한국신·재생에너지학회 2009년도 춘계학술대회논문집 pp.753~756

O/C비 변화에 따른 세리아가 첨가된 니켈치환 하이드로탈사이트로부터 유도된 촉매에 의한 디젤의 부분산화

이 승환[1)], 윤 광우[1)], 곽 정훈[1)], 임 태훈[2)], 남 석우[2)], 홍 성안[2)], 윤 기준[1)*]

Partial oxidation of diesel over ceria-promoted catalysts derived from Ni-substituted hydrotalcite with variation of O/C ratio

Seung-hwan Lee[1)], Kwang Woo Yoon[1)], Jung Hun Kwak[1)], Tae Hoon Lim[2)], Suk-Woo Nam[2)], Seong-Ahn Hong [2)]and Ki June Yoon[1)*]

Key words : Hydrotalcite(하이드로탈사이트), Partial oxidation of n-tetradecane(테트라데칸 부분산화), Hydrogen production(수소생산), Ceria(세리아)

1. 서 론

연료전지는 환경오염이 거의 없으면서 에너지 효율이 높은 생산시스템으로 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 연료전지 시스템에 사용되는 수소는 저장상이 어려운 문제로 인하여 직접 스택에 도입 하는 것보다 메탄올이나 탄화수소의 개질을 통해 생산하여 공급하는 방법이 유력하다. 현재 개질반응에 사용되는 탄화수소는 천연가스, 가솔린, 디젤 등이 있으며 이 들은 개질반응이 용이하면서도 공급시설이 비교적 잘 갖춰져 있기 때문에 연료전지에서 현실적으로 사용할 수 있다[1].

현재까지 가장 많이 사용되고 있는 연료전지에 공급되는 수소는 대부분 기체상태의 탄소수 4이하 탄화수소이며 이것의 개질반응을 통해 생산하여 사용하는 것이다. 이 경우 반응 자체는 비교적 간단하지만, 기체 탄화수소 저장을 위한 여러 부가 장치가 필요하며 이에 따라 소규모로 만들기 어렵다는 점이 있다. 그러나 가솔린 및 디젤등의 액체 탄화수소를 사용할 경우 연료 저장을 위한 장치의 크기를 크게 줄일 수 있으며 단위 몰당 수소의 수율이 기체탄화수소에 비해 상대적으로 높다는 장점이 있다. 이 때 개질 반응 중에 생성된 합성가스는 필요 없어 개질 기수성가스 전환반응, 정제 등 여러 단계의 처리 공정을 통해 최종적으로 연료전지에 도입되게 된다[2].

부분산화를 위한 촉매로는 일반적으로 알루미나 혹은 실리카 같은 금속산화물을 지지체로 하며, 여기에 백금, 로듐, 팔라듐 같은 귀금속을 함침시킨 것을 사용한다. 귀금속 담지 촉매의 경우 활성 및 안정성이 뛰어나면서도 코킹 발생이 작아진다는 장점이 있지만 제조 비용이 많이 들기 때문에, 값이 비교적 저렴하면서도 높은 활성을 갖는 니켈을 많이 사용하고 있다[3]. 그러나 니켈을 사용할 경우 부분산화 뿐 아니라 코킹 발생 또한 촉진시키기 때문에 이를 최소화 하기 위한 연구가 필요하다.

이전 연구에서 하이드로탈사이트 ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\ nH_2O$; n=3~5) 중 마그네슘 일부를 니켈로 치환시킨 다음 이를 소성하여 얻은 촉매를 사용했을 경우 활성점 역할을 하는 니켈 입자가 촉매 표면에 작게 골고루 분산되고 이것에 의해 코킹발생이 최소화 되어 촉매활성을 오래 유지시켜 준 것으로 나타난 바 있지만, 장시간 운전 시 침적되는 코킹에 의해서 활성이 서서히 감소되는 경향을 보였다[4].

한편, 촉매의 안정성 향상을 위한 여러 가지 촉진물질에 대한 연구도 많이 진행되고 있는데, 그 중 세리아는 촉매 안정성을 향상 시키는 등 좋은 촉진성을 갖는 물질로 알려져 있다. 세리아는 특유의 산소저장능력을 갖고 있어 반응 중 산소 일부가 저장되어 있다가 어느 정도 반응이 진행되면 산소를 방출하여 촉매 표면에 형성된 코킹을 연소시켜 촉매 안정성이 향상되는 것으로 알려져 있다[5-7].

