

메탄의 부분산화반응에 미치는 Base metal의 영향

오영삼 · 장보혁* · 백영순 · 이재의** · 목영일**

한국가스공사연구개발원 이용기기연구실

*희성 엔겔하드 R&D 센터

**아주대학교 화학생물공학부

Effects of Base Metal on the Partial Oxidation of Methane Reaction

Young-Sam Oh, Bo-Hyuk Jang*, Young-Soon Baek,
Jae-Eui Yie** and Young-Il Mok**

Department of Gas Utilization, Korea Gas Corporation R&D Center

*Heesung Engelhard corp., R&D Center

**Division of Chemical Engineering and Biotechnology, Ajou University

요 약

본 연구에서는 메탄의 부분산화반응에 미치는 base metal의 영향을 살펴보기 위하여 6~12 wt%의 Mn, Cu, V, Co, Cr 그리고 Ba 등이 2 wt% Pt, 70 wt% Alumina, 28 wt% Ceria and Zirconia와 함께 cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)에 담지된 Pt-B/cordierite 촉매(B: base metal)를 사용하여 메탄의 부분산화반응 실험을 수행하였다. 메탄의 부분산화반응에 대한 활성은 Ba, Co 그리고 Cr 담지 촉매는 Ni 담지 촉매와 유사하게 Mn, Cu, V를 담지 했을 때 보다 우수한 것으로 나타났으나, 코크 생성에 대한 활성도 큰 것으로 나타났다. 또한 5 wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 이용한 메탄의 부분산화반응 실험 후의 촉매에 대한 XRD 분석결과 Ni은 3가지 형태의 상으로 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 촉매층 전단에서는 주로 NiAl₂O₄와 NiO 형태로 존재하여 메탄의 산화반응이 일어나며, 그리고 촉매층 후단에서는 환원상태의 Ni로 존재하는 것으로 보아 개질반응이 일어나는 것을 알 수 있었다.

Abstract — The performance of the Pt-B/cordierite catalysts (2 wt% Pt, 70 wt% Alumina, 28 wt% Ceria and Zirconia, B: base metal) loaded with 6~12 wt% Mn, Cu, V, Co, Cr and Ba, respectively was studied for partial oxidation of methane reaction and compared with that of Ni loaded catalyst. As a results, it was found that Ba, Co, Cr as well as Ni loaded catalysts showed higher activity for methane partial oxidation of methane than the Mn, Cu and V loaded catalyst. But it was known that catalysts having good activity for methane showed the good activity for coke formation, too. A XRD analysis of the catalyst before and after the reaction using 5 wt% Ni/Al₂O₃ showed that there were three Ni phases. In these results, it was found that methane oxidation reaction occurred at the front of the catalyst bed consisted of NiAl₂O₄ and NiO and reforming reaction occurred at the rear part of the catalyst bed consisted of reduced Ni.

1. 서 론

메탄의 화학원료로서의 이용을 위한 가장 중요한 분야 가운데 하나는 메탄의 개질에 의한 합성가스의 제조이다. 합성가스는 기존의 석유자원으로부터 얻고 있는 메탄올, 탄화수소, 아세트산, 합 산소화합물 등 다양한 화학물질들을 합성하기 위한 원료로 사용할 수 있다. 대

부분의 경우 천연가스의 주성분인 메탄을 화학원료로서 이용하기 위한 첫 번째 단계는 수소와 일산화탄소의 혼합가스인 합성가스의 제조이다. 이러한 합성가스는 Fe, Co, Ru과 같은 촉매를 이용한 Fischer-Tropsch반응^[1]을 통하여 파라핀 연료로 전환시킬 수 있을 뿐만 아니라, Cu/ZnO 촉매를 이용하여 메탄올을 합성하고 다시 제올라이트 촉매를 이용한 MTG 공정으로부터 가솔린을 합

성할 수 있다. 수성가스 전환반응을 통하여 얻어지는 수소는 연료전지의 원료로 사용될 수 있으며, 암모니아의 합성이나 환원공정에 이용되기도 한다. 합성가스 제조 비용은 전체 생산비용의 60~70% 정도 차지한다고 예상^[2] 될 정도로 전체 공정에 대한 경제성에 직접적인 영향을 주고 있다.

현재 공업적으로 합성가스를 얻는 가장 주된 방법은 메탄과 수증기를 고온의 촉매 상에서 반응시키는 수증기 개질반응^[3]으로 1920년대 독일의 BASF와 1930년대 미국의 Exxon사에서 처음 운전되어 이미 세계적인 공정이 되었고 열역학적 연구와 촉매, 반응조건 등에서 기틀이 확보된 상태이다.

최근의 개질반응은 습식에서 건식으로, 흡열반응에서 발열반응으로, 수초간의 반응시간에서 milli초 정도로, 그리고 크고 복잡한 반응기에서 단순하고 작은 반응기로의 변화가 이루어지고 있다^[4]. 건식 개질공정으로서 메탄의 부분산화를 통한 합성가스의 제조는 1946년 Prettre 등^[5]에 의하여 시작되었는데, 메탄의 부분산화반응은 반응속도가 빠르고 한 단계의 반응으로도 높은 선택도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 에너지 이용에 있어서 효율적인 방법이기 때문에 합성가스 제조에 있어서 투자비용과 운전비용을 줄일 수 있다. 짧은 접촉시간(contact time)을 갖는 직접 산화공정을 이용한 합성가스 제조방법은 수증기를 사용하지 않는 장점이 있으며, 기존의 수증기 개질반응보다 반응기의 크기가 작고 대용량화가 가능하여 수증기 개질을 대체할 수 있는 공정으로서의 가능성들이 보고되어 있다. 최근의 연구^[6]에서 천연가스의 부분산화반응을 이용한 메탄을 제조 공정은 수증기 개질공정과 비교하여 에너지 요구량의 10~15%, 초기투자비에 있어서 25~30% 정도를 낮출 수 있는 경제적인 장점이 있으나, CH₄/O₂ 혼합물의 위험성으로 인하여 기초적인 연구가 힘들기 때문에 아직 상업화에 어려움이 있다고 보고되어 있다. 그러나 부분 산화반응을 이용한 합성가스 제조공정은 앞으로 천연가스로부터 값싸게 액체연료를 제조를 위한 공정으로 여겨지고 있다.

