

Co가 첨가된 Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 개질수소가스에 포함된 CO의 선택적 산화반응: (II) CO₂와 H₂O의 영향

박종원[†] · 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 5월 9일 접수, 2003년 7월 31일 채택)

Selective Oxidation of CO in Hydrogen Rich Stream over Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ Catalysts Doped with Co: (II) CO₂ and H₂O Effect

Jong Won Park[†], Young Woo Rhee, Jin Hyeok Jeong*, Deuk Ki Lee**, Yong Ki Park*** and Wang Lai Yoon****

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 20, 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 9 May 2003; accepted 31 July 2003)

요 약

선택적 CO 산화촉매인 Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매 및 조촉매로서 Co가 소량(0.2 wt.%) 첨가된 Cu-Ce-Co/ γ -Al₂O₃ 촉매에 대하여 모사개질 가스(1 vol.% CO+1 vol.% O₂+60 vol.% H₂ in N₂ balance) 내에 존재하는 CO₂와 H₂O가 선택적 CO 산화반응에 미치는 영향을 조사하였다. 이들 CO₂와 H₂O가 개질가스 내에 존재할 경우 촉매를 피독시켜 저온 산화활성이 크게 감소되어 최고 55 °C의 반응온도 증가를 가져왔다. 이러한 저온 산화활성 감소가 일어나는 원인이 개질가스 중에 포함되어 있는 CO₂와 H₂O가 각각 혹은 상호 경쟁적으로 산화 활성점에 강하게 흡착하기 때문이라는 것을 CO₂와 H₂O의 승온탈착실험(TPD)을 통하여 확인할 수 있었다. Cu-Ce-Co/ γ -Al₂O₃ 촉매의 경우는 Cu-Ce/ γ -Al₂O₃에 비하여 CO₂와 H₂O가 동시에 존재하는 경우에 대한 피독 저항성이 상대적으로 우수하여 이들 피독물이 존재할 경우에도 99.9%의 CO가 전환되는 T₉₉ 온도차가 210-225 °C 범위에서 존재하였다.

Abstract – Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ and Cu-Ce-Co/ γ -Al₂O₃ promoted with 0.2 wt.% Co were prepared and their catalytic performance was evaluated for the selective oxidation of CO in a H₂-rich condition (1 vol.% CO+1 vol.% O₂+60 vol.% H₂ in N₂ balance). When CO₂ and H₂O were present in the reformed gas feed, both Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ and Cu-Ce-Co/ γ -Al₂O₃ showed decrease in oxidation activity of CO at low temperatures especially under 200 °C. Compared with the Cu-Ce/ γ -Al₂O₃, however, the Cu-Ce-Co/ γ -Al₂O₃ showed higher resistance for the CO₂ and H₂O and also there existed a temperature window of T_{99.9} from 210 to 225 °C corresponding to the conversion of 99.9% CO. From CO₂/H₂O-TPD, it can be concluded that the main cause for the decrease in catalytic activity may be attributed to the blockage of the active sites by competitive adsorption of water vapor and CO₂ with the reactant at low reaction temperatures.

Key words: Selective Oxidation of CO, Cu-Ce Based Catalyst, Effect of CO₂ and H₂O, CO₂-/H₂O-TPD

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: pjw2131@hanmail.net

1. 서 론

소형 단독 및 분산 전원용의 고분자 연료전지(PEMFC) 시스템에 수소를 공급하기 위한 천연가스 개질 단위공정은 탈황-수증기개질-고온/저온 전이공정으로 구성되며 이때, 출가스의 조성은 일반적으로 수소(53%), 일산화탄소(0.5-1%), 이산화탄소(13%), 메탄(2.4%), 수분(30%)으로 되어 있다. 본 개질 단위공정에서 생성된 수소가 연료전지에 사용되기 위해서는 포함된 CO의 농도를 수십 ppm 이하로 낮추어 주어야 한다. 왜냐 하면, 연료전지 스택의 연료극 입구에 있어서 CO 농도가 그 이상이 될 경우 고분자막으로 구성된 전극(Pt)이 CO 피독에 의하여 전지의 성능이 급격히 저하되기 때문이다[1]. 따라서 이를 위한 대안의 하나로 개질 단위공정에서 생성된 수소중에 함유되어 있는 CO만을 선택적으로 제거하기 위한 선택적 산화(preferential oxidation, PrOx) 촉매가 활발히 연구되고 있다[2-4].

선택적 산화촉매가 갖추어야 할 요건으로 크게 4가지 정도를 들 수 있다. 즉, ① 300 °C 이하의 저온 영역에서 CO에 대한 높은 산화활성, ② 산화시 수소에 대한 CO의 높은 산화 선택도, ③ 99% 이상의 CO 전환율을 나타내는 넓은 온도창(T₉₉), ④ 마지막으로 저온 수성 전이 반응을 거친 개질 수소가 사용되어야 하기 때문에 개질 수소가스에 포함되어 있는 CO₂와 H₂O 각각 혹은 혼합물에 대한 우수한 피독 저항성이 요구되고 있다.

현재 주로 연구되고 있는 선택적 산화반응 촉매로 Pt, Ru 및 Au 등의 귀금속계 촉매[5-13]와 Cu-Ce계 전이금속 촉매를 들 수 있다[14-17]. 이들 촉매들은 CO 산화에 매우 높은 활성을 나타내지만 고온에서의 CO에 대한 산화 선택도가 낮아서 과량의 산소가 소모되는 문제점을 갖고 있으며 수소 중에 포함되어 있는 H₂O 및 CO₂에 대한 영향에 있어서는 이들 촉매들이 서로 다른 특성을 나타내고 있다.

일례로, Pt(2 wt. %)/ γ -Al₂O₃ 촉매의 경우 반응물에 수분이 존재하면 CO 산화반응 활성이 110-190 °C 범위에서 급격히 증가하며, 산화반응 활성화 에너지가 74 kJ/mole에서 37 kJ/mol로 낮아지게 된다. 반면, CO₂가 첨가되게 되면 산화 반응활성이 떨어지고 산소소모량이 감소하게 된다. 이와 같이 반응활성이 떨어지는 것은 ① 환원 가능한 금속산화물 담체 표면에 carbonate(CO₃²⁻)가 형성되어 산화반응에 필요한 산소 제공을 방해 받거나 또는 ② 이동산소를 제공하는 Pt 결정과 알루미늄 기판 사이에 CO₂가 흡착되어 산소 이동을 제한하기 때문으로 해석되고 있다[18, 19]. 한편, 이들 수분과 CO₂가 동시에 존재할 경우에는 CO 반응속도가 상대적으로 증가하며, 최대 전환율을 나타내는 반응 온도가 170 °C에서 150 °C로 낮아지게 되는데, 이는 수분에 의한 산화활성 상승효과가 CO₂에 의한 산화활성 감소효과보다 크기 때문으로 해석되고 있다[20]. 이러한 수분 및 CO₂의 영향은 담체의 종류에 따라서도 영향을 받는다. 알루미늄이 아닌 carbon에 담지된 Ru 및 Pt 촉매에 있어서는 수분과 CO₂가 존재하지 않는 분위기에서는 Ru 촉매가 Pt 촉매보다 높은 저온 산화활성을 나타내지만 수분과 CO₂가 함께 존재할 경우는 두 촉매 모두 산화활성 저하를 나타내며 Ru 촉매가 더욱 심한 활성저하를 나타내는 것으로 보고하고 있다[21]. 이상에서 CO₂에 의한 반응활성 저하가 수성가스 전이반응의 역반응인 식 (1)의 반응이 촉진되어 CO 농도가 증가하기 때문으로 설명되고 있으며, Ru 촉매인 경우는 메탄화 반응인 식 (2)의 반응이 동시에 촉진되어 더욱 더 활성이 저하되는 것으로 설명되고 있다. 수분에 의한 활성저하는 수분이 반응 활성점에 흡착 또는 CO-H₂O 복합체(complex)를 형성함으로써 CO 농도를 증가시키기 때문으로 해석되고 있다.



