

## Ni계 촉매상에서 가솔린의 자열 개질반응에 (Autothermal Reforming)의한 수소제조 및 응용

문동주, 류종우, 유계상, 이병권<sup>†</sup>

한국과학기술연구원, 반응매체연구센터  
136-791, 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1

## Hydrogen Production by Autothermal Reforming Reaction of Gasoline over Ni-based Catalysts and it Applications

Dong Ju Moon, Jong Woo Ryu, Kye Sang Yoo and Byung Gwon Lee<sup>†</sup>

Reaction Media Research Center, Korea Institute of Science & Technology  
P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

### ABSTRACT

This study focused on the development of high performance catalyst for autothermal reforming (ATR) of gasoline to produce hydrogen. The ATR was carried out over MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported metal catalysts prepared under various experimental conditions. The catalysts before and after reaction were characterized by N<sub>2</sub>-physisorption, CO-chemisorption, SEM and XRD. The performance of supported multi-metal catalysts were better than that of supported mono-metal catalysts. Especially, it was observed that the conversion of iso-octane over prepared Ni/Fe/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was 99.9 % comparable with commercial catalyst (ICI) and the selectivity of hydrogen over the prepared catalyst was 65% higher than ICI catalyst. Furthermore, it was identified that the sulfur tolerance of prepared catalyst was much better than ICI catalyst based on the ATR reaction of iso-octane containing sulfur of 100 ppm. Therefore, Ni/Fe/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst can be applied for a fuel reformer, hydrogen station and on-board reformer in fuel cell powered vehicles.

**주요기술용어** : Autothermal Reforming (자열개질반응), Hydrogen Station (수소 스테이션), Gasoline (가솔린), Fuel Processor (연료 개질기), Ni Based Catalyst (니켈계 촉매), Fuel Cell Powered Vehicles (연료전지 자동차)

### 1. 서 론

<sup>†</sup> Corresponding author : bglee@kist.re.kr

최근 지구온난화를 비롯한 환경문제와 화석연

료의 고갈에 따라 새로운 에너지에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있으며, 수소를 연료로 사용하는 연료전지는 높은 에너지 효율과 넓은 응용범위로 큰 주목을 받고 있다<sup>1)</sup>. 특히, 연료전지 자동차(fuel cell-powered vehicles) 분야는 2015년경에 상용화가 실현될 것으로 예측됨에 따라 수소 제조 및 이용기술에 대한 활발한 연구가 국내외적으로 진행되고 있다. 특히, 수소공급용 인프라는 거의 구축되어 있지 않기 때문에, 기존의 주유소를 활용하는 기술에 초점이 맞추어 있다. 따라서 가솔린을 원료로 사용하여 수소를 제조하는 연료 개질기(fuel processor)와 수소 스테이션(hydrogen station)은 연료전지 자동차를 상용화하는데 필요한 핵심기반 기술이다.

화석연료의 개질에 의한 수소 제조 방법에는 수증기 개질반응(steam reforming, SR), 부분산화반응(partial oxidation, POX) 및 자열 개질반응(autothermal reforming, ATR)이 주로 사용되고 있다. 이 중에서 자열개질반응은 스팀개질반응에 비해 에너지 효율이 높으며, 부분산화반응에 비해 개질성능이 우수하다. 또한 자열개질반응 촉매는 스팀개질반응 촉매에 비하여 황에 대한 내구성이 우수한 것으로 보고되고 있다<sup>2-4)</sup>. 현재까지, 스팀개질반응에 가장 널리 사용되고 있는 Ni계 촉매는 이미 상용화되어 있으나, 탄소침적과 황에 약한 특성을 보완하기 위하여 다양한 귀금속 촉매의 연구가 진행중이다<sup>5)</sup>. 대표적인 귀금속 촉매로서는 Pt<sup>6,7)</sup>, Pd<sup>8-10)</sup> 그리고 Cu<sup>11,12)</sup> 등이 탄화수소의 개질반응에 사용되어왔다. 상용 스팀개질반응 촉매는 지방족 탄화수소 및 방향족 탄화수소의 자열개질반응에 사용될 수 있으나, 탄소생성과 황에 의한 촉매의 피독이 문제점으로 인하여 사용에 제한을 받고 있다<sup>2,3)</sup>. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 여러 가지 금속을 포함하는 자열 개질반응 촉매가 연구되고 있다. 그렇지만 경제성을 고려해 볼 때 귀금속계 촉매보다는 Ni 계 촉매가 상용화 가능성이 큰 것으로 판단된다. 최근에 Moon 등<sup>13-18)</sup>은 가솔린을 연료로 사용하는 연료개질기 개발에 관한 다양한 실험을 수행하여 탄소와

