

M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm) 촉매상에서 합성가스 제조를 위한 메탄의 부분산화반응

서호준[†] · 김용성*

전남대학교 화공생명공학과, *한국 바스프
(2017년 9월 18일 접수, 2017년 10월 28일 심사, 2017년 11월 6일 채택)

Partial Oxidation of Methane to Syngas over M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm) Catalysts

Ho Joon Seo[†] and Yong Sung Kim*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Chonnam National University, 50 Daehakro, Yeosu 59626, Republic of Korea

*Korea BASF Co., Chonnam, 284 Yeosu sandan 2 ro, Chonnam 59610, Republic of Korea

(Received September 18, 2017; Revised October 28, 2017; Accepted November 6, 2017)

초 록

메탄의 부분 산화반응으로부터 합성가스를 제조하기 위해 M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm)를 제조하였다. 촉매는 BET, TEM, XPS의 기기를 사용하여 특성화하였다. M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm)의 BET 비표면적, 평균 기공 크기는 각각 538.8, 504.3, 447.3 m²/g과 6.4, 6.8, 7.1 nm이었다. SBA-15 담체의 TEM 이미지는 중기공성 육방정계 구조를 보여주었고, Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매는 Ni와 Ce의 금속 입자가 SBA-15 담체의 구속효과에 의해서 담체 표면에 균일하게 분포하고 있었다. XPS 분석으로 촉매 표면에 격자산소(O²⁻, O)와 Ce⁴⁺과 Ce³⁺의 두개의 산화상태가 존재함을 알 수 있었다. 촉매상에서 메탄의 부분 산화 반응으로부터 합성가스의 수율은 1 atm, 973 K, CH₄/O₂ = 2, GHSV = 1.08 × 10⁵ mL/g_{cat} · h에서 52.9% H₂와 21.7% CO이었으며, 75 h의 반응에서도 이 값을 일정하게 유지하였다. M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm)촉매는 합성가스 수율이 같은 경향을 보여주었다. 이러한 결과는 조촉매인 Ce, Nd, Sm의 Redox 반응이 촉매의 수율과 안정성을 향상시킨다는 것을 보여주었다.

Abstract

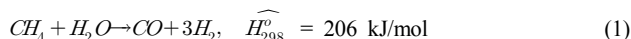
M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm) catalysts were prepared for the partial oxidation of methane (POM) to syngas. The catalysts were characterized by BET, TEM, and XPS. The BET-specific surface area and average pore size for M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm) were 538.8, 504.3, and 447.3 m²/g and 6.4, 6.8, and 7.1 nm, respectively. TEM results showed that the mesoporous hexagonal structure was formed for SBA-15, while the homogeneous dispersion of Ni and Ce particles on the surface was formed for Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 caused by the confinement effect of SBA-15. XPS data confirmed that Ce⁴⁺ and Ce³⁺ on the surface catalyst have two oxidation states due to the lattice oxygen species (O²⁻, O). The yields of POM to syngas over Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 were 52.9% H₂ and 21.7% CO at 1 atm, 973 K, CH₄/O₂ = 2, GHSV = 1.08 × 10⁵ mL/g_{cat} · h, and these values were kept constant even after 75 h on streams. The same tendency of syngas yields was observed for M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm). These results confirm that the redox reaction of promoters including Ce, Nd, and Sm enhanced the stability and yield of catalysts.

Keywords: lanthanide, methane, oxidation, SBA-15, syngas

1. 서 론

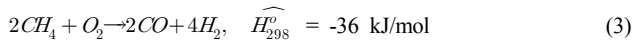
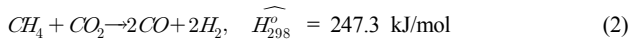
천연가스는 메탄이 주성분이며, 에탄, 프로판, 부탄 등이 소량함유되어 있다[1,2]. 메탄을 원유의 대체 원료로 사용하여 Fisher-Tropsch 합성으로 액체연료를 만들고 메탄올, 암모니아, 디메틸에테르 등의 화

학물질을 합성하고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다[3,4]. 이러한 화학물질은 메탄으로부터 합성가스(CO + H₂)의 중간 물질을 만들어 촉매상에서 여러 공정을 경우하여 제조한다. 메탄은 탄화수소 중 탄소에 대한 수소의 비율이 1 : 4로 가장 높으나 C-H 결합에너지가 413 kJ/mol으로 화학반응을 하는데 많은 에너지가 필요한 매우 안정한 화학물이다[5]. 현재는 메탄의 수증기 개질반응 (1)으로 합성가스를 제조한 다음 알코올 또는 탄화수소를 산업적으로 제조하고 있다.



