

제올라이트에 담지된 전이금속 촉매상에서 메탄의 이산화탄소 개질반응에 관한 연구

정현도, 김권일, 김태환, 이범식, 박종기

*한국에너지기술연구원 에너지시스템연구부

A study on the Reforming of Methane by Carbon Dioxide on the Transition Metal Catalysts Supported Zeolite

Heon-Do Jeong, Kweon-Il Kim, Tae-Hwan Kim, Byum-Suk Lee, Jong-Ki Park

*Energy system research department, KIER

71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

ABSTRACT

Nickel catalyst has been used for natural gas reforming with carbon dioxide. In this study, catalyst support used was HY zeolite. The optimum loading of Ni in the catalysts was 13 wt%. The effect of promoters, such as Mg, Mn, and K, was also studied. The addition of promoters to Ni catalyst improved the stability of catalysts and carbon deposition on Ni catalyst was suppressed. The reforming reactivity of promoter-added Ni catalyst was higher than that of Ni catalyst without any promoters. SEM, XRD, BET, TGA and FTIR tests were tried to characterize the catalyst structure before and after reaction.

주요기술용어 : Hydrogen production(수소 제조), Methane reforming(메탄 개질), Carbon dioxide(이산화탄소), Transition metals(전이 금속), Zeolite(제올라이트)

1. 서 론

인류 역사의 커다란 전기가 된 1800년대 산업 혁명 이후 지속적인 경제성장은 소득수준의 향상을 가져왔고 이로 인한 생활 필수품의 대량생산 및 소비와 중화학공업 육성 및 자동차의 대량 보급 등으로 환경오염이 가속화되고 있으며, 최근 이러한 환경문제에 대한 관심이 높아지면서 업적

해지는 환경규제에 대비하기 위해 노력하고 있다. 최근의 심각한 환경문제중의 하나인 지구온난화를 유발하는 주된 물질인 이산화탄소의 배출억제 또는 유용한 물질로의 전환은 인류가 당면하고 있는 가장 큰 문제중의 하나이다. 그러나 현대문명의 발달에 따라 에너지 수요가 증가하고 이 에너지를 충당하기 위해서는 지속적인 화석연료의 사용이 불가피하므로 환경문제 해결과 함께 이산

화탄소를 더 유용한 물질로 전환시키는 방법의 개발은 현재 신속히 해결해야 할 문제중의 하나로 대두되고 있다. 또한 1992년 6월 리우선언의 환경과 개발에 관한 회의에서 온실가스 배출규제를 목적으로 기후협약이 선언된 후 지구 온난화의 56% 이상 영향을 주는 것으로 알려진 이산화탄소의 배출억제 처리기술에 관한 관심이 더욱 고조되고 있다.

이산화탄소는 우리 주위에 존재하는 탄소원 중에서도 가장 값싸고 또한 손쉽게 얻을 수 있는 탄소원이다. 따라서 이산화탄소를 새로운 화학원료로 이용하는 것은 에너지 고갈에 대한 대비, 그리고 환경문제의 해결이라는 측면에서 볼 때 매우 큰 의미를 지니게 된다. 이산화탄소의 처리기술은 분리포집, 생물공학적, 광화학적, 화학적 처리등 여러 가지가 있다. 그중 화학적 처리 방법의 하나인 이산화탄소에 의한 메탄의 개질반응은 수소와 C_1 chemical인 일산화탄소가 혼합된 합성가스의 생산을 그 목적으로 한다. 합성가스의 전환은 가스플랜트에서 액상 플랜트까지, 정제를 위한 수소 플랜트에서 수소를 연료전지로 사용하는 작은 기기까지에 걸쳐 21세기에 중요한 역할을 할 것으로 보여지고 있으며 여러종류의 탄화수소와 알콜, 케톤, 에테르 등의 생성물을 합성하는데 유용하다.

이산화탄소는 매우 안정한 화합물로서, 열역학적인 측면에서 볼 때 그 전환반응에는 어려움이 수반된다. 그러나 특정 조건하에서는 탄화수소를 생성하는 것이 가능하게 되고 실제로 Rh, Ni, Fe 등의 촉매 상에서 쉽게 수소화 반응을 일으켜 메탄을 생성하기도 하지만 C_2 이상의 탄화수소를 생성하는 것은 어렵다. 반면에 일산화탄소의 경우는 열역학적인 면에서 고려해 볼 때 C_2 이상의 탄화수소를 생성하는 것이 가능하다. 따라서 이산화탄소로부터 일산화탄소를 생성시킨 다음 이것을 이용해 C_2 이상의 탄화수소를 생성시키는 것이 실용성이 큰 방법중의 하나라고 볼 수 있다.

대표적인 개질반응으로는 메탄의 수증기 개질반응, 메탄의 산소 개질반응, 메탄에 의한 이산화

탄소 개질반응으로 크게 나뉜다. 첫 번째로 메탄의 수증기 개질반응은 상업적으로 많이 쓰이고 있는 공정이지만 CO와 H_2 가 1:3의 비로 발생하게 되어 상대적으로 CO의 양이 적어 탄소원으로는 적합하지 못하다. 두 번째로 메탄의 부분 산화법은 비록 온화한 발열반응이라는 점과 개질반응에 의해 생성되는 합성가스의 비가 dimethylether를 제조하는데 적합하여 개질 반응에서 상대적으로 활용도가 높다고 할 수 있지만 높은 발열반응인 메탄의 완전연소를 동반하여 반응온도가 증가되므로 위험하고 반응열 제거가 어려우며 합성가스 전환율이 이산화탄소 개질에 비해 상대적으로 낮기 때문에 아직까지는 실용적이지 못한 단점이 있다. 세 번째로 메탄에 의한 이산화탄소 개질반응은 1990년 이후 아세트산 제조를 위한 공정에서 경제성이 있는 것으로 알려지고, 지구 온실가스인 이산화탄소를 화학적으로 전환하는 고정화 기술로서도 각광을 받음에 따라 상대적으로 다른 개질공정에 비해 최근 많은 주목을 받고 있다. 이산화탄소 개질 반응의 특성은 높은 반응열을 필요로 하는 에너지 측면의 단점에도 불구하고 산업적인 측면에서 메탄으로부터 고순도의 합성가스 제조와 순수 CO gas를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한 수증기 개질반응에 비해 합성가스 비율이 $H_2:CO=1:1$ 로써 과잉의 수소없이 직접적으로 옥소합성, 초산제조 및 F-T 공정의 원료를 비롯한 여러 가지 화학제품의 원료로 활용할 수 있는 이점도 있다.

