

니켈 담지촉매를 이용한 합성가스 제조 시 담체의 영향

김상범 · 박은석 · 천한진 · 김영국 · 임연수* · 박홍수 · 함현식†

명지대학교 공과대학 화학공학과
*명지대학교 공과대학 세라믹공학과
(2003년 6월 9일 접수 ; 2003년 8월 12일 채택)

Effect of Support on Synthesis Gas Production of Supported Ni Catalysts

Sang-Bum Kim · Eun-Seok Park · Han-Jin Cheon · Young-Kook Kim
Yun-Soo Lim* · Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm†

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

**Department of Ceramic Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea*

†e-mail : hahm@mju.ac.kr

(Received June 9, 2003 ; Accepted August 12, 2003)

Abstract: Synthesis gas is produced commercially by a steam reforming process. However, the process is highly endothermic and energy intensive. Thus, this study was conducted to produce synthesis gas by the partial oxidation of methane to cut down the energy cost. Supported Ni catalysts were prepared by the impregnation method. To examine the activity of the catalysts, a differential fixed bed reactor was used, and the reaction was carried out at 750~850°C and 1 atm. The fresh and used catalysts were characterized by XRD, XPS, TGA and AAS. The highest catalytic activity was obtained with the 13wt% Ni/MgO catalyst, with which methane conversion was 81%, and H₂ and CO selectivities were 94% and 93%, respectively. 13wt% Ni/MgO catalyst showed the best MgNiO₂ solid solution state, which can explain the highest catalytic activity of the 13wt% Ni/MgO catalyst.

Keywords : synthesis gas, partial oxidation of methane, supported Ni catalysts, support effect.

1. 서론

천연가스는 화석연료 중 석유에 버금갈 만큼 풍부한 매장량을 갖고 있다. 천연가스는 적은 분자량의 탄화수소들의 혼합물로서 대략 85%의 메탄과 10%의 에탄 그리고 나머지 프

로판, 부탄, 질소 등으로 이루어져 있다[1]. 천연가스는 다양한 분야에서 이용되고 있다. 첫째로 연소를 통하여 발생하는 에너지를 이용하는 방법과, 둘째로 환경오염원이 되고 있는 버스 등의 디젤을 대체하는 동력원으로 사용함으로써 매연 등 환경오염을 줄일 수 있는 분야

와, 셋째로 유용한 화학물질의 원료가 되는 합성가스를 생산하는 분야와, 마지막으로 직접전환에 의한 메탄올이나 에틸렌 등의 합성을 들 수 있겠다[2].

합성가스는 Fischer-Tropsch 공정을 통한 가솔린의 제조, 연료전지 등 상업적인 연료 분야 및 메탄올 합성공정의 원료로서 중요한 위치를 차지하고 있으며, 아울러 다양한 화합물의 제조 원료로서 매우 중요한 위치를 차지하고 있다[3].

합성가스를 제조하는 공정들을 살펴보면, 첫째로 현재 상업화되어 있는 수증기 개질 공정이다[4,5]. 이 공정은 1926년 처음 개발되어 수십 년 동안 지속적인 공정개선을 통하여 현재까지 사용되고 있는 방법이다. 이 공정에서 합성가스를 제조하는 비용이 전체 모든 가스전환 공정의 총 비용 중 60~70%를 차지할 만큼 많은 비용을 소모하는 공정이며, 탄소 침적에 의한 촉매의 활성저하를 막기 위하여 과량의 수증기를 사용해야 하는 문제를 안고 있고, 이 반응은 흡열반응으로서 많은 에너지를 소비하는 공정이다. 기존의 공정들이 에너지를 절감할 수 있는 공정으로 대체되어 나아가는 점을 감안해 본다면 비효율적인 공정이며, 생성물인 CO : H₂의 물비가 1 : 3 으로서 제조된 합성가스가 Fischer-Tropsch 공정과 메탄올 합성 공정 등에 이용되려면 CO : H₂의 물비는 1 : 2 가 되어야 한다. 따라서 이후의 반응에 합성가스가 원료로서 이용되기 위해서는 반응 전에 물비를 재조정해야하는 단점을 안고 있다.

