

단일 수성가스 전이 반응용 Cu/CeO₂ 촉매 최적화: 수산화탄산세륨 전구체를 이용한 CeO₂ 제조 및 최적 Cu 담지량 선정

허유승¹ · 정창훈¹ · 박민주¹ · 김학민² · 강부민^{3,4} · 정대운^{1,5,†}

¹창원대학교 스마트환경에너지공학과, ²창원대학교 산업기술연구원, ³창원대학교 환경공학과, ⁴창원산업진흥원 수소 산업기획본부, ⁵창원대학교 토목환경화학융합공학부

Optimization of Cu/CeO₂ Catalyst for Single Stage Water-Gas Shift Reaction: CeO₂ Production Using Cerium Hydroxy Carbonate Precursor and Selection of Optimal Cu Loading

YU-SEUNG HEO¹, CHANG-HOON JEONG¹, MIN-JU PARK¹, HAK-MIN KIM², BOO MIN KANG^{3,4}, DAE-WOON JEONG^{1,5,†}

¹Department of Smart Environmental Energy Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

²Industrial Technology Research Center, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

³Department of Environmental Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

⁴Hydrogen Industry Planning Team, Changwon Industry Promotion Agency, 46, Changwon-daero 18 beon-gil, Uichang-gu, Changwon 51395, Korea

⁵School of Civil, Environmental, and Chemical Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

†Corresponding author :
dwjeong@changwon.ac.kr

Received 18 October, 2021
Revised 17 November, 2021
Accepted 10 December, 2021

Abstract >> In this study, CeO₂ support is synthesized from cerium hydroxy carbonate prepared using precipitation/digestion method using KOH and K₂CO₃ as the precipitants. The Cu was impregnated to CeO₂ support with the different loading (Cu loading=10-40 wt. %). The prepared Cu/CeO₂ catalysts were applied to a single stage water gas shift (WGS) reaction. Among the prepared catalysts, the 20Cu/CeO₂ catalyst contained 20 wt.% of Cu showed the highest CO conversion (X_{co}=68% at 400 °C). This result was mainly due to a large amount of active sites. In addition, the activity of the 20 Cu/CeO₂ catalyst was maintained without being deactivated for 100 hours because of the strong interaction between Cu and CeO₂. Therefore, it was confirmed that 20 Cu/CeO₂ is a suitable catalyst for a single WGS reaction.

Key words : Water gas shift(수성 가스 전이), Cerium hydroxy carbonate(수산화탄산 세륨), Cu loading(Cu 담지량), Active sites(활성점), Interaction(상호작용)

1. 서론

지속적인 인구증가 및 산업의 발전으로 인하여 전 세계의 에너지 소비량은 지속적으로 증가하고 있으나, 주 에너지원인 화석연료의 매장량은 한정적이며 화석연료의 소비는 대기오염물질 발생, 기후 변화 그리고 지구온난화 등의 환경적 문제를 야기시킬 수 있다^{1,2)}. 이에 따라서, 선진국에서는 화석연료를 대체하는 수소에너지원을 활용하는 수소경제로의 전환을 노력하고 있다³⁾. 우리나라 정부 또한 20년 10월 ‘2050 탄소중립’을 선언하고, 화석연료 기반의 에너지 기반 사회에서 수소경제 사회로의 에너지 패러다임의 변화를 적극적으로 수용하고 있다⁴⁾.

수소는 연소되거나 전기로 변환할 시 CO₂를 배출하지 않기 때문에 환경적 문제를 해결할 수 있는 중요한 대체 에너지 자원이다⁵⁾. 또한, 수전해 반응을 통해 수소를 생산하는 경우 무한한 자원인 물을 활용할 수 있어 에너지 안보 확보가 가능하다⁶⁾. 2019년 11월에 발표된 수소 기술개발 로드맵에 따르면, 수소는 천연가스 개질, 수전해, 폐자원/바이오매스 개질 등을 통해 생산할 수 있다⁷⁾. 그러나 수전해 기술은 기술력이 부족하여 천연가스 개질 기술에 비해 경제성이 떨어진다⁸⁾. 그리고 폐자원/바이오매스 이용의 경우는 불순물 및 높은 CO 농도로 인해 촉매의 적용이 어렵다⁹⁾. 반면, 천연가스 개질 기술은 세계 수소 생산량의 48%를 차지하고 있으며 기술적으로 많이 개발되어 있어 경제성이 높다¹⁰⁾.

천연가스 개질 기술은 수증기 개질 반응(steam reforming of methane, SRM: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$)을 통해서 수소 및 일산화탄소가 주성분인 합성가스를 생성할 수 있다. 수성가스 전이(water gas shift, WGS: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)반응을 통해 합성가스 내 일산화탄소를 수소로 전환시켜 고순도 수소를 생산할 수 있다¹¹⁾. WGS 반응은 열역학적 평형으로 인해 두 단계로 진행된다. 300-500°C의 온도 구간에서 반응하는 고온전이반응(high temperature water gas shift, HT-WGS)과 200-250°C의 온도 구간에서 반응하는 저온전이반응(low temperature water gas shift, LT-WGS)

으로 구분된다¹²⁾. WGS 반응에서 사용되는 대표적인 상용 촉매로는 HT-WGS 반응을 위한 Fe₂O₃/Cr₂O₃ 및 LT-WGS 반응을 위한 Cu/Zn/Al₂O₃ 촉매가 사용되고 있다¹³⁾. 그러나 기존의 WGS 반응은 HT-WGS 반응 및 LT-WGS 반응 사이에 냉각을 위한 보조 장치가 있어야 하므로 공정에 상당한 비용 추가와 큰 부피로 인해 분산형 수소생산을 위한 소규모 개질 반응에는 부적합하다¹⁴⁾. 따라서 많은 연구자들은 240-400°C의 온도 범위에서 수행할 수 있는 단일 WGS 반응을 위한 새로운 촉매 개발에 더 관심이 있다¹⁵⁻¹⁷⁾.

