

## 컴팩트 개질기용 수성가스전이 반응에서 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매에 Cu 담지량이 미치는 영향

김학민<sup>1</sup> · 전경원<sup>1</sup> · 나현석<sup>1</sup> · 장원준<sup>1</sup> · 정대운<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 환경공학과, <sup>2</sup>창원대학교 토목환경화학융합공학부

## The Effect of Cu Loading on the Performance of Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> Catalysts for Single Stage Water Gas Shift Reaction

HAK-MIN KIM<sup>1</sup>, KYUNG-WON JEON<sup>1</sup>, HYUN-SUK NA<sup>1</sup>, WON-JUN JANG<sup>1</sup>, DAE-WOON JEONG<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil, Wonju 26493, Korea

<sup>2</sup>School of Civil, Environmental and Chemical Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

†Corresponding author :  
dwjeong@changwon.ac.kr

Received 25 July, 2017  
Revised 16 August, 2017  
Accepted 30 August, 2017

**Abstract >>** Single stage water-gas shift reaction has been carried out at a gas hourly space velocity of 150,494 h<sup>-1</sup> over Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts prepared by a co-precipitation method. Cu loading was optimized to obtain highly active co-precipitated Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts for single stage water-gas shift reaction. 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> exhibited the excellent catalytic performance as well as 100% CO<sub>2</sub> selectivity (CO conversion = 27% at 240°C for 50 h). The high activity and stability of 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> are correlated to low activation energy and large amount of surface Cu atoms.

**Key words :** Compact reformer(컴팩트 개질기), Water gas shift reaction(수성가스전이 반응), Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>(Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>), Cu loading(구리담지량)

### 1. 서론

지금 화석연료를 대체할 수 있는 친환경적인 수소를 사용한 연료 전지가 개발되면서 순수한 수소 생산기술에 대한 관심이 높아졌다<sup>1,2)</sup>. 수소 생산기술에는 탄화수소를 이용하는 기술, 고온 수증기 전기분해 기술, 알칼리 전기분해 기술, 고분자 전해질 전기분해 기술 등이 있으며, 그중에서 탄화수소로부터 수소를 생산하는 기술이 경제적인 것

으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 탄화수소로부터 연료 전지에 사용되는 수소를 생산할 경우, 합성가스(H<sub>2</sub>+CO) 내 존재하는 CO가 연료 전지에 악영향을 미치므로 CO를 반드시 제거해야한다<sup>4)</sup>. 따라서, 합성가스의 CO를 제거하고 추가적인 수소를 생산하는 수성가스전이 반응(water gas shift [WGS], H<sub>2</sub>O+CO → H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)이 필수적이다.

일반적으로, 수성가스전이 반응은 열역학적 한계를 극복하기 위해서 고온전이 반응(high temper-

ature shift, HTS)과 저온전이 반응(low temperature shift, LTS)의 두 단계 공정으로 진행되며, 각각 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CrO<sub>3</sub>, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 상용 촉매로 사용되고 있다<sup>5,6)</sup>. 최근, 가정용 연료전지에 대한 관심이 높아지면서 가정용 연료 전지에 적합한 소규모 콤팩트 개질기의 중요성이 커지고 있다. 하지만, 현재 사용되고 있는 상용 WGS 촉매는 최적 공간속도가 낮고 반응 온도 영역이 제한적이며, 공정 조건의 변화에 민감해서 촉매가 쉽게 변성되는 문제점 때문에 콤팩트 개질기용 WGS 반응에 적용하기 어렵다<sup>7)</sup>. 따라서, 콤팩트 개질기에 적합한 촉매 성능 개선이 요구되고 있다.

이러한 문제를 극복하기 위해서 귀금속 물질(Pt, Pd, Au)을 CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 다양한 특성의 담체에 담지한 촉매들이 연구되었다<sup>8-10)</sup>. 그러나 상용화에 있어서 귀금속 촉매의 높은 가격으로 인해 비용 효율적인 측면에서 활성물질을 비귀금속으로 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>11)</sup>. 최근, WGS 반응에 높은 활성 및 선택도를 가지는 Cu가 활성물질로 주목받고 있으나, 소결 현상에 취약하므로 안정성이 낮다는 문제가 있다<sup>12)</sup>. 따라서, Cu 기반의 촉매의 안정성을 향상시키기 위해 CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 담체에 Cu를 담지하는 연구가 진행되었다<sup>12-15)</sup>. 본 연구팀은 다양한 담체(Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 Cu를 담지하여 콤팩트 개질기용 WGS 반응에 적용하였고, 제조된 촉매 중에서 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매가 가장 높은 활성을 나타내었다<sup>16,17)</sup>. 이것은 Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>의 높은 열적 안정성과 뛰어난 산소저장능에 기인하였다.

