

메탄 자열개질 반응에 대한 Ni/CeO₂-ZrO₂ 촉매의 영향

강민구 · 이태준 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학부
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410
(2008년 12월 26일 접수, 2009년 1월 5일 채택)

Influence of Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalysts on Methane Autothermal Reforming

Min Goo Kang, Tae Jun Lee and Jong Dae Lee[†]

School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 410 Sunghong-ro, Heungduk-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea
(Received 26 December 2008; accepted 5 January 2009)

요 약

알루미나가 코팅된 허니컴 구조의 금속모노리스에 담지된 Ni/Ce_xZr_(1-x)O₂ 촉매특성이 메탄의 자열개질 반응에 대해 연구되었다. Ce/Zr 비를 변화시킨 촉매 중 Ni/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매가 가장 높은 CH₄ 전환율을 나타내었다. Ni/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매의 Ni 함량에 따른 영향이 조사되었고, 15 wt%의 Ni를 담지하였을 때 가장 우수한 활성을 보여주었다. 또한 H₂O/CH₄ 비가 증가할수록 H₂ 수율은 증가하였다. O₂/CH₄ 비가 증가할수록 CH₄ 전환율은 향상되고, 반면에 H₂ 수율은 감소하였다. GHSV=30,000 h⁻¹, S/C/O=2/1/0.5, 반응온도=800 °C에서 30시간 자열 개질반응을 테스트 한 결과, Ni(15wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매가 우수한 CH₄ 전환율(≥99%)과 안정성을 보여주었다.

Abstract – The catalytic behavior of Ni/Ce_xZr_(1-x)O₂ loaded on the alumina coated honeycomb monolith was studied for the autothermal reforming reaction of methane. Among the catalysts with the different Ce/Zr ratios, the Ni/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ Catalyst showed the highest conversion of methane. By investigating the effect of Ni content on the Ni/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ catalysts, the catalyst loaded with 15wt% Ni had the highest activity. Also, H₂ yield was increased as H₂O/CH₄ ratio increased. Methane conversion was improved as O₂/CH₄ ratio was increased, whereas the yield of H₂ was decreased. Among the catalysts tested for 30 hours, Ni(15 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ showed the excellent conversion(≥99%) of methane and the stability at the condition of GHSV=30,000 h⁻¹, feed ratio S/C/O=2/1/0.5 and reaction temperature 800 °C.

Key words: Autothermal Reforming, Ni Catalyst, Methane, Monolith, Hydrogen

1. 서 론

최근 에너지의 소비 증가로 인하여 석유 고갈과 환경문제가 대두되고 있는 가운데 이를 대체할 에너지에 대한 지속적인 연구 개발이 진행되고 있다. 상당한 양이 매장되어 있는 것으로 추정되는 천연가스는 대체에너지로 각광받고 있는 연료 중 하나이다. 메탄이 주 성분인 천연가스는 다른 화석연료에 비하여 수소/탄소 비가 가장 높은 청정 수소 제조 원료이다[1]. 연료전지는 수소 에너지를 가장 효율적으로 이용할 수 있는 시스템으로 연소과정에서 발생하는 CO₂가 저감되고 NO_x, SO_x 분진 등의 발생이 없으므로 오존층 파괴 및 지구 온난화를 방지할 수 있는 친환경 차세대 기술로 각광을 받고 있다[2].

현재 사용하고 있는 수소 중 절반 정도는 천연가스 등의 탄화수소의 개질에 의해 얻어지고 있으며, 일반적으로 천연가스를 이용한 수소 생산 기술로는 수증기 개질(steam reforming), 자열개질(autothermal reforming), 부분산화(partial oxidation) 그리고 열분해(pyrolysis) 등이 있다[3,4]. 자열개질 반응은 수증기개질 반응과 부분산화 반응을 혼합한 것으로 메탄을 물, 공기와 함께 반응시킴으로써 흡열 반응인 수증기개질 반응에 필요한 열을 발열 반응인 부분산화 반응을 통해서 발생시키기 때문에 열역학적으로 큰 이점이 있는 것으로 알려져 있다[5].

일반적으로 메탄의 개질 반응에서 귀금속인 루세늄(Ru)과 백금(Pt)의 경우가 반응활성이 뛰어난 촉매로 알려져 있으나, 귀금속 촉매의 경제적인 부담으로 인하여 니켈(Ni) 촉매를 널리 사용하고 있다. 니켈 촉매는 일부 값비싼 귀금속 촉매에 비견될 정도로 환원상태에서 우수한 활성을 가지고 있으며[6], Al₂O₃ 등과 같은 내열성 담체에 담지한 형태로 사용한다. 이와 같은 Ni 계열의 Al₂O₃ 담지

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

[‡]이 논문은 서울대학교 최창균 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

촉매는 $NiAl_2O_4$ 형성에 따른 비활성화, 소결현상(sintering), 황 피독(sulfur poisoning), 코크(coke) 등의 단점을 갖고 있으며, 이와 같은 비활성화 현상을 억제하고 탄소침적에 대한 저항성을 확보하여 촉매의 안정성을 높이고자 하는 연구가 진행되고 있다[7]. 최근에는 Al_2O_3 의 담체 대신 CeO_2 와 ZrO_2 의 새로운 담체를 이용하면서 귀금속 촉매를 이용한 연구가 보고되고 있다[8, 9]. Ni/CeO_2-ZrO_2 촉매를 이용할 경우 수증기 개질 및 부분산화 개질에 있어 우수한 탄소침적 저항성 및 안정성을 갖는 것으로 알려져 있다[10-12]. 이 외에도 주촉매에 귀금속 촉매인 Ru, Pt, Rh과 같은 귀금속을 소량 첨가하면, 귀금속 자체의 높은 활성을 가질 뿐만 아니라, 생성된 활성화된 수소에 의해 니켈촉매의 환원성을 증진시키고, 촉매의 성능을 향상시킨다는 연구결과도 보고되고 있다[13-15].

