

메탄 습식 개질 반응용 Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂-Al₂O₃ 촉매의 반응 특성: Ce_xZr_{1-x}O₂ 첨가에 의한 물 활성화 효과

정해원 · 원푸후이 · 왕명연 · 김상윤 · 신은우[†]

울산대학교 화학공학부
44610 울산광역시 남구 대학로 93
(2023년 7월 4일 접수, 2023년 7월 10일 수정본 접수, 2023년 7월 11일 채택)

Catalytic Behavior of Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂-Al₂O₃ Catalysts for Methane Steam Reforming: The Ce_xZr_{1-x}O₂ Addition Effect on Water Activation

Haewon Jung, Huy Nguyen-Phu, Mingyan Wang, Sang Yoon Kim and Eun Woo Shin[†]

School of Chemical Engineering, University of Ulsan, Nam-gu, Ulsan, 44610, Korea
(Received 4 July 2023; Received in revised from 10 July 2023; Accepted 11 July 2023)

요 약

본 연구에서는 메탄 습식 개질 반응용 Ni/Al₂O₃ 촉매에 첨가된 Ce_xZr_{1-x}O₂(CZ)가 촉매 반응 효율에 미치는 효과를 조사하였다. 반응 실험 결과, CZ 조촉매가 첨가된 Ni/Al₂O₃ 촉매는 동일 온도, 동일 steam to carbon ratio에서 Ni/Al₂O₃ 촉매보다 높은 메탄 전환율과 수소 수율을 보였다. 특성 분석 결과, 두 촉매 모두 유사한 기공 구조와 비슷한 Ni 분산도를 가지고 있어 이는 반응 효율에 영향을 미치는 요소가 아님을 확인하였다. 하지만, 라만 분광 분석결과에서 CZ 조촉매 첨가 Ni/Al₂O₃ 촉매는 Ni/Al₂O₃ 촉매와 달리 CZ상에서 oxygen vacancy가 존재하고, 이는 상대적으로 낮은 반응 온도에서 물 활성화를 촉진시키는 것으로 확인되었다. CZ 조촉매 상의 oxygen vacancy에 의한 물 활성화는 저온 영역에서 CZ 조촉매 첨가 Ni/Al₂O₃ 촉매의 습식 개질 반응 성능을 증대시켰다.

Abstract – In this study, we investigated the effect of the Ce_xZr_{1-x}O₂ (CZ) addition onto Ni/Al₂O₃ catalysts on the catalytic performance in methane steam reforming. In the reaction results, the CZ-added Ni/Al₂O₃ catalyst showed higher CH₄ conversion and H₂ yield under the same reaction conditions than Ni/Al₂O₃. From the characterization data, the two catalysts had similar support porosity and Ni dispersion, confirming that the two properties could not determine the catalytic performance. However, the oxygen vacancy over the CZ-added Ni/Al₂O₃ catalyst induced an efficient steam activation at low reaction temperatures, resulting in an increase in the catalytic activity and H₂ yield.

Key words: Ni/Al₂O₃, Steam reforming, Oxygen vacancy, Ce_xZr_{1-x}O₂, Water activation

1. 서 론

현재 산업용으로 생산되는 수소의 90% 이상은 천연가스 습식 개질반응(Steam reforming)으로 생산되고 있는데, 니켈을 주 활성점으로 활용하는 Ni/Al₂O₃ 기반 담지 촉매가 이 공정에서 사용되는 대표적인 촉매 물질이다[1-3]. 니켈은 활성점으로서 천연가스의 주 구성성분인 메탄의 C-H 결합을 끊는데 좋은 성능을 발휘하고, 또한 타 금속 촉매보다 가격이 저렴하여 개질 공정 반응용 촉매로서 널리 사용되고 있다[4]. 하지만, Ni/Al₂O₃ 촉매가 개질반응에 좋은

성능을 보이는 건 사실이나 고온에서 쉽게 촉매 활성을 잃음에 따라 촉매 안정성이 떨어지는 단점을 보인다. 이를 피하고 촉매 성능을 향상시키기 위한 여러 연구가 진행되어 왔는데 촉진제(promoter)나 조촉매(co-catalyst) 등 타 물질을 첨가하는 방법이 널리 연구되어왔다[5-8]. 알칼리 금속 등 여러 첨가물 중에서도 특히 활발히 연구되어 온 조촉매는 세리아(CeO₂)와 지르코니아(ZrO₂)이다[9,10]. 세리아와 지르코니아를 조촉매로 첨가할 경우, 촉매의 반응 활성과 열 안정성이 향상된다는 결과는 여러 연구에서 증명되었다[11-14]. 특히, Lien 등[15]이 수행한 연구에 따르면, Ni/Al₂O₃촉매에 Ce_xZr_{1-x}O₂(CZ)를 첨가할 경우 증질잔사유 습식 개질반응 효율을 높이는 것으로 확인되었다. 이는 CZ첨가에 따라 니켈 활성점 및 담체의 물성이 변하여 개질반응을 촉진시켰기 때문이다.

이처럼 촉매 성능을 향상시키는데 진전이 있었음에도 불구하고 여전히 천연가스 습식 개질반응에서는 촉매의 다양한 활성저하 문

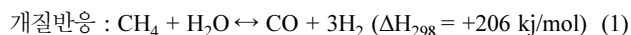
[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ewshin@ulsan.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

제가 존재하는데, 이는 공정 운용에 열역학적 한계에 기인한다. 천연가스 습식 개질 공정에서 수소를 생산하는 메탄 습식 개질반응은 흡열반응이라 고온의 반응 조건에서 촉매 반응이 활발히 일어난다[16]. 따라서, 메탄 습식 개질반응은 주로 800 °C 이상에서 진행하고 있어, 고온 반응으로 인한 촉매 안정성 저하는 피할 수 없는 문제다[17]. 또한, 고온에서 개질반응을 진행할 경우, 에너지 손실 등 경제적인 비용도 추가적인 문제라고 할 수 있다.

한편, 메탄 습식 개질반응은 아래와 같이 개질반응(식 1)과 수성 가스반응(Water gas shift reaction, 식 2)으로 나눌 수 있다.



