

## Co가 첨가된 Cu-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 개질수소가스에 포함된 CO의 선택적 산화반응: (I) 촉매 반응 및 특성 평가

박종원<sup>†</sup> · 이영우 · 정진혁\* · 이득기\*\* · 박용기\*\*\* · 윤왕래\*\*\*\*

충남대학교 화학공학과  
305-764 대전시 유성구 궁동 220  
\*경북대학교 화학공학과  
702-701 대구시 북구 산격동 1370  
\*\*광주대학교 토목환경공학부  
503-703 광주시 남구 진월동 592-1  
\*\*\*한국화학연구원 화학기술부  
305-600 대전시 유성구 장동 100  
\*\*\*\*한국에너지기술연구원 전환공정연구센터  
305-343 대전시 유성구 장동 71-2  
(2003년 3월 22일 접수, 2003년 6월 16일 채택)

## Selective Oxidation of CO in Hydrogen Rich Stream over Cu-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Doped with Co

Jong Won Park<sup>†</sup>, Young Woo Lee, Jin Hyeok Jeong\*, Deuk Ki Lee\*\*, Yong Ki Park\*\*\* and Wang Lai Yoon\*\*\*\*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

\*\*Department of Civil & Environmental Engineering, Kwangju University, 592-1 Jinwol-dong, Nam-gu, Kwangju 502-703, Korea

\*\*\*Division of Advanced Technology, KRICT, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

\*\*\*\*Energy Conversion Process Research Center, KIER, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 22 March 2003; accepted 16 June 2003)

### 요 약

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 Cu-Ce 기준촉매에 조촉매로서 Co가 소량 첨가된 촉매를 제조하여 모사개질 가스(1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 60% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> balance)의 선택적 CO 산화반응을 수행하였다. 조촉매 함량, 과잉산소율 ( $\lambda=2[\text{O}_2]/[\text{CO}]$ )을 변화시켜가면서 반응온도에 따른 활성 및 선택도를 조사하였다. Cu-Ce 촉매의 함량 및 비율에 따른 최적 활성을 실험 조사한 결과, Cu-Ce(4:16 wt%) 촉매가 넓은 온도 범위인 175-220 °C 사이에서 99% 이상의 높은 CO 산화 활성을 보였으며, 이때의 CO 선택도는 50-80%로 나타났다. 또한 Co를 조촉매로 첨가한 Cu-Ce-Co(4.0:15.8:0.2 wt%) 촉매는 150-220 °C의 넓은 온도 범위에서 Cu-Ce 촉매에 비하여 더욱 우수한 반응 활성(>99% CO 전환율)과 선택도(50-94%)를 나타내었다. 승온환원(CO-H<sub>2</sub>-TPR) 및 승온산화(TPO) 실험 결과, Cu-Ce-Co(4.0:15.8:0.2 wt%) 촉매의 경우 타 촉매에 비해 촉매의 산화/환원 특성이 가장 우수하며, CO에 대한 높은 흡착능을 나타냄을 알 수 있었다.

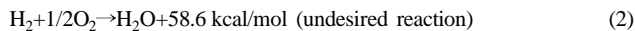
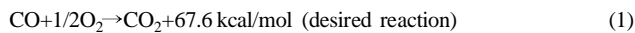
**Abstract** – Cu-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted with Co were prepared and tested for selective oxidation of CO in a H<sub>2</sub>-rich stream. The effects of promoter content, degree of excess oxygen ( $\lambda$ ) were investigated for activity and CO selectivity while changing temperatures. Among the various Cu-Ce catalysts having different metal loadings and composition, Cu-Ce (4:16 wt%) catalyst showed the highest activity (>T<sub>99</sub>) and selectivities (80-50%) under wide temperature range of 175-220 °C. When the Cu-Ce catalyst was further modified with 0.2 wt% Co as a promoter, the highest activity (>T<sub>99</sub>) and selectivities (94-50%) was obtained over the wide temperature windows of 150-220 °C. From CO-H<sub>2</sub>-TPR and TPO, it was found that by the addition of 0.2 wt% Co on Cu-Ce catalyst, oxidation-reduction activity of catalyst was improved, which resulted in the increase of catalytic activity and selectivity of CO oxidation in excess H<sub>2</sub> environment.

Key words: Selective Oxidation of CO, Cu-Ce Based Catalyst, CO-H<sub>2</sub>-TPR, TPO

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: pjw2131@hanmail.net

## 1. 서 론

소형 단독 및 분산 전원용으로서 향후 5-10년 이내에 조기 상용화가 될 것으로 기대되고 있는 고분자 연료전지(PEMFC) 시스템은 스택 발전연료인 수소를 생산하기 위한 개질원료로서 천연가스를 주로 사용한다. 이는 타 화석연료에 비하여 수소/탄소-비가 가장 높은 청정 원료임과 동시에, 기존의 천연가스 파이프라인 공급망이 일반 가정까지 널리 보급되어 있는 장점이 있기 때문이다. 천연가스로부터 수소를 생산하기 위한 기술로는 수증기 개질(steam reforming), 부분산화(partial oxidation) 그리고 자율개질(autothermal reforming) 등이 있을 수 있다[1, 2]. 수증기 개질에 의한 방법은 반응속도가 상대적으로 느려서 초기 신속 가동성 및 부하 응답 특성이 상대적으로 좋지 않지만, 수소생산효율(70% 정도) 측면에서 가장 경제적이므로 정지형 고분자 연료전지용 수소생산기술로서 보편적으로 채택되고 있다. 그런데 저온 수성 전이 반응기를 통과한 스택공급 원료인 개질 수소가스 내에는 1-2%의 CO가 함유되어 있고, 이는 연료극(Pt)을 피독시켜 전극 성능을 급격히 저하시키는 요인이 되므로 이를 보호하기 위하여 10 ppm 이하로 제거시켜야 한다[3]. CO를 선택적으로 제거하는 방법으로는 Pd 분리막, methanation 그리고 선택적 산화반응 등이 고려될 수 있는데, 이 중 선택적 산화반응(preferential oxidation, PROX)이 주로 연구되고 있으며[3-6], 이때 진행되는 반응식은 아래와 같다.



