

CuO-ZnO-Al₂O₃ 상업용 촉매에서의 메탄올 부분산화반응

임미숙*, 서승혁**, 하기룡**, 안원술**

*계명대학교 박사후 과정, **계명대학교 화학공학과

Methanol Partial Oxidation over Commercial CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalysts

Mee-Sook Lim*, Soong-Hyuck Suh**, Ki-Ryong Ha**, Won-Sool Ahn**

*Post-doc., Keimyung University

**Department of Chemical Engineering, Keimyung University
1000, Sindangdong Dalseogu, Daegu, 704-701, KOREA

ABSTRACT

The methanol partial oxidation using commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts in a plug flow reactor was studied in the temperature range of 200~250°C at atmospheric pressure. It was achieved the high activities by Cu-based catalysts and the selectivity of CO₂/H₂ was 100% when O₂ was fully converted. The reactivity changes and their hysteresis with increasing/decreasing temperatures were observed due to the chemical state differences between the oxidation and the reduction on the Cu surface. It was suggested as the two-step reaction: the complete oxidation and the following steam reforming for methanol, which was indicated by the distributions of final products vs. the residence time. In addition, the complete oxidation step was shown to be extremely fast and the total reaction rate can be controlled by the steam reforming reaction.

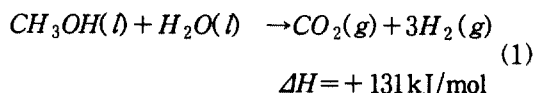
주요기술용어 : Methanol partial oxidation(메탄올 부분 산화반응), Cu-based catalyst(구리계 촉매), Complete oxidation(완전산화반응), Steam reforming(수증기 개질반응), Hysteresis(히스테리시스), Selectivity(선택도)

1. 서 론

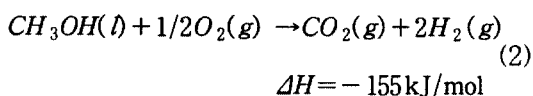
수소는 자동차용 연료전지에 직접 이용될 수 있는 공해발생이 전혀 없는 연료이지만 기체상태 이므로 이동과 저장, 안정성등의 문제가 있다. 따

라서, 저장 및 이동이 쉬운 액체 연료인 메탄올로부터 직접 수소를 생산하는 공정에 많은 관심이 집중되어 있다^{1,3)}. 메탄올로부터 고순도의 수소를 얻기 위해 두 가지의 반응이 주로 이용되는데 그 중 하나가 Cu계 촉매상에서 다음과 같은 수증기

개질반응이다.



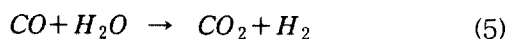
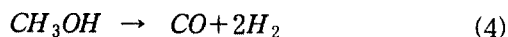
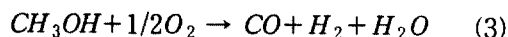
이 반응은 200-260℃의 비교적 저온에서 진행되는데, 주요한 생성물은 CO₂와 H₂이며, 1~2%의 미량의 CO가 생성된다. 그러나 흡열반응으로 인해 반응물을 기화시키고 반응에 필요한 열을 공급하기 위해 외부에서 에너지를 공급해 주어야 한다. 두 번째로는 메탄올과 산소와의 반응으로 수소를 생성하는 부분산화반응이다.



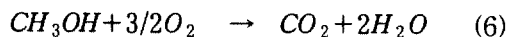
이 반응도 Cu계 촉매상에서 좋은 활성과 선택도를 보이는데 수증기 개질반응에 비해 많은 이점을 가지고 있다. 발열반응으로써 외부에서 열을 공급하지 않아도 수증기 개질반응보다 반응이 빠르게 일어나므로, 연료전지 시스템에 응용되었을 경우 빠른 기동성과 부하 추종성을 가진다. 또한 외부 가열기가 필요없으므로 반응시스템이 소형이고 경량이다. 그러나, 수증기 개질반응보다 수소의 농도가 낮고 연료전지를 포함한 전체 시스템의 효율이 낮다는 단점이 있다. 최근에는 이 두 반응을 동시에 이용한 부분산화 개질반응이 연료전지용 수소제조를 위한 개질기의 제작에 응용되고 있다^{1,3)}.