귀금속계 촉매는 높은 성능으로 인해 단일 WGS 반응에 적용되어 다양한 연구가 진행되었다¹⁸⁻²³⁾. Hwang 등²²⁾은 귀금속인 Pt를 활용하여 Pt/Ti/ZrO₂ 촉매를 제조하여, 기체공간속도(gas hourly space velocity, GHSV) 17,000 h⁻¹에서 단일 WGS 반응을 수행하였다. Pt/Ti/ZrO₂ 촉매는 Pt 금속의 높은 분산도에 기인하여 300°C에서 78%의 높은 CO 전환율을 나타내었다. 또한, Zhu 등²³⁾은 Pt-Na/TiO₂ 촉매를 제조하였으며 GHSV 40,000 h⁻¹의 가혹한 조건에서 단일 WGS 반응을 수행하였다. 그 결과, Pt와 Na 사이의 강한 상호작용에 기인하여 300°C에서 58%의 CO 전환율로 우수한 성능을 나타내었다. 그러나 귀금속을 이용한 촉매는 높은 비용으로 인해 낮은 경제성을 가진다²⁴⁾. 따라서, 최근에는 비귀금속계 촉매가 많이 연구되고 있다^{13,17,25,26)}.

비귀금속 촉매 중 Cu계 촉매는 WGS 반응에서 높은 활성 및 선택도를 지니는 활성금속으로 각광받고 있다²⁷⁾. 특히, Cu/CeO₂ 촉매는 메탄화($\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) 없이 높은 CO 전환율을 나타내는 유망한 촉매로 간주되고 있다²⁸⁾. CeO₂는 촉매 성능에 큰 영향을 미치는 활성금속의 분산도, 환원성 그리고 산소 저장용량(oxygen storage capacity, OSC) 등을 향상시키는 것으로 잘 알려져 있다^{29,30)}. 이러한 이유로 CeO₂는 WGS 반응용 촉매의 지지체로써 상당한 주목을 받고 있으며, 합성방법에 따라 물리화학적 특성이 크게 영향을 받는다³¹⁾. 특히, 다양한 합성방법 중 침전법은 편리할 뿐만 아니라 비용 효율적이기 때문

에 CeO_2 지지체 합성에 널리 사용된다^{32,33}).

본 연구팀은 이전 연구에서 CeO_2 지지체 합성 과정에서 침전제 종류가 산소 저장능력 및 촉매 성능에 미치는 영향을 조사하고자 수산화칼륨(KOH), 탄산칼슘(K_2CO_3)을 각각 침전제로 사용하여 CeO_2 지지체를 제조하였고, 추가적으로 두 가지 침전제를 모두 사용하여 CeO_2 지지체를 제조하였다¹⁷). 사용된 침전제에 따라 각각 cerium hydroxide (CH), cerium carbonate (CC) 그리고 cerium hydroxy carbonate (CHC) 형태의 침전물이 제조되었으며, 해당 침전물을 400°C 에서 4시간 동안 소성하여 CeO_2 를 제조하고 Cu를 함침시켜 촉매 성능을 비교하였다. 그 결과, CHC 형태의 침전물을 사용하여 제조된 CeO_2 에 Cu를 함침시킨 촉매가 CeO_2 의 높은 산소저장능에 기인하여 가장 높은 활성 및 안정성을 나타내었다. 그러나 CHC 형태의 CeO_2 를 지지체로 활용하는 경우 기존의 CeO_2 지지체와 다른 물리화학적 특성으로 인해 Cu의 담지량을 최적화할 필요가 있다. Cu의 담지량은 촉매의 활성물질 분산도, 산화환원능력 등과 같이 WGS 반응에서 성능과 연관된 핵심 인자에 큰 영향을 준다³⁴).

따라서 본 연구에서는 KOH와 K_2CO_3 를 침전제로 사용하여 CeO_2 지지체를 제조하고 Cu의 담지량을 최적화하기 위해 Cu의 담지량을 10-40 wt.%로 변화시켜 촉매의 성능을 비교하였다. Cu 담지량에 따른 촉매의 물리화학적 특성은 X-ray diffraction (XRD), brunauer-emmett-teller (BET), H_2 -temperature programmed reduction (H_2 -TPR), N_2O -chemisorption 그리고 raman spectroscopy 분석하였으며, $50,233 \text{ h}^{-1}$ 의 높은 GHSV에서 촉매의 활성 및 안정성을 평가하였다.

2. 연구방법

2.1 촉매 제조

Cerium hydroxy carbonate (CHC) 형태의 CeO_2 를 제조하기 위해 0.01M KOH (95%, Samchun, Seoul,

Korea) 침전제와 0.01M K_2CO_3 (99%, Aldrich, St Louis, MO, USA) 침전제를 혼합하여 0.02 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich) 전구체와 함께 pH 7이 유지되도록 적가하였다. 실온에서 4시간 동안 교반하여 침전된 물질을 수득하였으며, K^+ 이온을 포함한 불순물을 제거하기 위해 증류수로 5회 세척하였다. 세척한 침전물을 건조시키기 위해 실온에서 24시간 동안 방치하였으며, 이후 400°C 에서 4시간 동안 소성하여 CeO_2 지지체를 제조하였다. 제조된 CeO_2 지지체와 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich) 수용액을 사용하여 함침법으로 Cu/ CeO_2 촉매를 제조하였다³⁵). 이후 100°C 에서 12시간 건조 후 400°C 에서 4시간 동안 소성하여 제조되었다. Cu의 담지량을 최적화시키기 위해 담지량을 10-40 wt.%로 각각 제조하였다.