[†] Corresponding Author: Chonnam National University,
Department of Chemical and Biomolecular Engineering, 50 Daehakro, Yeosu
59626, Republic of Korea
Tel: +82-61-659-7294 e-mail: hjseo@chonnam.ac.kr

합성가스를 제조하는 방법은 수증기 개질반응 (1), CO₂ 개질반응 (2), 부분산화반응 (3) 등이 있다.



이 중에서 메탄의 부분산화반응이 열역학 측면에서 발열반응이고 메탄올을 제조하는데 필요한 합성가스의 몰비 즉, CO : H₂가 1 : 2로 유리하기 때문에 많은 관심이 집중되고 있다. 산업적인 측면에서는 니켈 촉매가 귀금속(Pt, Pd, Rh, Ru, Ir 등) 촉매보다 값이 저렴하기 때문에 메탄의 수소화 반응의 촉매 활성물질로 잘 알려져 있다. 또한 니켈 원소는 VIII 족(Fe, Co, Ni) 중 C-H 와 C-C 결합을 절단하는데 가장 효율적인 금속촉매로 보고되고 있다[6]. 그러나, 고온에서 긴 반응 시간 동안 메탄의 부분산화반응을 수행하여 합성가스의 수율을 높이 유지하기 위해서는 니켈 입자의 응집에 의한 신터링과 메탄의 크래킹으로 인한 촉매 표면에 탄소 침적 (4)을 예방하여 촉매 불활성을 해결해야 하는 것이 문제점으로 남아 있다.



Zhang 등[7]은 증기공을 가진 SBA-16의 틀에 의한 구속효과[8]가 메탄의 건조 개질 공정에서 탄소 침적을 예방하고 담체 표면에 균일한 크기의 니켈 입자가 분산된다고 보고한 바 있다. 또한, SBA-15의 정돈된 증기공성 알루미늄이 기공크기를 조절할 수 있고 넓은 표면적과 열안정성이 높기 때문에 촉매의 담체와 흡착제로 넓게 사용된다는 보고도 있다[9-11]. Wang 등[12]은 세륨 원소가 산소의 이동성을 증가시켜 긴 반응시간 동안 니켈 촉매를 안정시킨다고 보고하였다. Liu 등[13]은 Nd 원소가 촉매 조직의 구조와 결정상에 거의 영향을 미치지 않으나 활성입자인 Ni와 SiO₂의 결합을 증진시켜 Ni-Nd-O를 만든다고 보고하였다. 따라서, 긴 반응시간 동안 촉매 표면에 탄소의 침적을 예방하고, 촉매의 활성도를 유지시킬 수 있는 더 많은 연구가 필요하다고 사료된다. 본 연구는 우수한 촉매의 지지체 성질을 가진 증기공성 SBA-15를 Stucky 등[14]이 보고한 방법대로 촉매의 지지체를 만들고 활성 물질인 Ni를 담지하여 촉매를 제조하였다. 여기에 강한 금속-지지체 환원 능력을 가진 란타늄 금속(Ce, Nd, Sm)을 조촉매로 사용하여 메탄의 부분 산화 반응으로 촉매의 활성도를 평가하고자 한다. BET, TEM, XPS 등의 기기 분석으로 촉매의 활성점을 분석하여 그 결과를 검증하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 촉매 지지체(SBA-15) 및 촉매제조

촉매 담체인 증기공성 SBA-15는 Stucky 등[14]이 제안한 방법을 참고하여 제조하였다. Pluronic 123의 4 g을 2M의 HCl 120 g에 넣고 녹인 후 증류수 30 g과 함께 반응기에 넣고 교반을 하면서 tetraethyl orthosilicate (TEOS) 8.5 g을 천천히 첨가하면서 35 °C에서 20 h 동안 반응시켰다. 그 후 80 °C에서 24 h 동안 에이징시켜 침전물을 얻었다. 침전물은 여과기에서 여과한 후 373 K에서 24 h 동안 건조기에서 건조

