

수소 혼합물에서 Base Metal 촉매를 이용한 일산화탄소의
 선택적 산화반응에 대한 연구
 Base-metal catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen
 mixtures.

김동현, 임미숙, 오원석
 경북대학교 화학공학과

1. 서론

화석 에너지의 고갈과 화석 에너지의 사용에 의한 환경오염에 따른 대체 에너지 개발의 일환으로 자동차용 연료 전지의 개발이 이루어지고 있다. 연료전지에 이용되는 수소는 저장과 이동에 따른 어려운 제반문제 때문에 연료전지에 사용할 수소를 메탄올, 액화석유가스(LPG), 가솔린등을 현장에서 개질하여 사용하며 개질에서 생성된 수소혼합물에는 이산화탄소, 수소이외에 약 1-2%의 CO가 포함되어 있다. CO는 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)의 음극활성 물질(주로 Pt)을 피독시켜 전극활성을 심히 저하시키므로 개질혼합물에 포함된 CO를 10ppm이하로 제거시켜야한다. 이 CO 제거에 CO의 선택적 산화반응(preferential oxidation, PROX)이 사용되고 있다.

PROX반응에서는 CO산화와 아울러 수소의 산화도 동시에 일어난다.



수소산화는 연료전지에 사용될 수소를 소모시키므로 이를 억제하는 것이 중요하다. 여기에서 CO산화 활성 못지 않게 중요한 고려사항이 다음에서 정의되는 CO산화반응의 선택도(S)이다.

$$s = \frac{r_{\text{CO}}}{r_{\text{CO}} + r_{\text{H}_2}} \quad (3)$$

CO산화 활성이 좋으면서 선택도가 우수한 촉매로 Pt, Rh, Ru, Au등이 담지된 촉매들이 문헌에서 제시되고 있다. Oh와 Sinkevitch[1]는 여러종류의 귀금속촉매를 비교하였으며 Ru/Al₂O₃ 와 Rh/Al₂O₃가 가장 좋은 활성과 선택도를 나타낸다고 보고하였다. 이 촉매들은 반응온도 373K에서 900ppm CO, 800ppm O₂, 0.85% H₂ (나머지 N₂) 혼합물중에 포함된 CO를 거의 다 반응시켰으며 이때 선택도는 70%에 이른다고 보고하였다. Watanabe등[2]은 보다 실제와 가까운 수소혼합물 (1% CO, 1%O₂, 나머지 수소)에 대하여 Pt/A-zeolite(6.4wt% Pt)가 같은 담지율의 알루미늄촉매(선택도: 40%)에 비해 우수한 선택도(50-60%)를 보인다고 보고하였다. Kahlich등[3]도

0.5wt% Pt/alumina 촉매를 사용한 반응속도연구에서 40-50%의 선택도를 보고하였다. Pt촉매는 수소의 산화반응에 대해서도 대단히 우수한 활성도를 보이고 있다[4]. 최근에 Korotkikh와 Farrauto[5]는 base-metal oxide을 promoter로 사용하여 5%Pt/alumina에 대한 반응성을 연구하였다. base-metal oxide가 첨가된 경우 363K에서 1000ppm CO, O₂/CO=0.5, 20% H₂, 10% H₂O 반응혼합물중의 CO 전화율이 13.2%에서 68%까지 증가하였고 선택도는 82%에서 78%로 비슷한 값을 나타낸다고 보고하였다.

본 연구에서는 Pt/alumina촉매와 Ru/alumina, Ru-Pt/alumina촉매를 이용하여 CO의 선택적 산화 반응에 대한 활성과 선택도를 조사하였으며, 또한 새로운 base metal 촉매를 개발하여 Pt와 Ru이 담지된 촉매와 비교 분석하였다.

2. 실험

CO의 선택적 산화반응에 사용된 1wt% Pt촉매는 γ -알루미나(BET표면적 150 m²/g, 0.25 -0.35 mm)에 염화백금산을 incipient wetness방법으로 담지시켜 제조하였다. 염화백금산담지후 80℃에서 12시간 건조한 다음 500℃에서 5시간 대기분위기하에서 calcination하였다. 1wt% Ru/alumina와 0.5wt%Pt-0.5wt%Ru/alumina 촉매는 위와 동일한 γ -알루미나에[Ru(NH₃)₆]Cl₂와 Pt(NH₃)₄(NO₃)₂을 이용하여 담지한 후 80℃에서 12시간 건조하였다. 건조 후 1wt% Ru/alumina는 500℃에서 5시간 calcination하였으나 0.5wt%Pt-0.5wt%Ru/alumina는 calcination과정없이 바로 환원하여 사용하였다. Base-metal촉매는 coprecipitation으로 제조되었으며, 건조(80℃, 12hr)와 calcination(500℃, 3hr)과정을 거친 후 환원 과정 없이 반응에 사용하였다.

