

청정에너지기술

계면활성제를 이용하여 제조된 중형기공성 알루미나 담체에 담지된 니켈촉매 상에서 액화천연가스(LNG)의 수증기개질반응에 의한 수소 제조

서정길, 윤민혜, 송인규*

서울대학교 화학생물공학부
151-744 서울시 관악구 관악로 599

(2009년 2월 2일 접수; 2009년 2월 16일 채택)

Hydrogen Production by Steam Reforming of Liquefied Natural Gas (LNG) over Nickel Catalyst Supported on Surfactant-templated Mesoporous Alumina

Jeong Gil Seo, Min Hye Youn, and In Kyu Song*

School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University
599 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea

(Received for review February 2, 2009; Accepted February 16, 2009)

요 약

양이온성(C), 음이온성(A) 및 비이온성(N) 계면활성제 각각을 주형물질로 사용하여 중형기공성 알루미나(A-C, A-A 및 A-N)를 제조한 후, 이를 담체로 활용하여 일반적인 함침법으로 담지 니켈촉매(Ni/A-C, Ni/A-A 및 Ni/A-N)를 제조하였으며, 이를 액화천연가스의 수증기개질반응에 의한 수소 제조에 적용하였다. 소성된 촉매에서 니켈종은 계면활성제의 종류에 상관없이 중형기공성 알루미나 담체의 표면에 균일하게 분산되었다. 하지만 환원된 촉매에서 니켈과 알루미나 담체 간의 상호작용 세기는 계면활성제의 종류에 밀접하게 의존하였다. 액화천연가스 전환율 및 건가스 중 수소가스 조성은 Ni/A-C < Ni/A-A < Ni/A-N의 순으로 증가하였다. 환원된 촉매 상의 니켈 비표면적이 증가할수록 반응활성 역시 증가하는 것으로 나타났으며, 제조된 촉매 중에서 니켈 비표면적이 가장 높은 Ni/A-N 촉매가 가장 높은 반응활성을 나타내었다.

주제어 : 수소 제조, 액화천연가스 수증기개질, 니켈촉매, 중형기공성 알루미나

Abstract : Mesoporous aluminas (A-C, A-A, and A-N) were prepared by a templating method using cationic(C), anionic(A), and non-ionic(N) surfactant as a structure-directing agent, respectively. Nickel catalysts supported on mesoporous alumina (Ni/A-C, Ni/A-A, and Ni/A-N) were then prepared by an impregnation method, and were applied to hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG). Regardless of surfactant type, nickel species were finely dispersed on the surface of mesoporous alumina in the calcined catalysts. It was revealed that interaction between nickel species and support in the reduced catalysts was strongly dependent on the identity of surfactant. LNG conversion and H₂ composition in dry gas increased in the order of Ni/A-C < Ni/A-A < Ni/A-N. It was found that catalytic performance increased with increasing nickel surface area in the reduced catalyst. Among the catalyst tested, Ni/A-N catalyst with the highest nickel surface area showed the best catalytic performance.

Key words : Hydrogen production, Steam reforming of LNG, Nickel catalyst, Mesoporous alumina

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: inksong@snu.ac.kr

1. 서 론

최근 들어 오염물질의 배출이 없으며 재생 가능한 친환경적인 특성을 지닌 수소에너지가 대체에너지로써 많은 주목을 받고 있다[1]. 하지만 고순도의 수소가스를 경제적이고 안정적으로 생산 및 공급하는 것이 시급한 선결과제로 남아있다. 여러 촉매 공정 중에서도 수증기개질반응이 난방용 외에 별다른 효율 가치가 없는 메탄가스를 수소가스로 전환시키는 데 가장 효율적인 것으로 알려져 있다[2,3]. 전세계적으로 매장량이 광대하고 주로 메탄으로 구성된 액화천연가스 역시 수증기개질반응에 의한 수소가스의 생산공정에 적합한 원료로 사용될 수 있다. 특히, 액화천연가스는 대도시에 광범위하게 발달된 배급망을 통해서 가정용 연료전지에 수소가스를 공급할 수 있는 개질기에 적합한 원료로써 적용이 가능하다.

팔라듐계 촉매와 니켈계 촉매가 메탄의 수증기개질반응에서 높은 반응활성을 나타낸다고 보고된 바 있다. 하지만 팔라듐계 촉매는 가격이 높기 때문에 니켈계 촉매에 비해 상업적 용도로는 크게 고려되지 않는 실정이다. 니켈계 촉매는 팔라듐계 촉매만큼의 촉매활성을 나타내지만 반응시간이 경과함에 따라 탄소 침적 및 니켈 입자 소결 등의 문제로 인해 급격하게 비활성화되는 경향이 있다[4-6]. 이를 해결하기 위해서 수증기개질반응의 반응온도를 1000°C 이상으로 높이고 과량의 수증기를 공급해야 하는 단점이 있다. 그러나 이러한 가혹한 반응조건을 수송용 및 가정용 연료전지에 부착된 개질기에 적용하는 것은 불가능하기 때문에 상대적으로 온화한 반응조건에서도 안정적이며 경제적으로 수소가스를 생산할 수 있는 저온형 수증기개질반응 촉매기술을 개발하는 것이 필수적이다.

