

귀금속계열 WGS 촉매 연구

임성광[†] · 배종면* · 김선영**

Noble metal catalysts for Water Gas Shift reaction

Sungkwang Lim, Joongmyeon Bae and Sunyoung Kim

Key Words : WGS(수성가스전환반응), Noble metal(귀금속), Hydrogen(수소)

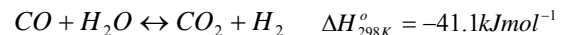
Abstract

Water gas shift reactor in fuel processing is an important part that converts carbon monoxide into hydrogen. Fuel processing system for PEMFC usually has two stages of WGS reactors, which are high temperature and low temperature shifter. In this study we prepared noble metal catalysts and compared their performances with that of a commercial iron chromium oxide catalyst. Noble metal catalysts and the commercial catalyst showed quite different temperature dependence of carbon monoxide conversion. The conversion of carbon monoxide at the commercial catalyst was very low at medium temperature(~300°C) and increased rapidly as temperature increased while the conversion at noble metal catalysts was high in the medium temperature range and decreased as temperature increased, which is thermodynamically expected. Their characteristics agreed well with the literature published, and we are accomplishing further study for improvement of the noble metal catalysts.

1. 서 론

수소생산기술은 연료전지의 상용화에 필수적인 요소로서, 화석연료를 수소로 전환하는 개질과정(Fuel process)이 근시일에 이용 가능한 방법으로 현재 활발히 연구중이다. 일례로 PEMFC(proton exchange membrane fuel cell - 고분자전해질연료전지)를 동력원으로 사용하는 연료전지 자동차에 수소를 충전하기 위한 수소스테이션의 건설이 세계각국에서 이루어지고 있는데, 가솔린, LPG, 천연가스 등을 개질과정으로 통해 수소로 전환하는 방법을 주로 사용하고 있다. PEMFC와 같이 일산화탄소에 의해 피독되는 연료전지에 공급하는 수소는 일산화탄소의 농도가 수십 ppm 이하여야 하므로, 연료 개질과정에서는 일산화탄소를 제거하는 공정이 반드시 포함되어 있어야 한다. WGS(Water Gas Shift)

반응은 연료개질과정에서 일산화탄소를 수소로 전환하는 중요한 반응으로, 반응식은 아래와 같다.



보통 HTS(high temperature shift)반응기와 LTS(low temperature shift)반응기의 두단계로 이루어지게 되며 두단계를 통과한 일산화탄소의 농도는 1%이하로 감소하게 된다⁽¹⁾. HTS 용 촉매는 주로 Fe/Cr oxide 계열을 사용하고 LTS를 위한 촉매로는 Fe/Cr 계열보다 저온에서의 활성이 높은 Cu/Zn/Al 계열 WGS 촉매가 개발되었고 현재에까지 이르고 있다.

상용화된 촉매가 기존 대규모 화학공정에서 성공적으로 사용되고 있기는 하지만, 이들 촉매는 반응기 시동 시 복잡하고, 긴시간의 환원과정이 필요하며 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⁽²⁾. 따라서 근래에는 이러한 단점들을 보완하고, 좀더 성능이 개선된 WGS 촉매를 개발하려는 움직임이 있으며, 특히

[†] 회원, 한국과학기술원
E-mail : bpitt@kaist.ac.kr
TEL : (042)869-3281 FAX : (042)869-8207

* 한국과학기술원

** 한국과학기술원

귀금속 계열 촉매에 대한 연구가 활발하다. WGS 반응에서 높은 활성을 지닌다는 사실이 알려진 Pt, Pd, Rh 등의 귀금속을 담지한 CeO₂ 계열의 촉매나 Ru/Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂ 등이 대표적인 예이다.

2. 실험

2.1 촉매제조

WGS 반응에 대해 뛰어난 활성을 보이는 것으로 보고되고 있는 귀금속 A 와 두가지 담지체 S1, S2 를 조합하여 총 3 종의 촉매를 제작하였다. 먼저 담지체 S1 에 귀금속 A 를 0.5wt% 담지한 촉매 (A0.5%/S1)를 촉매제조 전문업체에 의뢰하여 combustion pyrolysis 방법으로 제조하였다. 다음으로 공침법으로 담지체 S1 과 S2 를 제조한 뒤 incipient wetness 법으로 A 를 각각 3wt% 담지한 A3%/S1 과 A3%/S2 를 제조하였다.

