

Water Gas Shift 반응을 위한 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매에서 Al 전구체 투입시간에 따른 촉매 특성 연구

백정훈¹ · 정정민¹ · 박지혜¹ · 이광복² · 이영우^{1†}
¹충남대학교 에너지과학기술대학원, ²충남대학교 화학공학교육과

Effect of Al Precursor Addition Time on Catalytic Characteristic of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Water Gas Shift Reaction

JEONG HUN BAEK¹, JEONG MIN JEONG¹, JI HYE PARK¹, KWANG BOK YI², YOUNG WOO RHEE^{1†}

¹Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro,
Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

²Department of Chemical Engineering Education, Chungnam National University, 99 Daehak-ro,
Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

Abstract >> Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water gas shift (WGS) reaction were synthesized by co-precipitation method with the fixed molar ratio of Cu/Zn/Al precursors as 45/45/10. Copper and zinc precursor were added into sodium carbonate solution for precipitation and aged for 24h. During the aging period, aluminum precursor was added into the aging solution with different time gap from the precipitation starting point: 6h, 12h, and 18h. The resulting catalysts were characterized with SEM, XRD, BET surface measurement, N₂O chemisorption, TPR, and NH₃-TPD analysis. The catalytic activity tests were carried out at a GHSV of 27,986 h⁻¹ and a temperature range of 200 to 400°C. The catalyst morphology and crystalline structures were not affected by aluminum precursor addition time. The Cu dispersion degree, surface area, and pore diameter depended on the aging time of Cu-Zn precipitate without the presence of Al₂O₃ precursor. Also, the interaction between the active substance and Al₂O₃ became more stronger as aging duration, with Al precursor presented in the solution, increased. Therefore, it was confirmed that aluminum precursor addition time affected the catalytic characteristics and their catalytic activities.

Key words : Water gas shift reaction(수성가스전이반응), Co-precipitation(공침법), Copper(구리), Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst(Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매), Support(지지체)

1. 서 론

전 세계적으로 화석연료의 사용으로 인한 온실가스의 배출은 기후변화를 야기하고 있으며, 화석연료

의 고갈우려로 인해 이를 대체할 에너지원을 찾는 연구가 계속되고 있다. 그 중 수소에너지는 연소 시 산소와 반응하여 물을 생성하면서 에너지를 방출하기 때문에 온실가스를 배출하지 않는 청정에너지로 분류되고 있다¹⁾. 수소는 천연가스 개질반응으로 생성된 합성가스를 이용해 수성가스전이반응, 선택적 산화반응 등의 연속적인 공정을 통해 생산된다. 수성

[†]Corresponding author : ywrhee@cnu.ac.kr

Received : 2015.8.18 in revised form : 2015.9.15 Accepted : 2015.10.30

Copyright © 2015 KHNES

가스전이반응(WGS : Water Gas Shift)은 합성가스 중 일산화탄소와 수증기를 반응시켜 수소와 이산화탄소를 생성하는 반응이다. WGS는 반응하는 온도영역에 따라 300~350°C 영역에서 반응하는 고온전이반응(HTS : High Temperature Shift)과 200~250°C에서 반응하는 저온전이반응(LTS : Low Temperature Shift)로 구분된다. HTS 공정은 온도가 높아 반응이 빠르게 일어나지만 낮은 CO 전환율을 보이며, LTS 공정은 반응이 느리게 진행되지만 높은 CO의 전환율을 보이는 것이 특징이다. LTS 공정에 사용되는 대표적인 촉매에는 비 귀금속 촉매인 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매가 사용되고 있다²⁾.

Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매는 1960년대 초부터 실제 WGS 공정에서 널리 사용되고 있으며 많은 연구진들에 의해 촉매의 특성과 반응성에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다³⁾. WGS 반응을 위한 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매는 다양한 방법으로 합성을 하지만 주로 공침법으로 제조된다⁴⁾. 공침법으로 촉매를 합성할 때 pH 및 온도가 촉매의 특성에 영향을 주며, 촉매를 소성하는 온도가 Cu의 분산과 활성에 주는 영향도 연구된 바 있다⁵⁾. Kowalik은 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 숙성하는 시간이 길어질수록 지지체와 활성물질간의 과도한 결합으로 인해 촉매의 활성이 떨어진다고 주장하였으며⁶⁾, Figueiredo는 촉매를 합성하는 과정에서 다른 침전 순서로 합성을 하면서 촉매 내에서 물질들의 결합과 환원 특성, 활성을 연구하였으며⁷⁾ Cu, Zn 수용액에 침전제를 투입하는 속도를 조절하여 활성물질의 성장을 제어하는 연구도 진행된 바 있다⁸⁾. 하지만 Cu/ZnO/Al₂O₃에서 지지체로 활용되는 Al의 전구체를 투입하는 시간에 따른 촉매의 특성과 성능을 연구한 결과는 아직 조사된 바가 없다.

본 연구에서는 공침법을 이용하여 Cu, Zn 전구체를 24 시간 동안 숙성시키면서 Al 전구체가 투입되는 시간을 6, 12 그리고 18시간으로 변화시켜 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매에서 Al 전구체가 함께 합성되는 시간에 따라

합성된 촉매의 특성과 Al이 촉매에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매합성방법

Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매는 공침법을 이용하여 합성하였다. Cu/Zn/Al의 전구체 비율을 45/45/10 mol%로 고정하였으며, Cu(NO₃)₂·3H₂O (99~104%, Sigma Aldrich), Zn(NO₃)₂·6H₂O (98%, Sigma Aldrich), Al(NO₃)₃·9H₂O (≥98%, Sigma Aldrich)를 각각 증류수에 20분 동안 교반시켜 3개의 0.1M 전구체 수용액을 제조하였다. 제조된 Cu, Zn 전구체 수용액을 혼합하여 20분간 교반시킨 후, 혼합 용액을 펌프를 이용하여 5 mL/min의 속도로 침전제인 Na₂CO₃ (99.95~100.05% dry basis, Sigma Aldrich) 수용액(0.1M)에 첨가하여 침전을 유도하였다. 침전이 진행되는 동안 pH를 9.5로 유지하기 위해 NaOH (≥97.0%, Sigma Aldrich) 수용액(0.1M)을 스포이트로 첨가하였다. 침전된 Cu, Zn 수용액은 60°C에서 24시간 동안 교반하며 숙성시켰다. Al 전구체 수용액은 Cu, Zn 수용액을 숙성하기 시작한 후, 6, 12 그리고 18시간 뒤에 펌프를 이용하여 5 mL/min의 속도로 첨가하여 침전시켰다. Al 전구체의 첨가로 인한 pH 변화를 막기 위해 0.1M NaOH 수용액을 스포이트로 첨가하여 pH를 9.2로 유지하였다. 숙성이 끝난 용액은 상온으로 낮춘 후, 필터를 이용해 침전물을 걸러내었다. 걸러진 침전물은 250 mL 증류수에 3차례 세척하고 회수하여 110°C에서 24시간 동안 건조되었다. 건조된 침전물은 공기 분위기에서 4시간 동안 300°C에서 소성되었다.

비교를 위해 합성한 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매는 Cu/Zn/Al의 비율을 45/45/10 mol%로 고정하여 Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O 0.1M 전구체 수용액을 모두 혼합하여 교반한 후, 혼합용액을 5 mL/min

의 유속으로 0.1M Na₂CO₃ 수용액에 침전시켰다. 침전하면서 0.1M NaOH를 스포이트로 첨가하여 pH를 9.5로 유지한 후, 60°C에서 24시간 동안 교반하며 숙성시켰다. 숙성이 끝난 다음 세척, 건조 그리고 소성은 Al 전구체를 따로 첨가한 촉매와 같은 조건으로 진행하였다.

제조한 촉매는 Al 전구체를 투입한 시간에 따라 CZ-A6, CZ-A12, CZ-A18, 그리고 비교를 위해 합성한 촉매는 CZA로 명명하였다.

