

장거리 열수송을 위한 메탄올 분해 촉매에 대한 실험적 연구

An experimental study on methanol decomposition catalysts for long distance-heat transportation

문 승 현*, 박 성 룡*, 윤 형 기*, 윤 기 준**
S. H.Moon, S. R.Park, H. K.Yoon, K. J.Yoon

Key words : Methanol decomposition(메탄올분해), Catalyst(촉매), Heat transportation(열수송)

Abstract

In this experimental study, methanol was chosen as a system material for a long-distance heat transportation. Not only transition metals but also noble metals were investigated as an active component, and several metal oxides, such as γ -Al₂O₃, SiO₂, etc. as a support. In general, transition metal catalysts absorbed more heat than noble metal catalysts. The amount of heat absorption and CO selectivity depends on temperature and methanol partial pressure, and at 250°C, Ni/SiO₂ catalyst showed the best result for methanol decomposition reaction.

1. 서 론

지역난방사업은 1996년말 현재 12개 지역 62만 세대(전체세대수의 6.2%)와 1,464개 빌딩에 열을 공급(6,058.5Gcal/h)중에 있으며 추가로 4개지역 15만 9천세대에 1,078Gcal/h의 열을 공급할 사업을 건설·추진중에 있다. 또한 2001년까지 전국 총 주택의 15%인 180만호 보급을 목표로 하고 있다.⁽¹⁾ 지역난방사업은 열의 개별생산에 따르는 공해발생을 줄이고 에너지이용 효율을 향상시킴으로써 에너지절약과 쾌적한 생활환경제공을 목적으로 하며 이를 위하여 열을 대규모로 생산하여 개별수요처까지 열을 수송하는 기술이다.

지역난방에서 열을 수송하는 기술은 증기나 고

온의 물을 매체로 하여 온도차를 이용하는 방법으로서 풍부하고 손쉽게 얻을 수 있는 물을 매체로 한다는 장점이 있는 반면에, 장기간의 저장이 어렵고 수송 또는 저장중에 열손실과 마찰손실이 많다는 단점이 있다. 기존방법이외의 또다른 열수송기술로는 열에너지를 화학에너지나 전기에너지와 같이 다른 형태의 에너지로 전환하여 수송한 후 열에너지로 다시 변환시키는 방법이 있으나, 열에너지를 전기에너지로 변환하여 수송하는 방법은 가장 먼 거리까지 수송이 가능하다는 장점이 있는 반면, 고질의 전기에너지를 열에너지로 이용하는 것은 효율적인 에너지 이용 방법이 되지 못한다. 따라서 장기간의 저장이 가능하고 저장 및 수송시 열손실이 전혀 없는 화학적 열수송기술에 많은 관심이 집중되고 있다.

화학적 열수송기술은 열공급원(주로 폐열을 이

* 한국에너지기술연구소 지역냉난방연구팀

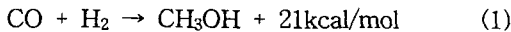
** 정회원, 성균관대학교 화학공학과

용함)에서 흡열반응을 진행시킨후 반응생성물을 열 수요처까지 수송하고 여기에서 수송되어온 물질을 이용하여 발열반응을 진행시킴으로써 열을 회수하는 한편 발열반응 생성물을 열공급원으로 다시 돌려보내는 과정을 거치게 된다. 이러한 원리는 현재 화학적 열펌프에 널리 응용되고 있다.

화학적 열수송기술에 사용될 수 있는 반응계는 아래와 같은 조건을 만족하는 모든 가역반응계가 해당될 수 있지만 Oak Ridge 연구소에서는 이들 반응계중에서 특히 유망한 21종의 촉매반응계를 선정하였다.⁽²⁾

- ① 반응이 원하는 온도범위에서 진행.
- ② 정반응, 역반응 모두 높은 수율을 가지고 반응속도가 커야 함.
- ③ 반응열의 출입이 커야 한다.
- ④ 반응물이 장기간 안정해야 하고 반응물과 생성물의 분리가 용이해야 한다.
- ⑤ 부반응이 적고 반응경로가 간단해야함.

본 연구에서는 이들 반응계중에서 원료의 안정적, 경제적 공급이 용이하고, 기술의 파급효과가 크며, 생성물이 기체로서 장거리 열수송이 가능하다는 점등을 감안하여 아래와 같은 반응식의 메탄올의 분해/합성을 이용한 열수송기술을 대상으로 하였다.(Fig.1).



기존의 온수수송의 경우, 물 1mol을 수송할 때 얻을 수 있는 에너지는 약 0.9kcal/mol(공급되는 온수와 회수되는 물의 온도차를 50℃로 할 때)인 반면에 메탄올의 분해/합성을 이용하여 에너지를 수송할 경우에는 메탄올 1mol당 약 21kcal/mol의 열에너지(물을 매체로 할 때에 비하여 약 25배)가 수송된다.

