



뷰테인 건식 개질 반응을 위한 Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용한 촉매 공정과 촉매+플라즈마 공정 비교

조진오 · 좌은진* · †목영선

제주대학교 생명화학공학과, *한국에너지기술연구원
(2017년 9월 6일 접수, 2018년 1월 3일 수정, 2018년 1월 11일 채택)

Comparison of Dry Reforming of Butane in Catalyst Process and Catalyst+Plasma Process over Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst

Jin-Oh Jo · Eunjin Jwa* · †Young-Sun Mok

Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University, Jeju 63243,
Republic of Korea

*Jeju Global Research Center, 200 Haemajihaeannro, Gujwaeub, Jejusi, Jeju 63357,
Republic of Korea

(Received September 6, 2017; Revised January 3, 2018; Accepted January 11, 2018)

요약

기존 건식 개질 반응에 사용되는 니켈 기반 촉매 공정은 활성화 온도가 높고, 촉매 표면의 활성점에 탄소 침착 및 금속 소결 현상 등의 문제점이 있다. 이에 본 연구에서는 촉매 공정에 DBD 플라즈마 공정이 결합된 촉매+플라즈마 공정을 이용하여 뷰테인 건식 개질 반응 특성을 조사하고 기존 촉매 공정과 비교 분석하였다. 촉매의 특성을 파악하기 위해 비표면적 분석기, XRD, SEM 및 TEM 등을 사용하여 물리 화학적 특성을 조사 하였다. 580°C에서 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매를 사용한 경우 촉매+플라즈마 공정의 경우 촉매 단독 공정에 비해 이산화탄소와 뷰테인 전환율이 각각 27%, 39% 향상되었다. 촉매+플라즈마 공정의 경우 플라즈마에 의해 생성된 다양한 활성종의 영향으로 이산화탄소와 뷰테인 전환율 및 생성되는 수소 농도가 증가하였으며, 뷰테인 건식 개질 반응 과정에서 플라즈마에 의해 니켈 촉매의 크기가 감소하고 분산도가 증가하여 반응 효율이 향상되는 것으로 판되었다.

Abstract - Conventional nickel-based catalyst processes used for dry reforming reactions have high activation temperatures and problems such as carbon deposition and metal sintering on the active sites of the catalyst surface. In this study, the characteristics of butane dry reforming reaction were investigated by using DBD plasma combined with catalytic process and compared with existing catalyst alone process. The physical and chemical properties of the catalysts were investigated using a surface area & pore size analyzer, XRD, SEM and TEM. Using 10%Ni/ γ -Al₂O₃ at 580°C, in the case of the catalyst+plasma process, the conversion of carbon dioxide and butane were improved by about 30% than catalyst alone process. When the catalyst+plasma process, the conversion of carbon dioxide and butane and the hydrogen production concentration are enhanced by the influence of various active species generated by the plasma. In addition, it was found that the particle size of the catalyst is decreased by the plasma in the reaction process, and the degree of dispersion of the catalyst is increased to improve the efficiency.

Key words : dry reforming, butane, plasma, catalyst, particle size

†Corresponding author:smokie@jejunu.ac.kr

Copyright © 2017 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

수소와 일산화탄소로 구성된 합성가스는 메테인을 합성 공정, 액체 탄화수소 제조 및 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 합성과 같은 화학 제조 등에 중요한 원료로 쓰이고 있다[1-3]. 현재 합성가스는 주로 천연가스와 스팀을 원료로 하는 수증기 개질 반응에 의해 생산되고 있으며, 건식 개질 반응의 경우에는 높은 반응온도와 탄소 침착 현상 등의 문제점이 발생되고 있다. 최근 지구온난화 및 이상 기후 등을 발생으로 온실 가스를 근본적으로 줄여야 할 필요성이 날로 커지고 있는 실정에서 이산화탄소를 원료로 사용하는 건식 개질 반응은 온실 가스를 감축함과 동시에 합성 가스를 생산할 수 있는 방법으로 최근 많은 연구가 진행되고 있다[4-9].

건식 개질 반응은 기본적으로 탄화수소와 이산화탄소를 이용하여 촉매 공정을 통해 합성가스를 제조하는 방법이다. 촉매는 다양한 귀금속 및 전이금속이 사용되고 있으며 그 중 니켈 기반 촉매는 가격이 저렴하고 C-H 결합을 활성화시키는 능력이 우수하여 많은 연구가 이루어지고 있다[10-14]. 하지만 기존 니켈 기반 촉매는 반응온도가 높고 촉매 표면의 활성점에 탄소 침착이 쉽게 발생하고 이로 인해 시간이 지남에 따라 촉매 성능이 저감되어 장시간 안정적인 효율을 기대하기 어려운 단점이 있다[10,11]. 이에 따라 최근 니켈 기반 촉매의 반응온도를 낮추고 탄소 침착 현상을 저감시키기 위한 다양한 연구가 수행되고 있다[7,14,15].

Raberg *et al.*[7]는 촉매에 basic oxides (CaO, MgO)를 첨가하여 탄산염 분해 과정에서 발생된 산소를 니켈 표면으로 공급되도록 한 결과 니켈 입자에 탄소 침착 현상과 금속 소결 현상이 현저히 감소하여 성능이 향상되었다고 하였으며, Kathiraser *et al.*[15]는 니켈 촉매의 지지체로 LaAlO₃-Al₂O₃ (NLA)를 사용한 결과 탄소 침착 현상이 감소하고 이로 인해 반응시간 경과에 따른 촉매의 안정성이 장시간 유지되었다고 하였다.

또한 니켈촉매는 573K 이상에서 활성이 나타난다고 보고되고 있는데, Aziznia *et al.*[2]는 건식 개질 반응에 코로나 플라즈마를 적용시킨 결과 코로나의 높은 전계에 의해 니켈 촉매가 활성화 되어 이산화탄소 전환효율 및 선택성이 향상되었다고 하였다. Tao *et al.*[14] 또한 촉매+플라즈마 복합공정의 시너지 효과로 인해 메테인 건식 개질 반응에서 메테인과 이산화탄소 전환율이 향상되었다고 하였다. 촉매 공정에 저온 플라즈마를 결합한 촉매+플라즈마 공정은 기존 촉매 공정보다 낮은 온도에서

반응이 일어나며, 탄소 침착 및 촉매 소결 현상이 감소 등의 장점으로 인해 최근 많은 주목을 받고 있다[2,6,16].

