

Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매를 이용한 톨루엔 수증기 개질

오건웅¹ · 박서윤² · 이재구³ · 윤상준^{1,3†}

¹과학기술연합대학원대학교 신에너지기술, ²충북대학교 환경공학과, ³한국에너지기술연구원 기후변화연구본부

Steam Reforming of Toluene over Ni/Ru-K/Al₂O₃ Catalyst

KUN WOONG OH¹, SEO YOON PARK², JAE GOO LEE³, SANG JUN YOON^{1,3†}

¹Advanced Energy Technology, University of Science and Technology, Daejeon, Republic of Korea

²Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Republic of Korea

³Climate Change Research Division, Korea Institute of Energy Research, Daejeon, Republic of Korea

Abstract >> The catalytic steam reforming of toluene, a major component of biomass tar, was studied using several catalysts at various temperatures 400-800°C, kind of metal, and metal loading content. Ru and K promoted Ni-base catalyst were prepared, and used for steam reforming of toluene with steam/toluene molar ratio of 25. Concentration of toluene in reactant flow is 30 g/Nm³ that is usual content of tar from biomass gasifier. The result from experiments showed that H₂ content in product gas and toluene conversion increased with temperature. Where in high temperature range, CO and CO₂ content in product gas were affected mainly by Boudouard reaction. Ni/Ru-K (3wt%)/Al₂O₃ catalyst showed best performance on steam reforming of toluene than used catalysts in this study at whole temperature. Catalysts have been characterized by XRD, TG. XRD analysis displayed that Ni particle size on Ni/Ru-K (3wt%)/Al₂O₃ catalyst was 29.4nm. Activation energy of Ni/Ru-K (3wt%)/Al₂O₃ catalyst was calculated 36.8kJ/mol by Arrhenius plot.

Key words : Steam reforming(수증기 개질), Toluene(톨루엔), Biomass tar(바이오매스 타르), Gasification(가스화), Syngas(합성가스)

1. 서 론

지구 온난화와 유가 상승 등으로 인해 기존의 화석연료에 대한 의존도를 줄이려는 노력은 계속되고 있다¹⁾. 이러한 노력 중 하나로 온실가스를 줄이고 에너지원의 다양성을 늘리고자 신재생에너지에 대한 연구가 지속되고 있으며, 특히 신재생에너지 중의 하나인 바이오매스는 지역에 편중적이지 않고 성장기

간 동안 CO₂를 소비하므로 화석연료를 대체할 에너지원으로 주목받고 있다^{2,3)}.

가스화는 이러한 바이오매스를 원료로 사용하는 유용한 방법 중 하나로^{4,6)}, 열에너지 사용은 물론 부분산화를 통하여 합성가스 생성, 전력생산 및 여러 화학 물질의 합성 등 다양한 분야에 적용할 수 있다⁷⁻⁹⁾.

바이오매스의 가스화 시 합성가스와 함께 탄화수소로 이루어진 타르가 생성되며 이는 엔진이나 파이프 등에 부착되어 공정에 심각한 문제를 일으킨다¹⁰⁾. 따라서 타르를 제거하기 위한 방법이 연구되어 왔으며 그 중 촉매를 이용한 수증기 개질은 타르 제거와

† Corresponding author : yoonsj@kier.re.kr

[접수일 : 2014.09.30 수정일 : 2014.10.15 게재확정일 : 2014.10.31]

Copyright © 2014 KHNES

함께 H₂와 CO를 생산할 수 있는 장점이 있어 주목받고 있다¹¹⁾.

수증기 개질을 위한 촉매로 Ru, Pt와 같은 귀금속 촉매, Ni-base 촉매 등이 사용되었으며¹²⁾ olivine, dolomite 등의 광물도 타르 수증기 개질에 효과가 있는 것으로 알려져 있다^{4,11)}. 메탄이나 나프타 등의 탄화수소 수증기 개질에 쓰이는 Ru, Pt 등 귀금속은 타르 수증기 개질에서도 높은 활성을 보이며 탄소 침적에도 강한 저항성을 보인다^{9,13)}. 그러나 높은 비용은 공정 적용에 경제적인 문제가 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 귀금속의 함량을 낮추어 비용을 감소시키고 Mg, K 등 촉진제를 첨가하면 촉매의 활성과 내구성이 향상된다⁹⁾.

Co, Fe와 더불어 탄화수소 수증기 개질에 많이 사용되는 Ni는 높은 활성과 Ru, Pt 등의 귀금속에 비해 상대적으로 적은 비용이 요구되어 촉매로써 유용하다^{1,7,12)}. 그러나 Tammann temperature¹²⁾ 이상에서는 Ni 입자가 소결되어 활성이 저하되며 반응이 진행될수록 탄소 침적(coking)이 발생하여 활성 저하 및 촉매의 흐름이 막히는 현상이 일어나게 된다^{12,14)}. 따라서 소결 및 탄소 침적을 해결하기 위해 첨가되는 촉진제와 촉매의 구조에 대한 연구가 진행되어왔다. Na^{9,15)}와 같은 알칼리 금속, Ca, Sr과 같은 알칼리 토 금속^{2,9,16)}이 촉진제로 효과 있는 것으로 알려져 있으며, La과 란탄족의 Ce는 촉매 구조 내 산소의 이동과 저장을 도와 활성과 탄소 침적 저항성을 향상시킨다^{1,7)}.

