J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.8, No.4, August 1997, 685-693

메탄에 의한 이산화탄소의 환원반응에 관한 연구

홍 성 수 · 양 진 섭 · 김 병 기 · 주 창 식 · 이 근 대*

부경대학교 공과대학 화학공학과, *표면공학과
(1997년 5월 13일 접수, 1997년 6월 20일 채택)

A Study on the Catalytic Reduction of Carbon Dioxide by Methane

Seong-Soo Hong, Jin-Seop Yang, Byung-Kee Kim, Chang-Sik Ju, and Gun-Dae Lee*

Department of Chemical Engineering and *Surface Coating Engineering,
College of Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea
(Received May 13, 1997, Accepted June 20, 1997)

요 약 : 여러 종류의 담체에 담지된 니켈 촉매상에서 메탄에 의한 이산화탄소 개질반응에 대해 연구하였다. 여러 가지 담체중에 천연 제올라이트가 가장 높은 활성을 보여주었고, 염기성 담체에 비해 산성 담체에 담지된 니켈 촉매의 활성이 좋았으며 촉매의 비활성화도 느리게 진행되었다. 천연제올라이트에 담지된 니켈 촉매의 담지율이 증가할수록 활성이 증가하였고, 10wt.% 이상으로 담지된 경우에는 활성의 변화가 그다지 일어나지 않았다. 반응물중 메탄과 이산화탄소의 비에 따라 전환율과 생성물의 수율이 크게 영향을 받았으며, CH_4/CO_2의 비가 1일 때 가장 높은 수소 및 일산화탄소 수율을 나타내었다. 촉매의 비활성화는 반응중에 생성되는 코크에 침적에 기인하는 것으로 생각되며, 코크는 주로 메탄의 분해에 의해 생성되었고 코크의 형상은 whisker형으로 촉매의 비활성화 속도를 느리게 하였다.

Abstract : We have studied the reforming of carbon dioxide with methane over various supported nickel catalysts. The nickel supported on natural zeolite showed the highest activity and the nickel on acidic support showed higher activity and slow deactivation compared to nickel on basic support. The activity of nickel on natural zeolite increased with increasing loading ratio and showed almost constant activity above 10wt.% loading of nickel. The conversion and yield of products were affected by the mole ratio of reactants and the highest yields of CO and H_2 were obtained at CH_4/CO_2=1. The deactivation of catalyst was caused by deposition of coke which was formed by the decomposition of methane. The shape of coke was shown to be whisker type carbon, and it brought out the slow deactivation of catalyst.

1. 서 론

최근의 심각한 환경문제중의 하나인 지구온난화를 유발하는 주된 물질인 이산화탄소의 배출억제 또는 유용한 물질로의 전환은 현재 인류가 당면하고 있는 가장 큰 문제중의 하나이다. 그러나 현대문명의 발달에 따라 에너지 수요가 증가하고 이 에너지를 충당하기 위해서는 계속적인 화석원료의 사용이 불가피하므로 특히 이산화탄소를 더 유용한 물질로 전환시키는 방법의 개발은 현재 신속히 해결해야 할 문제중의 하나로 대두되고 있다. 그리고 이산화탄소는 우리 주위에 존재하는 탄소원중에서도 가장 값싸고 또한 손쉽게 얻을 수 있는 탄소원이다. 따라서 이산화탄소를 새로운 화학원료로 이용하는 것은 에너지 고갈에 대한 대비, 그리고 환경문제의 해결이라는 측면에서 볼 때 매우 큰 의미를 지니게 된다[1-2].

이산화탄소는 매우 안정한 화합물로서, 열역학적인 면에서 볼 때 그 전환반응에는 어려움이 수반된다. 그러나 특정 조건하에서는 탄화수소를 생성하는 것이 가능하게 되고 실제로 Ni, Fe, Rh 등의 촉매상에서 쉽게 수소화 반응을 일으켜 메탄을 생성하기도 하지만 C_2 이상의 탄화수소를 생성하는 것은 힘들게 된다. 반면에 일산화탄소의 경우는 열역학적인 면에서 고려해 볼 때 C_2 이상의 탄화수소를 생성하는 것이 가능한 것으로 보고되고 있다. 따라서 이산화탄소로부터 일산화탄소를 생성시킨 다음 이것을 이용하여 C_2 이상의 탄화수소를 생성시키는 것이 이산화탄소의 전환방법중에서도 실용성이 큰 방법중의 하나라고 볼 수 있다. 이와같은 이산화탄소의 전환방법이외에도 이산화탄소를 수소화시켜 메탄올이나 탄화수소를 합성하는 방법에 대해서는 이미 많은 연구가 진행되어 그 일부는 실용화되고 있다. 그러나 이러한 수소화 반응에 있어서는 그 제조과정에서 많은 에너지를 소모하거나 또 다른 탄화수소를 필요로 하는 수소가 사용되어야 하는 문제점을 지니고 있다[3-4].

현재까지 알려진 대표적인 이산화탄소의 일산화탄소로의 전환방법에는 메탄을 이용한 이산화탄소의 환원법이 있고, 이 방법에 의해서는 일산화탄소와 수소의 혼합물 즉 합성가스가 얻어지게 되며, 특히 이 합성가스내의 수소와 일산화탄소의 비는 거의 1:1로 나타나게 된다. 따라서 이와 같은 합성가스를 이용하여 여러종류의 탄화수소와 alcohol, ketone, acid, ester 등의 oxygenated product를 합성할 수 있다. 그러나 이와같은 화학원료로 사용될 수 있는 합성가스의 또 다른 제조방법으로서 메탄의 steam reforming 법이 오래전부터 개발되어 현재 널리 사용되고 있지만 이 방법 또한 여러가지 문제점을 지니고 있다. 즉 이 반응에서는 고온의 과열수증기를 필요로 하며, 수반되는 water gas shift reaction에 의해 다량의 이산화탄소가 생성될 수 있으며, 또한 이 방법에 의해 얻어지는 합성가스내의 H_2/CO 비가 높아 여러가지 화합물을 합성하는 원료로 사용하는 데에 있어서 과잉의 수소에 의해 carbon chain의 growth가 제한받게 된다[5].

이상의 여러가지 면을 고려해 볼 때 메탄에 의한 이산화탄소의 환원반응은 지구온난화를 유발하는 이산화탄소와 메탄을 더 유용한 물질로 전환시킬 수 있다는 점과 화학원료로서 보다 높은 가치를 지닌 합성가스를 얻을 수 있다는 점에서 중요성을 지니고 있다. 그리고 이 반응은 상압하에서 진행될 수 있다는 장점도 지니고 있다.

이와 같은 메탄에 의한 이산화탄소의 환원반응은 이미 오래전부터 연구되었고 특히 최근의 연구에 의해 이 반응에서 비교적 높은 활성을 지니는 촉매들이 개발되고 있다[6-11]. 그러나 이러한 촉매들은 대부분 백금족 원소들을 구성성분으로 한다는 점에서 실용상의 문제점을 나타내고 있다. 따라서 이 반응에서 비교적 높은 초기활성을 보이지만 비활성화속도가 빨라 실제 공업에의 적용에 있어서 다소 문제점을 보이고 있는 Ni 촉매에 대해 비활성화를 방지할 수 있는 방법을 개발할 수 있다면 실용상의 면에서 중요한 가치를 지니게 된다.

