

제올라이트에 담지된 Ni 촉매상에서 메탄에 의한 이산화탄소의 개질반응에서 첨가된  
조촉매의 영향

정현도, 김권일, 김태환, 이범석, 추고연  
한국에너지기술연구원 반응공정연구팀

The influence of promoter for CO<sub>2</sub> reforming reaction by methane  
over Ni supported zeolite catalysts

H.-D. Jeong, K.-I. Kim, T.-H. Kim, B.-S. Lee, K.-Y. Choo  
Reaction process research team, Korea Institute of energy research

## 1. 서 론

최근 들어 메탄을 환원제로 사용하는 이산화탄소의 촉매 개질 반응이 많은 주목을 받고 있다. 메탄에 의한 이산화탄소의 개질 반응 시 생성되는 합성 가스는 기존의 수증기 개질 반응에서 생성되는 합성 가스에 비하여 H<sub>2</sub>/CO의 비가 낮으며 직접 메탄을 및 DME와 같은 유용한 물질로의 전환이 유리하므로 이에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 또한 메탄 및 이산화탄소는 지구 온난화에 직접적인 영향을 주는 물질로 이러한 gas들의 배출 규제와 관련하여 이산화탄소의 배출을 억제, 제거하거나 유용한 화합물로 전환하는 연구는 필수적이라 할 수 있다.

메탄에 의한 이산화탄소 개질은 이산화탄소가 매우 안정한 물질이기 때문에 개질시 많은 에너지를 필요로 하게 되어 전환반응에 어려움이 수반되지만 8족 전이금속 촉매의 조건하에서 메탄의 탈수소화와 이산화탄소의 일산화탄소 전환반응이 가능하게 된다. 이러한 8족 전이금속 중 니켈 촉매가 촉매의 가격 및 촉매 활성을 고려하였을 때 가장 적절한 촉매로 생각되어지며 니켈계 촉매를 중심으로 연구가 이루어지고 있다. 니켈 담지 촉매 상에서 메탄에 의한 이산화탄소의 개질 반응 시 가장 큰 문제점은 코크의 형성에 의한 촉매의 비활성화이다. 메탄에 의한 이산화탄소의 개질 반응은 수증기 개질 반응과는 달리 촉매층 내의 탄소 침적 가능성이 매우 높기 때문에 니켈계 촉매에 여러 다른 금속을 조촉매로 첨가하여 우수한 촉매 활성을 나타내고 탄소 침적의 억제로 인한 life cycle가 긴 촉매의 개발이 필수적이라 할 수 있다. 니켈계 촉매는 주로 다공성 담체나 미세입자에 담지하여 사용하는데 이러한 담체로는 다공성을 이용한 니켈금속의 분산과 큰 표면적을 이용하여 반응성을 증가시키기 위한 알루미늄이나 실리카등의 다공성 담체와 MgO, CeO, CaO등의 산화금속을 사용하게 된다.

본 연구에서는 HY 제올라이트에 담지된 Ni 촉매상에서 이산화탄소의 개질 반응을 다양한 반응 조건 하에서 수행하고 촉매 비활성화에 가장 큰 영향을 미치는 탄소 침적을 효과적으로 억제하기 위하여 Mn, Mg, K, Ba등을 조촉매로 첨가하여 조촉매의 첨가로 인한 촉매 활성 및 life cycle의 변화를 살펴보았다.

## 2. 실 험

### 2.1. 촉매의 제조

반응에 사용한 촉매의 담지체로는 HY-zeolite를 사용하였고 Ni금속 담지 촉매는 합침법에 의해 제조되었다. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O를 니켈성분의 전구체로 사용하여 높은 표면적의 HY 제올라이트 분

자체에 물리적으로 잘 혼합한 후 알루미늄이나 도가니에 넣고 공기분위기 하에서 2℃/min으로 500℃까지 승온한 후 500℃에서 3시간 소성하였다. 소성온도가 550℃ 이상이 되면 Ni<sup>2+</sup>이온이 제올라이트의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 격자 상으로 확산되어 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 스피넬구조를 형성하게 되며 이 같은 구조는 니켈 금속의 활성을 저하시키는 요인으로 나타나므로 500℃에서 3시간동안 소성하여 촉매를 제조하였다.

