

# 혼합 촉매상에서 메탄의 부분산화반응 특성

오영삼, 조원일, 박달령, 백영순, 이재의\*

한국가스공사연구개발원 이용기기연구실

## The characteristics of methane partial oxidation over mixed catalysts

Youngsam Oh, Wonihl Cho, Dalyung Park, Youngsoon Baek, Jaeui Yie

Korea Gas Corporation R&D Center 638, Ansan 425-150, Korea

\*Chemical Engineering & Biotechnology, Ajou Univ., Suwon 442-749, Korea

### 1. 서론

메탄의 화학원료로서의 이용 가운데 가장 중요한 분야 가운데 하나는 메탄의 개질에 의한 합성가스의 제조이다. 이 합성가스는 기존의 석유자원으로부터 얻고 있는 메탄올, 탄화수소, 아세트산, 합 산소화합물 등 다양한 화학물질들을 합성할 수 있다. 현재 공업적으로 합성가스를 얻는 가장 주된 방법은 메탄과 수증기를 고온의 촉매 상에서 반응시키는 수증기 개질반응으로 1920년대 독일의 BASF와 1930년대 미국의 Exxon사에서 처음 운전되어 이미 세계적인 공정이 되었고 열역학적 연구와 촉매, 반응조건 등에서 기틀이 확보된 상태이다. 그러나 최근 들어 수증기 개질과 메탄의 부분산화반응을 조합한 혼합개질 방법에 대한 관심이 증대되고 있다.

메탄의 부분산화반응을 통하여 Fischer-Tropsch반응과 메탄올 합성에 적합한  $H_2/CO$  물비를 얻을 수 있다. 메탄의 부분산화반응에 대한 최근의 연구에서는 평형에 가까운  $CO$ 와  $H_2$  수율을 얻을 수 있음이 보고된 바 있다. 메탄의 부분산화반응에 있어서 메탄의 완전산화 반응 및 부분산화반응 이외에 수증기개질반응, 이산화탄소 개질반응, 수성가스화 반응 등이 복합된 반응경로를 통하여 합성가스가 생성되는데 생성물의 선택도는 촉매에 의존한다고 보고되어 있다.<sup>1)</sup>

본 연구에서는 부분산화반응에서 생성되는 수증기, 이산화탄소를 미반응 메탄과의 개질반응을 통하여 합성가스의 수율을 높이기 위해 연소촉매 외에 개질촉매를 동시에 사용했을 때의 메탄 부분산화반응 특성을 고찰하였다. 이를 위하여 연소촉매와 개질촉매의 최적 혼합비에 따른 생성물의 변화를 살펴보고 촉매의 배치에 따른 영향을 보기 위하여 연속적 및 혼합촉매 상에서의 반응특성을 살펴보았다.

### 2. 실험

본 연구에서는 메탄의 촉매연소에서 발생하는 수증기, 이산화탄소의 혼합개질반응특성에 대한 개질촉매의 영향을 알아보기 위해 연소촉매로서 0.045wt% Pt/Rh이 코디어라이트(71wt% Alumina, 15wt% Ceria and 12% Zirconia)에 담지된 촉매를 사용하였으며 개질촉매로는 기존 상업용 개질촉매인 Haldor Topsoe사의 R67(15wt% NiO, 85wt%  $MgAl_2O_4$ , 0.1wt%  $SiO_2$ )과 전환반응촉매, ICI사의 ICP46-1(22wt% NiO, 79wt%  $Al_2O_3$ , 11wt% MgO, 13wt% CaO, 16wt%  $SiO_2$ , 7wt%  $K_2O$ )과 수성가스화반응촉매인 LX821, 그리고 6.2wt% Ni이 코디어라이트에 담지된 촉매를 조합하여 사용하였다.

준비된 코디어라이트 촉매는 30-60mesh크기로 분쇄한 후 반응 전에 500℃에서 50ml/min의 10 Vol%의 수소로 2시간동안 환원시켜 반응실험을 행하였다. 실험에 사용된 촉매의 반응 후 촉매의 상태와 침적된 코크의 생성정도를 알아보기 위하여 주사전자현미경(SEM, Jeol 5800)과 TG (Thermogravimetry)를 사용하였다.

