

컴팩트 개질기용 수성가스전이 반응을 위한 Cu-CeO₂ 촉매에 대한 Nb₂O₅의 영향

정창훈¹ · 김태광¹ · 변희주¹ · 김주환¹ · 배은택¹ · 선해림² · 전경원^{3†} · 정대운^{1,4†}

¹창원대학교 친환경해양플랜트 FEED 공학과정 환경·화공시스템공학, ²창원대학교 환경공학과, ³경남대학교 환경에너지공학과, ⁴창원대학교 토목환경화공융합공학부

The Effect of Nb₂O₅ on Cu-Nb-CeO₂ Catalysts for Water Gas Shift Reaction of Compact Reformer

CHANG-HOON JEONG¹, TAE-GWANG KIM¹, HUI-JU BYON¹, JU-HWAN KIM¹, EUN-TAEK BAE¹,
KAILIN SHEN², KYUNG-WON JEON^{3†}, DAE-WOON JEONG^{1,4†}

¹Department of Eco-friendly Offshore FEED Engineering, Environmental and Chemical System Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

²Department of Environmental Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

³Department of Environment and Energy Engineering, Kyungnam University, 7 Gyeongnamdaehak-ro, Masanhappo-gu, Changwon 51767, Korea

⁴School of Civil, Environmental and Chemical Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

†Corresponding author :

kwjeon87@kyungnam.ac.kr
dwjeong@changwon.ac.kr

Received 22 November, 2019

Revised 4 February, 2020

Accepted 28 February, 2020

Abstract >> The water-gas shift reaction for the compact reformer was carried out at a gas hourly space velocity of 72,152 h⁻¹ over the Cu-Nb-CeO₂ catalysts prepared by co-precipitation method. In order to investigate the effect of Nb₂O₅ promotion over a Cu-CeO₂ catalyst, the Nb₂O₅ loading amount was systematically changed from 0 to 5 wt.%. Among the prepared catalysts, the Cu-Nb-CeO₂ (1%) catalyst showed the highest catalytic activity (CO conversion=61% at 400 °C) as well as 100% CO₂ selectivity. The high activity and stability of Cu-Nb-CeO₂ (1%) catalyst are correlated to high Brunauer–Emmett–Teller surface area, small metallic Cu crystallite size, and enhanced redox property.

Key words : Compact reformer(컴팩트 개질기), Water gas shift reaction(수성가스전이반응), Nb₂O₅ loading amount (Nb₂O₅ 담지량), Redox property(산화환원능력)

1. 서론

최근 들어 지구온난화의 가속화에 따른 기후변화

문제와 화석연료 고갈로 인한 에너지안보 문제가 날로 심각해짐에 따라 글로벌 위기의식이 높아지고 신·재생에너지에 대한 관심이 급격히 증가하고 있다^{1,2)}.

신에너지 중 하나인 수소(H₂)는 연소 시 온실가스인 CO₂ 및 공해물질을 배출하지 않고 오직 물만을 배출하는 청정에너지로 각광받고 있다²⁾. 현재 대용량 규모의 수소생산 기술은 상업화 단계에 있으나, 연료전지를 기반으로 한 낮은 경제성과 제한적인 반응온도로 인해 효율적인 수소공급 인프라 구축을 위한 중소 규모의 고순도 수소생산 기술의 개발이 진행되고 있다³⁾. 중소 규모의 수소생산 기술 개발을 위해서는 시스템의 콤팩트화가 핵심적으로 요구되고 있으나, 시스템 콤팩트화에 따른 열효율 저하 문제로 인해 기술 개발에 어려움을 겪고 있다⁴⁾. 상기 문제를 해결하기 위해서 국제에너지기구(International Energy Agency, IEA)에서 수소 실행프로그램을 통해 중소형 수소생산시스템 개발을 진행하고 있으며, 통합형 수소생산 엔지니어링 기술이 제시되고 있다⁴⁾.

수소생산시스템은 탄화수소 연료의 개질을 통하여 수소를 생산하는 것이 일반적이며 천연가스(CH₄) 수증기 개질을 통한 수소생산이 전체 생산량의 약 49%를 차지한다⁵⁾. 그러나 천연가스 수증기 개질 공정에서는 일산화탄소(CO)가 부가적으로 생산되며 연료 전지에 직접 적용할 경우, 연료전지 내 촉매 및 전극을 피독시켜 연료전지의 효율을 급격히 감소시킬 수 있다^{6,7)}. 따라서 개질 공정 이후 생산된 합성가스(H₂+CO) 내 CO를 수성가스전이반응(water gas shift, WGS; CO+H₂O ↔ CO₂+H₂; ΔH=-41.2 kJ/mol)을 통해 허용 가능한 수준으로 낮추어야 한다^{8,9)}.

