

알루미나에 담지된 Cu-Ce 촉매상에서의 개질수소가스에 포함된 CO의 선택적 산화 반응에 관한 연구

박종원^{*}, 정진혁^{**}, 윤왕래^{***}, 이영우^{*}

^{*}충남대학교 화학공학과, ^{**}경북대학교 화학공학과,
^{***}한국에너지기술연구원 수소 연료전지 연구부

The Selective Oxidation of CO in Hydrogen Rich Stream over Alumina Supported Cu-Ce Catalyst

J. W. Park^{*}, J. H. Jeong^{**}, W. L. Yoon^{***}, Y. W. Rhee^{*}

^{*}Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
^{**}Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University
^{***}Hydrogen/Fuel Cell Research Department, KIER

ABSTRACT

Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ based catalysts were prepared and tested for selective oxidation of CO in a H₂-rich stream(1% CO, 1% O₂, 60% H₂, N₂ as balance). The effects of Cu loading and weight ratio(=Cu/(Cu+Ce)) upon both activity and selectivity were investigated upon the change in temperatures. It was also examined how the activity and selectivity of catalysts were varied with the presence of CO₂ and H₂O in the reactant feed. Among the various Cu-Ce catalysts with different catalytic metal composition, Cu-Ce(4 : 16 wt%)/ γ -Al₂O₃ catalyst showed the highest activity(>T₉₉) and selectivities(50-80%) under wide range of temperatures(175-220 °C). However, in the Cu-Ce(4 : 16 wt%)/ γ -Al₂O₃, the presence of CO₂ and H₂O in the reactant feed decreased the activity and the maximum activity(>T₉₉) in terms of reaction temperature moved by about 25 °C toward higher temperature, the T₉₉ window was seen between 210-230 °C (selectivity 50-75%). From CO₂-/H₂O-TPD, it can be concluded that the main cause for the decrease in catalytic activity may be attributed to the blockage of the active sites by competitive adsorption of water vapor and CO₂ with the reactant at low temperatures.

주요기술용어 : Selective CO oxidation(선택적 CO 산화반응), Cu-Ce catalyst(Cu-Ce 촉매), CO₂ and H₂O effects(이산화탄소와 물의 영향)

1. 서 론

소형 단독 및 분산 전원용 고분자 연료전지

(PEMFC) 시스템에 수소를 공급하기 위한 천연 가스 개질 단위공정은 5가지(탈황/수증기개질/고온전이/저온전이/선택적 산화)의 반응공정으로

구성되어 있다. 그런데, 저온 수성 전이 반응기를 통과한 스택공급 원료인 개질 수소가스의 전형적인 출구 조성은 45-75 vol.% H₂, 10-13 vol.% CO₂, 10 vol.% H₂O, 그리고 0.5~1 vol.% CO등이 포함되어 있다. 그러나, 이 중 CO는 고분자연료전지 연료극(Pt)을 피독시켜 전극 성능을 급격히 저하시키는 요인이 되므로 이를 보호하기 위하여 10 ppm이하로 제거시켜야 한다¹⁾. CO를 선택적으로 제거하는 방법으로는 Pd 분리막, methanation, 그리고 선택적 산화반응 등이 고려될 수 있는데, 이 중 선택적 산화 반응(preferential oxidation, PROX)이 주로 연구되고 있다¹⁻⁴⁾.

일산화탄소의 선택적 산화반응용 촉매는 주로 귀금속 계통으로서 알루미늄에 담지된 백금 계열 금속(Pt/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃와 Ru/Al₂O₃⁵⁻¹⁰⁾, 제올라이트에 담지된 백금 촉매(Pt/A-zeolite¹¹⁾와 Pt/mordenite¹²⁾, 그리고 금 계열 촉매(Au/MnO_x¹³⁾와 Au/ α -Fe₂O₃¹⁴⁾등이 보고되어져 있다. 하지만 귀금속 촉매(Pt, Rh, Ru, Au등)는 CO의 산화활성이 우수하다는 장점은 있지만 고가이며 고온에서의 선택도가 낮고, CO를 10ppm 이하로 제거하기 위해 최소 2단 반응기가 필요하다는 단점이 있다. 따라서, 최근에는 전이금속 이온의 산화 상태를 변화시켜서 산화환원을 촉진시키고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁵⁻²⁰⁾. 그 대표적인 예로 Avgouropoulos 등²⁰⁾, Liu와 Flytzani-Stefanopoulos^{17,18)}에 의하면 Cu-Ce 혼합 촉매가 일반적인 Cu 단독촉매에 비하여 CO 산화 반응 활성이 수십 배 정도 우수하게 나타나며 Pt 계열 촉매보다 오히려 높은 최대활성을 보인다고 하였다. Kim 과 Cha¹⁹⁾는 8 wt.% Cu-CeO₂ 촉매가 120-190 °C 하에서 CO 전환율이 99.9% 이상이며, 이때의 선택도는 90-50%정도를 나타내는 것으로 보고하였다.

그러나, 반응물중 CO₂와 H₂O이 단독 또는 동시에 존재할 경우, 반응활성이 급격히 저하되는 것이 당면 문제점으로 지적되고 있다²⁰⁾. Pt 담지 촉매의 경우, CO₂에 의해 반응활성이 저하하지만 H₂O가 존재할 경우 반응활성이 증가한다고 보고

하였다²¹⁾. 그 대표적인 예로서, 담지된 Pt 촉매를 사용하여 90 °C에서 1,000 ppm CO, O₂/CO=0.5, 20% H₂, 10 vol% H₂O 반응혼합물중의 CO 전환율을 13.2%에서 68%까지 증가시켰고, 78% 정도의 높은 선택도를 얻었다고 보고하였다¹⁶⁾. Manasilp과 Gulari 등²¹⁾에 의하면 H₂O가 존재할 경우 CO 반응활성이 증가하는 것은 CO 반응산화 에너지가 74 kJ/mol에서 약 37 kJ/mol로 낮아지기 때문이라고 보고하였다. 그러나, Gulari 등²²⁾에 의하면 반응물 중 CO₂가 존재할 경우, 환원성 금속 담지체에 carbonates(CO₃²⁻)가 형성되어 CO 산화반응에 필요한 산소 공급을 방해하기 때문에 반응활성이 감소한다고 보고하였고, Inui 등²³⁾은 이동 산소를 제공하는 Pt 결정체와 알루미늄 사이의 계면이 CO₂ 흡착에 의하여 차단되기 때문이라고 보고하였다. 또한, Ru 담지 촉매의 경우 CO₂와 H₂O가 존재할 경우 반응활성이 급격히 감소하며 고온에서는 CO의 수소화 반응에 의해 메탄이 생성되어 H₂의 소모량이 급격히 증가한다고 보고하였다²⁴⁾. Cu-CeO_x 촉매는 CO₂와 H₂O가 존재할 경우 두 반응물이 촉매 활성점에 흡착하여 CO의 산화반응을 방해하기 때문에 반응활성이 급격히 감소한다고 보고되었다²⁰⁾. 또한, Kim 과 Cha²¹⁾는 8 wt.% Cu-CeO₂ 촉매에 대해 CO₂와 H₂O가 존재하는 경우 CuO의 환원을 방해하기 때문에 저온에서 반응활성이 급격히 감소하며 99% 이상의 전환율을 가지는 온도 범위가 60 °C 정도 고온으로 이동한다고 하였다. 따라서, 이에 대한 원인규명을 위한 특성분석 및 활성저하 방지를 위한 촉매 설계가 요구된다. 또한, 실제 응용측면에서 활성 성분은 담체에 담지되어서 사용되어야 하는데 이를 위하여 가장 적합한 담체로서 γ -Al₂O₃가 펠릿 혹은 모노리스 코팅 형태로 주로 사용된다.

따라서, 본 연구에서는 일차적으로 γ -Al₂O₃를 담체로 사용하여 Cu-Ce 계열 촉매의 함량 및 비율에 따른 최적활성을 실험 조사하였다. 그리고 CO에 대한 선택 활성, 온도창 증진 특성, 그리고 H₂O와 CO₂에 대한 반응활성 변화에 대하여 알아 보았다. 더불어, CO/H₂-TPR, TPO, 그리고

CO₂/H₂O-TPD 특성 분석을 통하여 제조된 촉매들의 물리 화학적 특성과 반응 활성 요인과의 상관성을 알아내고자 하였다.

2. 실험

2.1 촉매 제조

과잉 용액 함침법(excess solution impregnation)을 이용하였다. 사용된 금속 전구체는 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 이었으며, γ-Al₂O₃(Aldrich, 150m²/g)를 담체로 사용하였다. 우선 전구물질들을 원하는 질량비로 증류수(초기젖음부피의 1.3배)에 녹인 후 담체를 넣어 상온에서 교반시켰다. 이를 70 °C인 진공 회전 증발기에서 대부분의 수분을 제거한 후 110 °C 건조기에서 12시간 동안 완전 건조시켜서 500 °C의 공기 분위기 하에서 4시간 동안 소성하여 촉매를

제조하였다. 또한 촉매 성능을 비교하기 위해 귀 금속 촉매를 다음과 같이 제조하였다. 사용된 금속 전구체는 H₂PtCl₆ · nH₂O와 RuCl₃ · xH₂O 이었으며, γ-Al₂O₃(Aldrich, 150m²/g)를 담체로 사용하였다. 앞에서 언급한 것과 같이 동일한 방법으로 제조하였다.

