

메탄의 자열개질에 이용될 Ni-La₂O₃-ZrO₂ 촉매제조 및 특성연구

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

Autothermal reforming of methane to syngas over co-precipitated Ni-La₂O₃-ZrO₂ catalyst

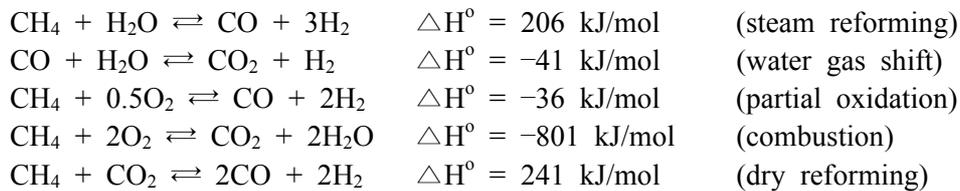
Sun Hee Park, Kuk Chun, Kyou Sung Kim, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

La가 포함되지 않은 Ni-(ZrO₂)은 초기에 좋은 활성을 보이나 반응이 진행될수록 활성도가 점차적으로 떨어진다. 이와 반대로 Ni-(La₂O₃)-(ZrO₂)은 열안정성 및 탄소퇴적능력이 우수하여 반응이 진행되어도 좋은 성능을 보인다. La의 포함유무에 따른 촉매의 성능 차이를 알아본다.

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 되겠금 Ni(NO₃)₂·6H₂O와 ZrO(NO₃)₂를 증류수에 용해시킨다. 이 용액에 KOH를 떨어뜨려 침전시킨다. 회분식 반응이며, KOH는 최종 pH에 도달할 때까지 계속 주입한다.

pH는 란타늄이온이 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

Fig.3은 공침법으로 만든 Ni-(La₂O₃)-(ZrO₂)가 상용촉매인 ICI 57-4보다 수소선택도가 높고 수소수율은 그와 비슷함을 보여준다. Fig.4.은 전처리를 했을 때와 안했을 때의 차이를 보여준다. La를 포함한 촉매의 경우 환원처리를 안한 것이 환원처리를 한 것 보다 메탄 전환율이나 수소수율이 높은 것을 알 수 있다. 반응속도의 경우 반응처음의 3시간동안 증가하다가 그 이후는 거의 일정하다. Ni-(ZrO₂)와 Ni-(La₂O₃)-(ZrO₂)는 다른 반응성능을 보인다. 즉 Ni-(ZrO₂)는 Ni-(La₂O₃)-(ZrO₂)보다 초기 활성이 우수하고 메탄전환율 및 수소수율이 일정하게 유지되는 반면 반응 5시간 후 Ni-(La₂O₃)-(ZrO₂)이 메탄전환율과 수소수율이 모두 우월하게 된다. La를 포함한 촉매가 초기활성이 떨어지나 장기활성은 우수함을 보여준다.

참고문헌

- [1] J. N. Armor, App. Cat. A : Gen. 176 (1999) 159-176
- [2] R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galvan, F. Rosa, J.L.G. Fierro, App. Cat. A: Gen. 297 (2006) 60-72
- [3] H. S. Roh, H. S. Potdar, K. W. Jun, Cat. today 93-95 (2004) 39-44
- [4] J. Requies, M.A. Cabrero, V.L. Barrio, M.B. Guemez, J.F. Cambra, P.L. Arias, F.J. Perez-Alonso, M. Ojeda, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, App. Cat. A : Gen. 289 (2005) 214-223
- [5] Yuan Zhang, Zengxi Li, Xuebing Wen, Yuan Liu, Chem. Eng. J. 121 (2006) 115-123
- [6] M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, Zi-Feng Yan, Mat. Let. (2006)
- [7] Mohanmmad Nurunnabi, Baito Li, Kimio Kunitomi, Kimihito Suzuki, Ken-ichiro Fujimoto, Keiichi Tomishige, App. Cat. A : Gen. 292 (2005) 272-280
- [8] D. V. Schur, S. Yu. Zaginichenko, Z. A. Matysina, I. Smityukh, V. K. Pishuk, J. All. and Comp. 330-332 (2002) 70-75