개질반응 결과로 생성되는 일산화탄소는 불균화반응(disproportionation) 경로를 통해 코크 형성의 반응물로 작용하여 촉매 비활성화를 일으킬 수 있으므로 빠르게 제거되어야 한다[18]. 이 때, 수성가스반응은 발열반응이라 상대적으로 저온에서 활발히 일어난다[19]. 또한, 수성가스반응을 일으키기 위해 추가로 스팀이 공급되어야 하므로 비용이 상승하는 문제도 발생한다[20]. 따라서, 상대적으로 저온에서 높은 물 전환율을 보이는 메탄 습식 개질반응용 촉매를 개발한다면 추가 수소를 생산함과 동시에 비용을 감소시킬 수 있으므로 더욱 향상된 공정 효율을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 Ni/Al₂O₃ 촉매에 CZ를 첨가한 Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂-Al₂O₃(CZA) 촉매를 제조하여 두 촉매의 저온 영역에서 메탄 습식 개질반응의 촉매 반응 효율과 물 전환율을 비교해서 살펴보았다. 이를 통해 CZ 첨가가 저온 영역에서 메탄 습식 개질반응을 효과적으로 촉진시키는 것을 확인하였고, 이는 저온 영역에서도 물 활성화를 더 활발히 일으켜 촉매 반응 효율을 높이기 때문이다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조실험

본 연구에서는 Ni(NO₃)₂·6H₂O 전구체를 초기 함침법(Incipient wetness impregnation)을 이용하여 Al₂O₃ 담체에 담지함으로써 10 wt.% Ni/Al₂O₃ 촉매를 제조하였다. 먼저, Al₂O₃ 2.0 g에 Ni 담지량에 맞추어 Ni 전구체를 담지한 후, 80 °C에서 24시간 동안 건조하였다. 건조한 촉매를 600 °C(승온속도 = 1 °C/min)에서 6시간 동안 소성하였고, 제조된 10 wt.% Ni 촉매를 Ni/Al₂O₃로 명명하였다. 또한, CZ 첨가 효과를 알아보기 위하여 Al₂O₃ 담체 2.0 g에 10 wt.%로 Ce(NO₃)₃·6H₂O, ZrO(NO₃)₂·xH₂O 전구체를 함침하여 CZA 담체를 제조하였다. Ce:Zr 몰분율은 1:1이 되도록 전구체량을 조절하여 제조하였다. CZ 함침된 담체를 600 °C(승온속도 = 1 °C/min)에서 6시간 동안 소성하였다. 소성된 담체에 10 wt.% Ni를 추가적으로 함침하여 600 °C(승온속도 = 1 °C/min)에서 6시간 동안 다시 소성하였다. 이렇게 제조된 촉매를 Ni/CZA로 명명하였다.

2-2. 촉매 특성 분석

제조된 Ni/Al₂O₃, Ni/CZA 촉매의 물성을 다음과 같은 방법을 통하여 분석하였다. X-ray 회절분석법(X-ray diffraction, XRD)은 Rigaku RAD-3C diffractometer(Tokyo, Japan)를 활용하여 실시하였다. 비표면적 분석을 위해 Micromeritics사(Norcross, GA, USA)의 ASAP 2020 apparatus 기기를 이용하여 N₂ 흡착 분석법을 수행하였다.

MicrotracBEL사(Osaka, Japan)의 BELcat-M 장비를 통해 수소 승온환원법(H₂-Temperature programmed reduction, H₂-TPR), 암모니아 승온탈착법(NH₃-Temperature programmed desorption, NH₃-TPD) 분석을 시행하여 촉매 환원성과 산점을 측정하였다. 촉매 표면에서 Ni 입자크기를 통해 Ni 분산도를 간접적으로 파악하기 위해 JEOL사(Tokyo, Japan)의 JSM-600F 기기를 사용하여 FE-SEM 기반 EDS mapping을 실시하였다. TEM 이미지는 JEOL 사의 JEM-2100F 기기를 활용하여 획득하였다. 라만 스펙트럼은 Thermo Scientific사(Waltham, MA, USA)의 DXR Raman Microscope 기기를 532 nm 레이저 소스를 활용하여 얻었다.

2-3. 메탄 습식 개질반응 장치

제조한 시료의 성능을 평가하기 위하여 메탄 습식 개질반응기를 구축하여 반응실험을 진행하였다. 반응 실험에는 330 mm 길이, 외경 12.7 mm, 내경 10.5 mm이며, 180 mm 지점에 프릿이 위치한 석영 반응기를 사용하였다. 반응기에 유리솜 0.04 g을 먼저 담은 후 촉매 0.25 g을 넣어 반응시스템에 장착하였다. 수소로 750 °C에서 2시간 동안 촉매를 환원시킨 후 반응을 진행하였다. 운반 기체로는 아르곤을 사용하였고 steam to carbon ratio (S/C ratio)는 4, GHSV는 38000 ml/h·g_{cat}을 유지하도록 가스와 스팀을 공급하였다. 촉매 반응은 상압에서 온도를 750, 650, 550 °C로 바꾸어가며 진행하였다. 생성물은 영린기기사의 ACME6100 모델에 장착된 Carboxen column과 TCD를 이용하여 분석하였다. 반응물 분석 후, CH₄ 전환율, H₂ 수율, CO/CO₂ ratio는 다음과 같이 계산되었다. 또한 2시간마다 저수기에 모인 물의 질량을 측정하여 반응 전후 물 전환율도 계산하였다.

$$\text{CH}_4 \text{ 전환율} = \frac{\text{CH}_4 \text{ 유입몰수} - \text{CH}_4 \text{ 유출몰수}}{\text{CH}_4 \text{ 유입몰수}} \quad (3)$$

$$\text{H}_2 \text{ 수율} = \frac{\text{H}_2 \text{ 유출몰수}}{2 \times \text{CH}_4 \text{ 유입몰수} + \left(\frac{\text{S}}{\text{C}}\right) \text{ratio} \times \text{CH}_4 \text{ 유입몰수}} \quad (4)$$

$$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \text{ ratio} = \frac{\text{CO 유출몰수}}{\text{CO}_2 \text{ 유출몰수}} \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 특성분석

750 °C에서 2시간 동안 수소로 환원시킨 촉매의 XRD 패턴을 Fig. 1A에 도시하였다. Ni/Al₂O₃ 촉매에서 나타나는 32.48°, 37.14°, 39.40°, 45.74°, 60.96°, 66.94° 피크는 γ-Al₂O₃ 상의 (220), (311), (222), (400), (511), (440) 면을 각각 의미한다(JCPDS #10-0425)[21]. 또한 Ni/Al₂O₃ 촉매에선 44.44°, 51.84° 피크도 발견되는데 이는 Ni 금속 상의 (111), (200) 면을 각각 의미한다(JCPDS #87-0712)[22]. CZ 첨가 후에는 두 특성 피크의 강도가 약해지는데 이는 CZ 첨가로 인해 결정도가 감소하였기 때문이다. Ni/CZA 촉매의 XRD 결과(Fig. 1A)에서는 29.62°, 59.10°에서 새로운 피크가 관찰되는데 이는 Ce_xZr_{1-x}O₂의 (111), (222) 면을 각각 의미한다(JCPDS #38-1437)[23]. XRD 패턴에서 명확한 특성 피크가 나타난 CeO₂와 달