메탄올의 분해/합성을 이용한 열수송기술은 Hil-debrant가 제안한 시스템으로서 현재까지 진행된 연구는 매우 드물다. 그러나 1994년 초부터 일본은 New Sunshine Project의 일환으로 Eco-Energy City System을 선정하였고 세부 시스템의 하나로 메탄올의 분해/합성을 이용한 열수송시스템을 채택하여 산,학,연이 공동연구를 활발히 수행하고 있다.⁽³⁾ 메탄올의 분해/합성을 이용한 열수

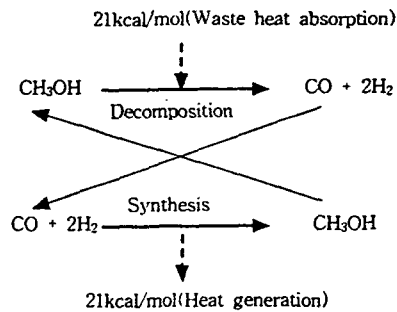


Fig.1 A Schematic diagram of long-distance energy transportation using methanol decomposition/synthesis

송기술은 메탄올합성기술, 수송기술, 메탄올분해기술의 3가지로 크게 나눌 수 있는데 메탄올의 합성기술은 BASF사의 고압합성법을 거쳐 현재는 ICI사의 저압합성법을 이용한 메탄올 생산이 상업적으로 이루어지고 있고 수송기술은 현재 이용하고 있는 도시가스수송 또는 온수수송기술을 그대로 적용할 수 있다. 따라서 메탄올의 분해/합성을 이용한 열수송시스템의 완성을 위하여 메탄올의 분해기술 개발이 가장 시급하다 하겠다.

메탄올분해 기술의 요소기술로는 보다 낮은 온도에서 반응을 진행시키고, 부반응생성물의 발생을 적게하며, 분해반응속도를 증가시킬 수 있는 촉매의 개발을 들 수 있다.⁽⁴⁾

메탄올분해용 촉매에 대한 연구는 초기에 대부분의 연구가 메탄올합성반응(메탄올분해반응의 역반응)의 mechanism을 규명하기 위하여 진행되었으며, 분해반응에 최적인 촉매개발 연구가 활발히 진행된 것은 메탄올이 내연기관의 연료로 주목받고 나서 부터이다. 즉 엔진의 배열이용이 가능한 내열성이 높고 부반응을 일으키지 않는 촉매의 개발에 많은 노력이 경주되고 있는데 특히 아래 Table 1에 정리한 촉매들이 각광을 받고 있다.⁽⁵⁾

표에 나타난 바와 같이 메탄올의 분해반응에 대해서는 Cu 또는 Zn를 주성분으로 하는 촉매와 Ni계 촉매 그리고 귀금속촉매가 효과적이고 귀금속중에서 Pt,Pd,Rh의 분해활성이 높다. 메탄올분해반응은 부반응이 일어나기 쉬운데 Cu계 촉매에서는 Formaldehyde와 Methyl Formate가 부생성

Table 1 Methanol decomposition catalysts

Classification	Composition of catalysts	Activity
Supported Catalyst	8-group metals/ Al ₂ O ₃ Me/Al ₂ O ₃ Me/support Ni-Cu-Cr/support	Pt,Pd,Rh>Ni,Co>Fe>Ru Pt,Pd,Rh>Ru>>Cu,V>>Mo,Zn>Ni>Co,Fe,Cr,Mn,W Cu-Zn,Cu-Cr>Cu,Pd>>Zn,Cr,Fe Al ₂ O ₃ or SiO ₂ doped with BaO,SrO,La ₂ O ₃ ,CeO ₂ enhance catalyst life
Ni-group	Ni/support	1) Ni/Al ₂ O ₃ + KNO ₃ suppresses side reaction 2) Ni/La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ >Ni/Al ₂ O ₃ ,Ni/La ₂ O ₃ /SiO ₂ ,Ni/SiO ₂
Rh-group	Rh+MeOx/Al ₂ O ₃ Rh+Me/SiO ₂	Me : K,Cs,Mg,Li>Zn,Be>Cr,Mo Rh-Cu,Rh-Ni,Rh-Co,Rh-Fe,Rh-Cr>Rh
Pt-group	Pt/(MeOx/Al ₂ O ₃)	1) Pt/Al ₂ O ₃ with basic oxide enhances selectivity 2) Pt/(rare earth oxide, ZrO ₂ , TiO ₂ /Al ₂ O ₃) has high activity
co-impregnated	Zn-group	1) ZnO-TiO ₂ >ZnO>ZnO-ZrO ₂ 2) Ceramic catalysts costed on ZnO-Cr ₂ O ₃

물이고 Ni계 촉매와 귀금속 촉매에서는 메탄의 생성이 문제가 되며 또한 귀금속촉매는 고가라는 점이 단점이다.

