

Ni/Al₂O₃ 촉매를 사용한 에틸렌글리콜의 수증기 개질 반응: 촉매 제조 방법과 환원온도의 영향

최동혁 · 박정은 · 박은덕[†]

아주대학교 에너지시스템학과, 화학공학과
443-749 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206
(2014년 7월 31일 접수, 2014년 8월 25일 수정본 접수, 2014년 8월 31일 채택)

Steam Reforming of Ethylene Glycol over Ni/Al₂O₃ Catalysts: Effect of the Preparation Method and Reduction Temperature

Dong Hyuck Choi, Jung Eun Park and Eun Duck Park[†]

Department of Chemical Engineering and Department of Energy Systems Research, Ajou University,
206 World cup-ro, Yeongtong-gu, Suwon 443-749, Korea
(Received 31 July 2014; Received in revised form 25 August 2014; accepted 31 August 2014)

요 약

본 연구에서는 Ni/Al₂O₃ 촉매를 사용한 에틸렌글리콜의 수증기 개질반응에서 제조 방법에 따른 영향을 알아보았다. 촉매들은 건식 함침법, 습식 함침법 그리고 공침법을 사용하여 제조하였다. 공침법을 사용하여 촉매 제조시 침전제를 KOH, K₂CO₃, NH₄OH를 각각 사용하여 침전제에 따른 영향 또한 알아보았다. 제조한 촉매들은 질소 물리흡착, 유도 결합 플라즈마 질량분석법(ICP-AES), X선 회절법(XRD), 수소 승온 환원법(TPR), 수소 화학흡착, 승온 산화법(TPO), 주사전자현미경(SEM), 열분석법(TGA)을 사용하여 촉매의 물리화학적 특성을 분석하였다. 773 K에서 환원한 촉매의 경우 KOH 혹은 K₂CO₃를 침전제로 사용하여 공침법으로 제조한 촉매가 가장 높은 활성을 보였다. 촉매 제조 방법은 Ni의 입자크기, Ni 산화물의 환원도, 반응에서의 활성과 안정성, 반응 중 탄소 침적의 형태 등에 영향을 끼치는 것을 확인할 수 있었다. KOH를 침전제로 사용하여 공침법으로 제조한 촉매의 경우 환원온도를 773~1173 K 까지 증가시켰을 때, Ni 입자크기의 증가에도 불구하고 Ni 산화물의 환원도가 증가하므로 반응활성이 증가하는 것으로 나타났다.

Abstract – The effect of preparation method on the catalytic activities of the Ni/Al₂O₃ catalysts on steam reforming of ethylene glycol was investigated. The catalysts were prepared with various preparation methods such as an incipient wetness impregnation, wet impregnation, and coprecipitation method. In the case of coprecipitation method, various precipitants such as KOH, K₂CO₃, and NH₄OH were compared. The prepared catalysts were characterized by using N₂ physisorption, inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, X-ray diffraction, temperature-programmed reduction, pulsed H₂ chemisorption, temperature-programmed oxidation, scanning electron microscopy, and thermogravimetric analysis. Among the catalysts reduced at 773 K, the Ni/Al₂O₃ catalyst prepared by a coprecipitation with KOH or K₂CO₃ as precipitants showed the best catalytic performance. The preparation method affected the particle size of Ni, reducibility of nickel oxides, catalytic performance (activity and stability), and types of coke formed during the reaction. The Ni/Al₂O₃ catalyst prepared by a coprecipitation with KOH showed the increasing catalytic activity with an increase in the reduction temperature from 773 to 1173 K because of an increase in the reduction degree of Ni oxide species even though the particle size of Ni increased with increasing reduction temperature.

Key words: Ethylene Glycol, Steam Reforming, Nickel, Aluminum Oxide, Preparation Method, Precipitant

[†]To whom correspondence should be addressed.

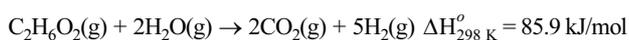
E-mail: edpark@ajou.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

수소는 연소시 물만을 방출하는 청정 에너지원으로 그 수요는 점차 증가하는 추세이다. 수소를 생산하는 여러 가지 방법 중, 리그노셀룰로스나 같은 바이오매스를 원료로 사용하는 것은 바이오매스의 성장과정에서 CO₂를 활용한다는 측면에서 이점을 가지고 있다[1]. 리그노셀룰로스는 촉매 반응을 통하여 에틸렌글리콜(EG)과 프로필렌글리콜을 포함하는 폴리올들로 변환이 가능하다[2]. 즉 에틸렌글리콜과 프로필렌글리콜은 수소 생산을 위한 효율적인 출발 물질이며 그 중 에틸렌글리콜은 리그노셀룰로스의 주된 구성 물질인 셀룰로스로부터 얻을 수 있다[3-5].

에틸렌글리콜로부터 수소를 생성하는 반응들은 반응 온도의 범위에 따라 낮은 온도의 액상에서 진행되는 수상 개질반응과 높은 온도의 기상에서 진행되는 수증기 개질반응으로 구분할 수 있다. 수상 개질반응은 비교적 낮은 온도(498-538 K)와 고압조건(29-65 bar)에서 진행되므로 높은 순도의 수소를 제조할 수 있다[6-8]. 하지만 상대적으로 수소 생성량이 적고, 촉매의 비활성화를 억제하기 위해서는 반응물의 농도가 낮아야 하는 단점을 가지고 있다[8]. 반면에, 수증기 개질반응은 생성물에서의 높은 수소 농도와 낮은 가격의 촉매를 사용하는 장점을 가지고 있다. 에틸렌글리콜의 수증기 개질반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다[9].



에너지 손실을 줄이기 위하여 낮은 온도에서 반응을 진행하면서 높은 수소 생성량과 수율을 얻기 위해서는 이에 적합한 촉매의 선정이 요구 된다. Ni 기반의 촉매는 에틸렌글리콜의 수증기 개질반응에서 백금 촉매와 비슷한 수소 생성량과 수율을 보이는 것으로 보고되었다[10]. 또한 메탄[11], 바이오 에탄올[12], 초산[13], 에탄올[14-17], 글리세롤[18], 바이오 오일[19]의 수증기 개질반응에서도 C-C 결합을 효과적으로 끊어 내어[20] 높은 활성을 보이는 것으로 알려져 있다. 그러나 Ni 기반 촉매는 소결과 탄소 침적으로 인하여 비활성화되는 문제점을 가지고 있다 [21-24].

이번 연구에서는 Ni 기반 촉매를 건식 함침법, 습식 함침법, 공침법을 사용하여 제조하였고 공침법을 사용할 경우 침전제로서 KOH, K₂CO₃, NH₄OH를 사용하여 침전제에 대한 효과 또한 연구하였다. 이 촉매들을 에틸렌글리콜의 수증기 개질반응에 적용해 보고, 여러 가지 분석을 사용하여 Ni의 입자 크기, 환원도 그리고 반응 중 생성되는 탄소의 형태 등을 연구하였다.

2. 실험방법

2-1. 촉매 제조

Ni/Al₂O₃ 촉매는 건식 함침법, 습식 함침법, 공침법을 사용하여 제조하였다. 건식 함침법을 사용하여 촉매를 제조하기 전, 지지체인 γ -Al₂O₃(Alfa Aesar)의 기공부피를 측정하였으며, 제조된 촉매에서 Ni의 함량이 15 wt%가 되도록 Ni(NO₃)₂·6H₂O(Junsei Chemical) 수용액을 지지체의 기공 부피에 상응하도록 제조하여 담지하였다. 담지된 촉매는 373 K에서 12시간 동안 건조한 후 873 K에서 3시간 동안 공기 분위기에서 소성 과정을 거쳤다. 습식 함침법으로 촉매를 제조한 경우 5 g의 γ -Al₂O₃(Alfa Aesar) 지지체를 50 mL의 0.3 M Ni(NO₃)₂·6H₂O(Junsei Chemical) 수용액과 혼합하여 323 K에서 6시간 동안 접촉한

후 진공을 걸어서 과량의 물을 제거하였다. 제조한 촉매는 373 K에서 12시간 동안 건조한 후 873 K에서 3시간 동안 공기 분위기에서 소성하였다. 공침법으로 촉매를 제조한 경우 50 mL의 0.3 M Ni(NO₃)₂·6H₂O(Junsei Chemical) 수용액을 500 mL의 0.1 M Al(NO₃)₃·9H₂O(Junsei Chemical) 수용액과 혼합한 후 교반하면서 333 K에서 침전제를 떨어뜨려 pH를 조절하였다. 침전제로는 KOH(Samchun Chemical), K₂CO₃(Daejung Chemical), NH₄OH(Samchun Chemical)를 사용하였으며, 각각의 침전제를 떨어뜨려 pH를 10, 10, 9까지 증가시켰다. 목표 pH에 도달한 후, 온도를 363 K까지 승온시켜 1시간 동안 교반하였다. 제조한 촉매들은 증류수를 사용하여 여러 번 세척 과정을 거친 후 373 K에서 12시간 동안 건조한 후 873 K에서 3시간 동안 공기 분위기에서 소성하였다. 제조된 촉매들은 제조 방법인 건식 함침법, 습식 함침법, 공침법에 따라 Ni/Al₂O₃-IW, Ni/Al₂O₃-IM, Ni/Al₂O₃-Co라 명명하였으며 공침법으로 제조한 경우는 침전제를 이름에 포함하였다. 즉, Ni/Al₂O₃-Co-KOH는 KOH를 침전제로 사용하여 공침법으로 제조한 촉매를 의미한다.

