

## Mg 첨가에 따른 수성가스전이반응용 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 활성 연구

박지혜<sup>1</sup>, 백정훈<sup>1,2</sup>, 황라현<sup>1</sup>, 이광복<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 에너지과학기술대학원  
34134 대전광역시 유성구 대학로99

<sup>2</sup>한국에너지기술연구원 분리변환소재연구실  
34129 대전광역시 유성구 가정로 152

<sup>3</sup>충남대학교 화학공학교육과  
34134 대전광역시 유성구 대학로99

(2017년 5월 19일 접수; 2017년 7월 3일 수정본 접수; 2017년 7월 4일 채택)

## Enhanced Catalytic Activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst by Mg Addition for Water Gas Shift Reaction

Ji Hye Park<sup>1</sup>, Jeong Hun Baek<sup>1,2</sup>, Ra Hyun Hwang<sup>1</sup>, and 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, South Korea

<sup>2</sup>Separation and Conversion Materials Laboratory, Korea Institute of Energy Research  
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, South Korea

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

(Received for review May 19, 2017; Revision received July 3, 2017; Accepted July 4, 2017)

### 요 약

저온 수성가스전이반응에서 Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZMA) 촉매의 마그네슘의 영향을 조사하기 위하여 Cu/Zn/Mg/Al의 비율을 45/45/5/5 mol%로 공침법을 사용하여 제조하였다. 제조된 촉매들은 BET, N<sub>2</sub>O 화학흡착, XRD, H<sub>2</sub>-TPR and NH<sub>3</sub>-TPD를 사용하여 분석되었다. 촉매 활성 테스트는 GHSV 28,000 h<sup>-1</sup>와 온도 범위 200 ~ 320 °C에서 수행되었다. 동일한 조건에서 마그네슘이 첨가된 촉매(CZMA 400)는 가장 낮은 환원 온도를 나타내며 활성종인 Cu<sup>+</sup>가 안정적으로 존재하고 또한 많은 약산 점을 보여주었다. 또한 마그네슘이 첨가된 촉매(CZMA)는 마그네슘이 첨가되지 않은 촉매(CZA)와 비교하였을 때 240 이상의 높은 온도에서 촉매 활성이 증가하였다. CZMA 400 촉매는 최적의 촉매로서 240 °C, GHSV 28,000 h<sup>-1</sup>에서 75 h 동안 활성의 저하없이 평균 CO 전환율 77.59%를 나타내었다.

**주제어** : 수성가스전이반응, Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 마그네슘, 공침법, 촉매 활성

**Abstract** : To investigate the effect of magnesium oxide addition, Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZMA) catalysts were prepared using co-precipitation method with fixed molar ratio of Cu/Zn/Mg/Al as 45/45/5/5 mol% for low-temperature water gas shift reaction. Synthesized catalysts were characterized by using BET, N<sub>2</sub>O chemisorption, XRD, H<sub>2</sub>-TPR and NH<sub>3</sub>-TPD analysis. The catalytic activity tests were carried out at a GHSV of 28,000 h<sup>-1</sup> and a temperature range of 200 ~ 320 °C. At the same condition, magnesium oxide added catalyst (CZMA 400) showed that the lowest reduction temperature and stable presence of Cu<sup>+</sup>, that is active species and abundant weak acid site. Also magnesium oxide added catalysts (CZMA) showed higher catalytic activity at temperature range above 240 °C than the catalyst without magnesium oxide (CZA). Consequently, CZMA 400 catalyst is considered to be excellent catalyst showing CO conversion of 77.59% without deactivation for about 75 hours at 240 °C, GHSV 28,000 h<sup>-1</sup>.

**Keywords** : Water Gas Shift (WGS), Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Magnesium, Co-precipitation, Catalytic activity

### 1. 서 론

수소 에너지는 온실가스를 배출하지 않는 청정에너지로써

많은 연구자들에 의해 현재까지 활발한 연구가 진행되고 있다[1,2]. 일반적으로 수소는 천연가스 개질반응으로 생성된 합성가스에서 수성가스전이반응, 선택적 산화 반응 등의 연

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: cosy32@cnu.ac.kr; Tel: +82-42-821-8583; Fax: +82-42-821-8864

doi: 10.7464/ksct.2017.23.4.429 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

