

# 모사된 석탄가스화 합성가스를 이용한 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$ (B=Mn, Ni, Fe, Ru)의 수성가스전이반응 활성 및 특성에 관한 연구

이슬기<sup>1</sup> · 곽재훈<sup>2</sup> · 손정민<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>전북대학교 자원에너지공학과, <sup>2</sup>전북대학교 에너지저장변환공학과

## The Study on the Catalytic Performance and Characterization of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$ (B=Mn, Ni, Fe, Ru) for High Temperature Water-gas Shift Reaction with Simulated Coal-derived Syngas

SEUL-GI LEE<sup>1</sup>, JAEHOOM KWAK<sup>2</sup>, JUNG MIN SOHN<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Chonbuk National University,  
Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju, Jeonbuk, 561-756, Korea

<sup>2</sup>Department of Energy Storage & Conversion Engineering, Chonbuk National University,  
Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju, Jeonbuk, 561-756, Korea

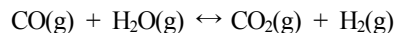
**Abstract** >> In this study,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  (M=Mn, Ru, Fe, Ni) were prepared by sol-gel method and water gas shift reaction with simulated coal-derived syngas between 400~650°C was conducted to evaluate the catalytic activity of prepared catalysts. Physico-chemical properties were characterized by XRD, BET, SEM-EDS and TPR. The formation of perovskite crystallite,  $\text{LaCrO}_3$  was confirmed and the highest surface area was measured with  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$ . Equilibrium conversion of CO above 550°C was achieved except  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$ . and methanation reaction was carried out as side reaction of water gas shift reaction with  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  and  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$ . Conclusively,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  was the most suitable catalyst of water gas shift reaction above 500°C for CO conversion and hydrogen production.

**Key words** : Water-gas shift reation(수성가스전환반응), CO conversion(CO 전환율), hydrogen(수소), perovskite (페로브스카이트)

## 1. 서 론

수성가스전환반응(Water Gas Shift Reaction, WGSR)은 석탄의 가스화반응 후 수소의 수율을 높이기 위

한 반응으로 아래의 반응식으로 나타난다<sup>1)</sup>.



$$\Delta H_{298\text{K}} = - 41.1\text{kJ/mol}^{-1}$$

WGSR는 높은 전환율을 얻기 위해 400°C에서 운전하는 고온 수성가스전환(High Temperature Water Gas Shift)과 250°C에서 운전하는 저온 수성가스전환

<sup>†</sup>Corresponding author : jmsohn@jbnu.ac.kr

[ 접수일 : 2013.11.20 수정일 : 2013.12.18 게재확정일 : 2013.12.31 ]

Copyright © 2013 KHNES

(Low Temperature Water Gas Shift)의 두 공정으로 이루어지며 일반적으로 두 공정을 연속적으로 연결시켜 사용한다<sup>2,4)</sup>.

석탄가스화에서 생성된 가스의 출구 온도는 500~600°C로 WGS 상용촉매의 최적 활성온도인 400°C보다 높으며, 기존의 시스템에서는 WGS가 일어나면서 온도가 250°C까지 떨어지게 된다. 이후 생성된 수소를 분리하기 위해 분리막 공정을 행하며 분리공정 온도인 450°C로 떨어진 온도를 다시 올려야 하기 때문에 에너지 효율이 떨어진다<sup>5,6)</sup>. 따라서 석탄가스화에서 발생된 고농도의 CO를 포함하는 합성가스의 수소의 농도를 높이고 에너지 효율을 보존하기 위해 450°C이상에서 고온에서 WGS에 잘 반응 할 수 있는 새로운 촉매 개발이 요구되어 진다.

Sun 등은  $\text{La}_{0.9-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$  perovskite 구조를 가진 촉매가 고온에서 WGS활성이 있음을 보고하였다. 또한, Perovskite는  $\text{ABO}_3$  구조를 가지고 있는 산화물으로써 구조적 안정성과 산화-환원조건에서 활성을 가질 수 있는 물질이다<sup>5)</sup>.

