



메탄올 수증기 개질반응에서 알루미늄 및 하이드로탈사이트를 이용한 니켈 및 구리 촉매 비교 연구

이재혁 · 장승수* · †안호근**

순천대학교 화학공학과 박사수료, *순천대학교 고분자·화학·화학공학과 석사,

**순천대학교 화학공학과 교수

(2022년 3월 15일 접수, 2022년 4월 18일 수정, 2022년 4월 18일 채택)

Comparative Study of Nickel and Copper Catalysts Using Al₂O₃ and Hydrotalcite in Methanol Steam Reforming

Jae-hyeok Lee · Seung Soo Jang* · †Ho-Geun Ahn

Dept. of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon Korea

*Dept. of Polymer · Chemical · Chemical Engineering, Suncheon National University,

Suncheon Korea

(Received March 15, 2022; Revised April 18, 2022; Accepted April 18, 2022)

요약

본 연구에서는 메탄올 수증기 개질 반응을 이용하여 수소를 제조할 수 있는 촉매 반응 특성을 조사하였다. 메탄올의 수증기 개질 반응시 자주 사용되는 니켈, 그리고 메탄올 합성 시 자주 사용되는 구리를 주 활성금속으로 사용하였으며, 지지체로는 다공성 및 열적 안정성이 우수하고, 높은 비표면적, 약한 루이스 산점과 염기성을 가지고 있는 하이드로탈사이트를 이용함으로써 높은 활성을 가지는 촉매와 그 특성에 대해서 파악하였다. 본 연구에서는 환원성이 높은 구리금속의 촉매에서 높은 반응성을 나타내었으며, 각각의 촉매에서는 함침량이 높아질수록 메탄올 전환율 및 높은 수소 선택도를 보여 주었다.

Abstract - In this study, the catalytic reaction characteristics for producing hydrogen using methanol steam reforming were investigated. Nickel and copper are frequently used in steam reforming reaction and methanol synthesis, were used as main active metals. As a support, hydrotalcite has a high specific surface area, excellent porosity and thermal stability, and has weak Lewis acid sites and basic properties. Hydrotalcite was used to identify catalysts of methanol steam reforming with catalytic activity and their properties. In this research, high reactivity was shown in the catalyst of copper metal with high reducibility. And increasing of active metal loading showed the higher the methanol conversion and hydrogen selectivity.

Key words : methanol, steam reforming, hydrogen, copper, nickel, hydrotalcite

1. 서론

산업과 기술이 발달함에 따라서 전 세계적으로 에너지의 수요가 증가함에 따라 효율이 높은 에너지의 생산에 관심이 높아지고 있다. 이에 따라서 전 세계적

으로 신재생에너지의 기술개발에 심혈을 기울이고 있다. 또한 에너지 수요가 높은 국가 일수록 온실가스 배출량을 줄이기 위해서 많은 노력을 하고 있다. 특히 대한민국의 경우에서 온실가스의 배출량을 줄이기 위해서 각고의 노력을 기울이고 있다.[1- 3]

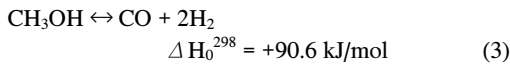
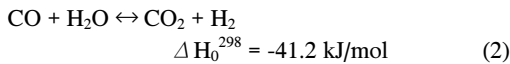
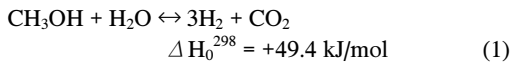
수소를 제조하는 방법으로는 여러 가지 탄화수소를 이용할 수 있다. 그 여러 가지 원료 중에 메탄올을 사용하여 수소의 제조가 가능하다. 적정촉매 하에

†Corresponding author:hgahn@suncheon.ac.kr

Copyright © 2022 by The Korean Institute of Gas

서 수증기와 메탄올을 반응시켜 비교적 낮은 온도 (200~350 °C) 범위에서 합성가스인 수소와 일산화탄소의 제조가 가능하다. 메탄올에는 C-C 연결이 없어서 낮은 화학적 결합에너지와 가지고 있기 때문에 메탄올 수증기 개질반응이 전기나 수소생산을 위한 연료전지 부분에 많은 각광을 받고 있다. 또한 메탄올의 경우 보관 및 수송이 용이하여 기존 석유화학 인프라를 이용할 수 있다는 장점을 가지고 있어서 수소제조 의 원료로서 많은 관심을 받고 있다.[4]

메탄올을 이용하여 수소를 제조하는 방법은 아래와 같은 메탄올 수증기 개질 반응식(1), 수성가스 전환 반응식(2) 그리고 메탄올 분해반응식(3)의 반응이 발생한다.



