

금속-세라믹 Core-Shell $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ 구조체를 적용한 불균일계 촉매의 글리세롤 수소전환 반응특성

김지은, 이두환*

서울시립대학교 화학공학과
130-743 서울특별시 동대문구 서울시립대로 163(전농동)

(2014년 11월 21일 접수; 2014년 12월 18일 수정본 접수; 2014년 12월 30일 채택)

Glycerol Steam Reforming for Hydrogen Production on Metal-ceramic Core-shell $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ Composite Structures

Jieun Kim, and Doohwan Lee*

Department of Chemical Engineering, University of Seoul
163 Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea

(Received for review November 21, 2014; Revision received December 18, 2014; Accepted December 30, 2014)

요 약

본 연구에서는 높은 열전도성을 갖는 금속-세라믹 core-shell 구조의 $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ 복합체를 Al 금속의 수열반응을 통하여 합성하고, 이를 Rh 촉매의 담지체로 적용하여 구조적, 촉매화학적 특성을 분석하였다. Rh/ $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ (3 wt% Rh) 촉매는 단순침적법(incipient wetness impregnation)으로 제조하였고, 특성의 비교평가를 위하여 공침법(co-precipitation)으로 합성한 CoAl_2O_4 를 담지체로 하여 Rh/ CoAl_2O_4 (3 wt% Rh) 촉매를 단순침적법으로 제조하였다. 이들 촉매들은 N_2 흡착, XRD, 전자 주사현미경, temperature programmed reduction (TPR), CO 화학흡착 분석을 통해서 그 특성을 분석하였고, 글리세롤 수증기 개질 반응(550 °C)을 통한 수소전환반응에 적용하여 촉매적 특성을 평가하고 분석하였다. 글리세롤 수증기 개질반응에 대하여 Rh/ $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ 촉매는 Rh/ CoAl_2O_4 촉매에 비하여 약 2.8배 높은 글리세롤 전환 turnover frequency (TOF)를 보여주었고, 이는 높은 열전도성을 갖는 금속-세라믹 복합체를 통한 원활한 반응열의 전달에 기인한 것으로 분석되었다. $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ 및 CoAl_2O_4 담지체에서도 환원에 의하여 노출된 일부 Co 금속에 의한 촉매적 활성이 관찰되었는데, Rh/ $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ 과 Rh/ CoAl_2O_4 촉매에서와 마찬가지로 core-shell 구조체인 $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ 이 CoAl_2O_4 보다 높은 촉매적 활성을 보였다. 그러나, 이들 촉매는 글리세롤 개질반응에서 비교적 높은 비활성화를 보여주었고 이는 촉매표면의 탄소침적(coking)에 기인한 것으로 판명되었다.

주제어 : 코발트알루미늄에이트, 금속-세라믹 복합체, 불균일계촉매, 글리세롤 개질반응

Abstract : In this study, we investigated the structure and properties of a highly heat conductive metal-ceramic core-shell $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ micro-composite for heterogeneous catalysts support. The $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ was prepared by hydrothermal surface oxidation of Al metal powder, which resulted in the structure with a high heat conductive Al metal core encapsulated by a high surface area CoAl_2O_4 shell. For comparison, CoAl_2O_4 was also prepared by co-precipitation method and also utilized for a catalyst support. Rh catalysts supported on $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ and CoAl_2O_4 were prepared by incipient wetness impregnation and characterized by N_2 adsorption, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), CO chemisorption, and temperature-programmed reduction (TPR). The properties of catalysts were investigated for glycerol steam reforming reaction for hydrogen production at 550 °C. Rh/ $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ exhibited about 2.8 times higher glycerol conversion turnover frequency (TOF) than Rh/ CoAl_2O_4 due to facilitated heat transport through the core-shell structure. The $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ and CoAl_2O_4 also showed some catalytic activities due to a partial reduction of Co on the support, and a higher catalytic activity was also found on the $\text{CoAl}_2\text{O}_4@Al$ core-shell than CoAl_2O_4 . These catalysts, however, displayed deactivation on the reaction stream due to carbon deposition on the catalysts surface.

Keywords : Cobalt aluminate, Metal-Ceramic composite, Heterogeneous catalyst, Glycerol reforming

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dolee@uos.ac.kr <http://cleantech.or.kr/ct/>

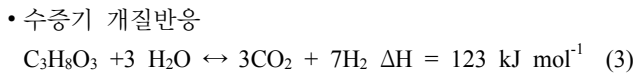
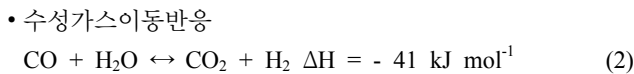
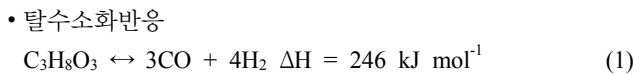
doi: 10.7464/ksct.2015.21.1.068 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서론

최근 화석연료의 급격한 사용에 따른 자원고갈, 지구온난화 및 환경오염 등의 문제 해결을 위한 방안으로 미래의 새로운 대체에너지 개발이 대두되고 있다. 그 중에서 수소는 무공해 청정 에너지원으로서 수소연료전지를 적용한 미래의 연료전지 자동차, 주거 및 산업용 전력생산 분야에서 필수적인 신 에너지원으로써 그 중요성이 증대되고 있다. 현재의 상업화된 수소생산 기술은 천연가스의 촉매화학적 개질반응과 석유화학 원료의 탈수소화 부산물 등에 그 기반을 두고 있으나, 대체원료를 이용한 고부가가치 수소제조 기술의 개발은 향후 그 중요성이 매우 커질 것으로 기대된다. 특히, 바이오매스를 원료로 한 수소의 생산은 그 특성상 친환경적이며 미래지향적 부가가치화 기술로 평가된다[1-4]. 예를 들어, 최근의 바이오디젤 생산 및 사용량 증가에 따른 저급 글리세롤 부산물(원재료의 약 10%)의 지속적 증가는 공급과잉에 따른 가치 하락과 더불어 바이오디젤의 경쟁력 제고에도 제한적 영향을 미치고 있는 것으로 평가되고 있다[5,6]. 따라서, 이러한 저부가가치 글리세롤 부산물을 고부가가치 청정연료인 수소로 전환하여 이용하는 방안은 바이오매스 전환을 통한 수소제조 주요 분야로 최근 연구와 개발이 지속적으로 진행되고 있는 실정이다[7,8].

글리세롤 수증기 개질반응(glycerol steam reforming)은 글리세롤의 탈수소화(dehydrogenation)와 수성가스이동(water-gas-shift) 반응으로 표현되며, 그 반응식은 다음과 같다.