한편, 최근 들어 값비싼 귀금속 촉매를 대체하기 위한 연구의 일환으

로 Cu-Ce계 촉매가 연구되고 있으나, 이들 촉매 역시 수분 및 CO₂에 의한 산화활성 저하 및 선택도 감소가 단점으로 지적되고 있다[17]. 따라서 이에 대한 원인규명을 위하여 특성분석을 통한 활성저하 방지 연구가 요구되고 있다. 본 연구에서는 Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매의 수분 및 CO₂에 의한 활성저하를 극복하기 위하여 저온 산화능이 우수한 것으로 알려진 Co를 첨가시킨 Cu-Ce-Co/ γ -Al₂O₃를 제조하여 반응물 중에 포함된 CO₂와 H₂O가 선택도, T₉₉ 온도창 그리고 산소 소모량에 미치는 영향을 살펴보고 있다. 또한, CO₂/H₂O-TPD 특성 분석을 통하여 반응활성에 영향을 미치는 인자들과의 상관성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

촉매 제조를 위하여 Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O 등의 금속 전구체를 사용하여 과잉 용액 함침법(excess solution impregnation)으로 γ -Al₂O₃ (Aldrich, 150 m²/g) 담체에 담지 하였다. 우선 전구물질들을 원하는 질량비로 γ -Al₂O₃ 세공부피의 1.3배에 해당하는 증류수에 녹인 후 γ -Al₂O₃ 담체에 넣어 상온에서 교반시켰다. 이를 진공 회전 증발기에 넣어 70 °C에서 대부분의 수분을 제거한 후 110 °C 건조기에서 12 시간 동안 완전 건조시켰으며, 최종적으로 500 °C의 공기 분위기 하에서 4시간 동안 소성하여 산화물 촉매인 Cu-Ce/ γ -Al₂O₃를 제조하였다. Co가 첨가된 Cu-Ce-Co/ γ -Al₂O₃ 촉매는 주촉매 전구체인 Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O와 Co(NO₃)₂·6H₂O를 함께 녹여서 위에서 기술한 동일한 방법으로 제조하였다.

2-2. 반응 실험

선택적 CO 산화반응을 위하여 상압 고정층 미분 반응기를 사용하였으며, 이에 대한 구체적인 내용은 앞서 발표된 논문에서 자세히 기술되어 있다[22]. CO는 질량유량계(mass flow controller)를 통하여 공급하였으며, 이때의 모사 개질가스내의 CO₂ 농도는 13 vol.% 이었다. H₂O(10 vol.%)는 미량 주사 펌프(micro syringe pump, Cole-Parmer(74900 series))로 정량 주입하였으며, 응축을 막기 위하여 가스 라인을 100 °C 이상으로 가열시킨 후 반응기로 주입하였다. CO를 CO₂로 산화하는데 필요한 산소요구량은 2[O₂]/[CO] 몰비로 정의된 매개 변수 λ 로 표시할 수 있으며, $\lambda=1$ 은 CO의 완전 산화반응을 위한 양론적 산소농도를 의미한다. 본 실험에서는 λ 를 2로 고정하여 실험하였다.

반응물 및 생성물 중에 포함된 H₂, O₂, N₂는 HP-Molsiv 칼럼(Agilent 사) 및 열전도 검출기(TCD)이 장착된 GC(HP 6890N)를 이용하여 분석하였다. CO, CO₂, CH₄ 분석은 Ni-catalyst가 장착된 methanizer를 통과시켜 메탄화(methanation)시킨 후 CarboxenTM 1006 PLOT 칼럼을 이용하여 불꽃 이온화검출기(FID)로 분석하였다.

CO의 선택적 산화반응에 있어 CO 전환율, 산소 소모율 및 선택도 등은 아래와 같이 정의하였다.

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

$$X_{O_2}(\%) = \frac{[\text{O}_2]_{\text{inlet}} - [\text{O}_2]_{\text{outlet}}}{[\text{O}_2]_{\text{inlet}}} \times 100$$

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

2-3. 승온탈착실험(CO₂-, H₂O-TPD)

촉매의 CO₂ 및 H₂O의 흡탈착 특성을 살펴보기 위하여 열전도 검출기(TCD)가 장착된 Autochem 2910(Micromeritics Inc.) 승온 실험장치를 사용하였다. 전처리를 위하여 촉매 0.1 g을 U-type 미분 반응기에 충전시킨 후, 3% O₂/Ar의 산소분위기 하에서 500 °C, 1시간 처리한 후 헬

흡분위기 하에서 50 °C까지 냉각시킨 후 1시간 유지하였다. 전처리한 촉매에 대하여, 물 혹은 이산화탄소를 각기 50 °C에서 흡착시킨 후, 물리 흡착된 것을 제거하기 위하여 20 cc/min의 헬륨을 흘리면서 충분히 purging 시킨 다음, 20 °C/min의 승온속도로 500 °C까지 선형적으로 온도를 상승시켜서 탈착 곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CO₂가 선택적 산화반응에 미치는 영향

CO₂가 CO의 선택적 산화반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Cu-Ce 및 Cu-Ce-Co가 γ -Al₂O₃에 담지된 Cu-Ce(4:16 wt%)/ γ -Al₂O₃(이하 CuCe/A) 및 Cu-Ce-Co(4:15.8:0.2 wt%)/ γ -Al₂O₃(이하 CuCeCo0.2/A)의 두 가지 촉매에 대하여 반응온도에 따른 CO 전환율, 선택도 그리고 산소 소모율에 대하여 조사하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이, CuCe/A와 CuCeCo0.2/A 두 촉매 모두 반응물에 CO₂가 존재할 경우 그렇지 않은 경우에 비하여 산화능이 떨어져 CO 전환율 및 O₂ 소모량이 모두 감소함을 알 수 있다(Fig. 1(a), (b)). 즉, CO의 전환율이 50%인 T₅₀ 온도를 기준으로 비교할 때, CO₂가 존재하지 않는 경우에 비하여 CuCe/A는 10 °C, CuCeCo0.2/A는 35 °C 정도 고온 쪽으로 이동하여, 저온 산화활성 영역인 190 °C 이하에서 뚜렷한 활성 감소를 나타내었다. 이러한 산화활성 감소는 저온영역인 150 °C 이하에서 더욱 두드러져 CO₂가 존재함으로 인하여 CO 전환율이 CuCe/A에서는 20%, CuCeCo0.2/A에서는 40% 감소하였으며, 이에 따른 산소 소모량도 각기 10%와 20%씩 감소하였다. 하지만, CO₂가 선택도에 미치는 영향에 있어서는 다른 경향을 나타내었다. CuCe/A 촉매인 경우는 CO₂ 존재 여부에 관계없이 선택도에 있어 큰 차이를 나타내지 않았으나, CuCeCo0.2/A 촉매인 경우는 CO₂ 존재시 선택도가 오히려 증가함을 알 수 있는데 이는 조촉매로서 첨가한 Co에 의하여 기인된 것으로 판단된다. 즉, CuCe/A 촉매에 Co를 첨가할 경우 CO에 대한 산화능을 향상시켜 산소를 보다 효율적으로 활용할 수 있음을 말해 주며, CO₂ 존재시 산소가 보다 효율적으로 활용되기 때문에 선택도를 증가시키는 것으로 판단된다.

CO₂가 산소 소모량 및 선택도에 미치는 영향을 동일 CO 전환율에서 비교할 경우에도 비슷한 경향을 나타내었다. 즉, CO₂가 개질가스 중에 존재할 경우 촉매의 산화능 감소가 일어나기 때문에 같은 CO 전환율을 얻기 위한 온도가 CO₂가 존재하지 않을 경우보다 10-35 °C 정도 증가하지만 산소 소모량 및 선택도에 있어서는 감소가 일어나지 않았다. 이는 반응물 중에 포함된 CO₂가 저온 산화활성 감소를 가져와 산화온도 상승을 가져오지만, 산화 선택도는 크게 영향을 주지 않음을 의미한다.

