Check for updates

Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 36, No. 5, 2025, pp. 477~485
DOI: https://doi.org/10.7316/JHNE.2025.36.5.477
JHNE
pISSN 1738-7264 • eISSN 2288-7407

고온 수성가스 전환반응에서 Fe/Cr/Mg 펠릿의 촉매 성능

이창준 · 김혜리 · 김진배 · 유철휘 · 황갑진†

호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과

Catalytic Performance of Fe/Cr/Mg Pellets on the High-temperature Water-gas Shift Reaction

CHANG-JUN LEE, HYE-RI KIM, JIN-BAE KIM, CHOEL-HWI RYU, GAB-JIN HWANG†

Graduate School, Department of Green Energy Engineering, Hoseo University, Asan-Si, Chungnam 31499, Korea

†Corresponding author :
gjhwang@hoseo.edu

Received 5 September, 2025
Revised 18 September, 2025
Accepted 19 September, 2025

Abstract >> A Fe/Cr/Mg catalyst pellet was developed for the high-temperature water-gas shift reaction (HT-WGSR) to enable efficient hydrogen production from syngas derived from waste plastic gasification. The catalyst was synthesized via a co-precipitation method to produce Fe/Cr/Mg catalyst powders, followed by palletization through compression molding. HT-WGSR performance was evaluated at CO:H_2O feed ratios of 1:2-3 and operating temperatures of 300-400℃ under a gas hourly space velocity of 10,000 h-1. The highest CO conversion (78-85%) was obtained at 300℃ with a CO:H_2O ratio of 1:2, while the maximum H_2 selectivity (0.91–1.00) was achieved at 400℃ with a CO:H_2O ratio of 1:3. Compared with Fe/Cr pellets, the Fe/Cr/Mg pellets exhibited slightly lower CO conversion but significantly enhanced H_2 selectivity, attributed to the formation of spinel-phase $MgCrFeO_4$.

Key words : Hydrogen production(수소 제조), Waste plastic gasification(폐플라스틱 가스화), Water-gas shift reaction(수성가스 전환반응), Catalyst(촉매), Catalyst pellet(촉매 펠릿)

1. 서 론

수소는 산업용 전력 생산, 자동차용 연료 등을 위한 대체 가능한 에너지 운반체로 인식되고 있다. 수소는 화석 연료, 바이오매스, 물 등 여러 원료로부터 생산할 수 있다.

최근, 폐플라스틱은 낮은 분해성으로 인한 해양 환경 오염[1], 매립하거나 소각처리에 따른 수질 오염[2]과 이산화탄소 배출이라는 대기오염[3]으로 인한 비환경적인 문제점이 시급히 해결해야 할 과제로 대두되고 있다. 이에 폐플라스틱의 가스화 기술이 주목을 받고 있다[2-5].

폐플라스틱의 가스화는 폐플라스틱을 약 1,500℃의 고온에서 산소 또는 공기와 반응시켜 H_2, CO, CO_2, CH_4 가스로 이루어진 합성가스(syngas, CO+H_2)를 생산한다. 또한 합성가스로부터 합성 석유, DME

2025 The Korean Hydrogen and New Energy Society. All rights reserved.

(dimethyl ether), 메탄올 등과 같은 연료를 생산할 수 있다[6]. 그러나 합성가스에는 많은 양의 일산화탄소(CO)가 포함되어 있으며, 후속 공정에서 수소 함량을 높이기 위해 이산화탄소(CO_2)로 전환되어야 한다. 이러한 목적을 위해 수성가스 전환(water-gas shift, WGS)반응이 일반적으로 사용되고 있으며, 증기(steam) 존재하에서 CO의 농도를 낮추는 동시에 수소(H_2)를 생성한다[7].

WGS 반응은 식 (1)과 같이 진행되며, 약간의 발열반응이며, 평형상수는 온도가 증가함에 따라 감소한다.

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \quad \Delta H^0_{298} = -41.09\,kJ/mol \tag{1}$$

일반적으로 WGS 반응은 발열반응과 가역반응이라는 주요 특성 때문에 CO 전환과 수소 생산을 선호하지만, 반응속도는 한계 때문에 낮은 온도에서 상당히 감소한다. 따라서 상업적 응용에서는 300~500°C의 고온 수성가스 전환반응(high-temperature water-gas shift reaction, HT-WGSR)과 150~250°C의 저온 수성가스 전환반응(low-temperature water-gas shift reaction, LT-WGSR)의 2단계 촉매 공정이 이용되고 있다[8-10]. HT-WGSR에서는 빠른 반응속도와 높은 CO 전환율을 달성하고, LT-WGSR에서는 전체 CO전환율과 수소 수율을 향상시켜 95%이상의 CO 전환율을 달성한다[9]. 일반적으로 HT-WGSR에서는 Fe 기반 촉매가, LT-WGSR에서는 Cu/Zn/Al과 같은 Cu 기반 촉매가 사용되고 있다.

