

WGS 반응용 Pt/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ 촉매 최적화

*정 대운¹⁾, 김 기선²⁾, 엄 익환³⁾, 이 성훈⁴⁾, 구 기영⁵⁾, 윤 왕래⁶⁾, **노 현석⁷⁾

Pt/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ catalyst optimization for water gas shift reaction.

*Dae-Woon Jeong, Ki-Sun Kim, Ic-Hwan Eum, Sung-Hun Lee, Kee Young Koo,
Wang Lai Yoon, **Hyun-Seog Roh

Abstract : WGS(Water Gas Shift)반응은 일산화탄소(CO)를 이산화탄소(CO₂)로 전환하는 반응으로 일체형 수소생산시스템의 실현을 위한 고순도 수소생산에 있어서 중요한 단계이다. WGS 반응은 열역학적 평형을 고려하여 고온전이반응(HTS: High Temperature Shift)과 저온전이반응(LTS: Low Temperature Shift) 두 단계 반응으로 진행된다. 두 단계 공정의 통합을 위해 낮은 온도에서 높은 활성을 갖는 WGS 반응용 촉매 개발이 필요하다. 최근 낮은 온도에서 높은 활성을 갖는 귀금속 촉매에 다양한 담체를 적용시킨 연구가 활발히 진행되고 있다. 선행 연구 결과, Ce-ZrO₂ 구조는 Ce/Zr 비에 따라 다양한 특성 변화를 관찰하였다. 따라서 낮은 온도에서 높은 활성을 갖는 WGS 반응용 촉매 제조를 위해 환원성 담체인 CeZrO₂ 에 Pt 을 담지시켜 성능을 평가하였다. 제조된 모든 담체는 공침법(Co-precipitation)으로 제조하였으며 500 °C에서 6시간 소성하였다. 제조된 담체에 백금(Pt)을 함침법(Incipient Wetness Impregnate)으로 담지시켰다. 특성분석은 BET를 이용하여 표면적을 측정하였다. 촉매 반응 실험조건은 200 °C ~ 400 °C 온도범위에서 기체공간속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity) 45,000 ml/h·g-cat 으로 혼합가스(H₂:60%, N₂:20%,CH₄:1%,CO:9%,CO₂:10%)를 흘려 반응 후 배출되는 가스를 Micro-Gas Chromatography 를 이용하여 측정하였다.

Key words : Water-Gas Shift (수성가스전이), Oxygen Storage Capacity (산소저장능), Redox (산화환원능력), Co-precipitation (공침법), Incipient Wetness Impregnation (함침법)

subscrip

WGS : water gas shift reaction
HTS : high temperature shift
LTS : low temperature shift
PROX : preferential oxidation
OSC : oxygen storage capacity
PEFC : polymer electrolyte fuel cell

특히 고분자 전해질 연료 전지(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)의 이용가치를 높이기 위해서 소규모 및 내장형 수소 생산 시스템의 개발이 절실하다.

국제적으로 IEA(International Energy Agency) 실행프로그램(미국, 일본, 독일 등 OECD 11 개국

1. 서론

현재 전세계적으로 사용되고 있는 화석연료는 전체 에너지 사용량의 약 80%를 차지하고 있으며 화석연료의 사용은 온실가스인 이산화탄소(CO₂)를 배출하여 지구온난화의 원인이 되고 있다. 그 반면 수소는 사용 시 이산화탄소를 배출하지 않고 물만을 배출하는 청정에너지로서 미래의 에너지원으로 많은 관심을 받고 있다.

현재 대용량 규모의 수소생산기술은 상업화되었지만 연료전지의 효율적 공급 인프라와 일체형 수소생산시스템의 실현을 위한 고순도 수소생산과 중소형 규모의 수소생산기술은 공간제약에 따른 스케일다운의 어려움과 시스템 소형화에 따른 열효율 저하로 개발에 어려움을 겪고 있다.

- 1) 연세대학교 환경공학부 에너지환경공학연구소
E-mail : jungdaewoon@yonsei.ac.kr
Tel : (033)760-2398 Fax : (033)760-2398
- 2) 연세대학교 환경공학부 에너지환경공학연구소
E-mail : kisunkim@yonsei.ac.kr
Tel : (033)760-2398 Fax : (033)760-2398
- 3) 연세대학교 환경공학부 에너지환경공학연구소
E-mail : eumih@yonsei.ac.kr
Tel : (033)760-2398 Fax : (033)760-2398
- 4) 연세대학교 환경공학부 에너지환경공학연구소
E-mail : greatlsh@hanmail.net
Tel : (033)760-2398 Fax : (033)760-2398
- 5) 한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터
E-mail : kykoo@kier.re.kr
Tel : (042)860-3669 Fax : (042)860-3739
- 6) 한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터
E-mail : wlyoon@kier.re.kr
Tel : (042)860-3661 Fax : (042)860-3739
- 7) 연세대학교 환경공학부
E-mail : hsroh@yonsei.ac.kr
Tel : (033)760-2834 Fax : (033)760-2398

/15 개 회사)을 통해 중소형 수소생산시스템 개발이 진행되고 있으며 운전용이성이 확보된 가스기기 수준의 통합형 수소생산시스템을 위한 새로운 열 및 시스템 통합 엔지니어링 기술이 제시되고 있다.