이와 같은 메탄에 의한 이산화탄소의 개질반응은 이미 오래전부터 연구되었고 특히 최근의 연구에 의해 이 반응에서 비교적 높은 활성을 지니는 촉매들이 개발되고 있다. 그러나 이러한 촉매들은 대부분 백금족 원소들을 구성성분으로 한다는 점에서 실용상의 문제점을 나타내고 있다. 백금, 로듐등의 귀금속 촉매들은 반응시 발생하는 탄소침적이 적고, 촉매의 안정성이 높지만, 고가이므로 경제성이 떨어진다. 따라서 이산화탄소 개질공정의 촉매는 수증기 개질공정과 유사한 니켈계 촉매가 가장 경제성이 있는 것으로 알려져 있

으나 상대적으로 반응시스템에서 CO₂에 의한 탄소의 함량이 많아서 탄소 침적 현상을 많이 발생시킨다. 그러므로 우선적으로 탄소침적에 의한 촉매의 비활성화를 방지하는 방법을 찾아내는 것이 실용상의 면에서 중요한 가치를 지니게 된다. 니켈 촉매는 주로 다공성 담체나 미세입자에 담지하여 사용하게 된다. 이러한 담체로는 Al₂O₃, SiO₂ 등의 다공성 담체와 MgO, CeO, La₂O₃, BaO 등의 산화금속을 사용하게 된다. 전자는 다공성을 이용한 니켈금속의 분산과 큰 표면적을 이용하여 반응성을 증가시키려는 것이고, 후자는 안정한 금속 산화물과 니켈촉매와의 강한 상호작용으로 반응 안정성을 증가시키는데 사용 목적이 있다.

메탄에 의한 이산화탄소 개질반응에서 니켈 촉매의 비활성화를 유발하는 요인으로 알려져 있는 탄소침적을 억제하기 위한 방법에 대해 많은 연구가 진행되고 있고, 특히 앞에서 설명한 적절한 담체나 조촉매를 이용하여 탄소침적을 줄이기 위한 연구가 집중적으로 진행되고 있다.

본 연구에서는 온도변화에 따른 반응활성을 조사하여 적정 온도를 선택한 다음 지지체에 대한 촉매 활성 비교를 목적으로 표면적이 큰 HY-zeolite에 여러 전이금속을 담지시켜 반응 활성을 비교하였고, 반응성이 가장 우수하고 가격이 저렴한 니켈에 대한 담지량을 달리하여 촉매를 제조한 후 이에 따른 촉매의 활성을 비교하였다. 그리고 니켈 촉매의 가장 큰 문제점인 비활성화에 대한 저항성을 가진 금속으로 알려진 알칼리 토금속인 Mg, Ca과 알칼리 금속인 K, 전이금속인 Mn 등을 조촉매로 첨가하여 반응특성과 비활성화를 조사하였고, 가장 성능이 좋은 조촉매를 선별하여 wt% 별로 촉매를 제조하여 촉매의 활성을 비교한 다음 최적 조촉매 첨가량을 확인하였다. 마지막으로 장기실험 및 개질반응 촉매의 상용화 가능성을 위하여 분말촉매를 크기, % binder, binder 종류별로 성형하여 이산화탄소의 전환율 및 수소와 일산화탄소의 수율을 조사하였다. 한편 BET 비표면적, 주사전자 현미경, X선 회절 분석, 열분석 장치, FT-IR 등을 사용하여 제

조된 촉매의 특성 분석을 수행하였다.

2. 실험

2.1 촉매의 제조

반응에 사용한 촉매의 지지체로는 HY-zeolite를 사용하였다. 촉매 지지체인HY-zeolite는 다음과 같은 방법에 의하여 제조되었다. 우선 Sodium aluminate (NaAlO₂), Sodium silicate(Na₂SiO₃), Sodium hydrate(NaOH), H₂O를 원료로 하여 mole ratio가 [Al₂O₃ : SiO₂ : Na₂O : H₂O = 1 : 6 : 7 : 280]이 되도록 하고 상온에서 24시간 숙성하고 98℃에서 18시간 반응시켜 NaY-zeolite를 합성하였다. 이 합성된 NaY-zeolite를 1N NH₄Cl 수용액에 넣고 12시간동안 3번 반복하여 reflux하면서 이온 교환한 다음 80℃의 oven에서 12시간 동안 건조시켜 NH₄Y-zeolite를 제조한 후 이를 300℃에서 3시간 소성시켜 HY-zeolite를 제조하였다.

금속 담지촉매들은 증발건조법에 의해 제조하였다. 각 전이금속의 전구체 수용액을 HY-zeolite 담체에 균일하게 혼합한 후 진공증발기에서 수분을 증발시킨 후 80℃에서 12시간동안 건조하여

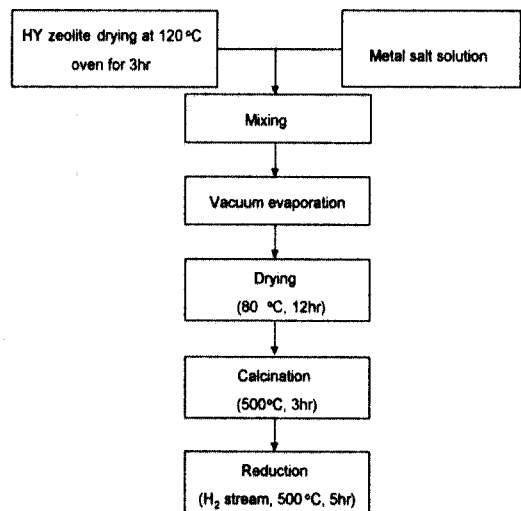


Fig. 1. Flow diagram for preparation of catalysts by vacuum evaporation method.

수분을 완전히 제거하였고, 질산염 및 기타 불순물의 제거와 니켈을 담체에 고착화시키기 위해 알루미늄 도가니에 넣고 공기분위기 하에서 3시간동안 소성하여 촉매를 제조하였다. 이산화탄소 개질 반응 시 촉매의 코크에 대한 저항성 및 반응 활성 연구를 위해 MgO, CaO, MnO, KO 등의 금속 산화물 조촉매들이 첨가된 촉매도 Ni/HY-zeolite를 담체로 하여 위의 제조방법과 동일한 방법으로 제조되었다.

