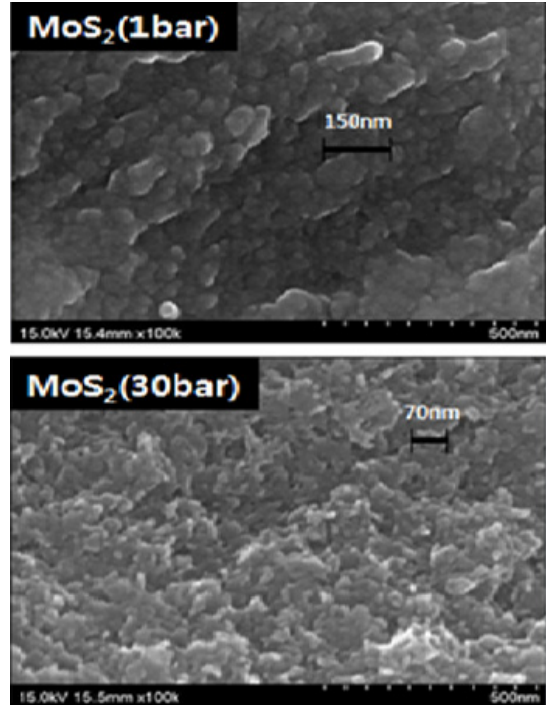


Fig. 3. SEM result showing the effect of preparation pressure over MoS<sub>2</sub> surface morphology before methanation

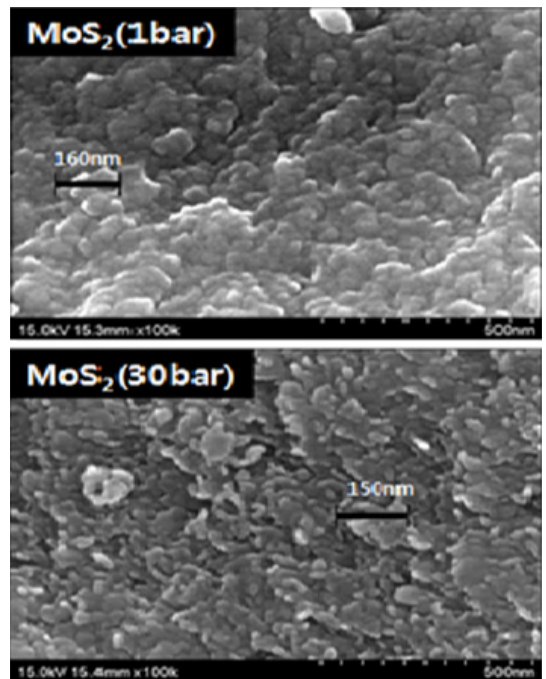


Fig. 4. SEM result showing the effect of preparation pressure over MoS<sub>2</sub> surface morphology after methanation

**Table 1.** BET result showing the effect of preparation pressure over MoS<sub>2</sub> surface area

BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Preparation pressure (atm)	
	1	30
before methanation	1.38	121
after methanation	1.13	84.9

**Table 2.** BET result showing the effect of preparation pressure over MoS<sub>2</sub> pore volume

Pore volume (m <sup>2</sup> /g)	Preparation pressure (atm)	
	1	30
before methanation	$3.90 \times 10^{-3}$	0.12
after methanation	$3.78 \times 10^{-3}$	0.11

또한, Fig. 3과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 메탄화 반응 전의 촉매 제조 압력이 상압에서 30기압으로 증가하면 입자 크기는 150 nm에서 70 nm로 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 상압조건에서 합성된 MoS<sub>2</sub>는 입자가 크고 입자 간의 연결이 연속하여 나타나므로, 입자가 큰 결정으로 이루어질 것으로 예측되며 분산성이 감소할 것으로 판단된다. 반면, 30기압에서 합성된 MoS<sub>2</sub>는 입자 간 분리가 발달하여 결정의 크기가 감소할 것으로 판단되며, 이에 따라 기공의 생성이 현저히 발달하고 분산성이 증가하는 것으로 판단된다. 유사한 SEM 결과가 다른 연구 그룹에 의하여 발표되었다<sup>12,16,17</sup>.

