

상압 배리어 방전과 Ni/Al₂O₃를 이용한 메탄의 이산화탄소 개질반응에 대한 연구

예성훈·홍석인·이화웅*·최재욱*·송형근*·나병기*

고려대학교 공과대학 화학공학과, *한국과학기술연구원 청정기술연구센터

CO₂ reforming of methane in dielectric barrier discharge with Ni/Al₂O₃.

Sung-Hoon Ye, Suk-In Hong, Hwaung Lee*, Jae-Wook Choi*,
Hyung-Keun Song*, and Byung-Ki Na*

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea.

*Clean Technology Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea.

서론

1970년대 오일쇼크 이후 유가의 상승으로 인해 천연가스를 이용한 액체연료의 개발이 경제성을 가질 수 있다는 가능성과 함께 액체연료를 합성하기 위한 원료물질로 합성가스를 생산하는 것이 중요 사항이 되었다.¹ 에너지와 촉매를 동시에 이용해 화학적 에너지를 변화시켜 고부가가치의 물질을 생산하는 공정들이 개발되고 있는데, 구체적으로 SOFC를 이용한 공정, 플라즈마를 이용한 공정, biomass를 이용하는 공정, 등이 있다.^{2,3,4} 그 중 천연가스와 CO₂로부터 합성가스를 생산하는 공정이 VIII족의 금속촉매들(Fe, Co, Ni, Ir, Pt, Ru, Rh, and Pd)에 의해 선택적으로 잘 일어난다고 알려져 있다.⁵ Pt와 같은 귀금속류의 경우 높은 반응성에도 불구하고 가격이 높은 것이 현실이다. 따라서 Ni과 같은 전이금속이 귀금속류를 대체하려는 노력이 일어나고 있다. 본 실험에서는 기존의 열에너지를 공급하는 공정을 벗어나 상압하에서 플라즈마를 이용하여 반응성이 낮은 화합물질을 라디칼화시켜 다른 물질로 쉽게 변화시키는 동시에 촉매를 이용해 생성물의 선택도를 높이는 데 주안점을 두고 있다. 특히, 상온 상압하의 배리어 방전에서 Ni/Al₂O₃에 의한 합성가스로의 전환 정도와 촉매의 반응기내 위치변화에 따른 생산물의 선택성이 어떻게 변하는지 관찰하였다.

본론

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

본 실험에 사용된 촉매는 γ -Al₂O₃(Strem Chemicals, Inc.)로 초기함침법을 이용해 제조하였다. γ -Al₂O₃는 원통형의 직경이 3-4mm고 길이가 4-5mm로 초기함침을 하기 전 750℃에서 8시간 동안 충분한 산소를 흘려주면서 소성하였다. 이를 Tyler mesh로 10/20 mesh되게 sieving한 후 미리 계산된 양의 질산염 수용액 Ni(NO₃)₂·6H₂O(Junsei Chemical Co. Ltd.)을 Ni의 무게비율에 따라 (2wt%, 5wt%, 7wt%, 10wt%)함침시킨 후 120℃에서 overnight 시켰다. 이를 다시 500℃-700℃로 소성 온도를 다양하게 변화시켜 가며 5시간 동안 소성하였다.

2-2. 실험장치

개략적인 반응장치도를 Fig.1에 나타내었다. 반응기는 30cm길이에 내경이 6mm인 quartz tube를 사용하였다. 반응기 내부에 플라즈마를 발생시키기 위해 외부전극으로 유전체인 quartz tube 반응기 외벽에 20cm 길이로 은을 입혔으며, 외경이 4mm되는 sus spring을 내부전극으로 이용하였다. 플라즈마를 발생시키는 전원으로 AC(Auto電氣, A1831)를 사용했으며, CH₄와 CO₂는 MFC(mass flow controller)를 사용하여 조절하였다. 출구유량은 비누거품 유량계(HP bubble flowmeter)로 측정하였다. 반응물 및 생성물의 분석을 위해 가스스크로마토그래피 두 대를 이용하였으며, 영인 GC 600D의 경우 컬럼으로 Hayeseq

Q(100/120 mesh)를 사용했고, detector는 FID를 사용했다. 나머지 한 대는 Shimadzu GC-14A로 컬럼은 Molecular Sieve 5A(80/100 mesh)와 Porapac Q+R(1:1, 80/100 mesh)를 series로 연결 이용했고, detector는 TCD를 사용했다. 매회 분석하는 시료의 양을 일정하게 하기 위해 각각 6-port sampling valve(FID:0.5ml, TCD:1ml)를 설치하였다.