지금까지 수증기개질반응에서 니켈계 촉매의 안정성을 증대시키기 위한 연구가 많이 진행된 바 있다. 특히, 니켈계 촉매에 소량의 알칼리 혹은 알칼리 토금속을 조촉매로 첨가함으로써 탄소침적 및 니켈 입자의 소결현상을 완화할 수 있다고 보고된 바 있다[7,8]. 한편, 니켈계 촉매 담체의 물리·화학적 특성을 개량하여 담지촉매의 효율성과 안정성을 동시에 높일 수 있다는 연구가 보고되었다[9,10]. 중형기공성 알루미늄을 니켈계 촉매의 담체로 활용하여 니켈의 활성비표면적을 증대시켜 개질반응의 전환율을 증대시키고 동시에 탄소침적 및 니켈입자 소결에 대한 저항력을 상당히 개선시킨 것이 대표적인 예가 된다 [10,11].

비표면적이 매우 넓고 균일한 기공구조가 잘 발달된 중형기공성 알루미늄은 양이온성[12,13], 음이온성[14,15] 및 비이온성 계면활성제[16,17] 등 다양한 종류의 구조유도체를 사용하는 주형법으로 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다. 하지만 이와 같이 제조된 중형기공성 알루미늄을 상업적인 공정에 쓰이는 촉매의 담체로 활용한 연구는 미비한 실정이다. 따라서 알려진 계면활성제를 주형으로 사용하여 제조된 중형기공성 알루미늄을 수증기개질반응용 니켈계 촉매의 담체로 활용하여 반응특성 및 촉매의 특성을 고찰하는 것은 매우 의미 있는 일이다.

본 연구에서는 양이온성, 음이온성 및 비이온성 계면활성제를 주형으로 제조된 중형기공성 알루미늄을 담체로 활용하여

Table 1. Comparison of preparation conditions for surfactant-templated mesoporous alumina

Sample	Surfactant	Solvent	Al precursor	Additive	Temperature
A-C	CTAB	H ₂ O	ASB+Acac	NaOH	80 °C
A-A	Lauric acid	1-Propanol	ASB	-	RT
A-N	P123	2-Butanol	ASB	-	RT

담지 니켈촉매를 함침법으로 제조하였으며, 이를 액화천연가스의 수증기개질반응에 의한 수소 제조에 적용하였다. 수증기개질반응에서 각각의 계면활성제로부터 제조된 중형기공성 알루미늄 담체가 담지 니켈촉매의 물리·화학적 특성 및 반응활성에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 중형기공성 알루미늄의 제조 및 담지 니켈촉매의 제조

양이온성[12,18], 음이온성[14,19] 및 비이온성 계면활성제 [16,20]를 주형으로 활용한 중형기공성 알루미늄은 기존에 보고된 방법과 유사한 방법으로 제조되었으며, 자세한 제조과정은 Figure 1에 나타낸 바와 같다. 양이온성 계면활성제(CTAB), 음이온성 계면활성제(lauric acid) 및 비이온성 계면활성제(P123)를 주형으로 사용하여 제조된 중형기공성 알루미늄을 각각 A-C, A-A 및 A-N으로 명명하였다. 또한, 명확한 비교를 위해서 각각의 제조조건을 Table 1에 표시하였다.

담지 니켈촉매는 제조된 중형기공성 알루미늄 담체에 일정한 양의 니켈전구체(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O)를 함침하고, 120°C 오븐에서 24시간 동안 건조한 뒤, 최종적으로 700°C 소성로에서 5시간 동안 열처리하여 제조하였다. 모든 촉매에서 니켈 담지량은 담체를 기준으로 20 wt%로 고정하였다.

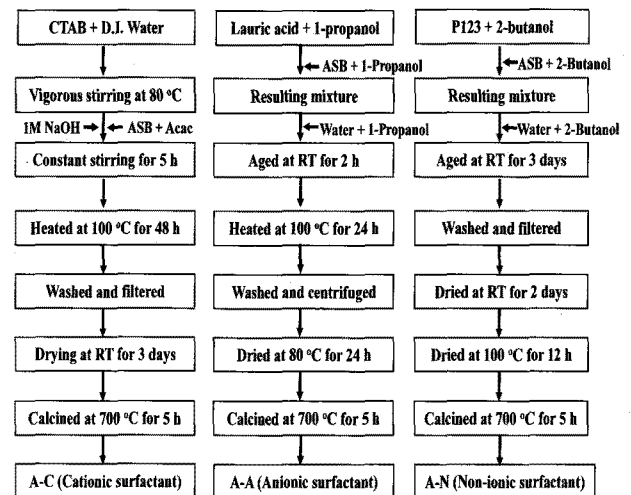


Figure 1. Schematic procedures for the preparation of mesoporous aluminas (A-C, A-A, and A-N).

