

액상산화법으로 제조한 Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서의 메탄의 이산화탄소 개질반응

정경수, 허승현, 이호인
서울대학교 공과대학 공업화학과

Methane Carbon Dioxide Reforming over Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts Prepared by Liquid Phase Oxidation Method

Kyoung Soo Jung, Seung Hyun Hur, and Ho-In Lee
Department of Chemical Technology, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

서론

1928년 Fischer와 Tropsch에 의하여 처음 제안되었던 메탄의 이산화탄소 개질반응에 대한 연구가 최근 다시 활발하게 진행되고 있다[1-3]. 이 반응이 최근 다시 주요 연구과제로 떠오른 첫번째 이유는 온실기체인 이산화탄소의 고정화라는 환경적인 측면이고, 두번째 이유는 값이 가장 싼 탄소화합물들인 메탄과 이산화탄소로부터 수소와 일산화탄소의 고부가가치 생성물을 얻을 수 있다는 경제적인 측면이다. 그리고, 또 하나의 이유는 이 반응이 메탄의 수증기 개질반응에 비해 상대적으로 낮은 수소 대 일산화탄소 비의 생성기체를 얻을 수 있다는 점이다[4]. 반면에 메탄의 이산화탄소 개질반응은 수증기 개질반응에 비해 열역학적으로 불리하고, 반응시 생성되는 coke 침적에 의한 반응활성 감소가 크다는 단점이 있다. 최근의 연구는 니켈을 중심으로 한 담지된 전이금속 촉매상에서의 반응활성 증대와 반응시 생성되는 coke의 침적에 의한 비활성화를 감소시키기 위한 촉매제조 및 반응조건 개선 등에 초점이 맞추어지고 있다. 본 연구에서는 메탄의 이산화탄소 개질반응에 비교적 좋은 반응활성을 보이는 Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매를 액상산화법으로 제조하여 소성법으로 제조한 촉매와의 반응활성을 비교, 고찰하였다.

실험

Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매는 Ni(NO₃)₂·6H₂O(Junsei Chemical Co.)를 γ -Al₂O₃(JRC-ALO-2)에 함침시킨 후 소성법과 액상산화법으로 제조하였다. 즉, 함침에 의하여 얻어진 담지된 니켈의 질산염을 750 °C에서 3시간동안 소성시키거나, 이 질산염을 NaOCl과 NaOH의 수용액에서 산화시킴으로써 γ -Al₂O₃에 담지된 니켈 산화물 촉매를 얻었다[5]. 그리고, 이 촉매를 촉매반응 직전에 반응기 내에서 여러 온도에서 환원시켜 Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매를 제조하였다. 니켈의 담지량은 액상산화법으로 제조한 촉매의 경우 10 wt%로 고정하였으며, 소성법으로 제조한 촉매의 경우는 10 wt%, 20 wt%, 30 wt% 및 40 wt%로 달리 하였다.

촉매반응은 700 °C에서 메탄과 이산화탄소를 각각 2.0 SCCM의 유속으로 흘리면서 수행하였으며, 유속은 MFC로 조절하였다. 반응기는 석영관으로 제조하였으며, 열전쌍으로 온도를 감지하였다. 그리고, 반응물과 생성물은 기체크로마토그래프(Hewlett Packard 5980 II)의 TCD cell로 분석하였다.

담지된 금속산화물 촉매의 산화, 환원 특성을 고찰하기 위하여 승온환원실험을 수행하였다. 승온환원실험은 질소와 수소를 각각 MFC에 의해 22.5 SCCM과 2.5 SCCM으로 흘리면서 분당 10 °C로 승온하며 수행하였으며, 촉매의 환원정도를 TCD cell로 분석하였다.

으로 각각 제조하여 반응활성실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소성법으로 제조한 촉매의 경우 비활성종인 스피넬 구조의 NiAl_2O_4 의 생성이 많은 데 비하여 액상산화법으로 제조한 촉매의 경우는 그 생성량이 상대적으로 적었으며, Ni^{3+} 상태의 니켈종인 NiOOH 가 생성되었다.
2. 소성법으로 제조한 촉매의 메탄전환율이 약 80% 정도인데 비하여 액상산화법으로 제조한 촉매의 메탄전환율은 전구체의 환원온도에 따라서 80% - 93% 정도로 매우 향상되었다.
3. 액상산화법으로 제조한 촉매의 경우 환원온도가 촉매활성에 큰 영향을 미칠 수 있었다. 300 °C에서 환원한 촉매의 활성이 가장 높았으며, 환원온도의 증가에 따라 감소하다 500 °C이상에서는 고온에서 환원할수록 촉매활성이 증가하였다.
4. 소성법으로 제조한 촉매의 경우 니켈의 담지량이 증가함에 따라 NiAl_2O_4 의 양은 일정한 반면 NiO 의 양은 증가하였다.
5. 소성법으로 제조한 촉매의 경우 니켈의 담지량이 증가함에 따라 촉매활성이 증가하였으며, 30 wt%에서 최고활성을 나타내었다.

