

상업용 Ni계 개질촉매상에서 메탄 수증기 개질반응의 초기단계 분석

김현중, 이윤수, 김영호
 군산대학교 재료.화학공학부

Initial Stage of Methane Steam Reforming on a Commercial Reforming Catalyst

Hyun-Joong Kim, Yun-Su Lee, Young-Ho Kim
 School of Material Science & Chemical Engineering, Kunsan National University

서론

메탄의 수증기 개질반응은 수소의 대량 제조공정으로 이미 오래전에 상업화되었으나 최근 연료전지의 실현과 관련하여 on-site 수소제조기의 필요성이 대두됨에 따라 다시 활발히 연구되고 있다. 보다 경제성있는 수소제조기를 만들기 위해서는 보다 내구성있는 고활성 촉매가 필요하다. Ni계 개질촉매의 비활성화는 고온의 반응온도에서 Ni 금속입자의 소결 및 탄소침적에 의한 것으로 이미 밝혀져 있으며 이를 해결하기 위하여 이미 여러 가지 첨가제가 상업용 촉매에 포함되어 있다. 본 연구에서는 기존의 상업용 촉매를 면밀히 분석함으로써 고활성 유지방안 및 새로운 촉매의 개발방향을 도출하고자 하였다. 상업용 반응기에서 사용된 폐촉매에 대하여 이미 침적탄소의 특성을 분석한 바 있으며 이어서 침적탄소를 제거한 폐촉매 표면에서의 메탄 수증기 개질반응을 조사하여 신촉매의 경우와 비교하였다.

실험

촉매로는 상업용 개질반응기에서 3년간 사용된 후 배출된 ICI 46-4 폐촉매와 그 신촉매를 이용하였다. 약 0.3 g의 촉매시료(45-80 mesh)를 filter가 부착된 quartz cell 반응기에 충전한 후 일정한 전처리 과정을 거친 다음 반응에 이용하였다. 메탄의 수증기개질은 $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{Ar} = 1 : 1 : 4$ 의 비율로 총 100 ml/min의 유량으로 공급하면서 수행하였으며, 일정한 승온속도로 온도를 올리면서 반응을 시키는 승온반응실험(TPSR)과 일정한 반응온도에서 갑자기 반응물을 주입하여 반응속도의 변화를 관찰하는 transient kinetics 실험을 병행하여 비교하였다. 촉매층을 통과한 생성물 기체의 농도변화는 반응기 출구에 삽입된 capillary line을 통하여 mass spectrometer(Leybold Inficon)로 연속적으로 도입하여 관찰하였으며 모든 승온실험은 상온에서 800°C까지 범위에서 10 °C/min의 승온속도로 수행되었다. 이외에도 반응전후 촉매의 특성변화를 관찰하기 위하여 BET, TG, XRD, SEM 분석을 병행하였다.

결과 및 고찰

일정한 크기로 선별된 촉매를 반응관에 넣고 50% H_2/Ar 분위기에서 800°C까지 10 °C/min으로 가열하여 수분 및 hydrocarbon 등을 제거한 다음 완전한 환원을 위하여 800 °C에서 1시간동안 유지하였다. Figure 1은 완전히 환원된 신촉매 및 폐촉매상에서의 메탄 수증기 개질반응의 결과를 나타낸 것이다. 신촉매의 경우 380 °C에서 이미 수증기 개질반응이 시작되어 수소의 발생이 급격히 증가하는 모습을 볼 수 있는 반면 폐촉매상에서는 500 °C 이후에서야 반응이 시작되며 수소의 발생속도도 매우 느리게 시작된다. 그러나

