

Ru/Al₂O₃촉매와 Ni/Al₂O₃촉매상에서 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화반응속도론

박상현 · 김장희* · 이태진* · 김동현

경북대학교 화학공학과

*영남대학교 화학공학과

(1991년 12월 9일 접수, 1992년 6월 18일 채택)

Methanation Kinetics of Carbon Oxides over Supported Ru and Ni Catalysts

Sang Hyun Park, Jang Hee Kim*, Tae Jin Lee* and Dong Hyun Kim

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea

*Department of Chemical Engineering, Yeungnam University, Gyongsan, Korea

(Received 9 December 1991; accepted 18 June 1992)

요 약

루테늄과 니켈촉매에서 CO와 CO₂의 메탄화에 대한 반응속도론적인 연구를 상압과 190-220°C에서 수행하였다. CO와 CO₂ 혼합물의 메탄화반응도 같은 조건에서 조사하였다. CO의 메탄화반응에서 0.001-0.08 atm의 CO 분압 범위에서의 반응속도식은 $N_{CH_4} = k P_{CO} / (1 + K_{CO} P_{CO})^2$ 로 표현되며, CO₂의 메탄화반응에서 0.02-0.2 atm의 CO₂ 분압 범위에서의 반응속도식은 $N_{CH_4} = k_{CO_2}$ 의 0차반응으로 표현되었다. CO와 CO₂ 혼합물의 공메탄화에서 CO는 전적으로 CO₂의 메탄화를 저해하였고 CO₂는 CO의 메탄화에 전혀 영향을 끼치지 않았다. 따라서 혼합물의 공메탄화의 반응속도식은 CO만의 메탄화속도식과 동일하였다.

Abstract—The kinetics of CO and CO₂ methanation on supported ruthenium and nickel catalysts were studied at atmospheric pressure and at temperatures between 190 and 220°C. The simultaneous methanation of mixtures of CO and CO₂ was also investigated at the same conditions. The rate of CH₄ formation for CO hydrogenation at partial pressures of CO between 0.001 and 0.08 atm was described by the expression $N_{CH_4} = k P_{CO} / (1 + K_{CO} P_{CO})^2$. The rate of CH₄ formation for CO₂ hydrogenation at partial pressures of CO₂ between 0.01 and 0.2 atm was described by a zero-order equation $N_{CH_4} = k_{CO_2}$. It was found that in simultaneous methanation of the CO and CO₂ over Ru and Ni catalysts, CO entirely suppressed the hydrogenation of CO₂ whereas CO₂ did not affect the methanation of CO. Thus, the kinetics of the methanation of mixtures of CO and CO₂ was the same as that of CO alone.

1. 서 론

Sabatier와 Senderens[1]가 니켈촉매를 사용하여 수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 혼합물로부터 메탄을 합

성한 이래로 메탄화반응에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 그 결과로 메탄화반응에 대한 총설은 여러 문헌에 잘 정리되어 있다[2-6]. 메탄화반응에 대한 연구의 대부분은 methane rich fuel gas를 생산하기 위한 목적

Table 1. Rate equations for CO methanation[18]

CO insertion mechanism		Carbide mechanism	
RDS	rate equations	RDS	rate equations
CO-M + H-M \rightleftharpoons CHO-M	$k_1 \frac{K_{CO}P_{CO}(K_{H_2}P_{H_2})^{0.5}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$	C-M + H-M \rightleftharpoons CH-M + M	$k \frac{K_{CO}P_{CO}(K_{H_2}P_{H_2})^{0.5}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$
HCO-M + H-M \rightleftharpoons HCHO-M	$k_2' \frac{K_{CO}K_{H_2}P_{CO}P_{H_2}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$	CH-M + H-M \rightleftharpoons CH ₂ -M + M	$k_2' \frac{K_{CO}K_{H_2}P_{CO}P_{H_2}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$
HCHO-M + H-M \rightleftharpoons CH-M + H ₂ O-M	$k_3' \frac{K_{CO}P_{CO}(K_{H_2}P_{H_2})^{1.5}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$	CH ₂ -M + H-M \rightleftharpoons CH ₂ -M + M	$k_3' \frac{K_{CO}P_{CO}(K_{H_2}P_{H_2})^{1.5}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$
$k_2' = k_3K_1$ $k_3' = k_3K_1K_2$ $k_4' = k_4K_1K_2K_3$		CH ₃ -M + H-M \rightleftharpoons CH ₄ -M + M	$k_4' \frac{K_{CO}P_{CO}(K_{H_2}P_{H_2})^3}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$
M: active site		CO-M + M \rightleftharpoons C-M + O-M	$k_1 \frac{K_{CO}P_{CO}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$

으로 CO나 CO₂의 농도가 20-25 mol% 정도의 높은 농도범위에서 수행하였다.

한편으로 메탄화반응은 hydrogen rich gas에 잔존하는 미량의 CO와 CO₂를 제거하기 위한 수단으로 사용되고 있다. 이러한 계의 메탄화반응은 반응혼합물에서 다른 성분들의 양이 거의 일정하므로 통상의 메탄화반응(CO와 CO₂의 분압이 높은 경우)에 비해서 반응속도들이 달라질 것으로 예상된다. 미량의 CO의 메탄화반응은 연료전지의 연료로 사용되는 수소의 제조에서 특히 중요하다. 수증기 개질반응과 CO 전화반응을 거친 후 혼합물에서는 1-5 mol%의 CO가 잔존하므로 연료전지에 심각한 독작용을 하게 된다. 따라서 잔존하는 미량의 CO를 메탄화하여 제거시켜야만 하며 이 때 공존하는 다량의 CO₂는 메탄화시키지 않는 선택적인 메탄화가 필요하다. IGT(Institute of Gas Technology)사에서는 이러한 선택적인 메탄화반응에 대하여 Ru촉매가 적합하다고 보고하였다[7-9].

본 연구는 통상의 메탄화반응(CO와 CO₂의 분압이 높은 경우)보다 낮은 농도범위에서 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화를 각각 수행하여 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화반응속도식을 규명하였다. 또한, 일산화탄소와 이산화탄소 두 혼합물을 공메탄화시켜 일산화탄소가 선택적으로 메탄화될 수 있는지에 대해서도 알아보았다.

2. 반응기구

2-1. 일산화탄소의 반응기구

메탄화반응의 반응기구는 광범위하게 연구되어서 왔으나 지금까지 관찰된 결과들을 통일적으로 설명할 수

있는 반응기구는 아직까지 정립되어 있지 않다. CO 메탄화반응에 대한 반응기구는 carbide 반응기구와 CO 삽입반응기구로 압축되고 있으나 오늘날까지도 명확한 결론을 내리지 못하고 있다.