수소생성을 위한 메탄올의 부분산화반응은 메탄올의 산화반응뿐 아니라 수증기 개질반응, 메탄올의 분해반응, 수성가스 전화반응등이 복합적으로 관여하는 반응으로 알려져 있다^{4,5)}. Huang과 Wang⁴⁾등은 Cu-Zn 촉매상에서 물과 메탄올의 혼합물에 산소를 첨가하여 수증기 개질반응과 부분산화반응을 비교하였다. 그들의 결과에 의하면 반응경로는 식(3), (4), (5)의 단계로 설명하였는데, 식(4)와 (5)의 단계로 진행되는 수증기 개질반응이 부분산화반응의 한 부분이라고 제안하였다. 또한, 산소의 양이 증가할수록 CO₂, H₂, 그리고 CO

의 생성량이 증가하였고, 이로 부터 부분산화반응이 수증기 개질반응보다 더 빠르게 진행된다고 설명하였다.



Alejo^{5,6)}등도 부분산화반응이 Cu계 촉매상에서 일어날 수 있는 수증기 개질반응, 산화반응, 메탄올 분해반응, 수성가스 전화반응등의 여러 가지 반응들이 복합적으로 관여한다고 보고하였다. 또한, 부분산화반응에 의한 H₂와 CO₂는 일단계에서 바로 생성되는 것이 아니라 두 가지 반응이 연속적으로 일어나서 생성되는 것으로 보고하였다. 즉, 메탄올이 산소에 비해 과량(O₂/CH₃OH < 0.5)으로 공급될 때 식(6)과 같이 산소와 메탄올의 완전산화반응에 의해 물이 생성되고, 생성된 물과 과량으로 공급된 메탄올과 식(7)의 수증기 개질반응을 통해 CO₂와 H₂가 생성되며, 메탄올의 분해반응에 의해 CO가 미량 생성되는 것으로 보고하였다.



Cubeiro와 Fierro^{7,8)}는 Pd/ZnO 촉매도 메탄올 부분산화반응에 좋은 활성과 선택도를 보이는 것으로 보고하였는데 Cu계 촉매와 마찬가지로 식(6)의 완전산화반응과 식(7)의 수증기 개질반응이 연속적으로 일어나는 것으로 보고하였다. 이와 같이 부분산화반응에서 제안된 반응경로들이 조금씩 다르기는 하지만 여러 가지 반응이 복합적으로 관여한다는 공통점을 가지고 있다. 그러나, 반응단계에 대한 명확한 근거는 제시되지 않고 있으며, 부분산화반응에 대해 반응경로나 반응속도, 그와 관련한 기초연구는 부족하다.

본 논문에서는 메탄올의 부분산화반응을 이용하여 연료전지용 수소제조를 위한 개질기 설계의

일환으로 이 반응에 대해 독립적인 시스템에서 연구를 수행하였다. 우수한 활성을 가진 Cu계 상업용 촉매를 사용하여 메탄올의 부분산화반응에 대해 반응조건에 따른 반응경향을 조사하였고, 언급한 많은 문헌에서 제시한 부분산화반응에 대한 반응경로와 반응속도에 대해 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

실험에 사용된 촉매는 상업용으로 개발된 ICI 53-1 촉매와 83-3 촉매이며, CuO-ZnO-Al₂O₃로 구성되어 있다. Pellet형태인 촉매는 분쇄와 체질 과정을 거쳐 0.42-0.59mm 크기의 촉매를 선별하여 50-200mg 충전하였다. 촉매의 충전시에 반응열을 분산시키고 반응기 내의 온도를 등온조건으로 유지하기 위해 같은 크기의 glass bead로 희석하였다. 촉매는 반응전에 230℃ 온도 및 수소분위기(10% H₂/He)하에서 환원과정을 거쳤다.

기상의 반응물과 희석가스는 질량유량계(mass flow controllers, Brooks 5850E)를 사용하여 조절하였으며, He, H₂, N₂는 oxygen trap(Alltech Oxy-trap No.4002)과 moisture trap(Alltech Gas Purifier No.8128)를 거쳐 미량의 산소와 수분을 제거하였다. 반응기로는 450mm길이의 1/2"(OD) stainless steel tube를 사용하였다. 반응기의 온도는 온도제어기가 장착된 전기로(Lindeberg/Blue, TF55035C)로 조절하였고, 촉매층 내의 중앙에 thermocouple을 장착하여 정확한 반응온도를 기록하였다. 액상의 반응물인 메탄올은 bubbler를 이용하여 공급하였는데, 일정한 온도로 유지되고 있는 메탄올 bubbler로 희석가스를 통과시킴으로써 원하는 양을 공급하였다. 액상의 반응물 및 생성물이 응축되는 것을 방지하기 위해 모든 반응 시스템을 stainless steel로 구성하고, 150℃이상의 온도로 유지하였다.

