

나노기공성 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 흡착제를 이용한 합성가스(CO_2 , H_2) 내 CO_2 제거

배종수 · 박주원 · 김재호* · 이재구* · 김영훈 · 한 춘[†]

광운대학교 화학공학과
139-701 서울시 노원구 월계동 447-1
*한국에너지기술연구원 가스화연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2009년 8월 4일 접수, 2009년 8월 26일 채택)

Removal of CO_2 from Syngas(CO_2 and H_2) Using Nanoporous $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Adsorbents

Jong-Soo Bae, Joo-Won Park, Jae-Ho Kim*, Jae-Goo Lee*, Younghun Kim and Choon Han[†]

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea
*Gasification Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 4 August 2009; accepted 26 August 2009)

요 약

폐기물가스화시 발생하는 탄화수소계 가스를 촉매개질하면 CO_2 및 H_2 로 전환되는데, 이때 잔류 CO_2 를 선택적으로 흡착/제거하여 순수한 H_2 를 생산하고자 하였다. CO_2 제거를 위한 흡착제의 성능을 최적화하기 위해 Na_2CO_3 를 나노기공성 알루미나에 담지시켰으며, 상용 알루미나(테구사)와의 성능을 비교하였다. 나노기공성 흡착제의 경우 상용화알루미나로 제조한 흡착제보다 균일한 기공 및 넓은 표면적을 가짐을 확인하였다. Na_2CO_3 함량증가에 따라 CO_2 흡착량은 증가하여, Na_2CO_3 단위질량당 최대흡착량은 20 °C에서 20 wt%일 때 얻을 수 있었다. 담지량이 20 wt% 이상일 때는 잔류 Na_2CO_3 가 알루미나 표면에 도포됨에 따라 기공부피가 감소하였다. 또한 흡착이 완료된 흡착제는 열처리를 통한 재생이 가능하였다.

Abstract – Hydrocarbon gases generated from the gasification of waste could be converted into CO_2 and H_2 using reforming catalysts and then CO_2 was selectively adsorbed and removed to obtain pure hydrogen. To optimize adsorption efficiency for CO_2 removal, Na_2CO_3 was supported on nanoporous alumina and the efficiency was compared with commercial alumina(Degussa). Nanoporous adsorbents formed more uniform pores and larger surface area compared to adsorbents using commercial alumina. The increase of Na_2CO_3 loading improved adsorption of CO_2 . Finally, the highest adsorption capacity per unit mass of Na_2CO_3 could be achieved when the loading of Na_2CO_3 reached up to 20wt%. When the content of Na_2CO_3 increased above 20 wt%, it aggregated on the surface, and the pore volume was decreased. Used adsorbents could be recycled by the thermal treatment.

Key words: Na_2CO_3 , Nanoporous Alumina, CO_2 Adsorption, Syngas

1. 서 론

석탄, 석유, 원자력과 같이 천연상태에서 공급되는 1차에너지와는 달리, 수소에너지는 전기, 코크스와 같이 사용하기 편리하게 만들어진 2차에너지 범주에 속하며, 환경오염 인자가 적다는 점이 강한 매력으로 작용하고 있다. 또한 최근에는 연료전지 시장의 급진장으로 인해 수소생산 및 저장에 관한 관심이 증가하고 있다. 따라서 고갈되어 가고 있는 신재생에너지로서 태양에너지와 더불어 수소에너지가 그 대열에 합류하고 있다[1,2].

일반적으로 수소를 생산하는 방법으로는 물이나 메탄과 같은 수

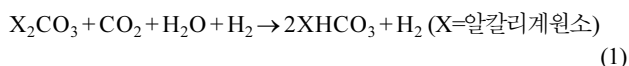
소원자를 포함하는 물질을 이용한 전기/직접 분해법[3,4], 천연가스과 바이오매스를 이용한 촉매개질법[5] 등이 있다. 그러나 전자의 경우는 전기분해시 사용되는 소비전력이 수소생산과 맞먹고 있어서 비효율적이며, 후자는 아직까지는 경제성이 낮다고 평가받고 있다. 이에 수성가스를 전환하는 방법과 폐기물가스화시 발생하는 탄화수소계 가스를 이용하여 수소를 생산하는 기술에 대한 연구가 진행되고 있다[6,7]. 이는 폐자원의 자원화(waste to wealth)라는 관점에서 버려지는 자원을 이용한 자원의 재창조로서 환경친화적이라고 할 수 있다.

