

Ce/Zr 비율에 따른 Ni/CeO₂-ZrO₂ 촉매가 메탄의 수증기 개질 반응에서 미치는 영향

성인호 · 조경태 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2023년 12월 30일 접수, 2024년 1월 19일 수정본 접수, 2024년 1월 19일 채택)

Effect of Ce/Zr Ratios on Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalysts in Steam Reforming of Methane Reaction

In Ho Seong, Kyung Tae Cho and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 30 December 2023; Received in revised from 19 January 2024; Accepted 19 January 2024)

요 약

본 연구에서는 제조된 Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ 촉매를 허니컴 구조의 금속 모노리스 구조체 표면에 코팅하여 수증기 메탄 개질 반응에 대한 활성을 연구하였다. Ce/Zr의 비율을 달리한 지지체를 합성하여 수증기 메탄 개질 반응에서의 거동을 확인하였으며, Ni 함량이 촉매 활성에 미치는 영향을 분석하기 위해 다양한 Ni 함량의 촉매를 제조하였다. 촉매의 특성은 XRD, BET, TPR 및 SEM으로 분석하였으며 TPR 분석에서 활성 금속 Ni이 CeO₂-ZrO₂ 혼합물 지지체와 강한 상호작용으로 Ni-Ce-Zr 산화물을 형성하였음을 나타내었다. 15 wt% Ni/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매는 수증기 메탄 개질 반응에서 가장 높은 활성 및 안정성을 보였다. 우수한 산소저장 및 공여 특성의 CeO₂와 열적 특성의 ZrO₂를 복합소재로 제조하여 활성과 안정성이 향상된 촉매를 합성하였다.

Abstract – In this study, synthesized Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts were coated on the surface of honeycomb metallic monoliths to investigate catalytic activity in steam reforming of methane reactions. Supports with varying Ce/Zr ratios were synthesized to observe their behavior in the reforming reaction, and catalysts with Ni contents ranging from 5 wt% to 20 wt% were prepared to analyze the effect of Ni loading contents on catalytic activity. The catalysts were characterized by XRD, BET, TPR, and SEM. The TPR analysis indicated the formation of Ni-Ce-Zr oxide with a strong interaction between the active metal Ni and CeO₂-ZrO₂ support. The 15 wt% Ni/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ catalyst exhibited the highest activity and stability in the steam reforming of methane reaction. Catalysts with enhanced activity and stability were synthesized by manufacturing composite materials using excellent oxygen storage and donor properties of CeO₂ and the thermal properties of ZrO₂.

Key words: Steam reforming, Methane, CeO₂-ZrO₂, Ni catalyst, Metallic monolith

1. 서 론

세계 인구의 급속한 성장과 경제 발전에 따라 에너지 소비는 급격히 증가하고 있다. 화석연료의 지속적인 사용은 심각한 환경오염을 초래했고 온실가스 배출의 증가로 인해 지구온난화 문제가 심각해지고 있다[1]. 온실가스의 배출을 저감하기 위해 화석연료를 대체한 에너지원 중 수소 분야는 탄소중립을 위한 핵심 수단으로 주목

받고 있다[2]. 수소는 연소 시에 온실가스나 대기 오염 물질을 방출하지 않고, 전기 및 열 등의 에너지로 변환하여 사용할 수 있어 청정 에너지원으로 연구되고 있다.

수소는 화석 및 재생 가능한 자원을 모두 사용하여 다양한 기술을 통해 생산될 수 있으며, 이 중 천연가스를 이용한 메탄의 수증기 개질은 기술의 성숙도가 높고, 74~85% 정도의 높은 에너지 전환 효율을 갖고 있기 때문에 상업적 규모의 생산에 가장 일반적으로 사용되는 기술이다[3]. 수증기 개질 반응은 탄화수소에 포함된 탄소를 일산화탄소와 수소로 전환하기 위해 산소를 물로부터 공급하며, 동시에 물에 포함된 수소를 추가로 얻는 반응이 일어난다. 따라서 단위 탄화수소에 포함된 수소보다 더 많은 양의 수소를 제조하므로 수소 제조 효율이 높다고 알려져 있다[4].

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdlee@chungbuk.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.

전이금속은 d-오비탈에 전자가 채워져 있으며, 메탄의 개질 반응에서 높은 활성과 선택성을 가지고 있는 물질로 활성 금속으로 많이 연구되고 있다[5]. Rh이나 Pt와 같은 귀금속 촉매를 사용하였을 때, 높은 활성과 안정성을 나타낸 연구결과들이 보고되었지만[6,7], 고가의 귀금속 촉매는 산업용 수소 생산에 부적합하기 때문에 귀금속과 비교하여 저렴하면서 높은 활성을 갖는 금속 촉매가 요구된다. Ni 기반 촉매는 우수한 C-H 분해 성능과 귀금속과 비교하여 메탄의 수증기 개질 반응에서의 높은 활성을 갖는 촉매로 광범위하게 연구되고 있다[8,9]. 메탄의 개질 반응에는 일반적으로 내열성의 지지체인 Al_2O_3 를 많이 사용하지만[10,11], $NiAl_2O_4$ 합금 형성, 탄소 침적 및 활성금속의 소결 현상 등의 문제점을 갖고 있다.

