

고순도 수소 생산을 위한 CO 선택적 산화 반응용 Pt 촉매 연구

전경원 · 정대운 · 장원준 · 나현석 · 노현석[†]
연세대학교 환경공학과

A Study on Preferential CO Oxidation over Supported Pt Catalysts to Produce High Purity Hydrogen

KYUNG-WON JEON, DAE-WOON JEONG, WON-JUN JANG, HYUN-SUK NA, HYUN-SEOG ROH[†]
Department of Environmental Engineering, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil, Wonju Gangwon-do 220-710, S. Korea

Abstract >> To develop preferential CO oxidation reaction (PROX) catalyst for small scale hydrogen generation system, supported Pt catalysts have been applied for the target reaction. The supports were systematically changed to optimize supported Pt catalysts. Pt/Al₂O₃ catalyst showed the highest CO conversion among the catalysts tested in this study. This is due to easier reducibility, the highest dispersion, and smallest particle diameter of Pt/Al₂O₃. It has been found that the catalytic performance of supported Pt catalysts for PROX depends strongly on the reduction property and depends partly on the Pt dispersion of supported Pt catalysts. Thus, Pt/Al₂O₃ can be a promising catalyst for PROX for small scale hydrogen generation system.

Key words : Preferential CO oxidation reaction(CO 선택적 산화 반응), Pt/Al₂O₃(백금이 담지된 알루미나 촉매), Reducibility(환원력), Dispersion(분산도), Particle diameter(입자 크기)

1. 서 론

연료전지(Fuel cell)는 연료의 화학에너지를 전기 에너지로 직접적으로 전환하여 기존 발전 기관의 2 배 이상의 효율을 가진 차세대 에너지원이다. 또한, H₂를 연료로 사용 시 CO₂를 배출하지 않고 H₂O만을 배출하는 청정에너지원이다. 최근, 연료전지 자동차와 분산형 발전 시스템의 개발을 위해 낮은 반응 온도, 짧은 기동 시간, 부하 변화에 대한 빠른 응답 등의 장점을 가진 고분자 전해질 연료전지(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)가 각광받고 있다¹⁾. 그러나, PEFC

내의 Pt 전극은 미량의 CO에도 피독되어 연료전지 효율이 급격히 감소되는 치명적인 문제점이 있다²⁻³⁾. 따라서, PEFC를 활용한 연료전지 자동차와 분산형 발전 시스템의 개발을 위해서는 CO의 농도가 10ppm 이하의 고순도 수소 생산 시스템의 개발이 절실히 요구된다.

천연가스로부터 고순도 수소를 제조하기 위해서는 탈황, 개질, CO 전환/제거 공정을 운영하고 있다. CO의 농도가 10ppm 이하인 PEFC용 고순도 수소를 제조하기 위해서는 선택적 산화(PROX: Preferential Oxidation)공정, 메탄화(Methanation), PSA(Pressure Swing Adsorption)와 Pd membrane 등의 공정이 추가적으로 요구된다⁴⁾. PSA의 경우, 고압 운전에 따른 높은 비용 때문에 PEFC와 같은 소형 시스템에 적합

[†] Corresponding author : hsroh@yonsei.ac.kr

[접수일 : 2013.9.25 수정일 : 2013.10.25 게재확정일 : 2013.10.31]

Copyright © 2013 KHNES

하지 않다. Pd membrane은 소형 시스템으로의 설계가 가능하지만 낮은 내구성 및 고압 운전으로 인한 높은 운영비용이 드는 문제점을 가지고 있다. 메탄화 반응의 경우, 활성 온도 영역이 제한적이며 최적 반응온도가 높고 수소 소모량이 많다는 문제점을 가진다⁴⁾. 반면, PROX 반응($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, $\Delta H = -67.6 \text{ kcal/mol}$)은 상대적으로 CO를 제거할 수 있는 온도 영역이 넓으며 빠른 반응 속도로 인해 소형 시스템으로의 설계가 가능하다. 따라서, 소형 수소 생산 시스템 개발을 위한 CO 제거 반응으로 PROX 반응이 각광받고 있으며 PROX 반응용 촉매 개발이 진행될 바 있다⁵⁻⁹⁾. 그러나, 저온에서의 낮은 활성과 고온에서의 낮은 선택도가 극복해야 할 기술제한요소로 작용하고 있다. 특히, PROX 반응에서 과량의 H_2 로 인하여 온도가 상승함에 따라 H_2 산화반응($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H = -58.6 \text{ kcal/mol}$)이 부반응으로 일어난다. 따라서, CO를 선택적으로 산화시킬 수 있는 성능이 향상된 PROX 촉매의 개발이 필요하다.

