

귀금속 촉매를 이용한 수소혼합가스에 포함된 일산화탄소의 선택적 산화반응

임미숙 · 김동현[†]경북대학교 공과대학 화학공학과
(2001년 12월 13일 접수, 2002년 3월 26일 채택)

The Selective Oxidation of CO in Hydrogen Mixture on Noble Metal Catalysts

Mee Sook Lim and Dong Hyun Kim[†]Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
(Received 13 December 2001; accepted 26 March 2002)

요 약

Alumina, ceria 그리고 ceria가 10 wt% 담지된 alumina를 담체로 한 Pt, Ru, Pt-Ru 이원금속(bimetallic)촉매 상에서 일산화탄소의 선택적 산화반응에 대한 연구를 진행하였다. 실험은 대기압, 50-400 °C 온도 영역에서 행하였다. Ceria는 금속표면에 산소를 원활히 공급함으로써 Pt촉매의 활성을 증가시키는 역할을 하였으며, 순수한 ceria에 담지된 Pt촉매가 ceria를 포함한 alumina를 담체로 한 Pt촉매보다 저온 활성이 증가하였다. 금속 전구체로 염화물을 사용하는 경우, 촉매표면에 잔존하는 Cl로 인해 산소의 mobility가 감소하고 활성이 저하되는 것으로 나타났다. Ru 또한 150 °C 이하의 저온에서 우수한 활성을 나타내었다. Pt-Ru 이원금속(bimetallic)촉매의 제조과정에서 소성과정 없이 300 °C에서 환원과정만을 거친 촉매는 소성과정을 거친 촉매보다 더 좋은 활성을 보였는데 이것은 소성과정이 합금형성을 방해하기 때문인 것으로 판단된다.

Abstract – The selective oxidation of CO in hydrogen mixture was studied over Pt, Ru, and Pt-Ru bimetallic catalysts supported on alumina, ceria, or alumina impregnated with 10wt% ceria. The experiments were conducted at atmospheric pressure and in the temperature range of 50-400 °C. Ceria was found to significantly promote the catalytic activity of the Pt catalysts by supplying oxygen to the metal interface, particularly at low temperatures where Pt alone was inactive. The Pt supported on pure ceria exhibited better low-temperature activity than the Pt supported on the alumina impregnated with ceria. When using chlorine compound as the metal precursor, the residual chlorine present on the catalyst was found to inhibit the oxygen mobility of the ceria to lower the catalytic activity. Ru also exhibited excellent low-temperature activities at temperatures lower than 150 °C. As to the preparation methods for the Pt-Ru bimetallic catalysts, the catalyst directly reduced under hydrogen at 300 °C without prior calcination exhibited better activity than the bimetallic catalysts prepared with a calcination step, indicating that the calcination step may hinder the formation of the alloy phase.

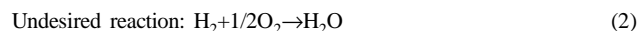
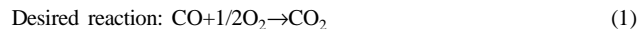
Key words: Selective CO Oxidation, Selectivity, Pt Catalyst, Ru Catalyst, Pt-Ru Bimetallic Catalyst, Ceria

1. 서 론

현대사회 전반에서 환경오염에 대한 우려의 목소리가 높아 가는 가운데 심각한 공해문제를 유발시키는 자동차의 내연기관을 대체할 공해가 없고 에너지 효율이 우수한 연료전지의 개발이 활발히 이루어지고 있다[1-3]. 연료전지의 연료로 사용되는 수소는 저장과 이동에 따른 어려운 제반문제 때문에 메탄올, 액화석유가스(LPG), 가솔린 등을 개질하여 수소 혼합물을 만들고 이를 연료전지에 사용하는 것이 유용한 대안으로 제시되고 있다. 개질 과정에서 얻어진 수소혼합가스에는 수소 이외에 이산화탄소와 1-2%의 일산화탄소(CO)가 포함되어 있다. CO는 고분자전해질연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)

의 음극활성물질(주로 Pt)을 피독시켜 전극활성을 저하시키므로 개질된 혼합가스에 포함된 CO를 10 ppm이하로 제거시켜야한다. CO를 제거하는 방법으로는 Pd 혹은 Pd alloy membrane을 이용하는 방법, methanation 혹은 선택적 산화반응을 이용하는 방법 등이 있으며, 이들 중 불균일계 촉매를 사용하는 CO의 선택적 산화반응이 주로 사용되고 있다[4-9].

CO의 선택적 산화반응에서는 CO산화와 아울러 수소의 산화도 동시에 일어난다.



수소의 산화는 연료전지에 사용될 수소를 소모시키므로 이를 억제하여야 한다. 따라서, 촉매의 CO산화 활성 못지 않게 다음에서 정의되는 CO산화의 선택도(S) 또한 중요하다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dhkim@knu.ac.kr

$$S = \frac{1/2[\text{moles of CO}_2 \text{ formed}]}{[\text{moles of O}_2 \text{ reacted}]} \quad (3)$$