2.2 특성 분석

촉매의 물리화학적 특성을 파악하기 위해 XRD, BET, H_2 -TPR, N_2O -chemisorption 그리고 raman spectroscopy를 수행하였다. 촉매의 결정성은 XRD 분석을 통해 파악하였으며, Cu-K α radiation을 40kV 및 30 mA 조건으로 X'Pert PRO MPD diffractometer (PANalytical, Almelo, Netherlands) 장비를 사용하여 20 - 70° 의 2θ 범위 내에서 수행하였다. BET 표면적은 ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, GA, USA, 실험센터: 경남대학교 환경측정분석센터) 장비를 사용하여 0.5 mmHg 미만의 진공상태에서 12시간 동안 110°C 로 탈기한 후 -196°C 에서 질소흡착을 통해 측정하였다. H_2 -TPR 및 N_2O -chemisorption은 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 AutoChem II 2920 (Micromeritics, 실험센터: 경남대학교 환경측정분석센터) 장비를 사용하여 분석하였다. H_2 -TPR 분석은 10% H_2/Ar 분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 800°C 까지 수행하였다. N_2O -chemisorption은 분석하기 이전에 제조된 촉매를 400°C 에서 1시간 동안 10% H_2/Ar 분위기에서 환원시켰다. Cu 활성점($\text{N}_2\text{O} + 2\text{Cu} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2$)에서의 N_2O 소모량 및 N_2 발생량은 60°C 에서 TCD를 이용하여 측정되었

다³⁶⁾. Raman spectroscopy는 532 nm의 레이저 여기 파장에서 NRS-3300 분광기(JASCO, Inc., Easton, MD, USA)을 장비를 사용하여 수행하였다.

2.3 촉매 반응

촉매 반응은 내부 직경이 4 mm인 석영 반응기에 26 mg의 촉매를 석영관에 고정시켜 240-400°C의 반응온도에서 수행하였다. 반응온도는 촉매가 위치한 석영관 중앙에 축 방향으로 열전대(thermocouple)를 배치하여 측정하였다. 촉매 반응에 앞서, 모든 촉매는 5 vol.% H₂/N₂ 가스를 흘려주어 3.3°C/min의 속도로 실온에서 400°C까지 승온 후 1시간 동안 유지하여 환원되었다. 이후 온도를 240°C까지 낮춰 WGS 반응을 수행하였다. 단일 WGS 반응을 위한 공급가스의 조성은 천연가스를 개질하여 얻은 합성가스를 모사하여 CO 9.00%, CH₄ 1.00%, CO₂ 9.99%, H₂ 60.00% 그리고 N₂ 20.01%로 준비하였다³⁷⁾. 또한, 기존의 WGS 반응은 3,000 h⁻¹의 GHSV에서 수행되나, 본 연구에서는 소형 개질기의 적용성을 고려하여 GHSV 50,233 h⁻¹의 가혹한 조건에서 수행하였다³⁸⁾. H₂O는 Syringe pump (KD scientific, Holliston, MA, USA)를 이용하여 공급하였고, 수증기 형태로 공급하기 위하여 180°C로 스테인레스관을 예열하였다. 공급된 가스유량은 탄소침적을 방지하기 위하여 H₂O/(CO+CH₄+CO₂)비를 2.0으로 고정하였다^{39,40)}. 발생된 가스의 잔류 수분을 제거하기 위해 Chiller (JS Research, Gongju, Korea)를 사용하였으며, 이후 Agilent 490 micro-gas chromatograph (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 이용하여 생성된 가스조성을 분석하였다. 생성된 가스를 활용하여 CO 전환율, CO₂ 및 CH₄ 선택도를 계산하였으며, 그 식은 다음과 같다.

$$CO \text{ conversion } (\%) = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100$$

$$CO_2 \text{ selectivity } (\%) = \frac{[CO_2]_{out} - [CO_2]_{in}}{([CH_4]_{out} - [CH_4]_{in}) + ([CO_2]_{out} - [CO_2]_{in})} \times 100$$

$$CH_4 \text{ selectivity } (\%) = \frac{[CH_4]_{out} - [CH_4]_{in}}{([CH_4]_{out} - [CH_4]_{in}) + ([CO_2]_{out} - [CO_2]_{in})} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 특성

Cu 담지량에 따른 Cu/CeO₂ 촉매의 특성은 Table 1에 나타내었다. BET 표면적 측정결과, Cu 담지량이 10 wt.%일 때 136 m²/g으로 가장 높은 촉매 표면적을 나타내었으며, 40 wt.%일 때 67 m²/g으로 가장 낮은 표면적을 나타내었다. 이 결과는 Cu의 담지량이 높아질수록 CeO₂ 지지체의 기공막힘 현상으로 인해 촉매의 표면적이 감소한 것으로 판단된다⁴¹⁾. 이에 따라, Cu의 담지량에 따른 Cu/CeO₂ 촉매의 표면적은 10 Cu/CeO₂>20 Cu/CeO₂>30 Cu/CeO₂>40 Cu/CeO₂ 순으로 감소하였다.

