

제자리 연소에 의한 열공급을 통한 메탄의 CO₂ 개질

공상준 · 정태섭 · 이상진 · 윤기준[†]

성균관대학교 화학공학과

(2001년 8월 27일 접수, 2001년 11월 19일 채택)

CO₂ Reforming of Methane with Heat Supply by In Situ Combustion

Sang Jun Kong, Tae Sup Chung, Sang Jin Lee and Ki June Yoon[†]

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

(Received 27 August 2001; accepted 19 November 2001)

요 약

메탄 연소-CO₂ 개질반응은 흡열반응인 CO₂ 개질과 발열반응인 메탄 연소가 함께 일어남으로서 촉매층 온도강하가 완화될 것을 기대할 수 있다. Al₂O₃에 담지된 Pt, Ni, Ce 등의 촉매작용을 조사하였는데, 활성성분으로서의 백금은 메탄연소에서 뿐만 아니라 메탄의 CO₂ 개질과 수증기 개질에서도 효과적이다. 그러나 촉매성분의 함침순서가 활성에 큰 영향을 미쳤다. 본 반응은 메탄 연소가 먼저 일어나고 그 다음으로 메탄의 CO₂ 개질과 수증기 개질이 일어난다고 추론된다. 조사한 촉매 중에서 Ce-Ni-Pt/Al₂O₃ 촉매가 가장 좋은 성능을 보여주었는데, CH₄ 20%, O₂ 5%, CO₂ 10%로 공급한 경우 800 °C에서 93%의 CO₂ 제거율과 98%의 CO 수율을 얻었다. 메탄 및 산소의 공급량을 증가시키에 따라 메탄전환율과 CO₂ 제거율은 감소하였고 온도강하 방지효과는 기대만큼 나타나지 않았다. CO₂ 제거율이 높을 때에 10-30 °C의 온도강하가 관찰되었다.

Abstract – In this work, CH₄ combustion-CO₂ reforming was investigated. In this reaction system, CO₂ reforming which is an endothermic reaction occurs together with CH₄ combustion which is an exothermic reaction and thus it is anticipated that the temperature lowering of the catalyst bed would be alleviated. The catalytic actions of Pt, Ni and Ce supported on Al₂O₃ were investigated, and Pt was found to be a very active catalyst for the combustion of the methane as well as for CO₂ reforming and steam reforming of methane. It was shown that the sequence of impregnation of the catalyst constituents affected the activity significantly. In the CH₄ combustion-CO₂ reforming, it is inferred that the combustion occurs in the first place and the CO₂ reforming as well as steam reforming follow it. Among the catalysts tested, a Ce-Ni-Pt/Al₂O₃ catalyst showed the best result: at the CH₄ : O₂ : CO₂ feed ratio of 20 : 5 : 10 and at 800 °C, 93% of CO₂ removal and 98% of CO yield were obtained. As the feed rates of CH₄ and O₂ increased, the methane conversion and CO₂ removal ratio were decreased but the lowering of the catalyst bed temperature was not reduced significantly contrary to the expectation. When the extent of CO₂ reforming was high, it was observed that the measured bed temperature was lower by 10-30 °C than that when no reaction occurred.

Key words: Reforming, Methane, Carbon Dioxide Removal, Combustion, Syngas

1. 서 론

지구 온난화(global warming) 현상은 1860년 이래 급속도로 진행되면서 최근 생태계와 인류의 생존까지도 위협하고 있다. 이와 같이 지구촌 곳곳에서 기상재앙을 일으키고 있는 온실가스(greenhouse gases)가 이제 온난화 파괴현상에서도 주범이라고 세계기상기구(WMO; World Meteorological Organization)는 보고했다[1]. 국제적인 노력으로 온난화 파괴를 야기하는 화학물질은 더 이상 늘지 않고 있지만 온실가스의 영향으로 온난화가 차가워지면서 온난화 주위에 형성된 구름이 화학작용을 일으켜 염소를 활성화시키고 결국 온난화 파괴현상이 가속화된다고

설명하였다. 1992년 브라질 리우에서 체결한 “기후변화협약” 이후, 환경문제에 대한 세계적인 관심과 보다 엄격한 온실가스 발생 규제가 현실화되어 감에 따라, 지구 온난화의 55% 이상 영향을 주는 것으로 알려진 이산화탄소 방출을 억제 또는 제거하거나 유용한 화합물로 전환하는 기술 개발이 시급한 실정이다[2].

CO₂의 방출 저감기술은 분리포집, 생물공학, 광화학, 화학적 처리 등 여러 가지가 있는데, 그 중 화학적 처리 방법의 하나로서 메탄의 이산화탄소를 이용한 개질(CO₂ reforming of methane) 또는 건식 개질(dry reforming) 반응을 이용하면 CO₂ 방출의 저감과 더불어 합성가스(H₂/CO, 이론비=1)를 얻어 탄소자원을 재활용할 수 있다[3, 4]. 그런데 메탄과 CO₂만을 사용하여 합성가스를 얻는 반응은 매우 높은 흡열반응이므로 공정 전체로 보아서 열 공급이 불가피하며, 열 공급을 받기 위해서는 다른 곳에서 CO₂가 또 방출된다는 문제점이 있다. 이러한 문제

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kijoon@skku.ac.kr

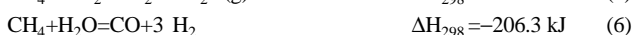
짐을 해결하는 방법으로서, 메탄 및 CO₂와 더불어 산소를 함께 공급하면 반응기 내에서 메탄의 일부가 제자리 연소(*in-situ combustion*)하여 발생된 열로서 반응기 내의 온도가 떨어지는 것을 막을 수 있거나 또는 원료를 낮은 온도로 공급하여도 내부에서 온도가 상승하여 적절히 높은 반응온도가 유지되기를 기대할 수 있다[5]. 이 경우 복잡한 외부 가열 장치가 최소화되는 이점과 더불어 메탄의 연소에서 생성되는 H₂O와 CO₂는 역시 메탄과 개질 반응을 일으켜 CO와 H₂가 생성되므로 CO₂와 H₂O의 배출은 실제로 크게 줄어들게 된다. 특히 연소에서 생성된 H₂O는 메탄의 수증기 개질(*steam reforming of methane*)에 의해 CO와 H₂가 되므로 H₂/CO비를 높이는 효과가 있다. 즉, 메탄의 수증기 개질에 의해 나오는 이론적 H₂/CO 비는 3이므로 전체적으로 나오는 H₂/CO 비는 1보다 더 크게 되고 또 그 비의 조절이 어느 정도 가능하므로 이 기체를 다음 단계에서 활용하는데 메탄의 CO₂ 개질 반응만 수행하는 것보다 더 유리한 것도 또 다른 이점이다.