촉매의 지지체에 대한 연구도 진행되어 함침법에서는 α -, γ -Al₂O₃ 등이 사용되며, α -Al₂O₃이 γ -Al₂O₃에 비해 상대적으로 비표면적이 작으나 고온에서 안정성이 좋아, 타르 수증기 개질에 적합한 것으로 알려진다¹⁷⁾.

본 연구에서는 바이오매스 타르의 주요 구성 물질 중 하나인 톨루엔을 모사타르로 사용하여 수증기 개질을 수행하였다. 톨루엔의 농도는 바이오매스 가스화 시 발생하는 타르 농도 5-75g/Nm³의 범위에 속

하는 30g/Nm³을 선정하였다⁴⁾. 촉매 제작을 위해 탄화수소 개질에 많이 쓰이는 Ni을 활성 물질로 사용하고 톨루엔 수증기 개질은 고온 영역의 반응도 요구되므로 고온에서 안정성 있는 α -Al₂O₃를 지지체로 사용하였다. 촉매 활성 증가와 탄소 침적 저항성 향상을 위해 Ru와 K를 첨가하고 톨루엔 수증기 개질 결과를 비교하여 각 촉진제의 효과와 톨루엔 수증기 개질에 가장 좋은 활성을 보이는 촉매를 관찰하였다. 각 촉매의 Ni 입자 크기와 탄소 침적양을 측정하기 위해 XRD, TG 분석을 수행하여 촉매의 활성 및 내구성을 확인하였다. 이후 톨루엔 수증기 개질의 결과로 E_a값을 계산하여 앞선 톨루엔 수증기 개질 실험의 결과와 비교하였다.

2. 실험

2.1 촉매 제조

실험에 쓰인 톨루엔 수증기 개질 촉매의 조성은 Table. 1과 같다. 촉매 제작을 위해, Nickel nitrate hexahydrate(Ni(NO₃)₂·6H₂O, JUNSEI), Ruthenium chloride hydrate(RuCl₂·xH₂O, Aldrich), Potassium nitrate(KNO₃, Alfa Aesar)를 함침법을 이용하여 α -alumina(Al₂O₃, Alfa Aesar)에 각각의 조성 별로 담지하였다. 담지된 촉매는 건조 오븐에서 24시간 건조한 후, 2°C/min의 승온 속도로 800°C에서 3시간동안 소성하였다.

2.2 실험 장치 및 방법

Fig. 1은 실험실 규모의 타르 수증기 개질을 위한 시스템의 장치도이다. 온도 조절을 위해 furnace를

Table. 1 Chemical composition of catalysts

| 촉매 | 활성 물질 | 촉진제 | 지지체 |
|--|----------|----------------------|--|
| Ni/Al ₂ O ₃ | Ni 20wt% | - | α -Al ₂ O ₃ |
| Ni/Ru/Al ₂ O ₃ | Ni 20wt% | Ru 0.6wt% | α -Al ₂ O ₃ |
| Ni/Ru-K/Al ₂ O ₃ | Ni 20wt% | Ru 0.6wt%, K 1, 3wt% | α -Al ₂ O ₃ |

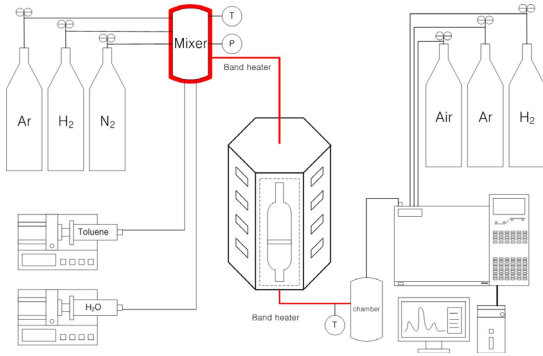


Fig. 1 Schematic diagram of steam toluene reforming system

설치하였고, 내부의 반응기는 폭 20mm, 길이 520mm의 quartz로 제작하였다. 250~500 μ m 크기의 촉매가 반응기 중간에 위치하게 되며 공간속도(gas hourly space velocity, GHSV) 10,000h⁻¹를 기준으로 촉매의 양을 결정하였다. 톨루엔의 농도는 30g/Nm³, 스팀과 톨루엔의 몰 비(steam/fuel)는 25로 일정하게 유지하도록 각각 피스톤 펌프로 주입하였다. 각각의 공급라인은 밴드히터로 250 °C로 유지하여 기체 상태로 반응기로 공급되도록 하였다. 운반 기체인 질소는 MFC를 이용하여 40.50mL/min으로 주입하고, gas mixer에서 질소와 기화된 톨루엔, 스팀이 만나 섞인 후 반응기에 주입되었다. 온도 관찰을 위해 K-type 열전쌍을 반응기 내부와 gas mixer에 설치하였고 압력 관찰을 위해 반응물 주입관에 압력계를 설치하였다. 제작한 촉매들은 실험 전 H₂/Ar=1:1, 50mL/min 유량으로 800°C에서 2시간 동안 환원하였다.