글리세롤 수증기 개질반응의 촉매로는 알루미나 또는 활성탄 등에 담지된 Ni[9], Co[10], Pt[11], Rh[12], Ru[13], Ir[14] 등의 전이금속 촉매들에 대한 연구가 최근에 보고되었다.

스피넬(spinel)로 일컫는 금속산화물은 넓은 비표면적, 우수한 열적, 화학적, 기계적 안정성으로 인하여 불균일계 촉매의 담지체로서 사용된다[15-17]. 대표적인 스피넬 구조체인 MgAl₂O₄는 메탄 개질 반응[18,19]과 에탄올 개질 반응[20] 등에 다양하게 연구되고 있다. 최근의 연구에서 우리는 간단한 수열합성법에 의하여 스피넬 복합산화물 shell과 알루미늄 금속 core로 이루어진 MgAl₂O₄@Al, CoAl₂O₄@Al, ZnAl₂O₄@Al Core-Shell 구조체를 합성하였다[21]. 특히, Rh/MgAl₂O₄@Al의 경우 Rh/MgAl₂O₄ 보다 글리세롤 수증기 개질 반응에서 40% 가량 높은 촉매적 반응활성을 나타내었으며 Rh의 소결 또한 줄어드는 것을 확인하였다[21]. 이는, 금속-세라믹 Core-

Shell로 이루어져 있는 구조체가 갖는 높은 열전달과 물질전달 특성 때문에 불균일계 촉매의 지지체로 사용되었을 때 촉매의 활성을 증진시킨 것으로 보여진다. 또한 구조체의 우수한 표면 모폴로지 특성에 따라 분산된 촉매입자의 소결 또한 줄어들어진 것으로 평가되었다.

본 연구에서는 Al 금속분말을 재료로 하여 수열반응에 의하여 합성된 열전도성이 향상된 CoAl₂O₄@Al Core-Shell 구조체를 담지체로 하여 Rh/CoAl₂O₄@Al 촉매를 합성하고, 이를 글리세롤 수증기 개질반응에 적용하여 그 촉매화학적 특성을 연구하고 고찰하였다. 또한, 결과물의 특성비교를 위하여 공침법을 이용하여 얻은 CoAl₂O₄를 CoAl₂O₄@Al과 동일한 온도에서 소성한 후 Rh/CoAl₂O₄ 촉매를 합성하고 글리세롤 수증기 개질반응에 적용하여 결과를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 구조체 및 촉매의 합성

Core-shell CoAl₂O₄@Al 복합 구조체는 Al 금속분말(good fellow, $\phi \leq 25 \mu\text{m}$)의 수열 산화반응에 의하여 얻었다[21]. 2 g의 Al 금속분말을 0.93 M 코발트 전구체(Co(NO₃)₂·6H₂O, Alfa) 수용액 40 mL에 넣고 고압반응기에서 교반 하에 150 °C에서 3 h 동안 합성하였다. 반응기 내부의 온도는 PID 온도 조절기를 사용하여 제어하였다. 이 결과물을 증류수로 수차례 세척하고 여과한 후, 120 °C에서 12 h 건조하고, 550 °C에서 4 h 동안 소성하였다.

특성비교를 위한 CoAl₂O₄ 담지체는 공침법(coprecipitation)으로 제조하였다. 0.5 M 코발트 전구체(Co(NO₃)₂·6H₂O, Alfa) 수용액 200 mL과 1.0 M 알루미늄 전구체(Al(NO₃)₃·9H₂O, Junsei Chem.) 수용액 200 mL을 혼합하고, 이 혼합용액에 8 M의 암모니아수를 조금씩 첨가하고 충분히 교반하며 pH 9.5를 유지하면서 침전물을 얻었다. 생성된 결과물은 수 차례 세척하고 여과한 후, 120 °C에서 12 h 건조하고, 550 또는 800 °C에서 4 h 동안 소성하여 CoAl₂O₄ 담지체를 얻었다.

Rh/CoAl₂O₄@Al과 Rh/CoAl₂O₄ 촉매는 Rh 전구체(RhCl₃·xH₂O, Alfa) 수용액을 위에서 합성한 담지체에 단순침적법(incipient wetness impregnation)으로 담지하여 합성하였다. 합성된 촉매는 120 °C에서 12 h 건조하고, 550 °C에서 4 h 동안 소성한 후 250-425 μm 크기의 펠렛으로 성형하여 글리세롤 개질반응에 사용하였다. Rh의 담지량은 두 촉매에서 3 wt.%로 동일하였다.

2.2. 특성분석

촉매의 표면형상을 분석하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscope, XL-30 FEG, FEI)을 사용하였고, EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 통해 촉매 구조체 표면의 조성특성을 분석 하였다. 또한 촉매 구조체의 결정성 및 담지된 Rh 입자의 크기를 측정하기 위해 X-선 회절(X-ray diffraction, X'Pert PW 3040, Philips) 분석을 이용하였다. X-선은 파장 1.5406 Å의 Cu-Kα를 이용하여 40 kV, 30 mA의

조건으로 사용하였고, 스캔범위는 20~90°, 스캔간격은 0.05°, 스캔속도는 1초/step으로 적용하였다. 분석을 위한 촉매들은 수소 분위기하에서 10 °C min⁻¹로 승온시킨 후, 550 °C에서 0.5 h 동안 환원 처리하였다. 분산된 Rh 촉매입자의 크기는 Debye-Scherrer 방정식으로 계산하였다. 또한 촉매의 비표면적, 기공부피, 기공크기의 분포도를 측정하기 위해서 250 °C에서 4 h 동안 진공분위기에서 전처리 후 77 K에서 질소 흡탈착 분석을 진행 하였다(NOVA 2200e, Quantachrome). 촉매의 표면적과 기공크기는 각각 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 와 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 이론을 적용하여 계산하였다.

촉매의 특성분석을 위하여 승온환원법(temperature-programmed reduction, TPR)을 적용하여 촉매의 환원특성을 측정하였다(Autochem II 2920, Micromeritics). 0.1 g의 촉매를 반응기에 충전 후 10 mol% H₂/Ar을 50 mL min⁻¹의 속도로 흘려주며 온도를 10 °C min⁻¹으로 상온에서 800 °C까지 승온시키면서 특성분석을 진행하였다. Rh 촉매의 분산도(dispersion)는 일산화탄소(CO) 화학흡착법을 이용하여 얻었다. 이를 위하여 촉매를 550 °C에서 0.5 h 동안 수소 분위기하에 환원하고, 헬륨 퍼징(purging) 하에 35 °C로 냉각시킨 후, 10 mol% CO/He을 펄스로 주입하여 촉매로의 CO 흡착량을 계산하였다.