공침법으로 제조한 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매는 콤팩트 개질기용 WGS 반응에 높은 활성을 나타냈으나, Cu의 소결 현상에 따른 촉매의 특성 및 WGS 성능에 대한 연구가 완전히 이루어지지 않았다. Ko 연구팀의 보고에 따르면 Cu 담지량은 Cu의 분산도에 영향을 미치며, 환원 특성을 변화시켜 WGS 활성과 밀접한 상관관계가 있다<sup>18)</sup>. 또한, Jiang 등은 소결 현상으로 인한 Cu촉매의 비활성

화를 억제하기 위해 Cu 담지량을 최적화하였다<sup>19)</sup>. 또한, Jeong 등의 연구결과 Cu 담지량은 금속-담체 간의 상호작용을 변화시켜 WGS 촉매의 안정성에 영향을 준다<sup>12)</sup>.

본 연구에서는 다양한 Cu 담지량(20-90 wt.%)의 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매를 공침법으로 제조하고, 가혹한 조건의 콤팩트 개질기용 WGS반응 조건(GHSV = 150,494 h<sup>-1</sup>)에 적용하여 성능을 비교 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1 Preparation

다양한 Cu 담지량(Cu 담지량=20, 40, 60, 80, 90 wt.%)으로 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매를 공침법을 이용하여 제조하였다. 화학 양론적으로 정량된 Copper nitrate (99%, Aldrich), Cerium nitrate (99%, Aldrich), Zirconyl nitrate solution (20 wt.% ZrO<sub>2</sub> basis, MEL Chemicals) 전구체를 증류수에 녹인 후 80°C까지 가열하고 항온상태에서 침전제인 15% KOH를 넣어 pH값을 10.5로 조절하였다. 제조된 용액은 72시간 숙성시킨 후 남아있는 K<sup>+</sup>이온을 제거하기 위해 수차례 증류수로 세척하였다. 준비된 침전물은 110°C에서 건조한 후 400°C에서 6시간 동안 소성하여 준비하였다.

### 2.2 Characterization

본 촉매의 특성분석은 BET, XRD, TPR, N<sub>2</sub>O-chemisorption을 수행하였다. BET 표면적은 ASAP 2010 (Micromeritics)으로 -196°C에서 질소 흡착정도를 측정하여 분석하였다. 담체의 결정크기와 촉매의 결정 구조를 파악하기 위해 X-ray diffraction (XRD) 분석을 수행하였다. XRD 분석은 Rigaku D/MAX-IIIC diffractometer 장치를 사용하여 Ni filtered Cu-K radiation를 40 kV, 50 mA로 조사하여 수행하였다. 담체의 결정크기는 Debye-Scherrer's

equation을 이용해 계산하였다. 촉매의 환원 특성을 비교하기 위하여 temperature programmed reduction (TPR) 분석을 수행하였다. TPR 분석은 Autochem 2910 (Micromeritics) 장치를 사용하여 10% H<sub>2</sub>/Ar분위기에서 승온율 10°C/min으로 상온에서 400°C까지 측정하였다. Cu 분산도를 측정하고 metallic Cu의 결정크기를 확인하기 위해 N<sub>2</sub>O-chemisorption분석을 수행하였다. Autochem 2920 (Micromeritics) 장치를 사용하여 촉매를 400°C에서 1시간 동안 5% H<sub>2</sub>/Ar 분위기로 환원시킨 후 60°C까지 냉각하여 Cu분산도를 측정하였다.