2.2. 촉매의 특성 분석

담체 및 담지촉매의 조직 특성(textural property)을 확인하기 위해 ASAP-2010 (Micrometrics) 장치를 이용한 질소흡탈착 분석을 수행하였으며, 기공크기 분포도를 얻기 위해서 Barret-Joyner-Hallender (BJH) 방법을 사용하였다. 담체 및 담지촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 Cu-K α 선 ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$)을 이용한 XRD (D-Max2600-PC, Rigaku) 분석을 수행하였다. 담지촉매의 니켈 분산도 및 니켈 비표면적을 확인하기 위해서 BELCAT (BEL Japan) 장치를 이용하여 수소화학흡착 실험을 수행하였다. 수소 화학흡착 실험 이전에, 각각의 촉매 50 mg을 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 수소(2.5 ml/min)와 알곤(47.5 ml/min)으로 이루어진 혼합가스를 흘려주면서 충분히 환원시켰다. 그 후에 알곤(50 ml/min)을 흘려주면서 촉매를 50 $^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각시켰다. 5 mol% 수소와 95 mol% 알곤으로 구성된 희석가스를 자동밸브를 거쳐 환원된 시료에 주기적으로 주입하면서 수소 흡착량을 측정하였다. 니켈 분산도와 니켈 비표면적은 니켈원자 하나당 수소원자 하나가 화학흡착하며 니켈원자의 단면적은 $6.49 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{Ni-atom}$ 이라는 가정하에서 계산하였다.

2.3. 액화천연가스의 수증기개질반응

액화천연가스의 수증기개질반응은 Figure 2에 나타낸 연속 흐름식 반응기를 사용하여 상압 및 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행되었다. 각각의 소성된 촉매(100 mg)를 연속흐름식 반응기에 충전시킨 후, 수소(3 ml/min)와 질소(30 ml/min)로 이루어진 혼합가스를 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 흘려주어 환원시켰다. 반응물의 조성비는 메탄 : 에탄 : 수증기 : 질소 = 4.6 : 0.4 : 10 : 30로 고정하였다. 반응물의 주입속도는 촉매의 중량을 기준으로 27,000 ml/h·g로 고정하였다. 반응생성물은 실시간 가스크로마토그래피(ACME 6000, Younglin) 장치를 이용하여 주기적으로 채취 및 분석하였다. 액화천연가스의 전환율 및 건가스 중 수소가스의 농도는 다음과 같은 Eq. 1과 Eq. 2에 근거하여 계산하였다.

$$\text{LNG conversion (\%)} = \left(1 - \frac{F_{\text{CH}_4, \text{out}} + F_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{out}}}{F_{\text{CH}_4, \text{in}} + F_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{in}}}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{H}_2 \text{ composition in dry gas(\%)} = \frac{F_{\text{H}_2, \text{out}}}{F_{\text{H}_2, \text{out}} + F_{\text{CH}_4, \text{out}} + F_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{out}} + F_{\text{CO}, \text{out}} + F_{\text{CO}_2, \text{out}}} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 담체 및 담지촉매의 조직 물성

Table 2는 제조된 담체(A-C, A-A 및 A-N) 및 담지촉매(Ni/A-C, Ni/A-A 및 Ni/A-N)의 조직물성(textural property)을 보여주는 결과이다. 제조된 모든 담체는 700 $^{\circ}\text{C}$ 의 고온 소성과

Table 2. Textural properties of supports (A-C, A-A, and A-N) and catalysts (Ni/A-C, Ni/A-A, and Ni/A-N)

Sample	Surface area (m ² /g) ^{a,b}	Pore volume (cm ³ /g) ^{a,c}	Average pore diameter (nm) ^{a,d}
A-C	271	0.35	3.5
A-A	250	0.40	4.5
A-N	307	0.64	5.6
Ni/A-C	166	0.23	3.7
Ni/A-A	163	0.25	4.5
Ni/A-N	219	0.42	5.3

^a Reduced at 700 $^{\circ}\text{C}$ for 3 h prior to the measurement

^b Calculated by the BET equation

^c BJH desorption pore volume

^d BJH desorption average pore diameter

정을 거쳤음에도 불구하고, 250 m²/g 이상의 높은 비표면적을 나타냄과 동시에 0.35 cm³/g 이상의 높은 기공부피를 갖는 중형기공성 알루미늄을 확인할 수 있었다. 하지만 기공부피 및 평균 기공크기는 A-C < A-A < A-N 담체의 순으로 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 중형기공성 알루미늄을 제조하는 데 있어서 사용되는 계면활성제의 종류가 최종적으로 얻게 되는 알루미늄의 물리적 특성을 좌우하기 때문으로 해석할 수 있다.

