

전이금속으로 치환된 하이드로탈사이트 촉매에 의한 메탄의 부분산화

이 승환¹⁾, 곽 정훈¹⁾, 남 석우²⁾, 임 태훈²⁾, 홍 성안²⁾, 윤 기준^{1)*}

Partial Oxidation Of Methane over Transition metal-substituted Hydrotalcite Catalysts

Seung-hwan Lee¹⁾, Jung Hun Kwak¹⁾, Suk-Woo Nam²⁾, Tae Hoon Lim²⁾, Seong-Ahn Lim²⁾ and
Ki June Yoon^{1)*}

Key words : Hydrotalcite(하이드로탈사이트), Partial oxidation of methane(메탄부분산화), Hydrogen production(수소생산)

Abstract : 고정층반응기에서 여러 가지 전이금속으로 치환된 하이드로탈사이트($[M_xM_{6-x}Al_2(OH)_{16}(CO_3)^2] \cdot H_2O$; M: 전이금속(Ni, Mn, Co, Cu, Zn) x: 전이금속 치환비(x=0.5~6))를 합성하고 이를 소성한 후 메탄의 부분산화 반응에 사용하였다. 반응 시 도입되는 CH_4/O_2 비는 2로 하고VHSV=120,000 $cm^3/g h$, 온도를 500°C 부터 50°C 간격으로 하여 800°C까지 수행하였다. 실험결과 다른 전이금속들 중에서 니켈로 치환된 촉매가 대체적으로 부분산화반응을 촉진시키는데 좋은 것으로 나타났으며, 실험 결과 니켈의 hydrotalcite 중의 치환비(x)에 따른 차이는 별로 없었다.

1. 서 론

천연가스는 석유에 비해서 비교적 풍부하게 매장되어 있기 때문에 이를 대체할 에너지원으로 그 가능성이 현실적으로 큰 편이다. 천연가스의 주성분은 메탄이며, 이것의 개질반응에 의해 수소를 생산하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 메탄의 개질반응은 크게 수증기개질반응, 부분산화반응 그리고 두 반응을 동시에 진행시키는 자율개질 반응이 있는데, 이 중 수증기개질반응의 경우 현재 상업 공정이 운전중에 있는 등 기술적으로 가장 많은 연구가 되어 있지만, 흡열반응이기 때문에 외부에서 열 공급이 필요하고, 반응 중 촉매 표면에 생기는 코킹을 제거하기 위해서 양론비 보다 과량의 수증기를 사용해야 되는 등 에너지 효율적인 면에서도 단점이 있고 별도의 수증기 발생장치를 사용해야 되기 때문에 공정이 복잡해지고 공간을 많이 차지하게 되는 등의 제약이 있다[1]. 반면 부분산화반응의 경우, 반응자체가 발열반응이므로 외부의 열공급이 최소화 되어 에너지 효율이 우수한 편이고, 수소의 수율이 수증기개질반응에 비해서 적은 편이나, 상대적으로 온실가스 배출량이 작으면서 코킹이 적고, 수증기 발생을 위한 별도의 장치가 필요 없기 때문에 반응 장치를 적은 공간 내에 간단하게 만들 수 있는 장점이 있다.

부분산화를 위한 촉매로서 일반적으로 알루미늄 나등의 물질에 여러 귀금속을 함침시켜 사용하고 있다. 귀금속 담지촉매는 활성 및 안정성이 뛰어나면서 코킹의 발생이 적다는 장점이 있으나, 촉매 제조 비용이 많이 들기 때문에 최근에는 이를 대신해 귀금속 담지 촉매와 비슷한 활성을 나타내면서도 값이 비교적 저렴한 니켈이 포함된 촉매가 많이 사용되고 있다.

그러나 니켈을 사용한 촉매를 사용할 경우 부분산화 반응 뿐 아니라 코킹발생을 촉진시키는 역할도 함께 하기 때문에 이를 최소화 하기 위해서는 촉매에 포함되는 니켈의 입자가 작으면서 이것이 표면에 골고루 분산될 수 있도록 촉매를 제조할 필요성이 있다[2,3].