많은 화학원소들은 어떤 특정한 반응들에 대하여 촉매활성을 가지고 있다. 귀금속 중에서 특히 Pt, Pd 그리고 Rh는 가스상의 화합물과의 반응에 뛰어난 성질을 갖고 있으며, 탄화수소의 종류에 따라 이들 귀금속을 단독 또는 혼합해서 사용되고 있다. 탄화수소의 산화반응을 위한 촉매로는 귀금속 촉매가 활성이 높은 것으로 알려져 있으나 이중 Pd는 황에 의해 피독되어 촉매활성이 감소된다고 보고되어 있다. 이러한 귀금속 촉매는 개질반응에서도 좋은 활성을 가지고 있으나 경제적인 이유로 주로 Ni 촉매를 적용하고 있다. 비금속 촉매도 목적

에 따라 메탄의 활성화반응에 사용될 수 있다. 비금속 촉매로는 Ti, Si, Zr, V, Mn, Ce, Co 그리고 W 등이 사용되며 선택된 촉매성분은 여러 가지 담체에 담지 또는 washcoat하여 사용된다. 메탄의 부분산화반응에서 촉매의 활성물질로 금속산화물 특히, base metal 산화물이 선택성이 높다고 알려져 있다.

본 연구에서는 메탄의 부분산화반응에 있어서 활성이 좋은 base metal을 선정해 보기 위하여 최근 휘발성 유기화합물의 분해를 위해 연구되고 있는^[9] base metal인 Mn, Cu, V, Cr, Co, Ba 등이 담지된 촉매를 이용하여 사용하여 메탄의 부분산화반응 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 준비

메탄의 부분산화반응에서 base metal의 영향을 보기 위하여 6~12 wt%의 Mn, Cu, V, Cr, Co 그리고 Ba 등을 2 wt% Pt와 함께 알루미나(Condea SBA-150)에 함침법을 이용하여 담지시킨 후 지지체로서 cordierite(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂, 400CPS)에 washcoat하여 제조된 촉매를 사용하였다. 촉매의 열적 안정성을 위하여 28 wt%의 ceria and zirconia 등이 첨가되었다. 각각의 촉매는 Mn(OAc)₂·4H₂O, Cu(OAc)₂·H₂O, VCl₃, CrCl₃·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Ba(OH)₂·8H₂O 그리고 NiCl₂ 등을 전구체로 제조되었고, Pt원으로는 H₂Pt(OH)₆가 사용되었다. 제조된 각각의 촉매들은 washcoat 후에 120°C에서 20분간 건조 후에 500°C에서 1시간 동안 소성하였다. 각 촉매에 대한 base metal 및 Ni의 담지량과 촉매 물성 데이터는 Table 1에 나타내었다.

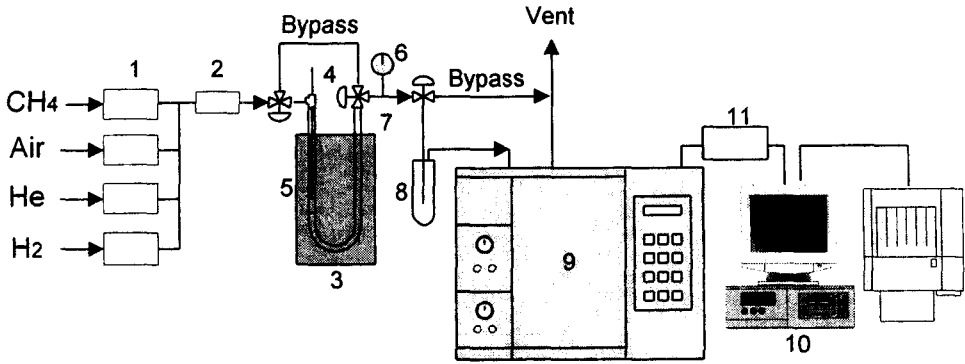
2-2. 실험장치 및 방법

반응가스로는 순도 99.99%의 메탄과 압축공기를 사용하였고, 공기는 molecular sieve를 이용하여 수분이 제

Table 1. Base metal loaded cordierite catalysts for partial oxidation of methane.

Base Metal	Base Metal loading rate as oxide form (%)	BET surface area (m ² /g)
Mn	Pt catalyst ^{*)} +6 wt% Mn	27.8
Cu	" +12 wt% Cu	37.8
V	" +12 wt% V	33.7
Cr	" +12 wt% Cr	32.1
Co	" +12 wt% Co	28.0
Ba	" +12 wt% Ba	28.3
Ni	" +6 wt% Ni	37.8

^{*)} Pt catalyst: 2 wt% Pt, 70 wt% alumina, 28 wt% ceria and zirconia.



- 1. Mass Flow Controller
- 2. Mixer
- 3. Furnace
- 4. Thermocouple
- 5. U type Quartz Reactor
- 6. Pressure Gauge
- 7. Three way Valve
- 8. Water Trap
- 9. Gas Chromatography
- 10. Computer
- 11. Data Transformer

Fig. 1. Experimental apparatus for mixed reforming of exhaust gas produced by catalytic combustion of methane in fuel rich condition.

거된 후 반응기로 유입되도록 하였다. 반응가스는 질량 유량계를 이용하여 반응가스인 메탄과 산소의 몰비를 2로 조절하여 메탄 29.58%, 산소 14.8%, 질소 55.62%로 맞추고 전체 유량은 100 ml/min이 되도록 하였다. 반응 실험을 위해 Fig. 1과 같은 상압 연속 흐름 반응장치를 사용하였다. 반응기는 내경 10 mm, 길이 80 mm의 U-type Quartz 반응기를 사용하였으며, 촉매는 0.3 g을 사용하였다. cordierite 담지 촉매들은 20~40 mesh 크기로 분쇄한 후, 반응실험 전에 600°C에서 50 ml/min의 10 vol% (He base)의 H₂ 가스로 2시간 동안 환원시킨 후 반응온도를 단계적으로 올리면서 반응실험을 행하였다.

