

## LT-WGS 반응을 위한 Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 수분처리에 의한 촉매 특성 분석

박지혜<sup>1</sup> · 백정훈<sup>2</sup> · 조광희<sup>1</sup> · Haroon ur Rasheed<sup>1</sup> · 이광복<sup>3,†</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 에너지과학기술대학원, <sup>2</sup>한국에너지기술연구원, <sup>3</sup>충남대학교 화학공학교육과

### Catalytic Characteristic of Water-Treated Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for LT-WGS Reaction

JIHYE PARK<sup>1</sup>, JEONG HUN BAEK<sup>2</sup>, GWANG HUI JO<sup>1</sup>, HAROON UR RASHEED<sup>1</sup>, KWANG BOK YI<sup>3,†</sup>

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

<sup>2</sup>Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34101, Korea

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

†Corresponding author :  
cosy32@cnu.ac.kr

Received 31 January, 2019

Revised 11 March, 2019

Accepted 30 April, 2019

**Abstract >>** In order to investigate the effect of water treatment on activity of WGS catalyst, Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZMA) catalysts were synthesized by co-precipitation method. The prepared catalysts were water-treated at two different temperature (250, 350 °C). Synthesized catalysts were characterized by using BET, SEM, N<sub>2</sub>O chemisorption, XRD, H<sub>2</sub>-TPR and XPS analysis. The catalytic activity tests were carried out at a GHSV of 28,000 h<sup>-1</sup> and a temperature range of 180–320 °C. The reduction temperature decreased with water treatment and CZMA\_250 catalyst showed the lowest reduction temperature and retained a large amount of Cu<sup>+</sup>. Water-treated catalysts showed increased reactivity compared to untreated catalyst and the CZMA\_250 catalyst showed higher catalytic activity on WGS reaction.

**Key words :** Water gas shift(수성가스 전이), Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매), Water treatment(수분처리), Co-precipitation(공침법), Copper(구리)

## 1. 서론

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

의 고갈우려로 이를 대체할 수 있는 에너지를 찾는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그중 수소에너지는 연소시 산소와 반응하여 물을 생성하고 에너지를 방출하기 때문에 온실가스를 배출하지 않는 청정에

너지로 분류된다<sup>1)</sup>. 수소는 일반적으로 천연가스 개질 반응으로 생성된 합성가스를 이용해 수성가스 전이 반응, 선택적 산화 반응 등의 연속적인 공정을 통하여 생산된다. 수성가스 전이 반응(water gas shift, WGS)은 합성가스 내의 일산화탄소(CO)와 수증기(H<sub>2</sub>O)를 반응시켜 수소(H<sub>2</sub>)와 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 생성하는 반응이다. 이 반응은 온도영역에 따라 300-350°C 영역에서 반응하는 고온 전이 반응(high temperature shift, HTS)과 200-250°C에서 반응하는 저온 전이 반응(low temperature shift, LTS)의 순서로 이루어진다. HTS 공정은 반응온도가 높아 빠른 반응이 일어나지만 낮은 CO 전환율을 보이며, LTS 공정은 반응이 느리게 진행되지만 높은 CO 전환율을 보이는 것이 특징이다<sup>2,3)</sup>. 그러므로 현재의 연구 추세는 빠른 반응속도와 낮은 온도영역에서 높은 활성을 가지는 WGS 촉매 개발에 초점을 두고 있다<sup>3)</sup>. LTS 공정에 사용되는 대표적인 촉매는 비귀금속 촉매인 Cu계열 촉매로써 1960년대 초부터 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 실제 WGS 공정에서 널리 사용되고 있다<sup>4,6)</sup>. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 많은 연구진들에 의하여 촉매의 특성과 반응성에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있으며 주로 활성물질인 Cu의 고분산화에 대한 연구가 주를 이루고 있다<sup>6)</sup>. Kowalik 등<sup>7)</sup>은 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 숙성하는 시간에 따른 지지체와 활성물질 간의 결합과 촉매의 활성에 대한 관계를 연구하였으며, Figueiredo 등<sup>8)</sup>은 촉매를 합성하는 과정에서 다른 침전 순서로 합성을 하면서 촉매 내에서 물질들의 결합과 환원 특성, 활성을 연구하였다. 또한 Cu, Zn 수용액에 침전제를 투입하는 속도를 조절하여 활성물질의 성장을 제어하는 연구<sup>9)</sup>와 활성물질과 지지체를 투입하는 시간을 다르게 하여 촉매의 활성을 비교한 연구도 진행된 바 있다<sup>5)</sup>.

