

습식담지시 pH와 Ni/Mo 몰비가 Ni-Mo/AC 카바이드 촉매의 특성과 메탄건식개질 반응성에 미치는 영향

이동민¹ · 황운연¹ · 박형상^{1†} · 박성열² · 김성수^{2†}

¹서강대학교 화공생명공학과, ²한국에너지기술연구원 기후변화연구본부

A Study on the Effects of pH and Ni/Mo Mole Ratio during Wet Impregnation on the Characteristics and Methane Dry Reforming Reactivity of Activated Charcoal Supported Ni-Mo Carbide Catalyst

DONGMIN LEE¹, UNYEON HWANG¹, HYUNGSANG PARK^{1†}, SUNGYOUL PARK², SEONGSOO KIM^{2†}

¹Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Singsu-dong, Mapo-gu, Seoul, 121-742, Korea

²Climate Change Research Division, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

Abstract >> Activated charcoal supported nickel molybdenum carbide (carburized Ni-Mo/AC) catalysts were prepared by wet-impregnation followed by temperature-programmed carburization using 20% CH₄/H₂ gas. The effects of pH and initial Ni/Mo mole ratio during wet-impregnation step on the characteristics of the carburized Ni-Mo/AC catalysts were investigated using ICP, XRD, XPS, BET and CO₂-TPD techniques, and correlated with the catalytic activity of the carburized Ni-Mo/AC in methane dry reforming reaction. Comparison of the results of methane dry reforming reaction kinetics with the results of characterization of the carburized Ni-Mo/AC catalyst showed that the catalytic activity in methane dry reforming reaction was higher at higher initial Ni/Mo mole ratio or at lower pH(3~natural value). This phenomenon was related to the crystal size of metallic Ni in the carburized Ni-Mo/AC catalyst.

Key words : Nickel molybdenum carbide(니켈 몰리브덴 카바이드), Wet-impregnation(습식담지), Carburization(침탄), pH(수소이온농도지수), Initial Ni/Mo mole ratio(초기 Ni/Mo 몰비)

1. 서 론

산업 개발에 의한 과도한 화석연료의 사용은

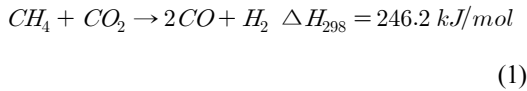
이산화탄소를 포함한 온실가스의 급격한 증가를 유발한다. 이산화탄소는 지구 온난화 문제의 주원인 이기 때문에 이의 배출을 저감하거나 자원화하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다¹⁻³⁾. 메탄건식개질 반응(반응 (1))은 온실가스(CH₄와 CO₂)를 자원화 하여 합성가스(CO, H₂)를 생산하는 반응으로서 많은 관심을 받고 있으며, 생성물의 H₂/CO 몰비가 1에 가깝기

[†]Corresponding author : hspark@sogang.ac.kr
sskim@kier.re.kr

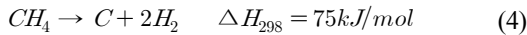
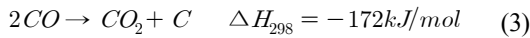
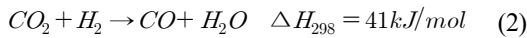
[접수일 : 2014.06.14 수정일 : 2014.08.27 게재확정일 : 2014.08.31]

Copyright © 2014 KHNES

때문에 산업용으로 활용도가 높다는 장점이 있다²⁾.



반응 (1)은 온도가 645°C 이상에서 $\Delta G < 0$ 이다. 온도가 645°C 이상에서는 아래와 같은 부반응 (2), (3), (4)가 일어난다.



반응 (2), (3), (4)는 각각 온도가 817°C 이하, 701°C 이하, 557°C 이상에서 $\Delta G < 0$ 이다³⁾. 따라서 메탄건식개질 반응이 주반응으로 일어나기 위해서는 700~800°C 이상의 고온이 필요하다⁴⁾.

8, 9, 10족 전이금속인 Rh, Ru, Pt 등은 메탄건식개질 반응에서 높은 반응성을 나타내는 금속이다²⁾. 하지만 이 금속들은 활성 대비 고가이고 이용성에 제한이 있기 때문에 산업적인 측면에서 이용하기엔 적절하지 않다. 따라서 활성, 이용성, 가격을 적절히 충족하는 Ni계열 촉매를 보편적으로 사용한다^{2,5)}. 전이금속 카바이드(carbide)에 속하는 Mo 카바이드와 W 카바이드도 메탄건식개질 반응을 포함하는 다양한 H₂ 포함 반응에서 귀금속의 활성과 비슷한 수준의 촉매 활성을 보인다고 알려져 있다⁶⁻⁸⁾. Mo 카바이드는 메탄건식개질 반응에서 높은 압력의 경우 안정된 활성을 보이지만 상압에서는 CO₂에 의한 산화로 인해 촉매가 급격히 활성을 잃는 단점이 있다⁹⁾.

Ni를 첨가한 Ni-Mo₂C의 경우 상압에서도 활성이 안정적이며 Ni가 CH₄ 분해를 촉진시켜 촉매 활성을

향상시키므로¹⁰⁾ Ni/Mo 몰비를 다양하게 변화시키고 침탄 과정에서의 온도를 변화시키며 Ni-Mo 카바이드 촉매를 합성하고 메탄건식개질 반응에서의 촉매 활성을 비교한 연구가 많이 수행되었으나^{6,9,11)} 금속 전구체의 지지체 담지시 상호작용에 대한 연구는 큰 관심을 받지 못하였다. 금속 전구체의 지지체 습식담지의 경우 전구체의 흡착에 영향을 주는 중요한 인자는 용액의 pH, 지지체의 등전점(isoelectric point), 금속 전구체의 특성으로 알려져 있다¹²⁾.

