

메탄의 수증기/이산화탄소 복합 개질 반응용 니켈 촉매의 루테늄 증진 효과

장 원진²⁾, 서 유탉¹⁾, 노 현석¹⁾, 구 기영³⁾, 서 동주¹⁾, 서 용석¹⁾, 이 영우²⁾, 윤 왕래^{1)*}

Promotion effect of Ru in Ni-based catalyst for combined H₂O and CO₂ reforming of methane

Wonjin Jang¹⁾, Yutaek Seo²⁾, Hyun-Seog Roh²⁾, Kee Young Koo³⁾, Dong Joo Seo²⁾, Yong-Seog Seo²⁾, Young-woo Rhee¹⁾, Wang-Lai Yoon^{2)*}

Key words : combined reforming(복합 개질), methane(메탄), Ru(루테늄), promotion effect(증진 효과)

Abstract : 미량의 Ru를 증진제로 첨가하여 니켈 촉매의 반응 활성을 증진시킴으로써, 저온 환원성과 장시간 반응에 대한 안정성을 확보하고자 하였다. Ni의 담지량은 12 wt%로 고정하였으며 이에 Ru를 각각 0.1, 0.3, 0.5 wt%로 변화시켜 2차 담지하였다. 메탄의 수증기/이산화탄소 복합 개질 반응에 있어 니켈 촉매에 Ru를 2차 담지 한 촉매는 800 °C, GHSV(gas hourly space velocity) 265,000 h⁻¹ 하에서 100 %에 가까운 CH₄ 전환율을 보였으며, GHSV 1,060,000 h⁻¹ 일 때에도 10시간 동안 90 %의 CH₄ 전환율을 기록하였다. 또한 이 중 0.3 wt%의 Ru를 담지한 경우가 1,060,000 h⁻¹의 조건하에서도 95 % 이상으로 가장 높은 CH₄ 전환율로 유지되었다. H₂-TPR 분석 결과, Ni(12)/MgAl₂O₄ 와 비교해 볼 때 Ru(0.5)/Ni(12)/MgAl₂O₄와 Ru(0.3)/Ni(12)/MgAl₂O₄ 촉매의 경우 150 °C에서 저온 환원이 가능한 RuO₂의 존재를 확인할 수 있었다.

1. 서 론

최근 합성가스 수요처로 새롭게 부각되는 것이 청정 합성 연료 제조 공정이다. 예를 들어 Fischer-Tropsch 합성 공정의 경우 합성가스(H₂/CO=2)로부터 higher hydrocarbon을 합성하고 여기서 upgrading을 통해 청정 경유를 생산하는 것이 가능하다. 또한 합성가스를 메탄올로 합성한 후 DME를 생산하거나 합성가스에서 직접 DME를 합성하는 공정도 가능하다. 그러나 앞서 언급한 천연가스의 수증기 개질 반응에서 얻어지는 수소 대 일산화탄소의 비는 3이상으로, FT합성 및 DME 합성에 적합하지 않다. ⁽¹⁾⁻⁽²⁾ 따라서 수증기와 이산화탄소의 개질 반응을 동시에 수행하는 복합 개질 반응을 통해 합성가스의 수소와 일산화탄소 비를 조절함으로써 합성 공정에 필요한 최적 합성가스를 공급하는 것이 가능하다. 이때 반응물로 공급되는 수증기와 이산화탄소의 비를 조절함으로써 쉽게 합성가스의 수소 대 일산화탄소의 비를 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다. 더불어 기술 수준이 숙성되어 있는 기존 수증기

개질 공정을 복합 개질 공정에도 그대로 적용 가능하기 때문에 공정 개발이 용이하다. 그러나 기존 수증기 개질 촉매의 경우 과량의 수증기 (S/C 비율 3이상) 하에서 운전하는 것으로 개발되었기 때문에 상대적으로 적은 양의 수증기 (S/C<1.5)를 사용하게 되는 복합 개질 공정에서는 탄소 침적이 심각한 문제가 될 수 있다. 일반적으로 수증기 개질 반응에 사용되는 Ni 촉매는 저렴하면서도 환원 상태에서 높은 활성을 가진다는 장점이 있다.