Vannice[10]는 일산화탄소의 메탄화를 CO 삽입반응기구로 설명하였다. CO 삽입반응기구는 일산화탄소가 촉매표면에 흡착한 후 수소화되며 수소화된 CHOH-M에서 C와 O의 결합이 깨어져 CH-M과 OH-M으로 되고 CH-M이 수소화되는 과정으로 메탄화를 설명하고 있다. Poncet[6]과 Bell[11]은 일산화탄소의 메탄화반응기구를 carbide 반응기구로 설명하였다. Carbide 반응기구는 일산화탄소가 촉매표면에 흡착한 후 수소화되지 않고 바로 해리되어 C-M과 O-M으로 되며 촉매 표면에서 해리된 C-M과 O-M이 수소화되는 과정으로 메탄화를 설명하였다.

일산화탄소의 메탄화반응시 율속단계는 크게 두 가지 경우로 제시되고 있다. Mori[12, 13], Dalla Betta[14] 등은 흡착된 일산화탄소의 해리과정이 일산화탄소 메탄화반응의 율속 단계라고 하였다. 이에 대해서 Happel[15], Dixit[16] 등은 흡착된 탄소의 수소화 과정이 이 반응의 율속 단계라고 하였다. 또한, Underwood 등[17]은 이 두 가지 과정 중에서 아직 어느 것이 실제의 율속 단계인지 확실하지 않다고 하였다.

율속 단계를 흡착된 일산화탄소의 해리 과정으로 가정한 경우와 흡착된 탄소의 수소화 과정으로 가정한 경우에 대해서 유도된[18] 반응속도식들을 Table 1에 각각 나타내었다. Table 1을 보면 각 반응속도식은 율속단계에 따라서 일산화탄소와 수소의 항을 포함하는 식으로 나타낼 수 있다. 만일 일산화탄소에 비해서 수소가 과량으로 존재하거나 수소흡착이 미미한 경우 수

Table 2. Rate equations for CO₂ methanation[23]

RDS : CO ₂ adsorption
MA SI : H-M
$N_{CH_4} = \frac{K_{CO_2} P_{CO_2}}{(1 + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2})^2}$
RDS : H ₂ adsorption
MA SI : Dissociatively adsorbed CO ₂
$N_{CH_4} = \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{CO_2}^{1/2} P_{CO_2}^{1/2})^2}$
RDS : CO-M adsorption
MA SI : H-M, CO-M, O-M
$N_{CH_4} = \frac{k_1 k_{CO_2} k_6^{-1} k_7^{-1} P_{H_2} P_{CO_2} / P_{H_2O}}{(1 + k_{CO_2} k_6^{-1} k_7^{-1} P_{H_2} P_{CO_2} / P_{H_2O} + k_6 k_7 P_{H_2O} / P_{H_2} + k_{H_2} \sqrt{P_{H_2}})^2}$
RDS : C hydrogenation
MA SI : H-M, C-M, CO-M
$N_{CH_4} = \frac{k_8 K_{CO_2}^{1/3} K_{H_2}^{1/3} P_{CO_2}^{1/3} P_{H_2}^{5/6}}{(1 + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + K_{CO_2}^{1/3} K_{H_2}^{1/3} P_{CO_2}^{1/3} P_{H_2}^{1/3})^2}$
RDS : CH hydrogenation
MA SI : CH-M, H-M, CO-M
$N_{CH_4} = \frac{k_8 K_{CO_2}^{1/3} K_{H_2}^{1/3} P_{CO_2}^{1/3} P_{H_2}}{(1 + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + K_{CO_2}^{1/3} K_{H_2}^{1/3} P_{CO_2}^{1/3} P_{H_2}^{1/2})^2}$
RDS : rate determining step.
MA SI : most abundant surface intermediates.

소에 대한 영향을 무시할 수 있으므로 Table 1의 모든 반응속도식들은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$N_{CH_4} = \frac{k P_{CO}}{(1 + K_{CO} P_{CO})^2} \quad (1)$$

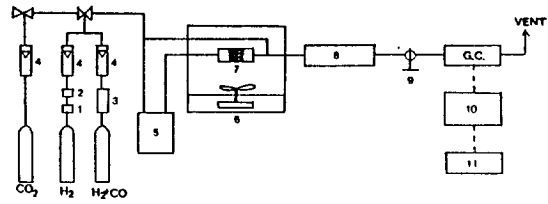
2-2. 이산화탄소의 반응기구

이산화탄소의 메탄화반응시 기상의 CO₂가 촉매표면에서 CO-M과 O-M으로 해리흡착을 하며 CO-M은 CO 메탄화반응기구와 동일한 경로를 거쳐서 메탄화가 진행된다고 알려져 있다[19-22]. Table 2에는 각 율속단계를 가정하여 이산화탄소의 메탄화반응속도식을 Langmuir-Hinshelwood형태로 유도된 것들[23]을 요약하였다. 반응속도식은 촉매표면의 2 site반응이므로 분모항이 제곱근으로 표현되며 각 율속단계에 따라서 분자항이 결정되었다.

Table 3. Physical properties of the catalysts

Catalyst	BET surface area (m ² /g)	Particle density (g/cm ³)	Pore volume (m ³ /g)	Mean pore radius (Å)	Porosity (ε)	Metal dispersion ^a
2.64 wt/wt Ru/Al ₂ O ₃	180	1.38	0.427	47	0.59	0.943
29 wt/wt Ni/Al ₂ O ₃	90	1.81	0.232	52	0.42	0.148

^a: determined from H₂ chemisorption at 298°C

**Fig. 1. Experimental apparatus.**

1. Oxy-trap
2. Molecular sieve trap
3. Active carbon trap
4. Flow meter
5. Recycle pump
6. Convection oven
7. Reactor
8. CaCl₂ trap
9. Six-port valve
10. A/D converter
11. Computer

3. 실험

3-1. 촉매

본 연구에 사용한 촉매는 29 wt% Ni/Al₂O₃ 촉매와 2.6 wt% Ru/Al₂O₃ 촉매이었다. Ni/Al₂O₃ 촉매는 상업적으로 널리 사용되고 있으므로 ICI에서 입수한 11-3 촉매를 사용하였으며 Ni/Al₂O₃ 촉매는 실험실에서 incipient wetness 방법을 사용하여 제조하였다. 각 촉매는 40-60 mesh 크기로 분쇄하여 사용하였다. Ni/Al₂O₃ 촉매는 반응기에 충전후 12시간동안 수소로 환원시켜 사용하였으며 제조한 Ru/Al₂O₃ 촉매는 공기 중에서 건조시킨 후에 450 °C 에서 12시간 소성시킨 후 350°C 로 12시간동안 환원시켜 사용하였다. 각 촉매의 물성치는 Table 3에 나타내었다.