한편 이 반응에 있어서 Ni 촉매의 비활성화를 유발하는 주된 요인으로 알려져 있는 carbon deposition을 억제하기 위한 방법에 대해 많은 연구가 진행되고 있고, 특히 적절한 담체나 조촉매를 이용하여 carbon deposition을 줄이기 위한 연구가 집중적으로 진행되고 있다[12-14]. 현재까지의 이에 대한 연구들로부터 basicity를 지닌 담체가 carbon deposition을 억제하는 효과를 나타내는 것으로 알려져 있고[15], 실제로 이미 발표된 여러가지 연구결과들을 비교해 볼 때 Al_2O_3에 비해 MgO가 담체로 사용된 경우 비교적 촉매의 비활성화가 낮게 나타나는 것을 볼 수 있으며, 또한 basic strength가 더욱 강한 CaO가 Ni/MgO 촉매에 첨가되는 경우 더욱 촉매의 안정성이 증가되는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나 아직까지는 이에 대한 체계적인 이론은 확립되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 여러 종류의 담체에 담지된 Ni 촉매를 진공증발법에 의해 제조하고 이들의 성질을 조사하고 이산화탄소의 개질반응에서 활성을 조사하였다. 또한 담체의 종류에 따른 촉매의 비활성화와의 상관 관계에 대해 조사하였다. 특히 산성 및 염기성 담체의 반응활성과 촉매의 비활성화를 조사하였다. 한편 천연 제올라이트를 담체로 사용하여 Ni의 담지율을 달리하여 촉매를 제조하였고 담지율에 따른 Ni 입자의 분산도 측정과 승온환원실험(TPR)을 행하였고, 이에 따른 촉매의 활성을 비교하였다.

천연 제올라이트에 담지된 Ni 촉매를 중심으로 반응조건, 즉 반응온도, 접촉시간 및 반응물의 몰비에 따른 메탄과 이산화탄소의 전환율 및 수소와 일산화탄소의 수율을 조사하였다. 한편 담지된 Ni 촉매의 비활성화를 조사하기 위해서 반응 후의 촉매에 대한 열분석 실험을 행하였고, SEM 및 XRD 등을 사용하여 촉매의 성질을 조사하였다.

2. 실 험

메탄에 의한 이산화탄소의 환원반응에서는 귀금속이나 Ni 및 Co 등이 사용되고 있다. 이러한 금속의 열적 안정성과 활성을 증가시키기 위해서 알루미나나 실리카 등에 담지시켜 사용하는 것이 일반적이다. 따라서 본 연구에서는 산성 및 염기성 담체에 Ni을 담지시켜 제조하였다. 담체로서는 산성인 것으로 알려진 천연 제올라이트(경북 영일산; 이하 NZ로 표시) 및 H-ZSM-5를 사용하였고, 염기성 담체로서는 MgO 및 CaO를 사용하였다. 한편 이 반응에서 특이한 활성을 보이는 것으로 알려진 La_2O_3를 담체로 사용하여 반응성 및 촉매의 비활성화를 비교하였다.

담지된 Ni 촉매는 진공증발법으로 제조하였다. 모든 담체에 담지된 Ni은 10 wt%가 되도록 $Ni(NO_3)_2$ 수용액을 담체에 담근 다음 진공증발기에서 어느 정도의 수분이 증발할 때까지 담지시키고, 끈적끈적한 상태에서 incipient wetness method로서 수분이 거의 없어질 때까지 함침시켰다. 이것을 80℃에서 충분히 건조시킨 다음 400℃의 전기로에서 4시간 소성시켜 반응에 사용하였다. 제조된 촉매는 30-60 mesh 크기로 걸른 것만 반응에 사용하였고, 반응 전에 650℃에서 100 ml/min 수소로 2시간 동안 전처리시켜 환원시켰다.

제조된 촉매의 물리적 및 화학적 성질을 알아보기 위해 특성분석을 행하였다. 우선 제조된 촉매와 반응 후 촉매의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석(XRD, Rigaku Co. Model DMax, target: Cu-Kα)을 행하였고, 또한 제조된 촉매들의 비표면적을 알아보기 위해 표면적 측정장치(Quanta Chrome Surface Area Analyzer)를 사용하였다.

한편 촉매표면의 형상 변화와 침적된 코크의 생성정도 및 형태를 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM, Hitachi 2700)을 사용하였다. 또한 반응중에 비교적 빠른 속도로 코크의 침적이 일어나는데, 반응 후 촉매의 변화를 알아보기 위해 열분석 장치(TGA)를 사용하였다. 한편 담지된 촉매의 환원상태를 알아보기 위해 승온환원실험(TPR : Temperature-Programmed Reduction)을 행하였다.

담지된 Ni 촉매에서의 이산화탄소의 메탄에 의한 환원반응은 상압 연속 흐름 반응장치를 사용하였다. 반응에 사용된 반응가스는 CH_4(99.99%), CO_2(99.999%)를 수분 및 산소를 제거하기 위해 molecular sieve와 MnO_2 trap을 통과시킨 다음 반응기에 공급되도록 하였다. 운반기체로서는 생성물인 CO와 H_2의 분석이 용이하도록 Ar(99.999%)을 사용하였다. 반응전에 촉매는 100 ml/min 유속의 H_2로 2시간 동안 환원시킨 다음 반응물을 공급하였다.

반응기는 직경 0.9 cm, 길이 22 cm의 석영반응기를 제작하여 사용하였고, 촉매는 반응기의 중심부에 석영솜으로 지지되었다. 반응온도는 PID식 온도조절기(HY-P100 controller)에 의해 ±1℃ 범위로 조절되었다. 이 때 사용한 열전대는 K형이었다. 접촉시간에 따른 촉매의 활성을 살펴보기 위해서 반응기에 충전되는 촉매량을 변화시켰고, 반응물은 $Ar/CH_4/CO_2$의 비율이 3/1/1이 되도록 하였고 전체유속은 100 ml/min로 하였다. 한편 반응물의 조성을 변화시키는 경우에는 CH_4와 CO_2의 비율만 변화시키고 운반기체인 Ar은 항상 60%를 유지하도록 하였다.

반응물과 생성물의 분석은 반응기에 on-line으로 연결된 기체 크로마토그라프(Shimazu Model 14A)로 하였으며, Thermal Conductivity Detector (TCD)를 검출기로 사용하였다. 생성물 중 CO와 H_2의 용이한 분리가 상당히 어려웠으며, 이를 위해서 운반기체를 매우 낮은 속도로 흐르도록 하였다. 또한 분석물 중 CH_4, CO, CO_2 및 H_2의 분리를 위하여 길이 9 m, 직경 1/8 in Heysep Dip 충전분리관을 사용하였다. 한편 반응물과 생성물의 TCD에서의 감도가 다르므로 검량선을 작성하여 감도값을 계산하였다. 이를 사용하여 구한 반응 전후의 수소 및 산소에 대한 물질수지식이 잘 들어맞았다.

