

Ni 담지 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매상에서 프로판의 자열개질반응

공진화* · 박남국** · 김영철**†

*전남대학교 대학원 신화학소재공학과
500-757 광주광역시 북구 용봉로 77
**전남대학교 응용화학공학부 및 촉매연구소
500-757 광주광역시 북구 용봉로 77
(2012년 8월 14일 접수, 2012년 9월 21일 채택)

Autothermal Reforming of Propane over Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts

Jin-Hwa Kong*, Nam-Cook Park** and Young-Chul Kim**†

Department of advanced chemical engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
*Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
(Received 14 August 2012; accepted 21 September 2012)

요 약

본 연구는 Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ 촉매를 이용하여 프로판의 자열개질반응을 통한 수소제조에 관한 것이다. Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ 촉매는 용매로서 물을 사용한 방법(CZ-W), 우레아와 물을 사용한 방법(CZ-UW), 우레아, 에탄올 및 물을 사용한 방법(CZ-UWA)으로 각각 제조하였다. 반응물질의 조성은 Steam/C₃H₈=3, C₃H₈/O₂=2.70 이었고, 반응은 상압 고정층 유통식 반응기에서 300~700 °C 온도범위에서 진행하였다. 촉매제조시 용매에 우레아 및 에탄올을 첨가할 경우 촉매의 활성이 증가하였다. CZ-UW 촉매의 경우 클러스터형태의 탄소생성에 기인한 활성점 피막으로 인해 쉽게 비활성화가 초래됐다. 하지만 CZ-UWA 촉매의 경우 반응 후 탄소가 활성에 영향을 미치지 않는 나노파이버형태로 존재하여 활성저하가 발생되지 않음을 SEM을 통해 확인했다. 또한 Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 촉매의 전환율 및 수율이 더 좋게 나타났으며 또한 소량의 Cobalt를 첨가했을 때 탄소에 대한 저항성이 크게 향상됨을 TGA로 확인하였다.

Abstract – In this study, the catalytic performance and characterization of Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ were investigated using an autothermal reforming (ATR) process for hydrogen production. The Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts were prepared using the following methods: the water method (CZ-W), urea water method (CZ-UW) and urea, water and ethanol method (CZ-UWA). The performance of Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts in autothermal reforming of propane for hydrogen production was studied in a fixed-bed flow reactor. Reaction tests were conducted by using a feed of H₂O/C₃H₈/O₂=3/1/0.37 and 300~700 °C. The CZ-UW and CZ-UWA catalysts showed higher propane conversion and hydrogen yield than the CZ-W catalyst. The activity test confirmed that the improvement in the water-ethanol catalyst was due to the low level of carbon deposition. SEM showed that the surface carbon consisted of clusters on the used CZ-UW catalyst, which is in contrast to the nano-fiber morphology observed on the used CZ-UWA catalyst. It was found that the amount of carbon deposition depends on the preparation method. Especially the Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ was showed higher propane conversion and hydrogen yield than the other catalysts. Also TGA showed that the resistance of carbon deposition increase to Co addition.

Key words: Autothermal Reforming, Ceria-Zirconia, Hydrogen, Propane, Catalysts

1. 서 론

석유, 석탄, 천연가스 등과 같은 화석연료의 유한성과 높은 가격에 대처하기 위하여 우리나라에서 신에너지 제조기술 개발은 매우 중요한 연구분야이다. 현재 일반적으로 사용되는 화석연료는 사용 후 재생이 불가능하고 매장량이 한정되어 있으며 연소시 발생하는 각종

공해물질로 인해 환경문제를 야기하고 있다. 이러한 이유로 화석연료의 의존에서 벗어나 무한하고 깨끗하며 안전한 대체에너지의 개발로 새로운 에너지시스템을 구축하는 것이 필요하다. 현재 차세대 이상적인 대체에너지로서 가장 주목을 받고 있는 것이 수소에너지이다[1,2]. 수소는 가장 가볍고 풍부한 원소로서 자원이 무한하고 청결한 에너지이다. 수소에너지는 연소과정에서 발생하는 CO₂의 저감과 NO_x나 SO_x 분진 등의 발생이 없으므로 오존층 파괴 및 지구온난화를 방지할 수 있는 친환경 차세대기술로 각광을 받고 있다[3].

수소를 생산하는 방법은 개질(reforming)반응 및 전기화학(elec-

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: youngck@jnu.ac.kr

‡ 이 논문은 전남대학교 서곤 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

trochemical)반응, 광화학(photochemical)반응 및 생화학(biological)반응 기술 등이 이용되고 있는데, 이중 가장 주목 받는 기술은 개질 반응기술로서 크게 수증기개질(steam reforming)반응, 부분산화개질(partial oxidation reforming)반응, 자열개질(autothermal reforming)반응 등으로 나눌 수 있다[4-6]. 자열개질반응은 수증기개질반응과 비교하여 반응기 크기가 작고, 낮은 반응온도 부분산화반응보다는 높은 에너지효율을 가지고 있기 때문에 수소제조공정에 많은 연구가 되고 있다.

