

## 활성탄 담지 몰리브덴 촉매를 이용한 합성가스 직접 메탄화 반응

김성수<sup>1,†</sup> · 이승재<sup>1</sup> · 박성열<sup>1</sup> · 김진걸<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구원 에너지자원순환연구실, <sup>2</sup>순천향대학교 나노화학공학과

### Direct Methanation of Syngas over Activated Charcoal Supported Molybdenum Catalyst

SEONG-SOO KIM<sup>1†</sup>, SEUNG-JAE LEE<sup>1</sup>, SUNG-YOUL PARK<sup>1</sup>, JIN-GUL KIM<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Energy Resources Upcycling Research Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

<sup>2</sup>Department of Nano Chemical Engineering, Soonchunhyang University, 22 Soonchunhyang-ro, Shinchang-myeon, Asan 31538, Korea

†Corresponding author :  
sskim@kier.re.kr

Received 18 September, 2020

Revised 5 October, 2020

Accepted 30 October, 2020

**Abstract** >> The kinetics of direct methanation over activated charcoal-supported molybdenum catalyst at 30 bar was studied in a cylindrical fixed-bed reactor. When the temperature was not higher than 400°C, the CO conversion increased with increasing temperature according to the Arrhenius law of reaction kinetics. While XRD and Raman analysis showed that Mo was present as Mo oxides after reduction or methanation, TEM and XPS analysis showed that Mo<sub>2</sub>C was formed after methanation depending on the loading of Mo precursor. When the temperature was as high as 500°C, the CO conversion was dependent not only on the Arrhenius law but also on the catalyzed reaction by nanoparticles, which came off from the reactor and thermocouple by metal dusting. These nanoparticles were made of Ni, Fe, Cr and alloy, and attributed to the formation of carbon deposit on the wall of the reactor and on the surface of the thermocouple. The carbon deposit consisted of amorphous and disordered carbon filaments.

**Key words** : Direct methanation(직접 메탄화), Activated charcoal-supported molybdenum catalyst(활성탄 담지 몰리브덴 촉매), Metal dusting(금속 더스팅), Nanoparticle(나노입자), Carbon deposit(탄소 침적)

## 1. 서론

석탄, 바이오매스, 폐기물 등을 가스화하여 생산된 합성가스로부터 synthetic natural gas (SNG)의 합성

은 잘 알려진 메탄화 반응이다<sup>1,2)</sup>. 이미 상업화된 재래식 합성가스 메탄화 공정은 Fig. 1의 수성가스 반응 (1)과 메탄화 반응 (2)의 2단계로 구성된다. 재래식 메탄화 반응에서 필요한 H<sub>2</sub>/CO 비는 3이지만(Fig. 1의

반응 [2]) 일반적으로 가스화 공정에서 생산된 합성 가스의 H<sub>2</sub>/CO 비는 0.3-2.0이므로<sup>1)</sup>, 메탄화 반응단계의 전단에서 합성가스의 H<sub>2</sub>/CO 비를 3으로 증가시키기 위한 별도의 수성가스 반응 단계(Fig. 1의 반응 [1])가 필요하며 수성가스 반응을 위한 많은 양의 물 사용과 물의 재순환 과정을 필요로 하는 것이 전체 공정의 경제성을 저하시킨다. 재래식 메탄화 공정과는 달리, 직접 메탄화 공정(Fig. 1의 반응 [3])에서는 H<sub>2</sub>/CO 비가 1일 때 수성가스 반응 없이 합성가스의 메탄화 반응이 직접 일어난다<sup>3,9)</sup>. 이 공정은 많은 양의 물을 필요로 하지 않으며 값비싼 수성가스 반응 단계가 필요하지 않은 것이 장점이다.

재래식 메탄화 반응에서는 일반적으로 Ni 계열 촉매가 사용되며 300-700°C와 20-40 bar의 조건에서 반응이 일어난다<sup>2)</sup>. Ni 계열 촉매는 메탄화 반응성이 매우 우수한 반면에 H<sub>2</sub>/CO 비가 낮은 경우의 탄소침적<sup>7,8)</sup> 및 합성가스 중 유황성분<sup>4,6,9)</sup>에 의하여 쉽게 비활성화되는 것이 단점이다. 반면에 Mo 계열 촉매는 탄소침적과 유황성분에 대한 저항성이 상대적으로 더 우수한 장점<sup>4,6,9)</sup>이 있어 직접 메탄화 반응에 주촉매 또는 조촉매로 많이 사용된다.

본 연구에서는 활성탄(activated charcoal, AC)에 담지된 몰리브덴(molybdenum, Mo) 촉매가 사용된 직접 메탄화 반응의 반응속도론과 전처리를 위한 H<sub>2</sub> 환원반응 및 직접 메탄화 반응으로 인한 촉매의 구조적 특성 변화를 조사하였으며, 500°C 이상의 고온에서 반응기의 벽면과 열전대 재질로부터 금속 더스팅 현상에 의하여 발생된 나노입자의 촉매적 기능을 확인하고 나노입자로 인하여 생성된 탄소물질의 특성을 조사하였다.

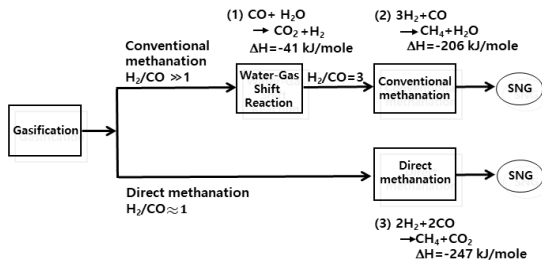


Fig. 1. Direct methanation and conventional methanation

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1 촉매합성

AC에 담지된 Mo 촉매를 초기 적심 함침법으로 합성하였다. 과립 형태의 몰리브덴산암모늄(ammonium molybdate tetrahydrate, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)을 Mo의 전구체, AC (Junsei 화학, Tokyo, Japan, 초고순도급)을 지지체로 사용하였다. 2 wt.% Mo 촉매를 합성하기 위하여 0.52 g의 몰리브덴산암모늄을 6 mL의 증류수에 용해하였고, 이 용액을 한방울씩 2 g의 활성탄에 가하여 잘 섞어가며 적심 함침점에 이르도록 하였다. 함침된 시료를 90°C에서 하루밤 동안 건조하였고 400°C의 Ar 분위기에서 2.5시간 동안 소성하였다. 7 wt.% Mo/AC 시료도 유사한 과정으로 합성하였다. 소성한 시료는 전처리를 위한 H<sub>2</sub> 환원반응과 직접 메탄화 반응에 사용하였으며, 소성된 시료를 Mo/AC, H<sub>2</sub> 환원 후 회수된 시료를 Mo/AC (RE, RT), 직접 메탄화 반응 후 회수된 시료를 Mo/AC (ME, MT)로 명명하였다. RT와 MT는 각각 환원온도(reduction temperature)와 메탄화 반응온도(methanation temperature)를 의미한다.

