

# 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질 반응

한국에너지기술연구원

이승재

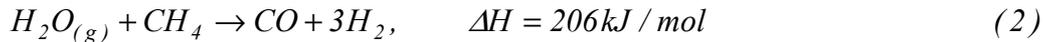
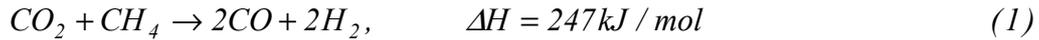
수소 생산 반응 중 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질 반응을 살펴보기 위하여, Edwards와 Maitra의 논문 “The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications” *Fuel Processing Technology* 42 (1995) 269-289 중 개질 반응의 열역학적 분석, 촉매의 개발, 반응 메커니즘에 대하여 정리하였다.

CO<sub>2</sub>를 이용한 CH<sub>4</sub>의 개질반응은 보다 보편적으로 사용하는 수증기/메탄 개질반응에 비해 낮은 H<sub>2</sub>/CO 비의 합성가스를 생산한다. 이를 두개의 반응은 유사한 열역학적 특성을 가지기는 하지만 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 개질에서는 낮은 H/C 비 때문에 탄소 형성에 대한 잠재력이 더 크다. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 개질반응의 열역학적 분석에 따르면, 상업적 관심이 있는 폭넓은 반응조건에서 탄소 형성의 가능성이 있다. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>와 수증기/CH<sub>4</sub> 반응이 동시에 일어날 수 있도록 하는 기술이 개발되기는 하였지만, 전자는 현재까지 상업적 응용의 주목을 받지 못하고 있다. 지금은 1/1 H<sub>2</sub>/CO 비를 가지는 합성가스로부터 화학물질과 연료를 생산하는 C1-chemistry에서 새로운 관심을 보이고 있다. 수증기/CH<sub>4</sub> 개질반응 없이, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 반응을 일으키게 되면 태양에너지 같은 신재생 에너지의 transmission과 열역학적 저장을 위한 대체 화학반응으로 주된 강점들이 있다. 따라서, 미래에는 점차 중요한 상업적 반응이 될 가능성이 있다. 적절한 지지체에 환원상태로 담지된 Group VIII 금속들이 이 반응에 효과적인 것으로 나타났다. Rh이 가장 적합한 촉매로 나타났으며, 상대적인 재료 비용을 고려하면, Ni 촉매가 유리하다. 후자 촉매의 개발에 대해 강조되는 점은 실제 반응조건에서의 무탄소 생성 조작이 가능한 촉매를 개발하는 것이다. 지금까지 조사된 다양한 지지체 중 알루미늄과 마그네시아 혹은 이들의 조합으로 이루어진 지지체가 가장 유망하다. 반응기구 분석에 의하면, CH<sub>4</sub>로부터 C를 포함하는 CH<sub>x</sub> residue로 해리시키고, 동시에 CO<sub>2</sub>를 활성화하여 CO와 촉매표면에 흡착되어진 O를 생성시키는 금속-지지체 조합의 촉매가 효과적이다. 여기에 생성된 O는 CH<sub>x</sub>와 C의 CO 전환에 소모된다. CH<sub>4</sub>의 해리와 CO<sub>2</sub> 활성화 단계가 불균형으로 일어날 때 탄소의 형성 문제가 일어난다.

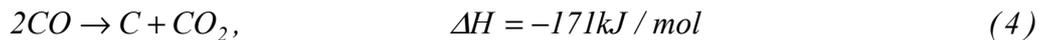
CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 개질반응의 촉매 개발과 현황과 미래의 대규모 응용을 위해서는 촉매와 반응기 디자인의 최적화가 남아있다.

### 1. 열역학적 고찰

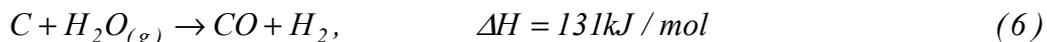
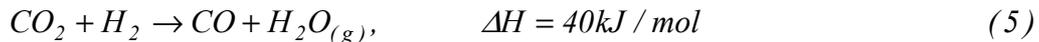
메탄과 이산화탄소의 개질반응은 (1)에서와 같은 흡열반응이며, 반응식 (2)에 나타난 수증기/메탄의 반응과 유사한 열역학과 평형 특성을 지닌다.