탄화수소를 개질하여 수소를 제조하는 기술에는 메탄과 산소를 이용하는 메탄의 부분산화법[8], 메탄과 이산화탄소를 이용하는 메탄개질법[9], 메탄과 수증기를 이용하는 수증기 개질법[10] 등이 있

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chan@daisy.kw.ac.kr

으며 이 밖에도 다양한 개질법이 제안되고 있다. 그러나 탄화수소를 개질하여 얻은 생성물에는 수소를 포함한 분자물(CO_2 , CO)이 혼합가스 형태로 생산되어 순수한 수소로 이용하는 데는 어려움이 있다. 일산화탄소의 경우, Ni, Cu, Pt를 담지한 촉매를 이용하여 전환하여 제거할 수 있으며, 최종적으로는 CO_2 만이 수소와 함께 잔류하게 된다 [11,12].

전환된 이산화탄소는 CaO , Li_2ZrO_3 , 알칼리계탄산염(Na_2CO_3 , K_2CO_3) 등의 흡착제를 이용하여 제거할 수 있으며, 최종 산물로 순수한 수소만을 얻을 수 있게 된다. CaO , Li_2ZrO_3 는 고온에서 CO_2 흡착능을 나타낼 뿐만 아니라 흡착용량도 작아서 실질적으로 수소를 분리하는 데는 어려움이 있다[13,14]. 이에 따라 저온에서 쉽게 CO_2 를 흡착할 수 있는 알칼리계탄산염을 이용하여 흡착용량이 큰 흡착제 개발에 대한 연구가 요구되고 있다. 저온 흡착제는 다음과 같은 반응에 의해 주변의 수분과 함께 CO_2 를 흡착하여 탄산수소염 형태로 전환되며, 고온에서는 그 역반응이 진행되어 빠른 재생이 가능하다.



이에 본 연구에서는 폐기물가스화 시 발생하는 합성가스에서 1차적으로 CO 의 CO_2 로의 전환을 시킨 잔류성분에서, CO_2 를 제거할 수 있는 저온용 알칼리계탄산염(Na_2CO_3)을 선정하였다. 담지체로는 나노기공성 알루미늄을 제조하였으며 Na_2CO_3 를 담지하여 CO_2 흡착용량 및 흡착온도를 조절하여 최적조건을 찾고자 하였다. 또한 상용 알루미늄 담지체(Degussa)와 저온용 K_2CO_3 흡착제를 제조하여 흡착량을 비교하였다.

2. 실험

2-1. 흡착제의 제조

CO_2 의 흡착/제거량을 높이기 위하여 나노기공을 지닌 알루미늄 담지체를 제조하였다. 구조유도체인 라우르산($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$)과 전구체($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$)를 각각 2-부탄올에 넣어 2시간 교반하였다. 수화와 축합반응을 유도하기 위한 증류수는 HP 펌프를 이용하여 0.5 ml/min씩 넣었다. 제조된 알루미늄은 진공오븐에서 80 °C로 24 시간 건조하였으며, 건조된 담체는 550 °C에서 5시간 소성하여 구조유도체 제거와 함께 결정성($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)을 확보하여 기계적 강도를 제공하였다[6]. 제조한 알루미늄에 Na_2CO_3 를 담지시키기 위해 함침법을 이용하였으며, 알루미늄 기준으로 10~50 wt%의 흡착제를 제조하였다. 제조한 흡착제는 공기중의 수분과 반응하는 것을 억제하기 위하여 데시케이터에 보관하였다. 비교군으로는 상용알루미늄에 20 wt% Na_2CO_3 를 담지시킨 흡착제를 제조하였으며 K_2CO_3 를 담지한 흡착제도 CO_2 제거에 사용하였다. 제조한 흡착제의 특성분석을 위해, 기공특성분석(ASAP-2010, Micromeritics)과 표면분석(SEM, JSM 5410LV, JEOL)이 실시되었다.

