CLEAN TECHNOLOGY, Vol. 15, No. 2, June 2009, pp. 130~136

청정에너지기술

마이크로 채널 반응기에서 메탄올의 수증기 개질반응을 통한 수소 제조

이진우, 전혜정,† 홍성창*

경기대학교 환경에너지시스템공학과
443-760 경기도 수원시 영통구 이의동 산 94-6

†환경관리공단 대기관리처 대기측정망팀
404-708 인천광역시 서구 경서동 종합환경연구단지

(2009년 3월 5일 접수; 2009년 5월 31일 1차수정본 접수; 2009년 6월 12일 2차수정본 접수; 2009년 6월 15일 채택)

Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming over Micro-channel Reactor

Jin-Woo Lee, Hye-Jeong Jeon,† and Sung-Chang Hong*
Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University
San 94-6, Yiui-dong, Yeongtong-gu, Suwon, Kyonggi 443-760, Korea

†Ambient Air Quality Monitoring Team, Air Monitoring Department, Environmental Management Corporation
Environmental Research Complex, Kyungseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea

(Received for review March 5, 2009; 1st revision received May 31, 2009; 2nd revision received June 12, 2009; Accepted June 15, 2009)

요 약

상용촉매인 Johnson Matthey사 KATALCO 83-3 촉매를 이용하여 마이크로 채널 반응기(micro-channel reactor: MCR) 형태에 따른 메탄올 수증기 개질반응을 통한 수소제조반응 특성 연구를 수행하였다. 반응온도 200~300℃, 공간속도 3,000~10,000 hr^{-1}, 촉매 크기 0.05~2.2 ㎜ 조건을 갖는 고정층 반응기에서 반응활성 실험을 수행한 결과, 촉매 크기 0.35 ㎜에서 최적의 반응활성을 나타났다. 이 결과를 토대로 stacked bed, boat bed 등 마이크로 채널 반응기 형태에 따른 반응활성을 연구한 결과, stacked bed type 마이크로 채널 반응기가 더 좋은 반응활성을 가짐을 알 수 있었다.

주제어 : 메탄올, 수증기 개질반응, 마이크로 채널 반응기, 구리 촉매

Abstract : Commercial catalyst ($Cu\text{-}Zn/Al_2O_3$, Johnson Matthey Co., 83-3 Catalyst) was applied to the hydrogen production by steam reforming of methanol in the micro-channel reactor (MCR). The steam reforming of methanol was tested over Cu-Zn catalyst at temperatures in the range of 200 and 300℃, the catalyst size of 0.05~2.2 ㎜, the space velocity of 3,000~10,000 hr^{-1} in a fixed bed continuous flow reactor. The conversion of methanol and the yield H_2 preferred high temperatures and low space velocities, and had optimal results with the particle size of 0.35 mm. Based on the results from experiments with fixed bed reactor, two types of MCR, boat bed and stacked bed MCRs, were studied. The stacked bed type MCR showed better methanol conversion compared with the boat type one.

Key words : Methanol, Steam reforming, Micro-channel reactor, Copper catalyst

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: schong@kyonggi.ac.kr

1. 서 론

현재 우리나라에서 사용되는 에너지의 85% 이상을 화석에너지로부터 충당하고 있지만 화석에너지는 자원의 편중과 고갈의 위험, 대기오염 등의 문제가 있어 새로운 에너지원의 개발이 시급한 시점이다. 이에 따라 신·재생에너지 중의 하나인 수소에너지에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1,2]. 수소는 탄화수소계 물질을 고온에서 촉매를 이용해 분리해 내는 방법과 다른 탄화수소계 물질을 부분산화시켜서 얻어내는 방법, 석탄이나 biomass로 부터의 가스화, 열분해, 태양전지 원리를 이용하여 태양광으로 물을 전기분해하는 방법, 금속과 산 용액을 반응시켜 얻어내는 방법 등으로 생산해 낼 수 있다. 그 중에서 물을 태양광을 이용하여 분해하여 수소를 얻어내는 방법이 궁극적으로 사용되겠지만 현재는 탄화수소계 물질을 촉매를 이용해 분리해 내는 방법이 가장 많이 사용되고 있다.

