

수소연료에서 알루미나 담지 백금 촉매상에서의 일산화탄소 선택적 산화 반응

최진순*, 서동진*[†]

*한국과학기술연구원 청정기술연구센터

Preferential Oxidation of CO over Alumina Supported Pt Catalysts in Hydrogen-rich Fuels

Jinsoon Choi*, Dong Jin Suh*[†]

*Clean Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

ABSTRACT

The catalytic performances for CO preferential oxidation in hydrogen-rich fuels were investigated by varying the types of alumina supports, additives excluding platinum, and synthetic methods of impregnation and sol-gel synthesis. The reactions were conducted in the range of 25~300°C over Pt, Co, and/or Na impregnated catalysts supported on commercial gamma-alumina, pseudoboehmite, or sol-gel derived xerogels. Catalytic activities were enhanced by cobalt addition due to strong Pt-Co interactions in the bimetallic phase. Additional sodium promoted not only the formation of the Pt-Co bimetallic interphase but also oxygen adsorption capability, giving rise to increase in the CO oxidation rate at lower temperatures. Moreover, chemical interaction between Pt and Co was considerably enhanced by sol-gel synthesis.

KEY WORDS : PROX (선택적 산화반응), sol-gel method (솔-젤법), xerogel (지로젤), Pt catalysts (백금 촉매), Co and Na addition (코발트 및 나트륨 첨가)

Nomenclature

S_{BET} : total surface area, m^2/g
 V_{p} : total pore volume, cc/g
 D_{p} : average pore diameter, nm

1. 서 론

에너지 효율 및 대기 오염 문제를 해결하기 위해 저공해 고효율의 동력원의 보급 필요성이 증대되면서 기존의 내연기관을 대체할 수 있는 수소연료전지의 관심이 높아지고 있다. 수소 연료전지의 원료인 수소는 가솔린, 천연가스, 메탄올 등의 탄화수소로부터 제조할 수 있으나 제조 과정에서 일

[†]Corresponding author : djsuh@kist.re.kr

산화탄소의 생성이 불가피하다. 일산화탄소는 전극 물질로 사용되는 백금 촉매 전극을 화학적으로 피독하여 활성저하를 야기하기 때문에 수성가스 전환(Water-Gas Shift: WGS) 및 선택적 산화반응의 수소 정제 과정이 필수적인 것으로 알려져 있다. 수소 연료 내에 잔존하는 일산화탄소의 양은 20 ppm을 넘지 않아야 한다¹⁾. 따라서 0.2% 이하로 낮추기 어려운 수성가스전환 과정만으로는 이 단계에 도달하기 어려우므로 PROX (preferential oxidation) 반응을 수반하여야 한다.

일산화탄소의 선택적 산화 반응에 효과적인 촉매로 1963년 엔겔하드 (Engelhard) 특허에서 제안된 Pt/Al₂O₃ 촉매를 시발로 백금, 루테튬, 로듐, 금 등의 귀금속 촉매의 연구가 다방면에서 진행되어 왔다. Kawatsu³⁾는 단일 귀금속촉매로는 Ru/Al₂O₃ 촉매가 Pt/Al₂O₃ 보다 일산화탄소 산화 활성이 높다고 제안하였다. Cohn 등⁴⁾은 Pt/zeolite 촉매가 과량의 수소 조건에서 일산화탄소를 보다 선택적으로 제거한다고 제안하였다. Li 등⁵⁾은 산소의 저장 능력을 높이도록 세리아(ceria)를 첨가함으로써 산소의 흡착능력을 높일 수 있는 Pt-Ce/TiO₂ 촉매의 반응 특성을 연구하였다.

또한, 일반적인 담체로 사용되는 알루미나, 실리카, 티타니아 이외에 망간산화물과 구리산화물로 구성되어 있는 Hopcalite를 이용한 Pt-Ru/Hopcalite⁶⁾, 알칼리 토금속 지지체를 사용한 Rh/MgO⁷⁾ 등의 연구도 이루어졌다. 알칼리 금속을 증진제로 사용한 K-Rh/USY⁸⁾, 비교적 낮은 온도에서 활성이 높은 금 나노입자 Au/Fe₂O₃⁹⁾, Au/TiO₂¹⁰⁾, Au/CeO_x¹¹⁾ 등의 다양한 연구가 진행 되었다.

