

담지된 백금-세리아 촉매를 이용한 수성가스 전환반응

김용태, 박은덕*, 이현철¹, 이두환¹, 이강희¹
 아주대학교 에너지시스템학부, 삼성종합기술연구원¹
 (edpark@ajou.ac.kr*)

Water Gas Shift Reaction over Supported Pt-CeO_x Catalysts

Yong Tae Kim, Eun Duck Pack*, Hyun Chul Lee¹, Doo hwan Lee¹, Kang Hee Lee¹
 Division of Energy Systems Research and Division of Chemical Engineering and Materials
 Engineering, Ajou University

¹Energy & Materials Research Laboratory, Samsung Advanced Institute of Technology
 (edpark@ajou.ac.kr*)

서론

청정 에너지원으로서 수소에 대한 관심이 높아지고 있으며 이를 연료로 이용하는 연료전지에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 연료전지는 카르노기관을 적용한 열 엔진 또는 내부 연소 엔진의 열역학적인 한계를 극복할 수 있어서, 출력장치에서 70~80%의 효율을 도달할 수 있는 것으로 알려져 있다. 저온형 연료전지의 대표적인 예인 고분자 막 연료전지의 경우 수소를 연료로 사용하기 위해서는 고순도 수소를 제조할 수 있는 연료 프로세서의 개발이 필요하다. 탄화수소계열의 연료의 접촉 개질반응의 부산물인 일산화탄소는 백금계 전극촉매에 촉매독으로 작용하여 전지의 효율을 저해시키는 역할을 한다. 일산화탄소는 수성가스전환반응, 메탄생성반응 그리고 선택적인 일산화탄소 산화반응을 통하여 10 ppm 미만으로 제거하여야 한다. 수성가스 전환반응은 발열반응으로서 아래와 같은 반응식에 의하여 진행된다.



상업적으로 사용되는 수성가스전환반응은 반응의 열역학적인 제한을 극복하기 위하여 저온용 (~473 K) 과 고온용 (~673 K) 공정으로 나뉘어서 반응을 진행한다. 수성가스전환반응을 통하여 일산화탄소는 1% 미만으로 제거되어야 한다. 대표적인 고온용 촉매로는 Fe-Cr oxide 촉매를 사용한다. 대표적인 저온용 촉매인 Cu-ZnO-Al₂O₃ 촉매의 경우, 저온에서 높은 활성을 나타내지만 반응기 부피, 발화성 및 수분조건에서의 심각한 비활성화를 나타내고 있다. 때문에 가정용 및 자동차용 연료 프로세서로서 적용하기에는 적합하지 않다. 이를 대체하기 위해서 다양한 촉매계가 저온용 촉매로써 연구되고 있다.

백금촉매는 다양한 저온용 귀금속(Rh, Ru, Pd, Au) 및 비귀금속(Ni, Co, Fe) 촉매 중에서 가장 높은 활성을 나타냄이 보고되었다[1-4]. 이러한 백금촉매에서 reducible (TiO₂, CeO₂, La₂O₃, YSZ)물질을 지지체로 사용한 촉매가 irreducible (Al₂O₃, MgO, SiO₂)물질을 지지체로 사용하였을 때보다 높은 활성을 나타내었다[3]. 이중, 세리아는 우수한 oxygen storage property를 가지고 있어서, 다양한 조촉매 중에서 가장 높은 활성을 나타내었다[5]. 백금-세리아가 담지된 촉매는 수성가스전환반응에서 낮은 온도에서도 일산화탄소의 높은 전환율을 나타내었으며, co-impregnation으로 제조된 촉매가 sequential impregnation으로 제조된 촉매보다 높은 활성을 나타내었다[6].

이에 본 연구에서는 수성가스전환반응에서 효율적으로 알려진 백금-세리아를 담지한 다양한 촉매를 사용하여 반응성을 비교하고 촉매의 특성을 살펴보았다.

실험

본 실험에서 일반적인 촉매는 co-impregnation으로 촉매를 제조하였다. 다음과 같은 방법으로 제조된 촉매는 Pt-Ce/support로 표기하였다. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 함께 용해한다. 용액에 지지체를 넣은 후, 333 K에서 6시간동안 균일하게 담지한 후 rotary evaporator를 이용하여 물을 제거한다. 회수된 촉매는 383 K에서 12시간 건조한 후, 773 K에서 공기분위기로 소성시킨다.

