

세리아가 첨가된 니켈/칼슘 하이드록시 아파타이트 촉매 상의 부탄 부분산화 연구

곽 정훈¹⁾, 이 상엽¹⁾, 김 미소¹⁾, 남 석우²⁾, 임 태훈²⁾, 홍 성안²⁾, 윤 기준^{1)*}

Partial oxidation of n-butane over ceria-promoted nickel/calcium hydroxyapatite

Jung Hun Kwak, Sang Yup Lee, Miso Kim, Suk-Woo Nam, Tae Hoon Lim,
Seong-Ahn Hong, Ki June Yoon

Key words : partial oxidation(부분산화), butane(부탄), hydrogen(수소), ceria(세리아), Nickel/calcium hydroxyapatite(니켈/칼슘 하이드록시아파타이트)

Abstract : Partial oxidation(POX) of n-butane was investigated in this research by employing ceria-promoted Ni/calcium hydroxyapatite catalysts ($Ce_xNi_{2.5}Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$; $x = 0.1-0.3$) which had recently been reported to exhibit good catalytic performance in POX of methane and propane. The experiments were carried out with changing ceria content, $O_2/n-C_4H_{10}$ ratio and temperature. As the $O_2/n-C_4H_{10}$ feed ratio increased up to 2.75, n- C_4H_{10} conversion and H_2 yield increased and the selectivity of methane and other hydrocarbons decreased. But with $O_2/n-C_4H_{10} = 3.0$, n- C_4H_{10} conversion and H_2 yield decreased. This is considered due to that too much oxygen may inhibit the reduction of Ni or induce the oxidation of Ni, which results in poor catalytic activity. The optimum $O_2/n-C_4H_{10}$ ratio lay between 2.50 and 2.75. $Ce_{0.1}Ni_{2.5}Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ showed the highest n- C_4H_{10} conversion and H_2 yield on the whole. In durability tests, higher hydrogen yield and better catalyst stability were obtained with the $O_2/n-C_4H_{10}$ ratio of 2.75 than with the ratio of 2.5.

1. 서론

이 연구는 현재 전 세계적으로 많은 관심을 끌고 있는 탄화수소 연료로부터 수소를 중소 규모로 생산하는 공정에서 요구되는 고성능 촉매의 개발을 목표로 하고 있다. 현재 수소의 대량 생산은 주로 천연가스(메탄)의 수증기개질(steam reforming) 공정에 의해 이루어지며, 대부분 메탄올이나 암모니아, 초산 등 대량으로 소비되는 화합물의 합성을 위한 것이다. 그러나 최근에는 정밀화학제품과 자동차용/중소 규모 발전용 연료 전지에 필요한 수소의 수요가 크게 늘어나고 있다⁽¹⁾. 연료개질기(reformer)는 연료전지 스택 운전 전에 필수적인 수소 생산 및 공급시스템이며, 이의 고효율화를 위해 소형화 및 경량화가 필수적이며 빠른 시동, 좋은 동적 응답성, 높은 전하율, 간단한 구성 및 작동, 저렴한 생산비용 등이 요구된다. 연료개질 프로세서(processor)는 탈황공정, pre-reforming, 개질반응, 수성가스 전환반응, 정제(by PSA: pressure-swing adsorption / hydrogen-selective membrane) 등 여러 단계의

처리 공정으로 구성되어야 하나, 이 연구는 개질 공정의 하나인 부분산화 반응 촉매 개발에 주안점을 두었다. 원료로서 사용할 수 있는 탄화수소는 현재 공급시설(infrastructure)이 잘 갖추어져 있는 천연가스(메탄), LPG(프로판과 부탄), 가솔린 등 자동차 연료로서 사용되는 것을 선택하는 것이 가장 현실적이라고 판단된다. 촉매는 본 연구실에서 개발하여 메탄과 프로판의 부분산화에 우수한 성능을 나타낸 '니켈/칼슘 하이드록시아파타이트(Ni-calcium hydroxyapatite: $Ni/Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$)' 촉매를 사용하였다⁽²⁻⁴⁾