3-2. 실험장치 및 실험방법

반응실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 반응물은 수소, 일산화탄소와 수소의 혼합가스(CO/H₂=1/9), 이산화탄소를 사용하였다. 수소는 oxy-trap과 molecular sieve trap을 통과시켜 산소와 물 등의 불순물을 제거시킨 후 사용하였으며 일산화탄소와 수소의 혼합가스는 active carbon trap을 통과시켜 metal carbonyl을 제거시킨 후 사용하였다. 반응기는 recycle reactor를 사용하였으며 recycle ratio를 25 이상으로 하여 반응기 내의 농도를 일정하게 유지시켰다. 반응기 출구에서는 CaCl₂ trap을

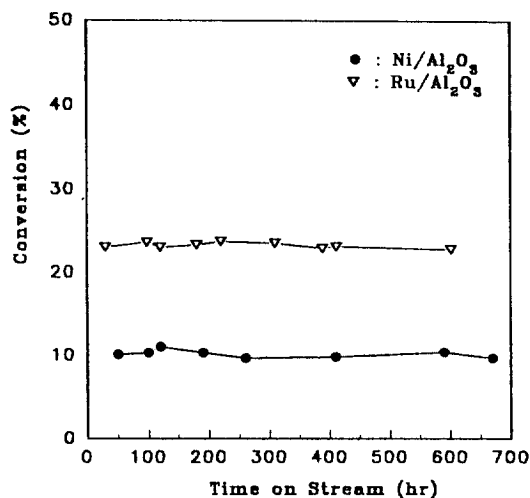


Fig. 2. Catalyst activity with time on stream.

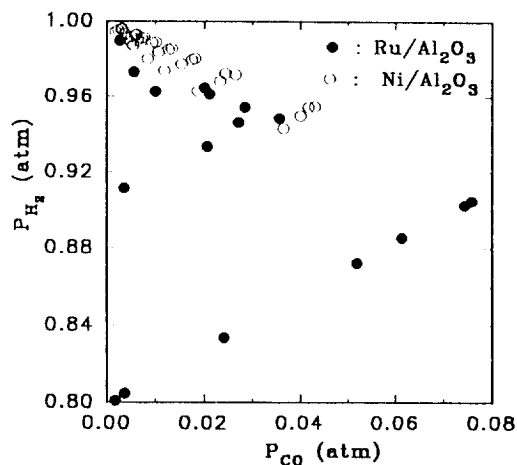
두어 생성되는 물을 제거한 후 TCD가 장착된 Gas Chromatograph(Gow-Mac 550P)를 통과시켜서 혼합물의 조성을 분석하였다. G.C. column으로는 molecular sieve carbon을 충전시킨 60 cm의 1/8 inch 316 S.S. tube를 사용하였다.

준비된 촉매 1g을 관형 반응기의 중심에 위치시키고 12시간동안 350°C 수소흐름하에서 활성화시켰다. 190-220°C의 온도조건에서 반응물 중 일산화탄소와 수소의 비를 1/10-1/360까지 변화시키면서 일산화탄소의 메탄화반응속도를 조사하였다. 이산화탄소의 메탄화반응인 경우 반응물 중 이산화탄소와 수소의 비를 1/5-1/20까지 변화시키면서 이산화탄소의 반응속도를 관찰하였다. 일산화탄소와 이산화탄소의 공메탄화반응에서는 반응물 중 이산화탄소를 20 mol%로 유지시키며 일산화탄소를 1-10 mol%씩 변화시켜가며 실험하였다. 다양한 반응조건에서의 반응물과 생성물들의 분압은 조성분석을 토대로 물질수지에 의해서 계산하였다. 연구기간 중 일정기간마다 일산화탄소와 수소의 비가 1/50인 조건을 표준조건으로 하여 시간에 따른 촉매의 활성을 조사하여 Fig. 2에 나타내었는데 전환율의 변화를 관찰할 수 없었고 따라서 촉매의 활성을 안정된 상태에 있었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 일산화탄소의 메탄화반응

반응기 내 일산화탄소의 분압을 Ru/Al₂O₃의 경우 0.001-0.08 atm, Ni/Al₂O₃의 경우 0.001-0.05 atm까지 변화시키며 190-220°C의 온도범위 내에서 메탄화반응을 수행하여 본 결과 일산화탄소의 분압이 0.005 atm 이하로

Fig. 3. Partial pressures of CO and H₂ in the reaction mixtures.

상당히 낮을 때에는 일산화탄소의 분압이 증가함에 따라 반응속도가 증가하였으며 일산화탄소의 분압이 0.005 atm 이상이 되면 일산화탄소의 분압이 증가함에 따라 메탄화반응속도는 감소하여 일산화탄소분압에 대해서 반응속도가 최대치를 나타내었다. 본 연구에서 수행한 CO 메탄화반응의 실험조건들에서 CO 분압과 H₂ 분압의 변화폭을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보면 본 실험 조건에서 Ni/Al₂O₃촉매를 사용할 경우 반응기 내 수소분압의 변동범위가 0.94-0.99 atm으로 거의 변화가 없는데 비해서 Ru/Al₂O₃촉매의 경우 0.8-0.98 atm으로 수소분압의 변동폭이 비교적 크다. 그러므로 Ni/Al₂O₃촉매를 사용한 메탄화반응에서는 수소분압의 변동폭이 크지 않기 때문에 수소의 분압항을 상수로 보아 (1)식이 적용될 수 있으나 Ru/Al₂O₃촉매를 사용한 메탄화반응에서는 수소분압의 변동효과가 나타날 수 있으며 이를 살펴보기 위해 Table 1에서 유도된 식들을 모두 설명할 수 있는 (2)식으로 두 촉매상에서의 메탄화반응 결과치들을 서로 비교하여 보았다. 이 때 각 상수들을 찾기 위해서 non-linear regression방법[24]을 사용하였다. Non-linear regression은 목적함수(objective function) 값을 최소화하는 매개변수(k, n, K_{CO}, K_{H₂})들을 찾는 과정이며 목적함수값은 (3)식과 같이 정의하였다.