미세하게 분산된 Cu 입자는 비표면적이 넓어 반응기체와 쉽게 접촉할 수 있는 장점이 있지만 고온에서는 Cu 입자가 지지체의 표면으로 이동하려는 경향을 가지며 쉽게 응집이 일어나 고온에서 촉매의 활성이 저하되는 치명적인 문제점이 있다<sup>3,10,11)</sup>. 이러한 문제를 해결하기 위하여 본 연구진은 지지체로서

입자의 물리적 강도를 확보해 주며, 열적 안정성이 우수한 Mg을 첨가한 Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 합성하였으며 비교적 높은 온도에서도 활성의 급격한 저하 없이 높은 촉매 활성을 얻은 바 있다<sup>12)</sup>.

본 연구에서는 WGS 반응을 위하여 Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 공침법으로 제조하였으며, 제조된 촉매를 수분처리하여 나타나는 촉매의 특성변화를 다양한 분석 기술을 통하여 조사하였다. 또한 다양한 특성 분석을 통해서 WGS 반응에서 물리적 또는 화학적 요인 중 중요한 요인을 파악하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 제조

Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 공침법을 이용하여 합성하였다. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (99%, Junsei), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (95.0%, Junsei), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99%, Junsei), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (98.0%, Junsei)를 전구체로 사용하여 Cu/Zn/Mg/Al의 비율이 45/45/5/5 mol%가 되도록 증류수에 혼합하여 전구체 수용액을 제조하였다. 제조된 전구체 수용액을 침전제인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99.0%, Samchun Chemical) 수용액에 한 방울씩 떨어뜨리면서 침전을 유도하였다. 침전이 진행되는 동안 1.0 M NaOH (≥97.0%, KANTO) 수용액을 첨가하여 pH를 9.0으로 유지하였다. 침전이 끝난 후에 침전물은 60°C에서 지속적으로 교반하면서 36시간 동안 숙성되었다. 숙성이 끝난 용액은 상온에서 필터를 이용하여 침전물을 걸러내었다. 걸러진 침전물을 증류수에 3차례 세척하고 회수하여 110°C에서 24시간 동안 건조되었다. 건조된 침전물은 공기 분위기에서 4시간 동안 400°C에서 소성되었다.

### 2.2 Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 수분처리

합성된 Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 5 wt%의 graphite powder (<20 μm, Sigma Aldrich)를 물리적으로 혼합한 후, 회전식 촉매 성형기를 이용하여 실린더

형태의 펠릿으로 성형하였다(D: 5 mm, H: 3.5 mm). 촉매의 수분처리를 위하여 성형된 촉매에 증류수를 넣어 섞은 뒤에 관형 소성로에 장입하고 공기 분위기에서 2°C/min의 속도로 각각 250, 350°C까지 승온시킨 후 4시간 동안 온도를 유지하여 열처리를 하였다. 수분처리가 끝난 촉매는 회수하여 110°C의 오븐에서 24시간 동안 추가 건조되었다. 수분처리를 하지 않은 촉매는 CZMA로, 수분처리를 한 시료는 처리온도에 따라 CZMA\_250, CZMA\_350으로 명명하였다.

### 2.3 촉매 특성 분석

촉매의 특성 분석을 위하여 SEM, XRD, BET, N<sub>2</sub>O 화학흡착, H<sub>2</sub>-TPR, X-선 분광분석을 수행하였다.

촉매 표면의 구조적 특성은 주사전자현미경(FE-SEM, S-4800, HITACHI)을 이용하여 분석하였다. 촉매의 결정 구조 분석은 X-선회절분석기(D/MAX-2200, Rigaku)를 이용하여 진행하였다. Brunauer Emmett Teller (BET) 표면적 분석은 Micromeritics ASAP 2010 장비를 사용하여 시료를 200°C에서 4시간 동안 전처리 후, -196°C에서 질소 흡착 정도를 측정하였다. N<sub>2</sub>O 화학흡착, H<sub>2</sub>-TPR (temperature programmed reduction) 분석은 BEL CAT B (BEL Japan Inc.) 장비를 이용하였으며, N<sub>2</sub>O 화학흡착 분석은 시료를 300°C의 9.99 vol% H<sub>2</sub>/Ar 분위기에서 1시간 동안 환원시킨 후에서 60°C로 유지된 상태에서 10.0 vol% N<sub>2</sub>O/He 기체를 펄스 방식으로 주입하면서 측정하였다. H<sub>2</sub>-TPR 분석은 9.99 vol% H<sub>2</sub>/Ar 분위기에서 20°C부터 5°C/min로 500°C까지 승온시키면서 촉매가 환원되는 정도를 측정하였다. X-선 분광분석은 Al K $\alpha$ 선의 단일광(Al K $\alpha$  radiation,  $h\nu = 1,486.6$  eV)이 탑재된 MultiLab 2000 (Thermo) 장비를 사용하였으며, 측정 결과는 C1s (284.6 eV)에 대하여 보정되었다.