생성가스의 분석은 헬륨을 운반기체로 하여 영린 가스 크로마토그래피(M 600D)의 TCD 검출기를 이용하여 on-line으로 분석하였으며, 수소, 산소, 질소, 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소 등을 분석을 위하여 컬럼은 Carboxen1000을 사용하였다. 생성가스는 가스 종류별로 내부 표준법(internal standard method)을 이용하여 계산된 factor 값으로 농도를 계산 후 반응 전후의 가스들에 대한 탄소 밸런스, 산소밸런스, 수소밸런스를 이용하여 계산된 농도를 검증하였다. 반응후의 코크 생성량은 탄소 밸런스에 의해 계산되었으며, 계산된 농도를 이용하여 각각의 메탄 전환율, 선택도 및 수율을 계산하였다. 반응 전후의 촉매의 상태를 알아보기 위하여 XRD(Rikagu, Cu, K-Alpha1, 30 kV, 28 mA)를 사용하여 분석하였다.

Factor of X gas species

$$= \frac{[N_2(\%)] \times (GC \text{ area})_{x \text{ gas species}}}{[X \text{ gas species}(\%)] \times (GC \text{ area})_{N_2}}$$

반응실험에서의 촉매활성 및 base metal의 영향은 식 (1)~식(5)과 같이 메탄의 전환율 및 수소와 일산화탄소의 수율을 정의하여 분석하였다.

$$CH_4 \text{ conversion} (\%) = \frac{[CH_4]_{reactant} - [CH_4]_{product}}{[CH_4]_{reactant}} \times 100 \quad (1)$$

$$CO \text{ yield} (\%) = \frac{[CO]_{product}}{[CH_4]_{reactant}} \times 100 \quad (2)$$

$$H_2 \text{ yield} (\%) = \frac{[H_2]_{product}}{2 \times [CH_4]_{reactant}} \times 100 \quad (3)$$

$$CO \text{ selectivity} (\%) = \frac{[CO]_{product}}{[CO]_{product} + [CO_2]_{product} + [C]_{calculated}} \times 100 \quad (4)$$

$$H_2 \text{ selectivity} (\%) = \frac{[H_2]_{product}}{[H_2]_{product} + [H_2O]_{calculated}} \times 100 \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 메탄 부분산화반응에서의 열역학적 평형

Bharadwaj 등^[4]과 Peña 등^[7]은 산소를 산화제로 하여 CH₄/O₂의 몰비가 2일 때의 메탄 부분산화반응에 대하여 반응압력과 반응온도에 따른 CO 선택도, H₂ 선택도, CH₄ 전환율과 같은 열역학적 평형을 보고한 바 있다. 그러나 발표된 열역학적 평형치는 산화제로 산소를 사용한 것이었다. 따라서 공기를 산화제로 한 경우 메탄의 부분산화 반응에서 평형반응 농도를 구하기 위하여 ASPEN

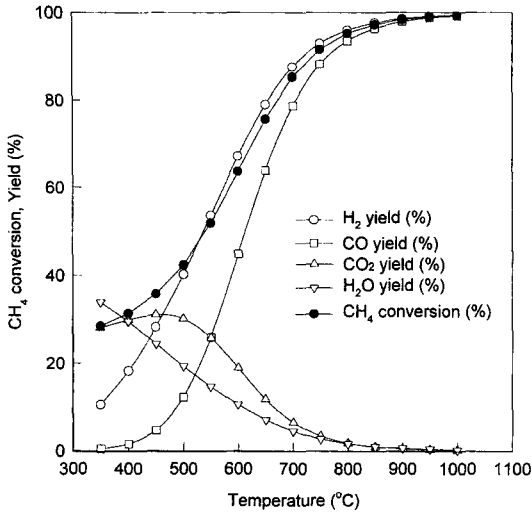


Fig. 2. CH₄ conversion and yield of H₂, CO, CO₂ and H₂O from equilibrium data calculated by ASPEN III* which uses a free energy minimization method for partial oxidation of methane at latm, feed of CH₄ and air mixture, CH₄/O₂ mole ratio=2.

III* 코드의 Gibbs 자유에너지 최소화법을 이용하여 CH₄/O₂의 몰비가 2일 때 반응온도에 따른 열역학 평형치를 구해보았다.

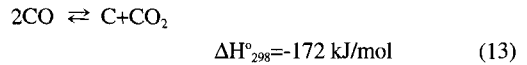
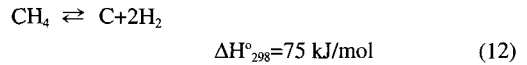
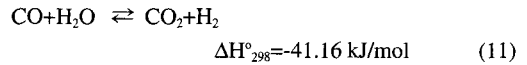
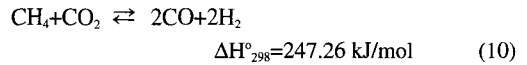
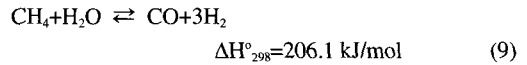
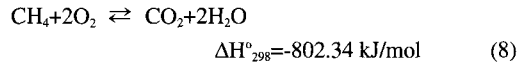
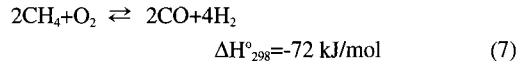
Fig. 2는 온도에 따른 평형 전환율과 H₂, CO, CO₂, H₂O 각각에 대한 평형 수율을 보여주고 있다. 그러나 Bharadwaj 등^[4]이 구한 결과에서는 350°C에서 초기 메탄 전환율이 약 40%인 것으로 나타났으나, 본 연구에서의 결과는 28% 정도로 계산되었다. 이는 환원제로 공기를 사용하였기 때문에 질소에 대한 영향으로 인하여 초기 메탄 전환율 값이 작게 계산되어진 것으로 사료된다. Fig. 2의 ASPEN III* 코드로부터 구한 결과치는 실제 메탄 부분산화 개시온도인 300°C 이하에서의 계산값은 무시하여 나타낸 것이다. 메탄의 부분산화반응에 대한 전환율이 초기 급격하게 증가한 후 완만하게 증가하는 현상은 Huszar 등^[8]이 메탄의 부분산화반응에서 전체 반응속도는 촉매층 주위에 존재하는 산소농도에 영향을 받는다고 보고한 것과 같이, 반응 가스 중에 산소가 존재할 때는 반응속도가 상대적으로 빠른 메탄의 산화반응에 의하여 반응이 급격하게 일어나지만 일단 반응에 의하여 산소가 소모된 상태에서는 반응속도가 느린 개질반응이 주로 반응속도에 영향을 주게 됨에 따라 메탄 전환율이 완만하게 증가하기 때문으로 사료된다.