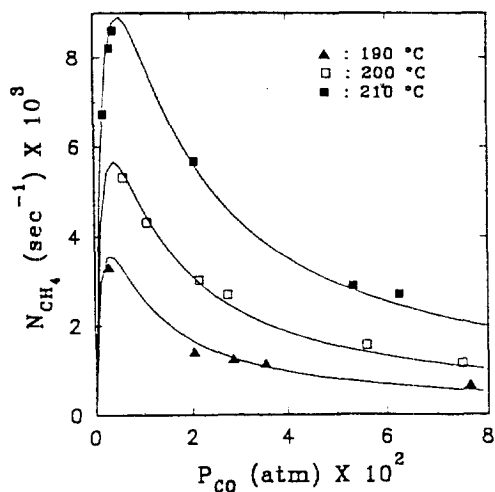
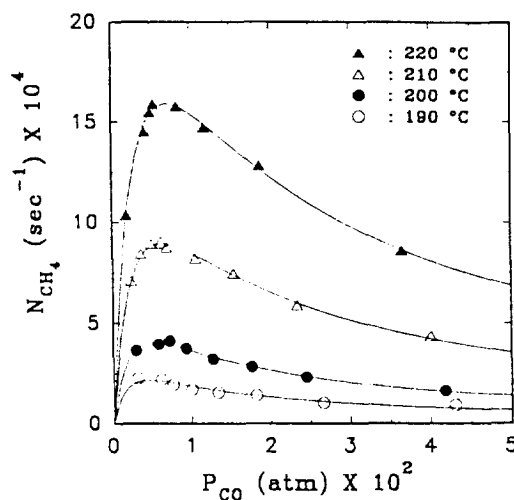
$$r_{CH_4} = k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^n / (1 + K_{CO} \cdot P_{CO} + K_{H_2} \cdot \sqrt{P_{H_2}})^2 \quad (2)$$

$$S_{obj} = \sum [(r_{obs} - r_{cal}) / r_{obs}]^2 / N \quad (3)$$

Table 4는 (2)식으로 non-linear regression한 결과를 나타내었다. 목적함수의 최소점에서의 매개변수들을 보면 분자항에 포함된 수소분압의 차수 n은 10⁻⁸-10⁻⁹로 주

Table 4. Parameters of Eq. (2) estimated from non-linear regression

Catalyst	°C	k	K _{CO}	K _{H₂}	n	norm
Ni/Al ₂ O ₃	190	0.6143	251.6	$3.68 * 10^{-3}$	$1.27 * 10^{-7}$	$8.25 * 10^{-5}$
		0.6097	250.6	0	0	$8.25 * 10^{-5}$
	200	0.8460	191.3	$9.31 * 10^{-3}$	$5.04 * 10^{-1}$	$6.18 * 10^{-5}$
		0.8383	192.1	0	0	$6.18 * 10^{-5}$
	210	1.550	160.2	$1.45 * 10^{-11}$	$1.586 * 10^{-8}$	$9.05 * 10^{-5}$
		1.550	160.2	0	0	$9.04 * 10^{-5}$
	220	2.455	142.2	$3.90 * 10^{-3}$	$7.65 * 10^{-10}$	$1.34 * 10^{-4}$
		2.436	141.6	0	0	$1.34 * 10^{-4}$
Ru/Al ₂ O ₃	190	4.157	288.1	$4.36 * 10^{-10}$	$5.93 * 10^{-8}$	$2.26 * 10^{-4}$
		4.157	288.1	0	0	$2.26 * 10^{-4}$
	200	4.859	212.0	$5.22 * 10^{-4}$	$3.16 * 10^{-8}$	$1.58 * 10^{-4}$
		4.858	212.0	0	0	$1.58 * 10^{-4}$
	210	6.764	183.5	$4.97 * 10^{-11}$	$3.67 * 10^{-9}$	$4.20 * 10^{-4}$
		6.756	183.1	0	0	$4.22 * 10^{-4}$

Fig. 4. The rate of CO methanation over the Ru/Al₂O₃ catalyst.Fig. 5. The rate of CO methanation over the Ni/Al₂O₃ catalyst.

어졌으며 분모의 수소흡착상수들은 10^{-4} - 10^{-11} 의 값으로 계산되었는데 이는 반응식에 수소분압에 의한 항들이 포함되지 않아야 함을 의미한다. 실제로 수소분압항을 포함하지 않는 (1)식을 사용하였을 때의 결과와 차이점을 발견할 수 없었다.

Fig. 4와 5는 일산화탄소분압에 따른 반응속도의 변화를 각 온도에 대해 나타낸 것이다. 일산화탄소의 분압이 0.005 atm 이하에서는 반응속도가 일산화탄소의 분압이 증가함에 따라 증가하며 일산화탄소의 분압이 0.005 atm 이상에서는 일산화탄소 분압이 증가함에 따라 메탄화반응속도는 감소하였다. Randhava 등[7]은 일산화탄소의 농도가 9100 ppm 이하일 때의 반응속도식을

구하여 보았으며 그 결과 일산화탄소의 농도에 대해서 1차의 식으로 표현하였다. 또한 Vannice[10]는 일산화탄소와 수소의 분압비가 1/5 이상에서 반응속도식을 power형태로 표현한 결과 일산화탄소의 분압에 대해 음의 차수를 가진다고 하였다. Dalla Betta 등[14]이 일산화탄소가 수소화반응할 때 *In Situ Infrared Spectroscopic*를 사용하여 반응시 촉매표면을 관찰하여 본 결과 촉매표면의 대부분이 일산화탄소로 덮혀 있다고 하였다. 또 Lee 등[28]은 메탄화반응시에 촉매 표면의 중간체 생성에 대해 연구하여 본 결과 촉매표면의 85-95% 정도가 일산화탄소로 덮혀 있으며 3-10% 정도는 수소로 덮혀 있어 메탄화반응시 촉매표면의 대부분이

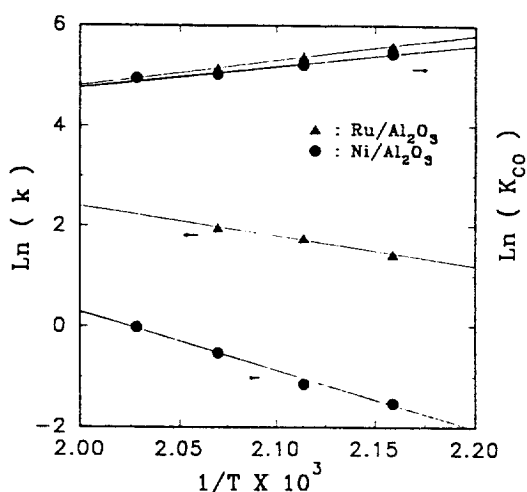
Fig. 6. Arrhenius plots of k and K_{Co} .