저온 플라즈마 공정은 전체 가스 온도는 낮게 유지되는 반면 전자의 온도는 일반적으로 1~10 eV (10,000 ~ 100,000K)로 매우 높아 대부분의 분자내의 화학결합을 파괴하는데 충분한 에너지를 가지고 있으며, 반응성이 높은 다양한 라디칼, 여기 원자, 이온 등을 생성할 수 있다[6,8,17]. 또한 저온 플라즈마에 의해 생성된 반응성이 높은 물질들은 낮은 온도에서 촉매를 활성화 시키고 이로 인해 건식 개질 반응 효율을 향상시킬 수 있다. 플라즈마 발생 영역에 촉매를 충전할 경우 평균 전기장과 전자 에너지가 증가하여 건식 개질 반응 전환율 및 에너지 효율이 상승된다[9].

Tu and Whitehead[6]은 플라즈마 공정에 비해 촉매+플라즈마 공정이 에너지 효율이 약 2배 이상 높고 건식 개질 반응에 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마를 적용시킨 결과 촉매의 활성온도 감소 및 탄소 침착 저감, 촉매 소결 감소 등이 나타났다고 하였다. 이와 같이 촉매+플라즈마 복합 공정은 기존 건식 개질 반응의 단점인 탄소침착과 높은 반응 온도 등의 문제점을 해결할 수 있으며 효율도 크게 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 플라즈마가 건식 개질 반응에 미치는 영향을 파악하기 위해 촉매 공정과 촉매+플라즈마 공정을 비교 분석 하였다. 플라즈마의 형태는 DBD를 사용하였다. DBD 형태의 플라즈마는 에너지 소비가 낮고, 스케일 업이 용이하며, 전자밀도가 높아 건식 개질 반응에 적합하다[5]. 촉매는 건식 개질 반응에 주로 사용하는 니켈 촉매를 사용하였고, 탄화수소는 LPG를 구성하는 주요성분 중 하나인 iso-C₄H₁₀을 이용하였다. 일반적으로 건식 개질 반응의 탄화수소는 주로 메테인을 주성분으로 하는 천연가스를 이용하지만, 천연가스의 경우 끓는점(메테인: -162℃, 에테인:-89℃)이 낮아 액화 온도가 낮고 저장 및 운송이 어려우며, 개질 온도가 매우 높은 단점이 있다[6,18]. 이에 따라 최근에는 에탄올, 나프타 및 액화 석유 가스 (LPG)를 포함한 탄화수소 등을 이용한 건식 개질 반응에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다[4, 8, 19]. 프로페인과 뷰테인의 끓는점은 -42℃, -11~1℃로 메테인에 비해 증기압이 낮아 개질 반응 온도를 낮출 수 있고 압축성 액체로 저장 및 운반이 용이하다는 장점이 있다[7,19].

촉매의 특성을 파악하기 위해 비표면적 분석기, X-선 회절기 (XRD), 방사형 주사전자현미경 (FE-SEM)

과 전기 방사형 투과전자현미경 (TEM) 등을 이용하였으며, 뷰테인 건식 개질 반응의 특성을 파악하기 위해 퓨리에 변환 적외선 분광광도계 (FTIR)와 기체 크로마토그래피 (GC)를 이용하여 이산화탄소와 뷰테인, 수소 농도를 측정하였다.

II. 실험 방법

2.1. 촉매 제조

건식 개질 반응의 경우 촉매 지지체의 종류에 따라 전환 효율에 큰 차이를 보인다[11, 20]. 이에 따라 본 연구에서는 촉매 지지체의 변화에 따른 뷰테인 건식 개질 반응 효율을 확인하기 위해 촉매 지지체로 γ -Al₂O₃와 β -zeolite 선정하였다. γ -Al₂O₃와 β -zeolite는 비표면적이 넓고 안정성이 우수하여 촉매 지지체로 가장 널리 사용되는 물질 중 하나이다 [21]. γ -Al₂O₃는 지름 3.2 mm, 길이 3.7 mm의 펠릿 형태로 Alfa Aesar (USA)에서 구매하여 사용하였으며, β -zeolite는 지름 3.0 mm인 구형으로 COSMO CATALYSTS (Korea)에서 구매하였다. Ni/ γ -Al₂O₃와 Ni/ β -zeolite는 nickel nitrate (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Acros Organics, USA)를 증류수에 용해한 후 촉매 지지체 (γ -Al₂O₃, β -zeolite)에 함침시켜 110°C의 오븐에서 12시간 건조하고, 550°C의 소성로에서 6시간 소성하였으며, 마지막으로 촉매를 환원시키기 위해 수소 분위기의 550°C 소성로에서 6시간동안 촉매를 환원하였다.

2.2. 실험 장치 및 방법

그림 1은 실험 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 실험장치는 크게 기체 주입부, 반응기, 전력 인가부, 분석부로 이루어져 있다. 기체 주입부에는 각각

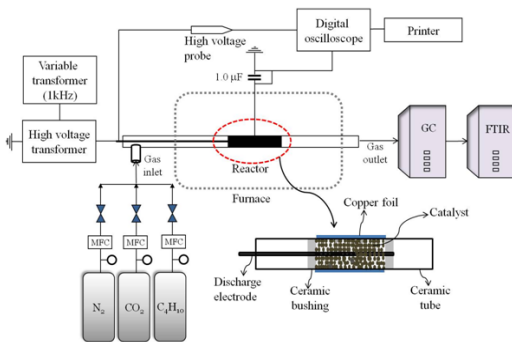


Fig. 1. Schematic diagram of the experiment setup.

의 기체의 유량을 조절하기 위해 유량조절기(AFC 500, Atovac, Korea)를 이용하였다. 반응기로 공급되는 기체는 이산화탄소 (40%), 뷰테인 (10%), 질소 (50%)로 구성되었으며, 공급 기체 유속은 300 mL min⁻¹ (공간속도: 360 h⁻¹)이다. 반응기는 세라믹 튜브 (내경: 25 mm, 두께: 1.5 mm, 길이: 400 mm)로 이루어져 있으며, 반응기의 온도를 변화시키기 위해 반응기를 튜브형 퍼니스 (DTF-50300, Daeheung Science, Korea) 내부에 설치하였다. 세라믹 튜브 동축의 중앙에는 6 mm stainless steel로 이루어진 방전전극이 삽입되어 있으며 세라믹 튜브 외부에는 구리호일을 11 cm 감은 후 접지와 연결하였다. 고전압 전기가 반응기의 방전전극에 인가되면 구리호일이 위치한 영역에서 플라즈마가 발생하며, 플라즈마 발생영역에 촉매를 충전하였다. 플라즈마를 발생시키기 위해서는 전력 인가부에서 세라믹 튜브 동축 중앙에 설치된 방전전극에 절연파괴 이상의 전압이 인가되어야 하며 플라즈마는 방전전극과 세라믹 튜브 내부 사이에서 발생하게 된다.

