

선택적 CO 산화 반응을 위한 Ru/ α -Al₂O₃ 촉매 고분산 제조 방법에 관한 연구

엄현지*, 구기영**, 정운호**, 이영우*[†], 윤왕래**^{††}

*충남대학교 바이오 응용 공학부, **한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터

Preparation of Highly Dispersed Ru/ α -Al₂O₃ Catalyst for Preferential CO Oxidation

HYUNJI EOM*, KEEYOUNG KOO**, UNHO JUNG**, YOUNGWOON RHEE*[†], WANGLAI YOON**^{††}

*Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, 79 Daehangno,
Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

**Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong,
Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

0.5wt% Ru/ α -Al₂O₃ catalysts are prepared by deposition-precipitation method for the preferential CO oxidation. In order to investigate the effect of pH on the Ru dispersion and particle size, the pH of precursor solution is adjusted to between 5.5 and 9.5. 0.5wt% Ru/ α -Al₂O₃ catalyst prepared at the pH of 6.5 has high Ru dispersion of 17.9% and small particle size of 7.7nm. In addition, 0.5wt% Ru/ α -Al₂O₃ catalyst prepared at the pH 6.5 is easily reduced at low temperatures below 150°C due to high dispersion of RuO₂ particle and shows high CO conversion over 90% in the wide temperature range between 100°C and 160°C. Moreover, the deposition-precipitation is a feasible method to improve the Ru dispersion as compared to the impregnation method. The 0.5wt% Ru/ α -Al₂O₃ catalyst prepared by deposition-precipitation exhibits higher CO conversion than 0.5wt% Ru/ α -Al₂O₃ catalysts prepared by impregnation due to higher metal dispersion and better reducibility at low temperature.

KEY WORDS : Preferential CO oxidation(선택적 일산화탄소 산화반응), Ru/Al₂O₃ catalyst, deposition-precipitation(증착-침전법), Hydrogen(수소)

1. 서 론

연료전지 자동차 및 중소형 분산발전용의 고분

자연료전지(PEMFC) 시스템의 반응원료인 수소는 불순물인 일산화탄소의 농도를 10ppm 이하로 낮추어 주어야 한다¹⁻⁵⁾. 왜냐하면 그 이상이 될 경우, 고분자막으로 구성된 전극(Pt)이 쉽게 피독되어 전지의 성능이 급격히 저하되기 때문이다^{6,7)}. 일반적으로 수소는 천연가스의 수증기 개질반응을 통해 주

[†]Corresponding author : ywrhee@cnu.ac.kr

^{††}Corresponding author : wlyoon@kier.re.kr

[접수일 : 2010.9.20 수정일 : 2010.10.12 게재확정일 : 2010.10.20]

로 생산된다. 생산된 개질 가스 내에는 수소와 함께 5~15% CO가 포함되어 있어 CO농도를 낮추기 위한 공정이 필요하다. 먼저, 생성된 개질가스는 수성 가스전이 (WGS)반응을 거쳐 CO 농도를 0.5~1% 수준으로 줄일 수 있다. 그러나 백금촉매 전극이 내성이 있는 수준인 CO농도를 10ppm 이하로 줄이는 공정이 반드시 필요하며^{8,9)} 이를 위한 현실적인 대안으로서 선택적 산화반응 촉매가 활발히 연구되고 있다.

선택적 산화반응촉매가 갖추어야 할 주요 요건으로는 저온(100~200°C) 영역에서 높은 CO 산화 활성, 산화 시 수소에 대한 CO의 높은 산화 선택도, 그리고 개질가스 중에 존재하는 불순물(CO₂, H₂O)에 대한 우수한 피독저항성 등이다^{3,10,11)}.

이를 위하여 지금까지 실용적으로 연구 개발되어 온 촉매는 주로 저온 CO 산화 반응성이 우수한 귀금속계(Pt, Ru) 계열 촉매가 주로 보고되어 있다^{5,12)}. 그런데 담체의 경우, 선택적 CO 산화반응과 같이 표면에서 반응이 빠르게 일어나는 경우, 낮은 유효 입자에 따른 담체 내부 기공에 담지된 활성 금속은 반응 참여가 쉽지 않다. 따라서 오히려 담체 표면에 활성 금속을 고분산 시키는 것이 더욱 효과적일 수 있으며¹³⁾, 소량의 귀금속 촉매를 고분산 담지 시켜서 고가의 귀금속을 최소화 사용함으로써 가격을 낮추는데 매우 중요한 영향을 미칠 수 있다.

