

수증기 개질 반응에서 Ni-La₂O₃-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 La₂O₃ 함량이 촉매의 성능에 미치는 영향

유성연 · 김학민 · 김범준 · 장원준 · 노현석[†]

연세대학교 환경공학과

The Effect of La₂O₃ Loading on the Performance of Ni-La₂O₃-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ Catalysts for Steam Reforming of Methane

SEONG-YEUN YOO, HAK-MIN KIM, BEOM-JUN KIM, WON-JUN JANG, HYUN-SEOG ROH[†]

Department of Environmental Engineering, Yonsei University, 1 Yonseidaegil, Wonju 26493, Korea

[†]Corresponding author :
hsroh@yonsei.ac.kr

Received 6 August, 2018
Revised 10 September, 2018
Accepted 30 October, 2018

Abstract >> Ni-La₂O₃-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts with various La₂O₃ loading were investigated for hydrogen production from steam reforming of methane (SRM). The La₂O₃ loading influenced the physicochemical properties of Ni-La₂O₃-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts such as BET surface area, Ni dispersion, Ni size and reducibility. Among the prepared catalysts, Ni-70La₂O₃-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst showed the highest activity and stability at a very high gas hourly space velocity (GHSV) of 932,556 h⁻¹. This is mainly due to high Ni dispersion, small Ni size and high reducibility.

Key words : Steam reforming of methane(메탄 수증기 개질), Ni-La₂O₃-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (Ni-La₂O₃-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂), La₂O₃ loading (La₂O₃ 함량), Ni dispersion (Ni 분산도), Ni size (Ni 결정 크기), Reducibility(환원 능력)

1. 서론

수소는 연료전지의 연료로 사용시, 높은 효율을 얻을 수 있고 온실가스인 이산화탄소를 배출하지 않으며 물만을 배출하는 청정 무공해 에너지이다¹⁾. 또한 수소는 유류 정제, 암모니아 합성, 메탄올 합성 그리고 과산화수소 합성 등 다양한 산업 분야에서 원료가스로 사용되고 있으며, 이를 위한 대용량 규모의 수소 생산 공정은 이미 상용화 수준까지 개발되었다. 하지만 수소의 물질 특성상, 매우 낮은 밀도 때문에

저장 및 수송이 어렵다는 단점이 있어, 가정용 연료 전지 및 분산발전 시스템의 상용화를 위해서 현장 생산형(on-site) 소규모 수소 생산 시스템의 개발에 대한 관심이 증가하고 있다^{2,4)}. 수소 생산 시스템의 소형화를 위해서는 스케일-다운 및 열효율 저하로부터 발생하는 문제점을 반드시 해결해야 한다⁵⁾. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 공간 제약을 극복할 수 있는 고효율 수소 생산 시스템의 설계와 촉매의 개발이 대안으로 제시되고 있다.

수소를 생산하는 대표적인 방법은 탄화수소로부터

터 얻는 것이다⁶⁾. 특히 천연가스는 다른 탄화수소에 비하여 높은 H/C비를 갖기 때문에 전 세계적으로 수소 생산의 약 50%가 천연가스를 원료로 사용하고 있다. 미국의 경우, 전체 수소 생산량의 약 95%를 메탄이 주성분인 천연가스의 수증기 개질(steam reforming of methane [SRM], $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$) 반응으로부터 생산하고 있으며 SRM 반응은 높은 H₂/CO 비의 합성가스를 생산할 수 있기 때문에 고순도 수소 생산에 용이하다⁷⁾.

SRM 반응은 강한 흡열 반응이기 때문에 촉매층 온도가 급격하게 감소하고 저온에서 유리한 일산화탄소의 해리 반응인 Boudouard 반응($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$)이 발생함에 따라 촉매 표면에 급격한 탄소침적이 발생하여 촉매가 쉽게 비활성화되는 문제가 있다⁸⁻¹⁰⁾. 대용량 규모의 수소 생산 공정에서는 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 과량의 수증기(steam/carbon > 2.5)를 공급하고 고온(700°C)에서 개질 반응을 수행하고 있다. 하지만 소형 개질기는 스케일-다운에 따른 공간 제약 및 열효율 저하 문제가 발생하기 때문에 대용량 규모의 공정 조건을 적용하기에 적합하지 않다. 따라서 상기 문제들을 해결하기 위해서는 스케일-다운에 따라 조성되는 가혹한 반응 조건(낮은 S/C 비 및 낮은 반응온도)에서도 높은 활성과 안정성을 나타내는 저온 SRM 반응용 촉매 개발이 요구되고 있다. 현재, 높은 활성을 나타내면서도 귀금속 촉매에 비하여 경제적인 Ni 기반 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만, Ni은 탄소침적에 취약하여 안정성이 낮다는 문제가 있다¹¹⁻¹⁴⁾. 따라서 이러한 문제를 극복하기 위해서는 가혹한 반응 조건에서도 높은 활성을 유지하면서 탄소침적에 대하여 저항성을 갖는 저온 SRM 반응용 Ni 기반 촉매에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

