

## Ni-Ru 계열 촉매 상에서의 CH<sub>4</sub> 수증기 개질 반응

정 진혁<sup>1)</sup>, 이 정원<sup>2)</sup>, 이 득기<sup>3)</sup>, 김 동현<sup>1)</sup>, 서 동주<sup>4)</sup>, 서 유택<sup>4)</sup>, 윤 왕래<sup>4)\*</sup>

### CH<sub>4</sub> steam reforming over Ni-Ru bimetallic catalysts

Jin Hyeok Jeong, Jung Won Lee, Duck Ki Lee, Dong Hyun Kim, Dong Joo Seo, Yutek Seo, Wang Lei Yoon

**Key words :** Methane steam reforming(메탄 수증기 개질), Ru-Ni based catalyst(루테늄-니켈 계열 촉매), H<sub>2</sub>-TPR(H<sub>2</sub>-승온환원실험), O<sub>2</sub>-TGA(O<sub>2</sub>-열중량분석)

**Abstract :** 본 연구에서는 기존 니켈 활성성분만의 알루미늄담지 촉매에 비해 고온에서의 수소를 사용한 환원 전처리 과정을 거치지 않고도 높은 반응활성을 나타내며, 반응 중 탄소침적에 대한 촉매 저항성에서도 우수한 결과를 나타낸 루테늄-니켈 촉매에 대해 보고하고자 한다. 메탄 수증기 개질 반응을 통해, 루테늄을 최종적으로 담지한 알루미늄 담지 니켈계 촉매는 별도의 전처리과정 없이 650°C에서부터 높은 반응성을 보였으며, 루테늄과 니켈을 동시에 담지한 경우보다 더 우수한 활성을 나타내었다. Ru의 담지량을 달리한 실험에서는 Ru(0.5)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 가장 높은 활성을 보였다. H<sub>2</sub>-TPR 분석 결과, Ru(0.5)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 세가지 환원 피크가 나타났으며, Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 비교해 볼 때, 저온(<130°C)에서 환원가능한 RuO<sub>2</sub>의 존재를 확인할 수 있었다. 담지된 Ru은 분산도가 높아, XRD 분석 결과에서 Ru이나 RuO<sub>2</sub>의 특성 피크가 존재하지 않았다. 또한, 650°C에서 10시간 개질반응 후 얻어진 촉매에 대해 O<sub>2</sub>-TGA를 분석한 결과, Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 -7.2wt% 정도의 큰 무게 감소를 보였으며, 이는 촉매 표면에 생성된 carbon tube에 의한 것임을 SEM 분석을 통해 알 수 있었다. 이에 반해, Ru(0.5)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 O<sub>2</sub>-TGA시 0.3wt% 정도 무게 증가에 그쳤으며, SEM 분석상 carbon tube의 생성이 크게 억제되었음을 알 수 있었다.

### 1. 서론

주성분이 Ni인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 저렴하고 환원상태에서 귀금속 촉매에 상응하는 활성을 가진다는 장점이 있어, 상용 메탄 개질반응 촉매로 널리 이용되어 왔다. 하지만, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 고온(>700°C) 환원분위기에서의 전처리 과정이 필요하고[1], 이 고온에서의 전처리 시에 Ni의 소결현상(sintering)이 심각하게 진행된다[2-3]고 보고되어 있다. 또한, 탄소침적(coke deposit)에 의해 쉽게 비활성화가 진행[4-6]되며, 제조 시 또는 반응 시에 개질반응 활성이 거의 없는 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 형성하는 단점을 지닌다.

Matsumura와 Nakamori에 의하면, 500°C, H<sub>2</sub> 분위기에서 전처리한 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우에는 충분히 환원되지 않았을 뿐만 아니라, 500°C에서의 개질반응 활성도 거의 없었으며, 환원온도를 700°C로 높여야 상당한 활성을 나타낸다고 하였다[1]. 이 현상은 전처

리하기 전의 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 가지는 니켈의 산화물이 NiO와 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 이루어져 있으며[7], 표면에 존재하는 Ni이 비교적 저온(200~400°C)에서 환원이 되기 쉬운 NiO의 형태보다는 고온에서 환원되는 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 형태로 대부분 존재하기 때문에 나타나는 것이다.

