

## Ni/KIT-1 촉매를 이용한 메탄의 이산화탄소 개질반응 연구

류성윤 · 안화승<sup>†</sup> · 박상연\*

인하대학교 화학공학과, \*한국화학연구소  
(1998년 7월 24일 접수, 1998년 9월 22일 채택)

### Carbon Dioxide Reforming of Methane over a Ni/KIT-1 Catalyst

Seong-Yun Ryu, Wha-Seung Ahn,<sup>†</sup> and Sang-Eon Park\*

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

\*Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea

(Received July 24, 1998; accepted September 22, 1998)

**요약:** 농축상을 포함한 다원 반응계의 Gibbs Free Energy 최소화 계산을 수행하여 이산화탄소 개질반응에 대한 열역학적 분석을 수행하였으며,  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ , ZSM-5, MCM-41, 그리고 KIT-1의 담체에 담지된 니켈 촉매와 상업용 개질 촉매 ICI 46-1상에서 이산화탄소에 의한 메탄의 개질 반응 실험을 수행하였다. 메탄의 이산화탄소에 의한 개질반응 열역학 계산은  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ , C계에서 수행하는 것이 바람직하였고, 수증기나 산소의 첨가 효과는 이산화탄소의 개질 반응 기여도를 감소시키는 것으로 예상되었다. Ni/ZSM-5, Ni/MCM-41, Ni/KIT-1 등 실리케이트 계열의 분자체 담체에 니켈을 담지시킨 촉매가 메탄과 이산화탄소의 전화율이 우수하며, 일산화탄소 수율도 높은 것을 알 수 있었다. 이산화탄소 개질 반응에 대한 코크의 침적은 칼슘 산화물을 첨가함으로써 감소되었으며, 10% Ni과 3% Ca를 담지시킨 Ni/Ca/KIT-1 촉매가 20시간 동안 650 °C 이상에서 평형 전화율에 근접한 이산화탄소와 메탄의 전화율을 나타냄이 확인되었다. 또한 상대적으로 높은 공간 속도에도 우수한 활성을 나타내었다.

**Abstract:** Thermodynamic analysis on carbon dioxide reforming of methane was performed using a computer program which can handle condensed species in the products, and the reforming experiments were conducted over  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ , ZSM-5, MCM-41, KIT-1 supported nickel catalysts, and a commercial ICI 46-1. It was established that a system which consists of  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ , and C is appropriate for theoretical equilibrium calculations and addition of water vapor or oxygen was found to diminish the contribution of carbon dioxide in reforming. Silicate molecular sieve-supported catalysts such as Ni/ZSM-5, Ni/MCM-41, Ni/KIT-1 were effective for high  $CH_4$  and  $CO_2$  conversions as well as for high CO yield. Coke formation was suppressed when CaO was added as a promoter. Ni/Ca/KIT-1 which contains 10 % Ni with 3% Ca showed conversions approaching equilibrium levels above 650 °C and maintained constant activity over 20 h. Despite increased space velocity, relatively high conversion and CO yield were observed.

**Key words:** Methane,  $CO_2$  Reforming, KIT-1, Supported Nickel Catalysts, Coke Resistance

#### 1. 서 론

지구 온난화에 영향을 미치는 기체들로는 이산화탄소, CFC,  $N_2O$ , 메탄 등이 있으며, 이 가운데 이산화탄소의 기여도가 약 55% 이상을 차지하는 것으로 알려져 있다. 따라서 최근 이산화탄소의 배출량을 규제하기 위한 노력이 국제적으로 확대되고 있으며, 에너지 효율을 높이는 관련 공정기술이나 대체에너지의 개발 및 이산화탄소의 재활용이 매우 중요하게 되었다. 이러한 관점에서 이산화탄소를 매장량이 풍부한 천연 가스 중 80%를 차지하고 있는 메탄과 반응시켜 수소 및 일산화탄소 혼합물을 제조하는 방법은 지구 온난화를 유발하는 이산화탄소로부터 화학원료로 부가가치가 높은 합성 가스를 얻을 수 있다는 점에서 활발한 연구의 대상이 되고 있다. 메탄의 이산화탄소에 의한 개질 반응은 기존의 수증기 개질 반응과의 공정상 유사성 때문에 공업화의 가능성이 매우 높은 것으로 예견되고 있으며[1,2], 상압하에서 반응을 진행할 수 있다는 장점이 있다. 메탄의 이산화탄소 개질 반응은 합성가스의 CO 함량

이 매우 높기 때문에  $H_2/CO = 1$  또는 1.8의 물비를 필요로 하는 옥소 합성 공정이나 Fischer-Tropsch 합성, 초산 제조 등에도 이용될 수 있다. 또한 수증기 개질이나 산소 개질 반응과 연계시켜 합성 가스의  $H_2/CO$ 비를 조절할 경우 메탄을 합성이나 암모니아 합성 등에 이용될 수 있다.

이산화탄소 개질 반응은 국내외를 망라하여 촉매 및 담체의 선정과 반응조건의 영향 평가에 대한 연구에 초점이 맞추어 진행되어 오고 있다. 이산화탄소 개질 촉매는 크게 니켈 담지촉매[3-7]와, 백금, 팔라듐, 로듐 등 귀금속 담지촉매[8-10]의 두가지 계열로 대별할 수 있는데, 귀금속 담지촉매는 좋은 활성과 안정성을 보이지만 경제적인 면에서 공업화 가능성이 적으므로, 기존의 수증기 개질 촉매로 널리 사용되고 있는 니켈 담지 촉매계를 개선하여 사용하는 것이 바람직하다. 니켈 촉매의 경우 코크의 형성에 대한 저항성과 함께 고온에서 반응시 상변화에 따른 비활성화, 금속 성분의 소결 등의 문제를 극복하는 촉매의 출현이 가능할 경우 공업에의 적용이 가속화할 전망이다. 니켈 담지촉매의 비활성화의 주 요인인 탄소의 축적을 억제하는 연구로는 적절한 담체나 조촉매를 이용하여 탄소 누적을 줄이려는 연구가 집중적으로 진행되고 있으며[11, 12], Na, K, Mg, Ca 등의 염기성 금속산화물을 첨가시킨 니켈 담

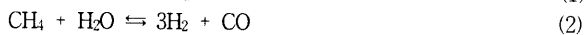
<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: whasahn@dragon.inha.ac.kr)

지촉매가 메탄의 흡착을 억제시켜 탄소 축적을 현저히 감소시킨다는 결과가 주목된다[13-15].

본 연구에서는 메탄의 이산화탄소 개질 반응에 대하여 최근 넓은 표면적과 15~100 Å의 규칙적 세공을 갖추어 촉매 및 담체로서 많은 관심의 대상이 되고 있는 실리카 메조포어 분자체의 일종인 KIT-1[16]을 담체로 하여 니켈 담지 촉매를 제조하였고, 이산화탄소 개질반응에 적용하여 기타 담체들과 기능을 비교하였으며, 반응 조건에 따른 촉매 활성을 조사하였다. 또한 조촉매로 CaO를 첨가하여 탄소누적에 대한 저항성을 평가하였으며, 간단히 촉매 안정성에 대한 실험도 수행하였다. 실험에 앞서, 농축상을 포함한 다원 반응계의 Gibbs Free Energy 최소화 계산을 수행하여 이산화탄소 개질반응에 대한 합리적인 공정조건 범위를 검토하였다.

## 2. 이산화탄소 개질 반응의 열역학적 고찰

메탄의 이산화탄소에 의한 개질 반응은 아래의 식 (1)과 같은 식 (2)의 수증기 개질에 비해서 얻어지는 합성가스의 H<sub>2</sub>/CO 몰비가 낮은 특성이 있고 상당히 흡열 반응이다. 생성된 수소는 반응물인 이산화탄소와 반응하여 (3)의 역수성가스화가 진행되어 물을 생성하고 이에 따라 (2)의 수증기 개질반응도 또한 반응에 참여한다. 한편 반응 조건에 따라 (4)~(7)에 해당하는 탄소석출 반응이 진행되어 이에 따른 코크형성에 따라 촉매의 비활성화가 일어날 수 있다.