Dan 연구팀은 Ni 기반 촉매에 La₂O₃를 첨가한 결과, Ni 분산도가 증진됨에 따라 개질 반응에서 촉매의 활성이 향상되었다고 보고하였다¹⁵⁻¹⁷⁾. 또한 Gong 연구팀 보고에 따르면, Ni 기반 촉매에 La₂O₃를 첨가하여 촉매를 제조하였으며, Ni과 La₂O₃ 간 상호작용에 기인한 LaNiO₃ 형성으로 인하여 Ni 분산도가 증

진되어 개질 반응에서 높은 활성을 나타내었다¹⁸⁾. GaO 연구팀에서는 Ni/SiO₂-La₂O₃ 촉매에서 La₂O₃의 함량이 촉매의 성능에 미치는 영향을 파악하기 위하여 La₂O₃의 함량을 조절하여 개질 반응에 적용한 결과, La₂O₃ 함량이 증가할수록 높은 Ni 분산도 및 강한 활성물질-담체 간 상호작용(strong metal to support interaction, SMSI)에 기인한 높은 탄소침적 저항성을 나타내었다¹⁹⁾.

최근, 본 연구팀에서 개질 반응용 Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매에 다양한 조촉매를 첨가(MgO, CaO, La₂O₃)하여 촉매를 제조한 결과, Ni-La₂O₃-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매가 높은 Ni 분산도, Ni과 담체 및 조촉매 간의 강한 상호작용에 기인하여 저온 SRM 반응에서 가장 높은 성능을 나타내었으나, La₂O₃ 함량이 촉매의 성능에 미치는 영향에 대한 연구가 추가적으로 필요하다²⁰⁾. 따라서 본 연구에서는 Ni-La₂O₃-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매에서 La₂O₃의 함량이 촉매의 성능에 미치는 영향을 조사하기 위하여 제조된 촉매의 다양한 특성 분석(X-ray diffraction, H₂-Chemisorption, TPR, BET)과 가혹한 조건의 저온 SRM 반응(반응온도=600°C, 기체공간속도=932,556 h⁻¹, H₂O/CH₄비=1.0)을 수행하였다.

2. 실험

2.1 촉매제조 방법

본 연구에서 제조된 Ni-La₂O₃-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (Ni-La₂O₃-CZO) 촉매와 Ni-La₂O₃ 촉매의 Ni 담지량은 15 wt.%로 고정하였고 La₂O₃ 함량(10, 15, 30, 50, 70, 85 wt.%)을 달리하여 공침법(co-precipitation method)으로 제조하였다. 화학 양론적으로 정량된 Ni(NO₃)₂·6H₂O (97%, Junsei), La(NO₃)₃·H₂O (99%, Aldrich), Ce(NO₃)₃·6H₂O (99%, Aldrich) 그리고 zirconyl nitrate solution (20 wt.% ZrO₂ basis, MEL Chemicals) 전구체를 증류수에 녹인 후 80°C까지 가열하고 항온상태에서 침전제(15 wt.% KOH)를 첨가하여 pH 값을 10.5로 조절하였다. 제조된 용액은 72시간 동안 숙성시킨 후 남아있는 K⁺ 이

온을 제거하기 위하여 수차례 증류수로 세척하였다. 제조된 침전물은 100°C에서 12시간 건조 후 500°C에서 6시간 동안 소성하였으며, La₂O₃ 함량에 따라 Ni-xLa₂O₃-CZO (x=10, 15, 30, 50, 70), Ni-85La₂O₃으로 표기하였다.

2.2 촉매 특성분석

촉매의 특성분석으로 BET, XRD, TPR, H₂-chemisorption을 수행하였다. BET 표면적은 ASAP 2010 (Micromeritics)으로 -196°C에서 질소 흡착정도를 측정하여 분석하였다. X-ray diffraction (XRD) 분석은 Rigaku D/MAX-III C diffractometer (Ni filtered Cu-K radiation, 40 kV, 40 mA) 장치를 사용하여 수행하였다. Ni의 결정 크기는 XRD 결과와 Debye-Scherrer equation을 이용하여 계산하였다. 촉매의 환원 특성을 평가하기 위하여 Autochem 2920 (Micromeritics) 장치를 이용하여 temperature programmed reduction (TPR) 분석을 수행하였으며, 10% H₂/Ar 분위기에서 승온율 10°C/min로 상온에서 1,000°C까지 촉매의 환원 특성을 측정하였다. H₂-chemisorption 분석은 Autochem 2920 (Micromeritics) 장치를 사용하여 수행하였으며 제조된 촉매 100 mg을 10% H₂/Ar 분위기로 600°C에서 2시간 동안 환원시킨 후 Ar 분위기로 전환하여 50°C까지 냉각시켜 전처리를 완료하였다. 전처리 후 50°C에서 10% H₂/Ar 가스를 pulse로 주입하여 흡착된 H₂의 양을 계산하고 Ni 분산도를 계산하였다(H/Ni_{surface}=1).