2-2. 실험장치

연속 흐름상 가스 흡착용 반응기는 지름 25 mm, 높이 200 mm 인 진공유리트랩(대한과학)을 이용하였다. 이때 흡착 반응에서 필요한 최소한의 수분을 제공하기 위해, 대상 가스는 물 층을 통과하여 반응기로 들어오도록 제조하였다. 또한 흡착제가 과량의 수분과 직

접 반응하는 것을 막기 위하여 암면(glass wool)을 이용하여 흡착제를 격리시켜 충전하였다. 본 실험에서는 동일량의 CO_2 , H_2 (99.9%)를 흘려주었으며, 총 유량은 20 ml/min으로 고정시켰다. 반응기의 온도를 조절하기 위하여 반응기는 항온조 내에 설치하여 20~40 °C의 범위에서 실험을 진행하였다. 반응 후 제거되는 CO_2 의 양을 시간별로 채취하여 GC(HP-4890D)를 이용하여 분석하였다. 이때 검출기는 TCD, 컬럼은 carbosieves-II를 이용하였다. 이때의 오븐은 초기온도 150 °C, 25 °C/min으로 최종온도 200 °C로 고정시켰다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 흡착제의 특성분석

Na_2CO_3 함량별로 제조한 흡착제와 알루미늄 담지체의 기공특성을 Table 1과 같이 정리하였다. 나노기공성 알루미늄은 5.6 nm의 기공과 375 m^2/g 의 넓은 비표면적을 지니고 있어서 흡착제 담체로서 이상적인 형태를 지닌다고 할 수 있다. 반면 상용알루미늄은 기공의 크기가 11 nm 근처로 큰 편이긴 하지만 기공크기의 분포도가 거의 100 nm까지 넓게 분포하고 있어서 기공의 균일성이 떨어진다. 이는 기공내부로의 흡착질이 유입될 때, 내부 반응을 억제시키는 병목현상(bottle-neck)을 유발할 수 있다. 이로 인한 알루미늄표면에서 흡착질의 응집이 발생하여 알루미늄의 기공이 아닌 흡착질입자 사이에 생긴 공간으로 기공크기 및 기공부피가 증가함을 보인다. 또한 비표면적도 3배 정도 차이가 남에 따라 흡착제의 흡착질과의 접촉점이 줄어들어 흡착능이 떨어질 것으로 예상할 수 있다. 따라서 제조한 나노기공성 알루미늄이 상용 알루미늄에 비해 우수한 기공특성을 지닌 것으로 판단할 수 있다.

제조한 알루미늄에 함량별로 흡착제를 담지하였을 경우, 표면적과 기공크기는 점진적으로 감소하였다. 그러나 Fig. 1의 질소 흡탈착선에서와 같이 기공의 균일성은 유지되고 있다. 제조한 알루미늄을 이용한 흡착제(20 wt%)의 경우, 상대 압력 0.4~0.8에서 기공이 형성되었음을 알 수 있고, 상용 알루미늄 흡착제(20 wt%)의 경우 상대 압력 0.9~1.0에서 기공이 형성되었음을 알 수 있다. 상용 알루미늄에 Na_2CO_3 를 담지시켰을 때, 평균 기공 크기가 2배 이상 증가한 것처럼 보인다. 그러나 Fig. 1(b)에서와 같이 Na_2CO_3 를 담지하기 전의 마이크로 기공들이 담지 후에 모두 사라지는 결과를 확인할 수 있다. 즉, Na_2CO_3 가 주로 10 nm 미만의 기공내부로 담지되며, 담지됨과 동시에 10 nm 미만의 기공들이 대체로 사라지는 것을 볼 수 있다. 따라서 20 wt%를 담지시켰음에도 불구하고 사용할 수 있는 흡착 활성점이 차단되었다고 볼 수 있다. 이는 흡착성능 평가로 확인하였다.

Na_2CO_3 담지 후의 담지체의 표면 형상 변화를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다(Fig. 2). 사진에서와 같이 담지량이 증가할수록 표면의 거칠기가 증가하고, 30 wt% 이상에서는 기공 내

Table 1. Pore properties of supports and adsorbents

Samples	wt%	Pore size (nm)	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)
Al_2O_3	-	5.63	374.58	0.78
Degussa	-	10.91	118.16	0.28
	10	4.44	213.91	0.30
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	20	3.69	193.26	0.20
	30	3.73	142.32	0.11
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Degussa}$	20	24.43	78.75	0.54