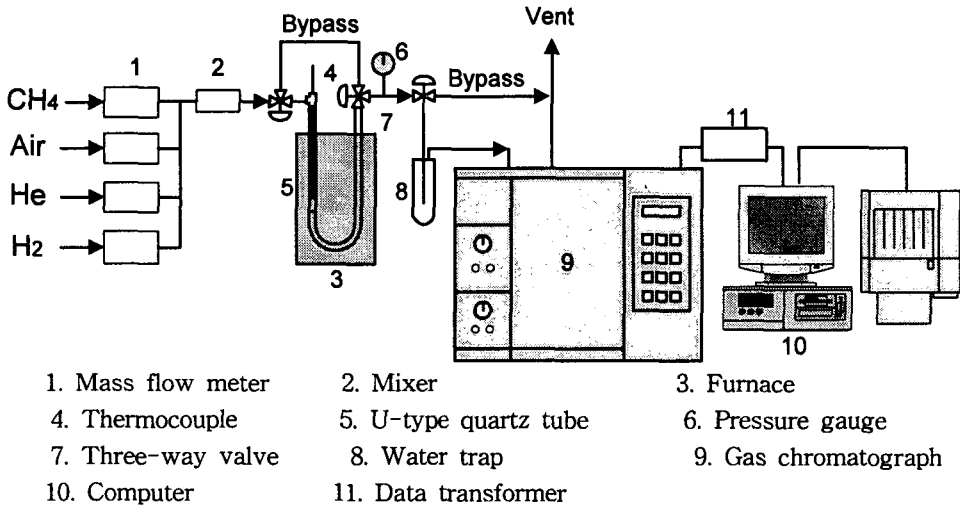


Fig. 1 Experimental apparatus for reforming of exhaust gas produced by catalytic combustion of methane in fuel rich condition

실험을 위해서 Fig.1과 같은 상압 연속 흐름 반응장치를 사용하였다. 반응에 사용된 반응가스는 99.99%의 메탄과 압축공기를 사용하였으며 압축공기중의 이물질과 수분을 제거하기 위하여 molecular sieve를 통과한 후 반응기에 공급되도록 하였다. 또한 반응기는 내경 9mm, 길이 80mm(반응관 전체길이 220mm)의 U-type Quartz반응기를 사용하였으며 연소촉매와 개질촉매를 각각 0.15g씩 일정 간격을 두고 2단으로 설치하여 메탄이 연소촉매를 통과하면서 생성된 수증기와 이산화탄소 그리고 미연소 메탄이 개질촉매의 반응가스로 이용될 수 있도록 하였다.

생성가스의 분석은 헬륨을 운반기체로 하여 영린 가스크로마토그래피(M 600D)의 TCD검출기를 이용하여 on-line으로 분석하였으며 칼럼은 수소, 산소, 질소, 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소 등을 분석을 위하여 Carboxen1000을 사용하였다. 생성가스는 종류별로 검량선을 이용하여 내부 표준법(internal standard method)으로 반응 전 후의 각 가스들에 대한 농도를 구한 후 전환율 및 수율을 구하였다.

### 3. 결과 및 토론

메탄의 부분산화반응은 메탄을 이용한 합성가스 제조를 위해 최근 관심이 모아지고 있으며<sup>2)</sup> 주로 Ni, Rh, Ru, Pd, Pt 그리고 Co 등의 8족 금속이 담지된 촉매가 적용되고 있다.<sup>3)</sup> 메탄의 부분산화반응은 약간의 발열반응( $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ ,  $\Delta H = -38 \text{ kJ/mol}$ )이며  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 몰비가 2로서 수증기 개질반응보다 작기 때문에 부분산화반응에서 얻어지는 합성가스는 암모니아, 메탄올, 포름알데히드 아세트산 등의 원료로의 적용이 용이한 장점이 있고 에너지 사용에 있어서도 효율적이라 할 수 있다. 최근 Tornainen 등<sup>4)</sup>의 연구에서 부분산화반응은 초기 연소반응에 있어서  $\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{CO}_2$  개질반응과 수성가스화 반응이 일어나며 선택도는 촉매에 의존한다고 보고한

바 있다.

