

이산화탄소에 의한 프로판의 개질(I)

김중화, 박대원, 김경훈, 나석은, 박상욱
부산대학교 공과대학 화학공학과/생산기술연구소

Reforming of Propane by Carbon Dioxide (I)

J.H. Kim, D.W. Park, K.H. Kim, S.E. Na and S.W. Park
Dept. of Chem. Eng./RIIT, Pusan National University

1. 서론

이산화탄소의 온실효과에 의한 지구온난화 현상은 전세계적으로 매우 심각한 문제로 대두되고 있어서 이산화탄소의 효율적 분리와 재활용은 대단히 중요한 과제이다. 이산화탄소를 촉매환원하는 방법으로는 CO₂의 수소화에 의한 메탄올 합성, 탄화수소의 CO₂ 개질, CO₂ 탈알킬화 반응 등이 연구되고 있는데 이들은 CO₂의 화학적 고정화를 위한 기술로서 많은 관심을 모으고 있다.

저급 알칸인 CH₄ 나 C₃H₈ 을 CO₂ 로 개질하여 유용한 물질을 생산하는 것은 이산화탄소의 재활용과 LNG 및 LPG 의 효율적 이용이라는 두가지 측면에서 매우 흥미있는 일이다. 프로판에 의한 이산화탄소의 촉매환원에 관한 연구는 일본에서 최근에 시작되어 초보적인 단계이다. 따라서 본 연구에서는 여러가지 담체와 금속산화물의 반응활성을 조사하여 촉매로서의 응용가능성을 나타내는 것으로 판단된 NiO 와 Ga₂O₃ 에 대하여 승온탈착 및 반응실험을 수행하고, 침적탄소의 생성에 의한 촉매활성 저하현상에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 NiO, Ga₂O₃, TeO₂ 등 각종 금속산화물 촉매와 γ -Al₂O₃, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, TiO₂ 등의 각종 담체 등은 상업용 제품을 사용하였고 사용전에 공기분위기에서 700°C로 2시간동안 소성한 다음 실험을 수행하였다. 반응실험은 펄스반응기에서 실시하였고, 이때 첫번째 펄스에서는 프로판 24.2 μ mol을 헬륨 24.2 μ mol로 희석시킨 것을 통과시켜 프로판의 분해반응 생성물을 관찰하고, 두번째 펄스에서는 24.2 μ mol의 프로판과 24.2 μ mol의 이산화탄소의 혼합물을 통과시켜 CO₂에 의한 프로판 개질반응의 생성물을 관찰하였다.

NiO 와 Ga₂O₃ 촉매에 대하여 실시한 연속반응실험은 헬륨으로 희석한 10vol.%의 프로판만 존재하는 경우와, 여기에 10vol.%의 CO₂가 함께 포함된 두가지 경우로 구분하여 실시하였다. 이 반응물을 연속적으로 반응기에 통과시키면서 생성물의 변화를 질량분석기를 사용하여 계속적으로 관찰하였다. 촉매에 침적된 물질을 조사하기 위하여 수소에 의한 승온환원 실험도 실시하였다.

프로판과 이산화탄소의 승온탈착 실험은 소성시킨 촉매를 50°C로 온도를 내리고 각각의 기체들을 30분간 흡착시킨 다음 헬륨으로 기상의 기체들을 제거한 후에 15°C/min의 속도로 승온하면서 질량분석기로 탈착되는 물질들을 관찰하였다. 한편 반응온도에서의 CO₂ 해리실험은 펄스 반응기에서 24.2 μ mol의 순수한 CO₂ 가스를 사용하여 해리 생성물인 CO의 양을 가스크로마토그래프로 분석하였다.

관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 앞의 펄스 반응 실험 결과와 같이 Ga_2O_3 의 해리는 감소되는 반면 NiO에서는 해리가 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 반응실험의 경향은 CO_2 의 해리와 직접적인 관계가 있음을 알 수 있다.

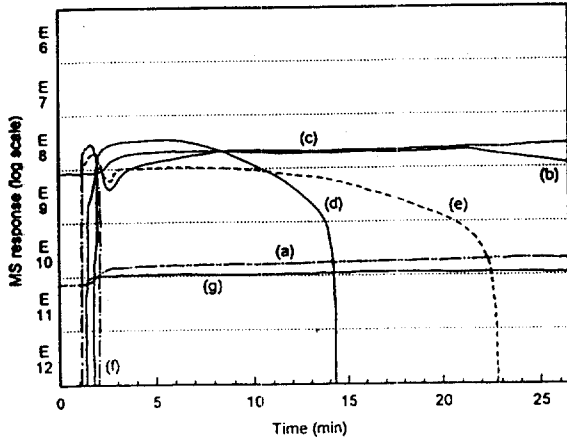


Fig. 2. Spectra of C_3H_8 reaction on NiO catalyst at 500 °C. (a) H_2 , (b) H_2O , (c) CH_4 , (d) CO_2 , (e) CO , (f) C_3H_8 , (g) C_2H_6 .