### 2.2 반응실험

Mo/AC 시료의 H<sub>2</sub> 환원과 직접 메탄화 반응을 내경 8 mm, 길이 450 mm의 실린더형 고정층 반응기에서 수행하였다. 내부식성이 우수한 Ni-Cr 초내열 합금의 한 종류인 인코넬(inconel) 600을 반응기와 열전대 재질로 사용하였으며, 1.0 cm<sup>3</sup>의 촉매층이 반응용기 중간 부분에 위치한 2개의 실리카울 층 사이에 위치하도록 하였고, 상부에 위치한 실리카울 층 위에 수정사(silica sand) 층을 설치하여 반응가스의 흐름이 균일하도록 하였다. 반응온도를 관찰하고 제어하기 위하여 2개의 인코넬 600 재질 열전대를 촉매층의 위와 아래에 설치하였으며, 2개의 열전대 사이 온도 차이를 ±2°C 이하로 제어하였다. 1.0 cm<sup>3</sup>의 Mo/AC 시료는 350°C (상압)에서 80 cm<sup>3</sup>/min의 H<sub>2</sub>

(99.999%)로 2시간 동안 환원시켰다. 환원반응 후에 환원된 시료를 사용하여 동일한 반응기에서 직접 메탄화 반응을 압력 30 bar, 반응온도 300-500°C에서 수행하였다. 반응 혼합가스의 조성은 50% H<sub>2</sub>와 50% CO이었으며, 유량은 80-140 cm<sup>3</sup>/min (표준상태)로 시간당 4,800-8,400 hr<sup>-1</sup>의 공간속도(gas hourly space velocity)에 해당되었다. 반응 및 생성가스의 조성을 가스 크로마토그래프(HP 6890)를 사용하여 측정하였다. 촉매의 반응성은 아래의 식 (1)에 의해 정의된 CO 전환율에 의하여 평가하였다.

$$CO \text{ 전환율} (\%) = \frac{\sum n_i M_i}{M_{CO}} \times 100 \quad (1)$$

식 (1)에서 n<sub>i</sub>는 생성물 i에 포함된 탄소원자의 수, M<sub>i</sub>는 생성물 i의 몰분율, M<sub>CO</sub>는 반응물 중 CO의 몰분율이다.

### 2.3 촉매 특성 분석

시료의 기공 크기 분포 및 부피는 Micrometrics (Norcross, USA)의 ASAP 2420TM 기기를 사용하여 측정하였다. 시료의 결정구조 분석을 위하여 XRD와 Raman 분석을 수행하였다. X선 회절분석(Rigaku사, Tokyo, Japan)은 CuKα 선(λ=0.154 nm)을 이용하여 5-80°의 2θ 영역에서 0.01°/sec의 스캔속도로 수행하였다. Raman 분광분석은 Horiba사(Kyoto, Japan)의 Ar 이온 레이저(514 nm)를 광원으로 하는 기기를 사용하였다. Scanning electron microscopy (SEM) 분석은 에너지분산형 분광분석기(energy dispersive X-ray spectrometer)가 부착된 Zeiss Supra 50VP 기기를 사용하여 수행하였고, transmission electron microscopy (TEM) 분석을 위해 Tecnai F20 microscope를 사용하였다. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석을 위해 Axis Nova spectrometer (Kratos, Manchester, UK)가 사용되었으며, X-선원으로 단일파장의 Al Kα (1,486.6 eV)를 사용하였고 모든 결합에너지는 284.8 eV의 C1s 코어 레벨 피크를 기준으로 결정하였다.

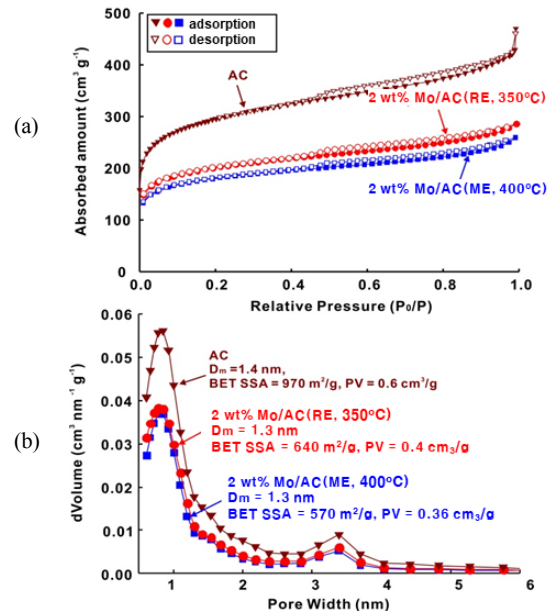
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 촉매 특성 분석

#### 3.1.1 BET 비표면적 및 기공크기

Fig. 2는 AC, 350°C에서 H<sub>2</sub> 환원 후 반응기로부터 회수한 2 wt.% Mo/AC (RE, 350°C), 400°C에서 직접 메탄화 반응 후 회수한 2 wt.% Mo/AC (ME, 400°C)의 N<sub>2</sub> 등온흡탈착곡선과 이것으로부터 비국소 밀도 범함수 이론(non-local density functional theory, NLDFT) 모델<sup>10</sup>에 의하여 계산된 기공 크기분포를 보여준다.

