

석유코크스 활용 블루수소생산을 위한 Water Gas Shift 촉매의 조업조건에 따른 반응특성

박지혜¹, 홍민우², 이광복^{1,*}

¹충남대학교 화학공학교육과
34134 대전광역시 유성구 대학로99
²충남대학교 에너지과학기술대학원
34134 대전광역시 유성구 대학로99

(2022년 1월 21일 접수; 2022년 2월 15일 수정본 접수; 2022년 2월 21일 채택)

Reaction Characteristics of Water Gas Shift Catalysts in Various Operation Conditions of Blue Hydrogen Production Using Petroleum Cokes

Ji Hye Park¹, Min Woo Hong², and Kwang Bok Yi^{1,*}

¹Department of Chemical Engineering Education, Chungnam National University
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

²Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received for review January 21, 2022; Revision received February 15, 2022; Accepted February 21, 2022)

요 약

미활용 저급자원인 석유코크스를 대상으로 고순도의 수소 생산을 위한 수성가스전이반응에 적용가능성을 확인하기 위하여 Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ (CZMA) 촉매를 공침법을 사용하여 제조하였다. 제조된 촉매는 BET, H₂-TPR을 사용하여 분석되었다. 촉매의 반응성 테스트는 고농도의 CO를 포함하는 합성가스로부터 단일 Low Temperature Shift 반응을 거치는 경우와 High Temperature Shift 반응을 거친 후 스팀의 응축 없이 즉시 LTS 반응을 거치는 두 가지의 경우를 비교 및 분석하였다. 두 조건에서 steam/CO 비, 유량 및 유속, 온도에 따른 반응특성을 확인하였다. 전환된 저농도의 CO와 스팀이 응축 없이 LTS로 즉시 주입되는 경우 많은 양의 스팀이 존재함에도 불구하고 대부분의 조건에서 다소 낮은 CO 전환율을 나타냈다. 또한 steam/CO비, 온도 및 유속에 대한 영향이 크게 나타나 최적의 조업조건을 결정하기에 추가적인 분석이 요구되었다. 반면, 고농도의 CO 기체를 포함하는 조건에서는 탄소침적 또는 촉매의 활성 저하가 나타나지 않았으며 대부분의 조건에서 높은 CO 전환율을 나타내었다. 결론적으로 Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ 촉매를 적용하여 고농도의 CO를 포함하는 합성가스 조성에서 적절한 조업조건을 적용시키면 단일 LTS 반응을 적용해도 고농도의 CO를 CO₂로 충분히 전환 가능함을 확인하였다.

주제어 : 수성가스 전이, 석유 코크스, CO 전환율, 촉매, Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ 촉매

Abstract : To confirm the applicability of the water gas shift reaction for the production of high purity hydrogen for petroleum cokes, an unutilized low grade resource, Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ (CZMA), catalyst was prepared using the co-precipitation method. The prepared catalyst was analyzed using BET and H₂-TPR. Catalyst reactivity tests were compared and analyzed in two cases: a single LTS reaction from syngas containing a high concentration of CO, and an LTS reaction immediately after the syngas passed through a HTS reaction without condensation of steam. Reaction characteristics in accordance with steam/CO ratio, flow rate, and temperature were confirmed under both conditions. When the converted low concentration of CO and steam were immediately injected into the LTS, the CO conversion was rather low in most conditions despite the presence of large amounts of steam. In addition, because the influence of the steam/CO ratio, temperature, and flow rate was significant, additional analysis was required to determine the optimal operating conditions. Meanwhile, carbon deposition or activity degradation of the catalyst did not appear under high CO concentration, and high CO conversion was exhibited in most cases. In conclusion, it was confirmed that when the

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cosy32@cnu.ac.kr; Tel: +82-42-821-8583; Fax: +82-42-821-8864

doi: 10.7464/ksct.2022.28.1.1 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ catalyst and the appropriate operating conditions were applied to the syngas composition containing a high concentration of CO, the high concentration of CO could be converted in sufficient amounts into CO₂ by applying a single LTS reaction.

Keywords : Water gas shift, Petroleum cokes, CO conversion, Catalyst, Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ catalyst

1. 서론

화석연료의 사용에서 21세기에는 수소를 기반으로 한 새 에너지 체제로 전환될 것으로 많은 전문가들은 예측하고 있다 [1-4]. 수소를 생산하는 방향은 그레이(Gray) 수소 → 블루(Blue) 수소 → 그린(Green) 수소로 나아가야 하지만 신재생에너지의 간헐성과 불확실성 그리고 경제 및 기술적 한계로 현재는 그레이 및 블루 수소를 주로 사용하고 있다[5,6]. 그레이 및 블루 수소는 기존 인프라/기술을 적용하여 대량으로 수소를 생산할 수 있는 장점이 있으며 특히 석유코크스(Pet-coke), 폐기물 등과 같은 미활용 저급자원을 활용하여 합성가스로 변환시키는 블루 수소 핵심기술이 수소사회 진입에 저렴한 청정 수소 공급원으로서 매우 중요한 역할을 할 것으로 기대되고 있다[1,7].

일반적으로 수소는 합성가스에서 수성가스전이(Water Gas Shift, WGS)반응, 선택적 산화(Preferential Oxidation, PROX)반응 등의 일련의 연속 공정을 통해 생산된다. 그 중 수성가스전이반응은 합성가스 내의 일산화탄소와 수증기가 반응하여 수소와 이산화탄소를 생성하는 반응이다[8,9]. 수성가스전이반응은 반응하는 온도 영역에 따라 고온전이반응(High Temperature Shift, HTS)과 저온전이반응(Low Temperature Shift, LTS)으로 구분된다[7-9]. 고온전이반응은 300~400 °C 영역에서 반응이 이루어지며 온도가 높을수록 반응속도가 빠르지만 비교적 낮은 CO 전환율을 나타내는 특징이 있으며, 저온전이반응은 200~300 °C 영역에서 반응속도는 느리지만 높은 CO 전환율을 얻을 수 있는 특징이 있다[10,11]. 저온전이반응에 사용되는 대표적인 촉매는 Cu 계열의 촉매로 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매가 실제 WGS 공정에서 널리 적용되고 있으며 많은 연구진들에 의하여 촉매의 반응 특성 및 반응성 개선에 관한 연구가 진행되고 있다[12-14].

Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매에서 Cu는 활성물질로 사용되고 ZnO는 조촉매, Al₂O₃는 지지체의 역할을 한다. Cu 기반의 촉매는 활성 및 안정성, 열적 응집 현상 및 황에 대한 피독 등의 취약한 단점이 있어 지지체를 사용하여 Cu를 고르게 분산시켜주며 다양한 지지체에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다[8,11,15-21]. 또한 수증기 또는 산소를 함유하는 기체가 존재하는 산화 분위기에 노출되면 Cu 계열 촉매는 쉽게 산화되는 특성이 있다[22]. 이러한 결함을 개선하기 위하여 WGS 촉매는 낮은 온도에서 반응 속도 개선과 산화 분위기에 대한 내구성 향상이 요구된다.

일반적으로 마그네슘은 물리적 강도와 열적 안정성이 우수하기 때문에 지지체로 적용이 가능하고 다양한 고온 반응 및 유동층에 널리 적용되고 있다[23-25]. 특히 WGS 반응에서 Cu 계열의 촉매에 미량의 Mg이 첨가 될 경우 MgO에 의해 촉매 표면의 Cu⁺가 안정적으로 존재할 수 있도록 유도하는 것으로 알려져 있다[18,26,27]. LTS 반응의 경우에도 약간의 발열반응으로 반응기 내의 촉매의 양이 많을 경우 열적 안정성이 요구된다. Cu 계

열 촉매의 물리적 강도 확보 및 열적 안정성을 개선하기 위하여 본 연구진은 Mg을 첨가한 Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ 촉매를 합성하였으며, 소성온도에 따른 반응특성을 분석하고 장시간 연속운전을 통해 열적 안정성 및 반응 안정성을 확인하였다[9]. 또한 적절한 온도에서의 수분처리는 Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ 촉매의 결합에너지를 낮추고 환원성을 높여 활성종인 Cu⁺를 안정적으로 존재할 수 있음을 보고하였다[28].

본 연구에서는 석유코크스의 가스화를 통해 생성된 비교적 고농도의 CO를 포함하는 합성가스를 대상으로 WGS 반응에 적용하기 위하여 다양한 조업조건에서의 반응특성을 확인하고자 하였다. Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ 촉매를 공침법으로 합성하여 1) 고농도의 CO를 포함하는 합성가스로부터 단일 LTS 반응을 거치는 경우와 2) HTS 반응을 거친 후 즉시 LTS 반응기로 합성가스가 주입되는 두 가지의 경우를 비교 및 분석하여 촉매의 적용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ 촉매 제조

Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ 촉매는 Park et al. [9]에서 보고한 공침법을 이용하여 합성하였다. Cu/Zn/Mg/Al의 비율을 45/45/5/5 mol%로 고정하여 Cu(NO₃)₂·3H₂O (JUNSEI), Zn(NO₃)₂·6H₂O (JUNSEI), Mg(NO₃)₂·6H₂O (JUNSEI), Al(NO₃)₃·9H₂O (JUNSEI)를 모두 혼합 수용액을 30 min 동안 교반시켜 주었다. 침전제로 0.1 M의 Na₂CO₃ (99.0%, Samchun Chemical) 수용액에 한 방울씩 떨어뜨리면서 침전을 유도하였다. 침전이 진행되는 동안 1.0 M NaOH (≥97.0%, KANTO) 수용액을 사용하여 pH를 9로 유지하였다. 침전된 수용액은 60 °C에서 36 h 교반하며 숙성되었다. 숙성이 끝난 용액은 상온에서 필터를 이용해 걸러내었으며 증류수로 3차례 세척하고 회수하여 110 °C에서 24 h 동안 건조되었다. 건조된 침전물은 air 분위기, 400 °C에서 4 h 동안 소성되었다. 제조된 Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ 촉매는 CZMA로 명명되었으며, 비교를 위해 상용촉매인 MDC-7 (CuO 43.1%, ZnO 47.2%, Al₂O₃ 9.7%, Clariant 社)을 사용하였다.

2.2. 촉매 특성 분석

촉매의 특성 분석을 위하여 BET, H₂-TPR 분석을 수행하였다. 제조된 촉매의 비표면적(Brunauer-Emmett-Teller, BET) 분석은 BELSORP-miniX (Microtrac BEL) 장비를 사용하여 시료를 200 °C에서 4 h 동안 전처리 후, -196 °C에서 질소 흡착 정도를 측정하였다. H₂-TPR (temperature programmed reduction) 분석은 BEL CAT B (BEL Japan Inc.) 장비를 이용하였으며, 10.0 vol% H₂/Ar 분위기에서 25 °C부터 5 °C min⁻¹로 500 °C까

지 승온시키면서 촉매가 환원되는 정도를 측정하였다.

