

저온 수성가스 전이 반응용 Cu-Zn-Al 촉매의 숙성시간 최적화

심재오¹ · 나현석¹ · 안선용¹ · 장원준^{2,†} · 노현석^{1,†}

¹연세대학교 환경공학부, ²경남대학교 환경에너지공학과

An Optimization of Aging Time for Low-Temperature Water-Gas Shift Over Cu-Zn-Al Catalyst

JAE-OH SHIM¹, HYUN-SUK NA¹, SEON-YONG AHN¹, WON-JUN JANG^{2,†}, HYUN-SEOG ROH^{1,†}

¹Department of Environmental Engineering, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil, Wonju 26493, Korea

²Department of Environment and Energy Engineering, Kyungnam University, 7 Gyeongnamdaehak-ro, Masanhappo-gu, Changwon 51767, Korea

†Corresponding author :
hsroh@yonsei.ac.kr
wjjang@kyungnam.ac.kr

Received 18 March, 2019

Revised 15 April, 2019

Accepted 30 April, 2019

Abstract >> Cu-Zn-Al catalysts were prepared via co-precipitation method for low-temperature water-gas shift (LT-WGS) reaction under practical reaction condition. Aging time was systematically changed to find optimum point for LT-WGS under practical condition. The Cu-Zn-Al catalyst aged for 72 hours showed the highest CO conversion within low-temperature range as well as very stable catalytic activity for 200 hours despite the practical reaction condition.

Key words : Cu-Zn-Al(구리-아연-알루미늄), LT-WGS(저온 수성가스전이), Aging time(숙성시간)

1. 서론

수소는 연소시 물만을 배출하고 탄소를 포함하지 않아 미래의 대체에너지원으로 각광받고 있다¹⁻³⁾. 최근, 화석연료로부터 발생하는 CO₂와 미세먼지에 의한 환경적인 문제들로 인하여 수소를 연료로 사용하는 연료전지 차량이 큰 관심을 받고 있다⁴⁻⁸⁾. 수소는 일반적으로 다음과 같이 생산된다: 1) 석유 화학 공정의 부생 수소, 2) 물의 전기분해, 3) 화석연료의 개질⁹⁻¹²⁾. 부생 수소를 제외한 나머지 공정들로부터 고순도의 수소를 생산할 수 있다. 특히, 수전해를 통한 수소 생산은 연료전지에 바로 적용이 가능한 고순도

의 수소를 생산하기 위한 가장 쉬운 방법이라는 장점을 가지고 있다¹⁰⁾. 그러나 이 방법은 많은 전기 에너지를 소모하는 특성상 높은 운영비용으로 인하여 생산 단가가 높다¹⁰⁾. 그럼에도 불구하고, 수전해는 그 장점으로 인하여 궁극적인 수소 생산 기술로 여겨진다¹³⁻¹⁵⁾. 수소 인프라의 원활한 구축을 위해서는 수전해 수소 생산 전 단계의 수소 생산 기술 개발이 반드시 필요하다. 화석연료의 개질은 수소 생산을 위한 적합한 대체 공정이다. 개질 공정은 1) 수증기 개질(steam reforming of methane, SRM) → 수성가스전이(water-gas shift, WGS) → 가압교대흡착(pressure swing adsorption, PSA) 순으로 구성되어 있다. 그중

에서 WGS 반응은 고순도 수소 생산을 위한 중요한 단계이다¹⁶⁻¹⁹. 상업용 SRM 반응으로부터 생산된 합성가스는 약 10%의 일산화탄소를 포함하고 있으나, 이것은 Pt 전극을 사용하는 연료전지에 치명적인 피독 물질로 작용한다^{17,20}. WGS 반응은 개질된 가스에 포함된 CO 농도를 감소시키며 추가적인 수소를 생산하는 공정이다^{21,22}. 상기 이유로 인하여 최근 수십년간 관련된 연구들이 진행되었다^{1,2,5,17-19,23-25}.

Copper-zinc가 담지된 Alumina 촉매(Cu-Zn-Al)는 저온 수성가스전이(low temperature water-gas shift, LT-WGS) 반응에서 가장 중요한 촉매 중 하나이다²⁶⁻²⁸. 공침법은 Cu-Zn-Al 촉매를 합성하기 위한 가장 일반적인 방법이다^{29,30}. 일반적인 공침 공정에서 증류수와 섞어 제조한 copper, zinc, aluminum nitrate 전구체 용액에 alkali hydroxide를 첨가하여 공침이 진행된다. 합성 과정에서 촉매의 성능에 영향을 크게 미치는 다양한 단계와 변수들이 존재한다.