위의 두 반응에서 CO 산화 반응 활성화 에너지가 수소의 그것에 비하여 상대적으로 낮으므로 저온에서는 CO의 산화반응이 선택적으로 진행되지만, 발열 반응에 의하여 반응온도가 상승하게 되면 수소 산화반응의 빈도인자가 상대적으로 크므로 수소가 경쟁적으로 반응하게 되어 선택도가 낮아지게 된다. 실제로 단일반응기의 경우, CO 농도 1% 기준으로 선택도를 50%로 가정 할 때, 단일온도상승은 약 117 °C 정도가 된다. 따라서 저온 활성화와 더불어 고온(200-300 °C)에서의 높은 선택도 그리고 99% 이상의 CO 전환율을 나타내는 온도창(T<sub>90</sub>)이 넓은 촉매가 기본적으로 요구된다. 한편 지금까지 연구되어 온 촉매는 주로 귀금속 계통으로서 알루미늄에 담지된 백금 계열 금속(Pt, Rh와 Ru[7-12]), 제올라이트에 담지된 백금 촉매(Pt/A-zeolite[13]와 Pt/mordenite[14]) 그리고 금 계열 촉매(Au/MnO<sub>x</sub>[15]와 Au/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[16]) 등이 보고되어져 있다. 그 대표적인 예로, Oh와 Sinkevitch[7]는 여러 종류의 귀금속 촉매를 알루미늄에 담지시켜 비교하였으며, 그 중 Ru와 Rh가 담지된 촉매의 경우 100 °C에서 수소혼합물(900 ppm CO, 800 ppm O<sub>2</sub>, 0.85% H<sub>2</sub> (나머지 N<sub>2</sub>))에 대한 산화반응에서 CO를 거의 다 반응 시켰으며 선택도가 70%에 이른다고 보고하였다. Watanabe 등[13]은 200 °C에서 수소혼합가스에 대한 산화반응에서 Pt/A-zeolite가 동일한 담지율의 알루미늄 촉매(선택도 40%)에 비해 우수한 선택도(50-60%)를 보인다고 보고하였다. 또한, Kahlich 등[16]은 수소혼합가스중에 포함된 CO의 산화반응에서 Au/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용하였는데, Au 촉매는 80 °C에서 CO의 부분압이 1.5 kPa 일 때 75%의 높은 선택도를 가진다고 보고하였다. 하지만, 귀금속 촉매(Pt, Rh, Ru, Au 등)는 CO의 산화활성이 우수하다는 장점이 있지만 고가이며 고온에서의 선택도가 낮고, CO를 10 ppm 이하로 제거하기 위해 최소 2단 반응기가 필요하다는 단점이 있다. 이는 전이 반응기 출구 조성을 1%로 가정한 경우, 최대 전환율을 99% 이상 얻을 수 없음을 의미한다. 따라서 최근에는 전이금속의 산화 상태를 변화시켜서 산화환원을 촉진시키고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[17-22]. 그 대표적인 예로 Avgouropoulos 등[22], Liu와 Flytzani-Stefanopoulos[19, 20]에 의하면 Cu-Ce 촉매가 일반적인 Cu 단독촉매에 비하여 CO 산화 반응 활성이 수십 배 정도 우수하게 나타나며, Pt 계열 촉매보다

오히려 높은 활성을 보이는 것으로 보고된 바 있다. Kim과 Cha[21]는 8 wt% Cu-CeO<sub>2</sub> 촉매가 120-190 °C하에서 CO 전환율이 99.9% 이상이며, 이때의 선택도는 90-50% 정도를 나타내는 것으로 보고하였다.

실제로 ceria(혹은 cerium oxide)는 열 및 화학적 안정성과 더불어 산소저장 및 방출 능력이 매우 높기 때문에 산화 환원반응 촉매로 이용될 수 있지만, 현재까지는 주로 귀금속 혹은 금속산화물과 혼합되어서 조촉매로서 널리 사용되고 있다. 특히, Cu와 Ce가 긴밀히 접촉되어서 동시에 존재하는 경우, 단독인 경우에 비하여 산화환원능력이 급격히 증가함과 더불어 상호간에 시너지 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다[23]. 이때, 두 가지 금속의 긴밀한 접촉성이 중요함을 나타내는 구체적인 예로서, 구리이온의 환원성은 ceria에 잘 분산된 Cu<sup>2+</sup> 이온 > 구리이온쌍(Cu<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup>) > CuO clusters의 순으로 된다고 보고되고 있다[23].

그러나 반응물 내에 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>가 존재할 경우, Cu-Ce 촉매의 반응 활성이 급격히 저하되는 것이 이 촉매의 당면 문제점으로 지적된다. 따라서 Cu-Ce 촉매의 활성 및 선택성을 보다 증진시킬 필요가 있으며, 이를 위한 조촉매로서 CO의 완전산화 반응 활성이 우수하다고 보고된 여러 가지 전이금속들 중 저온산화 활성에 우수한 물질 가운데 한가지인 Co를 고려해 볼 수 있다. 그 이유로서 Co는 산화 처리된 경우, 일산화탄소에 대한 매우 높은 산화 반응활성을 나타내는 것으로 알려져 있다[24]. 구체적인 예로서 Cunningham 등[25]에 의하면 순수한 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우, light off 온도(T<sub>50</sub>)가 -54 °C이며, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 경우[24]에는 오히려 더 낮은 온도인 -63 °C가 된다고 보고되어있다. 즉 저온 산화활성이 상당히 우수함을 알 수 있으며 조촉매로서의 활용 가능성이 높아 보인다. 한편 실제 응용측면에서 활성성분은 담지되어 사용되며 이를 위한 가장 적합한 담체로서 펄릿 혹은 모노리스 형태의 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주로 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 사용하여 Cu-Ce 촉매의 담지 비율 및 함량에 따른 최적활성을 일차적으로 실험 조사하고자 하였다. 그리고 반응활성 증진을 위한 조촉매로서 Co 첨가량 변화에 따른 CO에 대한 선택적 활성, 온도창 확장 특성을 알아보았다. 또한, CO-TPD, CO/H<sub>2</sub>-TPR, 그리고 TPO 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(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 그리고 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 이었으며, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich, 150 m<sup>2</sup>/g)를 담체로 사용하였다. 우선 전구물질들을 원하는 질량비로 증류수(조기 젖음부피의 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, 조촉매인 Co가 첨가된 촉매는 주촉매 전구체와 동시에 첨가하여 위에서 기술한 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.

### 2-2. 반응 실험

상압 고정층 미분 반응기를 사용하였으며 Fig. 1에 개략적인 장치도를 나타내었다. 반응기는 IR furnace를 통하여 가열하였으며, 촉매는 100 mg(입자 크기, 120 < d<sub>p</sub> < 150 μm)을 150 mg의 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 희석시켜 Pyrex 반응기(외경 6 mm, 내경 4 mm)에 충전하여 반응열을 분산시키고 동시에 반응기 온도를 등온으로 유지하고자 하였다. 반응물은 질량유량제어기(MFC, Alicat Scientific)를 사용하여 1 vol% CO, 1 vol% O<sub>2</sub>, 60 vol% H<sub>2</sub> 그리고 나머지 N<sub>2</sub>로 조절하였으며, 전체 유량이 100 cc/min으로 일정한 조건 하에서 반응 실험을 실시하였다. CO<sub>2</sub>로 전환시키기 위한 CO

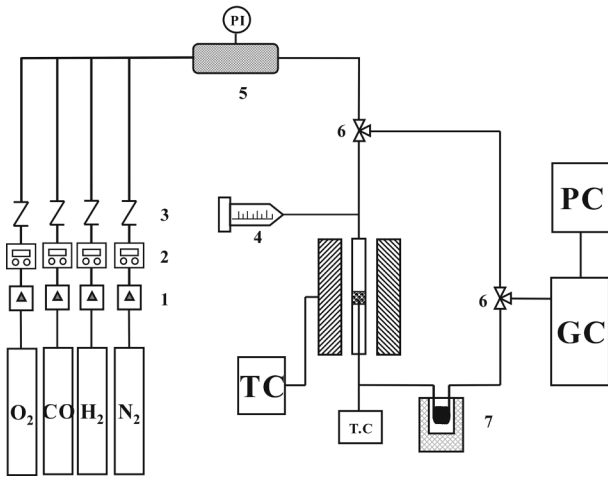


Fig. 1. Schematic diagram of PROX reactor system.

1. Filter
2. MFC
3. Check valve
4. Syringe pump
5. Mixing chamber
6. 3-way valve
7. Water bath

산화반응에 필요한 최소 산소량의 대한 과량의 산소는 공정 매개 변수  $\lambda = (2[\text{O}_2]/[\text{CO}])$ 로 정의할 수 있다. 따라서 CO 산화반응을 위한 양론적 산소 농도는  $\lambda=1$ 이며, 본 실험에서는  $\lambda$ 를 1-2.5로 조절하였다.