현재까지 귀금속 촉매 이상의 활성을 보이는 촉매 개발은 지극히 미비한 실정이며, 주로 사용되는 귀금속으로는 Pt, Ru, Au 정도로 압축되고 있다. 일반적인 알루미나 담지 촉매에서 귀금속 촉매의 일산화탄소에 대한 선택적 산화 반응 활성은 Ru/Al₂O₃이 Pt/Al₂O₃보다 높은 편⁴⁾이다. 그러나, Ru/Al₂O₃ 경우 Pt/Al₂O₃보다 수소 손실이 월등히 높은¹²⁾ 특징이 있어 개선의 여지를 안고 있다. 새롭게 주목받고 있는 금 나노입자는 상온 활성도

매우 뛰어난 특징을 갖고 있다. 그러나 제조 과정이나 전구체 및 작용기 등의 차이에서 오는 촉매 활성 차이가 크기 때문에⁹⁾ 재현성 있는 연구 결과를 얻기가 힘들고 발표된 결과들 간에도 큰 차이를 보이고 있다.

본 연구에서는 PROX 반응의 취지에 맞게 수소의 손실을 최소화하면서 상대적으로 산화반응의 촉매활성이 높은 백금계 촉매를 개선하는데 목적이 있으며, 담체로 쓰이는 알루미나의 종류를 변화시킬 뿐만 아니라 나트륨이나 코발트 등의 금속 첨가물을 넣어 일산화탄소의 선택적 산화반응 특성을 증대시키고자 하였다. 또한, 담지법과 솔-젤법의 촉매 제조법을 비교하여 새로운 촉매 제조법을 제안하고자 하였다.

2. 실험

2.1 촉매 제조

실험에 사용된 촉매는 초기 함침법과 솔-젤법에 의해 제조되었다. 담체로 사용된 알루미나에는 상업용 감마-알루미나 (Aldrich), 슈도보에마이트 (Pural SB), 솔-젤법으로 제조한 알루미나 지로젤을 사용하였다. 상업용 알루미나는 전처리의 과정이 없이 사용되었으며, 슈도보에마이트는 550°C, 6시간 산소분위기에서 열처리하였다. 지로젤 알루미나는 알루미늄 부톡사이드(aluminum sec-butoxide, Aldrich)를 이용하여 단일체의 습윤젤을 제조한 후 110°C, 12시간 오븐 건조한 후 산소분위기에서 500°C, 2시간 열처리하여 사용하였다. 복합지로젤은 Pt, Co 전구체를 알루미나젤을 형성하기 전에 넣어 3성분계 복합젤을 형성하고, 건조 및 열처리는 알루미나 지로젤과 동일한 과정을 통하여 제조된다.

활성 귀금속은 루테튬, 백금, 로듐, 팔라듐 중 하나를 택하여 1 중량%로 하고, 특히 백금의 경우에 코발트, 나트륨 각각 1.8, 3 중량% 첨가하였다. 그 후 110°C에서 24시간 건조하고, 산소 분위기에서 500°C, 5시간 열처리한 후 반응 실험 전에 수소분위기에서 400°C, 2시간 환원 시킨 후 반응 실험을

하였다. 제조된 촉매의 비표면적, 기공 부피, 평균 기공경은 -196°C 질소의 흡탈착을 이용해 ASAP 2000(Micromeritics)으로 측정하였다. 제조한 촉매의 물성을 Table 1에 나타내었다.