WGS 반응 공정은 열역학적 평형을 고려하여 고온전이반응(high temperature shift, HTS; 350-500°C)과 저온전이반응(low temperature shift, LTS; 200-300°C)으로 구성되어 있으며, 각각 Fe₂O₃-Cr₂O₃ 촉매와 Cu-Zn-Al₂O₃ 촉매가 사용되고 있다^{1,10)}. 그러나 상업용으로 사용되고 있는 WGS 촉매는 반응온도 영역이 제한적이고, 공정 조건 변화에 민감해서 콤팩트 개질기에 적용 시 쉽게 비활성화 되는 문제점이 있다¹¹⁾.

기술 제한요소를 극복하기 위해 귀금속(Pt, Pd, Au)을 적용한 콤팩트 개질기 맞춤형 WGS 촉매에 대한 연구가 다양하게 진행되었다¹²⁻¹⁶⁾. 그러나 귀금속을 이용한 촉매는 높은 비용으로 인한 낮은 경제성과

반응온도가 제한적이어서 비귀금속을 이용하면서 산소저장능력(oxygen storage capacity, OSC)이나 산화환원능력(redox property)을 높여 촉매의 활성을 증진시키는 연구가 활발히 진행되고 있다^{2,8,11,17)}.

최근 LTS에서 Cu계 촉매는 우수한 CO 산화능력 및 H₂O 해리능력으로 인해 많은 연구가 수행되었다¹⁸⁻²²⁾. 다양한 금속 산화물(CeO₂, ZrO₂, MgO 및 Al₂O₃)에 담지된 Cu 촉매의 성능을 비교하였다^{18,19)}. 다양한 금속 산화물로 제조된 Cu계 촉매 중 Cu-CeO₂ 촉매는 높은 표면적과 강한 산화-환원능력으로 인해 우수한 활성을 나타내는 것으로 보고되었다^{19,20)}. 또한 제조 방법을 달리하여 Cu-CeO₂ 촉매 성능을 비교한 결과, 공침법(co-precipitation method)으로 제조된 Cu-CeO₂ 촉매가 높은 BET 표면적, 작은 결정크기 그리고 우수한 산화-환원능력으로 인해 36,201 h⁻¹의 공간속도에서 60%의 전환율로 20시간 이상 유지하는 결과를 나타내었다²¹⁾. 그러나 Cu-CeO₂ 촉매는 귀금속을 이용한 촉매에 비해 여전히 낮은 활성과 안정성을 나타내고 있기 때문에 성능 개선을 위한 연구가 필요한 실정이다.

Nb₂O₅는 우수한 화학적 안정성 및 열적 안정성으로 인해 다양한 공정에서 사용되는 촉매의 성능을 개선시키기 위한 조촉매로 사용되고 있다²³⁻²⁵⁾. Ramirez-Cabrera 등²⁵⁾은 CeO₂와 Nb₂O₅가 담지된 Nb-CeO₂ 촉매의 메탄에 대한 반응성에 대해 연구하였다. 그 결과 Nb₂O₅가 CeO₂의 산화-환원능력을 증가시킨다는 것을 입증하였다²⁵⁾.

본 연구에서는 Nb₂O₅를 도입한 Cu-CeO₂ 촉매를 제조하고 Nb₂O₅ 담지량을 0-5 wt.%로 변화시켜 72,152 h⁻¹의 높은 기체공간속도(gas hourly space velocity, GHSV)에서 LTS 반응에 대한 성능을 비교 검토하였다. Cu-Nb-CeO₂ 촉매에 대한 Nb₂O₅의 영향 및 담지량에 따른 성능을 비교 분석하기 위해 BET, XRD 그리고 H₂-TPR을 통해 촉매의 물리화학적 특성을 분석하였으며, 고정층 석영반응기를 이용하여 LTS 반응에서의 촉매의 활성 및 안정성을 평가하고 특성분석 간의 상관관계를 해석하였다.