플라즈마를 발생시키기 위해 6.2 kV의 교류 (AC) 고전압 (작동 주파수: 1 kHz)을 사용하였다. 반응기에서 소모된 방전전력은 Lissajous 전압-전하 선도를 이용하여 계산하였으며, 방전전력은 35 W로 측정되었다. 플라즈마 반응기에 인가된 전압과 전하량은 감쇠 비율이 1000:1인 고전압 프로브 (P6015, Tektronix, USA)와 10:1 전압 프로브 (P69139, Tektronix, USA), 디지털 오실로스코프 (TDS 3032, Tektronix, USA)를 이용하여 측정하였다. 뷰테인과 수소 분석은 컬럼 (10m Pora Plot Q column, Varian, USA)과 열전도 검출기 (TCD)가 장착된 기체 크로마토그래피 (Micro GC, CP-4900, Varian, USA)로 분석하였고, 이산화탄소는 퓨리에 변환 적외선 분광광도계 (FTIR-7600, lambda, Australia)로 분석하였다. 퓨리에 변환 적외선 분광광도계의 기체 셀 (gas cell) 길이는 16 cm, 기체 셀의 윈도우 (window) 재질은 CaF₂, 흡수 스펙트럼 파수는 1000~4000 cm⁻¹이었다. 퓨리에 변환 적외선 분광광도계의 분해능은 4 cm⁻¹, 반복횟수는 32회로 설정하였다.

III. 결과 및 고찰

촉매의 특성 파악을 위해 전기 방사형 주사전자현미경 (FE-SEM, JEOL JSM-6700F, Japan)과 전기 방사형 투과전자현미경 (TEM, JEM- 2100F, JEOL, Japan)을 이용하여 5%Ni/ γ -Al₂O₃와 5%Ni/ β -zeolite를 그림 2와 같이 촬영하였다. 그림 2(a)와 2(c)는 5%Ni/ γ -Al₂O₃를 촬영한 것으로 시트 형태의 다소

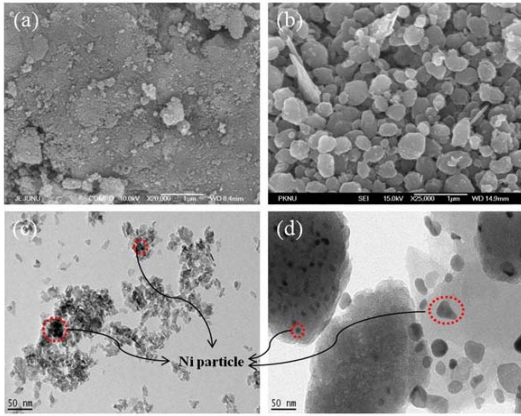


Fig. 2. FE-SEM images of (a) 5%Ni/ γ -Al₂O₃, (b) 5%Ni/ β -zeolite and TEM images of (c) 5%Ni/ γ -Al₂O₃, (d) 5%Ni/ β -zeolite.

매끄러운 γ -Al₂O₃ 위에 니켈이 담지된 형태로, Ni 촉매의 크기는 약 10~30 nm인 것으로 관찰되었다. 5%Ni/ β -zeolite의 촉매 구조는 그림 2(b)와 2(d)에서 보는 바와 같이 약 0.2~0.5 μ m의 β -zeolite 결정 위에 니켈이 담지된 형태로 니켈 크기는 약 10~50 nm인 것으로 관찰되었다.

촉매의 물리적 특성을 파악하기 위해 비표면적 분석기 (AUTOSORB-1-MP, Quantachrome Instruments, USA)와 X선 회절기 (Rigaku, D/MAX2200H, Japan)를 이용하여 촉매의 비표면적과 기공 크기, 결정 형태 등을 분석하였다. 촉매의 비표면적은 -196°C에서 N₂의 흡착-탈착 등온선의 상대 압력 (P/P₀)을 이용하여 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법으로 계산되며, 기공 크기 분포는 N₂의 흡착-탈착 등온선의 탈착 데이터를 이용하여 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법을 이용하였고, 기공 부피는 P/P₀가 0.99에서 최대 흡착점으로부터 계산되었다.

그림 3(a)는 N₂ 흡착-탈착 등온선을 측정된 것으로 5%Ni/ γ -Al₂O₃의 N₂ 흡착-탈착 등온선의 형태는 IUPAC에 정의된 전형적인 메조 포러스 물질에서 나타나는 IV 타입 등온선이며, hysteresis 타입은 기공이 길고 좁은 실린더 형태를 나타내는 Type-A형이다. 5%Ni/ β -zeolite의 N₂ 흡착-탈착 등온선은 미세하게 분할된 비 다공성 물질에서 나타나는 II 타입 등온선을 나타냈다. 그림 3(b)는 기공 크기 분포도를 측정된 것으로 5%Ni/ γ -Al₂O₃의 기공 크기 분포는 1.5~100 nm이며, 5%Ni/ β -zeolite는 1.7~190 nm로 측정되었다.

표 1은 촉매의 비표면적, 기공 부피, 기공 크기를

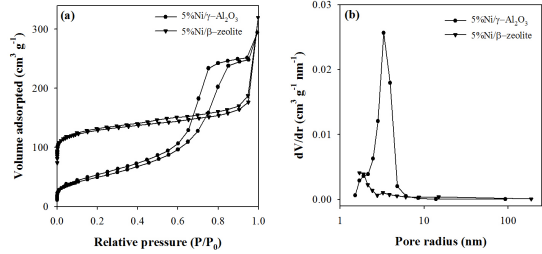


Fig. 3. N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and the corresponding pore size distribution curves (b) of 5%Ni/ γ -Al₂O₃ and 5%Ni/ β -zeolite.

Table 1. Chemical composition and textural properties (surface area, pore volume, pore size) of catalysts

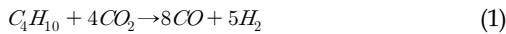
	Surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore size (nm)
γ -Al ₂ O ₃	198.40	0.44	3.29
β -zeolite	387.84	0.26	1.70
5%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	182.63	0.47	3.30
5%Ni/ β -zeolite	382.76	0.30	1.70

측정한 것으로 β -zeolite의 비표면적은 약 400 m²g⁻¹으로 γ -Al₂O₃(약 190 m²g⁻¹)의 약 2배로 나타났으며, β -zeolite의 평균 기공 크기는 약 1.7 nm, γ -Al₂O₃는 약 3.3 nm, 기공 부피는 γ -Al₂O₃가 약 0.45 cm³g⁻¹, β -zeolite가 약 0.3 cm³g⁻¹로 나타났다. γ -Al₂O₃와 β -zeolite 모두 니켈 담지 후 소성하는 과정에서 비표면적과 기공 크기가 거의 변하지 않았으며 이는 γ -Al₂O₃와 β -zeolite가 열에 대한 안정성이 우수하다는 것을 의미한다[10].