Pt, Pd, Rh, Ru 등의 귀금속류는 약 300℃부터 메탄이 부생되는데 그 중 Ru 상에서 가장 많이 생성되며 그 다음으로는 Rh이라고 보고된 바가 있다.⁽⁶⁾

따라서 이상의 문헌조사를 바탕으로 하여 본 연구에서는 활성이 우수하고 부반응이 적을 것으로 기대되는 귀금속 중 Pd과 Pt, 전이금속인 Ni과 Cu, 그리고 각종 담체에 대하여 조사하였다.⁽⁷⁾

2. 실험

2.1 촉매제조

2.1.1 귀금속촉매

담체로 사용한 γ -알루미나(Strem Chemicals 13-2550, 1/8 inch cylindrical pellets)는 세공 부피가 0.365cm³/g이며, 분쇄하여 -18/+80mesh 크기를 골라 400℃에서 1시간 건조시킨 후 사용하였다. 실리카는 몇 조각으로 쪼개어 -18/+40mesh 크기를 선별한 다음 강도와 안정성을 증강시키기 위하여 800℃에서 3시간 열처리한 뒤 사용하였다.

Pd의 전구체는 염화팔라듐(PdCl₂, Inuishi Precious Metals, assay 60% Pd), Pt 전구체는 염화백금산(chloroplatinic acid, H₂PtCl₆ · xH₂O, Aldrich, assay 40% Pt)를 사용하였다.

촉매 시료는 팔라듐염을 담체의 세공부피 만큼의 1N HCl 수용액에 녹인 다음 담체에 함침시키는 건식함침법(dry impregnation 또는 incipient wetness method)으로 제조하였으며, 함침 후 건조 및 500℃에서 1시간의 공기중 소성과정을 거쳤다. 백금염은 증류수에 녹였으며, 기타 과정은 팔라듐 촉매 제조과정과 동일하다. 귀금속 함량은 환원 활성화 후 촉매 중량의 2wt%가 되도록 하였으며, 알루미나 및 실리카에 담지된 팔라듐 촉매(Pd/Al₂O₃ 및 Pd/SiO₂)와 알루미나에 담지된 백금촉매(Pt/Al₂O₃)의 세가지 촉매를 제조하였다.

2.1.2 전이금속촉매

Aldrich Chemical Co. Inc.의 silica gel(60 Å, 480m²/g, 35-60mesh)을 담체로 선정하여 적당량을 oven에서 100℃로 12hr 이상 건조시켰다. 금속 전구체로는 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O와 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (Junsei Chemical Co. Ltd.)를 사용하였다. 증류수에 각 화합물을 녹여 수용액 상태로 만든 후 건조시킨 담체에 한 방울씩 떨어뜨리면서 섞어주어

고루 담지되도록 한 후 회전진공증발기에서 수분을 제거하였는데 이때 항온조의 온도는 60°C로 유지하였다. 이렇게 건조시킨 촉매를 Oven에서 100°C로 overnight시킴으로써 한 단계 더 수분 제거 과정을 거쳤다. 촉매 소성단계에서는 잔류 수분을 제거하기 위해 150°C에서 1시간 유지한 후 200°C에서 1시간, 300°C에서 1시간, 400°C에서 1시간 유지하고 최종소성온도인 500°C에서 3시간 소성하였다. 이렇게 하여 제조된 촉매의 환원은 반응 실험 직전에 수행하였다.

2.2 실험 장치

개략적인 메탄을 분해 반응 장치는 Fig.2와 같다. 소성로는 LINDBERG 전기히터를 사용하였고 소성로내에 1/2" 스테인레스 튜브 반응기를 설치하였다. 반응기 내에 스테인레스 망을 설치하여 촉매층을 고정시켰으며, 그 위에 촉매층 상하로 유리 섬유를 대어 촉매가 빠져나가지 않도록 하였다. 촉매층 밑면에 당도록 열전대를 설치하고 이것을 온도조절기와 연결하여 온도를 제어하였다. 수소와 질소는 1기압을 유지하였고 KOFLOC사의 유량계를 사용하여 각각의 유량을 조절하였다.

메탄올은 Fluid metering Inc.의 FMI LAB PUMP(model QG20)를 이용하여 주입하였다. 메탄올을 기화시키기 위해 line heater를 설치하였으며, 메탄올과 질소 기체의 고른 혼합과 반응기로의

안정된 주입을 돕기 위해 반응기 전에 약 1,500cc 용량의 혼합기를 설치하였다. 3방밸브를 설치하여 반응 전·후로 유로 변경을 가능하게 하였으며, 배출가스는 가스크로마토그래피의 주입구로 직접 들어가도록 하였다. 이때 모든 유로는 띠 히터(band heater)를 사용하여 약 140°C로 가열하여 반응 후 가스 중의 물과 메탄올 등의 응축을 방지하였다.

2.3 반응 실험

모든 반응 실험은 촉매를 수수로 환원한 후 바로 실시하였는데, 반응기에 촉매 1g을 충전하고 충전과정에서 들어간 산소 및 불순물을 제거하기 위해 반응기 온도를 10°C/min으로 150°C까지 올리는 동안 질소 기체를 촉매층으로 흘려보냈다. 질소를 잠그고 수소 기체를 흘리면서 150°C에서 30분 유지하고, 10°C/min으로 350°C까지 상승시켜 2시간 동안 촉매를 활성화(환원)화하였다.

