

## 귀금속 계열 촉매의 수성가스전환반응특성과 유효인자

\*임 성광<sup>1)</sup>, \*\*배 중면<sup>2)</sup>, 김 기현<sup>3)</sup>

### Noble metal catalysts for water gas shift reaction and their effectiveness factor

\*Sungkwang Lim, \*\*Joongmyeon Bae, Kihyun Kim

**Key words** : Water gas shift(수성가스 전환), Noble metal(귀금속), Hydrogen(수소), effectiveness factor(유효인자)

**Abstract** : Water gas shift(WGS) is an important step in fuel process for fuel cells, and improperness of commercial WGS catalysts for use in fuel cell systems has prompted numerous researches on noble metal catalysts. A selected noble metal catalyst for water gas shift reaction(WGS) was prepared with various metal loadings. The prepared catalysts were tested under two feeding conditions. At moderate residence time, carbon monoxide conversion was much higher on the noble metal catalysts as compared to commercial high-temperature shift catalyst. Effects of metal loading were examined by activity tests at short residence time. Higher metal loading effected higher reaction rate. The kinetic data was fitted to simple reaction equations and effectiveness factor was estimated. The results suggest the necessity of a structural design for the highly active noble metal catalysts.

#### Nomenclature

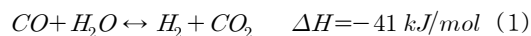
FID : f lame ionization detector  
GNP : glycine nitrate process  
GHSV : gas hourly space velocity  
HTS : high temperature shift  
LTS : low temperature shift  
TCD : thermal conductivity detector  
  
WGS : water gas shift  
 $r_A$  : Reaction rate of disappearing component A, mol/sec/kg<sub>cat</sub>  
 $W_c$  : Catalyst pellet mass, kg  
 $C_s^s$  : Molar concentration of fluid reactant at the surface of catalyst pellet, mol/m<sup>3</sup>

보통 HTS반응기와 LTS반응기의 두단계로 이루어지게 되며 두단계를 통과한 일산화탄소의 농도는 1%이하로 감소하게 된다<sup>(1)</sup>. HTS용 촉매는 주로 Fe/Cr oxide계열을 사용하고 LTS를 위한 촉매로는 Fe/Cr 계열보다 저온에서의 활성이 높은 Cu/Zn/Al 계열 WGS 촉매가 개발되었고 현재에까지 이르고 있다<sup>(1)</sup>.

상용화된 촉매가 기존 대규모 화학공정에서 성공적으로 사용되고 있기는 하지만, 이들 촉매는 반응기 초기 반응기 작동 시, 복잡하고 긴 시간이 소요되는 환원과정을 필요로 하며 반응 후 공기와 접촉할 경우 급격한 산화로 인한 촉매의 열화현상이 있는 문제점들을 갖고 있다. 따라서 시동과 정지가 빈번한 가정용 연료전지 시스템이나 그 외 연료전지를 위한 시스템에서 사용되기에 적절치 않다<sup>(2)</sup>. 따라서 근래에는 이러한 단점들을 보완하고, 좀더 성능이 개선된 WGS 촉매를 개발하려는 움직임이 있으며, 특히 귀금속 계열 촉매에 대한 연

#### 1. 서론

WGS(Water Gas Shift)반응은 연료개질과정에서 일산화탄소를 수소로 전환하는 중요한 반응으로, 반응식은 아래와 같다.



- 1) KAIST 기계공학과  
E-mail : bpitt@kaist.ac.kr  
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 2) 교신저자, KAIST 기계공학과  
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr  
Tel : (042)869-3045 Fax : (02)123-9876
- 3) POSCO 기술연구소  
E-mail : khyun@kaist.ac.kr  
Tel : (054)220-9193

구가 활발하다.<sup>(3,4)</sup>

새로 개발되는 귀금속 계열 촉매는 기존 WGS 촉매들과 반응 특성이 다르기 때문에 이에 따른 새로운 반응기, 촉매 형상, 반응조건 디자인이 필요하다.<sup>(5)</sup> 특히 고효성의 촉매이므로 촉매의 활용도가 낮아질 우려가 있다.

