



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월06일

(11) 등록번호 10-2199485

(24) 등록일자 2020년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/03 (2006.01) B01J 21/02 (2006.01)

B01J 23/80 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)

C01B 3/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/03 (2013.01)

B01J 21/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0124142

(22) 출원일자 2018년10월18일

심사청구일자 2018년10월18일

(65) 공개번호 10-2020-0043607

(43) 공개일자 2020년04월28일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100100934 A\*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

한국에너지기술연구원

대전광역시 유성구 가정로 152(장동)

(72) 발명자

노현석

강원도 원주시 판부면 시청로 264, 105동 601호(원주 더샵아파트)

나현석

강원도 원주시 흥업면 매남동길 7, 304호(로데오빌)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김보정, 김보민

전체 청구항 수 : 총 10 항

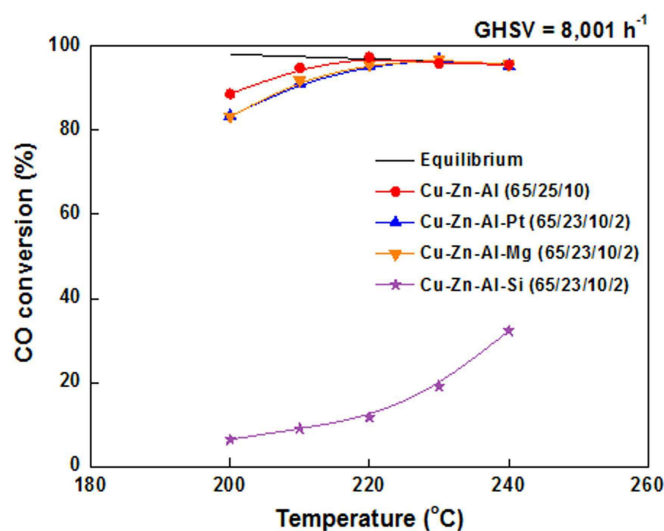
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 일단 수성가스 전이 반응을 위한 촉매의 제조 방법

## (57) 요약

본 발명은 일단 수성가스 전이 반응을 위한 촉매의 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로 저온에서도 높은 활성과 안정성을 나타내는, 일단 수성가스 전이 반응에 적합한 저온 반응성이 강화된 일단 수성가스 전이 반응을 위한 구리계 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도21



(52) CPC특허분류

**B01J 23/80** (2013.01)  
**B01J 37/08** (2013.01)  
**C01B 3/16** (2013.01)  
**C01B 2203/0283** (2013.01)  
**C01B 2203/1076** (2013.01)  
**C01B 2203/1088** (2013.01)  
**C01B 2203/1094** (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170006664 A  
 KR1020090128460 A  
 KR1020100011957 A  
 KR1019960037114 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(72) 발명자

**안선용**

강원도 원주시 무실로 155, 102동 1107호(명륜동, 성원아파트)

**전경원**

강원도 원주시 판부면 남원로 223, 105동 601호(거장2차아파트)

**김학민**

강원도 원주시 흥업면 세동길 51, 104동 108호(원주매지청솔아파트)

**이열립**

강원도 원주시 적동1길 7, 102동 1203호(태장동, 우성1차아파트)

**장원준**

강원도 원주시 흥양로51번길 22, 101동 1202호(태장동, 태장주공1단지아파트)

**심재오**

강원도 원주시 행구로 485(행구동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	B7-2424
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술연구원
연구사업명	가압형 모듈화 고순도 수소생산 유닛 설계기술 개발
연구과제명	저온반응성이 강화된 고효성/고내구성 일단 수성가스 전이 촉매 국산화 설계
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 원주산학협력단
연구기간	2017.01.01 ~ 2021.12.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- 1) 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 용해하고 가열하여 전구체 수용액을 제조하는 단계;
- 2) 상기 단계 1)의 전구체 수용액에 침전제를 첨가하고 pH 10 내지 10.5에서 적정하는 단계;
- 3) 상기 단계 2)에서 적정한 전구체 수용액을 20 내지 90℃에서 48 내지 148 시간 동안 숙성시키고 세척하여 침전물을 수득하는 단계;
- 4) 상기 단계 3)에서 수득한 침전물을 90 내지 120℃에서 건조하는 단계;
- 5) 상기 단계 4)에서 건조한 침전물을 250 내지 450℃에서 4 내지 8 시간 동안 소성하는 단계를 포함하는 수성 가스 전이 반응용 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 단계 1)에서 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미늄 전구체는 질산염 또는 질산염 수화물인 것을 특징으로 하는, 수성가스 전이 반응용 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 단계 1)에서 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미늄 전구체는 각각 질산구리 수화물, 질산아연 수화물 및 질산알루미늄 수화물인 것을 특징으로 하는, 수성가스 전이 반응용 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 단계 3)에서 적정한 전구체 수용액을 35 내지 85℃에서 60 내지 132 시간 동안 숙성시키는 것을 특징으로 하는, 수성가스 전이 반응용 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 단계 5)에서 건조한 침전물을 330 내지 430℃에서 5 내지 7시간 동안 소성하는 것을 특징으로 하는, 수성가스 전이 반응용 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 수성가스 전이 반응용 촉매는 촉매 총 중량%에 대하여 42.5 내지 67.5 중량%의 구리, 22.5 내지 47.5 중량%의 아연 및 5 내지 15 중량%의 알루미늄을 포함하는 것을 특징으로 하는, 수성가스 전이 반응용 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 수성가스 전이 반응용 촉매는 구리 : 아연 : 알루미늄을 42.5 내지 67.5 : 22.5 내지 47.5 : 10의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는, 수성가스 전이 반응용 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 수성가스 전이 반응용 촉매는 조촉매를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는, 수성가스 전이 반응용 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 조촉매는 백금, 마그네슘 및 규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 수성가스 전이 반응용 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 1항 내지 제 3항, 및 제 5항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 따라 제조된 수성가스 전이 반응용 촉매를 단일 촉매로 사용하는 단계를 포함하는 수성가스 전이 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 일단 수성가스 전이 반응을 위한 촉매의 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로 저온에서도 높은 활성과 안정성을 나타내는, 일단 수성가스 전이 반응에 적합한 저온 반응성이 강화된 일단 수성가스 전이 반응을 위한 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 최근 들어 화석연료 사용에 따른 에너지 안보 문제와 온실가스 배출에 대한 위기의식이 높아짐에 따라 신에너지인 수소의 효율적 생산에 대한 국제적 관심이 증가하고 있다. 수소는 연소 시 이산화탄소를 배출하지 않고 물만을 배출하는 청정에너지로서, 미래 에너지원으로 각광받고 있다. 화석연료의 이용 없이 수소를 생산하는 사회의 전 단계로서, 기존 인프라를 사용하면서 온실가스 배출량을 줄이고 점진적으로 수소 경제 사회로 전환할 수 있는 방법은 탄화수소로부터 생산된 수소를 이용하는 방법이다. 현재 대용량 규모의 수소 생산 시스템은 상용화되어 있으나, 수소의 분배 및 저장을 위한 인프라 구축 문제가 경제적 장벽으로 남아있는 실정이다. 따라서, 연료 전지의 효율적 공급 인프라 구축과 일체형 수소생산시스템의 실현을 위해서는 중·소형 규모의 연료 개질기의 개발이 필요하다. 그러나, 공간제약으로 인한 스케일-다운의 어려움과 시스템 소형화에 따른 열효율 저하로 인해 기술 개발에 어려움을 겪고 있다. 미국 에너지부(DOE: Department of Energy)에서는 국제적으로 IEA(IEA: International Energy Agency) 실행프로그램을 통해 중·소형 연료 개질기 개발이 진행되었으며 운전 용이성이 확보된 가스기 수준의 통합형 연료 개질기를 위한 새로운 열 및 시스템 통합 엔지니어링 기술이 제시되고 있다.

[0003] 연료 개질 시스템은 탄화수소 연료의 개질을 통하여 수소를 생산하는 것이 일반적이며, 그 중에서도 천연가스를 이용한 수소 생산이 가장 경제적인 수소 제조 방법으로 비중이 약 90%에 이른다. 천연가스로부터 수소 생산을 위해서는 탈황 반응(DeS: desulfurization), 수증기개질 반응(SRM: Steam Reforming of Methane), 수성가스 전이 반응(WGS: Water-Gas Shift), 선택적 산화 반응(PROX: Preferential Oxidation)이 순차적으로 필요하며, 각 반응별 촉매는 수소의 생산효율을 결정하는 핵심적 요소이다.

[0004] 기존 WGS 공정은 열역학적 제한으로 인해 고온 수성가스 전이 반응(HT-WGS: High temperature WGS)과 저온 수성가스 전이 반응(LT-WGS: Low temperature WGS)의 두 가지 공정으로 분리되어 반응기 단가가 높고 반응기 부피가

커지는 단점이 있다.

[0005] WGS 공정의 콤팩트/고효율화를 위해서는 HT-WGS와 LT-WGS를 동시에 수행 가능한 일단 수성가스 전이 반응 (Single stage WGS)이 반드시 필요한 핵심 기술로 제안되고 있으며, 열역학적으로 유리한 저온에서 WGS 반응을 수행하는 것이 적합하다. 일단 WGS의 경우 기존의 두 단계 WGS보다 높은 처리용량이 요구되고 발열반응에 의한 큰 온도 변화가 일어날 수 있어 촉매의 높은 성능과 소결에 대한 저항성이 요구된다. 최근, 일단 WGS용 백금 (Pt) 기반 촉매 및 구리(Cu) 기반 촉매가 연구되고 있으나, 백금의 높은 가격 및 낮은 저온 반응성으로 인해 어려움을 겪고 있다. 따라서 일단 WGS 반응에 적합한 저온 반응성이 강화된 고효성/고내구성 촉매 개발이 반드시 필요하다.

[0006] 이에 상기의 문제점을 해결하고자, 본 발명자들은 구리계 촉매로 구리-아연-알루미늄(Cu-Zn-Al) 촉매를 제조하고 상기 촉매의 조성비, 제조 방법, 조촉매를 변화시킨 뒤 반응 성능 평가를 통해 저온에서 높은 활성과 안정성을 가지는 일단 수성가스 전이 반응용 촉매의 제조방법을 개발하여 본 발명을 완성하였다.

## 선행기술문헌

### 비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Hyun-Seog Roh, Hari S. Potdar, Dae-Woon Jeong, Ki-Sun Kim, Jae-Oh Shim, Won-Jun Jang, Kee Young Koo, Wang Lai Yoon, "Synthesis of highly active nano-sized (1 wt.% Pt/CeO<sub>2</sub>) catalyst for water gas shift reaction in medium temperature application", Catalysis Today, 185 (2012), 113-118.