탄화수소의 개질반응 촉매는 Ni/Al₂O₃가 일반적으로 사용되고 있지만, 이 촉매는 반응이 진행됨에 따라 활성이 감소하는 현상을 보인다. 이는 활성물질인 니켈의 소결현상(sintering), 황피독(sulfur poisoning), 탄소침적(coke) 등이 원인으로 알려져 있으나, 이중 탄소침적에 의한 비활성화가 주된 원인으로 보고되고 있다[7]. CeO₂는 산화환원특성과 산소저장 능력이 있는 것으로 알려져 수성가스 전환반응, 탄화수소 개질반응에 활성증진제나 산화촉매로 이용되고 있으나, 순수한 세리아는 열적인 안정성이 떨어진다[8-12]. 따라서 혼합산화물 형태의 여러 촉매들이 연구 중이다. 이 중에서 Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ 촉매를 이용할 경우 수증기개질반응 및 부분산화개질반응에서 높은 탄소침적에 대한 저항성 및 안정성을 갖는 것으로 알려졌다[13-15]. 이외에도 Ru, Rh와 같은 귀금속의 첨가로 촉매의 성능을 개선시킨 연구결과도 보고되고 있다[16-18].

최근, Ce_xZr_{1-x}O₂의 경우 산소저장능력, 산화환원특성, 열적안정성, 저온에서의 활성 등이 향상되었다는 보고가 있다. 이것은 CeO₂ 격자 내 Ce⁴⁺와 Zr⁴⁺의 치환에 따른 고용체 형성으로 인한 영향이라고 알려져 있다[19-22]. 특히 Ce_xZr_{1-x}O₂를 지지체로 사용하여 일정량의 니켈을 담지한 촉매의 경우 우수한 산소저장능력과 산소이동성, 높은 분산도 등을 가지는데 이 조건을 충족시키는 산화물로서 대표적으로 fluorite구조인 Ce, Zr 및 Fe를 포함한 perovskite가 있다[23]. 또한 활성물질로는 Ni이나 Ru이 사용되었는데 특히 Ru를 Ce_xZr_{1-x}O₂에 담지시킨 촉매가 주로 이용되고 있다[24].

본 연구에서는 복합산화물촉매인 Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)의 제조법과 Ce의 함량 변화와 Co 첨가에 따른 분산도 및 탄소침적에 대한 저항성 증진효과를 알아보았다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

2-1.1. 침전법에 의한 제조(CZ-W)

지지체로 이용된 Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)는 침전법에 의하여 제조되었다. Cerium nitrate (Ce(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich)와 Zirconium oxychloride (ZrOCl₂·8H₂O, Aldrich)를 전구체로 물을 용매로 사용하여 각각의 용액을 제조하여 혼합한 후 80 °C에서 1시간 동안 교반 한 다음, 여기에 NaOH를 첨가하여 pH를 10으로 조절한다. pH를 맞추면 침전물이 생성되며 침전이 완료될 때까지 같은 온도에서 24시간 동안 교반을 계속한다. 침전물은 증류수를 이용하여 여과세척한다. 여과된 침전물을 건조오븐에 넣고 120 °C에서 24시간 동안 건조한 후 공기분위기 1,000 °C에서 4시간 동안 소성하여 Ce_xZr_{1-x}O₂ 지지체를 얻는다. 이 지지체에 활성물질인 Ni(NO₃)₂·6H₂O (99.8%, Aldrich)을 함침법으로 15 wt% 담지하였으며, 담지된 촉매는 1,000 °C에서 5시간동안 소성하여 반응에 사용했다. 이 촉매는 CZ-W라 명명한다.

2-1.2. 우레아첨가 제조법(CZ-UW)

Cerium nitrate(Ce(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich)와 Zirconium oxychloride (ZrOCl₂·8H₂O, Aldrich)를 전구체로 각각의 용액을 제조하여 혼합한 후 0.4 M의 우레아용액을 첨가한 후 교반하고, 상기 CZ-W 촉매 제조방법과 같이 제조하였으며 제조된 지지체에 활성물질인 15 wt% Ni(NO₃)₂·6H₂O (99.8%, Aldrich)을 함침법으로 담지하였으며, 담지한 촉매는 1,000 °C에서 5시간 동안 소성하여 사용했다. 이 촉매는 CZ-UW라 명명한다.

