

암모니아 용액 처리에 의한 Ru-Ni/Al₂O₃ 촉매의 메탄 수증기 개질 반응에 미치는 영향

이정원 · 정진혁* · 서동주** · 서유택** · 서용석** · 윤왕래**†

과학기술연합대학원대학교 신에너지기술학과, *경북대학교 화학공학과, **한국에너지기술연구원 수소시스템연구센터 (2005년 10월 18일 접수, 2005년 11월 28일 채택)

The Effect by Aqueous NH₄OH Treatment on Ru Promoted Nickel Catalysts for Methane Steam Reforming

Jung Won Lee, Jin Hyeok Jeong*, Dong Joo Seo**, Yu Taek Seo**, Yong Seog Seo**, and Wang Lai Yoon**†

Department of Advanced Energy Tech. Univ. of Sci. and Tech., Daejeon 305-333, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

**Hydrogen/Fuel cell Research Department Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received October 18, 2005; accepted November 28, 2005)

Ru이 첨가된 Ni/Al₂O₃ 촉매 상에서의 메탄 수증기 개질 반응을 수행하였다. 반응 전에 H₂를 사용한 전처리가 필요한 Ni/Al₂O₃ 촉매에 비해, Ru/Ni/Al₂O₃ 촉매는 별도의 전처리 과정이 없이도 우수한 반응 활성을 나타내었다. CH₄-TPR과 반응 후 촉매에 대한 H₂-TPR 결과, 메탄의 분해반응에 의한 RuO_x의 환원이 저온(220 °C)에서부터 진행되며, 환원된 Ru이 NiO의 환원을 촉진하게 되어 자발적인 환원이 일어나게 된다는 것을 알 수 있었다. 금속 입자의 분산도를 높이기 위하여 Ru/Ni/Al₂O₃ 촉매를 45 °C에서 2 h 동안 7 M NH₄OH 수용액에 담근 후 소성하여 반응을 수행하였다. NH₄OH 수용액으로 처리한 Ru/Ni/Al₂O₃ 촉매는 상대적으로 더 높은 반응 활성을 나타내었으며, H₂-화학흡착과 XRD, XPS 분석 결과로부터 입자크기가 감소하고 금속의 분산도가 향상되었음을 확인할 수 있었다. NH₄OH 수용액에 의한 촉매의 고분산을 이용하여 Ru의 함량을 감소시켜 소량의 첨가로 높은 반응 활성을 보이고자 하였다.

The steam reforming of methane over Ru-promoted Ni/Al₂O₃ was carried out. Compared with Ni/Al₂O₃, which needs pre-reduction by H₂, Ru/Ni/Al₂O₃ catalysts exhibited relatively higher activity than conventional Ni/Al₂O₃. According to H₂-TPR of reduced or used catalysts and CH₄-TPR, it was revealed that the reduction of RuO_x by CH₄ decomposition begins at a lower temperature (220 °C) and the reduced Ru facilitates the reduction of NiO, and leads to self-activation. To improve metal dispersion, the catalyst was soaked in 7 M aqueous NH₄OH for 2 h at 45 °C while stirring. As a result, Ru/Ni/Al₂O₃ catalysts with aqueous NH₄OH treatment have higher activity, larger metal surface area (by H₂-chemisorption), and small particle size (by XRD and XPS). It is noted that the amount of noble metal could be reduced by aqueous NH₄OH treatment.

Keywords: methane steam reforming, Ru-promoted nickel catalyst, aqueous NH₄OH treatment

1. 서 론

수소는 산업분야에 있어서는 암모니아 합성, 메탄올 합성, 석유 정제(수소화 탈황, 수소화 처리 등), 일반 및 정밀 화학 산업, 전자 및 반도체, 식품 그리고 금속가공업 등에 이용되고 있으며, 에너지 분야에 있어서는 일반 연료, 연료전지, 수소자동차 등 현재의 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에서 이용될 수 있다[1]. 일반적으로 수소를 대량으로 얻을 수 있는 방법으로 화석연료의 개질방법과 화학공정의 부산물로 생기는 수소를 회수하는 방법을 들 수 있다. 이중 화

석연료의 개질 방법으로 석탄이나 코크스를 가스화하거나 나프타 또는 천연가스과 같은 탄화수소의 수증기 개질, 부분산화, 열분해를 통하여 수소를 제조하는 방법이 있으며, 이중 탄화수소의 수증기 개질 방법이 현재 상업적으로 가장 많이 이용되고 있는 방법이다.

수증기 개질 반응에 상용으로 사용되는 촉매는 내열성 담체(α -Al₂O₃, MgAl₂O₄, MgO 등)에 Ni이 담지되어 있는 형태로, 저렴하며 환원상태에서 귀금속 촉매에 버금가는 활성을 가진다. 하지만 Ni 계열의 Al₂O₃ 담지촉매는 (1) 고온(650 °C 이상)에서 수소를 사용한 환원처리가 필요한 점, (2) NiAl₂O₄ 형성에 따른 비활성화[2], (3) 탄소침적(coking)에 의한 촉매 비활성화[3-5], (4) 촉매 활성성분인 Ni의 소결현상(sintering)[6,7] 등의 단점이 있다.

