

전자빔처리에 의한 메탄의 자원화방안 연구

전 진* · 김조천 · 이기완 · 신중혁 · 이남경 · 김기준 · 고태석** · 백영순*** · 조원일 · 이승호
 동신대학교 환경공학과* · 신소재공학부** · 한국가스공사 연구개발원 화학공정연구팀***

I. 서 론

지구 온난화의 원인이 되고 있는 CH₄와 CO₂의 활용방안이나 고정화에 관한 연구는 범 인류차원에서 국내외에서 매우 활발히 진행되고 있다. 천연가스의 주성분인 CH₄의 개질 반응에 대한 연구는 대체에너지 개발을 위하여 관심의 대상이 되어 왔고, CO₂는 온실가스 저감대책방안으로 고정화나 재활용을 위해 많이 연구되고 있다. CH₄나 CO₂는 Hydroformylation, Fischer-Tropsch 반응, 그리고 메탄올 합성반응 등에 이용하기 위하여 적당한 비율을 갖는 CO/H₂ 합성가스로의 전환에 많은 연구가 진행되고 있다^{1,2)}. CH₄/CO₂ 개질 반응에 이용되는 촉매들로는 귀금속 중에서는 Rh, Ru 그리고 Pt 등이 가장 안정하고 활동도가 높은 것으로 나타나고 있으며, 다른 금속 중에서는 Ni이 가장 안정성 있게 나타나고 있다. 활동도나 선택성 등의 촉매능은 사용되는 금속뿐만 아니라 담지체에 따라서도 크게 영향을 받고 있으며 주로 이용되고 있는 담지물질로는 Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, Zeolite 등이 알려져 있다. 이 반응에 대한 안정성이나 활동도 등의 촉매능 향상을 위하여 촉매입자의 크기를 나노크기로 조절하거나³⁾ 알칼리 토금속 산화물이나 전이금속을 첨가시키는 등의⁴⁾ 여러 가지 방법이 제안되고 있으며 플라즈마나 γ 선 등과 이용한 방법도 효과가 있는 것으로 보고되고 있다. Youssef 등은⁵⁾ CuO-Al₂O₃ 촉매계에 γ 선을 조사하였을 경우 isopropanol의 전환율에 대한 촉매능이 증가되었으며 γ 선의 조사 선량에 따라 전환율이 크게 차이가 있음을 보고한바 있다. 가속기는 가속되는 입자의 종류에 따라 전자 가속기, 이온 가속기, 중성자 가속기 등으로 나뉘는데 지금까지 전자 가속기는 환경분야에서 염색폐수나 VOC 화합물의 처리 그리고 전기, 재료 분야에서 표면개질 등에 주로 이용되고 있으나 고체촉매의 개질에 이용한 보고는 아직 없다.

본 연구에서는 메탄의 자원화방안의 일환인 메탄의 개질반응에 널리 이용되고 있는 Ni/ γ -Al₂O₃의 촉매와 Ni 상용촉매(Halor Topsoe)에 2.6 kGy부터 320 kGy의 전자빔조사 후 촉매반응과 촉매 표면의 변화에 대한 분석을 통하여 고체 촉매와 메탄의 전자빔에 의한 개질의 효과를 살펴보고자 한다.

II. 실험

1. 전자빔을 이용한 촉매 개질과 촉매 반응을 위한 반응기

반응기의 재질은 알루미늄을 이용하였으며, 촉매에 전자빔 처리를 할 수 있도록 하기 위하여 반응기 윗면은 titanium foil을 이용하였다. 분말 촉매 층에 따른 전자빔 처리효과를 최대로 하기 위하여 반응기 내부에 직경 55 mm 높이 2 mm의 tray를 설치하여 분말 촉매가 최대한 넓게 고루 퍼질 수 있도록 하였다. 촉매의 온도 조절은 tray 아래에 heater와 K-type의 thermocouple을 설치하여 PID 방식의 온도조절기를 이용하였으며 반응기의 전체 부피는 420 mL 이었다(Fig.1).