조촉매가 첨가된 촉매는 위의 제조방법과 동일한 방법으로 하였고, 조촉매와 Ni을 질량비에 따라 동시 함침하였다. 조촉매는 탄소 침적 억제 및 촉매의 활성에 효과가 있는 것으로 알려진 알칼리 및 알칼리 토금속족인 Mg, Ba, K 그리고 8족 전이금속인 Mn을 사용하였다. 조촉매의 전구체는 Ni 전구체와 마찬가지로 금속 Nitrate 형태를 사용하여 담지하였다. 제조된 촉매는 H<sub>2</sub> 분위기 하에서 5시간 환원하여 사용하였다.

## 2.2. 이산화탄소 개질 반응 실험

이산화탄소 개질반응은 상압에서 진행되고 고정층 연속식 반응기로 8mm(ID) 300mm(Length)인 석영반응기를 사용하였다. 촉매층의 가열을 위해서 온도조절이 가능한 Furnace를 반응기 중앙에 오도록 설치하고 촉매층의 중앙에 K-type Thermocouple을 설치하여 PID 온도조절기로 반응온도를 조절하였다.

촉매 1.00g을 반응기에 넣고 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 비율이 1/2인 혼합가스로 촉매를 5시간 동안 환원시킨 후에 반응실험을 수행하였다. 반응기로 공급되는 도시가스와 이산화탄소는 LNG/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1:1:2 이 되도록 하였으며 반응온도 700℃에서 반응실험을 수행하였다. 반응물과 생성물의 분석은 반응기에 on-line으로 연결된 Gas Chromatograph로 하였고 TCD detector를 사용하였다. 반응장치는 한쪽 반응을 시키는 동안 동시에 다른 한쪽은 환원을 시킬 수 있도록 Furnace를 두 개 설치했다.

## 3. 결과 및 토론

Ni의 담지량에 따른 촉매의 반응 활성은 Table 1에 나타내었다. Ni/HY 촉매상에서 촉매의 활성은 7 wt% 이상일 경우 높은 반응성을 나타내었으며 Ni의 담지량이 12-13 wt% 일 때 가장 좋은 반응성을 나타내었다. 13 wt% 이상 담지되었을 때에는 Ni의 담지량이 증가할수록 반응성이 저하되는 현상을 볼 수 있었는데 이는 Ni의 담지량이 큰 경우에는 HY에 담지된 Ni 입자의 크기가 커지므로 코크의 생성이 우세해지므로 탄소의 침적에 의한 반응성의 저하 현상이 일어나는 것으로 생각된다. 이는 XRD 분석 상에서 확인 할 수 있는데 담지량이 증가함에 따라 2θ = 35-38 에서 Ni(102) 상의 peak가 관찰되었는데 이는 Ni의 담지량이 증가함에 따라 Ni 입자의 크기가 커짐을 나타내는 것이라 할 수 있다. 담지량에 따른 XRD 분석 결과는 Fig. 1에 나타내었다.

반응 온도에 따른 반응물의 전환율 및 생성물의 수율을 알아보기 위해 Ni의 담지량이 13 wt%인 촉매를 사용하여 반응 실험을 수행하였다. Fig. 2과 Fig. 3에 반응 온도에 따른 결과를 나타내었다. 반응 온도 400℃ 이하에서는 반응물 이외의 다른 물질이 검출되지 않았으며 온도가 증가함에 따라 생성물인 CO와 수소가 검출되었다. 반응 온도가 800℃ 이상에서는 90%의 전환율 및 수율은 나타내었으며 그 이상의 반응 온도에서는 반응성의 차이는 없는 것으로 나타났다. 그러나 750℃ 이상의 고온에서는 촉매 담체로 사용된 HY 제올라이트의 구조 붕괴 및 탄소의 침적으로 인한 촉매의 비활성화가 빠르게 진행되어 촉매의 안정성이 반응 온도 700℃에서 반응 실험을 수행하였을 때보다 떨어지는 현상을 볼 수 있었다. 따라서 반응 온도 700℃에서 반응 실험을 수행하는 것이 촉매 활성 및 안정성에 가장 유리할 것으로 생각된다.