다음으로 많이 연구되고 있는 공정은 메탄의 부분산화에 의한 합성가스 제조공정이다[6-10]. 이 공정은 수증기 개질 공정에 비하여 많은 장점을 가지고 있다. 이 반응은 발열반응으로서 에너지 비용을 절감할 수 있으며, 생성물인 CO : H₂의 물비가 1 : 2로서 물비의 조정 없이 다운스트림에서 바로 이용 가능하다는 장점들을 가지고 있는 공정이다. 따라서 이 공정이 상업화 된다면 많은 비용 절감효과를 가져올 것으로 기대된다.

니켈 담지촉매를 이용한 합성가스 제조 시 담체의 영향을 살펴보자. Zhang[11] 등에 의하면 Ni/Y-Al₂O₃ 촉매를 850℃에서 반응시킨 결과 반응시간이 지남에 따라 니켈의 소결 및 탄소 침적에 의하여 촉매의 활성이 감소하였고, γ-Al₂O₃가 α-Al₂O₃로 바뀔 때 따라 반응이 안정

적이지 못하였다고 보고하였다. 이에 반하여 Tang[12] 등의 경우에는 13wt% Ni을 MgO, CaO, CeO₂ 담체에 각각 담지시켜 750℃에서 반응시킨 결과, 모든 촉매에서 높은 메탄 전환율과 CO, H₂ 선택도를 얻었다고 보고하였다. 비록 반응 초기에는 모든 촉매들이 좋은 촉매 활성을 보여주었으나 시간이 지남에 따라 오직 Ni/MgO 촉매만이 탄소침적을 강하게 막는 경향을 보여주며 100시간 동안 안정적인 촉매활성을 보여주었고, 또한 탄소침적이 전혀 검출되지 않았다고 보고하였다. 이는 NiO와 MgO 사이의 이상적인 고용체의 형성으로 인한 결과에 기인한다고 주장하였다. Ruckenstein[13]은 NiO/MgO 촉매를 이용하여 소성을 한 촉매와 기계적 혼합을 한 촉매를 비교한 결과 소성을 한 촉매에서 높은 촉매활성을 얻었다고 보고하였다. 이는 NiO와 MgO 사이에 고용체가 형성되었기 때문이라고 설명하였다. 따라서 탄소침적 형성에 고용체의 형성이 중요한 인자가 될 수 있음을 알 수 있다.

이에 본 연구에서는 좋은 촉매 활성을 보이는 것으로 알려진 니켈을 활성물질로 하고 담체로는 MgO 및 같은 족에 속하는 BaO와 CaO를 이용하여 함침법으로 촉매를 제조하였으며, 담체가 메탄의 부분산화 반응에 미치는 영향을 조사해 보았다. 아울러 BET, TPD, TGA 등의 기기분석을 이용하여 관찰된 현상들을 설명하였다.

2. 실험

2.1. 촉매제조

촉매 제조를 위하여 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (Junsei Co., 97%), MgO (Duksan Co., 98%), BaO (Kanto Co., 98%), 및 CaO (Junsei Co., 98%) 등을 사용하였으며, 반응을 위하여 He (99.999%), CH₄ (99.97%), 및 O₂ (99.99%) 등의 기체를 사용하였다. 실험에 사용한 모든 촉매는 함침법으로 제조하였다. 담지시키고자 하는 시약을 순도를 고려하여 계산된 양을 증류수에 충분히 녹인 후에 담체를 넣고 교반하여 담지시킨 후 열을 가하면서 서서히 건조시키고, 완전하게 건조시키기 위하여 건조기에서 120℃로 24시간 동안 건조하였다. 건조된 촉매는 공기를 30 mL/min의 유속으로 흘려주면서

800℃에서 2시간 동안 소성하였다. 일정한 크기의 촉매를 만들기 위해 소성된 촉매는 프레스를 이용하여 태블릿으로 만든 후 그라인딩하고 sieve를 이용하여 60~80 mesh의 촉매만을 선별하였다. 선별된 촉매는 실리카겔이 들어있는 데시케이터에 보관하였다.

