

질소 정제 시스템의 산소 제거용 구리계 촉매 연구

오승교, 성민준, 전종기*

공주대학교 화학공학과

31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2020년 11월 19일 접수; 2021년 1월 6일 수정본 접수; 2021년 1월 6일 채택)

A Study on Cu-based Catalysts for Oxygen Removal in Nitrogen Purification System

Seung Kyo Oh, Minjun Seong, and Jong-Ki Jeon*

Department of Chemical Engineering, Kongju National University

1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31080, Korea

(Received for review November 19, 2020; Revision received January 6, 2021; Accepted January 6, 2021)

요 약

Active Matrix Organic Light-Emitting Diode (AMOLED) 봉지 공정은 수분과 산소에 매우 취약하기 때문에, 수분과 산소의 함량이 최소화된 고순도의 질소를 사용하여야 한다. 본 연구의 목적은 AMOLED 봉지 공정에 사용하는 질소에서 산소를 제거하기 위한 용도로 사용되는 구리계 촉매를 최적화하는 것이다. CuO, Al₂O₃, 또는 ZnO의 조성으로 이루어진 2성분계 및 3성분계 촉매를 공침법을 통해서 제조하였다. 제조된 촉매들을 BET, XRD, TPR, XRF의 분석장비를 활용하여 촉매의 특성을 분석하였다. 촉매의 산소 제거 성능을 확인하기 위해 고정층 반응기에서 촉매 산소 제거 반응 실험을 수행하고 산소 분석기를 통해 산소 함량을 측정하였다. 또한 사용된 촉매의 반복 재생을 통해 촉매의 재사용 성능을 검증하였다. CuO와 Al₂O₃ 비율이 6 : 4, 7 : 3 및 8 : 2로 제조된 2 성분계 촉매의 특성과 산소 제거 능력을 비교하였다. CuO와 Al₂O₃의 비율이 8 : 2인 촉매의 환원성이 가장 높았는데, 이는 CuO의 분산도가 가장 높기 때문이다. 결과적으로, 2성분계 촉매 중에서 CuO와 Al₂O₃의 비율이 8 : 2인 촉매의 산소 제거 능력이 가장 우수한 것으로 나타났다. CuO : Al₂O₃의 비율이 8 : 2인 촉매에 ZnO를 2 wt% 넣어준 촉매가 3성분계 촉매 중에는 가장 우수한 산소제거 능력을 보였으며, 이는 뛰어난 환원성에 기인한다고 할 수 있다. 또한 이 촉매는 재생 실험을 통해서도 산소 제거능력이 유지된다는 것을 확인하였다.

주제어 : 질소정제, 산소 제거, 구리 촉매, 공침법, 구리-아연/알루미나

Abstract : Since the active matrix organic light-emitting diode (AMOLED) encapsulation process is very vulnerable to moisture and oxygen, high-purity nitrogen with minimal moisture and oxygen must be used. In this study, a copper-based catalyst used to remove oxygen from nitrogen in the AMOLED encapsulation process was optimized. Two-component and three-component catalysts composed of CuO, Al₂O₃, or ZnO were prepared through a co-precipitation method. The prepared catalysts were characterized by using BET, XRD, TPR, and XRF analysis. In order to verify the oxygen removal performance of the catalyst, several catalytic reactions were conducted in a fixed bed reactor, and the corresponding oxygen contents were measured through an oxygen analyzer. In addition, reusability of the catalysts was proven through repetitive regeneration. The properties and oxygen removal capacity of the catalysts prepared with CuO and Al₂O₃ ratios of 6 : 4, 7 : 3, and 8 : 2 were compared. The number of active sites of the catalyst with a ratio of CuO and Al₂O₃ of 8 : 2 was the highest among the 2-component catalysts. Moreover, the reducibility of the catalyst with a ratio of CuO and Al₂O₃ of 8 : 2 was the best as it had the highest CuO dispersion. As a result, the oxygen removal ability of the catalyst with a ratio of CuO and Al₂O₃ of 8 : 2 was the best among the 2-component catalysts. The best oxygen removal capacity was obtained when 2wt% of ZnO was added to the sub-optimized catalyst (i.e., CuO : Al₂O₃ = 8 : 2) probably due to its outstanding reducibility. Furthermore, the optimized catalyst kept its performance during a couple of regeneration tests.

Keywords : N₂ purification, Oxygen removal, Copper catalyst, Co-precipitation method, Cu-ZnO/Al₂O₃

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr; Tel: +82-41-521-9363; Fax: +82-41-554-2640

doi: 10.7464/kset.2021.27.1.9 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.

1. 서론

최근 스마트폰, TV, 모니터 등의 전자기기 사용자가 늘어가면서 AMOLED에 대한 개발 필요성이 증가하고 있다. 이러한 AMOLED를 생산하기 위해서는 Encapsulation공정을 사용하게 된다. 이 공정은 수분과 산소로부터 유기발광소자(OLED)를 보호하기 위해 공정 chamber를 N_2 가스로 충전한 상태에서 연속적으로 chamber 내부 가스를 순환시켜 수분 및 산소 농도를 1 ppm 이하로 유지하는 In Line N_2 Purification System이다.

시스템의 chamber 내부 가스를 밀봉 blower로 순환시켜 purifier에 충전된 수분 흡착제 및 산소 촉매로 수분 및 산소를 제거하고, 수명이 완료된 purifier는 heating후 수소가스(3~5%)를 투입하여 흡착제 및 촉매를 자동으로 재생한 후 purifier column을 교대로 사용하여 항상 연속 운전이 가능하다. 이러한 수분과 산소는 molecular sieve와 Cu 촉매를 사용하여 제거하는 것이 일반적이다[1-6].

산업적으로 이용가능한 촉매는 높은 활성, 높은 선택성과 그리고 높은 수명이 필수적이다. 이러한 요구들의 채우기 위해서 촉매는 높은 열적 안정성과 넓은 활성 표면적을 가져야 한다. 혼합 산화물 촉매에서, 활성, 안정성 및 물리적 특성은 촉매의 조성 상태 및 지지체의 물리적 화학적 특성에 의존할 가능성이 있다. 촉매의 물리적 화학적 특성은 제조방법에 따라 크게 좌우된다. 따라서, 필요한 촉매 특성을 갖는 물질을 선택하고 또한 원하는 구조 및 안정성을 갖는 촉매를 제조하기 위한 적절한 방법을 선택하는 것이 중요하다[7].