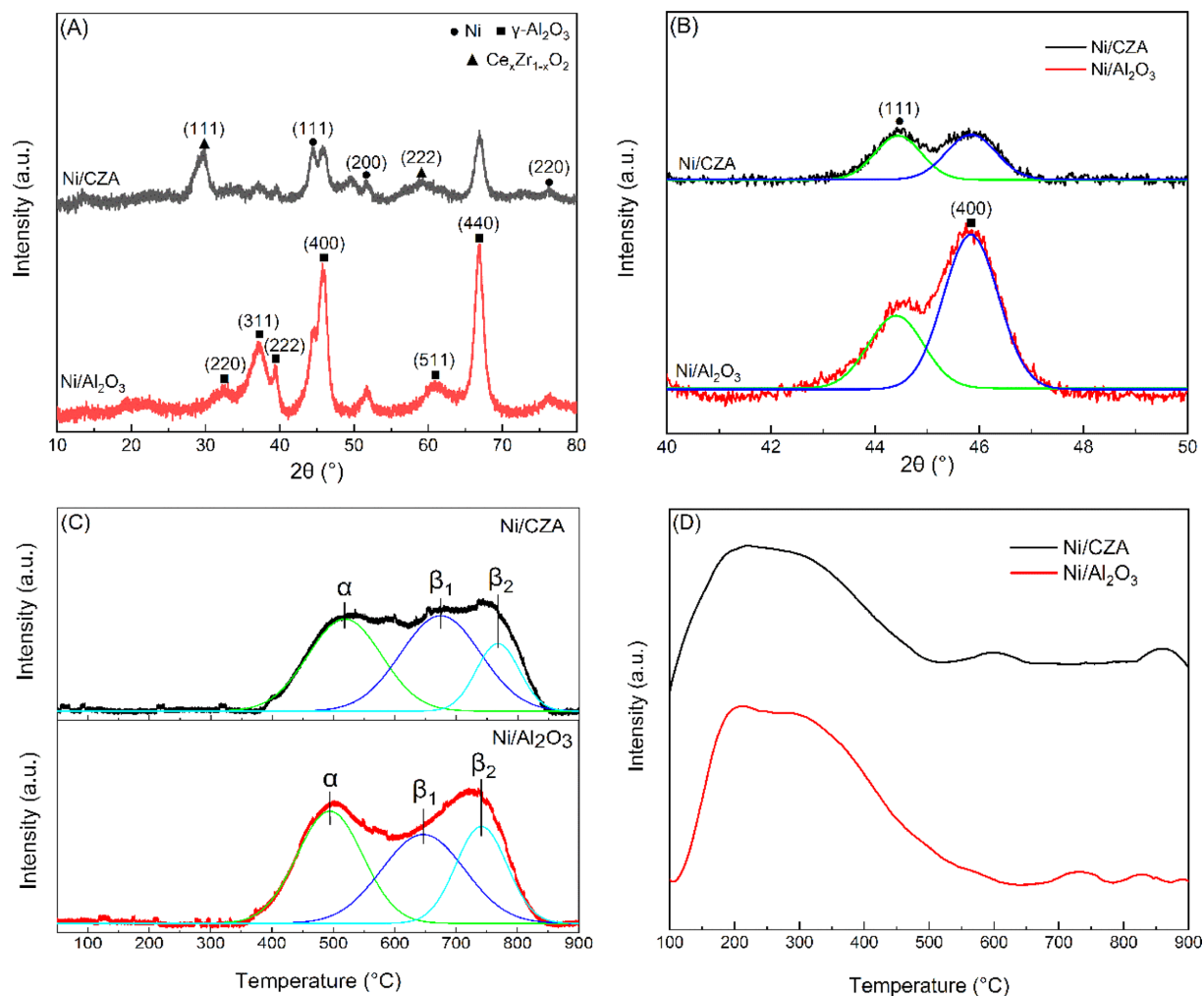


Fig. 1. (A,B) wide-angle and enlarged XRD patterns, and (C,D) H₂-TPR and NH₃-TPD profiles of Ni/CZA and Ni/Al₂O₃.

리 ZrO₂의 특성 피크는 관측되지 않았다. 이는 ZrO₂가 CeO₂ 격자 속으로 잘 들어갔거나, 매우 잘 분산되어 있기 때문인 것으로 해석된다[24]. XRD 분석을 통하여 CZ 첨가 후에도 Ni, Al₂O₃ 결정구조가 잘 유지되었을 뿐만 아니라, CZ 결정 구조도 잘 만들어졌음을 확인하였다.

XRD 결과를 토대로 두 촉매에 첨가된 니켈 입자 크기를 계산하기 위하여 Scherrer equation을 적용하였다. 계산에 적용한 특성 피크는 니켈(111) 피크이며, 두 촉매 모두 해당 특성 피크가 γ-Al₂O₃ 상의(400) 면 특성 피크와 겹치므로 정확한 계산을 위하여 피크 데콘볼루션(deconvolution)을 실시하였다. 데콘볼루션 후 40~50° 범위에서 확대된 XRD 패턴을 Fig. 1B에 도시하였다. 계산된 Ni 금속의 평균 결정 입자 크기는 각각 Ni/Al₂O₃ 촉매에서 5.98 nm, Ni/

CZA 촉매에서 7.80 nm이었다. 해당 결과는 Table 1에 정리하였다. CZ 첨가 후 Ni 입자 크기가 약간 커진 걸 확인할 수 있는데 이는 촉매 제조 과정에서 CZ 첨가제가 γ-Al₂O₃ 표면을 프리코팅했기 때문이다[25]. 하지만, 두 촉매의 Ni 입자 크기 차이는 대동소이하며, 이러한 결과는 나중에 설명할 TEM 결과에서도 다시 한번 관측된다.

두 촉매의 환원성을 비교하기 위하여 실시한 H₂-TPR 결과를 Fig. 1C에 나타내었다. TPR 결과(Fig. 1C)에선 두 촉매 모두 350~850 °C 범위에 걸쳐 유사한 환원 피크를 나타내었고 촉매 환원성에 큰 차이는 나타나지 않았다. 이러한 결과는 두 촉매의 니켈 분산도가 유사하기 때문에 나타나는 것으로 생각된다. 선행 연구에 따르면, TPR 패턴에서 데콘볼루션된(deconvoluted) 세 피크는 각 온도 순서대로 free NiO상의 Ni²⁺(α peak), Al₂O₃와 상호작용하는

Table 1. Physicochemical properties, H₂ consumption and acidic site concentration of Ni/CZA and Ni/Al₂O₃

Sample	Ni Crystallite size ^a (nm)	H ₂ consumption ^b (mmol _{H₂} ·g _{cat} ⁻¹)	Acidic site concentration ^c (mmol _{NH₃} ·g _{cat} ⁻¹)	Specific Surface area (m ² /g)
Ni/Al ₂ O ₃	5.98	0.186	0.371	121.03
Ni/CZA	7.80	0.166	0.263	94.08

^aThe values were calculated by the Scherrer equation.

^bThe values were obtained from the H₂-TPR profiles.

^cThe values were measured from the NH₃-TPD profiles.