황에 대한 내구성이 우수한 고성능 자열개질반응 촉매의 개발에 대한 연구결과를 발표하였다. 최근에 많은 관심을 받고 있는 수소스테이션은 스팀개질반응이 주로 사용되고 있지만 자열반응의 적용에도 많은 연구가 진행 중이다<sup>19)</sup>.

본 연구에서는 연료개질기 및 수소스테이션에 적용 가능한 고성능 가솔린 자열개질 촉매를 개발하기 위한 일환으로 Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 금속 촉매(M1/M<sub>2</sub>/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M1 or M<sub>2</sub> = Ni, Fe, Co, Mo)상에서 가솔린의 개질 반응을 수행하여, 촉매의 활성성분과 반응온도가 개질 반응특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였으며, 반응 전후 촉매의 물리화학적 특성을 상용촉매와 비교하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매제조

상용 개질 촉매는 ICI사에서 pellet 형태로 공급받았으나, 실험을 위해서 120/230 mesh 크기로 분쇄하여 powder 형태로 사용하였다. 가솔린의 주요 성분인 iso-octane을 반응원료로 사용하였다. M<sub>1</sub>/M<sub>2</sub>/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M<sub>1</sub> or M<sub>2</sub> = Ni, Fe, Co, Mo) 촉매를 제조하기 위하여 Nickel nitrate, cobalt nitrate, ferric nitrate, ammonium molybdate 및 magnesium hydrate는 Sigma-Aldrich사에서, γ-alumina (2~3 microns)는 High Purity Chemclas사에서 각각 공급받아 사용하였다. 실험에 사용된 촉매는 초기함침법(incipient wetness)에 의해 제조하였다. 금속염(metal nitrate)을 포함한 용액을 초기함침에 도달할 때까지 소성된 γ-alumina에 천천히 적가하였고, 이후에 80°C에서 6 h 동안 건조시킨 다음 650°C에서 소성시켜 Ni계 다금속 촉매를 제조하였다<sup>20)</sup>. 제조한 촉매의 구성성분은 Table 1에 요약하였다.

### 2.2 촉매의 특성분석

반응전후 촉매의 BET 표면적과 total pore

Table 1. The nominal composition and the design of the catalysts

Catalyst Name	Catalyst Composition	Catalyst Component (mol%)						
		Ni	Fe	Co	Mo	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
KIST-A	Ni / MgO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.7					11.5	31.5
KIST-B	Fe / MgO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		14.7				11.5	31.5
KIST-C	Co / MgO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			14.7			11.5	31.5
KIST-D	Mo / MgO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				14.7		11.5	31.5
KIST-E	Ni / Fe / MgO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.76	2.94				11.5	31.5
ICI 57-3	Ni / CaO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12				10		78

volume은 Quantachrome사의 흡착 장치 (Autosorb-1C)를 사용하여 N<sub>2</sub> 물리흡착법으로 측정하였고, 활성금속의 표면적은 CO 화학흡착 실험을 Micromeritics사의 흡착장치 (Auto Chem II 2920)를 사용하여 측정하였다. 촉매의 결정구조는 Shimadzu사의 XRD (XRD-6000)를 사용하여 조사하였고, 촉매 표면의 입자 형태는 Hitachi사의 SEM (S-4200) 기기로 관찰하였다. 제조된 촉매의 흡착 특성은 Table 2에 요약하였다.

