

니켈이 첨가된 인산칼슘 촉매에 의한 메탄의 부분산화 및 CO₂ 개질

전진혁, 정수영, 임태훈*, 남석우*, 홍성안*, 윤기준
성균관대학교 화학공학과

*: 한국과학기술연구원 전지·연료전지센터

PARTIAL OXIDATION OF METHANE AND CO₂ REFORMING OVER NICKEL-ADDED CALCIUM PHOSPHATE

Jin Hyuk Jun, Soo Young Jung, Tae Hoon Lim*, Suk-Woo Nam*, Seong-Ahn Hong*,
Ki June Yoon

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746,
South Korea

*: Battery and Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
Seoul 136-791, South Korea

서론

개질 반응에는 탄화수소연료의 부분산화, CO₂개질 혼합개질 또는 auto-thermal, 수증기 개질 등이 사용되고 있다. 이 중 수증기개질 가장 일반적인 공정이다. 수증기개질의 경우, 장점은 수소의 수율과 공정의 안전성이 상대적으로 높다는 것이고, 단점은 높은 흡열반응이므로 많은 양의 열공급이 필요하고 화학평형 면에서 전화율의 제한, 이산화탄소의 생성, 코킹 문제 해결을 위해 과량의 수증기 사용 등의 문제가 있다. CO₂ 개질은 반응특성상 수증기 개질과 유사하여 상업화의 가능성이 높으며 지구 온난화의 주원인으로 지적되고 있는 이산화탄소의 저감 또는 화학자원으로의 활용으로 탄소자원의 재활용과 환경처리 기술로서 그 중요성이 점차 부각되고 있다. 이와는 달리 부분산화개질의 경우, 발열반응이므로 열공급량이 극소화되고 반응속도가 수증기개질에 비하여 훨씬 더 빠르며 평형 전화율이 더 높은 장점이 있으나, 폭발 가능성의 문제, 완전연소에 의한 이산화탄소의 생성으로 수소 수율의 저하, 역시 코킹 등의 단점이 있다.

메탄의 부분산화 촉매로서 Torniainen 등[1]이 환원된 8~10족(VIII족) 금속 여러 가지에 대해 조사하여 비교한 바에 의하면, Rh, Ni 및 Ir이 가장 우수하다고 하였다. 그러나 실용적인 측면에서 주로 사용되는 촉매는 니켈을 주성분으로 하는 물질이다[2]. 최근에는 알루미늄 담체위에 MgO를 입힌 다음 NiO를 담지시킨 촉매[3], perovskite에 담지시킨 Ni_{0.2}/CaTiO₃[4]등과 같이 고분산 Ni 촉매도 보고되었다. 이상의 촉매들은 환원된 VIII족 금속 또는 이들의 산화물이 주성분으로서, 일반적으로 알루미늄, 실리카, MgO 등의 내화산화물 담체 위에 담지되어 사용된다. 최근 본 연구실에서 이들과는 화학적으로 상당히 다른 니켈이 첨가된 인산 스트론튬 및 인산 칼슘 촉매가 메탄의 부분산화반응에 우수한 성능을 나타냄을 발견하였다[5,6].

본 연구에서는 니켈이 첨가된 인산칼슘 촉매의 Ca/PO₄ 몰 비를 전번 연구[6]보다 더 넓은 범위에 대하여 조사하여 메탄의 부분산화반응 촉매 성능을 비교하였고, 또한 이 중 활성이 우수한 촉매를 선정하여 CO₂ 개질 반응을 수행하였다.

실험

반응에 사용된 촉매는 질산칼슘 수용액(A), 이염기 인산 암모늄 수용액(B)과 질산니켈 수용액(C)을 만든다. 그리고 적당량의 암모니아수를 사용하여 A와 B 수용액의 pH를 각각 11이상, 10~11로 조절한 다음 C용액을 B용액에 천천히 떨어뜨린 후 충분한 시간동안 교반을 시킨다. 교반된 (B+C)용액을 A용액에 투입한 후 대기상태에서 383K의 온도로 약

50시간 정도 건조시켰다. 건조된 촉매는 대기상태에서 1073K의 온도로 2시간 소성시켜 제조하는 것을 표준으로 하였다. 필요에 따라 세 용액의 혼합 순서를 다르게 하여 촉매를 제조하였다. 여기에서 Ca/PO₄ 몰비는 10.0/6~12.0/6으로 변화 시켰다. 반응에 사용된 촉매의 명명은 Ca*NiP(a)로 하였는데, Ca 다음의 숫자 *는 (PO₄ 6몰에 대하여 투입한 Ca의 몰 수) × 10을 나타내며, 괄호 안의 숫자 a는 (PO₄ 6몰에 대하여 투입한 Ni 몰 수) × 10을 나타낸다. 예를 들어 Ca100NiP(25)는 Ca_{10.0}Ni_{2.5}(PO₄)₆의 조성비를 나타낸다.

