

Ni-Pd/CeO₂-ZrO₂ 금속모노리스 촉매체를 사용한 부분산화반응에 의한 합성가스 제조

양정민 · 최정은 · 김용진* · 이종대†

충북대학교 화학공학과, 산업과학기술연구소
361-763 충북 청주시 흥덕구 개신동 12
*에어코리아(주)

469-802 경기도 여주군 여주읍 먹곡리 237-5
(2013년 2월 22일 접수, 2013년 3월 19일 채택)

Syngas Production by Partial Oxidation Reaction over Ni-Pd/CeO₂-ZrO₂ Metallic Monolith Catalysts

Jeong Min Yang, Yong Jin Kim* and Jong Dae Lee†

Dept. of Chemical Engineering, Research Industrial Sci. & Tech.,
Chungbuk National University, 12 Gaesin-dong, Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

*Air korea, 237-5 Myeokgok-ri, Yeoju-eup, Yeoju-gun, Gyeonggi-do 469-802, Korea

(Received 22 February 2013; accepted 19 March 2013)

요 약

합성가스를 생산하기 위한 메탄의 부분산화반응 특성을 Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni-Ru/CeO₂-ZrO₂와 Ni-Pd/CeO₂-ZrO₂ 촉매체를 이용하여 조사하였다. 메탄의 부분 산화 개질 반응에서 촉매의 높은 활성과 안정성을 위하여 허니컴 구조의 금속 모노리스 촉매 체를 적용하였다. 촉매분석은 XRD와 FE-SEM을 사용하였으며, 제조된 촉매들의 합성가스 제조 특성은 반응물 비(O/C), GHSV와 온도를 변화시키면서 연구하였다. 개질 실험에서 사용된 촉매 중에서 Ni-Pd/CeO₂-ZrO₂ 촉매체가 가장 높은 활성을 보여 주었으며, 900 °C, GHSV=10,000 h⁻¹과 O/C=0.55에서 99%의 메탄 전환율을 얻었다. O/C 비가 증가함에 따라 수소 yield는 증가되고, 반면에 CO yield는 거의 일정하게 유지됨을 확인할 수 있었다. 또한 GHSV가 증가할수록 메탄의 전환율은 감소하였으며, 높은 메탄의 전환율을 얻을 수 있는 GHSV의 범위는 10,000 h⁻¹ 이하임을 알 수 있었다.

Abstract – The partial oxidation reaction of methane was investigated to produce syngas with Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni-Ru/CeO₂-ZrO₂ and Ni-Pd/CeO₂-ZrO₂ catalysts. Honeycomb metallic monolith was applied in order to obtain high catalytic activity and stability in partial oxidation reforming. The catalysts were characterized by XRD and FE-SEM. The influence of various catalysts on syngas production was studied for the feed ratio (O/C), GHSV and temperature. Among the catalysts used in the experiment, the Ni-Pd/CeO₂-ZrO₂ catalyst showed the highest activity. The 99% of CH₄ conversion was obtained at the condition of T=900 °C, GHSV=10,000 h⁻¹ and feed ratio O/C=0.55. It was confirmed that H₂ yield increased slightly as O/C ratio increased, while CO yield remained almost constant. Also, CH₄ conversion decreased as GHSV increased. It was found that the safe range of GHSV for high CH₄ conversion was estimated to be less than 10,000 h⁻¹.

Key words: Partial Oxidation, Metallic Monolith Catalyst, Methane, Syngas, Ni/CeO₂-ZrO₂

1. 서 론

최근 전 세계는 폭발적인 인구증가에 따른 에너지 사용량의 증가와 화석연료의 사용으로 인한 석유 자원의 고갈과 지구 환경 오염이라는 문제에 직면해 있다[1]. 최근 천연가스의 개질 반응을 이용한 합성가스 제조 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 합성가스는 연료전지용 친환경 수소에너지로서 또한 메탄올, 암모니아, 탄

화수소 등의 중요한 석유 화학제품의 원료들로 사용된다[2]. 최근에는 새로운 산업용 소재로 높은 기계적 강도와 기능성, 자동차 부품 및 전기전자 부품으로 첨단 섬유소재인 폴리케톤 수지의 원료로 개질 반응에 의해 제조된 합성가스 CO를 사용하려는 연구도 진행되고 있다[3]. 현재 화학반응용 합성가스의 제조는 천연가스 혹은 탄화수소의 개질에 의해 수행되고 있으며, 그 외 나프타개질, 석탄 가스화, 전기분해 및 바이오매스로부터 생산하는 기술도 개발되고 있다. 그러나 여러 가지 기술상의 제약조건들로 인하여 대부분의 합성가스는 천연가스와 같은 기존 화석연료의 개질을 통하여 공급되

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

고 있다. 천연가스는 탄소 수 대비 수소의 수가 높아서 합성가스 제조원으로서 적합한 특성을 가지고 있으며, 청정에너지로서 매장량은 석유매장량에 상당하는 양이 존재하며, 부족한 석유에너지의 대체 에너지원으로도 각광을 받고 있다[4].