2. 전자빔처리

촉매 반응의 전자빔 처리 효과를 살펴보기 위하여 크게 두가지 다른 조건에서 3 종류의 다른 전자빔 선량을 촉매 표면에 조사하였다. 첫째는 합성된 촉매에 아무런 처리를 하지 않고 He 분위기 실온에서 전자빔을 조사한 촉매이며(A-group), 둘째는 H₂/He(2:8) 기체를 100 mL/min의 유량으로 500°C에서 3시간 동안 처리한 후 He 분위기에서 실온까지 냉각시킨 전처리된 시료에 첫 번째와 동일한 조건에서 전자빔을 조사한 촉매(P-group)이다(Table 1).

[연락처] (우)520-714 전남 나주시 대호동 252, 동신대학교 환경공학과, Tel. : 061-330-3157,
 E-mail : jinjun@white.dongshinu.ac.kr

3. 촉매합성 및 분석

촉매 합성은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 Ni의 양을 5, 10, 20 wt%씩 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support에 각각 담지시킨 다음 110°C에서 24시간 건조시킨 후 500°C에서 6시간 동안 소성시켰다.

촉매에 대한 구조적 특징, 그리고 전자빔 조사에 따른 촉매 특성 변화에 대한 분석은 BET, XRD (Rigaku, Geiger), SEM (HITACHI S-4700), EDX (KEVEX Sigma Gold) 등을 통하여 수행하였다.

4. 촉매반응

촉매반응은 5 wt%와 20 wt%의 Ni를 포함한 촉매 그리고 상용촉매에 대하여 일정량의 전자빔이 조사된 촉매에 대해 CH_4 와 CO_2 의 전환율을 비교하여 전자빔의 처리 효과를 살펴보았다. 반응은 CH_4 와 CO_2 를 주입시키기 전 500°C에서 H_2 와 He를 2:8의 비율로 하여 100 mL/min의 유량으로 3시간동안 처리한 다음 같은 온도에서 He를 30분간 흘려준 후 반응을 시작하였다. 모든 반응실험의 온도는 500°C에서만 이루어졌으며 반응물의 유량은 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ 를 2:2:6의 비율로 하였으며 MFC를 이용하여 조절하였다. GHSV는 12,000 mL/g.h로 모두 동일하게 하였으며 생성물의 분석은 GC(HP-5890)-TCD를 이용하였다.

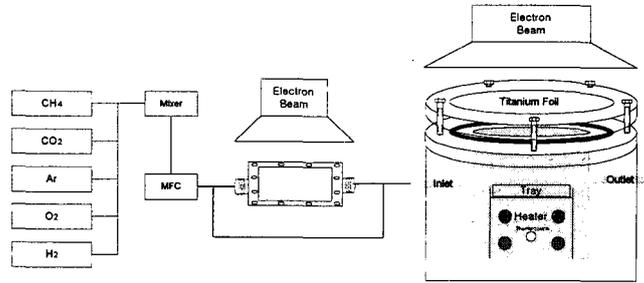


Fig. 1. Block Diagram of Experimental Apparatus

Table 1. Comparison of dose rate between top and bottom of the catalysts. The catalysts are labeled using Ni weight percent and electron beam dose rate.

| 예상 선량 (Irradiation Condition) | CTA film position | 측정된 선량 (kGy) | 평균 (kGy) | Ni wt% | A-group Catalysts | P-group Catalysts |
|-------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------|----------|----------------------|----------------------|
| 5kGy (0.7MeV, 2mA) | Top | 2.63 | 2.6 | 5 | A5-E5 | P5-E5 |
| | Bottom | 2.56 | | 10 | A10-E5 | P10-E5 |
| | | | 20 | A20-E5 | P20-E5 | |
| | | | 상용 | AC-E5 | PC-E5 | |
| 100kGy (0.7MeV, 5mA) | Top | 126 | 117 | 5 | A5-E100 | P5-E100 |
| | Bottom | 107 | | 10 | A10-E100 | P10-E100 |
| | | | 20 | A20-E100 | P20-E100 | |
| | | | 상용 | AC-E100 | PC-E100 | |
| 250kGy (0.7MeV, 12.5mA) | Top | 362 | 320 | 5 | A5-E250 | P5-E250 |
| | Bottom | 273 | | 10 | A10-E250 | P10-E250 |
| | | | 20 | A20-E250 | P20-E250 | |
| | | | 상용 | AC-E250 | PC-E250 | |