앞에서 언급한 Inui 등[5]은 Ni-Ce₂O₃-Pt-Rh의 네 가지 성분을 알루미늄이나 코팅된 세라믹섬유에 함침시키고, 이 섬유를 두께 1 mm의 판 형태로 만들어서 반응기 내에 삽입하여 반응을 수행하였다. CH₄/CO₂ 비를 1로 하고 추가로 산소와 에탄 또는 프로판올 같이 공급하여 제자리 연소가 일어나게 한 경우, 전기로 온도(설정온도)가 350 °C 이상에서는 촉매층 온도가 설정온도보다 대략 200 °C 이상 높게 나타났고 그 결과로 설정온도가 낮아도 불구하고 메탄의 전환율이 높게 나왔다고 보고하였다. 그러나 이 경우 CH₄/CO₂ 공급비가 1이므로 에탄이나 프로판의 연소에 의해 생성되는 CO₂는 실질적으로 제거되지 않고 배출된다. 한편, CH₄/CO₂ 공급비를 3.5로 한 경우에 대해서는 연소에 의해 생성된 CO₂가 상당히 제거되지만 전기로 온도와 촉매층 온도의 차이가 얼마인지를 밝히지 않았다. 또한 사용한 네 가지 촉매 성분 각각이 어떤 역할과 성능을 가지는 지도 명확히 밝히지 않았다.

CO₂ 방출을 줄이면서 유용한 합성가스를 얻고 공정에 필요한 열 공급을 최소화하기 위한 본 연구의 주요 요소는 우선 촉매선정이다. 여기서 사용될 촉매는 메탄의 이산화탄소 개질 및 수증기 개질에 성능이 좋고 동시에 메탄의 완전연소가 이산화탄소 개질 반응과 동시에 또는 더 빨리 일어나게 하는 기능을 가져야 한다. 따라서 촉매는 역할이 다른 여러 가지 구성성분으로 적절히 조합되어야 할 것으로 생각한다. 본 연구에서는 메탄 연소-CO₂ 개질반응이 여러 가지 성분으로 구성된 촉매에 의해 여러 가지 반응이 일어나는 복잡한 계이므로 사용된 각각의 촉매 성분이 어떻게 작용하는가를 조사하였다. 담체로는 분말형태의 알루미늄을 사용하였고 활성성분으로는 니켈과 백금, 기타 첨가제로 세리아를 사용하였다. 활성성분을 달리하여 제조한 촉매에 대해, 먼저 메탄 연소에 대하여 촉매성능을 살펴보고 본 반응인 메탄 연소-CO₂ 개질반응을 수행하여 촉매의 성능 및 이때의 촉매층 온도 상승/하강 정도를 조사하고 CO₂ 제거율과 합성가스 수율이 우수한 최적의 반응조건을 찾고자 공급기체의 조성을 달리하여 보았다.

2. 열화학적 고찰

본 연구에서 일어나는 여러 가지 주요 반응에 대한 열화학은 다음과 같다.



메탄의 CO₂ 개질반응 (4)는 640 °C 이상에서 ΔG° 가 음의 값을 가지며 CO₂ 개질시 부반응인 수성가스화 반응 (1)과 Boudouard 반응 (2)는 각각 815 °C 이하와 710 °C 이상에서 $\Delta G^\circ < 0$ 이다. 따라서 CO₂ 개질 반응시 코크 생성 부반응 (3)이 억제되고 합성가스로의 전환이 우세해지기 위해서는 700-800 °C 이상의 고온이 필요하다. 메탄의 수증기 개질 반응 (6)은 610 °C 이상에서 $\Delta G^\circ < 0$ 이며, 반응온도 700 °C에서는 수증기 개질과 함께 수성가스 전환반응, 메탄의 탄소형성 반응 (3)이 유리하게 일어난다.

연소 반응과 개질반응이 결합하여 최종 생성물로서 이상적으로 CO와 H₂만 생성된다고 할 때 반응 (7)에서 x가 약 7 이상이 되어야 전체적으로 발열반응이 되며 이때 H₂/CO 비는 16/9(=1.78) 이상 된다. 이는 메탄의 CO₂ 개질만 일어나는 경우(H₂/CO=1)보다 더 높으므로 합성가스의 활용도가 넓게 된다. 그러나 실제에서는 화학평형 때문에 메탄의 전환율은 한계가 있고, CO₂도 완전히 제거될 수는 없다. 이에 대해서는 결과 및 고찰 부분에서 간략히 언급할 것이다.

3. 실험

3-1. 촉매 제조

담체로 사용한 γ -알루미나(Strem Chemicals 13-2550, 1/8 inch cylindrical pellets)는 분쇄하여 40-80 mesh 크기를 골라 400 °C에서 2시간 건조시킨 후 사용하였다. 촉매는 알루미나를 담체로 하여 전기체의 수용액을 사용하여 건식함침법(*dry impregnation=incipient wetness method*)으로 제조하였다. 각 성분의 전기체로는 염화백금산(H₂PtCl₆ · xH₂O, Aldrich Chem., assay 40% Pt), 질산니켈[Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Shinyo Pure Chem., assay 97% Ni], 질산세리움[Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, Yakuri Pure Chem., assay 98% Ce]을 사용하였다.

촉매 제조 시, 2성분 이상 담지시킬 때는 순차적으로 함침시켰으며, 한 번 함침시킨 뒤에는 110 °C에서 12시간 건조시킨 다음 500 °C에서 4시간 소성 후 다음 함침을 수행하고 같은 방법으로 건조, 소성 처리를 반복하였다.