화석연료 중에서도 주로 사용되는 탄화수소는 메탄과 메탄올인데, 메탄은 기체 상태이므로 압축하거나 -160℃ 이하로 심냉시켜야 하나 메탄올은 상온에서 액체이기 때문에 저장이나 수송이 용이하다. 또한 메탄올은 석탄, 천연가스 등에 있는 합성가스를 경유하여 대규모로 제조할 수 있으며, 저장·운반이 쉽고 비교적 낮은 온도(200~300℃)에서 고 순도의 수소를 제조할 수 있기 때문에 이동형전원의 연료로 큰 관심이 되고 있다[3-5]. 메탄올의 개질에는 copper계 촉매가 주로 사용되고 좋은 활성을 보이고 있는데, copper계 촉매는 공기 중의 산소와 접촉하면 활성이 저하되기 때문에 실험 전에 반드시 환원을 해주어야 한다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 연구가 진행되고 있고 새로운 귀금속계 촉매의 개발도 활발히 진행되고 있으나, 상용화되기까지는 더 많은 연구가 필요하다.

메탄올 수증기개질반응은 다음과 같이 메탄올의 분해반응(Eq. 1)과 수성가스전환반응(Eq. 2)의 연속적인 반응단계로 이루어진다[6~12].

$$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2 \quad (1)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (2)$$

즉, 메탄올을 이동형전원의 연료로 사용하기 위해서는 반응 system이 작고 가벼워야 하고, 이에 따라 마이크로채널 반응기(micro-channel reactor: MCR)가 개발되고 있다. MCR은 메탄올과 촉매가 만나 개질이 이루어지는 반응부분과 그에 필요한 열을 공급하는 combustion 부분으로 나뉘어 있고, 이 두 가지의 반응이 하나의 반응기에서 이루어지기 때문에 반응기의 크기가 매우 작다.

따라서 본 연구에서는 앞서 언급한 메탄올 개질에 사용되는 상용화된 Cu/Zn계 촉매를 사용하여 운전조건(온도, GHSV, 촉매크기 등) 및 반응기 형태에 따른 메탄올 개질 특성 실험을 수행하였다.

2. 실 험

2.1. 촉매의 특성

본 연구에 사용된 촉매는 copper계 촉매로서 Johnson Matthey사가 시판하는 KATALCO 83-3 (low temperature shift catalyst)을 사용하였다. KATALCO 83-3 촉매의 물성치와 성분비는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical properties of KATALCO 83-3

Shape	Pellet
Dimension	5.2 mm D x 3.0 mm L
Bulk density	1,380 kg/m³
Composition	CuO : 51 wt% ZnO : 31 wt% Al_2O_3 : balanced

2.2. MCR의 형태

본 실험에 사용한 MCR (Innowill Co.)는 스테인리스스틸로 제작되어 있으며 두 개의 inlet과 outlet을 가지고 있다. 한 쪽의 주입부와 연결되어 있는 반응공간에서는 메탄올과 같이 개질하고자 하는 반응물질이 주입되고 reforming에 필요한 촉매를 넣을 수 있어 개질반응이 일어나게 된다. 다른 쪽의 주입부와 연결되어 있는 반응공간에서는 combustion 촉매를 넣고 반응시켜 반응에 필요한 열을 공급할 수 있다.

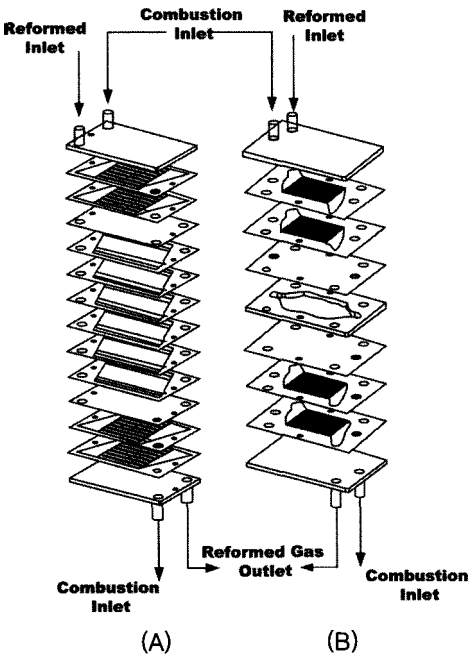

Figure 1. Schematic diagram of MCR: (a) boat bed type MCR and (b) stacked bed type MCR.(Innowill Co. 제품)

MCR은 boat bed type과 stacked bed type 두 종류가 있으며, 각 반응기의 차이는 충전하는 촉매와 반응물질이 만나게 되는 구조에 차이가 있다. Boat bed type MCR은 반응물질과 촉매가 종렬처럼 만나게 되어 처음 촉매층과 접촉하게 되는 면적은 작지만 그 경로가 길게 제작하였으며, stacked bed type MCR은 횡렬처럼 촉매와 만나게 되어 있어 처음 촉매층과 반응물질이 만나는 면적이 넓지만 통과하게 되는 길이는 짧게 제작하였다.

