

## CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 저온 역수성가스 전환반응 속도 연구

양정일 · 박종호 · 김종남<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원 분리공정연구센터  
305-343 대전시 유성구 장동 71-2  
(2003년 3월 22일 접수, 2003년 6월 24일 채택)

## Kinetic Study of the Reverse Water-Gas Shift Reaction over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst at Low Temperature

Jung-Il Yang, Jong-Ho Park and Jong-Nam Kim<sup>†</sup>

Separation Process Research Center, Korea Institute of Energy Research,  
71-2, Jang-dong, Yuseung-gu, Daejeon, 305-343, Korea  
(Received 22 March 2003; accepted 24 June 2003)

### 요 약

역수성가스 전환반응(RWGS)의 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 반응 메커니즘과 반응 속도식을 미분 반응기를 이용하여 조사하였다. 실험은 523 K, 2.9-5.7 atm 하에서 수행하였고, 반응 속도에 대한 반응물 농도 영향을 조사하기 위해  $P_{CO_2}^0$ 과  $P_{H_2}^0$ 를 변화시켰다. 그 결과  $P_{CO_2}^0$ 과  $P_{H_2}^0$ 가 작을 때에는 반응 속도가 두 반응물의 분압에 모두 영향을 받으며, H<sub>2</sub> 분압에 대한 의존성이 크게 나타났다. 반면,  $P_{CO_2}^0$ 과  $P_{H_2}^0$ 가 클 경우에는, H<sub>2</sub> 분압에 대한 반응 차수는 0이며, CO<sub>2</sub> 분압에 대한 반응 차수는 0.23으로 나타났다. 실험에서 얻은 결과를 power law와 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘, 그리고 Cu가 활성점으로 작용하는 surface redox 메커니즘을 통해 모델링하였다. 그 결과 surface redox 메커니즘에서 유추된 반응 속도식은 power law에 의한 반응 속도식과 잘 일치하며, 여기서 계산된  $r_0$ 는 실험에서 얻은 결과를 잘 나타낼 수 있었다. 또한 생성물  $P_{CO}^0$ 에 대한 반응 속도 의존성 실험에서 surface redox 메커니즘에서 나타난 CO 농도와 반응 속도식 사이의 관계가 잘 일치함을 확인하였다. 이로써 523 K, 저온에서의 역수성가스 전환반응은 촉매의 활성점인 Cu의 산화-환원에 의한 surface redox 메커니즘에 의해 이루어짐을 알 수 있었다.

**Abstract** – The kinetics and reaction mechanism of the reverse water-gas shift reaction (RWGS) over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were studied using a differential reactor. The experiments were carried out at 523 K and 2.9-5.7 atm. Effect of reactants composition on the reaction rate was checked by changing  $P_{CO_2}^0$  and  $P_{H_2}^0$ . When the  $P_{CO_2}^0$  and  $P_{H_2}^0$  were low, the reaction rate was dependent on partial pressures of both reactants and there was a strong dependency on  $P_{H_2}^0$ . At high  $P_{CO_2}^0$  and  $P_{H_2}^0$ , reaction order with  $P_{H_2}^0$  was zero, and order with  $P_{CO_2}^0$  was 0.23. The data was analysed using rate equations based on power law, Langmuir-Hinshelwood mechanism, and surface redox mechanism in which Cu was considered as an active site. The reaction rate derived from surface redox mechanism matched well with the reaction rate derived from power law, and the calculated  $r_0$  values, based on surface redox mechanism, was in good agreement with the experimental values. Also, a linear relationship between  $P_{CO}^0$  and reaction rate indicated that the surface redox mechanism was operative under these conditions. Therefore, it was concluded that the RWGS at 523 K proceeds by surface redox mechanism via oxidation and reduction of the Cu active site.

Key words: Reverse Water-Gas Shift Reaction, Kinetics and Mechanism, CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 1. 서 론

수성가스 전환반응(WGS)은 탄화수소의 수증기 개질 반응에서 생성물 중에 수소의 비율을 높이는데 사용되며 암모니아 합성이나 수소 제조 공정에서 매우 중요한 반응이기 때문에 촉매 개발과 반응식 도출 등에 많은 연구가 있었지만, 역수성가스 전환반응에 대한 연구는 많지 않

았다. 하지만 최근에는 지구 온난화의 원인인 CO<sub>2</sub>를 수소화하여 메탄올이나 탄화수소를 제조하는 공정과 CO 농도가 높은 합성 가스를 만드는 공정에서 역수성가스 전환반응이 연구되고 있다. 수성가스 전환 반응에 있어 370-500 °C의 고온에서는 철(iron oxide/chromia on alumina)계 촉매가 사용되고, 200-250 °C의 저온에서는 구리(copper-zinc oxides on alumina)계 촉매가 사용되고 있다. 동일한 촉매가 역수성가스 전환반응(RWGS)과 메탄올 합성 등에도 사용되고 있는데 매우 효과적이다. 특히 구리계 촉매는 낮은 온도에서의 높은 활성뿐만 아니라, 높은 선택도를 보이고 고압에서 부반응이 거의 일어나지 않기 때문에 구리 계 저

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jmkim@kier.re.kr

은 전환 촉매의 반응 속도와 반응 메커니즘에 대한 연구가 많이 시행되고 있다. 하지만, 구리계 저온 촉매에 대한 수성가스 전환반응과 역수성가스 전환반응에 있어 반응 메커니즘은 아직 확실하지 않고, 단지 surface redox 메커니즘과 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘의 두 가지가 제안되고 있다. 따라서 본 연구에서는 ICI 83-3의 상업적 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대해 역수성가스 전환반응에 있어 surface redox 메커니즘과 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘을 적용하여 본 실험 조건에서 적당한 반응 메커니즘과 반응 속도식을 도출하고자 한다.

