Korean Chem. Eng. Res., Vol. 45, No. 6, December, 2007, pp. 663-668

금속모노리스에 부착된 Ni/CeO_2-ZrO_2를 이용한 메탄의 자열개질반응

이태준 · 조경태 · 이종대†

충북대학교 화학공학부
361-763 충북 청주시 흥덕구 개신동 12
(2007년 7월 9일 접수, 2007년 9월 4일 채택)

Autothermal Reforming of Methane using Metallic Monolith Catalyst Coated Ni/CeO_2-ZrO_2

Tae Jun Lee, Kyung Tae Cho and Jong Dae Lee†

School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 12 Gaesin-dong, Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea
(Received 9 July 2007; accepted 4 September 2007)

요 약

Ni/CeO_2-ZrO_2 촉매를 이용하여 수소 제조를 위한 메탄의 자열개질반응 특성을 조사하였다. 메탄의 자열개질반응에서 촉매의 활성과 안정성을 향상시키기 위해 알루미나가 코팅된 금속 모노리스를 사용하였으며, 금속모노리스 촉매체는 높은 반응온도에서 분말형태의 촉매에 비해 높은 메탄 전환율을 나타내었다. 자열개질반응에 있어서 $H_2O/CH_4/O_2$의 비는 전환율에 영향을 미치는 중요한 변수임을 알 수 있었다. H_2O/CH_4 비가 증가함에 따라 수소 수율은 증가되고, 또한 O_2/CH_4 비가 증가함에 따라 메탄 전환율은 증가하지만 수소 수율은 감소하였다. Ni/CeO_2-ZrO_2 촉매에 0.5 wt%의 귀금속 촉매인 Ru 첨가로 인해 낮은 반응온도에서 촉매 활성이 향상되었다.

Abstract – The autothermal reforming reaction of methane was investigated to produce hydrogen with Ni/CeO_2-ZrO_2 catalysts. Alumina-coated honeycomb monolith was applied in order to obtain high catalytic activity and stability in autothermal reforming of methane. Metallic monolithic catalyst showed better methane conversion than that of powder type at high reaction temperature. It was confirmed that $H_2O/CH_4/O_2$ ratio was important factor in autothermal reforming reaction. H_2 yield was increased as H_2O/CH_4 ratio increased. Methane conversion was improved as O_2/CH_4 ratio was increased, whereas, the yield of H_2 was decreased. The catalytic activity for Ni/CeO_2-ZrO_2 catalyst with 0.5 wt% Ru loading was improved at low reaction temperature.

Key words: Hydrogen, Autothermal Reforming, Metallic Monolith, Methane, Catalyst

1. 서 론

산업용 기초 소재로부터 연료전지 및 자동차 산업 등의 현재 에너지 시스템에 대체하여 사용할 수 있는 수소에너지는 차세대의 에너지원으로 많은 기대가 되고 있다[1]. 이중 연료전지는 수소 에너지를 가장 효율적으로 이용할 수 있는 시스템으로 연소과정에서 발생되는 CO_2의 저감과 NO_x나 SO_x, 분진 등의 발생이 없으므로 오존층 파괴 및 지구 온난화를 방지할 수 있는 친환경 차세대 기술로 각광을 받고 있다[2]. 이러한 연료전지 운전에 필수적인 수소연료를 보다 효율적이고 합리적으로 공급하기 위한 연구들이 현재 다각도로 진행되고 있다.

탄화수소로 고순도의 수소를 생산하는 방법으로 여러 종류의 개질(reforming) 및 전기화학(electrochemical), 광화학(photochemical) 그리고 생화학(biological) 기술 등이 이용되고 있는데, 이중 가장 주목 받는 기술은 개질 기술로서 크게 수증기 개질(steam reforming), 부분산화 개질(partial oxidation reforming), 자열개질(autothermal reforming) 등으로 나누어 질 수 있다[3, 4]. 수증기 개질은 수소생성 효율이 높지만 흡열반응이기 때문에 열을 공급해주어야 하며 응답 특성이 느린 단점이 있다. 반면, 부분산화반응은 발열반응으로 열원 공급은 필요 없고 응답 특성이 빠르지만 수소 수율이 높지 않다는 단점이 있다. 두 공정을 혼합한 자열개질반응의 경우에는 각 공정의 장점을 이용할 수 있으며, 에너지가 적게 필요하고 응답이 신속하여 최근 많은 연구가 이루어지고 있다[5, 6].