그림 4는 니켈 담지 전·후 XRD를 분석한 것으로 X선 회절기의 X-ray source는 Cu K α , voltage는 40 kV, current는 40 mA, scanning speed는 4° min⁻¹, scanning range는 5~90°로 설정하였다. XRD 분석결과 β -zeolite는 BEA topology의 전형적인 피크인 22.4°에서 최대피크를 나타냈으며, 7.7°에서도 피크를 확인할 수 있었다. BEA topology의 전형적인 피크가 관찰된 것은 높은 결정도를 갖는 순도가 높은 β -zeolite임을 입증한다[22]. γ -Al₂O₃는 37.48°, 45.8°, 66.9°에서 피크가 관찰되었다. 그림 4에서 보면 지지체를 γ -Al₂O₃와 β -zeolite를 사용한 경우 모두 니켈 담지 후 Ni²⁺, NiO를 나타내는 피

크는 관찰되지 않았으며, 금속 니켈인 입방정 Ni⁰에 속하는 44.6°, 51.8°, 76.2°의 피크만 관찰되었다. 이는 니켈이 모두 환원되어 금속형태의 니켈만 존재함을 의미한다[10].

그림 5는 5%Ni/ γ -Al₂O₃와 5%Ni/ β -zeolite 촉매를 이용하여 촉매 공정과 촉매+플라즈마 공정에서 뷰테인 건식 개질 반응에 의한 이산화탄소와 뷰테인의 전환율을 측정된 것이다. 촉매+플라즈마 공정의 경우 플라즈마 발생을 위해 전압 6.4 kV, 전력 35 W를 인가하였으며, 뷰테인과 이산화탄소 주입량은 몰 비율 1:4로 하였다. 뷰테인 건식 개질 반응식은 식 (1)과 같으며, 화학양론적으로 뷰테인 1 mol과 이산화탄소 4 mol이 반응하면 일산화탄소 8 mol과 수소 5 mol이 발생하게 된다. 뷰테인과 이산화탄소의 전환율은 식 (2)와 같이 계산할 수 있다 [1]. C₀는 반응 전 뷰테인과 이산화탄소의 농도이며, C_{out}은 반응 후 뷰테인과 이산화탄소의 농도이다. ϵ 은 식 (3)과 같이 나타낼 수 있으며 기체의 구성비가 이산화탄소 (40%), 뷰테인 (10%), 질소 (50%)일 경우 ϵ 은 0.8이 된다.



$$\text{전환율}(\%) = \frac{C_o - C_{out}}{C_o + \epsilon C_{out}} \times 100 \quad (2)$$

$$\epsilon = \frac{\text{전환}100\% \text{된 후 몰수} - \text{초기 몰수}}{\text{초기 몰수}} \quad (3)$$

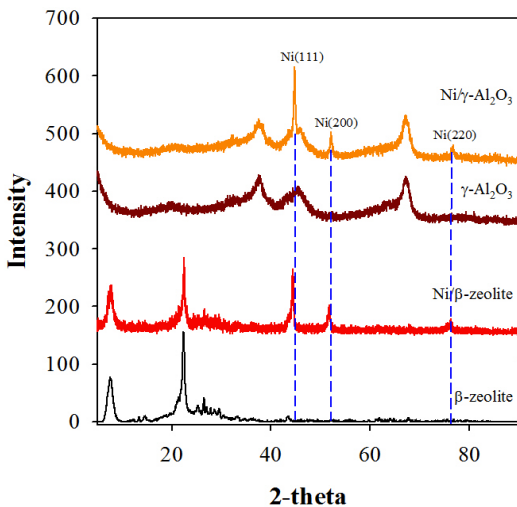


Fig. 4. XRD patterns of catalyst samples.

그림 5(a)에서 보는 바와 같이 이산화탄소 전환율은 5%Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매를 사용한 경우 촉매 공정과 촉매+플라즈마 공정 모두 온도 증가에 따라 전환율이 상승하였으며, 500°C일 때 촉매 공정은 12%, 촉매+플라즈마 공정은 24%로 전환율은 약 10% 차이를 보였고 온도가 증가함에 따라 두 공정의 전환율 차는 증가하여 580°C에서는 약 30% 이

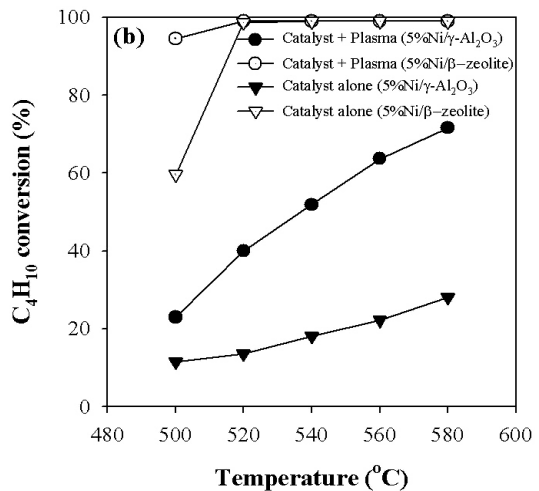
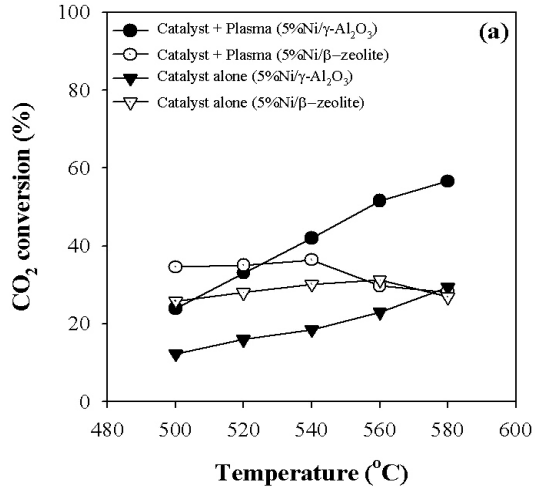


Fig. 5. CO₂(a) and C₄H₁₀(b) conversion over 5%Ni/ γ -Al₂O₃ and 5%Ni/ β -zeolite catalysts in catalyst alone and catalyst+plasma system (reaction conditions: C₄H₁₀/CO₂ ratio= 1/4, CO₂(40%), C₄H₁₀(10%), N₂(50%), feed flow rate= 300 mL min⁻¹).

