

## 저온 수성가스 전환 (LTS) 반응에 의한 고순도 수소 정제

류중우, 문동주, 강정식, 이상득, 김홍곤, 이병권  
한국과학기술연구원, 반응매체연구센터

### Purification of High Purity Hydrogen by Low Temperature Shift (LTS) Reaction

Jong Woo Ryu, Dong Ju Moon, Jung Shik Kang, Sang Deuk Lee,  
Honggon Kim, Byung Gwon Lee

Reaction Media Research Center, Korea Institute of Science & Technology

#### 1. 서론

수성가스 전환 (water gas shift, WGS) 반응은 화석 연료의 개질 반응에서 얻어진 수소 풍부가스 (hydrogen rich gases) 중의 CO의 농도를 줄이고 수소의 농도를 증가시키는 반응이다. 특히, WGS 반응은 연료전지에 수소를 공급하기 위한 연료 개질기 (fuel processor) 및 수소경제 (hydrogen economy) 사회의 인프라를 위한 수소 스테이션 (hydrogen station)의 상용화에 중요한 핵심기술이다. 일반적인 상용공정에서 WGS 반응은 고온 수성가스 전환 (high temperature shift, HTS) 반응과 저온 수성가스 전환 (low temperature shift, LTS) 반응에 의해 CO 농도를 저감시키는 2단계 공정이 사용되고 있다. 반응온도 300~500°C에서 운전되는 HTS 반응에는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 사용되고, 200~300°C에서 운전되는 LTS 반응에는 Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 사용되고 있다. 상용 LTS 촉매는 낮은 온도에서 높은 활성을 나타내지만 250°C 이상의 고온에서 활성급속이 소멸되고, 산화 환원 과정이 반복되는 열주기 (thermal cycling)에 의해 촉매의 비활성화가 진행되기 때문에 LTS 대체용 고성능 촉매 개발이 필요하다.

본 연구에서는 연료 개질기 및 수소 스테이션에 적용할 고성능 LTS 촉매를 개발하기 위하여 Pt-Ni/CeO<sub>2</sub>계 촉매 상에서 WGS 반응특성을 조사하였다.

#### 2. 실험

##### 2-1. 촉매제조 및 특성분석

본 실험에서 사용한 Pt/ceria, Ni/ceria 및 Pt-Ni/ceria 촉매는 함침법 (impregnation method)에 의해 각각 제조하였다. 일정량의 chloroplatinic acid (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) 와 nikel nitrate (99.98% Alfa) 수용액을 ceria (cerium oxide 99.9%, Aldrich Chemicals) slurry에 첨가하고 강하게 교반하면서 건조시킨 후, drying oven에서 120°C로 24 h 동안 건조시켰다. 함침된 시료는 공기 분위기하에 550°C로 4 h 동안 소성시켜 촉매를 제조하였다.

본 연구에서 사용한 상용 LTS 촉매와 제조한 촉매의 반응 전후의 특성은 질소 물리흡착, CO 화학흡착, X-선 회절분석 (XRD), 승온환원법 (TPR) 및 X-ray 광전자 분광법 (XPS) 등에 의해 분석하였다.

## 2-2. 실험장치

본 실험에서 사용한 반응시스템은 Fig. 1에 도시하였다. WGS 반응 시스템은 반응물 공급부, 증발기(evaporator), 반응기 그리고 GC 분석 부분으로 구성되어 있다. 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 및 메탄과 같은 기상 반응물은 각각 질량 유량 조절계 (mass flow controller)를 사용하여 일정량씩 반응기에 공급하였다. 액상 반응물인 물은 liquid pump (Young Lin co., liquid delivery pump, model M930)를 사용하여 증발기에 정량 공급하여 예열시킨후 반응기에 공급되도록 하였다. 증발기는 Inconel-600 재질의 1/2 인치(내경 9.5 mm, 길이 20cm) 튜브관을 그리고 WGS 반응기는 Inconel-600 재질의 3/8 인치(내경 7.52mm, 길이 20cm) 튜브관을 각각 사용하였다. 반응온도는 크로멜-알루미늄 열전대(thermocouple)를 촉매층의 입구와 출구에 각각 장착하여 측정하였으며, PID temperature controller를 이용하여 반응이 진행되는 동안의 온도변화를  $\pm 1^\circ\text{C}$  이내가 되도록 제어하였다. 모든 line은 반응 생성물중의 수분이 line에 응축되지 않도록  $150^\circ\text{C}$  이상 가열하였으며, 각각 line의 온도는 열전대와 온도기록계로 감지하고 기록하였다.

