

합성가스로부터 메탄제조용촉매의 합성

조영녀, 김명국, 박철만

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《인민경제의 자립성과 주체성을 보장하는데서 중핵적인 문제는 원료와 연료, 설비의 국산화를 실현하는것입니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 46페이지)

메탄제조용촉매는 수소기체속에 들어있는 CO기체를 메탄으로 전환시켜 제거[1, 2]하거나 증착공구생산에 리용되는 메탄을 생산하는데 리용되고있다. 최근에는 Ni를 주성분으로 하여 침지법으로 제조한 Ni/Al₂O₃촉매에 여러가지 조촉매들을 첨가하거나 담체를 리용하여 촉매활성을 높이기 위한 연구[1-3]들이 진행되고있다.

우리는 상압조건에서 증착공구생산용메탄기체를 제조하기 위한 촉매를 합성하였다.

실험 방법

촉매제조 촉매는 침지법으로 제조하였다. 담체로는 비표면적이 280m²/g인 구상 γ -Al₂O₃을 리용하였다. 침지전에 담체를 10°C/min의 속도로 450°C까지 올리고 이 온도에서 소성하였다. 일정한 농도의 Ni(NO₃)₂용액에 담체를 80°C에서 물이 다 증발할 때까지 침지시키고 100°C에서 2h동안 건조시킨 후 3회 반복침지시켰다. 다음 400°C에서 3h동안 소성하였다.

촉매의 구조는 X선회절분석기(《Rigaku SmartLab》)로, 활성성분담지량은 원자흡광분광기(《Perkin Elmer 5100PC-ZL》)로 분석하였다.

촉매활성 메탄생성반응은 상압고정층흐름식반응기에서 진행하였다. 촉매를 10mL 취하여 반응기에 충전하고 400°C에서 H₂기체를 30mL/min의 속도로 통과시키면서 환원활성화시킨 다음 반응온도까지 온도를 낮추었다. 반응온도에서 1h동안 유지하고 합성가스를 일정한 류속으로 통과시키면서 반응시켰다. 합성가스는 메타놀을 Cr-Zn촉매우에서 분해(400~450°C)하여 얻었는데 메타놀분해가스에서 CO : H₂=1 : 2이므로 메탄합성반응(CO + 3H₂ = CH₄ + H₂O)을 위해 CO : H₂=1 : 3 되게 수소를 보충해주었다.

생성물은 기체크로마토그래프(《GC-4B》)로 분석하였다.

실험결과 및 해석

촉매의 성능평가 촉매의 성능은 CO전화률과 CH₄선택률로 평가하였다. CO전화률(%)과 CH₄선택률(%)은 다음식으로 계산하였다.

$$X_{CO} = \frac{S_{\text{입},CO} \cdot y_{\text{입},CO} - S_{\text{출},CO} \cdot y_{\text{출},CO}}{S_{\text{입},CO} \cdot y_{\text{입},CO}} \times 100$$

$$X_{CH_4} = \frac{S_{\text{출},CH_4} \cdot y_{\text{출},CH_4}}{S_{\text{입},CO} \cdot y_{\text{입},CO} - S_{\text{출},CO} \cdot y_{\text{출},CO}} \times 100$$

여기서 X_{CO} , X_{CH_4} 은 CO의 전화률과 CH_4 의 선택률, $S_{입,CO}$, $S_{출,CO}$, $S_{출,CH_4}$ 은 반응기입구와 출구에서의 CO와 CH_4 의 함량을 나타내는 기체크로마토그램의 봉우리면적, $y_{입,CO}$, $y_{출,CO}$, $y_{출,CH_4}$ 은 반응기입구와 출구에서의 CO와 CH_4 의 류속이다.

서로 다른 조성의 촉매들의 CO전화률과 CH_4 선택률을 측정한 결과는 그림 1, 2와 같다.

