

## 비귀금속 촉매 존재시 메탄의 자열개질반응

박선희, 김규성, 정강민, 김성현\*

고려대학교 화공생명공학과

(kimsh@korea.ac.kr\*)

### Auto-thermal Reforming of Methane on Non-precious Metal Catalysts

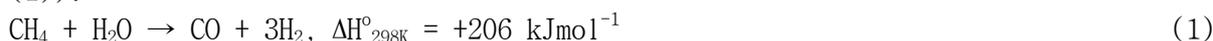
Sun-hee Park, Kyu Sung Kim, Kang Min Jung, Sung Hyun Kim\*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University

(kimsh@korea.ac.kr\*)

### 서론

주성분인 메탄인 천연가스 개질에 의한 합성가스 생산은 GTL(Gas To Liquid)공정에서 중요한 부분을 차지한다 [1,2]. 전통적인 개질법으로 산업에서 이미 널리 사용되고 있는 기술은 수증기개질법이다 [2]. 이는 큰 흡열반응으로 외부에서 열공급이 필수적이다 (Eq. (1)).



하지만 반응기 외부에서의 열공급은 반응시스템에서의 내부 열공급에 비해 효율이 떨어진다. 이러한 수증기개질법의 단점을 보완한 기술이 자열개질법이다. 자열개질법은 발열반응인 메탄의 부분산화반응 (Eq. (2)) 에서 발생하는 열을 수증기개질반응에 공급한다.



### 이론

자열개질법에 있어 가장 큰 문제는 촉매의 탄소퇴적과 열점형성에 의한 소결현상이다. 본 연구에서는 이를 방지하여 촉매의 장기운전성능 저하를 최소화하기 위해 Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매를 공침법으로 제조하였다. Ni는 개질반응에 있어 가장 널리 사용되는 비귀금속 촉매이지만 지지체를 사용하지 않을 경우 급격한 소결로 인한 비활성화가 진행된다. 따라서 지지체를 필요로 하는데 ZrO<sub>2</sub>는 뛰어난 열안정성을 갖고 있어 지지체로서 적합하다 [3]. La는 탄소퇴적 저감시키는 능력을 갖고 있어 첨가제로서 사용한다 [4,5].

### 실험

촉매는 공침법으로 제조하였다. 전구체인 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O를 증류수에 용해시킨 뒤 NH<sub>4</sub>OH용액을 주입펌프를 이용하여 주입한다. 50 °C에서 pH8.5를 유지하며 8시간 동안 숙성시킨 뒤 침강시킨다. 24시간 동안 건조하여 체질한다. 750 °C에서 4시간 동안 소성한 뒤 다시 체질하여 입자크기가 70~150 μm인 입자만을 사용한다.

소성 후 촉매의 원소함량분석을 위해 ICP-AES(138 ultrace, Jobin Yuon)를 이용하였다 (표 1). XRD(Philips XPERT-MPD, Philips Analytical X-ray BV)결과 ZrO<sub>2</sub> (JCPDS 421164)붕우리와 NiO (441159)붕우리는 나타나지만 소량 첨가된 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>붕우리는 나타나지 않는다. 비표면적은 BET(BELSORP-max, BEL Japan Inc.)를 이용하여 77 K에서 N<sub>2</sub>의 흡착 및 탈착시켜 측정하였다 (표1). 기공크기분포는 BJH법을 이용하였는데 제조한 촉매는 전형적인 중간기공 구조를 갖음을 알 수 있다 (그림 2.). 질소 흡착/탈착 등온선 결과 유형IV의 다른길오감 고리를 나타내는 것은 제조한 촉매가 중간기공구조를 갖는 것을 뒷받침한다(그림 3.).

