

폐기물 가스화 합성가스로부터 수소 생산을 위한 수성가스전이 반응용 Cu 기반 촉매 연구

나현석 · 정대운 · 장원준 · 이열림 · 노현석[†]
연세대학교 환경공학과

A Study on Cu Based Catalysts for Water Gas Shift Reaction to Produce Hydrogen from Waste-Derived Synthesis Gas

HYUN-SUK NA, DAE-WOON JEONG, WON-JUN JANG, YEOL-LIM LEE, HYUN-SEOG ROH[†]
Department of Environmental Engineering, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil, Wonju Gangwon-do 220-710, S. Korea

Abstract >> Simulated waste-derived synthesis gas has been tested for hydrogen production through water-gas shift (WGS) reaction over supported Cu catalysts prepared by co-precipitation method. CeO₂, ZrO₂, MgO, and Al₂O₃ were employed as supports for WGS reaction in this study. Cu-CeO₂ catalyst exhibited excellent catalytic activity as well as 100% CO₂ selectivity for WGS in severe conditions (GHSV = 40,206h⁻¹ and CO concentration = 38.0%). In addition, Cu-CeO₂ catalyst showed stable CO conversion for 20h without detectable catalyst deactivation. The high activity and stability of Cu-CeO₂ catalyst are correlated to its easier reducibility, high oxygen mobility/storage capacity of CeO₂.

Key words : Waste-derived synthesis gas(폐기물 가스화 합성가스), Cu-CeO₂(구리가 담지된 세리아 촉매), Reducibility(환원력), Cu dispersion(Cu 분산도), Metal-support interaction(금속-담체간 상호작용)

1. 서 론

최근, 국제적으로 자원고갈에 대한 위기의식이 높아지고 폐기물처리에 대한 비용이 급격히 증가함에 따라 폐기물 에너지화 기술에 대한 관심이 증가하고 있다. 폐기물 에너지화의 대표적인 기술은 소각열회수 기술, 열분해 유화기술, 고형연료화 기술 그리고

가스화 기술이 있다. 특히, 폐기물 가스화 기술은 매립과 소각보다 친환경적이고(매립 면적 제한, 지하수 오염, 대기 오염 등) 폐기물 재활용 및 에너지 회수가 가능하기 때문에 중요한 이슈로 제안되고 있으며 활용도를 높이기 위해서 많은 연구가 진행되고 있다¹⁻²⁾. 폐기물 가스화 기술을 통해 폐기물 내의 C, H 성분을 CO, H₂가 주성분인 합성가스로 전환하여 합성석유, 수소, 메탄올 그리고 DME (Dimethyl ether) 등과 같은 고품질 연료로의 전환이 가능하다. 합성가스로부터 고품질 연료 생산을 하기 위해서는 목표 연료

[†]Corresponding author : hsroh@yonsei.ac.kr

[접수일 : 2014.5.16 수정일 : 2014.6.12 게재확정일 : 2014.6.30]

Copyright © 2014 KHNES

에 따라 적절한 H_2/CO 비가 요구되며 일반적으로 수성가스전이반응(WGS: Water Gas Shift)을 사용한다³⁾. 특히, 합성가스로부터 고순도 수소를 생산하기 위해서는 CO를 CO_2 로 전환하면서 추가적인 H_2 생산이 가능한 WGS 반응이 필수적이다.

산업용 WGS 공정은 열역학적 평형을 고려하여 고온전이반응(HTS: High Temperature Shift)과 저온전이반응(LTS: Low Temperature Shift)의 두 단계 공정으로 구성되며 각각 Fe_2O_3/Cr_2O_3 , $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 촉매가 산업용으로 사용되고 있다⁴⁾. 하지만 산업용 WGS 촉매의 경우, 낮은 처리용량과 제한된 온도 영역에서만 사용이 가능하고 공정 조건의 변화에 민감해 촉매가 쉽게 변성되는 문제점이 있다. 게다가 산업용 WGS 반응용 촉매는 천연가스로부터 생산된 합성가스의 조건에 맞춰 개발되었기 때문에 폐기물로부터 생산된 합성가스의 조건(고농도 CO)에서는 촉매의 급격한 비활성화가 발생한다.

