J. of the Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 28, No. 1. March, 2011. 126~134

Ni/Al_2O_3-MgO 금속모노리스 촉매체를 이용한 LFG 자열 개질반응

이창호 · 신장식* · 이종대†

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410
* RTI 엔지니어링, 305-500 대전광역시 유성구 용산동 533
(2011년 2월 22일 접수 ; 2011년 3월 16일 채택)

Autothermal Reforming Reaction of LFG over Ni/Al_2O_3-MgO Metallic Monolith Catalysts

Chang-Ho Lee · Jang-Sik Shin* · Jong-Dae Lee†

Department of Chemical Engineering,
Chungbuk National Univ., 410 Sungbong-ro, Heungduk-gu Chung-ju,
Chungbuk 361-763, Korea
**RTI Engineering Co., Ltd., 533 Yongsan-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-500, Korea*
(Received February 22, 2011 ; Accepted March 16, 2011)

Abstract : The catalytic behaviors of Ni/Al_2O_3 and Ni/Al_2O_3-MgO loaded on the honeycomb monolith were studied for the autothermal reforming reaction of landfill gas. Among the catalysts used in the experiment, the Ru(1wt%)-Ni(15wt%)/Al_2O_3-MgO(4:1) catalyst showed the highest activity. The effect of temperature, GHSV, O/C and S/C ratio on Ni/Al_2O_3-MgO catalyst was investigated to find optimum operating conditions for each processes. CH_4 conversion and H_2 yield were increased as GHSV decreased and S/C ratio increased. In case of the LFG autothermal reforming, GHSV under 20,000h^{-1}, feed ratio S/C/O=2/1/0.5 and reaction temperature 800℃ were the optimum condition. Catalytic activity of Ni/Al_2O_3-MgO tested for 20 hours showed the excellent conversion of CH_4 and the stability for a long term.

Keywords : Autothermal reforming, Landfill gas, Ni, Monolith, Hydrogen

1. 서 론

현재 우리나라에는 2009년 기준 약 240여개소의 생활폐기물 매립지가 운영 중이며, 생활폐기물을 매립할 경우 유기성분이 혐기성 조건하에서 분해됨에 따라 침하, 악취, 침출수, 온실가스 배출 등 환경오염을 야기 시키고 있으며, 최근 이러한 환경문제가 부각되면서 매립지에서 발생되는 폐기물의 자원화 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1].

†주저자 (E-mail : jdlee@chungbuk.ac.kr)

LFG(Landfill Gas)는 폐기물 매립지에서 발생되는 혼합가스로서 CH_4 50~70%, CO_2 25~50%, H_2 1~5%, N_2 0.3~3% 그리고 미량의 NH_3, H_2S 등이 포함되어 있다[2,3]. CH_4와 CO_2는 대표적인 온실가스로 지구온난화의 주범이며, 특히 CH_4은 CO_2에 비해 약 21배에 달하는 온실효과를 유발한다. LFG의 전형적인 처리방식은 열병합 발전에 의한 전기와 열을 공급하는 시스템이 주를 이루고 있지만, 낮은 효율과 연소 후 CO_2가 다량 발생되는 문제점 때문에 이를 대체할 시스템의 개발이 필요한 실정이다. 최근에는 LFG를 정제하여 천연가스를 대체할 연료로 사용하는 방법, 개질을 통한 수소 제조 공정에 활용하는 방안 등이 검토되고 있다. LFG를 에너지원으로 활용하기 위해서는 전국에 산재한 매립지에 대한 LFG의 발생량, 열량, 가채 년수 등에 대한 구체적인 조사가 필요하며, 경제성을 갖는 적정 규모에 대한 기준 등의 수립이 선행되어야 할 것으로 판단된다[4].

최근에는 LFG를 정제하여 천연가스를 대체할 연료로 사용하는 개질방법 등이 검토되고 있고, 이와 같은 연료 개질 방법으로는 수증기 개질(Steam Reforming), 부분산화 개질(Partial Oxidation Reforming), 자열개질(Autothermal Reforming) 그리고 이산화탄소 개질(CO_2 Reforming) 등이 있다[5-10]. 수증기 개질반응은 수소효율은 좋지만 열을 공급해주는 장치가 필요하고, 부분산화반응은 발열반응이지만 수소수율이 낮은 특성이 있다. 두 공정을 혼합한 자열개질 반응은 각공정의 장점을 이용할 수 있는 특징이 있다.

