

메탄의 부분산화를 통한 합성가스 제조에서의 hybrid 촉매의 영향

오영삼 · 백영순 · 이재의* · 목영일*

한국가스공사연구개발원 이용기기연구실, *아주대학교 화학생명공학부

Synergy Effects of Hybrid Catalysts on Syngas Yield of Partial Oxidation of Methane

Young-Sam Oh, Young-Soon Baek, Jae-Eui Lee and Young-Il Mok

Department of Gas Utilization, Korea Gas Corporation R&D Center 638, Ansan 425-150, Korea

Division of Chemical Engineering & Biotechnology, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

요 약

본 연구에서는 촉매상에서 메탄의 산화시 발생하는 반응열을 이용하고 반응생성물과 미반응 메탄과의 개질반응에 의해 합성가스의 수율을 증대시키기 위하여 연소촉매와 개질촉매를 연속적으로 배치한 hybrid 촉매상에서 개질촉매에 따른 메탄의 부분산화반응의 반응 특성과 합성가스 수율에 미치는 영향을 관찰하였다. 메탄의 산화를 위해서 Pt-Rh/cordierite 촉매를 사용하였으며, 개질촉매로는 상업용 개질 촉매인 R67, ICI46-1, 수성가스 전환반응촉매인 LX821 촉매와 6 wt% Ni/cordierite 촉매를 사용하였다. 실험결과 연소촉매와 개질촉매를 연속적으로 사용한 경우 메탄의 산화 과정에서 생성된 CO₂ 및 H₂O가 미반응 메탄과의 개질반응 촉진으로 인하여 합성가스의 수율이 증가됨을 확인할 수 있었다. 이때 생성되는 합성가스의 H₂/CO 몰비는 온도에 따라 감소하는 것으로 나타났으며, 800°C에서 촉매에 따라 2.2~2.8의 값을 가짐을 알 수 있었다. 개질촉매로 R67 및 Ni/cordierite 촉매를 사용하였을 경우 가장 높은 합성가스의 수율을 얻을 수 있었으며, 연소촉매와 개질촉매의 질량비는 1:1~1:2에서 가장 높은 수율의 합성가스를 얻을 수 있었다. 메탄과 산소의 몰비가 2:2에서 메탄의 전환율과 수소 수율이 가장 높게 나타났으며 메탄의 몰비 증가에 따라 감소되는 경향을 보였다.

Abstract— In this study, the characteristics of methane partial oxidation reaction and effects for syngas yield over the hybrid catalyst system in which a methane oxidation catalyst was placed prior to the reforming catalyst in series was investigated for promoting syngas yield by utilizing the products of oxidation and the heat of reaction. A Pt-Rh/cordierite catalyst was used for methane oxidation and R67, ICI46-1, shift reaction catalyst (LX821) and 6 wt% Ni/cordierite were used for reforming reaction. As a result, it was observed that syngas yield was improved in hybrid catalyst system combined with reforming and combustion catalyst by promoting reforming reaction of combustion product with unreacted methane. Particularly, the highest yield of syngas was obtained using the R67 catalyst and Ni/cordierite catalyst for reforming. The 1:1~1:2 weight ratios of combustion and reforming catalysts were found to be effective in this reaction system. The highest methane conversion and hydrogen yield were observed at a mole ratio of 2:2 of methane and oxygen. The methane conversion decreased with increasement of methane mole ratio.

1. 서 론

청정에너지인 천연가스는 환경에 대한 관심과 에너지 위기에 대비를 위한 대체 에너지원으로써 그 사용량이

매년 증가되고 있다. 천연가스의 주된 용도는 연소에 의한 열에너지로의 이용이지만, 90년대에 들어서면서 천연가스의 새로운 용도로서 화학원료로서의 활용과 경제적인 수송을 위한 액체연료 제조 등과 같은 C₁ 화학에

대한 관심이 증대되고 있다.

대부분의 경우 천연가스의 주성분인 메탄을 화학원료로서 이용하기 위한 첫 번째 단계는 수소와 일산화탄소의 혼합가스인 합성가스의 제조이다. 이러한 합성가스는 Fe, Co, Ru와 같은 촉매를 이용하여 Fischer-Tropsch 반응¹⁾을 통해 파라핀 연료로 전환시킬 수 있을 뿐만 아니라, Cu/ZnO 촉매를 이용하여 메탄올을 합성하고 다시 제올라이트 촉매를 이용하여 MTG 공정으로부터 가솔린을 합성할 수 있다. 수성가스 전환반응을 통하여 얻어지는 수소는 연료전지의 원료로 사용되며, 암모니아의 합성이나 환원공정에 이용되기도 한다. 또한 합성가스는 탄화수소, 아세트산, 합 산소화합물 등 다양한 화학물질들을 합성하기 위한 원료로 사용되고 있으며 합성가스 제조비용은 전체 생산비용의 60~70% 정도 차지할 정도로²⁾ 전체 공정에 대한 경제성에 직접적인 영향을 주고 있다.

현재 공업적으로 합성가스를 얻는 가장 주된 방법은 메탄과 수증기를 고온의 촉매 상에서 반응시키는 수증기 개질공정³⁾으로 1926년 처음 개발된 후 현재까지 세계적으로 널리 사용되고 있다. 최근의 개질공정은 습식에서 건식으로, 흡열반응에서 발열반응으로, 수초간의 반응시간에서 수초 정도로, 그리고 크고 복잡한 반응기에서 단순하고 작은 반응기로 변화가 이루어지고 있다⁴⁾. 건식 개질공정으로서 메탄의 부분산화를 통한 합성가스의 제조는 1946년 Prettre 등⁵⁾에 의하여 시작되었는데 메탄의 부분산화반응은 반응속도가 빠르고 한 단계의 반응으로도 높은 선택도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 에너지사용에 있어서 효율적인 방법이기 때문에 합성가스 제조에 있어서 투자비용과 운전비용을 상당히 줄일 수 있다고 보고되고 있다. 짧은 접촉시간(contact time)을 갖는 직접산화공정은 수증기를 사용하지 않는 장점이 있으며 기존의 수증기 개질반응보다 반응기의 크기가 작고 대용량화가 가능하여 수증기 개질을 대체할 수 있는 공정으로서의 가능성들이 보고되어 있다. 최근의 연구⁶⁾에서 천연가스의 부분산화를 이용한 메탄올 제조공정은 수증기 개질공정과 비교하여 에너지 요구량의 10~15%, 초기투자비에 있어서 25~30% 정도를 낮출 수 있는 경제적인 장점이 있어 앞으로 천연가스로부터 값싸게 액체연료를 제조를 위한 공정으로 여겨지고 있으나 CH₄/O₂ 혼합물의 위험성으로 인하여 아직 상업화에 어려움이 있다고 보고되어 있다.

이와 같은 문제점들을 해결하기 위하여 최근에는 흡열반응과 발열반응을 조합한 복합개질반응에 대한 연구가 이루어지고 있다. 이미 산소와 수증기 그리고 메탄과 수증기를 원료로 하는 부분산화반응인 Autothermal 개질공정은 1970년대에 개발되었으나⁷⁾ 연소영역에서

2,000°C에 달하는 고온으로 인해 고온에 안정한 촉매개발이 요구되며 여전히 탄소침적으로 인한 비활성화가 문제점으로 남아있다. Bharadwaj 등⁸⁾은 촉매 상에서 Autothermal 개질공정을 이용한 천연가스의 합성가스로의 전환에 대한 부분 산화반응에 대한 연구가 보고한 바 있으며 발열반응과 흡열반응을 조합한 유동층 반응기에 대한 개념은 1992년에 Sanfilippo 등⁹⁾이 파라핀의 탈수소화반응에서 그리고 Matsukata 등¹⁰⁾은 수소와 합성가스의 생산을 위해서 성공적으로 적용한 바 있다.

최근에는 지구온난화와 관련하여 이산화탄소를 이용한 합성가스 제조에 대한 관심이 높아지고 있는데^{10,12)} 이산화탄소 개질반응은 탄소침적 가능성이 수증기 개질반응보다 커서 코크침적문제에 이산화탄소 개질공정 개발에 있어서 큰 문제점으로 작용하고 있다. 그러나 Haldor-Topsøe¹³⁾에서는 코크형성을 막고 경제적으로 합성가스를 제조하기 위하여 메탄 개질반응의 산화제로서 수증기와 이산화탄소를 함께 사용하는 이른바 SPARG (Sulfur Passivated Reforming) 공정을 제안한 바 있으며 Mleczko 등¹⁴⁾은 CO₂ 개질반응에 있어서 필요한 반응열을 Ni/α-Al₂O₃ 촉매 상에서 메탄의 연소로 인하여 발생되는 열을 이용하는 유동층 반응기에 대한 연구가 보고되는 등 앞으로도 이산화탄소를 유용한 물질로 전환하려는 노력들은 앞으로도 계속 이루어질 전망이다.

수증기 개질반응, 이산화탄소 개질반응 그리고 메탄의 부분산화반응 등의 서로 다른 공정들은 원하는 합성가스 비를 얻기 위해 조합으로 사용될 수 있다¹⁵⁾. 수증기 개질반응과 메탄의 산화반응이 차례로 조합된 복합 개질반응에 대한 공정(Gas Heated Reforming; GHR)이 ICI사^{16,17)}에 의해 제안되었으며 Exxon^{18,19)}사에서는 단일 반응기를 이용한 복합 개질반응 공정(Combined Autothermal Reforming; CAR)을 제시한 바 있다. GHR 공정은 메탄과 수증기를 반응시킨 후 미반응 물질을 다시 산화제를 사용하여 반응시켜 합성가스를 얻는 방법이며 CAR 공정에서는 메탄과 수증기의 반응을 위하여 메탄과 산소의 연소를 통해 반응열을 얻는 방법이다.