제조된 촉매는 반응전에 H₂ 분위기 하에서 5시간 환원하여 사용하였으며 촉매의 제조과정은 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 촉매 특성 분석

제조된 촉매의 담체와 금속의 상호작용, 금속-금속 간의 상호 작용, 그리고 환원후와 반응 후의 금속 성분의 변화 여부를 조사하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다. RIGAKU 사의 D/Max2000-Ultima^{plus} 이용하여 CuK α 를 X-Ray 원으로 하여 5-70°의 범위에서 5°/min의 속도로

스캔하여 촉매의 XRD pattern을 얻었다.

제조된 촉매의 구조적 특성 및 반응 후 침적되는 Coke의 상태를 알아보기 위하여 FT-IR 실험을 수행하였다 FT-IR spectra는 적외선 cell이 장착된 FT-IR spectrometer(Shimadzu, FT-IR 8400S)를 사용하여 분석하였다. 촉매 시편의 백그라운드를 찍은 후 반응 전 후의 촉매를 펠렛 형태로 제작하여 FT-IR spectra를 얻을 수 있었다.

또한 반응 전의 형상과 표면에 형성된 탄소 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, JSM-6335F)을 사용하였고, BET 표면적 측정 장치(ASAP 2010, Micromeritics)를 이용하여 액체질소 온도에서의 질소의 흡착량으로부터 촉매의 비표면적을 측정하였으며, 질소의 흡탈착곡선으로부터 촉매의 세공분포에 관한 정보를 얻었다. 또한 반응 후 촉매에 침적된 코크량과 코크 형성온도를 알아보기 위해 열분석장치(Thermogravimetric analyzer, TA4100)를 사용하였다.

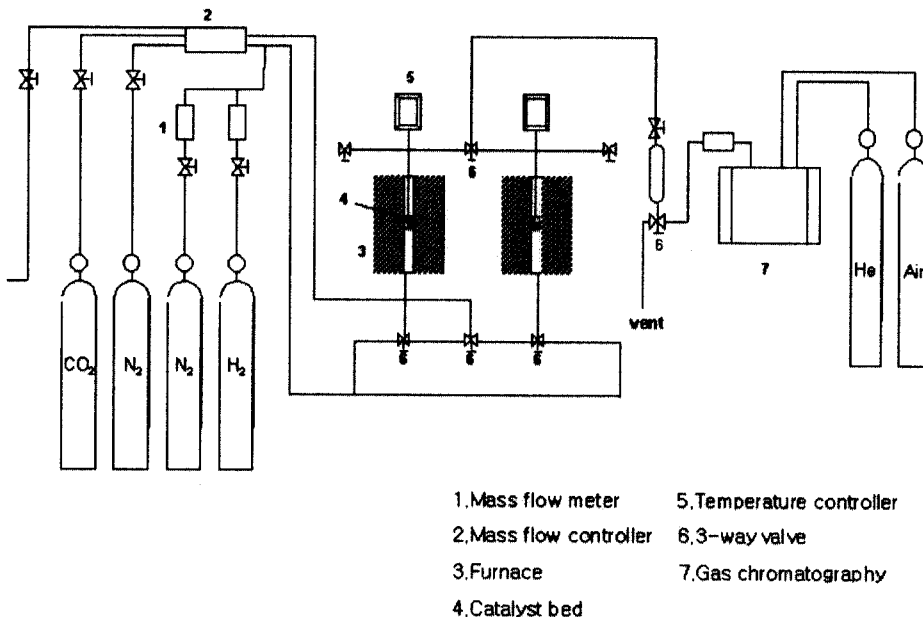


Fig. 2. Schematic diagram of methane reforming apparatus.

2.3 반응실험

메탄에 의한 이산화탄소 개질반응을 위한 반응 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 반응기는 10 mm(OD), 8 mm(ID), 300 mm(Lenth)인 stainless steel tube를 사용하여 제작한 고정층 연속식 반응기이고, 촉매는 반응기의 중심부에 석영솜으로 지지되었다. 촉매층 가열을 위해 온도조절이 가능한 furnace를 반응기 중간에 오도록 배치하였으며, 촉매층의 중앙에 K type 열전대를 설치하여 PID 온도조절기로 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 범위에서 반응온도를 조절하였다. Furnace를 두 개 설치하여 한쪽 반응을 시키는 동안 동시에 다른 한쪽은 환원을 시킬 수 있도록 하였다. 촉매 1.00 g을 반응기에 넣고 500°C 에서 H_2/N_2 의 비율이 1/2인 혼합가스로 5시간 이상 환원시킨 후에 반응 실험을 하였다. 반응가스인 메탄은 도시가스(LNG: Natural Gas, 95% 메탄)를 사용하여 공급하였다. 반응기로 공급되는 반응물들의 비가 $\text{N}_2/\text{LNG}/\text{CO}_2=2/1/1$ 이 되도록 하였고, 전체 유량은 200 ml/min으로 하여 MFC(Mass Flow Controller, GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 이용하여 정량 주입하였다. 반응은 대기압 하에서 반응온도를 700°C 로 하였고, 반응에 사용한 가스는 99.9-99.99%의 고순도 제품을 사용하였다.

반응물과 생성물의 분석은 반응기에 on-line으로 연결된 Gas Chromatography (HP 6890 series, HEWLETT PACKARD)로 하였으며, Thermal Conductivity Detector(TCD)를 검출기로 사용하

였다. N_2 와 CO 의 분리를 위해 carrier gas를 30 ml/min의 속도로 흐르도록 하였다. 분석물의 분리를 위하여 SILICA GEL packed column(60/80mesh, Alltech)을 사용하였다. GC의 분석 조건을 Table 1에 나타내었다.