2.3. 글리세롤 수증기 개질 반응실험

글리세롤 수증기 개질 촉매반응 연구를 위한 실험장치의 모식도를 Figure 1에 나타내었다. 글리세롤 수증기 개질 반응은 고정층 석영 반응기(외경: 10 mm, 내경: 8 mm, 길이: 450 mm)에 촉매 0.1 g 을 충전하고 550 °C 상압 조건에서 수행하였다.

반응기는 수직형 관로(tubular furnace)에 설치되었고 반응 온도는 반응기 외벽에 부착된 열전쌍(k-type thermocouple)과

PID 온도 조절기를 사용하여 제어 하였다. 촉매는 전처리를 위하여 H₂를 50 mL min⁻¹로 흘리면서 550 °C에서 0.5 h 동안 환원하였고, Ar을 100 mL min⁻¹으로 30 min 동안 흘려주어 잔류 H₂를 제거 하였다. 반응물인 글리세롤 수용액(증류수/글리세롤 molar ratio = 4.5)은 HPLC 펌프(Series II, LabAlliance)를 이용하여 350 °C로 예열된 관을 거쳐 증발, 예열된 후 반응기로 유입하였다. 반응물의 carrier gas로 1 mol% N₂ (internal standard)가 포함된 Ar를 이용하였다(Ar/반응물 molar ratio = 0.74). 최종적으로 가스화된 반응물의 weight hourly space velocity (WHSV)를 17,000 또는 34,000 mL g⁻¹ h⁻¹로 흘려주어 반응실험을 수행하였다. 반응기 후단의 액체 생성물 및 미반응물은 -4 °C에서 응축기를 이용하여 분리하였고, 가스 생성물은 열전도감지기(thermal conductivity detector)가 장착된 가스 크로마토그래프(gas chromatograph, 7890A, Agilent)를 이용하여, 일정한 간격으로 실시간 분석하였다. 글리세롤의 반응 전환율 및 생성물의 선택도는 다음과 같이 정의되고 평가되었다.

글리세롤 전환율(%)

$$= \frac{\text{생성물 중 탄소의 몰수}}{\text{공급한 글리세롤 몰수} \times 3} \times 100$$

생성물의 선택도(%)

$$= \frac{\text{각 생성물의 몰수}}{\text{생성물의 총 몰수}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성분석

Rh 촉매의 담지체로 사용된 CoAl₂O₄@Al core-shell 구조체

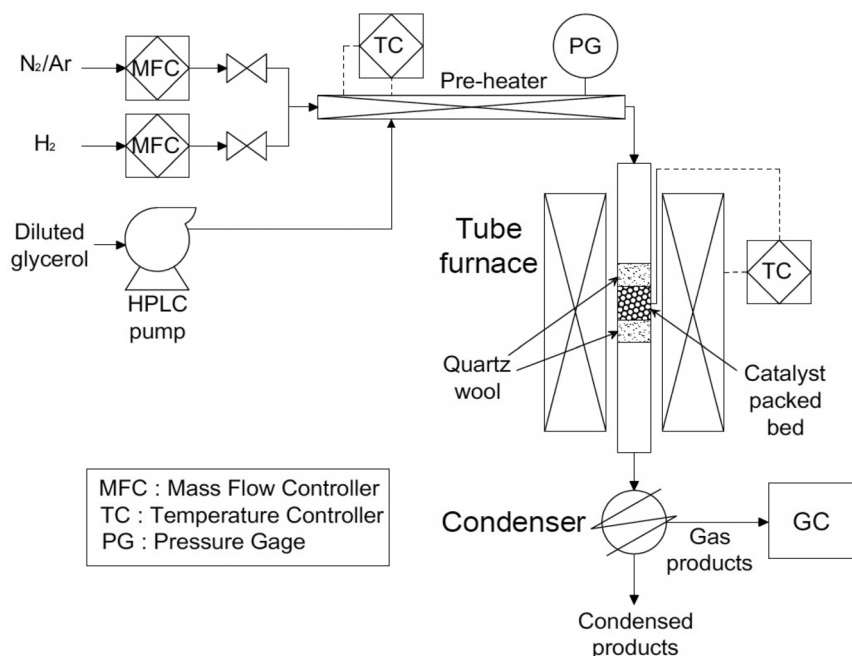


Figure 1. Schematics of the reaction system for catalytic glycerol steam reforming.

Table 1. Surface area, pore size, and pore volume of the supports and the catalysts

Catalyst	Surface area (m ² g ⁻¹)	Average pore size (nm)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)
CoAl ₂ O ₄ @Al	93	3.5	0.17
CoAl ₂ O ₄	97	5.7	0.18
3 wt% Rh/CoAl ₂ O ₄ @Al	70	3.8	0.16
3 wt% Rh/CoAl ₂ O ₄	94	6.1	0.20

Table 2. Specific properties of the supports and the catalysts obtained by CO chemisorption

Catalyst	CO chemisorption (μmol g ⁻¹)	Metal dispersion (%)	Metal diameter (nm)
3 wt% Rh/CoAl ₂ O ₄ @Al	23	8	13.9
3 wt% Rh/CoAl ₂ O ₄	62	21	5.1
CoAl ₂ O ₄ @Al	18	-	-
CoAl ₂ O ₄	25	-	-

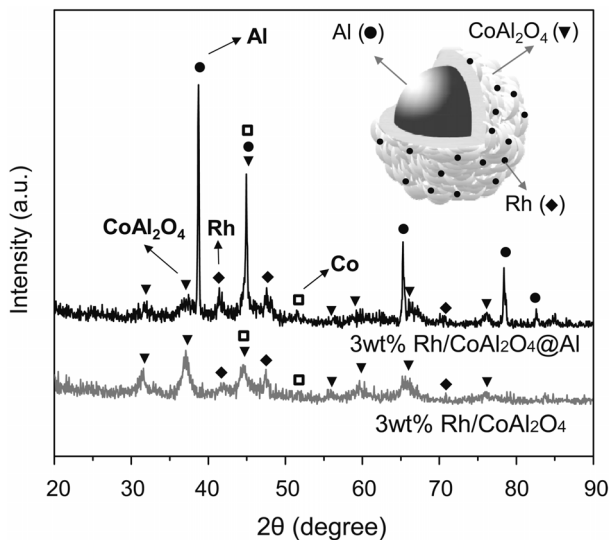


Figure 2. XRD patterns of Rh/CoAl₂O₄@Al and Rh/CoAl₂O₄ catalysts.