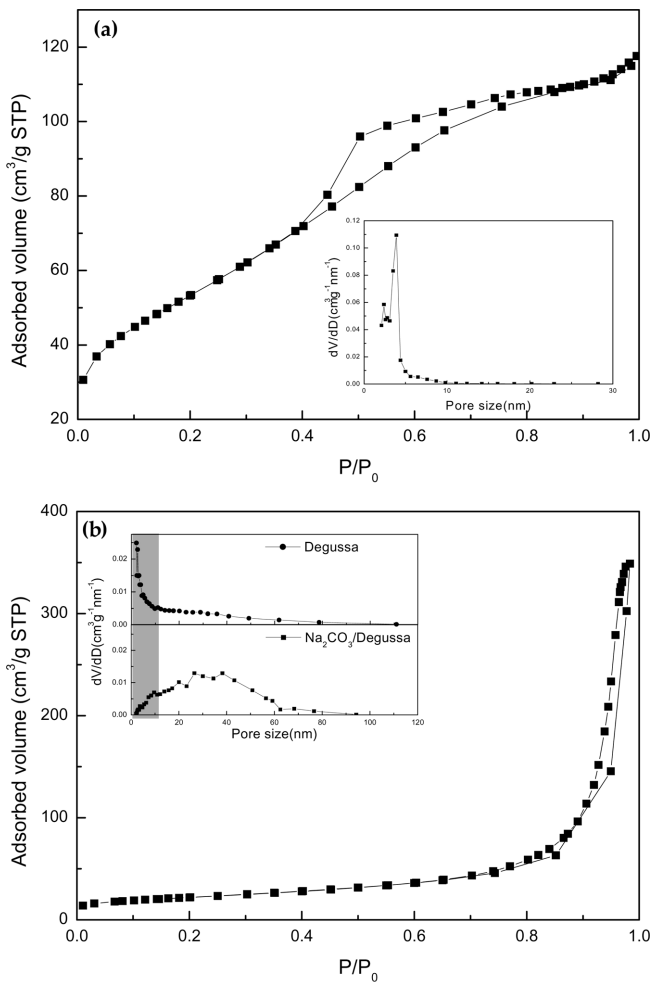


Fig. 1. N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of (a) 20 wt% nanoporous Na_2CO_3/Al_2O_3 and (b) 20 wt% commercial Na_2CO_3/Al_2O_3 .

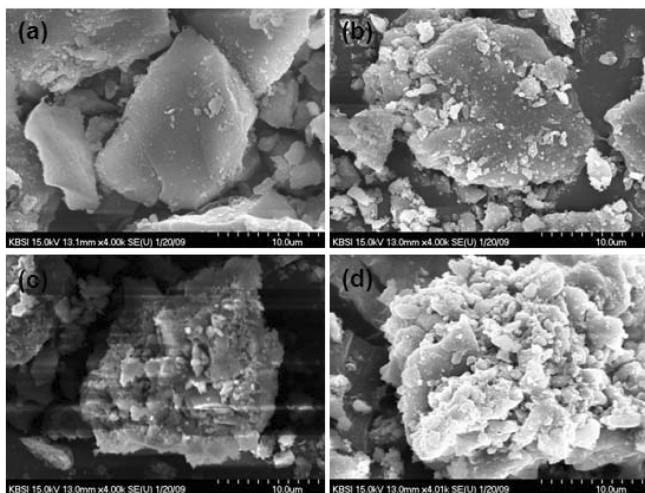


Fig. 2. SEM images of (a) alumina support, (b) 10 wt% Na_2CO_3/Al_2O_3 , (c) 20 wt% Na_2CO_3/Al_2O_3 and (d) 30 wt% Na_2CO_3/Al_2O_3 .

부로 들어가지 못한 Na_2CO_3 가 서로간에 응집되는 현상이 관찰되었다. 이는 단위 질량당 흡착제의 성능을 저해할 수 있는 인자로 작용한다.

화학공학 제47권 제5호 2009년 10월

3-2. CO_2 흡착반응

3-2-1. Na_2CO_3 담지량에 따른 흡착량

앞서 제조한 흡착제를 이용하여 담지량에 따른 CO_2 의 흡착량을 GC로 분석하였다. 반응시 흡착제가 직접 물(nH_2O)과 접촉하게 되면 식 (2)와 같이 $NaOH$ 와 $NaHCO_3$ 가 생성되어 CO_2 제거반응에 영향을 미치게 된다. 따라서 반응시에는 간접적인 수분제공을 유지하였다.