2.3 반응실험

촉매 반응실험은 온도 600°C에서 고정층 반응기를 이용하여 수행하였다. 반응시 촉매는 8 mg 촉매와 150 mg 희석제(diluent)를 혼합하여 주입하였고 열전대(thermocouple)를 촉매층에 설치하여 실제 반응온도를 측정할 수 있도록 하였다. H₂O는 실린지 펌프를 이용하여 주입하여 가열기(180°C)를 통하여 steam이 생성되도록 하였다. 촉매 반응 전에 5% H₂/N₂ 분위기에서 승온율 4.75°C/min로 600°C까지

온도를 올려주어 2시간 동안 환원 과정을 거쳤다. 환원이 끝난 뒤, 반응가스를 흘려주었으며, 반응가스 조성은 CH₄:H₂O:N₂=1.0:1.0:3.0이다. 촉매 반응은 600°C의 온도와 932,556 h⁻¹의 공간속도에서 SRM 반응을 수행하였다. 반응 후 가스는 냉각장치를 이용하여 수분을 제거하였으며 최종적으로 수분이 제거된 반응 후 가스는 on-line micro-gas chromatograph (Agilent 3000)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매의 특성분석 결과

Table 1에는 La₂O₃의 함량(10, 15, 30, 50, 70, 85 wt.%)에 따라 제조된 Ni-La₂O₃-CZO 촉매와 Ni-La₂O₃ 촉매의 특성분석 결과를 나타내었다. 제조된 Ni-La₂O₃-CZO 촉매는 La₂O₃ 함량이 증가함에 따라 Ni 분산도가 8.28%에서 9.69%까지 증가하였다. 이는 La₂O₃가 활성물질인 Ni의 분산도를 증진시키는 역할을 하기 때문이다¹⁵⁻¹⁷. Ni-70La₂O₃-CZO 촉매는 La₂O₃ 함량이 가장 높은 Ni-85La₂O₃ 촉매보다 높은 Ni 분산도를 나타내었다. 이는 CeO₂-ZrO₂ 담체가 소성과정에서 Ni의 소결을 억제하였기 때문이다.

Ni-La₂O₃-CZO 촉매와 Ni-La₂O₃ 촉매의 BET 표면적은 La₂O₃ 함량에 따라 83 m²/g에서 229 m²/g까지 나타났으며, Ni-50La₂O₃-CZO 촉매가 229 m²/g의 가

Table 1. Characteristics of Ni-La₂O₃-CZO, Ni-La₂O₃ catalysts

Catalysts	BET S.A. (m ² /g) ^a	Ni dispersion (%) ^b	Ni size (nm) ^c
Ni-10La ₂ O ₃ -CZO	162	8.28	8.2
Ni-15La ₂ O ₃ -CZO	181	8.34	8.1
Ni-30La ₂ O ₃ -CZO	203	8.52	7.8
Ni-50La ₂ O ₃ -CZO	229	8.90	7.5
Ni-70La ₂ O ₃ -CZO	199	9.69	6.8
Ni-85La ₂ O ₃	83	9.15	7.3

^aEstimated from N₂ adsorption at -196°C.

^bEstimated from H₂-chemisorption.

^cEstimated from XRD.

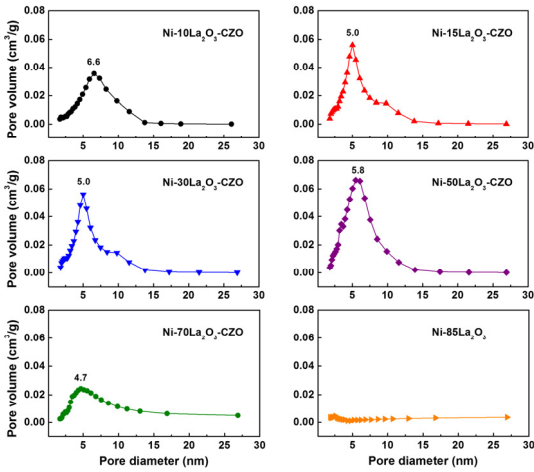


Fig. 1. Pore distribution of Ni-La₂O₃-CZO, Ni-La₂O₃ catalysts

장 높은 BET 표면적을 나타내었다.