촉매의 활성실험은 0.25×15.8 inches의 pyrex 재질의 반응기를 사용한다. 반응 전에 673 K에서 수소분위기로 촉매를 In-situ 상태에서 환원시킨다. 반응물 조성은 10 vol.% CO, 10 vol.% CO_2 , 80 vol.% H_2 (dry gas), steam/CO = 5, 6 그리고 $\text{WHSV}(\text{ml}/\text{g}_{\text{cat.}}/\text{h}) = 6000, 90000$ 를 사용하며 반응온도 473 K ~ 673 K 에서 실험을 수행하였다. 출구의 가스는 gas chromatograph (GC 5890)과 online gas analyzer (NGA2000, LTA4)를 사용하여 분석하였다.

촉매의 특성분석은 N_2 adsorption, H_2 -TPR, CO chemisorption, HRTEM & EDX를 이용하여 분석하였다.

본론

Table 1.은 수성가스전환반응에서의 Pt-CeO_x가 담지된 촉매에서 다양한 지지체효과에 대하여 나타내었다. 지지체와 제조된 촉매의 비표면적을 비교하였을 때 촉매제조 후 비표면적의 차이가 크지 않았다. CeO_x가 첨가된 Pt 촉매의 경우 높은 일산화탄소 전환율을 나타내었다. 다양한 촉매의 553 K에서 반응속도를 비교하여 본 결과 TiO₂가 지지체로 사용된 촉매가 가장 높은 활성을 나타내었다. TiO₂가 지지체로 사용된 촉매는 또한 일산화탄소의 화학흡착량이 가장 높음을 확인할 수 있었다. 이는 지지체 표면에서 Pt와 CeO_x가 가장 잘 분산이 되어있음을 나타낸다. Pt-CeO_x가 담지된 촉매에서 reducible 을 지지체로 사용하였을 때, irreducible oxide을 지지체로 사용하였을 때보다 높은 활성을 나타내었다.

Fig. 1. 은 TiO₂을 지지체로 사용한 Pt-CeO_x 촉매에서의 CeO_x의 효과를 나타내었다. (a)에서는 350K 에서의 일산화탄소의 전환율과 일산화탄소의 화학흡착량을 나타낸다. Ce/Pt 비가 5까지 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었다. (b)에서는 400 K 부근의 저온 영역의 수소 환원피크가 Ce/Pt 비가 5에서 가장 저온영역대로 옮겨짐을 확인할 수 있었다.

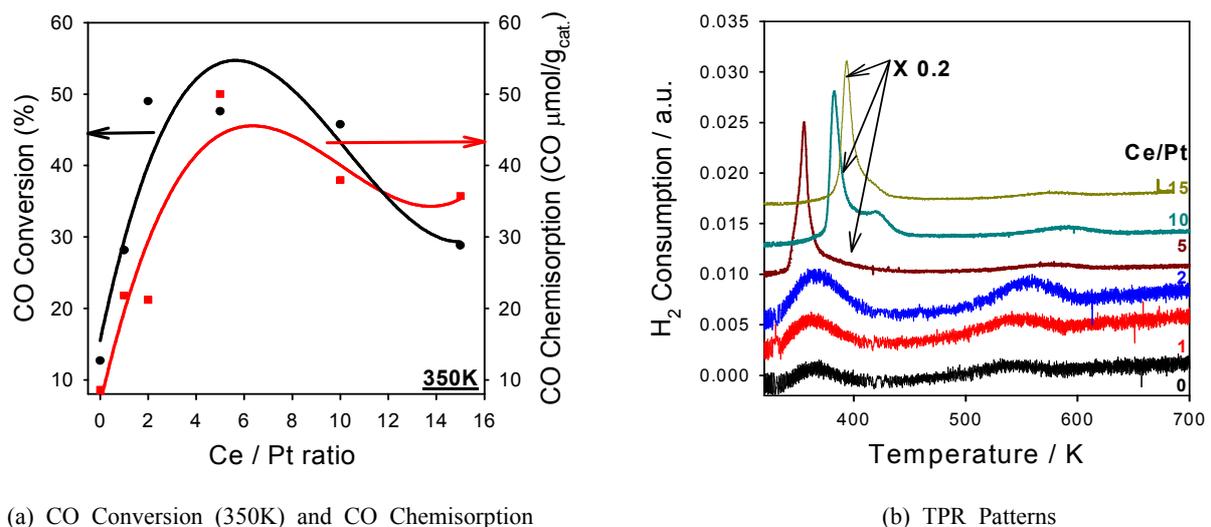


Fig. 1. The CeO_x effect over TiO₂-supported 1wt% Pt-CeO_x catalysts. Condition: 10 vol.% CO, 10 vol.% CO_2 , 80 vol.% H_2 (dry gas), steam/CO = 5, $\text{WHSV}(\text{ml}/\text{g}_{\text{cat.}}/\text{h}) = 90000$

Table 1. The support effect over 1wt% Pt-CeO_x supported catalysts in WGS reaction.