본 연구팀은 다양한 담체(CeO_2 , ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 , $MgO-Al_2O_3$)에 Pt이 담지된 촉매를 폐기물 가스화로부터 생산된 합성가스의 HTS 반응에 적용하였고 제조된 촉매는 우수한 성능을 나타내었다⁵⁾. 그러나 상용화에 있어서 Pt 기반 촉매의 높은 가격이 문제점으로 제기되면서 비용-효율적인 측면에서 활성물질을 비귀금속으로 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, WGS 반응에 높은 활성 및 선택도를 지닌 Cu가 활성물질로 각광받고 있다⁶⁾. 한편, Ma 등의 보고에 따르면 담체의 특성과 촉매 제조 방법은 WGS 반응용 Cu 기반 촉매의 성능과 밀접한 상관관계를 가진다⁷⁾. 본 연구팀의 선행 연구 결과, 천연가스로부터 얻어진 합성가스의 WGS 반응조건에서 공침법으로 제조한 $Cu-CeO_2$ 촉매가 함침법으로 제조한 Cu/CeO_2 촉매보다 높은 활성을 나타내었다⁸⁾. 그러나, 폐기물 가스화로부터 얻어진 합성가스 조건의 WGS 반응에서 Cu 촉매의 성능이 입증되지 않았고 공침법으로 제조된 Cu 촉매의 특성 및 WGS 성능에 대한 연구가

완전히 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 다양한 담체(CeO_2 , ZrO_2 , MgO , Al_2O_3)를 이용하여 공침법으로 Cu 촉매를 제조하고 고열량 폐기물 가스화 후 발생하는 합성가스 조건 의 WGS 반응에 적용하여 성능을 비교 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매제조방법

$Cu-CeO_2$, $Cu-ZrO_2$, $Cu-MgO$, 그리고 $Cu-Al_2O_3$ 촉매는 공침법을 이용하여 제조하였다(Cu 담지량 = 20wt%). 화학 양론적으로 정량된 Copper nitrate (99%, Aldrich), Cerium nitrate (99%, Aldrich), Zirconyl nitrate solution (20wt% ZrO_2 basis, MEL Chemicals), Magnesium nitrate (99%, Aldrich) 그리고 Aluminum nitrate (98%, Aldrich) 전구체를 증류수에 녹인 후 $80^\circ C$ 까지 가열하고 항온상태에서 침전제인 15% KOH를 넣어 pH 값을 10.5로 조절하였다. 제조된 용액은 72 시간 숙성시킨 후 남아있는 K^+ 이온을 제거하기 위해 수차례 증류수로 세척하였다. 준비된 침전물은 $110^\circ C$ 에서 건조한 후 $400^\circ C$ 에서 6 시간 동안 소성하여 준비하였다.

2.2 특성분석

촉매의 특성분석은 BET, XRD, TPR, N_2O -chemisorption을 수행하였다. BET 표면적은 ASAP 2010 (Micromeritics)으로 $-196^\circ C$ 에서 질소 흡착정도를 측정하여 분석하였다. XRD (X-ray diffraction) 분석은 Rigaku DMAX-III C diffractometer (Ni filtered Cu-K radiation, 40 kV, 50 mA) 장치를 사용하여 수행하였다. TPR (Temperature Programmed Reduction) 분석은 Autochem 2910 (Micromeritics) 장치를 사용하여 10% H_2/Ar 분위기에서 승온율 $10^\circ C/min$ 으로 상온에서 $1000^\circ C$ 까지 측정하였

으며, H₂ consumption 측정을 위한 검출기 감도는 정량된 NiO를 환원하여 교정하였다. N₂O-chemisorption 분석은 Autochem 2920 (Micromeritics) 장치를 이용하여 촉매를 400°C에서 1시간 동안 5% H₂/Ar 분위기로 환원시킨 후 N₂O surface titration method로 측정하였다.