### 2.3 가솔린의 자열개질반응

일정량의 개질 촉매를 quartz wool로 지지된 반응기의 촉매층에 충전한 뒤 H<sub>2</sub>를 60 ml/min로 흘려주면서 700 °C에서 1 h 동안 전처리 한 다음,

대기압, 반응온도 550~750 °C, 공간속도 4,000~50,000 h<sup>-1</sup>, S/C = 0.5~3 및 O/C = 0.5~2.0의 반응조건에서 iso-octane의 자열개질반응 실험을 수행하였다. 연료원으로 사용된 iso-octane은 J.T. Baker사로부터 제공받았으며, 황을 100 ppm 포함한 연료는 iso-octane에 thiophene(99%+, Acros Organics)를 혼합하여 제조하였다. 반응 생성물은 Carbosphere column(외경 0.0032 m, 길이 3.048 m, 80/100 mesh)을 장착한 on-line GC (HP-5890 Series II, TCD)로 분석하였으며 반응생성물들은 HP-1 capillary column (외경 0.0002 m, 길이 50 m)이 장착된 GC/MS (HP5890/5971A, MSD)를 이용하여 성분을 확인하였다. 모든 라인은 반응 생성물 중의 수분이 응축되지 않도록 150 °C 이상 가열하였으며, 각각 line의 온도는 열전대와 온도 기록계로 감지하고 기록하였다.

Table 2. The characteristics of the prepared and the commercial catalysts

Catalyst Code	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Total Pore Volume (cc/g)	Average Pore Diameter (Å)	Active Metal Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
KIST-A	28.90	0.2067	286.0	1.030
KIST-B	87.80	0.2276	103.7	0.049
KIST-C	65.74	0.3051	185.6	0.318
KIST-D	87.74	0.2942	134.1	0.281
KIST-E	73.55	0.2116	115.1	1.906
ICI 57-3	35.32	0.0850	96.26	0.789

자세한 결과는 Table 2에 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 촉매의 특성

상용 ICI 촉매와 제조된 Ni계 촉매의 BET 표면적, total pore volume, average pore diameter는 Quantachrome사의 adsorption analyser (Autosorb-1C)를 사용하여 질소의 물리흡착에 의해 측정하였다. 제조한 KIST 촉매들이 상용 촉매에 비해 높은 BET 표면적을 나타내었다. 상용 ICI 촉매의 표면적은 35.32 m<sup>2</sup>/g 이었고, 이와 유사한 조성으로 제조된 KIST-A 촉매는 28.90 m<sup>2</sup>/g으로 상용 ICI 촉매보다 조금 낮은 값을 나타내었으나 Fe, Co와 Mo를 14 mol% 첨가한 KIST-B, KIST-C 와 KIST-D는 ICI 촉매 보다 높은 표면적을 얻었다. 또한 KIST-A 촉매에 Fe를 3 mol% 첨가하여 제조한 KIST-E 촉매의 표면적도 73.55 m<sup>2</sup>/g로 상용 ICI 촉매의 표면적보다 높게 얻어졌다. 이밖에 제조된 KIST 촉매의 total pore volume은 상용 ICI 촉매보다 높게 얻어졌다. 화학흡착으로 얻어진 활성금속의 표면적의 경우에는 다금속계 촉매인 KIST-E 촉매가 다른 단일 금속계 촉매보다 높은 결과를 나타내었다. 특히 상용촉매인 ICI 촉매보다도 높은 표면적을 보였으며,

#### 3.2 촉매의 자열개질 반응 특성

Ni, Fe, Co 또는 Mo를 담지시켜 제조한 KIST 촉매상에서 iso-octane의 자열개질 반응을 수행하여 활성금속에 따른 생성물 분포의 영향을 Table 3에 나타내었다. 자열개질반응은 반응온도 700 °C, 공간속도 8776 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O/C = 3 및 O/C = 1의 반응조건에서 수행되었다. 모든 촉매상에서 iso-octane의 전환율은 거의 100%였으며, C<sub>2</sub>이상의 탄화수소는 생성되지 않음을 GC/MS의 분석 결과로부터 확인할 수 있었다. Ni/Fe/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 (KIST-E)는 Ni, Fe, Co, Mo이 단독으로 담지된 촉매 (KIST-A, B, C, D)보다 촉매 활성이 우수함을 확인 하였다.

