

Ni 담지촉매에서 이산화탄소에 의한 메탄개질반응 특성

오영삼, 백영순, 방효선
한국가스공사 연구개발원 화학공정연구팀

Activities of Ni catalysts for the methane reforming with carbon dioxide

Young-sam Oh, Young-soon Baek, Hyo-sum Pang
Korea Gas Corporation R&D Center 638-1, Ansan 425-150, Korea

1. 서론

현재 합성가스는 주로 메탄의 수증기 개질반응에 의해 생산되고 있다. 이런 반응은 많은 에너지, 높은 H_2/CO 생성 비율, 일산화탄소의 낮은 선택도 등과 같은 극한 반응이다. 이 외에 메탄의 부분산화 반응은 앞의 문제를 탈피할 수 있지만 위험하고 운전하기 어렵다. 이러한 접근방식은 단점으로 남아 있어 메탄의 산화반응과 수증기 개질반응의 대안으로 이산화탄소에 의한 메탄의 개질반응에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 같은 이산화탄소/메탄 개질반응에 대한 연구는 주로 천연가스의 주성분인 메탄을 환원제로 이용하여 합성가스나 직접 메탄올과 같은 유용한 물질을 만들려는 연구가 주류를 이루고 있다. 이 분야의 연구 방향은 보다 낮은 온도에서 우수한 활성을 보이며 코크의 생성과 소결에 의한 비활성화에 강한 촉매의 개발에 초점이 모아지고 있으며, 특히 이산화탄소 개질반응에서 코크의 형성을 억제하는 촉매의 개발이 매우 중요하다.

이산화탄소/메탄 개질반응 촉매로는 크게 니켈 담지촉매와 백금, 팔라듐, 로듐 등 귀금속 담지촉매의 두 가지 계열로 대별할 수 있는데, 활성이 좋은 상업용 촉매는 가격이 비싸기 때문에 기존의 수증기 개질반응에 활성이 좋은 것으로 알려진 니켈 촉매를 중심으로 개발이 이루어지고 있다. 이산화탄소/메탄 개질반응은 수증기 개질반응과는 달리 촉매층 내의 탄소침적 가능성이 높기 때문에 기존의 수증기 개질반응을 위한 촉매에 알칼리 금속을 첨가하는 담체의 변화나 활성 물질의 첨가를 통하여 탄소의 침적을 억제하는 연구도 이루어지고 있다. 몇몇 연구에서 이산화탄소 개질반응에서 수증기는 이산화탄소의 개질반응을 방해하는 효과가 있음을 보고된 바가 있다¹⁾. 이러한 반응에 많은 물질들이 언급되고 있으나, 그 중에서 Ni 담지촉매와 귀금속 담지촉매가 여전히 가능성 있는 것으로 보여지고 있다.

본 연구에서는 화석연료, 특히 천연가스 연소에 의해 발생하는 배기가스 중에는 이산화탄소, 미반응 탄화수소, 뿐만 아니라 수분이 약 10-15% 함유되어 있는데, 이러한 수분을 또 하나의 반응물로서 이용하여 이산화탄소의 재활용을 통한 고부가가치의 합성가스를 제조하고자 하였다. 특히, 이산화탄소 배출원에 포함된 수증기를 동시에 이용할 수 있는 방안을 마련해 보기 위하여 이산화탄소에 의한 메탄 개질반응에 있어서의 수분의 효과를 알아보고 효과적인 담체를 선정하여 개질반응에 대한 활성 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

