

알루미나에 담지된 Rh 함유 촉매의 *n*-옥탄 부분산화반응

이신화*, 서영웅*[†], 서동진*, 박태진*, 이관영**

*한국과학기술연구원 청정에너지연구센터, **고려대학교 화공생명공학과

Partial Oxidation of *n*-Octane over Rh-Containing Alumina-Supported Catalysts

Shin-Hwa Lee*, Young-Woong Suh*[†], Dong Jin Suh*, Tae-Jin Park*, Kwan Young Lee**

*Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
39-1 Hawolgok-dong Seongbuk-gu Seoul 136-791, Korea

**Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University,
5-1 Anam-dong Seongbuk-gu Seoul 136-701, Korea

ABSTRACT

This study has been focused on the partial oxidation(POX) of *n*-octane over Rh-containing catalysts supported on alumina. The catalysts for this reaction were prepared by incipient wetness(IW) and co-gel(CG) methods, followed by the calcination at 900°C or 1,200°C. When applied to the POX of *n*-octane carried out at 600°C with C/O=3 and GHSV=3,450/h, the catalyst prepared by the CG method and calcined at 1,200°C showed the best activity, yielding 42% syngas(H₂+CO) with the H₂/CO ratio of 2~2.4. To enhance the activity and stability of catalysts, bimetallic catalysts were synthesized by the CG method. As a result, the performance of Rh-Ni/Al₂O₃ catalyst was superior to that of Rh/Al₂O₃ catalyst in terms of the catalyst stability, due to the retarding effect on the Rh-to-Rh₂O₃ transition by the addition of Ni. This result was confirmed by XRD, TEM, and TPR characterizations.

KEY WORDS : partial oxidation(부분산화), *n*-Octane(*n*-옥탄), syngas(합성가스), aerogel(에어로젤), Noble metal(귀금속), co-gel(동시젤화)

1. 서 론

디젤엔진을 탑재한 차량은 소음이 크며 유해배

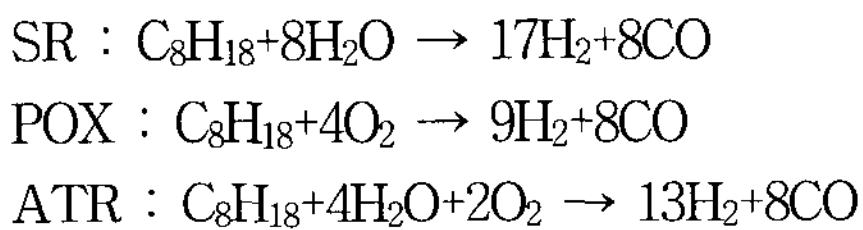
기가스가 다량으로 배출된다는 단점을 가지고 있으나, 압축비가 높아 연비가 뛰어나며 저속 토크가 큰 장점을 가지고 있다. 이에 디젤보다는 가솔린을 연료로 하는 엔진을 국내에서 주로 개발하는 반면에 유럽에서는 디젤엔진에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[†]Corresponding author : ywsuh@kist.re.kr

이와 같은 디젤엔진을 사용하기 위해서는 유해한 배출가스를 줄여야 하는 어려움을 가지고 있다. 이를 해결하기 위한 방안으로는 연소 시에 유해한 가스를 줄이는 청정 연소 기술이 전처리 기술의 대표적인 방법이며, 후처리 기술로는 촉매를 사용하여 NO_x를 환원시키는 기술이 대표적이다. 한편 배출가스를 효율적으로 처리하는 새로운 방안으로 디젤 개질기를 탑재하여 개질된 연료를 사용하는 기술의 연구가 최근 국내외에서 활발히 진행되고 있다. 지금까지 개질기술로는 플라즈마, 촉매, 화염들을 이용하는 다양한 기술이 연구되었으나 개질기의 비용 및 소형화의 측면에서 고효율의 개질 촉매를 사용하는 개질 기술이 바람직하다.

이와 같이 촉매를 이용하여 디젤 연료를 고효율로 개질하는 방법으로 수증기 개질(steam reforming; 이하 SR), 부분 산화(partial oxidation; 이하 POX), 자열 개질(autothermal reforming; 이하 ATR) 반응들이 연구되고 있으며, 이 반응들에 의하여 디젤 연료를 구성하는 다양한 탄화수화물은 주로 H₂ 및 CO로 전환된다.

디젤 구성성분의 하나인 n-옥탄을 반응물로 사용하였을 때 상기 개질반응들의 반응식은 다음과 같다.



SR 반응은 많은 양의 수소를 생산할 수 있지만 물을 사용한다는 점에서 대형 공장에서 주로 사용된다. ATR 반응은 POX 반응과 SR 반응을 모두 가지는 반응으로서 효율이 높은 편이다. 이 중에서 POX 반응은 연료와 산소만을 원료로 하는 반응으로서 매우 단순하여 수송용 차량에 탑재하기에 적절한 반응이다¹⁻⁴⁾.

Fig. 1에 n-옥탄의 POX 반응 메커니즘을 개략적으로 나타내었다. 먼저 n-옥탄은 기상에서 열적 분해되어 올레핀 계열의 물질(에틸렌, 프로필렌 등)을 생성하는 동시에 촉매 표면에서 O₂와 반응

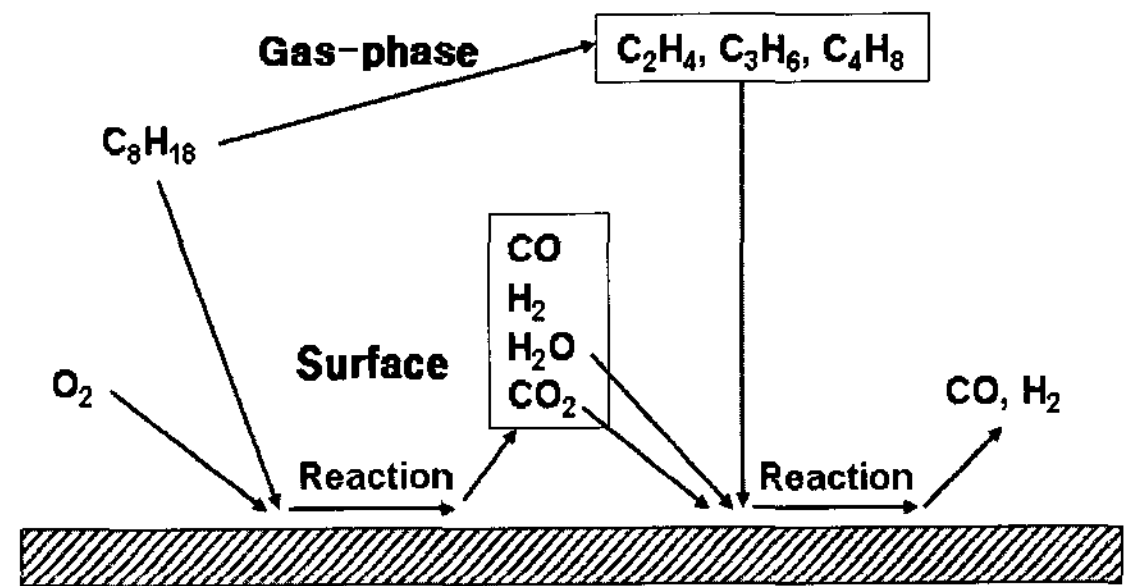


Fig. 1 Proposed overall mechanism for POX of n-octane³⁾

하여 CO, H₂, H₂O, CO₂ 등을 생성한다. 이 생성물들 중 H₂O과 CO₂가 올레핀 계열의 물질과 촉매 표면에서 다시 반응하여 CO와 H₂를 생성시킨다³⁾.

POX 반응에 주로 사용되는 촉매로는 Rh, Pt, Ru 등의 귀금속이 Al₂O₃에 담지되어 사용되는데, 주로 벌집형태의 단일체로 사용되고 있다. 그리고 촉매의 제조방법으로는 초기 함침법(incipient wetness method; 이하 IW)을 주로 사용하였다.