3. 결과 및 고찰

메탄의 이산화탄소 환원반응은 그 반응 특성상 비교적 높은 온도에서의 반응이 필요하므로 촉매를 사용하지 않았을 때의 반응성의 확인을 위해 촉매를 반응기에 충전하지 않은 blank test를 하여 보았다. 반응이 거의 일어나지 않았으며, 일산화탄소나 수소 등의 생성물이 관찰되지 않았다.

개질반응은 환원된 니켈금속의 활성점에서 메탄의 분해, 생성물인 일산화탄소의 해리 등에 의해 침적된 코크로 인한 반응기내의 pressure drop이나 반응기의 봉쇄(plugging)현상이 일어날 수 있다. 특히 이러한 현상은 메탄의 이산화탄소 환원반응에서 두드러지게 나타났으며, 반응물을 반응기의 상부에서 흘려보내면 반응기가 봉쇄되는 문제점이 생겨 반응물을 하부에서 상부로 흘려보내는 장치로 전환시켰다. 또한 반응물을 희석시키지 않으면 이러한 봉쇄는 더욱 빠르게 진행되므로 본 연구에서는 Ar으로 희석시켜 대개 $Ar/CH_4/CO_2$의 비율을 3/1/1로 하였다.

반응 후 생성물중에서 합성가스(H_2+CO) 및 미량의 물이외의 coupling반응에 의한 탄소수가 증가된 탄소화합물의 생성은 발견되지 않았다.

3.1. 담체에 따른 활성비교

메탄의 이산화탄소 환원반응에서 니켈촉매의 담체로서는 기계적 강도가 높고 열적 안정성이 높은 알루미나, 실리카 및 MgO 등이 많이 사용되어 왔다. 그러나 이러한 담체들도 장시간의 고온반응에 소결이나 탄소의 침적에 따른 활성의 저하 등이 문제점으로 지적되어 왔다. 따라서 니켈 촉매의 비활성화를 줄일 수 있는 담체의 선택에 대한 연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 우선 산성 담체로서 제올라이트인 clinoptilolite의 구조를 가진 천연제올라이트와 강한 산점을 지닌 H-ZSM-5를 선택하였고, 염기성 담체로서는 많이 사용되고 있는 MgO와 CaO를 사용하였고, 최근에 니켈 촉매의 비활성화를 줄이는 것으로 알려진 La_2O_3 등을 사용하여 메탄의 이산화탄소 환원반응에서의 활성과 반응시간에 따른 비활성화의 경향을 조사하였다.

Table 1에서 여러 담체에 담지된 니켈 촉매에서의 메탄 및 이산화탄소의 전환율과 생성물의 수율을 나타내었다. 전체적으로 볼 때 염기성 담체에 비해 산성 담체인 제올라이트계 담체에 담지된 경우에 훨씬 높은 반응활성을 보여주고 있다. 특히 천연제올라이트에 담지된 니켈 촉매는 650℃의 반응온도에서 약 81% 메탄 전환율을 보여주고 있다. 또한 H-ZSM-5에 담지된 니켈 촉매도 비교적 높은 메탄 및 이산화탄소의 전환율을 보여주고 있다. 반면에 염기성 담체인 MgO나 CaO에 담지시킨 경우에는 매우 낮은 활성을 보여주고 있으며, La_2O_3에 담지된 니켈 촉매도 제올라이트에 비해서는 낮은 전환율을 보여주고 있다. 전체적으로 NZ > H-ZSM-5 > La_2O_3 > CaO > MgO의 순서로 활성이 나타났다. 이와 같은 결과는 제올라이트에 담지된 Ni 촉매를 사용한 Chang등[16]의 보고에서도 나타나듯이 제올라이트는 큰표면적과 잘 발달된 세공구조 및 이산화탄소에 대한 높은 흡착능력등으로 인해 이산화탄소의 환원반응에서 높은 활성을 보여주기 때문으로 생각된다. 한편 Masai등[17]에 의하면 제올라이트에 존재하는 산점은 금속 Ni의 분산도를 증가시킨다고 보고하고 있고, Huder[18]등에 의하면 담체가 가지는 산점이 메탄의 분해를 $CH_4 \rightarrow CH_3^- + H^-$와 같이 촉진시킴으로서 메탄의 활성화는 비교적 강한 산점에서 CH_3^-의 중간체를 거쳐 일어나는 것으로 보고되고 있다. 따라서 반응활성은 담체의 산점에 의해 영향을 받는 것으로 생각된다.

한편 여러 담체에 담지된 니켈 촉매에서 반응시간에 따른 메탄 및 이산화탄소의 전환율을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

CaO나 MgO를 담체로 사용한 경우에는 촉매의 비활성화가 급격히 진행되는 반면에 산성 담체인 천연제올라이트나 H-ZSM-5를 담체로 사용한 촉매에서는 반응시간이 길어지더라도 촉매의 비활성화가 느리게 진행되는 것을 볼 수 있다. 특히 천연제올라이트에서는 비활성화가 거의 일어나지 않는 것을 볼 수 있다. 이것은 일반적으로 염기성 담체에서 촉매의 비활성화가 느리게 진행되는 것으로 보고되고 있는 것과 다른 경향을 보여주고 있다. Guerrero-Ruiz등[19]에 의하면 염기성 담체는 고온에서 화학흡착된 CO를 안정화시켜 촉매의 비활성화의 한 원인으로 알려진 Boudouard 반응을 억제시킴으로서 촉매의 비활성화를 줄일 수 있다고 보고하고 있다. 그러나 본 연구의 결과에 의하면 촉매의 비활성화는 주로 메탄의 분해에 의해서 진행되고 Boudouard 반응과는 관계 없는 것으로 나타났다(3-4절). 한편 Hu등[20]에 의하면 Ni/MgO 촉매를 800℃ 고온에서 소성시켜 제조하면 NiO와 MgO간에 solid-solution 상태를 만들므로 비활성화를 억제할 수 있고, 높은 활성을 보여준다고 보고하고 있다. 그러나 본 연구에서는 비교적 저온에서 소성시켜 제조하였고 또한 비활성화가 빠르게 진행되는 것으로 보아 고온에서의 반응중에 금속 Ni 입자가 코크에 의해 쉽게 막혀버리거나 금속 Ni 입자가 담체 속에 파묻히기 때문으로 생각된다. 한편 La_2O_3에서는 초기활성은 매우 낮으나 반응이 진행됨에 따라서 활성이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Zhang

Table 1. Catalytic Activities of Supported Ni for the Reforming of CO_2 with CH_4

Catalyst	Conversion(%)		Yield(%)	
	CH_4	CO_2	H_2	CO
10wt% Ni/CaO	36.6	45.8	41.4	28.9
10wt% Ni/MgO	32.5	38.9	15.9	19.1
10wt% Ni/NZ	80.7	75.4	73.6	74.8
10wt% Ni/H-ZSM-5	76.3	75.7	66.5	68.4
10wt% Ni/La_2O_3	55.6	61.3	57.4	48.2

Reaction conditions : W = 0.2g, F = 100 ml/min, Ar / CH_4 / CO_2 = 3 / 1 / 1 /, T_R = 650℃. These values were obtained after 6 hr reaction.

