

니켈촉매를 이용한 메탄의 부분산화에 의한 합성가스 제조

김상범 · 신기석 · 박은석 · 곽윤철 · 천한진 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
449-728 용인시 남동 산38-2
(2002년 8월 1일 접수, 2002년 11월 18일 채택)

Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ni Catalysts

Sang-Bum Kim, Ki-Seok Shin, Eun-Seok Park, Yun-Cheol Kwak, Han-Jin Cheon and Hyun-Sik Hahm[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, San 38-2, Nam-dong, Yongin 449-728, Korea
(Received 1 August 2002; accepted 18 November 2002)

요 약

메탄의 부분산화에 의하여 합성가스를 제조하였다. 촉매는 니켈 담지 촉매를 사용하였으며, 담지된 니켈의 양은 10-15 wt% 이었다. 담체로는 BaO, CaO, MgO를 사용하였다. 촉매는 함침법으로 제조하였으며, 반응은 $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ 의 비가 2 : 1, 1 atm, 750 °C에서 수행하였다. 반응결과, MgO를 담체로 사용하였을 때 가장 좋은 촉매활성을 보여주었으며, 니켈의 담지량이 13 wt%일 때 촉매의 활성이 가장 좋았다. 이 13 wt% Ni/MgO 촉매의 경우 80%의 메탄 전화율과 93% 및 94%의 CO 및 H_2 선택도를 각각 얻을 수 있었다. 또한 이 촉매는 약 180시간 정도의 반응 후에도 촉매의 활성이 감소하지 않았다. 논란 중인 반응 기구에 대하여 조사해 보기 위하여 펄스방식으로 반응물을 투입하며 촉매 상·하층의 온도를 측정하였고, 반응시간에 따른 반응물과 생성물의 몰수 변화, 그리고 O_2 -TPD 실험을 수행하였다. 그 결과 메탄으로부터 합성가스가 생성되는 경로는 2단계반응으로써 메탄이 완전 산화되어 CO_2 와 H_2O 가 생성되고, 이 생성된 CO_2 및 H_2O 가 미반응 메탄과 각각 개질반응을 하여 합성가스가 생성됨을 알 수 있었다.

Abstract – Synthesis gas production by the partial oxidation of methane has been investigated using BaO, CaO and MgO supported Ni catalysts. The catalysts were prepared by the impregnation method. The reaction was carried out at 1 atm, 750 °C, and $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$. The highest catalytic activity was obtained with MgO support when Ni loading was 13 wt%. With the 13 wt% Ni/MgO catalyst, methane conversion was 80%, and CO and H_2 selectivities were 93% and 94%, respectively. The activity of the catalyst remained nearly constant after 180 h of the reaction. To investigate the reaction mechanism of this reaction, the temperature of the catalyst bed at top and bottom of the bed were measured with pulses of the reactants ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$); the changes in the moles of the reactants and products were determined with time; and O_2 -TPD experiment was carried out. From the results, it is deduced that the reaction takes place by a two-step reaction - first, total oxidation of methane to CO_2 and H_2O takes place, and then the produced CO_2 and H_2O are further reacted with CH_4 to give synthesis gas.

Key words: Supported Ni Catalyst, Synthesis Gas, Partial Oxidation of Methane, Two-Step Reaction

1. 서 론

전 세계에 널리 매장되어 있는 천연가스는 석유의 고갈에 직면해 있는 인류에게는 대체에너지로서의 이용가치가 충분하다고 할 수 있다[1]. 이에 여러 연구자들은 천연가스를 보다 효율가치가 높은 물질로 전환하고자 여러 방면에서 연구를 진행하고 있다[2-5]. 다양한 화학공정에서 기본 원료로 사용되고 있는 합성가스는 그 가치가 매우 높으며 현재 합성가스는 천연가스의 수증기 개질반응에 의하여 제조된다. 하지만 이 공정은 수증기를 생산하는 비용이 전체공정의 약 70%를 차지할 정도로 에너지 비용이 많이 소모되는 공정이다. 따라서 에너지 비용을 줄일

수 있는 부분산화에 의한 합성가스 제조공정은 여러 연구자들에게 주목을 받기 시작했으며, 현재 많은 연구들이 진행되고 있다. 합성가스를 제조할 수 있는 공정으로는 상업화되어 있는 수증기 개질공정[6-8], CO_2 개질공정[9-14], 그리고 본 연구에서 수행한 부분산화공정이 있다[6].