LFG 개질반응 촉매는 CH_4 개질용 촉매와 요구되는 특성이 유사한 것으로 알려져 있다. 다만 CO_2의 영향으로 인하여 추가적으로 반응이 일어나고, 코킹에 의한 촉매 비활성화와 수성가스 전환반응의 역반응에 의한 수소 수율 감소가 가장 큰 문제로 대두되고 있다. 이와 같은 문제 때문에 기존 CH_4 개질반응에 사용되는 촉매와 동시에 코킹에 대한 저항성을 가지고 있는 담체에 담지하는 제조 방법도 연구되고 있다[11-13].

일반적으로 개질반응 촉매로는 Ru, Pd, Ir, Pt 등의 귀금속 촉매의 경우가 높은 활성을 보이는 것으로 알려져 있다[14]. 하지만 경제적인 면에서 실제 개질 공정에서는 Ni 촉매가 주로 사용되고 있다. Ni 촉매는 보통 Al_2O_3 담체에 담지하여 사용되는데 코킹에 따른 비활성화를 방지하기 위해 알칼리 금속(K) 또는 알칼리 토금속(Ca, Mg) 화합물을 첨가하는 것이 전형적이다[11-13]. Al_2O_3에 담지된 Ni 촉매의 경우 코킹에 의한 비활성화, $NiAl_2O_4$와 같은 비활성 성분의 형성에 따른 비활성화, 촉매활성 금속 성분인 Ni의 소결현상(sintering), 반응전 환원처리가 필요한 점 등의 문제점이 있으나, 이러한 문제점에도 불구하고 Ni은 Rh, Ru > Ni, Pd, Pt > Re > $(Ni_{0.7}Cu_{0.3})$ > Co의 순으로 그 촉매 활성이 일부 값비싼 귀금속에 비견될 정도로 우수한 활성성분으로 알려져 있다[15,16].

본 연구에서는 모사된 LFG의 자열 개질반응을 위해 Ni/Al_2O_3와 Ni/Al_2O_3-MgO 촉매를 사용하였다. 각각의 촉매들은 우수한 열전도도를 갖는 허니컴 구조의 금속모노리스 표면에 washcoating하여 사용하였으며, 지지체의 혼합비율, 반응가스에 따른 촉매활성과 CH_4의 자열개질반응에 따른 장기 안정성 영향을 조사하였다. 또한 각각의 실험에 대해 반응온도, 반응물 유량, 반응물 비율 등의 조업조건에 따른 반응특성 조사를 통하여 LFG 자열 개질반응에 활용할 수 있는 우수한 촉매시스템 및 최적의 조업조건을 제시하였다.

2. 실 험

2.1. 촉매제조

본 연구에서는 LFG의 자열 개질반응의 주촉매로 Ni 촉매를 사용하였다. 촉매는 내열성 담체인 α-Al_2O_3와 여기에 코킹에 저항성이 있는 것으로 알려진 MgO를 혼합한 담체를 사용하였다. Al_2O_3 담체의 경우 aluminium oxide (Al_2O_3, α-type, Kanto Chemical)를 800℃에서 5시간 소성하여 사용하였다. 한편, Al_2O_3-MgO 담체는 증류수 50 ml에 aluminium oxide와 magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$, 95%, Aldrich)를 각각 혼합하여 제조 하였으며, 이때 담체는 증류수의 50 wt%를 혼합하였고, 담체 슬러리 대비 20 wt%의 5M-HNO_3를 첨가하였다. 제조된 슬러리는 3시간 동안 stirring 하여 100℃ 오븐에서 24시간 동안 건조 후, 800℃에서 5시간 소성하여 Al_2O_3-MgO 담체를 제조하였다. 활성물질인 Ni은 nickel(II) nitrate hexahydrate ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich)를

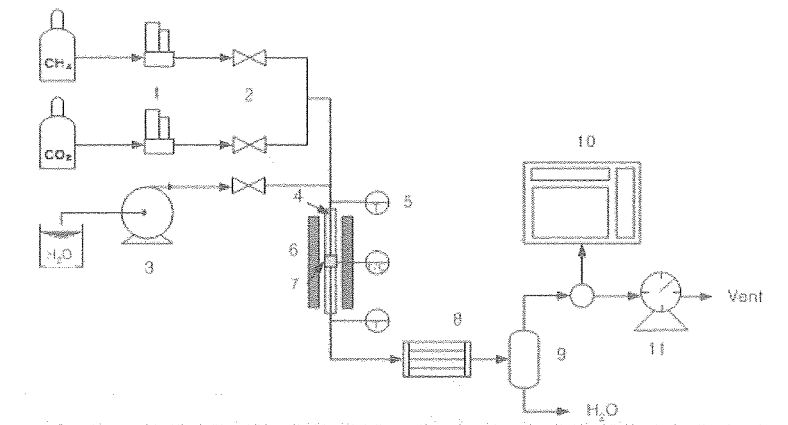
5M-HNO_3에 녹인 후 제조된 Al_2O_3와 Al_2O_3-MgO 담체에 함침법(impregnation)을 이용하여 제조하였다. Ni은 지지체 대비 15 wt%를 담지 하였으며, 800℃에서 2시간 동안 소성하였다.