## 2. 이 론

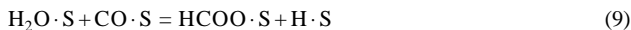
수성가스 전환반응의 촉매 작용에 있어 구리가 활성점을 제공하는 것은 일반적으로 의견이 일치하지만[1-3] 반응 메커니즘에 있어서는 논란의 여지가 많은데, 촉매 표면 활성점의 산화-환원에 의한 surface redox 메커니즘[4-6]과 표면 formate 중간체가 관여하는 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘의 두 가지 주장이 발표되고 있다[7-9].

먼저, 수성가스 전환 반응에 있어 surface redox 메커니즘은 다음과 같다[10].



Surface redox 메커니즘에 있어서는 H<sub>2</sub>O가 촉매 표면에 해리 흡착하여 촉매 표면의 산소 중(O·S)과 H<sub>2</sub>를 생성하고 CO와 O·S가 반응하여 CO<sub>2</sub>를 생성한다. 이와 관련하여 Campbell과 Ernst[11]은 촉매 표면 활성점의 ‘산화’와 ‘환원’이 교차되는, ‘surface redox’ 메커니즘을 발표하였는데, 표면 활성점이 산화 상태일 경우에는 활성점에 흡착된 산소(Oa)가 존재하고, 환원 상태일 경우에는 기상의 수소와 흡착된 산소가 반응하여 물을 생성하고 활성점은 환원된다. 이러한 ‘surface oxidation’ 반응에서의 산화 상태는 수성가스 전환반응에서 H<sub>2</sub>O<sub>g</sub>→H<sub>2g</sub>+Oa으로 나타나고, 역수성가스 전환반응에서는 CO<sub>2</sub>의 해리 흡착(CO<sub>2g</sub>→CO<sub>g</sub>+Oa)에 의해 일어난다고 보고된다. 또한 Chinchin 등[12]도 Cu 표면 위의 산소 종과 관련된 연속적인 반응 메커니즘을 발표하였다. 이에 따르면 물의 분해에 의해 기상의 수소와 촉매 Cu 표면의 산소 중(CuO)이 나타나며, 이에 산화된 촉매 표면(CuO)은 CO와 반응하여 CO<sub>2</sub>를 생성하고 다시 Cu로 환원되는 것이다.

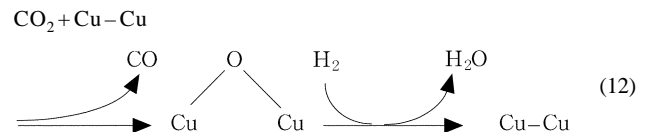
다음으로, Langmuir-Hinshelwood 메커니즘은 ‘formate’ 메커니즘이라고도 하는데 아래와 같다[10].



Langmuir-Hinshelwood 메커니즘은 촉매 표면 위의 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O의 흡착과 관련된 메커니즘으로서 표면 반응에 의한 formate 형성에 근거를 두고 있다. 최근에 Amadeo와 Laborde[13]는 수성가스 전환반응에 있어 네 가지 종(CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O)의 흡착과 표면 반응이 반응 속도 단계가 되는 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘을 발표하였다. 또한 Herwijnen과 Jong[7]은 수성가스 전환반응과 역수성가스 전환반응에 있어, 각각 CO와 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>로부터의 반응 중간체인 formate의 생성으로 특징지어지는 Langmuir 형태의 메커니즘을 제안하였는데,

formate 분해 과정이 각 반응의 속도 단계이다.

역수성가스 전환반응의 경우에도 수성가스 전환반응과 같이 surface redox 메커니즘과 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘의 두 가지가 제안되고 있다. Ernst 등[14]은 Cu계 촉매에서 활성점의 변화는 촉매가 매우 다른 P<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>0</sup>/P<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> 비의 반응물 환경에 있을 때 나타난다고 발표하였다. 또한 역수성가스 전환반응의 반응 속도는 매우 복잡하여 반응물 부분압비와 온도에 따라 서로 다른 요소들이 반응 속도를 결정한다고 했는데, 일반적으로 P<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>0</sup>/P<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> 비가 낮을 경우에는 반응 속도가 H<sub>2</sub> 분압에 강한 양의 차수 의존성을 보이고 CO<sub>2</sub> 분압에는 낮은 차수 또는 약간의 음의 차수 의존성을 보인다고 하였다. 하지만, P<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>0</sup>/P<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> 비가 높을 경우에는 H<sub>2</sub> 분압에 대해서는 거의 의존성이 없어지고 CO<sub>2</sub> 분압에 대해서는 1 차수를 보임을 확인하였는데, 이러한 결과는 역수성가스 전환반응이 surface redox 메커니즘을 따르기 때문이라고 하였다. Fujita 등[15]도 기상의 CO<sub>2</sub>가 해리하여 CO와 촉매 표면의 산소를 생성하는 surface redox 메커니즘을 설명하였다. N<sub>2</sub>O 적정, XPS, FT-IR을 통해 표면 Cu(I) 산화물을 확인하였는데, 즉 촉매 표면 Cu(I) 산화물은 CO<sub>2</sub>와의 반응에서 생성되고 이러한 촉매 표면의 산소는 수소와 반응하여 H<sub>2</sub>O를 생성하며 표면 Cu(I) 산화물은 다시 금속 Cu로 환원된다. 식 (12)에 이 메커니즘을 나타내었다. 다시 말해, CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 Cu 표면에서 산화와 환원{Cu(0) = Cu(I)}에 의해 역수성가스 전환반응이 일어나고, CO<sub>2</sub>에 의한 산화 반응이 반응 속도 단계이다.