반응물로 사용한 고순도 가스들은 CO (99.998%), He(UHP), H₂(UHP), O₂(반도체 공정용)이었으며, 질량유량제어기(mass flow controller, Brooks 5850E)를 사용하여 입구조성은 주로 CO 1%, O₂ 0.5-1%, 수소 50%, 나머지는 He으로 조절하였다. CO₂와 H₂O가 촉매의 활성에 미치는 영향을 보기 위한 실험에서는 이들을 추가로 반응물에 혼합하였다. CO₂를 포함한 반응혼합물의 총유량은 100ml/min이었으며, 이 혼합물을 water bubbler를 통과하게 하여 H₂O를 함께 반응기로 유입하게 하였다. water bubbler의 온도(5-25℃)를 변화시켜 첨가하는 H₂O의 양을 조절하였다. 반응생성물은 주로 H₂, O₂, CO, CO₂, H₂O 및 He으로 구성되어 있으며, CH₄가 생성되기 했다. 생성물의 분석에 두 대의 GC를 사용하였으며, O₂, CO, CO₂의 분리에는 carboxene컬럼(Alltech)을 사용하였고 CO₂와 H₂O의 성분분석에는 propak Q컬럼을 사용하였다. 촉매는 20mg-50mg이 사용되었고 담체로 사용한 것과 동일한 크기의 γ -알루미나 300mg에 희석하여 석영관 (외경 6mm, 내경 4mm)에 충전하였다. 반응 전 10%H₂/He 혼합물을 사용하여 1wt%Pt촉매의 경우 300℃에서, 1wt% Ru와 0.5wt%Pt-0.5wt%Ru 촉매는 400℃에서 3시간 환원하였으며, base-metal 촉매는 환

원과정 없이 그대로 사용하였다. 실험은 대기압, 50 - 400°C에서 진행하였다.

3. 결과 및 토론

CO와 O₂의 비를 1:1로 했을 때 온도에 따른 귀금속 촉매들의 전화율과 선택도를 Fig.1(a)에 나타내었다. 촉매량과 반응조성이 동일한 경우 Ru이 포함된 촉매는 Pt만 포함된 촉매에 비해 낮은 온도에서 높은 활성을 보였다. 선택도는 전화율이 50-100% 되는 영역에서 50-60%을 나타내었고 문헌에 보고된 선택도(40-50%)와 유사한 값을 얻을 수 있었다[3]. Pt의 경우 350°C 이상이 되면 미량의 CH₄가 생성되는 반면, Ru이 포함된 경우 더욱 낮은 온도에서 CH₄가 생성되기 시작하였다. Ru이 포함된 촉매는 CO전화율이 최고점을 지난 후 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보이는데 이것은 CH₄의 생성에 기인한 것이다. Pt-Ru가 함께 담지된 촉매의 경우 250°C에서부터 CH₄가 생성되기 시작하여 350°C 온도에서는 들어가는 CO의 40%정도가 CH₄로 전환되었다. Ru만 담지된 촉매의 경우 170°C에서 CH₄가 생성되기 시작하여 350°C에 도달하면 CO의 98%정도가 CH₄로 전환된다. 따라서, Ru이 포함된 경우 PROX의 운전온도를 낮출 수 있고 높은 활성을 보이지만 운전온도의 범위가 좁고 상당한 양의 CH₄를 생성할 수 있다.

Fig.1(b)는 1wt% Pt/alumina와 제조된 base-metal촉매의 전화율 및 선택도를 비교하였다. 보는 바와 같이 base metal촉매의 경우 Pt촉매에 비해 저온 활성이 우수하고 운전온도의 폭은 Pt와 유사하게 나타났다. 또한 전화율이 50-100%영역에서 50%~85%까지의 우수한 선택도를 나타내었다. 이러한 현상은 PROX에서와 동일한 조성비로 CO의 산화반응(1)과 수소의 산화반응(2)을 독립적으로 진행했을 더욱 확실히 알 수 있었다. CO의 산화반응은 120°C가 되면 전화율 100%에 도달하나 H₂의 산화반응은 120°C에서 거의 진행되지 않고 130°C 이상이 되면 서서히 진행되어 180°C가 되어야 100%전화율에 도달한다. 즉, 제조된 base metal촉매는 CO산화반응에 상당히 우수한 반면 H₂ 산화반응에는 낮은 활성을 보이므로 PROX반응에서 높은 선택도를 얻을 수 있었다. 문헌에 보고된 귀금속계 PROX촉매의 선택도가 주로 40-60%인 점을 고려하면 상당히 높은 선택도를 나타내며, base-metal 이 promoter로 사용된 Korotkikh와 Farrauto[5]의 연구 결과와 유사한 선택도를 얻었다.