### 3.3 BET 결과

고압 촉매 제조조건과 메탄화반응에 따른 비표면적과 기공 부피를 측정하여 Table 1과 Table 2에 나타내었다. Table 1에서 메탄화반응 전 비표면적은 촉매 제조압력에 따라 상압에서는 1.38 m<sup>2</sup>/g이며 30기압에서는 121 m<sup>2</sup>/g으로 나타나므로 촉매 제조 압력이 증가함에 따라 비표면적이 대단히 크게 증가하는 것으로 나타난다. 30기압 제조 촉매는 메탄화 반응 전에는 비표면적이 121 m<sup>2</sup>/g으로 나타나지만 메탄화반응 후에는 84.9 m<sup>2</sup>/g으로 나타남을 볼 수 있다. 30기압 제조 촉매의 비표면적이 메탄화 반응 후

에 감소하는 이유는, 메탄화반응은 발열반응이므로 반응 중 촉매 기공에서 발생된 열의 신속한 제거가 제한될 수 있으며, SEM 결과에서도 나타난 바와 같이 반응 후 입자 간에 유발되는 뭉침 현상이 메탄화반응 후 MoS<sub>2</sub> 촉매 비표면적 저하로 나타나는 것으로 판단된다<sup>8,16,17</sup>.

Table 2에서 기공 부피는 촉매 제조 압력에 따라 상압에서는  $3.9 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/g이며 30기압에서는 0.12 m<sup>3</sup>/g으로 나타나므로 촉매 제조 압력이 증가함에 따라 기공 부피 역시 대단히 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 30기압 제조 조건에서 비표면적이 증가하는 현상이 기공 부피 증가에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 메탄화반응 전과 후를 비교하면, 상압 제조 촉매는 기공 부피가  $3.9 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/g에서  $3.78 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/g으로 나타나며, 30기압 제조 촉매는 기공 부피가 0.12 m<sup>3</sup>/g에서 0.11 m<sup>3</sup>/g으로 나타난다. 따라서 메탄화반응이 기공 부피에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타난다.

메탄화반응 후 기공부피 값이 감소하는 것은 SEM에서 관찰한 바와 같이 발열반응에 의한 입자 뭉침 현상에 의하여 단위 무게당 기공부피가 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.4 TPR 결과

MoS<sub>2</sub> 촉매의 온도 변화에 따른 수소 환원 반응성은 메탄화 반응에서 중요한 반응 구조에 참여 하는 것으로 알려져 있다<sup>9</sup>). 따라서 촉매의 온도 변화에 따른 환원반응 활성도를 관찰하기 위하여 Fig. 5에 나타난 바와 같이 상업용 MoS<sub>2</sub>와 30기압에서 제조된 MoS<sub>2</sub> 촉매의 TPR 승온 환원 실험 결과를 비교하였다.

30기압에서 제조된 MoS<sub>2</sub>는 환원성이 우수하여 비교적 낮은 온도에서 환원 반응이 시작하는 것으로 나타난다. 반면에, 상업용으로 판매되는 Aldrich사의 MoS<sub>2</sub>는 30기압 제조 MoS<sub>2</sub>와 비교하여 수소 환원이 상대적으로 높은 온도에서 이루어지는 것을 볼 수 있다. 상업용 MoS<sub>2</sub>에서는 수소 환원 peak가 단

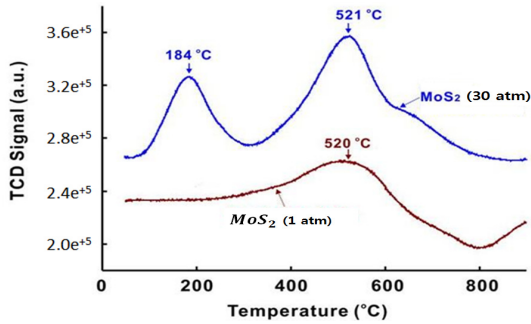


Fig. 5. TPR result showing effect of preparation pressure on reducibility of MoS<sub>2</sub> catalyst

일인 것으로 나타나지만, 30기압 제조 MoS<sub>2</sub>에서는 두개의 수소 환원 peak를 관찰할 수 있다.

