

## 이산화탄소 개질 반응을 위한 Ni-HY 제올라이트계 촉매에서의 금속산화물 첨가 효과

전소연, 김동선, \*김권일  
공주대학교, \*한국에너지기술연구원

### Effects of adding metal oxide of the nickel-HYzeolte catalyst for carbon dioxide reforming

S. Y. Jun, D. S. Kim, \*K. I. Kim  
Kongju National University, \*Korea Institute of Energy Research

#### 서론

메탄의 이산화탄소 개질반응은 주요 온실 gas인 이산화탄소를 보다 유용한 화합물로 화학적 전환하고자 하는 노력의 일환으로 최근에 활발히 진행되고 있다. 이산화탄소 개질반응은 1928년 Fischer & Tropsch등에 의해 처음 연구되어졌고, 화학에너지 전송시스템에 적용되어 검토되어 왔으며 촉매적인 관점에서 연구되기 시작한 것은 1980년대 후반 Gadalla 등이 보고한 후부터이다[1-2]. 이 메탄에 의한 이산화탄소 환원반응은 이미 오래전부터 연구되었고, 특히 최근의 연구에 의해 이 반응에서 비교적 높은 활성을 지니는 촉매들이 개발되고 있다. 활성이 높은 귀금속 촉매들은 반응시 발생하는 탄소침적이 적고, 촉매의 안정성이 높지만, 고가이므로 경제성이 떨어진다. 따라서 이산화탄소 개질공정의 촉매는 수증기 개질공정과 유사한 니켈계 촉매가 가장 경제성이 있는 것으로 알려져 있으나 상대적으로 반응시스템에서 CO<sub>2</sub> 및 메탄의 분해반응에 의한 탄소 침적 현상을 많이 발생시킨다. 그러므로 우선적으로 탄소 침적에 의한 촉매의 비활성화를 방지하는 방법을 찾아내는 것이 실용상의 면에서 중요한 가치를 지니게 되므로 니켈촉매에 조촉매의 첨가, 담체의 변화등을 통해 높은 반응성과 함께 탄소침적에 저항성이 있는 촉매의 연구가 진행되고 있다[3-4].

본 실험에서는 담지체에 대한 촉매 활성 비교를 목적으로 SiO<sub>2</sub>와 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 규칙적인 세공구조를 가지고 표면적이 큰 HY 제올라이트에 Ni을 담지시켜 반응 활성을 비교하였고, Ni/HY 제올라이트 촉매에 촉매의 비활성화의 원인이 되는 탄소 침적에 저항성이 있는 금속으로 알려진 Mg, Ca, K등의 알칼리 토금속과 알칼리 금속 이외에 전이금속인 Mn을 첨가하여 반응 특성과 비활성화를 조사하였고, Mg의 담지량을 세분화하여 최적의 담지량을 확인하였다.

#### 본론

##### 1. 촉매제조

촉매는 진공 증발법에 의해 제조하였다. 담체에 담지된 니켈의 함량은 전구체인 Ni nitrate(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)에서 순수니켈의 함량을 13wt%로 하여 증류수를 용매로 사용하여 수용액상에서 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HY-zeolite 담체에 균일하게 혼합한후 진공증발기에서 수분을 증발시킨 후 80℃에서 12시간동안 건조하여 수분을 완전히 제거하였고, 질산염 및 기타 불순물의 제거와 니켈을 담체에 고착화시키기 위해 공기분위기 하에서 500℃에서 3시간동안 소성하여 촉매를 제조하였다. 이산화탄소 개질 반응 시 촉매의 코크에 대한 저항성 및 반응 활성 연구를 위해 Mg, Ca, Mn, K등의 금속 산화물 조촉매들이 첨가된 촉매도 Ni/HY 제올라이트를 담체로 하여 위의 제조방법과 동일한 방법으로 제조되었다. 각각

의 조촉매 산화물들의 담지량은 5wt%가 되도록 하였고 Mg의 적정 담지량을 알아보기 위해 3, 4, 5, 6, 7, 10wt%로 변화시킨 촉매를 제조하였다.

## 2. 촉매 반응

반응실험은 flow system 반응장치에서 수행하였다. 반응기는 stainless steel를 사용하였으며 반응기 온도는 촉매 층에 설치된 열전쌍과 연결된 PID온도조절기를 이용하여 제어하였다.