2.2 반응 실험

각각의 촉매는 6 mm의 석영관 반응기에 0.2 g 충전하여 사용하였으며 반응온도는 $25\sim 300^{\circ}\text{C}$ 로 25°C 간격으로 각 온도에서 1.5시간씩 유지하면서 반응 특성을 조사하였다. 반응을 수행한 실험 장치도는 Fig. 1과 같다. 반응기체는 질소에 수소, 일산화탄소, 산소의 농도가 각각 11,000 ppm, 1,100 ppm, 990 ppm 되도록 하여 전체유량을 100 ml/min로 유지하였다. 이 때 계산된 공간속도는 $6,500\sim 40,000\text{ hr}^{-1}$ 이었다. 반응 후 얻어지는 기체의 농도 변화는 TCD(Thermal Conductivity Detector)와 CO 분석기(48C, Thermo Environmental Instrument)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1 Textural properties of catalysts

Method	alumina supports	Composition (weight %)	^a S _{BET} (m ² /g)	^b V _p (cc/g)	^c D _p (nm)
impregnation	commercial	Pt(1)	110	0.27	9.9
		Pt(1)	216	0.57	10.5
		Pt(1)Co(1.8)	208	0.55	10.5
	pseudo-boehmite	Na(1)Pt(1)	214	0.55	10.3
		Na(3)Pt(1)	171	0.48	10.9
		Na(3)Pt(1)Co(1.8)	196	0.51	10.4
xerogel	Pt(1)	337	0.58	6.9	
	Pt(1)Co(1.8)	330	0.49	5.9	
sol-gel	composite xerogel	Pt(1)Co(1.8)	519	0.68	5.2

^aS_{BET} : surface area

^bV_p : total pore volume

^cD_p : average pore size

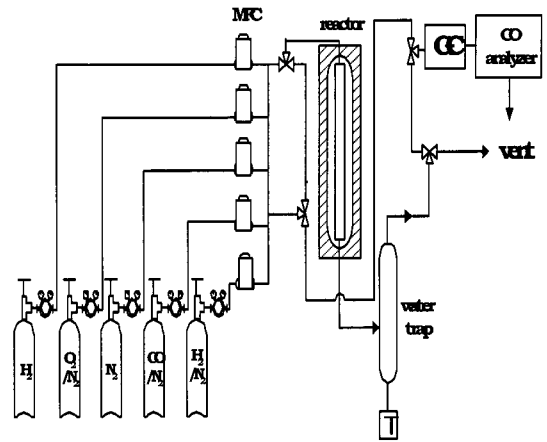


Fig. 1 Schematic diagram of PROX apparatus

활성 금속으로서 루테튬, 백금, 로듐, 팔라듐의 기초적인 반응 특징을 살펴보기 위해 상업용 감마-알루미나에 이들 금속을 초기 함침법으로 담지하여 촉매를 제조하고 각 촉매상에서의 일산화탄소 산화반응 특성을 조사하였다. 그 결과로 나타난 일산화탄소 농도 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

팔라듐 촉매는 75°C 이하에서는 반응활성이 가

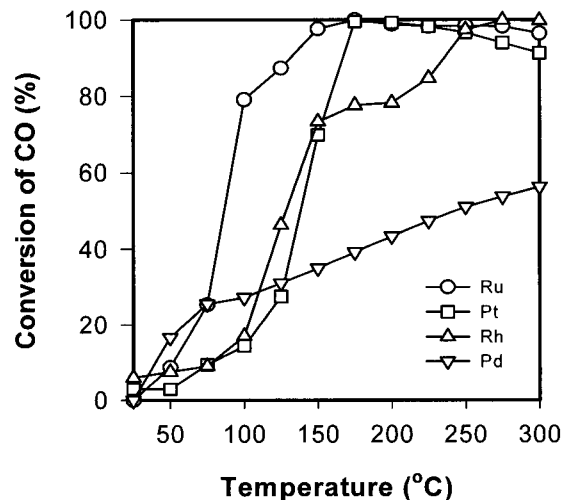


Fig. 2 The conversions of carbon monoxide over Ru (○), Pt (□), Rh (△), Pd (▽) supported on a commercial gamma-alumina. The feed contained 11,000 ppm of hydrogen, 1,100 ppm of carbon monoxide, and 990 ppm of oxygen with nitrogen balance. The total flow rate was 100 ml/min