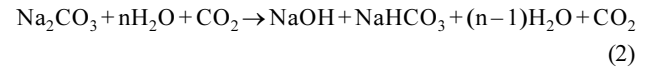


Fig. 3(a)은 흡착반응으로 제거되는 Na_2CO_3 의 평균화된 농도로서 연속흐름 반응에서 CO_2 의 농도가 감소하는 것으로 계산하였다. 또한 Fig. 3(b)는 담지량에 따른 최대흡착량의 변화를 시간대 별로 나타내었다. 그래프에서와 같이 알루미나에 담지된 Na_2CO_3 의 양이 증가함에 따라 반응기 내 CO_2 가 제거되고 이에 Na_2CO_3 의 함량이 천천히 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 즉 흡착반응을 통해 탄산수소염($NaHCO_3$)의 형성이 일어나고 있음을 알 수 있다. Fig. 3(a)의 삽입그림에서와 같이 Na_2CO_3 의 담지량에 따른 CO_2 제거량은 증가하지만, 실제로 흡착된 CO_2 양을 알루미나의 담지된 Na_2CO_3 의 g 당 흡착 mol 수를 계산하면 최적 담지량을 찾을 수 있다. 담지량이 10, 20, 30, 40, 50 wt%의 경우 각각의 CO_2 흡착량은 2.38, 3.27,

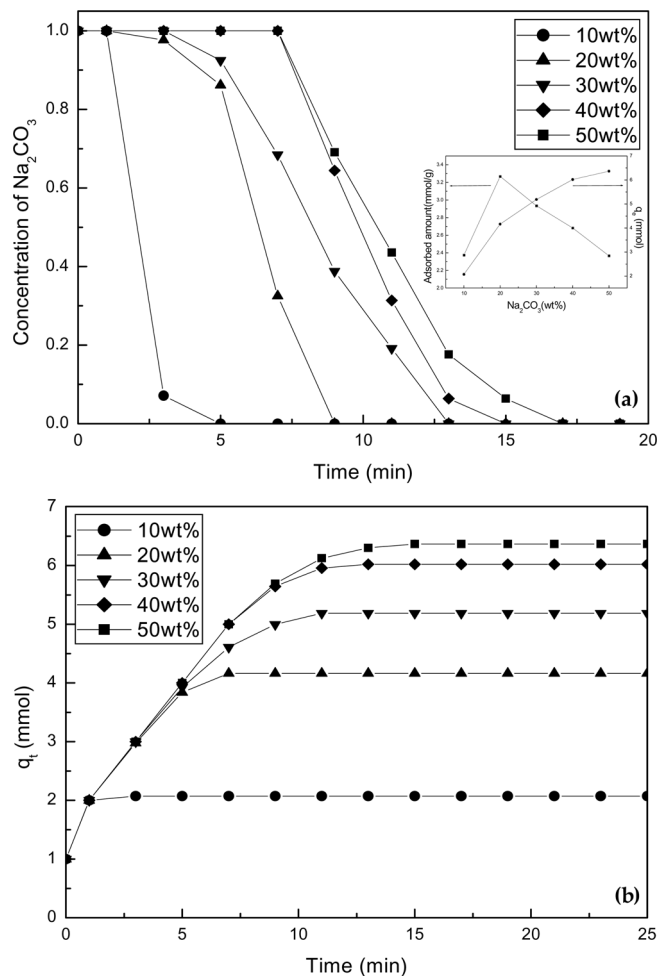


Fig. 3. Effects of Na_2CO_3 loading on CO_2 adsorption : (a) concentration changes with reaction time, (b) accumulations of CO_2 with reaction time.

2.94, 2.69, 2.37 mmol/g로 나타나 20 wt% 이상의 흡착제에서는 흡착제의 성능이 오히려 떨어지는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 2(d)의 그림과 같이 알루미늄 담체 내부 기공으로 담지되지 못한 Na_2CO_3 의 응집체들로 인해 흡착능이 감소한 것으로 판단된다.

반응시간에 따른 누적흡착량 및 반응속도는 식 (3)과 같은 pseudo-second-order 식으로 계산할 수 있다[15].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ad}q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (3)$$

여기서, q_t 는 시간변화에 따른 흡착량, q_e 는 평형상태의 흡착량, k_{ad} 는 반응속도상수로서 t 와 t/q_t 를 1차식으로 선형화시켜 구할 수 있다. Fig. 3(b)의 초반 5분간의 시간에 따른 누적흡착량의 기울기가 10~50 wt% 흡착제가 거의 일치하는 것으로 볼 수 있다. 함량변화에 따른 k_{ad} 를 구해본 결과 0.16~0.20 사이로, 함량변화는 반응속도에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 즉, 화학반응에 의한 흡착은 흡착제의 양의 영향이 아닌 온도와 같은 열역학적 변수가 반응속도에 영향을 주는 것으로 예상할 수 있으며, 온도에 따른 추가실험을 실시하였다.