촉매환원 후 질소 기체를 30분간 촉매층으로 흘려 채류하고 있는 수소가스를 제거한 후, 질소와 메탄올을 공간속도와 분압에 맞게 주입하여 반응 시작 후 30분간의 시간을 주어 반응이 안정한 상태에 이르렀다고 가정하고 분석을 행하였다.

Metering pump를 통해 주입되는 메탄올의 양은 각 메탄올 분압에 맞는 량이 주입되도록 다이얼을 조절하였으며, 반응전 GC 분석을 통해 분압을 확인하였다.

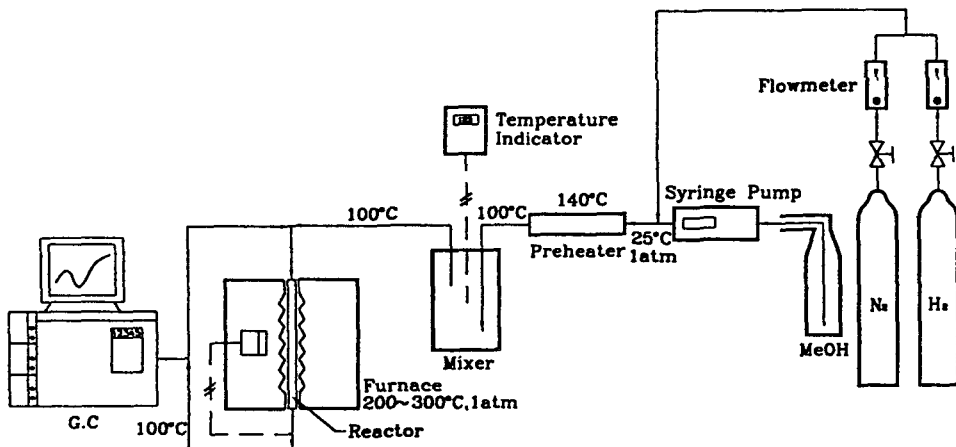


Fig.2 Schematic diagram of experiment

2.4 분석 장치 및 분석 방법

분석기기로는 가스크로마토그래피(H.P. 5890)를 사용하였으며, 메탄을 분해 반응 후 생성 가능한 가스로서 H₂, CO, CH₄, CO₂, H₂O, CH₃OH, Dimethyl ether, Methyl formate, Formaldehyde 중 H₂, O₂, N₂, CH₄, CO를 분리하기 위해 Molecular Sieve 5A column(60/80, 6 ft)과 나머지를 분리하기 위해 Porapak Q(80/100, 6 ft)를 설치하였다.

10방 가스채집밸브를 Sequence Reverse 방식으로 설치하여 분석 가스의 G.C. 유입으로부터 column 1(Porapak Q), column 2(MS5A) 그리고 검지기까지의 유로를 조절하였다. 검지기는 열전도도 측정기를 사용하였고, 운반 기체는 Ar를 사용하였다. 각 물질의 weight factor는 직접 구하여 사용하였다.⁽⁸⁾

3. 결과 및 검토

메탄을 분해반응에 활성이 우수한 것으로 알려진 여러 가지 촉매와 담체의 비교를 위하여 귀금속촉매, 전이금속촉매를 모두 대상으로 하였고 담체 또한 SiO₂를 기본으로 하여 Al₂O₃, 활성탄(Activated Carbon), AlPO₄(Pore Size 5Å), Zr₂Ni(수소흡장합금)등을 대상으로 하였다.

메탄을 분해반응 활성의 측정항목으로는 반응에 의하여 흡수되는 열(부반응에 의한 흡열은 무시함.)과 원하는 반응의 생성물의 CO에 대한 선택도를 기준으로 정하였고 아래와 같이 계산하였다.

$$Q = (F \times P / 22,400) \times X \times S \times 21 \text{ kcal/mol} \quad (2)$$

Q = 반응에 의하여 흡수되는 열(kcal/min)

F = 공급가스 총유량(cc/min)

P = 메탄을분압

X = 전환율

S = CO 선택도

$$S(\%) = \frac{\text{생성된 CO mol 수}}{\text{반응한 메탄 mol 수}} \times 100 \quad (3)$$

흡수되는 열량은 메탄을 분해반응에 의하여 폐

열을 흡수할 수 있는 능력을 나타내는 척도가 되며 CO 선택도는 원하는 반응으로의 진행정도를 나타낸다. 이 두가지 기준중에서 촉매선택의 기준으로 우선하는 것은 CO 선택도로서 흡수되는 열량이 많더라도 CO 선택도로서 흡수되는 열량이 많더라도 CO 선택도가 낮으면 부반응에 의한 Dimethyl ether(DME), Methane, Methyl formate 등의 부산물의 생성되어 분해반응 생성물을 합성반응의 반응물로 사용하기 위해서는 CO를 선택적으로 분리해야 하는데 이것이 쉽지 않기 때문이다.