Fig. 1에는 환원된 Cu/CeO₂ 촉매의 XRD 패턴을 나타내었다. 모든 촉매에서는 나타난 주요 피크는 CeO₂ (JCPDS 34-0394)의 형석형(fluorite-structure) 구조와 일치하였다. 또한, 제조된 모든 촉매에서 환원된 Cu 결정 피크(JCPDS 04-0836)가 감지되었다. Cu의 담지량이 증가함에 따라 Cu 피크의 강도는 증가하였으며, CeO₂ 피크의 강도는 감소하였다. 환원된

Table 1. Characteristics of Cu/CeO₂ catalysts with varying Cu loading

Catalyst	Catalyst S.A. (m ² /g) ^{a)}	Cu crystallite size (nm) ^{b)}	Cu dispersion (%) ^{c)}	H ₂ uptake (mmol/g) ^{d)}
10 Cu/CeO ₂	136	20.0	4.28	3.79
20 Cu/CeO ₂	104	22.9	3.94	6.57
30 Cu/CeO ₂	86	26.4	3.33	6.49
40 Cu/CeO ₂	67	28.1	2.91	4.49

^{a)} Estimated from N₂ adsorption at -196°C.

^{b)} Calculated from XRD patterns of Cu (111).

^{c)} Estimated from N₂O-chemisorption.

^{d)} Calculated from H₂-TPR.

샘플의 Cu 결정 크기는 debye-scherrer 방정식을 사용하여 계산되었으며, 그 결과는 Table 1에 요약하였다. 제조된 Cu/CeO₂ 촉매 중 10 Cu/CeO₂ 촉매가 20.0 nm 로써 가장 작은 결정 크기를 나타내었으며, Cu의 담지량이 증가함에 따라 Cu 결정 크기가 증가하였다: 10 Cu/CeO₂<20 Cu/CeO₂<30 Cu/CeO₂<40 Cu/CeO₂. 이는 활성종인 Cu 분산도와 관련이 있으며, N₂O-chemisorption 분석 결과와 일치한다. 일반적으로 활성금속의 분산도와 결정 크기는 밀접한 상관관계를 가진다⁴²⁾. 또한, 활성금속의 분산도가 높으면, 활성금속과 반응물질이 접촉하는 면적이 증가하여 촉매의 활성이 증진될 수 있다⁴³⁾.

Cu/CeO₂ 촉매의 환원 특성을 파악하기 위해 H₂-TPR 분석을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 제조된 Cu/CeO₂ 촉매는 모두 3개의 환원 피크가 관찰되었다. 첫 번째 피크는 CuO 종의 환원에 해당

되며, 두 번째 피크는 CeO₂와 상호작용하는 CuO 종의 환원에 해당된다. 세 번째 피크는 CeO₂ 격자에서 Cu의 환원에 기인한 것으로 Cu와 CeO₂ 사이에 강한 상호작용을 가지고 있음을 나타낸다⁴⁴⁾. 금속과 지지체 사이의 강한 상호작용은 소결 현상을 효과적으로 억제할 수 있다⁴⁵⁾. Cu 담지량 10 wt.%인 Cu/CeO₂ 촉매를 제외하고 CeO₂와 상호작용하는 Cu의 환원 온도가 164°C에서 나타났다. 이를 통해서 Cu 담지량이 20 wt.% 이상인 Cu/CeO₂ 촉매는 10 Cu/CeO₂ 촉매보다 강한 활성물질과 지지체 간의 상호작용이 있음을 확인하였다. 그러나 Cu 담지량이 20 wt.%보다 높은 경우에는 해당 상호작용이 유사하다고 판단된다. 또한, 각 피크의 면적을 기반으로 계산한 수소 소모량의 경우 20 Cu/CeO₂>30 Cu/CeO₂>40 Cu/CeO₂>10 Cu/CeO₂ 순으로 높게 나타났다(Table 1). 수소 소모량은 환원된 활성점과 관련이 있기 때문에 수소 소모량이 가장 높은 20 Cu/CeO₂ 촉매가 환원된 활성점이 가장 많을 것으로 판단된다⁴⁶⁾.

환원된 Cu/CeO₂ 촉매의 raman spectra는 Fig. 3에 나타내었다. 제조된 모든 촉매에서 460 cm⁻¹에서 하나의 피크가 관찰되었으며, 이는 CeO₂의 형석형 구조의 F_{2g} 진동 밴드 때문이다^{47,48)}. H₂-TPR 분석 결과에서 10 wt.%가 담지된 Cu/CeO₂ 촉매에 비해 20 wt.% 이상의 Cu가 담지된 촉매가 강한 상호작용을 나타낸 것을 확인하였다. 이에 따라 raman spectra의 F_{2g} 피크 또한 20 wt.% 이상의 Cu의 담지량에서 작아진 것을 확인할 수 있었다. 이는 Cu 담지량이 증가함에 따