본 연구에서는 Mo와 Ni를 AC (activated charcoal)에 습식담지 시키고 침탄하여 합성된 Ni-Mo/AC 카바이드 촉매 합성 시 Ni-Mo-AC 용액의 pH, 초기 Ni/Mo 몰비가 합성된 촉매의 특성과 메탄건식개질 반응에서의 촉매 활성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매합성

큰 BET 표면적을 갖는 AC (activated charcoal, Junsei Chemical Co.)를 지지체로, hexaammonium heptamolybdate tetrahydrate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O; Junsei Chemical Co., 99%)와 nickel(II) nitrate hexahydrate (Ni(NO₃)₂·6H₂O; Junsei Chemical Co., 97%)를 각각 Mo와 Ni의 전구체로 사용하였다. 증류수 40 mL와 활성탄 2g 기준 Mo 21 wt%에 해당되는 0.978g의 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O를 혼합하고 2시간 동안 교반시킨 후, Ni(NO₃)₂·6H₂O를 미리 결정한 초기 Ni/Mo 몰비(0, 0.2, 0.4, 0.6)가 되도록 첨가해 1시간 동안 교반하였다. 그 후 이 용액에 AC 2g을 넣은 후 3시간 동안 용액을 교반시켜 혼합하였다. 용액의 pH 조절을 위해 HCl 또는 NH₄OH를 이용해 각각 pH 3, 7, 9.5로 적정하였다. pH 조절을 하지 않았을 때 정상상태의 pH 값은 초기 Ni/Mo 몰비가 0, 0.2, 0.4, 0.6으로 증가함에 따라 6, 5.6, 5.3, 5.2로 감소하였다. pH가 정상상태에 도달한 후 12시간 동안 교반시키고 여과하여 고체 시료와 여과액을

분리하였다. 여과액의 부피를 측정 후 ICP 분석방법으로 여과액의 Ni와 Mo 함량을 조사하였고 고체 시료는 90°C에서 6시간 동안 전기로에서 건조시켰다. 건조된 시료는 450°C에서 4시간 동안 전기로에서 N₂가스 분위기하에서 소성시킨 후 상온까지 냉각하였으며 회수된 시료를 “소성된 Ni-Mo/AC”로 명명하였다.

2.2 메탄건식개질 반응실험

소성된 Ni-Mo/AC 시료를 내경 8mm, 길이 450mm의 인코넬 600 재질 원통형 반응기에 넣고 침탄하였다. 원통형 반응기는 전기가열기 내부에 설치되어 있었으며 PID 제어를 사용하여 원통형 반응기 내부 온도를 ±1°C로 제어하였다. 반응 시스템에 상세한 설명은 참고문헌¹³⁾에 주어져 있다. 반응기 중앙에 다공성 원판(disc)을 넣고 그 위에 유리섬유 층을 깔고 0.45g의 소성된 Ni-Mo/AC를 올려놓았다. 소성된 Ni-Mo/AC 위에 다시 유리섬유 층을 깔고 120cc/분의 20% CH₄/H₂가스를 흘려보내며 상온에서 250°C까지 10°C/분, 250°C에서 610°C까지 7°C/분으로 온도를 상승시킨 후 30분 동안 일정한 온도를 유지하였다. 냉각 후 시료를 “침탄된 Ni-Mo/AC”로 명명되었으며 회수되지 않고 메탄건식개질 반응에 직접 사용되거나 별도로 회수되어 특성이 조사되었다. 메탄건식개질 반응 실험은 상압 조건에서 질량 유량제어기(MFC : mass flow controller)를 사용하여 CH₄CO₂ (50/50)의 혼합가스를 20 cc/분의 유량으로 흘려보내며 반응기 전단에 설치된 예열기에서 400°C까지 예열하고 반응기에서 800°C를 유지하며 메탄건식개질 반응이 진행되었다. 반응 후 나오는 가스는 GC (Gas Chromatograph, HP 6890 Series II)를 사용하여 분석하였다. 침탄된 Ni-Mo/AC 시료의 촉매 활성은 CH₄ 전환율로 측정하였다. CH₄ 전환율(X_{CH_4})은 반응기

입구와 출구에서의 CH₄ 농도($CH_{4,in}$, $CH_{4,out}$)를 사용하여 식 (5)에 의하여 계산되었다.

$$X_{CH_4} (\%) = \frac{CH_{4,in} - CH_{4,out}}{CH_{4,in}} \times 100 \quad (5)$$

2.3 촉매특성분석

유도 결합 플라즈마(ICP: inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, Perkin-Elmer Optima 7300 DV) 방법으로 용액 중에 존재하는 Mo와 Ni의 양을 측정하고 활성탄에 흡착된 Mo와 Ni의 양을 역산하였다. 합성된 촉매의 결정구조를 조사하기 위하여 X선 회절(XRD : X-ray diffraction) 패턴을 Rigaku/Dmax-2500 X선 회절 분석기(X-ray diffractometer, 40 kV, 100 mA)를 사용하여 조사하였으며 방사선원(radiation source)으로는 Cu K α ($\lambda = 1.5414 \text{ \AA}$)를 사용하여 2°C/min 속도로 주사(scan)하여 2 θ : 5-90° 범위에서 분석하였다. 침탄된 Ni-Mo/AC 시료 표면에 있는 Mo의 산화상태를 알아보기 위해 X선 광전자 분광법(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy, Axis Nova spectrometer, Kratos)을 사용하였다. 촉매의 형상을 알아보기 위해 에너지 분광(EDS: Energy dispersive spectroscopy) 장치가 장착된 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, Zeiss Supra 50VP)을 사용하였다. BET 표면적 분석을 위하여 Micromeritics (ASAP 2420)을 사용하여 77K 에서의 N₂ 흡탈착 등온선을 구하였다. BELCAT-M (BEL-CAT, Japan) 기기를 이용하여 CO₂ 승온 이탈(CO₂-TPD: CO₂ temperature programmed desorption) 분석을 하여 각 촉매의 CO₂ 탈착피크 온도와 CO₂ 탈착량을 비교하였다. CO₂ 흡착은 50°C에서 1시간 동안 수행하였다. 10°C/분의 속도로 900°C까지 온도를 증가시키면서 촉매에 흡착된 CO₂의 탈착거동을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ICP에 의한 흡착량 분석

3.1.1 Mo와 Ni의 단일 흡착

Fig. 1(a), (b)는 습식담지시 pH와 초기 Ni/Mo 몰비가 AC에 흡착된 Mo와 Ni의 양에 미치는 영향을 보여준다.

