



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0132890
(43) 공개일자 2022년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/80 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C01B 3/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 29/80 (2013.01)
B01J 35/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0038010
(22) 출원일자 2021년03월24일
심사청구일자 2021년03월24일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
박민범
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 61, 803동 703호
권성준
인천광역시 미추홀구 낙섬동로 104, 107동 901호
안혜진
경기도 시흥시 장곡로53번길 10, 218동 1003호
(74) 대리인
차준용

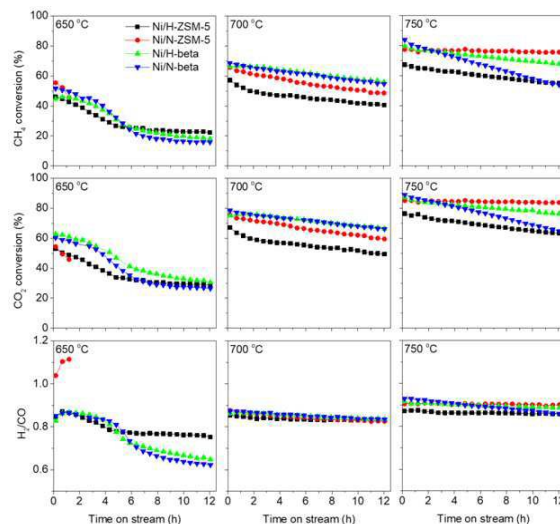
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 메탄전식개질 반응용 질화 NiN-제올라이트 촉매

(57) 요약

본 발명에서 기본 물성이 강화된 N-ZSM-5와 N-베타 제올라이트는 암모니아와 함께 고온 질화를 통해 프레임워크 산소를 질소로 치환함으로써 준비했다. 기본 제올라이트 및 그 산성 대응물은 초기 함침법에 의해 Ni와 함께 함침되었으며 메탄의 건식 개질(DRM)에 대한 촉매 특성을 조사하였다. 니켈의 화학적 상태와 프레임워크 질소 및 산-염기의 특성과 같은 촉매의 물리화학적 특성은 원소 분석, ^{29}Si MAS NMR, NH_3 및 CO_2 TPD, IR, XPS, H_2 화학흡착으로 분석되었다. 모든 촉매의 경우, 동일한 조건에서 온도를 변경하여 반응 시간에 따른 DRM 활성을 비교했다. 전체적인 결과에 따르면, 질화 Ni/N-ZSM-5가 Ni 활성 종의 강화된 기본 특성과 분산도 향상으로 인해 특히 고온에서 Ni/H-ZSM-5에 비하여 우수한 DRM 활성을 보였다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

B01J 37/08 (2013.01)

C01B 3/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173174
과제번호	20005342
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	제조분야 미세먼지 감축을 위한 공정 맞춤형 실용화 기술개발
연구과제명	고성능 저비용 VOC 저온 산화촉매 시스템 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2019.04.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

질소가 치환된 질화 Ni/N-ZSM-5 제올라이트 및 질화 Ni/N-beta 제올라이트 중 어느 하나 이상을 포함하는 메탄 건식개질(DRM) 반응용 질화 NiN-제올라이트 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 메탄건식개질(DRM) 반응 온도는 700 °C 이상인 것을 특징으로 하는 메탄건식개질(DRM) 반응용 질화 NiN-제올라이트 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 메탄건식개질(DRM) 반응용 질화 NiN-제올라이트 촉매는 질소가 치환된 질화 Ni/N-ZSM-5 제올라이트 촉매인 것을 특징으로 하는 메탄건식개질(DRM) 반응용 질화 NiN-제올라이트 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 메탄건식개질(DRM) 반응 온도가 700 °C 인 경우에, 반응 온도가 650 °C 인 경우에 비하여 메탄 크래킹(Methan Cracking, MC)와 부다르 반응(Boudouard reaction, BR)의 부반응이 억제되어 코크 발생량이 20 wt% 미만인 것을 특징으로 하는 메탄건식개질(DRM) 반응용 질화 NiN-제올라이트 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 메탄건식개질(DRM) 반응 온도가 750 °C 인 경우에, 메탄 크래킹(Methan Cracking, MC)와 부다르 반응(Boudouard reaction, BR)의 부반응이 억제되어 코크 발생량이 3.0 wt% 미만인 것을 특징으로 하는 메탄건식개질(DRM) 반응용 질화 NiN-제올라이트 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 메탄건식개질(DRM) 반응 온도가 750 °C 인 경우에, 질소가 치환된 질화 Ni/N-ZSM-5 제올라이트 촉매에 의한 반응에서 CH₄와 CO₂ 비활성화율은 각각 2.3과 1.6%인 것을 특징으로 하는 메탄건식개질(DRM) 반응용 질화 NiN-제올라이트 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 메탄건식개질(DRM) 반응 온도가 750 ℃ 인 경우에, 질소가 치환된 질화 Ni/N-ZSM-5 제올라이트 촉매에 의한 반응에서 CH₄와 CO₂의 전환율은 20%이고, H₂/CO의 비율은 0.9 이하인 것을 특징으로 하는 메탄건식개질(DRM) 반응용 질화 NiN-제올라이트 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 질소가 치환된 질화 Ni/N-ZSM-5 제올라이트 및 질화 Ni/N-beta 제올라이트는 질소가 치환되지 않은 Ni/H-ZSM-5 제올라이트 및 Ni/H-beta 제올라이트에 비하여 855 eV 영역에서 Ni 2p_{3/2} 스펙트럼 강도가 1.8 배 이상인 것을 특징으로 하는 메탄건식개질(DRM) 반응용 질화 NiN-제올라이트 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탄건식개질 반응용 질화 NiN-제올라이트 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 합성 가스(syngas)는 CO와 H₂로 구성되며, 각각 WGS(water-gas shift) 반응, Fischer-Tropsch(F-T) 합성 및 메탄올 합성을 통해 H₂, 합성 연료, 메탄올 및 디메틸 에테르를 생산하는 원료로 사용될 수 있기 때문에 귀중한 화학적 구성 요소로 간주된다. 합성가스 생산에 사용되는 세 가지 대표적인 기술은 증기 메탄 개질(SMR), 부분 산화(POX), 메탄의 건식 개질(DRM, 식 1)이다. 그 중 DRM은 광범위하게 연구되어 왔으며, 이 반응은 가장 유해한 두 개의 온실 가스인 CH₄와 CO₂를 동시에 전환시키기 때문에 합성가스를 생산하는데 있어 좋은 전망으로 여겨지고 있다. F-T 합성은 DRM에 의해 생성된 합성가스에 적합하며, 낮은 H₂/CO 비율(1.0 미만)으로 인해 긴 사슬 탄화수소를 생성할 수 있다.

[0005] 식 1(DRM): $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ ($\Delta H^\circ_{298} = 247 \text{ kJ mol}^{-1}$)

[0006] 식 2(RWGS): $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H^\circ_{298} = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$)

[0007] 식 3(MC): $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ($\Delta H^\circ_{298} = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$)

[0008] 식 4(BR): $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ($\Delta H^\circ_{298} = -172 \text{ kJ mol}^{-1}$)

[0009] 식 5(SCG): $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ ($\Delta H^\circ_{298} = 131 \text{ kJ mol}^{-1}$)

[0011] 주요 DRM 반응(식 1) 외에도, 식 2-5에서 설명한 다양한 부반응들이 DRM 반응 조건에서 동시에 발생할 수 있다. DRM에 의해 생성된 H₂가 CO₂와 다시 반응하여 CO와 물을 생성하는 역수성 가스 이동(RWGS, 방정식 2) 반응이 가장 대표적인 부반응이다. 이는 H₂/CO 비율을 감소시키는 반면, CO₂ 전환율은 증가시킨다.

[0012] 메탄 크래킹(MC, 식 3)과 부다드 반응(BR, 식 4)은 코크 생성과 관련이 있지만 두 반응의 특징은 다르다. MC는 흡열반응이기 때문에 상대적으로 높은 온도에서 더 우세하다. 또한 MC에서 생성된 코크는 역 BR(RBR)을 통해

CO₂와 다시 반응하거나, RWGS에서 스팀 코크 가스화를 통해 생성된 H₂O와 다시 반응하여 제거될 수 있다(SCG, 식 5).