III. 결과 및 고찰

1. 전자빔 조사량의 측정

촉매에 조사되는 전자빔의 선량 측정은 CTA(Cellulose triacetate, FTR-125, Fuji Photo Film) film을 이용하여 측정하였으며 맨 아래층에 있는 촉매와 맨위층에 놓여 있는 촉매사이에 조사되는 전자빔의 선량을 비교하기 위하여 촉매 바닥층과 위층에 CTA film을 두고 그 선량 값을 각각 비교하였다(Table 1). 측정된 선량은 촉매의 종류 즉, Ni의 함량에 따른 변화는 나타나지 않았으며, 아래층과 위층에 놓여 있는 촉매들 사이에 조사된 선량에 다소의 차이가 있었고 조사선량의 세기가 커질수록 그 차이는 크게 나타났다. 본 실험에서는 전자빔을 조사한 후 다시 분말 촉매를 잘 섞은 후 반응을 실시하였기 때문에 위와 아래층 사이의 평균값이 조사된 것으로 간주하였다.

2. 표면의 금속함량 및 촉매 표면적과 세공크기 변화

전자빔 처리 전후에 촉매 표면의 성분 조성의 변화를 알아보기 위하여 P 계열의 시료에 대해 SEM과 EDX(Energy Dispersive X-ray Microanalyser)를 수행한 결과를 table 2에 나타내었다. SEM에 의한 분석 결과에서는 전자빔 처리 전후에 결정의 모양으로는 특별한 차이를 관찰할 수 없었다. EDX의 결과로부터 Ni의 함량이 분석한 모든 시료에서 예상 wt % 보다 다소 높게 나타났으며, 전자빔 처리에 의한 효

과는 특별히 나타나지 않았으나 PC의 경우 320 kGy의 전자빔이 조사된 후 표면에 Ni의 함량이 약간 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. P 계열의 몇 가지 촉매에 대하여 시료의 표면적과 세공크기가 전자빔 처리에 따른 영향을 살펴보기 위하여 BET 방법에 의해 측정된 결과를 table 2에 나타내었다. 촉매의 비표면적은 Ni 함량이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났으나 Ni 함량에 따른 세공크기의 변화는 관련성이 없었다. 또한 모든 촉매에서 전자빔의 조사에 따른 표면적이나 세공크기의 변화는 관찰할 수 없었다.

Table 2. Effects of electron beam irradiation on the catalyst composition and surface area and pore size.

| Catalysts | wt % | | | | Specific Surface area(m ² /g) | Pore diameter (Å) |
|-----------|-------|-------|-------|-------|--|-------------------|
| | Al | O. | Ni | Mg | | |
| P5 | 64.64 | 28.21 | 7.15 | | 170 | 87 |
| P5-E250 | 63.66 | 27.47 | 8.87 | | 173 | 63 |
| P20 | 54.48 | 21.60 | 23.93 | | 144 | 80 |
| P20-E250 | 53.21 | 21.63 | 25.16 | | 136 | 95 |
| PC | 38.96 | 13.17 | 33.41 | 14.45 | 13 | 47 |
| PC-E250 | 36.20 | 10.73 | 37.97 | 15.10 | 14 | 54 |