2.3 반응실험

촉매 반응실험은 온도범위 200 - 400°C에서 고정층 반응기를 이용하여 수행하였다. 촉매는 45mg 주입하였고 열전대를 촉매층에 설치하여 실제 반응온도를 측정할 수 있도록 하였다. 촉매 반응을 진행하기 전에 5% H₂/N₂ 분위기에서 승온율 3.1°C/min으로 400°C까지 온도를 올려주어 1시간 동안 환원 과정을 거쳤다. 환원이 끝난 뒤, 200°C까지 온도를 낮추고 반응가스(H₂: 29.3%, N₂: 9.1%, CH₄: 2.3%, CO: 38.0%, CO₂: 21.3%)를 흘려주면서 WGS 반응을 수행하였다. 반응가스의 H₂O/(CH₄ + CO + CO₂) 비는 2.0으로 고정하였다. 기체공간속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity)는 40,206h⁻¹에서 수행하였다. 반응 후 가스는 냉각장치를 이용하여 수분을 제거하였다. 최종적으로 수분이 제거된 반응 후 가스는 On-line micro-gas chromatograph (Agilent 3000)를 이용하여 분석하였다. 촉매 안정도 테스트는 반응온도 320°C에서 20시간 동안 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 특성분석

Table 1에는 제조된 촉매의 특성분석 결과를 나타내었다. Cu-ZrO₂가 가장 높은 BET 표면적(272m²/g)을 보였으며 Cu-CeO₂ 촉매는 가장 낮은 BET 표면적(119m²/g)을 나타내었다. BET 표면적은 다음과 같은 순서로 감소하였다: Cu-ZrO₂ > Cu-MgO > Cu-Al₂O₃

Table 1 Characteristics of supported Cu catalysts

Catalyst	Catalyst S.A. ^a (m ² /g)	CuO crystallite size ^b (nm)	Support crystallite size ^b (nm)	H ₂ consumption ^d (μmol/g)
Cu-CeO ₂	119	23.8	5.4	43.7
Cu-ZrO ₂	272	10.0	N.A.c	18.1
Cu-MgO	187	16.6	5.6	14.0
Cu-Al ₂ O ₃	145	21.7	3.7	40.5

^a Estimated from N₂ adsorption at -196°C

^b Estimated from XRD

^c Not available due to very broad and weak XRD peaks

^d Estimated from TPR

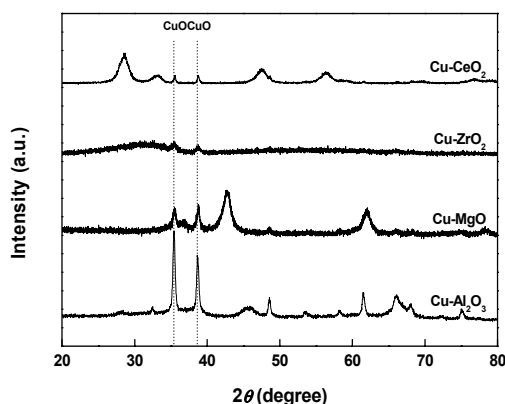


Fig. 1 XRD patterns of supported Cu catalysts

> Cu-CeO₂. 제조된 Cu 기반 촉매의 TPR 패턴에 따른 수소 소모량을 분석한 결과, Cu-CeO₂ 촉매가 가장 높은 수소 소모량(43.7μmol/g)을 나타내었으며 Cu-MgO 촉매는 가장 낮은 수소 소모량(14.0μmol/g)을 보였다.