- [0013] 반대로 BR은 발열반응이기 때문에 저온에서 더 활성화되며, 이 반응에 의해 생성된 코크는 제거되지 않고 촉매 표면에 축적된다. DRM은 부반응들보다 강한 흡열 반응이기 때문에 온도가 높을 때 다양한 부반응들보다 우세하게 된다. 이와 반대로 낮은 온도에서는 RWGS(자발적 < 820 °C), MC(자발적 > 557 °C), BR(자발적 > 700 °C) 등의 부반응이 우세하다.
- [0014] 전이 금속 중 Ni는 DRM 촉매의 대표적 활성종으로 알려져 있다. 그 성능은 Ru, Rh, Pt 등과 같은 귀금속과 견줄 만하다. 그러나 Ni 원자가 벌크 이동성을 가지기 위해 요구되는 충분한 에너지를 획득하는 Tamman 온도가 낮기 때문에 고온(> 590 °C)에서 쉽게 소결될 수 있다. 또한 Ni를 사용한 DRM 반응의 사용화를 위해 극복해야 할 가장 큰 장애물은 촉매 비활성화로 이어지는 코크의 형성이다.
- [0015] 촉매 지지체의 물리화학적 특성을 조정함으로써 전체적인 촉매 특성을 제어할 수 있다는 것은 알려져 있다. 다공성이면서 안정성이 높은 적절한 지지체를 사용하면 Ni 활성 종의 분산을 개선하고 촉매의 열 안정성을 개선할 수 있다. 또한 Ni와 함께 Co를 사용하면 원자 탄소의 수소화가 증가하고 금속 결정에서 탄화물 종의 형성을 억제하는 것으로 보고되었다. 또한 Cr₂O₃, La₂O₃, CeZrO_x, Mg, Gd 등 다양한 증진제가 Ni 활성 금속 종의 소결 및 탄소 침적물을 감소시켜 촉매 특성을 개선하고 촉매의 성능을 높여 금속-지지체 상호작용을 강화하는 것으로 알려져 있다. 또한, 물성이 향상된 지지체를 통해, 약산성 가스인 CO₂의 화학적 흡착이 증가하여 탄소 가스화가 더욱 활성화되며, 이에 따라 코크 저항성을 증가시킬 수 있다.
- [0016] 제올라이트는 뛰어난 열 안정성 및 다공성으로 인해 DRM 촉매에 대한 유망한 지지체이다. 제올라이트는 격자 산소 때문에 고유의 약한 염기 특성이 있지만, 높은 온도(보통 800 °C 이상)와 암모니아 흐름 하에서 프레임워크 산소를 질소로 대체함으로써 제올라이트에서도 강한 염기 특성을 생성시킬 수 있다. 그 결과 질화물 제올라이트(N-zeolite)는 고온 처리 후에도 결정성과 다공성을 유지하는 것으로 보고되었으며, Knoevenagel 응축과 같은 일반적인 염기 촉매에 적용되었다.
- [0017] N-ITQ-2의 외부 표면에 있는 염기성 질소 사이트는 에틸시아노아세테이트를 가진 부피가 큰 방향족 알데히드의 Knoevenagel 응축의 활성 사이트로 작용하며 큰 이점을 보여주었다.
- [0018] 또한, Guan, 등의 연구진은 표면적의 강한 브뢴스테드 산성 사이트의 감소로 인해 H-ZSM-5에 비해 N-ZSM-5에서 에탄올을 사용한 에틸벤젠 에틸화의 파라 선택성이 개선되었다고 보고했다.
- [0019] Shen 등은 아세톤과 프로판 반응과 함께 퓨랄디하이드즈(furaldehydes)의 알돌 응축에 N-NaY 촉매를 사용했으며, 여기서 분자체(molecular sieving) 효과뿐만 아니라 단량체에 대한 더 나은 선택성을 보였다. 그러나 우리가 아는 한, N-zeolite 지지체는 DRM 반응에 대해 아직 연구되지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0021] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2075011호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0022] 본 발명에서는 가장 대표적인 상용 제올라이트 촉매인 ZSM-5(MFI)와 베타(BEA) 제올라이트를 질화하여 마련한 N-ZSM-5와 N-베타 제올라이트가 Ni이 함침된 촉매(Ni/N-ZSM-5 및 Ni/N-베타)의 지지체로 사용되었고, 질소 염기 사이트 프레임워크를 사용한 DRM 촉매 활성도의 향상을 연구하였다. 프레임워크 질소 원자의 존재와 그 기본 특성, Ni 활성종의 향상된 분산은 ²⁹Si MAS NMR, CO₂ 및 NH₃ TPD, OH IR, XPS 및 H₂ 화학흡착을 이용하여 특성 분석하였다. 비교를 위해 Ni이 함침된 산성 비교물(Ni/H-ZSM-5 및 Ni/H-beta)도 조사하였다.

과제의 해결 수단

- [0024] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 질소가 치환된 질화 Ni/N-ZSM-5(MFI) 제올라이트 및 질화 Ni/N-beta (*BEA) 제올라이트 중 어느 하나 이상을 포함하는 메탄건식개질(DRM) 반응용 질화 NiN-제올라이트 촉매를 제공한다.
- [0025] 상기 메탄건식개질(DRM) 반응 온도는 700 °C 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 메탄건식개질(DRM) 반응용 질화 NiN-제올라이트 촉매는 질소가 치환된 질화 Ni/N-ZSM-5 제올라이트 촉매인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 메탄건식개질(DRM) 반응 온도가 700 °C 인 경우에, 반응 온도가 650 °C 인 경우에 비하여 메탄 크래킹(Methan Cracking, MC)와 부다르 반응(Boudouard reaction, BR)의 부반응이 억제되어 코크 발생량이 20 wt% 미만인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 메탄건식개질(DRM) 반응 온도가 750 °C 인 경우에, 메탄 크래킹(Methan Cracking, MC)와 부다르 반응(Boudouard reaction, BR)의 부반응이 억제되어 코크 발생량이 3.0 wt% 미만인 것을 특징으로 한다.
- [0029] 상기 메탄건식개질(DRM) 반응 온도가 750 °C 인 경우에, 질소가 치환된 질화 Ni/N-ZSM-5 제올라이트 촉매에 의한 반응에서 CH₄와 CO₂ 비활성화율은 각각 2.3%와 1.6%인 것을 특징으로 한다.
- [0030] 상기 메탄건식개질(DRM) 반응 온도가 750 °C 인 경우에, 질소가 치환된 질화 Ni/N-ZSM-5 제올라이트 촉매에 의한 반응에서 CH₄와 CO₂의 전환율은 20%이고, H₂/CO의 비율은 0.9 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 상기 질소가 치환된 질화 Ni/N-ZSM-5 제올라이트 및 질화 Ni/N-beta 제올라이트는 질소가 치환되지 않은 Ni/H-ZSM-5 제올라이트 및 Ni/H-beta 제올라이트에 비하여 855 eV 영역에서 Ni 2p_{3/2} 스펙트럼 강도가 1.8 배 이상인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 따르면, Zeolite 프레임워크 내에 질소를 포함하는 Ni/N-ZSM-5 및 Ni/N-beta 촉매가 DRM 반응에 최초로 준비 및 사용되었다.
- [0034] 본 발명에서는 동일한 질화 조건에서 구조적으로 불안정하고 결함 부위가 많은 베타 제올라이트는 ZSM-5보다 약 3배 많은 질소를 함유했다. 프레임워크 질소는 Ni 활성 사이트의 향상된 분산뿐만 아니라 고온 영역에서 흡착이 가능한 새로운 CO₂ 흡착 사이트를 제공했다. 저온 DRM 반응에서 이러한 질소 사이트는 주로 BR에 의해 코크 형성을 가속화함으로써 DRM에 부정적인 영향을 미쳤다. 반면, 제올라이트의 프레임워크 내 질소는 고온에서 DRM을 촉진했고, 부반응은 억제되었다. 고온 DRM 반응에서 Ni/N-beta는 N-beta 지지체의 열에 의한 구조 불안정성으로 인해 촉매 안정성이 떨어졌지만 Ni/N-ZSM-5는 촉매 안정성이 높았다. 750 °C에서 12시간 동안 반응한 후 Ni/N-ZSM-5는 질소 치환 효과로 인해 Ni/H-ZSM-5에 비해 CH₄와 CO₂ 모두 약 20% 높은 전환율을 보였다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 (a) 사용전 Ni/H-ZSM-5, Ni/N-ZSM-5, Ni/H-beta 및 Ni/N-beta의 분말 XRD 패턴과 12시간 동안 (b) 650, (c) 700 및 (d) 750 °C에서 얻은 사용된 촉매의 분말 XRD 패턴을 나타낸다 (650 °C에서 DRM 이후 사용된 Ni/N-ZSM-5의 패턴은 77분 반응 후 샘플에 대한 것임).

도 2는 본 발명에서 사용된 H-ZSM-5, N-ZSM-5, H-베타 및 N-베타 제올라이트의 ²⁹MAS NMR 스펙트럼: 실험 데이터(상단), 시뮬레이션(중간), 분해된 성분(하단).

도 3은 본 발명에서 사용된 H-ZSM-5, N-ZSM-5, H-베타 및 N-베타 제올라이트의 CO₂-TPD(왼쪽) 및 NH₃-TPD(오른쪽) 프로파일이다.

도 4는 환원되지 않은 미사용 Ni/H-ZSM-5, Ni/N-ZSM-5, Ni/H-beta 및 Ni/N-beta의 3000~4000 cm^{-1} 영역의 IR 스펙트럼 (비교를 위해 N-ZSM-5 및 N-베타 제올라이트에 대한 스펙트럼도 표시됨).

도 5는 Ni/H-ZSM-5, Ni/N-ZSM-5, Ni/H-beta 및 Ni/N-beta의 N 1s 및 Ni 2p XPS 스펙트럼이다.

도 6은 Ni/H-ZSM-5(■), Ni/N-ZSM-5(●), Ni/H-베타(▲) 및 Ni/N-베타(▼)에 대한 DRM의 시간 함수로서 650(왼쪽), 700(중간) 및 750℃(오른쪽)에서의 CH_4 전환율(위), CO_2 전환율(중간), H_2/CO 비율(아래)을 나타내는 그래프이다.

