

전처리 조건에 따른 Ni/Ce-ZrO₂ 촉매의 수증기 개질반응 활성

오영삼, 송택용, 백영순, 전기원*
*한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터
**한국화학연구원 분자활성공학연구소

Activity of Ni/Ce-ZrO₂ Catalyst on the Steam Reforming Reaction with Pretreatment Conditions

Young-Sam Oh, Taek-Yong Song, Young-Soon Baek, Ki-Won Jun**

*LNG Technology Research Center, Korea Gas Corporation, Dongchun-Dong, Yeonsu-Ku, Incheon 406-130, Korea

**Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology P.O.Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

ABSTRACT

In this study, activity changes of Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for steam reforming reaction in the various steam treatment condition were investigated and BET, XRD and XPS analysis were introduced to characterize the catalyst before and after treatment.

Activity test showed that Ni/Ce-ZrO₂ catalyst had good activity after reduction in steam reforming reaction but deactivated rapidly after steam treatment at high temperature. Activities of deactivated catalyst by steam was recovered to the previous activity level after reduction using hydrogen rich gas. It was observed that catalytic activity was preserved after repeated steam treatment, too. It showed that change of catalytic activity due to steam treatment is perfectly reversible. From the BET, XRD and XPS analysis, deactivation of Ni/Ce-ZrO₂ catalyst was due to the transition from Ni, that is activity site for steam reforming reaction, to NiAl₂O₄ in steam treatment at high temperature.

주요기술용어 : Steam reforming catalyst(수증기 개질촉매), Steam treatment(수증기 처리), Ce-ZrO₂(세륨-지르코늄)

1. 서 론

수소에너지 기술개발 효과는 지구온난화 방지

에 기여할 뿐 아니라 미래의 지속적인 에너지 공급에 대한 가능성을 제공해 주고 있다. 수소에너지는 이용과정에서 이산화탄소를 전혀 배출하지

않기 때문에 가장 효과적인 지구 온난화 방지 기술이라고 할 수 있다. 또한 천연가스를 에너지원이 아닌 자원으로 활용할 수 있다는 점이 장점이라고 할 수 있으며 수소에너지를 통해 지속적인 청정에너지의 공급이 가능하다고 할 수 있다.

수소는 산업용의 기초 소재로부터 일반 연료, 운송 및 발전시스템 등 거의 모든 분야에서 이용될 수 있으며 기존의 화석연료 에너지 시스템에 대체하여 사용할 수 있는 가장 적합한 에너지로서의 특성을 가지고 있다고 할 수 있다. 최근 환경에 대한 관심이 더욱 증가하고 있는 상황에서 환경문제 해결을 위해 소요되는 비용을 감안한다면 2010년부터 수소에너지가 경제성을 갖출 것으로 예측되고 있다¹⁾. 이러한 장점에도 불구하고 현재 까지 수소의 특성과 수소의 저장의 어려움으로 인하여 수소 이용에 있어서 제한을 받아왔다. 그러나 최근 수소 생산 및 이용기술 기술개발로 수소의 수요는 앞으로 계속 증가할 것으로 전망되고 있다.

수소는 대부분 천연가스의 수증기 개질방법에 의하여 생산되며 전기분해 방법으로 생산되는 수소는 불과 4%정도라고 할 수 있다. 신재생 에너지로서 태양, 바람 그리고 수력을 이용하는 방법은 아직까지는 미미한 실정이라고 할 수 있으며 앞으로 수 십년 동안 수소수요의 대부분은 기존 화석연료로부터 공급될 수밖에 없는 실정에 있다^{2,3)}. 수소공급원으로서 대단위 정유공장 등에서 pipe라인을 통해 공급받거나 대개 트레일러나 용기를 통해서 수소를 공급하고 있지만 최근 연료전지 등 수소를 이용하는 설비의 다양화 및 소형화에 따라 on-site형 수소제조장치에 대한 수요가 증가하고 있는 실정이다. 이제까지 대부분의 수증기 개질장치는 200 Nm³/hr 정도의 규모로 경제성에 초점을 두어 디자인되어 왔으나 최근에는 천연가스를 원료로 컴팩트한 소형 수증기 개질장치 개발에 힘을 쓰고 있다. 이러한 소형 수소제조장치는 5-200 Nm³/hr범위에서 수소를 경제적으로 제공할 수 있을 것으로 예측하고 있다.