자열개질반응의 경우 Ni 촉매를 널리 사용하고 있으나, 반응이 진행됨에 따라 활성이 감소하는 현상을 보인다. 이는 소결현상(sintering), 황 피독(sulfur poisoning), 코크(coke) 등에 의해 나타나는 것으로 알려져 있으며, 이중 코크에 의한 비활성화가 주된 원인으로 보고되고 있다[7]. 니켈 촉매에 팔라듐(Pd)을 첨가하면 촉매의

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jdlee@cbu.ac.kr

활성이 증대되고 장기 활성이 도움이 된다고 보고되었으며[8], Tradeusz Borowieckil[9, 10] 등에 따르면, 니켈 촉매에 Mo를 소량 첨가하면 코크의 생성이 줄어 촉매의 비활성화가 억제 된다고 보고하였다. 또한, Ni/CeO_2-ZrO_2 촉매를 이용할 경우 수증기 개질 및 부분산화 개질에 있어 우수한 코크 저항성 및 안정성을 갖는 것으로 알려졌다[11-13]. 이외에도 Ru, Rh와 같은 귀금속의 첨가로 촉매의 성능을 개선시킨 연구결과도 보고되고 있다[14-16].

본 연구에서는 oxygen storage 특성과 metal catalyst의 우수한 분산성을 가지고 있는 것으로 알려져 있는 CeO_2-ZrO_2의 담체에 일정량의 Ni를 담지시켜 자열개질반응의 촉매로 사용하였으며, 이를 우수한 열전도도를 갖는 알루미늄이 코팅된 허니컴 구조의 금속 모노리스 표면에 washcoating하여 사용함으로써 응답속도 및 반응성 향상을 확인하였으며 귀금속인 Ru의 첨가 등의 촉매의 조건 및 반응온도, 반응물 유량, 반응물 비율 등의 조업 조건에 따른 반응 특성 등을 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 촉매제조

본 연구에서는 자열개질반응을 위한 촉매로써 Ni/CeO_2-ZrO_2가 사용되었으며 담체로 이용된 CeO_2-ZrO_2는 침전법에 의하여 제조되었다. Cerium nitrate($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Aldrich)와 zirconium oxychloride ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, Aldrich)를 전구체로 각각의 0.2 M solution을 제조하여 혼합한 후 0.4 M의 urea solution과 혼합한 후 교반한다. 제조된 solution은 100 °C에서 50시간 둔 후, particle이 agglomeration 되는 것을 방지하기 위해 ethanol을 이용해 filtering 한 후, furnace에서 air 분위기로 500 °C에서 4시간 동안 소성하였다.

제조된 담체에서 활성 물질인 Ni, Ru 등의 담지는 각각 nikel nitrate($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich), ruthenium cloride($RuCl_3$, Aldrich)를 이용하여 함침법(incipient wetness impregnation)으로 하여 담지한 후 800 °C에서 3시간 동안 소성하였다.

허니컴의 금속 지지체를 제조하기 위하여 GoodFellow사의 FeCralloy(FE080210 Fecralloy)를 사용하였으며, 두께가 약 50 μm인 금속판을 물결무늬로 corrugation한 형태와 평평한 형태를 겹쳐서 허니컴 형태의 금속 지지체를 제작하였다. 위의 과정을 통해 만들어진 금속 지지체는 지름이 2.5 cm, 높이가 2 cm인 원통형으로 셀 밀도는 약 640 cells/inch²이다.

촉매 코팅에 앞서 금속 표면과 촉매와의 부착력 향상을 위해 금속 지지체 표면에 알루미나 sol를 코팅하여 900 °C에서 3시간 동안 처리하였다. 제조된 촉매는 5M-HNO_3 용액을 사용하여 slurry로 제조한 후 금속 지지체에 washcoating하여 사용하였다. 이때 2~3회 코팅과 건조를 반복하여 금속지지체의 무게 대비 10~15 wt%가 되도록 하였으며 금속지지체에 촉매가 뭉치는 것을 방지하기 위하여 압축공기를 이용하여 균일하게 코팅되도록 하였다. 건조가 끝난 금속 지지체는 전기로에서 800 °C에서 3시간 동안 소성하였으며 500 °C에서 5% H_2를 이용하여 3시간 환원처리하여 사용하였다. Fig. 1에 촉매의 제조에 대한 Process와 사용된 모노리스를 나타내었다.

2-2. 실험장치 및 실험 방법

촉매의 비표면적은 77K에서 N_2를 이용하여 BET(Autosorb-1MP, Quantachrome)로 측정하였으며, 모노리스의 표면은 SEM(GAWA2,

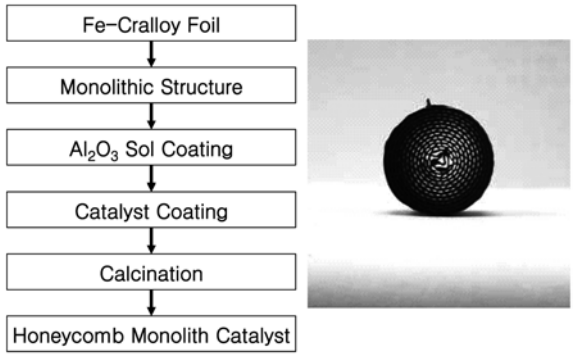

Fig. 1. Fabrication of Ni/CeO_2-ZrO_2 catalyst loaded on the alumina-coated honeycomb monolith.

