

## Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 이산화탄소에 의한 프로판의 개질

김 경 훈 · 김 종 화 · 장 성 진 · 박 대 원

부산대학교 공과대학 화학공학과 생산기술연구소  
(1997년 1월 3일 접수, 1997년 5월 29일 채택)

### Reforming of Propane by Carbon Dioxide using Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts

K. H. Kim, J. H. Kim, S. C. Chang, and D. W. Park

Dept. of Chem. Eng. RIIT, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea  
(Received January 3, 1997, Accepted May 29, 1997)

**요 약 :** 본 연구는 펄스 반응기 및 고정층 연속반응기를 사용하여  $\gamma$ -알루미나에 담지된 니켈촉매상에서 이산화탄소에 의한 프로판의 개질반응 특성을 고찰한 것이다. Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매가 NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매보다 CO<sub>2</sub>의 해리능력과 프로판의 개질 능력이 우수한 것으로 나타났다. 프로판과 CO<sub>2</sub>의 혼합물에 산소를 추가한 결과 프로판의 전환율이 증가하였고 표면의 탄소침적도 감소함을 알 수 있었다. Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 기계적 혼합 촉매는 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>자체보다 촉매의 활성이 오래 유지되었고 두 상의 협동에 의한 상승효과(synergistic effect)가 관찰되었다.

**Abstract :** Reforming of propane by carbon dioxide using Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was carried out in a pulse or continuous fixed bed reactor. Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed higher dissociation ability of CO<sub>2</sub> than NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the former exhibited higher conversion of propane than the latter. The presence of oxygen in the reaction mixture of propane and CO<sub>2</sub> increased the conversion of propane and reduced the amount of carbon deposit on the catalyst surface. Mechanical mixture catalyst of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed higher stability to deactivation than Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> itself. The synergistic effect between Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was also observed in this study.

#### 1. 서 론

이산화탄소의 온실효과에 의한 지구온난화 현상은 전 세계적으로 매우 심각한 문제로 대두되고 있어서 이산화탄소의 효율적 분리와 재활용은 대단히 중요한 과제이다. 이산화탄소를 촉매환원하는 방법으로는 CO<sub>2</sub>의 수소화에 의한 메탄올 합성[1-3], 탄화수소의 CO<sub>2</sub> 개질[4, 5], CO<sub>2</sub> 탈알킬화 반응[6] 등이 연구되고 있는데 이들은 CO<sub>2</sub>의 화학적 고정화를 위한 기술로서 많은 관심을 모으고 있다.

그러나 CO<sub>2</sub>의 수소화 반응에는 수소를 값싼 가격으로 공급해야 하므로 또다시 많은 에너지가 필요하게 되어 태양열 등 저렴한 에너지를 이용한 물의 전기분해 기술

이 확립되어야만 하는 문제가 남아있다. 이런 관점에서 보면 저급 알칸인 CH<sub>4</sub>나 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>을 CO<sub>2</sub>로 개질하여 유용한 물질을 생산하는 것은 이산화탄소의 재활용과 LNG 및 LPG의 효율적 이용이라는 두가지 측면에서 매우 흥미있는 일이다. 특히 CH<sub>4</sub>이나 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>을 CO<sub>2</sub>로 개질하면 수증기 개질의 경우보다 생성되는 H<sub>2</sub>/CO의 비가 낮아 과잉의 수소를 첨가하지 않아도 직접 Fisher-Tropsch 공정의 원료로 사용될 수 있는 장점을 가지고 있다. 메탄에 의한 이산화탄소의 촉매환원에 관해서는 비교적 많은 연구가 수행되어 Rh, Ru, Pd, Pt 등의 귀금속 촉매[7-8]와 Ni 촉매[9]가 활성이 우수한 것으로 보고되어 있다.

이와는 달리 프로판에 의한 이산화탄소의 촉매환원에

관한 연구는 일본에서 최근에 시작되어 초보적인 단계이다[10-12]. 열역학적 자료를 근거로 탄화수소에 의한 이산화탄소 촉매환원 반응의 표준자유에너지 변화를 계산한 결과에 의하면  $\Delta G$ 가 음의 값을 갖는 온도가 메탄의 경우 640°C 이상이고 프로판은 485°C 이상인 것으로 알려져 있다. 따라서 프로판으로 이산화탄소를 환원시키는 것이 메탄보다 낮은 에너지를 요구하므로 에너지 활용면에서 유리하다. 본 연구진이 이전에 발표한 연구결과에 의하면 금속산화물 중에서 NiO와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 프로판에 의한 이산화탄소의 환원에 활성이 좋은 것으로 나타났고, 반응중에 촉매표면에 많은 양의 탄소가 침적되며 NiO는 부분적으로 Ni로 환원됨을 알 수 있었다[13].