따라서 복합 개질 공정 개발을 위해서는 탄소 침적 저항성이 강한 촉매를 개발하는 것이 가장 중요하다. 이를 위해 본 연구에서는 Ni계 촉매에 Ru를 증진제로 미량 첨가하여 탄소 침적에 대한 저항성, 저온 활성 및 환원성을 강화한 복합개질

- 1) *에너지기술연구원, 신에너지연구부
E-mail : wlyoon@kier.re.kr
Tel : (042) 860-3070 Fax : (042)860-3309
- 2) 충남대학교 바이오응용화학학과
E-mail : premiere@kier.re.kr
Tel : (042)860-3669 Fax : (042)860-3309
- 3) 한국과학기술원 생명화학공학과

반응용 촉매의 제조, 특성 분석, 촉매 활성 평가 결과에 대해 논하고자 한다.

2. 실험

2.1 촉매 제조 및 특성분석

담체는 $MgAl_2O_4$ (spinel)을 800 °C에서 6시간 동안 소성한 후, 주 활성 성분인 Ni을 담지하기 위한 전구체로 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (97%, Aldrich)을 사용하였으며, 담체에 니켈을 담지하는 방법으로는 함침법 중의 하나인 incipient wetness 방법을 이용하였다. 니켈의 담지량은 문헌조사 결과에 따라 개질반응의 최적 조성인 10~15 % 중 12 wt%로 고정하였다. 공기 분위기 하 110 °C에서 30분 동안 수분제거 과정을 거친 후 1 °C/min의 속도로 승온시켜 800 °C에서 6시간 동안 소성시킨다. 같은 방법으로 소성 과정을 거친 $Ni(12)/MgAl_2O_4$ 에 각각 0.1, 0.3, 0.5 wt%의 Ru을 각각 담지한 후 소성하였다. 이때 전구체로는 $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (99.9+, Aldrich)을 사용하였다. 소성 후 촉매 입자는 개질 반응 실험을 위해 60~100 mesh의 크기로 만들었다. 먼저 펠릿제조기를 이용하여 1~2 ton 압력에서 1분 정도 펠릿으로 만든 후, 60~100 mesh로 분쇄하였다.

제조된 촉매의 환원 온도 측정을 위해 Micromeritics사의 ASAP 2910을 이용하여 H_2 -승환원법(H_2 -TPR)을 이용하였다.

2.2 실험 장치

Fig. 1은 본 연구에 사용된 개질 반응 장치도이다. 실험은 내경 4mm의 석영관으로 만들어진 고정층 반응기에서 수행되었다. 10 mg의 촉매를 100 mg $MgAl_2O_4$ (MG30, SASOL, pre-calcined at 1100 °C, 6hr)와 혼합하여 반응기에 충전하였다. Thermocouple이 촉매 충전층의 중앙부에 위치하여 이에 따라 반응 온도가 제어된다. 촉매는 10 % H_2/N_2 분위기 하에 700 °C에서 1시간 동안 환원 처리를 거친 후 실험에 사용하였다. 800 °C에서 10시간 이상 반응하였다. 반응물은 H_2O , CO_2 , CH_4 로 구성되었으며, 그 비율 $(H_2O+CO_2)/CH_4$ 은 1.2로 고정시켰다. N_2 의 경우는 전처리 공정과 개질 반응이 진행되는 동안 diluent gas로 이용되었다. GHSV(gas hourly space velocity)는 촉매 10 mg, 5 mg에 대해 각각 265,000 ml/h.g_{cat} 1,060,000 ml/h.g_{cat}으로 하였다. 물은 micro syringe pump(KDScientific, KDS 220)로 공급하여 150 °C의 예열기 내부에서 증발시켜 반응기 상부에서 기상 반응물들과 혼합되어 공급하였다.