활성 및 선택도가 우수한 촉매로 Pt, Rh, Ru, Au 등이 담지된 촉매들이 문헌에서 제시되고 있다. Oh와 Sinkevitch[10]는 여러 종류의 귀금속 촉매를 비교하였으며 Ru/Al₂O₃와 Rh/Al₂O₃가 가장 좋은 활성과 선택도를 나타낸다고 보고하였다. 이 촉매들은 반응온도 100 °C에서 900 ppm CO, 800 ppm O₂, 0.85% H₂(나머지 N₂) 혼합가스중에 포함된 CO를 거의 다 반응시켰으며, 이때 선택도는 70%에 이른다고 보고하였다. Watanabe 등[11]은 200 °C에서 수소혼합가스(1% CO, 1% O₂, 나머지 수소)에 대한 산화반응에서 Pt/A-zeolite(6.4 wt% Pt)가 동일한 담지물의 alumina 촉매(선택도: 40%)에 비해 우수한 선택도(50-60%)를 보인다고 보고하였다. Kahlich 등[12]도 0.5 wt%Pt/alumina 촉매를 사용한 반응속도연구에서 40-50%의 선택도를 나타내고 200 °C를 가장 최적의 온도로 보고하였다. 최근 Dudfield 등[7, 8, 13]은 Pt-Ru의 이원금속(bimetallic)촉매를 이용하여 20 kW급 연료전지에 이용될 수 있는 산화반응기를 개발하였고, 다단계 반응기 시스템을 사용하여 CO의 농도를 15 ppm이하까지 낮추었다. Korotkikh와 Farrauto[13]는 promoted Pt 촉매를 사용하여 90 °C에서 1,000 ppm CO, O₂/CO=0.5, 20% H₂, 10% H₂O 반응혼합물중의 CO 전화율을 13.2%에서 68%까지 증가시켰고, 78%정도의 높은 선택도를 얻었다. 반면, Haruta 등[14, 15]은 수소를 포함하지 않은 CO의 산화반응에서 금속산화물에 담지된 Au가 100 °C이하에서 좋은 활성을 보이는 것으로 보고하였으며, 0 °C이하의 낮은 온도에서도 높은 활성을 나타낸다고 보고하였다. Kahlich 등[16]도 수소혼합가스중에 포함된 CO의 산화반응에서 Au/(α-Fe₂O₃ 촉매를 사용하였는데, Au촉매는 80 °C에서 CO의 부분압이 1.5 kPa일 때 75%의 높은 선택도를 보였으며, Pt/Al₂O₃촉매와 비교해 볼 때 80 °C에서 Au촉매의 활성과 선택도는 200 °C에서의 Pt촉매와 유사한 값을 나타낸다고 보고하였다. 그러나, 개질 혼합물에는 보통 10-15%정도의 수증기가 포함되어 있으므로 산화반응기의 운전온도가 너무 낮을 경우 촉매내에서 모세관응축현상이 발생할 수 있으며, 따라서 통상 100 °C 이상에서 활성과 선택도가 좋은 촉매가 바람직하다.

본 연구에서는 CO의 선택적 산화반응에 우수한 활성을 보이는 것으로 보고되어 있는 Pt/Al₂O₃ 촉매[12]와 Ru/Al₂O₃[10], Pt-Ru/Al₂O₃ 촉매[7, 8] 등을 제조하여 CO의 선택적 산화반응에 대한 활성 및 선택도를 조사하였으며, 특히, Pt-Ru/Al₂O₃촉매의 경우 전처리 조건에 따른 활성 및 선택도를 비교하였다. Pt촉매의 경우 담체로 CeO₂, Al₂O₃, CeO₂-Al₂O₃를 사용하여 담체의 영향을 조사하였으며, ceria가 포함된 Pt/CeO₂/Al₂O₃ 촉매에 대해 담체로 사용된 Al₂O₃의 영향을 조사하였다. Ceria는 자체

의 산소저장능력(oxygen storage capacity, OSC)으로 인해 자동차 배출 가스 처리를 위한 촉매(three-way catalyst, TWC)의 촉진제로 많이 사용되며, 특히, Pt, Pd와 같은 귀금속계 촉매에 첨가될 경우 탄화수소나 CO 산화 반응의 저온활성이 증가하는 것으로 보고되었다[17-19]. 또한, Pt/CeO₂/Al₂O₃촉매에 대해서는 전구체로 염화물을 사용하여 촉매상에 Cl이 잔존하는 경우와 전구체로 질산염을 사용하여 그렇지 않은 경우에 대해 활성과 선택도의 변화를 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

1 wt%Pt/Al₂O₃, 1 wt%Pt/10 wt%CeO₂/Al₂O₃, 1 wt%Pt/CeO₂, 0.5 wt%Pt-0.5 wt%Ru/Al₂O₃ 그리고 1 wt%Ru/Al₂O₃ 촉매를 제조하였다. 촉매담체로는 γ-Al₂O₃(Engelhard, BET 표면적 150 m²/g)와 CeO₂, 그리고, CeO₂/Al₂O₃를 사용하였다. γ-Al₂O₃는 1/8"×3.3 mm 실린더형으로 0.25-0.35 mm 크기로 분쇄하여 사용하였다. CeO₂는 cerium(III) nitrate hexahydrate [Ce(NO₃)₃·6H₂O]를 사용하여 침전법으로 제조하였다[20]. 건조(80 °C, 12 hr)와 소성과정(500 °C, 5 hr)을 거쳐 제조된 CeO₂는 BET표면적이 89 m²/g으로 나타났다. CeO₂/Al₂O₃는 0.25-0.35 mm크기의 γ-Al₂O₃에 Ce(NO₃)₃·6H₂O를 사용하여 10 wt%/CeO₂를 담지한 후 건조와 소성과정을 거쳐서 제조하였다. 이러한 담체를 사용하여 Pt와 Ru이 담지된 촉매를 제조하였는데 Table 1에 촉매 제조시 사용된 물질과 제조방법, 전처리 조건등을 나타내었다.