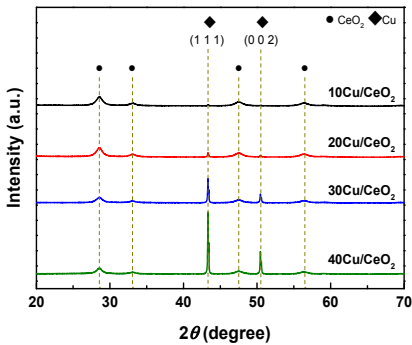


Fig. 1. XRD patterns over reduced Cu/CeO₂ catalysts with varying Cu loading

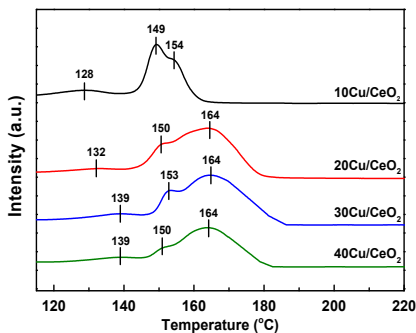


Fig. 2. H₂-TPR patterns over Cu/CeO₂ catalysts with varying Cu loading

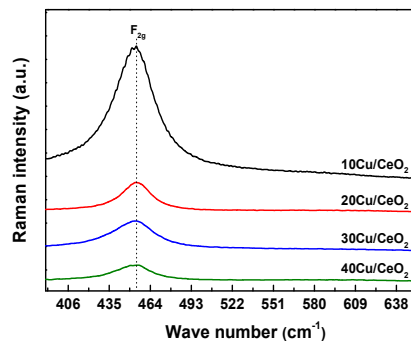


Fig. 3. Raman spectra over reduced Cu/CeO₂ catalysts with varying Cu loading

라 CeO₂의 격자로 삽입되는 Cu가 많아짐에 따라 증가된 CeO₂의 구조적 변형에 기인한 결과로 판단된다⁴⁹⁾.

3.2 촉매 성능

촉매의 활성을 평가하기 위해 Cu/CeO₂ 촉매의 반응 온도 구간별 CO 전환율을 Fig. 4에 나타내었다. 제조된 Cu/CeO₂ 촉매는 반응 온도 240°C에서는 무시할 만한 차이를 나타내었다. 또한, 400°C의 반응 온도에서는 Cu의 담지량이 10 wt.%에서 20 wt.%로 증가함에 따라 CO 전환율은 45%에서 68%로 증가하였으나, 20 wt.%에서 40 wt.%로 증가함에 따라 68%에서 58%로 감소하였다. 따라서, 제조된 촉매의 활성은 20 Cu/CeO₂>30 Cu/CeO₂>40 Cu/CeO₂>10 Cu/CeO₂ 순으로 높게 나타났다. 이 결과는 작은 결정 크기, 높은 Cu 분산도 그리고 활성금속과 지지체 사이의 상호작용과 밀접한 관련이 있다. 10 Cu/CeO₂ 촉매의 경우, 가장 작은 결정 크기 및 높은 분산도를 나타내었음에도 불구하고 촉매의 활성이 가장 낮게 나타났으며, 이는 TPR 결과에서 확인한 바와 같이 환원된 활성점이 적기 때문이다. 반면, 20 Cu/CeO₂ 촉매의 경우에는 작은 결정 크기와 높은 분산도를 나타냈을 뿐만 아니라 환원된 활성점 또한 많기 때문에 결과적으로 가장 높은 활성을 나타내었다.

Fig. 5는 Cu/CeO₂ 촉매의 온도에 따른 CO₂ 선택도

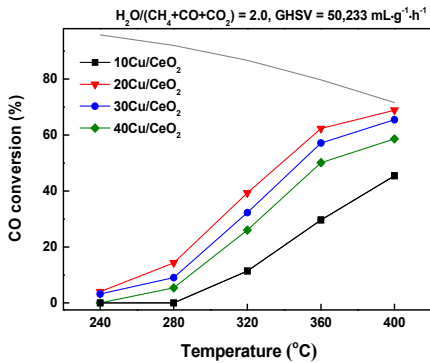


Fig. 4. CO conversion with reaction temperature over Cu/CeO₂ catalysts with varying Cu loading (H₂O/[CH₄+CO+CO₂]=2.0; GHSV=50,233 h⁻¹)

및 CH₄ 선택도를 나타내었다. WGS 반응의 부반응인 메탄화 반응(CO+3H₂ → CH₄+H₂O)은 수소의 수율을 감소시킬 수 있어 바람직하지 않다⁵⁰⁾. 제조된 모든 촉매는 240-400°C 온도 구간에서 Cu의 담지량과 관계없이 100% CO₂ 및 0% CH₄ 선택도를 나타내었다. 이에 따라, 제조된 Cu/CeO₂ 촉매는 메탄화 반응 없이 선택적으로 CO를 CO₂로 전환할 수 있는 촉매임을 확인하였다.

촉매의 활성이 가장 높은 20 Cu/CeO₂ 촉매의 안정성을 확인하기 위해 GHSV 50,233 h⁻¹에서 100시간 동안 단일 WGS 반응을 수행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 20 Cu/CeO₂ 촉매는 비활성화 없이 68%의 CO 전환율을 100시간 동안 유지하였다. 이는 Cu와 CeO₂ 사이의 강한 상호작용이 Cu의 소결을 방지

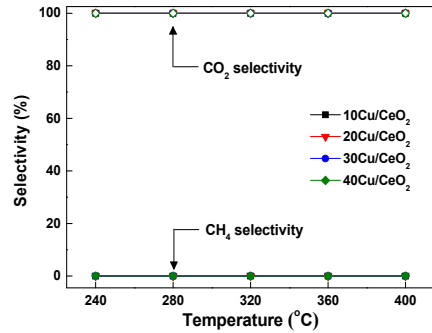


Fig. 5. Selectivity to CO₂ and CH₄ with reaction temperature over Cu/CeO₂ catalysts with varying Cu loading (H₂O/[CH₄+CO+CO₂]=2.0; GHSV=50,233 h⁻¹)