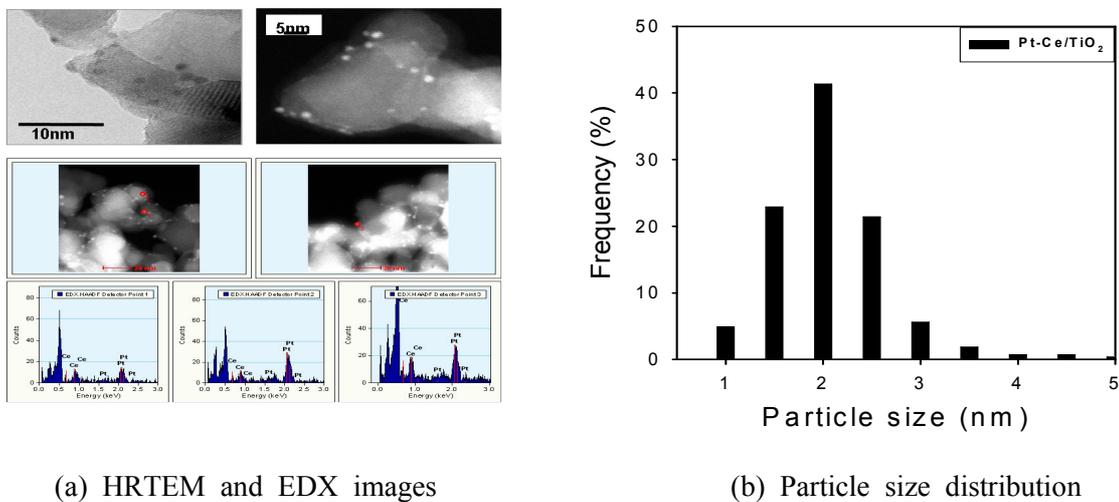
Catalyst (Ce/Pt=5, Pt=1wt%)	BET surface area (m ² /g)		CO chemisorption	Reaction rate at 553K
	Support	Catalyst	(μmol/g _{cat.})	(μmol/g _{cat.} /s)
Pt-Ce/TiO ₂	51.3	48.4	50.0	22.3
Pt-Ce/ZrO ₂	75.2	73.0	34.7	15.8
Pt-Ce/YSZ	9.5	16.0	24.8	10.1
Pt-Ce/CeO ₂	75.3	79.7	46.9	3.2
Pt-Ce/SiO ₂	348.7	298.2	16.4	3.5
Pt-Ce/γ-Al ₂ O ₃	162.0	143.0	29.4	2.2
Pt-Ce/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	549.0	435.7	10.6	-

Condition: 10 vol.% CO, 10 vol.% CO₂, 80 vol.% H₂ (dry gas), steam/CO = 5, WHSV(ml/g_{cat.}/h) = 90000

또한, Ce/Pt 비가 증가할수록 저온영역의 수소 소모량이 증가하다 15에서 감소됨을 확인할 수 있었다. 이는 TiO₂에서의 수증기 전환반응의 반응성은 Pt-CeO_x의 분산도에 비례함을 확인할 수 있었다. 또한, 표면에 Pt-CeO_x가 분산이 잘 된 촉매일수록 Pt의 spillover에 의한 CeO_x의 환원성능이 증가됨이 확인되었다.

Fig. 2. 는 TiO₂를 지지체로 사용한 Pt-CeO_x 촉매의 표면분석을 나타내었다. (a)에서 TiO₂ 표면에 입자가 균일하게 담지되었으며, EDX 분석을 통하여 이 입자는 Pt와 CeO_x가 근접하게 접촉하고 있음을 나타내었다. (b)로부터 이러한 입자의 평균크기는 약 2 nm임을 알 수 있었다. 이러한 TiO₂에서의 Pt와 CeO_x의 밀접한 접촉으로 인한 환원성능의 증가 및 분산도의 증가는 촉매 안정성 실험에서 Pt/TiO₂보다 높은 촉매 안정성을 나타냄을 추가로 확인할 수 있었다.