- ① Steam Reforming: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\Delta H = +206 \text{ kJ/mol}$
- ② CO_2 Reforming: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, $\Delta H = +247 \text{ kJ/mol}$
- ③ Partial Oxidation: $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$, $\Delta H = -36 \text{ kJ/mol}$

기존 상업적 공정인 수증기 개질은 흡열반응으로서 에너지 소모가 많으며, 생성물인 CO : H_2 의 몰 비가 1 : 3으로써 메탄을 합성이나 Fischer-Tropsch 공정에 원료로 사용하려면 CO : H_2 의 몰비가 1 : 2가 되어야 한다. 따라서 몰비의 재조정이 불가피한 단점이 있다. CO_2 개질반응도 마찬가지로 흡열반응이고, CO : H_2 의 몰비가 2 : 2로써 몰비의 재조정이

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hahm@mju.ac.kr

필요하고 CO와 CO₂의 분리 문제가 상존하고 있다. 이에 비하여 부분 산화 공정은 에너지 비용을 현격히 줄일 수 있는 발열반응이고 CO:H₂의 몰비가 1:2로써 메탄을 합성이나 Fischer-Tropsch 공정 등에 바로 이용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 지금까지 연구된 촉매들을 살펴보면 크게 3가지로 분류할 수 있다. 첫째는 Ni와 Co이고, 둘째는 귀금속 계열(Pd, Ir, Rh, Ru, Pt)이며, 셋째는 perovskite 계열(GdCoO₃, LaNiO₃)이다[15-17]. 본 반응의 반응기구는 현재까지도 논란의 대상이 되고 있다. 즉, 메탄이 직접 전산화되어 합성가스가 생성된다는 1단계 반응기구[18]와 메탄의 완전 산화에 의하여 먼저 CO₂ 및 H₂O가 생성되고, 이 CO₂ 및 H₂O가 미반응의 메탄과 개질반응을 하여 합성가스가 생성된다는 2단계 반응기구[19] 사이에 논란이 있다.

본 연구에서는 Ni 촉매의 담지량에 따른 활성을 비교하였고, MgO, BaO 및 CaO를 담체로 하여 담체에 따른 Ni촉매의 활성을 비교하였으며, 현재까지도 논란의 대상이 되고 있는 반응기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

촉매 제조에 사용된 시약은 Ni(NO₃)₂·6H₂O(Junsei, 97%), BaO(Kanto Chem. Co., 98%), CaO(Junsei, 98%), MgO(Duksan, 98%) 이었다. 촉매는 합침법으로 제조하였다. 제조된 촉매는 120 °C로 가열하면서 물을 증발시켰다. 이후 건조기에서 120 °C에서 24 시간 동안 물을 완전히 증발시켰다. 완전히 건조시킨 후 800 °C에서 30 mL/min의 유속으로 공기를 흘려주면서 각각의 촉매들을 소성 하였다. 소성된 촉매는 60-80 mesh 로 선별한 후 반응에 이용하였다.

2-2. 실험방법

반응기는 3/8" 석영관을 사용하였으며, 촉매층의 온도는 비례제어형 온도조절기를 이용하여 조절하였으며 오차는 ±1 °C 이었다. 반응 압력은 1 atm 이었으며, 생성물 중 물을 제거하기 위하여 ice bath를 사용하여 물을 응축시켜 제거하였으며, 제거되지 않은 물은 silicagel을 충전시킨 moisture trap을 사용하여 완전하게 제거하였다. 반응기로 유입되는 가스의 유속은 질량유속조절기를 사용하여 조절하였고, 출구 유속은 비누거품유량계로 측정하였다. 미반응물 및 생성물의 분석을 위해서 가스 크로마토그래피(Shimadzu, GC-8A)를 이용하였으며 검출기는 TCD를 사용하였다. 컬럼물질은 carboxsphere(Alltech, ϕ 1/8 in×2 m)를 사용하였고, 반응기와 가스크로마토그래피 중간에 6-port sampling valve(vol. 0.8986 mL)를 연결하여 샘플링 하였다. 모든 반응의 GHSV=5.4×10⁴ cm³g⁻¹h⁻¹이었다. 또한 O₂-TPD는 헬륨을 26 mL/min의 유속으로 흘려주며 200 °C에서 1시간동안 전처리한 후 50 °C에서 산소를 30 mL/min의 유속으로 흘려주며 1시간동안 흡착시켰다. 흡착 후 25 °C까지 헬륨을 1시간동안 흘려주었다. 10 °C/min로 900 °C까지 승온시키면서 탈착되어 나오는 산소를 TCD로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 담체에 따른 영향