본 연구에서는 Ni를 알루미늄에 담지시킨 촉매를 제조하여 펄스 반응기에서 CO<sub>2</sub> 해리실험과 CO<sub>2</sub>에 의한 프로판의 개질실험을 실시하고, 반응물에 산소를 첨가하여 프로판의 전화율과 침적탄소의 양에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매에 대한 반응 특성을 비교하였고, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 기계적 혼합물 촉매를 사용하여 Ga의 조촉매로서 이용가능성을 검토하였다.

## 2. 실험

본 실험에 사용한 nickel nitrate (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Hayashi pure), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich) 등은 상업용 제품을 사용하였고, Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 통상의 incipient wetness 법으로 제조한 후 공기분위기에서 650°C로 3시간 동안 소성하고 다시 수소분위기에서 600°C에서 3시간 환원하여 반응에 사용하였다. NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 환원과정을 거치지 않은 상태의 것을 의미한다. 한편 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 기계적 혼합물 촉매는 각각 이들의 일정량을 취하여 n-pentane에 분산시킨 후 약 10분동안 격렬하게 교반한 다음 용매를 제거하고 80°C에서 12시간동안 건조시켜 제조하였다. 이 촉매는 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 표시하였다.

펄스 반응실험과 이산화탄소의 해리실험은 펄스반응기에서 실시하였다. 반응기는 외경 1/4 inch, 길이 30 cm의 스테인레스 관을 사용하였고, 반응기 내부의 촉매층에 설치한 직경 1/16 inch의 열전쌍으로 반응온도를 조절하였다. 펄스반응기에서는 촉매 0.5g을 사용하여 500°C에서 24.2  $\mu$ mol의 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>과 24.2  $\mu$ mol의 CO<sub>2</sub> 혼합물을 펄스로 반응기에 통과시켜 생성물인 CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>와 미반응 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CO<sub>2</sub>의 농도를 분석하였다. 이산화탄소의

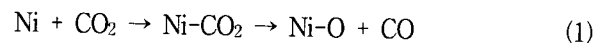
해리실험은 48.4  $\mu$ mol의 순수한 CO<sub>2</sub> 가스를 사용하여 해리생성물인 CO와 O<sub>2</sub> 그리고 미반응 CO<sub>2</sub>의 양을 가스스크로마토그래프(HP5890A)로 분석하였다. 연속반응 실험은 프로판과 CO<sub>2</sub>의 비를 1:3으로 고정시켜 진행하였고, GHSV도 40000/h로 일정하게 유지하였다. 산소를 첨가한 실험에서는 산소의 분압을 프로판의 20 vol%로 고정하여 실시하였다.

반응생성물 중에서 H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>는 activated carbon 칼럼으로 분석하였고, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>와 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>은 activated alumina 칼럼을 사용하여 분석하였다. 반응실험에 사용한 촉매의 표면에 침적된 탄소의 양을 측정하기 위한 승온표면반응(Temperature Programmed Surface Reaction) 실험에서는 반응기의 온도를 40°C까지 내리고 헬륨을 30분 동안 흘려서 기상에 존재하는 반응물과 생성물을 제거한 후 순수한 수소 분위기에서 10°C/min로 승온하면서 발생하는 CH<sub>4</sub>를 질량분석기(VG Quadrupole)로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. CO<sub>2</sub> 해리실험

10 wt% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 소성만 거친 NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 각각 0.25 g씩 사용하여 펄스반응기에서 48.4  $\mu$ mol의 CO<sub>2</sub> 펄스를 통과시켜 CO<sub>2</sub>의 전환율과 CO<sub>2</sub>의 해리에 의한 CO 및 O<sub>2</sub>의 생성량을 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서도 약간의 CO<sub>2</sub> 해리가 일어남을 알 수 있고, CO의 발생량은 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 훨씬 많이 나타났다. 금속 니켈에 의한 CO<sub>2</sub>의 해리는 식 (1)과 같이 먼저 CO<sub>2</sub>가 Ni 표면에 흡착된 후 CO를 발생시키고 해리된 산소 원자가 Ni에 흡착되는 것으로 알려져 있다[12].



따라서 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 펄스가 진행됨에 따라 CO의 생성량이 감소하는 것은 금속 니켈이 일부 산화되기 때문으로 판단된다. 한편 CO<sub>2</sub>의 해리에 의해서 생성되는 CO는 다음 식과 같이 고온에서 탄소와 산소로 해리할 수도 있다. 그러나 본 실험에 사용한 촉매에 산소 펄스를 통과시켜 발생하는 CO<sub>2</sub>의 양을 조사하였으나 그 양은 무시할 수 있을 정도로 적었다. 이와 같은 실험결과는 Pd를 여러가지 담체에 담지시켜 CO<sub>2</sub>의 해리실험을 수행한 Eldöhelyi 등[14]의 연구결과에서도 관찰되었다.