본 연구에서는 메탄의 부분산화반응을 이용한 합성가스 제조에 있어서 연소촉매와 개질촉매를 연속적 이용하여 연소 촉매상에서 메탄의 산화반응으로 생성된 이산화탄소와 수증기를 개질촉매 상에서 미반응 메탄에 의한 이산화탄소 개질반응 및 수증기 개질의 복합 개질반응을 촉진시켜 합성가스의 수율을 증가시키고, 개질반응에 필요한 반응열은 부분산화반응에서 생성되는 반응열을 이용하는 합성가스 제조공정의 특성을 알아보기 위하여 연소촉매와 개질촉매에 따른 메탄의 부분산화반응 특성에 대한 연구를 시도하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 준비

Bharadwaj 등⁴⁾은 메탄의 직접산화에서 95% 이상의 선택도와 90%의 전환율을 얻기 위하여 monolith나 유동층 반응기에서 Rh은 좋은 특성을 가지는 촉매물질이라고 보고한 바 있으며 Inui 등²⁰⁾은 메탄의 부분산화반응에 있어서 Rh≈Pd≈Ru≈Ir>Pt과 같은 순서로 활성을 갖는다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 메탄의 연소촉매로 2 wt% Pt와 1 wt% Rh을 Ceria와 Zirconia와 함께 Cordierite에 위쉬코트한 후 건조, 소성한 촉매를 사용하였으며 메탄의 부분산화반응에서 발생하는 수증기, 이산화탄소와 미반응 메탄의 복합 개질반응을 위한 개질촉매로는 기존 상업용 개질촉매인 Haldor Topsøe사의 R67과 ICI사의 ICP46-1를 사용하였다. 비교 촉매로는 Haldor Topsøe사의 상업용 수성가스 전환반응촉매인

LK821과 6wt% Ni/cordierite 촉매를 사용하였다. 각 촉매에 대한 성분은 Table 1에 나타내었다.

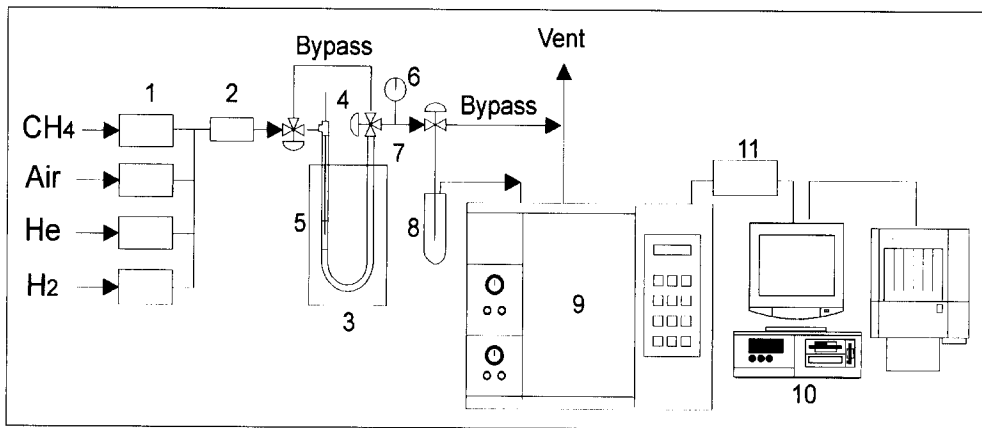
2-2. 실험장치 및 방법

반응가스로는 순도 99.99%의 메탄과 공기를 사용하였으며, 공기는 molecular sieve를 이용하여 수분을 제거한 후 반응기로 유입되도록 하였다. 반응가스는 질량유량계를 이용하여 반응가스인 메탄과 산소의 몰비(0.5~3.5)를 변화시켰으며, 반응실험을 위해 Fig. 1과 같은 상압 연속 흐름 반응장치를 사용하였다. 반응기는 내경 10 mm, 길이 80 mm(반응관 전체길이 220 mm)의 U-type Quartz 반응기를 사용하였고 연소촉매와 개질촉매는 30~60 mesh 크기로 분쇄한 후 실험목적에 따라 0.3 g 또는 각각 0.15 g씩 사용하였다. 연소촉매와 개질촉매를 연속적으로 사용할 경우 Quartz 섬유를 사이에 두어 촉매들 사이에 일정간격이 유지되도록 하여 메탄이 연소

Table 1. Catalyst for partial oxidation and reforming of methane.

Catalyst	Component	Company
Pt-Rh/cordierite ^{†)}	2 wt% Pt, 1 wt% Rh, 28 wt% ceria and Zirconia/Al ₂ O ₃	Heesung Engelhard co.
R67	15 wt% NiO, 85% MgAl ₂ O ₄ , 0.1 wt% SiO ₂	Haldor Topsøe co. (NG reforming catalyst)
ICI46-1	22 wt% NiO, 26 wt% Al ₂ O ₃ , 11 wt% MgO, 13 wt% CaO, 16 wt% SiO ₂ , 7 wt% K ₂ O	ICI co. (Naphtha reforming catalyst)
LK821	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Haldor Tops e co. (water shift reaction catalyst)
Ni/cordierite ^{†)}	6 wt% Ni, 28 wt% ceria and Zirconia/Al ₂ O ₃	Heesung Engelhard co.

[†]Cordierite: no wt% Alumina, 28 wt% Ceria and Zirconia.



- 1. Mass Flow Controller
- 2. Mixer
- 3. Furnace
- 4. Thermocouple
- 5. U-type Quartz Reactor
- 6. Pressure gauge
- 7. Three-way Valve
- 8. Water trap
- 9. Gas Chromatography
- 10. Computer
- 11. Data Transformer

Fig. 1. Experimental apparatus for measurement of catalytic activity of methane partial oxidation reaction.

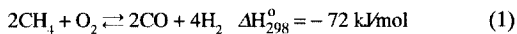
촉매를 통과하면서 생성된 수증기와 이산화탄소 그리고 미연소 메탄이 개질촉매의 반응가스로 이용될 수 있도록 하였다. 반응실험 전에 코디어라이트 촉매는 500°C에서 50 ml/min의 10 vol%의 수소로 2시간 동안 환원시킨 후 실온까지 온도를 내리고 촉매의 환원과정에서 장치 내에 남아 있는 수소를 제거하기 위하여 헬륨으로 퍼지한 후 반응가스를 흘리면서 온도를 단계적으로 올리면서 반응실험을 행하였다.

반응 실험시 부피팽창으로 인하여 생기는 반응관 내의 압력 변화를 없애기 위하여 Fig. 1의 압력계(6)와 바이패스 라인을 이용하여 반응기 후단의 압력이 항상 10 mm H₂O가 유지되도록 하였으며, GC로 분석 전에는 항상 압력에 의한 분석오차를 줄이기 위해 압력을 확인하고 분석을 실시하였다. 이하 모든 실험 결과는 반응기 내의 압력이 10~50 mm H₂O 범위 내에서 유지될 때의 결과이다.

생성가스의 분석은 헬륨을 운반기체로 하여 영린 가스 크로마토그래피(M 600D)의 TCD 검출기를 이용하여 on-line으로 분석하였으며, 수소, 산소, 질소, 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소 등을 분석을 위하여 컬럼은 Carboxen 1000을 사용하였다. 생성가스는 종류별로 검량선을 작성하여 반응 전후의 가스들에 대한 전환율 및 수율을 계산하였다. 수소의 경우 60% 이상의 농도에서는 직선성이 작아지나 50% 이하의 농도에서는 비교적 좋은 직선성을 나타내어 이 범위에서 작성된 검량선을 이용하였다. 반응 전후 촉매의 상태와 침적된 코크의 생성정도를 알아보기 위하여 주사전자현미경(SEM, Jeol 5800)과 TGA(Thermogravimetry Analysis)를 사용하여 분석하였다.

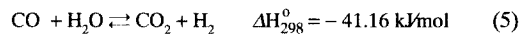
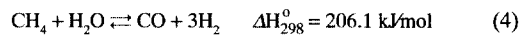
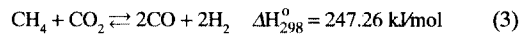
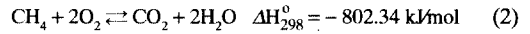
3. 결과 및 고찰

보통 메탄의 부분산화반응에서 양론 상으로 반응가스인 메탄과 산소의 몰비는 식(1)과 같이 2:1이며 생성가스는 수소와 일산화탄소의 몰비가 2인 합성가스가 얻어진다.



그러나 실제 반응에서는 식(2)와 같은 메탄의 완전산화반응과 같은 부반응을 통하여 수소와 일산화탄소 외에 미반응 메탄과 이산화탄소 그리고 물이 생성된다. 이렇게 생성된 이산화탄소와 물을 미반응 메탄과 같이 개질촉매 층을 통과하면서 식(3)과 같은 이산화탄소 개질반응과 식(4)와 같은 수증기개질 반응이 촉진될 수 있으며 이때 필요한 반응열은 메탄의 부분산화반응에서 생성된 에너지를 이용할 수 있다. 따라서 부분산화반응을

이용한 합성가스 제조방법보다 높은 수율의 합성가스 제조가 가능해진다. 그러나 생성된 일산화탄소는 수증기와 식(5)와 같은 수성가스 전환반응으로 인하여 일산화탄소의 양은 감소하는 반면, 이산화탄소와 수소가 생성되어 상대적으로 높은 수소/일산화탄소의 몰비를 가지는 합성가스가 생성될 수 있다.



본 연구에서는 연소촉매와 개질촉매 들에 대한 각각의 부분산화특성을 살펴보고 이들 두 종류의 촉매들을 연속적인 배치를 하였을 때의 결과와 비교함으로써 개질촉매가 메탄의 부분산화반응에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 또한 반응가스인 메탄과 산소의 몰비 변화와 연소촉매와 개질촉매의 혼합비에 따른 메탄의 부분산화반응 특성을 고찰하였다. 그리고 반응조건에 따른 탄소침적에 대한 영향을 살펴봄으로써 제안된 hybrid 촉매개질반응 시스템의 가능성을 알아보았다.