반응물 및 생성물 분석은 가스크로마토그래프(HP 6890N)를 이용하였다. HP-Molsiv 칼럼(Agilent사)을 이용하여 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 그리고 N<sub>2</sub>를 분리하여 열전도 검출기(TCD)로 검출하였고, 미량의 CO를 분석하기 위해 Ni-catalyst인 methanizer로 통과시켜 메탄화(methanation)시킨 후 Carboxen™ 1006 PLOT 칼럼을 이용하여 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>를 불꽃 이온화검출기(FID)로 정량 분석하였다.

CO의 선택적 산화반응에 있어 CO 전환율( $X_{\text{CO}}$ ), 산소 소모율( $X_{\text{O}_2}$ ) 및 선택도( $S_{\text{CO}}$ ) 등은 아래와 같이 정의하였다.

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

$$X_{\text{O}_2}(\%) = \frac{[\text{O}_2]_{\text{inlet}} - [\text{O}_2]_{\text{outlet}}}{[\text{O}_2]_{\text{inlet}}} \times 100$$

$$S_{\text{CO}}(\%) = \frac{0.5([\text{CO}]_{\text{inlet}} - [\text{CO}]_{\text{outlet}})}{[\text{O}_2]_{\text{inlet}} - [\text{O}_2]_{\text{outlet}}} \times 100$$

### 2-3. 촉매 특성분석

#### 2-3-1. 승온환원실험(CO-/H<sub>2</sub>-TPR) 및 승온산화실험(TPO)

산화환원(redox) 특성을 알아보기 위해 승온환원실험(CO-TPR)과 승온산화실험(TPO)을 수행하였다. U-type 미분반응기를 장착한 Autochem 2,910(Micromeritics Inc.)을 사용하였으며 질량분석기(Balzers GSD 300T)를 이용하여 CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 등을 측정하였다. 촉매 0.5 g을 반응기(직경: 10 mm)에 충전하고, 600 °C 산소분위기 하에서 1시간 전처리한 다음, 헬륨 분위기 하에서 상온까지 냉각시킨 후 1시간 유지하였다. CO-TPR의 경우, 반응기체로서 1% CO/He 혼합가스를 40 cc/min의 유량으로 공급하면서 반응기 온도를 상온으로부터 10 °C/min의 승온속도로 600 °C까지 상승시켰으며 이때, 반응기 출구에서의 CO 소모량을 측정하였다. TPO의 경우, CO-TPR에 의하여 일단 환원된 촉매를 상온으로 냉각시킨 후 3% O<sub>2</sub>/Ar 혼합가스를 CO-TPR과 동일한 유량 및 승온속도를 유지하였고, 반응기 출구에서의 O<sub>2</sub> 소모량을 측정하였다. 수소에 의한 환원(H<sub>2</sub>-TPR) 특성은 위에서 언급한 동일한 승온실험장치에서 열전도검

출기(TCD)를 이용하여 분석하였다. 촉매 0.1 g을 반응기에 충전하였고, 500 °C 산소분위기 하에서 1시간 전처리한 다음 헬륨을 흘리면서 50 °C까지 냉각시킨 후 1시간 유지하였다. 반응기체로서 10% H<sub>2</sub>/Ar 가스를 30 cc/min의 유량으로 상온에서 20 °C/min의 승온속도로 500 °C까지 상승시켰으며 H<sub>2</sub>의 소모량을 측정하였다.

#### 2-3-2. 승온탈착실험(CO-TPD)

반응물의 흡탈착 특성을 알아보기 위하여 앞에서 이미 언급한 승온실험장치를 이용하였고 질량분석기를 통하여 분석하였다. 먼저, 촉매 0.5 g을 U-type 미분 반응기에 충전한 후, 반응기 온도를 상온으로부터 10 °C/min의 승온속도로 600 °C까지 1% CO/He(40 cc/min) 분위기 하에 상승시켜서 촉매를 환원시킨 후 상온으로 냉각시켜서 30분간 유지하였다. 헬륨(40 cc/min) 분위기 하에서 물리흡착이 없을 때까지 충분히 purge 시킨 후, 상온에서 10 °C/min의 승온속도로 600 °C까지 선행적으로 상승시켜서 CO-TPD 곡선을 얻었다.

## 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[21] 혹은 1.5 : 8.5[22]에서 가장 높은 활성을 보이는 것으로 알려져 있다. 활성성분을 실제로 담체( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 담지하여 사용하는 경우, 분산 및 금속-담체간의 상호작용에 의하여 최적 조성이 달라질 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. Cu-Ce(1:9 wt%) 촉매의 경우, 250 °C에서 최대활성(93.5%)을 나타내지만 Cu-Ce(2:8 wt%) 촉매는 200 °C에서 최대활성(94.6%)을 나타내었다. 그러나 Cu 조성이 그 이상으로 증가하게 되면 오히려 반응활성이 감소함을 볼 수 있다. 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 알 수 있다.

따라서 촉매 무게비(Cu/(Cu+Ce))를 0.2로 고정 한 후, 최적 담지량을 결정하기 위하여 담지량 변화에 따른 선택적 CO 산화반응의 활성을 실험 조사하였다. 반응 온도에 따른 반응활성, 산소 소모량 및 선택도를 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 금속 담지량이 10에서 25 wt%로 증가함에 따라 등전환을 온도(iso-conversion temperature, T<sub>50</sub>)가 160 °C에서 100 °C 이하로 감소하는데, 이는 200 °C 이하의 저온 반응활성이 향상됨을 의미한다. 즉, 담지량 증가에 따라서 저온에서의 CO 흡착량이 상대적으로 증가하는 것에 기인하는 것으로 추측된다. 그러나 온도창(T<sub>99</sub>)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<sub>99</sub>)이 175-200 °C로서 20 wt%인 경우에 비하여 상대적으로 좁음을 보여준다. 실제 선택적 CO 산화반응 측면에서 생각해 볼 때, 동일계 금속촉매에 있어서 온도창(T<sub>99</sub>)이 중요한 성능 파라미터가 되므로 Cu-Ce(4:16 wt%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(이하 CuCe/A)를 가장 적합한 조성 및 함량의 촉매로 간주하여 이를 일차

Table 1. Activity and temperature window for T&gt;90 depending on Cu/Ce weight ratio

