메탄의 CO_2 개질반응에서 니켈촉매의 소성및 환원에 관한 연구

장도일, 조영복, 서호준*, 김상채**, 선우창신, 유의연
전남대학교 화학공학과
*여수수산대학교 화학공학과
**목포대학교 환경공업 교육학과

A Study of calcination and reduction over Nickel Catalysts for Carbon Dioxide Reforming with Methane

Do-Il Chang, Yung-bok Cho, 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. 서 론

지구 온난화에 영향을 미치는 Green House Gases(이산화탄소, 프레온, 이산화질소, 메탄등)중에서, 이산화탄소는 지구온실효과의 기여도가 약 55%이상을 차지하는 것으로 알려져있다. 한편 천연가스의 주성분인 메탄(80%이상)은 에너지원뿐만 아니라 기초화학의 원료로써 그 중요성이 커지고 있다. 그러나 가장 안정한 탄화수소 가운데 하나이기 때문에 이를 활성화시켜 유용한 화학물질로 전환하고자 하는 연구가 끊임없이 연구되어 왔으며 최근에는 이를 환원제로 활용하여 여러 가지 배기가스 산화물의 환원에 이용하고자 하는 연구가 관심의 대상이 되고 있다. 이 가운데 메탄을 환원제로 이용한 이산화탄소 개질반응으로부터 합성가스(CO/H_2)의 제조연구가 활발히 진행되고 있으며, 이는 지구 온난화 문제의 한 방편으로써, 탄소 자원의 재활용면에서, 그리고 미래 환경 처리 기술로서 그 가능성이 예견되고 있다 [1,2,3].

본 연구에서는 메탄을 산화제로 이용한 이산화탄소의 개질반응의 촉매개발에 기초자료를 얻기 위한 실험이다. 공업용 촉매로서 응용가능성이 높은 니켈알루미나 촉매계에서 소성온도와 환원온도에 의한 영향을 살펴보고, 니켈담지량에 따른 영향을 살펴보았으며, 그 결과를 XRD, BET등의 기기분석을 이용하여 촉매 특성을 관찰하였다.

2. 촉 매 제 조

촉매는 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 증류수에 용해시킨 후 피펫을 사용하여 분당 약 0.5

cc씩 알루미나와 증류수의 혼합물에 첨가하면서 제조하였다. 이때 열은 hot plate를 이용하여 가열하였고, stirrer bar를 이용하여 교반시키면서 수분을 증발시켰다. 제조된 촉매는 100°C에서 약 24시간 건조한 후 전기로에서 6시간 동안 소성하였다. 최종 사용촉매는 150~200mesh 로 분쇄하여 분말형의 촉매를 사용하였다.

본 연구에서는 quartz tube 반응기를 사용하였다. 촉매층의 온도분포를 균일하게 하기 위하여 분말형 촉매 0.5g을 해사 3.0g에 혼합하여 반응기에 충전하였다. 반응기 내부 온도는 촉매층의 중심부에 열전대가 위치하도록 하여 측정하였고, 온도제어는 P제어기를 사용하여 ±1℃ 범위에서 조절하였으며, 온도 기록계를 통하여 온도의 변화 상태를 관찰하였다.

반응물은 순도 99.99%의 메탄, 이산화탄소 및 질소를 사용하였으며, 실린더에 부착된 압력 조절기로 1차 압력을 조절한 후 모세관 유량계로 유량을 조절하고, 혼합조를 통하여 완전 혼합이 이루어지도록 하였으며, 반응 후 생성물은 G.C.를 통하여 성분을 분석하였다. G.C. column은 Porapak Q column과 Molecular sieve 5A column을 사용하였다. 반응물의 총유량은 50 cc/min으로 유지하고 메탄과 이산화탄소는 각각 5 cc/min으로 반응기에 공급하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Ni/α-Al_2O_3촉매에서 소성온도에 의한 영향을 살펴보기 위해서 600℃에서 900℃까지 100℃ 간격으로 소성온도에 따른 촉매의 전화율과 수율을 살펴본 결과이다. 소성온도에 따른 촉매활성의 큰 변화는 없었으나 이산화탄소의 전화율과 수소의 수율면에서 볼 때 최적 소성온도는 100℃이다. Chen등[4]은 소성온도가 증가함에 따라 알루미나에 담지된 NiO의 입자가 증가하며, 소성하는 동안 NiO와 alumina의 강한 상호작용이 일어남을 보고한 바 있으나 메탄을 이용한 이산화탄소의 개질반응에서는 이러한 인자들이 촉매의 활성에 큰 영향을 미치지 않았다.