2-2. 촉매의 특성 분석

촉매의 금속 담지량은 유도결합 플라즈마 원자방출분광기(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer: ICP-AES, Varian 710-ES)를 사용하여 분석하였으며 그 결과를 Table 1에 제시하였다.

촉매의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 분석법을 사용하여 측정하였는데 질소 가스를 77 K에서 Micromeritics ASAP 2020에서 물리 흡착 및 탈착시켜 분석하였다. 분석 전 촉매들은 473 K에서 4시간 동안 진공으로 전처리하였다.

수소 승온 환원법(H₂-temperature programmed reduction: H₂-TPR)을 통하여 수소의 소모량과 그에 따른 환원 정도를 확인하였다. 사용한 기기는 열전도 검출기(Thermal conductive detector: TCD)가 장착된 Autochem 2910(Micromeritics)을 사용하였다. 반응기로는 U자형 석영 반응기에 0.1 g의 촉매를 충전한 후, 10% H₂/He 가스를 분당 30 mL 흘려서 수행하였다. 313 K에서 1173 K까지 분당 10 K로 온도를 올리면서 분석을 진행하였으며 1173 K에서 1시간 동안 온도를 유지하였다.

X-선 회절(X-ray diffraction: XRD)분석은 2θ 값 10°에서 90°까지 Cu Kα (λ=0.15418 nm)가 장착된 Rigaku D/MAC-III를 사용하여 수행하였으며, Ni 입자의 크기는 XRD 피크의 반가폭을 사용하는 Scherrer 식을 적용하였다[25].

Ni 금속의 표면적을 측정하기 위하여 수소를 이용한 펄스 화학흡착을 수행하였다. TCD가 장착된 Autochem 2910(Micromeritics)을 사용하여 U자형 석영 반응기에 0.2 g의 촉매를 충전하고 He 가스를 분당 30 mL 흘리면서 수행하였다. 촉매는 각 환원 온도에서 1시간 동안 10% H₂/He 가스로 환원 후 분석을 수행하였다. 모든 분석은 308 K에서 수행되었으며 매회 주입한 수소의 부피는 500 μL이다.

승온 산화분석(Temperature programmed oxidation: TPO)은 TCD가 장착된 Autochem 2910(Micromeritics)과 온라인 질량 분석기(Online mass spectrometer signals, QMS 200, Pfeiffer Vacuum)를 사용하여 수행하였다. 분석시료는 반응 후 촉매를 0.1 g 회수하여 U자형 석영 반응기에 충전한 후, 실온에서 He를 1시간 동안 흘려서 촉매 표면의 불순물을 제거한 후 진행하였다. 분석 중에 2 vol% O₂/He를 분당 30 mL로 흘려 주었고, 온도는 313 K에서 1173 K까지 분당 10 K로 올렸으

며 1173 K에서 1시간 동안 유지하였다.

주사전자현미경(Scanning electron microscopy: SEM) 사진은 JSM-6700F instrument(JEOL, Japan)를 사용하여 얻었다.

반응시에 생성되는 탄소양을 확인하기 위해 열분석법(Thermogravimetric analysis: TGA)을 열분석기(TGA-STA 409, NETZSCH)를 사용하여 수행하였다. 건조한 반응 후 촉매를 공기 분위기에서 1173 K까지 분당 10 K의 속도로 승온시켜 무게 변화를 관찰하였다.

2-3. 반응 실험

에틸렌글리콜 수증기 개질 반응은 U자형 석영 고정층 반응기를 사용하여 상압에서 수행하였다. 물과 에틸렌글리콜은 물과 탄소원자의 비율을 3으로 하여 혼합하였으며(S/C=3), 고압액체 펌프를 이용하여 분당 0.1 mL로 공급하였다. 혼합된 물과 에틸렌글리콜은 523 K에서 기화 과정을 거쳐 가스 상태로, 분당 40 mL로 흐르는 수송 기체인 15 vol% N₂/He과 혼합하여 반응기에 공급하였다. 반응기 내부에는 0.02 g의 촉매를 0.08 g의 α-Al₂O₃와 혼합하여 충전하고 반응 전에 수소를 분당 30 mL로 773 K에서 1시간 동안 흘려주어 촉매를 환원하였다. 반응온도는 773 K이며, 반응물의 조성은 헬륨 기반으로 10 mol% EG, 60 mol% H₂O, 4 mol% N₂이다. 반응 후 물과 에틸렌글리콜을 응축기에서 제거하였으며 기상 생성물은 가스크로마토그래프(Gas chromatograph: GC)를 사용하여 분석하였다. GC는

TCD와 불꽃이온화검출기(Flame ionization detector: FID)가 장착되었으며 TCD에는 충전 컬럼(Carbosphere)을, FID에는 모세관 컬럼(Poraplot Q)을 연결하여 각 성분 별로 분리하였다.

실제 실험에서는 생성물 중 탄소 화합물의 형태가 CO₂, CO, CH₄만 생성이 되었기 때문에 에틸렌글리콜의 전환율은 탄소 화합물의 수지식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{EG conversion [\%]} = \frac{F_{\text{CO}_2} + F_{\text{CO}} + F_{\text{CH}_4}}{F_{\text{EG}} \times 2} \times 100$$

위 식에서 F_{CO₂}, F_{CO}, F_{CH₄} 그리고 F_{EG}는 각 탄소 화합물의 몰 유량을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 특성 분석

773 K에서 환원한 Ni/Al₂O₃ 촉매들을 대상으로 질소 물리흡착을 이용하여 분석한 물리적 특성을 Fig. 1과 Table 1에 제시하였다. 모든 촉매는 IV 형태의 흡착등온선을 보였다[25,26]. 건식 함침법과 습식 함침법으로 제조한 촉매의 세공 크기 분포를 보면 약 5 nm 이하의 세공들이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 반면 공침법을 이용하여 제조한 촉매의 경우 두 영역대의 세공 크기가 존

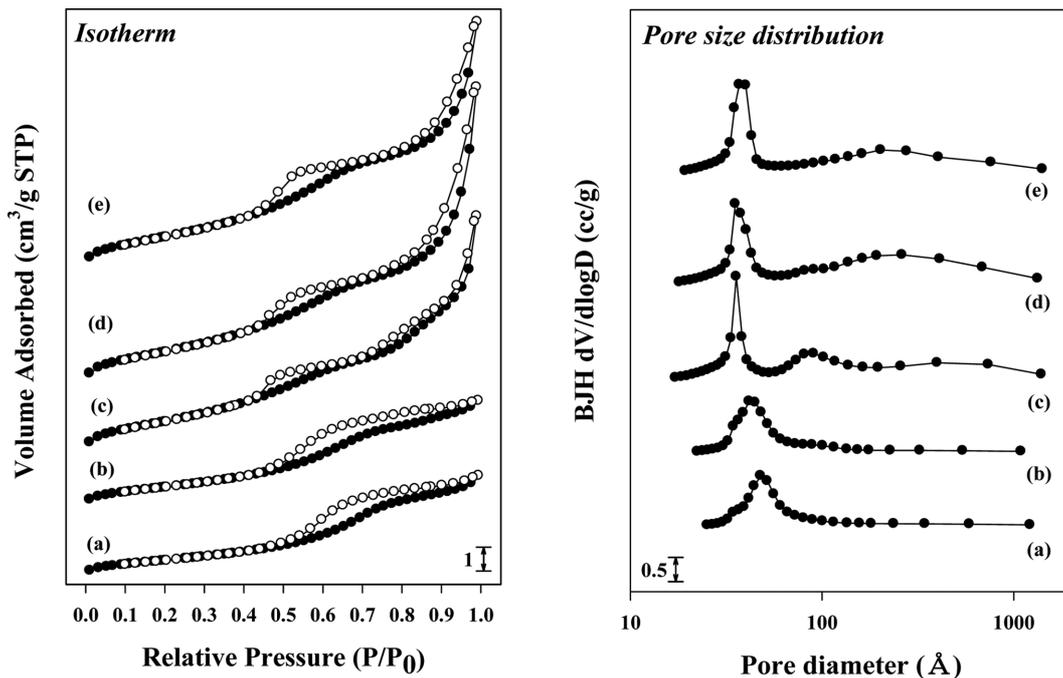


Fig. 1. Nitrogen adsorption and desorption isotherms and pore size distributions of Ni/Al₂O₃ catalysts reduced at 773 K such as (a) Ni/Al₂O₃-IW, (b) Ni/Al₂O₃-IM, (c) Ni/Al₂O₃-Co-KOH, (d) Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃, and (e) Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH. Closed and open symbols are adsorption and desorption isotherm, respectively.