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

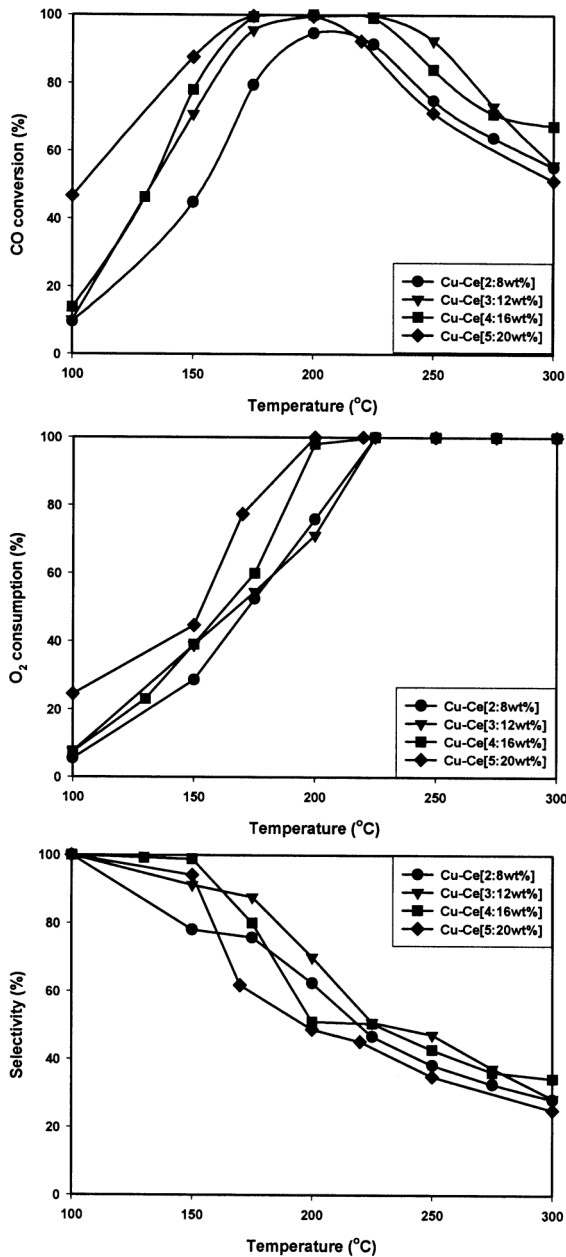


Fig. 2. Effect of the amount of catalysts loaded over  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  on the CO conversion,  $\text{O}_2$  consumption and the selectivity (Reaction conditions: 1%  $\text{CO}$ , 1%  $\text{O}_2$  and 60%  $\text{H}_2$  in  $\text{N}_2$  balance, flow rate=100 ml/min, GHSV=60,000  $\text{h}^{-1}$ ).

적인 기준 촉매로 선정하였다.

### 3-2. Co 첨가 효과

앞에서 언급한 기준 촉매(CuCe/A)의 저온활성 및 선택도를 보다 증진시키기 위하여 조촉매로서 Co를 0.2, 0.5, 및 1.0 wt% 첨가한 촉매의 반응성능을 살펴보았다. 본 논문에서 언급하지 않았지만 완전산화를 위한 조촉매로서 가능성이 있는 여러 가지 전이금속(Mn, Ni, Zn, Fe, Co)을 0.5 wt% 각각 첨가하여 반응실험을 수행한 결과, Co가 타 성분들에 비하여 반응활성 및 선택도가 상대적으로 우수한 결과를 나타내었으며 따라서 Co를 조촉매로 선정하였다. Co 함량에 따른 CO 전환율,  $\text{O}_2$  소모율 및 CO 선택도를 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 일정량(0.2, 0.5 wt%)의 Co가 첨가되면 저온영역에서 CO의 산화 활성은

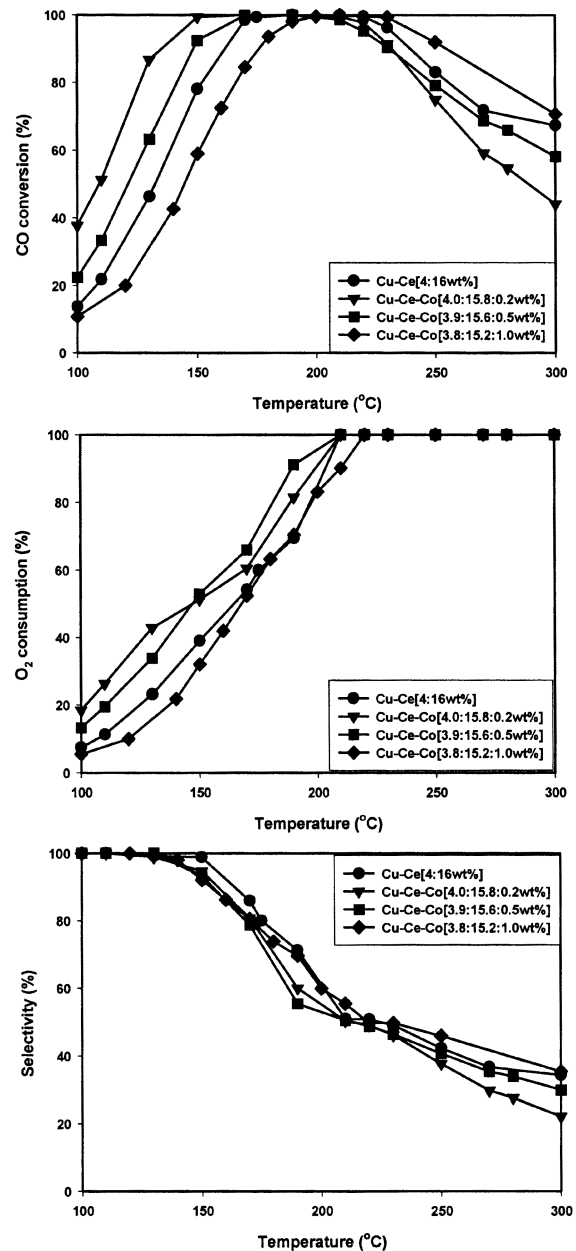


Fig. 3. Effect of Co addition to Cu-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst on the CO conversion,  $\text{O}_2$  consumption, and the selectivity (Reaction conditions: 1%  $\text{CO}$ , 1%  $\text{O}_2$ , 60%  $\text{H}_2$  in  $\text{N}_2$  balance, total flow rate=100 ml/min, GHSV=60,000  $\text{h}^{-1}$ ).

증가하지만 Co의 함량이 1.0 wt%이면 오히려 저온 반응활성이 감소하는 것을 알 수가 있으며 또한 Co의 첨가량에 따라서 온도창( $T_{99}$ )이 다르게 나타남을 알 수 있었다. 즉, Cu-Ce-Co(4.0:15.8:0.2 wt%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (이하 CuCeCo0.2/A), Cu-Ce-Co(3.9:15.6:0.5 wt%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (이하 CuCeCo0.5/A) 그리고 Cu-Ce-Co(3.8:15.2:1.0 wt%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (이하 CuCeCo1.0/A) 경우에 있어서 온도창( $T_{99}$  기준)은 각각 150-220°C 범위와 170-210°C 범위 그리고 200-230°C 범위였다. 0.2 wt% Co가 첨가된 경우 약 70°C 정도로 넓은 반응 온도창( $\Delta T_{99}$ )을 가지며, 0.5 wt%와 1.0 wt% Co가 첨가된 경우에는 오히려 기준촉매인 CuCe/A에 비하여 좁은 온도창을 나타내었다. 선택도 측면에서 보면 네 가지 촉매 모두 반응 온도의 증가에 따라서 감소하는 경향을 보이지만, CuCeCo0.2/A 촉매의 경우  $T_{99}$  온도창 영역에서 94%(150°C)로부터 50%(220°C)까지 비교적 높은 선택도를 보였다.