본 연구에서는 산소 저장 특성과 금속촉매의 우수한 분산성을 가지고 있는 것으로 알려져 있는 CeO_2-ZrO_2 의 담체에 일정량의 Ni를 담지하여 메탄의 자열개질 반응 촉매로 사용하였다. 이와 같은 담체가 촉매활성에 미치는 영향을 알아보기 위해 CeO_2 와 ZrO_2 의 조성을 변화시켜 자열개질 반응을 수행하였다. 각각의 촉매들은 우수한 열전도도를 갖는 허니컴 구조의 금속모노리스 표면에 washcoating 하여 사용하였으며, 반응온도, 반응물 유량, 반응물 비율 등의 조업 조건에 따른 반응 특성을 조사하였다. 또한 장시간 운전이 가능한 촉매시스템을 위한 장기안정성 평가를 수행하였다. 본 연구에서는 메탄의 자열개질 반응에 대한 촉매의 활성도와 안정성에 대한 실험 및 특성분석을 통하여 더 우수한 촉매시스템 및 조업조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

본 연구에서는 메탄의 자열개질 반응을 위한 촉매로 Ni/CeO_2-ZrO_2 를 사용하였다. 담체로 이용된 CeO_2-ZrO_2 는 혼합산화물 Ce/Zr비를 0.5, 0.75 그리고 0.8로 합성하여 사용하였다. 담체는 cerium(III) nitrate($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Aldrich)와 zirconium nitrate hydrate($ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich)를 사용하여 0.3 mol/L의 용액을 제조하였다. 제조된 용액에 H_2O_2 를 첨가한 후 ammonium hydroxide를 이용하여 pH 10으로 맞추고, 24시간 동안 숙성시켰다. 이렇게 제조된 용액을 100 °C에서 건조하고 500 °C에서 2시간 소성하여 CeO_2-ZrO_2 담체를 제조하였다.

CeO_2 와 ZrO_2 의 화합물을 담체로 하고 Ni를 기본 촉매로 하여 메탄의 자열개질 반응을 위한 촉매를 제조하였다. Ni는 nickel nitrate hexahydrate($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich)를 사용하여 함침법(impregnation)으로 CeO_2-ZrO_2 담체에 담지시켜 800 °C에서 3시간 동안 소성하였다. Ni의 경우 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%를 $Ce_{0.80}Zr_{0.20}O_2$ 에 담지하여 Ni 함량에 따른 실험을 진행하였다.

본 연구에서는 허니컴 구조의 금속 지지체를 제조하기 위하여 GoodFellow사의 Fecralloy를 사용하였으며, Fecralloy는 Fe 72.8%, Cr 22%, Al 5%의 합금으로 구성되었다. 두께가 약 50 μm인 금속판을 Fig. 1에서와 같이 물결무늬로 주름잡힌 형태와 평평한 형태를 겹쳐서 허니컴 형태의 지름이 2.5 cm, 높이가 2 cm인 금속 지지체를 제작하였다.

촉매를 금속모노리스에 코팅하기에 앞서 금속 표면과 촉매와의 부착력 향상을 위하여 금속 지지체 표면에 알루미늄 sol을 코팅하

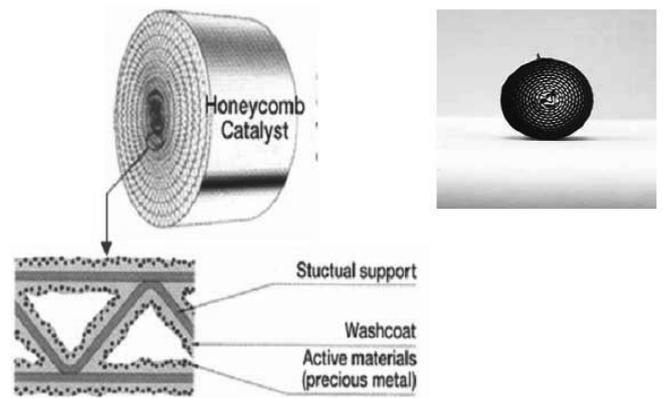


Fig. 1. Manufacturing of metallic monolith support.

여 900 °C에서 3시간 동안 전처리하였다. 촉매는 슬러리로 제조한 후 금속 지지체에 washcoating하여 사용하였다. 2~3회 코팅과 건조를 반복하여 금속 지지체의 무게 대비 10~15 wt%가 되도록 하였으며, 촉매가 뭉치는 것을 방지하기 위하여 압축공기로 균일하게 코팅되도록 하였다. 이렇게 제조된 금속 지지체를 800 °C에서 3시간 동안 소성하여 개질반응 촉매를 제조하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 Fig. 2와 같은 개질반응 시스템을 이용하여 메탄의 자열개질 반응을 수행하였다. 반응기는 통상의 고정층 상압 유통식 반응장치로 길이 60 cm, 내경이 1 inch인 인코넬 재질의 반응기를 사용하였다. 반응물인 CH_4 (순도 99.95%)과 air는 MFC(mass flow meter, Brooks 5850E)를 이용하여 유량을 제어하였으며, H_2O 는 미량펌프(FMI, QVG50)를 통해 증발기를 거쳐 수증기 상태로 반응기에 들어가도록 하였다. 반응기는 전기로 내부에 고정되어 있어 반응 온도 제어가 가능하게 하였으며, 반응기내의 촉매층 상부와 하부에 열전대(thermocouple)를 설치하여 온도를 확인하였다.

촉매는 반응전 N_2 와 H_2 (20%)를 사용하여 500 °C에서 4시간 환원하였으며 반응 전후의 가스 유량은 습식 가스 미터(Sinagawa)를 이용하여 측정하였다. 반응 후의 가스 조성은 TCD 검출기와 Carboxen-1000 column이 장착된 가스크로마토그래피(GC, 영린기기, ACDE6000)

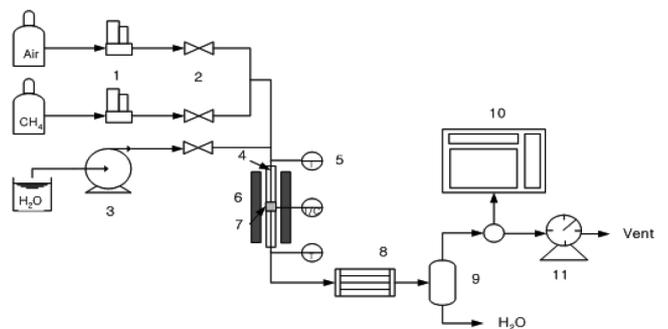


Fig. 2. Schematic diagram of reforming reaction system.