2.2 반응 실험

상압 고정층 반응기를 사용하였으며 Fig. 1에 개략적인 장치도를 나타내었다. 반응기는 IR furnace를 통하여 가열하였으며, 촉매는 100 mg (입자 크기, 120 < d_p < 150μm)을 150 mg의 γ-Al₂O₃에 희석시켜 Pyrex 반응기(외경 6 mm, 내경 4 mm)에 충전함으로써 반응기내로의 온도를 등온으로 유지하고 반응열을 분산시키고자 하였다. 반응물은 질량유량제어기(MFC, Alicat Scientific)을 사용하여 1 vol.% CO, 1 vol.% O₂,

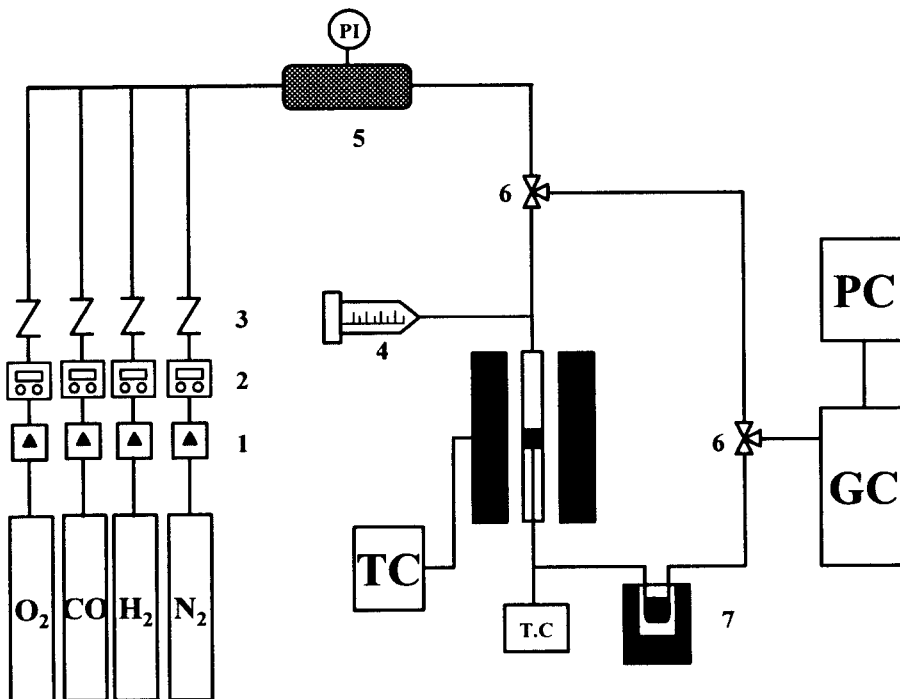


Fig. 1. Schematic diagram of PROX reactor system.

- (1) filter (2) MFC (3) check valve (4) syringe pump
(5) mixing chamber (6) 3-way valve (7) water bath

60 vol.% H₂ 그리고 나머지 N₂로 조절하였으며, 전체 유량이 100 cc/min으로 일정한 조건 하에서 반응 실험을 실시하였다. 그러나, 귀금속 계열 촉매의 경우 수소분위기 하에서 400 °C에서 2 시간 전처리 한 다음 상온으로 냉각시킨 후 반응 실험을 실시하였다. 또한 CO₂의 영향에 대하여 알아보기 위하여, 반응물에 13 vol.% CO₂를 공급하였고, H₂O(10 vol.%)는 미량 주사 펌프(syringe pump, Cole-parmer(74900 series))로 정량 주입하였다. 이때 응축을 막기 위해 가스 라인을 100 °C 이상으로 가열시킨 후 반응기로 공급하였다. CO₂로 전환시키기 위한 CO 산화반응에 필요한 최소 산소량의 대한 과량의 산소는 공정 매개 변수 λ (= 2[O₂]/[CO])로 정의할 수 있다. 따라서, CO 산화반응을 위한 양론적 산소 농도는 λ=1 이며, 본 실험에서는 λ를 1 - 3로 조절하였다.

반응물 및 생성물 분석은 가스크로마토그래프(HP 6890N)로 이용하였으며, 열전도 검출기(TCD)에서는 HP-Molsiv컬럼(Agilent사)을 이용하여 H₂, O₂, 그리고 N₂를 분석을 하였다. 미량의 CO를 분석하기 위해 Ni-catalyst인 methanizer로 통과시켜 메탄화(methanation)시킨 후 불꽃 이온화검출기(FID)에서 Carboxen™ 1006 PLOT컬럼을 이용하여 CO, CO₂, CH₄를 정량 분석하였다.

CO의 전환율, O₂ 소모율, 그리고 CO 선택도는 아래와 같이 정의하였다.

$$X_{CO} (\%) = \frac{[CO]_{inlet} - [CO]_{outlet}}{[CO]_{inlet}} \times 100$$

$$X_{O_2} (\%) = \frac{[O_2]_{inlet} - [O_2]_{outlet}}{[O_2]_{inlet}} \times 100$$

$$S_{CO} (\%) = \frac{0.5([CO]_{inlet} - [CO]_{outlet})}{[O_2]_{inlet} - [O_2]_{outlet}} \times 100$$

2.3 촉매 특성분석

2.3.1 승온환원실험(CO/H₂-TPR) 및 승온산화실험(TPO)

산화환원(redox) 특성을 알아보기 위해 승온환원실험(CO-TPR)과 승온산화실험(TPO)을 수행하였다. 실험장치는 U-type 미분반응기가 장착된 Autochem 2910(Micromeritics Inc.)이었으며 질량분석기(Balzers GSD 300T)를 이용하여 C, CO, CO₂, O₂ 등을 측정하였다. 촉매 0.5 g을 U-type 미분 반응기(직경 : 8 mm)에 충전하였고, 600 °C 산소분위기 하에서 1시간 전처리한 다음, 헬륨분위기 하에서 상온까지 냉각시킨 후 1시간 유지하였다. CO-TPR과 TPO 측정은 상온으로부터 10 °C/min의 승온속도로 600 °C까지 선형적으로 승온시켰다. 반응 가스로서 1% CO/He 혼합가스(CO-TPR)와 3% O₂/Ar 혼합가스(TPO)를 40 cc/min의 유량으로 공급하였다.

또한 수소에 대한 환원(H₂-TPR) 특성을 별도로 알아보기 위하여 위에서 언급한 동일한 승온 실험장치로서 열전도검출기(TCD)를 이용하여 분

Table. 1. Activities and windows for T₉₀ upon change in Cu/Ce weight ratio

Catalyst	max. CO conv.(%)	windows for T ₉₀
Cu-Ce[0.8:9.2 wt%]/γ-Al ₂ O ₃	93.6 (at 260 °C)	240-280 °C
Cu-Ce[1:9 wt%]/γ-Al ₂ O ₃	93.5 (at 250 °C)	220-260 °C
Cu-Ce[2:8 wt%]/γ-Al ₂ O ₃	94.6 (at 200 °C)	185-230 °C
Cu-Ce[4:6 wt%]/γ-Al ₂ O ₃	92.8 (at 200 °C)	190-210 °C
Cu-Ce[8:2 wt%]/γ-Al ₂ O ₃	53.5 (at 200 °C)	-