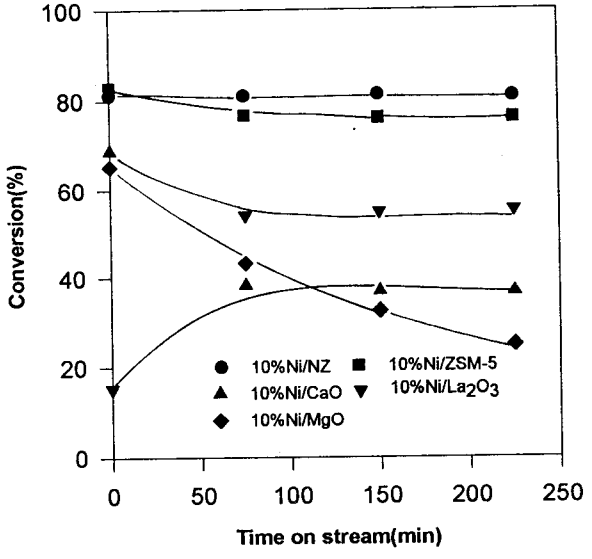


Fig. 1. The effect of time on stream on the conversion of methane over various supported nickel catalysts : GHSV = 30,000hr^{-1}, T_R = 650℃, Ar / CH_4 / CO_2 = 3 / 1 / 1.

등[21]의 연구결과와 잘 일치하고 있는데, Ni/La_2O_3 위에 새로운 니켈화합물과 탄소성분이 형성되는 유도기간을 가진 다음 메탄과 이산화탄소에 노출되기 때문으로 보고하고 있다. 따라서 이 때 형성된 새로운 니켈 성분과 탄소종이 반응성을 증가시키는데 매우 중요한 역할을 하기 때문으로 생각된다.

3.2. 담지율의 영향

천연 제올라이트를 담체로 하여 Ni을 담지비율을 달리하여 제조한 촉매에 대한 반응활성을 조사하여 결과를 Table 2에 나타내었다.

금속 Ni을 담지시키지 않은 천연 제올라이트 자체로서는 반응이 전혀 일어나지 않았고, Ni의 담지량이 증가함에 따라서 CH_4와 CO_2의 전환율이 점차 증가하다가 10wt% 이상으로 담지된 경우에는 전환율의 변화가 그다지 크지 않는 것을 볼 수 있다.

한편 Tang 등[13] 의하면 메탄의 이산화탄소에 의한 개질반응에서의 활성점은 금속 Ni이라고 보고되고 있다. 이러한 사실

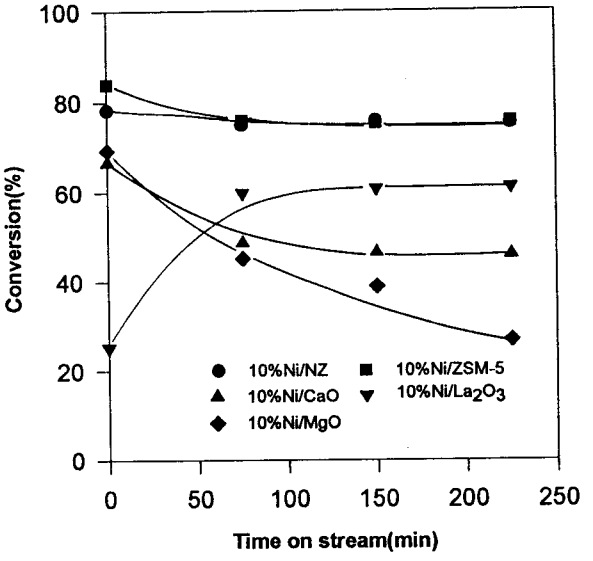


Fig. 2. The effect of time on stream on the conversion of carbon dioxide over various supported nickel catalysts: GHSV = 30,000hr^{-1}, T_R = 650℃, Ar / CH_4 / CO_2 = 3 / 1 / 1.

Table 2. The Effect of Loading of Ni on Natural Zeolite for the Reforming of CO_2 with CH_4

Catalyst	Conversion(%)		Yield(%)	
	CH_4	CO_2	H_2	CO
Natural Zeolite(NZ)	—	—	—	—[a]
4wt% Ni/NZ	31.5	31.5	25.4	27.1
7wt% Ni/NZ	70.6	71.2	67.5	65.4
10wt% Ni/NZ	79.2	79.2	77.3	75.8
13wt% Ni/NZ	82.8	89.9	77.1	81.4
16wt% Ni/NZ	84.5	82.3	80.5	83.1
19wt% Ni/NZ	81.0	77.6	79.1	81.7

Reaction conditions : W = 0.2g, F = 100 ml/min, Ar / CH_4 / CO_2 = 3 / 1 / 1 /, T_R = 700℃. These values were obtained after 6 hr reaction.
[a] : not detectable

은 앞의 X-선 회절분석의 결과에서도 나타나듯이 반응 후의 촉매는 전부 금속 Ni로 환원된 것으로부터 알 수 있다. 즉 Fig. 3에서 나타나듯이 산화물 형태의 NiO가 각각 42, 63 및 75°에서 (012), (101) 및 (110)의 결정면이 반응 후에는 45, 52, 및 76°에서 (111), (200) 및 (220)의 결정면을 노출된 Ni로 환원되었음을 알 수 있다.

또한 담지율을 달리하여 제조한 Ni / NZ 촉매들의 수소에 의한 승온환원상태를 알아보기 위해 TPR 실험을 행하여 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 순수한 천연제올라이트는 전혀 환원되지 않았고, 담지량이 증가함에 따라 환원되는 니켈산화물의 양이 증가하다가 10 wt% 이상에서는 전체적으로 환원되는 양이 별로 크게 늘어나지 않는 것을 볼 수 있다. 또한 담지량의 증가에 따라 낮은 온도에서 환원이 되는 부분의 peak가 커지는 것을 볼 수 있다. 따라서 앞에서도 언급한

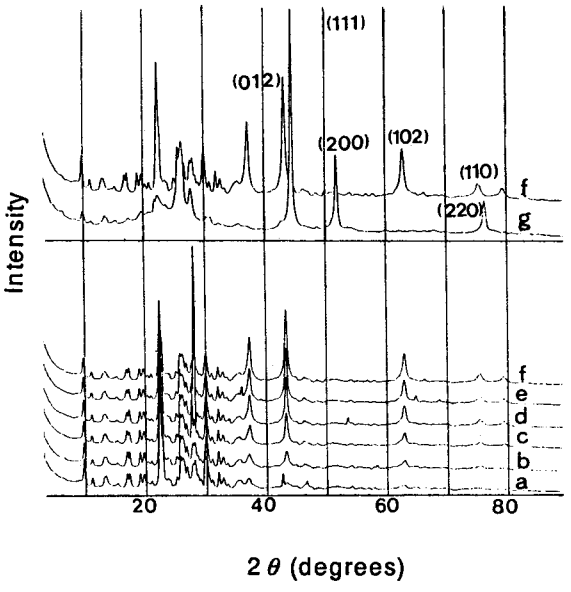


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of various loaded Ni/NZ catalysts : a) 4 wt%, b) 7 wt%, c) 10 wt%, d) 13 wt%, e) 16 wt%, f) 19 wt%, g) 19 wt% after reaction.