† 주 저자(e-mail: wlyoon@kier.re.kr)

Table 1. The Characteristics of Catalysts

Catalysts	S_{BET}^a	Metal surface area ^b	Metal dispersion ^b
Ni(20)/Al ₂ O ₃	71.9	0.25	0.36
Ni(20)/Al ₂ O ₃ ^c	87.3	1.34	1.00
Ru(0.5)/Ni(20)/Al ₂ O ₃	73.1	1.71	1.26
Ru(0.5)/Ni(20)/Al ₂ O ₃ ^c	76.1	2.20	1.63

^a : surface area (m²/g), ^b : by H₂-chemisorption (m²/g)

^c : catalyst with 7 M aqueous ammonia treatment

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]. 그런데 알칼리 금속을 증진제로 첨가한 Ni 계열 촉매는 알칼리 금속을 첨가하지 않은 촉매에 비해 저온 환원성이 떨어지고, 반응 활성도 비교적 낮은 것으로 보고되었다[9].

이에 비해 Ru, Pd, Pt, Rh 등의 귀금속을 소량 첨가하면, 귀금속 자체가 높은 개질반응 활성을 가질 뿐만 아니라, 저온에서부터 생성된 활성화된 수소에 의해 Ni의 환원성을 증진시켜 주는 효과를 가지게 된다[10,12]. 특히, Crisafulli 등에 의하면, Ru를 증진제로 첨가하면 Ni-Ru cluster가 형성하여 Ni의 분산도를 높여주게 되며, 반응성이 더 우수한 흡착 탄소종을 형성하여, 높은 반응 활성과 탄소침적 저항성을 가지는 것으로 보고되었다[11].

Chloride 형태의 Ru 전구물질은 지지체에 담지할 때, Ru의 분산도를 높이기 위해 알칼리 용액을 사용하는데 이는 Ruthenium Chloride를 Ruthenium hydroxide로 변환시키기 때문인 것으로 알려져 있다[13,14]. 전구물질에 포함되어 있는 Cl⁻이온은 높은 환원성과 용해도가 있어 많이 이용되고 있지만 제거되지 않은 Cl⁻이온은 금속 표면 혹은 지지체에 강하게 붙어 있어 촉매 활성을 저하시킬 수 있다[13]. 이에 반해 암모니아용액은 Cl⁻이온을 없애주는 역할을 할 뿐만 아니라 고분산을 유도할 수 있다.

본 연구에서는 Ru를 소량 첨가하여 Ni계 Al₂O₃ 담지 촉매의 환원성을 향상시키고, 귀금속 촉매의 분산도를 높이기 위하여 Ru 담지 후 암모니아 용액을 처리하였다. 이와 더불어, NH₄OH 수용액에 의한 촉매의 고분산을 이용하여 Ru의 함량을 최소화하려 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 촉매 제조

2.1.1. Ru를 첨가한 촉매 제조

Ni의 전구물질로는 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O(Junsei Chemical Co., min. 97% assay)를, Ru의 전구물질로는 RuCl₃ · H₂O(Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. Ru/Ni/Al₂O₃ 촉매는 Al₂O₃ 담체에 Ni를 먼저 담지하여 건조/소성한 후 Ru를 담지하여 건조/소성하는 순차적 다단계 함침법으로 제조하였다. 건조 조건은 100 °C, 12 h이었으며, 소성조건은 900 °C, 6 h이었다.

2.1.2. 암모니아 처리한 촉매 제조

NH₄OH 수용액을 처리하는 촉매는 Ru/Ni/Al₂O₃ 촉매 제조과정 중 Ru를 담지 한 다음에, 45 °C에서 2 h 동안 NH₄OH 수용액에 담근 후 건조 및 소성하였다. 사용된 암모니아 용액의 농도는 7 M이었으며, Ru의 함량은 0.5, 0.3, 0.2 wt%로 감소시키면서 제조하였다.

2.2. 촉매 특성 분석

촉매의 비표면적 및 pore size를 알아보기 위해, 액체 질소 온도에서 N₂ gas를 사용하여 BET (ASAP 2000, Micromeritics Co.) 측정을 하였다. 또한 촉매 금속의 분산도를 알아보기 위해 H₂-chemisorption (ASAP 2010, Micromeritics Co.)을 수행하였다. 촉매의 전처리 온도는 600 °C이었으며, 분석은 100 °C에서 진행하였다[15]. 금속의 분산도를 계산할 때, H/Ni와 H/(Ni+Ru)는 모두 1로 계산하였다.

지지체 및 금속 담지 촉매의 결정성과 구조를 알아보기 위하여 X-선 회절 분석(Rigaku D/Max 2000-Ultima^{Plus}, CuK target, 이하 XRD)을 실시하였다. 스캔 속도는 5 °C/min, 각도는 10~80°까지 분석하였다.