메탄올 수증기 개질반응에는 활성금속으로 주로 Cu계 촉매가 주로 사용되어진다. 활성금속인 Cu의 안정성으로 인하여 반응온도는 낮은 온도(350 °C 이하)에서 반응을 수행하며 수십년간 메탄올 합성 촉매의 구성과 비슷한 Cu/Zn/Al의 촉매연구가 주로 수행되었다.[5-6]

메탄올 수증기 개질 반응을 이용하여 수소를 제조함에 있어서 기존에 사용되던 알루미늄 옥사이드와 자주 사용되지 않는 하이드로탈사이트를 지지체로 하고 니켈과 구리를 활성금속으로 사용하여 각각의 지지체에 활성금속의 함침량을 변화 시켰을 경우 촉매의 물리적 및 화학적 특성에는 어떠한 변화가 일어나는지 확인하였다. 그리고 촉매 반응성 테스트를 통하여 각각의 촉매 활성은 어떻게 변하는지 관찰하였다.

II. 실험방법

2.1. 촉매제조

본 연구에서는 Sasol社에서 제공한 PURALOX SBA-200(Al₂O₃)와 PURAL MG 70(Hydrotalcite)를 알루미늄과 하이드로탈사이트 두가지 지지체와, Ni 및 Cu를 활성금속으로하여 촉매를 제조하였다. 각각의 활성금속은 5, 10, 20, 30, 40wt%의 함량을 달리하여 함침법으로 제조하였다. 지지체는 함침전에 수분제거를

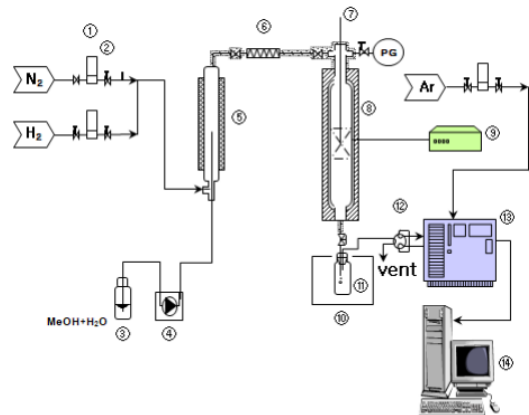
위하여 약 120 °C에서 전처리 하였다. 제조 시 사용된 시약은 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O(대정화금) Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (JUNSEI)을 사용하였으며, 정량된 전구체를 일정량의 증류수에 녹인 용액을 지지체에 함침과 건조를 반복하여 수행하였다. 용액을 다 지지체에 완전히 함침시킨 후 일정시간 건조 후에 소성로에서 500 °C에서 5시간동안 소성하였다. 완성된 촉매는 각각 x-Ni-Al₂O₃, x-Ni-MG70, x-Cu-MG70(x=5, 10, 20, 30, 40)으로 표기하였다.

2.2. 촉매 특성분석

질소 물리흡착을 사용하여 지지체와 제조된 촉매의 기공의 크기의 측정하였다. 질소 등온선은 BET Surface Area 측정기기인 ASAP-2010 (Micromeritics, USA)를 사용하였다.

지지체 및 제조된 촉매는 입자상 및 입도의 크기 측정을 위하여 다음과 같이 X선 회절 분석기를 통하여 분석되었다. 분석은 Cu-K α (λ = 1.5404 Å) 회절기를 사용하여 40 kV의 전압과 30 mA의 전류조건에서 측정하였다. X선 회절 분석을 통하여 측정된 값으로 촉매의 평균 입자크기를 Debye-Scherrer식을 통하여 계산하였다.