Fig. 1(a)에서 용액 상에 Mo만 존재하는 경우 pH가 증가함에 따라 흡착량이 급격히 감소하며 pH 7 이상에선 거의 흡착되지 않는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Mo 화학종과 활성탄 사이의 정전기적 인력 또는 반발력을 사용하여 설명할 수 있다. 본 연구와 같이 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 를 Mo의 전구체로 사용한 문헌¹⁴⁾에 따르면 pH 6이상의 현탁액 상에서 Mo는 MoO_4^{2-} 인 음전하로 존재하며 pH 6이하에서는 MoO_4^{2-} 가 고분자화 되어 $Mo_7O_{24}^{6-}$, $Mo_8O_{26}^{4-}$ 와 같은 다양한 $Mo_nO_b^{n-}$ 의 형태로 존재한다. Dai¹⁵⁾의 보고에 의하면 활성탄의 전하 제로점(zero point charge)이 일어나는 pH는 약 6이므로 pH 6 이하일 때 활성탄의 표면 전하는 양전하를 띠고, pH 6 이상일 때 음전하를 띤다. 본 연구에서 사용된 AC (활성촉콜 : activated charcoal)

의 제타전위(zeta potential) 특성이 Dai¹⁵⁾의 연구에서 사용된 활성탄(activated carbon)의 제타전위 특성과 유사한 것으로 가정하면, 본 연구의 AC도 pH가 약 6이하일 때 양전하를 띠며 pH가 증가함에 따라 제타전위가 감소하여 pH가 약 6 이상일 때 음전하를 띠게 된다. Dai¹⁵⁾의 연구결과를 참조하면 Fig. 1(a)에서 pH가 3부터 7로 증가함에 따라 Mo 흡착량이 급격히 감소하여 pH가 7이상에서는 흡착량이 매우 적은 현상은 pH가 3부터 6까지 증가할 때 음전하를 띤 Mo 화학종과 양전하를 띤 AC 사이의 정전기적 인력이 급격히 감소하며 pH가 6이상일 때는 음전하를 띤 Mo 화학종과 음전하를 띤 AC 사이의 정전기적 반발력이 존재하기 때문이다.

Fig. 1(b)는 pH 6~7 이하에서는 Ni 흡착량이 작은 반면, pH 6~7 이상에서는 Ni 흡착량이 상대적으로 증가하는 것을 보여준다. Demidov와 Volkova¹⁶⁾은 Ni 단일흡착의 경우 pH 6 이하의 수용액에서는 Ni^{2+} 의 형태로, pH 6 이상 pH 12 이하에서는 Ni^{2+} 가 OH이온과 결합해 $Ni(OH)_2$ 의 형태로 존재한다고 보고하였다. Demidov와 Volkova¹⁶⁾의 연구결과를 참조하면 pH 6이하에서는 양전하를 띤 Ni 화학종과 양전하를 띤 AC와의 반발력에 의해 흡착량이 작은 반면에 pH 6

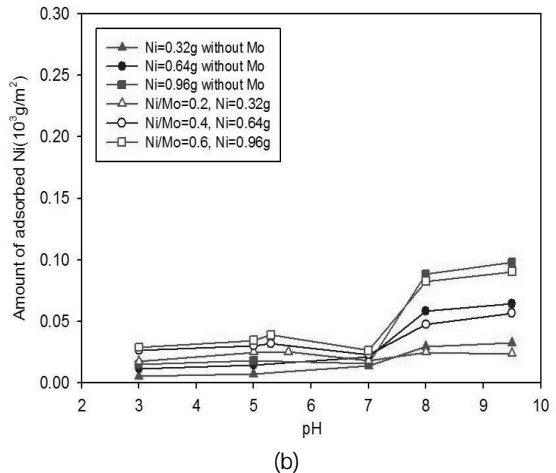
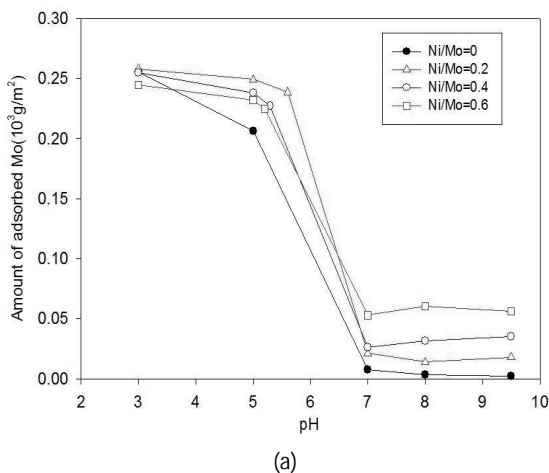


Fig. 1 Effect of the initial Ni/Mo mole ratio and slurry pH on the amounts of metals adsorbed on AC during impregnation: (a) Mo, (b) Ni

이상에서는 Ni 화학종이 Ni(OH)₂로¹⁶⁾ 존재하여 AC 표면으로 침전되어 상대적으로 Ni 흡착량이 큰 것으로 볼 수 있다.