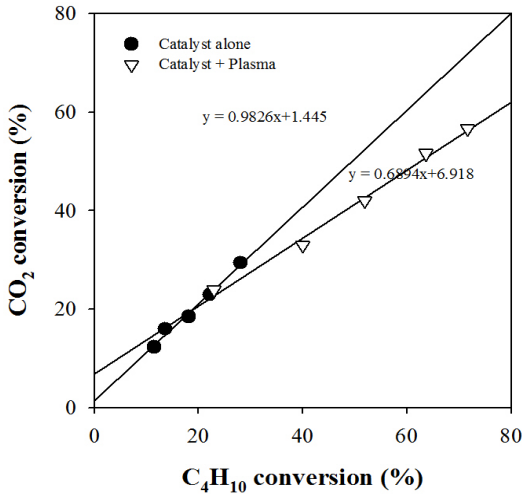


Fig. 6. CO₂ conversion as a function of C₄H₁₀ conversion at catalyst alone and catalyst+ plasma system.

상 차이를 나타냈다. 뷰테인 전환을 또한 온도가 증가함에 따라 촉매 공정과 촉매+플라즈마 공정의 전환율 차는 증가하였으며 500°C 일 때 약 10%, 580°C 일 때는 촉매 공정(30%), 촉매+플라즈마 공정(70%)으로 약 40%의 차이를 보였다. 즉 온도가 증가하게 되면 촉매는 외부의 낮은 에너지에도 쉽게 활성화되므로 촉매와 플라즈마공정의 시너지 효과가 향상되어 전환율 차가 크게 발생하게 된다.

촉매+플라즈마 공정 500°C 에서 5%Ni/β-zeolite 촉매를 사용한 경우 이산화탄소 전환율이 35%로 5%Ni/γ-Al₂O₃ 촉매를 사용한 경우보다 약 12% 높게 나타났으나, 5%Ni/γ-Al₂O₃ 촉매를 사용한 경우 온도 증가에 따라 이산화탄소 전환율이 꾸준히 증가하는 반면, 5%Ni/β-zeolite 촉매를 사용한 경우에는 540°C 이상에서 이산화탄소 전환율이 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 5%Ni/β-zeolite 촉매를 사용할 경우 이산화탄소 전환율에 비해 뷰테인 전환율이 너무 높기 때문인 것으로 판단된다. 그림 5(a)와 (b)를 보면 5%Ni/β-zeolite 촉매를 사용할 경우 반응온도가 520°C 일 때 이산화탄소 전환율은 촉매 공정 (25%), 촉매+플라즈마 공정 (35%)인 반면 뷰테인 전환율은 약 100%에 가깝다. 즉, 5%Ni/β-zeolite 촉매를 사용할 경우 뷰테인과 이산화탄소가 식(1)과 같은 건식 개질 반응을 하는 것이 아니라 뷰테인이 분해되는 것으로 판단된다. 뷰테인의 주된 분해 반응은 식 (4)~(6)과 같은

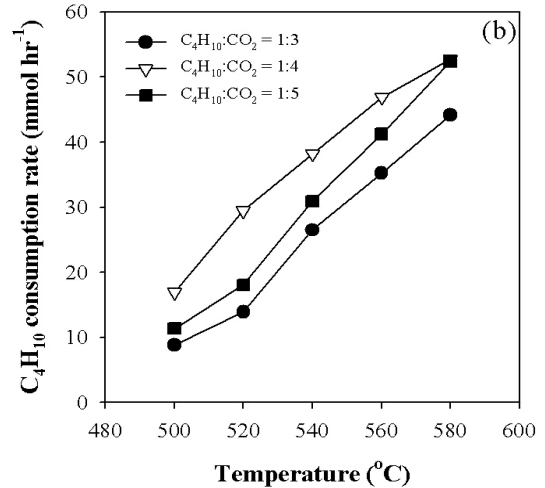
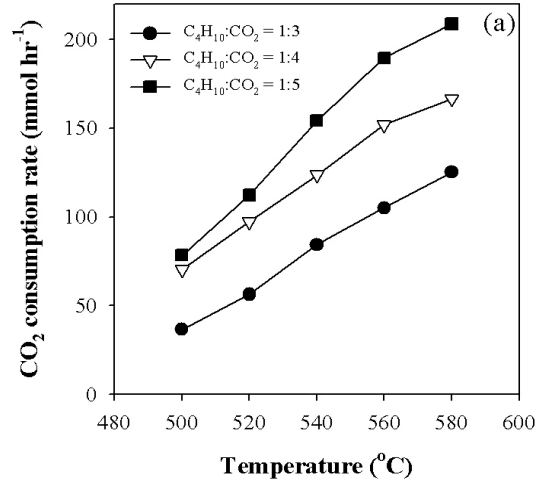
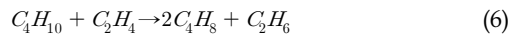


Fig. 7. CO₂(a) and C₄H₁₀(b) consumption rate as a function of C₄H₁₀/CO₂ molar ratio by catalyst+plasma system.

며, 최종적으로 CH₄, H₂, C를 생성한다[23].



뷰테인과 이산화탄소의 건식 개질 반응은 식 (1)과 같이 뷰테인과 이산화탄소 몰비를 1:4로 주입할 때 전환율 비는 1:1이 된다.

그림 6은 그림 5에서 5%Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매를 사용한 경우 촉매 공정과 촉매+플라즈마 공정의 뷰테인 전환율과 이산화탄소 전환율을 x, y 축으로 하여 나타낸 그래프이다. 그림 6의 기울기는 이산화탄소 전환율/뷰테인 전환율 비를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 촉매 공정의 경우 기울기가 0.98로 이산화탄소와 뷰테인의 전환율 비가 1에 가까운 반면 촉매+플라즈마 공정의 경우 기울기가 0.69로 이산화탄소 전환율에 비해 뷰테인 전환율이 높다는 것을 알 수 있다. 촉매+플라즈마 공정에서 이산화탄소에 비해 뷰테인 전환율이 높은 것은 이산화탄소의 결합 해리 에너지 (8.3 eV)가 뷰테인을 구성하는 C-H 결합 (4.3 eV) 해리 에너지보다 훨씬 크기 때문이다[7,24]. 또한 뷰테인 건식 개질 반응의 생성물인 일산화탄소와 수분이 반응하여 식 (7)과 같은 water gas shift (WGS) 반응에 의해 이산화탄소 전환율이 낮아 질 수도 있다[6, 11].