3-2. 부분산화반응 반응 메커니즘

메탄의 부분산화반응은 식(7)과 같이 몰비가 2:1인 메

탄과 산소가 반응하여 생성물로서 Fischer-Tropsch 반응과 메탄올 합성에 적합한 수소와 일산화탄소의 몰비가 2인 합성가스가 얻어지나 실제 메탄의 부분산화반응은 복잡한 반응 메커니즘을 통하여 수행된다^{[9][10]}. 메탄의 부분산화반응은 메탄의 완전 산화반응(8), 수증기 개질반응(9), 이산화탄소 개질반응(10), 수성가스 전환반응(11) 등이 복합된 반응경로를 통하여 합성가스가 생성되며 생성물의 선택도는 촉매에 의존한다고 보고한 바 있다^{[11][12][13]}.

또한 촉매표면에 생성되는 코크는 촉매의 활성을 감소시키기 때문에 개질반응에서 문제점으로 여겨지고 있다. 코크 생성은 주로 식(12)와 같은 메탄의 탈수소화에 의한 코크 생성반응^[14]과 식(13)과 같은 Boudart 반응 등을 통하여 이루어진다고 보고되어 있다^[15].



메탄의 부분산화반응 단계로 Hickman 등^[16]은 Pt/monolith 촉매에 대한 연구에서 H₂, CO가 초기 생성물이며, 선택도의 향상은 촉매층 온도와 물질전달속도 그리고 금속 담지량에 영향을 받는다고 보고한 바 있다. 반면 Green 등^{[13][17]}은 Ru를 이용한 혼합 금속산화물 촉매에서 메탄의 부분산화반응 결과 750°C 온도에서 CH₄/O₂의 비가 1.7 이상에서 90%이상의 높은 수율로 합성가스를 얻을 수 있으며, 이때 반응의 초기 생성물로서 메탄의 일부가 CO₂와 H₂O로 되고 이어서 수증기 개질반응과 이산화탄소 개질반응 그리고 수성가스 전환반응을 통하여 합성가스가 생성된다고 주장한 바 있다.

Table 2는 Base Metal 담지 cordierite 촉매와 Ni/Al₂O₃ 촉매를 이용한 메탄의 부분산화반응의 반응 개시온도와 그 때의 메탄 전환율 및 H₂, CO, CO₂ 수율을 나타낸 것이다. 여기에서 base metal 담지 촉매뿐만 아니라 Ni 촉매에서의 메탄 부분산화반응은 초기 반응 개시온도가 다르지만 초기 생성물로는 CO₂ 임을 알 수 있었다. 특히, V 촉매는 350°C의 낮은 온도에서도 메탄의 부분산

Table 2. CH₄ conversion and yield at the reaction initiating temperature of the partial oxidation of methane, CH₄/O₂ (in air) ratio=2, GHSV=10,000 hr⁻¹.

Catalyst	Reaction Initiating temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	Yield (%)		
			H ₂	CO	CO ₂
12 wt%Mn/cordierite	400	3.04	-	-	1.9
12 wt%Cu/ "	350	1.56	-	-	1.5
12 wt%V/ "	350	35.10	12.3	1.3	33.9
12 wt%Cr/ "	400	41.13	25.2	4.5	36.1
12 wt%Co/ "	350	2.5	-	-	2.2
6 wt%Ba/ "	400	44.95	33.9	6.5	37.9
5 wt%Ni/Al ₂ O ₃	500	2.1	-	-	0.34
7 wt%Ni/Al ₂ O ₃	500	20.32	-	-	20.32

화반응이 개시되어 저온 활성이 뛰어난 것으로 판단된다. 전반적으로 cordierite에 담지한 촉매의 경우 Al₂O₃를 담체로한 Ni 촉매보다 반응 개시온도도 낮고 활성이 우수한 것은 낮은 온도에서도 좋은 활성을 가지는 Pt의 영향 때문이라고 사료된다.

실제 base metal이 담지된 Pt-B/cordierite 촉매에서 메탄의 부분산화반응 실험결과, 개시반응으로서 메탄의 일부가 완전 산화반응을 통하여 이산화탄소를 생성하는 반응임을 알 수 있었다. 그리고 반응온도가 350~400°C에 도달되면 거의 모든 촉매의 경우 메탄은 산소와 반응으로 산소가 완전히 소모될 때까지 전환이 일어나 이산화탄소와 물을 생성하며, 수소와 일산화탄소도 소량 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 반응온도가 증가함에 따라 메탄의 전환율이 증가하는데 이때 생성되는 CO₂와 H₂O의 양은 줄고 점차 수소와 일산화탄소의 양이 증가하는 것으로 보아 전체 반응은 이산화탄소 개질반응 및 수증기 개질반응 등의 복합된 반응경로를 통하여 생성되는 수소 및 일산화탄소의 양이 증가하는 것으로 보인다. 따라서 메탄의 부분산화반응에서는 산소가 초기 반응속도를 지배하지만 산소가 완전히 소모된 조건에서는 이산화탄소 개질반응, 수증기 개질반응 그리고 수성가스 전환반응 등에 의해 복합적인 반응들에 의해 영향을 받으며, 사용하는 촉매에 따라 반응활성에 영향을 주는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 시간에 따른 반응활성을 알아보기 위하여 CH₄/O₂의 몰비가 2일 때, 750°C의 반응온도에서 5 wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 이용한 메탄의 부분산화반응 결과 반응시간에 따른 메탄 전환율 변화와 생성물들의 수율을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것 같이 메탄의 전환율은 반응시간에 따라 거의 일정한 값을 나타내고 있으나, 수소 수율은 처음에는 증가하다가 일정한 값을 나타내었다. 일산화탄소의 경우 초기 수율과 나중 수율과는 거의 변화가 없었으나 이산화탄소 수율은 초기에 상승하다가 감소되는 경향을 보였는데 이는 코크 생성량이 증가한다는 결과를 고려하여 보면, 반응이 진행됨에 따