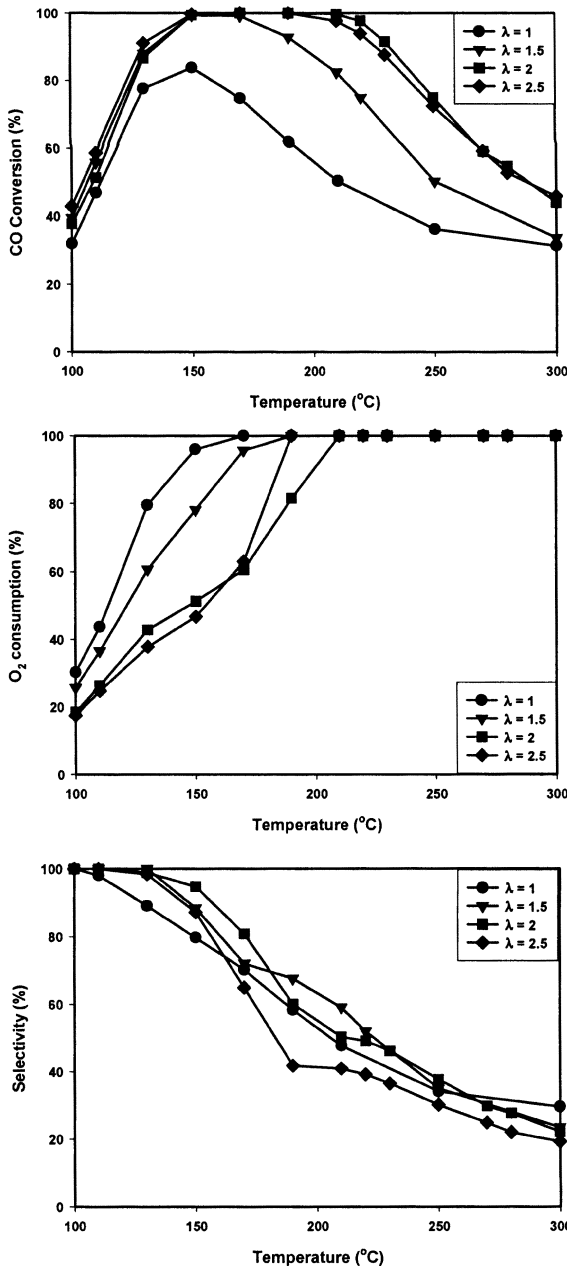


Fig. 4. Change in CO conversion, O<sub>2</sub> consumption, and selectivity with  $\lambda$  for the reaction over Cu-Ce-Co (4.0:15.8:0.2 wt%) catalyst (Reaction composition: 1% CO, 0.5-1.25% O<sub>2</sub>, 60% H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> as balance, feed rate=100 cc/min, GHSV: 60,000 h<sup>-1</sup>).

### 3-3. 산소농도( $\lambda=2O_2/CO$ )에 따른 영향

실제 선택적 산화공정의 운전 시에는 CO의 완전산화에 위해 적정 산소량이 공급되어야 하며, 따라서 이를 결정짓기 위한 반응실험이 요구된다. Fig. 4는 CuCeCo0.2/A 촉매에 대하여 산소농도 매개 변수  $\lambda(=2O_2/CO)$ 에 따른 CO 산화 활성 및 선택도를 나타낸 것이다.  $\lambda$ 값이 증가함에 따라 전환율이 증가함과 동시에 온도창( $T_{99}$ )이 나타나면서 확대되는 것을 알 수 있다. 양론비( $\lambda=1$ )의 산소가 공급될 경우에는 최대 전환율이 150°C에서 약 82% 정도이지만,  $\lambda$ 값이 1.5로 증가되면(즉 과잉 공기 공급) 같은 온도에서의 전환율이 거의 100%에 이르며 온도창( $T_{99}$ )이 나타나기 시작한다. 그리고  $\lambda$ 값이 2(과잉공기를 100%)가 되면 150°C에서 220°C에 이르는 넓은 온도창( $T_{99}$ )이 나타나게 된다.  $\lambda$ 값을 그 이상으로 올리게 되면 온도창은 거의 유사하게 유지하지만 오히려 선택

도는 20% 정도 낮아지게 되므로  $\lambda=2.0$ 을 적정 산소 공급농도로 설정하였다. 참고로  $\lambda=2.5$ 인 경우는 과량의 산소가 공급됨으로써 주 반응인 CO 산화반응에 비하여 부반응인 H<sub>2</sub> 산화반응이 상대적으로 활발하게 진행되기 때문에 선택도가 낮아지는 것으로 볼 수 있다. 실제로 저온영역에서는 CO의 활성화에너지가 수소에 비하여 낮기 때문에 CO 산화가 선택적으로 진행될 수 있다. 그러나 반응에 따른 온도상승이 일어나게 되면 CO의 활성화 에너지가 H<sub>2</sub>에 비하여 상대적으로 낮지만 수소의 빈도인자(frequency factor)가 상대적으로 커서 수소가 경쟁적으로 반응하게 되어 선택도가 낮아지게 된다[26]. 따라서 수소 소모량을 최소화시키기 위해서는 반응온도 범위가 넓고  $\lambda(=2O_2/CO)$  값을 최소화시킬 수 있는 선택도가 높은 촉매가 설계되어야 한다.

### 3-4. 촉매 특성 분석

#### 3-4-1. 승온환원(CO/H<sub>2</sub>-TPR) 및 승온산화(TPO)실험

H<sub>2</sub> 중에 존재하는 CO를 선택적으로 산화하기 위해서는 촉매의 산화환원 특성이 매우 중요하다. 따라서 Co가 첨가된 Cu-Ce 촉매의 산화 및 환원특성을 알아보기 위하여, Cu, Ce 및 Co 첨가에 따른 CO 및 H<sub>2</sub>에 의한 승온환원(TPR) 및 O<sub>2</sub>에 의한 승온산화(TPO) 특성을 살펴보았다. Fig. 5 및 6에 나타난 바와 같이, CO 및 H<sub>2</sub>에 의한 Cu-Ce-Co 촉매의 환원 온도가 함유된 촉매 성분에 따라 매우 큰 차이를 나타냄을 알

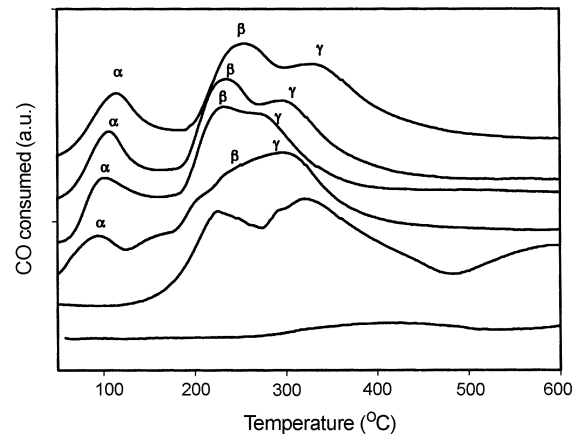


Fig. 5. CO-TPR profiles for various  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts. (a) Ce[10 wt%], (b) Cu[5 wt%], (c) Cu-Ce[4:16 wt%], (d) Cu-Ce-Co[4.0:15.8:0.2 wt%], (e) Cu-Ce-Co[3.9:15.6:0.5 wt%], (f) Cu-Ce-Co[3.8:15.2:1.0 wt%].