Fig. 1에 나타난 바와같이 Ni에 Fe가 조촉매로 사용한 Ni/Fe/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 Ni 또는 Fe가 주된 활성 성분인 KIST-A와 KIST-B 촉매에 비해 각각 높은 수소 선택도와 낮은 CO 선택도를 보였다. 이와같이 KIST-E 촉매의 우수성은 높은

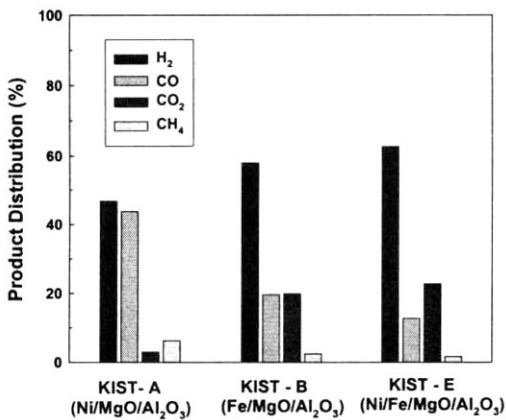


Fig. 1. The product distribution over KIST-A, KIST-B and KIST-E catalysts for ATR reaction. Reaction temperature = 700 °C, space velocity = 8776 h<sup>-1</sup>, and feed molar ratios of H<sub>2</sub>O/C=3 and O/C = 1.

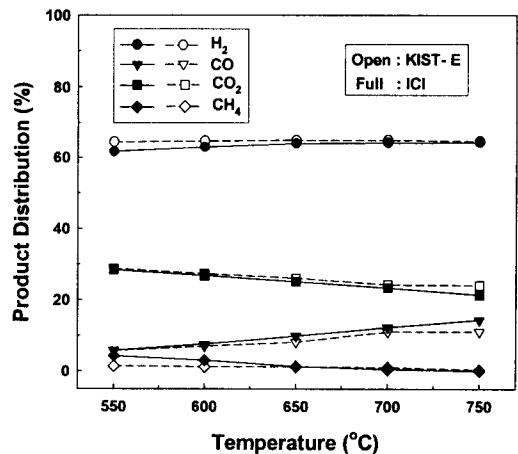


Fig. 2. The effect of reaction temperature on the product distribution for ATR reaction of iso-octane over the KIST-E and ICI catalysts. Space velocity = 8776 h<sup>-1</sup>, and feed molar ratios of H<sub>2</sub>O/C = 3 and O/C = 1.

Table 3. Product distribution for autothermal reforming reaction of iso-octane over KIST catalysts represented by the general formula M1/M2/MgO/Al2O3(M=Ni, Fe, Co, Mo)

Catalyst Code	Product Distribution (%)*			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
KIST-A	46.83	43.86	3.03	6.28
KIST-B	58.7	19.57	19.91	2.45
KIST-C	56.22	18.95	20.69	4.13
KIST-D	43.74	22.75	24.24	9.23
KIST-E	62.77	12.75	22.76	1.72
ICI 57-3	63.36	13.77	22.29	0.57

물리화학적 표면적과 Ni과 조촉매간의 synergic effect에 기인되는 것으로 판단된다.

### 3.3 상용촉매와 비교

Ni에 Fe이 조촉매로 상용된 KIST-E (Ni/Fe/MgO/Al2O3) 촉매와 상용 ICI 촉매와의 활성을 비교한 결과를 Fig. 2 에 나타내었다. Iso-octane의 자열개질반응은 550~750 °C, 공간 속도 8776 h-1, H2O/C = 3 및 O/C = 1 의 반응조

건으로 수행하였다. KIST-E 촉매가 상용 ICI 촉매보다 저온에서 수소 선택도가 높았으며, 고온에 CO 선택도가 낮은 결과를 관찰할 수 있었다. 전체적으로는 두 촉매 모두 반응온도가 높아짐에 따라 수소 및 CO에 대한 선택도도 점진적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

황에 대한 내구성 실험에서 KIST-E 촉매가 상용 ICI 촉매보다 우수한 내구성을 보였다. Fig. 3 은 700 °C, H2O/C = 3 및 O/C = 1 의 반응조건에서 24시간동안 황이 100 ppm 포함한 iso-octane의 자열개질 반응을 수행할 때 촉매의 내구성에 관한 실험 결과를 나타낸 것이다. ICI 촉매 상에서는 반응시간이 증가함에 따라 반응기 내부의 압력이 증가함을 확인할 수 있었다. 반응시간이 13시간 경과된 후에 반응압력이 40 psig로 증가하였다. 이러한 현상은 촉매의 표면에 sulfur가 침적되면서 탄소침적이 촉진되기 때문에 일어나는 현상으로 판단된다. 반면에 KIST-E 촉매는 상용 ICI 촉매에 비해 황에 대한 내구성이 우수함을 보이며, 상용 촉매보다 황의 피독에 기인된 비활성화 속도가 2배 이상 억제되었기 때문에 저농도 황이 포함된 반응에서 촉매의 수명은 상용개질 촉매보다 2배이상 증가할 것으로 예측된다. 이와같이 KIST-E 촉매가 상용ICI 촉매에 비해 우수한 가솔린 자열반응의 촉매활성을 보임을 확인할 수 있었다.