1) 성균관대학교 화학공학과
E-mail : alfman@hanmail.net
Tel : (031)290-7266 Fax : (031)290-7272
1)*성균관대학교 화학공학과 교수
E-mail : kijyoon@skku.edu
Tel : (031)290-7244 Fax : (031)290-7272
2) 한국과학기술연구원 연료전지센터
E-mail : thlim@kist.re.kr
Tel : (02)985-5273 Fax : (02)958-5199

이 같은 연구결과에 기초해서 본 실험실에서는 니켈-칼슘 하이드록시아파타이트에 소량의 세리아를 첨가하여 부분산화를 수행한 결과 세리아가 약간 첨가된 경우 그렇지 않은 촉매와 비교해서 전반적인 촉매 활성과 안정성이 증가되는 것으로 나타났는데, 이는 세리아의 산소저장능력에 의해 저장된 산소가 반응 중 촉매표면에 발생한 코킹을 지속적으로 연소시켜 촉매 안정성이 향상 되기 때문이라 보고한 바 있다[8].

따라서 이전 연구에서 성능이 우수한 것으로 나타난 니켈이 치환된 하이드로탈사이트로 유도된 촉매에 세리아를 일부 첨가하여 촉매를 제조하고 디젤의 모사연료로 테트라데칸(n-$C_{14}H_{30}$)을 사용하여 이것의 부분산화를 O/C비를 변화시켜 가면서 그 성능을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매 제조

니켈이 치환된 하이드로탈사이트는 이전 실험과 마찬가지로 기존에 소개된 공침법에 의해 합성하였다[4,9]. 마그네슘 질산염 및 니켈 질산염을 물에 같이 녹여 수용액을 만든다. 이 때 (Mg/Ni)/Al의 비는 (3/3)/2로 고정하였다. 질산염 수용액과 반응시킬 Na_2CO_3 및 NaOH 역시 물에 녹여서 수용액을 만든다. 두 수용액을 상온에서 반응기에 분당 20~30ml의 속도로 동시 투입하고, 투입 완료 후 상온에서 2시간 정도 교반시키면서 NaOH용액을 소량 가해서 pH를 9~10 범위로 조절하였다. 온도를 348~353 K 로 올려 2시간 정도 교반 후, $Ce(NO_3)_2$ 수용액을 천천히 투입하고, 온도를 353~358 K로 유지한 상태에서 24시간 동안 교반 하였다. 생성된 침전물을 여과 후 증류수로 여러 차례 세척하여 남아 있는 이물질을 완벽하게 제거한 후 90℃ 오븐에서 24 시간 건조한 후, 40~80 mesh 정도로 분쇄하여 이를 1,073 K 6 시간 동안 소성하여 최종적인 촉매를 완성했다 (Table 1).

Table 1 실험에 사용된 촉매종류 및 BET 표면적

촉매 명칭	구성비 (Ce / Ni)	BET 표면적 (m^2/g)
Ni_3-HTlc	0 / 3	164
$Ce_{0.075}Ni_3$-HTlc	0.075 / 3	153
$Ce_{0.15}Ni_3$-HTlc	0.15 / 3	150
$Ce_{0.225}Ni_3$-HTlc	0.225 / 3	137
$Ce_{0.3}Ni_3$-HTlc	0.3 / 3	132
$Ce_{0.6}Ni_3$-HTlc	0.6 / 3	106
$Ce_{0.9}Ni_3$-HTlc	0.9 / 3	94