개질 반응 후 생성 가스는 반응기 출구와 chiller를 거쳐 GC(HP 6890N)를 이용하여 분석하였다. 컬럼으로는 Carboxen 1006과 HP-moleseive를 검출부로는 TCD(H_2 , N_2 분석)와 FID(CO , CH_4 , CO_2 분석)를 이용하였다.

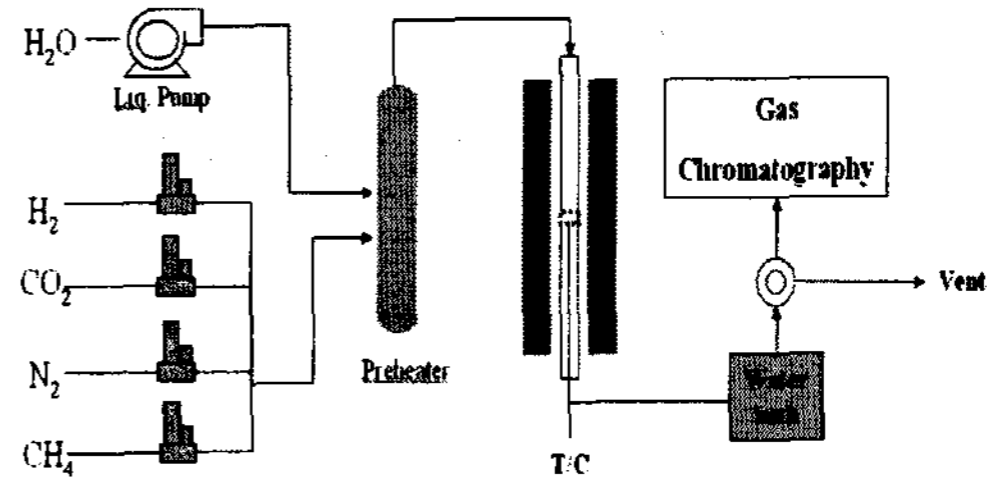


Fig. 1 Schematic diagram of combined reforming

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매의 특성 분석

Fig. 2는 Ru이 첨가된 촉매를 $Ni(12)/MgAl_2O_4$ 촉매의 H_2 -TPR 결과와 비교한 것이다. Free Ni species의 경우 400 °C 근처에서 환원 피크가 존재하며, 담체와 상호 작용할수록 환원 온도 피크는 고온 쪽으로 이동하여 나타난다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 $Ni(12)/MgAl_2O_4$ 의 경우 800 °C에서 피크를 나타내고 있으며, 이것은 Ni 금속이 담체와 강한 상호작용을 한 것으로 예측된다. 활성 금속과 담체 사이의 강한 상호작용은 탄소 침적에 대한 저항성을 강화하는 것으로 알려져 있다. (4) Ru을 증진제로 첨가한 촉매의 경우 Ru 담지량의 증가에 따라 환원 피크는 $Ni(12)/MgAl_2O_4$ 보다 약간 낮은 온도로 이동한 것을 볼 수 있다. Ru은 귀금속으로 환원성이 매우 우수한 것으로 알려져 있으므로 Fig 2의 결과를 통해 Ni 촉매에 Ru이 미치는 영향을 짐작할 수 있다. 즉, Ru와 Ni 금속이 서로 강하게 상호작용을 하면서 Ru이 Ni의 환원성을 강화한 것이다. 하지만 Ru 양이 적기 때문에 담지량의 증가에 의한 환원 피크의 변화는 크게 나타나지 않았다. Fig. 2에서 또 하나 주목할 만한 점은 $Ru(0.5)/Ni(12)/MgAl_2O_4$ 와 $Ru(0.3)/Ni(12)/MgAl_2O_4$ 촉매가 150 °C 부근에서 또 하나의 환원 피크를 보이고 있는 것이다. 이것은 환원성이 좋은 RuO_x 가 환원되는 것으로 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 Ru의 담지량 증가에 따라 피크 면적이 증가하는 것으로 나타났다.