Ru, Pd, Rh 등과 같은 귀금속이 주변의 NiO에 고분산되어 존재하게 되면, 저온에서부터 환원이 진행되

- 
- 1) 경북대학교 화학공학과  
E-mail : jhjeong@kier.re.kr, dhkim@knu.ac.kr  
Tel : (042)860-3669 Fax : (042)860-3309
  - 2) 과학기술연합대학원대학교 신에너지기술학과  
E-mail : ljwbg96@empal.com  
Tel : (042)860-3669 Fax : (042)860-3309
  - 3) 광주대학교 환경공학과  
E-mail : dklee@gwangju.ac.kr  
Tel : (062)670-2394 Fax: (062)670-2192
  - 4) 한국에너지기술연구원 수소시스템연구센터\*  
E-mail : djseo@kier.re.kr, ytseo@kier.re.kr, wlyoon@kier.re.kr\*  
Tel : (042)860-3070 Fax:(042)860-3309

어 활성화된 수소를 공급하여 NiO의 환원성은 증가 시킴과 동시에, 개질반응 활성을 높여주는 효과를 유발한다[8-9]. Crisafulli 등은 Ni-Ru/SiO<sub>2</sub> 이성분계 촉매를 이용하여 CO<sub>2</sub> 개질 반응을 진행한 결과, 반응활성과 안정성이 월등히 향상되었고, 이는 Ni-Ru cluster를 형성하여 Ni의 분산도를 증가시켰기 때문이라고 주장하였다[8].

본 연구에서는 미량의 Ru을 증진제로 첨가하여 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 저온 환원성을 확보하고, 반응활성을 증진시키며, 탄소 침적에 대한 저항성을 확보하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매의 제조 및 특성분석

촉매 제조 시에는 과잉용액 함침법을 사용하였다. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 원하는 농도의 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 수용액에 미리 분쇄(50~80mesh) 및 소성(850°C, 6h)를 거친 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였다. Ru의 전구물질로는 RuCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O를 사용하였으며, 첨가 방법은 순차적 이단계 함침법(sequential impregnation)과 동시 함침법(co-impregnation)의 두 가지 방법으로 하였다. 순차적 이단계 함침법은 미리 Ni을 담지하여 소성과정을 거친 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 다시 Ru을 담지하는 방법으로, 이 방법으로 제조된 촉매는 Ru/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 나타내었다. Ru 전구물질을 Ni전구물질이 녹아있는 수용액에 함께 용해시킨 후 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지하는 동시 함침법에 의해 제조된 촉매는 Ru-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 나타내었다. 건조과정은 55°C로 유지된 진공회전증발기에서 진행하였으며, 100°C에서 밤새 유지하여 숙성하였다. 소성온도는 900°C에서 6시간 동안 실시하였다. ()의 숫자는 담지량을 나타낸다.

촉매 특성 분석은 X-선 회절법(XRD, D/MAX 2000-Ultima<sup>plus</sup>, Rigaku Co.), H<sub>2</sub>-승온환원법(H<sub>2</sub>-TPR, ASAP 2910, Micromeritics co.), 그리고 O<sub>2</sub>-열중량법(O<sub>2</sub>-TGA, Mettler Toledo Star<sup>+</sup> system)등을 실시하였다.

### 2.2. 반응 실험

10mm 내경의 석영관으로 만들어진 고정층 반응기에서 반응실험을 진행하였다. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계열의 촉매는 30ml/min의 10% H<sub>2</sub>/Ar 분위기 하에 650°C에서 1.5시간 동안 환원 처리를 거친 후 실험에 사용되었으며, Ru을 증진제로 사용한 촉매는 별도의