식 (1)의 경우에 반응 엔탈피는  $\Delta H_{298}^0 = 247.44 \text{ kJ/mol}$ 로서 식 (2)의 엔탈피 206.28 kJ/mol보다 약간 더 큰 흡열반응이다. 메탄에 의한 이산화탄소 개질 반응의 표준 자유에너지 변화는 640 °C 이상에서  $\Delta G^0 < 0$ 으로 알려져 있고 부반응인 수성가스화 반응 (Water Gas Shift Reaction 식 3의 역반응)은 815 °C, (4)의 Boudouard 반응은 710 °C 이하에서  $\Delta G^0 < 0$ 이다. 따라서 이산화탄소의 개질 반응시 부반응이 억제되고, 합성가스로의 전환이 우세해지기 위해서는 700~800 °C 이상의 고온이 필요하다. 이와 같은 복합반응계에서는 개질반응기의 온도, 압력 및 반응물의 조성에 따라 생성물의 조성이 영향을 받으며, 기본적으로 생성물의 조성을 추정하기 위해서 열역학적인 평형 계산을 수행할 필요성이 있다. 본 연구에서는 이산화탄소의 메탄 개질반응에 있어 합리적인 공정 조건 범위를 검토하고자 하였으며 수증기나 산소의 첨가에 따라 동시에 진행되는 기타 개질 및 탄소석출 반응에 대해서 열역학적 측면을 종합적으로 검토하였다. 이러한 목적으로 물리화학적 원리에 근거하여 농축상을 포함한 다원 반응계의 Gibbs Free Energy 최소화 계산을 computer program (SOLGAS)을 이용하여 수행하였으며 주 반응물인 메탄과 이산화탄소는 각 1몰로 가정하여 product의 조성을 Figure에 나타내었다.

### 2.1. CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>O), C system :

(반응물 : CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub>)

먼저 본 연구의 주 반응 (1)에 대해서 열역학적인 계산을 수행하여 온도, 압력, 및 조성이 생성물 분포에 미치는 영향을 검토하였고, 계산 수행시 고상으로 탄소가 누적될 수 있음을 고려하였으며

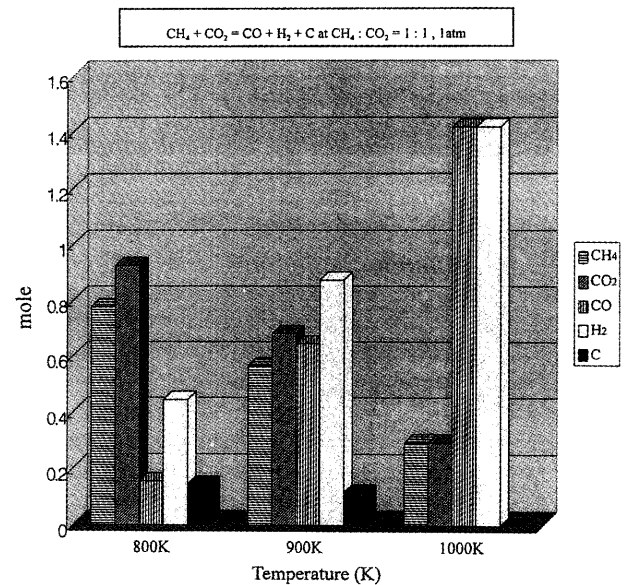


Figure 1. The effect of temperature on CO<sub>2</sub> reforming (H<sub>2</sub>O vapor absent in the products).

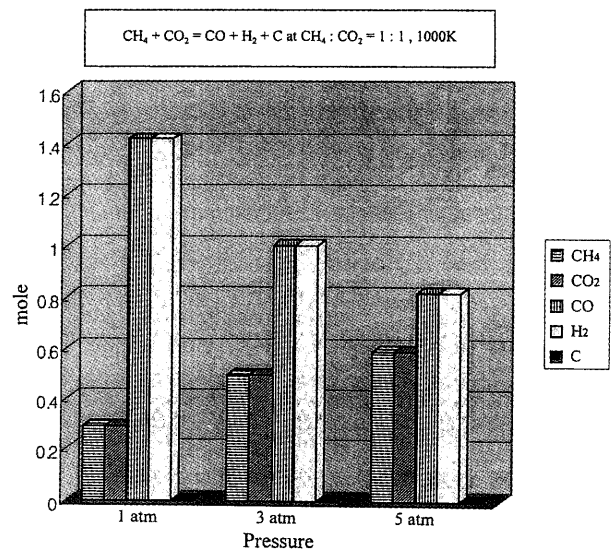


Figure 2. The effect of pressure on CO<sub>2</sub> reforming (H<sub>2</sub>O vapor absent in the products).

그 결과를 Figure 1~3에 나타내었다. 메탄의 이산화탄소에 의한 개질반응은 수증기 개질 보다 약간 더 큰 흡열 반응 ( $\Delta H_{298}^0 = 247.44 \text{ kJ/mol}$ )으로서 온도가 증가할수록 메탄과 이산화탄소의 전환율이 증가하였고 압력이 증가할수록 전환율은 감소하였다. 반응 몰비의 영향은 Figure 3에 나타난 바와 같이 이산화탄소의 메탄에 대한 몰비가 증가할수록 메탄의 전환율은 증가하고 이산화탄소의 전환율은 감소하며 이산화탄소/메탄의 몰비가 5인 경우 상대적으로 작은 농도의 메탄 전환율은 100%에 달한다. 반대의 경우 이산화탄소의 전환율은 증가하고 메탄의 전환율은 감소한다. 한편 수소 및 일산화탄소의 수율은 이산화탄소/메탄의 몰비가 1인 경우에 최대로 얻어진다. 메탄 과잉의 경우에 한해서 탄소의 석출이 계산되었는데, 이는 이산화탄소에 의한 메탄의 개질 반응에서 메탄의 탈수소화( $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ )가 코크 형성의 주원인이라는 것을 간접

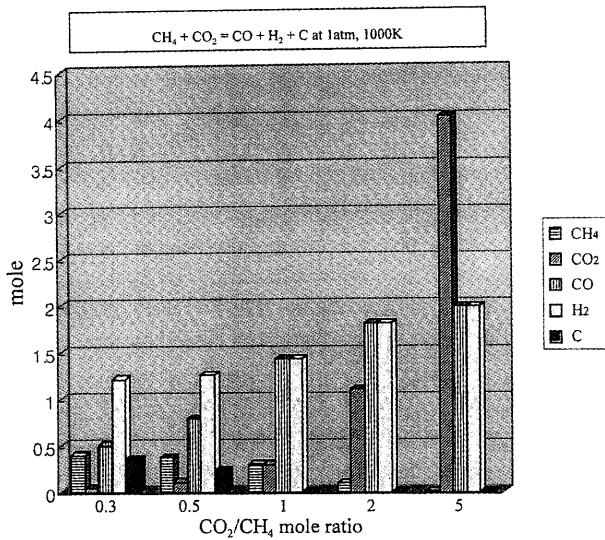


Figure 3. The effect of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mole ratio on CO<sub>2</sub> reforming (H<sub>2</sub>O vapor absent in the products).

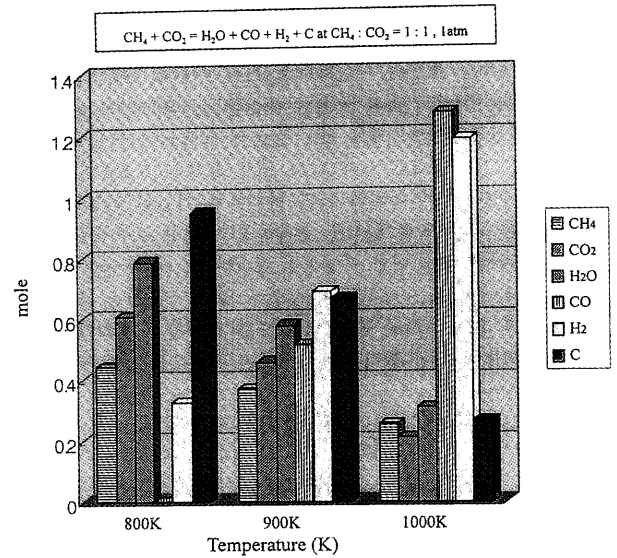


Figure 5. The effect of temperature on CO<sub>2</sub> reforming (H<sub>2</sub>O vapor assumed in the products).