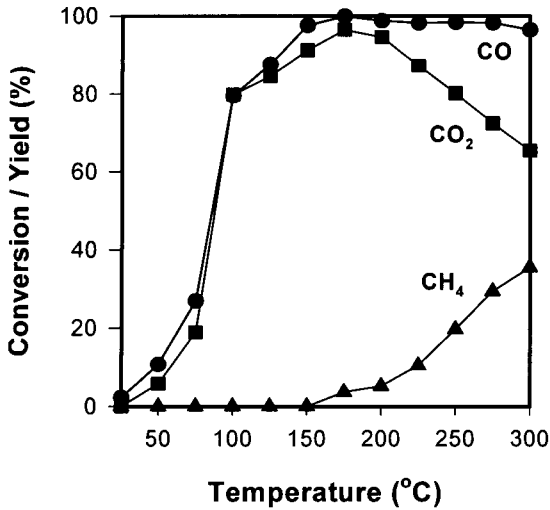


Fig. 3 The conversion of carbon monoxide (●) and the yield of CO₂ (■) and CH₄ (▲) over Ru supported on a commercial gamma-alumina. The feed contained 11,000 ppm of hydrogen, 1,100 ppm of carbon monoxide, and 990 ppm of oxygen with nitrogen balance. The total flow rate was 100 ml/min

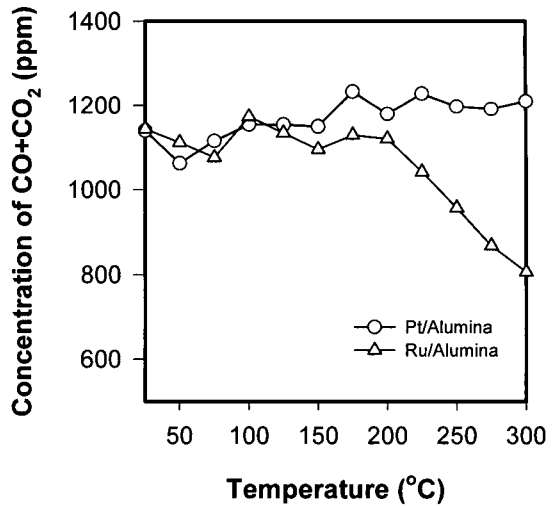


Fig. 4 Concentration of CO + CO₂ reacted over Pt/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃. The feed contained 11,000 ppm of hydrogen, 1,100 ppm of carbon monoxide, and 990 ppm of oxygen with nitrogen balance

장 높게 나타났으나 온도에 따른 반응성 증가폭이 매우 낮아 300°C까지의 반응 구간에서 60% 이상의 전환율을 얻지 못했다. 반면, 루테튬 촉매는 75~100°C, 백금과 로듐 촉매는 100~150°C 구간에서 반응성이 급격히 증가하였으며, 특히 루테튬과 백금 촉매는 175°C에서 99%를 상회하는 전환율을 얻을 수 있었다.

루테튬 촉매는 전 반응온도 구간에서 가장 높은 일산화탄소의 전환율을 보여 주었다. 그러나, 이는 반응물인 일산화탄소가 선택적 산화반응을 통해 이산화탄소로 전환되는 것이 아니라, 반응물 중에 포함된 수소화 반응하여 메탄이 생성되면서 나타나는 현상이다. 메탄화 반응은 175°C에서 시작하여 점차적으로 증가하며, Fig. 3과 같은 양상을 보인다. 루테튬 촉매는 다른 귀금속 촉매에 비해 일산화탄소의 전환율이 높기는 하지만, 메탄화 반응이 수반되어 수소의 손실을 가져오기 때문에 일산화탄소의 선택적 산화반응 촉매로서의 역할이 극히 제한적이게 된다.