- | | |
|-------------------------|-----------------------|
| 1. Mass flow controller | 7. Catalyst |
| 2. Valve | 8. Heat exchanger |
| 3. Pump | 9. Condenser |
| 4. Reactor (1/2", 1") | 10. Gas chromatograph |
| 5. Thermocouple | 11. Gas meter |
| 6. Furnace | |

를 이용하여 분석하였다. 측정된 유량과 반응 생성물의 조성을 이용하여 CH₄ 전환율, H₂ 수율 및 CO 선택도 등을 계산하였다.

본 연구에서는 메탄의 자열개질 반응에서 Ni/CeO₂-ZrO₂ 촉매의 Ni 함량과 담체에 따른 영향을 알아보기 위해서 Ni 함량과 CeO₂와 ZrO₂의 비에 따라 제조된 촉매를 사용하여 금속모노리스에 담지하여 실험을 수행하였다. 또한 최적의 조업 조건을 조사하기 위하여 GHSV, S/C 및 O/C 비 등을 변화시키면서 400~800 °C의 온도변화에 따른 촉매 활성을 조사하였다.

메탄의 자열개질 반응에 사용된 담체 및 촉매의 물리적, 화학적 특성을 SEM, XRD, BET를 측정하여 분석하였다. 금속모노리스와 촉매의 표면 특성은 주사전자현미경(Hitachi, S-2500C), 촉매 구조와 특성은 X선 회절분석(Siemens Bruker D-5005)을 이용하였으며, 담체 및 촉매의 기공 특성 분석은 BET(Micromeritics, ASAP2405)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 특성분석

제조된 각각의 촉매들의 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. Fig. 3은 CeO₂와 ZrO₂의 조성을 달리하여 제조한 담체에 Ni 15 wt%를 담지시킨 촉매에 대한 XRD pattern을 나타낸 그림이다. 분석결과 CeO₂의 함량이 증가함에 따라 결정상(cubic phase)의 피크가 증가함을 알 수 있었다. Fig. 4는 Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 담체에 Ni의 담지량을 변화시킨 촉매의 X-선 회절 분석 결과이다. 그림에서 보듯이 CeO₂와 ZrO₂에 대한 피크는 모든 종류의 촉매에 균일하게 확인되지만, NiO 피크의 intensity는 Ni의 양이 증가함에 따라 커짐을 확인할 수 있었다. 이는 XRD의 결과를 통해 Ni의 양이 증가함에 따라 촉매의 활성점인 NiO의 양이 증가함이 확인되며, 이로 인해 촉매의 활성 또한 증가함을 예측할 수 있다. 이는 Chen 등에 의해 보고된 바가 있다[16].

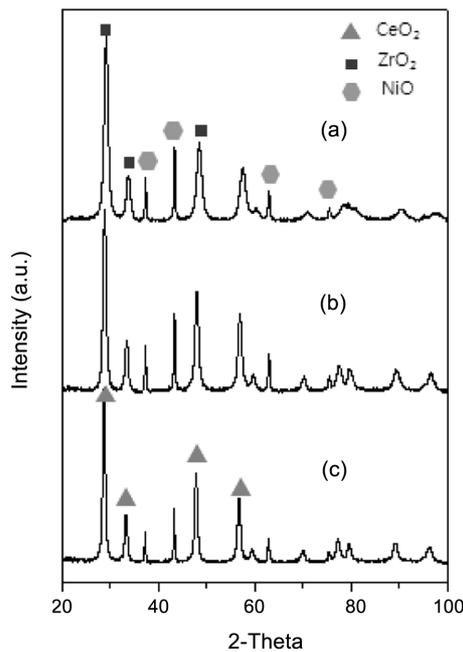


Fig. 3. XRD patterns (a) Ni(15 wt%)/Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂, (b) Ni(15 wt%)/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, (c) Ni(15 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂.

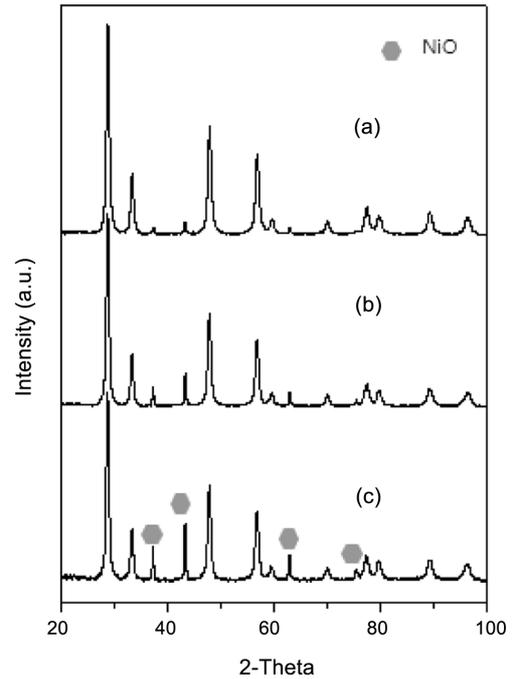


Fig. 4. XRD patterns (a) Ni(5 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂, (b) Ni(10 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂, (c) Ni(15 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂.