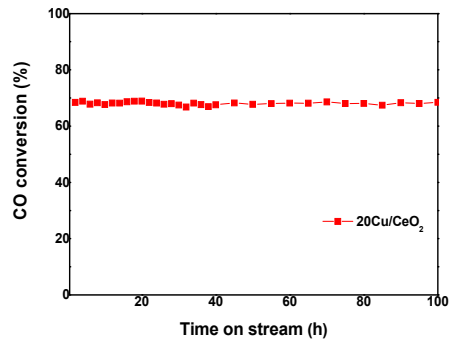


Fig. 6. Stability test over 20 Cu/CeO₂ catalyst at 400°C (H₂O/[CH₄+CO+CO₂]=2.0; GHSV=50,233 h⁻¹)

하기 때문이다. 따라서 20 Cu/CeO₂ 촉매는 단일 WGS 반응에서 높은 활성과 안정성을 갖는 매우 우수한 촉매임을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 cerium hydroxy carbonate 형태의 침전물을 사용하여 CeO₂ 지지체를 제조하여, Cu 담지량에 따른 촉매의 성능을 분석하였다. 제조된 촉매 중 20 Cu/CeO₂ 촉매가 가장 높은 CO 전환율을 나타내었으며, 100% CO₂ 및 0% CH₄ 선택도를 나타내었다. 또한, 가혹한 조건에서 100시간 동안 안정적인 활성을 유지하였다. 이 결과는 우수한 Cu 분산도, 작은 Cu 결정 크기, 많은 활성점과 Cu와 CeO₂ 사이의 강한 상호작용에 기인한다. 그러나 Cu 담지량 30 wt.%부터는 Cu 분산도 및 활성점의 감소로 인해서 촉매의 성능이 저하되는 것으로 나타났다. 결과적으로 단일 WGS 반응을 위한 Cu/CeO₂ 촉매의 최적 Cu 담지량은 20 wt.%인 것으로 확인되었고, 해당 촉매는 Cu와 CeO₂ 사이에 강한 상호작용으로 인해서 100시간 동안 안정적인 활성을 유지하여 단일 WGS 반응에 적합한 촉매임을 확인하였다.

후 기

본 연구는 환경부의 폐자원에너지화 재활용 전문인력 양성사업으로부터 지원을 받았습니다(YL-WE-19-001). 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이다(No. 2019R1C1C1005022).

References

1. J. Kim, S. H. Kim, and J. H. Kim, "Pressure retarded osmosis process: current status and future", *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, Vol. 36, No. 11, 2014, pp. 791-802, doi: <https://doi.org/10.4491/ksee.2014.36.11.791>.
2. F. Johnsson, J. Kjærstad, and J. Rootzén, "The threat to climate change mitigation posed by the abundance of fossil fuels", *Clim. Policy*, Vol. 19, No. 2, 2019, pp. 258-274, doi: <https://doi.org/10.1080/14693062.2018.1483885>.
3. J. W. Choi, J. Y. Lee, B. Lee, and T. Kim, "Exploring the knowledge structure of fuel cell electric vehicle in national R&D projects for the hydrogen economy", *Journal of the Korea Contents Association*, Vol. 21, No. 6, 2021, pp. 306-317, doi: <https://doi.org/10.5392/JKCA.2021.21.06.306>.
4. H. Lee, Y. Woo, and M. J. Lee, "The needs for R&D of ammonia combustion technology for carbon neutrality - part II R&D trends and technical feasibility analysis", *J. Korean Soc. Combust.*, Vol. 26, 2021, pp. 84-106, doi: <https://doi.org/10.15231/jksc.2021.26.1.084>.
5. S. M. Lee, T. W. Kim, H. S. Lee, J. H. Lee, and S. G. Kang, "Statistical optimization of medium for formate-driven bio-hydrogen production by the hyperthermophilic archaeon, *thermococcus onnurineus*", *Ocean Polar Res.*, Vol. 39, No. 4, 2017, pp. 269-277, doi: <https://doi.org/10.4217/OPR.2017.39.4.269>.
6. J. Chi and H. Yu, "Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production", *Chinese J. Catal.*, Vol. 39, No. 3, 2018, pp. 390-394, doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8).
7. M. J. Park, H. M. Kim, Y. J. Gu, C. H. Jeong, B. M. Kang, S. W. Ha, and D. W. Jeong, "A study on fostering plan for the hydrogen industry in Changwon City", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc.*, Vol. 31, No. 6, 2020, pp. 509-521, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.6.509>.
8. S. Ryi, J. Han, C. Kim, H. Lim, and H. Jung, "Technical trends of hydrogen production", *Clean Technol.*, Vol. 23, No. 2, 2017, pp. 121-132, doi: <https://doi.org/10.7464/ksct.2017.23.2.121>.
9. H. S. Na, D. W. Jeong, W. J. Jang, J. O. Shim, and H. S. Roh, "The effect of preparation method on Fe/Al/Cu oxide-based catalyst performance for high temperature water gas shift reaction using simulated waste-derived synthesis gas", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 40, No. 36, 2015, pp. 12268-12274, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.060>.
10. M. Byun, B. Lee, H. Lee, S. Jung, H. Ji, and H. Lim, "Techno-economic and environmental assessment of methanol steam reforming for H₂ production at various scales", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 46, 2019, pp. 24146-24158, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.097>.
11. Y. Ju, H. T. Oh, J. C. Lee, and C. H. Lee, "Performance and dynamic behavior of sorption-enhanced water-gas shift reaction in a fluidized bed reactor for H₂ production and CO₂ capture", *Chem. Eng. J.*, Vol. 410, 2021, pp. 127414, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127414>.
12. A. Łamacz, K. Matus, B. Liszka, J. Silvestre-Albero, M. Lafjah, T. Dintzer, and I. Janowska, "The impact of synthesis method of CNT supported CeZrO₂ and Ni-CeZrO₂ on catalytic activity in WGS reaction", *Catal. Today*, Vol. 301, 2018, pp. 172-182, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.035>.
13. W. J. Jang, H. S. Roh, and D. W. Jeong, "An important factor