3. 반응실험 결과 및 고찰

3.1 전이금속의 종류에 따른 반응성

전이금속의 종류에 따른 메탄 개질반응의 반응성을 알아보기 위하여 전체 유량을 200ml/min, 질소 : 메탄 : 이산화탄소의 투입 몰비를 2 : 1 : 1로 고정하여 HY-제올라이트에 여러 가지 전이금속을 10wt% 담지한 촉매를 반응 실험에 사용하여 전이 금속의 종류에 따른 반응성을 살펴보고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

반응 결과를 보면 철, 코발트, 팔라듐을 담지한 촉매에서는 그 차이는 있지만 반응 활성을 나타낸 반면, 구리, 아연, 은, 카드뮴을 담지한 촉매에서는 반응 활성을 거의 나타내지 않는 것을 볼 수 있었다. 팔라듐을 담지한 촉매의 경우 초기 활성화에 비하여 반응 시간이 경과함에 따라 비활성화가 빨리 나타나는 현상을 볼 수 있었는데 이는 팔라듐 표면에 탄소의 interstitial solid solution이 형성되어 활성점인 금속 입자의 표면을 덮어버리

Table 1. Operating conditions of gas chromatography(GC)

Column	Silicagel(1/8"×18'SS)
Carrier	H_2 8% / He혼합가스
Flow rate of carrier	20 ml/min
Column head pressure	27 psi
Flow rate of reference gas	30 ml/min
Column temperature	60°C
Detector temperature	150°C
Injector temperature	120°C

Table 2. The effect of transition metals catalysts for the reforming of methane

catalyst	Conversion & Yield(%)			
	CH_4	CO_2	H_2	CO
10wt% Ni/HY	84	74	66	69
10wt% Pd/HY	72	62	51	20
10wt% Fe/HY	28	trace	5	trace
10wt% Co/HY	4	29	11	25
10wt% Cu/HY	trace	trace	trace	trace
10wt% Zn/HY	trace	trace	trace	trace
10wt% Cd/HY	trace	trace	trace	trace
10wt% Ag/HY	trace	trace	trace	trace

는 것으로 생각된다.

실험 결과를 살펴볼 때 원재료의 가격이 저렴하고 반응 활성이 뛰어난 니켈을 주촉매로 선정하여 촉매의 반응성 향상에 관한 연구를 수행하였다.

3.2 니켈 담지량에 따른 반응성

초기 반응활성이 높은 니켈촉매를 선정하여 적절한 금속 담지량을 알아보기 위해 담지량을 다르게 하여 금속촉매를 제조한 후 반응활성을 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 무게비로 5, 10, 15, 20wt%가 되도록 니켈을 담지한 촉매를 실험한 결과 10~15wt%에서 가장 높은 전환율을 나타내었다. 금속담지량이 13wt%이상 되면 오히려 전환율이 떨어지는 것을 볼 수 있는데, 이것은 13wt% 이상이 담지된 촉매에서는 담지된 금속 입자가 담체와 실제로 결합하지 못하고 자유롭게 움직이면서 서로 뭉쳐서 더 이상 활성의 증가를 가져오지 못하고, 서로 뭉쳐진 입자들이 담

체 내부의 세공을 막게되는 현상이 나타나는 것으로 생각할 수 있다. 니켈의 양을 10, 11, 12, 13, 14, 15wt%가 되도록 하여 촉매를 제조한 후의 반응성 실험에서 12~13wt%가 되었을 때 가장 높은 반응활성을 보였다.

HY 제올라이트에 담지된 NiO 산화물의 담지량에 따른 이산화탄소 개질반응의 활성변화를 Table 2에 나타내었다. 촉매의 반응활성은 10wt% NiO 담지량에서의 활성이 5wt% NiO담지량에서의 활성에 비해 2배 이상 크게 증가하였으며, 11wt% 이상에서는 메탄과 이산화탄소의 전환율과 일산화탄소, 수소 수율이 평형에 도달한 결과가 얻어졌다. 한편, 반응 후 촉매의 코크 생성은 6시간 반응시 5wt%의 NiO/HY 촉매에서부터 매우 심한 코크 생성이 관찰되었다. 특히 N₂ gas를 희석제로 사용하지 않을 경우의 격렬한 반응 조건에서는 반응기의 봉쇄(reactor plugging)나 활성의 저하가 심하게 일어났다.

3.3 반응온도에 따른 반응성

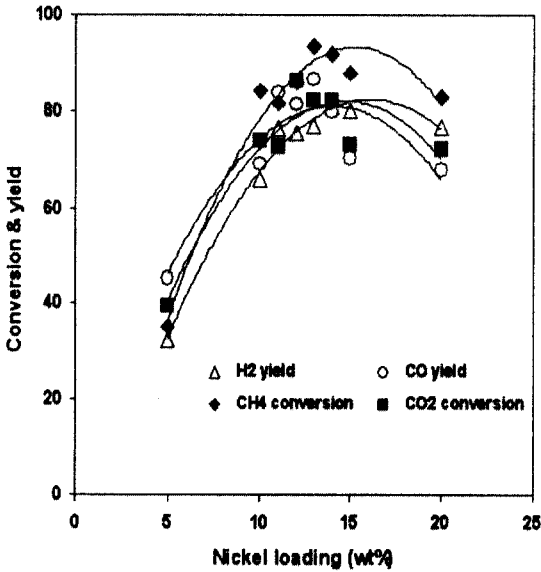


Fig. 3. The effect of time on stream on the conversion of CH₄ and CO₂ and the yield of H₂ and CO over various amount of Ni supported catalyst : GHSV=3,500hr⁻¹, TR=700°C, N₂/NG/CO₂=2/1/1.

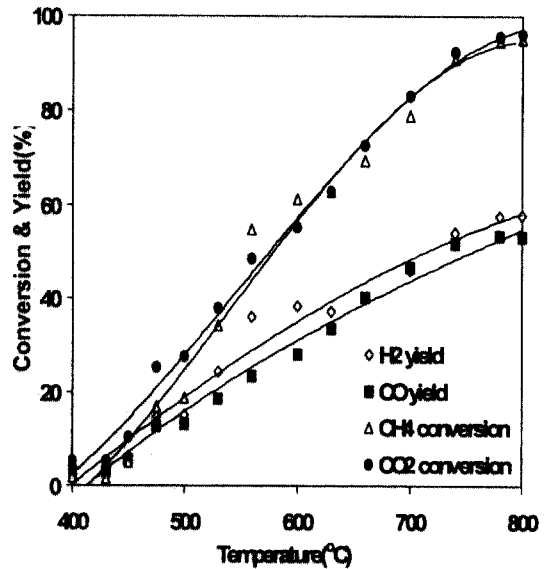


Fig. 4. The effect of reaction temperature on the conversion of CH₄ and CO₂ and the yield of H₂ and CO over Ni_{13wt%}/HY catalyst: GHSV = 3,500hr⁻¹, N₂/NG/CO₂ = 2/1/1.