담지촉매의 경우, 모담체에 비해 비표면적과 기공 부피가 확연하게 감소된 것을 확인할 수 있는데, 이는 과량의 니켈이온이 알루미늄 표면 및 기공구조에 강하게 결합하게 되면서 기공을 축소시키거나 막아버리기 때문이다[21]. 하지만 평균 기공크기는 일관적인 경향을 보이지 않는 것을 확인할 수 있다. 다시 말해서, Ni/A-C와 Ni/A-A 촉매의 경우 경우는 담지 전에 비해 담지 후에 평균 기공크기가 동일하거나 다소 증가하는데 반해, Ni/A-N 촉매는 모담체보다 오히려 평균 기공크기가 다소 작아지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 A-N 담체에 비해 A-A와 A-C 담체에 상대적으로 극소 기공이 많이 존재하고 있기 때문으로 판단된다. Figure 3은 제조된 담체 및 담지촉매의 기공크기 분포도를 나타낸 것이다. A-C와 A-A 담체의 경우 A-N 담체에 비

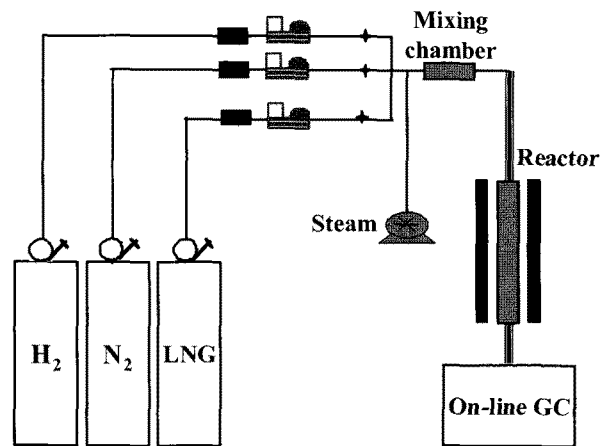


Figure 2. Schematic of reaction apparatus.

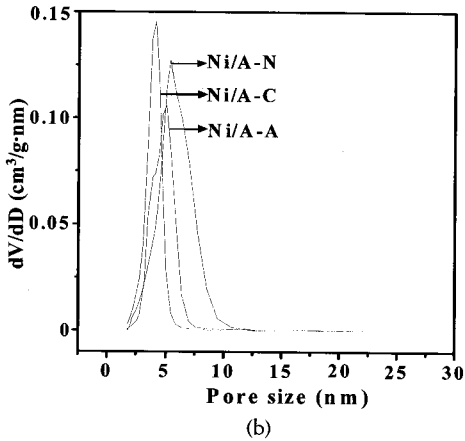
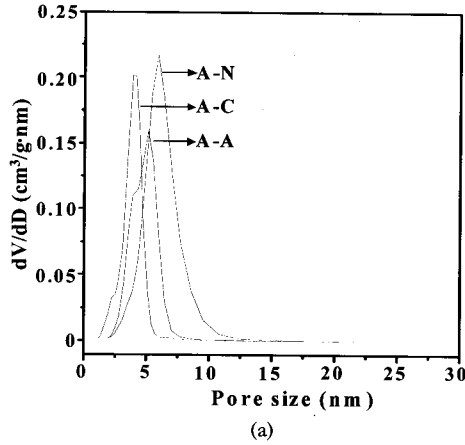


Figure 3. Pore size distributions of (a) A-C, A-A, and A-N supports and (b) Ni/A-C, Ni/A-A, and Ni/A-N catalysts.

해서 0 ~ 2.5 nm 사이의 극소 기공에 의한 기공부피가 상당한 것을 확인할 수 있다. 하지만 앞서 예측한 바대로 이러한 특성은 담지촉매에서는 나타나지 않았고 실제로 극소 기공이 차지하는 부피가 거의 없어진 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 담체 및 소성된 담지촉매의 결정구조