3. XRD

실험에 사용된 모든 시료의 결정 구조를 XRD를 이용하여 확인하였다(Fig. 2). 전처리하지 않은 촉매와 수소에 의해 전처리 되어 환원된 촉매 그리고 전자빔을 조사한 후의 촉매들 사이에 구조적인 변화는 관찰할 수 없었다. A5-A20과 P5-P20 group은 무정형상태의 γ -Al₂O₃의 형태를 보였으며 상용촉매인 PC는 주로 spinel 구조를 가지고 있는 것으로 확인되었다. 수소로 500°C에서 환원 처리한 전처리한 촉매와 그렇지 않은 촉매인 P와 A사이에는 spinel 형태와 Ni로 보이는 peak의 변화가 크게 나타났다. 전자빔 처리에 따른 구조적인 변화는(A20, A20-E5, A20-E250) 거의 없는 것으로 관찰되었으나 A20-E5와 A20-E250 그리고 P20-E5와 P20-E250를 비교할 경우 전자빔 선량이 증가될수록 그 결정성이 약간 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 반응에 사용된 촉매의 전자빔 효과를 살펴보기 위하여 3시간, 10시간씩 촉매반응을 실시한 촉매와 이 촉매에 320 kGy의 전자빔을 조사한 촉매의 XRD pattern으로부터 반응 전과 후에 그리고 전자빔 조사전과 후에 촉매의 구조변화는 없었으나 반응시간이 많을수록 탄소의 양이 많아짐을 확인할 수 있었다.

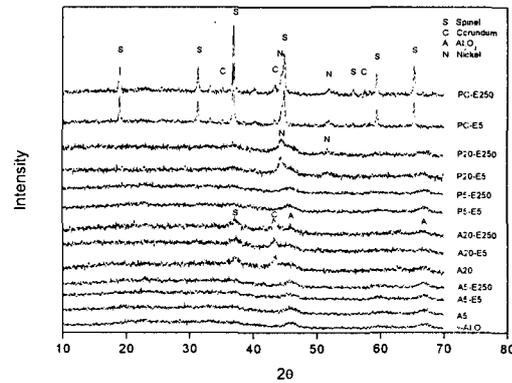


Fig. 2. XRD patterns of various catalysts

4. 촉매 반응

CH₄와 CO₂의 전환율을 Fig.3 a, b에 각각 나타내었다. 전자빔으로 처리한 촉매와 그렇지 않은 촉매에서 전환율을 비교해볼 때 구조적인 분석에서의 결과와 마찬가지로 큰 차이를 관찰할 수 없었으나, 전환율은 더 높은 전자빔선량으로 처리된 촉매에서 다소 낮게 나타났으며 H₂와 CO에 대한 수율은 거의 차이가 없었다. 촉매의 수명과 전환율은 Ni의 함량에는 크게 차이를 보이지 않았으며 상용촉매에서보다는 본 실험실에서 합성한 촉매에서 다소 높게 나타났다. 현재까지 촉매에 조사된 전자빔 선량은 최소 2.6 kGy부터 최대 320 kGy까지의 범위에서 이루어졌다. 전자빔 처리 전후에 촉매표면의 구조나 특성의 변화는 EDS와 XRD의 결과 약 320 kGy의 전자빔이 조사된 촉매표면의 Ni 함량이 약간씩 증가된 것을 제외하고는 거의 동일하게 나타났다. A.M.Youssef 등은⁵⁾ CuO-Al₂O₃ 촉매계에 γ 선을 20부터 160 Mrad(100 rad = 1 Gy)까지 선량을 증가시켜 가면서 isopropanol의 전환율에 대해 γ 선의 조사 효과를 살펴보았다. 이들의 결과는 20Mrad 에서부터 isopropanol의 전환율이 감소되다가 40 Mrad의 조사선량에서는 최소가 되었으며 그들이 조사한 범위의 최대값인 160 Mrad까지는 계속 증가되어 γ 선을 조사하기 전보다 약간 그

전환율이 증가됨을 관찰하였다. 조사선량에 따른 촉매반응의 활동도와 선택성의 최대 최소점의 존재에 대한 현상은 촉매에 γ 선을 조사하였을 경우 모두 동일한 경향을 나타내는데 최대 최소점을 나타내는 선량은 촉매와 촉매 반응의 종류에 따라 달라지는 것으로 보고되고 있다⁶⁾. 비교적 적은 선량에서 (< 40 Mrad) 반응의 활동도의 감소는 표면의 OH group의 부분적인 분해 때문으로 주장하고 있으며 더 높은 에너지로 조사된 촉매에서의 전환율의 증가는 표면에서 많은 양의 OH group이 제거됨으로서 CuO site가 증가되었기 때문으로 해석하고 있다. 또한 이들은 활동도의 증가를 전자빔을 조사한 후 촉매의 magnetic 특성이 변화되었기 때문으로 해석하고 있다.