구리 계 촉매는 메탄을 합성, 수성 가스 이동 반응, NO_x 의 선택적 촉매 환원, 산화 메탄올 증기 개질(oxidative methanol steam reforming, SRM)과 같은 공정에서 높은 활성과 선택성으로 알려져 있다[8-15]. CuO는 활성이 높은 저렴한 촉매이며 일산화탄소와 탄화수소의 산화를 포함한 다양한 촉매 반응에도 널리 사용된다. CuO-CeO₂ 촉매는 Pt/Al₂O₃ 촉매와 동일한 활성을 가졌다는 보고가 있다[16]. 또한 귀금속인 백금, 팔라듐으로 이루어진 산소제거용 촉매는 산소제거능력이 우수하나 가격이 비싸다는 단점이 있다.

본 연구에서는 가격이 저렴하고 반응성이 좋은 구리를 이용하여 촉매를 제조하였다. 환원 능력이 우수한 CuO는 O₂를 제거하기에 뛰어나다. 또한 구리계 촉매를 사용하기 위해서 촉매의 특성 개선, 특히 Cu의 지지체 및 작은 입자 크기에 대한 높은 분산 및 촉진제 첨가를 고려하여 촉매를 제조하는 방법에 특히 주의를 기울이고 있다[17-22]. 따라서 비교적 간단한 실험 방법인 공침법을 통하여 CuO, Al₂O₃ 및 ZnO으로 이루어진 3 성분계 촉매를 제조하였다.

Al₂O₃는 문치는 성향을 지니는 CuO를 균일하게 분포하도록 도와주며, ZnO를 통해 Cu촉매의 안정화를 높여 장시간 재현에서도 성능을 유지할 수 있도록 제조하였다. 구체적으로 120 ppm 산소를 1 ppm 이하로 제거하는 것을 목적으로 하였다. BET 표면적, X-ray diffraction, TPR, XRF 등을 사용하여 촉매 표면의 특성을 분석하였다. 그리고 연속식 고정층 촉매반응기를 사용하여 제조된 Cu 촉매의 산소 제거 실험을 수행하

여 최적의 Cu계 촉매를 선정하였다.

2. 실험 방법

2.1. Copper base 촉매 제조 방법

2.1.1. CuO, Al₂O₃의 2성분계 촉매 제조방법

4구 둥근플라스크에 증류수 200 mL를 넣고, 플라스크를 heating mantle에 고정시키고, 임펠러를 가운데 입구에 설치하여 300 rpm으로 가동시킨 후 70 °C로 가열시킨다. 그리고 나머지 2구에 pH meter와 온도계를 고정시킨다. Cu(NO₃)₂·2.5H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O의 비율을 6:4, 7:3, 8:2의 함량으로 섞어 증류수 300 mL에 70 °C로 가열시켜 녹인다. Sodium carbonate 105.99 g을 증류수 1 L에 녹여 1 M의 용액을 만든다.

Sodium carbonate 용액과 제조된 금속용액을 수액세트에 연결하여 적당량씩 들어가게 하고 pH meter를 통해서 pH 7~7.5가 되도록 맞추면서 주입한다. 금속용액이 모두 다 주입되면, 2 L 비커에 옮겨 닦아서 stirring bar를 넣어 30분 동안 가열시키면서 교반시킨다. 교반시킨 용액을 감압 여과시켜 800 mL 정도의 증류수에 넣어 30분 동안 가열 교반 후 다시 감압시키는 증류수 세척과정을 거쳐 pH 7과 비슷해질 때까지 반복한다. 세척된 촉매를 오븐에 넣어서 12시간의 건조과정을 거친 후에 건조된 촉매를 400 °C에서 4시간동안 소성시킨다.

2.1.2. CuO, Al₂O₃, ZnO의 3성분계 촉매 제조 방법

공침법을 사용해서 ZnO가 포함된 3성분계 촉매의 제조과정은 다음과 같다. 4구 둥근 플라스크에 증류수 200 mL를 넣고 임펠러를 장치하여 300 rpm으로 고정시킨 후 70 °C로 가열시킨다. 그 후 플라스크의 1구에 pH meter를 설치한다. Cu(NO₃)₂·2.5H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O 촉매계에 Zn(NO₃)₂·6H₂O를 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0% 함량으로 섞어 증류수 300 mL에 70 °C로 가열시켜 녹인다. 공침과정은 위에서 언급한 방법을 사용하였다.

2.2 촉매의 특성분석 방법

2.2.1. BET

촉매의 표면적 측정 실험은 BEL JAPAN의 BELL SORP-mini II 장치에 의해 실행되었다. 촉매 sample을 건조시킨 후 0.1 g의 시료를 장착시켰다. 6시간 동안 200 °C 및 진공 하에서 전처리를 수행한 후, 액체질소 온도에서 흡착 gas로 질소를 흘려주어 BET 표면적을 얻었다.

2.2.2. X-ray diffraction (XRD)

XRD는 Cu K α 복사에너지를 사용하는 Rigaku MiniFlex600를 사용하여 얻었다. 촉매의 결정성을 X-ray diffraction (XRD)에 의해 확인하였다.

2.2.3. Temperature programmed reduction (TPR)

BELLCAT-B (BELL-JAPAN)를 이용하여 여러 가지 방법으

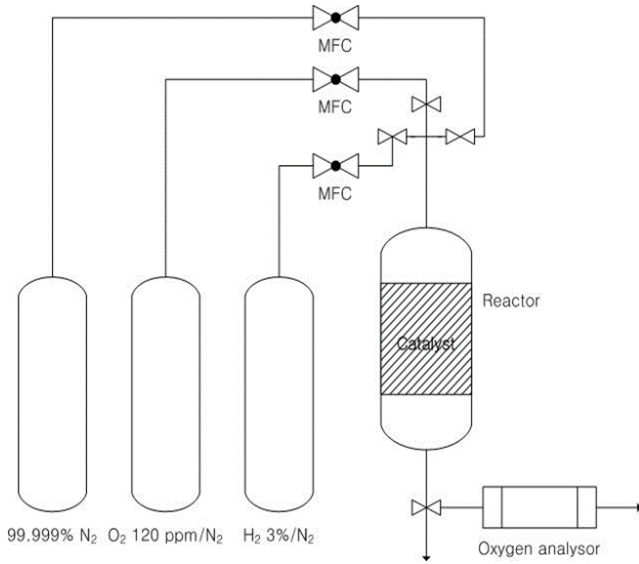


Figure 1. Oxygen removal reaction test process schematic diagram.