수증기/메탄 반응에서처럼, 이산화탄소/메탄 개질 반응은 열역학적으로 가능한 조건에서 반응 (3)과 (4)를 통해 탄소가 생성된다.



최종 생성물의 성분에 영향을 미치는 중요한 반응들로는 다음과 같다.



따라서, 메탄/이산화탄소 개질 반응 (1)은 반응 (3)과 반응 (4)의 역반응으로 이루어진다고 볼 수 있다. 반응 (3)에서 생성된 탄소는 반응 (4)의 역반응과 일부 수증기/탄소 가스화 반응 (6)을 통해 빠르게 소모되는 것이 가장 이상적이다. 나중에 언급할 수성 가스 전환반응의 역반응 (Reverse Water Gas-Shift Reaction, RWGS)인 반응 (5)를 통해 수증기가 생성되기 때문에 반응 (6)이 이산화탄소/메탄 개질 반응에 중요한 역할을 한다. 만약 반응 (3)이 탄소 제거 속도 보다 빠르다면, 탄소의 생성이 일어나 전체 반응 개념에 심각한 영향을 미치게 된다. 이러한 문제는 실제로 촉매의 비활성화와 반응기의 막힘 등을 유발한다. 반응 (3) 외에도, 낮은 온도에서 일어나기 쉬운 반응 (4)와 반응 (6)의 역반응은 탄소 형성의 잠재적 원인이 된다. 또한 반응 (5)와 (6)이 차례로 효과적으로 일어나지 않는다면 수소를 소모하는 반응 (5)가 단점으로 나타나게 된다. 적절한 촉매의 사용은 전체 반응의 속도를 향상시킬 뿐만 아니라 탄소의 침착과 물의 생성을 억제하도록 각 요소 반응 단계를 조절한다.

1기압과 10 기압에서 이산화탄소와 메탄을 1:1의 비로 공급하였을 때, 400-1000 °C의 온도 범위에서 개질반응에 의한 평형 조성을 계산하여 보면, 항상 약간의 물이 생성되는 것을 볼 수 있다. 또한 RWGS 반응 때문에 수소의 생산량이 CO 보다

낮은 것으로부터 이러한 물의 생성을 예측할 수 있다. 1 기압일 때에 비해, 10 기압에서는 물의 생성이 많아지고, 900 °C에서의 메탄 전환율은 97%에서 90%로 감소한다. 이산화탄소/메탄의 비를 1/2로 하여 Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매에서 개질 반응을 시킨 결과, 위의 계산된 결과와 유사하게 물의 생성이 관찰되었다. 그러나 계산결과와 달리 약 775 °C 이상에서는 CO의 농도가 수소의 농도 보다 낮게 관찰되어 반응 (3)에 의한 탄소 침착이 일어난 것으로 예상되었다. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용한 또 다른 촉매 반응 결과에 따르면, 이렇게 CO가 H<sub>2</sub> 보다 낮게 생성되는 현상이 이산화탄소/메탄 공급 비율이 낮을 때에는 뚜렷이 나타나지 않았다. 평형 데이터와 마찬가지로, 이산화탄소의 공급이 작을수록 생산된 CO/H<sub>2</sub> 비가 1에 가까워지며, 이는 RWGS 반응을 통한 수소 소모에 필요한 이산화탄소의 공급량이 부족하기 때문으로 보인다. 그러나 앞서 언급한 Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매의 경우와 같이 낮은 이산화탄소/메탄의 비율로 공급하였을 때 탄소의 침착이 일어날 수도 있음을 명심하여야 한다.