본 연구에서는 문헌조사를 바탕으로 귀금속 촉매 1종을 선정하여 다양한 귀금속 함량으로 제조하고, 낮은 GHSV와 높은 GHSV에서 WGS 반응을 일으켰다. 높은 GHSV에서 행한 활성 실험의 결과를 바탕으로 반응속도식을 결정하고 유효인자를 계산한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매제조

WGS반응에 대해 뛰어난 활성을 보이는 것으로 보고되고 있는 귀금속A와 담지체 S를 선정하고 귀금속 3가지 담지량으로 촉매를 제작하였다. GNP법으로 담지체 S의 분말을 제조후 금속을 incipient wetness법으로 1,2,3%(무게기준) 담지하였다.

### 2.2 실험방법

WGS촉매의 성능 특성 분석을 위한 실험장치를 구성하였다. 그림1은 WGS 실험장치의 개략도이다. 반응물인 합성가스(syngas), 물이 전기로(furnace) 안에 위치한 반응기에 공급되었다. 반응기의 촉매층 부분은 전기로안의 균일가열구역(hot zone)에 위치시켜 전기로의 온도 제어를 통해 반응온도를 조절하였다.

모든 가스의 유량은 MFC(mass flow controller)로 제어하였고, 물은 HPLC(high performance liquid chromatograph)용 펌프를 사용하여 그 유량을 조절하였다. 물은 반응기에 공급되기 전에 샌드배스(sand bath) 안에 위치한 증발기에서 모두 증발되어 스팀의 형태로 전달가스인 질소와 함께 공급되었다. 반응이 충분히 일어나도록 모든실험은 비교적 낮은 공간속도(GHSV)인 5000h<sup>-1</sup> 정도에서 수행하였다. GHSV는 반응물을 모두 0°C, 1bar의 가스로 가정하였을 때 아래와 같이 정의된다.

$$GHSV = \frac{\text{flow rate of all reactant (ml/h)}}{\text{catalyst volume (ml)}} \quad (2)$$

증발기에서 반응기사이의 관과 반응기와 응축기 사이의 관은 가열 및 단열하여 수증기가 응축되는 것을 막았다. 생성물 가스는 물을 제거 후 TCD 와 FID가 장착된 Agilent사의 6890 GC(gas chromatograph)를 통해 분석하였다. 수소(H<sub>2</sub>), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 질소(N<sub>2</sub>), 산소(O<sub>2</sub>)는 알콘가스를 전달가스로 하여 TCD로 검출하였고 그 밖의 메탄 등의 탄화수소류는 헬륨을 전달가스로 하여 FID에서 검출하였다.

고압실린더에 충전된 합성가스를 반응물로 사용하였고 그 조성은 CO 30%, CO<sub>2</sub> 30%, H<sub>2</sub> 20%, N<sub>2</sub> 20%이다. 저항률 15MΩ·cm 이상인 탈이온수와 역시 고압실린더에 충전된 질소를 사용하였다.

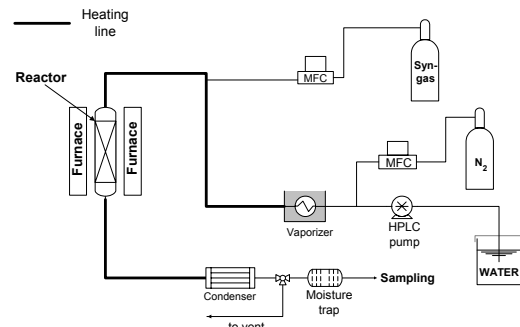


Fig. 1 Experimental setup

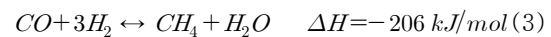
본 연구에서는 고정층 반응기(fixed-bed reactor)를 사용하였다. 제조 촉매들은 분말형태이므로 압착 후 분쇄하여 250~425 μm의 알갱이 형태로 형상을 규격화하였다. 지름3.2mm, 길이 3.2mm의 실린더 형태의 상용촉매는 분쇄 후 역시 같은 크기의 촉매 알갱이들을 사용하였다. 두 가지의 촉매 층이 각각 다른 용도로 사용되었다. 낮은 GHSV의 실험에서는 1ml의 상기한 촉매 알갱이를 사용하였고, 촉매 활성 실험에서는 0.3g의 촉매 알갱이를 3ml의 알루미늄과 섞은 촉매층이 사용되었다. 촉매 층의 상단과 하단에 열전대를 접촉시켜 반응온도를 관찰하였다. 반응온도는 촉매 하단 온도를 대표 값으로 사용하였다.

