

개질반응에서 Ni촉매의 비활성화에 대한 연구

이재희, 정광덕*, 주오심*, 한성환**
 국립서울산업대학교 화학공학과
 KIST 나노환경센터*, 한양대학교 화학과**

The study on deactivation of Ni based catalysts in the reforming reaction

Jae-Hee Lee, Sung-Hwan Han*, Oh-Shim Joo**, Kwang-Deog Jung**
 Dep.Of Chem.Eng., Seoul National University of Technology, Dep.Of Chem., Hanyang
 University, Nano-Eco. Research Center, Korea Institute of Science and Technology**

서론

CH₄의 CO₂개질반응은 1920년대에 Fisher-Tropsch에 의해 시작되어, 80년대 이후부터 본격적인 발전을 하여서 현재는 H/C산업에 이용되고 있다. 하지만, 귀금속촉매의 경제성 때문에 Ni촉매를 쓰고 있지만, 최대의 단점인 탄소침적의 문제를 안고 있다. 본 연구에서는 그 문제에 대한 현상을 알아보고 다상의 촉매 제시에 대한 연구하였다.

본론

온도에 특히 민감한 이산화탄소 개질반응은 합성공정에서 쓰여지며 그 양론적 비에 따라 그 이용가치가 다르다. CO₂/CH₄조절로써 H₂/CO의 수율에 따라 메탄올, DME, 옥소 공정들에 응용 될 수 있다.



메탄의 이산화탄소 개질반응(1)은 수증기 개질반응에 비해 격렬한 흡열반응인 동시에 높은 일산화탄소 함량비의 합성가스를 얻을 수 있다는 특징을 지니고 있다. 메탄의 이산화탄소 개질반응의 반응조건에 따른 특징으로 CO₂/CH₄비의 증가에 따라 메탄의 전환율은 증가하고 이산화탄소 전환율은 감소하며 CO₂/CH₄>3 이거나 CO₂/CH₄<0.4인 경우 상대적으로 작은 농도의 반응물의 전환율은 100 %에 이른다고 알려져 있다.

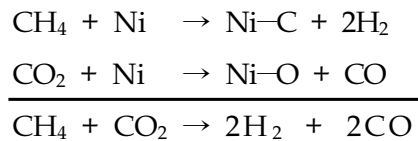
Ni/Al₂O₃ 촉매와 그 외 여러 가지 물질에 Ni을 담지한 촉매들은 많은 학자들에 의해 연구되는 이유는 상업적 이유와 촉매 활성도, 촉매의 지속성, 낮은 가격 등이다. Ceramic 위에 NiO 형태로 담지한 것이 일반적으로 사용하는 개질 촉매들이다. (Al₂O₃, MgO, TiO₂...).

개질반응에 있어서 촉매 비활성의 원인은 일반적으로 Coke현상과 Sinter현상에 의한 활성저하가 가장 심각한 것으로 알려져 있으며, 메탄의 이산화탄소 개질 또는 수증기 개질 반응의 경우 메탄의 탈수소화와 함께 Boudouard반응으로 일컬어지는 일산화탄소의 해리에 의한 코크침적이 주 요인으로 작용한다. 이러한 코크의 침적 경향은 열역학적으로 높은 우세한 메탄의 이산화탄소가 수증기 개질보다 우세하게 탄소함량이 높은 이산화탄소 개질반응에서 Coking일어나는 것이다.

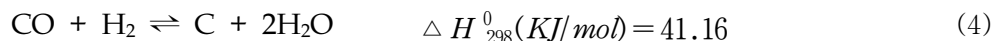
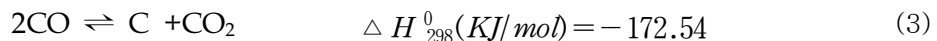
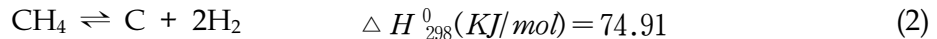
본 실험에서는 평균적인 반응의 지속성이 우수한 10 wt% Ni을 썼으며 일반적인 Ni 함유도는 10~15 wt%에서 많이 사용되어진다. 그러나 그 이상의 Ni 함유량 촉매는 그 표면적이 감소한다는 것으로 알려져 있기에 그렇다. 일반적으로 Ni의 분산은 표면적에 의존되며 담지체에 따라 결정된다. 표면적은 Ni의 접촉과 더불어 증가하며 결정면에서는 낮은 분산에서 표면적은 감소하게 될 것이다.