Li와 Inui 연구팀은 메탄을 합성을 위한 Cu/Zn/Al 촉매를 공침법으로 제조할 때 pH와 온도의 영향에 대해 연구하였다³¹. 그들은 pH 7.0과 70°C의 조건이 최적 조건임을 밝혀내었다³¹. 또한 pH와 온도는 촉매의 표면적에 영향을 미친다는 것을 확인하였으며, 그로 인하여 최적 조건에서 제조된 촉매는 메탄을 합성 반응에서 높은 활성과 선택도를 나타내었다. Baltes 등³²이 보고한 바에 따르면, 70°C와 pH 6-8 범위의 조건으로 제조된 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매들은 높은 표면적으로 인하여 가장 높은 메탄을 생산성을 나타내었다. Jung 등³³은 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 공침법으로 제조할 때 최적 숙성시간에 대하여 연구하였다. 그들은 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 36시간 숙성하여 제조하였을 때 높은 Cu 표면적으로 인하여 메탄을 합성에서 높은 촉매 성능을 나타내었다고 보고하였다³³. 앞서 보고된 연구와 데이터들은 공침법의 제조 조건이 촉매의 물리적인 특성에 큰 영향을 미친다는 것을 보여 준다. 그러나 대부분의 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매 최적화 연구들은 메탄을 합성 반응에 초점이 맞춰져 있다³¹⁻³³.

WGS 반응을 위한 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매들에 대한

연구들이 보고되어 있음에도 불구하고, 많은 연구들은 이상적인 조건에서 진행되었다³⁴⁻³⁶. 따라서 본 연구의 목적은 실제 반응가스 조건의 LT-WGS 반응을 위한 Cu-Zn-Al 촉매 제조에서 숙성시간을 최적화하는 것이다.

2. 실험

2.1 촉매 제조

Cu-Zn-Al 촉매는 공침법으로 제조되었다. Cu/Zn/Al 중량비는 일반적으로 사용되는 65 wt.%/25 wt.%/10 wt.%로 고정되었다³¹. Cu-Zn-Al 촉매 제조를 위하여 Cu(NO₃)₃·xH₂O (99%, Aldrich), Zn(NO₃)₂·6H₂O (99%, Aldrich), Al(NO₃)₃·9H₂O (99%, Aldrich) 전구체 용액을 잘 혼합한 후 15 wt.% KOH 용액을 80°C 조건에서 주입하였다. 그 후 혼합 용액을 8시간, 48시간, 72시간, 120시간 동안 숙성하고 각각의 촉매들을 C8H, C48H, C72H, C120H으로 명명하였다. 숙성이 끝난 촉매들은 불순물 제거를 위하여 증류수를 이용하여 5번의 세척을 거친 후 110°C, air 조건에서 10시간 동안 건조를 진행하였다. 건조된 촉매는 air 조건에서 1°C/min의 속도로 400°C까지 가열한 후 6시간 동안 소성을 진행하였다³⁷.

2.2 특성 분석

촉매의 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 비표면적 분석은 ASAP 2010 (Micromeritics) 장치를 사용한 질소 흡착 기법으로 측정하였다. 분석 전 시료의 불순물을 제거하기 위하여 vacuum <0.5 mmHg, 110°C 조건에서 12시간 동안 전처리를 진행하였다^{38,39}. X-ray diffraction (XRD) 분석은 Rigaku D/MAX-IIIc diffractometer를 사용하여 40 kV, 100 mA의 조건에서 Ni-filtered Cu-K α 방사선을 이용하여 측정하였다⁴⁰. Metallic Cu의 표면적 측정을 위하여 AutoChem 2920 (Micromeritics) 장치를 이용한 N₂O-적정법을 사용하였으며 자세한 분석방법은 본 연구팀이 게재

한 논문들에 설명되어 있다^{4,24,41}). H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR) 분석은 AutoChem 2920 (Micromeritics) 장치를 사용하였으며, 10 vol.% H₂/Ar 가스와 10°C/min의 가열속도 조건에서 진행하였다⁴²). 환원도 계산을 위하여 H₂-TPR 분석을 동일 조건에서 200°C까지만 수행하였으며, 200°C에서 1시간 유지하여 H₂-TPR pattern을 얻었다. 환원도는 아래 식에 의하여 계산되었다.

$$\text{Reduction degree} = 1 - A_R/A_T$$

A_R = 200°C에서 1시간 유지하여 얻어진 피크의 면적

A_T = 전체 피크의 면적

2.3 반응 실험

LT-WGS 반응 실험은 상압 조건에서 고정층 석영 반응기(내경: 4 mm)를 이용하여 진행하였다²). 제조된 촉매들은 반응 전 200°C, 5 vol.% H₂/N₂ 조건에서 1시간 동안 환원을 진행하였으며, 그후 200-240°C의 저온 영역에서 활성 테스트를 진행하였다. 반응 온도의 정교한 조절을 위하여 K-type 열전대와 온도 조절기를 사용하였다. Practical 반응 조건 형성을 위하여 본 연구팀은 천연가스를 개질하여 얻은 합성가스를 모사하여 42.86 vol.% H₂, 28.57 vol.% H₂O, 14.29

vol.% N₂, 7.14 vol.% CO₂, 6.43 vol.% CO, 0.71 vol.% CH₄ 조성의 가스를 준비하여 적용하였다. 모사 가스의 유량 조절을 위하여 5850E (Brooks) 장치를 사용하였으며 최적 촉매 선별을 위하여 8,000 h⁻¹의 공간속도(gas hourly space velocity, GHSV)에서 반응 실험을 진행하였다. 반응 후 가스는 molecular sieve와 PLOT U column을 장착한 micro-gas chromatograph (micro-GC, Agilent 3000)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 특성 분석

