

수성가스전이반응(Water Gas Shift Reaction)을 위한 Ce 첨가에 따른 Cu/Mn 촉매의 활성 연구

박지혜¹ · 임효빈² · 황라현¹ · 백정훈¹ · 구기영² · 이광복^{3†}

¹충남대학교 에너지과학기술대학원, ²한국에너지기술연구원, ³충남대학교 화학공학교육과

Effect of Ce Addition on Catalytic Activity of Cu/Mn Catalysts for Water Gas Shift Reaction

JI HYE PARK¹, HYO BEEN IM², RA HYUN HWANG¹, JEONG HUN BAEK¹, KEE YOUNG KOO², KWANG BOK YI^{3†}

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

²Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34101, Korea

³Department of Chemical Engineering Education, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

†Corresponding author :
cosy32@cnu.ac.kr

Received 18 January, 2017
Revised 23 February, 2017
Accepted 28 February, 2017

Abstract >> Cu/Mn/Ce catalysts for water gas shift (WGS) reaction were synthesized by urea-nitrate combustion method with the fixed molar ratio of Cu/Mn as 1:4 and 1:1 with the doping concentration of Ce from 0.3 to 0.8 mol%. The prepared catalysts were characterized with SEM, BET, XRD, XPS, H₂-TPR, CO₂ TPD, N₂O chemisorption analysis. The catalytic activity tests were carried out at a GHSV of 28,000 h⁻¹ and a temperature range of 200 to 400 °C. The Cu/Mn(CM) catalysts formed Cu-Mn mixed oxide of spinel structure (Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄) and manganese oxides (MnO_x). However, when a small amount of Ce was doped, the growth of Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ was inhibited and the degree of Cu dispersion were increased. Also, the doping of Ce on the CM catalyst reduced the reduction temperature and the base site to induce the active site of the catalyst to be exposed on the catalyst surface. From the XPS analysis, it was confirmed that maintaining the oxidation state of Cu appropriately was a main factor in the WGS reaction. Consequently, Ce as support and dopant in the water gas shift reaction catalysts exhibited the enhanced catalytic activities on CM catalysts. We found that proper amount of Ce by preparing catalysts with different Cu/Mn ratios.

Key words : Water gas shift(수성가스전이), Cu/Mn catalyst(구리/망간 촉매), Urea-nitrate combustion(urea-nitrate 연소), Catalytic activity(촉매활성)

1. 서론

신 재생에너지 중 하나인 수소에너지는 온실가스

를 배출하지 않는 청정에너지로써 현재까지 활발한 연구가 진행되고 있다^{1,2)}. 일반적으로 수소는 천연가스 개질반응으로 생성된 합성가스에서 수성가스전

이반응, 선택적 산화 반응 등의 연속적 공정을 통해 생산된다. 수성가스전이(WGS, Water Gas Shift) 반응은 식 (1)과 같이 합성가스 내의 일산화탄소와 수증기가 반응하여 수소와 이산화탄소를 생성하는 반응이다.



수성가스전이반응은 반응하는 온도 영역에 따라 300~400°C 영역에서 반응하는 고온전이반응(HTS, High Temperature Shift)과 200~250°C 영역의 저온전이반응(LTS, Low Temperature Shift)으로 구분된다. 고온전이반응은 공정 온도가 높아 반응이 빠르게 일어나지만 비교적 낮은 CO 전환율을 보이며, 저온전이반응은 반응이 느리게 일어나지만 높은 CO 전환율을 얻을 수 있다^{3,4)}. 저온전이반응에 사용되는 대표적인 비귀금속 촉매는 Cu 계열의 촉매로 Cu/ZnO/Al₂O₃가 대표적이다^{5,6)}. Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매는 1960년대 초부터 실제 WGS 공정에서 널리 사용되고 있으며 촉매의 특성 및 반응성 연구가 많은 연구진들에 의해 진행되고 있다^{6,7)}.

Cu 기반 촉매는 촉매의 활성 및 안정성, 황에 대한 피독, 열적 붕침현상에 취약한 단점이 있다. Cu 촉매의 활성을 높여주기 위하여 Cu 기반 촉매에 화학적 촉진제를 도입하는 연구가 지속되고 있으며, Tanaka 등⁸⁾의 연구에 의하면 Cu/Mn 촉매는 기존의 Cu 기반 촉매보다 높은 활성과 안정성을 나타낸다고 보고하였다.

지지체는 주로 비환원성 지지체(Al₂O₃, MgO, SiO₂)와 환원성 지지체(CeO₂, TiO₂, ZrO₂)로 구분되며 환원성 지지체를 사용한 촉매들이 더 높은 촉매특성을 갖는다고 보고된 바 있다⁹⁾. 특히 CeO₂는 우수한 산소저장능(OSC, Oxygen Storage Capacity)과 산화환원능 때문에 촉매 활성을 향상시킨다고 알려져 있으며 이를 지지체로 사용한 촉매연구가 꾸준히 보고되고 있다¹⁰⁻¹²⁾.