Fig. 2는 반응온도 650℃에서 환원온도 변화에 따른 전화율과 수율을 알아보기 위한 반응실험결과이다. 환원온도에 따른 촉매활성의 변화는 없었으나 환원온도가 증가함에 따라 전화율과 수율이 증가함을 관찰할 수 있었다. Fig. 3은 Ni/α-Al_2O_3촉매에서 촉매의 물성변화를 알아보기 위한 환원전후의 XRD분석 결과이다. 환원전의 XRD분석 결과를 보면 Al_2O_3상이 2θ 25.5, 35, 37.8, 43.2, 52.7, 57.5, 68.2일 때 나타나며, NiO상은 2θ 61.2에서, $NiAl_2O_4$상은 2θ 66.3에서 나타남을 관찰할 수 있었다. 환원후의 XRD분석 결과에서는 환원전에 존재하였던 α-Al_2O_3상, NiO상, $NiAl_2O_4$과 더불어 Ni상이 2θ 44.1, 51.8 근처에서 관찰되었다. 환원전후의 XRD분석 결과로부터 환원에 의한 Ni상의 존재가 촉매 활성에 영향을 주었으리라 생각된다.

Fig. 5는 환원하지 않은 상태에서 반응온도에 따른 반응실험 결과를 나타낸 그림이다. 반응온도 300℃와 550℃사이에서는 촉매가 활성을 나타내지 않았지만 600℃이상에서는 환원된 촉매와 유사한 촉매 활성을 나타내었다. 이와같이

반응온도 600℃이상에서 촉매가 활성을 나타내는 이유는 메탄의 탈수소화 반응에 의해서 생성된 수소[5]가 촉매를 환원시킴으로서 NiO상이 Ni상으로 변화되어 촉매가 활성을 나타냈으리라 생각된다.

Fig. 6은 반응온도 650℃에서 α-Al_2O_3담체에 Ni담지량을 변화 시키면서 이에 따른 촉매의 활성을 알아본 결과이다. 담지량이 증가함에 따라서 CH_4의 전화율은 점점 증가하지만 CO_2의 전화율과 CO및 H_2의 전화율은 담지량이 10wt%일때까지 증가하지만 그 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. Table 1은 Ni담지량에 따른 BET 측정결과이다. Ni담지량이 증가함에 따라 촉매의 표면적이 점점 증가하지만 담지량이 12wt%이상 일 경우 촉매의 표면적이 감소함을 관찰할 수 있었다. 담지량이 12wt%이상 일 때 촉매표면적이 감소하는 이유는 알루미나 표면에서 니켈의 농도가 너무 높아서 니켈입자 상호간에 소결현상이 일어나 촉매의 표면적을 감소시키기 때문이다.

Table 1. BET surface area of Ni-supported catalysts

catalyst	surface area(m^2/g)
α-Al_2O_3	13.66
Ni(2wt%)/α-Al_2O_3	11.185
Ni(5wt%)/α-Al_2O_3	12.93
Ni(10wt%)/α-Al_2O_3	13.99
Ni(15wt%)/α-Al_2O_3	13.49
Ni(20wt%)/α-Al_2O_3	8.08

4. 결 론

고정층 상압 유통식 반응장치에서 니켈-알루미나 촉매를 이용하여 메탄의 이산화탄소 개질반응실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni(10wt%)/α-Al_2O_3 촉매에서 최적 소성온도는 700℃이다.
2. Ni(10wt%)/α-Al_2O_3 촉매에서 환원온도가 증가함에 따라 전화율과 수율이 증가(700℃에서 가장 좋은 활성을 보임)하였으며, 비환원촉매에서는 반응온도 600℃이상에서도 촉매활성을 나타냈다.
3. α-Al_2O_3에 니켈의 최적 담지량은 10wt%였다.

