

일반강연 II-13

## 고체 전해질을 이용한 전기화학 촉매막 반응기에서의 메탄, 이산화탄소의 내부개질 반응

김태윤, 문상진, 김현준\*, 박승두\*\*, 홍석인  
고려대학교 화학공학과, 펜실바니아 주립대학교 화학공학과\*,  
경기대학교 화학공학과\*\*

## Internal Dry Reforming of CH<sub>4</sub> by CO<sub>2</sub> in Electrochemical Membrane Reactor using Solid Electrolyte.

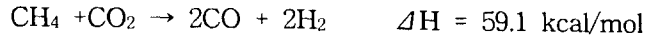
Taeyoon Kim, Sangjin Moon, Hyunjoon Kim\*,  
Seungdoo Park\*\*, Suk-In Hong.  
Dept. of Chem. Eng., Korea Univ., Dept. of Chem. Eng., Kyonggi Univ.\*  
Dept. of Chem. Eng., Univ. of Pennsylvania\*\*,

### 1. 서론

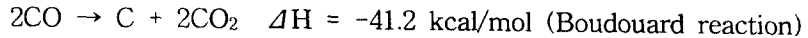
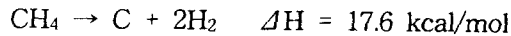
최근 이산화탄소가 지구온난화를 일으키는 주 요인으로 여겨지면서 관심대상이 되고 있다. 이산화탄소는 화학적, 생물학적 고정화, 재활용(recycling)을 통해 다른 유용한 생성물로 전환시킬 수 있고 이러한 방법에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 이중 온난화가스이며 그 매장량이 풍부한 메탄을 이용해 합성가스(syn-gas)를 생산하는 건식 개질반응에 대한 연구가 가장 주목받고 있다. 이러한 개질반응에 사용되는 주요 촉매로는 니켈계 촉매가 있으며 반응 활성 및 합성가스로의 선택도가 매우 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 건식 개질반응에 사용되는 촉매들은 탄소침적에 의한 비활성화가 가장 큰 문제로 대두되어 있다. 본 연구에서는 산소이온 전도체인 YSZ 고체 전해질을 이용한 전기화학 촉매막 반응기 시스템에서 메탄, 이산화탄소의 개질반응시 탄소침적에 의한 촉매 비활성화 억제효과 및 연료전지로서의 효용가능성에 대해 알아볼 것이다.

## 2. 이론

이산화탄소에 의한 메탄가스의 개질반응은 다음과 같은 양론식으로 표현할 수 있으며 흡열반응이다.

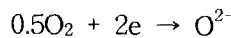


이러한 건식 개질반응의 가장 큰 단점은 탄소침적에 의한 촉매의 비활성화이며 탄소의 침적은 다음과 같은 두 반응에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다.

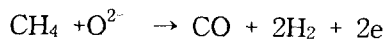


Hu[1]와 Tan[2]등은 건식 개질반응에 사용된 니켈계 촉매에서의 담체의 영향에 대해 연구하였고, Kim과 Trimm[3]등은 상용화되어 있는 니켈계 촉매의 전이금속 담지효과에 대해 발표하였으며, Belhekar[4]등은 페로프스카이트 구조 촉매에 대해 연구한 바 있다. 특히 Aparicio[5]등은 니켈계 촉매상에서 동위원소를 이용한 건식 개질반응의 기구에 대해 연구하였고, 촉매표면상에서의 산소원자의 성질에 따라 반응이 결정됨을 발표하였다. Swann[6]과 Sobyannin[7]등은 고체전해질 전기화학셀에서의 습식 개질반응에 대해 연구한 바 있다.

상대전극에서는 다음과 같은 반응식에 의해 공기중의 산소가 전자를 받아 음이온으로 전환되어진다.



상대전극에서 발생된  $\text{O}^{2-}$  는 고체전해질 YSZ를 투과하여 촉매전극내로 이동되어지며 이동된  $\text{O}^{2-}$  촉매전극내에서 다음과 같은 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다.



또한 이러한 시스템은 건식 개질반응에서 발생하는 탄소침적을 어느정도 억제할 뿐만 아니라 전기에너지를 동시에 얻을 수 있는 cogenerate 시스템으로 응용 가능할 것으로 여겨진다.

## 3. 실험

본 연구에서 사용한 산소이온 전도체인 YSZ 디스크는 지름 24mm, 두께 1.5mm이었다. 양면에 각각 촉매전극 Ni-YSZ(Ni:70wt%)와 상대전극  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.79}\text{Co}_{0.16}\text{O}_3$ 를 slurry coating하여 제작하였다. 촉매전극의 면적은  $1\text{cm}^2$ 이었으며 상대전극의 면적은  $2.25\text{cm}^2$ 이었다. 전극과 외부회로를

연결하기 위해서 Pt wire(지름 0.02cm)를 사용하였다. 알루미늄 튜브의 한쪽 끝을 만들어진 셀의 촉매전극이 안으로 오게하여 glass sealing을 하였다. 촉매전극쪽의 내부에는 헬륨, 메탄, 이산화탄소등의 화합물을 조성을 바꿔가며 공급하고 상대전극에는 일정조성의 공기를 공급하였다. 반응조건은 온도 700°C에서 900°C, 상압하에서 실험하였다.