와 CoAl₂O₄, 그리고 Rh/CoAl₂O₄@Al 및 Rh/CoAl₂O₄ 촉매의 비표면적, 평균 세공크기, 기공부피 측정결과를 Table 1에 나타내었다. CoAl₂O₄@Al와 CoAl₂O₄의 비표면적은 각각 93과 97 m² g⁻¹로 비슷하였고 총 기공부피 또한 0.17과 0.18 cm³ g⁻¹로 유사한 값을 나타내었다. 그러나 평균 기공크기는 CoAl₂O₄@Al core-shell 구조체에서 3.5 nm로 CoAl₂O₄ (5.7 nm)보다 작은 것으로 평가되었다. 이는 Al 금속의 수열반응으로 형성된 CoAl₂O₄@Al 복합구조체 표면의 CoAl₂O₄ shell은 공침법으로 합성된 CoAl₂O₄에 비하여 상대적으로 높은 비표면적과 작은 기공크기를 갖는다는 것을 나타낸다. Rh이 3 wt% 담지된 Rh/CoAl₂O₄@Al 및 Rh/CoAl₂O₄ 촉매에서 각각의 담지체에 비하여 비표면적의 감소를 보여주었고, 그 감소폭은 Rh/CoAl₂O₄@Al에서 비교적 높았다.

Rh/CoAl₂O₄@Al과 Rh/CoAl₂O₄ 촉매의 XRD 분석결과를 Figure 2에 나타내었다. Rh/CoAl₂O₄@Al 촉매의 구조는 Figure 2의 오른쪽 상단에 표현된 그림과 같이 Al 금속 core와 CoAl₂O₄ shell로 이루어진 금속-세라믹 복합구조체 위에 Rh 입자가 분산되어 고정화 된 형태이다. 이에 따라, Rh/CoAl₂O₄@Al 촉매는 core-shell 담지체의 Al 금속 core에 의한 강한 회절피크 (JCPDS:04-003-6600)와 더불어 스피넬 CoAl₂O₄ shell에 기인

한 회절피크(JCPDS:04-006-8196)가 동시에 관찰 되었다. 또한 담지된 Rh 금속에 의한 특성피크가 2θ값 41°와 48° (JCPDS: 04-016-4692)에서 관찰되었다. Rh/CoAl₂O₄ 촉매에서도 Rh/CoAl₂O₄@Al과 동일한 위치에서 CoAl₂O₄의 피크와 Rh 입자의 회절피크가 관찰되었으나, Al 금속의 회절피크는 관찰되지 않았다. 두 촉매 모두에서 코발트(Co) 금속의 회절피크가 미세하게 관찰되었는데, 이는 산화물 담지체 중의 일부 코발트가 전처리 과정을 통하여 환원되었음을 나타낸다. 이러한 담지체의 환원특성은 전처리 온도에 따라 달라졌으며, 관련 결과는 아래에서 좀 더 자세히 다루었다. Rh/CoAl₂O₄@Al와 Rh/CoAl₂O₄ 촉매에서 관찰된 Rh 입자(111) 결정면 회절피크의 FWHM (full width at half maximum) 값으로부터 Debye-Scherrer 방정식을 적용하여 Rh 입자크기를 계산한 결과 각각 13과 7 nm로 Rh의 분산도는 Rh/CoAl₂O₄@Al 촉매에서 다소 낮은 것으로 판명되었다. 이러한 결과는 일산화탄소 흡착에 의한 분석결과와 유사하였다. Rh/CoAl₂O₄@Al와 Rh/CoAl₂O₄ 촉매의 일산화탄소 화학흡착 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 일산화탄소는 Rh/CoAl₂O₄@Al와 Rh/CoAl₂O₄ 촉매에서 각각 23과 62 μmol g⁻¹ 화학흡착 되었고, 이를 기반으로 계산된 활성금속의 분산도는 각각 8%와 21%이었다. 분산된 촉매 입자의 형상을 반구형으로 가정하여 평가된 크기는 각각 13.9와 5.1 nm로 위에 XRD 분석결과로부터 측정된 값과 매우 유사함을 확인할 수 있다.

Rh/CoAl₂O₄@Al와 Rh/CoAl₂O₄ 촉매의 temperature programmed reduction (TPR) 분석결과를 Figure 3에 나타내었다. CoAl₂O₄@Al 구조체는 430, 580, 그리고 620 °C에서 구성 금속산화물 일부의 환원특성이 관찰되었고, CoAl₂O₄ 담지체에서도 유사한 특성의 환원 피크가 상대적으로 높은 온도인 530, 640, 그리고 760 °C에서 관찰되었다. 이러한 환원특성 결과는 core-shell 구조체의 CoAl₂O₄ shell 및 CoAl₂O₄ 담지체상에 잔류하여 분포된 일부 코발트산화물(Co_x)에 기인한 것으로 판단된다. CoAl₂O₄ 스피넬의 결정화도는 소성온도에 따라 다르며, 550 °C 이하의 소성온도에서는 미반응된 코발트산화물(CoO, Co₂O₃, Co₃O₄)들이 미량 존재할 수 있는 것으로 알려져 있다[22]. 그러나, 800 °C 고온에서 소성된 CoAl₂O₄에서는 이러한 환원특성이 대부분 사라졌으며, 이는 잔존하는 코발트산화물들이 반응에 의하여 CoAl₂O₄를 형성하고 결정도를 향상시킨 것으로 판단된다. Rh/CoAl₂O₄@Al 및 Rh/CoAl₂O₄ 촉