2. 연구방법

2.1 Catalyst preparation

Nb_2O_5 의 영향을 평가하기 위하여 Cu의 담지량을 25 wt.%로 고정하여 Cu-CeO₂ 및 Cu-Nb-CeO₂ 촉매를 공침법으로 제조하였으며, Nb_2O_5 담지량에 따른 성능을 비교하기 위해 Nb_2O_5 의 담지량을 각각 1, 2, 3, 5 wt.%로 촉매를 제조하였다. Cu-Nb-CeO₂ 촉매 제조를 위하여 copper nitrate (99%, Aldrich, St. Louis, USA), niobium chloride (99%, Aldrich) 그리고 cerium nitrate (99%, Aldrich)를 전구체로 사용하였다. 화학양론적으로 정량된 Cu 및 Ce 전구체를 증류수에 녹이고 Nb 전구체는 에탄올에 용해시켰다. 이 용액에 침전제인 15% KOH 용액을 넣어 pH 10으로 조절한 후 일정한 교반과 함께 80°C에서 72시간 숙성시켰다. 남아있는 K⁺이온을 제거하기 위해 수차례 증류수로 세척하였다. 준비된 침전물은 110°C에서 건조한 후 400°C에서 6시간 동안 소성하여 준비하였다. Nb_2O_5 의 담지량에 따라 Cu-Nb-CeO₂ (1%), Cu-Nb-CeO₂ (2%), Cu-Nb-CeO₂ (3%) 그리고 Cu-Nb-CeO₂ (5%)라고 표기하였다.

2.2 Characterization

본 촉매의 특성분석은 BET, XRD 그리고 TPR을 수행하였다. BET 표면적은 ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, USA) 장비를 사용하여 -196°C에서 질소흡착정도를 측정하여 분석하였다. 촉매의 결정크기를 파악하기 위해 X-ray diffraction (XRD) 분석을 수행하였다. XRD 분석은 400°C에서 1시간 동안 5 vol.% H₂/N₂에서 활성화시킨 이후 X-ray diffractometer (X'PERT-PRO, Panalytical, Westborough, USA) 장치를 사용하여 Cu-K α radiation를 40 kV, 30 mA로 수행하였다. 금속 Cu의 결정크기는 Debye-Scherrer's equation을 이용해 계산하였다. 촉매의 환원 특성을 비교하기 위하여 temperature programmed reduction (TPR) 분석을 수행하였다. TPR 분석은 Autochem

2920 (Micromeritics, Norcross, USA) 장치를 사용하여 10% H₂/Ar 분위기에서 승온율 10°C/min로 상온에서 250°C까지 측정하였다.

2.3 Catalytic reaction

촉매 반응실험은 온도범위 240-400°C에서 고정층 석영반응기를 이용하여 수행하였다. 촉매는 30 mg을 주입하였고 열전대를 촉매층에 설치하여 실제 반응 온도를 측정할 수 있도록 하였다. 각각의 촉매 반응 전에, 촉매를 5% H₂/N₂ 분위기로 실온에서 400°C까지 3.3°C/min로 승온 후 1시간 유지하여 환원시켰다. 이후 온도를 240°C로 낮추고 혼합가스를 흘려주면서 WGS 반응을 수행하였다. 혼합가스의 성분은 CO: 9.00%, CO₂: 9.99%, CH₄: 1.00%, H₂: 60.00% 그리고 N₂: 20.01%이다. Steam reforming methane (SRM)에서 탄소침적을 방지하기 위해 H₂O/CH₄ 비가 3.0이기 때문에 본 반응에서는 H₂O/(CH₄+CO+CO₂) 비를 2.0으로 고정하였다²⁶⁾. GHSV는 72,152 h⁻¹에서 수행하였다. LTS 반응을 위한 H₂O는 syringe pump (KD scientific 100, KD scientific, Holliston, USA)를 이용하여 180°C로 예열된 스테인리스 관을 통과하여 수증기 형태로 반응기에 공급되었다. 반응 후 나온 가스는 Chiller (JSRC-22C, JS Research Inc., Gonggju, Korea)를 거쳐 냉각시키고, moisture trap을 통과시켜 가스 내 잔류 수분을 제거시킨 다음, micro-gas chromatograph (Agilent 490 Micro GC, Agilent, Santa Clara, USA)를 사용하여 온라인으로 분석하였다. LTS 반응에 있어 CO 전환율과 CO₂ 및 CH₄ 선택도는 다음 식들을 이용하여 계산하였다.