본 연구에서는 작동 온도 영역이 좁고 수소에 대한 선택성이 높은 Pt촉매와 달리 넓은 온도 영역에서 높은 CO 전환율과 선택도를 갖는 Ru촉매를 기본 활성성분으로 선정하였다^{1,12,14)}, 그리고 α -Al₂O₃와 γ -Al₂O₃담체의 비표면적에 따른 Ru분산도와 CO산화 반응성에 대한 영향을 살펴보았다. 더불어 제조 방법에 따른 Ru 분산도와 입자 크기의 영향을 살펴보기 위해 비표면적이 작은 α -Al₂O₃담체에 증착-침전방법으로 Ru을 고분산 담지하여 저온 환원성을 향상 시키고자 하였다. 마지막으로 용액의 pH에 따른 Ru 분산도와 입자크기를 제어하였으며 선택적 CO 산화 반응 특성에 대하여 살펴보았다.

2. 실험내용 및 방법

2.1 촉매제조

함침법(impregnation)과 증착-침전법(deposition-precipitation)으로 Ru/Al₂O₃(IMP)와 Ru/Al₂O₃(DP) 촉매를 각각 제조하였다. Ru 전구체로 Ru nitrosyl nitrate solution(Ru(NO)(NO₃)_x(OH)_y, Aldrich)을 사용하였으며 Ru 함량은 0.5wt%로 고정하였다. 담체는 γ -Al₂O₃(SASOL)와 α -Al₂O₃ 두 가지를 사용하였고 α -Al₂O₃는 γ -Al₂O₃를 1200°C에서 6시간 소성하여 제조하였다. 증착-침전법으로 촉매 제조 시, α -Al₂O₃ 담체와 Ru 전구체가 담긴 용액의 온도를 80°C로 유지하고 침전제인 5wt% NaOH용액을 방울로 떨어뜨려 용액의 pH를 5.5~9.5로 조절하였다. 48 시간 교반 후 증류수로 여러 번 세척하여 Na 이온을 제거하였으며 모든 촉매는 300°C에서 4시간 air 분위기에서 소성하였다.

2.2 특성분석

제조촉매의 비표면적 측정을 위하여 BET 분석을 수행하였다(belsorp max, BEL Japan, INC.). 샘플 0.4g을 200°C 진공상태에서 3시간정도 전처리하여 -197°C에서 질소의 물리 흡착량을 통해 샘플의 비표면적을 계산하였다. H₂-TPR분석을 통해 촉매의 환원특성은 살펴보았다(BEL CAT B, BEL Japan, Inc.). 샘플 0.1g을 U자형 샘플튜브에 넣고 10% H₂/Ar 가스를 흘려주면서 상온에서 300°C까지 10°C/min의 속도로 온도를 상승시켜가며 수소 변화량을 TCD로 측정하였다. Ru분산도측정을 위해 BEL-METAL-3(BEL JAPAN INC.) 장비로 CO 화학흡착을 수행하였다. 샘플 0.05g을 U자형 샘플튜브에 넣고 He 분위기하에서 400°C까지 승온 후 H₂ 가스로 전처리하였으며, 50°C까지 냉각하여 10% CO/He가스를 펄스 방법으로 주입하였다. Ru 분산도는 Ru : CO = 1 : 1로 화학 흡착하는 것으로 가정하여 식 (1)에 의해 계산하였다^{15,16)}. [CO(a)]와 [Ru]은 각각 CO 화학흡착량과 담지된 Ru 양을 나타낸다.