3.1.2 Mo와 Ni의 동시 흡착

Fig. 1(a)와 (b)에서 볼 수 있듯이, 용액 상에 Mo와 Ni가 동시에 존재하는 경우의 동시 흡착 특성은 Mo 또는 Ni만 존재하는 경우의 단일 흡착 특성과 유사하다. 동시 흡착의 경우에도 pH가 3부터 7사이에서 Ni의 흡착량은 매우 적으며 Mo 흡착량은 pH가 증가함에 따라 급격히 감소한다. Fig. 1(a)와 (b)에서 pH가 7이상일 경우 Mo와 Ni의 흡착량은 초기 Ni/Mo 몰비가 증가함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있다. Tyurin과 Markina¹⁷⁾는 용액상에 Ni와 Mo가 동시에 존재하는 경우 pH 전 범위에서 Ni와 Mo가 반응하여 NiMoO₄를 형성한다고 보고하였다. 따라서 Fig. 1(a)와 (b)에서 pH가 7 이상일 때 Mo와 Ni의 흡착량이 초기 Ni/Mo 몰비가 증가함에 따라 증가하는 현상은 초기 Ni/Mo 몰비가 증가함에 따라 Ni 화학종과 음전하를 띤 AC와의 정전기적 인력 및 Ni와 Mo 사이의 반응으로 생성된 NiMoO₄의 AC 표면 흡착으로 인하여 더 많은 NiMoO₄가 생성되어 AC 표면에 흡착되었기 때문으로 판단된다.

3.2 XRD

침탄된 Ni-Mo/AC촉매의 결정구조를 조사하기 위하여 X선 회절분석을 하였다. Fig. 2는 습식 담지 시의 pH와 초기 Ni/Mo 몰비가 침탄된 시료의 XRD 패턴에 미치는 영향을 보여주고 있다. 2θ=39.4, 37.8, 34.3, 52.0, 61.7, 69.6, 74.5, 75.7에서 나타난 회절피크는 β-Mo₂C¹⁸⁾, 2θ=43.9, 51.2는 금속(metallic) Ni 피크이며¹⁸⁾, 2θ=26.4에서 나타나는 피크는 MoO₂에 해당된다¹⁸⁾. 전반적으로 pH와 초기 Ni/Mo 몰비에 상관없이 MoO₂, β-Mo₂C 피크가 공통적으로 나타나는

것을 볼 수 있다. Fig. 2(a)는 습식 담지 시 pH가 3인 경우 초기 Ni/Mo 몰비를 0에서 0.6까지 변화시킬 때 침탄된 Ni-Mo/AC의 XRD 패턴 변화를 보여준다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 초기 Ni/Mo 몰비가 증가할수록 β-Mo₂C의 피크 강도는 약간 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 1(a)에서 보았듯이 pH가 3일 때 초기 Ni/Mo 몰비가 증가할수록 Mo의 흡착량은 감소하여 분산도가 증가하므로 결정 크기가 작아져 침탄된 Ni-Mo/AC에서 β-Mo₂C의 XRD 피크 강도가 감소한 것으로 볼 수 있다. Fig. 2(b)는 천연 pH(natural pH)에서 습식담지된 촉매의 XRD 패턴이며 pH 3의 경우와 유사하여 주로 Mo₂C, MoO₂와 같은 Mo 관련 화합물의 결정을 발견할 수 있다. Fig. 2(c)와 (d)에서 볼 수 있듯이 pH 7과 9.5에서 습식담지된 촉매의 경우 pH 3과 천연 pH에서 습식담지된 촉매에 비하여 Mo 흡착량의 큰 감소로 인한 분산도 향상으로 인해 Mo 화합물의 피크 강도가 약해진 것을 볼 수 있다.

또한 pH 9.5에서 합성된 촉매는 양전하를 띤 Ni 화학종과 음전하를 띤 AC와의 정전기적 인력 및 Ni와 Mo 사이의 반응으로 생성된 NiMoO₄의 AC 표면 흡착으로 인하여 다른 pH보다 상대적으로 Ni 흡착량이 많아 결정크기가 커지므로 Fig. 2(d)에서 금속 Ni의 회절 피크 강도가 증가한 것을 볼 수 있다.

3.3 XPS

침탄된 시료 표면에서 Mo의 산화상태를 조사하기 위하여 X선 광전자 분광법을 사용하여 분석을 하였다. Table 1은 여러 조건에서 합성된 촉매의 Mo 3d 스펙트럼을 디콘볼루션(deconvolution)한 결과를 보여준다. Table 1에서 Mo²⁺는 β-Mo₂C^{6,9)}에 해당되며, Mo⁴⁺는 MoO₂¹⁹⁾, Mo⁶⁺는 MoO₃⁶⁾에 해당된다. 침탄 과정을 거쳤음에도 불구하고 Mo 산화물(Mo oxide)가 Mo₂C로 완전히 전환되지 않은 이유는 침탄 온도가