또한, H₂-승온환원분석법(이하 H₂-TPR)으로 촉매의 환원성을 알아 보았다. H₂-TPR은 헬륨을 흘린 상태에서 250 °C까지 올려 전처리한 후, 상온까지 냉각시킨다. 50 °C부터 20 °C/min의 승온 속도로 1000 °C까지 10% H₂/Ar 분위기 하에서 승온시키면서 TPR곡선을 얻어내었다.

촉매 구성성분들의 산화상태 및 분산도를 알고자 X-선 광전자 분광법(Axis-HS, Kratos Co., 이하 XPS)을 실시하였으며, X-ray source는 Al K α , 전류는 10 mA, 전압은 10 kV로 측정하였다.

2.3. 촉매 반응 실험

반응 실험은 10 mm 내경의 석영관으로 만들어진 고정층 반응기에서 진행하였다. 수소에 의한 환원과정은 30 mL/min의 10% H₂/Ar를 공급하면서 상온에서 650 °C까지 천천히 올린 후 1.5 h 동안 유지하여 수행하였다. 50~80 mesh 크기의 촉매 15 mg을 같은 크기의 Al₂O₃ 15 mg과 혼합하여 반응기에 충전하였다. 반응물은 40% CH₄/ Ar과 deionized water를 사용하였으며 S/C ratio는 2.5로 공급하였다. 반응 가스는 질량유량조절기(MFC, BROOKS 5950E)로 유량을 조절하였으며, 증류수는 실린지 펌프(KDScientific, KDS 220)를 이용해 공급하였다. 기상반응물과 증류수가 혼합되어 분사된 후 열선을 이용하여 100 °C로 가열하여 공급하였다. 반응온도는 650, 550, 620, 580 °C의 순서대로 변화시키면서 Gas Chromatography (6890N network GC system, Agilent Technologies Inc.)을 이용하여 반응물의 성분을 분석하였다. 반응 압력은 1 atm이다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 7 M의 NH₄OH 수용액을 처리한 촉매와 처리하지 않은 촉매의 BET 비표면적과 금속 비표면적 및 분산도를 비교하여 나타낸 것이다. BET분석 결과, Ru를 소량 첨가함으로써 촉매의 비표면적이 더 높아지는 것을 확인할 수 있었으며, H₂-chemisorption결과에서 보는 바와 같이 NH₄OH 수용액을 처리한 촉매의 분산도가 더 높아진 것을 확인할 수 있었다.

제조된 촉매의 XRD 결과를 Figure 1에 나타내었다. 제조된 촉매는 모두 NiO와 NiAl₂O₄의 화학종을 가지고 있으며, Ru는 미량이 첨가되었으므로 RuO_x에 해당하는 피크는 관찰되지 않았다. NiO는 38, 43, 63° 등의 2 θ 에서 피크를 가지고, NiAl₂O₄는 19, 31.5, 37, 45.3, 60.2, 65.5° 등에서 피크를 나타내었다. NH₄OH 처리를 하지 않은 경우를 먼저 살펴보면, Ru/Ni/Al₂O₃ 촉매(Figure 1 (c))는 Ru를 첨가하여 다시 한번 소성하여 제조하였기 때문에 촉매 표면에서 NiO에 대한 피크는 Ni/Al₂O₃ 촉매에 비해 더 낮아졌고, NiAl₂O₄에 해당되는 피크는 더 크게 나타났다. XRD 피크의 세기로 입자의 크기를 계산하는데 사용되는 Scherrer's equation에서 알 수 있듯이 피크의 세기는 입자의 크기에

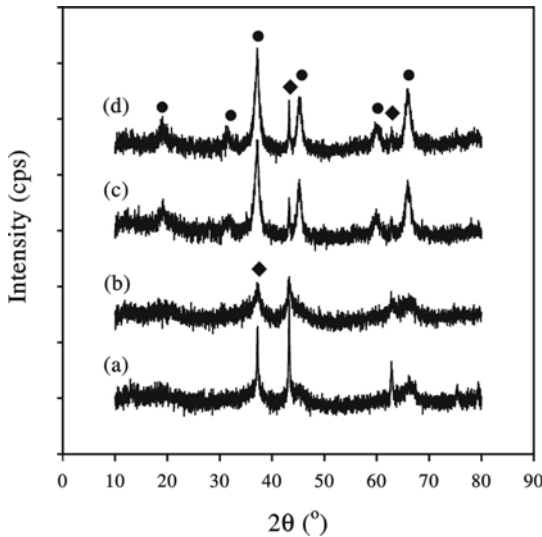


Figure 1. XRD patterns of Ni/Al₂O₃ and Ru/Ni/Al₂O₃ with without aqueous NH₄OH treatment (●: NiAl₂O₄, ◆: NiO). (a) Ni/Al₂O₃, (b) Ni/Al₂O₃ with NH₄OH treatment, (c) Ru/Ni/Al₂O₃, Ru/Ni/Al₂O₃ with NH₄OH treatment.