이전의 연구⁴⁻⁸⁾에서는 컴팩트형 수증기 개질장치 개발의 일환으로 Ni/Ce-ZrO₂ 촉매의 반응 조건에 따른 수증기 개질반응 활성에 대하여 알아보았다. Ni/Ce-ZrO₂ 촉매의 경우 기존 상업용 촉매보다 우수한 개질활성을 보이는 것으로 나타났다으나 수증기처리에 따른 활성감소가 문제점으로 대두되었다.

따라서 본 연구에서는 Ni/Ce-ZrO₂ 촉매를 수증기 처리했을 때 활성 감소되는 원인을 파악하기 위하여 전처리 조건에 따른 BET, XRD 그리고 XPS분석을 통하여 알아보고자 하였다. 전처리 조건으로서 수증기처리 전후의 촉매 상태 분석이 이루어졌으며 수증기 처리온도에 따른 영향, 소성처리 온도에 따른 영향 등에 대한 연구가 수행되었다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 촉매 활성실험을 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 사용하였다. 촉매 전처리에 따른 수증기 개질반응 활성을 파악하기 위하여 내경 25.4 mm, 길이 80 mm의 Quartz 반응기를 사용하였다. 이때 반응가스로는 99.999%의 메탄과 순수를 사용하였다. 반응물 중의 메탄과 수증기의 비를 조절하기 위해 각각 질량유량계(Tylan)와 고정밀 정량펌프(HP)를 이용하였으며 몰비는 표준상태의 기체로 환산하여 계산하였다. 본 연구에 사용된 촉매는 10% Ni/Ce-ZrO₂가 알루미늄 펠릿에 담지된 형태의 촉매를 사용하였다. 활성실험은 메탄과 수증기의 비는 1:3 조건에서 7g의 촉매 사용하여 공간속도를 10,000 g⁻¹hr⁻¹으로 유지하였고 반응은 상압에서 일어나도록 하였다. 촉매의 전처리는 700°C에서 이루어 졌으며 수소 환원처리의 경우 10% H₂/Ar를 사용하여 2시간 처리였고, 수증기 처리의 경우 약 10%의 수증기/He를 사용하여 30분간 처리하였다.

생성가스의 분석은 헬륨을 운반기체로 가스스크로마토그래피(HP 6890)의 TCD검출기를 이용하여 on-line으로 분석하였고 수소, 일산화탄소, 메