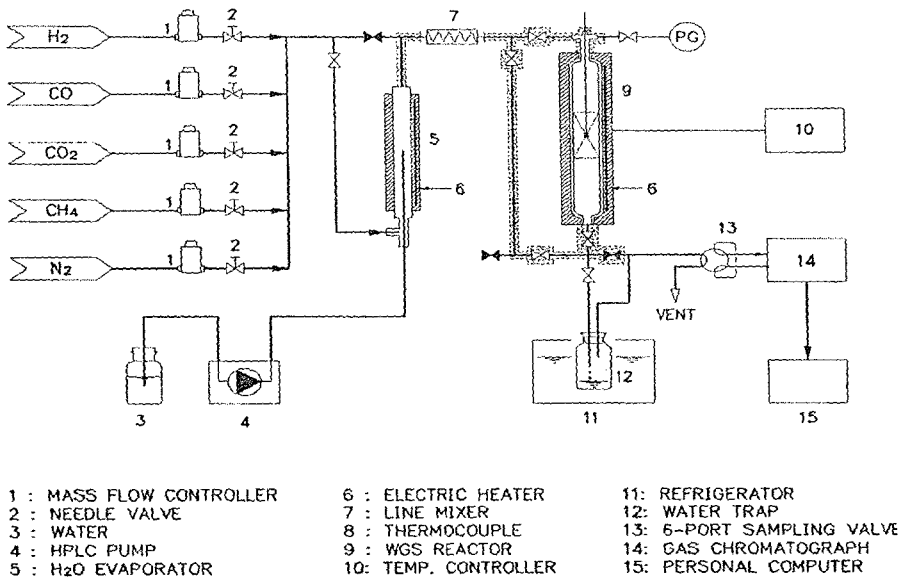


Figure 1. 1 A schematic diagram of WGS reaction system

## 2-3. 수성가스 전환반응

일정량의 촉매를 quartz wool로 지지된 반응기의 촉매층에 충전한 다음 60 cc/min 의 수소 흐름하에서  $250^\circ\text{C}$ 에서 2 h 동안 전처리를 수행하였다. 원하는 반응온도에 도달하면 기상 반응물은 각각의 질량 조절기를 사용하여 반응기에 공급하였으며, 액상 반응물은 펌프를 사용하여 증발기에 공급하여 기화시킨 다음 반응기에 기상으로 공급한 후 WGS 반응을 수행하였다. 반응 생성물은 water trap을 통과시켜 생성물에 포함된 수분을 제거한 후 on-line GC (TCD, HP 5890 Series II Plus)로 분석하였다. 분석용 column은 carbosphere column (80/100 mesh,  $3.048\text{m} \times 3.175\text{mm}$ , SUS)을 사용하였다. 또한 모든 line은 반응 생성물중의 수분이 line에 응축되지 않도록  $150^\circ\text{C}$  이상 가열하였으며, 각각 line의 온도는 열전대와 온도기록계로 감지하고 기록하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 촉매의 BET surface area, total pore volume 및 active metal surface area는 Quantachrome 사의 adsorption analyser (Autosorb-1C)를 사용하여 N<sub>2</sub> 물리흡착과 CO 화학흡착 실험을 수행한 다음 측정하였으며, 결과는 Table 1에 도시하였다. Pt/ceria와 Pt-Ni/ceria계 촉매가 상용 LTS 촉매에 비해 BET 표면적이 높게 일어졌다. |

Table 1. Characteristics of the prepared and the commercial catalysts

Catalyst	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cc/g)	Active metal surface area (m <sup>2</sup> /g)	Source
Cu-Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	0.080	1.035×10 <sup>-1</sup>	ICI
1wt%Pt/ceria	131	0.054	1.065×10 <sup>-1</sup>	KIST
40wt%Ni/ceria	47	0.033	0.696×10 <sup>-1</sup>	KIST
0.1wtPt-40wt%Ni/ceria	72	0.043	0.784×10 <sup>-1</sup>	KIST
0.2wtPt-40wt%Ni/ceria	78	0.049	0.863×10 <sup>-1</sup>	KIST

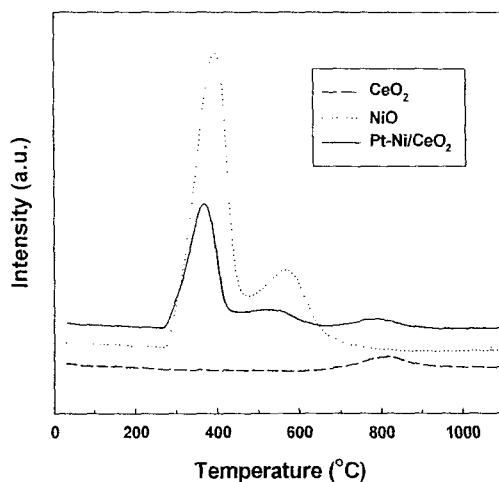


Figure 2. TPR profiles for NiO, CeO<sub>2</sub> and 0.2wt% Pt-40wt% Ni/CeO<sub>2</sub> samples.