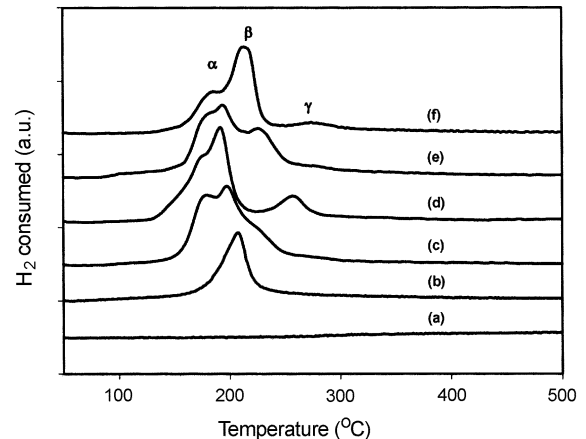


Fig. 6. H<sub>2</sub>-TPR profiles for various  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts. (a) Ce[10 wt%], (b) Cu[5 wt%], (c) Cu-Ce[4:16 wt%], (d) Cu-Ce-Co[4.0:15.8:0.2 wt%], (e) Cu-Ce-Co[3.9:15.6:0.5 wt%], (f) Cu-Ce-Co[3.8:15.2:1.0 wt%].

수 있다.

CO에 의한 환원에 있어, Fig. 5에 보인바와 같이 Ce만 담지된 (a)의 경우 600 °C까지 환원 피크가 나타나지 않음을 알 수 있으며, 이는 Ce 자체가 CO의 선택적 산화반응이 일어나는 200 °C 이하에서는 CO에 의하여 환원되지 않음을 의미한다. 또한, Cu만 담지된 (b)의 경우도 저온 산화반응 온도보다 높은 225 °C( $\alpha$  피크)와 320 °C( $\beta$  피크)의 고온 영역에서 Cu의 환원에 의한 두 개의 환원 피크가 나타남을 알 수 있다. 그러나 Ce와 Cu가 함께 담지된 Cu-Ce 이성분계 촉매인 (c)의 경우는 93 °C, 150 °C, 225 °C 및 320 °C 등과 같이 여러 온도에서 환원이 일어남을 알 수 있으며, 특히 매우 낮은 온도인 93 °C에서 매우 강한 환원 피크를 나타냄을 알 수 있다. 즉, Cu와 Ce가 함께 담지됨으로 인하여 강한 상호작용을 하여 Cu의 저온 환원특성이 크게 향상되기 때문에 환원온도가 저온쪽으로 크게 이동함을 알 수가 있다. 한편, (d), (e) 그리고 (f)에서와 같이 Co가 일정량 첨가된 삼성분계 촉매인 Cu-Ce-Co에서는 저온 환원특성이 보다 더 향상되어 100 °C 부근에서의 환원 피크가 더 커짐을 알 수 있다. 또한, Cu-Ce-Co의 촉매의 경우  $\alpha$  및  $\beta$ 의 환원 피크 외에도 고온영역에서 환원이 일어나는  $\gamma$  피크가 나타남을 알 수 있다. 그런데 완전 CO 산화반응이 일어나는 저온(200 °C 이하)영역에서 CO-TPR 결과에 대해 환원 피크의 면적을 비교 분석한 결과, Table 2에서 보인 바와 같이 (d)>(e)>(c)>(f)의 순서로 나타났으며, 산화활성과 환원 면적간에 상관성이 있음을 보여주었다. 이는 Cu-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 적정량의 Co가 담지됨으로 인하여 CO에 의한 저온 환원 특성이 보다 더 향상됨을 의미하며, CO의 산화반응활성과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다.

수소에 의한 환원특성은, Fig. 6의 H<sub>2</sub>-TPR 실험결과에 나타난 바와 같이, 환원온도에 있어서는 CO에 의한 환원과 큰 차이를 나타내고 있으나, 촉매의 담지성분에 따른 영향에 있어서는 비슷한 경향을 나타냄을 알 수 있다. Ce만이 담지된 (a)의 경우 500 °C까지 환원피크가 전혀 나타나지 않음을 알 수 있다. 또한, Cu만이 담지된 (b)의 경우에도 CO의 선택적 산화 반응온도보다 높은 210 °C 부근에서 환원피크를 나타냄을 알 수 있다. 한편, Cu와 Ce이 담지된 Cu-Ce 촉매인 (c)의 경우 저온 환원특성이 향상되어 198 °C( $\beta$  피크)와 더불어 저온 영역인 150 °C부터 환원이 시작되어 178 °C에서 maximum을 갖는 새로운 환원피크( $\alpha$  피크)를 나타냄을 알 수 있다. 이는 150 °C-200 °C 온도영역에서는 CO 뿐만 아니라 H<sub>2</sub>까지도 촉매를 환원시킬 수 있음을 의미하며, Fig. 3의 산화 반응 결과에 나타난 바와 같이, 이로 인하여 H<sub>2</sub>에 대한 CO의 산화 선택도가 급격히 감소하는 것으로 판단된다. 즉, H<sub>2</sub>의  $\alpha$  환원온도 이상에서는 Cu-Ce 촉매가 H<sub>2</sub>에 의해서도 환원이 될 수 있기 때문에 H<sub>2</sub>를 주성분으로 하는 반응물 중에 존재하는 희박 농도의 CO를 선택적으로 산화시키는 것이 어려운 것으로 해석된다. 한편, Cu-Ce에 Co가 일정량(0.2 wt%) 첨가되게 되면, CO-TPR 결과와 같이, 더 이상의 환원온도 감소는 일어나지 않으나 178 °C 부근의  $\alpha$  환원피크의 크기가 상대적으로 증가함을 알 수 있지만, Co의 첨가량이 증가하면 오히려  $\alpha$  환원피크의 크기가 감소함을 알 수 있으며,  $\alpha$ ,  $\beta$  외에도 추가적으로 220 °C 이상의 고온에서 새로운  $\gamma$  환원피크가 나타남을 알 수 있다. 즉, 0.2 wt%의 Co가 첨가된 (d)의 경우, 178 °C, 192 °C 외에 255 °C 부근에서 환원

피크를 나타내며, 0.5 wt% 첨가된 (e)의 경우, 180 °C, 192 °C 외에 220 °C 부근에서 환원피크를 나타냈으며, 1 wt%의 Co가 첨가된 (f)의 경우, 185 °C, 213 °C, 및 270 °C 부근에서 환원피크가 나타남을 보여준다. 특히, Co의 첨가량이 증가할수록  $\alpha$  환원피크가 고온으로 이동함을 알 수 있다. 본 H<sub>2</sub>-TPR 결과는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 Cu-Ce-Co 촉매의 CO 선택도가 220 °C 이상에서 Cu-Ce 촉매보다 상대적으로 낮은 이유를 잘 설명해 주고 있다. 즉, Cu-Ce-Co 촉매는 Cu-Ce 촉매에 비하여 220 °C 이상의  $\gamma$  환원 피크 크기가 증가하기 때문에, 고온에서의 CO 선택도를 감소시키는 것으로 판단된다.