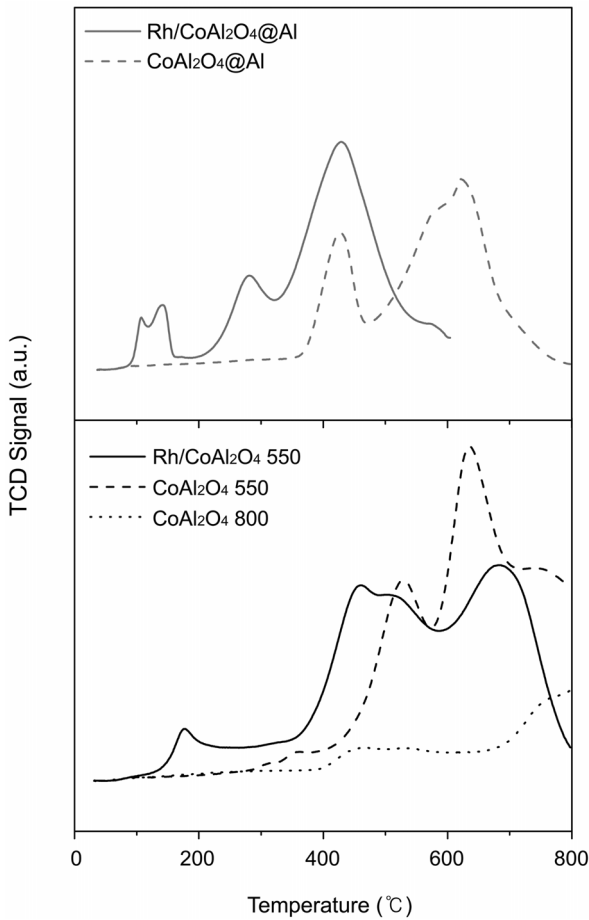


Figure 3. Temperature programmed reduction (TPR) characteristics of 3 wt%-Rh/CoAl₂O₄@Al and 3 wt%-Rh/CoAl₂O₄ catalysts, and CoAl₂O₄@Al and CoAl₂O₄ supports.

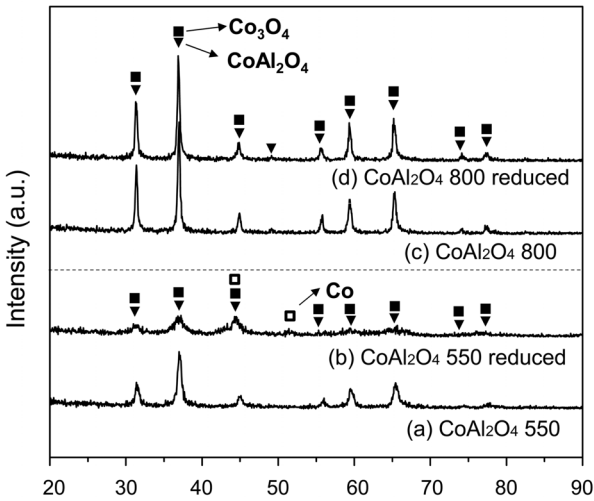


Figure 4. XRD pattern of CoAl₂O₄: (a) calcined at 550 °C, (b) calcined and reduced at 550 °C, (c) calcined at 800 °C, and (d) calcined at 800 °C and reduced at 550 °C.

매에서 이러한 잔류 코발트산화물의 환원은 보다 낮은 온도에서 일어났으며, 이는 Rh에 의한 수소의 spillover에 의한 영

향으로 보여진다[22].

Figure 4에서는 550 °C와 800 °C에서 소성처리 한 CoAl₂O₄ 시료들의 환원 전, 후 XRD 분석결과를 비교하여 나타내었다. 550 °C에서 소성된 CoAl₂O₄는 동일온도에서 수소로 환원 후 CoAl₂O₄ 회절피크가 전체적으로 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 또한 환원된 Co 금속의 회절피크가 2θ값 45°와 52°에서 약하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, 800 °C에서 소성처리 된 CoAl₂O₄는 550 °C에서 환원 후에도 CoAl₂O₄를 나타내는 회절피크에 변화가 없었으며 Co의 회절피크도 나타나지 않았다. 이는 고온의 소성과정을 통하여 CoAl₂O₄의 결정성이 크게 증가된 것을 나타낸다.

3.2. 글리세롤 수증기 개질 반응

Rh/CoAl₂O₄@Al, Rh/CoAl₂O₄ 촉매 및 CoAl₂O₄@Al, CoAl₂O₄ 담지체의 글리세롤 수증기 개질 반응에 대한 특성을 평가하기 위한 실험을 550 °C에서 수행하였다. Figure 5는 글리세롤 수증기 개질반응에 따른 글리세롤의 전환율을 24시간 동안 연속 측정하여 나타낸 time-on-stream 결과이다(550 °C, WHSV 34,000 mL g⁻¹ h⁻¹). Rh/CoAl₂O₄@Al 촉매는 Rh/CoAl₂O₄에 비하여 동일 반응조건에서 약 3~10% 정도 높은 글리세롤 전환율을 보여주었다. 그러나, 두 촉매 모두에서 초기의 약 15시간 정도의 반응시간 동안 촉매의 비활성화에 따르는 50~60% 정도의 글리세롤 전환율 감소가 일어났으며, 이후에는 안정화되는 경향을 보여주었다. 글리세롤 수증기 개질반응에 대한 촉매적 활성은 CoAl₂O₄@Al 구조체와 CoAl₂O₄ 담지체에서도 관찰되었는데, 이는 일부 코발트 산화물의 환원에 의하여 표면에 노출, 분포된 Co 금속입자에 의한 것으로 보여진다. 글리세롤의 전환율은 CoAl₂O₄@Al 구조체에서 CoAl₂O₄에 비하여 높게 나타났으며, 이들 모두에서 반응시간에 따른 글리세롤 전환율의 감소가 관찰되었다. Rh/CoAl₂O₄@Al과 Rh/CoAl₂O₄ 촉매 및 CoAl₂O₄@Al, CoAl₂O₄ 담지체에서의 글리세롤 수증

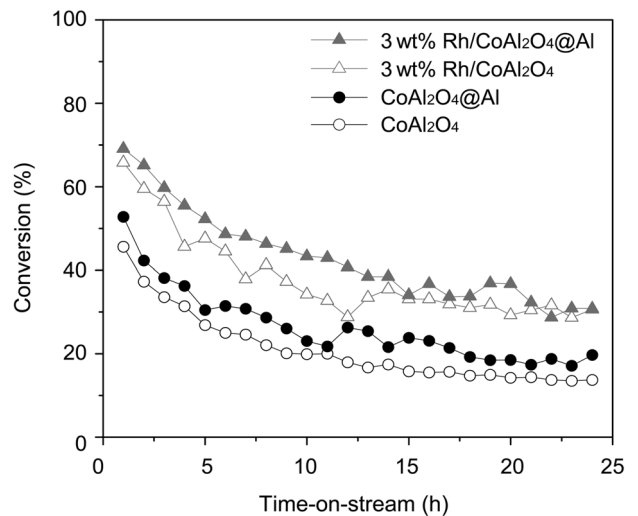


Figure 5. Time on stream of glycerol conversion on Rh/CoAl₂O₄@Al, Rh/CoAl₂O₄, CoAl₂O₄@Al, and CoAl₂O₄ (550 °C, H₂O/C₃H₈O = 4.5, WHSV = 34,000 mL g⁻¹ h⁻¹).