Fig. 1에는 제조된 촉매의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 제조된 모든 촉매에서 CuO의 결정 피크가 나타났으며, 20wt% Cu가 담지 되어 나타난 결과이다. XRD 분석 결과에 따르면 Cu-CeO₂, Cu-MgO, 그리고 Cu-Al₂O₃ 촉매는 입방체(Cubic) 구조를 나타내었고 Cu-ZrO₂ 촉매는 무정형(Amorphous) 구조를 나타내었다. 제조된 촉매의 결정 크기는 Scherrer's equation을 이용하여 계산하였으며 Table 1에 나타내었다. ZrO₂ 담체의 경우 매우 작고 완만한 피크로 인하여(결정 크기 3.0nm 이하) 결정 크기를 계산할 수 없었다. CeO₂와 Al₂O₃ 담체는 각각 5.4nm, 3.7nm의 결정 크기를

Table 2 N₂O-chemisorption results of supported Cu catalysts

Catalyst	Cu dispersion (%)	Cu S.A. (m ² /g)	Cu crystallite size (nm)
Cu-CeO ₂	8.5	11.2	11.8
Cu-ZrO ₂	3.5	4.6	28.5
Cu-MgO	1.0	1.2	99.6
Cu-Al ₂ O ₃	3.1	4.0	32.6

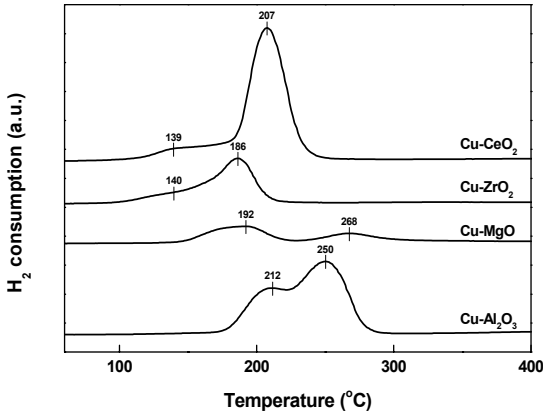


Fig. 2 TPR patterns of supported Cu catalysts

나타내었으며, MgO는 가장 큰 결정 크기(5.6nm)를 나타내었다. CuO 결정 크기의 경우, Cu-CeO₂ 촉매가 가장 큰 결정 크기(23.8nm)를 가졌으며, 다음과 같은 순서로 감소하였다: Cu-CeO₂ > Cu-Al₂O₃ > Cu-MgO > Cu-ZrO₂.

Table 2에는 제조된 촉매의 N₂O-chemisorption 분석 결과를 나타내었다. 제조된 모든 촉매에서 Cu의 분산도 및 Cu 표면적이 커질수록 Cu 결정 크기가 작아지는 경향을 보였다. Cu-CeO₂ 촉매가 8.5%의 Cu 분산도로 제조된 모든 촉매 중 가장 높은 값을 나타내었다. 반면, Cu-MgO 촉매는 가장 낮은 Cu 분산도(1.0%)를 보였으며, Cu 분산도는 다음과 같은 순서로 감소하였다: Cu-CeO₂ > Cu-ZrO₂ > Cu-Al₂O₃ > Cu-MgO. N₂O-chemisorption 분석 결과, Cu-CeO₂ 촉매가 가장 높은 Cu 분산도와 작은 Cu 결정 크기를 가진 것으로 나타났으며 이를 통해 WGS 반응에서 높은 활성이 기대된다.