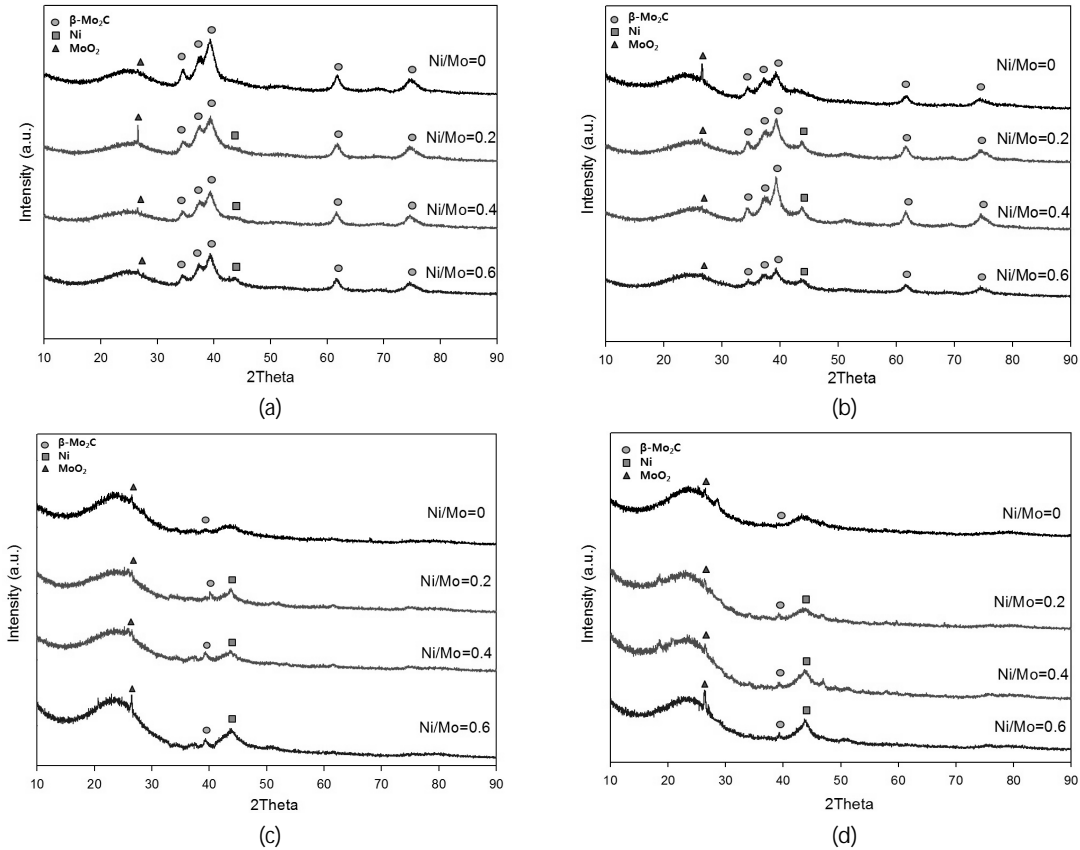


Fig. 2 XRD patterns of the carburized Ni-Mo/AC samples wet-impregnated at different pHs and initial Ni/Mo mole ratios: (a) pH 3, (b) pH 5.2~6 (natural), (c) pH 7, (d) pH 9.5

가 낮거나 승온 속도가 빨라 침탄시간이 짧아 침탄이 완료되지 못했기 때문이다⁹⁾.

Table 1에서 볼 수 있듯이, pH가 일정할 때 초기 Ni/Mo 몰비가 0에서 0.6으로 증가할수록 대체로 Mo²⁺의 비율은 증가하며 Mo 산화물의 비율은 감소한다. 문헌¹⁰⁾에 의하면 이러한 현상은 침탄 과정 동안 Ni에 의하여 CH₄가 C와 H₂로 분해가 되고 생성된 C와 MoO₂의 반응에 의해서 Mo₂C가 생성되므로 초기 Ni/Mo 몰비가 증가할수록 Mo₂C의 생성이 촉진되기 때문으로 보인다.

3.4 BET

침탄된 촉매의 표면적, 기공부피, 기공크기를 측정

Table 1 Distribution(%) of Mo oxidation states in carburized Ni-Mo/AC samples prepared at various conditions

pH	initial	Mo ²⁺	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺
	Ni/Mo mole ratio			
3	0	20.3	45.6	34.0
	0.2	20.6	11.4	67.8
	0.4	23.8	34.0	42.1
	0.6	29.6	30.6	39.6
천연 pH	0	22.8	48.5	28.5
	0.2	20.8	4.4	74.6
	0.4	20.9	4.7	74.2
	0.6	23.7	3.1	73.1
7	0	2.1	19.5	78.2
	0.2	2.8	5.7	91.4
	0.4	2.3	8.2	89.4
	0.6	6.2	17.6	76.1
9.5	0	1.8	9.2	88.8
	0.2	2.1	12.7	85.1
	0.4	2.4	4.8	92.6
	0.6	3.0	1.0	96.0

Table 2 BET surface area, average pore volume and average pore diameter of Ni-Mo/AC samples prepared at various conditions

pH	initial Ni/Mo mole ratio	BET surface area (m ² /g)	average pore volume (cm ³ /g)	average pore diameter (Å)
3	0	810.9	0.46	41.7
	0.2	815.5	0.46	41.5
	0.4	805.7	0.46	41.8
	0.6	747.7	0.45	43.6
natural pH	0	928.9	0.53	42.4
	0.2	797.5	0.48	43.6
	0.4	795.8	0.48	43.7
	0.6	778.8	0.49	45.8
7	0	1123.8	0.65	42.7
	0.2	1013.3	0.61	44.4
	0.4	1073.7	0.66	44.9
	0.6	1100.4	0.73	48.7
9.5	0	1152.7	0.66	42.7
	0.2	1137.8	0.68	43.5
	0.4	1135.6	0.75	48.5
	0.6	1136.2	0.72	46.3

하기 위하여 N₂ 흡탈착 실험을 수행하였다. Table 2는 BET 표면적, 평균 기공부피, 평균 기공크기를 보여준다. 전반적으로 동일한 초기 Ni/Mo 몰비에서 pH가 증가할수록 평균 BET 표면적과 평균 기공크기가

증가하는 현상을 볼 수 있다.

Table 2에서 볼 수 있듯이, pH 3과 천연 pH일 때 BET 표면적은 초기 Ni/Mo 몰비가 증가할수록 감소하며, pH 7과 pH 9.5일 때 평균 BET 표면적은 초기 Ni/Mo 몰비에 관계없이 전반적으로 일정하다. 이와 같은 현상은 pH가 3과 천연 pH 일 때는 Mo 흡착량이 상대적으로 많으므로 AC의 기공을 더 많이 막아 평균 BET 표면적이 감소하였으며 pH가 7과 9.5일 때는 Mo의 흡착량이 매우 적으며 Ni 흡착량도 적은 편이므로 AC 자체의 BET 표면적이 시료의 BET 표면적을 결정하는 주요 인자이기 때문으로 보인다.