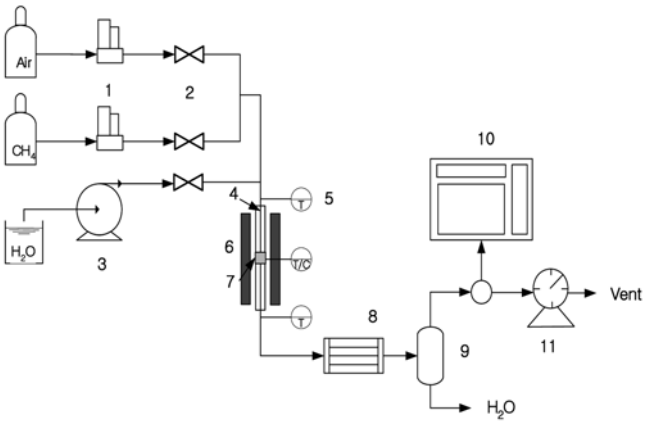

Fig. 2. Schematic diagram of reforming reaction system.

1. Mass flow controller
2. Valve
3. Pump
4. Reactor(1/2″, 1″)
5. Thermocouple
6. Furnace
7. Catalyst
8. Heat exchanger
9. Condenser
10. Gas chromatograph
11. Gas meter

Teracan)을 이용하여 분석하였다.

본 연구에서 사용된 메탄의 자열개질반응 시스템의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 반응기는 내경이 1/2 inch와 1 inch의 인코넬 재질의 반응기를 사용하였다. 반응물인 메탄(99.95%)과 air는 질량유량계(MFC : mass flow meter, Brooks 5850E)를 이용하여 유량을 제어하여 반응기로 유입되고, H_2O는 미량펌프(FMI, QVG50)를 통해 증발기를 거쳐 steam으로 반응기로 들어간다. 반응기는 전기로 내부에 고정되어 있어 반응 온도 제어가 가능하게 하였으며, 반응기 내의 촉매층 상부와 하부에 열전대(thermocouple)를 설치하였다. 반응 전후의 기체 유량은 습식 가스 미터(Sinagawa)를 이용하여 측정하였으며, 반응 가스의 조성은 gas chromatography(GC, 영린기기, ACDE 6000)를 이용하여 분석하였으며, 측정된 유량과 반응 생성물의 조성을 이용하여 메탄의 전환율, 수소 수율 및 CO 선택도 등을 계산하였다.

3. 실험결과

3-1. 촉매 특성 분석

CeO_2-ZrO_2와 Ni/CeO_2-ZrO_2의 기공부피, 비표면적과 입자 크기를 Table 1에 나타내었다. 10 wt%의 Ni를 CeO_2-ZrO_2에 부착시킨 경우

Table 1. Physical properties of the catalysts

Catalysts	Pore volume (cc/g)	BET (m^2/g)	Particle size (μm)
CeO_2-ZrO_2	0.054	76	37
Ni/CeO_2-ZrO_2	0.015	20	48

Ni/CeO_2-ZrO_2의 입자 크기는 증가하였으나, 비표면적과 기공부피는 감소하였다. 귀금속이 첨가된 Ni-Ru/CeO_2-ZrO_2 의 비표면적은 Ni/CeO_2-ZrO_2와 유사한 19.2 m^2/g로 나타났습니다.

금속 모노리스 허니컴 구조는 반응 표면적을 크게 하고, 금속의 높은 열전도도로 인하여 담체 및 촉매층의 온도가 빨리 상승하게 하며, 기계적 충격 등에 강한 특성을 가지고 있다. 하지만 금속 표면과 무기물인 촉매와의 접착력이 떨어져 적용하는데 있어서 어려움이 있다. 이에 본 연구에서는 금속 지지체 표면에 바인더로서 다공성의 알루미나를 코팅한 후에 촉매를 코팅하여 사용함으로써 금속 모노리스 지지체와 촉매와의 접착력을 향상시켰다.

Fig. 3에서 보면 금속 지지체의 초기 상태 (a)에서 Al_2O_3 sol에 의한 전처리를 통하여 금속 지지체 표면에 다공성의 알루미나 층을 코팅하여 (b)에서 나타나는 것과 같이 금속 지지체의 비표면적을 넓혀 촉매층의 코팅이 용이하도록 전처리를 하였다. (c)와 (d)는 촉매 코팅 후의 SEM image로 금속 지지체 표면위에 약 10 μm의 두께로 촉매가 균일하게 코팅되어 있음을 확인할 수 있었다.