반응기를 통과한 미반응 톨루엔과 스팀은 반응기 하단에 위치한 chamber에서 액상으로 포집하였고, 생성된 가스는 gas chromatography(HP 6890)로 유입되어, TCD와 FID를 이용하여 분석하였다. 톨루엔의 전환율(X_c)은 다음 식으로 계산하였다.

$$X_c = \frac{V_{CO} + V_{CH_4} + V_{CO_2}}{7 \times V_{C_7H_8}} \times 100 \quad (1)$$

GC에서 분석한 질소로 전체 유량을 계산하여 각

기체의 몰 유량 V 를 계산하였다.

2.3 촉매 특성 분석

촉진제 첨가에 따른 Ni 입자 크기 측정을 위해 X선 회절(X-ray diffraction) 분석을 Rigaku smartlab 장비로 수행하였다. 각각의 촉매에 대한 X선 회절 분석 후 Scherrer equation을 이용하여 촉매의 Ni 입자 크기를 계산하였다. 톨루엔 수증기 개질 실험 후, 촉매의 탄소 침적양 측정을 위해 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 수행하였다. 400-800°C 까지 9시간 동안 실험한 촉매를 회수하여, 약 10mg의 시료를 10°C/min으로 1000°C까지 승온하며 질량의 변화를 Mettler-toledo 1600LF장비로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 톨루엔의 수증기 개질 반응 특성

톨루엔 수증기 개질에서 Ru, K 각각 촉진제의 효과를 확인하기 위해 실험을 수행하였다. 촉진제를 첨가하기에 앞서 촉매별 전환율과 생성가스 조성의 비교를 위해 먼저 Ni/Al₂O₃ 촉매를 온도별로 실험하여 Fig. 2에 나타내었다.

반응기 내 온도가 상승함에 따라 전환율이 증가하였고 800°C에서 88%의 전환율을 보였다. 생성가스 내 H₂ 생성량은 지속적인 증가를 보이며 800°C에서 0.1425mol/g_{tar}가 생성되었다. 저온에서는 H₂ 생성량이 크게 증가하였으나 600°C 이상의 고온에서는 증가량이 감소하며 거의 수렴하는 것이 관찰되었다. 반응기 온도와 함께 CO의 생성량은 지속적으로 증가하였고 CH₄는 다른 문헌의 결과와 같이 극소량 검출되었다¹²⁾. CO₂는 600°C이하에서 생성량이 증가하였으나 600°C에서 최대값 0.0391mol/g_{tar} 생성 후 다시 감소하는 경향을 보였다.

톨루엔 수증기 개질에서 Ru의 효과를 확인하기

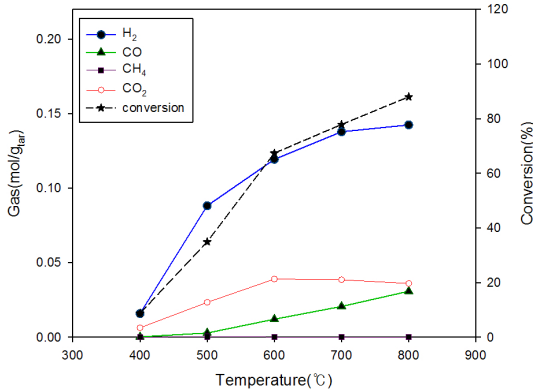


Fig. 2 Variation of product gas composition and toluene conversion over Ni(20wt%) catalyst (steam/toluene ratio=25, GHSV=10,000⁻¹)

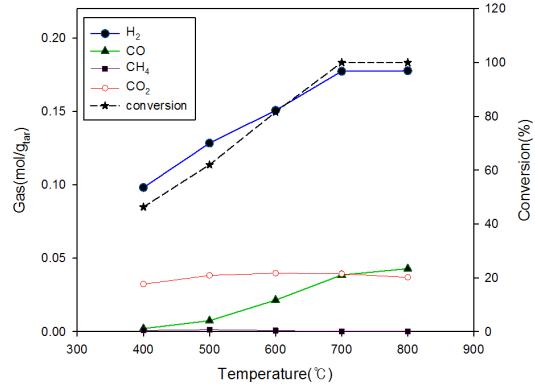


Fig. 4 Variation of product gas composition and toluene conversion over Ni(20wt%)/Ru(0.6wt%)-K(1wt%) catalyst (steam/toluene ratio=25, GHSV=10,000⁻¹)