본 실험에서는 허니컴 구조의 금속 지지체를 제조하기 위하여 GoodFellow사의 Fecralloy를 사용하였으며, Fecralloy는 Fe 72.8%, Cr 22%, Al 5%의 합금으로 구성되었다. 두께가 약 50 ㎛인 금속판을 물결무늬로 주름잡힌 형태와 평평한 형태를 겹쳐서 허니컴 형태의 지름이 2.5 ㎝, 높이가 2 ㎝인 금속 지지체를 제작하였다.

촉매를 금속모노리스에 코팅하기에 앞서 금속 표면과 촉매와의 부착력 향상을 위하여 금속 지지체 표면에 알루미나 sol을 코팅하여 500℃에서 전 처리하였다. 촉매는 슬러리로 제조한 후 금속 지지체에 washcoating하여 사용하였다. 2~3회 코팅과 건조를 반복하여 금속 지지체의 무게 대비 15 wt%가 되도록 하였으며, 촉매가 뭉치는 것을 방지하기 위하여 압축공기로 균일하게 코팅되도록 하였다. 이렇게 제조된 금속 지지체를 800℃에서 2시간 동안 소성하여 개질반응 촉매를 제조하였다.

2.2. 촉매 활성 실험

모사된 LFG의 자열 개질반응에 의한 수소를 제조하기 위하여 Fig. 1과 같은 반응 장치를 사용하였다. 반응 장치는 크게 가스 공급 부분, 고정층 반응기 부분, 열교환 부분 그리고 생성된 가스를 분석할 수 있는 부분으로 구분된다. 반응기는 내경이 1 inch, 길이 60 ㎝의 인코넬 재질의 반응기를 사용하였으며, 고정층 상압 유동식 반응 장치이다. LFG는 CH_4 (99.995%)와 CO_2가 질량유량계 (MFC : mass flow meter, Brooks 5850E)에 의해 조절되어 흐르고, 증류와 탈이온 과정을 거친 3차 증류수는 미량펌프 (FMI, QVG50)를 통해 증발기를 거쳐 steam 상태로 반응기에 유입된다. LFG의 개질반응에 사용된 Ni 촉매는 반응 전 N_2와 H_2로 850℃에서 5시간 동안 환원처리 하였다. 반응기를 통해 배출되는 가스의 유량은 습식 가스 미터 (Sinagawa)를 이용하여 측정하였으며, 반응 가스의 조성은 Carboxen 1000 column이 장착된 Gas Chromatography (GC, 영린기기, ACDE



1. Mass Flow Controller	7. Catalyst
2. Valve	8. Heat Exchanger
3. Pump	9. Condenser
4. Reactor (1 ")	10. Gas Chromatography
5. Thermocouple	11. Gas Meter
6. Furnace	

Fig. 1. The schematic diagram of LFG autothermal reforming reaction.

6000)로 분석하였다.

LFG의 자열 개질반응에서 Al_2O_3와 MgO의 비율에 따른 촉매의 활성을 비교하여 가장 활성이 좋은 촉매를 선정하였다. 선정된 촉매를 사용하여 불규칙한 조성으로 발생되는 LFG에 대한 촉매의 안정성 확보 실험을 수행하였으며, 또한 제조된 촉매체를 사용하여 기존 CH_4의 수증기 개질반응 시스템과 비교하여 호환 가능성을 평가하였다. 각각의 실험에 대해서 장기 안정성을 평가한 후 반응온도, GHSV(Gas Hourly Space Velocity), S/C와 O/C 비의 변화에 따른 실험을 통해 최적을 운전 조건을 확립하고자 하였다.

LFG의 개질반응에 사용된 담체 및 촉매의 물리적, 화학적 특성을 SEM, XRD, BET를 측정하여 분석하였다. 금속모노리스와 촉매의 표면특성은 주사전자현미경(Carl Zeiss, LEO-1530), 촉매 구조와 특성은 X-선 회절분석(SCINTAG, XDS 2000)를 이용하였으며, 담체 및 촉매의 기공 특성 분석은 BET (Quantachrome, Autosorb-3)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매특성

제조된 담체와 촉매는 X-선 회절분석을 통하여 결정상을 확인하였다. α-Al_2O_3 그리고 Al_2O_3와 MgO를 4:1의 몰비로 혼합하여 제조한 담체는 Fig. 2와 같은 분석 결과를 얻을 수 있었다. MgO가 첨가되면서 Al_2O_3 피크의 강도는 감소하고, Al_2O_3-MgO 피크의 강도가 생성됨을 확인할 수 있었다. 또한 제조된 담체에 Ni 15 wt%를 담지한 각각의 촉매의 분석 결과 유사한 형태의 NiO 피크를 그림에서 확인할 수 있었다.