담체에 따른 메탄 전산화율과 H₂ 및 CO 선택도를 Fig. 1-3에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 BaO를 담체로 사용하였을 때 약 23%의 메탄 전산화율을 얻을 수 있었고 CaO를 담체로 사용하였을 때 약 63%의 메탄 전산화율을 얻을 수 있었다. 이에 반하여 MgO를 담체로 사용하였을 때 메탄 전산화율이 약 81%로 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 담체에 따른 H₂, CO 선택도는 Fig. 2-3에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 H₂ 선택도는 MgO를 담체로 사용하였을 때 약 94%, CaO를 담체로 사용하였을 때 약 83%를 각각 얻을 수 있었으며, BaO를 담체로

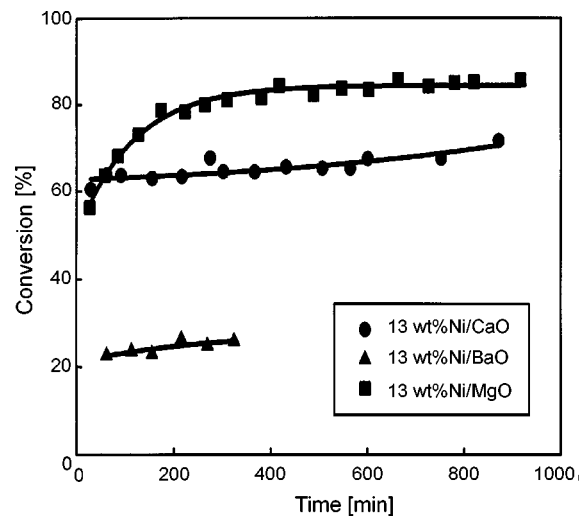


Fig. 1. Methane conversion with different supports (CH₄ : O₂ = 2 : 1, 750 °C).

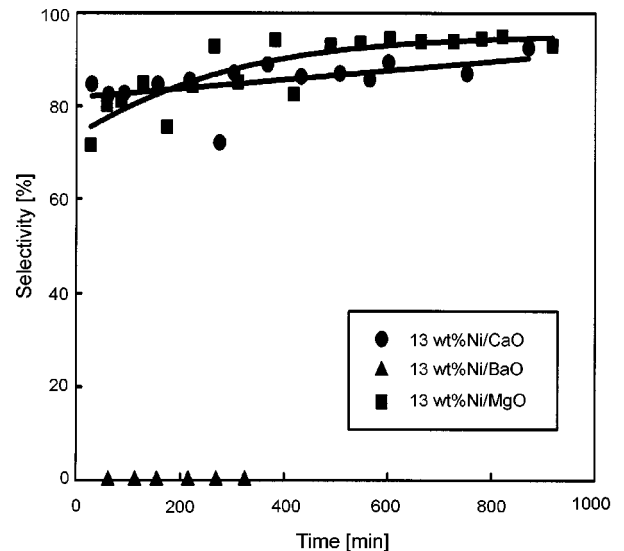


Fig. 2. H₂ selectivity with different supports (CH₄ : O₂ = 2 : 1, 750 °C).

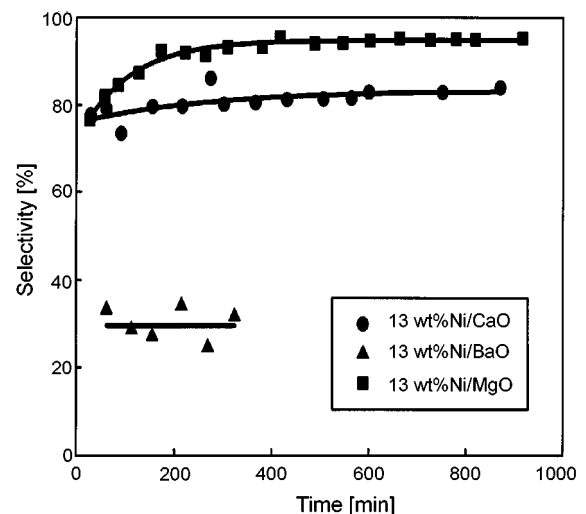
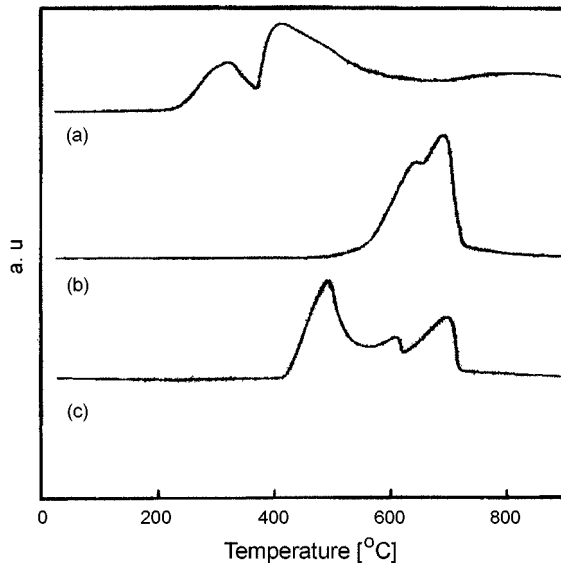


Fig. 3. CO selectivity with different supports (CH₄ : O₂ = 2 : 1, 750 °C).