속 공정을 통해 생산된다. 그 중 수성가스전이반응(Water Gas Shift, WGS)은 합성가스 내의 일산화탄소와 수증기가 반응하여 수소와 이산화탄소를 생성하는 반응이다. 수성가스전이반응은 반응하는 온도 영역에 따라 구분되며 300~400 °C 영역에서 반응하는 고온전이반응(High Temperature Shift, HTS)과 200~250 °C 영역의 저온전이반응(Low Temperature Shift, LTS)으로 구분된다. 고온전이반응은 공정 온도가 높아 반응이 빠르게 일어나는 장점이 있지만 비교적 낮은 CO 전환율을 나타내는 특징이 있으며, 저온전이반응은 반응이 느리게 일어나지만 높은 CO 전환율을 얻을 수 있는 특징이 있다[3,4]. 저온전이반응에 사용되는 대표적인 비귀금속 촉매는 Cu 계열의 촉매로 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 가장 대표적이다[5,6]. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 1960년대 초부터 실제 WGS 공정에서 널리 사용되고 있으며 촉매의 특성 및 반응성 연구가 많은 연구진들에 의해 진행되고 있다[6,7].

일반적으로 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 Cu는 기체와 반응하는 활성물질로 사용되고 ZnO는 조촉매 역할을 하며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 지지체 역할을 한다. 지지체는 활성 물질인 Cu가 고르게 분산될 수 있도록 하며 이러한 지지체에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다[4,8-11]. 고르게 분산된 Cu 입자는 고온에서 지지체의 표면으로 이동하려는 경향을 가지며 쉽게 응집이 일어나는 경향이 있다[4,12,13]. 또한, 수증기 또는 산소 함유 반응물이 존재하는 산화 분위기에 노출되면, Cu 계열 촉매는 쉽게 산화되는 성질을 가진다[14]. 이러한 결함을 해결하기 위하여 WGS 촉매는 낮은 온도에서의 반응 속도와 산화분위기에 대한 내구성 향상이 요구되며 많은 연구자들에 의해 다양한 연구가 진행되고 있다[4,8,11,15].

일반적으로 마그네슘은 지지체로서 입자의 물리적 강도를 확보해 주며 또한 열적 안정성이 우수하기 때문에 고온 반응 및 유동층에서 많이 사용되고 있다[16]. 특히, 수성가스전이반응에서 Cu 계열 촉매에 미량의 Mg를 첨가 할 경우 MgO에 의해 촉매 표면에서 활성 종인 Cu<sup>+</sup>가 안정적으로 존재할 수 있도록 유도한다고 알려져 있다[11,15,17]. 저온 수성가스전이반응의 경우에도 약간의 발열반응으로 반응기 내의 촉매의 양이 많을 경우 어느 정도의 열적 안정성이 요구된다. 저온 수성가스전이반응에서 Cu 계열의 상용촉매가 사용됨에 따라 Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 연구는 많이 진행되고 있지 않으며, 소성온도에 따른 특성 분석 및 연속운전 가능성 실험은 현재까지 연구된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 공침법을 사용하여 Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 합성하였으며, 특성 분석을 통해 MgO가 촉매에 미치는 영향을 해석하고, 소성온도에 따른 반응성을 확인하였으며, 약 75 h의 연속운전을 통해 열적 안정성 및 반응 안정성을 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 촉매 제조

Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 공침법을 이용하여 제조되었다. Cu/Zn/Mg/Al의 비율을 45/45/5/5 mol%로 고정하였으며,

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (JUNSEI), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (JUNSEI), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (JUNSEI), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (JUNSEI)를 모두 혼합한 수용액을 제조하여 30 min 동안 교반시켜 주었다. 혼합용액을 침전제인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (SAMCHUN) 0.1 M의 수용액에 서서히 첨가하여 침전을 유도하였다. 침전이 진행되는 동안 pH를 9로 유지하기 위하여 NaOH 수용액(1.5 M)을 조금씩 첨가하였다. 침전된 Cu, Zn, Mg, Al 수용액은 60 °C에서 36 h 교반하며 숙성되었다. 숙성이 끝난 용액을 상온으로 낮춘 후, 필터를 이용해 침전물을 걸러내었다. 침전물을 증류수로 4차례 세척하고 회수한 후 110 °C에서 건조하였다. 건조된 시료는 300, 400, 500 °C, 공기 분위기에서 각각 4 h 동안 소성되었다.

비교를 위해 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 Cu/Zn/Al의 비율을 45/45/10 mol%로 고정하여 동일한 방법으로 제조되었으며, 실험에 제조된 촉매는 Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 CZMA, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 CZA로 명명하였으며 숫자는 소성 온도를 의미한다.