또한 CeO₂는 도핑물질로써 촉매의 활성을 증진시킨다는 보고가 있으며, Reddy 등¹³⁾은 Fe에 소량

의 Ce를 도핑하여 환원온도가 낮아짐을 확인하였고 Ce의 산화환원 반응과 Fe의 산화환원 반응의 상호작용에 의해 WGS 반응성이 증가하였다고 판단하였다. 그 밖에 Lu 등¹⁴⁾은 톨루엔 연소반응에서 Cu/Mn 스피넬 촉매에 Ce를 도핑하여 Ce의 농도 증가에 따라 높은 활성이 나타났다고 보고하였다. Ce의 첨가는 Ce 격자에서 표면으로 산소를 공급하여 산화를 촉진하고 Cu/Mn 촉매를 고분산화시켜 표면적을 넓혀 촉매반응에 기여하였다고 보고하였다¹⁴⁾.

이와 같이 Ce는 지지체뿐만 아니라 도핑물질로써 소량 첨가하여 촉매활성을 증진시키는 것으로 알려져 있지만, 저온 WGS 반응에서 상용촉매로 사용되는 Cu/ZnO/Al₂O₃보다 연구가 많이 부족한 상황이다.

본 연구에서는 urea-nitrate 연소방법을 사용하여 Cu/Mn에 소량의 Ce를 도핑하여 촉매를 제조하였으며, 서로 다른 비율의 Cu/Mn에서 Ce의 첨가에 따른 특성 변화 및 반응성을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매합성방법

Ce를 도핑한 Cu/Mn 촉매는 urea-nitrate 연소방법을 이용하여 제조되었다. Cu/Mn은 1:4, 1:1 mol%로 각각 고정하였으며, Ce의 비율을 달리하여 제조하였다. Cu(NO₃)₂·3H₂O (99%, JUNSEI), Mn(NO₃)₂·4H₂O (97%, Sigma Aldrich), Ce(NO₃)₃·6H₂O (98%, YAKURI PURE CHEMICALS) 수용액에 urea (99%, Sigma Aldrich)를 [urea]/[NO₃]=0.06 비율로 첨가하였다. 혼합된 용액을 250°C에서 젤 형태가 될 때까지 가열하였다. 제조된 젤을 도가니를 사용하여 500°C로 예열된 소성로에 넣어주었다. 소성로에 담겨진 젤은 거품을 형성하며 몇 분 동안 끓으며, 완전히 점화되어 탈수되고 많은 양의 가스가 생성된 후에 파우더를 얻었다. 얻어진 파우더는 카본 물질과 nitrate 잔여물을 제거하기 위하여 650°C 공기분위기에서 1 h 동안 소성되었다.

비교를 위하여 Cu/Mn을 1:4, 1:1 mol%로 각각 제조하였으며, 제조한 촉매는 Ce의 비율에 따라

CM14, CM14Ce06, CM14Ce08, CM11, CM11Ce03, CM11Ce05로 명명하였다.

2.2 특성분석

촉매의 특성분석을 위해 SEM, BET, XRD, XPS, H₂-TPR, CO₂ TPD, N₂O 화학흡착 분석을 수행하였다.

촉매표면의 구조적 특성은 주사전자현미경(FE-SEM, S-4800, HITACHI)을 이용하여 분석하였다. BET 표면적 분석은 Micromeritics ASAP 2010 장

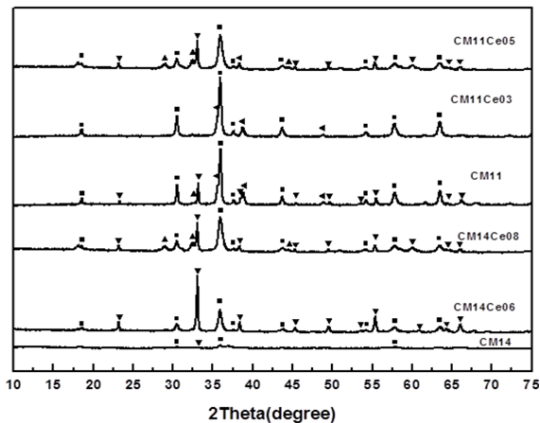


Fig. 2. XRD patterns of Ce doped CM catalysts; (■) Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄, (▲) Mn₃O₄, (▼) Mn₂O₃, (◄) CuO