또한 Hadden 등[16]도 담지되지 않은 Cu 금속 위에서 역수성가스 전환반응의 반응 메커니즘을 조사하였는데, 승온 반응에서 CO<sub>2</sub> 분해에 의한 CO 생성과 이것에 의해 산화된 촉매 표면의 환원에 의한 H<sub>2</sub>O 생성을 질량 분석기를 통해 연속적으로 확인하였다. 또한 formate 종은 메탄올 합성에서는 중요하지만 역수성가스 전환반응에서는 반응 메커니즘에 영향을 미치지 않는다고 나타내었다.

## 3. 실험

실험은 Fig. 1과 같은 흐름 반응기를 이용하였다. 반응은 고정층 관형 반응기로서 촉매 충전층 부분은 12.7 mm ID, 55 mm length이고, 나머지 부분은 6.4 mm ID로서 전체 길이가 500 mm인 stainless steel line을 이용하여 수행하였다. 반응 온도 측정을 위해, 반응관 내부의 촉매 표면

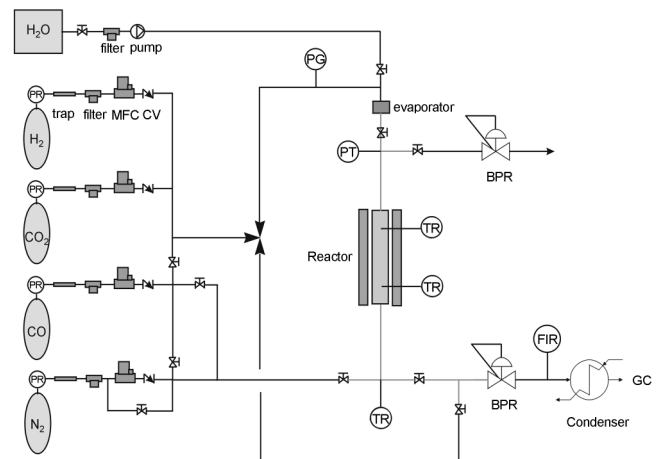


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus.

위에 열전쌍을 위치시켜 반응에서의 온도 변화를 측정하였다. 촉매는 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로서 ICI 83-3의 상업적 촉매를 이용하였고, 반응에 사용된 촉매 시료 양은 0.4 g이다. 반응에 사용되기 전에 촉매는 503 K 하에서 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture, 200 ml/min로서 4시간 동안 환원하였다. 반응은 523 K, 2.99, 4.35, 5.72 atm 하에서 수행하였고, 반응물과 생성물의 분석은 GC를 이용하였다. TCD가 장치되어 있는 Hewlett-Packard chromatograph model 6,890으로서, Molecular Sieve column에서 50-180 °C의 승온에 의해 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>를 분석하였다.

반응 속도식(kinetic) 실험을 수행하기 위해, 촉매의 입자 크기를 0.30-0.43 mm dia.로 하여 internal diffusion resistance를 제거하였다. 또한 external diffusion resistance를 제거하기 위해, 전체 반응물 유량을 200 ml/min으로 하였다. 반응기는 전환율을 낮게 유지시켜 미분 반응기로 해석하였으며 따라서 반응 속도를,  $r=X/(W/F_{CO_2})$ , 계산하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

역수성가스 전환반응에서 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>에 따른 반응 속도 의존성을 조사하기 위해, H<sub>2</sub> 분압과 CO<sub>2</sub> 분압을 변화시키면서 실험을 수행하였다.

Fig. 2에 CO<sub>2</sub> 분압에 따른 반응 속도를 나타내었다. 일정한 H<sub>2</sub> 분압에서 CO<sub>2</sub> 분압이 증가할수록 반응 속도가 증가했는데, 낮은 CO<sub>2</sub> 분압 영역에서는 높은 의존성을 보이지만 높은 CO<sub>2</sub> 분압 영역에서는 낮은 의존성을 나타낸다. 더욱이 일정한 CO<sub>2</sub> 분압에서는 H<sub>2</sub> 분압이 증가할수록 반응 속도가 증가하는데, 1 atm 정도의 H<sub>2</sub> 분압 이상에서는 반응 속도가 더 이상 H<sub>2</sub> 분압에 의존하지 않는다. 이러한 결과로서 일정 압력 이상의 H<sub>2</sub> 분압에서는 반응 속도가 CO<sub>2</sub> 분압에만 의존하며, CO<sub>2</sub> 흡착 단계가 반응 속도에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 이것은 Ernst 등[14]이 보고한 것과 동일한 결과로서 낮은  $P_{H_2}^0/P_{CO_2}^0$ 에서는 반응 속도가 H<sub>2</sub> 분압에 영향을 받지만, 높은  $P_{H_2}^0/P_{CO_2}^0$ 에서는 CO<sub>2</sub> 분압에만 의존하는 것을 잘 나타내고 있다. 따라서 H<sub>2</sub> 분압에 대한 반응 속도 의존성을 조사하였다.