3.5 CO₂-TPD

침탄된 촉매의 염기도를 조사하기 위해서 CO₂ 승온 이탈 분석을 하였다. Fig. 3은 습식담지시 pH와 초기 Ni/Mo 몰비가 CO₂ 탈착온도와 CO₂ 탈착량에 미치는 영향을 보여준다.

이 그림에서 볼 수 있듯이, 전반적으로 600°C 이상의 고온에서 한 개의 CO₂ 탈착피크가 발견되며 이러한 현상은 CO₂가 탄산염 형태로 촉매 표면에 존재하였음을 나타낸다²⁰⁾.

Fig. 3에서 CO₂ 탈착량은 pH가 3에서 최고값을 가

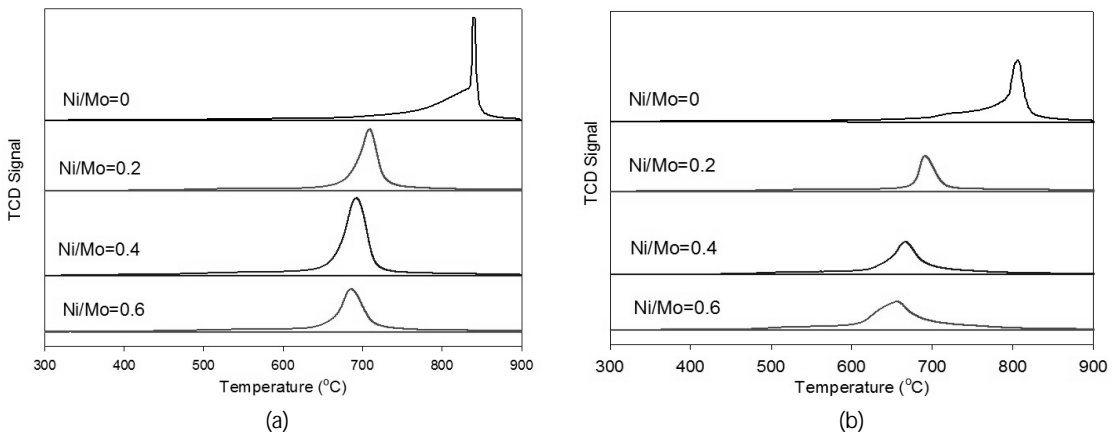


Fig. 3 CO₂-TPD curve of the Ni-Mo/AC carbide sample prepared at different pHs and initial Ni/Mo mole ratios after carburization: (a) pH 3, (b) pH 5.2~6 (natural), (c) pH 7, (d) pH 9.5

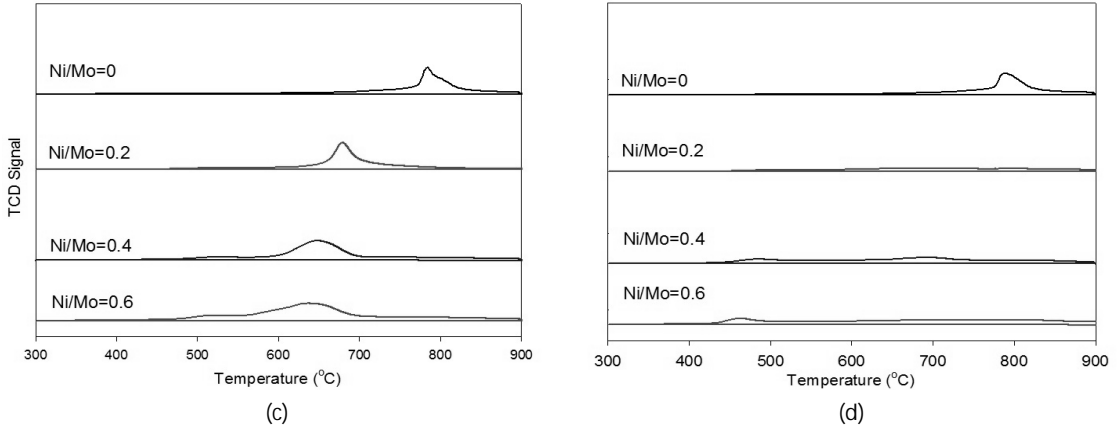


Fig. 3 CO₂-TPD curve of the Ni-Mo/AC carbide sample prepared at different pHs and initial Ni/Mo mole ratios after carburization: (a) pH 3, (b) pH 5.2~6 (natural), (c) pH 7, (d) pH 9.5 (continue)

