

## 니켈계 촉매상에서 메탄의 이산화탄소 개질 반응

### I. 이산화탄소와 수증기의 메탄 개질 반응성 비교

문광익 · 김철현 · 최재성 · 이시훈 · 김영걸 · 이재성<sup>†</sup>

포항공과대학교 화학공학과/환경공학부 및 포항산업과학연구원  
(1997년 5월 13일 접수, 1997년 9월 11일 채택)

## Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel Based Catalysts

### I. Comparison with Steam Reforming

Kwang Ik Moon, Cheol-Hyun Kim, Jae-Sung Choi, Si-Hoon Lee, Young Gul Kim and Jae Sung Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering/School of Environmental Engineering,  
Pohang University of Science and Technology,  
Research Institute of Science and Technology  
(Received 13 May 1997; accepted 11 September 1997)

## 요 약

기존의 수증기 개질 반응에 사용되는 상업용 니켈계 촉매를 사용하여 이산화탄소에 의한 메탄의 개질 반응을 실시하였다. 전반적으로 동일한 반응 조건하에서 이산화탄소 개질 반응은 수증기 개질에 비하여 낮은 전환율을 보였지만 일산화탄소의 선택도는 더 높은 값을 나타내었다. 이산화탄소의 개질 반응에 있어서는 주로 코크의 생성에 의하여 촉매의 비활성화가 일어났으며, 이 현상은 활성점에 흡착된 탄소 화합물에 의한 코크의 형성과 Boudouard 반응으로 알려진 코크의 생성 반응에 의한 것으로 사료된다. 이산화탄소 개질 반응은 수증기 개질에 비하여 낮은  $H_2/CO$ 의 비를 갖는 합성 가스를 얻을 수 있고, 따라서 낮은  $H_2/CO$ 의 비를 요구하는 합성 반응들에 유용하게 사용될 수 있다. 반응물의 조성비를 변화시켰을 때 수증기 개질에서 더 큰 전환율의 변화가 관찰되었으며, 낮은 공간속에서도 400-800 °C의 온도 범위에서 평형 전환율에 가까운 값을 나타내었다. 수증기와 이산화탄소의 혼합 개질 반응에서는 서로간의 상승효과는 관찰되지 않았으며, 수증기와 이산화탄소의 도입 순서 변화 실험결과로부터도 수증기와 이산화탄소 개질 반응이 서로 독립적으로 일어남을 확인하였다.

**Abstract**—Carbon dioxide reforming of methane was performed over a commercial nickel-based catalyst(ICI 46-1) to compare it with steam reforming of methane. Under the same conditions, the conversion of methane in carbon dioxide reforming was lower than that in steam reforming, but the yield of carbon monoxide was higher due to the higher selectivity to carbon monoxide. While no deactivation of catalyst was observed in steam reforming, cokes, which can be formed by methane cracking( $CH_4 \rightarrow C+2H_2$ ) or Boudouard reaction( $2CO \rightarrow C+CO_2$ ), deactivated the catalyst for carbon dioxide reforming. Carbon dioxide reforming produced synthesis gas with a low hydrogen-to-carbon monoxide ratio, which could be useful for synthesis reactions requiring such a ratio. No synergy effect between carbon dioxide and steam was found for simultaneous carbon dioxide and steam reforming of methane.

**Key words:** Carbon Dioxide, Reforming, Methane, Coke Deposition

## 1. 서 론

현재 이산화탄소는 지구온난화의 주된 원인으로 앞으로 그 배출량이 지속적으로 증가할 전망이다[1, 2]. 그러나, 지구 환경 회의를 비롯한 여러 가지 환경 규제 등으로 배출되는 이산화탄소의 농도를 줄이기 위한 기술개발이 중요한 연구과제로 부상되고 있다. 이산화탄소의 배출량을 줄일 수 있는 기술들을 대별하면 천연가스와 같이 이산화탄소 발생량이 적은 다른 에너지원으로서 전환, 공정 개선

등에 의한 에너지 절약 및 전환 효율 증대, 그리고 이산화탄소의 회수 및 재활용의 크게 세 가지로 나눌 수 있다. 이 중 화학반응에 의한 다 른 유용한 화합물로의 전환은 자원 재활용이라는 측면에서 이산화탄소의 근원적 누적을 제거하므로 가장 이상적인 대처 방안이 될 것이다. 한편, 천연가스의 대부분을 차지하고 있는 메탄은 에너지원으로 뿐만 아니라 기초 화학 원료로서 그 중요성이 증가하고 있으며, 이를 활성화시켜 유용한 화합물질로 전환시킬 수 있는 기술개발이 큰 관심사로 대두되고 있다. 특히, 지구상에서 가장 풍부한 수소

합유 화합물의 하나인 메탄을 환원제로서 이산화탄소와 접촉 개질 시켜 수소와 일산화탄소의 혼합 가스(합성가스)를 제조하는 이산화탄소 개질 반응은 지구 온난화라는 심각한 환경 문제 해결의 한 방편으로서 뿐만 아니라, 탄소 자원의 재활용 측면에서 큰 의의를 갖는 연구가 될 것이다[3].

메탄의 이산화탄소 개질 반응은 수증기 개질에 비해 보다 격렬한 흡열반응인 동시에 높은 일산화탄소 함량비의 합성가스를 얻을 수 있다는 특징을 지니고 있으며, 옥소 합성공정이나 화학에너지 전송 시스템(Chemical Energy Transmission System) 등에 응용 가능성이 예견되고 있다[4, 5]. 이산화탄소 개질 반응은 8족 전이 금속을 촉매로 하여 높은 활성이 나타나며, 크게 두 종류의 촉매계로 나눌 수 있는데, 그 하나는 수증기 개질 촉매로 널리 사용되는 니켈 담지 촉매이며, 또 다른 부류는 Rh, Ru, Pt 등의 귀금속 담지 촉매계로써 환원된 금속 표면상에서 반응이 진행된다[6, 7]. 본 연구에서는 기존의 수증기 개질 반응에 사용되는 상업용 니켈계 촉매(ICI 46-1)를 사용하여 이산화탄소 개질 반응에 적용하였을 때의 활용 가능성을 조사하였으며, 수증기 개질 반응과의 반응 활성 비교를 통해 더 나은 촉매의 개발을 목표로 하였다.