메탄 개질 공정에서 촉매 표면의 탄소 침적으로 인한 비활성화를 억제하기 위해 여러 가지 조촉매 및 지지체가 연구되고 있다[12,13]. CeO_2 가 첨가된 Ni 촉매를 만들어 탄화수소의 수증기 개질 반응에서 CeO_2 의 양이 늘어남에 따라 탄소의 침적이 감소함을 확인한 연구 내용이 보고되었다. 탄소 침적 감소의 원인은 낮은 원자가 상태의 Ce에 물이 해리 흡착되면서 생성되는 -OH가 Ni 표면의 탄소와 반응하여 CO와 CO_2 로 바뀌는 것으로 추정하였다[14]. 표면적이 넓으며 화학적인 안정성도 높고 좋은 열적인 성질과 기계적 성질을 가진 ZrO_2 가 지지체로 많이 이용되고 있다. ZrO_2 의 지지체에 CeO_2 를 첨가할 경우 높은 산소저장 특성과 금속 촉매의 우수한 분산 특성으로 인하여 수증기 개질 반응에서 우수한 코킹 저항성 및 안정성을 갖는 것으로 알려져 있다[15].

본 연구에서는 메탄의 수증기 개질 반응에서 합금 형성, 탄소 침적 및 활성 금속의 소결 현상 등 Ni 금속 촉매의 단점을 보완하기 위해 탄소 침적을 억제하는 CeO_2 와 열적 안정성이 높은 ZrO_2 를 촉매의 지지체로 활용하였다. CeO_2 와 ZrO_2 가 촉매 활성에 미치는 영향을 분석하기 위해 순수한 CeO_2 , ZrO_2 및 Ce/Zr의 조성을 달리한 혼합산화물을 합성하여 Ni를 담지하여 촉매를 제조하였다. 합성된 지지체가 수증기 메탄 개질 반응에 미치는 영향을 분석하기 위해 제조한 촉매를 금속 모노리스에 washcoating하여 반응을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

본 연구에서는 CeO_2 와 ZrO_2 의 특성을 분석하기 위해 Ce와 Zr의 비율을 1:0, 4:1, 1:1, 1:4, 및 0:1로 조절하여 순수한 CeO_2 , ZrO_2 및 혼합산화물 CeO_2 - ZrO_2 를 합성하여 지지체로 사용하였다. 지지체를 합성하기 위해 Cerium(III) nitrate ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, >99%, ALDRICH)와 Zirconium nitrate ($Zr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ALDRICH)를 사용하여 CeO_2 는 0.1 mol/L, CeO_2 - ZrO_2 는 0.3 mol/L 및 ZrO_2 는 0.05 mol/L를 0.1 mol/L의 용액을 제조하였다. CeO_2 가 포함된 용액에는 H_2O_2 를 첨가하였고, 만들어진 혼합물을 상온에서 교반하며 ammonium hydroxide를 떨어뜨려 pH가 10이 되도록 조절한 후 24시간 동안 상온에서 숙성을 시켜주어 침전물을 얻었다. 얻어진 침전물을 100 °C에서 하루 정도 건조 후, 500 °C에서 air 가스로 2시간 소성하여 CeO_2 , ZrO_2 및 혼합산화물 CeO_2 - ZrO_2 지지체를 제조하였다. 활성 금속인 Ni는 nickel (II) nitrate ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich)를 사용하여 nitric acid (HNO_3 , 60%, SK chemicals) 5M 용액에 녹인 후 앞서 제조된 CeO_2 - ZrO_2 의 지지체에 함침법(impregnation)을 이용하여 제

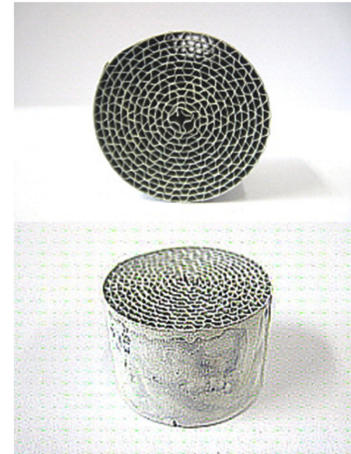


Fig. 1. Image of the metal monolith with honeycomb structure.

조하였다. Ni의 양을 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%로 조절하여 CeO_2 - ZrO_2 의 혼합 지지체에 담지한 후 800 °C에서 air 가스로 3시간 동안 소성하였다.

열전도도가 높고 우수한 기계적 특성을 갖는 금속 구조체를 제조하기 위하여 GoodFellow사의 FeCralloy를 사용하였으며 두께가 약 50 μm 인 금속판으로 Fig. 1과 같이 물결무늬 형태와 평평한 형태를 겹쳐서 허니컴 형태의 금속 구조체를 제작하였다. 이를 통해 만들어진 금속 구조체는 지름이 2.5 cm, 높이가 2 cm인 원통형으로 셀 밀도는 약 640 cpi (cell/inch)이다. 촉매 코팅에 앞서 촉매의 부착력을 증가시키기 위하여 air 가스로 1,050 °C에서 30분간 표면처리를 진행하여 표면을 산화시켰으며, 표면처리된 금속 표면과 촉매와의 부착력 향상 및 비표면적 증가를 위해 금속 구조체 표면에 알루미나 sol을 코팅하여 900 °C에서 2시간 동안 처리하였다. 제조된 촉매는 5M- HNO_3 용액을 사용하여 slurry로 제조한 후 금속 구조체에 washcoating하였다. 2~3회 코팅과 건조를 반복하여 촉매가 금속 구조체의 무게 대비 15~20 wt%가 되도록 코팅하였으며, 건조가 끝난 금속 구조체는 800 °C에서 air 가스로 3시간 동안 소성하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

메탄의 개질 반응 사용된 시스템의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 개질 반응 장치는 가스를 공급하는 질량유량계(MFC : mass flow meter, Brooks 5850E) 및 수증기를 공급하는 미량펌프를 사용하였다. 반응기는 전기로 내부에 고정되어 있어 반응 온도 제어가 가능하게 하였으며, 반응기 내의 촉매층 상부와 하부에 열전대(thermocouple)를 설치하여 온도를 확인하였다. 반응 후 생성된 가스의 열교환 부분과 생성된 가스를 GC (영린기기, ACDE 6000)를 통해 분석하는 부분으로 구성되어 있다. 촉매는 반응 전 N_2 (90%)와 H_2 (10%)를 흘려주면서 500 °C에서 약 3시간 동안 환원하였다. 반응 전후의 가스 유량은 습식 가스 미터(Sinagawa)를 이용하여 측정하였으며, 반응 가스의 조성은 Gas Chromatography (GC, 영린기기, ACDE 6000)를 이용하여 분석하였다. 이렇게 측정된 유량과 반응 생성물의 조성을 이용하여 메탄의 전환율, 수소 수율 및 CO 선택도는 다음 식과 같이 계산하였다.