Fig. 3에 H<sub>2</sub> 분압에 따른 반응 속도를 나타내었다. 일정한 CO<sub>2</sub> 분압에서 반응 속도는 H<sub>2</sub> 분압에 의존함을 알 수 있다. 하지만, H<sub>2</sub> 분압이 1 atm을 넘어서면 H<sub>2</sub> 분압에 대한 반응 속도 의존성이 상당히 감소하는데,  $P_{CO_2}^0$ 가 1.74 atm 일 경우,  $P_{H_2}^0$ 에 대한 반응 속도 의존성을 보면  $P_{H_2}^0$

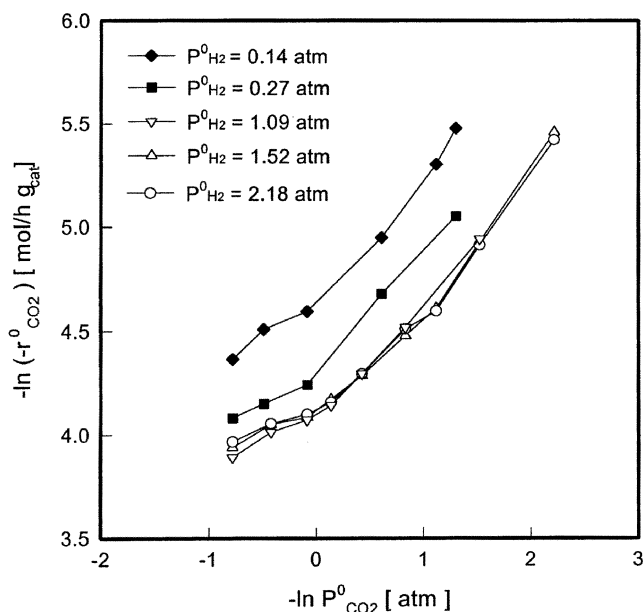


Fig. 2. Dependency of the rate of the RWGS reaction upon CO<sub>2</sub> partial pressure at five fixed H<sub>2</sub> pressure. Catalyst CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T=523 K, P=4.35 atm.

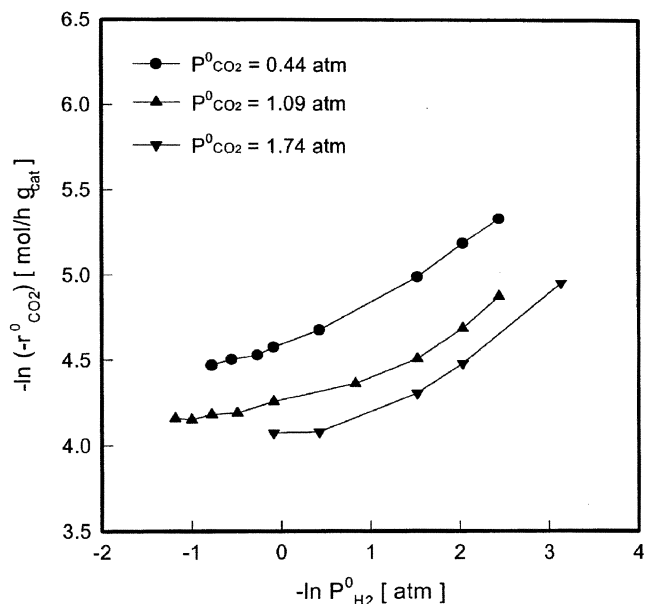


Fig. 3. Dependency of the rate of the RWGS reaction upon H<sub>2</sub> partial pressure at three fixed CO<sub>2</sub> pressure. Catalyst CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T=523 K, P=4.35 atm.

가 1 atm 이상에서는 반응 속도가 H<sub>2</sub> 분압에 무관함을 알 수 있다. 이는 CO<sub>2</sub> 분압 결과와 일치하는 것으로서, 반응 속도가 H<sub>2</sub> 분압이 낮은 경우에는 CO<sub>2</sub> 분압과 H<sub>2</sub> 분압 모두에 의존하지만, H<sub>2</sub> 분압이 높은 경우에는 CO<sub>2</sub> 분압에만 의존하는 것을 보여주었다. 또한 이러한 결과는 Gines 등[17]이 보고한 것과 동일한 H<sub>2</sub> 분압 의존성으로, 높은 H<sub>2</sub> 분압 영역에서는  $P_{H_2}^0$ 에 대한 반응 차수를 0임을 밝히고 있다.

CO<sub>2</sub> 분압과 H<sub>2</sub> 분압에 따른 반응 속도 의존성에서, power law에 따라 반응 속도식을 유도해 보았다.

$$r_0 = k(P_{CO_2}^0)^\alpha(P_{H_2}^0)^\beta \quad (13)$$

i)  $P_{H_2}^0 < 1$  atm,  $P_{CO_2}^0 < 1$  atm일 경우,

$$k=0.0219$$

$$\alpha=0.41, \beta=0.63$$

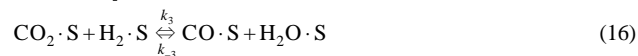
ii)  $P_{H_2}^0 > 1$  atm,  $P_{CO_2}^0 > 1$  atm일 경우,

$$k=0.0163$$

$$\alpha=0.23, \beta=0$$

여기서,  $r_0$ 는 초기 반응 속도 [mol CO<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> gcat<sup>-1</sup>]를 나타내고,  $k$ 는 반응 속도 상수 [mol CO<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> gcat<sup>-1</sup> atm<sup>-( $\alpha+\beta$ )</sup>]이며  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 각각 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 분압에 따른 반응 차수를 나타낸다.

역수성가스 전환반응의 반응 메커니즘을 규명하기 위해, Langmuir-Hinshelwood 메커니즘과 surface redox 메커니즘의 두 가지 모델을 설정하였다. Langmuir-Hinshelwood 메커니즘은 수성가스 전환반응에서 반응 메커니즘으로 널리 알려져 있는데[13], 이에 역수성가스 전환반응에 적용을 검토해 보았다. 메커니즘은 다음과 같다.