### 2.2. 특성분석

촉매의 비표면적 및 기공 크기와 부피를 구하기 위해 Brunauer Emmett Teller (BET, Micromeritics ASAP 2010)를 사용하여 200 °C에서 4 h 동안 전처리 한 후, -196 °C에서 질소흡착 정도를 측정하였다. 촉매의 결정구조 분석은 X-선 회절 분석기(D/MAX-2200, Rigaku)를 이용하였다. N<sub>2</sub>O 화학흡착, H<sub>2</sub>-TPR 및 NH<sub>3</sub>-TPD 분석은 BEL CAT B (BEL Japan Inc.) 장비를 이용하였으며 N<sub>2</sub>O 화학흡착분석은 10 vol.% H<sub>2</sub>/Ar 분위기에서 시료를 300 °C에서 1 h 동안 환원시킨 후 10.0 vol.% N<sub>2</sub>O/He 분위기에서 60 °C로 유지된 상태에서 측정하였다. H<sub>2</sub>-TPR은 10.0 vol.% H<sub>2</sub>/Ar 분위기에서 시료를 상온에서 700 °C까지 5 °C min<sup>-1</sup>으로 승온시키면서 촉매가 환원되는 정도를 측정하였다. NH<sub>3</sub>-TPD 분석은 10.0 vol.% H<sub>2</sub>/Ar 분위기에서 상온에서 300 °C까지 5 °C min<sup>-1</sup>으로 승온시키고 300 °C에서 1 h 동안 온도를 유지하여 촉매를 환원 시켜주었다. 환원된 촉매는 30 °C에서 10 vol.% NH<sub>3</sub>/He를 흘려주어 NH<sub>3</sub>를 30 min 흡착시킨 후 He을 흘려주어 흡착되지 않은 NH<sub>3</sub>를 제거하고 10 °C min<sup>-1</sup>으로 800 °C까지 승온시키면서 NH<sub>3</sub>를 탈착시켜 촉매의 산 세기 및 산점의 양을 분석하였다.

### 2.3. 반응실험

WGS 반응 실험은 고정층 반응기를 사용하였으며, 200~320 °C의 온도범위에서 수행되었다. 입자는 펠렛 성형 후 분쇄하여 체를 통해 150~300 μm 크기를 사용하였으며 직경 1/8 인치 석영관에 quartz wool로 지지하여 1.5 cm로 장입하였다. 반응기체는 반응기의 상부에서 주입하여 하부로 배출되어 분석 장비로 주입되었다. 반응실험 전 촉매의 환원과정은 20 vol.% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>를 100 sccm으로 흘려주며 상온에서 300 °C까지 2 °C min<sup>-1</sup>으로 승온 시킨 후 충분히 환원되도록 1 h 동안 온도를 유지시켜주었다. 환원이 종료된 후, 반응기의 온도를 반응온도까지 낮추어 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 주입하고 증류수는 micro pump (MINI-CHEM I PUMP NS,

TOKYO·JAPAN)를 이용하여 150 °C로 예열된 스테인레스관을 통과하여 수증기 형태로 반응기에 공급하여 GHSV를 28,000 h<sup>-1</sup>로 고정하였다. 반응기 후단의 가스 조성은 기체크로마토그래피(Gas Chromatography, u3000, Agilent)를 이용하여 분석하였다.

연속운전 가능성 실험 또한 동일한 반응기를 사용하였으며, 모든 조건이 온도별 수성가스전이반응 실험과 동일하며 반응온도는 240 °C로 고정하여 75 h (3일 이상) 수행하였다. 결과는 기체크로마토그래피로 분석하여 1 h 단위로 나누어 평균값을 구해 전환율을 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 특성분석

Table 1에는 BET 분석을 통해 제조한 시료의 비표면적과 기공부피 및 평균기공크기를 나타내었다. 촉매의 비표면적은 동일한 소성온도 400 °C에서 각각 CZA 400은 53 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, CZMA 400은 71 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>로 Mg이 첨가됨에 따라 비표면적이 증가하였으며, 모든 CZMA 촉매에서 기공부피 및 기공크기가 CZA보다 매우 크게 나타났다. 또한, CZMA 촉매제조에서는 소성온도가 낮을수록 비표면적이 높게 나타났으나, 기공부피 및 기공크기는 소성온도에 따라 큰 경향성이 나타나지 않았다. 이는 지지체로 사용된 Mg이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 결합하여 촉매의 비표면적과 기공 부피 및 크기에 영향을 미치는 것으로 예상된다.