CO의 선택적 산화반응에 있어, 99% 이상의 CO 전환율을 나타내는 T₉₉ 온도 및 온도창의 범위는 상업적 적용을 고려할 때 매우 중요한 의미를 갖는다. CuCe/A 촉매의 경우 CO₂ 존재시 T₉₉ 온도창이 그렇지 않은 경우에 비하여 15 °C 정도 고온으로 이동함과 동시에 온도창 범위도 20 °C 정도 감소하여 190-215 °C의 범위를 갖게 되며, CuCeCo0.2/A의 경우는 T₉₉ 온도창이 약 40 °C 정도 고온으로 이동함과 동시에 그 범위가 약 30 °C 정도 줄어들어 190-230 °C의 범위를 갖게 된다. 이와 같이 개질가스 중에 CO₂가 함유될 경우 T₉₉의 시작온도 증가 및 온도창 범위 감소 등의 방해 효과가 나타남을 알 수 있다. 또한, 선택도의 경우 동일 온도를 기준으로 비교하는 것은 의미가 없으며 동일한 CO 전환율을 기준으로 생각할 경우 CO₂가 존재할 경우 반응온도가 고온으로 치우치게 되므로 선택도가 낮아진다고 말할 수 있다. 따라서 T₉₉ 온도창에서의 선택도를 살펴보면, CuCe/A 촉매에 있어서 CO₂가 존재하지 않는 경우 T₉₉ 시작온도인 175 °C에서 80%의 선택도를, 끝나는 온도인 220 °C에서 50%의 선택도를 나타내지만, CO₂ 존재시 T₉₉ 시작온도인 190 °C에서 70%의 선택도를, 끝나는 온도인 215 °C에서 51%의 선택도

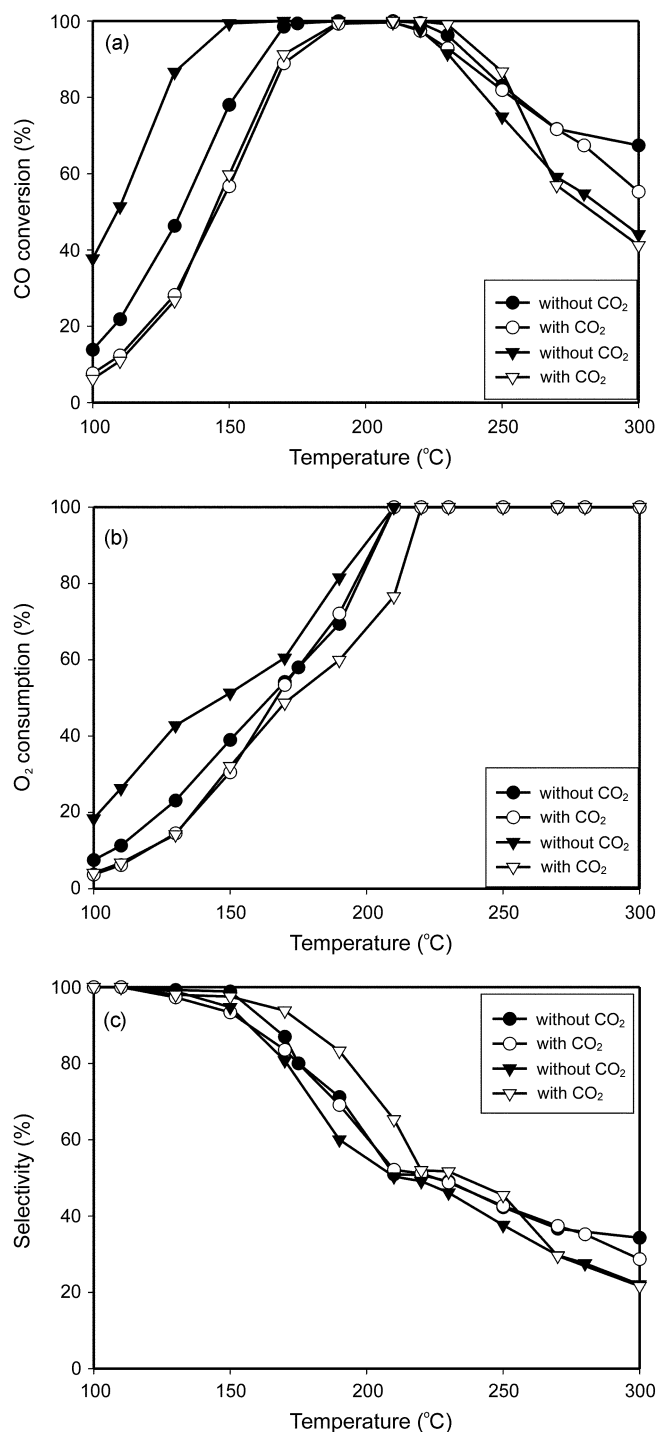


Fig. 1. Change of (a) CO conversion, (b) O₂ consumption and (c) selectivity depending on the presence of CO₂ in the reactant for the selective oxidation of CO over CuCe/A (circle) and CuCeCo0.2/A (triangle down) (Solid symbol=without CO₂, open symbol=with 13 vol.% CO₂). Reaction condition: 1 vol.% CO+1 vol.% O₂+60 vol.% H₂ in N₂ balance, flow rate=100 cc/min, GHSV=60,000 h⁻¹.

를 나타내었으며 CO₂ 존재시 T₉₉ 온도창 범위에서 약 10%정도 선택도가 감소함을 알 수가 있다. 또한, CuCeCo0.2/A 촉매의 경우 CO₂가 존재하지 않는 경우 T₉₉ 시작온도인 150 °C에서 94%의 선택도를, 끝나는 온도인 220 °C에서 50%의 선택도를 나타내지만, CO₂ 존재시 T₉₉ 시작온도인 190 °C에서 83%의 선택도를, 끝나는 온도인 230 °C에서 51%의 선택도를 나타내었으며, 역시 CO₂ 존재시 T₉₉ 온도창 범위에서 약 10%

정도 선택도가 감소함을 알 수가 있다. 하지만, T₉₀ 온도창 영역에서 Co가 조촉매로 첨가된 CuCeCo0.2/A 촉매가 CuCe/A 촉매보다 CO₂ 존재 시 보다 높은 선택도를 나타내었다.

참고로, 고온인 250 °C 이상에서 CO 전환율이 급격히 낮아지는데, 이는 CO₂가 H₂와 반응하여 서론에서 언급한 식 (1)의 역 수성가스 전이 반응이 진행되어 CO가 재생성되기 때문인 것으로 판단되며, 그에 대한 이유를 뒤에서 구체적으로 언급하였다.

3.2. H₂O가 선택적 산화반응에 미치는 영향

Fig. 2는 모사 개질가스 내에 CO₂ 대신 10 vol.%의 수분이 포함되었을 때의 CuCe/A와 CuCeCo0.2/A 촉매 상에서 반응온도에 따른 활성변화를 보여주고 있다. 그림에서 나타난 바와 같이 개질가스 내에 수분이 존재할 경우, CO₂가 존재하는 경우와 유사하게 50%의 CO 전환율을 나타내는 T₅₀ 온도가 수분이 존재하지 않을 경우보다 CuCe/A 촉매에서 15 °C, CuCeCo0.2/A 촉매에서 40 °C 정도 고온쪽으로 이동하는 등 190 °C 이하의 저온영역에서 산화활성이 크게 저하됨을 알 수 있다. 그러나 앞서의 Fig. 1(a)의 CO₂에 의한 CO 산화활성 저하와 비교해 볼 때, Fig. 2(a)의 수분에 의한 산화활성 저하는 CuCeCo0.2/A보다 CuCe/A 촉매 상에서 보다 더 심하게 일어남을 알 수 있다. 즉, CO₂ 존재 시 반응온도에 따른 CO 전환율 곡선이 CuCe/A와 CuCeCo0.2/A 촉매에서 거의 일치하고 있으나, 수분 존재 시에는 CuCe/A 촉매의 CO 전환율 곡선이 CuCeCo0.2/A 촉매보다 보다 더 고온 쪽에 위치하고 있음을 알 수 있다. 이는, CO 산화능 측면에서, CuCe/A 촉매가 CuCeCo0.2/A 촉매보다 수분에 의하여 보다 더 영향을 받음을 의미한다.