여기서, 단계[16]의 표면 반응 단계를 반응 유효 단계로 가정하고, 반응 속도를 유추하면,

$$r = \frac{k(P_{\text{CO}_2}P_{\text{H}_2} - \frac{P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{eq}})}{(1 + K_1P_{\text{CO}_2} + K_2P_{\text{H}_2} + P_{\text{CO}}/K_4 + P_{\text{H}_2\text{O}}/K_5)^2} \quad (19)$$

과 같이 된다. 따라서 초기 반응 속도  $r_0$ 는 아래와 같다.

$$r_0 = \frac{kP_{\text{CO}_2}^0P_{\text{H}_2}^0}{(1 + K_1P_{\text{CO}_2}^0 + K_2P_{\text{H}_2}^0)^2} \quad (20)$$

둘째로, surface redox 메커니즘은 다음과 같다.



여기서는 촉매 활성점에 CO와 H<sub>2</sub>O의 흡착 단계를 제외하였는데, 이는 Gines 등[17]에 의해 발표된 Cu(110) 위에서의 CO와 H<sub>2</sub>O의 낮은 덮힘률에 근거하였다. 또한  $P_{\text{H}_2}^0/P_{\text{CO}_2}^0 < 3$  이하의 H<sub>2</sub> 분압이 낮은 실험 조건을 택하여, H<sub>2</sub> 해리 흡착 단계를 제외하였다. 따라서 각 반응 단계에서의 반응 속도는,

$$r_A = k_A \left( P_{\text{CO}_2} C_v - \frac{P_{\text{CO}} C_{\text{O} \cdot \text{S}}}{K_A} \right) \quad (23)$$

$$r_B = k_B \left( P_{\text{H}_2} C_{\text{O} \cdot \text{S}} - \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} C_v}{K_B} \right) \quad (24)$$

가 된다. 여기서  $r = r_A = r_B$ 라 하고, 반응 속도를 나타내면,

$$r = \frac{k_A k_B C_v \left( P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{eq}} \right)}{k_A P_{\text{CO}_2} + k_{-A} P_{\text{CO}} + k_B P_{\text{H}_2} + k_{-B} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (25)$$

이고, 따라서 초기 반응 속도  $r_0$ 는

$$r_0 = \frac{k_A k_B C_v P_{\text{CO}_2}^0 P_{\text{H}_2}^0}{k_A P_{\text{CO}_2}^0 + k_B P_{\text{H}_2}^0} \quad (26)$$

이다.

CO<sub>2</sub> 분압과 H<sub>2</sub> 분압에 따른 초기 반응 속도  $r_0$ 의 의존성에 따라 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘과 surface redox 메커니즘의 반응 속도 상수를 구했다.

Langmuir-Hinshelwood 메커니즘의 경우,

$$k = 0.2363 \text{ mol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ atm}^{-2}$$

$$K_1 = 0.8302 \text{ atm}^{-1}$$

$$K_2 = 1.4939 \text{ atm}^{-1}$$

이다. 또한 surface redox 메커니즘의 반응 속도 상수는 다음과 같다.

$$k_A C_v = 2.11 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$k_B C_v = 1.86 \times 10^{-1} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

따라서 power law와 Langmuir-Hinshelwood, surface redox 메커니즘에서 얻은 초기 반응 속도  $r_0$ 에 대해 각각 실험값과 비교하여 Fig. 4에 나타내었다.

낮은 H<sub>2</sub> 분압에서는 power law가 반응 속도를 잘 나타내지만, 높은 H<sub>2</sub> 분압에서는 약간 차이가 있음을 알 수 있다. Langmuir-Hinshelwood

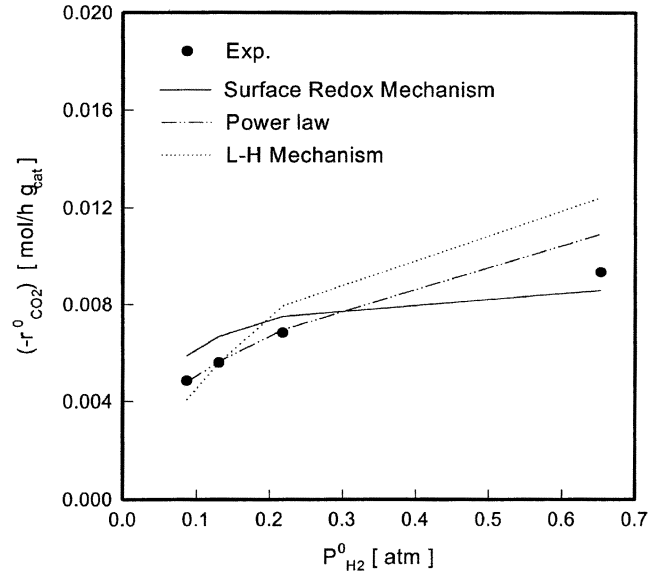


Fig. 4. Comparison of experimental data and calculated data by power law, Langmuir-Hinshelwood and surface redox mechanism.  $P_{\text{CO}_2}^0 = 0.44 \text{ atm}$ , Catalyst CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T=523 K, P=4.35 atm.

메커니즘에 따른 초기 반응 속도 또한 실험 값과 다소 차이가 있다. 하지만, surface redox 메커니즘에 따른 초기 반응 속도는 실험 결과와 좋은 경향성을 보임을 알 수 있다. 그래서 power law에 따른 반응 속도식과 surface redox 메커니즘에 따른 반응 속도식을 비교해 보았다.