로 제조된 촉매의 H₂-consumption 실험을 수행하였다. 0.023 g의 샘플을 He gas (99.999%) 분위기에서(50 cc min⁻¹) 45분 동안 400 °C까지 가열 한 후 400 °C에서 1 시간 동안 유지하였다. 그리고 cooling시켜 100 °C 온도를 낮춰 주었다. 100 °C가 된 후 20분간의 안정화 과정을 가진 후 환원을 하였다. 환원시 H₂의 소모량을 알아보기 위하여 10% H₂/Ar gas를 30 cc min⁻¹로 흘려주며 100 °C에서 500 °C까지 10 °C min⁻¹으로 승온 시키면서 검출기(TCD)에서 측정하였다.

2.2.4. X-ray fluorescence (XRF)

XRF는 시료에 구성되어 있는 원소의 조성을 정성, 정량 분석하는데 이용하는 장치이다. XRF장치는 165 Ev의 분해능을 가지는 SEA2220A (Seiko Instruments Inc.)를 사용하였다. 이 장치를 이용해 제조한 촉매 구성요소들의 비율을 확인했다.

2.2.5. 촉매 산소 제거 반응 실험

촉매는 제조한 Cu계 촉매를 사용하였다. Figure 1에 산소 제거 반응에 사용된 반응 장치를 나타내었다. 이 반응은 500 cc min⁻¹의 120 ppm O₂/N₂ gas 흐름 하에 Fixed bed reactor에서 수

행되었다. 반응기 내부에는 sieve를 이용하여 분류한 75 ~ 125 μm 크기의 제조한 촉매 2.7 g과 촉매의 역류를 막기 위해 유리 솜을 넣어주었다. 반응기 내부 직경은 15 mm이고, 길이는 70 mm이다. 촉매의 환원과 재생을 위해 반응기 외부에 전기가열 furnace를 장착하였다. 또한 반응 중 반응기 안의 유량을 제어하기 위한 MFC (Brooks 5850 Series), 반응기 및 furnace의 온도를 측정하는 thermocouple, 산소측정을 위한 산소분석기(alpha omega instrument series 3500 Trace Oxygen Transmitter)를 부착하였다. 반응실험 과정은 다음과 같다. H₂ 3.9%/N₂ gas의 유량을 MFC로 조절하여 300 cc min⁻¹의 흐름으로 2시간동안 400 °C로 승온시키고 4시간동안 400 °C에서 유지시켜주는 과정으로 촉매를 환원시켰다. 환원과정을 마치고 난 후에 N₂ gas를 5분간 흘려주어 장치 line을 Purge 시켜주었다. 반응가스인 120 ppm O₂/N₂를 500 cc min⁻¹으로 흘려주면서 촉매와 반응되어 나온 가스의 산소량을 산소분석기를 통해 측정하였고 100분간 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Cu의 함량을 변화시켜주면서 촉매에 미치는 영향을 분석하였다. XRD의 분석결과, 제조한 촉매가 상업용 촉매(R3-11G)의 구조와 비슷한 것을 알 수 있다(Figure 2). CuO의 함량이 증가

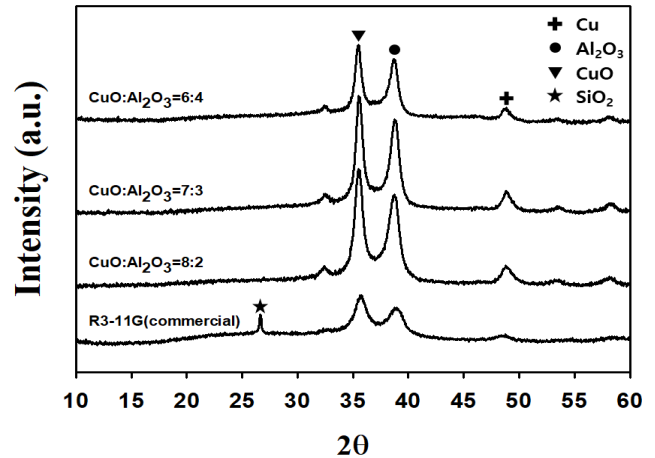


Figure 2. XRD patterns of two-component catalysts.

Table 1. Textural properties and crystal size of two-component catalysts

Catalysts	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	V _p ^b (cm ³ g ⁻¹)	D _p ^c (nm)	Crystal size ^d [CuO]	Crystal size ^d [Cu]
Commercial (R3-11G)	182	0.21	33.06	3.4	2.52
CuO:Al ₂ O ₃ =6:4	237	0.70	13.91	4.49	5.2
CuO:Al ₂ O ₃ =7:3	125	0.54	24.79	3.94	4.28
CuO:Al ₂ O ₃ =8:2	88	0.55	60.17	4.13	4.24

^aSurface areas calculated using the BET method.
^bTotal pore volumes estimated from the isotherm at p/p₀=0.99.
^cPore sizes calculated using the BJH method.
^dCrystal size calculated using the XRD method.

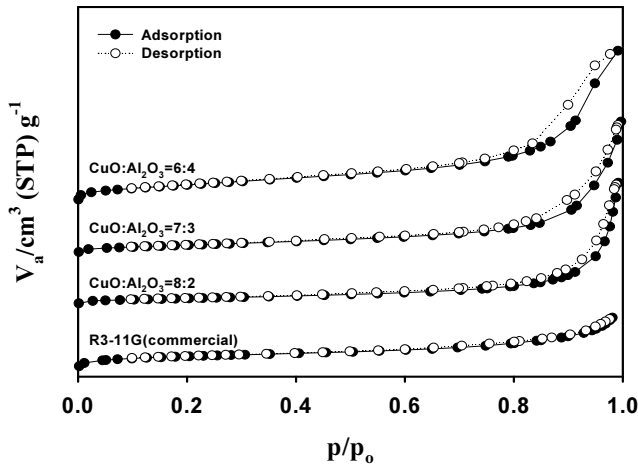


Figure 3. N₂ adsorption-desorption isotherms of the two-component catalysts.