2-2. 반응실험

반응물로 CO(99.95%), O₂(99.99%), He(99.999%), H₂(99.99%)가 사용되었으며, 각각의 가스는 불순물을 제거하기 위해 전처리 과정을 거쳤다. CO가스는 불순물로 철카르보닐을 미량 함유하고 있으므로 380 °C로 가열된 유리관을 통과시켜 불순물을 열분해시켜 제거하였다[21]. He와 H₂는 oxygen trap과 moisture trap을 통과시켜 산소 및 수분을 제거하였다. 전처리된 가스들은 질량유량제어기(mass flow controller, Brooks 5850E)를 사용하여 CO 1%, O₂ 1%, H₂ 50% 및 He 48%로 조절하였으며, 총 유량은 통상 100 ml/min(STP)가 되도록 하였다. 반응에 사용된 촉매량은 22 mg이었으며, 반응기내의 온도를 등온으로 유지하고 반응열을 분산시키기 위해서 담체로 사용한 것과 동일한 크기의 γ-alumina 250 mg에 희석하여 석영관(외경 6 mm, 내경 4 mm)에 충전하였다. 반응조건은 대기압, 50-400 °C에서 실행하였으며, 반응기 내의 압력강하는 측정결과 4 kPa정도로 무시할만하였다.

반응생성혼합물은 inert gas인 He와 반응물인 H₂, O₂, CO, 생성물인 CO₂,

Table 1. The method of catalyst preparation

Catalysts	Precursor	Method	Drying	Calcination	Reduction ^{b)}	Symbol
1 wt%Pt/Al ₂ O ₃	H ₂ PtCl ₆	Incipient wetness		500 °C 5 hr in air	300 °C 3 hr	PA
0.5 wt%Pt-0.5 wt%Ru/Al ₂ O ₃	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ Ru(NH ₃) ₆ Cl ₂	Co-impregnation		^{c)} Pretreatment 1		PRA-1
				Pretreatment 2		PRA-2
				Pretreatment 3		PRA-3
1 wt%Ru/Al ₂ O ₃	Ru(NH ₃) ₆ Cl ₂	Impregnation	80 °C	-	400 °C, 3 hr	RA
1 wt%Pt/CeO ₂	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Incipient wetness	12 hr			PCe
1 wt%Pt/10 wt%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, H ₂ PtCl ₆ or Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Successive impregnation ^{d)}		500 °C 5 hr in air	300 °C, 3hr	^{d)} PCeA-Cl or PCeA-N

^{a)}Impregnation of ceria followed by impregnation of platinum. After each impregnation step, drying and calcination were performed.

^{b)}10% H₂/He mixture was used.

^{c)}Pretreatment 1: 500 °C, 5 hr calcination in air; 600 °C, 5 hr reduction. Pretreatment 2: 500 °C, 5 hr calcination in He; 400 °C, 5 hr reduction. Pretreatment 3: No calcination. 400 °C, 5 hr reduction

^{d)}PCeA-Cl for H₂PtCl₆ precursor. PCeA-N for Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ precursor

H₂O로 구성되어 있으며, CH₄가 생성되기도 하였다. 생성물의 분석에 두 대의 Gas chromatography(TCD, He carrier)를 사용하였으며, O₂, CO, CH₄, CO₂의 분리에는 Carboxen컬럼(Alltech사 제품)을 사용하였고 CO₂와 H₂O의 분리에는 Porapak Q컬럼을 사용하였다.

반응기에서 생성된 H₂O의 물수는 O₂의 물질수지식과 O₂, CO, CO₂의 분석으로 계산할 수 있다. 그러나 O₂의 전화율이 작을 때(<0.3), 분석에서의 작은 오차도 생성된 H₂O의 양을 계산하는데 아주 큰 오차를 일으킬 수 있다[22]. 따라서, 반응에서 형성된 CO₂와 H₂O는 선택도를 정확히 계산하기 위해 별개의 GC를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 0.5 wt% Pt-0.5 wt% Ru/Al₂O₃ 촉매와 1 wt% Ru/Al₂O₃ 촉매

Fig. 1은 소성과 환원조건이 서로 다른 Pt-Ru의 이원금속(bimetallic)촉매의 CO 전화율과 선택도를 나타내고 있다. Pt와 Ru를 동시에 담지한 후 실험에서 나타난 바와 같이 세가지 다른 조건(Table 1)에서 처리하였다. 그림에서 보는 바와 같이 공기중에서 소성한 후 환원한 경우(PRA-1) 전화율은 50%를 넘지 못하고 선택도 또한 최고 40%정도였다. He분위기 하에서 소성한 경우(PRA-2) 좀 더 낮은 온도에서 높은 활성을 보이며, 전화율도 80%까지 상승하였으며, 선택도도 증가하였다. 그러나, 소성과정을 거치지 않고 바로 환원한 경우(PRA-3) 더욱 활성이 증가하여 160 °C에서 전화율이 100%에 도달하였다. 이것은 소성과정을 거치지 않은 경우 Pt와 Ru의 합금형성에 기인한 것으로 판단된다. Blanchard 등[23]은 Pt-Ru/Al₂O₃ 촉매를 공기중에서 소성과정을 거치게 되면 Ru가 Pt와 co-agglomerate을 형성하지 못하고 Ru의 대부분이 분리(segregation)되어 RuO₂ 입자가 형성되는 것으로 보고하였다. 또한, Antolini 등[24]에 의하면 Pt-Ru/C의 합금 촉매를 제조하기 위해 금속성분을 담지한 후 바로 환원과정을 거쳐야 한다고 보고하였다. 따라서, 본 연구에서 소성과정을 거친 Pt-Ru촉매는 합금이 형성되지 않은 것으로 보여지며, 소성과정을 거치지 않고 환원된 Pt-Ru/Al₂O₃ 촉매가 합금을 형성하여 문헌에 보고된 바[7, 8, 25]와 같이 우수한 활성과 선택도를 나타내는 것으로 판단된다.

