

메탄의 자열 개질에 이용될 Ni-La-Zr 촉매제조 및 특성연구

박선희, 천국, 김규성, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Autothermal reforming of methane over coprecipitated Ni-La-Zr catalysts

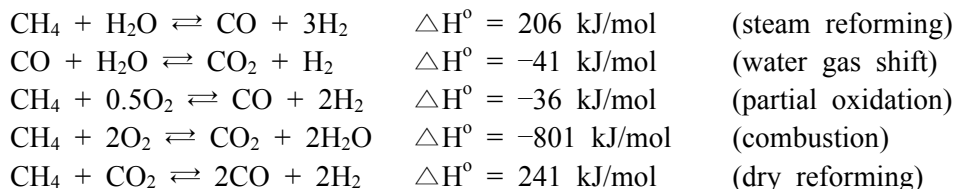
Sun Hee Park, Kuk Chun, Kyou Sung Kim, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

차세대 에너지인 수소 생산을 위한 방법 중 이미 상업화 되어있는 메탄의 수증기 개질법(steam reforming)과 부분산화법(partial oxidation)을 조합한 자열개질법(autothermal reforming)은 수증기 개질 흡열반응에 필요한 열을 부분산화 발열반응에 의하여 자체공급한다. 이 기술은 외부로부터 열원이 필요 없으며 초기 시동의 신속성이 빠른 특성이 있다. 본 연구에서는 자열개질법에 이용될 비귀금속 촉매인 Ni에 Zr과 La를 첨가하여 그 특성을 살핀다.

이론

자열개질반응에서 나타나는 반응은 크게 다음과 같다.



메탄 전환율, 수소 선택도, 수소 수율은 다음과 같이 정의한다.

$$X(\text{CH}_4) = \frac{(\text{CH}_4)_{in} - (\text{CH}_4)_{out}}{(\text{CH}_4)_{in}} \times 100\%$$

$$S(\text{H}_2) = \frac{(\text{H}_2)_{out}}{(\text{CH}_4)_{in} - (\text{CH}_4)_{out}} \times 100\%$$

$$Y(\text{H}_2) = \frac{(\text{H}_2)_{out}}{(\text{CH}_4)_{in}} \times 100\%$$

실험

Ni-La_{0.2}-Zr_{0.8}O₂ 촉매는 상온에서 공침법(coprecipitation method)로 제조한다. 촉매에서 NiO가 차지하는 질량비는 10%이고 La₂O₃와 ZrO₂의 몰비가 1:4이 되겠끔 Ni(NO₃)₂·6H₂O와 ZrO(NO₃)₂를 증류수에 용해시킨다. 이 용액에 KOH를 떨어뜨려 침전시킨다. 회분식 반응이며, KOH는 최종 pH에 도달할 때까지 계속 주입한다.

pH는 란타넘이온이 침전될 수 있도록 충분히 높아야 하지만 pH가 너무 높으면 Ni가

다시 용해될 수 있다. 따라서 최종 pH는 10.5로 설정한다. 침전 후 24시간 동안 상온에서 aging한 뒤 24시간 동안 filtering 및 settling시킨다. 다음 110°C에서 48시간동안 건조시키고 75 μm ~150 μm 크기의 입자만 채를 쳐 선별해낸다.

개질반응은 상압에서 석영관(길이:350mm, 지름:5mm) 안에 quartz wool을 고정시키고 촉매를 올려 수행한다. 촉매의 loading양은 45mg, feed gas는 CH₄:O₂:H₂O:N₂=2:1:1.5:4의 비율로 총85ml/min GHSV는 60000ml/g·h로 넣는다. 반응후 gas의 조성은 gas chromatography로 측정한다.

결과 및 토론

Figure1, Figure2, Figure3에서 나타났듯이 850°C에서 82시간 동안 장기운전 결과 10시간이 지나서야 촉매의 활성이 나타나는 것을 확인하였다. 이는 Ni에 La를 첨가했을 때 나타나는 특성으로 Ni과 La를 조합한 촉매는 수소를 저장하는 성질을 갖는다. 따라서 일반적으로 촉매는 환원상태에서 뛰어나기 때문에 촉매의 성능을 실험하기 전에 수행하는 수소로 환원처리하는 과정이 Ni와 La 조합 촉매에서는 필요 없어도 된다. 촉매를 환원처리한 것과 제조상태 그대로인 산화상태의 촉매의 활성을 비교했을 때 산화상태 그대로 성능실험을 했을 경우 촉매의 초기활성이 더 뛰어난 것을 Figure4, Figure5, Figure6에서 확인할 수 있다. 수소수율을 비교해 봤을 때 환원처리를 한 촉매의 수소수율은 20%인 것에 반해 산화상태 그대로 성능 실험을 한 촉매는 100%, 즉 5배나 초기활성이 뛰어나다. 이는 실제공정에서 촉매 사용에 있어서 촉매를 산화상태 그대로 사용함으로써 환원처리 과정을 하지 않아도 되는 장점을 갖는다.