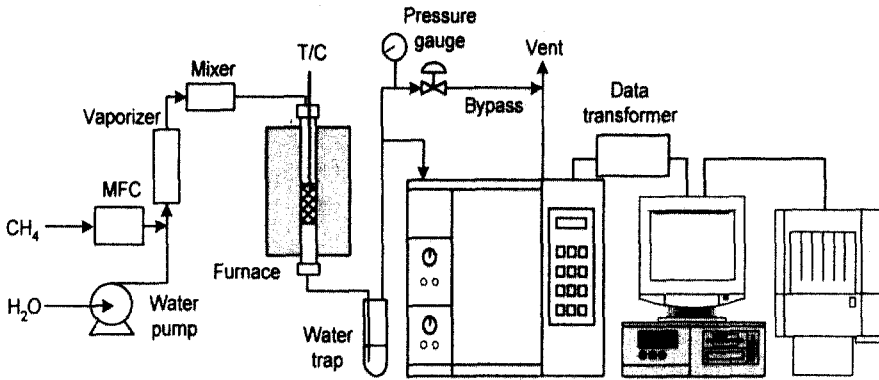


Fig. 1. Schematic diagram of steam reforming reaction system

탄, 이산화탄소의 분석하기 위하여 Carboxen 1000컬럼을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2은 Ni/Ce-ZrO₂ 촉매의 전처리에 따른 메탄 개질활성을 나타낸 것이다. 초기 단계에서는 Ni/Ce-ZrO₂ 촉매를 700℃에서 2시간 동안 수소로 전처리 시킨 후 700℃ 조건에서 메탄과 수증기를 1:3의 조건으로 흘렸을 때 생성되는 수소의 농도를 측정하였다. 수소 전처리 후 생성물 중의 수소 농도는 약 79%(dry기준)으로 나타났다. 반면 두 번째 단계에서는 반응기의 온도를 700℃로 유지시키면서 수증기만을 약 30분가량 흘리고 난 후 다시 메탄과 수증기를 이전의 조건에서 흘렸을 때의 결과를 나타낸 것이다. 이와 같은 경우 수소의 생성량은 급격하게 감소되어 10% 정도(dry기준)로 나타나 촉매의 활성이 급격하게 감소됨을 알 수 있었다. 다음 단계에서는 다시 700℃조건에서 30분간 수소 환원처리를 하고 다시 메탄과 수증기를 이전의 조건에서 흘렸을 경우 수소농도가 약 79% 정도로 촉매가 이전의 활성을 되찾는 것으로 나타났다. 이같은 결과로부터 Ni/Ce-ZrO₂ 촉매는 물에 의해 촉매활성에 크게 영향을 받음을 알 있다. 반면 헬륨과 같은 불활성 기체로 전처리 한 경우에는 촉매의

활성에 변화가 없음을 알 수 있었다. 따라서 Ni/Ce-ZrO₂ 촉매를 수증기 개질촉매반응에 사용할 경우에 고온에서 수증기만이 투입되지 않도록 할 필요성이 있다고 할 수 있다.

Fig. 3는 반복적인 수증기 처리는 궁극적으로 촉매의 활성을 감소시키는지를 알아보기 위하여 실험한 결과를 나타낸 것이다. 실험은 초기 700℃에서 수소로 2시간동안 환원 처리하여 메탄과

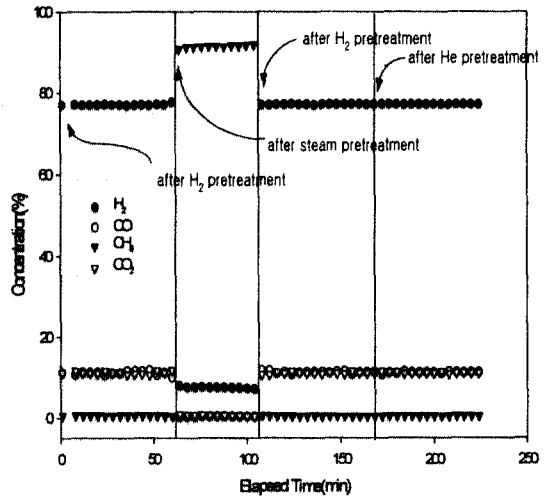


Fig. 2. Pretreatment effects on steam reforming activity of Ni/Ce-ZrO₂ catalyst at 700℃, H₂O/CH₄=3, SV=10,000g⁻¹hr⁻¹.

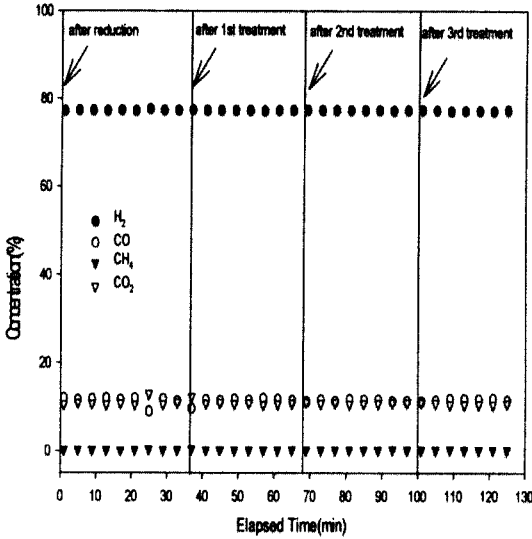


Fig. 3. Repetitional steam treatment effects on steam reforming activity of Ni/Ce-ZrO₂ catalyst at 700°C, H₂O/CH₄=3, SV=10,000g⁻¹hr⁻¹.

수증기를 1:3의 조건에서 촉매 활성을 측정하였으며 다음 각각의 단계마다 30분간 수증기 처리 후 다시 30분간 수소 환원 처리 후에 활성실험

을 수행하였다. 그래프에 나타난 바와 같이 반복적인 수증기 처리에도 불구하고 촉매 활성이 그대로 유지되는 것을 확인 해 볼 수 있다.