온도에 따른 전환율과 수율을 알아보기 위해 가장 활성이 좋은 담지량을 보인 무게비로 13wt%의 니켈을 담지시킨 촉매를 장입하고 반응 실험을 행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응온도 400°C 이하에서 반응물인 도시가스 및 이산화탄소 이외의 다른 peak는 검출되지 않았다. 온도가 증가함에 따라 메탄과 이산화탄소의 전환율과 수소와 일산화탄소의 수율이 점차적으로 증가하였고, 800°C 이상이 되었을 때 90% 이상의 전환율과 수율을 나타낸 후 그 이상 온도를 증가했을 때는 커다란 차이를 보이지 않았다. 반응온도가 750°C 이상의 고온에서는 낮은 온도에서의 반응에 비해 촉매의 비활성화가 빠르게 진행된다. 실제로 반응 6시간 후에는 전환율이 오히려 700°C의 경우보다 낮은 것을 볼 수 있었다. 따라서 반응온도를 700°C 부근으로 정하는 것이 높은 수율로 일산화탄소와 수소를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

고온의 반응온도에서 수소와 일산화탄소의 수율이 전환율에 비해 낮아지는 것을 볼 수 있다. 도시가스 속에 포함된 메탄은 전체의 약 80~90%를 차지하고 있는데, 이산화탄소 개질반응에서 $CH_4/CO_2=1$ 일 때 가장 높은 수율을 얻을 수 있고 CH_4/CO_2 비가 낮아질수록 수율이 급격히 감소한다. 도시가스를 이루고 있는 C_2 이상의 탄화수소들은 촉매의 활성점에서 cracking 거친 후 reforming이 일어나거나 좀더 복잡한 과정을 거쳐 반응이 진행되기 때문에 이에 대한 연구는 좀더 진행되어야 할 것이다.

3.4 조촉매의 영향

니켈 담지 촉매에서 조촉매는 활성성분으로 작용하거나, 지지체의 산성도를 감소시키는 역할을 한다. 또한 조촉매의 첨가는 이산화탄소의 화학흡착량 및 흡착 특성을 변화시켜 코크 생성을 억제하는 역할을 기대할 수 있다. 알칼리 토금속 조촉매의 첨가는 촉매의 이산화탄소 화학흡착량의 증가를 가져온다고 알려져 있으며 이것은 촉매 안정성 향상과도 밀접한 관련이 있다고 여겨졌다.

전환율에서 좋은 특성을 보인 13wt%Ni/HY-zeolite 촉매를 기준으로 보다 나은 메탄과 이산화탄소 전환율의 향상과 탄소 침적 억제 및 소결의 감소를 목적으로 13wt%Ni/HY-zeolite 촉매에 탄소 침적에 저항성이 있는 금속으로 알려진 Mg, Ca 등의 알칼리 토금속과 알칼리 금속인 K, 전이금속인 Mn을 무게비로 5wt%를 첨가하여 반응 활성을 조사하였으며 각각의 알칼리 및 알칼리 토금속을 조촉매로 담지시켰을 때의 메탄 전환율을 Fig. 5에 나타내었다.

Mg, Mn, K을 첨가한 촉매는 13wt%/HY-zeolite 촉매와 초기 전환율은 비슷하지만 시간이 지남에 따라 13wt%/HY-zeolite에 비해 전환율의 낮은 감소를 보였다. 특히 Mg과 K을 첨가한 경우에는 24시간 반응후에도 메탄의 전환율이 90% 이상으로 같은 시간을 반응시킨 니켈만 첨가한 촉매보다 반응활성이 10% 이상 향상됨을 보였다. Ca을 첨가한 경우 활성이 니켈만 첨가한 경우보다 적은 것을 알 수 있었는데 이는 조촉매 물질이 표면탄소의 산화에 약간의 도움을 주지만, 니켈

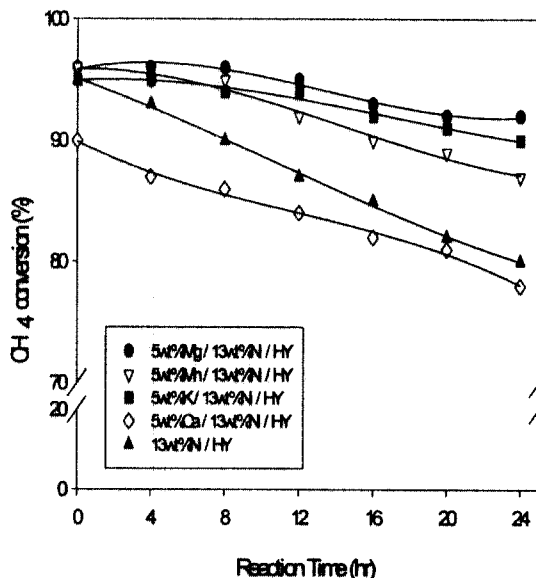


Fig. 5 CH₄ conversion over promoters added 13wt% Ni/HY-zeolite catalyst for 24hr reaction.

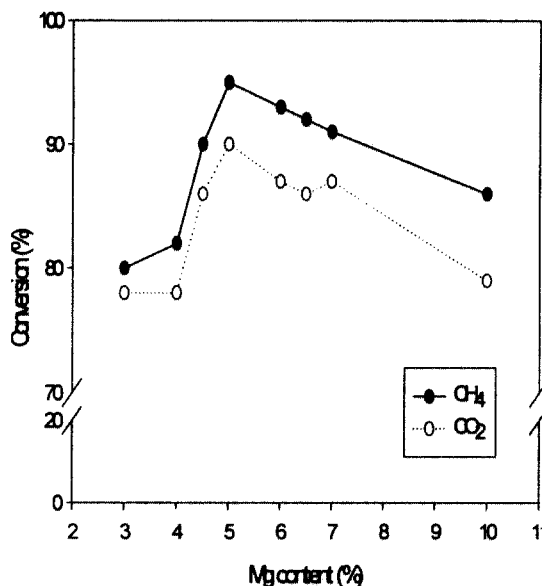


Fig. 6. CH₄ and CO₂ conversion over various amount of Mg added 13wt%Ni/HY-zeolite catalysts.

금속과 결합력이 약함으로 소결을 억제하지 못하기 때문이며, Mg 첨가는 알칼리 금속과 니켈금속간에 결합력을 증가시켜 환원시나 반응시에 소결이 적게 일어나도록 하기 때문에 다른 조촉매를 첨가한 촉매들에 비해 높은 전환율을 나타낸 것으로 생각된다.