Table 1. Surface areas of various supported Ni catalysts

Catalyst	Surface area [m^2/g]
13wt% Ni/MgO	40.54
13wt% Ni/BaO	0.58
13wt% Ni/CaO	1.74

Fig. 4. O_2 -TPD curves: (a) 13 wt% Ni/MgO, (b) 13 wt% Ni/BaO, (c) 13 wt% Ni/CaO.

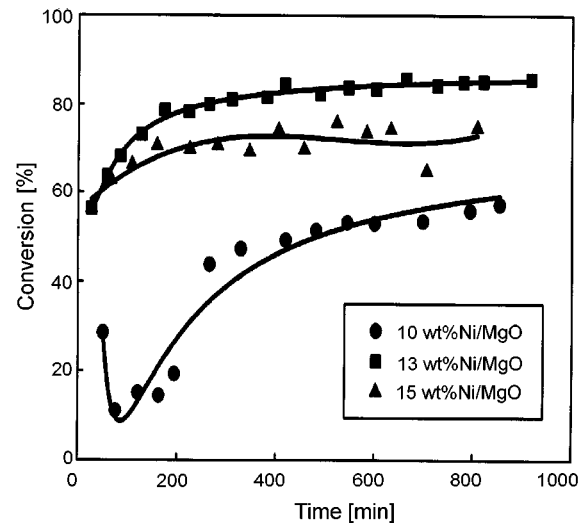
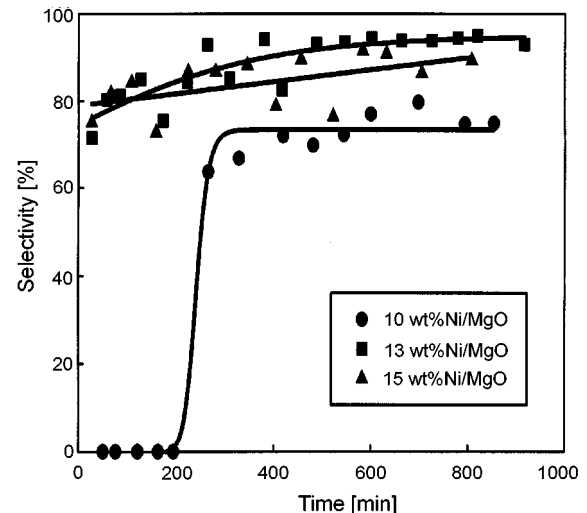
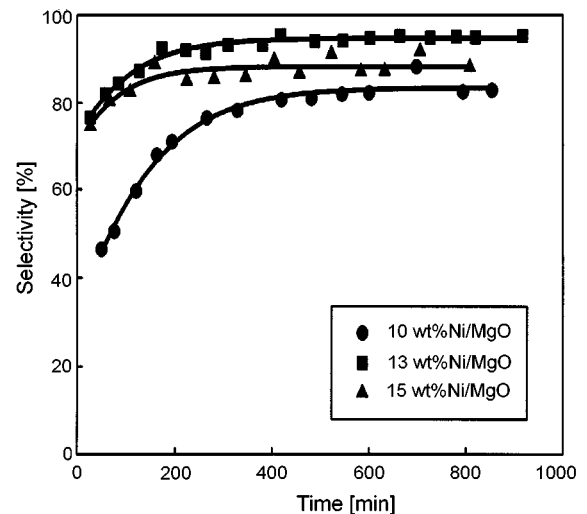
사용한 경우에는 수소가 생성되지 않음을 알 수 있었다. 이는 생성된 수소가 미량인 관계로 산소와 반응하여 물이 생성된 것으로 추정된다. 담체에 따른 CO 선택도는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이, MgO 담체에서는 약 93%, CaO 담체에서는 약 78%, BaO 담체에서 약 30%의 CO 선택도를 각각 얻을 수 있었다. 위 결과들을 종합해 볼 때 MgO를 담체로 사용하였을 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 이는 Table 1에서 볼 수 있듯이 MgO 담체는 BaO와 CaO 담체에 비해서 월등한 표면적을 나타내었고, 또한 Fig. 4의 O_2 -TPD 결과에서 MgO는 다른 담체들 보다 낮은 온도에서 산소를 탈착함을 알 수 있었다. 이러한 원인으로 인하여 MgO를 담체로 사용하였을 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었던 것으로 추정된다.