이러한 사실은 수증기 개질반응에서 활성점인 금속 Ni상이 전처리 조건에 따라 가역적으로 변하기 때문인 것으로 예측해 볼 수 있다. 이러한 사실을 확인하기 위하여 수증기 처리 전후의 Ni/Ce-ZrO₂ 촉매에 대하여 XRD분석을 수행하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보여주고 있는 것과 같이 fresh 촉매의 경우 2θ=43.5와 2θ=63에서 나타나는 NiO 피크와 2θ=37에서 나타나는 NiAl₂O₄ 피크를 볼 수 있었다. 반면 수소 전처리 한 경우 NiO와 NiAl₂O₄ 피크는 사라지고 2θ=51.5와 2θ=76근방에서 나타나는 금속상 Ni 피크를 볼 수 있었다. 수증기 처리후의 촉매를 보면 Ni 피크가 사라지는 반면 강도가 큰 NiAl₂O₄ 피크가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 수증기 처리 후에 NiAl₂O₄ 촉매의 개질 활성이 감소하는 것은 활성점인 금속 Ni상이 NiAl₂O₄로 전환됨에 따른 활성점 감소로 인한 것임을 알 수 있다.

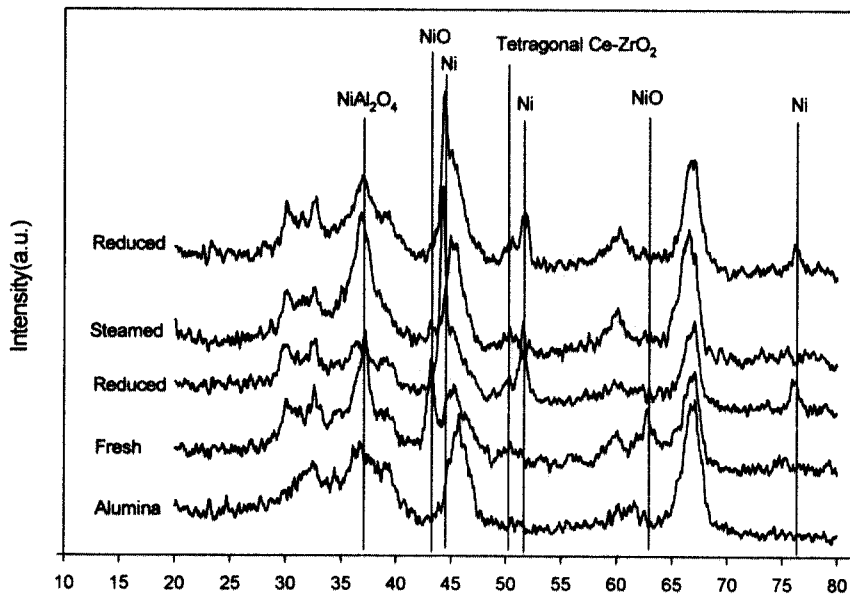


Fig. 4. XRD pattens of Ni/Ce-ZrO₂ catalysts after various pretreatment at 700°C.

Table 1. BET surface area and XPS results for Ni/Ce-ZrO₂ catalysts after steam treatment at 700°C

Pretreatment	BET Surface Area[sq m/g]	XPS						
		Binding E(eV)						Ni 2p Pk Area
		Ce(3d)	Ni(2p)	O(1s)	C(1s)	Zr(3d)	Al(2p)	
Fresh	98.9761		855.80	531.20	284.70	182.10	74.40	133,876.37
H ₂	96.0650	884.50	855.90	531.00	284.50	182.10	74.30	33,536.92
H ₂ +H ₂ O	94.4392	881.10	856.20	531.10	284.60	181.90	74.30	121,004.93
H ₂ +H ₂ O+H ₂	90.2813	880.60	855.80	531.00	284.50	181.80	74.20	62,234.63

이렇게 수증기 처리후의 촉매를 다시 수소 환원 처리하였을 경우 다시 금속 Ni 상에 대한 피크가 생성되는 것을 확인 할 수 있었으며 이러한 사실로부터 수증기 처리 후에 다시 수소 환원 처리하였을 경우 활성이 회복된다는 것을 설명할 수 있다.

