

일산화탄소 제거를 위한 니켈 담지 흡착제 제조

손정화*** · 김영호** · 윤성훈* · 박용기* · 이철위*†

*한국화학연구원, 석유대체연구센터
305-600 대전광역시 유성구 장동 100
**충남대학교, 정밀공업화학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
(2008년 4월 26일 접수, 2008년 6월 5일 채택)

Nickel Supported Adsorbent for Removing Carbon Monoxide

Jung-hwa Son***, Young-ho Kim**, Songhun Yoon*, Yong-Ki Park* and Chul Wee Lee*†

*Alternative Chemicals/Fuel Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT),
100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

**Fine Chemical Engineering & Chemistry, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 26 April 2008; accepted 5 June 2008)

요 약

실리카, 알루미늄 실리케이트, 감마 알루미늄 옥사이드에 Ni(NO₃)₂·6H₂O와 Ni(CH₃COO)₂·4H₂O를 원료로 침전제인 요소와 시트르산을 사용하여 90 °C에서 공침법을 사용하여 흡착제를 제조하였으며 이를 환원시켜 일산화탄소 제거 실험을 수행하였다. 흡착제는 EDS, TPR, XRD 분석을 실시하여 이를 근거로 흡착제의 성능을 해석하였다. 침전제의 종류, 니켈 금속의 담지량, 담체, 니켈 금속의 염, 수소 환원 조건을 변화시켜 최적의 흡착 성능을 보이는 흡착제를 사용하여 실험을 수행하였다. 침전제인 요소에 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 사용하여 실리카 담체에 니켈 54.8 wt%를 담지하여 제조한 흡착제를 500 °C에서 3시간 수소 환원 전처리 후 흡착 실험을 하였을 때 가장 효과적으로 일산화탄소를 제거함을 확인하였다.

Abstract – The Ni based adsorbent was prepared by co-precipitation method and its performance for removing carbon monoxide was investigated. Here, silica, aluminium silicate and γ -alumina were used for carriers of catalyst. Ni(NO₃)₂·6H₂O and Ni(CH₃COO)₂·4H₂O were utilized for Ni precursors. Precipitants were urea and citric acid. After precipitation of Ni salt on the carrier and following reduction using H₂ gas, adsorbent was prepared and its performance was analyzed based on EDS, TPR and XRD experiments. In accordance with change of precipitation agents, Ni salts on carrier, carriers and reduction condition. Adsorbent performance for removing carbon monoxide was investigated. The adsorbent with 54.8 wt% Ni prepared using urea precipitant under reduction condition at 500 °C for 3 h exhibited the best CO removal performance.

Key words: α,β -Nickel Oxide, Adsorbent, TPR, XRD, Breakthrough Curve

1. 서 론

최근 축전지 배터리와 같은 전하 저장 장치 및 촉매, 가스 센서, 전기 변색 필름, 광섬유, 연료 전지들에 사용되는 반강자성 물질인 산화니켈에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 이러한 산화니켈의 전구체인 수산화니켈은 중, 방전이 가능한 Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-Zn, Ni-MH 등의 2차 전지(cell)에서의 전극 물질[3, 4]로 주로 사용되며 전자 착색 재료, 전해조의 전극[5] 등 전기 화학 여러 분야에 걸쳐 광범위하게 사용된다.

또한 고분자 전해질 형 연료전지(Polymer Electrolyte Fuel Cell,

PEFC)와 같은 연료전지에 있어서 연료의 화학에너지는 전기에너지로 전환된다. 전형적으로 사용되는 연료는 연료프로세서에 의해 연료전지에 공급되는 수소 풍부 가스이지만 연료프로세서로부터 공급되는 가스는 전환되지 않는 탄화수소, 물, 이산화탄소, 일산화탄소를 포함한다. 이 중 일산화탄소는 연료전지에 의해 사용되는 불활성 금속 전극을 오염시켜 전기 생산량을 감소시키기 때문에 특히 감소되어야 한다. 일산화탄소의 농도는 바람직하게 약 10 ppm 이하까지 저감시켜야 하며 이를 위한 몇몇 전형적인 방법이 많이 연구되어져 왔다. 일산화탄소를 감소시키는 방법으로는 선택적 촉매 산화법, 압력 순환식 흡착 공정, 막에 의한 수소 분리법, 선택적 메탄화 방법 등이 있다[6-8].

Sakae 등[9]은 여러 가지 다른 금속 촉매들을 사용하여 수소 풍

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chulwee@kriict.re.kr

부 가스 안에서의 메탄화에 의해 일산화탄소를 감소시키는 연구를 수행하였고 사용하였던 촉매는 함침(impregnation)방법을 사용하여 Co, Fe, Pd, Pt, Ru, Ni 등의 금속을 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO 등의 여러 가지 담체에 담지하여 촉매들을 제조하여 일산화탄소 제거 실험을 수행하였고 여러 가지 촉매들 중 Ni/ZrO₂, Ru/TiO₂를 사용하였을 때 수소 풍부 가스안의 일산화탄소를 0.5%에서 20 ppm 까지 감소시켰다.

Suh 등[10]은 수소 풍부 가스에서의 일산화탄소의 선택적 산화를 위해 여러 가지 금속, 담체, 첨가제를 사용하여 일산화탄소의 산화, H₂-O₂ 반응, 메탄화 반응과 같은 실험들을 수행하였다. 촉매는 Al₂O₃ 담체에 백금 금속을 담지시켰을 때 일산화탄소가 가장 효과적으로 제거됨을 확인할 수 있었다.