Fig. 1에서 제조된 Ni-La₂O₃-CZO 촉매와 Ni-La₂O₃ 촉매의 세공 분포(pore distribution)를 도식화하였다. 제조된 Ni-La₂O₃-CZO 촉매는 4.7-7.5 nm 범위의 메조 세공 분포를 나타내었으며, 메조 세공은 수증기 개질 반응에서 Ni의 소결에 대한 저항성을 증진시킨다고 보고되었다²¹⁾. 반면, Ni-85La₂O₃ 촉매에서는 세공 부피가 매우 작아 세공 분포가 명확히 관찰되지 않았다. 이는 Ni-La₂O₃ 촉매의 낮은 열적 안정성으로 인하여 소성 중 세공 구조가 붕괴되면서 BET 표면적이 급격히 감소된 것을 확인할 수 있다.

Bore 연구팀의 연구 결과에 따르면, Ni-85La₂O₃ 촉매와 같이 세공 구조의 붕괴로 인하여 촉매 표면에 노출된 금속 활성물질은 서로 뭉치기 쉬운 경향을 나타내기 때문에 Ni-85La₂O₃ 촉매는 SRM 반응에서 Ni의 소결에 의한 급격한 비활성화가 발생할 것으로 예상된다²²⁾.

Fig. 2에서 La₂O₃의 함량에 따른 Ni-La₂O₃-CZO 촉매와 Ni-La₂O₃ 촉매의 XRD 패턴을 나타내었다. 제조된 모든 촉매는 5% H₂/N₂ 분위기로 600°C에서 2시간 동안 환원 후 분석하였다. Ni⁰, La₂O₃ 그리고 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂의 결정 피크가 관찰되었으며 Ni⁰의 (111), (200) plane의 결정 피크는 44.5°와 51.8°에서 각각 관찰되었다^{23,24)}. La₂O₃ 결정 피크는 La₂O₃ 함량이 높은

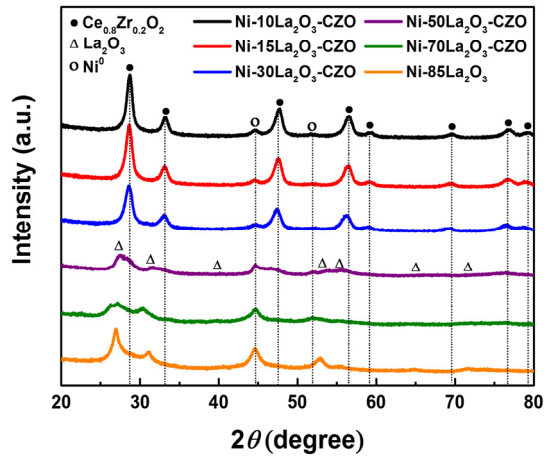


Fig. 2. XRD patterns of Ni-La₂O₃-CZO, Ni-La₂O₃ catalysts

(>50 wt.%) 촉매에서 확인되었으며 La₂O₃ 함량이 낮은 촉매(<50 wt.%)에서는 명확히 나타나지 않았다. 반면에 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂의 경우, La₂O₃ 함량이 낮은 촉매에서 확인되었으며 La₂O₃ 함량이 높은 촉매에서는 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂의 결정 피크가 명확히 나타나지 않았다. 제조된 모든 촉매의 Ni 결정 크기는 Debye-Scherrer equation을 이용하여 계산하였으며 Table 1에 표기하였다. Ni 결정 크기는 Ni-70La₂O₃-CZO (6.8 nm) < Ni-85La₂O₃ (7.3 nm) < Ni-50La₂O₃-CZO (7.5 nm) < Ni-30La₂O₃-CZO (7.8 nm) < Ni-15La₂O₃-CZO (8.1 nm) < Ni-10La₂O₃-CZO (8.2 nm) 순서로 Ni-70La₂O₃-CZO 촉매가 가장 작은 Ni 결정 크기를 나타내었다. 본 연구팀의 연구 결과에 따르면, SRM 반응용 Ni 촉매에서 Ni 결정 크기가 작을수록 Ni의 표면적이 증가하여 높은 활성을 나타내었다. 또한 높은 분산도를 나타내는 Ni 입자는 담체와의 상호작용에 영향을 미쳐 우수한 탄소침적 저항성을 나타내었다¹⁰⁾. 따라서 가장 작은 나노 크기의 Ni 결정 크기를 가진 Ni-70La₂O₃-CZO 촉매는 SRM 반응에서 높은 활성과 안정성을 나타낼 것으로 예상된다.