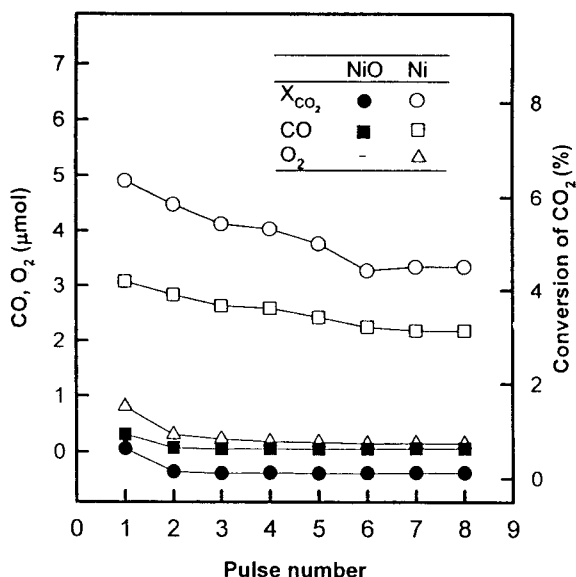
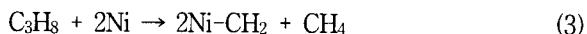


Fig. 1. CO<sub>2</sub> conversion and amount of CO and O<sub>2</sub> formed in carbon dioxide pulse for NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at 500°C. Amount of CO<sub>2</sub> in each pulse was 48.4  $\mu$ mol.

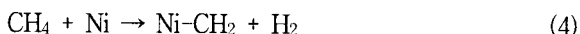
3.2. 펄스 반응 실험

10 wt % Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 0.125 g을 사용하여 24.2  $\mu$ mol의 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>과 24.2  $\mu$ mol의 CO<sub>2</sub>의 혼합물 펄스에 대한 펄스 반응 실험을 수행하여 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>과 CO<sub>2</sub>의 전환율을 Fig. 2에 나타내었다. 펄스가 진행됨에 따라 CO<sub>2</sub>의 전환율은 계속 증가하고 있으나 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 전환율은 4번째 펄스까지는 증가하다가 그 이후부터 감소하였다.

실리카에 담지된 니켈 촉매를 이용한 Sodesawa 등 [12]의 연구에 의하면 CO<sub>2</sub>에 의한 프로판 개질 반응의 속도 결정 단계는 프로판이 Ni에 해리흡착하는 과정(식 (3))인 것으로 알려져 있다.



또한 이 때 생성되는 CH<sub>4</sub>는 식 (4)와 같이 반응하여 Ni-CH<sub>2</sub> 형태로 흡착된다.



Ni-CH<sub>2</sub>는 CO<sub>2</sub> 또는 수증기와 반응하여 CO와 H<sub>2</sub>를 생성한다.

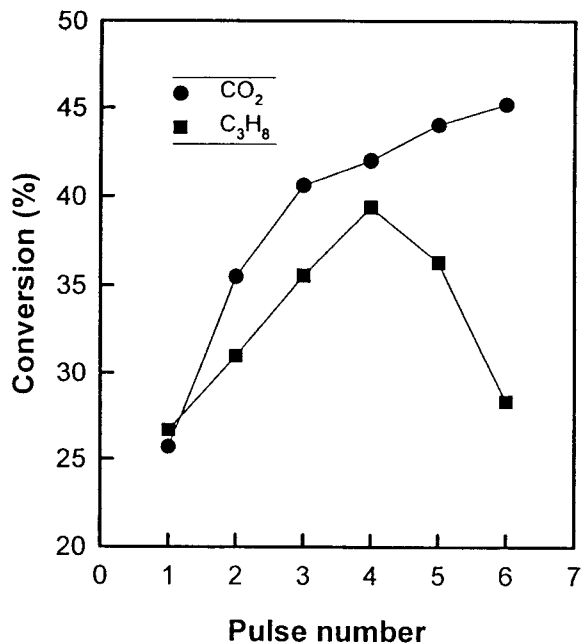
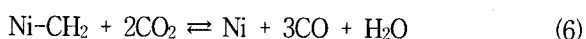
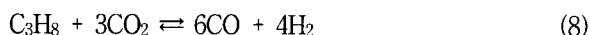


Fig. 2. The Conversion of CO<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> in pulse reaction with Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 500°C (Composition of pulse : 24.2  $\mu$ mol C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 24.2  $\mu$ mol CO<sub>2</sub>).

식 (3)-(7)으로 부터 CO<sub>2</sub>에 의한 프로판의 개질 반응은 총괄적으로 식 (8)과 같이 나타낼 수 있다.