Hisoshi 등[11]은 0.3~1.0 cm³/g의 공극 크기를 갖는 결정질 알루미늄-실리케이트 특징을 갖는 β-Zeolite, Mordenite, faujasite로 구성된 담체에 Rh, Ru, Ni 금속을 함침(impregnation)법을 사용하여 담지하였으며 이 중 0.5~4.5 wt%의 Ru이 담지되어 있고 20 wt%의 불활성 바인더인 γ-Al₂O₃를 포함 한 촉매가 일산화탄소 감소에 효과적이었다. 촉매는 개질유에 존재하는 수소를 사용하여 일산화탄소의 선택적인 수소화 반응을 효율적으로 촉진시켰으며 일산화탄소의 농도를 50 ppm 이하의 수준으로 감소시켰다.

본 연구에서는 공침법을 사용하여 니켈 화합물을 실리카, 알루미늄 실리케이트, 감마 알루미늄에 담지 하여 일산화탄소를 효율적으로 제거할 수 있는 흡착제를 제조하였고 EDS 분석을 통해 흡착제에 담지 된 니켈의 중량을 확인하였으며 니켈 금속이 수소 환원 온도와 침전제의 종류, 담체의 종류, 니켈 염의 종류에 따라 일산화탄소를 제거하는데 어떻게 성능의 차이를 보이는 지에 관한 실험을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

니켈 흡착제 합성 시 Ni(NO₃)₂·6H₂O(Junsei chemical), Ni(CH₃COO)₂·4H₂O(Junsei chemical), 실리카(Junsei chemical), 알루미늄 실리케이트(Junsei chemical), 감마 알루미늄(Strem), 요소(Samchun pure chemical), 시트르산(Samchun pure chemical), tetraethyl orthosilicate (Acros)를 사용하여 제조하였다.

2-2. 흡착제 합성

실리카 담체에 Ni(NO₃)₂·6H₂O와 침전제인 요소를 사용하여 공침법으로 흡착제를 합성하며 이는 문헌[12]에 보고된 방법에 따라 제조하였고 다른 종류의 침전제인 시트르산을 사용하여 담체 없이 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 원료로 사용하여 흡착제를 합성하였다[13]. 니켈 흡착제는 침전제의 종류와 담지 된 니켈 금속의 중량, 담체의 종류를 다르게 하는 등의 변수를 가지고 합성하였으며 그 외 다른 합성 조건은 동일하게 하였다.

2-3. 흡착제 활성 평가

흡착제가 일산화탄소를 제거하는데 활성을 보이는지에 대한 성능 평가를 수행하였는데 이 때 흡착제가 최적의 활성을 가지도록 전처리한 후 흡착 실험을 수행하였다. 반응기는 내경 1 cm의 석영 반응기를 사용하였으며 일산화탄소가 흡착제 층을 통과하면 GC 분

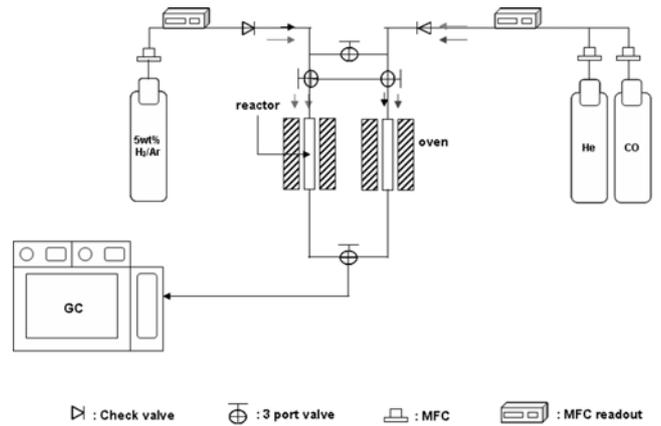


Fig. 1. Experimental apparatus for CO adsorption reaction.

석을 통해 일산화탄소 제거 여부를 확인하였으며 이 때 제거해야 할 일산화탄소의 초기 농도는 30 ppm이며 상온, 상압에서 반응을 수행하였다. 반응 장치는 Fig. 1에 나타내었다. GC 분석 조건은 packed column인 molecular sieve 5A, Micro TCD 검출기(VICI, Valco Instruments Co. Inc.)를 사용하였다. 시료 주입 온도는 30 °C이며 검출기는 온도 120 °C, 전류 180 mA의 조건으로 GC 분석을 실시하였고 니켈 흡착제는 16-35 mesh크기의 과립형태로 1 g를 사용하였으며 공기 중에서 500 °C, 5시간 소성과 5% H₂/Ar 분위기에서 300 °C, 500 °C에서 각각 5시간과 3시간 환원시킨 후 GHSV=11,820 h⁻¹ 조건으로 성능을 평가하였다.

2-4. 촉매 특성 분석

제조한 흡착제의 결정성 및 구조를 알아보기 위해 Rigaku 사의 D/MAX-2200V X-ray diffractometer 장치로 X선 회절 분석을 수행하였으며 결정 구조는 JCPDS로 확인하였다.

흡착제에 담지 되어 있는 Ni 산화물의 환원 반응 특성을 알아보기 위해 BEL Japan 사의 BEL-CAT PCI 3135 장비를 이용하여 TPR 분석과 흡착제 표면에 있는 원소들의 정량적인 분석을 위해 EDAX 사의 phoenix energy dispersive X-ray spectrometer 장비를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 흡착제 제조 및 특성 분석

Fig. 2는 니켈 흡착제의 XRD 분석 결과이다. 실리카 담체에 원료인 Ni(NO₃)₂·6H₂O, 침전제인 요소를 사용하여 흡착제를 합성 한 후 건조만 하여 분석 한 경우인 (a)는 2θ 값 12.3°에서 높은 피크가 나타나며 24.72°, 33.28°, 59.54°에서 낮은 피크들이 나타남을 확인하였다. 건조한 흡착제를 500 °C, 5시간 공기분위기에서 소성하여 분석을 한 경우인 (b)는 2θ 37.18°, 43.26°, 62.88°에서 높은 피크가 나타났다. 또한 합성한 화합물의 XRD 피크뿐만 아니라 담체만의 XRD 분석을 실시하여 담체와 화합물간의 상관관계를 확인하였다. 실리카 담체는 24°, 감마 알루미늄은 24°, 37°, 39°, 42°, 58°, 67° 알루미늄 실리케이트는 13°, 20°, 26°, 27°, 47°, 49°, 67°에서 피크가 나타났다. 제조 시 사용하였던 담체들의 JCPDS 그래프를 나타내어 담체에 니켈이 담지 된 흡착제와 담체 고유의 피크들을 비교하여 담체만의 결정성과 금속이 담지되었을 때의 결정성의 차이를 확인하였다. 니켈 화합물과 담체와의 XRD 분석을 비교해보면 2θ의 값

