

## Mo를 첨가한 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 수증기 개질반응에서의 내구성 증진 특성연구

원종민 · 박기우 · 이진우\* · 홍성창†

경기대학교 환경에너지공학과  
16227 경기도 수원시 영통구 이의동 산 94-6  
\*LIG 넥스원(주) 기계연구센터 Project 6팀  
13488 경기도 성남시 분당구 판교로 333

(2016년 1월 29일 접수, 2016년 4월 6일 수정본 접수, 2016년 4월 14일 채택)

## Study on Effects of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Added with Mo on Durability Improvement in Steam Reforming Reactions

Jong Min Won, Gi Woo Park, Jin Woo Lee\* and Sung Chang Hong†

Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 94-6 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon, Gyeonggi, 16227, Korea  
\*LIG Nex one, 333, Pankyo-ro, Bundang-gu, Sungnam, Gyeonggi, 13488, Korea  
(Received 29 January 2016; Received in revised form 6 April 2016; accepted 14 April 2016)

### 요 약

본 연구에서는 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 수증기 개질반응 및 표면 특성을 조사하였다. 조촉매로써 선정된 Mo를 담지하여 제조한 Ni-Mo계 촉매를 Ni계 촉매와 반응활성 비교결과 효율증진 인자를 확인할 수 있다. H<sub>2</sub>-TPR 및 XPS 분석을 통하여 효율이 저하되는 특성을 확인하였다. 수증기 개질반응 long run 실험 후 촉매표면에 침적된 carbon의 침적특성 및 결합구조, 기화특성을 확인하기 위하여 O<sub>2</sub>-TPO 분석을 수행하였다. 본 연구를 통하여 수증기 개질반응에서 Ni과 강한 상호작용으로 결합하여 촉매의 반응활성 저하를 일으키는 graphitic carbon 종 형성을 억제함으로써 Ni-Mo계 촉매에서 내구성이 증진됨을 확인할 수 있다.

**Abstract** – In this study, we characterized steam reforming reactions and surface of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Ni-Mo based catalysts were prepared by loading Mo as the co-catalyst and reaction activities of the Ni-Mo based catalysts were compared with those of Ni-based catalysts. Through the H<sub>2</sub>-TPR and XPS analysis it was confirmed that this characteristic efficiency. O<sub>2</sub>-TPO analysis was performed to examine the deposition characteristics, bonding structures and evaporation characteristics of carbon deposited on the surface of catalysts after long run experiments were performed for steam reforming reactions. As the results, it was found that durability was improved in Ni-Mo based catalysts inhibiting formation of graphitic carbon species which reduced reaction activities of the catalysts by strongly interacting with Ni in the steam reforming reaction.

Key words: Steam reforming, Mo, NiO species, Spinel, Graphitic carbon

### 1. 서 론

최근사회에 들어서면서 전 세계적으로 환경오염에 대한 관심이 증가되면서 각 국가의 환경문제로 국한되어 있지 않고, 범지구적인 문제로 인식되는 상황이다. 이를 통하여 심각한 공해문제를 야기하는 점오염원과 이동오염원을 대처하기 위한 연구의 한 분야로써 대체 에너지 개발이 시급한 상황이다. 대체에너지중 한 분야인 수소에너지

는 환경에 무해한 가스로서 환경오염을 유발하지 않는 장점을 가지고 있어 이에 대한 연구가 진행중이다[1].

이러한 수소 에너지원은 가스나 액체로 쉽게 저장, 수송이 가능하며 산업기초 재료로 활용되며, 더 나아가 발전, 수송, 연료전지 등의 에너지 시스템에 가장 적합한 에너지원으로 평가받고 있다[2]. 천연 가스로부터 수소를 생산하기 위한 기술인 연료 개질 반응으로는 수증기 개질(Steam Reforming, SR), 부분산화(Partial Oxidation, POx) 그리고 자열개질(Autothermal Reforming, ATR)이 있으며, 각 기술은 개질반응에 필요한 반응열을 공급하는 방식의 차이, 초기 가동 및 부하변동에 따른 응답 특성, 수소생산효율에 있어서 차이점이 있다. 이 중 경제적, 기술적 측면의 이점으로 가장 주목받고 있는 기술은 수증기를 이용한 메탄의 개질이다[3-6]. 수증기 개질 기술은