Table 1은 수증기 처리 전후의 NiAl₂O₄ 촉매의 상태를 알아보기 위하여 BET 측정결과와 XPS분석 결과를 나타낸 것이다. 각각의 촉매 샘플들은 700°C의 온도조건에서 수소 환원처리 및 수증기의 반복처리가 이루어졌다. BET결과에서와 같이 촉매의 전처리가 진행된다면 될수록 전처리 종류와는 관계없이 큰 변화는 아니지만 일률적으로 촉매 표면적이 감소되는 것을 확인할 수 있다. 이는 담체의 특성으로 인한 것이며 짧은 실험기간 동안에 촉매의 표면적의 변화는 촉매 활성에 영향을 주지 않는 것으로 사료된다.

또한 XPS결과에서 보여주고 있는 것처럼 전처리 조건에 상관없이 각각의 촉매 성분들에 대한 결합에너지의 변화는 매우 작아 촉매의 화학적 상태 변화를 판단하는 것은 어렵다고 할 수 있지만 수증기 처리후의 Ni 2p의 결합 에너지를 보면 수소처리 후보다는 약간 증가 된 것을 확인할 수 있다. 이것은 금속상 Ni이 산화로 인하여 결합에너지가 증가되었기 때문이라고 판단된다. 또한 수증기 처리 후의 Ni 2p의 피크 면

적을 보면 수소 처리후의 피크 면적보다 큰 폭으로 증가하는 것으로 나타났는데 이는 Ni이 산화가 많이 이루어 졌음을 뜻한다. 이러한 결과는 XRD결과와 촉매활성 실험과 일관된 결과라고 할 수 있다. 결론적으로 Ni/Ce-ZrO₂ 촉매의 수증기 처리는 활성 금속상 Ni이 산화로 인하여 촉매의 활성이 감소되지만 다시 환원시킬 경우

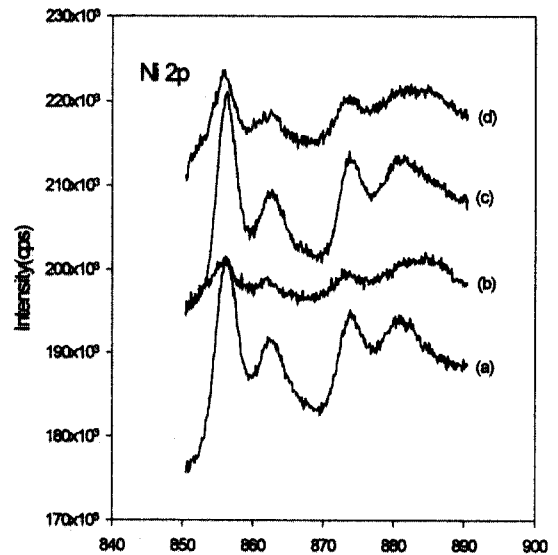


Fig. 5. XPS valence band of Ni/Ce-ZrO₂ catalysts; (a) fresh, (b) reduced at 700°C, (c) steam treated of reduced sample (d) reduced of steam treated sample.

Table 2. Effect of steam treatment temperature on BET surface area and XPS results of Ni/Ce-ZrO₂ catalysts

Pretreatment	BET Surface Area[sq m/g]	XPS						
		Binding E(eV)						Ni 2P Pk Area
		Ce(3d)	Ni(2p)	O(1s)	C(1s)	Zr(3d)	Al(2p)	
H ₂	96.0650	884.50	855.90	531.00	284.50	182.10	74.30	33,536.92
H ₂ + 500H ₂ O	94.2421	881.20	856.10	531.00	284.60	181.90	74.40	88,033.09
H ₂ + 600H ₂ O	96.5298	881.10	856.10	531.10	284.70	182.10	74.40	114,669.37
H ₂ + 700H ₂ O	94.4392	881.10	856.20	531.10	284.60	181.90	74.30	121,004.93

가역적으로 금속상 Ni이 생성되면서 활성이 회복된다고 볼 수 있다.

Fig. 5는 XPS 분석결과를 그래프로 나타낸 것이다. 그래프에서와 같이 수증기 처리되었을 경우 결합에너지가 855 근방에서 나타나는 Ni 2p피크의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있으며 또한 881근방에서 나타나는 Ce 3d의 크기도 커지는 것으로 나타났는데 고온의 수증기 분위기에서는 산화 분위기가 만들어지며 이로 인하여 Ni 뿐만 아니라 Ce도 산화된다는 것을 확인할 수 있다.