그림 7은 촉매+플라즈마 공정에서 주입되는 기체 중에 뷰테인과 이산화탄소의 주입 몰비를 1:3, 1:4, 1:5로 변화시켜 뷰테인 건식 개질 반응에 의해 소비된 이산화탄소와 뷰테인 농도를 측정 한 것이다. 뷰테인 건식 개질 반응에 의해 소비된 이산화탄소 농도는 그림 7(a)에서 보는 바와 같다. 반응 온도 580°C에서 뷰테인:이산화탄소 주입 몰비가 1:3 일 때 소비된 이산화탄소 농도는 125 mmol hr⁻¹ (전환율 56%), 1:4 (소비된 이산화탄소 농도 167 mmol hr⁻¹, 전환율 56%), 1:5 (소비된 이산화탄소 농도 208 mmol hr⁻¹, 전환율 56%)로 이산화탄소 주입량이 증가하게 되면 소비되는 이산화탄소 농도는 증가하지만 전환율은 거의 일정하게 나타났다.

그림 7(b)는 뷰테인 건식 개질 반응에 의해 소비된 뷰테인의 농도를 측정 한 것으로 소비된 뷰테인의 농도는 뷰테인과 이산화탄소 주입 몰비가 1:4일 때 가장 높았다. 주입 몰비가 1:3인 경우에는 뷰테인의 농도에 비해 이산화탄소 농도가 낮아 뷰테인 건식 개질 반응 효율이 감소하여 소비된 뷰테인 농도가 적으며, 몰비가 1:5인 경우에는 과량의 이산화탄소가 촉매의 활성점을 차지하여 플라즈마 및 촉매에 의해 뷰테인이 반응할 수 있는 확률이 낮아져 소비된 뷰테인의 농도가 낮은 것으로 판단된다.

그림 8은 니켈 농도 변화에 따른 이산화탄소와 뷰테인의 전환율을 측정 한 것이다. 그림 8(a)와 8(b)를 보면 이산화탄소 전환율과 뷰테인 전환율은 촉매 공정과 촉매+플라즈마 공정 모두 온도 증가에

따라 전환율이 증가하는 경향을 보였으며, 니켈 농도가 증가함에 따라 전환율은 증가하였으나 니켈 농도 2.5% 촉매와 10% 촉매의 차이는 약 10%로 큰 차이를 보이지는 않았다. 그림 9는 니켈 농도를 10%로 했을 때 이산화탄소와 뷰테인이 반응하여 생성된 수소를 분석한 결과이다. 촉매 공정에서는 반응 온도 520°C 일 때 이산화탄소 전환율이 21%, 뷰테인 전환율이 21%로 나타났으며, 촉매+플라즈마 공정에서는 이산화탄소 전환율이 33%, 뷰테인 전환율은 42%로 나타났다. 이때 생성된 수소 농도

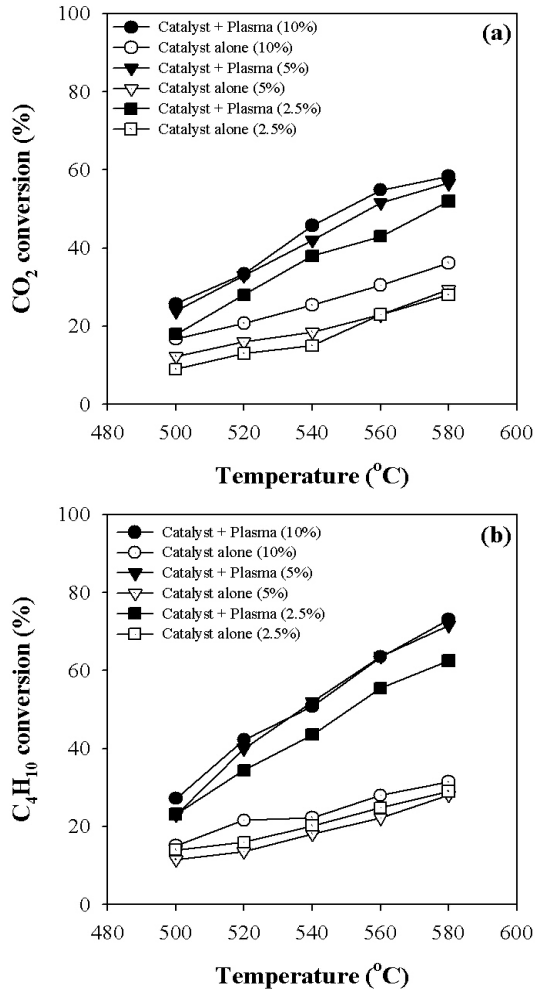


Fig. 8. CO₂(a) and C₄H₁₀(b) conversion as a function of Ni concentration by catalyst alone and catalyst+plasma system.

뷰테인 건식 개질 반응을 위한 Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용한 촉매 공정과 촉매+플라즈마 공정 비교

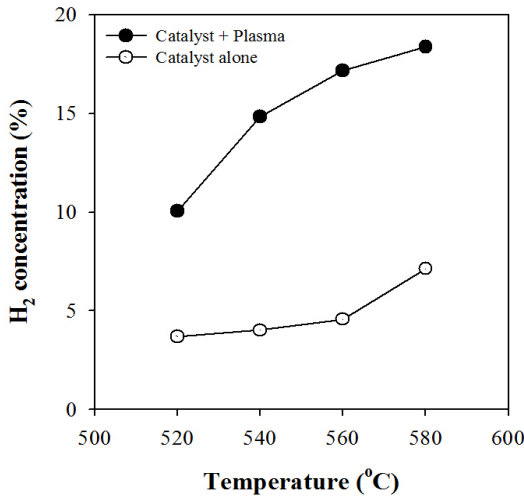


Fig. 9. Comparison of H₂ concentration between catalyst alone and catalyst+plasma system used 10%Ni/ γ -Al₂O₃.

는 촉매 공정의 경우 4%, 촉매+플라즈마 공정의 경우 10%로 촉매+플라즈마 공정에서 농도가 높게 측정되었다. 이는 플라즈마에 의해 생성된 높은 활성이 라디칼 등에 의해 뷰테인 건식 개질 반응이 향상되어 생성된 수소 농도가 높아진 것이다[14,25]. 수소 선택도는 식 (8)과 같이 계산할 수 있으며, 촉매 공정은 약 40~56%, 촉매+플라즈마 공정은 약 63~81%로 촉매 공정보다 촉매+플라즈마 공정에서 수소 선택도가 높게 측정되었다.

$$\text{선택도}(\%) = \frac{\text{수소생성몰수}}{\text{전환된부탄몰수} \times 5} \times 100 \quad (8)$$

이와 같이 촉매+플라즈마 공정에서 이산화탄소와 뷰테인의 전환율, 수소의 선택도가 향상된 것은 플라즈마와 촉매의 시너지 효과 및 플라즈마에 의해 촉매의 특성이 변화하여 성능이 향상되었기 때문이다. 이전 연구결과에 의하면 니켈기반 촉매를 플라즈마 처리할 경우 니켈의 분산도가 증가하고 니켈 촉매의 크기가 작아져 촉매 활성도가 향상되고, coking에 대한 저항성이 향상된다고 하였다[12, 13, 20].