Table 5. Activation energy of CO methanation

Catalyst	E(Kcal/mol)	Reference
5 wt% Ru/Al ₂ O ₃	26.4-27.0	[10]
0.5 wt% Ru/Al ₂ O ₃	10.4	[16]
4.3 wt% Ru/Al ₂ O ₃	25.2	[25]
2.6 wt% Ru/Al ₂ O ₃	10.8	this study
- Ru/Al ₂ O ₃	15.8	[7]
15 wt% Ni/Al ₂ O ₃	27.6-30.3	[10]
18 wt% Ni/Al ₂ O ₃	24.5	[26]
33 wt% Ni/Al ₂ O ₃	10.1	[27]
45 wt% Ni/SiO ₂	24.2-25.2	[28]
25 wt% Ni/Al ₂ O ₃	27.6	[29]
29 wt% Ni/Al ₂ O ₃	21.6	this study

일산화탄소에 의해서 잠식되어 있다고 하였다. 그러므로 일산화탄소는 반응시 일정량 이상이 되면 촉매표면의 대부분을 잠식하여 수소의 흡착을 방해하므로 반응속도가 줄어들며 이러한 현상은 반응물 중 일산화탄소의 분압에 따라서 좌우된다.

Table 4에서 구한 반응속도상수와 흡착상수로부터 Fig. 6의 Arrhenius plot를 그려서 활성화 에너지와 흡착열을 구할 수 있다. Ni/Al₂O₃촉매사용시 활성화 에너지는 21.6 Kcal/mol, 흡착열은 8.6 Kcal/mol이었으며, Ru/Al₂O₃촉매사용시 활성화 에너지는 10.8 Kcal/mol, 흡착열은 10.1 Kcal/mol이었다. 일산화탄소의 메탄화반응시 각 촉매에 따른 보고되어 있는 활성화 에너지 값을 Table 5에 나타내었다. 본 연구와 Van Herwijnen[27]과 Dixit[16]의 경우 활성화 에너지 값이 10 Kcal/mol부근의 값들로써 다른 연구자들[3, 10, 12, 13, 15, 17, 28]이 구한 값에 비해서 비교적 적은 값을 나타낸다. 본 연구 및 Van Herwij-

Table 6. Turnover numbers of CO methanation

Catalyst	Temperature	H ₂ /CO	N _{CH₄} * 10 ³	ref.
12.2% Ni/SiO ₂	212°C	3	0.89 sec	[3]
16.7% Ni/SiO ₂	212°C	3	0.65 sec	[3]
8.8% Ni/α-Al ₂ O ₃	205°C	3	0.52 sec	[3]
5% Ni/γ-Al ₂ O ₃	205°C	3	1.24 sec	[3]
2.6% Ru/γ-Al ₂ O ₃	210°C	100	5.59 sec	this study
29% Ni/Al ₂ O ₃	210°C	100	0.52 sec	this study
0.5% Ru/γ-Al ₂ O ₃	210°C	3	3.80 sec	[16]

nen[27]과 Dixit[16]가 구한 활성화 에너지는 L-H형태의 반응속도식으로부터 구한 것이며 20 Kcal/mol 이상의 값 [3, 10, 12, 13, 15, 17, 28]들은 모두 power law 형태의 반응속도식으로부터 구한 값이라는 차이가 있다. 본 연구 및 Van Herwijnen[27], Dixit[16]가 사용한 반응속도식 (1)을 L-H 반응기구로부터 직접 구한 Table 1의 식들과 비교해 보면 반응속도상수(k)가 $k_r K_{Co}$ 와 같다. 이 때 k_r 로부터 구한 활성화 에너지 값(E_a)은 k 로부터 구한 활성화 에너지 값(E)에서 흡착열(ΔH : 음의 값)을 빼 주어야 한다. 일산화탄소의 흡착열이 Van Herwijnen[27]은 9.8 Kcal/mol, Dixit[16]는 0.035 Kcal/mol이었으므로 k_r 로부터 구해지는 활성화 에너지 값은 Van Herwijnen[27]의 경우 21.3 Kcal/mol, Dixit[16]의 경우 9.8 Kcal/mol로 계산되어진다. 또한 본 실험의 경우 k_r 로부터 구해지는 활성화 에너지 값은 Ru/Al₂O₃촉매를 사용한 경우 20.9 Kcal/mol, Ni/Al₂O₃촉매를 사용한 경우 30.1 Kcal/mol로 계산되어질 수 있다. 따라서 본 연구에서 구해진 활성화 에너지는 보고된 값들과 잘 일치한다고 할 수 있다.

일산화탄소의 메탄화반응시 각각의 turnover number를 Table 6에 나타내었다. 비록 반응조건은 조금씩 다르지만 turnover number는 같은 촉매에 대해서 유사하였다. Ni담지촉매와 Ru담지촉매의 활성을 비교해 볼 때 Ru이 Ni에 비해서 월등히 우수함을 알 수 있다.

4-2. 이산화탄소의 메탄화반응

반응기 내 이산화탄소의 분압을 0.02 atm에서 0.2 atm까지 변화시키며 190-220°C의 온도범위에서 반응속도를 조사해 본 결과 Fig. 7과 8처럼 이산화탄소의 반응속도는 이산화탄소와 수소의 분압에 관계없이 각 온도에 따라서 일정한 값을 나타내었다. Van Herwijnen[27]은 이산화탄소의 분압이 0.02 atm에서 이산화탄소의 메탄화반응속도식을 구하여 다음과 같이 보고하였다.

$$N_{CH_4} = \frac{k_{CO_2} P_{CO_2}}{(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})} \quad (4)$$

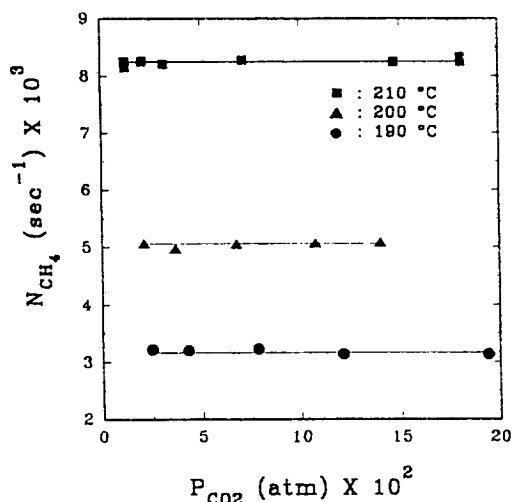


Fig. 7. The rate of CO₂ methanation over the Ru/Al₂O₃ catalyst.