촉매 1.00g을 반응기에 넣고 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 비율이 1/2인 혼합가스로 5시간 환원시킨 후에 반응실험을 하였고 반응기로 공급되는 도시가스와 이산화탄소는 유량이 LNG/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1:1:2 이 되도록 하였다. 반응물과 생성물의 분석은 반응기에 on-line으로 연결된 Gas Chromatograph로 하였고 TCD detector를 사용하였다. 반응온도는 700℃에서 수행하였다. 반응장치를 Fig1에 나타내었다. 반응장치는 한쪽 반응을 시키는 동안 동시에 다른 한쪽은 환원을 시킬 수 있도록 Furnace를 두 개 설치했다. XRD, SEM, TGA, FT-IR, BET, TPR 등을 사용하여 촉매의 특성을 분석하였다.

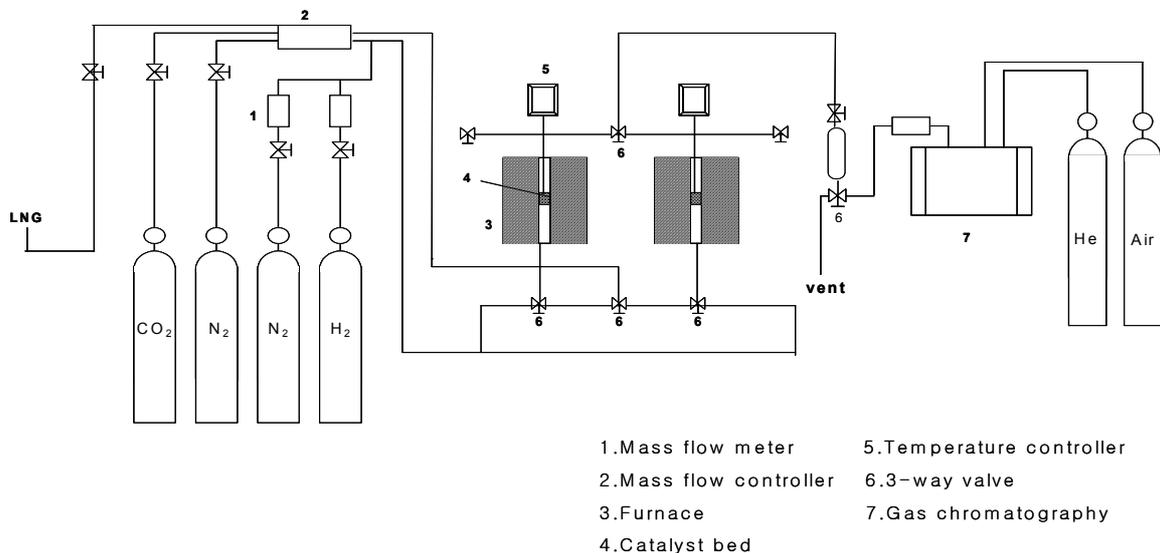


Fig1. Schematic diagram of reaction apparatus

## 결론

이산화탄소 개질과 같은 H/C의 비가 매우 낮은 반응조건에서의 탄화수소 개질은 코크 침적으로 인한 촉매 비활성화라는 문제점의 해결이 가장 우선적으로 고려되어야 한다. 코크에 대한 저항력을 높이는 방법으로는 촉매의 제조조건 등 몇가지가 있으나 니켈 촉매계에 금속산화물을 첨가함으로써 코크에 대한 저항력을 증가시키고자 하는 modified 촉매의 개발은 간단하면서도 효과가 뛰어난 방법중의 하나이다

본 반응실험은 Mg, Ca, K, Mn등의 금속 산화물을 니켈촉매에 5wt% 비율로 첨가시켜 이산화탄소 개질반응에서의 반응활성과 침적된 코크의 분석을 통해 금속 산화물이 첨가된 modified 촉매계의 코크에 대한 저항력을 살펴보았다. Fig. 2는 24h 동안의 반응실험에서 금속 산화물 첨가에 의한 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub> conversion을 나타낸 것이다. Mg 금속 산화물을 첨가했을 때가 가장 낮은 비활성화를 보여주었고 Ca은 다른 금속 산화물에 비해 빠른 비활성화를 보여주었다. 활성 순서는 Mg > K > Mn > Ca의 순서로 나타났다.