## 2. 실험

본 연구에서 사용된 촉매는 수증기 개질 반응의 촉매계로 사용되는 ICI(Imperial Chemical Industry)사의 상업용 촉매인 ICI 46-1을 사용하였다. 주로 암모니아 합성 공정의 1차 개질 촉매로 사용되는 ICI 46-1은 비중  $1.15 \text{ g/cm}^3$ , 무게 함량 비로 NiO(22%), CaO(13%),  $\text{K}_2\text{O}$ (6.5%),  $\text{SiO}_2$ (15%), MgO(12%) 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 성분으로 구성되어 있다. 촉매의 특성 분석을 위하여 BET와 XRD가 사용되었으며, 분석기기로는 Micrometrics사의 비표면적 측정장치(Model Accusorb 2199E)와 Rigaku사의 DMAX-B X선 회절기(광원  $\text{CuK}\alpha$ )를 이용하였다.

촉매의 반응 활성 실험은 고온에서도 견딜 수 있는 석영 반응기를 사용한 유동 반응장치에서 수행되었으며, 질량 유량 조절제(MFC)로 유량이 조절된 메탄(99.99%)과 이산화탄소(99.98%) 및 농도 희석용으로 사용된 헬륨(99.99%)이 by-pass가 가능한 반응기로 공급되고, 반응 온도는 반응기 내부의 촉매 층에 설치된 열전쌍(thermocouple)과 연결되고, 온도 프로그램이 가능한 PID 온도 조절기를 사용하여 제어하였다. 전체 반응물은 헬륨으로 희석하였으며, 반응물 중 수증기는 포화기(saturator) 내부의 증류수의 온도를 조절하여 증기압을 변화시킴으로써 유량 조절이 되도록 하였다. 반응 실험은 상압에서 석영 솥을 채운 반응기에 촉매를 충전한 후,  $800^\circ\text{C}$ 까지 서서히 승온시키면서 헬륨 가스로 희석된 수소(20 vol%)로 환원시키고, 온도가  $800^\circ\text{C}$ 에 도달했을 때  $34.1 \mu\text{mol/s}$ 의 순수한 수소로 2시간 더 환원시킨 후 실시하였다. 반응 생성물은 길이 2m의 Porapak Q column이 장착된 GC(Hewlett Packard 5890)에서 분석하였으며, 열전도도 감지기(thermal conductivity detector)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

개질 반응에서는 환원된 니켈 금속의 활성점에서 일어나는 메탄의 분해, 생성물인 일산화탄소의 해리 등에 의해 침적된 코크로 인하여 반응기내의 압력 증가 현상이나 반응기 봉쇄(plugging) 현상이 일어날 수 있다. 특히 이러한 현상은 이산화탄소 개질 반응 시 더욱 두드러지게 나타났으며, 실험에서 메탄과 이산화탄소만을 반응시켰을 때 매우 빠른 속도로 코크가 침적되어 촉매 층 위의 압력이 증가하였으며 잠시 후 반응기가 봉쇄되는 문제점이 발생하였다. 그러므

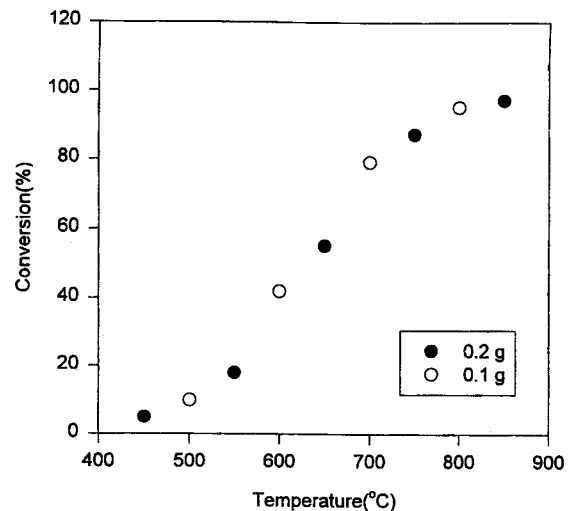


Fig. 1. Test of external diffusion effect(1 atm,  $650^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/4$ ).

Reactor loading was changed while space velocity was kept same.

로, 본 연구에서 실험은 수증기 및 이산화탄소의 경우 모두 다량의 헬륨으로 희석되어진 반응 조건에서 수행되었으며, 대개  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  혹은  $\text{H}_2\text{O}:\text{He}=1:1:4$ 의 부피 비로 반응 가스를 혼합하여 사용하였다.

불균일 촉매 반응은 일반적으로 외부 확산, 내부 확산, 흡착, 표면 반응, 탈착, 생성물의 내부 확산 및 외부 확산의 7가지 단계를 거쳐서 반응이 일어난다[8]. 일반적으로 확산속도가 표면 반응이나 흡착 및 탈착 속도보다는 훨씬 빨라서 전체 반응속도는 흡탈착을 포함하는 촉매 표면 반응 단계에서 결정되어 진다. 그러나, 개질 반응과 같이 반응 온도가 매우 높을 때에는 반응속도가 확산속도보다 빨라져서 확산속도에 의해 전체 반응속도가 제한받는 경우가 생긴다. Fig. 1과 2는 이산화탄소 개질 반응 실험 중 반응 가스 비와 입자 크기를 고정시키고, 촉매의 담지량과 유량을 같은 비율로 변화시켜 일정한 공간속도를 유지하면서 반응 온도에 따른 메탄의 전환율 추이를 비교한 외부 확산 실험과 촉매 담지량과 공간속도 등의 반응 변수를 고정시키고, 촉매의 입자 크기를 변화시켜 반응성을 비교한 내부 확산 실험이다.

