

니켈 촉매상에서 메탄과 이산화탄소의 반응에 의한 수소 및 일산화탄소의 합성

김건중 · 조병린

인하대학교 화학공학과

(1993년 2월 27일 접수, 1993년 5월 2일 채택)

A Synthesis of Hydrogen and Carbon monoxide by the Reaction of Methane and Carbon dioxide over Nickel Catalyst

Geon-Joong Kim and Byung-Rin Cho

Dept. of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received February 27, 1993, Accepted May 2, 1993)

지구 온난화를 유발하는 주요 공해물질의 하나인 이산화탄소는 그 발생량이 수년 내에 국제적인 차원에서 규제될 전망이어서, 배출가스의 억제대책으로써 회수, 고정화 및 저장기술이 검토되고 있지만 누적되는 막대한 양 때문에 항구적인 해결법은 아니다[1]. 탄산가스를 탄소자원으로써 재자원화하는 적극적인 방법이 모색되고 있으며, 현재에는 방향족카르본산이나 요소 등의 합성이 실용화되고 있다[2]. 탄산가스의 접촉수소화반응에 의해 유용한 기초 화학제품을 얻는 방법은 대량의 이산화탄소를 용이하게 처리할 수 있다는 점에서 주목되고 있다. 이와같은 연구의 일환으로 탄산가스의 수소화에 의한 메탄합성이 진행되고 있으며, 이때 얻어진 메탄올을 에너지원으로 직접 사용하거나 저급탄화수소의 합성을 위한 메탄커플링 반응에 사용하려는 노력이 시도되고 있다[1, 2]. 탄산가스로부터 메탄올을 직접 얻으려는 연구[3]도 관심을 모으고 있지만, 메탄올의 수율이 매우 낮은 형편이다. 아사미 등[4]은 천연가스 중의 메탄을 환원제로 써서 이산화탄소를 환원시키고, 동시에 메탄으로부터 에탄이나 에틸렌을 금속산화물 촉매 상에서 합성하는 기초 연구결과를 발표한 바 있다. 아직까지

탄산가스를 1차 에너지원으로 활용하는 것이 어려운 상황에서, 이 반응은 이산화탄소와 천연가스 모두 유효하게 이용할 수 있다는 가능성에서 흥미로운 반응이라고 할 수 있다.

본 연구자들은 니켈 촉매를 사용한 이산화탄소의 수소화반응을 수행하는 과정에서, 이들 니켈 담지 촉매가 이산화탄소와 메탄의 반응에 대하여 높은 활성을 보임을 확인하고 본 단신에 그 결과를 보고하고자 한다.

$Ni(NO_3)_2$ 용액을 담지모액으로 사용하여 SiO_2 , Al_2O_3 및 Y형 zeolite 상에 일정량의 니켈을 담지하고 건조·소성·환원처리 후 반응에 사용하였다. 촉매의 활성비교를 목적으로 팔라듐과 백금 담지 촉매도 함께 조제하였다.

표 1에는 각종 니켈 담지 촉매상에서 수행한 이산화탄소와 메탄의 반응결과를 정리하였다. Ni/NaY 촉매가 가장 높은 활성을 나타내었으며, 이산화탄소의 전환율은 84%에 이른다. 이 촉매상에 메탄만을 접촉시키면 바로 탈수소반응이 진행되어 수소가 얻어졌다. 또 환원처리하지 않고 공기중에서 소성만 한 NiO/담체 촉매상에서도 메탄의 탈수소가 진행되었

Table 1. Catalytic Activities of Supported Metal Catalysts for CH₄-CO₂ Reaction

Catalyst	Conversion (%)		Formation rate (mole/h mole-Ni)	
	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂
Zn ²⁺ exchanged ZSM-5	no reaction	no reaction	-	-
Ni ²⁺ exchanged Y	trace	trace	-	-
Ni ²⁺ exchanged Y after H ₂ reduction at 773 K	68.4	59.7	22.4	19.9
2 wt% Ni/NaY	84.0	77.9	124.1	116.3
2 wt% Ni/Na-Mordenite	51.1	49.7	74.2	71.8
2 wt% Ni/Al ₂ O ₃	36.3	33.7	53.9	49.6
2 wt% Ni/SiO ₂	14.9	12.5	22.6	18.7