또한 제조된 촉매는 활성 금속인 니켈 및 구리의 환원성을 측정하기 위하여 Autochem II (Micromeritics, U.S.A.) 장비를 이용하여 상온에서부터 900 °C까지



| | | |
|-------------------------|--------------------|-------------------------|
| ① MFC | ⑥ Pre-heater | ⑪ H ₂ O Trap |
| ② Needle valve | ⑦ Thermocouple | ⑫ port valve |
| ③ MeOH+H ₂ O | ⑧ Reactor | ⑬ GC |
| ④ HPLC pump | ⑨ Temp. controller | ⑭ PC |
| ⑤ Evaporator | ⑩ Refrigerator | |

Fig. 1. Schematic diagram of fixed bed methanol steam reforming reaction system.

10 °C/min으로 승온 시키면서 측정하였다.

그리고 제조된 촉매의 표면 모형을 분석하기 위하여 Scanning Electron Microscope(JSM-7610F Plus, JEOL)분석기기를 사용하여 분석을 수행하였으며, 이미지를 통하여 표면의 상태를 확인하였으며, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)결과를 통하여 촉매의 성분을 확인하였다.

2.3. 촉매활성 테스트

촉매의 반응성테스트를 위하여 아래의 Fig. 1 과 같이 반응시스템을 구성하였다. 반응조건은 다음과 같은 조건에서 수행하였다. 반응온도 200~400 °C, 반응압력 상압에서 반응을 수행하였으며, 메탄올과 물은 1:1의 몰비의 용액으로 제조하여 증발시켜 반응시켰다. 또한 반응기 하단에서 미반응물을 응축시키기 위하여 응축기를 이용하여 포집하였다. 그리고 생성물 측정을 위하여 TCD가 장착되어 있는 GC분석기기 (Shimadzu)를 사용하여 생성물을 분석하였다. 생성물 분석을 위하여 GC 컬럼은 Carboxen(Supelco)을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 지지체 및 촉매의 물리적 특성

지지체 및 제조된 촉매의 질소물리흡착을 통해 측정된 촉매의 비표면적 및 전체 기공의 부피 그리고 평균 기공의 크기를 측정하였다. 아래 Table 1 는 촉매를 만드는데 사용된 지지체 및 제조된 촉매의 비표면적, 기공의 부피 및 크기를 측정한 결과를 나타낸 표이다. 알루미늄 옥사이드 및 하이드로탈사이트(MG 70)에 금속의 함량을 증가시켜 함침하였을 경우 모든 촉매에서 비표면적이 감소하는 것을 확인하였다. 기공의 부피 또한 모든 촉매에서 감소하는 현상을 보였다. 이는 금속이 기공에 함침되면서 촉매의 비표면적이 감소하고 지지체의 기공 부피 또한 감소하여 생긴 현상이다. 그 원인은 활성금속이 지지체에 함침되면서 지지체의 기공을 막힘 현상으로 발생한 것으로 추정된다.

하지만 평균기공의 크기는 다른 현상을 보여주었는데 니켈이 알루미늄 옥사이드 및 하이드로탈 사이트에 함침되었을 경우 평균 기공의 크기가 감소하였지만 구리가 하이드로탈사이트에 함침되었을 경우 평균 기공의 크기가 증가함을 보였다. 구리가 하이드로탈사이트 지지체에 함침되면서 구리의 입자 크기가 매우 작게 함침되어 작은 기공에만 막힘 현상이 발생하여 평균 기공의 크기가 증가한 것으로 추측된다.

3.2. 지지체에서의 활성금속의 입자 크기 영향

지지체 및 제조된 촉매는 입자 상 및 입도의 크기측정을 위하여 X선 회절 분석기를 통하여 분석되었다. 아래의 Fig. 2에는 각각의 지지체 및 촉매의 XRD 곡선을 도시하였다. 또한 촉매의 활성금속 입자 크기를 측정하여 Table 1에 나타내었다.

XRD 곡선에서 알루미늄 옥사이드는 ▲로 표시되었으며, 각각 37°, 46°, 그리고 66° 에서 가장 높은 피크가 나타났다. 그리고 하이드로탈사이트는 ◆로 표시되었으며 각각 11°, 22°, 그리고 34° 에서 가장 높은 피크를 나타내었다. 또한 각각의 지지체에 함침된 활성 금속인 니켈은 ●로 표시이 되었으며, 각각 37°, 43° 그리고 62° 에서 가장 높은 피크를 보여주었으며, 구리의 경우 ★로 표기되었고 각각 35°, 38° 그리고 48° 에서 가장 높은 피크를 나타내었다.