### 2.4 촉매 반응 실험

WGS 반응성 실험은 고정층 반응기를 이용하여

180-320°C의 온도 범위에서 20°C 간격으로 진행하였다. 150-300  $\mu$ m 크기의 체로 걸러낸 촉매를 직경 1/4 inch인 석영관에 quartz wool로 지지하여 1.5 cm 높이로 장입하였다. 반응 기체는 촉매 반응기의 상부에서 흘러주어 촉매층을 거친 후, 촉매 반응기 하부로 배출되어 분석 장비로 주입되었다. 반응 실험을 진행하기 전에 촉매 반응기에 20 vol% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>를 100 sccm으로 흘려주며, 상온에서 300°C까지 2°C/min로 승온시킨 후 1시간 동안 온도를 유지하여 촉매를 환원시켰다. 환원이 끝난 후, 반응기의 온도를 180°C까지 낮추고 혼합가스(9.11 vol% CO, 10.10 vol% CO<sub>2</sub>, 59.81 vol% H<sub>2</sub>, 1.06 vol% CH<sub>4</sub>, balanced N<sub>2</sub>)를 40 sccm으로 주입하고 수증기는 steam/carbon (S/C) 비를 2로 유지하며 촉매 반응기로 공급하여 gas hourly space velocity (GHSV)를 28,000 h<sup>-1</sup>로 고정하였다. 반응기로 공급되는 기체의 유량은 mass flow controller (MFC)로 제어되었으며, 수증기는 mini chemical pump (NP-KX-200, Nihon Seimitsu Kagaku Co., Ltd)를 이용하여 증류수를 150°C로 예열된 스테인리스관에 공급하여 기체상으로 흘려주었다. 반응기 후단의 기체조성은 기체크로마토그래피(gas chromatography; INFICON 3000 Micro GC)를 이용하여 분석하였다. 촉매의 활성은 아래의 식 (1)을 이용하여 CO 전환율로 계산하였다.

$$\text{CO conversion (\%)} = (\text{moles of CO}_{\text{in}} - \text{moles of CO}_{\text{out}}) / \text{moles of CO}_{\text{in}} \times 100 \quad (1)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 촉매 특성 분석

제조한 촉매의 표면적과 기공부피, 평균 기공크기를 확인하기 위하여 BET 분석을 진행하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. CZMA 시료는 비표면적 71 m<sup>2</sup>/g의 값을 나타내었으며, 기공부피 0.3 cm<sup>3</sup>/g, 평균 기공크기 158 Å을 나타내었다. 반면 수분처리를 한 시료는 비표면적과 기공부피, 평균 기공크기가

감소하는 결과를 보였으며 수분처리 온도가 높아짐에 따라 비표면적과 평균 기공크기가 점점 감소하는 경향을 나타내었다.

합성된 CZMA 시료와 및 수분처리된 CZMA\_250, CZMA\_350 시료의 표면 형태를 확인하기 위하여 SEM 분석을 수행하였으며, 이미지를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 시료는 구형의 입자들이 뭉쳐진 형상을 보이고 있다. 일반적으로 기체 분위기에서 열처리를 하는 소성과정을 거친 금속산화물 상태의 촉매는 표면형태에 큰 변화를 주지 않는 것으로 보고되고 있다<sup>13)</sup>. 하지만 수분처리를 한 CZMA\_250와 CZMA\_350 시료는 CZMA 시료에 비하여 입자가 크기가 다소 커진 것을 확인할 수 있다. 여러 문헌들을 통해서 Cu

는 열에 약하여 고온에서 쉽게 소결되는 현상을 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>14)</sup>.