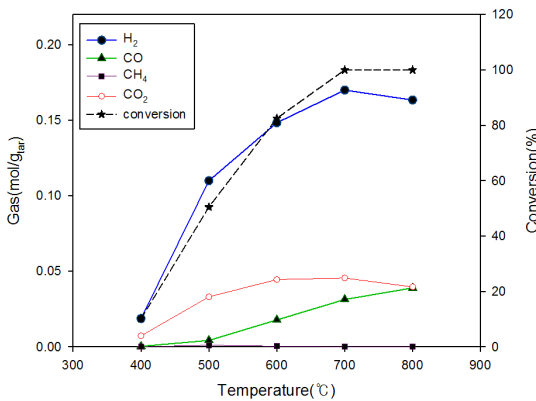


Fig. 3 Variation of product gas composition and toluene conversion over Ni(20wt%)/Ru(0.6wt%) catalyst (steam/toluene ratio=25, GHSV=10,000⁻¹)

위해 Ni(20wt%)에 Ru(0.6wt%)를 첨가한 촉매의 반응 온도에 따른 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 톨루엔의 전환율은 반응기 내 온도가 상승함에 따라 지속적으로 증가하여 700°C에서 100%에 도달하였으며 Fig. 2의 Ni/Al₂O₃ 촉매보다 전 온도영역에서 전환율이 증가하였다. 생성가스 내 H₂의 생성량은 온도 상승과 함께 지속적으로 증가하여 700°C에서 0.17mol/g_{tar}가 생성되었으며 이후 Fig. 2와 같이 거의 수렴하는 경향을 보였다. CO와 CO₂의 생성량도 Fig. 2의 Ni/Al₂O₃ 촉매와 유사한 경향을 보였으며 CO₂는 600°C에서 0.0445mol/g_{tar}가 생성되었다.

Fig. 2와 3의 결과로 보았을 때, 톨루엔 수증기 개질에서 Ru의 첨가로 인하여 촉매 활성의 증가가 관찰되었다. 800°C에서 최대 88%의 전환율을 보이는 Ni/Al₂O₃ 촉매와 달리 Ni/Ru/Al₂O₃ 촉매는 700°C에서 100% 전환율을 나타내었고 낮은 온도영역에서도 전환율의 증가가 이루어졌다. 바이오매스 가스화 시 생성되는 합성가스의 온도를 고려해 볼 때 낮은 개질 온도에서의 높은 전환율이 요구되며, 합성가스를 이용한 전력 생산을 위해서는 전환율 100%에 가까운 매우 적은 양의 타르가 허용된다¹⁸⁾. 따라서 톨루엔 수증기 개질 촉매의 촉진제로 Ru가 적합하다는 것을 알 수 있다.

앞서 확인한 Ru의 성능에 더불어 촉진제로서 K의 톨루엔 수증기 개질에서 효과를 확인하고 K의 함량에 따른 변화를 관찰하기 위해 실험을 수행하였다.

Fig. 4는 Ni/Ru-K(1wt%)/Al₂O₃ 촉매의 톨루엔 수증기 개질 실험 결과이다. 전환율은 Fig. 3의 Ni/Ru/Al₂O₃ 촉매 실험과 유사한 경향을 보이며 700°C에서 전환율 100%에 도달하였다. 그러나 500°C 이하의 낮은 온도영역에서 Ni/Ru/Al₂O₃ 촉매보다 더 높은 전환율이 관찰되었고 특히 400°C에서 46%의 전환율을 나타내며 높은 활성을 보여주었다. 생성가스 내 H₂와 CO는 온도가 상승함에 따라 생성량이 지속적으

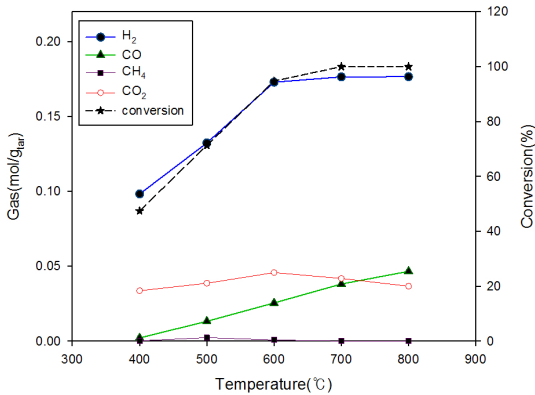


Fig. 5 Variation of product gas composition and toluene conversion over Ni(20wt%)/Ru(0.6wt%)-K(3wt%) catalyst (steam/toluene ratio=25, GHSV=10,000⁻¹)

로 증가하는 경향을 보였으며 H₂는 700~800°C에서 0.177mol/gar에 수렴하였다. CO₂의 생성량은 반응 온도 따라 작은 변화를 보이며 Fig. 2와 3과 같이 600°C에서 최대값이 관찰되었다.