본 연구에서는 온도와 반응 가스의 비를 변화

-
- 1) 성균관대학교 화학공학과
E-mail : sbn152@skku.edu
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

시켜 최적의 반응 온도와 유량 조성을 찾는 동시에, 니켈-칼슘 하이드록시아파타이트 촉매에 세리아 촉진제를 첨가함으로써 촉진제의 효과 및 최적의 함량을 조사하였다. 또한, 최적의 반응조건에서 장시간 운전에 대한 성능도 조사하였다.

2. 실험

2.1 반응실험 장치 및 실험방법

본 연구에서 사용한 실험장치는 전형적인 고정층 상압 흐름식 반응장치이다. 반응기는 외경 10 mm quartz tube(내경 8 mm)를 관 중앙에서 외경 약 6 mm로 축소된 것을 사용하였다. 촉매층의 실제온도는 반응기 상부로부터 1/8 inch의 K-type 열전대(thermocouple)를 촉매층에 닿게 반응기 내부에 넣어 측정하였다. 반응기는 electric tube furnace(Lindberg Blue M)안에 설치하여 열을 공급하며, 부착된 온도조절기를 사용하여 온도를 조절하였다. 부탄의 부분산화(partial oxidation of n-butane) 반응실험은 분말 촉매 0.05 g에 석영가루 0.15 g을 회석시켜 수행되었다. 반응 가스인 부탄(대한특수가스, 99.5%)의 분압은 0.10 atm로 고정하고, 산소(대한특수가스, 99.99%)는 0.20~0.30 atm으로 변화시켰으며 ($O_2/n-C_4H_{10}$ 비 = 2.0~3.0), 회석제로는 아르곤(대한특수가스, 99.999%)을 사용하여 반응물의 총 유량은 $100 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{min}$ 이 되게 하였다. 반응은 시작 온도가 1,023 K이었는데, 이 온도에서는 반응물 기체만 흘러도 촉매가 30분 이내로 활성화가 된다⁽²⁾. 최고 온도는 1,073 K이며 50 K 간격으로 온도를 내리며 수행하였다. 반응 조건은 필요에 따라 위의 조건과 다르게 바꾸었다. 생성기체의 분석은 반응기와 수분흡수트랩(granular CaCl_2 충전관)을 거쳐 나온 유출기체를 on-line으로 1/8 inch CarboxenTM 1004(Supelco, Ar carrier) 컬럼과 1/8 inch HayesepTM Q(Supelco, He carrier) 컬럼이 각각 장착된 두 대의 gas chromatograph(GC, 영인 과학 M600D)를 사용하였다. 그리고 TCD(thermal conductivity detector) 데이터의 분석을 위해서 물 열응답 인자(thermal response factor 또는 relative molar response factor : RMR)를 검량한 자료를 사용하였다.

장시간 운전은 반응실험과 같은 조건에서 온도를 1023 K, 산소의 분압은 0.25 및 0.275 atm으로 고정시켜 30시간 이내에서 촉매별로 수행되었다.

3. 결과

3.1 부탄 부분산화 반응실험

본 연구에서는 선택도를 탄소수지 기준으로 정의하였다. 따라서 모든 탄소 함유 생성물의 선

택도 합은 100%가 된다. 수소 수율은 수소의 생성량을 공급된 부탄 중의 수소 양으로 나누어 백분율로 표시하였다.