Cu-Zn-Al 촉매들의 숙성시간에 따른 XRD 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 제조된 모든 촉매에서 CuO와 ZnO 결정 피크를 확인할 수 있었다. Al₂O₃의 경우, Al₂O₃를 특징하는 피크를 확인할 수 없었는데, 이것은 매우 낮은 Al₂O₃ 함량으로 인한 결과로 판단된다. 제조된 모든 Cu-Zn-Al 촉매들은 모두 유사한 XRD pattern을 나타내어, 숙성시간은 Cu-Zn-Al 촉매의 구조 형성에 영향을 미치지 않았음을 확인할 수 있었다. 그러나 숙성시간은 제조된 촉매의 비표면적에 영향을 주었다. Table 1에는 숙성시간에 따른 Cu-Zn-Al 촉매의 metallic Cu 표면적 값과 비표면적 값을 나타내었다. 이 결과를 통해, 촉매 합성시간을 절약하기 위 짧은 숙성시간을 선택한다면 낮은 비표면적을 가진 촉매를 수득한다고 유추할 수 있다.

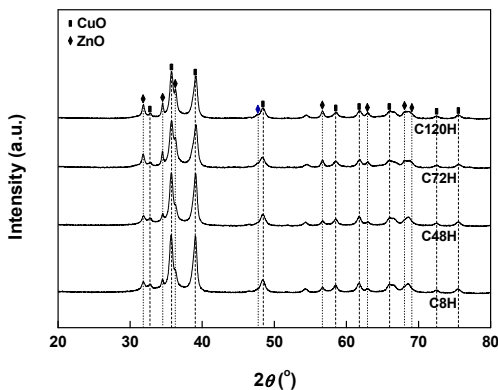


Fig. 1. XRD patterns of Cu-Zn-Al catalysts with various aging time

Table 1. Characteristics of Cu-Zn-Al catalysts prepared by different aging time

Catalyst	BET S.A. ^a (m ² /g)	Metallic Cu S.A. ^b (m ² /g)
C8H	41.8	1.69
C48H	58.4	4.91
C72H	60.7	5.58
C120H	62.2	5.67

S.A., surface area.

^aEstimated from N₂ adsorption at -196°C.

^bEstimated from N₂O titration.

C8H 촉매의 상대적으로 낮은 비표면적에도 불구하고, 비표면적은 숙성시간이 증가함에 따라 증가하는 (8시간 < 48시간 < 72시간 < 120시간) 경향을 나타내었다. 이것은 높은 비표면적을 가지는 Cu-Zn-Al 촉매를 제조하기 위해서 숙성시간이 길어야만 한다는 것을 의미한다. Cu-Zn-Al 촉매의 숙성시간에 따른 물리적 특성은 다음 순서로 증가하였다: C8H ($41.8 \text{ m}^2_{\text{BET}}/\text{g}$, $1.69 \text{ m}^2_{\text{Cu}}/\text{g}$) < C48H ($58.4 \text{ m}^2_{\text{BET}}/\text{g}$, $4.91 \text{ m}^2_{\text{Cu}}/\text{g}$) < C72H ($60.7 \text{ m}^2_{\text{BET}}/\text{g}$, $5.58 \text{ m}^2_{\text{Cu}}/\text{g}$) < C120H ($62.2 \text{ m}^2_{\text{BET}}/\text{g}$, $5.67 \text{ m}^2_{\text{Cu}}/\text{g}$). 일반적으로 촉매의 넓은 표면적은 더 많은 표면의 활성점 개수를 제공해주기 때문에 촉매 성능 증진에 도움을 준다고 알려져 있다⁴⁰⁾. 또한 metallic Cu는 WGS 반응에서 활성점 역할을 한다고 보고되었다⁴³⁾.