생성물 분석에는 on-line 가스 크로마토그래피를 사용하였다. 1/8"(OD)×6ft(length)의 Porapak Q 칼럼과 열전도도 검출기(thermal conductivity detector)가 장착된 가스 크로마토그래피(HP

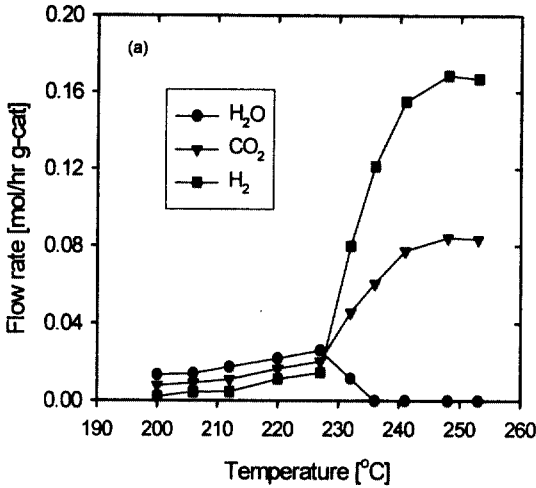
6890)로 CO₂, H₂O, CH₃OH를 주로 분석하였고, CO, CO₂, O₂등의 기상 생성물의 분석에는 1/8"(O.D)×10ft(length)의 Carboxene 1000 칼럼과 열전도도 검출기가 장착된 가스 크로마토그래피(PerkinElmer)를 사용하였다. 주요한 생성물인 수소의 양은 물질수지식으로부터 계산하였다.

반응이 진행되는 온도에서 Cu 촉매의 산화정도를 조사하기 위해 수소 펄스실험을 수행하였고 소모된 수소양으로부터 Cu 촉매의 정확한 산화수는 알 수 없었지만 반응 중 산화된 정도는 알 수 있었다.

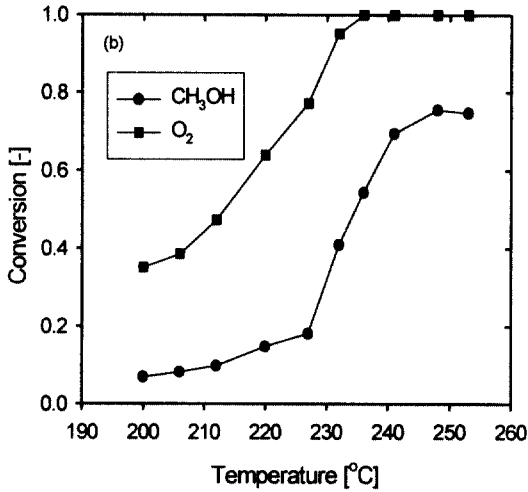
3. 결과 및 고찰

3.1 메탄올의 부분산화반응

Cu-Zn계 촉매는 수소생성을 위한 메탄올 개질 반응 뿐 아니라 부분산화반응에 좋은 활성을 나타낸다. Fig. 1에 ICI 53-1 촉매에 대한 부분산화반응의 전형적인 반응경향을 나타내었다. 주요한 생성물은 H₂, CO₂, H₂O이며, Cu계 촉매에서 메탄올의 반응에 의해 생성될 수 있는 formaldehyde, formic acid, methyl formate, dimethyl ether등과 같은 부산물은 생성되지 않았다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 203℃~227℃에서는 메탄올 전화를 낮고 단지 H₂O와 CO₂만 소량 생성되었다. 그러나, 반응온도가 227℃이상 증가하면 메탄올과 산소의 전화를 급격히 증가하고, H₂와 CO₂에 대한 선택도가 100%에 가까워짐을 볼 수 있다. CO는 사용된 실험조건에서 전혀 생성되지 않았다. 227℃까지 조금씩 증가하던 H₂O의 생성은 이 이상의 온도에서 감소하기 시작하여 산소의 전화율이 100%에 도달하는 235℃이상에서는 관찰되지 않았다. 이러한 경향은 Alejo⁵⁾등의 결과와 유사한 경향을 보이는데, 230℃ 정도에서 갑자기 전화율이 높아지는 것은 Cu의 산화-환원상태에 기인한 것으로 판단된다. 반응전에 촉매 표면이 환원되어 있다 하더라도 유입되는 산소에 의해 쉽게 산화상태로 변하게 되는데 이러한 표면상태에서는 부분산화반응보다는 메탄올의 완전산화반응이 일어