본 연구에서 사용한 실험장치는 고정층 상압 흐름식 반응장치이다. 반응물로는 메탄, 산소를 사용하였고 아르곤을 희석제로 사용하였다. 반응기는 외경 10mm quartz tube(내경 8mm)를 관 중앙에서 외경 6mm로 축소한 것을 사용하였다. 부분산화 반응실험은 메탄과 산소의 분압을 각각 0.16 atm과 0.08 atm을 표준조건으로 하였고, 조건에 따라 반응기체의 분압을 변화시켜 부분산화 반응을 수행하였다. 공급기체의 총유량은 100 cm³/min이 되게 고정시켰다. CO₂ 개질반응은 메탄과 CO₂의 분압을 각각 0.1 atm을 표준조건으로 하고 총유량은 100 cm³/min이 되게 하였다. 각각의 반응에 사용된 촉매의 양은 0.2 g이고, 촉매층의 온도는 K-type의 열전대를 촉매층에 닿게 반응기 내부에 넣어 측정하였다. 반응 시작온도는 1023K이며, 1073K로 올린후 973K, 923K의 순서로 50K 간격으로 온도를 내리며 수행하였다. 생성기체의 분석은 수분흡수트랩(granular CaCl₂ 충전관)을 거친 후 on-line으로 GC로 분석하였는데, 1/8 inch CarboxenTM 1004(Supelco)컬럼이 장착된 두대의 Gas Chromatograph(영인 과학 M600D)를 사용하였다. 검출기(detector)는 TCD(thermal conductivity detector)를, carrier 가스로는 한 대의 GC에는 작은 양의 CO₂를 검출하기 위해 헬륨가스를 사용하였고, 다른 한 대의 GC에는 수소의 정량분석을 위해 아르곤가스를 사용하였다.

결과 및 고찰

POM Reaction. 이전 연구[6]에서는 니켈이 첨가된 인산 촉매의 Ca/PO₄ 몰 비를 8.5/6~9.5/6의 범위에서 Ni/P의 몰 비가 1.5/6~3.0/6일 때 부분산화반응에 높은 활성과 선택성을 나타낸다고 보고하였다. 이전 연구와 다른 Ca/PO₄ 범위에서 제조된 촉매의 활성이 어떠한지를 Fig. 1에 나타내었다. Ca/PO₄의 몰비를 10/6~12/6까지 점차 늘려가면서 반응실험을 수행하였다. Ni/P의 몰 비는 이전 연구에서 가장 활성이 좋았던 Ca95NiP(25)의 몰 비인 2.5/6을 기준으로 하였다. Ca*NiP(25) 촉매는 Ca/PO₄의 몰비를 12/6까지 증가시켜도 1023K 이상의 고온에서는 반응활성의 차이가 거의 없이 열역학적 평형값과 거의 근접하였다. 부분산화 반응에서 활성성분인 금속 니켈이 완전 재산화되는 온도는 Ca95NiP(25)의 경우 373K로 매우 낮았으나, Ca/PO₄의 몰 비가 점차 증가함에 따라 금속 니켈의 완전 재산화되는 온도도 점차 높아져서 Ca110NiP(25) 촉매는 573K에서, Ca120NiP(25) 촉매는 673K에서 완전 재산화되었다. 또 Ca120NiP(25)는 973K 이하에서 다른 촉매들에 비해 활성이 상당히 떨어지는 것이 관찰되었다. Ca/PO₄ 몰 비가 낮은 Ca80NiP(a) 촉매는 Ni/P의 몰 비가 2.5/6인 Ca80NiP(25)가 가장 좋은 활성을 나타내었으나 다른 Ca/PO₄ 비를 가지는 촉매들과 비교해서 활성이 상당히 낮은 것으로 나타났다. 이전 연구와 종합해서 비교해 보면, Ca/PO₄의 최적 몰비는 8.5/6~10.0/6의 범위를 가진다고 결론지을 수 있다.

Fig. 2에는 공기를 그대로 사용하여 메탄의 부분산화를 수행한다고 할 때의 메탄과 산소의 조성으로(메탄 0.296, 산소 0.148, 아르곤 0.556 atm) 반응을 시킨 경우와 표준조건(메탄 0.16, 산소 0.08 atm)으로 수행한 경우를 비교한 결과가 나타나있다. 촉매는 가장 활성이 좋은 Ca95NiP(25) 0.2 g을 사용하였다. 반응물의 분압이 높을 경우 973K 이상에서 메탄의 전환율이 약 3~4% 정도 낮게 나타났지만 이것은 처리량이 더 많기 때문에 나타난 결과로 본다. 온도가 더 낮을 때는 분압이 낮은 경우와 거의 비슷한 활성을 나타내는 것으로 나타났다.