2.3. 촉매 반응 실험

WGS 반응성 실험은 고정층 반응기를 이용하였다. 직경 1/4 inch인 석영관에 quartz wool로 지지하여 150 ~ 300 μm 크기의 촉매를 3 cm 높이로 장입하였다. 반응 기체는 반응기의 상부에서 촉매층을 거친 후, 하부로 배출되어 기체크로마토그래피 (Gas Chromatography; INFICON 3000 Micro GC)를 이용하여 분석하였다. 반응실험 전 50 vol% H₂/N₂를 80 sccm으로 흘려주며, 상온에서 250 °C 까지 2 °C min⁻¹로 승온시킨 후 1 h 동안 온도를 유지하여 촉매를 환원시켰다. 환원이 끝난 후, 반응기의 온도를 설정 온도로 맞추고 혼합가스는 질량유량계 (Mass Flow Controller, MFC)로 제어되었으며, 수증기는 mini chemical pump (NP-KX-200, Nihon Seimitsu Kagaku Co., Ltd)를 이용하여 증류수를 180 °C로 예열된 스테인리스관에 공급하여 기체상으로 흘려주었다. 석유코크스의 가스화를 통해 생성된 합성가스 조성과 유사한 모사가스를 사용하였으며, 고농도의 CO를 포함하는 혼합가스의 조성은 50.06% CO, 15.05% CO₂, 34.89% H₂ 이며, 저농도의 CO를 포함하는 혼합가스의 조성은 10.01% CO, 34.97% CO₂, 55.02% H₂ 이다.

본 연구에서는 제조된 촉매를 사용하여 석유코크스의 가스화를 통해 합성되는 고농도의 CO를 포함하는 합성가스 조성을 기본으로 WGS 반응에 적용 가능 여부를 확인하기 위하여 수행되었다. 제조된 촉매를 적용하여 다양한 조업 변수를 고려하여 1) 고농도의 CO를 포함하는 합성가스로부터 단일 LTS 반응을 거치는 경우와 2) HTS 반응을 거친 후 즉시 LTS 반응기로 합성가스가 주입되는 두 가지의 경우를 비교하고자 하였다.

Table 1에는 고농도의 CO를 포함하는 합성가스 조건에서의 다양한 조업조건 변화에 따른 반응 조건을 나타내었다. Case 1

은 steam/CO 비의 변화에 따른 반응특성을 살펴보고자 하였으며, 200 및 240 °C에서 각각 수행하였고 이때 GHSV는 약 16,000 h⁻¹로 비슷하게 설정하였다. Case 2는 steam/CO 비를 3으로 고정하고 유량을 증가시켜 유량 및 유속의 변화에 따라 반응특성을 비교하였으며 Case 3의 경우에는 steam/CO 비를 3으로 고정하고, 유량도 고정하여 온도 변화에 따른 반응특성을 비교하였다.

고농도의 CO를 포함하는 합성가스가 HTS를 통과하면 CO와 스팀이 1:1로 반응하기 때문에 만약 과량의 스팀이 주입된 경우 (일반적으로 steam/CO 비 3 이상에서 수행) 감소한 CO 농도에 비하여 스팀은 과량으로 존재하게 된다. 이러한 스팀을 응축시키지 않고 즉시 LTS 반응기로 주입하면 감소한 CO를 기준으로 보았을 때 상당한 양의 스팀이 존재하게 되어 steam/CO 비가 높은 수준이 된다. 이에 따라 고농도의 CO가 전환되어 CO의 농도는 감소하고 전환된 CO₂의 농도는 증가된 합성가스를 기준으로 다양한 조업조건 변화에 따른 반응특성을 수행하였으며 Table 2에 반응 조건을 나타내었다. Case 4의 경우는 steam/CO 비의 변화에 따른 반응특성을 살펴보고자 하였으며, Case 1과 비교하여 steam/CO 비가 높은 점이 특징이다. Case 5와 Case 6는 steam/CO 비를 각각 8.99 및 13.47로 고정하고 유량을 증가시켜 주었다. 마지막으로 Case 7의 경우에는 steam/CO 비를 13.47로 고정하고 유량도 고정하여 온도 변화에 따른 반응특성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성 분석

Table 3에는 BET 분석을 통해 제조한 촉매 CZMA와 상용촉매 MDC-7의 비표면적과 기공부피 및 평균기공크기를 나타내었으며,

Table 1. WGS reaction conditions (High concentration)

	Steam/CO	Syngas flow rate [sccm]	Steam [μl]	Total flow rate [cc min ⁻¹]	GHSV [h ⁻¹]	Temperature [°C]
Case 1	1	75	30	112.6	16,256	200, 240
	2	56	45	112.1	16,188	
	2.5	50	50	112.6	16,260	
	3	45	54	112.6	16,262	
	4	37	60	111.1	16,049	
Case 2	3	25	30	62.6	9,036	200
		50	60	125.1	18,067	
		100	121	250.2	36,134	
		150	181	375.3	54,201	
		180	217	450.3	65,042	
Case 3	3	50	60	125.1	18,067	180
						200
						220
						240
						260
						280

Table 2. WGS reaction conditions (Low concentration)

	Steam/CO	Syngas flow rate [sccm]	Steam [μ l]	Total flow rate [cc min^{-1}]	GHSV [h^{-1}]	Temperature [$^{\circ}\text{C}$]
Case 4	4.49	78	28	113.1	16,334	200, 240
	8.99	60	43	114.0	16,465	
	11.23	53	48	112.6	16,267	
	13.47	48	52	112.8	16,292	
	17.96	40	58	112.0	16,176	
Case 5	8.99	50	36	95.0	13,721	200
		100	72	190.0	27,436	
		150	109	285.0	41,157	
		200	145	380.0	54,872	
Case 6	13.47	50	54	117.5	16,971	200
		100	108	234.8	33,933	
		150	163	352.3	50,903	
		200	217	469.7	67,865	
Case 7	13.47	50	54	117.5	16,971	180
						200
						220
						240
						260
						280

Table 3. BET analysis results of CZMA and MDC-7

Catalyst	Surface Area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore Volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Pore Diameter (\AA)
CZMA	104	0.82	315
MDC-7	76	0.24	129

Figure 1에는 두 촉매의 흡착등온선을 나타내었다. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 분류에 따르면 두 촉매는 모두 히스테리시스 루프가 있는 IV형 등온선으로 분류될 수 있으며, 중간기공(mesoporous)의 형태를 가지는 것으로 보여진다[29,30]. 촉매의 비표면적은 CZMA 촉매는 $104 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$

로 상용촉매의 $76 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ 에 비해 높게 나타났으며 이는 기존 연구결과와의 비교를 통해 Mg이 첨가됨에 따라 비표면적이 증가한 것으로 여겨진다[9]. CZMA 촉매와 상용촉매 모두 315 \AA , 129 \AA 으로 중간기공(mesopore)의 크기를 나타냈으며, CZMA 촉매에서 기공부피 및 평균기공크기가 상용촉매보다 매우 크게 나타났다. 이는 지지체로 사용된 Mg이 Al_2O_3 와 결합하여 촉매의 비표면적과 기공부피 및 기공크기에 영향을 미치는 것으로 판단된다[9].

