

Ni/MgAl₂O₄코팅된 금속 모노리스 촉매의 수소 생산을 위한 천연가스 수증기 개질 반응특성에 관한 연구

최은정*, 구기영**, 정운호**, 이영우***[†], 윤왕래**^{††}

*충남대학교 바이오 응용화학부, **한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터,
***충남대학교 녹색에너지 기술전문대학원

The Performance of Ni/MgAl₂O₄ Coated Metal Monolith in Natural Gas Steam Reforming for Hydrogen Production

EUNJEONG CHOI*, KEEYOUNG KOO**, UNHO JUNG**, YOUNGWOON RHEE***[†], WANGLAI YOON**^{††}

*Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University,
79 Daehangno, Yuseong-gu, Daejeon, 305-764, Korea

**Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research,
71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

***Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University,
79 Daehangno, Yuseong-gu, Daejeon, 305-764, Korea

ABSTRACT

The metal monolith catalyst coated with 15wt% Ni/MgAl₂O₄ is applied to the natural gas steam reforming for hydrogen production. To address the improvement of adherence between metal monolith and catalyst coating layer, the pre-calcination temperature as well as the coating conditions of Al₂O₃ sol are optimized. When the Fe-Cr alloy monolith is pre-calcined at 900°C for 6 h, Al₂O₃ layer was formed uniformly on the entire surface of the metal substrate. It is seen that the formation of Al₂O₃ layer on the monolith surface is essential for the uniform coating of Al₂O₃ sol onto the monolith substrate. The monolith catalyst coated with 10wt% Al₂O₃ sol shows high CH₄ conversion and good thermal stability as compared with the monolith catalyst without Al₂O₃ sol coating under severe reaction conditions with high GHSV of 30,000 h⁻¹ at 700°C. In addition, the metal monolith catalyst shows higher catalytic activity and better thermal conductivity than 15wt% Ni/MgAl₂O₄ pellet catalyst.

KEY WORDS : Metal monolith catalyst(금속모노리스촉매), Ni/MgAl₂O₄, Wash-coating(워시코팅), Steam reforming(수증기 개질), Hydrogen(수소)

1. 서 론

수소 생산을 위한 수증기 개질 반응기(혹은 리포머)는 대개 관형 구조로서 니켈이 담지된 알루미늄

[†]Corresponding author : ywrhee@cnu.ac.kr

^{††}Corresponding author : wlyoon@kier.re.kr

[접수일 : 2010.9.20 수정일 : 2010.10.18 게재확정일 : 2010.12.17]

나 펠릿 촉매가 채워진 전형적인 충전탑 반응기이다. 그런데 알루미늄과 같은 세라믹 재질은 기본 특성 상 열전달 속도가 느리다는 단점이 있다. 또한 개질반응은 고온에서 진행되는 매우 심한 흡열반응으로써 유효인자($\eta=0.03$)가 매우 낮으므로 물질전달 저항에 의하여 전적으로 지배받게 된다¹⁾. 이외에도 충전탑 반응기는 압력 손실(ΔP)과 채널링 등에 따른 반응기 성능이 저하될 수 있다는 제한점이 있다²⁾.

따라서 기존 충전탑 촉매 반응기의 제약을 극복하기 위한 시도로써 금속 모노리스 촉매 구조체에 대한 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 모노리스는 여러 개의 채널이 벌집 모양으로 이루어진 허니콤 형태가 대부분이다. 이는 충전탑 촉매 반응기와 달리 모노리스 채널을 통해 반응 유체가 흐르므로 압력 강하와 채널링 문제를 일차적으로 해결할 수 있다³⁾.

그리고 금속 구조체임으로 열전달 특성 및 기계적 강도가 우수함⁴⁾과 동시에 기하학적 표면적이 매우 높다. 이때문에 물질전달속도에 비하여 반응속도가 상대적으로 빠른 표면반응(리포밍, 산화 반응 등)에 매우 적합할 수 있다. Ryu⁵⁾는 동일한 반응기 부피에서 니켈 펠릿 촉매를 충전한 경우와 모노리스 촉매를 적용한 경우, 모노리스 촉매가 보다 더 높은 CH₄ 전환율과 빠른 공간속도에서 상대적으로 낮은 압력 강하를 나타낸 연구 결과를 보고한 바 있다.