산화상태 촉매를 성능을 소성시간에 따라 비교해보면 Figure 9에서 보이듯이 초기 100분동안의 촉매활성이 6시간 소성시킨 것이 3시간 소성시킨 것보다 뛰어나지만 100분이후로는 거의 같아지는 것을 보인다. 이는 소성시간의 차이가 촉매의 장기성능에 끼치는 영향은 작지만 초기 활성에 있어 3시간 보다 6시간 소성이 더 뛰어난 것을 의미한다.

참고문헌

1. M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, Zi-Feng Yan, "Mesoporous nanocrystalline zirconia powders: A promising support for nickel catalyst in CH₄ reforming with CO₂", Materials Letters, 11, 222-229(2006)
2. S.M. Lima, J.M. Assaf, M.A. Pena, J.L.g. Fierro, "Structural features of La_{1-x}Ce_xNiO₃ mixed oxides and performance for the dry reforming of methane", Applied Catalysis, 311, 94-104(2006)
3. 김지동, 천연가스이용 수소제조기술, 한국과학기술정보연구원, 7월(2003)
4. Hyun-Seog Roh, H.S. Potdar, Ki-Won Jun, "Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO₂, Ni-ZrO₂ and Ni-Ce-ZrO₂ catalysts", Catalysis Today, 94, 39-44(2004)