하이드로탈사이트는 두 개의 브루사이트(brucite; $(Mg(OH)_2$ like structure)층 사이에 $(OH)^-$ 및 $(CO_3)^{2-}$ 등 음이온이 결합이 되는 구조로 되어있고

-
- 1) 성균관대학교 화학공학과
E-mail : alfman@hanmail.net
Tel : (031)290-7266 Fax : (031)290-7272
 - 1)* 성균관대학교 화학공학과 교수
E-mail : kijyoon@skku.edu
Tel : (031)290-7244 Fax : (031)290-7272
 - 2) 한국과학기술원 연료전지센터
E-mail : thlim@kist.re.kr
Tel : (02)958-5273 Fax : (02)958-5199

브루사이트 층 표면에는 Mg 및 Al 이온이 골고루 분포되어 있다[4]. 따라서 Mg의 일부를 Ni로 치환할 경우 Ni을 층 표면에 골고루 분산시킬 수 있으며 이것을 소성하여 oxide형태로 변화시킨 후 이를 개질반응의 촉매로 사용할 경우 Ni이 활성점 역할을 하여 반응을 촉진시키면서 코킹 발생이 최소화 되어 촉매의 안정성이 향상되는 것으로 알려졌으나[3,5], 활성이 최적화 될 수 있는 Ni의 최적 함량에 대한 연구가 진행되고 있는지는 밝혀진 바 없다.

본 실험에서는 Mg의 일부를 각기 다른 Ni 치환비를 적용하여 하이드로탈사이트를 합성한 후 이를 소성하여 촉매를 제조하고 메탄의 부분산화반응을 수행하여 성능을 관찰하였으며, 주기율표상에서 Ni과 같은 철족에 속해있는 Co 및 +2가를 갖는 전이금속인 Zn, Mn, Cu 등을 치환하여 같은 실험을 하여 그 성능을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1 촉매 제조

Mg가 전이금속으로 치환된 하이드로탈사이트 ($[M_xMg_{6-x}Al_2(OH)_{16}(CO_3)^2] \cdot H_2O$; M: 전이금속(Ni, Mn, Co, Cu, Zn) x: 전이금속 치환비(x=0.5~6))는 기존에 소개된 공침법에 의해 합성하였다[4]. 마그네슘 질산염 및 치환시키고자 할 전이금속의 질산염과 알루미늄 질산염을 물에 같이 녹여 수용액을 만든다. 이 때 (Mg+M)/Al 비는 3으로 고정했다. 질산염 수용액과 반응시킬 Na_2CO_3 및 NaOH을 역시 물에 녹여 수용액을 만든다. 두 수용액은 반응기에 분당 30ml의 속도로 동시 투입하고, 투입 완료 후 상온에서 한참 교반시키면서 pH를 9-10 정도가 되도록 조절한 후 온도를 승온하여 80°C~85°C로 유지 시킨 상태에서 24시간동안 교반 하였다. 생성된 하이드로탈사이트를 여과하여 남은 침전물을 증류수로 여러 차례 세척을 하여 남아 있는 이물질들을 완벽히 제거한 후 90°C에서 24시간 건조했다. 건조된 하이드로탈사이트는 40-80 mesh 정도로 분쇄 후 800°C에서 6시간 동안 소성하여 최종적인 촉매를 제조했다(Table 1).

2.2 반응 실험

촉매 반응기는 외경 10mm(내경 8 mm)이며 중앙 부분이 약 6 mm로 축소된 형태를 가지는 석영관을 사용하였으며, 촉매층은 반응기 중앙의 축소 부분에 암면(rock wool)을 받힌 다음 그 위에 촉매를 충전하여 만들고, 그 위에 K-type의 열전대(thermocouple)를 넣어 촉매층 표면의 반응온도를 측정하였다.

실험에 사용된 촉매는 사용량을 0.05g으로 하였고, 촉매 희석제로 석영가루를 0.15g를 사용하였다. 반응물인 메탄과 산소의 도입비를 2로 하되 메탄의 분압을 0.16 atm 그리고 산소의 분압을 0.08 atm으로 고정하였다. 희석가스로 아르곤을 사용하였으며, 반응물의 총 도입유량은 100

cm³(STP)/min으로 하였다(VHSV=120,000cm³/g h). 반응은 800°C부터 시작하여 50°C 간격으로 온도를 내려 가면서 500°C까지 수행하였다. 생성 기체의 분석은 수분 제거트랩을 거쳐서 나온 기체를 on-line으로 연결된 두 대의 GC(영인과학 M600D (Supelco Carboxen1006™ column 장착), 영인과학 680D(Supelco HayeSepQ 80/100™ column 장착))를 통해 분석하였고 검출기는 열전도 검출기(TCD)를 사용하였다.