반비례하는 관계를 갖는다. 그러므로, Ru/Ni/Al₂O₃ 촉매의 경우가 Ni/Al₂O₃ 촉매에 비해 상대적으로 더 작은 양의 NiO가 존재하고, NiO의 입자크기도 더 작아졌다는 것을 알 수 있다.

7 M NH₄OH 수용액으로 처리한 Ni/Al₂O₃ 촉매의 경우, NH₄OH를 처리하지 않은 촉매에 비해 NiO에 해당하는 피크들의 세기가 크게 감소하였는데(Figure 1 (b)), 그 원인은 NiO의 입자 크기가 작아졌기 때문인 것으로 판단된다. NH₄OH를 처리한 Ru/Ni/Al₂O₃ 촉매의 경우에는 NiO나 NiAl₂O₄의 XRD 피크(Figure 1 (d))에 큰 변화가 없으며, 이는 Ni/Al₂O₃를 미리 소성하여 제조한 후에 Ru를 담지하는 과정에 NH₄OH를 처리하였기 때문에 Ni의 산화물들에 대한 NH₄OH의 영향은 거의 없는 것으로 보인다.

이러한 현상들은 Figure 2의 H₂-TPR에서도 확인할 수 있다. Ni/Al₂O₃ 촉매(Figure 2 (a))의 경우, 크게 두 가지 온도영역에서 환원피크를 가지는데, 370~600 °C의 비교적 낮은 온도영역에서는 환원이 용이한 NiO의 피크가 나타났고, 700 °C 이상(피크 중심: 930 °C)에서는 NiAl₂O₄ spinel의 환원 피크가 나타났다. Ru를 첨가한 촉매의 경우(Figure 2 (c))에 NiO_x의 환원 피크가 더 작아지고 310~470 °C의 저온부으로 이동하는 현상을 보이며, NiAl₂O₄의 환원 피크도 670 °C에서부터 나타나기 시작하여 피크 중심이 850 °C로 낮아졌다. XRD 분석 결과와 동일한 이유로 설명될 수 있다. 특이할 사항은 170 °C 부근에 새로운 또 하나의 피크가 나타났는데, 이는 RuO_x의 환원에 의한 피크로 생각되며, NiO나 NiAl₂O₄의 환원 피크가 저온부으로 이동한 것은 저온에서 미리 환원된 Ru에 흡착한 수소의 spill-over에 의해 환원이 더 용이해졌기 때문인 것으로 생각된다.

NH₄OH를 처리한 Ni/Al₂O₃ 촉매의 경우를 살펴보면, NiO에 해당하는 환원피크는 크게 감소하였고, NiAl₂O₄에 해당하는 피크는 저온으로 이동한 것을 관찰할 수 있다. NH₄OH 처리한 Ru/NiAl₂O₄ 촉매의 경우도 RuO_x와 NiO의 환원피크가 크게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 원인은 금속의 분산도가 높아졌기 때문에 환원이 쉽게 일어난 것으로 보이며, H₂-화학흡착에 의한 분석 결과로부터 금속의 분산도가 증가하였다는 것을 알 수 있으며, 다음에 설명할 XPS 결과(Figure 3)로부터도 NiO와 RuO_x의 분산도가 증가했다는 것을 확인하였다.

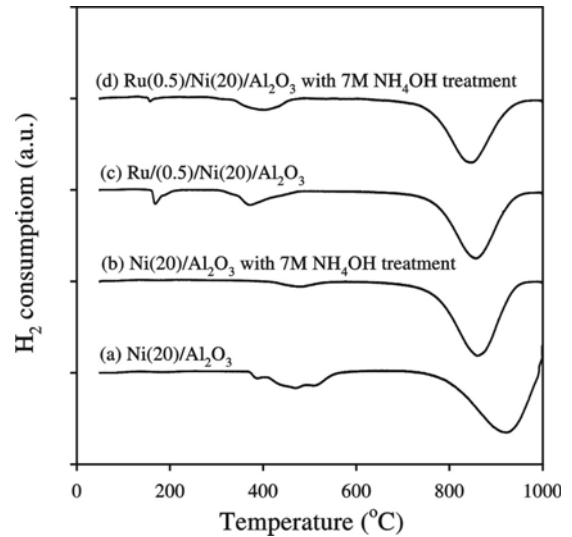


Figure 2. H₂-TPR results of Ni/Al₂O₃ and Ru/Ni/Al₂O₃ with without aqueous NH₄OH treatment. (a) Ni/Al₂O₃, (b) Ni/Al₂O₃ w NH₄OH treatment, (c) Ru/Ni/Al₂O₃, (d) Ru/Ni/Al₂O₃ with NH₄OH treatment.