3-2. 촉매에 따른 영향

Fig. 4는 금속 모노리스 형태의 촉매체와 분말 촉매에서의 자열개질 반응에서의 반응 온도에 따른 메탄의 전환율을 나타낸 결과이

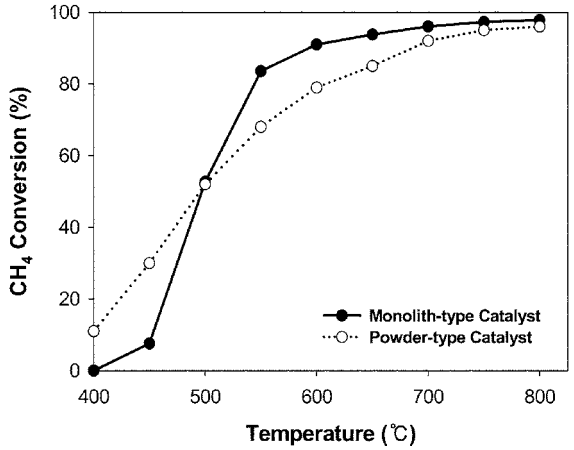

Fig. 4. Temperature dependence of CH_4 conversion for ATR over various catalyst types : GHSV=12,000 h^{-1}, H_2O:CH_4:O_2=2:1:0.5).

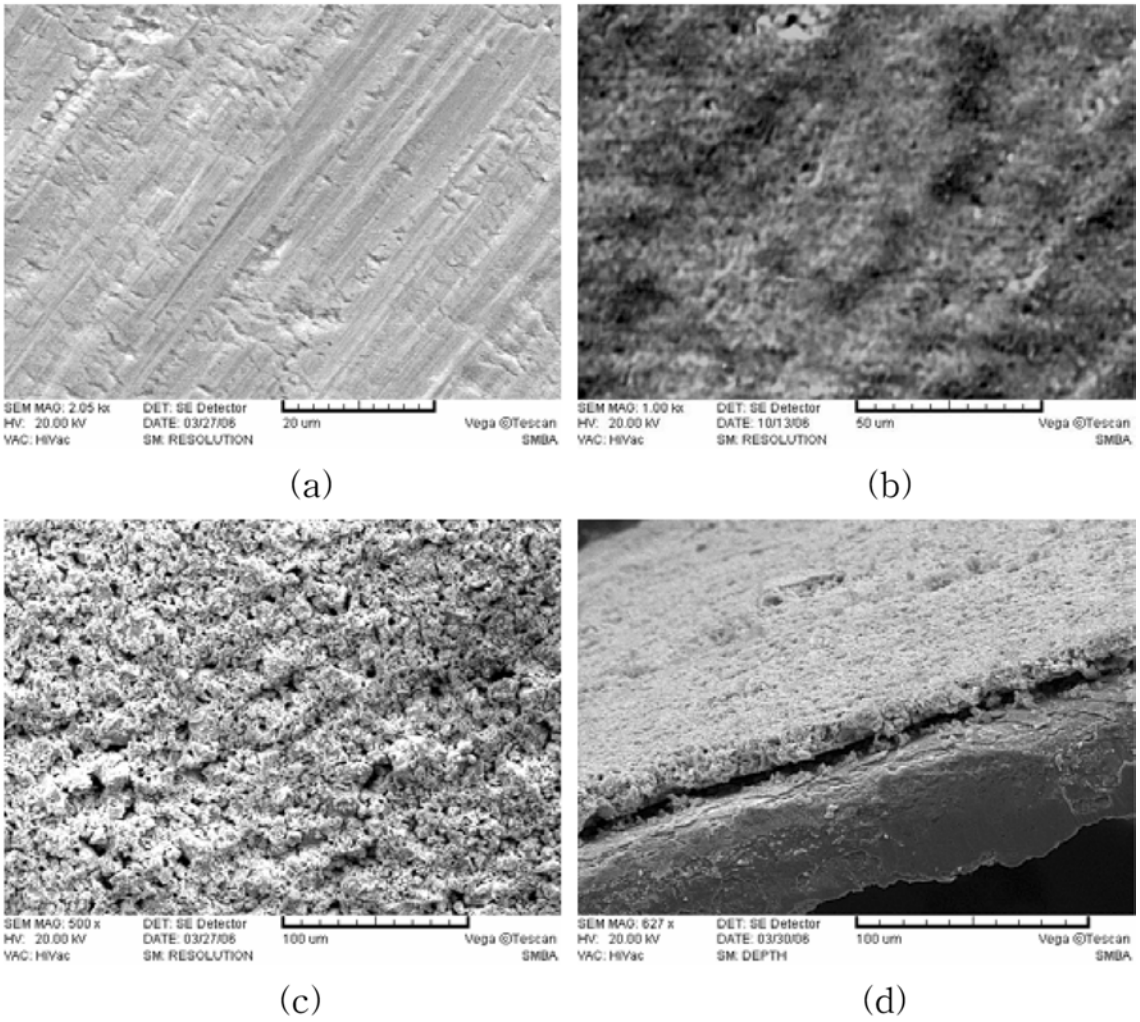

Fig. 3. SEM images of metallic support (a) original state, (b) coated Al_2O_3, (c), (d) coated catalyst.