제조된 촉매의 활성 물질인 Cu의 분산 정도 및 결정 크기를 확인하기 위해 N<sub>2</sub>O 화학흡착 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 제조된 촉매의 Cu 분산도 및 비표면적은 CZMA 300 > CZA 400, CZMA 400 >> CZMA 500 순으로 나타났으며 결정크기는 CZMA 300 < CZA 400, CZMA 400 << CZMA 500 순으로 증가하였다. 소성온도가 가장 낮은 CZMA 300에

Table 1. BET analysis result of catalysts

Sample	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore diameter (Å)
CZA 400	53	0.18	141
CZMA 300	84	0.51	243
CZMA 400	71	0.39	218
CZMA 500	50	0.43	341

Table 2. Result of N<sub>2</sub>O chemisorption analysis of CZMA and CZA catalysts

Sample	Cu dispersion (%)	Cu surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Cu <sup>-1</sup> )	Cu crystallite size (nm)
CZA 400	4.8	31.1	21.5
CZMA 300	5.6	36.1	18.6
CZMA 400	4.6	30.1	22.3
CZMA 500	2.7	17.5	38.3

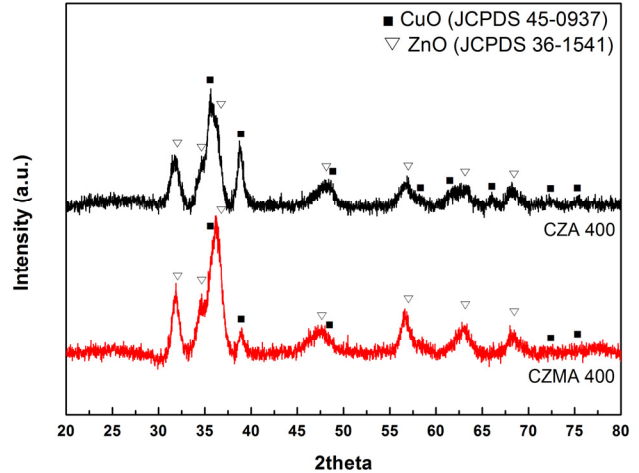


Figure 1. XRD pattern of the CZA and CZMA catalysts.

서 가장 높은 Cu 분산도와 비표면적 및 가장 작은 결정크기를 가졌으며, 소성온도가 가장 높은 CZMA 500에서 가장 낮은 Cu 분산도 및 비표면적을 나타내고 매우 큰 결정크기를 나타냈다. 이것은 BET 분석을 통한 CZMA 500의 비표면적과 마찬가지로 높은 소성온도로 인해 Cu가 뭉침 현상이 일어난 것을 확인할 수 있었다. 동일한 온도에서의 Mg의 첨가는 Cu의 분산, 비표면적 및 결정크기에 영향을 거의 주지 않는 것으로 판단되었다.

제조된 촉매의 결정 분석을 위해 XRD 측정 결과를 Figure 1에 나타내었다. 동일한 온도에서 소성한 CZA 400과 CZMA 400은 주성분인 CuO와 ZnO의 결정상이 나타났으며 대체적으로 비슷한 패턴을 보였다. 두 촉매에서 모두 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 구조임을 확인하였다(JCPDS 36-1451) [6]. CZMA 400, CZA 400에서 Mg과 Al은 그 양이 매우 적고 무정형으로 합성되어 XRD 패턴에 피크가 나타나지 않은 것으로 판단된다[6]. 두 촉매의 2θ =35.6°, 38.8°에서 CuO의 피크의 세기가 CZA 400 촉매에서 약간 높게 나타났으나 그 차이가 두드러지게 나타나지 않았으며 N<sub>2</sub>O 화학흡착 분석의 결과와 비슷하게 Mg의 첨가에 따른 차이는 크지 않은 것으로 판단되었다.