개질가스 중에 수분이 존재할 경우 산소 소모량 및 선택도에 미치는 영향을 동일 반응온도 조건에서 살펴보면, CuCe/A 및 CuCeCo0.2/A 촉매 모두 산소 소모량은 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 나타낸다. 이와 같이 동일 반응온도에서의 결과만을 살펴보면, 수분이 존재함으로 인하여 비록 CO 전환율은 일부 감소하지만, 산소 소모량을 낮추고 선택도를 증가시키는 긍정적인 효과로 해석할 수 있다. 그러나 이들 산소소모량 및 선택도가 CO의 전환율에 크게 의존하기 때문에 이들 인자들에 대한 영향을 배제한 후에야 정확한 비교가 될 수 있다. 즉, CO의 선택적 산화반응에 있어 산소 소모량은 CO 전환율 증가에 비례하여 증가하고, 선택도는 비례하여 감소한다. 따라서 저온 산화활성 영역 중 CO 전환율 90%인 T₉₀을 기준으로 수분 존재 여부에 따른 CuCe/A 및 CuCeCo0.2/A 촉매의 산소 소모량 및 선택도를 살펴보면 다음과 같다. CuCe/A 촉매의 경우, 수분 존재 시 T₉₀에서의 산소 소모량 및 선택도는 각각 50%, 92%를 나타내었으며, 수분이 존재하지 않을 경우의 48%, 92%인 경우와 비교하면 산소 소모량이 약 2% 정도의 증가하기는 하였으나 큰 차이를 나타내지 않았다. 반면, CuCeCo0.2/A 촉매의 경우, 수분 존재 시 T₉₀에서의 산소 소모량 및 선택도에 있어 각각 50%, 85%를 나타내었으며, 수분이 존재하지 않을 경우의 43%, 99%인 경우와 비교하면 산소 소모량이 늘고 선택도가 크게 낮아짐을 알 수 있다. 이와 같이, T₉₀의 영역에서는 CuCeCo0.2/A 촉매가 CuCe/A 촉매보다 더 수분에 대한 영향을 더 받음을 알 수 있다.

99%이상의 CO 전환율을 나타내는 T₉₉ 온도창 영역에서의 반응특성을 살펴보면, 개질가스 내에 수분이 존재할 경우 CO₂가 존재하는 경우와 같이 시작온도가 고온쪽으로 이동하고 온도창의 범위가 감소하는 등의 방해 효과가 나타남을 알 수 있다. 즉, CuCe/A 촉매의 경우는 수분 존재 시 그렇지 않은 경우에 비하여 25 °C정도 고온으로 이동함과 동시에 온도창 범위가 10 °C정도 감소하여 200-235 °C의 범위를 나타내었으며, CuCeCo0.2/A의 경우는 T₉₉ 온도창이 약 35 °C정도 고온으로 이동하고 그 범위가 약 25 °C 정도 줄어들어 185-230 °C의 범위를 나타내었다. 즉, 수분 존재 시 CuCeCo0.2/A 촉매가 CuCe/A 촉매보다 낮은 T₉₉ 시작온도와 넓은 온도창을 나타내었다.

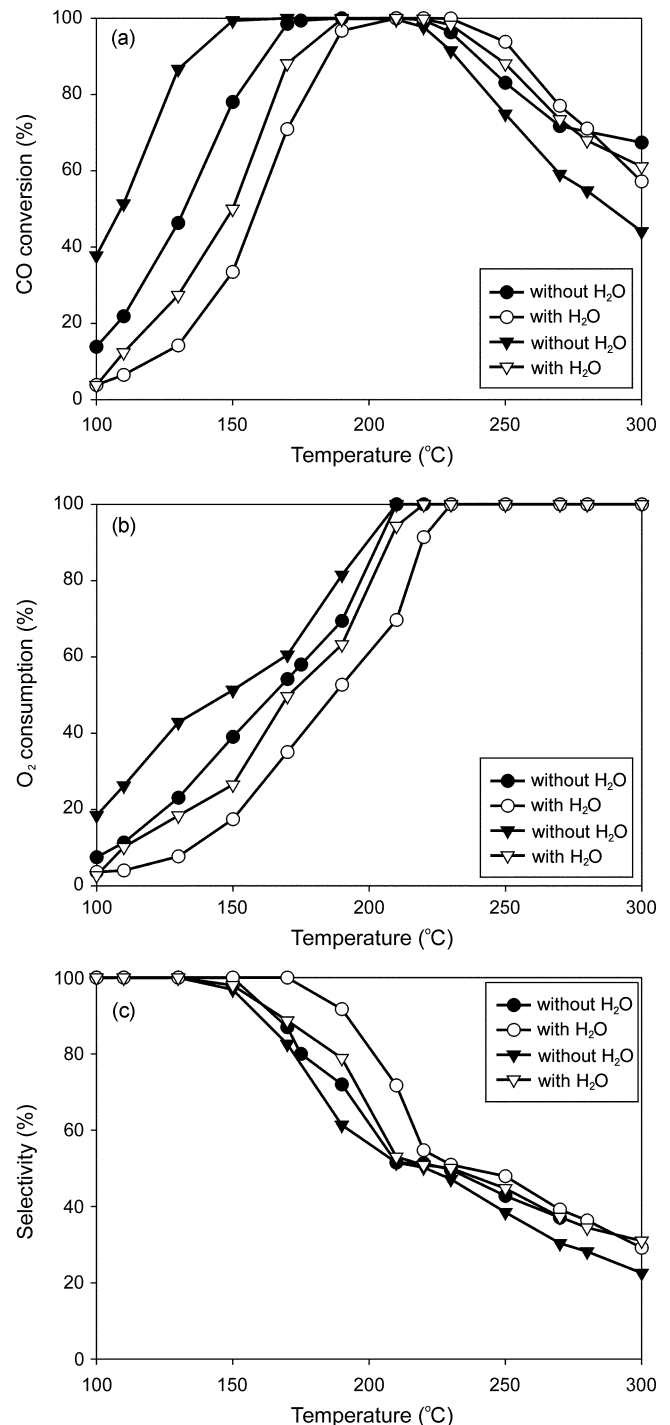


Fig. 2. Change in (a) CO conversion, (b) O₂ consumption and (c) selectivity depending on the presence of H₂O in the reactant for the selective oxidation of CO over CuCe/A (circle) and CuCeCo0.2/A (triangle down) (Solid symbol=without H₂O, and open symbol=with 10 vol.% H₂O). Reaction condition: 1 vol.% CO+1 vol.% O₂+60 vol.% H₂ in N₂ balance, flow rate=100 cc/min, GHSV=60,000 h⁻¹.

T₉₉ 온도창 영역에서의 선택도 역시 CuCeCo0.2/A 촉매가 CuCe/A 촉매보다 약간 우수한 특성을 나타내었다. CuCe/A 촉매의 경우 수분 존재 시 T₉₉ 시작온도인 200 °C에서 71%의 선택도를 그리고 끝나는 온도인 215 °C에서 51%의 선택도를 나타내었으나, CuCeCo0.2/A 촉매의 경우는 T₉₉ 시작온도인 185 °C에서 78%의 선택도를, 끝나는 온도인 230 °C

에서 50%의 선택도를 나타내었다. 이와 같이, T_{99} 온도창 영역에서 Co가 조촉매로 첨가된 CuCeCo0.2/A 촉매가 CuCe/A 촉매보다 CO_2 존재시 보다 높은 선택도를 나타내었다. 이상과 같이, 수분 존재시 CuCeCo0.2/A 촉매의 T_{99} 온도창 영역에서의 산화특성은 CuCe/A 촉매와 큰 차이를 나타내지 않음을 알 수 있다.