2.2. 실험장치

반응실험 장치의 대략적인 도면을 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 미분형 고정층 반응기로 길이가 50 cm, 지름이 3/8 in인 석영관을 사용하였으며, 촉매는 유리섬유를 사용하여 촉매상·하층을 채워서 고정하였다. 반응기 온도는 반응기 내에 열전대를 촉매층 상층부에 위치시킨 후 온도 조절기를 사용하여 반응온도를 제어하였고, 그 오차는 ±1℃였다. 각 기체의 유입압력은 2.5 기압으로 유지시키고, 각 가스의

유속은 비누거품유량계를 이용하여 MFC(mass flow controller)에서 실제 흐르는 유속을 측정하여 보정한 후 조절하였고, 반응출구의 실제 유출되는 유속을 측정하기 위하여 비누거품유량계를 설치하였다. 미반응물과 생성물을 분석하기 위하여 GC column 물질로 carbosphere (Alltech, $\phi \frac{1}{8}$ in \times 2 m)를 사용하였고, 매회 분석하는 시료의 양의 일정한 채집을 위해 반응기와 가스크로마토그래피 중간에 6-port sampling valve (loop volume 0.923 mL)를 연결하였으며, 생성물 중 물을 제거하기 위하여 반응기와 sampling valve 사이에 ice bath와 실리카겔을 충전한 moisture trap을 설치하였다.

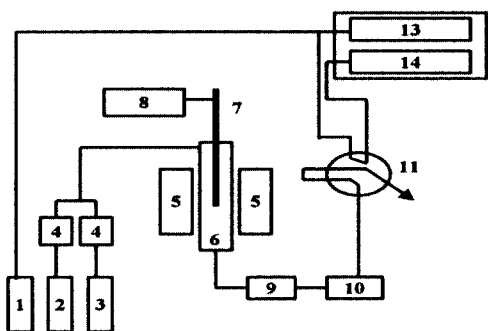
2.3. 실험방법 및 분석

2.3.1. Fixed bed reactor 실험

Fixed bed reactor에 촉매 0.1 g을 채운 후 반응기 내부로 촉매층 상층부까지 열전대를 고정시킨 후에 반응물의 혼합비를 $CH_4 : O_2 = 2 : 1$ 로 하여 반응물을 반응기 위에서 아래로 공급하였다. 반응 온도는 750~850℃ 이었으며, 반응물의 총 유속은 100~200 mL/min이었고, 1시간 간격으로 생성물과 미반응물의 분석을 GC로 실시하였다.

2.3.2. 기기분석

사용된 촉매의 표면적을 측정하기 위하여 표면적 측정장치 (Micromeritics, Chemisorb 2700)를 이용하였다. CH_4 -TPD (Temperature Programmed Desorption) 분석을 위한 전처리로, 물을 없애기 위해 분석 전 헬륨을 26 mL/min로 흘려주며 200℃에서 1 시간 동안 건조시켰다. 그 후 헬륨 흐름 하에서 50℃까지 온도를 낮춘 후에 흡착가스인 메탄을 30 mL/min의 유속으로 흘려주며 1시간 동안 흡착시켰다. 1시간 동안 흡착이 끝난 후 흡착기체를 차단한 상태에서 헬륨만을 흘려주며 상온까지 온도를 낮추고 10℃/min의 승온 속도로 온도를 900℃까지 승온하면서 탈착되어 나오는 메탄 기체를 TCD로 분석하였다. 니켈의 실제 담지량을 알아보기 위하여 AAS (Atomic Absorption Spectrometer)를 이용하여 분석하였다. 탄소의 침적량을 알아보기 위하여 TGA를 이용하였다.



- 1. He gas
- 2. CH_4 gas
- 3. O_2 gas
- 4. Mass Flow Controller
- 5. Furnace
- 6. Quartz Reactor
- 7. Thermocouple
- 8. Temperature controller
- 9. Ice Bath
- 10. Moisture Trap
- 11. Sampling Valve
- 12. GC
- 13. Reference Column
- 14. Carbosphere

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.3.3. 자료분석

미반응물과 생성물의 분석은 설치한 sampling valve로부터 일정량을 주입하여 정량·정성분석을 하였고, 생성물은 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 및 물이었으며, 물은 ice bath와 moisture trap을 통하여 제거하였기 때문에 분석피크에는 나타나지 않았다. 반응시간에 따른 메탄의 전환율, 수소 선택도, 일산화탄소 선택도의 계산은 매 분석 시 실제 유출되는 유속을 측정된 후 각 기체의 몰분율을 구하여 각 기체별 몰분율과 실제 유속을 곱하여 실제 유출되는 각 기체의 유속을 구하였다. 실제 유출 유속으로부터 각 기체의 실제 몰수를 구하고 탄소와 수소 밸런스를 이용해 제거된 물의 몰수를 이론적으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 담체에 따른 전환율 및 선택도