Figure 3은 NH₄OH 수용액 처리 한 Ru(0.5)/Ni(20)Al₂O₃ 촉매와 처리하지 않은 촉매에 대해 Al 2 p, Ni 2 p_{3/2}, Ru 3 d_{5/2}, O 1s의 XPS 결과를 나타낸 그래프이다. Ni 2p_{3/2}의 피크는 855.2 eV에서 피크가 발생하였으며 이는 NiO로 생각되어지며(Figure 3 (b)), Al 2 p와 O 1s의 피크가 각각 74.7, 530.0 eV에서 발생하였는데 이는 NiAl₂O₄와 Al₂O₃에 해당하는 것으로 생각되어진다(Figure 3 (a), (d)). 두 개의 촉매에 대해 Al:O:Ni 원자비는 각각 1:1.79:0.2, 1:2.07:0.51이었으며 표면에 존재하는 NiO 비율이 증가했음을 알 수 있었다. 또, Ru 3d_{5/2}의 피크는 284.6 eV에서 나타났으며 이는 RuO_x으로 생각되어진다(Figure 3 (c)). 두 개의 촉매에 대해 Al:Ru 원자비는 1:0.01에서 1:0.03으로 증가하였다.

Figure 4는 제조된 촉매의 메탄 수증기 개질 반응활성을 Arrhenius plot으로 나타낸 것이다. Ni/Al₂O₃ 촉매의 경우, 수소로 환원처리를 하지 않으면 반응이 거의 일어나지 않기 때문에, 30 mL/min의 10% H₂/Ar를 공급하면서 650 °C에서 1.5 h 동안 전처리한 후 반응 속도를 측정하였다. 반면에 Ru를 증진제로 첨가한 Ni/Al₂O₃ 촉매는 H₂에 의한 전처리를 하지 않아도 650 °C에서 상당히 높은 활성을 나타내었으며, H₂로 환원한 경우에는 활성이 높아졌을 뿐만 아니라 활성화 에너지도 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 7 M NH₄OH 수용액으로 처리한 촉매의 경우에도 같은 경향을 보이며, NH₄OH 처리를 하지 않은 촉매들보다 더 높은 반응 활성을 가지며, 활성화 에너지도 낮아지는 것으로 나타났다.

Ru/Ni/Al₂O₃가 수소에 의한 전처리 없는 경우에도 650 °C에서 활성을 보이는 것은 수증기 개질 반응 중에 자발적으로 환원과정(auto-reduction, 또는 self-reduction)이 진행되었기 때문이다. 자발적인 환원 과정은 금속산화물 형태의 활성화물질이 반응 진행과 동시에 환원되는 것으로, Ru이 첨가되지 않은 Ni/Al₂O₃ 촉매에서도 진행이 되기는 하지만, NiO 상에서 수증기 개질반응이 일어날 수 있는 온도인 850 °C 이상의 고온에서 나타난다. Ru를 첨가제로 사용하게 되면, RuO_x가 CH₄의 분해반응으로부터 생성되는 수소에 의해 저온에서부터 환원되고, 이렇게 환원된 Ru 상에서 수증기 개질반응과 수성가스 전이반응을 통해 생성된 활성화된 수소에 의해 NiO의 환원도 촉진된다.

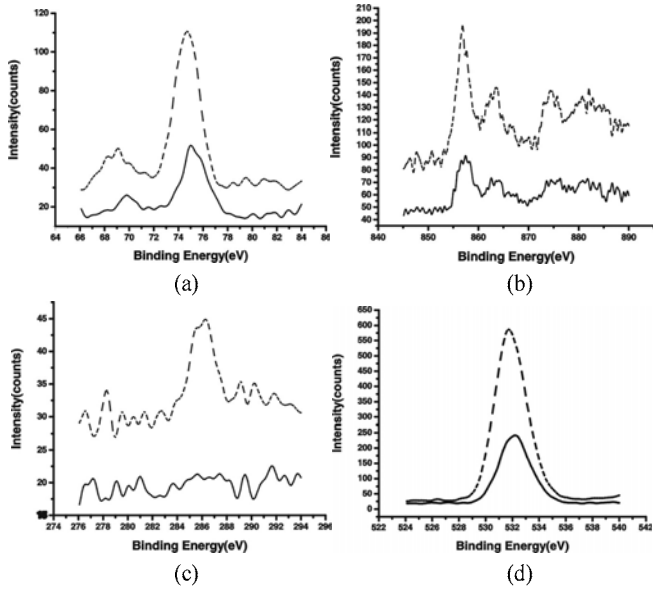


Figure 3. XPS spectra of Al 2p (a), Ni 2p3/2 (b), Ru 3d3/2 (c) 1s (d) on Ru(0.5)/Ni(20)/Al₂O₃ and prepared by NH₄OH treatment (solid line: without NH₄OH treatment, dashed line: with NH₄O treatment).