2.2 반응 실험

테트라데칸의 부분산화반응은 Fig. 1에 보이는 것과 같이 고정층 반응기를 통하여 수행하였다. 테트라데칸(藥理化學, 99.95%)은 열선을 사용하여 약 80 ℃ 정도 예열을 하면서 펌프를 통해 반응기로 도입하였으며, furnace 상부의 열(약 350 ℃ 정도)을 사용해서 기화하였다. 기화 및 혼합을 원활하게 하면서 기화되지 못한 테트라데칸이 촉매에 접촉하는 것을 방지하기 위해서 반응기 상부에 석영솜 및 세라믹 볼을 설치하였다. 기화된 테트라데칸의 도입양은 1 cm^3(STP)/min으로 고정을 하고, 산소의 양은 O/C 비를 조절하기 위해 7 ~ 10.5 cm^3(STP)/min로 도입하였다. 희석가스로는 아르곤을 사용하였고 산소/아르곤의 비를 21/79 정도로 하여 총 유량을 40 cm^3(STP)/min 로 하였다. 사용된 촉매의 양은 0.05 g 이며 이것을 석영가루 0.15 g에 희석하여 반응에 사용하였다. 촉매는 별다른 전처리나 수소에 의한 활성화 과정 없이 1,073 K에서 1 시간 동안 수행하였다.

생성기체의 분석은 반응기와 수분흡수트랩(granular $CaCl_2$ 충전관)을 거쳐 나온 유출기체를 on-line으로 Carboxen™ 1010(Supelco, Ar carrier) 컬럼과 Hayesep™ Q(Supelco, He carrier) 컬럼이 각각 장착된 두 대의 gas chromatograph(영인과학 ACME 6000M, 영인과학 680D)를 사용하였다. Carboxen™ 1010 컬럼은 수소, 일산화탄소, 메탄을, Hayesep™ Q 컬럼은 이산화탄소 및 메탄을 비롯한 C_4 이하의 탄화수소를 분석하는데 사용되었다. 메탄의 농도가 비교적 높아서 두 대의 GC에서 모두 피크가 크게 나오므로 메탄의 분석결과를 매개로 하여 나머지 생성물의 정량분석을 위한 보정자료로 사용하였다. 그리고 TCD(thermal conductivity detector) 데이터의 분석을 위해서 헬륨을 carrier gas로 사용한 경우 수소를 제외한 성분들에 대해서는 Dietz 등[10]이 제안한 몰 열응답 인자(relative molar response factor : RMR)를 기본(benzene = 100, CH_4 = 35.7)으로 하여 검량한 자료를 사용하였고, 아르곤을 carrier gas로 사용한 경우는 별도로 검량한 값을 사용하였다.

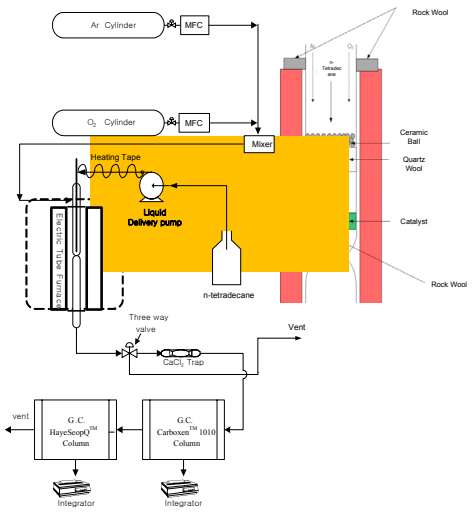


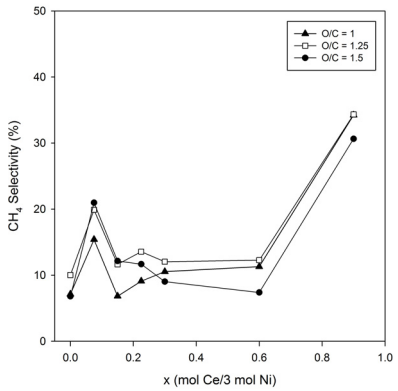
Fig. 1 Schematic diagram of the reaction apparatus