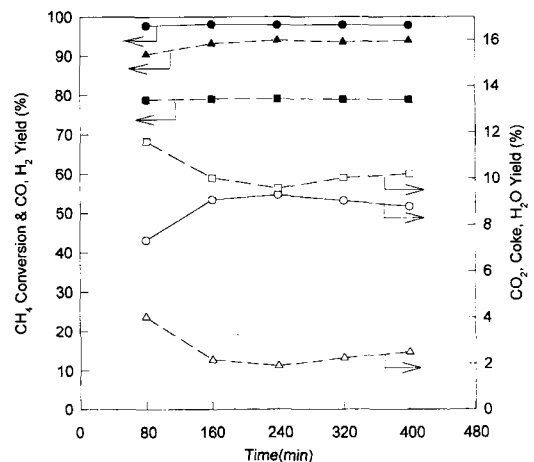


Fig. 3. CH₄ conversion and CO, H₂, CO₂, coke and H₂O yield with time on stream over 5 wt% Ni/Al₂O₃ catalyst at 750°C; ●: CH₄ conversion, ■: CO yield, ▲: H₂ yield, ○: CO₂ yield, □: coke yield, △: H₂O yield, reaction condition, CH₄/O₂ mol ratio=2, 0.3 g catalyst, GHSV=8,500 hr⁻¹.

라 메탄의 열분해에 의한 코크 생성량 증가 혹은 이산화탄소의 개질반응 과정에서 코크 생성량의 증가로 인해 상대적으로 이산화탄소 개질반응이 방해받기 때문인 것으로 판단된다. 수증기의 수율의 경우에는 초기에 급격하게 감소되다가 코크 생성량이 증가와 함께 다시 증가되는 양상을 보였다. 이는 반응 초기에는 메탄의 연소반응에 의하여 생성된 수증기가 메탄의 수증기 개질반응과 수성가스 전환반응 등에 의하여 소비되어 감소되는 경향을 보이다가 촉매 표면에서의 코크 형성 등으로 인한 촉매활성 감소로 인해 수성가스 전환반응에 대한 활성이 작아지기 때문에 수증기 수율이 증가되는 것으로 보인다.

3-3. 메탄의 열분해 반응

산소가 없는 조건에서 메탄의 열분해 반응특성을 고

찰해 보기 위하여 3, 5, 7 wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 메탄 부분산화반응과 같은 조건하에서 공기 대신 질소를 사용하여 반응실험을 행하였다. 메탄의 열분해 반응실험에서는 Ni 담지량에 의해서 약간의 영향을 받지만 대부분의 촉매는 400°C에서 메탄으로부터 탈수소반응이 개시되어 수소가 생성되기 시작했으며, 600°C에서는 모든 경우에 메탄의 열분해에 의해 생성된 코크로 인하여 반응기가 막히는 현상(plugging)이 발생되었다. 그리고 담지량이 많아질 수록 코크 생성 정도가 높아지는 것으로 나타났다.

이와 같은 결과를 종합해 볼 때 400°C 이하의 초기 메탄의 활성화는 산소에 의해서 이루어지며 반응온도의 증가와 함께 메탄의 산화반응으로부터 생성된 이산화탄소와 물과 함께 메탄의 열분해 과정에서 생성된 라디칼들이 반응과정에 참여하므로써 Chu 등^[10]이 밝힌 것과 유사하게 이들 생성물들 간의 복합적인 개질반응 및 수성가스 전환 반응 등의 복합적인 반응경로를 통하여 생성되는 것으로 추정된다.

3-4. 부분산화반응에서의 촉매상태분석

Heitnes 등^[8]은 Ni과 Pd 촉매를 이용한 메탄의 부분산화반응에 대한 연구에서 촉매층의 온도분포는 촉매 전단부에서는 발열반응인 메탄의 완전산화반응으로 인하여 온도가 높고 후단부에서는 흡열반응인 이산화탄소 개질반응, 수증기 개질반응 등으로 인하여 온도가 낮아짐을 밝힌 바 있다. 메탄의 부분산화반응에서 촉매층 내의 온도분포를 메탄의 연소반응과 개질반응과의 연관관계를 확인하기 위하여 5 wt% Ni을 γ -Al₂O₃에 함침법으

로 담지된 촉매를 0.1 g씩 3개의 영역으로 나누어 750°C에서 200분 동안 반응시킨 후 각 영역에서의 촉매상태를 XRD를 이용하여 반응전과 환원 후의 촉매와 비교한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응 전의 fresh 촉매는 NiO 상태로 존재하지만, 환원 후의 촉매는 금속상의 Ni 형태로 존재하는 것을 확인 할 수 있었다. 메탄의 부분산화반응 실험 후의 촉매의 XRD 패턴을 보면, 첫 번째 영역에서의 촉매는 반응전에 존재하였던 Ni상이 사라지고 NiAl₂O₄상이 존재함을 알 수 있었다. 반면 촉매의 두 번째 영역에서는 첫 번째 영역에서 보이지 않았던 NiO와 NiAl₂O₄상이 존재하는 것으로 나타났으며 세 번째 촉매영역에서는 NiO상과 NiAl₂O₄상이 사라지고 금속상의 Ni만 존재하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 Dissanayake 등^[12]이 25 wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 이용한 메탄의 부분산화반응 결과와 일치하는 것으로써, 첫 번째 촉매층에서는 메탄의 산화반응이 일어나며 두 번째 촉매층에서는 메탄의 산화반응으로 산소가 완전히 소모되어 세 번째 촉매층은 환원분위기의 상태로 되는 것을 확인할 수 있다. 따라서, Huszar 등^[8]이 산소가 희박한 조건에서 얻어지는 환원된 금속상태의 Ni에 의해서 H₂와 CO가 생성되며 Ni 촉매는 산화분위기에서는 활성이 감소되나 환원에 의해서 다시 활성이 재생된다고 보고한 바와 같이 세 번째 층에서 개질반응에 의해서 합성 가스가 생성되는 것으로 판단할 수 있다. 이와 같은 결과를 종합해 보면 메탄의 부분산화반응에서는 촉매의 위치에 따라 메탄의 완전산화반응과 부분산화반응 그리고 개질반응이 동시에 이루어지고 있다는 것을 확인할 수 있다.