Figure 3는 Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 제조한 촉매상에서 LTS 반응에 대한 CO 전환율을 각각 도시하였다. Ceria 에 지지된 촉매는 260°C 이상에서 상용 LTS 촉매보다 CO의 전환율이 높았으며 반응온도가 증가할수록 촉매의 활성이 증가함을 확인할 수 있었다. Pt/ceria, Ni/ceria 그리고 Pt-Ni/ceria 촉매는 280~300°C의 반응온도 영역에서 CO의 전환율이 85% 이상 높게 일어졌다. 반면에 상용 Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 250~270°C에서 촉매활성이 비교적

촉매의 환원특성은 TPR (Temperature Programmed Reduction, Micromeritics Autochem II 2920) 실험을 수행하여 조사하였다. 제조된 촉매 0.05 g를 석영관에 장착한 후 전처리한 다음, 5 % H<sub>2</sub>/Ar를 50 cc/min의 속도로 공급하였다. 반응기는 상온에서 1,100°C까지 10°C/min으로 선형적으로 승온시키면서 촉매의 환원특성을 조사하였다. Pt-Ni/ceria 촉매의 환원 특성을 Fig. 2에 나타내었다. 순수한 NiO 분말의 환원 피크는 380°C와 580°C에서 각각 관찰되었으며, 순수한 CeO<sub>2</sub> 분말의 환원 피크는 810°C에서 매우 약하게 나타났다. Pt-Ni/ceria 촉매는 3개의 환원 피크가 관찰되었는데, 390°C와 550°C에서의 낮은 온도 범위의 환원 피크는 촉매 표면의 산소 중의 환원 피크이며 NiO에 의해 기인된 것으로 판단된다. 또한 800°C에서의 약한 환원 피크는 bulk 산소의 환원에 해당하며 CeO<sub>2</sub>에 기인된 것으로 판단된다.

높게 얻어졌으며 CO 전환율은 70% 정도임을 확인할 수 있었다. Figure 4는 상용 LTS 촉매와 제조한 촉매상에서 WGS 반응에 대한 thermal cycling 반응실험 결과를 각각 도시하였다. 반응온도 250°C에서 LTS 반응기의 on/off를 반복하면서 130 h 동안 실시하였으며, 반응실험에 사용된 어떠한 촉매도 thermal cycling에 완전히 내구성을 나타내진 않았다. 그렇지만, Pt/ceria와 0.2wt%Pt-40wt%/ceria 촉매는 상용 LTS 촉매에 비해 우수한 내구성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

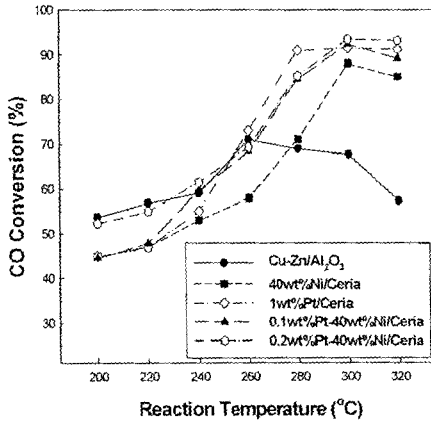


Figure 3. Effect of reaction temperature on the conversion of CO in WGS reaction

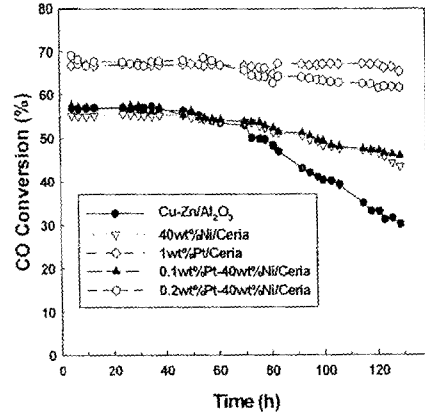


Figure 4. Thermal cycling runs for WGS reaction over Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and prepared catalysts.

Thermal cycling 반응 중에 Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 비활성화는 carbon 침적과 sintering에 의해 기인된 것으로 판단되며 XRD, SEM 그리고 TEM 분석을 통해 확인할 수 있었다 [2-5]. 특히, WGS 반응은 연료개질기 및 수소 스테이션의 상용화에 중요한 핵심기술이며, thermal cycling에 의한 촉매의 내구성은 촉매의 수명과 관련된 중요한 운전변수이기 때문에 thermal cycling에 내구성을 갖는 고성능 WGS 반응용 촉매 개발에 대한 지속적인 연구가 필요하다.

#### 4. 결론

Pt-Ni/CeO<sub>2</sub>계 촉매는 200~320°C의 넓은 반응온도 영역에서 촉매활성을 보였으며 260°C 이상의 온도에서는 상용 LTS 촉매보다 높은 반응활성을 나타내었다. 특히, 반응온도 250°C에서 수행한 열주기 WGS 실험에서 Pt-Ni/CeO<sub>2</sub>계 촉매는 상용 LTS 촉매보다 높은 열주기 내구성을 나타내었다.

#### 참고 문헌

1. Moon, D. J., Ryu, J. W., Kim, D. H., Lee, S. D., and Lee, B. G., Korea Patent Application 2004-0008765 and U.S. Patent Application 10/852,452 (2004).
2. D. J. Moon and J. W. Ryu, *Catalysis Letters* Vol. 92, No.1-2, (2004).
3. Patt, J., Moon, D. J., Phillips, C., and Thompson, L., *Catalysis Letters* Vol. 65 (2000)
4. Holmgren, A. and Azrnoush, F. *Appl. Catal. B, Environment* Vol. 22 (1999).