NiO상의 Ni^{2+} (β_1 peak), NiAl_2O_4 상의 Ni^{2+} (β_2 peak)의 환원을 나타낸다[26-28]. 두 촉매의 α , β_1 , β_2 피크의 비율은 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서는 37.5%, 37.4%, 25.1%로, Ni/CZA 촉매에서는 39.1%, 44.1%, 16.8%로 나타났는데, CZ첨가에 의한 각 환원 피크의 비율이 일부 변하기 하지만, 유의미한 변화는 아닌 것으로 판단된다. 한편, H_2 -TPR 결과로부터 두 촉매의 총 수소 소모량을 계산하여 Table 1에 정리하였다. 수소 소모량은 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서 $0.186 \text{ mmol}_{\text{H}_2}/\text{g}_{\text{cat}}$, Ni/CZA 촉매에서 $0.166 \text{ mmol}_{\text{H}_2}/\text{g}_{\text{cat}}$ 으로 확인되었다. 두 촉매에서 Ni 분산도가 비슷하기 때문에 TPR에서도 총 수소 소모량이 비슷하게 나왔다. 또한, Ni/CZA 에서 수소 소모량이 조금 적게 나온 것은 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 Ni 분산도가 소폭 높기 때문이다. 이러한 결과는 XRD 분석에서 관측된 결과와 아주 잘 일치한다.

두 촉매의 산점 농도를 알아보기 위해 NH_3 -TPD 실험을 실시하여 TPD 결과를 Fig. 1D에 그로부터 계산한 산점 농도를 Table 1에 표시하였다. TPR 결과와 마찬가지로 CZ 첨가가 TPD 패턴의 형태에는 영향을 미치지 않았다. 하지만, 두 촉매의 TPD 형태는 달라지지 않았으나 암모니아 탈착량은 감소하였다. 측정된 암모니아 탈착량은 각각 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서 $0.371 \text{ mmol}_{\text{NH}_3}/\text{g}_{\text{cat}}$, Ni/CZA 촉매에서 $0.263 \text{ mmol}_{\text{NH}_3}/\text{g}_{\text{cat}}$ 이다. 즉, Ni 담지 전에 CZ를 첨가한 것은 Al_2O_3 담체의 산점을 줄여주는 역할을 한다고 볼 수 있다.

제조된 두 촉매의 TEM과 Ni EDS mapping 이미지를 Fig. 2에 도시하였다. TEM 이미지로 확인한 Ni 입자 크기는 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서 작게는 약 5~6 nm, 크게는 20 nm이고, Ni/CZA 촉매에서는 약 8~25 nm로, Ni/CZA 의 Ni 입자가 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 것보다 조금 더 큰 것으로 관찰되었다. 이는 XRD 및 H_2 -TPR로부터 계산한 결과와 경향성이 일치한다. 또한, 표면 Ni 분산도를 알아보기 위하여 Ni EDS mapping을 시행한 결과, 두 촉매 모두 표면에서 니켈이 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 TPR, TPD에서 확인한

결과와 일치한다. 이로써 CZ 첨가가 표면의 니켈 분산도에는 크게 영향을 미치지 않음을 재확인하였다.

촉매 비표면적을 조사하기 위하여 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 분석으로 얻은 질소 흡착 등온선을 Fig. 3A에 나타내었다. 두 촉매 시료 모두 type IV 흡착 등온선을 나타내고, 두 촉매의 흡착등온선과 기공크기분포에서 별다른 차이는 없으며 이는 두 촉매 모두 기공 구조를 갖고 있고, CZ 첨가 후에도 촉매의 메조 기공 구조가 잘 유지되었다는 걸 뜻한다[29]. 계산된 BET 흡착 등온선으로부터 얻은 비표면적 값을 Table 1에 정리하였다. 측정된 값은 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서 $121.03 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$, Ni/CZA 촉매에서 $94.08 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ 이고, CZ 첨가 후 줄어든 비표면적은 NH_3 -TPD의 결과와 매우 잘 일치한다. 즉, 첨가된 CZ가 Al_2O_3 의 산점과 비표면적을 감소시켰다. 한편, BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법으로 얻은 기공 크기 분포 데이터를 Fig. 3B에 도시하였다. 평균 기공 크기는 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서 17.49 nm, Ni/CZA 촉매에서 17.63 nm로서, 대동소이하다.

한편, Fig. 3C는 두 촉매의 라만 스펙트라를 도시한 자료다. Ni/CZA 촉매의 라만 분광에서는 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서 나타나지 않는 두 피크가 관찰된다. 각 피크의 위치는 472과 632 cm^{-1} 인데, 472 cm^{-1} 피크는 8개의 산소 원자와 결합한 Ce 원자의 대칭 신축 진동을, 632 cm^{-1} 피크는 세리아 격자의 defect site를 의미한다[16,30]. 즉, CZ 첨가는 단순히 CZ 존재를 보여줄 뿐만 아니라 후속으로 담지되는 Ni 화학종과의 상호 작용을 통해 촉매에 추가 산소종, 특히 추가 산소 결핍점(oxygen vacancy)을 만들어낸다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 CZ 격자 내 Ce의 산화수가 변화하기 때문이다. H_2 환원 과정에서 Ce는 Ce^{4+} 에서 Ce^{3+} 로 환원되는데 Ce^{3+} 의 이온 반지름(1.034 Å)이 Ce^{4+} 의 이온 반지름(0.92 Å)보다 크다 [30]. 두 이온의 반지름 차이로 인해 환원 과정에서 격자 내 Ce-O 결합 길이가 변화하게 된다. 이로 인해 새로운 안정된 구조를 찾으려는 움직임이 격

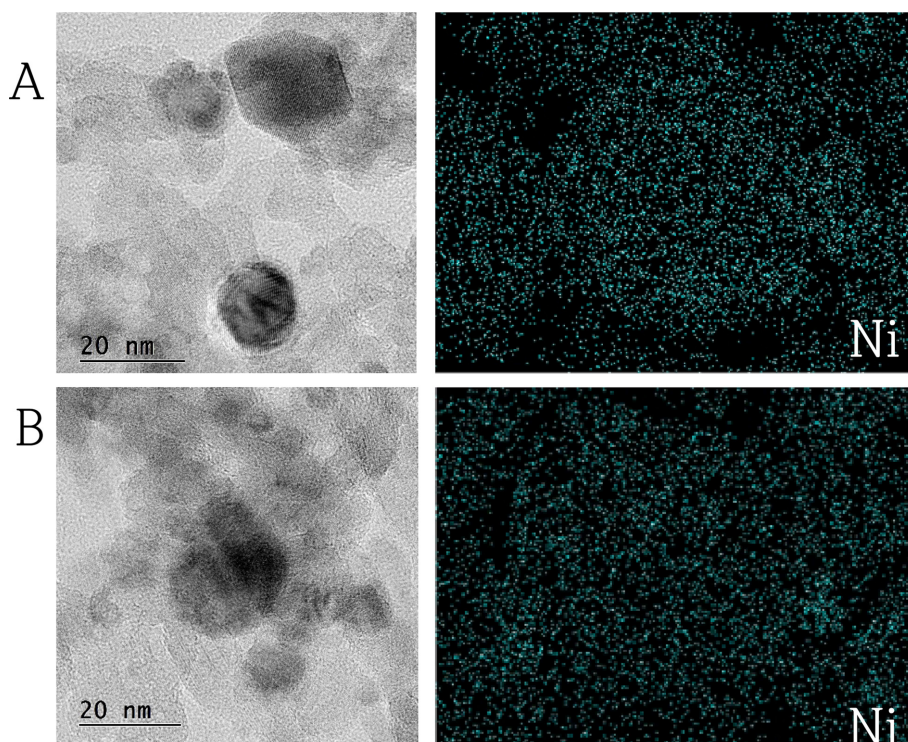


Fig. 2. TEM and EDS mapping images of (A) Ni/CZA and (B) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