Cu-Zn-Al 촉매의 숙성시간에 따른 H₂-TPR 분석 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 흥미롭게도, 숙성시간이 72시간 미만일 때 bulk CuO의 환원을 나타내는 단일 피크를 확인할 수 있었다⁴⁴⁾. 더욱이 숙성시간이 8시간인 촉매와 48시간인 촉매는 bulk CuO의 환원 피크가 높은 온도(226°C와 237°C)에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 숙성시간이 72시간 이상인 촉매들의 경우 두 개의 환원 피크를 나타내었는데, 이것은 ZnO matrix 내부에 분산된 CuO 종이 각각 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ 와 $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0$ 로 환원되는 것을 나타낸다^{32,36)}. BET 및 N₂O 적정 분석을 통하여 48시간

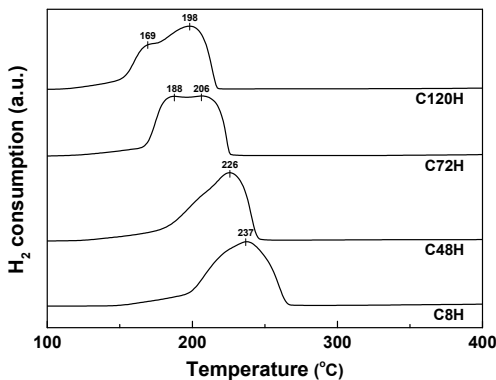


Fig. 2. TPR patterns of Cu-Zn-Al catalysts with various aging time

의 숙성시간은 높은 BET 및 metallic Cu 표면적을 형성하기에는 충분하지만, CuO가 bulk 형태로 존재한다는 것을 알 수 있었다. TPR 분석 결과에 따르면, 숙성 시간은 CuO 종의 형성에 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 반응 실험

숙성 시간에 따른 Cu-Zn-Al 촉매의 LT-WGS 반응 테스트 결과를 Fig. 3에 나타내었다. C72H와 C120H 촉매는 비슷한 활성을 나타내었으며 반응 온도 200-240°C 사이에서 가장 높은 CO 전환율을 보여주었다. 특히, C72H와 C120H 촉매는 모두 220°C의 반응온도에서 평형전환율에 해당하는 CO 전환율을 나타내었다. 72시간보다 긴 숙성시간에서 촉매 활성 증진이 나타나지 않았기 때문에 Cu-Zn-Al 촉매의 최적 숙성시간은 72시간임을 알 수 있었다. 반면, C8H 촉매는 모든 온도 영역에서 매우 낮은 CO 전환율을 나타내

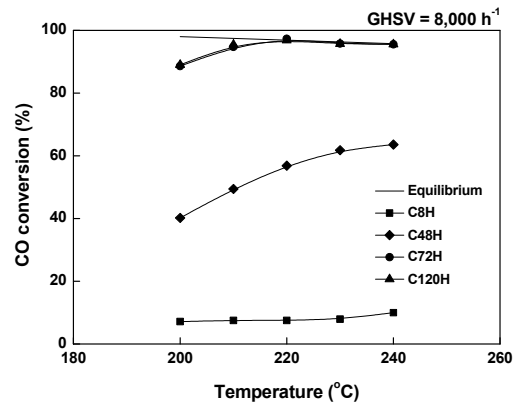


Fig. 3. CO conversion with reaction temperature over Cu-Zn-Al catalysts with various aging time under practical reaction condition

Table 2. Calculated reduction degree of the Cu-Zn-Al catalysts with varying aging time

Catalyst	Reduction degree (%)
C8H	35.0
C48H	64.8
C72H	98.9
C120H	100.0

었다. C48H 촉매의 경우 상대적으로 높은 물리적 특성에도 불구하고 40-60%의 CO 전환율을 나타내었다. 본 연구에서 제조된 촉매는 200°C에서 환원한 후 LT-WGS 반응을 수행하였는데, 이것은 LT-WGS 반응의 타겟 온도가 200-220°C 부근이기 때문이다. TPR 분석 결과가 보여주는 것처럼, C8H와 C48H 촉매의 경우 200°C의 환원온도는 CuO 종을 환원시키기에는 불충분하다.

제조된 촉매의 환원 정도를 분석하기 위하여 환원도를 계산하였다. Table 2에는 숙성시간에 따른 Cu-Zn-Al 촉매의 환원도를 나타내었다. C72H와 C120H 촉매는 상대적으로 높은 환원력으로 인하여 100%의 환

원도를 나타내었다. 따라서 C72H와 C120H 촉매의 경우 CuO 종이 모두 metallic Cu로 전환되었기 때문에 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있었다. 그러나 C8H와 C48H 촉매는 각각 35.0%와 64.8%의 환원도를 나타내었으며, 이것은 많은 양의 Cu가 환원이 끝난 후에도 LT-WGS 반응에서 활성종이 아닌 CuO 형태로 남아있다는 것을 의미한다. 환원도 분석을 통하여 C8H와 C48H 촉매는 200°C의 온도에서 환원이 불충분하다는 것을 확인할 수 있었다.