단독 활성성분촉매로 (5)Ni/Al₂O₃, (10)Ni/Al₂O₃, (1)Pt/Al₂O₃를 제조하였는데, 여기서 괄호 안 숫자는 wt%를 나타낸다. 2성분촉매는 (5)Ce₂O₃-(10)Ni/Al₂O₃ 그리고 (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃, (1)Pt-(5)Ce₂O₃/Al₂O₃인데 전자는 세리아를 먼저 담지시키고 다음에 백금을 담지시킨 촉매이며, 후자는 담지 순서가 반대이다. 또한 Pt와 Ce₂O₃를 공함침시킨 촉매도 제조하였는데, 이 촉매는 (5)Ce₂O₃-co-(1)Pt/Al₂O₃로 나타내기로 한다. 3성분 촉매로는 (5)Ce₂O₃-(10)Ni-(1)Pt/Al₂O₃를 제조하였고, 각 성분 담지 순서는 나타낸 순서 대로이다.

3-2. 반응실험

반응실험은 전형적인 흐름식 관형반응기를 사용하여 수행하였다. 반응관은 8 mm ID 석영관이며 중간이 약간 좁아지게 가공하여 수직으로 설치하였고, 상부로부터 열전대를 삽입하여 촉매층의 온도를 측정하였으며 외부의 관형 전기로로 온도를 조절하였다. 이때 촉매층의 실제 온도를 측정하기 위해 삽입된 열전대의 위치에 따라 측정되는 촉매층의 온도가 차이므로 열전대 위치를 일정하게 고정하였다. 다음으로 반응관 중간에 석영솜을 받치고, 촉매를 충전한 후 수소를 흘리면서 700 °C에서 2시간 촉매를 활성화시켰다. 반응기체(메탄, 산소, CO₂)는 mass flow controller를 거쳐 공급되며, 회석기체로는 헬륨을 사용하였다. 반응기를 나온 기체는 CaCl₂ 수분 흡수 트랩을 거친 다음 헬륨을 carrier gas로 하는 2대의 gas chromatograph(GC)로 분석되는데, 하나는 Haysep Q column을 장착하여(H₂+CO+O₂), 메탄, CO₂ 등을 분석하였고, 다른 하나는 Carboxen 1004 column을 장착하여 H₂, CO, O₂, 메탄 등을 분석하였다.

메탄의 연소실험에서는 메탄에 대하여 이론 산소를 공급하였고, 공급

메탄 조성은 폭발한계 이하인 9%로 하였다. 메탄 연소- CO_2 개질 반응 실험에서 메탄 : 산소 : CO_2 비는 $(1+x):(0.5x):1$ 로 하였고, 공급기체 조성은 $x=1$ 일 때 메탄 20%, 산소 5%, CO_2 10%, 나머지는 헬륨이었고, x 가 4, 7일 때 각각의 메탄 조성은 25, 32%이었다. 사용한 촉매의 양은 0.3 g 이었고, 공급기체 전체 유량은 $100 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{min}$ 이었다. 각각의 반응 실험은 동일한 촉매에 대해 설정온도를 변화시키면서 촉매성능 평가 실험을 수행하였고, 각 설정온도마다 반응기체를 흘린 후 충분한 시간을 주어(30분-1시간) 반응이 정상상태에 도달한 후에 분석하였다.

3.3. 수소 화학흡착 실험

촉매표면의 수소 화학흡착량과 금속의 노출분율을 구하기 위하여 Micrometrics ASAP-2010으로 수소 화학흡착 실험을 수행하였다. 촉매 전 처리로 400°C 에서 7시간 수소를 $50 \text{ cc}/\text{min}$ 으로 흘려주면서 환원시켰다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 메탄의 연소

제조한 여러 가지 촉매에 대하여 메탄의 연소 특성을 살펴 본 결과는 다음과 같다. 연소반응은 심한 발열반응이므로 어느 순간 발화가 일어나면 전화율이 갑자기 높아지고 촉매의 온도조절이 불가능하며, 전화율이 어느 정도 이상 높으면 촉매의 온도가 외부 설정온도보다 상당히 높아진다. 따라서 촉매의 실제온도는 알기 어려우므로 이하에서 말하는 반응온도는 별다른 말이 없으면 설정온도(set bed temperature, 외부 전기기로 조절하려고 했던 온도 즉, 반응이 일어나지 않을 때의 온도)를 말한다.

Fig. 1은 제조한 여러 촉매들에 대한 메탄의 연소특성을 보여준다. 백금 단일 성분인 (1)Pt/ Al_2O_3 촉매의 경우 발화점(ignition point)은 325°C 이다. 그러나, 세리아-백금 순으로 합침시킨 (5) Ce_2O_3 -(1)Pt/ Al_2O_3 촉매의 경우에는 210°C 에서 발화되어 97% 이상의 메탄전화율을 보였다. 이것은 세리아가 산소 저장능이 있어서 백금입자에게 활성산소를 원활히 공급하여 연소가 촉진된 결과, 발화점이 (1)Pt/ Al_2O_3 촉매의 경우보다도 115°C 정도 낮아졌다고 생각된다. 반면에 백금-세리아 순으로 합침시킨 (1)Pt-(5) Ce_2O_3 / Al_2O_3 촉매의 경우 약 500°C 에서부터 연소반응이 시작되어 700°C 에서 90% 이상의 메탄전화율을 나타내었고 급격한

발화현상은 관찰되지 않았다. 그 이유는 백금을 담지시킨 후에 세리아를 담지시켰기 때문에 세리아가 백금을 상당 부분 덮어버리기 때문이라고 생각한다. 다른 연구에서도 백금을 담지시킨 후 세리아를 담지시킨 촉매에서 노출된 백금 표면적이 줄어든다고 보고된 바가 있다[6]. 즉, 2성분 이상의 촉매에서는 담지 절차가 촉매성능에 큰 영향을 미칠 것을 말해 주며, 이것이 현저히 낮은 연소활성으로 나타났다. 그리고, 세리아, 백금을 공합침시킨 (5) Ce_2O_3 -co-(1)Pt/ Al_2O_3 촉매의 경우에는, Pt/ Al_2O_3 촉매보다 100°C 정도 높은 425°C 에서 발화점이 관찰되었다. 니켈 단일성분의 (10)Ni/ Al_2O_3 촉매인 경우에 뚜렷한 발화현상은 관찰되지 않았고 400°C 에서부터 연소반응이 시작되어 700°C 이상에서 90% 이상의 메탄전화율을 나타내었다. 또한 세리아-니켈 순으로 합침시킨 (5) Ce_2O_3 -(10)Ni/ Al_2O_3 촉매의 경우에서도 뚜렷한 발화현상 없이 400°C 에서 연소반응이 시작되어 니켈 단일성분 촉매의 경우보다 다소 낮은 메탄전화율을 나타내다가 750°C 에서는 100%의 메탄전화율을 보였다.