메탄 등의 화석연료로부터 개질반응을 통하여 합성가스를 제조하는 기술은 수증기 개질, 부분산화개질, 자열 개질과 이산화탄소 개질 기술 등이 있다[5]. 수증기 개질 반응은 흡열 반응으로 합성가스의 수소 전환 효율이 높은 반면에 가열 장치가 필요하며, 부분 산화반응은 발열반응으로 열 공급이 필요 없고, 응답특성이 빠르며 Fischer-Tropsch 합성반응에 적합한 합성가스의 CO:H₂의 몰 비를 얻을 수 있다. 또한 두 공정을 혼합한 자열 개질 반응의 경우에는 반응물의 조성을 정밀하게 제어함으로써, 흡열반응인 수증기 개질 반응과 발열반응의 부분 산화반응이 동일 촉매 상에 동시에 진행되어 서로의 반응열이 상쇄됨으로 반응열의 주입이나 배출이 필요하지 않은 장점을 갖고 있다[6]. 이산화탄소 개질 반응은 합성가스 생산이라는 측면보다는 CO₂ 소진이라는 면에서 흥미로운 반응으로, 최근의 지구 환경보존 문제에서 주요 관심사인 CO₂ 배출 저감을 목적으로 활발히 진행되고 있다[7].

메탄의 개질 반응에서 일반적으로 가장 많이 사용되는 촉매는 Ni로 내열성 담체에 담지된 형태로 이용되는데, 저렴하면서도 환원상태에서 귀금속 촉매에 버금가는 활성을 가진다. 하지만 Ni 계열의 Al₂O₃ 담지촉매는 NiAl₂O₄ 형성에 따른 비활성화, 탄소침적에 의한 촉매 비활성화, 그리고 촉매활성성분인 Ni의 소결현상 등의 단점을 갖고 있다. 따라서 Ni 계열 촉매에 알칼리 금속(K, Ca, Mg 등)을 첨가하여 Ni의 소결현상이나, NiAl₂O₄의 생성을 억제하고, 탄소침적에 대한 저항성을 확보하여 촉매의 안정성을 높이고자 하는 연구가 많이 진행되었다[8-11]. 또한 Ru, Pd, Pt, Rh 등의 귀금속을 소량 첨가하면, 귀금속 자체가 높은 개질 반응 활성을 가질 뿐만 아니라, 저온에서부터 생성된 활성화된 수소에 의해 Ni의 환원성을 증진시켜 준다. 특히, Crisafulli 등에 의하면, Ru를 증진제로 첨가하면 Ni-Ru cluster가 형성하여 Ni의 분산도를 높여주게 되며, 반응성이 더 우수한 흡착 탄소종을 형성하여, 높은 반응활성과 탄소침적 저항 특성을 가지는 것으로 보고되었다[12,13]. 최근에는 α -Al₂O₃, MgAl₂O₄, MgO 등의 담체 외에도 ZrO₂의 담체에 CeO₂를 이용할 경우 높은 산소저장 특성과 금속 촉매의 우수한 분산특성으로 인하여 수증기 개질 및 부분산화 개질에 있어 우수한 코크 저항성 및 안정성을 갖는 것으로 알려져 있다[14]. 또한 압력강하 및 열적 안정성 등의 장점이 있는 허니컴 구조의 금속 모노리스 구조의 촉매 체를 사용하여 표면에 촉매와 지지체를 코팅하여 개질 반응 특성을 향상하는 연구도 진행되고 있다[15].

본 연구에서는 주촉매인 Ni과 귀금속 촉매 Ru과 Pd을 CeO₂-ZrO₂ 지지체를 사용하여 금속모노리스에 위시 코팅하여 촉매 체를 제조한 후, 금속모노리스 촉매 체의 종류와, 온도, 반응물의 조성 비(O/C), 공간속도(Gas hourly space velocity) 등의 변화에 따른 부분 산화 개질 반응 촉매특성을 조사하고, 이로부터 최적 조업조건과 제조된 합성가스의 특성에 관한 실험을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