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

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

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

3. 결과 및 고찰

3.1 Catalyst characterization

Table 1에는 환원된 Cu-CeO₂ 및 Cu-Nb-CeO₂ 촉매의 특성분석 결과를 나타내었다. Cu-Nb-CeO₂ (1%)가 가장 높은 BET 표면적(172.30 m²/g)을 보였으며 Cu-Nb-CeO₂ (5%) 촉매는 가장 낮은 BET 표면적(159.18 m²/g)을 나타내었다. 1 wt.% Nb₂O₅가 담지된 Cu-CeO₂ 촉매만이 Cu-CeO₂ 촉매보다 높은 BET 표면적을 갖는다. 이 결과는 소량의 Nb₂O₅가 Cu-CeO₂ 촉매의 BET 표면적을 증가시키는 것을 보여준다^{24,27}. Nb₂O₅의 양이 증가함에 따라 BET 표면적이 감소함을 알 수 있다. CeO₂에 과량의 Nb₂O₅를 첨가하면 Cu와 CeO₂ 사이의 강한 상호 작용으로 인해 Cu의 응집을 일으킬 수 있다²⁴. 결과적으로 Cu-CeO₂ 및 Cu-Nb-CeO₂ 촉매의 BET 표면적은 다음과 같은 순서로 감소하였다: Cu-Nb-CeO₂ (1%)- 172.30 m²/g > Cu-CeO₂- 169.45 m²/g > Cu-Nb-CeO₂ (2%)- 165.76 m²/g > Cu-Nb-CeO₂ (3%)- 161.60 m²/g > Cu-Nb-CeO₂ (5%)- 159.18 m²/g. 또한, 기공부피의 변화는 BET 표면적과 동일한 경향을 따른다. Cu-Nb-CeO₂ (1%) 촉매만 Cu-CeO₂ 촉매보다 더 높은 기공부피(0.49 cm³/g)를 가지고, 다른 Cu-Nb-CeO₂ 촉매는 더 작은 기공부피 값을 나타낸다.

Fig. 1에는 제조된 촉매의 XRD 분석 결과를 나타

내었다. 28.6° (111), 33.3° (200), 47.5° (220) 그리고 56.3° (311)에서의 결정 피크는 입방체 구조(cubic phase)인 CeO₂ (JCPDS # 34-0394)에 해당된다. 또한 제조된 모든 촉매는 43.3° (111) 및 50.4° (200)에서 LTS 반응에서 활성 중인 금속 Cu 결정 피크(JCPDS # 04-0836)를 나타내었다. Nb₂O₅의 결정 피크는 적은 양의 담지량으로 인해 식별되지 않았다. 금속 Cu의 결정 크기를 비교하기 위해 Debye-Scherrer's equation을 사용하였고, 결과를 Table 1에 나타내었다. 제조된 촉매 중 Cu-Nb-CeO₂ (1%)가 가장 작은 결정 크기 (12.8 nm)를 나타내었다. 반면, Cu-Nb-CeO₂ (5%)는 19.7 nm로 가장 큰 결정 크기를 가졌으며, 다음과 같은 순서로 결정 크기가 증가하였다: Cu-Nb-CeO₂ (1%) < Ce-CeO₂ < Cu-Nb-CeO₂ (2%) < Cu-Nb-CeO₂ (3%) < Cu-Nb-CeO₂ (5%). 이 결과는 제조된 Cu-Nb-CeO₂ 촉매 사이에서 Nb₂O₅의 담지량이 증가함에 따라 과잉의 Nb₂O₅가 Cu 및 CeO₂ 결정 표면을 덮고 Cu의 응집을 발생시키기 때문이다.

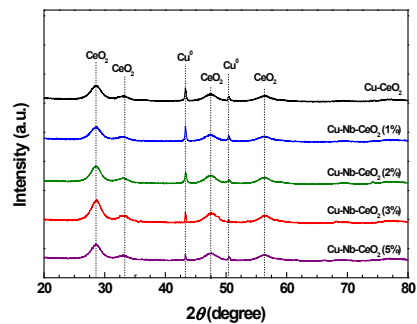
Fig. 2는 Cu-CeO₂와 Cu-Nb-CeO₂ 촉매의 TPR 분석결과를 나타내었다. 제조된 모든 촉매는 100°C에서 200°C 사이에서 넓은 환원 피크가 나타났으며, 3개의 피크로 구분될 수 있다. 첫 번째 피크는 표면에 분산된 CuO의 환원에 해당된다. 두 번째 피크는 CeO₂와 상호작용하는 CuO의 환원 피크이다. 마지막으로 세 번째 피크는 bulk CuO의 환원에 기인한 것이다.

Table 1. Characteristics of Cu-CeO₂ and Cu-Nb-CeO₂ catalysts

Catalysts	BET surface area (m ² /g) ^a	Pore volume (cm ³ /g) ^a	Cu crystallite size (nm) ^b
Cu-CeO ₂	169	0.48	15.2
Cu-Nb-CeO ₂ (1%)	172	0.49	12.8
Cu-Nb-CeO ₂ (2%)	166	0.47	17.3
Cu-Nb-CeO ₂ (3%)	162	0.46	18.8
Cu-Nb-CeO ₂ (5%)	159	0.45	19.7

^aEstimated from N₂ adsorption at -196 °C.

^bEstimated from the Cu⁰ (111) XRD peak at 43.3°.