Table 1. BET surface areas of various supports and catalysts calcination

Calcination temperature (°C)	N ₂ BET surface areas (m ² /g)		
	Ce _{0.80} Zr _{0.20} O ₂	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Ce _{0.50} Zr _{0.50} O ₂
500	71.7889	72.4869	92.2156
Calcination temperature (°C)	N ₂ BET surface areas (m ² /g)		
	Ni(15 wt%)/Ce _{0.80} Zr _{0.20} O ₂	Ni(15 wt%)/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Ni(15 wt%)/Ce _{0.50} Zr _{0.50} O ₂
800	3.7148	4.4743	16.9193

메탄의 자열개질 반응에 이용된 담체 및 촉매들의 비표면적을 Table 1에 나타내었다. 분석결과 CeO₂와 ZrO₂의 비에 따라 제조된 담체의 경우 ZrO₂의 함량이 증가함에 따라 비표면적이 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 zirconium 이온이 CeO₂ 격자 사이로 침투함으로써 system의 열적 안정성을 향상시키고 이로 말미암아 결정성장 과정을 방해하였기 때문으로 예측된다. Querino 등[17]은 ZrO₂에 CeO₂의 첨가는 열역학적으로 안정한 Monoclinic ZrO₂는 사라지고 tetragonal ZrO₂만 남게 함으로써 결정성장을 방해하여 입자크기가 작아지고 비표면적이 증가한다고 보고하였다. 이러한 결과는 Ni 15 wt%를 담지시킨 촉매의 비표면적에도 그대로 영향을 받음을 확인할 수 있었다.

금속모노리스 표면의 초기 상태와 후처리 상태 및 제조한 촉매의 SEM 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 메탄의 개질 반응에 있어 금속모노리스 허니컴 구조는 금속의 높은 열전도도로 인하여 담체 및 촉매층의 온도가 빨리 상승하게 하며, 기계적 충격 등에 강한 특성을 갖는 반면 낮은 비표면적과 촉매와 금속모노리스 표면간의 접촉력이 단점이라 할 수 있다[18]. 이에 촉매의 금속 지지체에 대한 부착성을 높이기 위하여 촉매의 코팅에 앞서 촉매체 표면을 1,050 °C에서 30분간 산화시켜 (b)에서와 같이 기존 대비 표면을 개질하고,

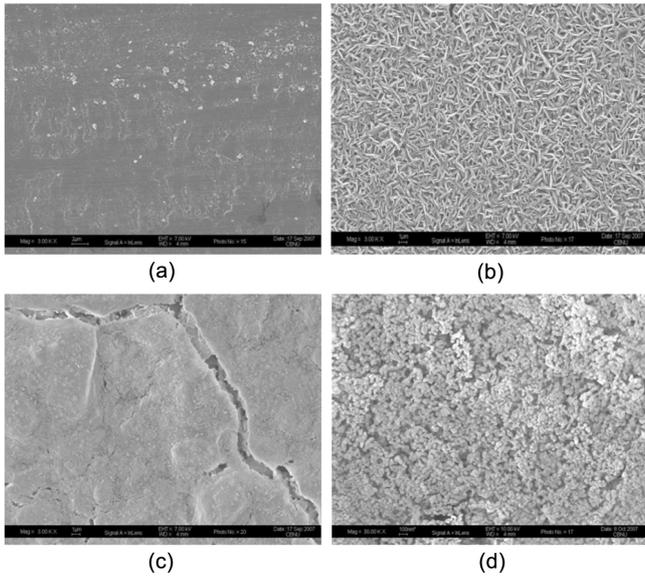


Fig. 5. SEM images of metal monolith with surface treatment (a) root, (b) after pre-oxidation at 1050, (c) after Al₂O₃ coating, (d) after Ni(15wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ catalyst coating.

알루미나를 코팅하여 비표면적을 넓혀 (c)와 같이 촉매층의 코팅이 용이하도록 전처리를 하였다. (d)는 전처리한 금속 지지체에 촉매를 코팅한 것으로 촉매들이 금속지지체에 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

3-2. CeO₂-ZrO₂ 조성에 따른 촉매활성

일반적으로 단일 CeO₂와 ZrO₂를 담지체로 사용할 때 보다 이들 담지체를 혼합하여 사용하면 촉매의 활성이 향상된다는 연구 결과가 있다. 따라서 본 연구에서는 열적 안정성이 우수한 ZrO₂에 높은 산소 저장특성을 갖고 있는 CeO₂의 첨가로 열적특성, 산소저장 특성이 좋고 금속 촉매에 대한 우수한 분산성을 가지고 있는 것으로 알려져 있는 Ce_xZr_(1-x)O₂ 담체를 사용하였다[19]. 담체인 Ce과 Zr을 몰비에 따라 각각 X=0.50, 0.75, 0.80인 담체를 제조하여 15 wt%의 Ni을 각각의 Ce_xZr_(1-x)O₂에 담지한 후 알루미나가 코팅된 금속모노리스에 washcoating하여 자열개질 반응을 수행하였다. 반응조건은 GHSV=30,000 h⁻¹, H₂O:CH₄:O₂=2:1:0.5에서 온도를 400 °C~800 °C 까지 변화시키면서 CH₄ 전환율, H₂ 수율 및 CO 선택도를 조사하였다. Fig. 6은 온도에 따른 촉매활성 비교 실험에서 CeO₂와 ZrO₂의 조성이 CH₄ 전환율에 미치는 영향을 그래프로 나타낸 것이다. 그래프에 나타난 것과 같이 CeO₂의 함량이 증가할수록, 온도가 증

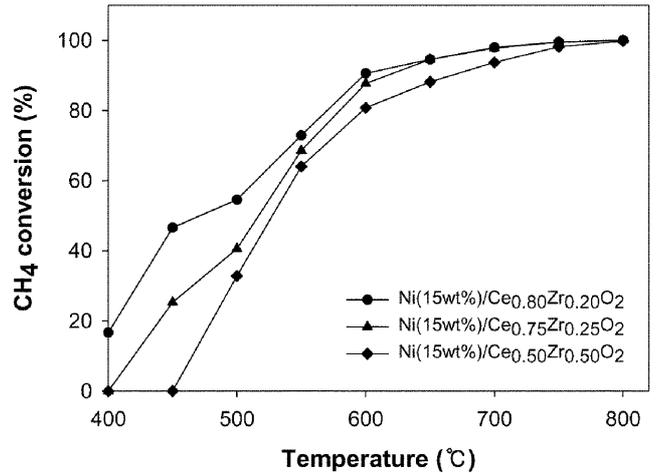


Fig. 6. Temperature dependence of CH₄ conversion over various Ce/Zr ratio (reaction conditions: GHSV=30,000 h⁻¹, S/C=2, O/C=0.5).