전처리를 하지 않고 곧바로 실험을 진행하였다. 50~80mesh 크기의 촉매 15mg을 같은 크기의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15mg과 혼합하여 반응기에 충전하였다. 반응물은 40% CH<sub>4</sub>/Ar과 deionized water를 사용하였으며, 수증기/메탄 몰 비(이하 S/C 비)를 2.5로 공급하였고, 이 때 GHSV(gas hourly space velocity)는 130,000~530,000 ml/hr · g<sub>cat</sub>에서 실험하였다. 40% CH<sub>4</sub>/Ar는 MFC(mass flow controller, BROOKS 5850E)로 유량을 조절하였으며, micro syringe pump(KDScientific, KDS 220)를 이용해 공급된 deionized water는 자체 제작된 간단한 노즐에서 기상반응물과 혼합되어 분사된 후 열선을 이용하여 100°C로 가열하여 공급하였다. 반응온도는 650, 550, 620, 580°C의 순서대로 변화시켰으며 K-type thermocouple을 이용하여 제어하였다. 반응 압력은 1 atm이었다. 반응물의 성분 분석은 gas chromatography (6890N network GC system, Agilent Technologies, Inc.)을 이용하였으며, UHP Ar(99.999%)을 carrier gas로 사용하였다. Column은 carboxene 1006과 HP-molsieve를 사용하였으며, H<sub>2</sub>는 TCD에서, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>는 Ni-cat를 거쳐 FID에서 검출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Ru-첨가 촉매의 반응 활성

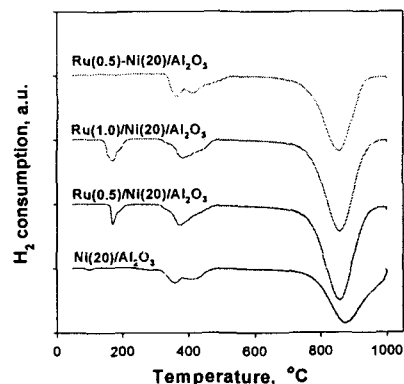


Fig. 1. H<sub>2</sub>-TPR of Ru-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

Fig. 1.은 Ru이 첨가된 촉매의 H<sub>2</sub>-TPR 결과를 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 결과와 비교한 것이다. Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우, 두 가지 온도 영역에서 두드러진 피크를 가지는데, 400°C 부근에서 나타나는 피크는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에 존재하는 NiO<sub>x</sub>의 환원피크에 해당하고, 850°C

의 큰 피크는 NiO<sub>x</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고체상 반응에 의해 생성되는 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 환원피크를 나타내는 것으로 보인다. XRD의 결과에서도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에서의 Ni은 주로 NiO와 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 존재하고 있음을 관찰할 수 있다 [10]. Ru(0.5)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ru(1)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 H<sub>2</sub>-TPR에서는 NiO<sub>x</sub> 피크와 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 피크 이외에 170°C에서 또 하나의 피크를 가지는 것을 볼 수 있는데, RuO<sub>x</sub>의 환원피크인 것으로 생각되어지며, 이 피크는 Ru의 담지량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보인다. 동시 함침법에 의해 제조된 Ru(0.5)-Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에서는 이 피크가 보이지 않는다.

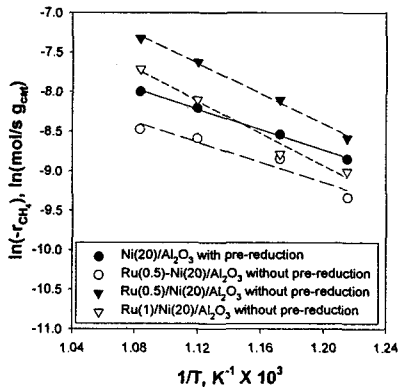


Fig. 2. The effect of temperature upon methane steam reforming activity over pre-reduced Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru-promoted Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> without pre-reduction.

Fig. 2은 제조된 촉매의 메탄 수증기 개질 반응 활성을 arrhenius plot으로 나타낸 것이다. Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 전처리 환원을 하지 않으면, 650°C에서도 반응이 거의 진행되지 않으며, 650°C, H<sub>2</sub> 분위기 하에서 1.5시간 동안 전처리 한 후에야 활성을 나타내었다. 이에 반해, Ru을 증진제로 첨가하면 전처리를 하지 않은 경우에도 650°C에서부터 진행된 반응 실험에서 상당히 높은 활성을 나타내었다. 특히, Ru(0.5)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 전처리없이 사용되어도 전처리 환원된 후의 Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 더 높은 활성을 보였다. Ru/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ru-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 모두 650°C 정도의 반응 온도에서 자발적으로 환원과정이 진행되며, 환원되려는 성질은 Ru/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 Ru-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 비교적 우수한 것으로 보인다. 또, Ru(1)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Ru(0.5)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 반응 활성이 떨어지는 것을 관찰하였다. 이러한 자발적인 환원은 저온에서 환원되기 쉬운 RuO<sub>x</sub>가 CH<sub>4</sub>의 분해반응이나 물의 해리 흡착반응으로 생성된 활성