LFG의 수증기 개질반응에 사용된 촉매에 대하여 800℃에서 소성 후 BET 비표면적을 분석한 결과는 Table 1에 나타내었다. 담체의 경우 비표면적이 작은 α-Al_2O_3에 MgO를 첨가함에 따라 Al_2O_3-MgO가 생성되면서 비표면적이 증가함을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 Ni이 담지된 촉매에서도 같은 경향을 나타냈으며, 또한 담체에 비해 제조된 촉매의 비표면적이 큰 것을 알 수 있었다. 일반적으로 MgO의 함량이 증가하면 비표면적의 증가에도 불구하고 촉매의 활성은 감소하는 결과를 나타냈는데, 이는 H_2를 사용한 고온에서 환원처리 시에 α-Al_2O_3가 감소함에 따라 내열성이 감소하여 Ni의 소결현상이 급격히 진행되었기 때문으로 판단된다.

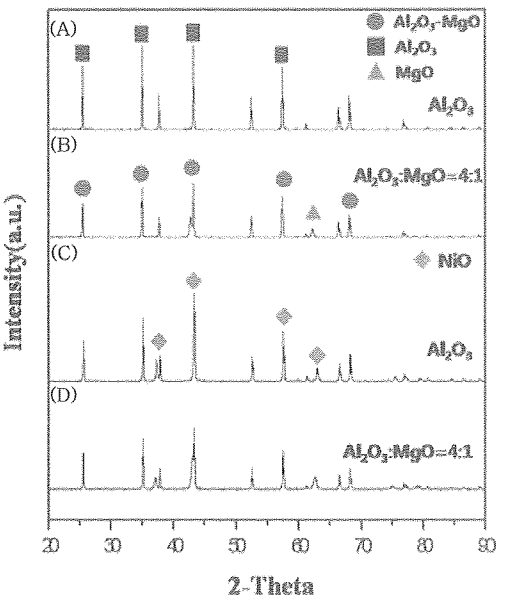
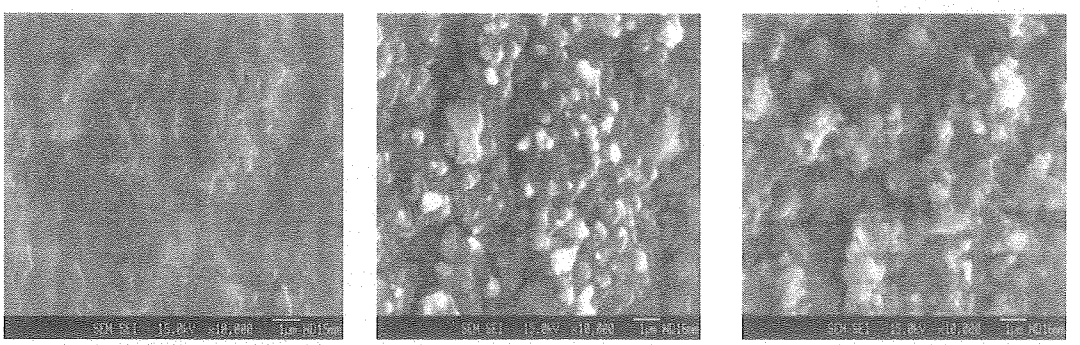


Fig. 2. XRD patterns of support and catalyst (A) Al_2O_3, (B) Al_2O_3-MgO(4:1), (C) Ni/Al_2O_3, (D) Ni/Al_2O_3-MgO(4:1).

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

Calcination Temperature (℃)	N_2 BET surface areas (m^2/g)			
	Al_2O_3	Al_2O_3-MgO (4:1)	Ni/Al_2O_3	Ni/Al_2O_3-MgO (4:1)
800	3.8	6.7	8.2	12.30



(A) (B) (C)

Fig. 3. SEM images of metallic monolith with surface treatment (A) raw material, (B) after pre-oxidation at 1050℃ for 8h, (C) after alumina sol coating.