도 7은 700 °C에서 Ni/N-ZSM-5(x-y)와 Ni/N-beta(x-y)를 통한 DRM에서의 시간 함수로서 CH_4 전환율(왼쪽), CO_2 전환율(가운데), H_2/CO 비율(오른쪽)을 나타내는 그래프이다 (x와 y는 각각 질화에서 $\text{NH}_3(\text{mL min}^{-1})$ 의 유량과 온도(°C)를 나타냄).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0039] 실험

[0040] 1.1 촉매 준비

[0041] H-제올라이트는 550℃, 2시간 동안 상용 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (Zeolyst CBV2314, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$)와 $\text{NH}_4\text{-베타}$ (Zeolyst CP 814E, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$)를 소성하여 얻었다. N-zeolite는 이전 연구에서 보고한 절차에 따라 $\text{NH}_4\text{-제올라이트}$ 의 질화에 의해 준비되었다. 관로 내에 약 1.0g의 $\text{NH}_4\text{-제올라이트}$ 분말을 넣어 상온(RT)에서 500℃까지 가열한 후 2시간 동안 $\text{N}_2(100 \text{ mL min}^{-1})$ 에서 동일한 상태로 유지하였으며, 이때 흐르는 가스를 순수한 NH_3 스트림(100 mL min^{-1})으로 바꾼 후 $2^\circ \text{C min}^{-1}$ 의 속도로 900 °C까지 증가시켰다. 질소 함량이 다른 N-제올라이트를 준비하기 위해 NH_3 의 유속 그리고/또는 질화온도를 각각 200 mL min^{-1} 및 500 °C로 조정하였다. 소성로는 목표 온도(500 °C 또는 900 °C)에서 20시간 동안 유지된 후 흐르는 $\text{N}_2(100 \text{ mL min}^{-1})$ 분위기에서 냉각되었다. 금속 함량 5 wt%의 Ni 담지 촉매는 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98% Samchun) 수용액과 Zeolite를 지지체로 사용하여 초기 함침법을 통해 마련하였다. Ni 함유 과다로 인한 제올라이트 기공 폐쇄(zeolite pore blocking)를 최소화하기 위해 동일한 Ni 5 wt%의 함량으로 모든 촉매를 제조하였다. Ni/제올라이트는 하룻밤 사이에 100 °C에서 건조시킨 후 공기 노출 상태에서 500 °C에서 3 시간 동안 소성하였다. 비교를 위해, 5 wt% 함량의 Ni 함침 Ni/y- Al_2O_3 도 동일한 방법으로 제조되었다.

[0043] 1.2 특성 분석

[0044] 분말 X선 회절(XRD) 패턴은 $3 \sim 50^\circ$ (스캔 속도= 4° min^{-1})의 2θ 범위에서 Cu-K α 방사선을 갖는 Rigaku SmartLab X선 회절계에서 측정되었다. Al, Si, Ni의 원소 분석은 PerkinElmer OPTIMA 7300DV 유도결합 플라즈마(ICP) 분광계에서 수행되었다. 촉매의 질소 함량은 Vario Micro CHNS 원소 분석기를 사용하여 측정되었다. 결정 형태와 평균 크기는 15 kV의 가속 전압으로 작동하는 Jeol JSM-7800F 스캐닝 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)을 사용하여 측정되었다. 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy, TEM) 영상은 200 kV에서 작동하는 FEITALOS F200X로 획득되었다. N_2 흡수 실험은 Micromeritics Tristar II 분석기에서 수행되었다. 동적 펄스 방법(Micromeritics Autochem II 2920)을 사용하여 H_2 화학 흡착 측정을 수행했다. 3시간 동안 H_2/Ar 10%의 흐름으로 700 °C에서 환원시킨 후 Ar 분위기에서 촉매(0.1 g)를 40 °C로 냉각시켰고, 이 온도에서 H_2 화학흡착이 수행되었다. ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼은 500 MHz Avance III HD Bruker 고상

NMR 스펙트럼을 5kHz의 회전 속도, 99.36 MHz의 ^{29}Si 주파수, $4\mu\text{s}$ 의 $\pi/2$ rad 펄스 길이, 60초의 리싸이클 지연, 300회의 펄스 지연 조건에서 측정되었다. ^{29}Si 화학적 이동은 TMS를 기준으로 보고되었다. OH 스트레칭 영역의 IR 스펙트럼은 1.3 cm 직경의 약 12 mg의 자가 담지 제올라이트 웨이퍼를 사용하여 Nicolet 6700 FT-IR 분광계에서 측정되었다. IR 측정 전에는 ZnSe 윈도우가 구비된 IR 셀 내에서 550 °C에서 2시간 동안 진공 상태에서 샘플을 사전 처리했다. X선 광전자 분광법(XPS)은 Al-K α 방사선($h\nu = 1,486.6$ eV)으로 PHI 5000 Versa Probe II에서 수행되었다. XPS 샘플은 건조 상태에서 1.3 cm 직경의 약 20 mg의 자가 담지 제올라이트 웨이퍼로 준비되었다. 열중량분석(TGA)은 히타치 STA7000 열분석기에서 공기 중에서 수행되었으며, 동일한 분석기를 사용한 시차 열분석(DTA)에 의해 코크 연소와 관련된 중량 손실이 추가로 확인되었다. 모든 스펙트럼 분해 및 시뮬레이션은 오리진 9.0 커브-피팅 프로그램을 사용하여 수행되었다.

[0045] H-zeolite와 N-zeolite의 염기 및 산성 특성은 각각 CO_2 와 NH_3 의 온도 프로그램 탈착(TPD)에 의해 결정되었다. CO_2 TPD 측정은 열전도도 검출기(TCD)가 장착된 가정용 TPD 장치에서 수행되었다. CO_2 를 흡착하기 전에, 2시간 동안 550 °C에서 흐르는 Ar (30 ml min^{-1})에서 0.1 g의 시료가 활성화되었다. 그런 다음 순수 CO_2 를 0.5시간 동안 상온(RT)에서 샘플로 펄스 처리한 후 같은 온도에서 He(30 ml min^{-1})에서 1시간 동안 불어넣어 물리적으로 흡착된 CO_2 를 제거하였다. CO_2 TPD는 상온(RT)에서 700 °C까지의 흐르는 He(30 ml min^{-1})에서 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 속도를 통해 얻어졌다. NH_3 TPD도 동일한 분석기를 사용하여 측정되었다. 약 0.1 g의 샘플이 2시간 동안 550 °C에서 흐르는 Ar (30 ml min^{-1})에서 활성화되었다. 그 후, 0.5시간 동안 150 °C에서 10% NH_3 (10 ml min^{-1})를 샘플 위로 통과시켰다. 처리된 샘플은 그 후 동일한 온도에서 1시간 동안 He로 제거되어 물리적으로 흡착된 NH_3 를 제거했다. NH_3 TPD는 150 ~ 700 °C에서 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 승온 속도로 흐르는 He(30 ml min^{-1})에서 수행되었다.

[0047] 1.3 촉매 반응

[0048] DRM은 고정층 마이크로 반응기를 구비한 연속 유량 기구에서 대기압 하에서 수행되었다. 실험에 앞서 3시간 동안 700°C에서 흐르는 순수 H_2 (50 mL min^{-1})로 촉매가 환원되었고, 0.5시간 동안 동일한 온도에서 N_2 (60 mL min^{-1})로 제거하였으며, 표준 반응 조건 설정을 위해 반응 온도(650, 700 또는 750 °C)로 유지하여 반응물/캐리어 가스 분배를 위한 허용된 시간을 고정하였다. CH_4 , CO_2 , N_2 로 구성된 공급가스의 유량은 각각 0.1 g의 촉매(GHSV = $30,000\text{ mL g-cat}^{-1}\text{ h}^{-1}$)를 포함하는 소성로에 각각 20, 20, 10 mL min^{-1} 의 속도로 공급되었으며, 이는 본 발명에서 준비된 촉매 사이의 촉매 활성도를 비교하기 위해 고정되었다. 반응 생성물은 Carbosphere 60-80 메쉬 패킹 컬럼($1830 \times 3.2 \times 2.0\text{ mm}$)이 장착된 Scion 456 가스 크로마토그래프와 TCD에서 온라인으로 분석되었으며, 첫 번째 분석이 10분 후 수행되었다. 물 밸런스 전환율과 H_2/CO 비율은 다음과 같이 계산되었다.