하지만 금속 모노리스 촉매는 고온반응에서 촉매 입자 소결과 금속 지지체와 세라믹 촉매층의 열팽창계수의 차이로 인하여 코팅된 촉매층의 탈리가 쉽게 일어나 촉매 활성이 빠르게 저하되는 문제가 있다. 이러한 문제 해결을 위해 금속 표면에 알루미늄 나층 형성을 위한 고온 소성과 바인더를 이용하여 금속 모노리스와 알루미늄 담체간의 접착력을 향상시키는 연구가 수행되어 왔다⁶⁻⁸⁾.

그런데 금속표면에 알루미늄나층이 일차적으로 균일하게 형성되지 않게 되면 잠재적 담체 역할을 하게 되는 Al₂O₃ 졸이 금속표면에 돌출된 알루미늄과 부분적으로만 화학적으로 결합된다. 나머지는 물리적으로 부착되므로 결국 열충격에 따른 박리 현상이 유발되어 구조체 촉매로서의 활용이 어렵게 된다.

본 연구에서는 Fe-Cr 합금 모노리스와 15wt%

Ni/MgAl₂O₄촉매층간의 결합력을 향상 시킬 수 있는 코팅 조건을 최적화하고자 하였다.

우선, Fe-Cr 합금 모노리스의 pre-calcination 온도 변화에 따른 금속 표면에서 알루미늄나층의 형상과 조성 변화를 살펴보았다. 둘째, 금속 표면과 촉매층간의 바인더 역할을 하는 Al₂O₃ 졸의 코팅 조건과 촉매 워시코팅 시 건조 시간에 따른 촉매 코팅 균일성에 대한 영향을 조사하였다. 마지막으로 대상반응인 수증기 개질반응에 적용함으로써 금속 모노리스 촉매의 개질반응에 대한 활성특성을 살펴보았다.

2. 실험내용 및 방법

2.1 금속 모노리스 촉매 제조

Fe-Cr 합금(Fe: 72.8, Cr: 22, Al: 5, Y: 0.1, Zr: 0.1 wt%) 재질의 주름 잡힌 포일과 평평한 포일을 서로 겹쳐 원형으로 말아 직경 22mm, 높이 20mm인 크기의 금속 모노리스를 제작하였으며 제작된 모노리스의 셀 밀도는 661 cells/in²이다²⁾.

모노리스 표면의 불순물 제거를 위해 아세톤과 증류수로 초음파 세척을 수행하였다. 금속 모노리스는 700°C~1100°C에서 6시간 소성 과정을 거친 뒤, Al₂O₃ 졸(SASOL) 용액을 워시코팅하여 900°C에서 6시간 소성 하였다.

촉매 슬러리는 15wt% Ni/MgAl₂O₄를 Al₂O₃ 졸과 혼합하여 제조하였다. 모노리스에 워시코팅 후 공기로 불어서 잔존 슬러리를 제거한 다음, 100°C 오븐에서 5~45분간 건조하였다. 촉매 코팅량이 2.2g이 될 때까지 반복 코팅 하였으며, 촉매가 코팅 된 모노리스 촉매는 600°C에서 3시간 동안 최종 소성하였다.

촉매 슬러리에 사용된 15wt% Ni/MgAl₂O₄촉매는 담체로 MgAl₂O₄(SASOL)를 사용하였다. Ni(NO₃)₂·6H₂O(97%, JUNSEI) 전구체 용액을 함침법으로 담지한 후 800°C에서 6시간 소성하여 제조하였다⁹⁾.