Figure 2에는 H_2 -TPR 패턴을 통하여 두 촉매의 환원 특성을 나타내었다. 일반적으로 Cu 계열 촉매에서 H_2 -TPR 분석을 통해 확인되는 피크는 CuO의 환원으로 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 로 진행되는 것으로 알려져 있다[9,14,28,31]. 낮은 온도에서 나타나는 첫 번째 환원 피크는 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 로 촉매의 표면에 내부로 이온이 확산되는 것을 나타낸다[32]. 두 번째 피크는 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 의 환원 피크로 여겨지며 세 번째 피크는 Cu^{2+} 또는 Cu^+ 가 Cu^0 로 환원되는 것을 의미한다[33]. 두 촉매는 모두 약 $130 \sim 225 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 온도영역에서 환원 피크가 나타났으며, 세 피크가 중첩되어 나타나는 것으로 보아 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 로 단계적으로 환원이 일어나는 것을 알 수 있다. MDC-7 촉매의 경우 $174.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 피크를 나타내었으며, CZMA 촉매의 경우, $187.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 피크가 나타났다. 하지만 CZMA 촉매에서 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 에 해당하는 첫 번째 피크가 더 뚜렷하게 나타났으며, 이는 활성 종인 Cu^+ 가 CZMA 촉매에 더 많이 존재하는 것을 의미한다. WGS 반응은 촉매의 $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^0$ 의 산화환원 반응에 의해 수행되며, Cu^+ 를 다량으로 보유하는 것이 WGS 반응에 주요한 요인이다[8]. 기존의 Cu, Zn, Al을 포함하는 촉매의 TPR 연구 결과에

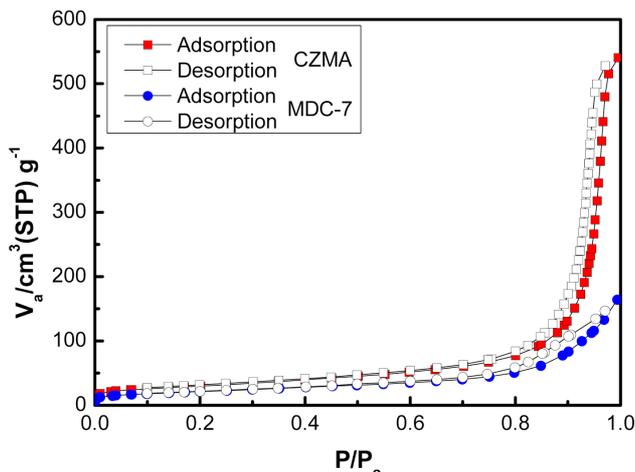


Figure 1. N_2 -adsorption/desorption isotherms of CZMA and MDC-7 catalysts.

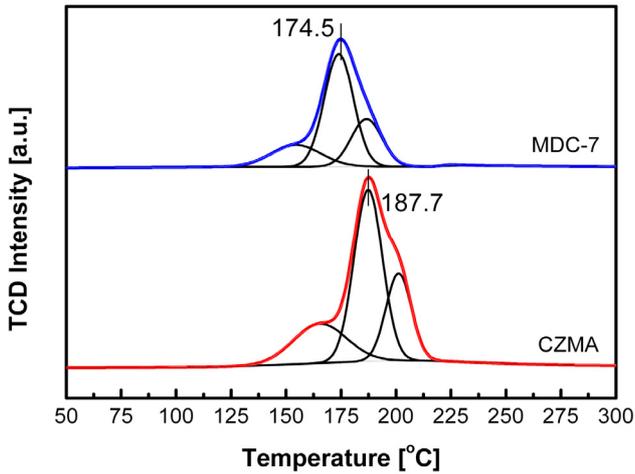


Figure 2. H₂-TPR patterns of CZMA and MDC-7 catalysts.

따르면 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 환원 피크가 약 190 °C 부근에서 나타났으며 본 연구에서는 Cu, Zn, Al을 포함하는 촉매에 소량의 Mg를 첨가하여 환원 온도를 낮추고 화학적 특성을 증대시킨 것을 확인할 수 있다[14].

3.2. WGS 반응

Figure 3에는 WGS 촉매의 steam/CO 비의 영향을 고려하기 위해 steam/CO 비를 1부터 4까지 변화시키면서 CO 전환율의 변화를 측정 및 고찰하였다. 그림에 나타난 바와 같이 steam/CO 비가 증가함에 따라 CO 전환율이 증가하는 일반적인 경향을 나타내었다. 모든 steam/CO 비에 대하여 GHSV를 거의 동일하게 설정하였기 때문에 촉매층을 지나는 기체의 체류시간이 동일하여 스팀의 양이 증가함에 따라 CO 전환율이 증가하는 경향을 나타내었다. 두 촉매 모두 스팀이 매우 적은 steam/CO 비가 1인 조건에서는 낮은 CO 전환율을 나타내었으나 steam/CO 비가 2 이상에서는 CO 전환율이 급격하게 증가하여 85% 이상의 CO 전환율을 나타내었다. 또한 steam/CO 비 2 이상에서는 MDC-7의 경우 온도에 따라 반응성이 큰 차이를 나타내지 않았으나

