

다공성 촉매 분리막을 이용한 수증기 개질 반응 특성 연구

홍성창[†] · 이상문

경기대학교 환경에너지시스템공학과
(2014년 2월 6일 접수, 2014년 2월 22일 심사, 2014년 3월 25일 채택)

A Study on the Reaction Characteristics of Steam Reforming Reaction over Catalyzed Porous Membrane

Sung Chang Hong[†] and Sang Moon Lee

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea
(Received February 6, 2014; Revised February 22, 2014; Accepted March 25, 2014)

본 연구에서는 Ni metal foam 플레이트의 수증기 개질반응 및 표면 특성을 조사하였다. 전처리를 통하여 Ni의 산화상태를 변화시킬 수 있었으며, 활성 site로서 표면에 노출된 metallic Ni 종은 수증기 개질 반응활성에 중요한 역할을 한다. 또한 Ni metal foam 플레이트의 기공제어 및 촉매 기능을 부여하기 위하여 Ni metal foam 플레이트와 Ni-YSZ 촉매를 혼합하여 다공성 촉매 분리막을 제조하였다. SEM 분석 결과 metal foam 플레이트의 기공을 제어할 수 있었으며, 표면에 Ni-YSZ 촉매는 고르게 잘 분포되어 있었다. Ni 기반 다공성 촉매 분리막은 공간속도에 상관없이 상용촉매와 유사한 수증기 개질 활성을 가진다.

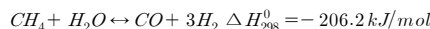
In this study, steam reforming reaction and surface characteristics of Ni metal foam plate were investigated. Valence state of Ni could be changed by pretreatment, and metallic Ni species exposed on surface as a active site play important role in steam reforming reaction. Porous catalytic membrane also was prepared by mixing of Ni metal foam plate and Ni-YSZ catalyst to control the pore size and assign the catalytic function in Ni metal foam plate. In SEM analysis results, Pore size of Ni metal foam plate could be controlled and Ni-YSZ catalyst well dispersed on surface. Ni based porous catalytic membrane had a similar steam reforming activity regardless of space velocity.

Keywords: metal foam, steam reforming, porous membrane, nickel.

1. 서 론

수소는 가스나 액체로 쉽게 저장, 수송할 수 있어 산업용 기초 소재에서부터 일반연료, 자동차, 비행기, 연료전지 등 현재의 에너지 시스템에 가장 적합한 에너지원으로 평가받고 있다[1]. 천연가스로부터 수소를 생산하기 위한 기술인 연료 개질 반응으로는 수증기 개질(Steam Reforming, SR), 부분산화(Partial Oxidation, POx) 그리고 자열개질(Autothermal Reforming, ATR)이 있으며, 각 기술은 개질반응에 필요한 반응열을 공급하는 방식의 차이, 초기 가동 및 부하변동에 따른 응답 특성, 수소생산효율에 있어서 차이점이 있다. 이 중 경제적, 기술적 측면의 이점으로 가장 주목받고 있는 기술은 수증기를 이용한 메탄의 개질이다[2-5]. 수증기 개질 기술은 타 반응에 비하여 반응속도가 상대적으로 낮지만 수소생산효율(70% 정도) 측면에서 가장 높고 경제

적이므로 발전용 혹은 연료전지를 위한 수소 생산기술로서 보편적으로 채택되고 있는 기술이라 할 수 있다. 천연가스 수증기 개질 반응의 주요 반응식은 아래와 같다.



현재 수증기 개질 반응에 가장 널리 사용되는 촉매는 Ni계 촉매와 귀금속계 촉매이다. 귀금속계 촉매는 우수한 활성과 높은 내구성을 보인다고 알려져 있으나 경제적 이유로 인하여 크게 주목받고 있지 못하다. 반면 Ni 계열 촉매는 가격 측면에서 매우 우수하며 성능도 일정수준 이상을 나타내므로 가장 널리 사용되고 있다. 이들 촉매는 모두 지지체로서 Al₂O₃, CeO₂, SiO₂, TiO₂ 등과 같은 세라믹을 사용한다 [6-8]. 최근 수증기 개질 반응에 분리막 반응기가 제안되어 오고 있다 [9-10]. 수소 분리막은 크게 치밀형과 다공형으로 구별된다. 구체적으로, 치밀형 분리막은 Pd 또는 Pd-alloy가 주된 성분으로 H₂ 이온의 전도 및 확산에 의해 분리가 진행되기 때문에 높은 선택도를 얻을 수 있는 반면 단위면적당 H₂의 투과량이 낮은 것이 특징이다. 이에 반해 다공성 분리막은 기공 크기에 따른 가스 확산에 의해 분리가 진행되므로 비교적 낮은 선택도와 높은 H₂ 투과량을 특징으로 한다. Lee 등[11]