Fig. 2(a)의 AC에 대한 흡탈착 곡선에서 나타난 이력현상(hysteresis)은 중간크기 기공(mesopore)의 존재를 나타낸다. Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이, 기공 크기분포의 형태는 AC와 2 wt.% Mo/AC (RE, 350°C)가 유사하여 이중 크기분포를 가지며, 두 피크의 중심이 각각 0.7-0.8 nm (미세기공)과 3.2-3.3 nm (중간



**Fig. 2.** (a) N<sub>2</sub> sorption isotherms for AC, 2 wt.% Mo/AC (RE, 350°C), and 2 wt.% Mo/AC (ME, 400°C). Empty symbols correspond to adsorption and solid symbols to desorption of nitrogen. (b) Estimated (NLDFT method) pore size distributions using N<sub>2</sub> adsorption. Mean pore size (D<sub>m</sub>), BET SSA, and total pore volume (PV) also indicated

크기 기공)에 위치한다. 2 wt.% Mo/AC (RE, 350°C)가 AC보다 더 좁은 기공크기 분포를 보이며, 그 이유는 Mo 금속이 미세기공의 일부를 채웠기 때문으로 보인다. BET 비표면적은 AC가 970 m<sup>2</sup>/g, 2 wt.% Mo/AC (RE, 350°C)가 640 m<sup>2</sup>/g, 2 wt.% Mo/AC (ME, 400°C)가 570 m<sup>2</sup>/g이며, 2 wt.% Mo/AC (ME, 400°C)의 평균 기공크기는 1.3 nm이다.

### 3.1.2 X-ray diffraction (XRD) 분석

Fig. 3은 2 wt.%와 7 wt.%의 Mo/AC (RE, 350°C)와 Mo/AC (ME, 400°C) 시료의 XRD 분석 결과를 보여준다. 모든 시료에서 발견되는 15° < 2θ < 32°의 넓게 퍼진 XRD 패턴은 지지체로 사용된 활성탄으로 인한 것이다. 2 wt.% Mo/AC (RE, 350°C) 및 Mo/AC (ME, 400°C)의 경우, Mo가 주로 MoO<sub>2</sub>로 존재하며 XRD 패턴이 거의 유사하여 메탄화 반응이 결정구조에 중요한 영향을 주지 않았음을 알 수 있다.

반면에 7 wt.% 시료의 경우, Mo/AC (RE, 350°C)에는 MoO<sub>2</sub>와 MoO<sub>3</sub>가 공존하나, Mo/AC (ME, 400°C)에는 MoO<sub>2</sub>만 존재하는 것을 볼 수 있다. 따라서 7 wt.% 시료에서는 메탄화 반응에 의해 MoO<sub>3</sub>가 MoO<sub>2</sub>로 환원된 것으로 사료된다. 2 wt.%와 7 wt.% Mo/AC (RE, 350°C) 시료들이 결정구조에서 서로 차이를 보이는 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. Mo 담지량이 적은 경우(2 wt.%)에는 환원시키는 동안 소성

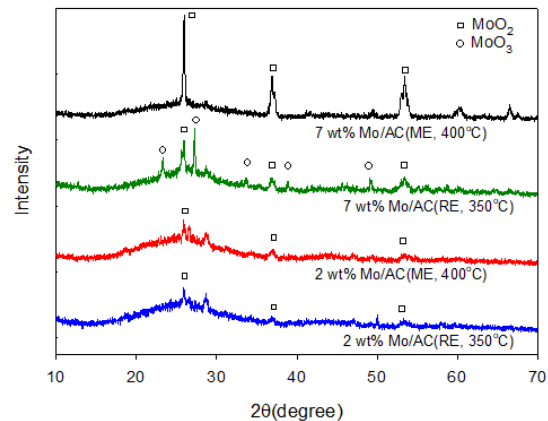


Fig. 3. XRD patterns of Mo/AC (RE, 350°C) and Mo/AC (ME, 400°C) samples

에 의해 생성된 MoO<sub>3</sub> 입자들이 MoO<sub>2</sub>로 충분히 전환되지만, Mo 담지량이 많은 경우(7 wt.%)에는 동일한 환원 조건에서 소성에 의해 생성된 MoO<sub>3</sub> 입자들의 일부만 MoO<sub>2</sub>로 전환되기 때문으로 사료된다. 따라서, 7 wt.% Mo/AC 시료의 미환원된 MoO<sub>3</sub>는 메탄화 반응가스 중 H<sub>2</sub> 및 CO에 의하여 MoO<sub>2</sub>로 전환될 수 있는 것으로 관찰된다.

### 3.1.3 XPS 분석

Fig. 4는 2 wt.% 및 7 wt.% Mo/AC (RE, 350°C)와 Mo/AC (ME, 400°C) 시료의 Mo 3d XPS 스펙트럼을 보여준다. 문헌에 따르면 Mo 3d<sub>5/2</sub> 결합에너지는 Mo<sup>+6</sup>은 231.6-233.1 eV<sup>[11-14]</sup>, Mo<sup>+5</sup>는 230.2-231.8 eV<sup>[11-14]</sup>, Mo<sup>+4</sup>는 229.1-230.1 eV<sup>[11,13,14]</sup>, Mo<sup>+δ</sup> (+4 > δ > +2)는 228.7 eV<sup>[11]</sup>, Mo<sup>+2</sup>는 228.2-228.4 eV<sup>[13,14]</sup>, Mo<sup>0</sup>는 227.6 eV<sup>[13,14]</sup>이다. Fig. 4(a)와 (b)에서 환원된 시료들에 대해 약 231 eV와 약 234 eV에 위치한 Mo 3d<sub>5/2</sub>와

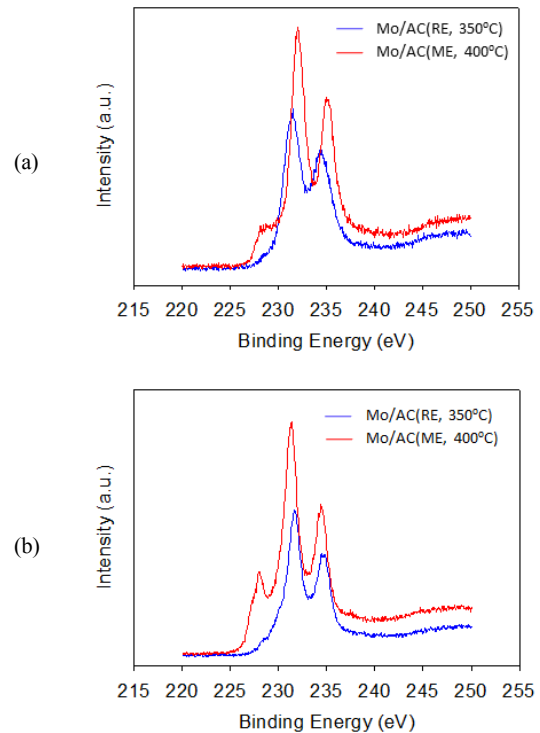


Fig. 4. Mo 3d spectra : (a) 2 wt.% Mo/AC (RE, 350°C) and 2 wt.% Mo/AC (ME, 400°C), (b) 7 wt.% Mo/AC (RE, 350°C) and Mo/AC (ME, 400°C)