2-3. 실험방법 및 분석

촉매를 1g 취해 플라즈마가 발생하는 마지막 단에 위치시켰다. 위에서 만들어진 촉매는 모두 700℃에서 2시간 환원을 시켰으며, 이는 H₂와 N₂의 유량비를 1:9로 하여 TCD로 분석한 TPR 결과로부터 10wt% Ni/Al₂O₃가 500℃ 근처에서부터 환원이 시작된다는 것을 확인할 수 있었다. 동일한 조건에서 Ni의 담지량과 소성온도의 차이에 따라 합성가스에 대하여 높은 선택성을 나타내는 촉매를 선택해 반응기내 위치를 바꿔가며 실험을 하였다.

3. 결과 및 토의

3-1. 제작한 촉매의 담지량과 소성온도에 따른 전화율 및 수율 비교

소성온도에 따라 담지한 Ni/Al₂O₃의 경우, 소성온도가 비교적 낮은 500℃에서는 촉매 표면이 회색이었지만, 온도가 점점 높아짐(700℃의 경우)에 따라 푸른색을 띄고 있었다. 모든 촉매는 전기로를 통해 700℃에서 수소를 흘려주며 환원시켰고, 환원이 끝남과 동시에 in-situ로 반응실험하였다. Table 1에 CH₄와 CO₂의 유량비를 1로 하고, 총유량을 30ml/min으로 하여 3.5kV에서 20분간 반응시킨 결과를 나타냈다. CO₂와 CH₄의 전화율은 Ni의 담지량이 5wt%인 경우에 가장 높았고, 소성온도가 증가함에 따라 CO₂의 전화율은 증가하다 감소했다. 하지만, CH₄의 경우는 대체적으로 소성온도의 증가와 함께 전화율이 증가하는 경향을 보였다. Fig. 2과 Fig. 3에서 보여주고 있는 H₂와 CO의 수율측면에서는 소성온도가 높은 경우가 눈에 띄게 높게 나타났으며, Ni의 담지량에 따라서는 7wt%까지 조금씩 증가하다가 10wt%인 경우에 감소하였다. 소성온도와 담지량에 따라 Ni/Al₂O₃의 촉매적 특성이 달라짐을 확인할 수 있었다. 700℃이상에서 소성시킨 대부분의 Ni/Al₂O₃의 경우가 합성가스 생산에 효과적임을 관찰했다.

3-2. 촉매의 위치변화에 따른 전화율, 선택도 및 수율 비교

계속되는 실험에서 700℃에서 소성시킨 7wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 선택하여 반응기 내의 촉매의 위치변화에 따른 반응의 경향성을 알아보았다. Fig. 4와 같이 반응기내에 촉매를 위치시켜 관찰하였다. 모든 type에 있어서 유입가스의 총유량을 동일하게 30ml/min으로 하였고, 전압은 앞 실험과 동일하게 3.5kV를 인가하였다. type 2, 3, 4의 경우는 플라즈마가 발생하는 영역에 촉매가 위치하고 있고, type 1의 경우는 플라즈마 영역을 벗어난 부분에 촉매가 위치하게 된다. Fig. 5와 Fig. 6의 결과를 볼 때 type 1과 type 4의 CH₄과 CO₂의 전화율이 같았다. 전반적으로 type 1, 2, 3, 4에 있어서 CH₄의 전화율 차이는 2% 정도로 위치변화에 따른 차이가 거의 없었다. 수율에 있어서도 모든 경우에 H₂와 CO의 차이가 3% 정도로 변화가 크지 않았다. 단지 CO₂의 전화율이 최대인 type 3과 type 2의 경우가 10%로 차이를 보였다. 결국 촉매의 위치변화에 따른 yield의 변화는 크지 않음을 알 수 있었고, CO₂의 전화율만이 차이를 보였다.

3-3. 플라즈마와 촉매간의 접촉영역의 변화.

내부전극을 sus spring으로 사용할 경우, spring 전극 사이에 dead volume이 존재 할 수 있다. 따라서, 촉매를 반응기 전체에 그냥 채운 경우 플라즈마에 의한 라디칼과 직접 충돌하여 반응하는 영역이 실제보다 적게 존재할 수 있다. 이에 따라 반응기 내의 촉매와 플라즈마가 직접 발생하는 접촉 영역을 확대해 봄으로써 어떤 효과가 일어나는지 관찰하였다. 우선, 내부전극이 외경 4mm이고, 두께가 0.3mm인 sus spring 내부에 외경이 3mm 되는 pyrex재질의 tube를 두고 순수히 플라즈마가 존재하는 영역에 7wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 채운 것(사용한 촉매 질량 2.86g)과 반응기 전체에 7wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 그냥 채운 것(사