(a) the flow rate of products



(b) methanol and O₂ conversion

Fig. 1. Activity of methanol partial oxidation over ICI 53-1 catalyst(O₂/CH₃OH=0.3, W/FCH₃OH = 8.95g hr/mol).

나게 된다. 따라서, Fig. 1에서 보는 것처럼 227°C 까지 완전산화반응에 의한 CO₂와 H₂O에 대한 선택도가 더 높다. 그러나, 온도가 증가함에 따라 산소의 전환율이 급격히 증가하고 산화되어 있던 Cu 표면이 미량 생성되는 수소에 의해 환원되기 시작하면 부분산화반응에 의한 H₂와 CO₂의 선택도가 100%에 도달하였다. ICI 53-1을 비롯하여

Cu계 상업용 촉매는 주로 200°C 이상에서 환원되기 시작하여 200~250°C에서 강한 환원 peak를 나타내는 것이 일반적이다. 따라서, 본 연구에서 부분산화반응에 대한 선택도가 강하게 증가하는 온도와 Cu 표면이 환원되는 온도가 거의 일치함을 고려할 때 부분산화반응은 촉매 표면이 환원된 상태에서 유리하게 일어남을 알 수 있다. 이러한 반응 경향은 다른 상업용 촉매에 대해서도 비슷한 경향을 보였으며, 반응조건(유량, O₂/CH₃OH 몰비등)에 따라 반응성이 갑자기 증가하는 light-off 온도가 210~230°C의 범위에서 관찰되었다.

3.2 O₂/CH₃OH 몰비의 영향

O₂/CH₃OH 몰비가 반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 다양한 몰비에서 온도에 따른 반응성을 조사하였고, 이 결과를 Fig. 2에 나타내었다. O₂/CH₃OH 몰비를 0.06~0.487의 범위로 다양하게 변화 시킬 때 온도에 따른 반응경향은

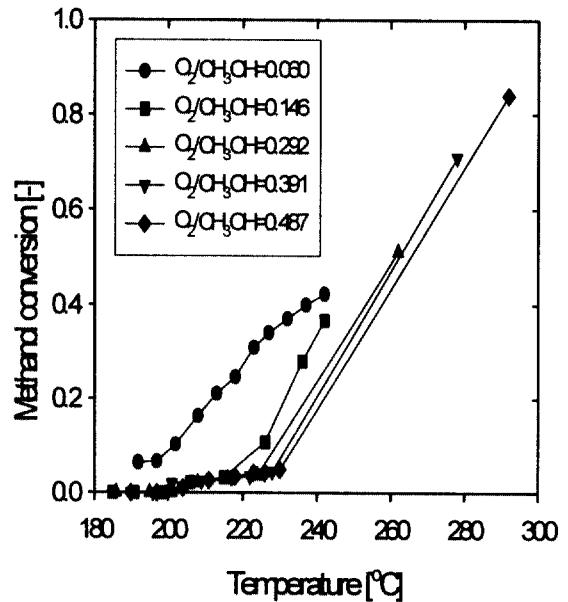


Fig. 2. Methanol partial oxidation over ICI 53-1 catalyst under various O₂/CH₃OH ratio conditions.

O₂/CH₃OH=0.06인 경우를 제외하고 비슷한 경향을 보였다. 즉, O₂/CH₃OH의 몰비가 0.146~0.487의 경우 반응성이 급격히 증가하는 온도가 220~240°C 범위로 비슷하게 나타났으며, O₂/CH₃OH의 몰비가 반응성이 증가하는 온도영역에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다. 또한 O₂/CH₃OH의 몰비가 증가할수록 반응열이 많아져서 반응기 외부의 온도를 일정하게 유지한다 하더라도 반응열에 의해서 light-off 온도 이후 반응기 내부 온도는 큰 폭으로 증가하였다. 특히, O₂/CH₃OH의 몰비가 부분산화반응의 양론비에 가까운 0.487인 경우 반응기 외부의 온도를 230°C에서 3°C정도만 증가시켜도 내부의 온도는 230°C에서 290°C이상으로 증가하여 온도 제어가 불가능하였다.