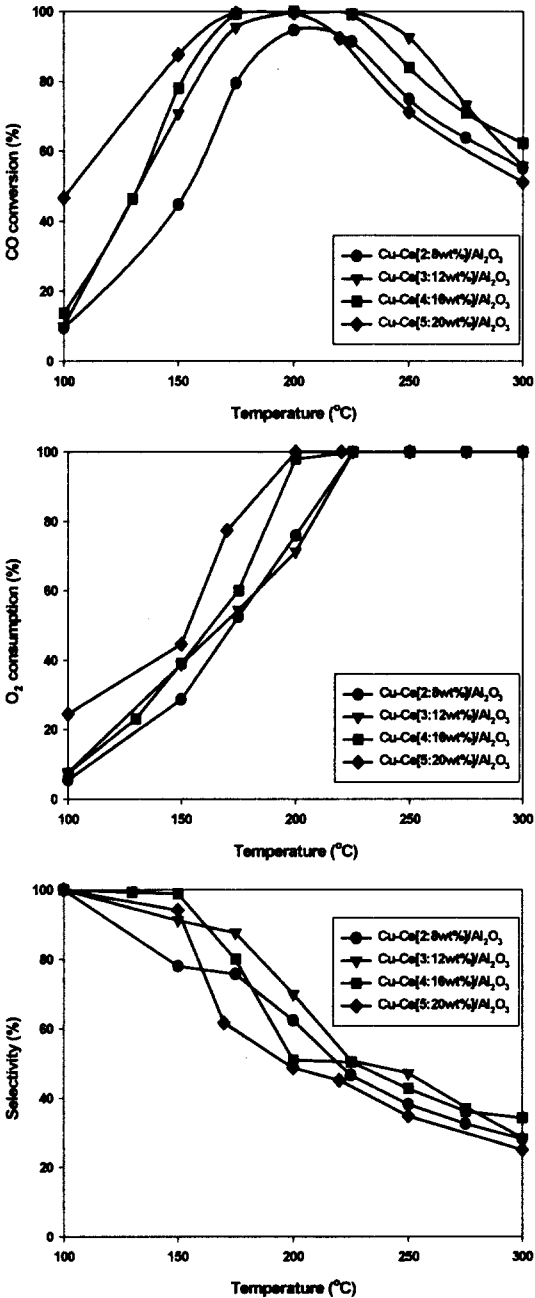


Fig. 2. Effect of Cu loading on the CO conversion, O₂ consumption and of the selectivity with the reaction temperature for the selective oxidation of CO over Cu-Ce based catalysts. Reaction conditions : 1% CO, 1% O₂, 60% H₂, N₂ as balance, total flow rate= 100 cc/min, GHSV= 60,000hr⁻¹.

석하였다. 촉매 0.1 g을 U-type 미분 반응기에 충전하였으며, 500 °C 산소분위기 하에서 1시간 전처리한 다음 헬륨을 흘리면서 50 °C까지 냉각시킨 후 1시간 유지하였다. 10% H₂/Ar 가스를 30 cc/min의 유량으로 상온에서 20 °C/min의 승온속도로 500 °C까지 선형적으로 승온시켰다.

2.3.2 승온발착실험(CO₂, H₂O-TPD)

각 반응물의 흡탈착 특성을 알아보기 위하여 앞에서 이미 언급한 승온 실험장치를 이용하였고 열전도검출기(TCD)를 통하여 분석하였다. 촉매 0.1 g을 U-type 미분 반응기에 충전시켜서, 500 °C 산소분위기 하에서 1시간 전처리한 후 헬륨분위기 하에서 50 °C까지 냉각시킨 후 1시간 유지하였다.

물 혹은 이산화탄소를 각기 50 °C에서 흡착시킨 후, 물리흡착이 없을 때까지 충분히 purge시킨 후 헬륨분위기(20 cc/min) 하에서 상온에서 20 °C/min의 승온 속도로 500 °C까지 선형적으로 승온시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Cu/(Cu+Ce) 조성 및 함량에 따른 선택적 CO 산화반응

기존 연구결과에 의하면 침전법에 의하여 제조된 비담지 Cu-Ce 촉매의 경우, Cu : Ce의 원자비가 2 : 8⁽⁹⁾ 혹은 1.5 : 8.5⁽²⁰⁾에서 가장 높은 활성을 보이는 것으로 알려져 있다. 그런데 활성성분은 실제로 담체(γ -Al₂O₃)에 담지되어 사용될 경우, 분산 및 금속-담체간의 상호작용에 의하여 최적 조성이 바뀔 수 있다. 따라서 실제 이용측면에서 담지된 촉매의 최적 조성 및 함량을 결정하기 위한 기초실험이 필요하다.

Table 1은 Cu 조성(총 금속 담지량 : 10 wt% 기준)에 따른 반응활성 실험결과를 나타낸 것이다. 먼저 문헌에 제시된 비로 알루미나 위에 담지시켜 제조 실험한 결과 Cu-Ce(0.8:9.2 wt%)/ γ -Al₂O₃ 촉매는 단지 260 °C에서 93.6%의 최대활

성을 나타내었으며 T_{90} 을 가지는 온도 범위도 240-280 °C로 고온 범위에서 나타났다. Cu-Ce (1:9 wt%)/ γ - Al_2O_3 촉매의 경우, 250 °C에서 최대활성(93.5%)을 나타내지만 Cu-Ce(2:8 wt%)/ γ - Al_2O_3 촉매는 반응온도가 200 °C에서 최대활성(94.6%)을 나타내었다. 그러나 Cu 조성이 그 이상으로 증가하게 되면 오히려 반응활성이 감소함을 보여 준다. 즉 Cu : Ce의 무게비가 2 : 8일 경우가 최적 조성임을 뜻하며 이를 원자비로 환산하면 3.5 : 6.5로서 기존의 비담지 촉매의 최적 원자비에 비하여 다소 높음을 나타낸다.

따라서 무게비(Cu/(Cu+Ce) = 0.2)로 고정한 후, 최적 담지량을 결정하기 위하여 담지량 변화에 따른 선택적 CO 산화반응의 활성을 실험 조사하였다. 반응 온도에 따른 반응활성, 선택도 그리고 산소 소모량을 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 금속 담지량이 10에서 25 wt%로 증가할수록 등전환율 온도(iso-conversion temperature, T_{50})가 160 °C에서 100 °C 이하로 감소함을 보여주는데 이는 저온(<200 °C) 반응활성이 향상됨을 의미한다. 즉 담지량 증가에 따라서 저온에서의 CO 흡착량이 상대적으로 증가하는 것에 기인하는 것으로 추측된다. 그러나, 온도창(T_{90})은 20 wt%일 경우에 175-220 °C로서 가장 넓은 영역을 보여주며 이때의 선택도는 80-50%이었다. 반면에 25 wt%인 경우에는 저온 반응활성은 상대적으로 우수하지만 온도창(T_{90})이 175-200 °C로서 20 wt%인 경우에 비하여 상대적으로 좁은 것을 보여준다.

Fig. 3은 총 금속 함량을 20 wt%(ex. Cu-Ce[4:16 wt%])로 고정한 후 Cu/(Cu+Ce) 무게비를 변화시켜 무게비 0.2와 비교한 결과이다. 무게비가 0.15인 경우 200 °C 이하에서 약 10% 정도 CO 반응활성이 감소하지만 선택도는 약 20% 정도 증가하는 것을 알 수가 있으며, 200 °C 이상의 온도 영역에서는 0.2인 경우와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나, 0.25인 경우 200 °C 이상에서 약 20%의 CO 산화활성이 감소하지만 선택도는 유사한 경향을 나타내었다.

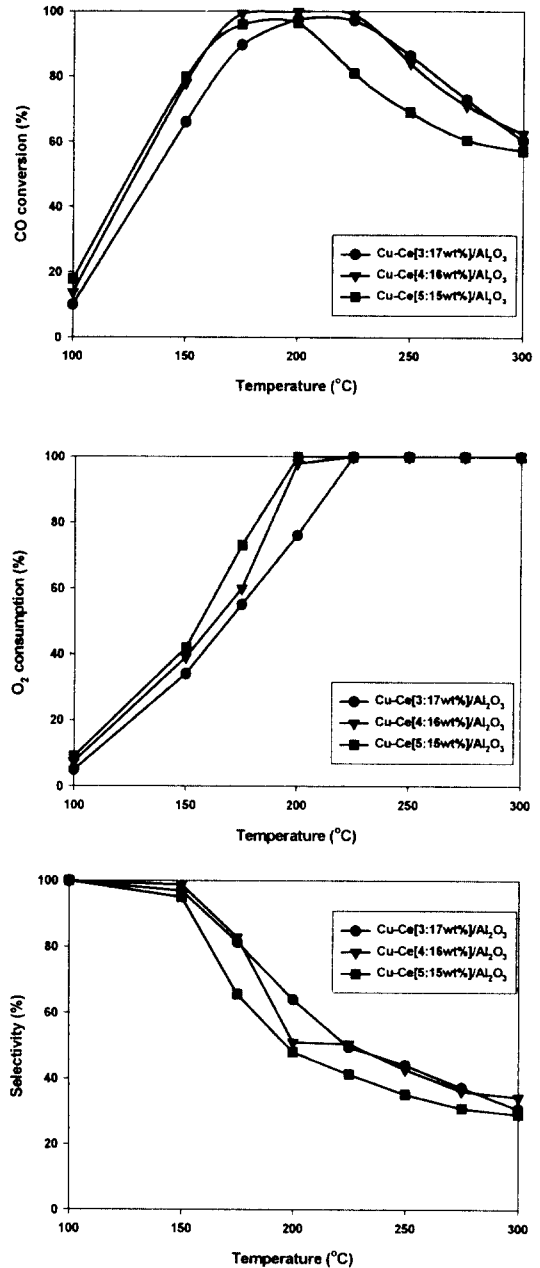


Fig. 3. Effect of weight ratio(=Cu/(Cu+Ce)) on the CO conversion, O₂ consumption and of the selectivity with the reaction temperature for the selective oxidation of CO over Cu-Ce based catalysts. Reaction conditions : 1% CO, 1% O₂, 60% H₂, N₂ as balance, flow rate = 100cc/min, GHSV = 60,000hr⁻¹.