조촉매를 첨가하였을 때의 반응성 및 촉매의 안정성을 살펴보기 위해서 Mg, Ba, K, Mn을 각각 5 wt%씩 13 wt%Ni/HY 촉매에 담지하여 반응 실험을 수행하고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 Mg 및 Mn을 조촉매로 첨가하였을 때에는 촉매의 반응성 및 안정성이 크게 증가함을 알 수 있었다. 반응 72시간 후에도 메탄 및 이산화탄소의 전환율이 80% 가까

이 유지되었으며 반응 초기의 전환율에 비해 급격한 비활성화를 보이지 않았다. K를 조촉매로 첨가한 경우에는 시간에 따라 메탄 및 이산화탄소의 전환율이 급격하게 감소함을 알 수 있었으며 조촉매로 적절한 금속은 알칼리 토금속 계열의 Mg와 8족 전이금속 계열의 Mn임을 알 수 있었다. 조촉매는 Ni 입자의 분산도를 향상시켜 작은 Ni 입자가 담체에 고루 담지되게 하는 역할을 하는 것으로 알려져 있으며 또한 Mn을 조촉매로 사용하였을 경우에는 담지된 금속 상에 침적되는 탄소가 활성 carbonate의 형태로 존재하므로 이들 활성 carbonate들이 이산화탄소의 개질반응에 참여하여 촉매에 탄소의 침적 현상이 매우 적은 것으로 알려져 있다. 이러한 현상들에 의해 조촉매의 첨가는 촉매의 활성 및 안정성을 향상시킬 수 있으며 이를 본 실험을 통하여 확인 할 수 있었다.

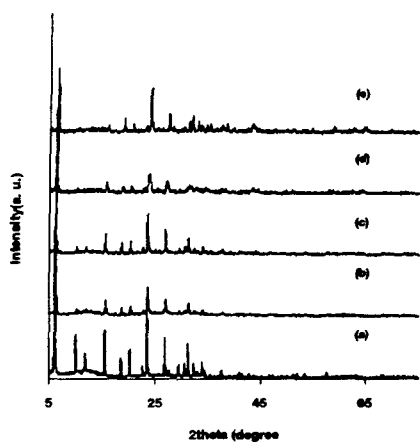
## 5. 결 론

천연가스의 주 성분인 메탄에 의한 이산화탄소의 개질 반응을 HY 제올라이트에 담지된 Ni 촉매상에서 반응 실험을 실시하고 최적 반응 조건을 확립한 후 Ni 촉매의 가장 큰 문제점인 탄소 침적에 의한 촉매의 비활성화를 방지하여 촉매 활성 및 안정성이 뛰어난 촉매를 제조하기 위하여 여러 가지 금속들을 조촉매로 첨가하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