Table. 1은 촉매의 제조시 세 용액의 혼합순서를 달리 하였을 때의 활성과 선택성 등을 비교하였다. 메탄 전화율이나 CO, CO₂ 선택도, H₂ 수율 등이 상당히 비슷한 결과를 나타내었다. 따라서 촉매 제조시 전구체의 혼합순서에 관계없이 제조된 촉매들은 비슷한 성능을 가지는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Reaction results for the catalysts prepared with different sequence of mixing (T = 1023K)

Catalysts	CH ₄ conv.(%)	CO sel.(%)	CO ₂ sel.(%)	H ₂ /CO ratio	H ₂ yield(%)
Ca95NiP(25)	90.07	94.07	5.93	2.09	88.84
Ca95NiP(25)-B*	89.99	94.70	5.30	2.07	87.06
Ca95NiP(25)-C**	91.51	95.94	4.06	2.02	88.09

질산칼슘 수용액 ; A, 이염기 인산 암모늄 수용액 ; B, 질산니켈 수용액 ; C

B* : C와 A를 혼합한 후 (A+C)를 B에 첨가

C** : A와 B를 혼합한 후 C를 (A+B)에 첨가

CO₂ Reforming. Fig. 3과 4는 메탄의 부분산화 반응에서 높은 활성과 선택성을 나타낸 촉매들 중 Ca85NiP(15), Ca90NiP(20)과 Ca95NiP(25)를 선택하여 CO₂ 개질 반응을 수행한 결과이다. 세 촉매간의 차이는 거의 없었다. 또한 평형 전화율에 가까운 값을 나타내었다. CO₂ 전화율은 대체로 메탄의 전화율과 비슷하지만 약간 낮은 값을 나타낸다. 일반적으로 CO₂ 개질반응은 환원금속의 표면상에서 일어나는데 메탄에 비해 CO₂의 해리 에너지가 훨씬 더 크기 때문에 이산화탄소의 해리흡착이 메탄보다 느려질 수 있다고 알려져 있으며[7], CO₂ 전화율이 메탄 전화율보다 약간 낮은 실험결과도 이러한 주장과 일치하는 것이다. CO의 수율도 메탄의 전화율과 거의 비슷한 값을 나타내었다. H₂/CO 비는 촉매에 따라 다소 차이는 있지만 800K 부근에서는 약 0.9이며 온도가 올라갈수록 점차 증가하여 1000K 이상에서는 1.0에 가까워졌다. 이상의 결과들을 보면 이들 촉매는 CO₂ 개질에도 우수한 촉매임을 알 수 있었다.

결론

Ca95NiP(25)촉매는 제조시 전구체 수용액 혼합 순서에 영향을 받지 않고 높은 활성을 나타내었다. 공기를 그대로 사용하여 메탄의 부분산화를 수행하는 경우와 같도록 메탄과 산소 분압을 높게 조정한 반응 실험결과도 1023K에서 메탄전화율이 약 86%로 상당히 높게 나타났다. 메탄의 부분산화 반응에서 높은 활성을 나타낸 촉매는 CO₂ 개질 반응에서도 좋은 촉매효과를 나타내는 것으로 관찰되었다.

참고문헌

1. Tornaiainen, P. M., Chu, X. and Schmidt, L. D.: *J. Catal.*, **146**, 1(1994)
2. Ruckenstein, E. and Hu, Y. H.: *Appl. Catal. A*, **183**, 85(1999)
3. Choudhary, V. R., Uphade, B. S. and Mamman, A. S.: *J. Catal.*, **172**, 281(1997)
4. Hayakawa, T., Harihara, H., Anderson, A. G., Suzuki, K., Yasuda, H., Tsunoda, T., Hamikawa, S., York, A. P. E., Yoon, Y. S., Shimizu, M., and Takehira, K.: *Appl. Catal. A*, **149**, 391(1997)
5. Lee, S. J., Jun, J. H., Lee, S-H., Yoon, K. J., Lim, T. H., Nam, S-W., and Hong, S-A.: *Appl. Catal. A*, **230**, 61(2002)
6. 전진혁, 남석우, 임태훈, 홍성안, 윤기준: *화학공학의 이론과 응용*, **8**(1), 257(2002)

7. 박상언, 장종산, 이규완: 화학공업과 기술, 12(1), 17(1994)