O₂/CH₃OH=0.06인 경우는 메탄올의 전환율이 온도증가에 따라 서서히 증가하였으며, 반응성이 급격히 증가하는 현상은 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 온도에 다른 반응 생성물의 분포로 설명될 수 있다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 부분산화반응의 생성물인 CO₂는 온도에 따라 큰 변화 없이 미량 생성되는 반면 H₂의 생성은 온도에 따라

강하게 증가하고 다른 O₂/CH₃OH 몰비에서는 생성되지 않은 CH₃OCHO가 생성되었다.

CH₃OCHO는 메탄올의 탈수소화반응(methanol dehydrogenation reaction, 2CH₃OH → CH₃OCHO + 2H₂)에 의해 생성되는데 유입되는 산소의 양이 메탄올에 비해 O₂/CH₃OH<0.1 정도로 적을 경우, 이 반응이 지배적으로 일어나는 것으로 판단된다. 유입되는 산소의 양이 작으므로 메탄올의 완전산화반응에 의한 물은 생성되지 않았다.

3.3 부분산화반응에 대한 hysteresis현상

Fig. 4(a)와 (b)는 ICI 83-3 촉매에 대한 부분산화반응의 생성물 분포와 전환율을 나타내는데 온도가 증가하는 경우는 Fig. 1과 유사한 경향을 보였다. 그러나, 온도를 감소하면서 행한 실험에서는 온도가 증가할 때와 다른 hysteresis 현상을 보였다. 온도에 따른 hysteresis 현상의 대표적인 반응이 메탄의 연소반응인데, 촉매의 산화와 환원 상태에 기인한 것으로 설명되고 있다⁹⁾. Inui⁹⁾는 금속산화물 촉매의 산화-환원상태는 반응혼합물의 조성, 온도, 압력, 전환율등의 반응환경에 따라 변할 수 있다고 보고하였다. 본 연구에서 확인한 hysteresis 현상도 같은 이유로 설명될 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 부분산화반응에서 반응 온도가 230°C의 높은 영역에서는 Cu 표면이 환원되어 있어서 반응성이 높고, 이렇게 환원된 촉매는 온도가 감소하여도 반응은 계속 진행된다. 그러나, 산소의 전환율이 감소하기 시작하면서 촉매 표면은 산소에 의해 산화되기 시작하고 다시 활성이 거의 없는 촉매상태로 되돌아가게 된다. Fig. 4(c)는 각각의 온도에서 반응하는 동안 촉매의 표면 상태를 확인하기 위해 수소의 소모량을 측정하였다. 각각의 온도에서 반응이 정상상태에 도달하면 반응물의 공급을 중지하고 He로 빠르게 퍼지한 후 250°C에서 수소의 소모량을 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 수소의 소모량에서도 hysteresis 현상을 확인할 수 있었다. 이것은

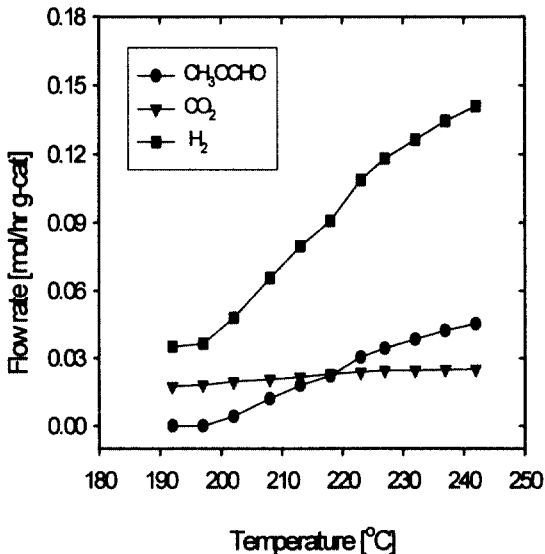
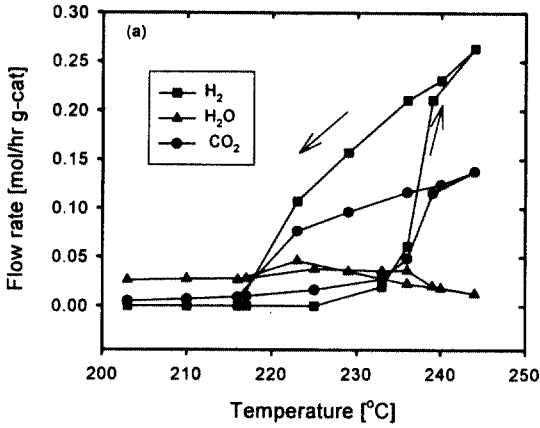
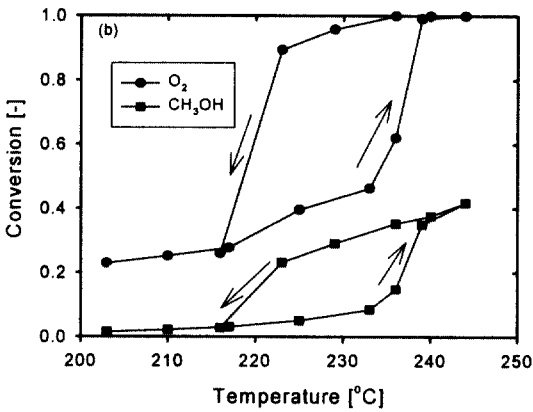