반응 (4)의 Boudouard 반응에서 열역학적 평형을 고려하여 탄소 침착이 시작되는 곡선을 그려보면, 곡선 왼편이 탄소 침착영역으로 나타난다. 1기압에서 이산화탄소/메탄의 비가 1/1로 공급되는 경우 1000 °C 까지는 열역학적으로 탄소침착이 가능하다. 그러나 적절한 촉매를 이용하여 속도론적으로 반응 제어가 가능하다면, 탄소의 생성 없이 이산화탄소-메탄 반응이 일어나도록 제어될 수 있다. 실제로 Rh, Ru, Ir, Ni 등이 담지된 촉매를 사용하여 탄소의 생성이나 촉매의 비활성화 없이 이러한 반응을 일으킬 수 있다.

## 2. 촉매개발

### 2.1 활성 금속

이산화탄소/메탄 개질에 활성을 나타내는 촉매들의 성능을 <표 1>에 요약하였다. Group VIII의 금속들의 환원형태 촉매들이 담지되었을 때 활성을 가지는 것으로 나타났다으며, 특히 그 중 Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt 등이 효과적인 촉매로 나타났다. 반면, 실험 데이터가 존재하지 않는 Os의 경우만 제외 한다면 Group VIII 중 Fe가 유일하게 활성을 가지지 못하는 금속으로 나타났다. 하지만 금속들이 지지체에 담지되어 있어 금속과 지지체 간의 상호작용이 있을 수 있기 때문에, 금속 자체의 본래 활성을 결정하기는 어려우며, 또한 테스트된 촉매들의 조건이 균일하지 않다는 점을 고려하면 촉매들 간의 비교는 용이하지 않다.

Takayasu 등은 미세한 MgO 단결정에 Ni, Ru, Rh, Pt, Pd를 담지 시켜 평형 메탄

전환율이 각각 91, 90, 88, 85, 84 %에 이르는 것으로 보고하였다. 또한 CO/H<sub>2</sub>의 선택도 비는 약 1에 가까웠으며, RWGS 반응에 의한 수소의 손실도 크게 일어나지 않았다. Solymosi 등은 알루미나에 여러 금속을 담지 시켰을 때, 다음과 같은 순서로 활성이 좋은 것으로 나타났다.



<표 1> 이산화탄소의 메탄 개질 반응을 위한 촉매 성능 비교

Catalyst	Feed CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :dil	W/F (g s ml <sup>-1</sup> )	T (°C)	CH <sub>4</sub> Conv(%)	Selectivity ratio: CO/H <sub>2</sub>
5-15 mol% Ni supported on γ-alumina, SiO <sub>2</sub> or MgO <sup>a</sup>	1:1:4.7-1:1:0	0.065-0.55	740-780	80-91	1.00-1.01
32 mol% Ni/γ-alumina	1:1:0	5 <sup>c</sup>	700	64	1.09
3 mol% Ni/MgO or Mg-Ca oxide	1:1:0	0.193 <sup>b</sup>	850	79-85	-
1 mol% Ru/MgO <sup>a</sup>	1:1:4.7	0.065	740	90	1.00
7 mol% Ru/Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:1:6	0.37	700	75	-
0.4-1 mol% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , silicified Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or silicified MgO	1:1:0	0.05-5.0	700-777	64-71	1.07-1.14
1 mol% Rh/MgO <sup>a</sup>	1:1:4.7	0.065	740	88	1.01
0.4-1.9% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , silicified Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or silicified MgO	1:1:0	0.05-5.0	700-777	70-86	1.01-1.18
1 mol% Pt/MgO <sup>a</sup>	1:1:4.7	0.065	740	85	1.01
1 mol% Pd/MgO <sup>a</sup>	1:1:4.7	0.065	740	84	1.01
1 mol% Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:1:0	0.33	777	71	1.03
0.5-1.9 mol% Ir/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:1:0-1:1:6	0.33-0.37	750-777	84-88	1.00
23 wt% Co/quartz-Na silicate	1:1:0	~ 100/h	850	66	-
Cu	1:1:0	0.55	800	19	-
17 mol% Cu/SiO <sub>2</sub>	1:1:0	5.7	816	56 <sup>c</sup>	-

<sup>a</sup> Ultrafine single crystal MgO used.

<sup>b</sup> Conducted at 3.2 atm. pressure.