2.2 특성분석

촉매의 특성분석을 위해 SEM, XRD, BET, N₂O 화학흡착, TPR, NH₃-TPD 분석을 수행하였다.

촉매표면의 구조적 특성은 주사전자현미경(SEM, S-4800, HITACHI)을 이용하여 분석하였다. 촉매의 결정구조 분석은 X-선 회절 분석기(D/MAX-2200, Rigaku)를 이용하여 진행하였다. BET (Brunauer Emmett Teller) 표면적 분석은 Micromeritics ASAP 2010 장비를 사용하여 200°C에서 4시간 동안 전처리한 후, -196°C에서 질소흡착정도를 측정하였다. N₂O 화학흡착, TPR, NH₃-TPD, 분석은 BEL CAT B (BEL Japan Inc.)장비를 이용하였으며, N₂O-화학흡착분석은 9.99 vol% H₂/Ar 분위기에서 시료를 300°C에서 1시간 동안 환원시킨 후 10.0 vol% N₂O/He 분위기에서 60°C로 유지된 상태에서 측정하였다. TPR (Temperature Programmed Reduction) 분석은 9.99 vol% H₂/Ar 분위기에서 20°C부터 5°C/min으로 500°C까지 승온시키면서 촉매가 환원되는 정도를 측정하였다. NH₃-TPD (Temperature Programmed Desorption) 분석은 9.99 vol% H₂/Ar 분위기에서 20°C부터 300°C까지 5°C/min으로 승온시키고 1시간 동안 온도를 유지하여 촉매를 환원시켰다. 환원된 촉매를 30°C에서 10.0 vol% NH₃/He를 흘려주어 NH₃를 30분간 흡착시킨 후에 He을 흘려주어 흡착되지 않고 남아있는 NH₃를 제거

하고 10°C/min으로 800°C까지 승온시키면서 촉매의 산 세기와 산점의 양을 분석하였다.

2.3 반응실험

WGS 반응성 실험은 고정층 반응기를 이용하여 200~400°C의 온도범위에서 40°C 간격으로 진행하였다. 150~300 μm 크기의 체로 걸러낸 촉매를 내경이 1/8 inch인 석영관에 glass wool로 지지하여 1.5 cm 높이로 장입하였다. 반응 기체는 촉매 반응기의 상부에서 흘려주어 촉매층을 거친 후, 촉매 반응기 하부로 배출되어 분석 장비로 주입되었다. 반응실험을 진행하기 전에 촉매 반응기에 5 vol% H₂/N₂를 100 sccm으로 흘려주며, 상온에서 300°C까지 2°C/min으로 승온시킨 후 1시간 동안 온도를 유지하여 촉매를 환원시켰다. 환원이 끝난 후, 반응기의 온도를 200°C까지 낮추고 혼합가스(9.11 vol% CO, 10.10 vol% CO₂, 59.81 vol% H₂, 1.06 vol% CH₄, balanced N₂)를 40 sccm으로 주입하고 수증기는 S/C (steam/carbon) 비를 2로 유지하며 촉매 반응기로 공급하여 GHSV (Gas Hourly Space Velocity)를 27986 h⁻¹로 고정하였다. 촉매 반응기로 공급되는 기체의 유량은 MFC (Mass Flow Controller)로 제어되었으며, 수증기는 micro pump (MINI-CHEM I PUMP NS, TOKYO · JAPAN)를 이용하여 증류수를 150°C로 예열된 스테인리스관에 공급하여 기체상으로 흘려주었다. 반응기 후단의 기체조성은 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography, INFICON 3000 Micro GC)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 특성분석

Fig. 1의 SEM 이미지는 300°C에서 소성된 금속산화물 상태인 시료의 형태를 보여주고 있다. 모든 시

료는 판형의 입자들이 뭉쳐진 형상을 보이고 있다. 보고된 연구에 따르면 Cu/ZnO/Al₂O₃계의 촉매를 공침법으로 합성하는 과정에서 전구체가 숙성되는 시간에 따라 침전물의 형태변화는 나타나지 않으며⁶⁾ 300°C에서 열처리하는 소성과정을 거친 금속산화물 상태의 촉매 또한 표면형태에 변화가 없다고 보고되고 있다⁹⁾.