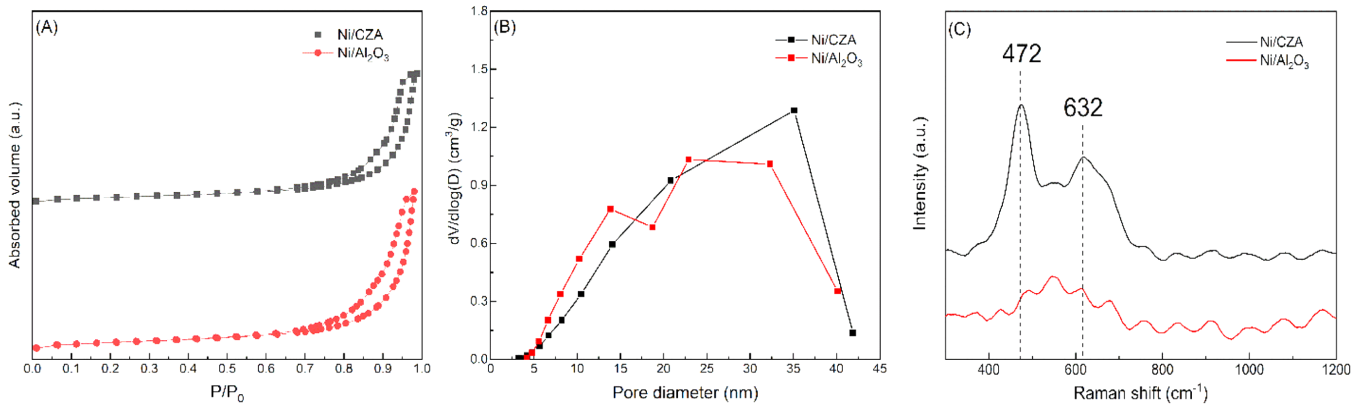


Fig. 3. (A) N₂ adsorption-desorption curves, (B) pore size distribution, and (C) Raman spectra of Ni/CZA and Ni/Al₂O₃.

자 내에서 생겨나고, 이 과정에서 발행하는 구조 어그러짐 때문에 촉매 내 빈 자리가 생기게 되어 추가 산소 결핍점이 생성되는 것이다[31]. 라만 분석을 통하여 CZ 첨가가 촉매 격자 내 변화를 일으킴을 확인할 수 있었다.

3-2. 반응 실험

두 촉매의 반응 효율과 촉매 안정성을 알아보기 위하여 메탄 습식 개질반응을 시행하였다. 반응 온도는 750, 650, 550 °C 이었으며 상압, S/C ratio가 4인 조건에서 8시간 동안 반응을 진행하였다. 두 시료의 750, 550 °C에서 CH₄ 전환율과 수소 수율의 time-on-

stream 반응 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 750 °C의 경우, Ni/CZA 촉매에서보다 Ni/Al₂O₃ 촉매에서 촉매 활성저하가 더 급격히 나타났음을 알 수 있다. 반면 550 °C에서는 두 촉매의 성능의 차이가 나타나긴 했으나 촉매 활성저하는 두 촉매 모두에서 관찰되지 않았다. 이로써 촉매 활성저하는 고온의 반응 조건에서 주로 관찰되며, CZ 첨가 촉매는 Ni/Al₂O₃ 촉매에 비해 향상된 열안정성을 보인다 말할 수 있다. Roh와 그 동료들은 Ce⁴⁺와 Ce³⁺ 산화수 변화가 CZ 촉매의 향상된 반응 효율과 안정성과 연관이 있다고 보고하였다[9]. Ce 이온 간 산화수 변화는 앞서 라만 스펙트럼을 논할 때 말한 바 있다. 따라서 Ni/CZA 촉매의 높은 열안정성은 뛰어난 산화환원 특성에

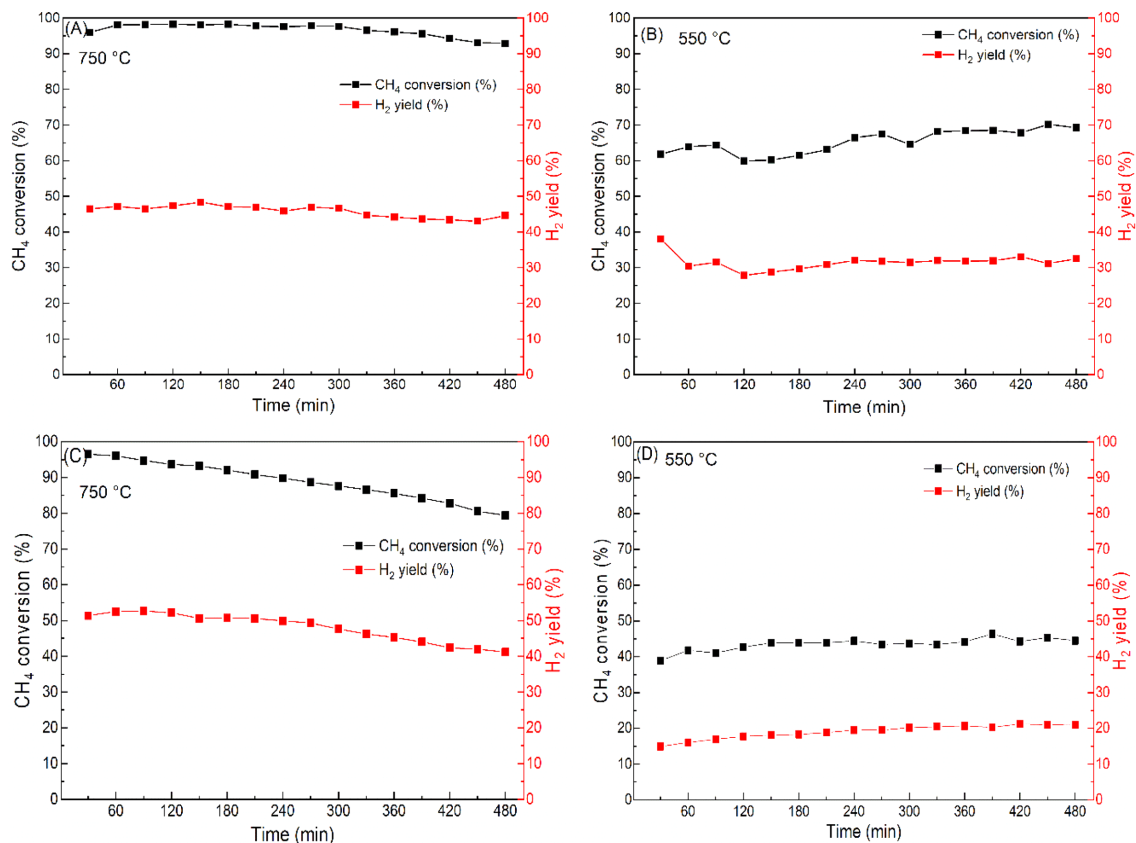


Fig. 4. Time on stream of methane conversion and H₂ yield in methane steam reforming for (A,B) Ni/CZA and (C,D) Ni/Al₂O₃ catalysts at 750, 550 °C for 8 h.