2-1.3. 에탄올첨가 제조법(CZ-UWA)

Cerium nitrate (Ce(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich)와 Zirconium oxychloride (ZrOCl₂·8H₂O, Aldrich)를 전구체로 각각의 용액을 제조하여 혼합한 후 0.4 M의 우레아를 첨가한 후 교반 한 다음 상기 CZ-UW 촉매 제조방법과 같이 지지체를 제조하였으며, 지지체에 활성물질인 Ni(NO₃)₂·6H₂O (99.8%, Aldrich) 및 Co(NO₃)₂·6H₂O (97%, Wako Pure)를 함침법으로 담지 하였다. 니켈은 15 wt%를 지지체에 담지 하였으며 니켈과 코발트를 함께 담지한 경우 각각 10%와 5%로 변경하여 담지 하였다. 이때 물과 에탄올을 각각 1:1 비율로 섞어서 용매로 사용하였다. 담지 한 촉매는 1,000 °C에서 5시간 동안 소성하여 사용했다. 이 촉매는 CZ-UWA 라 명명한다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 반응은 상압 고정층 유동식 반응장치를 사용하였다. 촉매 0.5 g을 내경 16 mm인 Quartz 반응기에 충전하고, 촉매층 중심부에는 chromel-alumel 열전대를 삽입하고 고정시켰다. 반응기의 온도는 PID 온도조절기를 이용하여 제어하였다. 반응가스비율은 Steam/Carbon=3, 프로판/O₂=2.7이고, 반응물의 총 유량은 80 cc/min로 GHSV=9600 ml/g-cathr이다. 온도를 300~700 °C로 변화시켜 가면서 프로판 전환율과 수소 수율을 측정하였다. 또한 모든 촉매는 반응전 650 °C 온도에서 10 vol%H₂/N₂ 가스를 50 ml/min으로 1.5시간 환원시켰으며 생성물의 분석은 Gas Chromatograph (DS 6200, Donam system, Porapak Q, 1/8"×4 m, Molecular Sieve 5A, 1/8"×2 m)를 사용하였다.

2-3. 촉매의 특성분석

촉매는 건조 및 소성후의 구조와 특성을 조사하기 위하여 X-선회절분석(Rigaku, Japan, DMAX100, Cu-Kα, Ni filter)을 분말법으로 하였다.

반응실험을 수행한 촉매의 침적된 탄소의 양을 비교하기 위해서 반응전후의 촉매를 TGA (Mettler Toledo, TGA/SDTA851e)를 이용하여 분석했다. 공기분위기에서 실온에서 부터 1,000 °C까지 10 °C/min으로 상승시키면서 분석했다.

촉매입자크기는 LaB6 필라멘트, 200 kV 가속전압조건에서 투과현미경(TEM, JEOL, JEN-2000FXII)으로 조사하였다. 시편은 촉매를 30분간 분쇄한 후 아세톤에 희석시켜 초음파세척기에서 30분 동안 분산시킨 후 카본이 코팅된 그리드에 올려 시편을 만들었다.

촉매의 표면적을 구하기 위하여 표면적측정기(ASAP 2020, Micromeritics Ins, U.S.A.)를 이용하였다. 이 장치는 질소와 같은 가스를 물리적으로 흡탈착하여 BET 식을 이용하여 표면적을 구하고 촉매의 미세세공크기 및 크기분포를 알 수 있다.

시료의 표면구조를 관찰, 촬영, 분석하기 위하여 Cold Field

Emission Scanning Electron Microscope (S-4700, HITACHI, Japan)를 이용하였다. FESEM은 시료표면에 가속전압의 전자선을 시료 위에 주사시키고, 시료와의 상호작용에 의해 시료면에서 방출되는 2차전자를 검출기로 검출하고 그것을 증폭하여 상형성을 함으로써 고체시료의 미세조직, 형상 및 단면을 관찰할 수 있다.

촉매의 활성종의 종류와 양을 분석하기 위해 Chemisorption Analyzer (BEL-CAT, BEL, Japan)를 이용하였다. 이는 일정한 프로그램에 의해 온도를 상승시키면서 촉매에 미리 흡착된 화학종을 탈착(TPD) 시킴으로써 반응기체 또는 생성물의 농도변화를 온도의 함수로 나타낸다.

2-4. 촉매활성측정

촉매활성은 프로판의 전환율 및 수소의 선택도를 이용하여 비교하였으며 그 값은 반응물(input) 과 생성물(output)의 기체성분을 이용한 다음 식을 사용하여 계산하였다.

C₃H₈ Conversion (%)

$$X_{\text{propane}} = \frac{100 (\% \text{propane}_{in} - \% \text{propane}_{out})}{\% \text{propane}_{in}}$$

H₂ Selectivity (%)

$$S_{H_2} = \frac{100 (\% H_2)}{4(\% \text{propane}_{in} - \% \text{propane}_{out}) + (\% H_2O_{in} - \% H_2O_{out})}$$

H₂ Yield (%) = C₃H₈ Conversion (%) * H₂ Selectivity (%)