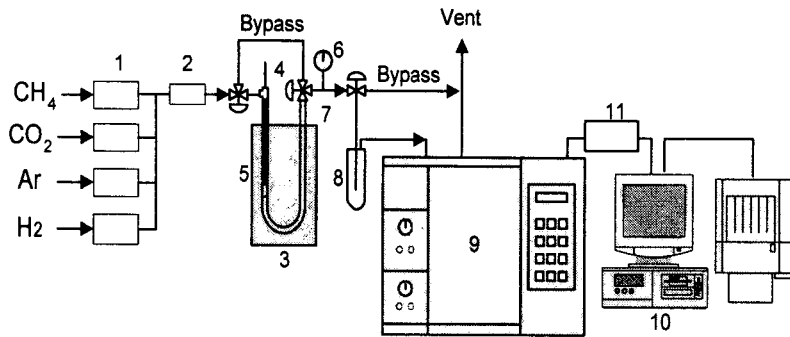
본 연구에서는 이산화탄소 개질반응에서의 물과 담체의 영향을 살펴보기 위해 활성촉매로 현재 가장 널리 연구되고 있는 Ni를 사용하였으며, 이는 알루미늄과 제올라이트 담체에 함침법에 의해서 제조하였다. 담체로서는 Table 1에 나타난 것처럼 상업용 γ - Al_2O_3 (Sumitomo Chem.), 졸-겔법으로 제조한 Al_2O_3 , 그리고 제올라이트(High Silica Zeolite: HSZ, JRC Co.)가 사용되었다. Ni 담지량에 따른 영향을 살펴보기 위하여 Ni 담지량을 각각 3 wt%, 5 wt%, 7 wt%, 10 wt%, 15 wt% 그리고 20 wt%로 변화시켜 촉매를 함침법으로 제조하였으며, 비교를 위한 상업용 개질촉매로는 H사의 R6 촉매와 I사의 I4 촉매를 사용하였다.

Table 1. Physical properties of the supports and catalysts

Items	Property and components			comment	
	BET area (m^2/g)	Avg. pore size(\AA)	Avg. pore volume(cc/g)		
Support	Al_2O_3 (1)	182.7	197.8	0.977	prepared by sol-gel method, aging for 72hr, calcination at 600°C , 2hr
	Al_2O_3 (2)	252.7	69.4	0.437	prepared by sol-gel method, aging for 1hr, calcination at 600°C , 2hr
	Al_2O_3 (3)	224.2	122.4	0.69	Sumitomo Chem.
	HSZ	390HUA, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=390$			UHS-USY, JRC
Catalyst	R6	15wt% NiO, 85wt% $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 0.1wt% SiO_2		Natural Gas steam reforming catalyst, H. Co.	
	I4	22wt% NiO, 79wt% Al_2O_3 , 11wt% MgO , 13wt% CaO , 16wt% SiO_2 , 7wt% K_2O		Naphtha steam reforming catalyst, I. Co.	

2.2. 반응활성 실험

이산화탄소에 의한 메탄 개질반응에서 반응온도에 따른 촉매 활성을 알아보기 위하여 Figure 1과 같은 연속흐름 반응장치를 이용하였으며, 이때 반응가스는 99.99% 메탄, 99.99% 이산화탄소, 99.99% 알콘을 사용하였다. 메탄과 이산화탄소 그리고 희석가스인 알콘의 몰비를 1: 1: 3이 되도록 질량 유량조절기(MFC)에 의해 혼합 사용하였으며, 반응가스의 전체유량이 80ml/min이 되도록 조절하여 실험하였다. 반응실험에 사용한 촉매의 양은 0.1g($\text{SV}=24,000\text{hr}^{-1}$)을 사용하였고, 반응은 상압에서 일어나도록 하였다. 수분의 영향을 살펴보기 위하여 가습기에 의해 수증기가 반응기로 유입되도록 하였으며, 수증기량의 조절은 가습기(2)의 온도를 조절하여 물의 포화온도에 따른 습도를 조절하는 방법을 사용하였다.



- | | | |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1. Mass flow meter | 2. Mixer & Vaporizer | 3. Furnace |
| 4. Thermocouple | 5. U-type quartz tube | 6. Pressure gauge |
| 7. Three-way valve | 8. Water trap | 9. Gas chromatography |
| 10. Computer | 11. Data transformer | |

Figure 1. Experimental apparatus

반응기는 내경 10mm, 길이 80mm(반응관 전체길이 220mm)의 U-Type Quartz 반응기를 사용하였으며, 촉매는 20~40 mesh크기로 분쇄하여 반응실험에 사용하였다. 반응실험 전에 10%의 수소 30ml/min를 600°C까지 10°C/min속도로 올리고 2시간 동안 유지시키면서 촉매를 환원시킨 후 반응실험을 행하였다.

생성가스의 분석은 헬륨을 운반기체로 하여 영린 가스크로마토그래피(M600D)의 TCD 검출기를 이용하여 on-line으로 분석하였으며, 수소, 알콘, 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소 등을 분석하기 위하여 컬럼은 Carboxen 1000을 사용하였다.