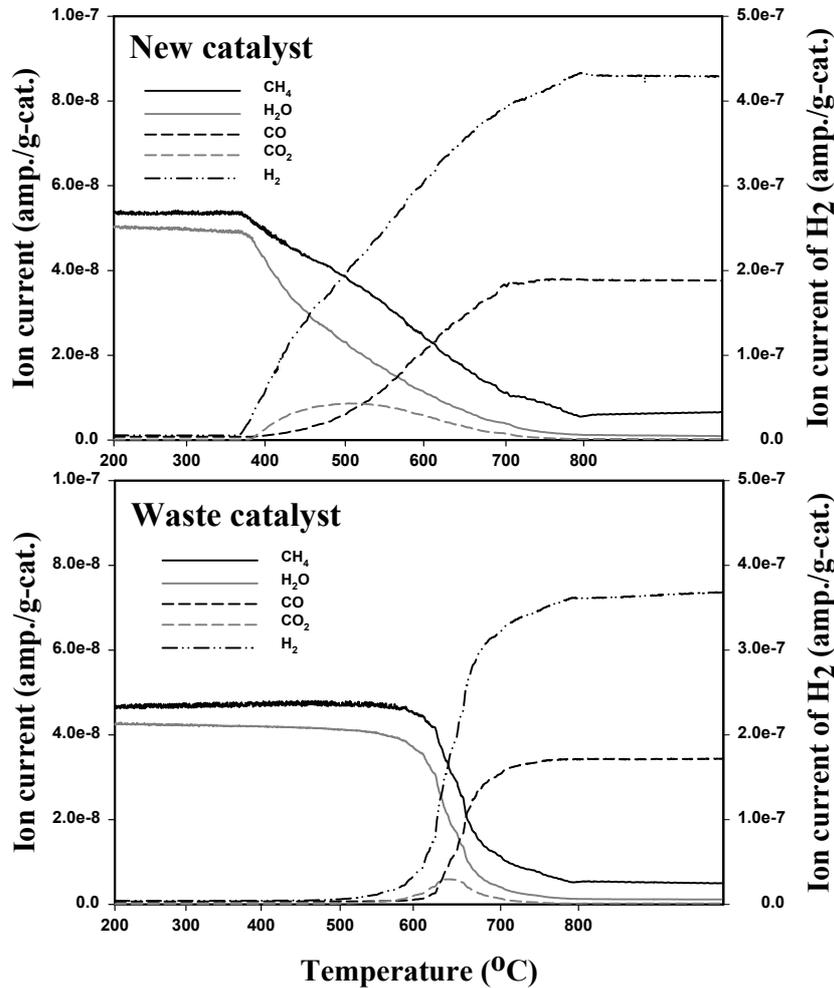


Figure 1. TPSR profiles for CH₄ steam reforming on fully reduced ICI 46-4 catalysts.

을 볼 수 있다.

폐촉매 상에서 메탄 수증기 개질반응의 개시 온도가 매우 고온으로 이동한 것은 폐촉매상에서 메탄의 초기 활성화가 어려워졌음을 의미한다. Rostrup-Nielsen 등에 의하면 Ni계 촉매상에서 메탄의 수증기 개질은 주로 Ni 금속표면의 step site에서 진행되며 terrace site에서는 상대적으로 높은 활성화에너지를 필요로 한다. 신촉매의 경우 Ni 금속입자가 매우 작아 Ni 금속 표면에 step site를 많이 보유하는 반면 고온에 장시간 노출된 폐촉매는 Ni 금속입자의 소결로 입자크기가 증

700°C 이상의 고온에서는 신촉매나 폐촉매 모두 반응이 평형상태에 도달하며 H₂ 및 CO의 생성량도 크게 차이를 보이지 않는다.

신촉매와 폐촉매 모두 CO₂의 발생을 보여주고 있으나 그 발생량 및 피크모양이 크게 다르다. 수증기 개질반응에서 CO₂의 생성은 water-gas shift 반응에 기인하는데 신촉매의 경우 반응초기에 생성된 CO는 반응물 중의 H₂O와 반응하여 CO₂로 전환됨을 알 수 있다. 이로 인하여 수소의 발생속도가 반응초기 현저히 증가되며 반응물 중 물과 메탄의 감소속도에 큰 차이를 주게 된다. Water-gas shift 반응은 고온에서 현저히 감소되기 때문에 500°C 이후에서야 반응이 진행되는 폐촉매의 경우 water-gas shift 반응이 미미하여 CO₂의 생성이 크게 감소되었음

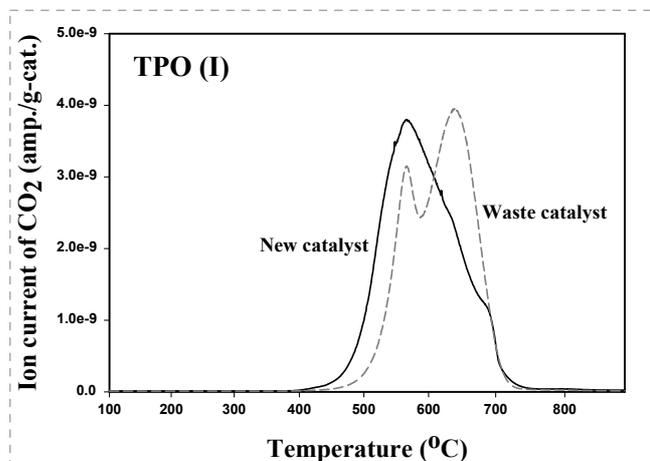


Figure 2. Comparison of TPO profiles after CH₄ steam reforming on reduced Ni catalysts.