다. 반응에 사용된 모노리스 촉매는 부피가 10 cc이고 금속 지지체 내에 코팅된 촉매의 양은 2.0 g이었으며, 분말촉매는 2 cc(2.3 g)의 촉매가 사용되었다. 반응 조건은 반응물 비를 $H_2O:CH_4:O_2$=2:1:0.5로 하였고, 촉매는 CeO_2-ZrO_2의 담체에 Ni이 10 wt% 담지된 촉매를 사용하였다. 실험은 초기 800 ℃부터 400 ℃까지 GC를 이용하여 생성물의 조성과 gas meter를 이용하여 생성물의 유량을 확인하여 전환율을 계산하였다. 반응 온도가 500 ℃ 이하에서는 분말 촉매가 금속 모노리스 촉매체에 비해 높은 메탄 전환율이 나타났으며, 800 ℃에서는 유사한 메탄 전환율을 보인다. 하지만 실제 자열개질반응에서의 반응 온도인 700 ℃ 구간에서는 금속 모노리스 촉매체가 우수한 반응성을 나타나고 있다. 여기서 동일한 공간속도(gas hourly space velocity : GHSV=반응물 유량/촉매체 부피)인 12,000 h^{-1}에서 두 종류의 촉매 형태에서 반응물 유량을 비교하면, 분말촉매에서는 0.4 L/min, 모노리스의 경우 2.0 L/min으로 금속 지지체를 제외한 실제 반응에 사용된 촉매의 단위 무게 당 반응물의 유량이 금속 모노리스의 촉매가 더 큼을 알 수 있으며, 따라서 촉매 단위 무게 당 메탄 전환 율을 비교하더라도 모노리스 형태의 촉매가 더 활성이 좋은 것으로 판단된다.

3-3. H_2O/CH_4 비율의 영향

메탄의 자열개질반응에서는 이론적으로 H_2O와 CH_4가 1:1의 몰비로 반응하지만 르샤틀리에의 원리에 따르면 H_2O/CH_4의 비가 증가할수록 전환율은 증가하게 된다.

본 실험에서는 O_2/CH_4를 0.5로 고정하고 H_2O/CH_4의 비를 1부터 5까지 실험하였다. Fig. 5에서 나타나듯 자열개질반응에 있어서는 H_2O/CH_4의 비율과는 무관하게 전환율은 96% 정도로 일치하였다. 하지만 Fig. 6에서와 같이 H_2O/CH_4의 비율이 증가함에 따라 CO와 CO_2 선택도에 있어서는 차이를 보이고 있다. 이는 부반응인 수성가스 전환반응(water gas shift reaction : WGS) 평형이 수소와 이산화탄소가 증가하는 방향으로 가기 때문이다. 이에 따라 수소 수율에 있어서도 H_2O/CH_4의 비율이 증가함에 따라 수소 수율이 증가함을 알 수 있으며 결국 H_2O/CH_4의 비율은 전환율보다는 수소 생성량에 더 큰 영향을 미친다고 할 수 있다.

3-4. $O_2:CH_4$ 비율의 영향

메탄의 자열개질반응은 H_2O/CH_4의 비율보다는 O_2/CH_4의 비율이 반응에 더 큰 영향을 준다. Fig. 7은 O_2/CH_4의 비율에 따른 메탄의 전환율로 O_2/CH_4의 비가 증가할수록 전환율도 증가하는 것을 알 수 있었다. 하지만 Fig. 8에서와 같이 O_2/CH_4 비가 0.2일 경우

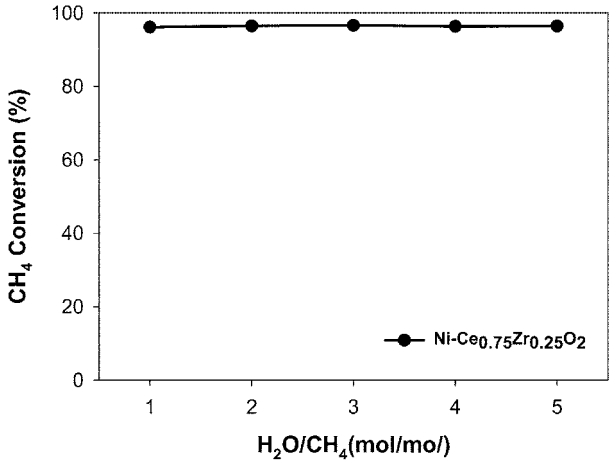

Fig. 5. H_2O/CH_4 ratio dependence of CH_4 conversion for ATR (reaction conditions : temperature = 700 °C, GHSV=12,000 h^{-1}).