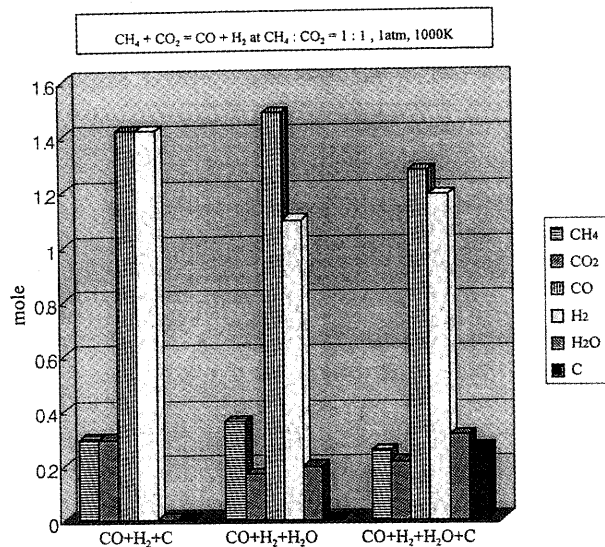


Figure 4. The equilibrium calculations with different product species assumed.

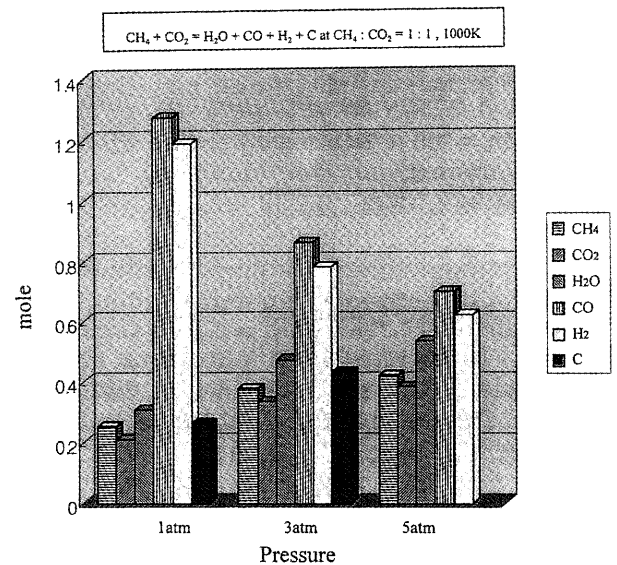


Figure 6. The effect of pressure on CO<sub>2</sub> reforming (H<sub>2</sub>O vapor assumed in the products).

적으로 시사한다. 이 반응 역시 흡열반응으로 ( $\Delta H_{298}^0=74.91$  kJ/mol) 높은 온도에서 그 역할이 중요해진다. 그러나 이때 Boudouard 반응 ( $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ )과  $CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$ 의 반응은 모두 크게 발열반응 (-172.54 및 -131.38 kJ/mol)이므로 역방향으로 반응이 진행되어 탄소의 감소 방향으로 기여하게 된다. 여기서  $CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$  반응의 기여도를 구하기 위해 생성물의 조성에 추가로 물이 기상 존재한다고 가정하고 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C 계에서 계산을 수행해야 할 필요가 있다. 그리고 그 결과를 Figure 4에 나타내었는데 실제 반응 결과도 물이 함께 검출되는 것으로 나타났다. 이때 수성가스화반응( $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ )도 또한 함께 진행이 되므로 메탄의 이산화탄소에 의한 개질반응 열역학 계산은 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C계에서 수행하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다. Figure 4에 나타낸 바와 같이 생성물의 조성을 단순히 CO, H<sub>2</sub>로 보는가, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O로 보는가,

아니면 CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C로 보는가에 따라 평형 계산 결과가 달라지는데 가장 실제적인 반응 결과에 근사한 마지막의 계산 경우를 Figure 5, 6, 7에 나타내었다. 이 결과로부터 일산화탄소 및 수소의 생성량이 탄소나 물을 생성물로 고려하지 않은 경우와 비교하여 감소하고 그 몰비도 1을 다소 넘어서며, 이러한 계산 결과는 반응 실험 결과와도 일치하는 경향성을 나타내고 있다.

2.2. CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C system : (반응물 : CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)

Haldor-Topsoe에서는 메탄개질반응의 산화제로서 수증기와 이산화탄소를 함께 사용하는 SPARG 공정을 제시한 바 있다[17]. 이 경우 천연가스 개질반응의 H<sub>2</sub>/CO 비를 1.89로 수증기개질 공정과 이산화탄소개질 공정의 사이에서 조절이 가능하므로 다양한 공정에 이용할 수 있다는 가능성을 제시하였다. 따라서 본 연구에서는

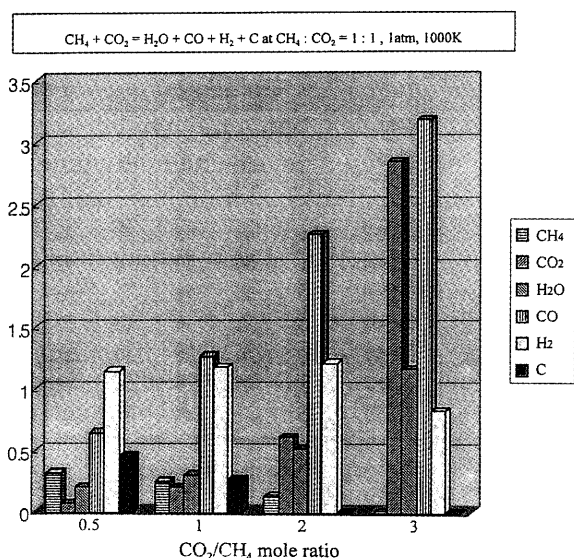


Figure 7. The effect of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mole ratio on  $\text{CO}_2$  reforming ( $\text{H}_2\text{O}$  vapor assumed in the products).

메탄과 이산화탄소의 몰수를 각각 1로 고정시키고 수증기의 양을 변화시키면서 이 공정에 대한 열역학적 계산을 수행하여 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 수증기의 양을 증가시킬수록 전체 개질에 대한 수증기 개질의 역할이 증가하여 이산화탄소의 전환율이 감소하였으며, 이때  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 생성 몰비도 1에서 2에 가깝게 변화되었다. 이때는 수증기의 영향으로 탄소가 석출되지 않으므로 메탄의 양을 이산화탄소에 비해 증가시켜도 앞에서와 같은 메탄의 분해에 의한 탄소 석출은 감소하고 이산화탄소의 전환율은 증가되리라 예상된다. 또한 수증기와 이산화탄소의 산화제로서의 비중이 비슷하므로 이산화탄소/수증기의 비율 조절하여 생성물의  $\text{H}_2/\text{CO}$  몰비를 바꾸는 것도 용이하리라고 판단된다.

