

**니켈 담지촉매상에서 메탄의 이산화탄소 개질반응
- 알칼리 및 알칼리 토금속 조촉매 효과**

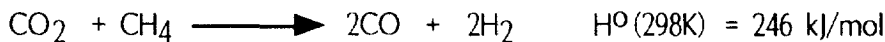
장종산, 박민석, 박상언, 이규완, 전학제*
한국화학연구소 촉매연구부, 한국과학기술원 화학과*

**CO₂ Reforming of Methane over Supported Ni Catalysts
- Effect of Alkali and Alkaline Earth Metal Promoters**

J.-S. Chang, M.S. Park, S.-E. Park, K.-W. Lee, H. Chon*
Catalytic Research Div., KRICT, Dept. of Chemistry, KAIST*

서 론

지구 온난화 기체인 이산화탄소를 유용한 화합물로 전환하고자 하는 노력의 일환으로 천연가스의 주성분인 메탄을 환원제로 사용한 이산화탄소 개질반응으로부터 합성가스의 제조연구가 최근에 활발히 진행되고 있다(1). 합성가스를 제조하는 메탄의 이산화탄소 개질반응은 기존의 수증기 개질반응과 유사하지만 보다 더 흡열 반응이며, 수증기 개질반응 ($H_2/CO = 3$)에 비해 더 낮은 합성가스비 ($H_2/CO = 1$)를 얻을 수 있는 특징이 있다.



그러나 이산화탄소 개질반응은 반응물의 C/H비가 크기때문에 수증기 개질반응에 비해 코크생성이 열역학적으로 더 용이하다. 1928년에 Fischer와 Tropsch에 의해 이 반응이 처음 연구되었으며, 이들은 니켈과 코발트 촉매를 활성촉매로서 제시한 바 있다(2). 메탄의 이산화탄소 개질반응은 높은 흡열도를 갖기 때문에 화학에너지 전송시스템 (CETS, Chemical Energy Transportation System)에의 적용이 검토되어 왔으며(3), 촉매적인 관점에서 본격적으로 연구되기 시작한 것은 1980년대 후반 Gadalla 등이 보고한 후 부터이다(4). 이산화탄소 개질반응의 촉매로는 메탄의 수증기 개질과 같이 귀금속 및 니켈촉매와 같은 8족 전이금속이 높은 활성을 나타낸다고 알려져 있다(4, 5). 귀금속 촉매는 이 반응에 대해 촉매활성이 매우 높으며, 니켈에 비해 코크생성이 심하지 않은 장점이 있지만 공업적인 촉매로서는 경제적인 측면에서 적절하지 못한 것으로 판단되고 있다. 반면에 니켈촉매는 활성이 높고 저렴하기 때문에 공업용 촉매로서의 응용 가능성이 높지만 촉매 비활성화의 주원인인 코크생성을 억제하는 것이 촉매설계의 관건으로 지적되고 있다(1). 따라서 본 연구에서는 메탄의 이산화탄소 개질반응에 대한 니켈 담지촉매의 코크생성을 억제하기 위해 알칼리 및 알칼리 토금속 조촉매를 첨가하여 반응활성 및 코크생성에 대한 효과를 조사하고 촉매의 특성을 살펴보고자 하였다.

실 험

반응에 사용된 촉매는 펜타실형 제올라이트(ZSI) 담체에 고상반응법에 의해 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, KNO_3 염을 담지하였으며, 650°C의 온도에서 각각 4시간씩 소성하였다(6). 반응전 촉매의 전처리는 수소로 700°C에서 1시간 전처리한 후 촉매의 활성을 측정하였다. 촉매의 메탄의 이산화탄소 개질반응에 대한 활성조사는 환원된 상태의 촉매를 상압의 연속식 고정층 반응기에 반응물인 메탄과 이산화탄소를 희석기체인 질소와 함께 주입하여 반응기에 직접 연결된 2대의 TCD-GC(Chrompack CP 9001, Gow-Mac 550P)에 의해 반응물 및 생성물을 분석하여 수행하였다. 한편, 제조된 촉매의 구조 및 표면특성을 조사하기 위해 XRD, FT-IR, TPR, ESCA 등의 기기분석이 수행되었다.

결과 및 고찰

ZSI담체에 담지된 NiO 산화물의 담지량에 따른 이산화탄소 개질 반응의 활성 변화를 Table 1에 나타내었는데 NiO 산화물의 담지량은 1 wt.%에서 13 wt.%까지 변화시켰으며, 이 때의 반응 결과와 함께 반응 후 촉매 표면 위에 침적된 코크 생성량을 측정하여 제시하였다. 촉매의 반응 활성은 2 wt.% NiO 담지량에서의 활성이 1 wt.% NiO 담지량에서의 활성에 비해 2배 이상 크게 증가하였으며, 6 wt.% 이상에서는 메탄과 이산화탄소의 전환율과 일산화탄소, 수소 수율이 거의 평형에 도달하는 결과가 얻어졌다. 한편, 반응후 촉매의 코크 생성은 6시간 반

Table 1. Effect of NiO loading in CO₂ Reforming of Methane over Ni/ZSI Catalysts at 700°C

NiO loading (wt. %)	Conversion, %		CO Yield, %
	CH ₄	CO ₂	
1.0	24.6	28.6	26.7
2.0	60.6	63.6	63.1
3.0	67.8	69.3	70.2
6.6	78.0	78.3	77.7 (6.5)
9.0	76.8	73.1	74.7 (10.2)
13.0	83.9	84.0	83.1 (34.7)

Note : Reaction Condition; P(CH₄) = 24 kPa, CO₂/CH₄ = 1, WHSV = 60,000 h⁻¹; Definition: Yield of CO = P(CO)_{out}/[P(CH₄)_{in} + P(CO₂)_{in}]; Parentheses indicate the coking rate on catalysts defined as weight percentages of coke per hour of reaction time and weight of catalyst.