Table 3. Product selectivity for glycerol steam reforming on the catalysts (550 °C, WHSV = WHSV 34,000 mL g⁻¹ h⁻¹)

Catalyst	Product selectivity (%)			
	H ₂	CO	CO ₂	C ₁ -C ₂ Hydrocarbons
3wt% Rh/CoAl ₂ O ₄ @Al	66	6	26	2
3 wt% Rh/CoAl ₂ O ₄	66	6	26	3
CoAl ₂ O ₄ @Al	67	6	25	2
CoAl ₂ O ₄	67	7	25	1

기 개질반응에 따른 생성물의 선택도를 Table 3에 나타내었다. 이들 모두에서 생성물의 선택도는 매우 유사하였으며, 높은 수소 제조의 선택도(66~67%)와 더불어 CO (6~7%), CO₂ (25~26%), CH₄, 에틸렌, 아세틸렌 등의 탄화수소(1~3%) 생성이 관찰되었다.

글리세롤 전환율은 Rh/CoAl₂O₄@Al 촉매에서 Rh/CoAl₂O₄ 보다 다소 높은 경향을 보여 주었다. 그러나, 두 촉매에서 활성금속의 분산도가 서로 다르기 때문에 Table 2에 제시된 CO 흡착량을 이용하여 각 촉매에서의 글리세롤 개질반응 turnover frequency (TOF)를 계산하고 이를 비교하였다. Figure 6 에는 두 가지의 공간속도(WHSV = 17,000, 34,000 mL g⁻¹ h⁻¹) 조건에서 Rh/CoAl₂O₄@Al과 Rh/CoAl₂O₄ 촉매에서의 글리세롤 개질반응 TOF를 비교하여 나타내었다. 두 공간속도 조건에서 Rh/CoAl₂O₄@Al 촉매는 Rh/CoAl₂O₄에 비하여 약 2.8배 높은 TOF 값을 보여주었고, 이로써 Rh 촉매의 활성이 CoAl₂O₄@Al 금속-세라믹 복합 구조체에 담지된 경우 크게 증가된 것을 확인할 수 있다. 이는, 금속-세라믹 core-shell 구조체는 높은 열전도성을 갖는 Al 금속의 기여로 구조체의 열전도성을 크게 향상시켜, 높은 흡열특성을 갖는 촉매반응에서 열의 이동을 용이하게 하고 촉매의 반응특성을 향상시킨다는 이전의 연구결과와 부합된다[21,23]. 글리세롤 수증기 개질반응에 대한 활성은 Rh이 담지 되어지지 않은 CoAl₂O₄@Al 구조체 및 CoAl₂O₄ 담지체에서도 나타났는데(WHSV = 34,000 mL h⁻¹ g⁻¹), 이는 환원과정을 통하여 표면에 노출된 Co에 의한 촉매적 활성으로 판단된다. Rh/CoAl₂O₄@Al과 Rh/CoAl₂O₄ 촉매에서와 마찬가지로, 글리세롤 전환반응의 TOF는 CoAl₂O₄@Al core-shell 구조체에서 CoAl₂O₄ 보다 높게 나타났고 이는 금속-세라믹 복합 구조체의 우수한 열전달 특성에 의한 기여로 판단된다.

글리세롤 개질반응에서 core-shell 구조체의 안정성을 평가하기 위해서 Figure 7에 Rh/CoAl₂O₄@Al과 Rh/CoAl₂O₄ 촉매의 반응 전, 후 XRD 분석결과를 나타내었다. Rh/CoAl₂O₄@Al는 반응 전, 후에 Al core와 CoAl₂O₄ shell의 회절피크의 비율이 동일하였고, 이는 CoAl₂O₄@Al가 본 연구의 글리세롤 수증기 개질반응 조건에서 화학적 및 구조적으로 안정하다는 것을 나타낸다. 또한 반응 전, 후의 Rh/CoAl₂O₄@Al과 Rh/CoAl₂O₄ 촉매에서 Rh 및 Co의 XRD 회절 피크의 강도 및 폭에서 변화가 없었으며, 이는 이들 촉매에 분산된 Rh 및 Co 촉매입자의 반응에 의한 소결은 미미하다는 것을 나타낸다.

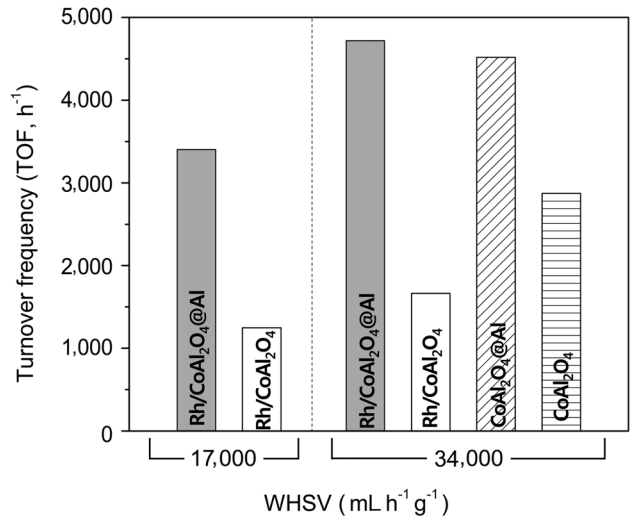


Figure 6. Glycerol steam reforming reaction turnover frequency (TOF) on Rh/CoAl₂O₄@Al, Rh/CoAl₂O₄, CoAl₂O₄@Al and CoAl₂O₄ taken after 2 h of the reaction (550 °C, H₂O/C₃H₈O = 4.5, WHSV = 17,000 and 34,000 mL g⁻¹ h⁻¹).