촉매의 물리흡착 특성분석 결과와 마찬가지로 니켈계 촉매에서는 알루미늄 옥사이드 지지체 및 하이드로탈사이트 지지체 모두에서 니켈의 함침량이 증가할수록 니켈의 입자 사이즈가 증가하는 것으로 관찰 되었다. 하지만 구리가 하이드로탈사이트

Table 1. Physical properties of prepared catalysts

| Catalysts | N2 Physisorption | | | XRD |
|-------------------------------------|------------------|--------------------|---------------|--------------------|
| | BET S.A (m2/g) | Total P.V. (cm3/g) | Ave. P.D (nm) | Particle Size (nm) |
| Al ₂ O ₃ | 162 | 0.47 | 10.9 | - |
| 5Ni Al ₂ O ₃ | 155 | 0.45 | 11.0 | 9.1 |
| 10Ni Al ₂ O ₃ | 147 | 0.41 | 10.5 | 10.3 |
| 20Ni Al ₂ O ₃ | 134 | 0.34 | 9.6 | 14.2 |
| 30Ni Al ₂ O ₃ | 122 | 0.31 | 9.6 | 16.2 |
| 40Ni Al ₂ O ₃ | 106 | 0.27 | 9.6 | 20.8 |
| MG70 | 15 | 0.05 | 11.9 | - |
| 5Ni MG70 | 109 | 0.20 | 6.8 | 9.3 |
| 10Ni MG70 | 85 | 0.16 | 7.1 | 10.5 |
| 20Ni MG70 | 68 | 0.14 | 7.7 | 14.6 |
| 30Ni MG70 | 55 | 0.13 | 8.8 | 16.8 |
| 40Ni MG70 | 49 | 0.10 | 7.7 | 19.7 |
| 5Cu MG70 | 124 | 0.25 | 7.5 | 13.4 |
| 10Cu MG70 | 108 | 0.24 | 8.2 | 12.6 |
| 20Cu MG70 | 83 | 0.21 | 9.5 | 11.8 |
| 30Cu MG70 | 61 | 0.16 | 9.8 | 10.6 |
| 40Cu MG70 | 46 | 0.12 | 10.3 | 7.0 |

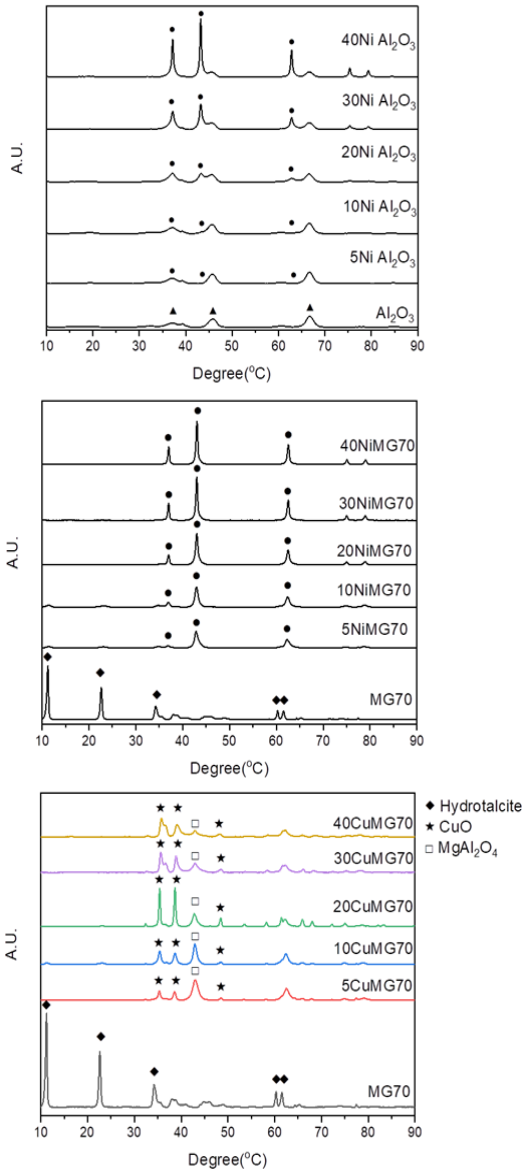


Fig. 2. Graph of XRD patterns of prepared catalysts.