Fig. 3에서 La₂O₃ 함량에 따른 Ni-La₂O₃-CZO 촉매와 Ni-La₂O₃ 촉매의 TPR 패턴을 나타내었다. Ni-La₂O₃-CZO 촉매에서 2개의 주요 환원피크가 관찰되었다²⁵⁾. 400-500°C 범위에서 나타나는 첫 번째

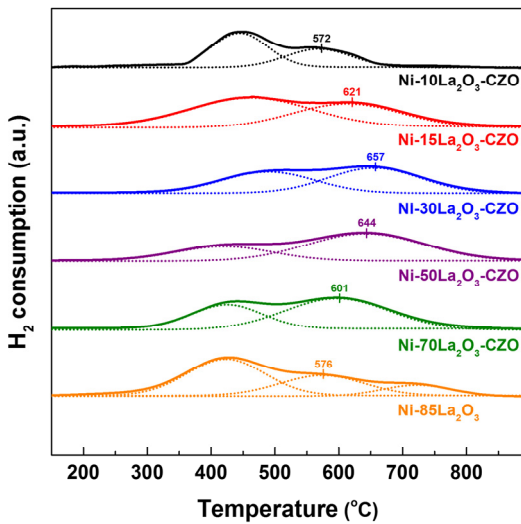


Fig. 3. TPR patterns of Ni-La₂O₃-CZO, Ni-La₂O₃ catalysts

환원피크는 담체와 약하게 상호작용하는 NiO 종의 환원을 나타내며, 550-700°C 사이에 나타나는 두 번째 환원피크는 담체와 강하게 상호작용하고 있는 NiO 종의 환원을 나타낸다. Ni-La₂O₃ 촉매에서는 Ni-La₂O₃-CZO 촉매에서 나타나는 두 개의 환원피크가 동일하게 발견되었으며, 이 외에 730°C에서 세 번째 환원피크가 나타났다. 이 환원피크는 스피넬 (spinel) 구조의 NiLa₂O₄가 환원되면서 나타나는 피크이다²⁶⁾. Jun 연구팀 결과에 따르면, 스피넬 구조의 활성물질은 개질 반응에서 낮은 산화 환원 능력으로 인하여 낮은 활성을 나타내었다고 보고하였다²⁷⁾.

TPR 분석 결과에서 La₂O₃ 함량이 낮은 50 wt.% 이하인 촉매에서는 La₂O₃ 함량이 증가할수록 Ni과 담체 및 조촉매 간의 상호작용이 강해지면서 약한 상호작용을 가진 NiO 종의 환원피크의 크기는 감소하고, 담체 및 조촉매와 강하게 상호작용하는 NiO 종의 환원피크의 크기는 증가함과 동시에 고온으로 이동하는 현상을 관찰할 수 있다. 하지만 La₂O₃ 함량이 높은 50 wt.% 이상의 촉매에서는 La₂O₃ 함량이 증가함에 따라 담체 및 조촉매와 약하게 상호작용하는 NiO 종의 환원피크의 크기가 증가하였고 강하게 상호작용하는 NiO 종의 환원피크는 La₂O₃ 함량이 70 wt.%인 촉매에서 가장 큰 환원피크를 나타내었

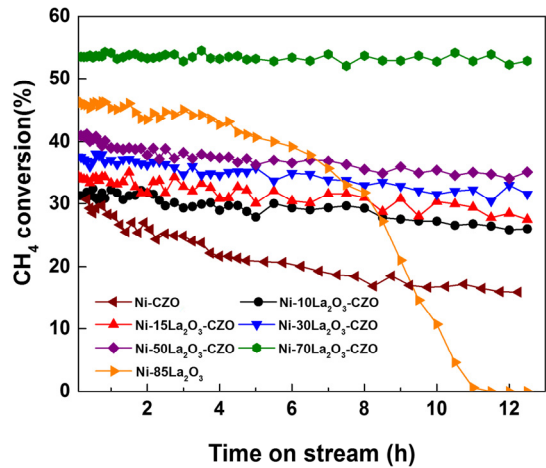


Fig. 4. CH₄ conversion with time on stream (TOS) over Ni-CZO, Ni-La₂O₃-CZO, and Ni-La₂O₃ catalysts in the SRM reaction ($T=600^{\circ}\text{C}$, $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2=1:1:3$, and $\text{GHSV}=932,556\text{ h}^{-1}$)

으며 동시에 저온으로 이동하였다. 이러한 현상은 CeO₂-ZrO₂와 NiO 간의 상호작용이 La₂O₃와 NiO 간의 상호작용보다 강하기 때문으로 판단된다.

결과적으로 La₂O₃ 함량이 증가함에 따라 La₂O₃ 함량이 낮은 50 wt.% 이하의 촉매는 강한 담체 및 조촉매 간의 상호작용을 나타내는 반면, La₂O₃ 함량이 높은 50 wt.% 이상의 촉매에서는 담체 및 조촉매와 강하게 상호작용하는 NiO 종의 환원피크가 저온으로 이동하면서 환원 능력(reducibility)이 증진되는 것을 확인할 수 있다.

3.2 반응 결과

본 연구에서는 수소의 현장 생산을 위한 소형 개질기의 적용성을 평가하기 위해서 가혹한 조건(기체 공간속도=932,556 h⁻¹, 반응온도=600°C, H₂O/CH₄ 비=1.0)에서 SRM 반응을 수행하였다.