Fig. 4는 루테튬 촉매와 백금 촉매의 산화 반응 정도를 일산화탄소와 이산화탄소 농도의 합으로

표시한 결과로써 메탄화반응의 진행 유무를 간접적으로 제시하여 주고 있다. 175°C 이상의 반응 온도 구간에서 루테튬 촉매와 비슷한 양상의 전환율을 보이는 백금 촉매는 175~225°C 구간에서 98% 이상의 전환율을 갖으며 보다 높은 온도에서 반응성이 낮아지기는 하나 메탄화 반응의 진행이 매우 낮은 편이다. 또한, 백금의 함량이 0.5~5.0 중량%에서 메탄화 반응이 가시적인 변화를 보이지 않는다고 한다¹³⁾.

반응 활성과 선택도를 고려하여 백금/알루미나 촉매를 최적 촉매로 선정된 후, 서로 다른 세 종류의 알루미나 담체를 이용하여 얻은 촉매의 활성 정도를 Fig. 5에 나타내었다. 상업용 감마-알루미나, 슈도보에마이트를 열처리 하여 얻은 알루미나, 지로젤 알루미나를 선정하였으며 백금이 담지된 상태에서 각각 110 m²/g, 216 m²/g, 337 m²/g의 비표면적을 나타내었다. 175°C 이상의 온도에서의 촉매 거동은 거의 동일한 상태이나 그 이하의 반응 온도에서는 상업용 알루미나를 사용한 경우 10~20% 가량 낮은 활성을 보여 촉매 제조를 슈도보에마이트와 지로젤 알루미나 담체에 국한하도록

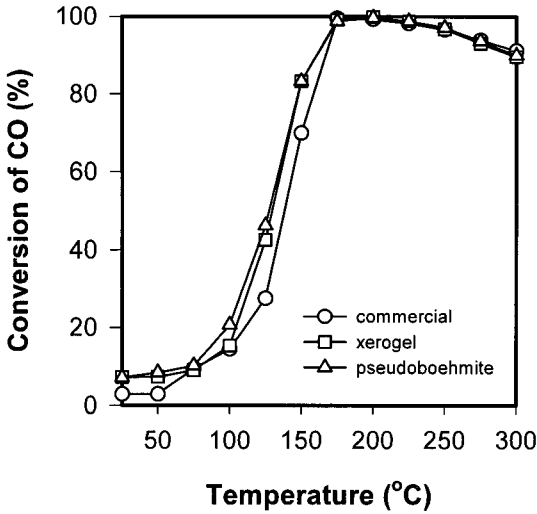


Fig. 5 The conversions of carbon monoxide over Pt supported on commercial gamma-alumina (○), sol-gel derived xerogel alumina (□), and pseudoboehmite induced alumina (△), respectively. The feed contained 11,000 ppm of hydrogen, 1,100 ppm of carbon monoxide, and 990 ppm of oxygen with nitrogen balance. The total flow rate was 100 ml/min

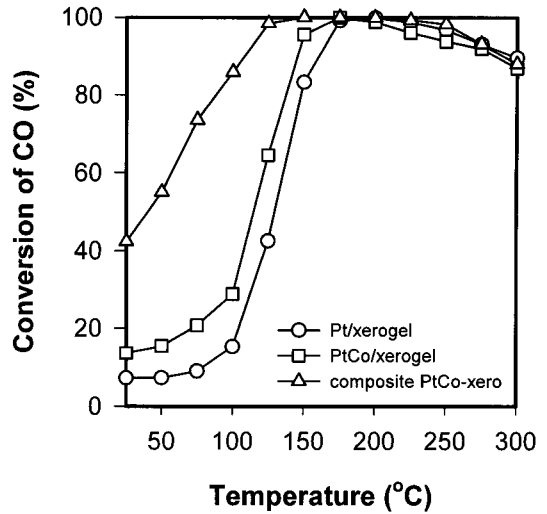


Fig. 6 The conversions of carbon monoxide over impregnated Pt/xerogel (○), PtCo/xerogel (□), and composite PtCo-xerogel (△) catalysts, respectively. The feed contained 11,000 ppm of hydrogen, 1,100 ppm of carbon monoxide, and 990 ppm of oxygen with nitrogen balance. The total flow rate was 100 ml/min

록 하였다.