Table 1 Characteristics of the 0.5wt% Ru/Al₂O₃ catalysts prepared by impregnation method

Support	BET (m ² /g)	Metal dispersion (%)	Particle size (nm)
Ru/ α-Al ₂ O ₃	27	13.3	10.0
Ru/ γ-Al ₂ O ₃	145	16.9	7.9

$$\text{Metal dispersion(\%)} = [\text{CO(a)}]/[\text{Ru}] \times 100 \quad (1)$$

2.3 실험 방법

60~100mesh 크기의 촉매와 MgAl₂O₄ diluent를 혼합하여 반응기에 충전 하였으며 촉매는 반응 전 200°C에서 2시간 동안 10% H₂/N₂분위기하에서 환원처리 하였다. 반응온도는 촉매층 중간에 열전대를 설치하여 온도를 제어하였다. 반응가스는 1.22% O₂, 0.61% CO, 59% H₂, N₂ balance로 공급하였고, 100~200°C 반응온도와 공간속도(GHSV) 60,000~250,000ml/g_{cat}-h에서 수행되었다. CO₂와 H₂O의 영향을 살펴보기 위해서 16%CO₂와 19%H₂O를 첨가하였다. 반응 후 가스는 트랩을 거쳐 수분을 제거한 후 micro GC(Agilent 3000)를 통해 성분을 분석하였다. CO 전환율, O₂ 전환율, CO₂ 선택도는 다음 식들을 이용하여 계산하였다.

$$\text{CO Conversion (\%)} = \frac{[\text{CO}]_n - [\text{CO}]_{out}}{[\text{CO}]_n} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{O}_2 \text{ Conversion (\%)} = \frac{[\text{O}_2]_n - [\text{O}_2]_{out}}{[\text{O}_2]_n} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{CO}_2 \text{ Selectivity (\%)} = \frac{0.5 \times \{[\text{CO}]_n - [\text{CO}]_{out} - [\text{CH}_4]_{out}\}}{[\text{O}_2]_n - [\text{O}_2]_{out}} \times 100 \quad (4)$$

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 담체 영향

Table 1은 담체 비표면적에 대한 영향을 살펴보기 위해 함침법으로 제조한 0.5wt% Ru/α-Al₂O₃ 촉

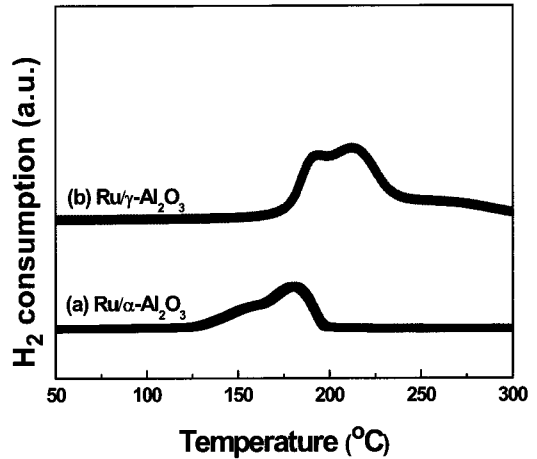


Fig. 1 H₂-TPR patterns of (a)Ru/α-Al₂O₃ catalyst and (b) Ru/γ-Al₂O₃ catalyst prepared by impregnation method.

매와 0.5wt% Ru/γ-Al₂O₃ 촉매의 특성 분석 결과이다. 비표면적이 매우 넓은 γ-Al₂O₃촉매는 Ru 담지 후에도 넓은 비표면적(145m²/g)과 높은 Ru 분산도(16.9%)를 보였다.

Fig. 1은 Ru/γ-Al₂O₃와 Ru/α-Al₂O₃ 촉매의 환원 피크를 나타낸 것으로 담체 비표면적에 따른 환원 특성의 차이를 살펴보았다. 일반적으로 고분산된 RuO₂ 입자는 저온에서 환원되는 반면, 큰 RuO₂ 입자 환원 피크는 고온에서 나타난다¹⁸⁾. Ru/α-Al₂O₃ 촉매는 담체표면에서 고분산된 RuO₂ 입자의 환원에 기인한 150°C 이하의 저온 환원 피크와 180°C 부근의 큰 RuO₂ 입자의 환원 피크가 넓게 나타났다. 반면에 Ru/γ-Al₂O₃ 촉매는 더 높은 온도인 175°C와 230°C 사이에서 두개의 환원피크가 겹쳐서 나타났다. Ru분산도가 높은 Ru/γ-Al₂O₃촉매가 고온 환원 특성을 보인 이유는 담체표면과 기공 내부에 담지된 RuO₂입자가 담체와의 강한 결합으로 환원 피크가 고온으로 이동한 것이다. 기존 연구결과에 따르면 Ru/Al₂O₃ 촉매에서 실질적으로 환원된 Ru이 활성점으로서 반응에 참여한다. 이로 인해 선택적 CO 산화반응처럼 촉매 표면에서 반응이 빠르게 일어나는 발열반응의 경우 저온 환원특성이 우수한 Ru/α-Al₂O₃ 촉매가 Ru/γ-Al₂O₃촉매보다 촉매 활