Fig. 4에는 La₂O₃ 함량에 따른 Ni-La₂O₃-CZO 촉매 그리고 Ni-La₂O₃ 촉매의 시간에 따른 CH₄ 전환율을 나타내었다. 또한, 추가적으로 La₂O₃ 첨가에 따른 성능 강화를 확인하기 위하여 조촉매가 첨가되지 않은 Ni-CZO 촉매의 시간에 따른 CH₄ 전환율도 함께 나타내었다. 반응 초기에 Ni-70La₂O₃-CZO 촉매

Table 2. Reaction results over Ni-CZO, Ni-La₂O₃-CZO, and Ni-La₂O₃ catalysts

Catalysts	Time on stream (h)	CH ₄ conversion (%)	Yield (%)		H ₂ /CO ratio	H ₂ /CO _x ratio
			H ₂	CO		
Ni-CZO	0.5	28.5	34.0	11.3	10.6	3.5
	12	15.9	22.4	7.2	11.7	4.2
Ni-10La ₂ O ₃ -CZO	0.5	32.4	43.9	14.3	9.2	3.9
	12	25.8	39.5	11.3	10.5	4.3
Ni-15La ₂ O ₃ -CZO	0.5	34.1	50.5	19.9	7.6	4.1
	12	28.4	37.5	11.5	9.8	4.2
Ni-30La ₂ O ₃ -CZO	0.5	36.8	51.5	17.5	8.9	4.1
	12	33.0	43.4	13.3	9.8	3.9
Ni-50La ₂ O ₃ -CZO	0.5	40.4	52.8	20.3	7.8	3.9
	12	34.0	45.4	16.6	8.2	4.0
Ni-70La ₂ O ₃ -CZO	0.5	53.3	64.8	33.5	5.5	3.6
	12	52.2	62.4	32.6	5.7	3.6
Ni-85La ₂ O ₃	0.5	46.1	58.0	27.9	6.3	4.0
	12	0	0	0	0	0

가 제조된 촉매 중 53%의 CH₄ 전환율을 나타내어 가장 높은 촉매 활성을 보였다. 그 외, 초기 CH₄ 전환율은 La₂O₃ 함량에 따라 Ni-85La₂O₃ (46%) > Ni-50La₂O₃-CZO (40%) > Ni-30La₂O₃-CZO (37%) > Ni-15La₂O₃-CZO (34%) > Ni-10La₂O₃-CZO (32%) > Ni-CZO (29%) 순서와 같이 나타났다. Ni-70La₂O₃-CZO 촉매는 12 시간 동안 안정적인 활성을 유지하였으나, 나머지 촉매에서는 촉매 비활성화에 따른 CH₄ 전환율 감소가 나타났다. 특히, 두 번째로 높은 초기 활성을 보인 Ni-85La₂O₃ 촉매는 급격한 CH₄ 전환율 감소를 나타내었다. Ni-CZO 촉매의 경우, La₂O₃이 첨가된 촉매에 비하여 낮은 CH₄ 전환율을 보였으며 비활성화에 따른 급격한 CH₄ 전환율 감소를 나타내었다. 이는 Ni-CZO 촉매 표면에 탄소침적이 발생하여 급격한 비활성화가 발생하였다는 본 연구팀의 선행 연구 결과와 잘 일치한다²⁰.

Table 2에는 Ni-CZO 촉매와 La₂O₃ 함량에 따른 Ni-La₂O₃-CZO 촉매 그리고 Ni-La₂O₃ 촉매의 반응 결과를 나타내었다. CH₄로부터 H₂와 CO가 생성되기 때문에 CH₄의 전환율이 증가하면 H₂와 CO 수율이

증가하였다. 제조된 모든 촉매의 CH₄ 전환율은 H₂ 수율보다 낮고 CO 수율보다 높았으며, H₂/CO_x비가 높은 3.5-4.3으로 나타난 것을 통하여 부반응(side reaction)인 수성가스전이반응(water gas shift reaction [WGS], CO+H₂O → CO₂+H₂)이 발생한 것을 확인할 수 있었다^{10,19}. Ni-La₂O₃-CZO 촉매에서 La₂O₃ 함량이 증가하면 H₂/CO비는 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 이는 낮은 La₂O₃ 함량의 Ni-La₂O₃-CZO 촉매가 WGS 반응에 대한 선택도가 높았기 때문이다.

