Ni–M/MgAl $_2O_4$ (M=Ca, K, Ce, La) catalysts in combined H $_2O$ and CO $_2$ reforming of coke oven gas (COG) for syngas production

<u>이진향</u>^{1,2}, 구기영¹, 정운호¹, 김성현², 윤왕래^{1,*} ¹한국에너지기술연구원; ²고려대학교 (wlyoon@kier.re.kr*)

제철공정에서 발생되는 부생가스 중 코크스로에서 발생되는 COG 내의 주성분은 H₂ 57%, CH₄ 27%, CO 9%, CO₂ 3%, N₂ 4%로 구성되어 있다. COG내의 CH₄과 H₂O, CO₂ 복합개질 반응을 통해 생산된 H₂와 CO를 직접 환원 철강 제조를 위한 환원가스로 사용하면, 코크제조 시 발생되는 CO₂ 배출량을 줄이고, 온실가스인 이산화탄소와 메탄을 반응물로 활용함으로 써 COG를 재자원화 할 수 있다. 그러나, 상용 Ni 촉매는 복합개질 반응의 낮은 S/C 비 조건 에서는 탄소침적이 일어나고 고온에서 촉매 입자의 소결이 일어나 쉽게 비활성화 되는 문제 점을 지니고 있다. 따라서, 본 연구에서는 COG의 H₂O와 CO₂ 복합개질 반응을 위한 Ni 촉매 의 탄소침적 저항성 및 900℃의 고온에서 내소결 특성 강화를 위해 조촉매로 Ca, K, Ce, La 의 첨가영향을 살펴보았다. 조촉매의 첨가량은 0~10wt%로 달리하여 Ni 전구체 용액과 혼 합하여 동시함침법으로 담지한 후, 800℃에서 6시간 소성하였다. 제조한 촉매는 BET, XRD, H2-chemisorption, TPR 분석을 통해 비표면적, NiO 결정크기, 금속분산도와 환원온도 특성 을 살펴보았다. 복합개질 반응실험은 CH₄:H₂O:CO₂=1:1.2:0.4, GHSV=560,000ml/h·gcat, 900℃, 5기압에서 수행하였으며, 반응 후 회수촉매의 코크 형성 및 입자의 크기 변화를 살펴 보기 위하여 SEM, TGA, TEM분석을 실시하였다.