

## 메탄의 CO<sub>2</sub> 개질반응에서 니켈촉매의 담체에 관한 연구

송민중, 서호준\*, 김상채\*\*, 선우창신, 유의연  
전남대학교 화학공학과, \*여수수산대학교 화학공학과,  
\*\*목포대학교 환경공업 교육학과

### A study of Support over Ni Catalyst for CO<sub>2</sub>-Reforming with Methane

Min-Jong Song, Ho-Joon Seo\*, Sang-Chai Kim\*\*,  
Chang-Shin Sunwoo, and Eui-Yeon Yu

Dept. of Chem. Eng., Chonnam National University,

\* Dept. of Chem. Eng., Yeosu Fisheries National University,

\*\*Dept. of Env. Ind. and Edu., Mokpo National university

#### 1. 서론

환경오염에 대한 심각한 위기의식과 함께 지구 대기의 온난화가 점점 증가하고 있다. 지구 온난화 기체로는 이산화탄소, CFC, N<sub>2</sub>O, 메탄등이 있다. 이 중 이산화탄소는 다른 가스에 비해 농도가 대단히 높고, 지구 온실효과에 약 55% 이상의 영향을 주고 있는 것으로 알려져 있다[1]. 1928년 Fischer와 Tropsch에 의해 이산화탄소 개질반응이 처음 연구되었으며, 이들은 니켈과 코발트 촉매를 활성촉매로 제시한 바 있다. 한편 1988년 Gadalla등이 여러 담체에 담지된 Ni 촉매를 이용하여 이산화탄소 개질반응을 연구한 후 촉매적인 관점에서 본격적인 연구가 시작되었다. 이산화탄소 개질반응의 촉매로는 귀금속 및 VIII족 전이금속이 높은 활성을 나타낸다고 알려져 있다[2,3,4]. Rostrup-Nielsen등은 메탄을 이용한 이산화탄소의 개질반응에 대한 활성이 다음과 같은 순서로 진행됨을 보고하였다[5].



귀금속 촉매는 이산화탄소 개질반응에 높은 활성을 가지며, 코크생성이 니켈촉매보다 덜 발생하지만 경제적인 관점에서 적절하지 않다고 보고되어 있다. 그러나 니켈촉매는 비교적 활성이 높고 저렴하여 공업용 촉매로서 응용가능성이 높은 반면, 촉매 비활성화의 주 원인인 코크생성을 억제하는 것이 촉매설계의 관건으로 지적되고 있다[2,3].

따라서, 본 연구에서는 매장량이 풍부한 메탄과 환경문제에 심각한 영향을 미치고 있는 이산화탄소를 이용한 합성가스 생성에 있어서 여러가지 담체에 담지시킨 니켈 촉매의 특성을 조사하였다. 그리고 이들 담체의 특성을 조사하기위해 XRD, SEM, BET 등을 이용하였다.

## 2. 실험

### (1) 촉매 제조

촉매로는 Nickel Nitrate( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )를 수용액 상에서 용해한 다음 이 용액에 여러가지 담체를 첨가하여 제조하였다. 담체로는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  그리고  $\text{La}_2\text{O}_3$  등을 사용하였으며, 촉매는 건조기에서 약 24시간 건조시킨 후  $700^\circ\text{C}$  에서 6시간 동안 소성하여 사용하였다.

### (2) 실험장치 및 방법

실험에 사용된 장치는 고정층 상압 유통식 반응기를 사용하였다. 사용된 촉매의 양은 0.5g 이며, 촉매의 환원에는 수소와 질소를 각각 20 및 30 cc/min 씩 흘려주며  $600^\circ\text{C}$  에서 2 시간 동안 행하였다. 반응물과 생성물의 분석은 G.C. (8APT)와 data processor(C-R6A)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

반응온도  $650^\circ\text{C}$ 에서,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  비를 1로 하여  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  및  $\text{La}_2\text{O}_3$  담체에 니켈을 각각 10 wt% 담지시킨 촉매의 활성과 BET 표면적 변화를 Table 1에 나타냈다. 담체에 따라 각각 다른 반응활성을 보이며, 특히  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  그리고  $\text{La}_2\text{O}_3$  담체를 사용한 경우 메탄 전환율이 각각 85.72, 87.21, 88.46 및 86.12% 로 활성이 다른 담체에 비해 훨씬 뛰어난 것을 관찰할 수 있었다.  $\text{CaO}$  담체의 경우 메탄 전환율이 60.21% 이었으며, 이산화탄소의 전환율은 63.69% 를 보였다. 한편,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  와  $\text{MgO}$ 의 경우 전환율과 수율이 5% 이하로 활성이 거의 발생되지 않음을 관찰할 수 있었다.