따라서 메탄의 부분산화반응을 위한 촉매로 촉매의 전단부에서는 메탄의 산화반응에 활성이 좋은 촉매를, 그리고 후단부에서는 메탄의 수증기 및 이산화탄소 동시 개질에 효과적인 촉매를 복합하여 사용하는 것이 합성 가스 수율을 향상시키기 위해 필요하다고 사료된다. 또한 반응기의 온도를 조절하고 코크의 생성을 줄이기 위해서는 기존의 수증기 개질반응에서와 같이 수증기를 추가적으로 투입하여 C+H₂O → CO+H₂ 반응을 유도하여 코크 형성을 억제할 수 있지만, 이로 인한 에너지의 손실 또한 고려해야 할 것이다.

3-5. Base metal 촉매의 메탄 부분산화반응 활성화

Fig. 5는 Mn, Cu, V, Cr, Co, Ba 또는 Ni 등의 base metal 또는 전이금속이 메탄의 부분산화반응 활성화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Pt-B/cordierite에 담지된 촉매를 이용하여 250~800°C의 온도 범위에서 CH₄/O₂의 몰비가 2일 때 각각의 촉매에 대한 메탄의 전환율을 나타낸 것이다. 650°C 이하의 낮은 온도 범위에서는 Ni 촉매가 좋은 메탄활성을 보이고 있으나, 그 이상의 온도

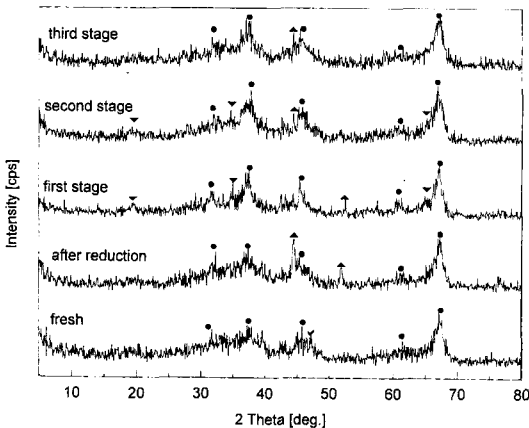


Fig. 4. XRD patterns for 5 wt% Ni/Al₂O₃ before and after reaction at 750°C, reaction time=200 min, CH₄/O₂=2, GHSV=8,500^l, ●: γ -Al₂O₃, ▲: Ni, ▼: NiAl₂O₄, √: NiO.

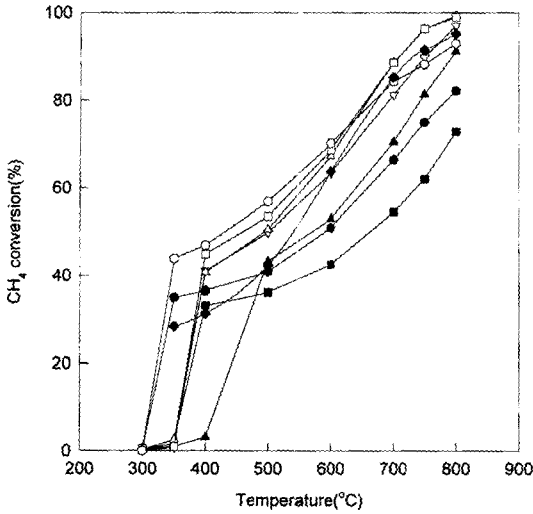


Fig. 5. CH₄ conversion for CH₄ partial oxidation reaction over 2 wt% Pt cordierite catalyst promoted by 6~12 wt% base metal and transition metal; ▲: Mn, ■: Cu, ●: V, ▽: Cr, △: Co, □: Ba, ○: Ni, ◆: equilibrium (reaction condition, CH₄/O₂ mol ratio=2, 0.3 g catalyst, GHSV=8500 hr⁻¹).

에서는 Ba과 Co 촉매가 우수한 활성을 보여주고 있다. 반면, Mn, Cu, V 촉매는 메탄의 부분산화반응에 활성이 작은 것으로 나타났다. ASPEN III[®]로부터 구한 평형 데이터로부터 계산된 메탄의 전환율과 base metal이 담지된 촉매들에 대한 활성을 비교해 보면 낮은 온도영역에서 큰 차이가 있음을 알 수 있는데, 이는 메탄의 부분산화반응의 특성상 촉매층의 온도가 열전대에 의해서 측정되는 온도와의 차이로 인하여 얻어지는 결과라고 사료된다. 메탄의 부분산화 반응은 발열반응이기 때문에 초기 반응이 개시될 때 급격하게 온도가 상승되어 촉매층의 온도를 이용하여 반응온도를 조절하기가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 반응로의 온도를 기준으로 반응온도를 설정하였다. 따라서 이러한 원인으로 인하여 낮은 반응온도에서는 촉매층 내부의 온도가 설정된 반응기의 온도보다 높기 때문에 평형치보다 높은 메탄 활성을 나타내는 것으로 사료된다. 그러나 500°C 이상의 높은 온도영역에서는 촉매층의 온도와 열전대에서 측정되는 온도차가 작아지기 때문에 낮은 온도영역에서의 데이터보다는 그 오차가 작을 것이라고 판단된다. 800°C에서 Ni/Al₂O₃ 촉매의 경우 평형 활성보다는 작은 메탄 전환율이 얻어지나 Ba, Co를 담지한 Pt-B/cordierite 촉매의 경우 평형치로부터 구한 전환율보다 높아 Co, Ba 등은 메탄 부분산화반응에 좋은 활성을 가지는 물질이라고 사료된다. 800°C에서 base metal 촉매들에 대한 메탄 부분산화활성은 Ba≒Co>Ni≒Mn>V>Cu 순으로 나왔다.