상용화된 알루미늄에 20 wt% Na_2CO_3 를 담지하여 CO_2 흡착실험을 진행한 경우, CO_2 흡착량은 0.45 mmol/g로 동일량을 담지한 나노기공성 알루미늄 흡착제에 비해 13%의 성능 밖에 나타내지 못하고 있다. 이는 Table 1 및 Fig. 1(b)에 보인 바와 같이 흡착성능을 보이는 10 nm 미만의 기공이 입자간의 응집으로 인해 사라져, 나타나는 현상으로 보인다.

3-2-2. 반응온도에 따른 흡착량

흡착제를 이용하여 CO_2 를 흡착제거하는데 있어 반응온도는 중요한 요소이다. 또한 화학흡착의 경우는 앞선 결과에서와 같이 흡착제의 양이 아닌 온도가 주요 변수가 될 것임이 자명하다. 따라서 본 연구에서는 저온용 흡착제의 온도의 미소변화에 따른 성능변화를 파악하였다.

Fig. 4는 반응시간 변화에 따른 CO_2 흡착량을 도시한 그래프이다. 그래프에서 보이는 바와 같이 20, 30, 40 °C에서 각각의 CO_2 흡착량은 3.27, 3.12, 2.83 mmol/g로 나타났다. 즉 저온용 흡착제는 가능한 상온에서 반응시키는 것이 가장 좋은 흡착능을 보인다는 것을 확인할 수 있다. 온도에 따른 반응속도를 이용하여 활성화 에너지

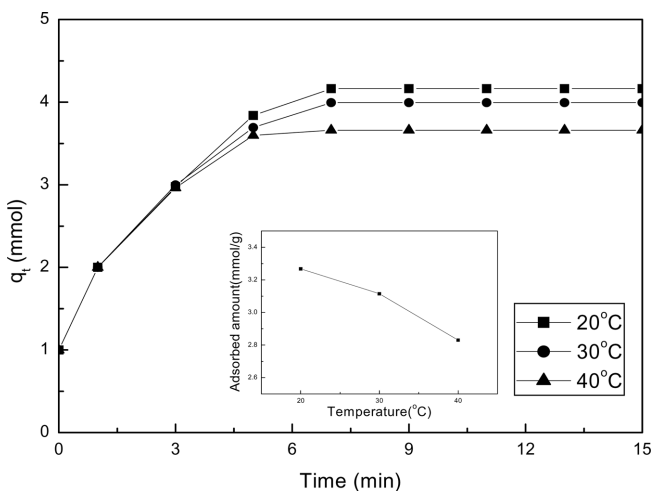


Fig. 4. Accumulations of CO_2 for different reaction temperatures.

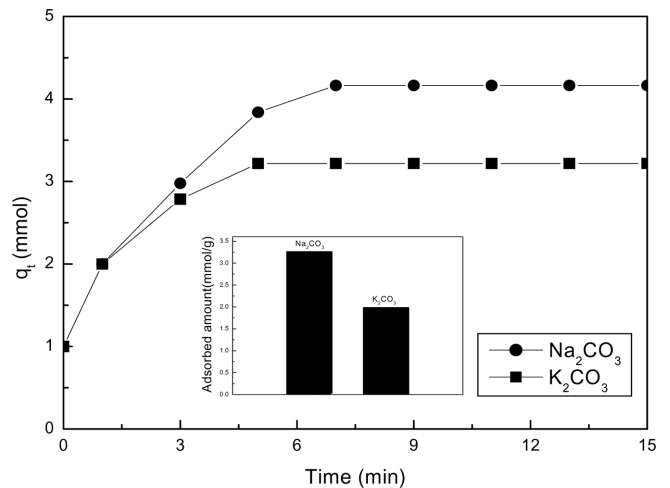


Fig. 5. Comparison of adsorption capacity between Na_2CO_3 and K_2CO_3 adsorbents.

를 계산하였을 때 170 J/mol 정도로 나타났다. 이는 반응기 내 온도가 상승할 경우, 발열반응에 따른 CO_2 의 흡착이 억제되고 그 역반응인 탈착반응이 일어나게 됨을 나타낸다.