2.2 촉매 특성 분석

금속 분산도와 표면적 측정을 위해 BEL-METAL-3

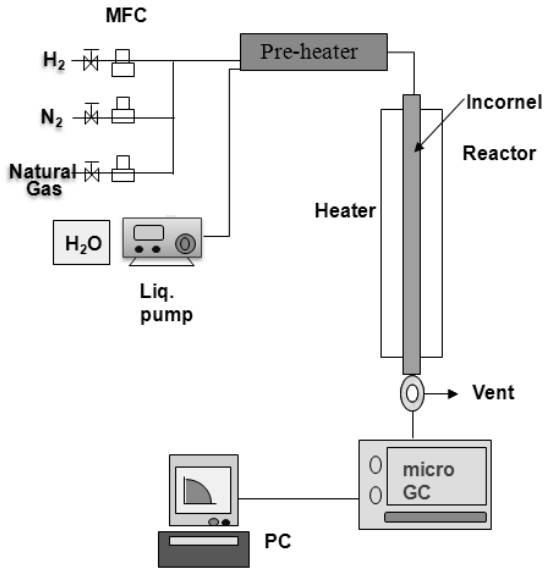


Fig. 1 Experimental apparatus of steam reforming reaction system.

(BEL Japan, Inc.) 장비로 H₂ 화학흡착을 수행하였다. 50mg의 샘플이 700°C에서 1시간 동안 H₂상에서 환원 과정을 거친 뒤 He상에서 다시 700°C에서 1시간 동안 퍼지 한 후 50°C까지 냉각하였다. 20% H₂/Ar가스를 펄스로 주입하여 니켈 원자 당 수소 원자의 화학 흡착(H/Ni_{surface}=1)에 의해 Ni분산도를 계산한 결과 15wt% Ni/MgAl₂O₄촉매의 분산도는 1.77%였으며, 금속 표면적과 금속 입자 크기는 각각 1.77m²/g과 57.0nm이었다.

촉매의 비표면적은 BELSORP-max(BEL Japan, Inc)장비로 질소 물리흡착을 수행하였고, 측정결과 비표면적은 25.8m²/g이었다.

소성 후 금속 표면의 형상과 표면의 조성 분석을 위해 SEM과 EDS(PhilipsXL30REG)분석을 수행하였다.

2.3 수증기 개질 반응

Fig. 1은 개질반응장치 모식도를 나타낸 것이다. 촉매는 반응 전 700°C에서 3시간 동안 20% H₂/N₂분위기하에서 환원 시킨 후 개질 반응을 수행하였다.

천연가스와의 S/C-ratio는 3으로 고정하여 180°C에서 예열한 후, 반응기에 공급하였다. 반응온도는 700°C로 고정하였으며, 공간속도는 3,000~30,000 h⁻¹로 변화시켰다. 반응 후 개질 가스 내 생성물의 농도는 micro GC(Agilent Technologies 3000A)로 분석하였다. TCD 검출기를 사용하였으며 분자체(molsieve)와 Plot U칼럼으로 H₂, CH₄, CO, CO₂ 농도를 측정하였다.

금속 모노리스 촉매활성 비교 평가를 위해 15wt% Ni/MgAl₂O₄펠릿 촉매를 기준 촉매로 사용하였다.

3. 실험 결과

3.1 pre-calcination 온도 영향

Fe-Cr 합금은 고온 소성 시 금속표면에 알루미늄 나 층이 형성된다. 형성된 알루미늄나층은 Al₂O₃ 졸 코팅층과의 접착력을 증가 시키는 역할을 하므로 금속 표면에 균일한 알루미늄나층 형성이 중요하게 된다. 일반적으로 pre-calcination 온도와 시간은 금속 표면에 형성되는 알루미늄나층의 형성과 조성에 영향을 미친다¹⁰⁾.