Figure 2에는 TPR 패턴을 통해 각 촉매의 환원 특성을 나타내었다. 일반적으로 TPR 분석을 통해서 확인되는 피크는 CuO의 환원으로 Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup> → Cu<sup>0</sup>의 단계로 진행되는 것으로 알려져 있다[6, 18]. 첫 번째 피크에서 진행되는 환원은 Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup>로 촉매의 표면에서 일어나고 표면에서 내부로 이온이 확산되는 것을 나타낸다[19]. 두 번째 피크는 Cu<sup>2+</sup> 또는 Cu<sup>+</sup>가 Cu<sup>0</sup>로 환원되는 것을 의미한다[20]. 분석결과 모든 촉매는 약 170 ~ 230 °C 온도영역에서 환원 피크가 나타났다. 네 종류의 촉매 중 CZMA 400 촉매가 가장 낮은 온도(155 °C)에서 피크가 나타나기 시작하였으며, CZMA 촉매의 소성온도에 따라 경향이 다르게 나타났다. CZMA 300 촉매의 경우 두 개

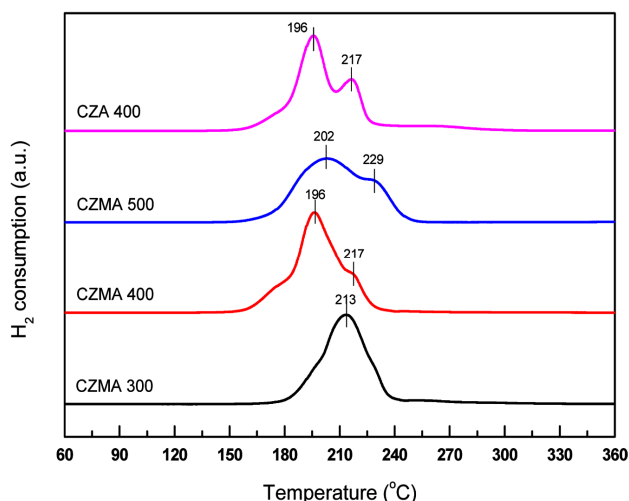


Figure 2. H<sub>2</sub>-TPR profiles of CZMA and CZA catalysts.

의 피크가 거의 중첩되어 하나의 피크를 보였는데, 이는 지지체와 활성 물질인 Cu와의 강한 상호작용으로 인해 환원이 빠르게 일어나 Cu<sup>2+</sup>가 Cu<sup>+</sup>로 환원되는 중간단계 없이 Cu<sup>0</sup>로 바로 환원되는 것으로 판단된다. CZMA 500 촉매의 경우, 400 °C 소성 촉매의 경우보다 더 높은 온도에서 피크를 나타내는데 이것은 높은 온도에서 Cu가 소결되기 때문으로 판단된다. 같은 소성 온도의 CZA 400과 CZMA 400 촉매의 경우 동일한 온도에서 첫 번째 피크를 나타냈지만, 환원 시작 온도는 CZMA 400 촉매가 약간 낮은 온도에서 나타난 것을 확인할 수 있다. 또한 피크의 면적을 비교해 보면 Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup>에 해당하는 첫 번째 피크가 CZMA 400 촉매에서 더 넓게 나타났으며, 이것은 활성 중인 Cu<sup>+</sup>가 CZMA 400 촉매에 더 많이 존재하는 것을 의미한다.

Figure 3에는 촉매의 산점 분석을 위한 NH<sub>3</sub>-TPD의 NH<sub>3</sub> 흡탈착 곡선을 나타내었으며, 각 피크에서 탈착되는 NH<sub>3</sub>의 양을 Table 3에 나타내었다. 모든 시료는 두 개 또는 세 개의

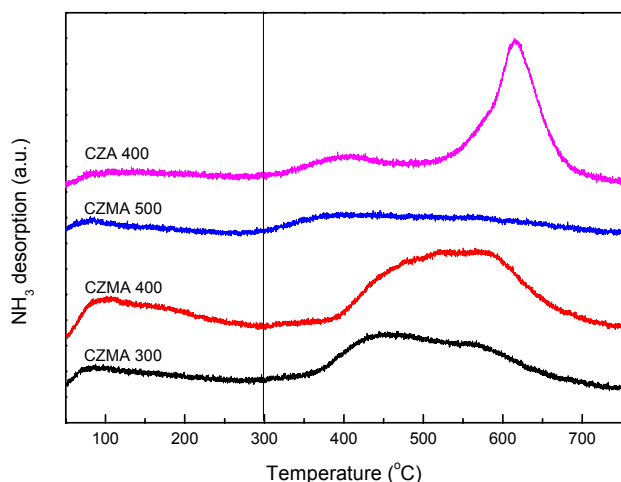


Figure 3. NH<sub>3</sub>-TPD profiles of CZMA and CZA catalysts.