본 연구에서는 석탄가스화에서 생성되는 고농도의 CO를 함유하고 있는 모사한 기체혼합물을 반응물로 하여 고온에서 높은 WGS활성을 얻기 위한 촉매를 개발하기 위해 perovskite 구조를 기반으로 구조안정성을 얻기 위해 A-site는 La에 Sr을 치환하고 열적안정성과 촉매 활성을 얻기 위해 B-site에는 Cr을 기반으로 다양한 전이금속(Mn, Ni, Fe, Ru)을 도입하여 반응 특성을 평가하였다. 또한, XRD, BET, SEM, TPR을 통해 촉매 특성분석을 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1 촉매합성

본 실험에서 사용된 촉매는 sol-gel 법으로 합성하였다. 질산염들인 La, Sr, Cr, Mn, Ni, Fe, Ru을 몰 비율에 맞게 칭량한 후 증류수와 함께 넣어 가열교반

기를 이용해 혼합용액을 만든다. 그리고 착화물 생성을 위해 구연산 : EDTA(Ethylene diamine tetra acetic acid) : 질산염을 1.5 : 1 : 1 비율로 첨가하여 혼합한다. 킬레이트 화합물의 형성은 출발용액의 pH에 의존하기 때문에 균일한 상을 얻기 위해 암모니아 용액 (20%, v/v)을 이용하여 pH 9로 적정 하였으며 전구체 용액은 가열교반기 위에서 65°C로 유지하여 겔(gel)이 형성될 때까지 교반한다. 형성된 겔은 도가니에 옮겨 24시간 이상 상온에서 건조 시킨다. 건조시킨 겔은 300°C에서 30분간 전처리 후 1,000°C에서 5시간 동안 소성한다. 소성된 촉매는 막자사발로 갈아체를 이용하여 200 $\mu\text{m}$  이하로 분류하였다.

### 2.2 촉매특성

촉매특성을 알아보기 위해 XRD, BET, SEM, TPR 분석을 하였다. X선-회절분석(X-ray diffraction, XRD)은 X'pert Powder (PANalytical) 장비를 사용하여 가속전압 40kV, 인가전류 40mA, 2theta = 20~80°의 조건에서 5°/min<sup>-1</sup>의 속도로 분석하였다. 분석 후 나타난 결과는 JCPDS database를 이용하여 촉매의 결정상을 확인하였다. 비표면적 측정(BET)은 BEL SORP-mini II (BEL Japan, Inc.)를 사용하여 150°C, 6시간 동안 진공상태 조건에서 수행하였다. 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 통해 촉매의 결정구조를 확인하였다. FE-SEM 분석 전, 모든 촉매는 gold 코팅하였다. 승온환원(Temperature-programmed reduction, TPR) 분석은 BELCAT-M (BEL Japan Inc.) 장비로 촉매의 환원 특성을 알아보기 위해 실시하였다. 200°C에서 Ar 가스 분위기에서 1시간 동안 전처리를 통해 불순물을 제거 한 후, 5% H<sub>2</sub>/Ar 가스를 20ml/min<sup>-1</sup>의 유속으로 흘리면서 100~800°C까지 5°C/min<sup>-1</sup>의 승온속도로 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 특성분석 (XRD, BET, SEM, TPR)

소성된 촉매들의 XRD pattern은 Fig. 2에 나타내었다. XRD pattern 결과, 모든 촉매는 LaCrO<sub>3</sub> perovskite 결정구조를 나타내는 2θ = 22.8°, 32.5°, 46.7°, 58.2° 등에서 주요 회절각이 관찰되었다. 또한, LaCrO<sub>3</sub> perovskite는 사방정계 구조를 나타내고 있으며, JCPDS N. 24-1016에 일치한다<sup>8)</sup>. 특히, 란타넘(lanthanum) 크롬산들의 경우 다른 금속이온들이 도프되면 란타넘 크롬산의 화학적 성질을 향상시키는 것으로 보고되었다<sup>9)</sup>. 각 촉매들의 XRD pattern을 비교해 보면 B-site에 Ni, Mn, Ru을 치환한 촉매들에서는 SrCrO<sub>4</sub>의 회절각이 관찰되었으나, Fe을 치환한 촉매에서는 나타나지 않았다.