참고로, 앞에서 언급하였지만 Avgouropoulos 등²⁰⁾은 5.7 wt% Cu-CeO₂ 일 때 최대 활성을 보인다고 하였고, 최근에 Kim과 Cha²¹⁾는 8 wt% Cu-CeO₂ 촉매가 최적 조성을 보이지만 20 wt% Cu 함량의 촉매와 T₉₉ 조건에서 비교한 경우 약 5 °C 정도로서 그 차이가 미미하다고 보고하였다. 그렇지만 알루미나에 담지된 촉매의 경우, Cu 함량에 따라 활성에 큰 차이가 있는 것을 본 실험에서 알 수 있었으며, Cu-Ce(4:16 wt%)/ γ -Al₂O₃ (이하 CuCe/A)의 선택적 CO 산화 반응에 대해 반응활성이 가장 우수함을 알 수 있었다.

3.2 공정매개변수 λ (=2O₂/CO)에 따른 영향

실제 선택적 산화공정의 운전 시에는 CO의 완전산화를 위한 적정 산소량이 공급되어야 하며 따라서 이를 결정짓기 위한 반응실험이 요구된다.

Fig. 4는 CuCe/A 촉매에 대하여 산소농도 매개변수 λ (=2O₂/CO)에 따른 CO 산화 활성 및 선택도를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 λ 값이 증가하게 되면 전환율이 급격히 증가함과 동시에 온도창(T₉₉)을 보인다. 양론비(λ =1)의 산소가 공급될 경우에는 최대 전환율이 175 °C에서 약 85% 정도, λ 값이 1.5일 경우 최대 전환율이 175 °C에서 약 97%정도이지만 λ 값이 2 (과잉공기율 100%) 가 되면 175에서 225 °C에 이르는 넓은 온도창(T₉₉)이 나타나게 된다. 그리고 λ 값을 그 이상으로 올리게 되면 온도창은 거의 유사하지만 오히려 선택도가 20% 정도 낮아지게 되므로 λ =2.0를 적정 산소 공급농도로 설정하였다. 참고로 λ =3인 경우는 과량의 산소가 공급됨으로써 주 반응인 CO 산화반응에 비하여 부반응인 H₂ 산화반응이 상대적으로 활발하게 진행되기 때문에 선택도가 낮아지게 되는 것을 의미한다. 실제로 저온영역에서는 CO의 활성화에너지가 수소에 비하여 낮기 때문에 CO 산화가 선택적으로 진행될 수 있다. 그러나 반응에 따른 온도상승이 일어나게 되면 CO의 활성화에너지가 H₂에 비하

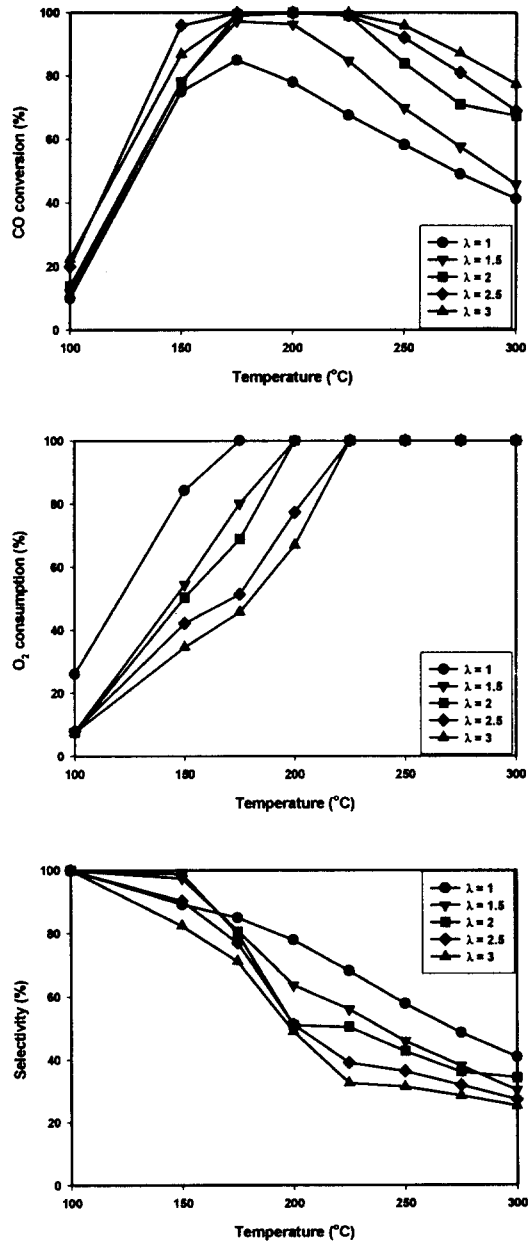


Fig. 4. Change in the CO conversion, O₂ consumption and in the selectivity with the reaction temperature for the selective oxidation of CO over Cu-Ce(4:16 wt%)/ γ -Al₂O₃ catalyst. Reaction composition: 1% CO, 0.5-1.5% O₂, 60% H₂, 13% CO₂, 10% H₂O, N₂ as balance, feed rate: 100cc/min, GHSV : 60,000hr⁻¹.

여 상대적으로 낮지만 수소의 빈도인자 (frequency factor)가 상대적으로 커서 수소가 경쟁적으로 반응하게 되어 선택도가 낮아지게 된다²⁵⁾. 따라서, 수소 소모량을 최소화시키기 위한 반응 온도 범위가 넓고 $\lambda (=2O_2/CO)$ 값을 최소화시킬 수 있는 선택도가 높은 저가의 고효율 촉매가 설계되어야 한다.

3.3 선택적 CO 산화반응 촉매 비교

다음은 본 연구에서 최고의 활성을 보인 CuCe/A 촉매와 문헌에서 우수하다고 보고된 귀금속 촉매 중 Pt[1 wt%]/ γ -Al₂O₃와 Ru[1 wt%]/ γ -Al₂O₃ 촉매에 대해 반응활성을 비교 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 세 촉매들 실험한 결과 중 Ru/ γ -Al₂O₃가 CO 반응활성 측면에서, CuCe/A는 선택도 측면에서 가장 우수함을 알 수가 있다. 이 그림에서 보는 바와 같이 등전환 온도(iso-conversion temperature, T₅₀)을 보여준 온도에서의 선택도는 Pt/ γ -Al₂O₃(165 °C, 48%), Ru/ γ -Al₂O₃(130 °C, 63%), 그리고 CuCe/A(135 °C, 100%)를 나타내었으며 반응활성이 향상됨을 의미한다. Ru/ γ -Al₂O₃와 CuCe/A 촉매의 경우는 CO 산화활성이 유사한 경향을 나타내지만, O₂ 소모율에서는 Ru/ γ -Al₂O₃ 촉매가 더 많이 소모되며 이로 인해 선택도가 낮음을 알 수가 있다. 99%이상의 CO 전환율(T₉₉)을 보이는 반응 온도 창 의 경우 CuCe/A의 경우 175-220 °C로서 넓은 영역을 가지며 선택도는 80-50%를 나타내지만, Ru/ γ -Al₂O₃ 촉매는 180-225 °C로서 넓은 영역을 보여주지만 선택도는 58-50%는 매우 낮음을 알 수가 있다. 반면 Pt/ γ -Al₂O₃는 단지 250 °C에서 88%의 CO 전환율과 44%의 선택도를 가짐을 알 수가 있다. 특히, Ru/ γ -Al₂O₃ 촉매의 경우 고온에서 CO 전환율이 CuCe/A 촉매보다 높게 나타나는데, 이는 메탄화반응(CO + 3H₂ = CH₄ + H₂O)이 일어나기 때문에 반응 활성이 향상되는 것으로 생각된다.