Fig. 2에는 제조된 Cu 기반 촉매의 TPR 분석 결과

를 나타내었다. 본 연구에서 제조된 모든 촉매는 두 개의 환원 특성 피크를 나타내었다. Cu-CeO₂ 촉매와 Cu-ZrO₂ 촉매는 주요 피크가 각각 140°C 및 180 - 210°C 사이에서 관찰되었다. 140°C 부근에서 확인된 첫 번째 환원 피크는 표면에 존재하는 CuO 종의 환원을 나타내며, 180 - 210°C 사이에서 나타난 두 번째 환원 피크는 담체와 상호작용하는 CuO 종의 환원을 나타낸다⁹⁻¹⁰. Cu-MgO 촉매와 Cu-Al₂O₃ 촉매는 190 - 220°C와 250 - 270°C 사이에서 환원 피크가 관찰되었으며, 각각 고분산된 CuO 종의 환원과 담체와 상호작용하는 CuO 종의 환원을 나타낸다¹¹⁻¹². 기존 연구 결과에 따르면, 담체와 상호작용하는 CuO 종의 환원은 WGS 반응에서 촉매의 활성과 밀접한 상관성을 가진다¹³. 흥미롭게도, 담체의 특성에 따라 WGS 반응에서 활성 종으로 알려진 담체와 상호작용하는 CuO 종의 환원 특성이 각각 다르게 나타났다. 환원성 담체를 사용하여 제조한 Cu-CeO₂ 촉매와 Cu-ZrO₂ 촉매는 비환원성 담체를 사용하여 제조한 Cu-MgO 촉매와 Cu-Al₂O₃ 촉매보다 낮은 온도에서 활성 종의 환원 피크가 나타났다.

TPR 분석 결과를 종합해 보면, Cu-CeO₂ 촉매는 활성 종이 낮은 온도에서 환원되었고 가장 높은 수소 소모량을 보여 쉽게 환원된다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, Cu-CeO₂ 촉매는 쉬운 환원력에 기인한 높은 산소이동 및 저장능력으로 인해 WGS 반응에서 높은 활성을 나타낼 것으로 예상된다. 반면, Cu-MgO 촉매는 Cu와 MgO 사이에 고용체 (Solid solution)를 형성함에 따라 금속-담체간 상호작용이 증가하여 가장 높은 온도에서 활성 종이 환원되었다¹⁴. 따라서, Cu-MgO 촉매는 높은 소결 저항성을 가질 것이며 고온 영역의 WGS 반응에서 높은 활성을 가질 것으로 예상된다.

3.2 반응 결과

본 연구에서는 상용 WGS 공정의 GHSV 보다 약

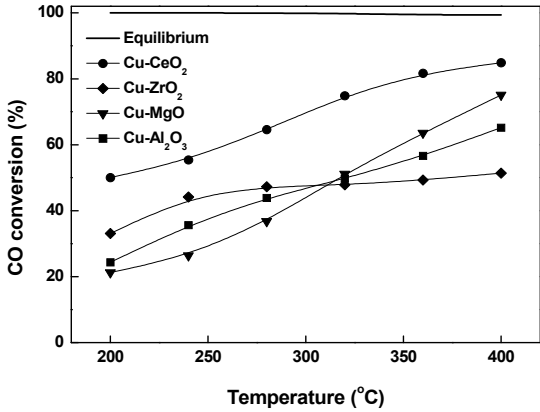


Fig. 3 CO conversion with reaction temperature over supported Cu catalysts ($H_2O/(CH_4 + CO + CO_2) = 2.0$; GHSV = $40,206h^{-1}$)

13배 높은 $40,206h^{-1}$ 에서 반응을 수행하여 가혹한 조건에서 촉매 활성을 분석하였다. Fig. 3에서는 제조된 촉매의 반응온도에 따른 CO 전환율을 나타내었다. 모든 온도 영역에서 Cu-CeO₂ 촉매가 가장 높은 활성을 나타내었다. 반응온도 200 - 280°C 사이에서 Cu-ZrO₂ 촉매는 Cu-MgO, Cu-Al₂O₃ 촉매보다 높은 활성을 보였으며, CO 전환율은 다음과 같은 순서로 감소하였다: Cu-CeO₂ > Cu-ZrO₂ > Cu-Al₂O₃ > Cu-MgO. 반면, 320°C의 반응온도에서는 Cu-ZrO₂, Cu-MgO, 그리고 Cu-Al₂O₃ 촉매가 유사한 활성을 나타내었다. 320°C 이상의 온도에서는 Cu-MgO 촉매가 Cu-ZrO₂, Cu-Al₂O₃ 촉매보다 높은 활성을 나타내었으며, CO 전환율은 다음과 같은 순서로 감소하였다: Cu-CeO₂ > Cu-MgO > Cu-Al₂O₃ > Cu-ZrO₂. 결과적으로 Cu-CeO₂ 촉매가 모든 온도 영역에서 가장 높은 촉매 활성을 보였으며, Cu-CeO₂ 촉매를 제외하고 저온 영역(200 - 280°C)에서는 Cu-ZrO₂ 촉매가 높은 활성을 나타내었고 고온 영역(320 - 400°C)에서는 Cu-MgO 촉매가 높은 활성을 보였다.