응시 3 wt.% 이하의 NiO/ZSI 촉매에서는 거의 관찰되지 않았으나 그 이상의 조성에서는 코크 생성이 매우 심각하게 일어났다. 6.6 wt.% 조성에서는 매우 많

은 양의 코크 생성이 관찰되었으나 반응이 측정되는 동안에는 반응기의 봉쇄 (reactor plugging)나 두드러진 활성 저하 현상은 일어나지 않았다. 그러나 9 wt. %와 13 wt. % 촉매에서는 코크 생성에 의한 비활성화와 함께 반응후 2시간 이내에 반응기 봉쇄에 의해 더 이상 반응이 일어나지 않았다. 13 wt. %의 니켈이 담지된 촉매에서는 계산된 이산화탄소 개질반응의 평형에 비해 더 높은 전환율과 CO 수용이 얻어졌는데 이것은 코크생성에 의해 반응기내의 분압이 변화됨과 아울러 이산화탄소 개질반응과 코크생성 반응이 함께 진행되어 반응의 평형이 변화됨을 의미한다.

한편, Ni/ZSI 촉매에 알칼리 및 알칼리 토금속 조촉매인 K와 Ca의 첨가 효과를 조사한 결과를 Table 2에 제시하였다. K를 첨가한 KNiOx/ZSI 촉매의 경우

Table 2. Catalytic Activities of the CO₂ Reforming of Methane over Zeolite-Supported Ni Catalysts

Catalyst	at 700°C		at 800°C	
	X(CH ₄), %	Y(CO), %	X(CH ₄), %	Y(CO), %
Ni/ZSI	78	78	94	93
KNiOx (0.08:1)/ZSI	76	78		
KNiOx (0.5:1)/ZSI	55	64		
KNiOx (1:1)/ZSI	62	59	91	89
NiCaOx (1:1)/ZSI	77	79		
NiCaOx (1:2.2)/ZSI	74	75	94	93
NiCaOx (1:4)/ZSI	63	68		
KNiCaOx (0.08:1:2.2)/ZSI	79	78	93	94
KNiCaOx (1:1:2.2)/ZSI	59	57	89	90

Note : Reaction Condition; P(CH₄) = 24 kPa, CO₂/CH₄ = 1, WHSV = 60,000 h⁻¹ ; Parentheses indicate molar ratios of K, Ni, and Ca metals.

Ni/ZSI에 비해 700°C의 반응 온도에서 현저한 활성 감소가 관찰되었으나, Ca이 첨가된 NiCaOx/ZSI 촉매의 경우는 Ca/Ni < 2.2에서는 활성 저하가 거의 나타나지 않았다. 그리고 K과 Ca이 함께 첨가된 KNiCaOx/ZSI 촉매에서는 K이 다량 첨가된 KNiCaOx (1:1:2.2)/ZSI 촉매의 활성 저하가 역시 크게 일어났으며, K이 소량 첨가된 KNiCaOx (0.08:1:2.2)/ZSI 촉매에서는 대등한 활성이 얻어졌다. 그러나 800°C에서는 K과 Ca을 각각 또는 함께 첨가한 경우 모두 90 % 이상의 높은 전환율과 수율로 평형전환율에 근접하는 결과를 얻었다. 또한 표에 나타내지는 않았지만 K와 Ca이 첨가된 촉매에서는 첨가되지 않은 경우에 비해 코크 생성이 현저히 억제되었다. K와 Ca의 첨가로 얻어지는 효과는 촉매 활성에 있어서 K의 첨가가 활성 저하에 크게 기여하는 반면에, Ca의 첨가는 활성 저하를 별로 일으키지 않는 것을 알 수 있다. 그리고 코크 생성에 있어서는 K과 Ca 모두 생성을 억제하는 경

정적인 작용을 하였다. ICI사의 모델 46-1 수증기 개질 촉매는 개질 촉매 비활성화의 주원인인 코크 생성을 억제하기 위해 니켈 촉매의 조촉매로 알칼리 성분인 K를 그리고 알칼리 첨가물에 의한 촉매 활성 저하를 보정하기 위해 MgO, CaO 등의 알칼리 토금속 증진제를 사용한 바(7) 있는데 이러한 이산화탄소 개질 반응에 의 알칼리 및 알칼리 토금속 조촉매 효과는 수증기 개질 촉매에서 관찰하였던 결과와 매우 흡사하다. 그 밖에 조촉매의 성분 및 농도에 따른 니켈의 환원성, 분산도 및 표면적에의 영향, 촉매의 표면특성이 아울러 조사되었다.

참고문헌

- 1) Park, S.-E. , Chang, J.-S. and K.-W. Lee: *화학공업과 기술*, **12(1)**, 17(1994).
- 2) Fischer, F. and Tropsch, H.: *Brennstoff. Chem.*, **3(9)**, 39 (1928).
- 3) Levy, M.: *Sol. Energy*, **43**, 3049 (1988).
- 4) Gadalla, A.M. and Bower, B.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 3049 (1988).
- 5) Vernon, P.D.F., Green, M.L.H., Cheetham, A.K. and Ashcroft, A.T.: *Catal. Today*, **13**, 417 (1992).
- 6) Chang, J.-S. , Park, S.-E., Lee, K.-W. and Choi, M.J. : *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1587 (1994).
- 7) Roberts, M.P and Fowles, M.: *Shokubai*, **36(4)**, 270(1994).