금속 모노리스의 표면, 촉매 입자들의 형태 및 분산정도를 확인하기 위하여 SEM 분석을 수행하였다. 금속 모노리스 표면의 초기 및 전처리 후의 상태를 분석한 결과는 Fig. 3에서 보는바와 같다. 금속 모노리스는 부착력을 향상시키기 위하여 촉매 코팅에 앞서 표면을 1050℃에서 8시간 산화시켰으며, Su등에 의해 보고된 바와 같이 (B)에서 표면에 산화층이 형성되었음을 확인할 수 있었다[17]. 또한 비표면적을 늘리기 위하여 alumina sol을 coating하여 약 50-200 m^2/g 정도의 비표면적을 갖게 만드는데, 본 연구에 사용된 금속 모노리스도 (C)에서 나타난 것과 같이 alumina가 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다.

3.2. Ni/Al_2O_3-MgO 촉매성능

본 연구에서는 LFG의 자열 개질반응에 의한 수소를 제조하기 위하여 α-Al_2O_3와 Al_2O_3-MgO 담체에 15 wt%의 Ni을 담지하여 촉매를 제조하였다. α-Al_2O_3는 내열성 담체로서 고온 반응에 적합하지만, 코킹 현상에 의한 비활성화가 문제점으로 지적되고 있다. 또한 Edwards 등에 의하면 MgO는 코킹에 대한 저항성을 가진 물질로써, 탄소 생성점인 금속 cluster 형태의 제어를 통해 탄소의 생성에 영향을 줄 수 있다는 연구 결과가 보고된 바 있다[18].

LFG의 자열 개질반응에 사용된 촉매는 Ni/Al_2O_3를 비롯하여 Ni/Al_2O_3-MgO 촉매가 사용되었으며, Ni/Al_2O_3-MgO 촉매의 경우 Al_2O_3와 MgO의 비율을 4:1로 혼합하였고, 이를 기본 촉매를 하여 귀금속 촉매 Ru의 담지량을 변화시키면서 촉매 활성을 비교하였다. 수소를 생산하는 자열 개질반응에서 온도에 따른 촉매의 활성을 비교하기 위하여 GHSV=10,000 h^{-1}, S/C/O=2/1/0.2의 조건에서 400~800℃까지 온도를 변화시키면서 실험을 수행하였다. 저온 반응으로 갈수록 귀금속 첨가된 촉매의 반응성이 눈에 띄게 높은 활성을 갖게 되는 것을 알 수 있었고, 또한 Ni/Al_2O_3-MgO 촉매체의 활성이 Ni/Al_2O_3의 촉매체 보다 활성이 좋음을 알 수 있었다. 이는 Al_2O_3 담체의 내열성을 확보함과 동시에 소량의 MgO의 첨가로 인해 저온 구간에서 발생될 수 있는 수성가스 전환반응의 역반응 등에 의한 코킹 현상 억제를 하였기 때문으로 판단된다. 700℃ 이상에서는 4가지 촉매체가 메탄의 전환율이 거의 같음을 Fig. 4는 보여주고 있고, 따라서 안정적인 수소제조 실험은 800℃에서 수행하였다.

반응물의 유량 변화에 따른 실험은 800℃ 온도에서 S/C/O=2/1/0.5 조건으로 고정하고 GHSV를 10,000~50,000 h^{-1}로 변화하면서 CH_4 conversion과 H_2 yield를 확인하였다. 유량에 증가함에 따라 전체적인 촉매 활성은 감소하지만, Ni/Al_2O_3 촉매보다 MgO가 소량 첨가된 Ni/Al_2O_3-MgO(4:1) 촉매가 상대적으로 좋은 활성을 나타냄을 Fig. 5를 통해 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 Ni/Al_2O_3-MgO(4:1) 촉매가 안정한 형태의 결정 구조를 가짐으로써 상대적으로 GHSV가 큰 조건에서도 높은 활성을 유지할 수 있었던 것으로 판단된다. 따라서 본 촉매 system에 Ni/Al_2O_3-MgO(4:1) 촉매를 사용할

경우 90% 이상의 CH_4 conversion을 얻기 위해서는 GHSV 20,000 h^{-1} 이하에서 운전하여야 함을 알 수 있었다.

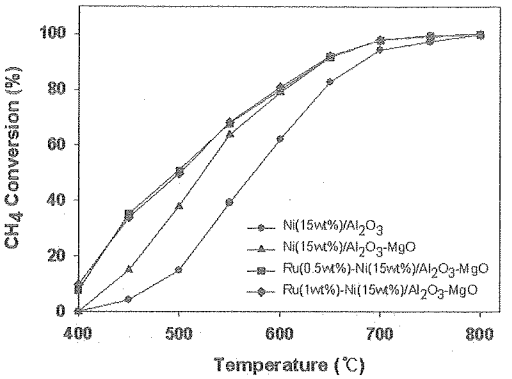


Fig. 4. Temperature dependence of CH_4 conversion in the LFG autothermal reforming reaction over various catalysts (reaction conditions : GHSV=10,000h^{-1}, S/C/O=2:1:0.5).