수소생산시스템은 탄화수소 연료의 개질(Reforming)을 통하여 수소를 생산하는 것이 일반적이며 천연가스(CH₄) 수증기 개질을 통한 수소생산이 전체 생산량의 약 50 %를 차지한다. 특히, 화학공정 등에 필요한 수소를 제외한 순수 수소 제조 목적의 원료로는 천연가스 비중이 약 90 %에 이를 정도로 천연가스 수증기 개질에 의한 수소생산이 매우 중요하다.

천연가스 수증기 개질 공정은 탈황(Desulfurization), 개질, 수성가스전이(WGS: Water Gas Shift), 선택적 산화(PROX: Preferential Oxidation)로 구성되어 있다.

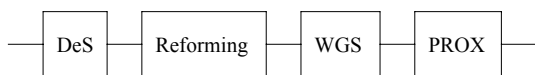
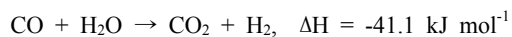


Fig. 1. Hydrogen production system from natural gas

WGS반응은 CO를 CO₂로 전환하는 반응으로 개질반응을 통해 생산된 합성가스로부터 고순도 수소생산을 위한 중요한 단계이다.



실제 공정에서 WGS 공정은 열역학적 평형을 고려하여 두 단계로 구성된다. 고온전이반응(HTS: High Temperature Shift, 350~ 400 °C)과 저온전이반응(LTS: Low Temperature Shift, 200~250 °C)이 있으며 각각 Fe₂O₃/Cr₂O₃ 촉매와 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매가 사용된다.⁽¹⁾

대규모의 산업공정에서 상용 촉매는 큰 문제 없이 사용되고 있지만 가정용 연료전지 시스템에 적용 시 빈번한 시동-정지에 따른 촉매 비활성화가 문제가 되며 Cu 촉매는 자연발화특성과 엄격한 요구사항을 충족시켜야 하기 때문에 중소형 규모의 수소생산시스템에 적용하기 어렵다.

따라서 낮은 온도에서 높은 활성을 갖는 촉매의 개발은 중소형 규모의 수소생산시스템의 개발에 매우 중요한 연구 과제이다.

최근 낮은 온도에서의 WGS 반응 수행을 위해 Pt, Rh, Ru, Pd, Au와 같은 귀금속 촉매가 제안되고 있으며 촉매 성능을 입증받고 있다.⁽¹⁻²⁾

Panagiotopoulou 등의 결과에 따르면 Al₂O₃를 담체로 하여 귀금속 촉매를 담지 시킨 결과 Pt > Rh ≈ Ru > Pd 로 나타났다.⁽¹⁾ 더불어 Pt 과 Rh 을 환원성 담체(reducible support: TiO₂, CeO₂, YSZ)와 비환원성 담체(irreducible support: Al₂O₃, MgO, SiO₂)에 각각 담지 시킨 결과 환원성 담체에 담지 시킨 촉매가 비환원성 담체에 비해 높은 활성을 나타내었다.⁽²⁾ Ce-Zr-O₂ 담체에 다양한 귀금속 촉매를 담지시킨 경우 Pt > Rh > Ru ~ Pd > Ir > Au 와 같이 촉매 활성을 나타내었다.⁽²⁾

하지만 대부분의 귀금속 촉매가 담체와의 약한 상호작용으로 인해 낮은 온도에서 촉매의 비

활성화가 문제가 되고 있다.

따라서, Pt 촉매의 성능 강화를 위해 다양한 담체(CeO₂, ZrO₂, Ce_(1-x)Zr_(x)O₂, Ti_(1-x)Zr_(x)O₂, TiO₂)를 적용하여 많은 연구가 진행되고 있으며 특히, CeO₂는 탁월한 산화환원능력(Redox property)과 산소저장능(OSC: Oxygen storage capacity)으로 귀금속 촉매의 성능 강화에 큰 영향을 주는 것으로 알려져⁽³⁾ 있어 WGS 반응용 담체로 적합하다.

본 연구에서는 선행연구에 이어 높은 산화환원능력과 산소저장능을 가진 CeO₂ 담체에 구조적으로 안정한 ZrO₂ 담체를 공침(Co-precipitation)하여 담체의 산화환원능과 열적 안정성을 강화시켰다. 제조된 담체에 Pt 촉매를 담지하여 Pt/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ 촉매를 제조하였으며 WGS반응에서 담체의 특성변화에 따른 촉매의 성능을 평가하였다.