Table 1. Physicochemical properties of the Ni/Al₂O₃ catalysts reduced at 773 K

Method	Ni content (wt%)	K content (wt%)	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)	Crystalline size of Ni (nm)
Ni/Al ₂ O ₃ -IW	15.43	-	8.4×10 ¹	1.7×10 ⁻¹	5.6	2.7
Ni/Al ₂ O ₃ -IM	12.69	-	9.9×10 ¹	1.8×10 ⁻¹	5.1	3.3
Ni/Al ₂ O ₃ -Co-KOH	12.01	0.03	1.7×10 ²	3.9×10 ⁻¹	7.6	n.d.
Ni/Al ₂ O ₃ -Co-K ₂ CO ₃	11.85	0.58	1.7×10 ²	4.8×10 ⁻¹	8.9	n.d.
Ni/Al ₂ O ₃ -Co-NH ₄ OH	11.74	-	1.7×10 ²	4.0×10 ⁻¹	7.5	n.d.

제하는 것을 확인할 수 있었다. Table 1에서 보듯이 공침법으로 제조한 촉매가 건식 함침법과 습식 함침법으로 제조한 촉매보다 더 넓은 BET 표면적과 더 큰 세공 부피를 가지고 있다. 또한 공침법을 사용하여 제조한 촉매 중 Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃ 촉매가 Ni/Al₂O₃-Co-KOH, Ni/

Al₂O₃-Co-NH₄OH 촉매보다 더 큰 세공 부피를 가지고 있다. 이는 공침법을 사용하여 촉매를 제조할 때 카보네이트 이온을 사용하는 것이 수산화 이온을 사용하는 것보다 더 큰 세공 부피를 갖는다는 기존의 연구 결과와 일치한다[25].

서로 다른 제조법을 사용하여 합성된 Ni/Al₂O₃ 촉매의 H₂-TPR 결과를 Fig. 2에 제시하였다. 모든 촉매들은 915~950 K에서 완만한 환원피크를 보였다. 건식 함침법과 습식 함침법을 사용하여 제조한 촉매의 경우 ~620 K에서 작은 환원피크를 확인할 수 있는 반면, 공침법으로 제조한 촉매의 경우 1000 K 이상에서 환원피크를 확인할 수 있었다. 낮은 온도영역에서의 환원피크는 Al₂O₃ 지지체와 약하게 상호작용을 하는 NiO가 Ni로 환원되는 것에 기인한다. 보통 1000 K 이상에서의 환원 피크는 NiAl₂O₄의 존재를 나타낸다[25]. H₂-TPR 결과로부터 건식 함침법과 습식 함침법으로 제조한 촉매의 경우 Al₂O₃와 약하게 결합된 NiO 형태를 지나, 공침법으로 제조한 촉매의 경우 NiO와 Al₂O₃의 상호 작용이 더 강하며 NiAl₂O₄ 형태 또한 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 공침법으로 제조한 촉매들 중 Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃ 촉매는 공침법으로 제조한 촉매들 중 가장 낮은 온도에서 환원피크를 가지는 것으로 확인되었다.

Fig. 3에 환원전과 773 K에서 환원한 Ni/Al₂O₃ 촉매들의 XRD 결과를 제시하였다. 환원전 촉매에서는 NiO (JCPDS 47-1049)와 Al₂O₃ (JCPDS 50-0741)가 주된 결정 구조로서 나왔다. 건식 함침법과 습식 함침법으로 제조한 촉매에서 공침법으로 제조한 촉매보다 NiO 결정구조가 더 강하게 나타났다. 773 K에서 환원 과정을 거친 촉매의 경우 건식 함침법과 습식 함침법으로 제조한 촉매의 경우 Ni (JCPDS 04-0850)의 결정구조가 확인이 되었지만 공침법으로 제조한 촉매의 경우는 Ni의 존재가 XRD로는 확인이 되지 않았다. Scherrer 식을 사용하여 Ni 금속 입자크기를 계산해 본 결과 건식 함침법과 습식

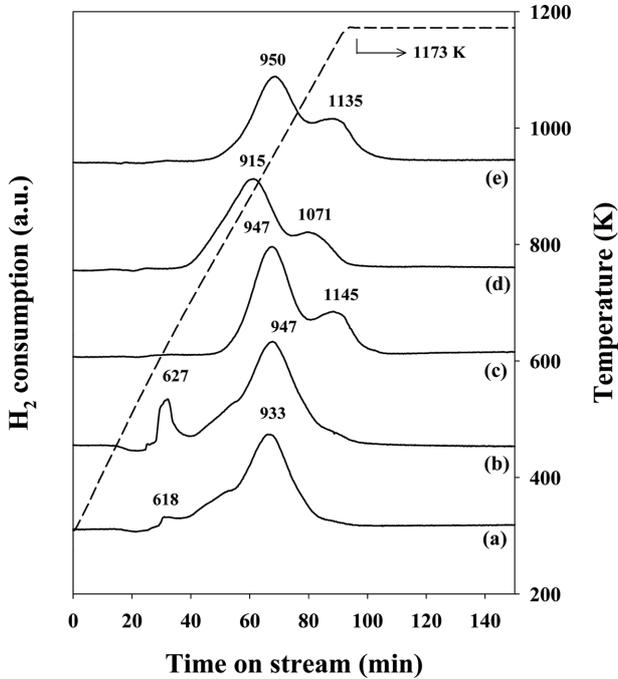


Fig. 2. TPR patterns of the Ni/Al₂O₃ catalysts such as (a) Ni/Al₂O₃-IW, (b) Ni/Al₂O₃-IM, (c) Ni/Al₂O₃-Co-KOH, (d) Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃, and (e) Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH.

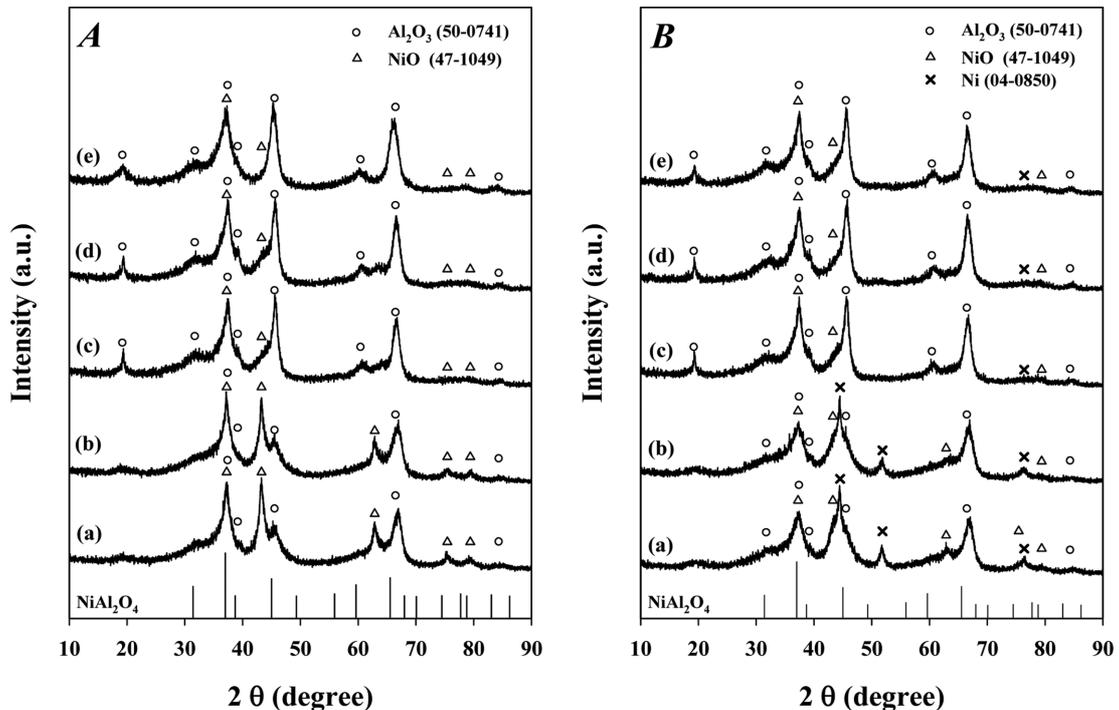


Fig. 3. XRD patterns of Ni/Al₂O₃ catalysts after calcination at 873 K (A) and after reduction at 773 K (B). (a) Ni/Al₂O₃-IW, (b) Ni/Al₂O₃-IM, (c) Ni/Al₂O₃-Co-KOH, (d) Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃, and (e) Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH. (O) Al₂O₃ (JCPDS No.50-0741), (Δ) NiO (JCPDS No.47-1049), and (x) Ni (JCPDS No.04-0850).