(비특허문헌 0002) Paweł Kowalik, Marcin Konkol, Katarzyna Antoniak, Wiesław Prochniak, Paweł Wiercioch, "The effect of the precursor ageing on properties of the Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low temperature water-gas shift (LT-WGS)", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 392 (2014), 127-133.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 저온에서도 높은 활성과 안정성을 나타내는, 일단 수성가스 전이 반응에 적합한 저온 반응성이 강화된 일단 수성가스 전이 반응용 촉매의 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0010] 1) 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 용해하고 가열하여 전구체 수용액을 제조하는 단계;
- [0011] 2) 상기 단계 1)의 전구체 수용액에 침전제를 첨가하고 적정하는 단계;
- [0012] 3) 상기 단계 2)에서 적정한 전구체 수용액을 20 내지 90℃에서 48 내지 148 시간 동안 숙성시키고 세척하여 침전물을 수득하는 단계;
- [0013] 4) 상기 단계 3)에서 수득한 침전물을 90 내지 120℃에서 건조하는 단계;
- [0014] 5) 상기 단계 4)에서 건조한 침전물을 250 내지 450℃에서 4 내지 8 시간 동안 소성하는 단계를 포함하는 수성가스 전이 반응용 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 수성가스 전이 반응용 촉매를 단일 촉매로 사용하는 단계를 포함하는 수성가스 전이 방법을 제공한다.

## 발명의 효과

[0016]

본 발명에서는 공침법을 이용하여 구리-아연-알루미늄(Cu-Zn-Al) 촉매를 제조하였고, 상기 촉매의 최적 조성비, 최적 제조 방법을 도출하여 저온에서도 높은 활성을 갖고 촉매의 안정성이 향상된 구리-아연-알루미늄 촉매를 제조할 수 있음을 확인하였으므로, 본 발명의 방법에 따라 제조된 촉매를 일단 수성가스 전이 반응용 촉매로 유용하게 이용할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0017]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 촉매를 사용한 수성가스 전이 반응 장치를 모식화한 도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 구리(Cu) : 아연(Zn) 조성비를 1 : 1로 고정하고 알루미늄(Al) 함량을 달리하여 제조한 구리-아연-알루미늄(Cu-Zn-Al) 촉매의 XRD 분석 결과를 나타낸 도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu : Zn 조성비를 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 XRD 분석 결과를 나타낸 도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu : Zn 조성비를 1 : 1로 고정하고 Al 함량을 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 TPR 분석 결과를 나타낸 도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu : Zn 조성비를 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 TPR 분석 결과를 나타낸 도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu : Zn 조성비를 1 : 1로 고정하고 Al 함량을 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 CO 전환율을 나타낸 도이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu : Zn 조성비를 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 CO 전환율을 나타낸 도이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 적정 순서를 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 TPR 분석 결과를 나타낸 도이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 적정 순서를 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 CO 전환율을 나타낸 도이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 적정 시간을 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 TPR 분석 결과를 나타낸 도이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 적정 시간을 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 CO 전환율을 나타낸 도이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 적정 pH를 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 TPR 분석 결과를 나타낸 도이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 적정 pH를 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 CO 전환율을 나타낸 도이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 숙성 온도를 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 TPR 분석 결과를 나타낸 도이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 숙성 온도를 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 CO 전환율을 나타낸 도이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 숙성 시간을 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 TPR 분석 결과를 나타낸 도이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 숙성 시간을 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 CO 전환율을 나타낸 도이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 소성 온도를 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 TPR 분석 결과를 나타낸 도이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 소성 온도를 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 CO 전환율을 나타낸 도이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 소성 온도를 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 시간에 따른 CO 전환율을 나타낸 도이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따라 Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 조촉매를 첨가하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 CO 전환율을 나타낸 도이다.

도 22는 본 발명의 일 실시예에 따라 최적 제조 조건에서 제조한 Cu-Zn-Al 촉매와 상용 촉매의 CO 전환율을 나타낸 도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명은

1) 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 용해하고 가열하여 전구체 수용액을 제조하는 단계;

2) 상기 단계 1)의 전구체 수용액에 침전제를 첨가하고 적정하는 단계;

3) 상기 단계 2)에서 적정한 전구체 수용액을 20 내지 90℃에서 48 내지 148 시간 동안 숙성시키고 세척하여 침전물을 수득하는 단계;

4) 상기 단계 3)에서 수득한 침전물을 90 내지 120℃에서 건조하는 단계;

5) 상기 단계 4)에서 건조한 침전물을 250 내지 450℃에서 4 내지 8 시간 동안 소성하는 단계를 포함하는 수성 가스 전이 반응용 촉매의 제조 방법을 제공한다.

본 발명에 있어, 상기 단계 1)에서 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미늄 전구체는 질산염 또는 질산염 수화물일 수 있고, 구체적으로 질산염 수화물일 수 있다. 예컨대, 구리 전구체는 질산구리( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) 또는 질산구리 수화물( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )일 수 있고, 아연 전구체는 질산아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) 또는 질산아연 수화물( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )일 수 있으며, 알루미늄 전구체는 질산알루미늄( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) 또는 질산구리 수화물( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

본 발명에 있어, 상기 단계 2)에서 pH 10 내지 10.5에서 적정하는 것이 바람직하다. 상기 적정 pH가 상기 범위를 벗어날 경우 저온에서 촉매의 환원력이 감소하여 촉매 활성이 저하될 수 있다.

또한, 상기 단계 2)에서 적정 시간은 90분 미만인 것이 바람직하고, 60분 미만인 것이 보다 바람직하며, 30분 미만인 것이 보다 더 바람직하고, 5분 미만인 것이 보다 더 바람직하고, 0분, 즉 적정 후 바로 단계 3)을 수행하는 것이 가장 바람직하다.

또한, 상기 단계 2)에서 적정은 전구체 수용액에 침전제 용액을 첨가하여 적정, 또는 침전제 용액에 전구체 수용액을 첨가하여 적정할 수 있으나, 전구체 수용액에 침전제 용액을 첨가하여 적정하는 것이 보다 바람직하다.

또한, 상기 단계 2)에서 침전제는 수산화칼륨 용액, 수산화나트륨 용액, 탄산칼륨 용액 또는 탄산나트륨 용액일 수 있고, 보다 구체적으로 수산화칼륨 용액일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 침전제를 전구체 수용액 총 중량%에 대하여 5 내지 25 중량%로 첨가할 수 있고, 보다 구체적으로 10 내지 20 중량%로 첨가할 수 있으며, 보다 더 구체적으로 13 내지 17 중량%로 첨가할 수 있고, 보다 더 구체적으로 15 중량%로 첨가할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

본 발명에 있어, 상기 단계 3)에서 적정한 전구체 수용액을 20 내지 90℃에서 48 내지 148 시간 동안 숙성시키는 것이 바람직하고, 35 내지 85℃에서 60 내지 132 시간 동안 숙성시키는 것이 보다 바람직하며, 37 내지 83℃에서 66 내지 126 시간 동안 숙성시키는 것이 보다 더 바람직하며, 40 내지 80℃에서 72 내지 120 시간 동안 숙



성시키는 것이 보다 더 바람직하고, 80℃에서 72 시간 동안 숙성시키는 것이 가장 바람직하다. 상기 숙성 온도가 상기 범위를 벗어날 경우 저온에서 촉매의 환원력이 감소하여 촉매 활성이 저하될 수 있다. 상기 숙성 시간이 48 시간 미만일 경우 촉매의 환원력이 감소하여 촉매 활성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 숙성 시간이 148 시간을 초과할 경우 촉매 제조 시 단가가 상승하여 경제적으로 비효율적일 수 있다.

[0031] 본 발명에 있어, 상기 단계 5)에서 건조한 침전물을 250 내지 450℃에서 4 내지 8 시간 동안 소성하는 것이 바람직하고, 300 내지 440℃에서 4.5 내지 7.5 시간 동안 소성하는 것이 보다 바람직하며, 330 내지 430℃에서 5 내지 7 시간 동안 소성하는 것이 보다 더 바람직하고, 360 내지 420℃에서 5 내지 7 시간 동안 소성하는 것이 보다 더 바람직하며, 390 내지 410℃에서 5 내지 7시간 동안 소성하는 것이 보다 더 바람직하고, 395 내지 405℃에서 5 내지 7시간 동안 소성하는 것이 보다 더 바람직하며, 400℃에서 6시간 동안 소성하는 것이 가장 바람직하다. 상기 소성 온도가 상기 범위를 벗어날 경우 전구체 침전 시 생성되는  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 가 모두  $\text{Cu}_0$ 로 분해되지 않아 촉매의 환원력이 감소하여 촉매 활성이 저하될 수 있다.

[0032] 본 발명에 있어, 상기 수성가스 전이 반응용 촉매는 촉매 총 중량%에 대하여 42.5 내지 67.5 중량%의 구리, 22.5 내지 47.5 중량%의 아연 및 5 내지 15 중량%의 알루미늄을 포함하는 것이 바람직하고, 촉매 총 중량%에 대하여 43 내지 67 중량%의 구리, 23 내지 47 중량%의 아연 및 5 내지 13 중량%의 알루미늄을 포함하는 것이 보다 바람직하며, 촉매 총 중량%에 대하여 45 내지 65 중량%의 구리, 25 내지 45 중량%의 아연 및 5 내지 10 중량%의 알루미늄을 포함하는 것이 보다 더 바람직하고, 촉매 총 중량%에 대하여 65 중량%의 구리, 25 중량%의 아연 및 10 중량%의 알루미늄을 포함하는 것이 가장 바람직하다. 상기 알루미늄 함량이 5 중량% 미만일 경우 저온, 예컨대 저온 수성가스 전이 반응 온도에서 촉매의 환원력이 저하될 수 있고, 상기 알루미늄 함량이 15 중량%를 초과할 경우 촉매 내 구리 함량 및 표면의 구리 원자수가 감소하여 촉매의 환원력이 저하될 수 있다.

[0033] 또한, 상기 수성가스 전이 반응용 촉매는 구리 : 아연 : 알루미늄을 42.5 내지 67.5 : 22.5 내지 47.5 : 10의 중량비로 포함하는 것이 바람직하고, 43 내지 67 : 23 내지 45 : 10의 중량비로 포함하는 것이 보다 바람직하며, 44.5 내지 65.5 : 24.5 내지 45.5 : 10의 중량비로 포함하는 것이 보다 더 바람직하고, 45 내지 65 : 25 내지 45 : 10의 중량비로 포함하는 것이 보다 더 바람직하며, 65 : 25 : 10의 중량비로 포함하는 것이 가장 바람직하다. 보다 구체적으로, 상기 수성가스 전이 반응용 촉매는 구리 : 아연 : 알루미늄을 42.5 : 42.5 : 10 내지 67.5 : 25.5 : 10의 중량비로 포함하는 것이 바람직하고, 45 : 45 : 10 내지 65 : 25 : 10의 중량비로 포함하는 것이 보다 바람직하며, 65 : 25 : 10의 중량비로 포함하는 것이 가장 바람직하다. 상기 구리 : 아연 : 알루미늄의 중량비가 상기 범위를 벗어날 경우 저온에서 촉매의 환원력이 저하될 수 있다.