본 연구에서는 선행연구를 바탕으로 탁월한 산화환원능력과 산소저장능을 가진 CeO₂ 담체에 ZrO₂ 담체를 도입하여 구조적으로 안정성을 강화한 Ce-ZrO₂ 담체에 Pt를 담지한 Pt/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ 촉매의 성능을 평가하였다.

2. 실험

본 연구에서 담체는 Cerium(III) nitrate hexahydrate Ce(NO₃)₃·6H₂O (99%, Aldrich), Zr-nitrate sol'n (20 wt% ZrO₂ in solution, MEL Chem.)을 공침법(Co-precipitation)을 이용하여 제조하였다. 공침법은 상기 시약을 증류수에 녹인 후 가열하여 80 °C에서 항온이 되도록 유지하고 반응기에 담아 침전제인 KOH를 사용하여 pH 10.5 로 조정하였다. 3일간 80 °C에서 숙성시킨 후 여과하여 침전물과 여액을 분리시킨 후 증류수로 세척하였다. 제조된 CeO₂, ZrO₂, Ce-ZrO₂ 담체는 100 °C에서 1시간 건조 후 500 °C에서 6 시간 동안 소성하여 제조하였다.

제조된 담체에 Pt 전구체인 Tetraamine platinum (II) nitrate Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (99.9%, Aldrich)을 함침법(Incipient wetness impregnation method)으로 담지한 후 소성하여 준비하였다.

제조된 촉매의 특성분석은 Micromeritics (ASAP 2000)으로 -196 °C에서 질소 흡착정도를 측정하여 BET 표면적을 분석하였다. 촉매 반응실험은 온도범위 200 °C ~ 400 °C 에서 기체공간속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity, 45,000 ml/h·g-cat)에서 분석가스(H₂: 60.2%, N₂: 19.8%, CH₄: 1.0%, CO: 9.0%, CO₂: 10%)가 촉매와 반응 후 배출되는 가스를 수분을 제거하고 Micro-GC를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토의

선행연구결과 Ce-ZrO₂ 담체는 CeO₂의 양에 따라 특성이 변화하는 것을 관찰되었다. Table 1에서는 제조된 Ce-ZrO₂ 담체에 백금(Pt = 1 wt %)을 담지한 촉매의 표면적을 나타낸다. CeO₂와 ZrO₂를 제외한 나머지 촉매에서는 백금이 담지된 촉매가 순수한 담

체와 비교하여 BET 표면적의 감소가 10 m²/g 이하로 거의 변화가 없는 것을 확인하였다.

따라서 Pt 을 1 wt % 담지 하였을 때 BET 표면적은 순수한 담체와 큰 차이를 보이지 않았으며 Ce/Zr 비가 작아질수록 BET 표면적은 증가하는 경향을 보였다. ZrO₂에 Pt을 담지시킨 1% Pt/ZrO₂의 BET 표면적이 가장 넓은 것으로 나타났으며 CeO₂의 경우 가장 작은 표면적을 나타내었다.

Table 1. Comparison of BET surface area: supports (support) vs. Pt supported on supports (1% Pt)

Sample	BET S.A. [m ² /g]	
	support	1% Pt
CeO ₂	31	18
Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	100	96
Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	171	171
Ce _{0.4} Zr _{0.6} O ₂	209	199
Ce _{0.2} Zr _{0.8} O ₂	244	244
ZrO ₂	299	262

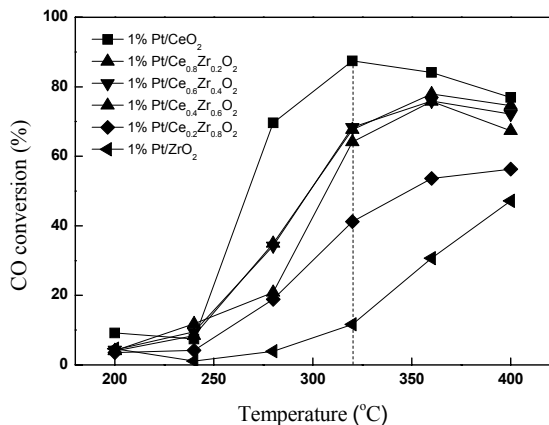
Fig. 2 는 온도범위 200 °C ~ 400 °C에서 온도에 따른 1% Pt/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ 촉매의 반응 실험 결과 CO 전환율(X_{CO} = 1 - CO_{out} / CO_{in})을 나타내는 그래프이다.

Fig. 2. CO conversion as a function of the temperature for 1% Pt/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ (GHSV = 45,000 ml / h · g-cat)

WGS 반응만을 고려할 때 일산화탄소는 이산화탄소로 모두 전환되기 때문에 CO 전환율이 높은 것은 WGS 반응에서 높은 활성을 가진 것을 의미한다.