상기 WGS 반응 결과는 촉매 특성 분석 결과를 통해 설명할 수 있다. 첫 번째, Cu-CeO₂ 촉매는 담체와 상호작용하는 CuO 종이 낮은 온도에서 환원되었고 가장 높은 수소 소모량을 보여 제조된 촉매 중 가장

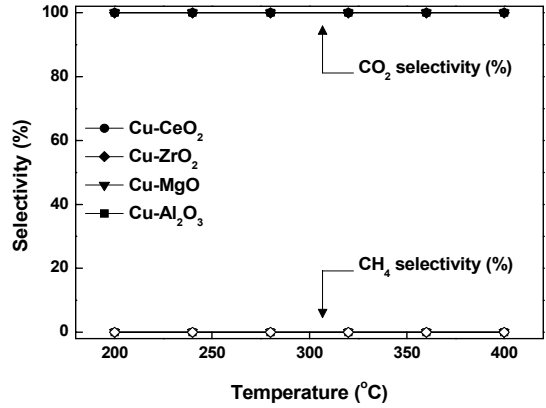


Fig. 4 Selectivity to CO₂ and CH₄ with reaction temperature over supported Cu catalysts ($H_2O/(CH_4 + CO + CO_2) = 2.0$; GHSV = $40,206h^{-1}$)

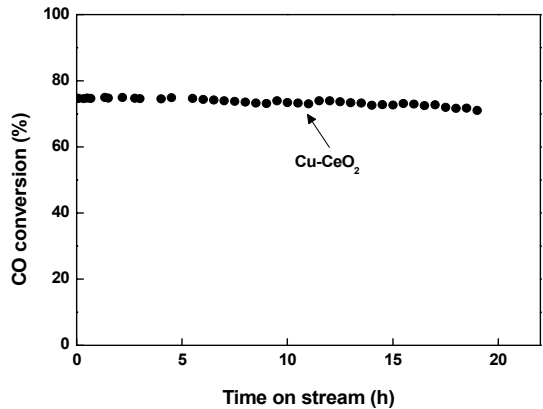


Fig. 5 CO conversion with time on stream ($T = 320^\circ C$) over Cu-CeO₂ catalyst ($H_2O/(CH_4 + CO + CO_2) = 2.0$; GHSV = $40,206h^{-1}$)

쉬운 환원능력을 가진 것으로 나타났다. 그 결과, Cu-CeO₂ 촉매의 쉬운 산화환원능이 이동성 산소의 공급을 가속화시켜 모든 온도 영역에서 높은 CO 전환율을 나타낼 수 있었다¹⁵⁾. 두 번째, 고용체 형성에 기인한 강한 금속-담체간 상호작용을 가진 Cu-MgO 촉매가 320°C 이상의 고온에서 높은 CO 전환율을 나타내어 Cu의 소결 저항성이 촉매 활성에 미치는 영향을 확인할 수 있었다¹⁶⁾. 세 번째, 280°C 이하의 저온에서 나타난 Cu-ZrO₂ 촉매의 높은 활성은 높은 Cu 분산도 및 작은 Cu 결정 크기 때문인 것으로 판단된다⁸⁾. 결과적으로 촉매의 성능은 촉매의 환원 특

성 과 밀접한 상관관계를 가지고 있으며 부분적으로 금속-담체간 상호작용 및 Cu 분산도가 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4에서는 제조된 촉매의 반응온도에 따른 CO₂ 및 CH₄ 선택도를 나타내었다. 제조된 Cu 기반 촉매는 모든 온도 영역에서 100%의 CO₂ 선택도를 나타내어 부반응 없이 CO를 선택적으로 CO₂로 전환하여 WGS 반응에 적합한 촉매임을 확인하였다.