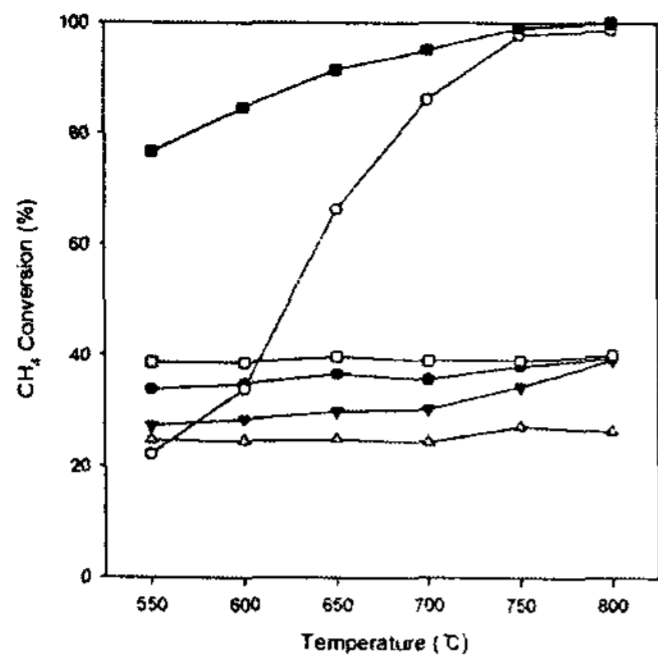
Table 1 실험에 사용된 촉매종류 및 BET 표면적

촉매 명칭	구성비 (M/Mg)/Al	BET표면적 (m ² /g)
HTlc	(0/6)/2	179
Co-HTlc	(2/4)/2	112
Cu-HTlc	(2/4)/2	71
Mn-HTlc	(2/4)/2	37
Zn-HTlc	(2/4)/2	97
Ni-HTlc(0.5)	(0.5/5.5)/2	215
Ni-HTlc(1)	(1/5)/2	177
Ni-HTlc(2)	(2/4)/2	177
Ni-HTlc(3)	(3/3)/2	164
Ni-HTlc(4)	(4/2)/2	162
Ni-HTlc(5)	(5/1)/2	173
Ni-HTlc(6)	(6/0)/2	178