그러나 디젤 개질반응에 우수한 활성을 가지는 촉매를 개발하기 위해서는 촉매 활성성분인 귀금속의 분산도를 향상시켜 궁극적으로 활성을 증가시킬 수 있는 제조 방법이 필요하다. 본 연구에서는 고비표면적과 나노다공성 구조를 가지며 활성 금속을 균일하게 분산시킬 수 있는 장점을 가지는 에어로젤(aerogel) 형태의 촉매를 사용하여 n-옥탄의 POX 반응에 있어서 H₂와 CO의 생성을 최대화하고자 하였다. 또한 900℃ 및 1,200℃에서 소성된 촉매들이 n-옥탄의 POX 반응에 미치는 영향을 알아보았다. 한편 본 연구의 예비실험을 통하여 다양한 귀금속들 중 Rh과 Rh-Ni을 첨가하여 제조한 에어로젤 촉매가 가장 우수한 활성을 보여 장시간 반응을 통한 이들 촉매들의 내구성을 비교하였으며 여러 가지 특성분석을 통하여 원인을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험 장치

본 연구에서는 디젤 대신에 n-옥탄을 반응물로

사용하여 POX 반응을 수행하였다. *n*-옥탄은 HPLC 펌프를 이용하여 주입하였으며, 질소와 산소를 4:1의 부피 비율로 질량 유량 조절기를 통하여 일정하게 공급하였다. 그리고 *n*-옥탄의 끓는점 (126°C)을 고려하여 기상으로 지나가는 SUS 관의 온도를 약 200°C로 설정하였다. 반응기(부피: 4 cm³)는 석영 재질로 제작하였다.

먼저 촉매가 반응기 내부에서 빠져나가지 않도록 반응기 내부에 quartz wool을 충전하고 분말 형태의 촉매(0.1 g)를 넣어준다. 이후 반응물의 총 유량을 분당 230 ml(*n*-C₈H₁₈ 30 ml/min, O₂ 40 ml/min, N₂ 160 ml/min)로 흘려주며 600°C에서 POX 반응을 수행하였다. 이때 C/O 비는 3으로 고정하였다.

반응 생성물들은 FID 및 TCD 검출기가 장착된 on-line GC(gas chromatography)를 통하여 분석하였다. 이때 FID 검출기로는 탄화수소 생성물들을 분석하였으며, TCD 검출기로는 H₂, CO, CO₂, CH₄ 등을 분석하였다.

2.2 촉매 제조

촉매는 IW법 및 co-gel(이하 CG)법으로 제조하였다. IW법의 경우 활성금속 전구체를 에탄올에 녹인 다음 소량을 상용 알루미늄(γ -Al₂O₃, Johnson Matthey)에 분무하여 저어가며 제조한다. 제조 후 110°C로 설정된 오븐에 넣어 건조한다. CG법은 일반적으로 활성금속 전구체와 알루미늄 전구체를 동시에 젤화시켜 금속 담지 알루미늄 에어로젤 촉매를 제조한다. 먼저 AlCl₃·6H₂O를 알루미늄 전구체로 이용하여 HNO₃와 H₂O를 이용하여 슬 상태로 만들어준다. 이때 금속 전구체(Rh:

RhCl₃·3H₂O, Ni: Ni(NO₃)₂·6H₂O)를 넣어 녹여 주며 슬 상태에서 금속 전구체들을 균일하게 분산시킨다. 이때의 금속 함량은 1 wt%로 하였다. 마지막으로 C₃H₆O(propylene oxide)를 넣어 중합 반응을 일으켜 젤화가 진행된다. 이후에는 약 3일 정도 상온에서 숙성 과정을 거친다.

숙성된 젤은 초임계 건조 공정을 거치면서 구조의 변화 없이 용매만 제거되며 최종적으로 에어로젤 촉매가 준비된다. 먼저 숙성시킨 습윤젤을 건조 장치에 넣고 HPLC 펌프를 이용하여 이산화탄소를 주입하면서 초임계 상태로 만들어준다. 초임계 상태의 이산화탄소는 습윤젤을 통과하면서 용매를 치환하고 빠져나오면서 제거된다. 이 때 반응기 유입구에 back pressure regulator를 설치하여 설정 압력을 초과할 경우 자동 감압이 되도록 하여 압력을 일정하게 유지하였다. 설정한 온도와 압력은 60°C 및 ~3,200 psi이며, 약 5시간 정도 일정하게 이 상태를 유지하였다.

IW법 및 CG법에 의하여 제조한 촉매는 건조 후, 분쇄하여 석영용기에 담아 전기로에서 열처리한다. 열처리 조건은 비활성기체인 헬륨을 흘려주면서 900°C 또는 1,200°C까지 분당 1°C로 승온하여 1시간 동안 유지하였다. 상온까지 냉각된 촉매는 분위기를 5% H₂/Ar으로 바꾸어 환원을 시작한다. 먼저 분당 1°C로 800°C까지 승온하고 1시간 동안 유지한 후 상온까지 냉각시킨다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매의 제조 방법에 따른 영향

IW법 및 CG법으로 제조한 Rh/Al₂O₃ 촉매들을 *n*-옥탄의 POX 반응에 적용하여 얻은 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 900°C 및 1,200°C에서 소성한 경우 모두 CG법으로 제조한 촉매가 활성이 우수하였다. 합성가스(syngas, H₂+CO) 측면에서 관찰해 볼 때, CG법으로 제조한 촉매는 34%(900°C 소성)와 42%(1,200°C 소성)의 수율을 보였다. 특히, IW법에 의하여 제조한 촉매는 H₂/CO 비가 0.9~1인 반면에 CG법에 의하여 제조한 촉매는 2~2.4이었