Fig. 5에서는 제조된 촉매의 안정성을 테스트하기 위해 반응온도 320°C에서 약 20시간 동안 WGS 반응을 수행한 결과를 나타내었다. Cu-CeO₂ 촉매는 20시간 동안 비활성화 없이 안정적인 CO 전환율을 나타내었다. 기존 연구 결과들을 바탕으로 볼 때¹⁷⁻¹⁸⁾, Cu 담지량이 20wt% 이상인 촉매가 높은 공간속도(40,206h⁻¹) 및 고농도 CO (38.0%) 조건에서 높은 활성과 안정성을 갖는 것은 매우 인상적인 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 담체(CeO₂, ZrO₂, MgO, Al₂O₃)를 이용하여 Cu 기반 촉매를 제조하였으며 가혹한 조건에서 WGS 반응을 수행하고 담체 특성이 촉매 활성에 미치는 영향을 연구하였다. 특성분석 결과, 제조된 Cu 기반 촉매는 담체에 따라 환원 특성과 금속-담체간 상호작용, 그리고 Cu 분산도에 차이를 보였다. 촉매 활성은 촉매의 환원 특성에 주로 영향을 받으며 부분적으로 금속-담체간 상호작용과 Cu 분산도에 영향을 받는 것을 확인하였다. WGS 반응 결과, 높은 공간속도인 40,206h⁻¹에서 Cu-CeO₂ 촉매가 가장 높은 CO 전환율을 나타내었다. 이것은 Cu-CeO₂ 촉매의 쉬운 산화환원능력과 CeO₂의 산소이동 및 저장능력 때문에 나타난 결과이다. 더불어, Cu-CeO₂ 촉매는 100%의 CO₂ 선택도를 나타내었으며, 20시간동안 안정한 CO 전환율을 보였다. 결과적으로 Cu-CeO₂ 촉매는 폐기물 가스화 합성가스의 고품질연료 전환

공정에서 형성되는 가혹한 WGS 반응 조건(고농도 CO)에 적합한 WGS 촉매임을 입증하였다.

후 기

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것입니다(2013R1A1A1A05007370). 이 논문은 2014년 연세대학교 대학원 재원으로 대학원 총학생회의 지원을 받아 연구되었습니다. 이 논문은 환경부의 지식기반 환경서비스(폐자원에너지화) 전문인력 양성사업으로 지원되었습니다. 본 연구는 2011년도 지식경제부 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 신재생에너지융합원천기술개발사업 연구 과제입니다(2011T100200273).

References

1. S. S. Hla, Y. Sun, G. J. Duffy, L. D. Morpeth, A. Ilyushechkin, A. Cousins, D. G. Roberts, J. H. Edwards, "Kinetics of the water-gas shift reaction over a La_{0.7}Ce_{0.2}FeO₃ perovskite-like catalyst using simulated coal-derived syngas at high temperature", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 1, 2011, p. 518.
2. Y. T. Lim, J. H. Gu, H. J. Sung, N. R. Kim, S. H. Kim, S. T. Choo, J. C. Lee, "A study on waste gasification system analysis & evaluation based on framework", *Journal of Korea Society of Waste Management*, Vol. 27, No. 7, 2010, p. 570.
3. Y. Sun, S. S. Hla, G. J. Duffy, A. J. Cousins, D. French, L. D. Morpeth, J. H. Edwards, D. G. Roberts, "High temperature water-gas shift Cu catalysts supported on Ce-Al containing materials for the production of hydrogen using simulated coal-derived syngas", *Catalysis Communications*, Vol. 12, No. 4, 2010, p. 304.
4. D.-W. Jeong, J.-O. Shim, W.-J. Jang, H.-S. Roh,