따라서 입자의 크기가 커지는 현상이 Cu의 응집 및 소결로 인한 현상인지 확인하기 위하여 N<sub>2</sub>O 화학흡착 분석을 통하여 Cu의 분산도, 표면적 그리고 평균 입자크기를 분석하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 그 결과 Cu의 분산도와 표면적은 CZMA > CZMA\_250 > CZMA\_350의 순서로 나타났으며 Cu의 평균 입자크기는 그 반대로 나타났다.

일반적으로 문헌에 따르면 Cu의 응집이 일어나게 되면 Cu의 표면적과 분산도가 낮아진다고 보고되고 있으며 상대적으로 낮은 온도이지만 수분처리에 의해서도 Cu가 확실하게 응집이 일어난다는 것을 확인할 수 있었다<sup>7)</sup>. 수증기가 존재하는 조건에서 Cu가 소결되어 뭉치면서 입자의 크기가 커지게 되고 촉매의 비표면적과 기공이 감소되는 영향을 준 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 2는 각 시료의 XRD 패턴을 나타내었다. 모든 촉매에서 CuO는 (002), (111), (-202), (113) 피크들이 존재하는 것으로 보아 monoclinic 구조체를 형성하며(JCPDS 45-0937), ZnO는 (100), (101), (110) 피크들을 통하여 hexagonal 구조로 형성되었음을 확인하였다(JCPDS 36-1451). 메탄올 합성을 위하여 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 촉매를 분석한 연구에 따르면 Al의 비율이 20 mol%인 촉매를 분석한 결과 Al이 무정형으로 합성된 것을 확인한바 있다<sup>15)</sup>. 본 연구에서는 Mg와 Al을 각각 5 mol%로 첨가하였기 때문에 그 양이 매우 적고 무정형으로 합성되어 XRD 패턴에

Table 1. BET analysis results of CZMA catalysts

Sample	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore diameter (Å)
CZMA	71	0.30	158
CZMA_250	57	0.19	134
CZMA_350	49	0.20	123

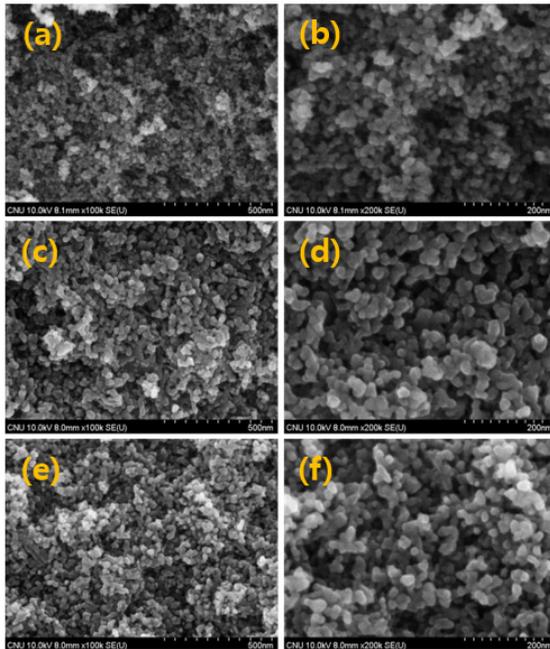


Fig. 1. SEM images of CZMA catalysts at (a, b) CZMA, (c, d) CZMA\_250, (e, f) CZMA\_350

Table 2. Characteristics of Cu particle in CZMA catalysts

Sample	Cu dispersion (%)	Cu surface area (m <sup>2</sup> /gCu)	Mean particle size (nm)	Crystallite size <sup>a</sup> (nm)
CZMA	4.1	26.5	25.3	6.6
CZMA_250	3.2	20.6	32.5	10.6
CZMA_350	3.1	20.2	33.1	11.9

<sup>a</sup>Calculated from the full width at half maximum of the reflections of CuO(111) planes in the XRD using the Scherrer equation.

해당 피크가 나타나지 않은 것으로 판단된다. ZnO의 XRD 패턴을 분석한 경우, 각 결정에서 피크의 이동이나 피크세기의 차이가 두드러지게 나타나지 않았다. 따라서 수분처리가 ZnO에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단하였다. 하지만 CuO의 경우 수분처리를 한 시료에서 (202), (-113), (-311)에 해당하는 결정이 새롭게 나타났으며 특히 (111)에 해당하는 피크의 세기가 급격하게 커지는 것을 확인하였다. 아래의 Scherrer식을 사용하여 수분처리로 인하여 성장한 CuO (111)의 결정크기를 계산하여 Table 2에 정리하였다.