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: schong@kyonggi.ac.kr

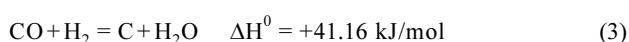
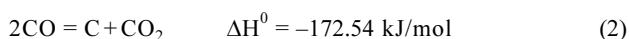
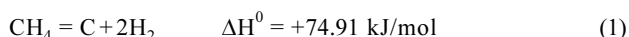
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

타 반응에 비하여 반응속도가 상대적으로 낮지만 수소생산효율(70% 정도) 측면에서 가장 높고 경제적이므로 발전용 혹은 연료전지를 위한 수소 생산기술로서 보편적으로 채택되고 있는 기술이라 할 수 있다. 천연가스 수증기 개질 반응의 주요 반응식은 아래와 같다[7].



현재까지 수증기 개질 반응에 가장 널리 사용되는 촉매는 니켈계 촉매와 귀금속계 촉매이다. 귀금속계 촉매는 우수한 활성과 높은 내구성을 보인다고 알려져 있으나[8], 귀금속 자체의 값비싼 가격으로 인하여 경제적인 문제로 크게 주목받고 있지 않다[9]. 반면 니켈계 촉매는 가격 측면에서 매우 우수하며 성능도 일정수준 이상을 나타내므로 가장 널리 사용되고 있다. 이들 촉매는 모두 지지체로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 등과 같은 세라믹을 사용한다[10]. Jo[11] 등의 연구에 따르면 수증기 개질반응에서 니켈 촉매상에서의 지지체에 따른 반응활성 결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>TiO<sub>2</sub>>SiO<sub>2</sub>>MnO<sub>2</sub> 순이었으며, carbon 침적의 경우 MnO<sub>2</sub><TiO<sub>2</sub><SiO<sub>2</sub><Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순서로 나타났다. 이를 통해 수증기 개질반응에 대한 연구나 많은 촉매제조사 역시 반응활성 및 carbon 침적에 대하여 우수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 많이 사용하고 있다.

개질반응에 있어서 촉매의 비활성화 원인은 일반적으로 carbon 침적에 의한 활성저하가 가장 주된 원인인 것으로 알려져 있으며, 메탄의 개질 반응 시 carbon 침적의 요인은 크게 메탄의 탈수소화 반응식(1)에 의한 carbon과 boudouard 반응으로 일컬어지며 활성점에서 일어나는 일산화탄소의 해리반응식(2)에 의한 carbon 생성 그리고, 일산화탄소와 수소와의 반응식(3)을 통한 carbon의 생성을 들 수 있는데, 주로 식 (1)과 (2)의 경로에 의한 carbon 침적이 대부분이다[12,13].



일반적으로 금속상에 형성된 표면 탄소(surface carbon)는 반응의 중간체로 작용하는 carbidic type과 금속과의 강한 상호작용(interaction)으로 촉매구조의 붕괴를 유발하거나 금속표면의 비활성화를 촉진시키는 graphitic 혹은 polymeric type이 있다[14]. 전이금속의 표면에서 활성이 낮은 graphitic type의 carbon 층은 탄화수소의 분해식(1)과 일산화탄소의 해리식(2) 두 반응으로부터 모두 형성될 수 있다[15,16].

반면 니켈 촉매는 우수한 활성과 동시에 경제적 측면에서 유리하나 개질 반응에서 급격한 carbon 침적으로 인해 촉매의 비활성화, 압력손실 현상 및 반응기의 막힘 현상까지 유발된다는 문제점[17]이 뒤따르기에 촉매의 carbon 침적 해결이 우선적으로 이루어져야 한다. 수증기 개질촉매로 알려진 ICI사는 촉매 비활성화의 주원인인 carbon 침적을 억제하기 위해 니켈촉매의 첨가제로 알칼리, 알칼리 토금속을 첨가하였다[18]. 전이금속 첨가의 경우 W 등을 첨가하였으며, 희토류 금속의 경우 La, Ce 등을 첨가하여 carbon 침적을 억제하였다는 보고 등이 있다[19-21]. 일반적으로 개질반응에 사용되는 촉매로는 ICI 25-4와 57-4 그리고 Sud-Chem., BASF사 등의 니켈 산화물 계열의 촉매가 주를 이루고 있으며, 반응 전에 환원