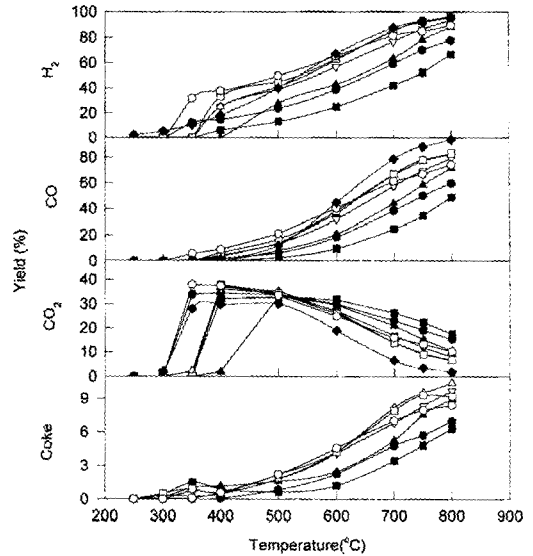


Fig. 6. Yield for CH₄ partial oxidation reaction over 2 wt% Pt cordierite catalyst promoted by 6~12 wt% base metal and transition metal; ▲: Mn, ■: Cu, ●: V, ▽: Cr, △: Co, □: Ba, ○: Ni, ◆: equilibrium (reaction condition, CH₄/O₂ mol ratio=2, 0.3 g catalyst, GHSV=8,500 hr⁻¹).

Fig. 6은 반응온도에 따른 H₂, CO, CO₂ 및 H₂O의 수율을 나타낸 것으로서 H₂ 수율의 경우 Mn, Cu, V 촉매를 제외하고 거의 평형활성에 근접하는 높은 수율을 보여주고 있다. 그러나 CO와 CO₂ 수율의 경우, 고온으로 갈수록 평형 값과 큰 차이를 보이고 있다. 이는 CO의 수율은 작아지는 반면 CO₂에 대한 수율이 커지는 것으로 보아 메탄의 부분산화반응 과정에서 메탄의 완전산화반응에 의해서 생성된 이산화탄소가 이를 반응물로 하는 이산화탄소 개질반응에 대한 활성이 크기 때문인 것으로 사료된다. 또한 탄소침적을 야기하는 Boudart 반응에 의해 일산화탄소가 침적탄소와 함께 이산화탄소를 생성하는 반응 또한 고려해 볼 수 있다. 이러한 사실은 반응온도가 높아짐에 따라 탄소 침적 경향이 커지고 또한 메탄에 대한 활성이 큰 촉매일수록 코크 생성에 대한 수율이 높다는 사실로도 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Fig 7과 같은 선택도 결과로부터 확인 할 수 있다. 수소의 수율 비교에서와 마찬가지로 수소의 선택도의 경우 낮은 온도에서 평형값보다 높은 선택도를 나타내는 것은 앞의 메탄 전환율 그래프에서 설명하였던 것처럼 촉매층 내부의 온도가 측정되는 온도와의 차이로 인하여 낮은 온도에서 H₂ 선택도가 큰 값을 나타낸 것이라고 사료되며, 일산화탄소와 이산화탄소 선택도의 결과에서도 수율 결과와 같이 메탄에 대한 활성이 작은 촉

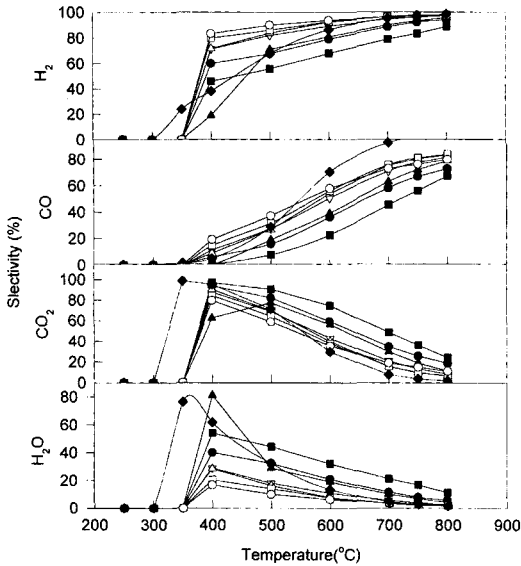


Fig. 7. The selectivity for CH₄ partial oxidation reaction over 2 wt% Pt cordierite catalyst promoted by 6~12 wt% base metal and transition metal; ▲: Mn, ■: Cu, ●: V, ▽: Cr, △: Co, □: Ba, ○: Ni, ◆: equilibrium (reaction condition, CH₄/O₂ mol ratio=2, 0.3 g catalyst, GHSV=8,500 hr⁻¹).

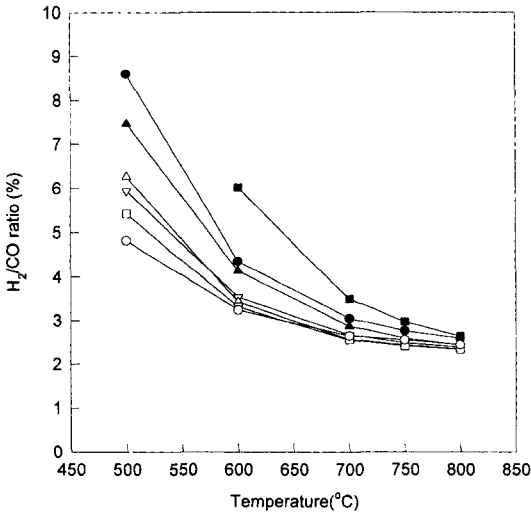


Fig. 8. H₂/CO mol ratio for CH₄ partial oxidation reaction over 2 wt% Pt cordierite catalyst promoted by 6~12 wt% base metal and transition metal; ▲: Mn, ■: Cu, ●: V, ▽: Cr, △: Co, □: Ba, ○: Ni, ◆: equilibrium (reaction condition, CH₄/O₂ mol ratio=2, 0.3 g catalyst, GHSV=8,500 hr⁻¹).