2.3. 촉매 특성실험

이산화탄소 개질반응 후의 촉매들에 대한 탄소침적 정도를 알아보기 위하여 TGA 분석을 실시하였다. TGA 분석시 촉매에 흡착된 수분으로 인한 영향을 줄이기 위하여 촉매는 초기에 100°C에서 1시간 정도 유지시켜 전처리하고 2°C/min의 속도로 800°C까지 온도를 올리며 무게감량과 표준 샘플과의 온도차를 측정하는 방법을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 물의 영향 및 촉매의 활성

이산화탄소/메탄 개질반응에서 물 유무 및 함량에 따른 이산화탄소와 메탄 분해활성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 5wt% Ni/Al₂O₃(3) 촉매를 사용하여 실험한 결과를 Figure 2에 나타냈다. 반응물에 사용된 물의 함량은 10, 15, 20%로 변화시키면서 반응온도에 따른 메탄 및 이산화탄소 전환율을 살펴보았다. 그림에서 보는 것처럼 물을 첨가함에 따라 메탄 전환율은 약 20% 이상 증가한 것으로 나타났으며, 물 첨가량은 15~20% 부근에서 최대점을 보이고 있다. 반면 이산화탄소 전환율의 경우 메탄의 경향과는 반대로 물 첨가량이 증가함에 따라 분해 활성이 약 10% 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이는 이

이산화탄소와 수증기가 동시에 존재할 때는 활성화 에너지가 낮은 수증기 개질반응이 이산화탄소 개질반응보다 촉진되기 때문에 이산화탄소 전환율이 낮아진 것으로 반응물중의 물은 이산화탄소 개질반응을 방해하는 효과가 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 문헌²⁾이 수증기와 이산화탄소 혼합 개질반응에서 이산화탄소 전환율이 반응물중의 물 첨가에 따라 감소된다는 결과와 일치하고 있다. 한편 Figure 3에 이산화탄소/메탄 개질반응에서 다양한 촉매에 대하여 이산화탄소와 메탄의 분해 활성을 300~800°C 온도 범위에서 측정한 전환율을 나타냈다. 물 첨가에 대한 영향에 대하여 실험한 모든 담체에서 같은 경향을 보여주었다.

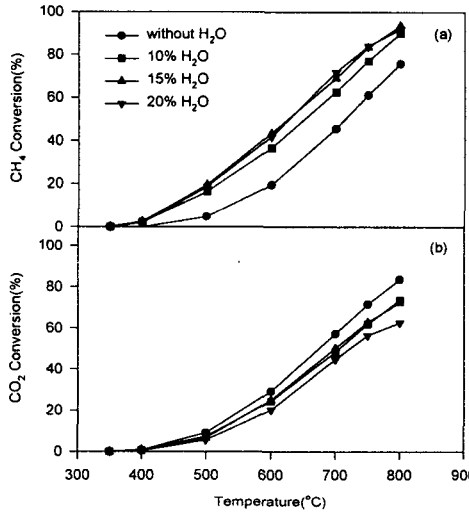


Figure 2. The effect of water contents on methane conversion(a) and carbon dioxide conversion(b) over 5 wt% Ni/Al₂O₃(3)

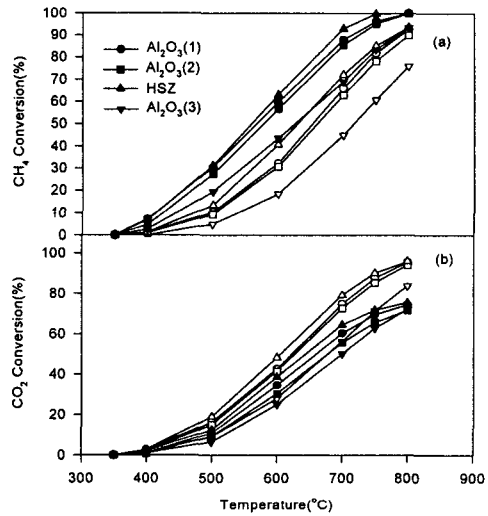


Figure 3. The effect of supports and water on methane conversion(a) and carbon dioxide conversion(b) over 5 wt% Ni catalysts (open : without H₂O, closed : with 15% H₂O)

Figure 4는 촉매의 탄소 침적에 관하여 알아보기 위해 물량의 변화에 따른 활성 실험한 촉매들의 열분석 결과를 나타낸 것이다. 전반적으로 무게 변화는 일정한 것으로 나타났으나 500~700°C 부근의 연소반응에 의한 탄소 탈착으로 나타나는 피크는 반응물 내 물이 없을 경우에 약간 나타날 뿐, 물이 있는 조건에서의 실험결과에서는 보이지 않아 탄소 침적이 거의 없는 것으로 보여진다. 다만 20% 물의 경우에만 무게 감량이 크게 나타나는 현상을 보였다. 이것은 촉매 내의 비교적 큰 기공 속에 존재하는 수분이 쉽게 탈착되면서 발생하는 것으로 나타난 것으로 사료되며 이산화탄소/메탄 개질반응에서 물의 존재는 탄소의 침적 생성을 방지할 수 있다는 결과를 얻었다.