- for the water gas shift reaction activity of cu-loaded cubic Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts”, *Environ. Eng. Res.*, Vol. 23, No. 3, 2018, pp. 339-344, doi: <https://doi.org/10.4491/eer.2018.041>.
14. V. Palma, D. Pisano, M. Martino, A. Ricca, and P. Ciambelli, “Comparative studies of low temperature water gas shift reaction over platinum based catalysts”, *Chem. Eng. Trans.*, Vol. 39, 2014, pp. 31-36, doi: <https://doi.org/10.3303/CET1439006>.
 15. Y. Davoodbeygi and A. Irankhah, “Catalytic characteristics of Ce_xCu_{1-x}O_{1.9} catalysts formed by solid state method for MTS and OMTS reactions”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 31, 2019, pp. 16443-16451, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.244>.
 16. L. P. C. Silva, M. M. Freitas, L. E. Terra, A. C. S. L. S. Coutinho, and F. B. Passos, “Preparation of CuO/ZnO/Nb₂O₅ catalyst for the water-gas shift reaction”, *Catal Today*, Vol. 344, 2020, pp. 59-65, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.028>.
 17. Y. J. Gu, J. H. Kim, W. J. Jang, and D. W. Jeong, “A comparison of Cu/CeO₂ catalysts prepared via different precipitants/digestion methods for single stage water gas shift reactions”, *Catal. Today*, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.067>.
 18. V. Palma and M. Martino, “Pt-Re based catalysts for the realization of a single stage water gas shift process”, *Chem. Eng. Trans.*, Vol. 57, 2017, pp. 1657-1662, doi: <https://doi.org/10.3303/CET1757277>.
 19. A. Aljani and A. Irankhah, “Medium-temperature shift catalysts for hydrogen purification in a single-stage reactor”, *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 36, No. 2, 2013, pp. 209-219, doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.201200151>.
 20. X. Zhu, T. Hoang, L. L. Lobban, and R. G. Mallinson, “Significant improvement in activity and stability of Pt/TiO₂ catalyst for water gas shift reaction via controlling the amount of Na addition”, *Catal. Letters*, Vol. 129, 2009, pp. 135-141, doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9799-4>.
 21. 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”, *Catal. Letters*, Vol. 141, 2011, pp. 95-99, doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0480-3>.
 22. K. R. Hwang, S. K. Ihm, S. C. Park, and J. S. Park, “Pt/ZrO₂ catalyst for a single-stage water-gas shift reaction: Ti addition effect”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 14, 2013, pp. 6044-6051, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.101>.
 23. X. Zhu, M. Shen, L. L. Lobban, and R. G. Mallinson, “Structural effects of Na promotion for high water gas shift activity on Pt-Na/TiO₂”, *J. Catal.*, Vol. 278, No. 1, 2011, pp. 123-132, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.11.023>.
 24. Q. Fu, H. Saltsburg, and M. Flytzani-Stephanopoulos, “Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts”, *Science*, Vol. 301, No. 5635, 2003, pp. 935-938, doi: <https://doi.org/10.1126/science.1085721>.
 25. H. M. Kim, K. W. Jeon, H. S. Na, W. J. Jang, and D. W. Jeong, “The effect of Cu loading on the performance of Cu-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for single stage water gas shift reaction”, *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 28, No. 4, 2017, pp. 345-351, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2017.28.4.345>.
 26. Y. H. Lee, H. M. Kim, C. H. Jeong, and D. W. Jeong, “Effects of precipitants on the catalytic performance of Cu/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction”, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 11, 2021, pp. 6380-6389, doi: <https://doi.org/10.1039/d1cy00964h>.
 27. K. Rubín, A. Pohar, V. D. B. C. Dasireddy, and B. Likozar, “Synthesis, characterization and activity of CuZnGaOx catalysts for the water-gas shift (WGS) reaction for H₂ production and CO removal after reforming”, *Fuel Process. Technol.*, Vol. 169, 2018, pp. 217-225, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.008>.
 28. L. Pastor-Pérez, S. Gu, A. Sepúlveda-Escribano, and T. R. Reina, “Bimetallic Cu-Ni catalysts for the WGS reaction - Cooperative or uncooperative effect”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 8, 2019, pp. 4011-4019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.127>.
 29. T. Tabakova, L. Ilieva, I. Ivanov, R. Zanella, J. W. Sobczak, W. Lisowski, Z. Kaszkur, and D. Andreeva, “Influence of the preparation method and dopants nature on the WGS activity of gold catalysts supported on doped by transition metals ceria”, *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 136-137, 2013, pp. 70-80, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.050>.
 30. R. Farra, M. García-Melchor, M. Eichelbaum, M. Hashagen, W. Frandsen, J. Allan, F. Girgsdies, L. Szentmiklósi, N. López, and D. Teschner, “Promoted ceria: a structural, catalytic, and computational study”, *ACS Catal.*, Vol. 3, No. 10, 2013, pp. 2256-2268, doi: <https://doi.org/10.1021/cs4005002>.
 31. C. J. Shih, Y. J. Chen, and M. H. Hon, “Synthesis and crystal kinetics of cerium oxide nanocrystallites prepared by co-precipitation process”, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 121, No. 1-2, 2010, pp. 99-102, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.01.001>.
 32. C. Perego and P. Villa, “Catalyst preparation methods”, *Catal. Today*, Vol. 34, No. 3-4, 1997, pp. 281-305, doi: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00055-7).
 33. F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, “Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications”, *Catal. Today*, Vol. 11, No. 2, 1991, pp. 173-301, doi: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
 34. J. B. Ko, C. M. Bae, Y. S. Jung, and D. H. Kim, “Cu-ZrO₂ catalysts for water-gas-shift reaction at low temperatures”, *Catal. Letters*, Vol. 105, 2005, pp. 157-161, doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-005-8685-6>.
 35. C. H. Jeong, H. J. Byeon, W. J. Jang, K. W. Jeon, and