담체에 따른 메탄 전환율, 일산화탄소 및 수소의 선택도를 알아보기 위하여 MgO, CaO 및 BaO 세 담체에 따른 메탄 전환율, 수소 및 일산화탄소의 선택도에 미치는 담체의 영향을 알아보려고 니켈의 담지량은 가장 좋은 결과를 보여준 13wt%를 세 담체에 각각 담지하여 실험하였다. 그 중 먼저 메탄 전환율을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 살펴보면, 담체로써 MgO를 사용하였을 때 가장 높은 메탄 전환율을 얻을 수 있었다. CaO를 담체로 사용한 13wt% Ni/CaO 촉매는 약 63%의 메탄 전환율을 얻을 수 있었다. 그러나 13wt% Ni/BaO 촉매는 약 24%의 가장 낮은 메탄 전환율을 보여 주었다. 산소 전환율은 세 촉매 모두 99% 이상의 산소 전환율을 얻을 수 있었다. 담체에 따른 수소 선택도를 Fig. 3에 나타내었다. 그림을 살펴보면 MgO를 담체로 사용한 13wt% Ni/MgO 촉매가 가장 높은 94%의 수소 선택도를 보여주었다. 13wt% Ni/CaO 촉매는 약 89% 수소 선택도를 나타내었다. 그러나 13wt% Ni/BaO 촉매에서는 수소가 전혀 생성되지 않았다. 앞에서 살펴본 13wt% Ni/BaO의 메탄 전환율과 산소 전환율을 고려해 볼 때 산소가 거의 소진되는 것으로 봐서 약간의 수소가 생성되지만 산화되었을 것으로 추측된다. 담체에 따른 일산화탄소 선택도를 Fig. 4에 나타내었다. 그림을

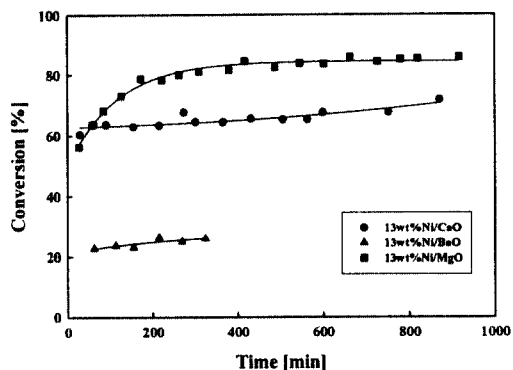


Fig. 2. Methane conversion for various supported Ni catalysts; ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$, $T = 750^\circ\text{C}$).

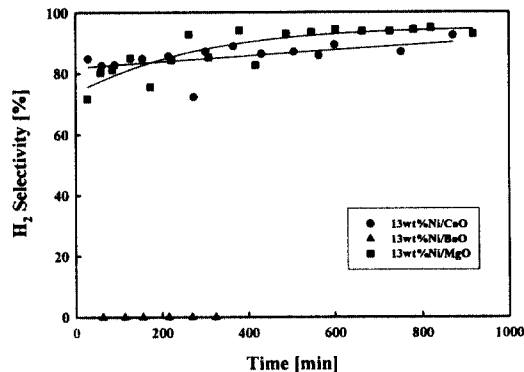


Fig. 3. H_2 selectivity for various supported Ni catalysts; ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$, $T = 750^\circ\text{C}$).

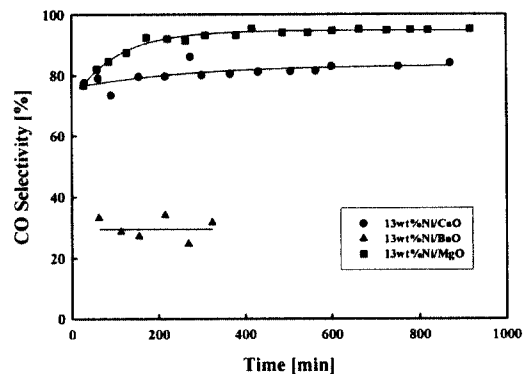


Fig. 4. CO selectivity for various supported Ni catalysts; ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$, $T = 750^\circ\text{C}$).