%H₂: Hydrogen concentration in the product gas

%propane_{in}: Propane concentration in the feed gas

%propane_{out}: Propane concentration in the product gas

%H₂O_{in}: Propane concentration in the feed gas

%H₂O_{out}: Propane concentration in the product gas

3. 결과 및 고찰

3-1. 제조법이 다른 촉매 비교

촉매제조법을 달리하여 만든 촉매의 활성을 비교하였다. Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 지지체 제조시 우레아를 첨가함으로써 금속질산화물간의 균질한 용액상태를 유지시킬 수 있다. 따라서 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 지지체 제조시 물만 사용한 제조(CZ-W)법과 우레아 첨가(CZ-UW)와 에탄올 첨가(CZ-UWA)에 의한 제조법이 반응활성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. 각기 다른 방법으로 제조된 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 촉매의 반응활성 결과를 Table 1과 Fig. 1에 보였다. CZ-UW 촉매의 수율은 700 °C일 때 53.1%로 CZ-W 촉매보다 약 13% 높게 나타났다. 첨가된 우레아는 균질한 용액을 이루도록 도와주고, 슬러리가 형성된 후에도 금속질산화물이 균질하게 분포하게 된다. 즉, 수열반응에 의해 우레아가 분해되면 이때 방출된 암모니아가 금속질산화물의 pH를

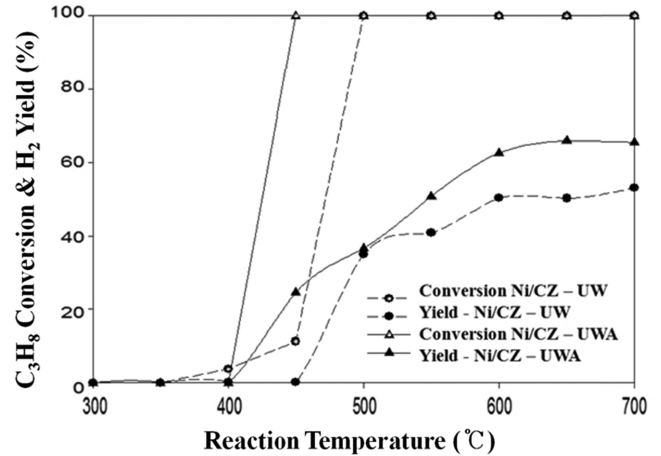


Fig. 1. C₃H₈ Conversion and H₂ yield of Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ prepared using the Ni/CZ-UW and Ni/CZ-UWA catalysts.

균질하게 조절하는 역할을 수행한다. 이는 우레아를 첨가함으로써 균질한 입자형성이 이루어지고, 나아가 활성에 영향을 미친 것으로 보인다. CZ-UWA 촉매의 경우 반응이 진행될수록 수소 수율이 전체적으로 10~20% 상승함을 알 수 있다. 에탄올은 지지체 내의 물 분자를 추출하고, 금속이온이 전구체 결정 내로 유입될 수 있도록 도와주는 역할을 하게 된다. 이로 인해 활성물질 입자가 응집되는 것을 방지하여 활성물질이 작은 입자 사이즈로 지지체에 잘 분산되어 탄소침적에 대한 저항성을 증가시킨다[25].

세가지 각기 다른 제조법에 대한 Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 촉매의 XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다. CZ-W, CZ-UW 및 CZ-UWA 촉매의 피크 크기와 위치는 비슷한 것을 볼 수 있다. 이는 우레아 및 에탄올을 첨가함으로써 구조적으로 변화가 일어나지 않았음을 의미한다.

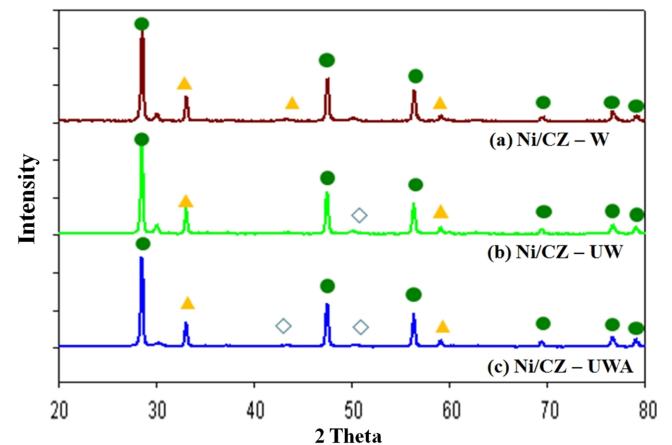


Fig. 2. XRD patterns of Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts: (a) Ni/CZ-W, (b) Ni/CZ-UW, (c) Ni/CZ-UWA, (●) Ce_xZr_{1-x}O₂ or Ce/Zr, (▲) NiO and (◇) Metallic Ni.