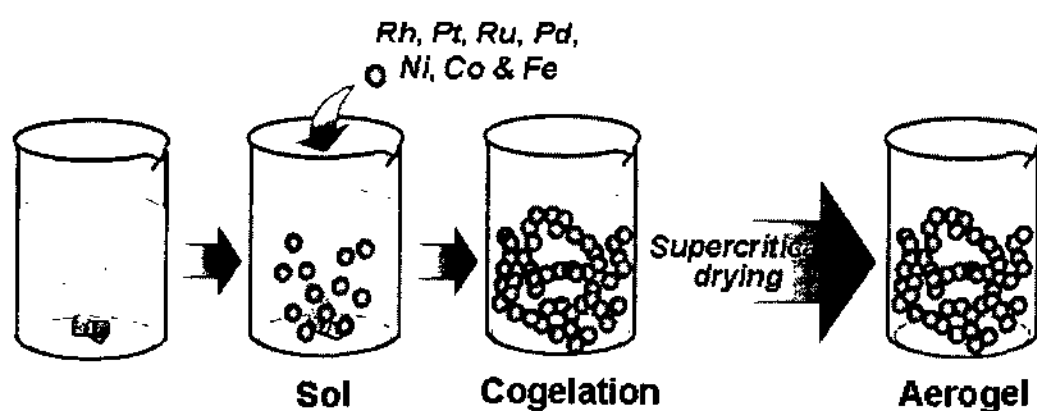


Fig. 2 Schematic representation of co-gel process

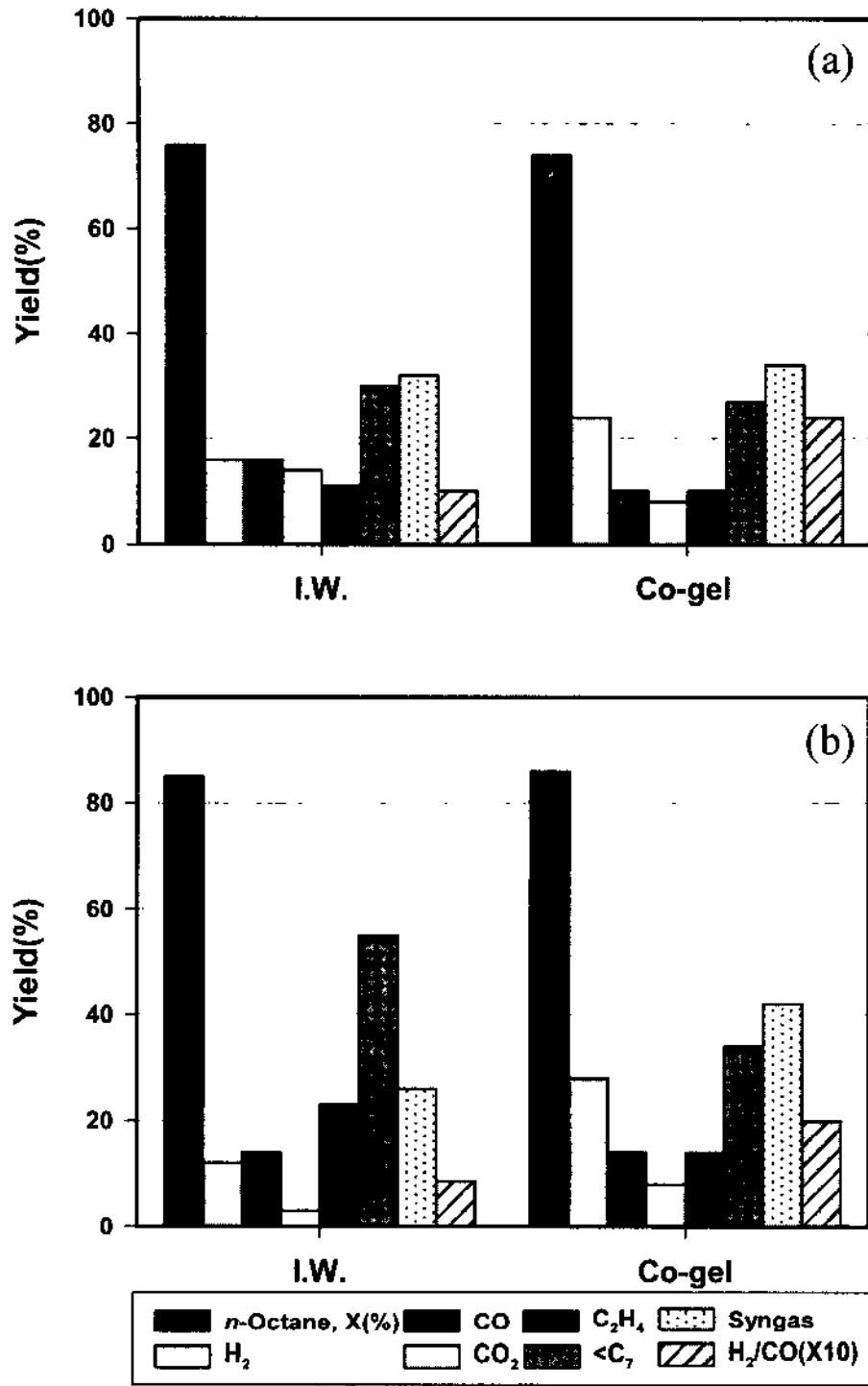


Fig. 3 Effect of the catalyst preparation methods, IW and CG. Calcination temperature: (a) 900°C and (b) 1,200°C

다. n-옥탄의 전환율과 합성가스 수율 및 비를 고려하여 볼 때 CG법으로 제조하고 1,200°C에서 소성한 촉매가 가장 우수하다고 보인다.

상기 결과로부터 촉매 제조방법의 차이가 n-옥탄의 POX 반응에서 상이한 결과를 가져오는 것으로 판단된다. 이에 촉매 제조방법 및 소성온도를 달리하여 제조된 Rh/Al₂O₃ 촉매들의 특성을 고찰하기 위하여 BET 및 XRD(X-ray Diffraction), TEM(Transmission Electron Microscopy) 분석 등을 수행하였다. Fig. 4의 질소 흡·탈착을 이용한 BET 분석 결과에서 소성온도에 관계없이 CG법으로 제조한 촉매가 IW법보다 제조한 촉매보다 기공이 더 발달되어 있는 것으로 보이며, 기공크기 역시 크다는 것을 알 수 있었다.

다음으로 XRD 및 TEM 분석을 수행하여 각각 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 것처럼,

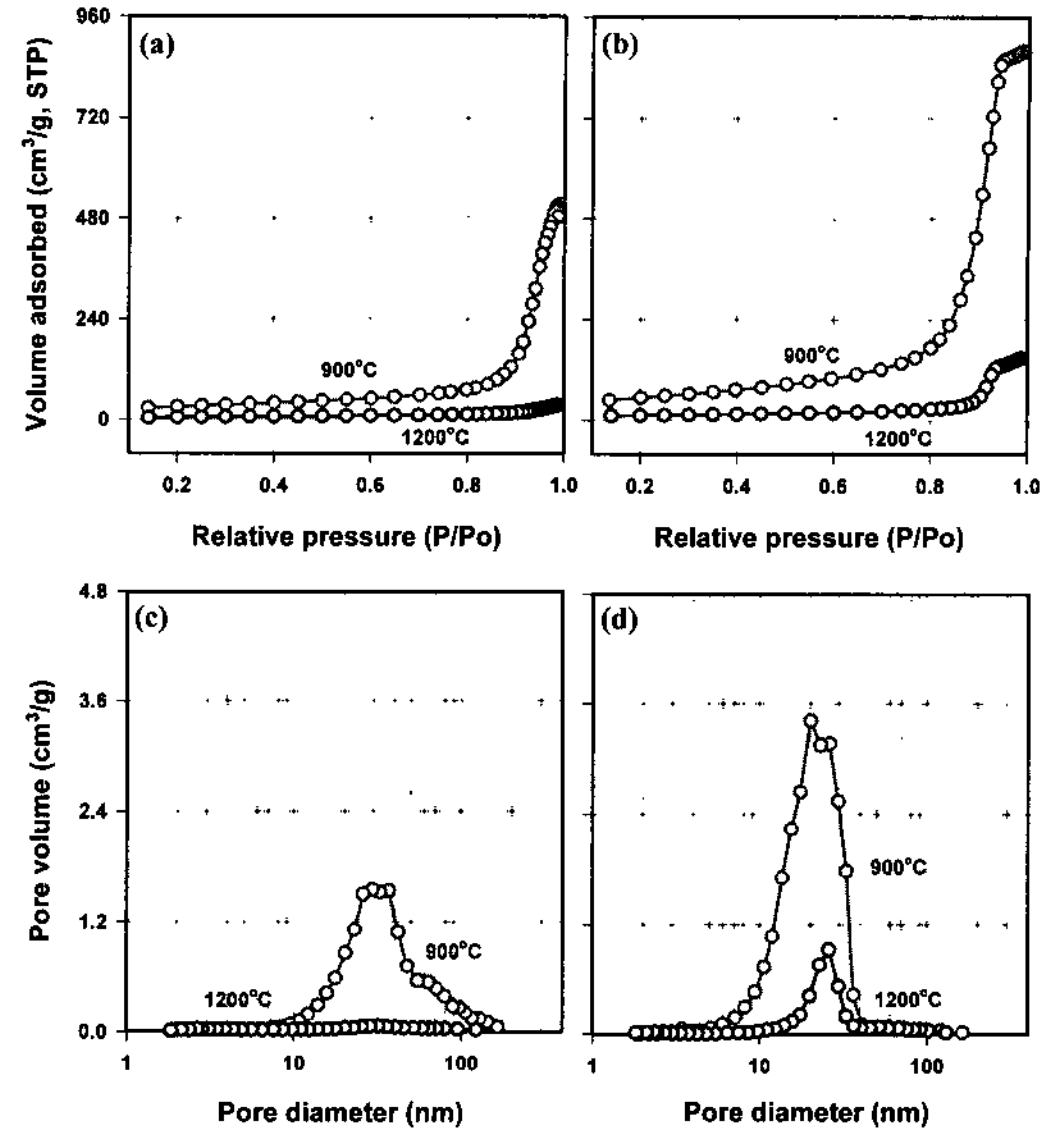


Fig. 4 N₂ desorption isotherms and corresponding pore size distributions of 1 wt% Rh/Al₂O₃ catalysts prepared by (a, c) IW and (b, d) CG methods