비를 사용하여 200°C에서 4 h 전처리 후, -196°C에서 질소흡착정도를 측정하였다. 제조된 촉매의 결정구조 분석은 X-선 회절 분석 장치(XRD, D8 ADVANCE, 40kV, 100mA)를 이용하여 수행되었으며, X-선 분광 분석(XPS)은 Al-K α 선의 단일광이 탑재된 MultiLab 2000(Thermo) 장비를 사용하였다. H₂-TPR, CO₂ TPD, N₂O 화학흡착 분석은 BEL CAT B (BEL Japan Inc.) 장비를 이용하였으며, H₂-TPR 분석은 10 vol% H₂/Ar 분위기에서 상온에서 500°C까지 5°C/min으로 승온하면서 촉매가 환원되는 정도를 측정하였다. CO₂ TPD 분석은 촉매 표면에 CO₂를 흡착시키기 이전에 300°C에서 10 vol%의 H₂/Ar로 환원을 진행하였으며, 환원이 종료된 촉매는 He 분위기에서 상온으로 온도를 낮추어 CO₂를 1 h 동안 흘려주었다. Cu/Mn 촉매에 흡착된 CO₂를 상온에서 500°C까지 10°C/min으로 승온시키며 탈착을 확인하였다. N₂O

화학흡착 분석은 CO₂ TPD와 같은 방법으로 전처리 후 10 vol% N₂O/He 분위기에서 60°C로 유지된 상태에서 측정하였다.

2.3 반응실험

WGS 반응성 실험은 고정층 반응기를 사용하였으며, 200~400°C의 온도범위에서 수행하였다. 입자는 150~300 μ m의 크기로 체를 사용하여 분리한 촉매를 내경 1/8인치 석영관에 quartz wool로 지지하여 1.5 cm로 장입하였다. 반응기체는 반응기의 상부에서 주입되어 하부로 배출되어 분석 장비로 주입되었다. 반응실험 전 촉매의 환원과정은 5 vol%의 H₂/He 분위기에서 상온에서 300°C까지 2°C/min으로 승온시킨 후 1 h 동안 온도를 유지하여 환원시켰다. 환원 종료 후, 반응기의 온도를 반응온도까지 낮추어 혼합가스(9.11 vol% CO, 10.10 vol% CO₂, 59.81 vol% H₂, 1.06 vol% CH₄, balanced N₂)를 주입하고 증류수는 micro pump (MINI-CHEM I PUMP NS, TOKYO·JAPAN)를 이용하여 150°C로 예열된 스테인레스관을 통과하여 수증기 형태로 반응기에 공급되었다. 가스 유량은 40 sccm으로 고정하였으

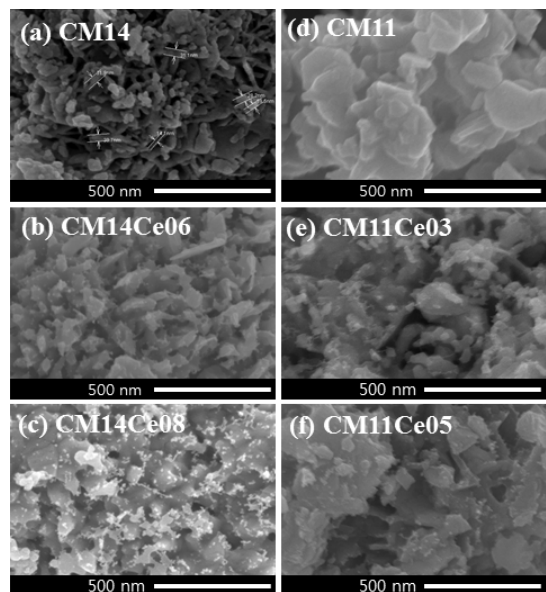


Fig. 1. FE-SEM images of CM catalysts

Table 1. Properties of CM catalysts

Sample	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)	Crystallite size (nm)	Interplanar space (nm)
CM14	16	0.08	18	20.1	0.2496
CM14Ce06	6	0.02	16	16.6	0.2496
CM14Ce08	6	0.02	11	13.2	0.2493
CM11	5	0.02	13	43.6	0.2493
CM11Ce03	3	0.01	16	23.8	0.2495
CM11Ce05	3	0.008	13	13.5	0.2493

며, steam/carbon 비는 2로 고정하였으며 이는 공간 속도 GHSV 28,000 h⁻¹에 해당한다. 반응기 후단의 가스조성은 기체크로마토그래피 (Gas Chromatography, u3000, Agilent)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 특성 분석

Fig. 1에는 제조된 CM 촉매들의 SEM 이미지를 나타내었다. CM14 촉매(a)의 표면은 입자와 나노로드 형태가 혼합되어 있으며, 나노로드의 직경은 약 14~25 nm로 나타났다. Ce의 양이 점점 증가한 CM14Ce06(b)과 CM14Ce08(c)는 나노로드에서 완전히 판형 형태로 바뀐 것을 확인하였다. 반면, Cu의 농도를 높인 CM11 촉매(d)는 판형 형태의 입자들이 뭉쳐져 하나의 덩어리 형태를 만들었으며, Ce이 0.3 mol% 이상으로 높아지면서 촉매 모양이 일관성 없이 응집되는 것을 확인하였다.