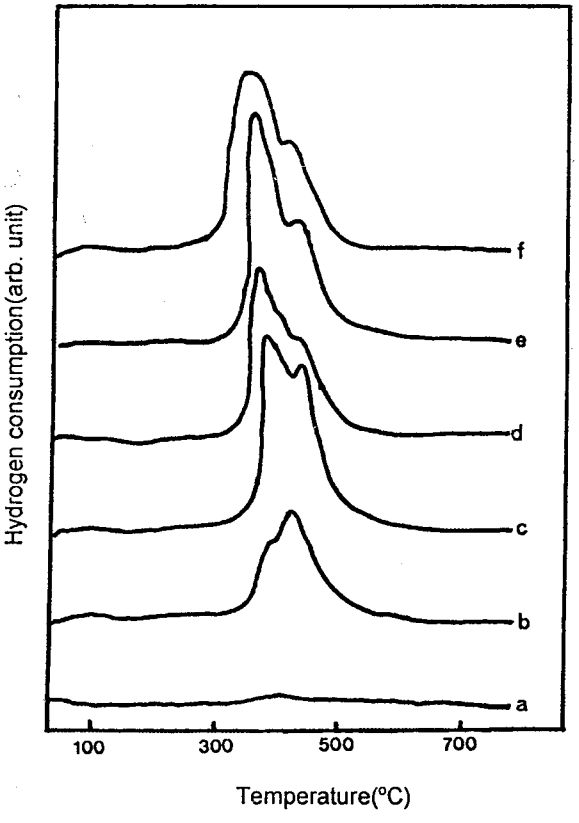


Fig. 4. Temperature programmed reduction spectra of Ni supported on NZ : a) NZ, b) 4 wt%, c) 10 wt%, d) 13 wt%, e) 16 wt%, f) 19 wt%

것처럼 메탄의 이산화탄소 환원반응에서 활성점은 금속 Ni이므로 담지율의 증가에 따라 환원이 용이한 니켈의 양이 증가함으로서 반응활성이 증가하는 것으로 생각된다. 이것은 Fig. 3의 X-선 회절분석 결과로서도 알 수 있는데, 즉 담지율이 증가함에 따라 NiO peak의 크기가 커지는 것을 볼 수 있다. 그러나 실제로 10wt% 이상 담지된 촉매에서는 담지된 금속 입자가 담체와 실제로 결합하지 못하고 자유롭게 움직이면서 서로 뭉쳐서 더 이상 활성점의 증가를 가져오지 못하는 것으로 생각된다.

한편 Vannice[22]에 의하면 메탄의 활성화 반응에서 반응활성은 입자의 크기에 민감하게 영향을 받으며 최적의 입자의 크기에서 최대의 활성을 보여준다고 보고하고 있다. 따라서 이와 같은 입자의 크기에 영향을 주는 금속 Ni의 dispersion이 촉매 활성에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서도 수소의 화학흡착에 의한 금속 Ni의 분산도를 측정해본 결과 4 wt% 이하로 담지된 경우에는 분산도가 거의 0에 가까웠고, 7 wt% 이상으로 담지된 경우에는 거의 2~3 정도의 값으로 일정한 값을 보여주었다. 실제로 본 연구에서 사용한 촉매에서는 분산도의 값이 활성에 영향을 미치기 보다는 금속 Ni 입자의 수에 의해 활성이 좌우되는 것으로 생각된다.

3.3. 반응조건의 영향

메탄의 이산화탄소 환원반응은 주로 600℃ 이상의 고온에서 일어나며 반응온도이외에 접촉시간이나 반응물의 몰비에 따라 생성물의 분포가 달라지는 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 13 wt.% Ni/NZ 촉매에 대하여 반응온도를 450~750℃, 공간속도를 12,000~150,000hr^{-1}, 분압의 비를 CH_4/CO_2 = 0.25~3의 범위에서 변화시켜 실험을 행하였다.

Fig. 5에서는 반응조건 725℃에서 장시간 반응시켰을 경우의 반응활성의 변화를 나타낸 것이다. 메탄과 이산화탄소의 전환율이 반응초기에는 각각 약 93%, 96%이고 37시간 이상의 장시간 반응에도 불구하고 전환율이 약 85%, 92%로서 나타났다. 오랜시간의 반응에도 불구하고 비교적 낮은 비활성화(deactivation)를 보여주고 있다. 이와 같은 촉매의 비활성화가 다른 문헌의 보고보다 느린 것은 반응 후에 생성되는 코크가 촉매의 활성점을 덮는 형태보다는 whisker형으로 성장하여 촉매의 활성점에 직접적인 영향을 주지 않기 때문으로 생각된다.

Fig. 6에서는 반응온도에 따른 메탄과 이산화탄소의 반응초기 전환율을 나타내었다. 여기서 공간속도가 30,000hr^{-1}로서 비교적 느릴 경우에는 개질반응이 평형전환율에 근접하는 높은 활성을 나타내었는데, 이러한 사실로 미루어 볼 때 어느 정도 이상의 반응조건에서는 몇가지의 문제점이 극복된다면 값싼 니켈 담지 촉매상에서 이산화탄소 환원반응이 충분히 적용가능함을 보여준다.

한편 반응온도가 750℃ 이상의 고온에서는 낮은 온도에 비해 촉매의 비활성화가 비교적 빠르게 진행되었다. 실제로 반응 6시간 후에는 전환율이 오히려 700℃의 경우보다 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 따라서 반응온도를 700℃ 부근으로 정하는 것이 높은 수율로 일산화탄소와 수소를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

반응물 CH_4/CO_2비의 변화가 메탄의 이산화탄소 환원반응에서 보이는 활성 및 선택도에 미치는 영향을 살펴보고 그 결과

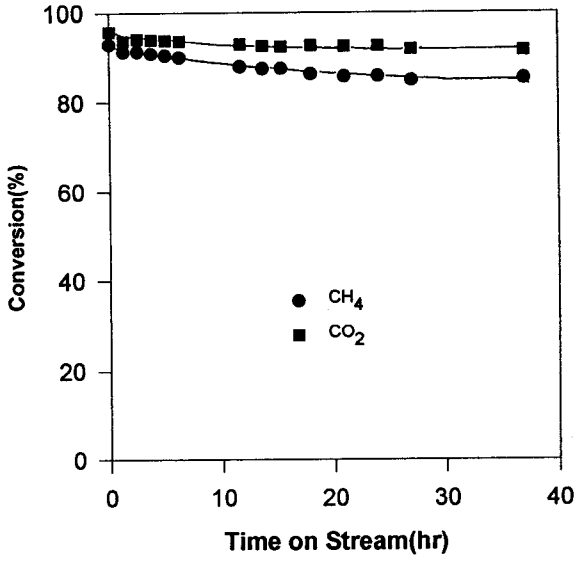


Fig. 5. The effect of time on stream on the conversion of CH_4 and CO_2 over 13wt% Ni/NZ catalyst : GHVS = 30,000 hr^{-1}, T_R = 725℃, Ar / CH_4 / CO_2 = 3 / 1 / 1.