처리와 반응 중에 생성되는 carbon 침적에 의한 촉매의 내구성 문제점을 해결하기 위해 귀금속(Rh 등)촉매를 알루미늄에 담지시켜 개질반응을 연구하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 수증기개질 반응에 있어 활성저하를 일으키는 다양한 인자에 대한 영향을 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 H<sub>2</sub>-TPR, XPS 분석 및 FE-SEM/EDX, O<sub>2</sub>-TPO 분석을 통해 활성저하 인자를 파악하였으며, 조촉매로 사용되는 다양한 물질(알칼리, 알칼리토금속, 전이금속, 희토류 등)중에서 선정된 Mo 첨가를 통한 활성증진으로 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 수증기 개질반응의 내구성 증진에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조 방법

본 연구에 사용된 Ni 촉매는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체에 Ni를 담지하여 제조하였다. 사용된 Ni의 전구체는 Nickel nitrate hexahydrate[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; Aldrich Chemical Co.]를 사용하였다. 담체로 사용된 알루미늄은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[Aldrich Chemical Co.]를 사용하였다. 담지된 활성금속의 함량은 [ ]로 표시하여 나타내었으며, 활성금속인 Ni이 담지된 촉매는 모두 750 °C에서 4시간 소성하였다. 본 연구에서 사용한 촉매의 제법은 함침법 중의 하나인 Wet impregnation method를 사용하였다. 먼저 담체에 대한 니켈의 함량을 원하는 조성비에 따라 계산하고, 계산된 양 만큼의 Nickel nitrate hexahydrate[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]를 증류수에 녹인다. 이 용액에 계산된 담체를 조금씩 저어지며 혼합한다. 이렇게 만든 slurry 상태의 혼합용액을 1시간 이상 교반한 후 Rotary vacuum evaporator (Eyela Co. N-N series)를 이용하여 70 °C에서 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 후 시료의 잔여 수분 건조를 위하여 103 °C의 dry oven에서 24시간 건조시킨다. 건조된 분말은 10 °C/min의 승온 속도로 원통형 전기로에서 750 °C, 4시간 공기분위기로 소성하여 제조하였다.

Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 제조 방법은 상기 언급한 Ni촉매 제조방법과 유사하며, Mo의 전구체는 Ammonium molybdate tetrahydrate[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O; Aldrich Chemical Co.]를 사용하였다. Mo 전구체도 마찬가지로 사용되는 담체의 무게비로 계산하여 함량은 [ ]로 표시하였다. 계산된 양 만큼의 Mo를 Ni과 동시에 증류수에 녹여서 담체와 혼합한다. 이후의 열처리 조건은 Ni촉매와 동일하게 하여 제조하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

담체 및 촉매의 수증기 개질반응 실험에 사용한 고정층 반응기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 실험 장치는 크게 가스 및 수분 주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성하였다.

반응기에 공급되는 가스는 N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>의 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분의 공급은 HPLC pump를 이용하여 일정하게 공급하였다. 이때 공급되는 수분이 응축되는 것을 방지하기 위해서 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하여 배관의 온도를 250 °C로 유지하였으며, 수분이 공급되는 부분에는 열매체 및 Alumina bead를 만들어서 수분이 잘 증발되도록 하였다.

반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8 mm, 외경 10 mm, 높이 80 cm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 반응기의 온도는 고정층 하부에 장착된

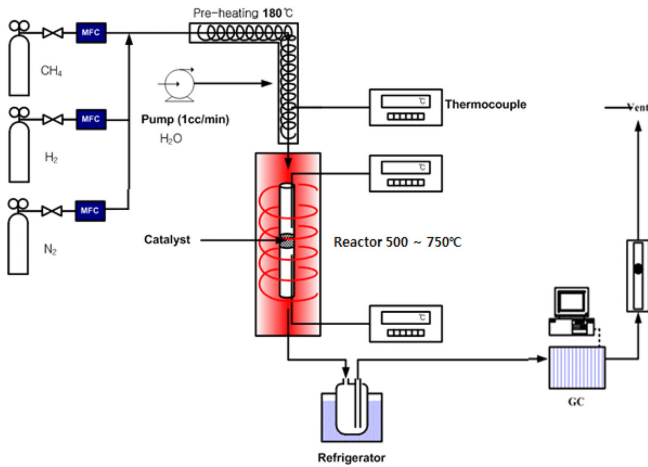


Fig. 1. The schematic diagram a fixed bed reactor and experimental condition.

