

PC6)

메탄에 의한 이산화탄소의 화학적 고정화

Chemical Fixation of Carbon Dioxide with Methane

조영복 · 김상채¹⁾ · 서성규²⁾ · 유의연

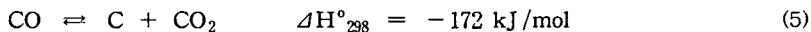
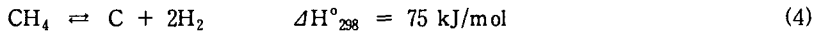
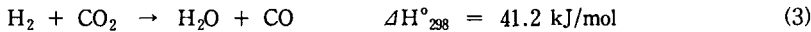
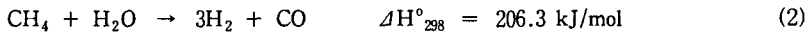
전남대학교 화학공학과 & 촉매연구소, 목포대학교 환경공업교육과,

²⁾여수대학교 환경공학과

1. 서 론

최근 지구 온난화의 55% 이상을 차지하고 있는 이산화탄소를 유용한 화합물로 전환하고자 메탄을 환원제로 사용한 이산화탄소 개질반응으로부터 합성가스 생성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

메탄의 이산화탄소 개질반응은 수증기 개질반응보다 낮은 합성 가스비의 생성, 온실효과를 유발하는 이산화탄소의 저감, 반응의 높은 흡열도를 이용한 화학에너지 전송 시스템의 응용 면에서 그 의의가 있다. 메탄의 개질반응은 이산화탄소에 의한 개질반응(1)과 수증기에 의한 메탄의 개질반응(2)이 있는데 이산화탄소에 의한 개질반응(1)은 수증기 개질반응(2)의 합성가스 생성비(H₂/CO=3)에 비해 낮은 합성가스 생성비(H₂/CO=1)를 갖고 부반응로서 역수성가스화 반응(3)과 Boudouard 반응(5)이 발생한다.



Gadalla 등이 니켈담지 촉매상에서 담체에 관한 연구를 보고한 이래로 메탄의 개질반응은 그 공업화의 가능성이 예견되고 있다. 이산화탄소의 개질반응의 촉매로는 크게 귀금속 촉매와 Ni 담지촉매로 구분되는데 귀금속 촉매는 반응 활성이 높고, Ni 담지촉매에 비해 코크생성이 적지만 촉매 가격이 비싸다. 한편 Ni 담지촉매는 경제적 측면에서 유리하지만 코크생성에 의한 반응의 활성 저하가 문제점으로 지적된다. 이산화탄소에 의한 메탄 개질반응의 비활성화의 주원인은 코크침적에 의한 활성저하로서 메탄의 탈수소화에 의한 코크형성(4)과 활성점에서 CO의 해리 반응인 Boudouard 반응에 의한 코크 형성(5)이 주요인으로 보고된 바 있다. 따라서 본 연구에서는 메탄에 의한 이산화탄소의 개질반응의 촉매 개발을 위해 니켈 담지계 촉매상에서 담체와 조촉매에 의한 비활성과 탄소침적의 경향을 관찰하였다. 침적탄소의 형태와 양을 조사하기 위해 TEM, SEM, C-S 분석을 행하였다.

2. 연구내용 및 방법

본 연구에서 사용한 장치는 통상의 고정층 상압 유통식 반응기를 사용하였으며, 반응기는 내경이 0.9cm, 길이 34cm인 수직형 석영관 반응기를 사용하였다. 촉매의 환원에는 순도 99.99%의 수소[Sin-il gas Co., Korea]를 20cc/min의 유속으로 흘려주며, 600°C에서 2시간동안 행하였다. 반응물은 순도 99.99%의 메탄[Daiho San Gyo Gas Co.,Japan], 순도 99.99%의 이산화탄소[Sin-il gas Co., Korea] 및 질소[[Sin-il gas Co., Korea]를 사용하였으며, 실린더에 부착된 압력 조절기로 1차압력을 조절한 후 Mass flow controller로서 유량을 조절하고 혼합실을 경유하여 완전혼합시켜 반응기에서 반응이 이루어지도록 하였으며, 반응기에서 생성된 반응물은 Porapak Q와 M.S-5A컬럼 충전물을 가진 G.C.(Shimadzu Co., Model 8APT, Japan)에서 성분분석을 하였다. 또한 반응 전후 촉매의 특성성분을 위하여 TEM, SEM, C-S Determination등으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1.에 니켈계 담지촉매상에서 담체변화에 의한 촉매의 활성을 나타내었다. 반응온도 700°C 에서