반응기의 내부 구조는 Figure 1에서 보는 바와 같이 유입가스의 이동 형태나 촉매와 만나게 되는 방향 등에 의해 각각 적합하며 얇은 스테인리스 판을 겹겹이 쌓아놓은 모양으로 제작하였다.

2.3. 촉매 반응활성

본 실험에 사용된 실험 장치는 고정층 연속흐름식 반응기를 사용하였다. 이 실험장치는 크게 시료 주입부분, 반응기 부분, 반응가스 분석부분으로 구성되어 있고, 반응기 부분은 다시 고정층 실험과 MCR 실험을 할 수 있도록 제작되었다. 본 연구에서 사용한 장치의 개략도를 Figure 2에 나타내었다.

반응기에 공급되는 가스는 각 실린더로부터 MFC (mass flow controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한 액체반응물은 liquid MFC에 의하여 정량적으로 반응기에 주입되도록 하였다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인리스 관으로 하였으며 heating band를 감아 120℃로 유지되어 액체반응물은 반응기에 들어가기 전에 기화되어 촉매층에 주입된다. 액체반응물이 유입되는 부분과 가스공급관이 만나는 부분은 mixing chamber를 설치하여 carrier gas와 기화된 액체반응물이 충분히 섞인 후 반응기로 유입되도록 제작하였다.

고정층 반응기는 직경 10 mm, 높이 75 cm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 온도조절 범위가 가장 좁은 반응기 중간위치에 설치하여 사용하였다. 반

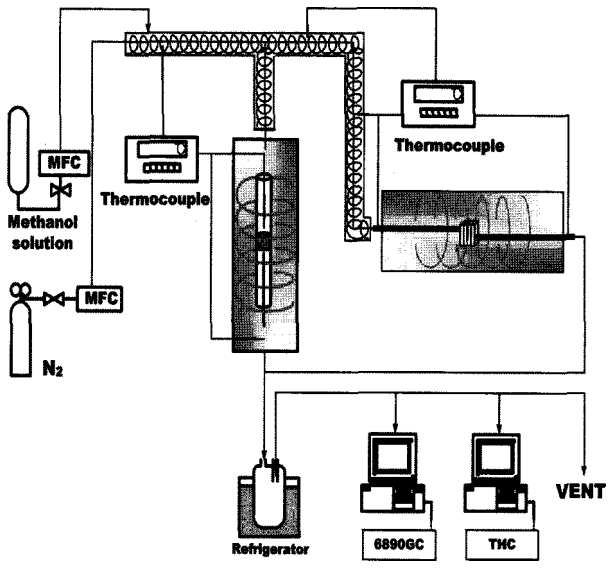

Figure 2. Schematic diagram a fixed bed reaction system.

Table 2. Analysis condition of gas chromatography (hp 6890)

Detector		TCD
Column		Carboxen 1000 (15 ft × 1/8")
Operating condition	Oven	180℃
	Gas sampling valve	150℃
	Detector	250℃
Carrier gas		He

Table 3. Operation condition for methanol reforming

Temperature		200~300℃
Inlet	CH_3OH solution	0.21 cc/min
	Carrier gas (N_2)	10 cc/min
Space Velocity		3,000~10,000 hr^{-1}
Steam/carbon ratio		1.5~2.0

응기의 온도는 PID방식을 사용하여 등온으로 제어되며 가스유입 부분의 온도를 측정하기 위하여 촉매층 상부에도 동일한 형태의 열전대를 설치하여 촉매층 전·후의 온도 차이를 측정하였다. 반응생성물은 분석 전에 -35℃의 응축기를 통과한 후 액체는 냉각되고 분리된 기체는 분석기로 들어간다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 THC (total hydrocarbon, Thermo Environmental Instruments Inc.)와 GC (gas chromatography, HP 6890)로 하였고, 검출기는 TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였으며, column은 Carboxen 1000 (Supelco Co.) packed type을 사용하였다. Table 2에 GC의 운전조건을 나타내었다.