본 연구에서는 메탄의 부분산화반응에서 생성되는 수증기와 이산화탄소의 미반응 메탄과의 개질반응을 촉진시켜 합성가스 수율을 높이기 위하여 상업용 개질촉매를 연속적 혹은 혼합하였을 때의 개질촉매 효과를 파악해 보고자 하였다. Fig. 1은 단일 촉매를 이용하였을 때의 메탄의 반응성을 나타낸 것으로써 상업용 개질촉매인 R67촉매가 메탄의 부분산화반응에 우수한 특성을 나타내고 있음을 보여주고 있다. 그러나 수성가스화 반응촉매인 LK821촉매는 메탄의 부분산화반응에 활성이 작고 Ni를 포함하는 R67, ICI46-1, Ni/cordierite 촉매들의 활성이 좋은 것으로 미루어 보아 Ni이 부분산화반응에 우수한 특성을 나타내는 것으로 보인다. Fig. 2는 PtRh/cordierite 촉매와 상업용 개질촉매를 연속적으로 배치하였을 때 메탄에 대한 활성을 조사한 것이다. PtRh/촉매를 단독으로 이용했을 때 보다 PtRh/cordierite 촉매와 개질촉매를 연속적으로 이용하였을 때 대부분의 경우 활성이 감소하나 R67촉매와 Ni/cordierite 촉매를 사용한 경우에는 500℃ 이상에서 오히려 메탄 전환율이 증가함을 보이고 있는데 이는 R67 촉매와 Ni/cordierite 촉매가 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>개질반응에 다른 촉매들 보다 우수한 활성을 보이기 때문이라고 사료된다. Fig. 3과 Fig. 4에서와 같이 R67과 Ni/cordierite 촉매를 사용한 경우 H<sub>2</sub>와 CO의 수율이 1차 적으로 PtRh/cordierite 촉매에서 메탄의 부분산화반응에 의해서 생성된 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>가 미반응 메탄과의 개질반응으로 인하여 H<sub>2</sub>와 CO의 수율이 높아진 것으로 사료된다. 또한 개질촉매로 수성가스화 반응촉매인 LK821촉매를 제외하고는 높은 온도에서 H<sub>2</sub> 및 CO의 수율이 PtRh/cordierite 단독으로 사용한 경우보다 높게 나타나는 것으로 보아 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>의 개질반응에 우수한 촉매를 사용할 경우 합성가스 수율을 높일 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 합성가스 수율에 영향을 주는 촉매를 알아보기 위하여 촉매사용량은 0.3g으로 고정하고 PtRh/cordierite 촉매와 상업용 개질촉매량을 변화시켰을 때 메탄의 전환율을 나타낸 것이다. PtRh/cordierite 촉매를 단독으로 사용한 경우 가장 낮은 메탄 전환율을 나타내며 PtRh/cordierite 촉매량이 감소할수록 메탄의 전환율이 증가하다가 R67촉매를 사용한 경우 가장 높은 메탄 전환율을 보였다. 그러나 Fig. 6과 Fig. 7에서와 같이 H<sub>2</sub> 및 CO의 수율을 보면 오히려 PtRh/cordierite 촉매와 R67촉매의 비가 1:1 혹은 1:2일 때 고온으로 갈수록 수율이 증가하는 것을 보여주고 있다. H<sub>2</sub>수율의 경우 500℃ 이상에서 증가되는 반면 CO수율의 경우 700℃에서 증가되는 CO<sub>2</sub>개질반응이 H<sub>2</sub>O개질반응보다 반응엔탈피가 크기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 메탄의 부분산화반응에서 생성되는 생성물을 이용하여 합성가스의 수율을 증대시키기 위해서는 CO<sub>2</sub>개질반응이 잘 일어나는 700℃ 이상의 온도를 유지하는 것이 효과적이라고 사료된다.

Fig. 8은 PtRh/cordierite촉매와 R67촉매를 물리적으로 혼합하였을 메탄의 부분산화반응에 있어서의 활성을 연속적으로 배치하였을 경우와 비교하여보았다. 메탄의 부분산화반응은 메탄의 완전연소반응과 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>개질반응 그리고 수성가스화 반응들이 복합적으로 일어나 반응이 진행된다고 할 수 있다. PtRh/cordierite 촉매를 연속적으로 배치하였을 경우 개질촉매에서는 주로 PtRh/cordierite촉매에서 생성된 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>기체와 미반응 메탄과의 반응이 일어난다고 생각할 수 있다. 그러나 PtRh/cordierite촉매를 혼합하였을 경우 PtRh/cordierite촉매상에서 메탄의 부분산화반응에서 생성되는 라디칼 등이 인접한 개질촉매 상에서의 개질반응에 영향을 주어 PtRh/cordierite촉매와 개질촉매를 연속적으로 이용하였을 경우보다 메탄의 전환율이 증가되는 것으로 사료된다.