[0049] $\text{CH}_4\text{ conversion (\%)} = \{(\text{CH}_4)_{\text{in}} - (\text{CH}_4)_{\text{out}}\}/(\text{CH}_4)_{\text{in}} \times 100$

[0050] $\text{CO}_2\text{ conversion (\%)} = \{(\text{CO}_2)_{\text{in}} - (\text{CO}_2)_{\text{out}}\}/(\text{CO}_2)_{\text{in}} \times 100$

[0051] $\text{H}_2/\text{CO ratio} = [(\text{H}_2)_{\text{out}}/2(\text{CH}_4)_{\text{in}}]/[(\text{CO})_{\text{out}}/\{(\text{CH}_4)_{\text{in}} + (\text{CO}_2)_{\text{in}}\}]$

[0053] 2. 결과 및 토의

[0054] 2.1 제올라이트 지지체 및 촉매의 물리화학적 물성

[0055] 도 1은 사용되지 않은 Ni/제올라이트 (도 1a)의 분말 XRD 패턴과 650-750 °C(도 1b-1d)에서 DRM 이후 사용된 촉매의 분말 XRD 패턴이다. 사용 전 Ni/H-ZSM-5와 Ni/N-ZSM-5는 질화 그리고/또는 Ni 함침 후에도 MFI 구조를 유지했다. 그러나, 사용 전 Ni/H-beta는 H-beta 지지체의 XRD 패턴에 비해 Ni 함침 후 결정성을 약간 상실했다. Ni/N-beta의 결정성은 Ni/H-beta의 결정성에 비해 크게 감소하였고, 무정형 상이 형성되었다. 이는 *BEA 구조가

MFI 구조보다 열 안정성이 낮기 때문에 900 °C의 고온에서 질화 도중 부분적으로 붕괴되었음을 나타낸다. *BEA 구조의 낮은 프레임워크 밀도는 고온 질화에서 더 불리했다. 반면, $2\theta = 37.3^\circ$ (111) 및 43.2° (200)에서 NiO 상의 X선 피크는 4개의 사용 전 촉매에서 관측되지 않았으며, 이는 NiO가 작은 입자로 높은 분산 상태를 나타낸다. 또한 도 1b-1d와 같이 DRM 이후 사용된 촉매 중 NiO 상이나 금속 Ni(111) 상이 $2\theta = 44.5^\circ$ 에서 전혀 관찰되지 않았으며, 이는 Ni 입자가 고도로 분산되었음을 의미한다. DRM 전후 촉매의 TEM 이미지를 비교했을 때 750 °C에서 반응한 후 샘플의 Ni 입자 크기가 사용 전 촉매보다 커졌지만 분산은 여전히 높음을 알 수 있다.

표 1

Catalyst	Si/Al ^b	Ni/Al ^b	N contents (wt.%) ^c	Average crystal size (μm) ^d	BET surface area (m ² g ⁻¹) ^e		Amount of H ₂ chemisorbed (cm ³ g ⁻¹) ^g
					Pristine ^f	Used (750 °C) ^g	
Ni/H-ZSM-5	17.1	0.80	-	1.0	360 (400)	310	0.07
Ni/N-ZSM-5 ^a	16.8	0.85	0.7	1.0	310 (340)	310	0.12
Ni/H-beta	18.4	0.96	-	0.1	520 (610)	410	0.14
Ni/N-beta ^a	18.2	0.83	2.2	0.1	330 (390)	280	0.25

^a 900 °C의 질화 반응에서 NH₃ 100 cc/min으로 준비. ^b ICP 분석으로 결정됨.

^c CHNS 분석으로 결정됨. ^d SEM 분석으로 결정됨. ^e N₂ 흡착 데이터로부터 계산. ^f 팔호 안에 제시된 값은 초기 합침 전 샘플에 대한 BET 영역임. ^g 750 °C, 12시간 동안 DRM 이후 얻어진 사용된 촉매. ^h 10% H₂/Ar의 100 cc/min 흐름에서 700 °C에서 환원된 촉매를 사용하여 결정.

표 1은 본 발명에서 준비된 촉매의 물리화학적 특성을 보여준다. Ni 함침 촉매의 Si/Al 비율을 비교할 수 있다 (16.8-18.4). 같은 양의 Ni (5 wt.%)가 함침되었고, 모든 촉매의 Ni/Al 비율(0.80-0.96)도 거의 유사했다. 반면 Ni/N-ZSM-5와 Ni/N-beta의 N 함량은 각각 0.7과 2.2 wt.%로 결정되었다. 동일한 조건에서 질소 치환 프레임워크는 ZSM-5보다 베타 제올라이트 구조에서 더 용이했던 것으로 보인다. 실제로, 질소 치환 정도는 제올라이트에서의 실란올(Si-OH) 결합 부위의 농도에 따라 달라진다고 알려져 있다. 베타 제올라이트의 OH IR 스펙트럼에서 외부 Si-OH 그룹에 대한 강한 OH 스트레칭 진동 피크가 관찰되었다. *BEA 구조는 매우 무질서한 것으로 잘 알려져 있으며, 비정상적으로 많은 수의 결합 실란올을 생성하는 세 개의 다형(polymorphs), A, B, C의 무작위적인 상호 성장으로 구성되어 있다. 따라서, 프레임워크 질소 치환이 ZSM-5보다 베타 제올라이트 구조에서 더 쉬워 보이고, 위에서 논의한 바와 같이, ZSM-5보다 열 안정성이 떨어지는 베타 제올라이트는 프레임워크 T-O-T 결합(T = Si 그리고/또는 Al)을 깨뜨릴 가능성이 높아 질소 치환도 더 쉬워질 수 있다. 질화에 의한 제올라이트 프레임워크의 질소 치환은 비교적 낮은 자장영역에서 관측 가능한 것으로 알려진 ²⁹Si MAS NMR 화학적 이동을 통해 확인할 수 있다. 도 2와 같이 N-ZSM-5에 대해 약하지만 분명한 대역이 H-ZSM-5에 비해 약 -90ppm 주위에서 추가로 관측되었다. N-베타는 Si-N-T ²⁹Si 대역이 약 -91ppm 주위에서 보다 뚜렷하며, 이는 N-베타의 질소 함량이 더 높기 때문일 수 있다.

표 1은 750 °C에서 DRM 이후 담지체, 반응 전 및 반응 후 촉매의 입자 크기와 BET 표면적도 나타낸다. 결정 크기(0.1 vs 1.0 μm)가 작은 H-베타는 H-ZSM-5(610 vs 400 m² g⁻¹)보다 BET 표면적이 더 컸다. 질화 후, N-ZSM-5와 N-베타의 표면적은 상위 제올라이트 대비 각각 15%, 36% 감소했다. N-베타의 현저한 표면적 감소는 900 °C에서 고온 질화 시 제올라이트 구조의 부분 붕괴에 기인하며, 이는 분말 XRD 결과와도 잘 일치한다. 또한 Ni 함침 후, Ni/zeolite는 모두 BET 면적이 감소하여 지지체 대비 10-15% 낮았다. 이는 NiO에 의한 부분적인 기공 차단 그리고/또는 함침 과정 중 추가적인 열처리에 의한 추가적인 구조 붕괴에 기인할 수 있다. 그러나, 모든 반응전 Ni 함침 촉매는 여전히 300 m² g⁻¹ 이상의 높은 표면적을 유지했다.

CO₂와 NH₃는 산성 및 염기성을 가지고 있기 때문에 고상 물질의 염기와 산성 사이트를 각각 분석하는 탐침 분자

로 사용될 수 있다. 도 3은 본 발명에 사용된 4개의 H-ZSM-5, N-ZSM-5, H-베타 및 N-베타 지지체에 대한 CO₂ 및 NH₃ TPD 프로파일을 보여준다. 모든 제올라이트 지지체는 350 °C 미만의 비교적 낮은 온도 영역에서 강한 CO₂ 탈착 피크를 보인다. 제올라이트 프레임워크의 격자 산소는 약한 루이스 염기로 작용하여 CO₂의 저온 탈착을 초래한다고 보고되었다. 여기서 H-ZSM-5와 H-베타를 비교했을 때, N-ZSM-5는 350 °C 이상의 약하지만 분명한 추가 탈착 피크를 보인 반면, N-베타는 더 넓은 범위에서 훨씬 강한 추가 고온 피크를 보였다는 점에 주목해야 한다. 이러한 결과는 새로운 추가 염기 사이트의 형성을 유도하는 질소 치환 프레임워크 때문일 수 있다. 그 결과, N-제올라이트 지지체는 H-제올라이트 지지체보다 고온 영역에서 더 큰 CO₂ 흡착 능력을 가진다. 반면, H-ZSM-5와 H-베타는 각각 일반적인 약산 사이트와 강산 사이트에 해당하는 200 - 300 및 300 - 500 °C의 두 가지 주요 NH₃ 탈착 피크를 보였다. 그러나 산성 비교물과는 달리, N-ZSM-5와 N-베타는 산성 사이트가 코크 형성을 쉽게 유도하기 때문에 촉매 활성의 장점인 낮은 강도의 약한 산성 사이트만 가지고 있었다.

[0064]

도 4는 2개의 N-Zeolite 지지체와 4개의 반응 전 Ni/zeolite에 대한 OH 스트레칭 영역의 IR 스펙트럼을 보여준다. Ni/H-ZSM-5와 비교했을 때, N-ZSM-5와 Ni/N-ZSM-5는 프레임워크 질소종으로 인해 이미도(imido, -NH-)와 아미도(amido, -NH₂) 그룹으로부터의 NH 스트레칭 진동에 대응하여 3290 - 3390 cm⁻¹에서 약하지만 뚜렷하게 구별되는 3개의 특징적인 피크를 보였다. 따라서 N-ZSM-5 지지체의 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼에서 확인되었듯이, 질소 원자는 Ni 함침 후에도 여전히 ZSM-5 프레임워크에 존재한다. 다만, N-베타에서는 이미도(-NH-) 진동 밴드가 명확히 확인됐지만 Ni/N-beta에서는 NH 스트레칭 진동 피크가 발견되지 않았다는 점이 흥미롭다. Ni/N-beta에서 NH IR 대역의 소멸은 Ni 함침 후 Ni-N 결합에 의한 N-H 기능기의 차폐에서 비롯되는 것으로 볼 수 있다.