Fig. 2는 pre-calcination 온도변화에 따른 금속 표면 변화를 살펴보기 위해 측정한 SEM 이미지로써, 온도가 증가함에 따라 표면에 형성되는 알루미늄나 입자 모양이 변함을 확인할 수 있었다. 700°C와 800°C에서 pre-calcination한 Fe-Cr 합금 표면은 pre-calcination을 하지 않은 기존 샘플 표면과 비슷하였다. 900°C에서 pre-calcination한 경우, 표면에 뾰족한 알루미늄나 입자가 형성되었으며 1000°C 이상에서는 표면 입자의 응집이 일어났다. 이러한 알루미늄나 입자의 형상 변화는 표면에서의 알루미늄나 조성 과도 상관관계가 있음을 EDS 분석을 통해 확인할 수 있었다[Fig. 3 참조].

Pre-calcination 온도가 증가함에 따라 Al 함량은 증가하였다. Pre-calcination을 하지 않은 Fe-Cr 합금의 Al 함량은 7.3%였으며 700°C와 800°C에서 pre-calcination한 샘플의 Al함량은 11%와 15%로 약간 증가하였다. 하지만, 900°C에서 pre-calcination

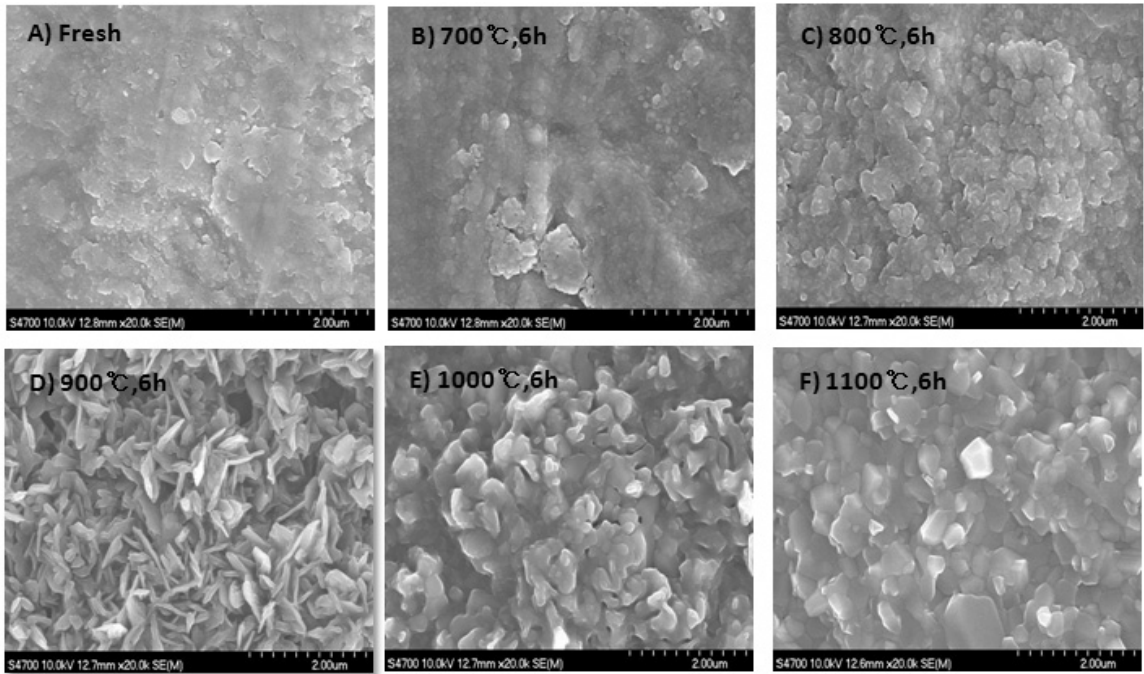


Fig. 2 SEM images of Fe-Cr alloy monolith surface pre-calcined at various temperatures.