[†] Corresponding Author: Kyonggi University, Department of Environmental Energy Systems Engineering, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 442-760, Korea
Tel: +82-31-249-9743 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

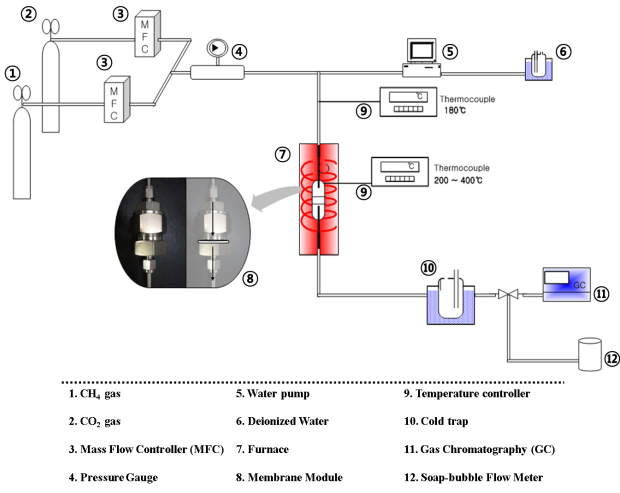


Figure 1. Schematic diagram of experimental equipment.

에 따르면 치밀형 분리막이 적용된 분리막 반응기 시스템보다는 다공성 분리막이 반응기에 적용될 경우 보다 큰 활성 증진을 달성할 수 있다. 특히, H₂/N₂ 선택도가 3에 가까운(투과량이 1.3 × 10⁻³ mol/m² sec Pa일 경우) 매크로 포러스한 특성을 보이는 분리막이 적용되었을 때 성능 향상이 가장 월등하였다. 이는 분리막 반응기에서는 분리막의 선택도보다는 투과량이 더욱 중요한 인자임을 의미한다. 반응/분리에 적용되는 멤브레인은 dense한 형태보다는 porous한 형태가 더 유리하다고 보고되고 있다. 이는 수소를 투과시키는 분리막 성능 중 하나인 flux의 차이에 기인한 것인데, dense 멤브레인 보다 porous 멤브레인의 경우 수백 배 이상의 flux를 보이기 때문이다. 분리막 반응기는 반응을 진행시킬 수 있는 촉매와 이러한 촉매 반응에 의한 생성물을 선택적으로 분리할 수 있는 분리막이 동시에 존재하여 반응의 속도를 향상시킬 수 있는 시스템을 의미한다. 이때, 생성물을 선택적으로 분리하는 속도가 빠를수록 대상 반응에 대한 촉매의 활성이 우수할수록 반응기 전체의 효율 향상 폭은 크며, 이러한 원리에 의해 반응의 열역학적 평형 이상의 전환율을 획득할 수도 있다. 상술한 메탄 개질 반응의 생성물은 모두 H₂와 CO이다. 따라서 생성물인 H₂ 또는 CO를 반응물인 CH₄, CO₂ 그리고 H₂O보다 선택적으로 투과시킬 수 있는 분리막이 동시에 적용될 수 있다면 현재의 촉매 반응기 시스템의 성능을 보다 향상시킬 수 있다. 또한 일반적 촉매반응기보다 훨씬 콤팩트하게 설계될 수 있어 경제적인 이점도 가질 수 있는 특징이 있다. Kim 등 [12]의 연구결과에 따르면 다공성 분리막 제조를 위하여 Ni metal에 소결억제 물질로 YSZ를 함량별로 첨가하여 분리막의 기공구조를 제어하였으며 이러한 다공성 분리막은 reformig 반응에 적용 가능함을 제시하였다. 또한 현재까지 다양한 반응들에 Ni-metal foam 소재를 담체로 한 연구가 활발히 진행되고 있다[13-15]. 이러한 Ni-metal foam 소재는 Ni metal을 기본물질로 하여 제조된 소재로서 기공 및 표면특성, 그리고 조성이 자유롭게 제어될 수 있으며, 열전달 능력도 매우 우수한 장점이 있다. 이러한 metal foam 소재는 유연한 응용성으로 다양한 분야에서 적용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 수증기개질 반응에 있어 Ni-based metal foam 소재와 촉매소재의 혼합을 통한 metal foam 소재의 촉매화 연구와 이에 대한 다공성 촉매 분리막의 표면 특성 및 활성에 대한 연구를 수행하여 수증기 개질 시스템 내 metal foam 소재의 적용성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

수증기 개질 촉매로 적용하기 위하여 Ni-metal foam 자체 개수를 6~8개 및 두께를 1~3 mm로 압축한 Ni-metal foam 플레이트를 이용하였다. 수증기 개질 촉매 분말은 Ni (Sigma-Aldrich, <5 micro under)과 YSZ (Sigma-Aldrich, <10 nm)를 혼합하여 제조 하였다. YSZ는 Ni 무게 기준 0.5 wt%로 제조하였으며, 볼 밀링을 통하여 혼합하였다[12]. 또한 압축된 metal foam 플레이트를 이용하여 수증기 개질 촉매 분말과 혼합, 압축하여 다공성 분리막을 제조하였다. Metal foam 플레이트를 2개 사용하였으며, Ni-YSZ 촉매 분말 0.5 g과 2.5 g을 혼합하여 15.78 MPa 이상의 충분한 압력으로 가압한 후 950 °C에서 2 h 열처리하여 제조하였다.