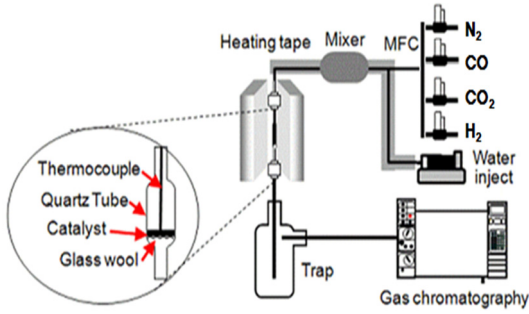


Fig. 1 The schematic diagram of WGS reactor

#### 2.3 수성가스전환반응

석탄가스화 후 생성된 CO가 풍부한 합성가스는 수소전환을 위해 수성가스전환반응(WGSR)을 수행하였으며, 반응기에 대한 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 주입가스로는 석탄모사가스 비율<sup>7)</sup>인 CO : CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 65 : 5 : 30 으로 정량 공급하였으며 증류수는 syringe pump로 공급하였다. 수증기의 이동을 원활히 하기 위해 열선테이프를 이용해 단열하여 가스라인의 온도를 200°C로 유지하였다. 실험에 사용한 촉매는 1g(200μm 이하)을 사용하였으며, 반응온도 400~650°C, Steam/CO 비율은 3, GHSV(Gas hourly space velocity) = 14,160/h 조건하에서 실험하였다. 반응 후 생성물의 조성은 TCD가 장착된 가스크로마토그래피(Gas chromatograph, Younlin, 6400GC)를 이용하여 분석하였다.

실험 전 모든 촉매는 30% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분위기에서 750°C로 1시간 유지하여 reduction을 완료하였다.

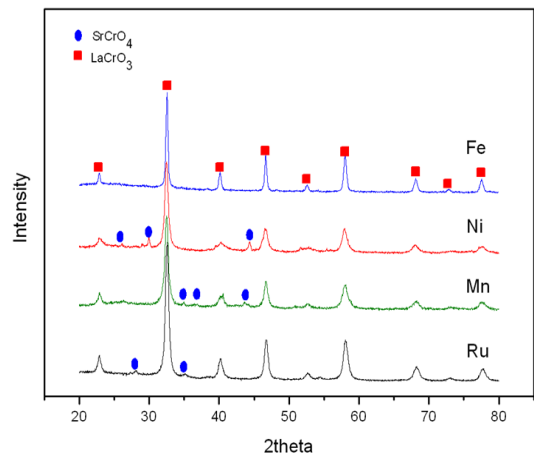


Fig. 2 XRD patterns of La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>O<sub>3±δ</sub> (B=Fe, Ni, Mn, Ru) catalysts

Table 1 Physical properties of La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>O<sub>3±δ</sub> (B=Fe, Ni, Mn, Ru) catalysts

Catalyst	Surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Pore width [nm]
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Cr <sub>0.7</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>3±δ</sub>	62.95	0.13	8.28
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Cr <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> O <sub>3±δ</sub>	8.74	0.05	22.98
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Cr <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3±δ</sub>	29.2	0.166	22.76
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Cr <sub>0.7</sub> Ru <sub>0.3</sub> O <sub>3±δ</sub>	9.44	0.05	21.68

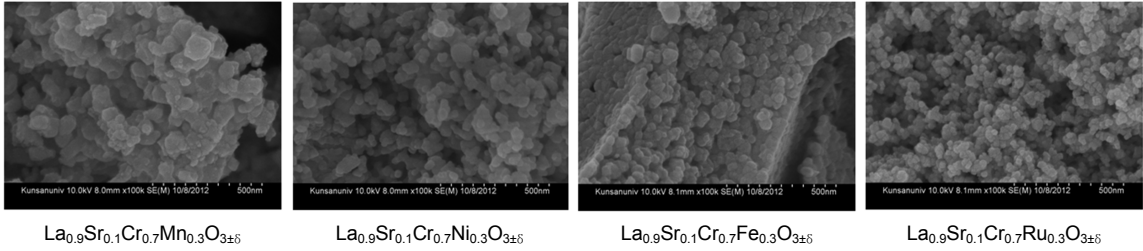


Fig. 3 SEM images for fractured surface of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  (B=Mn, Ru, Ni, Fe)

BET 표면적 측정 결과는 Table 1에 나타내었으며 B-site에 치환된 금속에 따른 표면적의 차이를 확인할 수 있다. BET결과에서 표면적은 Mn을 치환한 촉매가 가장 크게 나타났으며, Fe을 치환한 촉매가 가장 작은 것을 확인하였다. 또한, pore width는 Mn을 치환한 촉매가 가장 작으며, Fe을 치환한 촉매가 가장 크다.

