

PC9) 전자빔 처리된 Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매에서 메탄의 합성가스 전환반응

신중혁*, 최부성¹, 전진²
동신대학교 환경공학과

1. 서 론

천연가스인 메탄은 환경에 대한 관심과 에너지위기 대비를 위한 대체 에너지원으로써 그 관심이 매년 증가되고 있다. 초기 천연가스의 주된 용도는 연소에 의한 열에너지로의 이용이지만, 90년대에 들어서면서 천연가스를 보다 효용가치가 높은 물질로 전환하고자 여러 방면에서 연구를 진행하고 있으며 이러한 새로운 용도로 화학원료로서의 활용을 위해 C₁화학에 대한 관심이 증대되고 있다. 천연가스 중에 가장 많은 양을 차지하며 유기폐기물을 통하여 얻을 수 있는 메탄은 화학원료로서 이용을 위한 가장 중요한 분야 가운데 하나가 메탄의 개질에 의한 합성가스의 제조이다. 메탄을 이용한 합성가스 제조 기술은 메탄의 개질반응을 통하여 이루어지며 대부분 선택적인 막이나 귀금속이 담지된 촉매가 많이 이용되고 있으며 최근에는 이러한 촉매들 중 Ni이 담지된 촉매가 전환율과 선택도 및 경제성 면에서 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 메탄의 합성가스전환 반응에 사용되는 촉매의 안정성이나 활동도 등의 촉매능을 향상시키기 위한 방법이 집중적으로 모색되고 있으며 합성가스에 사용되는 촉매의 촉매능 향상 방법으로는 촉매입자를 수 나노미터 크기로 조절하거나 알칼리 토금속 산화물이나 전이금속을 첨가시키는 등의 여러 가지 방법이 제안되고 있다. 최근에는 플라즈마나 γ 선 그리고 전자빔 등의 방사선을 촉매 표면에 조사시키는 방법도 효과가 있는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 메탄의 개질반응에 전자빔 처리기술을 적용하기 위하여 메탄의 개질반응에 널리 사용되고 있는 Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매에 전자빔 에너지를 달리하여 조사한 다음 촉매 표면의 상태변화와 이러한 변화가 촉매의 활성에 미치는 영향을 살펴보고자 한다. 촉매활성은 상업적으로 가장 많이 사용되고 있는 세 종류의 메탄 개질반응을 이용하였으며 전자빔 처리된 촉매가 메탄의 이산화탄소 개질반응, 메탄의 수증기 개질반응 그리고 메탄의 부분산화 반응에 미치는 영향을 고체 촉매 상태 변화와 연관지어 집중적으로 살펴보고자 한다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 촉매합성 및 특성분석

Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매는 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O와 γ -Al₂O₃를 이용하여 wet impregnation 방법에 의해 제조하였다. Ni의 양은 20 wt%가 되도록 하였으며, 110°C에서 24시간동안 건조시킨 후 500°C에서 3시간 동안 소성시켜 제조하였다. 촉매에 대한 구조적 특징 및 전자빔 처리에 따른 촉매 표면의 상태의 분석은 XRD(Rigaku Geiger, D/Max-2400), XPS(VG Scientifics,

ESCALAB 250)을 이용하였다.

2.2. 전자빔 처리 및 촉매 반응

제조된 촉매분말에 전자빔 조사를 위하여 stainless와 Ti foil을 이용하여 전자빔처리용 반응기를 제작하였으며, 전자빔은 He 분위기 실온에서 조사하였다. 전자빔의 에너지에 따른 효과를 살펴보기 위해 0.7, 1, 2 MeV 세 개의 다른 에너지에서 600kGy의 선량으로 촉매에 조사되도록 하였다. 전자빔 처리된 촉매에서 세 종류의 메탄의 전환반응을 수행하였으며 각각의 반응 조건은 다음과 같이 하였다. 첫 번째로 메탄의 이산화탄소 개질반응은 500°C 온도에서 반응물인 CH₄:CO₂:He의 몰비가 2:2:6이 되도록 하여 수행하였으며, 두 번째로 메탄의 수증기 개질반응은 600°C의 반응온도에서 CH₄:H₂O:He의 몰비가 2:2:6이 되도록 하였다. 그리고 마지막으로 메탄의 부분산화반응에서도 반응온도는 600°C 반응물인 CH₄:O₂:He의 몰비는 2:1:7로 하여 수행하였다. 각각의 반응에서 촉매의 환원은 H₂ 가스와 He 가스를 2:8의 비율로 희석한 후 100 mL/min(20% vol. H₂)의 유량으로 1시간 동안 흘려주면서 500°C에서 이루어졌으며, 반응의 공간속도 GHSV는 12,000 mL/g.h로 하였다. 반응 후 생성물의 분석은 GC (DS6200, 도남)-TCD를 이용하였으며 packed column (15'×1/8"×0.85", Hysep DB 80/100, Altech)을 사용하였다.