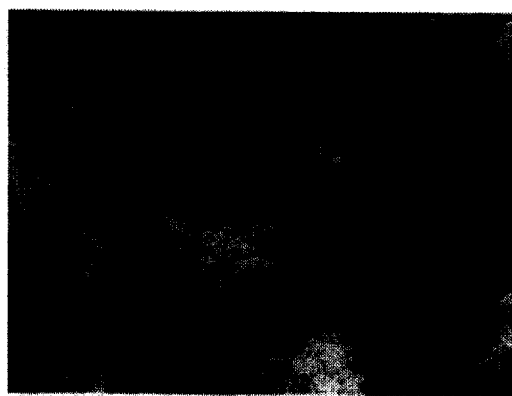
활성증가에 효과가 있는 우수한 조촉매로 Mg을 선정하여 최적의 첨가량을 알아보았다. wt%별로 10시간씩 반응하여 최적 첨가량을 확인한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 우선 3, 5, 7, 10wt%의 촉매를 제조하여 실험한 결과 3wt%에서는 13wt%Ni/HY-zeolite 촉매와 비슷한 활성을 보였고, 5wt%의 Mg을 첨가한 촉매가 메탄 전환율이 95%정도로 가장 높은 전환율을 보였으며 7wt% 이상에서는 전환율이 감소하였다. 최적 첨가량을 얻고자 Mg의 첨가량을 4, 4.5, 5, 5.5, 6wt%로 세분화하여 활성을 알아본 결과 5wt%의 Mg을 첨가한 촉매가 가장 높은 전환율을 나타낸 것이 확인되었다.

4. 촉매의 특성분석

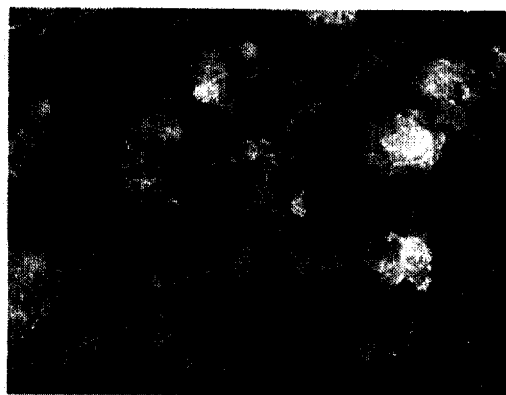
4.1 전자현미경 분석

담체와 촉매의 반응전후의 표면상태 및 탄소퇴적의 정도와 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 분석을 수행하였다. 고배율의 투과전자현미경인 TEM은 nm크기의 담체상의 금속, 금속산화물 입자의 크기, 형태나 분포 등에 대해 정보를 줄 수 있고, 저배율의 주사전자현미경(SEM)은 입자의 전체적인 외형을 분석하는데 유용하다. 담체와 니켈금속 및 조촉매를 담지한 촉매의 형상은 거의 차이가 나타나지 않았기 때문에 HY-zeolite의 입자의 형상과 반응후의 촉매의 탄소퇴적만을 관찰하였다.

Fig. 7에서는 반응 전 후의 촉매의 형상을 나타내었는데 반응 후 촉매위에 탄소가 침적되어 촉



(a) before reaction



(b) after reaction

Fig. 7. SEM images of Ni/HY catalysts.

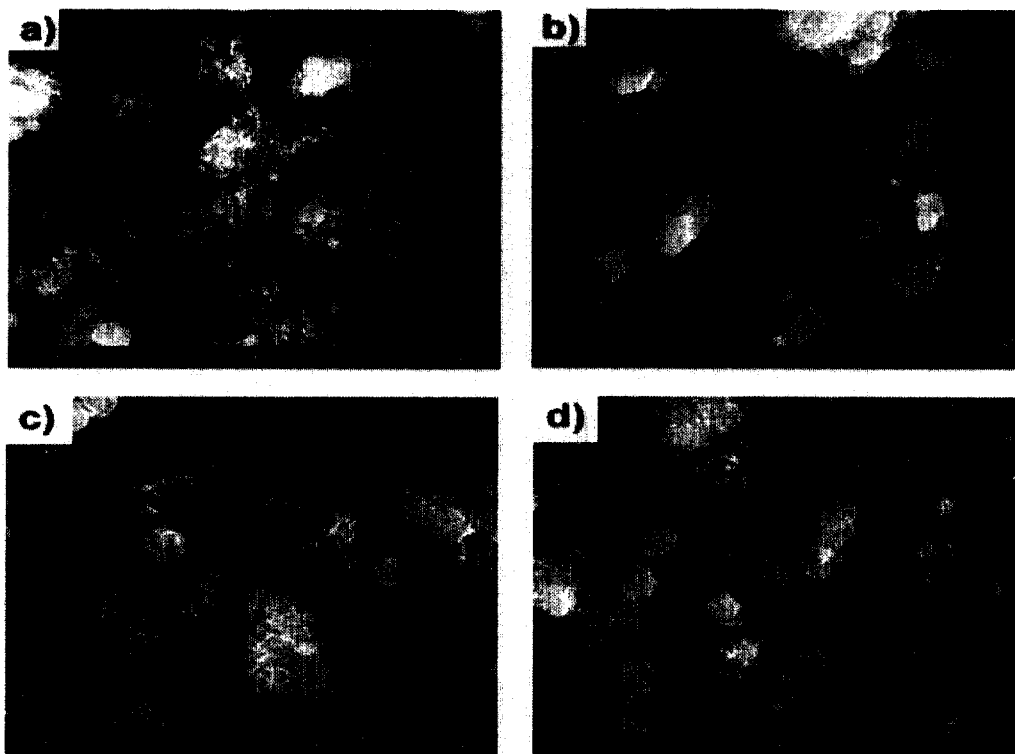


Fig. 8. SEM images of promoters added 13wt%Ni/HY-zeolite catalysts after 24hr reaction, (a) Mg (b) Mn (c) K (d) Ca.

매의 활성점에 피독 현상이 나타나 반응 시간이 경과함에 따라 촉매의 비활성화가 진행되는 것을 알 수 있다. 이산화탄소에 의한 메탄 개질반응에서 가장 중요한 비활성화 요인이 촉매상에 탄소가 침적되는 것이므로 탄소의 침적을 억제하는 것이 반응성의 증대에 중요한 요인임을 알 수 있다.

Fig. 8은 조촉매를 첨가한 촉매의 24시간 반응 후의 전자현미경 사진인데 퇴적된 탄소의 형태가 나타나 있는 것을 알 수 있다.

4.2 XRD 분석

실험에 사용된 촉매의 XRD 분석을 통하여 각 촉매의 금속과 담체의 상호작용 및 반응 전후의 촉매의 피독 등을 알아보았다.