3.2 Ni 담지량에 따른 영향

일반적으로 이산화탄소/메탄 개질반응의 활성점은 환원된 Ni임으로 활성점인 Ni의 함량이 높을수록 개질반응에 대한 활성이 높아진다. 따라서 Ni의 담지량에 따른 이산화탄소와 메탄의 분해 활성을 살펴보기 위하여 3, 5, 7, 10, 15, 20 wt% Ni를 담지시킨

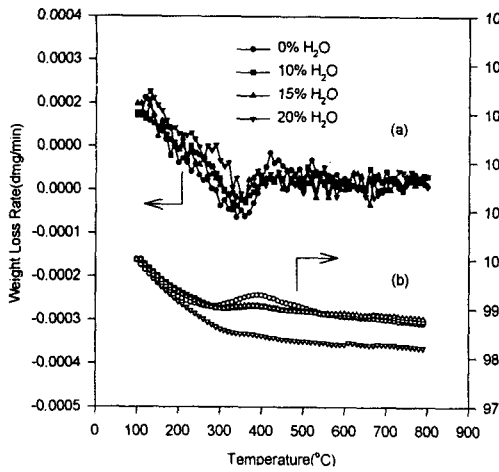


Figure 4. Effect of water contents on the derivative weight loss(a) and weight loss(b) at the thermogravimetry analysis over of 5 wt% Ni/Al₂O₃(3) catalysts after carbon dioxide reforming reaction

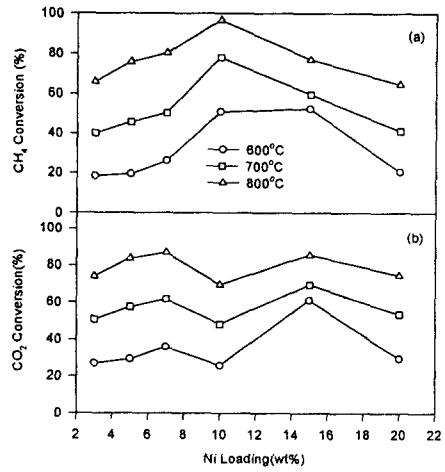


Figure 5. The effect of Ni loading on methane conversion(a) and carbon dioxide conversion(b) over Ni/Al₂O₃(3) catalyst without H₂O

Ni/Al₂O₃(3) 촉매를 이용하여 실험한 결과를 Figure 5에 나타낸 것이다. Ni 담지량이 많을수록 메탄의 전환율이 증가하는 일반적인 경향을 보이다가 담지량 10wt% 이상에서는 오히려 메탄의 전환율이 낮아지는 경향을 보이고 있다. 따라서 이산화탄소에 의한 메탄 개질반응의 활성점으로 작용하는 환원된 Ni 최적 담지량은 약 10wt%가 적당한 것으로 사료된다. 그러나 이산화탄소 전환율의 경우 메탄의 전환율처럼 Ni 담지량이 증가하다가 담지량 10wt% 부근에서 전환율이 상당히 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이는 Ni 담지량이 10 wt%에서 이산화탄소 개질반응보다는 수증기 개질반응이 우세하게 일어날 뿐 아니라 다량의 탄소 침적으로 이산화탄소 분해 반응이 매우 낮게 나타난 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Figure 6에 나타난 것과 같이 개질반응에 의해 생성된 수소와 일산화탄소 생성량도 10 wt%의 Ni⁰ 담지된 촉매의 경우에서 경향을 얻을 수 있었다.