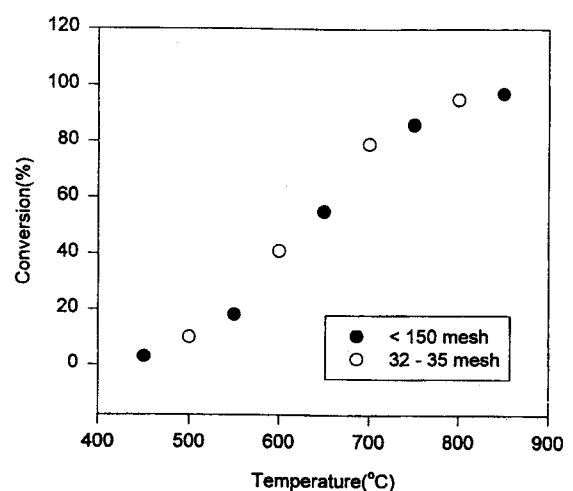


Fig. 2. Test of internal diffusion effect(1 atm,  $650^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/4$ ).

The size of catalyst particles was changed under otherwise identical conditions.

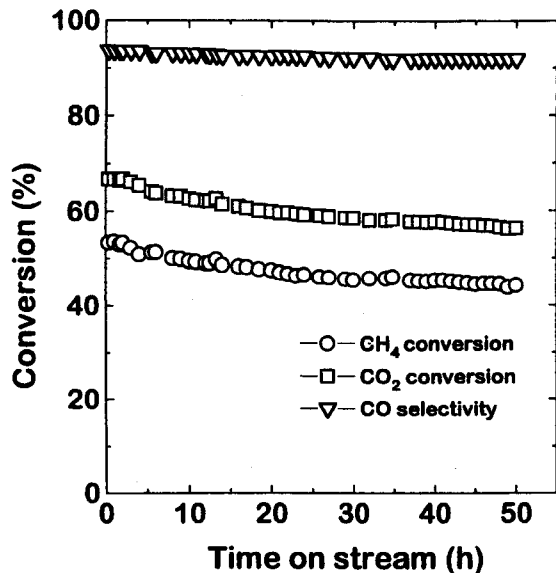


Fig. 3. Activity test with time on stream for carbon dioxide reforming(0.1 g cat., 1 atm, 600 °C,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/10$ ,  $\text{F/W}=36,000$  L/Kg/h).

산 실험결과들이다. 두 경우 모두 이러한 변화에 대하여 차이가 없는 것으로 보아 본 연구에서의 반응은 기체의 내부 확산이나 외부 확산에 영향을 크게 받지 않음을 알 수 있다.

### 3-1. 공간속도의 영향과 생성물의 농도 분포

상업용 ICI 46-1 촉매를 사용한 이산화탄소 개질 반응과 수증기 개질 반응의 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. 장시간 반응시의 코크 생성으로 인한 압력차와 반응기 봉쇄 등의 영향을 피하기 위하여 반응물의 농도를  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  혹은  $\text{H}_2\text{O}:\text{He}=1:1:10$ 으로 희석하였으며, 공간속도( $\text{F/W}$ ) 36,000 L/Kg/h의 반응 조건에서 실험을 수행하였다.

이산화탄소 개질 반응의 경우 메탄과 이산화탄소의 전환율이 각각 53%와 67%이었던 것이 50시간의 장기 운전 이후에는 43%와

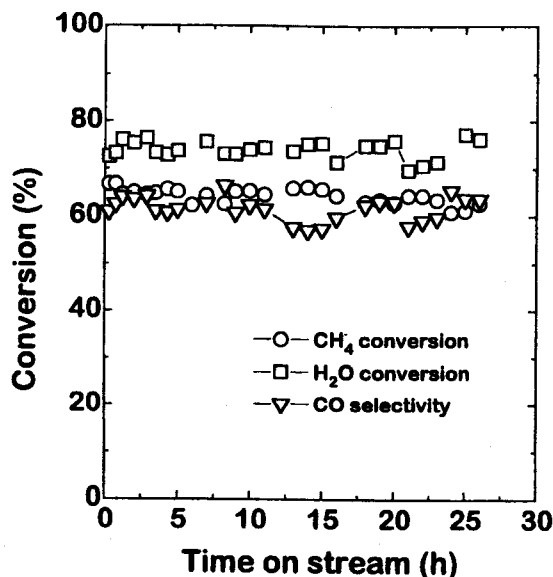
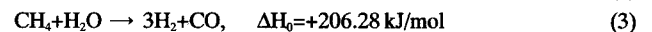
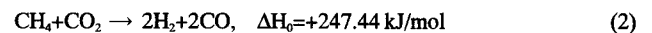


Fig. 4. Activity test with time on stream for steam reforming(0.1 g cat., 1 atm, 600 °C,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/10$ ,  $\text{F/W}=36,000$  L/Kg/h).

56%로 떨어지는 비활성화 현상을 보였다. 반응이 진행됨에 따라 일산화탄소의 선택도는 약 93%에서 91%로 전환율의 감소 비율보다 훨씬 느리게 감소하였다. 반면에 수증기 개질 반응의 경우에는 25시간 동안 반응 실험에서 활성 감소는 거의 관찰되지 않았으며, 수성 가스 전환 반응(Water Gas Shift Reaction)(반응 1)의 영향으로 일산화탄소의 선택도[생성된 CO의 양/반응된 ( $\text{CO}_2+\text{CH}_4$ )의 양]가 이산화탄소 개질 반응에 비해 낮은 결과를 보였다(3-4절 참조).



메탄의 이산화탄소 개질 반응(반응 2)은 기존의 수증기 개질 반응(반응 3)과 유사하지만 보다 심한 흡열반응이며, 반응물 중 탄소 함유량이 크기 때문에 일산화탄소 함량비가 높은 합성 가스를 얻는 동시에 코크의 생성이 열역학적으로 매우 용이하다는 특징을 지닌다.



따라서 Fig. 3에서 관찰된 이산화탄소 개질 반응 시의 촉매 비활성화 현상은 주로 코크의 생성에 의한 것으로 사료되며, Osaki 등[9]에 의해 제안된 반응 메커니즘으로 미루어 보면(반응 4) 활성점에 흡착된 탄소와 산소 즉,  $\text{CH}_x(\text{a})$ ,  $\text{O}(\text{a})$ 의 농도 및 분포가 코크의 생성과 반응 활성에 많은 영향을 미치는 것으로 생각된다.