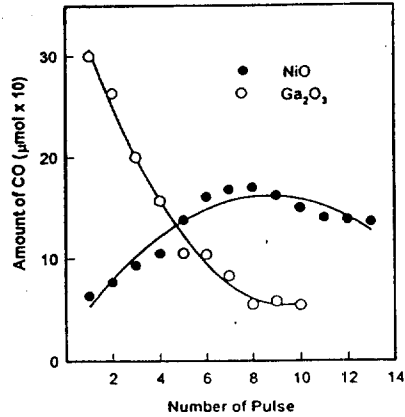


Fig. 3. The amount of CO formed in the dissociation of carbon dioxide pulse on NiO and Ga_2O_3 at 600°C. One pulse contained 48.4 μmol of CO_2 .

4. 결론

이산화탄소에 의한 프로판의 개질반응에 사용할 담체 및 금속산화물 촉매의 선정에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

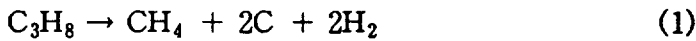
- 1) 담체의 반응성을 펄스반응기로 조사한 결과 $\gamma-Al_2O_3$, ZrO_2 , MgO 등이 비교적 좋은 활성을 나타내었고, 특히 $\gamma-Al_2O_3$ 가 가장 좋은 담체임을 알 수 있었다. 금속산화물 중에서는 NiO와 Ga_2O_3 가 본 반응에 활성이 좋은 것으로 나타났다.
- 2) 연속반응 실험결과 프로판의 분해반응과 이산화탄소에 의한 프로판의 개질반응이 함께 일어남을 알 수 있었고, NiO 촉매의 프로판 전환율이 거의 100%에 접근하여 Ga_2O_3 촉매보다 높은 활성을 나타내었다. 한편 승온환원실험 결과 NiO 촉매는 반응 후에 표면에 침적탄소가 존재함을 확인할 수 있었다.
- 3) 이산화탄소의 해리실험 결과로부터 금속산화물 촉매의 반응성은 이산화탄소의 해리정도와 밀접한 관계를 나타냄을 알 수 있었다.

참고문헌

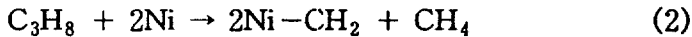
1. A. T. Ashcroft, A. K. Checham, M. L. H. Green and P. D. F. Vernon, *Nature*, 352(18), 225(1991).
2. T. Hattori, S. Yamauchi, A. Satsuma and Y. Murakami, *Chem. Lett. (Chem. Soc. of Japan)*, 629(1992).
3. T. Sodesawa, T. Takahashi, S. Takagi, S. Sato and F. Nozaki, 71th CATSJ Meeting Abstract, 35(2), 80(1993).
4. I. Alstrup, *J. Catal.*, 109, 241(1988).

3-2. 연속 반응실험

금속산화물 중에서 비교적 좋은 활성을 나타낸 NiO 를 사용하여 500℃에서 헬륨에 10 vol.%의 프로판이 포함된 반응물을 연속적으로 흘리면서 관찰한 질량 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 프로판만 존재하는 경우인데도 약 30초 후에는 프로판의 전환율이 거의 100 %에 이르고 있으며, 크래킹 반응 생성물인 CO, H₂, CH₄, CO₂, H₂O, C₃H₆ 등이 관찰된다. CH₄ 에 비해서 C₃H₆ 의 양이 훨씬 적고, 약 20분 후에는 CO의 생성량도 크게 감소하는 것으로 볼 때 앞에 나타낸 식(1)에 의해서 프로판의 크래킹 반응이 일어나 CH₄ 과 H₂ 가 생성되고, 탄소에 의하여 촉매표면에 코크가 침적되는 것으로 판단된다. NiO 는 실험전에 짙은 녹색이던 것이 연속실험 후에는 검정색으로 변화하여 코크 침적이 일어나는 것으로 추측할 수 있었다.

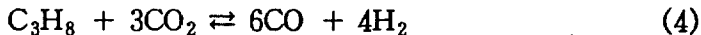


한편 이 실험에서 관찰되는 CO 는 식(2)에 의해서 해리 흡착된 Ni-CH₂ 가 아래의 식(3)와 같이 NiO 와 반응하여 생성되는 것으로 판단된다.



그리고 CO₂ 와 H₂O 도 NiO 촉매의 격자산소가 각각 CO 나 H₂ 와 반응하여 형성되는 것으로 추측된다.