3-2. 니켈 담지량에 따른 영향

니켈 담지량에 따른 메탄 전환율을 Fig. 5에 나타내었다. 메탄 전환율은 10 wt%의 니켈을 담지시켰을 때 약 53%, 13 wt%를 담지시켰을 때 약 81%, 15 wt%를 담지시켰을 때 약 70%의 전환율을 나타내었다. 니켈 담지량에 따른 H_2 선택도를 Fig. 6에 나타내었다. 니켈 담지량 10 wt%에서는 약 72%, 13 wt%에서는 약 94%, 15 wt%에서는 약 87%의 H_2 선택도를 각각 얻을 수 있었다. 니켈 담지량에 따른 CO 선택도는 Fig. 7에 나타내었다. 니켈을 10 wt% 담지하였을 때 약 80%, 13 wt% 담지하였을 때 약 93%, 15 wt% 담지하였을 때 약 85%의 CO 선택도를 각각 얻을 수 있었다. 니켈 담지량에 따른 메탄 전환율과 H_2 및 CO 선택도 결과를 종합해 보면, 13 wt%의 니켈을 MgO에 담지하였을 때 가장 좋은 결과를 얻은 것으로 보아 최적의 니켈 담지량이 있는 것으로 생각되며 본 조건에서는 13 wt% 임을 알 수 있었다.

3-3. 반응시간에 따른 촉매활성

가장 좋은 활성을 보여준 13 wt% Ni/MgO 촉매를 택하여 반응시간에 따른 촉매의 활성 변화를 조사해 보았으며, 그 결과를 Fig. 8-10에 나타내었다. Fig. 8을 보면 메탄 전환율이 약 160 시간까지 안정적으로 유지

Fig. 5. Methane conversion with different Ni loadings ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$, 750°C).Fig. 6. H_2 selectivity with different Ni loadings ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$, 750°C).Fig. 7. CO selectivity with different Ni loadings ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$, 750°C).

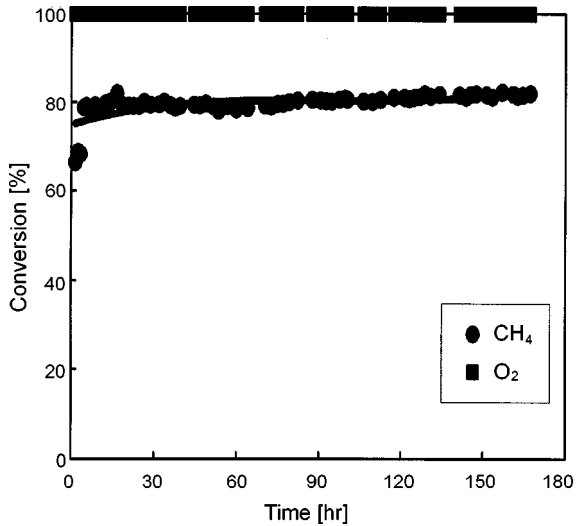


Fig. 8. Methane and oxygen conversions for 3 wt% Ni/MgO catalyst; (CH₄ : O₂=2 : 1, 750 °C).

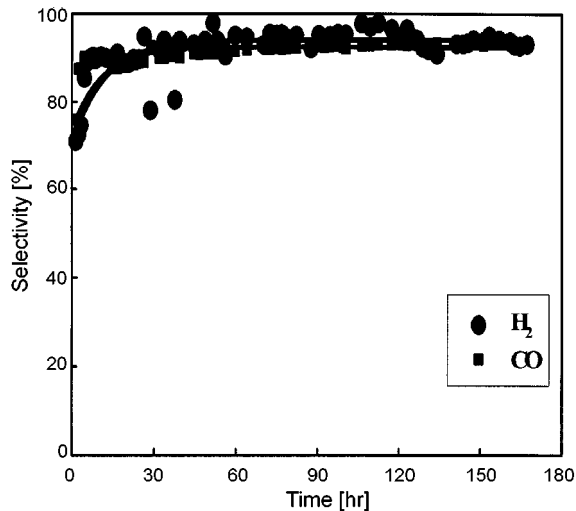


Fig. 9. H₂ and CO selectivities for 13 wt% Ni/MgO catalyst (CH₄ : O₂= 2 : 1, 750 °C).