지지체에 함침되었을 경우에는 다른 양상을 보였다. 함침량이 상승함에 따라서 구리의 입자의 크기가 감소하는 경향을 보였다. 특히나 40wt%의 촉매에서는 니켈 입자의 사이즈가 7 nm로 측정되었다. 하이드로탈사이트에 40wt%의 높은 구리금속이 함침된 경우 구리의 입자 크기가 작기 때문에 높은

구리입자의 분산도를 가질 것으로 추측된다.

Lindström 그리고 Jones의 연구에 따르면, Cu/Zn의 몰비가 1일 때 촉매의 활성이 높고 촉매의 함량과는 상관관계가 없다고 주장하고 있다. 하지만 본 연구에서는 촉매의 함침량이 높아짐에 따라 활성이 높아지는 것이 관찰되어 이전 연구 결과와는 차이점을 보이고 있다.[7, 8]

3.3. 촉매의 환원 영향

각각의 지지체에 담지된 활성 금속인 니켈 및 구리의 환원성을 측정하기 위하여 다음과 같이 TPR 분석 장치를 이용하여 분석하였고 아래의 Fig. 3은 제조된 촉매의 TPR 곡선을 나타내었다.

니켈 알루미늄 옥사이드 촉매의 경우 특히나 40wt%의 니켈이 함침 되었을 때 피크가 2개가 나타나는데 첫 번째 약 250 ~ 450 °C 피크의 경우 니켈 옥사이드와 알루미늄 옥사이드가 약하게 결합하고 있어 쉽게 환원될 수 있는 상태를 띄고 있다. 또한 450 ~ 800 °C 나타나는 두 번째 피크의 경우 니켈 옥사이드와 알루미늄 옥사이드 지지체가 강한 결합을 하고 있어 쉽게 환원되지 않는 상태를 나타낸다.[9-12]

알루미늄 옥사이드 지지체에서 활성금속이 증가할수록 환원성이 증가하였으나 니켈금속이 하이드로탈사이트 지지체에 담지된 경우에는 전혀 다른 양상을 나타내었다. 대부분의 촉매의 환원이 700 ~ 900 °C 부근에서 나타나 니켈이 쉽게 환원되기 어렵다는 것을 나타내는 것으로 생각된다.

한편, 구리가 함침된 하이드로탈사이트 촉매의 경우 이전 촉매들과는 다른 양상이 나타난다. 하이드로탈사이트 지지체에서 구리의 경우 대부분이 320 °C 이하에서 환원되는 것이 관찰되었다. 이러한 현상은 하이드로탈사이트 지지체에 CuO가 잘 분산되어있어 쉽게 환원이 가능하기 때문이라고 알려져 있다. [13] 그리고 구리의 함침량이 증가할수록 피크의 크기가 커지는 것을 알 수 있는데 이는 다량의 CuO의 환원량의 증가로 인한 것으로 판단된다.

Shen의 논문에서는 메탄올 수증기 개질반응에서 촉매의 환원성이 높을수록 촉매의 활성이 우수하다고 보고하고 있다.[14] 특히나 구리가 함침된 하이드로탈사이트 촉매 특히나 20Cu MG70, 40Cu MG70에서 shoulder peak를 확인 할 수 있는데 이는 구리가 지지체내에 잘 분산되었거나, 무결정 상태의 CuO 환원으로 인한 것으로 보고되고 있다.[15] Park의 논문에 따르면 같은 촉매의 질량 대비해서 높은 구리 함량을 가지더라도 낮은 구리금속의 표면을 가질 경우 수소의 수율이 낮을 수 있다고 언급하고 있다.[16]