환원 온도에 대한 영향을 확인하기 위하여 C8H와 C48H 촉매를 250°C에서 환원한 후 LT-WGS 반응 테스트를 진행하였다. Fig 4에는 환원 온도별 C8H와 C48H 촉매의 LT-WGS 반응 결과를 나타내었다. 그 결과, 환원 온도가 증가함에 따라 촉매의 CO 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. C8H 촉매의 경우 C48H 촉매보다 더 높은 CO 전환율 증가량을 보였다. BET 표면적, 환원도, 반응 결과를 정리해서 Fig. 5에 나타내었다. 물리적 특성 변화를 비교하기 위하여 250°C에서 환원시킨 C8H와 C48H 촉매의 BET 표면적을 측정하여 추가하였으며, 그 결과 두 촉매 모두 BET 표면적이 환원 온도가 증가함에 따라 조금 감소하였다. C8H 촉매의 경우 환원 온도를 증가시킨 후 220°C에서 CO 전환율이 35.8%만큼 증가하였다. C48H 촉매는 환원 온도가 증가함에 따라 220°C에서 CO 전환율이 7.2%만큼 증가하였다. BET

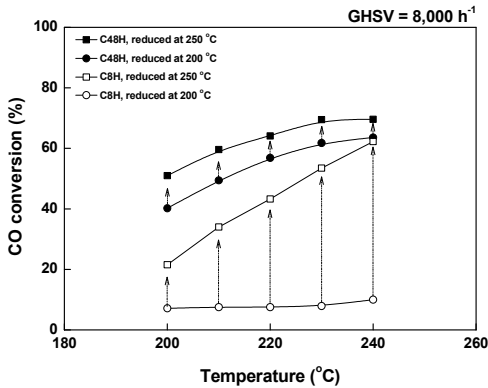


Fig. 4. LT-WGS reaction under practical reaction condition using C8H and C48H catalysts with varying reduction temperature

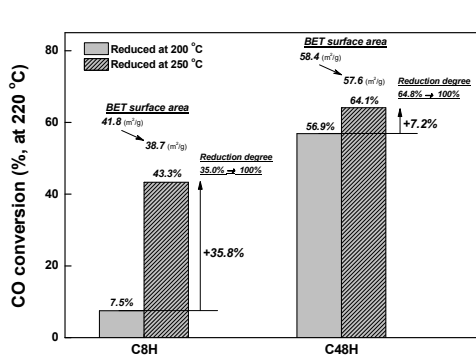


Fig. 5. The summarization of BET surface area, reduction degree, and the reaction results over C8H and C48H catalysts with varying reduction temperature

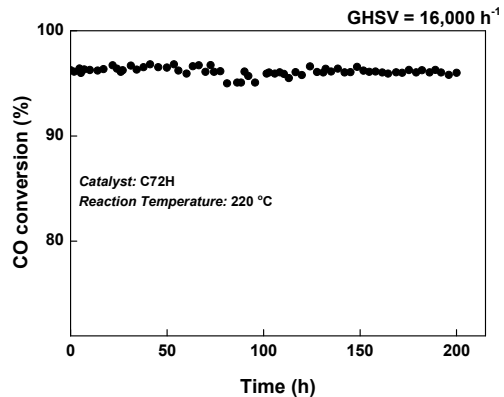


Fig. 6. CO conversion with time on stream over C72H catalyst under practical reaction condition (T=220°C, GHSV=16,000 h⁻¹)

표면적 감소에도 불구하고 촉매들의 CO 전환율이 증가한 것은 CuO 종이 모두 활성종으로 전환되었기 때문이다. 특히, C8H 촉매의 환원도 변화는 C48H 촉매보다 더 높으며, 그로 인하여 CO 전환율의 변화도 C8H 촉매가 C48H 촉매보다 더 높게 나타났다.

C72H 촉매의 시간에 따른 촉매 안정성을 평가하기 위해, 공간속도를 16,000 h⁻¹으로 두 배 높이고 220°C에서 200시간 동안 CO 전환율을 측정하였다. Fig 6에는 C72H 촉매의 시간에 따른 CO 전환율 그래프를 나타내었다. C72H 촉매는 촉매 비활성화 없이 안정한 촉매 활성을 나타내었다. 더욱이 16,000 h⁻¹의 높은 공간속도에도 불구하고 초기 CO 전환율이 열역학적 평형전환율에 도달하였다. 결과적으로 LT-WGS 반응용 Cu-Zn-Al 촉매의 최적 숙성시간은 72시간임을 입증하였다.

4. 결론

실제 반응가스 조건에서 진행되는 LT-WGS 반응에 사용되는 Cu-Zn-Al 촉매의 제조변수 중 숙성시간을 조절하여 그에 따른 영향을 확인하였다. 숙성 시간이 72시간 미만인 촉매들은 저온에서 환원이 어려운 bulk CuO 종이 형성되었으며, 72시간 이상의 숙성 시간에서는 모두 비슷한 촉매 활성을 나타내었다. 결과적으로 Cu-Zn-Al 촉매의 최적 숙성시간은 72시간이며, 최적 숙성시간을 적용하여 제조된 촉매는 실제 반응가스 조건의 LT-WGS 반응에서 200시간동안 안정한 촉매 활성을 나타내었다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(B7-2424)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과이다.