Table 1에는 BET 분석을 이용하여 CM 촉매들의 비표면적, 기공크기 및 기공부피를 나타내었다. CM14 촉매와 CM11 촉매의 비표면적 값이 각각 16, 5 m²/g를 나타내었으며, 이는 Cu 계열 상용촉매인 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매와 비교하였을 때 매우 낮은 비표면적을 가진다¹⁵⁾. Papavasiliou¹⁶⁾의 주장에 따르면, urea-nitrate 연소법으로 Cu/Mn 촉매를 Cu : Mn = 3 : 7의 조성비로 urea/NO₃⁻의 몰 비율을 달리해서 제조하였을 경우 urea/NO₃⁻의 몰 비가 0.75일 때 높은 BET 비표면적 값을 가졌으며 urea 농도를 줄일수록 비표면적이 낮아짐을 제시하였다. CM11 촉매의 비표면적은 CM14

촉매에 비해 절반 이하로 줄어들었으며 SEM 이미지로부터 Cu의 응집현상으로 촉매가 뭉쳐졌음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에는 CM 촉매들의 XRD 패턴을 나타내었다. 모든 촉매들은 스피넬 결정상인 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ (JCPDS 35-1172) 결정상을 공통적으로 지니고 있으며, Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄의 피크에 해당하는 (220), (311), (222), (400), (422), (333), (440), (533) 피크들을 나타내었다. Ce이 도핑된 CM14Ce06, CM14Ce08, CM11Ce03, CM11Ce05 촉매들의 XRD 패턴에는 CeO₂ 단일상이 드러나지 않았기 때문에 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ (311) 결정상에서 결정내 결정면 간 거리를 계산하여 Ce이 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 격자에 삽입되었다고 판단하였다^{8,17)}. Table 1에 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ (311) 결정상에서의 결정내 결정면 간 거리와 결정크기를 나타내었다. Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ (311) 결정상의 표준상은 2θ~35.965°에서 0.2491 nm이고, CM11 촉매의 결정내 결정면 간 거리는 0.2493 nm으로 표준상보다 증가되었음을 나타냈다. CM11Ce05 촉매의 결정내 결정면 간 거리는 0.2493 nm으로 CM11 촉매와 차이가 없었지만 CM11Ce03 촉매는 0.2495 nm로 CM11 촉매보다 증가되었다. CM11 촉매는 CM11Ce03 촉매보다 0.0002 nm 증가되어 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 격자에 Ce가 삽입되었음을 확연히 드러내고 있다^{8,17)}.

또한, 각 촉매들이 지닌 결정상을 알아보기 위해 XRD 회절패턴을 분석해보면 CM14 촉매는 Mn₂O₃ (JCPDS 41-1442), Mn₃O₄ (JCPDS 24-0734)가 우세하게 성장되었고, 소수의 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 상이 형성됨을 보였다. Manganese oxide 결정상들 중에 Mn₃O₄ 결정상이 CM14Ce06 촉매에서 사라졌으며 CM14Ce08 촉매에서 다시 드러났다. 또한 CM11 촉매에서 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 결정상이 우세하였고, 약간의 CuO 결정상, Mn₂O₃ 결정상, Mn₃O₄ 결정상 패턴을 나타냈다. CM11Ce03 촉매는 manganese oxide 결정상들이 사라지고, CM11Ce05 촉매에서 Mn₂O₃ 결정상과 Mn₃O₄ 결정상이 드러났다.

Du 등¹⁸⁾의 주장에 의하면, Cu/Mn 스피넬촉매에 Ce, Zn을 첨가하면 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 성장을 방해하여 MnO_x가 Mn₂O₃, Mn₃O₄로 상분리된다고 보고하였

