

# 수성 가스 전환 반응 촉매 성능 및 시스템 모사

김효원, 변정연, 김화용  
서울대학교

## Analysis of Water-Gas Shift Reaction Catalysts and System

Hyowon Kim, Jungyeon Byun, Hwayong Kim  
Seoul National University

### 1. 서론

PEMFC에서 사용되는 수소는 일반적으로 LNG와 같은 탄화수소의 개질 반응이나 부분 산화 반응에 의해 제조되며, 이 때 상당량의 CO도 함께 부산물로 존재한다. CO는 PEMFC 전극 촉매(Pt계)의 성능에 치명적인 손실을 주는 촉매독으로 작용하기 때문에 PEMFC 시스템에서 CO의 농도를 낮추는 것은 매우 중요하다.

본 연구에서는 연료 전지 시스템에서 LNG Reforming 공정에 의해 제조된 생성물에 포함되어 있는 CO의 농도를 낮추고 실질적으로 연료전지 반응을 일으키는 H<sub>2</sub>의 농도를 높이기 위한 Water-Gas Shift Reaction의 모델링에 대해 알아보았다. Aspen을 이용한 모델링은 기존에 연구되었던 촉매에 대한 데이터 값들을 이용하여 온도, 유속, 압력 등 Water-Gas Shift Reaction 환경을 변화시켜가면서 모사를 진행하였다.

### 2. 이론

Water-Gas Shift Reaction의 반응식은 다음과 같다.



위 반응은 발열 반응이기 때문에 열역학적인 관점에서 보았을 때, 고온에서의 반응 속도는 매우 낮다. 따라서 상용 공정에서는 반응열을 제거하기 위하여 냉각 시스템을 함께 사용해야 하지만 온도가 너무 낮을 시에는 반응이 시작되기 위한

충분한 활성화 에너지를 공급해 줄 수 없기 때문에, 반응기의 온도와 촉매와의 정확한 선택이 매우 중요하다.

Water-Gas Shift Reaction은 그 온도에 따라 두 단계로 나뉘어 CO를 제거한다. 첫 번째 반응기는 350~500℃의 반응 온도범위에서 수행하는 고온 수성가스 전환(high temperature shift, HTS) 반응기이고 두 번째 반응기는 200~300℃의 반응 온도범위에서 운전되는 저온 수성가스 전환(low temperature shift, LTS)반응기이다. 일반적으로 널리 알려진 HTS의 상용촉매로는 Fe/Cr, Pt 촉매가 있고, LTS의 상용촉매로는 Cu/Zn, Pt촉매가 널리 사용된다.[1]

### 3. 실험 및 모사

Aspen Plus는 안정적이고 효율적인 공정 및 공장 설계를 위한 최적의 솔루션으로, 많은 양의 물질 및 화학 공정 Database를 이용하여 신뢰성 높은 결과를 제시해주는 화학 공정 시뮬레이션 툴이다.

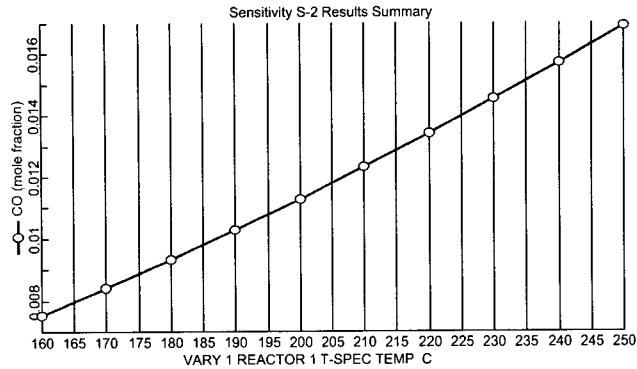
Aspen Plus에서 제공하는 RPlug 반응기에 Water-Gas Shift Reaction 촉매의 kinetics 데이터를 이용하여 Water-Gas Shift Reaction 모사를 수행하였다. [2]