K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였으며, 가스 유입부분의 온도를 측정하기 위하여 촉매층 상부에도 동일한 형태의 열전대를 설치하여 촉매층 전·후의 온도차를 측정하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 반응기에서 나오는 모든 gas는 분석기로 유입되기 전에 배가스에 함유된 수분은 chiller 내의 수분 trap에서 제거시킨 후 분석기로 유입하였다. 분석 장비로 써는 GC 6890 (Agilent Co.)를 사용하였으며, GC Column은 carboxen 1000 (15ft × 1/8"), 분석기 검출방식은 TCD (Thermal Conductivity Detector, 열전도도방식 검출기)을 사용하여 분석하였다.

### 2-3. 촉매 특성분석

#### 2-3-1. H<sub>2</sub>-TPR 분석

활성 금속 및 지지체의 산화가, 환원성 해석을 위하여 H<sub>2</sub>-TPR (H<sub>2</sub>-Temperature Programmed Reduction) 분석을 실시하였다. 100 μm 이하로 분쇄된 30 mg의 촉매를 충전 후 우선 50 cc/min의 Ar을 흘리며 300 °C까지 10 °C/min으로 승온한 후 30분간 유지하여 촉매 표면의 수분을 제거하고 또한 촉매를 활성화시켰다. 상온(약 30 °C)으로 하강한 후 5 vol.% H<sub>2</sub>/Ar 50 cc/min을 흘리며 촉매표면의 흡탈착을 안정화시켰다. 이후 5 vol.% H<sub>2</sub>/Ar 50 cc/min을 지속적으로 흘리며 10 °C/min의 속도로 900 °C까지 승온하며 TCD를 이용하여 H<sub>2</sub>의 농도를 monitoring하였다. 분석기는 2920 Autochem (Micromeritics)을 사용하였으며, 농도측정을 위한 detector는 TCD를 사용하였다.

#### 2-3-2. XPS 분석

XPS 분석은 Thermo사의 Alpha-K을 사용하였으며, excitation source로서 Al Kα monochromatic (1486.6 eV)를 사용하였다. 촉매를 약 100 °C의 온도에서 24시간 건조하여 포함되어 있는 수분을 완전히 제거한 후 XPS 기기의 진공도를 10<sup>-6</sup> Pa로 유지하기 위하여 표면 sputtering 및 etching을 하지 않고 분석하였다. 시료 내에 존재하는 Pt, Pd, Ce, O 원소는 wide scanning spectrum으로 분석하여 binding energy와 intensity를 확인하였다.

#### 2-3-3. FE-SEM/EDX 분석

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 수증기 개질반응 이후의 촉매표면의 carbon 침적 비율을 알아보기 위하여 PANalytical Co.의 X'Pert PRO MRD에

의하여 분석하였다. Radiation source로는 Cu Kα (λ = 1.5056 Å)가 사용되었으며, X-ray generator는 30 kW이고 2θ는 10~90°의 범위에서 6°/min의 주사속도에 의하여 측정하였다. 샘플의 표면 특성 및 이미지 분석은 JEOL Co.의 JSM-6500F에 의하여 분석하였다. 시편으로 입사된 전자가 방전되지 않을 경우를 대비해 시편을 탄소막에 진공 증착 시켰다. SEM의 전자총, 경통과 시편실의 진공을 유지하기 위해서 9.63×10<sup>-5</sup> Pa의 진공도를 가진 유화산 펌프를 사용하였다.