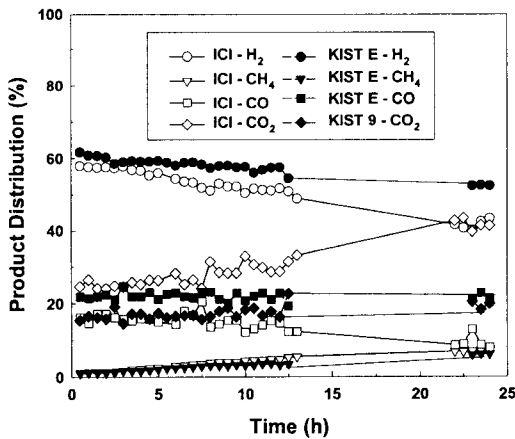


Fig. 3. Sulfur tolerance for the KIST-C and commercial ICI catalysts in ATR reaction of iso-octane containing sulfur (Cs = 100 ppm). Reaction temperature = 700 °C, Space velocity = 8776 h-1, and feed molar ratios of H2O/C = 3 and O/C = 1.

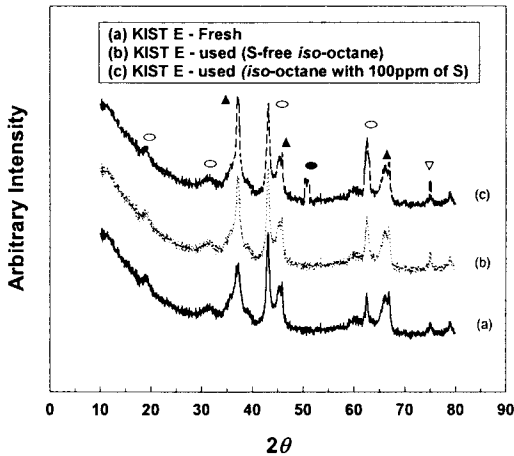
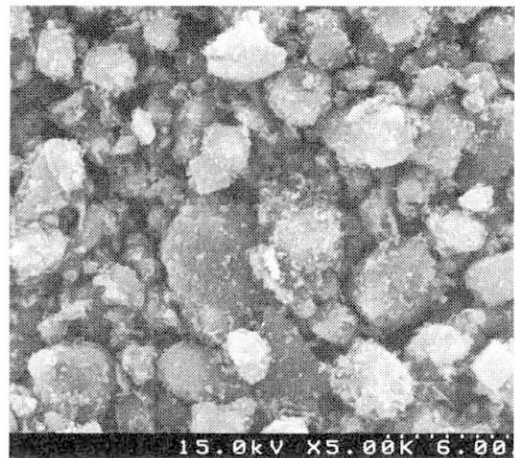


Fig. 4. The XRD patterns of the KIST-E catalysts before and after the reaction. The used catalysts are recovered after the reaction for 24 hours. ○ : NiO, ▲ : MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ● : NiC, ▽ : Ni 9)