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

식 (2)의 L은 CuO의 결정 크기,  $\lambda$ 는 분석에 적용된 X-선의 파장,  $\beta$ 는 특성 피크의 반치폭(FWHM, full width at half maximum) 그리고  $\theta$ 는 피크의 세기가 가장 큰 지점에서의 회절각을 나타낸다. 그 결과 CZMA\_350 (11.9 nm) > CZMA\_250 (10.6 nm) > CZMA (6.6 nm) 순으로 수분처리 온도에 따라 결정크기가 커지는 것으로 나타났다. 결정크기 계산 결과와 앞서 분석한 결과들을 비교하였을 때 Cu는 단순히 응집되는 것이 아니라 결정이 성장하는 것으로 판단할 수 있다. 하지만 일반적으로 촉매는 활성물질의 분산도가 높고 반응물과 접촉하는 표면적이 넓을

수록 높은 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>16</sup>. 따라서 수분처리로 인하여 Cu 입자가 성장하는 현상은 촉매의 활성을 저하시키는 요소가 될 수 있다.

Fig. 3에는 H<sub>2</sub>-TPR 패턴을 통하여 각 촉매의 환원 특성을 나타내었다. 일반적으로 Cu 기반 촉매에서 TPR 분석을 통하여 확인되는 피크는 CuO의 환원으로 Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup> → Cu<sup>0</sup>의 단계로 진행되는 것으로 알려져 있다<sup>5,17,18</sup>. 낮은 온도에서 약하게 나타난 첫 번째 환원 피크는 표면의 Cu<sup>2+</sup>가 Cu<sup>+</sup>로 빠르게 환원되는 피크로 여겨지며 표면에서 내부로 이온이 확산되는 것을 나타낸다<sup>9</sup>. 가장 높은 세기를 나타낸 두 번째 피크는 Cu<sup>+</sup> → Cu<sup>0</sup>의 환원 피크로 여겨지며 세 번째 피크는 Cu<sup>2+</sup> 또는 Cu<sup>+</sup>가 Cu<sup>0</sup>로 환원되는 것을 의미한다<sup>8</sup>. 모든 촉매는 약 170-220°C 온도영역에서 환원피크가 나타났다. 세 종류의 촉매 중 CZMA\_250 촉매가 가장 낮은 온도에서 피크가 나타나기 시작하였으며 170°C에서 첫 번째 피크를 나타내었다. CZMA\_250 촉매는 전체적으로 낮은 온도에서 환원 피크를 나타내어 CZMA\_250 < CZMA\_350 < CZMA의 순으로 환원 온도가 증가하였다. 기존의 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 TPR 연구에 따르면 Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup> 환원 피크는 약 190°C 부근에서 나타나는 것을 확인할 수 있으며 본 연구에서는 소량의 Mg을 첨가하여 환원 온도를 크게 낮추고 수분처리로 인하여 화학적 특성을 증대시킨 것을 확인할 수 있다<sup>9</sup>.