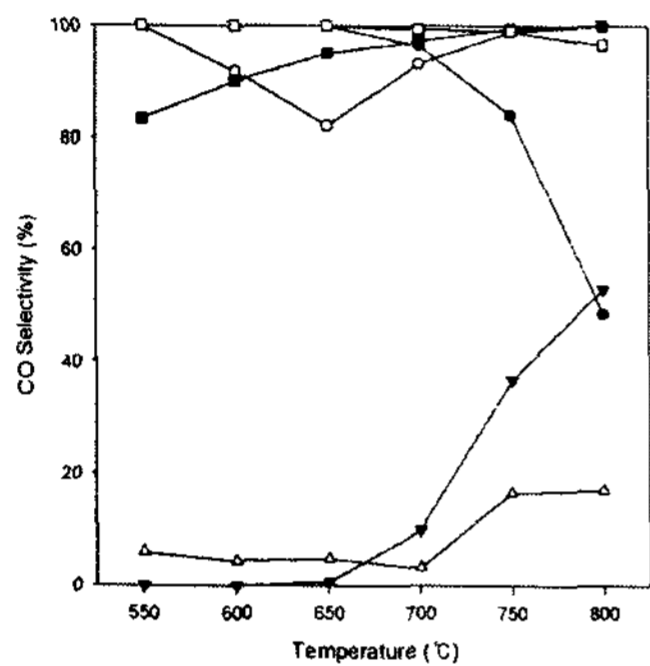
3. 실험 결과

3.1 전이금속 종류에 의한 영향

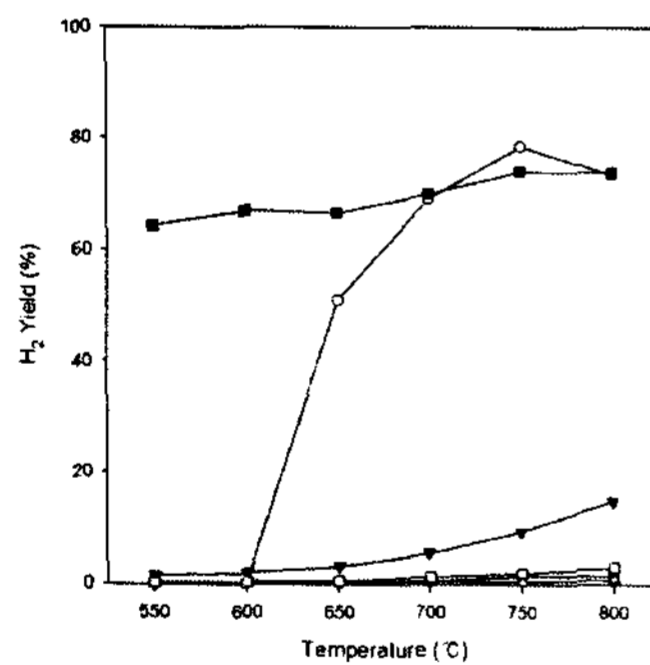
전이금속 종류 별로 치환하여 촉매를 제조하여 수행한 실험의 경우, Mg과 전이금속의 치환비(x)를 2로 고정하여 촉매를 제조한 후 이를 사용하여 반응실험을 수행했고 그 결과를 Fig.1에 나타냈다. Ni 및 Co로 치환된 촉매를 제외하고는 촉매 활성이 없는 것으로 나타났으며, 온도에 따른 활성의 증가 또한 거의 없는 것으로 나타났다. 특히 Cu와 Mn으로 치환된 촉매의 경우에는 CO₂의 선택도가 높게 나타나 부분산화반응보다 완전산화반응을 촉진시키는 것으로 나타났다. Ni로 치환된 경우는 반응 온도가 높아짐에 따라서 활성이 증가하는 경향을 보이면서 800°C에서 메탄 전환율이 100%에 근접하였고 수소 수율이 약 74%정도, CO의 선택도가 100%에 근접하는 등 부분산화반응을 촉진시키는 것으로 나타났으며, 비교적 낮은 온도인 600°C에서도 활성이 높게 유지되었다. Co로 치환된 경우는 약간 특이한데, 800°C에서 메탄 전환율이 100%에 근접하였고 수소 수율이 70%정도, CO의 선택도가 100%에 근접하는 등 높은 활성을 나타냈으나, 반응온도가 낮아짐에 따라 활성이 급격히 감소하는 경향을 보였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 1 (a) CH₄ conversion, (b) CO selectivity and (c) H₂ yield vs. temperature (CH₄/O₂=2, VHSV=120,000 cm³/g h).

(-●- : HTlc, -○- : Co-HTlc, -▼- : Cu-HTlc, -■- : Ni-HTlc, -△- : Mn-HTlc, -□- : Zn-HTlc)