백금이 함유된 촉매와는 달리 Ni의 경우 세리아의 존재로 인하여 연소가 촉진되지 않았는데, 그 이유는 분명하지는 않지만 니켈의 연소 활성이 백금보다는 현저히 떨어지므로 세리아에 의한 산소공급이 있다고 하더라도 기상에서 직접 흡착되는 산소와 비교하여 그 효과는 미미한 것으로 생각된다. 한편, Tiernan과 Finlayson[6]은 Pt-Ce 간에는 상호작용이 강하여 Pt는 +4가에서 0가로 완전히 환원되지 않고 +2가로 존재하게 되어 연소 활성이 크게 향상된다고 하였는데, 반면 Ni의 경우는 Ni-Ce 상호작용이 있다면 Pt보다 환원되기가 더 어려운 Ni의 환원을 억제하므로써 오히려 연소 활성 향상에 다소 부정적인 영향을 미칠 것으로 생각된다.

이상의 결과를 살펴보면, 특히 백금이 함유된 촉매[(1)Pt-(5) Ce_2O_3 / Al_2O_3 는 예외]에 의한 발화점은 상당히 낮았다. 따라서 메탄 연소-메탄의 CO_2 개질에서는 메탄이 먼저 완전 연소될 것이라고 판단할 수 있으며, 이때 생긴 H_2O 와 CO_2 가 메탄과 개질 반응을 일으킬 것으로 추론된다.

4.2. 메탄 연소-메탄의 CO_2 개질

4.2-1. 합침순서의 영향

메탄 연소-메탄의 CO_2 개질에서 합침순서(순차적 합침법, 공합침법)에 따른 촉매활성의 영향을 알아보기 위해, 세리아-백금의 순서인 (5) Ce_2O_3 -(1)Pt/ Al_2O_3 촉매와 백금-세리아의 순서인 (1)Pt-(5) Ce_2O_3 / Al_2O_3 촉매 그리고 세리아와 백금을 공합침시킨 (5) Ce_2O_3 -co-(1)Pt/ Al_2O_3 촉매의 활성을 측정하여 비교하여 보았다. 메탄의 전화율은 (공급한 메탄 몰 수 - 남은 메탄 몰 수)/(공급한 메탄 몰 수)로, CO_2 배출비는 (배출되는 CO_2 몰 수)/(공급한 CO_2 몰 수)로, CO수율은 (생성된 CO 몰 수)/(공급한 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 몰 수)로 정의하였다.

(5) Ce_2O_3 -(1)Pt/ Al_2O_3 촉매, (1)Pt-(5) Ce_2O_3 / Al_2O_3 촉매와 (5) Ce_2O_3 -co-(1)Pt/ Al_2O_3 촉매, 이상 세 촉매에 대하여, Fig. 2에 촉매층 설정온도에 따른 메탄전화율과 CO 수율을 나타내었고 Fig. 3에는 촉매층 설정온도에 따른 CO_2 배출비(discharge/input ratio)와 ΔT 를 나타내었다. 여기서 ΔT 는 측정된 촉매층 온도와 설정온도간의 온도차를 말하며, 측정된 촉매층 온도는 촉매 담체 입자와 그 사이 공간으로 구성된 촉매층에 삽입된 열전대로 측정된 온도를 말하는데 담체 입자의 온도, 더욱이 그 속에 담지된 금속 입자의 온도를 정확히 나타내는 것은 아니다. 단지 ΔT 는 설정온도와 실제 촉매 온도 사이의 차이가 어느 정도 큰지를 나타내는 척도로서 이해되어야 한다.

먼저, (5) Ce_2O_3 -(1)Pt/ Al_2O_3 촉매에 의한 결과를 살펴보면 다음과 같다. 약 350°C 에서 메탄전화율이 급상승하는 급격한 반응이 일어나는데, 이때 CO_2 배출비도 따라서 급격하게 상승하고 ΔT 도 크게 증가하므로, 350°C 에서 일어나는 급격한 반응은 완전연소 때문임을 알 수 있다. 350°C 이상에서는 메탄전화율과 CO 수율은 서서히 증가하여 750°C 에서 각

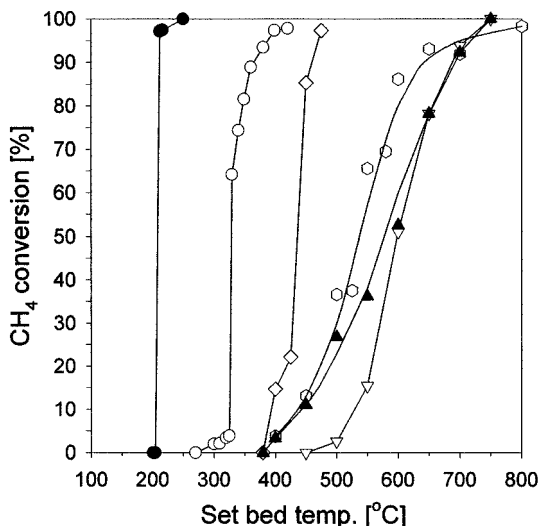


Fig. 1. CH_4 conversion vs. set bed temperature over various catalysts in CH_4 combustion($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He}=18:9:73$); ●: (5) Ce_2O_3 -(1)Pt/ Al_2O_3 ; ○: (1)Pt/ Al_2O_3 ; ◇: (5) Ce_2O_3 -co-(1)Pt/ Al_2O_3 ; □: (10)Ni/ Al_2O_3 ; ▲: (5) Ce_2O_3 -(10)Ni/ Al_2O_3 ; ▽: (1)Pt-(5) Ce_2O_3 / Al_2O_3 .