### 2.3 Reaction experiment

촉매 반응실험은 온도범위 200-320°C에서 고정층 반응기를 이용하여 수행하였다. 촉매는 23 mg 주입하였고 열전대를 촉매층에 설치하여 실제 반응 온도를 측정할 수 있도록 하였다. 촉매 반응을 진행하기 전에 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분위기에서 승온율 3.3 °C/min으로 400°C까지 온도를 올려주어 1시간 동안 환원 과정을 거쳤다. 환원이 끝난 뒤, 200°C까지 온도를 낮추고 반응가스(H<sub>2</sub>: 59.5%, N<sub>2</sub>: 20.3%, CH<sub>4</sub>: 1.0%, CO: 9.1%, CO<sub>2</sub>: 10.0%)를 흘려주면서 WGS 반응을 수행하였다. 반응가스의 H<sub>2</sub>O/(CH<sub>4</sub>+CO+CO<sub>2</sub>) 비는 2.0으로 고정하였다. 기체공간속도(gas hourly space velocity, GHSV)는 150,494 h<sup>-1</sup>에서 수행하였다. 반응 후 가스는 냉각장치를 이용하여 수분을 제거하였다. 최종적으로 수분이 제거된 반응 후 가스는 On-line micro-gas chromatograph (Agilent 3000)를 이용하여 분석하였다. 촉매 안정도 테스트는 반응온도 240°C에서 50시간 동안 수행하였다. 전환빈도(TOF)를 구하는 실험은 열 및 물질 전달의 영향을 최소화하기 위하여 CO전환율이 20% 이하인 값들을 이용하여 계산하였다. 전환빈도를 구하는 식은 다음과 같다.

$$TOF = \frac{(CO_{in} - CO_{out})AB_M F}{DWX_M} \quad (1)$$

위 식에서 CO<sub>in</sub>과 CO<sub>out</sub>는 각각 주입가스와 배출가스에서 CO의 농도이며, AB<sub>M</sub>는 활성 물질의 원자량(g/mol), F는 전체 유량(mol·s<sup>-1</sup>), D는 활성 물질의 분산도, W는 촉매량(g), X<sub>M</sub>은 활성물질의 함량(g<sub>metal</sub>/g<sub>cat</sub>)이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Characterization

Table 1에는 제조된 촉매의 특성분석 결과를 나타내었다. Cu 담지량이 20 wt.%에서 90 wt.%까지 증가함에 따라 BET표면적은 155.7 m<sup>2</sup>/g부터 66.6 m<sup>2</sup>/g까지 감소하였다. 이것은 Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 격자에 Cu가 들어감에 따라 촉매의 BET 표면적이 감소한다는 것을 의미한다. 제조된 모든 촉매는 5 nm 이하의 담체 결정크기를 갖는 것을 확인하였다. Cu결정 크기는 Cu 담지량이 증가함에 따라 12.9 nm에서 28.1 nm로 증가하였다. 그 결과, Cu분산도가 7.8%에서 3.6%까지 감소하였다. 특성분석 결과, 20 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매가 제조된 촉매 중 가장 작은 Cu 결정 크기와 가장 높은 BET 표면적 값을 나타내었다.

Fig. 1에는 다양한 담지량 (20-90 wt.%)으로 제조된 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 XRD 패턴을 나타내었다. 제조된 모든 촉매에서 CuO와 CeO<sub>2</sub>의 결정 피

**Table 1.** Characteristics of Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>

Cu content (wt.%)	Catalyst S. A. (m <sup>2</sup> /g) <sup>*</sup>	Support crystallite size (nm) <sup>†</sup>	Cu dispersion (%) <sup>‡</sup>	Cu crystallite size (nm) <sup>‡</sup>
20.0	155.7	4.0	7.8	12.9
40.0	136.5	3.0	7.3	13.8
60.0	114.6	2.8	6.9	14.6
80.0	86.2	3.6	5.6	18.0
90.0	66.6	N.A. <sup>§</sup>	3.6	28.1

<sup>\*</sup> Estimated from N<sub>2</sub> adsorption at -196°C.

<sup>†</sup> Estimated from XRD.

<sup>‡</sup> Estimated from N<sub>2</sub>O-chemisorption.

<sup>§</sup> Not available due to very broad and weak XRD peaks.