살펴보면 일산화탄소 선택도도 13wt% Ni/MgO 촉매에서 가장 높은 약 93%의 일산화탄소 선택도를 얻을 수 있었다. 13wt% Ni/CaO 촉매로는 약 80%의 일산화탄소 선택도를 얻었으며 13wt% Ni/BaO 촉매의 경우는 가장 낮은 약 30%의 일산화탄소 선택도를 얻을 수 있었다.

3.2. 담체에 따른 H₂/CO의 몰비

담체에 따른 수소/일산화탄소의 몰비를 조사해 보았으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 13wt% Ni/BaO 촉매는 수소가 생성되지 않았기 때문에 수소/일산화탄소 몰비가 0이며 13wt% Ni/MgO와 13wt% Ni/CaO 촉매는 수소/일산화탄소 = 2인 양론비에 근접하는 값을 보여 주었다. 위에서 살펴 본 담체에 따른 영향을 알아보기 위해 측정된 비표면적값을 Table 1에 나타내었다. 그리고 CH₄-TPD 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 먼저 Table 1을 살펴보면 13wt% Ni/MgO 촉매는 27.4 m²/g의 비표면적 값을 얻을 수 있었고 13wt% Ni/CaO는 1.4 m²/g과 13wt% Ni/BaO는 0.3 m²/g의 비표면적 값을 얻을 수 있었다. 이 결과를 살펴볼 때 MgO를 담체로 사용했을 때 가장 좋은 결과를 얻을 것으로 판단된다. CH₄-TPD를 나타낸 Fig. 6을 살펴보면 13wt% Ni/MgO 촉매는 350~400°C에서 메탄이 탈착되어 나오고 있다. 13wt% Ni/CaO 촉매의 경우는 420°C 근처와 600°C 이상에서 메탄이 탈착되는 두 곡선을 보이고 있다. 13wt% Ni/BaO 촉매는 600°C 이상

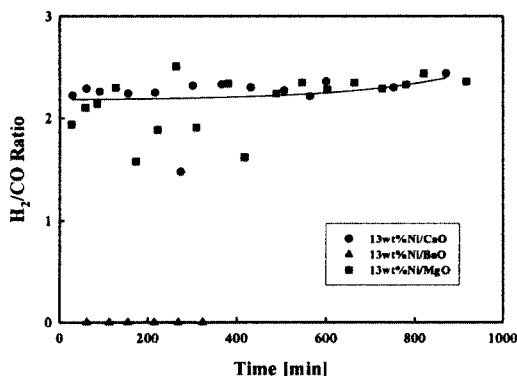


Fig. 5. H₂/CO molar ratio for various supported Ni catalysts; (CH₄ : O₂ = 2 : 1, T = 750°C).

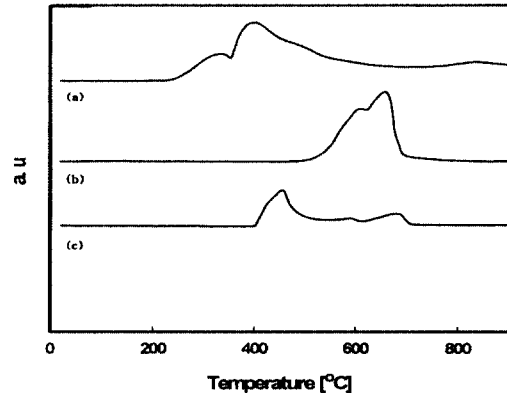


Fig. 6. CH₄-TPD curves: (a) 13wt% Ni/MgO, (b) 13wt% Ni/BaO, (c) 13wt% Ni/CaO.

Table 1. Surface areas of various supported Ni catalysts

Catalyst	Calcination Temperature (°C)	Surface Area (m ² /g)
13wt% Ni/MgO	800	27.4
13wt% Ni/BaO	800	0.3
13wt% Ni/CaO	800	1.4

에서만 메탄이 탈착되어 나오는 곡선을 보여주고 있다. 이 결과들을 볼 때 가장 낮은 온도에서 탈착 곡선을 보여준 13wt% Ni/MgO 촉매가 가장 원활한 메탄의 흡·탈착으로 인하여 세 담체 중 가장 좋은 결과를 보여준 것으로 판단된다. 13wt% Ni/CaO 촉매의 경우는 420°C 근처에서 메탄 탈착 곡선을 보여주고 있으나 13wt% Ni/MgO 촉매의 흡착량에 비하여 상대적으로 적으며 600°C 이상에서 보여준 다른 탈착 특성에 의해 13wt% Ni/MgO 촉매보다 메탄 전환율과 수소 및 일산화탄소 선택도가 낮았던 것으로 판단되어진다. 13wt% Ni/BaO는 다른 두 촉매에 비하여 높은 탈착 온도로 인해 가장 낮은 결과를 보여준 것으로 판단된다.