용한 촉매 질량 4.8g)을 비교하여 실험하였다. CH₄와 CO₂를 앞서서와 동일하게 총유량 30ml/min으로 유량비가 1이 되게 흘려주었다. Fig. 7에서 3.0kV이상에서는 CH₄와 CO₂의 전화율이 같았다. 하지만, 인가전압이 높아짐에 따라 pyrex를 이용한 반응기에서의 H₂의 선택도와 수율이 Fig. 8과 같이 각각 3%씩 증가하고, CO의 경우 선택도는 10%, 수율은 5% 증가하는 것으로 나타났다. 결국 내부에 pyrex가 존재시 전체적인 전화율은 변하지 않지만, 단위부피당 사용되는 촉매의 질량이 감소하므로 더 효율적이다.

참고문헌

1. J.P. LANGE, P.J.A TIJM, *Chemical Engineering Science*, **51**, 2379-2387(1996)
2. Xinge Zhang, Shatoshi Ohara, Hong Chen, *Fuel*, **81**, 989-996(2002)
3. Tao Jiang, Yang Li, Chang-jun Liu, Gen-hui Xu, Baldur Eliasson, Bingzhang Xue, *Catalysis Today*, **2610**, 1-7(2002)
4. Dingneng Wang, Stefan Czernik, Esteban Chornet, *Energy & Fuels*, **12**, 19-24(1998)
5. Z.X.Cheng, X.G.Zhao, J.L.Li, Q.M. Zhu, *Applied Catalysis A*, **205**, 31-36(2001)

Table 1. Reaction characteristics of Ni/Al₂O₃; applied voltage=3.5kV; Total feed rate=30ml/min.

Calcination temp(K)	CO ₂ Conversion(%)				CH ₄ Conversion(%)			
	2wt%Ni	5wt%Ni	7wt%Ni	10wt%Ni	2wt%Ni	5wt%Ni	7wt% Ni	10wt%Ni
773	33.0	35.5	30.7	26.9	45.0	49.6	40.8	33.9
873	35.1	38.8	33.8	40.4	49.2	55.3	47.6	57.2
973	32.7	33.5	32.6	32.7	55.4	55.7	55.5	55.2

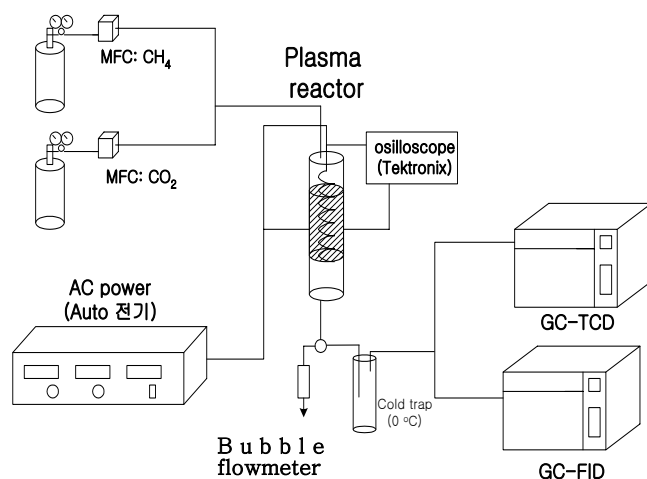


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

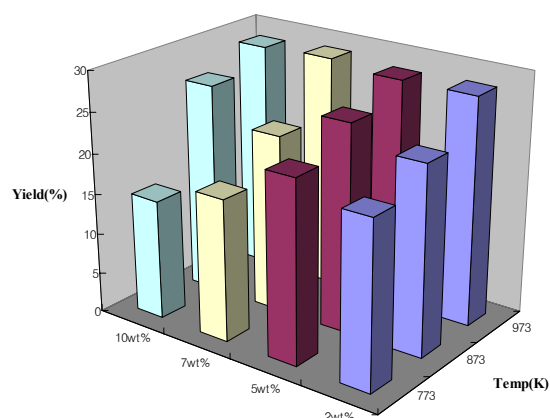


Fig. 2. Yield of H₂ as variable contained quantity of Ni and calcination temperature.