한 샘플은 Al함량이 32% 까지 2배 이상 급격히 증가하였으며, 표면 입자의 응집이 일어난 1000°C 이후에서는 Al함량변화가 크지 않았음을 확인하였다. 이러한 SEM과 EDS 결과는 기존의 연구 결과¹¹⁾

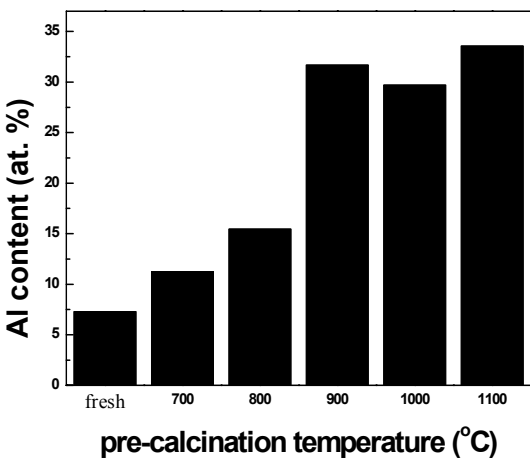


Fig. 3 Al atomic content on the FeCr alloy substrate pre-calcined at various temperatures.

와 일치하는 것으로 고온에서 Al 확산속도가 Fe이나 Cr보다 빠르기 때문에 소성 온도와 시간 조절을 통해 Al 확산으로 형성되는 알루미나층의 성장 조절이 가능하다. 이렇게 pre-calcination 과정을 거쳐 Fe-Cr 합금 표면에 형성된 알루미나층은 무기 바인더인 Al₂O₃ 졸과 결합성이 우수하여 금속표면과 코팅된 촉매층 사이의 결합력을 향상시킨다³⁾.

따라서 Fe-Cr 합금 표면에 가장 풍부한 알루미나층이 형성되고 표면 알루미나 입자의 응집이 일어나지 않는 900°C를 pre-calcination 온도로 고정하였다.

3.2 Al₂O₃ 졸 코팅

촉매 슬러리 코팅 전에 pre-calcination한 금속 모노리스에 Al₂O₃ 졸을 위시코팅하였다. 일반적으로 금속표면과 촉매 코팅층 사이에서 결합력을 향상시키고 고온 안정성이 높은 무기 바인더로 Al₂O₃ 졸을 사용하여 왔다^{4,12)}.

Al₂O₃ 졸 내 Al₂O₃ 함량은 용액의 점도와 코팅층

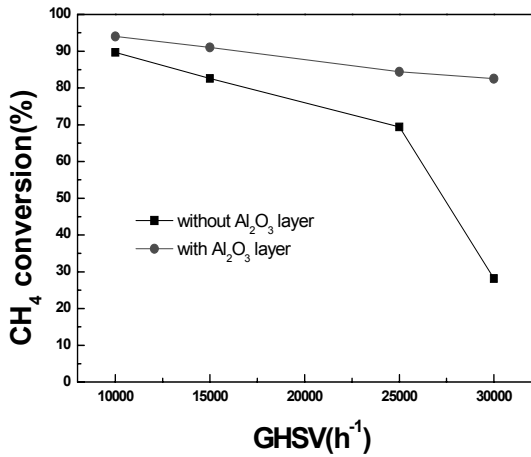


Fig. 4 Effect of Al₂O₃ layer on the catalytic activity over Ni/MgAl₂O₄ coated monolith catalyst (reaction condition: T=700°C, S/C=3, GHSV= 10,000~30,000 h⁻¹).

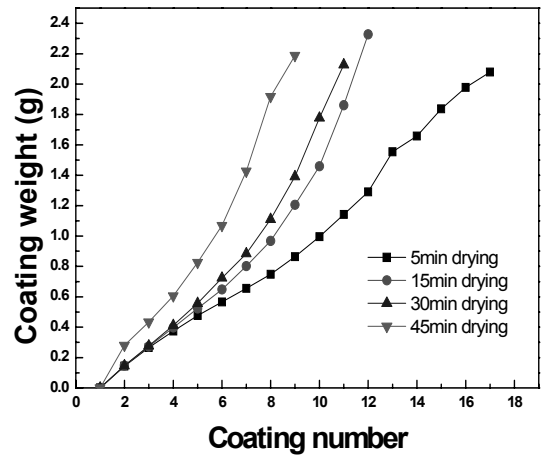


Fig. 5 Effect of drying time on the coating number and coating weight over Ni/MgAl₂O₄ coated monolith catalyst.