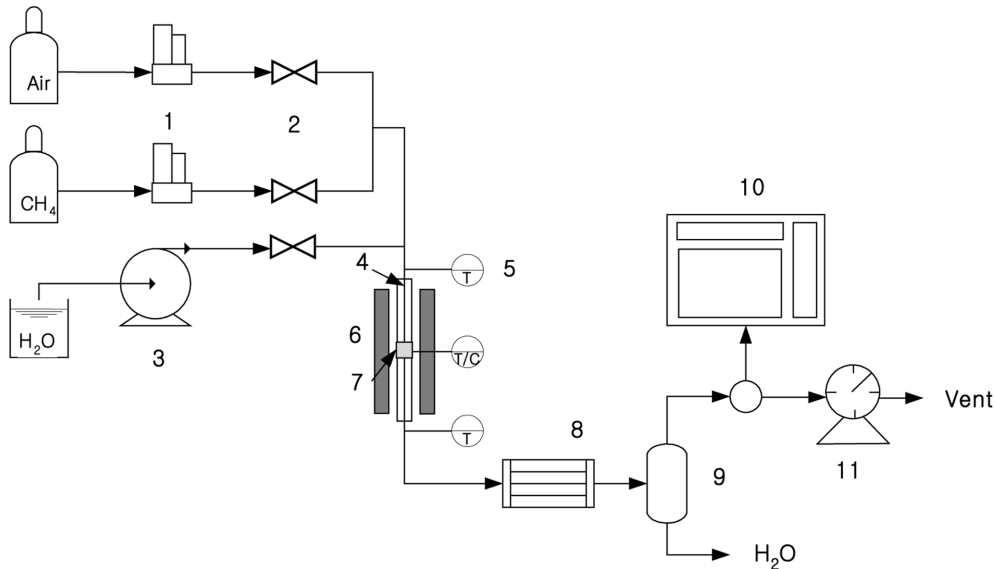


Fig. 2. Schematic diagram of methane reforming reaction system.

$$\text{메탄전환율} = \frac{\text{미반응 CH}_4 \text{의 몰수}}{\text{공급된 CH}_4 \text{의 몰수}} \times 100$$

$$\text{수소 수율} = \frac{\text{생성된 H}_2 \text{의 몰수}}{\text{공급된 CH}_4 \text{의 몰수}} \times 100$$

$$\text{CO 선택도} = \frac{\text{생성된 CO의 몰수}}{\text{생성된 CO+CO}_2 \text{의 몰수}} \times 100$$

다양한 CeO₂과 ZrO₂의 비율에 따라 제조된 지지체의 특성을 분석하기 위해 15 wt%의 Ni를 담지한 촉매를 금속 모노리스에 코팅하여 수증기 개질 반응을 수행하였다. 촉매를 반응기에 넣은 후 S/C 비율 4로 고정하고, GHSV는 10,000 h⁻¹으로 설정 후 각 온도에 따라 촉매의 활성을 확인하였다. 또한, Ni의 함량에 따른 활성의 변화를 분석하기 위해 수증기 개질 반응에서 촉매의 활성이 우수한 결과를 나타낸 CeO₂과 ZrO₂의 비율을 선정한 후 Ni의 담지량을 5~20 wt% 까지 조절하여 촉매를 합성하였고 개질 반응을 수행하였다.

2-3. 촉매의 특성분석

소성을 거친 후 산화물 상태의 지지체 및 촉매에 대하여 물리적 화학적 특성을 확인하기 위해 XRD, TPR, BET 및 SEM에 의해 특성을 분석하였다. 촉매의 환원특성을 관찰하기 위하여 Micromeritics Inc.의 AutoChem II 2920을 이용하여 TPR 실험을 수행하였다. 촉매 시료의 구조와 특성을 조사하기 위하여 X-선 회절분석(Siemens Bruker D-5005)을 이용하였다. 분석결과 나온 피크는 JCPDS File을 기준으로 격자간 거리, intensity를 비교하여 확인 하였다. 촉매 합성 후 기공 특성 분석을 위하여 BET (Micromeritics, ASAP2405)를 이용하여 비표면적 및 기공부피의 변화에 대해 질소를 흡착제로 이용한 물리 흡착법으로 검토하였다. 촉매의 비표면적은 흡착등온선을 구한 후 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 측정하였다. 제조한 촉매의 표면 형상의 결정구조, 입도분포, 응집정도를 살펴보기 위하여 Pt를 coating 한 후 주사현미경(LEO, 1530FE)을 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 제조된 촉매의 특성 분석

제조된 각각의 촉매들의 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. Fig. 2는 CeO₂과 ZrO₂의 조성을 달리하여 제조한 지지체에 각각 Ni를 담지한 촉매에 대한 XRD 결과를 나타냈다. Fig. 3(a)에서 지지체가 ZrO₂로만 되어 있을 경우 ZrO₂의 monoclinic phase의 피크가 뚜렷이 확인이 되며, CeO₂의 함량이 증가함에 따라 cubic phase의 피크가 증가함을 알 수 있다[16]. Fig. 3(b)는 지지체를 일정한 비(Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂)로 고정한 후 Ni의 양을 5, 10, 15, 20 wt%로 담지한 촉매에 대한 XRD 결과이다. 지지체인 CeO₂과 ZrO₂에 대한 피크는 모든 종류의 촉매에서 균일하게 확인이 되지만, NiO