CeO₂ (JCPDS No. 34-0394)

Fig. 1. XRD patterns of reduced Cu-CeO₂ and Cu-Nb-CeO₂ catalysts

Cu-Nb-CeO₂ (1%) 촉매에 대한 모든 환원 피크는 Cu-CeO₂ 촉매에 비해 더 낮은 온도로 이동하였다. 결과적으로 CeO₂에 적절한 양의 Nb₂O₅가 담지된 경우, Ce⁴⁺를 Nb⁵⁺로 대체하고 Cu²⁺를 함입함으로써 전자 이동 능력을 향상시킬 수 있으며, 이는 촉매 환원성을 향상시킬 수 있다^{23,25}). 그러나 Cu-CeO₂ 촉매에 1 wt.% 이상의 Nb₂O₅가 담지되는 경우, 산화-환원반응이 억제되는 것을 확인할 수 있다. 이것은 과잉의 Nb₂O₅가 Cu 및 CeO₂ 결정 표면에서 산화-환원반응을 방해하기 때문이다²⁶).

3.2 Catalytic performance

Cu-Nb-CeO₂ 촉매에 대한 Nb₂O₅의 영향 및 담지

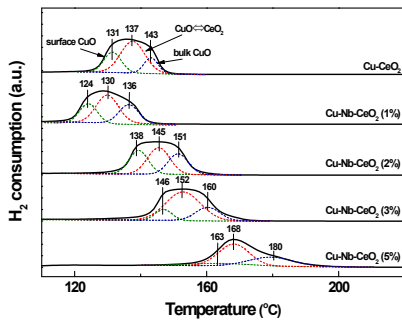


Fig. 2. H₂-TPR patterns of Cu-CeO₂ and Cu-Nb-CeO₂ catalysts

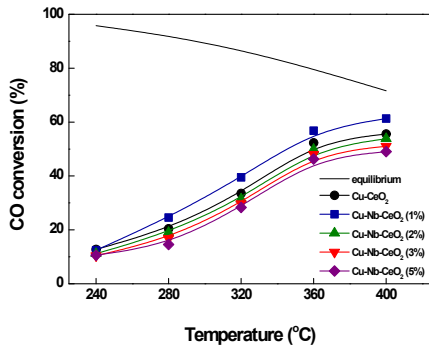


Fig. 3. CO conversion with reaction temperature over Cu-CeO₂ and Cu-Nb-CeO₂ catalysts (reaction condition: GHSV = 72,152 h⁻¹; H₂O/(CH₄+CO+CO₂) = 2.0)

량에 따른 성능을 파악하기 위해, 제조된 촉매를 GHSV 72,152 h⁻¹에서 LTS 반응을 수행하였다. Fig. 3은 Cu-CeO₂ 및 다양한 Nb₂O₅ 담지량으로 제조된 Cu-Nb-CeO₂ 촉매의 온도에 따른 CO 전환율을 나타내었다. 반응온도 240°C에서는 Nb₂O₅ 담지량이 0 wt.%에서 5 wt.%로 증가하였으나, CO 전환율은 10-12%로 거의 무시할만한 차이가 나타났다. 280°C에서는 제조된 촉매 중에 Cu-Nb-CeO₂ (1%) 촉매가 가장 높은 CO 전환율을 나타내었다. 400°C의 반응온도에서도, Cu-Nb-CeO₂ (1%) 촉매는 72,152 h⁻¹의 GHSV에서 가장 높은 CO 전환율로 61%까지 도달하였다. 240-400°C의 반응 온도 범위 내에서, 제조된 촉매의 CO 전환율은 Cu-Nb-CeO₂ (1%) > Cu-CeO₂ > Cu-Nb-CeO₂ (2%) > Cu-Nb-CeO₂ (3%) > Cu-Nb-CeO₂ (5%)의 순서대로 낮게 나타났다. 1 wt.%의 Nb₂O₅가 담지된 Cu-Nb-CeO₂ 촉매는 담지되지 않은 Cu-CeO₂ 촉매보다 높은 CO 전환율을 나타내지만, 1 wt.% 이상의 Nb₂O₅가 담지된 Cu-Nb-CeO₂ 촉매는 Nb₂O₅의 담지량이 증가함에 따라 촉매 활성이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그 결과, Cu-Nb-CeO₂ (5%) 촉매가 가장 낮은 활성을 나타내었다. 따라서 LTS 반응에서 Nb₂O₅의 담지량이 Cu-CeO₂ 촉매의 활성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 다양한 담지량으로 제조된 Cu-Nb-CeO₂ 촉매와 Cu-CeO₂ 촉매의 온도에 따른 CO₂ 및 CH₄에

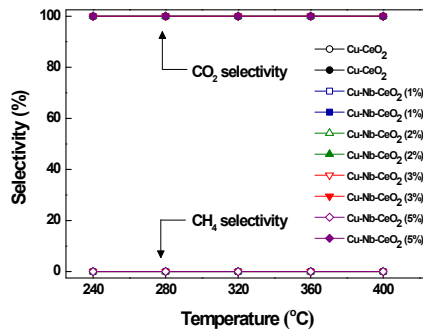


Fig. 4. Selectivity to CO₂ and CH₄ with reaction temperature over Cu-CeO₂ and Cu-Nb-CeO₂ catalysts (reaction condition: GHSV = 72,152 h⁻¹; H₂O/(CH₄+CO+CO₂) = 2.0)