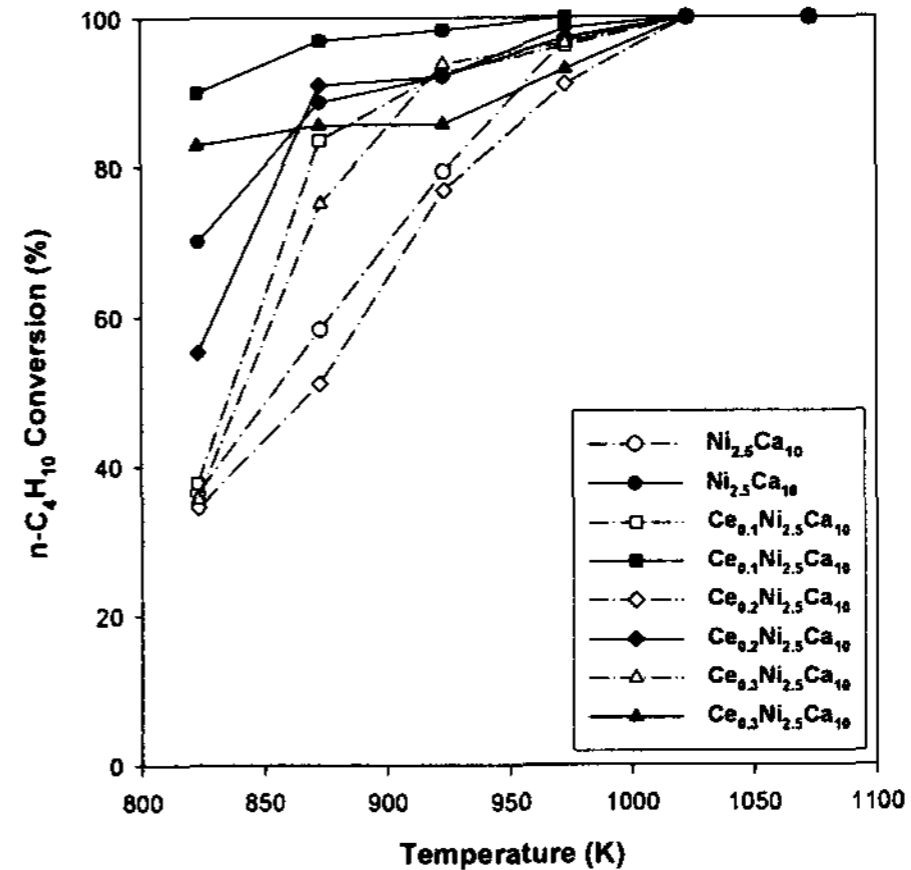


Fig. 1. $n-C_4H_{10}$ conversion vs. temperature over ceria-promoted catalysts with different ceria contents (catalyst charge = 0.05 g, VHSV = $120,000 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{h}$). * open symbols : $O_2/n-C_4H_{10} = 2.0$, closed symbols : $O_2/n-C_4H_{10} = 2.5$

Fig.1은 이상적인 반응($n-C_4H_{10} + 2O_2 \rightarrow 4CO + 5H_2$)의 양론비에 맞추어 feed gas를 주입한 경우의 자료를 보여준다. 여기에서 나타나듯이 부탄 전환율은 온도에 따라 증가하였다. 823 K에서는 모든 촉매가 전환율 40%에 못 미쳤다. 873 ~ 923 K에서는 세리아 함량에 따라 $Ce_{0.1}Ni_{2.5}Ca_{10}$ 에 의한 전환율이 가장 높은 반면, $Ce_{0.2}Ni_{2.5}Ca_{10}$ 에 의한 전환율이 가장 낮았는데, 최고 32%의 전환율 차이를 보였다. 973 K 이상에서는 모든 촉매가 90 ~ 100%의 전환율을 보여주었다. 메탄 선택도는 모든 촉매의 경우 온도에 따라 서서히 증가하는 경향을 나타냈는데, 1,023 ~ 1,073 K 범위에서 15 ~ 20%로 상당히 높았으며 네 촉매 간에 큰 차이가 없었다. C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$ 를 합친 ($C_2+C_3+C_4$) 선택도는 873 ~ 923 K에서 최대였으며, 이들 중 에틸렌이 압도적으로 높았다(Fig. 2). 그 이상의 온도에서는 ($C_2+C_3+C_4$) 선택도는 급격히 감소하였다. $Ni_{2.5}Ca_{10}$ 의 경우, ($C_1+C_2+C_3+C_4$) 선택도가 다른 촉매들에 비해 전반적으로 낮았다. 이것은 $O_2/n-C_4H_{10}$ 이 2인 경우처럼 산소가 충분하지 않을 경우 완전산화에 의한 산소 소모가 많기 때문에, 세리아 촉진 촉매 중의 세리아가 활성성분인 금속니켈의 표면을 상당히 덮어버림으로써 세리아가 부분산화를 촉진시키지 못하고 오히려 방해하게 되고, 따라서 부분산화되는 비율은 낮은 반면 부탄 및 생성된 저급 탄화수소의 분해나 탈수소가 상대적으로 많아지는 결과를 초래한 것으로 해석된다.