담체에 따른 반응활성의 변화를 알아보기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, HY 제올라이트를 담지체

로 하고 13wt%의 Ni를 담지시킨 촉매를 반응시킨 후 반응 활성을 실험한 결과 HY 제올라이트를 담체로 사용한 촉매에서는 초기 전환율이 90%이상의 높은 반응 활성을 보여주었으나 반응이 진행됨에 따라 반응 활성이 급격히 떨어짐을 알 수 있었다. HY 제올라이트는 높은 산점으로 인해서 담지되는 금속의 분산도를 높여 주는 것으로 알려져 있는데, 초기의 높은 활성에 비해 반응이 진행됨에 따라 산점으로 인한 코크의 생성율이 또한 높은 것을 알 수 있었다. Mg의 담지량에 따른 반응 활성을 fig. 3에 나타내었다. 메탄과 이산화탄소의 전환율 모두 5wt%일 때 가장 높았고, 5w% 이상에서는 감소함을 볼 수 있었다. Fig. 4는 금속 산화물들을 첨가한 촉매를 24h 반응 시킨 후에 SEM 촬영을 한 것이다. 촉매에 따라 심한 코크가 생성된 경우에도 급격한 활성저하가 관찰되지 않았다. 이러한 현상은 코크의 성장이 니켈 표면을 둘러싸는 형태가 아닌 한쪽면으로 성장하는 whisker-like carbon 임을 말해준다. Fig. 5는 반응후의 XRD pattern을 나타내었다. 여기서 2 $\theta$ 값이 25°쯤에서 강한 피크가 생성된 것을 볼 수 있는데 이것은 반응하는 동안 Ni금속과 탄소침적물이 엉켜 니켈카보이네트가 생성된 것으로 추측되며 이를 JCPDS XRD Pattern Handbook에서 확인할 수 있었다.

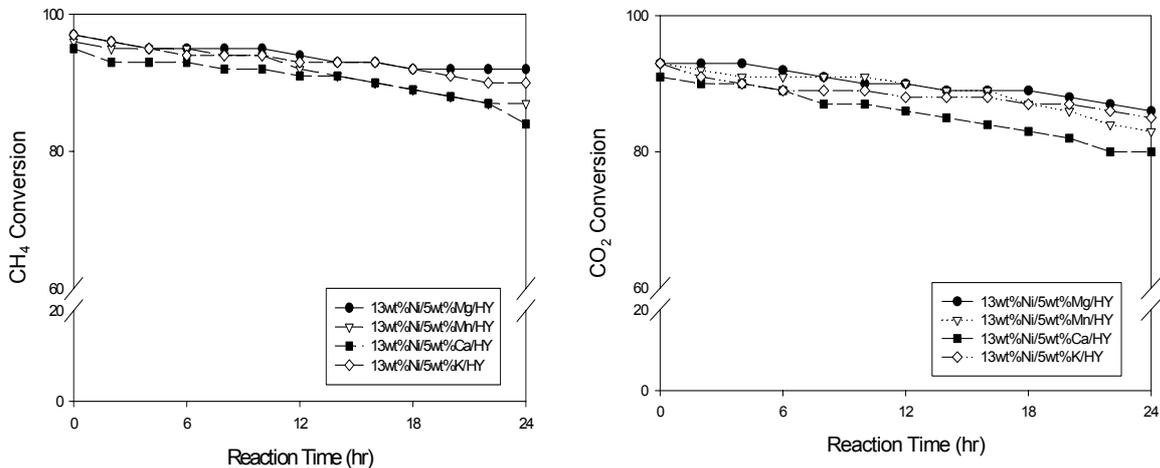


Fig. 2. CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversion over catalysts added metal oxide for 24hr reaction at 700°C

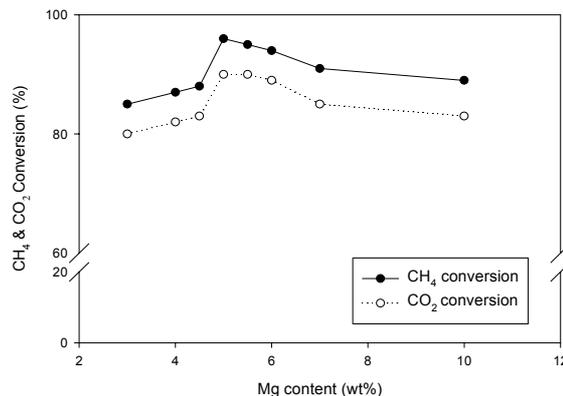


Fig. 3. CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversion over various loaded Mg of Mg/13wt%Ni/HY catalyst at 700°C

