

니켈 담지촉매상에서 이산화탄소의 환원 반응기구

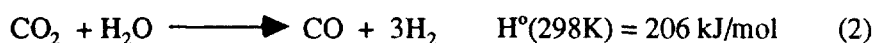
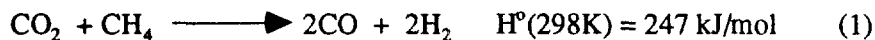
장종산, 박민석, 유중환, 박상언
한국화학연구소 촉매연구부 공업촉매연구팀

Reduction Mechanism of Carbon Dioxide over Supported Nickel Catalysts

J.-S. Chang, M.S. Park, J.W. Yoo, and S.-E. Park
Industrial Catalysis Lab., Catalytic. Div., KRICT

I. 서 론

메탄의 이산화탄소 개질반응 (식 1)은 지구 온난화 기체인 이산화탄소를 보다 유용한 화합물로 화학적 전환하고자 하는 노력의 일환으로 최근에 활발히 진행되고 있는 방법의 하나이다[1]. 이 반응은 가장 값싼 탄소함유 자원의 하나인 천연가스를 활용하여 합성가스를 얻을 수 있으며, 기존의 수증기 개질 반응 (식 2)에 비해 고농도 일산화탄소가 함유된 합성가스 ($H_2/CO = 1$)를 얻을 수 있기 때문에 새로운 C1 화학분야로서 관심이 증대되고 있다.



최근에 비교적 활발히 연구되고 있는 메탄의 이산화탄소 개질반응의 촉매로는 주로 니켈 및 귀금속 담지촉매가 적용되고 있다. 귀금속 담지촉매의 경우는 활성이 높고 코크생성이 거의 없지만 보다 경제적인 니켈 담지촉매에서는 코크 생성에 의한 촉매 비활성화가 심각한 문제로 지적되고 있다[1]. 한편 니켈 촉매상에서의 반응 기구에 대한 자세한 연구는 아직까지 별로 없는 실정에 있다. 본 연구에서는 이전의 연구[2]에서 제시된 니켈촉매를 모델 촉매로 하여 이산화탄소와 메탄의 펄스반응 및 이산화탄소 흡탈착 실험을 통해 이산화탄소 환원 및 메탄의 개질과정을 보다 자세히 살펴보고 이러한 과정들이 반응에 미치는 영향에 관해 조사하고자 하였다.

II. 실험

반응에 사용된 니켈 촉매는 펜타실 구조의 ZSM-5형 제올라이트(ZSI; Si/Al >

과 이것의 작용에 기인한 것으로 생각된다.

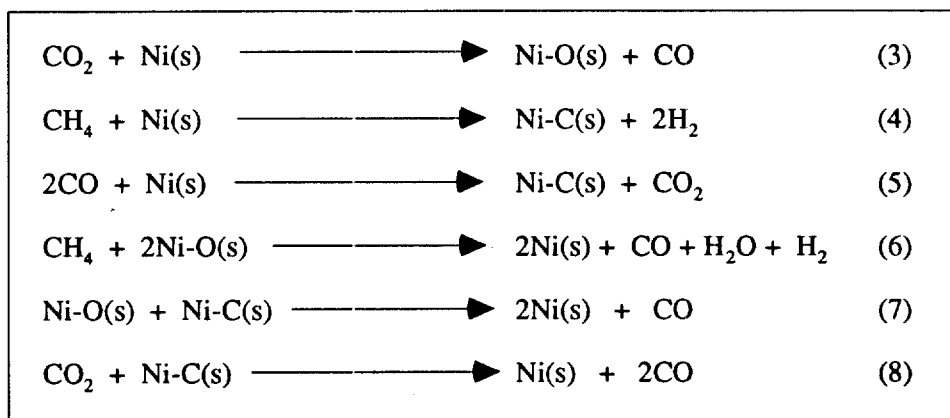
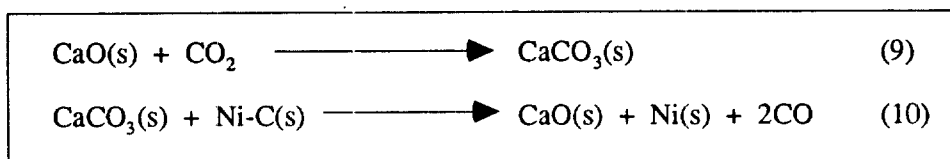


Fig 2에는 Ni/ZSI와 KNiCa/ZSI의 이산화탄소 흡착에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타내고 있는데 Carbonate 생성이 KNiCa/ZSI 촉매에서 매우 우세함을 알 수 있다. 또한 CO_2 화학흡착량의 측정과 CO_2 -TPD 실험으로부터도 Carbonate 화학종이 표면에 코크생성을 억제하는 역할을 한다고 여겨진다. 이러한 결과로부터 아래와 같은 반응에 의해 표면탄소가 CO로 제거되는 Scheme이 제시되었다.