Ru는 CO의 수소화반응을 통해 메탄을 형성하는데 우수한 촉매로 알려져 있는 바와 같이[26] 200 °C 이상에서는 상당량의 메탄이 생성되었는데 CO 전화율이 최고점을 지난 후 감소하다가 다시 증가하는 것은 CO의 수소화반응에 기인한 것이다.

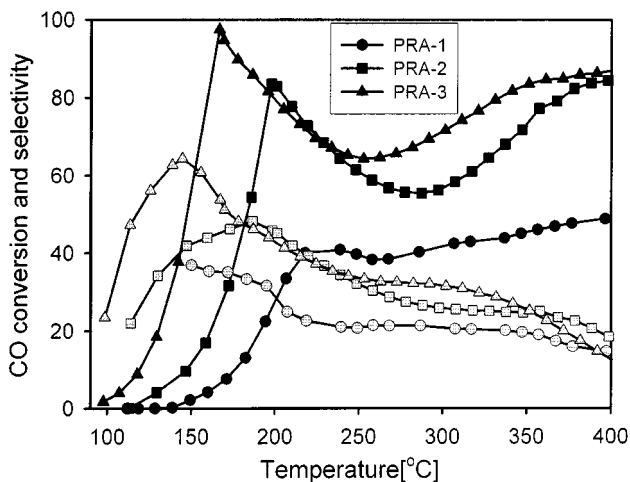


Fig. 1. The activity of 0.5%Pt-0.5%Ru/Al₂O₃ at various pretreatment conditions.

(Solid symbol: CO conversion, Gray symbol: selectivity, feed: 100 ml/min, CO : O₂ : H₂ = 1 : 1 : 50, catalyst weight: 22 mg)

Fig. 2(a)는 1 wt% Ru/Al₂O₃ 촉매(RA)와 Pt-Ru합금촉매(PRA-3)의 CO 전화율과 선택도를 1 wt% Pt/Al₂O₃(PA)와 비교하였다. PA촉매에 대한 활성과 선택도, 그리고 반응속도에 대한 연구결과는 이전의 논문에서 나타나 있다[22]. 비교된 촉매는 반응초기 CO전화율이 증가하다가 최고점에 도달 후 감소하는 경향을 보였다. CO전화율이 최고가 되는 온도에서 O₂의 전화율은 100%에 도달한다. 선택도도 CO전화율과 비슷한 경향을 보이는데, 온도에 따라 증가하다가 최고점을 지난 후 촉매표면을 덮고 있던 CO의 표면점유율이 감소하면서 수소산화반응속도가 증가하고, 선택도는 감소하게 된다. 선택도가 증가하는 온도 영역에 대해서, Kahlich 등[12]은 이 온도영역에서 CO가 포화상태에 가깝게 표면에 흡착되어 있는 반면, 수소는 비록 표면점유율이 극히 작기는 하지만 수소의 흡착에너지(~80 kJ/mol)가 CO의 흡착에너지(~140 kJ/mol) 보다 작아서 온도가 증가함에 따라 수소의 표면 점유율이 감소하기 때문인 것으로 설명하였다[12, 22].

Ru가 담지된 촉매는 전화율이 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보이는데 앞서 설명한 바와 같이 CO의 수소화 반응에 의해 메탄이 생성되기 때문이다. Fig. 2(b)에 메탄으로 전환된 CO의 양을 나타내었는데,

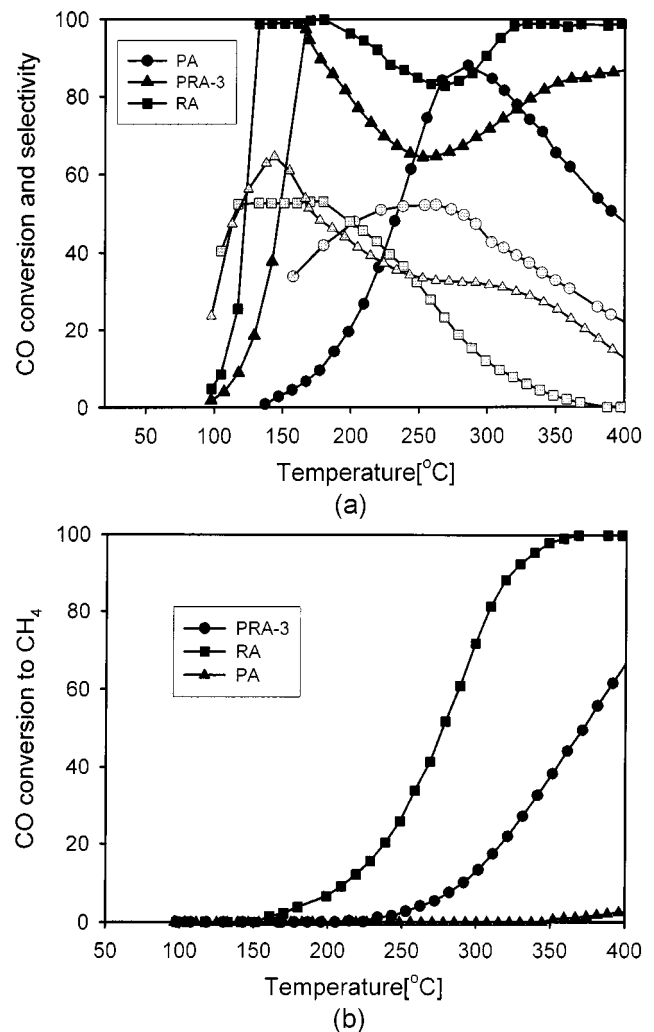


Fig. 2. (a) Comparison of Pt/Al₂O₃, Pt-Ru/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts.