그 이외에도 Boudouard 반응으로 일컬어지는 활성점에서의 일산화탄소 해리 반응에 의한 코크의 형성도 가능하리라 생각된다[10, 11].



개질 반응에 따라 금속 및 담체의 상 변화를 확인하고자 XRD 실험을 실시하였다. Fig. 5는 전처리 과정을 거치지 않은 촉매와 환원 과정을 거친 후 passivation시킨 촉매, 그리고 수증기 및 이산화탄소 개질 반응 후 준비된 시료들의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 산화된 상태의 fresh 촉매는 (012), (101), (110)의 결정면을 갖는 NiO로 구성되었으며( $2\theta=37.2, 43.4, 62.9$ ) 환원 과정을 거친 후 거의 대부분이 (111), (200), (220) 결정면을 가진 니켈 금속( $2\theta=44.5, 51.8, 76.4$ )으로 환원되었음을 관찰할 수 있었다. 그러나 환원된 촉매와 수증기 개질 반응을 거친 촉매간의 금속 및 담체의 상 변화는 관찰되지 않았다. 그러나, 실험에 사용된 상업용 수증기 개질 촉매(ICI 46-1)의 칼릴라이트로 사용되는 Kalsilite( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )는 수증기 개질 반응을 거쳤을 때 환원된 촉매의 Kalsilite 형태와 거의 같은 형태의 피크를 나타내었으나( $2\theta=23.9, 27.6, 39.5$ ), 이산화탄소 개질 반응 후에는 Kalsilite의 피크 세기가 감소되었다. 이로부터 이산화탄소 개질

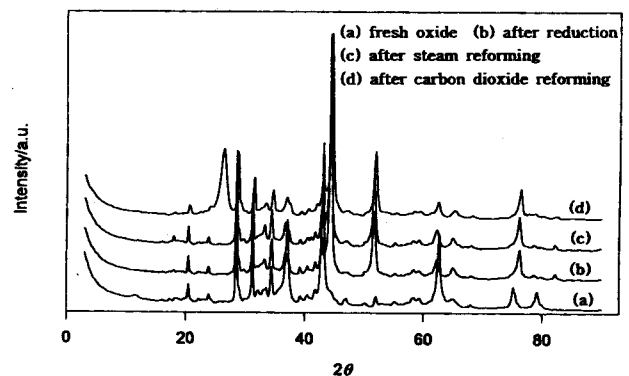


Fig. 5. XRD pattern for ICI 46-1 catalysts.

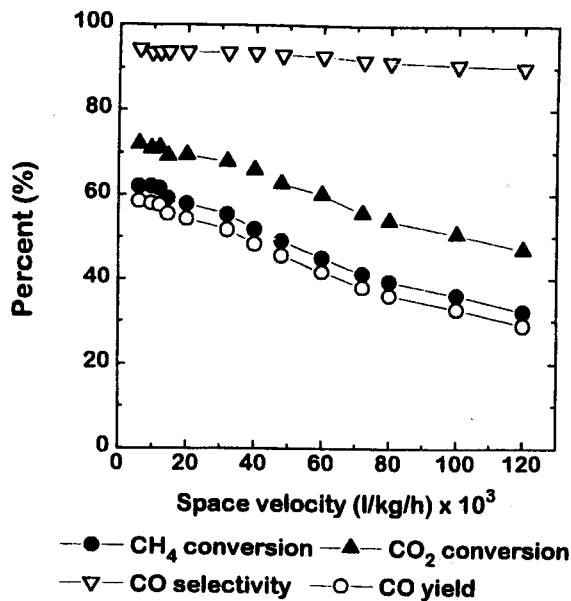


Fig. 6. Effect of space velocity for carbon dioxide reforming(0.15 g cat., 1 atm, 600 °C,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/4$ ).

반응시 Kalsilite 중의 칼륨 화합물인  $\text{K}_2\text{O}$ 와 촉매 표면에 풍부한 농도의 이산화탄소의 반응으로 carbonate를 형성하면서 소모된 것으로 생각할 수 있다.



Kalsilite 이외에 촉매의 담체로 사용된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 나 조촉매로 사용된  $\text{CaO}$  등은 XRD상에서 나타나지 않으며,  $\text{NiO}$ 와 거의 같은 위치의 피크를 갖는  $\text{MgO}$ 는 촉매 환원시 미량의 결정면이 나타났다. 반응 전 환원된 촉매의 니켈 결정면의 반폭치(half width)보다 개질 반응을 거친 후의 반폭치가 더 넓어짐을 확인할 수 있었는데, 이는 개질 반응을 거치는 동안 활성 성분인 니켈의 평균 입자 크기가 미세하나마 작아졌음을 간접적으로 입증하여 주는데, 반폭치 계산으로 구해진 니켈의 평균 입자는 환원된 촉매 286 Å, 이산화탄소 개질 반응 후의 촉매 268 Å, 수증기 개질 반응 후의 촉매 252 Å의 순서로 입자 크기를 갖는다. 이러한 수치들은 충분히 분석상 오차 범위에 속하므로 정확한 언급은 어려우나, 만약 그 경향성을 받아들인다는 가정 아래서 개질 반응은 반응이 진행됨에 따라 활성 성분인 니켈의 구조 변화를 야기하고 니켈의 분산도를 높여주는 것으로 생각할 수 있다.

공간속도의 변화에 따른 이산화탄소 개질 반응 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 공간속도의 변화는  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/4$ , 반응온도 600 °C, 촉매 0.15 g으로 반응 조건을 고정시킨 후 전체 유량을 변화시키면서 관찰하였다. 전체적으로 공간속도가 증가함에 따라 메탄과 이산화탄소의 전환율이 모두 감소하였으며, 일산화탄소의 선택도는 거의 변화가 없었지만 전환율의 감소로 인한 일산화탄소의 수율[생산된 CO의 양/반응전( $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ )의 양]은 감소하였다.