GC로 분석하는 물질은 H_2, N_2, CH_4, CO, CO_2 등이고, 응축기를 통과한 반응생성물은 flow calibrator (Gilibrator-2, Gilian)를 통해 반응 후의 총 유량을 측정하였으며, 일정 유량은 GC로 유입하고 나머지는 유출시켰다.

실험에 사용한 촉매는 분쇄(crushing)와 체질(sieving)과정을 거쳐 실험에 필요한 크기로 만들어 놓고, 반응 전에 수소 분위기에서 환원을 하였다. 이렇게 얻어진 촉매를 사용하여 다음과 같은 방법을 통하여 메탄올개질 실험을 진행하였다.

석영관을 사용하여 실험을 수행하는 경우에 촉매는 quartz wool을 사용하여 석영관 중심부에 고정하고, 온도조절 범위가 가장 좁은 반응기 중간 위치에 촉매층을 선정하여 충전하였다.

MCR을 사용할 경우에는 MCR 측면에 있는 촉매 주입부에 촉매를 충전하고 밀폐시킨 후 반응기 중간 위치에 설치하고 반응물 공급라인과 연결하였다.

실험 순서는 다음과 같이 진행하였고, 운전 조건을 Table 3에서 나타내었다.

1) 촉매 일정량을 반응기 내에 충전한다.

2) 증류수와 메탄올의 혼합용액인 액체반응물을 일정 몰 비로 하여 liquid MFC에 연결된 실린더에 공급한다. 이는 예열

기를 통과한 후 기화되어 carrier gas인 질소와 함께 반응기로 유입된다.

3) Copper계 촉매는 15% H_2를 첨가하고 200℃에서 2시간 환원하여 전처리한다. 이때수소의 유량은 100 cc/min 이었다.

4) 전처리 후 N_2 분위기에서 원하는 실험온도에 도달할 때까지 실험온도의 정상상태를 얻기 위하여 일정시간 유지한다.

5) 실험온도가 정상상태에 도달하면 메탄올 수용액을 유입하고 생성물의 농도가 일정해질 때까지 반응실험을 지속시켜 이 때의 농도를 기록한다.

3. 결과 및 토론

3.1. 고정층 반응기 반응활성

본 실험은 메탄올 개질 반응을 copper계 상업용 촉매(Jhonson Matthey사가 시판하는 KATALCO 83-3, 이하 copper계 촉매)를 이용하여 반응활성에 대한 연구를 실시하였다.

Copper계 촉매는 수증기 개질반응에 높은 활성과 선택도를 나타내며, ZnO-based materials는 수증기 개질반응에 효과적인 촉진제로 알려져 있으며, 반응 전 copper계 촉매는 환원을 시키지 반응을 수행하였다.

본 연구에서는 MCR을 운전하기에 앞서 $Cu/Zn/Al_2O_3$ 촉매의 운전 조건에 따른 특성을 파악하고, 최적의 운전조건을 얻어내어 MCR의 효율적인 실험을 하기 위하여 온도, 공간속도, 촉매 크기 등의 인자를 바꾸어 연구를 수행하였다.

메탄올의 전환율은 다음 Eq. 3과 같이 계산하였다.

$$Conversion = \frac{[CO_{out} + CO_{2out}]}{MeOH_{input}} \times 100 \qquad (3)$$

Figure 3에 반응온도에 따른 fixed bed 촉매 상에서의 반응활성에 대한 영향을 나타내었다. 그 결과, 반응온도가 증가함에 따라서 수소의 발생농도가 증가하는 것으로 나타나지만, CO_2는 반응온도가 증가함에 따라 농도가 증가하다가 250℃이상에서는 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 또한 CO의 경우에는 반응온도 250℃이상에서 급격히 증가하는 것으로 나타났다.

Cu-ZnO 촉매는 원래 저온 메탄올 합성반응에 효과적인 촉매이며, 메탄올 수증기 개질반응도 메탄올 합성반응의 역반응으로 연구되어졌다[6-12]. 따라서, 메탄올 수증기 개질반응은 Eq. 1과 2와 같이 메탄올의 분해반응과 수성가스 전화반응의 연속적인 반응단계로 발생한다고 보고되었다.