반응실험은 1/4 inch 외경의 석영관에서 900 °C에서 500 °C까지 50 °C간격으로 고정층으로 실시하였다. 촉매는 700 °C에서 10 ml의 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분위기하에서 1시간 동안 환원처리하여 실험하였다. 반응물은 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O(2:1:1.5)의 비율로 GHSV = 60000 ml/h.g(cat) 흘러주었다. MFC(Mass Flow Controller, BROOKS)으로 유량을 조절하였다. 반응 후 나온 가스의 조성은 Gas Chromatography(DS6200, D.S. Science)로 분석하였고 TCD 칼럼을 사용하였다. CO<sub>2</sub>를 검출하기 위하여 Porapak Q를 사용하였고 다른 나머지 가스를 검출하기 위해 Molecular sieve 5A를 사용하였다. 촉매의 개질반응 성능은 다음과 같이 메탄전환율과 수소 수율로 평가하였다. 메탄전환율 :

$$X(\text{CH}_4) = \frac{\text{CH}_4 \text{ in} - \text{CH}_4 \text{ out}}{\text{CH}_4 \text{ in}} \times 100\% \quad (3)$$

수소수율 :

$$Y(\text{H}_2) = \frac{\text{H}_2 \text{ out}}{3\text{CH}_4 \text{ in}} \times 100\% \quad (4)$$

### 결과 및 토의

촉매의 개질반응 성능은 상용촉매인 ICI57-4와 비교하였다 [6]. ICI57-4 촉매에 대해서는 표 2.에 정리하였다. 그림 4.과 그림 5.에서 보는 바와 같이 Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>가 Ni-ZrO<sub>2</sub>보다 성능이 우수하게 나왔으며 상용촉매에 준하는 성능을 보였다. 메탄전환율의 경우 Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>는 800 °C이상에서 100%였으나 600 °C에서 80%로 떨어졌고 500 °C에서 60%로 급감하였고 Ni-ZrO<sub>2</sub>는 800 °C에서 이미 80%정도의 전환율밖에 보이지 못하였다.

### 결론

위와 같은 결과는 La의 긍정적인 영향으로 보이나 이에 대한 구체적인 요인은 추후 장기성능실험 등 추가적인 실험과 반응 후 촉매의 분석 등을 통해 보완하여 규명하고자 한다.

### 참고문헌

1. J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, and J. K. Noskov, "Hydrogen and Synthesis gas by Steam- and CO<sub>2</sub> reforming", *Adv. Catal.*, 47, 65-70(2002).
2. J.R. Rostrup-Nielsen, *Catalysis, Science and Technology*, 5rd ed., springer-Verlag, New York(1984).
3. Tian Ma, Yong Huang, Jinlong Yang, Jintao He and Lei Zhao, "Preparation of spherical zirconia powder in microemulsion system and its densification behavior", *Mater. Design*, 25(6), 515-519(2004).
4. Athanasios N. Fatsikostas, Dimitris. I. Kondarides and Xenophon E. Verykios, "Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol", *Catal. Today*, 75, 145-155(2002).
5. Zheng Xu, Yumin Li, Jiyan Zhang, Liu Chang, Rongqi Zhou and Zhanting Duan, "Ultrafine NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogel: a promising catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming", *Appl. Catal., A:Gen.*, 213, 65-71(2001).
6. ICI Katalco Catalogue (1999)

표 1. 촉매의 ICP-AES 원소함량 분석과 BET 비표면적 측정

촉매	원소함량			BET 비표면적 (m <sup>2</sup> /g)
	Ni	La	Zr	
Ni-ZrO <sub>2</sub>	16.6	0	83.4	32.4
Ni-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	16.3	2.2	81.5	26.8

표 2. ICI-57-4 촉매

촉매명	촉매담지량	지지체	비표면적
ICI57-4	Ni : 100 wt% 이하	Calcium aluminate Ceramic support	10 m <sup>2</sup> /g 이하