### 2.3. $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{H}_2$ , ( $\text{H}_2\text{O}$ ), $\text{O}_2$ , $\text{C}$ system : (반응물 : $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ )

메탄의 산소개질반응 ( $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$ )은 발열반응 (-36 kJ/mol)으로서 합성가스의 제조공정으로 열역학적 측면에서는 가장 유리하다. 완전산화에 의한 이산화탄소와 물의 생성이 경쟁반응으로 항상 일어나며 이 반응들이 훨씬 더 발열반응이므로 합성가스의 생성은 고온, 산소 결핍된 조건에서 유리하다. 본 연구에서는 주 반응인 이산화탄소의 개질 반응과 함께 산소 개질반응을 함께 고려하여 열역학 계산을 시도하여 보았다. 이 경우 흡열반응인 전자에 대해서 필요한 에너지 공급을 일부 후자의 발열반응으로 충당할 수 있는 공정상의 가능성이 있다. Figure 9에 나타난 바와 같이 산소의 양이 증가할수록 완전 연소 방향으로 반응이 진행하여 물의 생성이 증가하고, 항상 산소 개질이 우선적으로 진행하여 이산화탄소의 개질이 상대적으로 감소하므로 이의 전환율이 상당히 감소되고 있다. 탄소의 석출은 계산상 발생하지 않았다. 0.1 mol의 산소를 공급한 경우 산소의 완전 소모와 더불어 이산화탄소의 전환율이 100% 도달했으며, 일산화탄소의 수소에 대한 몰비가 1보다 높고 그 정도는 산소의 양을 증가시킬수록 감소하였으나 역시 1보다 높게 유지되었다.

### 2.4. $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{H}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{O}_2$ , $\text{C}$ system : (반응물 : $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ )

최종적으로 이산화탄소의 개질반응과 더불어 수증기 및 산소 개

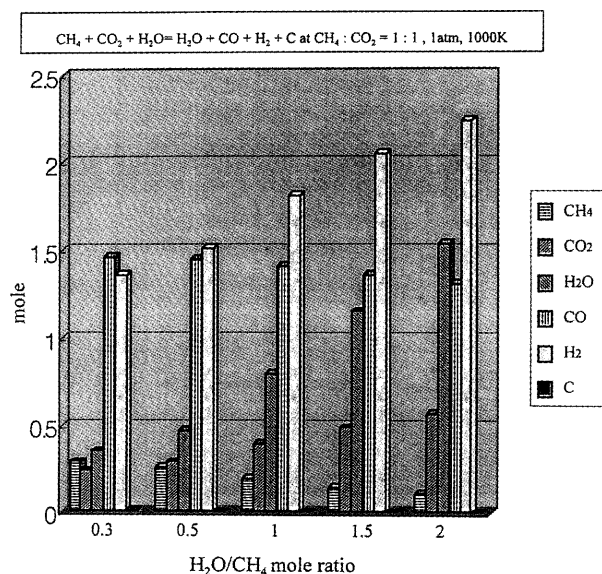


Figure 8. The effect of  $\text{H}_2\text{O}$  vapor addition on  $\text{CO}_2$  reforming.

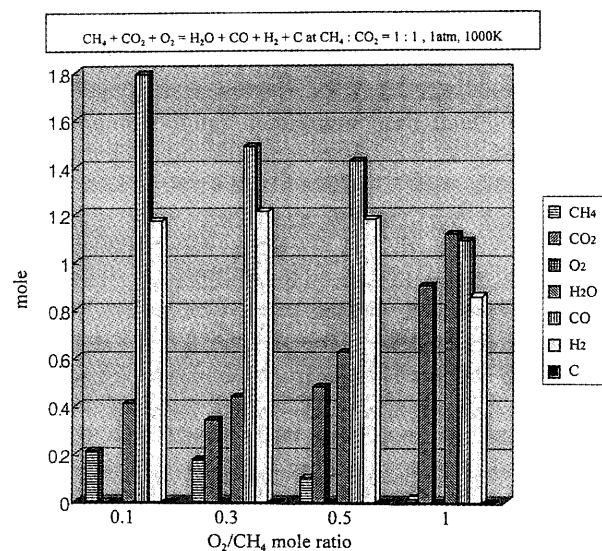


Figure 9. The effect of  $\text{O}_2$  addition on  $\text{CO}_2$  reforming.

질을 함께 고려하여, 우선적으로 이산화탄소와 물의 몰수를 고정시키고 산소 몰수 증가에 따른 화학평형 계산을 수행하였으며 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. 앞에서 언급한 바와같이 산소개질이 우선적으로 진행되어 물의 경우 반응물로 주입한 양보다 많은 양이 생성되었다. 이 경우 수증기 개질은 진행이 되지 않는다고 생각할 수 있고, 이산화탄소의 개질은 역수성가스 반응과 함께 진행하여 그 전환율이 0.5 mol의 산소 첨가 까지는 100%에 도달하였다. 반면 산소의 몰수가 1인 경우는 메탄이 산소 개질이 아닌 완전연소로 진행하며, 생성된 일산화탄소도 연소반응이 진행하여 그 양이 급격히 감소하고 많은 양의 이산화탄소가 생성됨으로써 이산화탄소의 전환율이 급격히 감소하는 현상을 나타냈다고 생각된다.

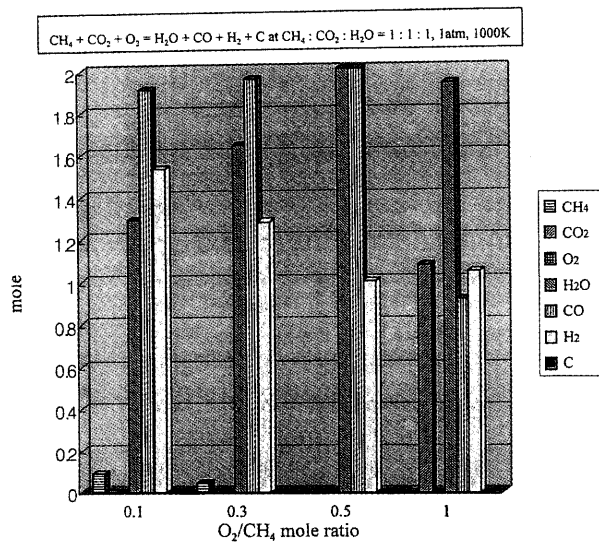


Figure 10. The effect of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> addition on CO<sub>2</sub> reforming.

### 3. 실험

본 연구에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Condea Pularox), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Junsei), ZSM-5, MCM-41, 그리고 KIT-1을 담체로 사용하여 nickel nitrate를 녹인 수용액에 담지시키고 rotary evaporator를 사용하여 80 °C에서 서서히 교반하며 약한 진공상태에서 수분을 증발시켜 함침법으로 니켈 담지 촉매를 제조하였다. ZSM-5는 실험실에서 제조한 Si/Al 몰비가 100이고 비표면적이 340 m<sup>2</sup>/g인 Na형 제올라이트를 구조배향체인 유기아민만 제거하여 사용하였고, 순수 실리카 메조포어 분자체인 MCM-41과 KIT-1도 실험실에서 합성하여 사용하였다. 메조포어 분자체의 수열 안정성을 고려하여 MCM-41과 KIT-1의 경우, 니켈을 녹이는 용매로 증류수 대신 에탄올을 사용하여 60 °C에서 촉매를 함침제조하였다. 모든 제조한 촉매는 진공오븐에서 120 °C에서 12시간 건조시키고, 질소를 불어 넣어 주면서 4.5 °C/min의 속도로 550 °C까지 승온한 다음 4시간 동안 공기 분위기에서 소성하였다. 니켈 담지량은 5 wt %~15 wt %의 범위에서 제조하였고, 조촉매로 칼슘산화물을 1 wt %~7 wt %의 범위에서 첨가하였다. 조촉매를 담지하기 위해서는 니켈을 먼저 담지하여 건조, 소성과정을 거친 다음, calcium nitrate를 추가 담지하여 12시간 건조한 후 4시간 소성시켜 제조하였다. 모든 촉매는 반응 전에 700 °C 수소분위기에서 3시간 동안 환원시킨 후 대기압하에서 반응을 진행시켰다.