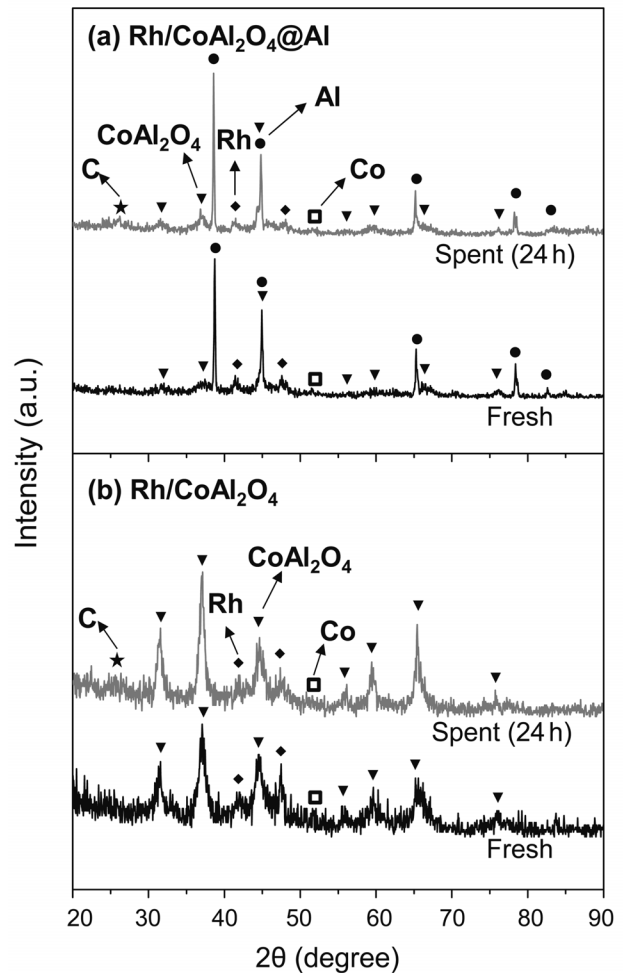


Figure 7. XRD pattern of the fresh and the spent (a) Rh/CoAl₂O₄@Al and (b) Rh/CoAl₂O₄ catalysts (550 °C for 24 h, H₂O/C₃H₈O=4.5, WHSV=34,000 mL g⁻¹ h⁻¹).

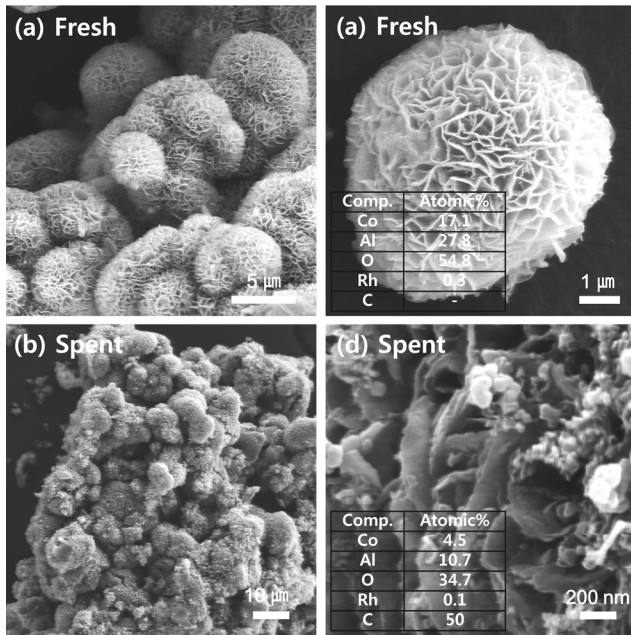


Figure 8. SEM characterization for (a) the fresh and (b) the spent Rh/CoAl₂O₄@Al (at 550 °C for 24 h, H₂O/C₃H₈O=4.5, WHSV=34,000 mL g⁻¹ h⁻¹).

그러나, 반응 후의 촉매들에서 결정성 탄소의 XRD 회절피크 ($2\theta = 25^\circ$)가 관찰되었고 이는 반응에 의한 촉매표면의 coking이 진행되었음을 나타낸다. Rh/CoAl₂O₄@Al 촉매에 대한 반응 전, 후의 SEM 분석결과를 Figure 8에 나타내었다. 반응 전의 촉매 구조체 형상은 얇은 판 모양의 CoAl₂O₄ 구조가 Al 표면에 조밀하게 성장하여 마치 꽃잎과 같은 형상을 이루고 있는 core-shell 형태임을 확인할 수 있다. 그러나, 반응후의 촉매에서는 이러한 꽃잎과 같은 구조체들 사이에 섬유형태와 덩어리진 물질들이 엉겨 붙어 있는 것을 확인하였다. EDX를 적용한 조성분석 결과, 반응 전에는 검출되지 않았던 탄소가 반응 후에는 촉매표면에 약 50 atomic %의 높은 표면 농도로 존재하는 것을 확인하였다. 이는 SEM에서 관측된 반응 후 촉매 표면의 생성물질들은 글리세롤 수증기 개질반응을 통하여 강하게 흡착된 탄소성분들임을 알 수 있다. 글리세롤 수증기 개질 반응에서 촉매의 주요 비활성화 요인은 촉매금속 입자의 소결과 탄소침적에 의한 것임이 이전의 연구들에서 보고된 바 있다[21,24]. 상기의 XRD, SEM, EDX 조성분석 결과로 볼 때, 본 연구의 Rh/CoAl₂O₄@Al, Rh/CoAl₂O₄, CoAl₂O₄@Al, CoAl₂O₄ 촉매의 주요 비활성화 원인은 촉매금속 입자의 소결보다는 반응에 의한 탄소침적이 지배적이라는 것을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 수열합성으로 얻어진 열전도성이 향상된 금속-세라믹 core-shell CoAl₂O₄@Al 구조체와 공침법으로 합성하여 얻은 CoAl₂O₄에 각각 3 wt%의 Rh를 담지하여 Rh/CoAl₂O₄@Al과 Rh/CoAl₂O₄ 촉매를 합성하고, 이들의 구조적인 특성

과 글리세롤 수증기 개질 반응에 대한 촉매화학적 특성을 연구하였다. 담지체로 적용된 CoAl₂O₄@Al와 CoAl₂O₄에는 550 °C의 비교적 낮은 소성온도로 기인하여 미량의 CoO_x가 포함되어 있었으나, 800 °C의 소성온도에서는 CoAl₂O₄의 결정성 향상과 더불어 미반응된 CoO_x의 양이 현저히 줄어드는 것을 확인하였다. 글리세롤 수증기 개질반응(550 °C, H₂O/C₃H₈O₃ 반응물 몰비=4.5)에 대하여 Rh/CoAl₂O₄@Al 촉매는 Rh/CoAl₂O₄보다 약 2.8배 높은 글리세롤 전환 turnover frequency (TOF)를 보여주었다. CoAl₂O₄@Al 및 CoAl₂O₄에서도 글리세롤 반응특성이 관찰되었고, 이는 환원과정을 통하여 표면에 형성된 일부 Co 금속입자에 의한 영향으로 평가되었다. 이들 촉매에서 글리세롤 수증기 개질반응에 의한 비교적 높은 비활성화 경향이 관찰되었다. XRD, SEM, EDX 조성분석 결과를 통하여, core-shell 구조체는 적용된 반응조건에서 화학적 및 구조적으로 Rh 및 Co 입자의 소결은 매우 미미한 것으로 판명되었다. 그러나, 이들 촉매에서 반응 후에 매우 많은 양의 탄소침적이 관찰되었고 이는 본 연구에서 제시된 촉매들의 주요 비활성화의 요인으로 평가된다.