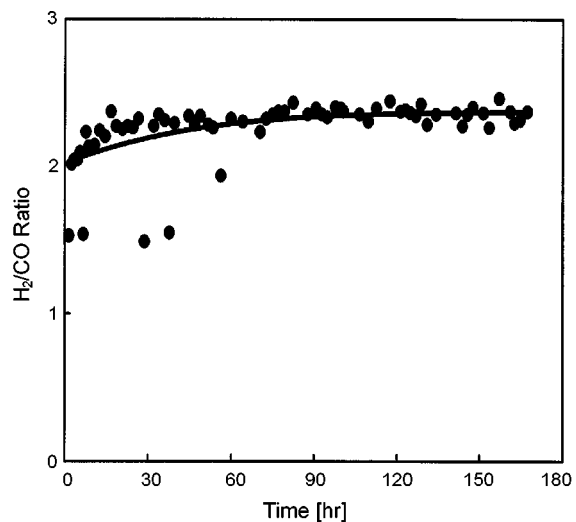


Fig. 10. H₂/CO molar ratio for 13 wt% Ni/MgO catalyst (CH₄ : O₂=2 : 1, 750 °C).

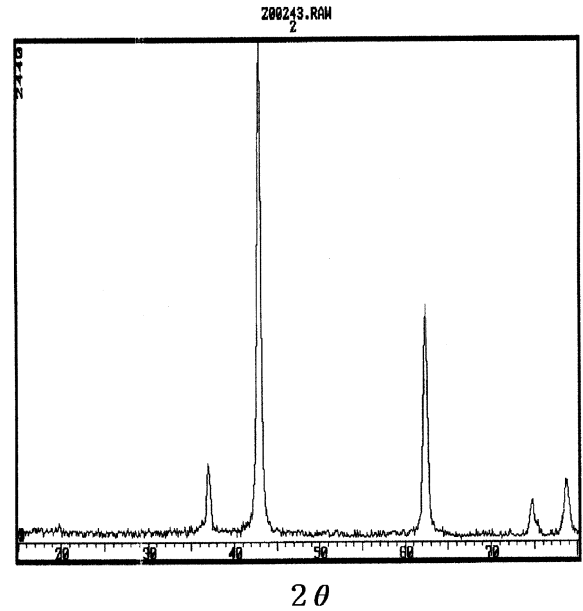


Fig. 11. XRD pattern of 13 wt% Ni/MgO.

되고 있음을 알 수 있으며, 산소는 거의 소모된 것을 알 수 있다. Fig. 9를 보면 H₂ 및 CO 선택도 모두 반응시간 약 160 시간까지 일정하게 유지됨을 알 수 있다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 H₂ : CO의 몰비는 약 2.2로써 이론적인 양론비에 근접하고 있는 것을 알 수 있다. Tang 등[20]과 Ruckenstein과 Hu[21]는 촉매가 이상적인 solid solution을 형성함으로써 활성의 변화 없이 안정적으로 유지된다고 보고하였다. Fig. 11의 XRD 분석 결과, 본 실험에 사용된 13 wt% Ni/MgO 촉매가 MgNiO₂(2θ=43°, 62.5°, 37°, 78.9°, 74.8°)의 solid solution을 형성함으로써 촉매 활성이 안정적으로 유지되는데 기여한 것으로 판단된다.

3.4. 반응 기구

현재까지도 논란의 대상이 되고 있는 반응 기구를 조사해 보기 위하여 촉매의 O₂-TPD 특성을 관찰하였고, 반응물인 메탄과 산소를 펄스 방식으로 주입하며 촉매 상·하층의 온도 변화를 관찰하였으며, 반응물과 생성물의 몰수 변화를 반응시간에 따라 관찰하였다. 촉매의 O₂-TPD

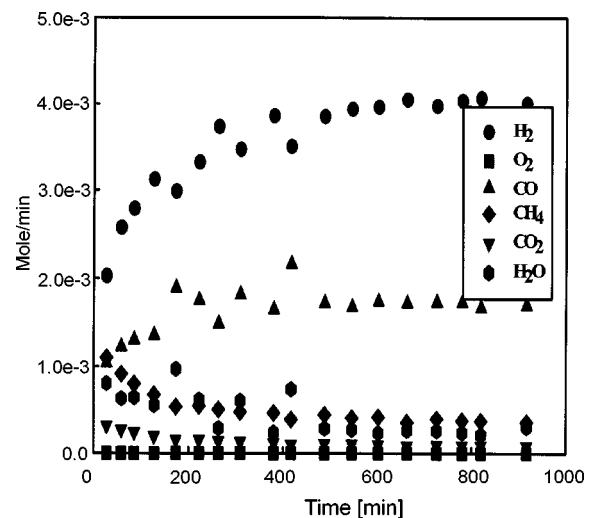


Fig. 12. Changes in moles of reactants and products as a function of reaction time for 13 wt% Ni/MgO catalyst (CH₄ : O₂=2 : 1, 750 °C).