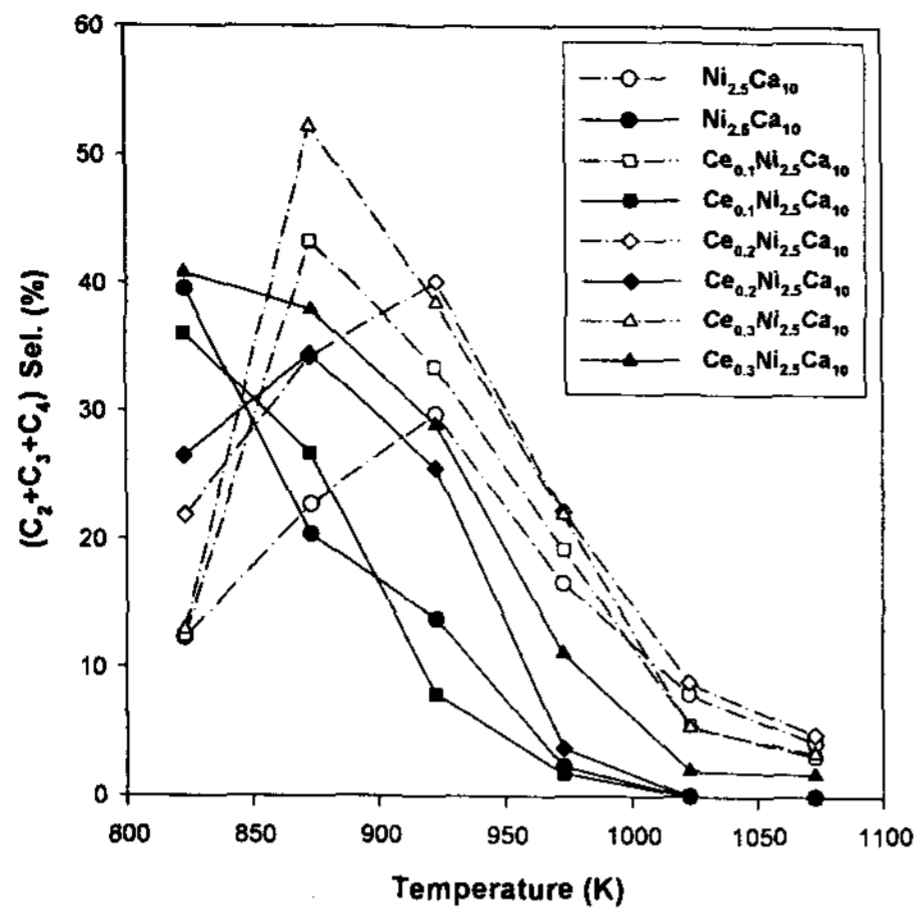


Fig. 2. $(C_2+C_3+C_4)$ selectivities vs. temperature over ceria-promoted catalysts with different ceria contents (catalyst charge = 0.05 g, VHSV = 120,000 $cm^3/g\cdot h$).