촉매반응은 1/2 in 석영 고정층 반응기를 사용하여 반응가스인 메탄과 이산화탄소의 몰비를 1:1로 조절하고 헬륨으로 희석시켜 500~750 °C에서 반응하였다. 반응온도는 반응기 내부의 촉매층에 설치된 thermocouple이 연결된 온도제어기를 사용하여 조절하였고, 메탄과 이산화탄소 및 carrier gas인 헬륨의 유량은 MFC로 조절하였다. 메탄의 개질 반응은 환원된 니켈 금속의 활성점에서 메탄의 분해, 생성물인 이산화탄소의 해리 등에 의해 침적된 코크로 인한 반응기 내에 압력이 걸리거나 심하면 반응기의 붕괴현상이 일어날 수 있으므로 메탄과 이산화탄소를 헬륨으로 희석시킨 반응가스를 유입시켜 반응시켰다. 메탄과 이산화탄소 헬륨의 비는 1:1:3으로 유지하였고 경우에 따라 그 몰비를 변화시키면서 실험을 하였다. 반응물의 몰비에 따른 영향을 보기 위하여 메탄의 이산화탄소에 대한 몰비를 0.3~3의 범위에서 조절하였으며, 반응 가스의 공간속도는 20000~80000 l/kg·h로 조절하였다. 반응 생성물은

Table 1. Catalytic Activities of CO<sub>2</sub> Reforming of Methane over Supported Ni Catalysts<sup>a</sup>

Catalyst <sup>b</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Conversion(%)				Yield(%)	
		CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		CO	
		After 0.5 h	After 4 h	After 0.5 h	After 4 h	After 0.5 h	After 4 h
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270.12	53	45	62	47	45	42
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.44	61	56	70	67	47	42
ICI 46-1	28.58	75	55	76	71	53	48
Ni/ZSM-5	310.69	75	73	76	73	57	57
Ni/MCM-41	798.01	74	75	76	76	59	59
Ni/KIT-1	815.87	75	76	76	76	61	61
Ni/Ca/KIT-1 <sup>c</sup>	772.51	76	77	77	78	65	65

<sup>a</sup> T = 650 °C, molar ratio of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/HE = 1:1:3, F/W = 40,000 l/kg/h.

<sup>b</sup> Ni loading : 5 wt. %.

<sup>c</sup> Ca loading : 1 wt. %.

TCD가 부착된 2대의 GC로 분석하였으며, 실리카와 Porapak Q column에 대해 각각 carrier gas로 헬륨과 질소를 사용하였다.

촉매의 비표면적은 Micrometrics사의 ASAP2000를 사용하여 340 °C의 온도에서 3시간 정도 진공상태에서 전처리한 다음 얻은 질소흡착 등온선으로부터 구했으며, 촉매 제조 전후의 담체의 상태를 파악하기 위해서 X-Ray 회절 분석(Philips, PW1700)을 수행하였다. 촉매 반응 후의 코크의 형상을 알아보기 위해 Hitach사의 S-4200 주사 전자 현미경을 사용하였고, Du Pont instruments 의 951 Thermogravimetric Analyzer를 사용하여 TG/DTA분석으로 반응에 사용한 촉매를 10 °C/min 속도로 800 °C까지 가열하며 동반된 무게 감소와 발열 피크로 코크의 형성 정도를 살펴보았다.

### 4. 실험 결과 및 고찰

#### 4.1 담체 screening 및 니켈 담지량의 영향

Table 1에 여러 종류의 담체에 니켈을 5 wt % 담지해서 제조한 촉매와 상업용 니켈 담지촉매인 ICI 46-1의 이산화탄소 개질 반응 실험결과를 정리하였다. ICI 46-1은 영국의 ICI (Imperial Chemical Industries)에서 제조한 수증기 개질 촉매로서 비중이 1.15 g/cm<sup>3</sup>이고 무게 함량비로 NiO(22%), CaO(13%), K<sub>2</sub>O(6.5%), SiO<sub>2</sub>(15%), MgO(12%), 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성분으로 구성되어 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 일반적으로 가장 많이 연구에 인용된 니켈 촉매의 담체이고, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 최근 니켈 담지시 우수한 개질 반응 특성과 코크 침적에 따른 비활성화가 다른 담체에 비하여 심각하지 않았다는 문헌[18]에 근거하여 본 연구에도 비교목적으로 사용하였다. 결과를 살펴보면 Ni/ZSM-5, Ni/MCM-41, Ni/KIT-1 등 분자체 담체에 담지시킨 니켈 촉매가 메탄과 이산화탄소의 전환율이 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ICI 46-1보다 더 우수하며, 이산화탄소 수율도 더 높은 것을 알 수 있었다. 이것은 ZSM-5, MCM-41, KIT-1의 상대적으로 큰 표면적과 잘 발달된 세공구조로 인해 니켈을 균등하게 분산시킬수 있어서 전환율을 높일 수 있었던 것으로 생각된다. 또한 실리카 계열 분자체 담체의 이산화탄소에 대한 높은 흡착능력 등으로 인해[11] 메탄에 의한 탄소 누적이 적어 이산화탄소 개질반응에서 유리하게 작용한 것으로 생각된다. 한편 3차원의 메조포어 세공이 불규칙하게 배열된 Ni/KIT-1이 3차원 마이크로 세공을 갖는 Ni/ZSM-5나 1차원 메조포어 세공을 갖는 Ni/MCM-41보다 이산화탄소 수율이 다소 우수하였다. 또한 Ni/KIT-1에 Ca를 추가로 담지한 촉매는

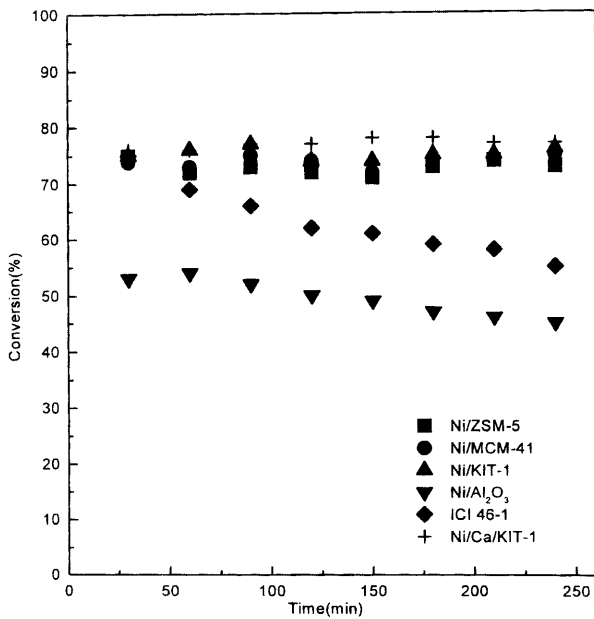


Figure 11. The effect of time on stream on the conversion of methane over various supported Ni catalysts : reaction temperature : 650 °C, CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He = 1:1:3, F/W = 40,000 l/kg/h.

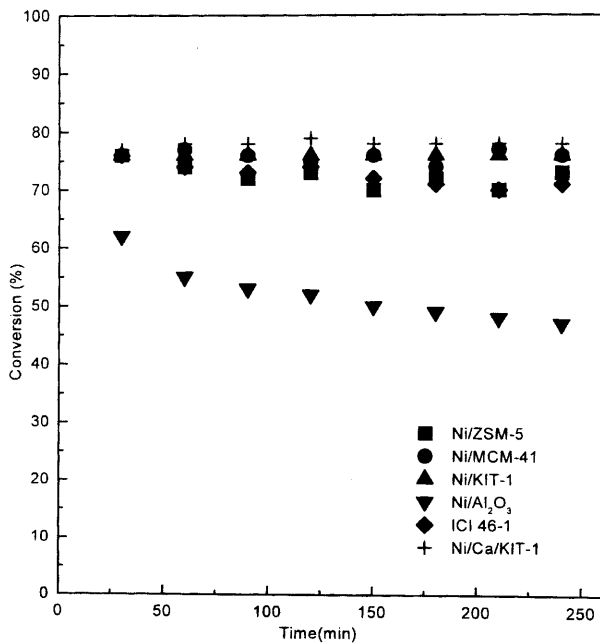


Figure 12. The effect of time on stream on the conversion of carbon dioxide over various supported Ni catalysts : reaction temperature : 650 °C, CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He = 1:1:3, F/W = 40,000 l/kg/h.