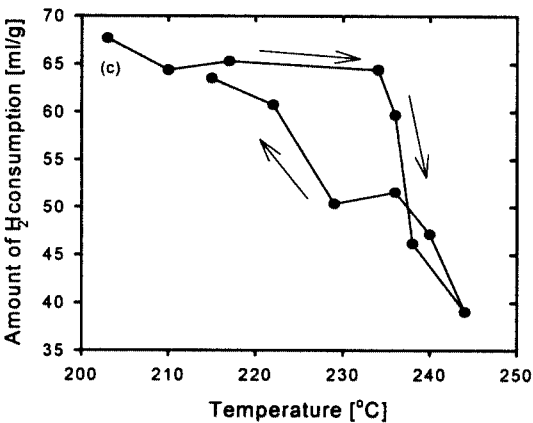
Fig. 3. The flow rate of products over ICI 53-1 catalyst for O₂/CH₃OH=0.06.



(a) the flow rate of products



(b) conversion



(c) amount of H₂ consumption.

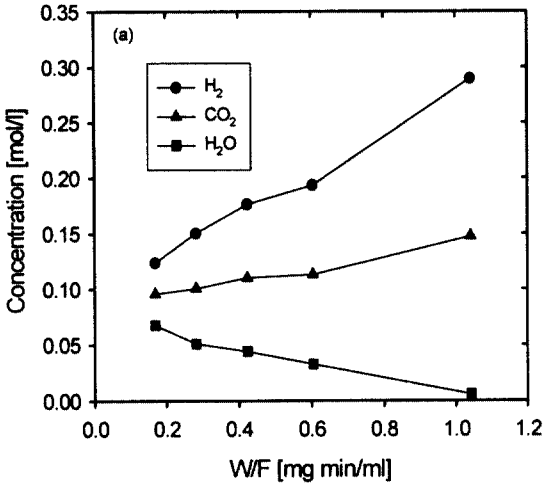
Fig. 4. Hysteresis for methanol partial oxidation over ICI 83-3 catalyst ($O_2/CH_3OH=0.21$, $W/FCH_3OH=3.1g\ hr/mol$).

부분산화반응의 온도에 따른 hysteresis 현상이 Cu 표면의 산화-환원상태에 의한 것이라는 결과를 보여준다.