3.1 귀금속촉매

활성성분으로 Pd와 Pt를 대상으로 하였고 담체는 Al₂O₃(m-Al₂O₃는 Pd/Al₂O₃ : NaOH-treated Al₂O₃=1 : 4로 혼합한 것을 말함.)와 SiO₂를 사용하였다.

담지된 귀금속에 의한 메탄을 분해반응에서는 주반응 (4) 이외에 탈수반응 (5)와 메탄화반응 (6)이 일어남을 관찰하였다.



메탄을 분해반응은 금속에 의해 일어나지만 DME는 알루미늄의 활성점에 의해 생성되며, 메탄은 금속 촉매에 의해 생성된 일산화탄소와 수소 간의 반응으로 부생된다. 즉, 반응 (4)와 (5)는 병렬로 일어나며 (4)와 (6)은 직렬(촉차)로 일어난다.

Fig.3은 이들 귀금속촉매에 대하여 온도에 따른 활성을 비교한 것으로 온도가 증가할수록 흡수되는 열량은 급격히 증가하는 대신에 CO로의 선택도는 감소하고 있어 (4)반응이 증가하는 것보다 (6)반응도 증가함을 보여준다. 한편 흡수되는 열량은 Pd/Al₂O₃가 가장 높으나 CO로의 선택도는 높은 온도에서 약간 낮아지고 Pd/SiO₂는 가장 적은 열량을 흡수하지만 온도에 관계없이 100%에 가까운 선택도를 보인다.

CO 선택도가 감소하는 원인으로 Pd/Al₂O₃에서는 220°C부터 DME의 생성이 관찰되기 시작하여

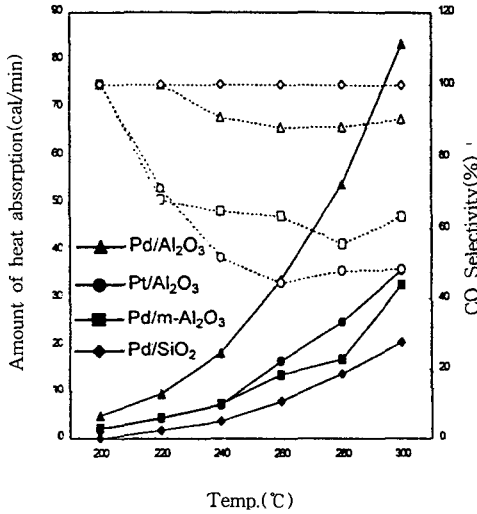


Fig.3 Heat absorption and CO selectivity with temperature over noble metal catalysts(--- : CO selectivity, — : amount of heat absorption)

온도가 올라감에 따라 생성속도가 증가하였으나, 순수한 알루미나에 비하면 생성량은 상당히 적었다. 반면에 Pt/Al₂O₃에서는 DME의 생성량이 Pd/Al₂O₃에서보다 훨씬 더 많았다. 이상의 결과에서 담지된 Pd의 입자는 알루미나의 탈수활성점을 덮어버리지만 Pt의 입자는 그러하지 않기 때문이라고 추측한다.

Table 2는 메탄올분압에 따라 흡수되는 열량과 CO 선택도를 보인 것으로 메탄올분압이 높아져도 CO 선택도는 특징적인 변화경향을 보이지 않는 한편 흡수되는 열량은 분압이 높아질수록 증가하다가 더 이상의 증가가 없이 거의 일정한 값을 보인다.

Pd/Al₂O₃나 Pd/SiO₂는 메탄올분압에 관계없이 100%의 CO 선택도를 보이고 분압이 증가할수록 흡수열량이 증가하는 경향을 보여 높은 메탄올분압에서도 사용이 가능함을 나타낸다.

Pd/Al₂O₃ 촉매에 대하여 여러 온도에서, 그리고 Pt/Al₂O₃와 Pd/SiO₂에 대해서는 각각 한 온도에서 조사하였는데, 흡착층의 표면점유율(surface coverage)이 영향을 받아 일반적으로 분압이 낮을수록 또는 온도가 높을수록 표면점유율은 낮아진다.

Table 2 Heat Absorption and CO selectivity with methanol partial pressure over noble metal catalysts(total flow rate=100cm³/min, catalyst=0.2g)

Catalyst	Temp (°C)	P (atm)	Q(cal/min)	Selectivity(%)		
				CO	DME	MF
Pd/Al ₂ O ₃	200	0.05	0.9	100	-	-
	-220	-0.80	-40.7			
Pd/Al ₂ O ₃ + NaOH-treated Al ₂ O ₃	240	0.10	4.7	75.7	24.3	-
		0.20	5.7	67.7	37.3	-
		0.40	13.0	66.4	33.6	-
		0.60	14.6	57.5	42.5	-
		0.80	14.4	100	-	-
	280	0.05	7.7	54.7	45.3	-
	0.10	8.4	35.9	64.0	-	
	0.20	16.8	55.2	44.8	-	
	0.40	35.1	52.7	47.3	-	
	0.60	40.7	52.1	47.9	-	
	0.80	37.7	65.9	34.1	-	
Pt/Al ₂ O ₃	260	0.05	8.4	48.1	51.9	-
		0.10	9.7	52.0	47.4	0.6
		0.20	14.0	49.4	50.6	-
		0.40	31.0	59.6	38.6	1.8
		0.60	25.0	50.7	47.3	2.0
		0.80	25.0	50.6	46.6	2.8
Pd/Si ₂ O ₃	280	0.05	0.9	100	-	-
		-0.80	93.0			