하였다. 건조된 샘플을 전기로(Eyela, TMF-1000)에 넣고 833 K에서 4 h 동안 공기 분위기에서 소성시켜 SBA-15 담체를 제조하였다. M(10)-Ni(5)/SBA-15 (M=Ce, Nd, Sm) 촉매는 표준 담지법을 사용하여 다음과 같이 제조하였다. 팔호안의 숫자는 담지된 무게 퍼센트를 나타낸다. SBA-15 담체 0.3 g과 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 0.08 g을 증류수에 녹여 반응기에 넣고 5 h 동안 교반기로 균일하게 혼합하여 제조하였다. 얻어진 침전물은 여과, 건조, 소성의 공정 과정을 거쳐 Ni(5)/SBA-15의 촉매를 만들었다. 그 후 제조된 Ni(5)/SBA-15 촉매 0.3 g과 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 0.10 g, Nd(NO₃)₃ · 6H₂O 0.17 g, Sm(NO₃)₃ · 6H₂O 0.16 g을 증류수에 각각 녹여 반응기에 넣고 5 h 동안 교반기로 균일하게 혼합하였다. 얻어진 침전물은 여과 후 100 °C의 건조기에서 24 h 동안 건조시켰다. 건조된 샘플은 전기로(Eyela, TMF-1000)에서 773 K에서 5 h 소성시킨 후 150에서 200메쉬로 분쇄하여 사용하였다.

2.2. 촉매 특성화

질소의 흡탈착 등온선은 모든 샘플을 573 K, 진공조건하에서 4 h 동안 가스를 제거하고, 77 K에서 마이크로메트릭사의 APAS 2020를 사용하여 얻었다. 비표면적은 BET 방정식으로 얻었고, 기공크기분포는 질소의 흡탈착 데이터로부터 얻었다. TEM 사진은 JEOL JEM-200 CX TEM를 사용하여 200 kV에서 운전하여 얻었다. 분말시료는 폴리 에스테르 수지에 넣고 유리칼을 사용하여 나누었다. XPS 스펙트럼들은 Multilab 2000 (Thermo Electron Co., UK)를 사용하여 1.00 × 10⁻⁹ mbar와 14.7 keV의 운전조건에서 Alk α X-선으로 얻었다.

2.3. 촉매 활성도 실험

촉매반응은 고정층상압유동식반응기를 사용하여 상압에서 수행된다. 내경이 10 mm인 석영반응기를 사용하여 반응기 내의 석영솜 위에 0.05 g의 분말 촉매를 넣는다. 공정변수인 반응온도, 압력, CH₄/O₂ 몰비, GHSV는 각각 973 K, 1 atm, 2, 1.08 × 10⁵ ml/g_{cat} · h이었다. 반응기의 온도는 K형 열전대를 반응기 내의 촉매상에 위치시키고 PID 제어기를 사용하여 원하는 온도를 ± 1 K의 범위 내에서 제어한다. 반응물의 조성은 각각의 실린더에 부착된 압력계를 사용하여 반응물을 퍼지한 후 질량유량계를 사용하여 제어한다. 생성물은 Porapak Q와 Molecular Sieve 5A의 컬럼을 GC (Shimadzu Co., Model 14B, 일본)에 병렬로 연결하고 TCD로 분석한다. 촉매는 반응하기 전에 수소를 773 K에서 5 h 동안 20 mL/min의 유속으로 보내 환원시킨 후 283 K/min의 속도로 반응온도를 증가시켜 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 활성도

Figure 1은 Ni(5)/SBA-15와 Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 반응시간에 대한 전화율을 나타내고 있다. Ni(5)/SBA-15 촉매는 반응시간이 경과함에 따라 메탄의 전화율이 계속 감소해서 반응시간 75 h에 17.0%의 메탄의 전화율을 나타내고 있다. 그러나 Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매는 반응초기와 같은 수준으로 일정한 메탄의 전화율을 나타내고 있으며 반응시간 75 h에 78.4%의 메탄의 전화율을 나타내고 있다. Figure 2는 Ni(5)/SBA-15와 Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 반응시간에 대한 합성가스의 수율을 나타내고 있다. Ni(5)/SBA-15 촉매는 반응시간이 경과함에 따라 합성가스의 수율이 계속 감소해서 75 h의 반응시간에 8.8%H₂와 4.4%CO를 나타내고 있으나 Ce(10)-Ni(5)/SBA-15촉매는 75 h의 반응시간에서도 52.9%H₂와 21.7%CO의 일정

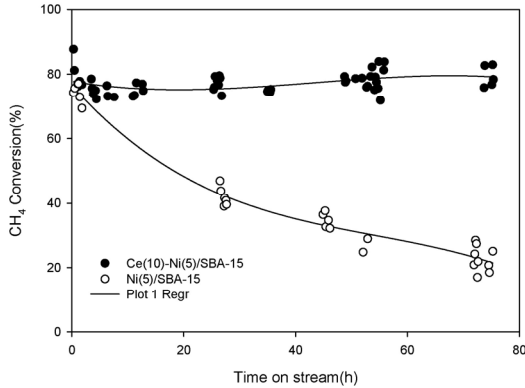


Figure 1. Time on streams for CH₄ conversion by POM over Ni(5)/SBA-15 and Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 using a FBFR : P = 1 atm, 973 K, CH₄/O₂ = 2, GHSV = 1.08 × 10⁵ mL/g_{cat.} · h.