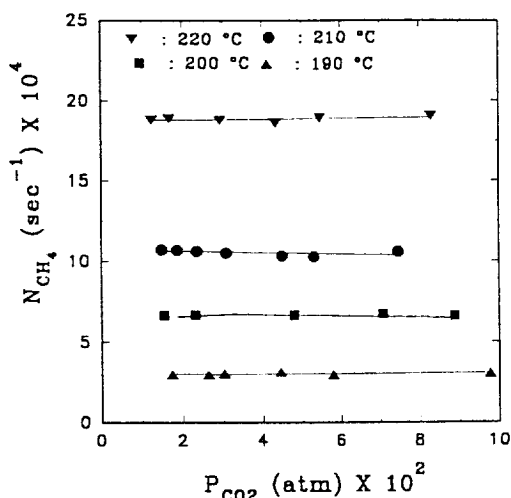


Fig. 8. The rate of CO₂ methanation over the Ni/Al₂O₃ catalyst.

이 때 $K_{CO_2}P_{CO_2} \gg 1$ 이며 (4)식의 반응속도식은 0차 반응이 될 수 있다. 또한 Weatherbee 등[19]은 이산화탄소의 분압이 0.004 atm 부근에서 반응속도는 이산화탄소의 분압에 대해 1차에서 0차로 바뀐다고 하므로 본 실험조건인 이산화탄소분압 0.02 atm 이상에서는 0차 반응이 될 수 있다. 각각의 반응속도상수로부터 Fig. 9 처럼 Arrhenius plot를 그려 활성화 에너지 값을 구해보면 Ni/Al₂O₃촉매를 사용할 때 27.3 Kcal/mol이었으며 Ru/Al₂O₃촉매를 사용할 때 21.1 Kcal/mol이었다. Table 7은 여러 가지의 촉매상에서 보고된 활성화 에너지'값들을 나타낸 것이다. 전반적으로 루테튬촉매에서의 활

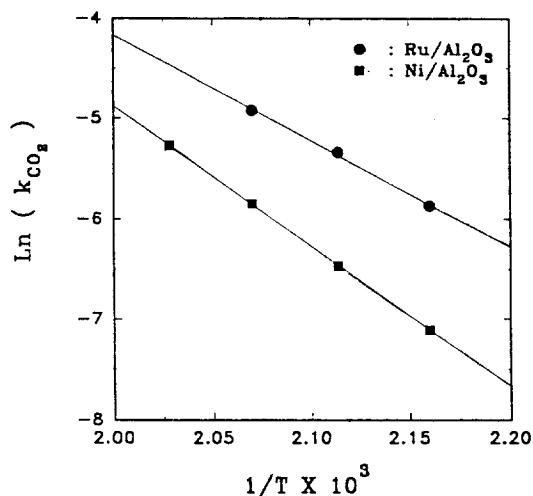


Fig. 9. Arrhenius plot of k_{CO_2} .

Table 7. Activation energy of CO₂ methanation

Catalyst	E(Kcal/mol)	reference
3 wt% Ni/SiO ₂	19.0-20.0	[20]
Ni Crystal	21.4-22.7	[30]
33 wt% Ni/Al ₂ O ₃	25.3	[27]
25 wt% Ni/Al ₂ O ₃	22.7	[29]
2.6 wt% Ru/Al ₂ O ₃	21.1	this study
29 wt% Ni/Al ₂ O ₃	27.3	this study
58 wt% Ni/Kieselguhr	14.6	[31]
5 wt% Rh/Al ₂ O ₃	16.2	[21]

성화 에너지가 니켈촉매에서의 값보다 작게 관찰되는 것은 본 연구와 잘 일치한다. 이것은 앞에서의 CO 메탄화반응에서도 같은 결과를 나타내었다. 이러한 이유는 volcano plot(메탄화반응속도와 흡착열의 상관관계)에서 루테튬촉매는 정점에 위치하고 니켈촉매는 활성이나 흡착열이 루테튬촉매보다 낮은 값을 갖기 때문이다.

Dalmon 등[22]은 메탄화반응시 이산화탄소가 촉매 표면에 흡착할 때 일산화탄소분자와 산소원자로 해리된다고 하였다. 또한 그들은 이산화탄소가 일산화탄소보다 더 낮은 온도에서 CO-M와 O-M로 해리흡착한다고 하였으며 반응조건이 동일할 때 이산화탄소의 반응속도가 일산화탄소의 반응속도보다 더 크다고 주장하였다. 본 실험의 결과에서도 일산화탄소의 메탄화속도에 비해서 이산화탄소의 메탄화속도가 더 크게 나타났다. 두 반응에서 메탄화속도의 대소는 반응온도 구간에 의존하는데 Peebles 등[30]은 185°C 이하에서, Weatherbee 등[19]은 250°C 이하에서 CO₂의 메탄화속도가 CO의 메탄화속도보다 더 빠르다고 하였다. 이러한 이유로는 CO₂의 경우에는 중간체인 superficial carbide로 해리

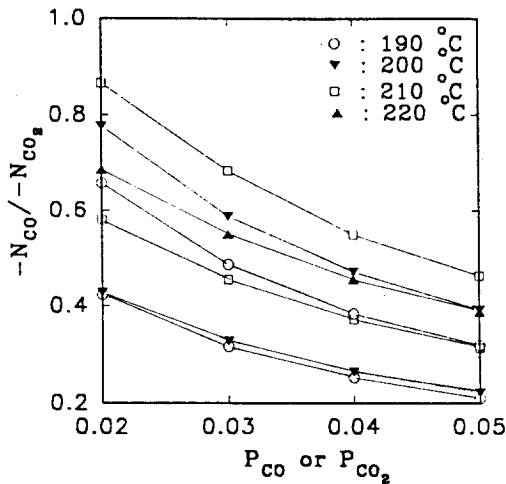


Fig. 10. The rate of the methanation rate of CO to that of CO₂.