reaction temperature; 873 K,
CH₄/CO₂ mole; 1, W/F=10.1g.h/mole

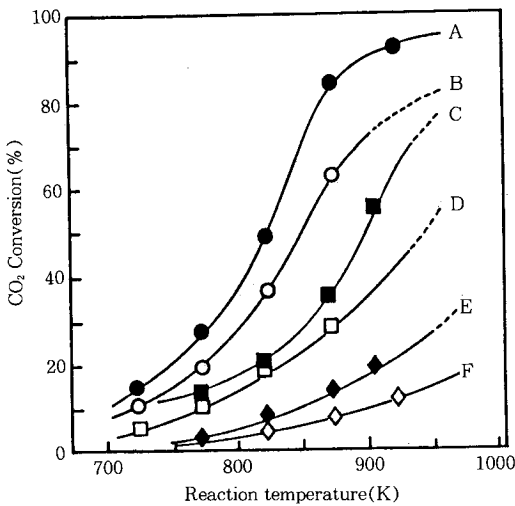


Fig. 1. CH₄-CO₂ reaction over alumina and NaY supported catalysts.
CH₄/CO₂ mole ratio=1, W/F=10.1 g.h/mole
(A) 2 wt% Ni/NaY, (B) 2 wt% Ni/HY,
(C) 2wt% Ni/Al₂O₃
(D) 2 wt% Pd/Al₂O₃ (E) 2 wt% Pt/Al₂O₃
(F) 2 wt% Pt/Al₂O₃ after calcination in air at 823 K

으며, 곧 수소가 생성됨과 동시에 NiO가 수소에 의해 금속 니켈로 환원되면서 물을 방출하였다. 한편 저급탄화수소의 탈수소반응에 높은 활성을 보이는 Zn²⁺ 이온교환 ZSM-5[5]와 니켈을 이온교환한 Ni-Y는 이 반응에 대하여 활성을 보이지 않았다. 금속이 담지되지 않은 HY나 NaY 자체도 촉매활성이 전혀 없는 것을 관찰하였다. Ni이온교환 Y는 수소로 환원 처리한 이후에야 비로서 촉매활성을 나타내었는데, Ni²⁺이온교환 Y-zeolite를 수소 처리하면 금속 니켈과 산점이 같이 형성되는 것으로 잘 알려져 있다[6]. 산점은 이 반응에 대하여 활성이 전혀 없고 금속니켈만이 활성점인 것을 알 수 있었다. Ni/zeolite촉매는 5시간의 사용 이후에도 활성 감퇴가 관찰되지 않았지만, 20 wt% 정도의 탄소성분이 침적되었다. 촉매표면의 탄소침적물의 형성과 생성물중의 물의 존재는, 메탄과 탄산가스의 반응이 CH₄+CO₂=2CO+2H₂의 경로보다는 주로 CH₄+CO₂=CO+H₂+H₂O+C의 반응식을 거쳐 진행되는 것으로 추측케 한다.

그림 1에는 Pd, Pt 및 Ni이 담지된 촉매의 활성을 비교하였다. 같은 함량의 금속이 담지된 경우에 활성의 크기는 Ni>Pd>Pt 순이었다. 앞에서 언급한 바와 유사하게 PdO 및 PtO의 금속산화물상에서도 역시 메탄의 탈수소반응에 따른 이산화탄소의 일산화탄소로의 전환이 진행되었으나, 이산화탄소의 전환율은 환원된 금속상태의 촉매상에서 보다 높게 나타났다. Vannice[7]와 Bhatia[8] 등은 이산화탄소의 수소화 반응이 효과적으로 수행되기 위해서는 적합한 크기의 니켈 금속 입자가 분산되어 존재하는 것이 필요하다고 보고한 바 있다. 또한 Martin 등[9]과 Fujita 등[10]은 이산화탄소의 수소화에 의한 메탄생성기구는 CO₂→Ni₄CO+NiO→Ni₃C+NiO, Ni₃C+4Ni-H→CH₄의 과정을 거치는 것으로 제안하였기 때문에, 고도로 분산된 니켈보다는 몇 개의 니켈원자가 결합된 cluster상태가 반응에 보다 유리할 것으로 추측된다. NaY 상에 담지된 니켈 함량을 1 wt%에서 10wt% 까지 달리하고 이산화탄소와 메탄의 반응 및 이산화탄소와 수소의 반응을 각각 수행하면, 촉매활성은 니켈 담지량에 의해 영향을 받았으며 3.3 wt%의 니켈 담지량인 경우에 두 반응 모두 최대의 활성을 나타내었다.