모든 시료들은 같은 비율로 합성되었고 Cu-Zn 침전물의 동일한 숙성시간으로 인해 형태의 변화가 나타나지 않았으며, Al 전구체 또한 지지체로서의 역할만 수행하기 때문에 투입된 시간 및 Cu-Zn 침전물과 결합하는 시간과 관계없이 촉매의 형태에는 영향을

주지 않는 것으로 해석된다.

Fig. 2는 합성된 시료의 XRD 패턴을 보여준다. 모든 촉매에서 CuO는 (002), (111), (-202), (202), (-113), (-311), (113) 피크들이 존재하는 것으로 보아 monoclinic 구조체를 형성하며(JCPDS 45-0937), ZnO는 (100), (101), (110) 피크들을 통해 hexagonal 구조로 형성되었음을 확인하였다(JCPDS 36-1451). 메탄올 합성을 위한 Cu/ZnO/Al₂O₃계의 촉매를 연구한 보고에 따르면 Al의 비율이 20 mol%인 촉매를 분석한 결과 Al이 무정형으로 합성된 것을 확인한바 있다¹⁰⁾. 본 연구에서는 Al을 10 mol%로 첨가하였기 때문에 그 양이 매우 적거나 무정형으로 합성되어 XRD 패턴에 Al의 피크가 나타나지 않은 것으로 판단된다. CuO와 ZnO의 XRD 패턴을 분석한 각 결정에서 피크의 이동이나 피크세기의 차이가 두드러지게 나타나지 않았다. 또한 Scherrer 식으로 CuO 결정크기를 계산하여 Table 1에 정리한 결과 CZA > CZ-A6 > CZ-A12 > CZ-A18 순으로 결정크기가 큰 것으로 나타났다. 하지만 그 차이가 적어 10.5 nm 정도로 유사하게 합성되었다고 할 수 있으며 Al 전구체의 투입 시간이 CuO와 ZnO의 결정상과 결정크기에도 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

제조한 시료의 표면적과 기공부피, 평균기공크기를 확인하기 위해 BET분석을 하여 Table 1에 정리하였다. 분석한 결과 기공부피에는 큰 차이를 보이지 않았지만 촉매의 표면적과 평균기공크기는 Al 전구체와 결합되는 시간에 따른 경향을 보였다. 촉매 표면적은 CZ-A18 > CZ-A12 > CZ-A6 순으로 Al 전구

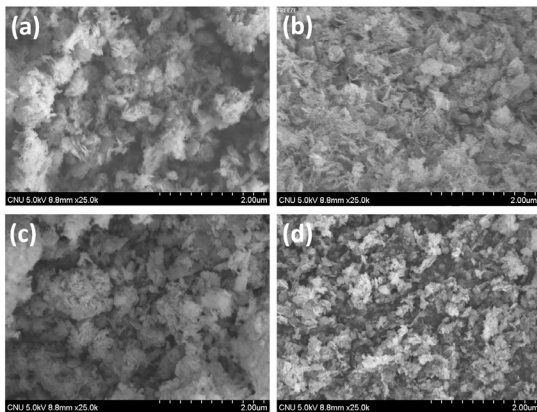


Fig. 1 SEM images of calcined Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts at 300°C (a) CZA, (b) CZ-A6, (c) CZ-A12, (d) CZ-A18