대한 선택도를 나타내었다. 2차 생성물인 CH₄의 형성은 WGS의 부반응이며, 이는 H₂ 수율을 감소시키기 때문에 바람직하지 않다²⁸⁾. 제조된 촉매들은 모든 온도 영역에서 0% CH₄ 선택도 및 100% CO₂ 선택도로 반응하였다. 따라서 Cu-CeO₂ 및 Cu-Nb-CeO₂ 촉매는 메탄화 반응 없이 CO를 선택적으로 CO₂로 전환하여 LTS 반응에 적합한 촉매임을 확인하였다.

Cu-Nb-CeO₂ (1%) 촉매 및 Cu-CeO₂ 촉매의 안정성을 비교하기 위해 GHSV 72,152 h⁻¹에서 35시간 동안 LTS 반응을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 흥미롭게도 Cu-Nb-CeO₂ (1%) 촉매는 초기 13시간 동안 60% 이상의 CO 전환율을 유지하여 촉매의 비활성화가 거의 일어나지 않았다. 이후 35시간까지 조금씩 활성이 감소하여 61%에서 55%까지 감소하였다. 그러나 Cu-CeO₂ 촉매는 15시간 동안 CO 전환율이 55%에서 47%까지 감소하였다. 결과적으로 일반적인 LTS 반응 조건보다 24배 높은 공간속도 (GHSV=72,152 h⁻¹)에서 Cu-Nb-CeO₂ (1%) 촉매가 Cu-CeO₂ 촉매보다 안정적인 활성을 나타내었다.

상기 LTS 반응 결과는 촉매의 특성분석 결과를 통해 설명할 수 있다. 결정크기는 촉매의 활성과 안정성에 영향을 미치는 중요인자이며, BET 표면적 및 기공부피는 결정크기와 직접적인 관계가 있다^{29,30)}. BET 표면적 및 기공부피가 가장 큰 Cu-Nb-CeO₂ (1%) 촉매는 결정크기가 작게 형성되어 높은 활성

및 안정성을 나타내었다³¹⁾. 또한 산화-환원능력이 우수할 경우, 이동성 산소(mobile oxygen)의 공급(CO + O* → CO₂)을 가속화하여 높은 CO 전환율을 나타낼 수 있다³²⁾. 결과적으로 촉매의 성능은 촉매 환원 특성과 밀접한 상관관계가 있다. 따라서 Cu-Nb-CeO₂ (1%) 촉매는 우수한 산화-환원능력으로 인해 가장 높은 CO 전환율을 나타내었다. 그러나 과잉의 Nb₂O₅ 첨가는 Cu 및 CeO₂의 결정 표면을 덮어 Cu의 응집을 발생시키고, 산화-환원능력을 억제시켜 Cu-CeO₂ 촉매보다 낮은 CO 전환율을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 Nb₂O₅를 도입하여 Cu-CeO₂ 촉매를 제조하고 Nb₂O₅ 담지량에 따른 촉매의 성능을 분석하였다. 제조된 촉매 중 Cu-Nb-CeO₂ (1%) 촉매가 가장 높은 CO 전환율, 0% CH₄ 선택도 그리고 100% CO₂ 선택도를 나타내었다. 또한, 매우 높은 GHSV 72,152 h⁻¹에서 35시간 동안 비교적 안정한 활성을 나타내었다. 이러한 결과는 높은 BET 표면적, 작은 결정 크기, 향상된 산화-환원능력에 기인한다. 그러나 과량의 Nb₂O₅가 담지된 촉매는 Cu와 CeO₂의 결정 표면을 덮어 BET 표면적 및 기공부피를 작게 만들며 산화-환원능력을 억제시킨다. 따라서 Cu-CeO₂의 촉매 성능을 향상시키기 위해 적절한 양의 Nb₂O₅가 담지되어야 한다. 결과적으로 Cu-Nb-CeO₂ 촉매의 특성 및 성능은 도입된 Nb₂O₅ 담지량과 밀접한 상관관계를 가지며, 콤팩트 개질기용 WGS 반응에서 Cu-Nb-CeO₂ 촉매의 최적 Nb₂O₅ 담지량은 1 wt.%인 것으로 확인되었다.

후 기

이 논문은 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것입니다(NRF-2019R1C1C1005022). 본 연구는 환경부의 폐자원에너지화 재활용 전문인력 양성 사업으로부터 지원을 받았습니다(YL-WE-19-001).