Surface redox 메커니즘에 의한 반응 속도식 (26)은 다음과 같이 변형될 수 있다.

$$r_0 = k_B C_v P_{\text{H}_2}^0 \left( \frac{\frac{k_A P_{\text{CO}_2}^0}{k_B P_{\text{H}_2}^0}}{1 + \frac{k_A P_{\text{CO}_2}^0}{k_B P_{\text{H}_2}^0}} \right) \quad (27)$$

이는  $ax/(1+ax)$  형태로서  $bx^n$ , b와 n은 상수이고  $0 < n < 1$ 의 형태로 표현할 수 있다.

$$r_0 = b k_B C_v P_{\text{H}_2}^0 \left( \frac{P_{\text{CO}_2}^0}{P_{\text{H}_2}^0} \right)^n \quad (28)$$

결국, 역수성가스 전환반응에 있어서의 power law를 표현하게 된다.

$$r_0 = k'' (P_{\text{CO}_2}^0)^n (P_{\text{H}_2}^0)^{1-n} \quad (29)$$

여기서 CO<sub>2</sub> 분압과 H<sub>2</sub> 분압에 대한 반응 차수를 합하면 1이 되는데, power law 반응 속도식에서 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub> 분압이 1 atm 이하인 경우의 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 분압에 대한 반응 차수 합(0.63+0.41=1.04)과 비교해서 일치되는 결과이다. 따라서  $P_{\text{H}_2}^0/P_{\text{CO}_2}^0 < 3$ 의 분압 조건 하에서 결정된 surface redox 메커니즘에 의한 반응 속도식은 타당함을 알 수 있다.

위의 분석 결과로서, surface redox 메커니즘에 따라 유도된 반응 속도식이 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘의 반응 속도식 보다 실험 결과를 잘 나타내고 있음을 알 수 있는데, 이것은 역수성가스 전환반응이 본 연구의 실험 조건에서는 surface redox 메커니즘으로 반응이 진행됨을 보여주는 결과이다.

Surface redox 메커니즘에서의 CO 분압에 대한 반응 속도 상수,  $k_A C_v$ 를 구하기 위해 Fig. 5와 같이 CO 분압에 따른 초기 반응 속도 의존성을 조사하였다. 그 결과 surface redox 반응 메커니즘에서 유추된 것과 같고  $P_{\text{CO}}^0$ 와 반응 속도의 역수,  $1/(-r_{\text{CO}_2}^0)$ 는 좋은 선형 관계가 있었고, 이것으로서 또한 반응이 surface redox 메커니즘을 따라 진행된다는 것을 확인할

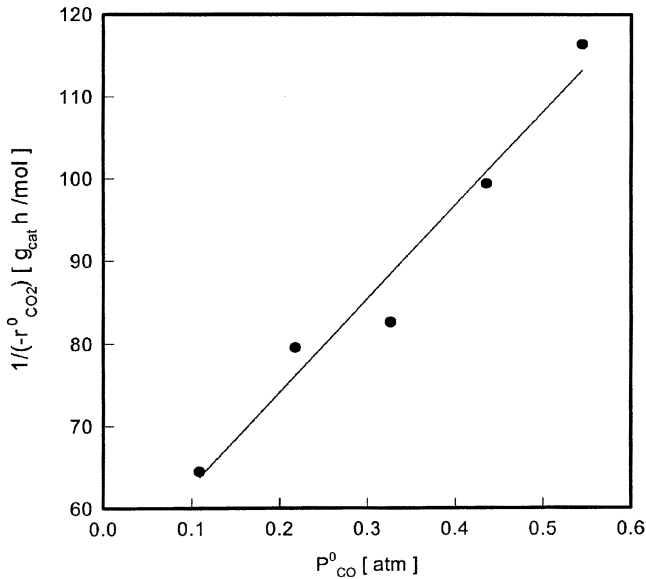


Fig. 5. Dependency of the rate of the RWGS reaction upon CO partial pressure.  $P_{CO_2}^0=1.09$  atm,  $P_{H_2}^0=1.09$  atm,  $P_{H_2O}^0=0$ , Catalyst CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T=523 K, P=4.35 atm.

수 있었다. 여기서 CO의 분압에 대한 반응 속도 상수,  $k_A C_i$ 는 아래와 같다.

$$k_A C_i = 529 \times 10^{-1} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

위에서 구한 반응 속도 상수,  $k_A C_i$ ,  $k_B C_i$ ,  $k_{-A} C_i$  값과 250 °C의 역수성 가스 전환반응의 평형 상수,  $K_{eq}(=k_A k_B / k_{-A} k_{-B})$ 로부터 계산된  $k_{-B} C_i$  값을 기초로 하여 식 (30)의 등온 적분반응기 설계식을 최적화할 수 있는 반응 속도 상수를 구하였다.

$$\frac{W}{F_{CO_2}^0} = \int_0^x \frac{dx}{r_{CO_2}} \quad (30)$$

$$-r_{CO_2} = \frac{k_A k_B C_i (P_{CO_2} P_{H_2} - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_{eq}})}{k_A P_{CO_2} + k_{-A} P_{CO} + k_B P_{H_2} + k_{-B} P_{H_2O}} \quad (31)$$