개질반응에서의 반응생성물에는 제거하고자 하는 CO와 주요한 생성물인 H₂이외에 CO₂와 H₂O가 각각 10-15%정도 포함되어 있다. 따라서, CO₂와 H₂O가 PROX 반응기로 유입될 때 활성과 선택도에 대한 변화를 조사하였다. Pt와 Ru의 경우 CO₂와 H₂O의 영향은 없었으며, PROX반응은 단지 CO와 O₂의 조성에만 영향이 있었다. Base-metal 촉매에 대한 CO₂와 H₂O의 영향은 Fig.2와 Fig.3에 나타내었다. Fig.2는 Base-metal 촉매에 대해 H₂O가 반응물에 함께 유입되었을 경우 전화율과 선택도를 나타낸다. 보는 바와 같이 1.7%의 H₂O가 첨가되었을 경우 CO의 전화율이 최고점에

도달하기 전에는 같은온도에 대한 전화율과 선택도가 상당히 떨어짐을 알 수 있고 Base-metal의 경우 물에 대한 상당한 영향이 있는 것으로 판단된다. 그러나 산소의 전화율이 90%이상에 도달하면 H₂O에 대한 영향은 전혀 관찰되지 않았다. 또한 CO:O₂의 비가 1:0.5로 유입되고 H₂O가 0.8~3.2% 첨가될 경우 산소의 전화율이 낮은 영역에서 CO의 전화율은 감소하지만 선택도의 변화는 없었다. Korotkikh와 Farrauto[5]등도 H₂O에 대한 영향을 조사하였는데 CO/O₂=0.5일 때 3%의 H₂O첨가는 CO 전화율을 감소시키나 더 이상의 H₂O첨가는 전화율에 영향이 없었으며, 선택도의 변화도 없었다고 보고하였다.

Fig.3은 CO₂가 첨가되었을 경우 전화율과 선택도를 나타내었다. CO₂가 13.5% 첨가될 경우 같은 온도의 전화율은 감소하나 80%이상의 높은 선택도는 그대로 유지하고 있다. 즉, CO₂ 첨가가 운전온도 범위를 50℃정도 상승시키는 역할을 할 뿐 활성과 선택도는 그대로 유지하였다.

4. 결론

Pt와 Pt-Ru계 촉매, 그리고 base-metal촉매를 이용하여 수소혼합물에서 일산화탄소의 선택적 산화 반응에 대한 활성을 연구하였다. Pt촉매는 200℃이상에서 높은 활성을 나타내고 40-50%정도의 선택도를 보였다. 반면 Pt-Ru, Ru계 촉매는 150℃이하의 저온에서 높은 활성을 보이고 40-60%의 선택도를 나타내었지만 200℃이상이면 CH₄가 상당량 생성되었다. 본 연구에서 제조한 base-metal 촉매는 150℃까지 비교적 저온에서 높은 활성을 보이고 최고 85%의 높은 선택도를 나타내었으며, 300℃까지의 고온 반응에서도 비활성화 및 CH₄와 같은 부산물은 관찰되지 않았다. 그러나, 귀금속 촉매에 비해 H₂O와 CO₂가 전화율에 상당한 영향을 주었다. 하지만 CO₂나 H₂O가 반응혼합물에 존재한다고 해도 귀금속 촉매보다 상당히 높은 선택도를 유지하고 있었으며, CO₂가 첨가된 경우 운전온도의 범위가 50℃정도 상승했을 뿐 활성도 그대로 유지하였다.

【참고문헌】

- [1] Oh, S. H. and Sinkevitch, R. M.: J. of Catal. **142**, 254 (1993)
- [2] Watanabe, M., Uchida, H., Igarashi, H. and Suzuki, M.: Chem. Lett. **21** (1995)
- [3] Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A. and Behm, R. J.: J. of Catal. **171**, 93 (1997)
- [4] Janicke, M. T., Kestenbaum, H., Hagedorf, U., Schuth, F., Fitchner, M. and Schubert, K.: J. of Catal., **191**, 282 (2000)
- [5] Korotkikh, O. and Farrauto, R. : Catalysis Today. **62**, 249 (2000)