표 2

Catalyst		N 1s		Ni 2p _{3/2}		Ni 2p _{1/2}	
Ni/H-ZSM-5	Binding energy (eV)	-	-	855.2	857.6	872.5	875.5
	Area (a.u.)	-	-	500	1250	200	680
	Area ratio	-	-	29	71	23	77
Ni/N-ZSM-5	Binding energy (eV)	397.7	400.1	854.9	857.0	872.8	875.1
	Area (a.u.)	240	60	1100	1350	640	760
	Area ratio	80	20	45	55	46	54
Ni/H-beta	Binding energy (eV)	-	-	855.2	857.5	872.8	875.4
	Area (a.u.)	-	-	1040	750	530	380
	Area ratio	-	-	58	42	58	42
Ni/N-beta	Binding energy (eV)	398.5	399.8	855.2	857.5	872.9	875.4
	Area (a.u.)	570	160	1850	650	870	340
	Area ratio	78	22	74	26	72	28

[0066]

도 5와 표 2는 본 발명에서 준비된 4개의 반응 전 Ni/zeolite에 대한 N 1s 및 Ni 2p XPS 결과를 보여준다. Ni/N-ZSM-5와 Ni/N-beta의 N 1s 스펙트럼은 각각 imido(-NH-) 관능기와 amido(-NH₂) 관능기로 할당될 수 있는 397.7 - 398.5 및 399.8 - 400.1 eV에서 두 피크로 피팅되었다. 또한, 최초의 강력한 밴드(397.7 - 398.5 eV)도 Ni-N 관능기에 할당될 수 있다. Ni/N-ZSM-5와 Ni/N-beta의 총 XPS 피크 면적을 비교했을 때 상대 강도는 0.41 정도로 원소 질소 분석 결과(~0.32, 표 1)와 잘 일치한다. Ni 2p XPS 결과에서는 4개 타입의 스펙트럼이 존재하는데 각각 854 - 858과 872 - 876 eV에서의 Ni 2p_{3/2}와 Ni 2p_{1/2}의 스펙트럼과, 이들의 셰이크업(shake-up) 위성 피크이다. 여기서 Ni 2p_{1/2}는 모든 촉매에서 거의 동일한 추세를 나타내기 때문에 Ni 2p_{3/2}를 기초로 논의한다. Ni 2p_{3/2} XPS 스펙트럼은 결합 에너지에 따라 4가지 유형으로 분류할 수 있다. 즉, 852-853 eV 금속 Ni⁰, 853-854 Ni⁺, 854-856 Ni²⁺(환원가능 자유 NiO)와 NiN, 856-858 Ni^{δ+}(제올라이트 격자 산소와 상호반응하는 NiO_x)이다. 도 5와 표 2와 같이 모든 Ni/zeolite에 대해 모두 환원되지 않은 반응 전(fresh) 샘플이었기 때

[0068]

문에 금속 Ni^0 및 Ni^+ 종은 검출되지 않았다.

[0069] Ni/H-ZSM-5와 Ni/H-beta의 Ni $2p_{3/2}$ 스펙트럼을 비교한 결과, 두 촉매 모두에서 zeolite 프레임워크와 상호작용하는 2종류의 Ni 종, 즉, 환원가능 프리 NiO와 NiO_x 가 관찰되었으며, 총 피크 면적도 유사했다(1750 대 1790). 그러나 Ni/H-ZSM-5와 Ni/H-beta의 Ni 종의 상대 강도는 각각 29:71과 58:42였다. 즉, Ni/H-ZSM-5에서 NiO_x 의 상대 비율은 더 높았고, Ni/H-beta에서는 환원 가능한 NiO가 상대적으로 더 높았다. 그 결과 Ni/H-beta에 대한 H_2 화학흡착의 양이 Ni/H-ZSM-5(0.07 vs 0.14 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, 표 1)보다 많음을 확인하였다. 반면에 Ni/H-ZSM-5와 Ni/N-ZSM-5의 Ni $2p_{3/2}$ 스펙트럼을 비교할 경우, NiO_x 종의 강도는 Ni/H-ZSM-5와 Ni/N-ZSM-5에서 거의 동일했지만, Ni-N 결합을 나타내는 855 eV 영역에서의 강도는 Ni/N-ZSM-5에서 2배 이상 더 높았다. Ni/N-beta에서 NiO_x 의 스펙트럼도 Ni/H-beta와 비슷했지만, 855 eV 주변의 스펙트럼은 Ni/H-beta에 비해 약 1.8배 높았다. 따라서 Ni/N-ZSM-5와 Ni/N-beta는 더 쉽게 환원 가능한 Ni-N 종의 존재로 인해 Ni/H-ZSM-5와 Ni/H-beta(0.07 vs 0.12, 0.14 vs 0.25, 표 1)보다 H_2 화학흡착이 더 큰 것으로 보인다. 그 결과 Ni $2p_{3/2}$ XPS 스펙트럼의 상대 강도가 약 855 eV 주변에서 증가함에 따라 화학흡착된 H_2 의 양이 증가하였다.

[0071] 2.2. 메탄전식개질 반응

[0072] 2.2.1. 전체 DRM 결과: 촉매가 아닌 열 효과

[0073] 촉매 실험에 앞서, 본 발명에서는 H-ZSM-5 및 N-ZSM-5 담지체가 750 °C에서 CH_4 또는 CO_2 변환에 대한 초기 활동을 나타내지 않았음을 확인했다(~0%). CO_2 가 프레임워크 질소 염기 사이트에 흡착되었을 때에도, DRM은 CH_4 가 Ni 활성 사이트에 흡착되지 않는 한 진행되지 않는다. 또한, RWGS와 BR과 같은 부반응은 각각 DRM에 의해 H_2 와 CO가 생성되어야만 가능하다. MC는 산성 지지체(도 3)에서 발생할 수 있지만 고온(750 °C)에서는 억제된 것으로 보인다. 따라서 Ni 활성 사이트는 특히 부반응이 억제되고 DRM이 가장 많이 발생하는 고온 반응에 필수적인 것으로 보인다.

표 3

Catalyst	Reaction temp. (°C)	CH ₄ conv. (%)		CO ₂ conv. (%)		H ₂ /CO		Deactivation rate (%) ^b		Coke (wt.%) ^c	DTA peak position (°C)
		10 min	12 h	10 min	12 h	10 min	12 h	CH ₄	CO ₂		
Ni/H-ZSM-5	650	46	22	53	29	0.85	0.75	51	46	56.3	640
Ni/N-ZSM-5		55	0	54	0	1.04	1.11 ^a	100	100	77.0 ^a	616
Ni/H-beta		45	18	63	31	0.83	0.65	59	51	67.0	632
Ni/N-beta		52	16	60	27	0.85	0.62	69	56	60.2	642
Ni/H-ZSM-5	700	57	41	67	49	0.85	0.83	29	26	5.8	529, 588
Ni/N-ZSM-5		66	49	75	60	0.88	0.83	26	21	17.6	512, 565
Ni/H-beta		66	56	75	66	0.86	0.83	15	12	2.6	678
Ni/N-beta		69	55	78	66	0.87	0.83	20	16	1.5	-
Ni/H-ZSM-5	750	67	55	76	63	0.87	0.86	18	17	3.0	547, 607
Ni/N-ZSM-5		78	76	85	84	0.90	0.90	2	2	1.3	577
Ni/H-beta		80	68	87	76	0.92	0.89	15	12	0.5	-
Ni/N-beta		84	54	89	65	0.93	0.86	36	27	0.6	-

[0075]

[0076] ^a 77분 반응 후. ^b (10 min conversion - 12 h conversion)/10 min conversion × 100 식으로 결정됨. ^c 달리 명시되지 않은 한 12시간 동안 DRM 후 얻은 사용된 촉매의 TGA/DTA에 의해 결정된 코크 양.

[0078] 도 6과 표 3은 본 발명에서 준비한 4개의 Ni 함침 제올라이트 촉매에 대한 650, 700 및 750 °C의 DRM 결과를 보여준다. CH_4 와 CO_2 의 같은 몰 농도의 공급에도 불구하고, 650 °C에서 Ni/N-ZSM-5를 제외한 모든 경우에서 CH_4 변

환 < CO₂ 변환, CH₄ 비활성화 속도 > CO₂ 비활성화 속도 및 H₂/CO < 1이 항상 관찰되었다. 이는 모든 온도 범위에서 지배적인 부반응으로서 RWGS의 발생으로 설명될 수 있다. 수행된 온도 범위에서도 WGS가 가능하지만 CO₂ 농도가 높고 건조한 조건 때문에 RWGS일 가능성이 더 높다. 또한 거의 모든 촉매의 경우 반응 온도가 높을수록 초기 활성은 증가했지만 비활성화 속도는 낮아졌다. 높은 반응 온도에서, RWGS가 덜 중요해지기 때문에, H₂/CO 비율은 증가했지만 여전히 1 보다 낮았다. 더 낮은 온도인 650 °C에서 56 wt% 이상의 코크가 형성되었으며, 이는 750 °C 에서 형성된 함량 비율(< 3 wt%)보다 훨씬 높다. 고온에서는 RBR, SCG 등에 의한 코크 형성 억제도 가능하다.

[0079] 반면, 모든 온도 범위에서 모든 촉매에 대해 CH₄ 및 CO₂ 전환율과 H₂/CO 비는 TOS에 따라 감소하였다(단, 750 °C 에서 Ni/N-ZSM-5는 제외, 아래 참조). CH₄ 및 CO₂ 비활성화 속도가 클수록 TOS에 따른 H₂/CO 비율의 감소가 커진다. Langmuir-Hinselwood 메커니즘을 고려할 때 CH₄와 CO₂를 모두 활성 부위에 흡착해야 DRM이 가능하지만, RWGS는 CO₂만 흡착해도 진행할 수 있다. 따라서 TOS에 따라 코크 형성에 의해 활성 부위가 차단되고 비활성화되면 RWGS는 DRM보다 확률적으로 더 높아지며, 따라서 H₂/CO 비율의 감소가 더 크다.