일반적으로는 니켈 표면에서의 이산화탄소의 해리 단계가 이산화탄소 개질 반응의 율속 단계로 알려져 있는데[3] 본 연구결과에서는 산화된 니켈의 니켈금속으로의 환원단계가 더 중요하며, 표면에서의 니켈 금속과 산화된 니켈의 분포가 반응성을 결정하는 요인으로 판단되었다.

IV. 참고문헌

- 1) 박상연, 장종산, 이규완: *화학공업과 기술*, 12(1), 17 (1994).
- 2) Chang, J.-S., Park, S.-E., Lee, K.-W. and Choi, M.J.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84, 1587 (1994).
- 3) Turier, P, Pereira, E.B. and Martin, G.A.: *Proc. Int. Conf. on CO₂ Utilization*, 119 (1993).

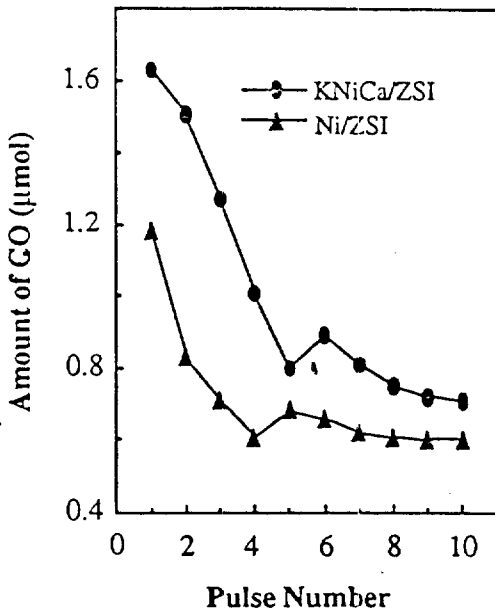


Fig. 1. The amount of CO formed in the dissociation of carbon dioxide pulses on supported Ni catalysts at 600°C. one pulse contained 30.2 μmol of CO₂

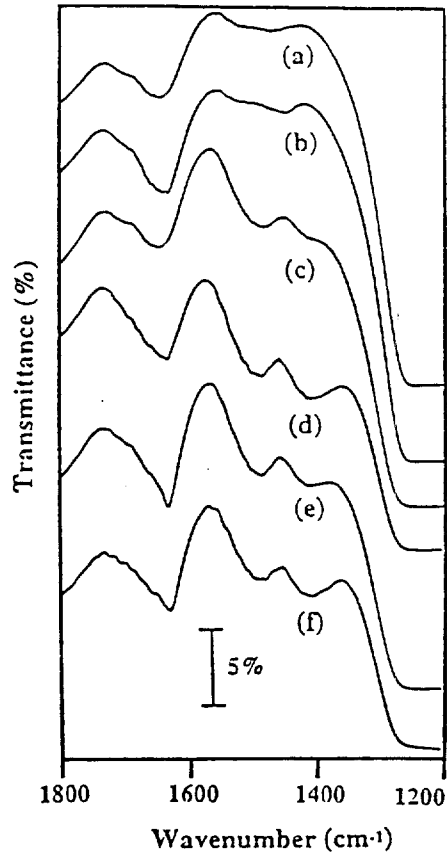
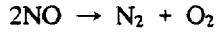
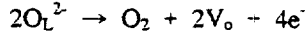
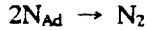
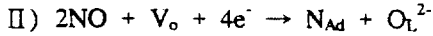


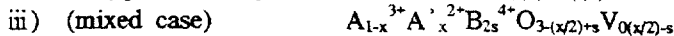
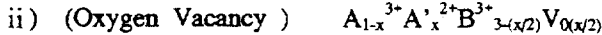
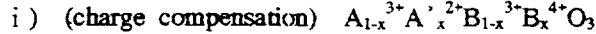
Fig. 2. 'in-situ' FT-IR spectra of Supported Ni catalysts : (a) after reduction and (b) CO₂ adsorption at 200°C on Ni/ZSI, (c) after reduction, (d) CO₂ adsorption at 200°C, (e) at 400°C on KNiCa/ZSI, and (f) after reforming reaction at 700°C on (c).