의 두께에 직접적인 영향을 미치는데 Al₂O₃ 함량이 증가할수록 졸 용액의 점도가 증가하고 코팅 층이 두꺼워져 균일 코팅이 어렵다^{8,11)}. 졸 용액 내 Al₂O₃ 함량을 5wt%~20wt%로 달리하여 용액의 점도 변화를 살펴본 결과, 10wt% Al₂O₃ 졸 용액의 점도는 장시간 일정한 반면 15wt% 이상에서는 급격히 증가함을 알 수 있었다¹³⁾. 따라서, 본 실험에서는 Al₂O₃ 함량을 10wt%로 고정하여 Al₂O₃ 졸을 제조하여 코팅 하였다.

Fig. 4는 Al₂O₃ 졸 코팅 여부에 따른 금속 모노리스 촉매 활성비교 결과이다. 반응 온도 700°C에서 공간속도 증가에 따른 CH₄ 전환율을 살펴본 결과, 공간속도가 증가함에 따라 Al₂O₃ 졸을 코팅한 금속 모노리스 촉매와 Al₂O₃ 졸을 코팅하지 않은 모노리스 촉매간의 CH₄ 전환율의 차이가 커졌다. Al₂O₃ 졸을 코팅한 모노리스는 공간속도 30,000 h⁻¹ 조건에서 CH₄ 전환율이 82.5%로 높은 반면, Al₂O₃ 졸을 코팅하지 않은 모노리스는 CH₄ 전환율이 29%로 촉매활성이 급격히 감소하였다.

이는 Al₂O₃ 졸 코팅을 통해 금속 표면과 촉매 층간의 결합력 향상으로 공간속도가 빠른 극심한 조건에서도 촉매층이 안정하게 금속 표면에 부착되어 안정한 촉매 활성을 보인 것으로 판단된다¹¹⁾.

3.3 코팅 건조 시간의 영향

15wt% Ni/MgAl₂O₄와 Al₂O₃ 졸을 혼합한 촉매 슬러리를 위시코팅 하는 과정에서 동일한 양의 촉매를 코팅하기 위해 위시코팅과 건조과정을 반복적으로 수행하였다. 위시코팅 중 중간 건조과정을 거치지 않게 되면 먼저 코팅된 촉매가 씻겨 코팅량의 제어가 어렵고 동시에 촉매가 불균일하게 코팅되므로 균일 코팅을 위한 건조 조건의 최적화가 필요하다. 일반적으로 건조 과정에 있어 코팅층 내부의 수분 함량은 코팅 용액의 점도, 건조 온도와 시간 등에 영향을 받는다. 본 연구에서는 건조 온도를 100°C로 고정하고 건조시간을 달리하여 위시코팅을 수행하였다.

Fig. 5은 2.2g의 촉매를 모노리스에 코팅 시 건조 시간에 따른 코팅 횟수와 촉매 코팅량의 변화를 도시한 것이다. 건조 시간이 증가함에 따라 담지 횟수가 감소하였다. 5분 건조한 경우, 코팅 횟수에 따른 촉매 담지량의 증가가 가장 적어 동일한 양의 촉매 담지를 위해 많은 횟수를 코팅해야 하며 코팅 표면 또한 균일 하지 못하였다. 이는 건조 시간이 너무 짧을 경우, 충분히 건조가 되지 않아 먼저 담지된 촉매가 코팅 할 때마다 씻겨 나와 코팅 횟수에 따른

Table 1 CH₄ conversion of 15wt%Ni/MgAl₂O₄ coated monolith catalysts under different drying times (reaction conditions: GHSV=30,000 h⁻¹, S/C=3, T=700°C)

Drying time	5 min	15 min	30 min	45 min
CH ₄ conversion (%)	69.0	73.4	82.5	66.5

촉매 담지량의 감소로 설명 할 수 있다. 15분과 30분 건조 샘플의 경우 비슷한 양의 촉매가 코팅된 반면, 코팅 횟수가 적은 45분 건조 샘플의 경우 코팅 횟수에 따른 코팅량이 가장 크게 증가하였고 두껍게 코팅 되었다.