Fig. 7은 공간속도 36,000 L/Kg/h의 평형에 가까운 반응 조건에서 이산화탄소 개질과 수증기 개질 반응의 생성물 농도 분포를 조사한 것이다. 수증기 개질 반응식으로부터 이론적으로 얻어지는  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 비는 3/1이다. 그러나, 실제 반응에서는 생성물 중의 수증기와 일산화탄소의 수증가스 전환반응으로 인한 이산화탄소와 수소로의 전환으로 인하여  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 비는 3이상의 값을 가지게 된다. 그림에서 보는 바와 같이 본 연구에서는  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 비가 약 3.5의 값을 나타내었다. 반면에 이산화탄소 개질 반응의 합성 가스의  $\text{H}_2/\text{CO}$ 비는 1의 이론적인 값을 갖는다. 본 연구에서는  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 비가 1보다 약간 작은

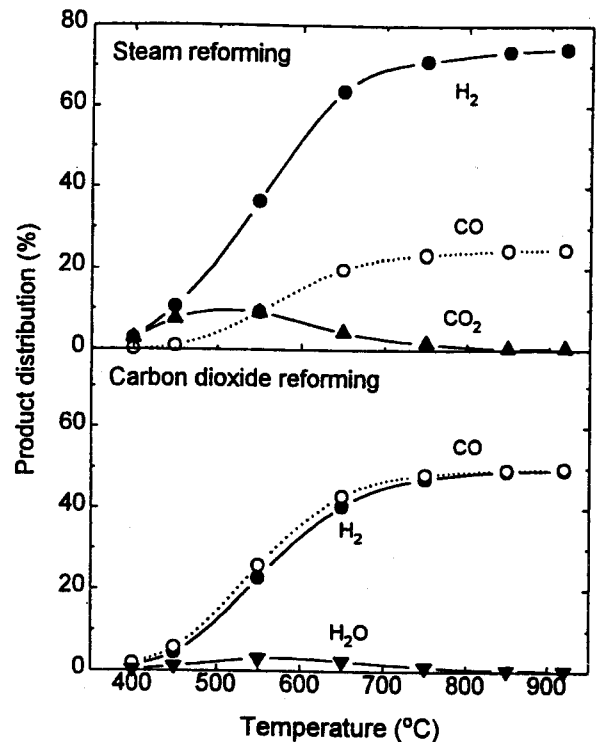


Fig. 7. Product distribution for steam and carbon dioxide reforming as a function of temperature(0.2 g cat.,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/4$ ).

값을 나타내었는데, 그 이유는 역수성가스 전환반응(reverse water gas shift reaction)에 의해 생성된 수소가 이산화탄소와 반응하여 일산화탄소가 생성되었기 때문으로 사료된다. 본 연구의 반응 온도 영역에서는 역수성가스 전환반응이 수성가스 전환반응에 비해 더 낮은 반응성을 가지므로, 소모되는 수소의 양은 그다지 크지 않아  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 이론치인 1에서 크게 벗어나지 않는 것으로 생각된다.

### 3-2. 반응 온도의 영향

촉매를 0.2 g 사용하여 공간속도 36,000 L/Kg/h와 72,000 L/Kg/h에서 각각 400-920 °C 사이의 온도 범위로 실험하였으며, 메탄과 이산화탄소(혹은 수증기)의 비는 1/1의 양론비로 공급하였다. 온도에 따

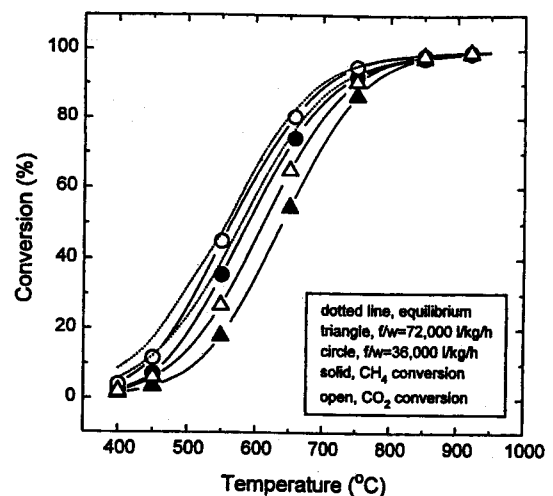


Fig. 8. The variation of conversion as a function of temperature for carbon dioxide reforming(0.2 g cat., 1 atm,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/4$ ).

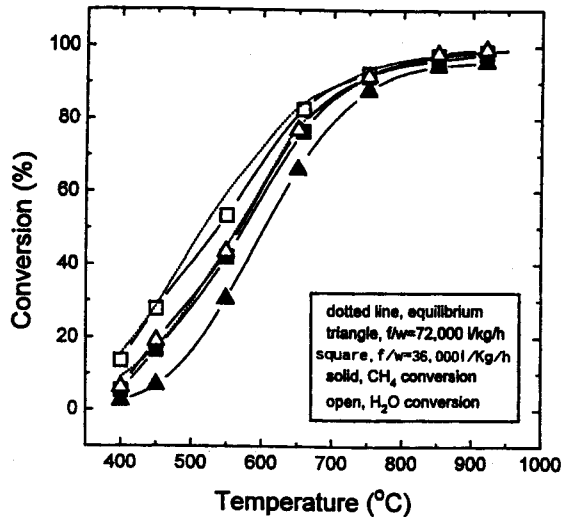


Fig. 9. The variation of conversion as a function of temperature for steam reforming(0.2 g cat., 1 atm,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/4$ ).

라 차이는 있으나 반응초기 반응물이 주입되었을 때 매우 빠른 속도로 반응기내의 온도가 떨어지는 격렬한 흡열 현상이 나타났으며, 이러한 현상은 온도가 높을수록 그리고 이산화탄소의 개질시 그 정도가 더욱 심하였다. Fig. 8과 9에 각각의 온도에 대해서 이산화탄소 개질 및 수증기 개질 반응의 메탄, 이산화탄소, 그리고 수증기의 전환율을 나타내었다. 공간속도가 36,000 L/Kg/h로 비교적 느릴 때는 두 개질 반응 모두 평형 전환율에 근접하는 높은 활성을 나타내었으나, 공간속도가 72,000 L/Kg/h로 두 배 증가하였을 때는 평형 전환율에 못미치는 활성을 나타내었다. 이산화탄소의 개질과 수증기 개질 두 반응의 경향성을 비교해 볼 때 일반적으로 메탄과 이산화탄소의 전환율의 차보다 메탄과 수증기와의 전환율의 차가 조금 더 크게 나타났는데, 이는 수증기 개질 반응에서의 부반응인 수성가스 전환 반응이 이의 역반응이며 이산화탄소 개질시의 부반응인 역수성가스 전환반응보다 주어진 반응 조건에서 우세하다는 사실에 기인한다.

