

LaNiO<sub>3</sub> 촉매를 이용한 CH<sub>4</sub>의 CO<sub>2</sub>에 의한 건식 개질 반응

채훈 · 남준우 · 이관영  
고려대학교 화학공학과

Dry Reforming of Methane using Carbon Dioxide over LaNiO<sub>3</sub> Catalyst

Hoon Chea · Jun Woo Nam · Kwan Young Lee  
Dept. of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

## 서 론

본 연구에서는 온난화 가스의 주범인 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>을 동시에 제거하면서 유용한 에너지원 및 화학제품 원료인 syn-가스(CO, H<sub>2</sub>)를 합성할 수 있는 메탄의 dry-reforming 반응에 대한 고효성 촉매의 개발을 목적으로 하였다. 기존의 연구에서는 귀금속담지촉매가 주로 적용되었으나[1-5], 담지 촉매중에서 비교적 활성이 뛰어난 Ru이나 Rh은 모두 고가의 촉매이며, Ni은 가격은 낮으나 coking에 의해 급격히 비활성화(deactivation)하는 단점이 있다. 특히 Takayasu는 본 반응에 대해 Ni/MgO 촉매의 coking에 의한 급격한 비활성화를 보고한 바 있다.[6] 최근의 Rostrup-Nielsen에 의한 탄소석출의 양상에 관한 보고에 따르면[7], 탄소 석출이 되기 쉬운 순서는 Ni>>Pt>Ru과 같다. 결국 Ni 촉매는 이산화탄소에 의한 메탄의 개질반응에 고효성임에도 불구하고 촉매의 열화가 심한 문제점을 나타낸다.

우리는 이 반응에 고효성이면서 coking문제를 해결할 수 있는 촉매의 개발에 목적을 두고 연구를 수행하였다. 금속촉매의 경우 coking의 생성은 coordination number와 밀접한 관계가 있다는 것이 알려져 있어 금속 활성점이 고분산되어 있는 촉매를 얻는 것이 해결책이라고 할 수 있다. 이에 대한 대응책으로 본 연구에서는 활성점으로서의 금속을 결정 구조에 포함하고 있는 복합산화물을 사용하였다. 특히 Perovskite-type 복합 산화물은 산화환원 촉매로서 높은 활성을 갖고 있음이 밝혀져 있고, 구성원소의 치환에 따른 원자가 제어나 촉매의 제어된 환원 처리 등에 의한 불포화 금속 활성점의 창출이 용이한 등의 장점을 갖고있어 이 촉매를 선택하여 반응성을 검토하였다. 담지촉매에서 뛰어난 활성에도 불구하고 촉매독이 문제가 된 Ni을 사용한 Perovskite형 촉매에 대해 살펴보았으며 기존에 연구된 Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 담지촉매의 결과와 비교하였다.

## 실 험

### 1. 촉매제조 및 분석

LaNiO<sub>3</sub>는 질산염 분해법으로 제조하였는데 그 순서는 다음과 같다. La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (99.9%, Aldrich), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O(99.9%, Aldrich)를 양론비대로 칭량하여 증류수에 녹인후 rotary vacuum evaporator에서 12시간 증발건조 시켰다. 건조된 시료를 600℃에서 3시간 처리하여 질산염을 분해시킨후 동 질량의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 섞고 900℃에서 5시간 소성하였다. 소성이 끝난 후 다량의 증류수로 씻으며 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 없음을 확인한 후 건조시켰다. 제조된 촉매를 압축후 뺀아서 60-80 mesh의 촉매를 사용하였다.

5wt%-Ni/SiO<sub>2</sub>, 5wt%-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 600℃에서 5시간 처리한 담체에 incipient

wetness method를 사용하여 Ni을 담지시킨 후 120℃에서 24시간 건조하여 얻었다. 담체로는 60-80 mesh의  $Al_2O_3$ (JRC ALO-3)와  $SiO_2$ (AESAR, Johnson Matthey Inc.)를 사용하였다.

촉매의 분석으로는 XRD(Rigaku MAX IIA)와 Area meter(Strohlein Instruments)를 사용하여 구조와 표면적을 각각 측정하였다.