플라즈마 영향에 의해 촉매의 크기에 변화가 발생되었을 것으로 판단되어 촉매 크기를 측정하기 위해 그림 10과 같이 TEM으로 촉매를 촬영하였다. 그림 10(a)는 사용전 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매, 10(b)는 촉매 공정 후, 10(c)는 촉매+플라즈마 공정 후 촉매를

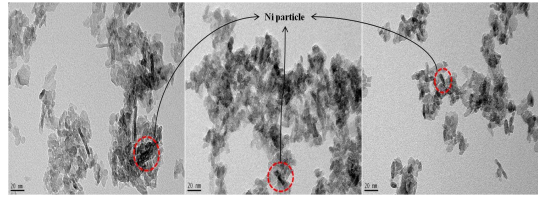


Fig. 10. TEM images of fresh catalyst(10%Ni/ γ -Al₂O₃)(a), used catalyst by catalyst alone (b), used catalyst by catalyst+plasma(c).

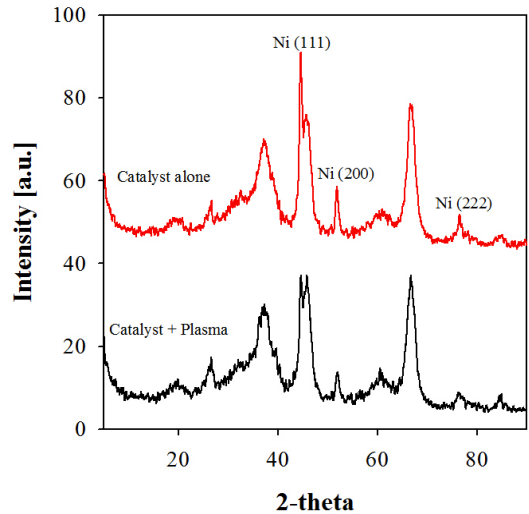


Fig. 11. Patterns of XRD analysis of used catalyst (10%Ni/ γ -Al₂O₃) by catalyst alone and catalyst+plasma system.

TEM으로 촬영한 것이다. 그림 10(b)와 (c)를 비교하면 10(c)가 니켈 촉매 크기가 다소 작게 보이지만 정확한 크기를 알 수는 없다. 이에 따라 니켈 촉매의 크기를 계산하기 위해 XRD 분석을 실시하였다.

그림 11은 촉매의 XRD를 분석한 것으로 식 (9)과 같이 XRD 분석결과를 가지고 Scherrer Equation을 이용하여 평균 결정 크기를 계산할 수 있다[26].

$$\text{Crystallite size} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

여기에서 K는 X-ray source에 의한 상수이고, λ 는 X-Ray wavelength, β 는 피크높이의 1/2일 때

Table 2. Average crystallite size of Ni after dry reforming by catalyst alone and catalyst+plasma calculated from the XRD results

	Ni (111)		Ni (200)		Ni (222)	
	Catalyst + Plasma	Catalyst alone	Catalyst + Plasma	Catalyst alone	Catalyst + Plasma	Catalyst alone
θ (peak position)	44.6		51.9		76.3	
β (peak width at half maximum height)	1.2	1.0	0.945	0.665	2.0	1.0
L(average crystallite size, nm)	7.48	8.97	9.77	13.88	5.28	10.56

피크 폭, θ 는 피크 위치이다. 본 연구에서 사용한 XRD의 $K\lambda$ 값은 0.15418이며, β 와 θ 의 값 및 평균 결정 크기는 표 2와 같이 계산되었다. 표 2에서 보는 바와 같이 촉매+플라즈마 공정 후 니켈 촉매의 크기는 5.3~9.8 nm로 촉매 공정 후 니켈 촉매의 크기 9.00~13.9 nm보다 작은 것을 알 수 있다.

IV. 결론

본 연구는 촉매 공정과 촉매+플라즈마 공정을 이용하여 뷰테인과 이산화탄소의 뷰테인 건식 개질 반응 특성에 대해 조사하였다. 촉매지지체를 γ - Al_2O_3 와 β -zeolite를 사용한 결과 β -zeolite를 사용할 경우에는 뷰테인 건식 개질 반응보다 뷰테인 분해 반응이 일어남을 알 수 있었으며, γ - Al_2O_3 를 사용할 경우에는 촉매 공정에 보다 촉매+플라즈마 공정에서 뷰테인 건식 개질 반응 효율이 높은 것을 알 수 있다. 이산화탄소와 뷰테인의 전환율은 반응 온도가 높을수록 증가하였으며, 촉매 공정에 플라즈마를 접목시킨 경우 플라즈마에 의해 생성된 다양한 활성 라디칼 등에 의해 이산화탄소와 뷰테인 전환율이 촉매 공정에 비해 약 10~40% 증가하였다. 뷰테인과 이산화탄소 주입 몰비 및 니켈 농도 변화에 따른 전환율을 비교해 본 결과 이산화탄소 전환율은 니켈의 농도에 뷰테인 전환율은 뷰테인과 이산화탄소 주입 몰비 변화에 더 많은 영향을 받는 것으로 판단되었다.

뷰테인 건식 개질 반응에 의해 생성되는 수소 농도는 촉매 공정 보다 촉매+플라즈마 공정에서 높았으며 반응 온도 580°C일 때 촉매 공정의 경우 7% (수소 선택도: 56%), 촉매+플라즈마 공정의 경우 18% (수소 선택도: 79%) 이었다. 또한 촉매+플라즈마 공정을 운전하는 과정에서 니켈 촉매의 크기가 작아지는 현상이 발생하였다. 이와 같이 촉매 공정에 플라즈마를 접목시킨 경우 촉매와 플라즈마의 시너지 효과 및 촉매 특성이 향상되어 뷰테인과 이산화탄소의 전환율과 수소 선택도가 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 한-EU 공동연구 프로그램 (KONNECT Joint Call, 과제번호 NRF-2015K1A3A1A59074246) 및 기초연구지원사업 (과제번호 2016R1A2A2A05920703)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] Karuppiah, J., Reddy, E. L., and Mok, Y. S., "Anodized Aluminum Oxide Supported NiO-CeO₂ Catalyst for Dry Reforming of Propane", *Catalysts*, 6(154), doi:10.3390/catal6100154, (2016)
- [2] Aziznia, A., Bozorgzadeh, H. R., Seyed-Matin, N., Baghalha, M., and Mohamadizadeh, A., "Comparison of Dry Reforming of Methane in Low Temperature Hybrid Plasma-Catalytic Corona with Thermal Catalytic Reactor over Ni/ γ -Al₂O₃", *J. Natural Gas Chem.*, 21(4), 466-475, (2012)
- [3] Yu, G., Kong, M., Liu, T., Fei, J., and Zheng, X., "Non-Thermal Plasma Assisted CO₂ Reforming of Propane over Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst", *Catal. Commun.*, 12, 1318-1322, (2011)
- [4] Wang, W., and Wang, Y., "Dry Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Thermodynamic Investigation", *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 5382-5389, (2009)
- [5] Khoja, A. H., Tahir, M., and Amin, N. A. S., "Dry Reforming of Methane Using Different Dielectric Materials and DBD Plasma Reactor Configurations", *Energy Convers. Manage.*, 144, 262-274, (2017)
- [6] Tu, X., and Whitehead, J. C., "Plasma-Catalytic Dry Reforming of Methane in an Atmospheric Dielectric Barrier Discharge: Under-