따라서, 문헌에서 제시한 귀금속 계열 촉매와

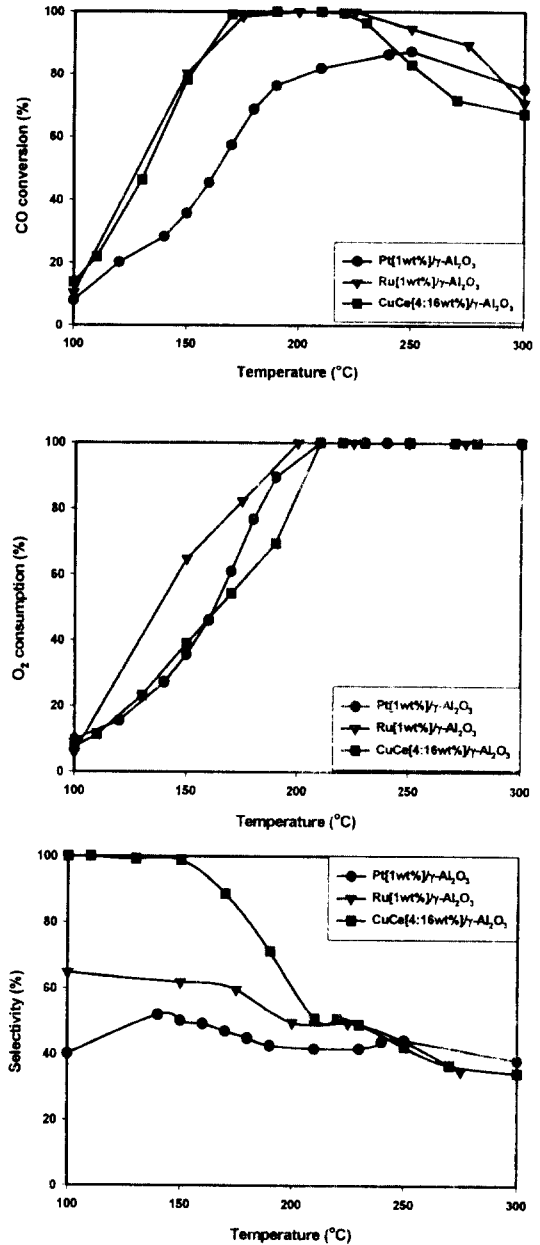


Fig. 5. Change in the CO conversion, O₂ consumption and in the selectivity with the reaction temperature for the selective oxidation of CO over Pt[1 wt%]/ γ -Al₂O₃ (circle), Ru[1wt%]/ γ -Al₂O₃(triangle down) and Cu-Ce[4:16wt%]/ γ -Al₂O₃ (square). Reaction condition : 1% CO, 1% O₂, 60% H₂, N₂ as balance, total flow rate: 100 cc/min, GHSV : 60,000hr⁻¹.

성능 비교한 결과, Cu-Ce/A 촉매가 귀금속(Pt, Ru)과 유사하거나 더 좋은 활성을 보임을 알 수가 있으며, 반응 온도창(T_{99})이 175-220 °C로서 비교적 넓은 영역을 가지며 선택도 측면에서 약 20%정도 우수함을 알 수가 있다. 그런데 실제 개질수소 가스내에는 약 10-13 vol% CO₂와 10 vol% 이상의 수분이 존재하게 되므로 이들이 단독 또는 동시에 존재할 경우 선택적 산화 반응 활성에 미치는 영향에 대해서 살펴보는 것이 중요하다.

3.4 CO₂ 와 H₂O 단독 및 동시 첨가에 따른 영향

반응물 내에 10 vol% H₂O와 13 vol% CO₂(전이반응기 출구 조성)가 단독 또는 동시에 존재할 때 선택적 CO 산화반응에 대해 Cu-Ce/A 촉매에 대한 실험 결과를 비교하여 CO 전환율, O₂ 소모율 및 CO 선택도를 Fig. 6에 나타내었다. 먼저, 반응물내에 CO₂가 단독으로 존재할 경우 190 °C 이하의 반응온도에서는 CO 반응활성이 급격히 감소하며 99%이상의 CO 전환율(T_{99})을 보이기 시작하는 온도가 약 20 °C정도 고온쪽으로 치우치는 것을 알 수가 있다. 특히, 상대 비교가 용이한 저온 영역(100~150 °C)에서 CO 전환율이 20%, O₂ 소모율은 10% 정도 감소하지만 선택도는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 하지만, 99% 이상의 CO 전환율(T_{99})을 보이는 반응 온도창의 경우 전자는 190-215 °C로 약 20 °C정도 고온으로 이동하고 온도창이 20 °C정도 감소함을 알 수가 있다. 선택도의 경우 반응 온도가 증가할수록 급격하게 감소하는 것을 알 수 있지만, CO₂ 존재 시 CO 전환율이 T_{99} 이상 보이는 영역은 70%(190 °C)에서 51%(215 °C)의 선택도를 나타남을 알 수 있었다. 참고로 고온인 300 °C 영역에서 CO 전환율이 낮아지는 이유는 역 수성가스 전이반응(CO₂ + H₂ = CO + H₂O) 이 진행되기 때문인 것으로 판단되며 그 이유에 대하여 뒤에서 구체적으로 언급하였다.

또한, 10 vol% H₂O가 단독으로 존재할 경우,

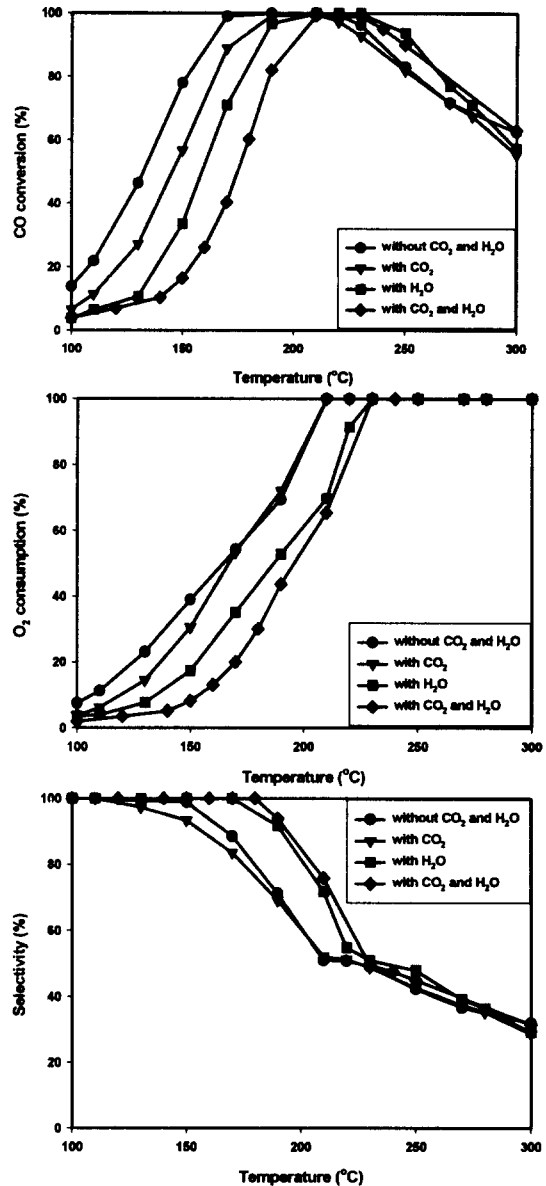


Fig. 6. Change in the CO conversion, O₂ consumption and in the selectivity with the reaction temperature for the selective oxidation of CO over Cu-Ce(4:16 wt%)/ γ -Al₂O₃ with or without CO₂ and H₂O inhibition. Circle symbol(without CO₂ and H₂O), triangle down symbols(with 13 vol% CO₂), square(with 10 vol% H₂O) and diamond(with 10 vol% H₂O and 13 vol% CO₂). Reaction condition : 1% CO, 1% O₂, 60% H₂, N₂ as balance, total flow rate: 100 cc/min, GHSV: 60,000hr⁻¹.

CO₂가 존재하는 경우와 유사하게 등전환율 온도(T₅₀)가 15 °C 정도 고온쪽으로 이동하며 활성 저하 현상이 저온영역에서 뚜렷하게 나타나며 산소 소모량 역시 감소하게 된다. 99%이상의 CO 전환율(T₉₉)을 보이는 반응 온도창의 경우 205-235 °C로 약 30 °C 정도 고온으로 이동하고 반응 온도창이 15 °C 정도 감소하며 71%(205 °C)에서 51%(235 °C)의 선택도를 나타내었다.

그림에서 보이는 바와 같이 반응물에 CO₂와 H₂O가 동시에 존재할 때 등온 전환율 온도(T₅₀)가 40 °C 정도 고온으로 치우치게 됨을 알 수가 있으며 저온영역(<210 °C)에서 CO 산화 활성이 매우 낮음을 알 수가 있다. 이는 210 °C 이하의 반응 영역에서 CO₂와 H₂O가 촉매 활성점을 흡착하여 CO의 산화반응을 방해하기 때문이며 산소 소모량에서도 나타나듯이 CO₂와 H₂O가 존재하지 않는 경우보다 약 40% 정도 낮음을 알 수가 있다. 그리고, 99% 이상의 CO 전환율(T₉₉)을 보이는 반응 온도창은 210-230 °C로 35 °C 정도 고온으로 이동하고 온도창이 25 °C 정도 감소하며 75%(210 °C)에서 51%(230 °C)의 선택도를 나타내었다.

이상에서 언급한 바와 같이 CO₂와 H₂O가 단독 혹은 동시 존재할 경우에 있어서 온도창 변화특성을 Table 2에 요약 정리하였다.

여기에서 T₉₉와 T_{99.9}는 각기 99% 및 99.9%의 전환율을 나타내는 온도를 의미한다.