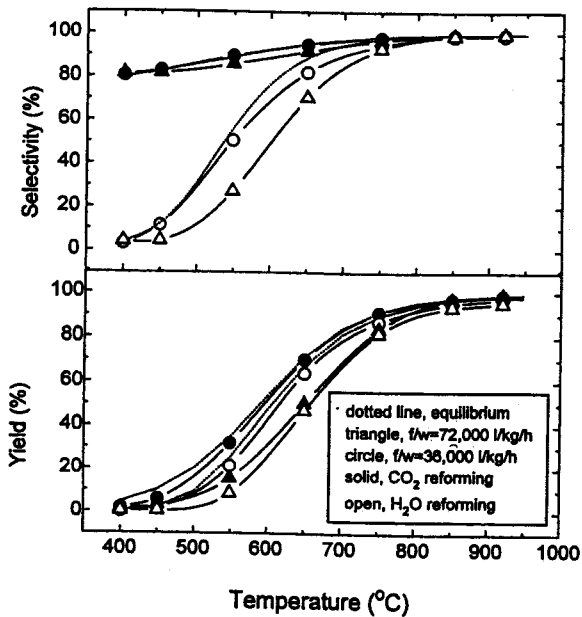


Fig. 10. The CO selectivity and yield as a function of temperature for steam and carbon dioxide reforming.

그리고 Fig. 10에 이산화탄소 개질과 수증기 개질 반응의 선택도 및 수율을 나타내었다. 수증기 개질 반응의 일산화탄소 선택도는 450 °C에서 약 650 °C까지 온도의 증가에 따라 급격히 증가하였으며, 이산화탄소의 개질 반응시의 선택도는 낮은 온도 범위에서도 80 % 이상의 높은 값을 나타내었다. 이것은 그림에 나타낸 바와 같이 온도에 따른 평형 조성의 변화가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

### 3-4. 반응 가스의 성분비 변화의 효과

메탄의 이산화탄소 개질과 수증기 개질 반응에 있어서의  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  및  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 비의 변화가 반응 활성에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 11과 12에 나타내었다. 두 반응 모두 메탄의 농도를 고정하고 실험을 행하였는데, 반응물 중의 메탄의 농도가 높거나 이산화탄소나 수증기의 농도가 높은 경우, Vernon 등[5]이 보고한 바와 같이 낮은 농도의 반응물은 높은 전환율을 나타내었다. 그러나, 그들이 주장한 것처럼  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 이 3 이상이거나 0.4 이하인 경우 상대적으로 작은 농도의 반응물의 전환율은 100 %까지 이루어지지 않는다.

수증기 개질은 반응물 중 수증기의 농도가 증가할수록 그에 반비례하여 일산화탄소의 선택도가 감소하였는데, 이때 메탄의 전환율은 증가하였으므로, 반응계 중에 생성물인 일산화탄소의 농도와 수증기 농도가 모두 높아져서 부 반응인 수성가스 전환반응을 촉진시

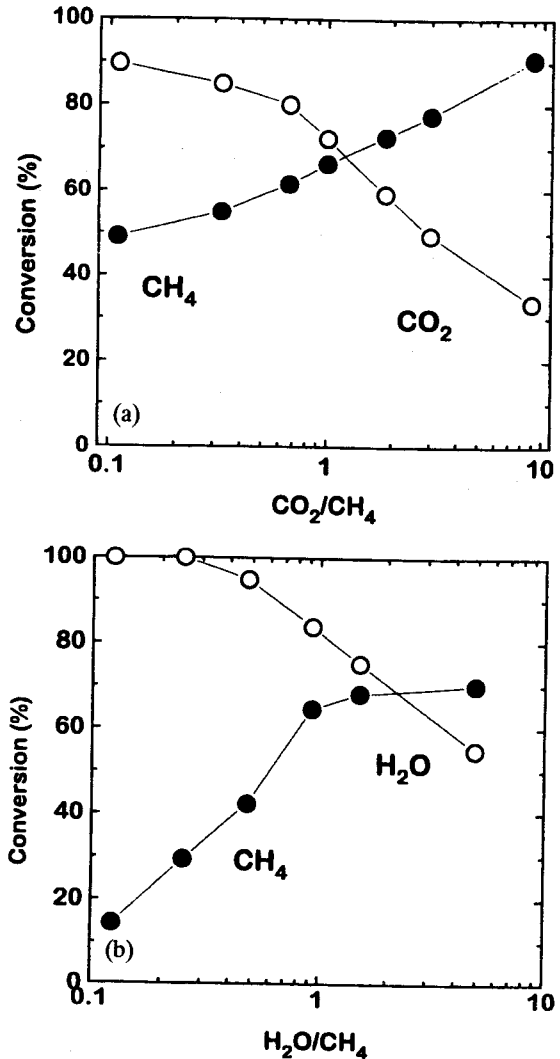


Fig. 11. The dependence of conversion on the feed gas ratio(0.25 g cat., 650 °C).

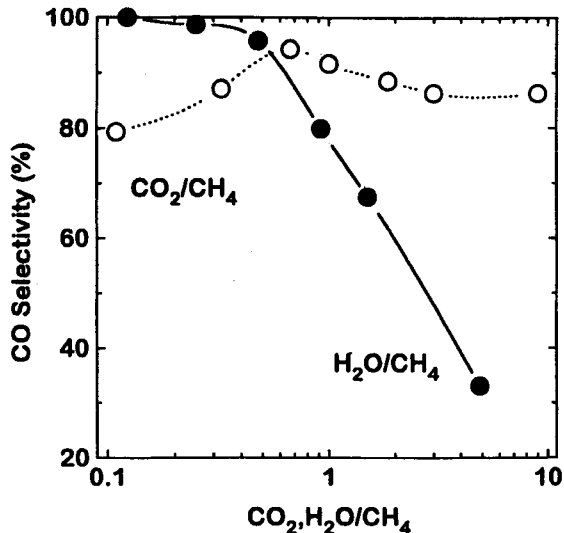


Fig. 12. The comparison of CO selectivity for feed gas ratio(0.25 g cat., 650 °C).