가혹한 SRM 반응 조건에서도 높은 활성과 안정성을 나타낸 Ni-70La₂O₃-CZO 촉매의 우수한 성능은 Ni 결정 크기와 촉매의 TPR 패턴을 통하여 설명이 가능하다. 첫 번째로, 제조된 Ni-La₂O₃-CZO 촉매 중에서 La₂O₃ 함량이 가장 높은 Ni-70La₂O₃-CZO 촉매가 가장 높은 Ni 분산도와 가장 작은 Ni 결정 크기를 나타내었다. 그 결과, 제조된 촉매 중에서 가장 높은 CH₄ 전환율(53%)을 보였으며 탄소침적에 의한 비활성화가 발생하지 않아 12시간 동안 안정적인 활성을 나타내었다. 이러한 결과는 분산도가 높은 나노 크기의 Ni 입자가 Ni과 담체 간 상호작용에 영향을 미쳐 개질 반응에서 높은 활성과 안정성을 나타내었다는 선행 연구 결과와 잘 일치한다¹⁰. 두 번째로, La₂O₃ 함량이 50 wt.% 이상인 Ni-La₂O₃-CZO 촉매에서 La₂O₃ 함량이 증가함에 따라 환원 능력이 증진되었으며 높은 환원 능력은 개질 반응에서 촉매의 활성을 증진시킨다는 본 연구팀의 선행 연구 결과와 잘 일치한다²⁴. 결과적으로 가혹한 SRM 반응 조건에서 Ni-70La₂O₃-CZO 촉매의 높은 활성과 안정성은 La₂O₃ 함량이 증가함에 따라 가장 높은 Ni 분산도, 가장 작은 Ni 결정 크기 그리고 높은 환원 능력에 기인한 결과이다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 La₂O₃ 함량에 따라 Ni-La₂O₃-CZO 촉매와 Ni-La₂O₃ 촉매를 제조하였으며 가혹한 조건의 SRM 반응에서 La₂O₃의 함량이 촉매의 물리 화학적 특성과 촉매의 성능에 미치는 영향을 연구하였다.

특성분석 결과, 제조된 Ni-La₂O₃-CZO 촉매와 Ni-La₂O₃ 촉매의 BET 표면적, Ni 분산도, Ni 결정 크기 그리고 환원 능력과 같은 물리화학적 특성이 La₂O₃ 함량에 큰 영향을 받는 것을 확인하였다. 가혹한 조건에서 SRM 반응을 수행한 결과, 제조된 촉매 중에서 Ni-70La₂O₃-CZO 촉매가 가장 높은 활성과 안정성을 나타내었으며 이러한 결과는 Ni-70La₂O₃-CZO 촉매의 높은 Ni 분산도와 작은 Ni 결정 크기 그리고 높은 환원 능력에 기인한 결과이다. 결과적으로 Ni-70La₂O₃-CZO 촉매는 소형 수소 생산 시스템을 위한 수증기 개질 반응에 유망한 촉매임을 확인하였다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제이다(No. 20184030202240).

References

- X. Zhao and G. Lu, "Modulating and controlling active species dispersion over Ni-Co bimetallic catalysts for enhancement of hydrogen production of ethanol steam reforming", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 41, 2016, pp. 3349-3362.
- R. M. Navarro, M. C. Alvarez-Galvan, F. Rosa, and J. L. G. Fierro, "Hydrogen production by oxidative reforming of hexadecane over Ni and Pt catalysts supported on Ce/La-doped Al₂O₃", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 297, 2006, pp. 60-72.
- P. Ferreira-Aparicio, M. J. Benito, and J. L. Sanz, "New trends in reforming technologies: from hydrogen industrial plants to multifuel microreformers", *Catal. Rev.*, Vol. 47, 2005, pp. 491-588.
- D. W. Jeong, J. O. Shim, W. J. Jang, and H. S. Roh, "A Study on Pt-Na/CeO₂ Catalysts for Single Stage Water Gas Shift Reaction", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, No. 2, 2012, pp. 111-116.
- D. J. Seo, W. L. Yoon, K. S. Kang, and J. W. Kim, "Patent Trend for Hydrogen Production Technology by Steam Reforming of Natural Gas", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 18, No. 4, 2007, pp. 464-480.
- N. Chanburanasiri, A. M. Ribeiro, A. E. Rodrigues, A. Arpornwichanop, N. Laosiripojana, P. Praserttham, and S. Assabumrungrat, "Hydrogen production via sorption enhanced steam methane reforming process using Ni/CaO multifunctional catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 50, 2011, pp. 13662-13671.
- A. E. Awadallah, D. S. El-Desouki, N. A. K. Aboul-Gheit, A. H. Ibrahim, and A. K. Aboul-Gheit, "Effect of crystalline structure and pore geometry of silica based supported materials on the catalytic behavior of metallic nickel particles during methane decomposition to CO_x-free hydrogen and carbon nanomaterials", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 41, 2016, pp. 16890-16902.
- H. Pennemann, R. Bellinghausen, T. Westermann, and L. Mleczko, "Reforming of methane in a multistage microstructured reactor", *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 38, 2015, pp. 1883-1893.
- W. J. Jang, D. W. Jeong, J. O. Shim, H. M. Kim, H. S. Roh, I. H. Son, and S. J. Lee, "Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: thermodynamic equilibrium analysis and experimental application", *Appl. Energy*, Vol. 173, 2016, pp. 80-91.
- H. S. Roh, I. H. Eum, and D. W. Jeong, "Low temperature steam reforming of methane over Ni-Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ catalysts under severe conditions", *Renewable Energy*, Vol. 42, 2012, pp. 212-216.
- H. Tian, X. Li, L. Zeng, and J. Gong, "Recent advances on the design of group VIII base-metal catalysts with encapsulated structures", *ACS Catal.*, Vol. 5, 2015, pp. 4959-4977.
- C. Zhang, S. Li, G. Wu, Z. Huang, Z. Han, T. Wang, and J. Gong, "Steam reforming of ethanol over skeletal Ni-based catalysts: a temperature programmed desorption and kinetic study", *AIChE Journal*, Vol. 60, 2013, pp. 635-644.
- X. Yu, F. Zhang, N. Wang, S. Hao, and W. Chu, "Plasma-treated bimetallic Ni-Pt catalysts derived from hydrotalcites for the carbon dioxide reforming of methane", *Catal. Lett.*, Vol. 144, 2014, pp. 293-300.
- S. D. Angeli, F. G. Pilitsis, and A. A. Lemonidou, "Methane steam reforming at low temperature: effect of light alkanes' presence on coke formation", *Catal. Today*, Vol. 242, 2015, pp. 119-128.
- M. Dan, M. Mihet, Z. Tasnadi-Asztalos, A. Imre-Lucaci, G. Katona, and M. D. Lazar, "Hydrogen production by ethanol steam reforming on nickel catalysts: Effect of support modification by CeO₂ and La₂O₃", *Fuel*, Vol. 147, 2015, pp. 260-268.
- M. Dan, M. Mihet, A. R. Biris, P. Marginean, V. Almasan, and G. Borodi, "Supported nickel catalysts for low temperature methane steam reforming: comparison between metal additives and support modification", *React. Kinet. Mech. Catal.*, Vol. 105, 2012, pp. 173-193.
- H. S. Roh and K. W. Jun, "Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts supported on Al₂O₃ modified