매일수록 이산화탄소 개질반응 및 수증기 개질반응에 대한 활성이 작음을 보여주고 있다. 따라서 메탄의 부분

산화반응에 좋은 활성을 가지기 위해서는 메탄의 산화반응 뿐만 아니라 수증기 개질반응 및 이산화탄소 개질반응에 우수한 활성을 가져야 한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 base metal 촉매를 이용한 메탄의 부분산화반응에서 H₂/CO의 몰비를 나타낸 것이다. 양론 상으로 H₂/CO의 몰비는 메탄의 수증기 개질반응에서 3의 값을 가지며, 메탄의 이산화탄소 개질반응에서는 2의 값을 나타낸다. 그러나 메탄의 부분산화반응에서의 H₂/CO의 몰비는 800°C에서 약 2.3의 값을 가지는 것으로 나타났는데, 이는 메탄의 부분산화반응에서 수소의 비가 상대적으로 높고 반응 엔탈피가 적은 수증기 개질반응이 우세하게 일어나기 때문인 것으로 사료되며, 또한 생성된 일산화탄소가 수증기 가스 전환반응을 통하여 이산화탄소와 수소를 생성하기 때문에 이산화탄소 개질반응과 수증기 개질반응과의 중간정도인 2.3~2.7 값을 가지는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 6~12 wt%의 Mn, Cu, V, Co, Cr 그리고 Ba 등이 Cordierite에 담지된 Pt-B/cordierite (2 wt% Pt, 70 wt% Alumina, 28 wt% Ceria and Zirconia, B: base metal) 촉매를 사용하여 메탄의 부분산화반응에서 base metal의 영향을 살펴보았다. 메탄의 부분산화반응에 대한 활성은 Ba, Co 그리고 Cr 담지 촉매는 Ni 담지 촉매와 유사하게 Mn, Cu, V 담지 촉매보다 메탄의 부분산화활성이 우수한 것으로 나타났으며, 메탄의 부분산화반응에 대한 활성은 Ba=Co>Ni>Cr>Mn>V>Cu 순으로 나타났다. 그러나 메탄의 대한 활성이 클수록 코크 생성에 대한 활성도 커서 Ba, Co 등이 담지된 촉매의 경우 800°C에서 약 10%의 수율로 코크가 생성되는 것으로 나타났다. 결론적으로, 메탄부분산화반응에서 Ba, Co, Cr 등의 base metal은 메탄의 활성을 증가시키지만 코크 생성 억제에 대한 활성도 커서 Ba, Co 등이 담지된 촉매의 경우 800°C에서 약 10%의 수율로 코크가 생성되는 것으로 나타났다. 결론적으로, 메탄부분산화반응에서 Ba, Co, Cr 등의 base metal은 메탄의 활성을 증가시키지만 코크 생성 억제에 대한 활성도 커서 Ba, Co 등이 담지된 촉매의 경우 800°C에서 약 10%의 수율로 코크가 생성되는 것으로 나타났다.

메탄의 부분산화반응 후의 5 wt% Ni/Al₂O₃ 촉매에 대한 XRD 분석결과, Ni 상은 NiAl₂O₄, NiO 그리고 환원된 Ni의 3가지 형태로 존재함을 알 수 있었는데, 첫 번째 층에서는 NiAl₂O₄상이 관찰되어 주로 산화반응이 일어나며, 두 번째 층에서는 NiAl₂O₄와 NiO가 관찰되었고, 세 번째 층에서는 환원된 Ni 상태로 존재하고 있어 개질반응이 주로 일어남을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 통하여 메탄의 부분산화반응을 위한 촉매로 메탄의 산화반응 영역인 전단부에서는 메탄의 완전산화반응에 활성이 좋은 촉매를, 그리고 후단부에서는 이산화탄소 개질과 수증기 개질반응에 대한 활성이 우수한 촉매를 복합적으로 사용하면 합성가스의 수율을 높일 수 있

을 것이라고 판단된다.

참고문헌

1. Satterfield, C.N.: "Heterogeneous catalysis in Industrial Practice", McGraw-Hill, New York (1991).
2. Haggin, J.: *Chem. Eng. News*, Vol. 70. No. 17, p. 33 (1992).
3. Twigg, M.V.: "Catalyst Handbook", Wolfe Publishing Ltd., London (1989).
4. Bharadwaj, S.S. and Schmidt, L.D.: *Fuel Processing Technology*, Vol. 42, p. 109 (1995).
5. Prettre, M., Eichner, C. and Perrin M.: *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 43, p. 335 (1946).
6. Korchnak, J.D. and Dunster M.: Methane Conversion Conference, South Africa (1986).
7. Peña, M.A., Gómez, J.P. and Fierro, J.L.G.: *Applied Catalysis A: General* Vol. 144, p. 7 (1996).
8. Huszar, K., Racz, G. and Szekely, G.: *Acta Chim Acad. Sci. Hung.*, Vol. 70, p. 287 (1971).
9. De Groote, A.M. and Froment G.F.: *Applied Catalysts A: General* Vol. 138, p. 245 (1996).
10. Chu, Y., Li, S., Lin, J., Gu, J. and Yang, Y.: *Applied catalysis, A: General* Vol. 134, p. 67 (1996).
11. Poirier, M.G., Trudel, J. and Guay, D.: *Catal. Lett.*, Vol. 21, p. 99 (1993).
12. Dissanayake, D., Rosynek, M.P., Kharas, K.C.C.C. and Lunsford, J.H.: *J. Catal.*, Vol. 132, p. 117 (1991).
13. Ashcroft, A.T., Cheetham, A.K., Foord, J.S., Green, M.L.H., Grey, C.P., Murrel, A.J. and Vernon, P.D.F.: *Nature* (London), Vol. 344, p. 319 (1990).
14. 박상언, 장종산, 이규환: *Chem. Ind. and Tech.*, Vol. 12, No. 1 p. 17 (1994).
15. Tang, S.B., Qiu, F.L. and Lu, S.J.: *Catalysis Today*, Vol. 24, p. 253 (1995).
16. Hickman, D.A. and Schmidt, L.D., *J. Catal.*: Vol. 138, p. 267 (1992).
17. Vernon, P.D.F., Green, M.L.H., Cheetham, A.K. and Ashcroft, A.T.: *Catal. Lett.*, Vol. 6, p. 181 (1990).
18. Heitnes, K., Lindberg, S., Rokstad, O.A. and Holmen, A.: *Catalysis Today*, Vol. 24, p. 211 (1995).
19. Jang, B.H., Lee, S.S., Yeon, T.H. and Yie, J.E.: *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 15, No. 2, p. 516 (1998).