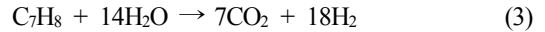
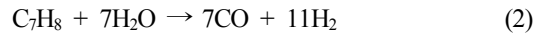
Fig. 5는 K의 함량을 3배 높인 Ni/Ru-K(3wt%)/Al₂O₃ 촉매의 톨루엔 수증기 개질 결과이다. 반응기 내 온도가 상승함에 따라 톨루엔 전환율이 증가하였고 Fig. 3, 4와 동일하게 700°C에서 100% 전환율에 도달하였다. 그러나 적은 K 함량(1wt%)의 실험 결과인 Fig. 4보다 500~600°C에서 높은 전환율이 관찰되었으며, 이것은 촉매의 K 함량이 촉매 활성에 영향을 주는 것으로 판단된다. 앞서 언급했듯이 바이오매스 가스화기에서 생성되는 합성가스의 온도를 고려할 때 낮은 온도에서의 톨루엔 전환율은 중요하다. 따라서 Ru과 K가 첨가된 Ni/Ru-K(3wt%)/Al₂O₃ 촉매는 실험에 쓰인 촉매 중 가장 좋은 활성을 보이며 낮은 온도에서도 높은 활성을 보이는, 톨루엔 수증기 개질에 적합함을 알 수 있다.

생성가스 내 H₂, CO, CO₂의 변화는 Fig. 3, 4와 유사한 경향을 보였다. H₂의 생성량은 온도 상승에 따라 증가 후 전환율이 일정해지는 700°C에서 수렴하는 것이 관찰되었다. CO의 생성량은 온도 증가에 따라 지속적으로 증가하였으며, CO₂는 600°C까지 생성

량이 증가한 뒤 높은 온도의 영역에서는 생성량이 감소하였다.

Fig. 2, 3, 4, 5의 톨루엔 수증기 개질 시 발생하는 대표적인 반응은 다음과 같다^{1,12,19}.

Steam reforming

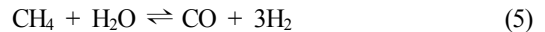


톨루엔이 steam과 만나 각각 H₂, CO, CO₂가 생성되는 반응으로써 온도와 steam/toluene ratio의 영향을 받는다^{1,12}. 반응이 진행되면 CO, CO₂로 인해 전환율이 증가하게 되고 H₂의 생성량이 증가하게 된다. 이때 식 (2)와 (3)에서 반응하는 톨루엔 mol당 H₂ 생성량이 제일 크며, 이것은 Fig. 2, 3, 4, 5의 톨루엔 수증기 개질 시 생성가스 내 H₂의 생성량이 가장 많은 것을 설명해 준다.

Hydroalkylation

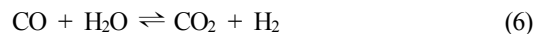


Methane steam reforming



CH₄는 식 (4)와 (5)에 의해 생성되고 소비된다. 그러나 문헌¹²과 앞선 실험결과에서 확인되었듯이 극소량이 검출되며 전환율과 다른 생성가스에 거의 영향을 미치지 않는다.

Water gas shift



Boudouard reaction



식 (2)와 (3)에서 생성된 CO와 CO₂는 식 (6)과 (7)로 인해 반응하게 된다. H₂ 생산에 유용하게 쓰이는 식 (6)의 Water gas shift 반응으로 CO가 소비되고 CO₂가 증가하게 되며 H₂가 생성된다. 식 (7)은 2개의 CO가 소비되어 CO₂와 C가 되는 Boudouard reaction으로 H₂ 생성량과 전환율에 관계없이 CO, CO₂의 생성량이 변한다.

Fig. 3, 4, 5의 전환율이 100%에 도달한 700°C 이상의 고온 영역에서는 H₂ 생성량의 수렴, CO 생성량의 증가, CO₂ 생성량의 감소가 공통적으로 관찰되며 비슷한 결과를 다른 문헌에서도 확인 할 수 있다^{20,21}. 고온 영역에서 전환율과 H₂의 생성량이 일정하므로 식 (2)와 (3)의 반응도 일정한 비를 가지며 진행된다. 따라서 고온 영역에서의 CO와 CO₂ 생성량의 변화는 전환율에 영향을 주지 않는 식 (6)과 (7)에 의존하게 된다. 발열반응인 식 (6)과 (7)은 낮은 온도에서는 CO를 소비하며 CO₂를 생성하지만, 높은 온도에서는 CO의 소비가 억제되거나 역반응이 진행되어 오히려 CO₂를 소비한다^{21,22}. 그러므로 Fig. 3, 4, 5의 고온 영역에서 CO₂ 감소는 식 (6)과 (7)의 억제 및 역반응으로 설명 할 수 있다. 그러나 식(6)은 전환율과 관계없이 H₂를 생성하게 되어 실험 결과와 맞지 않으므로 고온 영역에서는 식 (7) Boudouard reaction으로 인해 CO와 CO₂의 생성량이 변할 것으로 추측된다.

3.2 촉매의 열적, 물리적 특성

촉진제 첨가에 따른 촉매의 변화와 탄소 침적 양을 보기위해 XRD와 TG 분석을 수행하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6 (a)는 각 촉매의 XRD 분석 결과이다. NiO의 peak는 2θ = 37, 43, 63, 75, 79°에서 확인되며, 2θ = 37°에서 Scherrer equation을 이용하여 Ni의 입자 크기를 계산하였다.