<sup>c</sup> Data obtained using fluidised-bed reactor.

Ashcroft 등은 Ni, Ir, Rh 촉매를 사용하였을 때 높은 메탄 전환율을 얻었으며, CO/H<sub>2</sub> 비 또한 1에 가까운 결과를 얻었다. 반면 Pd와 Ru의 경우는 낮은 활성과 수소 선택도를 보이는 것으로 나타났다. 또한 Ni과 Pd 촉매에서 탄소 생성이 일어났으며, 조사된 조건에서 Ni 촉매의 경우에서 보다 많은 코크가 생성되는 경향을 보였다. 대체적으로 Rh과 Ni 촉매가 활성이 좋고 장시간의 운전에 적합한 촉매로 알려져 있다. 그 중에서 고가인 Rh은 고효율, 고 수소 선택도, 무탄소 운전 등의 전체 성능면에서 Ni 보다 나을 수도 있다. 또한 Rh 촉매는 폭넓은 공간속도에서 평형 전환율에 가까운 값을 보여주며, 이산화탄소와 메탄의 전환율 차이가 작고, 높은 수소 선택도에서 H<sub>2</sub>/CO의 비가 1에 가까운 결과를 보여준다. 한편 Ni 촉매는 활성은 좋지만 탄소생성의 심각한 문제가 있는 것으로 보고되었다.

요약하면, Rh 담지 촉매가 가장 활성이 가장 좋은 촉매인 것으로 나타났으며, 상대적인 비용면에서 Ni 촉매가 주목을 받을 수 있다. 하지만 Ni 촉매의 사용을 위해

서는 무탄소 운전을 위한 촉매의 개발과 운전 조건의 확립이 필요하다. Co, Ru, Pd, Ir, Pt 등의 Group VIII 원소들도 적절한 지지체에 담지된다면 효과적인 촉매 역할을 할 수 있을 것이다.

## 2.2 촉매 지지체

Group VIII 금속들은 지지체에 담지되어 사용되는데, 백금족의 경우는 알루미늄, 마그네시아, 유로피아 등의 지지체에 담지되었을 때 높은 활성을 보였다. Ni촉매의 경우에는 이밖에 실리카, 티타니아 혹은 실리카-알루미나, 마그네시아-알루미나, 칼시아-알루미나와 같은 혼합 산화물 등에 담지되었을 때 좋은 결과를 나타내었다. Ni/ $\gamma$ -alumina 촉매의 사용시 야기되었던 탄소의 생성은 알루미늄을 마그네시아로 대체하여 촉매의 안정성을 향상시킴으로써 줄어드는 경향을 보였다. 이러한 결과는 지지체가 탄소 생성점인 금속 클러스터의 형태를 제어함으로써 탄소의 생성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Ru과 Ir의 경우에 낮은 담지량에서도 효과적인 성능을 충분히 보이고 있으나 Ni과 Co 촉매는 높은 담지량이 요구된다. 지지체의 종류에 따라 금속의 분산도와 금속-지지체 상호작용이 달라 활성에서도 서로 다른 결과를 보인다. Masai 등은 Pd 촉매를 제올라이트, 실리카, 마그네시아 등에 담지시켰을 때보다 티타니아와 알루미늄에 담지시켰을 때 더 좋은 결과를 얻었다.

일반적으로 촉매의 담지량이 높을 때는 금속-지지체 상호작용이 낮은 담지량에서 만큼 중요하지 않다. Uchijima 등은 Rh/SiO<sub>2</sub> 촉매에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO 등을 첨가하였을 때 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 개질 반응과 RWGS 반응이 촉진되는 반면, 메탄의 부분산화반응이나 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 반응이 촉진되지 않는 것을 관찰하였다. 따라서, 이러한 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 반응이 촉진되는 현상은 금속의 분산도나 금속-지지체 상호작용에 의한 것이라기 보다는 이산화탄소의 활성화와 이산화탄소의 흡착력을 강화시키는 염기성 산화물의 역할 때문으로 해석된다. 즉, 염기성 산화물에 carbonate나 formate 형태로 흡착된 이산화탄소가 활성점인 Rh으로 이동하여 해리된다. 이러한 해석은 알칼리가 함유된 백금족 금속들의 이산화탄소 활성화 메커니즘과 유사하다. 또한 몇몇 산화물 지지체는 촉매 표면에 형성된 탄소의 반응성에 영향을 미치는 것으로 알려졌다. 서로 다른 지지체에 담지된 Rh 촉매에 생성된 탄소를 온도 상승에 따른 수소 첨가 반응시키면, SiO<sub>2</sub>를 지지체로 사용한 경우보다 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 지지체로 사용하였을 때 탄소의 반응성이 좋은 것으로 나타났다.