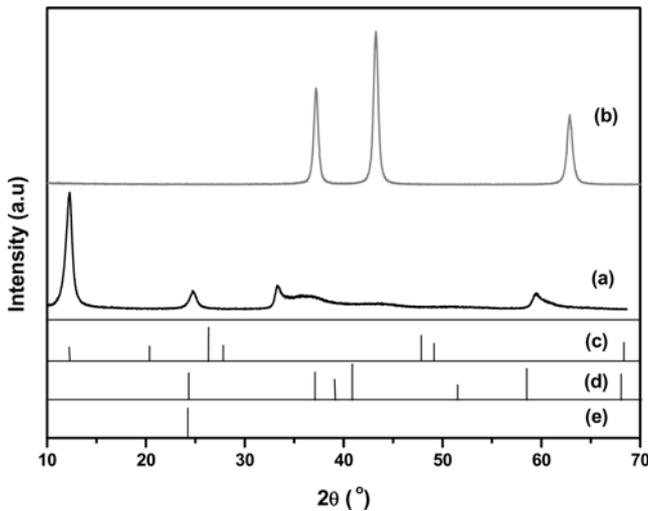


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of (a) $\text{Ni}(\text{OH})_x/\text{SiO}_2$; drying at 110°C for overnight (b) $\text{NiO}_x/\text{SiO}_2$; calcination at 500°C for 3 h (c) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (d) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (e) SiO_2 .

이 전혀 다르게 나타남을 확인할 수 있는데 이는 니켈 화합물이 담체를 둘러싸고 있어 XRD 분석에서 담체에 해당하는 피크는 보이지 않고 니켈 화합물에 의해서만 피크를 보여주고 있음을 확인할 수 있었다.

요소를 침전제로 사용하여 합성한 후 건조만 하였을 경우에는 $\text{Ni}(\text{OH})_x$ 의 한 형태인 α 구조를 가지고 있었으며 500°C , 5시간 공기 분위기에서 소성하여 산화상태가 되었을 경우에는 JCPDS 확인 결과 NiO_x 와 같은 구조를 가짐을 확인하였다[14].

Table 1은 흡착제 표면에 있는 원소들의 종류와 정량 분석 결과이다. 실리카에 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 원료로 침전제인 요소를 사용하여 제조한 흡착제의 경우 니켈은 54.8 wt%로 대부분을 차지하고 있었으며 산소 28.4 wt%, 실리카 10.6 wt%, 탄소 4.7 wt%가 포함되어 있음을 확인하였다. 흡착제 제조 절차에서 문헌을 따라 합성 시 계산상으로 60 wt%의 니켈이 담지 되어 있어야 하지만 EDS 분석 결과 54.8 wt%만이 담지 되어 있다고 확인되었다. 이 때 나머지 5.2 wt%

는 실리카 담체에 담지되지 못하고 수용액 속에 남아있어 침전이 100% 이루어지지 않았음을 알 수 있었다.

또한 시트르산을 사용하여 제조한 흡착제는 48.4 wt%, 요소를 사용한 흡착제는 26.7 wt%의 니켈이 담지되어 있다고 나타났다. 이는 두 흡착제가 계산상으로 같은 양인 50 wt%의 니켈을 사용하여 합성하였으나 니켈이 담체에 모두 담지 되지 않았음을 의미한다. 또한 담체를 사용하지 않고 시트르산을 침전제로 사용하여 합성 한 경우 더 많은 니켈을 포함하고 있는 NiO_x 를 합성하였음을 확인하였다. 따라서 같은 양과 같은 종류의 원료를 사용하더라도 침전제의 종류에 따라 침전이 일어나는 정도에 차이가 있음을 알 수 있었다.

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 제조한 흡착제는 42.7 wt% 니켈이 담지 되어 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 제조한 경우인 54.8 wt%보다 12 wt% 덜 담지되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 동일한 방법으로 합성하더라도 니켈염의 종류에 따라 침전 되는 니켈의 양에 차이를 보임을 알 수 있었다. 알루미늄 실리케이트를 담체로 사용한 흡착제는 36.1 wt% 니켈과 14.9 wt% 실리카, 4.7 wt% 알루미늄을 포함하여 담체 자체는 실리카가 더 많은 비중을 차지하고 있음을 확인하였고 감마 알루미늄에는 54 wt%의 니켈이 담지되어 있음을 확인하였다. 합성 시 사용되는 니켈 원료를 감안하면 담지 되어야 할 니켈의 양이 60 wt% 라고 예상되지만 모든 흡착제의 경우 계산상의 니켈량보다 적게 담지되어 있음을 확인하였다. 이는 니켈이 담체에 모두 담지되지 못하였으며 담지되지 못한 니켈들은 수용액 속에 포함되어 그대로 손실되었음을 알 수 있었다. 동일한 양의 니켈 원료를 사용하여 흡착제를 제조하더라도 침전제의 종류나 니켈염의 종류, 담체의 유무와 담체의 종류에 따라 니켈이 침전되는 정도에 차이를 보임을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 흡착제에 담지되어 있는 니켈 금속의 환원 활성점을 알아보기 위해 수소 환원 처리를 하여 TPR 분석 결과를 나타낸 것이다. 54.8 wt% $\text{NiO}_x/\text{SiO}_2$ 흡착제의 경우 $450\text{--}600^\circ\text{C}$ 에서 높고 넓은 피크를 나타내었다. 이론적으로 담체에 담지 되어 있는 니켈 산화물의 수소 환원온도는 330°C 를 나타낸다고 알려져 있다[15]. 54.8 wt% $\text{NiO}_x/\text{SiO}_2$ 흡착제는 담체에 담지되어 있는 니켈 산화물의 환원 온도가 이론적인 값보다 비교적 높은 온도에서 피크가 나타남에 따라

Table 1. EDS of adsorbents prepared in this work.