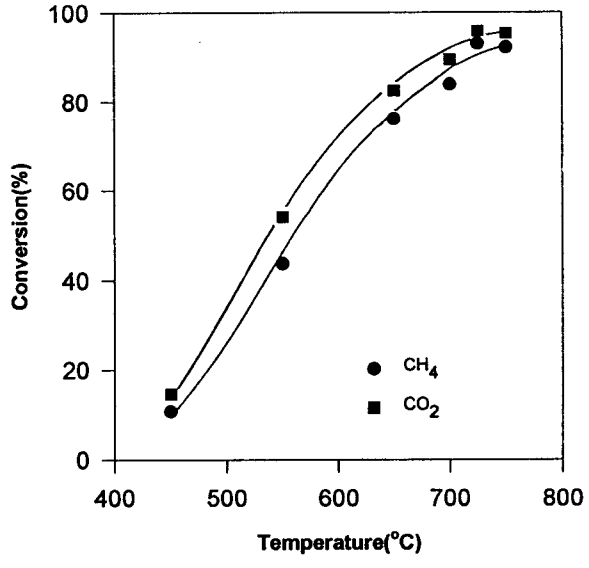


Fig. 6. The effect of reaction temperature on the conversion of CH_4 and CO_2 over 13wt% Ni/NZ catalyst : GHSV = 30,000hr^{-1}, Ar / CH_4 / CO_2 = 3 / 1 / 1.

를 Table 3에 나타내었다.

반응물의 비가 촉매의 반응활성에 매우 민감하게 영향을 미치는 것을 볼 수 있는데, 즉 반응물중 메탄의 농도가 높거나 이산화탄소의 농도가 높은 경우 낮은 농도의 반응물의 전환율은 증가하였으며 상대적으로 높은 농도의 반응물의 전환율은 감소하는 경향을 보였다. 특히 $CO_2/CH_4 \geq 3$이거나 $CO_2/CH_4 < 0.3$ 이하일 때에는 작은 농도의 반응물의 초기전환율은 거의 100%를 보여주었다. 이러한 결과는 Vernon 등의 보고와 유사한 거동을 보여주고 있다[12].

Table 3. The Effect of Reactant Ratio for the Reforming of CO_2 with CH_4 over 13wt% Ni/NZ Catalyst

CH_4/CO_2 Ratio	Conversion(%)		Yield(%)	
	CH_4	CO_2	H_2	CO
1/3	100.0	50.1	49.4	51.2
3/5	95.0	67.3	71.3	70.7
1/1	93.1	95.9	85.5	84.6
5/3	81.5	98.9	79.0	76.4
3/1	70.6	100.0	69.1	58.0

Reaction conditions : W = 0.2g, F = 100 ml/min, T_R = 725℃.
These values were obtained at initial state.

한편 생성물인 CO나 H_2의 수율은 CH_4/CO_2의 비가 1인 경우에 가장 큰 값을 나타내었다. 이것은 이산화탄소 환원반응에서 일어나는 부반응(수성가스화 반응)에 의해 생성되는 수소의 상대적인 농도와 밀접한 관련이 있으며 이산화탄소의 높은 활성화에너지에 기인하는 것으로 생각된다. 일반적으로 이산화탄소 개질 반응에서는 수소의 선택도가 일산화탄소의 선택도보다 큰데, 이것은 일산화탄소가 수증기와 반응하여 수성가스화 반응에 의해 CO_2와 수소로 전환되기 때문이다. 따라서 CO_2/CH_4의 비가 1보다 더 작은 경우에는 메탄의 분해에 의한 수소의 생성이 증가함에 따라 수소의 선택도가 더욱 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 이산화탄소 환원반응에서 생성되는 CO/H_2의 비는 개질반응기의 배기온도, 압력 및 반응물중의 H/C의 비를 알고 있는 경우 열역학적 계산에 의해 얻어진다. Gadalla[23] 등에 의해 제시된 열역학적 평형곡선에 의하면 CO_2/CH_4의 비율이 1.0이면 얻어지는 H_2/CO의 비도 1.0인 것으로 보고하고 있다.

한편 반응물의 비에 따른 반응시간과 메탄과 이산화탄소의 전환율을 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다.

전체적인 경향을 보면 이산화탄소의 분압이 증가하는 경우에는 촉매의 비활성화가 그다지 많이 일어나지 않지만, 메탄의 분압이 증가하는 경우에는 촉매의 비활성화가 급격히 진행되는 것을 볼 수 있다. 특히 CH_4/CO_2의 비가 3인 경우에는 초기에 촉매의 활성이 급격히 떨어져 약 20%의 메탄 전환율과 37%의 이산화탄소 전환율을 보이는 것을 볼 수 있다. 촉매의 코크의 생성원인으로는 메탄의 분해와 Boudouard 반응이 있는데, 650~750℃의 온도범위에서는 전자의 반응이 열역학적으로 유리한 것으로 알려져 있다[24]. 따라서 이와 같은 보고는 본 실험의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 즉 이것은 촉매의 비활성화를 촉진하는 코크의 침적원이 이산화탄소의 분해반응인 Boudouard반응에 의해 진행되지 않고, 주로 메탄의 분해반응에 의해 일어난다는 것을 의미하고 있다.

시간당 공간속도(GHSV)는 단위 촉매의 양(kg)에 대한 전체 반응물의 유속(l/hr)으로서 구하였다. 또한 공간속도를 변화시키기 위해 반응온도, 반응물의 분압 및 전체 반응물의 양은 일정하게 유지하면서 촉매의 충전량을 변화시켜 구하였다. 공간속도에 따른 접촉시간의 변화에 의한 메탄과 이산화탄소의 전환율을 구하여 Table 4에 나타내었다.

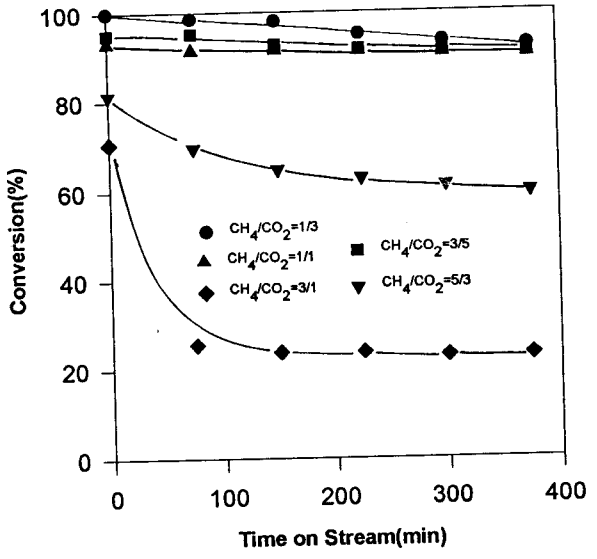


Fig. 7. The effect of CH_4/CO_2 ratio on the conversion of CH_4 over 13 wt% Ni/NZ as a function of time on stream : GHSV = 30,000hr^{-1}, T_R = 725℃.