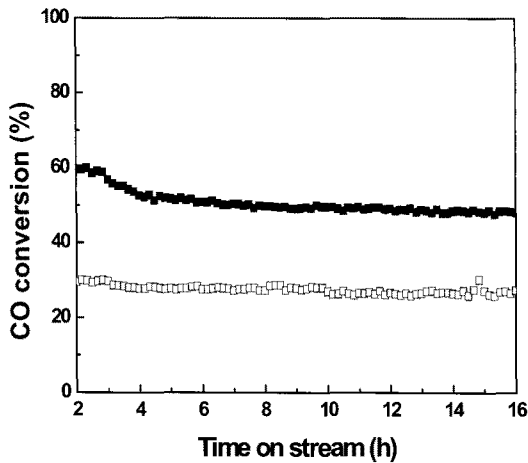


Fig. 2 CO conversion over Ru/ α -Al₂O₃ and Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts (reaction condition: 0.61% CO, 1.22% O₂, 59% H₂, N₂ as balance, T=160°C, GHSV=250,000ml/g_{cat}-h) (■)Ru/ α -Al₂O₃, (□)Ru/ γ -Al₂O₃.

성이 우수할 것으로 기대된다¹⁾.

Fig. 2는 선택적 CO 산화반응에서 Ru/ α -Al₂O₃와 Ru/ γ -Al₂O₃촉매의 CO 전환율을 나타낸 것이다. 반응가스 내 조성은 0.61% CO, 1.22% O₂, 59% H₂, N₂ balance로 구성되어 있으며 공간속도 250,000ml/g_{cat}-h, 반응온도 160°C에서 실험을 수행하였다. H₂-TPR 결과로부터 예상한 바와 같이, 저온 환원성이 우수한 Ru/ α -Al₂O₃촉매가 Ru/ γ -Al₂O₃촉매에 비해 높은 CO 전환율을 보였다. 두 촉매 모두 반응하는 동안 안정한 촉매 활성을 보였으며 메탄화 반응은 일어나지 않았다. 특히, 넓은 비표면적을 갖는 γ -Al₂O₃ 담체의 경우 기공 내부에 고분산된 RuO₂입자는 담체와 강한 상호작용으로 저온에서 환원이 어렵고 담체 표면에서 반응에 참여하는 Ru 활성점이 적어 CO 전환율이 오히려 낮게 나타나는 것으로 생각된다.

3.2 pH 영향

일반적으로 선택적 CO 산화반응에서 160°C 이상의 온도에서 부반응으로 메탄화 반응이 일어나 CO 전환율이 감소하고 반응가스 내 수소가 소모되는 문제점이 있어 저온 환원성이 우수한 Ru/ α -Al₂O₃ 촉매 개발이 중요하다¹²⁾. 또한, Ru/ α -Al₂O₃ 촉매의

Table 2 Characteristics of the prepared by deposition-precipitation method Ru/ α -Al₂O₃ catalysts with various pH of precursor solution

pH	BET (m ² /g)	Metal dispersion (%)	Particle size (nm)
5.5	28.4	14.2	9.4
6.5	32.5	17.9	7.7
7.5	28.6	15.9	8.4
9.5	25.2	12.6	10.6

저온 환원성 향상으로 인한 Ru 활성 사이트 증가와 CO 산화반응성을 높이기 위해 비표면적이 작은 α -Al₂O₃담체 표면에 Ru 고분산 담지방법 개발이 필요하다. 본 연구에서는 비표면적이 낮은 α -Al₂O₃담체 표면에 Ru을 고분산 담지하기 위해 증착-침전법을 적용하였으며 용액의 pH에 따른 Ru 분산도와 입자 크기의 영향도 함께 살펴보았다. 일반적으로 전구체 종류, 용매, 용액의 pH등은 활성 금속 분산도에 주요 영향인자이다¹⁷⁾.