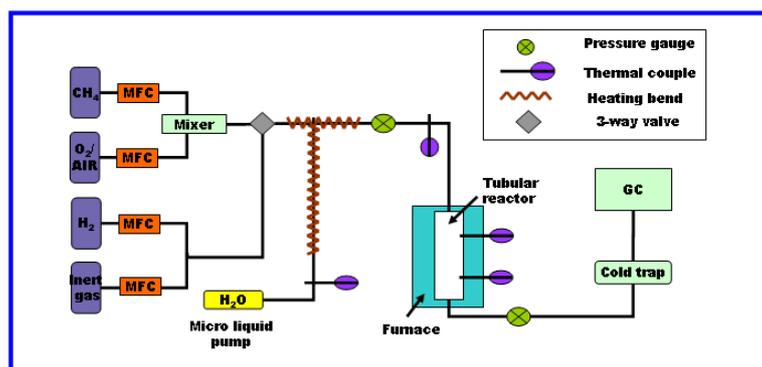
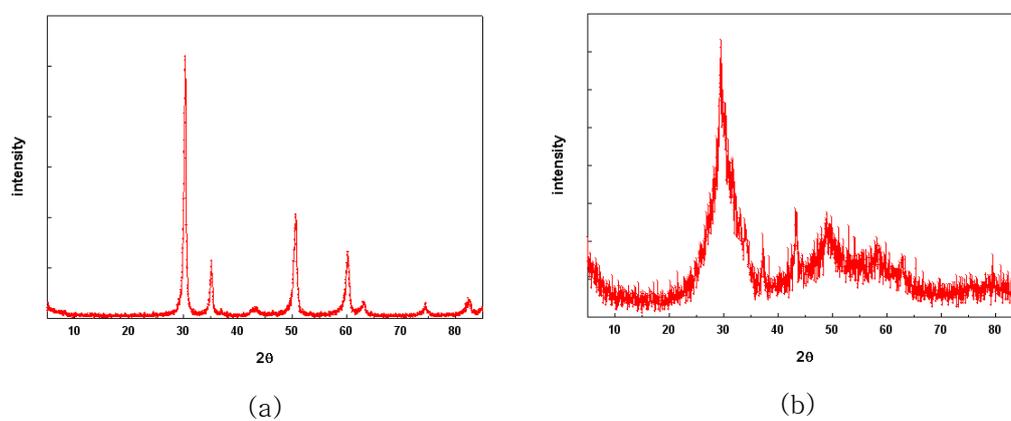
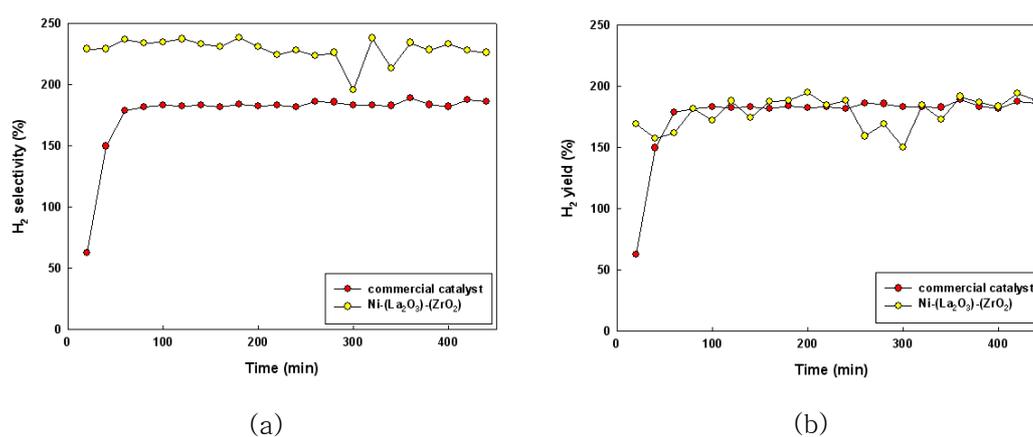


Fig.1. Schematic layout of the reactor

Fig.2. XRD patterns, (a) Ni-(La₂O₃)-(ZrO₂), (b) Ni-(ZrO₂)Fig.3. CH₄ conversion, H₂ yield of Ni-(La₂O₃)-(ZrO₂) compare to commercial catalyst

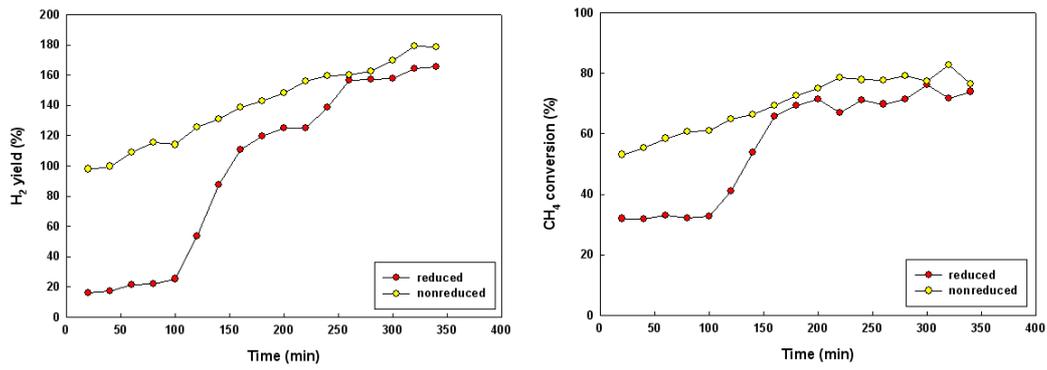


Fig.4. CH₄ conversion, H₂ yield of Ni-(La₂O₃)-(ZrO₂)

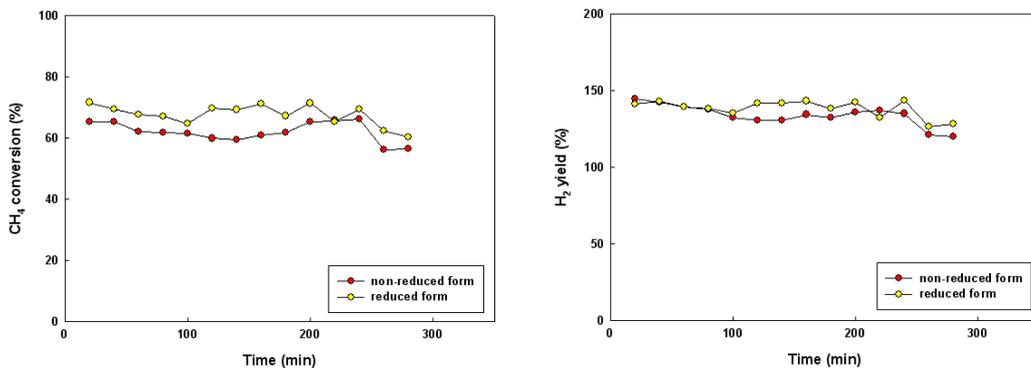


Fig.5. CH₄ conversion, H₂ yield of Ni-(ZrO₂)