Fig. 3은 B-site에 치환된 Mn, Ni, Fe, Ru이 촉매의 입자형성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 소성된 촉매들의 SEM 이미지가 나타나있다. 모든 이미지들은 같은 배율로 확대하였으며, 촉매 입자의 모양은 길게 뻗은 원통형과 구형의 형태로써 응집되어 있는 형상으로 보인다. 모든 촉매의 유사한 형상으로 보아 치환된 물질은 입자형성에 별다른 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

소성된 촉매들의 TPR profile은 Fig. 4에 나타내었다.  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  촉매의 TPR pattern을 보면 310°C에서 환원 피크가 나타났다. 피크가 발생한 온도 범위는 A-site에서 2가의 Sr 치환에 따른 전하보상을 위한  $\text{Mn}^{4+}$ 에서  $\text{Mn}^{3+}$ 로의 환원 피크로 관찰된다<sup>40</sup>. 또한 이 피크는 서서히 환원되는 피크로,  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 로 해석된다<sup>11-12</sup>.

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  촉매의 TPR 분석결과 310°C 부분에서 첫 번째 피크가 관찰되었으며 500°C 부분에서 두 번째 피크가 관찰되었다. 첫 번째 피크는  $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ 로의 환원에 의한 것이며, 두 번째 피크

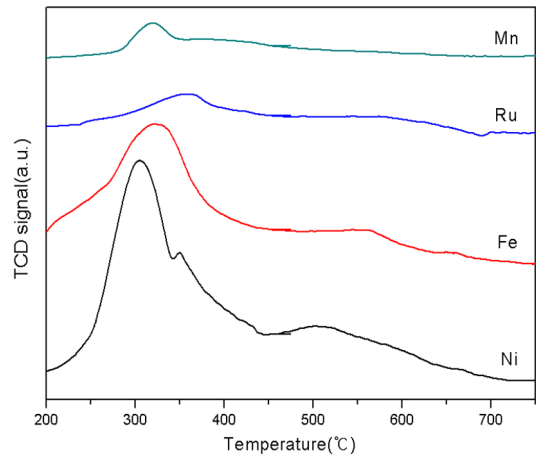


Fig. 4 TPR profile of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  (B=Mn, Ni, Fe, Ru) catalysts.

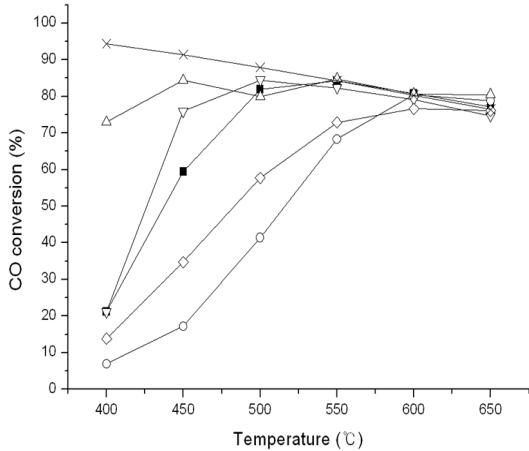
는  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ 로의 환원 피크로 해석된다<sup>13-14</sup>.

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  촉매의 TPR 분석결과 200 ~ 400°C에서 1차 peak가 나타났다. 특히, Fe/Cr 촉매의 경우, 225°C 부근에서  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 로 환원하며 부분적으로  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 로의 환원이 관찰된다고 보고되었다<sup>14</sup>.

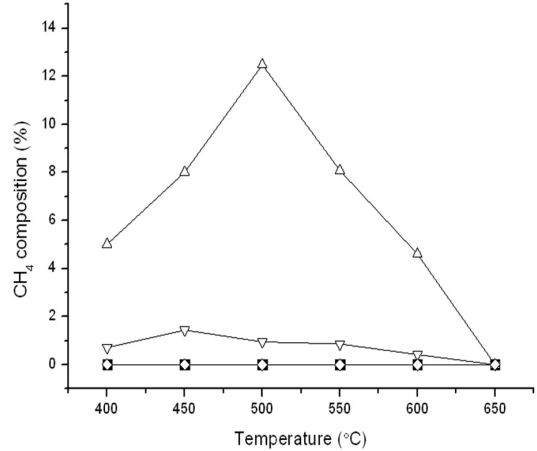
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  촉매의 TPR 결과를 보았을 때 Ru 이온은 온도구간 250~400°C에서 점진적으로 전이되며,  $\text{Ru}^{4+} \rightarrow \text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^0$ 로 환원되는 것으로 해석할 수 있다<sup>15</sup>.