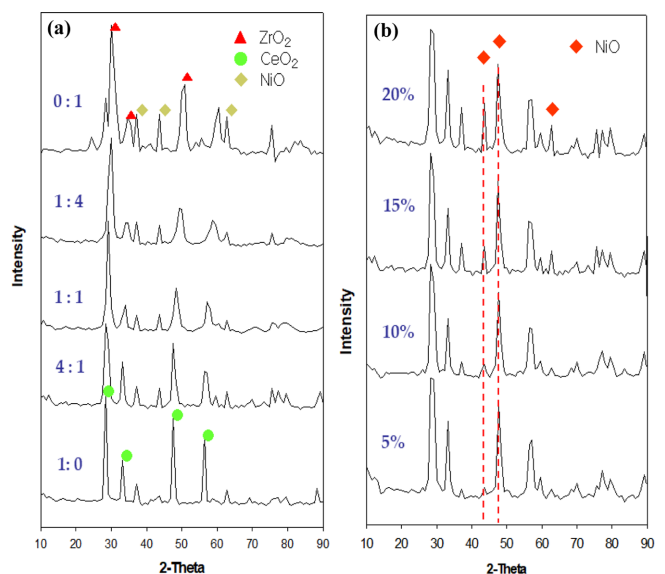


Fig. 3. XRD patterns of (a) 15 wt% Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts with various Ce/Zr ratios, (b) Ni/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ catalysts with various Ni loading.

Table 1. Specific surface areas of various supports and catalysts after calcination

Calcination Temperature (°C)	Specific surface areas (m ² /g)				
	CeO ₂	Ce _{0.80} Zr _{0.20} O ₂	Ce _{0.50} Zr _{0.50} O ₂	Ce _{0.20} Zr _{0.80} O ₂	ZrO ₂
500	58.64	74.61	77.40	79.06	73.71
Calcination Temperature (°C)	Specific surface areas (m ² /g)				
	15 wt% Ni/Ce _{0.80} Zr _{0.20} O ₂	15 wt% Ni/Ce _{0.50} Zr _{0.50} O ₂	15 wt% Ni/Ce _{0.20} Zr _{0.80} O ₂		
800	12.58	14.86	21.11		

피크의 intensity는 Ni의 함량이 증가함에 따라 커짐을 확인 할 수 있다. 이를 통해 Ni의 양이 증가함에 따라 촉매의 활성점인 NiO의 양이 증가하였으며 촉매의 활성 또한 증가함을 예측할 수 있다.

Table 1은 합성한 지지체와 촉매들의 비표면적에 대해 나타내었다. CeO₂와 ZrO₂이 혼합된 Ce_xZr_{1-x}O₂ 혼합물에서 단일 금속인 CeO₂와 ZrO₂에 비해 상대적으로 높은 비표면적을 얻을 수 있었다. 이는 Zirconium 이온이 CeO₂의 격자 사이로 침투함으로써 열적 안정성을 향상시키고 이를 통해 결정성장 과정을 방해하였기 때문으로 판단된다. 이러한 결과는 CeO₂-ZrO₂의 지지체 혼합물이 각각의 CeO₂과 ZrO₂에 비해 큰 BET 표면적을 이루고 입자의 크기는 작아진다고 보고된 연구와 동일한 경향을 확인 할 수 있었다[9]. 또한, ZrO₂에 CeO₂의 첨가는 열역학적으로 안정한 monoclinic ZrO₂는 사라지고 tetragonal ZrO₂만 남게 함으로써 결정성장을 방해하여 입자 크기가 작아지고 BET 표면적이 증가한다고 주장하는 연구 결과가 있다[17]. Ni를 담지한 촉매의 BET 분석 결과, Ni/ZrO₂의 비표면적은 11.6 m²/g로 Ni/CeO₂의 4.1 m²/g보다 표면적이 우수하며, 이는 Ni와 Ce보다 Ni와 Zr의 상호작용의 세기가 더욱 강하여 금속 입자의 응집을 억제하고 지지체에 고르게 분산되었기 때문이다.

촉매의 환원 특성을 확인하기 위해 H₂-TPR 분석을 진행하였다. Fig. 4(a) 합성의 지지체의 TPR 결과로, ZrO₂-CeO₂ 혼합물의 환원 peak가 순수한 ZrO₂와 CeO₂에 비해 낮은 온도인 430 °C와 530 °C에서 확인이 되고 있는데, 두 물질의 혼합으로 환원 특성이 향상된 것으로 판단된다[18]. Fig. 4(b)는 CeO₂와 ZrO₂의 조성을 달리하여 제조한 촉매에 대한 H₂-TPR 결과로 약 400 °C 정도에서 측정되는

NiO의 환원 피크가 CeO₂의 양이 증가함에 따라 330~360 °C의 낮은 온도로 이동하는 현상이 관측되었다. NiO의 환원 온도가 낮아지는 것은 Ni와 CeO₂와의 상호작용에 의해 환원 특성이 향상되었음을 의미하며[19], 이는 개질 반응에서 활성 산소의 생성에 크게 도움을 주며 높은 촉매적 활성에 기여할 수 있다고 판단된다. Ce/Zr=1.0과 Ce/Zr=0.25에 경우 약 460~500 °C 정도에서 ZrO₂과 Ni의 상호작용에 의한 피크가 관측되었다. Fig. 4(c)에서 Ni의 양이 5 wt%일 경우 NiO의 피크가 작으며 넓게 나타나는 반면, 15 wt%일 경우 360 °C에서 강한 피크가 보이면서 약 450 °C 부근에서도 환원 피크가 관찰되는데, 이는 앞서 설명한 바와 같이 산화물 지지체와의 상호작용에 의한 것이다. 또한 20 wt%의 촉매에서도 Ni이 지지체인 CeO₂-ZrO₂와 강한 상호작용에 의한 환원 피크가 약 470 °C에서 나타난다. 촉매의 활성 실험에서 Ni의 함량이 15 wt%와 20 wt%의 경우 유사한 활성을 갖는 결과를 얻게 되는데, 이는 일정량 이상의 Ni를 CeO₂-ZrO₂에 담지하는 경우 촉매 활성에 영향을 주는 NiO 대신에 지지체와의 결합에 의한 NiO_x의 형태로 존재하기 때문으로 판단된다.