참고문헌

1. Yamazaki, O., Nozaki, T., Omata, K., and Fujimoto, K., *Chem Lett.*, 1953 (1992).
2. Blom, R., Dahl, I. M., Slagtern, A., Sortland, B., Spjelkavik, A., and Tangstad, E., *Catal. Today*, 21, 535 (1994).
3. Swaan, H. M., Kroll, V. C. H., Martin, G. A., and Mirodatos, C., *Catal. Today*, 21, 571 (1994).
4. Trimm D. L., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 16, 155 (1977).
5. Nakagawa, K., Konaka, R., and Nakata, T., *J. Org. Chem.*, 34, 1597 (1962).
6. Gadalla, A. M. and Sommer, M. E., *Chem. Eng. Sci.*, 44, 2825 (1989).
7. Choudhary, V. R., Uphade, B. S., and Mamman, A. S., *Catal. Lett.*, 32, 387 (1995).
8. Jones, A. and McNicol, B., "Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization", Chap. 4, Marcel Dekker, Inc., New York, 1986.
9. Zhang, Z and Verykios, X. E., *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 71 (1995).

Fig. 3에 니켈의 담지량을 달리하여 소성법에 의해 제조된 Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매들의 승온환원곡선을 나타내었으며, Fig. 4에 이 촉매들의 메탄의 이산화탄소 개질반응의 활성을 메탄전환율로 나타내었다. Fig. 3을 보면, 담지량이 증가함에 따라 니켈과 담체의 강한 결합에 의해 생성되는 NiAl₂O₄의 양은 일정하나 NiO의 양은 계속 증가함을 알 수 있다. 그리고, 니켈의 담지량이 10 wt%인 촉매의 경우는 메탄전환율이 10%이하로 매우 낮았는데, 이는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 담지량이 10 wt%일 경우에는 대부분의 니켈이 비활성종인 스피넬구조의 NiAl₂O₄ 형태로 존재하기 때문에 활성이 매우 낮으며, 담지량이 증가할수록 담체와 반응하지 않는 NiO의 양이 많아지기 때문에 활성이 증가하는 것으로 보인다. 한편, 담지량이 30 wt%를 넘는 경우에는 오히려 활성이 감소하는데, 이는 니켈의 담지량이 30 wt%를 넘으면 니켈의 분산도가 나빠지기 때문으로 생각된다. 또한 담지량이 20 wt%인 촉매의 경우 초기활성은 30 wt%인 촉매와 비슷하나 촉매의 비활성화가 매우 심하지만[9], 30 wt%인 촉매의 경우에는 비활성화가 거의 없었다.

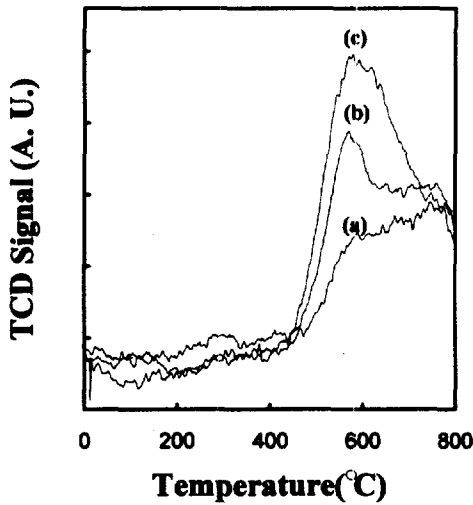


Fig. 3. TPR profiles of Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts with various Ni contents prepared by wet impregnation followed by calcination at 750°C and reduction at 700°C. Ni content:(a)10 wt%, (b) 20 wt%, and (c)30 wt%.

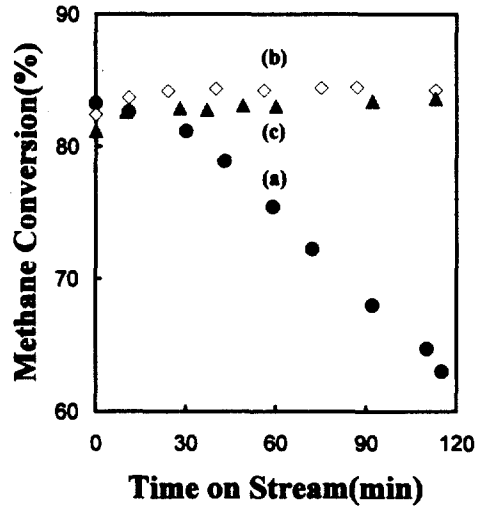


Fig. 4. Methane conversions at 700°C of Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts with various Ni contents prepared by wet impregnation followed by calcination at 750°C and reduction at 700°C. Ni content:(a)20 wt%, (b)30 wt%, and (c)40 wt%.