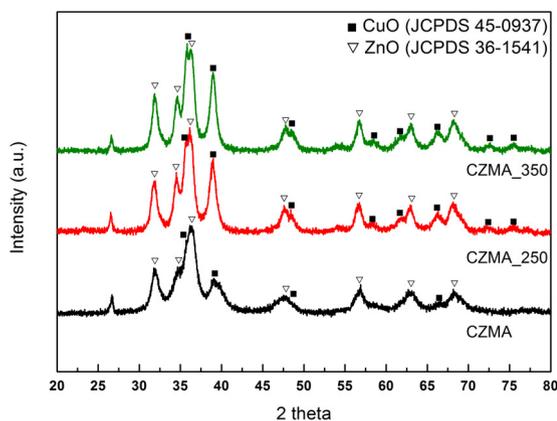


Fig. 2. XRD pattern of the CZMA catalysts

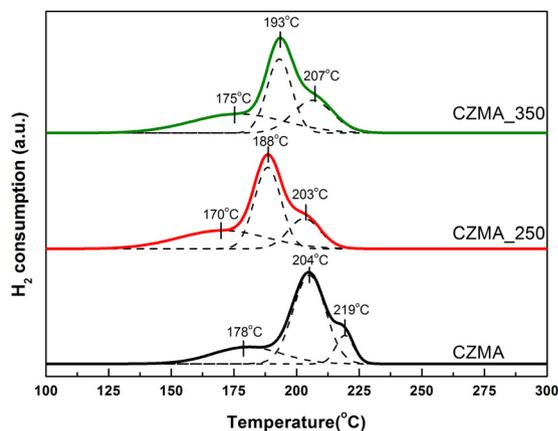


Fig. 3. H<sub>2</sub>-TPR profiles of CZMA catalysts

보다 자세하게 화학적 상태를 확인하기 위하여 X-선 분광분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 각 촉매의 XPS Cu 2p 패턴을 보여주고 있으며 CZMA는 938.5 eV에서 Cu<sup>+</sup>의 주요 피크를 나타내었다. 수분처리가 일어나면 결합에너지가 감소하였으며 CZMA\_250에서는 0.7 eV 감소하여 937.8 eV를 나타내어 CZMA\_350보다 낮은 결합에너지를 나타내었다. 또한 CZMA\_250 (11974) > CZMA\_350 (9696) > CZMA (9549) 순으로 CZMA\_250 입자에서 가장 넓은 피크 면적을 나타내어 Cu<sup>+</sup>를 가장 많이 보유하는 것으로 예상되었다. X-선 분광분석 결과로부터 CZMA\_250 촉매에서 결합에너지가 감소하여 H<sub>2</sub>-TPR에서 보다 낮은 온도에서 환원성이 증가하는 것으로 판단되었다.

WGS 반응은 Cu<sup>+</sup> ↔ Cu<sup>0</sup>의 산화환원 반응에 의하여 수행되며, Cu<sup>+</sup>를 다량으로 보유하는 것이 WGS 반응에 주요한 요인이다<sup>20)</sup>. H<sub>2</sub>-TPR 및 X-선 분광분석을 통하여 수분처리된 촉매에서 결합에너지가 감소하여 비교적 낮은 환원 온도를 나타내고 250°C에서 수분처리된 CZMA\_250 촉매가 비교적 많은 양의 Cu<sup>+</sup>를 보유하여 활성이 증가하는 영향을 미칠 것으로 예상되었다. 하지만 앞서 분석한 BET, SEM, N<sub>2</sub>O 화학흡착과 XRD 결과를 통하여 수분처리된 촉매는 비표면적이 감소하고 Cu의 응집과 결정크기가 증가하여 물리적인 측면에서는 활성이 감소할 것으로 예상되었다.

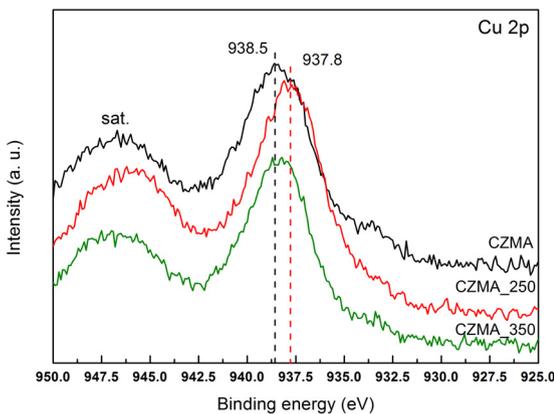


Fig. 4. Cu 2p XPS spectra of CZMA catalysts

### 3.2 WGS 반응 결과

제조한 촉매의 수분처리에 따른 촉매의 활성 및 화학적 또는 물리적 요인 중 어떠한 요인이 촉매의 활성에 큰 영향을 미치는지 확인하기 위하여 WGS 반응을 수행하였으며 각 온도에서의 CO 전환율을 Fig. 5에 나타내었다. CZMA 촉매들은 180-320°C 온도영역에서 반응테스트를 진행하였으며 저온 영역에서 뚜렷한 경향을 나타내었다. 저온 전이 반응에 해당하는 180-240°C 온도영역에서의 CO 전환율은 CZMA\_250 > CZMA\_350 > CZMA 순으로 나타났다. 240°C에서 CZMA\_250 촉매는 85.9%의 CO 전환율을 나타내었으며 260°C에서 91.6%로 가장 높은 CO 전환율을 나타내었다. 모든 촉매는 260°C까지 CO 전환율이 증가하는 경향을 나타내었으며 이는 Mg이 고온에서 열적 안정성이 우수한 특성을 지니고 있기 때문에 지지체로서 작용하여 활성물질인 Cu<sup>+</sup>를 분산시켜주어 비교적 고온에서도 높은 CO 전환율을 나타내는 것으로 여겨진다.