5. 참 고 문 헌

1. Edwards, J.H.: *Catal. Today*, **23**, 59(1995).
2. Rostrup-Nielsen, J.R.: *Catal. Today*, **18**, 305(1993).
3. Tsang, S.C. , Claridge, J.B., Green, M.L.H.: *Catal. Today*, **23**, 3(1995).
4. Chen, I., Lin, S.Y. and Shiue, D.W.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 926(1988).
5. Richardson, J. T., "Principles of catalyst development", Plenum Press, New York, p. 221(1989).

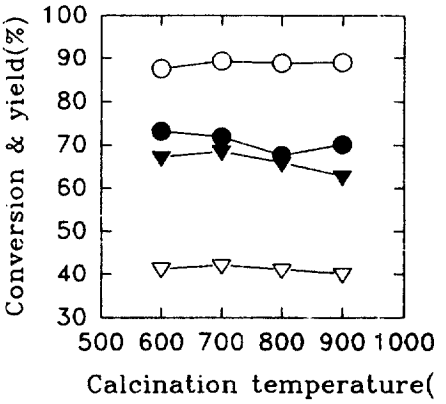

Fig. 1. The effect of calcination temperature at 650 °C

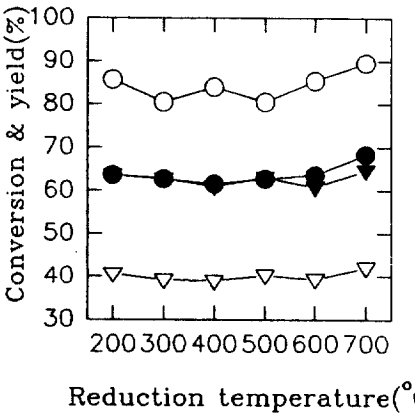

Fig. 2. Effect of reduction temperature over $Ni/\alpha-Al_2O_3$ at 650 °C

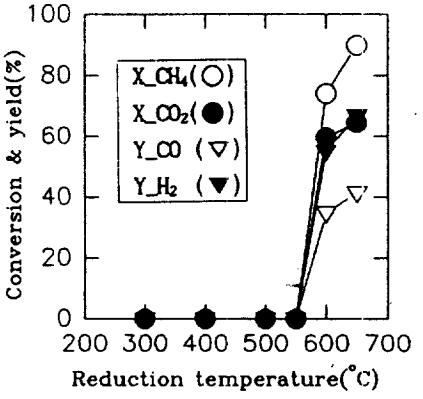

Fig. 4. Effect of non-reduction temperature at 650 °C

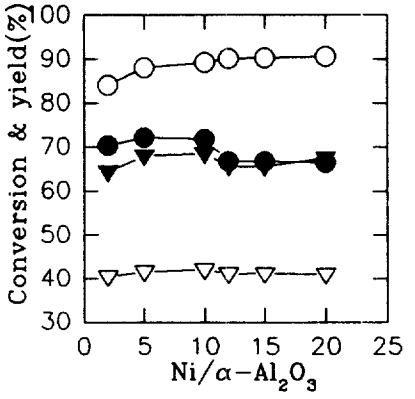

Fig. 5. Effect of Ni content in $Ni/\alpha-Al_2O_3$ catalysts at 650 °C

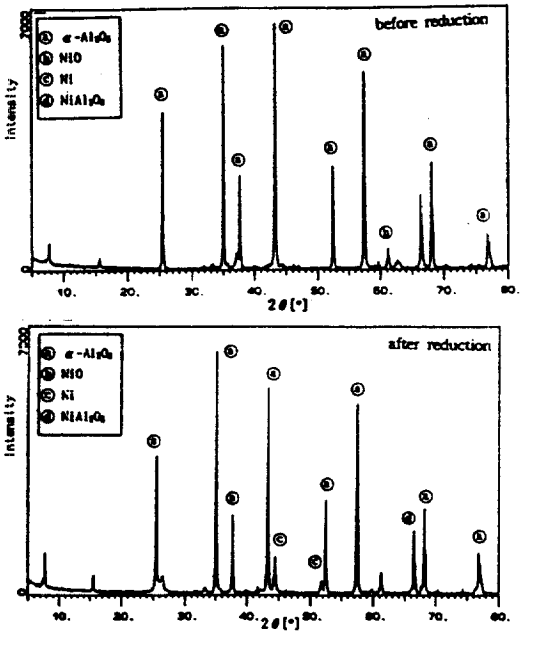

Fig. 3. XRD patterns of $Ni/\alpha-Al_2O_3$ catalyst before and after reduction