Figure 4는 담체(A-C, A-A 및 A-N) 및 소성된 담지촉매(Ni/A-C, Ni/A-A 및 Ni/A-N)의 X-선 회절 분석결과 그래프를 나타낸 것이다. 이로부터, 모든 담체에서 γ -알루미나(JCPDS, 10-0425)의 특성피크가 잘 발달한 것을 확인할 수 있다. 특이한 점은, 모든 촉매에서 니켈 산화종의 특성피크가 전혀 발견되지 않고 실선으로 표시된 니켈-알루미늄이트(JCPDS, 10-0339) 상의 특성피크만이 나타난다는 것이다. 이것은 모든 촉매의 합침 및 소성과정에서 니켈종이 중형기공성 알루미나의 표면 및 기공구조에 XRD의 검출한계인 2 nm 이하로 매우 작고 균일하게 분산되어 담체와 긴밀하게 결합하고 있음을 의미한다[22]. 위의 결과는 계면활성제의 종류가 담체 및 소성된 촉매의 결정구조에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 해석할 수 있다. 하지만 촉매들을 고온의 환원 분위기에서 소성하여 촉매 내의 니켈 산화종을 니켈금속으로 환원하는 과정을 거치게 되면 각 촉매의 물

Table 3. Hydrogen chemisorption results for Ni/A-C, Ni/A-A, and Ni/A-N catalysts

Sample	Ni/A-C	Ni/A-A	Ni/A-N
Nickel dispersion (%) ^{a,b}	0.2	1.7	3.7
Nickel surface area (m ² /g-Ni) ^{a,b}	0.9	11.1	24.4

^a Reduced at 700 °C for 3 h prior to the measurement
^b Calculated from hydrogen chemisorption measurement by assuming H/Ni_{atom}=1

리·화학적 특성 차이를 살펴볼 수가 있다.

3.3. 환원된 담지촉매 상의 니켈 분산도

Table 3은 환원된 담지촉매(Ni/A-C, Ni/A-A 및 Ni/A-N)의 수소 화학흡착 실험결과를 나타낸 것이다. 니켈 분산도 및 니켈 비표면적은 Ni/A-C < Ni/A-A < Ni/A-N의 순으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 니켈-알루미늄이트(NiAl₂O₄)와 같은 산화상태의 니켈종은 환원과정을 거치면서 알루미나 담체의 표면에 금속 상태로 환원되어 자리를 잡게 된다. 일반적으로 상호작용의 세기가 클수록 환원과정에서 발생하는 니켈 입자의 소결 현상에 대한 저항력이 높은 것으로 해석할 수 있다. 따라서 위의 결과는 환원된 촉매 상에서 담체와 금속 상태의 니켈종의 상호

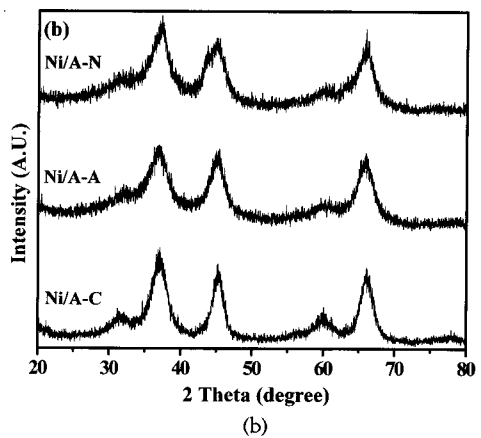
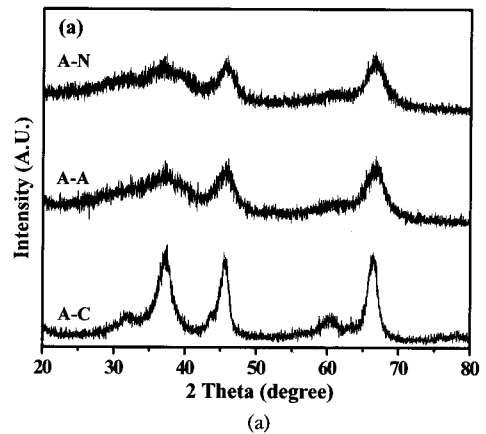


Figure 4. XRD patterns of (a) A-C, A-A, and A-N supports and (b) Ni/A-C, Ni/A-A, and Ni/A-N catalysts.

작용의 세기 및 니켈 입자의 소결 현상에 대한 저항력의 세기가 Ni/A-C < Ni/A-A < Ni/A-N의 순으로 증가하는 것을 의미한다. 즉, 환원된 촉매 상에서 니켈과 알루미늄 담체 사이의 상호작용의 세기는 계면활성제의 종류에 크게 영향을 받았음을 의미한다.