* open symbols : $O_2/n-C_4H_{10} = 2.0$, closed symbols : $O_2/n-C_4H_{10} = 2.5$

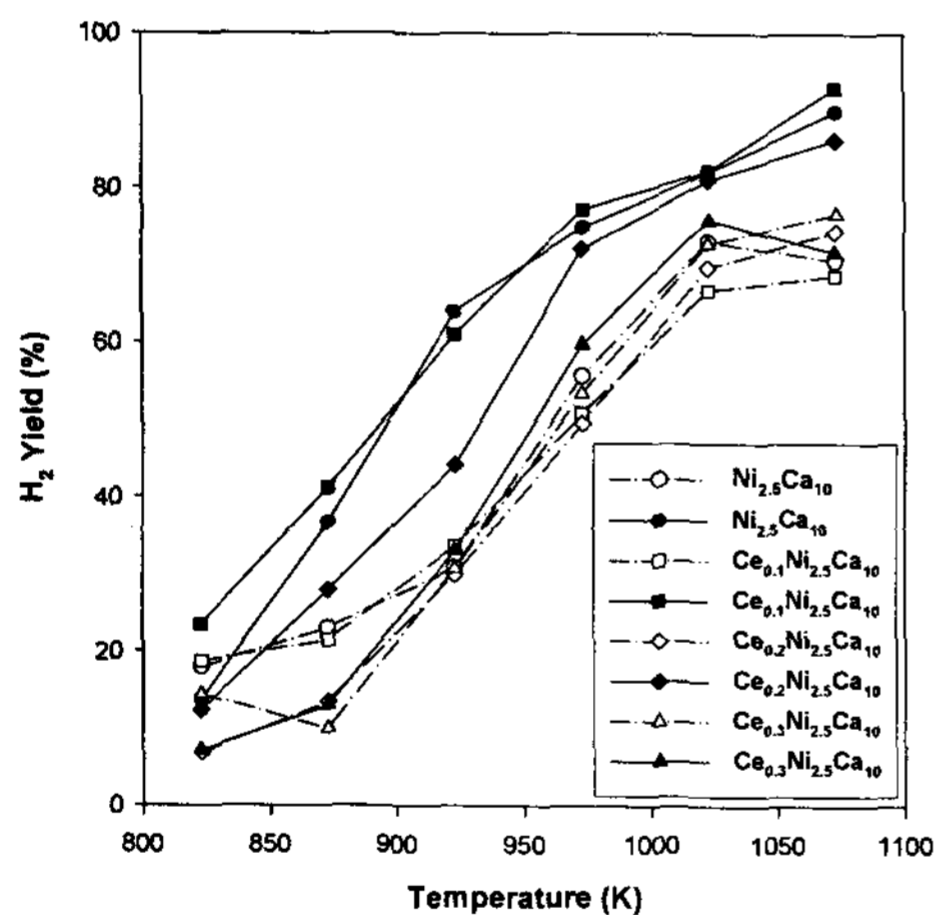


Fig. 3. H_2 yield vs. temperature over ceria-promoted catalysts with different ceria contents (catalyst charge = 0.05 g, VHSV = 120,000 $cm^3/g\cdot h$). * open symbols : $O_2/n-C_4H_{10} = 2.0$, closed symbols : $O_2/n-C_4H_{10} = 2.5$

수소 수율(Fig. 3)도 온도에 따라 증가하였고, 1,023 ~ 1,073 K에서 최대치를 보였으나, 전반적으로 세리아 촉진제에 의해 향상된 효과는 거의 나타나지 않았다.

