

저온 수성가스전화반응에서의 Pt/CeO₂-ZrO₂ 촉매 연구
Water gas shift reaction over ceria-zirconia-supported
Pt catalysts at low temperature

고정봉, 김동현*
경북대학교 화학공학과

Abstract

Pt/CeO₂ 촉매에 Zr을 첨가하여 우수한 저온 수성가스전화반응의 활성을 가진 촉매를 만들었다. Pt/ZrO₂-CeO₂ 촉매는 Pt/ZrO₂나 Pt/CeO₂ 촉매에 비해 Ce와 Zr의 상호작용에 의한 시너지 효과로 인해 CO chemisorption으로 측정된 Pt area가 증가하고 담체에 Pt가 잘 분산되었다. 또한, Zr이 첨가된 CeO₂는 Ce의 redox 능력을 향상시켜 support의 reducibility를 향상시켰다. 담체에 고르게 잘 분산되고 support의 산소저장능력과 reducibility가 향상된 3 wt% Pt/ZrO₂-CeO₂ 촉매들은 반응물에 수소와 이산화탄소의 첨가 유무와 상관없이 3 wt% Pt/ZrO₂나 3 wt% Pt/CeO₂ 촉매보다 우수한 활성을 보였다.

1. 서론

Cerium oxide는 수성가스전화반응이나 선택적산화반응 등 여러 반응에서 귀금속이나 base metal의 담체로써 사용되고 있다. Cerium oxide는 우수한 산소저장능력과 촉매에 금속물질이 잘 분산되도록 한다고 알려져 있다. Pt, Pd, Cu, Co 등을 cerium oxide에 담지한 촉매는 수성가스전화반응에 적용하여 금속과 Ce의 상호작용으로 인해 다른 담체의 경우보다 우수한 활성을 보였다[1,2].

Cerium oxide를 담체로 사용한 촉매 중 Pt/CeO₂ 촉매는 귀금속을 사용한 수성가스전화반응 촉매로는 가장 많이 알려진 촉매이다. Pt/CeO₂ 촉매는 250-350 °C의 온도 범위에서 활성이 우수하고 전처리 과정이 필요 없고 자연발화성이 없는 것으로 알려져 있으나, 쉽게 비활성화되고 methanation 현상이 발생하는 단점이 있다[3]. ZrO₂가 CeO₂로 첨가된 Pt/ZrO₂-CeO₂ 촉매는 Ce의 redox 능력을 향상시켜 support의 산소 저장 능력과 촉매의 reducibility를 향상시켜 선택적산화반응이나 메탄산화반응 등의 활성을 향상시켰다[4,7].

본 실험에서는 support에 Pt가 더욱 잘 분산되고 support의 reducibility를 향상시키기 위해 Zr을 첨가하여 Pt/CeO₂-ZrO₂ 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 저온

수성가스전화반응에 적용하였으며, Pt가 촉매에 잘 분산되었는지를 측정하기 위해 CO chemisorption을 통한 Pt area를 측정하였고, H₂-TPR 실험을 진행하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 Pt/CeO₂-ZrO₂ 촉매는 CeO₂-ZrO₂를 공침법으로 제조한 후 CeO₂-ZrO₂에 Pt를 담지하여 제조하였다. CeO₂-ZrO₂를 제조하기 위해 Ce(NO₃)₃·6H₂O와 Zr(NO₃)₂·3H₂O를 증류수에 용해시켜 혼합한 후 NaOH를 사용하여 50 °C에서 pH 10을 유지하면서 침전시킨 다음 1 시간 동안 숙성시켰다. 숙성된 혼합물을 여과와 세척 과정을 걸쳐 80 °C에서 12 시간동안 건조하고 500 °C에서 3 시간동안 소성시켰다. Pt를 증류수 20 ml에 녹여 CeO₂-ZrO₂에 첨가한 후 rotary vacuum evaporator를 사용하여 impregnation 방법으로 제조하였다. 제조된 촉매는 80 °C에서 12 시간동안 건조한 후 전기로에서 5 °C/min으로 승온시켜 500 °C에서 3 시간동안 소성시켰다.