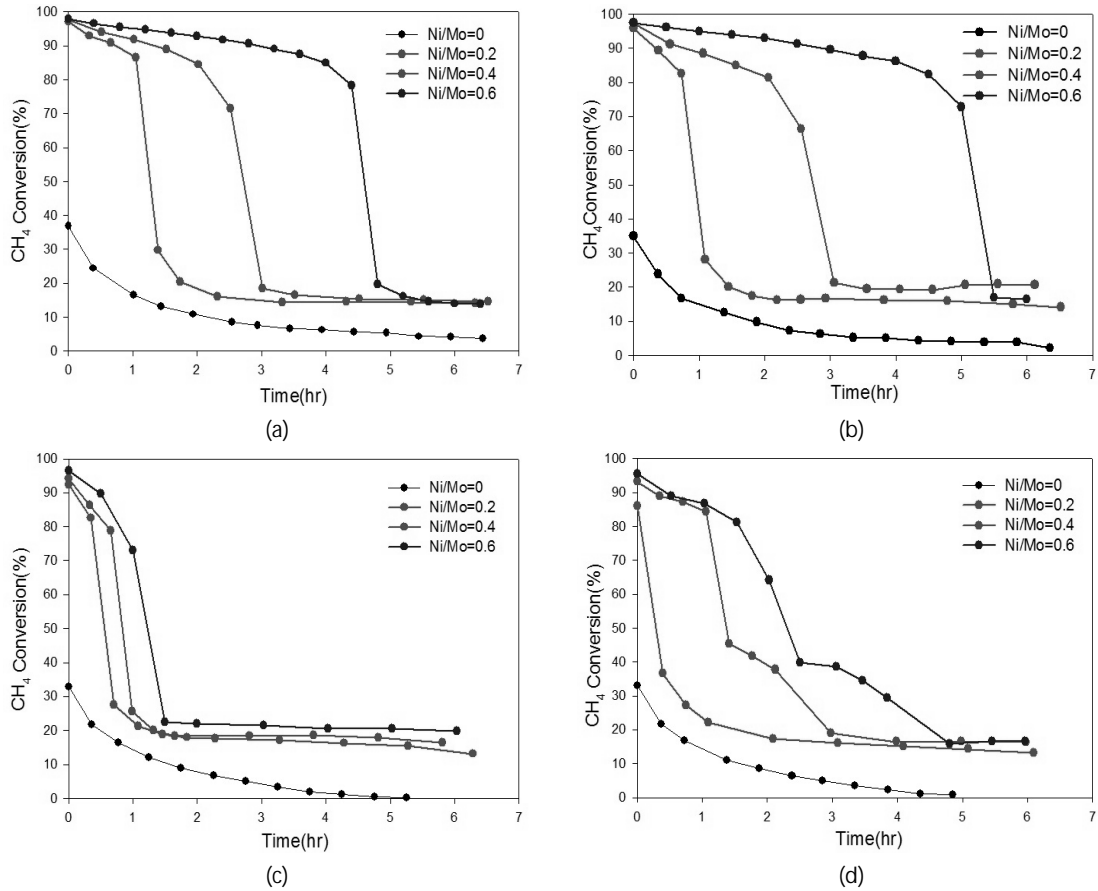


Fig. 4 CH₄ conversions obtained over carburized Ni-Mo/AC samples prepared at various conditions: (a) pH 3, (b) pH 5.2~6 (natural), (c) pH 7, (d) pH 9.5

지며 pH가 증가함에 따라 감소하여 Fig. 1(b)의 Ni 흡착량 변화와는 큰 연관성이 없어 보인다. 탈착온도도 pH가 증가함에 따라 감소하여 Ni 흡착량 변화와 큰 연관성이 없어 보인다. 이러한 현상은 CO₂가 촉매 표면에서 Ni 화합물 보다는 Mo 산화물과 탄산염 형태로 결합되어 있었을 가능성을 나타내며, 따라서 CO₂ 탈착량은 Ni 흡착량이 아닌 Mo 흡착량에 더 큰 관련이 있음을 나타낸다.

Fig. 3은 pH가 높을 때(7, 9.5) 초기 Ni/Mo 몰비가 증가할수록 탈착온도는 감소하며 CO₂ 탈착량은 증가하는 것을 보여준다. Fig. 1(a), (b)에서 볼 수 있듯이 pH가 7 또는 9.5일때는 초기 Ni/Mo 몰비가 증가함에 따라 Mo와 Ni의 흡착량이 동시에 증가하므로 이러한 현상 역시 CO₂ 탈착량이 Ni 흡착량 보다는 Mo 흡착량에 더 큰 관련이 있음을 나타낸다.

3.6 메탄건식개질 반응실험

Fig. 4는 pH와 초기 Ni/Mo 몰비가 메탄 전환율에 미치는 영향을 나타낸다. 전반적으로 초기 Ni/Mo 몰비가 0일 때를 제외하고 시료 합성 조건에 상관없이 초기 CH₄ 전환율은 90% 이상이나 반응 시간이 경과함에 따라 급격히 감소하여 일정한 낮은 값에 도달하는 현상을 볼 수 있다. 이러한 CH₄ 전환율의 급격한 감소는 Ni의 탄소 침적⁹⁾ 및 Mo₂C의 CO₂에 의한 산화¹⁰⁾ 등에 의한 것이다.

Fig. 4에서 초기 Ni/Mo 몰비가 0일 경우 pH에 관계없이 약 40%이하의 초기 CH₄ 전환율로 가장 낮은 반응성을 보이며 pH에 관계없이 초기 Ni/Mo의 몰비가 0에서 0.6으로 증가할수록 반응성이 향상된다. Shi 등⁹⁾의 보고에 의하면 이러한 현상은 메탄건식개질 반응에서 Ni의 첨가가 CH₄의 분해를 더 용이하게 만들기 때문이다.

Fig. 4에서 pH 7과 9.5에서 합성된 촉매의 메탄건식개질 반응성은 pH 3과 천연 pH에서 합성된 촉매

에 비해 매우 급격히 떨어진다. 이러한 현상은 XRD 분석결과에서 보았듯이 pH 7과 9.5에서 합성된 촉매의 Ni 결정크기가 pH 3과 천연 pH에서 합성된 촉매의 Ni 결정크기 보다 더 큰 사실과 관련이 있는 것으로 보인다. Kim 등²¹⁾과 Naem 등²²⁾에 의하면 Ni의 결정크기가 증가할수록 탄소침적이 잘 일어나므로 메탄건식개질 반응성이 감소하는 것으로 보고하였다.

4. 결 론

AC를 지지체로 사용하는 nickel molybdenum carbide (Ni-Mo/AC) 촉매를 금속전구체의 습식담지와 20% CH₄/H₂에 의한 침탄 과정에 의하여 합성하였다. 습식담지에 의한 합성시 pH와 초기 Ni/Mo 몰비가 침탄된 Ni-Mo/AC 촉매의 특성에 미치는 영향을 ICP, XRD, XPS, BET, CO₂-TPD 방법으로 조사하였으며 그 결과를 메탄건식개질 반응에서의 침탄된 Ni-Mo/AC 촉매 활성과 연관시켰다. Ni와 Mo는 습식담지 시 pH에 따라 Ni-Mo-AC 용액상에서 이온 또는 수산화물로 존재하기 때문에 AC에 흡착된 Ni와 Mo 화학종의 종류 및 양은 pH에 따른 AC와 금속 화학종 사이의 상호작용에 큰 영향을 받았다. Ni와 Mo는 침탄된 Ni-Mo/AC 촉매 표면에 Mo 산화물, Mo 카바이드, 금속 Ni로 존재하였다. Ni-Mo/AC 촉매의 특성 분석결과와 메탄건식 개질 반응 결과를 비교했을 때 초기 Ni/Mo 몰비가 증가할수록 촉매 활성이 증가하였다. 습식담지 시 pH 7과 pH 9.5에서 합성된 촉매는 pH 3과 천연 pH에서 합성된 촉매에 비해 메탄건식개질 반응성이 낮으며 이러한 현상은 금속 Ni의 결정크기와 관련이 있는 것으로 보인다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업의 일환으로 수행되었습니다(B4-2434-03).