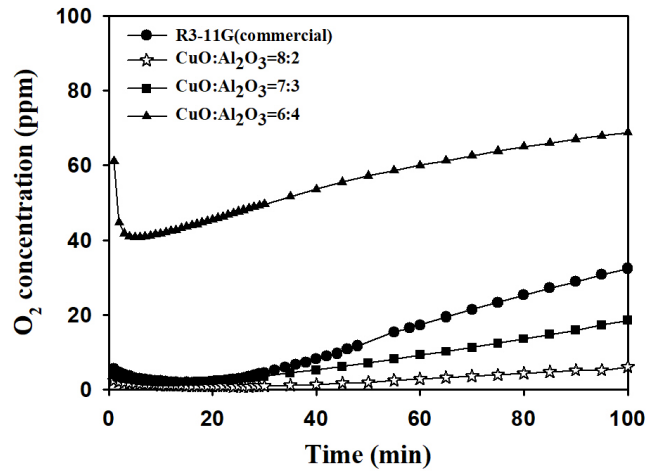


Figure 5. Result of oxygen removal reaction test of two-component catalysts.

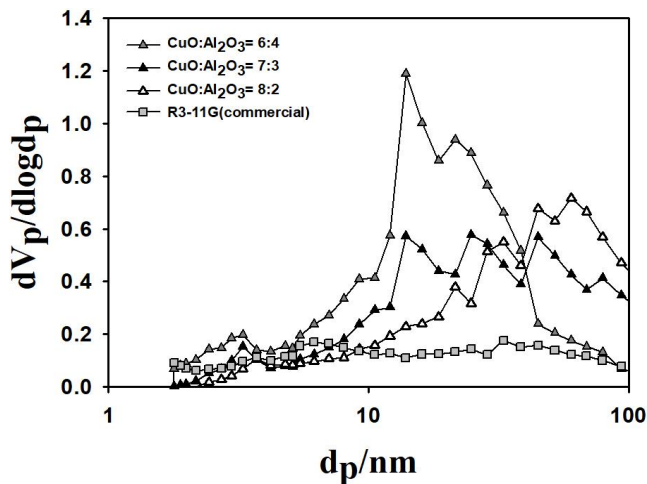


Figure 4. Pore size distribution of the two-component catalysts.

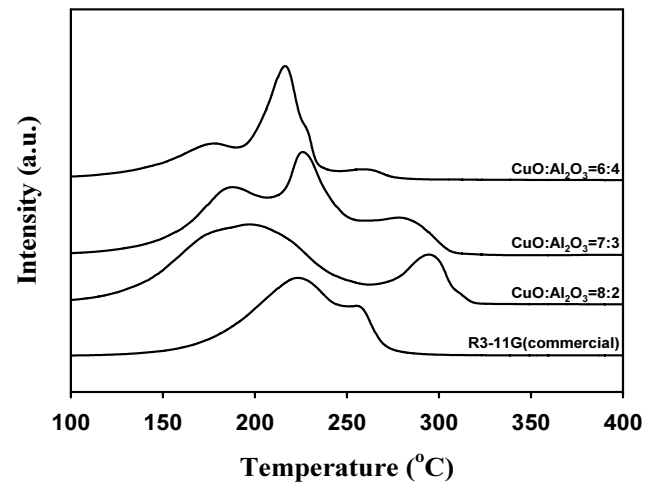


Figure 6. N₂-TPR profiles of the two-component catalysts.

할수록 Cu peak가 증가하지만 peak의 위치가 변함없이 일정한 위치에서 나타나는 것을 보아 CuO가 고르게 분포되어 담지된 것을 알 수 있다.

BET 분석결과, 상업용 촉매뿐만 아니라 CuO와 Al₂O₃의 비율 6:4, 7:3, 8:2로 제조된 촉매에서 IV형 흡착 등온선이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다(Figure 3). 흡착과 탈착이 서로 일치하지 않은 IV형 흡착 등온선은 히스테레시스 현상을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 이러한 히스테레시스 현상은 mesopore를 갖는 촉매에서 주로 나타나는 현상이다. 즉, 제조된 촉매들은 상업용 촉매와 마찬가지로 mesopore를 가지고 있다는 것을 알 수 있다. Table 1과 Figure 4의 결과를 통해서 제조된 2성분계 촉매중 8:2가 가장 pore size가 크며, 비율이 8:2인 촉매는 pore size가 약 90 nm size에 분포도가 높은 것을 알 수 있었다.

산소 제거 반응 실험의 결과는 Figure 5와 같다. R3-11G는 상업용 촉매로서 제조된 촉매와 비교하기 위해서 실험되었다. 유입된 산소가 촉매를 거쳐 배출되는 산소의 양을 측정함으로써, 촉매의 산소제거 효율을 알 수 있는 실험이다. CuO와 Al₂O₃의 비율이 6:4일 때 가장 결과가 좋지 않았으며, 8:2와

7:3의 경우 상업용 촉매보다 우수한 결과를 보였다. 8:2와 7:3의 경우 시작부터 30분까지 비슷한 산소제거 효율을 보였지만, 30분 이후 활성의 큰 변화를 보였다. 8:2의 경우 꾸준히 산소제거 효율을 유지하였지만, 7:3의 경우 점점 산소제거 효율이 떨어지는 것을 알 수 있었다.