Table 2는 수증기 처리온도에 따른 촉매의 BET와 XPS분석결과를 나타낸 것이다. 각각의 샘플들은 700℃에서 2시간 동안 수소 환원 처리 후에 다시 각각의 온도별로 수증기 처리 한 후의 분석결과를 나타낸 것이다. 이러한 결과로부터 수증기 처리온도는 촉매의 BET 표면적에 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. XPS의 결합에너지 결과에서도 수증기 처리시 Ce 3d와 Ni 2p에서 결합에너지에 약간의 변화가 있으나 수증기 처리온도에는 큰 변화를 감지하기는 어려웠다. 반면 수증기 처리 온도가 증가하면 할수록 Ni 2p의 피크면적이 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 수증기 처리온도가 증가하면 할수록 Ni의 산화정도를 증가시킬 뿐 아니라 수증기 처리온도와 촉매활성과의 상관관계는 없다고 할 수 있으며 단지 수증기 처리는 500℃의

낮은 온도에서도 촉매를 비활성화 시킨다는 사실을 알 수 있으며 특히 Ni/Ce-ZrO₂ 촉매의 경우 Ce도 Ni과 같이 수증기 처리로 인하여 활성 변화에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ni/Ce-ZrO₂ 촉매의 전처리 조건에 따른 수증기 개질반응활성에 미치는 영향을 알아보았다. Ni/Ce-ZrO₂ 촉매의 경우 700℃의 고온의 분위기에서 수증기의 처리는 촉매를 비활성화 시키며 이는 XRD분석결과 촉매의 활성점으로 작용하는 금속 Ni이 NiAl₂O₄로 전이되기 때문인 것으로 나타났다. 또한 고온 분위기에서의 수증기 처리는 Ni을 산화시킬 뿐 아니라 Ce도 산화시켜 전체적으로 촉매활성에 영향을 주는 것으로 나타났다. XPS분석결과 수증기 처리로 인한 결합에너지 변화는 미세한 것으로 나타났으나 Ni 2p의 피크 크기변화로 보아 수증기 처리는 Ni의 산화정도에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있었다. 그리고 수증기 처리 온도에 따른 결과에서 500℃의 낮은 온도에서도 Ni의 산화에 영향을 주며 수증기 처리 온도가 높아질수록 산화정도가 커짐을 알 수 있었다. 결론적으로 Ni/Ce-ZrO₂ 촉매는 수증기 개질반응에 우수한 특성을 보이나 수증기 처리로 인하여 가역적이지만 활성이 감소되기 때문에 실제 운전에서

서 반응물 투입시 주의가 요망되며 이에 따른 보완이 필요하리라 판단된다.

참고 문헌

- 1) Office of Power Delivery et.al. : "A Multilayer plan for the Hydrogen R&D program," Aug, 1999.
- 2) M. A. Peña, J. P. Gómez and J. L. Fierro : "New catalytic route for syngas and hydrogen production," Applied Catalysts A, Vol.144, 1996, pp. 7-57.
- 3) M. Lohr and I. Heil : "Compact hydrogen generation," Hydrocarbon Engineering, No. 42. 2002, pp. 79-80.
- 4) 노현석, 전기원, 박상언, 오영삼, 백영순, 최리상 : "수소제조기를 위한 개질촉매개," 한국수소에너지학회 춘계학술대회논문집, 2001, pp. 141-145.
- 5) 오영삼, 송택용, 백영순, 전기원, 박상언, 최리상 : "천연가스로부터 수소제조를 위한 수증기 개질촉매 특성연구," 한국가스학회 추계학술대회 논문집, 2001, pp. 225-230.
- 6) 유중문, 노현석, 백승찬, 전기원, 박상언, 오영삼, 최리상 : "세타-알루미나 담지 니켈 촉매상에서 메탄 부분산화 반응의 메카니즘 고찰," 한국화학공학회 추계학술대회논문집, 2001, pp. 2541-2544.
- 7) 노현석, 전기원, 박상언, 조영일, 오영삼 : "세륨-지르코니아 담지 니켈촉매상에서 메탄 개질반응," 한국화학공학회 추계학술대회논문집, 2001, pp. 2537-2540.
- 8) 오영삼, 송택용, 백영순, 전기원, 박상언, 최리상 : "메탄 수증기 개질장치 설계를 위한 촉매활성특성연구," 한국수소에너지학회 추계학술대회논문집, 2001. pp. 52-60.