메탄의 이산화탄소 개질은 금속 활성점에서 진행되는 것으로 여겨지며, 특히 Ni 촉매상에서와 NiO에서도 진행될 수 있는데 그것은 CH₄에 의해 NiO가 Ni표면으로 환원되기

때문이다. Ni 촉매상에서 진행되는 Dry reforming에 대한 반응은 다음과 같다.



메탄과 이산화탄소의 해리로부터 Ni 표면상에서 흡착된 C와 O종인 Ni-C, NiO가 생성되는데, 이러한 중간체가 서로 반응하여 양론적인 H₂와 CO를 생성하고 Ni 금속으로 환원될 수 있다. 이들의 총괄반응은 양론적인 메탄과 이산화탄소의 개질반응이다.(1)



(2)는 메탄의 탈수소화반응으로써 촉매표면에 일어나는 메카니즘이며 이후의 식들은 반응열을 가한 정도와 산소 분압으로 위 식의 구성을 결정지을 수 있다. 이러한 탄소침적 경향은 생성반응과 역반응들인 제거반응의 온도에 따른 반응성의 변화로 설명될 수 있다. 흡열반응인 메탄의 탈수소화반응식(2)은 온도가 증가함에 따라 탄소생성이 유리해지며, 발열반응(3)인 일산화탄소 해리에 의한 탄소침적은 낮은 온도에서는 유리하나 약 700℃ 이상의 온도범위에서는 역반응 혹은 수증기에 의한 탄소의 기화반응식(4)의 역반응 등에 의해 탄소의 제거가 우세하게 진행되어 메탄의 분해반응과의 균형에 따라 탄소침적이 완화될 수 있다.

다른 연구에서도 금속의 종류에 따라 CO 흡착열과 CO₂ 대 수증기개질 속도비를 비교해 보면 Ni과 같이 CO 흡착열이 클수록 CO₂ 개질반응에 밀접한 관련이 있음을 제시하고 있다. 반응은 기본적으로 Ni상에서 메탄과 이산화탄소의 해리에 의해 H₂와 CO를 생성하여 메탄에 비해 이산화탄소의 해리가 더 크기에 CO₂해리 반응이 일반적인 율속단계로 알려져 있는 것이다.

실 험

Ni Nitrate를 γ -Al₂O₃ 함침법으로 담지 시켜 실험하였고, 그 후에 촉매를 800℃에서 3시간 소성시켰으며, GHSV 18000을 기준으로 촉매를 사용하였다. 촉매의 상·하부분에 quartz wool을 사용하여 고정 시켜주고, 반응을 하기 전에 충분한 온도에서의 purge후에 750℃에서 2시간 30분 정도 촉매를 수소분위기에서 환원시켜주었다(H₂ 10 ml/min, N₂ 90 ml/min). Feed gas는 CH₄, CO₂, N₂이며 MFC를 사용하여 유량을 조절하였다.

이산화탄소개질은 열에 민감하므로 pre-heat부분은 2단계로 나누어 반응기 상부와 중심부, 반응기 전으로 나누어 650℃, 250℃ heating 시켜주었다.

촉매의 온도 측정을 위해 K-type Thermocouple을 사용하였으며 반응물의 분석으로는 GC에서 Carbosphere 컬럼을 사용하고, 실험 전·후의 반응물은 BET와 XRD, EA를 통해 분석하였다. 반응은 1 atm, 750℃에서 실험하였다. 실험장치 구성도는 Fig. 1에 나타내었다. 실험에서는 Ni 촉매의 비활성의 조건을 잡기 위해 1/4, 3/8 inch의 inconel sus재질의 반응기를 썼다.

결과 및 토론

Ni 촉매의 비활성을 관찰하기 위해 촉매량 증가와 반응기에 따라서 먼저 관찰을 하였다. 3/8"에서의 촉매량 증가는 아래의 표와 같이 량에 따라서만 전환율의 차이가 있지만, 반응의 정도는 유지되며 봉쇄현상도 일어나지 않는다. 반면에 1/4"에서는 촉매량에 따라서, 탄소 함 유량이 증대하는 것을 볼 수 있다. 이것은 촉매량에 따라 그 높이가 달라지면서 온도의 영향

으로 탄소침적의 저항성이 없게 되는 것으로 볼 수 있다. 그러므로 촉매사이에 탄소가 침적되면서 압력이 시간에 따라 증가되며 봉쇄현상을 일으키는 것이라고 볼 수 있다. 그러므로 아래의 결과로서 온도차이에 의한 탄소침적 형성이라 볼 수 있다. 이 실험에서도 이산화탄소의 전환율이 메탄보다 낮은 것을 관찰했듯이 750 °C를 기준으로 그 침적의 메카니즘도 추정할 수 있는 것이다. 다시 말해, 메탄의 탈수소화반응에 의한 탄소의 침적은 Encapsulate carbon이 형성된다고 알려져 있기에 비활성의 원인이라고도 할 수 있다.