References

1. J. O. Shim, H. S. Na, A. Jha, W. J. Jang, D. W. Jeong, I. W. Nah, B. H. Jeon, and H. S. Roh, "Effect of preparation method on the oxygen vacancy concentration of CeO₂-promoted Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts for HTS reactions", *Chem. Eng. J.*, Vol. 306, 2016, pp. 908-915, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.030>.
2. J. O. Shim, Y. J. Hong, H. S. Na, W. J. Jang, Y. C. Kang, and H. S. Roh, "Highly Active and Stable Pt-Loaded Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Yolk-Shell Catalyst for Water-Gas Shift Reaction", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 8, No. 27, 2016, pp. 17239-17244, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03915>.
3. K. W. Jeon, D. W. Jeong, W. J. Jang, J. O. Shim, H. S. Na, H. M. Kim, Y. L. Lee, B. H. Jeon, S. H. Kim, J. W. Bae, and H. S. Roh, "Preferential CO oxidation over supported Pt catalysts", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 33, No. 6, 2016, pp. 1781-1787, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0050-5>.
4. D. W. Jeong, W. J. Jang, J. O. Shim, W. B. Han, H. S. Roh, U. H. Jung, and W. L. Yoon, "Low-temperature water-gas shift reaction over supported Cu catalysts", *Renew. Energy*, Vol. 65, 2014, pp. 102-107, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.07.035>.
5. D. B. Pal, R. Chand, S. N. Upadhyay, and P. K. Mishra, "Performance of water gas shift reaction catalysts: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 93, 2018, pp. 549-565, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.003>.
6. C. Price, L. Pastor-Pérez, E. Le Saché, A. Sepúlveda-Escribano, and T. Reina, "Highly active Cu-ZnO catalysts for the WGS reaction at medium-high space velocities: Effect of the support composition", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 42, No. 16, 2017, pp. 10747-10751, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.013>.
7. M. Goudarzi and M. Salavati-Niasari, "Using pomegranate peel powders as a new capping agent for synthesis of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanostructures; enhancement of visible light photocatalytic activity", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 43, No. 31, 2018, pp. 14406-14416, doi: <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.034>.
8. J. Jing, L. Li, W. Chu, Y. Wei, and C. Jiang, "Microwave-assisted synthesis of high performance copper-based catalysts for hydrogen production from methanol decomposition", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 43, No. 27, 2018, pp. 12059-12068, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.104>.
9. Y. Mohtashami and M. Taghizadeh, "Performance of the ZrO₂ promoted CuZnO catalyst supported on acetic acid-treated MCM-41 in methanol steam reforming", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 12, 2019, pp. 5725-5738, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.029>.
10. K. Zeng and D. Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 36, No. 3, 2010, pp. 307-326, doi: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2009.11.002>.
11. W. J. Jang, Y. J. Hong, H. M. Kim, J. O. Shim, H. S. Roh, and Y. C. Kang, "Alkali resistant Ni-loaded yolk-shell catalysts