위와 같은 반응 결과는 TPR 분석 결과로부터 설명이 가능하다. Figure 6에서 보듯이 상업용 촉매의 경우, 촉매의 활성이 약 200~250 °C에서 우수한 것을 확인 할 수 있었다. 이와 달리, CuO와 Al₂O₃의 비율이 8:2인 촉매가 상업용 촉매 보다 낮은 온도에서 환원면적이 큰 것을 통해 환원이 잘 이루어진다는 것을 확인하였다. 250 °C 이하의 낮은 온도에서 환원이 잘 이루어진 이유로는 8:2비율 촉매의 Copper oxide가 bulk형태로 뭉쳐지지 않고 고립된 copper ion들이나, 약한 자기장들로 연결되어 있거나 two-and three-dimensional clusters들로 이루어진 잘 분산되어 있는 형태를 의미한다[23]. Table 3의 결과를 통해서 8:2인 비율의 촉매가 2성분계로 제조된 촉매 중에 가장 많은 양의 copper oxide를 가지고 있다는 것을 확인하였다. Table 1의 결과에서 8:2의 비율의 촉매가 구리의 양이 더 많아 뭉쳐

Table 2. Textural properties and crystal size of three-component catalysts

Catalysts	S_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	V_p^b ($cm^3 g^{-1}$)	D_p^c (nm)	Crystal size ^d [CuO]	Crystal size ^d [Cu]
Commercial (R3-11G)	182	0.21	33.06	3.4	2.52
CuO : Al ₂ O ₃ : ZnO (0.5)	104	0.46	13.91	3.54	3.77
CuO : Al ₂ O ₃ : ZnO (1.0)	95	0.33	44.92	3.45	3.44
CuO : Al ₂ O ₃ : ZnO (1.5)	98	0.51	60.17	3.24	3.72
CuO : Al ₂ O ₃ : ZnO (2.0)	113	0.48	28.64	3.00	2.82
CuO : Al ₂ O ₃ : ZnO (3.0)	83	0.31	60.17	2.87	2.54
CuO : Al ₂ O ₃ = 8 : 2	88	0.55	60.17	4.13	4.24

^aSurface areas calculated using the BET method.

^bTotal pore volumes estimated from the isotherm at $p/p_0=0.99$.

^cPore sizes calculated using the BJH method.

^dCrystal size calculated using the XRD method.

Table 3. Component ratio of catalyst obtained from the XRF analysis

Catalysts (wt%)	Cu	Al	Zn	C	Mg	Si	Ba
Commercial (R3-11G)	38.93	-	-	49.74	2.63	7.95	0.76
CuO : Al ₂ O ₃ = 5 : 5	77.26	22.74	-	-	-	-	-
CuO : Al ₂ O ₃ = 6 : 4	76.44	23.56	-	-	-	-	-
CuO : Al ₂ O ₃ = 7 : 3	88.03	11.97	-	-	-	-	-
CuO : Al ₂ O ₃ = 8 : 2	91.82	8.18	-	-	-	-	-
CuO : Al ₂ O ₃ : ZnO (2.0)	68.86	6.59	24.55	-	-	-	-

지기 쉬움에도, 비율이 6 : 4인 촉매보다 copper oxide의 crystal size가 작다는 것을 확인하였다. 결과적으로 8 : 2 비율의 촉매가 가장 많은 copper oxide를 지니면서 잘 분산되어 낮은 온도에 서부터 환원이 잘 이루어지기 때문에 높은 산소제거 효율을 지닌 것을 알 수 있었다.

8 : 2의 비율로 잘 제조된 2성분계 촉매에 ZnO를 추가하여 3성분계 촉매로 제조하였다. Multi-component precursors를 사용하게 되면 소성과 환원시에 표면에 metal particle들이 더욱 잘 분산되게 해주는 효과가 있다[24]. ZnO를 넣어주면 multi-component precursors가 되어 더욱 잘 분산된 촉매를 제조 할 수 있으며, Cu crystal size를 작게 만들어 줄 수 있다. Table 2의 결과를 통하여 2성분계로 제조된 촉매중 Cu, CuO의 crystal size가 가장 작았던 8 : 2 비율의 촉매보다 ZnO를 넣어 준 3성분계 촉매들의 Cu, CuO의 crystal size가 작아졌음을 확인하였다. 또한 ZnO를 넣어주면 ZnO의 표면에 rich oxygen vacancies로 CuO의 Oxygen을 고정시킬 수 있으며 Cu²⁺의 안정화를 가능하게 한다[25-27].

XRD의 분석결과, CuO와 Al₂O₃의 비율을 8 : 2로 유지하고 ZnO의 함량을 변화시키면서 제조한 촉매가 상업용 촉매(R3-11G)의 구조와 비슷한 것을 알 수 있다(Figure 7). ZnO의 함량이 작기 때문에, ZnO는 detect되지 않았다.

BET 분석결과, 상업용 촉매뿐만 아니라 CuO와 Al₂O₃의 비

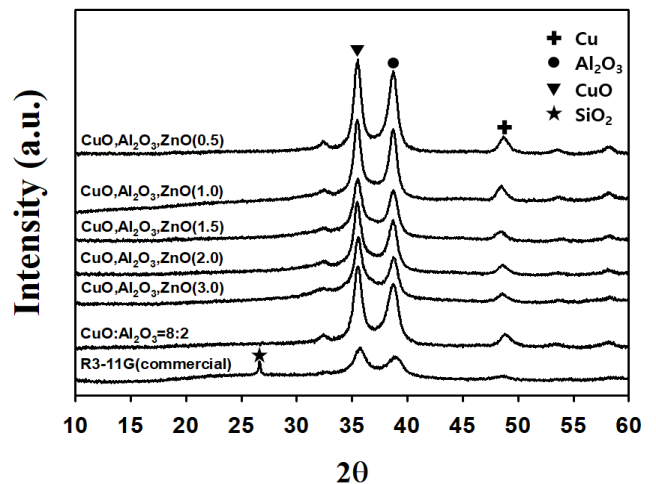


Figure 7. XRD patterns of three-component catalysts.