반응실험에서의 촉매활성은 식(6)-식(8)과 같이 메탄의 전환율 및 수소와 일산화탄소의 수율을 정의하여 분석하였다.

Conversion of CH₄(%)

$$= \frac{(\text{CH}_4)_{\text{reactant}} - (\text{CH}_4)_{\text{product}}}{(\text{CH}_4)_{\text{reactant}}} \times 100(\%) \quad (6)$$

$$\text{Yield of CO}(\%) = \frac{(\text{CO})_{\text{product}}}{(\text{CH}_4)_{\text{reactant}}} \times 100(\%) \quad (7)$$

$$\text{Yield of H}_2(\%) = \frac{(\text{H}_2)_{\text{product}}}{2(\text{CH}_4)_{\text{reactant}}} \times 100(\%) \quad (8)$$

3-1. 연소 및 개질촉매의 메탄 부분산화반응특성

메탄의 부분산화반응에서의 메탄과 산소의 이론적 양론적인 비는 2:1이다. 그러나 본 연구에서 제안된 hybrid 촉매를 이용한 개질반응 시스템에서 연소촉매 및 개질촉매 뿐만 아니라 두 촉매를 hybrid한 경우의 메탄의 부분산화 특성 비교하기 위하여 식(9)과 같이 메탄과 산소의 몰비를 3:2로 함으로써 잉여의 수증기가 생성되도록 하여 이로 인한 합성가스 수율향상 효과를 관찰하고자 하였다.

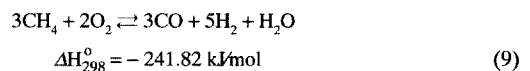


Fig. 2는 연소촉매와 개질촉매의 부분산화활성을 비교

하기 위하여 메탄과 산소의 몰비를 3:2로 하였을 때 온도에 따른 메탄의 전환율을 나타낸 것이다. 일반적으로 희박조건에서의 메탄의 촉매 연소시 메탄 전환율은 S자 커브 형태를 나타낸다. 반면 메탄의 부분산화반응에서는 초기활성은 촉매에 따라 다르게 나타나지만 거의 모든 촉매에서 350°C에서 급격하게 메탄전환율이 증가되는 양상을 보여주었다. 이와 같은 결과는 Bharadwaj 등²¹⁾과 Peña 등²¹⁾이 ASPEN의 자유에너지 최소화법(free energy minimization technique)으로 구한 메탄의 부분산화반응 결과와 일치하는 결과이며, Huszar 등²²⁾이 메탄의 부분산화반응에서 전체 반응속도는 촉매층 주위의 가스층으로 산소가 확산해 들어가는 속도에 의하여 영향을 받는다고 보고된 바와 같이 반응 가스 중에 산소가 존재할 때는 산소가 참여하는 반응(1) 또는 식(2)의 반응은 급격히 개시되지만 산소가 소모된 상태에서는 산소가 참여하지 않는 식(3)~식(5)의 반응들이 주로 진행되기 때문에 온도에 따라 메탄 전환율이 완만하게 증가하는 것으로 보인다. 특히, 15 wt% NiO가 함유된 상업용 개질촉매인 R67 촉매가 22 wt% NiO가 함유된 상업용 개질촉매인 ICI46-1 촉매나 6 wt% Ni이 포함된 Ni/cordierite 촉매보다 메탄의 부분산화반응에 다소 높은 활성을 보여주었으며, Pt와 Rh이 각각 2 wt%와 1 wt%가 담지된 Pt-Rh/cordierite 촉매는 상업용 개질촉매보다 메탄의 활성이 작은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Gadalla 등²³⁾과 Yamazaki 등²⁴⁾이 밝힌 것처럼 Ni이 CO₂ 개질 뿐만 아니라 메탄의 부분산화반응에 우수한 활성을 보인다고 보고한 것처럼 Ni 촉매가 메탄의 부분산화

반응에 우수한 활성을 가지기 때문으로 사료된다. 그러나 Ni의 함량이 높은 ICI46-1 촉매가 R67 촉매보다 활성이 낮은 이유는 본 실험결과로는 명확하지 않지만 각 촉매들에 포함된 조촉매가 반응활성에 상당히 영향을 주고 있는 것으로 보인다. 한편, Cu/ZnO를 활성물질로 하는 Haldor Topsøe사의 상업용 수성가스 전환반응촉매(water shift reaction catalyst)인 LK821 촉매는 초기 활성이 낮을 뿐 아니라 800°C에서도 메탄의 전환율이 50% 정도로 메탄의 부분산화반응의 활성이 작은 것으로 나타났

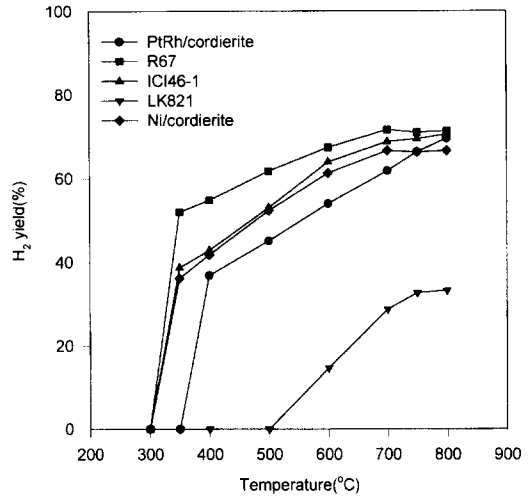


Fig. 3. The effect of temperature on H₂ yield of methane partial oxidation reaction, reaction condition: 0.3 g of catalyst, CH₄/O₂=3:2, GHSV=10,000 hr⁻¹.

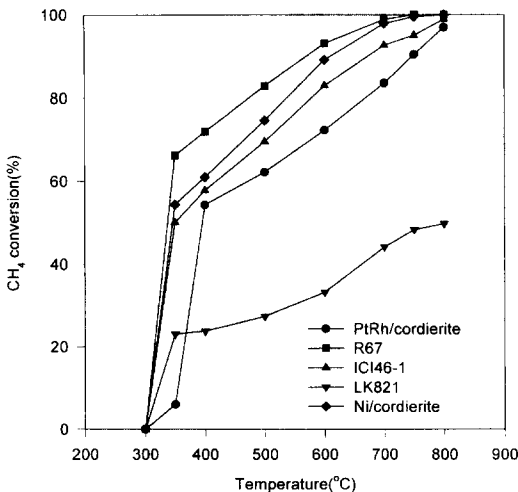


Fig. 2. The effect of temperature on methane conversion of methane partial oxidation reaction; catalyst=0.3 g, CH₄/O₂=3:2, GHSV=10,000 hr⁻¹, 10 mm H₂O.

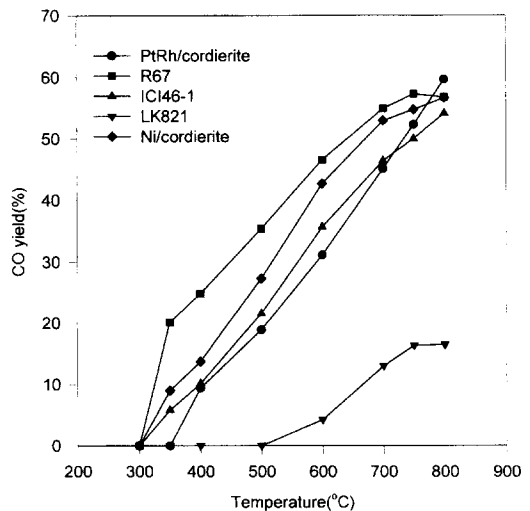


Fig. 4. The effect of temperature on CO yield of methane partial oxidation reaction, reaction condition: 0.3 g of catalyst, CH₄/O₂=3:2, GHSV=10,000 hr⁻¹.

다. 이것은 Cu/ZnO 촉매가 메탄의 부분산화반응에는 우수한 특성을 보인다고 알려져 있지만 메탄의 부분산화반응에 대한 활성은 작기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 3과 Fig. 4는 연소 및 개질촉매의 반응온도에 따른 수소와 일산화탄소의 수율을 각각 나타낸 것이다. 메탄의 전환율 결과와 마찬가지로 R67 촉매와 ICI46-1 그리고 Ni/cordierite 촉매는 350°C의 낮은 온도에서도 메탄의 부분산화반응에 의해서 비교적 높은 수율의 수소와 일산화탄소가 생성됨을 보여 주었다. 수소의 수율은 R67>ICI46-1>Ni/cordierite>LX821 순으로 나타난 반면, 일산화탄소의 수율은 메탄의 전환율과 같은 R67>Ni/cordierite>ICI46-1>LX821 순으로 나타났다. 이상의 결과에서 R67 촉매와 Ni/cordierite 촉매는 메탄의 부분산화반응에 우수한 활성을 가지는 촉매라고 여겨진다.

3-2. 메탄의 부분산화반응에서 hybrid 촉매의 영향

3-2-1. 개질촉매의 영향

메탄의 부분산화반응에서 생성되는 이산화탄소 및 수증기의 미반응 메탄과의 개질반응을 유도하기 위하여 연소촉매로서 귀금속촉매인 Pt-Rh/cordierite 촉매를 사용하고 개질촉매를 2차 촉매로 연소촉매와의 질량비를 1:1로 하여 사용하였을 때 개질촉매가 메탄의 부분산화반응에 미치는 영향을 알아보았다.