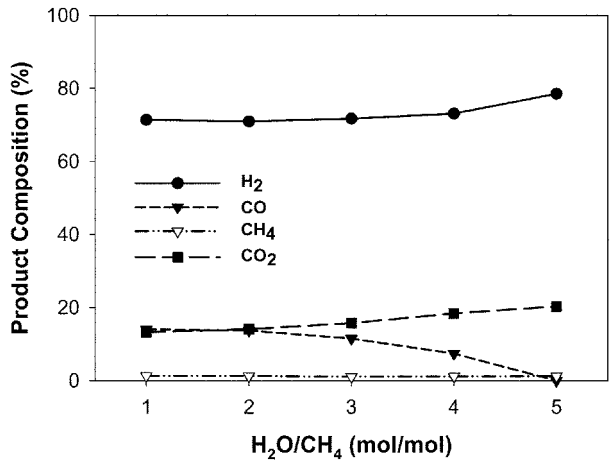

Fig. 6. H_2O/CH_4 ratio dependence of product composition of ATR (reaction conditions : temperature = 700 °C, GHSV=12,000 h^{-1}).

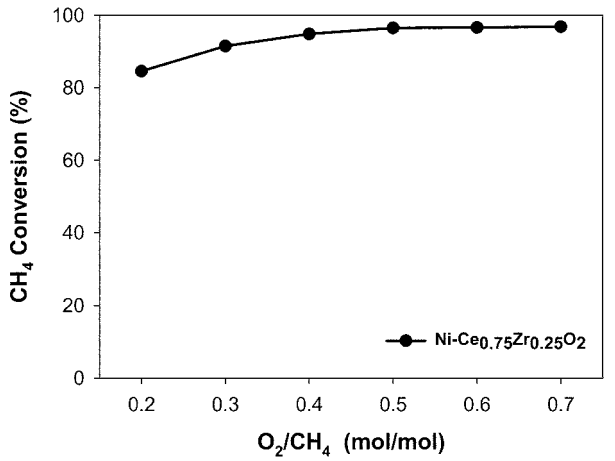

Fig. 7. O_2/CH_4 ratio dependence of CH_4 conversion for ATR (reaction conditions : temperature = 700 °C, GHSV=12,000 h^{-1}).

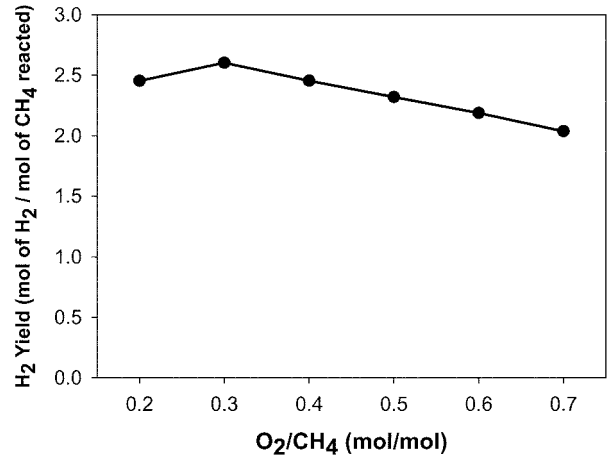

Fig. 8. Hydrogen yield of ATR at different O_2/CH_4 ratio (reaction conditions : temperature = 700 °C, GHSV=12,000 h^{-1}).

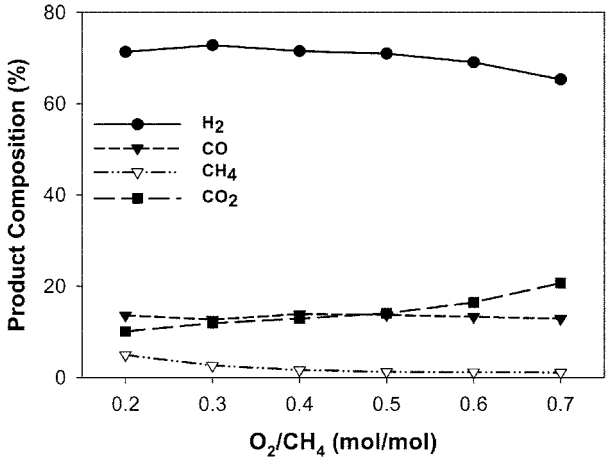

Fig. 9. O_2/CH_4ratio dependence of product composition of ATR (reaction conditions : temperature = 700 °C, GHSV=12,000 h^{-1}).