3.3. CO_2 와 H_2O 동시 첨가에 따른 영향

모사 개질가스 내에 13 vol% CO_2 와 10 vol% H_2O 가 동시에 존재할 경우 CuCe/A와 CuCeCo0.2/A의 반응온도에 따른 활성변화를 살펴보면, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

두 촉매 모두, 반응물에 CO_2 와 H_2O 가 동시에 존재할 경우 CO_2 와 H_2O 가 단독으로 존재할 경우보다 산화능이 더욱 더 저하되어 온도에 따른 CO 전환율 및 선택도가 감소함을 알 수 있으며, 특히, 200 °C 이하의 저온 영역에서 그 현상이 두드러짐을 알 수 있다. CO가 50% 전환되는 T_{50} 온도를 살펴보면, CO_2 와 H_2O 가 동시에 존재할 경우 존재하지 않을 경우에 비하여 CuCe/A 촉매는 45 °C 그리고 CuCeCo0.2/A 촉매는 60 °C 정도 고온 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이들 CO_2 와 H_2O 가 동시에 존재할 경우와 CO_2 또는 H_2O 가 단독으로 존재할 경우를 비교해 보면, CuCe/A 촉매의 경우 T_{50} 온도가 CO_2 만 존재시 10 °C, H_2O 존재시 15 °C 고온 쪽으로 이동하는데 반하여 CO_2 와 H_2O 동시 존재시는 45 °C 고온 쪽으로 이동하였으며, CuCeCo0.2/A 촉매의 경우 T_{50} 온도가 CO_2 존재시 35 °C, H_2O 존재시 40 °C 고온 쪽으로 이동하는데 반하여 CO_2 와 H_2O 동시 존재시는 60 °C 고온 쪽으로 이동하였다. 이는 CO_2 와 H_2O 가 개질가스 내에 동시에 존재함으로써 인하여 그들이 단독으로 존재할 경우보다 촉매 활성점에 반응물보다 더 경쟁적으로 흡착하여 CO의 산화반응을 방해하기 때문으로 생각된다.

그리고 99%이상의 CO 전환율을 나타내는 T_{99} 온도창 영역에서의 반응특성을 살펴보면, 이들 역시 CO_2 와 H_2O 가 단독으로 존재하는 경우보다 CO_2 와 H_2O 가 동시에 존재할 경우에 CO 산화특성이 보다 더 악화됨을 알 수 있다. CuCe/A의 경우 CO_2 와 H_2O 가 동시에 존재함으로써 인하여 T_{99} 시작온도가 35 °C 정도 고온 쪽으로 이동하고 온도창의 범위가 20 °C 정도 줄어든 210-230 °C 범위를 나타내었으며, CuCeCo0.2/A 경우는 T_{99} 시작온도가 55 °C 정도 고온 쪽으로 이동하고 온도창의 범위가 45 °C 정도 줄어든 205-230 °C 범위를 나타내었다. 이들 T_{99} 온도창 역시 CO_2 와 H_2O 가 동시에 존재할 경우 CO_2 와 H_2O 가 단독으로 존재할 경우에 비하여 시작온도가 높아지고 그 범위가 좁아짐을 알 수 있다. 즉, CuCe/A 촉매의 경우 T_{99} 온도창이 CO_2 존재시 190-215 °C, H_2O 존재시 200-235 °C 범위를 갖는데 반하여 CO_2 와 H_2O 동시 존재시는 210-230 °C 범위를 가지며, CuCeCo0.2/A 촉매의 경우 T_{99} 온도창이 CO_2 만 존재시 190-230 °C, H_2O 존재시 185-230 °C 범위를 갖는데 반하여 CO_2 와 H_2O 동시 존재시는 205-230 °C 범위를 갖는다.

Table 1은 개질가스 내에 CO_2 와 H_2O 가 존재하지 않을 경우, 이들이 단독으로 존재할 경우 그리고 이들이 동시에 존재할 경우에 대하여 CO가 99% 및 99.9% 전환되는 T_{99} 및 $T_{99.9}$ 온도창 특성과 선택도를 요약 정리하여 나타내고 있다. Table 1에 나타난 바와 같이, 선택도에 있어서는 CO_2 와 H_2O 가 동시에 존재할 경우에 CO 전환율 및 T_{99} 온도창 감소가 더욱 더 일어나는 것과는 달리 이들이 단독으로 존재할 경우에 비하여 그다지 크게 차이를 나타내지 않음을 알 수 있다. 즉, CuCe/A 촉매의 경우 T_{99} 시작온도인 210 °C에서 75%의 선택도를 그리고 끝나는 온도인 230 °C에서는 50%를 나타내었으며, CuCeCo0.2/A 촉매의 경우 T_{99} 시작온도인 205 °C에서 80% 선택도를 그리고 끝나는 온도인 230 °C에서 50%를 나타내었다.

CO가 99.9%까지 전환되는 $T_{99.9}$ 온도창은 개질가스에 포함된 CO의 농도를 10 ppm 이하로 낮추기 위한 CO의 선택적 산화반응에 있어 매우 중요한 의미를 갖는다. CuCe/A 촉매 및 CuCeCo0.2/A 촉매는 CO_2