촉매의 Pt dispersion은 CO chemisorption을 이용하여 측정하였다. 촉매는 0.15~0.18 mm 크기의 촉매 15 mg을 U관에 장착하였다. CO uptake 실험을 진행하기 전 3% H₂/He으로 5 °C/min씩 500 °C까지 승온하여 3시간 동안 환원시킨 후 상온에서 264 μl의 CO pulse를 순차적으로 주입하여 TCD GC를 통해 CO 흡착량을 측정하였다. Pt metal area를 계산할 때 Pt 원자 당 표면적은 0.0841 nm²으로 가정하였다.[5] H₂-TPR 실험은 0.15~0.18 mm 크기의 촉매 15 mg을 U관에 장착한 후 4% O₂/N₂로 500°C에서 3시간 동안 산화시켰다. 그 후 10% H₂/N₂를 50 ml/min으로 공급하여 10 °C/min으로 500 °C까지 승온시켰고, 환원 시 소모되는 H₂는 TCD GC에서 분석하였다.

활성실험에 사용된 촉매량은 0.4 g이었고, 촉매의 크기는 0.15~0.18 mm이었다. 이 촉매를 SS관(외경 1/4 inch)에 충전하였다. 반응기 내의 온도를 등온으로 유지하였고 반응은 대기압, 140~320 °C에서 실행하였으며, 반응기 내의 압력강하는 측정결과 4 kPa로 무시할만하였다. 반응기 출구의 농도분석에는 TCD가 장착된 Gas Chromatography(GC, HP)를 사용하였고, Carboxen-1000 (Supelco) 컬럼을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에서는 여러 가지 support에 3wt%의 Pt을 담지한 후 CO₂와 물이 포함되지 않은 조건의 수성가스전화반응의 활성을 비교하였다. 촉매 0.4 g을 반응기에 충전한 후 2% CO, 10% H₂O와 N₂ balance의 반응물을 100 ml/min으로 유

입하면서 활성을 관찰하였다. 전처리 과정은 CO 전화율에 영향을 주지 못하므로 생략하였다. 3 wt% Pt/CeO₂ 촉매는 200 °C에서 49%의 CO 전화율을 나타내었고, 3 wt% Pt/ZrO₂ 촉매는 62%의 CO 전화율을 보였다. 또한, 3 wt% Pt/80CeO₂-20ZrO₂, 3 wt% Pt/60CeO₂-40ZrO₂, 3 wt% Pt/46CeO₂-54ZrO₂ 모두 80% 정도의 활성을 보였다. 물과 수소가 첨가되지 않은 수성가스전화반응에서는 3 wt% Pt/ZrO₂ 촉매의 활성이 3 wt% Pt/CeO₂ 촉매보다 우수하였고, 이 두 촉매보다 CeO₂-ZrO₂을 담체로 사용한 촉매가 더욱 우수한 활성을 보였다. 따라서, Pt/CeO₂ 촉매에 비해 Zr이 첨가된 촉매는 Ce-Zr의 시너지 효과에 의해 수성가스전화반응의 활성이 향상되었다. Choung 등[6] 또한 Pt/CeO₂에 Zr을 첨가시키면 수성가스전화반응의 활성이 향상되는 같은 결과를 보였다.