Table 3. Result of NH<sub>3</sub>-TPD analysis of CZMA and CZA catalysts

Sample	Acid sites (mmol NH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> )
	Peak T (<300 °C)
CZA 400	0.167
CZMA 300	0.178
CZMA 400	0.399
CZMA 500	0.106

피크를 가졌으며 일반적으로 낮은 온도의 영역부터 약, 강산점 또는 약, 중, 강산점으로 분류한다. Petalidou, Klito C., et al. [21]은 Pt/Ce<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> 촉매를 제조하여 NH<sub>3</sub>-TPD 분석을 수행하였으며, 약산점 및 중간 산점의 양이 많을수록 수성가스 전이반응에서 활성이 높게 나타난다고 주장하였다. 또한 blank 테스트 결과, 300 °C 이상에서 나타나는 피크는 소성 후 남아 있는 carbonate로 판단되며, 본 연구에서는 온도 영역을 300 °C를 전후로 나누었으며 300 °C 이하에서 탈착되는 NH<sub>3</sub>의 양을 비교 및 분석하였다. 산점의 양은 CZMA 400 > CZMA 300 > CZA 400 > CZMA 500의 순으로 감소하였다. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 다기능성 촉매로 WGS 반응뿐만 아니라 dimethyl carbonate (DMC) [22] 및 dimethyl ether (DME)를 합성하는 반응에도 사용된다[23]. DME 합성은 일산화탄소와 수소가 메탄올로 합성되는 반응으로, 동시에 WGS 반응이 일어나며 메탄올 합성 반응을 증진시켜준다. 이 때 약산점이 많을수록 DME의 선택도가 증가하여 약산점의 분포를 높이는 것이 중요하다고 보고되고 있다[23]. 따라서 수성가스전이반응에서 약산점을 많이 보유한 촉매가 높은 CO 전환율을 나타낼 것으로 예상되며 특성분석 결과들을 토대로 CZMA 400이 활성이 높게 나타날 것으로 예상되었다.

### 3.2. WGS 반응

Figure 4에는 제조된 촉매들의 WGS 반응을 통한 CO 전환율

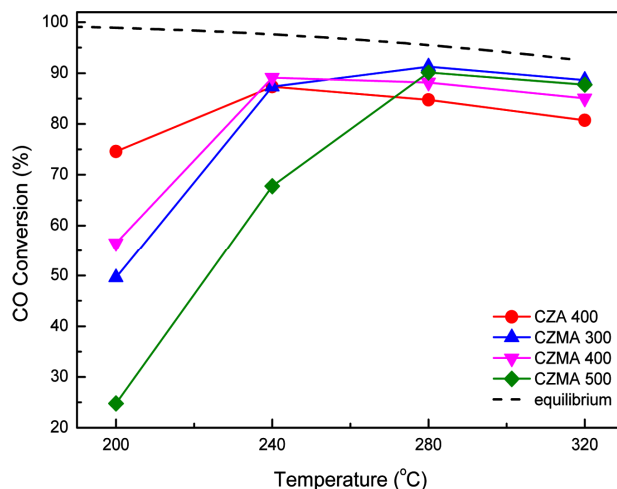


Figure 4. WGS reactivity of CZMA and CZA catalysts.

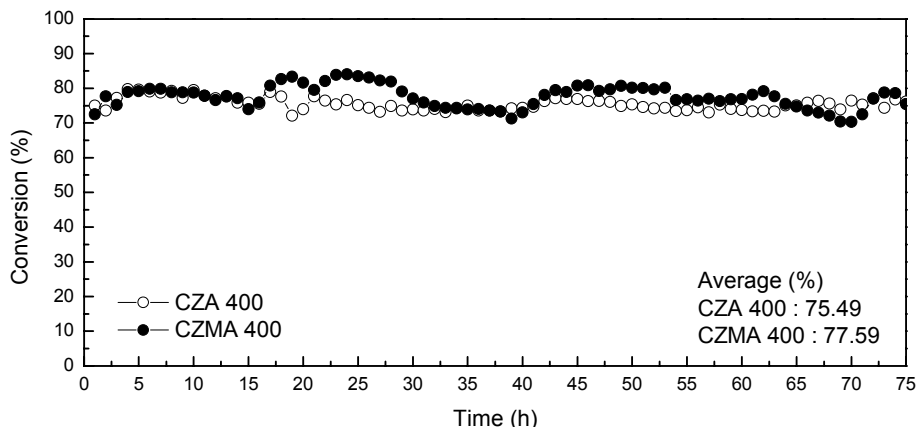


Figure 5. Long-term operation of CZMA 400 and CZA 400 catalysts at 240 °C.