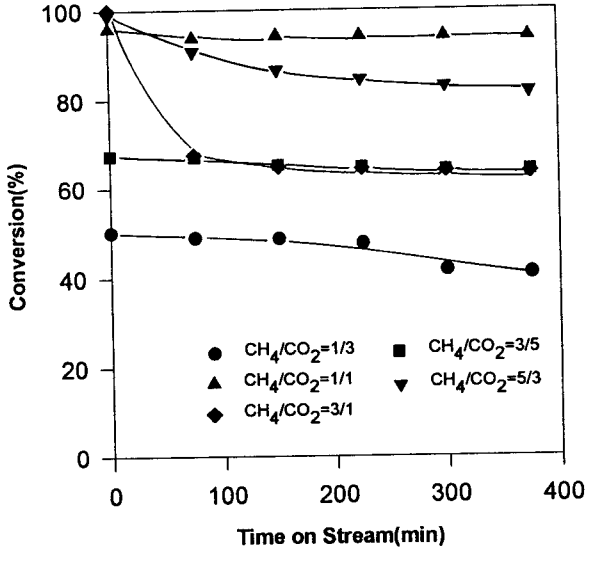


Fig. 8. The effect of CH_4/CO_2 ratio on the conversion of CO_2 over 13 wt% Ni/NZ as a function of time on stream : GHSV = 30,000hr^{-1}, T_R = 725℃.

전체적으로 보면 공간속도가 감소함에 따라 즉 접촉시간이 길어짐에 따라 메탄과 이산화탄소의 전환율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 공간속도 30,000hr^{-1} 이하에서는 전환율이 그다지 크게 증가하지 않는 것을 볼 수 있다. 이것은 공간속도 30,000hr^{-1}에서 이미 거의 평형전환율에 근접하였기 때문으로 생각된다. 또한 일산화탄소나 수소의 수율에서도 공간속도가 줄어듬에 따라 즉 접촉시간이 길어짐에 따라 점차 증가하다가 30,000hr^{-1} 이하의 값에는 정체하는 것으로 볼 수 있다.

Table 4. The Effect of Space Velocity for the Reforming of CO_2 with CH_4 over 13wt% Ni/NZ Catalyst

Space Velocity	Conversion(%)		Yield(%)	
(l/kg · hr)	CH_4	CO_2	H_2	CO
12,000	94.5	95.6	90.7	90.5
30,000	93.1	95.9	85.5	84.6
60,000	80.0	84.7	76.1	80.7
150,000	71.0	75.4	65.2	69.8

Reaction conditions : F = 100 ml/min, $Ar/CH_4/CO_2$ = 3/1/1, T_R = 725℃. These values were obtained at initial state.

3.4. 코크의 침적에 따른 촉매의 비활성화

메탄의 이산화탄소 환원반응에서 촉매의 비활성화를 촉진하는 이유는 세가지로 나누어지는데, 즉 1) 탄소의 침적, 2) 금속 니켈의 소결(sintering) 및 3) 담체에서 생긴 물질의 spillover를 통한 Ni 활성점의 피독 등이다[19]. 또한 이들은 담체의 성질이나 입자의 크기에 영향을 받는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서 사용한 촉매에서는 반응 후에 탄소의 침적에 따라 촉매의 색이 검은 색으로 변한 것을 볼 수 있었다. 따라서 촉매의 비활성화는 대부분 탄소의 침적에 따른 활성점의 소실에 기인하는 것으로 생각된다. 이러한 탄소원의 침적은 다음과 같은 반응으로부터 일어날 수 있다.

$$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2 \quad (1)$$

$$2CO \leftrightarrow C + CO_2 \quad (2)$$

$$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O \quad (3)$$

한편 본 연구에서 실제 실험한 반응온도인 600~750℃의 범위에서는 (1)의 반응이 가장 우세하고 (2)와 (3)의 경우는 오히려 역반응이 열역학적으로 유리해져 코크의 제거가 진행되기도 한다[19]. 따라서 촉매의 비활성화를 줄이기 위해 Yamazaki 등은 염기성 담체를 사용하면 산성인 CO_2를 흡착하여 (2)의 경우 즉 Boudouard 반응의 역반응의 속도를 증가시켜 코크의 생성을 억제시킬 수 있다고 보고되고 있다[25]. 그러나 본 연구에서는 오히려 염기성 담체에 담지된 촉매가 비활성화가 빠르게 진행되는 것을 볼 수 있는데, 이것은 위의 비활성화 원인에서 (2)에 의해서는 진행되지 않는 다는 것을 의미한다. 그리고 (3)의 경우도 이산화탄소의 개질반응에서는 거의 일어나지 않는 것으로 보고되고 있다[22]. 또한 반응물의 비를 변화시켜 실험한 3.3절에서 나타난 것처럼 이산화탄소의 비가 증가하는 하는 경우에는 촉매의 비활성화가 거의 일어나지 않았으나 메탄의 비가 증가하는 경우에는 촉매의 비활성화가 빠르게 진행되었다. 따라서 천연제올라이트에 담지된 Ni 촉매에서의 이산화탄소 환원반응에서는 주로 메탄의 분해에 의한 탄소의 침적이 일어나는 것으로 생각된다.

실제로 탄소의 침적을 알아보기 위해 반응 후의 촉매를 DTA를 이용하여 열분석을 행하였다. 100~1000℃의 온도 범위에서 공기분위기하에서 수행된 열분석의 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

그림에서 나타나듯이 500~700℃의 온도범위에서 발열곡선

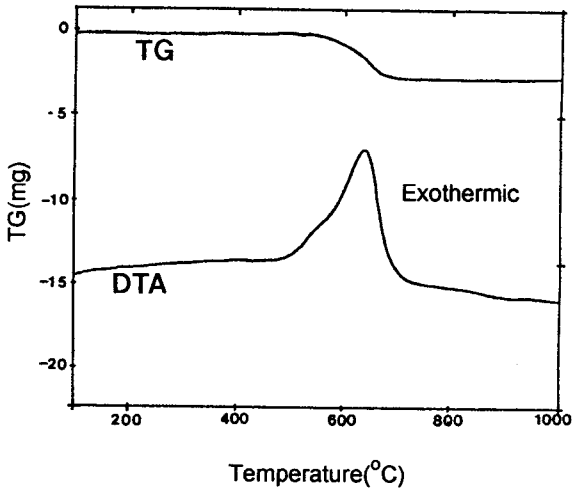


Fig. 9. DTA and TG diagrams of coke-deposited 13 wt% Ni/NZ after CO_2 reforming with CH_4 for 37hrs : heating rate = 10 K/min in air.

과 함께 무게감소가 일어나는 것을 볼 수 있는데, 이것은 Kim [26] 등의 결과와 잘 일치하고 있으며, 반응 후 침적된 탄소가 산소와 반응하여 CO_2로 바뀌어 날라가기 때문으로 생각된다.