Ni(10wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매는 75%의 메탄전화율과 84%의 이산화탄소 전화율로서 가장 높은 활성을 보였고, Ni(10wt%)/SiO₂ 촉매는 메탄 전화율과 이산화탄소 전화율이 각각 49%, 61%로서 가장 낮은 활성을 보였다. 담체에 따른 활성변화에서 이산화탄소의 전화율이 메탄의 전화율보다 높게 나타났는데 이는 Boudouard 반응(5)에 의한 것으로 추정된다. 니켈계 담지 촉매상에서 담체변화에 따른 촉매의 활성도는 α -Al₂O₃ > La₂O₃ > TiO₂ > SiO₂ 순이었다.

담체에 따른 탄소침적의 양은 Ni(10wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매의 경우 침적된 코크량이 7wt%인데 반해 반응기 봉쇄현상이 관찰된 Ni(10wt%)/La₂O₃ 촉매는 34wt%로서 가장 많은 탄소침적을 보였고, Ni(10wt%)/SiO₂ 촉매는 낮은 활성에도 불구하고 1wt%정도의 비교적 적은 양의 코크가 관찰되었다. 니켈계 담지촉매상에서 담체에 따른 탄소침적의 순서는 TiO₂ < SiO₂ < α -Al₂O₃ < La₂O₃ 순이었다.

Table 1. Catalytic initial activities of supported transition metal catalysts

Catalyst	X(CH ₄),%	X(CO ₂),%	Y(H ₂),%	Y(CO),%	Coke (wt%)
Ni(10wt%)/ α -Al ₂ O ₃	75	84	75	69	7
Ni(10wt%)/La ₂ O ₃	74	84	77	67	34
Ni(10wt%)/SiO ₂	49	61	49	48	1
Ni(10wt%)/TiO ₂	68	80	67	62	0.4

Reaction temperature : 700 °C

Table 2.에 Ni(10wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매상에서 조촉매 변화에 의한 촉매의 활성과 탄소침적을 나타내었다. 전이 금속인 Co와 Cu를 첨가한 경우 Ni 촉매에 비해 현저한 활성감소가 있었으나, 알칼리 금속인 K와 Na를 첨가한 경우 낮은 활성저하를 보였다. Ni(10wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매상에서 조촉매 변화에 의한 촉매의 활성도는 Ni, Ni-K > Ni-Na > Ni-Co > Ni-Cu 순이었다. 탄소침적의 양은 Ni-K와 Ni-Na 촉매는 각각 2wt%, 5wt%로서 탄소침적을 억제하는 작용을 하였다. 조촉매 변화에 의한 촉매의 탄소침적은 Ni-Cu > Ni-Co > Ni-Na > Ni-K 순이었다.

Table 2. Catalytic initial activities of 3wt% promoted Ni(10wt%)/ α -Al₂O₃ catalysts

Catalyst	X(CH ₄),%	X(CO ₂),%	Y(H ₂),%	Y(CO),%	Coke (wt%)
Ni/ α -Al ₂ O ₃	75	84	75	69	7
Ni-K/ α -Al ₂ O ₃	72	83	72	70	2
Ni-Na/ α -Al ₂ O ₃	72	82	72	65	5
Ni-Co/ α -Al ₂ O ₃	60	75	70	63	13
Ni-Cu/ α -Al ₂ O ₃	69	78	68	61	33

Reaction temperature : 700 °C

참 고 문 헌

- S. M. stagg, E. Romeo, C. Pardo and D. E. Resasco, J. Catal., 178, 137(1998).
 Trimm, D. L., Catal. Rev.-Sci. Eng. 16, 155(1977).
 Gadalla, A. M. and Bower, B., Chem. Eng. Sci., 43(11), 3049(1988).
 Tang, S. B., Qiu, F. L., and Lu, S. J., Catalysis Today, 23, 15(1995).