<표 1> Water-Gas Shift Reaction 반응 환경

항목		값
압력(bar)		4
유속(mol/min)		1
조성	CO(mol%)	10
	H <sub>2</sub> O(mol%)	49.9
	CO <sub>2</sub> (mol%)	0.1
	H <sub>2</sub> (mol%)	40
반응기 환경	길이(m)	0.5
	직경(m)	0.1

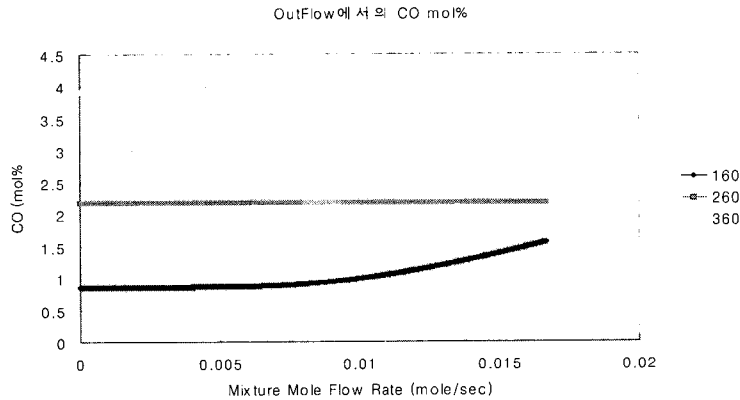
LTS계 상용 촉매 ICI-CuZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 데이터 값을 Aspen Plus에 입력한 후, RPlug 반응기를 통해 Water-Gas Shift Reaction을 진행시켰다. 반응 환경과 Water-Gas Shift Reaction과 관련된 반응 상수 및 활성화 에너지에 관한 내용은 위의 <표 1>과 같다.

상용 촉매 ICI-CuZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 사용 가능 온도 범위는 160~250℃이므로, 이 범위 내에서 10℃ 간격으로 반응물에서의 CO 조성 변화를 모델링 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.



<그림 1> 반응기 온도 변화에 따른 CO 조성 변화

또한 160°C, 260°C, 360°C 각각의 온도에서 유속을 1mol/min ~ 1kmol/min 범위로 변화를 주었을 때, 출구에서의 CO 조성을 모델링한 결과는 다음과 같다.



<그림 2> 160°C, 260°C, 360°C에서 유속 변화에 따른 출구에서의 CO 조성

#### 4. 결론

상용 촉매 ICI-CuZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였을 경우 <그림 1>에 나와 있듯이 160°C 에서 가장 낮은 CO 조성을 나타내었으며, 온도가 올라갈수록 CO의 조성은 증가하였다. 이는 Water-Gas Shift Reaction이 발열 반응이기 때문에 온도가 낮을수록 반응이 잘 일어나지만, 어느 정도의 활성화 에너지를 공급해 주어야 반응을 시작한다는 이론과 일치하는 것을 볼 수 있다. 또한 <그림 2>에서 알 수 있듯이 160°C에서 유속이 약 0.004mole/sec 보다 커질 때에는 반응이 평형에 도달하지 못하고, Water-Gas Shift Reaction을 하지 못한 CO가 출구에서 검출됨을 알 수 있다. 160°C에서의 이론상 CO 평형 농도는 0.2%이다.

상용 촉매 ICI-CuZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용한 Water-Gas Shift Reaction은 160℃에서 유속이 0.004mole/sec 이하일 때 가장 좋은 효율을 나타냄을 알 수 있다.

## 5. 사사

본 연구는 서울시 산학연 협력사업의 지원을 받아 진행하였습니다. 이에 감사드립니다.

## 6. 참고 문헌

1. N.Schumacher, I.Chorkendorff, *Trends in low-temperature water-gas shift reactivity on transition metals*, Journal of Catalysis, (2005)
2. R.L. Keiski, Kinetics of the water-gas shift reaction over several alkane activation and water-gas shift catalysts, Applied Catalysis, (1993)