앞선 특성 분석 결과 물리적으로는 수분처리하지 않은 CZMA가 WGS 반응에 유리할 것으로 예상되었으나 화학적으로 Cu<sup>+</sup>를 보유하고 환원 온도를 낮춘 CZMA\_250 촉매가 높은 활성을 나타내었다.

Cu는 다른 활성물질에 비하여 뭉침 현상이 잘 일어나기 때문에 Cu의 분산도를 높이는 것이 WGS 활성에 주요한 요인이다. 하지만 WGS 반응은 Cu<sup>+</sup> ↔

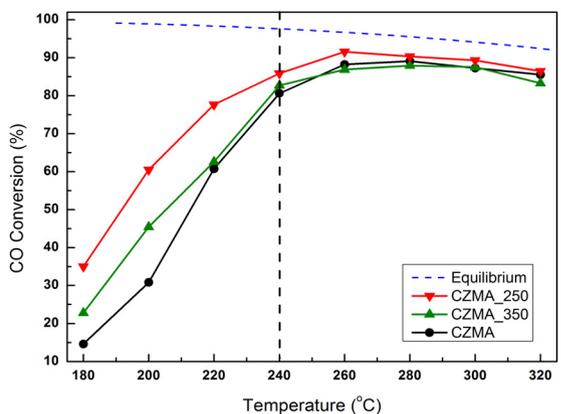


Fig. 5. Catalytic activities of CZMA catalysts

$\text{Cu}^0$ 의 산화환원반응에 의하여 수행되며  $\text{Cu}^+$ 를 다량으로 보유하는 것 또한 WGS 반응에 주요한 요인이다. 본 연구에서는 적절한 온도에서 수분처리를 통하여  $\text{Cu}^+$ 의 환원성을 높이고  $\text{Cu}^+$ 의 양을 다량으로 보유하게 하여 WGS 반응에서 CO 전환율을 높였으며 물리적인 요인보다 화학적인 요인이 WGS 반응에 더욱 주요한 요인임을 확인하였다.

## 4. 결론

본 연구에서는 WGS 반응에서 널리 사용되는 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 Mg 전구체를 첨가하여 Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 공침법으로 합성하였으며 각각의 촉매는 250, 350°C에서 수분처리하여 수분처리 온도에 따른 반응성 차이를 비교 및 해석하였다. 수분처리된 촉매는 비표면적이 감소하였으며, Cu의 응집 및 결정크기가 증가하였다. 하지만 250°C에서 수분처리된 CZMA\_250 촉매는 활성종인  $\text{Cu}^+$ 가 가장 많이 존재하는 것으로 확인되었으며 환원성을 증가시켜 주는 것으로 확인되었다. 적절한 온도에서의 수분처리는 결합에너지를 낮추어 환원성을 높여주는 것으로 확인되었다.

결론적으로 WGS 반응에서 수분처리된 CZMA\_250 촉매는 반응 온도영역에서 가장 높은 CO 전환율을 나타내었으며 물리적인 요소보다는 화학적인 요소가 WGS 반응에 더욱 주요한 요인임을 확인하였다.

## 후 기

이 연구는 2018년 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었다.

## 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, doi: <https://doi.org/10.1039/B912904A>.
2. C. Rhodes, G. J. Hutchings, and A. M. Ward, "Water-gas Shift Reaction: Finding the Mechanistic Boundary", *Catal.*