- D. W. Jeong, "The optimization of Nb loading amount over Cu-Nb-CeO₂ catalysts for hydrogen production via the low-temperature water gas shift reaction", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 6, 2020, pp. 9648-9657, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.198>.
36. Z. Minghui and I. E. Wachs, "Iron-based catalysts for the high-temperature water-gas shift (HT-WGS) reaction: a review", *ACS Catalysis*, Vol. 6, 2016, pp. 722-732, doi: <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02594>.
37. J. O. Shim, H. S. Na, S. Y. Ahn, W. J. Jang, H. S. Roh, "An optimization of aging time for low-temperature water-gas shift over Cu-Zn-Al catalyst", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 30, No. 2, 2019, pp. 103-110, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.2.103>.
38. S. Y. Yoo, H. M. Kim, B. J. Kim, W. J. Jang, and H. S. Roh, "The effect of La₂O₃ loading on the performance of Ni-La₂O₃-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for steam reforming of methane", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 29, No. 5, 2018, pp. 2-4, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.5.419>.
39. D. W. Jeong, H. S. Potdar, and H. S. Roh, "Comparative study on nano-sized 1 wt% Pt/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ and 1 wt% Pt/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ catalysts for a single stage water gas shift reaction", *Catal. Letters*, Vol. 142, 2012, pp. 439-444, doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0786-4>.
40. D. W. Jeong, H. S. Potdar, K. S. Kim, and H. S. Roh, "The effect of sodium in activity enhancement of nano-sized Pt/CeO₂ catalyst for water gas shift reaction at low temperature", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 32, No. 10, 2011, pp. 3557-3558, doi: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2011.32.10.3557>.
41. V. Agarwal, S. Patel, and K. K. Pant, "H₂ production by steam reforming of methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts: Transient deactivation kinetics modeling", *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 279, No. 1-2, 2005, pp. 155-164, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.026>.
42. 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 Korean Hydrog New Energy Soc*, Vol. 25, No. 6, 2014, pp. 577-585, doi: <https://doi.org/10.7316/khnes.2014.25.6.577>.
43. J. H. Park, J. H. Baek, G. H. Jo, H. U. Rasheed, and K. B. Yi, "Catalytic characteristic of water-treated Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ catalyst for LT-WGS reaction", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 30, No. 2, 2019, pp. 95-100, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.2.95>.
44. X. Zheng, X. Zhang, X. Wang, S. Wang, and S. Wu, "Preparation and characterization of CuO/CeO₂ catalysts and their applications in low-temperature CO oxidation", *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 295, No. 2, 2005, pp. 142-149, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.048>.
45. 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-CeO₂ catalysts: An optimization of Cu loading", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 17, 2014, 9135-9142, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.005>.
46. M. Grilc and B. Likozar, "Levulinic acid hydrodeoxygenation, decarboxylation and oligomerization over NiMo/Al₂O₃ catalyst to bio-based value-added chemicals: modelling of mass transfer, thermodynamics and micro-kinetics", *Chem. Eng. J.*, Vol. 330, 2017, pp. 383-397, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.145>.
47. Z. Y. Pu, J. Q. Lu, M. F. Luo, and Y. L. Xie, "Study of oxygen vacancies in Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ} solid solution by in situ X-ray diffraction and in situ raman spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, No. 50, 2007, pp. 18695-18702, doi: <https://doi.org/10.1021/jp0759776>.
48. M. Shen, L. Lv, J. Wang, J. Zhu, Y. Huang, and J. Wang, "Study of Pt dispersion on Ce based supports and the influence on the CO oxidation reaction", *Chem. Eng. J.*, Vol. 255, 2014, pp. 40-48, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.058>.
49. L. Qi, Q. Yu, Y. Dai, C. Tang, L. Liu, H. Zhang, F. Gao, L. Dong, and Y. Chen, "Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO-CeO₂ catalysts for CO oxidation", *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 119-120, 2012, pp. 308-320, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.02.029>.
50. H. Guan, J. Lin, B. Qiao, S. Miao, A. Q. Wang, X. Wang, and T. Zhang, "Enhanced performance of Rh₁/TiO₂ catalyst without methanation in water-gas shift reaction", *AIChE Journal*, Vol. 63, No. 6, 2017, pp. 2081-2088, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.15585>.