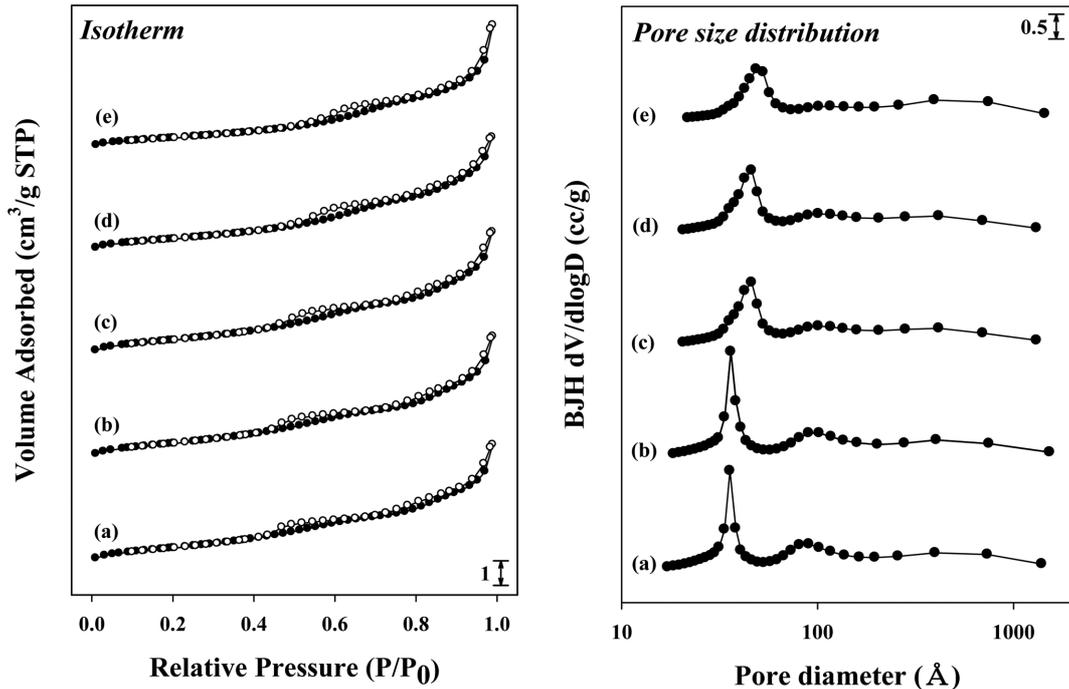


Fig. 4. Nitrogen-adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of Ni/Al₂O₃-Co-KOH catalysts reduced at different temperatures such as (a) 773 K, (b) 873 K, (c) 973 K, (d) 1073 K, and (e) 1173 K (closed symbol: adsorption; open symbol: desorption).

Table 2. Physicochemical properties of Ni/Al₂O₃-Co-KOH reduced at different temperatures

Reduction temperature (K)	S_{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)	Crystalline size of Ni (nm)
873	1.7×10^2	4.0×10^{-1}	7.7	1.8
973	1.7×10^2	4.0×10^{-1}	7.8	3.3
1073	1.5×10^2	3.7×10^{-1}	8.3	3.7
1173	1.2×10^2	3.9×10^{-1}	11.3	5.5

함침법으로 제조한 촉매에서 금속 Ni의 입자 크기는 각각 2.7 nm와 3.3 nm로 확인되었다. XRD 결과를 보면, 공침법으로 제조한 촉매에서는 지지체인 Al₂O₃와 강하게 상호작용하는 NiO와 NiAl₂O₄ (JCPDS 78-1601)의 존재를 예상할 수 있다. H₂-TPR 결과와 연관시켜 볼 때, 환원온도 773 K에서는 NiO와 NiAl₂O₄가 금속 Ni 상태로 완전히 환원되지 않는 것을 확인할 수 있으며, 따라서 환원도에 따른 영향을 살펴보기 위하여 Ni/Al₂O₃-Co-KOH 촉매의 환원 온도에 따른 촉매 구조와 반응 활성에 대하여도 살펴보았다. Fig. 4와 Table 2에 773~1173 K의 환원온도에 따른 촉매의 물리적 특성을 제시하였다. 환원 온도가 증가함에 따라 평균 세공 크기는 커졌지만 BET 표면적은 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 반면에 세공 부피는 크게 변하지 않는 것을 확인하였다.

XRD 결과를 보면 환원온도가 증가함에 따라 금속 Ni에 기인한 XRD 피크의 크기가 증가함을 알 수 있다(Fig. 5). 이를 Scherrer 식을 이용하여 입자 크기를 계산 하였을 때 환원온도에 따라 금속 Ni의 입자크기 또한 증가하는 것을 확인할 수 있다(Table 2).

H₂-TPR을 통하여 확인이 된 바 모든 촉매들이 완전히 환원되는 온도인 1173 K에서 환원한 촉매들의 물리적 특성을 Table 3에 제시 하였다. 모든 촉매는 Ni/Al₂O₃-Co-KOH의 경우와 같이 환원온도의 증가에 따라 평균 세공 크기는 커졌지만 BET 표면적은 줄어드는 것으로 나타났다. 세공 부피의 경우도 환원온도에 따라서 큰 차이를 보이지 않았다. Fig. 6에서 1173 K에서 환원한 제조 방법이 다른 촉

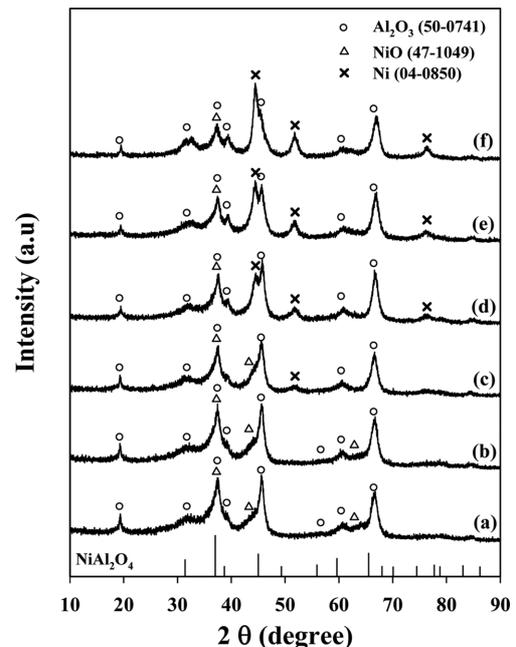


Fig. 5. X-ray diffraction (XRD) patterns of Ni/Al₂O₃-Co-KOH catalysts calcined at 873 K (a) and subsequently reduced at different temperatures such as 773 K (b), 873 K (c), 973 K (d), 1073 K (e), and 1173 K (f). (○) Al₂O₃ (JCPDS No.50-0741), (△) NiO (JCPDS No.47-1049), and (×) Ni (JCPDS No.04-0850).

Table 3. Physicochemical properties of Ni/Al₂O₃ catalysts reduced at 1173 K

Catalyst	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)	Crystalline size of Ni (nm)
Ni/Al ₂ O ₃ -IW	7.3×10 ¹	1.8×10 ⁻²	7.0	11.0
Ni/Al ₂ O ₃ -IM	7.8×10 ¹	1.8×10 ⁻²	6.6	11.0
Ni/Al ₂ O ₃ -Co-K ₂ CO ₃	1.2×10 ²	4.0×10 ⁻¹	10.8	4.9
Ni/Al ₂ O ₃ -Co-NH ₄ OH	1.2×10 ²	3.6×10 ⁻¹	9.4	5.5

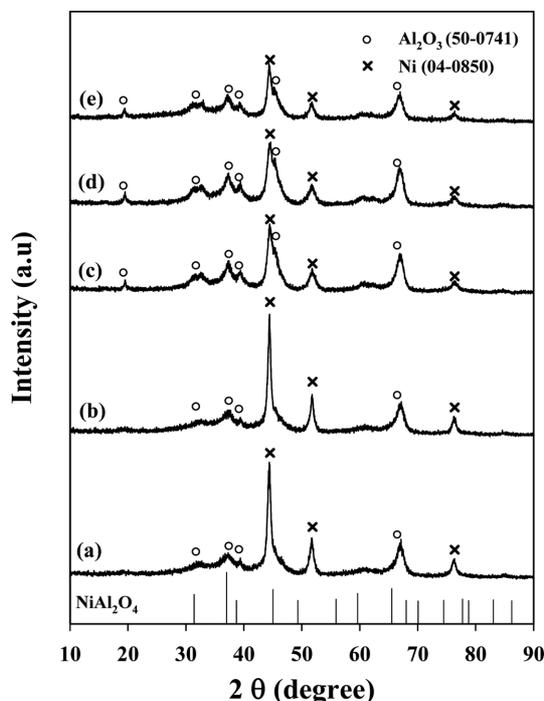


Fig. 6. X-ray diffraction (XRD) patterns of Ni/Al₂O₃ catalysts reduced at 1173 K. (a) Ni/Al₂O₃-IW, (b) Ni/Al₂O₃-IM, (c) Ni/Al₂O₃-Co-KOH, (d) Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃, and (e) Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH. (○) Al₂O₃ (JCPDS 50-0741), (△) NiO (JCPDS 47-1049), (x) Ni (JCPDS 04-0850).

매들의 XRD 결과를 제시하였다. 모든 촉매에서 환원온도가 773 K 인 경우와 비교해 볼 때 금속 Ni의 존재로 인한 더 강한 회절 피크가 나타났으며 Scherrer 식을 사용하여 금속 Ni의 입자크기를 계산하였을 때 더 큰 입자 크기를 가지는 것을 확인할 수 있었다(Table 3).