3.4. 담지 니켈촉매 상의 액화천연가스의 수증기개질반응

Figure 5는 제조된 담지 니켈촉매(Ni/A-C, Ni/A-A 및 Ni/A-N)의 시간에 따른 액화천연가스 전환율 변화 추이 및 건가스 중 수소가스의 조성 변화 추이를 나타낸 것이다. 모든 촉매의 반응활성은 액화천연가스의 전환율 및 건가스 중 수소가스의 조성 면에서 반응시간 1000분 동안 급격한 변화 없이 안정한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 따라서 제조된 모든 촉매가 액화천연가스의 수증기개질반응을 통한 수소가스 생산에 적합한 촉매라고 판단된다. 위와 같은 결과는 제조된 촉매의 높은 비표면적과 잘 발달된 기공 구조 및 고분산된 니켈종이 탄소침적 및 니켈 입자의 소결과 같은 부반응을 효과적으로 억제하였기 때문으로 해석할 수 있다[9,10,23]. 하지만 제조된 촉매의 액화천연가스 전환율 및 건가스 중 수소가스의 조성이 Ni/A-C <

Ni/A-A < Ni/A-N의 순으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 우선, 이러한 경향성은 촉매의 기공부피 및 평균 기공 크기의 경향성(Table 2)과 일치한다. 다시 말해서, 상대적으로 기공부피가 크고 기공 크기가 큰 촉매일수록 내부 물질전달이 용이하여 결과적으로 높은 반응활성을 나타내었다고 설명할 수 있다. 하지만 이러한 차이를 구체적으로 설명하기 위해서는 Ni/A-C, Ni/A-A 및 Ni/A-N 촉매 각각의 니켈 비표면적 및 니켈 분산도에 주목할 필요가 있다.

일반적으로 담지 니켈촉매를 이용한 메탄가스의 수증기개질반응은 다음과 같은 두 가지의 흡착반응에 관계한다[24,25]. 첫째는 메탄가스가 니켈 활성점에 Eq. 3과 같이 분리 흡착하는 과정이며, 둘째는 수증기가 각각 Eq. 4와 Eq. 5와 같이 니켈 활성점과 담체의 표면에 분리흡착하는 과정이다. 담체에 흡착된 수증기는 Eq. 6과 같이 니켈 활성점으로 이동한다.

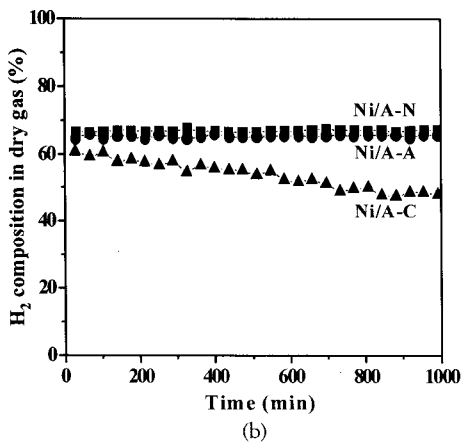
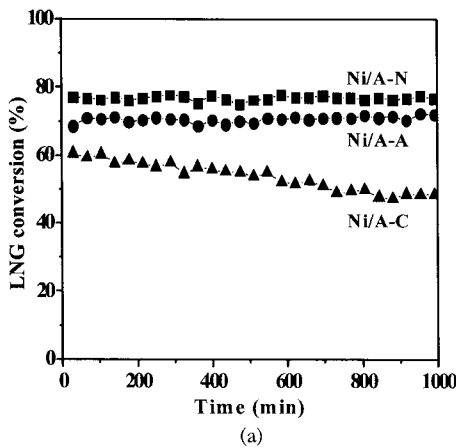
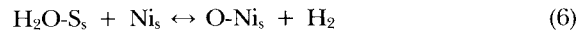
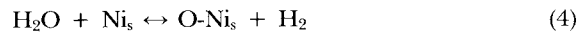
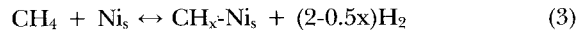


Figure 5. (a) LNG conversions and (b) H₂ compositions in dry gas with time on stream in the steam reforming of LNG over Ni/A-C, Ni/A-A, and Ni/A-N catalysts at 600°C. All the catalysts were reduced at 700°C for 3 h prior to the reaction.

담지 니켈촉매의 수증기개질반응에서의 활성은 니켈 활성점 및 담체의 활성점의 개수뿐만 아니라 배치 상태에 따라 크게 영향을 받는데 그 이유는 다음과 같다. 흡착 중간 생성물인 CH_x종은 추가적으로 인접한 니켈 활성점에 단계적으로 분리 흡착하여 α-카본을 형성한다. 그리고 형성된 α-카본은 흡착된 산소종에 의해 가스화반응에 참여하여 H₂, CO 및 CO₂를 생성하게 된다[26]. 하지만 반응성이 매우 좋은 α-카본은 인접한 다른 α-카본과 고분자화반응을 일으켜 촉매 표면에 코킹(coking)을 유발하기도 한다. 이와 같은 코킹 생성반응에는 가스화반응에 비해 많은 수의 니켈 활성점이 필요한 것으로 알려져 있다 [26]. 따라서 탄소침적을 유발하는 코킹 생성반응을 억제하고