### 3. 반응 메커니즘

CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 개질 반응의 메커니즘을 규명하기 위한 시도는 매우 제한적으로 행하여 졌으나, Solymosi 와 공동 연구자들에 의해 여러 반응 경로들이 밝혀졌다. 먼저 메탄의 활성화 단계는 다음 3(a)-3(d)로 구성되며, 여기서 순간 존재하는 CH<sub>x</sub> residue 와 연쇄반응의 끝에 탄소가 생성된다.



촉매 표면에 탄소가 충분히 생성되면, 생성된 탄소가 활성점을 가려 메탄의 해리반응을 막게 된다. 일반적으로 생성된 탄소는 여러 종류로 구분되는데, adsorbed atomic carbon (반응성이 높은 표면 carbidic 형태), amorphous carbon, vermicular carbon, bulk nickel carbide, crystalline graphitic carbon 등이 있다. 생성된 탄소의 반응성이나 전이는 촉매 표면의 형태와 탄소 생성 온도, 열처리 시간 등에 영향을 받는다. 생성된 탄소의 이러한 성질은 반응 7(b)의 CO로부터 생성된 탄소에도 유사하게 적용된다.

실리카 지지체 위에 담지된 백금족 금속에 탄소가 생성되었을 때, 수소첨가반응을 통해 생성된 탄소의 반응성을 비교하여 보았다. 그 결과 Rh 촉매의 경우, 130-230 °C의 온도에서 상당량의 무정형 표면 탄소가 반응하였다. 이러한 반응은 다른 Pd, Pt, Ir, Ru 촉매에서는 조금 일어나거나 거의 일어나지 않아, 백금족 금속 중 Rh 촉매가 메탄 분해시 가장 반응성이 높은 탄소를 생성하는 것으로 나타났다. 메탄 해리 반응 자체는 환원된 백금족 금속 표면에서 일어나다 그칠 수 있지만, 다음의 반응 7(a)과 같이 이산화탄소의 해리를 통해 생성된 흡착된 산소와의 반응으로 더 진행될 수 있다.



메탄과 이산화탄소의 해리 반응이 각각 따로 일어난다면, 분해 생성된 물질에 의해 금속 표면이 덮혀 버려 반응이 더 이상 진행되지 못한다. 그러나 메탄과 이산화탄소가 함께 존재하게 되면, 다음의 반응 (8)-(10)을 통해 분해반응이 더 진행될 수 있다.



따라서 해리된 메탄은 흡착된 산소와 반응이 일어나며, 해리된 이산화탄소는 흡착된 수소와 다른 CH<sub>x</sub> residue에 의해 반응이 촉진된다. 원하지 않는 물은 반응 (11)을 통해 생성되고, 이렇게 생성된 물은 이산화탄소와 함께 메탄의 분해로 생성된 탄소와 경쟁적으로 다음과 같이 반응한다.



수증기 개질 반응의 일부인 마지막 반응은 백금족 촉매에서 이산화탄소/메탄 개질 반응에 비해 빠르게 일어난다. 이는 이산화탄소/메탄 개질 반응이 촉매의 이산화탄소 활성화 능력에 좌우되는 것을 나타낸다. 따라서 Solymosi 등은 백금족 금속 중 이산화탄소의 활성화 능력을 조사한 결과 Rh이 가장 효과적으로 이산화탄소를 활성화 시키는 것으로 나타났다.