HT-WGSR용으로 Fe/Cr 촉매가 도입된 이후, 촉매의 비활성화 개선과 CO 전환율 향상을 위한 촉매 개발에 많은 연구가 진행됐다[10-19]. CO 대 증기(CO:H_2O)의 비율은 WGS 반응에서 중요한 변수이다. CO:H_2O의 비율이 낮으면 Fe/Cr 촉매의 경우 탄소 침전과 탄화철 형성에 따른 메탄화와 같은 바람직하지 않은 부반응이 발생할 수 있다. 따라서 HT-WGSR에서 CO:H_2O의 비율은 일반적으로 1:1 이상으로 유지되며, 최적 범위는 1:2~1:4로 알려져 있다[8]. 금속 또는 금속산화물 (예, Zn, Cu, Mn 등)과 같은 촉진제를 Fe/Cr 촉매에 첨가하면 반응속도가 증가하고 CO 전환율이 최대가 되는 온도가 낮아져 촉매 활성이 향상되는 것으로 보고되고 있다[11,18,19]. 그러나, 촉진제를 첨가할 때 합성 방법, 소성온도, 도핑 수준 및 실험 조건의 차이로 인해 여러 연구 간의 촉매 성능을 직접 비교하기는 매우 어렵다. 촉매에서의 스피넬 구조(AB_2O_4)의 형성은 촉매 활성을 향상시켜 CO 전환율을 높이는 것으로 알려져 있다[8,12,14].

본 연구에서는 폐플라스틱 유래 합성가스로부터 수소를 생산하는 HT-WGSR에 사용하기 위해 Fe/Cr/Mg 촉매를 제조하였다. 촉매 분말은 공침법으로 합성하였고, 압축성형을 통해 펠릿 형태로 성형하였다. 제조된 Fe/Cr/Mg 펠릿의 촉매 성능은 300~400°C의 온도 범위와 1:2와 1:3의 CO:H_2O 비율에서 CO 전환율과 H_2 선택도를 평가하였다. 또한 Mg를 첨가했을 때의 스피넬 구조의 형성과 H_2 선택성 향상에 대한 효과를 평가하였다.

2. 실 험

2.1 Fe/Cr/Mg 촉매 분말의 제조

Fe/Cr/Mg 촉매 분말은 공침법에 의해 제조하였다. 1 M(mol/L) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(Samchun Co., 98.5%), 1 M $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(Samchun Co., 98%), 1 M $Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(Samchun Co., 98%)를 Fe:Cr:Mg의 중량비 70:25:5로 하여 연속 교반하면서 혼합하였다. 이어서 2 M NaOH 용액을 70°C에서 4 h 동안 연속 교반하면서 첨가하였고, pH는 7.0±0.5로 유지하였다. 생성된 공침물을 실온에서 1시간 동안 숙성하였다. 얻어진 침전물을 진공여과기를 이용하여 여과하고, 증류수로 세척한 후 100°C에서 24 h 동안 건조하여 부산물과 미 반응 물질을 제거하였다. 건조된 생성물을 분말로 분쇄하고, 212-mesh 체로 체질하여 균일한 입자를 얻었다. 체질한 분말을 공기 분위기하에서 머플로를 이용하여 800°C에서 4 h 동안 소결하여 Fe/Cr/Mg 촉매 분말을 얻었다.

2.2 Fe/Cr/Mg 촉매 펠릿의 제조

Fe/Cr/Mg 촉매 분말을 α-terpineol에 용해했다. 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, Junsei Co.)을 바인더로 첨가하고, 혼합물을 실온에서 300 rpm으로 1 h동안 볼 밀링하여 촉매 슬러리를 얻었다. 촉매 분말:용매:바인더의 중량비는 30:1:2였다. 다음으로 성형기를 사용하여 제조된 촉매 슬러리를 40 MPa의 압력으로 15 min동안 압축하여 원통형 펠릿을 제조하였다. 제조된 원통형 펠릿을 공기 분위기에서 머플로를 이용하여 600°C에서 4 h 동안 소결하여 원통형 Fe/Cr/Mg 촉매 펠릿(외경 약 6 mm, 길이 약 5.5 mm)을 얻었다.

2.3 Fe/Cr/Mg 촉매 분말과 촉매 펠릿의 특성 분석

제조한 촉매 분말의 결정 구조는 X-ray diffraction (XRD)를 사용하여 분석하였다. XRD 패턴은 Cu-ka 방사선과 Ni 필터를 사용하여 고니오미터 모드(goniometer mode)에서 작동하는 Empyrean (Panalytical B. V Co.)을 사용하여 얻었다. 회절 각도는 10°[2θ]와 90°[2θ] 사이에서 측정하였다. 제조한 촉매 분말의 표면 형태와 원소 조성은 각각 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM, FEI Co.)과 에너지 분산 X선 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDXS, Oxford Co.)을 사용하여 분석하였다. 그리고 제조한 촉매 분말과 펠릿의 표면적과 기공 직경은 BET (Brunauer-Emmett-Teller, Quantachrome Co.)법을 사용하여 측정하였다.

2.4 고온 수성가스 전환반응

Fig. 1은 고온 수성가스 전환반응의 실험 장치를 나타낸다.

원통형 SUS (stainless steel) 반응기(내경 34 mm, 길이 300 mm)를 Fig. 1과 같이 전기로 안에 설치하였다. 제조한 촉매 펠릿을 원통형 반응기의 SUS 지지대 위에 올려 약 3.16 mL의 부피가 되도록 하였다.