Fig. 5는 개질촉매를 R67, ICI46-1, LX821 촉매, Ni/cordierite 촉매 등으로 변화시켰을 때 온도에 따른 메탄 전환율 결과를 나타낸 것이다. 개질촉매를 단독으로 사용한 경우와는 달리 연소촉매와 연속하여 사용하였을

경우 메탄 전환율은 전반적으로 감소되는 경향을 보였는데 이것은 연소촉매와 개질촉매를 동시에 사용할 경우 500°C 이하에서도 개질촉매의 영향으로 말미암아 상대적으로 반응속도가 느린 개질반응이 진행되어 메탄 전환율이 낮아지는 것으로 사료된다. 그러나 Ni/cordierite 촉매와 R67 촉매는 500°C 이상에서는 0.3 g의 Pt-Rh/cordierite 촉매를 단독으로 사용한 경우 보다 높은 활성을 나타내었는데, 이는 500°C 이상의 온도에서 미반응 메탄이 개질촉매 상에서 수증기와 이산화탄소와의 개질반응이 촉진되기 때문에 메탄활성이 증가된 것으로 보인다. Haldor Topsøe사의 수성가스 전환반응 촉매인 LK821 촉매를 2차 촉매로 사용하였을 경우 메탄에 대한 활성이 가장 낮았으며, 이는 LK821 촉매는 메탄의 부분산화반응에 대한 활성이 작을 뿐 아니라 메탄의 수증기 및 이산화탄소 개질반응에 대한 활성에 영향을 주지 못하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 Pt-Rh/cordierite 촉매와 개질촉매를 연속적으로 배치하여 메탄의 부분산화반응을 수행한 결과 온도에 따른 수소와 일산화탄소의 수율을 나타낸 것이다. 수소 및 일산화탄소 수율은 Fig. 5의 메탄 전환율 그래프에서와 유사한 경향을 보여주고 있지만 특히 R67 촉매에서 높은 수율의 수소와 일산화탄소를 얻을 수 있었으며, Ni/cordierite 촉매와 ICI46-1 촉매 또한 600°C 이상의 고온에서 Pt-Rh/cordierite 촉매를 단독으로 사용하였을 경우 보다 높은 수율의 수소와 일산화탄소를 얻을 수 있는 것으로 보아 R67 촉매나 Ni/cordierite 촉매 등의 개질촉매의 연속적인 사용은 합성가스의 수율

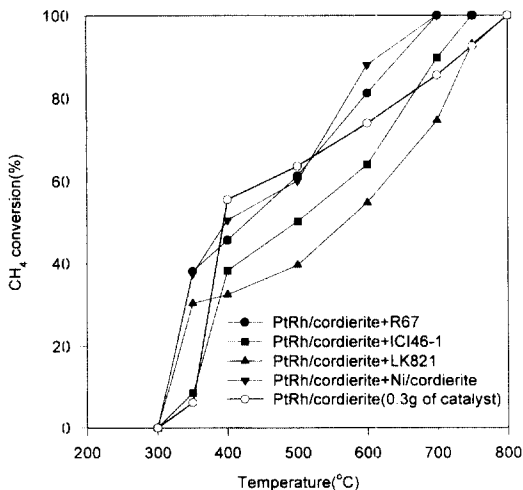


Fig. 5. The effect of reforming catalyst on methane conversion over hybrid catalysts of Pt-Rh/cordierite and reforming catalyst in series, reaction condition: 0.15 g of each catalyst, CH₄/O₂=3:2, GHSV=10,000 hr⁻¹.

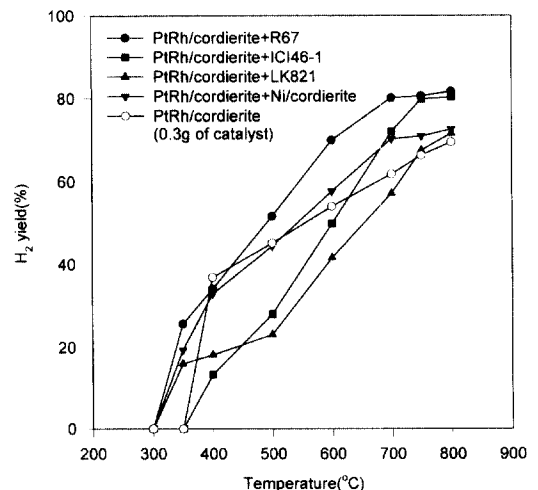


Fig. 6. The effect of reforming catalyst on H₂ yield over hybrid catalysts of Pt-Rh/cordierite and reforming catalyst in series, reaction condition: 0.15 g of each catalyst, CH₄/O₂=3:2, GHSV=10,000 hr⁻¹.

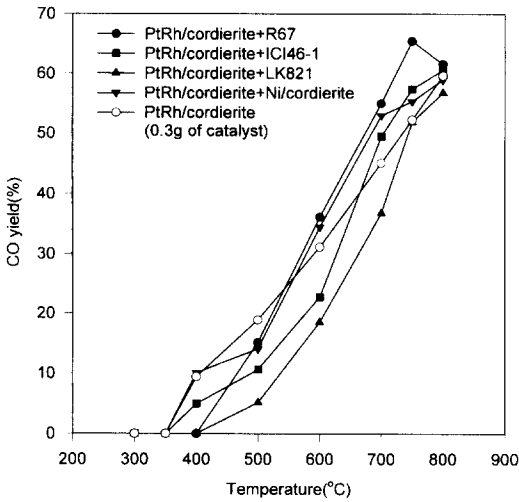


Fig. 7. The effect of reforming catalyst on CO yield over hybrid catalysts of Pt-Rh/cordierite and reforming catalyst in series, reaction condition: 0.15 g

을 증가시키는 것으로 나타났다. 개질촉매 상에서는 수증기 및 이산화탄소의 개질반응뿐만 아니라 수성가스 전환반응 등의 복잡한 반응 메커니즘에 의하여 반응이 진행된다고 할 수 있다. 따라서 연소와 개질촉매를 연속적으로 사용한 경우 수증기 개질반응, 이산화탄소 개질반응을 촉진시킴으로써 합성가스의 수율이 증가하는 것으로 사료된다. 결과적으로 연소촉매와 개질촉매를 연속적으로 hybrid한 촉매 상에서 메탄 부분산화를 통한 합성가스 제조시 연소촉매 상에서 완전 산화반응에 의하여 생성된 이산화탄소 및 수증기를 개질촉매 상에서 식(3)과 식(4)와 같이 미반응 메탄과의 이산화탄소 및 수증기 개질반응을 유도함으로써 Pt-Rh/cordierite 단독으로 사용한 합성가스 제조방법보다 수소 및 이산화탄소의 수율을 증가시키는 것으로 사료되며, R67 촉매의 경우 약 10% 정도의 합성가스 수율 증가가 관찰되었다.

Fig. 8은 생성물 중의 이산화탄소의 농도를 반응 온도의 변화에 따라 나타낸 것으로서 Ni/cordierite 촉매가 CO₂에 대한 선택도가 상대적으로 가장 작은 것을 보여 주고 있다. 또한 합성가스에 수율이 상대적으로 높은 R67 촉매와 ICI46-1 촉매 등의 경우에서도 CO₂의 농도가 상대적으로 작은 것으로 나타났다. 이러한 결과를 종합하여 볼 때 이들 촉매들은 600°C 이상의 고온으로 갈수록 CO₂ 개질반응에 대한 활성이 우수하기 때문에 다른 촉매들에서 보다 상대적으로 작은 이산화탄소 농도를 나타내는 것으로 보여진다.

Fig. 9는 연소촉매와 개질촉매를 복합한 촉매 상에서 3:2 몰비의 메탄과 산소의 반응결과 생성되는 합성가스

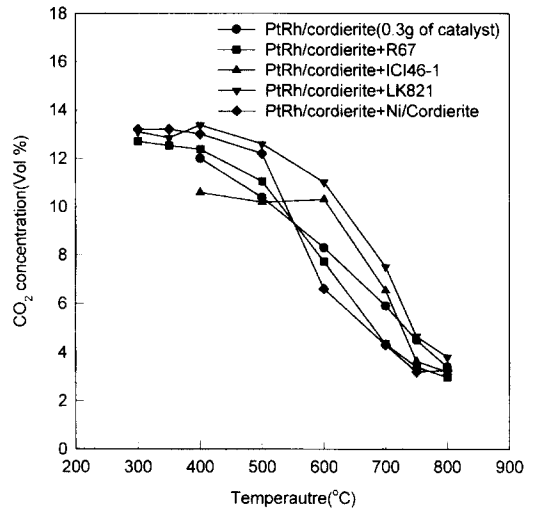


Fig. 8. The effect of reforming catalyst on CO₂ concentration over hybrid catalysts of Pt-Rh/cordierite and reforming catalyst in series, reaction condition: 0.15 g of each catalyst, CH₄:O₂=3:2, GHSV=10,000 hr⁻¹.

의 H₂/CO 몰비를 온도의 함수로 나타낸 것이다. 수증기 개질반응은 H₂/CO의 몰비가 3이고 또한 이산화탄소 개질반응의 H₂/CO의 몰비가 2인 반면 메탄과 산소의 몰비가 3:2일 때 양론상의 H₂/CO의 비는 약 1.7의 값을 갖는다. 그러나 본 실험에서는 Fig. 9에서와 같이 연소촉매와 개질촉매를 연속적으로 사용한 경우 메탄의 부분산화에

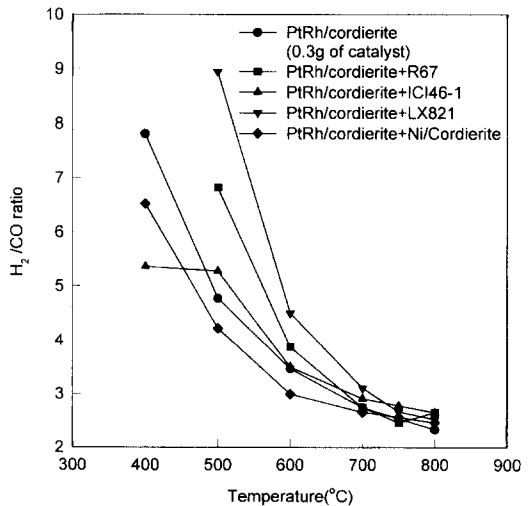


Fig. 9. The effect of reforming catalyst on H₂/CO mole ratio over hybrid catalysts of Pt-Rh/cordierite and reforming catalyst in series, reaction condition: 0.15 g of each catalyst, CH₄:O₂=3:2, GHSV=10,000 hr⁻¹.