감사

본 연구는 2013년도 서울시립대학교 교내학술연구비에 의하여 지원되었음.

References

1. Tanksale, A., Beltramini, J. N., and Lu, G. Q. M., "A Review of Catalytic Hydrogen Production Processes from Biomass," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **14**, 166-182 (2010).
2. Davda, R. R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Cortright, R. D., and Dumesic, J. A., "A Review of Catalytic Issues and Process Conditions for Renewable Hydrogen and Alkanes by Aqueous-phase Reforming of Oxygenated Hydrocarbons over Supported Metal Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **56**, 171-186 (2005).
3. Cortright, R. D., Davda, R. R., and Dumesic, J. A., "Hydrogen from Catalytic Reforming of Biomass-derived Hydrocarbons in Liquid Water," *Nature*, **418**, 964-967 (2002).
4. Fatsikostas, A. N., Kondarides, D. I., and Verykios, X. E., "Production of Hydrogen for Fuel Cells by Reforming of Biomass-derived Ethanol," *Catal. Today*, **75**, 145-155 (2002).
5. Katryniok, B., Paul, S., Bellière-Baca, V., Rey, P., and Dumeignil, F., "Glycerol Dehydration to Acrolein in the Context of New Uses of Glycerol," *Green Chem.*, **12**, 2079-2098(2010).
6. Kenkel, P., and Holcomb, R., "Feasibility of On-farm or Small Scale Oilseed Processing and Biodiesel" in: B. C. English, R. J. Menard, K. Jensen (Eds), *Integration of Agricultural and Energy Systems*, Global Bioenergy Partnership, Atlanta, Georgia (2008).
7. Vaidya, P. D., and Rodrigues, A. E., "Glycerol Reforming for Hydrogen Production: a Review," *Chem. Eng. Technol.*, **32**,

- 1463-1469 (2009).
8. Zhou, C. H. C., Beltramini, J. N., Fan, Y. X., and Lu, G. M., "Chemoselective Catalytic Conversion of Glycerol as a Biorenewable Source to Valuable Commodity Chemicals," *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 527-549 (2008).
 9. Iriondo, A., Barrio, V. L., Cambra, J. F., Arias, P. L., Güemez, M. B., Navarro, R. M., and Fierro, J. L. G., "Hydrogen Production from Glycerol over Nickel Catalysts Supported on Al₂O₃ Modified by Mg, Zr, Ce or La," *Topics in Catalysis*, **49**, 46-58 (2008).
 10. Pereira, E. B., Ramírez de la Piscina, P., and Homs, N., "Efficient Hydrogen Production from Ethanol and Glycerol by Vapour-phase Reforming Processes with New Cobalt-based Catalysts," *Bioresour. Technol.*, **102**, 3419-3423 (2011).
 11. Kunkes, E. L., Soares, R. R., Simonetti, D. A., and Dumesic, J. A., "An Integrated Catalytic Approach for the Production of Hydrogen by Glycerol Reforming Coupled with Water-gas Shift," *Appl. Catal. B: Environ.*, **90**, 693-698 (2009).
 12. Chiodo, V., Freni, S., Galvagno, A., Mondello, N., and Frusteri, F., "Catalytic Features of Rh and Ni Supported Catalysts in the Steam Reforming of Glycerol to Produce Hydrogen," *Appl. Catal., A Gen.*, **381**, 1-7 (2010).
 13. Hirai, T., Ikenaga, N. O., Miyake, T., and Suzuki, T., "Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin on Ruthenium Catalyst," *Energy & Fuels*, **19**, 1761-1762 (2005).
 14. Zhang, B., Tang, X., Li, Y., Xu, Y., and Shen, W., "Hydrogen Production from Steam Reforming of Ethanol and Glycerol over Ceria-supported Metal Catalysts," *Int. J. Hydro. Energy*, **32**, 2367-2373 (2007).
 15. Ganesh, "A Review on Magnesium Aluminate (MgAl₂O₄) Spinel: Synthesis, Processing and Applications," *Mater. Lett.*, **58**, 63-112 (2013).
 16. Guo, J., Lou, H., Zhao, H., Wang, X., and Zheng, X., "Novel Synthesis of High Surface Area MgAl₂O₄ Spinel as Catalyst Support," *Mater. Lett.*, **58**, 1920-1923 (2004).
 17. Ji, L., Tang, S., Zeng, H. C., Lin, J., and Tan, K. L., "CO₂ Reforming of Methane to Synthesis Gas over Sol-gel-made Co/γ-Al₂O₃ Catalysts from Organometallic Precursors," *Appl. Catal., A Gen.*, **207**, 247-251 (2001).
 18. Corthals, S., Van Nederkassel, J., Geboers, J., De Winne, H., Van Noyen, J., Moens, B., and Jacobs, P., "Influence of Composition of MgAl₂O₄ Supported NiCeO₂ZrO₂ Catalysts on Coke Formation and Catalyst Stability for Dry Reforming of Methane," *Catal. Today*, **138**, 28-32 (2008).
 19. Baek, S. C., Bae, J. W., Cheon, J. Y., Jun, K. W., and Lee, K. Y., "Combined Steam and Carbon Dioxide Reforming of Methane on Ni/MgAl₂O₄: Effect of CeO₂ Promoter to Catalytic Performance," *Catal. Lett.*, **141**, 224-234 (2011).
 20. Gracchinsky, C., Laborde, M., Amadeo, N., Le Valant, A., Bion, N., Epron, F., and Duprez, D., "Ethanol Steam Reforming over Rh (1%) MgAl₂O₄/ Al₂O₃: A Kinetic Study," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 12383-12389. (2010).
 21. Kim, J. E., and Lee, D. H., "Synthesis and Properties of Core-shell Metal-ceramic Microstructures and their Application as Heterogeneous," *Chem. Cat. Chem.*, **6**, 2642-2647 (2014).
 22. Khodakov, A. Y., Chu, W., and Fongarland, P., "Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-chain Hydrocarbons and Clean Fuels," *Chem. Rev.*, **107**, 1692-1744 (2007).
 23. Lee, H. C., Potapova, Y., and Lee, D., "A Core-shell Structured, Metal-ceramic Composite-supported Ru Catalyst for Methane Steam Reforming," *J. Power Sources*, **216**, 256-260 (2012).
 24. Kim, J., and Lee, D., "Glycerol Steam Reforming on Supported Ru-based Catalysts for Hydrogen Production for Fuel Cells," *Int. J. Hydro. Energy*, **38**, 11853-11862 (2013).