Table 1. Each gas flow rate at CO:H_2O ratio

CO:H_2O ratio	CO flow rate (mL/min)	N_2 flow rate (mL/min)	Steam flow rate (mL/min)
1:2	155	63	310
1:3	103	115	310

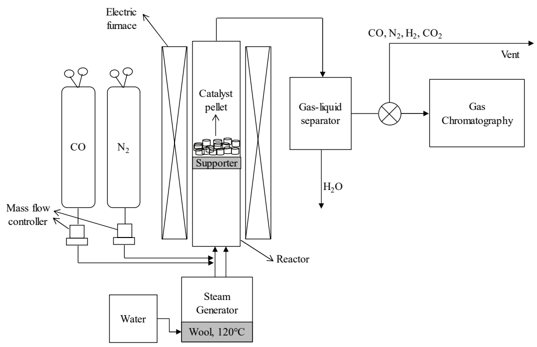


Fig. 1. Experimental apparatus for the high temperature water gas shift reaction using the prepared catalyst pellet

혼합가스(CO, H_2O, N_2)를 유량 약 528 mL/min으로 반응기 안으로 흘려주었다. 수증기는 120°C의 증기 발생기에 의해 공급되며, 유량은 약 310 mL/min이었다. CO의 유량은 CO:H_2O의 비율이 1:2～3이 되도록 조절하였으며, 나머지 유량은 N_2 가스를 이용하여 혼합가스 유량이 되도록 하였다. Table 1은 CO:H_2O의 비율에 따른 각 가스의 유량을 나타낸다.

혼합가스 유량을 촉매 펠릿의 부피로 나누어 계산한 가스 시간당 공간속도(gas hourly space velocity, GHSV)는 약 10,000 h^{-1}이었다. 고온 수성가스 전환반응은 상압(1bar)과 300°C, 350°C, 400°C에서 70 min 동안 진행하였으며, 온도를 변화시킬 때는 질소가스만을 30 min 동안 흘려주었다.

HT-WGSR에서 생성된 CO, CO_2, H_2, N_2를 포함한 가스는 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC, Chrozen, Youngin Co.)를 사용하여 분석하였다. GC 분석을 위해 취한 샘플은 0.25 mL이었다. 각 가스에 대한 분석은 검량곡선을 작성한 후에 진행하였다. 얻어진 GC 데이터를 기반으로 식 (2)와 (3)을 사용하여 CO 전환율과 H_2 선택성을 계산하였다.

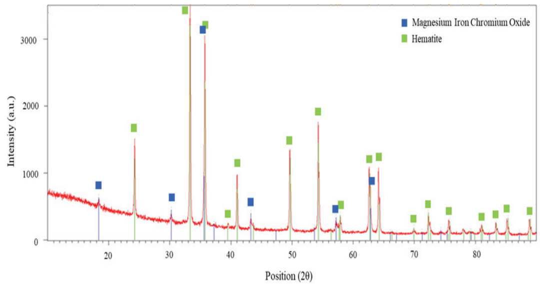


Fig. 2. XRD pattern of the prepared Fe/Cr/Mg catalyst powder

$$CO\text{전환율} = [1 - \frac{\text{반응 후 } CO\text{양}}{\text{반응 전 } CO\text{양}}] \times 100 \tag{2}$$

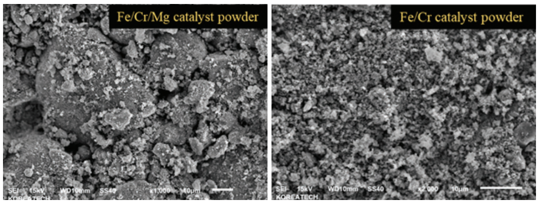
$$H_2\text{ 선택성} = [\frac{\text{반응 후 } H_2 \text{ 양}}{(\text{반응 전 } CO\text{양}) - (\text{반응 후 } CO\text{양})}] \tag{3}$$