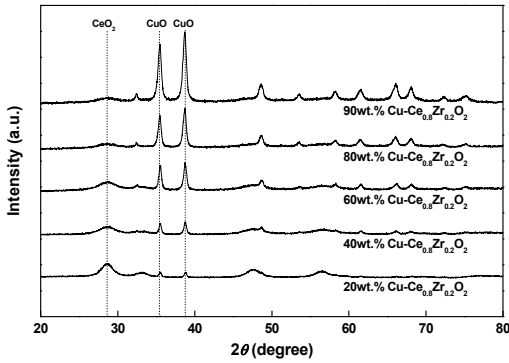


Fig. 1. XRD patterns of Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts with varying Cu content

크가 나타났다. XRD 분석 결과, Cu 담지량이 증가함에 따라 CuO의 결정 피크의 강도가 증가하였으며, CeO<sub>2</sub>의 결정 피크 강도는 감소하였다.

Fig. 2는 다양한 담지량(20-90 wt.%)으로 제조된 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 TPR 패턴을 나타내었다. 제조된 모든 촉매는 200°C에서 300°C 사이에서 강한 환원 피크가 관찰되었다. 이 피크는 담체와 상호작용하는 CuO종의 환원을 나타내며 WGS 반응의 활성을 결정짓는 활성 피크로 알려져 있다<sup>20</sup>. Cu 담지량이 20 wt.%에서 80 wt.%로 증가함에 따라 활성 피크가 고온으로 이동하여 Cu와 담체 간의 상호작용이 증진되었다. 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매는 270°C에서 활성 피크를 나타내어 제조된 촉매 중 가장 강한 Cu와 담체 간의 상호작용을 갖는 것으로 나타났다. 선행 연구 결과에 따르면, 금속과 담체 간의 강한 상호작용은 금속의 소결 현상

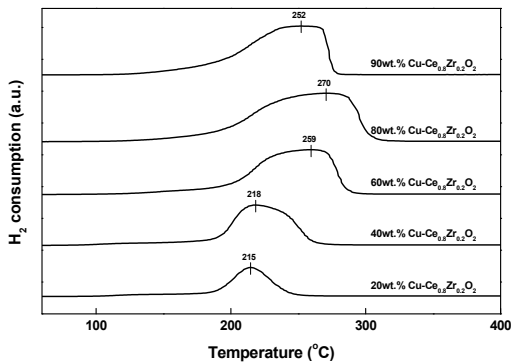


Fig. 2. H<sub>2</sub>-TPR patterns of Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts with varying Cu content

을 억제하는 중요한 특성인 것으로 보고되었다<sup>12</sup>.

### 3.2 Reaction result

Fig. 3은 다양한 담지량(20-90 wt.%)으로 제조된 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 온도에 따른 CO 전환율을 나타내었다. 반응온도 200°C에서는 Cu 담지량이 20 wt.%에서 80 wt.%로 증가함에 따라 CO 전환율은 5.6%에서 13.7%까지 증가하였으나, 90 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매는 CO 전환율이 8.4%까지 감소하였다. 이것은 과량의 Cu 담지량(90 wt.%)으로 인한 소결 현상이 원인인 것으로 판단된다. 반응온도 240°C와 280°C에서도 같은 경향성을 보였으며, 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매는 모든 온도 범위에서 가장 높은 CO 전환율을 나타내었다. 320°C의 반응온도에서, CO 전환율은 Cu 담지량에 따라 다음과 같은 순서로 감소하였다: 80 wt.% > 60 wt.% > 40 wt.% > 20 wt.% > 90 wt.%.

20 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매는 가장 높은 BET 표면적과 작은 Cu 결정 크기를 가짐에도 불구하고 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매보다 낮은 성능을 나타내었다. 따라서, BET 표면적과 Cu 결정 크기가 WGS 활성에 중요한 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

촉매의 활성화에너지를 계산하기 위해 Arrhenius plot을 Fig. 4에 나타내었다. Arrhenius plot은 온도의

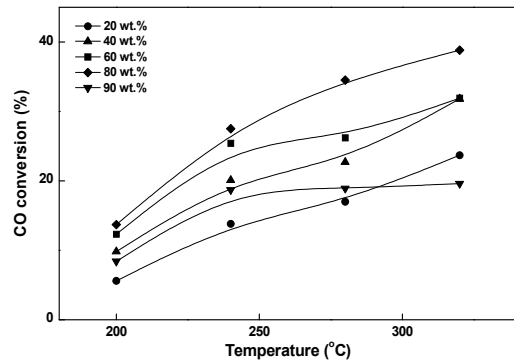
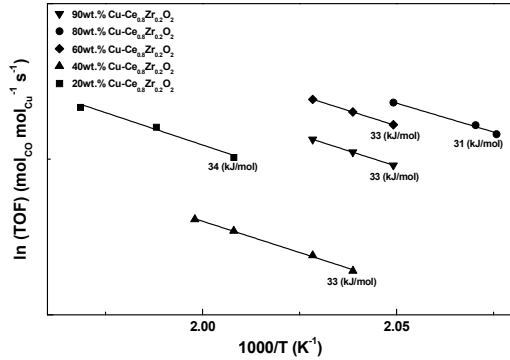