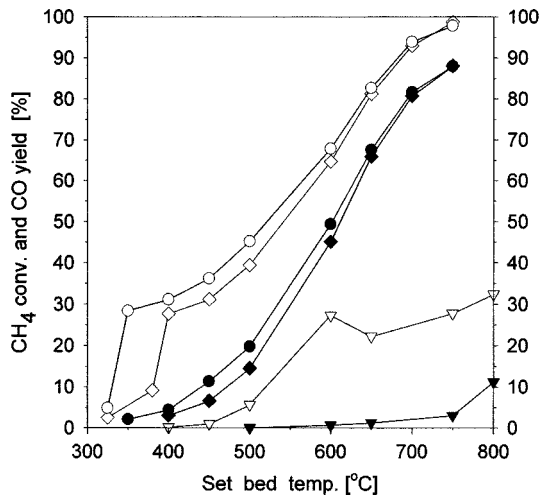


Fig. 2. CH₄ conversion(open symbols) and CO yield(closed symbols) vs. set bed temperature in CH₄ combustion-CO₂ reforming [CH₄:O₂:CO₂:He=25:10:5:60(x=4)]; ●, ○: (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃; ▼, ▽: (1)Pt-(5)Ce₂O₃/Al₂O₃; ◆, ◇: (5)Ce₂O₃-co-(1)Pt/Al₂O₃.

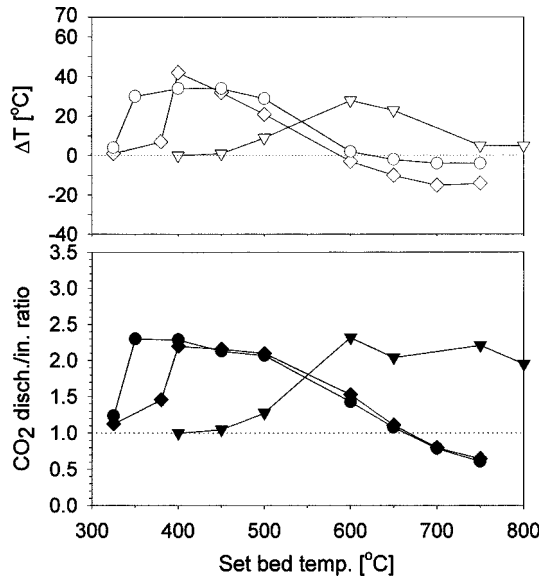


Fig. 3. ΔT(open symbols) and CO₂ discharge/input ratio(closed symbols) vs. set bed temperature in CH₄ combustion-CO₂ reforming [CH₄:O₂:CO₂:He=25:10:5:60(x=4)]; ○, ●: (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃; △, ▲: (1)Pt-(5)Ce₂O₃/Al₂O₃; □, ■: (5)Ce₂O₃-co-(1)Pt/Al₂O₃.

각 97.8%와 88.0%를 나타내었고, 반면에 CO₂ 배출비는 서서히 감소하여 700 °C에서 0.79, 750 °C에서는 약 0.61 즉, 39%의 CO₂ 제거율을 나타내었다. 또한 ΔT는, 개질반응이 일어나는 정도가 높아질수록 CO₂ 배출비와 유사한 경향으로 감소하다가, 약 620 °C 이상에서는 ΔT가 음의 값을 가지는데 이때부터 개질반응이 일어나는 정도가 상당히 높아서 총괄적으로 보면 흡열과정이 되기 때문이며 750 °C에서는 약 -4 °C의 온도차를 나타내었다.

다음으로, 앞의 촉매와 합침 순서가 반대인 (1)Pt-(5)Ce₂O₃/Al₂O₃ 촉매의 결과를 살펴보면 다음과 같다. 메탄전화율은 500-600 °C 부근에서 다소 증가하였을 뿐 800 °C에서도 32.5%의 낮은 전화율을 보였다. 500-600 °C 부근의 반응은, 완전연소 반응의 결과로써, 메탄의 연소 결과(Fig. 1)와 일치한다. CO 수율 역시 800 °C에서 11.2%의 아주 낮은 결과를

보였다. CO₂ 배출비를 살펴보면, 600 °C까지는 점차 상승하다가 이후 2.0 정도의 CO₂ 배출을 나타내어 CO₂ 저장에는 큰 효과가 없었다. 즉 이 촉매에서는 메탄의 연소반응만 주로 일어나고 600 °C 이상에서도 CO₂ 개질반응은 별로 일어나지 않음을 알 수 있었다. 그 결과 ΔT가 800 °C에서도 양의 값을 나타내었다.

끝으로, 세리아와 백금을 공합침시킨 (5)Ce₂O₃-co-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매의 경우는 (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매보다 메탄전화율이 다소 높은 온도에서 급격한 상승이 일어난 점을 제외하고는 메탄전화율, CO 수율이나 CO₂ 배출비의 차이가 크게 나지 않았다. ΔT는 (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매보다 50 °C정도 높은 온도인, 즉 메탄연소 결과로 예견할 수 있는, 400 °C에서부터 ΔT가 급격히 상승하였으나 600 °C 이상에서 음의 값을 갖기 시작하여 750 °C에서 ΔT가 -14 °C로 온도 하강 정도가 다소 크게 나타났다. 이것은 CO₂ 개질반응이 별로 일어나지 않은 (1)Pt-(5)Ce₂O₃/Al₂O₃ 촉매의 경우를 제외하고 (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃, (5)Ce₂O₃-co-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매를 사용한 경우에 600 °C 이상이 되면 개질반응이 점차 많이 일어나서 총괄적으로 보면 흡열과정이 되기 때문이다.

한편, 서론에서 언급한 바와 같이 Inui 등[5]은 연소반응이 개질반응과 조합되어 일어나게 한 경우, 설정온도가 350 °C 이상이 되면 촉매층 온도가 설정온도보다 200 °C 이상 높게 측정되었다고 보고하였다. 그러나 이때의 공급물 조성은 CH₄:CO₂:C₂H₆:O₂:N₂=10:10:5:17.5:57.5 (CH₄/CO₂=1)이었는데, 이상적인 반응이 일어나서 최종생성물로 CH₄와 CO₂에서 CO와 H₂만 생성되고 C₂H₆와 O₂에서 CO₂와 H₂O만 생성된다고 가정하면, 열화학적으로 볼 때 전체적으로 발열과정이므로 ΔT의 상승이 가능하나 에탄 연소에 의해 생성된 CO₂는 그대로 방출된다. 반면, CH₄/CO₂ 공급비를 3.5로 하고 에탄 또는 프로판과 산소를 추가로 공급한 경우에 대해서는 연소에 의해 생성된 H₂O와 CO₂가 메탄과 반응하여 상당히 제거되지만 ΔT에 대한 자료를 명시하지 않았으므로 ΔT가 얼마인지는 알 수 없었으며, 본 연구의 결과에서 추론해볼 때 이 경우 총괄적 반응에 대해서는 흡열반응이 되므로 역시 촉매층 온도의 강하가 있었을 것으로 생각된다.