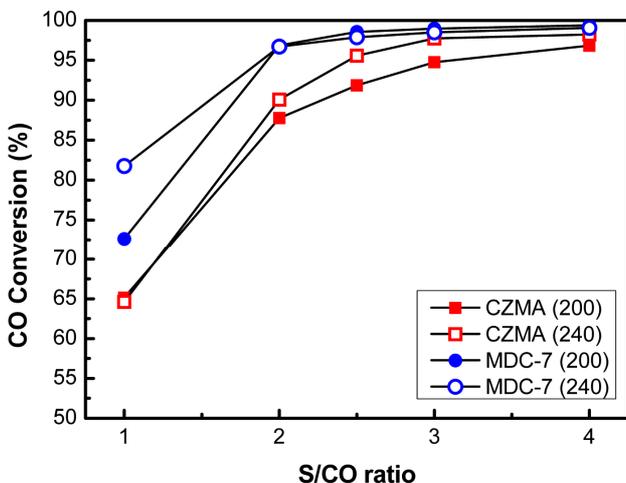


Figure 3. Effect of steam/CO on CO conversion of CZMA and MDC-7 catalysts (high concentration of CO, Case 1).

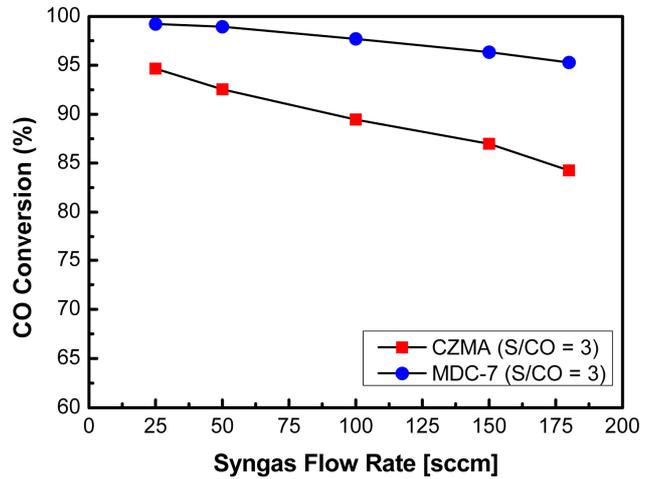


Figure 4. Effect of syngas flow rate on CO conversion of CZMA and MDC-7 catalysts (high concentration of CO, Case 2).

CZMA 촉매의 경우에는 200 °C 보다 240 °C에서 대체적으로 높은 CO 전환율을 나타내었다. CZMA 촉매가 MDC-7 촉매 보다 다소 낮은 CO 전환율을 나타내었으나 steam/CO 비 2 이상에서는 고농도의 CO를 CO₂로 전환함에 있어서 탄소침적이나 촉매의 활성저하 없이 높은 반응성을 나타내는 것으로 여겨진다.

Figure 4에는 steam/CO 비를 3으로 고정하고 200 °C에서 유량을 증가시키며 유속 변화에 따른 촉매의 반응성을 비교하였다. CZMA 및 MDC-7 두 촉매 모두 유량이 증가함에 따라 CO 전환율이 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 합성가스의 유량이 증가함에 따라 스팀의 양도 함께 증가하여 기체 유속이 지속적으로 증가하기 때문에 기체의 체류시간이 감소하기 때문으로 사료되었다. MDC-7 촉매 보다 CZMA 촉매에서 유량 및 유속의 증가에 따른 감소율이 크게 나타났으며, 이는 반응속도의 차이로 CZMA 촉매의 경우 기체유속이 증가함에 따라 촉매의 표면에서 활성점과 반응물과의 접촉시간이 짧기 때문으로 사료된다. 두 촉매의 온도에 따른 반응특성을 확인하기 위하여 steam/CO 비와 유량을 고정하고 온도를 180~280 °C 범위에서 측정된 CO

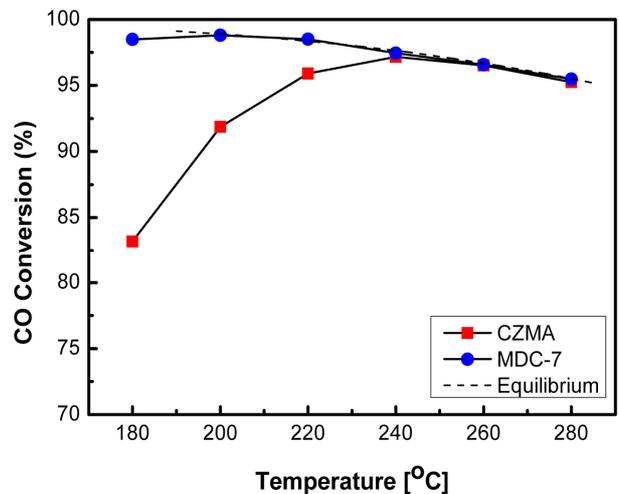


Figure 5. Effect of temperature on CO conversion of CZMA and MDC-7 catalysts (high concentration of CO, Case 3).

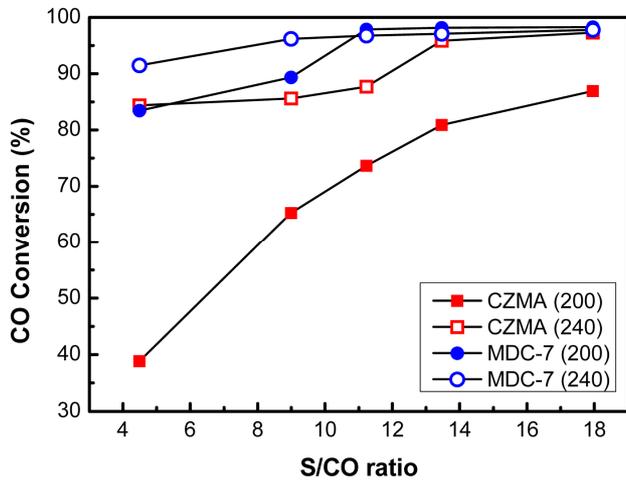


Figure 6. Effect of steam/CO on CO conversion of CZMA and MDC-7 catalysts (low concentration of CO, Case 4).