율 8 : 2에 ZnO의 비율을 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0으로 제조된 촉매에서 IV형 흡착 등온선이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다 (Figure 8). 따라서, 제조된 촉매들은 상업용 촉매와 마찬가지로 mesopore를 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 Table 2과 Figure 9를 통해서 ZnO를 2 wt% 추가해준 촉매가 8 : 2비율의 촉매보다 pore size와 pore volume은 더 작지만 표면적이 더 크다. 이를 통해서 작은 면적의 pore들이 더 많이 촘촘하게 이루

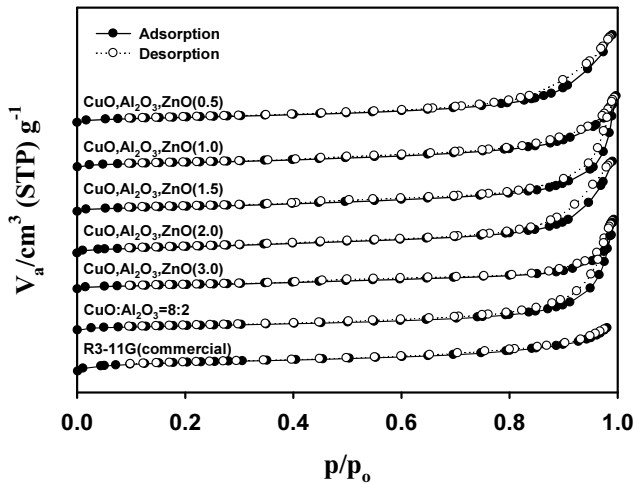


Figure 8. N₂ adsorption-desorption isotherms of the three-component catalysts.

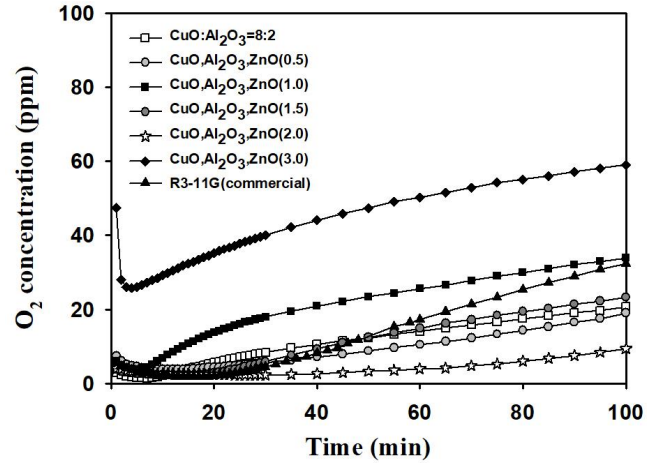


Figure 10. Result of oxygen removal reaction test of three-component catalysts.

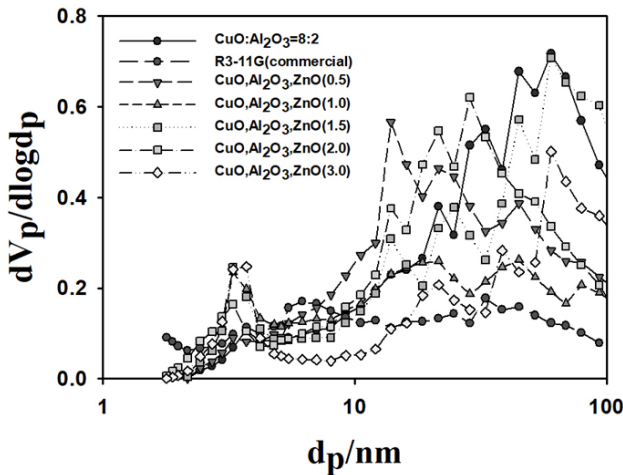
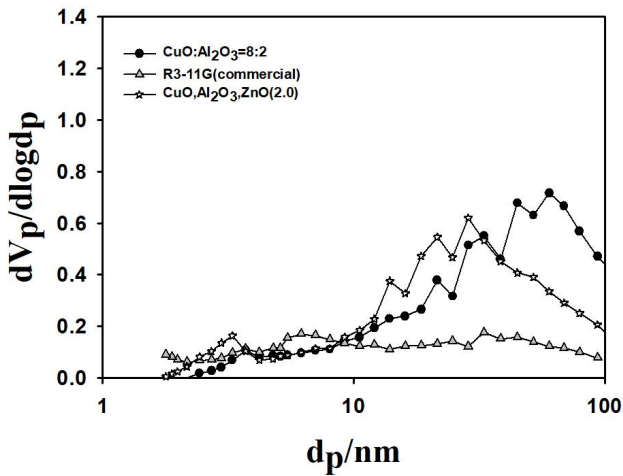


Figure 9. Pore size distribution of the three-component catalysts.

어져 있음을 알 수 있다.

산소 제거 반응 실험의 결과는 Figure 10과 같다. CuO : Al₂O₃ = 8 : 2 비율에 ZnO를 변화시켜주며 촉매를 제조하였고, 그 결과는 다음과 같다. 2성분계 촉매 중 가장 성능이 좋았던 CuO와 Al₂O₃의 비율 8 : 2로 제조한 촉매와 CuO : Al₂O₃ = 8 : 2

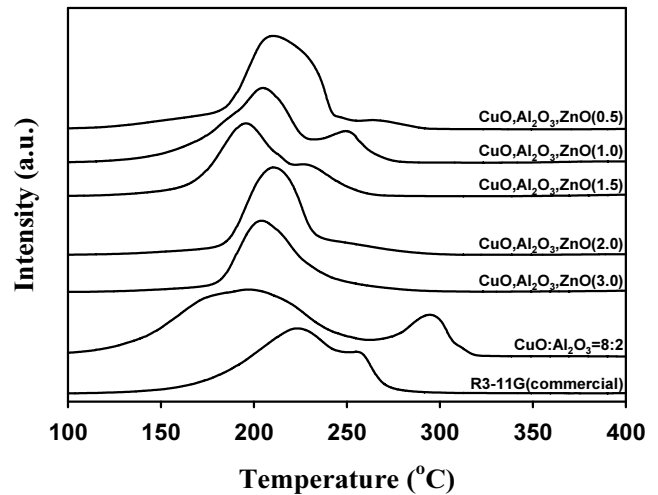


Figure 11. N₂-TPR profiles of the three-component catalysts.

비율에 ZnO를 0.5, 1.5비율로 제조된 촉매가 비슷한 산소 제거 능력을 보였다. ZnO의 비율이 3.0일 때 산소 제거 능력이 가장 떨어졌으며, ZnO의 비율이 2.0일 때 산소 제거 능력이 가장 우수하였다.

