

CuO-mixed oxide 촉매를 이용한 메탄올 부분산화반응과
수증기 개질반응

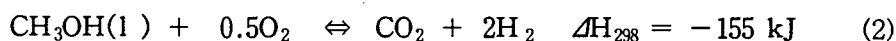
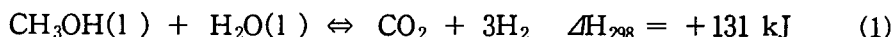
CuO-mixed oxide catalysts for methanol partial oxidation and
steam reforming

김동현, 조종훈, 임미숙

경북대학교 화학공학과

1. 서론

메탄올 자열개질반응(autothermal reforming)은 메탄올을 이용한 수소제조에서 중요한 반응이다. 이 반응은 흡열반응인 수증기개질반응 식(1) 과 발열반응인 부분산화반응 식(2)를 조합하여 전체로는 열수지의 균형을 이루도록 함으로서 열전달단계를 제거하여 반응기구조를 보다 간단히 하고 또한 부하추종성을 향상시킬 수 있다.



반응기에서 자열반응이 진행될 때 반응기 전단부에서 부분산화반응이 주로 진행되고 여기에서 발생한 열이 반응기 후단부로 전달되면서 수증기개질에 사용되기 때문에 반응기 전단부에서 400 °C 까지 온도가 상승하는 hot-spot 가 관찰되고 있다.[1] Cu-Zn-Al계 상업용 촉매들이 이 반응에 좋은 활성을 보이고 있다. 그러나 이 촉매들은 200 - 300 °C 범위에서는 좋은 활성을 유지하나 그 이상의 온도에서는 쉽게 열화되어 자열개질반응에 사용하기에는 부적절하다.

반면 백금등 귀금속촉매는 높은 내열온도를 갖고 있으며 부분산화 활성이 우수하여 이러한 자열개질 반응에 사용할 수 있으나 CO를 경유하는 반응경로 때문에 CO의 생성이 많아지고 따라서 수소 생성 효율을 증가시키기 위해서는 개질기 다음 단계로 수성가스 전화반응단계를 추가로 설치하여야 하는 문제점이 있다. 이와 달리 구리계 촉매는 이산화탄소 경유 반응경로를 나타내므로 적절한 운전조건에서는 미량의 CO 만 발생되어 수성가스전화단계가 불필요하고 따라서 개질반응기를 보다 간단하게 구성할 수 있게되는 중요한 장점이 있다. 그러나 아직 구리계 촉매로 우수한 활성과 만족할 만한 내열성을 보이는 촉매는 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 자열개질에 적합한 400 °C이상의 내열성을 갖는 촉매를 개발하고자 다양한 구리계 촉매를 제조하고 그 내열성 및 반응성을 조사하였다.

2. 실험

귀금속을 포함하는 촉매에 대한 개질반응의 활성을 확인하기 위해 γ -alumina(BET 표면적 150m²/g, 0.25-0.35mm)에 Ce을 incipient wetness방법으로 담지하고 여기에 Pt를 동일한 방법으로 담지하였다. Pt/CeO₂는 메탄올 분해반응과 수성가스 전화반응에 좋은 활성을 보이는 것으로 보고 되어 있다[2,3].