Table 1. Catalytic activity of the Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Catalysts according to the preparation method

Temperature (°C)	C ₃ H ₈ Conversion (%)				H ₂ Yield (%)			
	400	500	600	700	400	500	600	700
CZ-W	10	100	100	100	0	30.5	39.7	40.1
CZ-UW	3.7	100	100	100	0.2	35	50.2	53.1
CZ-UWA	0	100	100	100	0.1	36	62.5	65.5

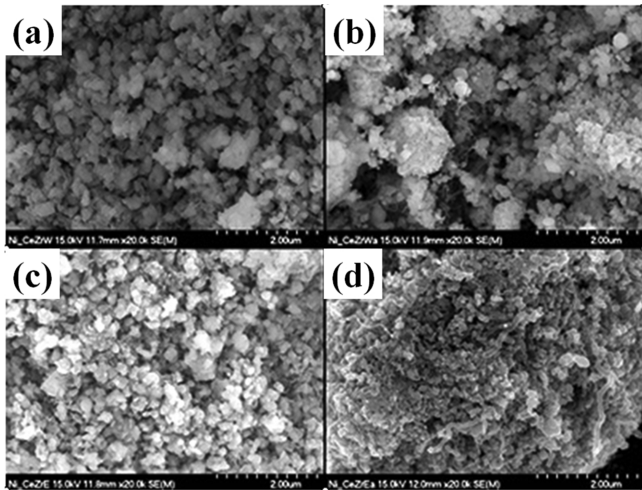


Fig. 3. SEM images of the Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst: (a) fresh Ni/CZ-UW, (b) used Ni/CZ-UW, (c) fresh Ni/CZ-UWA, (d) used Ni/CZ-UWA.

CZ-UW 및 CZ-UWA 촉매에 대한 반응 전후 SEM 분석 결과를 Fig. 3에 보였다. 반응후의 Ni/CZ-UW (Fig. 3(b)) 및 Ni/CZ-UWA (Fig. 3(d)) 촉매를 비교했을 때 Ni/CZ-UW 촉매의 경우 클러스터 형태의 탄소가 존재하고 있는 것으로 확인됐다. 클러스터 형태의 탄소가 활성점을 덮어서 쉽게 비활성화가 초래된 것으로 보인다. 하지만 Ni/CZ-UWA 촉매의 경우 활성상에 영향을 미치지 않는 나노파이버 형태의 탄소가 존재하여 활성저하가 쉽게 발생되지 않은 것으로 보인다[26]. 나노파이버 형태의 탄소 침적은 활성점을 덮지 않는 상태로 탄소들이 결합하여 성장하기 때문에 촉매의 비활성화가 일어나지 않는 것으로 생각된다. 하지만 클러스터 형태의 탄소 침적은 활성점을 덮는 형태로 생성되기 때문에 촉매의 비활성화를 일으킨다[27]. 또한 니켈이 작은 사이즈로 지지체에 고르게 분산되고 촉매표면에 좀 더 많은 활성성분이 노출되어 반응물과의 접촉기회가 커지고 촉매층 전체적으로 골고루 반응이 일어나 높은 활성을 보인 것으로 판단된다.

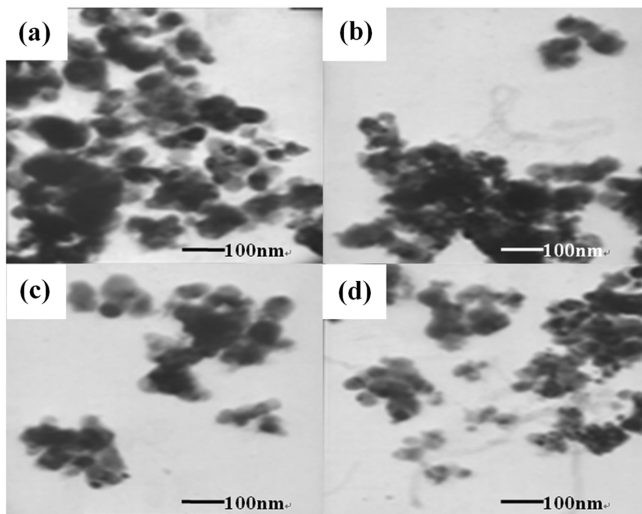


Fig. 4. TEM images of the Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst: (a) fresh Ni/CZ-UW, (b) used Ni/CZ-UW, (c) fresh Ni/CZ-UWA, (d) used Ni/CZ-UWA.

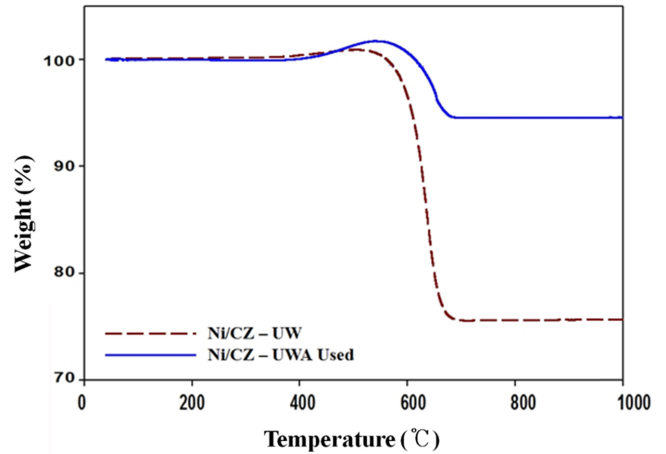


Fig. 5. TGA profiles of the Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts after the reaction.