Zeolite는 이온교환이 가능한 양이온을 보유하고 있어, 이들을 서로 다른 양이온으로 바꿔 담체의 산 특성이나 정전기장을 변화시킬 수 있는 특징이 있다

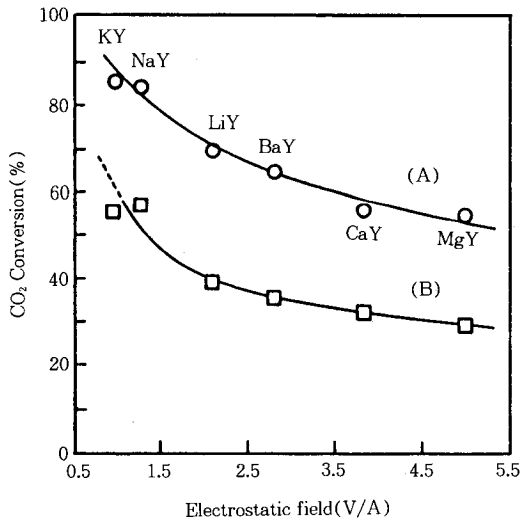


Fig. 2. Effect of electrostatic field of zeolite on the conversion of CO₂ in the reaction with methane (A) and hydrogen (B).

(A) 873 K, 2 wt% Ni/Y-zeolite

(B) 673 K, 3.3 wt%/Y-zeolite

[11]. 각각의 양이온이 이온교환된 Y-zeolite에 니켈을 담지하고 메탄과 이산화탄소의 반응에 적용하여 얻은 CO₂ 전환율값과 정전기장의 관계를 그림 2에 나타내었다. 아울러 메탄 대신 수소를 CO₂의 환원제로 사용한 경우도 비교 삼아 함께 실험했다. 두 반응 모두 CO₂의 전환율은 담체의 정전기장 즉 산의 세기가 강할수록 감소하였다. 또한 산촉매인 HY상에 담지된 니켈상에서는 NaY상에 담지된 경우보다 반응물의 전환율이 낮아지는 것을 알 수 있었다. 수소와 이산화탄소의 반응에서는 메탄의 선택도도 담체인

zeolite의 정전기장에 의해 영향을 받았다. 이는 양이온과 금속 사이에 전자를 주고받는 특성과 반응물의 흡착강도에는 밀접한 관계가 있으며, 교환된 양이온의 종류가 담지된 금속의 배열 곧 결정크기에 강한 영향을 미치기 때문인 것으로 사료된다.

현재 이 반응계를 명확히 이해하기 위한 연구가 진행중이며, 촉매의 특성에 대한 많은 검토가 요구된다.

참고문헌

1. H. Arakawa, 化學, **46**, 317 (1991).
2. B. Benise and R. P. A. Sneed, CHEMTECH, Feb. 108 (1982).
3. H. Arakawa, K. Sayama, K. Okabe, K. Shimomura, and H. Hagiwara, *SHOKUBAI(Catalyst)*, **33**, 103 (1991).
4. 朝見賢二, 藤田泰久, 西山諄行, 大塚康夫, 제 68 회 촉매토론회 강연예고집, 90 (1990).
5. Y. Ono and K. Kanae, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 669 (1991).
6. K. M. Minachev and Y. I. Isakov, "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171, ed. J. A. Rabo, 552, Am. Chem. Soc. (1976).
7. M. A. Vannice, *J. of Catal.*, **44**, 152 (1976).
8. S. Bhata, J. F. Mathew and N. N. Bakhshi, *Can. J. Chem. Eng.*, **56**, 575 (1978).
9. G. A. Martin, M. Primet, and J. A. Dalmon, *J. of Catal.*, **53**, 321 (1978).
10. S. Fujita, H. Ternuma, M. Nakamura, and N. Takezawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 146 (1991).
11. J. W. Ward, *J. of Catal.*, **10**, 34 (1968).