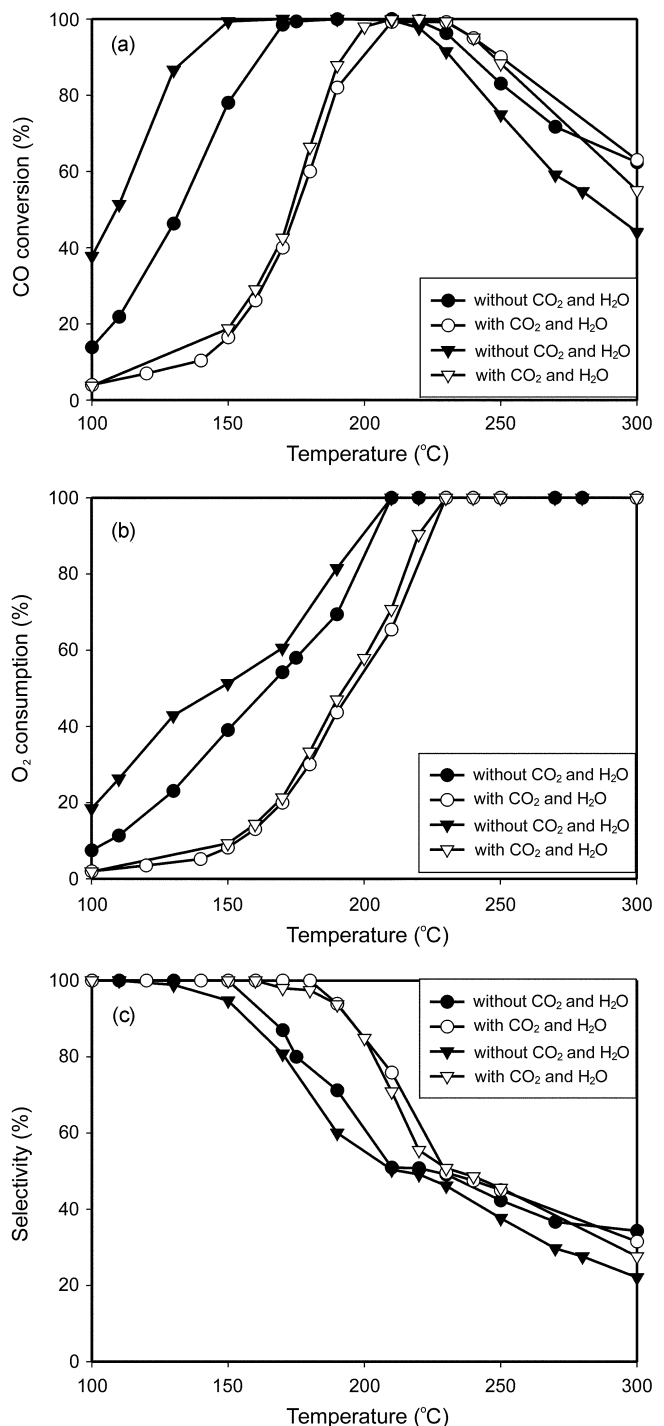


Fig. 3. Change in the (a) CO conversion, (b) O_2 consumption and (c) selectivity depending on the presence of H_2O and CO_2 in the reactant for the selective oxidation of CO over CuCe/A (circle) and CuCeCo0.2/A (triangle down) (Solid symbol=without H_2O and CO_2 , open symbol=with 10 vol.% H_2O and 13 vol.% CO_2). Reaction condition: 1 vol.% CO+1 vol.% O_2 +60 vol.% H_2 in N_2 balance, flow rate=100 cc/min, GHSV=60,000 h^{-1} .

와 H_2O 가 단독으로 또는 동시에 존재시 $T_{99.9}$ 온도창 영역에 있어 매우 큰 차이를 나타냄을 알 수 있다. 즉, CuCe/A 촉매의 경우는 CO_2 와 H_2O 가 반응물 중에 존재할 경우 CO를 99.9% 이상 산화 제거할 수 있는 $T_{99.9}$ 온도 영역이 존재하지 않는데 반하여, CuCeCo0.2/A의 경우는 CO_2 와 H_2O 가 동시에 존재하여도 210-225 °C 온도 범위의 $T_{99.9}$ 온도창이

Table 1. Temperature windows for T₉₉ and T_{99.9} over CuCe/A and CuCeCo0.2/A with and without CO₂ and H₂O in the reactant

Condition	Catalyst	T _{99,S} ^c	T _{99,E} ^d	$\Delta T_{99}(S)^e$	T _{99.9,S} ^c	T _{99.9,E} ^d	$\Delta T_{99.9}$
without CO ₂ and H ₂ O	CuCe/A ^a	175	220	45 (80-50%)	190	215	25
	CuCeCo0.2/A ^b	150	220	70 (94-50%)	160	210	50
with CO ₂	CuCe/A	190	215	25 (70-51%)	-	-	-
	CuCeCo0.2/A	190	230	40 (83-51%)	195	220	25
with H ₂ O	CuCe/A	200	235	35 (71-51%)	210	230	20
	CuCeCo0.2/A	185	230	45 (78-50%)	190	220	30
with CO ₂ and H ₂ O	CuCe/A	210	230	20 (75-50%)	-	-	-
	CuCeCo0.2/A	205	230	25 (80-50%)	210	225	15

^aCuCe/A: Cu-Ce[4:16 wt%]/ γ -Al₂O₃^bCuCeCo0.2/A: Cu-Ce-Co[4.0:15.8:0.2 wt%]/ γ -Al₂O₃^cS: start temperature (°C)^dE: end temperature (°C)^e(S): selectivity

존재함을 알 수 있다. 이와 같은 CO 전환율이 증가된 것은 산화능이 우수한 Co가 CuCe/A에 조촉매로 첨가됨으로 인하여 기인된 것으로 판단된다.

3.4. 안정성

Fig. 4는 CO의 선택적 산화능이 우수한 CuCeCo0.2/A 촉매의 반응물 중에 포함된 CO₂ 혹은 H₂O에 의한 피독 가역성 여부를 나타내고 있다. 본 실험은 반응온도 160 °C, GHSV 60,000 h⁻¹에서 행하였으며, 반응물 중에 CO₂와 H₂O가 존재하지 않을 경우, 각각이 단독으로 존재할 경우 그리고 동시에 존재할 경우에 있어서의 CO 전환율, 산소 소모량, 선택도 그리고 CH₄ 생성량 등의 변화를 보여주고 있다. 이들 결과 중 CO₂와 H₂O가 공급되지 않은 결과들은 이들 반응물의 공급을 중단한 후 50 cc/min의 N₂ 분위기 하에서 300 °C로 승온하여 30분간 purging한 다음 다시 160 °C로 냉각시켜 CO의 선택적 산화반응을 수행한 결과를 나타내고 있다.

Fig. 4에 있어 첫 번째 반응단계인, 반응물 중에 CO₂와 H₂O가 존재하지 않는 경우의 결과를 보면, CO의 완전산화가 일어나 100%의 CO 전환율과 100%의 CO 산화 선택도를 나타냄을 알 수 있으며, 반응물 중에 포함된 산소의 약 50% 정도가 소모됨을 알 수 있다. 한편, CO₂ 혹은 H₂O가 각각 단독 또는 동시에 반응물과 함께 공급될 경우에는 CO

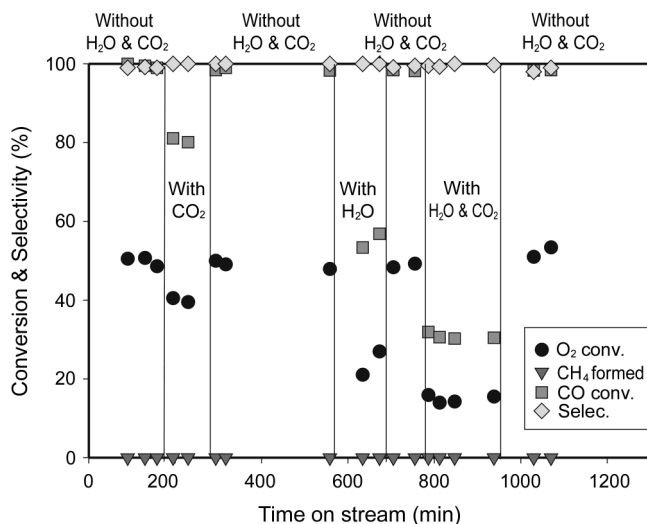


Fig. 4. Deactivation mode of CuCeCo0.2/A catalyst in the presence of CO₂ and H₂O. Reaction condition: 1 vol.% CO+1 vol.% O₂+60 vol.% H₂+(0-13) vol.% CO₂+(0-10) vol.% H₂O in N₂ balance, flow rate=100 cc/min, reaction temperature=160 °C, GHSV=60,000 h⁻¹.

의 전환율이 크게 떨어져, 각각 80%, 55% 그리고 30% 정도로 낮아짐을 알 수 있으며, 산소 소모량에 있어서도 40%, 25% 그리고 18% 정도로 감소함을 알 수 있다. 그러나 CO₂나 H₂O의 공급이 중단되어 반응물 중에 존재하지 않을 경우에는 초기의 상태로 회복되어 CO의 완전한 산화가 일어남을 알 수 있다. 즉, CO₂나 H₂O가 단독 혹은 동시에 공급될 경우에는 촉매를 피독시켜 반응활성이 급격히 낮아지지만, 이들의 공급을 중단하게 되면 반응활성이 초기상태로 돌아오는 가역적 피독임을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 CuCeCo0.2/A 촉매의 CO₂나 H₂O에 의한 피독은 CO의 저온 산화능을 갖는 활성점에 CO와 이들이 경쟁적으로 흡착하여 산화반응을 저해하기 때문으로 생각해 볼 수 있다.