메탄과 이산화탄소의 전환율이 감소하지 않으면서도 CO의 수율이 증가되었음을 알 수 있었다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대해서는 특별히 우수한 담체 특성을 발견하지 못하였다. Figure 11과 Figure 12는 각 담체에 대하여 메탄과 이산화탄소 전환율에 미치는 반응시간의 영향을 관찰한 것이다. 실험 결과를 비교하면 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ICI 46-1은 시간이 지남에 따라 메탄과 이산화탄소의 전환율이 탄소누적으로 인하여

Table 2. The Effect of Ni Loading of CO<sub>2</sub> Reforming of Methane over Ni/KIT-1 Catalysts<sup>a</sup>

Temperature (°C)	Ni loading (wt %)	Conversion (%)		CO Yield(%)
		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
700	5	78	76	63
	7	83	84	64
	10	87	88	67
	12	88	89	64
	15	90	91	63
650	5	75	76	60
	10	77	77	61
	15	78	82	58

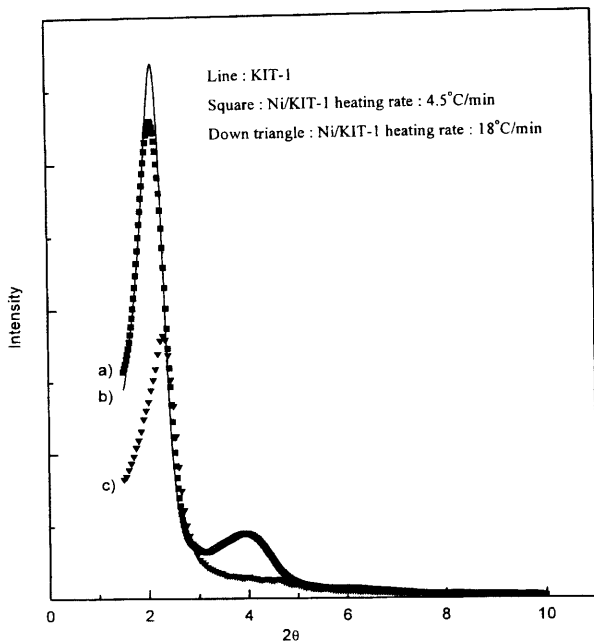
<sup>a</sup> T = 700 °C, mole ratio of CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He = 1:1:3, F/W = 40,000 l/kg/h.

점차 낮아지는 경향을 보였으나 Ni/ZSM-5, Ni/MCM-41, Ni/KIT-1 촉매는 메탄과 이산화탄소의 전환율이 지속적인 경향을 보임으로써 보다 우수한 촉매임을 알 수 있었다.

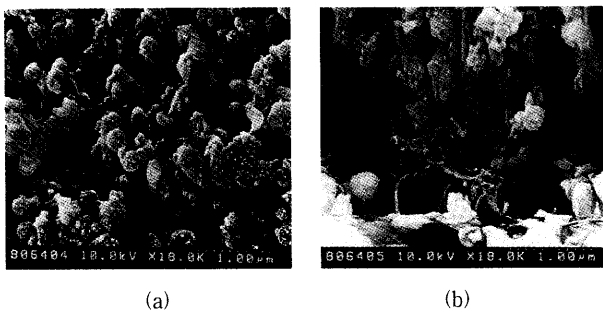
Table 2에 니켈의 담지량을 변화시키면서 650 °C와 700 °C에서 반응실험을 수행한 결과를 나타내었다. 니켈의 담지량이 15%까지 증가할수록 활성점인 니켈의 총량이 증가하여 메탄과 이산화탄소의 전환율은 일정하게 증가하였다. 일산화탄소의 수율은 니켈 담지량 10 wt %를 초과하면서 형성된 탄소도 증가하게 되어 점차 감소하는 것을 알 수 있었으며 이러한 경향은 700 °C에서 보다 뚜렷하였다. 이러한 결과와 관련하여, 홍 등[19]은 천연체올라이트에 니켈을 담지시키고 TPR 분석을 수행한 결과 니켈 담지량이 증가함에 따라 저온에서 환원되는 니켈산화물의 양이 증가하며 약 10 wt % 이상의 담지율에서는 환원되는 니켈산화물의 총량은 별로 증가하지 않았다고 보고하였다. Figure 13에 니켈이 담지된 KIT-1과 순수한 담체로서 KIT-1의 XRD 패턴을 나타내었다. 순수 KIT-1은 특성피크인 (100)과 (200)면이 뚜렷이 나타나 있으나 니켈을 담지시켜 소성 처리 할 경우 승온속도가 18 °C/min일 때 그 구조가 많이 깨어진 것을 결정화 피크의 크기 감소로 알 수 있었다. 승온속도를 변화시켜 가며 촉매를 처리한 결과 4.5 °C/min일 때 담체의 결정화도를 니켈 담지전과 동일하게 유지시키며 촉매를 제조할 수 있었으나, 메탄과 이산화탄소의 전환율에는 담체의 결정화도가 크게 영향을 미치지 않는 것을 반응 실험 결과를 통해서 확인하였다. 또한 Scherrer의 방정식을 이용하여 2θ = 44.230의 니켈 산화물 피크를 이용해서 계산한 5 wt % 담지 Ni/KIT-1 촉매의 소성 후 NiO의 입자크기는 약 267 Å이었으며, 이값은 같은 담지량의 Ni/ZSM-5 촉매의 95 Å보다 3배 가까운 크기인데, 촉매 반응특성이 크게 차이가 없는점으로 미루어 니켈 입자크기는 메탄의 이산화탄소 개질에서 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

#### 4.2. 열기성 조촉매의 첨가 효과

메탄의 이산화탄소 개질반응에서는 코크침적에 의한 촉매활성 저하가 심각한 문제로 알려져 있으며[12,20-22], 메탄의 탈수소화 반응에 의한 코크 형성과 Boudard 반응으로 인한 일산화탄소 해리 반응이 코크 형성의 주원인으로 생각된다. 열기성 금속산화물을 조촉매로 첨가하면 온도가 올라갈수록 2CO ⇌ C + CO<sub>2</sub> 반응과 CO + H<sub>2</sub> ⇌ C + H<sub>2</sub>O의 역반응 속도를 증가시켜주어 축적된 코크를 일산화탄소로 전환시키는 것으로 보고 되어 있다[2]. 또한 산성인 이산화탄소는 열기성 촉매에 강하게 흡착되어 표면의 대부분을 덮음으로써 니켈상에서 메탄의 지나친 탈수소화를 억제하고 코크 형성을 막는 것으로 설명되고 있다[14-15,22]. Figure 14는 반응전

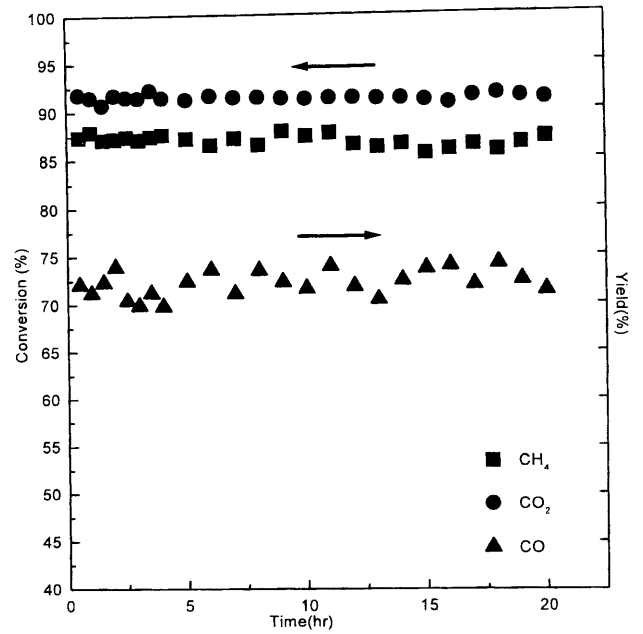
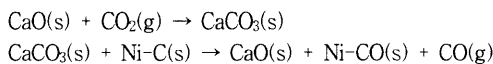


**Figure 13.** XRD of KIT-1 and Ni/KIT-1 : a) Ni loading 5 wt. %, calcination temperature of 550 °C, heating rate of 4.5 °C/min; b) KIT-1; c) Ni loading 5 wt. %, calcination temperature of 550 °C, heating rate of 18 °C/min.