[0034] 본 발명에 있어, 상기 수성가스 전이 반응용 촉매는 조촉매, 예컨대 백금, 마그네슘 또는 규소를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 상기 조촉매를 사용하지 않고서도 기존의 상용 촉매에 비해 우수한 전환율을 나타내는 촉매를 얻을 수 있는 바, 제조비용 면에서 공지된 상용 촉매에 비해 훨씬 저렴한 비용으로 제조할 수 있다는 장점이 있다.

[0035] 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 수성가스 전이 반응용 촉매는 저온 반응성이 강화되어 통상의 수성가스 전이 반응 중 고온 반응 및 저온 반응 각각에 상관없이 전 영역 온도에 걸쳐 충분히 높은 촉매 활성을 나타낼 뿐만 아니라, 고안정성 및 고내구성을 나타내므로, 수성가스 전이 반응용 촉매, 보다 구체적으로 일단 수성가스 전이 반응용 촉매로서 유용하다.

[0036] 또한, 본 발명은 상술한 제조 방법에 따라 제조된 수성가스 전이 반응용 촉매를 단일 촉매로 사용하는 단계를 포함하는 수성가스 전이 방법을 제공한다.

[0037] 구체적으로는, 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 촉매를 반응기에 충전한다. 상기 반응기에 수소, 질소, 메탄, 일산화탄소 및 이산화탄소가 충전된 혼합가스를 통과시킨다. 이후 반응가스의 메탄, 일산화탄소 및 이산화탄소 농도와 소정의 비율을 맞추어 수증기를 공급한다. 상기 수증기의 공급은 펌프, 예컨대 실린지펌프(syringe pump) 또는 정밀유량제어펌프(metering pump)를 이용하여 이루어질 수 있다. 수증기의 온도 조절은 상기 반응기의 반응가스 주입부 상단에 pre-heater를 설치하여 제어할 수 있고, PID 제어를 이용한 히팅 시스템으로 온도를 제어할 수 있다. 이후 수성가스 전이 반응을 수행한다. 수성가스 전이 반응 공정 수행에 있어, 상기 촉매 존재 하에서 반응 온도 150 ~ 400℃, 보다 구체적으로 200 ~ 300℃, 기체의 시간당 공간 속도(GHSV) 8,001



~  $36,050\text{h}^{-1}$ 의 조건에서 수행될 수 있다. 이러한 수성가스 전이 반응용 연료전지용 고분자 연료전지(PEMFC), 및 수소 스테이션 또는 암모니아 합성 공정, 석유화학공정에 유용하게 사용될 수 있다.

[0038] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다.

[0039] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0040] <실시예 1> 구리-아연-알루미늄 촉매의 제조

[0041] 공침법(Coprecipitation)을 이용하여 구리 65 중량%, 아연 25 중량%, 알루미늄 10 중량%의 조성비를 갖는 구리-아연-알루미늄(Cu-Zn-Al) 촉매를 제조하였다.

[0042] 구체적으로 구리 전구체로  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich) 4.60 g, 아연 전구체로  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich) 2.80 g, 그리고 알루미늄 전구체로  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich) 2.25 g을 증류수 0.5 L에 용해한 후 80℃까지 가열하였다. 그 다음, 항온상태에서 침전제인 15 중량% 수산화칼륨(KOH) 용액을 넣고 pH 값을 10으로 조절하여 적정한 후 80℃에서 3일 동안 숙성하였다. 숙성된 용액에 남아있는  $\text{K}^+$  이온을 제거하기 위해 수차례 증류수로 세척하였다. 세척 후 얻어진 침전물은 110℃에서 건조한 후, 400℃에서 6시간 동안 소성하여 구리-아연-알루미늄 촉매를 제조하였다.

[0043] <실시예 2> 촉매의 특성 분석

[0044] <2-1> XRD 분석

[0045] 제조한 구리-아연-알루미늄 촉매의 결정성과 조성을 알아보기 위한 X-ray diffraction(XRD)은 Rigaku D/MAX-IIIC 장비를 이용하였으며, CuK radiation, 40 kV, 40 mA에서 측정하였다. 결정 크기는 Scherrer equation을 이용하여 JADE 5.0(XRD pattern processing software, Material Data, INC.) 프로그램으로 계산하였다.

[0046] <2-2> BET 분석

[0047] 제조한 구리-아연-알루미늄 촉매의 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 표면적 분석은 ASAP 2010(Micromeritics Co.) 장치를 사용하여 -196℃에서  $\text{N}_2$  기체의 흡착량을 측정하여 수행하였다. 측정 시료량은 약 0.1 g ~ 0.2 g이며, 전처리온도는 110℃에서 0.5 mmHg 이하의 진공상태에서 12시간 동안 수행하였다.

[0048] <2-3> TPR 분석

[0049] 제조한 구리-아연-알루미늄 촉매의 TPR 분석은 Autochem 2920(Micromeritics Co.) 장치를 이용하여 측정하였다. 50 mg 샘플을 사용하였으며, 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  분위기에서 400℃(승온율: 10℃/min)까지 승온하는 과정에서 온도의 변화에 따른 촉매의 환원 특성을 분석하여 TPR 분석 결과를 획득하였다.

[0050] <2-4>  $\text{N}_2\text{O}$ -chemisorption 분석

[0051] 제조한 구리-아연-알루미늄 촉매의  $\text{N}_2\text{O}$ -chemisorption 분석은 Autochem 2920(Micromeritics Co.)을 이용하여  $\text{N}_2\text{O}$  표면 적정법으로 측정하였다.  $\text{N}_2\text{O}$  적정에 앞서서 촉매 샘플 0.1 g 을 200℃에서 1시간 동안 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  분위기에서 환원하였다.  $\text{N}_2\text{O}$  소모량과  $\text{N}_2$  배출량은 TCD(Thermal conductivity detector)로 60℃를 유지하면서 측정하였다. 환원된 Cu는  $\text{N}_2\text{O}$ 에 의해 산화되며( $\text{N}_2\text{O} + 2\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2$ ),  $\text{N}_2\text{O}/\text{Cu}_2$  비율은 0.5로, Cu 금속의 표면 농도를  $1.46 \times 10^{19} \text{ Cu atoms/m}^2$  라고 가정하였다. Cu 입자 크기는  $6000/(8.92 \times \text{Cu metal surface area/Cu fraction})$

in gram catalyst) 식을 이용하여 계산하였다.

[0052] <실시예 3> 촉매를 이용한 수성가스 전이 반응 분석

[0053] <3-1> 수성가스 전이 반응 장치 제작

[0054] 도 1의 모식도와 같이 제조한 구리-아연-알루미늄 촉매를 이용한 수성가스 전이 반응(WGS) 반응 장치를 제작하였다.

[0055] 도 1을 참조하면, WGS 촉매 반응 장치는 MFC(Mass flow controller)(10), pre-heater(20), syringe pump(30), 석영관(40), furnace(50), 냉각기(60), Micro-GC(70)로 구성된다. MFC(10)로 반응가스가 유입된다. 상기 반응가스 유량은 5850E 모델(Brooks 사)을 사용하여 정밀하게 조절하였다. 사용된 반응가스의 종류( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ )에 따라 유량 보정 및 유량 조절 가능 범위가 다르게 적용하였다. pre-heater(20)는 석영관(40)의 반응가스 주입부 상단에 위치하여 WGS 반응에 필요한  $H_2O$ 를 수증기 상태로 공급한다. pre-heater는 1/4" 스테인리스 관에 열선을 부착하여 제작하였으며 중단부에 thermocouple을 설치하여 온도를 측정하였다.  $H_2O$ 는 촉매 환원이 종료된 후부터 주입하기 시작하였으며, 환원 종료 전 미리 pre-heater를 작동시켜 약 180℃를 유지하도록 조절하였다. syringe pump(30)는 MFC와 pre-heater 사이에 위치하여 WGS 반응에 필요한  $H_2O$ 를 공급한다. 50 ml syringe에 증류수를 채운 후 syringe pump로  $H_2O$ 의 유량을  $H_2O/(CH_4 + CO + CO_2)$  비가 2.0이 되도록 조절하여 주입하였다. Syringe pump(30)는 KDS100 Infusion pump(KD Scientific 사)를 사용하였고, 유량조절 범위는 0.20 ml/h ~ 426 ml/h로 하였다. 석영관(40)을 furnace(50)에 장착하여 반응기 온도를 조절한다. 석영관(40)은 1/4" 을 사용하였다. 촉매층 고정을 위해 석영관 중단부에 석영 재질의 솜을 삽입하였으며 채널링 현상 및 압력강하를 방지하기 위해 60 mesh ~ 100 mesh 크기의 촉매를 사용하였다. 석영관 내부의 촉매층 온도를 측정하기 위해 촉매층 중단부에 thermocouple을 설치하였다. Furnace는 최대 1000℃까지 조절이 가능한 2.2KW급 전기 furnace를 사용하였다. 냉각기(60)는 반응 후 가스를 통과시켜 WGS 반응 후 잔존하는  $H_2O$ 를 제거한다. 냉각기의 온도는 2.2℃로 유지하였으며 디지털 PID Controller로 정확히 제어하였다. 냉각기는 JSRC-13C 모델(JSR 사)을 사용하였으며 온도조절범위는 -45℃ ~ 120℃로 하였다. 냉각기에 사용된 냉각수는 에틸렌글리콜과 물을 혼합하여 제조하였다. Micro-GC(70)는 WGS 반응 후 가스의 성분 및 비율을 분석한다. agilent 3000A Micro-GC(agilent technologies 사)를 사용하였다. Micro-GC의 channel 1 에는  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  가스분석을 위해 Molecular sieve 컬럼을 장착하였으며, channel 2 에는  $CO_2$  가스분석을 위해 plot-U 컬럼을 장착하였다.

[0056] <3-2> 촉매를 이용한 수성가스 전이 반응

[0057] 상기 <실시예 1>에서 제작한 촉매 및 실시예 <3-1>에서 제작한 WGS 촉매 반응 장치를 이용하여 WGS 반응 분석을 수행하였다.