Fig. 3. CO conversion with reaction temperature over Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts with varying Cu content (reaction condition: GHSV = 150,494 h<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O/(CH<sub>4</sub>+CO+CO<sub>2</sub>) = 2.0)



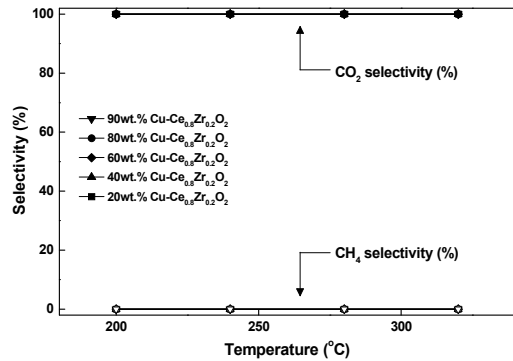
**Fig. 4.** Arrhenius plots of turnover frequency of CO conversion obtained over Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts with varying Cu content

**Table 2.** Number of Cu surface atoms, Turnover frequency and activation energy results with Cu content over Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts.

Cu content (wt.%)	No. Cu surface atoms (10 <sup>20</sup> atoms/g <sub>cat</sub> )	Turnover frequency	CO conversion at 210 °C (%)	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
20.0	1.48	0.039	7.8	34 ± 2
40.0	2.77	0.035	12.9	33 ± 1
60.0	3.92	0.033	17.4	33 ± 1
80.0	4.25	0.031	17.8	31 ± 1
90.0	3.07	0.033	11.4	33 ± 1

역함수와 전환빈도의 자연로그로 나타낸 그래프이며, 일차함수의 기울기로 각 촉매의 활성화에너지를 계산할 수 있다. 계산된 활성화에너지는 Table 2에 나타내었으며, 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 활성화에너지가 가장 낮은 것을 확인하였다.

Table 2에는 다양한 담지량(20-90 wt.%)으로 제조된 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 표면 Cu 원자 수, 전환빈도, 활성화에너지를 나타내었다. 촉매의 표면 Cu의 원자 수는 Cu 분산도와 Cu 담지량을 이용하여 계산하였다. 80 wt.% 까지 Cu 담지량이 증가할수록 표면의 Cu 원자 수가 증가하였다. 하지만, 90 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 표면 Cu 원자 수는 60 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매보다 낮게 나타났다. 이는 Cu의 소결로 인하여 Cu 원자가 응집되었기 때문이며, TPR 결과와 일치한다. 따라서, 표면 Cu 원자 수는 Cu 담지량과 금속-담체 간 상호작용에



**Fig. 5.** Selectivity to CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> with reaction temperature over Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts with varying Cu content (reaction condition: GHSV = 150,494 h<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O/(CH<sub>4</sub>+CO+CO<sub>2</sub>) = 2.0)

영향을 받는 것을 확인하였다. 전환빈도는 210°C의 CO 전환율을 이용하여 계산하였다. 전환빈도는 Cu 담지량에 따라 감소하는 경향을 보였다.

60 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매와 90 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 전환빈도와 활성화에너지는 동일하나 60 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 표면 Cu 원자 수가 더 많기 때문에 60 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매가 더 높은 CO 전환율을 나타내었다. 40 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매와 90 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 활성화에너지는 동일하고, 표면 Cu 원자 수는 유사하지만 40 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 전환빈도가 높기 때문에 40 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 CO 전환율이 더 높게 나타났다. 또한, 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 높은 활성은 낮은 활성화에너지와 높은 표면 Cu 원자 수와 밀접한 상관관계를 가지고 있음을 확인하였다. 결과적으로, Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매에서 Cu 담지량은 WGS 반응 활성을 결정짓는 중요한 인자인 것을 확인하였으며, 활성화에너지와 표면 Cu 원자 수는 Cu 담지량에 따라 다르게 나타난 것을 확인하였다.