제조된 촉매와 비교를 위해 Cu-Zn-Al계 상업용 촉매는 ICI 33-5 촉매가 사용되었고, pellet형태의 촉매를 0.25-0.35mm 크기로 분쇄하여 사용하였다. CuO-mixed oxide촉매로는 CuO-CeO₂가 공침법으로 제조되었으며, La을 포함하는 촉매도 제조하였다. 촉매의 크기는 ICI 33-5와 동일하며, 사용된 촉매량은 모두 1g이었다. ICI 33-5의 경우 반응전 촉매의 환원과정이 필요하며, 촉매의 환원은 230℃미만에서 서서히 진행하였다[5]. 제조된 CuO-mixed oxide촉매는 환원과정 없이 반응을 시작하였다. 반응물로는 메탄올과 물을 몰비로 1:2로 혼합하여 사용하였고 부분산화반응시 산소와 메탄올의 비가 0.1이 되게 유입되었다. 액상의 반응물은 Liquid pump를 이용하여 메탄올이 0.194-0.256mol/hr로 사용되었고 반응기로 들어가기 전에 300℃의 기화기를 거친 후 기체상태로 반응기에 유입되었다. 부분산화 및 수증기 개질반응의 반응기로는 외경 1/4인치 길이 45cm의 stainless steel tube을 사용하였으며, 액상의 반응물이 기화된 후 반응기를 거쳐 분석에 들어가는 모든 반응시스템은 응축을 막기 위해 200℃로 유지하였다. 생성물의 분석은 두 대의 GC를 사용하였으며, 액상의 반응물을 포함한 CO₂, H₂O, CH₃OH 의 성분분석에는 propak Q컬럼이 사용되었고, O₂, CO, CO₂의 분리에는 carboxene컬럼 (Alltech)을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

alumina에 Pt와 Ce을 담지한 귀금속계 촉매의 경우 400℃이상의 고온에서도 비활성화는 일어나지 않았지만 담체로 사용한 Al로 인해 200℃-350℃영역에서 부산물로 dimethylether가 생성되었다. 또한 반응이 메탄올 분해 반응과 수성가스전화반응의 단계로 진행되므로 400℃이상에서 10%이상의 CO가 발생되었다. 반면, ICI 33-5촉매와 CuO-mixed oxide 촉매를 포함하는 Cu계 촉매의 경우 메탄올로부터 formaldehyde와 수소가 생기고 formaldehyde와 물과의 반응에서 생기는 formate의 분해에서 CO₂가 생성되는 반응경로를 통한다. 이 때 생성되는 CO는 역수성가스전화반응에 의한 것으로 귀금속 촉매에 비해 생성되는 CO의 양은 상당히 줄일 수 있다. ICI 33-5촉매와 CuO-mixed oxide 촉매에 대해 온도에 따른 수증기 개질반응의 메탄올 전화율을 Fig.1에 나타내었다. ICI 33-5는 저온활성이 우수한 촉매로 알려져 있는 바와 같이 270℃에서 전화를 100%에 도달하였고, CO는 0.8%정도 생성되었다. 제조된 4가지의 CuO-mixed oxide촉매는 La_{0.1}Cu_{0.05}Ce_{0.85}O_x, Cu_{0.05}Ce_{0.95}O_x, La_{0.01}Cu_{0.2}Ce_{0.79}O_x, La_{0.05}Cu_{0.2}Ce_{0.75}O_x이며, ICI 33-5에 비해 같은온도에 대한 전화율이 떨어지지만 350℃이상에서 전화를 100%에 도달한다. 생성되는 CO의 양은 La_{0.1}Cu_{0.05}Ce_{0.85}O_x을 제외하고 460℃정도의 고온에서도 2-3%정도였다. La_{0.1}Cu_{0.05}Ce_{0.85}O_x의 경우 500℃이상에서 전화를 100%에 도달하나 이 때 CO의 양은 6.3%정도였다.

각각의 촉매의 비활성화 정도를 확인하기 위해 전화율이 100%에 도달한 후 다시 낮은 온도에서 반응을 진행하였다. 각각의 촉매 모두 비활성화 현상이 확인되었으며, 촉매를 10%O₂/H₂ 혼합물로 300℃에서 산화 반응 후 활성이 되돌아오는 것을 확인하였다. 따라서 비활성화는 carbon coking에 의한 것으로 보여진다.

ICI 33-5촉매는 반응온도가 400°C 이상이 되면 oxidation과정을 거치더라고 활성이 완전히 되돌아오지 않았다. $\text{Cu}_{0.05}\text{Ce}_{0.95}\text{O}_x$ (Fig.2)의 경우 다른 촉매와 달리 340°C에서 최고의 전환율을 보이는데 산화 반응 후 촉매의 활성이 되돌아오는 것을 볼 수 있었으며, 이 때 CO의 양은 0.5% 미만이었다.