Mo 3d<sub>3/2</sub> 각각의 피크들을 분리 분석(deconvolution) 하면 Mo<sup>+6</sup>, Mo<sup>+5</sup>와 Mo<sup>+4</sup> 등 복수의 산화상태가 촉매 표면에 존재함을 알 수 있다. Mo<sup>+4</sup>의 MoO<sub>2</sub>가 주요 화학종을 나타내는 XRD 분석 결과와의 차이는 각 분석법의 분석 범위에 기인한다. XPS 분석에서는 X-선의 침투깊이(detection depth)가 10 nm 이하로 비교적 짧기 때문에 촉매 전체보다는 표면의 화학적 상태를 분석하며, XRD 분석에서는 촉매 표면보다는 벌크 상태의 촉매에 대한 화학적 상태를 분석하기 때문이다. 촉매 표면에 다양한 산화상태의 Mo 화학종이 존재하는 이유 중의 하나는 반응용기로부터 촉매 회수시 촉매가 공기에 노출되어 일부 산화되었기 때문일 수 있다.

한편, Fig. 4(a)와 (b)의 메탄화 반응 후 시료들에서는 228-228.6 eV에 위치한 세 번째 피크가 나타나며, 이 피크의 강도는 Mo 담지량이 증가할수록 커지는 것으로 나타난다. 이 피크는 Mo<sup>+2</sup>(Mo<sub>2</sub>C)와 Mo<sup>+4</sup>(MoO<sub>2</sub>) 등을 포함하는 Mo 산화상태가 +4 이하인 Mo 화학종에 기인한 것으로 보인다<sup>13,15</sup>. Zou 등<sup>13</sup>은 몰리브덴을 포함하는 메틸 실리카를 Ar 분위기 하에서 침탄(carburizing)시키는 경우, Mo<sub>2</sub>C가 350°C 정도의 낮은 온도에서도 형성되는 것이 가능함을 확인하였다. Xiang 등<sup>15</sup>은 MoO<sub>3</sub>의 승온환원(temperature programmed reduction)에 의하여 β-Mo<sub>2</sub>C를 합성하고 합성가스(H<sub>2</sub>/CO=1)로 처리한 결과, 반응온도가 300-360°C 정도의 낮은 온도에서도 Mo<sup>+5</sup>와 Mo<sup>+6</sup>(MoO<sub>3</sub>) 화학종은 감소하고 Mo<sup>+4</sup>(MoO<sub>2</sub>), Mo<sup>+2</sup>(Mo<sub>2</sub>C), Mo<sup>0</sup>(금속 Mo) 화학종의 함량은 크게 증가한 것을 발견하였다.

### 3.1.4 Raman 및 TEM 분석

Fig. 5(a), (b)는 G 밴드(1,582 cm<sup>-1</sup>)의 강도를 기준으로 정규화된 Raman 스펙트럼을 보여준다. 여기서 G 밴드(1,579 cm<sup>-1</sup>)는 흑연화(graphitic) 구조, D 밴드(1,356 cm<sup>-1</sup>)는 무정형(amorphous) 탄소구조의 존재를 나타낸다. 전반적으로 Mo/AC가 환원 및 메탄화 반응을 거침에 따라 D 밴드의 강도가 G 밴드의 강도에 비하여 상대적으로 증가하는 것이 관찰된다. 따라서, 환원과 메탄화 과정을 통하여 Mo/AC의 표면에 무

정형의 탄소가 생성된 것으로 판단된다. 한편, 7 wt.% Mo/AC를 환원과 메탄화시킨 경우, 100-1,000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 Mo 산화물에 해당하는 피크가 관찰되지만, 2 wt.% Mo/AC 시료에서는 해당 피크들이 관찰되지 않는다. 이러한 결과는 7 wt.% Mo/AC의 XRD 분석에서 관찰된 MoO<sub>3</sub>에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 5(c)와 5(d)는 2 wt.%와 7 wt.% Mo/AC (ME, 400°C) 시료의 TEM 사진이다. 2 wt.% Mo/AC (ME, 400°C) 시료(Fig. 5[c])는 약 0.3 nm 간격의 흑연(002) 프린지(fringe)를 보여주는데, 이는 몰리브덴 카바이드(Mo<sub>2</sub>C, P63mmc)의 결정구조에서 관찰된 것과 유사하다. 7 wt.% Mo/AC (ME, 400°C) 시료(Fig. 5[d])는 결정성 코어(core)와 결정도가 낮은 탄소 셸(shell)로 구성된 구조를 보여준다. 결정성 코어는 d-면간 거리(d-spacing) 10개 정도에 걸치는 2.6-2.8 nm 크기의 어두운 반점으로 존재한다. 이러한 특성은 다양한 Mo 산화물과 관련이 있는 것으로 보고되고 있다<sup>16</sup>. 따라서 활성탄을 지지체로 사용하였을 때, 무정형 또는 흑연화된 탄소 셸에 의하여 둘러싸인 나노 크기의 몰리브덴 산화물 코어가 H<sub>2</sub> 환원과 메탄화 반응에 의하여 생성될 수 있음을 알 수 있다. Xu 등<sup>17</sup>은 제올라이트에 담지된 Mo 촉매(Mo/HZSM-5)의 경우, 메탄의 탈수소방향족화(dehydroaromatization) 반응으로 제올라이트의 바깥쪽 표면에 Mo<sub>2</sub>C가 주로 생성