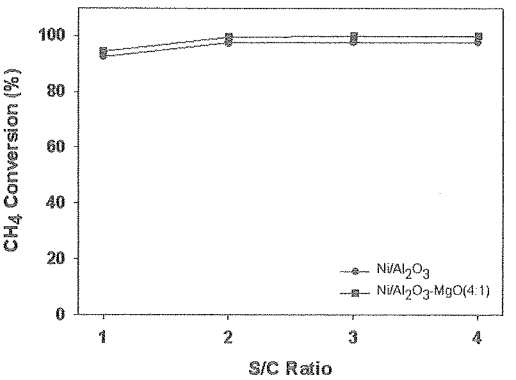


Fig. 5. S/C ratio dependence of CH_4 conversion in the LFG autothermal reforming reaction (reaction conditions : Temperature=800℃, GHSV=10,000h^{-1}, O/C=0.5).

LFG내에는 CH_4와 CO_2가 포함되어 있지만 LFG의 개질공정을 통해 생산되는 수소의 상당 부분은 CH_4과 H_2O의 반응에 의해 생성된다. CH_4의 개질반응에서는 이론적으로 CH_4와 H_2O가 1:1의 몰비로 반응하지만 르샤틀리에의 원리에 따르면 H_2O/CH_4의 비가 증가할수록 전환율은 증가하게 된다. LFG의 자열 개질반응에서도 이와 같은 원리가 적용되는지 여부를 확인하기 위하여 S/C의 비를 1부터 4까지 변화하면서 촉매 활성 변화를 확인하였다. 운전 조건은 온도 800℃에서 GHSV를 10,000 h^{-1}로 고정한 뒤 S/C 비를 증가시키면서 실험을 수행하였다. CH_4의 개질반응과 동일하게 LFG의 자열 개질반응에서도 S/C 비가 증가함에 따라 CH_4 conversion이 증가함을 Fig. 6의 결과에서 알 수 있었다. S/C 비가 2이상인 조건에서는 Ni/Al_2O_3와 Ni/Al_2O_3-MgO 촉매체의 메탄의 전환율은 98% 이상을 보였으며, 본 실험에서 금속 모노리스 촉매체들은 S/C 비가 2이상의 조업조건에서 운전하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

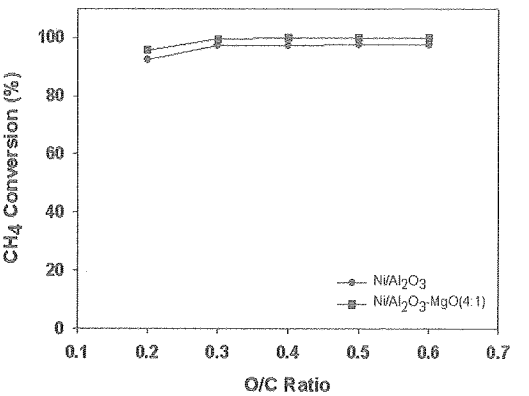


Fig. 6. O/C ratio dependence of CH_4 conversion in the LFG autothermal reforming reaction (reaction conditions : Temperature=800℃, GHSV=10,000h^{-1}, S/C=2).

일반적으로 메탄의 자열 개질반응은 S/C의 비율보다는 O/C 비율이 반응에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. O_2/CH_4 변화에 따른 실험에서는 S/C의 양을 2로 고정한 후 O/C 비율을 0.1~0.5까지 변화시키면서 LFG의 반응특성을 확인하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 O/C가 0.4 보다 클 때, 메탄의 전환율은 99% 이상을 나타냈다. 수소 수율에 있어서는 산소의 양이 많아질수록 수소의 수율은 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 반응 메커니즘에서 메탄의 연소반응의 증가로 인한 수소 수율의 감소로 분석된다.