한편 CO<sub>2</sub>는 식 (5)와 (6)에 의해서 소모되고 앞에서 실시한 CO<sub>2</sub>의 해리실험에서도 밝혀진 바와 같이 식 (1)에 의해서도 소모된다. 따라서 본 실험의 경우처럼 동일 몰수의 프로판과 CO<sub>2</sub>를 사용한 펄스반응에서는 CO<sub>2</sub>의 전환율이 프로판의 전환율보다는 높은 것으로 예상된다. 앞에서 제시한 식 (8)의 화학양론적 반응만 일어날 경우 동일 몰수의 프로판과 CO<sub>2</sub>를 사용한 본 실험에서는 프로판의 전환율이 1/3일 때 CO<sub>2</sub>는 완전히 소모될 것으로 예측할 수 있다. 그러나 본 반응이 진행되는 동안 식 (9)와 같이 프로판의 해리에 의하여 코크가 형성될 수 있고 [12], 또한 형성된 코크는 산소나 물에 의하여 CO<sub>2</sub> 형태로 제거될 수 있는 등 여러 가지 다른 반응이 함께 일어날 수 있으므로 프로판의 전환율이 1/3보다 큰 경우에도 CO<sub>2</sub>의 전환율은 1이 아님을 나타내고 있다.



Fig. 2에서 관찰되는 프로판 전환율의 감소는 다른 연구자들의 결과와 마찬가지로 탄화수소의 분해에 의하여 촉매표면에 코크가 형성되기 때문으로 판단된다 [15]. 한편 프로판의 전환율이 감소하는 시점에서도 CO<sub>2</sub>의 전환

율은 상승하고 있으나 이 경우에도 CO<sub>2</sub>의 전환율이 프로판 전환율의 3배 보다는 작은 값을 나타내고 있다. 펄스 반응에서 생성되는 CO와 H<sub>2</sub>를 Fig. 3에 나타내었는데 CO의 생성량이 H<sub>2</sub>보다는 약간 많지만 식 (8)의 화학량론비인 1.5배보다는 작아서 여러 가지 다른 반응이 일어남을 예측할 수 있다.

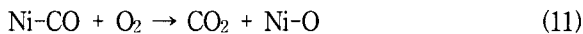
### 3.3. 산소의 영향

식 (10)에 나타난 프로판의 부분산화 반응은 발열 반응이고, 식 (8)의 CO<sub>2</sub>에 의한 프로판의 개질 반응은 흡열반응으로 알려져 있다.

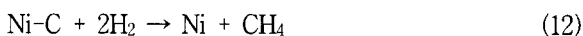


열역학적으로 중립적인 조건에서의 조업가능성을 조사하기 위하여 10 wt% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대하여 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>과 CO<sub>2</sub> 그리고 산소를 함께 연속적으로 통과시키면서 500°C에서 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이것은 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>과 CO<sub>2</sub>의 비를 1:3으로 유지시키면서 산소를 프로판의 20 vol.%로 추가 공급한 경우와 산소가 공급되지 않은 경우에 대하여 시간에 따른 프로판의 전환율을 나타낸 것이다. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>의 몰비를 1/3/0.2로 실험한 경우의 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 전환율이 산소를 첨가하지 않은 경우보다 높은 것으로 나타났는데 이것은 산소에 의하여 식 (10)의 반응이 함께 일어났기 때문으로 판단된다.

그러나 Fig. 5에 나타난 CO<sub>2</sub>의 전환율은 산소가 존재하는 경우가 더 낮은 값을 보였다. 이는 식 (8)이나 식 (10)에서 생성되어 Ni 표면에 흡착되어 있던 CO가 반응식 (11)에 의하여 CO<sub>2</sub>를 일부 생성하기 때문으로 판단된다.



반응실험이 끝난 촉매를 40°C까지 온도를 내려서 헬륨을 30분 동안 흘려서 기상에 존재하는 반응물과 생성물을 제거한 후 H<sub>2</sub>를 이용하여 승온표면반응(Temperature Programmed Surface Reaction) 실험을 행하여 CH<sub>4</sub>의 발생량을 질량분석기로 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이때 관찰되는 CH<sub>4</sub>는 식 (12)에 의하여 생성되므로 침적된 탄소의 양을 간접적으로 나타내고 있다.