CO의 선택적 산화반응에서 또한 고려해 볼 사항은 서론에 기술된 식 (2)의 메탄화 반응에 의한 CH₄가 생성되는지의 여부이다. Fig. 4에 나타난 바와 같이, CuCeCo0.2/A 촉매 상에서는 CO₂ 또는 CO₂와 H₂O가 동시에 존재하는 경우에도 CO의 선택적 산화반응 조건에서 CH₄를 생성하는 메탄화 반응은 진행되지 않는 것을 확인하였다.

3.5. 역 수성가스 전이반응(reverse water-gas shift reaction)

선택적 CO 산화반응에 있어, CO의 산화에 의하여 생성된 CO₂와 반응물 중 존재하는 CO가 수소와 역수성가스 전이반응으로 다시 CO를 생성하게 되면 반응에 부정적 영향을 끼치게 된다. 따라서 Fig. 5는 CuCe/A와 CuCeCo0.2/A 두 촉매 상에서 CO₂와 H₂가 반응하여 CO 또는 CH₄를 생성하는 역 수성가스 전이반응(식 (1))과 메탄화 반응(식 (2))

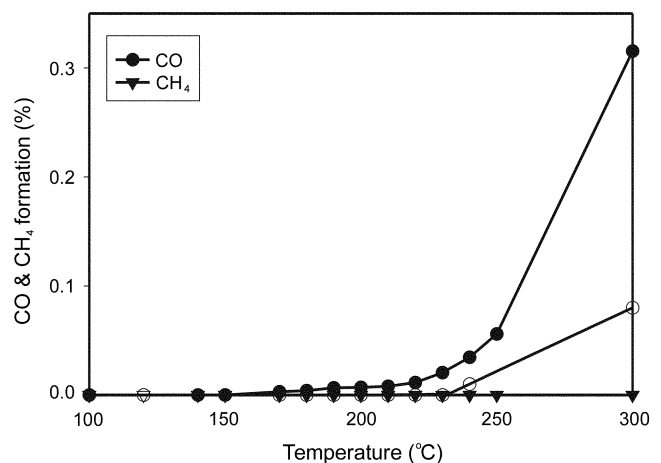


Fig. 5. Reverse water-gas shift (circle) and methanation (reverse triangle) activities of CuCe/A (open) and CuCeCo0.2/A (solid). Reaction condition: 1 vol.% CO₂+60 vol.% H₂ in N₂ balance, flow rate=100 ml/min.

이 일어나는지 여부를 확인하기 위하여 1 vol.% CO_2 +60 vol.% H_2 +39 vol.% N_2 조성의 가스를 흘리면서 온도에 따른 CO 와 CH_4 농도변화를 살펴보았다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이, 기준촉매인 CuCe/A 의 경우는 240°C 부터 역수성가스 전이 반응인 「 $\text{CO}_2+\text{H}_2\rightarrow\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ 」 반응에 의하여 CO 가 생성되기 시작하는데 반하여, Co 가 첨가된 $\text{CuCeCo0.2}/\text{A}$ 촉매의 경우는 역수성가스 전이반응 활성이 보다 높아 170°C 부터 CO 가 생성되기 시작한다. 이들 촉매들의 역수성가스 전이반응에 대한 활성은 반응온도가 증가할수록 더욱 더 큰 차이를 나타내었다. 반응온도가 300°C 가 되면 $\text{CuCeCo0.2}/\text{A}$ 촉매의 경우 약 3,200 ppm의 CO 가 생성되었으며, 이는 약 800 ppm의 CO 가 생성되는 CuCe/A 촉매의 경우보다 약 4배 정도 높은 값이다. 이와 같이, $\text{CuCeCo0.2}/\text{A}$ 촉매는 CuCe/A 촉매에 비하여 역수성가스 전이반응 활성이 큼으로 인하여 반응물 중에 CO_2 가 존재하고 반응온도가 높을 경우 CO 생성에 대한 부담이 커짐을 알 수 있다.

그러나 이들 두 촉매들 모두 300°C 까지 CH_4 의 발생이 전혀 없는 것으로 볼 때 메탄화 반응인 식 (2)의 「 $\text{CO}_2+4\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}$ 」에 대한 반응활성은 없는 것으로 판단된다.

3-6. 승온탈착실험($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -TPD)

개질가스 중에 포함된 CO_2 및 H_2O 가 선택적 CO 산화반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 기준 촉매인 CuCe/A 와 여기에 0.2 혹은 0.5 wt.%의 Co 를 첨가시킨 $\text{CuCeCo0.2}/\text{A}$ 및 $\text{CuCeCo0.5}/\text{A}$ 촉매에 대하여 H_2O 및 CO_2 승온탈착실험(TPD)을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내었다.

H_2O -TPD 결과를 보면, CuCe/A 촉매의 경우 150°C 부근에서 물의 탈착 피크가 나타났으나(Fig. 6(a)), Co 첨가량이 증가함에 따라 기준촉매인 CuCe/A 에 비하여 물의 탈착 피크가 저온쪽으로 이동함을 알 수 있다(Fig. 6(b), (c)). 특히 Co 가 0.2 wt% 첨가된 $\text{CuCeCo0.2}/\text{A}$ 촉매가 115°C 로 0.5 wt.% 첨가된 $\text{CuCeCo0.5}/\text{A}$ 촉매의 탈착 피크가 나타나는 130°C 보다 저온에서 탈착 피크가 나타남을 알 수가 있다. 또한, Co 의 첨가량이 증가할수록 이들 탈착 피크들의 크기도 증가하는 것을 알 수 있다. 본 H_2O -TPD 결과는 Fig. 2에 나타난 CO 의 선택적 산화반응에 있어서의 수분 영향을 잘 설명해 주고 있다. 반응물 중에 수분이 존재하고 반응온도가 수분의 탈착 온도보다 낮게 되면, 이들 수분이 촉매 활성점에 흡착하여 CO 의 산화 활성을 떨어뜨리게 된다. 따라서 촉

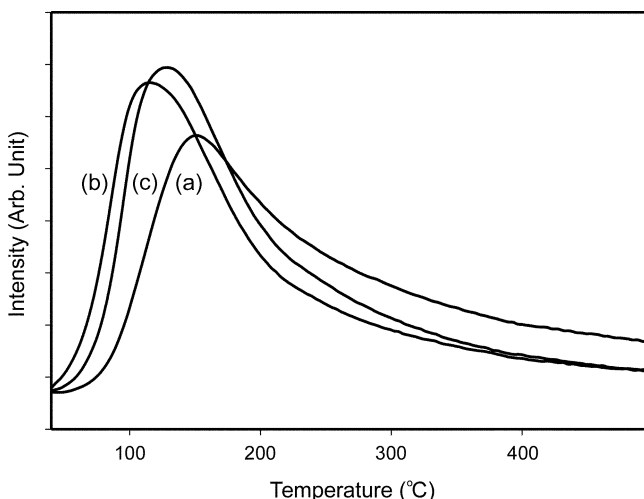


Fig. 6. H_2O -TPD profiles for various types of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported catalysts; (a) Cu-Ce [4:16 wt.%], (b) Cu-Ce-Co [4.0:15.8:0.2 wt.%], (c) Cu-Ce-Co [3.9:15.6:0.5 wt.%].

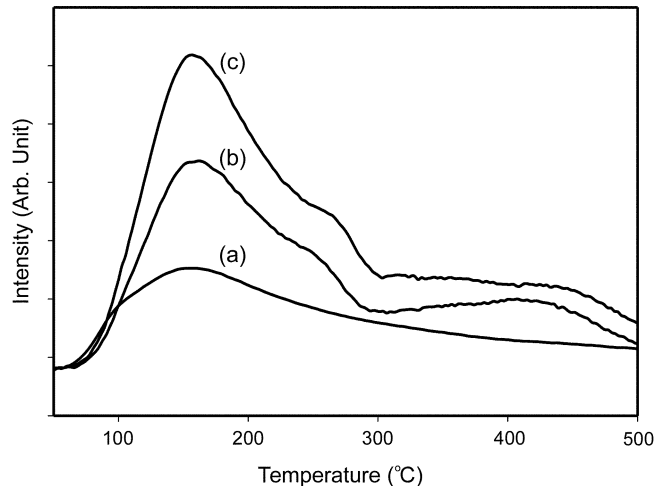


Fig. 7. CO_2 -TPD profiles for various types of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported catalysts; (a) Cu-Ce [4:16 wt.%], (b) Cu-Ce-Co [4.0:15.8:0.2 wt.%], (c) Cu-Ce-Co [3.9:15.6:0.5 wt.%].