3. 결과 및 고찰

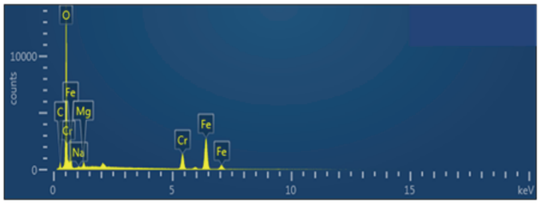
3.1 Fe/Cr/Mg 촉매 분말과 촉매 펠릿의 특성 분석

Fig. 2는 Fe/Cr/Mg 촉매 분말의 XRD 분석 결과를 나타낸다. XRD 분석에서 얻은 피크는 JCDPS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드에 의해 식별 및 분석되었다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이, XRD 패턴은 헤마타이트 (hematite, Fe_2O_3)와 마그네슘 철 크롬 산화물($MgCrFeO_4$) 상에 해당하는 두 개의 피크를 나타냈다. 헤마타이트의 특징적인 피크는 2θ = 24.25°, 33.31°, 35.77°, 39.48°, 49.68°, 54.32°, 57.7°, 62.72°, 64.28°에서 관찰되었으며, 고각 영역(69.95°-88.62°)에서 약한 반사가 나타났다. 이 영역은 각각 (012), (104), (110), (006), (116), (018), (214), (300) 평면과 관련되며, α-Fe_2O_3의 피크와 같다. $MgCrFeO_4$와 관련된 피크가 2θ = 18.36°, 30.21°, 35.58°, 43.25°, 57.20° 및 62.82°에서 감지되었으며, 이는 각각 (111), (220), (311), (400), (511) 및 (440) 평면에 해당한다. 이러한 반사는 스피넬 입방 구조의 특징으로 $MgCrFeO_4$가 형성되었음을 나타낸다. 피크 이동이나 외부 반사가 없다는 것은 높은 결정질인 스피넬 상 구조를 보여주며



(a) SEM image



Element	Weight %	Atomic %
C	6.45	13.33
O	39.67	61.50
Na	0.37	0.39
Cr	11.34	5.41
Fe	41.06	18.23
Mg	1.11	1.13
Total:	100.00	100.00

(b) EDXS data

Fig. 3. SEM images of Fe/Cr/Mg and Fe/Cr catalyst powders, along with the EDXS data of the Fe/Cr/Mg catalyst powder

$MgCrFeO_4$-Fe_2O_3 분말이 합성되었다는 것을 의미한다.

Fig. 3은 제조한 Fe/Cr/Mg와 Fe/Cr촉매 분말의 SEM 사진과 Fe/Cr/Mg의 EDXS 분석 결과를 나타낸다.

SEM 사진은 사각형 모양의 나노입자와 응집된 시트형 구조로 구성된 불균일한 형태를 보여주고 있다. Fe/Cr 분말의 경우, Fe_2O_3 위에 Cr_2O_3가 형성되는 형태로서 사각형 모양의 부분은 Cr_2O_3 나노입자에 해당하고, 응집된 시트형 구조는 Fe_2O_3에 해당할 것으로 판단된다. Fe/Cr/Mg 촉매 분말의 경우, 사각형 모양의 부분은 $MgCrFeO_4$ 나노입자에 해당하고, 응집된 시트형 구조는 Fe_2O_3에 해당할 것으로 판단된다.

EDXS의 분석 결과를 보면 알 수 있듯이, Fe/Cr/Mg 촉매 분말 전체에 Fe, Cr, Mg, O가 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있으며, $MgCrFeO_4$-Fe_2O_3 분말이 성공적으로 형성되었음을 입증한다.

EDXS의 분석 결과, Fe:Cr:Mg의 중량비는 41.06:11.34:1.11로 측정되었으며, 이는 Fe, Cr, Mg만을 포함하여 재계산하면 76.7:21.2:2.1이 된다. 이 비율은

촉매 분말을 제조할 때 중량 비율과는 다른 값을 보이는데 이러한 차이는 전구체를 혼합할 때 발생한 오류와 소성할 때 발생하는 손실에 의한 것으로 판단된다. 또한 Fe/Cr/Mg 분말에서 Na 원소가 검출되었는데 이는 공침법으로 촉매를 제조할 때 pH를 맞추기 위해 사용하는 NaOH 일부가 반응 후 세척 과정에서 완전히 제거되지 않았기 때문으로 판단된다.

Fig. 4는 Fe/Cr/Mg 촉매 분말과 펠릿의 BET 분석 결과를 나타낸다.

BET 분석 결과, 제조한 Fe/Cr 촉매 분말의 표면적은 137.98 m^2/g, 기공 직경은 1.70 nm, 기공 부피는 0.146 mL/g이었다. 또한 제조한 Fe/Cr/Mg 촉매 펠릿의 표면적은 7.26 m^2/g, 기공 직경은 0.98 nm, 기공 부피는 0.027 mL/g이었다. 표면적, 기공 직경과 기공 부피의 현저한 감소는 압축성형 중에 기공 붕괴 및 치밀화로 인해 전체 기공율이 감소했기 때문으로 여겨진다. 이러한 감소에도 불구하고, 펠릿은 기공 직경이 사용되는 가스 중 제일 큰 CO의 직경 (0.369 nm)보다 크기 때문에 촉매 작동 중에 가스 확산을 보장할 수 있는 충분한 기공률을 유지할 것으로 판단된다.