최근 보고된 연구결과에 의하면, 혼합 Cu-Ce 이성분계 촉매 상에서의 선택적 CO 산화반응시 Ce이 고분산된 Cu 산화물과 강한 상호작용을 하여 Cu 산화물의 저온 환원 능력이 향상된다고 보고되어 있다 [19, 27, 28]. Wang 등[29]은 Cu를 SDC에 담지시킨 CuO/SDC 촉매의 경우 CO 산화반응에 있어 귀금속과 같은 거동을 나타내며, 이는 SDC 내 존재하는 Ceria의 산소 격자와 구리 산화물 계면 사이에서 CO를 산화시킬 수 있는 활성점이 형성되기 때문이라고 CO-TPR과 H<sub>2</sub>-TPR 실험 결과를 근거로 설명하고 있다. 이는 SDC가 갖고 있는 ceria 표면의 산소 결함과 담지된 Cu 산화물 사이의 강한 상호작용에 의하여 저온에서 쉽게 환원이 일어나는  $\alpha$  피크를 형성하고 고온의  $\beta$  피크 또한 저온으로 이동시키기 때문으로 해석하고 있다. 본 연구의 H<sub>2</sub>-TPR, CO-TPR 결과(Fig. 5, 6)들도 이들의 연구결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

H<sub>2</sub> 중에 존재하는 저농도의 CO를 선택적으로 산화 제거하기 위해서는 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. 7에 나타내었다. 이성분계인 Cu-Ce인 경우 50 °C 부근부터 산화가 진행되어 120 °C 및 250 °C 부근에서 최대값을 갖는 두개의 산화 피크가 관찰되었다. Co가 첨가된 Cu-Ce-Co 촉매의 경우 저온 산화 피크인 120 °C 피크가 5 °C 정도 고온쪽으로 이동하였지만 이성분계인 Cu-Ce 경우와 산화온도에는 큰 차이를 나타내지 않았다. 피크 면적에 있어, Co 첨가량에 따라 약간씩의 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다. 0.2 wt% Co가 첨가된 경우 0.5 wt% 첨가시켰을 때보다도 큰 산화피크 면적을 나타내었다. 각 촉매별로 산화 피크의 크기 및 면적을 비교한 결과 (b)>(c)>(a)의 순서로 나타났다. 본 TPO 결과를 Fig. 5와 6의 TPR 결과와 비교해 볼 때 Co가 0.2 wt% 첨가된 CuCeCo0.2/A 촉매가 150 °C 이하에서의 저

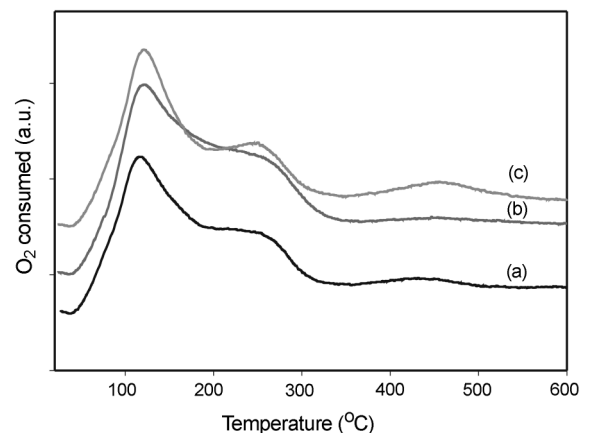


Fig. 7. TPO profiles for various  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts.

- (a) Cu-Ce[4:16 wt%], (b) Cu-Ce-Co[4.0:15.8:0.2 wt%],  
(c) Cu-Ce-Co[3.9: 15.6:0.5 wt%].

Table 2. The peak area of CO-TPR spectra in Fig. 5

Catalyst	Area I*	Area II**	(Area II)/(Area I)(%)
CuCe/A	10.03	1.99	19.8
CuCeCo0.2/A	11.80	2.75	23.3
CuCeCo0.5/A	11.80	2.55	21.6
CuCeCo1.0/A	10.87	2.05	18.9

Area I\*: peak area in the temperature range of 30-600 °C.

Area II\*\*: peak area in the temperature range of 30-200 °C.

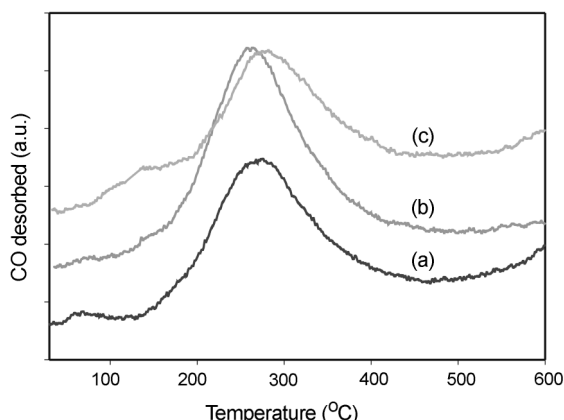


Fig. 8. CO-TPD profiles for various  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts.

(a) Cu-Ce[4:16 wt%], (b) Cu-Ce-Co[4.0:15.8:0.2 wt%],  
(c) Cu-Ce-Co[3.9:15.6:0.5 wt%].

온영역에서의 환원활성뿐만 아니라 산화활성도 가장 큰 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 이와 같이 저온 산화/환원 특성이 좋은 CuCeCo0.2/A 촉매가 Fig. 3에서와 같이 저온에서의 CO 산화반응 활성이 우수한 것으로 보아 저온에서의 산화-환원 사이클이 선택적 CO 산화에 결정적 역할을 함을 알 수 있었다.

따라서 앞선 Fig. 3의 선택적 CO 산화반응결과와 Fig. 4, 5, 6의 승온 환원(H<sub>2</sub>/CO-TPR) 및 승온 산화(TPO) 실험 결과를 종합해 볼 때, 일정량의 Co 첨가는 저온에서 쉽게 환원 될 수 있는  $\alpha$ -피크의 면적을 증가시킬 뿐만 아니라, 이들이 금속 산화물내에서 자유롭게 이동하여 격자 내외를 자유롭게 출입할 수 있는 가역적 산소종으로 존재하기 때문에 선택적 산화/환원 반응을 유도하는 것으로 판단된다.

### 3.3-2. 승온탈착실험(CO-TPD)

과량의 H<sub>2</sub>가 존재하는 분위기 하에서 선택적으로 CO를 산화 제거하기 위해서는 원활한 저온 산화-환원 사이클이 이루어져야 함은 물론이고, 반응조건에서 반응물인 CO의 촉매표면에서의 농도가 높을수록 유리하다. 따라서 촉매의 CO의 흡착력을 측정하기 위하여 CO-TPR을 수행한 이후 환원된 촉매에 대하여 CO 승온탈착실험(CO-TPD)을 수행하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

CuCe/A 촉매에 Co의 첨가량을 0.2, 0.5 wt%로 증가시키면서 CO-TPD 실험을 수행한 결과, Cu-Ce 이성분계 촉매 (a)의 경우, 280 °C부근에서 CO의 탈착 피크를 보였고, Co가 0.2, 0.5 wt% 첨가된 촉매((b), (c))인 경우 260 °C와 285 °C부근에서 탈착 피크가 각각 나타났으며, CO 탈착 피크의 크기 및 면적을 비교한 결과 (b)가 가장 큰 것을 알 수가 있다. 이는 CO의 선택적 흡착에 의한 촉매 표면에서의 높은 CO 농도 유지하기 위해서는 Cu-Ce 이성분계 보다는 Co가 0.2 wt% 첨가시 오히려 촉매표면에서의 CO 농도 향상에 크게 기여함으로써 선택적으로 CO가 산화될 수 있는 조건을 만들어 준다는 것을 알 수 있었다.

따라서 본 CO-TPD 결과와 앞서의 TPR 및 TPO 결과를 종합해 볼 때, 과량으로 존재하는 H<sub>2</sub> 분위기 하에서 선택적으로 CO 산화제거하기 위해서는 다음과 같은 두 가지 조건을 만족해야 함을 알 수 있었다.

i) H<sub>2</sub>가 산화되는 200 °C보다 낮은 온도에서도 CO에 의한 촉매의 원활한 산화-환원 사이클이 이루어져야 한다.

ii) 과량의 H<sub>2</sub> 분위기 하에서 촉매표면에서의 CO 농도를 높이기 위하여 선택적으로 CO를 흡착하여야 한다.