최근, 기술제한요소를 극복할 수 있는 PROX 촉매 개발을 위해 Pt, Ru, Au, Pd, Ir과 같은 귀금속 촉매가 제안되고 있으며 촉매 성능을 입증 받고 있다. 그러나, Han 등의 보고에 따르면, Ru 촉매는 온도 상승에 따라 메탄화 반응이 급격히 발생하여 선택도가 낮아지고 수소소모량이 증가되었다⁵⁾. Au 촉매의 경우, 제조과정, 전구체 및 작용기 등의 차이에서 오는 활성의 차이가 크고 쉽게 비활성화 되어 낮은 안정성을 나타내었다⁶⁾. Pd 촉매는 CO 산화반응보다 H_2 산화반응에 높은 선택성을 나타냈으며 Ir 촉매는 PEFC에서 요구되는 수준보다 낮은 CO 전환율을 나타내었다⁷⁾. 반면, Pt 촉매는 높은 고유 활성과 높은 선택도로 인해 많은 연구가 진행되고 있다⁸⁾. 그러나 Pt 촉매의 낮은 환원력으로 인해 활성을 나타내는 온도 영역이 제한적인 것이 문제점으로 남아 있다. 선행 연구 결과에 따르면 촉매의 환원 특성과 분산도는 담체의 특성과 밀접한 상관관계를 가진다고 보고되

고 있다. 더불어, 환원성 담체는 Pt 촉매의 환원력을 증가시켜 활성을 나타내는 온도 범위가 넓어지는 것을 확인하였다⁹⁾.

최근, 대부분의 PROX 연구에서는 과량의 H_2 와 소량의 CO 가스 조성을 반응에 적용하였다. 그러나, 실제 WGS 반응 후단에 배출되는 가스에는 CO_2 , CH_4 등이 포함되어 있다. 특히, CO_2 는 PROX 반응에서 CO와 경쟁적으로 활성점에 흡착되며, 탄소침적 및 역수성가스전이반응(Reverse WGS, $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)을 일으켜 촉매의 수명과 반응의 활성 및 선택성에 좋지 않은 영향을 준다고 보고되었다¹⁰⁾.

본 연구에서는 높은 활성과 선택도를 갖는 PROX 촉매 개발을 위해 다양한 담체(Al_2O_3 , MgO, MgO- Al_2O_3 (MgO=30, 70wt.%)를 이용하여 Pt 촉매를 제조하고, 실제 PROX 반응에 적용가능성을 검증하기 위해 CO_2 가 포함된 WGS 반응 후단의 모사 가스로서 반응을 수행하여 촉매의 성능을 비교 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매제조방법

본 연구에서는 담체로 MgO, Al_2O_3 , 그리고 MgO- Al_2O_3 를 사용하였다. MgO- Al_2O_3 (SASOL, MgO=30 wt.%, 이하 MG30; MgO=70wt.%, 이하 MG70)와 Al_2O_3 (99%, SASOL) 담체는 500°C에서 6 시간 동안 소성하여 준비하였다. MgO 담체는 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich) 전구체를 500°C에서 6 시간 동안 소성시켜 제조하였다. 준비된 담체에 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (99%, Aldrich)를 함침법으로 담지시켰다. Pt 담지량은 1wt.%로 고정하였으며, 500°C에서 6 시간 동안 소성시켜 촉매를 제조하였다.

2.2 특성분석

촉매의 특성분석은 BET, XRD, CO-chemisorption,

TPR을 수행하였다. BET 표면적은 ASAP 2000(Micromeritics)으로 -196°C에서 질소 흡착정도를 측정하여 분석하였다. X-선 회절 분석(XRD: X-ray diffraction)은 Rigaku D/MAX-IIIC diffractometer(Ni filtered Cu-K radiation, 40 kV, 50mA) 장치를 사용하여 수행하였다. CO-chemisorption 분석은 Autochem 2920(Micromeritics) 장치를 사용하여 수행하였다. 제조된 촉매는 400°C에서 1 시간 동안 환원시킨 후 50°C에서 CO 흡착량을 측정하여 분석하였다. TPR 분석(Temperature Programmed Reduction)은 BEL-CAT(BEL JAPAN INC.)을 사용하여 10% H₂/Ar 분위기에서 승온율 10°C/min으로 30°C에서 520°C까지 측정하였다.