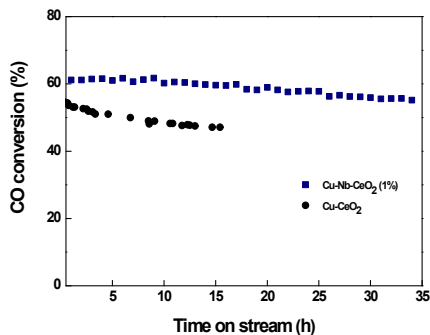


Fig. 5. CO conversion with time on stream over Cu-CeO₂ and Cu-Nb-CeO₂ (1%) catalysts (reaction condition: T= 400°C, GHSV= 72,152 h⁻¹; H₂O/(CH₄+CO+CO₂) = 2.0).

References

1. C. Ratnasamy and J. P. Wagner, "Water gas shift catalysis", *Catalysis Reviews Science and Engineering*, Vol. 51, No. 3, 2009, pp. 325–440, doi: <https://doi.org/10.1080/01614940903048661>.
2. J. H. Park, J. H. Baek, G. H. Jo, and K. B. Yi, "Catalytic characteristic of water-treated Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ catalyst for LT-WGS reaction", *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 30, No. 2, 2019, pp. 95–102, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.2.95>.
3. A. Chougule and R. R. Sonde, "Modelling and experimental investigation of compact packed bed design of methanol steam reformer", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 57, 2019, pp. 29937–29945, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.166>.
4. D. W. Jeong, J. O. Shim, W. J. Jang, and H. S. Roh, "A study on Pt–Na/CeO₂ catalysts for single stage water gas shift reaction", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, No. 2, 2012, pp. 111–116, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2012.23.2.111>.
5. D. J. Seo, W. L. Yoon, K. S. Kang, and J. W. Kim, "Patent trend for hydrogen production technology by steam reforming of natural gas", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 18, No. 4, 2007, pp. 464–480. Retrieved from <http://www.koreascience.or.kr/article/JAKO200710736976806.page>.
6. K. H. Kim, K. Y. Koo, U. H. Jung, and W. L. Yoon, "Preferential CO oxidation over Ce-promoted Pt/γ-Al₂O₃ catalyst", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, No. 6, 2012, pp. 640–646, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2012.23.6.640>.
7. J. L. Ayastuy, M. P. González-Marcos, and M. A. Gutiérrez-Ortiz, "Promotion effect of Sn in alumina-supported Pt catalysts for CO-PROX", *Catalysis Communications*, Vol. 12, No. 10, 2011, pp. 895–900, doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.02.011>.
8. J. O. Shim, H. S. Na, S. Y. Ahn, W. J. Jang, and H. S. Roh, "An optimization of aging time for low-temperature water-gas shift over Cu–Zn–Al catalyst", *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 30, No. 2, 2019, pp. 103–110, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.2.103>.
9. J. H. Kim, Y. S. Jang, J. C. Kim, and D. H. Kim, "Anodic aluminum oxide supported Cu–Zn catalyst for oxidative steam reforming of methanol", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 36, No. 3, 2019, pp. 368–376, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0211-9>.
10. Y. T. Seo, D. J. Seo, J. H. Jeong, and W. L. Yoon, "Development of compact fuel processor for 2 kW class residential PEMFCs", *J. Power Sources*, Vol. 163, No. 1, 2006, pp. 119–124, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.022>.
11. 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_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts for single stage water gas shift reaction", *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 28, No. 4, 2017, pp. 345–351, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2017.28.4.345>.
12. Y. S. Oh, T. Y. Song, Y. S. Baek, and L. S. Choi, "Efficiency analysis of compact type steam reformer", *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 13, No. 4, 2002, pp. 313–321. Retrieved from <http://www.koreascience.or.kr/article/JAKO200230360539783.page>.
13. S. B. Kim, M. S. Kim, S. W. Kim, and S. C. Hong, "Reaction characteristics of Cu/CeO₂ catalysts for CO oxidation", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 30, No. 5, 2019, pp. 620–626, doi: <https://doi.org/10.14478/ace.2019.1067>.
14. K. G. Azzam, I. V. Babich, K. Seshan, and L. Lefferts, "Single stage water gas shift conversion over Pt/TiO₂—problem of catalyst deactivation", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 338, No. 1–2, 2008, pp. 66–71, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.020>.
15. 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>.
16. C. A. Franchini, A. M. Duarte de Farias, E. M. Albuquerque, R. dos Santos, and M. A. Fraga, "Single-stage medium temperature water-gas shift reaction over Pt/ZrO₂ – support structural polymorphism and catalyst deactivation", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 117–118, 2012, pp. 302–309, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.028>.
17. C. K. Byun, H. B. Im, J. H. Park, J. H. Baek, J. M. 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 Technology*, Vol. 21, No. 3, 2015, pp. 200–206, doi: <https://doi.org/10.7464/ksct.2015.21.3.200>.
18. H. S. Na, D. W. Jeong, W. J. Jang, Y. L. Lee, and H. S. Roh, "A study on Cu based catalysts for water gas shift reaction to produce hydrogen from waste-derived synthesis gas", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 25, No. 3, 2014, pp. 227–233, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2014.25.3.227>.
19. J. A. Rodriguez, P. Liu, X. Wang, W. Wen, J. Hanson, J. Hrbek, M. Pérez, and J. Evans, "Water-gas shift activity of Cu surfaces and Cu nanoparticles supported on metal oxides", *Catal. Today*, Vol. 143, No. 1–2, 2009, pp. 45–50, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.022>.
20. L. Li, L. Song, H. Wang, C. Chen, Y. She, Y. Zhan, X. Lin, and Q. Zheng, "Water-gas shift reaction over CuO/CeO₂ catalysts: effect of CeO₂ supports previously prepared by precipitation with different precipitants", *Int. J. Hydrogen*