Table 2는 pH를 달리하여 증착-침전법으로 제조한 0.5wt% Ru/ α -Al₂O₃ 촉매의 비표면적, Ru 분산도와 입자 크기를 정리한 것이다. pH6.5로 제조한 촉매는 비표면적과 Ru 분산도가 각각 32.5 m²/g와 17.9%로 가장 높았으며 Ru 입자의 크기도 7.7 nm로 가장 작았다. pH6.5이상에서는 용액의 pH가 증가함에 따라 비표면적과 Ru 분산도가 감소하고 입자 크기가 증가함을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 H₂-TPR 분석에 의한 pH별 Ru/ α -Al₂O₃ 촉매의 환원피크를 나타낸 것으로 모든 제조 촉매는 200°C이하에서 환원피크가 나타났다. 반면 pH6.5로 제조한 Ru/ α -Al₂O₃촉매는 고분산된 RuO₂ 입자의 환원으로 120°C와 165°C 사이의 가장 낮은 온도에서 단일 환원 피크가 나타났으며 이 결과는 Table 2의 CO 화학 흡착결과와도 일치한다. 반면 높은 pH로 제조한 촉매는 175°C 이상의 높은 환원 피크를 보였는데 담체 표면에서 낮은 Ru 분산도로 인한 큰 RuO₂입자의 환원에 기인한 것이다. pH 7.5 제조 촉매의 경우 150°C와 180°C에 걸쳐 환원 피크가 나타나는 반면 pH 5.5 촉매는 150°C에서 나타나는 저온

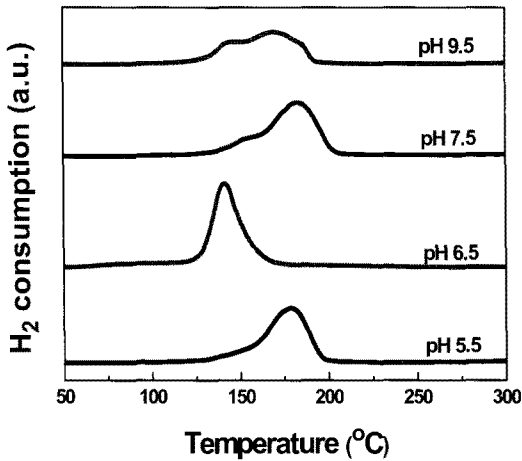


Fig. 3 H₂-TPR patterns of Ru/ α -Al₂O₃ catalysts prepared by deposition-precipitation method with various pH of precursor solution.

환원 피크는 사라지고 180°C 단일 피크가 나타났다. 또한, pH 7.5 제조 촉매보다 담체 표면에서 낮은 Ru 분산도를 갖는 pH 5.5 제조 촉매가 높은 환원 피크를 보이는 H₂-TPR 결과는 CO 화학흡착 결과와도 일치하였다. 따라서 α -Al₂O₃ 담체 표면에 Ru이 고분산되어 저온 환원특성이 우수한 pH6.5 제조촉매가 우수한 CO 산화반응성을 보일 것으로 생각된다¹⁾.

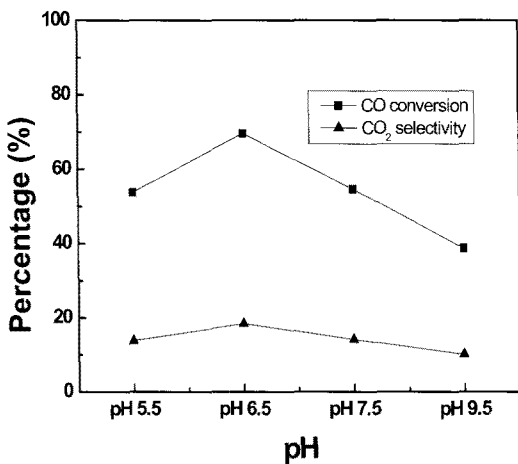


Fig. 4 CO conversion and CO₂ selectivity over Ru/ α -Al₂O₃ catalysts prepared by deposition-precipitation method with various pH values of precursor solution (reaction condition: 0.61% CO, 1.22% O₂, 59% H₂, N₂ as balance, T=160°C, GHSV=250,000ml/g_{cat}-h).