Ni 입자 크기는 촉매 활성과 탄소 침적에 영향을 주게 되어 매우 중요하다¹⁸. 동일 양의 Ni가 담지 되

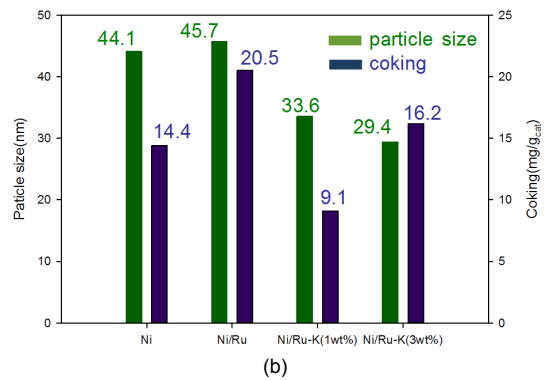
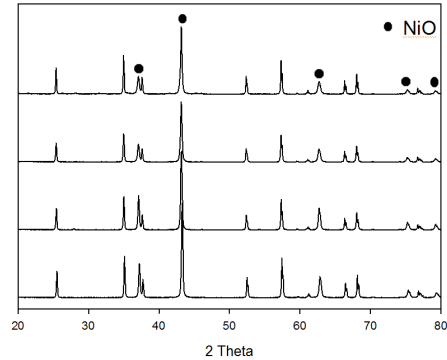


Fig. 6 (a) XRD of fresh catalysts (b) Ni particle size and amount of coking on each catalyst

었을 때 입자 크기가 작을수록 Ni의 분산도가 증가하여 촉매 활성이 좋아지게 되며 이는 곧 탄소 침적에도 영향을 주게 된다¹⁸. Fig. 6의 Ni/Al₂O₃ 촉매와 Ni/Ru/Al₂O₃ 촉매의 Ni 입자 크기는 각각 44.1nm와 45.7nm로 거의 비슷한 값을 보인다. 이와 달리 K를 첨가한 Ni/Ru-K(1/3wt%)/Al₂O₃ 촉매는 각각 33.6nm와 29.4nm로 Ni/Al₂O₃ 촉매와 Ni/Ru/Al₂O₃ 촉매에 비해 Ni 입자 크기가 크게 줄어든 것이 관찰된다. 앞선 실험 결과와 함께 고려해보면, Ru의 첨가로 인한 촉매 활성 증가는 Ni 입자 크기의 큰 변화가 없으므로 Ru이 Ni에 직접 영향을 주기보다는 귀금속 촉매에 쓰이는 Ru의 높은 활성으로 인한 것으로 판단된다. 반대로 K의 경우, 촉진제로써 Ni 입자 크기를 줄이고 분산도를 증가시켜 높은 촉매 활성을 보인 것

으로 생각된다. 결과적으로 가장 작은 Ni 입자 크기를 가진 Ni/Ru-K(3wt%)/Al₂O₃ 촉매가 앞선 톨루엔 수증기 개질에서 가장 좋은 활성을 보인 것을 설명해준다.

동일한 조건, 시간동안 톨루엔 수증기 개질 후 회수한 각 촉매별 탄소 침적량은 14.4mg/g_{cat}, 20.5mg/g_{cat}, 9.1mg/g_{cat}, 16.2mg/g_{cat}이다. 촉진제 첨가에 따른 경향성은 보이지 않으며 오히려 Ni/Al₂O₃ 촉매가 Ni/Ru/Al₂O₃ 촉매와 Ni/Ru-K(3wt%)/Al₂O₃ 촉매보다 더 적은 탄소 침적량을 보여준다. 그러나 탄소 침적은 전환율에 영향을 받으므로¹⁵⁾ 전환율이 유사한 촉매와 비교해야 한다. 전환율 100%에 도달하였던 Ni/Ru/Al₂O₃ 촉매와 Ni/Ru-K(1/3wt%)/Al₂O₃ 촉매를 비교해 보면 Ni/Ru/Al₂O₃ 촉매보다 Ni/Ru-K (1/3wt%)/Al₂O₃ 촉매에서 적은 양의 탄소 침적이 관찰되며 K의 첨가로 인해 탄소 침적이 억제된 것으로 판단된다. 따라서 톨루엔 수증기 개질에서 확인된 K의 첨가에 따른 촉매 활성 향상과 탄소 침적에 대한 저항성을 확인할 수 있으며, 특히 Ni/Ru-K(1wt%)/Al₂O₃ 촉매는 Ni/Ru-K(3wt%)/Al₂O₃ 촉매보다 낮은 온도 영역의 톨루엔 수증기 개질 시 성능이 저조하지만 탄소 침적에 대한 저항성이 더 좋은 것이 확인되었다.