성되는 것은 표면의 산소를 메탄으로 제거하면서 환원된 니켈금속이 재생되기 때문이다(식 6). 표면탄소의 존재하에서 이산화탄소가 첨가될 때 CO의 생성이 크게 증가하는 것은 이산화탄소의 해리(식 3)에 의해 생성된 표면산소가 표면탄소를 제거(식 7)하여 결과적으로 역 Boudouard 반응(식 8)에 의해 가능한 것으로 보여진다. 역 Boudouard 반응이 니켈 촉매상의 코크억제에 가장 중요한 단계로 여겨지며, 이 반응의 속도는 이산화탄소의 해리 반응의 속도와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 특히 니켈에 알칼리 및 알칼리 토금속 조촉매를 첨가할 때 이산화탄소 해리와 역 Boudouard 반응이 촉진되었는데 이것은 니켈에 인접한 칼슘의 Carbonate 형성



③

Perovskite에는 defect가 항상 존재하며, 예를 들어 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ 에 (+2)가 양이온을 A site에 치환하는 경우 다음과 같은 defect가 존재할 수 있다.



이러한 oxygen vacancy의 생성으로 인하여 lattice oxygen은 이동이 가능하게 되며, perovskite의 촉매반응 mechanism은 lattice oxygen의 mobility의 크고작음에 따라 Intrafacial과 Suprafacial의 2가지로 나뉘며 Intrafacial은 oxygen vacancy가 많이 존재하여 lattice oxygen의 mobility가 큰 mechanism이라 할 수 있다.①~③) Suprafacial은 lattice oxygen의 mobility가 작은 경우이며, 따라서 반응에 참여하는 oxygen은 주로 표면 근처의 oxygen에 국한되고 표면에서의 반응이므로 저온에서의 mechanism이라고 할 수 있다.

실험

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 는 Solid state process와 citrate method (solution coprecipitation process) [2]로 각각 제조되어 비교하였다. Citrate method는 먼저 각 금속염 용액을 혼합한 solution과 citric acid와 ethylene glycol을 적정비로 혼합한 다음 80℃에서 수분을 증발시켜 건조하고 소성시켜 제조하였다. Solid State Process로 제조한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 은 Precursor Powder를 Ballmill 에서 12시간정도 분쇄시켜 850℃ 정도에서 소성하고 다시 상온으로 냉각시켜 Pellet화 시켜서 900℃에서 재소성하여 Perovskite구조를 얻을 수 있었다. Lanthanide계 촉매들은 Citrate Method로 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ba}$ $x=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$)를 제조하였다.[3]

초기의 배가스 농도를 NO_x : 500ppm, O_2 : 4%, CO : 1000ppm, C_3H_6 : 1000ppm 으로하였고 반응온도는 250~550℃, 승온율은 분당 0.5℃, 촉매는 0.3g을 사용하였다. 반응기를 통과한후의 반응물 들중 NO_x 와 O_2 가스는 Gas Analyzer(일본 HORIBA 社)로 분석하였다. Gas Analyzer를 통과한 기체들 중 CO 와 Hydrocarbon gas 는 Automotive emission analyzer (일본 HORIBA 社)로 분석하였다.

결과 및 토론

1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 의 활성 실험결과

여러가지 Perovskite촉매의 실험을 수행한 결과 Molten Method로 제조한 YBC가 Citrate Method로 제조한 YBC 보다 10% 더 높은 거의 100%에 가까운 높은 활성을 보이고 있었다 <Fig.1>. 이는 Citrate Method로 제조한 YBC 보다 Molten Method로 제조한 YBC보다 Orthorhombic 구조로서의 결정성 정도가 비교적 우수함을 XRD 결과로 부터 알 수 있었으며 본 촉매계의 활성 증진방안으로써 촉매제조가 상당히 중요한 변수임을 알 수 있었다. 저온에서의 활성능력을 가늠할 수 있는 Light off temperature (이하 LOT)도 약 30℃가량 더 낮은 375℃ 부근으로 나타났다. YBC의 흡탈착 능력을 알아본 결과 NO TPD를 수행한 결과 NO의 제거 활성이 크게 나타나기 시작하는 400℃부근 부터 큰 NO 탈착 peak가 보임을 알