니켈 담지 촉매로 활성이 뛰어난  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  담체의 경우는 BET 표면적이 비슷한 반면,  $\text{SiO}_2$  담체의 경우는  $6.16 \text{ m}^2/\text{g}$  로 비교적 적은 표면적을 보였다. 한편 알카리금속 담체인  $\text{MgO}$ 와  $\text{CaO}$ 의 표면적은 각각  $44.31$  및  $2.47 \text{ m}^2/\text{g}$  으로 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 그리고  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  담체의 표면적은  $274.7 \text{ m}^2/\text{g}$  으로  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  담체와 비교해 큰 차이가 있었다.

Table 1. Effect of Ni-supported catalysts on catalytic activity

Catalyst	BET surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Conversion (%)		Yield (%)	
		$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$
Ni(10wt%)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	13.99	87.21	64.81	39.44	63.40
Ni(10wt%)/ $\text{TiO}_2$	20.85	85.72	69.22	39.45	62.11
Ni(10wt%)/ $\text{SiO}_2$	6.16	88.46	69.87	39.39	61.71
Ni(10wt%)/ $\text{CaO}$	2.47	60.21	63.69	30.64	42.64
Ni(10wt%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	274.7	1.92	3.00	0.88	0.31
Ni(10wt%)/ $\text{MgO}$	44.31	1.39	0.00	0.00	0.04
Ni(10wt%)/ $\text{La}_2\text{O}_3$	17.03	86.12	60.86	37.54	64.27

Reaction condition : Catalyst = 0.5g, Total flow rate = 50cc/min

$P_{\text{CH}_4} = 0.1\text{atm}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 0.1\text{atm}$ , Reaction temperature =  $650^\circ\text{C}$

반응 활성이 거의 없는 MgO 담체의 경우 촉매의 활성이 소성과 환원 온도에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 특히 소성온도 600 °C 이상에서는 NiO-MgO 사이의 상호작용으로 담체 표면상의 NiO가 벌크로 확산되어 고용체를 형성한다는 보고가 있다[6]. 그리고  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체는 550°C 이상으로 소성할 경우 Ni<sup>2+</sup> 이온이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 격자상으로 고체상 확산이 진행되어 spinel구조를 형성한다는 보고가 있다[7]. Fig. 1,2에는 니켈의 담지량에 따른 촉매의 활성을 비교하였다. 두 촉매계 모두 니켈 담지량이 10wt%일 때 가장 활성이 우수함을 알 수 있었다. Fig. 3,4에는 반응 몰비(CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>)에 따른 활성변화를 나타내었다. 반응 몰비가 감소할수록 메탄의 전화율은 증가하고 이산화탄소의 전화율은 크게 감소함을 알 수 있었다. Fig. 5,6에는 접촉시간에 따른 두 촉매의 반응활성을 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 담체의 경우는  $1.67 \times 10^{-4}$ (g-cat.hr/ml)에서부터 접촉시간이 감소할수록 활성이 감소하는 반면, SiO<sub>2</sub> 담체에서는 이산화탄소의 전화율은 감소하지만 메탄의 전화율은 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이는 담체와 니켈사이의 상호작용에 따른 영향으로 생각된다.

#### 4. 결론

메탄을 이용한 이산화탄소 개질반응에서 여러가지 담체에 따른 니켈촉매의 실험결과는 다음과 같았다.

1. 니켈을 담지시킨 촉매 중에서 이산화탄소 개질반응에 활성이 우수한 담체는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이었으며 활성 순서는 다음과 같았다.  
SiO<sub>2</sub> >  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub> > La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CaO > MgO  $\approx$   $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
2. Ni/TiO<sub>2</sub> 와 Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매계에서 니켈의 최적 담지량은 각각 10 wt% 이었으며, 반응물 몰비(CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>)가 1 이하로 감소함에 따라 메탄 전화율은 증가하고 이산화탄소의 전화율은 크게 감소하였다.
3. Ni(10wt%)/TiO<sub>2</sub>와 Ni(10wt%)/SiO<sub>2</sub> 촉매에서 접촉시간에 따라 두 촉매계가 서로 다른 경향을 보였다.