Süd-Chemie 사의 HTS 용 Fe/Cr 계열 상용촉매를 구입하여 비교를 위해 성능을 분석하였다

2.2 실험방법

WGS 촉매의 성능 특성 분석을 위한 실험장치를 구성하였다. 그림 1 은 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, gas hourly space velocity)인 5000h⁻¹ 정도에서 수행하였다. 증발기에서 반응기

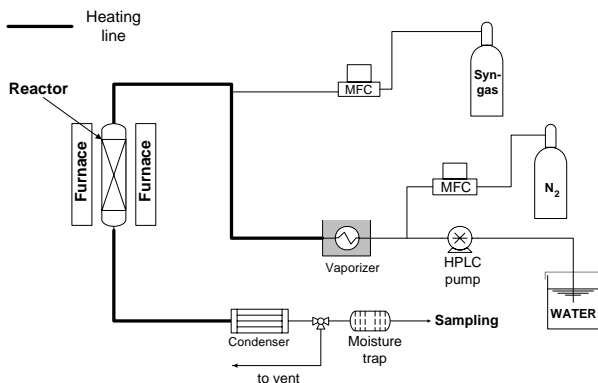


Fig. 1 Schematic of the WGS experimental apparatus

Table 1. Composition of syngas

성분	조성
CO	30%
CO ₂	30%
CH ₄	20%
N ₂	20%

사이의 관과 반응기와 응축기 사이의 관은 가열 및 단열하여 수증기가 응축되는 것을 막았다. 생성물 가스는 물을 제거 후 TCD (thermal conductivity detector)와 FID(flame ionization detector)가 장착된 Agilent사의 6890 GC(gas chromatograph)를 통해 분석하였다. 수소(H₂), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 질소(N₂), 산소(O₂)는 알콘가스를 전달가스로 하여 TCD 로 검출하였고 그 밖의 메탄 등의 탄화수소류는 헬륨을 전달가스로 하여 FID 에서 검출하였다.

고압실린더에 충전된 합성가스를 반응물로 사용하였고 그 조성은 표 1 에 표기하였다. 저항률 15MΩ·cm 이상인 탈이온수와 역시 고압실린더에 충전된 질소를 사용하였다.

본 연구에서는 고정층 반응기(fixed-bed reactor)를 사용하였다. 제조 촉매들은 분말형태이므로 압착 후 분쇄하여 250~425μm 의 알갱이 형태로 형상을 규격화하여 1ml 의 부피를 각 실험에 사용하였으며, 지름 3.2mm, 길이 3.2mm 의 실린더 형태인 상용촉매는 분쇄후 역시 같은 크기의 촉매 알갱이들을 사용하였다. 촉매층의 상단과 하단에 열전대를 접촉시켜 반응온도를 관찰하였다. 반응온도는 촉매 하단 온도를 대표값으로 사용하였다.

3. 결과 및 논의

실험결과 각 촉매의 일산화탄소 전환율을 열역학평형계산과 함께 그림 2 에 나타내었다. 상용 Fe/Cr 촉매의 경우 300℃정도에서 전환율이 매우 낮으며 온도가 높아짐에 따라 전환율이 크게 증가하는 경향을 볼 수 있다. Fe/Cr 이 보통 10~60bar 의 압력과 400~500℃의 온도에서 작동되는 촉매이므로 상압의 저온에서는 활성이 충분치 못함을 확인시켜주는 결과이다. 반면 귀금속 계열의 촉매들은 실험에서 사용한 온도범위에서 전환율이 크게 변하지 않았으며 저온에서도 비교적 높은 전환율을 보였다. 특히 A 가 3% 담지된 두 촉매의 전환율은 비슷한 값을 보이는데, 250℃에서부터 전환율이 열역학 평형값에 근접하며 거의 100%에 가

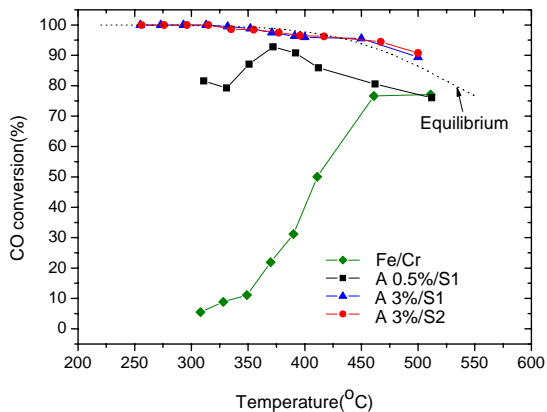


Fig. 2 CO conversion of each catalyst vs. temperature

가우며 온도가 상승할수록 열역학 평형 경향에 따라 전환율이 약간씩 감소하는 것을 볼 수 있다. A0.5%/S1의 경우 A가 3%인 촉매들보다 전환율이 약간 낮으며 370°C에서 최고값을 가지고, 500°C에서는 Fe/Cr과 비슷한 수준의 전환율 값을 갖는다.