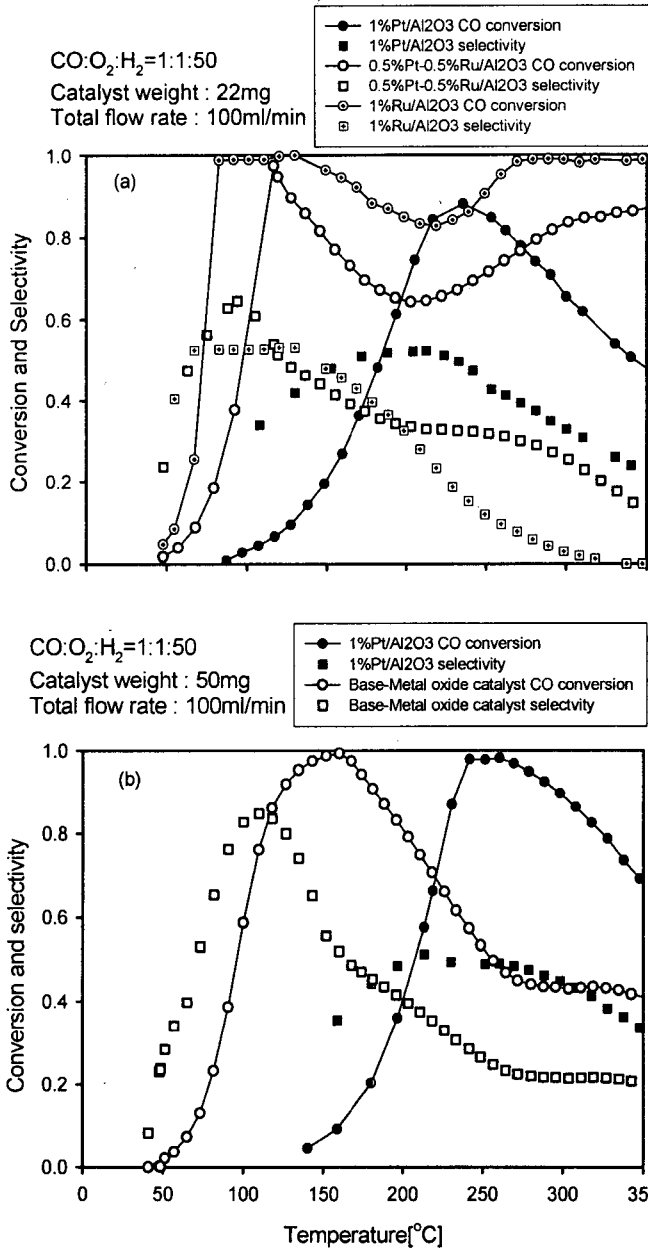


그림 1 귀금속 촉매와 Base-metal촉매에 대한 CO전화율과 선택도

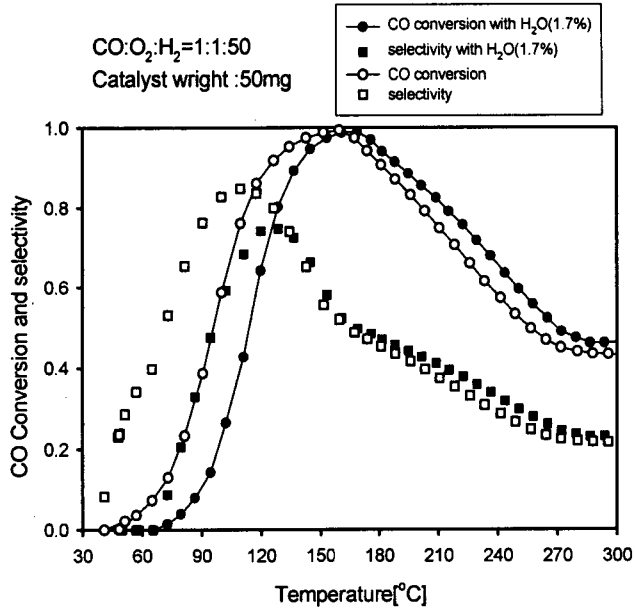


그림 2 Base-metal 촉매에 대한 H₂O의 영향

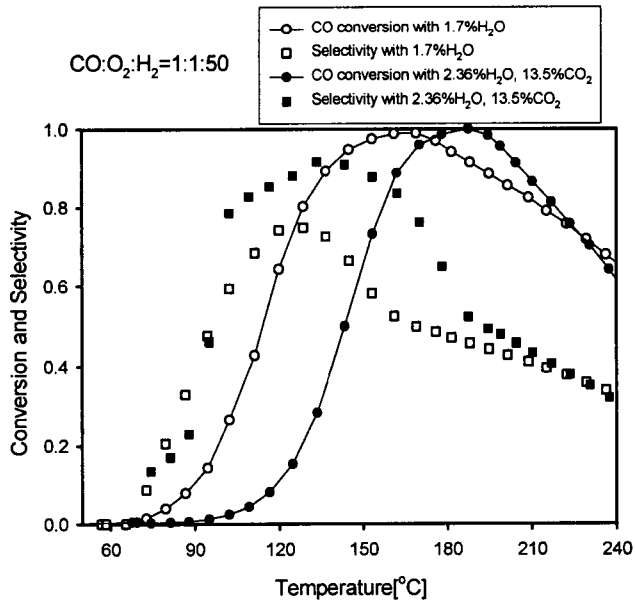


그림 3 Base-metal 촉매에 대한 CO₂ 영향