$O_2/n-C_4H_{10}$ 비가 2.0일 때는 약간의 $CO_2(+H_2O)$ 의 생성으로(즉, 완전산화에 의해) 산소는 고갈되고, 특히 메탄이 상당히 많이 생성되므로 수소 수율이 80%를 넘지 못했다. 따라서 $C_1 \sim C_4$ (특히 메탄) 부산물이 부분산화되어 수소가 더 많이 생성될 수 있도록 $O_2/n-C_4H_{10}$ 공급비를 2.5로 증가시켜 보았다. 모든 촉매의 전화율이 모든 온도범위

에서 $O_2/n-C_4H_{10} = 2.0$ 인 경우보다 현저히 높아졌다(Fig. 1). $O_2/n-C_4H_{10} = 2.75$ 일 때, 823 K에서 낮은 전화율(55 ~ 65%)을 제외하고는 $O_2/n-C_4H_{10}$ 비가 2.5일 때와 비슷한 경향을 보였다. $O_2/n-C_4H_{10} = 2.5$ 에서의 메탄 선택도는 $O_2/n-C_4H_{10} = 2.0$ 일 때와 비교하면 973 K이하에서는 비슷하지만, 1,023 K이상에서는 10%이하로 크게 감소하였다. 단, $Ce_{0.3}Ni_{2.5}Ca_{10}$ 의 경우 메탄 선택도는 973 K 이상에서 예외적으로 점점 증가하였다. 이는 세리아 함량이 너무 높아 활성점을 많이 덮었기 때문에 메탄의 부분산화 활성이 감소한 것이라고 볼 수 있다. $(C_2+C_3+C_4)$ 선택도에 대한 경향을 보면(Fig. 2), $O_2/n-C_4H_{10}$ 비가 2.0에서 2.5로 높아짐에 따라 873 ~ 923 K에서 약 10 ~ 20% 정도 선택도가 현저히 낮아졌다. 그 이상의 온도에서도 $(C_2+C_3+C_4)$ 선택도는 급격히 감소하여 973 K에서는 2% 이하, 1,023 K에서는 거의 0%였으며, $O_2/n-C_4H_{10} = 2.75$ 에서도 비슷한 양상을 보였다. 수소 수율도 $O_2/n-C_4H_{10} = 2.0$ 에 비해 크게 향상되었다(Fig. 3). $O_2/n-C_4H_{10} = 2.5$ 의 경우 $Ce_{0.3}Ni_{2.5}Ca_{10}$ 을 제외하고는 전 온도범위에서 $O_2/n-C_4H_{10} = 2.0$ 때 보다 높은 수율을 보였다. $O_2/n-C_4H_{10} = 2.75$ 에서도 비슷한 결과를 얻었다.

앞에서와 마찬가지로 산소 공급량을 더 증가시켜 $O_2/n-C_4H_{10}$ 비를 3.0으로 하여 반응실험을 수행하였다. 전화율을 살펴보면, 1,023 K이상에서는 그 비가 더 낮은 경우와 별 차이가 없지만, 823 ~ 973 K에서는 현저히 낮은 전화율을 나타냈다. 메탄 선택도 및 $(C_2+C_3+C_4)$ 선택도도 더 높았다. 이러한 결과는 바로 수소 수율의 감소와 직결되며, 실제로 이 $O_2/n-C_4H_{10}$ 비에서 수소 수율은 1,023 K에서도 50 ~ 70% 정도 밖에 되지 않았다. 이것은 $O_2/n-C_4H_{10} = 3.0$ 의 경우, 지나친 산소의 주입이 니켈을 더 많이 산화시킴으로써 메탄 선택도와 $(C_2+C_3+C_4)$ 선택도를 증가시키게 되므로, 지나친 산소는 수소 수율을 감소시키는 촉매독(catalyst poison)으로써 작용하는 것이라 볼 수 있다.