상업용 Aldrich 촉매는 184°C에서 peak가 나타나지 않으므로 촉매 표면 활성화는 30기압 제조 촉매에 비하여 작은 것으로 나타난다. 고압 제조 촉매의 경우 184°C에서 첫 번째 수소 환원 peak가 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 184°C에서 MoS<sub>2</sub> 표면층이 환원에 참여하는 것으로 판단된다. 연속하여 521°C에서 두 번째 수소 환원 peak가 나타나는 것을 볼 수 있으며 수소 환원량이 상대적으로 작은 첫 번째 peak보다 더욱 많은 것으로 나타나므로 MoS<sub>2</sub> 내층 역시 환원 반응에 참여하였다고 판단된다. 또한 상압 제조 촉매와 30기압 제조 촉매 모두 환원 온도 peak가 521°C로 일치하는 것을 볼 수 있으므로, 이러한 결과는 주로 MoS<sub>2</sub>의 내층이 수소 환원에 참여하는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

따라서 상압 제조 촉매의 메탄화반응 수율 역시 고압 제조 촉매에 비하여 적을 것으로 판단된다. 이러한 사실은 상압 제조 촉매와 비교하여 30기압 제조 촉매는 수소 환원 활성화점이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 활성화 증가는 첫째, Fig. 2의 XRD 결과의 MoS<sub>2</sub> 결정크기 감소에 따른 MoS<sub>2</sub> 분산도 증가, 둘째, Fig. 3과 Fig. 4의 SEM 분석 결과에 따른 입자 크기 감소, 셋째 Table 1에 나타난 BET 분석 결과 MoS<sub>2</sub> 표면적 증가와 Table 2에 나타난 BET 분석 결과 MoS<sub>2</sub> 기공 부피 증가에 따른 것으로 판단된다.

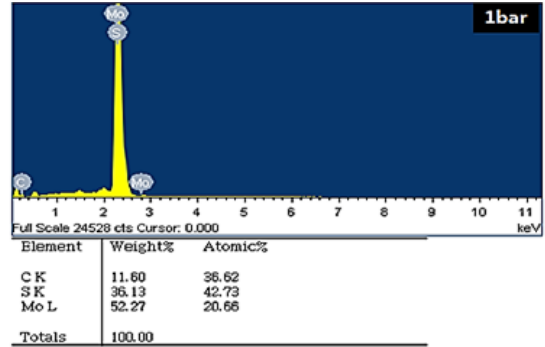


Fig. 6. EDS result of fresh MoS<sub>2</sub> prepared at 1 atm

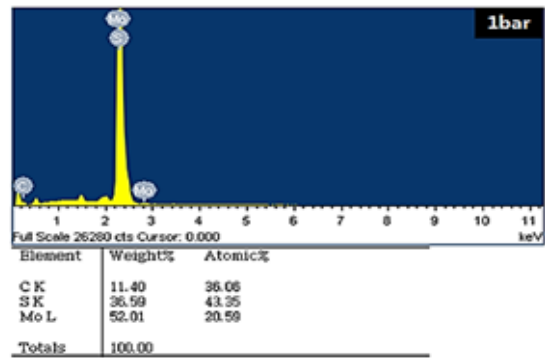


Fig. 7. EDS result of methanized MoS<sub>2</sub> prepared at 1 atm

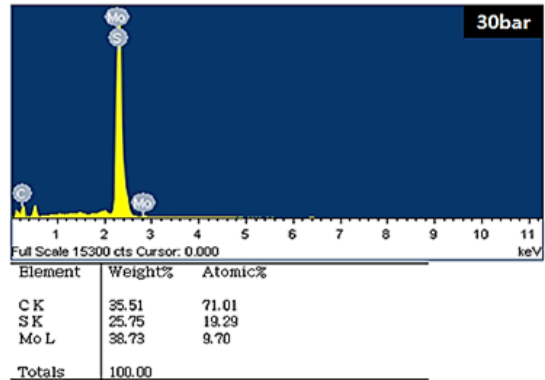


Fig. 8. EDS result of fresh MoS<sub>2</sub> prepared at 30 atm

### 3.5 EDS 분석 결과

촉매 제조 기압과 메탄화반응에 따른 촉매 총괄 조성비를 조사한 EDS 분석 결과를 Figs. 6-9에 나타내었다. Table 3에 나타난 바와 같이 메탄화반응 전