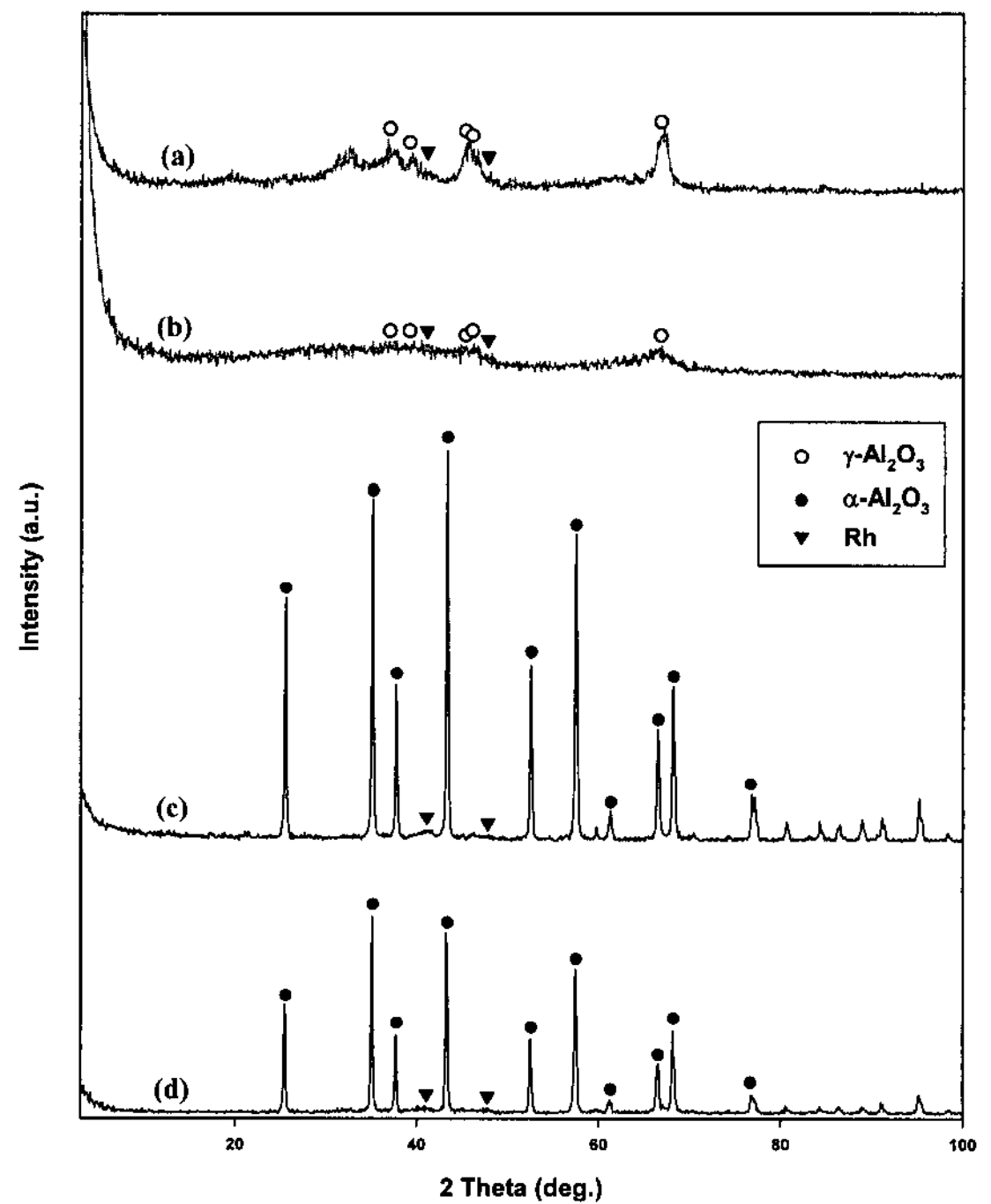


Fig. 5 XRD patterns of Rh/Al₂O₃ catalysts prepared by IW(a, c) and CG (b, d) methods. Calcination temperature: (a, b) 900°C and (c, d) 1,200°C

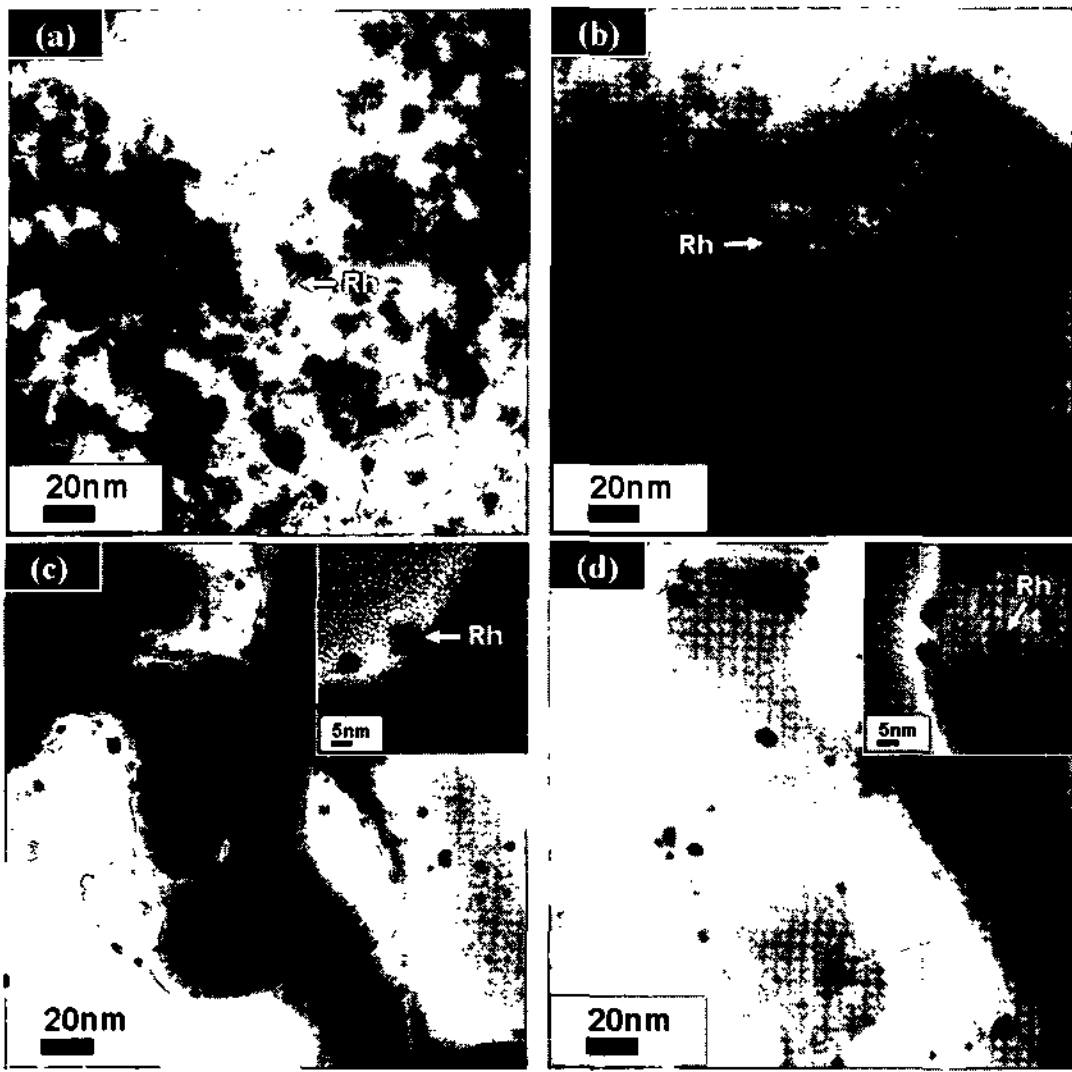


Fig. 6 TEM images of Rh/Al₂O₃ catalysts prepared by IW(a, c) and CG (b, d) methods. Calcination temperature : (a, b) 900°C and (c, d) 1,200°C

촉매 제조방법에 관계없이 900°C에서 소성한 촉매는 γ -Al₂O₃ 형태를, 1,200°C에서는 α -Al₂O₃ 형태를 보였다. 이는 Al₂O₃가 온도에 따라 상변화를 일으킨다는 특성에 기인한다. 또한 모든 XRD 패턴에서 Rh의 특성 피크가 잘 관찰되지 않으므로 Rh 입자가 담체에 잘 분산되어 있는 것으로 판단된다.