킨 것으로 생각할 수 있다. 반면에 이산화탄소 개질 반응의 경우에는 메탄과 이산화탄소가 양론비인 1:1로 반응하였을 때 가장 높은 일산화탄소 선택도를 보이며, 그 외에는 선택도가 낮아지는 경향을 보였다.

### 3-5. 수증기와 이산화탄소의 혼합 개질 반응

앞서 거론한 바와 같이 수증기 및 이산화탄소 개질시 생성되는  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 비는 각각 3이상 1이하의 값을 갖게 된다. 반면에, 수증기와 이산화탄소의 혼합 개질 반응을 통하여  $\text{H}_2/\text{CO}$ 비의 조절이 가능할 뿐만 아니라 수증기와 이산화탄소가 동시에 메탄과 반응할 때 이들 반응물간의 상승효과(synergy effect)를 기대할 수 있을 것으로 생각되어 수증기와 이산화탄소의 혼합 개질 반응을 실시하였다.

Fig. 13은 수증기와 이산화탄소를 동시에 개질 반응물로 적용시킨 혼합 개질 반응으로서 반응 가스의 조성비,  $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$ 에 따른 메탄의 전환율을 나타낸 결과이다. 550 °C, 650 °C의 반응 온도의 조건에서 메탄의 전환율은 이산화탄소의 함량이 증가할수록 선형적으로 서서히 감소하는 경향을 보이며, 특히 650 °C의 온도에서 이산화탄소가 반응물로서 공급되었을 때 순수한 수증기 개질에 비해 큰 전환율의 감소를 나타내었으며, 반응물 중 이산화탄소의 성분이 점차 많아짐에 따라 완전한 활성의 감소를 볼 수 있다. 반응온도가 750 °C 일 때 반응물 조건에 따라 활성 변화는 뚜렷한 경향을 보이지 않는데, 이러한 까닭은 열역학적으로 700 °C 이상의 온도 범위에서 순수한 두 개질 반응의 평형 전환율은 큰 차이가 없는 때문으로 생각된다(Fig. 14 참조). 그러나, 실험에서 포화기 내부 증류수의 온도별 수증기압에 의해 결정되어진 수증기의 함량은 어느 정도 편차를 가지므로 메탄과의 반응물 몰비는 다소의 오차가 있을 수 있으며, 반응 결과를 해석할 때 이를 고려해야 한다. 한편 Qin 등[12]이 보고한 Rh, Ru, Pt 등의 귀금속계 촉매 상에서 혼합 개질 반응의 연구 결과에 의하면, 이산화탄소와 수증기의 혼합 개질시 수증기 개질은 물론 순수한 이산화탄소 개질 반응과 달리 열역학적으로 계산된 평형 활성에서 매우 떨어진 메탄 활성을 보였으며 이러한 원인으로 그들은 수증기 혹은 이산화탄소에 의해 금속 표면이 blocking되었기 때문으로 설명하였다.

Fig. 13에서 보는 바와 같이 수증기를 이산화탄소로 점차 치환해 갈 때 메탄의 전환속도가 다소 감소하는 것은 혼합 개질 반응시 이

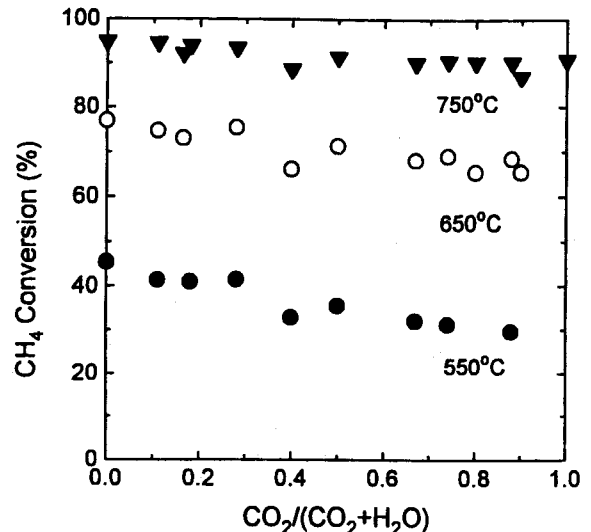


Fig. 13. The conversion of  $\text{CH}_4$  as a function of feed gas composition(0.2 g cat.,  $\text{CH}_4/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})/\text{He}=1/1/4$ ).

산화탄소와 수증기의 표면 반응은 서로 독립적으로 거의 동시에 이루어지며, 두 반응물간의 상호작용으로 인한 상승효과나 저해효과는 없는 것으로 사료된다. 즉 아래에 나타낸 바와 같이 이산화탄소와 물의 해리 반응은 혼합 개질 반응시에도 각각 독립적으로 일어나서 [식 (7)과 (8)] 각자의 해리속도에 의해 표면 산소 원자를 생성하고, 생성된 산소와 메탄의 반응으로 일산화탄소와 수소가 생성되므로 [식 (9)] 두 반응물간의 상호작용에 의한 상승효과는 없는 것으로 생각된다.