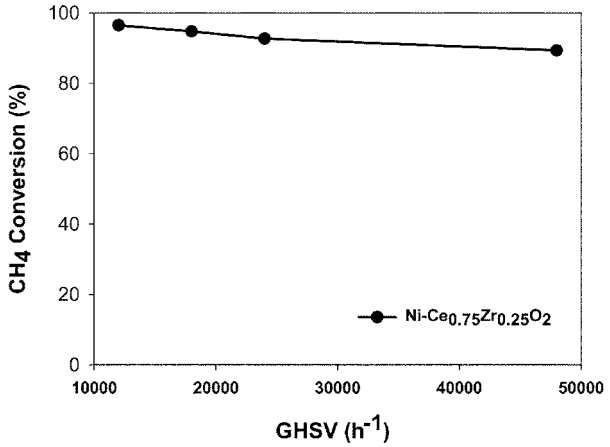

Fig. 10. GHSV dependence of CH_4 conversion for ATR (reaction conditions : temperature = 700 °C, GHSV=12,000 h^{-1}).

낮은 전환율에 의해 수소수율이 낮게 나오는 반면, O_2/CH_4 가 0.3 이상에서는 전환율이 증가함에도 불구하고 수소수율은 급격히 감소하였다. 이는 O_2/CH_4비가 0.3 이상일 경우 부분산화반응의 영향과 계속적인 산소의 증가에 따른 연소반응에 의한 것임을 알 수 있다. 따라서 생성 반응물의 조성은 Fig. 9에서와 같이 O_2/CH_4가 0.5 이상에서 CO_2의 생성량은 크게 늘어나고, H_2의 생성량은 줄어드는 것을 볼 수 있다.

3-5. Gas hourly space velocity(GHSV)의 영향

공간속도는 촉매 단위 부피당 통과하는 반응물의 유량으로 차후 개질 공정 설계에 있어서 중요한 자료가 된다. 본 연구에 사용된 촉매의 공간속도에 따른 메탄의 전환율을 알아보기 위해 GHSV를 12,000 h^{-1}부터 48,000 h^{-1}까지 변화시켜가며 각 구간에서의 메탄 전환율을 조사하였다. 반응은 Ni/CeO_2-ZrO_2 촉매를 이용하여 700 °C에서 반응물 비를 H_2O:CH_4:O_2 =2:1:0.5로 고정하였다. Fig. 10에서와 같이 12,000 h^{-1}에서 메탄 전환율은 96.49%였으며, GHSV가 증가함에 따라 전환율이 감소하며, 전환율의 감소는 GHSV가 10,000 h^{-1}증가할 때마다 2% 정도 감소되는 것을 알 수 있었다. 따라서 90% 이상의 메탄 전환율을 얻기 위해서는 40,000 h^{-1} 이하의 공간속도로 반응을 하여야 한다.

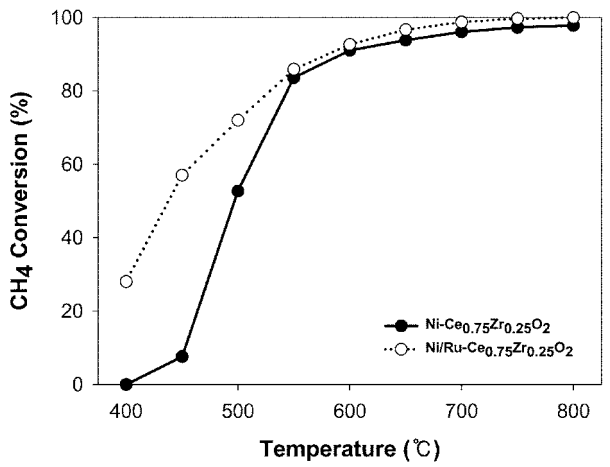

Fig. 11. Temperature dependence of CH_4 conversion for ATR over various catalyst (reaction conditions : GHSV=12,000 h^{-1}, H_2O:CH_4:O_2 =2:1:0.5).

3-6. 귀금속 첨가에 따른 영향

니켈 촉매의 성능을 향상시키기 위해 귀금속인 Ruthenium을 첨가하여 반응 특성을 살펴보았다. 10 wt%의 Ni가 담지된 CeO_2-ZrO_2 촉매에 0.5 wt%의 Ru를 조촉매로 첨가하여 반응 온도에 따른 반응 특성을 확인하였다. 귀금속이 첨가되지 않은 Ni 촉매와 비교하면 Fig. 11에서와 같이 Ru의 첨가로 인해 전체적인 반응성이 향상된 것을 알 수 있다. 특히 Ni 촉매의 경우 550 °C 이하의 반응 온도에서는 전환율이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 탄소의 침적에 의한 것으로 판단되며, Ru을 첨가한 경우는 Dias., Assaf[16] 등에 의해 제시된 바와 같이 Ni의 분산성 증가와 탄소 침적 방지에 의해 메탄 전환율이 높게 나타남을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ni가 담지된 금속 모노리스 촉매체를 사용하여 메탄의 자열개질 반응특성에 대해 조사하였다. 금속 모노리스 촉매체는 산소저장 특성과 분산성이 우수한 CeO_2-ZrO_2 를 washcoating 방법에 의해 제조하였다. 모노리스 촉매체는 일반 분말 형태의 촉매보다 600 °C~700 °C 부근에서 더 우수한 촉매 특성을 나타냄을 확인하였으며, 800 °C에서는 약 96%의 전환율을 얻을 수 있었다. 자열개질반응에 있어서 반응물의 조성 및 GHSV는 반응특성에 크게 영향을 주는 것으로 나타났다. H_2O:CH_4 비율이 증가할수록 수소 수율이 높아지며, O_2:CH_4가 증가함에 따라 메탄 전환율은 증가하지만 수소 수율은 감소함을 확인하였다. GHSV가 증가하면 전환율은 감소하였으며, 본 실험에서는 90%이상의 메탄 전환율을 얻기 위해서는 40,000 h^{-1} 이하의 공간속도로 운전되어야 함을 알 수 있었다. Ni/CeO_2-ZrO_2 촉매에 귀금속인 Ru을 첨가하여 550 °C 이하의 낮은 온도 구간에서의 반응성을 크게 향상시킬 수 있었다.