Table 2. The temperatures(°C) of the catalyst bed at top and bottom with pulses of reactants

Injection No.	Top	Bottom
1	753	744
2	753	744
3	753	744
4	753	744
5	753	744
6	753	744
7	753	744
8	753	744
9	753	744
10	753	744

(13 wt% Ni/MgO; CH₄:O₂=2:1, volume of one pulse = 9.12 mL; 750°C)

특성은 Fig. 4에 나타내었고, 반응시간에 따른 반응물과 생성물의 몰수 변화는 Fig. 12에 나타내었다. 또한 촉매 상·하층의 온도 변화는 Table 2에 나타내었다. Fig. 4의 O₂-TPD 특성을 살펴보면 촉매 활성이 가장 좋은 13 wt% Ni/MgO 촉매의 경우 약 350 °C와 420 °C에서 산소가 탈착되고 있으며 13 wt% Ni/BaO의 경우는 약 650 °C에서 산소가 탈착되는 특성을 보여주고 있다. 또한 13 wt% Ni/CaO의 경우는 약 500 °C와 약 700 °C에서 산소가 탈착되고 있음을 볼 수 있다. 높은 온도에서 탈착되는 산소는 부분산화에 기여하며, 낮은 온도에서 탈착되는 산소는 완전산화에 기여한다고 일반적으로 알려져 있다[22]. 13 wt% Ni/MgO 촉매의 경우 다른 촉매에 비하여 낮은 온도에서 탈착하는 산소의 양이 많으며, 이 산소의 역할은 완전산화에 기여한 것으로 추정할 수 있다. 13 wt% Ni/BaO와 13 wt% Ni/CaO 촉매는 13 wt% Ni/MgO 보다 일반적으로 높은 온도에서 산소를 탈착하였다. Fig. 12를 살펴보면 CO₂와 H₂O의 몰수가 감소함에 따라 H₂와 CO의 몰수가 증가하며, CO₂와 H₂O의 몰수가 일정하게 유지될 때 H₂와 CO의 몰수 또한 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 따라서 H₂와 CO의 생성에 CO₂와 H₂O가 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

반응에 따른 촉매층의 온도 변화를 살펴보기 위하여, 반응물을 pulse 방식으로 10회 주입하며 촉매 상·하층의 온도 변화를 관찰하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 그 결과 10회 모두 촉매 상층부의 온도는 750 °C에서 753 °C로 상승하였고, 촉매 하층부의 온도는 750 °C에서 744 °C로 감소하였다. 이는 촉매 상층부에서는 발열반응인 완전산화 반응이 일어남으로써 온도가 상승하였고, 촉매 하층부에서는 흡열반응인 개질반응이 일어남으로써 온도가 감소된 것으로 추정된다.

이상의 O₂-TPD, 반응물과 생성물의 몰수 변화, 촉매 상·하층의 온도 변화 결과들을 종합해 볼 때, 메탄의 완전산화반응에 의해 CO₂와 H₂O가 생성되고, 이 생성된 CO₂와 H₂O가 미반응 메탄과 개질반응을 일으켜 합성가스가 생성되는 2단계반응에 의해서 메탄으로부터 합성가스가 생성되는 것으로 추정할 수 있었다.

4. 결 론

메탄의 부분산화반응에 의하여 합성가스를 제조한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 13 wt% Ni/MgO 촉매가 가장 좋은 활성을 보였으며, 메탄 전환율은 81%, H₂ 및 CO 선택도는 각각 94% 및 93% 이었다. 담체 중 MgO를 사용하였을 때 가장 좋은 메탄 전환율, H₂ 및 CO 선택도를 얻을 수 있었다. 이는 MgO 담체가 낮은 온도에서 탈착하는 산소를 많이 흡착하며, 다른 담체에 비해서 큰 비표면적을 나타내기 때문인 것으로 추정된다.

(2) 반응물과 생성물의 몰수 변화를 살펴본 결과 합성가스의 생성에 CO₂와 H₂O가 밀접한 영향을 미치는 것으로 판단되며, 또 pulse 실험결과 촉매 상·하층에서 두 종류의 반응, 즉 상층부에서 발열 반응과 하층부에서 흡열반응이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 O₂-TPD 결과로부터 13 wt% Ni/MgO 촉매는 완전산화에 기여하는 산소를 더 많이 흡착하는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터, 본 반응의 반응기구는 2단계반응인 것으로 추정된다.