Fig. 5는 구조체인 금속 모노리스 표면의 초기 및 후처리 상태의 SEM 분석 결과이다. 모노리스는 높은 열전도도 및 강한 기계적 특성을 갖는 반면 낮은 비표면적과 촉매와 표면 간의 접착력이 적은 것이 단점이다. 촉매의 부착성을 높이기 위해 구조체 표면을 1,050 °C에서 30분간 산화 시켰다. Fig. 5(b)에서 기존 대비 표면이 개질되었음을 확인할 수 있었고, 이는 금속 모노리스 복합체에 함유된 알루미늄이 높은 온도에서 열산화과정을 거치며 모노리스 표면에 수염형태의 결정을 형성하게 되었기 때문이다. 그리고 산화 처리된 표

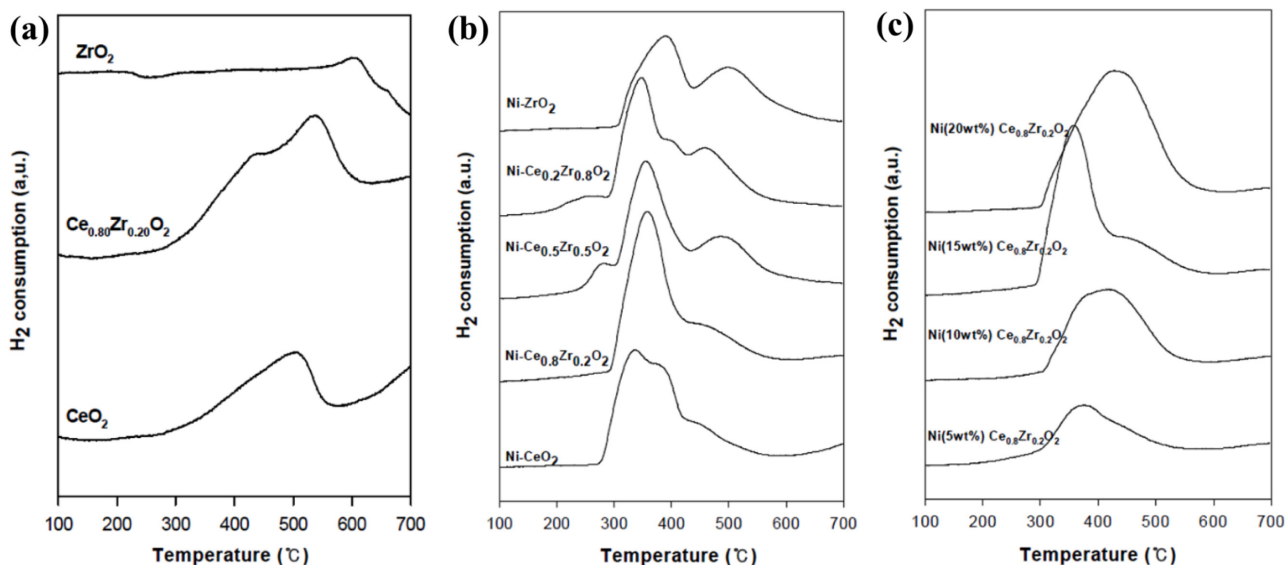


Fig. 4. H₂-TPR profiles of (a) various supports, (b) 15 wt% Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts with various Ce/Zr ratios, (c) Ni/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ catalysts with various Ni loading.

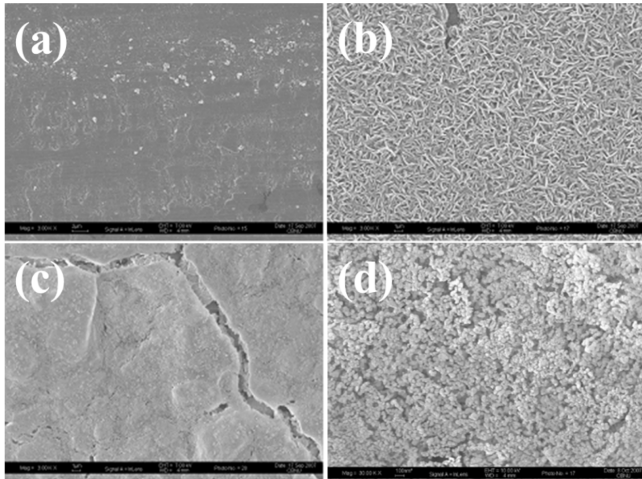


Fig. 5. SEM images of (a) metallic monolith surface, (b) after pre-oxidation at 1,050 °C, (c) after Al₂O₃ coating (d) 15 wt% Ni/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ on metallic monolith.