화된 수소에 의해 먼저 환원이 되고, 이렇게 환원된 Ru 상에서의 메탄 수증기 개질 반응과 수성가스 전이반응을 통해 생산된 수소에 의해 Ru-Ni cluster나 NiO cluster의 환원이 이루어지며, 이렇게 환원된 금속성분들(Ru, Ni)에 의해 더 높은 수증기 개질 반응 활성을 가지게 되는 것으로 생각할 수 있다. 이 때, NiO와 공존하는 RuO<sub>x</sub>의 cluster의 크기가 너무 크거나 분율이 낮으면, 저온 환원성이 떨어뜨리거나, 생산되는 수소의 양이 상대적으로 적어지게 되어 해당 촉매의 환원성 및 반응 활성을 감소시키는 결과를 초래한다.

### 3.2 Ru/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서의 탄소침적 특성

다음의 Fig.3. 은 낮은 S/C 비(=1.2)에서 10시간 동안 실험한 결과를 시간에 따른 메탄의 전환율로 나타낸 그래프이다. GHSV는 300,000 hr<sup>-1</sup>이었으며, 반응 온도는 650°C였다. Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 650°C에서 1.5시간 동안 H<sub>2</sub>에 의한 전처리를 한 후 실험에 사용되었으며, Ru(0.5)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 전처리과정 없이 사용하였다. 두 촉매 모두 두드러진 비활성화는 보이지 않았으며, 평균 메탄 전환율은 Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우가 21%, Ru(0.5)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우가 28%로 각각 나타났다.

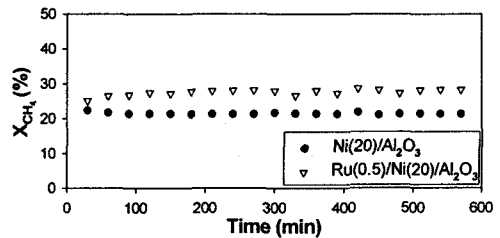


Fig. 3. CH<sub>4</sub> conversion over the pre-reduced Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru(0.5)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> without pre-reduction in steam methane reforming of 99.995% CH<sub>4</sub> at 650°C with low S/C = 1.2

위 Fig.3의 실험 후 얻어진 촉매의 표면구조를 관찰하기 위하여 SEM 사진을 촬영하여, 그 결과물을 Fig.4에 제시하였다. Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 표면에는 탄소침적에 의한 tube들이 복잡하게 얽혀있는 것을 관찰할 수 있으나, Ru을 첨가한 경우에는 탄소 tube의 부스러기들만이 드문드문 존재할 뿐이다.

위 Fig. 4의 시료에 대한 O<sub>2</sub>-TGA를 실시한 결과를 H<sub>2</sub> 분위기 하에 650°C로 환원처리한 시료와 비교하여 나타내었다(Fig.5). 환원된 시료의 전형적인 O<sub>2</sub>-TGA 결과는 H<sub>2</sub>로 환원된 시료의 결과에서 보는 바와 같이 저온에서는 일정하게 유지되다가, 일정한

온도에 도달하면 무게 증가가 일어나기 시작하고, 그 무게 증가가 끝나면 다시 일정하게 유지되는 곡선을 가지게 된다. 최종적으로 Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ru(0.5)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 H<sub>2</sub> 분위기에서 환원처리한 경우에 환원된 상태의 시료무게를 기준으로 각각 0.86wt%, 0.83wt% 정도의 무게 증가를 보인다.

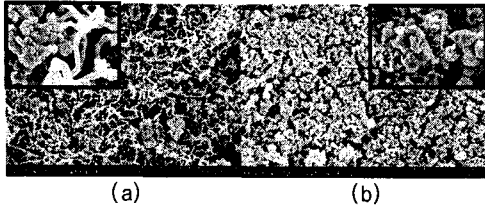


Fig. 4. SEM micrographs of the spent catalysts in the same condition of Fig. 3. (a) pre-reduced and spent Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) spent Ru(0.5)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> without reduction

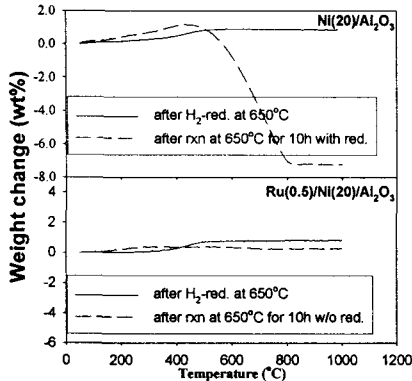


Fig. 5. O<sub>2</sub>-TGA of the spent catalysts in the same condition of Fig. 3.