3.3 Activation energy

Fig. 2와 5의 결과를 이용하여 Ni 촉매와 Ni/Ru-K(3wt%)/Al₂O₃ 촉매의 톨루엔 수증기 개질에서의 활성화에너지(E_a)를 계산하였다. 전체 톨루엔 수증기 개질을 일차반응으로 가정하고 plug-flow로 계산하였다⁴⁾.

$$r = kC_{tar} \quad (8)$$

$$\ln k = \ln\left(-\frac{\ln(1-X_c)}{\tau}\right) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + A \quad (9)$$

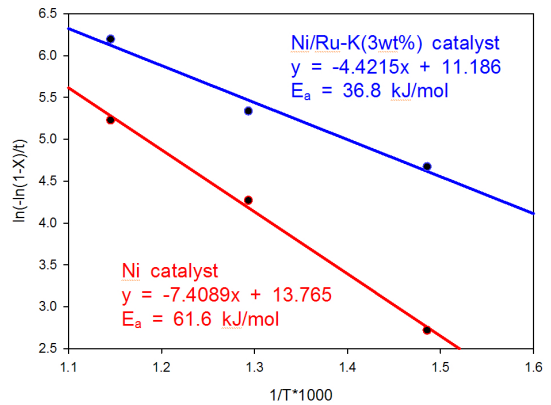


Fig. 7 Arrhenius plot of Ni and Ni/Ru-K(3wt%) catalysts

식 (9)의 τ 는 space time으로 $V_{\text{catalyst}}/\text{Flow}$ 로 계산하였다. 식 (8)과 (9)를 사용하여 Ni/Al₂O₃ 촉매와 Ni/Ru-K(3wt%)/Al₂O₃ 촉매의 Arrhenius plot을 Fig. 7에 나타내었다. 여러 문헌에서 Ni-base 촉매와 상용촉매 등을 사용하여 톨루엔 수증기 개질의 E_a를 계산하고 58kJ/mol, 109kJ/mol 등의 값을 제시하였다^{4,12)}. 본 연구에서 Ni/Al₂O₃ 촉매의 E_a는 61.6kJ/mol로 문헌의 E_a값과 유사하며⁴⁾ 톨루엔 수증기 개질에서 활성이 좋았던 Ni/Ru-K(3wt%)/Al₂O₃ 촉매의 E_a는 36.8 kJ/mol이다. 이는 Fig. 2와 5의 결과에서 보인바와 같이 Ni/Al₂O₃ 촉매보다 Ni/Ru-K(3wt%)/Al₂O₃ 촉매가 톨루엔 수증기 개질에서 더 효과적임을 나타냈다.

4. 결 론

톨루엔 수증기 개질 촉매 제작을 위해 Ru와 K를 촉진제로 첨가하여 Ni/Al₂O₃, Ni/Ru/Al₂O₃, Ni/Ru-K(1/3wt%)/Al₂O₃ 촉매를 각각의 함량에 맞춰 제작하였다. 톨루엔 수증기 개질 시 각 촉매에서 온도 상승과 함께 전환율과 생성가스 내 H₂ 생성량의 증가가 관찰되었고 Ru와 K 첨가로 인한 촉매 활성의 증가가 확인되었다. Ni/Ru-K(3wt%)/Al₂O₃ 촉매는 저온에서 높은 활성과 700°C에서 전환율 100%에 도달하며 본 연구에서 가장 좋은 활성을 보였다. 고온 영역에

서 생성가스 내 CO, CO₂ 생성량의 변화는 Boudouard reaction의 영향을 받는 것으로 판단된다. XRD 분석을 통해 K의 Ni 입자 크기에 대한 영향으로 Ni 입자 크기가 작아진 것을 확인하였으며 TG 분석을 통해 Ni/Ru-K(1wt%)/Al₂O₃ 촉매가 9.1mg/g_{cat}으로 가장 탄소 침적양이 적은 것을 확인하였다. Ni/Al₂O₃, Ni/Ru-K(3wt%)/Al₂O₃ 촉매의 E_a값은 Arrhenius plot을 이용하여 계산하였으며 각각 61.6kJ/mol, 36.8kJ/mol로 Ni/Ru-K(3wt%)/Al₂O₃ 촉매가 톨루엔 수증기 개질에서 더 높은 활성을 보였다.