면에 알루미늄 sol을 coating하여 금속 구조체의 비표면적을 넓혀 촉매층의 coating이 용이하도록 하였으며 Fig. 5(c)에서 나타나는 것과 같이 알루미늄이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 5(d)는 Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 지지체에 각각 15 wt%의 Ni를 담지한 촉매를 금속 모노리스 구조체에 코팅한 후 800 °C에서 소성한 후의 SEM 분석 결과이다. 촉매들이 금속 구조체에 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

3-2. 메탄의 수증기 개질 반응

지지체로 사용된 Ce_xZr_{1-x}O₂는 산소저장 특성과 활성 금속의 우수한 분산성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 지지체인 Ce와 Zr을 비율에 따라 지지체를 제조하여 15 wt%의 Ni를 담지한 후 알루미늄이 코팅된 금속 모노리스에 washcoating 하여 GHSV=10,000 h⁻¹, H₂O/CH₄=4에서 온도를 400 °C~800 °C까지 변화시키면서 메탄의 수증기 개질 반응에 대한 활성을 조사하였다.

Fig. 6에서 나타난 바와 같이 ZrO₂가 단일 산화물로서 지지체로 존재할 때 가장 낮은 전환율을 보여 주지만, CeO₂-ZrO₂의 화합물에

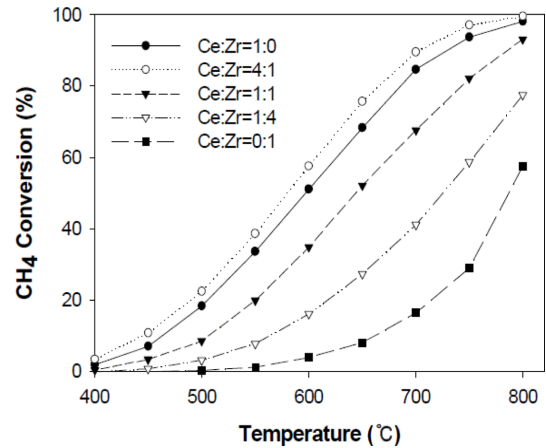


Fig. 6. Temperature dependence of CH₄ conversion over various Ce/Zr ratios (reaction conditions: GHSV=10,000 h⁻¹, S/C=4, 15 wt% Ni loading).

서는 상대적으로 높은 전환율을 보여주고 있다. CeO₂의 비율이 높고 반응 온도가 증가할수록 높은 전환율을 보여주고 있는데, 이는 CeO₂의 첨가로 인한 Ni 촉매의 안정적인 분산과 우수한 산소저장 및 공여 특성에 의해 CeO₂의 양이 늘어남에 따라 활성이 증가한 것으로 판단된다[20]. Ni/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매는 Ni/CeO₂보다 우수한 촉매 활성을 보여주며 800 °C에서는 99% 이상의 메탄 전환율을 나타내고 있다. CeO₂의 단일 지지체일 때보다 혼합산화물의 Ce/Zr=4일 때 활성이 우수함을 알 수 있었고 다른 문헌에서도 유사한 결과가 보고되었다[21].

Table 2는 지지체의 종류에 따라 600 °C~800 °C 구간에서의 메탄 전환율과 수소 수율 그리고 CO 선택도를 나타내고 있다. 반응 온도가 증가함에 따라 메탄의 전환율이 증가하며, 이에 따라 수소 수율은 증가하고 CO의 선택도 또한 증가하였다. Fig. 7은 가장 우수한 활성을 보여준 15 wt% Ni/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ 촉매의 온도에 따른 개질 반응의 생성물의 조성을 보여주고 있는데, 온도가 증가함에 따라 CO₂의 양은 감소하는 반면 CO의 양은 증가함을 확인할 수 있었다. CO 선택도의 증가는 온도가 상승함에 따라 부반응보다는 정반응 위주로 진행되어 CO의 양이 증가하였기 때문이다[22].

Table 2. Temperature dependence of CH₄ conversion, H₂ yield, and CO selectivity over various Ce/Zr ratios (reaction conditions: GHSV=10,000 h⁻¹, S/C=4, 15 wt% Ni loading)

Catalyst	Temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	H ₂ yield (mol/mol)	CO selectivity (%)
Ni/ZrO ₂	600	3.93	0.16	17.96
	700	16.45	0.62	31.12
	800	51.34	1.85	43.23
Ni/Ce _{0.20} Zr _{0.80} O ₂	600	16.09	0.64	11.61
	700	41.08	1.56	24.83
	800	75.85	2.72	42.57
Ni/Ce _{0.50} Zr _{0.50} O ₂	600	34.81	1.44	12.41
	700	67.58	2.63	29.97
	800	91.68	3.25	41.88
Ni/Ce _{0.80} Zr _{0.20} O ₂	600	57.51	2.33	15.78
	700	89.49	2.32	32.67
	800	99.42	3.54	45.51
Ni/CeO ₂	600	51.04	2.00	14.34
	700	84.61	3.13	33.05
	800	98.05	3.45	48.73

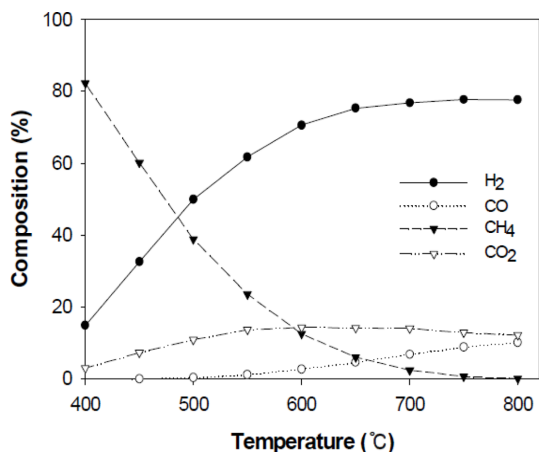


Fig. 7. Temperature dependence of product composition over Ni/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ catalyst (reaction conditions: Temperature = 800 °C, GHSV=10,000 h⁻¹).