본 연구에 사용된 상용촉매는 수증기 개질반응의 대조군으로 널리 사용되는 Ni-CaAl₂O₄의 형태의 ICI 57-4 (NiO on a calcium aluminate 세라믹 담체)를 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

수증기 개질 실험 장치는 Figure 1에 나타난 바와 같이 일반적인 고정층 촉매반응기가 아닌 원형의 metal foam 소재가 충전될 수 있도록 제작된 성능테스트 장비이다. 메탄과 액체 상태의 물은 물비로 3인 조건으로 주입되었고, 장시간 내구성 실험은 메탄과 액체 상태의 물의 물비가 1인 조건에서 실험을 수행하였다. 반응기 내로 주입된 총유량은 30 ~ 440 cc/min으로 하여 공간속도 3800 ~ 156622 h⁻¹으로 운전하였으며 반응기 라인 전체에 걸쳐 SUS로 제작되었다. 개질반응에 필요한 수증기는 액체 물을 펌프를 통하여 주입하여 수증기 발생기를 거쳐 고온(400 °C)의 수증기로 공급하였다. 메탄은 Mass Flow Controller (MFC, MKS Co.)를 통하여 주입되었으며, 반응 후 잔여 반응물과 생성물은 TCD를 사용한 GC (6890, HP)를 통하여 분석되었다. 반응의 평형은 Aspen Plus를 통하여 계산되었다.

2.3. XRD, SEM 분석

샘플의 결정구조는 PANalytical Co.의 X'Pert PRO MRD에 의하여 분석하였다. Radiation source로는 Cu Kα (λ = 1.5056 Å)가 사용되었으며, X-ray generator는 30 kW이고 2θ는 10 ~ 90 °의 범위에서 6 °/min의 주사속도에 의하여 측정하였다. 샘플의 표면 특성 및 이미지 분석은 JEOL Co.의 JSM-6500F에 의하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Metal foam 플레이트의 수증기 개질 반응 특성

수증기 개질 반응에서 metal foam 플레이트의 직접 촉매화를 조사하기 위하여 metal foam 8개를 1 mm로 압축한 플레이트와 상용촉매인 ICI 57-4 촉매를 이용하여 수증기 개질 반응을 비교 조사하였다. 실험 조건은 반응온도 650~800 °C에서 S/C ratio 3 조건에서 공간속도를 31,304 ~ 156,622 h⁻¹로 변화시키면서 수증기 개질 실험을 수행하여 메탄 전환율을 Figure 2에 나타내었다. 그 결과 상용촉매인 ICI 57-4 촉매의 경우는 공간속도가 낮아짐에 따라 활성이 증가되는 것을 확인하였으며, 800 °C에서 80%의 메탄 전환율을 나타내었다. 하지만 metal foam 8개를 1 mm로 압축한 플레이트의 경우는 공간속도가 낮아짐에도 불구하고 공간속도에 따른 활성변화는 나타나지 않았으며, 800

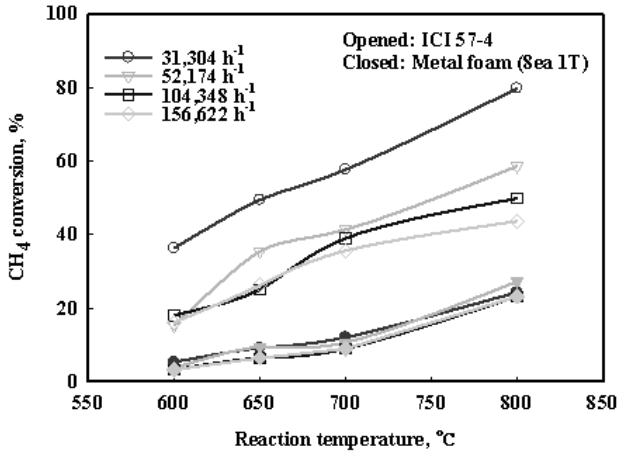


Figure 2. The methane conversion on steam reforming over metal foam plate and commercial catalyst (condition: S/C=3, Temp=800 °C and GHSV of 31,304 ~ 156,622 h⁻¹).