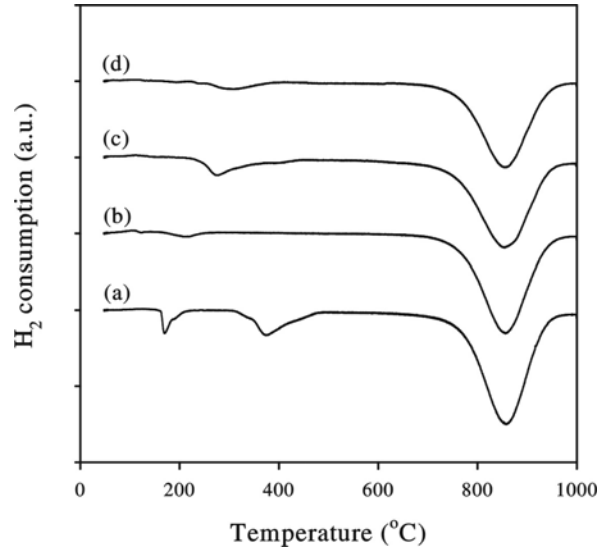


Figure 5. H₂-TPR results of Ru(0.5)/Ni(20)/Al₂O₃ after reacti with or without pre-reduction(reaction condition: steam/carbo =2.5, GHSV=50000 h⁻¹, at 650 °C for 1.5 h; H₂-TPR conditio feed=30ml/min 10% H₂/Ar, 20 °C/min, 50~1000 °C). (a) fre catalyst, (b) after reduction at 650 °C for 1.5 h, (c) after reacti without pre-reduction, (d) after reaction with pre-reduction at 65 °C for 1.5 h

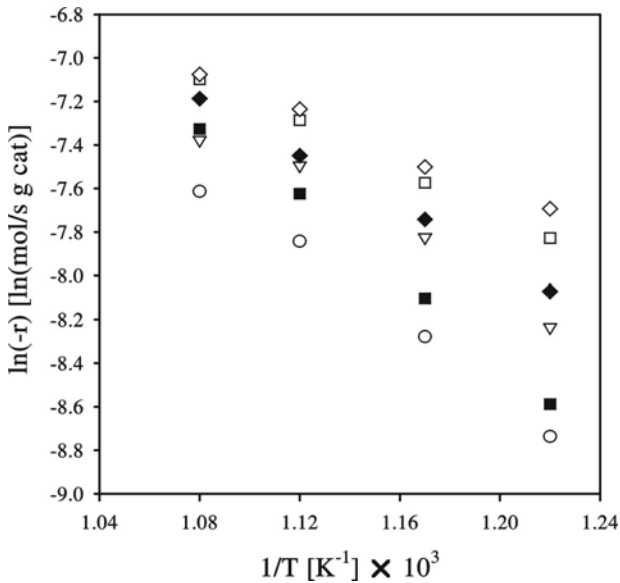


Figure 4. Effect of the reaction temperature on methane steam reforming activities upon Ni/Al₂O₃ and Ru/Ni/Al₂O₃ with or wi out 7 M aqueous NH₄OH treatment (filled symbol= pre-reduced b H₂ at 650 °C for 1.5 h, open symbol= without pre-reduction). ○ Ni/Al₂O₃, ▽: Ni/Al₂O₃ with 7 M aqueous NH₄OH treatment, □ Ru/Ni/Al₂O₃, ◇: Ru/Ni/Al₂O₃ with 7 M aqueous NH₄OH treatmen

자발적 환원과정에 의한 환원 정도를 비교해 보기 위해, 환원 후 또는 반응 후 얻어진 촉매에 대하여 H₂-TPR을 실시하였고 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 99.995%의 CH₄과 증류수를 반응물로 사용하였으며, GHSV=50000 h⁻¹, S/C 비=2.5, 650 °C에서 1.5 h 동안 반응실험을 진행하여 시료를 얻었다. 650 °C, 수소 분위기에서 환원한 촉매 (Figure 5. (b))는 아무런 처리를 하지 않은 촉매(Figure 5 (a))와 비교하면 RuO_x와 NiO의 환원 피크가 모두 없어지고 NiAl₂O₄의 환원 피크

만이 관찰되었다. 반면에 반응 시에 자발적으로 환원이 진행된 경우 (Figure 5(c))는 220~480 °C에 피크가 나타나는데, 질량 분광측정기 (mass spectrometer, Balzers Instruments, ThermoStar GSD 300 T3, Common SEM voltage=1000)로 분석한 결과로부터 H₂(질량수=2)와 함께 H₂O(질량수=18)와 CH₄(질량수=15)에 변화가 생겼음을 알 수 있었다. H₂O에 해당하는 질량수(질량수=18)에 생긴 변화는 촉매 표면에 금속 산화물(RuO_x 또는 NiO)이나 H₂O의 해리흡착에 의해 생성된 흡착 산소종이 존재한다는 것을 의미한다. CH₄에 해당하는 질량수의 변화는 수증기 개질 반응 시 CH₄의 분해반응에 의해 생성된 흡착 탄소종(CH_x)이 촉매 표면에 존재하여 H₂ 분위기에서 CH₄로 탈착되어 나오기 때문에 생긴 것이다. 이 흡착 탄소종은 환원된 금속 Ru이나 환원된 금속 Ni 모두에 흡착되어 있는 것으로 생각되어지며, 탈착 시 나타나는 피크는 흡착되어 있는 금속의 종류, 금속 입자의 크기, 그리고 탄소종의 흡착형태에 따라 달라질 수 있다.