3.5 역수성 가스 전이반응

Fig. 7은 CuCe/A 촉매상에서의 역수성가스전이반응(CO₂ + H₂ = CO + H₂O)이 일어나는지를 알아보기 위해 1% CO₂, 60% H₂ 그리고 N₂ 흐름 하에서 실험을 실시하여 CO와 CH₄의 발생량 변화에 대해 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 반응온도가 240 °C 이상에서 역수성가스 전이반응이 일어나는 것을 알 수가 있으며, 300 °C에서 CO가 약 800 ppm 정도 발생하는 것을 알 수가 있다. 그러나, CH₄의 발생이 없는 것으로 보아 메탄화반응(CO₂ + 4H₂ = CH₄ + 2H₂O)은 진행되지 않는 것으로 판단된다.

3.6 촉매 특성 분석

3.6.1 승온환원(CO/H₂-TPR) 및 승온산화(TPO)실험

H₂ 중에 존재하는 CO를 선택적으로 산화하기 위하여는 촉매의 산화환원 특성이 매우 중요하다. 따라서, Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매의 산화 및 환원특성을 알아보기 위하여, CO 및 H₂에 의한 승온환

Table 2. Temperature windows for T_{>99} and T_{>99.9} over CuCe/A and CuCeCo0.2/A with or without CO₂ and H₂O inhibition

catalyst	condition	T _{99,S} ^b	T _{99,E} ^c	ΔT ₉₉	T _{99.9,S} ^b	T _{99.9,E} ^c	ΔT _{99.9}
CuCe/A ^a	without CO ₂ and H ₂ O	175	220	45	190	215	25
	with CO ₂	190	215	25	-	-	-
	with H ₂ O	205	235	30	210	230	20
	with CO ₂ and H ₂ O	210	230	20	-	-	-

^a CuCe/A : Cu-Ce[4:16wt%]/ γ -Al₂O₃, ^b S : start temperature, ^c E : end temperature

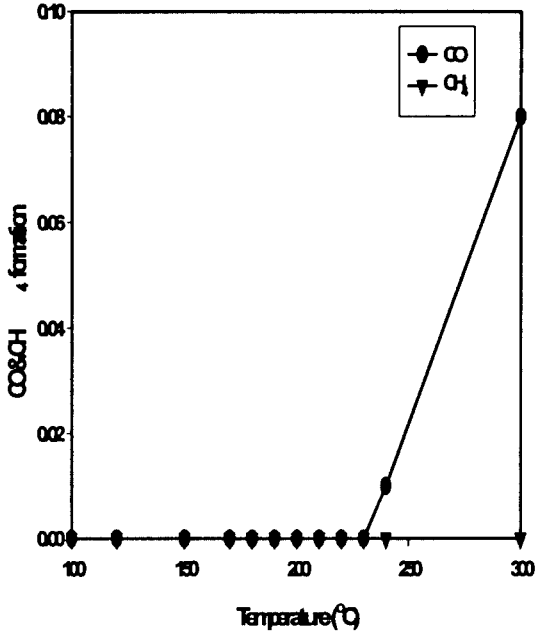


Fig. 7. Reverse water-gas shift reaction and methanation activity of CuCe/A catalyst ; Feed : 100 ml/min, 1% CO₂, 60% H₂ and N₂ as balance.

원(TPR) 및 O₂에 의한 승온산화(TPO) 특성을 살펴해보았다. Fig. 8 및 9에 나타난 바와 같이, CO 및 H₂에 의한 Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매의 환원온도가 Cu 함유량에 따라 다소 차이가 있음을 알 수 있다.

CO에 의한 환원에 있어(Fig. 8), 순수한 Ce가 담지된 (a) Ce/ γ -Al₂O₃의 경우 600 °C까지 환원 피크가 나타나지 않음을 알 수 있으며, 이는 Ce 자체가 CO의 선택적 산화반응이 일어나는 200 °C이하에서는 CO에 의하여 환원되지 않음을 의미한다. 또한, Cu가 담지된 (b) Cu/ γ -Al₂O₃의 경우도 산화반응 온도보다 높은 225 °C(α 산소종)와 320 °C(β 산소종)의 고온 영역에서 Cu의 환원에 의한 두 개의 환원 피크가 나타남을 알 수 있다. 그러나, Ce와 Cu가 함께 담지된 Cu-Ce[3:17 wt%] 이성분계 촉매 (c)인 경우는 105 °C, 225 °C, 및 350 °C에서 세 개의 환원 피크가 나타나지만, Cu 함량이 증가하면 (d)는 93 °C, 150 °C, 225 °C, 및 320 °C 등과 같이 여러 온도에서 환원이 일어

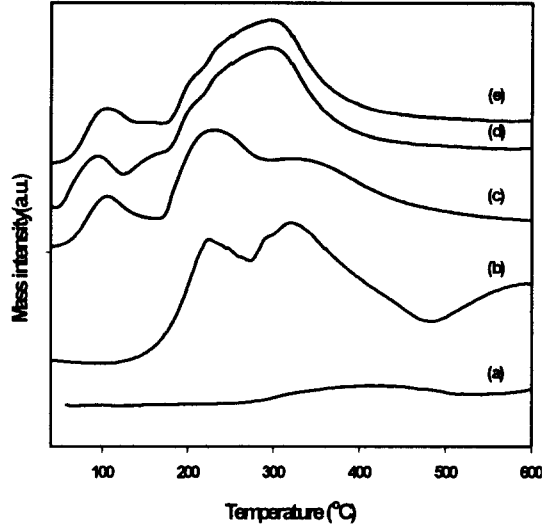


Fig. 8. CO-TPR profiles measured for various Cu-Ce based catalysts. (reduction gas = 1% CO/He, heating rate = 10 °C/min, catalyst weight = 0.5g) (a)Ce[10 wt%]/ γ -Al₂O₃, (b)Cu[5 wt%]/ γ -Al₂O₃, (c)Cu-Ce[3:17 wt%]/ γ -Al₂O₃, (d)Cu-Ce[4:16 wt%]/ γ -Al₂O₃, (e)Cu-Ce[5:15 wt%]/ γ -Al₂O₃.

남을 알 수 있으며, 특히 매우 낮은 온도인 93 °C에서 매우 강한 환원 피크를 나타냄을 알 수 있다. 즉, Cu와 Ce이 함께 담지됨으로 인하여 Cu의 저온 환원특성이 크게 향상되어 환원온도가 저온 쪽으로 크게 이동함을 알 수가 있다. 이는 Cu-Ce/ γ -Al₂O₃에 Cu의 함유량이 증가로 인하여 CO에 의한 저온 환원 특성이 보다 더 향상됨을 의미하며, CO의 산화반응활성과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다.

Fig. 9에 나타난바와 같이 수소에 의한 환원특성은 환원온도에 있어서는 CO에 의한 환원과 큰 차이를 나타내고 있다. Ce만이 담지된 (a) Ce/ γ -Al₂O₃의 경우 500 °C까지 환원피크가 전혀 나타나지 않음을 알 수 있다. 또한, Cu만이 담지된 (b) Cu/ γ -Al₂O₃의 경우에도 CO의 선택적 산화반응 온도보다 높은 210 °C 부근에서 환원피크를 나타냄을 알 수 있다. 한편, Cu와 Ce이 담지된 이성분계 중 Cu 함량(3 wt%)인 (c) 촉매의 경우 155 °C부터 환원이 시작되며 185 °C에서 maximum을

갖는 새로운 환원피크(α 산소종)를 나타냄을 알 수 있다. 또한, Cu 함량(4 wt%)이 증가한 (d)의 경우, 저온 영역인 150 °C부터 환원이 시작되어 175 °C(α 산소종)와 198 °C(β 산소종)로 저온쪽으로 환원 피크가 이동함을 알 수가 있다. 그러나, (e)의 경우처럼 Cu가 5 wt% 첨가된 경우 오히려 고온쪽으로 환원피크가 이동하며 α 피크(200 °C)가 β 피크(225 °C)보다 세기가 크다는 것을 알 수가 있다. 이는 Luo 등²⁶⁾에 의한 승온환원실험 결과에서 CuO-CeO₂ 촉매는 저온에서 두 개의 환원피크가 존재하며 일정량의 Cu가 함유된 경우 저온으로 환원피크가 이동하며 환원피크의 세기가 증가하지만 Cu 함량이 일정량 이상이 되면 오히려 고온쪽으로 환원피크가 이동한다는 보고와 일치한다.

또한, H₂-TPR 결과에서 알 수 있듯이 α 산소종은 150 °C에서 200 °C사이의 온도영역에서는 CO 뿐만 아니라 H₂까지도 촉매를 환원시킬 수 있음을 의미하며, Fig 3의 산화 반응 결과에 나타난 바와 같이, 이로 인하여 H₂에 대한 CO의 산화 선택도가 급격히 감소하는 것으로 판단된다. 즉, H₂의 α 환원온도 이상에서는 Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매가 H₂에 의해서도 환원이 될 수 있기 때문에 H₂를 주성분으로 하는 반응물 중에 존재하는 희박 농도의 CO를 선택적으로 산화시키는 것이 어려운 것으로 해석된다.