Santacesaria and Carra[13]는 Eq. 1 및 2와 같이 2단계 반응에 의해 수증기 개질반응이 진행된다고 보고 Langmuir-Henshelwood mechanism 에 기초한 반응모델식을 제안하였다. 또한 Takezawa et al.[8]은 Cu/SiO_2 촉매 상에서 CO_2와 H_2에 대해 높은 활성과 선택도를 나타내었지만, 귀금속 촉매(Rh, Pd 그리고 Pt)에 대해서는 Copper 촉매보다는 낮은 선택도를 나타내고 CO와 H_2로 우선적으로 분해되어 생성되며, 귀금속 촉매를 사용한 메탄올 수증기 개질반응에 있어서 반응은 메탄올의 분해반응 후 수성가스 전화반응(water-gas shift reaction)에 의해서 일어나고 있다고 보고하였다.

Jiang et al.[4]에 의하면 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 촉매에서 수증기 개질반응을 진행시켰을 때 573K 이하의 온도에서 CO는 생성되지 않으며, CO를 반응 중에 첨가한 경우 수소의 생성속도나 H_2/CO_2 의 선택도에 전혀 영향이 없고, 생성되는 미량의 CO는 단지 역수성가스전환반응(reverse water-gas shift reaction)에 의한 것으로 보고하였다.

이와 같이 반응온도의 증가와 함께 증가하는 CO는 고분자 전해질 연료전지의 음극활성 물질을 피독시켜 전극활성을 저하시킨다고 보고하고 있어서 후 공정으로 PROx (preferential oxidation) 그리고 MTN (methanation) 반응공정이나 PSA (pressure swing adsorption) 공정을 두어서 배가스 중의 CO를 최소화시키는 공정을 설치하여 운전하는 것으로 보고하고 있다[14-16].

Figure 4와 5는 촉매 크기별 반응활성 및 CO의 생성농도를

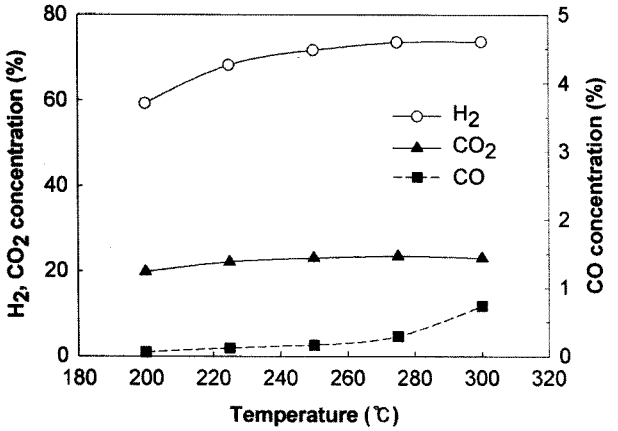

Figure 3. The effect of temperature on H_2, CO_2, CO concentration over KATALCO 83-3 catalysts (S.V.: 5,000 hr^{-1}, S/C: 1.5, reactor type: fixed bed).

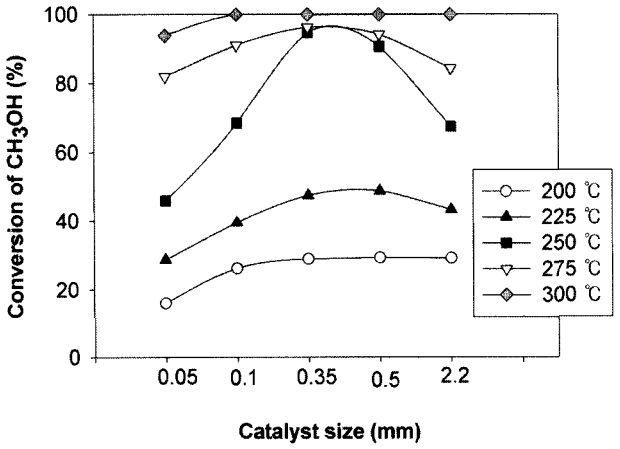

Figure 4. The effect of catalyst size on conversion of CH_3OH (S.V.: 5000 hr^{-1}, S/C: 1.5).