Fig. 5는 다양한 담지량(20-90 wt.%)으로 제조된 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 온도에 따른 CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub> 선택도를 나타내었다. 제조된 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매들은 모든 온도 영역에서 100%의 CO<sub>2</sub> 선택도를 나타내어 부반응 없이 CO를 선택적으로 CO<sub>2</sub>로 전환시켰다. 이는 제조된 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매가 WGS반응

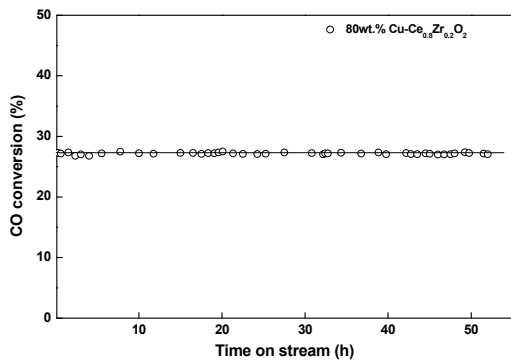


Fig. 6. Stability test of 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalyst (reaction condition: GHSV = 150,494 h<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O/(CH<sub>4</sub>+CO+CO<sub>2</sub>) = 2.0; T = 240°C)

에 적합한 촉매임을 의미한다<sup>16)</sup>.

Fig. 6은 최적 촉매로 선정된 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 안정성을 검증하기 위해 GHSV 150,494 h<sup>-1</sup>에서 50시간 동안 WGS 반응을 수행한 결과를 나타내었다. 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매는 매우 높은 GHSV인 150,494 h<sup>-1</sup>에서 50시간 이상 비활성화 없이 약 27%의 CO 전환율을 나타내었다. 따라서, 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매는 높은 활성뿐만 아니라 높은 안정성을 지닌 촉매임을 확인할 수 있었다. Pradhan 등은 10% CuO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(1:1) 촉매가 GHSV 25,000 h<sup>-1</sup>와 350°C에서 약 61%의 CO 전환율을 나타내었다고 보고하였다<sup>21)</sup>. 또한, Jiang 등은 20 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (2:1) 촉매가 GHSV 19,094 h<sup>-1</sup>와 450°C에서 172시간 동안 68%의 CO 전환율을 유지하였다고 보고하였다<sup>19)</sup>. 기존 연구 결과들과 비교해볼 때, 20 wt.% 이상의 Cu 담지량을 가진 Cu-Ce-ZrO<sub>2</sub> 촉매가 매우 높은 GHSV (150,494 h<sup>-1</sup>)에서 높은 활성과 안정성(50시간)을 갖는 것은 매우 우수한 결과라 할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 다양한 Cu 담지량의 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매를 제조하였으며 가혹한 조건에서 WGS 반응을 수행하고 Cu 담지량이 촉매 활성화에 미치는 영향을 연구하였다. 제조된 Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매는 Cu

담지량에 따라 BET 표면적, Cu 결정 크기, 금속-담체 간 상호작용, 촉매의 표면 Cu 원자 수, 활성화에 너지에 차이를 보였다. WGS 반응결과, 매우 높은 공간속도인 150,494 h<sup>-1</sup>에서 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매가 가장 높은 CO 전환율을 나타내었으며, 이는 낮은 활성화에너지와 높은 표면 Cu원자 수에 기인한 결과이다. 더불어, 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매는 100% CO<sub>2</sub> 선택도를 나타내었으며, 50시간 동안 안정한 CO 전환율을 보였다. 결과적으로 80 wt.% Cu-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매는 컴팩트 개질기용 WGS 반응에 적합한 최적 촉매임을 입증하였다.