그림 1 에서 1% Pt/CeO₂ 촉매가 가장 높은 활성을 나타내었다. 이 결과는 BET 표면적의 경우와 반대로 Ce/Zr 비가 높아질수록 활성이 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

즉, CeO₂ 첨가량이 많아질수록 WGS 반응 시 높은 활성을 나타낸 것을 알 수 있다.



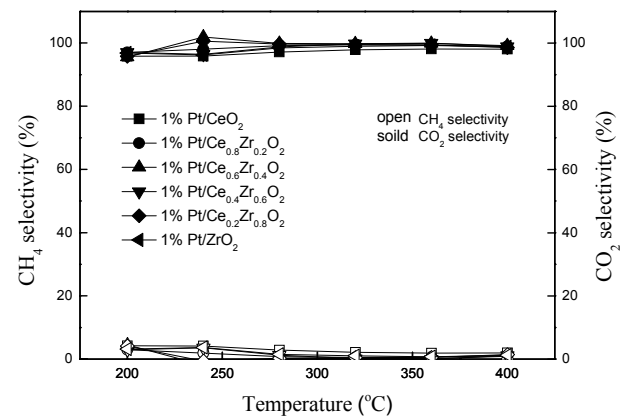
이것은 근래에 보고되고 있는 CeO₂ 의 두가지 메커니즘으로 설명할 수 있다. 첫 번째로 Pt 입자가 일산화탄소를 흡착하는데 있어서 담체의 산소이동능력이 매우 중요한데 CeO₂ 경우 그 능력이 탁월하다고 판단된다. 두 번째로 담체와 H₂O 의 산화환원능

에 의한 OH 라디칼의 CeO₂ 의 산화환원능이 큰 역할을 한 것으로 판단된다.^(4,5)

Fig. 3. CO₂ selectivity & CH₄ selectivity as a function of the temperature for 1% Pt/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ (GHSV = 45,000 ml/h · g-cat)

Fig. 3 은 반응실험 시 생길 수 있는 WGS 반응 이외에 부반응을 확인하기 위해 온도영역에 따라 CO₂ 선택도와 CH₄ 선택도를 나타낸 것이다.

Fig. 3 에서 온도 영역별 CO₂, CH₄ 선택도는 200 °C ~ 400 °C 반응 온도 영역에서 CO₂ 선택도가 95 % 이상에 값을 나타낸다. 따라서 촉매의 주반응이 WGS 반응이라는 것을 확인할 수 있었고 결국 앞에서 언급한 1% Pt/CeO₂ 촉매의 높은 CO 전환율은



WGS 반응으로 이뤄진 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ 담체에 Pt 을 담지한 결과 BET 표면적의 경우 담체 특성분석 결과와 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 하지만 반응 후 촉매활성은 BET 표면적과 무관하게 1% Pt/CeO₂ 촉매가 가장 큰 활성을 나타내었다. 이것은 WGS 반응용 촉매 성능에 있어 물리적 특성(결정크기, 표면적)보다는 담체의 화학적 특성(산화환원능, 산소저장능)이 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있었다. 더불어 CeO₂ 담체의 양에 따라 촉매 활성이 증가하는 것으로 보아 WGS 반응에서 CeO₂ 의 산화환원능력이 큰 영향인자임을 알 수 있었다. 따라서 WGS 반응에서 귀금속 촉매가 담지된 담체의 화학적 특성은 낮은 온도에서 높은 활성을 갖는 WGS 반응용 촉매 설계 시 아주 중요한 단서임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2008-N-HY08-P-01)으로 수행되었습니다.

References

- [1] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, 2006, "Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water-gas shift reaction", *Catal. Today*, Vol. 112, pp.49-52.
- [2] R. Radhakrishnan, R. R. Willigan, Z. Dardas, T.H. Vanderspurt, 2006, "Water gas shift activity of noble metals supported on ceria-zirconia oxides", *AIChE J.*, Vol. 52, pp.1888-1894.
- [3] Roh, H.-S., Potdar, H. S., Jun, K.-W., Kim, J.-W., Oh, Y.-S., 2004, "Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into Ce-ZrO₂ catalysts", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 276, pp.231-239.
- [4] F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, 2007, "On the complexity of the water-gas shift reaction mechanism over a Pt/CeO₂ catalyst: Effect of the temperature on the reactivity of formate surface species studied by operando DRIFT during isotopic transient at chemical steady-state", *Catal. Today*, Vol. 126, pp.143-147.
- [5] Bunluesin, T., Gorte, R. J., Graham, G.W., 1998, "Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties", *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 15, pp.107-114.
- [6] R. J. Gorte, S. Zhao, 2005, "Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals", *Catal. Today*, Vol. 104, pp.18-24.