Element	Sample	NiO_x Citric Acid* $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{**}$	$\text{NiO}_x/\text{SiO}_2$ (a) Urea* $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{**}$	$\text{NiO}_x/\text{SiO}_2$ (b) Urea* $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{**}$
C		--	4.8	4.7
O		29.7	41.5	28.4
S		--	--	1.5
Si		21.9	27.0	10.6
Ni		48.4	26.7	54.8
Total		100	100	100
Element	Sample	$\text{NiO}_x/\text{SiO}_2$ Urea* $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{**}$	$\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ Urea* $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{**}$	$\text{NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Urea* $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{**}$
C		4.4	4.9	3.7
O		38.8	39.4	30.1
Si		14.0	14.9	--
Al		--	4.7	12.2
Ni		42.8	36.1	54.0
Total		100	100	100

nickel weight percentages of the adsorbent decreased (a) with increasing (b) concentration of Ni

*precipitating agent

**nickel source

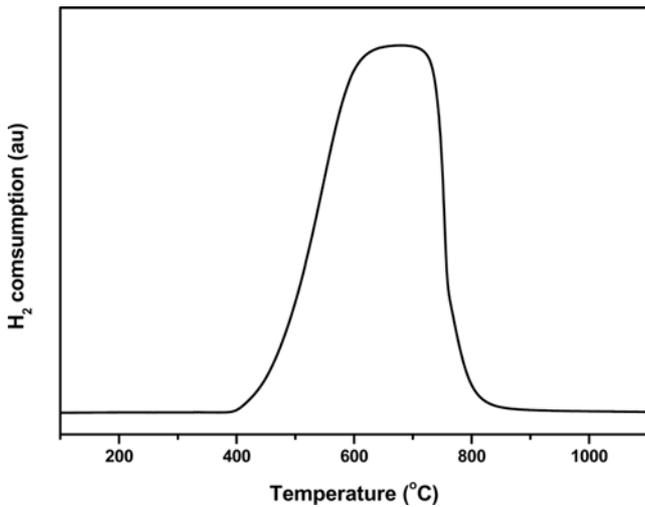


Fig. 3. TPR of 54.8 wt% NiO_x/SiO₂. Pretreatment condition: 30 °C~450 °C (5 °C/min), at 450 °C for 2 h with He (flow rate: 30 cc/min). Reduction condition: 100 °C~800 °C (5 °C/min), at 800 °C for 30 min with 5% H₂/Ar (flow rate: 30 cc/min).

실리카 담체와 니켈 금속이 높은 상호작용을 한다는 것을 알 수 있었다[16].

3-2. 일산화탄소 제거 성능

3-2-1. 금속 담지량 및 담체 종류의 영향

Fig. 4는 흡착제에 따른 일산화탄소 제거 능력을 나타낸 그래프이다. 이 그래프에서는 (1)흡착제에 담지되어 있는 니켈 금속의 량, (2) 흡착제를 제조할 때 침전제로 사용한 요소와 시트르산, (3) 담체인 실리카를 사용하지 않은 상태에서 니켈 염 자체, (4) 니켈 염과 침전제만으로 합성한 결과가 담체를 사용하여 합성한 결과와 어떤 차이를 보이는지에 대한 실험 결과이다.

각각의 흡착제를 300 °C, 5시간동안 수소 환원 전처리를 한 후 흡착 성능 평가를 수행하였다. 담체 없이 TEOS(tetraethyl orthosilicate)를

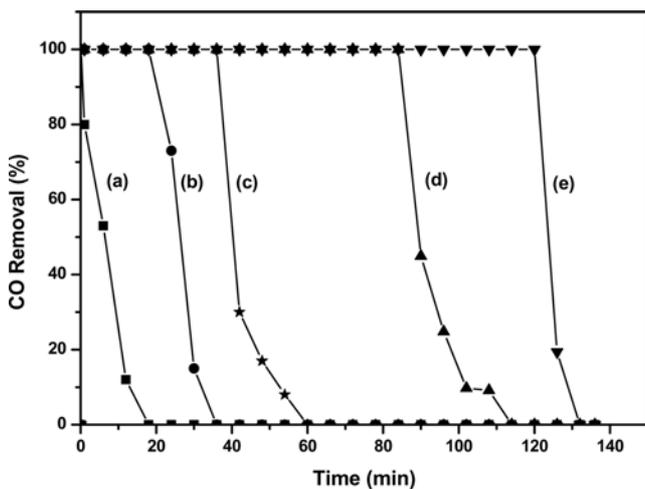


Fig. 4. Breakthrough curve of CO adsorption over various adsorbents, (a) Ni(NO₃)₂·6H₂O (b) Ni(NO₃)₂·6H₂O+Urea (c) 48.4 wt% Ni/SiO₂, using citric acid (d) 26.7 wt% Ni/SiO₂, using urea (e) 54.8 wt% Ni/SiO₂, using urea. Reduction condition: 5% H₂/Ar at 300 °C for 5 h. Reaction condition : GHSV=11,820 h⁻¹; Temperature = RT.