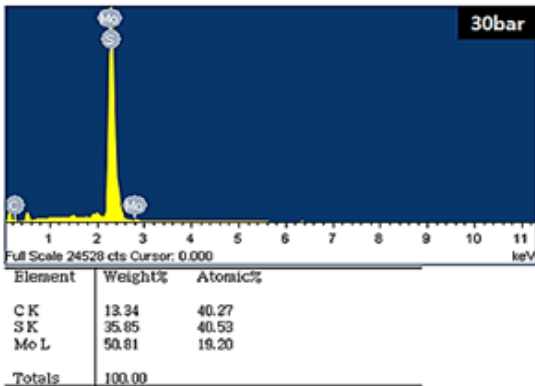


Fig. 9. EDS result of fresh MoS<sub>2</sub> prepared at 1 atm

Table 3. S/Mo mole ratio from EDS result showing the effect of preparation pressure

Preparation Pressure	Before Methanation	After Methanation
1atm	2.07	2.10
30atm	1.98	2.11

과 후를 비교하면, 상압 제조 촉매는 S/Mo 원자 몰 비가 2.07에서 2.10으로 나타나며, 고압 제조 촉매는 S/Mo 원자 몰 비가 1.98에서 2.11로 나타난다. 따라서 MoS<sub>2</sub> 표면 층과 내부 층을 총괄하는 S/Mo 원자 몰 비는 약 2.0으로 안정적으로 유지되는 것을 알 수 있다. 이에 따라 메탄화반응 중에 MoS<sub>2</sub> 촉매에 함유된 S 손실이 나타나지 않는 것으로 판단된다.

촉매 중 탄소 함량이 증가한 MoS<sub>2</sub>-xC<sub>x</sub>는 우수한 반응 활성도를 나타내는 것으로 보고되었다<sup>12,18</sup>. 이는 첫째, MoS<sub>2</sub> 시료에 포함된 탄소가 MoS<sub>2</sub> 입자에 침적되어 입자들을 고립시켜 분산도를 증가시키는 역할을 하며, 둘째, 활성점인 MoS<sub>2</sub> 표면에 carbide 표면 막을 형성하는 것, 셋째, 열 우물(thermal well) 역할을 하는 유기 sulfide가 산화물 전구체를 sulfidation할 시 발생하는 발열반응 효과를 감소시키는 역할을 하는 것으로 가정되어 합성열 증가에 따른 촉매의 열화를 방지하는데 기인하는 것으로 보고된다. Fig. 8에 나타난 30기압에서 제조된 촉매의 반응 전 탄소 몰%는 71 몰%이므로 Fig. 5에 나타난 상압에서 제조된 촉매의 카본 몰%인 36몰%보다 높게

Table 4. XPS result of MoS<sub>2</sub> prepared at 30 atm

Before Methanation		After Methanation	
30 atm		30 atm	
Peak	Atomic Mole %	Peak	Atomic Mole %
C 1S	36.89	C 1S	29.95
Mo 3d	29.15	Mo 3d	29.54
S 2p	33.96	S 2p	40.61
S/Mo	1.17	S/Mo	1.37

나타나며, 이러한 고압 제조에 따른 탄소 함량의 증가도 메탄화반응 수율 향상에 기여할 것으로 판단된다<sup>12,18</sup>.

### 3.6 XPS 결과

고압 합성 MoS<sub>2</sub> 촉매의 메탄화반응 전과 후의 촉매 표면 원자 몰%를 분석한 XPS 결과가 Table 4에 나타나 있다.