3.2 장시간 운전

부분산화 반응에서 니켈계 촉매의 경우, 우선적으로 고려되어야 할 사항은 반응 활성 유지 및 코킹에 대한 촉매의 안정성이다. 조업온도로 생각하고 있는 1,023 K 이상에서는 반응실험에서 나타난 것과 같이 $O_2/n-C_4H_{10}$ 비는 2.50 ~ 2.75에서 최적이었으며 전화율 및 수소 수율이 촉매들 간에 서로 비슷하였다. 그래서 온도는 1,023 K, $O_2/n-C_4H_{10}$ 의 비는 2.5 및 2.75로 맞추고 나머지 조건들은 앞서 반응실험과 똑같이 하여 장시간 운전을 수행하였다.

메탄 선택도는 모든 촉매들에 대해 대체적으로 시간에 따라 조금씩 증가함을 보였다.

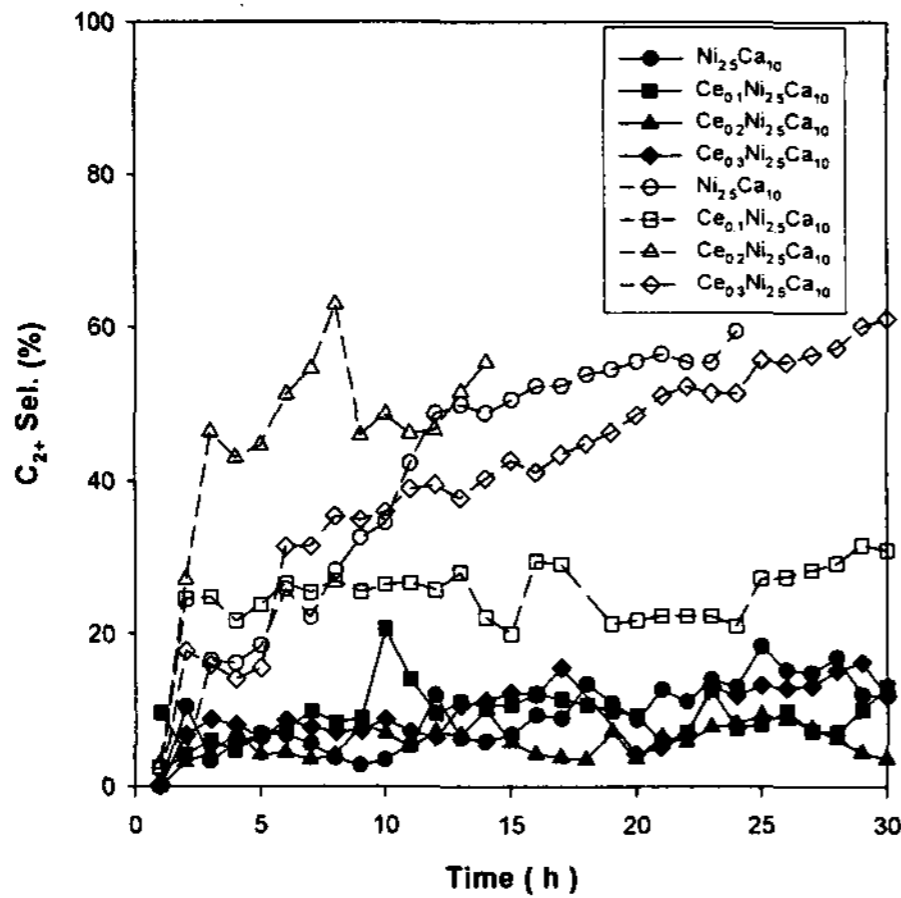


Fig. 4. C_{2+} selectivities in durability test over ceria promoted catalysts with different ceria contents at 1,023 K (catalyst charge=0.05g, $O_2/n-C_4H_{10}$ =2.5 (open symbols), 2.75 (closed symbols), $VHSV=120.000cm^3/g/h$).