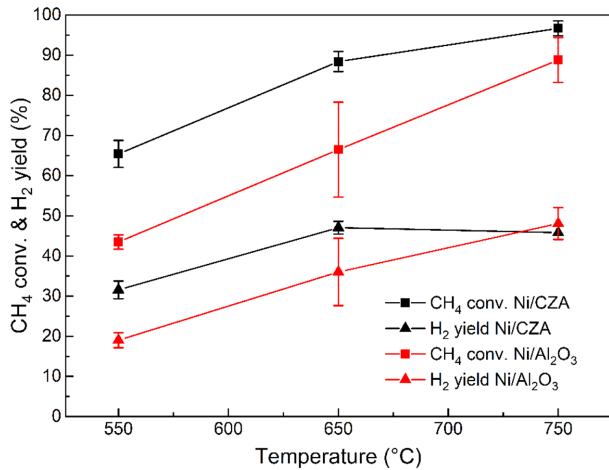


Fig. 5. Average CH₄ conversion and H₂ efficiency of Ni/CZA and Ni/Al₂O₃ reacted at 750, 550 °C for 8 h.

기인함을 알 수 있다. 한편, 550 °C 반응 결과에서는 두 촉매의 메탄 전환율과 수소 수율을 비교할 수 있다. Ni/CZA 촉매의 메탄 전환율과 수소 생산효율이 Ni/Al₂O₃ 촉매의 것보다 훨씬 높다. 추가로 650 °C에서 반응을 수행한 후에 세 온도에서의 메탄 전환율, 수소 수율의 평균값을 구하여 Fig. 5에 도시하였다. 실험 결과를 보면 750 °C일 때 Ni/Al₂O₃ 촉매의 수소 수율이 다소 높은 걸 제외하면 모든 온도에서 Ni/CZA 촉매의 메탄 전환율, 수소 수율이 높은 걸 알 수 있다. 고온인 750 °C에서는 메탄 전환율 차이가 10% 이내였으며, 수소 수율은 거의 비슷할 정도로 두 촉매의 성능 차이가 나지 않았으나 온도가 낮아지면 두 촉매 사이의 성능 차이가 커짐을 Fig. 5에서 확인하였다. Ni/CZA 촉매는 온도가 550 °C까지 떨어지더라도 약 65%의 메탄 전환율을 나타내었으나 Ni/Al₂O₃ 촉매의 메탄 전환율은 90%에서 45%로 떨어지는 급격한 성능 저하를 보였다. 수소 수율도 동일한 경향을 보여서, Ni/CZA 촉매의 수소 수율은 40%에서 30%로 반응 온도가 낮아짐에 따라 약간 하락한 것에 비해 Ni/Al₂O₃ 촉매의 수소 수율은 45%에서 20% 이하로 급격한 감

소를 나타내었다. 이는 CZ를 첨가함으로써 나타나는 촉매 성능 변화 요인이 저온에서 더 활발하게 일어남을 암시한다.

Ni/CZA 촉매가 향상된 성능을 보이는 이유를 알아내기 위해 세 온도에서의 평균 CO/CO₂ 비율을 계산해 Fig. 6A에 나타내었다. Fig. 5에서 관측된 경향과 정반대로 모든 온도 구간에서 Ni/CZA 촉매가 더 높은 CO/CO₂ 비율을 보임을 확인하였다. 또한 온도가 낮아질수록 두 촉매의 CO/CO₂ 비율 차이가 줄어드는 경향성도 확인하였다. 반응식 (1), (2)를 고려하면 개질반응이 활발히 일어났을 때 CO가 많이 생성되고, 수성가스반응이 활발히 일어날 때 CO가 줄어드는 걸 알 수 있다. 따라서 CO/CO₂ 비율이 높다는 건 수성가스반응 대비 개질반응이 더 활발히 일어난다는 의미다. Fig. 6B에서는 모든 온도에서 Ni/CZA 촉매가 더 높은 물 전환율을 보이며, 그 차이는 온도가 낮아질수록 커짐을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 5에서 확인한 온도에 따른 촉매 성능 차이 경향성과 동일하다. 750 °C에서 물 전환율은 두 촉매에서 모두 거의 차이가 나지 않는데 이는 수성가스반응이 활발히 일어나지 않았기 때문이다. 반응식 (2)에서 보듯 수성가스반응은 저온에서 활발히 일어나기에 고온에서는 잘 일어나지 않는다. 그렇기에 두 촉매 모두에서 물 전환율이 비슷하게 나온 것이다. 그럼에도 Ni/CZA 촉매에서 물 전환율이 조금 높게 나온 건 개질반응이 활발히 일어났음을 알려준다. 이는 Ni/CZA 촉매의 750 °C 반응에서 Ni/Al₂O₃ 촉매보다 높게 나온 메탄 전환율과 CO/CO₂ 비율로 확인할 수 있다. 650 °C 반응부터는 두 촉매 간 물 전환율과 반응 효율 차이가 점점 커지기 시작한다. 이는 Ni/CZA 촉매에서 개질반응과 수성가스반응 모두가 더 활발히 일어난다는 의미다. CZ를 첨가한 촉매에서 수성가스반응이 더 활발히 일어남에도 불구하고 CO/CO₂ 비율은 여전히 높게 관찰된다. 비록 그 차이가 꽤나 줄었더라도 말이다. 이는 Ni/CZA 촉매에서 개질반응이 더 활발히 일어났기 때문이다. Fig. 5을 보면 온도가 650 °C로 하락할 때 Ni/CZA 촉매의 메탄 전환율은 10% 하락하는 데 그치는 반면, Ni/Al₂O₃ 촉매의 메탄 전환율은 30%나 줄어드는 걸 확인할 수 있다. 이는 그만큼 CO가 많이 생성되었다는 의미다. 따라서 수성가스반응도 함께 활발히 일어난다 해도, 전환율이 30%나 차이난다면 CO/CO₂ 비율이 여전히 높게 나오는 게 합리적이다. 550 °C에서는