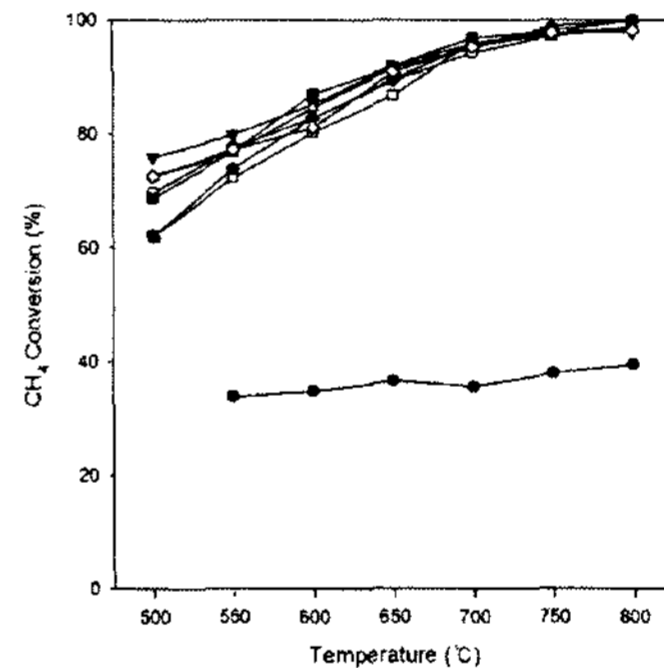
3.2 니켈 치환비에 의한 영향

니켈의 치환비가 다른 촉매를 사용한 실험결과를 Fig.2에 나타냈다. 온도가 높아짐에 따라 촉매 활성이 증가하는 경향을 보였으며, 800°C에서는 모든 니켈-치환된 촉매에 의해 메탄 전환율이 100% 부근에 도달하였다. 니켈 치환비 증가에 따른 연관

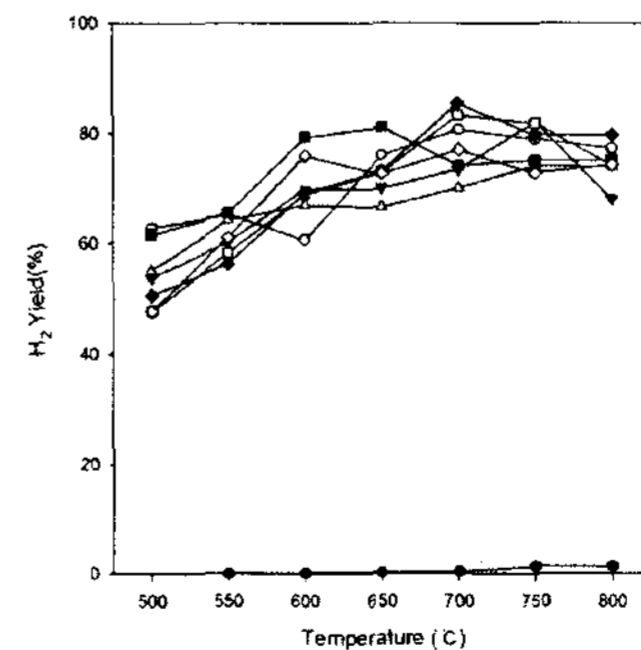
성을 명확히 발견할 수 없었으나, 대체로 2이하의 낮은 치환비를 갖는 촉매의 메탄전환율이 낮은 반응온도(600°C이하)에서는 미세하나마 3이상의 치환비를 갖는 것보다 아주 약간 우수한 것으로 보이고, 그 차이는 반응온도가 높아지면서 줄어들었다. 수소 수율의 경우도 낮은 반응온도에서는 낮은 치환비의 것이 우수한 것으로 나타났으나 역시 반응온도가 높아짐에 따라 그 차이가 점점 없어지다가 750°C 부터 치환비가 높은 것의 수소 수율이 약간 높게 나타났다.

2이하 낮은 치환비를 갖는 촉매의 경우 비교적 낮은 온도에서도 높은 활성을 갖지만, 상대적으로 활성성분인 니켈입자의 양이 적기 때문에 높은 온도에서 장시간 반응 시 활성성분인 니켈 및 마그네슘의 소결 또한 빨리 진행되어 촉매 활성이 감소할 가능성이 있을 것으로 생각된다. 4이상의 높은 치환비를 갖는 경우, 촉매 표면의 니켈 입자가 서로 인접하게 될 확률이 높아져서 코킹의 발생을 촉진시켜 장시간 반응 시 촉매 비활성화가 급격히 발생할 것으로 보인다.

따라서 사용된 촉매 중 니켈의 치환비가 중간쯤에 해당되는 Ni-HTlc(2) 혹은 Ni-HTlc(3)를 사용했을 때 최적의 장기 안정성 보일 것으로 예상된다.



(a)



(b)

Fig. 2 (a) CH₄ conversion, (b) H₂ yield vs. temperature (CH₄/O₂=2, VHSV=120,000 cm³/g h).