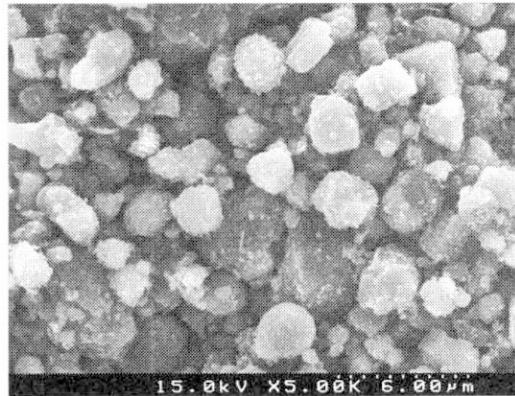
### 3.4 반응전후 촉매의 특성비교

Table 3은 반응전후 ICI 촉매와 KIST-E 촉매의 BET표면적, total pore volume, 활성금속의 표면적 등을 각각 정리하였다. 반응 전후의 촉매의 특성을 살펴보면 황을 5 ppm 포함한 iso-octane을 원료로 사용하였을 경우 상용 ICI 촉매의 표면적은 33.32에서 26.73 m<sup>2</sup>/g으로 약 20% 정도가 감소한 반면, KIST-E 촉매는 73.55에서 61.91 m<sup>2</sup>/g로 16%가 감소하였다. 또한 황을 100 ppm 포함한 iso-octane을 원료로 사용한 실험에서 상용 ICI 촉매의 BET 표면적은 41%가 감소하였으나 KIST-E 촉매는 37% 정도 감소됨을 확인할 수 있었다. 그리고, 상용 ICI 촉매상에서 황을 100 ppm 포함한 iso-octane의 개질반응 실험 후 활성금속의 표면적은 50%의 감소율을 보였지만 KIST-E 촉매는 27%의 감소율을 나타내어 KIST-E 촉매가 황에 대한 내구성이 우수함을 확인할 수 있었다.

반응 전후의 KIST-E 촉매의 결정구조를 확인한 결과 어떠한 metal carbide형태의 구조가 형성



(a) fresh catalyst



(b) used catalyst after the reaction

Fig. 5. The SEM images of the KIST-E catalysts before and after the reaction. The used catalysts are recovered after the reaction for 24 hours. (a) fresh catalyst, (b) used catalyst after the reaction of iso-octane (S < 5ppm).

되지 않음을 XRD 분석에 의해 확인할 수 있었으며 (Fig. 4 참조), 이는 KIST-E 촉매의 안정성을 뒷받침 해준다. 또한, SEM 분석을 통해서 반응전후 촉매 표면의 입자 형태를 관찰한 결과 XRD 분석과 동일한 경향을 확인할 수 있었다 (Fig. 5 참조).

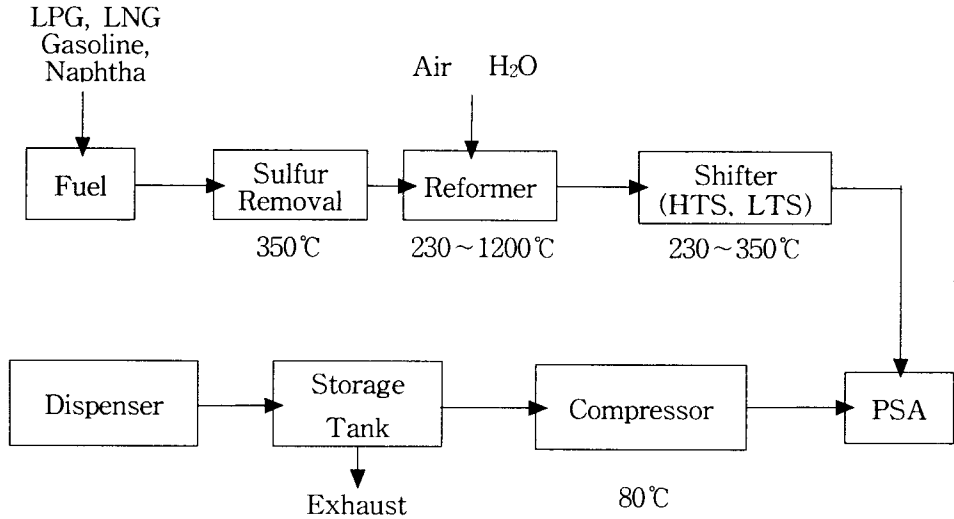


Fig. 6. Schematic diagram of the on-board fuel processor for fuel cell powered vehicles applications.