[0081] 2.2.2. 650 °C에서 촉매 반응 결과

[0082] 상기와 같이, 650 °C에서의 DRM은 일반적으로 CH₄(< 56%), CO₂(< 63%)의 낮은 전환율과 빠른 비활성화율(CH₄ > 51% 및 CO₂ > 45%)이 특징이다. 표 3과 같이 연속 반응상에서 12시간 후의 사용된 촉매의 코크 함량이 56% 보다 높아 이 온도에서 코크 증착에 의한 활성부위 차폐가 촉매 비활성화의 주요 원인이 되고 있음을 알 수 있다. 도 1b와 같이, 그래파이트 탄소 (200)와 (100) 상에 대한 X선 피크는 각각 650 °C에서 DRM 이후 얻은 사용된 촉매에 대해 2θ = 26° 및 43° 에서 검출되었다. 특히 그래파이트 (200) 상의 X선 피크 강도는 Ni/N-ZSM-5 > Ni/N-beta > Ni/H-beta > Ni/H-ZSM-5 순으로 매우 강했으며, 이는 TGA/DTA (표 3)가 분석한 코크 함량과 잘 일치한다. 650 °C에서 DRM 이후 사용된 모든 촉매는 610 °C 보다 높은 발열성 DTA 피크를 보였으며, 이는 그래파이트 탄소의 연소로 인해 촉매 비활성화로 이어졌다.

[0083] 650 °C에서 Ni/H-ZSM-5와 Ni/H-beta의 촉매 결과를 비교한 결과 CH₄ 전환에서 유의미한 차이가 관찰되지 않았다. 그러나 Ni/H-beta는 12시간 동안 더 높은 CO₂ 전환율과 더 낮은 H₂/CO 비율을 보였다. 이는 Ni/H-beta에서 RWGS가 더 우세하기 때문인 것으로 보인다. 또한 이 촉매는 650 °C에서 12시간 동안 반응한 후 Ni/H-ZSM-5(56.3 vs 67.0 wt.%)보다 높은 코크 함량을 보였다. 코크 형성은 DRM 반응 조건에서 MC와 BR과 같은 부반응의 결과이지만, MC는 CH₄ 전환율과 H₂/CO 비율 모두를 증가시키고, BR은 CO₂ 전환율의 감소와 H₂/CO 비율의 증가를 유발하기 때문에 이 두 반응은 현재의 DRM 결과와 상충되는 것으로 보인다. 따라서 고유 촉매 성능(즉, CH₄보다 높은 CO₂ 전환율 및 낮은 H₂/CO 비율)과 높은 코크 형성은 주로 650 °C에서 RWGS와 BR의 결합 효과에 의해 발생하는 것으로 보인다. 상기와 같이 Ni/H-beta는 Ni/H-ZSM-5(표 1)보다 결정 크기가 작고 BET 표면적이 크며 Ni 확산 특성이 더 높기 때문에 부반응뿐만 아니라 더 활발한 DRM으로 이어진다.

[0084] 650 °C에서 Ni/H-ZSM-5와 Ni/N-ZSM-5의 결과를 비교한 결과, Ni/N-ZSM-5는 CH₄(55.4 대 46.0%)와 CO₂(54.3 대 52.9%) 모두에서 초기 전환율이 더 높았으며, 특히 4개의 촉매 중 초기 CH₄ 전환율이 가장 높았다. 그러나, 여기서 단지 77분 후에 연속 반응기를 차단함으로써 반응의 지속을 막는 코크의 과잉 형성(77 wt%)에 주목해야 한다. Ni/H-ZSM-5는 담지체에서 Ni/N-ZSM-5보다 산성 사이트의 농도가 높았지만(도 3), 전자는 코크 양이 적었다. 이는 650 °C에서 Ni/N-ZSM-5의 코크가 MC보다는 BR에 의해 더 많이 형성되었다는 것을 암시한다. RWGS는 다른 3개의 촉매와 마찬가지로 Ni/N-ZSM-5에서도 발생했지만, BR이 우세했으며, 과도한 코크는 그러한 짧은 TOS 동안 형성된다. 화학양론적으로, BR은 2몰의 CO를 소비하고 1몰의 CO₂를 생산하여 CO₂의 전환율을 낮추고 H₂/CO 비율을 높인다. 그 결과, 모든 촉매 결과 중 Ni/N-ZSM-5는 CH₄ > CO₂ 전환율 및 H₂/CO 비율 증가만 보였으며, TOS에 따라서는 1 보다 높게 유지되었다. 따라서 추가적인 프레임워크 질소 염기 사이트에서 CO₂의 흡착이 DRM 그리고/또는 RWGS를 지배적으로 만들고 이에 따라 BR이 지배적으로 작용할 수 있다고 추측할 수 있다. 이러한 결과는 프레임워크 질소 염기 사이트가 상대적으로 낮은 온도에서는 DRM에 부정적인 영향을 주어 코크를 형성할 가능성이 더 높다는 것을 입증한다. 반면, 650 °C에서 Ni/H-beta와 Ni/N-beta의 촉매 결과를 비교했을 때, 두 촉매 사

이의 초기 반응성에는 큰 차이가 없었다. 다만 Ni/N-beta의 코크 함량(60.2 대 67.0 wt%)이 낮았음에도 Ni/N-beta의 비활성화율은 Ni/H-beta보다 높았다. 표 1에서와 같이, 부분적으로 붕괴된 N-beta는 코크 증착에 상대적으로 약하며 H-beta보다 쉽게 비활성화된다.

[0086] 2.2.3. 700 °C에서 촉매 반응 결과

[0087] 도 6과 표 3에서와 같이, CH₄(57 - 69%)와 CO₂(67 - 79%) 전환율과 H₂/CO 비율(0.83 - 0.87)은 650 °C에 비해 700 °C에서 DRM 동안 모든 촉매에서 증가하였다. 700 °C에서 각 촉매에 대한 CH₄와 CO₂의 초기 활성은 Ni/N-beta > Ni/H-beta > Ni/N-ZSM-5 > Ni/Ni/N-ZSM-5 순으로 나타났다. 거의 동일한 Ni 함량을 고려할 때, 초기 활성의 이러한 차이는 Ni의 분산도 차이에서 기인한다고 볼 수 있다. 650 °C와 달리, 700 °C에서의 초기 활성화 순서는 H₂ 화학 흡착량과 잘 일치한다(표 1). 이는 DRM이 650 °C에 비해 700 °C에서 상대적으로 우세했으며, 부반응이 더 억제되었다는 것을 반영한다. 12시간 동안 700 °C에서 반응한 후, 코크의 양은 650 °C와 비교했을 때 20 wt% 미만으로 크게 감소하였으며, 이는 또한 부반응인 MC와 BR이 억제되었음을 의미한다. 여기서 흥미로운 점은 Ni/N-ZSM-5가 650 °C에서와 마찬가지로 700 °C에서 4개의 촉매 중 가장 많은 양의 코크를 생성했지만(17.6 wt.%), 이 촉매는 다른 3개의 촉매와 동일한 CO₂ > CH₄ 전환율 및 H₂/CO 비율 < 1을 보였다는 것이다. 이는 또한 BR 부반응에 의한 코크스 형성이 700 °C에서 억제되었기 때문에 이러한 현상이 발생할 수 있다.

[0088] 700 °C에서 Ni/H-ZSM-5와 Ni/N-ZSM-5의 촉매 반응 결과를 비교했을 때 Ni/N-ZSM-5는 Ni/H-ZSM-5보다 CH₄와 CO₂의 초기 전환율이 더 높았으며, 12시간 반응 전체에서 분명히 더 높은 활성을 유지했다. 그러나 Ni/N-ZSM-5의 코크스 함량은 Ni/H-ZSM-5(17.6 vs 5.8 wt.%)보다 약 3배 더 높았다. 반응 후 두 촉매의 DTA 피크 위치를 비교했을 때 Ni/N-ZSM-5는 510~570 °C로 Ni/H-ZSM-5보다 약 20 °C 낮았고, 또한 여기에서 다른 모든 촉매 결과 중 가장 낮았다. 이는 코크 종의 다른 특성, 즉 탄소 나노 튜브(CNT)와 흑연 유사 코크 같은 비정형 및 활성 탄소 종에 기인할 수 있다. 일반적으로 다중층 CNT(약 550 °C)의 산화 온도는 흑연(670 °C)의 산화 온도보다 낮다. 따라서 Ni/N-ZSM-5에서 형성된 코크 종은 흑연보다 CNT와 유사하며, 제올라이트 기공을 막지 않는다. 도 1c와 같이, 코크의 양은 3배 높았지만, CNT의 X선 회절 피크는 일반적으로 흑연보다 강도가 낮기 때문에 사용된 두 촉매의 흑연 X선 피크 강도에는 큰 차이가 없는 것으로 확인되었다. 반면에 700 °C 반응의 경우 Ni/N-beta의 초기 활성은 가장 높았지만, 650 °C에서와 같이 Ni/H-beta와 Ni/N-beta 사이에는 유의미한 활성 차이는 없었다. Ni/H-beta는 Ni/N-beta(2.6 vs 1.5 wt.%)에 비해 더 많은 양의 코크를 보였지만, Ni/N-beta의 높은 비활성화율 또한 위에서 논의한 바와 같이 N-beta 지지체의 구조적 불안정성에 기인하였다. 700 °C에서 Ni/N-ZSM-5와 Ni/N-beta의 결과를 비교한 결과, 650 °C에서와 같이 Ni/N-beta는 반응 12시간 동안 더 높은 활성을 보였다. 이는 Ni/N-beta에서 금속 분산이 더 높기 때문이기도 하며, 추가적으로 프레임워크 질소 염기 사이트 때문이기도 하다(표 1).