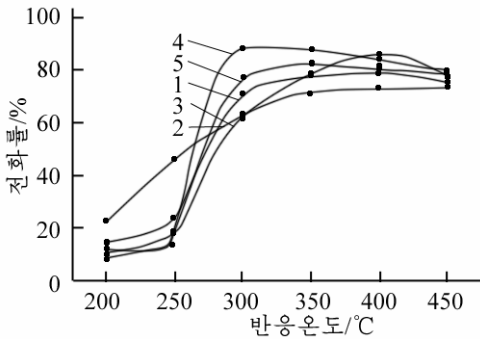


그림 1. 서로 다른 조성의 촉매들의 CO전화률

1-5% Ni/Al₂O₃, 2-5% Ni/SiO₂, 3-10% Ni/SiO₂, 4-10% Ni-2% La₂O₃/Al₂O₃, 5-10% Ni/Al₂O₃

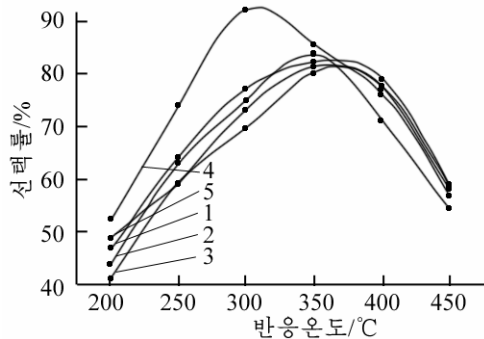


그림 2. 서로 다른 조성의 촉매들의 CH_4 선택률

1-5% Ni/Al₂O₃, 2-5% Ni/SiO₂, 3-10% Ni/SiO₂, 4-10% Ni-2% La₂O₃/Al₂O₃, 5-10% Ni/Al₂O₃

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 모든 촉매들의 CO전화률이 높아지는데 La₂O₃을 조촉매로 첨가한 촉매는 다른 촉매들에 비하여 낮은 온도에서 높은 전화률을 나타냈다. 또한 그림 2에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 CH_4 선택률이 높아지며 350°C근방에서 최대로 된다. La₂O₃을 조촉매로 첨가한 촉매는 다른 촉매들보다 낮은 온도(300°C근방)에서 CH_4 선택률이 90%이상으로 매우 높다.

촉매의 특성 몇가지 메탄제조용촉매들의 XRD 도형은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 촉매에서 활성성분(Ni)과 담체성분들이 미세하게 분산되어있다는 것을 알 수 있다.

La₂O₃을 조촉매로 첨가한 촉매에서는 $2\theta=43, 76.5^\circ$ 에서 Ni에 해당하는 회절봉우리들이 예리하게 나타나고 31.4, 52.3°에서 NiAl₂O₄의 회절봉우리들이 나타났다. 이로부터 활성성분과 조촉매 성분사이에 안정한 슈피넬화합물을 이루었다는 것을 알 수 있다.

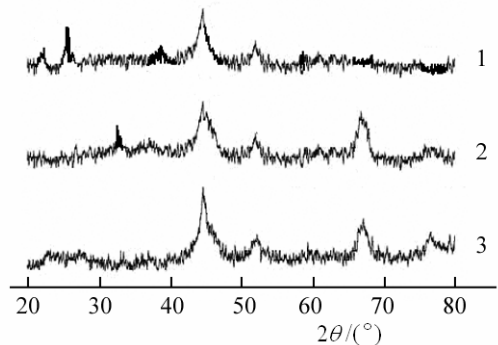


그림 3. 메탄제조용촉매들의 XRD도형
1-10% Ni/Al₂O₃, 2-10% Ni-2% La₂O₃/Al₂O₃, 3-10% Ni/SiO₂

맺는 말

서로 다른 조성의 Ni계촉매를 제조하고 활성을 평가하였다. 결과 La₂O₃을 조촉매로 첨가한 촉매가 메탄생성반응에 제일 적합하다는 것을 확증하였다.

참 고 문 헌

- [1] Gabriella Garbarino et al.; International Journal of Hydrogen Energy, **39**, 11557, 2014.
- [2] Xuzhuang Yang et al.; International Journal of Hydrogen Energy, **39**, 3231, 2014.
- [3] Chang Wei Hu et al.; Journal of Catalysis, **166**, 1, 1997.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

Manufacturing of the Catalyst for Methane Synthesis from Syngas

Jo Yong Nyo, Kim Myong Guk and Pak Chol Man

We manufactured Ni-based catalysts having difficult composition and confirmed that catalyst added La_2O_3 as promoter is proper for methanation of syngas.

Key words: Ni catalyst, methanation