가할수록 높은 전환율을 보여주고 있는데, 이는 CeO₂로 인한 Ni 촉매의 안정적인 분산과 우수한 산소저장 및 공여 특성에 의한 것으로 판단된다. 또한 담체의 종류에 따라 600~800 °C 구간에서 얻어진 H₂ 수율 그리고 CO 선택도를 Table 2에 정리하였다. 반응온도가 높을수록 CH₄ 전환율, H₂ 수율 그리고 CO 선택도가 증가함을 알 수 있었다. 특히 Ni(15 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매의 경우 99% 이상의 높은 CH₄ 전환율을 나타냈으며, H₂ 수율도 다른 촉매들에 비해 높은 것을 알 수 있었다.

3-3. Ni 함량에 따른 촉매활성

CeO₂와 ZrO₂의 조성을 변화시키며 담체의 영향에 대해 실험한 결과 Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 담체를 사용하였을 때 가장 우수한 촉매 활성을 나타냈다. 따라서 Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 담체에 Ni 촉매의 담지량을 각각 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%로 다르게 하여 Ni의 함량에 따른 촉매활성을 비교하였다. 반응조건은 동일하게 GHSV=30,000 h⁻¹, H₂O:CH₄:O₂=2:1:0.5에서 온도를 400~800 °C까지 변화시키면서 CH₄ 전환율, H₂ 수율 및 CO 선택도를 조사하였다. 실험결과 Fig. 7과 같이 Ni 15 wt%를 담지한 촉매에서 가장 우수한 활성을 나타냄을 알 수 있었다. 5 wt%의 Ni를 담지한 촉매는 다른 촉매에 비해 CH₄ 전환율이 낮게 나타났으며, 550 °C 이하에서는 거의 활성이 없음을 알 수 있었다. 또한 10 wt%, 15 wt%의 Ni를 담지한 촉매의 CH₄ 전환율은 고온영역에서는 큰 차이를 보이지 않았으나 500 °C 이하에서는 Ni 15 wt%를 담지한 촉매가 더 좋은 활성을 나타냄을 알 수 있었

Table 2. Temperature dependence of CH₄ conversion, H₂ yield and CO selectivity over various Ce/Zr ratio (reaction conditions : GHSV=30,000 h⁻¹, S:C:O=2:1:0.5)

Catalyst	Temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	H ₂ yield (mol of H ₂ /mol of CH ₄ reacted)	CO selectivity (%)
Ni(15 wt%)/Ce _{0.80} Zr _{0.20} O ₂	800	99.99	2.53	52.01
	700	97.98	2.50	45.18
	600	90.58	2.27	34.72
Ni(15 wt%)/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	800	99.99	2.45	55.79
	700	97.82	2.47	46.59
	600	87.70	2.14	34.51
Ni(15 wt%)/Ce _{0.50} Zr _{0.50} O ₂	800	99.81	2.37	61.83
	700	93.70	2.32	49.66
	600	80.73	1.76	34.76

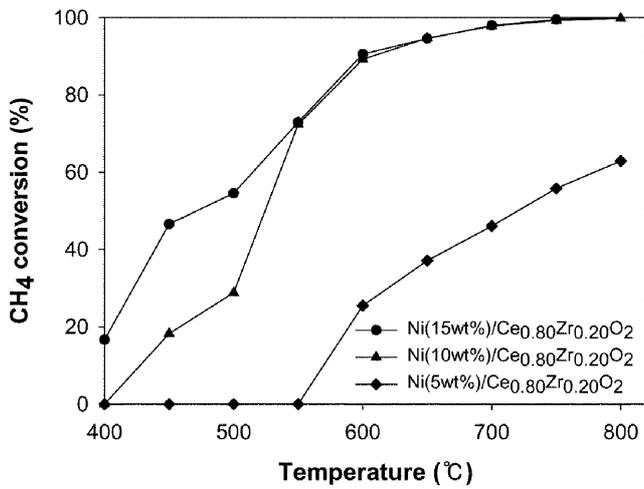


Fig. 7. Temperature dependence of CH₄ conversion over various Ni catalyst amounts (reaction conditions: GHSV=30,000 h⁻¹, S/C=2, O/C=0.5).

다. Table 3에 각각의 촉매를 이용하여 자열개질 반응을 수행한 후 생성된 생성물의 조성을 나타내었다. 반응온도가 높을수록 Ni의 함량이 많은 촉매가 CH₄ 전환율과 H₂ 수율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

3-4. GHSV(Gas Hourly Space Velocity)에 따른 영향

메탄의 자열개질 반응에서 공간속도에 따른 메탄의 전환율을 알아보기 위한 실험을 진행하였다. 반응온도 800 °C, H₂O/CH₄=2 그리고 O₂/CH₄=0.5로 고정하고, GHSV를 20,000~50,000 h⁻¹까지 변화시키며 각 구간에서의 촉매활성을 비교하였다. Fig. 8에서 나타난 것과 같이 GHSV가 커질수록 CH₄ 전환율이 감소하는 것을 알 수 있었다. 뿐만 아니라 CH₄ 전환율이 감소함에 따라 H₂ 수율 또한 감소하였다. 따라서 본 촉매 system에서는 30,000 h⁻¹ 이하의 공간속도에서 최적의 촉매활성을 나타냄을 알 수 있었다.

3-5. H₂O/CH₄ 비율에 따른 영향

메탄의 자열개질 반응에서 반응물 중 H₂O/CH₄의 비율에 따른 반응 특성을 조사하기 위한 실험을 진행하였다. 메탄의 자열개질 반응에서는 이론적으로 H₂O와 CH₄가 1:1의 몰비로 반응하지만 르샤틀리에의 원리에 따르면 H₂O/CH₄의 비가 증가할수록 CH₄ 전환율은 증가하게 된다. 그러나 L. Villegas 등[20]의 보고에 따르면 O₂/CH₄를 0.8로 고정시킨 조건에서 H₂O/C 비율이 0.8일 때 까지는 증가하지만 그 이상에서는 크게 증가하지 않는다고 알려져 있다. 반