이산화탄소 개질 반응을 통해 침적된 탄소는 비활성의 탄소종으로 보며, 반응온도가 700-750°C미만일 때 개질반응의 일산화탄소의 해리반응에 의한 탄소생성이 의의 역반응보다 여전히 유리하게 진행되는 동시에 온도가 상승함에 따라 메탄의 탈수소화반응에 의한 탄소 침적속도가 촉진되어 이에 따라 축적된 탄소의 양이 증가하는 것을 반응에 의해 추정될 수 있었다.

Ni 촉매에 알칼리 금속인 Cu를 첨가시켜 반응을 하면 그 반응성은 비활성화가 보다 우수함을 알 수 있다. 그것은 Ni의 입자를 고루 분포시키는 역할을 하고 다량은 촉매의 sinter을 나타낼 수 있다. EA를 통해 촉매당 탄소의 무게도 주는 것을 확인 할 수 있었다.

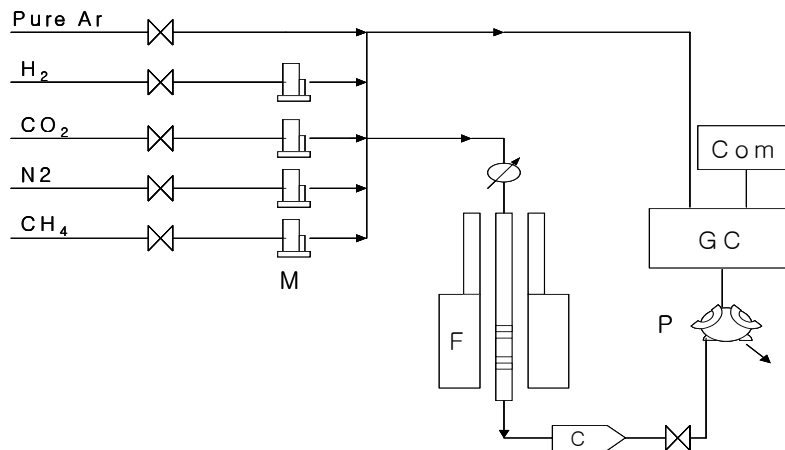


Fig 1. Reaction Apparature for Dry reforming
 F : Electronic Furnace C : Condenser P : Six port M : MFC

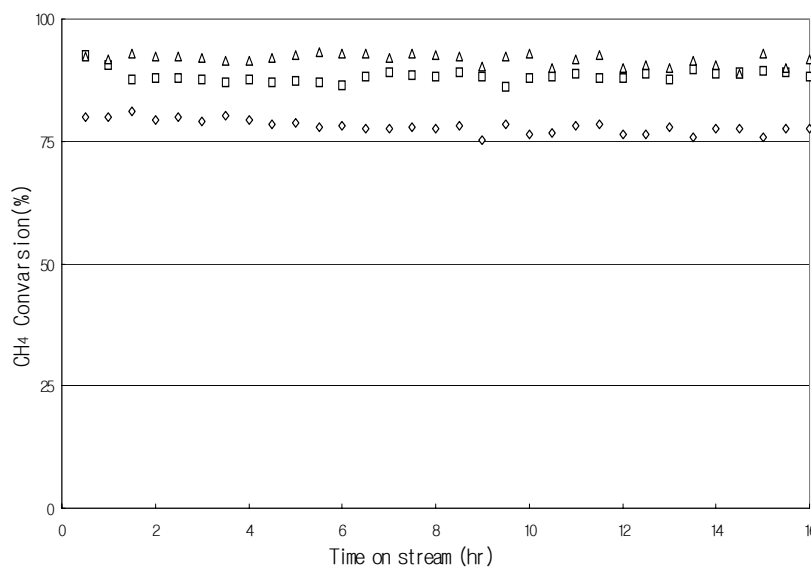


Fig 2. The Comparison of Catalytic stability as capacity on reactor diarmeter : (△)50mg, (□)100mg, (◇)200mg in the 750°C and 1atm. GHSV 18000, CO₂/CH₄=1, cat 200mg reactor volume 3/8inch