3. 결 론

3.1. 촉매 특성 분석

전자빔 처리된 Ni/g-Al₂O₃ 촉매의 XRD와 XPS 분석 결과 촉매 표면의 Ni 종은 metallic Ni, NiO, NiAl₂O₄의 3가지 상태로 존재함을 알 수 있었다. 전자빔 에너지 증가에 따라 촉매 표면의 전체적인 Ni 함량이 증가하였고 촉매 표면의 Ni/Al ratio가 증가된 결과로부터 전자빔 조사는 Ni 입자가 담체 표면에 고르게 분산되도록 한다는 것을 알 수 있었다. 또한, 전자

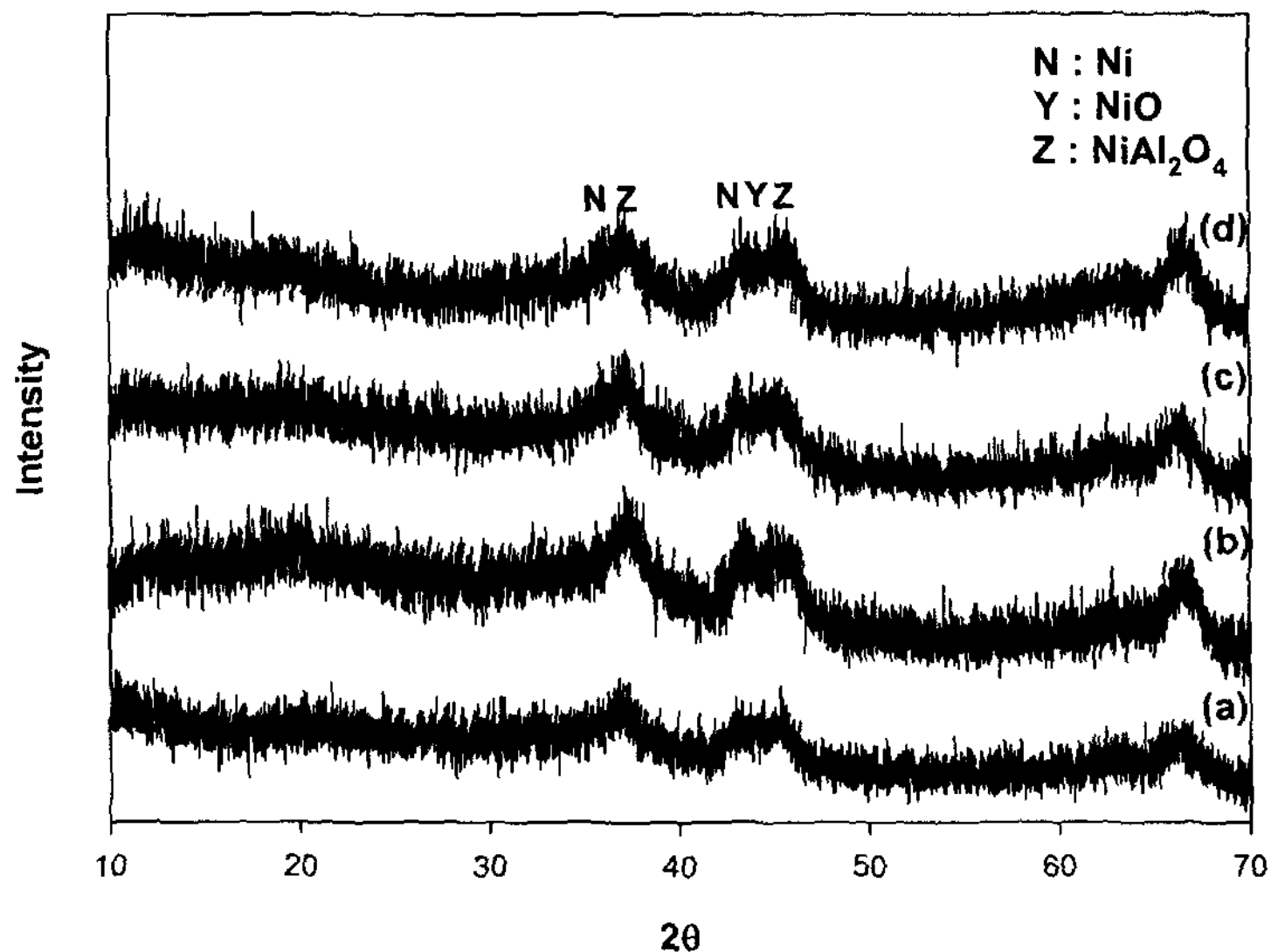


Fig. 1. XRD patterns. (a) Untreated, (b) 0.7 MeV, (c) 1 MeV, (d) 2 MeV

빔 에너지 증가에 따라 Ni에 결합된 산소가 더 크게 감소되어 표면에서 산소 vacancy가 증가하는 결과를 가져왔으며, 이는 결국 세 가지 Ni의 상태 중 metallic Ni과 NiAl₂O₄를 증가시키는 결과로 나타났다.