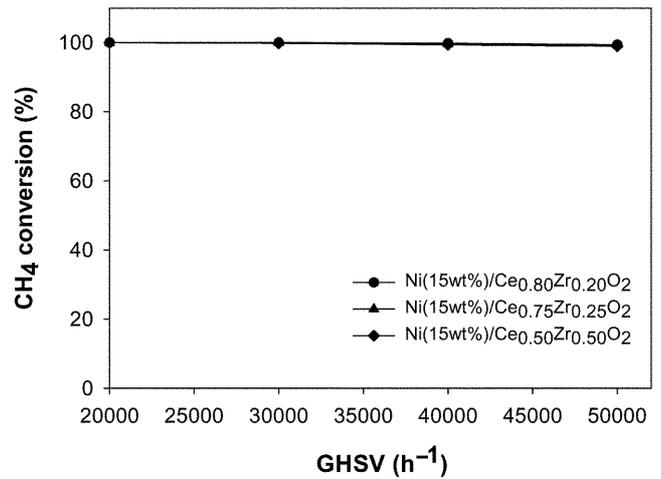


Fig. 8. GHSV dependence of CH₄ conversion over various catalysts for ATR (reaction conditions: Temperature=800 °C, S/C=2, O/C=0.5).

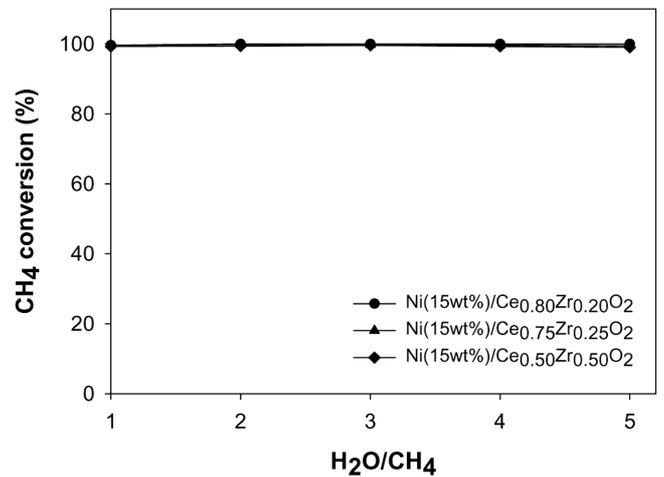


Fig. 9. H₂O/CH₄ ratio dependence of CH₄ conversion over various catalysts for the ATR (reaction conditions: Temperature=800 °C, GHSV=30,000 h⁻¹, O/C=0.5).

응온도 800 °C 그리고 GHSV=30,000 h⁻¹ 조건에서 O₂/CH₄ 비율을 0.5로 고정한 후 H₂O/CH₄의 비율은 1~5까지 변화시키면서 메탄의 자열개질 반응에서 Ni/CeO₂-ZrO₂ 촉매의 반응특성을 확인하였다. Fig. 9와 같이 반응온도 800 °C에서 모든 촉매에서 99% 이상의 CH₄ 전환율을 나타내며 지지체 조성과 O₂/CH₄ 비율에 따라 전환율은 차이를 보이지 않았다. 하지만 Fig. 10은 Ni(15 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매에 대하여 생성물의 조성을 나타낸 결과로 H₂O/CH₄의 비율이 증

Table 3. Temperature dependence of CH₄ conversion, H₂ yield and CO selectivity over various Ni catalyst amounts (reaction conditions: GHSV=30,000 h⁻¹, S:C:O=2:1:0.5)

Catalyst	Temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	H ₂ yield (mol of H ₂ /mol of CH ₄ reacted)	CO selectivity (%)
Ni(15wt%)/Ce _{0.80} Zr _{0.20} O ₂	800	99.99	2.53	52.01
	700	97.98	2.50	45.18
	600	90.58	2.27	34.72
Ni(10wt%)/Ce _{0.80} Zr _{0.20} O ₂	800	99.82	2.47	54.99
	700	97.82	2.48	46.06
	600	89.22	2.28	35.47
Ni(5wt%)/Ce _{0.80} Zr _{0.20} O ₂	800	62.91	1.25	40.73
	700	46.07	0.63	38.51
	600	25.43	0.12	25.71

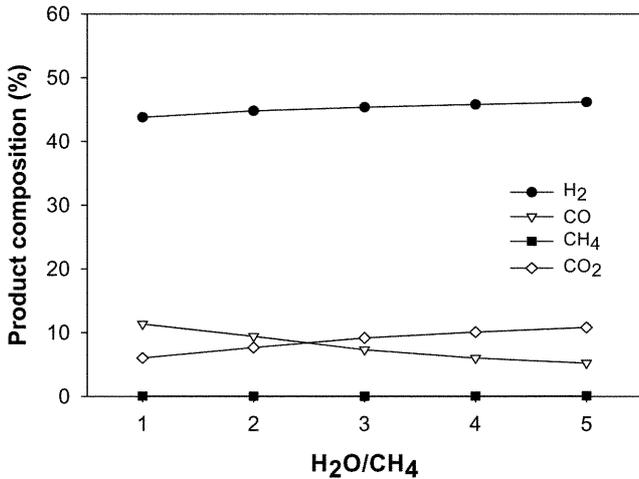


Fig. 10. H₂O/CH₄ ratio dependence of product composition over Ni (15 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ catalyst for the ATR (reaction conditions : Temperature=800 °C, GHSV=30,000 h⁻¹, O/C=0.5).

가할수록 H₂ 수율이 증가함을 알 수 있었다. 자열개질 반응은 수증기개질 반응과 부분산화 반응을 조합한 반응으로 수증기개질 반응은 CH₄ 1몰당 3몰의 H₂가 생성되며, 부분산화 반응은 CH₄ 1몰당 2몰의 H₂가 생성된다. 따라서 H₂O의 비율을 증가시키면 수증기개질 반응 쪽으로 반응이 보다 활발히 진행되고 수성가스 전환 반응도 증가하여 수소 수율이 증가하는 것으로 판단된다. 메탄의 자열개질 반응에 있어서 H₂O/CH₄의 비율은 CH₄ 전환율보다 H₂ 수율에 더 큰 변수가 됨을 확인할 수 있었다.