전환율을 Figure 5에 나타내었다. MDC-7 촉매의 경우 상용촉매인 만큼 180 °C의 낮은 온도부터 비교적 높은 280 °C 범위까지 평형 CO 전환율에 도달하였으며, CZMA 촉매는 온도가 증가함에 따라 240 °C에서 평형 CO 전환율에 거의 도달하였고 280 °C까지도 평형 CO 전환율에 도달하였다. CZMA 촉매 역시 고농도의 CO가 반응함에도 불구하고 200 °C 이상에서 촉매의 활성 저하 없이 90% 이상의 CO 전환율을 나타내는 것을 확인하였다.

앞서 설명한 바와 같이 HTS 반응을 거친 후 즉시 LTS 반응기로 합성가스와 스팀이 주입되는 경우 촉매의 반응특성도 함께 고려하였다. Table 3에 나타난 조건과 같이 각각의 Case를 수행하였으며, Case 4의 조업조건 결과를 Figure 6에 나타내었다. CZMA와 MDC-7 두 촉매를 사용하여 steam/CO 비에 따라 200 °C 및 240 °C에서의 반응특성을 비교하였다. steam/CO 비가 증가함에 따라 CO 전환율이 증가하는 일반적인 경향을 나타내었으나 거의 비슷한 GHSV에서 CZMA 촉매의 경우 스팀에 대한 영향이 매우 크게 나타났다. steam/CO 비가 11.23 이상에서는 MDC-7 촉매의 경우 거의 평형 전환율에 도달하였으며 온도에 따른 반응성의 차이는 크지 않았다. CZMA 촉매의 경우에는 200 °C 보다 240 °C에서 대체적으로 높은 CO 전환율을 나타내었으며 240 °C, steam/CO 비 13.47에서 95.8%의 CO 전환율을 나타내었다. CZMA 촉매의 경우 스팀의 양과 온도에 따른 차이가 크게 나타나기 때문에 적절한 조업조건 설정이 중요한 요인으로 작용할 수 있으므로 사료되었다.

Figure 7에는 Case 5 및 Case 6의 조건을 수행하여 함께 나타내었다. steam/CO 비를 8.99와 13.47로 각각 고정하고 200 °C에서 유량을 증가시키며 유속 변화에 따른 촉매의 반응성을 비교하였다. 두 촉매 모두 유량이 증가함에 따라 CO 전환율이 감소하는 경향을 나타내었지만 MDC-7 촉매 보다 CZMA 촉매에서 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 반응속도의 차이로 CZMA 촉매의 경우 기체 유속이 증가함에 따라 활성점과 반응물과의 접촉시간이 짧기 때문으로 여겨진다. 반면 기체의 유속이 지속적으로 증가하면서 체류시간이 감소하여 반응성이 감소하는 것으로 나타나지만 동일한 합성가스 유량 조건에서 steam/CO

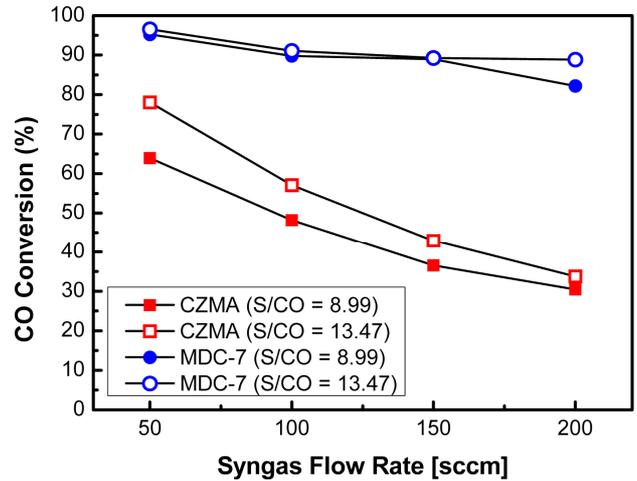


Figure 7. Effect of syngas flow rate on CO conversion of CZMA and MDC-7 catalysts (low concentration of CO, Case 5 and Case 6).

비에 따른 CO 전환율의 차이를 비교하면 8.99 보다 13.47에서 더 높은 CO 전환율을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 비슷한 유속 조건에서 steam/CO 비가 반응성에 중요한 요인으로 작용할 수 있음을 알 수 있다.

마지막으로 온도에 따른 촉매의 반응특성을 확인하기 위하여 Case 7의 조건에서 실험을 수행하여 Figure 8에 나타내었다. 앞선 결과에서 steam/CO 비 13.47에서 전반적으로 우수한 반응특성을 보인 상용촉매 MDC-7 촉매의 경우 180~280 °C에서 평형 전환율에 이르는 매우 높은 CO 전환율을 나타내었다. CZMA 촉매의 경우 온도가 증가함에 따라 CO 전환율이 증가하여 220 °C에서 96.5%, 240 °C에서 96.4%의 CO 전환율을 나타내었으며 그 이상의 온도에서는 점차 감소하였지만 90% 이상의 CO 전환율을 나타내었다. CZMA 촉매 역시 반응 온도가 증가함에 따라 비교적 높은 반응특성을 나타내었으나 고농도의 CO를 대상으로 수행한 결과와 비교하여 온도변화에 더욱 민감한 것을 확인할 수 있다.