의해 생성되는 합성가스는 저온일수록 높은 H₂/CO의 몰비를 나타내는 반면 반응온도의 증가에 따라 작아져 800°C에서 촉매에 따라 2.3~2.6의 값을 가짐을 알 수 있었다. 이것은 2차 개질촉매 상에서 식(5)와 같은 수성가스 전환반응으로 인한 이산화탄소의 양이 상대적으로 감소하였기 때문에 H₂/CO의 몰비가 높아졌기 때문이라고 생각할 수도 있지만 그것보다는 Fig. 8의 이산화탄소 농도변화를 보면 수성가스 전환반응으로 인한 이산화탄소의 증가를 관찰할 수 없는 것으로 보아 미반응 메탄이 생성된 수증기와의 개질반응으로 인한 수소 생성량의 상대적 증가가 주된 요인으로 생각된다.

또한 낮은 반응온도에서 상대적으로 높은 H₂/CO 몰비를 나타내는 것은 반응의 산소가 완전히 소모된 상태에서 메탄의 탈수소반응으로 인한 수소 생성과 높은 H₂/CO 몰비를 가지는 수증기 개질반응이 이산화탄소 개질반응보다 상대적으로 활성화에너지가 낮아 낮은 온도에서도 이러한 반응들이 촉진되었기 때문이라고 생각할 수 있으며 특히 상업용 수성가스 전환반응촉매인 LX821 촉매의 경우 이산화탄소와 수소의 수성가스 전환반응에 대한 우수한 활성을 나타내어 다른 촉매들보다 상대적으로 높은 H₂/CO 비를 갖는 것으로 보인다. 실제 5 wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 메탄의 열분해 반응실험(반응조건; 25% CH₄, N₂ balance, 0.3 g catalyst, GHSV=10,000 hr⁻¹)에서 400~500°C의 낮은 온도에서도 메탄의 열분해에 의한 수소가 생성되는 것이 관찰되었으며, 600°C에서는 메탄의 열분해에 의해 생성되는 탄소침적으로 인하여 반응기가 막히는 현상이 발생되어 600°C 이상의 온도에서는 메탄의 열분해반응이 활발하게 일어나는 것을 알 수 있었다. Mallens 등²⁹과 Michael 등²⁶ 외에 많은 연구자들^{27,28}은 메탄의 메탄으로부터 메탄의 열분해에 의해서 생성된 활성탄소와 수소로부터 반응이 이루어지는 메탄 부분산화반응과 이산화탄소 개질반응에 대한 메카니즘을 제안한 바 있다. 따라서 낮은 온도에서도 산소가 이미 소모된 환원조건에서는 메탄의 열분해에 의해 수소가 생성될 수 있으며 따라서 낮은 온도에서는 상대적으로 이산화탄소 보다 수소 생성량이 높기 때문에 높은 H₂/CO 비를 갖는 것으로 해석할 수 있다. 반면 반응온도가 증가함에 따라 이산화탄소 개질반응이 상대적으로 촉진되어 H₂/CO 비가 감소되는 것으로 사료되며 H₂/CO 비는 메탄의 부분산화반응에서 개질반응의 복합적인 반응으로 인하여 메탄의 부분산화반응과 수증기 개질반응에서 H₂/CO 비의 중간 값인 약 2.4 정도가 되는 것으로 사료된다.

3-2-2. 반응물의 몰비영향

연소촉매와 개질촉매를 연속적으로 배치한 경우 반응물의 몰비가 메탄의 부분산화반응에 미치는 영향을 살

펴보기 위하여 공간속도를 10,000 hr⁻¹로 일정하게 유지시키면서 메탄과 산소의 몰비를 1:2에서 7:2까지 변화에 따른 메탄의 전환율을 조사하였다. Prettre 등²⁹은 10% Ni이 담지된 촉매 상에서 메탄과 산소의 몰비가 2:1인 혼합가스의 전환반응에 대한 연구에서 메탄 전환율은 양론적으로 제한적인 산소 양에 의해 영향이 있음을 보고하였는데 Fig. 10에서 보여주는 것처럼 메탄의 완전연소에 대한 양론비인 메탄과 산소의 몰비가 1:2에서는 전형적인 메탄의 연소특성을 보여주지만 메탄 과잉조건에서는 메탄 전환율이 급격히 증가되어 메탄과 산소의 몰비가 2:2에서 최대의 메탄 전환율을 보여주었으며 메탄의 몰비가 증가할수록 메탄 전환율이 점차 감소되는 것으로 나타났다. 따라서 메탄의 부분산화반응에서 산소가 반응에 중요한 영향을 주며 메탄의 부분산화반응에 최적의 산소 비가 존재하는 것을 확인 할 수 있다.

메탄과 산소의 몰비변화에 따른 메탄의 부분산화반응 결과 생성되는 수소 및 이산화탄소 수율을 각각 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다. 수소의 수율은 메탄 전환율에서와 같이 CH₄/O₂ 몰비가 2:2에서 최대치를 나타내다가 메탄의 몰비가 증가하면 할수록 감소하는 양상을 보이나 이산화탄소의 수율은 메탄과 산소의 몰비가 3:2와 4:2에서 최대를 보이다가 메탄의 몰비가 증가될수록 감소되는 경향을 나타내었다. Kobylinski 등³⁰은 메탄의 부분산화반응에서의 공기/메탄의 비는 1에서 5까지의 넓은 범위에서 변화시킬 수 있으며, 메탄의 전환율은 공기/메탄의 비가 감소함에 따라 감소되나 반면 공기/메탄

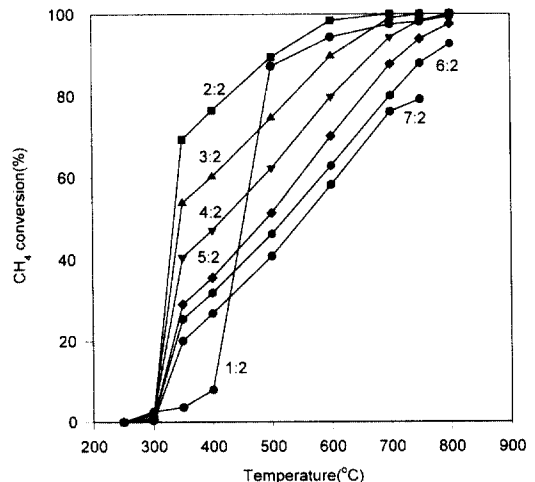


Fig. 10. The effect of CH₄/O₂ mole ratio on CH₄ conversion over hybrid catalyst of Pt-Rh/cordierite and R67 catalyst in series, reaction condition: 0.15 g of each catalyst, 10 mm H₂O, GHSV=10,000 hr⁻¹.

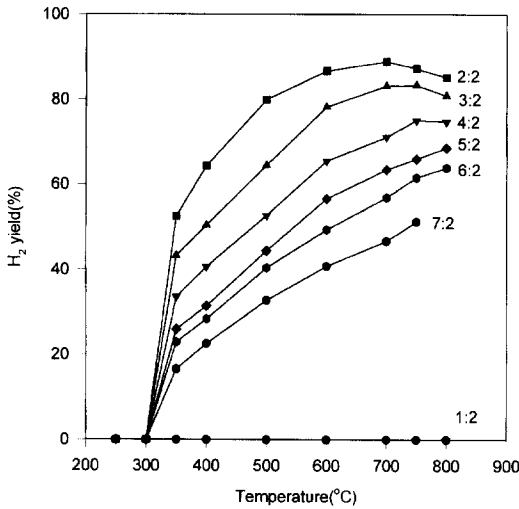


Fig. 11. The effect of CH₄ and O₂ mole ratio on H₂ yield over hybrid catalyst of Pt-Rh/cordierite and R67 catalyst in series, reaction condition: 0.15 g of each catalyst, 10 mm H₂O, GHSV=10,000 hr⁻¹.

의 몰비가 증가하게 되면 제어가 힘들어 진다고 보고한 바 있다.

본 연구에서 제안된 연소촉매와 개질촉매의 hybrid 시스템에서 최대의 수소 수율은 Kobylinski 등³⁰⁾의 결과에서와 같이 메탄과 산소의 몰비가 2:2일 때 얻어짐을 알 수 있었다. 그리고 일산화탄소의 수율은 메탄/산소의 몰비가 3:2와 4:2 사이에서 최대값을 가지는 것으로 나

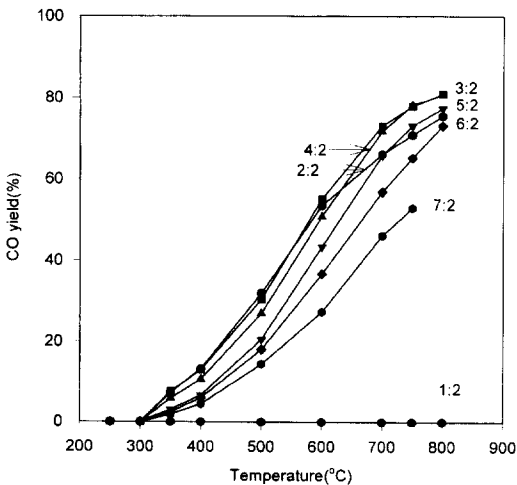


Fig. 12. The effect of CH₄ and O₂ mole ratio on CO yield over hybrid catalyst of Pt-Rh/cordierite and R67 catalyst in series, reaction condition: 0.15 g of each catalyst, GHSV=10,000 hr⁻¹.

타났으며 메탄/산소의 몰비가 커질수록 낮은 H₂/CO 비를 얻을 수 있음을 보여주고 있다.

3-2-3. 촉매 비의 영향

메탄의 부분산화반응에 있어서 Pt-Rh/cordierite 촉매에 R67 촉매를 연속적으로 배치하였을 때 3.2.1절의 개질촉매 영향에서 개질촉매로 인하여 수소 및 일산화탄소의 수율이 증가됨을 알 수 있었다. Fig. 13은 메탄의 부분산화반응에서 수소 및 일산화탄소 수율증가에 미치는 촉매비의 영향을 보기 위하여 동일한 반응조건에서의 연소촉매와 개질촉매의 비를 변화시켰을 때 반응온도에 따른 메탄의 활성을 나타낸 것이다.