(3) XRD 분석 결과 13 wt% Ni/MgO 촉매는 MgNiO₂ 상태로 존재함을 알 수 있었다. 이는 촉매가 이상적인 solid solution을 형성하여 촉매의 활성이 160시간 이상 안정적으로 유지된 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터(RRC)의 지원으로 진행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Lewis, R. J., *Hawley's condensed chemical dictionary*, 12th ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 810(1993).
- Lacombe, S., Geantet, C. and Mirodatos, C., "Oxidative Coupling of Methane Over Lanthana Catalysts," *J. Catal.*, **151**(2), 439-452(1994).
- Wang, D., Rosynek, M. P. and Lunsford, J. H., "Oxidative Coupling of Methane Over Oxide-Supported Sodium-Manganese Catalysts," *J. Catal.*, **155**(2), 390-402(1995).
- Gesser, H. D. and Hunter, N. R., "A Review of C-I Conversion Chemistry," *Catal. Today*, **42**(3), 183-189(1998).
- Hutchings, G. J. and Taylor, S. H., "Designing Oxidation Catalysts," *Catal. Today*, **49**(1-3), 105-113(1999).
- Pena, M. A., Gomez, J. P. and Fierro, J. L. G., "New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production," *Appl. Catal. A: Gen.*, **144**(1-2), 7-57(1996).
- Craciun, R., Shereck, B. and Gorte, R. J., "Kinetic Studies of Methane Steam Reforming on Ceria-Supported Pd," *Catal. Lett.*, **51**(3-4), 149-153(1998).
- Trimm, D. L., "Catalysts for the Control of Coking During Steam Reforming," *Catal. Today*, **49**(1-3), 3-10(1999).
- Luo, J. Z., Yu, Z. L., Ng, C. F. and Au, C. T., "CO₂/CH₄ Reforming over Ni-La₂O₃/5A: An Investigation on Carbon Deposition and Reaction Steps," *J. Catal.*, **194**(2), 198-210(2000).
- Moon, K. I., Kim, C. H., Choi, J. S., Lee, S. H., Kim, Y. G. and Lee, J. S., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel Based Catalysts I. Comparison with Steam Reforming," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(6), 883-889(1997).
- Moon, K. I., Kim, C. H., Choi, J. S., Lee, S. H., Kim, Y. G. and Lee, J. S., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel Based Catalysts II. Deposition of Cokes," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(6), 890-894(1997).
- Inui, T., Ichino, K., Matsuoka, I., Takeguchi, T., Iwamoto, S., Pu, S. B. and Nishimoto, S. I., "Ultra-Rapid Synthesis of Syngas by the Catalytic Reforming of Methane Enhanced by In-situ Heat Supply Through Combustion," *Korean J. Chem. Eng.*, **14**(6), 441-444(1997).
- Onstot, W. J., Minet, R. G. and Tsotsis, T. T., "Design Aspects of Membrane Reactors for Dry Reforming of Methane for the Production of Hydrogen," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(1), 242-251(2001).
- Zhang, K., Kogelschatz, U. and Eliasson, B., "Conversion of Greenhouse Gases to Synthesis Gas and Higher Hydrocarbons," *Energy & Fuels*, **15**(1), 395-402(2001).

15. Wang, H. Y. and Ruckenstein, E., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Alkaline Earth Metal Oxide Supported Cobalt Catalysts," *J. Catal.*, **199**(2), 309-317(2001).
16. Hofstad, K. H., Hoebint, J. H. B. J., Holmen, A. and Marin, G. B., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Rhodium Catalysts," *Catal. Today*, **40**(2-3), 157-170(1998).
17. Matsui, N., Nakagawa, K., Ikenaga, N. and Suzuki, T., "Reactivity of Carbon Species formed on Supported Noble Metal Catalysts in Methane Conversion Reaction," *J. Catal.*, **194**(1), 115-121(2000).
18. Nakagawa, K., Ikenaga, N., Suzuki T., Kobayashi, T. and Haruta, M., "Effect of Supported Iridium Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **169**(2), 281-290(1998).
19. Piga, A. and Verykios, X. E., "An Advanced Reactor Configuration for the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas," *Catal. Today*, **60**(1-2), 63-71(2000).
20. Tang, S., Lin, J. and Tan, K. L., "Partial Oxidation of Methane to Syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO₂," *Catal. Lett.*, **51**(3-4), 169-175(1998).
21. Ruckenstein, E. and Hu, Y. H., "Methane Partial Oxidation over Ni/MgO Solid Solution Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **183**(1), 85-92(1999).
22. Jeon, H. J., *Introduction to Catalysis*, 3rd ed., Hanlimwon, Seoul, 159-172(1995).