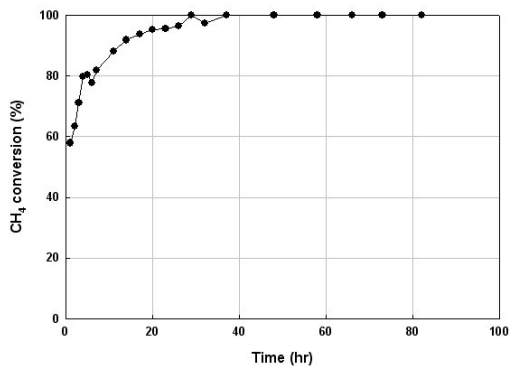


Figure 1. 메탄전환율. 환원처리. 850°C

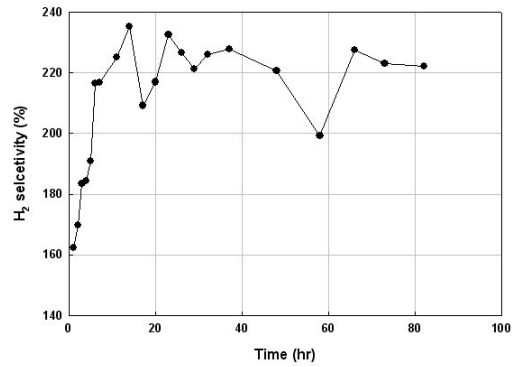


Figure 2. 수소선택도. 환원처리. 850°C

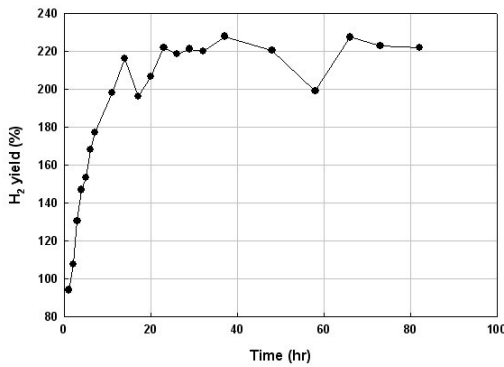


Figure 3. 수소수율. 환원처리. 850°C

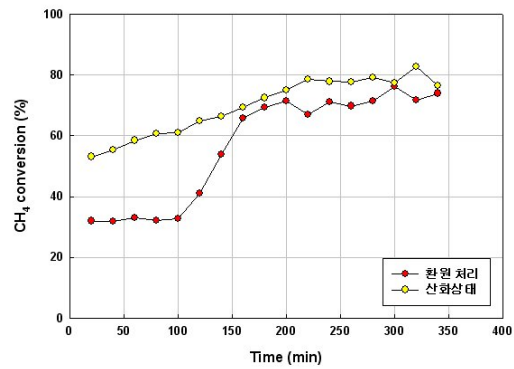


Figure 4. 메탄전환율. 환원처리와 산화상태그대로 비교. 850°C

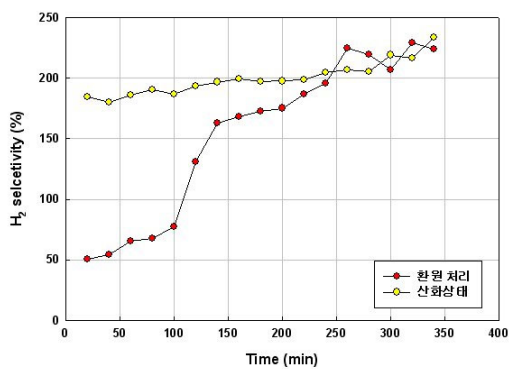


Figure 5. 수소선택도. 환원처리와 산화상태 그대로 비교. 850°C

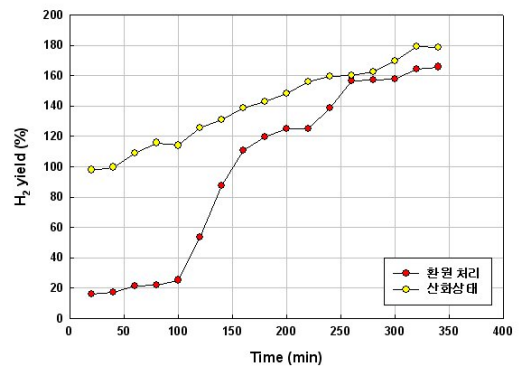


Figure 6. 수소수율. 환원처리와 산화상태 그대로 비교. 850°C

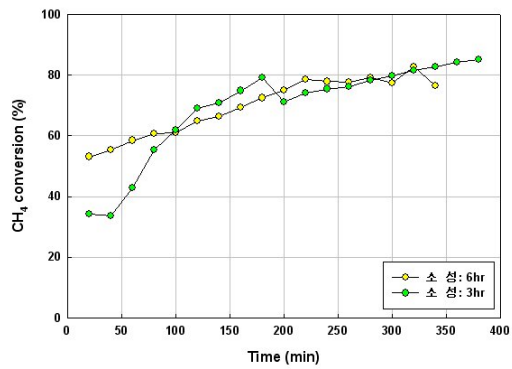


Figure 7. 메탄전환율. 산화상태. 소성시간 차이에 따른 결과비교. 850°C

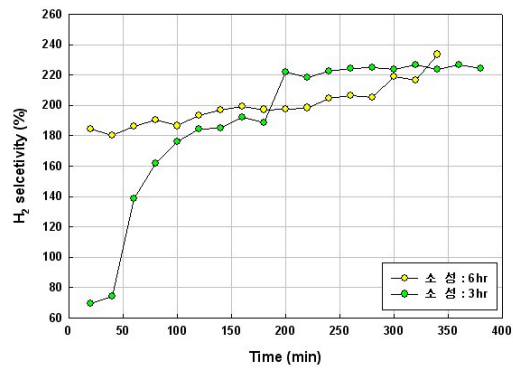


Figure 8. 수소선택도. 산화상태. 소성시간 차이에 따른 결과비교. 850°C

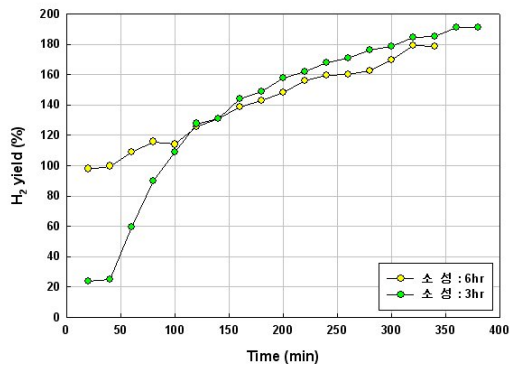


Figure 9. 수소수율. 산화상태. 소성시간 차이에 따른 결과비교. 850°C