본 연구에서 사용된 담체는 CeO₂와 ZrO₂를 혼합하여 사용하였

고, 두 성분의 시작 물질은 Cerium(III) nitrate hexahydrate (Ce(NO₃)₃·6H₂O, >99%, ALDRICH)와 Zirconyl nitrate hydrate (ZrO(NO₃)₂·6H₂O, ALDRICH)를 사용하여 합성을 하였다. 농도는 0.3 mol/L으로 하고, H₂O₂ (34.5%, SAMCHUN)를 첨가한 후 20 Bath에 넣고 10분간 stirring 한 뒤 Ammonium hydroxide (NH₄OH, 25 vol.%)를 이용해서 pH 10으로 맞추고, 24시간 동안 숙성시킨 다음 100 °C에서 reflux로 어느 정도의 수분을 제거시켜주고, 100 °C에서 건조시킨 다음 500 °C에서 2시간 소성하여 CeO₂-ZrO₂를 제조하였다. 본 연구는 CeO₂와 ZrO₂의 화합물을 담체로 하고 Ni를 기본 촉매로 하여 온도 변화에 따른 촉매의 안정성과 CH₄ 개질 반응 등의 실험을 진행하였다. 그리고 여기에 귀금속 촉매인 Ru, Pd을 소량 첨가하여 메탄의 부분산화개질 반응에 대한 영향을 확인하였다. 활성물질인 Ni, Ru, Pd 등의 촉매는 각각 nickel (II) nitrate hexahydrate (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich), ruthenium (III) chloride hydrate (RuCl₃·H₂O, Aldrich)와 palladium nitrate (Pd(NO₃)₂ Sol., 21.8%, Engelhard)를 nitric acid (HNO₃, 60%, SK chemicals) 5M 용액에 녹인 후 앞서 제조된 CeO₂-ZrO₂의 담체에 함침법(impregnation)을 이용하여 제조하였다. Ni의 경우 15 wt%를 CeO₂-ZrO₂(4:1)에 담지하였으며, Ru과 Pd은 Ni 15 wt%와 각각의 귀금속에 대해 1.0 wt%을 담지 체에 담지한 후 800 °C에서 3시간 동안 소성하였다[16].

본 연구에서는 금속 지지체를 제조하기 위하여 FeCralloy (GoodFellow)를 사용하였으며, FeCralloy는 Fe 72.8%, Cr 22%, Al 5%의 합금으로 구성되었다. 두께가 약 50 μ m인 금속판을 물결무늬로 주름 잡힌 형태와 평평한 형태를 겹쳐서 허니컴 형태의 금속 지지체를 제작하였다. 위의 과정을 통해 만들어진 금속 지지체는 지름이 2.5 cm, 높이가 2 cm인 원통형으로 셀 밀도는 약 640 cpi이었다. 촉매 코팅에 앞서 금속 모노리스 표면과 담지체간의 부착력을 증가시키기 위하여 1,050 °C에서 30분간 표면처리를 실시하였으며, 아울러 표면처리된 금속 표면과 촉매와의 부착력 향상 및 비표면적 증가를 위해 금속 지지체 표면에 알루미늄이나 sol를 코팅하여 900 °C에서 4시간 동안 처리하였다. 제조된 촉매는 5M-HNO₃ 용액을 사용하여 slurry로 제조한 후 금속 지지체에 washcoating하여 사용하였다. 이 때 2~3회 코팅과 건조를 반복하여 금속지지체의 무게 대비 20 wt%가 되도록 하였으며 금속지지체에 촉매가 묻치는 것을 방지하기 위하여 압축공기를 이용하여 균일하게 코팅되도록 하였다. 건조가 끝난 금속 지지체는 800 °C에서 3시간 동안 소성하였다.

2-2. 촉매 활성 실험

메탄의 부분산화 반응에 의한 개질 반응 특성을 조사하기 위하여 Fig. 1과 같은 반응 장치를 사용하였다. 반응 장치는 크게 가스 공급 부분, 고정층 반응기 부분, 열교환 부분 그리고 생성된 가스를 분석할 수 있는 부분으로 구분된다. 반응기는 내경이 1 inch, 길이 60 cm의 인코넬 재질의 반응기를 사용하였으며, 고정층 상압 유동식 반응 장치이다. 반응물인 CH₄ (99.995%)과 산소는 질량유량계(MFC, Brooks 5850E)에 의해 조절되었다. 개질반응에 사용된 Ni 촉매는 반응 전 N₂와 H₂로 850 °C에서 5시간 동안 환원처리 하였다. 반응기를 통해 배출되는 가스의 유량은 습식 가스 미터(Sinagawa)를 이용하여 측정하였으며, 반응 가스의 조성은 Carboxen 1000 column이 장착된 Gas Chromatography (GC, 영린기기, ACDE 6000)로 분석하였다.

메탄의 부분산화 반응에서 각각 제조된 촉매를 반응온도, GHSV (Gas Hourly Space Velocity), O/C비의 변화에 따른 실험을 통해 최

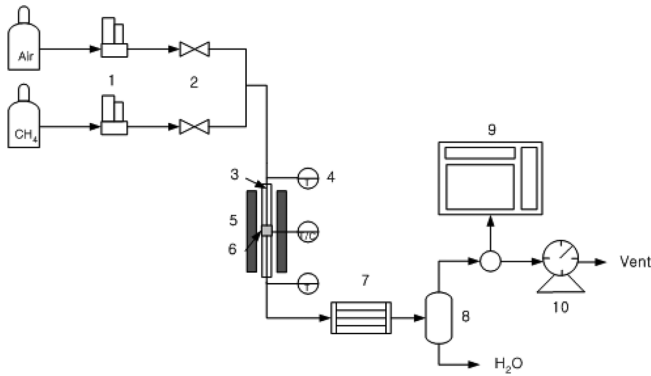


Fig. 1. The schematic diagram of partial oxidation reforming reaction.