촉매전극과 상대전극간의 발생전위는 Digital multimeter(Fluke 8050A)를 이용하여 측정하였고 Potentio/Galanostat(Jisang)를 이용하여 전류 및 전압을 일정하게 가할 수 있었다. 전극물질의 결정구조는 XRD(Rigaku)를 이용하여 측정하였고, 전극의 미세구조는 SEM으로 측정하였으며, 생성가스의 농도는 Porapak Q colum, TCD detector가 장착된 GC(Donam)로 분석하였다.

#### 4. 결과 및 토론

##### A. Fuel Cell Test

연료원으로 수소를 사용했을때 전압이 약 0.47V에서 최대 power 약  $8\text{mW}/\text{cm}^2$ 이 발생하였다. 메탄과 이산화탄소를 원료로 사용했을 경우에도 전압이 0.46V에서 최대 power  $7\text{mW}/\text{cm}^2$  이 발생하였다. 이 경우 메탄과 이산화탄소의 개질반응을 통해 생성된 수소와 일산화탄소가 연료원으로서 사용되어진 것으로 직접 수소를 원료로 사용되었을 때 보다는 그 전지효율이 조금 떨어지는 것으로 나타났다. 그러나 연료원으로 수소가 아닌 메탄과 이산화탄소를 사용했을 때도 그 효율의 차이가 크지 않은 것으로 보아 본 실험에서 제작된 셀이 메탄, 이산화탄소의 개질반응효율이 매우 좋은 것으로 생각할 수 있다.

##### B. Current effects in dry reforming reaction

그림 1은 메탄과 이산화탄소의 개질반응시 촉매전극에 가해진 전류 즉,  $\text{O}^2$  이온의 영향을 나타낸 것이다. 메탄과 이산화탄소의 전화율은 30시간 후에 각각 약 80%에서 5%, 90%에서 30%까지 감소하였으나 22.7mA의 anodic current를 가해주었을 때는 메탄이 40%, 이산화탄소가 80% 정도까지 밖에 전화율이 떨어지지 않았다. 이는 촉매전극에 가해진  $\text{O}^2$ 가 탄소침적을 어느정도 억제한 것으로 사료된다. 이는 촉매전극에 가해진  $\text{O}^2$ 가 메탄의 열 분해반응에 의한 탄소침적을 억제한 것으로서 촉매전극의 염기도를 증가시킨 것과 같은 효과를 볼 수 있었다.

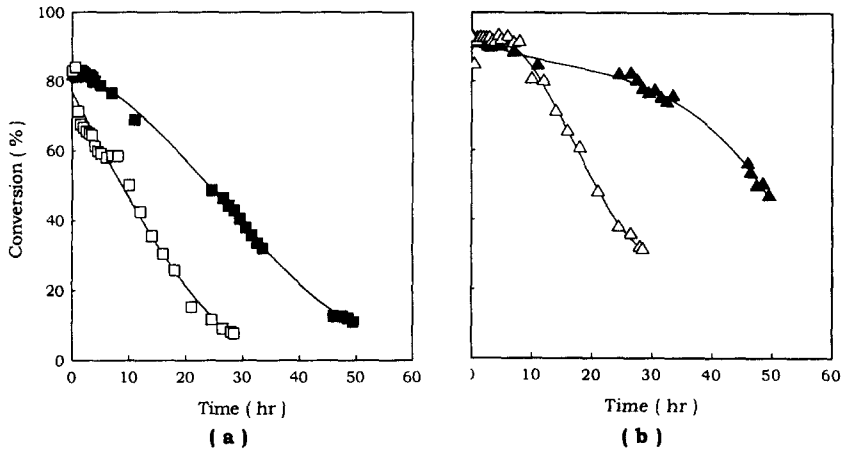


Fig. 1. The comparison of (a) CH<sub>4</sub> and (b) CO<sub>2</sub> conversion in open-circuit(open symbol) and close-circuit system(closed system) when anodic current, 22.7mA is applied (Total flow rate : 70ml/min, reaction temp.: 800°C).

### 5. 참고문헌

1. E.Ruckenstein and Y.H.Hu, *Journal of Catalysis*, **162**, 230(1996).
2. S.Tang, J.Lin, and K.L.Tan, *Catalysis Letter.*, **51**, 169(1998).
3. J.S.Choi, K.I.Moon, Y.G.Kim, J.S.Lee, C.H.Kim, and D.L.Trimm, *Catalysis Letter*, **52**, 43(1998).
4. V.R.Choudhary, B.S.Uphade, and A.A.Belhekar, *Journal of Catalysis*, **163**, 312(1996).
5. L.M.Aparicio, *Journal of Catalysis*, **165**, 262(1997).
6. S.H.Clarke, A.L.Kicks, and A.Swann, *Catalysis Today*, **38**, 411(1997).
7. P.Chen, H.B.Zhang, G.D.Lin, and K.R.Tsai, *Applied Catalysis A*, **166**,343(1998).