첨가하고 시트르산을 침전제로 사용하여 니켈을 담지 한 48.4 wt% Ni/SiO₂ 흡착제의 경우 파과시간이 42분, 실리카 담체에 침전제인 요소를 사용하여 담지 한 26.7 wt% Ni/SiO₂의 경우 90분의 파과시간을 나타내었고 담체를 사용하지 않고 니켈염만을 사용하여 제조한 경우는 1분, 니켈염과 침전제인 요소만을 사용하여 제조한 경우는 24분의 파과시간을 나타내었다. 담체를 사용하지 않고 제조하더라도 실리카가 포함되어 있는 첨가제를 사용하여 제조한 흡착제의 경우 실리카가 포함되지 않은 경우보다 18분 더 좋은 성능을 가지는 것으로 확인하였고 실리카 담체에 직접 담지 한 경우는 66분 더 좋은 성능을 가지는 것을 확인하였다. 또한 실리카 담체에 직접 담지 한 경우, 실리카 성분을 포함한 첨가제를 사용하여 제조한 흡착제보다 니켈의 함량이 21 wt% 적더라도 48분 더 우수한 성능을 보임을 확인 하였다. 이 결과 동일한 니켈 산화물이라도 실리카 담체에 직접 담지되어 있는 경우 담체를 사용하지 않았거나 실리카 성분과 합성된 니켈 산화물보다 더 우수한 활성을 보임을 확인하였다.

요소를 침전제로 사용하여 합성을 할 때 담체에 담지되어 있는 니켈의 양에 따라 어떤 차이를 보이는지에 대한 실험 결과 담지된 니켈의 양을 28 wt% 가량 증가시켰을 때 흡착 시간이 36분 증가함을 확인하였으며 이는 실리카 담체에 담지된 니켈의 양이 증가할수록 흡착제의 성능이 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

3-2-2. 흡착제의 재생 거동

Fig. 5는 흡착제의 재생에 관한 실험 결과이다. 흡착제는 일회성이 아니므로 재생해서 사용해야 경제적인 면에서 유리하므로 흡착제의 재생 실험을 수행하였다. 재생 실험은 고압(5 atm)에서 수행하였고 기존에 사용하였던 석영 반응기 대신 스테인레스 반응기를 사용하였으며 석영 반응기와 동일한 내경을 가지고 있어 재생 실험의 조건은 흡착 실험과 동일하다. 흡착제는 실리카에 26.7 wt% 니켈이 담지되어 있는 것을 사용하였으며 재생 조건은 He 분위기에서 300 °C, 1시간동안 처리하여 흡착제에 흡착되어 있던 일산화탄소를 탈착시켰으며 그 후 재생된 흡착제는 기존과 마찬가지로 300 °C, 5시간 수소 환원 전처리를 거친 후 상압에서 흡착 실험을 수행하였다. 그

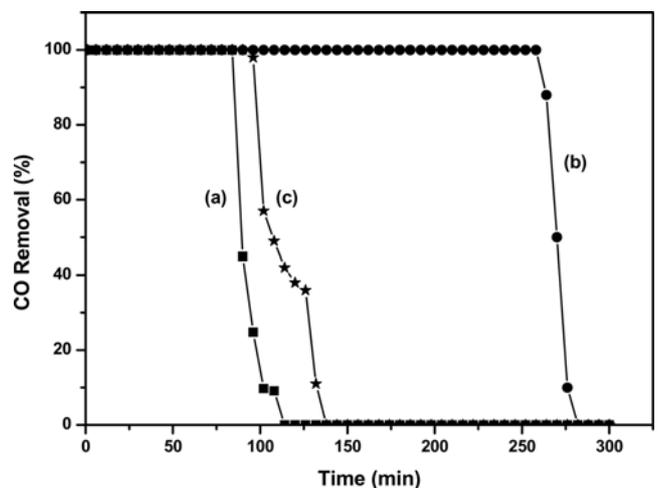


Fig. 5. Regeneration of 26.7 wt% Ni/SiO₂, (a) Fresh adsorbent (b) first regeneration (c) second regeneration. Regeneration conditions: at 300 °C for 1 h with He. Reduction condition : 5% H₂/Ar at 300 °C for 5 h. Reaction condition : GHSV=11,820 h⁻¹; Temperature = RT.

결과 90분의 과과시간을 가지던 흡착제를 한 번 재생하였을 경우 174분의 제거 능력이 향상된 264분의 과과시간을 나타냈으며 다시 한 번 재생하면 168분이 감소한 96분의 과과시간을 나타내었다. 이는 5기압에서 흡착제를 재생하면 상온에서 수소 환원 처리 되었을 때보다 높은 압력이 가해지면서 미처 환원되지 못하였던 니켈 금속들의 활성이 증가하게 되어 일산화탄소 제거 능력이 향상된 것이며 이를 한 번 더 재생하여 실험하였을 때는 여러 번의 흡착 실험으로 인해 흡착제가 가지고 있는 활성도가 떨어져 제거 능력이 감소한 것으로 확인된다. 그러나 흡착 전의 흡착제가 가지고 있던 제거 능력과 여러 번의 재생을 거친 후의 제거 능력이 크게 다르지 않음을 통해 제조한 흡착제가 재생 능력을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

3-2-3. 수소 환원 온도의 영향

니켈 금속 활성화를 위한 전처리 방법에는 메탄화와 수성 가스 전환반응이 있으며 이러한 전처리를 거친 후 일산화탄소를 제거하는 연구가 활발히 진행되어 왔다[17, 18]. 그러나 우리는 위와 같은 방법이 아닌 수소 환원을 통해 흡착제가 가지는 니켈을 활성화시켜 흡착반응을 수행하였다.