3-2. 반응 활성

여러 가지 제조법을 사용하여 제조한 Ni/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 773 K에서 에틸렌글리콜의 수증기 개질반응을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 초기 반응 활성의 순서는 다음과 같다: Ni/Al₂O₃-IW > Ni/Al₂O₃-Co-KOH ~ Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃ > Ni/Al₂O₃-IM > Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH. 건식 함침법과 습식 함침법을 사용하여 제조한 Ni/Al₂O₃ 촉매의 반응활성은 시간이 지남에 따라 서서히 감소하였다. 반면에 공침법을 사용하여 제조한 Ni/Al₂O₃ 촉매는 10시간의 반응 시간 동안 반응활성이 점차로 증가하였다. 촉매들의 활성 변화에 따라 반응 후 반응 활성의 순서는 다음과 같다: Ni/Al₂O₃-Co-KOH ~ Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃ > Ni/Al₂O₃-IW > Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH > Ni/Al₂O₃-IM. 건식 함침법으로 제조된 Ni/Al₂O₃-IW 촉매의 초기 활성이 가장 높은 이유는 H₂-TPR 결과에서도 확인할 수 있듯이(Fig. 2) 다른 촉매와 비교하여 773 K의 환원 온도에서 높

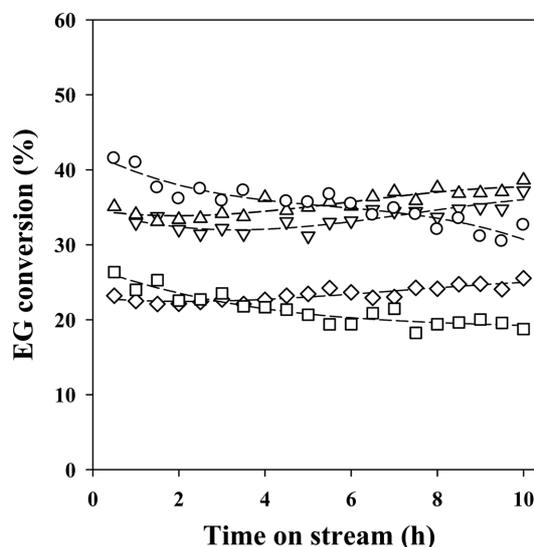


Fig. 7. EG conversion with time on stream over Ni/Al₂O₃ catalysts reduced at 773 K such as Ni/Al₂O₃-IW (○), Ni/Al₂O₃-IM (□), Ni/Al₂O₃-Co-KOH (△), Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃ (▽), and Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH (◇). The reaction temperature: 773 K; The feed composition: 10 mol% C₂H₆O₂, 60 mol% H₂O, and 4 mol% N₂ in He balance; The feed flow rate=140 mL (STP)/min; The weight of the catalysts=0.1 g.

은 환원도와 많은 Ni의 함량(Table 1)에 기인한 것으로 보인다.

결과에서 볼 수 있듯이 Ni/Al₂O₃-Co-KOH와 Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃ 촉매가 Ni/Al₂O₃-IM 촉매와 비교하여 773 K에서 환원도가 좋지 않음에도 불구하고 더 높은 활성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 Ni/Al₂O₃-Co-KOH와 Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃ 촉매가 낮은 환원도에도 불구하고 표면에서 더 높은 금속 니켈의 분산도를 가져 더 높은 활성을 가지는 것으로 예상된다. 공침법으로 제조한 촉매들 중 Ni/Al₂O₃-Co-KOH와 Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃ 촉매가 Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH 촉매보다 더 높은 반응활성을 가지는 것은 제조 과정에서 침전제에 의한 K의 존재의 영향으로 보이며 K는 Ni 기반 촉매의 에탄올 수증기 개질 반응에서 반응활성의 증진과 더불어 탄소침적에 대하여 억제 효과가 있는 것으로 보고되었다[27]. 또한 NiAl₂O₄는 탄소 침적에 대한 저항력이 강한 것으로 알려져 있다[28]. 공침법으로 제조한 촉매들이 반응시간 동안 반응활성이 증가하는 것은 반응온도 773 K에서 촉매들이 반응과 더불어 환원이 동시에 진행되기 때문으로 이해된다. 반면 Ni/Al₂O₃-IW와 Ni/Al₂O₃-IM 촉매가 반응시간 동안 반응활성이 감소하는 이유는 반응 과정에서의 탄소의 침적이 진행되기 때문으로 이해된다.

TPO 분석 결과로 반응과정에서 생성된 탄소의 성질을 알 수 있다. TPO 분석 시 탄소는 CO₂의 형태로 전환이 되며, Fig. 8에 온도에 따른 CO₂ (*m/e*=44)의 생성량을 비교하였다. TPO 피크의 위치는 생성된 탄소의 화학적 조성 및 침적 형태와 밀접한 연관을 가지고 있다.

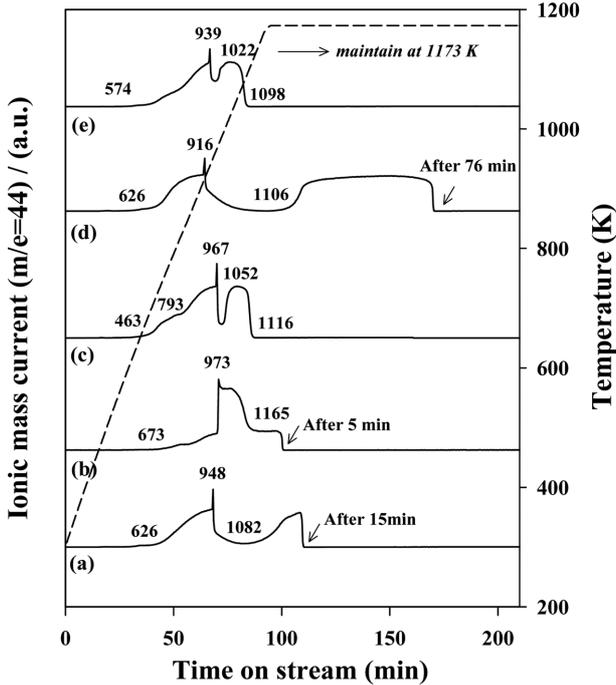


Fig. 8. TPO profiles of the Ni/Al₂O₃ catalysts reduced at 773 K and after a reaction at 773 K for 10 h. (a) Ni/Al₂O₃-IW, (b) Ni/Al₂O₃-IM, (c) Ni/Al₂O₃-Co-KOH, (d) Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃, and (e) Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH. The reaction conditions are identical with those of Fig. 7.

높은 온도에서 관찰되는 TPO 피크는 반응성이 낮은 흑연성 탄소가 존재함을 의미한다[29]. 893~923 K에서 관찰되는 TPO 피크는 필라멘트 형태의 탄소에 기인한 것으로 알려져 있으며 623~713 K에서 관찰되는 TPO 피크는 수소를 포함한 코크(CH_x)나 표면탄소에 기인한 것으로 보고되고 있다[30].

반응 전과 후의 Ni/Al₂O₃-IW, Ni/Al₂O₃-IM, 그리고 Ni/Al₂O₃-Co-KOH 촉매의 SEM 분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Ni/Al₂O₃-IW와 Ni/Al₂O₃-IM 촉매의 반응전과 후를 비교해 보면, 773 K에서의 반응 후 필라멘트 형태의 탄소들이 생성된 것을 확인할 수 있다. 반면 Ni/

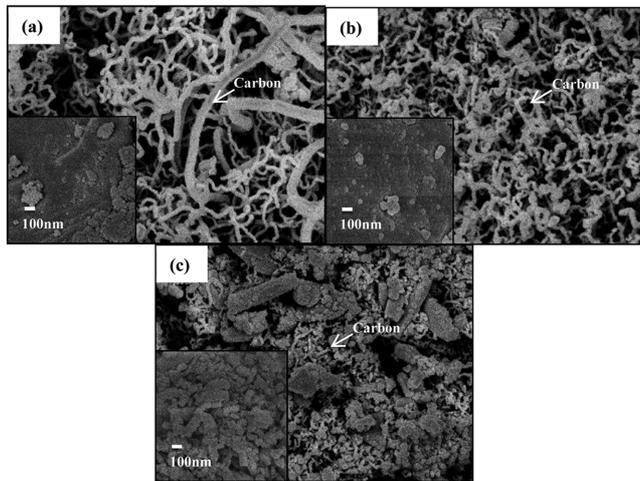


Fig. 9. SEM images of Ni/Al₂O₃ catalysts after a reaction at 773 K. (a) Ni/Al₂O₃-IW, (b) Ni/Al₂O₃-IM, and (c) Ni/Al₂O₃-Co-KOH (Inset: SEM image of the fresh Ni/Al₂O₃ catalysts).