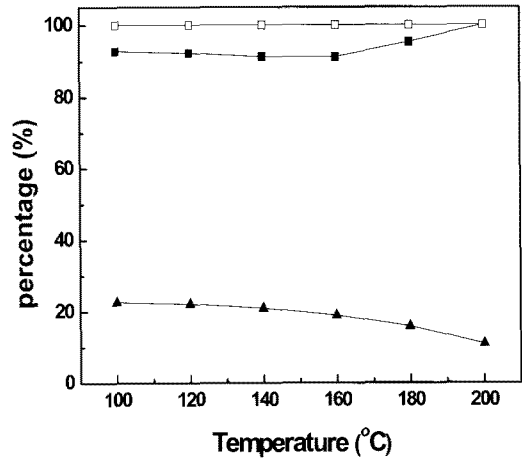


Fig. 5 CO conversion, O₂ conversion and CO₂ selectivity over Ru/ α -Al₂O₃ catalysts prepared by deposition-precipitation method with pH 6.5 (reaction condition: 0.61% CO, 1.22% O₂, 59% H₂, N₂ as balance, T=160°C, GHSV=60,000ml/g_{cat}-h) (-■-)CO conversion, (-□-)O₂ conversion, (-▲-)CO₂ selectivity.

선택적 CO 산화반응에서 pH에 따른 Ru/ α -Al₂O₃ 촉매의 CO 전환율과 CO₂ 선택도를 살펴보았다[Fig. 4 참조]. 반응 온도는 160°C로 고정하였고 반응가스 내 조성은 0.61% CO, 1.22% O₂, 59% H₂, N₂ balance로 구성되어 있으며 250,000ml/g_{cat}-h의 빠른 공간 속도에서 반응 실험을 수행하였다. pH6.5 제조 촉매가 CO전환율 67.6%로 가장 높은 촉매 활성을 보였으며 용액의 pH가 증가할수록 CO전환율은 감소하였다. CO₂ 선택도 역시 pH6.5 제조 촉매가 가장 높았으며 CO전환율과 동일한 경향성을 보였다. 모든 촉매에서 메탄화 반응은 일어나지 않았으며, 산소 전환율은 95%이상으로 공급된 산소가 모두 소모되었음을 확인하였다. [O₂]/[CO]가 2인 과량의 산소를 공급할 경우, 최대 CO₂ 선택도는 25%로 나머지 산소는 H₂ 산화반응에 쓰이게 된다. 앞서 언급한 바와 같이, 가장 높은 Ru 분산도를 보인 pH6.5 제조 촉매가 선택적 CO 산화반응에서도 가장 우수한 촉매 활성을 보였는데 담체표면에서 Ru을 고분산 담지함으로써 활성사이트 증가하여 CO 산화 반응성이 증가한 것이다^{1,6)}.

Fig. 5은 pH6.5로 제조한 Ru/ α -Al₂O₃촉매의 반응 온도에 따른 선택적 CO 산화반응 특성을 살펴

Table 3 Reaction results over 0.5% Ru/ α -Al₂O₃ catalysts prepared by deposition-precipitation under different feed composition at 120°C

Feed composition	CO conversion (%)	O ₂ conversion (%)	CO ₂ selectivity (%)
0.61% CO, 1.22% O ₂ , 59% H ₂ in N ₂	92.3	100	22.2
0.61% CO, 1.22% O ₂ , 16% CO ₂ , 59% H ₂ in N ₂	85.1	100	21.3
0.61% CO, 1.22% O ₂ , 19% H ₂ O, 59% H ₂ in N ₂	88.4	100	22.1
0.61% CO, 1.22% O ₂ , 16% CO ₂ , 19% H ₂ O, 59% H ₂ in N ₂	82.0	100	20.5