- | | |
|-------------------------|----------------------|
| 1. Mass Flow controller | 6. Catalyst |
| 2. Valve | 7. Heat Exchanger |
| 3. Reactor (1") | 8. Condenser |
| 4. Thermocouple | 9. Gas Chromatograph |
| 5. Furnace | 10. Gas Meter |

적을 운전 조건을 확립하고자 하였다. 메탄의 부분 산화 반응에 사용된 담체 및 촉매의 물리적, 화학적 특성을 XRD를 통해 분석하였다. 금속모노리스와 촉매의 표면특성은 주사전자현미경(Carl Zeiss, LEO-1530), 촉매 구조와 특성은 X-선 회절분석(SCINTAG, XDS 2000)를 이용하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. 촉매특성분석

제조된 각각의 촉매 시료의 구조와 특성을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. 일반적으로 CeO₂와 ZrO₂의 혼합담체에서 CeO₂ 함량이 커질수록 monoclinic 상에서 cubic 상으로 전환된다고 알려져 있다[17]. Fig. 2에서는 제조된 각각의 담체에 Ni 15 wt%를 담지한 각각의 촉매의 분석 결과 유사한 형태의 NiO 피크를 그림에서 확인할 수 있었다. 1 wt%의 귀금속 Ru와 Pd 담지 금속모노리스 촉매 체의 XRD 결과에서 NiO에 대한 피크는 전반적으로 유사

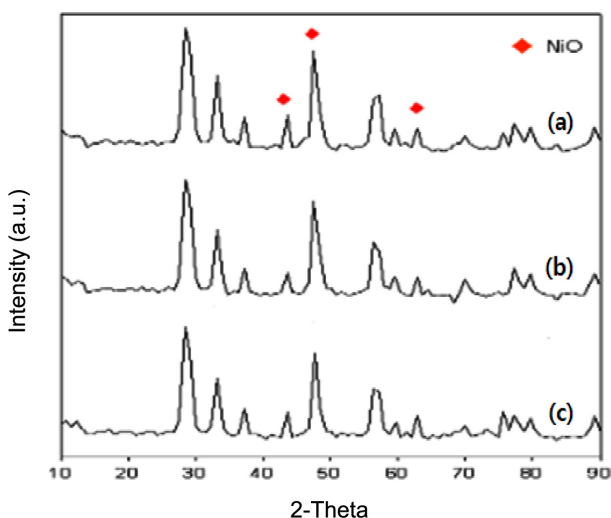


Fig. 2. XRD Patterns (a) Ni(15wt%)/CeO₂ZrO₂(4:1), (b) Pd(1 wt%)-Ni(15 wt%)/CeO₂ZrO₂(4:1), (c) Ru(1 wt%)-Ni(15 wt%)/CeO₂ZrO₂(4:1).

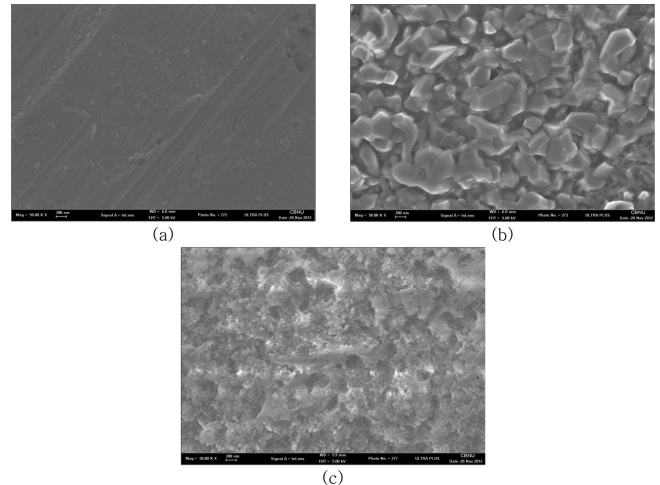


Fig. 3. FE-SEM images of metal monolith with surface treatment (a) root (b) after pre-oxidation at 1,050 (c) after Al₂O₃ coating.