고농도의 CO를 포함하는 합성가스로부터 단일 LTS 반응을 거치는 경우와 HTS 반응을 거친 후 즉시 LTS 반응기로 합성

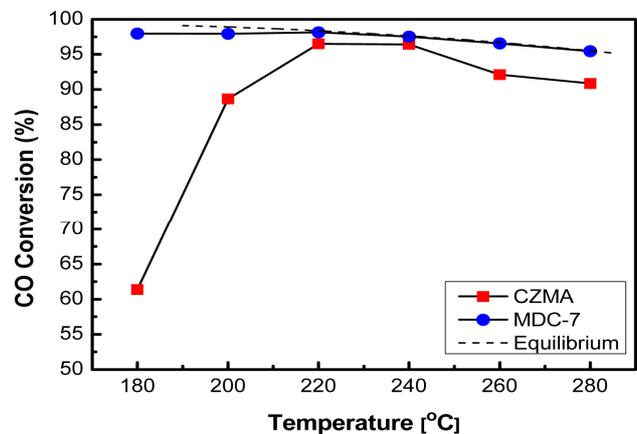


Figure 8. Effect of temperature on CO conversion of CZMA and MDC-7 catalysts (low concentration of CO, Case 7).

가스가 주입되는 두 가지 경우의 촉매 반응특성을 종합하면 CZMA 촉매는 상용촉매인 MDC-7 촉매의 경우보다는 낮은 CO 전환율을 나타내었지만 다양한 조업변수 실험을 통해 실제 공정에 적용가능성을 확인하였다. 두 가지의 혼합가스 조건에서의 반응성 결과를 통해 HTS를 거친 후 저농도의 CO와 스팀이 응축 없이 LTS로 즉시 주입되는 경우 많은 양의 스팀이 존재함에도 불구하고 고농도의 CO 조건보다 다소 낮은 CO 전환율을 나타내었다. 또한 온도 및 유속에 따른 반응성의 차이가 크게 나타났으며 최적의 조업조건을 결정하기에 어려움이 있고 추가적인 원인 분석이 요구되었다. 반면 고농도의 CO 기체를 포함하는 조건에서는 높은 농도의 CO 기체가 존재함에도 불구하고 탄소침적이나 활성의 저하 없이 steam/CO 비 2에서 85% 이상의 전환율을 얻었으며, 온도가 증가할수록 평형 전환율에 도달함을 확인할 수 있었다. 또한 온도, steam/CO 비, 유속변화에 따른 결과를 통해 steam/CO비 1의 조건을 제외하고 80% 이상의 CO 전환율을 얻어 단일의 LTS 반응기를 적용하여도 고농도의 CO를 CO₂로 충분히 전환 가능함을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 미활용 저급자원인 석유코크스를 대상으로 가스화를 통해 생성된 비교적 고농도의 CO 기체를 포함하는 조건에서 수소를 생산하기 위한 WGS 반응에 적용가능성을 확인하기 위하여 다양한 조업조건에서의 반응특성을 비교 및 해석하였다. WGS 반응에 널리 사용되는 Cu 기반 촉매에 Mg 전구체를 소량 첨가한 Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ 촉매를 공침법으로 합성하여 고농도의 CO를 포함하는 합성가스로부터 단일 LTS 반응을 거치는 경우와 HTS 반응을 거친 후 감소된 CO와 스팀이 냉각되지 않고 즉시 LTS 반응기로 합성가스가 주입되는 두 가지의 경우를 비교하였다. HTS를 거친 후 저농도의 CO와 스팀이 응축 없이 LTS로 즉시 주입되는 경우 많은 양의 스팀이 존재함에도 불구하고 대부분의 조건에서 다소 낮은 CO 전환율을 나타내었으며 steam/CO비, 온도 및 유속에 대한 영향이 크게 나타나 최적의 조업조건을 결정하기에 추가적인 분석이 요구되었다. 반면, 고농도의 CO 기체를 포함하는 조건에서는 탄소침적이나 촉매의 활성 저하가 나타나지 않았으며 대부분의 조건에서 높은 CO 전환율을 나타내었다.

결론적으로 제조된 Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ 촉매를 적용하여 석유코크스의 가스화를 대상으로 높은 농도의 CO를 포함하는 혼합가스 조성에서 적절한 조업조건을 적용시키면 단일 LTS 반응을 적용해도 고농도의 CO를 CO₂로 충분히 전환 가능함을 확인하였다.

감사

본 연구는 국토교통부(국토교통과학기술진흥원)의 석유 코크스 활용 수소생산 실용화 기술개발 사업(21PCHG-C163217-01)의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Park, N. K., Kim, M. K., Lee, S. J., and Yun, Y. S., "Review of Desulfurization Technologies for Production of Blue Hydrogen by Gasification of Petroleum Cokes," *Journal of Energy & Climate Change*, **16**(2), 171-187 (2021).
2. Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., and Popoola, O. M., "Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation," *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**(29), 15072-15086 (2019).
3. Yim, D. W., "Governance Leadership for Hydrogen Economy Revitalization," *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, **31**(3), 265-275 (2020).
4. Kim, J. H., Park, D. K., Kim, J. H., Kim, H. J., Kim, H. S., Kang, S. H., and Ryu, J. H., "Trend of CO₂ Free H₂ Production Technology for Carbon Neutrality," *Journal of Energy & Climate Change*, **16**(2), 103-127 (2021).
5. Atilhan, S., Park, S., El-Halwagi, M. M., Atilhan, M., Moore, M., and Nielsen, R. B., "Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **31**, 100668 (2020).
6. Noussan, M., Raimondi, P. P., Scita, R., and Hafner, M., "The role of green and blue hydrogen in the energy transition – a technological and geopolitical perspective," *Sustainability*, **13**(1), 298 (2021).
7. Na, H. S., Jeong, D. W., Jang, W. J., Lee, Y. L., and Roh, H. S., "A Study on Cu Based Catalysts for Water Gas Shift Reaction to Produce Hydrogen from Waste-Derived Synthesis Gas," *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, **25**(3), 227-233 (2014).
8. Park, J. H., Im, H. B., Hwang, R. H., Baek, J. H., Koo, K. Y., and Yi, K. B., "Effect of Ce Addition on Catalytic Activity of Cu/Mn Catalysts for Water Gas Shift Reaction," *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, **28**(1), 1-8 (2017).
9. Park, J. H., Baek, J. H., Hwang, R. H., and Yi, K. B., "Enhanced Catalytic Activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst by Mg Addition for Water Gas Shift Reaction," *Clean Technol.*, **23**(4), 429-434 (2017).
10. Rhodes, C., Hutchings, G. J., and Ward, A. M., "Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary," *Catal. Today*, **23**(1), 43-58 (1995).
11. Byun, C. K., Im, H. B., Park, J., Baek, J., Jeong, J., Yoon, W. R., and Yi, K. B., "Enhanced catalytic activity of Cu/Zn catalyst by Ce addition for low temperature water gas shift reaction," *Clean Technol.*, **21**(3), 200-206 (2015).
12. Stone, F. S., and Waller, D., "Cu - ZnO and Cu - ZnO/Al₂O₃ catalysts for the reverse water-gas shift reaction. The effect of the Cu/Zn ratio on precursor characteristics and on the activity of the derived catalysts," *Top. Catal.*, **22**(3), 305-318 (2003).