이와 같은 판단은 TEM 분석을 통하여 확인할 수 있었다. Fig. 6에서 도시한 모든 TEM 사진에서 Rh 입자는 약 5 nm 정도의 크기로 골고루 분산되어 있다. 그러나 900°C에서 소성한 촉매들은 활성을 보이는 Rh 입자들이 Al₂O₃의 벌크 내에 존재하는 반면에 1,200°C에서 소성한 촉매는 Al₂O₃의 상이 α 형태로 변하면서 Rh 입자들이 담체의 표면으로 빠져나와 존재하는 것을 볼 수 있었다. 이 분석결과로부터 900°C에서 소성한 촉매들은 Rh 입자들이 Al₂O₃의 벌크 내에 갇혀 활성이 저하되지만⁵⁾, 1,200°C에서 소성한 촉매는 Rh 입자들이 Al₂O₃ 담체의 표면에 존재하여 우수한 활성을 보이는 것으로 해석된다.

3.2 Rh/Al₂O₃ vs. Rh-Ni/Al₂O₃

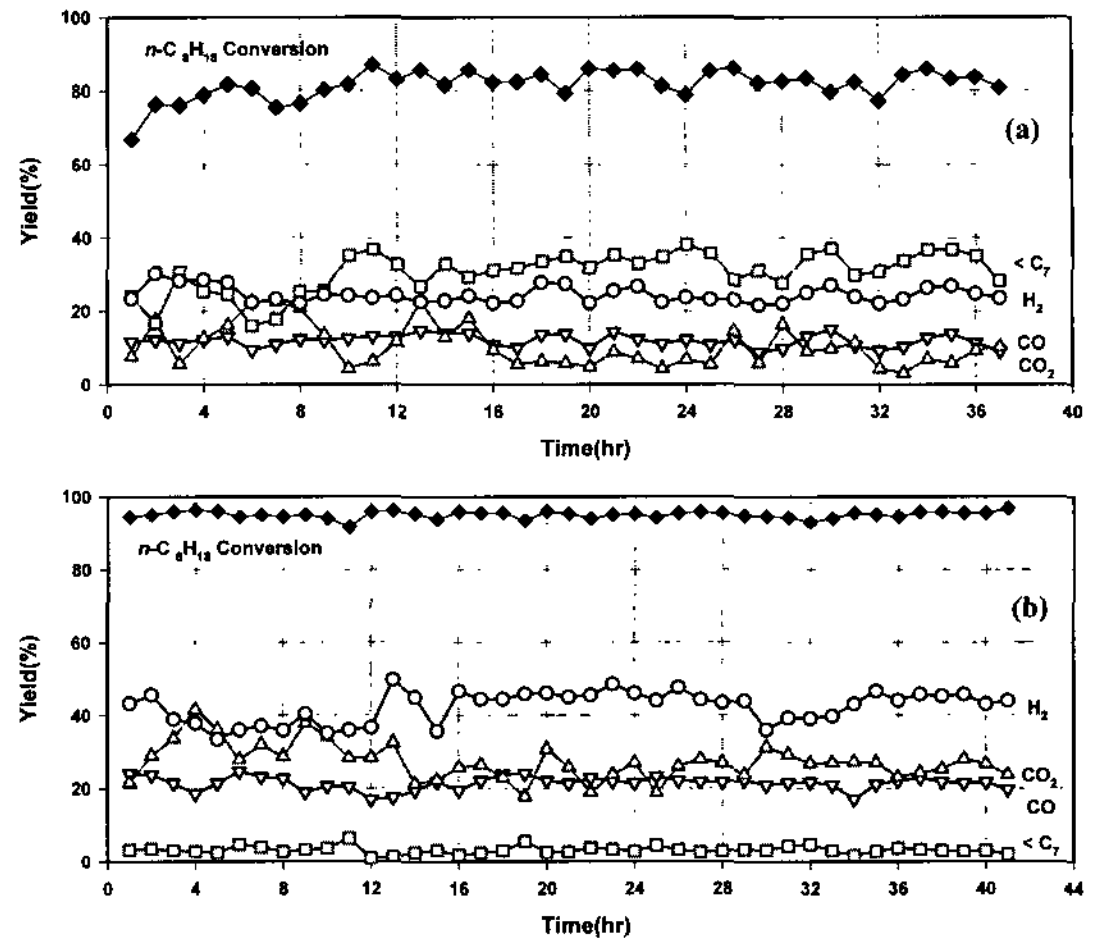


Fig. 7 *n*-Octane conversion (filled symbol) and product yields (open symbol) obtained by Rh/Al₂O₃ catalyst at the C/O atomic ratio of (a) 3 and (b) 1

CG법으로 제조하여 1,200°C에서 소성한 Rh/Al₂O₃ 촉매보다 우수한 촉매를 선정하기 위하여, Rh 전구체와 알루미늄 전구체의 혼합 시 다양한 금속염을 1 wt% 첨가하여 Rh 함유 이원금속 촉매를 제조하고 *n*-옥탄의 POX 반응에 적용하였다. 그 결과 Rh-Ni /Al₂O₃ 촉매가 가장 우수하다

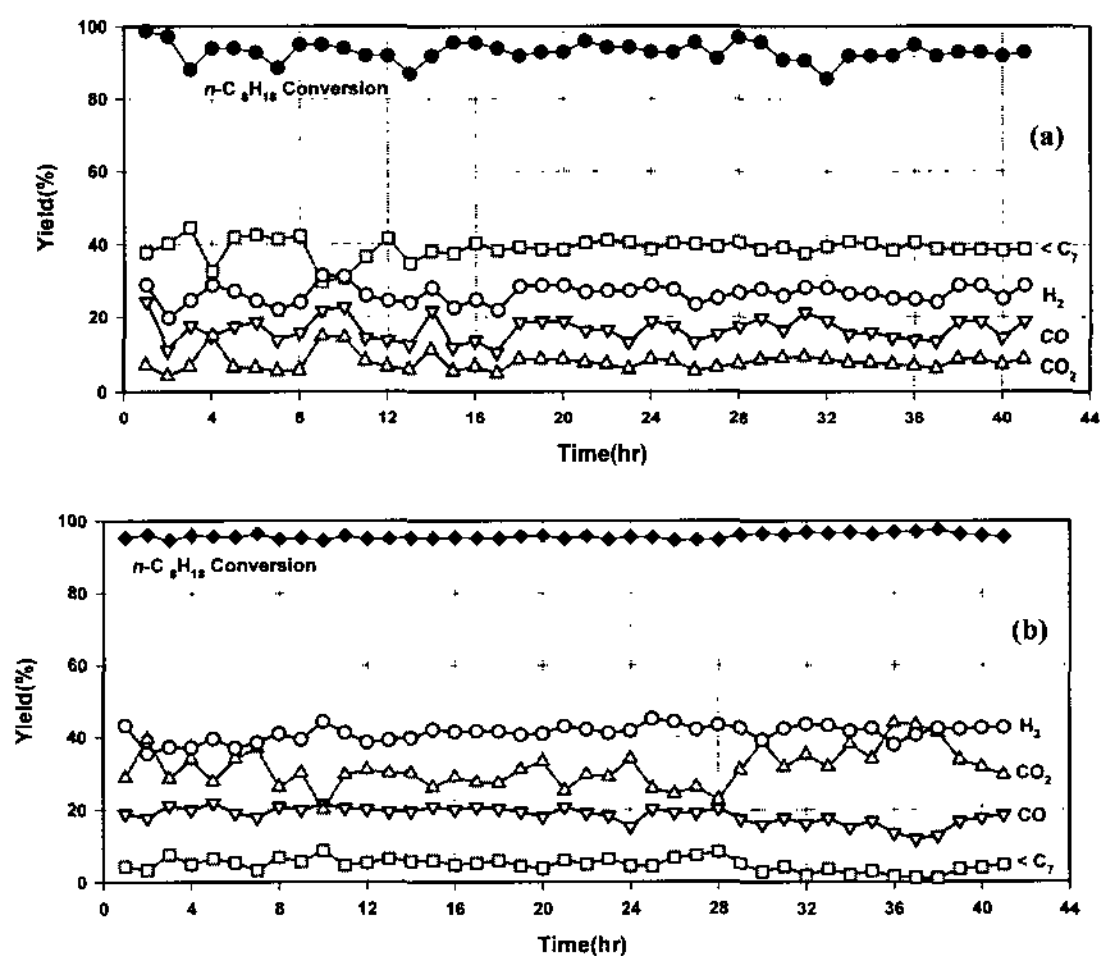


Fig. 8 *n*-Octane conversion (filled symbol) and product yields (open symbol) obtained by Rh-Ni/Al₂O₃ catalyst at the C/O atomic ratio of (a) 3 and (b) 1