반응물에 O<sub>2</sub>가 포함되는 경우가 O<sub>2</sub>가 포함되지 않은 경우에 비하여 CH<sub>4</sub>의 발생량이 적은 것으로 보아 반응물에 O<sub>2</sub>가 포함되면 촉매표면에 침적되는 탄소의 양이

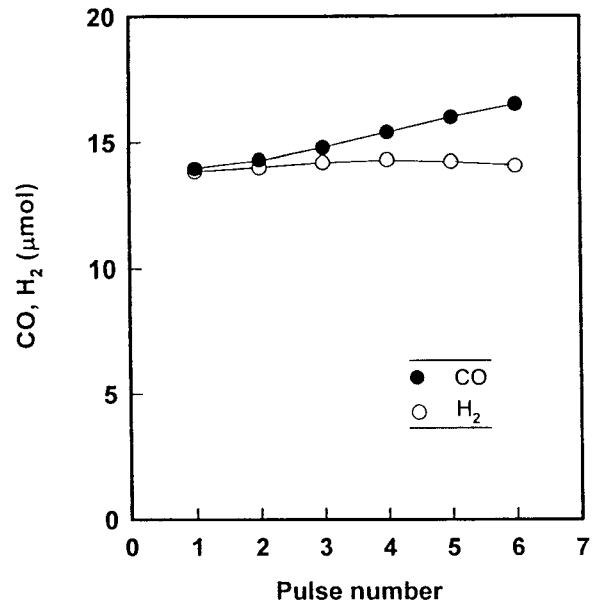


Fig. 3. Amount of CO and H<sub>2</sub> formed in pulse reaction with Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 500°C (Composition of pulse: 24.2 μmol C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 24.2 μmol CO<sub>2</sub>).

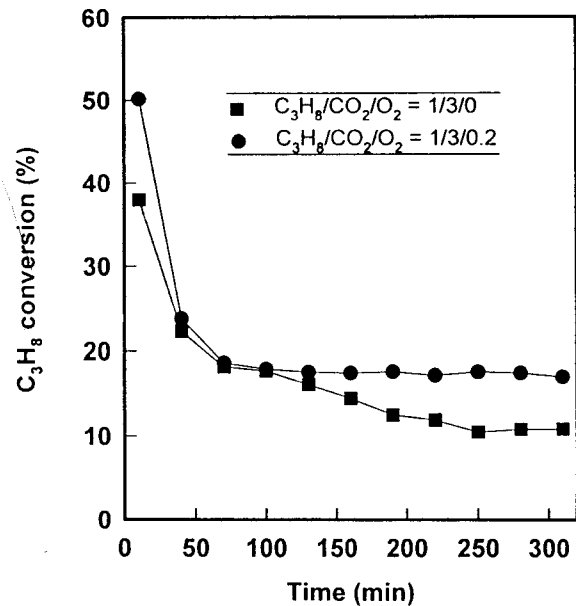


Fig. 4. Effect of oxygen on the conversion of propane with Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 500°C (Reactant composition: 6.25% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 18.75% CO<sub>2</sub>).

감소하는 것으로 판단된다. 이는 반응물에 포함된 O<sub>2</sub>가 촉매표면에 침적된 탄소와 반응식 (13)에 의하여 CO<sub>2</sub>를 생성하여 탄소생성을 억제하기 때문으로 생각된다.



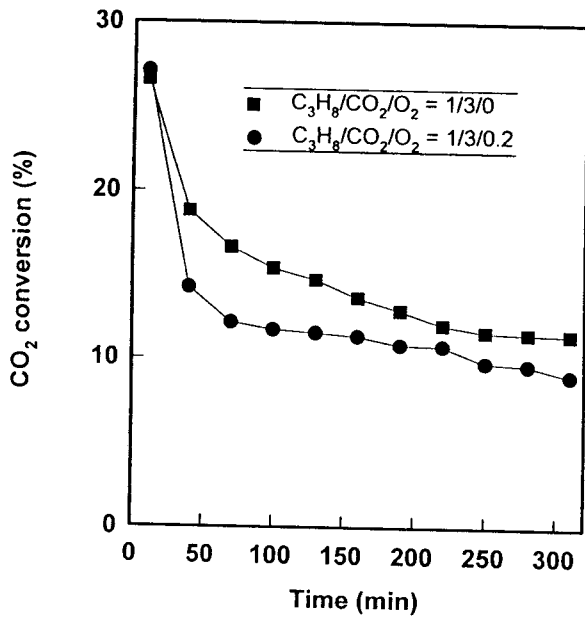


Fig. 5. Effect of oxygen on the conversion of carbon dioxide with Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 500°C (Reactant composition : 6.25% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 18.75% CO<sub>2</sub>).