[0058] 구체적으로, WGS 반응실험은 온도범위 200℃ ~ 240℃에서 수행하였다. 촉매는 0.109 g 주입하였고 thermocouple을 촉매층에 설치하여 실제 반응온도를 측정할 수 있도록 하였다. 촉매 반응을 진행하기 전에 2%  $H_2/N_2$  분위기에 서 승온율 3.3℃/min으로 200℃까지 온도를 올려주어 1시간 동안 환원 과정을 거쳤다. 환원이 끝난 뒤, 반응가스( $CH_4$ : 1.0%,  $CO_2$ : 10.0%,  $CO$ : 9.0%,  $H_2$ : 60.1%,  $N_2$ : 19.9%)를 흘려주면서 WGS 반응을 수행하였다. 반응 가스의  $H_2O/(CH_4 + CO + CO_2)$  비는 2.0으로 고정하였으며, 공간속도는  $8,001\ h^{-1}$ 에서 수행하였다. 주입되는  $H_2O$ 는 syringe pump를 이용하여 정량적으로 주입하였고 촉매 반응 전 pre-heater(180℃)를 통과하면서 수증기가 생성되도록 하였다. 반응 후 가스는 냉각기를 이용하여 잔여 수분을 제거하였다. 최종적으로 수분이 제거된 반응 후 가스는 On-line micro-gas chromatograph(Agilent 3000A)를 이용하여 분석하였다. CO 전환율은 WGS 반응 후 배출가스의 농도를 하기 [수학식 1]에 적용하여 계산하였다.

[0059] [수학식 1]

[0060]  $CO\ 전환율 = (F_{co,in} - F_{co,out})/F_{co,in}$

[0061] 또한, 촉매 안정성 테스트는 공간속도  $16,002 \text{ h}^{-1}$ ,  $240^\circ\text{C}$ 에서 200시간 동안 수행하였다.

[0062] <실험예 1> 구리-아연-알루미늄 촉매에서 구리, 아연, 알루미늄 조성비에 따른 촉매 활성 확인

[0063] 구리, 아연 및 알루미늄 함량에 따른 구리-아연-알루미늄 촉매 활성을 알아보기 위하여, 구리, 아연 및 알루미늄 조성비가 상이한 구리-아연-알루미늄 촉매를 제조한 후, XRD 분석, BET 분석, TPR 분석 및 WGS 반응 분석을 수행하였다.

[0064] 구체적으로, 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미늄 전구체의 혼합량을 조절하여 하기 [표 1]과 같은 조성비의 촉매를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 구리-아연-알루미늄 촉매를 제조하였다.

표 1

샘플	촉매의 조성비(중량%)
1	Cu 35 중량% / Zn 35 중량% / Al 30 중량%
2	Cu 40 중량% / Zn 40 중량% / Al 20 중량%
3	Cu 42.5 중량% / Zn 42.5 중량% / Al 15 중량%
4	Cu 45 중량% / Zn 45 중량% / Al 10 중량%
5	Cu 47.5 중량% / Zn 47.5 중량% / Al 5 중량%
6	Cu 50 중량% / Zn 50 중량% / Al 0 중량%
7	Cu 50 중량% / Zn 40 중량% / Al 10 중량%
8	Cu 60 중량% / Zn 30 중량% / Al 10 중량%
9	Cu 65 중량% / Zn 25 중량% / Al 10 중량%
10	Cu 70 중량% / Zn 20 중량% / Al 10 중량%

[0066] 그 다음, 상기 촉매에 대하여 상기 실시예 <2-1> 내지 <2-4>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 XRD 분석, BET 분석, TPR 분석,  $\text{N}_2\text{O}$ -chemisorption 분석을 수행하였다. 또한, 상기 실시예 <3-2>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 WGS 반응 분석을 수행하였다.

[0067] 그 결과, 도 2 및 도 3에 나타난 바와 같이, XRD 분석 결과 구리-아연-알루미늄 촉매의 Al 함량이 증가할수록 CuO 및 ZnO 피크의 세기가 감소하는 것을 확인하였다(도 2). 또한, 구리-아연-알루미늄 촉매의 구리 : 아연 조성비가 증가할수록 ZnO 피크의 세기가 감소하는 것을 확인하였다(도 3).

[0068] 또한, 표 2에 나타난 바와 같이, BET 분석 결과 Al을 첨가하지 않은 촉매(샘플 6)의 경우, 촉매 표면적이 가장 낮은 반면, Al을 첨가함에 따라 촉매의 BET 표면적이 증가함을 확인하였다. 특히, Al 함량이 5 중량%에서 20 중량%로 증가하였을 때 촉매의 표면적 또한 증가하였으나 20 중량%에서 30 중량%로 증가하였을 때 촉매의 표면적이 오히려 감소함을 확인하였다. 또한, 구리-아연-알루미늄 촉매의 구리 : 아연 조성비가 증가할수록 촉매의 BET 표면적이 증가함을 확인하였다. 한편, XRD 분석 결과 촉매의 Cu 결정 크기는 12 nm에서 15 nm 사이로 나타나고, 샘플 9 촉매가 12.3 nm로 가장 낮은 Cu 결정 크기를 나타냄을 확인하였다(표 2).

표 2

샘플	Cu, Zn, Al 조성비 (Cu/Zn/Al)	BET S.A. (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	Cu crystallite size (nm) <sup>b</sup>
1	35/35/30	52.5	13.4
2	40/40/20	76.9	12.7
3	42.5/42.5/15	51.4	14.7
4	45/45/10	34.2	13.7
5	47.5/47.5/5	32.6	12.7
6	50/50/0	31.7	14.5
7	50/40/10	52.1	12.4
8	60/30/10	58.4	13.7
9	65/25/10	60.7	12.3
10	70/20/10	64.0	12.8

<sup>a</sup> Estimated from N<sub>2</sub> adsorption at -196 °C

<sup>b</sup> Estimated from XRD

[0069]

[0070]

또한, 도 4 및 도 5에 나타난 바와 같이, Al을 첨가하지 않은 촉매(샘플 6)의 경우, Al을 첨가한 촉매들보다 높은 온도에서 환원 피크를 나타내어, Al 첨가로 인해 환원력이 증진됨을 확인하였다. 그러나 Al 함량이 증가함에 따라 환원 피크의 면적이 감소함을 확인하였다(도 4). 또한, 샘플 9 촉매를 제외하면, 구리 : 아연 조성비가 증가할수록 환원 피크가 고온으로 이동함을 확인하였다. 샘플 9 촉매의 경우 가장 낮은 온도에서 환원 피크가 나타나 가장 높은 환원력을 가짐을 확인하였다(도 5).

[0071]

또한, 표 3에 나타난 바와 같이, N<sub>2</sub>O-chemisorption 분석 결과 촉매의 Al 함량이 0 에서 5 중량%까지 증가할 경우 표면의 Cu 원자수가 증가하는 반면, Al 함량이 10 중량%에서 30 중량%까지 증가할 경우 표면의 Cu 원자수가 감소하는 것을 확인하였다. 높은 촉매 활성을 얻기 위해서는 표면에 분산된 Cu 원자수가 높아야 하는 바 촉매의 Al 함량이 5 내지 10 중량%일 때 높은 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다. 또한, 샘플 10 촉매를 제외하면, 구리 : 아연 조성비가 증가할수록 표면 Cu 원자수가 증가하는 것을 확인하였다. 특히, 샘플 9 촉매의 표면 Cu 원자수가 가장 높게 나타남을 확인하였다.

표 3

샘플	Cu, Zn, Al 조성비 (Cu/Zn/Al)	Cu dispersion (%)	Number of Cu surface atoms ( $10^{21}$ atoms/g <sub>cat</sub> )
1	35/35/30	0.85	2.82
2	40/40/20	0.83	3.15
3	42.5/42.5/15	0.83	3.34
4	45/45/10	0.82	3.50
5	47.5/47.5/5	0.78	3.51
6	50/50/0	0.73	3.46
7	50/40/10	0.76	3.60
8	60/30/10	0.74	4.21
9	65/25/10	0.70	4.31
10	70/20/10	0.50	3.32

[0072]

[0073]

또한, 도 6 및 도 7에 나타난 바와 같이 WGS 분석 결과 촉매의 Al 함량이 5 내지 10 중량%일 때 모든 온도 영역에서 높은 CO 전환율을 나타냄을 확인하였다(도 6). 또한, 샘플 10 촉매를 제외하면 구리 : 아연 조성비가 증가할수록 높은 CO 전환율을 나타냄을 확인하였다(도 7).

[0074]

따라서, 상기 결과들을 종합해 볼 때 일단 수성가스 전이 반응을 위한 촉매로 구리-아연-알루미늄 촉매가 적절함을 확인하였다. 또한, 높은 촉매 활성을 갖는 구리-아연-알루미늄 촉매로서 최적 알루미늄 함량 범위가 5 내지 15 중량%임을 확인하였다. 아울러, 높은 촉매 활성을 갖는 구리-아연-알루미늄 촉매로서 최적 구리 : 아연 : 알루미늄 조성비 범위가 45 : 45 : 10 내지 65 : 25 : 10이고, 이중 65 : 25 : 10일 때 가장 우수한 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다.

[0075]

#### <실험예 2> 구리-아연-알루미늄 촉매에서 제조 방법에 따른 촉매 활성 확인

[0076]

구리-아연-알루미늄 촉매 제조 시 제조 방법이 촉매 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 적정 순서, 적정 시간, 적정 pH, 숙성 온도, 숙성 시간, 소성 온도를 변화시켜 촉매를 제조한 후 TPR 분석 및 WGS 반응 분석을 수행하였다.

[0077]

#### <2-1> 적정 순서에 따른 촉매 활성 확인

[0078]

구리-아연-알루미늄 촉매 제조 시 적정 순서가 촉매 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 적정 순서를 달리 하여 촉매를 제조한 후 TPR 분석 및 WGS 반응 분석을 수행하였다.

[0079]

구체적으로, 항온상태에서 침전제인 15 중량% 수산화칼륨(KOH) 용액에 가열한 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미늄 전구체 수용액을 넣고 pH 값을 10으로 조절하여 적정하는 것을 제외하고는 <실시예 1>과 동일한 방법으로 촉매(Cu-Zn-Al reverse)를 제조하였다. 그 다음, 상기에서 제조한 촉매(Cu-Zn-Al reverse)와 상기 <실시예 1>에서 제조한 촉매(Cu-Zn-Al normal) 각각에 대하여 상기 실시예 <2-3>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 TPR 분석을 수행하였다. 또한, 상기 <실시예 3>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 WGS 반응 분석을 수행하였다.