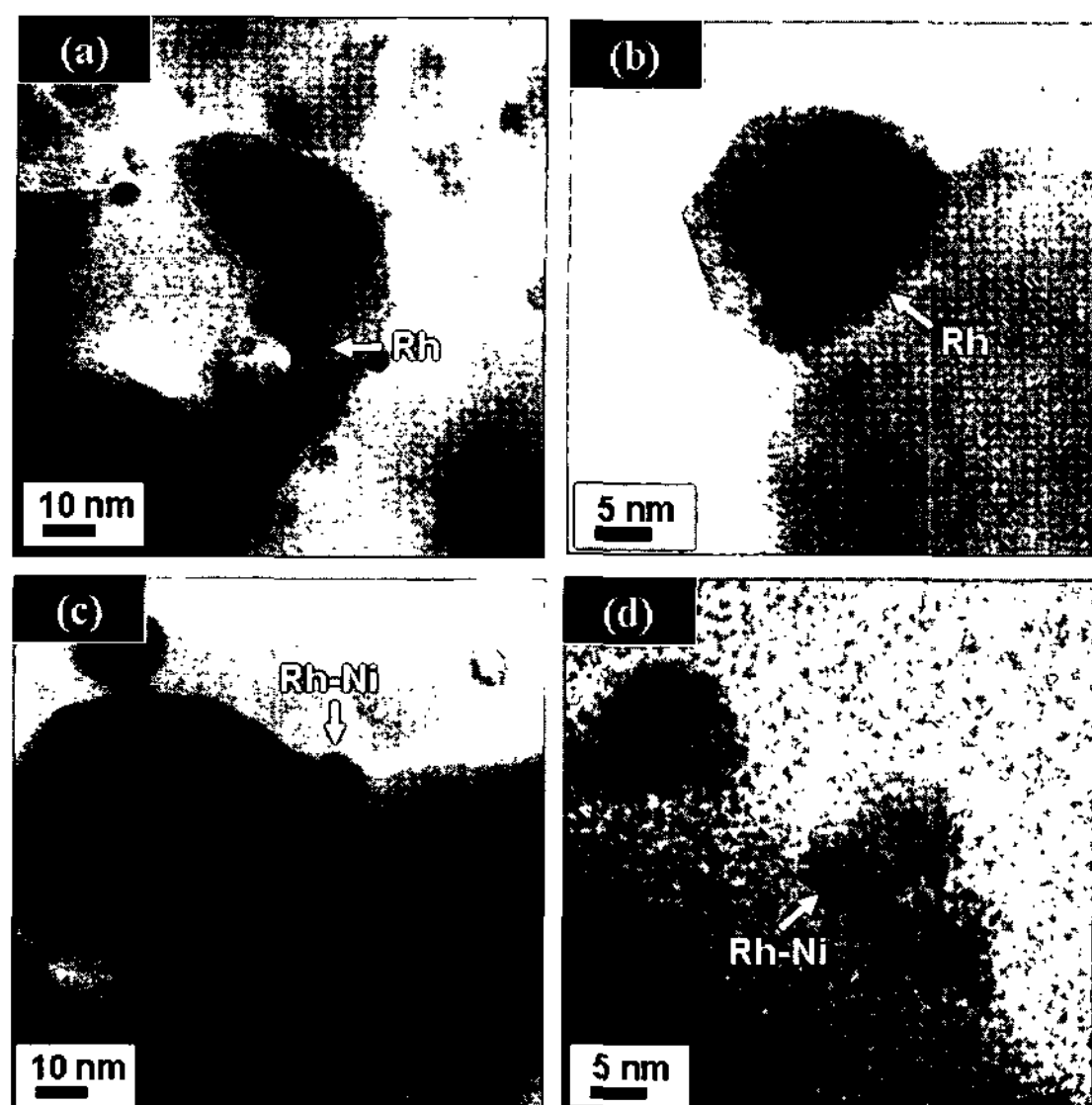


Fig. 9 TEM images of (a) fresh and (b) used Rh/Al₂O₃ catalysts, and (c) fresh and (d) used Rh-Ni/Al₂O₃ catalysts

는 예비결과를 얻었다. 이에 Rh/Al₂O₃ 및 Rh-Ni/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 장시간 반응을 수행하여 촉매 활성을 비교하였다. 이때 C/O 비를 기존의 3 외에도 1로 맞추어, 즉 n-옥탄과 산소를 1:1 몰 비로 하여 n-옥탄의 전환율을 상승시키고자 하였다.

Rh/Al₂O₃ 및 Rh-Ni/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 얻은 반응결과를 각각 Fig. 7과 8에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 것처럼 Rh/Al₂O₃ 단일금속 촉매를 사용한 경우, 시간이 지남에 따라 코킹으로 인해 온도와 압력이 상승하여 불안정한 결과를 보였다. 그러나 Fig. 8에서 나타낸 결과를 보면 Rh-Ni/Al₂O₃ 이원금속 촉매는 코킹으로 인한 온도와 압력의 상승은 전혀 관찰되지 않았으며, 생성물들의 수율이 반응 초기에 다소 불안정하다가 시간이 지남에 따라 안정한 반응 형태를 보였다.

상기 반응결과를 이해하기 위하여 반응 후에 얻은 촉매를 분석하여 반응 전의 촉매와 비교하였다. Fig. 9 (a)와 9 (b)의 TEM 사진을 보면 Rh/Al₂O₃ 촉매의 Rh 입자가 약 5 nm에서 n-옥탄의 POX 반응 후 약 10 nm 이상으로 입자가 성장함을 관찰하였다. 그러나 Rh-Ni/Al₂O₃ 촉매는 반응 후 약간