Fig. 3. 는 TiO₂를 지지체로 사용한 Pt-CeO_x 촉매의 반복실험 및 shutdown 실험을 진행하여 실제 가정용 및 자동차용 연료 프로세서 공정에 적합여부를 판단하였다. (a)에서는 급격한 온도변화에서도 높은 촉매 안정도를 나타내었으며, 약 520 K 부근에서 일산화탄소의 농도가 0.5 %가 달성되었다. (b)에서는 반응물 유입여부에 따른 shutdown test를 CeO₂가 담지된 Pt-CeO_x 촉매에서는 시간에 따라서 일산화탄소의 농도가 8% 이상 증가하지만, TiO₂가 담지된 Pt-CeO_x 촉매의 경우 높은 촉매안정성을 나타내었다.

Fig. 2. HRTEM images over TiO₂-supported Pt-CeO_x catalysts

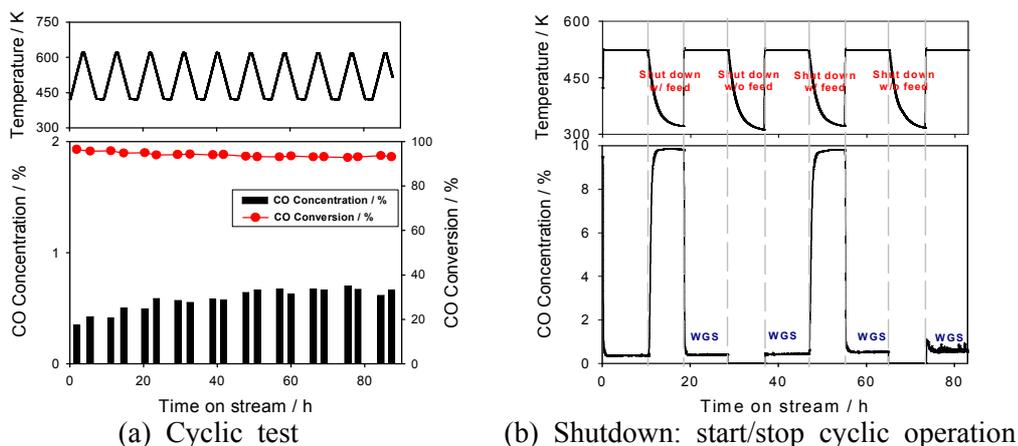


Fig. 2. Cyclic test and Shutdown operation over TiO_2 -supported Pt-CeO_x catalyst. Condition: 10 vol.% CO, 10 vol.% CO_2 , 80 vol.% H_2 (dry gas), steam/CO = 6, $\text{WHSV}(\text{ml/g}_{\text{cat.}}/\text{h}) = 6000$

결론

본 실험에서는 Pt-CeO_x 가 담지된 촉매에 대하여 알아보았다. 지지체에서의 근접해있는 Pt-CeO_x 의 강한 상호작용에 의하여 CeO_x 가 첨가된 Pt 촉매는 높은 일산화탄소 전환율을 나타내었다. 지지체중에 TiO_2 가 담지된 촉매가 가장 높은 활성을 나타내었다. 이러한 촉매활성의 증가는 CeO_x 의 촉진작용과 구조적인 성질에 밀접하게 관련이 있음을 나타내었다. 또한, TiO_2 를 지지체로 사용한 Pt-CeO_x 촉매의 경우 실제공정과 같은 가혹한 조건에서도 높은 촉매 안정도를 나타내었다.

참고문헌

1. Luengnaruemitchai A., Osuwan S. and Gulari E., "Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO_2 , Au/CeO_2 , and $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ catalysts", Catal. Commun., 4, 215-221(2003).
2. Jacobs G., Chenu E., Patterson P.M., Williams L., Sparks D., Thomas G. and Davis B.H., "Water-gas shift: comparative screening of metal promoters for metal/ceria systems and role of the metal", Appl. Catal. A, 258, 203-214(2004).
3. Panagiotopoulou P. and Kondarides D.I., "Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water-gas shift reaction", Catal. Today, 112, 49-52(2006).
4. Radhakrishnan R., Willigan R.R., Dardas Z. and Vanderspurt T.H., "Water Gas Shift Activity of Noble Metals Supported on Ceria-Zirconia Oxides", AIChE. J., 52, 1888-1894(2006).
5. Panagiotopoulou P. and Kondarides D.I., "A comparative study of the water-gas shift activity of Pt catalysts supported on single (MO_x) and composite ($\text{MO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, MO_x/TiO_2) metal oxide carriers", Catal. Today, 127, 319-329(2007).
6. Lee H.C., Lee D.H., Lim O.Y., Kim S.H., Kim Y.T., Ko E.Y., Park E.D., "ZrO₂-supported Pt Catalysts for Water Gas Shift Reaction and Their Non-Pyrophoric Property", Stud. Surf. Sci. Catal., 167, 201-206(2007).