Table 1은 건조 시간을 달리하여 제조한 금속 모노리스 촉매의 성능 평가 결과를 정리한 것이다. 반응 온도 700°C와 공간속도 30,000 h⁻¹에서 수증기 개질반응을 수행한 결과, 30분 건조한 모노리스 촉매가 82.5%로 가장 높은 CH₄ 전환율을 보인 반면 45분 건조한 모노리스 촉매는 CH₄ 전환율 66.5%로 가장 낮은 활성을 보였다.

이러한 결과로부터 건조시간이 코팅의 균일성과 촉매 활성에 중요함을 알 수 있다. 하지만, 충분한 건조시간에도 불구하고 45분 건조 시, 촉매가 두껍고 불균일하게 코팅되어 촉매 활성 저하를 보이는 그 원인에 대해서는 코팅층 내 적절한 수분 함량과 건조 온도의 영향과 관련하여 추가 연구가 필요한 부분이다.

3.4 15wt% Ni/MgAl₂O₄펠릿 촉매와의 상대 성능 평가

Table 2는 펠릿 촉매와 금속 모노리스 촉매의 상대 성능 비교를 위해 공간속도가 높은 30,000 h⁻¹조건에서 실험한 결과로서 CH₄ 전환율과 열전달 특성에 대한 확실한 차이를 나타낸다. 2.2g의 적은 양

Table 2 Comparison of 15wt%Ni/MgAl₂O₄ pellet catalyst and monolith catalyst in steam reforming reaction

Catalyst	Monolith	15wt%Ni/MgAl ₂ O ₄ Pellet
CH ₄ conversion	82.5%	69.3%
*T _{wall} -T _{cat} (°C)	187	243

의 촉매가 코팅된 금속 모노리스는 CH₄ 전환율이 82.5%로 높은 반면 15wt% Ni/MgAl₂O₄펠릿 촉매 6g을 충전한 경우 CH₄ 전환율이 69.3%로 낮았다.

반응 후 개질가스 내 생성된 H₂와 CO 농도를 살펴본 결과, 모노리스촉매는 71.72% H₂, 13.69% CO가 생성되었다. 펠릿촉매는 67.5% H₂, 12.68% CO가 생성되었다. 공간 속도가 빠른 30,000h⁻¹조건에서 적은 양의 촉매가 코팅된 모노리스 촉매가 펠릿 촉매보다 우수한 촉매 활성을 보였으며, 수소생산에 유리함을 알 수 있었다.

이러한 결과는 펠릿 촉매와 달리 모노리스 촉매는 금속 모노리스 표면에 균일 코팅된 촉매가 반응에 활발히 참여함으로써 확산 저항에 따른 물질 전달 제한이 감소하였기 때문으로 판단된다. 뿐만 아니라 반응기 벽면과 촉매층 간의 온도 구배 역시 열전달 특성이 우수한 금속 모노리스 촉매가 펠릿 촉매보다 작았다¹⁴⁾.

4. 결 론

15wt% Ni/MgAl₂O₄촉매가 균일 코팅된 금속 모노리스를 제조하여 수증기 개질반응에서의 활성특성을 살펴보았다.

우선, Fe-Cr 합금 모노리스 표면과 Al₂O₃ 졸 코팅층간의 결합력 향상을 위해 Fe-Cr 합금 표면에 균일한 알루미늄층이 형성되는 pre-calcination 최적 온도는 900°C임을 알 수 있었다. 900°C에서 pre-calcination한 모노리스 표면에 가장 풍부한 알루미늄이 형성되었고 입자의 응집이 일어나지 않았다.

둘째, 금속 모노리스 표면과 코팅된 촉매층 간의 결합력 향상을 위하여 바인더 역할을 하는 Al₂O₃ 졸을 코팅한 결과, Al₂O₃ 졸 코팅을 하지 않은 모노리스 촉매에 비해 공간속도가 높은 극심한 조건에서도 82.5%의 높은 CH₄ 전환율을 보였다.