References

1. j. Ashok, S. Kawi, "Steam Reforming of Toluene As A Biomass Tar Model Compound Over CeO₂ promoted Ni/CaO-Al₂O₃ Catalytic System", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, 2013, p. I3938-I3949.
2. M. W. Seo, J. H. Kim, S. H. Lee, "Introduction and Current Status of Biomass Gasification Downstream Processing", KIC News, Vol. 15, No. 6, 2012, p. 39-53.
3. S. J. Yoon, Y. G. Son, Y. G. Kim, J. G. Lee, "Removal of Tar and Soot in The Syngas Produced from Gasification of Wood Chip by Using Catalytic Reformer", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 6, pp. 519-525.
4. S. J. Yoon, Y. C. Choi, J. G. Lee, "Hydrogen Production from Biomass Tar by Catalytic Steam Reforming", Energy Conversion and Management, Vol. 51, 2010, p. 42-47.
5. S. J. Yoon, J. G. Lee, H. W. Ra, M. W. Seo, "Supercritical Water Gasification of Low Rank Coal with High Moisture Content", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 24, No. 4, 2013, pp. 340-346.
6. D. I. Kim, J. G. Lee, Y. K. Kim, S. J. Yoon, "The Characteristics of Coal Gasification using Microwave Plasma", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 23, No. 1, 2012, pp. 93-99.
7. J. Tao, L. Zhao, C. Dong, Qiang Lu, X. Du, E. Dahlquist, "Catalytic Steam Reforming of Toluene as a Model Biomass Gasification Tar Compound using Ni-CeO₂/SBA-15 Catalysts", Energies, Vol. 6, 2013, p. 3284-3296.
8. R. Yin, R. Liu, J. Wu, X. Wu, C. Sun, C. Wu, "Influence of Particle Size on Performance of a Pilot-Scale Fixed-Bed Gasification System", Biore-source Technol, Vol. 119, 2012, p. 15-21.
9. G. Guan, G. Chen, Y. Kasai, E. W. C. Lim, X. Hao, M. Kaewpanh, A. Abuliti, C. Fushimie, A. Tsutsumi, "Catalytic Steam Reforming of Biomass Tar over Iron- or Nickel-based Catalyst Supported on Calcined Scallop Shell", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 115-116, 2012, p. 159-168.
10. S. J. Yoon, Y. K. Kim, J. G. Lee, "Catalytic Oxidation of Biomass Tar over Platinum and Ruthenium Catalysts", Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 50, 2011, p. 2445-2451.
11. D. Swierczynski, S. Libs, C. Courson, A. Kienemann, "Steam Reforming of Tar from a Biomass Gasification Process over Ni/Olivine Catalyst using Toluene as a Model Compound", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 74, 2007, p. 211-222.
12. U. Oemar, A. M. Li, K. Hidajat, S. Kawi, "Mechanism and Kinetic Modeling for Steam Reforming of Toluene on La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}Fe_{0.2}O₃ Catalyst", AIChE Journal, Vol. 00, No. 00, 2014.
13. M. Asadullah, S. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, K. Tomishige, "Biomass Gasification to Hydrogen and Syngas at Low Temperature: Novel Catalytic System using Fluidized-Bed Reactor", Journal of Catalysis, Vol. 208, 2002, p. 255-259.
14. D. L. Trimm, "Catalysts for the Control of Coking during Steam Reforming", Catalysis Today, Vol.

- 49, 1999, p. 3-10.
15. U. Oemar, M.L. Ang, W.F. Hee, K. Hidajat, S. Kawi, "Perovskite $\text{La}_x\text{M}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ catalyst for Steam Reforming of Toluene: Crucial Role of Alkaline Earth Metal at Low Steam Condition", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 148-149, 2014, p. 231-242.
 16. F. M. Josuinkas, C. P. B. Quitete, N. F. P. Ribeiro, M. M. V. M. Souza, "Steam Reforming of Model Gasification Tar Compounds over Nickel Catalysts Prepared from Hydrotalcite Precursors", *Fuel Processing Technology*, Vol. 121, 2014, p. 76-82.
 17. G. Garbarino, E. Finocchio, A. Lagazzo, I. Valsamakis, P. Riani, V. S. Escribano, Guido Busca, "Steam Reforming of Ethanol-Phenol Mixture on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$: Effect of Magnesium and Boron on Catalytic Activity in the Presence and Absence of Sulphur", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 147, 2014, p. 813-826.
 18. C. P. B. Quitete, R. C. P. Bittencourt, M. M. V. M. Souza, "Steam Reforming of Tar using Toluene as a Model Compound with Nickel Catalysts Supported on Hexaaluminates", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 478, 2014, p. 234-240.
 19. P. N. Bhandari, A. Kumar, D. D. Bellmer, R. L. Huhnke, "Synthesis and Evaluation of Biochar-Derived Catalysts for Removal of Toluene (Model Tar) from Biomass-Generated Producer Gas", *Renewable Energy*, Vol. 66, 2014, p. 346-353.
 20. A. Łamacz, A. Krzton, G. Djega-Mariadassou, "Steam Reforming of Model Gasification Tars Compounds on Nickel Based Ceria-Zirconia Catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 176, 2011, p. 347-351.
 21. C. K. Acharya, F. Jiang, C. H. Liao, P. Fitzgerald, K. S. Vecchio, R. J. Cattolica, "Tar and CO_2 Removal from Simulated Producer Gas with Activated Carbon and Charcoal", *Fuel Processing Technology*, Vol. 106, 2013, p. 201-208.
 22. B. L. Augusto, L. O.O. Costa, F. B. Noronha, R. C. Colman, L. V. Mattos, "Ethanol Reforming over Ni/CeGd Catalysts with Low Ni Content", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, p. I2258-I2270.