본 결과이다. 반응가스 내 조성은 0.61% CO, 1.22% O₂, 59% H₂, N₂ balance로 구성되어 있으며 공간속도 60,000ml/g_{cat}-h에서 실험을 수행하였다. 100°C와 160°C사이의 온도 범위에서 Ru/ α -Al₂O₃촉매는 CO 전환율이 모두 90%이상으로 안정된 반응 활성을 보였고 산소는 모두 소모되었다. 180°C 이상에서 CO 전환을 증가는 부반응인 메탄화 반응에 기인한 것으로 반응기 출구에서 CH₄ 농도 증가와 CO₂ 선택도 감소를 통해 알 수 있었다¹⁸⁾. 일반적으로 Ru 촉매는 메탄화 반응에 대한 성능이 우수한 촉매이기도 하다. 하지만, 메탄화 반응은 수소 소모로 인해 수소 생산 효율을 낮추는 제한점이 있으므로 160°C 이하의 저온에서 안정적이고 높은 CO 전환율을 보이는 Ru 촉매 설계가 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 증착-침전법으로 비표면적이 작은 α -Al₂O₃담체 표면에 Ru를 고분산 담지하여 저온 환원성을 향상시키고 동시에 담체 표면에서 노출된 Ru 활성점을 증가시켜 CO 산화 반응성이 우수한 Ru/ α -Al₂O₃ 촉매를 설계하였다.

3.3 H₂O/CO₂ 첨가 영향

수성가스 전이반응을 거친 개질가스 내에는 H₂O와 CO₂가 포함되어 있어 이에 대한 저항성을 살펴 보았다. pH6.5로 제조한 Ru/ α -Al₂O₃촉매를 사용하여 반응가스 내 0.61% CO, 1.22% O₂, 59% H₂ 조성은 고정하고 19% H₂O과 16% CO₂를 첨가하여 공간속도 60,000ml/g_{cat}-h와 반응온도 120°C에서 실험을 수행하였다. Table 3은 반응가스내 조성에 따른 선택적 CO 산화반응 결과를 정리한 것으로 H₂O와 CO₂의 첨가로 CO 전환율과 CO₂ 선택도 모두 감소

하였다. 이러한 반응결과는 P.V. Syntnikov의 결과와도 일치하는데 CO₂ 첨가로 인한 CO 전환율 감소는 역수성가스 전이반응에 기인한 것이다¹⁹⁾. H₂O가 존재하는 경우, H₂O 흡착은 촉매의 활성 사이트를 막을 뿐만 아니라 표면에서 CO-H₂O 결합을 형성하여 CO 전환율을 감소시킨다. 특히, H₂O와 CO₂가 동시에 존재하는 경우, H₂O와 CO₂의 경쟁 흡착으로 인해 CO 전환율과 CO₂ 선택도가 가장 낮았다¹⁾. 반면 O₂전환율은 영향을 받지 않았으며 메탄 생성은 관찰되지 않았다.

4. 결 론

선택적 CO 산화반응에서 α -Al₂O₃와 γ -Al₂O₃담체의 비표면적에 대한 영향을 살펴본 결과, Ru/ γ -Al₂O₃촉매에 비하여 상대적으로 낮은 비표면적과 Ru 분산도를 갖는 Ru/ α -Al₂O₃촉매가 오히려 높은 CO 전환율을 나타내었다. 이는 Ru/ α -Al₂O₃촉매의 담체 표면에 고분산된 RuO₂입자가 저온에서 쉽게 환원되어 담체 표면에서 반응에 참여하는 Ru 활성점이 증가함으로써 높은 CO 산화반응성을 보인 것이다. α -Al₂O₃담체에 Ru 고분산 담지를 위해 증착-침전법을 적용하였으며, 용액의 pH 조절을 통해 담체 표면에서의 Ru 분산도와 입자 크기 조절이 가능하였다. pH별 제조촉매에서는 pH6.5 제조 촉매가 가장 높은 Ru 분산도와 저온 환원성으로 인해 가장 높은 CO 전환율을 보였다. 따라서, 증착-침전법을 통해 Ru를 고분산 담지 하여 저온 환원성을 향상시킴으로써 실질적으로 반응에 참여하는 활성점을 극대화할 수 있었고 CO 제거 반응성을 높일 수 있었다.