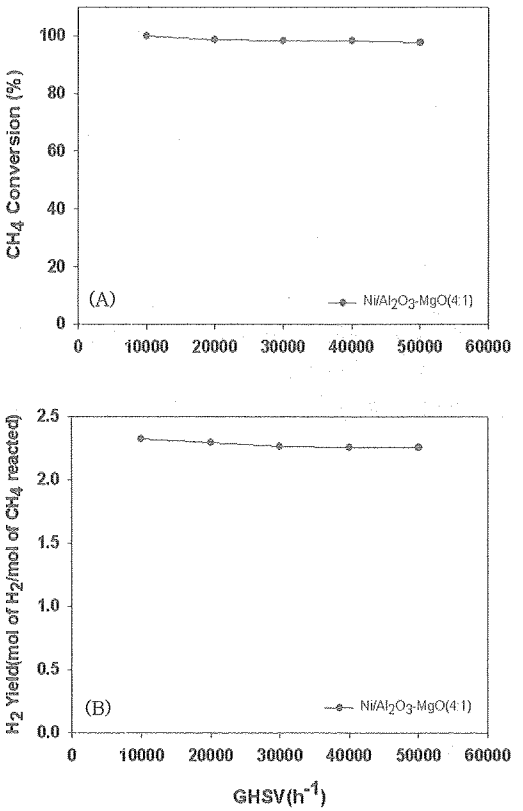


Fig. 7. GHSV dependence of the LFG autothermal reforming reaction (A) CH_4 conversion, (B) H_2 Yield (reaction conditions : Temperature=800℃, S/C/O=2:1:0.5).

LFG의 자열 개질반응은 CH_4의 개질반응과 CO_2 개질반응이 동시에 일어나는 반응으로 설명이 가능하다. 하지만 LFG내에 포함된 CO_2는 CH_4와 반응하여 수소를 생성하기도 하지만 수성가스 전환반응의 역반응을 통해 생성된 H_2를 소모하는 반응을 하기도 한다. 그럼에도 불구하고 주성분이 CH_4라는 점을 감안할 때, LFG는 CH_4의 개질반응 특성과 유사한 점이 많다는 것을 추측할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 동일한 조업 조건에서 LFG와 CH_4의 개질반응 실험을 통해 각각의 특성을 비교해 보았다.

수증기 개질반응에는 자열 개질반응에서 주촉매로 사용된 Ni/Al_2O_3-MgO(4:1) 촉매를 사용하였고, 반응온도 800℃에서 20시간 동안 장기 안정성을 평가하였다. 두 반응 모두 안정적인 촉매 활성을 보였지만, Fig. 8에서 알 수 있듯이 LFG의 자열 및 수증기 개질 반응의 경우 CH_4 전환율이 유사하게 나타났으며, 20시간동안 안정하게 전환율을 얻을 수 있었다. 반면 그림에서의 H_2 수율은 수증기 개질반응이 높게 나타나고 있는데, CO_2의 H_2 소모반응에 의한 H_2 수율 감소가 나타나지 않았기 때문으로 판단할 수 있다. 본 실험을 통해 LFG의 자열 개질공정의 촉매체를 수증기 개질공정에 적용하는 것에 대한 가능성을 확인할 수 있었다.

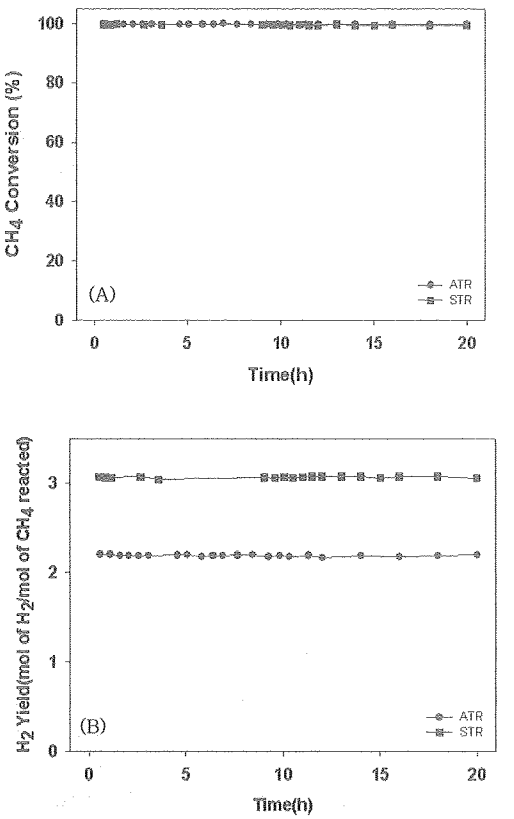


Fig. 8. Variation of CH_4 conversion and H_2 yield with time on stream in the LFG autothermal and steam reforming reaction with Ni/Al_2O_3-MgO(4:1) catalysts (reaction conditions : Temperature=800℃, S/C/O=2:1:0.5).