### 3.5 자열개질반응의 응용

본 연구에서 개발된 촉매를 이용한 개질기는 최근 부각되고 있는 수소경제 사회 (Hydrogen economy society) 로 진입하는데 결정적인 역할을 할 것으로 판단된다. 특히, 연료전지를 이용한 자동차의 경우 수소를 공급하는 인프라 문제가 상용화에 중요한 요소 중에 하나이다. 이를 해결하기 위해서는 크게 두 가지 접근방법이 있다. 하나는 자동차 내부에 가솔린 개질기를 부착하는 on-board 개질방식으로써, 새로운 수소충전소의 설치가 필요 없게 된다. 하지만 on-board 개질기가 부착된 연료전지 자동차는 고온에서의 개질에 따른 가동시간(start-up time)이 가장 큰 문제점이며, 수소제조를 위한 개질 및 정제반응기의 무게, 부피 및 가격이 상용화의 문제점으로 지적되어 왔다<sup>21)</sup>. Fig. 6 에서와 같이 가솔린 개질기와 후속 정제공정의 크기는 개질반응기의 효율에 의하여 결정된다. 따라서 고성능 촉매의 개발은 개질기 자체의 부피뿐만 아니라 개질시스템 소형화에 기여할 것이다.

두 번째 방법으로는 기존의 주유소에서 공급하는 가솔린을 원료로 하여 on-site에서 수소를 제조하는 방식과 off-site에서 수소를 대량 생산 후 pipeline 이나 액화수소 tank에 의해 수소를 운반한 다음 연료전지 자동차에 수소를 공급하는 방식의 수소스테이션이다<sup>22)</sup>. Off-site에서 수소를 공급하는 방식은 기존의 주유소나 LPC 충전소와 유사하나, on-site 에서 수소를 생산하는 수소 스테이션은 기본적으로 탈황, 개질, 정제, 저장, 가압 및 dispensing하는 기술로 구성되어 있다 (Fig. 7). 특히, 가솔린 개질반응의 경우 개질 반응기, 생성된 반응물의 CO 농도를 절감시키는 수성가스전환반응 (water gas shift reaction)과 수소를 분리 정제하는 PSA (pressure swing adsorption) 공정이 수소 스테이션의 용량을 결정하는 중요한 공정이며, 수소제조 공정에서 핵심적인 기술이라고 여겨진다. 특히, 저온형 고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)를 사용하는 연료전지 자동차에서는 CO의 농도가 10 ppm 이하로 유지 되어야 한다<sup>23)</sup>. 따라서 가솔린 개질 반응에서 생성되는 CO의 농

도에 따라 수성가스전환 반응기와 PSA 공정의 크기가 결정되므로, 저농도의 CO와 고농도의 수소를 생산할 수 있는 가솔린 개질반응촉매의 개발은 필수적이다. 이와 같이 가솔린 개질반응을 위한 고성능 촉매의 개발은 수소경제사회를 앞당기는데 크게 기여할 것이다.