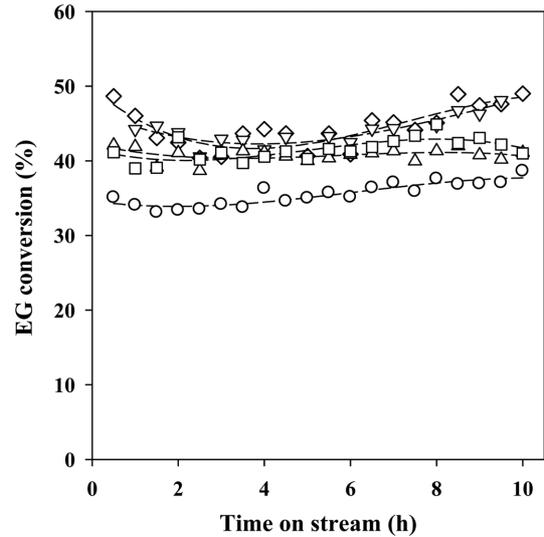


Fig. 10. EG conversion with time on stream over the Ni/Al₂O₃-Co-KOH reduced at different temperatures such as (○) 773 K, (□) 873 K, (△) 973 K, (▽) 1073 K, and (◇) 1173 K. The reaction temperature: 773 K; The feed composition: 10 mol% C₂H₆O₂, 60 mol% H₂O, and 4 mol% N₂ in He balance; The feed flow rate=140 mL(STP)/min; The weight of the catalysts=0.02 g.

Al₂O₃-Co-KOH 촉매의 경우 773 K에서의 반응 후 짧은 whisker 형태의 탄소가 생성됨을 확인할 수 있다.

Ni/Al₂O₃-Co-KOH 촉매를 773 K에서 환원 시 적은 양의 Ni 산화물만이 환원이 되므로, 환원온도에 따른 촉매의 물성과 반응활성의 차이를 추가로 살펴보았다. Fig. 10에서 환원온도가 다른 Ni/Al₂O₃-Co-KOH 촉매의 반응활성을 제시하였는데 환원온도가 증가함에 따라 반응활성이 증가함을 확인할 수 있다. 환원 온도가 증가함에 따라 금속 Ni의 입자 크기 또한 증가함을 확인할 수 있는데(Table 2), 이를 반응결과와 비교해 보면, 금속 Ni의 입자크기는 Ni 산화물의 환원 정도에 비하여 반응활성에 대한 영향이 적다는 것을 예상할 수 있다. 금속 Ni의 표면적을 확인하기 위하여 수소 화학흡착을 수행하였다. 각각 다른 온도에서 환원된 Ni/Al₂O₃-Co-KOH 촉매를 사용하여 308 K에서 분석을 진행하였다. 773, 873, 973, 1073, 1173 K에서 환원한 촉매에 대한 수소 화학 흡착량은 각각 6.6, 8.5, 9.9, 13.0, 19.0 μmol/g_{cat}로 측정되었다. 이 분석 결과로 환원온도가 증가함에 따라 Ni/Al₂O₃-Co-KOH 촉매의 금속 Ni 표면적이 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 분석 결과들을 토대로 Ni/Al₂O₃-Co-KOH 촉매상에서 에틸렌글리콜의 수증기 개질반응의 환원온도에 따른 환원도의 증가는 Ni의 분산도의 감소(또는 금속Ni 입자 크기의 증가) 보다 반응활성에 더 큰 영향을 끼침을 확인할 수 있다. 환원온도가 다른 Ni/Al₂O₃-Co-KOH 촉매들을 대상으로 773 K에서 반응실험을 수행한 후 TPO 결과를 Fig. 11에 제시하였다. 환원 온도가 증가함에 따라 고온 영역에서의 TPO 피크가 더 천천히 나타남을 확인할 수 있다.

Ni/Al₂O₃-Co-KOH 촉매에서 환원온도가 증가함에 따라 반응활성이 증가하므로 다른 촉매들을 1173 K에서 환원하여 반응실험을 수행하였다. Fig. 12에서 볼 수 있듯이 1173 K에서 환원한 촉매를 773 K에서 반응실험을 수행하였을 때 서로 비슷한 반응활성을 보였다. Fig. 13에서 1173 K에서 환원한 후 773 K에서 반응실험을 수행한 촉매들의 TPO 결과를 제시하였다. 분석 결과를 보면, 공침법으로

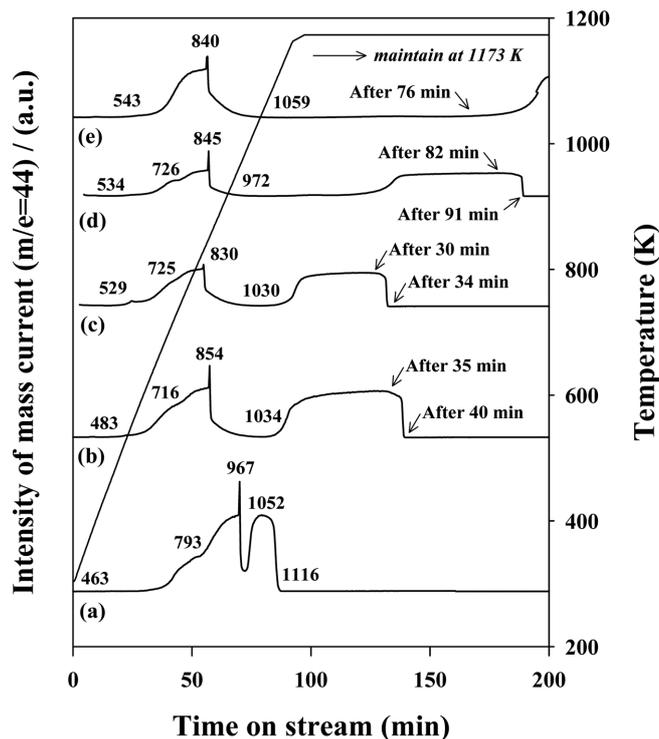


Fig. 11. TPO profiles of Ni/Al₂O₃-Co-(KOH) reduced at different temperatures such as (a) 773 K, (b) 873 K, (c) 973 K, (d) 1073 K, and (e) 1173 K and after a reaction at 773 K for 4 h.

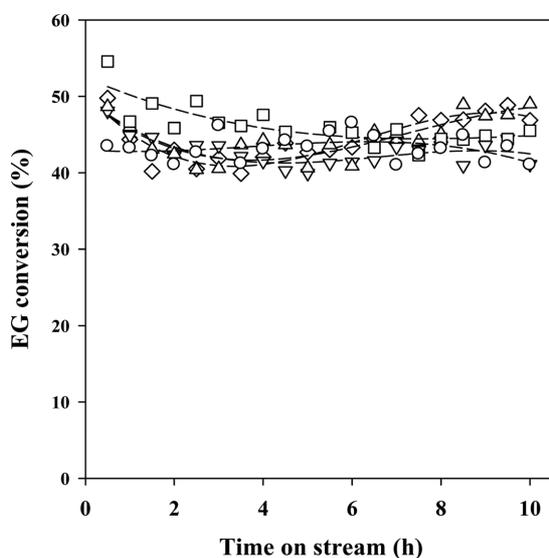


Fig. 12. EG conversion with time on stream over the Ni/Al₂O₃ catalysts reduced at 1173 K such as (O) Ni/Al₂O₃-IW, (□) Ni/Al₂O₃-IM, (△) Ni/Al₂O₃-Co-KOH, (▽) Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃, and (◇) Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH. The reaction temperature: 773 K; The feed composition: 10 mol% C₂H₆O₂, 60 mol% H₂O, and 4 mol% N₂ in He balance; The feed flow rate=140 mL(STP)/min; The weight of the catalysts=0.02 g.

제조한 촉매들이 Ni/Al₂O₃-IW와 Ni/Al₂O₃-IM 촉매들보다 저온 영역에서 TPO 피크가 나타남을 확인할 수 있다. 또한 Ni/Al₂O₃-IW와 Ni/Al₂O₃-IM 촉매의 경우 700 K 근방에서 TPO 피크를 확인할 수 있는데 이는 표면의 탄소가 반응성이 높은 탄화수소화합물(CH_x) 형

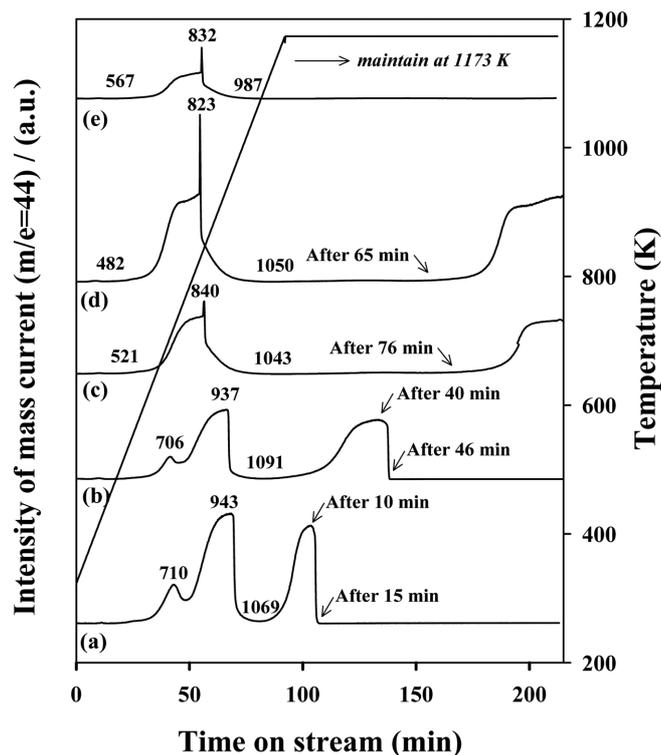


Fig. 13. TPO profiles of Ni/Al₂O₃ catalysts reduced at 1173 K and after a reaction at 773 K for 4 h. (a) Ni/Al₂O₃-IW, (b) Ni/Al₂O₃-IM, (c) Ni/Al₂O₃-Co-KOH, (d) Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃, and (e) Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH. The reaction conditions are identical with those in Fig. 12.