가하여 상대적으로 step site가 감소하게 될 것이다. Figure 1에서 폐촉매의 경우 700 °C 이후에서 메탄의 전환율이나 H₂ 및 CO의 생성량이 신촉매에 비해 크게 뒤지지 않은 것으로 보아 반응 활성점의 수는 신촉매와 동등한 것으로 보인다. 다만 반응의 개시온도가 크게 증가하여 활성점의 종류가 달라졌음을 추측할 수 있다.

환원된 촉매상에서 메탄 수증기 개질반응이 진행되는 동안 침적된 탄소를 5% O₂/Ar으로 800 °C까지 승온하면서 제거할 때 나타나는 CO₂ 곡선을 Figure 2에 나타내었다. 신촉매의 경우 약 560 °C에서 최대 탈착속도를 보이며 폐촉매의 경우 보다 높은 670 °C에서 CO₂의 최대 탈착속도를 보인다. 이는 폐촉매의 경우 신촉매에 비하여 침적탄소가 Ni 표면에 보다 강하게 붙어 있음을 의미한다. 전체적으로 제거되는 탄소량은 비슷하나 신촉매의 경우 반응시간이 보다 길었음을 감안할 때 폐촉매에서 탄소침적 속도가 빠른 것으로 추정할 수 있다.

Figure 2의 실험이 진행되는 동안 5% O₂에 의해 촉매상의 침적탄소가 제거되는 한편 표면에 노출되는 Ni 금속 표면의 일부도 산화된다. Figure 3은 약간 산화된 Ni 촉매상에서 메탄의 수증기 개질반응을 시도한 결과이다. Figure 1의 환원된 Ni 표면에서의 반응과는 상당한 차이를 보임을 알 수 있다. 신촉매의 경우 760 °C에서 그리고 폐촉매의 경우 690 °C에서 급격한 반응을 보인다. 이는 Ni 금속 표면을 덮고 있는 산소에 의해 메탄의 수증기 개질반응이 크게 억제되었음을 의미한다. 실제로 Ni 표면을 800 °C로 1시간동안 산화시켰을 경우 수증기 개질반응이 전혀 진행되지 않았다.

Ni 금속 표면의 산소는 주로 반응 활성점에 우선적으로 부착되며 일시적인 피독으로 작용한다. 기상의 메탄은 이러한 산소를 제거할 능력이 없으나 700 °C 이상의 고온에서 미량의 메탄이 열분해되어 수소가 생성되면 그 즉시 산소가 제거되면서 Ni 금속 표면을 노출시키게 된다. Ni 금속 표면이 조금이라도 노출되면 메탄이 급속히 분해되며 이 때 생성되는 수소는 다시 Ni 표면의 산소를 제거함으로써 Ni 금속 표면을 급속히 회복시키게 되므로 반응이 폭발적으로 진행되는 것처럼 보인다. Figure 3에서 반응의