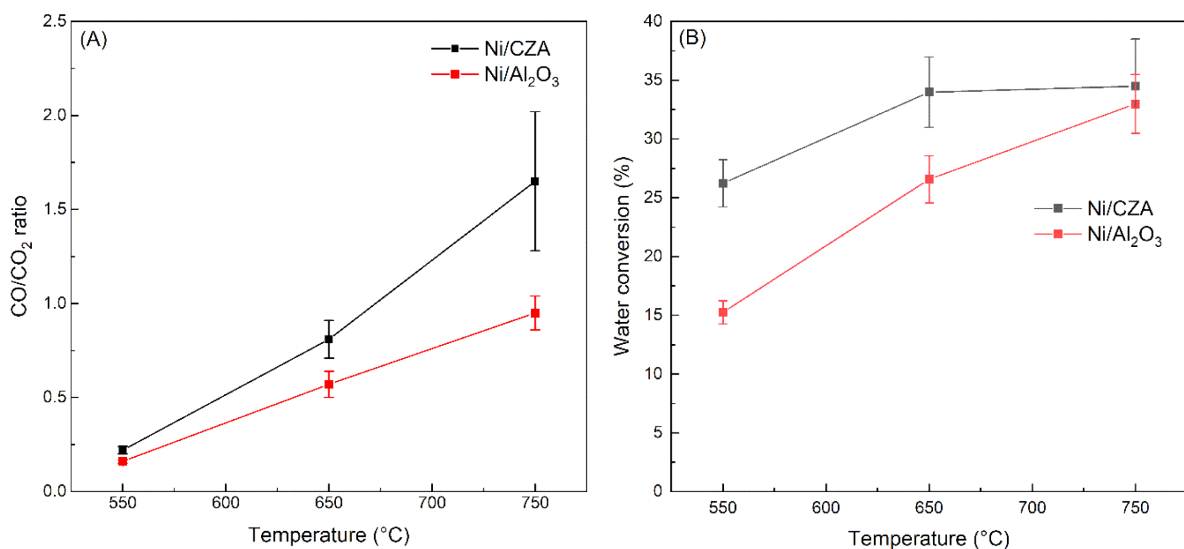


Fig. 6. Average (A) CO/CO₂ ratio and (B) water conversion of Ni/CZA and Ni/Al₂O₃ reacted at 750, 550 °C for 8 h.

물 전환율이 10%, 메탄 전환율이 20% 이상 차이남에도 불구하고 두 촉매의 CO/CO₂ 비율은 비슷하게 나옴을 확인하였다. 이는 온도 하락에 따라 수성가스반응이 더 활발히 일어났다는 의미이다. 촉매 성능과 CO/CO₂ 비율, 물 전환율의 경향성이 달라짐을 통해서 두 촉매의 온도에 따른 성능 차이는 물 전환율에 의한 것임을 유추 해 볼 수 있다. Ni/CZA 촉매에서 물 전환율이 높다는 건 반응 과정에서 물이 더 쉽게 활성화 되어 반응에 활발히 참여함을 의미한다. CZ 첨가 촉매의 물 활성화는 특성 분석에서 확인한 추가 산소종, 특히 산소 결핍점의 존재 때문이다. 기존 연구에서 밝혀진 바에 따르면 촉매의 산소 저장 능력이 더 크거나 더 많은 산소 결핍점을 가질 경우, 물의 흡-탈착 과정이 더 잘 일어난다 [6,24]. 또한 물의 흡-탈착 과정이 활발해지면서 분해된 H⁺(H₂O→OH+H⁺ 반응으로 형성)의 재결합 일어나 추가 수소 생성을 이끈다. 이는 CZ 촉매가 높은 수소 수율을 보이는 이유 또한 설명해준다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ni/Al₂O₃ 촉매에 CZ 조촉매를 첨가하여 Ni/CZA 촉매를 제조하고 두 촉매의 반응 효율을 비교하였다. 특성분석 결과, CZ 첨가는 촉매 표면의 Ni 금속 활성점의 분산도에는 영향을 미치지 않으나 담체의 산점과 비표면적을 감소시키는 것으로 확인되었다. 또한 CZ가 촉매에 도입 되면 세리아의 산화 환원 사이클로 인해 촉매 격자 구조에 어그리집이 발생함으로써 추가 산소종이 도입되는 걸 확인할 수 있었다. 추가 산소종은 물 활성화를 촉진시킴으로써 Ni/CZA 촉매에서 반응 효율이 높아지는 경향을 만들어냄을 확인하였다. 이 특성으로 인하여 CZ를 첨가한 촉매는 온도가 낮아져도 비교적 높은 메탄 전환율과 수소 수율을 유지함을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 제조한 Ni/CZA 촉매는 저온 메탄 스팀 개질 반응용으로 적절하다고 결론내렸다.

감 사

본 연구는 한국연구재단 기초연구실 사업(2020R1A4A4079954)과 지자체-대학협력기반 지역혁신 사업(울산·경남지역혁신플랫폼 저탄소그린에너지, 2021RIS-003)의 지원을 받아 이루어졌습니다.