#### 후 기

이 논문은 2017-2018년도 창원대학교 자율연구 과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임

#### References

1. D. S. Newsome, "Water-gas shift reaction", Catal. Rev., Vol. 21, 1980, p. 275.
2. R. D. Cortright, R. R. Davda, and J. A. Dumesic, "Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water", Nature, Vol. 418, 2002, p. 964.
3. N. Chanburanasiri, A. M. Ribeiro, A. E. Rodrigues, A. Arpornwichanop, N. Laosiripojana, P. Praserttham, and S. Assabumrungrat, "Hydrogen production via sorption enhanced steam methane reforming process using Ni/CaO multifunctional catalyst", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 50, 2011, p. 13662.
4. E. D. Park, D. Lee, and H. C. Lee, "Recent progress in selective CO removal in a H<sub>2</sub>-rich stream", Catal. Today, Vol. 139, 2009, p. 280.
5. J. M. Thomas and W. J. Thomas, "Principles and practice of heterogeneous catalysis", New York VCH, 1997.
6. V. Subramanian, E. S. Gnanakumar, D. W. Jeong, W. B. Han, C. S. Gopinath, and H. S. Roh, "A rationally designed CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite towards stable performance of high temperature water-gas shift reaction", Chem. Commun., Vol. 49, 2013, p. 11257.
7. P. Panagiotopoulou and D. I. Kondarides, "Effect of morphological characteristics of TiO<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts on their activity for the water gas shift reaction", J. Catal., Vol. 225, 2004, p. 327.

8. R. Burch, "Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 8, 2006, p. 5483.
9. A. Venugopal and M. S. Scurrell, "Low temperature reductive pretreatment of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, TPR/TPO studies and behaviour in the water-gas shift reaction", *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 258, 2004, p. 241.
10. D. W. Jeong, H. S. Potdar, J. O. Shim, W. J. Jang, and H. S. Roh, "H<sub>2</sub> production from a single stage water gas shift reaction over Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub>, and Pt/Ce<sub>(1-x)</sub>Zr<sub>(x)</sub>O<sub>2</sub> catalysts", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, p. 4502.
11. F. Mariño, C. Descorme, and D. Duprez, "Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX)", *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 58, 2005, p. 175.
12. D. W. Jeong, H. S. Na, J. O. Shim, W. J. Jang, H. S. Roh, U. H. Jung, and W. L. Yoon, "Hydrogen production from low temperature WGS reaction on co-precipitated Cu-CeO<sub>2</sub> catalysts: An optimization of Cu loading", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 39, 2014, p. 9135.
13. G. Águila, S. Guerrero, and P. Araya, "Influence of the crystalline structure of ZrO<sub>2</sub> on the activity of Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts on the water gas shift reaction", *Catal. Commun.*, Vol. 9, 2008, p. 2550.
14. F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, and V. Iadakov, "Gold, silver and copper catalysts supported on TiO<sub>2</sub> for pure hydrogen production", *Catal. Today*, Vol. 75, 2002, p. 169.
15. S. Nishimura, T. Shishido, J. Ohyama, K. Teramura, A. Takagaki, and T. Tanaka, "In situ observation of the dynamic behavior of Cu-Al-Ox catalysts for water gas shift reaction during daily start-up and shut-down (DSS)-like operation", *Catal. Sci. Technol.*, Vol. 2, 2012, p. 1685.
16. D. W. Jeong, W. J. Jang, J. O. Shim, W. B. Han, H. S. Roh, U. H. Jung, and W. L. Yoon, "Low-temperature water-gas shift reaction over supported Cu catalysts", *Renew Energy*, Vol. 65, 2014, p. 102.
17. D. W. Jeong, H. S. Na, J. O. Shim, W. J. Jang, and H. S. Roh, "Crucial role for the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> support for the low temperature water gas shift reaction over Cu-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts", *Catal. Sci. Technol.*, Vol. 5, 2015, p. 3706.
18. J. B. Ko, C. M. Bae, Y. S. Jung, and D. H. Kim, "Cu-ZrO<sub>2</sub> catalysts for water-gas-shift reaction at low temperatures", *Catal. Lett.*, Vol. 105, 2005, p. 157.
19. L. Jiang, H. Zhu, R. Razaq, M. Zhu, C. Li, and Z. Li, "Effect of zirconium addition on the structure and properties of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for high-temperature water-gas shift in an IGCC system", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, p. 15914.
20. P. Djinović, J. Batista, and A. Pintar, "Calcination temperature and CuO loading dependence on CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst activity for water-gas shift reaction", *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 347, 2008, p. 23.
21. P. Pradhan, A. S. Reddy, R. N. Devi, and S. Chilukuri, "Copper-based catalysts for water gas shift reaction: Influence of support on their catalytic activity", *Catal. Today*, Vol. 141, 2009, p. 72.