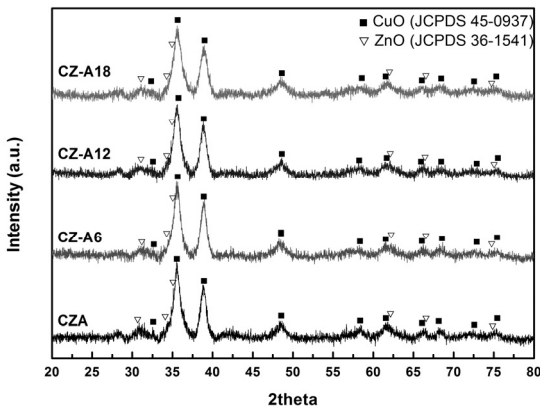


Fig. 2 XRD pattern of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts

Table 1 The characteristics of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts

Sample	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (Å)	Crystallite size (nm)
CZA	64	0.22	138	11.8
CZ-A6	56	0.27	202	10.9
CZ-A12	65	0.27	165	10.4
CZ-A18	74	0.30	160	9.8

체와 결합되는 시간이 짧아질수록 증가하는 경향을 보였으며 평균기공크기는 반대로 감소하는 경향을 보였다. 이는 Cu-Zn 침전물끼리 자체적으로 응집되는 시간에 따라 Al₂O₃에 결합되는 결합물의 크기의 차이가 촉매의 기공크기에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Table 2에는 N₂O-화학흡착분석을 이용하여 촉매의 표면에서 Cu 입자의 분산도, 표면적, 크기를 나타내었다. Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매는 Al이 Cu 입자의 성장을 억제하기 때문에 같은 방법으로 합성된 Cu/ZnO 촉매 보다 Cu 입자의 크기가 작다고 알려져 있다¹¹⁾. 또한 침전물의 숙성시간이 길어질수록 Cu의 응집이 일어나 Cu의 표면적과 분산이 낮아진다고 보고된바 있다⁹⁾. N₂O-화학흡착분석으로 측정된 Cu 입자의 크기는 Al 전구체를 넣어준 시간의 역순인 CZ-A18 > CZ-A12 > CZ-A6 > CZA 순서로 나타났다. CZA와 CZ-Ax를 비교했을 때, CZA는 Cu 입자의 크기가 현저히 작고 Cu의 표면적이 넓으며 분산이 잘 일어난 것으로 나타났다. 이는 숙성 초기부터 침전물이 Al에 분산된 상태에서 서서히 응집되기 때문으로 해석된다. CZ-Ax의 경우 Al 전구체가 투입되기 전에 Cu-Zn 침전물끼리 숙성이 진행되는 동안 응집 및 성장을 하게 되며, Al 전구체가 투입되는 순간 Al과 결합을 시작하게 되는 것으로 예상된다. N₂O-화학흡착분석과 BET 분석을 통해 Cu-Zn 침전물이 숙성되는 시간이 길어질수록 결합물이 성장하며 입자의 크기가 점차 커지게 되고 Al 전구체가 투입되면서 Cu-Zn 결합물과 결합되는 것으로 판단된다. 상대적으로 입자가

큰 Cu-Zn 침전물이 Al 지지체에 결합되면 촉매의 표면적이 증가하지만 평균기공크기는 감소하며, 입자가 작은 경우 표면적은 감소하지만 평균기공크기는 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 TPR 패턴을 통해 각 촉매의 환원성을 나타내었다. 비교를 위한 Cu/ZnO 촉매는 Cu와 Zn의 비율을 50/50 mol%로 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매와 같은 합성방법으로 제조하였다. TPR 분석을 통해서 확인되는 CuO의 환원은 Cu²⁺ → Cu⁺ → Cu⁰의 단계로 진행된다고 알려져 있다¹²⁾. 첫 번째 피크에서 진행되는 Cu²⁺ → Cu⁺ 환원은 촉매 표면에서 일어나고 촉매의 표면에서 내부로 이온이 확산되는 것을 나타내며¹³⁾, 두 번째 피크에서는 Cu²⁺ 또는 Cu⁺가 Cu⁰로 환원되는 것을 의미한다⁷⁾. 분석결과 모든 촉매는 190~200°C 온도영역에서 환원 피크가 나타났다. CZ와 CZ-A18는 2개의 피크가 중첩되는 것을 보이고 CZ-A18는 CZ보다 첫 번째 피크가 높아지는 경향을 보였다. Al 지지체의 존재유무에 따라 지지체와 활성물질간의 상호작용으로 인해 촉매 표면에서 내부로 이온의 확산이 잘 이루어져 Cu²⁺ → Cu⁺ 환원 피크가 강하게 나타나는 것으로 예상된다. CZ-A12와 CZ-A6는 두 개의 피크가 중첩되어 하나의 넓은 피크가 나타나는 데, 이는 Al 지지체와 활성물질간의 강한 상호작용으로 인해 환원이 빠르게 일어나 Cu²⁺가 Cu⁺로 환원되