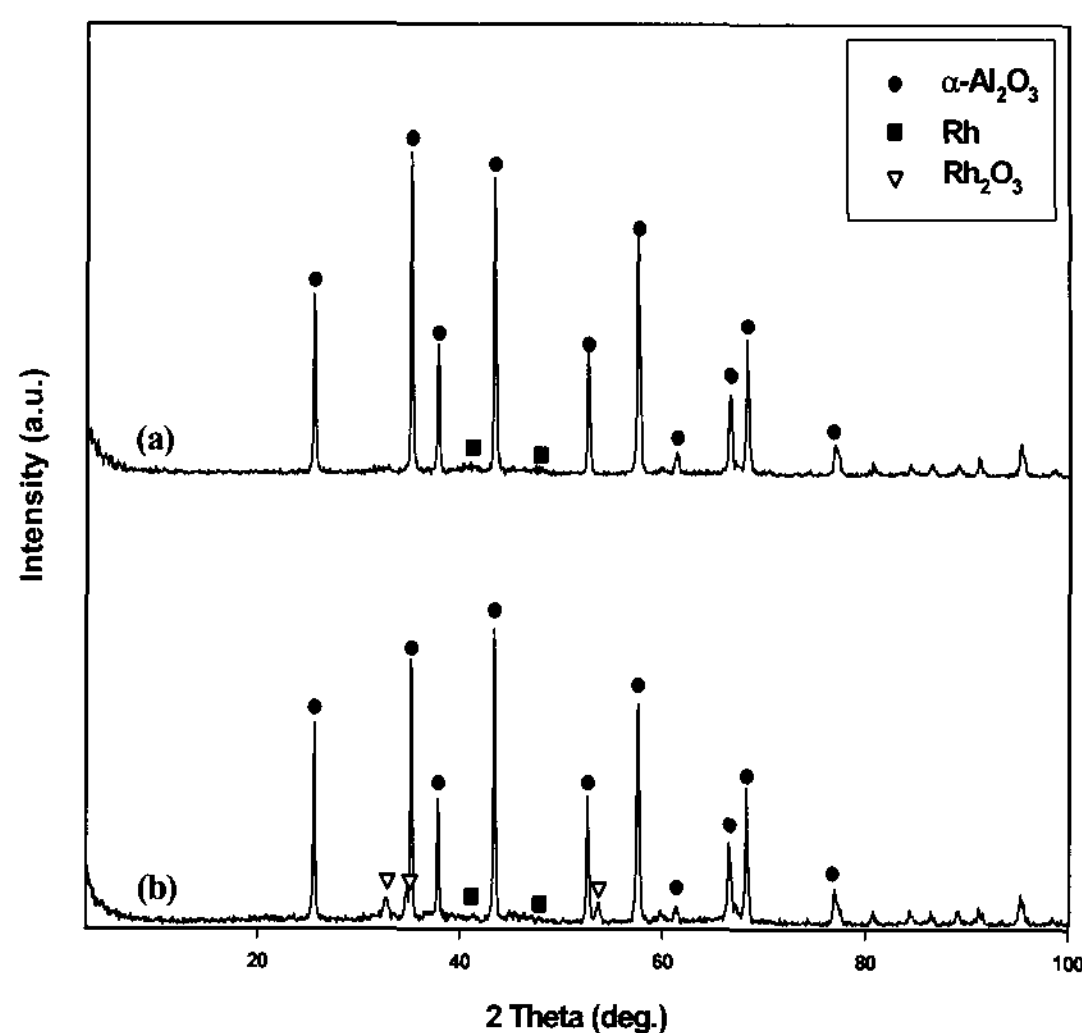


Fig. 10 XRD patterns of (a) fresh and (b) used Rh/Al₂O₃ catalysts

의 sintering 현상이 관찰되나 반응 전과 반응 후에 입자 크기(~10 nm)는 큰 변동이 없었다. 이러한 관찰로부터 Ni의 첨가에 의하여 Rh 입자가 안정화되어 Rh-Ni/Al₂O₃ 이원금속 촉매가 Rh/Al₂O₃ 단일금속 촉매보다 우수하면서도 안정한 활성을 보이는 것으로 판단된다.

n-옥탄의 POX 반응 전·후의 Rh/Al₂O₃ 촉매를 XRD 분석으로 비교하였다. Fig. 10에서 보는 것처럼 반응 전의 촉매는 α-Al₂O₃에 해당하는 피크만 주로 관찰되지만 반응 후의 촉매에서는 Rh₂O₃의 특성 피크가 추가적으로 관찰되었으며, 이는 Weng 등⁵⁾의 보고와 유사하다. 그러나 Fig. 11에 보는 것처럼 Rh-Ni/Al₂O₃ 이원금속 촉매의 XRD 패턴은 반응 전·후에 큰 차이가 없었다. 단, 반응 후 촉매에서 Ni 금속의 특성 피크가 작게 관찰되므로, TEM 분석결과와 마찬가지로 약간의 sintering 현상이 일어나는 것을 재차 확인할 수 있었다.

한편 Rh/Al₂O₃ 및 Rh-Ni/Al₂O₃ 촉매의 n-옥탄의 POX 반응 전·후 변화를 확인하기 위하여 TPR(Temperature-Programmed Reduction) 분석을 수행하였다. 그 결과 Fig. 12 (a)에서 보는 것처럼 반응 후의 Rh/Al₂O₃ 촉매는 300°C 이하에서 두

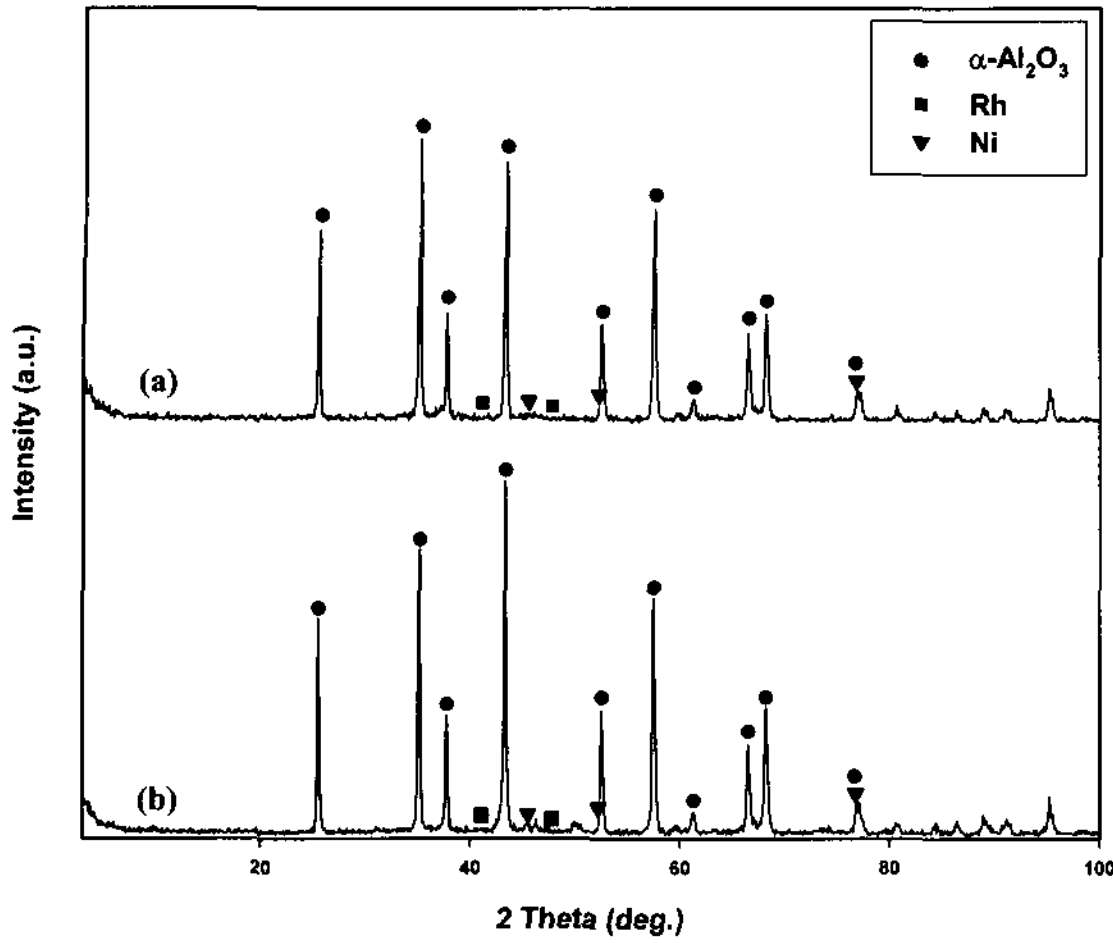


Fig. 11 XRD patterns of (a) fresh and (b) used Rh-Ni /Al₂O₃ catalysts

개의 피크가 관찰되었다. 이들은 Rh₂O₃의 특성 피크로서⁵⁾, 다공성 구조를 가지는 에어로젤 촉매의 경우 촉매의 표면에 존재하는 Rh 입자가 쉽게 환원되어 저온부 피크를 나타내며 다음에 기공 내부에 존재하는 Rh 입자의 환원이 일어난다. 그러므로 Rh/Al₂O₃ 단일금속 촉매의 경우 고온에서 진행되는 POX 반응에 의하여 Rh이 산화되어 촉매 활성이 감소하는 결과를 보이는 것이다⁵⁾.