한편, H₂-TPR에 있어, 각 환원피크의 크기가

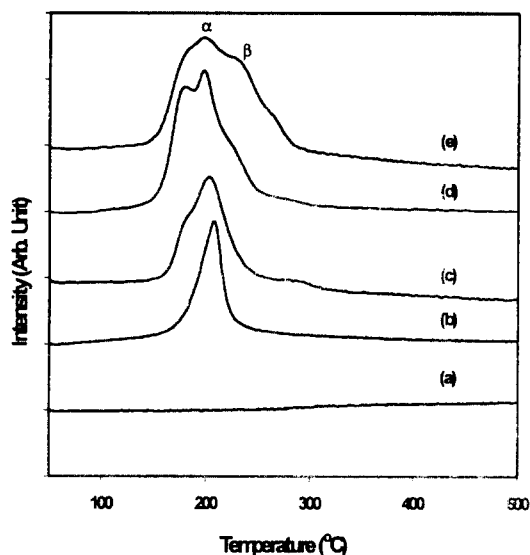


Fig. 9. H₂-TPR profiles measured for various Cu-Ce based catalysts. (reduction gas = 1% CO/He, heating rate =10°C/min, catalyst weight =0.5g) (a)Ce[10 wt%]/ γ -Al₂O₃, (b)Cu[5 wt%]/ γ -Al₂O₃, (c)Cu-Ce[3:17 wt%]/ γ -Al₂O₃, (d)Cu-Ce[4:16 wt%]/ γ -Al₂O₃, (e)Cu-Ce[5:15 wt%]/ γ -Al₂O₃

선택도에 미치는 영향을 정량적으로 살펴보기 위하여 Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매의 환원온도 영역별 피크 면적을 계산하여 비교하였다(Table 3). Cu 함량이 증가할수록 전체 피크 면적이 큰 차이를 보이며, 산화반응 선택도가 급격히 떨어지는 200 °C이상의 환원피크 면적 및 (200 °C 이상 환원피

Table 3. The peak area of H₂-TPR spectra in Fig. 9

Catalyst	Area I [*]	Area II ^{**}	(Area II)/(Area I) %
Cu-Ce(3:17 wt%)/ γ -Al ₂ O ₃	5.95	3.02	50.7
Cu-Ce(4:16 wt%)/ γ -Al ₂ O ₃	7.17	3.55	49.5
Cu-Ce(5:15 wt%)/ γ -Al ₂ O ₃	8.88	6.33	71.3

Area I^{*}: peak area in the temperature range of 50-500 °C

Area II^{**}: peak area in the temperature range of 200-500 °C

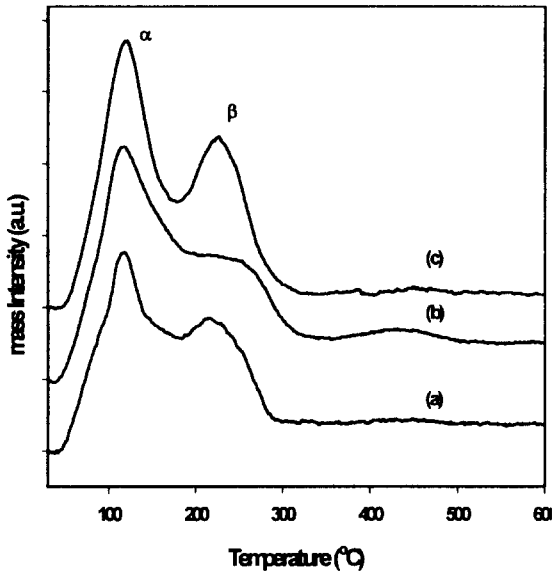


Fig. 10. TPO profiles measured for various Cu-Ce based catalysts. (reduction gas = 3% O₂/Ar, heating rate= 10 °C/min, catalyst weight= 0.5 g) (a)Cu-Ce[3:17 wt%]/ γ -Al₂O₃, (b)Cu-Ce[4:16 wt%]/ γ -Al₂O₃, (c)Cu-Ce[5:15 wt%]/ γ -Al₂O₃.

크면적)/(전체 환원피크면적) 비에는 비교적 큰 차이를 나타냄을 알 수 있다. Cu-Ce[3:17 wt%]/ γ -Al₂O₃ 및 Cu-Ce[4:16 wt%]/ γ -Al₂O₃는 200 °C 이상에서 환원되는 피크면적 분율이 전체 피크면적의 각각 50.7% 및 49.5%를 차지하나 고온에서의 전환율 및 선택도가 낮은 Cu-Ce[5:15 wt%]/ γ -Al₂O₃는 71.3%의 높은 피크 면적 분율을 가짐을 알 수 있다. 즉, 200 °C 이상의 환원 면적 분율이 (e) > (c) > (d)의 순으로 나타나며 촉매의 선택도 경향과 잘 일치함을 알 수 있다.

최근 보고된 연구결과에 의하면, 혼합 Cu-Ce 이성분계 촉매 상에서의 선택적 CO 산화반응시 Ce이 고분산된 Cu 산화물과 강한 상호작용을 하여 Cu 산화물의 저온 환원 능력을 향상시킨다고 보고하고 있다^{17,27,28)}. Wang 등은 Cu를 SDC에 담지시킨 CuO/SDC 촉매의 경우 CO 산화반응에 있어 귀금속과 같은 거동을 나타내며, 이는 SDC내 존재하는 Ceria의 산소 격자와 구리 산화물 계면

사이에서 CO를 산화할 수 있는 활성점을 형성하기 때문이라고 CO-TPR과 H₂-TPR 실험 결과를 근거로 설명하고 있다²⁹⁾. 이는 SDC가 갖고 있는 ceria 표면의 산소 결함과 담지된 Cu 산화물 사이의 강한 상호작용에 의하여 저온에서 쉽게 환원이 일어나는 α 피크를 형성하고 고온의 β 피크 또한 저온으로 이동시키기 때문으로 해석하고 있다. 본 연구의 H₂-, CO-TPR 결과(Fig. 8, Fig. 9)도 이들의 연구결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

H₂ 중에 존재하는 저농도의 CO를 선택적으로 산화 제거하기 위하여는 CO만을 산화할 수 있는 200 °C 이하의 저온영역에서 촉매의 산화-환원 사이클(redox cycle)이 원활하게 이루어져야 한다. 따라서, 촉매의 환원특성 뿐만 아니라 산화특성도 매우 중요하다고 할 수 있다. 촉매의 산화특성을 살펴보기 위하여 TPO 실험을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 세 촉매 모두 다 50 °C 부근부터 산화가 진행되어 120 °C(α 피크) 및 215- 250 °C(β 피크)부근에서 최대값을 갖는 두개의 산화 피크가 관찰되었다. 그러나, 세 촉매 모두 저온 산화 피크(α 피크)인 120 °C로 산화온도에는 차이를 나타내지 않았다. 피크 면적에 있어, Cu 함량에 따라 약간씩의 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다. 각 촉매별로 α 피크의 크기 및 면적을 비교한 결과 (c) > (b) > (a)의 순서로 나타났다.

앞에서 언급한 Fig. 3의 선택적 CO 산화반응결과와 Fig. 8, 9, 10의 승온환원(H₂-/CO-TPR) 및 승온 산화(TPO) 실험 결과를 종합해 볼 때, Cu의 함량이 증가할수록 150 °C 이하에서의 저온영역에서의 환원활성뿐만 아니라 산화활성도 다소 우수함을 알 수 있었지만, H₂-TPR 결과 Cu 함량이 증가할수록 고온에서의 수소 소모량이 증가하기 때문에 오히려 선택도가 크게 감소함을 알 수가 있다. 따라서, CO에 대해 저온 산화/환원 특성이 우수하고 고온에서의 H₂ 소모량이 적은 Cu-Ce[4:16 wt%]/ γ -Al₂O₃ 촉매가 Fig. 3에서와 같이 저온에서의 CO 산화반응 활성이 우수한 것

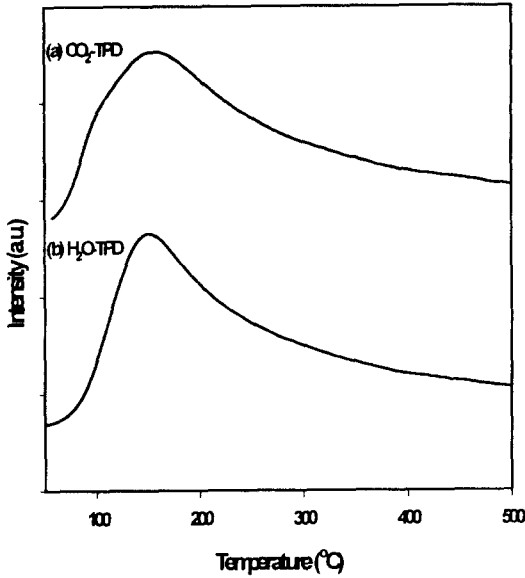


Fig. 11. The CO₂- and H₂O-TPD profiles measured for Cu-Ce[4:16wt%]/ γ -Al₂O₃ catalyst. (heating rate =20°C/min, catalyst weight = 0.1g).