Table 2 Result of N₂O chemisorption analysis of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts

Sample	Cu dispersion (%)	Cu surface area (m ² /gCu)	Cu crystallite size (nm)
CZA	6.0	15.9	17.1
CZ-A6	4.3	11.4	23.7
CZ-A12	4.1	10.9	24.9
CZ-A18	4.0	10.6	25.6

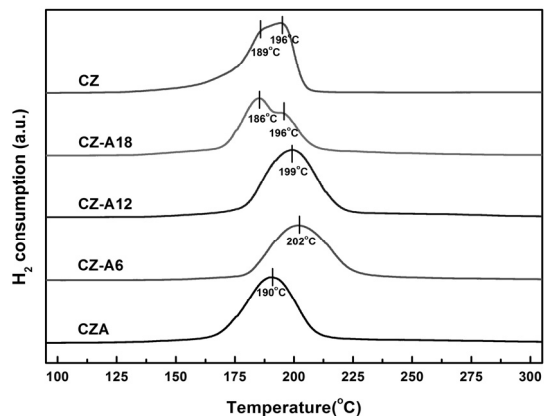


Fig. 3 TPR profiles of Cu/ZnO/Al₂O₃ and Cu/ZnO catalysts

는 중간단계 없이 Cu⁰로 바로 환원되는 것처럼 보이게 된다. 전체적으로 Al 전구체와 Cu-Zn 침전물이 속성되는 시간이 길어질수록 환원온도가 고온으로 이동되는 결과가 나타난다. Cu-Zn 침전물과 Al 전구체의 동시속성시간이 길어질수록 활성물질과 지지체의 결합이 강해져 높은 온도에서 환원이 일어나며 이는 촉매의 활성이 낮아지는 원인이 된다⁶⁾.

Fig. 4에는 촉매의 산점 분석을 위한 NH₃ 승온탈착 곡선을 나타내었으며, 각 피크에서 탈착되는 NH₃의 양을 Table 3에 나타내었다. 모든 시료는 300°C부터 탈착이 시작되었으며 520°C 전후로 2개의 피크를 확인할 수 있었다. 이 중 낮은 온도의 피크는 Al₂O₃의 약산점이며, 높은 온도의 피크는 Cu/ZnO 또는 Al₂O₃의 강산점으로 알려져 있다¹⁴⁾. 분석결과 Cu-Zn 침전물과 Al 전구체의 속성시간이 짧을수록 약산점이 많아지며 강산점은 줄어드는 경향을 보였다.

Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매는 다기능성 촉매로 WGS 반응

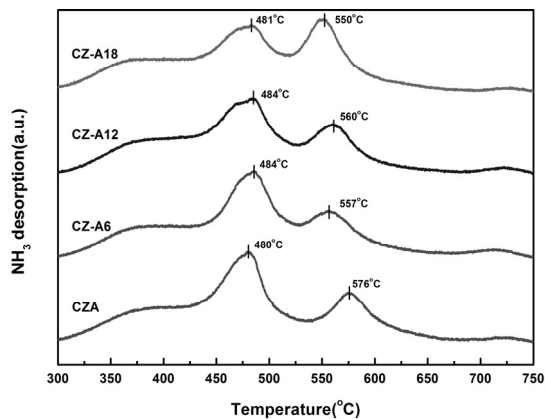


Fig. 4 NH₃-TPD profiles of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts

Table 3 Result of NH₃-TPD analysis of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts

Sample	Acid sites (mmol NH ₃ /g)		
	Peak T ₁ (<520°C)	Peak T ₂ (520~600°C)	Total (T ₁ +T ₂)
CZA	0.833	0.443	1.276
CZ-A6	0.782	0.469	1.251
CZ-A12	0.710	0.481	1.191
CZ-A18	0.708	0.601	1.309

뿐만 아니라 합성가스로부터 dimethyl ether (DME)를 합성하는 반응에도 사용된다. DME 합성은 일산화탄소와 수소가 메탄올로 합성되는 동시에 WGS 반응이 일어나면서 여분의 수소를 지속적으로 공급해주어 메탄올 합성 반응을 증진시킨다. 합성된 메탄올은 산점에서 탈수반응을 통해 DME로 전환된다. 약산점이 많을수록 DME의 선택도가 증가하기 때문에 약산점의 분포를 높이는 것이 중요하다¹⁴⁾. 하지만 아직 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 산점에서 WGS 반응 메커니즘과 특성에 대해 연구한 결과가 부족한 상황이다.

3.2 반응결과

Fig. 5에는 제조된 촉매들의 WGS 반응을 통한 CO 전환율을 나타내었다. 모든 촉매는 200°C와 240°C에서 10%내의 CO 전환율의 차이를 보이며 CZA > CZ-A12 > CZ-A18 > CZ-A6의 순으로 활성이 높은 것으로 나타났다. Cu 입자의 분산도가 높을수록 촉매의 활성에 영향을 주기 때문에 CZA의 CO 전환율이 가장 높게 나타났다. CZ-A6, CZ-A12, CZ-A18은 Cu 입자의 분산차이가 크지 않기 때문에 촉매의 활성이 활성물질과 지지체와의 결합으로 인한 영향으로 예상된다. CZ-A6의 경우 활성물질과 지지체의 강한 결합으로 인해 활성이 저하되는 것으로 판단된다⁶⁾.

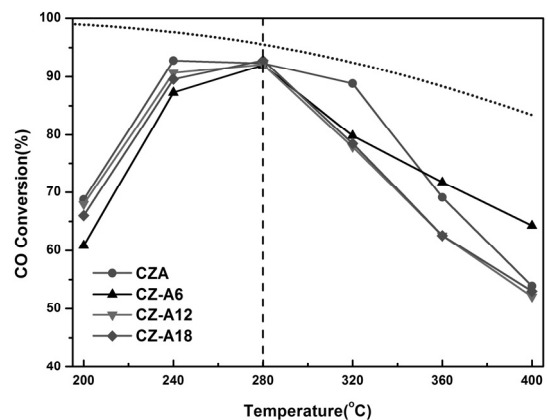


Fig. 5 Catalytic activities of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts

320°C부터 400°C까지의 온도영역에서 CZA는 급격한 활성저하를 나타냈다. 이는 반응온도의 상승으로 인한 기체의 유속이 빨라져 기공크기가 작은 촉매 내부로 반응물질의 전달이 제대로 이루어지지 않았기 때문으로 해석할 수 있다. 반면에 CZ-A6 촉매는 상대적으로 큰 기공크기를 갖기 때문에 활성의 저하가 낮은 것으로 판단하였다. 따라서 고온영역에서는 촉매의 기공 크기가 촉매의 활성 차이에 영향을 주는 것으로 확인하였다¹⁵⁾.