Fig. 9는 PtRh/cordierite 촉매와 R67촉매를 연속적으로 배치하였을 경우 30시간의 연속실험에서의 활성변화를 관찰한 것이다. 650℃에서 메탄의 초기활성은 93%로 나타났으며 이때 H<sub>2</sub>, CO 및 CO<sub>2</sub>의 부피퍼센트는 각각 42, 13과 15였으며 30시간의 반응시간 후에도 메탄의 전환율감소는 관찰되지 않았다. 메탄의 부분산화반응은 발열반응이기 때문에 촉매에서의 온도차가 발생되며 특히 Lunsford 등<sup>5)</sup>은 촉매의 전단부분에서 고온부위(hot spots)가 생성되어 촉매의 활성이 감소

된다고 보고한 바 있다. PtRh/cordierite촉매를 사용한 경우 시간에 따른 메탄의 활성감소가 관찰되지 않는 것으로 보아 cordierite가 열에 안정하기 때문이라고 사료된다.

Fig. 9는 메탄의 부분산화반응에서 메탄과 산소의 몰비에 따른 코크의 생성 정도를 알아보기 위하여 PtRh/cordierite촉매와 R67촉매를 연속적으로 배치하고 메탄과 산소의 몰비를 1:2에서 7:2까지 변화시키면서 700℃에서 400분간 반응시킨 후 R67촉매에 대한 TG 실험결과를 나타낸 것이다. 메탄과 산소의 몰비가 5:2까지의 실험후의 TG결과를 보면 300-400℃정도에서 오히려 샘플의 무게가 증가하는 것을 알수 있다. 이는 메탄의 부분산화 및 개질반응 중에 환원상태에 있던 금속촉매들이 공기분위기에서의 TG실험으로 인해 산화물로 변하면서 무게가 증가한 것으로 사료되며 메탄과 산소의 몰비가 5:2까지는 코크 생성반응이 거의 일어나지 않는 것으로 사료된다. 그러나 메탄과 산소의 몰비가 7:2인 경우에는 500-650℃의 온도범위에서 약 40%의 무게감소를 보여주었다. 이는 반응중에 생성된 코크가 산화반응을 통하여 CO<sub>2</sub>로 변하기 때문에 무게가 감소된 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 PtRh/cordierite 촉매상에서 메탄의 부분산화반응에서 생성되는 수증기와 이산화탄소의 미반응 메탄과의 개질반응을 촉진시켜 합성가스 수율을 높이기 위하여 개질촉매를 사용하였을 때 개질촉매 효과를 알아보고자 하였다.

실험결과 PtRh/cordierite촉매와 개질촉매를 연속적으로 사용하였을 경우 PtRh/cordierite촉매상에서 메탄의 부분산화반응에 의해서 생성되는 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>의 개질반응을 통하여 합성가스 수율이 증가됨을 확인할 수 있었다. 또한 연소촉매와 개질촉매의 비가 1:2 혹은 1:2일 때 합성가스 수율이 가장 높음을 알 수 있었다.

연소촉매와 개질촉매를 물리적으로 혼합하여 사용할 경우 연속적으로 사용한 경우 보다 메탄에 대한 활성이 증가하며 이러한 방법은 메탄의 부분산화반응인 발열반응과 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>개질반응으로 인하여 연소촉매의 고온부위(hot spots) 생성을 억제할 수 있기 때문에 촉매의 수명을 늘이고 합성가스 수율을 증대시킬 수 있다.

연소촉매와 개질촉매를 동시에 사용한 메탄의 부분산화반응은 합성가스 수율을 증대시킬 수 있을 뿐 아니라 에너지를 효율적으로 이용할 수 있기 때문에 기대되어지는 공정이며 앞으로의 연구에서는 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>의 동시개질에 효과적인 개질촉매 개발이 요구되어진다.