후 기

본 연구는 2008년도 지식경제부의 재원으로 한국 에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 신재생에너지기술개발사업 연구 과제입니다. (2008-N-HY08-P-01)

참 고 문 헌

- 1) Y.H. Kim, E. D. Park, "The effect of the crystalline phase of alumina on the selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Ru/Al₂O₃", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 96, 2010, pp. 41-50.
- 2) O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl, "Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions", *Journal of Catalysis*, Vol. 237, 2006, pp. 1-16.
- 3) S. Ren, X. Hong, "CO selective oxidation in hydrogen-rich gas over platinum catalysts", *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, 2007, pp. 383-386.
- 4) 서유탉, 서동주, 서용석, 노현석, 정진혁, 윤왕래, "Ru계 촉매의 CO 선택적 산화 반응 및 1kW급 천연가스 연료처리 시스템의 성능 연구", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 17, 2006, pp. 293-300.
- 5) A.F. Ghenciu, "Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 6, 2002, pp. 389-399.
- 6) M. Echigo, T. Tabata, "Development of novel Ru catalyst of preferential CO oxidation for residential polymer electrolyte fuel cell systems", *Catalysis Today*, Vol. 90, 2004, pp. 269-275.
- 7) L. Pan, S. Wang, "Methanol steam reforming in a compact plate-fin reformer for fuel-cell systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30, 2005, pp. 973-979.
- 8) Y.H. Kim, E.D. Park, H.C. Lee, D. Lee, "Selective CO removal in a H₂-rich stream over supported Ru catalysts for the polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC)", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 366, 2009, pp. 363-369.
- 9) 박종원, 정진혁, 윤왕래, 이영우, "알루미늄에 담지된 Cu-Ce 촉매상에서의 개질수소가스에 포함된 CO의 선택적 산화 반응에 관한 연구", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 14, 2003, pp. 155-170.
- 10) A. Manasilp, E. Gulari, "Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 37, 2002, pp. 17-25.
- 11) J.W. Park, J.H. Jeong, W.L. Yoon, C.S. Kim, D.K. Lee, Y.-K. Park, Y.W. Rhee, "Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu-Ce catalyst promoted with transition metals", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30, 2005, pp. 209-220.
- 12) G. Xu, Z-G. Zhang, "Preferential CO oxidation on Ru/Al₂O₃ catalyst: An investigation by considering the simultaneously involved methanation", *Journal of Power Sources*, Vol. 157, 2006, pp. 64-77.
- 13) M. Kagawa, U.S. Patent No. 7,345,007., 2008.
- 14) M. Echigo, T. Tabata, "A study of CO removal on an activated Ru catalyst for polymer electrolyte fuel cell applications", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 251, 2003, pp. 157-166.
- 15) T. Suzuki, H-i Iwanami, T. Yoshinari, "Steam reforming of kerosene on Ru/Al₂O₃ catalyst to yield hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 25, 2000, pp. 119-126.
- 16) A. Maroto-Valiente, M. Cerro-Alarco'n, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, "Effect of the metal

- precursor on the surface site distribution of Al₂O₃-supported Ru catalysts: catalytic effects on the n-butane/H₂ test”, Applied Catalysis A: General, Vol. 283, 2005, pp. 23-32.
- 17) A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes, I. Rodríguez-Ramos, “Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts”, Applied Catalysis A: General, Vol. 173, 1998, pp. 313-321.
- 18) C. Galletti, S. Fiorot, S. Specchia, G. Saracco, V. Specchia, “Catalytic performance of Au-TiO₂ catalysts prepared by deposition-precipitation for CO preferential oxidation in H₂-rich gases”, Chemical Engineering Journal, Vol. 134, 2007, pp. 45-50.
- 19) P.V. Snytnikov, V.A. Sobyenin, V.D. Belyaev, P.G. Tsyulnikov, N.B. Shitova, D.A. Shlyapin, “Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysts”, Applied Catalysis A: General, Vol. 239, 2003, pp. 149-156.