앞에서 살펴본 니켈 담지량과 담체에 따른 영향을 종합해 보면 13wt% Ni/MgO 촉매가 가장 좋은 것으로 나타났다.

3.3. 담체에 따른 촉매의 안정성 및 탄소 침적

담체에 따른 촉매의 안정성을 살펴보기 위하여 반응을 170시간 동안 유지하며 메탄 전환율과 수소 및 일산화탄소의 변화를 알아보았다. 먼저 170시간 반응한 13wt% Ni/MgO 촉매의 메탄 전환율을 Fig. 7에 나타내었다. 반응

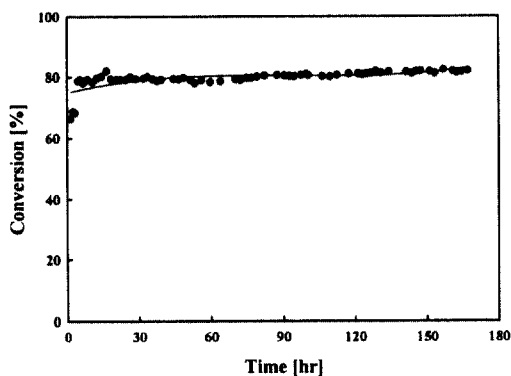


Fig. 7. Methane conversion as a function of reaction time over 13wt% Ni/MgO catalyst; ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2:1$, $T = 750^\circ\text{C}$).

시간 170시간 동안 약 81%의 메탄 전환율을 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 산소는 거의 소진되었다. 수소 및 일산화탄소의 선택도는 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7과 마찬가지로 약 94%의 수소 선택도와 약 93%의 일산화탄소 선택도가 170시간의 반응시간 동안 변화

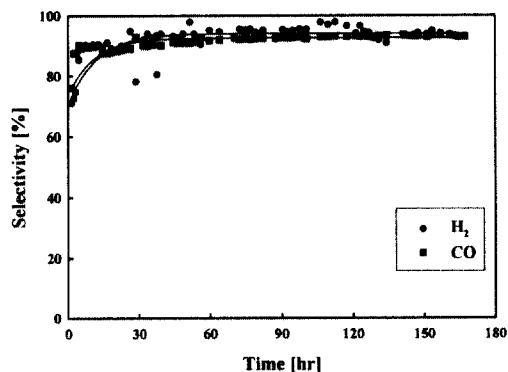


Fig. 8. H_2 and CO selectivities as a function of time over 13wt% Ni/MgO catalyst; ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2:1$, $T = 750^\circ\text{C}$).

없이 그대로 유지되고 있는 것을 볼 수 있다. 이로써 13wt% Ni/MgO 촉매의 안정성이 매우 좋음을 알 수 있었다. 수소/일산화탄소 몰비를 Fig. 9에 나타내었다. 이 역시 수소/일산화탄소

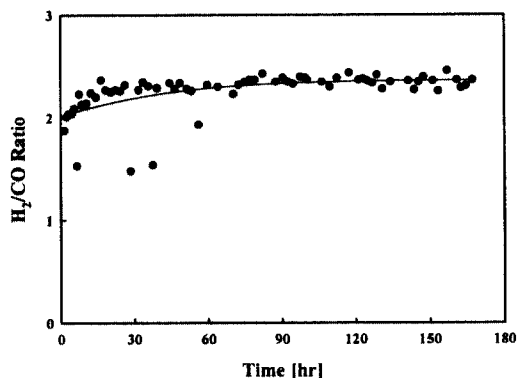


Fig. 9. H_2/CO molar ratio as a function of time over 13wt% Ni/MgO catalyst; ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2:1$, $T = 750^\circ\text{C}$).