3. 실험결과

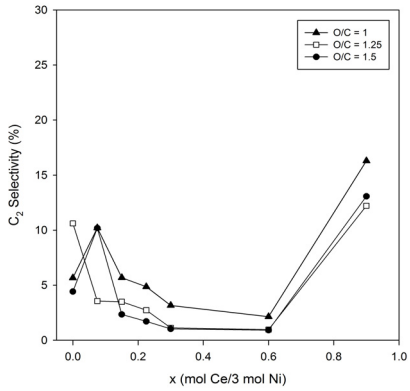
O/C 비에 따라 모든 촉매에 대한 전반적인 경향을 살펴보면, O/C=1.25 일 때 메탄 선택도는 가장 높고 (Fig.2(a)) C_2 및 CO_2 선택도는 가장 낮았으며 (Fig.2(b), Fig.2(d)), CO 선택도는 거의 비슷했다 (Fig.2(c)). C_3 선택도는 어느 경우나 2 % 이하로 상당히 낮기 때문에, O/C비에 따른 차이는 별로 중요하지 않다고 생각되어 별도로 나타내지 않았다. O/C=1.5 일 때를 살펴보면, 메탄 선택도가 특히 Ce/Ni 비가 0.3/3 ~ 0.9/3 인 촉매를 사용한 O/C=1.0 인 경우보다 더 낮았고, C_2 선택도는 O/C=1.25 인 경우와 비슷하게 나타났으며, CO_2 선택도는 가장 높게 나타났다. 가장 중요한 결과인 수소 수율을 보면(Fig.2(e)), O/C=1.25 일 때가 전반적으로 가장 높고, 그 다음은 O/C=1.5 인 경우이며, O/C=1.0 일 때는 가장 낮았다.

다음으로 세리아 함량에 따른 영향을 비교해보기로 한다. 세리아가 첨가되지 않은 촉매를 사용한 경우, O/C=1.25 일 때를 다른 O/C 비 일 때와 비교하면, 메탄과 CO선택도는 비슷하고 C_2선택도는 더 높게, CO_2 선택도는 더 낮게 나타났다. 결과적으로 수소 수율은 가장 높게 나왔다.

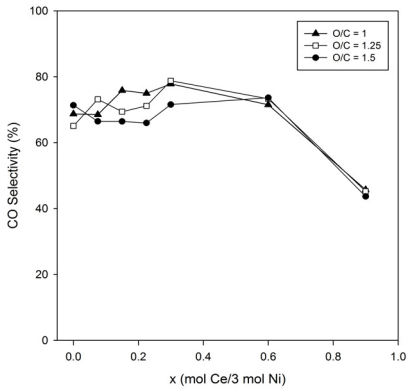
세리아가 첨가된 촉매를 사용한 경우, 세리아 함량에 따라 촉매성능을 3 가지 그룹으로 나눌 수 있을 것으로 보인다. 하나는 세리아 함량이 아주 낮은 경우 ($Ce_{0.075}Ni_3HTlc$~$Ce_{0.15}Ni_3HTlc$), 그 다음은 세리아 함량이 중간인 경우($Ce_{0.225}Ni_3HTlc$~$Ce_{0.6}Ni_3HTlc$), 세 번째는 세리아 함량이 높은 경우($Ce_{0.9}Ni_3HTlc$)이다. 세리아 함량이 낮은 경우에 특히 $Ce_{0.075}Ni_3HTlc$ 촉매의 경우 메탄 및 C_2 선택도와 C_3 선택도 및 CO_2 선택도가 낮아졌으며 가장 중요한 수소 수율은 낮았다. 세리아 함량이 중간인 경우 특히 $Ce_{0.3}Ni_3HTlc$ 와 $Ce_{0.6}Ni_3HTlc$의 경우, 전반적으로 메탄, C_2및 C_3의 선택도는 감소하였으며 CO 선택도는 세리아 함량이 낮은 촉매그룹과 비교했을 시 약간 상승하였으며 수소 수율 또한 증가하였다. 그러나 세리아 함량이 더 높은 $Ce_{0.9}Ni_3HTlc$ 촉매의 경우는 메탄, C_2 선택도는 증가하지만 CO 및 CO_2 선택도가 감소하고 수소 수율 또한 급격히 감소하였다. 이상의 결과를 종합해보면 전반적으로 첨가되는 세리아 함량이 증가할수록 수소 수율은 서서히 증가하다가 $Ce_{0.3}Ni_3HTlc$ 촉매를 사용했을 때 최대로 되었고, 세리아 함량이 더 높아지는 경우는 수소 수율은 급격히 감소하는 것으로 나타났다.