Fig. 6은 흡착제가 수소 환원 처리 온도에 따라 활성에 어떤 차이를 보이는지에 대한 실험 결과이다. 흡착제는 54.8 wt% Ni/SiO₂를 사용하였다. 전처리 조건이 300 °C, 5시간 수소 환원 처리를 한 흡착제는 2시간 6분의 과과시간을 나타내었고 500 °C, 3시간 수소 환원 처리를 한 흡착제는 4시간 26분의 과과 시간을 나타낸 것을 확인하였다. 수소 환원 전처리를 500 °C의 조건으로 수행하였을 때 2시간 20분 더 오랜 시간 동안 일산화탄소가 제거됨을 확인할 수 있었다. 이는 흡착제가 수소 환원 온도에 따라 활성에 큰 차이를 보임을 확인할 수 있었으며 TPR 분석 결과 300 °C에서는 니켈 산화물의 활성이 거의 없는 반면 500 °C에서 높은 활성을 보이는 결과를 바탕으로 흡착제의 니켈 산화물이 높은 활성을 보이는 온도인 500 °C에서 흡착제 역시 좋은 활성을 가져 일산화탄소 제거에 우수한 성능을 보임을 알 수 있었다.

3-2-4. 금속 원료 종류의 영향

일산화탄소를 제거하기 위한 금속 원료는 철이나 백금, 구리, 니

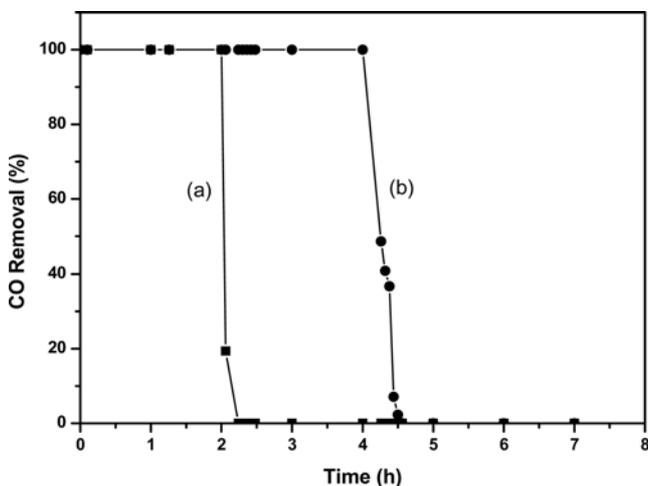


Fig. 6. Breakthrough curve of CO adsorption after various pretreatment reduction condition, (a) 5% H₂/Ar at 300 °C for 5 h (b) 5% H₂/Ar at 500 °C for 3 h. Reaction condition : sample = 54.8 wt% Ni/SiO₂; GHSV : 11,820 h⁻¹; Temperature = RT.

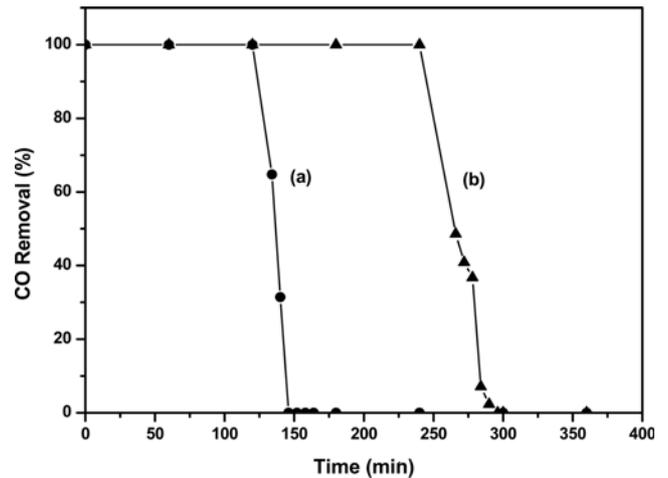


Fig. 7. Breakthrough curve of CO adsorption over various adsorbents prepared by different sources, (a) 42.8 wt% Ni/SiO₂; Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (b) 54.8 wt% Ni/SiO₂; Ni(NO₃)₂·6H₂O. Reduction condition : 5% H₂/Ar at 500 °C for 3 h. Reaction condition : GHSV=11,820 h⁻¹; Temperature = RT.

켈 등이 일반적으로 많이 사용되며 이에 대한 연구는 활발히 진행되고 있다. Preveen 등[19]은 알루미늄에 원료인 Cu(NO₃)₂·6H₂O와 세륨을 전구체로 사용하여 흡착제를 제조하였으며, Masahiro 등[20]은 백금과 철을 모데나이트에 담지시켜 제조한 흡착제를 일산화탄소 제거를 위한 실험에 사용하였다.

Fig. 7은 종류가 다른 니켈염을 사용하여 제조한 흡착제의 일산화탄소 제거 효과를 알아보기 위한 실험으로 Ni(NO₃)₂·6H₂O와 Ni(CH₃COO)₂·4H₂O를 사용하여 흡착제를 제조하였다. 흡착제를 합성할 때 침전제는 요소를 사용하였으며 실리카 담체에 니켈 금속을 담지 하였고 동일한 조건으로 제조하였으며 흡착제 활성 전처리는 500 °C, 3시간 수소 환원 처리를 한 후 흡착 실험을 수행 하였다. 니켈 염의 종류만 달리하고 모두 동일한 조건을 가지고 실험을 하였을 경우 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 사용하여 합성한 흡착제는 54.8 wt%의 니켈을 포함하며 4시간 26분의 과과 시간을 나타내었고 Ni(CH₃COO)₂·4H₂O를 사용하여 합성한 흡착제는 42.8 wt%의 니켈을 포함하고 과과 시간은 2시간 14분을 나타내었다. 그 결과 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 사용하여 제조한 흡착제가 12 wt% 증가 된 니켈을 포함하며 2시간 12분 더 향상된 제거 능력을 보임을 확인할 수 있었으며 증가된 니켈 함량이 흡착제의 활성을 향상시켜 더 좋은 제거 성능을 보임을 확인 하였다.