미리 H₂로 환원한 후 반응시킨 촉매의 H₂-TPR(Figure 5 (d))을 분석해 보면, 220~430 °C에 나타나는 피크의 크기가 H₂로 환원하지 않고 반응시킨 촉매에 비해 크게 감소하였다. H₂로 650 °C에서 처리를 하게 되면, RuO_x나 NiO는 존재하지 않으므로, 220~430 °C에서 나타난 피크는 촉매의 표면에 존재하는 흡착 산소종과 흡착 탄소종(CH_x)의 표면 반응에 의한 것으로 생각되어진다. 다시 말해, 이 피크의 차이에 해당하는 양만큼이 환원되지 않은 금속 산화물이라고 할 수 있다.

지금까지의 결과로 보아 Ru의 분산도를 높여 자발적인 환원과정이 용이하게 하면, 반응 활성도 크게 증진될 수 있었다. 앞에서 언급한 바와 같이, H₂-화학흡착(Table 1), XRD (Figure 1), XPS (Figure 3) 등의 분석결과로부터, 7 M 농도의 NH₄OH로 처리를 하게 되면 RuO_x와 NiO의 분산도가 증가하게 된다는 것을 알 수 있었고 분산도가 증가하게 되면, 쉽게 환원이 진행된다는 것도 H₂-TPR 결과(Figure 2)로부터 알 수 있었다.

Figure 6은 CH₄-TPR을 실시한 결과를 나타낸 것으로, 메탄의 분해

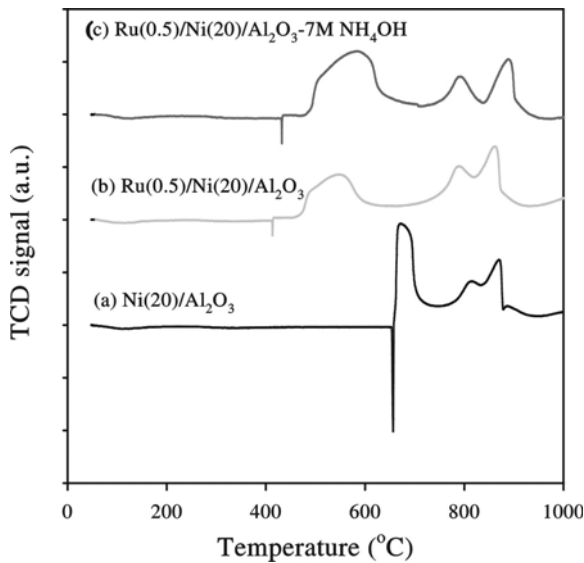


Figure 6. CH₄-TPR results of Ru-promoted Ni(20)/Al₂O₃ catalyst compared with Ni/Al₂O₃ (feed = 30 mL/min 2%CH₄/10%Ar/He, °C/min, 50~1000 °C). (a) Ni(20)/Al₂O₃, (b) Ru(0.5)/Ni(20)/Al₂O₃ without 7 M NH₄OH treatment, (c) Ru(0.5)/Ni(20)/Al₂O₃ with 7 M NH₄OH treatment

반응에 의해 금속 산화물의 환원성을 비교한 것이다. H₂-TPR에서는 320~500 °C에서 나타났던 Ni/Al₂O₃의 NiO 환원 피크가 CH₄-TPR에서는 650~750 °C로 높은 온도에서 나타났다. 그리고, NiAl₂O₄의 환원 피크가 두 개의 피크로 보이는 것은 mass spectrometer 분석 결과 위로 볼록한 큰 피크에 아래로 볼록한 피크가 겹쳐 있는 모양으로 판단되며, 그 원인은 환원 반응시 생성되는 H₂와 CH₄, CO, CO₂의 변화가 동시에 열전도도 검출기(TCD)에 영향을 주기 때문이다. CH₄-TPR에서 NiO의 환원이 H₂-TPR에서 보다 고온부로 이동하는 현상은 CH₄의 환원력이 H₂의 환원력보다 낮기 때문에 나타나는 현상으로 보인다.

NH₄OH 처리를 하지 않은 Ru/Ni/Al₂O₃ 촉매의 CH₄-TPR 결과를 보면, H₂-TPR과는 달리 저온(170 °C)에서 나타났던 Ru/Ni/Al₂O₃ 촉매의 RuO_x의 환원 피크가 사라지고, 470 °C에서부터 환원 피크가 나타났으며, 500 °C에 shoulder 형태의 피크가 보였다. RuO_x의 환원 피크가 고온으로 이동하는 것도 NiO의 환원피크가 이동하는 이유로 설명할 수 있으며, Ru를 첨가하면 NiO 환원피크의 피크중심이 675 °C에서 550 °C로 이동하게 되는데, 이는 먼저 환원된 Ru이 NiO의 환원을 촉진시킨 것으로 설명할 수 있다.