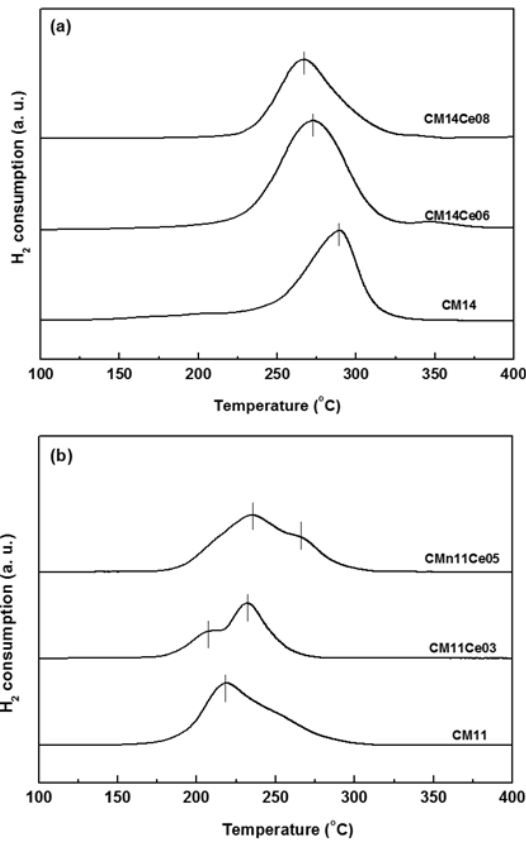


Fig. 3. H₂-TPR profiles of CM catalysts

다. Du 등¹⁸⁾의 주장과 마찬가지로 Ce가 일정농도 이상 첨가되면 manganese oxide 결정상들이 상분리되는 것으로 판단되며 CM14 촉매와 CM11 촉매에 각각 Ce 0.6, 0.3 mol% 도입 하였을 때 Cu/Mn 스핀넬 결정상에서 MnO_x로 상분리가 일어나기 위한 문턱농도(threshold concentration)로 판단된다. 또한, Table 1에서 제시하였듯이 Ce의 도핑농도가 증가함에 따라 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄의 성장의 방해로, 결정크기가 줄어드는 것을 확인 할 수 있다¹⁸⁾.

Fig. 3에는 CM 촉매의 H₂-TPR 패턴을 나타내었다. CuO의 환원은 Cu²⁺ → Cu⁺ → Cu⁰의 단계로 진행된다고 알려져 있으며 첫 번째 피크는 Cu²⁺에서 Cu⁺로의 환원 피크이며 촉매 표면에서 일어난다⁶⁾. 두 번째 피크는 Cu²⁺ 또는 Cu⁺가 Cu⁰로 환원되는 것을 의미한다⁶⁾. Fig. 3(a)에는 CM14 촉매들의 H₂-TPR 패

Table 2. O 1s XPS data of CM catalysts

Sample	O _{surf} (eV)	ΔE (eV)
CM14	529.81	11.2
CM14Ce06	529.86	11.2
CM11	529.73	11.2
CM11Ce03	529.77	11.2
CM11Ce05	529.76	11.2

턴을 나타내었으며, CM14 촉매에 Ce를 0.6, 0.8 mol% 첨가함에 따라 290°C에서 272°C, 266°C로 환원온도가 낮아짐을 확인하였다. Fig. 3(b)에는 CM11 촉매에 Ce를 0.3, 0.5 mol% 첨가한 촉매의 H₂-TPR 패턴을 보여주고 있다. CM11 촉매의 환원온도는 218°C로 단일한 피크로 확인되었고, CM11Ce03 촉매는 207, 231°C로 이중피크로 확인되었으며, CM11Ce05 촉매는 235, 266°C로의 이중피크로 드러났다. Cu/Mn 스핀넬 촉매에 Ce의 첨가는 결정성을 감소하여 산소이동도와 산소빈자리를 증가시켜 환원온도를 낮춘다는 보고가 있다¹⁷⁾. 이와 같은 문헌을 바탕으로 XRD 분석으로부터 촉매들의 Cu/Mn 결정크기를 Table 1에 제시하였고, 산소빈자리의 존재여부를 알아보기 위해 O 1s XPS 스펙트럼 분석을 이용하여 Table 2에 정리하였다.

Table 2에는 O 1s 스펙트럼에서 O_{surf}의 결합에너지를 제시하였으며, O_{surf}는 529~530 eV 구간에 존재하며, 촉매표면 위에 산소이동과 결합상태를 나타낸다¹⁹⁾. 따라서 CM14, CM11 촉매에 Ce이 첨가되면 O_{surf} 피크가 높은 결합에너지를 나타내는 것으로 보이며, 촉매표면에 산소가 증가됨을 알 수 있다. 이와 같이 XRD, XPS 분석을 통해 Ce의 첨가는 Cu/Mn 촉매의 환원온도를 낮추는 원인임을 나타내고 있다.