메탄화반응 전에는 S/Mo 원자 몰 비가 1.17이며 메탄화반응 후에는 S/Mo 원자 몰 비가 1.37로 증가하는 것을 볼 수 있다. EDS에서 확인하였던 총괄 조성은 S/Mo 원자 몰 비가 2.0 정도로 나와 MoS<sub>2</sub>로 판단하였다<sup>5,12,19</sup>. 반면 XPS의 S/Mo 원자 몰 비가 1.3 정도로 차이가 나는 것은 촉매의 표면에서 S 농도가 낮다는 것을 의미한다. 이는 MoS<sub>2</sub>의 S가 성분 분석을 위하여 공기 중에 노출되는 과정에서 S가 공기 중으로 소실되어 MoS<sub>x</sub> (x<2)로 변하는 것으로 해석되며, 이에 따른 값의 차이로 판단된다.

### 3.7 직접메탄화반응 수율

직접메탄화반응 차수는 H<sub>2</sub>에 대해서는 0.5차, CO에 대해서는 1차인 것으로 알려져 있다<sup>20</sup>. 따라서 반응속도는 반응차수가 높은 CO 전화율이 상대적으로 결정하는 것으로 판단되므로, CO 전화율이 높은 촉매일수록 직접 메탄화반응 수율이 우수한 것으로 판단된다.

Fig. 10은 30기압에서 제조된 촉매를 반응기에 충전한 후, GHSV 4800 조건에서 반응 온도별 CO 전



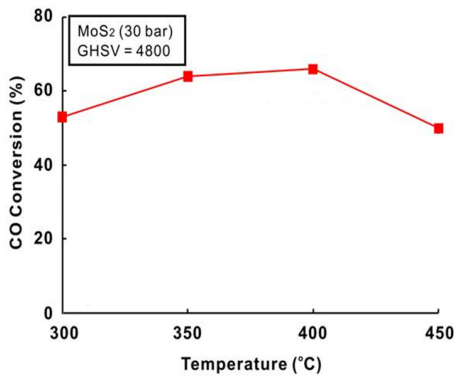


Fig. 10. CO conversion of MoS<sub>2</sub> prepared at 30 atm

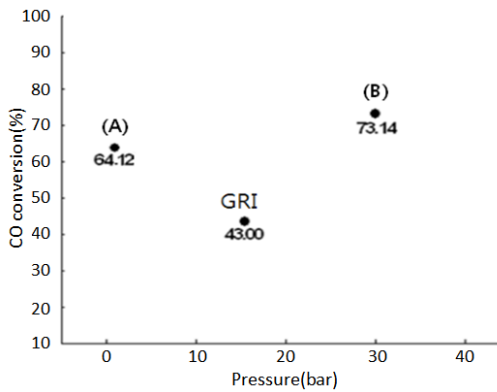


Fig. 11. CO conversion of MoS<sub>2</sub> at steady state (GHSV 4800 h<sup>-1</sup>, 400°C) (A: prepared at 1atm, 450°C MoS<sub>2</sub> + Zr + S / B: prepared at 30atm 450°C MoS<sub>2</sub> + S

화율을 비교한 것이다. 350°C와 400°C에서의 CO 전환율이 가장 우수함을 확인할 수 있었고 온도가 450°C까지 올라갈 경우 CO 전환율은 감소하는 것으로 나타난다.

Fig. 11은 상압 제조 촉매와 30기압 제조 촉매를 사용한 직접메탄화반응결과와 미국 Gas Research Institute (GRI)에서 개발된 MoS<sub>2</sub> 촉매를 사용한 직접메탄화반응 결과를 비교하였다<sup>20)</sup>. 직접메탄화반응은 30기압에서 진행되었으며, 본 연구에서 제조된 상압 제조 촉매와 30기압 제조 촉매 모두 미국 GRI에서 발표한 CO 전환율보다 높은 CO 전환율을 나타내는 것으로 나타난다. 그러나 GRI에서 보고한 전환율은 장시간 운전 후의 수율이므로, 촉매 장기

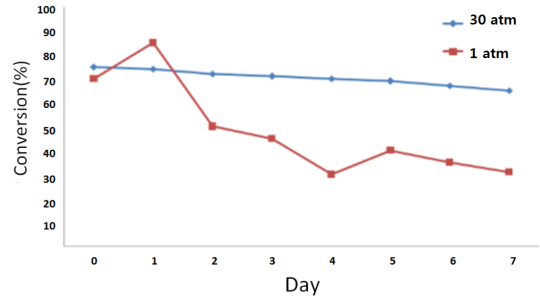


Fig. 12. Stability test for CO Conversion of MoS<sub>2</sub> prepared at 1atm and 30atm (GHSV 4800 h<sup>-1</sup>, 400°C)

사용에 따른 촉매 비활성화를 고려시 더욱 연구가 진행되어야 하는 것으로 판단된다.