(Solid symbol: CO conversion, Gray symbol: selectivity, feed: 100 ml/min, CO : O₂ : H₂ = 1 : 1 : 50, catalyst weight: 22 mg)

(b) Methanation activity of Pt/Al₂O₃, Pt-Ru/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts.

(Feed: 100 ml/min, CO : O₂ : H₂ = 1 : 1 : 50, catalyst weight: 22 mg)

Pt의 경우 350 °C 이상이 되면 미량의 메탄이 생성되는 반면(400 °C에서 유입되는 CO의 5% 미만), Ru가 포함된 경우 더욱 낮은 온도에서 메탄이 생성되기 시작하였다. Pt와 Ru가 함께 담지된 촉매의 경우(PRA-3) 250 °C에서부터 메탄이 생성되기 시작하여 350 °C 온도에서는 유입되는 CO의 40% 정도가 메탄으로 전환되었다. Ru만 담지된 촉매의 경우(RA) 170 °C에서 메탄이 생성되기 시작하여 350 °C에 도달하면 CO의 98% 정도가 메탄으로 전환되었다. 따라서, Ru를 포함하는 촉매의 경우 운전 온도를 200 °C 미만으로 낮출 필요가 있다.

촉매량과 반응조성이 동일한 경우 Ru가 포함된 촉매(RA, PRA-3)는 Pt만 담지된 촉매(PA)에 비해 낮은 온도에서 높은 활성을 보였다. 선택도는 전환율이 50-100% 되는 영역에서 50-65% 정도로 Pt와 비슷하거나 높게 나타났다. Ru를 포함한 경우 저온활성이 좋은 것은 이전의 여러 문헌에서 확인할 수 있다. Oh와 Sinkevitch 등[10]은 귀금속 촉매(Pt, Pd, Ru)를 Al_2O_3 에 담지한 후 CO의 선택적 산화반응에 대한 활성을 조사하였는데 Ru가 담지된 촉매가 Pt에 비해 100 °C 이상 낮은 온도에서 좋은 활성과 선택도를 보였다. Bracchini 등[27]의 연구결과에서도 Pt/C, Ru/C, Pt-Ru/C 합금 촉매에서 CO 산화반응에 대한 활성을 조사한 결과 Ru/C가 Pt/C에 비해 더 높은 활성을 나타내었고, Ru/C와 Pt-Ru/C는 비슷한 활성을 보인다고 보고하였다. 또한 Pt-Ru 합금 촉매에서 Ru의 함량이 많을수록 활성은 더욱 증가하였으며, 합금촉매에서 활성점은 Ru인 것으로 보고하였다. 이러한 결과는 Fig. 2(a)에서의 결과와 잘 일치하며, Ru이 포함된 PRA-3과 RA 촉매의 경우도 CO의 선택적 산화반응에 우수한 촉매로 판단된다.

3-2. 1 wt% Pt/CeO₂ 촉매와 1 wt% Pt/Al₂O₃ 촉매

Fig. 3에서는 1 wt% Pt/CeO₂(PCE) 촉매에 대한 활성을 1 wt% Pt/Al₂O₃ 촉매(PA)와 비교하였다. Ceria를 담체로 한 PCE 촉매의 경우도 PA 촉매와 동일하게 반응초기 CO 전환율이 증가하다가 최고점에 도달 후 감소하는 경향을 보였다.

PCE 촉매는 PA 촉매에 비해 150 °C 정도 낮은 온도에서 더 높은 활성을 보였다. 동일한 WHSV(270 l/g·hr)에서 PA 촉매는 242 °C에서 최고 88%의 전환율을 보이는 반면, PCE 촉매는 75 °C에서 최고 전환율이 84%로 나타났다. 선택도는 40-70% 정도로 PA 촉매와 비슷하거나 높게 나타났다. 또한, 선택도가 40% 이상이고 CO 전환율이 50% 이상을 나타내는 온도 범위가 PA 촉매의 경우 260 °C에서 310 °C인 반면, PCE 촉매의 경우 60 °C에서 80 °C 범위로 상당히 좁게 나타나고 있다.