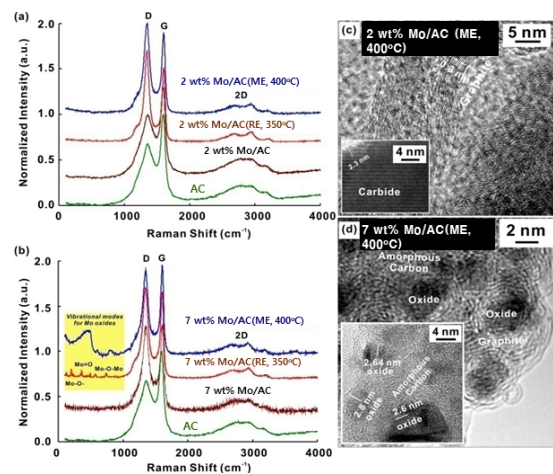


Fig. 5. Raman spectra (a, b) of AC, Mo/AC (RE, 350°C), Mo/AC (ME, 400°C); TEM images (c, d) of Mo/AC (ME, 400°C)

될 수 있는 것으로 보고하였다. 따라서 메탄화 반응 후 XPS에서 관찰된 낮은 산화상태의 Mo 화학종의 존재는 촉매 표면에 형성된 코어-셸 경계에 존재하는 Mo-C의 상호작용에 기인하는 것으로 사료된다.

XRD와 Raman 분석 결과로 환원과 메탄화 반응 후, Mo 전구체 물질이 벌크 상태의 MoO<sub>3</sub>를 거쳐 MoO<sub>2</sub>로 전환되는 것을 알 수 있었다. 이러한 과정에서 Mo/AC 촉매의 표면에는 XPS와 TEM의 분석 결과로부터 Mo<sub>2</sub>C가 생성될 수 있는 것으로 관찰되었다. 특히 7 wt.% Mo/AC 시료와 같이 Mo의 담지량이 높은 경우에는 Mo 산화물이 코어 형태로 존재하고 그 주위에 탄소 셸이 형성되어 그 경계면에서 Mo-C의 상호 작용이 형성될 수 있는 것으로 나타났다.

## 3.2 반응 실험

### 3.2.1 400°C 이하의 반응온도에서 운전인자의 영향

본 연구에서 합성된 Mo/AC 시료의 촉매 활성을 평가하기 위하여 일련의 직접 메탄화 반응실험이 수행되었으며, Fig. 6은 그 결과를 보여준다. Fig. 6의 각 실험조건에서 모사 반응가스의 주입을 시작하고 2시간 경과하였을 때, 반응가스의 농도가 일정한 유사정상상태(pseudo-steady state)에 도달하였으며, 이 유사정상상태는 10시간 정도 지속되었다. Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이, 2 wt.% Mo/AC (RE, 350°C)를 사용하여 얻어진 CO 전환율은 반응온도가 300°C에서 400°C로 증가될 때 9.6%에서 50.3%로 크게 증가한다. 반응가스의 기체공간속도(gas hourly space velocity)의 영향은 반응온도의 영향보다 크지 않은 것을 볼 수 있다. Fig. 6(b)에서 볼 수 있듯이, Mo 담지량이 CO 전환율에 미치는 영향도 매우 중요하다. 이 그림에서 Mo 담지량이 2 wt.%에서 7 wt.%로 증가될 때, 400°C에서의 CO 전환율이 50.3%에서 64.9%로 크게 증가한다.

### 3.2.2 500°C의 반응온도에서 반응용기 및 열전대 재질의 영향

반응온도가 Fig. 6에서와 같이 400°C 이하일 때는

CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO를 포함하는 생성가스의 조성이 유사정상상태 값으로부터 ±2% 안에서 10시간 이상 거의 일정하였다. 그러나 반응온도가 400°C보다 높을 때 생성가스의 조성은 다른 양상을 보여주었다. Fig. 7은 반응온도가 500°C일 때 생성가스의 반응시간에 따른 조성변화를 보여준다. 이 그림에서 볼 수 있듯이, 반응시간이 5시간 경과 전까지는 반응온도가 400°C일 때와 같이 생성가스의 조성은 거의 일정한 값을 유지하며 CO 전환율도 65-70%를 유지한다. 그러나 5시간 경과 후 생성가스 중 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>의 농도는 급격히 증가하고 H<sub>2</sub>와 CO의 농도는 크게 감소하여 2차 유사정상상태에 이르게 되며, 이때 CO 전환율은 85-90%로 매우 높아진다. Fig. 7에서 생성가스 조성의 급격한 변화는 직접 메탄화 반응이 사용된 Mo/AC (RE,

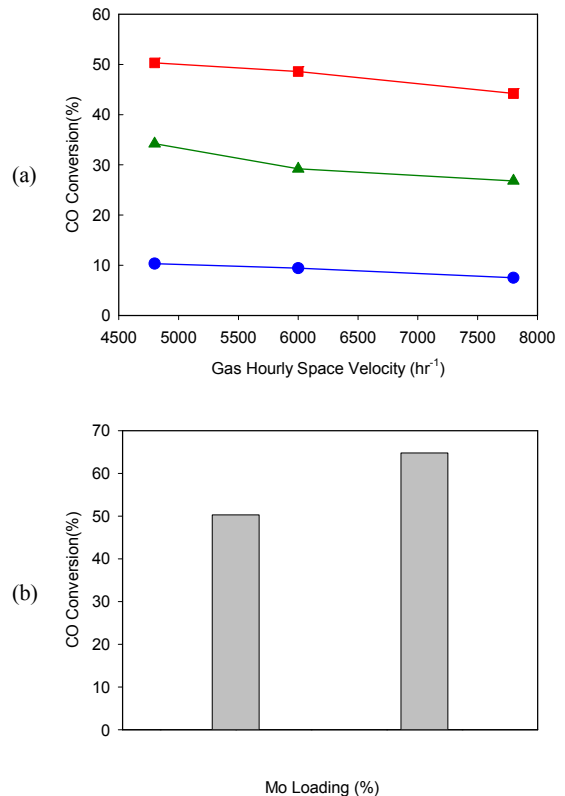


Fig. 6. Effects of experimental conditions on the CO conversion at 30 bar: (a) effects of the methanation temperature and GHSV over 2 wt.% Mo/AC (RE, 350°C), (b) effect of Mo loading over Mo/AC (RE, 350°C) at the methanation temperature of 400°C

350°C) 시료 외에 반응용기와 열전대의 재질(인코넬 600)과 같은 또 다른 촉매적 요인에 의해서 일어났을 가능성을 제시한다.