Fig. 4를 보면, $O_2/n-C_4H_{10} = 2.5$ 인 경우 ($C_2+C_3+C_4$) 선택도는 $Ce_{0.1}Ni_{2.5}Ca_{10}$ 촉매를 제외하고 나머지 촉매들은 시간에 따라 급격히 증가하였다. 하지만 $O_2/n-C_4H_{10} = 2.75$ 에서는 모든 촉매들이 전반적으로 낮고 일정한 선택도를 보여주고 있다. 수소수율은 $Ce_{0.1}Ni_{2.5}Ca_{10}$ 이 다른 세 촉매에 비해 안정한 양상을 나타내었다. 처음 6시간은 $Ce_{0.3}Ni_{2.5}Ca_{10}$ 이 더 나은 성능을 보였으나, 그 이후 수율이 떨어져 15시간 만에 24%의 수율을 나타낸 반면, $Ce_{0.1}Ni_{2.5}Ca_{10}$ 은 15시간에는 63%, 30시간에는 43%의 수율로 더욱 천천히 감소하였다. 결과를 종합해 보면, $Ce_{0.1}Ni_{2.5}Ca_{10}$ 이 지속적이고도 가장 낮은 ($C_1+C_2+C_3+C_4$) 선택도와 높은 수소 수율을 나타냈으므로 반응 활성 유지 및 코킹에 대한 촉매의 안정성이 가장 뛰어나다고 할 수 있다.

4. 결론

세리아로 촉진된 니켈-칼슘 하이드록시아파타이트 촉매로 부탄의 부분산화 반응실험을 수행한 결과, 이상적인 $O_2/n-C_4H_{10}$ 비($O_2/n-C_4H_{10} = 2.0$)에서는 모든 촉매들이 비슷한 활성을 보였으며, 전반적으로 세리아 촉진제에 의해 향상된 효과는 거의 나타나지 않았다. 산소를 더 많이 주입 ($O_2/n-C_4H_{10} \geq 2.5$)한 결과, 부산물($C_1+C_2+C_3+C_4$)의 선택도가 크게 감소하여 수소수율이 현저히 향상되었다. 이러한 과잉산소 조건에서는 세리아-첨가 촉매의 성능이 향상되었는데, 이는 세리아

의 산소 저장 능력(oxygen storage capacity: OSC)에 의해 산소 이동도가 증가하여 부분산화가 촉진된 것으로 판단된다. $O_2/n-C_4H_{10} = 3.0$ 으로 산소를 너무 많이 공급하였을 때는 니켈을 너무 많이 산화시켜 촉매활성을 저해하므로, ($C_1+C_2+C_3+C_4$) 생성물이 급격히 증가하여 수소 수율이 감소하였다.

반응온도 1,023 K에서 장시간 운전(30시간 이내)을 수행한 결과, $O_2/n-C_4H_{10}$ 비가 2.75일 때가 2.5일 때보다 더 좋았고, 촉매중에서는 $Ce_{0.1}Ni_{2.5}Ca_{10}$ 이 가장 낮은 ($C_1+C_2+C_3+C_4$) 선택도와 가장 높고 안정한 전화율과 수소 수율을 보였다.

References

- [1] Diskin, A.M. and Ormerod, R.M., 2000, "Partial oxidation of methane over supported nickel catalysts" *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol.130, pp.3519.
- [2] Jun, J. H. et. al., 2004, "Nickel-Calcium Phosphate/Hydroxyapatite Catalysts for Partial oxidation of Methane to Syngas: Effect of Composition" *Korean J. Chem. Eng.*, Vol.21, pp.140.
- [3] Kim, K. H. et. al., 2006, "Promotion effects of ceria in partial oxidation of methane over Ni-calcium hydroxyapatite" *Korean J. Chem. Eng.*, Vol.23, pp.17-20.
- [4] Lee, S. Y. et. al., 2007, "Optimal conditions for partial oxidation of propane over ceria-promoted nickel/calcium hydroxyapatite" *Korean J. Chem. Eng.*, Vol.24, pp.226-232.