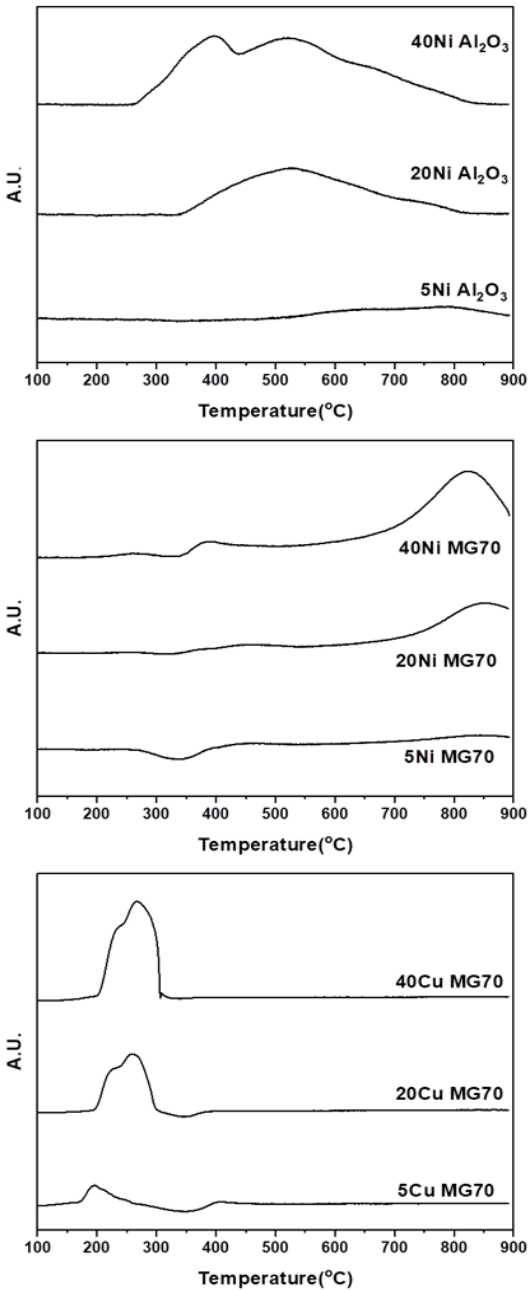


Fig. 3. TPR profile of prepared catalysts.

3.4. 촉매 표면 분석

제조된 촉매의 표면 모형을 분석하기 위하여 SEM 분석 장비를 이용하여 측정을 수행하였다. 아래 그림

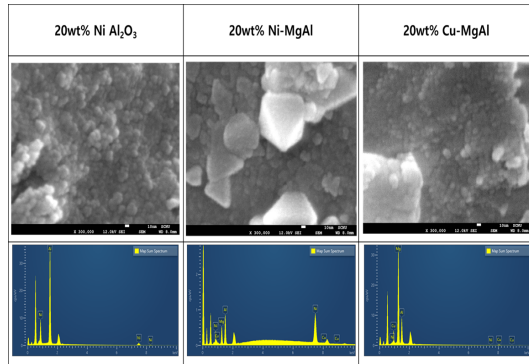


Fig. 4. FE-SEM and EDS image of prepared catalysts.

은 FE-SEM으로 분석한 이미지 사진 및 EDS를 Fig. 4.에 나타내었다. 이미지를 통하여 표면의 상태를 확인하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 결과를 통하여 각각의 촉매의 활성금속 및 지지체의 성분을 확인하였다.

3.5. 촉매의 활성 영향

상기에 제조된 촉매를 대상으로 메탄올 수증기 개질 반응성의 테스트를 수행하였다. 촉매의 전환율, 선택도 및 수율을 Fig. 5에 나타내었다. 각각 다른 지지체에서 니켈 및 구리 함침량이 증가할수록 메탄올 전환율 및 수소의 선택도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 함침량이 증가할수록 단순하게 활성금속의 양의 증가로 인하여 촉매의 반응성이 향상된 것으로 추정된다. 또한 모든 촉매에서 수소의 선택도 또한 동일하게 증가하는 현상을 보여주었다.