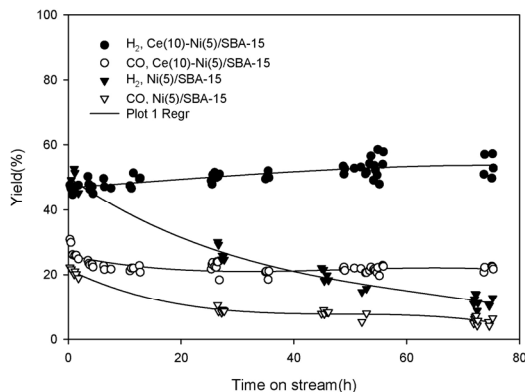


Figure 2. Time on streams for yield of Syngas by POM over Ni(5)/SBA-15 and Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 using a FBFR : P = 1 atm, 973 K, CH₄/O₂ = 2, GHSV = 1.08 × 10⁵ mL/g_{cat.} · h.

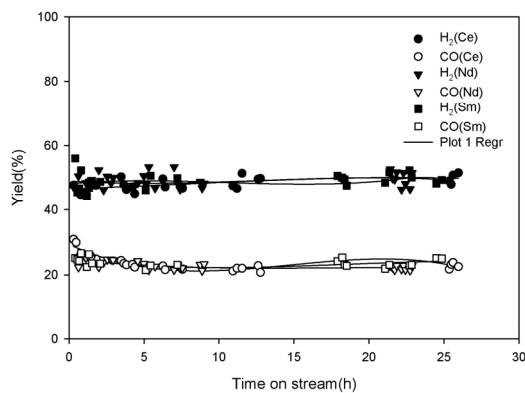


Figure 3. Time on streams for Syngas yield obtained by POM over M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm) using a FBFR : P = 1 atm, 973 K, CH₄/O₂ = 2, GHSV = 1.08 × 10⁵ mL/g_{cat.} · h.

한 합성가스의 수율을 나타내고 있으며, 메탄을 생산에 적합한 합성가스의 몰비(H₂/CO)가 2임을 보여주고 있다. 이러한 현상은 조촉매인 Ce가 NiO를 환원시켜 촉매의 활성을 계속 유지시키는 redox 능력과 표면 산소종 공급으로 촉매의 표면에 탄소의 침적을 예방하여 촉매의 안정도를 향상시키기 때문인 것으로 사료된다[7]. Figure 3에는 란탄족 조촉매인 Ce, Nd, Sm가 담지된 M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd,

Table 1. BET Surface Area and BJH Pore Sizes of SBA-15 and M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm) Catalysts

Samples	S _{BET} (m ² /g)	BJH pore size (nm)
SBA-15	809.7	7.0
Ce(10)-Ni(5)/SBA-15	538.8	6.4
Nd(10)-Ni(5)/SBA-15	504.3	6.8
Sm(10)-Ni(5)/SBA-15	447.3	7.1

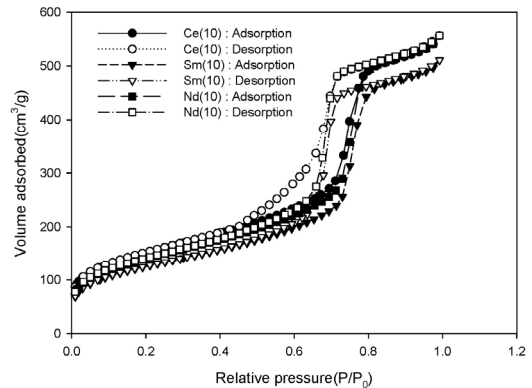


Figure 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm).

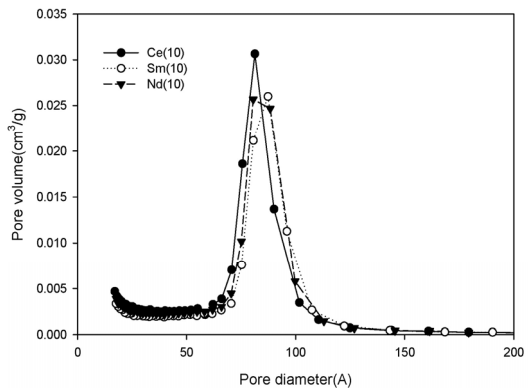


Figure 5. Pore size distribution of M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm).