하게 확인이 되고 있는데, 이는 촉매의 제조 시에 같은 양의 Ni를 담지하였으며, 담지된 Ni이 균등하게 잘 분산되어 있음을 알 수 있었다. 그리고 일반적으로 20°, 33.8°, 35.9° 등의 2θ에서 발견되는 RuO의 피크와 40.1°, 46.6° 등의 2θ에서 발견되는 PdO의 피크는 XRD 결과에서 거의 나타나지 않고 있다. RuOx와 PdOx에 대한 피크가 나타나지 않는 이유는 촉매 제조 시 아주 작은 양의 귀금속들이 Ni과 함께 지지체인 CeO₂와 ZrO₂에 고르게 분산되었고, Ru-Ni과 Pd-Ni 형태의 아주 작은 입자로 담지되어 XRD로 분석에서 나타나지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 부분산화반응에 사용한 금속모노리스 표면의 초기 상태 및 후처리 상태의 FE-SEM의 분석 결과이다. 메탄의 개질 반응에 있어 금속모노리스 허니컴 구조는 금속의 높은 열전도도로 인하여 담체 및 촉매 층의 온도가 빨리 상승하게 하며, 기계적 충격 등에 강한 특성을 갖는 반면 낮은 비표면적과 촉매와 금속모노리스 표면 간의 접착력이 적은 것이 단점이라 할 수 있다. 이에 본 연구에서는 촉매들의 금속 모노리스에 대한 부착력을 높이기 위하여 촉매의 coating에 앞서 촉매 체 표면을 1,050 °C에서 30분간 산화시켰다. (b)에서 기존 대비 표면이 개질되었음을 확인할 수 있는데, 이는 Su 등이 보고한 바와 같은 결과이다[18]. 금속모노리스의 비표면적을 늘리기 위하여 일반적으로 알루미늄나 졸을 coating하여 약 50-200 m²/g 정도의 비표면적을 갖게 만드는데, 본 연구에서도 산화 처리된 표면에 알루미늄나 졸을 coating하여 금속지지체의 비표면적을 넓혀 촉매 층의 coating이 용이하도록 전처리를 하였으며 (c)에서 나타나는 것과 같이 알루미늄이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

3-2. 금속모노리스 촉매 체의 부분산화반응 특성

본 연구에서는 메탄의 부분산화의 반응특성을 조사하기 위해, 산 소저장특성과 금속 촉매의 우수한 분산성을 가지고 있는 것으로 알려진 CeO₂-ZrO₂ 담체에 15 wt%의 Ni과 1 wt%의 귀금속 촉매 Pd, Ru 담지하여 각각의 촉매 체를 제조하였다. CeO₂과 ZrO₂ 담체의 물 비는 Laos 등[19]이 제시한 합성가스 제조에 반응활성이 좋은 4:1로 제조하였으며, Ni 촉매는 메탄의 자열 개질 반응에서 Lee 등[20]의 결과에서 좋은 반응 활성을 보인 15 wt%를 담지하여 사

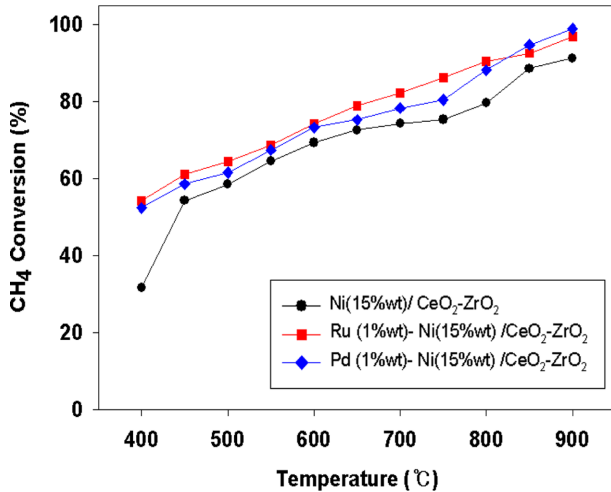


Fig. 4. Temperature dependence of CH₄ conversion over several catalysts.

용하였다. 부분 산화 반응에서 400~900 °C 구간에서 메탄의 전환율과 각각의 촉매들에 대한 합성가스의 조성들을 Fig. 4와 5에 나타내고 있다. 각각의 제조된 촉매에 대한 반응조건은 GHSV=10,000 h⁻¹, O/C=0.55로 고정하고 온도 변화에 따른 실험을 수행하였다. 전체적으로 Ni/CeO₂-ZrO₂ 보다 귀금속 Pd, Ru를 첨가한 촉매를 사용할 경우 더 높은 메탄 전환율을 보였고, 400~800 °C 온도인 경우 Ru-Ni/CeO₂-ZrO₂ 촉매가 Pd-Ni/CeO₂-ZrO₂ 촉매보다 높은 메탄 전환율을 보이지만, 고온(900 °C)에서 Pd-Ni/CeO₂-ZrO₂ 촉매가 가장 우수한 것으로 나타났다. Fig. 5는 각각의 촉매의 합성된 합성 가스의 조성들을 나타내었다. 그림으로부터 귀금속을 첨가한 경우 저온에서 반응활성이 매우 향상되어 남아있는 메탄의 양이 크게 줄어들고 있음을 알 수 있었고, 부분산화 반응으로 합성된 H₂와 CO 합성가스의

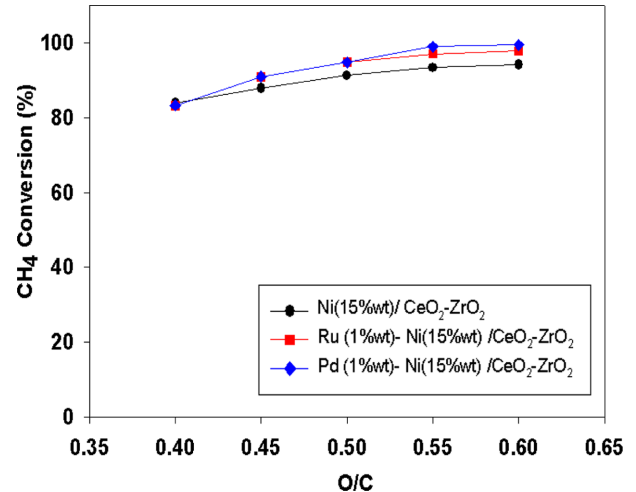


Fig. 6. O/C dependence of CH₄ conversion over several catalysts.