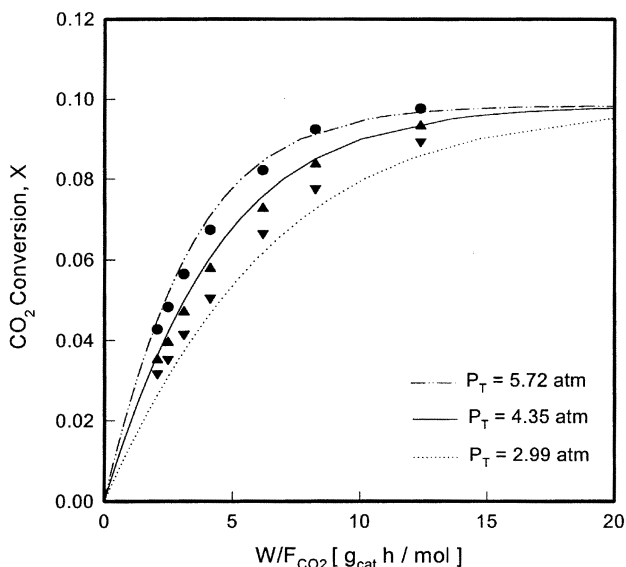


Fig. 6. Integral plug flow reactor data for catalyst CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at three different total pressure. Points, experimental results; lines, model predictions.  $P_{CO_2}^0=P_{H_2}^0=0.25 P_T$ , Catalyst CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T=523 K.

반응 속도 상수 최적화에는  $F = \sum [(W/F_{CO_2}^0)_{\text{exp}} - (W/F_{CO_2}^0)_{\text{calc}}]^2$ 을 최소화하는 최소자승법을 이용하였다. 계산된 반응 속도 상수는 다음과 같다.

$$k_A C_i = 0.022 \text{ mol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$k_B C_i = 0.186 \text{ mol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$k_{-A} C_i = 0.575 \text{ mol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$k_{-B} C_i = 0.599 \text{ mol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$K_{eq}(250^\circ\text{C}) = \frac{k_A k_B}{k_{-A} k_{-B}} = 0.0119$$

위와 같은 surface redox 메커니즘의 반응 속도식으로서, Fig. 6에  $W/F_{CO_2}$ 에 따른 CO<sub>2</sub> 전환율을 나타내었다. CO<sub>2</sub> 분압은 전압의 1/4로 하였고, H<sub>2</sub> 분압은 CO<sub>2</sub> 분압과 동일하게 유지하였다.

Fig. 6에 보이듯이 2.99, 4.35, 5.72 atm의 각 반응 압력에서 surface redox 메커니즘에서 계산된 값은 실험값을 잘 나타내고 있다. 이것으로 역수성가스 전환반응에 있어서 반응은 촉매 활성점의 산화, 환원에 근거한 surface redox 메커니즘으로 진행되며, surface redox 메커니즘에서 계산된 반응 속도 상수들이 적절하였음을 확인할 수 있었다.

## 5. 결 론

저온 역수성가스 전환반응에서 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용하여 250 °C, 4.35 atm 하에서 반응을 수행하였다. CO<sub>2</sub> 분압과 H<sub>2</sub> 분압이 낮은 경우에서는 반응 속도가 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub> 분압에 모두 의존하였는데, 반응 차수는 각각 0.63과 0.41이었다. 하지만, H<sub>2</sub> 분압이 높은 경우에는 H<sub>2</sub> 분압에 대한 반응 의존성은 더 이상 나타나지 않았으며, 단지 CO<sub>2</sub> 분압에만 영향을 받는 것으로 나타났다. 이러한 저온 역수성가스 전환반응의 반응 메커니즘을 밝히기 위해, 촉매 표면 활성점의 산화, 환원을 바탕으로 한 surface redox 메커니즘과 활성점의 formate 형성에 근거를 둔 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘의 두 가지를 고려하였다. H<sub>2</sub> 분압에 따른 초기 반응 속도,  $r_0$  실험 결과를 두 가지 메커니즘에 비교한 결과, surface redox 메커니즘에 따라 유도된 반응 속도식이  $r_0$  실험 결과를 잘 나타내었다. 또한 power law에 의한 반응 속도식과 비교를 통해, surface redox 메커니즘에 의한 반응 속도식이 power law에 의한 반응 속도식을 잘 표현하고 있음을 알 수 있었다. 여기에 생성물 CO 분압에 대한 초기 반응 속도 실험에서 CO 분압과 초기 반응 속도의 역수,  $1/(-r_{CO_2}^0)$ 는 선형 관계가 있었는데, 이로서 surface redox 메커니즘을 통해 역수성가스 전환반응이 일어난다는 것을 확인할 수 있었다.

따라서, 저온 역수성가스 전환반응은 먼저, CO<sub>2</sub>가 촉매 활성점인 Cu에 흡착하여, CO를 생성하고 활성점은 CuO로 산화된 뒤, H<sub>2</sub>가 산화된 CuO와 반응하여 H<sub>2</sub>O를 형성하고, 활성점은 다시 Cu로 환원되는 surface redox 메커니즘을 따름을 알 수 있었다. 반응 압력을 각각 2.99와 5.72 atm으로 변화시키면서 실험한 결과, surface redox 메커니즘에 의한 반응 속도식이 실험 결과를 잘 나타내었고, 이로서 계산된 반응 속도 상수들이 적절하였음을 확인하였다.