Sm) 촉매의 반응시간에 대한 합성가스의 수율을 나타내었다. 란탄족 조촉매인 Nd, Sm을 Ni(5)/SBA-15 촉매에 10 wt% 담지했을 때 합성가스의 수율이 Ce 조촉매와 같은 경향을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 NiO를 환원시키는 란탄족 조촉매인 Ce, Nd, Sm의 redox 능력이 비슷하기 때문이라고 판단된다. Xu 등[15]은 Ce 조촉매가 담체와 Ni의 결합력을 강하게 해서 Ni의 신터링을 저지해서 Ni의 고 분산도에 영향을 미친다고 보고했다. Liu 등[13]은 Nd 조촉매가 Ni와 SiO₂의 상호 결합력을 증진시켜 Ni-Nd-SiO₂를 형성해서 촉매의 활성도, 안정도, 탄소 침적의 저항성을 증진시킨다고 보고하였다. Dai 등[16]은 CH₄-TPSR/MS 실험을 하여 AFeO₃ (A=La, Nd, Eu) 산화물이 격자 산소종을 공급해서 CH₄를 산화시켜 고선택도의 합성가스를 제조할 수 있다고 제안하였다. Zhang 등[17]은 Ni과 희토류 금속 담체의 강한 상호작용에 의해서 Ni 활성점을 활성화할 수 있다고 보고하였다.

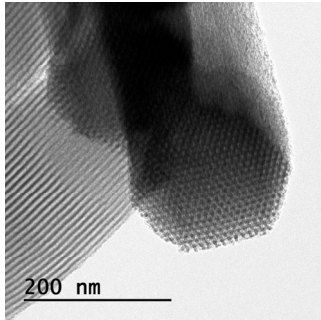


Figure 6. TEM images of fresh SBA-15.

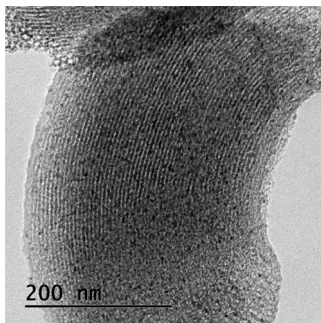


Figure 7. TEM images of Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 before reaction.

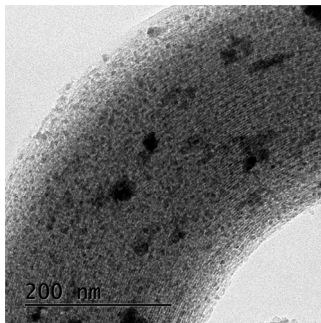


Figure 8 TEM images of Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 after reaction.

3.2. 촉매의 특성화

M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm) 촉매의 흡착등온선은 Figure 4에 나타내었다. 흡착등온선은 BET 이론에 의하면 IV형이고, 히스테리시스 루프는 H1 형태로 분류된다[18]. 이것은 IUPAC 분류에 따르면 실린더 통로를 가진 전형적인 중기공성 구조이다. Figure 5는 6.4~7.1 nm의 중기공성 나노 기공이 잘 분포하고 있음을 보여주고 있다. Table 1에 M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm) 촉매의 비표면적과 BJH의 기공크기를 나타내었다. 각각 538.8, 504.3, 447.3 m²/g의 비표면적과 6.4, 6.8, 7.1 nm의 기공크기를 가지고 있음을 알 수 있었다. BET 분석으로부터 M(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm) 촉매는 메탄의 부분산화반응의 활성을 증진시키는데 좋은 조직의 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

Figure 6은 SBA-15의 TEM 이미지를 보여준다. 중기공성 육방정계의 구조가 잘 발달되어 있음을 알 수 있었다. Figure 7에는 반응전의 Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 TEM 이미지를 나타내었다. Figure 7의 TEM 이미지로부터 촉매 표면에 Ni와 Ce 입자가 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 SBA-15의 중기공성 내의 촉

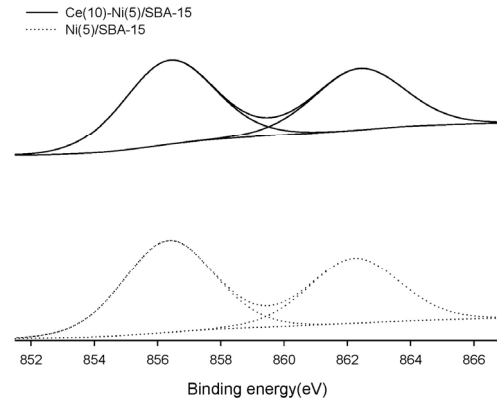


Figure 9. XPS spectra of the Ni2p core electron levels of Ni(5)/SBA-15 and Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 before reaction.