결론

메탄의 이산화탄소 개질반응용 촉매로 Ni/ γ -Al₂O₃를 소성법과 액상산화법

(2) 반응실험

반응실험은 상압에서 미분형 고정층흐름반응기를 사용하여 350~450°C의 온도 범위에서 $WHSV=2.8 \text{ hr}^{-1}$, carrier gas/feed=12인 조건에서 수행하였다. 순수한 제올라이트 촉매를 사용한 경우에는 N_2 흐름하에서 상온에서 500°C까지 10°C/min으로 승온하여 30분간 유지하여 전처리한 후 N_2 를 carrier gas로 사용하여 *in-situ*로 반응실험을 수행하였다. 금속담지촉매의 경우에는 H_2 흐름하에서 400°C에서 1시간 환원처리한 후 H_2 를 carrier gas로 사용하여 반응실험을 수행하였다. 반응생성물은 FID가 장착된 GC로 분석하였으며 분석용 컬럼으로는 bentone 34 (7%)와 DNP (7%)로 코팅된 Chromosorb W가 충전된 packed column (s.s., 4 m)와 capillary column (HP-1, 25 m)을 함께 사용하였다.

결과 및 검토

(1) 제올라이트상에서의 반응

Figure 1에는 각 촉매상에서 톨루엔과 1,2,4-TMB의 트랜스알킬화반응 ($\text{TMB/TOL}=1 \text{ mol/mol}$, 반응온도=400°C)을 수행한 결과를 나타내었는데, H-beta ($\text{Si/Al}=37.5$) > H-mordenite > H-beta ($\text{Si/Al}=12.5$)의 순으로 자일렌의 수율이 높게 나타났다. H-beta에서 Si/Al 비가 높은 경우가 상대적으로 산점의 세기가 강하고, 코크침적에 대한 저항성이 높아 전 반응시간에 걸쳐 자일렌의 수율이 높게 나타난 것으로 생각된다. 제올라이트 beta는 $5.7 \times 7.5 \text{ \AA}$ 와 $5.6 \times 6.5 \text{ \AA}$ 의 기공크기를 갖는 3차원 구조를 갖는 반면 mordenite는 $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ 크기의 일차원 기공구조를 이루고 있다. 이러한 기공구조의 차이로 인하여 H-beta($\text{Si/Al}=37.5$)에 비해 H-mordenite상에서 빠른 비활성화와 낮은 반응성을 나타낸 것으로 판단된다.

H-beta($\text{Si/Al}=37.5$) 촉매상에서 자일렌의 수율은 반응온도가 400°C일때 최대치를 보였으며, 이 반응온도에서 반응물의 조성을 달리했을때의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 톨루엔 불균등화반응보다 1,2,4-TMB의 불균등화반응의 활성이 더 높음을 알 수 있다. 또한 1,2,4-TMB에 대한 toluene의 몰비가 증가함에 따라 트랜스알킬화반응에 의하여 자일렌의 수율이 점차 증가하다가 그 비가 1이 될때 최대치를 보이고 있다.

Figure 1에서 나타난 바와같이 산촉매상에서 반응초기에는 약 40% 정도의 높은 자일렌 수율을 보이다가 반응시간이 지남에 따라 심한 비활성화를 보이는데, 비활성화의 주된 요인은 제올라이트 기공내의 코크침적에 의한 기공막힘현상과 산점의 소실인 것으로 판단된다. 따라서 coking에 대한 촉매의 안정성을 향상시키고자 금속도입의 효과를 분석하였다.

(2) 금속도입의 효과

H-beta($\text{Si/Al}=37.5$) 촉매에 여러가지 금속성분을 함침시켜 반응실험을 수행하였다. 반응물인 toluene과 1,2,4-TMB의 몰비는 1:1로 하였고, 반응온도는 400°C로 유지하였다.

촉매에 Mg 등의 알칼리 금속이나 Fe, Cu를 함침시킨 경우에 자일렌의 수율은 산촉매상에서보다 아주 낮았는데, 이는 함침금속에 의한 촉매의 세공막힘현상과 산점의 감소때문인 것으로 이해된다.

Table 1에 전이금속인 Pt, Ni과 양쪽성 원소인 Bi를 함침시켰을때의 결과를 반응시간 300분에서 비교하였다.