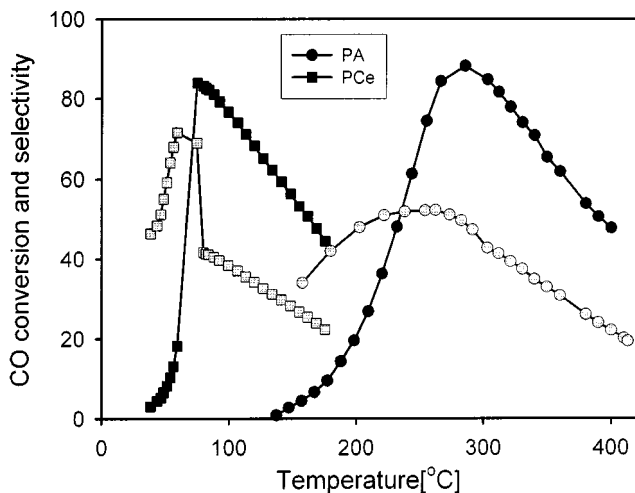


Fig. 3. Comparison of Al_2O_3 supported, CeO_2 supported 1 wt% Pt catalysts. (Solid symbol: CO conversion, Gray symbol: selectivity, feed: 100 ml/min, $CO : O_2 : H_2 = 1 : 1 : 50$, catalyst weight: 22 mg)

Ceria가 낮은 온도에서 활성을 증가시키는 것은 다른 금속 산화물에 비해 산소저장능력(OSC)이 있기 때문이며 여러 문헌에서 ceria에 대한 영향이 조사되었다[28-32]. Whittington 등[32]은 Pt, Pd, Rh 등의 금속을 사용하여 수소를 포함하지 않은 CO 산화반응에 대해 ceria의 영향을 조사하였다. 사용한 모든 금속에 대해 50% 전환율을 얻기 위한 온도는 ceria가 첨가된 경우, 없는 경우에 비해 낮아졌으며, 특히, Pt 촉매의 경우 50 °C 정도 낮은 온도를 보인다고 보고하였다. Holmgren 등[33, 34]은 환원된 Pt/CeO₂ 촉매가 100 °C 정도의 저온에서 CO 산화반응에 좋은 활성을 보였으며, Serre 등[27]도 CO 산화반응에 있어서 ceria가 포함된 경우 ceria가 없는 촉매에 비해 50% 전환율을 일으키는 온도가 120 °C 정도 낮아졌다고 보고하였다.

Ceria를 담체로 사용하는 촉매상에서의 CO 산화반응은 ceria의 산소저장능력으로 인해 Pt/ Al_2O_3 촉매와는 다른 mechanism을 따르는 것으로 보고되었다. Pt/ Al_2O_3 의 경우 100 °C 이하의 낮은 온도에서는 CO가 Pt 표면을 완전히 덮고 있어서 O₂의 해리흡착을 방해하지만, 온도가 100-150 °C 정도로 증가하기 시작하면 CO와 O₂의 경쟁흡착을 통해 산소의 흡착이 일어나고, 150 °C 이상의 온도가 되면 CO₂가 생성되어 탈착된다. CO₂가 탈착된 자리에 다시 O₂의 해리흡착이 일어나서 반응은 더욱 활발히 일어나게 된다[28-31].

반면, ceria에 담지된 촉매(PCE)의 경우 CO의 산화에 필요한 산소는 ceria가 제공해 준다. 즉, Pt 표면을 덮고 있는 CO 분자는 ceria가 제공해 준 산소와 CO₂를 생성하는 한편, 반응물로 공급된 O₂는 산소의 제공으로 환원된 Ce₂O₃의 산화에 사용된다. 따라서, Pt/ Al_2O_3 의 경우 CO와 O₂의 경쟁흡착을 통해 O₂의 해리흡착이 일어나야 반응이 진행되는 반면, Pt/CeO₂ 촉매의 경우 CO 산화를 위한 산소를 ceria가 공급하므로 낮은 온도에서도 높은 활성을 나타낸다고 할 수 있다.

3-3. 1 wt% Pt/10 wt% CeO₂/Al₂O₃ 촉매와 1 wt% Pt/CeO₂ 촉매

Fig. 4에서는 Al_2O_3 담체에 ceria를 10 wt% 담지하고 Pt(NH₃)₄(NO₃)₂을 사용하여 Pt를 담지한 촉매(PCEA-N)와 Fig. 3에 나타난 1 wt% Pt/CeO₂ 촉매에 대한 활성을 비교하였다. PCEA-N 촉매의 경우 PA(Fig. 3)에 비해서는 100 °C 정도 더 낮은 온도에서 활성을 보이지만 Fig. 4에서 비교된 PCE보다 50 °C 정도 높은 온도에서 비슷한 CO 전환율을 나타낸다. 선택도는 40-60% 정도로 PCE와 비슷하거나 조금 낮게 나타났다. PCE 촉매와 마찬가지로 첨가된 ceria의 산소 공급으로 인해 ceria가 없는 PA보다

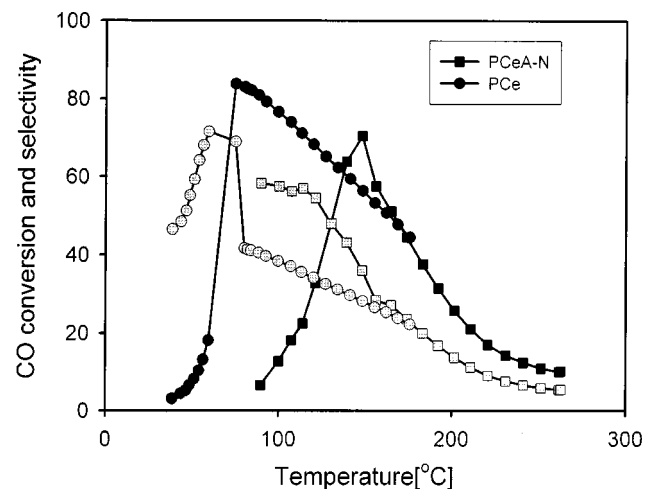


Fig. 4. Comparison of CeO_2 -promoted and CeO_2 supported 1 wt% Pt catalysts.