### 3.2 수성가스전환반응결과

Fig. 5는  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  (B=Mn, Ni, Fe, Ru) 촉매들을 400~650°C의 반응온도에서 수성가스전환



**Fig. 5** Effect of B substitution on  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  (B=Mn, Ni, Fe, Ru) catalysts at different reaction temperature. (Steam/CO=3, GHSV=14,160/h, Mn=■, Ni=▽, Fe=○, Ru=△, HTSc=◇, Equilibrium CO conversion=×)



**Fig. 6** Composition of  $\text{CH}_4$  on  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  (B=Mn, Ni, Fe, Ru) catalysts at different reaction temperature. (Steam/CO=3, GHSV=14,160/h, Mn=■, Ni=▽, Fe=○, Ru=△, HTSc=◇)

반응에 대한 CO conversion을 나타낸 것이다. 또한, 촉매들의 활성 비교를 위해 같은 반응 조건에서 실험한 고온용 상용촉매(HTSc, Fe-Cr based, Sud-Chemie SHT-4)의 CO conversion과 equilibrium CO conversion을 함께 나타내었다.

고온용 상용촉매는 온도가 상승함에 따라 CO conversion이 상승하였고, 600°C에서 77%의 전환율 값을 나타내었다. 하지만, 모든 온도에서 equilibrium CO conversion에 도달하지 못하였다.

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  촉매의 경우 400°C에서 낮은 활성을 나타내었으나 온도가 증가할수록 전환율이 급격한 증가를 하였으며 550°C에서 84%로 가장 높게 나타났다. 또한, 550°C이상에서 equilibrium CO conversion에 거의 도달하였다.

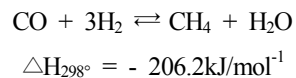
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  촉매도 Mn을 치환한 촉매와 비슷한 경향을 나타냈으며 500°C에서 84%의 전환율을 보였다.

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  촉매는 550°C 이하에서 고온용상용촉매보다 낮은 전환율을 보였으나, 600°C에서 84%의 전환율을 보였으며 equilibrium CO conversion에 도달하였다.

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  촉매의 경우 400°C에서부터 다른 촉매들보다 높은 전환율을 보였으며, 550°C에서 84%의 전환율을 보였다.

수성가스전환반응에 대한 CO conversion값을 통해 Fe을 치환한 촉매를 제외한 다른 perovskite 형 촉매들은 고온용상용촉매보다 좋은 활성을 보였다. 또한, 550°C 부터 equilibrium CO conversion에 도달함을 확인하였고, Ru > Ni > Mn > Fe 순서로 촉매의 활성 순서를 예상할 수 있다.

Fig. 6에 각 촉매에 대한  $\text{CH}_4$  composition을 나타내었다.  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  촉매와  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$  촉매는 400°C 이상부터 약 1~12%의 메탄이 발생하였으며, 나머지 촉매에서는  $\text{CH}_4$  발생이 관찰되지 않았다. 수성가스전환반응에서 메탄화(methanation) 반응은 다음과 같은 식으로 진행된다.



메탄화 반응은 수소수율의 감소를 나타낼 뿐 아니라 강한 발열반응을 나타내기도 한다. 따라서, B-site

에 Ni과 Ru을 치환한 촉매는 CO가 많이 감소하였으나 메탄발생으로 인한 수소수율의 감소가 예상되기 때문에, B-site에 Mn을 치환한 촉매인  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{3\pm 6}$  촉매가 본 실험에서 활성이 가장 우수한 촉매로 판단하였다.

#### 4. 결 론

본 연구는 sol-gel 법으로 합성한  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_{3\pm 6}$  (B=Mn, Ni, Fe, Ru) 촉매를 평가하기 위해 CO가 풍부한 석탄모사가스에 수성가스전환반응을 수행하였고 촉매 특성분석을 행하였다. 이에 따른 결과는 다음과 같다.

1.  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_{3\pm 6}$  (B=Mn, Ni, Fe, Ru) 촉매의 수성가스전환반응을 CO conversion값을 통해 비교해 보았을 때  $\text{Ru} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Fe}$  순으로 나타낼 수 있으나 Ru과 Ni을 치환한 두 촉매는  $\text{CH}_4$ 이 약 1~12%가 발생되었다. 그 결과, 두 촉매는 수소수율의 감소가 예상되므로 Mn으로 치환한  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{3\pm 6}$  촉매가 가장 좋은 활성을 가졌다고 판단하였다.
2. XRD 분석을 통해 각 촉매들에서  $\text{LaCrO}_3$ 의 perovskite 구조를 형성하였음을 확인하였으며, BET와 SEM을 통하여 각 촉매들의 표면적 넓이와 입자모양을 확인하였다. TPR 분석결과 B-site에 Mn이 치환된 촉매의 경우  $310^\circ\text{C}$ 에서  $\text{Mn}^{4+}$ 에서  $\text{Mn}^{3+}$ 로의 환원 피크가 관찰되었다. Ni을 치환한 촉매는  $310, 500^\circ\text{C}$ 에서 각각  $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ 의 환원 피크를 확인하였다. Fe을 치환한 촉매의 경우  $225^\circ\text{C}$  부근에서  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 로 환원하며 부분적으로  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 로의 환원이 관찰되었다. Ru이 치환된 촉매는  $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 에서  $\text{Ru}^{4+} \rightarrow \text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^0$ 로 환원됨을 확인하였다.