- standing the Synergistic Effect at Low Temperature", *Appl. Catal., B.*, 125, 439-448, (2012)
- [7] Raberg, L. B., Jensen, M. B., Olsbye, U., Daniel, C., Haag, S., Mirodatos, C., and Olafsen Sjastad, A., "Propane Dry Reforming to Synthesis Gas over Ni-Based Catalysts: Influence of Support and Operating Parameters on Catalyst Activity and Stability", *J. Catal.*, 249, 250-260, (2007)
- [8] Zhang, H., Li, X., Zhu, F., Cen, K., Du, C., and Tu, X., "Plasma Assisted Dry Reforming of Methanol for Clean Syngas Production and High-Efficiency CO₂ Conversion", *Chem. Eng. J.*, 310, 114-119, (2017)
- [9] Mei, D., Zhu, X., He, Y. -L., Yan, J. D., and Tu, X., "Plasma-Assisted Conversion of CO₂ in a Dielectric Barrier Discharge Reactor: Understanding the Effect of Packing Materials", *Plasma Sources Sci. Technol.*, 24(1), DOI: 10.1088/0963-0252/24/1/015011, (2015)
- [10] Luisetto, I., Sarno, C., Felicis, D. D., Basoli, F., Battocchio, C., Tuti, S., Licocchia, S., and Bartolomeo, E. D., "Ni Supported on γ -Al₂O₃ Promoted by Ru for the Dry Reforming of Methane in Packed and Monolithic Reactors", *Fuel Process. Technol.*, 158, 130-140, (2017)
- [11] Abdullah, B., Ghani, N. A. A., and Vo, D. -V. N., "Recent Advances in Dry Reforming of Methane over Ni-Based Catalysts", *J. Cleaner Prod.*, 162(20), 170-185, (2017)
- [12] Li, Z. -H., Tian, S. -X., Wang, H. -T., and Tian, H. -B., "Plasma Treatment of Ni Catalyst Via a Corona Discharge", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 211, 149-153, (2004)
- [13] Fang, X., Lian, J., Nie, K., Zhang, X., Dai, Y., Xu, X., Wang, X., Liu, W., Li, C., and Zhou, W., "Dry Reforming of Methane on Active and Coke Resistant Ni/Y₂Zr₂O₇ Catalysts Treated by Dielectric Barrier Discharge Plasma", *J. Energy Chem.*, 25, 825-831, (2016)
- [14] Tao, K., Ohta, N., Liu, G., Yoneyama, Y., Wang, T., and Tsubaki, N., "Plasma Enhanced Catalytic Reforming of Biomass Tar Model Compound to Syngas", *Fuel*, 104, 53-57, (2013)
- [15] Kathiraser, Y., Thitsartarn, W., Sutthiumporn, K., and Kawi, S., "Inverse NiAl₂O₄ on LaAlO₃-I₂O₃: Unique Catalytic Structure for Stable CO₂ Reforming of Methane", *J. Phys. Chem. C.*, 117, 8120-8130, (2013)
- [16] Petitpas, G., Rollier, J. -D., Darmon, A., Gonzalez-Aguilar, J., Metkemeijer, R., and Fulcheri, L., "A Comparative Study of Non-Thermal Plasma Assisted Reforming Technologies", *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 2848-2867, (2007)
- [17] Tu, X., and Whitehead, J.C., "Plasma Dry Reforming of Methane in an Atmospheric Pressure AC Gliding Arc Discharge: Cogeneration of Syngas and Carbon Nanomaterials", *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 9658-9669, (2014)
- [18] Takenaka, S., Kawashima, K., Matsune, H., and Kishida, M., "Production of CO-Free Hydrogen through the Decomposition of LPG and Kerosene over Ni-Based Catalysts", *Appl. Catal., A.*, 321, 165-174, (2007)
- [19] Siahvashi, A., Chesterfield, D., and Adesina A. A., Propane CO₂ (Dry) Reforming over Bimetallic Mo - Ni/Al₂O₃ Catalyst", *Chem. Eng. Sci.*, 93, 313-325, (2013)
- [20] Bian, L., Zhang, L., Xia, R., and Li, Z., "Enhanced Low-Temperature CO₂ Methanation Activity on Plasma-Prepared Ni-Based Catalyst", *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 27, 1189-1194, (2015)
- [21] Magureanu, M., Dobrin, D., Mandache N. B., Cojocaru, B., and Parvulescu, V. I., "Toluene Oxidation by Non-Thermal Plasma Combined with Palladium Catalysts", *Front. Chem.*, 1, doi: 10.3389/fchem.2013.00007, (2013)
- [22] Huang, Z., Su, J. -F., Su, X. -Q., Guo, Y. -H., Teng, L. -J., and Yang, C. M., "Preparation and Permeation Characterization of β -Zeolite-Incorporated Composite Membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, 9-18, (2009)
- [23] Sundaram, K. M., and Froment, G. F., "Modeling of Thermal Cracking Kinetics-II: Cracking of iso-Butane, of n-Butane and of Mixtures Ethane-Propane-n-Butane", *Chem. Eng. Sci.*, 32, 609-617, (1977)
- [24] Mok, Y. S., Jwa, E., and Hyun, Y. J., "Regeneration of C₄H₁₀ Dry Reforming Catalyst by Nonthermal Plasma", *J. Energy Chem.*, 22, 394-402 (2013).

- [25] Zheng, X. -G., Tan, S. -Y., Dong, L. -C., Li, S. -B., Chen, H. -M., and Wei, S. -A., "Experimental and Kinetic Investigation of the Plasma Catalytic Dry Reforming of Methane over Perovskite LaNiO_3 Nanoparticles", *Fuel Process. Technol.*, 137, 250-258, (2015)
- [26] Monshi, A., Foroughi, M. R., and Monshi, M. R., "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", *World J. Nano Sci. Eng.*, 2, 154-160 (2012)