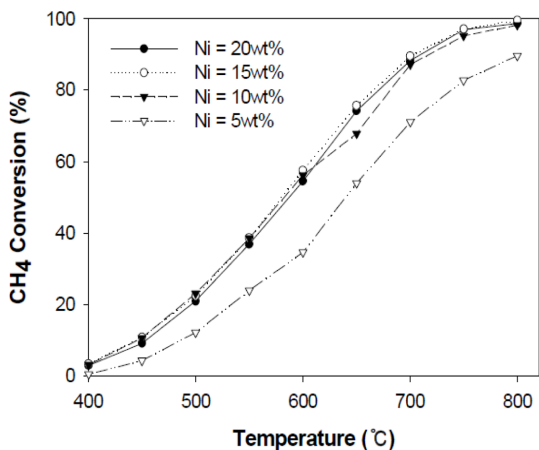


Fig. 8. Temperature dependence of CH₄ conversion over various Ni catalyst amounts (reaction conditions: GHSV=10,000 h⁻¹, S/C=4, CeO₂/ZrO₂=4).

Fig. 8은 CeO₂와 ZrO₂의 비에 따른 메탄의 전환율 실험에서 제일 우수한 활성을 보여준 Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂의 지지체에 Ni 금속의 함량을 5, 10, 15, 및 20 wt%로 조절하여 제조한 촉매의 온도에 따른 메탄의 전환율을 나타내었다. Ni가 5 wt%일 때는 전환율이 다소 낮게 나타났으나, 10~20 wt%로 담지되었을 때 전반적으로 높은 전환율

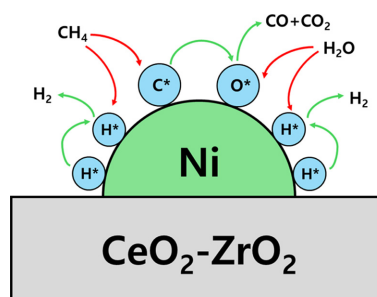


Fig. 9. Schematic diagram of methane reforming reaction on Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst.

을 나타냈고, 15 wt%에서 가장 높은 전환율을 보였다. 지지체의 비가 4일 경우(Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂) Ni가 15 wt%보다 많은 양이 담지 되면 지지체와 결합하여 새로운 NiO_x 형태로 존재하여 촉매 활성에 부정적인 영향을 끼치는 것으로 판단되며 이는 앞서 H₂-TPR 분석을 통해서도 확인되었다.

Table 3는 Ni 함량별로 온도에 따른 전환율과 수율, 선택도를 나타낸 것으로 앞서 실험한 결과와 마찬가지로 온도의 증가에 따라 메탄의 전환율과 CO 선택도가 증가하며 메탄의 전환율에 따라 수소의 수율이 증가하였다. Ni 금속의 양은 15 wt%와 Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂의 지지체에서 수증기 메탄 개질 반응에 대한 가장 우수한 활성을 나타내었다. Ni/CeO₂-ZrO₂ 촉매를 이용한 메탄의 수증기 개질 반응에 대한 도식도를 Fig. 9 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 메탄의 수증기 개질 반응에서 금속 촉매의 탄소 침적과 소결 등 문제점을 보완하기 위해 탄소 침적을 억제하고 열적 특성이 뛰어난 Ce와 Zr를 사용해 순수한 CeO₂, ZrO₂, 및 혼합물인 Ce_xZr_{1-x}O₂ 지지체를 합성하였고 Ni를 담지하여 개질 반응에 필요한 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매들을 허니컴 구조의 금속 모노리스 구조체 표면에 washcoating하여 CeO₂, ZrO₂의 비율 및 Ni 담지량에 따른 메탄의 수증기 개질 반응 특성을 조사하였다. CeO₂와 ZrO₂의 비가 4(Ce/Zr=4), Ni의 담지량이 15 wt%일 때 가장 우수한 활성을 나타내었다. 지지체로 ZrO₂을 도입함으로써 열적 안정성을 확보할 수 있었으며, CeO₂의 우수한 산소저장 및 공여 특성에

Table 3. Temperature dependence of CH₄ conversion, H₂ yield, and CO selectivity over various Ni catalyst amounts (reaction conditions: GHSV=10,000 h⁻¹, S/C=4, CeO₂/ZrO₂=4)

Catalyst	Temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	H ₂ yield (mol/mol)	CO selectivity (%)
Ni=5 wt%	600	34.59	1.44	11.09
	700	71.00	2.69	32.71
	800	89.56	3.32	48.73
Ni=10 wt%	600	56.16	2.10	15.29
	700	87.10	3.24	34.10
	800	97.58	3.42	48.40
Ni=15 wt%	600	57.51	2.33	15.78
	700	89.49	3.32	32.67
	800	99.42	3.54	45.51
Ni=20 wt%	600	54.50	2.18	15.18
	700	88.29	3.25	35.38
	800	98.61	3.49	48.63

의해 촉매의 활성점에 침적된 탄소를 CO 등의 가스로 전환하여 촉매의 높은 활성과 우수한 수소 수율을 얻을 수 있는것으로 판단된다. 또한, 금속 모노리스에 촉매를 담지하여 사용함으로써 외부의 열원을 신속하고 안정적으로 촉매에 전달함으로 인해 흡열반응인 메탄의 수증기 개질 반응에 안정적인 반응 온도를 유지할 수 있어 촉매 활성에 안정성을 향상시켰을 것으로 생각된다.