이와 달리, 반응 후에 얻어진 시료에는 SEM 이미지 결과에서 보듯이 탄소종들이 남아있게 되는데, 이 시료를 O<sub>2</sub>-TGA로 분석하게 되면 표면에 침적된 탄소가 CO나 CO<sub>2</sub>가 되어 떨어져 나가는 양만큼 무게가 감소하고 다시 산화되는 양만큼 무게가 증가하게 된다. 반응 후 시료무게 기준으로 Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에는 7.22wt%의 무게 감소를 보였으며, Ru(0.5)/Ni(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 0.26wt% 무게 증가를 보였다. 이는 Ni계열 촉매에 미량 Ru를 첨가시키게 되면, Ni의 금속 비표면적을 증가시킬 뿐만 아니라 탄소종의 반응성을 증가시켜 탄소침적에 대한 저항성을 확보하게 된다고 주장한 Crisafulli 등의 Ni-Ru/SiO<sub>2</sub> 상에서의 CO<sub>2</sub> 개질 반응 연구결과로부터 타당한 근거를 확보할 수 있다[8].

## 4. 결론

요컨대, Ru를 증진제로 사용한 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 반응활성과 특성분석 결과로부터 다음과 같은 결론을 말할 수 있다.

- (a) Ru의 첨가로 인해 촉매의 저온 환원성을 확보해 주었으며, 전처리가 없이 650°C에서 메탄 수증기 개질 반응을 개시하였다.
- (b) 동시 함침법으로 제조된 촉매보다 순차적 함침법에 의해 제조된 촉매가 월등히 우수한 반응활성을 지니게 된다.
- (b) Ru를 첨가하게 되면, 흡착된 탄소종의 반응성을 증가시켜 탄소침적에 대한 저항성을 높여준다.

## References

- [1] Matsumura, Y., Nakamori, T.: Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature; Applied Catalysis A:General, 258 (2004), 107-114.
- [2] Sehested, J., Gelten, J.A.P., Remediakis, I.N., Bengaard, H., and Nørskov, J.K.: Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures; Journal of Catalysis, 223 (2004), 432-443.
- [3] Rasmussen, F.B., Sehested, J., Teunissen, H.T., Molenbroek, A.M., Clausen, B.S.; Sintering of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts studied by anomalous small angle X-ray scattering; Applied Catalysis A:General, 267 (2004), 165-173.
- [4] Trimm, D.L.; Coke formation and minimisation during steam reforming reactions; Catalysis Today, 37 (1997), 223-238.
- [5] Trimm, D.L.; Catalysts for the control of coking during steam reforming; Catalysis Today, 49 (1999), 3-10.
- [6] Snoeck, J.-W., Froment, G.F.; Steam/CO<sub>2</sub> Reforming of methane. Carbon Filament Formation by the Boudouard Reaction and Gasification by CO<sub>2</sub>, by H<sub>2</sub>, and by Steam: Kinetic Study; Industrial & Engineering Chemistry Research, 41(2002), 4252-4265
- [7] Numaguchi, T., Eida, H., and Shoji, K.; REDUCTION OF NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CONTAINING CATALYSTS FOR STEAM METHANE REFORMING REACTION; International Journal of Hydrogen Energy, 22 (1997), 1111-1115
- [8] Crisafulli, C., Scirè, S., Maggiore, S., Minico, S., Galvagno, S.: CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni-Ru and Ni-Pd bimetallic catalysts, Catalysis Letters, 59 (1999), 21-26.
- [9] Hou, Z, Yashima, T.: Small amounts of Rh-promoted Ni catalysts for methane reforming with CO<sub>2</sub>, Catalysis Letters, 89, (2003), 193-197.
- [10] Fusimura, T. and Tanaka, S.-I.; IN-SITU HIGH TEMPERATURE X-RAY DIFFRACTION STUDY OF Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface reactions, Acta Materialia, 45, (1997), 4917-4921