(—: Ni/Al₂O₃, ---: Ru/Al₂O₃)

흡착되는 활성화 에너지가 낮아지고[22], 표면에 흡착된 수소와 일산화탄소의 비가 증가되기[20] 때문이라 여겨진다. Fig. 10은 메탄화속도의 비를 일산화탄소와 이산화탄소의 분압에 따라 나타낸 것이다. 본 실험영역에서 일산화탄소의 반응속도는 이산화탄소의 반응속도보다 낮으며 일산화탄소와 이산화탄소의 각 분압이 증가함에 따라서 또 반응온도가 낮아짐에 따라서 이산화탄소의 반응속도에 대한 일산화탄소의 반응속도비는 더욱 감소한다. 이는 Solymosi 등[21]이나 Dalmon 등[22]이 일산화탄소보다 이산화탄소의 반응성이 낮은 온도에서 더 우수하다는 주장과도 일치한다. 한편으로는 이산화탄소가 일산화탄소의 반응메카니즘과 동일하므로 동일한 반응조건에는 일산화탄소와 이산화탄소의 반응속도가 동일하다는 주장도 있다[17,18].

4-3. 일산화탄소와 이산화탄소의 공메탄화반응

상업적인 시스템에서 일산화탄소나 이산화탄소가 각각 따로 존재하는 경우는 드물며 암모니아 합성 반응시 반응물의 정제 단계나 수소 제조 공정과 같이 일산화탄소와 이산화탄소가 함께 포함되어 있는 경우가 많다. 따라서 메탄화반응연구에서는 일산화탄소와 이산화탄소가 공존하는 경우를 고려하여야 한다. 이를 위해서 일산화탄소와 이산화탄소의 공메탄화반응을 수행하여 각 반응물의 기여도나 저해효과를 확인하고 일산화탄소나 이산화탄소 각각에 대한 메탄화반응과 공메탄화반응과의 관계를 비교검토할 필요가 있다.

이산화탄소의 분율이 20 mol%, 일산화탄소의 분율이 1-8 mol%일 때 190-220°C의 온도범위에서 공메탄화를

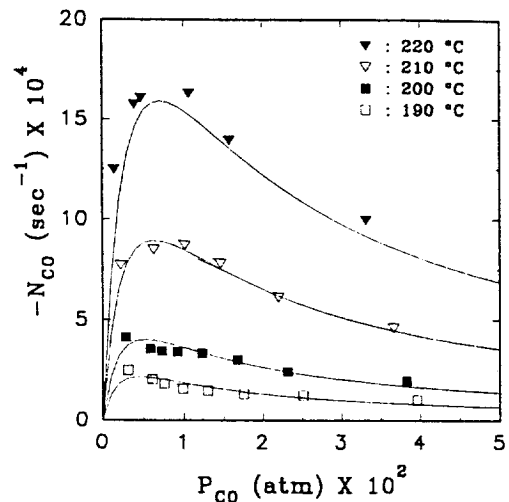


Fig. 11. The methanation rate of the mixture of CO and CO₂.

over the Ni/Al₂O₃ catalyst.

[—: CO methanation rate as determined by Eq. (1)]

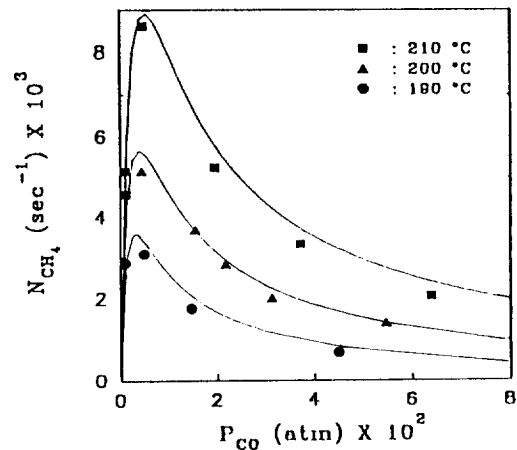


Fig. 12. The methanation rate of the mixture of CO and CO₂.

over the Ru/Al₂O₃ catalyst.

[—: CO methanation rate as determined by Eq. (1)].

수행하였다. Fig. 11과 12처럼 두 촉매에서 동일하게 일산화탄소는 일산화탄소만의 메탄화와 같은 반응속도로 반응이 진행되었다. 또한 이산화탄소는 이산화탄소만이 메탄화될 때의 반응속도에 비해서 1-5% 정도로 거의 반응을 하지 않았다. 그러므로 이산화탄소는 일산화탄소의 메탄화반응에 큰 영향을 미치지 않지만 일산화탄소는 이산화탄소의 메탄화를 전적으로 방해한다고 할

수 있다.

Dalmon 등[22]은 이산화탄소의 메탄화가 흡착된 CO-M을 경유하는 연쇄 반응을 보고하였다. 또한, 최근에 Prairie 등[23]은 순환반응기에서 DRIFTS(Diffuse-Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)를 사용한 CO₂의 메탄화반응을 수행하여 흡착된 CO-M이 중간체라고 주장하였다. 이와 같이 이산화탄소의 메탄화는 일산화탄소(CO-M)로 흡착된 이후부터는 일산화탄소의 메탄화와 동일하게 진행되므로 일산화탄소와 이산화탄소의 혼합물의 메탄화에서는 전적으로 흡착된 일산화탄소(CO-M)가 어디서 부터 생성되느냐에 따라 각 반응물의 기여도가 결정된다고 알려져 있다. 이산화탄소의 메탄화반응에서는 이산화탄소의 흡착이 일산화탄소의 흡착에 비해서 상대적으로 약하며 표면점유율은 전체표면의 0.5 이상 될 수 없고[32], 메탄화속도는 흡착된 일산화탄소(CO-M)의 coverage에 비례하므로[33] 반응속도가 이산화탄소의 분압에 대하여 줄어드는 현상은 없다. Dalmon 등[22]과 Falconer 등[20, 34]은 공메탄화할 때 이산화탄소의 경우 일산화탄소가 완전히 반응하기 전에는 반응에 참여하지 않으며 이는 일산화탄소가 이산화탄소보다 촉매표면에 더 강하게 흡착하기 때문이라고 하였다. 일산화탄소와 이산화탄소의 공메탄화시 이렇게 일산화탄소는 이산화탄소에 비해서 매우 강한 흡착을 하므로 흡착된 CO-M의 대부분은 이산화탄소에 의한 것이 아니고 일산화탄소로부터 생성된 것이라고 할 수 있다.