- “A Study on Pt-Na/CeO₂ Catalysts for Single Stage Water Gas Shift Reaction”, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, No. 2, 2012, p. 111.
5. D.-W. Jeong, W.-J. Jang, J.-O. Shim, H.-S. Roh, “A study on Pt based catalysts for water-gas shift reaction to produce hydrogen from waste-derived synthesis gas”, *Journal of Korea Society of Waste Management*, Vol. 30, No. 1, 2013, p. 28.
 6. X. Liu, P. Guo, S. Xie, Y. Pei, M. Qiao, K. Fan, “Effect of Cu loading on Cu/ZnO water-gas shift catalysts for shut-down/start-up operation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 8, 2012, p. 6381.
 7. Z.-Y. Ma, C. Yang, W. Wei, W.-H. Li, Y.-H. Sun, “Catalytic performance of copper supported on zirconia polymorphs for CO hydrogenation”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 231, No. 1-2, 2005, p. 75.
 8. D.-W. Jeong, W.-J. Jang, J.-O. Shim, W.-B. Han, H.-S. Roh, U. H. Jung, W. L. Yoon, “Low-temperature water-gas shift reaction over supported Cu catalysts”, *Renewable Energy*, Vol. 65, 2014, p. 102.
 9. H. Yahiro, K. Murawaki, K. Saiki, T. Yamamoto, H. Yamaura, “Study on the supported Cu-based catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction”, *Catalysis Today*, Vol. 126, No. 3-4, 2007, p. 436.
 10. P. Djinovic, J. Batista, A. Pintar, “Calcination temperature and CuO loading dependence on CuO-CeO₂ catalyst activity for water-gas shift reaction”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 347, No. 1, 2008, p. 23.
 11. Z. Yuan, J. Wang, L. Wang, W. Xie, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, “Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts”, *Bioresource Technology*, Vol. 101, No. 18, 2010, p. 7099.
 12. F. E. López-Suárez, A. Bueno-López, M. J. Illán-Gómez, “Cu/Al₂O₃ catalysts for soot oxidation: Copper loading effect”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 84, No. 3-4, 2008, p. 651.
 13. X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. She, “CuO/CeO₂ catalysts: Redox features and catalytic behaviors”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 288, No. 1-2, 2005, p. 116.
 14. J. Chen, J. Zhu, Y. Zhan, X. Lin, G. Cai, K. Wei, Q. Zheng, “Characterization and catalytic performance of Cu/CeO₂ and Cu/MgO-CeO₂ catalysts for NO reduction by CO”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 363, No. 1-2, 2009, p. 208.
 15. K.-W. Jeon, D.-W. Jeong, W.-J. Jang, H.-S. Na, H.-S. Roh, “A study on preferential CO oxidation over supported Pt catalysts to produce high purity hydrogen”, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 24, No. 5, 2013, p. 353.
 16. G. Liang, S. S. Perry, “Deposition of copper into thin ice buffer layers on MgO(100) produces uniform and sinter-resistant nanoparticles”, *Surface Science*, Vol. 594, No. 1-3, 2005, P. 132.
 17. L. Jiang, H. Zhu, R. Razzaq, M. Zhu, C. Li, Z. Li, “Effect of zirconium addition on the structure and properties of CuO/CeO₂ catalysts for high-temperature water-gas shift in an IGCC system”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 21, 2012, p. 15914.
 18. P. V. D. S. Gunawardana, H. C. Lee, D. H. Kim, “Performance of copper-ceria catalysts for water gas shift reaction in medium temperature range”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 3, 2009, p. 1336.