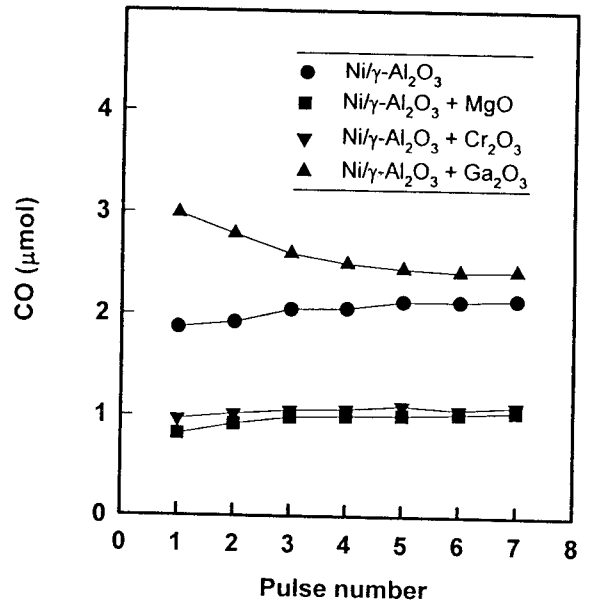


Fig. 7. The amount of CO formed in the dissociation of carbon dioxide pulses with mixtures of Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and pure metal oxides at 500°C. Amount of CO<sub>2</sub> in each pulse was 48.4 μmol.

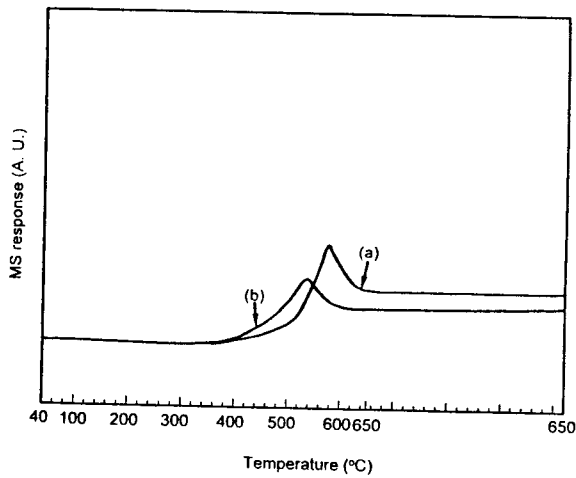


Fig. 6. Amount of CH<sub>4</sub> in MS spectra H<sub>2</sub>-TPSR with Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst ((a): without oxygen, (b) : with oxygen).

### 3.4. Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 금속산화물의 기계적 혼합촉매의 특성

Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 시간이 경과함에 따라 활성이 급격히 감소하는 경향을 보이고 있어 이와 같은 촉매의 비활성화 현상을 극복하기 위하여 다른 금속산화물 촉매와의 기계적 혼합촉매를 제조하여 그 특성을 고찰하였다.

10% Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 자체와 기계적 혼합물촉매 (10% Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 금속산화물(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO)을 중량 비로 1:1로 혼합한 촉매)에 대하여 펄스 반응기에서 CO<sub>2</sub> 해리실험을 행한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이들 기계적 혼합촉매에 대한 펄스 실험에서 CO 발생량의 순서는 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO 촉매의 순으로 나타났다. 이전의 연구결과 [13]에서 촉매의 CO<sub>2</sub> 해리능력과 이산화탄소에 의한 프로판 개질반응의 활성은 직접적인 관계가 있는 것으로 판단되었으므로 금속산화물 조촉매의 가능성을 검토하기 위한 추후의 연속반응 실험은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합 촉매에 대하여 실시하였다.

10 wt % Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.125 g과 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.125 g의 기계적 혼합물촉매를 이용하여 500°C에서 5시간 동안 연속 반응을 실시하여 순수한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 0.25 g 사용한 실험 결과와 비교하였다. Fig. 8은 각 촉매의 시간에 따른 프로판의 전화율을 나타내고 있다. Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합촉매의 프로판 전화율은 Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와는 달리 초기의 급격한 감소 현상이 관찰되지 않았고, 약 2.5시간 후에는 혼합촉매의 전화율이 순수한 Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 높게 유지됨을 보이고 있다. 또한 혼합촉매의 프로판 전화율은 Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산술평균값보다 높게 나타나 단순한 혼합효과가 아닌 두 촉매

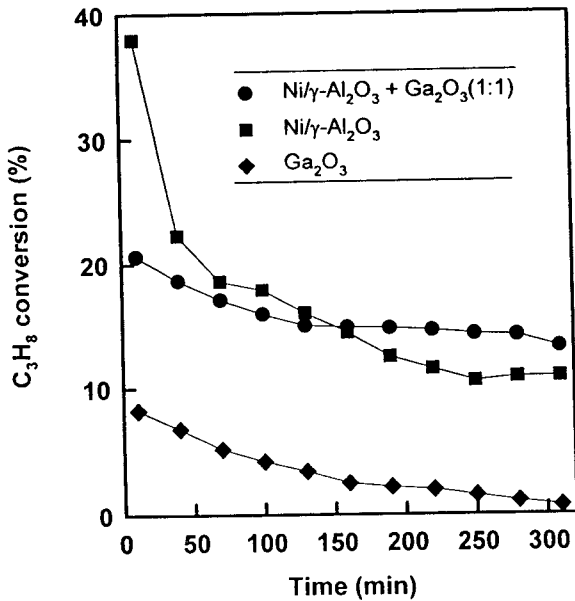


Fig. 8. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion over various catalysts at 500°C (Reactant composition : 6.25% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 18.75% CO<sub>2</sub>, 75% He).