3-6. O₂/CH₄ 비율에 따른 영향

일반적으로 메탄의 자열개질 반응은 H₂O/CH₄의 비율보다 O₂/CH₄의 비율이 반응에 더 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 반응온도 800 °C 그리고 GHSV=30,000 h⁻¹ 조건에서 H₂O/CH₄ 비율을 2로 고정한 후 O₂/CH₄ 비율을 변화시키며 실험을 수행하였다. O₂/CH₄의 비는 0.2~0.7까지 변화시키며 실험을 진행하여 Fig. 11과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 모든 촉매활성 실험에서 O₂/CH₄의 비가 0.4보다 클 때 99% 이상의 CH₄ 전환율을 확인하였으며, 가장 활

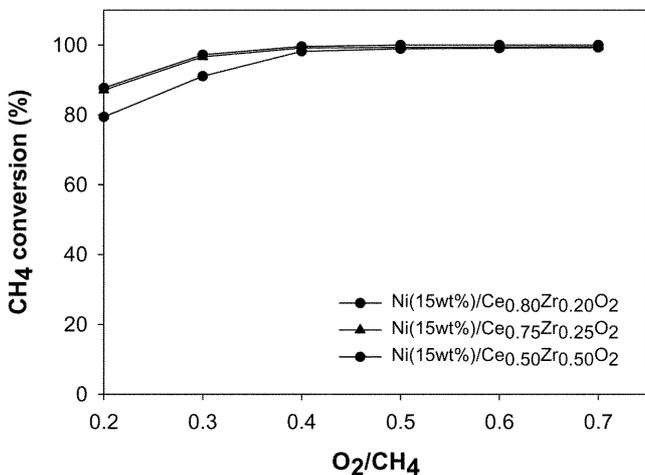


Fig. 11. O₂/CH₄ ratio dependence of product composition over various catalysts for the ATR (reaction conditions: Temperature=800 °C, GHSV=30,000 h⁻¹, S/C=2).

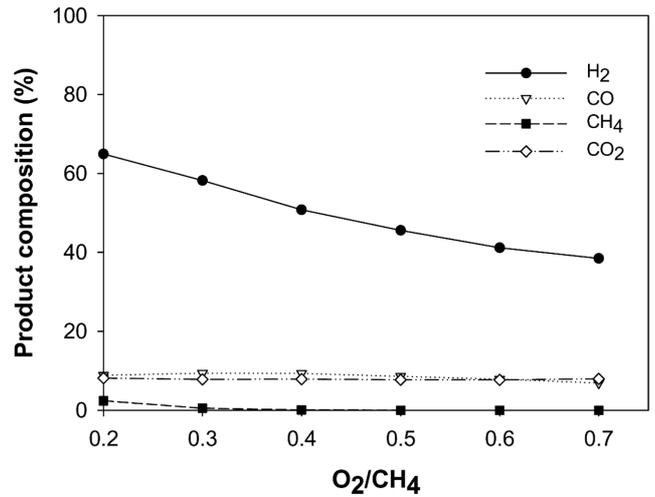


Fig. 12. O₂/CH₄ ratio dependence of product composition over Ni (15 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ catalyst for the ATR (reaction conditions: Temperature=800 °C, GHSV=30,000 h⁻¹, S/C=2).

성이 우수한 Ni(15 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매에 대하여 생성물의 조성을 확인해 본 결과 Fig. 12에 나타난 것과 같이 CH₄ 전환율과는 반대로 H₂ 수율은 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 부분산화 반응이 아닌 연소반응에 의한 영향으로 판단된다.

따라서 본 촉매 system은 온도 800 °C에서 H₂O/CH₄가 2일 경우 O₂/CH₄의 비를 0.4-0.6의 범위에서 운전할 때 높은 CH₄ 전환율과 H₂ 수율을 얻을 수 있을 것이다.

3-7. 장기 안정성

Ni(15 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂와 Ni(10 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 두 가지 촉매를 선정하여 장기 안정성 테스트를 수행하였다. 자열개질 반응에서 두 가지 촉매의 장기 안정성 테스트를 위하여 반응온도 800 °C에서 GHSV=30,000 h⁻¹, S/C/O=2/1/0.5로 설정하였다. 두 가지 촉매를 30시간 동안 반응시킨 결과 Fig. 13과 같은 CH₄ 전환율을 얻을 수 있었다. Ni(15 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매는 30시간이 지나도 99% 이상의 CH₄ 전환율을 보이는 반면 Ni(10 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매

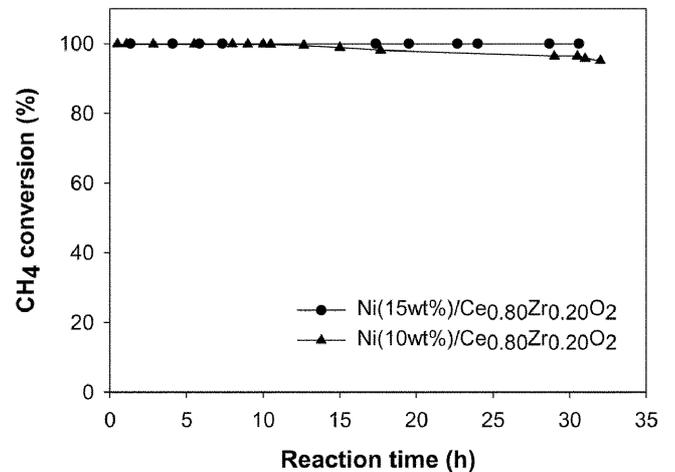


Fig. 13. Long term test for CH₄ conversion over various catalysts for the ATR (reaction conditions: Temperature=800 °C, GHSV=30,000 h⁻¹, S/C=2, O/C=0.5).