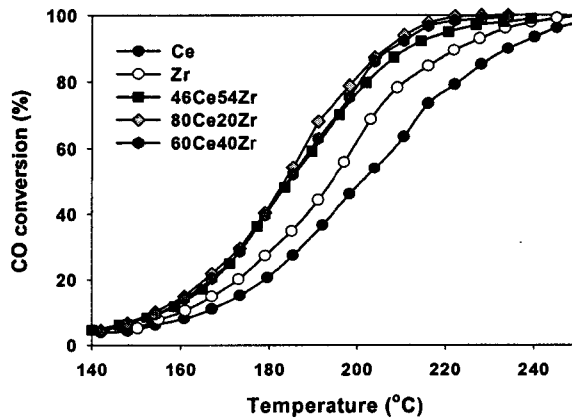


Figure 2. Activity of water gas shift reaction without CO₂ and H₂ over different support . Total flow rate: 100 ml/min, (2% CO, 10% H₂O, N₂ balance), Catalyst 0.15-0.18 mm, 0.4 g.

Figure 2에서는 CO₂와 물이 포함된 메탄개질 반응기 출구 조성에서 여러 가지 supports에 3wt%의 Pt을 담지한 후 수성가스전화반응 활성을 비교하였다. 반응기에 촉매 0.4 g을 충전한 후 10% CO, 30% H₂O, 5% CO₂, 55% H₂의 반응물을 100 ml/min으로 유입하여 활성을 살펴보았다. 실선으로 나타낸 것은 실험조성에서의 열역학적 전화율을 나타낸 것으로 270°C에서의 CO 전화율은 92.7%이었다. 3 wt% Pt/CeO₂ 촉매는 270 °C에서 60%의 CO 전화율을 나타내었고, 3 wt% Pt/ZrO₂ 촉매는 47%의 CO 전화율을 보였다. 또한, 3 wt% Pt/80CeO₂-20ZrO₂, 3 wt% Pt/60CeO₂-40ZrO₂, 3 wt% Pt/46CeO₂-54ZrO₂ 모두 75% 정도의 활성을 보였다. 반응물에 수소와 CO₂가 첨가됨과 상관없이 3 wt% Pt/CeO₂ 촉매의 활성보다 3 wt% Pt/CeO₂-ZrO₂ 촉매들의 활성이 우수하였으나, 3 wt% Pt/ZrO₂ 촉매

는 3 wt% Pt/CeO₂ 촉매보다 낮은 활성을 보였다. 이는 3 wt% Pt/ZrO₂ 촉매는 다른 촉매에 비해 H₂ 저해 효과가 크기 때문이라고 판단된다.

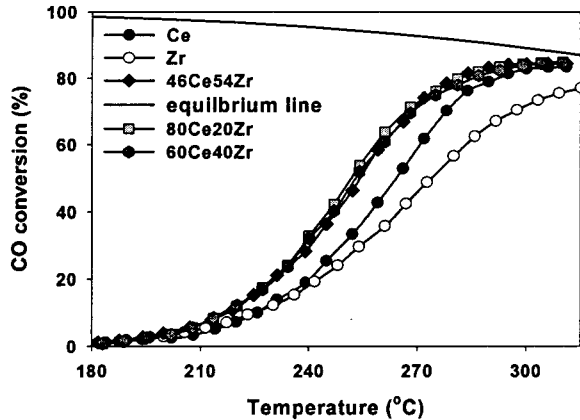


Figure 2. Activity of water gas shift reaction adding CO₂ and H₂ over different support. Total flow rate: 100 ml/min, (10% CO, 30% H₂O, 55% H₂, 5% CO₂), Catalyst 0.15-0.18 mm, 0.4 g