## 3. 실험결과

### 3.1 온도에 따른 반응특성

제조 촉매의 반응 기본 특성 및 가능성을 살펴보기 위하여 GHSV 5000 h<sup>-1</sup>에서 WGS 반응을 실시하였다. 비교를 위하여 HTS용 Fe/Cr촉매도 같은 조건에서 평가되었다. 그림2를 살펴보면 HTS촉매의 경우 반응속도가 충분치 못하여 일산화탄소 전환율이 전체적으로 열역학보다 상당히 낮다가 실제 사용 온도인 400~500°C 근처에서 열역학에 상당히 근접하였다. 제조한 귀금속 계열 촉매들은 금속 함량에 따른 큰 차이 없이 모든 촉매가 전 온도 영역에서 열역학에 매우 가까운 전환율을 보였다. 다만 300°C 이하에서는 낮은 금속함량의 촉매의 전환율이 낮아졌고, 반응 속도가 낮은 저온에서 반응속도에 의한 영향이 나타나서 생기는 현상으로 보인다.

일산화탄소의 전환율 중 WGS 반응으로의 선택성을 알아 보았다. 본 반응 조건에서 일어나는 반응은 크게 WGS 반응과 식(3)와 같은 메탄화반응이 있다.



반응식에서 나타난 바와 같이 메탄화 반응은 일산화탄소 1mol이 메탄으로 전환되는데 수소

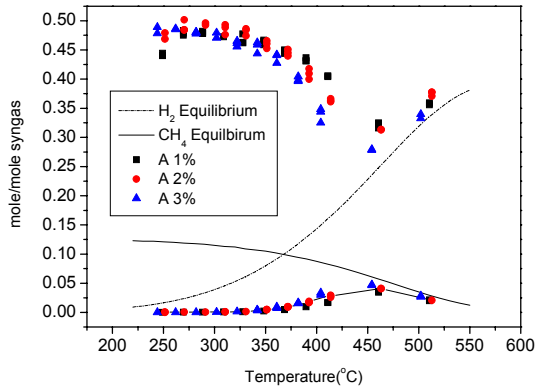


Fig. 2 Hydrogen and methane yield  
(inlet gas composition : CO 13%, CO<sub>2</sub> 13%, H<sub>2</sub> 9%, H<sub>2</sub>O 44%, N<sub>2</sub> 21%; Catalyst bed 1mL; GHSV=5,000h<sup>-1</sup>)

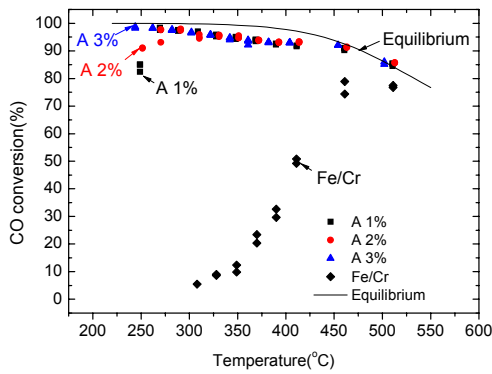


Fig. 3 CO conversions at moderate GHSV  
(inlet gas composition : CO 13%, CO<sub>2</sub> 13%, H<sub>2</sub> 9%, H<sub>2</sub>O 44%, N<sub>2</sub> 21%; Catalyst bed 1mL; GHSV=5,000h<sup>-1</sup>)