위와 같은 반응 결과는 TPR 분석 결과로부터 설명이 가능하다. Figure 11에서 보듯이 상업용 촉매의 경우, 약 200 ~ 300 °C에서 촉매의 환원이 진행되는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만, CuO와 Al₂O₃의 비율이 8 : 2에 ZnO의 비율을 달리하여 제조한 3성분계의 촉매는 상업용 촉매의 환원 온도보다 낮은 온도에서 환원이 이루어진다. 특히 CuO, Al₂O₃, ZnO 비율이 6.4 : 1.6 : 2.0의 비율로 제조한 촉매의 경우는 250 °C 이하에서 환원이 이루어진다. 이렇게 낮은 온도에서 환원이 쉽게 진행된다는 것은 Cu의 환원성이 뛰어나다는 것을 의미한다. Cu가 환원상태, 즉 금속 상태로 존재하여야 산소와의 반응에 의해 CuO가 되면서 산소를 제거할 수 있으므로 환원성이 우수하다는 것은 산소 제거 능력에 직접적인 영향을 줄 수 있다. 결론적으로 CuO, Al₂O₃, ZnO 비율이 6.4 : 1.6 : 2.0의 비율로 제조한 촉매의 산소 제거 능력이 가장 우수한 것은 뛰어난 환원성에 기인한다고 할

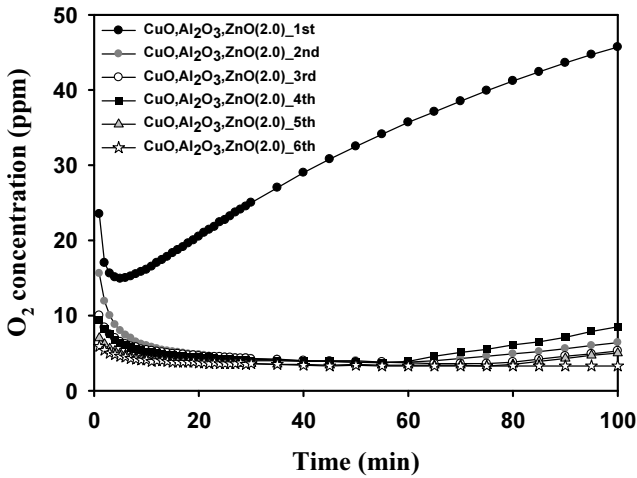


Figure 12. Result of oxygen removal reaction test of regenerated three-component catalysts.

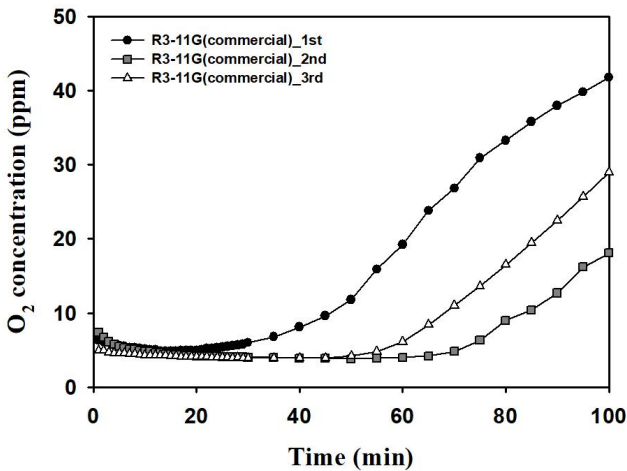


Figure 13. Result of oxygen removal reaction test of regenerated commercial catalysts.

수 있다.

재생실험은 기존의 산소 제거 반응 실험과 동일한 조건에서 환원과 반응의 과정을 반복하여 측정하였다. Figure 13에는 상업용 촉매(R3-11G)의 재생실험 결과를 나타내었다. 상업용 촉매의 경우 산소 제거 반응 실험에서 3회의 반복 실험을 하였을 때, 초기 30분까지의 산소 제거 능력이 변하지 않았지만 이후 100분까지는 큰 변화를 보였다. Figure 12에는 CuO, Al₂O₃, ZnO의 3성분계 촉매의 재생 실험 결과를 나타내었다. 6회 이상 반복실험을 하였는데도 산소 제거 능력이 변함없이 꾸준히 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 환원과 반응을 거치면서 촉매의 재생 능력이 떨어질 것으로 예상하였으나, 결과상으로 오히려 반복될수록 미세하지만 촉매의 산소 제거 능력이 증가하였다.

4. 결론

CuO와 Al₂O₃를 넣어 제조한 2성분계 촉매의 경우, CuO와 Al₂O₃의 비율이 7 : 3과 8 : 2의 비율로 제조된 촉매가 상업용

촉매보다 산소 제거 반응 실험에 우수한 결과를 보였다. 또한, TPR 분석결과도 상업용 촉매와 비슷한 환원특성을 보였다. XRD와 BET의 분석결과를 통해 상업용 촉매와 같은 메조포러스 구조를 확인하였다. CuO의 함량을 변화시키면서 제조된 2성분계 촉매 중에서 가장 8 : 2비율의 촉매가 가장 우수한 산소 제거 능력을 보여주었다. CuO:Al₂O₃의 비율이 8 : 2인 촉매에 ZnO를 2 wt% 넣어준 촉매가 3성분계 촉매 중에는 가장 우수한 산소제거 능력을 보였으며, 이는 뛰어난 환원성에 기인한다고 할 수 있다. 또한 이 촉매는 재생 실험을 통해서도 산소 제거능력이 유지된다는 것을 확인하였다.