(Solid symbol: CO conversion, Gray symbol: selectivity, feed: 100 ml/min, $CO : O_2 : H_2 = 1 : 1 : 50$, catalyst weight: 22 mg)

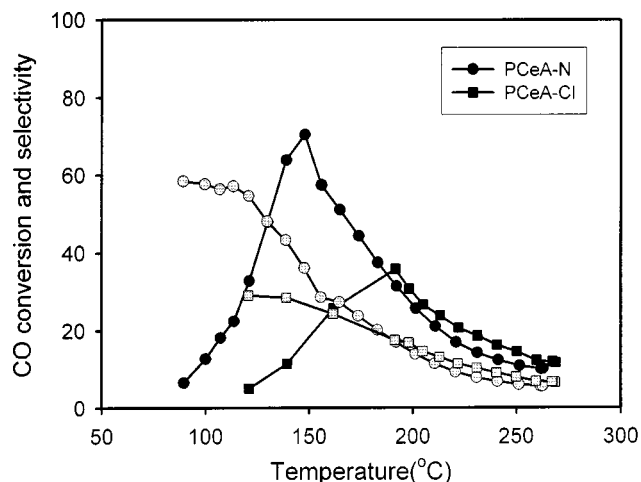


Fig. 5. Effect of chlorine on 1%Pt/10%CeO₂/Al₂O₃ catalyst.

(Solid symbol: CO conversion, Gray symbol: selectivity, feed: 100 ml/min, CO : O₂ : H₂ = 1 : 1 : 50, catalyst weight: 22 mg)

는 저온활성이 증가하지만 PCe에 비해 저온활성은 감소하는데 담체로 사용된 alumina가 ceria의 산소저장능력에 영향을 주기 때문인 것으로 판단된다.

문헌[29-31]에 의하면 Pt/CeO₂/Al₂O₃ 촉매를 300 °C에서 환원하면 alumina와 ceria간의 강한 상호작용으로 Ce³⁺이온이 상당량 생성되는데, Ce³⁺이온은 상온에서 매우 안정하여 산화되지 않기 때문에 ceria의 산소 저장능력을 저하시키는 것으로 보고하였다. 따라서, Fig. 4에서 담체로 CeO₂/Al₂O₃가 사용된 경우 안정화된 Ce³⁺이온의 존재로 인해 Pt/CeO₂ 촉매에 비해 금속활성점으로 공급되는 산소가 줄어들며 이로 인해 활성이 낮아지는 것으로 해석된다.

3.4.1 wt%Pt/10 wt%CeO₂/Al₂O₃ 촉매에 대한 chlorine 효과

Fig. 5는 1wt%Pt/10wt%CeO₂/Al₂O₃ 촉매 제조시 Pt(NH₃)₄(NO₃)₂을 사용한 경우(PCeA-N)와 Cl을 포함하는 H₂PtCl₆을 사용한 경우(PCeA-Cl) CO의 선택적 산화반응에 대한 활성을 나타내었다. PCeA-Cl의 경우 PCeA-N에 비해 CO의 전화율과 선택도가 상당히 떨어짐을 알 수 있으며, Cl이 반응에 상당한 영향을 미치는 것으로 판단된다. Salasc 등[31]은 Cl이 고온(주로 500 °C이상)에서 O₂와 반응시키면 대부분 제거되지만 잔존한 Cl이 ceria의 산소와 치환되어 CeOCl을 형성하고, 형성된 CeOCl은 담체로 Al₂O₃를 사용한 경우와 마찬가지로 Ce가 Ce³⁺이온으로 존재하게 되고 이것은 ceria의 산화, 환원특성에 영향을 주는 것으로 보고하였다. Taha 등[35]은 Al₂O₃ 담체로 하고 ceria가 포함된 Pt와 Rh촉매에 대해 CO산화반응과 산소의 mobility를 측정하여 Cl의 영향을 조사하였는데 Cl이 있는 경우 CO산화반응에 대한 활성이 상당히 줄어들며, 표면과 bulk의 산소 mobility를 저하시킨다고 보고하였다. 또한, Holmgren 등[34]은 Pt/CeO₂촉매를 사용하여 CO의 흡착량 및 CO₂의 생성량을 측정한 결과 Cl을 포함하는 경우 촉매 표면에 Cl이 상당량 남아 있게 되고 이것은 CO의 흡착을 방해하여 CO₂의 생성을 저하시키며, ceria에서 Pt로의 산소 이동을 방해한다고 보고하였다. 따라서, ceria가 포함된 촉매의 경우 Cl은 CO의 선택적 산화 반응에 상당한 활성 및 선택도의 저하를 가져오는 것으로 판단된다.

4. 결 론

수소혼합물에서 일산화탄소의 선택적 산화 반응에 대한 Pt와 Ru, Pt-Ru합금촉매의 활성을 연구하였다. Pt촉매는 200 °C이상에서 높은 활성

을 나타내고 40-50%정도의 선택도를 보였다. Pt-Ru, Ru촉매는 150 °C 이하의 저온에서 높은 활성을 보이고 40-65%의 선택도를 나타내었다. 특히, Pt-Ru촉매의 경우 소성과정없이 바로 환원하였을 때 가장 좋은 활성을 나타내었는데 이것은 합금형성에 기인한 것으로 판단된다.