을 나타내었다. 200 °C에서는 CZA 400 > CZMA 400 > CZMA 300 > CZMA 500 순으로 전환율을 나타냈다. CZMA 500의 경우 고온 소성으로 인해 Cu의 소결현상이 일어나 반응성이 낮은 것으로 판단된다. 240 °C 영역에서는 CZMA 400 촉매가 CO 전환율이 89.1%로 가장 높게 나타났으며 CZA 400의 경우 240 °C를 기준으로 급격하게 CO 전환율이 감소하는 것을 확인하였다. 이는 Mg이 고온에서 열적 안정성이 우수하기 때문에 지지체로서 활성물질인 Cu를 잘 분산시켜주어 CO 전환율이 높게 나타나는 것으로 판단된다. CZMA 300의 경우에도 CO 전환율이 240 °C 이상에서 높게 나타났지만 침전제로 carbonate를 사용하는 공침법의 경우 300 °C에서 소성할 때 남아있는 carbonate가 완벽하게 제거되지 않을 수 있으며, 소성온도보다 높은 반응 조건의 경우 촉매의 특성이 변화할 수 있다. 저온 수성가스전이반응의 경우 200 ~ 250 °C 사이에서 일어나지만 약간의 발열 반응임을 고려하면 열적으로 안정한 CZMA 촉매가 장시간 운전에 우수한 안정성을 나타낼 것으로 예상되었다. CZA 성분의 촉매가 저온 수성가스전이반응용으로 상용화되어 있으며 현재까지 사용되고 있으나 CZA와 비슷한 활성을 나타내며 반응 온도가 높아져도 안정성을 유지하는 CZMA 촉매도 CZA를 대체할 수 있는 후보로 판단된다. 종합적으로, 특성분석 결과 및 수성가스전이 반응 결과를 통해 촉매를 400 °C에서 소성하는 것이 적당하다고 판단되어 CZMA 400 및 CZA 400 촉매를 연속운전 가능성 실험을 통해 안정성을 확인하였으며 그 결과를 Figure 5에 나타내었다.

연속운전 가능성 실험은 CZMA 400과 CZA 400으로 동일한 조건에서 240 °C로 온도를 고정한 후 수성가스전이반응을 75 h (약 3일) 수행하였다. CZMA 400과 CZA 400 모두 75 h 동안 급격한 활성저하 없이 거의 일정한 전환율을 유지하였으며, CZMA 400은 평균 전환율 77.59%로 CZA 400 보다 2% 정도 높은 전환율을 나타내었다. 결과적으로 CZA 촉매에 Mg의 첨가는 열적 안정성을 높여주고 장시간 연속운전에도 높은 반응성을 나타내어 저온 수성가스전이 반응의 약간의 높은 온도 조건에서 상용화된 CZA 성분의 촉매를 대신할 수 있는 후보 물질로 적당하다고 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 수성가스전이반응에서 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 Mg의 영향에 대한 특성 및 반응성의 차이를 비교 및 해석하였다. Mg이 첨가되면 비표면적, 기공 부피 및 기공 크기가 증가하며, CZMA 400 촉매에서 가장 낮은 환원 온도를 가지며 약산점을 가장 많이 보유하고 활성종인 Cu<sup>+</sup>가 가장 많이 존재하는 것으로 확인되었다. 또한 비록 작은 차이이긴 하지만 240 °C에서 Mg이 첨가된 CZMA 400이 가장 높은 활성을 나타내었으며, 비교적 높은 온도에서도 활성의 급격한 저하 없이 높은 CO 전환율을 나타내었다. Mg이 첨가된 CZMA 400은 수성가스전이반응에서 비교적 높은 온도에서 안정적으로 높은 활성을 나타내며 240 °C에서 75 h의 연속운전 가능성 실험을 통해 반응 안정성을 확인하여 저온 수성가스전이반응용 촉매로서 약간의 높은 온도 조건에서 상용촉매를 대체할 후보 물질로 적당한 것으로 판단된다.