태로 존재하는 것을 의미한다[30-32]. 표면의 탄소는 촉매의 활성점을 막고 그에 따라 촉매의 비활성화를 야기시키는 것으로 알려져 있다[30]. Fig. 14에서 1173 K에서 환원한 후 773 K에서 반응실험을 수행한 촉매들의 SEM 사진을 제시하였다. Ni/Al₂O₃-IW와 Ni/Al₂O₃-IM 촉매들은 환원 온도 773 K와 마찬가지로 긴 필라멘트 형태의 탄소들이 형성됨을 확인하였다. 반면에, 공침법으로 제조한 촉매들은 짧은 whisker 형태의 탄소들이 형성됨을 확인하였다. 이는 작은 크기의 금속 Ni는 필라멘트 형태의 탄소 침적을 억제한다는 연구 결과와 부합되는 결과이다[25]. Trimm 등[33]은 whisker 형태의 탄소가 촉매의 활성에 큰 영향을 끼치지 않으나, 촉매 충전층을 막아 압력 강하를 일으킨다고 보고하였다. TGA 분석을 통하여 반응 중 생성된 탄소 침적량을 확인하였다(Fig. 15). 초기 573 K에서의 질량 변화는 물리적으로 흡착되어진 물과 촉매표면의 반응성이 높은 반응 중간체에 기인한 것이고 773 K에서의 큰 질량 변화는 촉매 표면에 침적된 탄소의 산화 과정으로 알려져 있다[34,35]. Ni/Al₂O₃-IW, Ni/Al₂O₃-IM, Ni/Al₂O₃-Co-KOH, Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃, 그리고 Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH 촉매의 질량 변화는 각각 68, 64, 78, 78, 82%였다. 즉 모든 촉매에서 반응중에 많은 양의 탄소가 침적됨을 확인할 수 있었으며 함침법으로 제조한 촉매가 공침법으로 제조한 경우보다 조금 더 낮은 탄소 침적량을 보임을 확인하였다. 열역학적인 계산[36]에 따르면 반응온도가 낮고 반응물에서 물과 탄소원자의 비율이 낮을수록 탄소로의 선택도가 높아지는 것으로 알려져 있는데 본 연구에서 탄소로의 선택도가 높은 반응조건에서 촉매반응이 수행되었기 때문에 비교적 높은 탄소 침적량을 나타낸 것으로 이해된다.

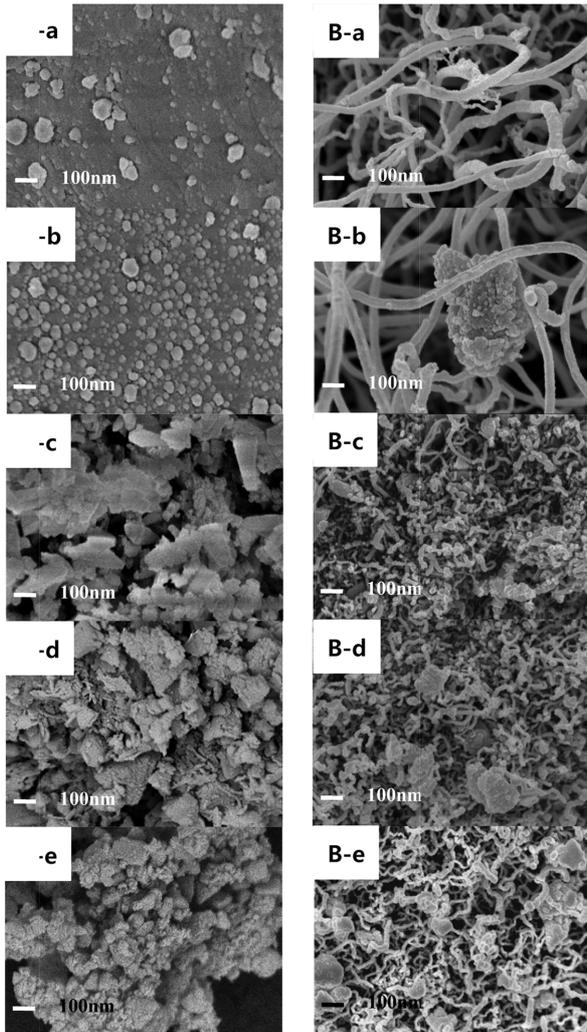


Fig. 14. SEM images of Ni/Al₂O₃ catalysts reduced at 1173 K (A) and after a reaction at 773 K for 4 h (B). (a) Ni/Al₂O₃-IW, (b) Ni/Al₂O₃-IM, (c) Ni/Al₂O₃-Co-KOH, (d) Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃, and (e) Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH. The reaction conditions are identical with those in Fig. 12.

4. 결 론

Ni/Al₂O₃ 촉매를 건식 함침법, 습식 함침법 그리고 KOH, K₂CO₃, NH₄OH를 침전제로 사용하는 공침법을 사용하여 제조한 후 에틸렌 글리콜의 수증기 개질 반응에 적용하여 보았다. H₂-TPR 결과로부터 건식 함침법과 습식 함침법으로 제조한 Ni/Al₂O₃ 촉매에서는 NiO 형태가 지지체인 Al₂O₃와 약하게 결합되어 있는 상태가 확인되었으며, 공침법으로 제조한 촉매에서는 NiO가 Al₂O₃와 더 강하게 결합하며, NiAl₂O₄가 존재함을 확인할 수 있었다. XRD 결과로부터 Scherrer 식을 사용하여 금속 Ni의 입자크기를 계산해 본 결과 환원온도가 증가함에 따라 입자크기가 증가함을 확인할 수 있었으며 1173 K에서 환원한 Ni/Al₂O₃-IW, Ni/Al₂O₃-IM, Ni/Al₂O₃-Co-KOH, Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃, Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH 촉매의 금속 Ni의 입자크기는 각각 11.0, 11.0, 5.5, 4.9, 5.5 nm로 계산되었다. 환원 온도 773 K에서는 매우 낮은 비율의 NiO 만이 환원이 되며, 773 K에서 실험을 진행한 결과 건식 함침법과 습식 함침법을 사용하여 제조한 촉매는 반응시간 동안 반응활성이 서서히 감소함을 확인할 수 있었다. 반면에 공침법으로 제조한 촉매들은 반응시간 동안 반응활성이 점차로 증가하였다. 그러나 Ni 산화물이 대부분 환원되는 온도인 1173 K에서 환원 후 773 K에서 반응실험을 진행해 본 결과 제조 방법에 상관없이 모든 촉매들이 비슷한 활성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 건식 함침법과 습식 함침법으로 제조한 Ni/Al₂O₃-IW와 Ni/Al₂O₃-IM 촉매는 반응 시 매우 긴 필라멘트 형태의 탄소가 침적됨을 확인할 수 있었다. 반면에 공침법으로 제조한 Ni/Al₂O₃-Co-KOH, Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃, Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH 촉매는 짧은 whisker 형태의 탄소가 침적이 되며 이로 인하여 더 안정적인 반응활성을 보임을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 산업융합원천기술개발사업으로 지원된 연구결과입니다[10033099, 수상 개질반응을 이용한 저급 폴리올의 고부가화 기술개발].

References

- Vagia, E. C. and Lemonidou, A. A., "Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production Via Autothermal Steam Reforming of Selected Components of Aqueous Bio-oil Fraction," *Int. J. Hydrog. Energy*, **33**, 2489-2500(2008).
- Ji, N., Zhang, T., Zheng, M., Wang, A., Wang, H., Wang, X. and Chen, J. G., "Direct Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol Using Nickel-Promoted Tungsten Carbide Catalysts," *Angew. Chem-Int. Edit.*, **47**, 8510-8513(2008).
- You, S. J., Baek, I. G. and Park, E. D., "Direct Conversion of Cellulose Into Polyols over Pt Catalysts Supported on Zeolites," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 435-441(2012).
- You, S. J., Baek, I. G., Kim, Y. T., Jeong, K.-E., Chae, H.-J., Kim, T.-W., Kim, C.-U., Jeong, S.-Y., Kim, T. J., Chung, Y.-M., Oh, S.-H. and Park, E. D., "Direct Conversion of Cellulose into Polyols or H₂ over Pt/Na(H)-ZSM-5," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 744-750(2011).
- Yue, H., Zhao, Y., Ma, X. and Gong, J., "Ethylene Glycol: Properties, Synthesis, and Applications," *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 4218-4244(2012).
- Davda, R. R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Cortright, R. D. and

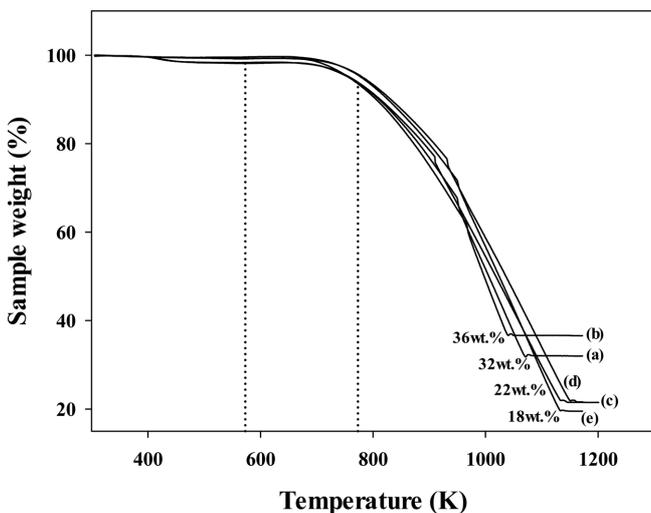


Fig. 15. TGA data for Ni/Al₂O₃ catalysts reduced at 1173 K and after a reaction at 773 K. (a) Ni/Al₂O₃-IW, (b) Ni/Al₂O₃-IM, (c) Ni/Al₂O₃-Co-KOH, (d) Ni/Al₂O₃-Co-K₂CO₃, and (e) Ni/Al₂O₃-Co-NH₄OH.