으로 보아 저온에서의 산화-환원 사이클이 선택적 CO 산화와 고온의 β 산소종은 H₂와 CO가 경쟁적으로 반응하므로 선택도에 결정적 역할을 함을 알 수 있다.

3.6.2 승온탈착실험(H₂O/CO₂-TPD)

다음은 반응물 중에 CO₂와 H₂O가 단독 또는 동시에 존재할 때 반응활성이 저하되는 요인을 알아보기 위해 CuCe/A 촉매에 대하여 H₂O 및 CO₂ 승온탈착실험(H₂O-/CO₂-TPD)을 각각 수행하여 Fig. 11에 나타내었다. 그림 (a) CO₂-TPD의 경우, 155°C부근에서 CO₂ 탈착 피크가 나타났다. 그림 (b) H₂O-TPD의 경우도 150°C 부근에서 H₂O 탈착 피크가 나타났다. 이는 앞에서 언급한 실험결과(Fig. 6)에서 나타났듯이 CO₂나 H₂O이 단독 또는 동시에 존재하는 경우 저온 영역에서 촉매의 활성점에 흡착되어 CO 산화반응을 방해하기 때문에 저온에서의 CO 산화활성이 떨어지는 것을 알 수가 있으며, 반응온도가 높아지게

되면 H₂O와 CO₂가 탈착하기 때문에 반응물인 CO가 활성점에 흡착하여 산소와 반응하기 때문에 CO₂로 전환이 용이한 것을 알 수 있다.

4. 결론

Cu-Ce 계/ γ -Al₂O₃ 촉매에 대한 모사 개질가스 내에서 일산화탄소의 선택적 산화반응에 대한 반응 활성 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) Cu/(Cu+Ce) 무게비 및 담지량을 변화시킨 결과, Cu-Ce[4:16 wt%]/ γ -Al₂O₃ 촉매의 활성이 가장 높게 나타났으며, 반응온도 175-220°C사이에서 99% 이상의 CO 전환율과 선택도(50-80%)를 나타내었다.
- 2) $\lambda(=2O_2/CO)$ 가 증가할수록 CO 전환율이 증가하지만 λ 가 2 이상인 경우, 선택도는 온도가 증가할수록 급격히 낮아짐을 알 수 있으며, 귀금속 계열 촉매와 성능 비교한 결과, Cu-Ce[4:16 wt%]/ γ -Al₂O₃ 촉매가 귀금속(Pt, Ru)과 유사하거나 더 높은 활성을 보인다. 실제로 반응 온도창(T₉₉)이 175-220°C로서 비교적 넓은 영역을 가지며 선택도 측면에서 약 20%정도 우수함을 알 수가 있다.
- 3) Cu-Ce[4:16 wt%]/ γ -Al₂O₃ 촉매의 경우, 반응물 중에 CO₂가 단독으로 존재하면 T₉₉ 이상을 보이기 시작하는 온도가 약 15°C정도 고온으로 치우치며, 반응 온도창은 20°C정도 감소하였다. 이때 CO 전환율이 T₉₉이상 보이는 영역에서의 70%(190°C)에서 51%(215°C) 선택도를 나타내었다. 그리고, 반응물 중에 H₂O가 존재할 때도 저온 CO 산화 활성이 급격히 감소하였고, T₉₉ 이상을 보이기 시작하는 온도가 25°C정도 고온으로 증가함을 알 수 있으며, CO 전환율이 T₉₉이상 보이는 영역에서의 선택도는 71%(205°C)에서 51%(235°C)를 나타내었다. 또한 CO₂와 H₂O가 동시에 존재하는 경우, 저온영역(<210°C)에서 CO 산화 활성이 매우 낮아짐을 보여주었다. 99% 이상의 CO

전환율(T_{99})를 보이는 반응 온도차는 210-230 °C로 35 °C 정도 고온으로 이동하고 온도차가 25 °C 정도 감소하며 75%(210 °C)에서 50% (230 °C)의 선택도를 나타내었다.

- 4) 승온환원(H_2 -/CO-TPR) 및 승온 산화(TPO) 실험 결과에 의하면, Cu의 함량이 증가할수록 150 °C 이하에서의 저온영역에서의 환원활성 뿐만 아니라 산화활성도 다소 우수함을 알 수 있었지만, H_2 -TPR 결과 Cu 함량이 증가할수록 고온에서의 수소 소모량이 증가하기 때문에 오히려 선택도가 크게 감소함을 알 수가 있다.
- 5) 승온탈착(CO_2 -/ H_2O TPD) 실험 결과, 저온에서 CO_2 와 H_2O 가 촉매 활성점에 강하게 흡착하기 때문에 CO의 산화반응을 방해하기 때문에 저온에서 CO 산화활성이 급격히 감소하는 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) S. Gottesfeld, and J. Pafford., J. Electrochem. Soc., Vol. 135, 1988, p.2651.
- 2) B. Emonts, J. B. Hansen, S. L. Jorgensen, B. Hohlein and R. Peters, J. Power Sources, Vol. 71, 1998, p.288.
- 3) S. Kawatsu, J. Power Sources, Vol. 71, 1998, p.150.
- 4) C. D. Dudfield, R. Chen and P. L. Adcock, J. Power Sources, Vol. 85, 2000, p.237.
- 5) S. H. Oh, and R. M. Sinkevitch, J. of Catal., Vol. 142, 1993, p.254.
- 6) M. L. Brown, A. W. Green, G. Cohn, and H. C. Andersen, Ind. Eng. Chem. Vol. 52, 1960, p.841.
- 7) J. G. E.Cohn, US Patent, 3, 216, 783 (1965).
- 8) J. C. Bonacci, T. G. Otchy, and T. Ackerman, US Patent 4, 238, 468(1980).
- 9) C. Plog, W. Maunz, T. Stengel, and R. Andorf, Eur. Patent 0, 650, 922, A1(1995).
- 10) M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, J. of Catal., Vol. 171, 1997, p.93.
- 11) M. Watanabe, H. Uchida, H. Igarashi and M. Suzuki, Chemistry Lett., 1995, p.21.
- 12) M. Watanabe, H. Igarashi, M. Suzuki, Y. Sasaki and H. Uchida, Appl. Catal. A, Vol. 159, 1997, p.159.
- 13) R. M. Torres Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, and M. Haruta, J. of Catal. Vol. 168, 1997, p.125.
- 14) M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger and R. J. Behm, J. of Catal., Vol. 182, 1999, p.430.
- 15) Y. Teng, H. Sakurai, A. Ueda and T. Kobayashi, Int. J. Hydro. Energy, Vol.24, 1999, p.355.
- 16) O. Korotkikh and R. Farrauto, Catal. Today, Vol.62, 2000, p.249.
- 17) W. Liu, and M. Flytzanistephanopoulos, J. Catal., Vol. 153, 1995, p.304.
- 18) W. Liu, and M. Flytzanistephanopoulos, J. Catal., Vol. 153, 1995, p.317.
- 19) D. H. Kim and J. E. Cha, 9th APCCHE Congress. 2002, p.619.
- 20) G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. K. Matralis, J. Batista and S. Hocevar, Catal. Lett., Vol. 73, 2001, p.33.
- 21) A. Manasilp, E. Gulari, Appl. Catal. B: Environ., Vol. 37, 2002, p.17.
- 22) E. Gulari, C. Guldur, S. Srivannavit and S. Osuwan, Appl. Catal. A: Gen. Vol. 182, 1999, p.147.
- 23) T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima, M. Masai, "New aspects of spillover effect in

- catalysis”, Elsevier, Amsterdam, 1993, p.27.
- 24) L. Guzzi, G. Stefler, Z. Koppány, L. Borko, S. Niwa and F. Mizukami, Appl. Catal. A: Gen., Vol. 191, 1997, p.29.
- 25) A. Park : “Fuel cell technology(20th & 21st)”-Fuel processors for fuel cell power systems, 1998, p.22.
- 26) A. Tschipe, W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, J. of Catal., Vol. 157, 1995, p.42.
- 27) G. Wrobel, C. Lamente, A. Bennani, A. Dhuysser, A. Aboukais, J. Chem. Soc., Faraday Trans. Vol. 91, 1995, p.99.
- 28) J. B. Wang, S. C. Lin, T. J. Huang, Appl. Catal. A: Gen., Vol. 232, 2002, p.107.
- 29) M. F. Luo, Y. J. Zhong, X. X. Yuan and X. M. Zheng, Appl. Catal. A: Gen., Vol. 162, 1997, p.121.