2.3 반응 실험

촉매 반응실험은 온도범위 100-175°C에서 고정층 반응기를 이용하여 수행하였다. 촉매는 59mg 주입하였고 thermocouple를 촉매층에 설치하여 실제 반응 온도를 측정할 수 있도록 하였다. 촉매 반응을 진행하기 전에 5% H₂/N₂ 분위기에서 승온율 3.1°C/min으로 400°C까지 온도를 올려주어 1 시간 동안 환원 과정을 거쳤다. 환원이 끝난 뒤, 100°C까지 온도를 낮추고 반응가스를 흘려주면서 PROX 반응을 수행하였다. 반응가스의 조건은 WGS 공정을 거친 후(약 90% CO 전환율) 배출가스의 조건(CO: 0.80%, H₂: 62.65%, CO₂: 16.76%, CH₄: 0.99%, N₂: 18.80%)을 모사하였다. 반응기에 공급되는 공기의 양은 [O₂]/[CO]=1.0을 유지하였다. 기체공간속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity)는 46,129 h⁻¹에서 수행하였다. 반응 후 가스는 냉각장치를 이용하여 수분을 제거하였다. 최종적으로 수분이 제거된 반응 후 가스는 On-line micro-gas chromatograph(Agilent 3000)를 이용하여 분석하였다. PROX 반응에 있어 CO 전환율과 CO₂ 선택도는 다음 식들을 이용하여 계산하였다.

$$CO\ conversion(\%) = \frac{[CO]_{IN} - [CO]_{OUT}}{[CO]_{IN}} \times 100$$

$$CO_2\ selectivity(\%) = \frac{[CO]_{IN} - [CO]_{OUT}}{2 \times ([O_2]_{IN} - [O_2]_{OUT})} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1 특성분석

Table 1에는 제조된 촉매의 특성분석 결과를 나타내었다. Pt/MgO가 가장 낮은 BET 표면적을 보였으며 Pt/MG30 촉매는 가장 높은 BET 표면적인 212m²/g를 나타내었다. 제조된 촉매의 표면적은 다음과 같이 감소되었다: Pt/MG30>Pt/Al₂O₃>Pt/MG70>Pt/MgO.

Fig. 1은 제조된 촉매의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 모든 촉매에서 Pt 특성 피크는 관찰되지

Table 1 Characteristics of supported Pt catalysts

Catalyst	Catalyst S.A. (m ² /g)	Support S.A. (m ² /g)	Crystallite size of support (nm)
Pt/Al ₂ O ₃	136	134	5.8
Pt/MG30	212	207	N.A.a
Pt/MG70	120	166	4.9
Pt/MgO	41	33	30.4

^a Estimated from XRD

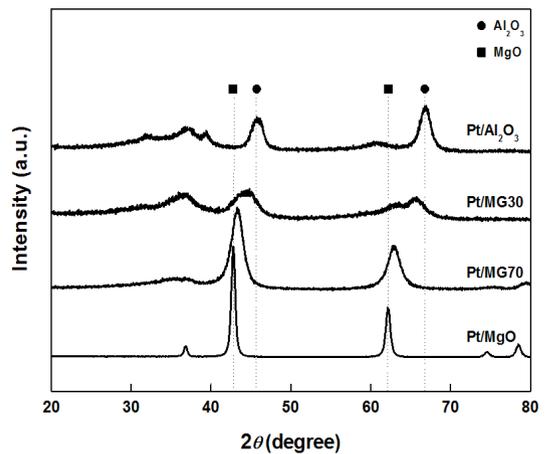
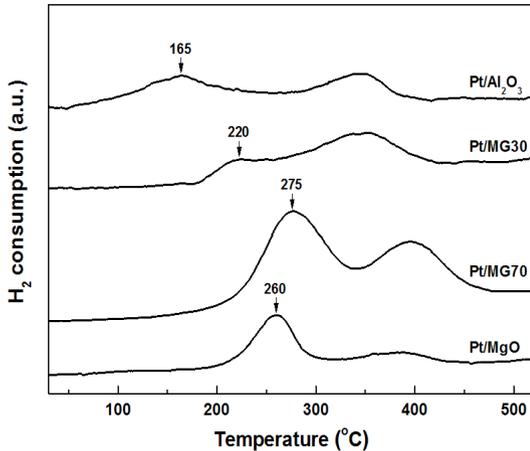