$\text{La}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{Ce}_{0.79}\text{O}_x$ (Fig.3)는 400°C에서 그 전환율이 100%가 되며 이 촉매 또한 400°C 이상에서는 비활성화가 되었다. 이 촉매의 경우 반응물에 산소를 유입하고 부분산화 반응을 진행하였는데 처음의 촉매 활성을 유지하지 못했지만 400°C 이상에서는 98%이상의 전환율을 얻을 수 있었다. 부분산화 반응 후 $\text{Cu}_{0.05}\text{Ce}_{0.95}\text{O}_x$ 와 동일하게 oxidation을 한 후는 반응을 진행하였는데 부분산화 반응과 동일한 활성을 보였다.

$\text{La}_{0.05}\text{Cu}_{0.2}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_x$ (Fig.4)의 경우는 320°C 이상에서 그 전환율은 100%에 도달하고 반응 후 마찬가지로 비활성화가 관찰되었다. 하지만 이 촉매의 경우 oxidation후 촉매의 활성이 완전히 회복되었고 340°C에서 CO는 1.8%가 생성되었다.

$\text{La}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_x$ (Fig.5)는 485°C에서 전환율 100%에 도달하였는데 다른 촉매에 비해 6.3%정도의 많은 양의 CO가 생성되었다. 비활성화 후 oxidation과정을 거치고 반응을 진행 시켰을 때 촉매의 활성이 회복되었지만 다시 저온에서 반응을 진행하면 처음의 비활성화 보다 더욱 심각한 활성 저하가 나타났고 이때 CO의 양도 460°C에서 10%이상 생성되었다. 이 후 부분산화 반응을 진행하였지만 활성은 더 이상 회복되지 않았다. 이 촉매의 경우 다른 촉매에 비해 많은 양의 CO가 생성되는데 이것은 고온에서 Cu와 Ce가 새로운 형태의 산화물을 형성하여 반응경로가 달라지는 것으로 추측된다.

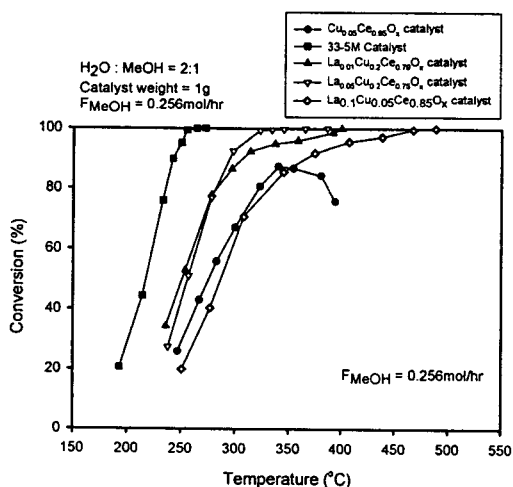


그림 1 각각의 촉매에 대한 활성비교

4. 결론

본 연구에서는 Cu-Zn-Al의 상용촉매인 ICI 33-5촉매와 CuO-mixed oxide에 대한 메탄올 개질 반응 및 부분산화반응에 대한 활성 비교하였다. 사용된 모든 촉매가 Cu가 포함된 촉매로써 메탄올 개질 반응 및 부분산화반응에 좋은 활성을 보이나 400°C 이상의 고온에서 심각한 비활성화가 일어남을 확인하였다. 따라서, Ce이외의 다른 산화물의 첨가에 따른 내열성을 조사하여 고온에도 장시간 활성을 유지할 수 있는 촉매에 대한 연구가 요구되어 진다.