NH₄OH 처리한 Ru/Ni/Al₂O₃ 촉매는 600 °C 이하에서 나타나는 RuO_x나 NiO의 환원피크의 크기가 NH₄OH를 처리하지 않은 Ru/Ni/Al₂O₃ 촉매에 비해 훨씬 더 큰 것을 관찰할 수 있으며, 이는 분산도가 증가된 Ru이 환원되며 더 많은 양의 NiO를 환원시키기 때문인 것으로 생각된다.

이상에서 본 바와 같이, NH₄OH 처리에 의해 Ru의 분산도를 증진시킬 수 있고, 그렇게 처리된 촉매는 더 우수한 저온 환원성을 가지며, 상대적으로 더 높은 반응 활성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 분산도를 증가시키게 되면, Ru의 담지량을 줄여도 높은 활성을 보이는지 알아보기 위해서, Ru의 담지량을 변화시키면서 개질반응 활성을 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 보는 바와 같이 Ru의 함량이 0.3 wt%일 때 가장 높은 개질 반응 활성을 보였으며, 0.3 wt% 미만일 경우에는

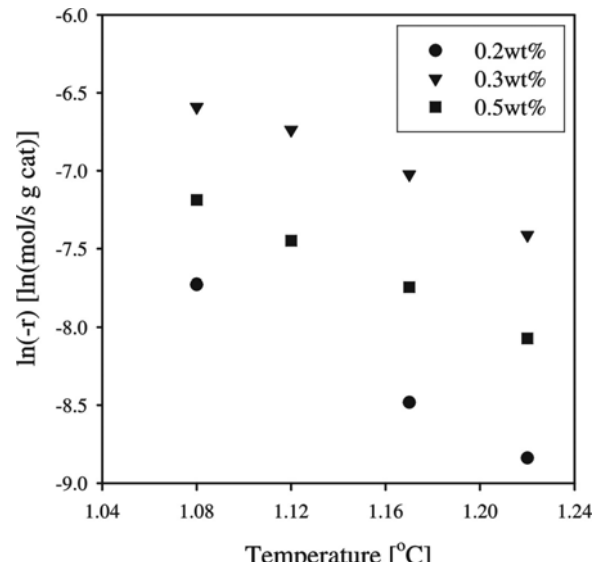


Figure 7. The effect of Ru loadings on methane steam reforming activity over Ru/Ni(20)/Al₂O₃ with 7 M aqueous NH₄OH treatment (S/C ratio = 2.5, P = 1 atm).

활성이 떨어지는 현상을 보였다.

4. 결 론

Ru이 첨가된 Ni/Al₂O₃ 촉매는 저온에서부터 촉매의 환원이 진행될 뿐만 아니라, H₂에 의한 별도의 환원과정 없이도 650 °C에서 상당히 높은 활성을 지니게 된다. 이러한 Ru/Ni/Al₂O₃ 촉매에 NH₄OH 처리를 하게 되면, 금속 입자의 분산도를 높여 주어 촉매의 환원이 더 용이해지고, 쉽게 환원된 금속 입자들에 의해 더욱 우수한 반응 활성을 지니게 된다는 것을 알 수 있었다. 또, 분산도를 높게 유지할 수 있으므로, 증진제로 첨가되는 Ru의 함량을 최소화할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Y. S. Oh, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **6**, 19 (2003).
2. L. Xiang, Y. L. Gong, J. C. Li, and Z. W. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **239**, 94 (2004).
3. D. L. Trimm, *Catal. Today*, **37**, 233 (1997).
4. D. L. Trimm, *Catal. Today*, **49**, 3 (1999).
5. J. W. Snoeck, G. F. Forment, and M. Fowles, *Ind. Eng. Chem. Research*, **41**, 4252 (2002).
6. J. Schested, J. A. P. Gelten, I. N. Remediakis, H. Bengaard, and J. K. Norskov, *J. Catal.*, **223**, 432 (2004).
7. F. B. Rasmussen, J. Schested, H. T. Teunissen, A. M. Molenbroek, and B. S. Clausen, *Appl. Catal. A : Gen.*, **267**, 165 (2004).
8. A. A. Lemonidou, M. A. Goula, and I. A. Vasalos, *Catal. Today*, **46**, 175 (1998).
9. J. T. Richardson, B. Turk, and M. V. Twigg, *Appl. Catalysis A : Gen.*, **148**, 97 (1996).
10. C. Crisafulli, S. Scire, R. Maggiore, S. Minico, and S. Galvagno, *Catal. Letters*, **59**, 21 (1999).
11. C. Crisafulli, S. Scire, S. Minico, and L. Solarino, *Appl. Catal. A : Gen.*, **225**, 1 (2002).
12. Z. Hou and T. Yashima, *Catal. Letters*, **89**, 193 (2003).

13. I. Rossetti and L. Forni, *Appl. Catal. A : Gen.*, **282**, 315 (2005).
14. T. Suzuki, H. Iwanami, and T. Yoshinari, *Int. J. Hydro. Ener.*, **25**, 119 (2000).
15. V. Mazzieri, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P. C. L'argentiere, and N. S. Figoli, *Appl. Surf. Sci.*, **210**, 222 (2003).