= 2인 양론비에 근접하여 반응시간 170시간 동안 안정적으로 유지되고 있음을 볼 수 있다. 반응 170시간 후의 탄소 침적 양을 알아보기 위하여 산소를 흘려주며 TGA 분석을 하였다. TGA 분석결과를 Fig. 10에 나타내었다. 온도

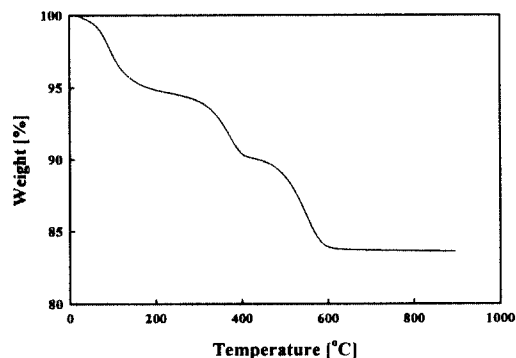


Fig. 10. TGA curve for 13wt% Ni/MgO catalyst after reaction.

400°C 이상에서 탄소의 산화가 일어나는 것을 감안하면 떨어져 나간 탄소로 인하여 촉매의 무게 감소가 대략 6%정도인 것을 알 수 있다. 반응시간 170시간까지의 탄소 침적량은 아주 적다고 할 수 있다. 촉매의 활성을 저하시키는

원인은 탄소 침적에 의해 반응기가 plugging되어 반응물이 원활하게 흐르지 못하는 것과 촉매의 활성이 감소되는 것이다[14,15]. 따라서 13wt% Ni/MgO 촉매는 상당히 안정적인 촉매라고 판단되었다.

4. 결론

담지된 니켈 촉매를 사용하여 담체에 따른 촉매 활성, 생성물의 비, 촉매의 안정성 및 탄소 침적을 조사해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

13wt% Ni을 BaO, CaO, MgO 담체에 각각 담지시켜 반응을 수행한 결과 13wt% Ni/MgO 촉매에서 가장 높은 메탄 전환율과 수소 선택도 및 일산화탄소 선택도를 얻을 수 있었다. 그 이유는 MgO를 담체로 사용했을 때 27.4 m²/g의 가장 큰 비표면적을 얻을 수 있었으며, 13wt% Ni/MgO 촉매에서 CH₄-TPD 탈착온도가 가장 낮은 것으로 미루어 보아 기체의 원활한 흡·탈착이 일어남으로써 반응에 좋은 기여를 한 것으로 판단된다. 170시간까지의 촉매 안정성 시험 결과 13wt% Ni/MgO 촉매가 안정함을 알 수 있었다. 13wt% Ni/MgO 촉매는 170시간의 반응으로 탄소 침적량이 대략 6% 정도로서 이는 탄소 침적에 상당히 안정한 촉매로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. J. Lewis, "Hawley's condensed chemical dictionary", 12th ed., P. 810, Van Nostrand Reinhold, New York (1993).
2. G. A. Foulds and J. A. Lapszewicz, "Catalysis", **11**, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 413 (1994).
3. I. Wender, "Reactions of synthesis gas", *Fuel Process. Tech.*, **48**, 189 (1996).
4. M. A. Pena, J. P. Gomez, and J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.*, **144**, 7 (1996).
5. R. Craciun, B. Shereck, and R. J. Gorte, *Catal. Lett.*, **51**, 149 (1998).
6. J. D. Grunwaldt, L. Basini, and B. S. Clausem, *J. Catal.*, **200**, 321 (2001).
7. C. Elmasides and X. E. Verykios, *J. Catal.*, **203**, 477 (2001).
8. Y. Ji, W. Li, H. Xu, and Y. Chen, *Catal. Lett.*, **71**, 45 (2001).
9. Z. W. Liu, H. S. Roh, K. W. Jun, S. E. Park, and T. Y. Song, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 742 (2002).
10. K. L. Hohn and L. D. Schmidt, *Appl. Catal. A: Gen.*, **211**, 53 (2001).
11. Y. Zhang, G. Xiong, S. Sheng and W. Yang, *Catalysis Today*, **63**, 517 (2000).
12. S. Tang, J. Lin and K. L. Tan, *Catal. Lett.*, **51**, 169 (1998).
13. E. Ruckenstein and Y. H. Hu, *Appl. Catal. A: Gen.*, **183**, 85 (1999).
14. J. C. Slaa, R. J. Berger and G. B. Marin, *Catal. Lett.*, **43**, 63 (1997).
15. A. M. D. Groote and G. F. Froment, *Catalysis Today*, **37**, 309 (1997).