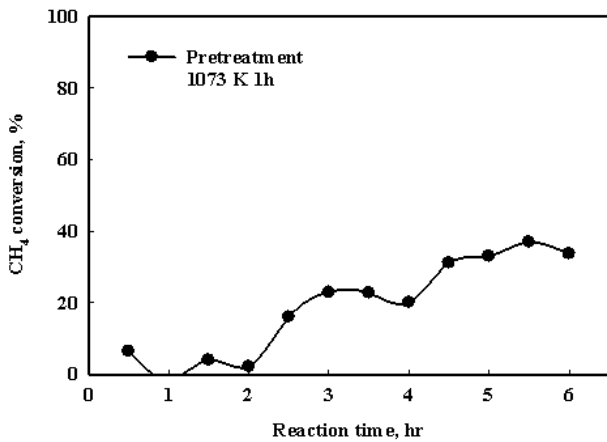


Figure 3. The effect of pretreatment of metal foam plate for methane conversion on steam reforming (condition: S/C=3, Temp=800 °C and GHSV of 31,304h⁻¹).

°C에서 27%의 저조한 메탄 전환율을 나타내었다. Ni 계열 촉매가 수증기 개질 반응에 가장 활발히 사용되며 연구되고 있지만 본 연구에 사용된 metal foam 플레이트의 경우도 주 물질이 Ni임을 감안할 때 성능은 저조한 편이다. 이러한 Ni metal foam 플레이트의 낮은 성능을 가지는 이유를 확인하기 위하여 전처리 시간에 따른 영향을 살펴보았다. 800 °C에서 1 h 수소를 이용하여 전처리한 metal foam 플레이트의 반응시간에 따른 메탄 전환율을 Figure 3에 나타내었다. 실험조건은 공간속도 31304 h⁻¹, 반응온도 800 °C에서 수행하였다. 그 결과 반응 초기에는 아무런 활성을 나타내지 않았지만 4 h가 지난 후 반응 활성이 30% 이상 증진됨을 확인하였다. 이러한 metal foam 플레이트는 반응에 노출되어 안정화되기까지 시간이 걸리는 것을 알 수 있으며, 이러한 활성의 안정성에 영향을 미치는 인자가 전처리 조건에 영향을 받을 수 있다고 판단된다. 따라서 공간속도 31304 h⁻¹, 반응온도 800 °C에서 metal foam 플레이트의 수소 전처리 온도와 시간을 달리하여 활성의 안정성을 확인하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 그 결과 800 °C에서 수소를 이용한 환원시간을 4 h로 처리한 metal foam 플레이트의 메탄 전환율은 반응 초기에 30%의 메탄 전환율을 나타냈으며, 전처리 시간에 큰 영향을 받음을 알 수 있다. 또한 950 °C에서

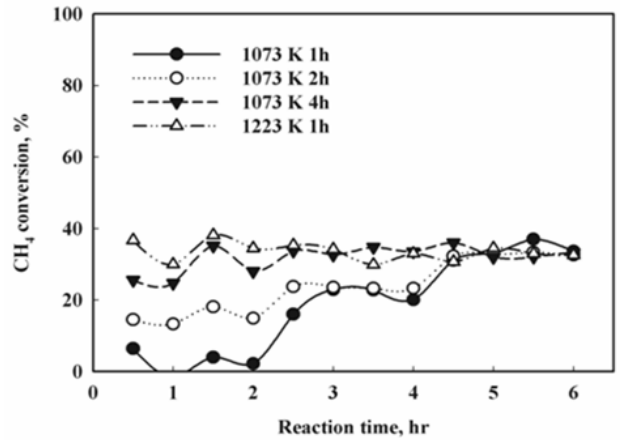


Figure 4. Effect of the pretreatment conditions on steam reforming reaction using metal foam plate (condition: S/C=3, Temp=800 °C and GHSV of 31,304h⁻¹).

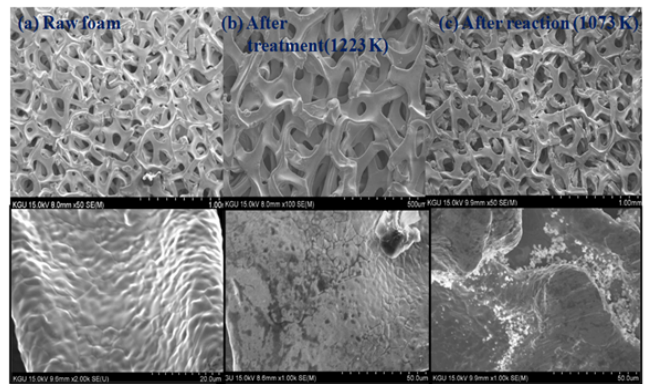


Figure 5. SEM images of metal foam plate with after pretreatment and reaction.