References

1. A. W. Budiman, S. H. Song, T. S. Chang, C. H. Shin and M. J. Choi "Dry reforming of methane over cobalt catalysts: A literature review of catalyst development", *Catal. Surv. Asia*, Vol. 16, 2012, pp. 183-197.
2. Z. Cheng, Q. Wu, J. Li and Q. Zhu, "Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst", *Catal. Today*, Vol. 30, 1996, pp. 147-155.
3. S. Wang, G. Q. Lu and G. J. Millar, "Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art", *Energy Fuels*, Vol. 10, 1996, pp. 896-904.
4. Hye-Hyun Lee, Sang-Hoon Song, Tae-Sun Chang, Ji-Sook Hong, Jeong-Kwon Suh, Chang-Yong Lee, "The effect of Pt and La promoted on cobalt-based catalyst for CO₂ dry reforming", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 22, No. 2, pp. 161-166.
5. D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M. J. Illán-Gómez and M. C. Román-Martínez "Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 371, 2009, pp. 54-59.
6. J. Cheng and W. Huang, "Effect of cobalt(nickel) content on the catalytic performance of molybdenum carbides in dry-methane reforming", *Fuel Process. Technol.*, Vol. 91, 2010, pp. 185-193.
7. J. Sehested, C. J. H. Jacobsen, S. Rokni and J. R. Rostrup-Nielsen, "Activity and stability of molybdenum carbide as a catalyst for CO₂ reforming", *J. Catal.*, Vol. 201, 2001, pp. 206-212.
8. D. C. Lamont and W. J. Thomson, "The influence of mass transfer conditions on the stability of molybdenum carbide for dry methane reforming", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 274, 2004, pp. 173-178.
9. C. Shi, A. Zhang, X. Li, S. Zhang, A. Zhu, Y. Ma and C. Au, "Ni-modified Mo₂C catalysts for methane dry reforming", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 431-432, 2012, pp. 164-170.
10. A. Zhang, A. Zhu, B. Chen, S. Zhang, C. Au and C. Shi, "In-situ synthesis of nickel modified molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane", *Catal. Commun.*, Vol. 12, 2011, pp. 803-807.
11. T. Hirose, Y. Ozawa and M. Nagai, "Preparation of a nickel molybdenum carbide catalyst and its activity in the dry reforming of methane", *Chin. J. Chem.*, Vol. 32, Issue. 5, 2011, pp. 771-776.
12. M. de Boer, R. G. Leliveld, A. J. van Dillen, J. W. Geus and H. G. Bruil, "Application of acoustophoresis in a study on solute-support interactions for the preparation of supported cobalt-molybdenum catalysts", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 102, 1993, pp. 35-51.
13. Dong-Min Lee, The Effects of pH and Ni/Mo Mole Ratio during Wet-impregnation on the Characteristics and Catalytic Activity of the Carburized Ni-Mo/AC in Methane Dry Reforming Reaction, MS Thesis, Sogang University, 2014.
14. J. A. Bergwerff, T. Visser and B. M. Weckhuysen, "On the interaction between Co- and Mo-complexes in impregnation solutions used for the preparation of Al₂O₃-supported HDS catalysts: A combined Raman/UV-vis-NIR spectroscopy study", *Catal. Today.*, Vol. 130, 2008, pp. 117-125.
15. M. Dai, "The effect of zeta potential of activated carbon on the adsorption of dyes from aqueous solution. I. The adsorption of cationic dyes: Methyl Green and Methyl Violet", *J. Colloid Inter face Sci.*, Vol.164, 1994, pp. 223-228.
16. A. I. Demidov and E. N. Volkova, "Potential-pH diagram for the nickel-water system containing nickel(III) metahydroxide", *Russ. J. Appl. Chem.*, Vol. 82, No. 8, 2009, pp. 1498-1500.
17. A. G. Tyruin and N. V. Markina, "Diagrams of chemical and electrochemical equilibriums of nickel-molybdenum and nickel-chromium- molybdenum alloys", *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, Vol. 45, No. 3, 2009, pp. 361-368.
18. C. Liang, W. Ma, Z. Feng and C. Li, "Activated carbon supported bimetallic CoMo carbides synthesized

- by carbothermal hydrogen reduction”, *Carbon*, Vol. 41, 2003, pp. 1833-1839.
19. J. G. Choi and L. T. Thompson, “XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 93, 1996, pp. 143-149.
20. C. Li, Y. Fu, G. Bian, T. Hu, Y. Xie and J. Zhan, “CO₂ Reforming of CH₄ over Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ Prepared by Hydrothermal Synthesis Method”, *J. Natural Gas Chem.*, Vol. 12, 2003, pp. 167-177.
21. J. H. Kim, D. J. Suh, T. J. Park and K. L. Kim, “Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts”, *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 197, 2000, pp. 191-200.
22. M. A. Naeem, A. S. Al-Fatesh, W. U. Khan, A. E. Abasaed and A. H. Fakeeha, “Syngas production from dry reforming of methane over nano Ni polyol catalysts”, *IJCEA*, Vol. 4, No. 5, 2013, pp. 315-320.