4. 결 론

본 연구에서는 α-Al_2O_3와 Al_2O_3-MgO 담체에 15 wt%의 Ni을 담지하고, 금속 모노리스에 washcoating하여 LFG의 자열 개질반응 촉매로 사용하였다. 실험을 통해 매립지에서 발생되는 LFG를 연료로 사용하여 수소 제조 공정이 활용하기 위한 가능성을 확인할 수 있었으며, 반응온도, GHSV, S/C 그리고 O/C 비 등 조업조건에 따른 반응 특성을 조사하였다. 지지체로 Al_2O_3와 MgO를 사용하여 주촉매인 Ni과 귀금속 촉매인 Ru 담지한 경우, 귀금속 Ru의 첨가에 따라 저온에서 반응성이 향상됨을 알 수 있었고, 또한 α-Al_2O_3에 소량의 MgO를 첨가함으로써 열적 안정성과 촉매 성능이 향상됨을 확인하였다. LFG의 자열 개질 system은 반응 온도는 800℃, GHSV는 20,000 h^{-1} 이하, S/C/O=2/1/0.5 에서 운전할 때 가장 우수한 개질 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 20시간 동안의 안정성 실험에서 안정적인 촉매활성이 유지됨을 알 수 있었고, 자열 개질반응에서 사용되는 촉매체의 수증기 개질공정으로의 적용가능성을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2010년도 산학연공동기술개발사업 (No. 00041855)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참고문헌

1. N. Muradov, F. Smith, and A. T-Raissi, "Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases", *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 2023 (2008).
2. G. Goula, V. Kiousis, L. Nalbandian, and I. V. Yentekakis, "Catalytic and electrocatalytic behavior of Ni-based cermet anodes under internal dry reforming of CH_4 + CO_2 mixtures in SOFCs", *Solid State Ionics*, 117, 2119 (2006).
3. J. Huang, and R. J. Crookes, "Assessment of simulated biogas as a fuel for the spark ignition engine", *Fuel*, 77, 1793 (1998).
4. C. K. Chung, and B. H. Min, "A study on the using method of landfill gas(LFG) for a new&renewable energy resources", *J. of Industrial Technology*, 14, 473 (1999).
5. D. J. Seo, W. L Toon, K. S. Kang, and J. W. Kim, "Patent Trend for Hydrogen Production Technology by Steam Reforming of Natural Gas", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, 18(4), 464 (2007).
6. G. J. K. Acres, "Recent advances in fuel cell technology and its applications", *J. Power Sources*, 100, 60 (2002).
7. A. Heinzel, B. Vogel, and P. Hübner, "Reforming of natural gas-hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems", *J. Power Sources*, 105(2), 202 (2002).
8. A. L. Dicks, "Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow", *J. Power Sources*, 61, 113 (1996).
9. J. N. Armor, "The multiple roles for catalysis in the production of H_2", *Appl. Catal., A : General*, 176(2), 159 (1999).
10. M. G. Kang, T. J. Lee, and J. D. Lee, "Influence of Ni/CeO_2-ZrO_2 Catalysts on Methane Autothermal Reforming", *Korean Chem. Eng. Res.*, 47, 17 (2009).
11. P. M. Torniainen, X. Chu, and L. D. Schmidt, "Comparison of monolith-supported metals for the direct oxidation of methane to syngas", *J. Catal.*, 146, 1 (1994).
12. C. Qi, J. C. Amphlett, and B. A. Peppley, "K (Na)-promoted Ni, Al layered double hydroxide catalysts for the steam reforming of methanol", *J. Power Sources*, 171, 842 (2007).
13. A. J. Vizcaíno, P. Arena, G. Baronetti, A. Carrero, J. A. Calles, M. A. Laborde, and N. Amadeo, "Ethanol steam reforming on

Ni/Al_2O_3 catalysts: Effect of Mg addition", *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 3489 (2008).
14. H. -S. Roh, and K. -W. Jun, "Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni Catalysts Supported on Al_2O_3 Modified with La_2O_3, MgO, and CaO", *Catal. Surv. Asia*, 12, 239 (2008).
15. J. A. Peña, J. Herguido, C. Guimon, A. Monzón, and J. Santamaría, "Hydrogenation of Acetylene over $Ni/NiAl_2O_4$ Catalyst: Characterization, Coking, and Reaction Studies", *J. Catal.*, 159, 313 (1996).
16. J. R. Rostrup-Nielsen, "Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons", *J. Catal.*, 31(2), 173 (1973).
17. S. Zhao, J. Zhang, D. Weng, and X. Wu, "A method to form well-adhered γ-Al_2O_3 layers on FeCrAl metallic supports", *Surf. Coat. Technol.*, 167(1), 97 (2003).
18. J. H. Edwards, and A. M. Maitra, "The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications", *Fuel Process. Technol.*, 42, 269 (1995).
19. P. Piroonlerkgul, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, and A. A. Adesina, "Selection of appropriate fuel processor for biogas-fuelled SOFC system", *Chem. Eng. J.*, 140, 341 (2008).