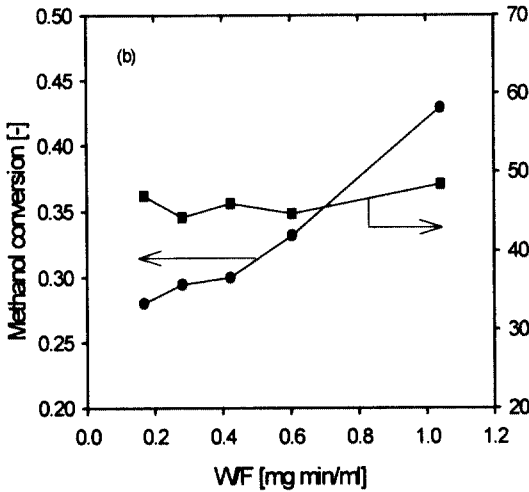
3.4 메탄올 부분산화반응에 대한 반응경로

메탄올의 부분산화반응이 어떠한 경로를 거쳐 일어나는지 확인하기 위해 체류시간($W/F(g\ min/ml)$, W :촉매량, F :총유량)에 따른 실험을 하였다. CH_3OH , O_2 , He 등의 모든 성분의 조성을 일정하게 두고 총유량을 변화시키면서 245°C에서 얻은 전화율을 Fig. 5에 나타내었다. 이 때 산소의 전화율은 100%였다. 그림에서와 같이 체류시간에 따라 CO_2 와 H_2 의 농도가 증가하고, H_2O 의 양은 감소하였다. 반응기 내의 흐름을 플러그흐름으로 가정하면, W/F 가 1.0일 때의 전화율에 대해 W/F 가 0.5와 0.25일 때의 전화율은 촉매층 내의 1/2과 1/4지점의 전화율을 나타낸다고 할 수 있다. 따라서, Fig. 5는 촉매층의 입구에서 출구까지의 농도 분포와 전화율을 의미한다. 즉, 촉매층 입구에서는 CO_2 와 H_2 뿐만 아니라 H_2O 도 생성되지만 반응기 출구로 갈수록 H_2O 의 생성은 감소하고 CO_2 와 H_2 에 대한 선택도가 100%에 도달한다. 또한, 수소의 소모량은 촉매층을 따라 동일하며 산소의 전화율이 100%일 때 촉매표면은 같은 환원정도를 보임을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 메탄올 부분산화반응은 CO_2 , H_2 , H_2O 가 일차적으로 생성된 후 생성된 H_2O 가 이차적인 반응에 참여하는 것으로 생각할 수 있다.

Alejo^{5,6)} 등에 의하면 부분산화반응의 생성물인 CO_2 와 H_2 가 일차적으로 생성되는 것이 아니라 연속적인 반응에 의해 이차적으로 생성되는 것으로 보고하였다. 유입되는 산소는 반응기 입구에서 모두 다 반응하고 CO_2 와 H_2O 를 생성하는 완전산화 반응이나 메탄올 분해반응이 일차적으로 일어난다고 보고하였다. 이차적으로 일어날 수 있는 반응은 산소보다는 메탄올이 강하게 반응에 참여하는 메탄올 분해반응이나 수증기 개질반응을 고려하였다. 따라서, 본 연구에서도 부분산화반응은



(a) the flow rate of products



(b) conversion and amount of H₂ consumption.

Fig. 5. Partial oxidation over ICI 83-3 catalyst as a function of residence time at 245 °C.

반응기 입구에서 메탄올의 완전산화반응에 의해 CO₂와 H₂O가 생성되고 생성된 H₂O는 메탄올과 수증기 개질반응을 일으키는 것으로 판단된다. CO는 생성되지 않았으므로 메탄올의 분해반응은 고려하지 않았다. 이외에도 Cubeiro^{7,8)} 등과 Velu¹⁰⁾ 등도 Pd/ZnO와 CuZnAl 산화물 촉매를 이용한 메탄올 부분산화반응의 연구에서 유사한 결과를 보고하였다. 한편, 부분산화반응에서는 산소가 반

응에 참여함으로써 메탄올 수증기 개질반응에 비해 높은 반응속도를 가지고¹¹⁾, 반응 초기에 산소의 전환율이 100%에 도달하므로 반응속도의 측정이 어렵다¹²⁾. 그러나, 부분산화반응이 식(6)과 (7)에 의해 연속적으로 일어나는 반응이고, 식(6)의 완전산화반응이 반응초기에 빨리 진행된다면 메탄올 부분산화반응의 반응속도는 상대적으로 느린 수증기 개질반응에 대한 반응속도에 영향을 받을 것이다. 따라서, 연료전지용 개질기의 설계 및 개발에 있어서 부분산화반응이 이용되지만, 반응시스템의 설계 및 해석을 위한 반응속도의 측정 및 그와 관련한 연구는 메탄올 수증기 개질반응의 반응속도 연구로 가능할 수 있을 것으로 보여진다.