Figure 7은 Al₂O₃(3) 담체에 Ni의 함량을 변화시켜 담지한 Ni/Al₂O₃(3) 촉매를 이용하여 이산화탄소/메탄 개질반응 후의 촉매들에 대한 열분석 결과를 나타낸 것이다. Ni 담지량이 7 wt% 이하에서는 500~700°C에서 피크가 나타나지 않아 탄소 침적이 거의 없는 것으로 보이나 담지량 10 wt%와 15 wt%의 경우 나타나 400~600°C 부근에서 피크가 나타나 탄소가 침적된 것을 보여주고 있으며 Ni 담지량이 많아질수록 탄소 침적량이 많아지는 것으로 나타났다. 이는 많은 분해 활성으로 인하여 탄소 침적 생성속도가 빠르게 나타난 것으로 보여진다. 따라서 TGA 분석결과와 활성실험 결과를 같이 고려해 보았을 때 Ni 함량의 증가는 메탄의 활성을 증가시키지만 메탄의 활성이 극대점을 가진 후 감소되는 현상은 Ni 함량 증가에 따른 반응 중 생성된 탄소 침적량 증가로 말미암아 활성이 감소하는 것으로 판단된다. 그리고 탄소침적으로 인하여 비활성화 된 촉매들을 600°C의 공기 중에서 재생시킨 후 다시 반응실험을 하였을 경우, 반응활성이 있는 것으로 보아 이산화탄소 개질반응에서 촉매활성 감소는 단지 탄소침적에 의한 비활성화가 주된 원인인 것

으로 보여진다.

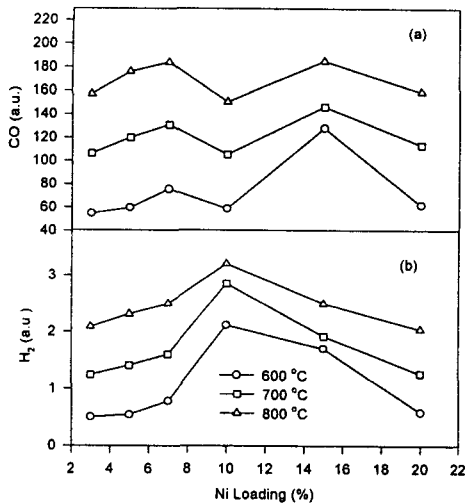


Figure 6. Effect of the Ni loading on the H₂(a) & CO production(b) over Ni/Al₂O₃(3) catalyst without H₂O condition

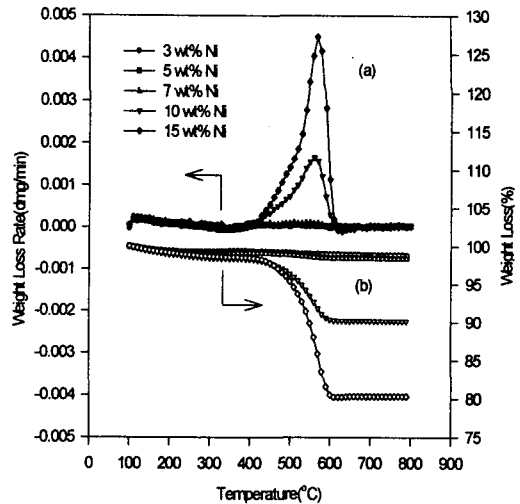


Figure 7. Effect of Ni loading on the derivative weight loss(a) and weight loss(b) at the thermogravity analysis over Ni/Al₂O₃(3) catalysts after carbon dioxide reforming reaction without water

감사의 글

본 연구에 필요한 촉매를 제공해 주신 서남대학교 화학공학과 유경준 박사님께 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Bhatm R.N. and Sachtler, W.M.H., *Applied Catalysis A: General*, 150, pp279-296(1997)
2. 문광익, 김철현, 최재성, 이시훈, 김영걸, 이재성, *한국화학공학*, Vol.35, No.6, pp 883-889(1997)
3. 오영삼, 백영순, 이재의, 목영일, *한국에너지공학*, Vol.8, No.1, p34-47(1999)
4. Wang, S., Lu, G.Q. and Millar, G.J., *J. of Energy Fuels*, Vol.10 pp896-904(1996)
5. Bradford, M.C.J. and Vannice, M.A., *Appl. Catal.*, Vol.142, pp73-96(1996)
6. Tavares, M.T., Alstrup, I. and Berrisdo, C.A., *J. of Catal.*, Vol.147, pp525-534(1994)
7. Shaobin, W. and Lu, G.Q., *Energy & Fuel*, Vol.12, pp248-256(1998)
8. Osaki, T., Masuda, H. and Mori, T., *Catal. Lett.*, Vol.29, pp33-37(1994)