반응시간이 7시간 30분 경과 후 메탄화 반응실험을 끝내고 반응용기를 냉각시킨 후 내부를 육안으로 관찰한 결과, 많은 양의 탄소 침적물(carbon deposit)이 응집체(agglomerate) 또는 층(layer)의 형태로 촉매층 윗부분의 반응용기 내부 벽면과 열전대의 표면에서 발견되었다. 이러한 탄소 침적물은 반응온도가 400°C로 낮은 경우에는 발견되지 않았다. Fig. 8은 2 wt.%와 7 wt.% Mo/AC (RE, 350°C) 시료를 사용하여 500°C에서의 직접 메탄화 반응실험 후 회수된 탄소 침적물의 XRD와 SEM 분석 결과를 보여준다. XRD 분석 결과는 26°의 2θ 부근에서의 탄소 피크와 Ni, NiO, CrO 등의 금속 또는 금속산화물에 해당되는 피크를 보여준다. 이 금속 또는 금속산화물은 사용된 Mo/AC (RE, 350°C) 시료의 성분이 아니고 반응용기 또는 열전대를 구성하는 인코넬 600 재질의 성분으로 금속 더스팅(metal dusting) 현상<sup>18-25)</sup>에 의하여 생성된 것으로 보인다. 금속 더스팅은 침탄가스(carburizing gas)와 같이 탄소 활성도(carbon activity)가 높은 기체에 의하여 400-800°C의 온도범위에서 금속 재질이 미세한 금속 분말로 분해되는 현상이다<sup>18-25)</sup>. CO 또는 탄화수소가 금속표면에서 분해되어 생성된 탄소가 금속으로 침투하여 금속 더스팅 현상을 야기하며 이러한 현상을 설명하기 위하여 Grabke

기구<sup>23)</sup>, 경쟁적 침탄/산화 기구(competitive oxidation and carburization mechanism)<sup>24)</sup>, 탄소 결정성 기구(carbon crystallization mechanism)<sup>25)</sup> 등이 각각 철 또는 니켈 계열 물질에 대한 금속 더스팅 기구(mechanism)로 제안되어 있다. 현재까지 3개의 기구 중 Grabke 기구가 가장 많이 받아들여진다. 이와 같이 해외에서는 금속 더스팅 현상에 대한 많은 연구가 이루어져 있으나 국내에서는 체계적 연구가 아직 본격적으로 이루어지지 않은 것으로 보인다.

Fig. 8(b), (c)의 탄소 침적물에 대한 SEM 이미지는 1-100 μm 크기 필라멘트 형태의 섬유를 보여주며, 각 탄소 필라멘트는 여러 개의 매듭 모양을 가진다. Chun 등<sup>22)</sup>은 탄소나노튜브 성장 시 성장방향이 변경될 때 매듭이 생기는 것으로 보고하였다. Bragg의 식을 적용하면 Fig. 8(a)로부터 (002) 피크에 대한 층간간격(interlayer spacing), d<sub>002</sub>는 약 3.42 Å이다. Marie와 Mering에 의하여 정의된 흑연화도(degree of graphitization), G는 아래의 식 (2)와 같다<sup>26)</sup>.

$$G = \frac{3.44 - d_{002}}{3.44 - 3.354} \quad (2)$$

식 (2)에서 3.44 Å은 비흑연 탄소에 대한 d<sub>002</sub> 값이며, 3.354 Å은 흑연에 대한 d<sub>002</sub> 값이다. 식 (2)에 의하여 계산된 G값은 0.23으로 Fig. 8의 탄소나노섬유는 거의 무정형 상태에 가깝다.

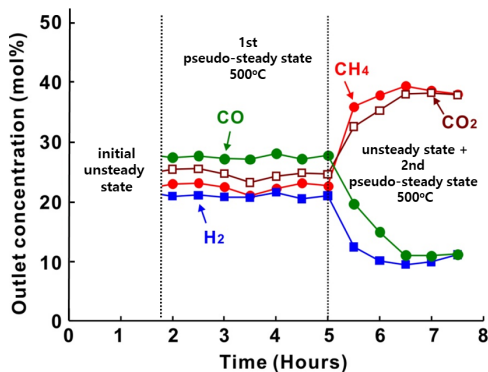


Fig. 7. Concentration of product gas during direct methanation over 2 wt.% Mo/AC (RE, 350°C) at 500°C

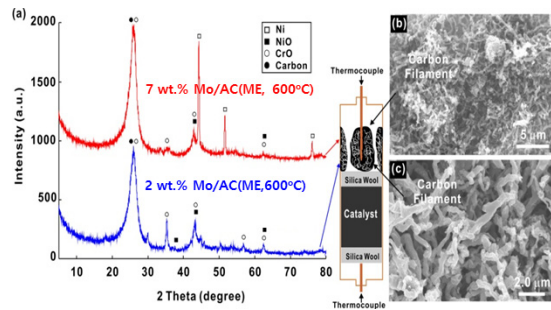


Fig. 8. Results of XRD and SEM analyses of the carbon deposit formed during methanation at 500°C: (a) XRD for the carbon materials formed during methanation over 2 wt.% and 7 wt.% Mo/AC (RE, 350°C), (b) and (c) SEM for the carbon materials formed during methanation over 2 wt.% Mo/AC