#### 감사

이 연구는 2015년 충남대학교(CNU학술연구지원사업)의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### References

1. Mikkelsen, M., Jørgensen, M., and Krebs, F. C., "The Teraton Challenge. A Review of Fixation and Transformation of Carbon Dioxide," *Energy Environ. Sci.*, **3**(1), 43-81 (2010).
2. Im, H. B., et al., "Effect of Support Geometry on Catalytic Activity of Pt/CeO<sub>2</sub> Nanorods in Water Gas Shift Reaction," *Trans Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **25**(6), 577-585 (2014).
3. Rhodes, C., Hutchings, G., and Ward, A., "Water-gas Shift Reaction: Finding the Mechanistic Boundary," *Catal. Today*,

- 23(1), 43-58 (1995).
- Byun C. K., et al., "Enhanced Catalytic Activity of Cu/Zn Catalyst by Ce Addition for Low Temperature Water Gas Shift Reaction," *Clean Technol.*, **21**(3), 200-206 (2015).
  - Smith, R., Loganathan, M., and Shantha, M. S., "A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, **8**(1), (2010).
  - Baek, J. H., et al., "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 Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **26**(5), 423-430 (2015).
  - Stone, F. S., and Waller, D., "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.*, **22**(3-4), 305-318 (2003).
  - Saito, M., and Murata, K., "Development of High Performance Cu/ZnO-based Catalysts for Methanol Synthesis and the Water-Gas Shift Reaction," *Catal. Surv. Asia*, **8**(4), 285-294 (2004).
  - Gokhale, A. A., Dumesic, J. A., and Mavrikakis, M., "On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(4), 1402-1414 (2008).
  - Li, Y., Fu, Q., and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Low-temperature Water-Gas Shift Reaction over Cu-and Ni-loaded Cerium Oxide Catalysts," *Appl. Catal., B.*, **27**(3), 179-191 (2000).
  - Shishido, T., et al., "Water-gas Shift Reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by Homogeneous Precipitation," *Appl. Catal., A.*, **303**(1), 62-71 (2006).
  - Wang, X., Gorte, R. J., and Wagner, J., "Deactivation Mechanisms for Pd/Ceria during the Water-Gas-Shift Reaction," *J. Catal.*, **212**(2), 225-230 (2002).
  - Twigg, M. V., and Spencer, M. S., "Deactivation of Supported Copper Metal Catalysts for Hydrogenation Reactions," *Appl. Catal., A.*, **12**(1), 161-174 (2001).
  - Kumar, P., and Idem, R., "A Comparative Study of Copper-Promoted Water-Gas-Shift (WGS) Catalysts," *Energy Fuels*, **21**(2), 522-529 (2007).
  - Nishida, K., et al., "Effective MgO Surface Doping of Cu/Zn/Al Oxides as Water-Gas Shift Catalysts," *Appl. Clay Sci.*, **44**(3), 211-217 (2009).
  - Baek, J.-I., et al., "Effect of MgO Addition on the Physical Properties and Reactivity of the Spray-Dried Oxygen Carriers Prepared with a High Content of NiO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Fuel*, **144**, 317-326 (2015).
  - Shishido, T., et al., "Cu/Zn-based Catalysts Improved by Adding Magnesium for Water-Gas Shift Reaction," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **253**(1), 270-278 (2006).
  - Lindström, B., Pettersson, L. J., and Menon, P. G., "Activity and Characterization of Cu/Zn, Cu/Cr and Cu/Zr on  $\gamma$ -alumina for Methanol Reforming for Fuel Cell Vehicles," *Appl. Catal., A.*, **234**(1), 111-125 (2002).
  - Lima, A., et al., "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.*, **171**(1), 31-43 (1998).
  - Figueiredo, R. T., Andrade, H. M. C., and Fierro, J. L., "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.*, **318**(1), 15-20 (2010).
  - Petallidou, K. C., et al., "Water-Gas Shift Reaction on Pt/Ce<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub> : The Effect of Ce/Ti Ratio," *J. Phys. Chem. C* **117**(48), 25467-25477 (2013).
  - Kumar, P., Srivastava, V. C., and Mishra, I. M., "Dimethyl Carbonate Synthesis from Propylene Carbonate with Methanol using Cu-Zn-Al Catalyst," *Energy Fuels*, **29**(4), 2664-2675 (2015).
  - Jeong, J. W., et al., "Effects of Cu-ZnO Content on Reaction Rate for Direct Synthesis of DME from Syngas with Bifunctional Cu-ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst," *Catal. Lett.*, **143**(7), 666-672 (2013).