4. 결 론

본 연구에서는 WGS 반응을 위한 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 공침법으로 합성하는 과정에서 Al 전구체가 투입되는 시간을 변화시켜 촉매의 특성과 반응성 차이를 비교 및 해석하였다. Al 전구체를 투입하는 시간은 촉매의 결정상과 형태에는 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. Cu-Zn 침전물은 Al 전구체가 투입되기 전까지 성장하여 입자 크기가 커지고 Cu의 분산과 촉매의 표면적, 기공크기에 영향을 주는 것을 확인하였다. 또한 Cu-Zn 침전물과 Al 전구체가 함께 숙성되는 시간이 길어질수록 활성물질과 지지체의 결합강도가 강해져 촉매 환원성의 변화를 확인할 수 있었다. 이러한 촉매의 특성은 WGS 활성에 영향을 주며 280°C 이하에서는 Cu의 분산과 지지체와의 결합이 촉매 활성의 요인이며 280°C 이상에서는 촉매의 기공크기가 활성도의 차이에 영향을 주는 것으로 나타났다.

따라서 WGS 반응을 위한 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매에서 활성은 Cu 입자의 분산과 촉매의 기공크기, 지지체와의 결합세기의 다양한 요인에 의해 결정되는 것을 확인하였다.

후 기

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로

한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20123010040010).

References

1. Mikkelsen, M., Jørgensen, M., and Krebs, F. C., "The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide", *Energy & Environmental Science*, Vol. 3, 2010, pp. 43-81.
2. Smith, R. J., Loganathan, M., and Shantha, M. S., "A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 8, 2010, Review R4.
3. Stone, F. S., 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", *Topics in catalysis*, Vol. 22, No. 3-4, 2003, pp. 305-318.
4. Ginés, M. J. L., Amadeo, N., Laborde, M., and Apesteguia, C. R., "Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over Cu Zn Al mixed oxide catalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 131, No. 2, 1995, pp. 283-296.
5. Kowalik, P., Próchniak, W., "The effect of calcination temperature on properties and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts", *Annales UMCS, Chemistry*, Vol. 65, 2010, pp. 79-87.
6. Kowalik, P., Konkol, M., Antoniuk, K., Próchniak, W., and Wiercioch, P., "The effect of the precursor ageing on properties of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for low temperature water-gas shift (LT-WGS)", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 392, 2014, pp. 127-133.
7. 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", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 318, No. 1, 2010, pp. 15-20.
8. Park, N. K., and Lee, T. J., "Control of surface area

- and activity with changing precipitation rate in preparation of Cu-Zn based catalysts for dimethyl ether direct synthesis”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 28, No. 10, 2011, pp. 2076-2080.
9. Kühl, S., Tarasov, A., Zander, S., Kasatkin, I., and Behrens, M., “Cu-Based Catalyst Resulting from a Cu, Zn, Al Hydrotalcite-Like Compound: A Microstructural, Thermoanalytical, and In Situ XAS Study”, *Chemistry-A European Journal*, Vol. 20, No. 13, 2014, pp. 3782-3792.
 10. Kasatkin, I., Kurr, P., Kniep, B., Trunschke, A., and Schlögl, R., “Role of lattice strain and defects in copper particles on the activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis”, *Angewandte Chemie*, Vol. 119, No. 38, 2007, pp. 7465-7468.
 11. Atake, I., Nishida, K., Li, D., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T., and Takehira, K., “Catalytic behavior of ternary Cu/ZnO/Al₂O₃ systems prepared by homogeneous precipitation in water-gas shift reaction”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 275, No. 1, 2007, pp. 130-138.
 12. 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”, *Applied catalysis A: general*, Vol. 234, No. 1, 2002, pp. 111-125.
 13. 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”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 171, No. 1, 1998, pp. 31-43.
 14. Jeong, J. W., Ahn, C. I., Lee, D. H., Um, S. H., and Bae, J. W., “Effects of Cu-ZnO content on reaction rate for direct synthesis of DME from syngas with bifunctional Cu-ZnO/ γ -Al₂O₃ catalyst”, *Catalysis letters*, Vol. 143, No. 7, 2013, pp. 666-672.
 15. Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., and Nishida, H., “Effect of pore size on the liquid-phase pore diffusion of nickel nitrate”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 4, 2002, pp. 3800-3805.