양은 온도가 상승할수록 증가되고, CO₂는 감소됨을 Fig. 5는 보여주고 있다. 일정온도 이상에서 전체적으로는 합성된 가스의 H₂/CO 비가 대략적으로 2의 값으로 생성됨을 알 수 있었다.

Table 1, Fig. 6은 메탄의 부분산화 반응의 반응물인 O/C 비 변화에 따른 실험 수행한 결과이다. 부분 산화 반응조건은 GHSV=10,000 h⁻¹, 온도는 900으로 고정시켜 실험을 수행하였다. O/C의 범위는 부분 산화반응의 0.4~0.6 범위에서 실험을 수행하였는데, O/C 비가 증가할수록 메탄의 전환율은 증가하였으며, 반면에 수소 yield(생성된 H₂/공급된 CH₄)는 증가하다 O/C=0.55에서 감소하는 경향을 보였으며, CO yield(생성된 CO 몰수/(생성된 CO 몰수+생성된 CO₂ 몰수+남은 CH₄ 몰수))는 실험범위에서 크게 변화되지 않음을 알 수 있었고, 이는 O/C 비가 증가하면서 부분산화반응이 아닌 연소반응에 영향을 받는

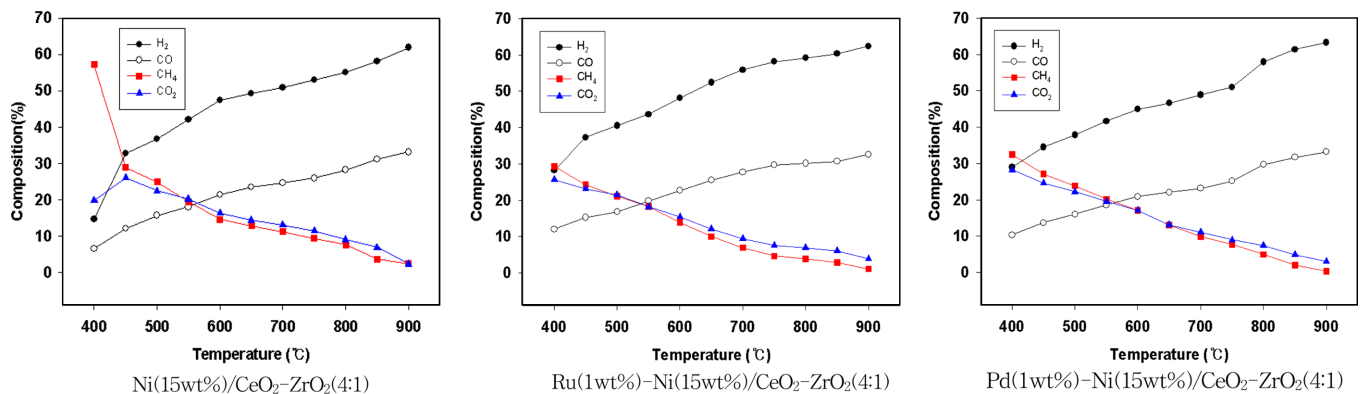


Fig. 5. Temperature dependence of product composition over several catalysts.

Table 1. O₂/CH₄ ratio dependence of H₂ and CO yield over various catalysts

O/C	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂		Ru-Ni/CeO ₂ -ZrO ₂		Pd-Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	
	H ₂ yield	CO yield	H ₂ yield	CO yield	H ₂ yield	CO yield
0.60	1.46	85.10	1.63	86.81	1.74	90.13
0.55	1.50	85.35	1.69	87.14	1.80	90.47
0.50	1.41	84.95	1.52	87.36	1.63	89.32
0.45	1.35	84.64	1.45	86.95	1.54	89.84
0.40	1.30	78.14	1.38	81.78	1.48	87.02