본 실험에서 결과는 Ni의 함량에 관계없이 CH₄와 CO₂의 변환율은 전자빔 조사에 따라 거의 영향을 받지 않은 것으로 나타났으나 A-group의 촉매에서 선량이 증가됨에 따라 CH₄와 CO₂의 전환율이 매우 미소하나마 약간씩 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이는 A.M.Youssef 등의⁵⁾ 결과에 미루어볼 때 본 반응에서 사용하고 있는 촉매와 촉매 반응에 대해 전자빔의 효과를 나타낼 수 있는 충분한 에너지 범위가 아닐 것으로 추정할 수 있다. Eli Ruckenstein 등은⁷⁾ Ni/ γ -Al₂O₃의 촉매를 이용한 CH₄의 CO₂ reforming 반응에서 반응이 진행됨에 따라 Ni과 C의 새로운 활성점이 생성된다는 주장을 하였다. 현재까지의 본 실험 결과에서 전자빔의 조사에 따라 촉매 표면의 Ni 함량이 약간이나마 증가한 결과를 주목해볼 때 보다 더 확실한 전자빔에 의한 촉매의 개질 효과는 더 높은 에너지의 전자빔에 의해 처리된 촉매를 이용한 촉매반응으로부터 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. G.J.Kim, *Catal. Lett.* 28, 41, 1994
2. J. Nakamura, *Catal. Lett.* 25, 265, 1994
3. J.H.Kim, S.J.Suh, T.J. Park, K.L. Kim, *Applied Catalysis A*, 197, 191, 2000
4. M.E.S. Hegarty, A.M.O'Connor, J.R.H. Ross, *Catalysis Today*, 42, 225, 1988
5. A.M.Youssef, S.A.El-Hakam and G.A.El-Shobaky, *Radiat.Phys.Chem.*, 40, 575, 1992
6. G.A.El-Shobaky, A.M.E.I-Shaabiny, and A.M.Dessouki, *Radiat.Phys.Chem.*, 30, 233, 1987
7. Eli Ruckenstein and Yun Hang Hu *J. Catal.*, 162, 230, 1996

감사의글 : 본 연구는 한국가스공사의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

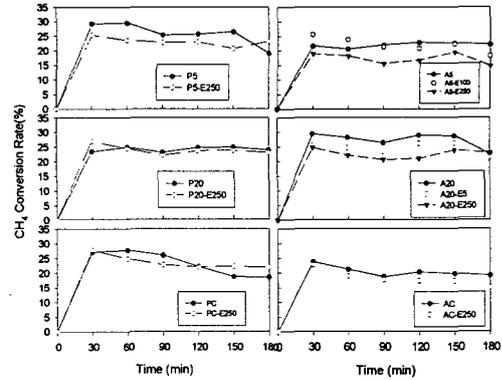


Fig. 3a. Effect of electron beam irradiation on CH₄ conversion rate over A and P series catalysts at 500°C for 3 hours.

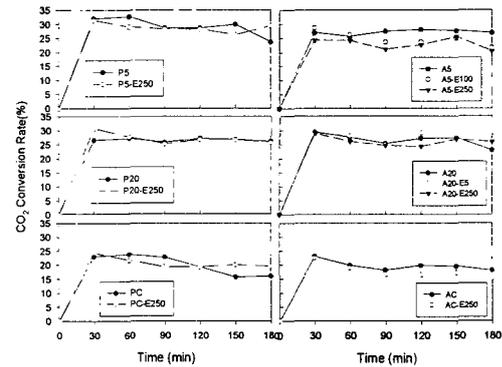


Fig. 3b. Effect of electron beam irradiation on CO₂ conversion rate over A and P series catalysts at 500°C for 3 hours.