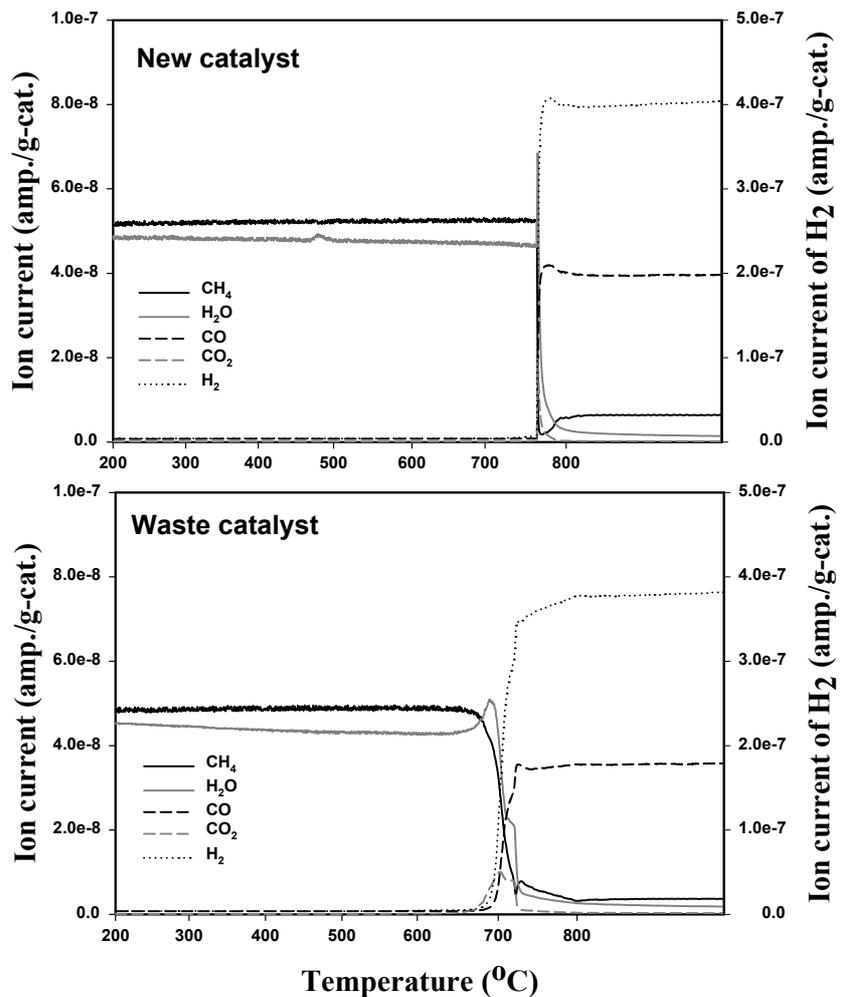


Figure 3. TPSR profiles for CH₄ steam reforming on slightly oxidized ICI 46-4 catalysts.

시작부분에 나타나는 H₂O와 CO₂ 피크의 일시적인 증가는 바로 이러한 Ni 표면을 덮고 있는 산소의 제거 과정을 나타낸다.

산소가 덮인 신축매의 경우 반응온도가 보다 높은 것은 신축매상의 산소가 Ni 금속표면에 더욱 강하게 붙어 있기 때문이다. 이는 신축매상에 step site가 보다 많은 것과 관련이 있으며, Ni 표면에서 해리된 산소원자가 terrace site 보다는 step site를 선호할 것이라는 일반적인 견해와 잘 일치한다.

Figure 3의 실험이 진행된 후 침적된 탄소를 비교하기 위하여 다시 5% O₂/Ar을 이용하여 TPO 실험을 수행하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4의 결과는 환원된 Ni 표면에서 수행되었던 Figure 2의 결과와 매우 유사하다. 단 신축매의 경우 탄소 침적량이 크게 감소하였는데 그것은 실제 반응시간이 적었기 때문이다.

결론적으로 본 연구를 통하여 Ni 폐촉매는 메탄의 초기 활성화가 매우 어려운 site를 많이 보유하고 있으며 또한 상대적으로 제거하기 어려운 침적탄소를 형성한다는 점이 신축매와 크게 구별된다는 것을 알 수 있었다.

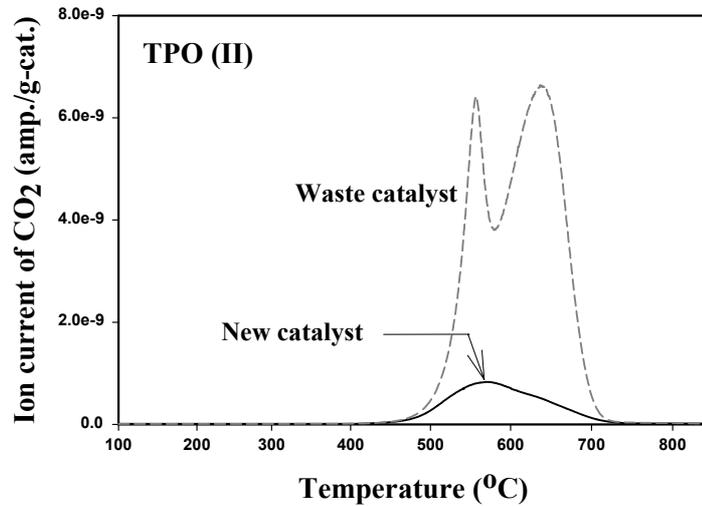


Figure 4. Comparison of TPO profiles after CH₄ steam reforming on oxidized Ni catalysts.

참고문헌

1. Rostrup-Nielsen, J. R., in "Catalysis, Science and Technology"(J. R. Anderson and M. Boudart, Eds.), Vol.5, Ch.1, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
2. E. Ruckenstein and H. Y. Wang, *J. Catal.*, **205**, 2002.
3. H. S. Bengaard, J. K. Noerskov, J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek and J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, **209**, 365(2002).
4. L. M. Aparicio, *J. Catal.*, **165**, 262(1997).
5. S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, M. P. Kapoor, T. Osaki and F. Ohashi, *J. Catal.*, **194**, 373(2000).