[0080]

그 결과, 도 8 및 도 9에 나타난 바와 같이, TPR 분석 결과 Cu-Zn-Al normal 촉매가 Cu-Zn-Al reverse 촉매보다 낮은 온도에서 CuO 종이 환원되어 더 높은 환원력을 가짐을 확인하였다(도 8). 또한, WGS 반응 분석 결과 Cu-Zn-Al normal 촉매가 Cu-Zn-Al reverse 촉매보다 모든 온도 영역에서 높은 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다

(도 9).

[0081] 상기의 결과를 통해 구리-아연-알루미늄 촉매를 공침법으로 제조 시 최적 적정 방법은 전구체 수용액에 침전제를 투여하는 방법임을 확인하였다.

#### [0082] <2-2> 적정 시간에 따른 촉매 활성 확인

[0083] 구리-아연-알루미늄 촉매 제조 시 적정 시간이 촉매 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 적정 시간을 달리 하여 촉매를 제조한 후 TPR 분석 및 WGS 반응 분석을 수행하였다.

[0084] 구체적으로, 항온상태에서 침전제인 15 중량% 수산화칼륨(KOH) 용액을 넣고 pH 값을 10으로 조절하고 0, 30 또는 60분 동안 적정하는 것을 제외하고는 <실시예 1>과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다. 그 다음, 상기에서 제조한 촉매 각각에 대하여 상기 실시예 <2-3>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 TPR 분석을 수행하였다. 또한, 상기 <실시예 3>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 WGS 반응 분석을 수행하였다.

[0085] 그 결과, 도 10 및 도 11에 나타난 바와 같이, TPR 분석 결과 적정 시간이 0 분인 촉매가 가장 낮은 온도에서 CuO 종이 환원되어 가장 높은 환원력을 가짐을 확인하였다(도 10). 또한, WGS 반응 분석 결과 적정 시간이 0분인 촉매가 모든 온도 영역에서 높은 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다(도 11).

[0086] 상기의 결과를 통해 구리-아연-알루미늄 촉매를 공침법으로 제조 시 최적 적정 시간은 0분임을 확인하였다.

#### [0087] <2-3> 적정 pH에 따른 촉매 활성 확인

[0088] 구리-아연-알루미늄 촉매 제조 시 적정 pH가 촉매 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 적정 pH를 달리하여 촉매를 제조한 후 TPR 분석 및 WGS 반응 분석을 수행하였다.

[0089] 구체적으로, 항온상태에서 침전제인 15 중량% 수산화칼륨(KOH) 용액을 넣고 pH 값을 9.5, 10, 10.5 또는 11로 조절하여 적정하는 것을 제외하고는 <실시예 1>과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다. 그 다음, 상기에서 제조한 촉매 각각에 대하여 상기 실시예 <2-3>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 TPR 분석을 수행하였다. 또한, 상기 <실시예 3>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 WGS 반응 분석을 수행하였다.

[0090] 그 결과, 도 12 및 도 13에 나타난 바와 같이, TPR 분석 결과 적정 pH가 9.5에서 10으로 증가할 경우 환원 피크가 저온으로 이동하여 촉매의 환원력이 증진됨을 확인하였다. 반면, pH가 10에서 11로 증가할 경우 환원 피크가 고온으로 이동하여 촉매의 환원력이 감소함을 확인하였다(도 12). 또한, 적정 pH가 10 및 10.5인 경우 모든 온도 영역에서 높은 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다(도 13).

[0091] 상기의 결과를 통해 구리-아연-알루미늄 촉매를 공침법으로 제조 시 최적 적정 pH는 10 내지 10.5임을 확인하였다.

#### [0092] <2-4> 숙성 온도에 따른 촉매 활성 확인

[0093] 구리-아연-알루미늄 촉매 제조 시 숙성 온도가 촉매 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 숙성 온도를 달리 하여 촉매를 제조한 후 TPR 분석 및 WGS 반응 분석을 수행하였다.

[0094] 구체적으로, 숙성 시 숙성 온도를 20, 40, 60, 80 또는 90℃로 달리한 것을 제외하고는 <실시예 1>과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다. 그 다음, 상기에서 제조한 촉매 각각에 대하여 상기 실시예 <2-3>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 TPR 분석을 수행하였다. 또한, 상기 <실시예 3>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 WGS 반응 분석을 수행하였다.

[0095] 그 결과, 도 14 및 도 15에 나타난 바와 같이, TPR 분석 결과 숙성 온도가 40℃, 60℃ 또는 80℃인 경우 숙성 온도가 20℃ 또는 90℃인 경우보다 낮은 온도 영역에서 환원 피크가 나타나 촉매의 환원력이 증진됨을 확인하였다(도 14). 또한, 숙성 온도가 40℃, 60℃ 또는 80℃인 경우 높은 촉매 활성을 나타내고, 숙성 온도가 80℃인 경우 가장 높은 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다(도 15).



- [0096] 상기의 결과를 통해 구리-아연-알루미늄 촉매를 공침법으로 제조 시 숙성 온도는 40 내지 80℃임을 확인하였다.
- [0097] <2-5> 숙성 시간에 따른 촉매 활성 확인
- [0098] 구리-아연-알루미늄 촉매 제조 시 숙성 시간이 촉매 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 숙성 시간을 달리 하여 촉매를 제조한 후 TPR 분석 및 WGS 반응 분석을 수행하였다.
- [0099] 구체적으로, 숙성 시 숙성 시간을 8, 48, 72 또는 120 시간으로 달리한 것을 제외하고는 <실시예 1>과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다. 그 다음, 상기에서 제조한 촉매 각각에 대하여 상기 실시예 <2-3>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 TPR 분석을 수행하였다. 또한, 상기 <실시예 3>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 WGS 반응 분석을 수행하였다.
- [0100] 그 결과, 도 16 및 도 17에 나타난 바와 같이, TPR 분석 결과 숙성 시간이 증가함에 따라 환원 피크의 온도가 저온으로 이동하여 촉매의 환원력이 증진됨을 확인하였다(도 16). 또한, 숙성 시간이 72시간 이상인 경우 모든 온도 영역에서 높은 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다. 또한, 220℃ 이상에서 CO 전환율이 평형전환율에 도달함을 확인하였다(도 17).
- [0101] 상기의 결과를 통해 구리-아연-알루미늄 촉매를 공침법으로 제조 시 숙성 시간은 72 내지 120시간임을 확인하였다.
- [0102] <2-6> 소성 온도에 따른 촉매 활성 확인
- [0103] 구리-아연-알루미늄 촉매 제조 시 소성 온도가 촉매 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 소성 온도를 달리 하여 촉매를 제조한 후 TPR 분석 및 WGS 반응 분석을 수행하였다.
- [0104] 구체적으로, 소성 시 소성 온도를 250, 400 또는 450℃로 달리한 것을 제외하고는 <실시예 1>과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다. 그 다음, 상기에서 제조한 촉매 각각에 대하여 상기 실시예 <2-3>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 TPR 분석을 수행하였다. 또한, 상기 <실시예 3>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 WGS 반응 분석 및 촉매 안정성 테스트를 수행하였다.
- [0105] 그 결과, 도 18 내지 도 20에 나타난 바와 같이, TPR 분석 결과 250℃에서 소성한 촉매의 환원 피크 온도가 가장 낮음을 확인하였다. 그러나 작은 활성 피크를 나타냄을 확인하였다(도 18). 또한, WGS 반응 분석 결과 소성 온도가 250℃ 또는 400℃인 경우 높은 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다(도 19). 아울러, 촉매 안정성 테스트 결과 250℃에서 소성한 촉매의 경우 100 시간 동안은 안정한 촉매 활성을 보였으나, 이후에는 점차적으로 촉매 활성이 감소함을 확인하였다. 반면, 400℃에서 소성한 촉매의 경우 200시간 동안 큰 활성 저하 없이 매우 안정한 활성을 보임을 확인하였다(도 20).
- [0106] 상기의 결과를 통해 구리-아연-알루미늄 촉매를 공침법으로 제조 시 최적 소성 온도는 400℃임을 확인하였다.
- [0107] 따라서 상기 실험에 <2-1> 내지 <2-6>의 결과를 통해 구리-아연-알루미늄 촉매를 공침법으로 제조 시 적정 방법으로 전구체 수용액에 침전제를 투입하는 방법, 적정 시간은 0 분, 적정 pH는 10 내지 10.5, 숙성 온도는 40 내지 80℃, 숙성 시간은 72 내지 120시간, 소성 온도는 400℃일 때 일단 수성가스 전이 반응용 촉매로서 우수한 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다.
- [0108] <실험예 3> 구리-아연-알루미늄 촉매에서 조촉매 첨가에 따른 촉매 활성 확인
- [0109] 구리-아연-알루미늄 촉매 제조 시 조촉매 첨가가 촉매 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 촉매 제조 시 조촉매를 첨가하여 촉매를 제조한 후 TPR 분석 및 WGS 반응 분석을 수행하였다.
- [0110] 구체적으로, 상기 <실시예 1>에 기재된 방법과 동일한 방법으로 제조하되 전구체 혼합 용액 제조 시 구리 전구체로  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich) 4.60 g, 아연 전구체로  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich) 2.57 g, 알루미늄 전구체로  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich) 2.25 g, 조촉매 전구체로  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (99%, Aldrich) 0.24 g,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich) 0.64 g 또는  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}(\text{TEOS}, \text{Tetraethyl orthosilicate})$ (98%, Aldrich) 0.45 g을 증류수 0.5 L에 용해하였다. 그 다음, 상기에서 제조한 촉매 각각에 대하여 상기 <실시예 3>에 기재된 방법과



동일한 방법으로 WGS 반응 분석을 수행하였다.

[0111] 그 결과, 도 21에 나타낸 바와 같이, 조촉매를 첨가하지 않은 Cu-Zn-Al 촉매가 모든 온도 영역에서 80% 이상의 높은 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다(도 21).