**Figure 14.** The SEM image for Ni/Ca/KIT-1 : (a) before CO<sub>2</sub> reforming; (b) after CO<sub>2</sub> reforming at 700 °C.

과 반응후의 Ni/KIT-1의 SEM 사진으로서 개질 반응 중 생성된 코크는 니켈 주위를 둘러싸고 활성점을 봉쇄하는 encapsulation 형태가 아니라 촉매의 활성점에 직접적인 영향이 적게 한쪽 방향으로 자라나는 whisker 형태임을 알 수 있었다. 본 실험에서도 Ca가 추가 담지된 촉매는 코크가 현저히 감소하는 현상을 보였다. Figure 15는 4시간 개질반응 경과 후 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ICI 46-1, Ni/KIT-1, Ni/Ca/KIT-1 촉매의 TG-DTA 분석 결과로서 모든 촉매는 550 °C 부근에서 무게의 감소와 이에 동반된 발열피크가 나타내었다. 이것은 촉매에 형성된 whisker 형태의 코크가 온도가 올라감에 산소와 반응하여 연소한 결과로서 누적된 탄소의 양은 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ICI 46-1 > Ni/KIT-1 > Ni/Ca/KIT-1의 순서로 크게 나타났고, Ca 산화물을 첨가한 Ni/KIT-1은 코크 형성의 억제에 유리함을 알 수 있다. Chang 등[11]은 개질 반응을 통해서 형성된 코크가 칼슘 산화물과 아래와 같은 반응을 할 것이라고 제시하였다.



**Figure 15.** TG-DTA diagram after CO<sub>2</sub> reforming of methane (catalysts : Ni loading 5 wt. %, Ca loading : 1 wt. %, heating rate : 10 °C/min in air).

**Table 3.** The Effect of Ca Loading on Ni/KIT-1 for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane<sup>a</sup>

Catalysts <sup>b</sup>	Conversion(%)		CO Yield(%)
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
Ni/KIT-1	87	90	67
Ni/Ca 1 wt %/KIT-1	88	92	71
Ni/Ca 3 wt %/KIT-1	87	92	74
Ni/Ca 5 wt %/KIT-1	86	92	70
Ni/Ca 7 wt %/KIT-1	85	93	70

<sup>a</sup> T = 700 °C, mole ratio of CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He = 1:1:3, F/W = 40,000 l/kg/h.

<sup>b</sup> Ni loading : 10 wt %.

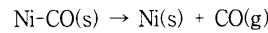


Table 3에 Ca 산화물을 담지한 니켈 촉매와 니켈만을 담지한 KIT-1촉매의 활성을 비교하였다. 7 wt %까지 Ca의 담지량을 증가시켜도 메탄이나 이산화탄소의 전환율은 큰 변화가 없는 반면 CO의 수율은 Ca의 도입으로 증가하였고, 담지량이 약 3 wt %일 때 다소 높은값을 나타내는 결과를 얻었다.

### 4.3. 반응조건에 따른 Ni/CaO/KIT-1의 개질반응 특성

이상의 실험결과로부터 메조포어 담체인 KIT-1에 약 10%의 니켈과 3%의 칼슘을 담지시킨 촉매가 이산화탄소 개질 반응에서 가장 우수한 성능을 나타내었으며, 이를 기준 촉매로 선정하여 반응 온도, 반응물의 몰비 및 공간속도의 변화가 촉매 활성에 미치는 영향을 살펴보았다.

메탄의 이산화탄소에 의한 개질 반응은 심한 흡열 반응이므로 열역학적인 견지에서 반응 온도가 올라갈수록 전환율이 증가할 것을 예상할 수 있고, 온도가 증가할수록 CH<sub>4</sub> ⇌ C + 2H<sub>2</sub> 반응은

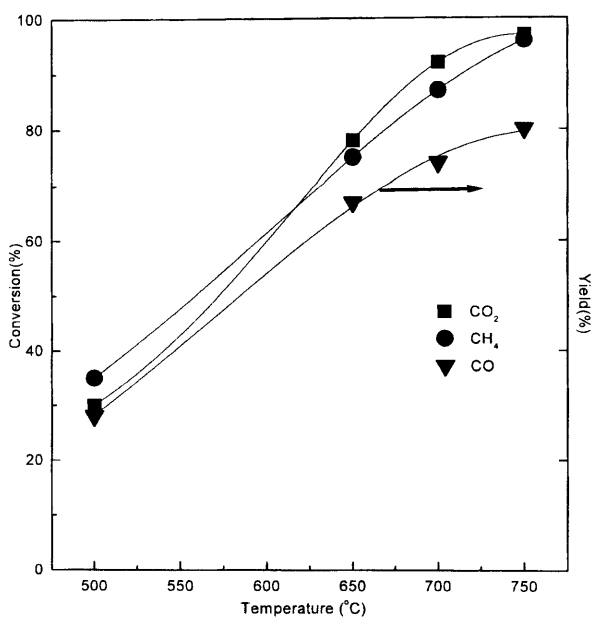


Figure 16. The effect of reaction temperature over Ni/Ca/KIT-1 catalyst (Ni loading : 10 wt. %, Ca loading : 3 wt. %, F/W = 40000 l/kg/h, CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : He = 1 : 1 : 3).

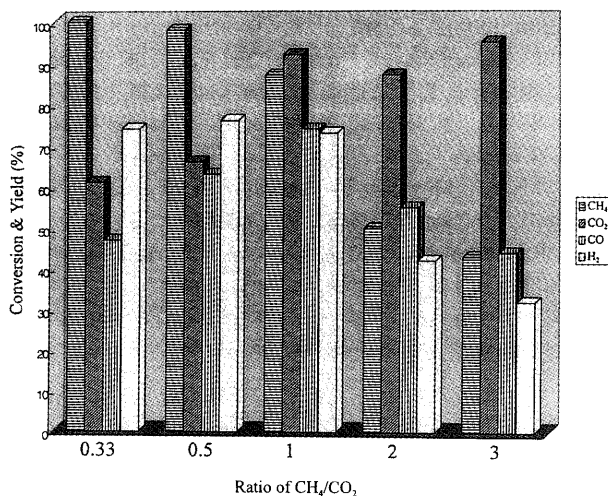


Figure 17. The effect of reactant ratios in the CO<sub>2</sub> reforming of methane (catalyst : Ni/Ca/KIT-1, 700 °C, Ni loading 10 wt. %, Ca loading 3 wt. %).

정반응이 유리하고  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  반응과  $CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$  반응은 역반응이 유리하게 되므로 세 반응의 속도 차이에 코크의 형성정도가 영향을 받는다. Figure 16을 살펴보면 실험 결과도 반응 온도가 증가할수록 메탄과 이산화탄소의 전환율이 증가함을 알 수 있으며 650 °C 이상의 온도에서 열역학적 계산 평형전환율에 근사한 값들을 나타내었다. Figure 17은 메탄과 이산화탄소의 물비의 변화가 전환율 및 생성물 수율에 미치는 영향을 나타낸 것으로서 메탄보다 이산화탄소가 과량으로 들어간 경우, 상대적으로 적게 들어간 물질과 비교하여 거의 100%에 가까운 전환율을 보이고 있고, 과량으로 들어간 물질은 전환율이 감소하는 것을 알 수 있다. 즉 이산화탄소에 대한 메탄의 비가 증가할수록 메탄의 전환율은 감소하고 이산화탄소의 전환율은 증가함을 알 수 있었으며,

Table 4. The Effect of Space Velocity for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane over Ni/Ca/KIT-1 Catalyst<sup>a</sup>

Space Velocity (l/kg · hr)	Conversion(%)		CO Yield(%)
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
20,000	93	94	80
40,000	87	92	74
60,000	83	86	65
80,000	81	83	62

<sup>a</sup> T = 700 °C, mole ratio of CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : He = 1 : 1 : 3, W = 0.3 g,  $\nu$  = 200 mL/min, Ni loading : 10 wt %, Ca loading : 3 wt. %.