NaOH-treated Al₂O₃ + Pd/Al₂O₃에서 온도에 따른 변화는 표면점유율의 변화로 설명하기는 어려우며, 온도에 따라 탈수반응의 메카니즘이 변하기 때문으로 나타난 현상으로 생각한다.

알루미나를 함유한 촉매상에서 200°C 이하에서는 DME의 생성이 관찰되지 않았는데, 알루미나의 특성 자체가 이 온도 이하에서는 탈수활성이 매우 낮은 것으로 생각된다. 온도가 올라감에 따라 DME의 생성이 증가하며, 240°C 이상에서는 온도에 따른 선택도의 변화 폭은 크지 않았다.

Pt/Al₂O₃ 촉매의 경우 DME의 선택도가 상당히 높았으며 260°C에서 50% 내외를 나타내었다.

데, 이것은 앞서 설명한 바와 같이 알루미늄의 탈수활성점이 대부분 그대로 노출되어 있기 때문으로 생각한다. 메탄의 생성은 260°C부터 관찰되었는데 메탄을 분압 0.4~0.8기압에서 1.8~2.8%의 선택도를 나타내었고, 메탄을 전화율이 높아서 CO와 H₂의 분압이 어느 정도 높아졌을 때 이들 간의 반응으로 메탄이 약간 생성된다고 생각한다.

Pd/SiO₂ 촉매의 경우 메탄을 분해반응만 일어났는데, DME가 생성되지 않은 것은 SiO₂가 탈수활성이 없기 때문으로 생각하며, 메탄이 생성되지 않은 것은 Pd의 낮은 분산도로 인한 낮은 활성 및 낮은 CO와 H₂ 분압 때문이라고 추측하며, 만일 높은 전화율을 얻는 조건으로 조업한다면 역시 고온에서 메탄 생성이 관찰될 것으로 생각한다.

이상의 결과를 종합하면, 조사한 세 촉매 중에서는 Pd/Al₂O₃에서 주로 약간의 DME가 부산물로 생성되고(CO 선택도가 88%를 상회) 메탄은 300°C에서만 생성되므로 가장 좋은 성능을 나타낸다고 결론지을 수 있으며, 촉매 개선은 부반응, 특히 담체의 탈수반응을 억제하는 방향으로 나아가야 된다고 생각한다. 그러나 귀금속촉매를 사용할 경우 높은 온도에서도 흡수열량이 100cal/min을 넘지 않아 장거리 열수송을 위한 메탄을 분해반응에 사용하는 것이 적절치 못한 것으로 판단된다.

3.2 전이금속촉매

메탄을 분해반응에 사용될 수 있는 전이금속은 앞에서 언급한 것과 같이 Ni, Cu, Zn, Cr, Mo, Mn, W, Fe 등 다양하다. 그러나 현재까지는 Ni와 Cu계통의 활성성분을 사용하는 촉매가 가장 유망한 것으로 알려져 있어 본 연구에서는 여러 가지 담지물의 Ni와 Cu계 촉매 또는 Ni-Cu계 촉매에 대하여 활성을 비교하였다.

Fig.4는 Ni와 Cu의 혼합비를 달리하면서 SiO₂에 담지한 여러 가지 촉매의 온도에 따른 흡수열량과 CO 선택도를 비교한 것으로 Ni만을 사용한 경우 300°C까지는 온도증가에 따라 흡수열량이 증가하고 CO 선택도는 약간 감소한다. 그러나 이후의 온도에서는 선택도와 흡수열량이 모두 급격히 감소하여 300°C부터 부반응이 활발히 진행됨을 알 수 있고 고온에서 Ni의 사용이 어려움을 보여준다.