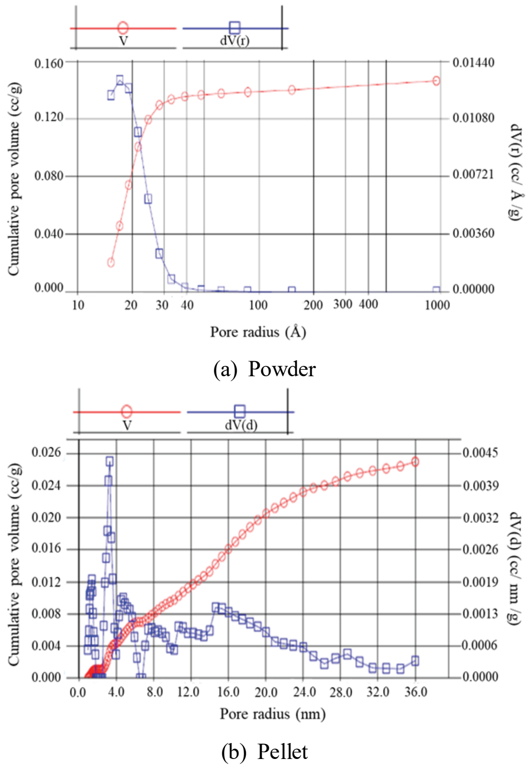


Fig. 4. Cumulative pore volume versus pore radius derived from the BET analysis

3.2 고온 수성가스 전환반응

Fig. 5는 Fe/Cr/Mg 촉매 펠릿을 사용한 고온 수성가스 전환반응에서 각각의 $CO:H_2O$ 비율과 온도에서 배출 가스 조성(N_2 제외한 CO, H_2, CO_2)의 시간적 변화를 보여준다.

반응이 진행됨에 따라 생성 가스(H_2와 CO_2)의 비율은 증가하는 반면 CO 비율은 감소하여 H_2와 CO_2로 전환되는 전형적인 WGS 반응이 진행된다는 것을 확인하였다.

$CO:H_2O$ 비율이 1:2일 때, CO 비율은 초기 29.36%에서 210분 동안 9.82-3.07%로 감소했으며, 300°C에서 6.32-4.50%, 350°C에서 9.82-7.76%, 400°C에서 9.41-3.07%이었다. CO_2 비율은 0%에서 1.96-0.83%로 증가하였고, 300°C에서 1.10-0.83%, 350°C에서 1.96-1.25%, 400°C에서 1.57-1.46%로 증가하였다. 한편, H_2 비율은 0%에서 8.56-14.67%로 증가하였고, 300°C에서 10.24-12.90%, 350°C에서 14.02-14.67%, 400°C에서 8.56-10.23%로 증가하였다.

$CO:H_2O$ 비율이 1:3일 때, CO 비율은 19.51%에서 7.04-4.37%로 감소하였고, 300°C에서는 5.18-7.04%, 350°C에서는 6.15-5.01%, 400°C에서는 5.97-4.37%로 감소하였다. CO_2 비율은 2.13-0.77%로 증가하였고, 300°C에서는 1.35-0.77%, 350°C에서는 2.13-1.16%, 400°C에서는 1.70-1.42%로 증가하였다. H_2 비율은 23.87-11.12%로 증가하였으며, 300°C에서는 21.01-16.64%, 350°C에서는 22.93-19.13%, 400°C에서는 23.87-21.29%이었다.

Fe/Cr 기반 촉매에서의 WGS 반응은 일반적으로 산화환원 메커니즘을 통해 진행되는 것으로 보고되었다[14,15]. 이 메커니즘에 의하면 CO 분자는 $MgCrFeO_4$ 클러스터에 흡착되어 $Fe_2O_3(Fe^{3+})$의 격자 산소와 반응하여 CO_2를 생성하고 산소 결손을 생성하고, 물 분자는 이러한 산소 결핍 부위에서 해리되어 H_2를 생성하는 동시에 새로 생성된 산소 원자로 산소 결

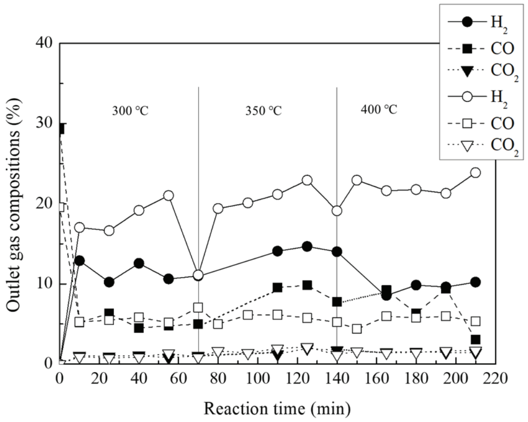


Fig. 5. Temporal evolution of outlet gas compositions (CO, H_2, and CO_2, excluding N_2) during the high-temperature water-gas shift reaction over Fe/Cr/Mg catalyst pellets at different CO:H_2O ratios and temperatures. (closed symbols: CO:H_2O = 1:2; open symbols: CO:H_2O = 1:3)

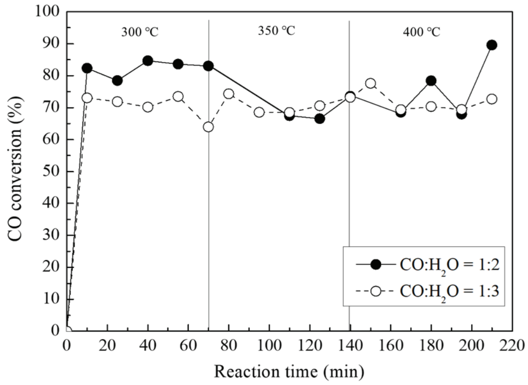


Fig. 6. Relationship between reaction time and CO conversion for each CO:H_2O ratio and temperature during the high-temperature water-gas shift reaction using Fe/Cr/Mg catalyst pellets

손을 보충한다. 이러한 순환 산화환원 과정은 격자 산소를 회복시키고 활성 부위를 지속해서 재생성하여 촉매 활성을 유지하게 된다.