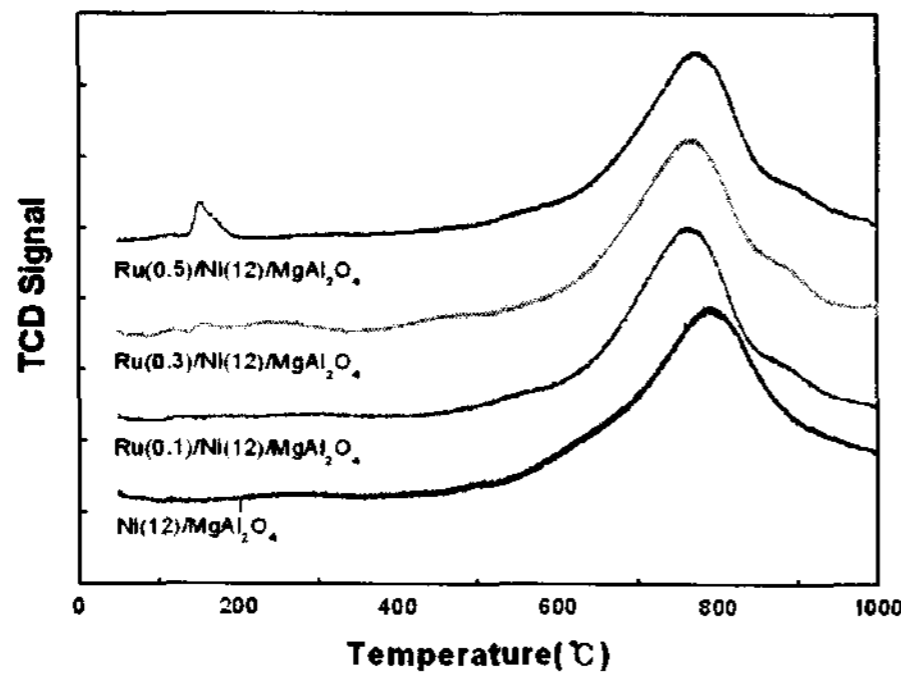


Fig. 2 H₂-TPR patterns of Ru on Ni-based catalysts.