그림 3은 수소의 생성량을 나타낸다. Fe/Cr의 경우 전환율과 마찬가지로 온도가 상승함에 따라 수소량도 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이 때 수소의 양은 열역학 평형값을 전 영역에서 상회하고 있다. A0.5%/S1의 경우도 수소의 생성량의 경향이 전환율의 경향과 비슷하며 전체적으로 Fe/Cr보다 높은 값을 갖으며 열역학에 비해 매우 큰 값이다. A3%/S1, A3%/S2의 경우 저온에서의 수소 생성량이 매우 높는데 비해 온도가 올라갈수록 감소하여 400°C에는 심지어 Fe/Cr보다도 낮은 값을 갖는다. 이는 귀금속 계열 촉매 사용시 보고된 바와 같이⁽³⁾ 일산화탄소 한몰당 3몰의 수소를 소모하는 다음의 메탄화반응(Methanation) 때문인 것으로 보인다.

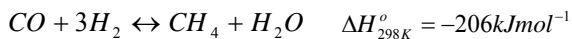


그림 4의 메탄 생성량을 보면 Fe/Cr과 A0.5%/S1의 메탄 생성량이 전 온도 구간에서 0에 가까운 것에 반해 A3%/S1, A3%/S2의 경우 약 350°C에서부터 메탄의 생성량이 두드러지기 시작하고 수소의 양이 감소하는 온도와 일치하는 범위이다. 즉 일산화탄소가 메탄화 반응에 의해 메탄으로 전환됨에 따라 전환율은 열역학값을 유지하지만 수소의 양이 크게 감소하는 경향을 보인 것이다. 즉 A3%/S1, A3%/S2의 경우 350°C이상에서 수소로의 선택성이 A0.5%/S1에 비해 낮다. 즉 수

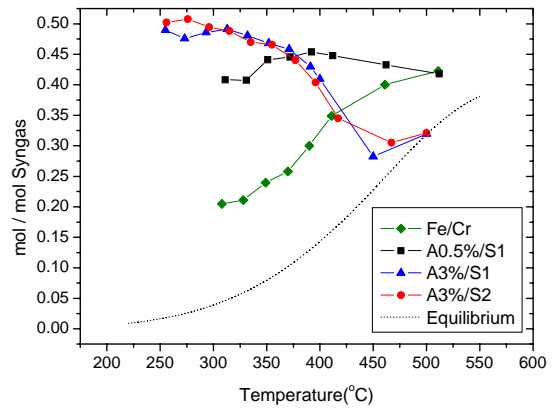


Fig. 3 Hydrogen yield of each catalyst vs. temperature

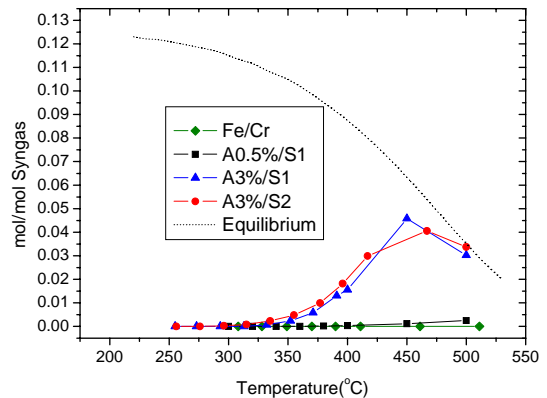


Fig. 4 Methane yield of each catalyst vs. temperature

소의 생성량만으로 평가하였을 때 350°C이상에서는 A를 3% 담지한 촉매가 A를 0.5%를 담지한 촉매보다 낮은 성능을 보인다. 그러나 A가 3% 담지된 촉매의 경우 저온에서의 활성이 매우 뛰어나므로 반응기 운전범위에 알맞은 촉매의 선택과 설계가 필요하다.

4. 결론

귀금속 계열 촉매 3종이 WGS 반응에서 높은 활성을 보였다. 특히 3%의 귀금속을 담지한 촉매들은 300°C이하 저온에서 높은 활성과 선택성을 보였다. 그러나 귀금속 3%의 촉매들은 온도가 높아짐에 따라 메탄화반응에 의한 수소생성량 감소를 보였고, 귀금속 0.5%의 촉매에서는 메탄화반응이 거의 일어나지 않아 온도에 따른 선택성의 차이를 보였다. 따라서 반응온도에 적절한 촉매를

선택하는 것이 바람직할 것으로 보이며 촉매 조성의 최적화에 대한 연구도 필요하다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 최우수실험실사업과 교육인적 자원부 BK21 과제의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Sun, J., DesJardins, J., Buglass J. and Liu, Ke., 2005, "Noble metal water gas shift catalysis: Kinetics study and reactor design," *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 30, pp. 1259~1264.
- (2) Ruettinger, W., Ilinich O. and Farrauto R.J., 2003, "A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications," *J. of Power Source*, Vol. 118, pp. 61~65.
- (3) Ladebeck, J.R. and Wagner, J.P., 2003, "Catalyst development for water-gas shift", *Handbook of Fuel Cells*, Vol. 3, Part2, pp 190~201, John Wiley & Son Ltd, 2003