즉, 선택적 CO 산화를 위하여 이들 두 조건을 만족시키는 촉매가 요구되며, 0.2 wt% Co가 담지된 CuCeCo0.2/A가 이를 잘 만족시키는 촉매라는 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

Co가 첨가된 Cu-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대한 모사 개질가스 내에서 일산화탄소의 선택적 산화에 대한 반응 실험 결과를 요약 정리하면 다음과 같다.

(1) Cu/(Cu+Ce)의 조성 및 담지량을 변화시킨 결과, Cu-Ce[4:16 wt%]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 99% 이상의 전환율을 갖는 온도창(T<sub>99</sub>)은 175-220 °C이었으며 이때의 선택도는 50-80%를 나타내었다. 특히, Co가 첨가된 Cu-Ce-Co(4.0:15.8:0.2 wt%) 촉매는 Cu-Ce 촉매에 비하여 온도창(T<sub>99</sub>)이 저온쪽으로 약 20 °C 증가함과 동시에 보다 높은 저온 선택도(50-94%)를 보였다.

(2)  $\lambda(=2O_2/CO)$ 가 증가할수록 CO 전환율은 증가하지만  $\lambda$ 가 2.5인 경우, 오히려 선택도는 20% 정도 감소함을 보여주었다.

(3) 승온환원(CO/H<sub>2</sub>-TPR) 및 승온산화(TPO) 실험 결과, CuCeCo0.2/A 촉매는 저온에서  $\alpha$  환원피크가 나타남과 동시에 산화 및 환원피크의 세기 및 면적이 가장 크기 때문에 타 촉매들에 비해 촉매의 산화 및 환원반응이 우수한 것을 알 수 있었다.

(4) CO-TPD 실험 결과, Cu-Ce이 담지된 촉매의 CO 흡착력이 매우 큼을 알 수 있으며, 이는 과량으로 존재하는 H<sub>2</sub> 분위기 하에서 촉매표면에서의 CO 농도를 증가시켜 저온영역에서의 선택적 CO 산화 선택도를 증가시키는 것으로 판단된다.

## 감 사

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

## 참고문헌

- Seshan, K. and Lercher, J. A., "Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues", The Royal Society of Chemistry, 16(1994).
- Armor, J. N., "The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H<sub>2</sub>", *Applied Catalysis A: General*, **176**(2), 159-176(1999).
- Gottesfeld, S. and Pafford, J., "A New Approach to the Problem of Carbon Monoxide Poisoning in Fuel Cells Operating at low Temperatures", *J. Electrochem. Soc.*, **135**(10), 2651-2652(1988).
- Emonts, B., Hansen, J. B., Jorgensen, S. L., Hohlein, B. and Peters, R., "Compact Methanol Reformer Test for Fuel-Cell Powered Light-duty Vehicles", *J. Power Sources*, **71**, 288-293(1998).
- Kawatsu, S., "Advanced PEFC Development for Fuel Cell Powered Vehicles", *J. Power Sources*, **71**, 150-155(1998).
- Dudfield, C. D., Chen, R. and Adcock, P. I., "Evaluation and Modelling of a CO Selective Oxidation Reactor for Solid Polymer Fuel Cell Automotive Applications", *J. Power Sources*, **85**, 237-244(2000).
- Oh, S. H. and Sinkevitch, R. M., "Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstream by Selective Catalytic Oxidation", *J. of Catal.*, **142**, 254-262(1993).
- Brown, M. L., Green, A. W., Cohn, G. and Andersen, H. C., "Purifying Hydrogen by Selective Oxidation of Carbon Monoxide", *Ind. Eng. Chem.* **52**(10), 841-844(1960).
- Cohn, J. G. E., U.S. Patent No. 3,216,783(1965).
- Bonacci, J. C., Otchy, T. G. and Ackerman, T., U.S. Patent No. 4,238,468(1980).
- Plog, C., Maunz, W., Stengel, T. and Andorf, R., Eur. Patent No.

- 0,650,922, A1(1995).
12. Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A. and Behm, R. J., "Kinetics of the Selective CO Oxidation in H<sub>2</sub>-rich Gas on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Catal.*, **171**, 93-105(1997).
13. Watanabe, M., Uchida, H., Igarashi, H. and Suzuki, M., "Pt Catalyst Supported on Zeolite for Selective Oxidation of CO in Reformed Gases," *Chem. Lett.*, 21-22(1995).
14. Igarashi, H., Ushida, H., Suzuki, M., Sasaki, Y. and Watanabe, M., "Removal of Carbon Monoxide from Hydrogen-Rich Fuels by Selective Oxidation over Platinum Catalyst Supported on Zeolite," *Appl. Catal. A*, **159**, 159-169(1997).
15. Torres Sanchez, R. M., Ueda, A., Tanaka, K. and Haruta, M., "Selective Oxidation of CO in Hydrogen over Gold Supported on Manganese Oxides," *J. Catal.*, **168**, 125-127(1997).
16. Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A. and Behm, R. J., "Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich Gas over Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Catal.*, **182**, 430-440(1999).
17. Teng, Y., Sakurai, H., Ueda, A. and Kobayashi, T., *Int. J. Hydro. Energy*, **24**, 355(1999).
18. Korotkikh, O. and Farrauto, R., "Selective Catalytic Oxidation of CO in H<sub>2</sub>: Fuel Cell Applications," *Catal. Today*, **62**, 249-254(2000).
19. Liu, W. and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: I. Catalyst Composition and Activity," *J. Catal.*, **153**, 304-316(1995).
20. Liu, W. and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: II. Catalyst Characterization and Reaction-kinetics," *J. Catal.*, **153**, 317-332(1995).
21. Kim, D. H. and Cha, J. E., "A CuO-CeO<sub>2</sub> Mixed Oxide Catalyst for CO Slean-up by Selective Oxidation in Hydrogen-rich Mixtures," 9th APCCHE Congress, 619(2002).
22. Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Matralis, H. K., Batista, J. and Hocevar, S., "CuO-CeO<sub>2</sub> Mixed Oxide Catalysts for the Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen," *Catal. Lett.*, **73**, 33-40(2001).
23. Martinez-Arias, A., Fernandez-Garcia, M., Soria, J. and Conesa, J. C., "Spectroscopic Study of a Cu/CeO<sub>2</sub> Catalyst Subjected to Redox Treatments in Carbon Monoxide and Oxygen," *J. Catal.*, **182**(2), 367-377(1999).
24. Thormahlen, P., Skoglundh, M., Fridell, E. and Andersson, B., "Low-Temperature CO Oxidation Over Platinum and Cobalt Oxide Catalysts," *J. Catal.*, **188**, 300(1999).
25. Cunningham, D. A. H., Kobayashi, T., Kamijo, N. and Haruta, M., *Catal. Lett.*, **25**, 257(1994).
26. Park, A., "Fuel Cell Technology(20th & 21st)-Fuel Processors for Fuel Cell Power Systems," 22(1998).
27. Tschipe, A., Liu, W. and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Redox Activity of Nonstoichiometric Cerium Oxide-based Nanocrystalline Catalysts," *J. of Catal.*, **157**, 42-50(1995).
28. Wrobel, G., Lamentier, C., Bennani, A., Dhuysser, A. and Aboukais, A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **91**, 99(1995).
29. Wang, J. B., Lin, S.C. and Huang, T. J., "Selective CO Oxidation in Rich Hydrogen over CuO/samaria-doped Ceria," *Appl. Catal. A: General*, **232**, 107(2002).