13. RJ, B. S., Loganathan, M., and Shantha, M. S., "A review of the water gas shift reaction kinetics," *Int. J. Chem. React. Eng.*, **8**(1) (2010).
14. Baek, J. H., Jeong, J. M., Park, J. H., Yi, K. B., and Rhee, Y. W., "Effect of Al Precursor Addition Time on Catalytic Characteristic of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Water Gas Shift Reaction," *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, **26**(5), 423-430 (2015).
15. Saito, M., and Murata, K., "Development of high performance Cu/ZnO-based catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction," *Catal. Surv. Asia*, **8**(4), 285-294 (2004).
16. Gokhale, A. A., Dumesic, J. A., and Mavrikakis, M., "On the mechanism of low-temperature water gas shift reaction on copper," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(4), 1402-1414 (2008).
17. Li, Y., Fu, Q., and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Low-temperature water-gas shift reaction over Cu-and Ni-loaded cerium oxide catalysts," *Appl. Catal. B*, **27**(3), 179-191 (2000).
18. Shishido, T., Yamamoto, M., Li, D., Tian, Y., Morioka, H., Honda, M., Sano, T., and Takehira, K., "Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation," *Appl. Catal. A: Gen.*, **303**(1), 62-71 (2006).
19. Shishido, T., Yamamoto, Y., Morioka, H., Takaki, K., and Takehira, K., "Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam reforming of methanol," *Appl. Catal. A: Gen.*, **263**(2), 249-253 (2004).
20. Wang, X., Gorte, R. J., and Wagner, J. P., "Deactivation mechanisms for Pd/ceria during the water - gas-shift reaction," *J. Catal.*, **212**(2), 225-230 (2002).
21. Twigg, M. V., and Spencer, M. S., "Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions," *Appl. Catal. A: Gen.*, **212**(1-2), 161-174 (2001).
22. Kumar, P., and Idem, R., "A Comparative Study of Copper-Promoted Water - Gas-Shift (WGS) Catalysts," *Energy Fuels*, **21**(2), 522-529 (2007).
23. Aika, K. I., Takano, T., and Murata, S., "Preparation and characterization of chlorine-free ruthenium catalysts and the promoter effect in ammonia synthesis: 3. A magnesia-supported ruthenium catalyst," *J. Catal.*, **136**(1), 126-140 (1992).
24. Lee, S. W., and Ihm, S. K., "Characteristics of magnesium-promoted Pt/ZSM-23 catalyst for the hydroisomerization of n-hexadecane," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**(44), 15359-15365 (2013).
25. Baek, J. I., Yang, S. R., Eom, T. H., Lee, J. B., and Ryu, C. K., "Effect of MgO addition on the physical properties and reactivity of the spray-dried oxygen carriers prepared with a high content of NiO and Al₂O₃," *Fuel*, **144**, 317-326 (2015).
26. Nishida, K., Li, D., Zhan, Y., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T., and Takehira, K., "Effective MgO surface doping of Cu/Zn/Al oxides as water-gas shift catalysts," *Appl. Clay Sci.*, **44**(3-4), 211-217 (2009).
27. Shishido, T., Yamamoto, M., Atake, I., Li, D., Tian, Y., Morioka, H., Honda, M., Sano, T., and Takehira, K., "Cu/Zn-based catalysts improved by adding magnesium for water - gas shift reaction," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **253**(1-2), 270-278 (2006).
28. Park, J. H., Baek, J. H., Jo, G. H., Rasheed, H. U., and Yi, K. B., "Catalytic Characteristic of Water-Treated Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ Catalyst for LT-WGS Reaction," *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, **30**(2), 95-102 (2019).
29. Sing, K. S., "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure Appl. Chem.*, **57**(4), 603-619 (1985).
30. Zhang, L., Wang, X., Millet, J. M. M., Matter, P. H., and Ozkan, U. S., "Investigation of highly active Fe-Al-Cu catalysts for water-gas shift reaction," *Appl. Catal. A: Gen.*, **351**(1), 1-8 (2008).
31. Lindström, B., Pettersson, L. J., and Menon, P. G., "Activity and characterization of Cu/Zn, Cu/Cr and Cu/Zr on γ-alumina for methanol reforming for fuel cell vehicles," *Appl. Catal. A: Gen.*, **234**(1-2), 111-125 (2002).
32. Lima, A. A. G., Nele, M., Moreno, E. L., and Andrade, H. M. C., "Composition effects on the activity of Cu-ZnO-Al₂O₃ based catalysts for the water gas shift reaction: A statistical approach," *Appl. Catal. A: Gen.*, **171**(1), 31-43 (1998).
33. Figueiredo, R. T., Andrade, H. M. C., and Fierro, J. L., "Influence of the preparation methods and redox properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for the water gas shift reaction," *J. Mol. Catal. Chem.*, **318**(1-2), 15-20 (2010).