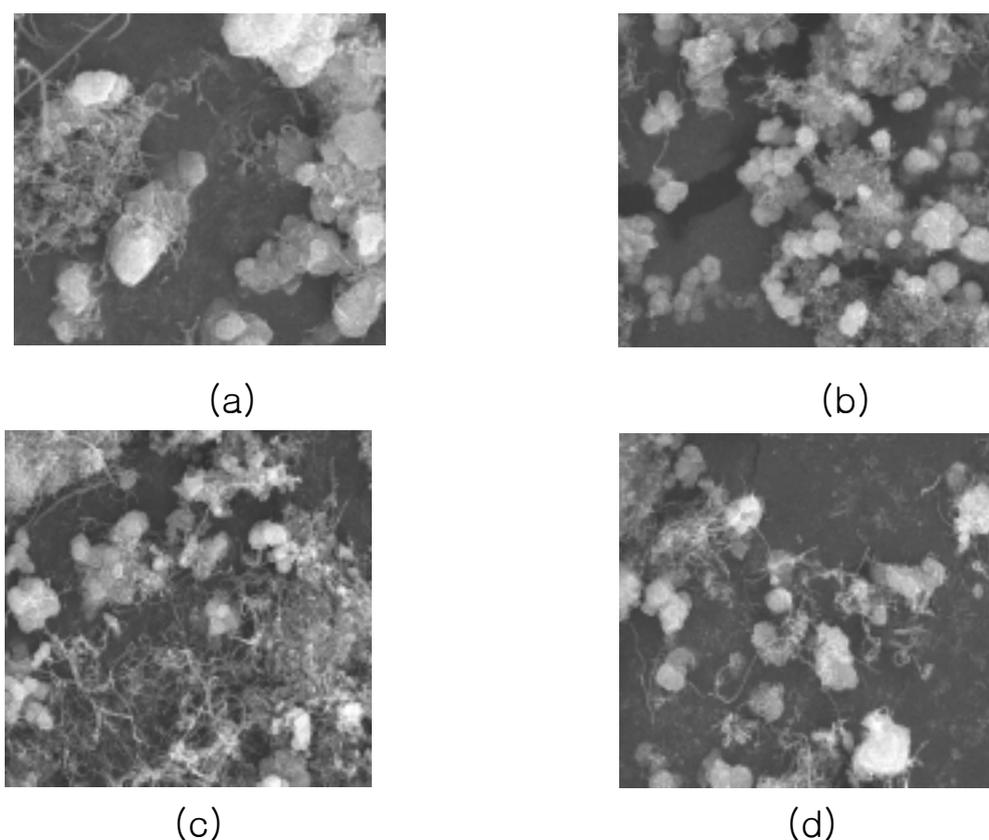


Fig. 4. SEM after 24hr reaction over metal oxide adding catalysts 700°C  
(a) Mg (b) Mn (c) Ca (d) K

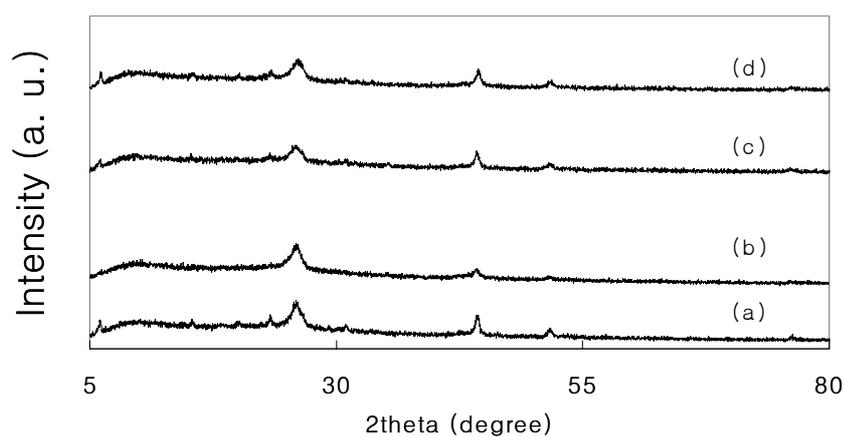


Fig. 5. XRD pattern after 24hr reaction over metal oxide adding catalysts 700°C  
(a) Mg (b) Mn (c) K (d) Ca

#### 참고문헌

1. Vernon, P.K.F., Green, M.L.H., Cheethan, A.K. and Ashcroft, A.T. : Catalysis Today, 13, 417(1992)
2. Gadalla, A.M. and Bower, B. : Chem. Eng. Sci., 43(11), 3049(1988)
3. Seong\_Yun Ryu, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol. 9, No.7, 1998
4. Zhenxing Cheng, Qingle Wu, Jinlu Li, Qiming Zhu : Catalysis Today, 30, (1996)147-155