3mol을 소모하므로 수소를 생성물로 하는 시스템에서 적절치 못하다. 일산화탄소는 이산화탄소나 메탄으로 전환되므로, 결국 이산화탄소의 선택성이 촉매의 중요한 특성이 된다. 그림3은 본 실험에서 사용된 귀금속촉매들의 수소와 메탄 생성량을 나타내고 있다. 앞서 전환율이 온도에 따라 크게 변하지 않았음에 반해, 수소의 생성량은 300°C 근처에서 감소하기 시작하며 이는 메탄이 생성되기 시작하는 지점이다. 즉 메탄화 반응으로 인한 수소소모를 확인하였고 이는 문헌에서도 지적한 부분이다.<sup>(1)</sup>

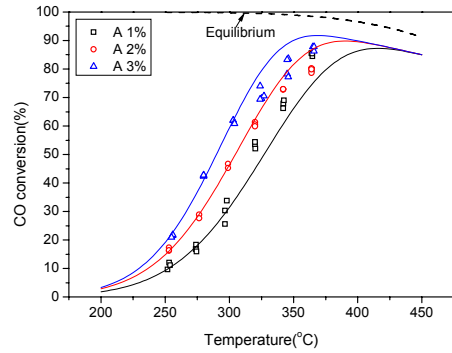


Fig. 4 Activity of the noble metal catalysts ((inlet gas composition : CO 6%, CO<sub>2</sub> 6%, H<sub>2</sub> 4%, H<sub>2</sub>O 20%, N<sub>2</sub> 64%; Catalyst granule 0.3g; Total flow rate : 1,000scm)

### 3.2 반응속도와 유효인자

촉매 반응의 반응속도를 측정하기 위해서는 열역학 아닌 반응속도에 의한 전환율의 영향을 관찰할 필요가 있다. 이를 위해 상대적으로 높은 GHSV에서 WGS반응을 실시하였다. 메탄화 반응이 크게 일어나지 않는 온도 범위에서 WGS반응만의 활성을 살펴보았다. 낮은 GHSV에서 귀금속촉매들이 금속 함량에 관계없이 비슷한 성능을 보인데 비해 전 온도영역에서 금속 함량에 의한 차이가 확연히 드러난다. 일반적인 예상되는 경향대로 높은 금속함량의 촉매가 보다 높은 전환율 즉 보다 높은 반응속도를 나타내었다. 다만 350°C 근처에서 촉매들 간의 경향이 흐려졌고, 이는 전환율이 높은 열역학 근처에서는 반응속도에 의한 차이가 본래 크지 않다는 사실과 물질전달현상의 영향, 그리고 실험오차 등으로 설명 가능하다.

실험결과를 바탕으로 반응속도식을 얻기 위하여 적분분석법을 사용하였다. 1차원 등온 평류(plug-flow)반응기 모델을 사용하여 알려진 반응식<sup>(6,7)</sup>를 수치적으로 적분하였고, 비선형 최소자승오차법을 사용하여 계산된 값과 실험결과의 오차를 최소화 하는 반응식에서 2개의 계수를 얻었다. 실험데이터와 최종 얻어진 계산값이 그림4에 나타내었다. 본 실험조건에서도 높은 온도에서는 물질전달의 영향이 나타날 우려가 있어 300°C 이하의 결과로만 계수를 얻었기 때문에 고온에서는 계산결과와 실험결과가 다소 차이가 있다. 같은 방법으로 그림2의 데이터를 이용하여 HTS 촉매의 반응속도식도 얻을 수 있었다.

얻어진 반응속도식은 귀금속 계열 촉매의 WGS 반응식(4)로 정의되는 유효인자(effectiveness factor)를 계산하는데 사용되었다.

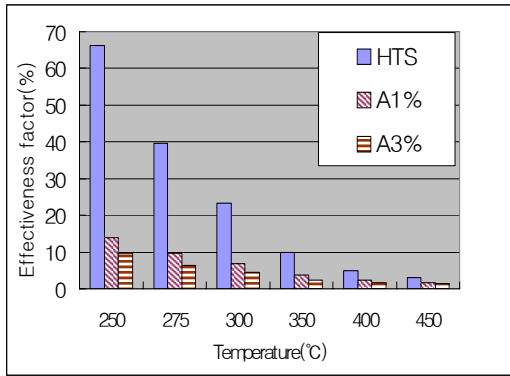


Fig. 5 Estimated effectiveness factor (Equivalent sphere diameter 3.14mm Gas composition at surface : CO 13%, CO<sub>2</sub> 13%, H<sub>2</sub> 9%, H<sub>2</sub>O 44%, N<sub>2</sub> 21%)