수소를 이용한 환원시간을 1 h로만 처리한 metal foam 플레이트의 메탄 전환율은 반응 초기에 40%를 나타냈으며, 반응이 시작하고 바로 안정화됨을 확인하였다. metal foam 플레이트를 이용한 수증기 개질 반응에서 수소를 이용한 metal foam 플레이트의 전처리는 매우 중요하며, 전처리 시간에도 영향을 받지만 950 °C의 높은 전처리 온도가 더 큰 영향을 받음을 알 수 있다. metal foam 플레이트의 제조는 1000 °C의 고온에서 공기를 이용하여 제조되며, 이는 표면에 대부분 Ni oxide로 존재함을 짐작할 수 있다. 본 연구 결과 대부분 Ni oxide로 존재하는 metal foam 플레이트는 수소를 이용한 환원분위기의 전처리를 통하여 활성이 매우 증진됨을 확인하였으며, 이러한 활성의 안정성에 영향을 미치는 인자가 Ni의 표면 산화상태의 안정성과 큰 연관성을 가짐을 알 수 있다.

Ni의 표면 산화상태의 안정성과 활성의 안정성이 상관관계가 있음을 확인하였으며, 이러한 Ni의 표면 상태를 좀 더 자세히 확인하기 위하여 전처리를 수행하지 않은 raw metal foam 플레이트와 950 °C에 1 h 전처리한 metal foam 플레이트 및 800 °C에서 수증기 개질 반응을 진행한 실험 후 플레이트에 대하여 XRD 분석을 수행하였다. Figure 5에 나타난 것과 같이 raw metal foam 플레이트 결정 구조는 43° 부근에서 NiO(111) 및 Ni₂O₃(100)의 구조로 결정이 잘 발달되어 있으며, 산화물 형태로만 존재하고 있다. 이러한 metal foam 플레이트를 950 °C에 1 h 전처리한 결과 42.65° 부근에서 Ni⁰(002)의 metallic 구조로 이

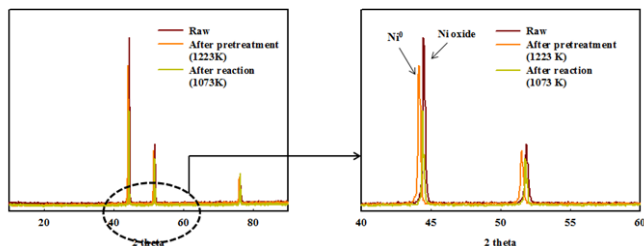


Figure 6. XRD pattern of metal foam plate with after pretreatment and reaction.

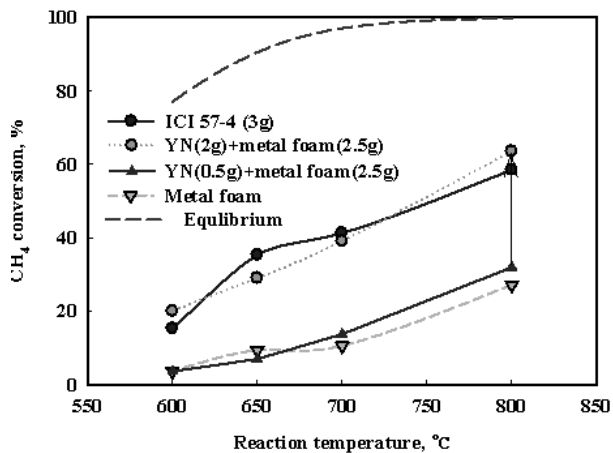


Figure 7. CH₄ conversion on steam reforming reaction using metal foam plate with addition of Ni-YSZ catalyst.

루어져 있음을 확인하였으며, 환원처리를 통하여 표면 Ni의 산화상태가 완전히 바뀌어짐을 알 수 있다. 800 °C에서의 수증기 개질 반응 후의 metal foam 플레이트의 Ni 구조는 metallic 구조로 유지되지 않고 Ni oxide 구조로 결정구조가 변해 있음을 알 수 있다, 또한 수증기 개질 반응 후의 metal foam 플레이트의 XRD 분석결과, Ni 결정 peak는 raw metal foam 플레이트보다 상당히 줄어들음을 확인할 수 있는데 이는 수소의 환원처리 후 수증기 개질반응을 거치면서 표면의 잘 발달된 Ni의 구조가 일부 무개재했다고 판단된다. XRD 분석 이외에도 표면을 좀 더 자세히 관찰하기 위하여 위 샘플에 대하여 SEM 분석을 수행하여 Figure 6에 나타내었다. 그 결과 반응하기 전 raw metal foam 플레이트의 표면은 매끈하게 나타났으며, 이는 metal foam을 제조할 때 고온에서의 산소분위기로 소성하여 Ni oxide 형태로 결정이 잘 발달되어 있다고 판단된다. 하지만 950 °C에 1 h 전처리한 metal foam 플레이트의 SEM 분석 결과 매끈한 Ni 표면 구조는 확인할 수 없었으며, 부분적으로 균열이 발생되어 있음을 확인하였다. 이는 Ni oxide 구조에서 Ni metallic 구조로 Ni의 산화도가 바뀌면서 표면 Ni 결정이 변하였다고 판단된다. 수증기 개질 반응 후의 metal foam 플레이트의 Ni 표면은 매끈하기 보다는 작은 입자모양으로 표면이 바뀌어 있음을 알 수 있다. XRD 및 SEM 분석 결과 수증기 개질 반응활성이 나타나기 위해서는 표면의 Ni 산화상태 및 결정 구조가 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 이러한 metal foam 플레이트 표면의 Ni 형태는 산소분위기에서의 고온 열처리로 인한 매끈한 Ni oxide 형태보다는 전처리를 통하여 Ni oxide가 Ni⁰ 중으로 환원되면서 결정이 깨져 표면에 Ni⁰ 종이 많이 노출되었을 때 수증기 개질 반응에 유리하게 작용한다.