Fig. 13에서 처럼 Pt-Rh/cordierite 촉매만을 사용한 경우 가장 낮은 메탄 전환율을 보인 반면 개질촉매의 양을 증가시키에 따라 메탄 전환율을 증가시키는 것으로 나타났으며, 개질촉매인 R67 촉매만을 사용한 경우 메탄의 전환율이 가장 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과를 통하여 R67 촉매가 메탄의 부분산화반응에 높은 활성을 가지는 것을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 14와 Fig. 15의 수소 및 일산화탄소 수율 그래프를 보면 550°C 이상의 온도에서 수소 및 일산화탄소의 수율은 Pt-Rh/cordierite 촉매와 R67 촉매를 질량비로 1:1 혹은 1:2로 하여 연속적으로 배치하였을 경우 R67 촉매를 단독으로 사용한 경우보다 높아지는 것으로 나타났다. 이는 R67 촉매가 메탄의 부분산화반응에서 생성된 이산화탄소 및 수증기의 개질반응을 촉진시켜 수소 및 일산화탄소의 수율을 증가시켰기 때문으로 사료된다. 따라서

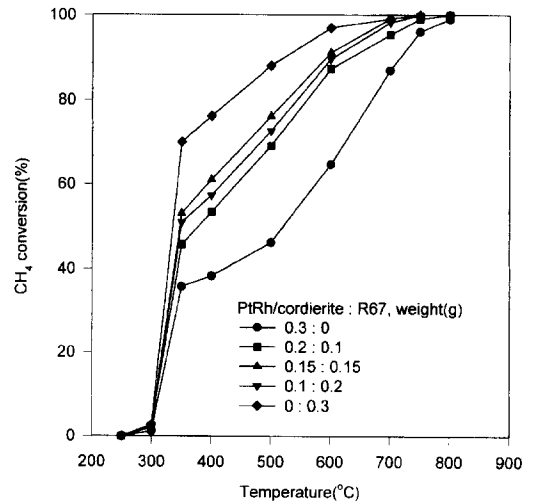


Fig. 13. The effect of catalyst mixing ratio on CH₄ conversion over hybrid catalyst of Pt-Rh/cordierite and R67 catalyst in series, reaction condition: CH₄/O₂=3:2, GHSV=10,000 hr⁻¹.

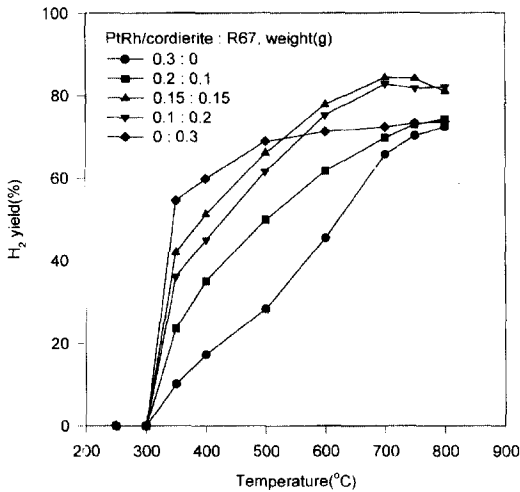


Fig. 14. The effect of catalyst mixing ratio on H₂ yield over hybrid catalyst of Pt-Rh/cordierite and R67 catalyst in series, reaction condition: CH₄/O₂=3:2, GHSV=10,000 hr⁻¹.

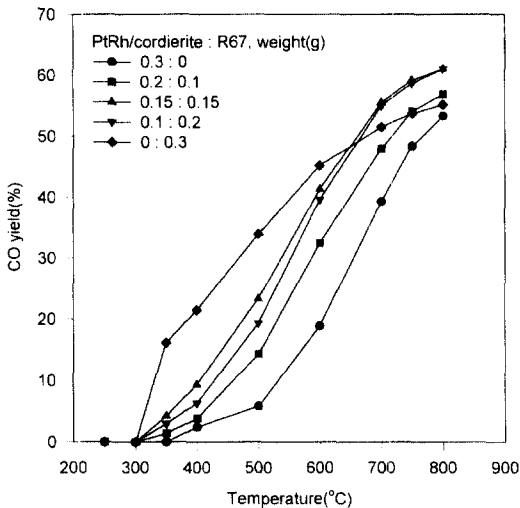


Fig. 15. The effect of catalyst mixing ratio on CO yield over hybrid catalyst of Pt-Rh/cordierite and R67 catalyst in series, reaction condition: CH₄/O₂=3:2, GHSV=10,000 hr⁻¹.

Pt-Rh/cordierite 촉매와 R67 촉매를 연속적인 배치를 통하여 합성가스의 수율을 증가시키기 위해서는 연소촉매와 개질촉매의 최적의 촉매비가 존재하는 것을 알 수 있으며, Pt-Rh/cordierite와 R67 촉매를 사용한 경우에는 그 비가 1:1에서 1:2 사이가 적합한 것으로 나타났다.

3-2-4. 환원처리의 영향

보통 개질반응에서 환원된 금속이 활성점으로 작용한

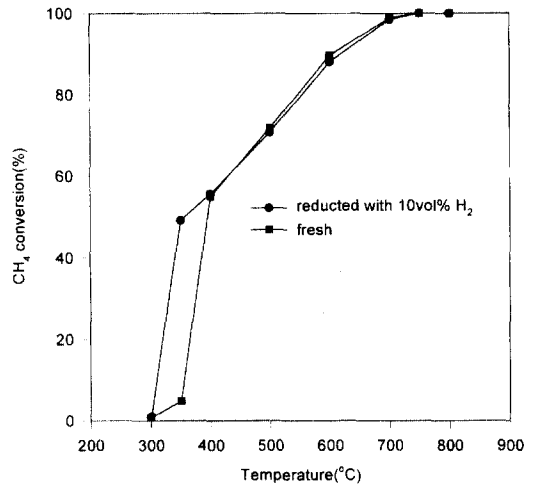


Fig. 16. The effect of reduction with H₂ on methane conversion over hybrid catalyst of Pt-Rh/cordierite and R67 catalyst in series, reaction condition: 0.15 g of each catalyst, CH₄/O₂=3:2, GHSV=10,000 hr⁻¹.

다고 알려져 있다. 메탄의 부분산화반응에 있어서 Huszar 등³¹⁾은 산소가 희박한 조건에서 얻어지는 환원된 금속상태의 Ni에 의해서 합성가스가 생성되며 Ni 촉매는 산화분위기에서는 활성이 감소되나 환원에 의하여 다시 활성이 재생된다고 보고한 바 있으며 Gavalas 등³²⁾은 NiO/α-Al₂O₃ 촉매 상에서 소성온도, 환원처리, 몰비의 변화에 따른 영향에 대한 연구에서 촉매의 활성은 수소의 환원처리 온도에 따라서 초기 활성이 1에서 3차의 크기 정도로 차이가 발생됨을 보였고 실제 반응조건에서 0가의 Ni이 NiO로 전환되기 때문에 활성이 시간에 따라 감소한다고 보고한 바 있다.

연소촉매와 개질촉매를 연속으로 배치하여 메탄의 부분산화반응을 수행할 경우 연소촉매에서 메탄의 부분산화반응결과 생성된 환원가스인 수소와 일산화탄소는 개질촉매를 환원시키므로써 촉매가 활성을 가질 수 있다. Fig. 16은 Pt-Rh/cordierite 촉매와 R67 촉매를 연속적으로 배치한 경우 메탄의 부분산화반응에 대한 환원처리의 영향을 보기 위하여 10 vol%의 수소로 500°C에서 2시간 환원 처리한 경우와 환원시키지 않은 촉매의 온도에 따른 활성을 나타낸 것이다. 환원 처리한 경우 300°C에서 메탄이 반응이 개시되는 반면 환원처리하지 않은 경우에는 350°C에서 반응이 개시되어 400°C에서는 환원 처리한 경우와 같은 메탄 전환율을 나타내었다. 따라서 환원처리하지 않은 경우 저온에서는 활성이 낮지만 일단 메탄이 연소촉매 상에서 부분산화 반응을 통하여 일부 수소 및 일산화탄소가 생성되면 개질촉매의 활성점으로 작용하는 환원되지 않은 NiO가 Ni로 환원되어 촉

매가 활성을 가지는 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 Mleczko 등³³⁾이 Ni/ α -Al₂O₃ 촉매 상에서 CO₂ 개질반응에 관한 연구의 결과에서 메탄의 연소과정에서 활성이 낮아진 촉매들이 개질과정 동안 활성이 다시 높아지는 효과가 있다고 보고한 것과 같은 결과라고 보여진다.

3-2-5. 장기실험에 대한 활성변화

Fig. 17은 Pt-Rh/cordierite 촉매와 R67 촉매를 연속적으로 배치한 경우 탄소침적으로 인한 활성감소 등의 영향을 살펴보기 위하여 메탄과 산소의 물비를 3:2로 하였을 때 650°C에서 30시간 동안의 장기실험결과 메탄의 전환율 및 생성되는 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소 농도변화를 나타낸 것이다. 메탄의 전환율은 95 vol% 정도로 반응시간에 따라 메탄의 전환율 변화는 관찰되지 않았으며 이때 생성되는 수소 및 일산화탄소의 농도는 각각 45 vol%, 13 vol% 그리고 이산화탄소는 16 vol%로 반응초기와 거의 같은 일정한 값을 나타내어 탄소침적 등의 영향에 의한 활성감소가 관찰되지 않았다.

3-2-6. 메탄 부분산화반응에서의 코크형성

메탄의 개질을 위한 촉매반응에서 촉매 비활성의 원인으로 코크 침적에 의한 촉매활성 저하가 가장 심각한 것으로 알려져 있다³⁴⁾. 메탄 개질반응에서의 활성에 가장 영향을 주는 요인은 식(10)과 같은 메탄의 탈수소화에 의한 코크형성³⁵⁾과 식(11)과 같은 활성점에서의 CO의 해리 반응인 Boudart 반응에 의한 코크형성³⁶⁾으로 인한 활성저하가 주요인으로 알려져 있다.