실험조건에 반응물로 10vol.%의 프로판과 10vol.%의 CO₂ 를 함께 통과시켜 실험한 결과, 이 경우에도 약 30초 후에는 C₃H₈ 의 전환율이 거의 100%에 도달하였고, CO, H₂, CH₄, C₃H₆ 등이 관찰되었다. CO 의 경우는 Fig. 3과는 달리 계속 생성되었다. 따라서 여기서 관찰된 CO 는 뒤에 실시한 CO₂ 의 해리 실험에 의하면 CO₂ 의 해리에 의한 것도 있지만 그 양이 많지 않으므로, 식(4)에 나타낸 CO₂ 에 의한 프로판의 개질반응이 일어났음을 추측할 수 있다.



3-3. 승온환원 실험

촉매 표면에 침적된 물질을 조사하기 위하여 앞절에 기술한 500℃에서의 CO₂ 와 C₃H₈ 존재하에서 20분간 연속 반응을 실시한 NiO 와 Ga₂O₃ 두가지 촉매를 40℃로 온도를 내리고, 수소를 사용하여 10℃/min로 승온하면서 600℃까지 진행한 후 이 온도에서 60분간 유지시키는 환원 실험을 실시하였다.

NiO 촉매는 약 400℃ 부터 CH₄ 이 탈착되고 460℃ 부근에서 CO 가 탈착됨을 알 수 있다. 메탄은 침적된 탄소와 수소가 반응하여 생성되므로 촉매의 표면에는 탄소가 침적되어 있음을 확인할 수 있다. Ga₂O₃ 의 경우 NiO에 비해서 CO 와 CH₄ 의 생성량이 훨씬 적게 나타나고 있어서 촉매의 비활성화가 적게 진행되었다고 판단된다. Ga₂O₃ 의 경우 연속반응실험에서 C₃H₈ 전환율도 NiO 보다 훨씬 낮았다.

3-4. CO₂ 해리실험

600℃에서 순수한 CO₂ 펄스를 통과시켜서 CO₂ 해리에 의한 CO 생성량을

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0 \text{ at } r = 0 \quad (3)$$

$$-\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{kc}{D} \text{ at } r = R \quad (4)$$

여기서, $k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ 이다. 위의 식을 r방향으로 finite difference를 적용하고, z방향으로는 미분항을 그대로 유지시키는 semi-discrete method를 사용하여 편미분 방정식을 z방향에 대한 상미분 방정식으로 만들어, 이러한 상미분 방정식을 푸는데 유리한 IMSL library의 dgear subroutine를 이용해서 풀었다.[4]

실험장치 및 방법

본 연구에서의 반응기제조는 전처리된 내경이 0.45cm인 알루미늄 관을 19V의 전압으로 20% 황산용액에서 90분간 양극산화시킨 후 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 를 아세톤에 용해시킨 수용액에 담지시켜 제조하여, 앞에서 제시한 모델 식에 적합한지를 알아보기 위해 전체유량 100 ml/min에서 관의 길이를 3, 5, 10cm로 변화시켰으며, CO의 농도는 1, 2, 5 %로 변화시켜 실험하였다. 위에서 얻어진 생성물은 on-line gas chromatography (Simadzu, model 8A)를 이용하여 분석하였다.

결과 및 토론

본 실험에 사용된 반응속도식은 실험을 통해 얻은 전화율과 반응기 체류 시간과의 관계를 통해 일정온도에서 반응속도상수를 구하고, 여기서 얻은 반응속도상수를 Fig1.에서 보듯이 온도에 따라 linear regression하여 빈도인자 (k_0)와 활성화에너지(E_a)를 구했다. 위의 반응속도식을 식(4)에 대입하여 일정 길이에서의 온도의 변화에 따라 전화율과 일정온도에서의 길이에 따른 전화율의 관계를 수치모사하여 실제 실험한 값과 비교하여 매우 근접함을 알 수 있다. 이는 앞에서 얻은 반응속도식과 모델식이 위의 반응과 잘 일치한다고 할 수 있다. Fig2.에서는 반응이 210°C에서 250°C사이에서 급격히 진행되어진다. 이는 유속이 20cm/sec이하로 매우 느리고, 관의 길이도 10cm이하로 짧기 때문에 반응이 확산에 의한 영향보다는 반응속도식에 의해 더 영향을 받는다고 생각할 수 있다. Fig3.에서는 반응이 0에서 0.5사이에서 급격히 진행됨을 알 수 있다.

사용기호

- v ; axial velocity
- D ; diffusivity
- c ; concentration of CO
- c_0 ; inlet concentration of CO
- r ; radial distance of tube wall reactor
- z ; axial distance of tube wall reactor
- k ; reaction rate constant
- k_0 ; frequency factor