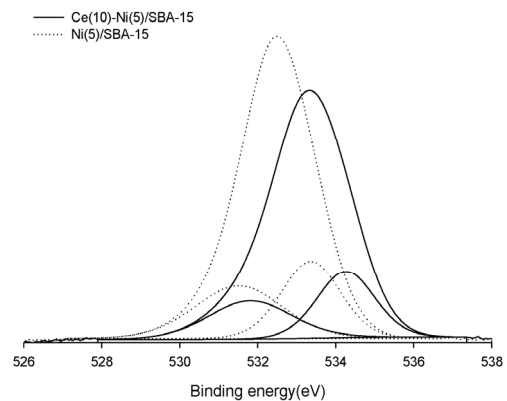


Figure 10. XPS spectra of the O1s core electron levels of Ni(5)/SBA-15 and Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 before reaction.

매 표면상의 -OH 그룹의 리간드[19]와 6.4nm의 기공크기로 인한 구속효과[7]로 사료된다. Figure 8은 Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 반응 후의 TEM 이미지를 보여준다. 75 h의 메탄의 부분산화 반응 후에도 촉매의 표면에 탄소가 침적이 일어나지 않음을 확인할 수 있었다.

Figure 9에는 Ni(5)/SBA-15와 Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 반응전 Ni2p 핵심전자 수준의 XPS 스펙트럼을 나타내었다. Ni(5)/SBA-15 촉매의 주피크인 856.4eV와 위성피크인 862.25 eV의 3d_{3/2} 특성피크는 각각 NiO와 Ni₂O₃이다[19]. Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 856.45 eV와 862.45 eV의 3d_{3/2} 특성피크도 각각 NiO와 Ni₂O₃이다[19]. Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 3d_{3/2} 특성피크가 각각 0.05 eV와 0.2 eV만큼 높은 에너지쪽으로 화학적 이동이 일어남을 알 수 있었다. 이러한 고에너지쪽으로의 화학적 이동은 NiO와 CeO₂ 간의 전자의 상호작용[19]에 의한 것이고, 환원 후 Ni와 Ce 간에 SMSI 효과로 인한 전자인자가 Ni의 환원에 강한 영향을 미쳐 환원 온도를 감소시킨다는 보고가 있다[20]. Figure 10에는 Ni(5)/SBA-15와 Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 반응 전 O1s 핵심전자 수준의 XPS 스펙트럼을 나타내었다. 세 개의 다른 산소종의 결합에너지가 존재함을 알 수 있었다. Ni(5)/SBA-15 촉매에서는 531.5, 533.35, 532.45 eV에서 나타났고, Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매에서는 531.8, 533.45, 534.25 eV에서 나타났다. 주피크인 533.35와 533.45 eV에 나타난 성분은 격자산소인 O²⁻이고, 어깨피크인 531.5와 531.8 eV에 나타난 성분은 촉매표면 산소종인 O₂이고, 532.45와 534.25 eV에 나타난 피크는 O⁻이다[21,22]. 이러한 격자 산소종(O²⁻)

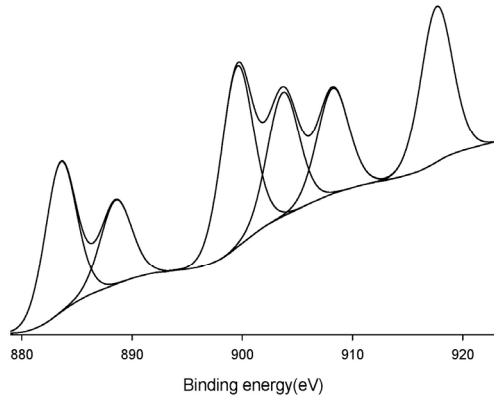


Figure 11. XPS spectra of the Ce3d core electron levels for fresh Ce(10)-Ni(5)/SBA-15.