Fig. 9는 제올라이트에 담지된 니켈 촉매에 무

게비로 5wt%의 Mn과 Mg를 조촉매로 담지시킨 촉매의 반응 전 후의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 반응 전 촉매에서는 NiO의 peak가 확인되나 반응 후에는 Ni의 피크 및 Ni carbonate의 피크를 확인할 수 있었다. 이는 수소에 의하여 환원된 촉매가 탄소의 침적으로 인하여 Ni carbonate의 형태로 금속이 존재하여 촉매의 활성을 저하시키는 요인이 된다.

다양한 금속을 조촉매로 담지하여 반응 24시간 후에 XRD pattern을 분석한 결과를 Fig. 10에 나타내었는데 위의 결과와 마찬가지로 환원된 Ni 금속의 피크와 침적된 탄소가 금속과 결합하여 생성되는 Ni carbonate의 피크를 같이 확인할 수 있었다.

4.3 TGA 분석

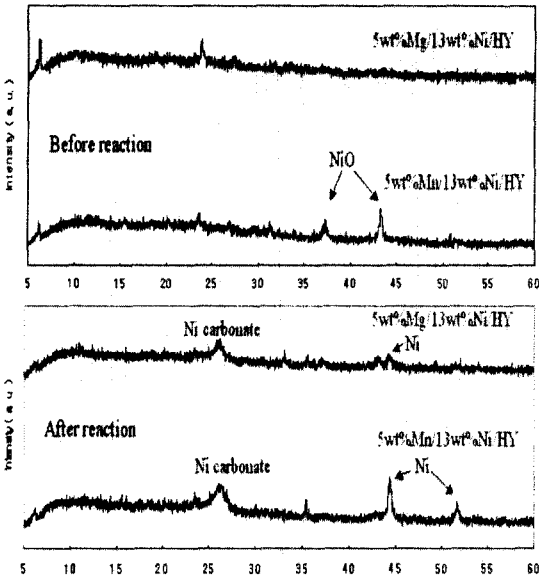


Fig. 9. XRD patterns of supported Ni catalysts added Mg, Mn as a co-catalysts.

반응 24시간 후의 촉매를 TGA를 이용하여 열분석을 행하였다. 100~900℃ 온도 범위에서 공기 분위기하에서 수행된 열분석 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 600℃를 전후한 온도범위에서 발열곡선과 함께 무게감소가 일어나는 것을 볼 수 있는데, 반응 후 침적된 탄소가 산소와 반응하여 CO₂로 바뀌어 날아가기 때문으로 생각된다.

4.4 FT-IR 분석

이산화탄소에 의한 메탄의 개질반응에서 촉매의 활성에 가장 중요한 영향을 미치는 요인은 탄소의 침적에 의한 촉매의 비활성화이다. 이를 방지하기 위하여 본 연구에서는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속을 조촉매로 투입하여 촉매의 비활성화를 방지하고자 하였다. 조촉매를 첨가한 촉매에서도 탄소의 침적 현상이 일어났으나 촉매의 활성 및 안정성은 크게 증가함을 알 수 있었는데 조촉매를 첨가하였을 시의 촉매에 침적된 탄소종을 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 수행하였다.

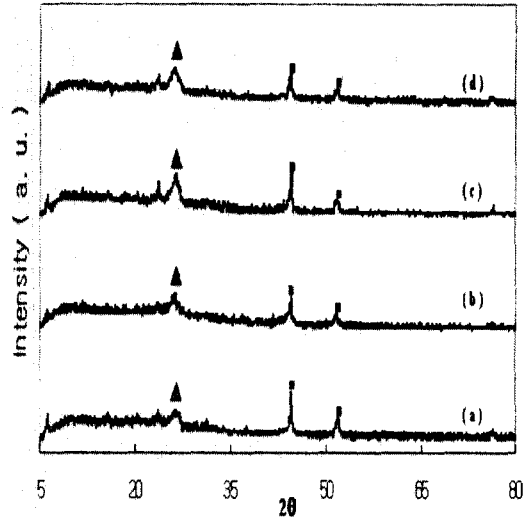


Fig. 10. XRD patterns of various loaded Mg of Mg-13wt%Ni/HY catalysts after 24hr reaction (a) 3wt% (b) 5wt% (c) 7wt% (d) 10wt% (Δ : Ni carbonate, \square : Ni).

Fig. 12는 Mg와 Mn을 조촉매로 첨가한 13wt% Ni/HY 촉매의 반응 72시간 후 IR spectrum이다. 1650cm⁻¹ 근처의 흡수대는 Ni

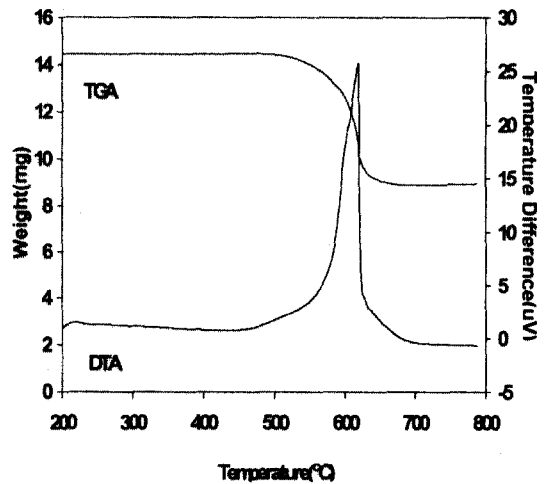


Fig. 11. TGA and DTA diagrams of coke-deposited 13wt% Ni/HY after CO₂ reforming with Natural gas for 24hrs: heating rate=10K/min in air.