Fig. 5를 보면 알 수 있듯이, H_2 농도는 이론적인 화학 양론 값을 초과하고 있다. 이러한 편차는 H_2O와 스피넬 상 성분 간의 추가적인 산화환원 상호작용에 기인하며, 이는 수소 생성을 향상하게 되고, 촉매 표면에서 동시에 발생하는 물 분해는 H_2 생성에 더욱 기여하여 전체 수소 수율을 높이는 것으로 판단된다[20].

Fig. 6은 제조한 Fe/Cr/Mg 촉매 펠릿에서 고온 수성가스 전환반응 중 각 CO:H_2O 비율과 온도에 따른 반응 시간과 CO 전환율과의 관계를 보여준다.

CO:H_2O 비율이 1:2일 때, CO 전환율은 210분 동안 0%에서 67-90%로 증가했으며, 300°C에서 78-85%, 350°C에서 67-74%, 400°C에서 68-90%이었다. 최대 전환율은 300°C에서 관찰되었다. CO:H_2O 비율이 1:3일 때, 전환율은 64-78%에 도달했으며, 300°C에서 64-73%, 350°C에서 68-74%, 400°C에서 69～78%이었다. 가장 높은 CO 전환율(78-85%)은 300°C에서 CO:H_2O 비율이 1:2일 때 달성되었으며, 이 조건이 Fe/Cr/Mg 촉매 펠릿을 이용한 HT-WGSR에 적합함을 시사한다.

이전 보고에서 유사한 HT-WGSR 조건에서 Fe/Cr 촉매 펠릿은 1:2 및 1:3 공급 비율 모두에서 75-98%의 높은 CO 전환율을 나타냈다[21]. 이와 대조적으로, 본 연구에서 제조된 Fe/Cr/Mg 촉매 펠릿은 온도 및 공급 성분에 따라 64-90%의 전환율을 보였다. 이러한 감소된 활성은 WGS 반응하는 동안 CO에 대한 활성이 $MgCrFeO_4$-Fe_2O_3가 Fe_2O_3-Cr_2O_3보다 낮기 때문으로 판단된다.

Fig. 7은 Fe/Cr/Mg 촉매 펠릿에서 고온 수성가스 전환반응 중 각 CO:H_2O 비율과 온도에 따른 반응 시간과 H_2 선택도의 관계를 보여준다.

CO:H_2O 비율이 1:2일 때, H_2 선택도는 210분 동안 0에서 0.39-0.75로 증가하였으며, 300°C에서 0.43-0.53, 350°C에서 0.65-0.75, 400°C에서 0.39-0.48의 값을 나타냈다. CO:H_2O 비율이 1:3일 때, H_2 선택도는 0.50-1.00으로 증가하였으며, 300°C에서 0.50-0.87, 350°C에서 0.80-0.97, 400°C에서 0.91-1.00의 값을 나타냈다. 가장 높은 선택성(0.91-1.00)은 CO:H_2O 비율이 1:3인 400°C에서 관찰되었으며, 이 조건이 H_2 생성을 극대화하는 데 최적임을 시사한다. 모든 시험 조건에서 H_2 선택성 값은 1 미만으로 유지되었는데, 이는 초기 반응 단계가 $MgCrFeO_4$-Fe_2O_3 계면에서 CO 산화에 이어 산소 결핍 부위에서의 H_2O 해리가 수반됨을 나타낸다. 만약 H_2 선택성이 1을 초과

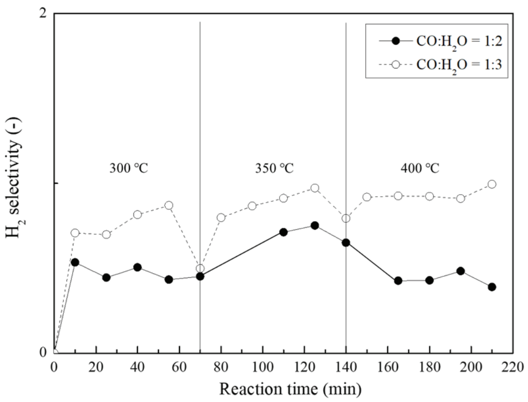


Fig. 7. Relationship between reaction time and H_2 selectivity for each CO:H_2O ratio and temperature during the high-temperature water-gas shift reaction over Fe/Cr/Mg catalyst pellets

하는 경우, 이는 H_2O 해리가 계면에서 CO 산화에 앞서 주요 초기 단계가 되는 것을 의미한다.