Fig. 5는 같은 20 °C에서 20 wt% K_2CO_3 흡착제와의 성능을 비교한 그래프로, CO_2 흡착량은 2.44 mmol/g로 Na_2CO_3 흡착제보다 다소 성능이 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 동일 족의 알칼리금속의 활성차이로 나트륨이 칼륨보다 반응성이 우수한 것으로 파악된다.

3-2-3. 흡착제의 재생성능 평가

흡착성능평가에서와 같이 흡착제의 양이 증가할수록 CO_2 제거량이 증가하였으며, 수소의 순도가 증가함을 알 수 있다. 그러나 흡착제는 사용 후 폐기할 경우 비경제적이며 2차 환경오염물질을 생산하게 되므로 흡착반응의 역반응을 이용한 재생을 실시하였다. 이에 열처리를 통해 식 (1)의 역반응을 유도하여 흡착제를 재생시켰다. 흡착제는 재생 시 다른 물질과 반응하는 것을 막기 위해 진공트랩 내의 물을 완전히 제거한 후 항온조 내에서 반응시켰다. 재생온도는 100 °C를 유지한 상태에서 탈착된 CO_2 를 내보내기 위하여 Ar 가스를 200 ml/min 흘려주면서 3시간 유지시켰다. Fig. 6은 재생횟수에 따른 CO_2 흡착성능을 나타낸 그래프이다. 재생횟수가 증가함에 따라 CO_2 흡착량은 3.27, 3.01, 2.67 mmol/g로 나타나 흡착제의

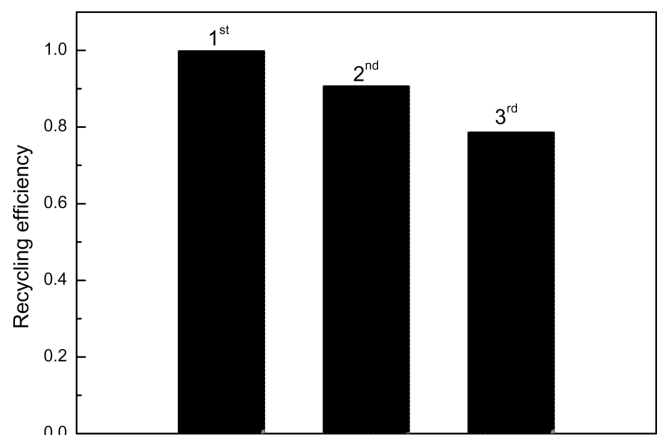


Fig. 6. Recycling efficiencies of CO_2 adsorption.

성능이 점진적으로 감소하지만 대체로 80% 이상의 흡착능을 유지하였다. 이는 재생반응 시 충분한 열에너지의 공급이 이루어지지 않아서 CO₂의 흡착을 통해 변형된 흡착제(NaHCO₃)의 탈착화(Na₂CO₃)가 일부 일어나지 않았으며, 재생과정에서 불완전하게 재생되어 NaHCO₃가 Na₂CO₃로 변환되지 못하고 일부 H₂O와 반응하여 NaOH로 변환된 것이라 사료된다.

4. 결 론

알카리계탄산염중 CO₂ 흡착능이 높다고 알려져 있는 Na₂CO₃를 선정하여 담지체를 직접 제조하여 성능을 최적화하였고, Na₂CO₃ 담지량 및 반응온도 변화에 따른 흡착량을 파악하였다. 이를 통해 폐기물가스화 반응물의 최종산물에서 순수한 수소만을 생산할 수 있는 공정을 묘사하였다. Na₂CO₃를 함량별로 알루미늄 담지체에 담지시켜 흡착능을 비교해 본 결과, Na₂CO₃ 담지량이 10~50 wt% 증가시킴에 따라 CO₂의 흡착량은 증가하였으나 실제 Na₂CO₃ g당 흡착량은 20 wt%이 가장 우수하였다. 잉여 Na₂CO₃는 담지체 내부로 들어가지 못하고 외부에서 응집되어 흡착성능을 저하시키는 요인으로 작용하였다고 판단되며, 이는 상용 알루미늄에서도 동일하게 나타났다. 앞서 도출된 최적농도인 20 wt%의 흡착제를 이용하여 반응 온도별 흡착량을 살펴본 결과, 반응온도를 높임에 따라 흡착량은 점점 감소함을 보였다. 이는 온도가 증가함에 따라 반응이 감소하므로 고온에서는 역반응이 유도될 것을 예측할 수 있었으며, 100 °C 열처리를 통한 탈착/재생에 이러한 특성을 이용하였다. 앞서 도출한 최적농도 및 최적온도에서 K₂CO₃ 흡착제와 비교하였을 때, Na₂CO₃의 흡착제 성능이 보다 우수하였다. 따라서 본 연구에서 사용한 나노기공성 알루미늄에 담지한 Na₂CO₃ 흡착제는 합성가스 내 CO₂를 제거하여 수소의 순도를 높이는 데 사용하기에 적합하며, 반복사용이 용이한 저온용 흡착제로서 이용 가능하리라 사료된다.