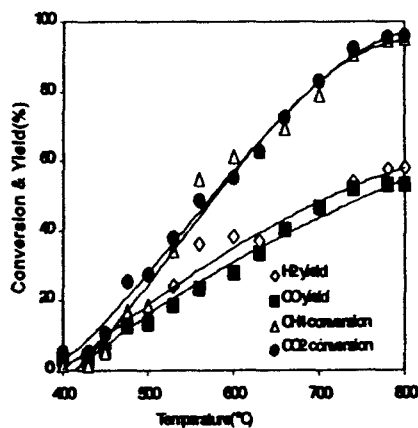
- 1) Ni 담지량에 따른 이산화탄소 개질 반응 촉매의 반응 활성은 담지량이 12-13 wt%일 때 가장 좋은 것으로 나타났으며 이 이상 담지된 촉매는 Ni 입자의 크기 증가로 하여 탄소 침적에 의한 촉매 비활성화가 빠르게 진행되었다.
- 2) 반응 온도에 따른 이산화탄소 개질 반응의 성능은 반응 온도가 증가함에 따라 촉매 활성이 증가하였으며 700-800℃ 사이에서 가장 높은 반응물 전환율 및 생성물의 수율을 나타내었다. 메탄에 의한 이산화탄소의 개질 반응은 흡열 반응이므로 높은 반응 온도를 필요로 하나 고온에서는 탄소 침적 및 담체로 사용된 HY 제올라이트의 구조 붕괴로 인한 촉매 비활성화로 인하여 촉매 활성이 크지 않았다.
- 3) 탄소 침적에 의한 촉매의 비활성화를 방지하기 위하여 여러 가지 금속들을 조촉매로 첨가하여 반응 실험을 실시한 결과 알칼리 토금속 계열인 Mg 및 8족 전이금속 계열인 Mn을 첨가하였을 때 반응 활성 및 촉매의 안정성이 크게 향상되었다. 조촉매는 Ni 입자의 분산도 향상 시키며 또한 촉매에 침적된 탄소를 활성 carbonate의 형태로 반응에 참여하게 하여 바꾸어 촉매의 비활성화를 방지하므로 촉매의 안정성이 크게 향상된 것으로 생각된다.

## 6. 참고문헌

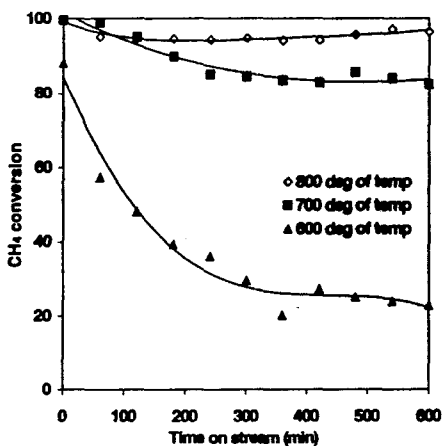
1. B. Delman, *Appl. Catal.*, 1, 139(1992)
2. F. Solymosi, Gy, Kutsan and A. Erdöhelyi, *Catal. Lett.*, 11 (1991)149.
3. T. A. Chubb, *Sol. Energy*, 24. (1980)341
4. J. T. Richardson and S. A. Paripartyadar, *Appl. Catal.*, 61, (1990)293
5. S. Teuner, *Hydro. process*, 64, (1985)106



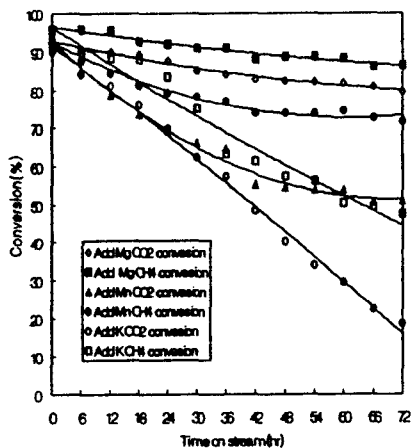
**Figure 1** XRD patterns of various loaded Ni over HY support. (a) HY zeolite, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 15wt%, (e) 20wt%



**Figure 2** The effect of reaction temperature on conversion of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  and yield of  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  over 13wt% Ni/HY.



**Figure 3** The effect of reaction temperature on conversion of  $\text{CH}_4$  at various temperatures over 13wt% Ni/HY



**Figure 4** Reactant conversion of  $\text{CO}_2$  reforming at  $700^\circ\text{C}$  and atmospheric pressure when 5 wt% promoter added to 13 wt% Ni/HY catalyst.

Table 1. The effect of Ni loading weight over HY for CO<sub>2</sub> reforming after 6 hour reaction

Ni loading (wt%)	Conversion(%)		Yield(%)	
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO
5	35	39	32	45
10	84	74	66	69
11	82	72	77	84
12	86	87	76	81
13	93	82	77	87
14	91	82	81	80
15	88	73	80	70
20	78	72	76	74