References

- Dincer, I., "Renewable Energy and Sustainable Development: a Crucial Review," *Renew. Sust. Energ.*, **4**(2), 157-175(2000).
- Abbas, H. F. and Daud, W. W., "Hydrogen Production by Methane Decomposition: a Review," *Int. J. Hydrog.*, **35**(3), 1160-1190 (2010a).
- Younas, M., Shafique, S., Hafeez, A., Javed, F. and Rehman, F., "An Overview of Hydrogen Production: Current Status, Potential, and Challenges," *Fuel*, **316**, 123317(2022).
- Zhu, X., Liu, X., Lian, H., Liu, J. and Li, X., "Plasma Catalytic Steam Methane Reforming for Distributed Hydrogen Production," *Catal. Today*, **337**, 69-75(2019).
- Ogo, S. and Sekine, Y., "Recent Progress in Ethanol Steam Reforming Using Non-noble Transition Metal Catalysts: A Review," *Fuel Process. Technol.*, **199**, 106238(2020).
- Ambrosetti, M., Onincontro, D., Balzarotti, R., Beretta, A., Groppi, G. and Troncori, E., "H₂ Production by Methane Steam Reforming over Rh/Al₂O₃ Catalyst Packed in Cu Foams: A Strategy for the Kinetic Investigation in Concentrated Conditions," *Catal. Today*, **387**, 107-118(2022).
- Araujo, J. C. S., Oton, L. F., Bessa, B., Neto, A. B. S., Oliverio, A. C., Lang, R., Otuobo, L. and Bueno, J. M. C., "The Role of Pt Loading on La₂O₃-Al₂O₃ Support for Methane Conversion Reactions via Partial Oxidation and Steam Reforming," *Fuel*, **254**, 115684(2019).
- Azoncot, L., Bobadilla, L. F., Santos, J. L., Cordoba, J. M., Centeno, M. A. and Odriozola, J. A., "Influence of the Preparation Method in the Metal-support Interaction and Reducibility of Ni-Mg-Al Based Catalysts for Methane Steam Reforming," *Int. J. Hydrog.*, **44**(36), 19827-19840(2019).
- Bej, B., Pradhan, N. C. and Neogi, S., "Production of Hydrogen by Steam Reforming of Methane Over Alumina Supported Nano-NiO/SiO₂ Catalyst," *Catal. Today*, **207**, 28-35(2013).
- Wang, Y., Peng, J., Zhou, C., Lim, Z.-Y., Wu, C., Ye, S. and Wang, W. G., "Effect of Pr Addition on the Properties of Ni/Al₂O₃ Catalysts with An Application in the Autothermal Reforming of Methane," *Int. J. Hydrog.*, **39**(2), 778-787(2014).
- Boukha, Z., Gonzalez, C. J., Rivas, B. D., Velasco, J. R. G., Ortiz, J. I. G. and Fonseca, R. L., "Synthesis, Characterisation and Performance Evaluation of Spinel-derived Ni/Al₂O₃ Catalysts for Various Methane Reforming Reactions," *Appl. Catal. B.*, **158-159**, 190-201(2014).
- Li, M.-R., Lu, Z. and Wang, G.-C., "The Effect of Potassium on Steam-methane Reforming on the Ni₄/Al₂O₃ Surface: a DFT Study," *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 3613-3625(2017).
- Tada, M., Zhang, S., Malwadkar, S., Ishiguro, N., Soga, J., Nagai, Y., Tezuka, K., Imoto, H., Matsuo, S. O. Y., Ohkoshi, S. and Iwasawa, Y., "The Active Phase of Nickel/Ordered Ce₂Zr₂O_x Catalysts with a Discontinuity (x=7-8) in Methane Steam Reforming," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**(37), 9361-9365(2012).
- Mohamed, H. O., Kulkarni, S. R., Velisoju, V. K., Zhang, Y., Yerrayya, A., Bai, X., Kolubah, P. D., Yoo, X., Morlanes, N. and Castano, P., "Isolating the Effect of Co and Ce on Ni-X-Y/Al₂O₃ bi- and Trimetallic Reforming Catalysts for Hydrogen Generation," *Int. J. Hydrog.*, **51**, 922-935(2024).
- Xu, S. and Wang, X., "Highly Active and Coking Resistant Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalyst for Partial Oxidation of Methane," *Fuel*, **84**(5), 563-567(2005).
- Matina, T., Vissanu, M., Thirasak, R. and Somchia, O., "Catalytic Activity of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxide Catalysts Prepared via Sol-gel Technique: CO Oxidation," *Catal. Today*, **68**(1-3), 53-61 (2001).
- Querino, P. S., Bispo, J. R. C. and Rangel, M. D. C., "The Effect of Cerium on the Properties of Pt/ZrO₂ Catalysts in the WGS," *Catal. Today*, **107-108**, 920-925(2005).
- Yin, K., Davis, R. J., Mahamulkar, S., Jones, C. W., Agrawal, P., Shibata, H. and Malek, A., "Catalytic Oxidation of Solid Carbon and Carbon Monoxide over Cerium-zirconium Mixed Oxides," *AIChE J.*, **63**(2), 725-738(2017).
- El-Solomony, R. A., Acharya, K., Al-Fatesh, A. S., Osman, A. I., Alreshaidan, S. B., Kumar, N. S., Ahmed, H. and Kumor, R., "Enhanced Direct Methanation of CO₂ Using Ni-based Catalysts Supported on ZrO₂, CeO₂-ZrO₂, and La₂O₃-ZrO₂: The Effect of Support Material on the Reducible NiO-interacted Species and Catalytic Activity," *Mol. Catal.*, **547**, 113378(2023).
- Zhu, X., Wei, Y., Wang, H. and Li, K., "Ce-Fe Oxygen Carriers for Chemical-looping Steam Methane Reforming," *Int. J. Hydrog.*, **38**(11), 4492-4501(2013).
- 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**(1-2), 200-211(2005).
- Xiu, G. H., Li, P. and Rodrigues, A. E., "Sorption Enhanced Reaction Process with Reactive Regeneration," *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 3893-3908(2002).

Authors

Seong In Ho: Doctor course, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; ih2296@naver.com
Cho Kyung Tae: Doctor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; cho_kevin@naver.com
Jong Dae Lee: Professor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; jdlee@chungbuk.ac.kr