는 Ce^{4+} 를 Ce^{3+} 로 환원시켜 침적된 탄소의 가스화를 용이하게 해서 촉매 표면에 탄소의 침적을 억제시킨다[19]. 또한, 산소 빈자리의 형성으로 촉매표면의 산소종 거동과 활동도를 증가시켜 나노크기의 Ni종의 분산을 향상시키고, CeO_2 의 결합 구조를 만들어 촉매의 안정도를 증진시킨다[23]. Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 주피크는 Ni(5)/SBA-15 촉매의 주피크보다 0.1 eV만큼 높은 에너지쪽으로 화학적이동이 일어났다. Ce인 조촉매가 주촉매인 Ni과 담체인 SBA-15와의 SMSI 효과로 Ni의 분산도를 높여 촉매의 활성도를 증진시킨 것으로 사료된다[15]. Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 반응전 Ce3d 핵심전자 수준의 XPS 스펙트라를 Figure 11에 나타내었다. Figure 11에 나타난 883.65, 899.25 eV의 $3d_{5/2}$ 와 908.3, 917.65 eV의 $3d_{3/2}$ 의 특성피크는 Ce^{4+} 의 성분이고, 888.65의 $3d_{5/2}$ 와 903.75의 $3d_{3/2}$ 의 특성피크는 Ce^{3+} 의 성분이다[23,24]. CeO_2 의 결합구조와 산소 빈자리의 형성은 Ce_2O_3 의 존재로부터 추정할 수 있다[23]. Figure 12에는 Ni(5)/SBA-15와 Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 반응전 Si2p 핵심전자 수준의 XPS 스펙트라를 나타내었다. Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 103.95 eV의 $3d_{3/2}$ 특성피크가 Ni(5)/SBA-15 촉매의 104.01 eV의 $3d_{3/2}$ 특성피크보다 낮은 에너지쪽으로 0.15 eV만큼 화학적이동이 일어남을 알 수 있었다. 이러한 현상으로 조촉매인 Ce가 활성물질인 Ni과 상호작용을 하고 있음을 추론할 수 있었다.

4. 결 론

촉매 담체인 SBA-15를 제조하여 물리적 특성을 파악하고, Ce(10)-Ni(5)/SBA-15(M=Ce, Nd, Sm) 촉매상에서 메탄의 부분산화반응을 수행하여 합성가스의 수율과 촉매의 특성을 알아보았다. 809.7 m^2/g 의 표면적과 7.0 nm의 기공크기의 실린더 통로를 가진 중기공성 육방정계구조의 촉매 지지체(SBA-15)를 확인할 수 있었다. 흡착등온선은 IV형이고, H1의 히스테레시스 루프를 가지고 있었다. Ni(5)/SBA-15 촉매는 반응시간이 경과함에 따라 합성가스의 수율이 계속 감소하고 있으나 Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매는 75 h의 반응시간에도 52.9% H_2 와 21.7% CO 의 일정한 고 수율의 합성가스가 생산되고 있음을 알 수 있었다. XPS 분석 결과로부터 Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 산소 빈자리 생성과 Ce^{4+} 와 Ce^{3+} 의 산화-환원 성질이 메탄으로부터 고 수율의 합성가스 제조와 촉매 안정도를 향상시킨다는 것을 알 수 있었다. Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 반응전과 후의 TEM 이미지로부터 촉매 표면에 Ni와 Ce 입자가 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었고 탄소가 침적되고 있지 않음을 알 수 있었다. M(10)-Ni(5)/SBA-15

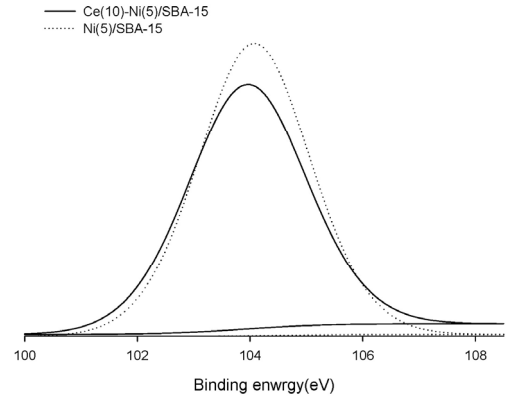


Figure 12. XPS spectra of the Si2p core electron levels of Ni(5)/SBA-15 and Ce(10)-Ni(5)/SBA-15 before reaction.

(M=Ce, Nd, Sm) 촉매는 합성가스의 수율이 같은 경향을 보여 주었다.