- for direct internal reforming in molten carbonate fuel cells”, *J. Power Sources*, Vol. 352, 2017, pp. 1-8, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.117>.
12. W. J. Jang, Y. S. Jung, J. O. Shim, H. S. Roh, and W. L. Yoon, “Preparation of a Ni-MgO-Al₂O₃ catalyst with high activity and resistance to potassium poisoning during direct internal reforming of methane in molten carbonate fuel cells”, *J. Power Sources*, Vol. 378, 2018, pp. 597-602, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.01.012>.
 13. H. Kato, K. Asakura, and A. Kudo, “Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, No. 10, 2003, pp. 3082-3089, doi: <https://doi.org/10.1021/ja027751g>.
 14. M. Liu, W. You, Z. Lei, G. Zhou, J. Yang, G. Wu, G. Ma, G. Luan, T. Takata, and M. Hara, “Water reduction and oxidation on Pt-Ru/Y₂Ta₂O₅N₂ catalyst under visible light irradiation”, *Chem. Commun.*, No. 19, 2004, pp. 2192-2193, doi: <https://doi.org/10.1039/B407892F>.
 15. D. Jing, Y. Zhang, and L. Guo, “Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution”, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 415, No. 1-3, 2005, pp. 74-78, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.08.080>.
 16. S. H. Lee, S. T. Park, R. Lee, J. H. Hwang, and J. M. Sohn, “Water gas shift reaction in a catalytic bubbling fluidized bed reactor”, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 33, No. 12, 2016, pp. 3523-3528, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0208-1>.
 17. D. W. Jeong, H. S. Potdar, J. O. Shim, W. J. Jang, and H. S. Roh, “H₂ production from a single stage water-gas shift reaction over Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce_{(1-x)Zr_(x)O₂ catalysts”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 11, 2013, pp. 4502-4507, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.200>.}
 18. D. W. Jeong, V. Subramanian, J. O. Shim, W. J. Jang, Y. C. Seo, H. S. Roh, J. H. Gu, and Y. T. Lim, “High-Temperature Water Gas Shift Reaction Over Fe/Al/Cu Oxide Based Catalysts Using Simulated Waste-Derived Synthesis Gas”, *Catal. Lett.*, Vol. 143, No. 5, 2013, pp. 438-444, doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-013-0981-y>.
 19. D. W. Jeong, H. S. Na, J. O. Shim, W. J. Jang, and H. S. Roh, “A crucial role for the CeO₂-ZrO₂ support for the low temperature water gas shift reaction over Cu-CeO₂-ZrO₂ catalysts”, *Catal. Sci. Technol.*, Vol. 5, No. 7, 2015, pp. 3706-3713, doi: <https://doi.org/10.1039/c5cy00499c>.
 20. W. J. Jang, D. W. Jeong, J. O. Shim, H. M. Kim, H. S. Roh, I. H. Son, and S. J. Lee, “Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application”, *Appl. Energy*, Vol. 173, 2016, pp. 80-91, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.006>.
 21. W. J. Jang, J. O. Shim, K. W. Jeon, H. S. Na, H. M. Kim, Y. L. Lee, H. S. Roh, and D. W. Jeong, “Design and scale-up of a Cr-free Fe-Al-Cu catalyst for hydrogen production from waste-derived synthesis gas”, *Appl. Catal. B-Environ.*, Vol. 249, 2019, pp. 72-81, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.036>.
 22. J. H. Kim, Y. S. Jang, J. C. Kim, and D. H. Kim, “Anodic aluminum oxide supported Cu-Zn catalyst for oxidative steam reforming of methanol”, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 36, No. 3, 2019, pp. 368-376, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0211-9>.
 23. H. S. Na, J. O. Shim, W. J. Jang, K. W. Jeon, H. M. Kim, Y. L. Lee, D. W. Lee, S. Y. Yoo, J. W. Bae, C. V. Rode, and H. S. Roh, “The effect of titration time on the catalytic performance of Cu/CeO₂ catalysts for water-gas shift reaction”, *Catal. Today*, Vol. 309, 2018, pp. 83-88, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.007>.
 24. H. S. Na, J. O. Shim, S. Y. Ahn, W. J. Jang, K. W. Jeon, H. M. Kim, Y. L. Lee, K. J. Kim, and H. S. Roh, “Effect of precipitation sequence on physicochemical properties of CeO₂ support for hydrogen production from low-temperature water-gas shift reaction”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 43, No. 37, 2018, pp. 17718-17725, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.009>.
 25. Y. L. Lee, A. Jha, W. J. Jang, J. O. Shim, C. V. Rode, B. H. Jeon, J. W. Bae, and H. S. Roh, “Effect of alkali and alkaline earth metal on Co/CeO₂ catalyst for the water-gas shift reaction of waste derived synthesis gas”, *Appl. Catal. A-Gen.*, Vol. 551, 2018, pp. 63-70, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.12.009>.
 26. P. Kowalik, K. Antoniuk-Jurak, R. Bicki, W. Próchniak, P. Wiercioch, and K. Michalska, “The alcohol-modified CuZnAl hydroxycarbonate synthesis as a convenient preparation route of high activity Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for WGS”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 2, 2019, pp. 913-922, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.051>.
 27. G. Wang, D. Mao, X. Guo, and J. Yu, “Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over CuO-ZnO-ZrO₂-M_xO_y catalysts (M= Cr, Mo and W)”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 8, 2019, pp. 4197-4207, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.131>.
 28. H. Ajamein, M. Haghighi, S. Minaei, S. Alaei, “Texture/phase evolution during microwave fabrication of nanocrystalline multicomponent (Cu/Zn/Al)O metal oxides with varying diethylene glycol content applied in hydrogen production”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 43, No. 51, 2018, pp. 22838-22851, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.174>.
 29. C. Jeong, J. Park, J. Kim, J. H. Baik, and Y. W. Suh, “Effects of Al³⁺ precipitation onto primitive amorphous Cu-Zn precipitate on methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst”, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 36, No. 2, 2019, pp.