Tanaka 등⁸⁾의 주장에 의하면 Cu/Mn 촉매가 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 결정상과 Mn₃O₄ 결정상으로 상분리 되었기 때문에 Cu를 고분산 시켜 가장 높은 활성을 나타냈었다고 보고하였다⁸⁾. Tanaka 등의 의견⁸⁾과 특성분석 결과들에 견주어보면 CM11Ce05 촉매와 CM14Ce08 촉매의 환원온도가 CM11, CM14 촉매들 중에 가장 낮고, Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 결정상과 Mn₃O₄ 결정상으로 상

Table 3. Results of N₂O chemisorption analysis of CM catalysts

Sample	Metal dispersion (%)	Metal surface area (m ² /g)	Metal particle size (nm)
CM11	2.9	19.2	34.9
CM11Ce03	4.5	29.3	22.9
CM11Ce05	4.8	31.2	21.4

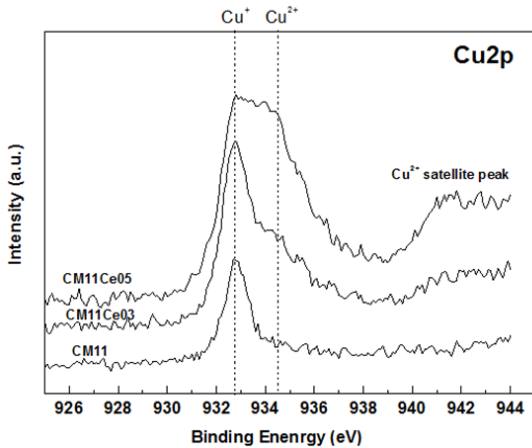


Fig. 4. XPS patterns of CM11, CM11Ce03 and CM11Ce05

분리가 되었기 때문에 활성이 높게 나타날 것으로 예상되었다.

Table 3에는 CM11 촉매의 N₂O 화학흡착분석을 이용하여 Ce의 도핑농도가 증가할수록 촉매의 표면 위의 Cu 입자의 분산도, 표면적 및 크기를 보여 주고 있다. TPR과 XRD 분석결과에서 예상하였듯이 Ce 도핑농도가 증가 할수록 Cu의 입자크기는 감소 하였으며 분산도는 증가 하였다. Ce은 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄의 성장을 억제하여 Mn₃O₄로 상분리 되었으며 Cu 입자는 MnO_x에 의해 분산 된 것으로 판단된다. 이러한 근거로 TPR 분석으로부터 환원온도가 Ce 도핑농도에 따라 낮아진다는 것을 확연히 드러냈다.

Fig. 4에는 Ce이 도핑된 CM11 촉매들의 XPS Cu 2p 패턴을 보여주고 있다. CM11과 CM11Ce03, CM11Ce05는 Cu 2p_{3/2}에서 기존의 Cu⁺(932.8 eV)보다 0.1 eV 낮게 932.7 eV의 주요 피크를 나타냈고, Ce의 도핑농도가 증가 할수록 기존의 Cu²⁺(933.6 eV)보다 0.7 eV 높게 934.3 eV의 피크가 성장됨을

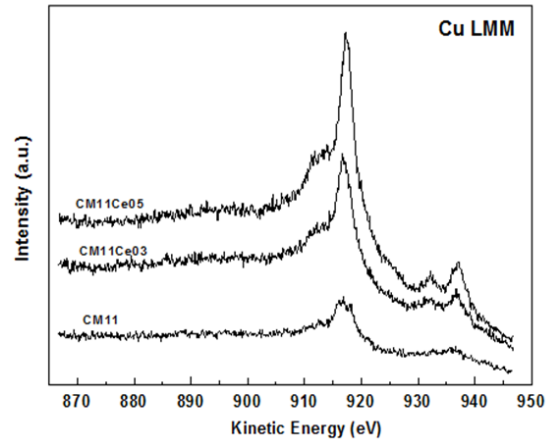


Fig. 5. Cu LMM Auger electron spectra of CM11, CM11Ce03 and CM11Ce05

나타내고 있다. Fig. 5의 Cu LMM 패턴으로부터 모든 시료들은 Cu⁺(916.8 eV)피크를 나타내고 Ce의 도핑농도를 증가시킬수록 Cu²⁺(917.7 eV)피크가 성장되었음을 보여주고 있다. Ce의 도핑농도를 높일수록 Cu 2p 패턴에서 Cu²⁺는 940-945 eV 영역의 위성피크들이 성장됨을 확인할 수 있는데, 이는 CM11 촉매에 Ce이 도핑 되면서 Cu⁺가 Cu²⁺의 산화상태로 전환되었음을 보여주고 있다²⁰⁾.