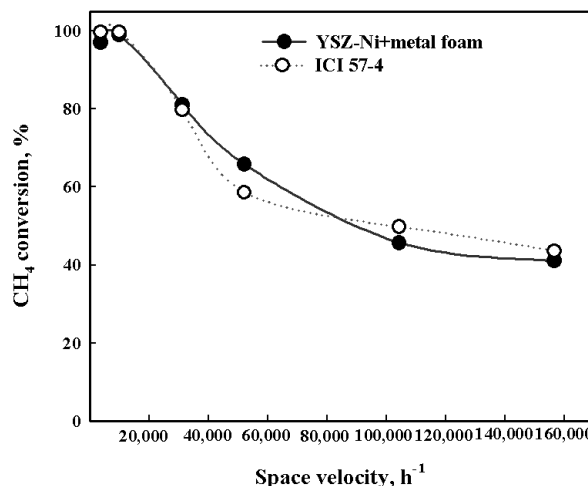


Figure 8. The effect of the space velocity of CH₄ conversion on steam reforming reaction using metal foam plate with addition of Ni-YSZ catalyst and commercial catalysts.

3.2. Metal foam 플레이트 기반 Ni 다공성 촉매 분리막의 수증기 개질 반응 특성

앞선 연구 결과 20% 이하의 활성을 가지는 metal foam 자체를 압축하여 플레이트로 제조한 결과 Ni metal foam 플레이트 자체의 수증기 개질시 메탄의 전환율은 30%의 활성을 보이며 일부 증진됨을 확인하였다. 하지만 수증기 개질 촉매로 적용하기에는 매우 저조한 메탄 전환율이므로 Ni 플레이트 자체를 수증기 개질 반응에 적용하기는 힘든 실정이다. 따라서 강도 및 열전달이 우수하고 30%의 메탄 전환율을 가지는 Ni foam 플레이트를 담체로서 적용한다면, 일반적인 수증기 개질 촉매보다 성능이 우수하고 열전달 및 강도 측면에서 새로운 수증기 개질 촉매를 개발 및 적용을 기대할 수 있다. 따라서 Ni metal foam 플레이트의 담체로 적용하기 위하여 수증기 개질용 Ni-YSZ 촉매와 혼합하여 단순 촉매가 아닌 촉매 기능이 부여된 catalytic membrane를 제조하였다. 니켈 분말 자체만 900 °C 이상 열처리시 극심한 Ni의 sintering으로 모든 기공을 막는다고 알려져 있다. 이러한 이유는 YSZ의 녹는점이 2600 °C로 매우 높기 때문에 Ni과 같이 혼합이 될 때 Ni의 sintering을 막고 기공을 잘 유지시킬 수 있다 [12]. 따라서 metal foam 플레이트에 Ni-YSZ 촉매를 0.5 g, 2 g씩 각각 혼합하여 분리막을 제조하였으며, 상용촉매인 ICI 57-4 촉매와 metal foam 플레이트 자체를 이용하여 수증기 개질 반응활성을 비교하였다. 실험 조건은 600 ~ 800 °C의 온도 범위에서 공간속도 52174 h⁻¹, S/C 3에서 수행하였다. Figure 7에 나타난 바와 같이 metal foam 플레이트에 Ni-YSZ 촉매를 0.5 g 혼합하였을 경우 metal foam 플레이트 자체의 활성과 비슷하거나 일부 증진됨을 알 수 있으며, metal foam 플레이트에 Ni-YSZ 촉매를 0.5 g 혼합하였을 경우 공간속도가 매우 높음에도 불구하고 800 °C에서 60%의 전환율을 나타내었으며, 상용촉매보다 성능이 증진되었음을 확인하였다. 이러한 Ni metal foam 플레이트와 Ni-YSZ 촉매를 혼합한 다공성 촉매 분리막의 공간속도에 따른 수증기 개질 활성을 조사하기 위하여 상용촉매인 ICI 57-4 촉매와 수증기 개질 반응을 비교 조사하였다. 실험 조건은 반응온도 650 ~ 800 °C에서 S/C ratio 3 조건에서 공간속도를 3800 ~ 156622 h⁻¹로 변화시키면서 수증기 개질 실험을 수행하여 메탄 전환율을 Figure 8에 나타내었다. 그 결과 모든 공간속도에서 상용촉매와 매우 유사하거나 성