- 191-196, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0186-6>.
30. E. G. Choi, K. H. Song, S. R. An, K. Y. Lee, M. H. Youn, K. T. Park, S. K. Jeong, and H. J. Kim, "Cu/ZnO/AlOOH catalyst for methanol synthesis through CO₂ hydrogenation", Korean J. Chem. Eng., Vol. 35, No. 1, 2018, pp. 73-81, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0230-y>.
 31. J. L. Li and T. Inui, "Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures", Appl. Catal. A-Gen., Vol. 137, No. 1, 1996, pp. 105-117, doi: [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00284-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00284-7).
 32. C. Baltés, S. Vukojevic, and F. Schuth, "Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis", J. Catal., Vol. 258, No. 2, 2008, pp. 334-344, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.07.004>.
 33. H. Jung, D. R. Yang, O. S. Joo, and K. D. Jung, "The Importance of the Aging Time to Prepare Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst with High Surface Area in Methanol Synthesis", Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 31, No. 5, 2010, pp. 1241-1246, doi: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.5.1241>.
 34. P. Kowalik, W. Próchniak, and T. Borowiecki, "The effect of alkali metals doping on properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for water gas shift", Catal. Today, Vol. 176, No. 1, 2011, pp. 144-148, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.028>.
 35. A. A. G. Lima, M. Nele, E. L. Moreno, and H. M. C. Andrade, "Composition effects on the activity of Cu-ZnO-Al₂O₃ based catalysts for the water gas shift reaction: A statistical approach", Appl. Catal. A-Gen., Vol. 171, No. 1, 1998, pp. 31-43, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00072-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00072-6).
 36. A. Budiman, M. Ridwan, S. M. Kim, J. W. Choi, C. W. Yoon, J. M. Ha, D. J. Suh, and Y. W. Suh, "Design and preparation of high-surface-area Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts using a modified co-precipitation method for the water-gas shift reaction", Appl. Catal. A-Gen., Vol. 462-463, 2013, pp. 220-226, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.010>.
 37. J. O. Shim, K. W. Jeon, W. J. Jang, H. S. Na, J. W. Cho, H. M. Kim, Y. L. Lee, D. W. Jeong, H. S. Roh, and C. H. Ko, "Facile production of biofuel via solvent-free deoxygenation of oleic acid using a CoMo catalyst", Appl. Catal. B-Environ., Vol. 239, 2018, pp. 644-653, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.057>.
 38. W. J. Jang, H. M. Kim, J. O. Shim, S. Y. Yoo, K. W. Jeon, H. S. Na, Y. L. Lee, D. W. Jeong, J. W. Bae, and I. W. Nah, "Key properties of Ni-MgO-CeO₂, Ni-MgO-ZrO₂, and Ni-MgO-Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ catalysts for the reforming of methane with carbon dioxide", Green Chem., Vol. 20, No. 7, 2018, pp. 1621-1633, doi: <https://doi.org/10.1039/C7GC03605A>.
 39. J. O. Shim, W. J. Jang, K. W. Jeon, D. W. Lee, H. S. Na, H. M. Kim, Y. L. Lee, S. Y. Yoo, B. H. Jeon, and H. S. Roh, "Petroleum like biodiesel production by catalytic decarboxylation of oleic acid over Pd/Ce-ZrO₂ under solvent-free condition", Appl. Catal. A-Gen., Vol. 563, 2018, pp. 163-169, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.005>.
 40. J. O. Shim, D. W. Jeong, W. J. Jang, K. W. Jeon, S. H. Kim, B. H. Jeon, H. S. Roh, J. G. Na, Y. K. Oh, S. S. Han, and C. H. Ko, "Optimization of unsupported CoMo catalysts for decarboxylation of oleic acid", Catal. Commun., Vol. 67, 2015, pp. 16-20, doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.03.034>.
 41. D. W. Jeong, H. S. Na, J. O. Shim, W. J. Jang, H. S. Roh, U. H. Jung, and W. L. Yoon, "Hydrogen production from low temperature WGS reaction on co-precipitated Cu-CeO₂ catalysts: An optimization of Cu loading", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 39, No. 17, 2014, pp. 9135-9142, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.005>.
 42. J. O. Shim, D. W. Jeong, W. J. Jang, K. W. Jeon, B. H. Jeon, S. Y. Cho, H. S. Roh, J. G. Na, C. H. Ko, Y. K. Oh, and S. S. Han, "Deoxygenation of oleic acid over Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ catalysts in hydrogen environment", Renew. Energy, Vol. 65, 2014, pp. 36-40, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.07.008>.
 43. S. A. Kondrat, P. J. Smith, L. Lu, J. K. Bartley, S. H. Taylor, M. S. Spencer, G. J. Kelly, C. W. Park, C. J. Kiely, and G. J. Hutchings, "Preparation of a highly active ternary Cu-Zn-Al oxide methanol synthesis catalyst by supercritical CO₂ anti-solvent precipitation", Catal. Today, Vol. 317, 2018, pp. 12-20, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.046>.
 44. W. Fu, Z. Bao, W. Ding, K. Chou, and Q. Li, "The synergistic effect of the structural precursors of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water-gas shift reaction", Catal. Commun., Vol. 12, No. 6, 2011, pp. 505-509, doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.11.017>.