#### References

1. D. S. Newsome, "The Water Gas Shift Reaction", Catal. Rev.-Sci. Eng, Vol. 21, 1980, pp. 275-318.
2. S. H. Lee, J. N. Kim, W. H. Eom and I. H. Beak, "Hydrogen Conversion of Syngas by Using WGS Reaction in a Coal Gasifier", Trans. Of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 24, 2013, pp. 12-19.
3. U. J. Lee, K. H. Kim, M. Oh, "Multiscale Modeling and Simulation of Water Gas Shift Reactor", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 45, 2007, pp. 582-590.
4. L. Li, L. Song, H. Wang, C. Chen, Y. She, Y. Zhan, X. Lin and Q. Zheng, "Water-gas shift reaction over  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  catalysts : Effect of  $\text{CeO}_2$  supports previously prepared by precipitation with different precipitants", Int. J. Hydrogen Energy Vol. 36, 2011, pp. 8839-8849.
5. Y. Sun, S. S. Hla, G. J. Duffy, A. J. Cousins, D. French, L. D. Morpeth, J. H. Edwards and D.G. Roberts, "Effect of Ce on the structural features and catalytic properties of  $\text{La}_{(0.9-x)}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$  perovskite-like catalysts for the high temperature water-gas shift reaction", Int. J. Hydrogen Energy Vol. 36, 2011, pp. 79-86.
6. M. Abdollahi, J. Yu, P. K. T. Liu, R. Ciora, M. Sahimi and T. T. Tsotsis, "Hydrogen production from coal-derived syngas using a catalytic membrane reactor based process", J. Membr. Sci. Vol. 363, 2010, pp. 160-169.
7. S. H. Lee, J. N. Kim, W. H. Eom, S. K. Ryi, J. S. Park and I. H. Beak, "Development of pilot WGS/multi-layer membrane for  $\text{CO}_2$  capture", Chem. Eng. J. Vol. 207-208, 2012, pp. 521-525.
8. S. M. Khetre, H. V. Jadhav and S. R. Bamane, "Synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{LaCrO}_3$  by combustion route", Rasayan J. Chem. Vol. 2, 2009, pp. 174-178.
9. H. Xiong, G. J. Zhang, J. Y. Zheng and Y. Q. Jia, "Synthesis, crystal structure and electric conductivity of  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$  (B=Mn, Fe,

- Ni), *Materials Letters*, Vol. 51, 2001, pp. 61-67.
10. S. Ponce, M. A. Pena and J. L. G. Fierro, "Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites", *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 24, 2000, pp. 193-205.
  11. B. Thirupathi, P. G. Smirniotis, "Co-doping a metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO<sub>2</sub> catalyst and its effect on the selective reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low-temperatures", *Appl. Catal. B : Environ*, Vol. 110, 2011, pp. 195-206.
  12. B. Echchahed, H. Alamdari and S. Kaliaguine, "Well dispersed Co by reduction of LaCoO<sub>3</sub> perovskite", *Int. J. Chem. React. Eng.* Vol. 4, 2006.
  13. J. R. Kim, N. H. Kim and J. M. Sohn, "Study of Catalytic Performance of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cr<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Perovskite for Steam Reforming of Propane", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 49, No. 6, 2011, pp. 715-719.
  14. Ataullah Khna, Panagiotis G. Smitniotis, "Relationship between temperature programmed reduction profile and activity of modified-based catalysis for WGS reaction", *J. Mole. Catal. A : Chem*, Vol. 280, 2008, pp. 43-51.
  15. S. Hosokawa, H. Kanai, K. Yutani, Y. Taniguchi, Y. Saito and S. Imamura, "State of Ru on CeO<sub>2</sub> and its catalytic activity in wet oxidation of acetic acid" *Appl. Catal. B. Environ*, Vol. 45, 2003, pp. 181-187.