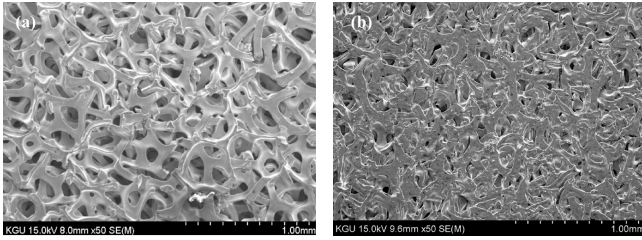


Figure 9. SEM images of the Ni-YSZ and Ni-YSZ + metal foam membranes. (a) Metal foam plate (1 mm 8ea) (b) Metal foam plate (1 mm 8ea) with addition of Ni-YSZ catalyst.

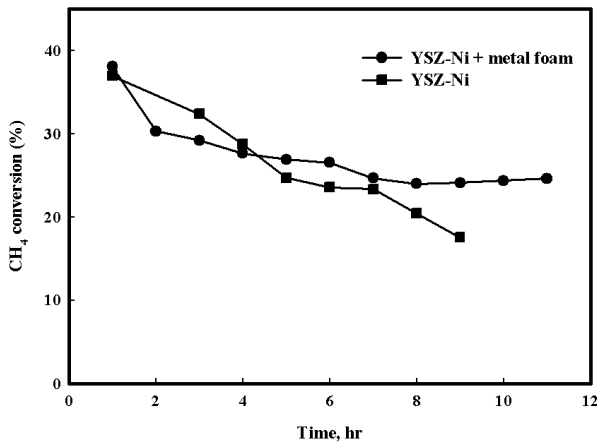


Figure 10. CH₄ conversion with time on the stream over Ni-YSZ and Ni-YSZ + metal foam membranes in steam reforming reaction (condition: S/C=1, Temp=650 °C and GHSV of 3800 h⁻¹).

능이 일부 증진됨을 확인하였다. 공간속도 3800 h⁻¹에서는 800 °C에서 100%에 가까운 메탄 전환율을 보이며, 공간속도가 높아짐에 따라 두 샘플 모두 활성이 감소함을 확인하였다. 높은 공간속도에 상관없이 Ni metal foam 플레이트와 Ni-YSZ 촉매를 혼합한 다공성 촉매 분리막의 수증기 개질 활성은 상용촉매인 ICI 57-4 촉매와 비슷한 활성을 가짐을 확인하였다. Metal foam 플레이트 자체와 metal foam 플레이트에 Ni-YSZ 촉매를 혼합한 다공성 분리막의 표면 특성 조사하기 위하여 SEM 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. Metal foam 플레이트 자체의 표면은 기공이 매우 큼을 확인하였으며, 분리막 기능을 가지지 않음을 예상할 수 있다. 하지만 이러한 기공이 큰 metal foam 플레이트에 촉매를 혼합함으로써 기공이 다수 줄어든 다공성 구조로 이루어짐을 확인하였다. 이러한 Ni-YSZ 촉매와 metal foam 플레이트가 혼합이 될 때 높은 열처리에도 Ni의 sintering 현상은 발생되지 않았으며, metal foam 플레이트 표면에 고분산되어 수증기 개질 반응 활성점으로 잘 작용할 수 있음을 확인하였다. 또한 Ni metal foam 플레이트와 Ni-YSZ 촉매를 혼합한 다공성 촉매 분리막과 Ni-YSZ 촉매 3 g으로 제조한 다공성 촉매 분리막의 내구성 비교를 위하여 극심한 조건에서 수증기 개질활성 실험을 수행하였다. 실험 조건은 반응온도 650 °C, S/C ratio 1, 공간속도 3800 h⁻¹의 극심한 조건에서 수증기 개질 실험을 수행하여 메탄 전환율을 Figure 8에 나타내었다. 그 결과 초기 활성은 두 분리막 38%로 유사한 메탄 전환율을 가지지만 9 h 후 Ni-YSZ 촉매 분리막의 메탄 전환율은 17%로 매우 저조함을 확인하였다. Ni metal foam 플레이트와 Ni-YSZ 촉매를 혼합한 다공성 촉