솔-젤법으로 얻어진 알루미늄에 담지된 백금 촉매는 코발트를 첨가함으로써 촉매의 활성을 높일 수 있었다. Fig. 6에서 보인 바와 같이 코발트를 첨가한 경우 150°C 이하의 반응에서 10~20%의 활성 증가를 보였으며, 복합 지로젤을 형성한 경우 그 성능이 월등히 증가하여 125°C에서 98% 이상의 일산화탄소 전환율을 보였다.

코발트는 백금과 함께 강한 상호작용을 갖거나 Pt-Co bimetallic phase를 형성하게¹⁴⁾ 되는데, 일산화탄소의 선택적 산화반응에서는 담체와의 상호작용이 약한 상태에서 유리할 수 있어¹²⁾ 두 금속간 상호작용을 높이는 효과로 인해 담체와의 상호작용을 약화 시키는 효과가 있을 수 있다. 또한, 화학적 방법으로 합성하게 되는 솔-젤법을 이용하여 복합 지로젤을 형성하는 과정은 백금과 코발트의 화학적 접촉 기회를 제공하게¹⁵⁾ 되어 보다 강한 Pt-Co 상호작용을 이끌어 낼 수 있는 것으로 판단된다.

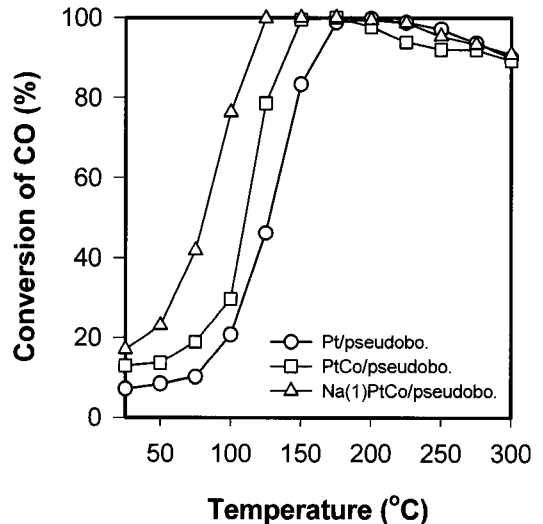


Fig. 7 The conversions of carbon monoxide over impregnated Pt/pseudoboehmite (○), PtCo/pseudoboehmite (□), and Na(1)PtCo/pseudoboehmite (△) catalysts, respectively. The feed contained 11,000 ppm of hydrogen, 1,100 ppm of carbon monoxide, and 990 ppm of oxygen with nitrogen balance. The total flow rate was 100 ml/min

Fig. 7은 백금/슈도보에마이트 촉매에 코발트, 나트륨을 첨가시켜 얻은 산화반응 결과이다. 백금/알루미나 촉매는 나트륨을 첨가함으로써 산소의 흡착을 증가시키는 효과를 얻을 수 있다¹⁶⁾. 대개 저온에서 흡착된 일산화탄소는 산소의 흡착을 방해하기 때문에 일산화탄소의 저온 반응이 용이하지 않게 된다. 따라서 나트륨의 첨가는 저온 활성을 높일 수 있는 특징을 지니고 있게 된다. 뿐만 아니라 Pt-Co의 상호작용을 증대시키는 효과¹⁷⁾를 가져와 백금-코발트/알루미나 촉매의 활성을 월등히 높여주게 된다. 이는 Fig. 7에서 나타난 실험 결과에 부합되어 125°C에서 99%가 넘는 일산화탄소의 전환율을 보이게 되었다.