#### 5. 참고문헌

1. Edwards, J. H. : Catal. Today, **23**, 59(1995).
2. Gadalla, A. M. and Bower, B. : Chem. Eng. Sci., **43(11)**, 3049(1988).
3. Vernon, P.D.F., Green, M.L.H., Cheethan, A.K. and Ashcroft, A.T. : Catal. Today, **13**, 417(1992).
4. Akira, T., Tomohiko, T. and Shigeo, G. : J. Chem. Eng. of Japan, Vol. **27(6)**, 727(1994).
5. Rostrup-Nielsen, J. R. : J. of Catal., **31**, 173(1973).
6. Chen, I., Shyan-Yeu L. and Dar-Woei S. : Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 926(1988).
7. Rynkowski, J. M., Paryjczak, T. and Lenik, M. : Appl. Cat., **106**, 73(1993)

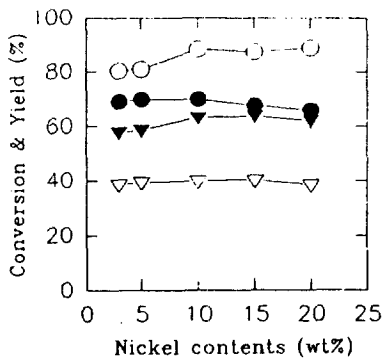


Fig. 1 Effect of Ni contents over Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst ;

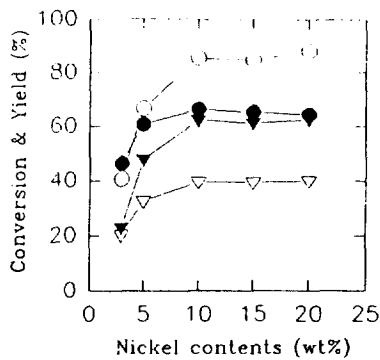


Fig. 2 Effect of Ni contents over Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst ;

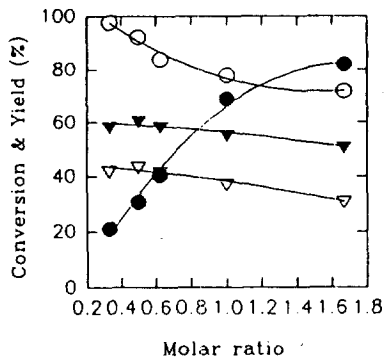


Fig. 3 Effect of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> molar ratio over Ni(10wt%)/SiO<sub>2</sub> catalyst ;

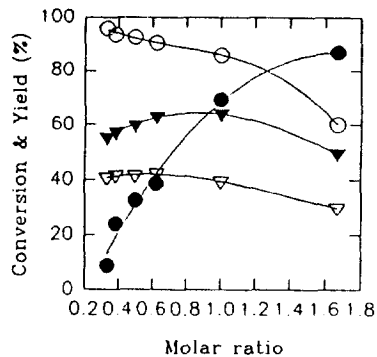


Fig. 4 Effect of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> molar ratio over Ni(10wt%)/TiO<sub>2</sub> catalyst ;

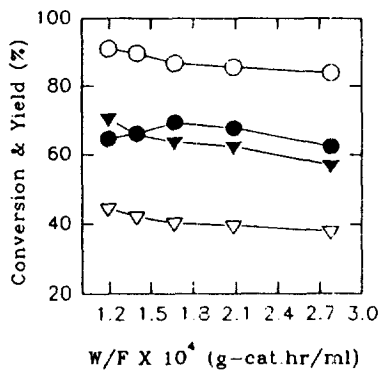


Fig. 5 Effect of contact time over Ni(10wt%)/SiO<sub>2</sub> catalyst ;

○ : X<sub>CH<sub>4</sub></sub>, ● : X<sub>CO<sub>2</sub></sub>

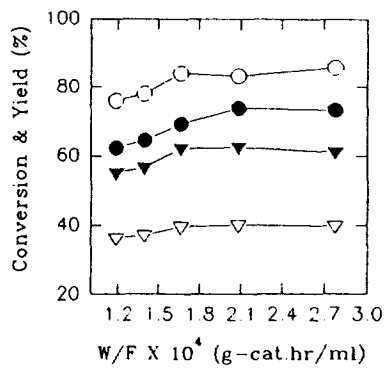


Fig. 6 Effect of contact time over Ni(10wt%)/TiO<sub>2</sub> catalyst ;

▽ : Y<sub>CO</sub>, ▼ : Y<sub>H<sub>2</sub></sub>