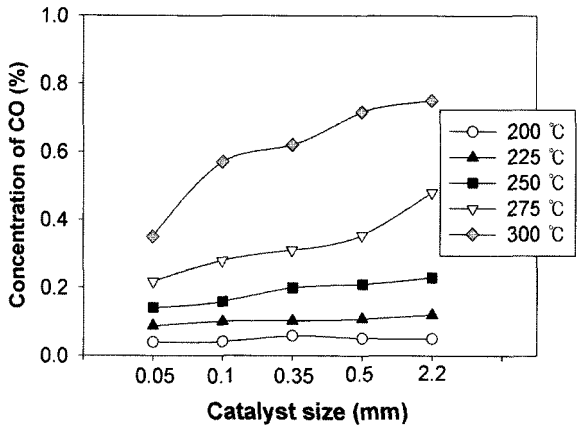

Figure 5. The effect of catalyst size on the concentration of CO (S.V.: 5,000 hr^{-1}, S/C: 1.5).

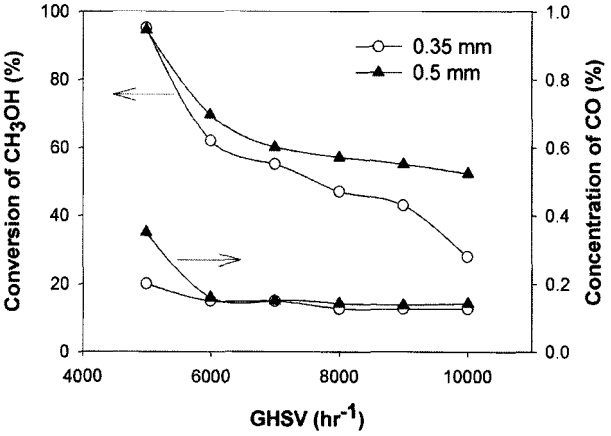

Figure 6. The effect of space velocity on CH_3OH conversion and CO concentration (250℃, S/C: 1.5).

나타낸 결과로써, 반응온도가 증가함에 따라서 촉매 크기가 증가함에 따라서 반응활성이 증가하나, 반응온도 250℃이상에서는 촉매 크기가 0.35 mm 까지는 증가하나, 그 이상에서는 반응활성이 오히려 감소하는 것을 나타내며, CO 생성농도는 반응온도 250℃이상에서 촉매크기가 증가함에 따라서 CO의 농도가 증가하는 것으로 나타났다. Figure 6은 공간속도에 따른 반응활성의 영향에 대해서 실험한 결과로 촉매 크기가 0.35 mm와 0.5 mm에 대해서 반응을 수행하였다. 그 결과 공간속도가 증가함에 따라서 반응활성이 저하되나, CO 농도는 공간속도가 증가함에 따라서 감소하는 경향으로 나타났다.

3.2. MCR에서의 반응활성

본 실험은 메탄올을 이동형전원의 연료로 사용하기 위해서는 반응 system을 compact화하기 위한 실험으로 Figure 1과 같이 boat bed type MCR 및 stacked bed type MCR 등 두 가지 형태의 MCR에 대하여 반응활성을 최적화하기 위한 실험을 수행하였다. Figure 7 및 8에는 고정층반응기에서 반응활성이 가장 뛰어난 조건인 촉매 크기 0.35 ㎜를 boat bed type과 stacked bed type의 두 반응기에 충전하여 공간속도 및 반응온도별 반응활성을 비교하였다.

그 결과 고정층반응기에서는 반응온도 250℃에서, 공간속도 5,000 hr^{-1}이상에서는 메탄올의 전환율이 급격히 감소하는 것으로 나타나지만, MCR 형태 중에서 boat bed type MCR의 경우에는 반응온도 250℃에서 공간속도 5,000 hr^{-1}까지 메탄올전환율이 100%를 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나 stacked bed type MCR의 경우에는 공간속도 7,000 hr^{-1}에서도 메탄올 전환율이 100%에 도달하는 것을 알 수가 있다. 또한 공간속도 5,000 hr^{-1}에서 stacked bed type MCR과 fixed bed type 반응기의 반응활성을 비교해 보면 메탄올 개질반응의 반응온도가 80℃이상의 반응온도의 차이가 발생하는 것을 알 수가 있다. 앞서 언급한 바와 같이 반응온도의 증가와 함께 수성가스 전환반응의 역평형 값이 증가하여 오히려 CO의 농도를 증가시킬 수 있다. 즉, 이러한 결과에서부터 MCR이 고정층보다 반응활성이 높은 것은 알 수가 있다.