Ni/CZ-UW 및 Ni/CZ-UWA 촉매에 대한 반응 전후 TEM 분석 결과를 Fig. 4에 보였다. 반응 전 CZ-UW (Fig. 4(a)) 촉매의 입자크기는 50~100 nm, CZ-UWA (Fig. 4(c)) 촉매의 입자크기는 30~40 nm 정도며, 반응 후 촉매의 입자크기는 큰 변화가 없었다. 그러나 탄소 침적량을 정량적으로 분석한 TGA 결과(Fig. 5)에서 볼 수 있듯이 반응 후 CZ-UW 촉매는 질량 감소가 25% 정도이고, 반응 후 CZ-UWA 촉매는 5% 정도로 훨씬 감소했으며 SEM 및 TEM 결과와 일치했다.

3-2. Ce_xZr_{1-x}O₂ 몰비 변화에 따른 촉매

실험에 사용한 Ce_xZr_{1-x}O₂ 지지체의 경우 x값에 따라 특성이 다르다. Ce⁴⁺를 Zr⁴⁺로 치환한 고용체는 산소저장능력(Oxygen Storage Capacity), 산화환원특성, 내열성, 저온에서의 활성, 소결에 대한 저항성이 커지며, 전기화학적 물성이 향상된다는 보고가 있다[1,2,5]. 상기 특성을 가지는 Ce_xZr_{1-x}O₂의 적절한 비율을 찾기 위하여 Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) 촉매를 제조하여 특성을 조사했다. 프로판의 전환율과 수율을 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂가 가장 우수한 활성을 보였다. 이는 산소저장능력으로 설명할 수 있

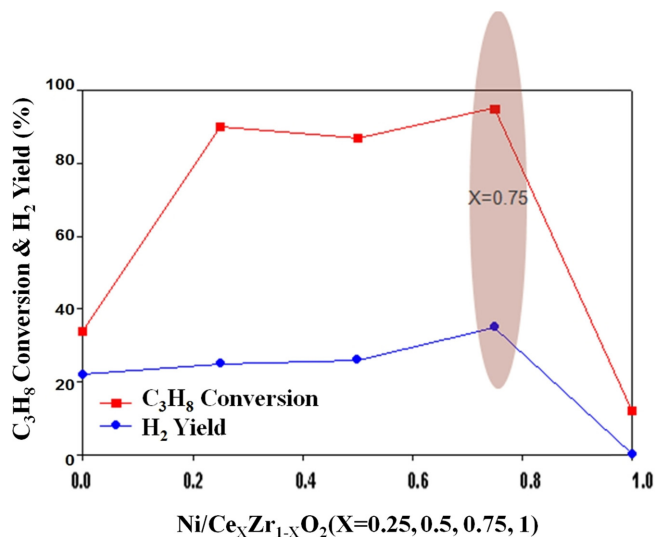


Fig. 6. C₃H₈ Conversion and H₂ Yield at 550 °C of Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ (where x is the respective of 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1.0 wt catalysts).

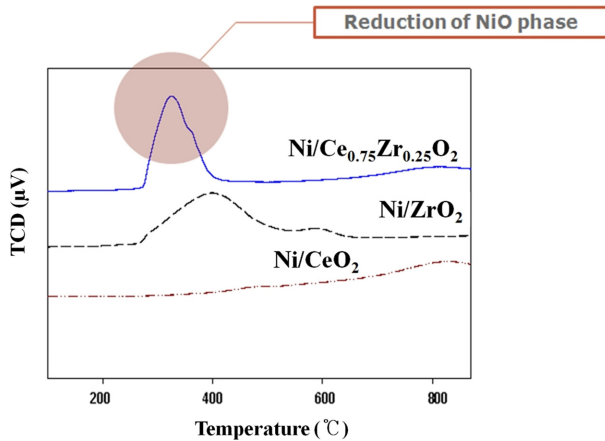


Fig. 7. TPR profiles of different catalysts.

는데, $x=0.75$ 일 때 세리아와 지르코니아의 상호작용에 의한 시너지 효과로 산소저장능력과 환원도를 향상시켜 우수한 탄소침적 저항성 및 안정성을 갖는 것으로 설명할 수 있다[14].

$Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 촉매의 TPR 결과를 Fig. 7에 보였다. 이때 400 °C 전후의 피크는 NiO가 Ni^{2+} 로 환원되면서 생긴 피크이고, 800 °C 전후의 고온에서의 피크는 $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 복합산화물의 환원에서 비롯된 것이다. $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 촉매는 세리아나 지르코니아에 니켈을 담지한 다른 촉매들보다 피크가 저온으로 이동하고 면적이 증가하고 있다. 이는 활성점으로 작용하는 NiO가 표면에 증가하게 되고

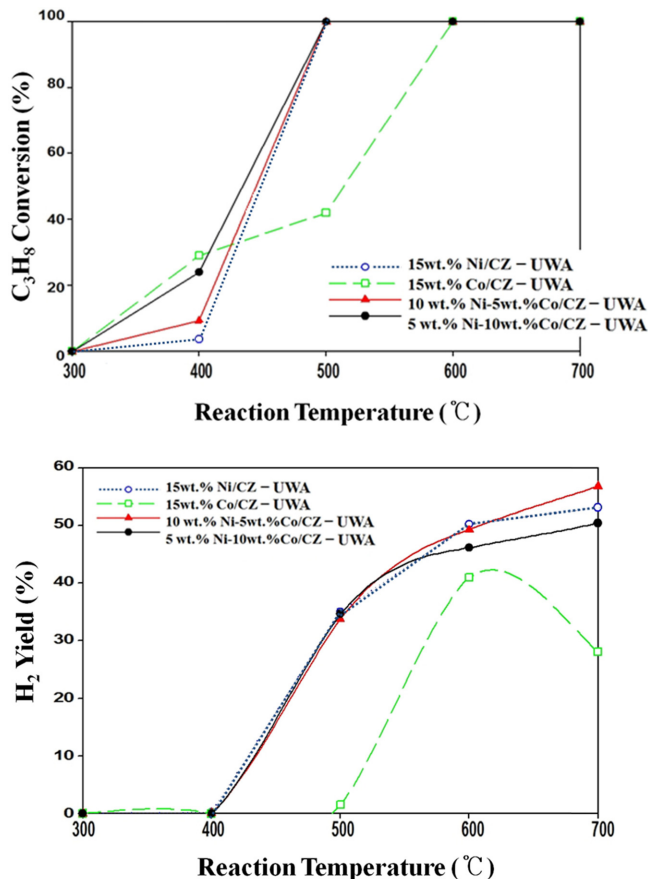
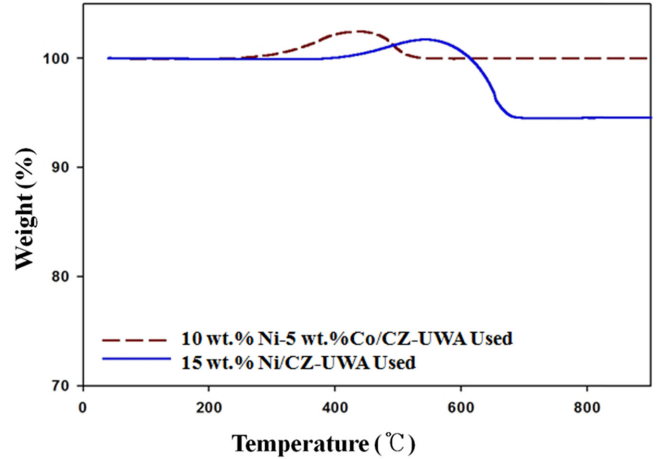
Fig. 8. C_3H_8 Conversion and H_2 Yield over different catalysts.

Fig. 9. TGA profiles of used catalysts.

이는 저온에서 반응활성 증진에 영향을 미친 것으로 보인다. 또한 $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 의 소결이 다른 촉매들에 비해 작게 이루어진 결과인 것으로 판단된다.

3-3. Cobalt 첨가에 따른 촉매

코발트는 탄소침적 저항성을 향상시키고 환원성을 증가시키는 물질로 알려져 있기 때문에[8,9] 코발트를 첨가한 10 wt% Ni-5 wt% Co/ $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 촉매와 니켈만 담지된 15 wt% Ni/ $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 촉매의 프로판 전환율과 수소 수율을 Fig. 8에 비교했다. 10 wt% Ni-5 wt% Co/ $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 촉매의 경우 수소 수율이 고온에서 약간 상승했다. 이는 첨가된 코발트가 탄소침적 저항성을 향상시켜 반응활성이 떨어지는 것을 억제한 것으로 보이며, TGA에 의한 탄소침적량을 Fig. 9에 나타내었다. 프로판 개질반응에서 탄소침적은 600 °C 이상에서 많이 생성되는데 고온에서 촉매활성이 저하되는 주된 요인은 탄소침적 때문인 것으로 알려져 있다. 하지만 10 wt% Ni-5 wt% Co/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매의 경우 탄소침적으로 인한 비활성화 억제에 기여했다고 판단된다[28].

4. 결 론

(1) 우레아를 첨가하여 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체를 제조한 다음 Ni를 담지시켜 만든 촉매에서 전환율이나 수소수율이 더 높게 나타났다. 이는 우레아가 분해되면서 발생한 암모니아로 인해 슬러리내의 pH가 균일하게 조절되어 고온 입자의 촉매를 제조할 수 있었기 때문이다.