특히나 Sandra Sá에 따르면, 구리의 상태가 촉매의 활성에 영향을 미친다고 했다. 더구나 구리의 활성 금속의 높은 분산도 그리고 그에 따른 구리입자의 작은 사이즈가 메탄올 수증기 개질반응의 반응성을 높일 수 있다고 주장하고 있다. [17]

본 연구에서 또한 30Cu MG70, 40Cu MG70에서 낮은 구리 입자 크기를 보여주었으며, 이는 구리가 잘 분산되었다는 것으로 추측된다. 높은 함침량의 촉매에서 환원성 또한 향상된 것을 촉매환원 분석을 통하여 알 수 있다. 이로 인하여 높은 메탄올 전환율 및 수소 선택도를 보이는 것으로 추정된다. Kudo등에 따르면, 활성금속인 구리의 함량이 높은 촉매에서는 활성금속이 뭉침 현상으로 인하여 구리의 입자가 커짐으로 인하여 메탄올 전환율에 부정적인 영향을 미친다고 보고하였다.[18] 하지만 본 논문에서 사용된 구리가 함침된 하이드로탈사이 촉매의 경우 촉매가 함침

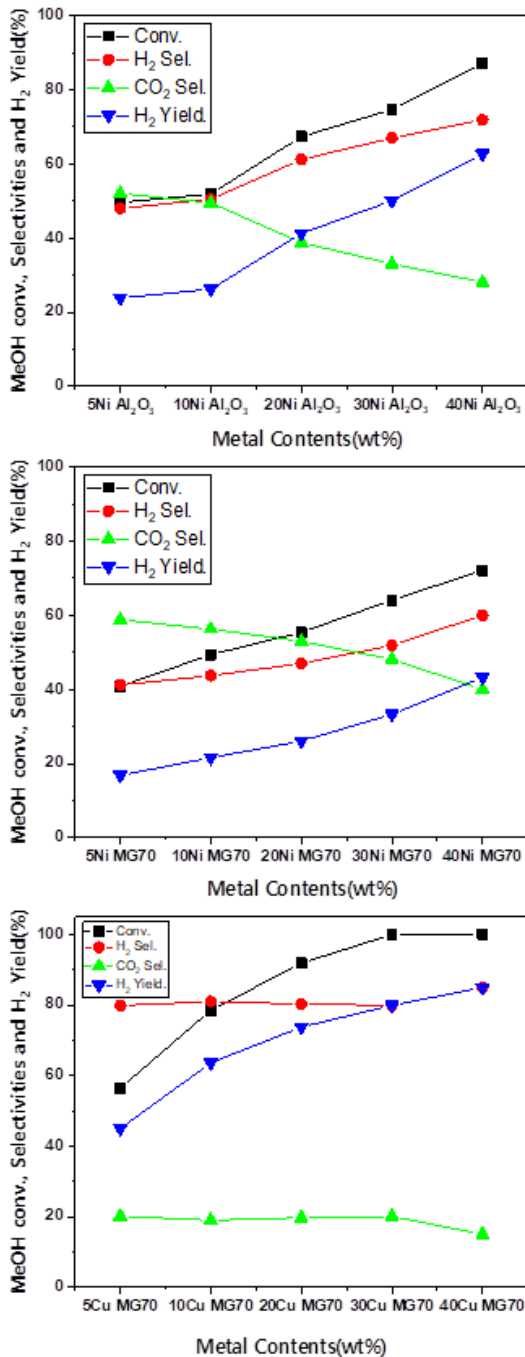


Fig. 5. Effect of active metal contents on MeOH conversion, selectivities and H₂ yield over prepared catalysts.

될수록 구리의 입자 크기가 작아지는 것은 물론 환원 되는 양도 증가하여 메탄올 수증기 개질반응의 활성이 높아지는 현상을 나타내었다.

VI. 결론

Sasol社에서 제공받은 지지체를 이용하여 각각의 촉매는 함침법을 통하여 성공적으로 제조되었다. 모든 촉매에서 함침량이 증가함에 따라 촉매의 비표면적이 감소하는 현상이 나타났다.

구리 하이드로탈사이트 촉매의 경우 함침량이 증가할수록 활성금속입자 사이즈가 감소하였고, 작은 구리 입자사이즈로 하이드로탈사이트 지지체에 함침 되어 촉매의 환원성 및 분산도가 높아졌고, 이로 인하여 촉매의 활성이 증가하였음을 확인하였다. 제조된 촉매의 활성 및 수소선택도는 다음과 같이 Cu/MG70 > Ni/Al₂O₃ > Ni/MG70 순서로 높음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 광주전남지역혁신플랫폼 미래형운송기 기육성사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사를 드립니다.