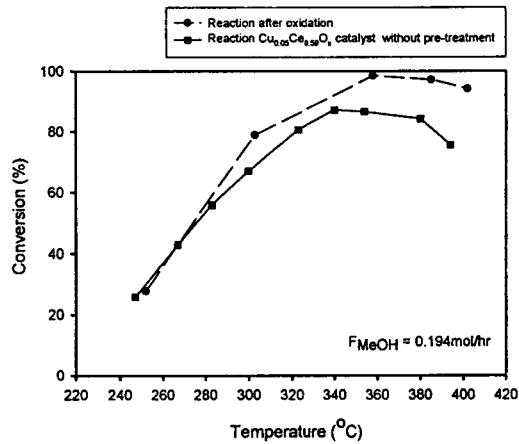


그림 2 촉매 Cu_{0.05}Ce_{0.95}O_x의 oxidation 전과후의 비교

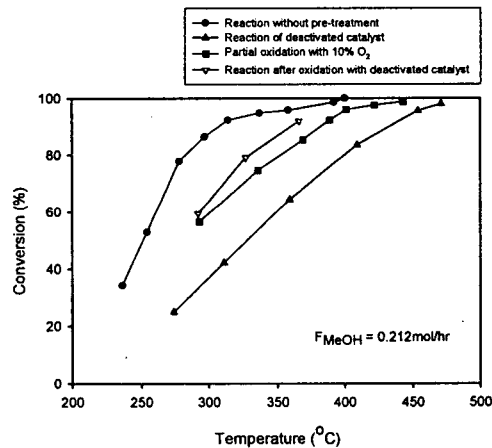


그림 3 촉매 La_{0.01}Cu_{0.2}Ce_{0.79}O_x의 활성

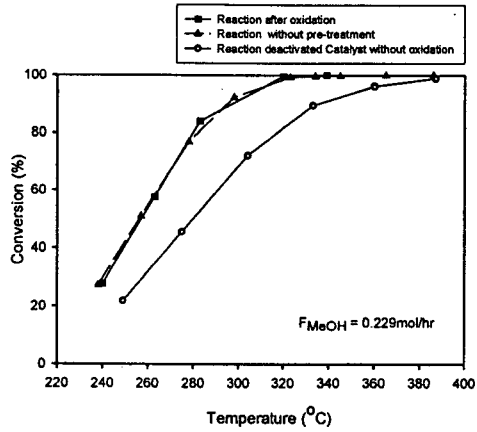


그림 4 촉매 $\text{La}_{0.05}\text{Cu}_{0.2}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_x$ 의 활성

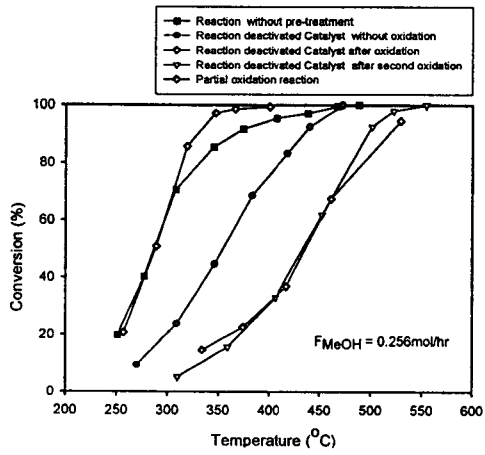


그림 5 촉매 $\text{La}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_x$ 의 활성

【참고문헌】

- [1] 정진혁, "메탄을 부분산화 개질반응을 이용한 10kW급 연료전지용 수소의 제조" 경북대학교 공학석사 학위논문, 경북대학교 대학원
- [2] S.Imamura, T.Higashihara, Y.Saito, H. Aritani, H.Kanai, Y.Matsumura, and N.Tsuda, Catalysis Today 50 (1999) 369-380
- [3] T.Bunluesin, R.J. Gorte and G.W.Graham, Applied Catalysis B. 15(1998) 107-114
- [4] Martyn V. Twigg, "Reduction of Low-temperature shift catalyst", CATALYST HANDBOOK, second edition, p 166-171, Wolfe Publishing Ltd.