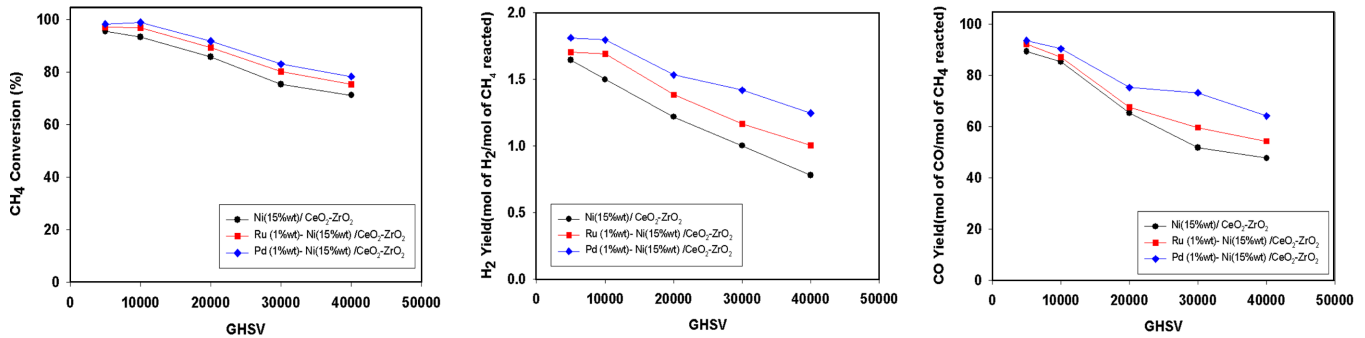


Fig. 7. GHSV dependence of CH₄ conversion, H₂ yield and CO yield over several catalysts.

것으로 판단된다. 각각의 촉매로부터 제조된 합성 가스는 O/C 비가 낮을 경우 CO : H₂ 비가 1:2로 되지 않지만 O/C 비가 증가할수록 CO : H₂의 비가 1:2로 가까워지는 것을 알 수 있었다. 또한 O/C의 비가 증가할수록 CO₂의 양이 증가하는 것을 알 수 있었고, 이로부터 O/C의 비가 0.55보다 증가할 경우 부분 산화로부터 연소로 메탄의 반응이 진행되어 CO : H₂ 비 1:2인 합성가스를 합성하기가 어려울 것이다. 부분산화반응에서 효율적인 합성가스 제조는 Pd-Ni/CeO₂-ZrO₂ 촉매를 사용하여 반응조건 900 °C, GHSV=10,000 h⁻¹와 O/C=0.55에서 99% 이상의 메탄의 전환율, 1.80 수소 yield와 90.47%의 CO yield를 얻을 수 있었다.

공간속도(GHSV)는 촉매 단위 부피당 통과하는 반응물의 유량으로 개질 공정 설계에 있어서 중요한 자료로 활용될 수 있다. 본 연구에서 사용된 촉매의 공간속도에 따른 메탄의 전환율을 조사하기 위하여 GHSV를 5,000에서 40,000 h⁻¹까지 변화시키면서 실험을 하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 부분산화반응의 GHSV 변화에 따른 실험조건은 온도를 900 °C, O/C 비는 0.55로 고정하여 실험을 한 결과, GHSV가 증가할수록 메탄의 전환율, 수소 yield와 CO yield가 감소되는 것을 알 수 있었고, 제조된 촉매 중에서 Pd-Ni/CeO₂-ZrO₂ 촉매가 가장 우수하게 나타났다. GHSV가 20,000 h⁻¹ 일 때, 90% 이상의 메탄의 전환율을 보였으며, GHSV의 변화에도 합성가스는 H₂/CO 비가 2 정도의 합성가스가 합성됨을 알 수 있었고 GHSV가 10,000 h⁻¹일 때 H₂와 CO의 합성가스가 가장 많이 합성되는 것으로 나타났다. 또한 본 연구에서 사용된 촉매들에 대한 적정 GHSV의 안정적인 범위는 10,000 h⁻¹ 이하로 운전하는 것이 우수한 메탄 전환율과 H₂와 CO 합성가스의 yield를 확보할 수 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni-Ru/CeO₂-ZrO₂과 Ni-Pd/CeO₂-ZrO₂ 촉매를 금속모노리스에 washcoating하여 메탄의 부분산화 반응에 의한 합성가스 제조특성을 조사하였다. 제조된 촉매, 조업조건, 반응물 조성에 따른 합성가스 제조 실험을 수행한 결과, Ni/CeO₂-ZrO₂ 촉매에 Pd와 Ru의 귀금속을 소량씩 첨가하여 반응성이 향상됨을 확인하였고, 특히 저온 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 제조된 촉매 중에서 효율적인 합성가스 제조는 Ni-Pd/CeO₂-ZrO₂가 가장 높은 활성을 보여주었으며, 반응조건 900 °C, GHSV=10,000 h⁻¹와 O/C=0.55에서 99% 이상의 메탄의 전환율, 1.80 수소 yield와 90.47%의 CO yield를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 사용된 촉매들에 대한

GHSV의 특성 실험에서 H₂/CO 비가 2 정도의 합성가스가 제조됨을 알 수 있었고, 적정 GHSV의 안정적인 범위는 10,000 h⁻¹ 이하로 운전하는 것이 우수한 반응특성을 보여줄 수 있었다.