Table 1은 여러 촉매의 CO uptake 실험을 통한 결과를 정리한 것이다. Pt의 surface area를 계산하기 위해 Pt 원자당 면적은 0.0841 nm², Pt 원자당 CO 원자 한 개가 흡착한다고 가정하였다[6]. Dispersion과 Pt area는 흡착된 CO양과 비례하였다. 1 wt% Pt/CeO₂ 촉매의 Pt 표면적은 0.94 m²/g이었고, 3 wt% Pt/CeO₂ 촉매는 2.47 m²/g으로 증가하였다. 3 wt% Pt/ZrO₂ 촉매는 2.96 m²/g으로 3 wt% Pt/CeO₂ 촉매보다 컸다. 3 wt% Pt/CeO₂-ZrO₂ 촉매들은 각각 3.2에서 3.4 m²/g으로 3 wt% Pt/CeO₂ 촉매와 3 wt% Pt/ZrO₂ 촉매 보다 Pt 표면적과 dispersion이 향상되었다. Wootsch 등[7]은 선택적 산화반응에 사용하기 위해 Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂, Pt/ZrO₂-CeO₂ 촉매를 제조하여 Pt의 dispersion을 조사하였는데 Pt/ZrO₂ 34%, Pt/CeO₂ 53%, Pt/68CeO₂-32ZrO₂ 67%로 보고하였다. Ce와 Zr 사이의 시너지 효과로 인해 Pt/68CeO₂-32ZrO₂ 촉매의 dispersion이 다른 촉매의 그것보다 우수하였고, 본 실험의 결과와 일치하였다.

Choung 등[6]은 Pt-Re/CeO₂-ZrO₂ 촉매를 사용하였고, Wang[8]등은 Pd/CeO₂ 촉매를 사용하여 Pt 또는 Pd area 당 반응속도를 계산하여 Pt 또는 Pd area가 증가할수록 활성이 향상됨을 증명하였다. 본 실험에서도 Pt 표면적이 큰 3 wt% Pt/CeO₂-ZrO₂ 촉매들의 활성이 Pt/CeO₂나 Pt/ZrO₂ 촉매보다 우수하였다. 또한, 수소와 CO₂가 첨가되지 않은 반응에서 Pt area가 큰 Pt/ZrO₂ 촉매가 Pt/CeO₂ 촉매보다 활성이 우수하였다. 따라서, Pt area가 증가함에 따라 활성이 향상되므로

Pt/CeO₂에 Zr의 첨가는 Pt를 잘 분산되게 하여 촉매 활성을 향상시켰다.

Table 1. Result of CO chemisorption study to measure the Pt dispersion and exposed Pt surface area for Pt/CeO₂-ZrO₂

Catalysts	CO uptake (ml/g cat.)	dispersion (%)	Pt surface area (m ² /g cat)
1 wt% Pt/CeO ₂	0.41	36	0.94
3 wt% Pt/CeO ₂	1.01	32	2.47
3 wt% Pt/ZrO ₂	1.31	38	2.96
3 wt% Pt/80CeO ₂ -20ZrO ₂	1.48	43	3.42
3 wt% Pt/60CeO ₂ -40ZrO ₂	1.45	42	3.36
3 wt% Pt/46CeO ₂ -54ZrO ₂	1.38	40	3.20

Assume a surface area per surface Pt atom of 0.0841 nm²[5]

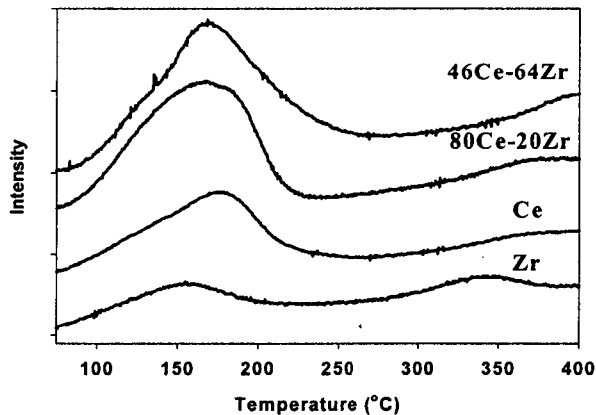


Figure 3. H₂-TPR of 3 wt% Pt catalysts over different support.