Fig. 12는 장기 운전에 따른 촉매의 반응 안정성을 시험하기 위하여 상압 제조 촉매와 30기압에서 제조한 촉매를 사용하여 일주일 동안 직접메탄화반응을 진행하여 촉매 조업 장기화에 따른 CO 전환율을 확인해본 것이다.

상압 제조 촉매는 시간이 지날수록 CO 전환율이 급격하게 감소하여 비활성화 되는 속도가 매우 빠른 것으로 나타난다. 이와는 대조적으로, 30기압 제조 촉매는 시간이 경과할시 CO 전환율이 안정적으로 감소하는 것으로 나타난다.

탄소를 함유한 전이금속 황화물 촉매를 사용한 DBT 탈황 반응을 350°C, 35기압 조건에서 1,000 시간 이상 운전하였을 시, 탄소를 함유한 전이금속 황화물 촉매가 안정적인 반응 수율을 장기간 유지하는 것으로 보고되었다<sup>12,18)</sup>. 이러한 다른 그룹들의 연구 결과는 장시간 운전을 필수로 하는 생산현장에서 안정화되고 향상된 메탄 수율을 제공해야 하는 MoS<sub>2</sub> 개발에 새로운 연구 방향을 제시하는 것으로 판단한다.

#### 4. 결론

1. 촉매 합성 압력이 증가되면, 첫째 XRD 분석 결과 MoS<sub>2</sub> 결정 크기가 작아짐에 따라 분산성이 증가하고, 둘째 SEM 분석 결과 입자 크기가 감소하며, 셋째 BET 분석 결과 촉매 비표면적, 기공 부피가

증가하는 것으로 나타난다.

2. EDS 분석 결과로부터 S/Mo 원자 몰 비는 대략 2.0 인 것으로 나타나므로 합성 촉매 화학식은  $\text{MoS}_2$ 로 판단된다. XPS 분석 결과 S/Mo 원자 몰 비가 대략 1.3인 것으로 나타나므로 촉매 표면 화학식은  $\text{MoS}_{1.3}$ 인 것으로 나타난다.

3. TPR 결과 고압 제조 촉매의 환원성 증가는 표면  $\text{MoS}_2$  활성점 증가에 따른 것으로 판단된다.

4. 30기압 합성 촉매의 CO 전화율(73%)이 상압 합성 촉매의 CO 전화율(64%)보다 크다.

5. 고압 합성 촉매는 상압 합성 촉매보다 비활성화가 천천히 진행되므로 촉매 수명이 길고, 이에 따른 조업 안정성 증가, 높은 CO 전화율을 나타낸다.

6. 상압 합성 촉매와 비교하여 고압 합성에 따른  $\text{MoS}_2$  분산율, 비표면적 증가가 직접메탄화반응 CO 전화율을 향상시키는 것으로 판단된다.

## 후 기

이 논문은 2017학년도 순천향대학교 교수 연구년제에 의하여 연구하였다.