[0112] <실험예 4> 구리-아연-알루미늄 촉매와 상용 촉매와의 촉매 활성 비교

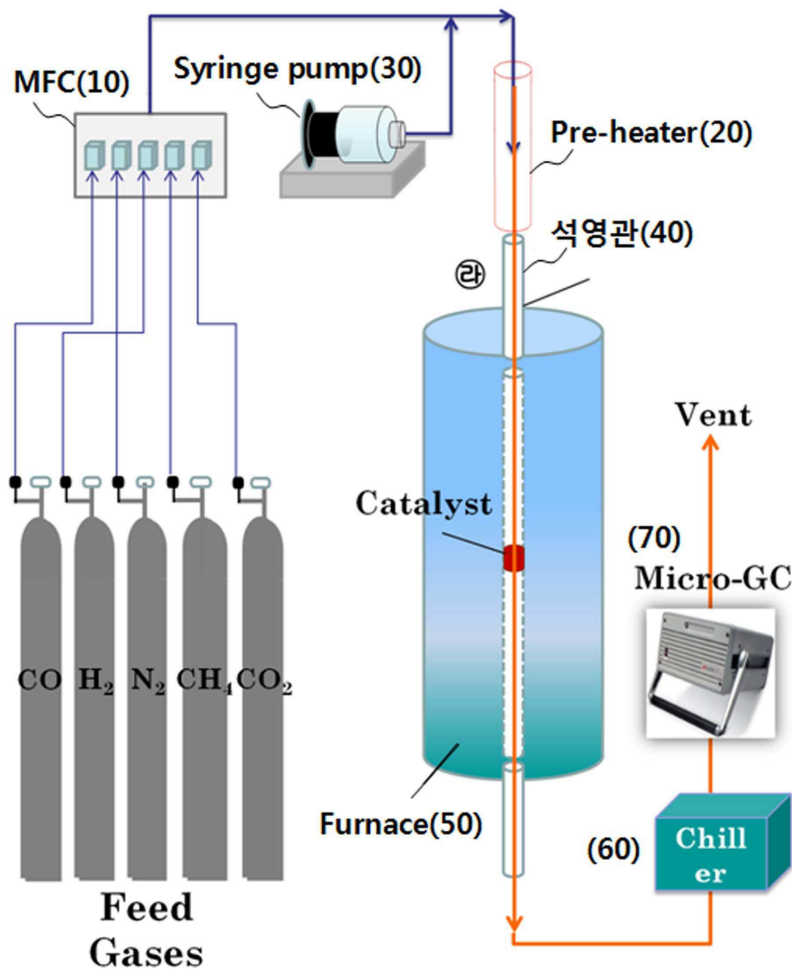
[0113] 본 발명에 따른 촉매와 상용 촉매와의 촉매 활성을 비교하기 위하여 WGS 분석을 수행하였다.

[0114] 구체적으로, 상기 <실시예 1>에서 최적 조건으로 제조한 촉매와 상용 촉매 MDC-7 각각에 대하여 WGS 분석을 수행하였다. 이 때 촉매 성능 비교를 위해 매우 높은 공간 속도인  $36,050 \text{ h}^{-1}$ 에서 반응 실험을 진행한 것을 제외하고는 상기 실시예 <3-1>과 동일한 방법으로 WGS 분석을 수행하였다. 상용 촉매 MDC-7은 Clariant 사의 수성가스 전이 반응용 촉매로 시판되고 있는 제품이다.

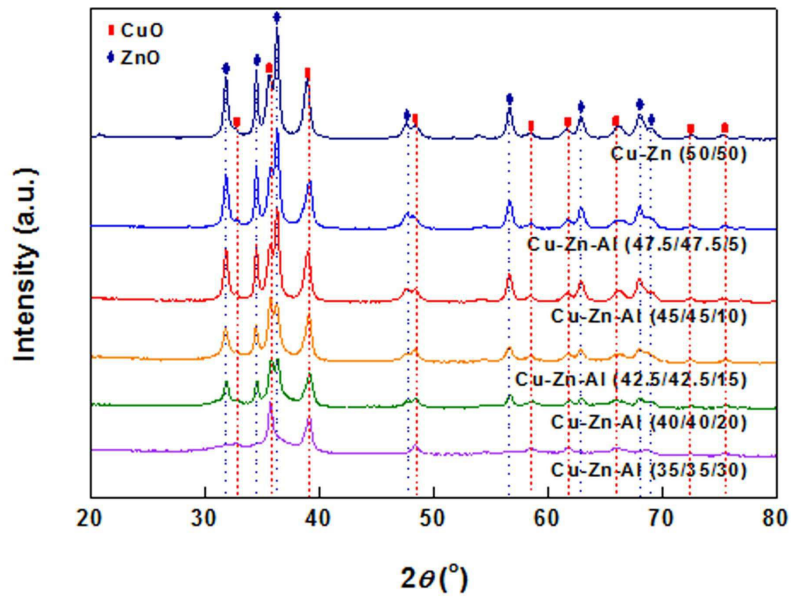
[0115] 그 결과, 도 22에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 Cu-Zn-Al 촉매가 상용촉매보다 높은 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다.