금속염의 종류에 따라 담지 되는 니켈의 증량에 차이를 보여 흡착제의 활성이 차이가 나는 것을 확인할 수 있었으며 일산화탄소를 제거하는 흡착제를 제조할 때는 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 사용하여 합성한 흡착제가 더 많은 니켈을 포함하여 더 우수한 제거 성능을 보임을 확인할 수 있었다.

3-2-5. 담체 의존성

Fig. 8은 여러 가지 종류의 담체에 니켈을 담지하여 제조한 흡착제가 담체의 종류에 따라 활성에 어떤 차이를 보이는가에 대한 실험 결과이다. 니켈염의 종류는 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 사용하여 합성하였으며 담체는 실리카, 알루미늄-실리케이트, 감마 알루미늄 세 종류를 사용하였다. 담체에 동일한 양의 니켈이 담지될 수 있도록 하였으며 각각의 합성 방법이나 조건은 세 가지 담체를 사

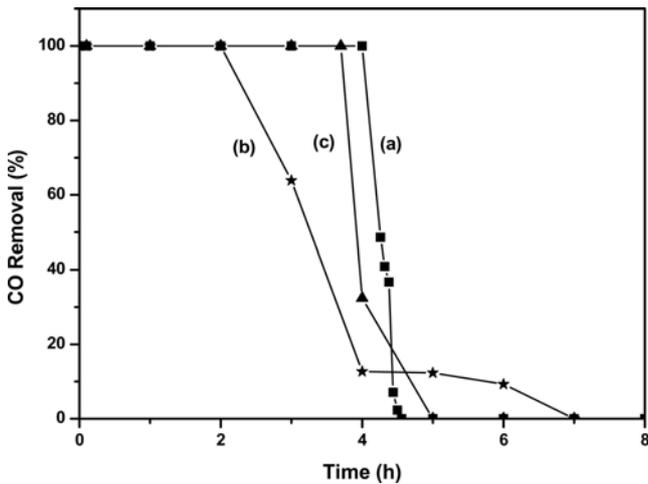


Fig. 8. Breakthrough curve of CO adsorption over various adsorbents prepared by different supports, (a) 54.8 wt% Ni/SiO₂ (b) 36.1 wt% Ni/Al₂O₃·3SiO₂ (c) 54 wt% Ni/γ-Al₂O₃. Reduction condition: 5% H₂/Ar at 500 °C for 3 h. Reaction condition : GHSV = 11,820 h⁻¹; Temperature = RT.

용한 경우 모두 동일하게 하였고 전처리는 우수한 활성을 보이는 500 °C, 3시간 수소 환원 조건에서 처리를 한 후 실험을 수행하였다.

그 결과 알루미늄-실리케이트를 담체로 사용한 흡착제의 경우 36.1 wt%의 니켈을 포함하며 2시간의 파과시간을 나타내었으며 실리카 담체에 54.8 wt%의 니켈이 담지된 경우는 4시간 26분의 파과시간을 나타내었고 54 wt%의 니켈을 포함한 감마 알루미늄을 담체로 사용한 흡착제는 4시간의 파과시간을 나타내었다. 비슷한 양의 니켈을 포함하는 실리카와 감마 알루미늄을 담체로 사용하여 합성한 흡착제의 경우 비슷한 파과시간을 나타내었으나 0.8 wt% 니켈 함량이 더 많이 담지 되어 있는 실리카 담체를 사용하여 제조한 흡착제의 경우 26분 더 좋은 성능을 보임을 확인하였다. 또한 실리카 담체를 사용하여 제조한 흡착제는 19 wt% 니켈 함량이 적게 담지 된 알루미늄 실리케이트를 담체로 사용하여 합성한 흡착제보다 일산화탄소 제거 능력이 2시간 향상된 것을 확인하였다. 이로 인해 니켈 함량이 상대적으로 많은 실리카를 담체로 사용한 흡착제가 일산화탄소 제거에 좋은 능력을 가지고 있음을 알 수 있었으며 담체의 종류에 따라 침전되는 니켈의 양에 차이가 있음을 확인하였다.

Jo 등[21]도 실리카 담체에 50~60 wt%의 니켈을 담지 시켜 제조한 흡착제를 사용하여 일산화탄소 제거 실험을 수행하여 1 ppb 미만 수준의 제거 성능을 보임을 확인하였고, Markoski 등[22]이 알루미늄 담체에 니켈을 담지시켜 제조한 흡착제 역시 1 ppb 미만 수준의 제거 성능을 보였다. 이는 실리카나 알루미늄 담체에 니켈을 담지 하여 제조한 흡착제가 일산화탄소 제거에 효과적이라는 것을 확인해준다.

이 실험은 같은 종류의 니켈 원료나 침전제를 사용하는 등 동일한 합성 조건을 가지고 있더라도 담체에 따라 담지 되는 니켈의 양에 차이가 있음을 보여주며 이로 인해 흡착제 활성에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 또한 흡착제가 활성을 가지는데 금속염의 종류나 금속의 담지량 외에 담체 역시 중요한 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