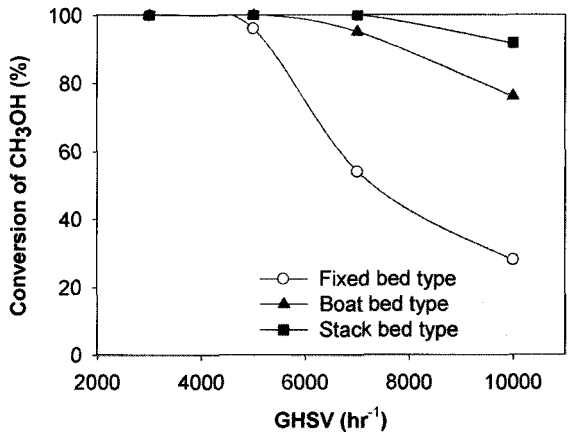

Figure 7. The effect of space velocity on CH_3OH conversion (250℃, S/C: 1.5, catalyst size: 0.35 mm).

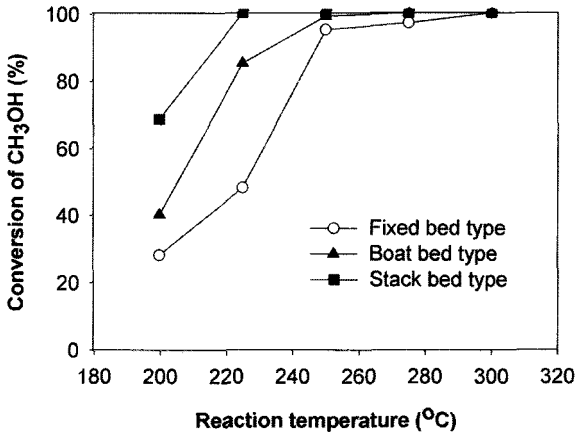

Figure 8. The effect of temperature on the conversion of CH_3OH (S.V.: 5,000 hr^{-1}, S/C: 1.5, catalyst size: 0.35 mm).

4. 결 론

이동형 휴대전원으로써 메탄올을 이용하여 수소를 발생하고 CO의 발생을 최소화하기 위해 기존 메탄올 steam reforming에 적용되고 있는 Johnson Matthey사 KATALCO 83-3촉매(copper계 촉매)를 이용하여 fixed bed 반응기에서 기초 반응활성 및 변수에 대한 반응 최적화를 실시하고, 이를 통해 MCR 형태(boat bed type 및 stacked bed type MCR)에 따른 반응 최적화를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Johnson Matthey사 KATALCO 83-3 Copper계 촉매를 fixed bed 반응기에서 반응실험을 수행한 결과, 반응온도에 따라서 반응활성이 증가하여 반응온도 약 250℃에서 최적의 반응활성을 나타나지만, CO의 농도가 250℃ 부근에서 급격히 증가하는 것을 알 수가 있었다. 이와 같이 250℃ 부근에서 CO 의 농도가 급격히 증가하는 것은 열역학적 반응평형에 의한 것으로 사료된다.
2) Fixed bed 반응기에서는 촉매 크기에 따라서 반응활성이 증가하지만, 반응온도 250℃이상에서는 촉매 크기가 0.35 ㎜일 때 반응활성이 가장 높게 나타나며, 발생되는 CO의 농도도 촉매 크기 0.35 ㎜이상일 때 반응온도의 증가와 함께 같이 증가하는 것을 알 수가 있다. 즉, 촉매의 크기가 0.35 ㎜일 때가 반응활성에 최적조건임을 알 수가 있다.
3) 고정층 반응기에서 공간속도에 따른 반응활성을 수행한 결과, 공간속도 5,000 hr^{-1} 이상에서부터 반응활성이 급격이 감소하는 경향을 나타내지만, 공간속도가 증가함에 있어서 CO의 생성 농도는 오히려 감소하고 공간속도 6,000 hr^{-1}이상에서는 CO 농도의 변화가 일어나지 않는 것을 알 수 있다.
4) 이러한 결과를 바탕으로 MCR 형태에 따른 반응활성의 최적화를 실시한 결과, stacked bed type > boat bed type > fixed bed reactor 순으로 반응활성이 나타났다. 특히 Figure 7에서 보는 바와 같이 반응온도 250℃에서 stacked bed type 반응기에서 공간속도 7,000 hr^{-1} 까지 사용이 가능한 것을 알 수가 있으며, 이는 반응기 형태를 최소화시킬 수 있다는 것을 알 수가 있다. 또한 Figure 8에서 나타난 바와 같이 반응온도를 최소화시킬 수 있기 때문에 반응물 중에 CO의 생성을 최대한 억제할 수 있는 장점을 가지는 것으로 알 수가 있다.