이전 보고의 유사한 HT-WGSR 조건에서의 Fe/Cr 촉매 펠릿의 H_2 선택성은 얻어진 데이터를 활용하여 계산하면 1:2 및 1:3 공급 비율 모두에서 상당히 낮은 값(0.02-0.11)을 나타낸다[21]. 이와 대조적으로, 본 연구에서 제조된 Fe/Cr/Mg 촉매 펠릿은 온도 및 공급 조성에 따라 상당히 높은 선택성(0.43-1.00)을 보여준다. 이러한 향상은 $MgCrFeO_4$-Fe_2O_3 촉매의 경우 산소 결핍 부위에서의 더 빠른 H_2O 해리에 기인하며, Fe_2O_3-Cr_2O_3에 비해 WGS 반응 중 H_2 생성을 촉진하는 데 더 효과적인 것을 의미한다. 또한, 촉매 표면에서 동시에 발생하는 물 분해를 통한 추가적인 H_2 생성은 선택성 향상을 더욱 뒷받침한다[20]. 향후 물 분해에 의한 추가적인 H_2 선택도의 향상을 명확하게 파악하기 위해 실험 전·후의 물의 양의 변화를 분석할 필요가 있다.

어떤 시험 조건에서도 원치 않는 CH_4 부 반응물은 검출되지 않았으며, 효율적인 CO 전환 및 높은 H_2 선택성을 보여주고 있다. 이러한 결과는 Fe/Cr 촉매에 Mg를 첨가하면 메탄화가 효과적으로 억제되고 CO:H_2O 비율이 1:1을 초과하면 메탄화가 발생하지 않는다는 이전 보고와 일치한다[8].

본 연구에서 제조된 Fe/Cr/Mg 촉매 펠릿은 Fe/Cr 촉매 펠릿에 비해 CO 전환율은 약간 낮았지만, H_2 선택성은 상당히 높았다. 이는 Fe_2O_3 상에 $MgCrFeO_4$와 같은 스피넬 상 구조가 형성되면 Cr_2O_3-Fe_2O_3에 비해 H_2 선택성이 향상됨을 시사한다. 하지만, $MgCrFeO_4$-Fe_2O의 CO에 대한 활성이 Cr_2O_3-Fe_2O_3에 비해 약하기 때문에 CO 전환율은 약간 감소한다.

전반적으로 Fe/Cr/Mg 촉매 펠릿은 우수한 촉매 성능을 보였으며, 최적 조건(300°C와 400°C, CO:H_2O = 1:2 및 1:3)에서 CO 전환율은 78-85%, H_2 선택성은 0.91-1.00에 도달하였다. 이러한 결과는 폐플라스틱에서 유래한 합성가스로부터 H_2를 생산하는데 Fe/Cr/Mg 촉매가 효율적이고 적합하다는 것을 나타낸다.

4. 결 론

고온 수성가스 전환 반응(HT-WGSR)에 적용하기 위해 공침법을 통해 Fe/Cr/Mg 촉매 분말을 합성하였다. 합성된 분말로 제조된 슬러리를 압축 성형하여 촉매 펠릿을 제작하였다. HT-WGSR 시험은 300-400 °C의 온도 범위에서 10,000 h^{-1}의 가스 공간 속도(GHSV) 하에 CO:H_2O 비율 1:2와 1:3으로 수행하였다. XRD 분석 결과, 결정질 스피넬상 마그넴슘 철 크롬산염($MgCrFeO_4$)과 헤마타이트(Fe_2O_3)가 존재함을 확인했으며, EDXS 분석 결과 Fe, Cr, Mg, O가 균일하게 혼합되어 촉매 분말 형성이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다. 촉매 성능 평가 결과, CO:H_2O 비율이 1:2일 때 300°C에서 가장 높은 CO 전환율(78-85%)을 달성한 반면, CO:H_2O 비율이 1:3일 때 400°C에서 최대 H_2 선택성(0.91-1.00)를 나타냈다. 기존에 보고된 Fe/Cr 촉매 펠릿과 비교했을 때, Fe/Cr/Mg 촉매 펠릿은 CO 전환율은 약간 낮았지만, H_2 선택도는 상당히 높았다. 이는 Fe_2O_3 상에 $MgCrFeO_4$와 같은 스피넬 상이 형성되어 Cr_2O_3-Fe_2O_3에 비해 H_2 선택성이 향상되었음을 시사하지만, $MgCrFeO_4$-Fe_2O_3의 CO에 대한 활성이 Cr_2O_3-Fe_2O_3보다 약하기 때문에 CO 전환율은 약간 감소하였다. 전반적으로, 제조된 Fe/Cr/Mg 촉매 펠릿은 우수한 고온 촉매 활성과 선택성을 나타냈으며, 특히 폐플라스틱에서 유래한

합성가스로부터 수소를 생산하는 효율적이고 내구성 있는 촉매로서의 유용할 것으로 판단되었다.

후 기

본 연구는 환경부와 한국환경산업기술원의 “폐플라스틱 활용 원료・연료화 기술개발 사업(No. 2022003490001)”으로 추진된 것으로 환경부와 한국환경산업기술원의 재정지원에 감사드립니다.