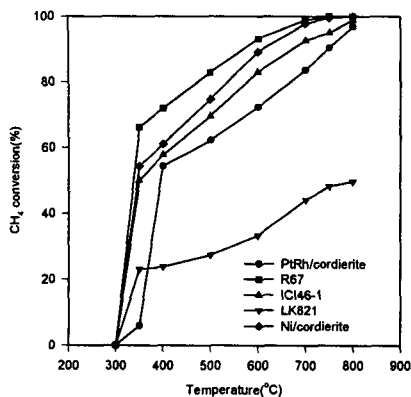


Fig. 1 The effect of temperature on partial oxidation of methane over one stage catalyst, 0.15g in each catalyst  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  mole ratio=3:2 GHSV-10,000 $\text{hr}^{-1}$

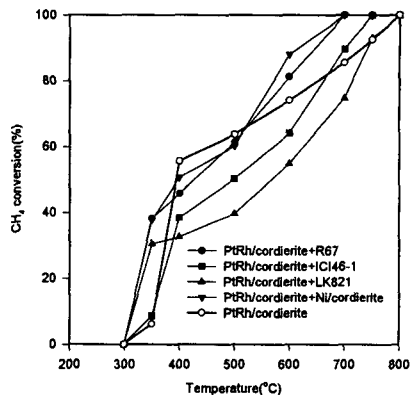


Fig. 2 The effect of reforming catalyst on methane conversion over PtRh/cordierite and reforming catalyst in series, 0.15g in each catalyst,  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  mol ratio=3:2, GHSV=10,000 $\text{hr}^{-1}$

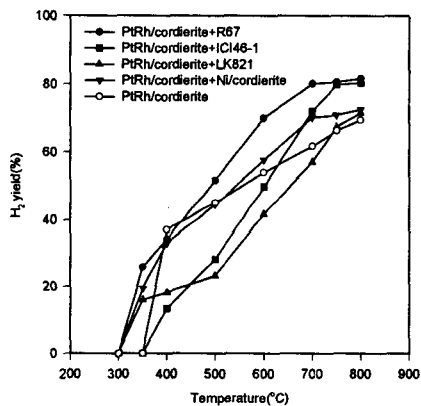


Fig. 3 The effect of reforming catalyst on  $\text{H}_2$  yield over PtRh/cordierite and reforming catalyst in series, 0.15g in each catalyst  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  mole ratio=3:2 GHSV-10,000 $\text{hr}^{-1}$

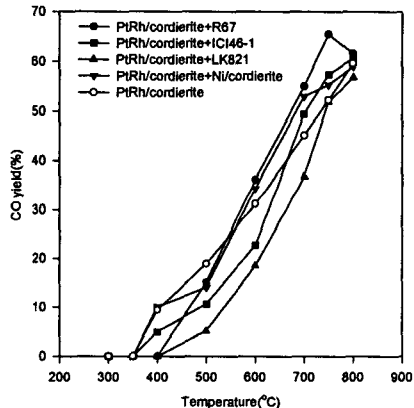


Fig. 4 The effect of reforming catalyst on CO yield over PtRh/cordierite and reforming catalyst in series, 0.15g in each catalyst,  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  mol ratio=3:2, GHSV=10,000 $\text{hr}^{-1}$

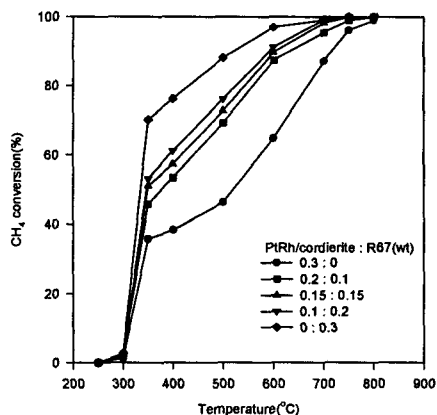


Fig. 5 The effect of catalyst mixing ratio on  $\text{CH}_4$  conversion over PtRh/cordierite and reforming catalyst in series,  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  mole ratio=3:2 GHSV-10,000 $\text{hr}^{-1}$

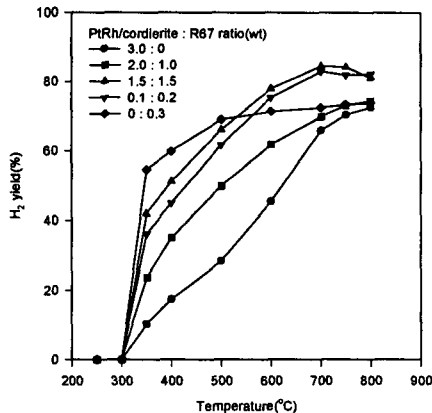


Fig. 6 The effect of catalyst mixing ratio on  $\text{H}_2$  yield over PtRh/cordierite and reforming catalyst in series,  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  mol ratio=3:2, GHSV=10,000 $\text{hr}^{-1}$