References

- Meloni, E., Martino, M. and Palma, V., "A Short Review on Ni Based Catalysts and Related Engineering Issues for Methane Steam Reforming," *Catalysts*, **10**(3), 352-390(2020).
- Yoo, J., Park, S., Song, J. H., Yoo, S. and Song, I. K., "Hydrogen Production by Steam Reforming of Natural Gas Over Butyric Acid-assisted Nickel/alumina Catalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**(47), 28377-28385(2017).
- Iglesias, I., Baronetti, G. and Mariño, F., "Ni/Ce_{0.95}M_{0.05}O_{2-d} (M = Zr, Pr, La) for Methane Steam Reforming at Mild Conditions," *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**(50), 29735-29744(2017).
- Li, D., Zeng, L., Li, X., Wang, X., Ma, H., Assabumrungrat, S. and Gong, J., "Ceria-promoted Ni/SBA-15 Catalysts for Ethanol Steam Reforming with Enhanced Activity and resistance to deactivation," *Applied Catalysis B: Environmental*, **176-177**, 532-541(2015).
- Ogo, S. and Sekine, Y., "Recent Progress in Ethanol Steam Reforming Using Non-noble Transition Metal Catalysts: A Review," *Fuel Processing Technology*, **199**, 106238-106249(2020).
- Lertwittayanon, K., Youravong, W. and Lau, W. J., "Enhanced Catalytic Performance of Ni/α-Al₂O₃ Catalyst Modified with CaZrO₃ Nanoparticles in Steam-methane Reforming," *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**(47), 28254-28265(2017).
- Wang, W., Wang, H., Yang, Y. and Jiang, S., "Ni-SiO₂ and Ni-Fe-SiO₂ Catalysts for Methane Decomposition to Prepare Hydrogen and Carbon Filaments," *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(11), 9058-9066(2012).
- Lertwittayanon, K., Atong, D., Aungkavattana, P., Wasanapiarnpong, T., Wada, S. and Sricharoenchaikul, V., "Effect of CaO-ZrO₂ Addition to Ni Supported on γ-Al₂O₃ by Sequential Impregnation in Steam Methane Reforming," *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**(22), 12277-12285(2010).
- Roh, H., Eum, I. and Jeong, D., "Low Temperature Steam Reforming of Methane over Ni-Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ Catalysts Under Severe Conditions," *Renewable Energy*, **42**, 212-216(2012).
- Iglesias, I., Baronetti, G., Alemany, L. and Mariño, F., "Insight into Ni/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ} Support Interplay for Enhanced Methane Steam Reforming," *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**(7), 3668-3680(2019).
- Kusakabe, K., Sotowa, K., Eda, T. and Iwamoto, Y., "Methane Steam Reforming over Ce-ZrO₂-supported Noble Metal Catalysts at Low Temperature," *Fuel Processing Technology*, **86**(3), 319-326(2004).
- Pompeo, F., Gazzoli, D. and Nichio, N. N., "Stability Improvements of Ni/α-Al₂O₃ Catalysts to Obtain Hydrogen from Methane Reforming," *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**(5), 2260-2268(2009).
- Escritori, J. C., Dantas, S. C., Soares, R. R. and Hori, C. E., "Methane Autothermal Reforming on Nickel-ceria-zirconia Based Catalysts," *Catalysis Communications*, **10**(7), 1090-1094(2009).
- Zheng, Y., Li, K., Wang, H., Zhu, X., Wei, Y., Zheng, M. and Wang, Y., "Enhanced Activity of CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions for Chemical-Looping Reforming of Methane via Tuning the Macroporous Structure," *Energy & Fuels*, **30**(1), 638-647(2015).
- Do, L. T., Nguyen-Huy, C. and Shin, E. W., "NiK/yCe_xZr_{1-x}O₂-macroporous Al₂O₃ Catalysts for Cracking of Vacuum Residual oil with Steam," *Applied Catalysis A: General*, **525**, 23-30(2016).
- Halabi, M., Croon, M. D., Schaaf, J. V., Cobden, P. and Schouten, J., "Low Temperature Catalytic Methane Steam Reforming over Ceria-zirconia Supported Rhodium," *Applied Catalysis A: General*, **389**(1-2), 68-79(2010).
- Salcedo, A., Lustemberg, P. G., Rui, N., Palomino, R. M., Liu, Z., Nemsak, S., Senanayake, S. D., Rodriguez, J. A., Ganduglia-Pirovano, M. and Irigoyen, B., "Reaction Pathway for Coke-Free Methane Steam Reforming on a Ni/CeO₂ Catalyst: Active Sites and the Role of Metal-Support Interactions," *ACS Catalysis*, **11**(13), 8327-8337(2021).
- Ochoa, A., Bilbao, J., Gayubo, A. G. and Castaño, P., "Coke Formation and Deactivation During Catalytic Reforming of Biomass and Waste Pyrolysis Products: A Review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **119**, 109600-109629(2020).

19. Ashok, J., Wai, M. H. and Kawi, S., "Nickel-based Catalysts for High-temperature Water Gas Shift Reaction-Methane Suppression," *ChemCatChem*, **10**(18), 3927-3942(2018).
20. Chen, L., Qi, Z., Zhang, S., Su, J. and Somorjai, G. A., "Catalytic Hydrogen Production from Methane: A Review on Recent Progress and Prospect," *Catalysts*, **10**(8), 858-876(2020).
21. Toledo, R. R., Sánchez, M. B., Porras, G. R., Ramírez, R. F., Larios, A. P., Ramirez A. M. and Rosales, M. M., "Effect of Mg as Impurity on the Structure of Mesoporous γ - Al_2O_3 : Efficiency as Catalytic Support in HDS of DBT," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1-16(2018).
22. Pu, J., Luo, Y., Wang, N., Bao, H., Wang, X. and Qian, E. W., "Ceria-promoted Ni@ Al_2O_3 Core-shell Catalyst for Steam Reforming of Acetic Acid with Enhanced Activity and Coke Resistance," *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**(6), 3142-3153(2018).
23. Wang, J., Li, Z., Zhang, S., Yan, S., Cao, B., Wang, Z. and Fu, Y., "Enhanced NH_3 Gas-sensing Performance of Silica Modified CeO_2 Nanostructure Based Sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, **255**, 862-870(2018).
24. Zhao, X., Xue, Y., Yan, C., Huang, Y., Lu, Z., Wang, Z., Zhang, L. and Guo, C., "Promoted Activity of Porous Silica Coated Ni/ CeO_2ZrO_2 Catalyst for Steam Reforming of Acetic Acid," *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**(34), 21677-21685(2017).
25. Roh, H., Potdar, H. and Jun, K., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over co-precipitated Ni- CeO_2 , Ni- ZrO_2 and Ni-Ce- ZrO_2 Catalysts," *Catalysis Today*, **93-95**, 39-44(2004).
26. Zhang, J., Xu, H., Jin, X., Ge, Q. and Li, W., "Characterizations and Activities of the Nano-sized Ni/ Al_2O_3 and Ni/La- Al_2O_3 Catalysts for NH_3 Decomposition," *Applied Catalysis A: General*, **290**(12), 87-96(2005).
27. Jiménez-González, C., Boukha, Z., Rivas, B. D., González-Velasco, J. R., Gutiérrez-Ortiz, J. I. and López-Fonseca, R., "Behavior of Coprecipitated Ni Al_2O_4 / Al_2O_3 Catalysts for Low-Temperature Methane Steam Reforming," *Energy & Fuels*, **28**(11), 7109-7121(2014).
28. Zheng, W., Zhang, J., Ge, Q., Xu, H. and Li, W., "Effects of CeO_2 Addition on Ni/ Al_2O_3 Catalysts for the Reaction of Ammonia Decomposition to Hydrogen," *Applied Catalysis B: Environmental*, **80**(1-2), 98-105(2008).
29. Allothman, Z., "A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials," *Materials*, **5**(12), 2874-2902(2012).
30. Marinho, A. L., Rabelo-Neto, R. C., Epron, F., Bion, N., Toniolo, F. S. and Noronha, F. B., "Embedded Ni Nanoparticles in CeZrO_2 as Stable Catalyst for Dry Reforming of Methane," *Applied Catalysis B: Environmental*, **268**, 118387-118404(2020).
31. Zheng, Y., Li, K., Wang, H., Zhu, X., Wei, Y., Zheng, M. and Wang, Y., "Enhanced Activity of CeO_2 - ZrO_2 Solid Solutions for Chemical-Looping Reforming of Methane via Tuning the Macroporous Structure," *Energy & Fuels*, **30**(1), 638-647(2015).

Authors

Haewon Jung: Research associate, School of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea; wkddj5181@hanmail.net

Huy Nguyen-Phu: Graduate student, School of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea; huycanphu@gmail.com

Mingyan Wang: Graduate student, School of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea; wangmingyanchristy@gmail.com

Sang Yoon Kim: Graduate student, School of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea; lo_s@naver.com

Eun Woo Shin: Professor, School of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea; ewshin@ulsan.ac.kr