도면

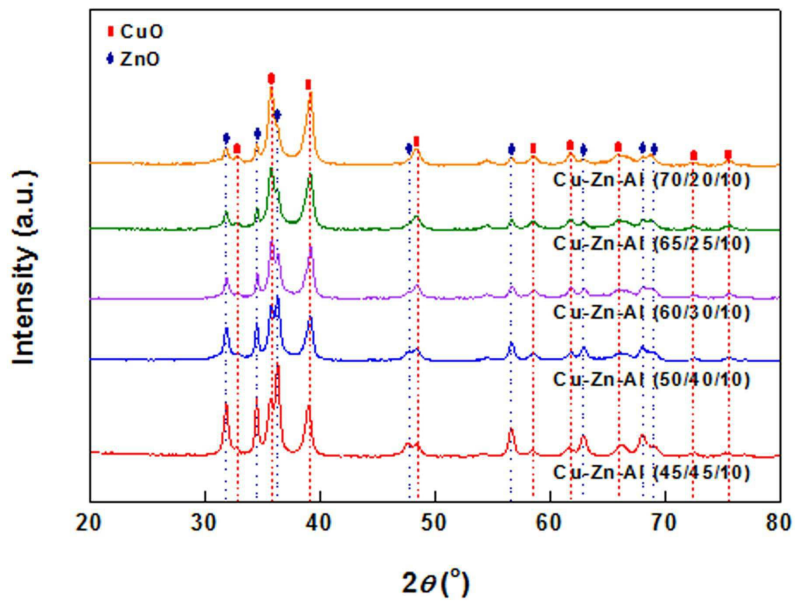
도면1



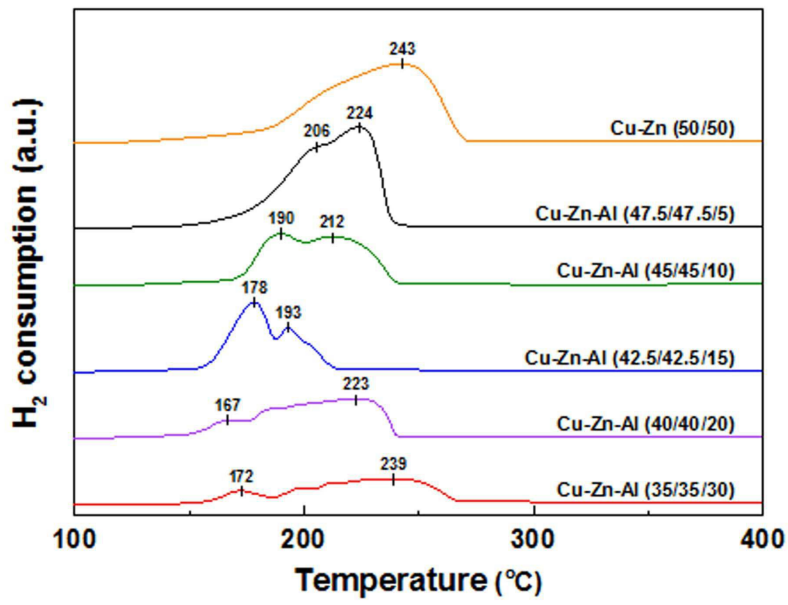
도면2



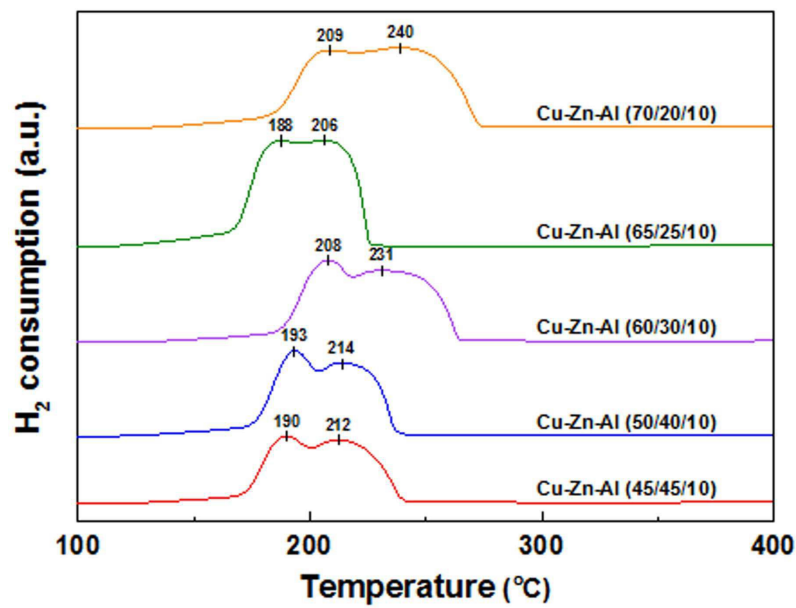
도면3



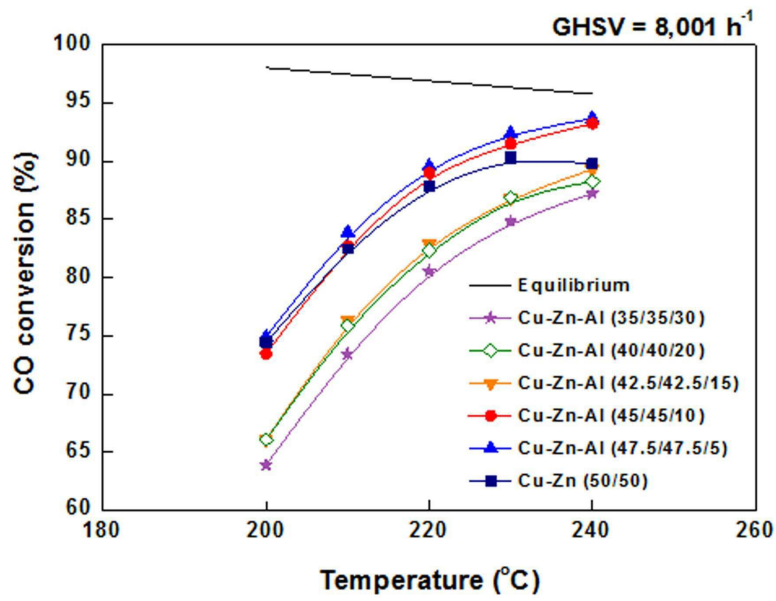
도면4



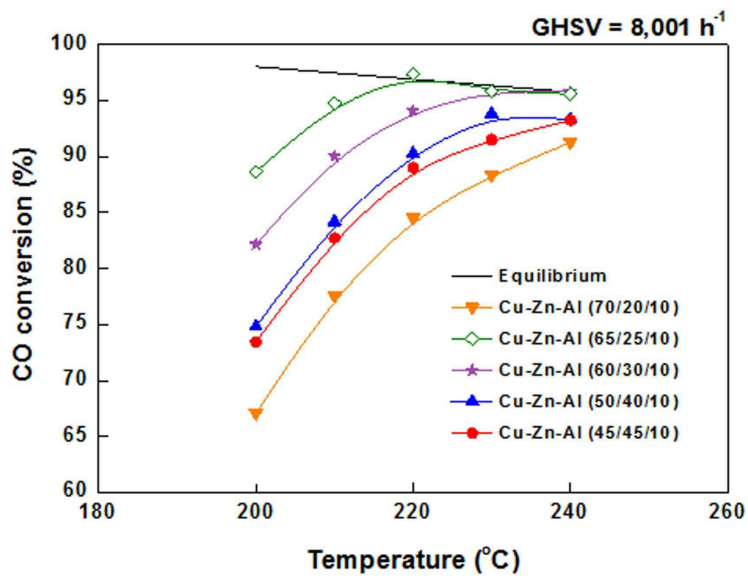
도면5



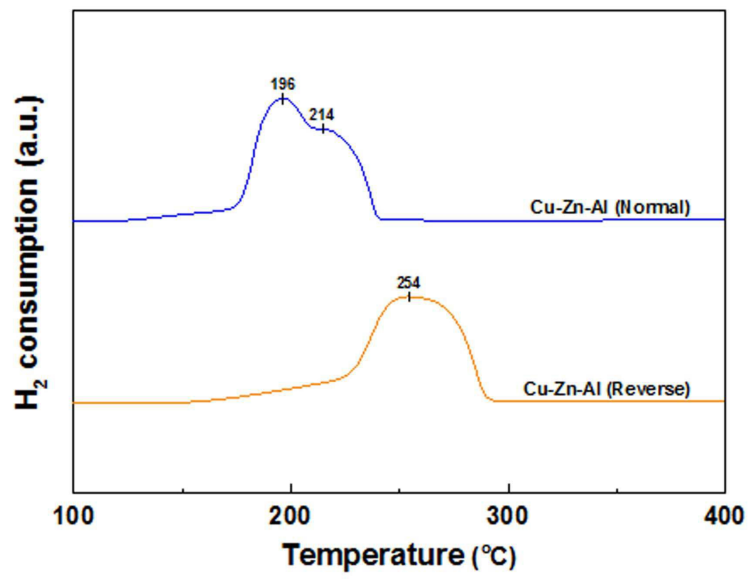
도면6



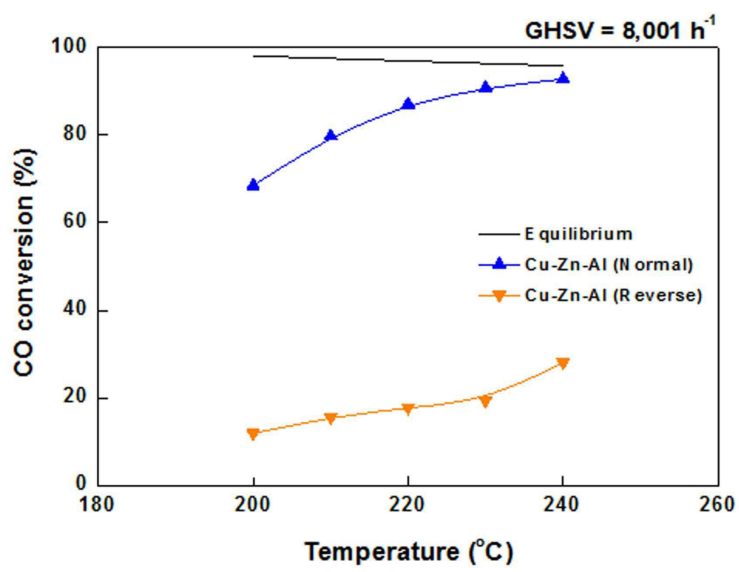
도면7



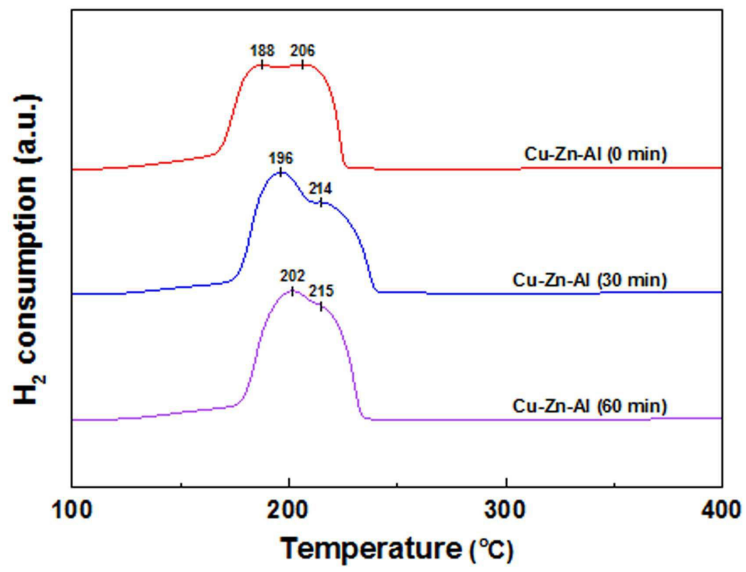
도면8



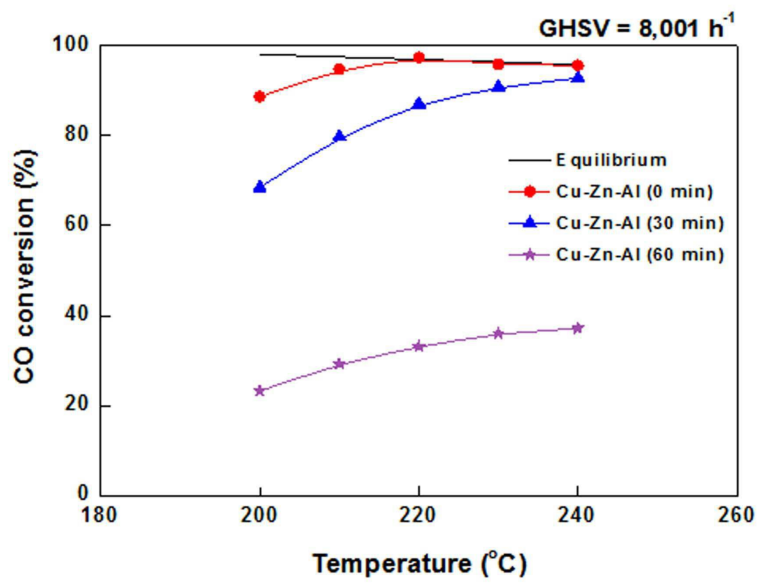
도면9



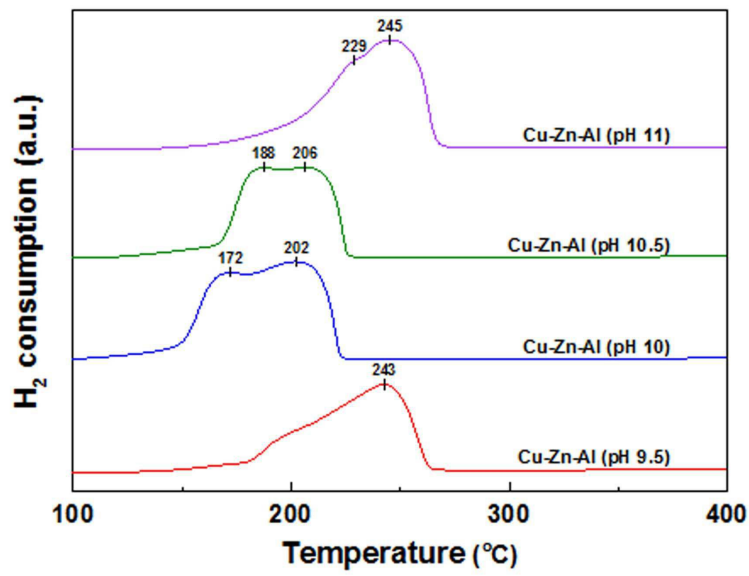