Figure 3은 Pt/CeO₂-ZrO₂와 Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂ 촉매의 H₂-TPR 결과이다. 모든 peak에는 두 개의 peak가 관찰되었다. 100와 250 °C 사이에서의 peak는 PtO₂의 환원 peak이고 400 °C 부근에서 작고 완만한 peak가 존재하는데 이는 ZrO₂나 CeO₂의 환원 peak이다[9]. PtO₂의 환원과 관련이 있는 100와 220 °C 사이에서의 peak는 비슷한 온도는 Pt/CeO₂가 Pt/ZrO₂보다 높은 온도에서 발견되었고, Pt/CeO₂-ZrO₂ 촉매들은 그 사이에서 위치한다. peak의 크기는 Pt/CeO₂-ZrO₂, Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂ 순이었다. Passos 등[4]은 ZrO₂가 CeO₂로 첨가되면 Ce의 redox 능력을 향상시켜 support의 산소 저장 능력과 촉매의 reducibility를 향상된다고 주장하였다[4]. 다른 연구자도 Zr은 작은 이온 크기로 인해 (0.84 Å Zr⁴⁺, 0.97 Å

Ce⁴⁺) Ce 격자 사이에 첨가되어 oxygen vacancy를 형성하거나 Ce⁴⁺와 Ce³⁺ 사이의 환원성을 향상시킨다고 보고하였다[10]. Support인 CeO₂-ZrO₂의 산소저장능력과 reducibility의 향상은 Pt에 더욱 많은 양의 oxygen을 공급함으로써 Pt의 환원되는 양을 증가시켰다. Pt/CeO₂에 Zr을 첨가하면 support에서의 reducibility와 산소저장능력의 향상되어 support에서 Pt에 더욱 많은 양의 산소의 이동시킴으로써 Pt/CeO₂ 촉매보다 수성가스전화반응에서 우수한 활성을 보여준다.

4. 결론

우수한 수성가스전화반응의 활성을 보여주는 Pt/CeO₂ 촉매에 Zr을 첨가하였다. 반응물에 수소와 이산화탄소의 첨가 유무와 상관없이 3 wt% Pt/ZrO₂-CeO₂ 촉매들은 3 wt% Pt/ZrO₂나 3 wt% Pt/CeO₂ 촉매보다 우수한 활성을 보였다. Pt/ZrO₂-CeO₂ 촉매는 Pt/ZrO₂나 Pt/CeO₂ 촉매에 비해 Ce와 Zr의 상호작용에 의한 시너지 효과로 Pt area가 증가하고 담체에 Pt가 잘 분산되어 수성가스전화반응의 활성을 향상시켰다. 또한, Zr의 첨가는 support인 ZrO₂-CeO₂의 산소저장능력과 reducibility를 향상시켜 Pt/ZrO₂-CeO₂ 촉매가 Pt/CeO₂ 촉매보다 보다 많은 PtO₂가 수소에 의해 환원되었다.

참고문헌

- [1] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R. J. Gorte and J. Wagner, Appl. Catal. A: 215, 271
- [2] T. Bunluesin, R. J. Gorte and G. W. Graham, Appl. Catal. B: 15, 107
- [3] S. L. Swartz, M. M. Seabaugh, C. T. Holt, W. J. Dawson, Fuel cell Bull. 4(2001)7
- [4] F.B. Passos, E. R. de Oliveria, L.V. Mattos, F. B. Noronha, Catal. Today 101 (2005) 25
- [5] J.L. Lemaitre, P.G. Menon, F. Delannay, in: F. Delannay (Ed.), Characterization of Heterogeneous Catalysts, Marcel Dekker, Inc., New York, 1984, p. 99.
- [6] S. Y. Choung, M. Ferrandon, T. Krause, Catal. Today, 99(2005) 257
- [7] A. Wootsch, C. Descorme, D. Duprez, J. Catal., 225 (2004) 259
- [8] X. Wang, R.J. Gorte, J.P. Wagner, J. Catal. 212 (2002) 225.
- [9] E. Chenu, G. Jacobs, A.C. Crawford, R.A. Keogh, P. M. Patterson, D. E. Sparks, B.H. Davis, Appl. Catal. B: 59 (2005) 45
- [10] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, Chem. Tech. (1997) 32