References

1. R. Horn and R. Schlögl, Methane activation by heterogeneous catalysis, *Catal. Lett.*, **145**, 23-39 (1915).
2. H. J. Seo, U. I. Kang, and O. Y. Kwon, Characterization of Pd impregnated on metal/silica-pillared H-keyaites (M-SPK, M=Ti, Zr) catalysts for partial oxidation of methane to hydrogen, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 1332-1337 (2014).
3. W. Taifan and J. Baltrusaitis, CH_4 conversion to value added products : potential, limitations and extensions of a single step heterogeneous catalysis, *Appl. Catal. B*, **198**, 525-547 (2016).
4. M. Gharlbi, F. T. Zangeneh, F. Yaripour, and S. Sahebdehfar, Nanocatalysts for conversion of natural gas to liquid fuels and petrochemical feedstocks, *Appl. Catal. B*, **443-444**, 8-26 (2012).
5. P. Tang, Q. Zhu, Z. Wu, and D. Ma, Methane activation: The past and future, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2580-2591 (2014).
6. H. Tian, X. Li, L. Zeng, and J. Gong, Recent advances on the design of group VIII base-metal catalysts with encapsulated structures, *ACS Catal.*, **5**, 4959-4977 (2015).
7. S. Zhang, S. Muratsugu, N. Ishiguro, and M. Tada, Ceria-doped syn catalysts for dry reforming of methane, *ACS Catal.*, **3**, 1855-1864 (2013).
8. J. M. M. de la Hoz and P. B. Balbuena, Small-molecule activation driven by confinement effects, *ACS Catal.*, **5**, 215-224 (2015).
9. W. Cai, J. Yu, C. Anand, A. Vinu, and M. Jaroniec, Facile synthesis of ordered mesoporous alumina and alumina-supported metal oxides with tailored adsorption and framework properties, *Chem. Mater.*, **23**, 1147-1157 (2011).
10. Z. Wu, Q. Li, D. Feng, P. A. Webley, and D. Zhao, Ordered mesoporous crystalline $\gamma-Al_2O_3$ with variable architecture and porosity from a single hard template, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12042-12050 (2010).
11. Q. Yuan, A. X. Yin, C. Luo, L. D. Sun, Y. W. Zhang, W. T. Duan, H. C. Lin, and C. H. Yun, Facile synthesis for ordered mesoporous γ -aluminas with high thermal stability, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3465-3472 (2008).
12. N. Wang, Huang, K. Shen, L. Huang, X. Yu, W. Qian, and W. Chu, Facile route for synthesizing ordered mesoporous Ni-Ce-Al

- oxide materials and their catalytic performance for methane dry reforming to hydrogen and syngas, *ACS Catal.*, **3**, 1638-1651 (2013).
13. H. Liu, Y. Li, H. Wu, W. Yang, and D. He, Effect of Nd, Ce, La modification on catalytic performance of Ni/SBA-15 catalyst in CO₂ reforming of CH₄, *Chin. J. Catal.*, **35**, 1520-1528 (2014).
 14. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024-6036 (1998).
 15. L. Xu, W. Mi, and Q. Su, Hydrogen production through diesel steam reforming over rare-earth promoted Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts, *J. Nat. Gas Chem.*, **20**, 287-293 (2011).
 16. X. P. Dai, R. J. Li, C. C. Yu, and Z. P. Hao, Unsteady-state direct partial oxidation of methane to synthesis gas in a fixed-bed reactor using AFeO₃ (A=La, Nd, Eu) perovskite-type oxides as oxygen storage, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22525-22531 (2006).
 17. W. D. Zhang, B. S. Liu, Y. P. Zhan, and Y. L. Tian, Syngas production via CO₂ reforming of methane over Sm₂O₃-La₂O₃-supported Ni catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 7498-7504 (2009).
 18. N. Wang, W. Chu, T. Zhang, and X. S. Zhao, Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce-SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and syngas, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 19-30 (2012).
 19. A. Davidson, J. F. Tempere, M. Che, H. Roulet, and G. Dufour, Spectroscopic studies of nickel(II) and nickel(III) species generated upon thermal treatments of nickel/ceria-supported materials, *J. Phys. Chem.*, **100**, 4919-4929 (1996).
 20. L. P. Matte, A. S. Kilian, L. Luza, M. C. M. Alves, J. Morais, D. L. Baptista, J. Dupont, and F. Bernardi, Influence of CeO₂ support on the reduction properties of Cu/CeO₂ and Ni/CeO₂ nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 26459-26470 (2015).
 21. P. Pal, R. K. Singha, A. Saha, R. Bal, and A. B. Panda, Defect-induced efficient partial oxidation of methane over nonstoichiometric Ni/CeO₂ nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 13610-13618 (2015).
 22. G. Zhou, H. Liu, K. Cui, A. Jia, G. Hu, Z. Jiao, Y. Liu, and X. Zhang, Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO₂ catalysts in CO₂ methanation, *Appl. Surf. Sci.*, **383**, 248-252 (2016).
 23. Y. Guo, J. Zou, X. Shi, P. Rukundo, and Z.-J. Wang, A Ni/CeO₂-CDC-SiC catalyst with improved coke resistance in CO₂ reforming of methane, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 2330-2338 (2017).
 24. R. K. Pati, I. C. Lee, S. Hou, O. Akhueemonkhan, K. J. Gaskell, Q. Wang, A. I. Frenkel, D. Chu, L. G. Salamanca-Riba, and S. H. Ehrman, Flame synthesis of nanosized Cu-Ce-O, Ni-Ce-O, and Fe-Ce-O catalysts for the water-gas shift (WGS) reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 2624-2635 (2009).