REFERENCES

- [1] International Energy Agency (IEA), "Renewables 2020 Analysis and forecast to 2025"(2020)
- [2] Balat, M., "Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental And Transportation Problems," *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(15), 4013-4029, (2008)
- [3] Demirbas, A., and Dincer, K., "Sustainable Greed Diesel: A Futuristic View," *Energy Sources, Part A.*, 30(13), 1233-1241, (2008)
- [4] Roman J., Santhanam, K. S. V., Miri, Massoud J., Bailey, Alla V., Takacs, Gerald A. *Introduction to hydrogen Technology.* John Wiley & Sons, (2008)
- [5] Meshkini, F., Taghizadeh, M. and Bahmani, M. "Investigating the Effect of Metal Oxide Additives on the Properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts in Methanol Synthesis from Syngas Using Factorial Experimental Design," *Fuel*, 89, 170-175, (2010)
- [6] Peppley, B. A., Amphlett, J. C., Kearns, L. M. and Mann, R. F., "Methanol-steam Reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts. Part 2. A Comprehensive

- Kinetic Model,” *Appl. Catal. A: Gen.*, 179, 31-49, (1999)
- [7] Jones, S. D., Neal, L. M. and Hagelin-Weaver, H. E., “Steam Reforming of Methanol Using Cu-ZnO Catalysts Supported on Nanoparticle Alumina,” *Appl. Catal. B: Environ.*, 84, 631-642, (2008)
- [8] Lindström, B., Pettersson, L. J. and Govind Menon, P., “Activity and Characterization of Cu/Zn, Cu/Cr and Cu/Zr on γ -alumina for Methanol Reforming for Fuel Cell Vehicles,” *Appl. Catal. A: Gen.*, 234, 111-125, (2002)
- [9] Rynkowski, J.M.; Paryjczak, T.; Lenik, M., On the nature of oxidic nickel phases in NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 106, 73-82, (1993)
- [10] Zieliński, J. Morphology of nickel/alumina catalysts. *J. Catal.* 76, 157-163, (1982)
- [11] Negrier, F.; Marceau, É.; Che, M.; de Caro, D. Role of ethylenediamine in the preparation of alumina-supported Ni catalysts from [Ni(en)₂(H₂O)₂](NO₃)₂: From solution properties to nickel particles. *Comptes Rendus Chim.* 6, 231-240, (2003)
- [12] Zhang, X.; Liu, J.; Jing, Y.; Xie, Y. Support effects on the catalytic behavior of NiO/Al₂O₃ for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Appl. Catal. A Gen.* 240, 143-150, (2003)
- [13] Jiang, Z., Kong, L., Chu, Z., France, L. J., Xiao, T., & Edwards, P. P. Catalytic combustion of propane over mixed oxides derived from Cu_xMg_{3-x}Al hydrotalcites. *Fuel*, 96, 257-263, (2012)
- [14] Shen, J. P. and Song, C., “Influence of Preparation Method on Performance of Cu/Zn-based Catalysts for Low-temperature Steam Reforming and Oxidative Steam Reforming of Methanol for H₂ Production for Fuel Cells,” *Catal. Today*, 77, 89-98, (2002)
- [15] Breen, J. P. and Ross, J. R. H., “Methanol Reforming for Fuel-cell Application: Development of Zirconia-containing Cu-Zn-Al Catalysts,” *Catal. Today*, 51, 521-533, (1999)
- [16] J. E. Park, J. Park, S. Yim, C. S. Kim, E. D. Park “A Comparative Study of Commercial Catalysts for Methanol Steam Reforming” *Korean Chem. Eng. Res.*, 49, 21-27, (2011)
- [17] Sandra Sá, Hugo Silva, Lúcia Brandão, José M. Sousa, Adélio Mendes, Catalysts for methanol steam reforming—A review *Appl. Catal. B*, 99, 43-57, (2010)
- [18] Kudo, S., Maki, T., Miura, K. and Mae, K., “High Porous Carbon with Cu/ZnO Nanoparticles Made by the Pyrolysis of Carbon Material as a Catalyst for Steam Reforming of Methanol and Dimethyl Ether,” *Carbon*, 48, 1186-1195, (2010)