## References

1. S. Jang, N. Park, and T. Lee, "Reactivity Test of Ni-based Catalysts Prepared by Various Preparation Methods for Production of Synthetic Natural Gas", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 22, No. 2, 2011, pp. 249-256.
2. D. Hu, J. Gao, Y. Ping, L. Jia, P. Gunawa, Z. Zhong, G. Xu, F. Gu, and F. Su, "Enhanced Investigation of CO Methanation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Synthetic Natural Gas Production", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 51, No. 13, 2012, pp. 4875-4886.
3. X. Bai, S. Wang, T. Sun, and S. Wang, "The Sintering of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Methanation Catalyst for Substitute Natural Gas Production", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Vol. 112, No. 2, 2014, pp. 437-451.
4. S. Ma, Y. Tan, and Y. Han, "Methanation of Syngas over Coral Reef-like Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts", *Journal of Natural Gas*, Vol. 20, No. 4, 2011, pp. 435-440.
5. Y. D. Yoo, S. H. Kim, Y. Yun, and G. T. Jin, "Conversion Technology from Coal to Synthetic Natural Gas", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 12, No. 3, 2009, pp. 38-57.
6. O. Liu, X. Dong, X. Mo, and W. Lin, "Selective Catalytic Methanation of CO in Hydrogen Rich Gases over Ni/ZrO<sub>2</sub> Catalyst", *J. of Natural Gas Chemistry*, Vol. 17, 2008, pp. 268-272.
7. A. W. Naumann and A. S. Behan, "Molybdenum Disulfide Catalyst and the Preparation thereof", US Patent 4243554, Jan. 6, 1981, pp. 1-14.
8. L. Alvarez, J. Espino, C. Ornelas, J. L. Rico, M. T. Cortez, G. Berhault, and G. Alonso, "Comparative Study of MoS<sub>2</sub> and Co/MoS<sub>2</sub> Catalysts Prepared by ex situ/in situ Activation of Ammonium and Tetraalkylammonium Thiomolybdates", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, Vol. 210, 2004, pp. 105-117.
9. P. Afanasiev, "The Influence of Reducing and Sulfiding Conditions on the Properties of Unsupported MoS<sub>2</sub> based Catalysts", *J. Catal.*, Vol. 269, 2010, pp. 269-280.
10. R. R. Chianelli, G. Berhault, and B. Torres, "Unsupported Transition Metal Sulfide: 100 Years of Science and Application", *Catal. Today*, Vol. 147, 2009, pp. 275-286.
11. J. Liu, E. Wang, Z. Li, B. Wang, X. Ma, S. Qin, and Q. Sun, "Investigation of Sulfur-Resistant, Highly Active Unsupported MoS<sub>2</sub> Catalysts for Synthetic Natural Gas Production from CO Methanation", *Fuel Processing Technology*, Vol. 110, 2013, pp. 249-257.
12. R. R. Chianelli, "Carbon containing Molybdenum and Tungsten Catalysts", US Patent 4508847, Apr. 2, 1985.
13. J. Happel, M. A. Hnatow, and L. Bajars, "Method of Making High Activity Transition Metal Catalysts", US Patent 4491639, Jan. 1, 1985, pp. 1-12.
14. G. Alonso, R. R. Chianelli, S. Fuentes, and B. Torres, "Molybdenum Sulfide/Carbide Catalysis", US Patent 7223713 B2, May 29, 2007.
15. Q. Li, M. Li, and C. Li, "Simple Solution Route to Uniform MoS<sub>2</sub> Particles with Randomly Stacked Layers", *Material Research Bulletin*, Vol. 39, 2004, pp. 981-988.
16. Y. Yoneyama and C. Song, "A New Method for Preparing Highly Active Unsupported Mo Sulfide Catalytic Activity for hydrogenolysis", *Catalysis Today*, Vol. 50, 1999, pp. 269-276.
17. G. Alonso, G. Berhault, F. Paraguay, E. Rivera, S. Fuentes, and R. R. Chianelli, "Mesoporous Carbon Containing MoS<sub>2</sub> Materials formed from in situ Decomposition of Tetraalkylammonium Thiomolybdates", *Materials Research Bulletin*, Vol. 38, 2003, pp. 1045-1055.
18. R. R. Chianelli and G. Berhault, "Symmetrical Synergism and the Role of Carbon in Transition Metal Sulfide Catalytic Materials", *Catalysis Today*, Vol. 53, 1999, pp. 357-366.

19. H. Wang, P. Skeldon, and G. Thompson, "XPS Studies of MoS<sub>2</sub> Formation from Ammonium Tetrahtiomolybdate Solution", Surf. Coating Tech., Vol. 91, 1997, pp. 200-207.
20. J. Happel and M. A. Hnatow, "Direct Methanation - New

Method of Converting Synthesis Gas to Substitute Natural Gas", [http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/27\\_1\\_LAS%20VEGAS\\_03-82\\_0109.pdf](http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/27_1_LAS%20VEGAS_03-82_0109.pdf).