Fig. 12 (b)에 보인 Rh-Ni/Al₂O₃ 이원금속 촉매의 TPR 결과를 분석해보면, 반응 후 촉매의 경우 Rh₂O₃와 NiO에 해당하는 특성 피크가 보이나^{6,7)}, Rh/Al₂O₃ 단일금속 촉매보다 훨씬 작게 관찰되었다. 이는 Ni을 첨가함으로써 Rh의 산화 속도를 늦추는 것으로 해석된다. 이에 Rh-Ni/Al₂O₃ 이원금속 촉매의 활성 저하가 지연되어 오랫동안 활성을 안정적으로 유지할 수 있게 도와준다.

4. 결 론

본 연구에서는 *n*-옥탄의 POX 반응활성에 미치는 촉매 인자들을 고찰하고, 활성이 우수한 촉매의 제조에 주력하였다. 촉매의 제조방법 중 CG법으로 제조하여 1,200°C에서 소성한 촉매가 활성이 가장 우수하였다. 이는 나노다공성 물질인 에어로젤

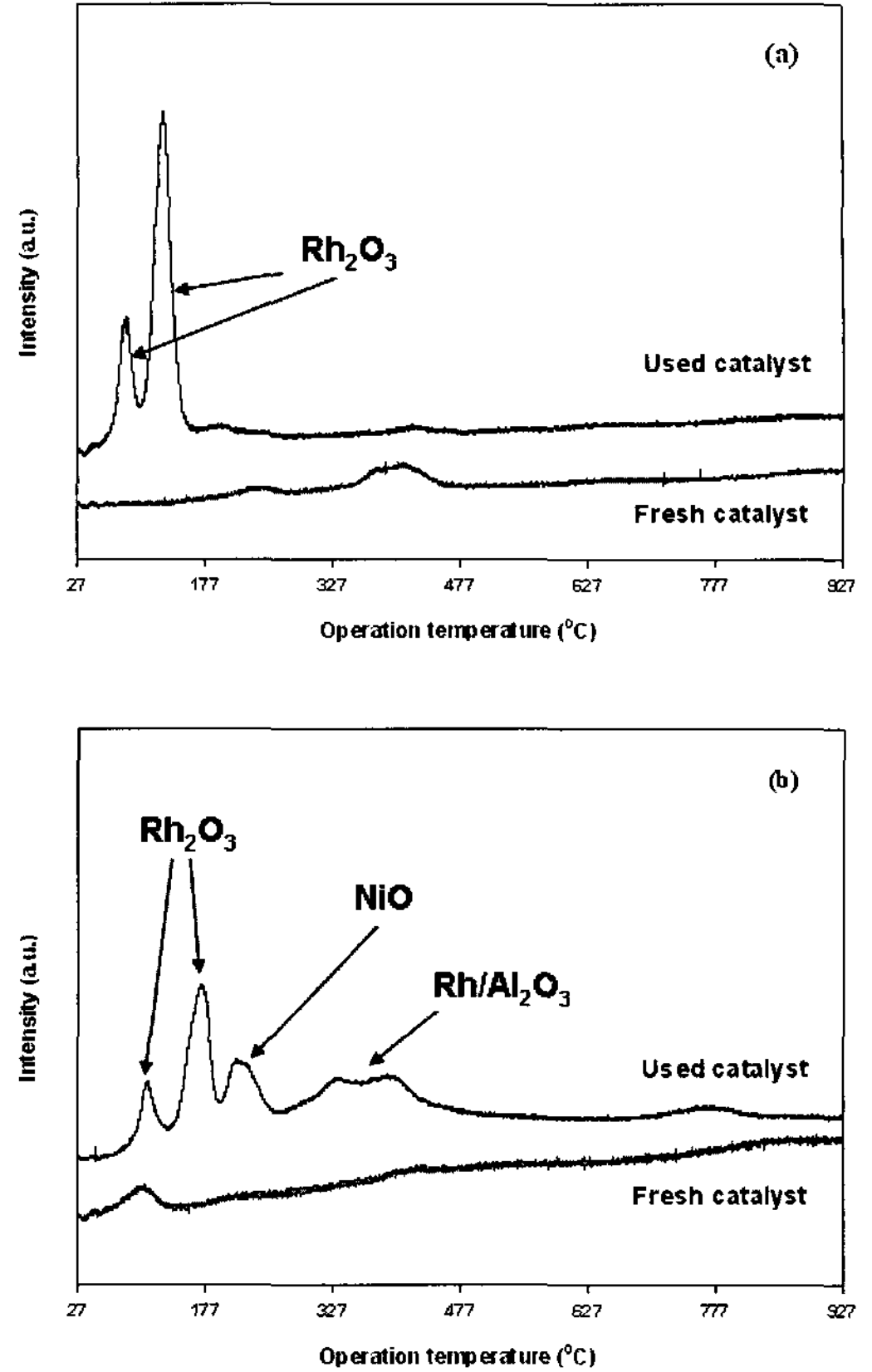


Fig. 12 TPR profiles of fresh catalyst and used catalyst of (a) Rh/Al₂O₃ and (b) Rh-Ni/Al₂O₃

형태의 촉매에서 Rh 입자가 균일하게 분산되었기 때문이다. 한편 900°C에서 소성한 촉매는 Rh 입자가 담체의 벌크 내에 갇혀 있는 반면에 1200°C에서 소성한 촉매는 Rh 입자들이 담체의 표면에 존재하여 보다 우수한 활성을 보였다.

또한 Rh/Al₂O₃ 단일금속 촉매와 Rh-Ni/ Al₂O₃ 이원금속 촉매를 이용하여 장시간 반응을 수행한 결과, 이원금속 촉매가 보다 나은 활성을 보였다. 이는 단일금속 촉매의 경우 *n*-옥탄의 POX 반응 중 Rh이 Rh₂O₃로 변하여 촉매 활성이 시간에 따라 저하되는 반면에 Rh에 Ni을 첨가한 이원금속 촉매는 Ni에 의하여 Rh이 Rh₂O₃로 산화되는 속도를 감소시켜 촉매의 활성을 오랫동안 유지할 수 있었다. 결론적으로 *n*-옥탄으로부터 합성가스를 생성하는 POX 반응에 가장 우수한 활성 및 내구

성을 보이는 촉매를 개발할 수 있었다.

후 기

본 연구는 교육인적자원부가 지원하는 BK21 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) N. J. Degenstein, R. Subramanian and L. D. Schmidt, "Partial Oxidation of *n*-Hexa-decane at Short Contact Times: Catalyst and Washcoat Loading Catalyst Morphology", *Appl. Catal. A*, Vol. 305, 2006, pp. 146-159.
- 2) J. J. Krummenacher, K. N. West and L. D. Schmidt, "Catalytic Partial Oxidation of Higher Hydrocarbons at Millisecond Contact Times: Decane, Hexadecane, and Diesel Fuel", *J. Catal.*, Vol. 215, 2003, pp. 332-343.
- 3) G. J. Panuccio and L. D. Schmidt, "Species and Temperature Profiles in a Differential Sphere Bed Reactor for the Catalytic Partial Oxidation of *n*-Octane", *Appl. Catal. A*, Vol. 332, 2007, pp. 171-182.
- 4) I. Kang and J. Bae, "Autothermal Reforming Study of Diesel for Fuel Cell Application", *J. Power Sources*, Vol. 159, 2006, pp. 1283-1290.
- 5) W. Z. Weng, X. Q. Pei, J. M. Li, C. R. Lue, Y. Liu, H. Q. Lin, C. J. Huang and H. L. Wan, "Effect of Calcination Temperatures on the Catalytic Performance of Rh/Al₂O₃ for Methane Partial Oxidation to Synthesis Gas", *Catal. Today*, Vol. 117, 2006, pp. 53-61.
- 6) C. Li and Y. W. Chen, "Temperature-Programmed-Reduction Studies of Nickel Oxide/Alumina Catalysts: Effect of the Preparation Method", *Thermochimica Acta*, Vol. 256, 1995, pp. 457-465.
- 7) C. W. Hu, J. Yao, H. Q. Yang, Y. Chen and A. M. Tian, "On the Inhomogeneity of Low Nickel Loading Methanation Catalyst", *J. Catal.*, Vol. 166, 1997, pp. 1-7.