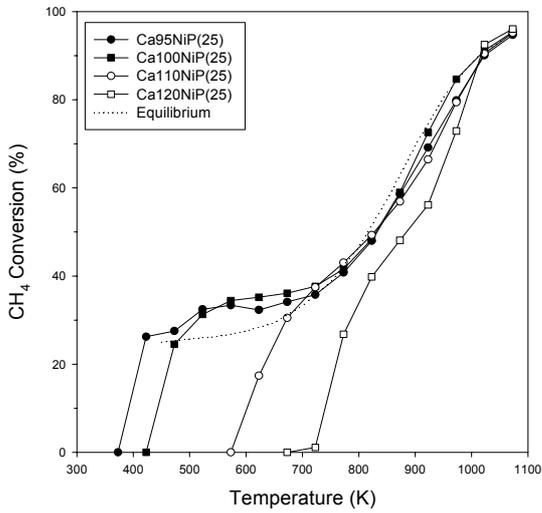


Fig. 2. CH₄ conv. vs. temp. over Ca*NiP(25) catalysts with different Ca/PO₄ ratios.

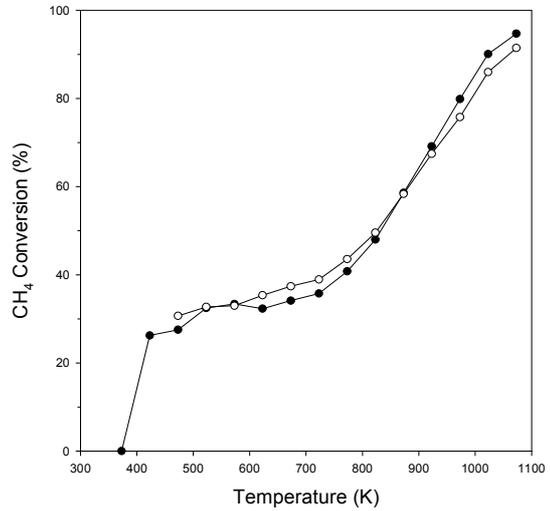


Fig. 2. CH₄ conv. vs. temp. over Ca95NiP(25) catalyst with different partial pressures.

● : CH₄ = 0.16 atm, O₂ = 0.08 atm

○ : CH₄ = 0.296 atm, O₂ = 0.148 atm

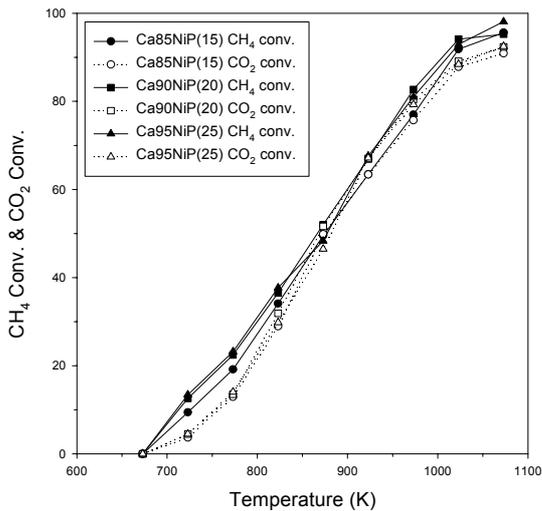


Fig. 3. CH₄ and CO₂ conv. vs. temp. over Ca85NiP(15), Ca90NiP(20) and Ca95NiP(25) catalysts in CO₂ reforming of CH₄

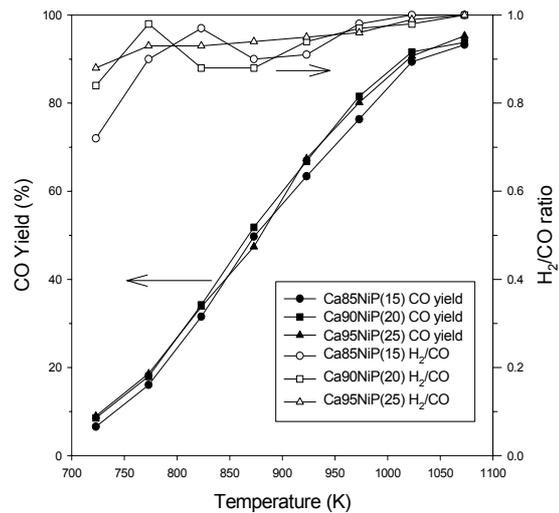


Fig. 4. CO yield and H₂/CO ratio vs. temp. over Ca85NiP(15), Ca90NiP(20) and Ca95NiP(25) catalysts in CO₂ reforming of CH₄