[0090] 2.2.4. 750 °C에서 촉매 반응 결과

[0091] 도 6과 표 3에 나타난 것처럼, 750 °C에서 DRM은 700 °C에서보다 훨씬 더 높은 초기 CH₄ 및 CO₂ 변환과 H₂/CO 비율을 보였다. 700 °C에서의 촉매 반응 결과와 매우 유사하며, CH₄와 CO₂의 전환율은 Ni/N-beta > Ni/H-beta > Ni/N-ZSM-5 > Ni/H-ZSM-5 순으로 나타났다. 750 °C에서 12시간 반응 후의 모든 촉매에서의 코크의 양은 3 wt.% 미만이었으며, 이는 BR이 더 억제되었음을 나타낸다. Ni/N-beta는 CO₂ 흡착 능력과 프레임워크 질소 염기 사이트에 의한 Ni 분산도의 향상으로 인해 4개의 촉매 중 여전히 초기 활성(CH₄ 전환율 = 83.9%, CO₂ 전환율 = 88.9%)이 가장 높았다. 그러나 위에서 언급한 바와 같이 N-beta 담지체의 구조적 불안정성으로 인해 CH₄와 CO₂의 비활성화율은 각각 35.9와 27.1%로 700 °C보다 높았다. 도 1d와 같이 750 °C에서 DRM 이후, 사용된 Ni/N-beta의 X선 피크 강도는 새로운 샘플에 비해 약 10%로 감소하였다. 또한 750 °C에서 사용된 Ni/N-beta의 BET 표면적은 280 m² g⁻¹로 본 발명에서 얻은 모든 값 중 가장 낮은 값이다(표 1).

[0092] 반면, 750 °C에서 Ni/N-ZSM-5는 초기 활성을 제외하고 12시간 동안 가장 높은 활성을 보였다. 이 촉매의 CH₄와 CO₂ 비활성화율은 각각 2.3과 1.6%에 불과했으며, 이는 4개의 촉매 중 가장 높다. Ni/H-ZSM-5와 비교할 때, DRM이 가장 우세하고 코크 형성과 관련된 부반응이 억제되는 750 °C에서 Ni/N-ZSM-5의 프레임워크 질소 효과는 12

시간 후 CH_4 와 CO_2 의 20% 높은 전환율로 이어졌으며 여기서 연구된 전체 반응시간 동안 거의 일정한 H_2/CO 비율 (~ 0.9)을 보였다. 이러한 결과는 DRM의 상용 촉매로 알려진 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 거의 동일한 수준이다. 이는 질화 $\text{Ni}/\text{N-ZSM-5}$ 가 DRM 촉매에 적합한 후보임을 시사한다. 이러한 결과를 통해 활성도가 높고 안정적인 DRM 촉매 개발을 위해 열 안정성이 높은 기본 지지체가 왜 필요한지 더 잘 이해할 수 있다.

[0094] 2.2.5. DRM에서 제올라이트 지지체의 질화 효과

[0095] 질화에 의한 제올라이트 프레임워크에서 질소 치환에 의한 DRM 활성 향상을 보다 명확하게 확인하기 위해, 다른 질소 함량으로 준비된 촉매로 일련의 실험을 수행했다 (도 7). 질화 정도는 온도 그리고/또는 NH_3 의 유량의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 도 7에서 $\text{Ni}/\text{N-ZSM-5}(100\text{-}900)$ 와 $\text{Ni}/\text{N-beta}(100\text{-}900)$ 촉매는 NH_3 유량 100 mL min^{-1} 에서 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 합성되었으며, 촉매 반응 결과는 도 6에 제시된 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 반응 결과와 동일했다. 도 7에 나타난 바와 같이, NH_3 유량 200 mL min^{-1} , $900\text{ }^\circ\text{C}$ 의 동일한 온도에서 두 배로 합성된 $\text{Ni}/\text{N-ZSM-5}(200\text{-}900)$ 와 $\text{Ni}/\text{N-beta}(200\text{-}900)$ 촉매는 각각에 대응하는 (100-900) 촉매와 유의미한 차이를 보이지 않았다. 그러나, 100 mL min^{-1} 의 동일한 유량이지만, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 의 감소된 질화 온도에서 합성된 $\text{Ni}/\text{N-ZSM-5}(100\text{-}500)$ 와 $\text{Ni}/\text{N-beta}(100\text{-}500)$ 촉매는 각각에 대응하는 (100-900) 촉매보다 명백히 낮은 활성을 보였다. 이는 제올라이트 지지체의 질화 작용에 의해 DRM의 촉매 성능이 향상된다는 명백한 증거이다.

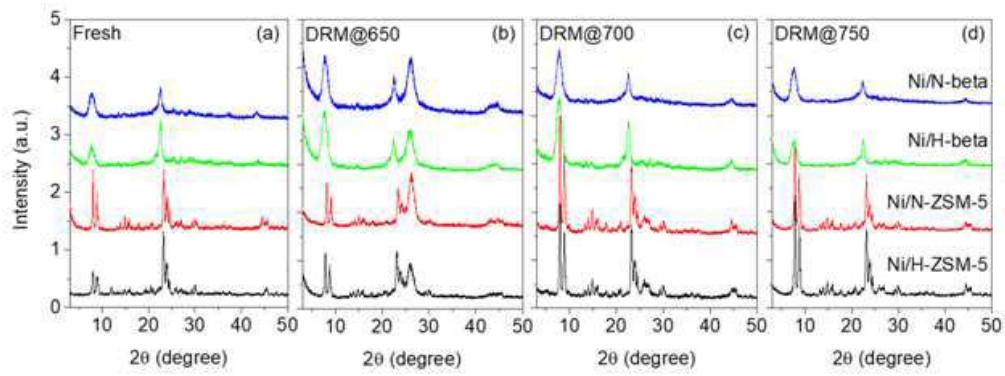
[0097] **결론**

[0098] Zeolite 프레임워크 내에 질소를 포함하는 $\text{Ni}/\text{N-ZSM-5}$ 및 $\text{Ni}/\text{N-beta}$ 촉매가 DRM 반응에 최초로 준비 및 사용되었다. zeolite 프레임워크 내로의 질소의 함유 및 그 기본 성질은 CHNS 원소 분석, ^{29}Si MAS NMR, CO_2 TPD, OH IR 및 XPS와 같은 다양한 분석 방법을 사용하여 확인되었다. 동일한 질화 조건에서 구조적으로 불안정하고 결합 부위가 많은 베타 제올라이트는 ZSM-5보다 약 3배 많은 질소를 함유했다. 프레임워크 질소는 Ni 활성 사이트의 향상된 분산뿐만 아니라 고온 영역에서 흡착이 가능한 새로운 CO_2 흡착 사이트를 제공했다. 저온 DRM 반응에서 이러한 질소 사이트는 주로 BR에 의해 코크 형성을 가속화함으로써 DRM에 부정적인 영향을 미쳤다. 반면, 제올라이트의 프레임워크 질소는 고온에서 DRM을 촉진했고, 부반응은 억제되었다. 고온 DRM 반응에서 $\text{Ni}/\text{N-beta}$ 는 N-beta 지지체의 열 구조 불안정성으로 인해 촉매 안정성이 떨어졌지만 $\text{Ni}/\text{N-ZSM-5}$ 는 촉매 안정성이 높았다. $750\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 반응한 후 $\text{Ni}/\text{N-ZSM-5}$ 는 질소 치환 효과로 인해 $\text{Ni}/\text{H-ZSM-5}$ 에 비해 CH_4 와 CO_2 모두 약 20% 높은 전환율을 보였다. 본 발명의 전체 결과에 기초하여, 보다 안정적이고 능동적인 DRM 촉매 개발을 위한 몇 가지 유용한 제안이 제시된다.