참고문헌

- Koo, J. B., Sin, J. S., Yeong, J. M. and Lee, J. D., "Autothermal Reforming Reaction at Fuel Process Systems of 1Nm³/h," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **50**(5), 802-807(2012).
- Lee, S. H., Mo, Y. G., Shin, D. G., Baek, Y. S. and Cho, W. I., "The Study on Methane Reforming by CO₂ and Steam for Manufacture of Synthesis Gas," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **15**(4), 301-308(2012).
- Cho, H. S., Chung, J. S., Beak, S. J., Choi, W. J., Kim, J. J., Yoon, S. K. and Lee, J. C., "Preparation and Properties of Glass Fiber-Reinforced Poly(olefin ketone) Composites," *Appl. Chem. Eng.*, **23**(3), 339-343(2012).
- Krumpelt, M., Kumar, R. and Myles, K. M., "Fundamentals of Fuel Cell System in Integration," *J. Power Sources*, **49**, 37-51(1994).
- Acres, G. J. K., "Recent Advances in Fuel Cell Technology and Its Applications," *J. Power Sources*, **100**, 60-66(2001).
- Park, S. H., Chun, B. H. and Kim, S. H., "Effects of La₂O₃ on ZrO₂ Supported Ni Catalysts for Autothermal Reforming of CH₄," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(2), 402-408(2011).
- Edwards, J. H., "Potential Sources of CO₂ and the Options for Its Large-scale Utilisation Now and in the Future," *Catal. Today*, **23**(1), 59-66(1995).
- Juan-juan, J., Roman-Martinez, M. C. and Illan-Gomez, M. J., "Catalytic Activity and Characterization of Ni/Al₂O₃ and NiK/Al₂O₃ Catalysts for CO₂ Methane Reforming," *Appl. Catal. A: Gen.*, **264**, 169-174(2004).
- Suwa, Y., Ito, S. I., Kameoka, S., Tomishige, K. and Kunimori, K., "Comparative Study Between Zn-Pd/C and Pd/ZnO Catalysts for Steam Reforming of Methanol," *Appl. Catal. A: Gen.*, **267**, 9-16(2004).
- Hou, Z., Yokota, O., Tanaka, T. and Yashima, T., "Characterization of Ca-promoted Ni/a-Al₂O₃ Catalyst for CH₄ Reforming with CO₂," *Appl. Catal. A: Gen.*, **253**, 381-387(2003).
- Hou, Z., Yokota, O., Tanaka, T. and Yashima, T., "A Novel KCaNi/a-Al₂O₃ Catalyst for CH₄ Reforming with CO₂," *Catal. Lett.*, **87**, 37-42(2003).
- Crisafulli, C., Scir, S., Maggiore, S., Minico, S. and Galvagno, S., "CO₂ Reforming of Methane over Ni-Ru and Ni-Pd Bimetal-

- lic Catalysts," *Catal. Letter*, **59**, 21-26(1999).
13. Rostrup-Nielsen, J. R., "Activity of Nickel Catalysts for Steam Reforming of Hydrocarbons," *J. Catal.*, **31**(2), 173-199(1973).
 14. Shan Xu and Xiaolai Wang, "Highly Active and Coking Resistant Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalyst for Partial Oxidation of Methane," *Fuel*, **84**, 563-567(2005).
 15. Jung, H., Yoon, W. L., Lee, H., Park, J. S., Shin, J. S., La, H. W. and Lee, J. D., "Fast Start-up Reactor for Partial Oxidation of Methane with Electrically-heated Metallic Monolith Catalyst," *J. Power Sources*, **124**(1) 76-80(2003).
 16. Dong, F., Suda, A., Tanabe, T., Nagai, Y., Sobukawa, H., Shinjoh, H., Sugiura, M., Descorme, C. and Duprez, D., "Dynamic Oxygen Mobility and a New Insight into the Role of Zr Atoms in Three-way Catalysts of Pt/CeO₂-ZrO₂," *Catal. Today*, **93**, 827-832(2004).
 17. Thammachart, M., Meeyoo, V., Risksomboon, T. and Osuwan, S., "Catalytic Activity of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxide Catalysts Prepared Via Sol-gel Technique: CO Oxidation," *Catal. Today*, **68**, 53-61(2001).
 18. Zhao, S., Zhang, J., Weng, D. and Wu, X., "A Method to form Well-adhered γ -Al₂O₃ Layers on FeCrAl Metallic Supports," *Surf. Coat. Technol.*, **167**, 97-105(2003).
 19. Laosiripojana, N. and Assabumrungrat, S., "Methane Steam Reforming over Ni/Ce-ZrO₂ Catalyst: Influences of Ce-ZrO₂ Support on Reactivity, Resistance Toward Carbon Formation, and Intrinsic Reaction Kinetics," *Appl. Catal. A: Gen.*, **290**, 200-211(2005).
 20. Lee, T. J., Cho, K. T. and Lee, J. D., "Autothermal Reforming of Methane using Metallic Monolith Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **45**(6), 663-668(2007).