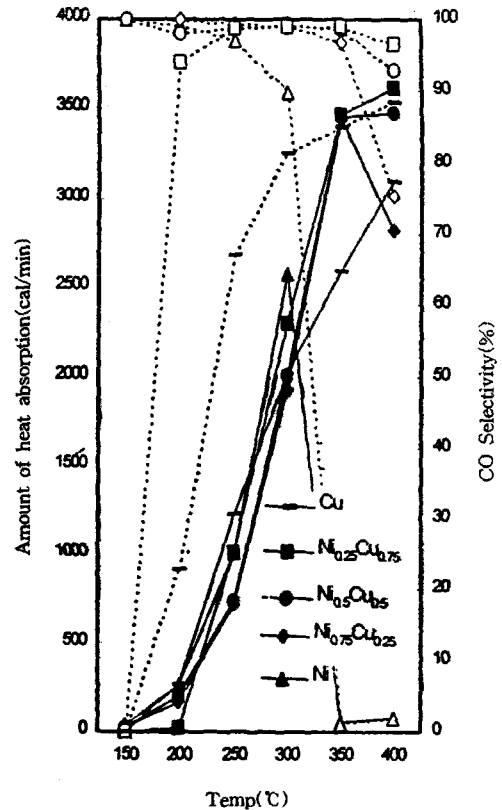


Fig.4 Heat absorption and CO selectivity with temperature over transition metal catalysts(--- : CO selectivity, — : amount of heat absorption)

반면에 Cu만을 사용한 경우 온도증가에 따라 흡수열량과 선택도 모두 지속적으로 증가하지만 전체적으로 낮은 선택도를 보인다. 즉, 300°C 이하에서는 Ni을 사용하는 촉매의 흡수열량과 CO 선택도가 Cu를 사용하는 촉매보다 높으나 300°C 이상에서는 그 반대이다. Cu와 Ni을 혼합한 촉매는 고온에서 선택도가 약간 감소하지만 전반적으로 100%에 가까운 선택도를 보이며 흡수열량도 저온에서는 Ni이나 Cu와 비슷하지만 고온에서는 Ni이나 Cu를 단독으로 사용한 경우에 비하여 월등히 높은 값을 보인다. 그중에서 Ni와 Cu가 1 : 3으로 혼합된 Ni₂₅Cu₇₅의 경우가 가장 높은 흡수열량과 선택도를 보인다. 특히 저온영역에서 Ni와 Cu의 선택도가 모두 낮은 반면에 Ni-Cu 혼합촉매에서는 100% 가까운 선택도를 보여 높은 온도에서 CO

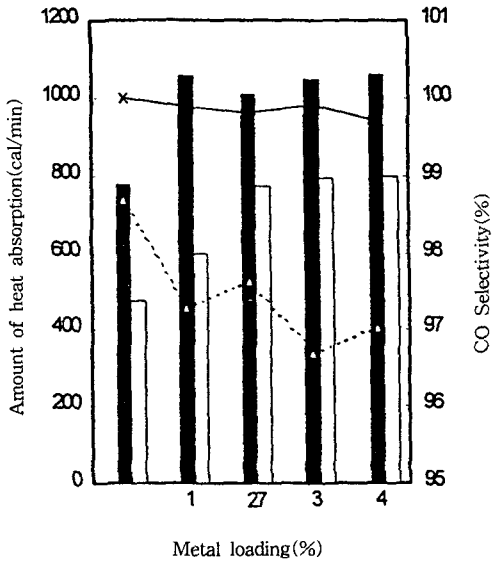


Fig.5 Heat absorption(■, □) and CO selectivity(—, --) of Ni(■, --) and Ni_{0.75}Cu_{0.25}(□, —) catalysts with various metal loadings

선택도와 흡수열량에서 모두 synergy effect가 있음을 보여준다.

Fig.5는 Ni/SiO₂촉매와 Ni_{0.75}Cu_{0.25}/SiO₂촉매의 활성성분 담지량에 따른 흡수열량과 선택도의 변화를 보인 것으로서 담지율이 클수록 흡수열량이 증가하다가 일정한 담지율이상에서는 담지율이 증가하여도 흡수열량의 증가가 없으며 CO 선택도는 담지율이 변해도 큰 영향이 없음을 보인다. 따라서 적절한 담지율이 존재하며 Ni/SiO₂는 18wt%이고 Ni_{0.75}Cu_{0.25}/SiO₂는 27wt%이다.

3.3 담 체

촉매연구의 초기단계에서는 담체자체의 활성은 없고 활성성분의 분산도를 높이는 것으로 알려져 있었으나 최근 대부분의 담체는 활성성분과 작용하여 촉매의 활성을 결정하는 것이 알려져 담체의 역할에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 본 연구에서는 메탄올분해반응에 가장 널리 사용되는 SiO₂담체 두 종류(기공크기 60Å(A), 150Å(B))와 Al₂O₃, 그리고 SiO₂-TiO₂ 복합담체를 사용하였고 흡착능이 우수하고 표면적이 넓다는 관점에서 활성탄

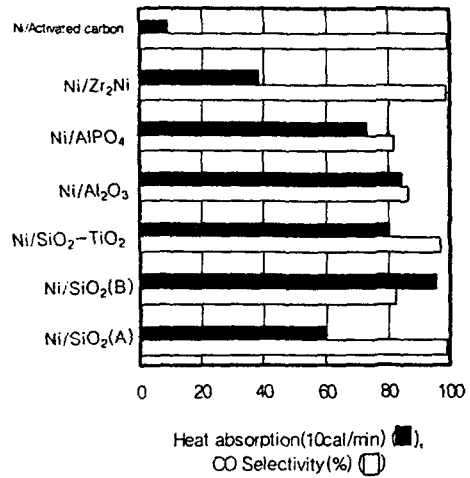


Fig.6 Heat absorption and CO selectivity of Ni catalysts impregnated on the various supports