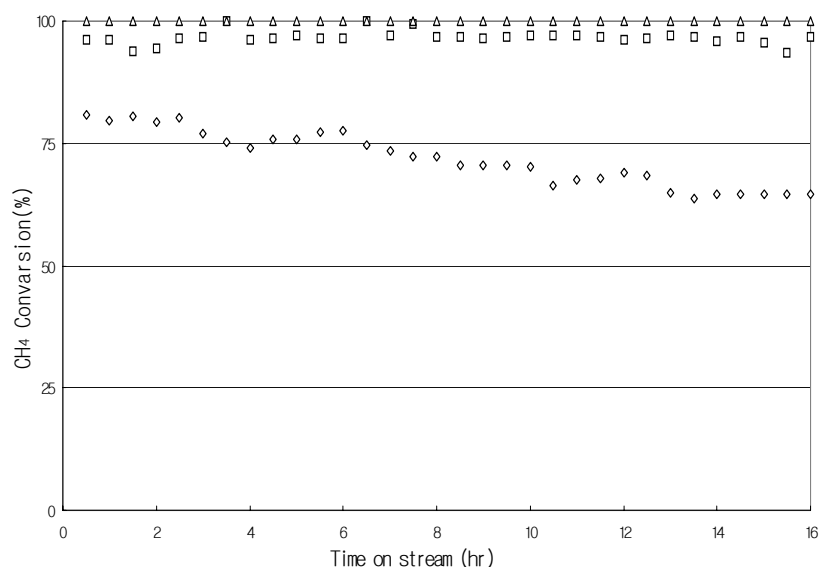


Fig 3. The Comparison of Catalytic stability as capacity on reactor diameter : (Δ)50mg, (\square)100mg, (\diamond)200mg in the 750°C and 1atm. GHSV 18000, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$, cat 200mg, Reactor Volume 1/4inch

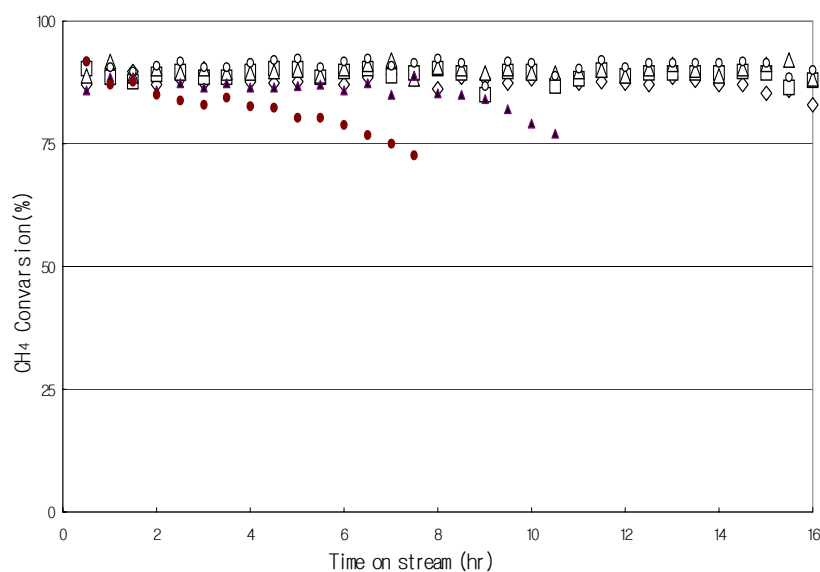


Fig 3. Experimental of Ni-Cu/Al₂O₃ ,Cu loding : (\circ)1, (\square)2, (Δ)3, (\diamond)5, (\blacktriangle)7.5, (\bullet)10wt%

참고문헌

1. Cha'oen Li, *Carbon* 39 (2001)725
2. Shake takenaka, *Applied Catalysis A* 217(2001) 101
3. M.E.S. Hegarty, *Catalysis Today* 42 (1998) 225
4. M.A. Pena, *Applied Catalysis A* 144 (1996) 7
5. J.H.Bitter, *Journal of Catalysis* 183 (1999) 336
6. T. Inui, *Appl. Surf. Sci.* 121 (1997) 26
7. Eli & Yun Hang Hu, *Journal of Catalysis* 230 (1996) 162
8. L.Basini & D.Sanfilippo, *Journal of Catalysis* 162 (1995)157
9. Michael C.J Bradford, *Applied Catalysis A* 142 (1996) 149