합침순서에 따른 영향을 종합해보면, 조사한 반응온도 전반에 걸쳐 순차적 합침법으로 제조한 촉매가 공합침법으로 제조한 촉매(세리아-백금 촉매)보다 약간 더 우수한 메탄전화율을 나타내었지만 그 차이는 크지 않았다. 그리고 온도하강 정도도 순차적 합침법으로 제조한 촉매가 다소 낮게 나타났다.

4-2-2. Pt와 Ni의 성능 비교

세리아를 먼저 합침시키고 다음으로 백금 또는 니켈을 합침하였을 때 촉매성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여, (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매와 (5)Ce₂O₃-(10)Ni/Al₂O₃ 촉매를 반응가스 몰 비 x=4로 고정하고, 반응실험하여 메탄전화율, CO 수율, CO₂ 배출비와 ΔT의 결과를 가지고 백금과 니켈의 성능을 비교하였다. 또한 삼원 촉매인 (5)Ce₂O₃-(10)Ni-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매의 결과도, 앞의 두 촉매 결과와 비교하기 위해, 같이 Fig. 4와 5에 나타내었다.

백금이 추가로 합침된 (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매의 결과는, 앞에서 보았듯이 급격한 완전연소 반응이 350 °C에서 일어난 후, 750 °C에서 메탄전화율 97.8%와 CO 수율 88.0%를 나타내었고 CO₂ 배출비는 개질반응이 일어나는 정도가 높아질수록 감소하여 750 °C에서 0.61(39%의 제거율)을 나타내었고 ΔT는 -4 °C였다.

이에 비해, 세리아에 니켈을 추가로 합침한 (5)Ce₂O₃-(10)Ni/Al₂O₃ 촉매는 연소반응이 상당히 더 높은 온도인 650-700 °C에서 급격히 일어나기 시작하였으나 700, 750 °C에서는 93.2, 97.9%로 (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매와 유사한 메탄전화율을 보였고, CO 수율도 역시 700 °C에서 급격히 상승하여 80.1%, 750 °C에서는 87.1%의 CO 수율로서 (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매와 유사하게 나타났다. CO₂ 배출비는 연소반응이 주로 일어나는 650 °C까지 CO₂ 배출비가 역시 증가하다가 700, 750 °C

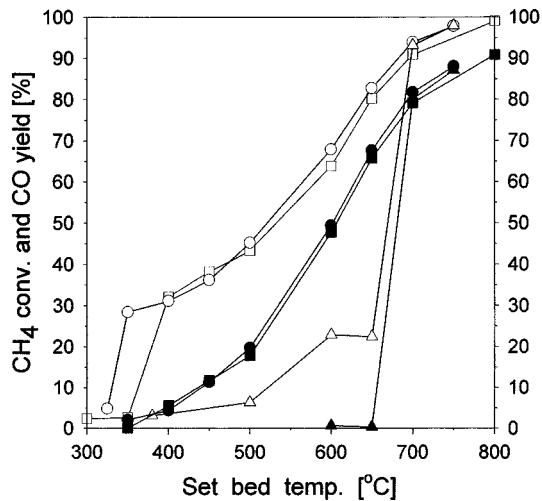


Fig. 4. CH₄ conversion(open symbols) and CO yield(closed symbols) vs. set bed temperature in CH₄ combustion-CO₂ reforming[CH₄:O₂:CO₂:He=25:10:5:60(x=4)]; ○, ●: (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃; △, ▲: (5)Ce₂O₃-(10)Ni/Al₂O₃; □, ■: (5)Ce₂O₃-(10)Ni-(1)Pt/Al₂O₃.

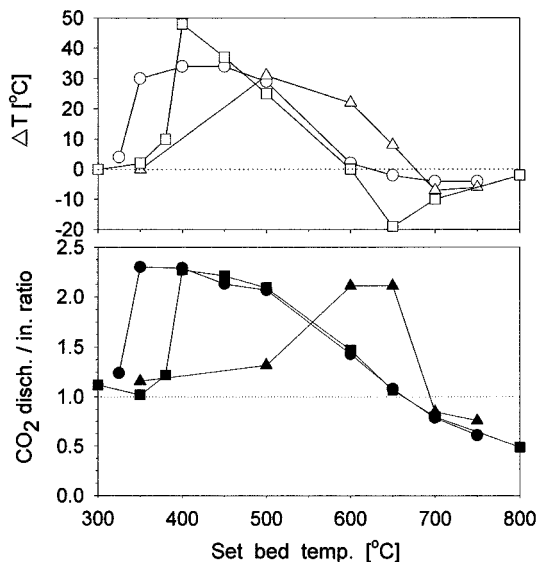


Fig. 5. ΔT (open symbols) and CO₂ discharge/input ratio(closed symbols) vs. set bed temperature in CH₄ combustion-CO₂ reforming [CH₄:O₂:CO₂:He=25:10:5:60(x=4)]; ○, ●: (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃; △, ▲: (5)Ce₂O₃-(10)Ni/Al₂O₃; □, ■: (5)Ce₂O₃-(10)Ni-(1)Pt/Al₂O₃.

에서 0.85, 0.76(15, 24%의 CO₂ 제거율)으로 (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매 보다는 다소 못한 결과를 보였다. ΔT 는 700, 750 °C에서 각각 -7, -6 °C로 온도하강정도도 크게 차이나지 않았다.

또한 삼원 촉매인 (5)Ce₂O₃-(10)Ni-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매의 메탄전환율과 CO 수율을 살펴보면, (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매와 거의 비슷한 경향을 보였고 그 차이가 약 3% 이상 나지 않았다. CO₂ 배출비 역시 매 온도 구간마다 거의 비슷한 경향을 나타내지만 삼원 촉매의 경우가 650 °C 이상에서는 약 0.1-0.2 정도 CO₂ 제거율이 우수한 것으로 관찰되었다. 설정온도와 실제 촉매 온도 사이의 차이를 나타내는 척도인 ΔT 는 700, 800 °C에서 각각 -10, -2를 나타내었다.