## 사용기호

$C_v$	: concentration of vacant active sites [mol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ]
$C_{i,S}$	: concentration of active sites covered by species i [mol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ]
$C_i$	: concentration of active sites of fresh catalysts [mol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ]
$F_{CO_2}$	: feed rate of CO <sub>2</sub> [mol h <sup>-1</sup> ]
$i-S$	: active sites covered by species i [-]
$k$	: apparent rate constant of the RWGS reaction [mol h <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> atm <sup>-(α+β)</sup> ]

$k_1, k_2$  : forward reaction constants of reactions (14), (15), respectively  
 [atm<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>]  
 $k_3$  : forward reaction constant of reaction (16) [g<sub>cat</sub> mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>]  
 $k_4, k_5$  : forward reaction constants of reactions (17), (18), respectively  
 [h<sup>-1</sup>]  
 $k_{-1}, k_{-2}$  : reverse reaction constants of reactions (14), (15), respectively  
 [h<sup>-1</sup>]  
 $k_{-3}$  : reverse reaction constant of reaction (16) [g<sub>cat</sub> mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>]  
 $k_{-4}, k_{-5}$  : reverse reaction constants of reactions (17), (18), respectively  
 [atm<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>]  
 $k_A, k_B$  : forward reaction constants of reactions (21), (22), respectively  
 [atm<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>]  
 $k_{-A}, k_{-B}$  : reverse reaction constants of reactions (21), (22), respectively  
 [atm<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>]  
 $K_1, K_2$  : adsorption equilibrium constants defined in Eq. (19), respectively  
 [atm<sup>-1</sup>]  
 $K_4, K_5$  : desorption equilibrium constants defined in Eq. (19), respectively  
 [atm]  
 $K_A, K_B$  : equilibrium constants defined in Eq. (23), (24), respectively [-]  
 $K_{eq}$  : equilibrium constant of the RWGS reaction [-]  
 $P_i^0$  : partial pressures of species i in feed [atm]  
 $P_i$  : partial pressures of species i [atm]  
 $P_T$  : total reaction pressures [atm]  
 $r$  : reaction rate [mol h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>]  
 $r_0$  : initial reaction rate [mol h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>]  
 $-r_{CO_2}$  : reaction rate of CO<sub>2</sub> [mol h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>]  
 $S$  : vacant active sites [-]  
 $W$  : catalyst loading [g<sub>cat</sub>]  
 $X$  : conversion of carbon dioxide [-]

#### 그리이스 문자

$\alpha, \beta$  : reactions orders with respect to carbon dioxide and hydrogen,  
 respectively

#### 참고문헌

- Campbell, C. T. and Daube, K. A., "A Surface Science Investigation of the Water-Gas Shift Reaction on Cu (111)," *J. Catal.*, **104**, 109-119 (1987).
- Petrini, G. and Garbassi, F., "XPS Study on the Low-Temperature CO Shift Reaction Catalyst," *J. Catal.*, **90**, 113-118(1984).
- Gines, M. J. L., Amadeo, N., Laborde, M. A. and Apesteguia, C. R., "Activity and Structure-sensitivity of the Water-gas Shift Reaction over Cu-Zn-Al Mixed Oxide Catalysts," *Appl. Catal. A*, **131**, 283-296 (1995).
- Ovesen, C. V., Stoltze, P., Norksov, J. K. and Campbell, C. T., "A Kinetic Model of the Water Gas Shift Reaction," *J. Catal.*, **134**, 445-468(1992).
- Nakamura, J., Campbell, J. M. and Campbell, C. T., "Kinetics and Mechanism of the Water-Gas Shift Reaction Catalysed by the Clean and Cs-promoted Cu(110) Surface," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **86**(15), 2725-2734(1990).
- Chinchen, G. C. and Spencer, M. S., "A Comparison of the Water-Gas Shift Reaction on Chromia-Promoted Magnetite and on supported Copper Catalysts," *J. Catal.*, **112**, 325-327(1988).
- Herwijnen, T. and Jong, W. A., "Kinetics and Mechanism of the CO Shift on Cu/ZnO," *J. Catal.*, **63**, 83-93(1980).
- Takawab, T., Pleizier, G. and Amenomiya, Y., "Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> I. Characterization of Catalysts by TPD," *Appl. Catal.*, **18**, 285-293(1985).
- Salmi, T. and Hakkarainen, R., "Kinetics Study of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over a Cu-ZnO," *Appl. Catal.*, **49**, 285-306(1989).
- Amadeo, N. E., Cerrella, E. G., Laborde, M. A. and Pennella, F. O., "Kinetics of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction on a Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalyst," *Latin American Applied Research*, **25**, 21-35(1995).
- Campbell, C. T. and Ernst, K. H., "Forward and Reverse Water-Gas Shift Reactions on Model Copper Catalysts", *Surf. Sci. Catal.*, Oxford Univ. Press, 130(1992).
- Chinchen, G. C., Spencer, M. S., Waugh, K. C. and Whan, D. A., "Promotion of Methanol Synthesis and the Water-gas Shift Reactions by Adsorbed Oxygen on Supported Copper Catalysts," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, 2193-2212(1987).
- Amadeo, N. E. and Laborde, M. A., "Hydrogen Production from the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**(12), 949-956(1995).
- Ernst, K. H., Campbell, C. T. and Moretti, G., "Kinetics of the Reverse Water-Gas Shift Reaction over Cu(110)," *J. Catal.*, **134**, 66-74(1992).
- Fujita, S. I., Usui, M. and Takezawa, N., "Mechanism of the Reverse Water Gas Shift Reaction over Cu/ZnO Catalyst," *J. Catal.*, **134**, 220-225(1992).
- Hadden, R. A., Vandervell, H. D., Waugh, K. C. and Webb, G., "Kinetics and Mechanism of the Reverse Shift Reaction on Unsupported Copper," *Proc.-Int. Congr. Catal.* 9th, 1835-1841(1988).
- Gines, M. J. L., Marchi, A. J. and Apesteguia, C. R., "Kinetic Study of the Reverse Water-Gas Shift Reaction over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *Appl. Catal. A*, **154**, 155-171(1997).