3.2 수성가스전이 반응 결과

WGS 반응을 위해 제조된 CM 촉매들을 200~400°C 온도영역에서 반응테스트를 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)에는 CM14 촉매들을 나타내었으며, CM14 촉매는 200°C에서 CO 전환율 20%에 미치고 280°C에서는 80%로 테스트 온도영역 중에서 가장 높은 전환율을 나타냈다. 하지만, CM14Ce06 촉매는 280°C에서 전환율 91.5%를 나타내었고, Ce 첨가량이 높은 CM14Ce08은 활성이 저하되는 것을 확인할 수 있다. 추가적으로 Cu와 Mn의 몰 비를 동일하게 한 CM11 촉매들의 WGS 반응테스트 결과를 Fig. 6(b)에 나타내었다. CM11Ce03 촉매는 240~280°C 영역에서 CO 전환율이 94.2%로 평형에 다다른 것으로 나타났다.

제조된 촉매들 중에 CM11Ce05와 CM14Ce08 촉

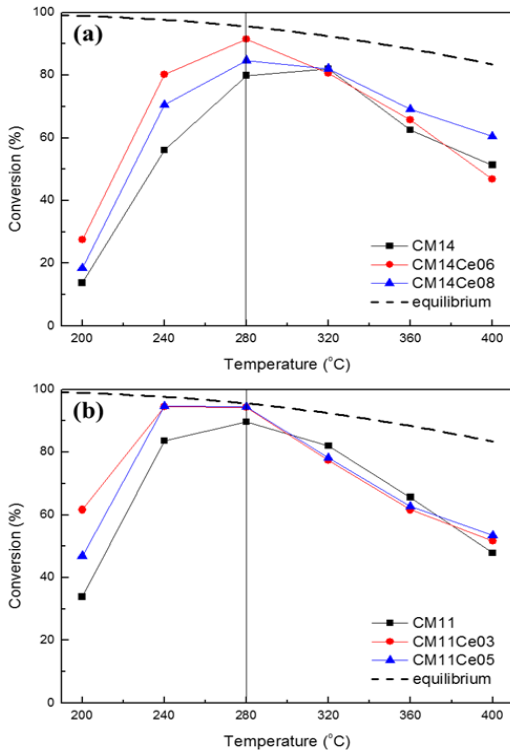


Fig. 6. CO conversion of CM catalysts

매의 활성이 높을 것으로 예상되었지만, CM11Ce03와 CM14Ce06 촉매가 높은 활성을 보여 Cu와 Mn 비율에 따라 활성을 증진시켜주는 최적의 Ce의 비율을 알아낼 수 있었다.

WGS 반응은 $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^0$ 의 산화환원반응에 의해 수행되며, Cu^+ 를 다량으로 보유하는 것이 WGS 반응에 주요한 요인이다. 하지만, Cu는 다른 활성물질보다 뭉침 현상이 잘 일어나는 물질이기 때문에 Cu의 고분산 유지가 WGS 활성의 효과를 높인다. Cu-Ce 촉매에서 Cu^{2+} 가 WGS 반응에는 참여하지 않지만, CuO 간의 결합을 약하게 하여 지지체에 분산화를 유도하여 활성을 증진시켰다는 보고가 있다⁴⁾. 이와 같은 근거로 환원성 및 결정크기 등이 촉매에 있어 중요한 요소이나, Cu/Mn 촉매에서 Ce의 첨가에 따라 Cu의 산화상태가 변화되며 적절하게 Cu의 산화상태를 보유하는 것이 WGS 반응에서 활성에 중요한 요인이라고 판단하였다. 또한 Cu-Mn의 비율을 달리하여 제조된 촉매에서 적절한 Ce의 첨가량

을 결정지을 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 Cu/Mn 촉매에 미량의 Ce이 WGS 반응성에 미치는 영향을 분석하였으며 Cu/Mn 몰 비율에 따라 높은 활성을 나타내는 Ce의 도핑농도를 찾아냈다. CM11Ce03 촉매가 CO 전환율 94.2%로 평형에 가까운 활성을 보였고, CM14 촉매들 중 CM14Ce06 촉매가 91.5%의 CO 전환율을 나타냈다. Ce는 산화환원반응에 의해 산소빈자리를 수반하여 환원온도를 낮추었고, $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 결정성장을 방해하여 MnO_x , Mn_3O_4 로 상분리를 일으켜 Cu를 분산시켰다.

WGS 반응에서 Cu/Mn 촉매는 적절한 Ce 도핑에 의해 CO 흡착을 유도하는 Cu^+ 와 Cu^0 간의 분산화 상태를 유지하는 Cu^{2+} 를 균형적으로 보유한 촉매가 활성이 높게 나타나는 것으로 판단하였다.

결론적으로 Cu/Mn의 비율을 달리하여 제조한 촉매에서 적절한 Ce의 첨가량을 결정지을 수 있었다.