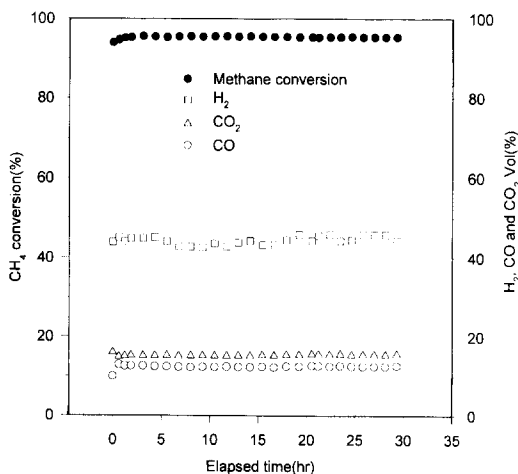
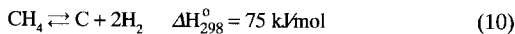
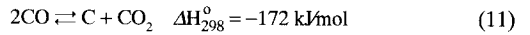
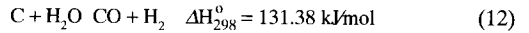


Fig. 17. Catalytic durability test for 30 hr at 650°C over hybrid catalyst of Pt-Rh/cordierite and R67 catalyst in series, reaction condition: 0.15 g of each catalyst, CH₄/O₂ mole ratio=3:2, GHSV=10,000 hr⁻¹.



수증기 개질반응에서는 탄소침적에 의한 촉매의 비활성화를 막고 합성가스의 용도에 따라 H₂O/CH₄의 물비를 보통 2~6 정도로 유지하며, 칼륨 화합물이나 CaO, MgO 등을 탄소제거반응을 촉진시키기 위해 조촉매로 사용하고 있다⁹⁾. 또한 수증기를 과량 투입함으로써 식(12)와 같은 탄소와 수증기의 반응을 유도함으로써 코크형성으로 인한 촉매활성의 저하를 막고 있다.



특히 메탄의 이산화탄소 개질반응의 경우 코크형성에 대한 가능성이 매우 높은 것으로 알려져 있으며^{37,38)} 이러한 탄소침적으로 인한 활성저하를 방지하려는 노력들이 이루어지고 있다.

Fig. 18은 Pt-Rh/cordierite와 R67 촉매를 연속적으로 배치한 hybrid 촉매 상에서 메탄 부분산화반응 결과 반응물의 물비 변화에 따른 촉매에 침적된 탄소의 양을 비교하기 위하여 메탄과 산소의 물비를 1:2에서 7:2까지 변화시키면서 약 13시간 반응시킨 후 R67 촉매에 대한 TGA(Thermogravimetry Analysis, AMI-100) 결과를 나타낸 것이다. TGA 실험을 위하여 30 mg의 샘플을 취하고 공기분위기에서 10°C/min의 속도로 온도를 100°C까지 상승시킨 후 촉매에 포함된 수분의 영향을 없애기 위해 1시간 동안 유지시키고 다시 10°C/min 속도로 800°C까지 온도를 상승시키며 무게감량을 측정한 결과이다. fresh 촉매의 경우 온도가 증가할수록 무게는 점

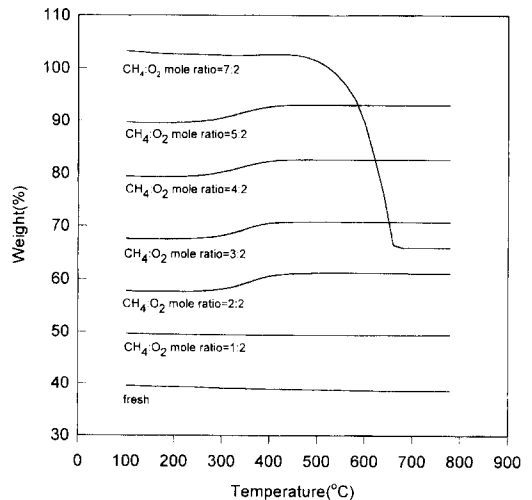


Fig. 18. TGA diagram of R67 catalyst after partial oxidation of methane for 800 min over hybrid catalyst of Pt-Rh/cordierite catalyst in series, reaction condition; 0.15 g of each catalyst, GHSV=10,000 hr⁻¹.

차 감소되는 양상을 보여주었으나, 메탄과 산소의 몰비를 1:2로 실험한 후의 촉매의 경우 전 온도범위에서 무게변화를 거의 관찰할 수 없었다. 반면 메탄과 산소의 몰비가 2:2 이상에서 5:2까지 실험 후의 촉매의 경우

300~500°C에서 오히려 무게가 약 3% 정도 증가되는 것을 보여주었는데, 이는 반응 후 환원상태의 촉매가 산화 분위기에서의 TGA 실험으로 인해 환원상태의 촉매가 산화되면서 무게가 증가된 것으로 보이며 탄소의 산화로 인한 무게감량이 없는 것으로 보아 5:2까지의 몰비에서는 코크가 형성되지 않음을 알 수 있었다. 반면 메탄과 산소의 몰비가 7:2인 경우 TGA 실험결과 550~700°C에서 약 40%의 무게가 감소됨을 보여주었는데 메탄의 부분산화반응에서 생성되는 탄소는 약 550~700°C에서 산소와 반응하여 이산화탄소와 물로 산화되기 때문에 무게감량이 발생되는 것으로 보인다.

SEM을 통하여서는 촉매의 기공내에 형성된 코크에 대한 정확한 정보는 얻을 수 없지만 촉매표면에 침적된 탄소는 관찰이 가능하다. Fig. 19는 반응 후 촉매 표면에 침적된 탄소를 관찰하기 위하여 반응전의 R67 촉매와 13시간의 반응 후 R67 촉매를 SEM을 통하여 살펴본 것이다. SEM 결과에서 보는 것과 같이 메탄/산소의 몰비를 3:2로 하였을 때 반응실험 후의 촉매는 반응 전의 촉매상태와 비교하여 보았을 때 약간의 탄소가 침적된 것으로 사료되나, 반응실험 결과 활성감소가 관찰되지 않는 것으로 보아 약간의 탄소침적은 메탄의 부분산화반응의 활성에 영향을 주지 않는 것으로 사료된다. 그러나 메탄/산소의 몰비를 7:2로 실험한 후의 촉매에서는 실 모양의 침적된 탄소가 관찰되었으며 실제 반응실험에서도 600°C 이상의 온도에서는 메탄 전환율이 감소되다가 결국에는 코크형성으로 인하여 반응기가 막히는 현상이 발생되었다.

3-2-6. 연소촉매에서의 base metal의 영향

연소 및 개질촉매의 복합촉매 상에서 메탄의 부분산화반응에 미치는 연소촉매의 영향을 살펴보기 위하여 개질촉매로는 R67로 고정하고 Pt-Rh/cordierite 촉매와 비교하기 위하여 Rh 대신에 12 wt%의 Cu, Co, Cr 등을 Pt/cordierite(2 wt% Pt, 70 wt% Alumina, 28 wt% Ceria and Zirconia)에 함침법에 의하여 제조한 촉매(BET surface area: 각각 37.8, 28.0, 32.1 m²/g)를 사용한 메탄의 부분산화반응 실험결과를 Fig. 20에 나타내었다.

Pt-Co/cordierite의 경우 Pt-Cu/cordierite 나 Pt-Cr/cordierite 촉매를 사용하였을 경우보다 메탄의 부분산화반응에 좋은 활성을 보이고 있으나 Pt-Rh/cordierite를 연소촉매로 사용한 경우 보다 활성이 작은 것으로 나타나 base metal 촉매보다는 귀금속 촉매인 Pt-Rh/cordierite가 메탄의 부분산화반응에 우수한 활성을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 base metal 담지촉매와 비교하여 Rh 담지촉매는 수소의 수율은 높지만 일산화탄소의 수율에서는 큰 차이를 보이고 있지 않은 것을 알 수 있다. 이는 base metal 보다는 Rh이 수증기 개질반응에 좋

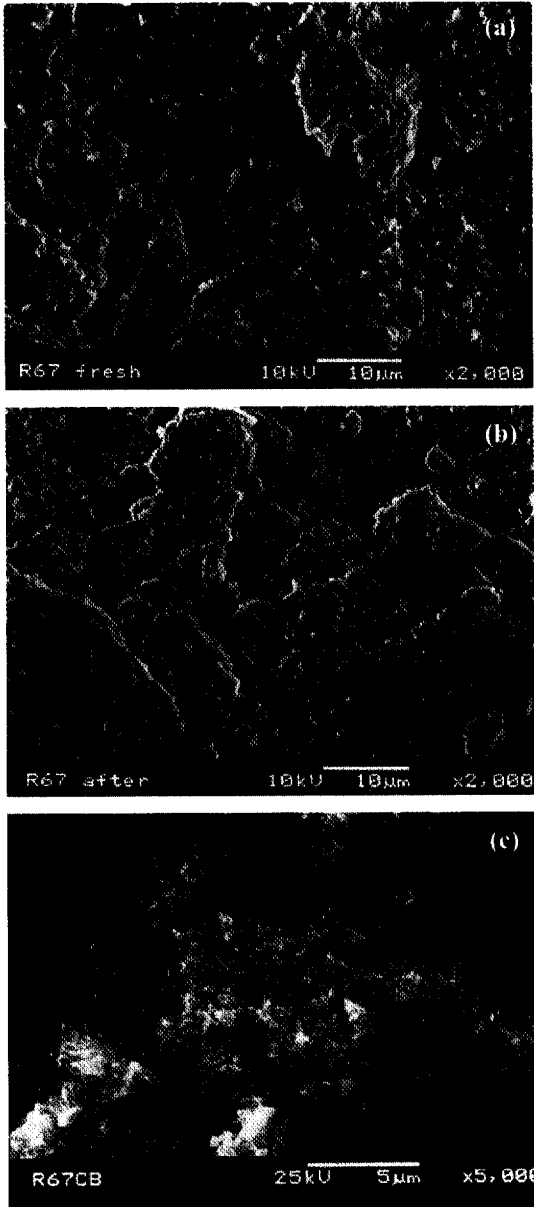


Fig. 19. SEM image for R67 catalyst after reaction of methane partial oxidation for 13 hr over hybrid catalyst of Pt-Rh/cordierite and R67 in series (a) fresh catalyst. (b) after reaction (CH₄/O₂ mole ratio=3:2), (c) after reaction (CH₄/O₂ mole ratio=7:2), GHSV=10,000 hr⁻¹.