- Today, Vol. 23, No. 1, 1995, pp. 43-58, doi: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)00135-O](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)00135-O).
3. C. K. Byun, H. B. Im, J. Park, J. Baek, J. Jeong, W. R. Yoon, and K. B. Yi, "Enhanced Catalytic Activity of Cu/Zn Catalyst by Ce Addition for Low Temperature Water Gas Shift Reaction", *Clean Technol.*, Vol. 21, No. 3, 2015, pp. 200-206, doi: <https://doi.org/10.7464/ksct.2015.21.3.200>.
4. B. S. R. J., M. Loganathan, and M. S. Shantha, "A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics", *Int. J. Chem. React. Eng.*, Vol. 8, No. 1, 2010, doi: <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238>.
5. 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Water Gas Shift Reaction", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 26, No. 5, 2015, pp. 423-430, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2015.26.5.423>.
6. F. S. Stone and D. Waller, "Cu-ZnO and Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.*, Vol. 22, No. 3-4, 2003, pp. 305-318, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1023592407825>.
7. P. Kowalik, M. Konkol, K. Antoniak, W. Próchniak, and P. Wiercioch, "The effect of the precursor ageing on properties of the Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low temperature water-gas shift (LT-WGS)", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 392, 2014, pp. 127-133, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.003>.
8. R. T. Figueiredo, H. M. C. Andrade, and J. L. Fierro, "Influence of the preparation methods and redox properties of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the water gas shift reaction", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 318, No. 1-2, 2010, pp. 15-20, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.10.028>.
9. N. K. Park and T. J. Lee, "Control of surface area and activity with changing precipitation rate in preparation of Cu-Zn based catalysts for dimethyl ether direct synthesis", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 28, No. 10, 2011, pp. 2076-2080, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0061-1>.
10. X. Wang, R. J. Gorte, and J. Wagner, "Deactivation Mechanisms for Pd/Ceria during the Water-Gas-Shift Reaction", *J. Catal.*, Vol. 212, No. 2, 2002, pp. 225-230, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3789>.
11. M. V. Twigg and M. S. Spencer, "Deactivation of Supported Copper Metal Catalysts for Hydrogenation Reactions", *Appl. Catal., A*, Vol. 12, No. 1-2, 2001, pp. 161-174, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00854-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00854-1).
12. J. H. Park, J. H. Baek, R. H. Hwang, and K. B. Yi, "Enhanced Catalytic Activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst by Mg Addition for Water Gas Shift Reaction", *Clean Technol.*, Vol. 23, No. 4, 2017, pp. 429-434, doi: <https://doi.org/10.7464>

- ksct.2017.23.4.429.
13. S. Kühn, A. Tarasov, S. Zander, I. Kasatkin, and M. Behrens, "Cu-Based Catalyst Resulting from a Cu, Zn, Al Hydrotalcite - Like Compound: A Microstructural, Thermoanalytical, and In Situ XAS Study", *Chem. Eur. J.*, Vol. 20, No. 13, 2014, pp. 3782-3792, doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201302599>.
  14. P. Kumar and R. Idem, "A Comparative Study of Copper-Promoted Water-Gas-Shift (WGS) Catalysts", *Energy Fuels*, Vol. 21, No. 2, 2007, pp. 522-529, doi: <https://doi.org/10.1021/ef060389x>.
  15. I. Kasatkin, P. Kurr, B. Kniep, A. Trunschke, and R. Schlögl, "Role of lattice strain and defects in copper particles on the activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis", *Angew. Chem. Int. Edit.*, Vol. 46, No. 38, 2007, pp. 7324-7327, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200702600>.
  16. X. Lin, Y. Zhang, L. Yin, C. Chen, Y. Zhan, and D. Li, "Characterization and catalytic performance of copper-based WGS catalysts derived from copper ferrite", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 12, 2014, pp. 6424-6432, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.018>.
  17. B. Lindström, L. J. Pettersson, and P. G. Menon, "Activity and Characterization of Cu/Zn, Cu/Cr and Cu/Zr on  $\gamma$ -alumina for Methanol Reforming for Fuel Cell Vehicles", *Appl. Catal., A.*, Vol. 234, No. 1-2, 2002, pp. 111-125, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00202-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00202-8).
  18. T. L. Reitz, P. L. Lee, K. F. Czaplewski, J. C. Lang, K. E. Popp, and H. H. Kung, "Time-Resolved XANES Investigation of CuO/ZnO in the Oxidative Methanol Reforming Reaction", *J. Catal.*, Vol. 199, No. 2, 2001, pp. 193-201, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3141>.
  19. A. A. G. Lima, M. Nele, E. L. Moreno, and H. M. C. Andrade, "Composition Effects on the Activity of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Catalysts for the Water Gas Shift Reaction: A Statistical Approach", *Appl. Catal., A.*, Vol. 171, No. 1, 1998, pp. 31-43, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00072-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00072-6).
  20. J. H. Park, H. B. Im, R. H. Hwang, J. H. Baek, K. Y. Koo, and K. B. Yi, "Effect of Ce Addition on Catalytic Activity of Cu/Mn Catalysts for Water", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 28, No. 1, 2017, pp. 1-8, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2017.28.1.1>.