3.2 실험 결과

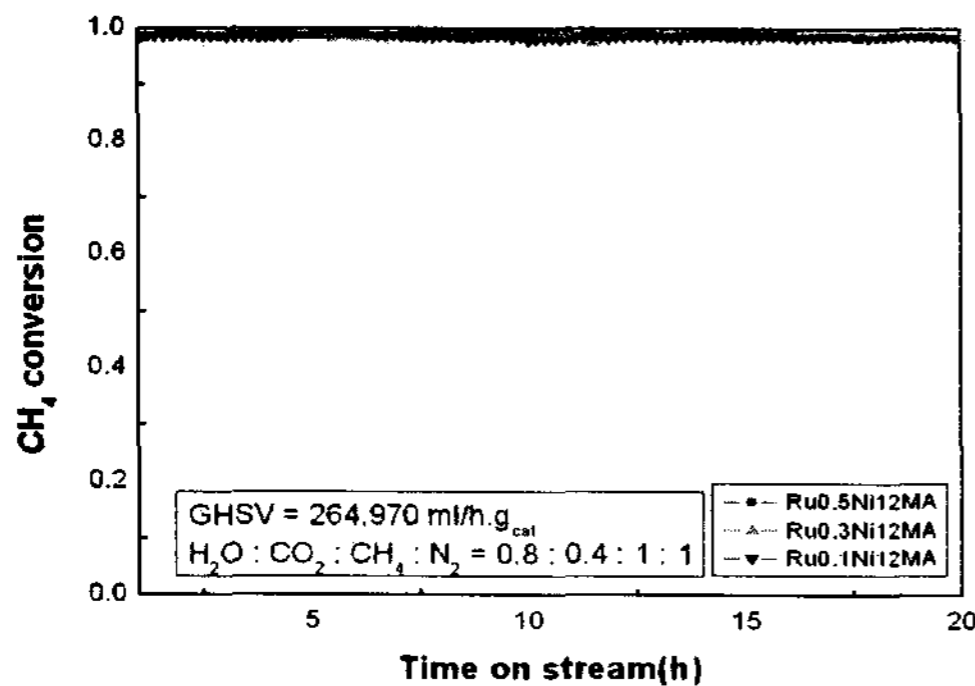


Fig. 3 CH₄ conversion with time on stream over Ru in Ni-based catalyst(T = 800 °C, GHSV = 264,970 h⁻¹, H₂O/CO₂/CH₄ = 0.8/0.4/1.0).

Fig. 3은 GHSV=265,000 h⁻¹ 일 때 Ru을 첨가한 촉매의 800 °C에서 20시간 동안의 CH₄ 전환율을 나타낸 것이다. Ru의 담지량과 관계없이 메탄 전환율이 100%에 근접한 것으로 이 GHSV에서는 Ru 담지량에 의한 증진효과를 볼 수 없었다.

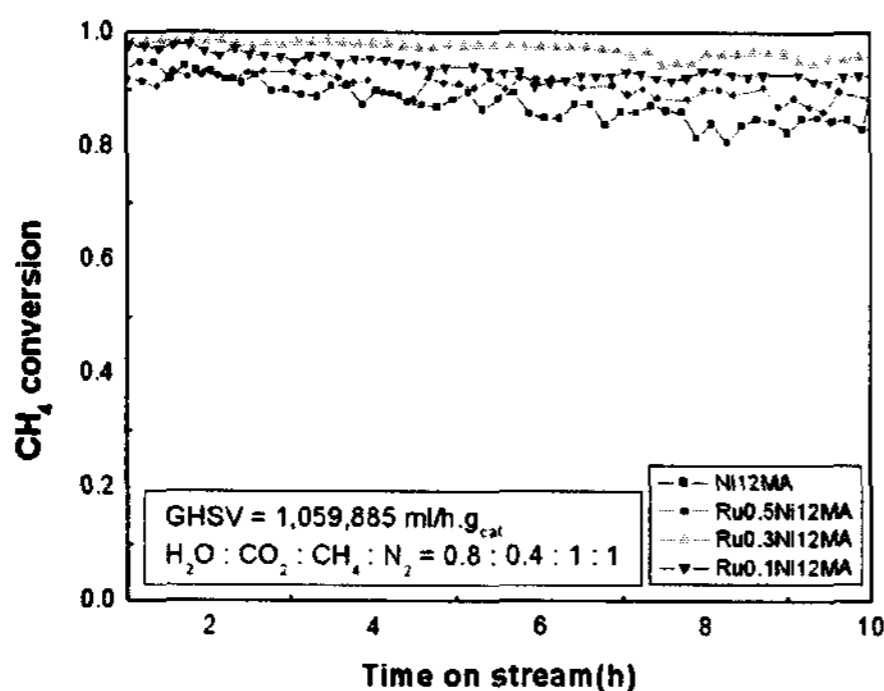


Fig. 4 CH₄ conversion with time on stream over Ru in Ni-based catalyst(T = 800 °C, GHSV = 1,059,885 h⁻¹, H₂O/CO₂/CH₄ = 0.8/0.4/1.0).