5. 결 론

(1) Ni/Al₂O₃촉매와 Ru/Al₂O₃촉매를 사용하여 190-220℃의 온도범위에서 일산화탄소의 메탄화반응속도식을 구하여 본 결과 다음과 같았다.

$$N_{CH_4} = k \frac{P_{CO}}{(1 + K_{CO} P_{CO})^2}$$

$$Ni/Al_2O_3 (P_{CO}: 0.001-0.05 \text{ atm})$$

$$k = 2.3 \times 10^{10} \exp(-21.6/RT)$$

$$K_{CO} = 6.9 \times 10^{-2} \exp(8.6/RT)$$

$$Ru/Al_2O_3 (P_{CO}: 0.001-0.08 \text{ atm})$$

$$k = 1.8 \times 10^6 \exp(-10.8/RT)$$

$$K_{CO} = 6.0 \times 10^{-3} \exp(10.1/RT)$$

(2) 반응기 내 혼합물 중 일산화탄소가 0.5 mol% 이상일 때는 일산화탄소의 강력한 촉매 표면흡착으로 인하여 반응속도는 일산화탄소분압에 따라서 줄어들었으며 0.5 mol% 미만일 때는 일산화탄소의 분압이 증가

함에 따라서 반응속도는 증가하였다.

(3) 이산화탄소의 메탄화반응시에 반응속도는 반응물이나 생성물의 반응기 내부분압에 관계없이 각 온도에서 일정하여 0차 반응을 나타내었다.

$$N_{CH_4} = k_{CO_2}$$

$$Ni/Al_2O_3 (P_{CO_2}: 0.02-0.1 \text{ atm})$$

$$k_{CO_2} = 1.02 \times 10^{10} \exp(-27.3/RT)$$

$$Ru/Al_2O_3 (P_{CO_2}: 0.02-0.2 \text{ atm})$$

$$k_{CO_2} = 2.12 \times 10^7 \exp(-21.1/RT)$$

(4) 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화반응속도를 서로 비교하면 동일한 반응조건에서 이산화탄소의 메탄화반응속도가 일산화탄소의 메탄화반응속도에 비해서 더 크며 온도가 낮을수록 그 차이가 더 커짐을 알 수 있었다. 그러나 일산화탄소와 이산화탄소가 공메탄화할 때는 일산화탄소의 반응속도는 Ni/Al₂O₃ 촉매와 Ru/Al₂O₃ 촉매 공히 일산화탄소만의 메탄화반응속도와 같았으며 이산화탄소의 메탄화속도는 이산화탄소만의 메탄화반응속도의 1-5% 정도에 불과하였다. 이는 일산화탄소가 존재할 때 일산화탄소의 강력한 흡착으로 이산화탄소가 반응을 하지 못하기 때문이다.

사용기호

E : activation energy based on rate Eq. (1) [kcal/mol]

E_a : apparent activation energy [kcal/mol]

ΔH : heat of adsorption in CO methanation [kcal/mol]

k : rate constant in CO methanation [atm⁻¹sec⁻¹]

k_{CO₂} : rate constant in CO₂ methanation [sec⁻¹]

K_{CO} : adsorption equilibrium constant of CO [atm⁻¹]

K_{H₂} : adsorption equilibrium constant of H₂ [atm⁻¹]

-M : active site

n : reaction order

N : number of data

N_{CH₄} : turnover number [sec⁻¹]

P_i : partial pressure of i component [atm]

r_{obs} : reaction rate observed

r_{cal} : reaction rate calculated from the model

S_{obj} : objective function

참고문헌

1. Sabatier, P. and Senderens, J. B.: *C. R. Acad. Sci.*, **134**, 514(1902).
2. Mills, G. A. and Steffgen, F. W.: *Catal. Rev. Sci.*

- Eng.*, **8**, 159(1973).
3. Vannice, M. A.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **14**, 153(1976).
4. Denny, P. J. and Whan, D. A.: *Catalysis*, Vol. 2, Chap. 3(1978).
5. Vannice, M. A.: *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 139(1982).
6. Poncet, V.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **18**, 151(1978).
7. Randhava, S. S., Camara, E. H. and Rehmat, A.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **8**, 347(1969).
8. Randhava, S. S., Rehmat, A. and Camara, E. H.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **8**, 482(1969).
9. Rehmat, A. and Randhava, S. S.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **9**, 512(1970).
10. Vannice, M. A.: *J. Catal.*, **37**, 449; 462(1975).
11. Bell, A. T.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **57**, 406(1979).
12. Mori, T.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 109(1986).
13. Mori, T., Masuda, H., Imal, H., Miyamoto, A., Baba, S. and Murakami, Y.: *J. Phys. Chem.*, **86**, 2753(1982).
14. Dalla Betta, R. A. and Shelef, A.: *J. Catal.*, **48**, 111(1977).
15. Happel, J.: *J. Catal.*, **75**, 317(1982).
16. Dixit, R. S. and Taviarides, L. L.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 1(1983).
17. Underwood, R. P. and Bennett, C. O.: *J. Catal.*, **86**, 245(1984).
18. Thompson, Jr. L. T., Schwank, J. and Curtis, M. D.: *AIChE J.*, **35**, 109(1989).
19. Weatherbee, G. D. and Bartholomew, C. H.: *J. Catal.*, **77**, 460(1982).
20. Falconer, J. L. and Zagli, A. E.: *J. Catal.*, **62**, 280(1980).
21. Solymosi, F., Erdöhelyi, A. and Kocsis, M.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 1003(1981).
22. Dalmon, J. A. and Martin, G. R.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **75**, 1011(1983).
23. Weatherbee, G. D. and Bartholomew, C. H.: *J. Catal.*, **77**, 460(1982).
24. Nelder, J. A. and Mead, R.: *Computer J.*, **7**, 308(1964).
25. Winslow, P. and Bell, A. T.: *J. Catal.*, **86**, 158(1984).
26. Klose, J. and Baerns, M.: *J. Catal.*, **85**, 105(1984).
27. Van Herwijnen, T., Van Doesburg, H. and De Jong, W. A.: *J. Catal.*, **28**, 391(1973).
28. Lee, P. I. and Schwarz, J. A.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 76(1986).
29. Wedel, S. and Luss, D.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 280(1984).
30. Peebles, D. E., Goodman, D. W. and White, J. M.: *J. Phys. Chem.*, **87**, 4378(1983).
31. Chiang, J. H. and Hopper, J. R.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 225(1983).
32. Prairie, M. R., Highfield, J. G. and Renken, A.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 113(1991).
33. Cant, N. W. and Bell, A. T.: *J. Catal.*, **73**, 257(1982).
34. Falconer, J. L., Zagli, A. E. and Keenan, C. A.: *J. Catal.*, **56**, 453(1979).