Fig. 1 XRD patterns of supported Pt catalysts

Table 2 CO-chemisorption results of supported Pt catalysts

Catalyst	Pt dispersion (%)	Pt S.A. (m ² /g)	Pt particle diameter (nm)
Pt/Al ₂ O ₃	88.7	2.19	1.06
Pt/MG30	51.5	1.27	1.83
Pt/MG70	39.0	0.96	2.42
Pt/MgO	24.8	0.61	3.80

**Fig. 2** TPR patterns of supported Pt catalysts

않았다. 이것은 Pt 금속이 잘 분산되어 제조된 것을 나타낸다. XRD 분석 결과를 Scherrer's equation을 이용하여 촉매의 결정 크기를 계산하였으며 Table 1에 나타내었다. MG30 담체의 경우 매우 작고 완만한 피크로 인하여 XRD 분석한계인 3nm 보다 작은 담체의 결정 크기를 나타내었다. MG70과 Al₂O₃ 담체는 각각 4.9nm, 5.8nm의 결정 크기를 보였으며 MgO가 30.4nm로 가장 큰 결정 크기를 나타냈다.

Table 2에서는 제조된 Pt 촉매의 CO-chemisorption 분석 결과를 나타내었다. 모든 촉매에서 Pt의 분산도 및 Pt 표면적이 커질수록 Pt 입자 크기가 작아지는 경향을 보였다. Pt/Al₂O₃ 촉매의 Pt 분산도가 88.7%로 제조된 모든 촉매 중 가장 높은 값을 보였다. 그 결과, Pt/Al₂O₃ 촉매의 Pt 입자 크기가 1.06nm로 가장 작은 값을 나타내었다. 이와는 반대로 Pt/MgO 촉매가 3.80nm로 Pt 입자 크기가 가장 크게 나타났다.

CO-chemisorption 분석 결과, 가장 높은 분산도와 작은 입자 크기를 가진 Pt/Al₂O₃ 촉매가 PROX 반응에서 높은 활성을 나타낼 것으로 기대된다.

Fig. 2는 제조된 Pt 촉매의 TPR 분석 결과를 나타내었다. Panagiotopoulou 등은 표면에서의 PtO_x 종의 환원은 200°C에서 나타나며, 담체와 상호작용하는 PtO_x 종의 환원은 400°C 부근에서 나타난다고 보고하였다¹¹⁻¹². 본 연구에서 제조된 Pt/Al₂O₃ 촉매는 165, 345°C에서 두 개의 환원 특성 피크를 나타내었다. 두 개의 환원 특성 피크는 표면에서의 PtO_x(165°C) 종과 담체와 상호작용하는 PtO_x(345°C) 종의 환원임을 알 수 있었다. 흥미롭게도 Pt/Al₂O₃ 촉매는 표면에서의 PtO_x 종의 환원이 제조된 모든 촉매와 비교하여 가장 낮은 온도에서 시작되었으며, 이것은 Pt/Al₂O₃ 촉매가 가장 강한 환원능력을 지닌 것을 의미한다. 한편, Pt/MG30, Pt/MG70, 그리고 Pt/MgO 촉매의 경우 각각 220, 275, 그리고 260°C에서 표면에서의 PtO_x 종의 환원이 시작되었다.

3.2 반응 결과

WGS 반응을 거친 후 실제 PROX 반응에 적용되는 가스를 모사하여 반응을 수행하였다.

Fig. 3은 다양한 담체에 따른 Pt 촉매의 CO 전환율을 나타내었다. Pt/Al₂O₃ 촉매는 모든 온도 범위에서 가장 높은 CO 전환율을 나타내었다. Pt/Al₂O₃ 촉매는 반응온도 125°C에서 21% CO 전환율을 나타내었다. 이와는 반대로 Pt/MG30, Pt/MG70, 그리고 Pt/MgO 촉매는 무시할 만한 수준의 CO 전환율을 나타내었다. 반응온도 150°C에서 Pt/Al₂O₃ 촉매는 다른 Pt 촉매보다 3배 이상의 높은 CO 전환율을 나타내어 우수한 활성을 나타내었다. 마찬가지로 반응온도 175°C에서도 Pt/Al₂O₃ 촉매가 가장 높은 CO 전환율(90%)을 보였으며, CO 전환율의 순서는 다음과 같이 나타났다: Pt/Al₂O₃(90%) > Pt/MG30(52%) > Pt/MG70(44%) > Pt/MgO(31%). 또한, Pt/Al₂O₃ 촉매의 CO₂