감 사

본 논문은 한국에너지기술연구원의 연구비와 2009년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. Hassmann, K. and Kühne, H.-M., "Primary Energy Sources for Hydrogen Production," *Int. J. Hydrogen Energy*, **18**, 635-640(1993).
2. Richterová, V., "Utilization of Secondary Energy Resources in Chemical Industry," *Energy Convers. Manage.*, **24**, 27-32(1984).
3. Abe, I., Fujimaki, T. and Matsubara, M., "Hydrogen Production

- by High Temperature, High Pressure Water Electrolysis, Results of Test Plant Operation," *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**, 753-758(1984).
4. Choudhary, T. V., Sivadinarayana, C., Klinghoffer, A. and Goodman, D. W., "Catalytic Decomposition of Methane: Towards Production of CO-Free Hydrogen for Fuel Cells," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **136**, 197-202(2001).
5. Sekine, Y., Asai, S., Kikuchi, E., Matsukata, M. and Haga, F., "Hydrogen Production from Biomass-Ethanol at Ambient Temperature with Novel Diaphragm Reactor," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **159**, 813-816(2006).
6. Kim, J.-K., Kim, Y., Park, J.-W., Bae, J.-S., Yoon, D.-Y., Lee, J.-G., Kim, J.-H. and Han, C., "Preparation of CuO-CeO₂-Al₂O₃ Catalyst with Mesopore Structure for Water Gas Shift Reaction," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 32-35(2009).
7. Tosti, S., Basile, A., Chiappetta, G., Rizzello, C. and Violante, V., "Pd-Ag Membrane Reactors for Water Gas Shift Reaction," *Chem. Eng.*, **93**, 23-30(2003).
8. Morioka, H., Shimizu, Y., Sukenobu, M., Ito, K., Tanabe, E., Shishido, T. and Takehira, K., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Over Supported Ni Catalysts Prepared from Ni-Ca/Al-Layered Double Hydroxide," *Appl. Catal. A*, **215**, 11-19(2001).
9. Moon, K. I., Kim, C.-H., Choi, J.-S., Lee, S.-H., Kim, Y. G. and Lee, J. S., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel Based Catalysts I. Comparison with Steam Reforming," *HWA-HAK KONGHAK*, **35**, 883-889(1997).
10. Erdohelyi, A., Fodor, K. and Solymosi, K., "Reaction of CH₄ with CO₂ and H₂O over Supported Ir Catalyst," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **107**, 525-530(1997).
11. Manuel, I., Chaubet, J., Thomas, C., Colas, H., Matthess, N. and Djéga-Mariadassou, G., "Simulation of the Transient CO Oxidation over Rh⁰/SiO₂ and Rh^{x+}/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ Catalysts," *J. Catal.*, **224**, 269-277(2004).
12. Grisel, R. J. H. and Nieuwenhuys, B. E., "A Comparative Study of the Oxidation of CO and CH₄ over Au/MO_x/Al₂O₃ Catalysts," *Catal. Today*, **64**, 69-81(2001).
13. Martavaltzi, C. S. and Lemonidou, A. A., "Development of New CaO Based Sorbent Materials for CO₂ Removal at High Temperature," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **110**, 119-127(2008).
14. Ochoa-Fernández, E., Rusten, H. K., Jakobsen, H. A., Rønning, M., Holmen, A. and Chen, D., "Sorption Enhanced Hydrogen Production by Steam Methane Reforming using Li₂ZrO₃ as Sorbent: Sorption Kinetics and Reactor Simulation," *Catal. Today*, **106**, 41-46(2005).
15. Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengaraj, S. and Yi, J., "Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 924-931(2004).