$$\eta = \frac{\int r_A(C_s^s) dW_c}{W_c r_A} \quad (4)$$

실제 HTS 촉매 펠릿에 상응하는 지름 3.14mm을 갖는 구형 촉매 형상을 가정하고, 실제 측정된 HTS 및 귀금속 촉매의 밀도를 사용하였으며, 유효확산도는 문헌의 값<sup>(8)</sup>을 참고하였다. 그림5의 결과와 같이 주어진 촉매 표면에서의 농도값에 대해 HTS용 Fe/Cr 촉매와 귀금속 계열 촉매의 유효인자의 차이가 컸다. 반응속도가 클수록 정해진 촉매 형상에 대해 유효인자가 작은 일반적인 경향으로 볼 때, 이는 그림2의 HTS 촉매와 귀금속 촉매의 반응속도 차이에 의해서도 예상하였던 경향이었다. 귀금속 촉매가 주로 사용되는 250~300°C에서 유효인자가 A 1%의 경우 대략 7~14%이므로 HTS 촉매 펠릿 형태로 귀금속 촉매를 제작 시 재료 활용효율이 매우 낮을 것이다. 특히 재료의 가격이 매우 높은 귀금속 촉매의 경우 그 절대량의 저감이 촉매 가격의 저감에 매우 큰 영향을 주므로 보다 효율적인 촉매 펠릿 디자인이 필요함을 확인하였다.

#### 4. 결론

귀금속 계열 촉매의 WGS 반응특성을 살펴 본 결과 300°C 이상에서 메탄화 반응이 일어나긴 하지만, 250~450°C 구간에서 HTS용 Fe/Cr 촉매에 비해 높은 전환율을 보임을 확인하였다. 귀금속 촉매의 활성측정을 통해 반응속도식의 상수들을 결정하였고 이를 바탕으로 유효인자를 계산한 결과 귀금속 촉매의 낮은 유효인자가 예상되었다. 귀금속 촉매의 재료 가격이 매우 높음을 고려할 때 촉매 형상에 대한 연구가 보다 필요할 것임을 확인하였다.

#### 후 기

본 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원인력양성사업과 교육과학기술부의 BK21사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] J. R. Ladebeck and J. P. Wagner, "Catalyst development for water-gas shift", Handbook of fuel cells, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2003.
- [2] W. Ruettinger, O. Ilinich and R. J. Farrauto, A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications, J. Power Sources, Vol. 118, pp. 61-65, 2003.
- [3] R. Radhakrishnan, R. R. Willigan, Z. Dardas and T. H. Vanderspurt, Water gas shift activity of noble metals supported on ceria-zirconia oxides, AIChE J., Vol. 52, pp. 1888-1894, 2006.
- [4] Y. Lei, N. W. Cant and D. L. Trimm, Activity patterns for the water gas shift reaction over supported precious metal catalysts, Catal. Lett., Vol. 103, pp. 133-136, 2005.
- [5] J. Sun, J. DesJardins, J. Buglass and K. Liu, Noble metal water gas shift catalysis : kinetics study and reactor design, Int. J. Hydrogen. Energ. Vol. 30, pp. 1259-1264, 2005.
- [6] C. Wheeler, A. Jhalani, E. J. Klein, S. Tummala and L. D. Schmidt, The water-gas shift reaction at short contact times, J. of catalysis, Vol. 223, pp. 191-199, 2004.
- [7] G. C. Chinchin, R. H. Logan and M. S. Spencer, Water-gas shift over an iron oxide/chromium oxide catalyst. III: Kinetic of reaction, Applied Catalysis, Vol. 12, pp. 97-103, 1984.
- [8] G. C. Chinchin, R. H. Logan and M. S. Spencer, Water-gas shift over an iron oxide/chromium oxide catalyst. I: Mass transport effects, Applied Catalysis, Vol. 12, pp. 69-88, 1984.