- Dumesic, J. A., "Aqueous-phase Reforming of Ethylene Glycol on Silica-supported Metal Catalysts;" *Appl. Catal. B: Environ.*, **43**, 13-26(2003).
7. Shabaker, J. W., Davda, R. R., Huber, G. W., Cortright, R. D. and Dumesic, J. A., "Aqueous-phase Reforming of Methanol and Ethylene Glycol over Alumina-supported Platinum Catalysts;" *J. Catal.*, **215**, 344-352(2003).
8. Huber, G. W., Shabaker, J. W., Evans, S. T. and Dumesic, J. A., "Aqueous-phase Reforming of Ethylene Glycol over Supported Pt and Pd Bimetallic Catalysts;" *Appl. Catal. B: Environ.*, **62**, 226-235(2006).
9. Wang, N., Perret, N. and Foster, A., "Sustainable Hydrogen Production for Fuel Cells by Steam Reforming of Ethylene Glycol: A Consideration of Reaction Thermodynamics;" *Int. J. Hydrog. Energy*, **36**, 5932-5940(2011).
10. Vlieger, D. J. M., Chakinala, A. G., Lefferts, L., Kersten, S. R. A., Seshan, K. and Brilman, D. W. F., "Hydrogen from Ethylene Glycol by Supercritical Water Reforming Using Noble and Base Metal Catalysts;" *Appl. Catal. B: Environ.*, **111-112**, 536-544(2012).
11. Jung, Y. S., Yoon, W. L., Rhee, Y. W. and Seo, Y. S., "The Surfactant-assisted Ni-Al₂O₃ Catalyst Prepared by a Homogeneous Precipitation Method for CH₄ Steam Reforming;" *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**, 9340-9350(2012).
12. Marino, F., Boveri, M., Baronetti, G. and Laborde, M., "Hydrogen Production from Steam Reforming of Bioethanol Using Cu/Ni/K/g-Al₂O₃ Catalysts Effect Ni;" *Int. J. Hydrog. Energy*, **26**, 665-668(2001).
13. Basagiannis, A. C. and Vergykios, X. E., "Reforming Reactions of Acetic Acid on Nickel Catalysts over a Wide Temperature Range;" *Appl. Catal. A: Gen.*, **308**, 182-193(2006).
14. Biswas, P. and Kunzru, D., "Steam Reforming of Ethanol for Production of Hydrogen over Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalysts: Effect of Support and Metal Loading;" *Int. J. Hydrog. Energy*, **32**, 969-980(2007).
15. Zhang, L., Liu, J., Li, W., Guo, C. and Zhang, J., "Ethanol Steam Reforming over Ni-Cu/Al₂O₃-M_yO_z (M=Si, La, Mg, and Zn) Catalysts;" *J. Nat. Gas Chem.*, **18**, 55-65(2009).
16. Haryanto, A., Fernando, S., Murali, N. and Adhikari, S., "Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review;" *Energy Fuels*, **19**, 2098-2106(2005).
17. Garbarino, G., Lagazzo, A., Riani, P. and Busca, G., "Steam Reforming of Ethanol-phenol Mixture on Ni/Al₂O₃: Effect of Ni Loading and Sulphur Deactivation;" *Appl. Catal. B: Environ.*, **129**, 460-472(2013).
18. Nichele, V., Signoreto, M., Menegazzo, F., Gallo, A., Santo, V. D., Cruciani, G. and Cerrato, G., "Glycerol Steam Reforming for Hydrogen Production: Design of Ni Supported Catalysts;" *Appl. Catal. B: Environ.*, **111-112**, 225-232(2012).
19. Goyal, N., Pant, K. K. and Gupta, R., "Hydrogen Production by Steam Reforming of Model Bio-oil Using Structured Ni/Al₂O₃ Catalysts;" *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, 921-933(2013).
20. Piscina, P. R. and Homs, N., "Use of Biofuels to Produce Hydrogen (reformation processes);" *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 2459-2467(2008).
21. Kim, J. H., Suh, D. J., Park, T. J. and Kim, K. L., "Effect of Metal Particle Size on Coking During CO₂ Reforming of CH₄ over Ni-alumina Aerogel Catalysts;" *Appl. Catal. A: Gen.*, **197**, 191-200(2000).
22. Li, G., Hu, L. and Hill, J., "Comparison of Reducibility and Stability of Alumina-supported Ni Catalysts Prepared by Impregnation and co-precipitation;" *Appl. Catal. A: Gen.*, **301**, 16-24(2006).
23. Achouri, I. E., Abatzoglou, N., Fauteux-Lefebvre, C. and Braid, N., "Diesel Steam Reforming: Comparison of Two Nickel Aluminate Catalysts Prepared by Wet-impregnation and co-precipitation;" *Catal. Today*, **207**, 13-20(2013).
24. Ibrahim, H. H., Kumar, P. and Idem, R., "Reforming of Isooctane over Ni-Al₂O₃ Catalysts for Hydrogen Production: Effects of Catalyst Preparation Method and Nickel Loading;" *Energy Fuels*, **21**, 570-580(2007).
25. Jung, Y. S., Yoon, W. L., Seo, Y. S. and Rhee, Y. W., "The Effect of Precipitants on Ni-Al₂O₃ Catalysts Prepared by a co-precipitation Method for Internal Reforming in Molten Carbonate Fuel Cells;" *Catal. Commun.*, **26**, 103-111(2012).
26. Sing, S. K. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. and Siemieniewska, T., "Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity;" *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603-619(1985).
27. Mattos, L. V., Jacobs, G., Davis, B. H. and Noronha, F. B., "Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation;" *Chem. Rev.*, **112**, 4093-4123(2012).
28. Che, Y. and Ren, J., "Conversion of Methane and Carbon Dioxide into Synthesis Gas over Alumina-supported Nickel Catalysts. Effect of Ni-Al₂O₃ Interactions;" *Catal. Lett.*, **29**, 39-48(1994).
29. Eser, S., Venkataraman, R. and Altin, O., "Utility of Temperature Programmed Oxidation for Characterization of Carbonaceous Deposits from Heated Jet Fuel;" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 8956-8962(2006).
30. Bimbela, F., Chen, D., Ruiz, J., Garcia, L. and Arauzo, J., "Ni/Al Coprecipitated Catalysts Modified with Magnesium and Copper for the Catalytic Steam Reforming of Model Compounds from Biomass Pyrolysis Liquids;" *Appl. Catal. B: Environ.*, **1-12**, 119-120(2012).
31. Djaidja, A., Libs, S., Kiennemann, A. and Barama, A., "Characterization and Activity in Dry Reforming of Methane on NiMg/Al and Ni/MgO Catalysts;" *Catal. Today*, **113**, 194-200(2006).
32. Lisboa, J. S., Santos, D. C. R. M., Passos, F. B. and Noronha, F. B., "Influence of the Addition of Promoters to Steam Reforming Catalysts;" *Catal. Today*, **101**, 15-21(2005).
33. Trimm, D. L., "Catalysts form the Control of Coking During Steam Reforming;" *Catal. Today*, **49**, 3-10(1999).
34. Tsyganok, A. I., Tsunoda, T., Hamakawa, S., Suzuki, K., Takehira, K. and Hayakawa, T., "Dry Reforming of Methane over Catalysts Derived from Nickel-containing Mg-Al Layered Double Hydroxides;" *J. Catal.*, **213**, 191-203(2003).
35. Koo, K. Y., Roh, H. S., Seo, Y. T., Seo, D. J., Yoon, W. L. and Park, S. B., "Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ Catalyst in Combined H₂O and CO₂ Reforming of Methane for Gas to Liquid (GTL) Process;" *Appl. Catal. A: Gen.*, **340**, 183-190(2008).
36. Vagia, E. C. and Lemonidou, A. A., "Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production Via Steam Reforming of Selected Components of Aqueous Bio-oil Fraction;" *Int. J. Hydrog. Energy*, **32**, 212-223(2007).