- Energy, Vol. 36, No. 15, 2011, pp. 8839–8849, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.137>.
21. 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", *Renewable Energy*, Vol. 65, 2014, pp. 102–107, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.07.035>.
 22. W. Yang, D. Li, D. Xu, and X. Wang, "Effect of CeO₂ preparation method and Cu loading on CuO/CeO₂ catalysts for methane combustion", *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 18, No. 4, 2009, pp. 458–466, doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60141-3](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60141-3).
 23. S. B. T. Tran, H. Choi, S. Oh, and J. Y. Park, "Defective Nb₂O₅-supported Pt catalysts for CO oxidation: promoting catalytic activity via oxygen vacancy engineering", *J. Catal.*, Vol. 375, 2019, pp. 124–134, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.017>.
 24. F. Zhang, Q. Zheng, K. Wei, X. Lin, H. Zhang, J. Li, and Y. Cao, "Improved performance of Au/Fe₂O₃ catalysts promoted with ZrO₂ and Nb₂O₅ in the WGS reaction under hydrogen-rich conditions", *Catal. Letters*, Vol. 108, No. 3–4, 2006, pp. 131–136, doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0047-5>.
 25. E. Ramírez-Cabrera, A. Atkinson, and D. Chadwick, "Reactivity of ceria, Gd- and Nb-doped ceria to methane", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 36, No. 3, 2002, pp. 193–206, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00299-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00299-5).
 26. S. O. Choi and S. H. Moon, "Performance of La_{1-x}Ce_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ perovskite catalysts for methane steam reforming", *Catal. Today* Vol. 146, No. 1–2, 2009, pp. 148–153, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.02.023>.
 27. J. Mi, J. Zhang, Y. Cao, C. Chen, X. Lin, J. Chen, and L. Jiang, "Sulfur resistant WGS catalyst for hydrogen production based on CoMo supported by Nb modified MgAl mixed oxide", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 42, No. 50, 2017, pp. 29935–29943, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.115>.
 28. X. Lin, C. Chen, J. Ma, X. Fang, Y. Zhan, and Q. Zheng, "Promotion effect of Nb⁵⁺ for Cu/CeO₂ water-gas shift reaction catalyst by generating mobile electronic carriers", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 27, 2013, pp. 11847–11852, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.001>.
 29. H. S. Roh, I. H. Eum, and D. W. Jeong, "Low temperature steam reforming of methane over Ni-Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ catalysts under severe conditions", *Renewable Energy*, Vol. 42, 2012, pp. 212–216, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.08.013>.
 30. W. J. Jang, D. W. Jeong, J. O. Shim, and H. S. Roh, "The effect of calcination temperature on the performance of Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for steam reforming of methane under severe conditions", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, No. 3, 2012, pp. 213–218, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2012.23.3.213>.
 31. D. W. Jeong, W. J. Jang, J. O. Shim, W. B. Han, K. W. Jeon, Y. C. Seo, and H. S. Roh, "A comparison study on high-temperature water-gas shift reaction over Fe/Al/Cu and Fe/Al/Ni catalysts using simulated waste-derived synthesis gas", *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, Vol. 16, No. 4, 2014, pp. 650–656, doi: <https://doi.org/10.1007/s10163-014-0272-8>.
 32. C. Pedrero, T. Waku, and E. Iglesia, "Oxidation of CO in H₂-CO mixtures catalyzed by platinum: alkali effects on rates and selectivity", *J. Catal.*, Vol. 233, No. 1, 2005, pp. 242–255, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.04.005>.