매는 수분에 대한 흡착세기가 약할수록 유리할 것으로 판단된다. 수분 탈착 피크와 CO 산화활성의 관계를 살펴보면, $\text{CuCeCo0.2}/\text{A}$ 촉매의 경우는 115°C 에서 흡착된 수분이 대부분 탈착됨을 알 수 있으며, 따라서 99%의 CO 전환율을 나타내는 T_{99} 온도창 영역인 $185\text{--}230^\circ\text{C}$ 에서는 반응에서 생성된 수분이 촉매표면으로부터 쉽게 탈착되어짐을 알 수 있다. 반면, CuCe/A 촉매의 경우는 수분에 대한 흡착력이 높아 $\text{CuCeCo0.5}/\text{A}$ 보다 15°C 높은 130°C 부근에서 대부분의 수분이 탈착됨을 알 수 있으며, 따라서 99%의 CO 전환율을 나타내는 T_{99} 온도창 영역 역시 $\text{CuCeCo0.2}/\text{A}$ 보다 15°C 높게 시작하여 $200\text{--}235^\circ\text{C}$ 의 범위를 가짐을 알 수 있다.

Fig. 7은 앞의 H_2O -TPD 결과에서 언급한 3가지 촉매들에 대하여 수행한 CO_2 -TPD 결과를 나타내고 있다. 기준 촉매인 CuCe/A 의 경우 155°C 부근에서 비교적 낮은 높이의 탈착 피크를 보인 반면, Co 가 0.2 wt.% 첨가된 $\text{CuCeCo0.2}/\text{A}$ 와 0.5 wt.% 첨가된 $\text{CuCeCo0.5}/\text{A}$ 의 경우는 CO_2 에 대한 흡착능이 크게 증가하여, 160°C , 250°C 그리고 410°C 부근에서 탈착이 일어나는 3개의 피크를 나타냈다. 이들 피크의 높이는 Co 의 첨가량이 증가할수록 크게 나타났다. 이는 앞서 언급한 CO_2 가 CO 의 선택적 산화활성에 미치는 영향을 비교한 결과에 나타나 있듯이, CuCe/A 에 비하여 $\text{CuCeCo0.2}/\text{A}$ 에 CO_2 가 상대적으로 강하게 흡착하기 때문에 CO_2 에 의한 산화활성 저하가 $\text{CuCeCo0.2}/\text{A}$ 상에서 보다 더 심하게 일어난 것으로 판단된다. 이와 같이, 반응물 중에 CO_2 가 존재할 경우 이들이 $\text{CuCeCo0.2}/\text{A}$ 촉매 표면에 강하게 흡착함으로 인하여 산화능이 크게 저하되어 결국은 CuCe/A 의 CO 전환을 곡선과 일치하는 것으로 판단된다(Fig. 1(a)).

이상의 승온탈착 실험 결과에서 보듯이, H_2O 와 CO_2 가 반응물 중에 존재하게 되면, 이들이 촉매의 활성점에 반응물인 CO 및 O_2 등과 함께 경쟁적으로 흡착이 일어나기 때문에 CO 산화활성을 저하시키는 주된 요인으로 판단되며, 따라서 이들에 의한 촉매 피독 영향을 감소시키기 위해서는 이들과 촉매와의 흡착력을 낮출 수 있도록 촉매를 설계해 주어야만 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

$\text{Cu-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 Co 가 첨가된 $\text{Cu-Ce-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매 상에서의 CO 의 선택적 산화반응에 있어 모사 개질가스 내에 존재하는 CO_2 와 H_2O 가 CO 산화능 및 온도창, 선택도에 미치는 영향을 살펴보고자 하였으며, 또한

CO₂와 H₂O의 승온탈착 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 반응물 중에 CO₂ 및 H₂O가 존재할 경우 촉매 종류에 관계없이 이들이 촉매의 피독물질로 작용하여 CO 산화능을 크게 저하시켰으며, 촉매에 따라 피독 정도를 달리하였다.

- CO₂의 피독: CuCeCo0.2/A>CuCe/A

- 수분의 피독: CuCeCo0.2/A<CuCe/A

- CO₂ 및 수분 동시에 의한 피독: CuCeCo0.2/A<CuCe/A

(2) 이들 CO₂ 및 H₂O에 의한 촉매 피독은 가역적 피독으로서 반응물로 부터 이들을 제거할 경우 촉매활성이 원래의 상태로 회복되었다.

(3) CuCeCo0.2/A는 CuCe/A에 비하여 CO의 선택적 산화능이 우수하여, CO₂와 H₂O가 동시에 존재할 경우에도 CuCe/A의 경우와는 달리 99.9%의 CO가 전환되는 T₉₉ 온도차가 210-225 °C 범위에서 존재하였다.

(4) H₂O/CO₂-TPD 실험 결과, CO₂와 H₂O의 탈착온도가 촉매의 선택적 CO 산화능과 밀접한 관계가 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는과학기술부국가지정연구실 사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 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. L., "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., "Amonia Manufacturing Process," U.S. Patent No. 4,238,468(1980).
- Plog, C., Maunz, W., Stengel, T. and Andorf, R., "Process for the Catalytic Removal of CO from a H₂ Rich Gas," Eur. Patent No. 0,650,922,A1(1995).
- Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A. and Behm, R. J., "Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-rich Gas on Pt/Al₂O₃," *J. Catal.*, **171**, 93-105(1997).
- 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).
- Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A. and Behm, R. J., "Kinetics of the Selective Low Temperature Oxidation of CO in H₂-rich Gas over Au/ α -Fe₂O₃," *J. Catal.*, **182**, 430-440(1999).
- Lee, S. H., Han, J. S. and Lee, K. Y., "Development of PROX (Preferential Oxidation of CO) System for 1 kWe PEMFC," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(3), 431-433(2002).
- 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).
- 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).
- Kim, D. H. and Cha, J. E., "A CuO-CeO₂ Mixed Oxide Catalyst for CO Clean-up by Selective Oxidation in Hydrogen-Rich Mixtures," 9th APCCHE Congress., 619(2002).
- Avgoiropoulos, G., Ioannides, T., Matralis, H. K., Batista, J. and Hocesvar, S., "CuO-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts for the Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen," *Catal. Lett.*, **73**, 33-40(2001).
- Manasip, A. and Gulari, E., "Selective CO Oxidation over Pt/alumina Catalysts for Fuel Cell Applications," *Appl. Catal. B: Environ.*, **37**, 17-25(2002).
- Gulari, E., Guldur, C., Srivannavit, S. and Osuwan, S., "CO Oxidation by Silver Cobalt Composite Oxide," *Appl. Catal. A: Gen.*, **182**, 147-163(1999).
- Inui, T., Fujimoto, K., Uchijima, T. and Masai, M., "New Aspects of Spillover Effect in Catalysis," Elsevier, Amsterdam, 27(1993).
- Snytnikow, P. V., Sobyenin, V. A., Belyaev, V. D., Tsyrunnikov, P. G., shitova, N. B. and Shlyapin, D. A., "Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **239**, 149-156(2003).
- Park, J. W., Rhee, Y. W., Jeong, J. H., Lee, D. K., Park, Y. K. and Yoon, W. L., "Selective Oxidation of CO in Hydrogen Rich Stream over Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ Catalyst Doped with Co," *HWAHAK KONG-HAK*, in press(2003).