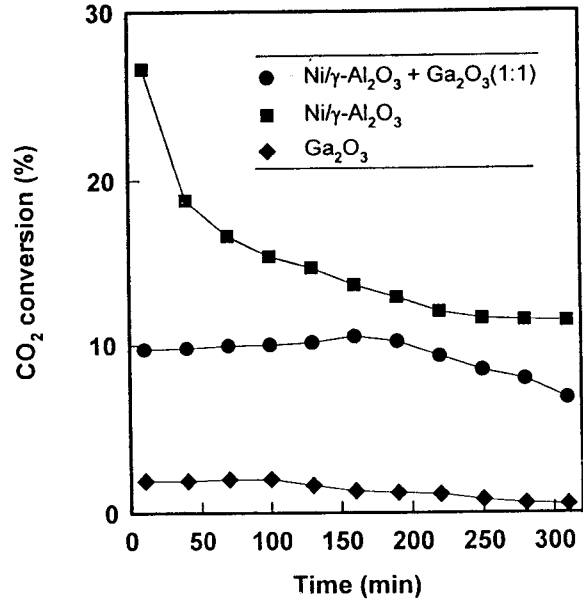
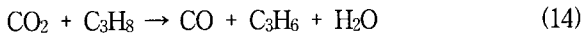


Fig. 9. CO<sub>2</sub> conversion over various catalysts at 500°C (Reactant composition : 6.25% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 18.75% CO<sub>2</sub>, 75% He).

의 접촉에 의한 상간협동효과가 존재함을 알 수 있다. 금속산화물 촉매들의 기계적 혼합촉매에서 상간협동 효과가 관찰되는 것은 이미 여러 연구자들에 의하여 발표된 바 있다[16-18].

Fig. 9에 나타난 CO<sub>2</sub>의 전화율에 있어서도 혼합촉매는 활성저하 현상이 심하지 않은 것으로 나타났고 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산술평균값보다 높은 CO<sub>2</sub>전화율을 보이고 있다. 한편 앞의 세가지 촉매에서 생성되는 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 수율을 Fig. 10에 나타내었다. Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>가 거의 관찰되지 않는데 비해서 순수한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 혼합물 촉매에서는 상당량의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>가 생성됨을 알 수 있다. 따라서 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 포함된 촉매에서는 앞의 식 (8)외에도 식 (14)에 의한 프로판의 개질반응이 비교적 잘 일어난다고 판단된다.



혼합촉매의 활성이 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 오랫동안 유지되는 현상을 고찰하기 위하여 연속반응 실험에 사용한 촉매를 40°C까지 온도를 내린 후 수소를 이용하여 승온 표면 반응(Temperature Programmed Surface Reaction) 실험을 행하여 발생하는 CH<sub>4</sub>를 Fig. 11에 나타내었다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 코크형성이 거의 없는 것으로 나타났고, 혼합촉매의 경우 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해서 고온에서 발생하는 CH<sub>4</sub>의 양이 많이 감소하는 것으로 나타나 표면과 강하

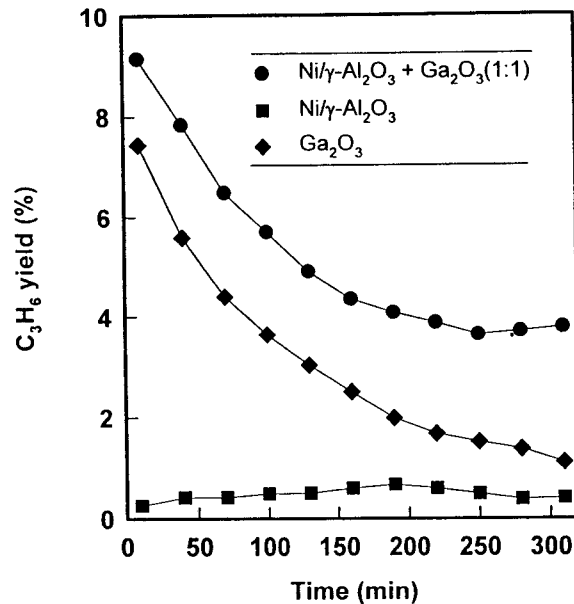


Fig. 10. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> yield over various catalysts at 500°C (Reactant composition : 6.25% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 18.75% CO<sub>2</sub>, 75% He).