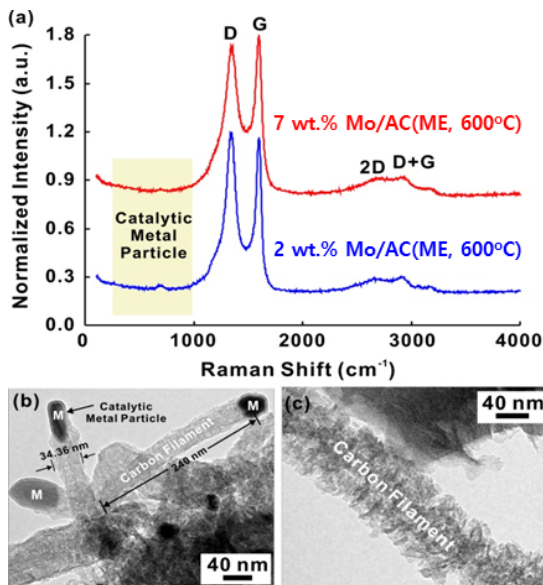
Fig. 9는 Fig. 8의 탄소침적물에 대한 Raman과 TEM 분석 결과를 보여준다. Fig. 9(a)에서 볼 수 있듯이, 탄소 필라멘트는 흑연화 구조의 존재를 나타내는 G 밴드와 무정형 탄소 구조의 존재를 나타내는 D 밴드를 보여주는데, G 밴드와 D 밴드의 강도의 차이가 크지 않아 흑연화 정도가 작은 것을 나타낸다.  $100\text{-}1,000\text{ cm}^{-1}$  범위에서의 스펙트럼은 매우 낮은 강도이기는 하지만 금속 산화물 피크를 보여주며, 피크는 Fig. 8(a)의 XRD 분석 결과에서도 발견된 금속산화물 때문인 것으로 보인다. Fig. 9(b)와 Fig. 9(c)의 TEM 이미지는 탄소 필라멘트가 거친 표면을 가지고 있으며 직경은 35 nm, 길이는 240 nm이고 한쪽 끝부분에 단결정(monocrystalline) 금속 입자가 존재하는 것을 보여준다. 이와 같이 금속 또는 금속 산화물 나노입자들이 탄소 필라멘트의 형성과 성장에 기여하여 탄소 필라멘트의 끝부분에 위치하는 결과들이 보고되고 있다<sup>18-22,27-29</sup>. 기상성장 탄소섬유(vapor-grown carbon fiber, VGCF) 생산과 같이  $600^\circ\text{C}$  정도의 온도에서 Ni, Co,  $\alpha\text{-Fe}$  등의 금속 또는 Fe-Co, Fe-Ni 등 합금의 표면에서 탄소 필라멘트를 형성시키는 기술

의 연구 결과에 따르면<sup>27-29</sup>, 금속 입자는 공통적으로 필라멘트의 성장해 가는 끝부분에서 발견되었으며, 필라멘트는 흑연화된 생선가시 구조를 가지고 흑연 층이 금속입자의 표면에 평행하게 층이 쌓이는 방식으로 성장한다. Fig. 8과 9는  $500^\circ\text{C}$ , 30 bar에서의 메탄화 반응 시 형성된 탄소 필라멘트가 기상성장 탄소섬유의 구조와 상당히 일치함을 보여준다. 따라서 반응용기 벽면과 열전대 표면으로부터 금속 더스팅에 의하여 형성된 나노금속입자는 메탄화 촉매뿐 아니라 탄소 필라멘트의 생성 및 성장에 참여하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

활성탄에 담지된 Mo 촉매가 적용된 30 bar에서의 직접 메탄화 반응 실험결과는 반응온도와 관련하여 2개의 그룹으로 요약될 수 있다. 첫 번째 그룹은 메탄화 반응온도가  $400^\circ\text{C}$  이하일 때 CO 전환율은 Arrhenius 법칙에 따라 반응온도의 증가에 비례하여 증가하는 것을 보여주었다. XRD와 Raman 분석 결과는 Mo 산화물이  $\text{H}_2$  환원과 메탄화 반응 후 벌크 상태의  $\text{MoO}_3$ 에서  $\text{MoO}_2$ 로 전환되는 것을 보여주었다. 한편, XPS와 TEM 분석 결과로부터 비교적 낮은 메탄화 온도인  $400^\circ\text{C}$ 에서도  $\text{Mo}_2\text{C}$ 가 촉매표면에 생성이 가능함을 알 수 있었다.

두 번째 그룹은 반응온도가  $500^\circ\text{C}$ 로 상대적으로 높을 때, CO 전환율은 Arrhenius 법칙뿐만 아니라 금속 더스팅 현상에 의해서 반응기 벽면과 열전대로부터 떨어져 나온 나노금속입자의 촉매적 역할에 의하여 큰 영향을 받았다. XRD 분석 결과는 나노금속입자가 Ni, NiO, CrO 등의 금속 또는 금속산화물로 구성되어 있음을 보여주었다. TEM과 SEM 분석 결과는 나노금속입자가 반응용기 벽면과 열전대 표면에 탄소침적물의 형성에도 중요한 역할을 하는 것을 증명하였다. SEM 분석 결과는 탄소침적물은 탄소 필라멘트로 구성되어 있는 것을 보여주었으며, Raman 분석 결과는 탄소 필라멘트가 무정형의 특성을 가지는 것을 보여주었다.



**Fig. 9.** Raman spectra and TEM images of carbon filament formed during methanation at  $600^\circ\text{C}$ : (a) Raman for those obtained with 2 wt.% and 7 wt.% Mo/AC; (b) and (c) TEM for those obtained with 2 wt.% and 7 wt.% Mo/AC



## 후 기

본 연구는 환경부 2019 생활폐기물 재활용 기술개발 사업(2019002740003)에서 지원받았습니다.