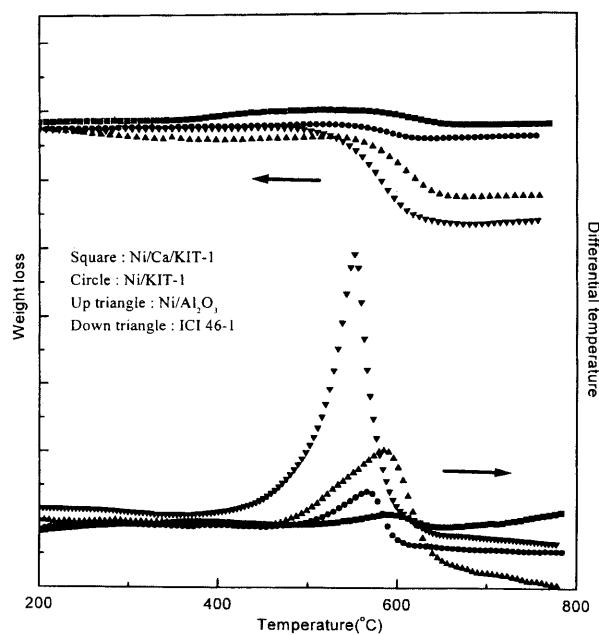


Figure 18. The Change in activity of Ni/Ca/KIT-1 catalyst on the CO<sub>2</sub> reforming of methane (Ni loading : 10 wt. %, Ca loading : 3 wt. %, temperature : 700 °C, F/W = 40000 l/kg/h, CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : He = 1 : 1 : 3).

수소와 일산화탄소의 수율은 반응물의 물비가 일대일인 경우에 최대값을 보이는 것을 알 수 있었다. 이것은 열역학적인 계산과 일치하는 결과이며 Chang 등[11]의 결과와도 거의 일치한다. 공간속도의 변화에 따른 이산화탄소에 의한 메탄의 개질반응 실험결과를 Table 4에 나타내었다. 시간당 공간속도 (GHSV)는 단위 촉매의 무게에 대한 전체 반응물의 유입속도로 구하였다. 공간 속도의 변화는 CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : He = 1 : 1 : 3, 반응 온도는 700 °C, 촉매는 0.3 g으로 유지시키며 전체 유량을 변화시키는 방법으로 진행되었다. 공간속도가 증가할수록 반응가스가 촉매와의 접촉시간이 짧아짐에 따라 메탄과 이산화탄소의 전환율이 감소하고 일산화탄소의 수율도 감소함을 알 수 있었다. 그러나 20,000에서 80,000 l/kg-hr로 공간속도를 증가시키더라도 아직까지 80% 이상의 높은 반응물 전환율을 나타내고 있다. 최종적으로 Ni/Ca/KIT-1 촉매의 반응시간에 따른 활성변화를 살펴보기 위하여 20시간 정도 이산화탄소 개질 반응을 연속 수행하였으며, 그 결과를 Figure 18에 나타내었다. 실험 결과 일정한 반응물의 전환율과 일산화탄소의 수율이 지속적으로 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.



## 5. 결 론

1) 메탄의 이산화탄소에 의한 개질반응 열역학 계산은  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , C계에서 수행하는 것이 바람직하였고, 수증기나 산소의 첨가 효과는 이산화탄소의 개질 반응 기여도를 감소시키는 것으로 예상되었다.

2) 메탄의 이산화탄소 개질 반응에 사용한 여러 촉매 담체 중에서 실리케이트 분자체인 ZSM-5, MCM-41, KIT-1이 메탄의 이산화탄소 개질반응에 우수한 성능을 나타내었다.

3) KIT-1을 담체로 하였을 때 니켈 10 wt %를 담지한 후 Ca을 3 wt % 추가 담지하였을 때 최적의 활성을 보였다.

4) TG-DTA분석을 통해 Ni/Ca/KIT-1촉매의 반응 후 누적된 탄소의 양이 Ni/KIT-1, Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ICI 46-1보다 현저하게 감소하였음을 관찰할 수 있었다. CaO는  $\text{CO}_2$ 의 흡착을 촉진하여 메탄의 분해에 의한 탄소 누적을 줄이고 일산화탄소 수율을 증가시킨다고 판단된다.

5) 10% Ni과 3% Ca를 담지시킨 Ni/Ca/KIT-1 촉매가 20시간 동안 650 °C 이상에서 열역학적 평형전환율에 근접한 이산화탄소와 메탄의 전환율을 나타냄이 확인되었으며, 상대적으로 높은 공간 속도에도 우수한 활성을 나타내었다. 반응온도의 증가에 따라  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ 의 전환율 및 CO의 수율이 증가하며, 물비가 1:1일때 수소와 일산화탄소의 수율이 가장 높은 것으로 나타났다.

## 감 사

본 연구는 인하대학교 교내연구비의 지원으로 이루어졌으며, 이에 학교 당국에 감사드립니다. 또한 KIT-1의 합성을 지원해주신 한국과학기술원의 유용교수께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. M. Aresta, E. Quaranta and I. Tommasi, *New J. Chem.*, **18**, 133(1994).
2. S. E. Park, J. S. Chang. and K. W. Lee, *Chemical Industry and Technology*, **12**, 17(1994).
3. J. T. Richardson and S. A. Paripatiyadar, *Appl. Catal.*, **61**,

- 293(1990).
4. A. M. Gadalla and M. E. Sommer, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 2825(1989).
5. A. M. Gadalla and B. Bower, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 3049(1988).
6. O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata and K. Fujimoto, *Chem. Lett.*, 1953(1992).
7. J. S. Chang, S. E. Park, K. W. Lee and M. J. Choi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1587(1994).
8. J. R. Rostrup-Nielsen and J. H. Bak Hansen, *J. Catal.*, **144**, 38(1993).
9. A. Erdohelyi, J. Cserenyi and F. Solymosi, *J. Catal.*, **141**, 287(1994).
10. K. Seshan, H. W. ten Barge, W. Halley, A. N. J. van Keulen and J. R. H. Ross, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **81**, 285 (1994).
11. J. S. Chang, S. E. Park, and H. Chon, *Appl. Catal.*, **145**, 111 (1996).
12. P. D. F. Vernon, M. L. H. Green A. K. Cheetham, and A. T. Ashcroft, *Catal. Today*, **13**, 417(1992).
13. Z. L. Zhang and X. E. Verykios, *Catal. Today*, **21**, 589(1994).
14. T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, and T. Mori, *Appl. Catal.*, **144**, 111(1996).
15. K. Fujimoto and L. Shikada, *Appl. Catal.*, **31**, 13(1987).
16. R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko and C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17718(1996).
17. J. R. Rostrup-Nielsen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **36**, 73(1988).
18. Z. Zhang and X. E. Verykios, *Appl. Catal.*, **138**, 109(1996).
19. S. S. Hong, J. S. Yang, B. K. Kim, C. S. Ju and G. D. Lee, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**, 685(1997).
20. T. Mori, A. Miyamoto, N. Takahashi, H. Niizuma, T. Hattori and Y. Murakami, *J. Catal.*, **102**, 199(1986).
21. J. R. Rostup-Nielsen, "Catalysis", ed J. R. Anderson and M. Boudart, **5**, 1 Springer-Verlag, Berlin (1984).
22. K. Fujimoto, K. Omata, T. Nozaki, O. Yamazki. and Y. Han., *Energy Convers. Mgmt.*, **33**, 529(1992).