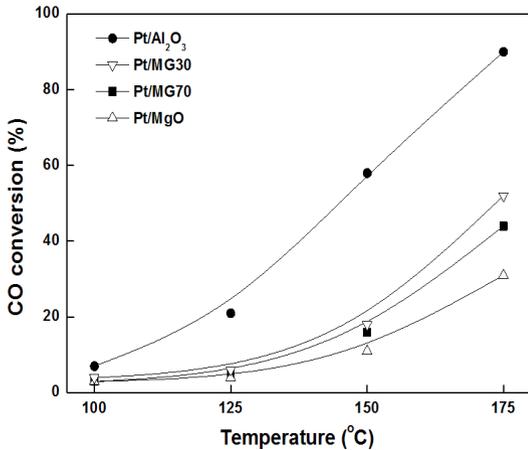


Fig. 3 CO conversion with reaction temperature over supported Pt catalysts (0.80% CO, 62.65% H₂, 16.76% CO₂, 0.99% CH₄, 18.80% N₂; [O₂]/[CO]=1.0; GHSV=46,129 h⁻¹)

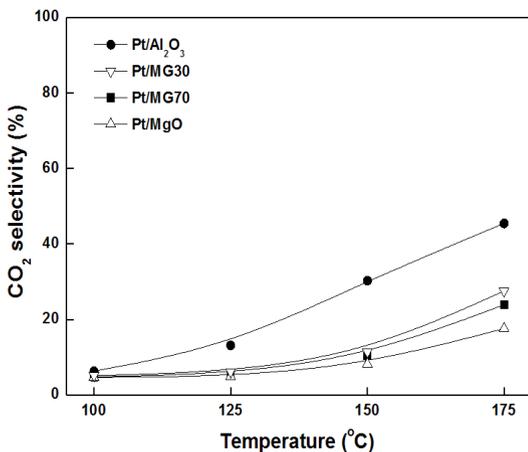


Fig. 4 CO₂ selectivity with reaction temperature over supported Pt catalysts (0.80% CO, 62.65% H₂, 16.76% CO₂, 0.99% CH₄, 18.80% N₂; [O₂]/[CO]=1.0; GHSV=46,129 h⁻¹)

선택도가 제조된 모든 촉매 중에서 가장 높은 값을 나타내었다(Fig. 4). 특히, 175°C에서 높은 활성을 나타낸 Pt/Al₂O₃ 촉매는 WGS 공정 후단(약 200°C)에서 생성된 가스를 별도의 냉각 과정을 거치지 않고 바로 PROX 반응에 적용할 수 있는 장점이 있다¹³⁾.

Pt/Al₂O₃ 촉매의 우수한 활성은 TPR 분석 결과와 CO-chemisorption 결과를 통해 설명이 가능하다. TPR 분석 결과에 따르면, Pt/Al₂O₃ 촉매의 표면에서의 PtO_x 종의 환원이 제조된 모든 촉매 중 가장 낮은 온

도에서 시작되어 강한 환원력을 지닌 것을 알 수 있었다. 이것은 Pt/Al₂O₃ 촉매가 높은 산화환원능력을 지닌 것을 나타낸다. 그 결과, 높은 산화환원능력이 이동성 산소(Mobile Oxygen)의 공급(CO+O* → CO₂)을 도와 높은 CO 전환율을 나타낼 수 있었다¹⁴⁾. 이 결과는 Moretti 등이 보고한 PROX 반응에서 촉매의 활성과 금속 산화물의 환원 특성 사이에 밀접한 연관이 있다는 주장과 잘 일치한다¹⁵⁾. CO-chemisorption 분석 결과에 따르면, Pt/Al₂O₃ 촉매는 높은 Pt 분산도와 가장 작은 Pt 입자 크기를 나타내어 Al₂O₃ 담체가 Pt의 분산도를 높일 수 있는 우수한 담체임을 확인하였다. 한편, Pt/MG70 촉매의 경우, Pt/MgO 촉매에 비해 표면에서의 PtO_x 종의 환원이 높은 온도에서 시작되었으나, 높은 Pt 분산도와 작은 입자 크기로 인해 높은 CO 전환율을 나타내었다. 결과적으로, Pt 촉매의 활성은 촉매의 환원 특성과 밀접한 상관관계를 가지며 부분적으로 분산도와 입자 크기에 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PROX 반응용 Pt 촉매를 개발하였다. 다양한 담체(Al₂O₃, MG30, MG70, 그리고 MgO)에 Pt를 함침법으로 담지 시켜 CO 전환율을 비교 평가하였다. 그 결과, Pt/Al₂O₃ 촉매가 모든 온도 영역에서 가장 높은 CO 전환율을 나타내었으며 높은 산화환원능력, 높은 분산도, 그리고 작은 Pt 입자 크기가 주 원인으로 분석되었다. 결과적으로 Pt/Al₂O₃ 촉매는 고순도 수소 생산을 위한 CO 선택적 산화 반응에서 높은 활성과 선택성을 가진 유망한 촉매임을 확인하였다.