공침법을 사용하여 실리카 담체에 니켈 금속을 담지 하여 제조한 흡착제를 사용하여 일산화탄소 제거에 성능을 보임을 확인하였다. 합성한 흡착제는 90 °C에서 침전제인 요소와 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 사용하여 실리카 담체에 니켈 54.8 wt%를 담지하여 제조하였으며 XRD 분석 결과 제조한 흡착제는 Ni(OH)₂의 한 형태인 α 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 제조한 흡착제는 500 °C, 5시간 공기 분위기에서 소성하였고 TPR 분석 결과를 바탕으로 니켈이 가장 높은 활성을 가지는 온도인 500 °C에서 3시간 수소 환원 전처리를 거쳐 GHSV=11,820 h⁻¹의 조건으로 상온, 상압에서 제거 반응을 수행한 결과 일산화탄소를 효과적으로 제거함을 확인하였다. 촉매는 니켈의 담지량이 많을수록 더 좋은 활성을 가짐을 확인하였고 니켈 금속 활성 온도를 바탕으로 수소 환원 전처리를 하여 니켈 금속이 가장 좋은 활성을 가지는 조건에서 전처리를 실시하여 제거 실험을 수행하였으며 재생 실험을 실시하여 흡착제가 재생 능력도 가지고 있음을 확인하였다. 또한 흡착제의 활성은 담지 되어 있는 니켈의 양이나 최적의 활성 조건 뿐 아니라 니켈 염의 종류와 금속이 담지 되어 있는 담체의 종류에도 의존한다는 것을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업기술연구회에서 지원하는 한국화학연구원의 2008년도 기관고유사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Liang, Z. H., Zhu, Y. J. and Hu, X. L., "β-Nickel Hydroxide Nanosheets and Their Thermal Decomposition to Nickel Oxide Nanosheets," *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3488-3491(2004).
- Xing, W., Li, F., Yan, Z. F. and Lu, G. Q., "Synthesis and Electrochemical Properties of Mesoporous Nickel Oxide," *J. Power Sources*, **134**, 324-330(2004).
- M, J., N, V., B, R. R., M, M. R., "Optimum Conditions to Prepare High Yield, Phase Pure α-Ni(OH)₂ Nanoparticles by Urea Hydrolysis and Electrochemical Ageing in Alkali Solutions," *J. Power Sources*, **150**, 272-275(2005).
- Yoon, Y. G. and Pyun, S. I., "The Electrochemical View of Nickel Hydroxide as Cathode Materials in Alkaline Battery," *J. Corros Sci. Soc. Korea*, Vol. **24** No. 2(1995).
- Kim, M. S. and Kim, K. B., "A Study on the Electrochemical Redox Reaction of Electrochemically Precipitated Nickel Hydroxide," *J. Korean Inst. Met. & Mater.*, Vol. **33**, No. 12(1995).
- Park, J. S., Yoon, W. L., Lee, H. T. and Seo, D. J., "Purification Catalyst of Reformed Gas and Preparation Method Thereof," *Korean Patent Appl.*, 10-2005-0091477.
- Hong, S. J., Lim, M. S. and Chun, Y. N., "Study on Hydrogen Production and CO Oxidation Reaction using Plasma Reforming System with PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(6), 656-662(2007).
- Kwak, C., Park, T. J. and Suh, D. J., "Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen-rich Gas over Platinum-cobalt-alumina Aerogel Catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 1211-1217(2005).
- Sakae, T., Toru, S. and Kiyoshi, O., "Complete Removal of Car-

- bon Monoxide in Hydrogen-rich Gas Stream Through Methanation over Supported Metal Catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 1065-1073(2004).
10. Suh, D. J., Kwak, C., Kim, J. H., Kwon, S. M. and Park, T. J., "Removal of Carbon Monoxide from Hydrogen-rich Fuels by Selective Low-temperature Oxidation over Base Metal Added Platinum Catalysts," *J. Power Sources*, **142**, 70-74(2005).
 11. Hiroshi, T., Walsh, T. and Wagner, J., "Cross-reference to Related Applications," *Korean Patent Appl.*, 10-2006-7009638.
 12. Richardson, J. T. and Dubus, R. J., "Preparation Variable in Nickel Catalysts," *J. Catalysis*, **54**, 207-218(1978).
 13. Ryoji, T., Satoshi, S., Toshiaki, S., Masanori, S. and Nobuyuki, I., "Ni/SiO₂ Prepared by Sol-gel Process Using Citric Acid," *Microporous and Mesoporous Materials*, **66**, 197-208(2003).
 14. Galo, J., Matias, J., Alberto, E. R. and Miguel, A. B., "Synthesis of Nickel Hydroxide by Homogeneous Alkalinization. Precipitation Mechanism," *Chem. Mater.*, **11**, 3140-3146(1999).
 15. Yazhong, C., Wei, Z., Zongping, S. and Nanping, X., "Nickel Catalyst Prepared Via Glycine Nitrate Process for Partial Oxidation of Methane to Syngas," *Catalysis Communications*, **9**, 1418-1425(2008).
 16. Jasik, A., Wojcieszak, R., Monteverdi, S. and Ziolek, M., "Study of Nickel Catalysts Supported on Al₂O₃, SiO₂ and Nb₂O₅ Oxide," *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **242**, 81-90(2005).
 17. Kim, S. H., Nam, S. W., Lim, T. H. and Lee, H. I., "Effect of Pretreatment on the Activity of Ni Catalyst for CO Removal Reaction by Water-gas Shift and Methanation," *Applied Catalysis B: Environmental*, **81**, 97-104(2008).
 18. Ito, M., Tagawa, T. and Goto, S., "Suppression of Carbonaceous Depositions on Nickel Catalyst for Carbon Dioxide Reforming of Methane," *Applied catalysis A : General*, **177**, 15-23(1999).
 19. Praveen, K., Cheekatamalra, William, S., "Selective Low-temperature Removal of Carbon Monoxide from Hydrogen-rich Fuels over Cu-Ce-Al Catalysts," *J. Power Sources*, **147**, 178-183(2005).
 20. Masahiro, W., Hiroyuki, U., Kyoko, O. and Hiroshi, I., "Hydrogen Purification for Fuel Cells: Selective Oxidation of Carbon Monoxide on Pt-Fe/zeolite Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, **46**, 595-600(2003).
 21. Jo, J. S., Lee, S. H. and Moon, H. M., "Apparatus for Refining a Nitrogen Gas and Method Thereof," *Korean Patent Application*, 10-2005-0030327.
 22. Markowski, M. L. and Bergman, T. J., "Cryogenic System for Producing Ultra-high Purify Nitrogen," *United States Patent Application*, 5983667.