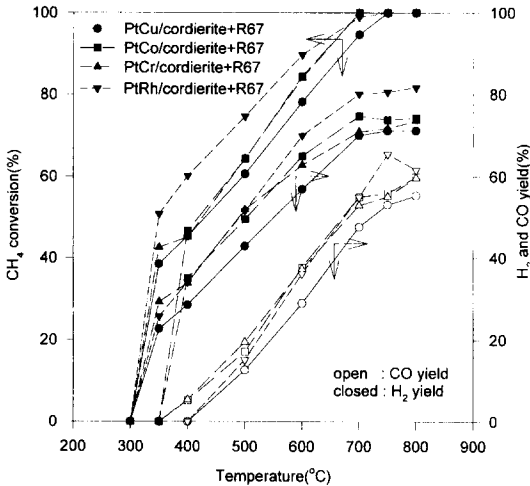


Fig. 20. The effect of base metal on methane conversion and H_2 , CO yield over hybrid catalysts of Pt-Cu, Co, Cr, Rh/cordierite and R67 catalyst in series at 650°C , reaction condition: 0.15 g of each catalyst, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3:2$, $\text{GHSV}=10,000\text{ hr}^{-1}$.

은 활성을 가지기 때문이라고 생각할 수 있다. 비록 base metal은 귀금속인 Rh 보다는 메탄의 부분산화반응 활성이 작은 것으로 나타났으나 Co와 Cr 등은 Cu 보다는 좋은 활성을 가짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 메탄의 부분산화반응에 의해서 생성된 이산화탄소와 수증기를 개질촉매 상에서 미반응 메탄에 의한 이산화탄소 및 수증기 개질반응 등을 촉진시킴으로써 합성가스의 수율을 높이고 메탄의 산화반응에서 생성되는 반응열을 개질반응에 이용해 보고자 연소촉매와 개질촉매를 연속적으로 이용하였을 때 개질촉매에 따른 메탄 부분산화반응 특성을 알아보았다.

연소촉매와 개질촉매를 연속적으로 사용한 경우 메탄의 산화 과정에서 생성된 CO_2 및 H_2O 가 미반응 메탄과의 개질반응 촉진으로 인하여 합성가스의 수율이 증가됨을 확인할 수 있었다. 이때 생성되는 합성가스의 H_2/CO 몰비는 온도에 따라 감소하며, 800°C 에서 촉매에 따라 2.2~2.8의 값을 나타내었다.

개질촉매로 R67 및 Ni/cordierite 촉매를 사용하였을 경우 가장 높은 합성가스의 수율을 얻을 수 있었으며, 연소촉매와 개질촉매의 질량비는 1:1~1:2에서 가장 높은 수율의 합성가스를 얻을 수 있었다. 메탄과 산소의 몰비가 2:2에서 메탄의 전환율과 수소 수율이 가장 높게 나타났으며 메탄의 몰비 증가에 따라 감소되는 경향

을 보였다. 반면 일산화탄소의 수율은 3:2와 4:2 사이에서 최대값을 얻을 수 있었다.

연소촉매와 개질촉매를 hybrid한 메탄 부분산화반응에서 메탄과 산소의 몰비가 7:2 이하에서는 코크형성을 관찰할 수 없었으나 그 이상의 몰비에서는 코크형성반응이 우세하게 일어나는 것을 알 수 있었다. 그리고 base metal로서 Co와 Cr은 Cu 보다 우수한 메탄 부분산화 활성을 보여주었다.

메탄의 부분산화반응을 통한 합성가스 제조는 공기를 산화제로 사용할 경우 생성가스 중에 질소가 포함된다 것이 단점으로 작용하나 기존의 수증기 개질반응이나 이산화탄소 개질반응보다 장치가 간단하고 에너지 효율적일 뿐만 아니라 코크 생성위험이 작은 것을 장점으로 들 수 있다. 앞으로의 연구에서는 연소와 개질촉매를 복합한 촉매시스템에서의 메카니즘적인 연구와 메탄의 연소생성물인 이산화탄소와 수증기의 동시개질에 활성의 우수한 촉매 개발에 대한 체계적인 연구가 필요하다고 보여진다.

참고문헌

- Satterfield, C.N.: Heterogeneous catalysis in Industrial Practice, McGraw-Hill, New York (1991).
- Haggin, J.: Chem. Eng. News, **70**(17), 33-35 (1992).
- Twigg, M.V.: Catalyst Handbook, Wolfe Publishing Ltd., London (1989).
- Bharadwaj, S.S. and Schmidt, L.D.: Fuel Processing Technology, **42**, 109-127 (1995).
- Prettre, M., Eichner, C. and Perrin, M.: Trans. Faraday Soc., **43**, 335 (1946).
- Korchnak, J.D. and Dunster, M.: Methane Conversion Conference, South Africa (1986).
- Haldor Topsoe A/S, Soc. Belge de L'Azote, Hydrocarbon Process., **67**(4), 77 (1988).
- Sanfilippo, D., Buonomo, F., Fusco, G. and Lupieni, M.: Chem. Eng. Sci. **47**, 2313 (1992).
- Matsukata, M., Matsushita, T. and Ueyama, K.: Energy Fuels **9**, 822 (1995).
- Curry, H.E. and Howe, R.F.: Natural Gas Conversion II, 291 (1994).
- Erdöhelyi, A.: J. Cserényi, F. Solymosi, Journal of Catalysis **141**, 287 (1993).
- van Keulen, A.N.J., Seshan, K., Hoebink, J.H.B.J. and Ross, J.R.H.: Journal of Catalysis **166**, 306 (1997).
- Rostrup-Nielsen, J.R.: Stud. Surf. Sci. Catal., **36**, 73 (1988).
- Mleczko, L., Malcus, S. and Wurzel, T.: Ind. Eng.

- Chem. Res, **36**, 4459-4465 (1997).
15. Kitchen, D. and Pinto, A.: Ammonia Plant Saf. Rela. Facil. **31**, 219 (1991).
 16. Lywood, W.J.: Patent No. Au-A-28806/89, (1989).
 17. Pinto, A.: Us Patent No. 4.750.986 (1988).
 18. Goetsch, D.A. and Say, G.R.: US Patent No. 4.877.550 (1991).
 19. Supp, E.: Hydrocarbon Processing, **63**, 7(34C) (1984).
 20. Inui, T., Saigo, K., Fujii, Y. and Fujioka, K.: Catalysis Today **26**, 295 (1995).
 21. Peña, M.A., Gómez, J.P., Fierro, J.L.G.: Applied Catalysis A: General **144**, 7 (1996).
 22. Huszar, K., Racz, G. and Szekely, G.: Acta Chim Acad. Sci. Hung., **70**, 287 (1971).
 23. Gadalla, A.M. and Sommer, M.E.: Chem. Eng. Sci., **44**, 2825 (1989).
 24. Yamazaki, O., Nozaki, T., Omata, K. and Fujimoto, K.: Chem. Lett., 1953 (1992).
 25. Mallens, E.P.J., Hoebink, J.H.B.J. and Marin, G.B.: Journal of Catalysis, **167**, 43-56 (1997).
 26. Mark, M.F., Mark, F. and Maier, W.F.: Chemical Engineering Technology, **20**, 361-370 (1997).
 27. Erdöhelyi, A., Cserényi, J. Papp, E. and Solymosi, F.: Applied Catalyst, **108**, 205 (1994).
 28. Rostrup-Nielsen, J.R. and Bak-Hansen, J.H.: Journal of Catalyst, **38**, 144 (1993).
 29. Prettre, M., Eichner, C. and Perrin, M.: The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen, Trans. Faraday Soc., **43**, 335-340 (1946).
 30. Kobylinski, T.P., Ill, L. and Patent, U.S. 5,112,527 (1992).
 31. Huszar, K., Racz, G. and Szekely, G.: Investigation of the partial catalytic oxidation of methane I, conversion rates in a single-grain reactor, Acta Chim. Acad. Sci. Hungar., **70**, 287-299 (1971).
 32. Gavalas, G.R., Phichitcul, C. and Voecks, G.E.: Structure and activity of NiO/ α -Al₂O₃ and NiO/ZrO₂ calcined at high temperatures, I. Structure, II. Activity in the fuel rich oxidation of methane, J. Catal., **88**, 54-64 (1984).
 33. Mleczko, L., Malcus, S. and Wurzel, T.: Ind. Eng. Chem. Res, **36**, 4459-4465 (1997).
 34. Vermon, P.D., Green, M.L., Cheetham, A.K. and Ashcroft, A.T.: Catalysis Today, Vol. **13**, 417 (1986).
 35. 박상인, 장종산, 이규환: Chem. Ind, and Tech, Vol. 12, No. 1 17 (1994).
 36. Tang, S.B., Qiu, F.L. and Lu, S.J.: Catalysis Today, Vol. **24**, 253 (1995).
 37. Rostrup-Nielson, J.R.: Catalysis Science and Technology, Springer-Verlag, **5**, 1-118 (1984).
 38. Fujimoto, K., Omata, K., Nozaki, T., Yamazaki, O. and Han, Y.: Energy Convers. Mgmt, **33**(5-8), 529 (1992).