감 사

이 논문은 2006년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Kreuter, W. and Hofmann, H., "Electrolysis: The Important Energy Transdormer in a World of Sustainable Energy," *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**(8), 661-666(1998).
2. Ahmed, S. and Krumpelt, M., "Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells," *Int. J. Hydrogen Energy* **26**(4), 291-301 (2001).
3. Acres, G. J. K., "Recent Advances in Fuel Cell Technology and Its Applications," *J. Power Sources* **100**(1-2), 60-66 (2001).
4. Heinzel, A., Vogel, B. and Hubner, P., "Reforming of Natural Gas-hydrogen Generation for Small Scale Stationary Fuel Cell Systems," *J. Power Sources* **105**(4), 202-207(2002).
5. Recupero, V., Pino, L., Leonardo, R. D., Lagana, M. and Maggio, G., "Hydrogen Generator, Via Catalytic Partial Oxidation of Methane for Fuel Cells," *J. Power Sources* **71**(1-2), 208-214(1998).
6. Diskin, A. M. and Ormerod, R. M., "Partial Oxidation of Methane over Supported Nickel Catalysts," *Studies Surface Science Catalyst* **130**(4), 3519-3524(2000).
7. Rostrup-Nielsen, J. R. Sehested, J. Norskov, J. K., "Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO_2 Reforming," *Advances in Catalysis* **47**, 65-139(2002).
8. Zhang, J. and Wang, Y., "Characterization of Alumina-supported Ni and Ni-Pd Catalysts for Partial Oxidation and Steam Reforming of Hydrocarbons," Runyu Ma and Diyong Wu, *Applied Catalysis* A **243**(2), 251-259(2003).
9. Borowiecki, T., Goebiowski, A. and Stasiska, B., "Effects of Small MoO_3 Additions on the Properties of Nickel Catalysts for the Steam Reforming of Hydrocarbons," *Applied Catalysis* A **153**(1-2), 141-156(1997).
10. Borowiecki, T., Giecko, G. and Panczyk, M., "Effects of Small MoO_3 Additions on the Properties of Nickel Catalysts for the Steam Reforming of Hydrocarbons: II. Ni-Mo/Al_2O_3 Catalysts in Reforming, Hydrogenolysis and Cracking of n-butane," *Applied Catalysis* A **230**(1-2), 85-97(2002).
11. Xu, S., Wang, X., "Highly Active and Coking Resistant Ni/CeO_2-ZrO_2 Catalyst for Partial Oxidation of Methane," *Fuel* **84**(5), 563-567(2005).
12. Wang, W., Stagg-Williams, S. M., Noronha, F. B., Mattos, L. V., Passos, F. B., "Partial Oxidation and Combined Reforming of Methane on Ce-promoted Catalysts," *Catal. Today* **98**(4), 553-563 (2004).
13. Cheng, Z., Wu, Q., Li, J. and Zhu, Q., "Effects of Promoters and Preparation Procedures on Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Ni/Al_2O_3 Catalyst," *Catal. Today* **30**(1-3), 147-155 (1996).
14. Suzuki, T., Iwanami, H.-I. and Yoshinari, T., "Steam Reforming of Kerosene on Ru/Al_2O_3 Catalyst to Yield Hydrogen," *Int. J Hydrogen Energy* **25**(2), 119-126(2000).
15. Cavallaro, S., Chiodo, V., Freni, S., Mondello, N. and Frusteri, F., "Performance of Rh/Al_2O_3 Catalyst in the Steam Reforming of Ethanol: H_2 Production for MCFC," *Applied Catalysis* A **249**(1), 119-128(2003).
16. Dias, A. C. and Assaf, J. M., "Autothermal Reforming of Methane over Ni/γ-Al_2O_3 Catalysts: the Enhancement Effect of Small Quantities of Noble Metals," *J. Power Sources* **130**(1-2), 106-110 (2004).