- with La₂O₃, MgO, and CaO”, *Catal. Surv. Asia*, Vol. 12, 2008, pp. 239-252.
18. G. Wu, S. Li, C. Zhang, T. Wang, and J. Gong, “Glycerol steam reforming over perovskite-derived nickel-based catalysts”, *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 144, 2014, pp. 277-285.
 19. J. Gao, Z. Hou, J. Guo, Y. Zhu, and X. Zheng, “Catalytic conversion of methane and CO₂ to synthesis gas over a La₂O₃-modified SiO₂ supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor”, *Catal. Today*, Vol. 131, 2008, pp. 278-284.
 20. H. M. Kim, W. J. Jang, S. Y. Yoo, J. O. Shim, K. W. Jeon, H. S. Na, Y. L. Lee, B. H. Jeon, J. W. Bae, and H. S. Roh, “Low temperature steam reforming of methane using metal oxide promoted Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts in a compact reformer”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 43, 2018, pp. 262-270.
 21. K. Wang, X. Li, S. Ji, X. Shi, and J. J. Tang, “Effect of Ce_xZr_{1-x}O₂ Promoter on Ni-Based SBA-15 Catalyst for Steam Reforming of Methane”, *Energy and Fuels*, Vol. 23, 2009, pp. 25-31.
 22. M. T. Bore, H. N. Pham, E. E. Switzer, T. L. Ward, A. Fukuoka, and A. K. Datye, “The Role of Pore Size and Structure on the Thermal Stability of Gold Nanoparticles within Mesoporous Silica”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, 2005, pp. 2873-2880.
 23. W. J. Jang, D. W. Jeong, J. O. Shim, H. S. Roh, I. H. Son, and S. J. Lee, “H₂ and CO production over a stable Ni-MgO-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst from CO₂ reforming of CH₄”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 4508-4512.
 24. D. W. Jeong, W. J. Jang, J. O. Shim, H. S. Roh, I. H. Son, and S. J. Lee, “The effect of preparation method on the catalytic performance over superior MgO-promoted Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst for CO₂ reforming of CH₄”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 13649-13654.
 25. L. Pino, A. Vita, F. Cipitii, M. Lagana, and V. Recupero, “Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni-ceria catalysts: effect of La-doping”, *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 104, 2011, pp. 64-73.
 26. C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, A. Meneses, F. Martinez, J. Barrault, and J. M. Tatibouet, “Pulse study of CO₂ reforming of methane over LaNiO₃”, *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 248, 2003, pp. 143-151.
 27. J. E. Min, Y. J. Lee, H. G. Park, C. Zhang, and K. W. Jun, “Carbon dioxide reforming of methane on Ni-MgO-Al₂O₃ catalysts prepared by sol-gel method: Effects of Mg/Al ratios”, *J. Indus. Eng. Chem.*, Vol. 26, 2015, pp. 375-383.