## 2. 반응실험

전체적인 반응장치도는 Fig. 1과 같다. 반응관으로는 내경 4mm의 석영관을 사용하였고 정확한 온도제어를 위하여 반응관 내부의 촉매층과 접한 곳에서 온도를 측정하였다. 기본적인 실험조건으로는, total flow rate 40ml/min, 촉매량 0.03g, 반응가스의 조성은  $CH_4:CO_2 = 1:1$ 로 하였다. 반응물과 생성물은 G.C.(Donam systems, DS6200)를 사용, Fig. 1과 같은 sampling loop에 의해 on-line injection하였으며, Porapak-Q(1/8", 4m, 40℃)를 분리 칼럼으로 사용하여 TCD(100℃, 150mA)로 분석하였다. CO,  $CO_2$ 와  $CH_4$ 의 양은 He을 carrier gas로 사용하여 분석하였으며,  $H_2$ 는  $N_2$ 를 carrier gas로 사용하여 분석하였다. 이때 배출되는 CO등과  $H_2$ 는 동시에 sampling하여 분석하였으므로, 동일한 반응시간에서의 조성으로 처리할 수 있었다.

## 3. 표면탄소 정량화

반응중 촉매의 표면에 생성된 탄소의 정량분석을 위하여  $O_2$  Pulse 법을 사용하였다. 700℃에서의 6시간 반응이 끝난 후 He가스를 반응관 안으로 흘려서 10분정도 vent시킨후 온도를 500℃로 낮추고  $O_2$  Pulse를 보내어 생성되는  $CO_2$  양을 G.C.로 분석하였다. CO의 생성은 확인되지 않았으며, 따라서 여기서 발생한  $CO_2$ 의 양을 비가역적으로 촉매표면에 생성, 흡착된 탄소의 양으로 하였다.

## 결과 및 토론

### 1. 촉매활성

Fig.2에 각 촉매의 6시간동안의 활성의 변화를 나타내었다. 5wt%-Ni/ $SiO_2$ 와 5wt%-Ni/ $Al_2O_3$ 의 경우 반응초기에는 700℃에서의 열역학적 평형에 도달하나 coking에 의하여 서서히 deactivation이 되는 것을 알 수 있다.  $LaNiO_3$ 는 이들 촉매에 비해 활성이 낮으나 반응시간에 따라 활성이 서서히 증가함이 관찰되었다. 이러한  $CO_2$ 의 건식개질반응에서의 반응시간에 따른 활성의 증가는 이미 필자들에게 의해  $LaCoO_3$ 촉매에서 관찰된 바 있다.[8] 이 현상은 생성물인 CO나  $H_2$ 와 반응물인  $CH_4$ 등에 의해 촉매가 부분환원됨으로써 불포화 활성점 또는 금속활성점이 증가되기 때문인 것으로 설명될 수 있다.[8]

$LaNiO_3$ 의 활성이 담지촉매에 비하여 낮으나 perovskite형 촉매의 낮은 비표면적을 고려하면(Table 1) 표면적대비 활성은 담지촉매보다 훨씬 우수한 것으로 생각된다. Perovskite형 촉매를 고표면적 담체에 담지하여 고효율화하는 것도 가능하다고 알려져 있는 바[9],  $LaNiO_3$  촉매의 앞으로의 적용가능성이 클 것으로 시사된다.

### 2. Coking에 의한 촉매의 deactivation

Table 1에 각 촉매를 사용하여 700℃에서 6시간 반응한후의 결과를 정리하였다. Coking생성에 대한 담체의 영향이 대단히 큼을 알 수 있는데,  $SiO_2$ 담체의 경우가 가장 coking이 심하였다. 그에 반해  $LaNiO_3$ 는 coking 생성이 거의 없음을 알

수 있다.

이 결과는 당초 목표했던 바와 같이, 표면탄소 생성의 주 원인인 Ni금속원자가 복합산화물에 고분산됨으로써 coking이 억제되었음을 나타낸다.

Table1 Results of coking test after CO<sub>2</sub> dry-reforming reaction.

Catalyst	5wt%- Ni/SiO <sub>2</sub>	5 wt%- Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LaNiO <sub>3</sub>	LaNiO <sub>3</sub>
Loading/mg	30	30	30	100
Surf. area/m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	215	123	1	1
Conv./% <sup>(a)</sup>	71	64	28	59
CO <sub>2</sub> /ml <sup>(b)</sup>	3.235	0.656	0	0.053
C/μ-mol <sup>(c)</sup>	132.4	26.9	0	2.17

a) 6시간 반응 후의 측정값

b) 500℃에서 O<sub>2</sub> pulse를 사용하여 발생한 양

c) CO<sub>2</sub>값을 표면탄소의 몰수로 환산. T=298K.