매 분리막의 경우 초기 활성은 Ni-YSZ 촉매 분리막보다 급격하게 저하되지만 10 h가 지나도 25%의 메탄 전환율을 유지함을 확인하였다. Ni metal foam 플레이트와 Ni-YSZ 촉매를 혼합한 다공성 촉매 분리막의 내구성이 우수함을 확인하였다. Ni metal foam 플레이트첨가에 따라 내구성이 일부 증진되는 원인 및 탄소 침적 특성에 대한 고찰은 향후 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구 결과 Ni metal foam 플레이트 자체의 활성이 약 30% 정도를 나타내며, metal foam 플레이트의 Ni 산화상태 및 기공 크기는 활성에 매우 중요하게 작용함을 확인하였다. 전처리를 통하여 Ni의 산화상태를 변화시킬 수 있었으며, 이러한 전처리를 통하여 표면에 노출된 Ni의 metallic 종은 수증기 개질 활성의 안정성을 증진시킬 수 있었다. Metal foam 플레이트와 Ni-YSZ 촉매를 혼합 하였을 시 높은 공간속도 (52174 h⁻¹)에도 불구하고 800 °C에서 60%의 메탄 전환율을 나타내며, 상용촉매에 비해 더욱 우수한 활성을 가진다. Ni-YSZ 촉매는 metal foam 플레이트의 기공을 제어할 뿐 아니라 metal foam 플레이트 표면에 고분산되어 수증기 개질 반응 활성 site로 작용한다. 따라서 일부 활성을 가지는 metal foam 플레이트를 Ni-YSZ 촉매를 혼합하여 다공성 촉매 분리막을 제조하였으며, 높은 공간속도에서 수증기 개질 반응에 우수한 활성을 가지며 내구성도 일부 증진시킬 수 있었다.

감 사

본 연구는 2013학년도 경기대학교 학술연구비(신진연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. S. J. Jung, Green Energy and Environmental Catalyst, 299nd ed., 517-519, Jipmoon Press, Seoul Korea (2010).
2. D. Chen, R. Lodeng, H. Svendsen, and A. Holmen, Hierarchical multiscale modeling of methane steam reforming reactions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 2600-2612 (2011).
3. X. L. Zhai, Y. H. Cheng, Z. T. Zhang, Y. Jin, and Y. Cheng, Steam reforming of methane over Ni catalyst in micro-channel reactor, *Int. J. Hydrogen Energy.*, **36**, 7105-7113 (2011).
4. J. R. Rostrup-Nielsen, New aspects of syngas production and use, *Catal. Today.*, **63**, 159-164 (2000).
5. C. J. Liu, J. Y. Ye, J. J. Jiang, and Y. X. Pan, Progresses in the Preparation of Coke Resistant Ni-based Catalyst for Steam and CO₂ Reforming of Methane, *Chem. Cat. Chem.*, **3**, 529-541 (2011).
6. T. Kimura, T. Miyazawa, J. Nishikawa, S. Kado, K. Okumura, T. Miyao, S. Naito, K. Kunimori, and K. Tomishige, Development of Ni catalysts for tar removal by steam gasification of biomass, *Appl. Catal. B.*, **68**, 160-170 (2006).
7. R. Coll, J. Salvadó, X. Farriol, and D. Montané, Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation, *Fuel Process. Technol.*, **74**, 19-31 (2001).
8. C. Wu and P. T. Williams, Nickel-based catalysts for tar reduction in biomass gasification, *Biofuels*, **2**, 451-464 (2011).
9. S. K. Ryi, J. S. Park, D. K. Kim, T. H. Kim, and S. H. Kim,

- Methane steam reforming with a novel catalytic nickel membrane for effective hydrogen production, *J. Membr. Sci.*, **339**, 189-194 (2009).
10. C. Y. Yu, B. K. Sea, D. W. Lee, S. J. Park, K. Y. Lee, and K. H. Lee, Effect of nickel deposition on hydrogen permeation behavior of mesoporous γ -alumina composite membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, **319**, 470-476 (2008).
 11. D. W. Lee, S. J. Park, C. Y. Yu, S. K. Ihm, and K. H. Lee, Study on methanol reforming - inorganic membrane reactors combined with water - gas shift reaction and relationship between membrane performance and methanol conversion, *J. Membr. Sci.*, **316**, 63-72 (2008).
 12. S. S. Kim, H. H. Lee, and S. C. Hong, Pore control using the nano structured powders on the fabrication of porous membrane and its application, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 5564-5570 (2012).
 13. J. Pu, Y. Tong, S. Wang, E. Sheng, and Z. Wang, Nickel - cobalt hydroxide nanosheets arrays on Ni foam for pseudocapacitor applications, *J. Power Sources.*, **250**, 250-256 (2014).
 14. J. Xiong, X. Dong, Y. Dong, X. Hao, and S. Hampshire, Dual-production of nickel foam supported carbon nanotubes and hydrogen by methane catalytic decomposition, *Int. J. Hydrogen Energy.*, **37**, 12307-12316 (2012).
 15. Y. Li, L. Zhu, K. Yan, J. Zheng, B. H. Chen, and W. Wang, A novel modification method for nickel foam support and synthesis of a metal-supported hierarchical monolithic Ni@Pd catalyst for benzene hydrogenation, *J. Chem. Eng.*, **226**, 166-175 (2013).