한국환경과학회 봄 학술발표회지 제14권(제1호), 284~285, 2005
Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference, May, 20~21, 2005

PC7) 고에너지 전자빔으로 처리된 Ni/Al_2O_3 촉매에서 메탄의 dry reforming

신중혁*, 이정환, 전 진[1]
동신대학교 환경공학과 대학원, [1]동신대학교 환경공학과

1. 서 론

교토의정서 발효와 더불어 지구 온난화의 원인이 되고 있는 CH_4과 CO_2의 활용방안이나 고정화에 관한 연구는 국내외적으로 많은 관심을 가지고 진행되고 있다. CH_4나 CO_2는 hydroformylation, Fischer-Tropsch 반응, 그리고 메탄올 합성반응 등에 이용하기 위하여 적당한 비율을 갖는 CO/H_2 합성가스로의 전환이 필요하며, 많은 연구자들이 반응수득율과 선택도 향상을 위한 촉매개발에 중점적으로 연구하고 있다. CH_4의 CO_2 개질 반응에 이용되는 촉매들 중 Ni이 담지된 촉매가 전환율과 선택도 및 경제성 면에서 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 또한, 메탄의 dry reforming 반응에 사용되는 촉매의 안정성이나 활동도 등의 촉매능을 향상시키기 위한 방법으로는 촉매입자를 수 나노미터 크기로 조절하거나 알칼리 토금속 산화물이나 전이금속을 첨가시키는 등의 여러 가지 방법이 제안되고 있으며, 플라즈마나 γ 선 그리고 전자빔 등의 방사선을 촉매 표면에 조사시키는 방법도 효과가 있는 것으로 보고 되고 있다. 본 논문에서는 메탄의 dry reforming 반응에 널리 이용되고 있는 $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 촉매에 전자빔을 처리한 후 나타나는 반응성과 촉매 표면의 특성 변화를 살펴보았다. 특히 처리된 전자빔의 준위와 조사선량에 따라 나타나는 결과들을 중심으로 고에너지 전자빔에 의한 고체분말 금속담지촉매의 개질 효과를 살펴보고자 한다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 촉매합성 및 특성분석

$Ni/\gamma-Al_2O_3$ 촉매는 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$와 $\gamma-Al_2O_3$를 이용하여 wet impregnation 방법에 의해 제조하였다. Ni의 양은 20 wt%가 되도록 하였으며, 110℃에서 24시간동안 건조시킨 후 500℃에서 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 에너지준위에 따른 효과를 살펴보기 위해 0.7, 1, 2 MeV 세 개의 다른 준위에서 촉매에 조사되는 전자빔

선량이 각각 120, 300, 600 kGy가 되도록 하였다. 모든 촉매반응의 온도는 500℃에서 이루어졌으며, 반응물의 비는 CH_4:CO_2:He을 2:2:6으로 하였고, 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. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 반응

전자빔 조사에 따른 촉매반응 결과 저준위 전자빔인 0.7, 1 MeV에서 전자빔조사선량에 따른 CH_4과 CO_2의 전환율은 전자빔으로 처리하지 않은 촉매에서와 거의 같은 수준으로 나타났으나 고준위인 2MeV에서는 전자빔 조사선량이 증가함에 따라 전환율과 수득율이 증가하였다. 또한 일정 조사선량에서 전자빔의 준위가 증가하면 모든 시료에서 전환율과 수득율이 증가하였으며, 2 MeV 준위 600 kGy의 선량으로 조사한 촉매에서 최대 20% 가까이 증가하여 고준위 고선량의 전자빔 처리가 촉매능 향상에 유리함을 알 수 있었다.

3.2. 촉매 특성 분석

XRD 분석 결과, 전자빔의 준위와 선량이 증가함에 따라 Ni과 관계되는 peak의 intensity가 약간 증가됨을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 사실은 촉매에 고에너지준위의 전자빔이 조사됨에 따라 표면에서 O/Ni의 상대적인 비율이 감소된 XPS의 분석 결과와 일치되었으며 조사선량이 증가될수록 또 동일 선량에서는 준위가 높을수록 그 변화는 크게 나타났다. 이와 같은 표면상태의 변화와 메탄의 dry reforming 반응에서 전환율과 수득율 사이의 상관관계로부터 반응의 활성점은 NiO와 Ni_2O_3와 관계있음을 알 수 있었다.

4. 요 약

Ni/γ-Al_2O_3의 촉매능 향상을 위하여 고에너지의 전자빔을 사용하여 처리한 후 촉매반응과 표면상태 변화를 관찰하였다. XRD와 XPS 분석 결과로부터 전자빔 처리된 촉매에서 표면의 상대적인 O/Ni의 비가 감소되고고 Ni의 산화상태가 변화하였음을 관찰하였다. 2MeV의 준위에서 600 kGy의 선량으로 전자빔을 조사한 촉매에서 가장 높은 전환율과 수득율을 보임으로써 고준위 고선량의 전자빔 처리가 촉매능 향상에 유리함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

Jun, J., Kim, J.C., Shin, J.H., Lee, K.W., Baek, Y.S., 2004. Effect of electron beam irradiation on CO2 reforming of methane over Ni/Al2O3 catalysts, Radiat. Phys. Chem., 71, 1095-1101.

Rostrup-Nielsen, Jens R., 2000. New aspect of syngas production and use. Catalysis Today. 63, 159-164.

"본 연구는 과학기술부 및 한국과학기술기획평가원의 지원을 받아 2004년도 원자력연구개발사업을 통해 수행되었음"