즉, 이와 같은 결과로부터 MCR 형태에 의해 메탄올 steam reforming 시 compact화가 가능해지며 반응온도도 기존의 fixed bed 반응기보다도 낮은 200℃부근에서 반응을 활성화 할 수 있으므로 반응의 부산물인 CO 생성을 최대한 억제할 수 있어서, 기계적 안정성 면에서도 좋을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Song, C., "Fuel Processing for Low-temperature and High-temperature Fuel Cells - Challenges and Opportunities for Sustainable Development in the 21st Century," *Catal. Today*, **77**, 17-49 (2002).
2. Kobayashi, H., Takezawa, N., Minochi, C. and Takahashi, K., "Dispersion of Copper Supported on Silica and Methanol Reforming Reaction," *Chem. Lett.*, **9**, 1197-1200 (1980).
3. Jiang, C., Trimm, D. L. and Wainwright, M. S., "New Technology for Hydrogen Production by the Catalytic Oxidation and Steam Reforming of Methanol at Low Temperature," *Chem. Eng. Technol.*, **18**, 1-6 (1995).
4. Jiang, C., Trimm, D. L., Wainwright, M. S. and Cant, N. W., "Kinetic Mechanism for the Reaction between Methanol and Water over a Cu-ZnO-Al_2O_3 Catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **97**, 145-158 (1993).
5. Jiang, C., Trimm, D. L. Wainwright, M. S. and Cant, N. W., "Kinetic Study of Steam Reforming of Methanol over Copper-based Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **93**, 245-255 (1993).
6. Agaras, H., Carrella, G. and Lrabode, M. A., "Copper Catalyst for the Steam Reforming of Methanol," *Appl. Catal. A: Gen.*, **45**, 53-60 (1998).
7. Kobayashi, H., Takezawa, N. and Minochi, C., "Methanol Reforming Reaction over Copper Containing Mixed Oxides," *Chem. Lett.*, **12**, 1347-1350 (1976).
8. Takezawa, N., and Iwasa, N., "Steam Reforming and Dehydrogenation of Methanol : Difference in the Catalytic Functions of Copper and Group Ⅷ Metals," *Catal. Today*, **36**, 45-56 (1997).
9. Amphlett, J. C., Evans, Jones, E. A., Mann, R. F. and Weir R. D., "Hydrogen Production by the Catalytic Steam Reforming of Methanol. Part 1. The Thermodynamics," *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, 720-727 (1981).
10. Amphlett, J. C., Evans, Mann, R. F. and Weir R. D., "Hydrogen Production by the Catalytic Steam Reforming of Methanol. Part 2. Kinetics of Methanol Decomposition Using Girdler G66B Catalyst", *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 605-611 (1985).
11. Peters, R., Dusterwald, H. G. and Hohlem, B., "Investigation of a Methanol Reformer Concept Considering the Particular Impact of Dynamics and Long-term Stability for Use in a Fuel-cell-powered Passenger Car," *J. Power Sources*, **86**, 507-514 (2000).
12. Idem, R. O. and Bakhshi, N. N., "Production of Hydrogen from Methanol. Part 1. Catalyst Characterization Studies," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** 2047-2055 (1994).
13. Santacesaria, E. and Carra, S., "Kinetics of Catalytic Steam Reforming of Methanol in a CSTR Reactor," *Appl. Catal.*, **5**, 345-358 (1983).
14. Kawatsu, S., "Advanced PEFC Development for Fuel Cell Powered Vehicles," *J. Power Sources*, **71**, 150-155 (1998).
15. Emonts, B., Hansen, J. B., Jorgensen, S. L., Hohlein, B. and

Peters, R., "Compact Methanol Reformer Test for Fuel-cell Powered Light-duty Vehicles," *J. Power Sources,* **71**, 288-293 (1998).
16. Edwards, N., Ellis, S. R., Frost, J. C., Golunski, S. E., van Keulen, A. N. J., Lindewald, N. G. and Reinkingh, J. G., "On-board Hydrogen Generation for Transport Applications: the HotSpot(TM) Methanol Processor," *J. Power Sources*, **71**, 123-128 (1998).