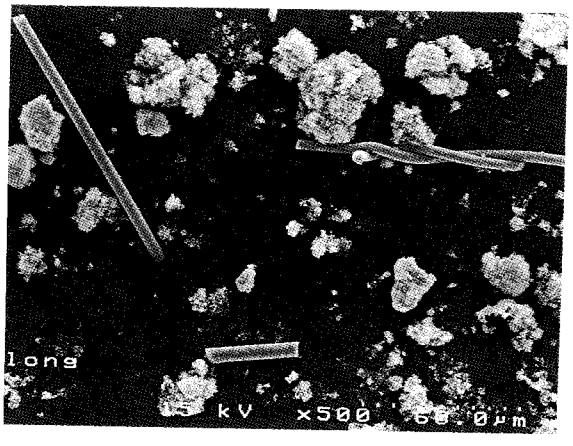
한편 천연제올라이트에 담지된 니켈 촉매에서 이산화탄소의 개질반응에서는 촉매의 비활성화가 상당히 느린 속도로 진행되고 있음을 볼 수 있다(Fig. 5). 즉 37시간 반응 후에도 약 8% 정도의 메탄 전환율이 감소한 것을 볼 수 있다. MgO나 CaO에 담지된 니켈 촉매에 비해서는 비활성화 속도가 매우 느린 것으로 생각된다. 즉 코크의 침적에 불구하고 촉매의 비활성화의 속도는 매우 느리게 진행되었다고 볼 수 있다.

이산화탄소 환원반응에서 생성되는 코크는 반응후 활성점을 덮음으로서 촉매의 활성을 급격히 떨어뜨리는 경우(encapsulating carbon)와 활성점의 한쪽면에서 whisker 모양으로 성장하여 촉매의 활성점에 직접적인 영향을 주지 않는 두 가지 형태의 탄소가 생성되는 것으로 보고되고 있다[27]. 후자의 경우에는 많은 양의 코크의 침적에도 불구하고 활성점의 봉쇄는 매우 낮은 비율로 진행되기 때문에 촉매의 비활성화는 느린 속도로 진행되게 된다. 따라서 천연 제올라이트에 담지된 니켈 촉매에서는 장시간 반응 후에도 촉매의 비활성화 속도가 느린 것은 후자의 경우처럼 침적된 코크는 whisker 형태로 침적되어 촉매의 비활성화 속도를 늦추기 때문으로 생각된다. 이러한 사실은 반응 전 및 반응 후 촉매를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과인 Fig. 10에서도 잘 설명되고 있다. 반응 전의 촉매에 비해 반응 후의 촉매는 막대기 모양의 코크가 성장하였음을 잘 보여주고 있다.

4. 결 론

메탄에 의한 이산화탄소 환원반응을 여러 가지의 담체에 담지된 니켈 촉매를 사용하여 수행하여 이들의 활성과 생성물의 수율에 영향을 미치는 인자들에 대해 조사하였으며, 촉매의 비활성화에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(a)



(b)

Fig. 10. SEM image for 13wt% Ni/NZ catalyst : a) fresh oxide, b) after CO_2 reforming at 725℃.

1) 여러 가지의 담체 중에서 산성 담체가 반응활성이 좋았으며, 염기성 담체에 비해 촉매의 비활성화의 속도가 느리게 진행되었다. 또한 천연제올라이트에 담지된 니켈 촉매가 가장 활성이 좋았다.

2) 천연제올라이트에 담지된 니켈 촉매의 담지율이 증가함에 따라 활성이 증가하였고, 10 wt% 이상으로 담지된 경우에 촉매활성이 그다지 크게 변하지 않았다.

3) 천연제올라이트에 담지된 니켈 촉매의 비활성화는 비교적 느린 속도로 진행되었으며, 반응온도의 증가에 따라 활성이 증가하였고 750℃에서는 촉매의 비활성화가 비교적 빠르게 일어났다.

4) 반응물중 메탄과 이산화탄소의 비에 따라 전환율 및 생성물의 수율이 크게 영향을 받았으며, CH_4/CO_2의 비가 1일 때 가장 높은 수소 및 일산화탄소의 수율을 나타내었다.

5) 촉매의 비활성화는 반응에서 생기는 코크의 침적에 기인하는 것으로 생각되며, 코크는 주로 메탄의 분해에 의해서 생성되었고 코크의 형상은 whisker형으로 촉매의 비활성화를 느린 속도로 일어나게 하였다.

감 사

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다

참 고 문 헌

1. S. E. Park and J. S. Chang, Catalysis, **7**, 32(1992).
2. D. Gavin and C. Bower, Proc. 1st Papan-Ec, 96(1991).
3. T. A. Chubb, Sol. Energy, **24**, 341(1980).
4. J. T. Richardson and S. A. Paripatyadar, Appl. Catal., **61**, 293(1990).
5. S. Teuner, Hydro. process, **64**, 106(1985).
6. D. M. Bibby, C. D. Chang, R. F. Howe, and S. Yurchak, Methane Conversion, Elsevier, Amsterdam, 1988.
7. W. M. Ayers(Ed.), Catalytic Activation of CO_2, ACS Symp. Ser, American Chemical Society, Washington DC, 1988.
8. J. S. H. Parera, J. W. Couves, G. Sanker, and J. M. Thomas, Catal. Lett., **11**, 219(1991).
9. M. Levy, R. Rubin, H. Rosin and R. Revutan, Energy, 749(1993).
10. J. R. Rostrup-Nielsen & J. H. Bak Hansen, *J. Catal.*, **144**, 38(1993).
11. A. T. Ashcroft, A. K. Cheeltham, M. L. H. Green and D. F. Vermon, Letters to Nature, 352(1991).
12. D. F. Vermon, M. L. H. Green, A. K. Cheertham and A. T. Ashcroft, Catal. Today, **13**, 417(1994).
13. S. B. Tang, F. L. Qiu and S. J. Lu, ibid, **24**, 253(1995).
14. H. M. Swaan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin and C. Mirodatos, ibid, **21**, 571(1994).
15. K. Fujimoto and L. Shikada, Appl. Catal., **31**, 13(1987).
16. J. S. Chang, S. E. Park, and H. Chon, Appl. Catal., A, **145**, 111(1996).
17. M. Masai. et al., Stud. Surf. Sci. Catal., **36**, 67(1984).
18. K. Huder, Chem. Ing. Tech., **63**, 376(1991).
19. A. Guerrero-Ruiz, A. Sepulveda-Escribano, and I. Rodriguez-Ramos, Catal. Today, **21**, 545(1994).
20. Y. H. Hu and E. Ruckenstein, Catal. Lett., **43**, 71(1997).
21. Z. Zhang and X.E. Verykios, *J. Chem. Soc. Chem.* Commun., 71(1995).
22. M. A. Vannice, *J. Catal.*, **44**, 152(1976).
23. A. M. Gadalla and B. Bower, Chem. Eng. Sci., **43**, 3049 (1988).
24. J. T. Richard, "Principles of Catalyst Development", Plenum Press, New York, 221(1989).
25. O. Yamazaki, T. Nozaki, K.. Omata and K. Fujimoto, Chem. Lett., 1953(1992).
26. G. J. Kim, D. S. Cho, K. H. Kim, and J. H. Kim, Catal. Lett., **28**, 41(1994).
27. J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, A. T. Ashcroft and P. D. Battle, Catal. Lett., **22**, 299 (1993).