후 기

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2013R1A1A1A05007370) 이 논문은 환경

부의 지식기반 환경서비스(폐자원에너지화) 전문인력양성사업으로 지원되었습니다.

References

1. D.-W. Jeong, J.-O. Shim, W.-J. Jang and H.-S. Roh, "A Study on Pt-Na/CeO₂ Catalysts for Single Stage Water Gas Shift Reaction", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, No. 2, pp. 111-116.
2. H.-S. Roh, H. S. Potdar, K.-W. Jun, S. Y. Han, and J.-W. Kim, "Low temperature selective CO oxidation in excess of H₂ over Pt/Ce-ZrO₂ catalysts", *Catalysis Letters*, Vol. 93, No. 3-4, 2004, pp. 203-207.
3. K. H. Kim, K. Y. Koo, U. H. Jung, and W. L. Yoon, "Preferential CO Oxidation over Ce-Promoted Pt/ γ -Al₂O₃ Catalyst", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, No. 6, pp. 640-646.
4. E. D. Park, D. H. Lee, and H. C. Lee, "Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream", *Catalysis Today*, Vol. 139, No. 4, 2009, pp. 280-290.
5. Y.-F. Han, M. J. Kahlich, M. Kinne, and R. J. Behm, "CO removal from realistic methanol reformat via preferential oxidation-performance of a Rh/MgO catalyst and comparison to Ru/ γ -Al₂O₃, and Pt/ γ -Al₂O₃", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 50, No. 4, 2004, pp. 209-218.
6. N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, and D. Duprez, "Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX) over Noble Metals and Transition Metal Oxides: Advantages and Drawbacks", *Topics in Catalysis*, Vol. 51, No. 1-4, 2008, pp. 76-88.
7. F. Mariño, C. Descorme, and D. Duprez, "Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX)", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 54, No. 1, 2004, pp. 59-66.
8. R. Padilla, M. Benito, L. Rodríguez, A. Serrano-Lotina, and L. Daza, "Platinum supported catalysts for carbon monoxide preferential oxidation: Study of support influence", *Journal of Power Sources*, Vol. 192, No. 1, 2009, pp. 114-119.
9. H.-S. Roh, D.-W. Jeong, K.-S. Kim, I.-H. Eum, K. Y. Koo, and W. L. Yoon, "Single Stage Water-Gas Shift Reaction Over Supported Pt Catalysts", *Catalysis Letters*, Vol. 141, No. 1, 2011, pp. 95-99.
10. Z. Wu, H. Zhu, Z. Qin, H. Wang, J. Ding, L. Huang, and J. Wang, "CO preferential oxidation in H₂-rich stream over a CuO/CeO₂ catalyst with high H₂O and CO₂ tolerance", *Fuel*, Vol. 104, 2013, pp. 41-45.
11. P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, and D. I. Kondarides, "Water-gas shift activity of doped Pt/CeO₂ catalysts", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 134, No. 1-3, 2007, pp. 16-22.
12. C. P. Hwang, and C. T. Yeh, "Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 112, No. 2, 1996, pp. 295-302.
13. Y. Denkwitz, B. Schumacher, G. Kučerová, and R. J. Behm, "Activity, stability, and deactivation behavior of supported Au/TiO₂ catalysts in the CO oxidation and preferential CO oxidation reaction at elevated temperatures", *Journal of Catalysis*, Vol. 267, No. 1, 2009, pp. 78-88.
14. C. Pedrero, T. Waku, and E. Iglesia, "Oxidation of CO in H₂-CO mixtures catalyze by platinum: alkali effects on rates and selectivity", *Journal of Catalysis*, Vol. 233, No. 1, 2005, pp. 242-255.
15. E. Moretti, M. Lenarda, P. Riello, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, A. Reyes-Carmona, A. Jiménez-López, and E. Rodríguez-Castellón "Influence of synthesis parameters on the performance of CeO₂-CuO and CeO₂-ZrO₂-CuO systems in the catalytic oxidation of CO in excess of hydrogen", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 129, 2013, pp. 556-565.