이상의 결과를 보면, 세리아에 백금 또는 니켈을 순함침한 경우, 700 °C 이하에서는 (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매가 (5)Ce₂O₃-(10)Ni/Al₂O₃ 촉매보다 성능이 크게 우수하였지만, 700 °C 이상에서 별 차이는 나지 않았다.

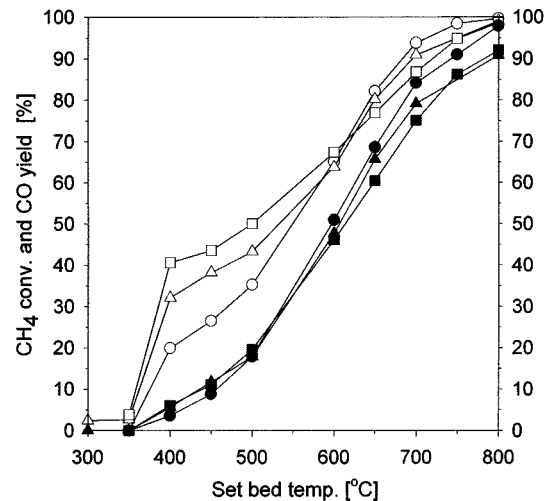


Fig. 6. CH₄ conversion(open symbols) and CO yield(closed symbols) vs. set bed temperature with different feed compositions in CH₄ combustion-CO₂ reforming over (5)Ce₂O₃-(10)Ni-(1)Pt/Al₂O₃ catalyst; ○, ●: CH₄:O₂:CO₂:He=20:5:10:65(x=1); △, ▲: CH₄:O₂:CO₂:He=25:10:5:60(x=4); □, ■: CH₄:O₂:CO₂:He=32:14:4:50(x=7).

또한 삼원촉매인 (5)Ce₂O₃-(10)Ni-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매와 (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매는 거의 비슷한 촉매성능을 보였다.

4-2-3. 공급기체 조성에 따른 영향

촉매성능이 가장 우수한 (5)Ce₂O₃-(10)Ni-(1)Pt/Al₂O₃ 삼원 촉매를 사용하여 공급기체 조성의 변화에 따른 영향을 알아보기 위하여 x를 1, 4, 7로 달리하여 반응실험을 수행하였다.

Fig. 6과 7에 공급기체 조성에 따른 메탄전환율을 나타내었는데, 공통적으로 350 °C이하에서는 거의 반응이 일어나지 않지만 400 °C에서 x가 1일 때 19.9%이고 x가 4, 7일 때 각각 32.1, 40.6%로 급격히 메탄이 전환되기 시작하는데 이는 주로 완전연소반응에 의한 것이다. 이에

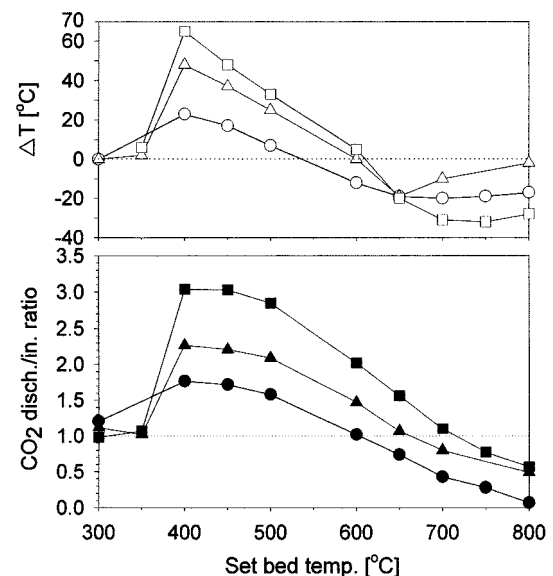


Fig. 7. ΔT (open symbols) and CO₂ discharge/input ratio(closed symbols) vs. set bed temperature with different feed compositions in CH₄ combustion-CO₂ reforming over (5)Ce₂O₃-(10)Ni-(1)Pt/Al₂O₃ catalyst; ○, ●: CH₄:O₂:CO₂:He=20:5:10:65(x=1); △, ▲: CH₄:O₂:CO₂:He=25:10:5:60(x=4); □, ■: CH₄:O₂:CO₂:He=32:14:4:50(x=7).

Table 1. Exposed metallic content(mol %) by H₂ chemisorption

Status	Catalyst	(5)Ce ₂ O ₃ -(1)Pt/Al ₂ O ₃		(1)Pt-(5)Ce ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃		(5)Ce ₂ O ₃ -(10)Ni-(1)Pt/Al ₂ O ₃	
		fresh	used	fresh	used	fresh	used
H ₂ chemisorption [μ mol/g-cat]		21.5	15.3	11.5	1.2	27.2	2.6
% exposed of metal [%]		84.08	59.57	45.03	4.78	3.10	0.29

따라 x값에 관계없이 각각 400 °C에서 최고의 CO₂ 배출비를 나타내었다. 400 °C 이후 메탄전화율은 개질반응이 점점 더 많이 일어나면서 서서히 상승하여 800 °C에서 반응가스 몰 비에 관계없이 메탄전화율이 98% 이상 되었다. CO 수율은 설정온도 400 °C에서 3-6%이었고, 800 °C에서는 x가 1일 때 97.9%, x가 4, 7일 때 90.8, 92.0%의 CO 수율을 나타내었다. CO₂ 저감효과는 x가 1일 때 약 600 °C, x가 4일 때 약 660 °C, x가 7일 때 약 710 °C부터 나타나기 시작하여, 800 °C에서 CO₂ 배출비는 x가 1일 때 0.07(93%의 CO₂ 제거율)로 가장 우수한 결과를 보였고 x가 4와 7 일 때는 각각 0.49, 0.57(51, 43%의 CO₂ 제거율)을 나타내었다. 즉 x가 작을 때는 메탄의 연소에 의해 생기는 CO₂ 양도 작으므로 반응기 내에서 처리해야 할 CO₂ 양이 적어지고, 따라서 CO₂ 제거율이 더 높아지는 것이라고 생각된다. 한편, x를 증가시키에 따라 촉매층의 온도강하는 줄어든 것으로 기대하였으나 실제 실험결과에서는 x=7일 때 온도강하현상이 가장 두드러졌다. 이는 온도강하 현상을 줄여줄 것으로 예상했던 메탄의 연소 반응이 주로 촉매층 최상단 부분의 매우 짧은 구간에서 빠르게 일어나고 이때 생성된 연소열이 촉매층 아래쪽에서 일어나는 개질반응에 제대로 공급되지 못하고 상당한 양이 옆으로 빠져나갔기 때문이라고 생각되며, 그 결과 x를 증가시켜도 온도강하현상을 줄여주지 못한 것으로 추론된다. 한편, 700 °C에서의 CO 수율로부터 각각의 x에 대한 CO 생성량[공급기체 유량=100 cm³(STP) 기준]을 계산해 보면, x=1, 4, 7일 때 각각 25.3, 23.7, 27.0 cm³인데, 이렇게 계산된 CO 생성량은 대략적인 개질반응이 일어난 정도를 나타내는 상대적 척도로 볼 수 있고 이는 x=7일 때 온도강하현상이 가장 두드러진 실험결과와 부합된다.