Fig. 3에 LaNiO<sub>3</sub>의 800℃에서의 48시간 지속 실험 결과를 나타내었다. 앞에서 설명한바와 같이 반응초기에 활성이 증가하다 약 10시간 후에 정상상태에 도달하였으며, 48시간 반응후에도 활성의 저하가 거의 없었다. Takayasu는 5mol%-Ni/MgO의 담체로 초미립결정 MgO를 사용함으로써 비활성화속도를 대폭 개선하였다고 보고하였다.[6] 그러나, 이 촉매도 Fig. 3과 유사한 실험조건에서 반응초기부터 지속적으로, 나아가 40시간후 급격히 활성이 저하되는 것으로 알려져 있다.[6] 이에 비해 LaNiO<sub>3</sub>촉매의 경우는 coking에 대한 저항력이 대단히 우수한 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구과제(과제번호: 94-0502-06-01-3)의 연구비 지원에 의해 이루어진 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 高安 紀, 吉田光惠, 松田典子, 本郷直美, 觸媒, **34**, 348 (1992).
2. J. Nakamura, S. Umeda, K. Kubushiro, K. Kunimori, T. Uchijima, *Sekiyu Gakkaishi*, **36**, 97 (1993).
3. F. Solymosi, Gy. Kutsan, A. Erdohelyi, *Catal. Lett.*, **11**, 149 (1991).
4. Y. Sakai, H. Saito, T. Sodesawa, F. Nozaki, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **24**, 253 (1984).
5. O. Tokunaga, Y. Osada, S. Ogasawara, *Fuel*, **68**, 990 (1989).
6. O. Takayasu, I. Matsuura, K. Nitta, Y. Yoshida, "New Frontiers in Catalysis",

- p.1951 (1993).  
 7. P.B. Tottrup, *Appl. Catal.*, 4, 377 (1982).  
 8. 채훈, 남준우, 이관영, *J. ENG. SCI. & TECH.*, 32, 1 (1996).  
 9. N. Mizuno, H. Fujii, H. Igarashi, M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 18 (1992).

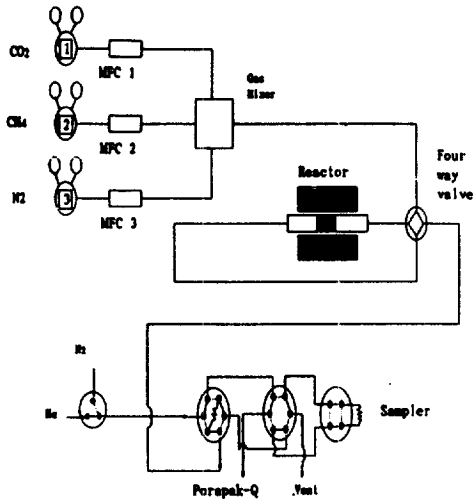


Fig. 1 Schematic diagram of experimental system.

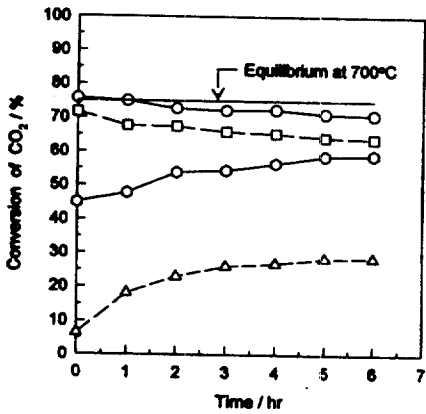


Fig. 2 Time Course of CO<sub>2</sub> conversion.  
 Catalyst: 0.03g, Total flow rate: 40ml min<sup>-1</sup>, Temp.: 700°C  
 ○ 5wt% Ni/SiO<sub>2</sub>    □ 5wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 △ LaNiO<sub>3</sub>        ○ LaNiO<sub>3</sub>(0.1g)

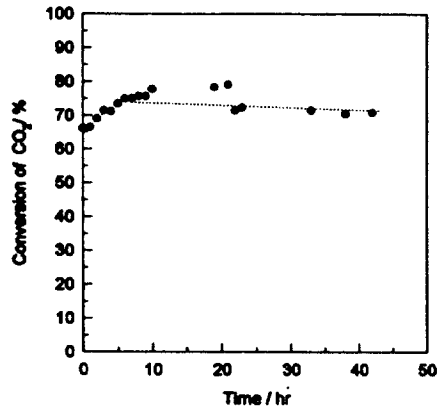


Fig. 3 Results of the endurance tests of LaNiO<sub>3</sub>.  
 Catalyst=0.1g, GHSV=100,000/h at 800°C