#### 4. 결론

M1/M2/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (M1 or M2 = Ni, Fe, Co, Mo)계 촉매상에서 iso-octane의 자열개질반응을 수행하였다. 반응물의 전환율과 수소의 선택도를 고려해 볼 때, KIST-E (Ni/Fe/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 촉매는 MgO 와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 에 단일계 금속이 담지된 촉매에 비해 우수한 개질반응특성을 보였으며, 특히 같은 조건상에서 상용 ICI 촉매보다 높은 수소 선택도와 낮은 CO 선택도를 나타내었다. 또한, KIST 촉매는 가솔린의 개질 반응에서 촉매의 활성은 물론 황에 대한 내구성이 상용 ICI 촉매보다 우수한 성능을 보였다. 따라서 본 연구에서 사용된 촉매는 수소스테이션이나 연료전지 자동차용 on-board 개질기에 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Office of Power Delivery et. al., "A Multilayer Plan for The Hydrogen R&D Program", 1999.
- 2) D. T. Krause, J. Mawdsley, C. Rossignol, J. D. Carter, J. Kopasz and M. Krumpelt, "Autothermal Reforming Catalysis", 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, LA, USA, 2002, p. 571.
- 3) M. Flytzani-Stephanopoulos and G.E. Voecks, "Autothermal Reforming of Aliphatic and Aromatic Hydrocarbon Liquids", Int. J. Hydrogen Energ., Vol. 8, No. 7, 1983, p. 539.
- 4) T. J. Flynn, R. M. Privette, M. A. Perna, K. E. Kneidel, D. L. King, Cooper M., "Autothermal Reforming Reaction over Catalyst", Soc. of Automotive Engineers, 999-01-0536, 1999, p. 47.
- 5) Q. Ming, T. Healey, L. Allen, P. Irving, "Steam Reforming of Hydrocarbon Fuels", Catal. Today, Vol. 77, 2002, p. 51.
- 6) J. J. Schorfheide and A. E. Schweizer, "Cyclic Reforming Catalyst Regeneration", USP 5391292, 1995.
- 7) P. L. Bogdan, "Selective Bifunctional Multimetallic Reforming Catalyst", USP 6495487, 2002.
- 8) M. Koji, "Catalyst for Reforming of Methanol and Process of Preparing Same", USP 4501823, 1985.
- 9) H. Teziya, Y. Tomoki, D. Kojo and W. Dakashi, "Catalyst for Reforming Hydrocarbon and Method for Preparation Thereof, and Process for Reforming Hydrocarbon using Said Catalyst", KP2003-0085062, 2003.
- 10) K. Hagihara and M. Umeno, "Catalyst for Steam Reforming of Methanol and Method for Producing Hydrogen Therewith", USP 6583084, 2003.
- 11) O. Okada, T. Tabata and M. Masuda, "Process for Steam Reforming of Hydrocarbons", USP 5124140, 1992.
- 12) I. I. Primdahl and G. P. Serra, "Process for the Preparation of Ammonia Synthesis Gas", USP 5211880, 1993.
- 13) D. J. Moon, J. W. Ryu, S. D. Lee and B. S. Ahn, "Partial Oxidation (POX) Reforming of Gasoline for Fuel-Cell Powered Vehicles Applications", Korean J. Chem. Eng., Vol. 19, N. 6, 2002,



p.921

- 14) D. J. Moon, K. Sreekumar, S. D. Lee, B. G. Lee, H. S. Kim, "Studies on Gasoline Fuel Processor System for Fuel-Cell Powered Vehicles Applications", Appl. Catal. A: Gen., Vol. 215, 2001, p. 1.
- 15) D. J. Moon, J. W. Ryu, S. D. Lee, B. G. Lee, B. S. Ahn, "Transition Metal Catalysts for the POX Reforming of Gasoline for Fuel-Cell Powered Vehicles Applications", Korea Patent 0082762, 2003.
- 16) D. J. Moon, J. W. Ryu, S. D. Lee, B. G. Lee, B. S. Ahn, "Ni-Based Catalyst for Partial Oxidation Reforming of Iso-Octane", Appl. Catal. A: Gen., Vol. 272, 2004, p. 53.
- 17) D. J. Moon and J. W. Ryu, "Partial Oxidation Reforming Catalyst for Fuel Cell-Powered Vehicles Applications", Catal. Lett., Vol. 89, No. 3-4, 2003, p. 207.
- 18) D. J. Moon, J. W. Ryu, D. M. Kang, B. G. Lee, B. S. Ahn and S. D. Lee, "Structured Catalyst for POX Reforming of Gasoline for Fuel-Cell Powered Vehicles Applications and A Method of Preparing", Korea Patent Application 2003-0074937, 2003 and US Patent Application 10/830,238, 2004.
- 19) T. Hijikata, "Research and Development of International Clean Energy Network using Hydrogen Energy (WE-NET)", Int. J. Hydrogen Energ., Vol. 27, 2002, p. 115.
- 20) D. M. Kang, D. J. Moon, J. W. Ryu, B. G. Lee, S. D. Lee, S. I. Hong, "Fine Grinding Characterization of Alumina Ground by a Stirred Ball Attrition Mill", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 42, No. 5, 2004, p. 518.
- 21) V. Fierro, V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos, "Oxidative Reforming of Biomass Derived Ethanol for Hydrogen Production in Fuel Cell Applications", Catal. Today, Vol. 75, No. 1-4, 2002, p. 141.
- 22) J. M. Ogden, Int. J. Hydrogen Energ., "Developing an Infrastructure for Hydrogen Vehicles: a Southern California Case Study", Vol. 24, 1999, p. 709.
- 23) C. Song, Catal. Today, "Fuel Processing for Low-Temperature and High-Temperature Fuel Cells Challenges, and Opportunities for Sustainable Development in the 21st Century", Vol. 77, 2002, p. 17.