4.3. 수소 흡착실험결과 및 검토

담지 금속촉매의 경우에 금속의 분산도가 활성을 결정짓는 주요 인자이므로, 세리아-백금 순으로 함침시킨 (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매와 백금-세리아 순서인 (1)Pt-(5)Ce₂O₃/Al₂O₃ 촉매 그리고 니켈을 추가하여 세리아-니켈-백금 순으로 함침시킨 (5)Ce₂O₃-(10)Ni-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매에 대하여 수소 흡착실험결과를 Table 1에 나타내었다.

세 촉매 모든 경우에서 반응전(fresh) 촉매가 반응후(used) 촉매보다 화학흡착량이 더 높게 나타났다. 활성성분인 세리아, 백금의 함침순서를 달리한 (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매와 (1)Pt-(5)Ce₂O₃/Al₂O₃ 촉매의 경우, 백금-세리아 순으로 함침시킨 (1)Pt-(5)Ce₂O₃/Al₂O₃ 촉매의 화학흡착량은 백금을 세리아가 상당 부분 덮어버려 화학흡착량이 (5)Ce₂O₃-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매보다 적게 나타났고, 이것은 메탄의 연소실험결과와도 부합된다. (5)Ce₂O₃-(10)Ni-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매의 금속 노출백분율(% exposed)이 낮은 것은 Ni이 분산도가 낮아 큰 입자로 존재하기 때문이다. 그러나, (5)Ce₂O₃-(10)Ni-(1)Pt/Al₂O₃ 반응전 촉매가 가장 높은 화학흡착량을 나타내었는데 이것도 가장 좋은 활성과 부합된다. 그러나, 반응후 촉매는 수소 화학흡착량이 상당히 낮았는데, 이것은 소결(sintering)이나 탄소침적(coking)이 일어났기 때문이라고 추측한다. 그러나 탄소침적이 어

느 정도 일어났다고 하더라도 이것에 의한 활성 저하(deactivation)는 별로 없을 것으로 생각한다. 왜냐하면 약간 다른 반응시스템이긴 하지만 같은 (5)Ce₂O₃-(10)Ni-(1)Pt/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 에탄 연소-메탄의 CO₂ 개질반응을 장시간 수행해 보았는데 50시간 동안 촉매의 양은 반응 전보다 5.3% 증가하여 탄소의 침적이 있었음을 알았으나 메탄전화율과 CO₂ 제거율, CO 수율 등에서 탄소 침적에 따른 촉매의 활성저하는 거의 나타나지 않았다.

5. 결 론

메탄의 연소반응에서는 백금을 함유한 촉매[(1)Pt-(5)Ce₂O₃/Al₂O₃ 제외]가 우수한 연소활성을 나타내었다. 특히 함침순서가 촉매활성에 큰 영향을 미치는 데, 백금과 세리아를 함침시키는 경우, 세리아를 나중에 함침시키면 백금의 상당부분을 세리아가 덮어버림으로서 연소활성이 아주 낮아졌으며, 세리아를 먼저 함침시킨 경우에는 표면에 노출된 백금 입자에게 산소 저장능이 있는 세리아가 활성산소를 원활히 공급하여 백금 단일 성분의 촉매보다도 더 우수한 연소활성을 보였다.

메탄, 산소, CO₂를 같이 공급한 경우, 반응은 메탄 연소가 먼저 일어나고 그 다음으로 메탄의 CO₂ 개질과 수증기 개질이 일어난다고 추론되며, 800 °C에서는 화학평형에 가까이 도달하였다. 세리아-백금 촉매가 메탄 연소-CO₂ 개질에도 좋은 성능을 나타내었고, 세리아-니켈 촉매보다 메탄전화율, CO₂ 제거율, CO 수율에서 훨씬 더 우수하였다. 백금-세리아 순으로 함침시킨 촉매의 경우 메탄전화율이 아주 낮으며 CO₂ 저감에도 별 효과가 없었다. 조사한 촉매 중에서 세리아, 니켈, 백금의 순서대로 세가지 성분을 담지시킨 촉매가 가장 좋은 성능을 보여주었는데, 이 촉매를 이용하여 x를 1, 4, 7로 증가시키에 따라 메탄전화율과 CO 수율은 다소 감소하였고, 온도강하는 기대와는 달리 별로 줄어들지 않았다. CH₄ 20%, O₂ 5%, CO₂ 10%로 공급한 경우(x=1) 800 °C에서 93%의 CO₂ 제거율과 99.6%의 메탄전화율 및 97.9%의 CO 수율을 얻어 가장 우수한 성능을 보였다.

참고문헌

1. WMO(World Meteorological Organization): *WORLD Climate NEWS*, 17(June 2000).
2. Gavin, D. and Bower, C.: *Proc. of the 1st JAPAN-EC*, 96(1991).
3. Park, S.-E., Chang, J.-S. and Lee, K. W.: *Chemical Industry and Technology*, 12(1), 17(1994).
4. Moon, K. I., Kim, C.-H., Choi, J.-S., Lee, S.-H., Kim, Y. G. and Lee, J. S.: *HWAHAK KONGHAK*, 35, 883(1997).
5. Inui, T., Ichino, K., Matsuoka, I., Takeguchi, T., Iwamoto, S., Pu, S.-B. and Nishimoto, S.: *Korean J. Chem. Eng.*, 14, 441(1997).
6. Tiernan, M. J. and Finlayson, O. E.: *Appl. Catal. B*, 19, 23(1998).