후 기

이 연구는 2014년 충남대학교의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. M. Mikkelsen, M. Jørgensen and F. C. Krebs, "The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide", *Energy Environ. Sci.*, Vol. 3, No. 1, 2010, pp. 43-81.
2. H. B. Im, S. J. Kwon, C. K. Byun, H. S. Ahn, K. Y. Koo, W. L. Yoon and K. B. Yi, "Effect of Support Geometry on Catalytic Activity of Pt/CeO₂ Nanorods in Water Gas Shift Reaction", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 25, No. 6, 2014, pp. 577-585.
3. C. Rhodes, G. J. Hutchings and A. M. Ward, "Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary", *Catalysis Today*, Vol. 23, No. 1, 1995, pp. 43-58.
4. C. K. Byun, H. B. Im, J. H. Park, J. H. Baek, J. M. Jeong, W. L. Yoon and K. B. Yi, "Enhanced Catalytic Activity of Cu/Zn Catalyst by Ce Addition for Low Temperature Water Gas

- Shift Reaction”, *Clean Technology*, Vol. 21, No. 3, 2015, pp. 200-206.
5. R. J. Smith, M. Loganathan and M. S. Shantha, “A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 8, 2010, Review R4.
 6. J. H. Baek, J. M. Jeong, J. H. Park, K. B. Yi and Y. W. Rhee, “Effect of Al Precursor Addition Time on Catalytic Characteristic of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Water Gas Shift Reaction”, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 26, No. 5, 2015, pp. 423-430.
 7. F. S. Stone and D. Waller, “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, pp. 305-318.
 8. Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Sasaki, and K. Eguchi, “Water gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide”, *Journal of Catalysis*, Vol. 215 No. 2, 2003, pp. 271-278.
 9. H. S. Roh, D. W. Jeong, K. S. Kim, I. H. Eum, K. Y. Koo and W. L. Yoon, “Single stage water-gas shift reaction over supported Pt catalysts”, *Catalysis letters*, Vol. 141, No. 1, 2011, pp. 95-99.
 10. L. Z. Liganiso, V. R. R. Pendyala, G. Jacobs, B. H. Davis, D. C. Cronauer, A. J. Kropf and C. L. Marshall, “Low-Temperature Water-Gas Shift: Doping Ceria Improves Reducibility and Mobility of O-Bound Species and Catalyst Activity”, *Catalysis letters*, Vol. 141, No. 12, 2011, pp. 1723-1731.
 11. J. B. Park, J. Graciani, J. Evans, D. Stacchiola, S. D. Senanayake, L. Barrio and J. A. Rodriguez, “Gold, Copper, and Platinum Nanoparticles Dispersed on CeO_x/TiO₂ (110) Surfaces: High Water-Gas Shift Activity and the Nature of the Mixed-Metal Oxide at the Nanometer Level”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 1, 2009, pp. 356-363.
 12. A. Wootsch, C. Descorme and D. Duprez, “Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria-zirconia and alumina-supported Pt catalysts”, *Journal of Catalysis*, Vol. 225, No. 2, 2004, pp. 259-266.
 13. G. K. Reddy, K. Gunasekara, P. Boolchand and P. G. Smirniotis, “Cr- and Ce-Doped Ferrite Catalysts for the High Temperature Water-Gas Shift Reaction: TPR and Mossbauer Spectroscopic Study”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 4, 2010, pp. 920-930.
 14. H. Lu, X. Kong, H. Huang, Y. Zhou and Y. Chen, “Cu-Mn-Ce ternary mixed-oxide catalysts for catalytic combustion of toluene”, *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 32, 2015, pp. 102-107.
 15. J. E. Park, J. H. Park, S. D. Yim, C. S. Kim and E. D. Park, “A Comparative Study of Commercial Catalysts for Methanol Steam Reforming”, *Korean Chemical Engineering Research*, Vol. 49, No. 1, 2011, pp. 21-27.
 16. J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos and T. Ioannides, “Steam reforming of methanol over copper-manganese spinel oxide catalysts”, *Catalysis Communications*, Vol. 6, No. 7, 2005, pp. 497-501.
 17. Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi and K. Eguchi, “Influence of preparation method and additive for Cu-Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 279, No. 1, 2005, pp. 59-66.
 18. X. Du, Z. Yuan, L. Cao, C. Zhang and S. Wang, “Water gas shift reaction over Cu-Mn mixed oxides catalysts: effects of the third metal”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 89, No. 2, 2008, pp. 131-138.
 19. J. Chen, W. Shi and J. Li, “Catalytic combustion of methane over cerium-doped cobalt chromite catalysts”, *Catalysis Today*, Vol. 175, No. 1, 2011, pp. 216-222.
 20. J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos and T. Ioannides, “Combined steam reforming of methanol over Cu-Mn spinel oxide catalysts”, *Journal of Catalysis*, Vol. 251, No. 1, 2007, pp. 7-20.