도면10



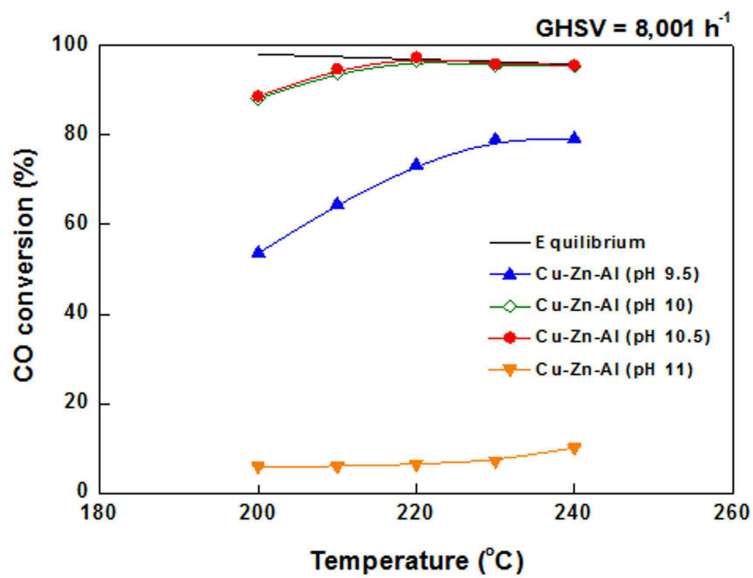
도면11



도면12

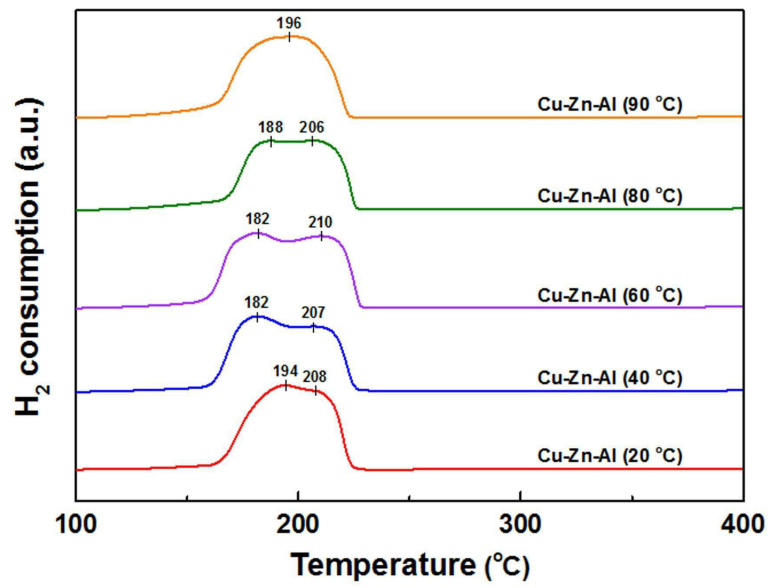


도면13

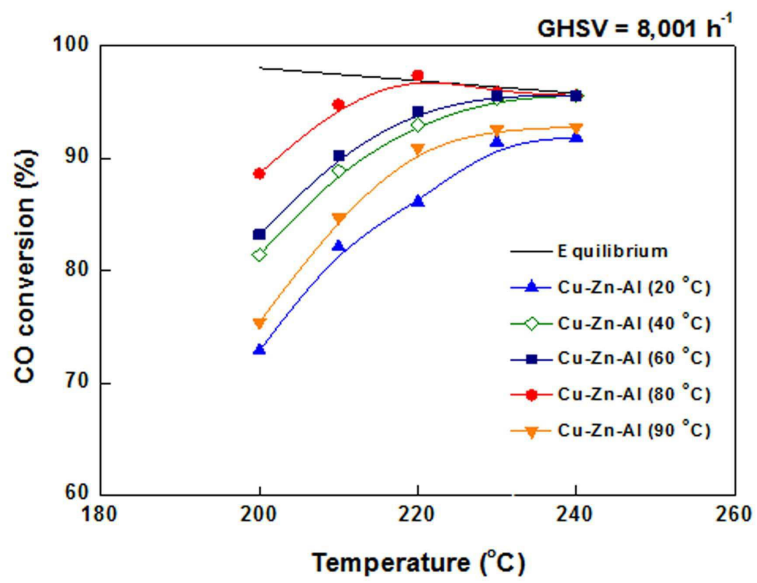




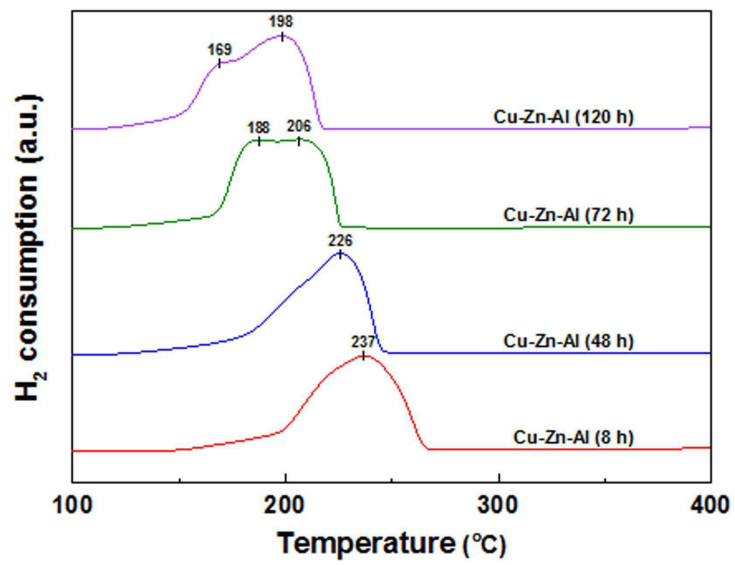
도면14



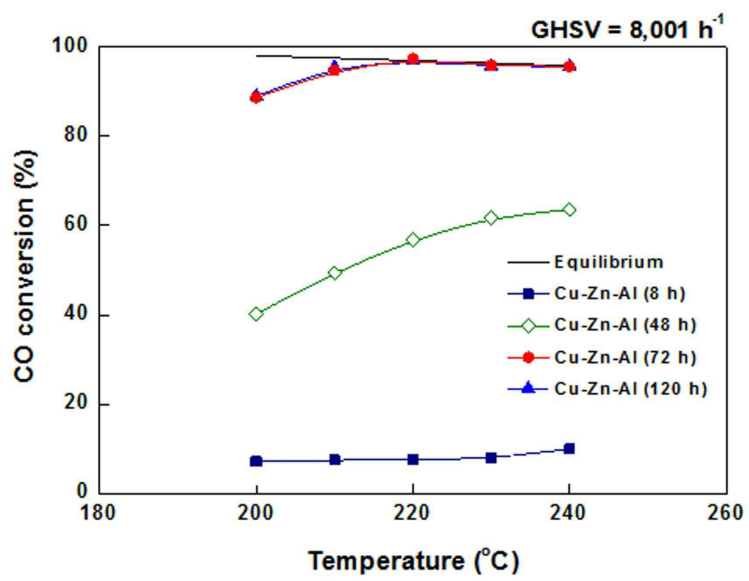
도면15



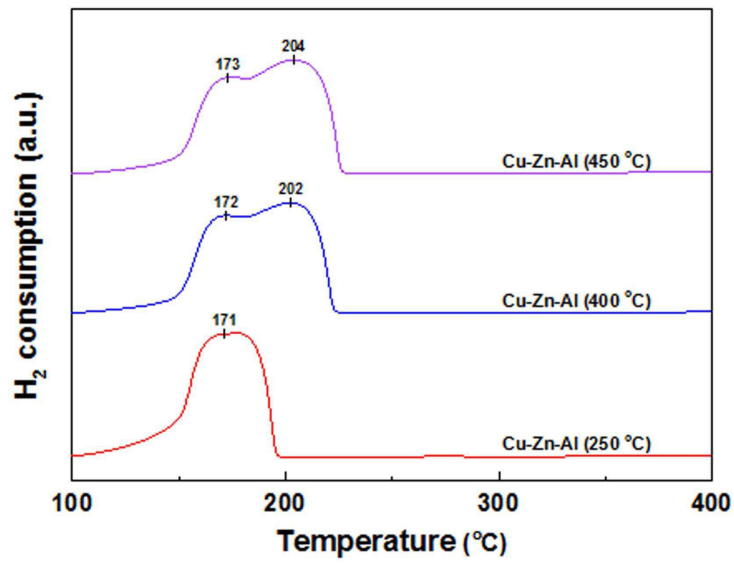
도면16



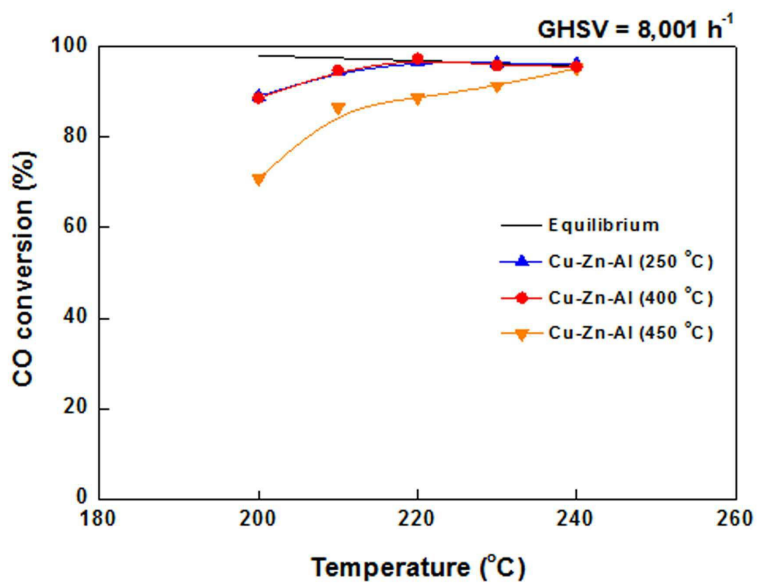
도면17



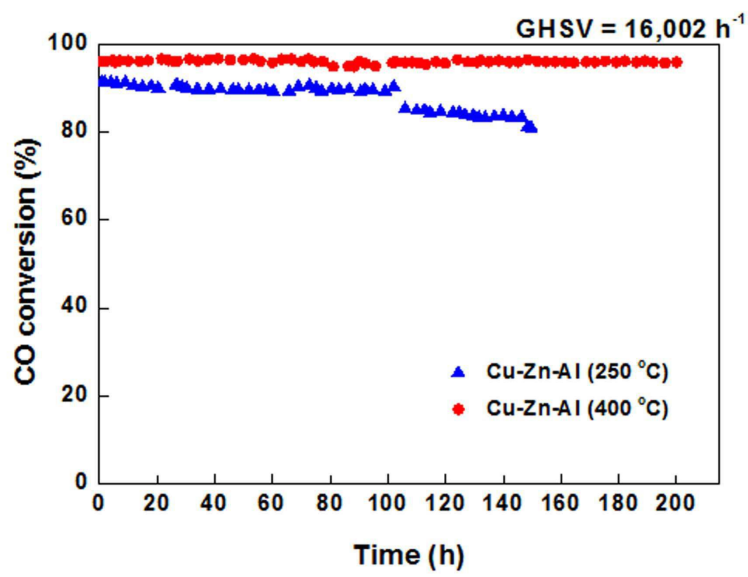
도면18



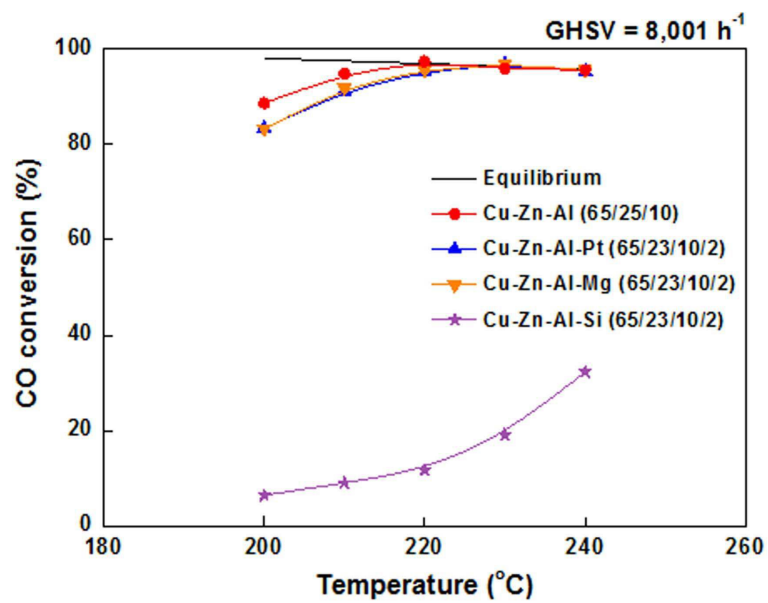
도면19



도면20



도면21



도면22