셋째, 촉매 위시코팅 후 30분 건조한 모노리스가 일정한 코팅 양 증가에 따른 균일 코팅으로 인해 높은 촉매 활성을 보였다.

마지막으로, 15wt% Ni/MgAl₂O₄펠릿 촉매와 상대 성능 평가 결과 금속 모노리스 촉매가 촉매층과

퍼니스 벽면간의 작은 온도 구배와 높은 CH₄ 전환율을 보였다.

후 기

본 연구는 2008년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 신재생에너지기술개발사업 연구 과제입니다 (2008-N-HY08-P-01).

참 고 문 헌

- 1) J. Xu, G. G. Froment, "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: 1. Intrinsic kinetics", *AIChE Journal*, Vol. 35, 1989, pp. 88-96.
- 2) H.-S. Roh, K. Y. Koo, U. H. Jung, W. L. Yoon, "Hydrogen production from natural gas steam reforming over Ni catalysts supported on metal substrates", *Current Applied Physics*, Vol. 10, 2010, pp. S37-S39.
- 3) L. Zhou, Y. Guo, Q. Zhang, M. Yagi, J. Hatakeyama, H. Li, J. Chen, M. Sakurai, H. Kameyama, "A novel catalyst with plate-type anodic alumina supports, Ni/NiAl₂O₄/γ-Al₂O₃/alloy, for steam reforming of methane", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 347, 2008, pp. 200-207.
- 4) O. Sanz, L. M. Martinez T, F. J. Echave, M. I. Dominguez, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, M. Montes, "Aluminium anodisation for Au-CeO₂/Al₂O₃-Al monoliths preparation", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 151, 2009, pp. 324-332.
- 5) J.-H. Ryu, K.-Y. Lee, H. Lab, H.-J. Kim, J.-I. Yang, H. Jung, "Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming", *Journal of Power Sources*, Vol. 171, 2007, pp. 499-505.
- 6) P. Avila, M. Montes, E. E. Mir'ó, "Monolithic reactors for environmental applications A review on preparation technologies", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 109, 2005, pp. 11-36.
- 7) J. Jia, J. Zhou, J. Zhang, Z. Yuan, S. Wang, "The influence of preparative parameters on the adhesion of alumina washcoats deposited on metallic supports", *Applied Surface Science*, Vol. 253, 2007, pp. 9099-9104.
- 8) A. Stefanescu, A. C. van Veen, C. Mirodatos, J. C. Beziat, E. Duval-Brunel, "Wall coating optimization for microchannel reactors", *Catalysis Today*, Vol. 125, 2007, pp. 16-23.
- 9) 정진혁, 구기영, 서유탉, 서동주, 노현석, 서용석, 이득기, 김동현, 윤왕래, "미량 귀금속 첨가에 의한 Ni-계열 메탄 수증기 개질 촉매의 반응 활성 형상에 관한 연구", *한국수소 및 신에너지학회*, Vol. 17, 2006, pp. 248-254
- 10) L. Giani, C. Cristiani, G. Groppi, E. Tronconi, "Washcoating method for Pd/γ-Al₂O₃ deposition on metallic foams", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 62, 2006, pp. 121-131
- 11) L. Jia, M. Shen, J. Wang, "Preparation and characterization of dip-coated γ-alumina based ceramic materials on FeCrAl foils", *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, 2007, pp. 7159-7165
- 12) V. Meille, "Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 315, 2006, pp. 1-17
- 13) K. Y. Koo, H. K. Joo, U. H. Jung, E. J. Choi, S. You, W. L. Yoon, "Novel surface pretreatment for metal structured catalyst", *Catalyst Today*, Submitted.
- 14) H.-S. Roh, D. K. Lee, K. Y. Koo, U. H. Jung, W. L. Yoon, "Natural gas steam reforming for hydrogen production over metal monolith catalyst with efficient heat-transfer", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 35, 2010, pp. 1613-1619.