## References

1. J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer, and S. M. A. Biollaz, "Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – a technology review from 1950 to 2009", *Fuel*, Vol. 89, No. 8, 2010, pp. 1763-1783, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.027>.
2. S. H. Kim and D. J. Koh, "SNG manufacturing technology", *NICE*, Vol. 31, No. 1, 2013, pp. 65-68. Retrieved from <https://www.cheric.org/PDF/NICE/NI31/NI31-1-0065.pdf>.
3. S. S. Kim, D. H. Shin, and J. G. Kim, "Direct methanation catalyst for synthetic gas and method for preparing same", EU Patent, EP 2792409 A1, 2020. Retrieved from <https://patents.google.com/patent/EP2792409A1/en>.
4. M. Y. Kim, S. B. Ha, D. J. Koh, C. Byun, and E. D. Park, "CO methanation over supported Mo catalysts in the presence of H<sub>2</sub>S", *Catalyst Communications*, Vol. 35, 2013, pp. 68-71, doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.02.004>.
5. J. M. Choi, S. H. Kim, S. J. Lee, and S. S. Kim, "Effects of pressure and temperature in hydrothermal preparation of MoS<sub>2</sub> catalyst for methanation reaction", *Catal. Lett.*, Vol. 148, 2018, pp. 1803-1814, doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2372-x>.
6. J. M. Kim, S. H. Kim, S. Y. Park, S. S. Kim, and S. J. Lee, "Effects of preparation conditions on the CO methanation performance of Co-Mo carbide catalysts", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 209, 2019, pp. 115219, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115219>.
7. F. Wang, J. C. Zhang, Z. Q. Chen, J. D. Lin, W. Z. Li, Y. Wang, and B. H. Chen, "Water-saving dry methanation for direct conversion of syngas to synthetic natural gas over robust Ni<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.9</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst", *J. Catal.*, Vol. 375, 2019, pp. 466-477, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.021>.
8. F. Wang, J. C. Zhang, W. Z. Li, and B. H. Chen, "Coke-resistant Au-Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst for direct methanation of syngas", *J. Energy Chem.*, Vol. 39, 2019, pp. 198-207, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.03.028>.
9. C. K. Poh, S. W. D. Ong, Y. H. Du, H. Kamata, K. S. C. Choong, J. Chang, Y. Izumi, K. Nariai, N. Mizukami, L. W. Chen, and A. Borgana, "Direct methanation with supported MoS<sub>2</sub> nano-flakes: relationship between structure and activity", *Catal. Today*, Vol. 342, 2020, pp. 21-31, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.050>.
10. P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark, "Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms", *Colloid. Surface. A.*, Vol. 187-188, 2001, pp. 11-21, doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00614-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00614-8).
11. J. G. Choi and L. T. Thompson, "XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 93, No. 2, 1996, pp. 143-149, doi: [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00317-7](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00317-7).
12. R. Guil-López, E. Nieto, J. A. Botas, and J. L. G. Fierro, "On the genesis of molybdenum carbide phases during reduction-carburization reactions", *J. Solid State Chem.*, Vol. 190, 2012, pp. 285-295, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.02.021>.
13. J. Zou, M. Xiang, B. Hou, D. Wu, and Y. Sun, "Single-step thermal carburization synthesis of supported molybdenum carbides from molybdenum-containing methyl-silica", *J. Nat. Gas Chem.*, Vol. 20, No. 3, 2011, pp. 271-280, doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60178-8](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60178-8).
14. M. Xiang, D. Wu, J. Zou, D. Li, Y. Sun, and X. She, "Catalytic performance of Fe modified K/Mo<sub>2</sub>C catalyst for CO hydrogenation", *J. Nat. Gas Chem.*, Vol. 20, No. 5, 2011, pp. 520-524, doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60215-0](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60215-0).
15. M. Xiang, D. Li, J. Zou, W. Li, Y. Sun, and X. She, "XPS study of potassium-promoted molybdenum carbides for mixed alcohols synthesis via CO hydrogenation", *J. Nat. Gas Chem.*, Vol. 19, No. 2, 2010, pp. 151-155, doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(09\)60051-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(09)60051-7).
16. W. F. McClune, "Powder diffraction file", International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, USA, 1983.
17. Y. Xu, X. Bao, and L. Lin, "Direct conversion of methane under nonoxidative conditions", *J. Catal.*, Vol. 216, No. 1-2, 2003, pp. 386-395, doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00124-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00124-0).
18. G. W. Han, D. Feng, and B. Deng, "Metal dusting and coking of alloy 803", *Corros. Sci.*, Vol. 46, No. 2, 2004, pp. 443-452, doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00147-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00147-1).
19. C. Y. Lin and W. T. Tsai, "Nano-sized carbon filament formation during metal dusting of stainless steel", *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 82, No. 3, 2003, pp. 929-936, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.08.019>.
20. H. Ghorbani, A. M. Rashidi, S. Rastegari, S. Mirdamadi, and M. Alaei, "Mass production of multi-wall carbon nanotubes by metal dusting process with high yield", *Mater. Res. Bull.*, Vol. 46, No. 5, 2011, pp. 716-721, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.01.021>.
21. P. V. D. S. Gunawardana, J. Walmsley, A. Holmen, D. Chen, and H. J. Venvik, "Metal dusting corrosion initiation in conversion of natural gas to synthesis gas", *Energy Procedia*, Vol. 26, 2012, pp. 125-134, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.06.018>.
22. C. M. Chun, G. Bhargava, and T. A. Ramanarayanan,

- “Metal dusting corrosion of nickel-based alloys”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, No. 5, 2007, pp. C231-C240, doi: <https://doi.org/10.1149/1.2710215>.
23. H. J. Grabke, “Metal dusting”, *Materials and Corrosion*, Vol. 54, No. 10, 2003, pp. 736-746, doi: <https://doi.org/10.1002/maco.200303729>.
24. Z. Zeng and K. Natesan, “Relationship of carbon crystallization to the metal-dusting mechanism of nickel”, *Chem. Mater.*, Vol. 15, No. 4, 2003, pp. 872-878, doi: <https://doi.org/10.1021/cm020807l>.
25. J. Z. Albertsen, Ø. Grong, J. C. Walmsley, R. H. Mathiesen, and W. V. Beek, “A model for high-temperature pitting corrosion in nickel-based alloys involving internal precipitation of carbides, oxides, and graphite”, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 39, 2008, pp. 1258-1276, doi: [10.1007/s11661-008-9494-5](https://doi.org/10.1007/s11661-008-9494-5).
26. F. R. Feret, “Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction”, *Analyst*, Vol. 123, 1998, pp. 595-600, doi: <https://doi.org/10.1039/a707845e>.
27. G. G. Tibbetts, “Carbon filaments and nanotubes : common origins, differing applications?”, *NATO Science Series, Series E*, 2000, pp. 63-73, doi: <https://doi.org/10.1007/978-94-010-0777-1>.
28. P. Morgan, “Carbon fibers and their composites” *Taylor & Francis*, 2005, pp. 325-346, doi: <https://doi.org/10.1201/9781420028744>.
29. R. T. Yang and J. P. Chen, “Mechanism of carbon filament growth on metal catalysts”, *J. Catal.*, Vol. 115, No. 1, 1989, pp. 52-64, doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90006-7).