References

1. C. J. Moore, “Synthetic polymers in the marine environment, a rapidly increasing, long-term threat”, Environmental Research, Vol. 108, No. 2, 2008, pp. 131-139, doi: https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025.
2. H. H. Shah, M. Amin, A. Iqbal, I. Nadeem, M. Kalin, A. M. Soomar, and A. M. Galal, “A review on gasification and pyrolysis of waste plastics”, Frontiers in Chemistry, 2023, pp. 1-38, doi: https://doi.org/10.3389/fchem.2022.960894.
3. D. Saebea, P. Ruengrit, A. Arpornwichanop, and Y. Patcharavorachot, “Gasification of plastic waste for synthesis gas production”, Energy Reports, Vol. 6, 2020, pp. 202-207, doi: https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.08.043.
4. M. He, B. Xiao, Z. Hu, S. Liu, X. Guo, and S. Luo, “Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, No. 3, 2009, pp. 1342-1348, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.023.
5. V. Wilk and H. Hofbauer, “Conversion of mixed plastic wastes in a dual fluidized bed steam gasifier”, Fuel, Vol. 107, 2013, pp. 787-799, doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.068.
6. G. Lopez, M. Artetxe, M. Amutio, J. Bilbao, and M. Olazar, “Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals: a review”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 73, 2017, pp. 346-368, doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142.
7. T. Shao, L. Cao, L. Li, Y. Su, B. Hou, J. Lin, and X. Wang, “A noble-metal-free catalyst with MoC nanorod for low-temperature water gas shift reaction”, Chemical Engineering Journal, Vol. 485, 2024, pp. 149967, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149967.
8. E. Baraj, K. Ciahotný, and T. Hlinčík, “The water gas shift reaction: catalyst and reaction mechanism”, Fuel, Vol. 288, 2021, pp. 119817, doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119817.
9. J. M. Yun, Y. S. Choi, J. B. Kim, C. H. Ryu, and G. J. Hwang, “Water gas shift reaction using the commercial catalyst pellets from the gases by waste plastic gasification”, Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 34, No. 4, 2023, pp. 327-333, doi: https://doi.org/10.7316/JHNE.2023.34.4.327.
10. H. S. Na, D. W. Jeong, W. J. Jang, Y. L. Lee, and H. S. Roh, “A study on Cu based catalysts for water gas shift reaction to produce hydrogen from waste-derived synthesis gas”, Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 25, No. 3, 2014, pp. 227-233, doi: https://doi.org/10.7316/KHNES.2014.25.3.227.
11. F. Meshkani and M. Rezaei, “Preparation of nanocrystalline metal (Cr, Al, Mn, Ce, Ni, Co and Cu) modified ferrite catalysts for the high temperature water gas shift reaction”, Renewable Energy, Vol. 74, 2015, pp. 588-598, doi: https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.08.037.
12. F. Meshkani, M. Rezaei, and M. Jafarbegloo, “Preparation of nanocrystalline Fe_2O_3-Cr_2O_3-CuO powder by a modified urea hydrolysis method: a highly active and stable catalyst for high temperature water gas shift reaction”, Materials Research Bulletin, Vol. 64, 2015, pp. 418-424, doi: https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.038.
13. D. B. Pal, R. Chand, S. N. Upadhyay, and P. K. Mishra, “Performance of water gas shift reaction catalysts: a review”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 93, 2018, pp. 549-565, doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.003.
14. D. Damma and P. G. Smirniotis, “Recent advances in iron-based high-temperature water-gas shift catalysis for hydrogen production”, Current Opinion in Chemical Engineering, Vol. 21, 2018, pp. 103-110, doi: https://doi.org/10.1016/j.coche.2018.09.003.
15. L. Zhou, Y. Liu, S. Liu, H. Zhang, X. Wu, R. Shen, T. Liu, J. Gao, K. Sun, B. Li, and J. Jiang, “For more and pure hydrogen-the progress and challenges in water gas shift reaction”, Journal of Energy Chemistry, Vol. 83, 2023, pp. 363-396, doi: https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.03.055.
16. T. Moeini and F. Meshkani, “Facile synthesis of M-$CuFe_2O_4$ (M= Al_2O_3, CeO_2, La_2O_3, ZrO_2, Mn_2O_3) catalysts using a one-pot method and their applications in high-temperature water gas shift reaction”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 48, No. 16, 2023, pp. 6370-6383, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.045.
17. H. Qin, Y. He, P. Xu, D. Huang, Z. Wang, H. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, Q. Tian, and C. Wang, “Spinel ferrites (MFe_2O_4): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field”, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 294, 2021, pp. 102486, doi: https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102486.
18. M. I. Ariëns, L. G. A. van de Water, A. I. Dugulan, E. Brück, and E. J. M. Hensen, “Substituting chromium in iron-based

catalysts for the high-temperature water-gas shift reaction", ACS Catalysis, Vol. 12, No. 22, 2022, pp. 13838-13852, doi: https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03871.

19. M. I. Ariëns, L. G. A. van de Water, A. I. Dugulan, E. Brück, and E. J. M. Hensen, "Copper promotion of chromium-doped iron oxide water-gas shift catalysts under industrially relevant conditions", Journal of Catalysis, Vol. 405, 2022, pp. 391-403, doi: https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.12.013.
20. W. H. Chen, T. C. Hsieh, and T. L. Jiang, "An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction", Energy Conversion and Management, Vol. 49, No. 10, 2008, pp. 2801-2808, doi: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.020.
21. C. Lee, J. Kim, C. Ryu, and G. Hwang, "High temperature water gas shift reaction using the Fe/Cr catalyst pellet", Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 36, No. 1, 2025, pp. 9-17, doi: https://doi.org/10.7316/JHNE.2025.36.1.9.