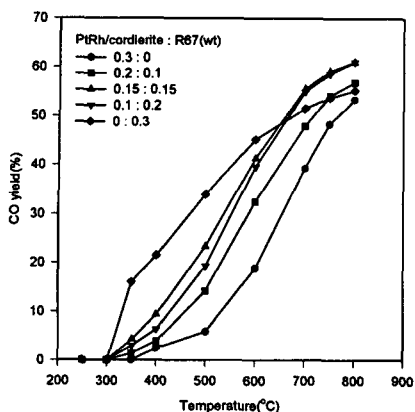


Fig. 7 The effect of catalyst mixing ratio on CO yield over PtRh/cordierite and reforming catalyst in series,  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  mole ratio=3:2,  $\text{GHSV}=10,000\text{hr}^{-1}$

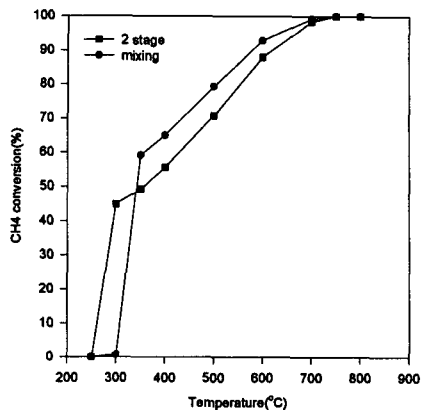


Fig. 8 The effect of configuration of PtRh/cordierite and reforming catalyst on methane conversion, 0.15g in each catalyst,  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  mol ratio=3:2,  $\text{GHSV}=10,000\text{hr}^{-1}$

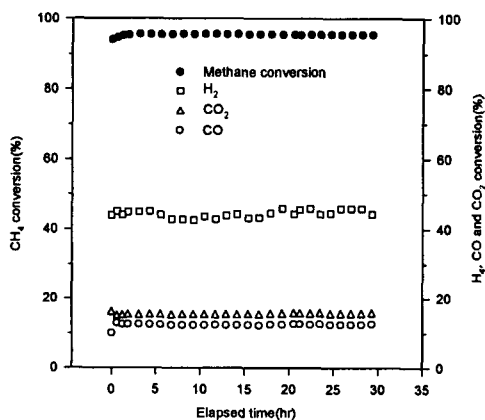


Fig. 9 Long term test of  $\text{CH}_4$  partial oxidation over PtRh/cordierite and reforming catalyst in series at  $650^\circ\text{C}$ , 0.15g in each catalyst  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  mole ratio=3:2,  $\text{GHSV}=10,000\text{hr}^{-1}$

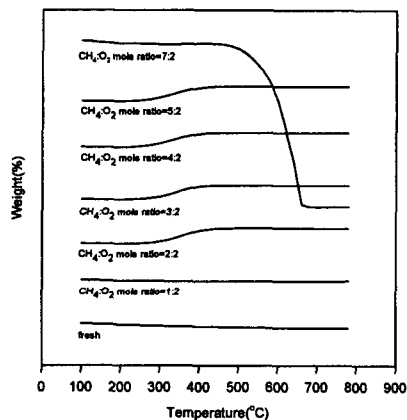


Fig. 10 TG diagram after reaction for 400min with change of reactant mol ratio over PtRh/cordierite and reforming catalyst in series, 0.15g in each catalyst,  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  mol ratio=3:2,  $\text{GHSV}=10,000\text{hr}^{-1}$

## 참고문헌

1. M.G. Poirier, J. Trudel and D. Guay, Catal. Lett., 21, 99(1993)
2. W.J.M. Vermeiren, E. Blomsma and P.A. Jacobs, Catal. Today, 13(2-3) 427(1992)
3. C.T. Au, H.Y. Wang and H.L. Wan, Journal of Catalysis 158, 343-348(1996)
4. P.M. Torniainen, X. Chu and L.D. Schmidt, Journal of Catalyst, 146, 1(1994)
5. D. Dissanayake, M.P. Rosynek and J.H. Lunsford, J. of Phys. Chem. 97, 3644(1993)