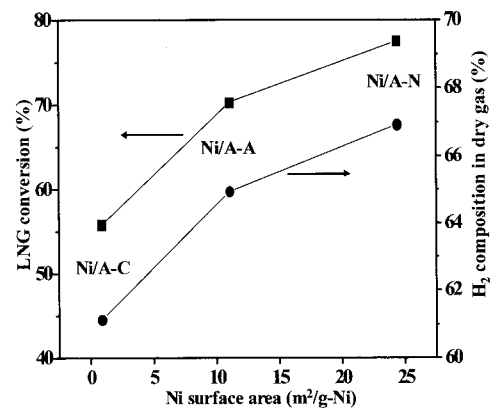


Figure 6. Correlations between nickel surface area of Ni/A-C, Ni/A-A, and Ni/A-N catalysts and their catalytic performance in the steam reforming of LNG. Catalytic reaction data were obtained after a 400 min-reaction at 600°C.

수증기개질반응 활성을 선택적으로 향상시키기 위해서는 니켈의 활성표면적과 분산도를 높이는 것이 중요하다는 것을 예측할 수 있다.

Figure 6은 담지 니켈촉매(Ni/A-C, Ni/A-A 및 Ni/A-N)의 니켈 비표면적과 반응활성의 상관관계를 나타낸 것이다. 여기에 나타난 바와 같이, 니켈촉매의 액화천연가스 전환율과 건가스 중 수소가스 농도는 니켈 비표면적이 증가함에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 니켈 비표면적이 계면활성제를 이용하여 제조된 중형기공성 알루미나 담체에 담지된 니켈촉매의 반응활성을 결정하는 중요한 변수임을 알 수 있다. 결론적으로 제조된 촉매 중에서 니켈 비표면적이 가장 높은 Ni/A-N 촉매가 액화천연가스의 수증기개질반응에서 가장 좋은 반응활성을 나타내었다.

4. 결 론

양이온성, 음이온성 및 비이온성 계면활성제 각각을 주형으로 중형기공성 알루미나(A-C, A-A 및 A-N)를 제조한 후, 이를 담체로 활용하여 일반적인 함침법으로 담지 니켈촉매(Ni/A-C, Ni/A-A 및 Ni/A-N)를 제조하였으며, 이를 액화천연가스의 수증기개질반응에 의한 수소 제조에 적용하였다. 소성된 촉매에서 니켈종은 계면활성제의 종류에 상관없이 중형기공성 알루미나 담체의 표면에 균일하게 분산되었다. 그러나 환원된 촉매에서 담체와 금속 상태의 니켈종의 상호작용의 세기가 Ni/A-C < Ni/A-A < Ni/A-N의 순으로 증가하는 것을 확인하였다. 액화천연가스의 전환율 및 건가스 중 수소가스의 조성은 Ni/A-C < Ni/A-A < Ni/A-N의 순으로 증가하였다. 촉매의 니켈 표면적이 증가할수록 반응활성 역시 증가하는 것을 확인하였고, 이로부터 니켈 비표면적이 중형기공성 알루미나 담체에 담지된 니켈촉매의 반응활성을 결정하는 중요한 변수임을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 서울시 신재생에너지사업단(Seoul R & BD Program) 및 에너지변환 저장연구센터(R11-2002-102-00000-0)의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