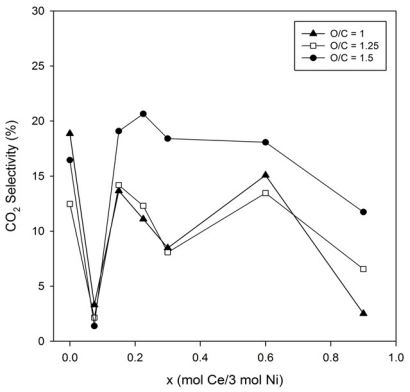
(a)



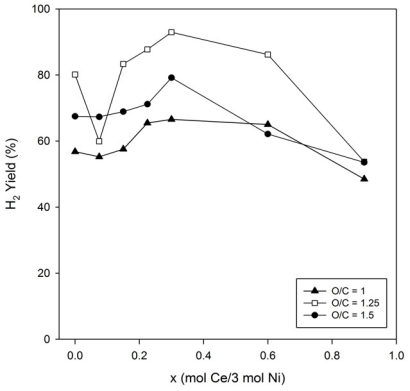
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 2. (a) CH_4 selectivities, (b) C_2 selectivities, (c) CO selectivities, (d) CO_2 selectivities and (e) H_2 yields in n-tetradecane partial oxidation over Ce_xNi_3-HTlc(x=0~0.9) at 1,073 K with different O/C feed ratios (catalyst charge=0.05 g).

4. 결 론

디젤의 모사연료로 테트라데칸의 부분산화반응 실험에서 O/C비를 변화시켜 실험한 결과 O/C=1에서는 메탄 및 C_2 등의 생성이 비교적 높았으며, O/C=1.25에서는 수소수율 가장 높게 나타났으며 메탄 및 C_2 생성이 상대적으로 낮게 나타나는 등 촉매 활성이 좋게 나타났다. 하지만 O/C=1.5에서는 수소수율이 감소한 반면 CO_2 생성이 약간 증가하였다. 따라서 동일 촉매를 사용시 O/C=1.25 일 경우가 가장 성능이 좋은 걸로 나타났으며 동일한 O/C비에서 살펴보면 세리아 함량 0.3/3으로 제조한 촉매가 가장 좋은 성능을 나타냄을 알 수 있었다.

References

[1] Daniel G. Löffler, Kyle Taylor and Dylan Mason, 2003, "A light hydrocarbon fuel processor producing high-purity hydrogen", *J. Power Source*, Vol. 117. pp 84-91.

[2] M. C. Álvarez-Gálvan, R. M. Navarro, Y. Briceño, M. A. Ridao and J. L. G. Fierro, 2008, "Hydrogen production for fuel cell by oxidative reforming of diesel surrogate : Influence of ceria and/or lanthana over the activity of Pt/Al_2O_3 catalysts", *Fuel*, Vol 87. pp 2502-2511.

[3] V.R. Choudhary, B.S. Uphade and A.S. Mamman, 1997, "Oxidative Conversion of Methane to syngas over Nickel Supported on Commercial Low Surface Area Porous Catalysts Carriers Precoated with Alkaline and Rare Earth Oxides", *J. Catal.*, Vol 172, pp 281-293.

[4] T.Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, M. Kondn, Y. Wang, K. Takaki, K. Takehira, 2002, "Partial Oxidation of methane over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors", *Appl. Catal. A:,* Vol. 223, pp 35-42.

[5] 이승환, 곽정훈, 임태훈, 남석우, 홍성안, 윤기준, 2008, "세리아가 첨가된 니켈치환 하이드로탈사이트로부터 유도된 촉매에 의한 메탄의 부분산화", *신재생 에너지*, Vol. 4, pp 39-44.

[6] K. Kusakabe, Eda K. I., Y. Iwamoto, 2004, "Methane steam reforming over $Ce\text{-}ZrO_2$ supported noble metal catalysts at low temperature", *Fuel Processing Tech*., pp 175-183.

[7] A. F. Lucredio, G. Jerkiewickz and E. M. Assaf, 2007, "Nickel catalysis promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions", *Appl. Catal. A:* Vol. 333, pp 90-95.

[8] K.H. Kim, S. Y. Lee, K. J. Yoon, 2006, "Promotion effects of ceria in partial oxidation of methane over Ni-calcium hydroxyapatite", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 23, pp 17-20.

[9] F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari, 1991, "Hydrotalcite type anionic clays preparation, properties and applications", *Catal. Today*, Vol. 11, pp 173-301.

[10] W.A. Dietz, 1967, "Response factors for gas chromatographic analysis", *J. Gas Chromatog.*, Vol. 5, pp 68-71