Ru 첨가에 의한 효과를 더 관찰하기 위해 GHSV를 1,060,000 h⁻¹ 으로 증가시켜 촉매 활성을 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 GHSV = 265,000 h⁻¹일 때에 비해 시간에 따른 메탄 전환율이 저하되는 현상이 나타났다. Ni(12)/MgAl₂O₄촉매의 경우 초기에는 90% 이상의 메탄 전환율을 보이지만 10시간 후에는 80%까지 개질 활성이 떨어졌다. 이것은 복합 개질 반응 시 촉매 표면에 탄소가 침적되면서 활성 금속을 비활성화 한 것으로 예측된다. 촉매 표면을 관찰하기 위해 SEM 분석을 시도할 예정이다. Ru을 첨가한 촉매의 경우 담지량에 따라 메탄 전환율이 조금씩 다른 경향을 나타내고 있다. Ru 0.1 wt%를 담지한 경우 초기 100%에 가까운 전환율을 보였지만 10시간 후에는 93%까지 전환율이 감소하였다. 마찬가지로 Ru 0.3 wt%를 담지한 경우에는 초기 100% 가까운 메탄 전환율이 10시간 후 95%까지 감소하였다. 흥미로운 점은 Ru을 0.5 wt%까지 담지량을 증가시켰을 때 오히려 메탄 전환율은 88%로 더 낮아진 것이다. 시간에 따른 활성 변화는 그리 크지 않지만, CH₄ 전환율이 0.3 > 0.1 > 0.5 순서로 나타난 것으로 보아 Ru 담지량의 증가에 따른 개질 활성의 변화가 비례하는 것은 아니라는 가능성을 확인하였다. GHSV 변화와 Ru 담지량 변화에 따른 메탄 전환율 변화를 Table 1에 정리하였다.

Table 1 Final CH₄ conversion of catalyst

| GHSV(ml/h.g _{cat}) | catalyst | CH ₄ conversion(%) |
|------------------------------|---|-------------------------------|
| 265,000 | Ru(0.1)/Ni(12)/MgAl ₂ O ₄ | 98.51 |
| | Ru(0.3)/Ni(12)/MgAl ₂ O ₄ | 98.46 |
| | Ru(0.5)/Ni(12)/MgAl ₂ O ₄ | 99.13 |
| 1,060,000 | Ni(12)/MgAl ₂ O ₄ | 82.45 |
| | Ru(0.1)/Ni(12)/MgAl ₂ O ₄ | 92.78 |
| | Ru(0.3)/Ni(12)/MgAl ₂ O ₄ | 95.86 |
| | Ru(0.5)/Ni(12)/MgAl ₂ O ₄ | 88.60 |

4. 결론

수증기 이산화탄소 복합 개질 반응 촉매 개발을 위해 Ni계 촉매에 Ru 첨가에 의한 증진효과를 살펴보았다. Ni(12)/MgAl₂O₄촉매에 Ru 담지량을 0.1, 0.3, 0.5 wt%까지 증가시키면서 촉매 특성과 활성을 분석한 결과 Ru(0.3)/Ni(12)/MgAl₂O₄ 촉매가 높은 GHSV에서도 가장 우수한 메탄 전환율과 안정성을 보이는 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 산업자원부가 주관하고 에너지관리공단
단이 지원한 에너지·자원 기술개발 사업의 수행결
과입니다

References

- [1] H.-S. Roh, K.-W. Jun, W.-S. Dong, J.-S. Chang, S.-E. Park and Y.-I. Joe, *J. Mol. Catal. A* 181 (2002) 137.
- [2] Q.-H. Zhang, Y. Li and B.-Q. Xu, *Catal. Today* 98 (2002) 601.
- [3] C. Crisafulli, S. Scire, S. Minico, L. Solarino, *Appl. Catal. A* 225 (2002) 1-9
- [4] T. Miyata, M. Shiraga, D. Li, I. Atake, T. Shishido, Y. Oumi, T. Samo, K. Takehira, *Catalysis Communications* 8 (2007) 447-451.