(2) Ni 담지시 물과 에탄올을 1:1 혼합한 용매를 사용하여 촉매를 제조한 결과 반응이 진행 될수록 수율이 10~20% 상승했다. 기존의 침전법에서는 생성된 입자들의 응집이 심해 나노크기 입자를 제조하기 어려웠지만, 금속염의 수용액에 일정량의 에탄올을 첨가했을 때 응집이 없는 나노크기 입자를 제조할 수 있었다.

(3) 세리아-지르코니아의 최적비율인 $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 촉매에서 가장 높은 프로판의 전환율과 수소 수율을 나타냈다. 이것은 세리아와 지르코니아의 몰비가 각각 3:1일 때 산소저장능력과 환원도를 향상시켜 향상된 탄소침적 저항성 및 안정성을 갖는 것으로 보인다.

(4) 코발트를 5 wt% 첨가한 10% Ni-5 wt Co/ $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 촉매가 탄소침적에 대한 저항성이 크게 향상되었다.

감 사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업으로 수행된 연구입니다(2011-0030747).

참고문헌

- Cherry, R. S., *Int. J. Hydrogen Eng.*, **29**, 125(2004).
- Shinnar, R., *Technol. Soc.*, **25**, 455(2003).
- Ahmed, S. and Krumpelt, M., *Int. J. Hydrogen Eng.*, **26**, 291(2001).
- Acres, G. J. K., *J. Power Sources*, **100**, 1(2001).
- Heinzel, A., Vogel, B. and Hubner, P., *J. Power Sources*, **105**, 4 (2002).
- Park, J. H., Lee, D. H., Lee, H. C. and Park, E. D., *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(4), 1132(2010).
- Hori, C. E., Permana, H., Ng, K. Y. S., Brenner, A., More, K., Rahmoeller, K. M., Belton, D. N., *Appl. Catal. B* **16**, 105(1998).
- Fornasiero, P., Di Monte, R., RangaRao, G., Kaspar, J., Meriani, S., Trovarelli, A., Graziani, M., *J. Catal.* **151**, 168(1995).
- Ming, Q., Healey, T., Allen, L. and Irving, P., *Catal. Today*, **77**, 51(2002).
- Bhattacharyya, A., Chang, V. W. and Schumacher, D. J. *Appl. Clay Sci.*, **13**, 317(1998).
- Johnston, B., Mayo, M. C. and Anshuman, K., *Technovation*, **25**, 569(2005).
- Slagtern, A. and Oslbye, U., *Appl. Catal. A: Gen.*, **110**, 99, (1994).
- Kikuchi, R., Iwasa, Y., Takeguchi, T. and Eguchi, K. *Appl. Catal. A: Gen.*, **281**, 61(2005).
- Avci, A. K., Trimm, D. L. and Önsan, Z. I., *Chem. Eng. J.*, **90**, 77 (2002).
- Kolios, G., Frauhammer, J. and Eigenberger, G., *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5945(2000).
- Cavani, F., Trifiro, F. and Vaccari, A. *Catal. Today*, **11**, 173(1991).
- Chen, Y. G., Tomishige, K., Yokoyama, K. and Fujimoto, K., *Appl. Catal. A: Gen.*, **165**, 335(1997).
- Ohi, T., Miyata, T., Li, D., Shishido, T., Kawabata, T., Sano, T. and Takehira, K., *Appl. Catal. A: Gen.*, **308**, 194(2006).
- Rostrup-Nielsen, J. R., *Catal. Today*, **18**(4), 305(1993).
- Recupero, V., Pino, L., Vita, A., Cipit, F., Cordaro, M. and Laganà, M., *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 963(2005).
- Ayabe, S., Ayabe, S., Omoto, H., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., Teraoka, Y. and Eguchi, K. *Appl. Catal. A: Gen.*, **241**, 261 (2003).
- Basile, F., Basini, L., D'Amore, M., Fornasari, G., Guarinoni, A., Matteuzzi, D., Piero, G. D., Trifiro, F. and Vaccari, A., *J. Catal.*, **173**, 247(1998).
- Bhattacharyya, A., Chang, V. W. and Schumacher, D. J. *Appl. Clay Sci.*, **13**, 317(1998).
- Chen, Y. G., Tomishige, K., Yokoyama, K. and Fujimoto, K., *Appl. Catal. A: Gen.*, **165**, 335(1997).
- Cho, D. H., Kim, W. S., Shin, J. H. and Lim, S. K., *Korean J. Chem. Eng.*, **16**(1) 45-51(2005).
- Park, J. H., Lee, D. H., Lee, H. C. and Park, E. D., *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(4), 1132-1138(2010).
- Tao Huang, Wei Huang, Jian Huang and Peng Ji, *Fuel Process. Technol.* 1868-1875(2011).
- Park, S. H., Chun, B. H. and Kim, S. H., *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(2), 402-408(2011).