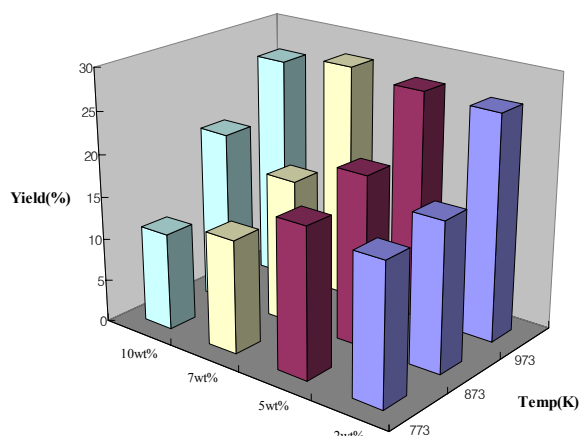


Fig. 3. Yield of CO as variable contained quantity of Ni and calcination temperature.

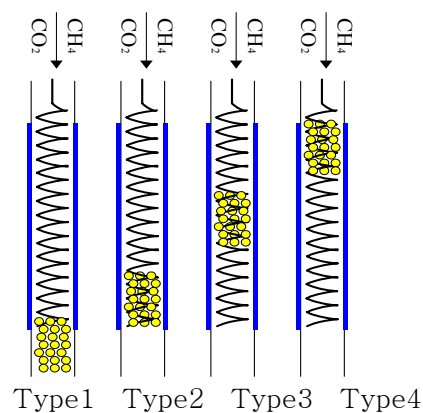


Fig. 4. A location of Ni/Al₂O₃ in DBD reactor.

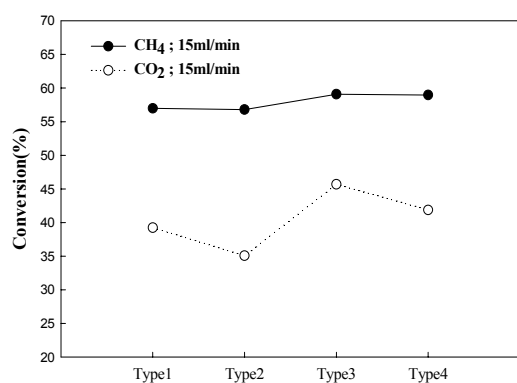


Fig. 5. Geometric effect of catalyst on methane and carbene dioxide gases conversion.

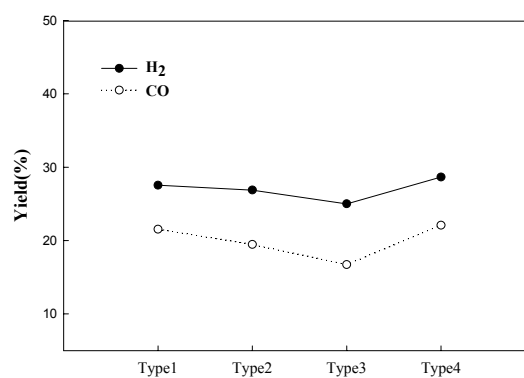


Fig. 6. Geometric effect of catalyst on the syn gas yield.

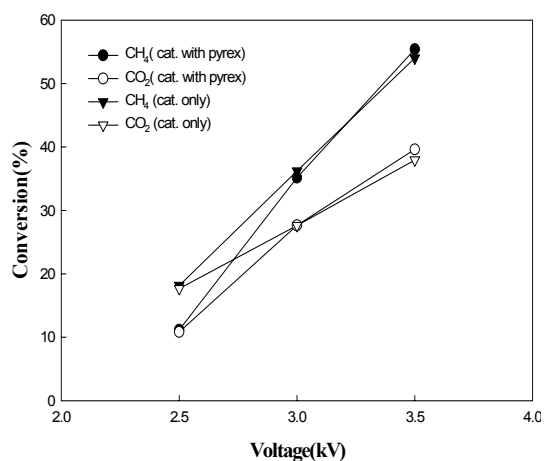


Fig. 7. Effect of applied voltage on methane and carbon dioxide gases conversion.

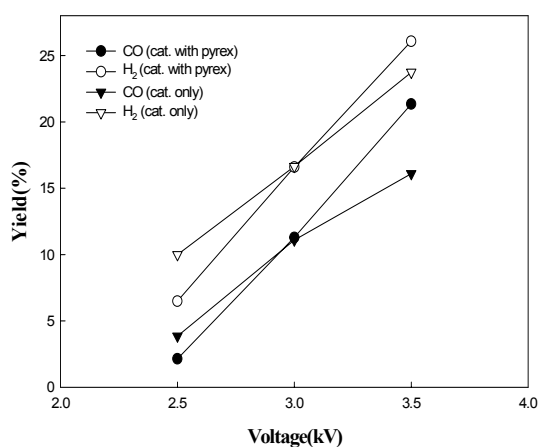


Fig. 8. Influence of applied voltage on the syn gas yield.