References

1. Kruger, B. O., "Removal of oxygen from gas stream with copper catalyst," U.S. Patent No. 4,034,062 (1977).
2. Golden, T. C., and Johnson, C. H., III., "Adsorbent for removal of trace oxygen from inert gases," U.S. Patent No. 5,536,302 (1996).
3. Hsiung, T. H-L., Machado, J. R. S., and Schwarz, A., "Method and apparatus for removing trace quantities of impurities from liquified bulk gases," U.S. Patent No. 5,737,941 (1998).
4. Hsiung, T. H-L., and Wallace, J. B., Jr., "Bulk nitrogen purification process that requires no hydrogen in the regeneration," U.S. Patent No. 5,993,760 (1999).
5. Jain, R., and Tseng, J. K., "Process for argon purification," U.S. Patent No. 6,113,869 (2000).
6. Tom, G. M., and Brown, D. W., "Process, composition, and apparatus for purifying inert gases to remove Lewis acid and oxidant impurities therefrom," U.S. Patent No. 5,015,411 (1991).
7. Sivaraj, C., and Kantarao, P., "Characterization of Copper/alumina Catalysts Prepared by Deposition-Precipitation Using Urea Hydrolysis : I. Nitrous Oxide Decomposition and Reaction of Ethanol," *Appl. Catal.*, **45**(1), 103-114 (1988).
8. Rakoczy, J., Nizioł, J., Wiczorek-Ciurowa, K., and Dulian, P., "Catalytic Characteristics of a Copper-alumina Nanocomposite formed by the Mechanochemical Route," *React. Kinet. Mech. Catal.*, **108**(1), 81-89 (2013).
9. Turco, M., Bagnasco, G., Costantino, U., Marmottini, F., Montanari, T., Ramis, G., and Busca, G., "Production of Hydrogen from Oxidative Steam Reforming of Methanol I. Preparation and Characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts from a Hydrotalcite-like LDH Precursor," *J. Catal.*, **228**(1), 43-55 (2004).
10. Chang, F.-W., Kuo, W.-Y., and Yang, H.-C., "Preparation of Cr₂O₃-promoted Copper Catalysts on Rice Husk Ash by Incipient Wetness Impregnation," *Appl. Catal. A: Gen.*, **288**, 53-61 (2005).
11. Zhang, X. R., Shi, P., Zhao, J., Zhao, M., and Liu, C., "Production of Hydrogen for Fuel Cells by Steam Reforming of Methanol on Cu/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts," *Fuel Process.*

- Technol.*, **83**(1-3), 183-192 (2003).
12. Pérez-Hernández, R., Mondragón Galicia, G., Mendoza Anaya, D., Palacios, J., Angeles-Chavez, C., and Arenas-Alatorre, J., "Synthesis and Characterization of Bimetallic Cu-Ni/ZrO₂ Nanocatalysts: H₂ Production by Oxidative Steam Reforming of Methanol," *Int. J. Hydrog. Energy*, **33**(17), 4569-4576 (2008).
 13. Kurr, P., Kasatkin, I., Girgsdies, F., Trunschke, A., Schlögl, R., and Ressler, T., "Microstructural Characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for Methanol Steam Reforming—A Comparative Study," *Appl. Catal. A: Gen.*, **348**(2), 153-164 (2008).
 14. Lin, K.-S., Pan, C.-Y., Chowdhury, S., Lu, W., and Yeh, C.-T., "Synthesis and Characterization of CuO/ZnO-Al₂O₃ Catalyst Washcoat Thin Films with ZrO₂ Sols for Steam Reforming of Methanol in a Microreactor," *Thin Solid Films*, **519**(15), 4681-4686 (2011).
 15. Yang, H.-M., and Chan, M.-K., "Steam Reforming of Methanol over Copper-Yttria Catalyst Supported on Praseodymium-Aluminum Mixed Oxides," *Catal. Commun.*, **12**(15), 1389-1395 (2011).
 16. Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Papadopoulou, C., Batista, J., Hocevar, S., and Matralis, H. K., "A Comparative Study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ Catalysts for the Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen," *Catal. Today*, **75**(1), 157-167 (2002).
 17. Sá, S., Silva, H., Brandão, L., Sousa, J. M., and Mendes, A., "Catalysts for Methanol Steam Reforming—A Review," *Appl. Catal. B: Environ.*, **99**(1), 43-57 (2010).
 18. Patel, S., and Pant, K. K., "Influence of Preparation Method on Performance of Cu(Zn)(Zr)-alumina Catalysts for the Hydrogen Production Via Steam Reforming of Methanol," *J. Porous Mat.*, **13**(3), 373-378 (2006).
 19. Wang, L., Ding, W., Liu, Y., Fang, W., and Yang, Y., "Effect of Preparation Methods of Aluminum Emulsions on Catalytic Performance of Copper-Based Catalysts for Methanol Synthesis from Syngas," *J. Nat. Gas Chem.*, **19**(5), 487-492 (2010).
 20. Meille, V., "Review on Methods to Deposit Catalysts on Structured Surfaces," *Appl. Catal. A: Gen.*, **315**(23), 1-17 (2006).
 21. Lin, K.-S., Chowdhury, S., Yeh, H.-P., Hong, W.-T., and Yeh, C.-T., "Preparation and Characterization of CuO/ZnO-Al₂O₃ Catalyst Washcoats with CeO₂ Sols for Autothermal Reforming of Methanol in a Microreactor," *Catal. Today*, **164**(1), 251-256 (2011).
 22. Mrad, M., Gennequin, C., Aboukaïs, A., and Abi-Aad, E., "Cu/Zn-based Catalysts for H₂ Production Via Steam Reforming of Methanol," *Catal. Today*, **176**(1), 88-92 (2011).
 23. Dow, W.-P., Wang, Y.-P., and Huang, T.-J., "Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst," *J. Catal.*, **160**(2), 155-170 (1996).
 24. Hayakawa, T., Harihara, H., Andersen, A. G., York, A. P. E., Suzuki, K., Yasuda, H., and Takehira, K., "A Sustainable Catalyst for the Partial Oxidation of Methane to Syngas: Ni/Ca_{1-x}Sr_xTiO₃, Prepared In Situ from Perovskite Precursors," *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **35**(2), 192-195 (1996).
 25. Wu, G.-S., Wang, L.-C., Liu, Y.-M., Cao, Y., Dai, W.-L., He, H.-Y., and Fan, K.-N., "Implication of the Role of Oxygen Anions and Oxygen Vacancies for Methanol Decomposition Over Zirconia Supported Copper Catalysts," *Appl. Surf. Sci.*, **253**(2), 974-982 (2006).
 26. Castricum, H. L., Bakker, H., van der Linden, B., and Poels, E. K., "Mechanochemical Reactions in Cu/ZnO Catalysts Induced by Mechanical Milling," *J. Phys. Chem. B*, **105**(33), 7928-7937 (2001).
 27. Fisher, I. A., and Bell, A. T., "A Mechanistic Study of Methanol Decomposition over Cu/SiO₂, ZrO₂/SiO₂, and Cu/ZrO₂/SiO₂," *J. Catal.*, **184**(2), 357-376 (1999).