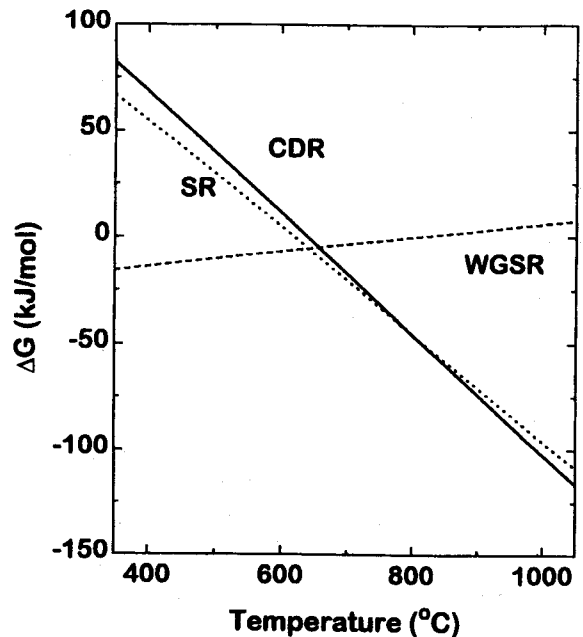


Fig. 14. Variation of standard Gibbs free energy on temperature for steam reforming(SR), carbon dioxide reforming(CDR), and water gas shift reaction(WGSR).

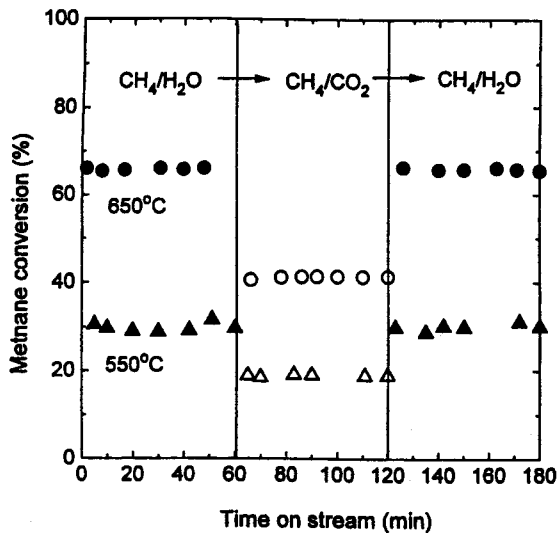


Fig. 15. The effect of changing reactant between  $H_2O$  and  $CO_2$  in methane reforming (0.2 g cat.,  $F/W=72,000$  L/Kg/h).

Fig. 15는 반응온도 650 °C와 550 °C의 공간속도 72,000 L/Kg/h의 반응 조건에서 60분을 주기로 반응물을 수증기 → 이산화탄소 → 수증기의 순으로 변화시켰을 때의 메탄 전환율을 나타내었다. 개질 반응의 반응물이 수증기에서 이산화탄소, 수증기로 교체되었을 때 메탄의 전환율은 각각 순수한 개질 반응의 고유의 성질을 띠었으며, 두 반응간의 겹침(coupling) 현상은 나타나지 않았음을 고려해 볼 때, 수증기 개질과 이산화탄소 개질 반응은 서로 독립적인 반응으로 간주될 수 있으며, 이는 Fig. 13의 결과와도 일치한다.

#### 4. 결 론

상업용 니켈계 수증기 개질 촉매인 ICI 46-1을 사용하여 메탄의 이산화탄소 개질 반응을 수행하여 수증기 개질 반응과 비교 실험을 한 결과 다음과 같은 사실을 확인하였다.

이산화탄소 개질 반응은 수증기 개질에 비하여 낮은 메탄의 전환율을 보이나 높은 일산화탄소의 선택도의 영향으로 더 높은 일산화탄소 수율을 나타내었다. 수증기 개질 반응에서는 장시간 운전에도 촉매의 비활성화가 거의 일어나지 않은 반면에, 이산화탄소 개질에서는 주로 코크의 생성에 의한 것으로 사료되는 촉매의 비활성화 현상이 관찰되었다. 또, 수증기 개질에서는 합성가스의 비( $H_2/CO$ )가

이론치인 3보다 큰 값을 나타내었는데 반하여, 이산화탄소 개질에서는 이론치 1에 약간 못미치는 값을 나타내었다. 공간 속도가 느릴 때는 두 개질 반응 모두 400-800 °C의 온도 범위에서 평형 전환율에 가까운 값을 나타내었으나, 공간속도가 증가하였을 때는 평형 전환율에 다소 못미치는 값을 나타내었다. 그리고, 반응물의 조성비를 변화시켰을 때 이산화탄소 개질보다 수증기 개질 반응이 더 큰 전환율의 변화를 나타내었으므로, 수증기 개질 반응이 반응물의 조성에 더 큰 영향을 받는다는 사실을 확인하였다. 이산화탄소와 수증기를 동시에 사용한 혼합 개질 반응에서는 메탄의 개질 반응이 이산화탄소와 수증기의 각각의 독립적인 표면 반응을 통해서 이루어진다는 것을 알 수 있었고, 이는 반응물을 수증기에서 이산화탄소로, 이산화탄소에서 다시 수증기로 변화시키면서 행한 실험결과에서도 확인할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 포항산업과학연구원, 포항공대 환경공학부, 한국전력 및 KIST의 연구비 지원으로 이루어졌습니다.

#### 참고문헌

1. Gushee, A. T.: *Chemtech*, 470(1989).
2. 이상열, 이재성: *Chemical Industry & Technology*, 225(1993).
3. Ashcroft, A. T., Cheetham, A. K., Green, M. L. H. and Vernon, P. D. F.: *Nature*, **352**, 225(1991).
4. Richardson, J. T. and Paripatyadar, S. A.: *Appl. Catal.*, **61**, 293 (1990).
5. Levy, M., Levitom, R., Meirovich, E., Segal, A., Rosin, H. and Rubin, R.: *Sol. Energy*, **48**(6), 395(1992).
6. Vernon, P. D. F., Green, M. L. H., Cheetham, A. K. and Ashcroft, A. T.: *Catal. Today*, **13**, 417(1992).
7. Gadalla, A. M. and Bower, B.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 3049(1988).
8. Satterfield, C. N.: "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", McGraw-Hill Inc., New York, 479(1991).
9. Osaki, T., Masuda, M. and Mori, T.: *Catal. Lett.*, **29**, 33(1994).
10. Rostrup-Nielsen, J. R.: *J. Catal.*, **27**, 343(1972).
11. Dent, F. J. and Cobb, J. W.: *J. Chem. Soc.*, **2**, 1903(1929).
12. Qin, D. and Lapzewicz, J.: *Catal. Today*, **21**, 551(1992).