3.2. 메탄의 합성가스 전환반응

전자빔 처리된 촉매를 이용한 메탄의 이산화탄소 개질 반응을 수행한 결과 전자빔 에너지 증가에 따라 CH₄과 CO₂의 전환율 및 H₂와 CO의 수득율 모두에서 최대 15~20% 정도 향상되었다. 이는 metallic Ni과 NiAl₂O₄상이 메탄의 이산화탄소 개질반응에 활성점으로 작용하여 고에너지 처리에 의해 촉매 표면의 metallic Ni의 증가와 NiAl₂O₄과 같은 촉매반응의 활성점이 전자빔 조사에 의해 생성에 유리함을 알 수 있었다.

전자빔 처리된 촉매에서 메탄의 수증기 개질반응을 수행한 결과 메탄의 전환율과 H₂ 수득율은 전자빔 에너지가 증가함에 따라 최대 15, 20% 정도 증가하였고, CO 수득율은 일정 에너지 이상으로 조사된 촉매에서 높게 나타났다. 또한, 반응시간이 경과함에 따라 WGSR(water gas shift reaction ; CO+H₂O↔CO₂+H₂)에 의해 빠르게 CO₂로 전환되었으며, 고에너지 전자빔으로 처리된 촉매에서 그 현상이 두드러지게 나타나 표면에 존재하는 oxygen vacancy가 크게 영향을 미침을 알 수 있었다.

메탄의 부분산화 반응은 2 MeV에너지로 처리한 촉매에서 메탄의 전환율이 5% 이상 증가하였으나 H₂와 CO의 수득율은 오히려 감소하였다. 이러한 결과는 고에너지 전자빔 조사에 의해 NiAl₂O₄를 증가시키고 메탄의 완전산화반응을 증가시킨다. 이는 메탄의 전환율 증가를 수반하나 완전산화 반응 시 생성되는 탄소가 촉매 표면에 침적되어 촉매의 활성을 저하시킨다. 이러한 촉매 비활성화는 완전산화반응 후 일어나는 메탄의 이산화탄소와 수증기 개질 반응에 영향을 주게 되며, 결국 H₂와 CO의 수득율 감소로 이어지게 됨을 확인할 수 있었다.

4. 요약

본 연구에서는 일정선량(600kGy)에서 전자빔 에너지(0.7, 1, 2 MeV)를 달리하여 조사한 Ni/g-Al₂O₃ 촉매를 이용하여 세 가지 다른 종류의 합성가스 전환반응(메탄의 이산화탄소 개질반응, 메탄의 수증기 개질반응, 메탄의 부분산화반응)을 수행하였다. 전자빔 조사는 He 분위기, 실온에서 수행하였으며 조사된 촉매의 표면상태 변화를 살펴보기 위하여 XRD, XPS 분석을 수행하였다. 고에너지 전자빔 처리된 Ni/g-Al₂O₃ 촉매의 표면 특성분석 결과 촉매 표면의 Ni 종은 metallic Ni, NiO, NiAl₂O₄의 3가지 상태로 존재함을 알 수 있었으며, 전자빔 에너지 증가에 따라 촉매 표면의 전체적인 Ni 함량과 촉매 표면의 Ni 분산도를 나타내는 Ni/Al ratio가 증가하였다. 또한, 전자빔 에너지 증가에 따라 Ni에 결합된 산소가 더 크게 감소되어 표면에서 산소 vacancy가 증가하는 결과를 가져왔으며, 이는 결국 세 가지 Ni의 상태 중 metallic Ni과 NiAl₂O₄를 증가시켰다. 이러한 결과들은 메탄의 이산화탄소 개질반응과 메탄의 수증기 개질반응에서 반응물(CH₄, CO₂)의 전환율과 생성물(CO, H₂)의 수득율을 증가시켰으며 메탄의 부분산화반응은 반응의 특성상 메탄의 전환율은 증가하나 생성물인 CO, H₂는 오히려 감소하는 결과를 가져옴을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- El-Shobaky, G. A., et al., 2004, Hydrocracking of cumene over Ni/Al₂O₃ as influenced by CeO₂ doping and γ -irradiation, Radiat. Phys. Chem., 69, pp. 31-37
- Rostrup-Nielsen, Jens R., 2000, New aspects of syngas production and use, Catal. Today, 63, pp. 159-164
- Rostrup-Nielsen, J.R., 2002, Syngas in perspective, Catalysis Today, 71, pp. 243-247