(-●- : HTlc, -○- : Ni-HTlc(0.5), -▼- : Ni-HTlc(1), -△- : Ni-HTlc(2), -■- : Ni-HTlc(3), -□- : Ni-HTlc(4), -◆- : Ni-HTlc(5), -◇- : Ni-HTlc(6))

3.3 촉매 안정성 테스트

Ni-HTlc(3) 촉매를 사용하여 30시간 동안 반응을 수행하였고 이 결과를 Fig.3에 나타내었다. 대체로 시간이 흐름에 따라서 촉매의 활성이 서서히 감소하는 경향을 보이지만, 반응 후 30시간 경과 시 수소수율은 60%이상, 메탄전화율은 80% 이상 유지되는 등 활성을 유지하고 있기 때문에 어느 정도의 촉매 안정성은 있다고 생각된다.

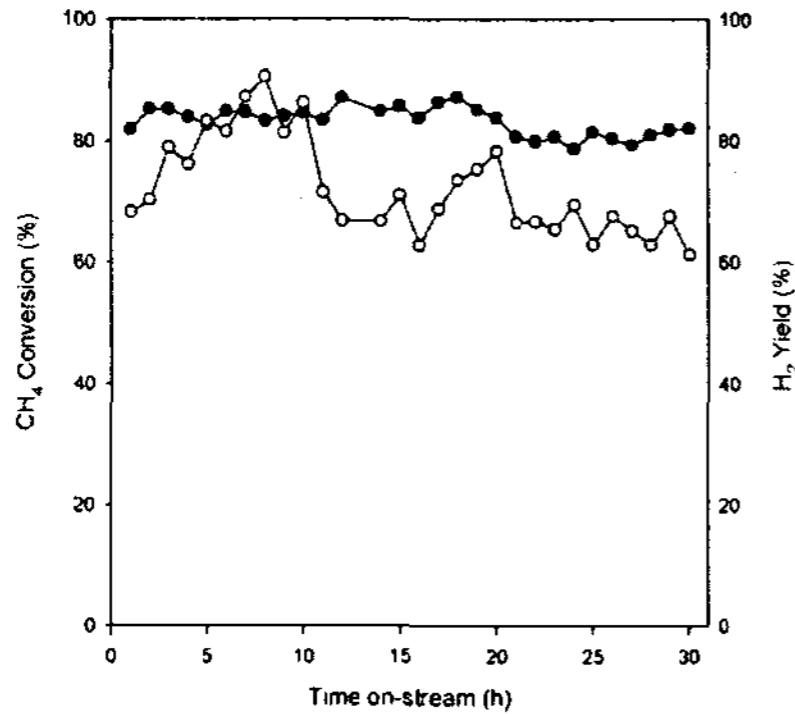


Fig. 3 Catalyst durability test over Ni-HTlc(3) in POM at 600°C ($CH_4/O_2=2$, $VHSV=120,000 \text{ cm}^3/\text{g h}$).
(-●- : CH_4 conversion, -○- : H_2 yield)

4. 결론

Mg를 Ni로 치환시킨 하이드로탈사이트 촉매의 메탄 부분산화 성능이 가장 좋았고, 촉매의 안정성도 우수한 것으로 나타났다. Co로 치환된 경우 높은 온도에서의 촉매 활성은 매우 뛰어난 것으로 나타났지만, 650°C이하의 온도에서는 그 활성이 급격히 떨어지는 것으로 나타났다. Mn이나 Cu로 치환된 경우는 메탄의 완전산화반응을 촉진시키는 것으로 나타났고 Zn가 치환된 경우는 촉매의 활성이 거의 없었다. 그리고 Ni의 치환비에 따른 성능차이는 거의 없었다.

References

- [1] J.R. Rostrup-Nielsen, 1993, "Production of synthesis gas", *Catal. Today*, Vol. 18, pp. 305-324.
- [2] T. Borowiecki, 1984, "Nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbon; size of crystallites and resistance to coking", *Appl. Catal.*, Vol. 4, pp. 223-231.
- [3] T. Shishido et. al., 2002, "Partial oxidation of methane over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors", *Appl. Catal. A*, Vol. 223, pp 35-42.
- [4] F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari, 1991, "Hydrotalcite type anionic clays: preparation, properties and applications", *Catal. Today*, Vol. 11, pp. 173-301.
- [5] Alak Bhattacharyya, Victor W. Chang and Daniel J. Schumacher, 1998, "CO₂ reforming of methane to syngas I: evaluation of hydrotalcite clay-derived catalysts", *Appl. Clay Sci.*, Vol. 13, pp. 317-328.