4. 결 론

연료전지용 수소생성을 위한 메탄올의 부분산화반응에 대한 연구를 Cu계 상업용 촉매를 이용하여 수행하였다. Cu계 상업용 촉매는 부분산화반응에 좋은 활성을 나타내었으며, CO₂와 H₂에 대해 100%의 선택도를 나타내었다. 사용된 Cu계 촉매에 대해 210-230 °C에서 반응성이 급격히 증가하는 light-off 현상과 hysteresis 현상을 관찰하였다. 이러한 현상은 Cu 촉매의 산화-환원에 기인한 것으로 반응초기 촉매 표면이 환원되어 있다 하더라도 유입되는 산소에 의해 산화상태로 쉽게 변화하여 부분산화반응은 진행되지 않고 메탄올의 완전산화 반응만 진행되었다. 온도가 증가함에 따라 산소의 전환율이 증가하고 미량 생성된 수소에 의해 210-230 °C에서 촉매 표면이 환원되기 시작하면 부분산화반응에 의한 CO₂와 H₂에 대한 선택도는 100%가 되었다. 이 때 촉매 표면의 상태는 대부분 환원되어 있고 온도를 다시 감소시켜도 부분산화반응은 계속 진행되었으며, 산소의 전환율이 감소하여 촉매 표면이 다시 산화되면 메탄올의 완전산화반응이 진행되었다. 체류 시간에 따라 CO₂와 H₂에 대한 선택도가 증가하고 H₂O의 생성이 감소하였다. 이로부터 메탄올의 부

분산화반응은 반응초기에 완전산화반응에 의해 공급되는 산소가 모두 소모되고 이 반응에 의해 생성된 H₂O와 미 반응한 메탄올이 수증기 개질반응을 일으키는 이단계 반응경로를 따르는 것으로 판단된다. 또한, 메탄올의 부분산화반응이 빠르게 진행되어 반응초기에 산소의 전환율이 100%에 도달하였으므로 부분산화반응에 대한 반응속도의 측정은 불가능하였지만 완전산화반응이 아주 빠르게 진행되므로 수증기 개질반응이 부분산화반응의 반응속도를 지배하는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) S. Kawatsu : "Advanced PEFC development for fuel cell powered vehicles", J. Power Sources, Vol. 71, 1998, p. 150.
- 2) J. Agrell, K. Hasselbo, K. Jansson, S. G. Järå and M. Boutonnet : "Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared by microemulsion technique", Appl. Catal. A:General, Vol. 211, 2001, p. 239.
- 3) S. Velu, K. Suzuki, M. P. Kappor, F. Ohashi and T. Osaki : "Selective production of hydrogen for fuel cells via oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts", Appl. Catal. A:General, vol. 213, 2001, p. 47.
- 4) T. J. Huang and S. W. Wang : "Hydrogen production via partial oxidation of methanol over copper-zinc catalysts.", Appl. Catal., Vol. 24, 1986, p. 287.
- 5) L. Alejo, R. Lago, M. A. Pena and J. L. G. Fierro : "Partial oxidation of methanol to produce hydrogen over Cu-Zn-based catalysts", Appl. Catal. A:General, Vol. 162, 1997, p. 281.
- 6) L. Alejo, R. Lago, M. A. Pena and J. L. G. Fierro : "Catalytic partial oxidation of methanol: H₂ production for fuel cells", Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 110, 1997, p. 623.
- 7) M. L. Cubeiro and J. L. G. Fierro : "Partial oxidation of methanol over supported palladium catalysts", Appl. Catal. A:General, Vol. 168, 1998, p. 307.
- 8) M. L. Cubeiro and J. L. G. Fierro : "Selective production of hydrogen by Partial oxidation of methanol over ZnO-supported palladium catalysts", J. of Catal., Vol. 179, 1998, p. 150.
- 9) T. Inui : "Recent advance in catalysis for solving energy and enviromental problems", Catal. Today, Vol. 51, 1999, p. 361.
- 10) S. Velu, K. Suzuki and T. Osaki : "Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol over catalysts derived from CuZnAl-layered double hydroxides.", Catal. Lett., Vol. 62, 1999, p. 159.
- 11) R. O. Idem and N. N. Bakhshi : "Production of hydrogen from methanol. I. Catalyst characterization studies", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 33, 1994, p. 2047.
- 12) L. Ma, C. Jiang, A. A. Adesina, D. L. Trimm, M. S. Wainwright : "Simulation studies of autothermal reactor system for H₂ production from methanol steam reforming", The Chemical Engineering Journal, Vol. 62, 1996, p. 103.