- Schrope, M., "Which Way to Energy Utopia," *Nature*, **414**, 682-684 (2001).
- Ko, J. D., Lee, J. K., Park, D., and Shin, S. H., "Kinetics of Steam Reforming over a Ni/Alumina Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 478-480 (1995).
- Seo, J. G., Youn, M. H., Park, S., Lee, J., Lee, S. H., Lee, H., and Song, I. K., "Hydrogen Production by Steam Reforming of LNG over Ni/Al₂O₃-ZrO₂ Catalysts: Effect of ZrO₂ and Preparation Method of Al₂O₃-ZrO₂," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, 95-95 (2008).
- Rostrup-Nielsen, J. R., "New Aspects of Syngas Production and Use," *Catal. Today*, **63**, 159-164 (2000).
- Rostrup-Nielsen, J. R., Sehested, J., and Nørskov, J. K., "Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO₂ Reforming," *Adv. Catal.*, **47**, 65-139 (2002).
- Sehested, J., Gelten, A. P., Remediakis, I. N., Bengaard, H., and Nørskov, J. K., "Sintering of Nickel Steam-reforming Catalysts: Effects of Temperature, Steam and Hydrogen Pressures," *J. Catal.*, **223**, 432-443 (2004).
- Lisboa, J. S., Santos, D. C. R. M. Passos, F. B., and Noronha, F. B., "Influence of the Addition of Promoters to Steam Reforming Catalysts," *Catal. Today*, **101**, 15-21 (2005).
- Chen, I., and Chen, F., "Effect of Alkali and Alkaline-earth Metals on the Resistivity to Coke Formation and Sintering of Nickel-alumina Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 534-539 (1990).
- Suh, D. J., Park, T. -J., Kim, J. -H., and Kim, K. -L., "Fast Sol-gel Synthetic Route to High Surface Area Alumina Aerogels," *Chem. Mater.*, **9**, 1903-1905 (1997).
- Seo, J. G., Youn, M. H., Cho, K. M., Park, S., and Song, I. K., "Hydrogen Production by Steam Reforming of Liquefied Natural Gas over a Nickel Catalyst Supported on Mesoporous Alumina Xerogel," *J. Power Sources*, **173**, 943-949 (2007).
- Kim, J. -H., Suh, D. J., Park, T. -J., and Kim, K. -L., "Effect of Metal Particle Size on Coking during CO₂ Reforming of CH₄ over Ni-alumina Aerogel Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **197**, 191-200 (2000).
- Ray, J. C., You, K. -S., Ahn, J. -W., and Ahn, W. -S., "Mesoporous Alumina (I): Comparison of Synthesis Schemes Using Anionic, Cationic, and Non-ionic Surfactants," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **100**, 183-190 (2007).
- Valange, S., Guth, J. -L., Kolenda, F., Lacombe, S., and Gabelica, Z., "Synthesis Strategies Leading to Surfactant-assisted Aluminas with Controlled Mesoporosity in Aqueous Media," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35**, 591-607 (2000).
- Yada, M., Hiyoshi, H., Ohe, K., Machida, M., and Kijima, T., "Synthesis of Aluminum-based Surfactant Mesophases Morphologically Controlled through a Layer to Hexagonal Transition," *Inorg. Chem.*, **36**, 5565-5569 (1997).
- Vaurdy, F., Khodabandeh, S., and Davis, M. E., "Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials," *Chem. Mater.*, **8**, 1451-1464 (1996).
- Bagshaw, S. A., and Pinnavaia, T. J., "Mesoporous Alumina Molecular Sieves," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 1102-1105 (1996).
- Yang, P., Zhao, D., Margolese, D. I., Chmelka, B. F., and Stucky, G. D., "Generalized Syntheses of Large-pore Mesoporous Metal Oxides with Semicrystalline Frameworks," *Nature*, **396**,

- 152-155 (1998).
18. Seo, J. G., Youn, M. H., Park, S., Jung, J. C., Kim, P., Chung, J. S., and Song, I. K., "Hydrogen Production by Steam Reforming of Liquefied Natural Gas (LNG) over Nickel Catalysts Supported on Cationic Surfactant-templated Mesoporous Aluminas," *J. Power Sources*, **186**, 178-184 (2009).
 19. Seo, J. G., Youn, M. H., Park, S., Park, D. R., Jung, J. C., Chung, J. S., and Song, I. K., "Hydrogen Production by Steam Reforming of Liquefied Natural Gas (LNG) over Mesoporous Nickel-alumina Composite Catalyst Prepared by an Anionic Surfactant-templating Method," *Catal. Today*, 10.1016/j.cattod.2008.12.008.
 20. Seo, J. G., Youn, M. H., and Song, I. K., "Hydrogen Production by Steam Reforming of Liquefied Natural Gas (LNG) over Nickel Catalyst Supported on Mesoporous Alumina Prepared by a Non-ionic Surfactant-templating Method," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **34**, 1809-1817 (2009).
 21. Pelletier, L., and Liu, D. D. S., "Stable Nickel Catalysts with Alumina-aluminum Phosphate Supports for Partial Oxidation and Carbon Dioxide Reforming of Methane," *Appl. Catal. A: Gen.*, **317**, 293-298 (2007).
 22. Kim, P., Kim, Y., Kim, H., Song, I. K., and Yi, J., "Preparation, Characterization, and Catalytic Activity of NiMg Catalysts Supported on Mesoporous Alumina for Hydrodechlorination of *o*-dichlorobenzene," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **231**, 247-254 (2005).
 23. Seo, J. G., Youn, M. H., Cho, K. M., Park, S., Lee, S. H., Lee, J., and Song, I. K., "Effect of Al₂O₃-ZrO₂ Xerogel Support on the Hydrogen Production by Steam Reforming of LNG over Ni/Al₂O₃-ZrO₂ Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, 41-45 (2008).
 24. Bengaard, H. S., Nørskov, J. K., Sehested, J., Clause, B. S., Nielsen, L. P., Molenbroek, A. M., and Rostrup-Nielsen, J. R., "Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts," *J. Catal.*, **209**, 365-384 (2002).
 25. Matsumura, Y., and Nakamori, T., "Steam Reforming of Methane over Nickel Catalysts at Low Reaction Temperature." *Appl. Catal. A: Gen.*, **258**, 107-114 (2004).
 26. Trimm, D. L., "The Steam Reforming of Natural Gas: Problems and Some Solutions," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **36**, 39-50 (1987).