Ceria가 포함된 Pt촉매의 경우 CO₂ 생성을 위한 산소를 ceria가 공급해 줌으로써 150 °C 미만의 저온에서 높은 활성을 얻을 수 있었다. CeO₂/Al₂O₃담체에 Pt를 담지한 촉매(PCeA-N)의 경우는 순수한 CeO₂을 담체로 하여 Pt를 담지한 경우(PCe)보다 저온활성이 감소하였다. 또한, CeO₂/Al₂O₃ 담체에 Cl을 포함하는 Pt가 담지될 경우 Cl을 포함하지 않은 경우에 비해 활성저하를 가져왔다. 이것은 담체로 사용된 Al₂O₃와 Cl이 ceria의 산화, 환원특성에 영향을 주기 때문인 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 산업자원부에서 시행한 대체에너지연구개발사업의 연구로서, 관계부처에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ma, L., Jiang, C. J., Trimm, D. L. and Cant, N. W.: *CHEMICA '94*, **17**, 86(1994).
2. Kumar, R. and Ahmed, S.: The 1995 Automotive Technology Development Contractors Coordination Meeting(1995).
3. Höhlein, B., Boe, M., Bøgild-Hansen, J., Brckerhoff, P., Colman, G., Emonts, B., Menzer, R. and Riedel, E.: *J. Power Source*, **61**, 143 (1996).
4. Emonts, B., Hansen, J. B., Jorgensen, S. L., Hohlein, B. and Peters, R.: *J. Power Sources*, **71**, 288(1998).
5. Edwards, N., Ellis, S. R., Frost, J. C., Golunski, S., van Keulen, A. N. J., Lindewald, N. G. and Reinkingh, J. G.: *J. Power Sources*, **71**, 123(1998).
6. Kawatsu, S.: *J. Power Sources*, **71**, 150(1998).
7. Dudfield, C. D., Chen, R. and Adcock, P. L.: *J. Power Sources*, **86**, 214(2000).
8. Dudfield, C. D., Chen, R. and Adcock, P. L.: *J. Power Sources*, **85**, 237(2000).
9. Chalk, S.: Fuel Cells for Transportation, FY1999 Progress Report, U.S. Department of Energy(1999).
10. Oh, S. H. and Sinkevitch, R. M.: *J. Catal.*, **142**, 254(1993).
11. Watanabe, M., Uchida, H., Igarashi, H. and Suzuki, M.: *Chem. Lett.*, **21**(1995).
12. Kahllich, M. J., Steiger, H. A. and Behm, R. J.: *J. Catal.*, **171**, 93 (1997).
13. Korotkikh, O. and Farrauto, R.: *Catal. Today*, **62**, 249(2000).
14. Haruta, M., Ueda, A., Tsubota, S. and Torres Sanchez, R. M.: *Catal. Today*, **29**, 443(1996).
15. Haruta, M.: *Catal. Today*, **36**, 153(1997).
16. Kahllich, M. J., Gasteiger, H. A. and Behm, R. J.: *J. Catal.*, **182**, 430 (1999).
17. Bunluesin, T., Gorte, R. J. and Graham, G. W.: *Appl. Catal. B: Environmental*, **15**, 107(1998).
18. Yao, Y.: *J. Catal.*, **87**, 152(1984).
19. Nunan, J. G., Robota, H. J., Cohn, M. J. and Bradley, S. A.: *J. of Catal.*, **133**, 309(1992).
20. Rossignol, S., Madier, Y. and Duprez, D.: *Catal. Today*, **50**, 261(1999).
21. Perrin, D. D., Armarego, W. L. F. and Perrin, D. R.: "Purification of Laboratory Chemicals," Pergamon Press, Oxford(1966).
22. Kim, D. H. and Lim, M. S.: *Appl. Catal., A:General*, **224**, 27(2002).

23. Betancourt, P., Rives, A., Hubaut, R., Scott, C. E. and Goldwasser, J.: *Appl. Catal., A: General*, **170**, 307(1998).
24. Antolini, E. and Cardellini, F.: *J. Alloys and Compounds*, **315**, 118 (2001).
25. Aoyoma, S.: European Patent Application EP 0 743 694 A1(1996).
26. Guzzi, L., Stefler, G., Koppány, Z., Borko, L., Niwa, S. and Mizukami, F.: *Appl. Catal., A: General*, **191**, L29(1997).
27. Bracchini, C., Indovina, V., Rossi, S. D. and Giorgi, L.: *Catal. Today*, **55**, 45(2000).
28. Serre, C., Garin, F., Belot, G. and Maire, G.: *J. Catal.*, **141**, 9(1993).
29. Tiernan, M. J. and Finlayson, O. E.: *Appl. Catal., B: Environmental*, **19**, 23(1998).
30. Shyu, J. Z., Weber, W. H. and Gandhi, H. S.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 4964 (1988).
31. Salasc, S., Perrichon, V., Primet, M., Chevrier, M., Mathis, F. and Moral, N.: *Catal. Today*, **50**, 227(1999).
32. Whittington, B. I., Jiang, C. J. and Trimm, D. L.: *Catal. Today*, **26**, 41 (1995).
33. Holmgren, A., Azarnoush, F. and Fridell, E.: *Appl. Catal., B: Environmental*, **22**, 49(1999).
34. Holmgren, A., Andderson, B. and Duprez, D.: *Appl. Catal., B: Environmental*, **22**, 215(1999).
35. Taha, R., Martin, D., Kacimi, S. and Duprez, D.: *Catal. Today*, **29**, 89(1996).