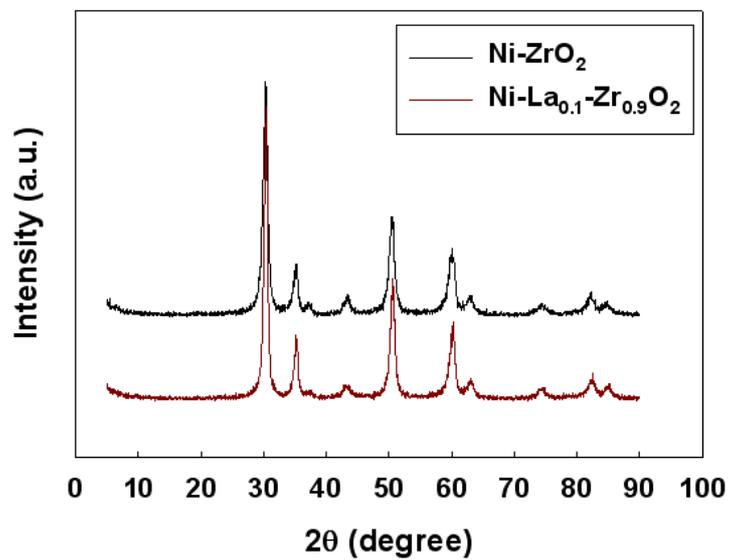


그림 1. XRD patterns.

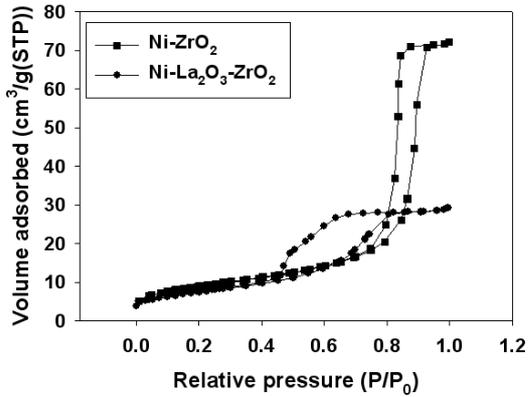


그림 2. N<sub>2</sub> 흡착 및 탈착 등온선.

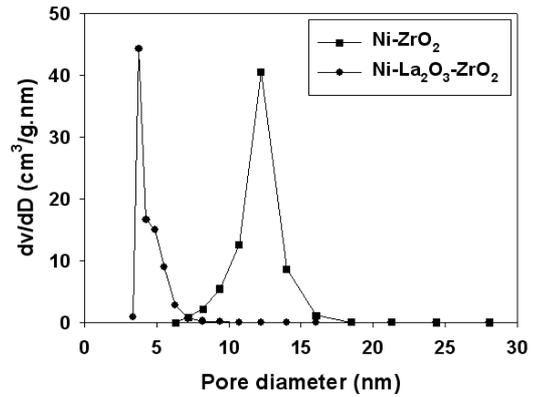


그림 3. 기공크기분포.

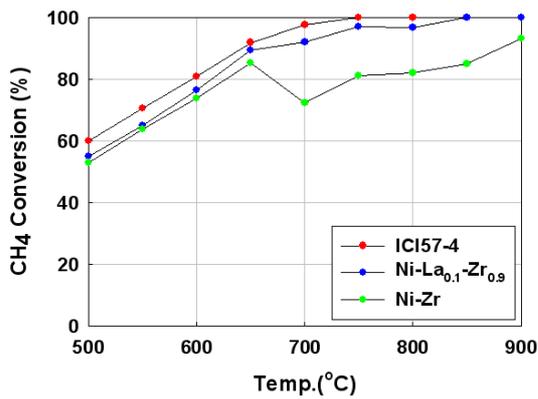


그림 4. 메탄전환율.

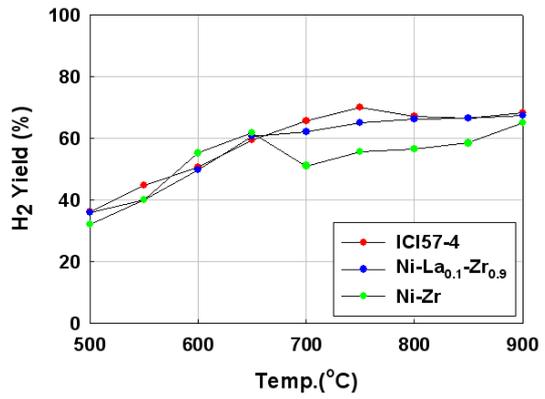


그림 5. 수소수율