게 결합되는 코크의 형성이 줄어드는 것으로 판단된다. 따라서 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 CO<sub>2</sub>에 의한 프로판 개질 반응용 Ni촉매의 조촉매로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

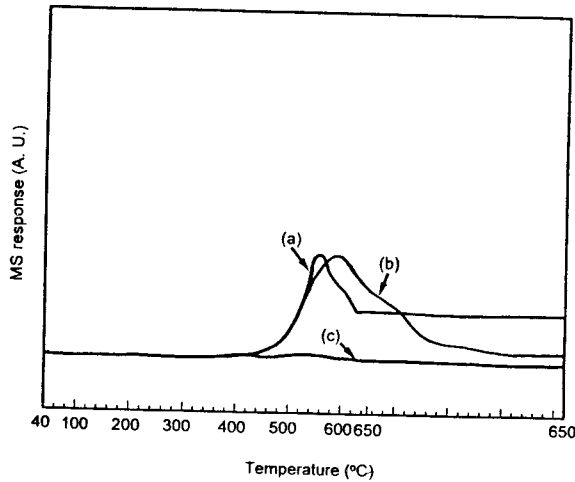


Fig. 11. Amount of  $\text{CH}_4$  in MS spectra of  $\text{H}_2$ -TPSR with various catalysts ((a):  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (b):  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ , (c):  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ).

#### 4. 결 론

이산화탄소를 이용한 프로판의 개질반응에 대하여  $\gamma$ -알루미나에 담지된 니켈촉매의 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1)  $\text{CO}_2$ 의 해리실험과 펄스 반응실험을 통하여  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 경우가  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 비하여  $\text{CO}_2$  해리가 잘 일어나고, 촉매활성이 좋은 것을 알 수 있었다.
- 2) 연속 반응 실험결과  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매는 시간이 지남에 따라 전화율이 감소함을 보였으며 이는 주로 촉매표면에 침적된 탄소에 의한 것임을 알 수 있었다.
- 3) 프로판과  $\text{CO}_2$ 의 혼합물에 산소를 추가한 경우 프로판의 전화율이 증가하고 코크의 생성이 감소함을 알 수 있었다.
- 4)  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 의 혼합 촉매의 경우 비활성화 현상이 억제되는 경향을 보였으며 혼합 촉매의 전화율은 각각의 순수 촉매 전화율의 산술평균값보다 높은 값으로 나타나 상승효과(synergistic effect)가 관찰되었는데 이에 관한 체계적인 연구는 추후에 계속될 예정이다.

#### 감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 '94 대학부설연구소과제의 연구비지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. Amenomiya, *Appl. Catal.* **30**, 57(1987).
2. T. Tagawa and Y. Amenomiya, *Appl. Catal.* **18**, 285(1985).
3. B. Denise and R. P. A. Sneed, *Appl. Catal.* **28**, 235(1986).
4. S. E. Park, J. S. Chang and K. W. Lee, *Chem. Ind. & Tech.* **12**, 17(1994).
5. A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, M. L. H. Green and P. D. F. Vernon, *Nature*, **352**, 225(1991).
6. Y. Sakai, H. Saito, T. Sodesawa and F. Nozaki, *React. Kinet. Catal. Lett.* **24**, 253(1984).
7. J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato and T. Uchijima, *Catal. Lett.*, **25**, 265(1994).
8. A. Erdöhelyi, J. Cserenyi and F. Solymosi, *J. Catal.*, **141**, 287(1993).
9. J. R. Rostrup-Nielsen and J. H. Bak Hansen, *J. Catal.*, **144**, 38(1993).
10. T. Hattori, S. Yamauchi, A. Satsuma and Y. Murakami, *Chem. Lett.* (Chem. Soc. of Japan), 629(1992).
11. S. Yamauchi, A. Satsuma, S. Komai, T. Hattori and Y. Murakami, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1571(1994).
12. T. Sodesawa, T. Takahashi, S. Takagi, S. Sato and F. Nozaki, 71th CATS Meeting Abstract, **35**, 80(1993).
13. D. W. Park, J. H. Kim, S. E. Na, S. H. Park, and S. W. Park, *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*, **6**, 1069(1995).
14. A. Erdöhelyi, J. Cserenyi, E. Papp and F. Solymosi, *Appl. Catal.*, **108**, 205(1994).
15. J. T. Richardson, "Principles of Catalyst Development", Plenum Press, N. Y. (1989).
16. L. T. Weng and B. Delmon, *Appl. Catal.* **81**, 141(1992).
17. D. W. Park, S. E. Na, K. H. Kim, W. H. Lee and J. S. Chung, *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*, **5**, 327(1994).
18. B. Zhou, K. T. Chuang and X. Guo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3695(1991).