4. 결 론

백금/알루미나 촉매의 담체로 쓰이는 알루미나는 그 종류에 따라 일산화탄소의 선택적 산화반응 특성을 달리한다. 상용 알루미나에 비해 지로젤과 슈도보에마이트에서 얻어진 알루미나에서 백금 촉매는 상대적으로 활성이 높게 나타났다. 또한, 코발트를 첨가한 경우 액상 전구체를 사용하는 솔-젤법을 이용하여 복합젤을 형성했을 때 보다 높은 활성을 보였다. 코발트 외에도 나트륨을 첨가함으로써 산소의 흡착을 증대시키거나 백금-코발트 간 상호작용을 높여 보다 낮은 반응온도 구간에서 높은 일산화탄소의 산화반응을 이끌어낼 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) C. D. Dudfield, R. Chen, and P. L. Adcock, "A compact CO selective oxidation reactor for solid polymer fuel cell powered vehicle application", *Journal of Power Sources*, Vol. 86, 2000, pp. 214-222.
- 2) J.G.E. Cohn, "Process for selectively removing carbon monoxide from hydrogen-containing gases", United States Patent 3,216,783, 1965.
- 3) S. Kawatsu, "Advanced PEFC development for fuel cell powered vehicles", *Journal of Power Sources*, Vol. 71, 1998, pp. 150-155.
- 4) H. Igarashi, H. Uchida, M. Suzuki, Y. Sasaki, and M. Watanabe, "Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 159, 1997, pp. 159-169.
- 5) W. Li, F. J. Gracia, and E. E. Wolf, "Selective combinatorial catalysis; challenges and opportunities: the preferential oxidation of carbon monoxide", *Catalysis Today*, Vol. 81, 2003, pp. 437-447.
- 6) C. D. Dudfield, R. Chen, and P. L. Adcock, "A carbon monoxide PROX reactor for PEM fuel cell automotive application", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 26, 2001, pp. 763-775.
- 7) 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, 2004, pp. 209-218.
- 8) H. Tanaka, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, and K. Kunimori, "Catalytic performance of K-promoted Rh/USY catalysts in preferential oxidation of CO in rich hydrogen", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 250, 2003, pp. 255-263.
- 9) M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, "Kinetics of the selective low-temperature oxidation of CO in H₂-rich gas over Au/ α -Fe₂O₃", *Journal of Catalysis*, Vol. 182, 1999, pp. 430-440.
- 10) T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. K. Datye, J. P. Fackler, and D. W. Goodman, "CO oxidation on supported

- nano-Au catalysts synthesized from a $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ complex", *Journal of Catalysis*, Vol. 207, 2002, pp. 247-255.
- 11) G. Panzera, V. Modafferi, S. Candamano, A. Donato, F. Frusteri, and P. L. Antonucci, "CO selective oxidation on ceria-supported Au catalysts for fuel cell application", *Journal of Power Sources*, Vol. 135, 2004, pp. 177-183.
- 12) D. J. Suh, C. Kwak, J.-H. Kim, S. M. Kwon, and T.-J. Park, "Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective low-temperature oxidation over base metal added platinum catalysts", *Journal of Power Sources*, Vol. 142, 2005, pp. 70-74.
- 13) M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, "Kinetics of the selective CO oxidation in H_2 -rich gas on $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Journal of Catalysis*, Vol. 171, 1997, pp. 93-105.
- 14) S. Tang, J. Lin, and K. L. Tan, "Characterization and reactivity of α - Al_2O_3 -supported Pt-Co bimetallic catalysts", *Surface and Interface Analysis*, Vol. 28, 1999, pp. 155-158.
- 15) C. Kwak, T.-J. Park, and D. J. Suh, "Preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich gas over platinum-cobalt-alumina aerogel catalysts", *Chemical Engineering Science*, Vol. 60, 2005, pp. 1211-1217.
- 16) M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I. V. Yentekakis, and R. M. Lambert, "Strong promotion by Na of $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts operated under simulated exhaust conditions", *Journal of Catalysis*, Vol. 193, 2000, pp. 330-337.
- 17) C. Kwak, T.-J. Park, and D. J. Suh, "Effects of sodium addition on the performance of $\text{PtCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 278, 2005, pp. 181-186.