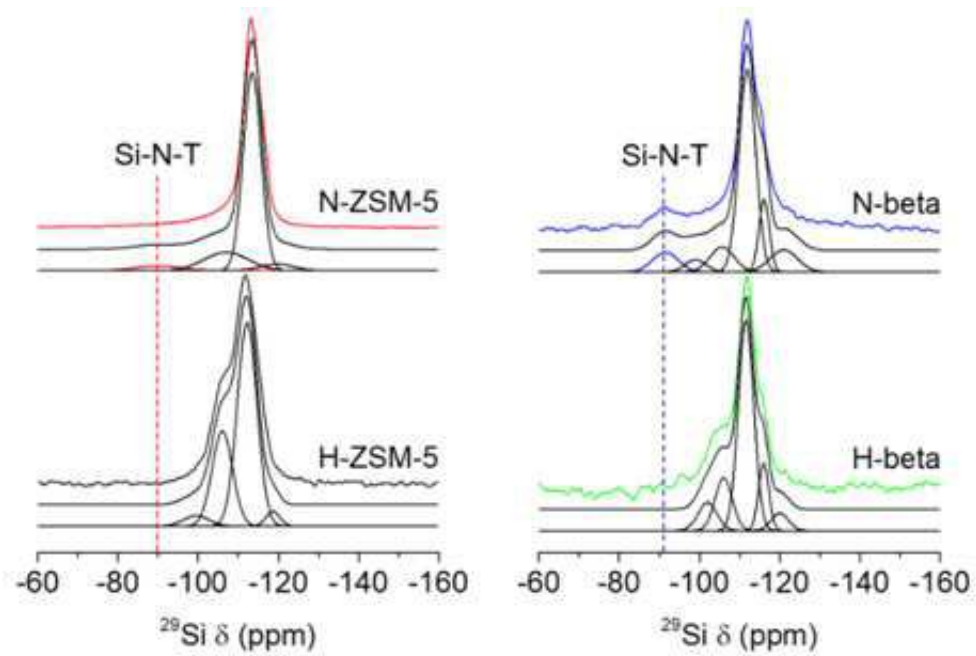
[0100] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

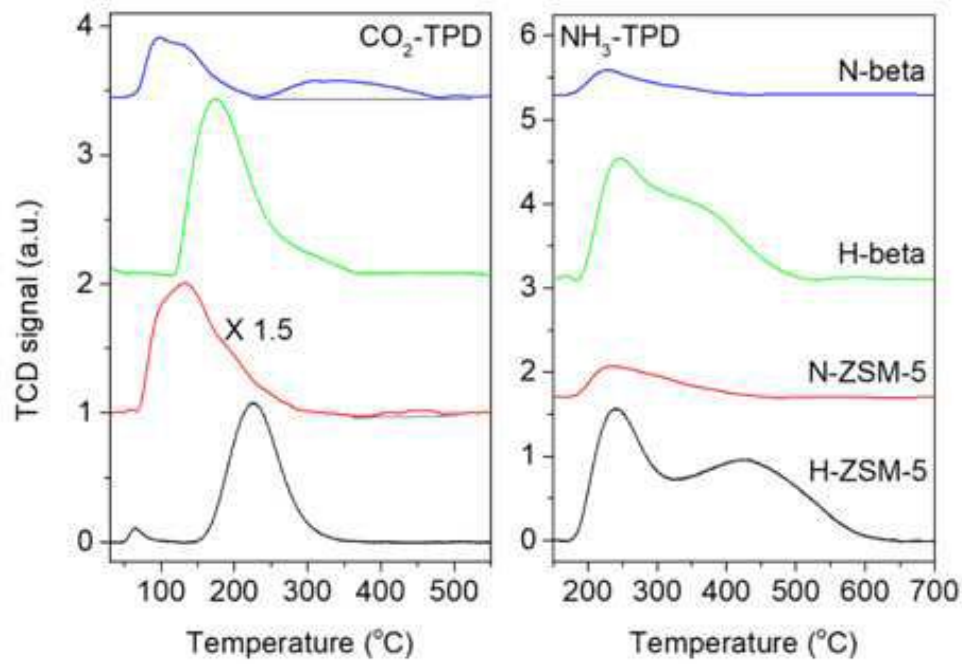
도면1



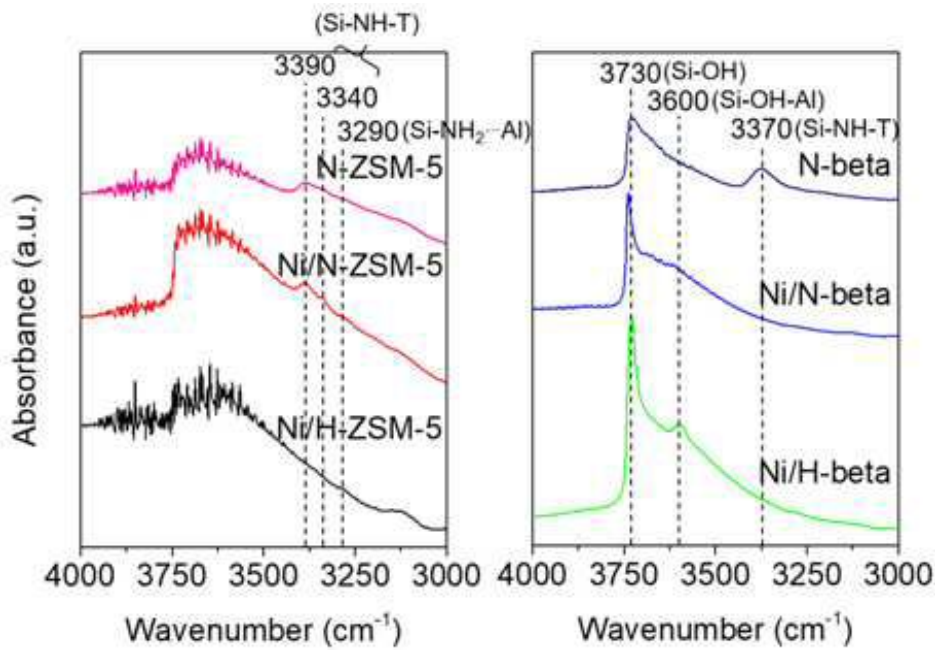
도면2



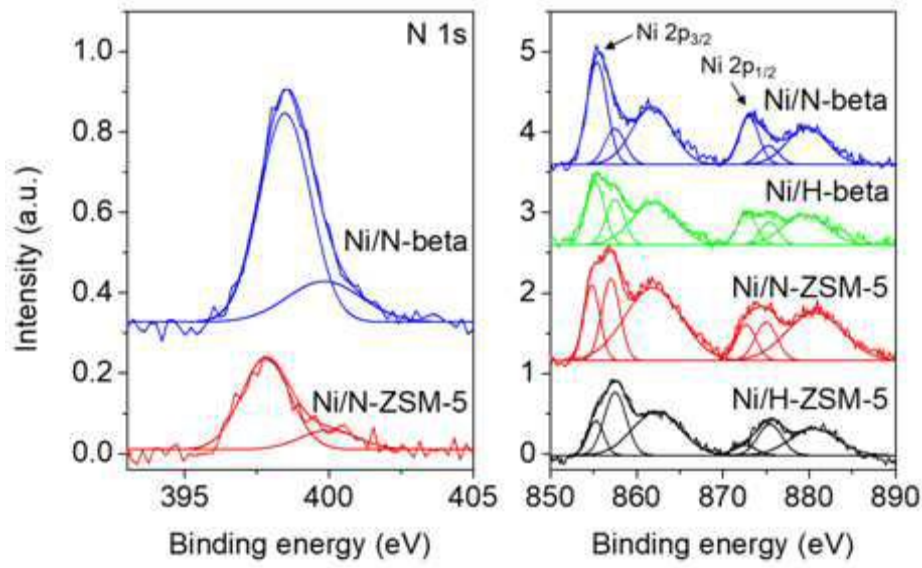
도면3



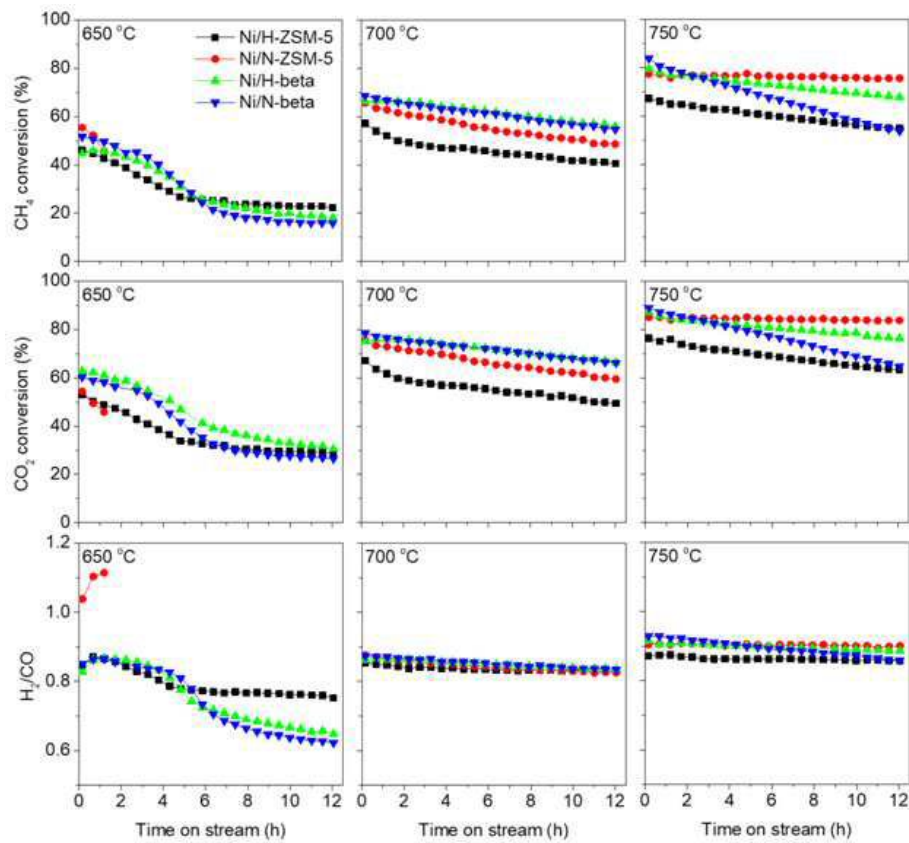
도면4



도면5



도면6



도면7