(Activated Carbon)을, 메탄올분해반응이 메탄올의 수소를 해리함으로써 진행된다는 관점에서 수소흡장합금인 Zr₂Ni에 대하여 실험하였다. 또한 반응물인 메탄올은 분자크기가 4Å 이상이고 생성물인 CO와 H₂가 4Å 이하라는 점에서 Ni담지전의 기공크기가 5Å인 AlPO₄도 대상으로 하였다. 이상의 담체에 활성성분으로 Ni을 5wt% 담지하여 흡수열량과 CO 선택도를 측정한 결과를 Fig.6에 나타내었다. 그림에서 가장 많은 흡수열량을 나타내는 촉매는 Ni/SiO₂(B)로서 Ni/SiO₂(A)보다 50% 이상 높은 값을 보인다. 그러나 CO 선택도는 80%를 약간 상회하는 값으로서 본 연구의 목적인 장거리 열수송에 적용하기에 부적당하다. 이외에도 Al₂O₃, AlPO₄, SiO₂-TiO₂담체도 SiO₂(A)담체를 사용한 경우보다 많은 열량을 흡수하지만 SiO₂(A)의 선택도보다 낮은 단점이 있다. 반면에 Zr₂Ni, Activated Carbon을 담체로 사용할 경우 SiO₂(A)담체와 비슷한 선택도를 나타내는데 흡수열량은 더 낮아, 활성성분으로 Ni을 사용할 때 SiO₂(A)담체를 사용하는 것이 적절하다.

4. 결 론

열의 수요처와 생산처의 지역적분리를 통하여

Table 3 Superior and inferior catalysts supported on $\text{SiO}_2(60\text{\AA})$ for methanol decomposition reaction with temperature

Temp.(°C)	Superior catalyst	Inferior catalyst
150~200	Ni	Cu, $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$
200~250	Ni, $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}$	Cu, $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$
250~300	$\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$	Ni, Cu
300~350	$\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}$, $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$	Ni
350~400	$\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$	Ni, Cu, $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}$

쾌적한 사회(Eco-Energy City)를 구현하기 위한 장거리 열수송방안의 하나로 메탄올의 분해/합성반응을 선택하였고, 첫단계로 메탄올의 분해반응에 우수한 성능을 보이는 촉매를 선정하는 연구를 수행하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) 메탄올의 분해/합성에 의하여 열을 수송하는 방법은 온수를 수송하는 방법에 비하여 에너지밀도가 25배에 달하며 열의 수송거리도 10km 이상까지 가능하다. 또한 수송중 마찰손실이나 열손실을 최소로 줄일 수 있다.

2) 메탄올분해반응에는 귀금속촉매보다 전이금속촉매가 더 우수하며 온도에 따라 최적인 촉매가 달라지고 흡수열량에도 많은 차이가 있다(Table 3). 전이금속의 경우 촉매 1g을 사용하여 350°C에서 3,500cal/min까지 열량을 흡수하였다.

3) Cu계 촉매는 전체온도영역에서 선택도가 낮아 메탄올분해반응에 적용이 어려우며, 저온에서는 Ni계 촉매가 우수한 반면, 고온에서는 $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$ 촉매가 가장 우수한 성능을 보였다.

4) 담체를 달리함으로써 흡수열량을 증가시킬 수 있으나 CO선택도를 동시에 고려하여야 한다. 각 온도영역별로 흡수열량과 CO선택도를 종합적으로 고려할 때 $\text{SiO}_2(60\text{\AA})$ 을 담체로 사용하는 것이 가장 적절하다.

후 기

본 연구는 과학기술처의 연구비 지원(Star project)에 의하여 수행된 연구결과의 일부로서, 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 에너지관리공단, 1997, "집단에너지 사업 추진 현황", p. 17.
2. S. I. Kaplan, U.S. DOE No. DE-AC05-8402 R21400.
3. (株)通商産業省, 平成 5年 "ニューサンシャイン計劃", pp. 67~70.
4. 한국에너지기술연구소, 1995, "신주택 기술 개발(화학반응을 이용한 장거리 에너지수송 기술 개발)", 연구보고서, pp. 1~16.
5. 今井哲也, 1986, "メタノールのガス化", 觸媒, Vol. 28, No. 3, pp. 195~199.
6. 주오심, 한성환, 엄성진, 1991, "메탄올 분해반응에서 금속촉매들의 영향", 한국화학공학회 춘계 학술발표회 논문초록집 P-12, p. 41.
7. 문승현의, 1996, "Ni-Cu/SiO₂ 촉매상에서의 메탄올 분해반응", 한국에너지공학회, 제5권, 제1호, pp. 66~71.
8. 김성일, 1992, "Ni-Cu/SiO₂ 촉매에 의한 메탄올 분해반응의 연구", 성균관대학교 석사학위논문, p. 21.