는 15시간이 지나면서 CH₄ 전환율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 고온에서 장시간 반응하였을 때 Ni(10 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매가 탄소 침적 및 소결현상(sintering)에 더 취약하기 때문인 것으로 판단된다. H₂ 수율 및 CO 선택도 또한 Ni(10 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매를 사용하였을 때 감소하는 것을 볼 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 메탄의 자열개질 반응에서 Ni 함량 및 담체가 촉매활성에 미치는 영향을 조사하였다. 제조된 촉매는 허니컴 구조의 금속모노리스 표면에 washcoating하였으며, 촉매의 제조 조건 및 반응온도, 반응물 유량, 반응물 비율 등의 조업조건에 따른 촉매활성을 확인하였다. CeO₂-ZrO₂의 혼합물인 Ce_xZr_(1-x)O₂를 담체를 사용하여 X=0.50, 0.75, 0.80 일 때 각각에 대하여 Ni 15 wt%를 담지하여 실험한 결과 CeO₂의 함량이 증가할수록, 온도가 증가할수록 높은 CH₄ 전환율을 나타냈다. 또한 Ni 함량을 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%로 Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 담체에 각각 담지시켜 촉매활성을 비교한 결과 Ni 함량이 증가할수록 높은 CH₄ 전환율을 나타냈다. 메탄의 자열개질 반응은 반응온도=800 °C, GHSV=30,000 h⁻¹ 이하, H₂O/CH₄의 비율 2, O₂/CH₄의 비율 0.5의 조건이 최적의 운전조건임을 확인하였다. 이 때 H₂O/CH₄의 비율이 증가할수록 H₂ 수율이 증가하였고, O₂/CH₄의 비율이 증가함에 따라 H₂ 수율은 감소하는 것을 알 수 있었다. 장기안정성 평가에서도 Ni(15 wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매가 30시간 이상 99% 이상의 CH₄ 전환율을 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 Ni의 함량이 15 wt% 일 때, CeO₂와 ZrO₂의 비율이 4:1 일 때 가장 우수한 촉매 활성을 보이고 있다.

감 사

이 논문은 2008년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

- Ahmed, S., Lee, S. H. D., Doss, E., Pereira, C., Colombo, D. and Krumpelt, M., "Fuel Cell Power Systems," Progress Report, 40-43 (2000).
- Ahmed, S. and Krumpelt, M., "Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**(4), 291-301(2001).
- Seshan, K. and Lercher, J. A., "Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues," *The Royal Society of Chemistry*, 16(1994).
- Armor, J. N., "The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂," *Appl. Catal. A : General*, **176**(2), 159-176(1999).
- Flytzani-Stephanopoulos, M. and Voecks, G. E., "Autothermal Reforming of Aliphatic and Aromatic Hydrocarbon Liquids," *Int. J. Hydrogen Energy*, **8**(7), 539-548(1983).
- Jens, R. R.-N., "Activity of Nickel Catalysts for Steam Reforming of Hydrocarbons," *J. Catal.*, **31**(2), 173-199(1973).
- Jens, R. R.-N., Jens, S. and Jens, K. N., "Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO₂ Reforming," *Adv. Catal.*, **47**, 65-139(2002).
- Borowiecki, T., Giecko, G. and Panczyk, M., "Effects of Small MoO₃ Additions on the Properties of Nickel Catalysts for the Steam Reforming of Hydrocarbons: II. Ni-Mo/Al₂O₃ Catalysts in Reforming, Hydrogenolysis and Cracking of n-Butane," *Appl. Catal. A: General*, **230**(1-2), 85-97(2002).
- Wang, Y. H. and Zang, J. C., "Hydrogen Production on Ni-Pd-Ce/Al₂O₃ Catalyst by Partial Oxidation and Steam Reforming of Hydrocarbons for Potential Application in Fuel Cells," *Fuel*, **84** (14-15), 1926-1932(2005).
- Xu, S. and Wang, X., "Highly Active and Coking resistant Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalyst for Partial Oxidation of Methane," *Fuel*, **84**(5), 563-567(2005).
- Wang, W., Stagg-Williams, S. M., Noronha, F. B., Mattos, L. V. and Passos, F. B., "Partial Oxidation and Combined Reforming of Methane on Ce-Promoted Catalysts," *Catal. Today*, **98**(4), 553-563(2004).
- Cheng, Z., Wu, Q., Li, J. and Zhu, Q., "Effects of Promoters and Preparation Procedures on Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Ni/Al₂O₃ Catalyst," *Catal. Today*, **30**(1-3), 147-155(1996).
- Suzuki, T., Iwanami, H.-I. and Yoshinari, T., "Steam Reforming of Kerosene on Ru/Al₂O₃ Catalyst to Yield Hydrogen," *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**(2), 119-126(2000).
- Cavallaro, S., Chiodo, V., Freni, S., Mondello, N. and Frusteri, F., "Performance of Rh/Al₂O₃ Catalyst in the Steam Reforming of Ethanol: H₂ Production for MCFC," *Appl. Catal. A : General*, **249**(1), 119-128(2003).
- Joelmir, A. C. D. and José, M. A., "Autothermal Reforming of Methane over Ni/γ-Al₂O₃ Catalyst: the Enhancement Effect of Small Quantities of Noble Metals," *J. Power Sources*, **130**(1-2), 106-110(2004).
- Chen, X., Tadd, A. R. and Schwank, J. W., "Carbon Deposited on Ni/Ce-Zr-O Isooctane Autothermal Reforming Catalysts," *J. Catal.*, **251**(2), 374-387(2007).
- Querino, P. S., Bispo, J. R. C. and Rangel, M. D. C., "The Effect of Cerium on the Properties of Pt/ZrO₂ Catalysts in the WGS," *Catal. Today*, **107-108**, 920-925(2005).
- Giroux, T., Hwang, S., Liu, Y., Ruettinger, W. and Shore, L., "Monolithic Structures as Alternatives to Particulate Catalysts for the Reforming of Hydrocarbons for Hydrogen Generation," *Appl. Catal. B: Environmental*, **56**(1-2), 95-110(2005).
- Damyanova, S., Perez, C. A., Schmal, M. and Bueno, J. M. C., "Characterization of Ceria-coated Alumina Carrier," *Appl. Catal. A: General*, **234**(1-2), 271-282(2002).
- Villegas, L., Guilhaume, N., Provendier, H., Daniel, C., Masset, F. and Mirodatos, C., "A Combined Thermodynamic/experimental Study for the Optimisation of Hydrogen Production by Catalytic Reforming of Isooctane," *Appl. Catal. A: General*, **281**(1-2), 75-83(2005).