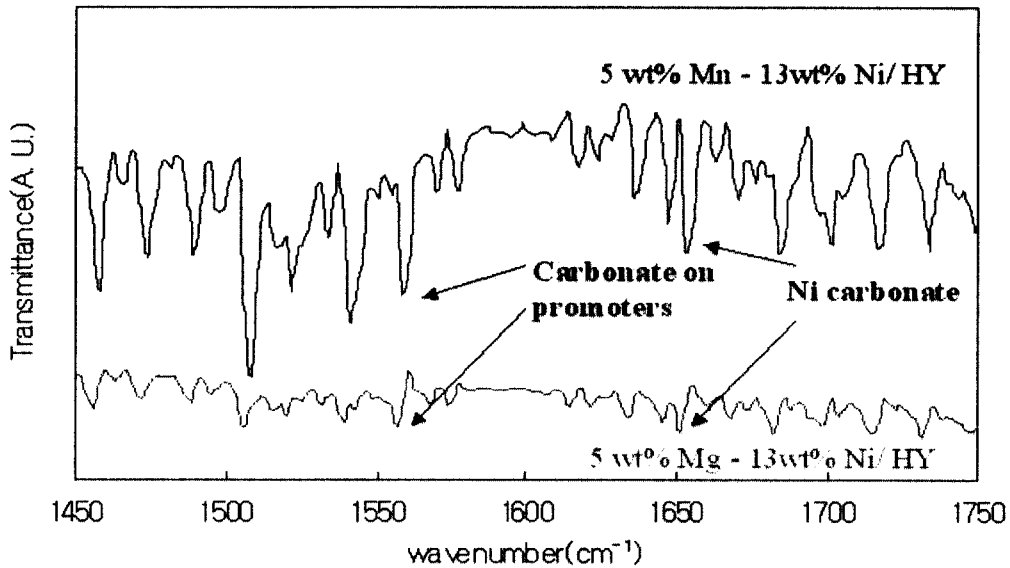


Fig. 12. FTIR spectra of 13wt% Ni/HY added Mg and Mn after 72hr reaction.

carbonate를 나타내는데 이는 촉매독으로 작용하여 촉매의 비활성화에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 조촉매를 담지한 촉매에서는 모두 1550cm⁻¹ 근처에서 흡수대가 관찰되었는데 이는 조촉매상에 carbonate가 침적된 것으로 일반적으로 활성 carbonate로 알려져 있다. 이러한 활성 carbonate는 일정한 온도에서 다시 개질반응에 참여할 수 있으므로 촉매의 활성 및 안정성이 크게 증대되는 현상을 볼 수 있다.

5. 결 론

HY형 제올라이트를 주요 담체로 사용하여 반응온도에 따른 메탄과 이산화탄소 전환율을 측정하였고, 니켈 담지량에 따른 반응실험을 수행한 후 최적 담지량을 알 수 있었으며 조촉매(Mg, Mn, K, Ca)를 첨가하였을 때 나타나는 메탄과 이산화탄소의 전환율 및 비활성화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 이산화탄소 개질반응은 반응 온도가 증가함에 따라 전환율이 증가하였으며, 700°C 이상에서

80% 이상의 전환율을 얻을 수 있었다.

- 2) HY-zeolite에 니켈 담지량을 달리하여 반응실험을 수행한 결과, 니켈 담지량이 증가함에 따라 메탄 및 이산화탄소 전환율이 증가하였고, 13wt%에서 메탄 및 이산화탄소의 전환율이 각각 93%, 89%로 가장 높았으며, 13wt% 이상에서는 오히려 전환율이 떨어졌다.
- 3) HY-zeolite에 담지된 니켈 촉매의 성능향상을 위해 Mg, Mn, K, Ca 등의 조촉매를 첨가하였을 때, Mg 첨가시 조촉매를 첨가하지 않은 니켈촉매와 비교하였을 때 24시간 반응 후에도 메탄의 전환율이 90% 이상으로 촉매의 활성이 10% 이상 향상됨을 보였고, Mg 조촉매의 최적 첨가량은 5wt%임을 확인할 수 있었다.
- 4) X-선 회절분석으로 반응 전후 촉매의 상태를 관찰한 결과 HY-zeolite에 담지된 NiO형태의 금속이 Ni형태의 금속으로 환원되었음을 확인할 수 있었고, 조촉매 첨가 후에도 같은 상태로 환원됨을 확인하였다.
- 5) FT-IR 분석 결과 조촉매 상에 존재하는 탄소는 활성 carbonate의 형태로 반응에 다시 참여할 수 있으므로 적절한 조촉매의 투입은 촉

매 반응성의 증가 및 촉매 비활성화 방지에
효과적임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) J. H. Edwards, Catal. Today, Vol. 23, 1995, p. 59.
- 2) K. I. Moon, C. H. Kim, J. S. Choi, S. H. Lee, Y. G. Kim, J. S. Lee, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol. 35, No. 6, December, 1997, p. 890.
- 3) S. C. Tasng and T. B. Claridge, Catal. Today, Vol. 23, 1995, p. 3.
- 4) Y. B. Cho, S. C. Kim, C. S. Sunwoo, E. Y. Yu, Theories and Applications of Chem. Eng., Vol. 8, No. 1, 2002.
- 5) F. Solymosi, Gy. Kustsøn and A. Erdöhelyi, Catal. Lett, Vol. 11, 1991, p. 149.
- 6) J. T. Richardson and S. A. Paripartyadar, Appl. Catal, Vol. 61, 1990, p. 293.
- 7) W. C. Chang and T. J. Lee, Prospectives of ind. chemistry, Vol. 4, No. 3, 2001, p. 13.
- 8) Z. Cheng and Q. Wu, J. Li and Q. Zhu, Catal Today, Vol. 30, 1996, p. 147.
- 9) K. Tomishige, O. Yamazaki and Y. Chen, Catal. Today, Vol. 45, 1998, p. 35.
- 10) Z. Xu, M. Zhen and Y. Bi, Catal. Lett, Vol. 64, 2000, p. 157.
- 11) M. P. Roberts and M. Fowels, Shokubai, Vol. 36, No. 4, 1994, p. 270.
- 12) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", P5, 1974.
- 13) F. Lonyi, J. Engelharde, and D. Kallo, Zeolites, Vol. 11, 1991, p. 169.
- 14) 전학제, "Catalysis on Introduction".
- 15) S. H. Seok, S. H. Han and J. S. Lee, Appl. Catal. A: General Vol. 215, 2001, p. 31.
- 16) S. Wang, G. Q. Lu, Appl. Catal. A: General Vol. 169, 1998, p. 271.
- 17) F. Fischer and H. Tropsch and A. Erdöhelyi, Catal. Lett., Vol. 11, 1991, p. 149.
- 18) H. Y. Wang, E. Ruckenstein, Appl. Catal. A: General Vol. 204, 2000, p. 143.
- 19) J. R. Rostrup-Nielsen and J-H Bak Hansen, Journal of catalysis, Vol. 144, 1993, p. 38.
- 20) A. M. Gadalla and B. Bower, Chem. Eng. Sci., Vol. 42, No. 11, 1998, p. 3049.
- 21) T. Sodesawa, A. Dobashi and F. Nozaki, React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 12, 1979, p. 107.