### 2-3-4. O<sub>2</sub>-TPO 분석

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 수증기 개질반응 이후의 carbon 침적량, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 표면에서의 carbon과의 결합상태 및 산화반응 온도상승에 따른 carbon 기화정도를 분석하기 위하여 O<sub>2</sub>-TPO (O<sub>2</sub>-Temperature Programmed Oxidation) 분석을 실시하였다. 100 μm이하로 분쇄된 촉매를 공간속도를 계산하여 충전 후 우선 500 cc/min의 N<sub>2</sub>를 흘리며 전처리온도 200 °C에서 30분간 유지하여 촉매표면의 불순물을 제거하였다. 이후 50 °C로 반응기 온도를 저하시킨 후에 N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> (4,000 ppm)을 흘려주며 촉매 표면에 물리적으로 흡착되어있는 불순물들을 추가적으로 제거하였다. 이후 50 °C로 유지되고 있는 반응기 온도를 750 °C로 10 °C/min의 승온속도로 증가시키면서, N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> (4,000 ppm)만을 흘려주어 carbon이 산화되면서 발생하는 CO, CO<sub>2</sub>농도를 monitoring하였다. 분석기는 비분산적외선 가스분석기 (ZKJ-2, Fuji Electronic CO.)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 수증기 개질반응 특성

수증기 개질 반응 촉매 중에서 전이금속 중 대표적인 활성금속인 Ni의 반응활성을 알아보기 위해 지지체인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지시켜 반응활성 연구를 실시하였다. 또한 알루미늄 담체에 따른 반응활성을 동시에 비교하고자 담체인 알루미늄나를 900 °C에서 소성과정을 거쳐 γ (gamma)형태로 변화시킨 후, Ni를 담지하여 제조된 촉매와 반응활성은 Fig. 2와 같다.

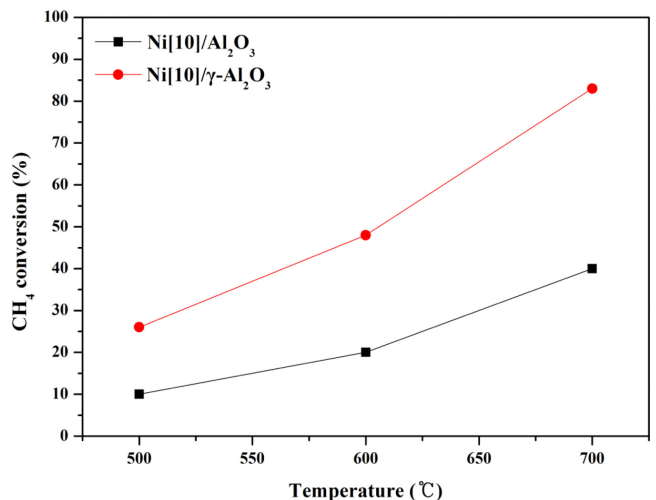


Fig. 2. The effect of calcined alumina support over Ni[10]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the conversion of CH<sub>4</sub>. Reaction conditions : S/C 2.0, GHSV 10,000 hr<sup>-1</sup>, balance gas: N<sub>2</sub> 8.5 cc/min, reaction temp: 500~750 °C.

반응실험 조건으로는 반응 전 촉매를 700 °C로 승온하여 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>를 흘리며, 1시간 동안 환원 시킨 후, 수증기/메탄(이하 S/C로 칭함) 비 2, 촉매 담지량 2.75 g, CH<sub>4</sub> 150 cc/min, Steam 300 cc/min, Balance Gas N<sub>2</sub> 8.5 cc/min, 반응온도 500~750 °C 그리고 공간속도 10,000 hr<sup>-1</sup>으로 반응가스를 유입시키면서 반응온도에 따른 반응활성 실험을 수행하였다. 반응온도에 따른 Ni[10]/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 반응활성을 수행한 결과, 반응온도가 증가함에 따라서 CH<sub>4</sub>의 개질 반응활성이 증가되며 700 °C에서 약 40% 정도의 전환율이 나타난다. 그 결과, 촉매의 상의 변화에 따라서 메탄의 전환율이 크게 변화하는 것으로 판단된다. 알루미늄 담체의 상을 900 °C에서 소성과정을 거쳐 γ형태로 변화시킨 촉매 상에서는 반응활성이 약 2배 정도 증가한다. 이는 메탄 전환율이 알루미늄 상의 변화에 따라서 반응활성이 크게 증가하는 것으로 판단된다. Wan 등 많은 연구자들이 전이금속 촉매의 반응활성 금속인 Ni 촉매 상에서의 반응활성 후, Ni의 함량이 증가함에 따라서 CH<sub>4</sub>의 전환율이 증가하지만, 촉매독으로 작용하는 카본침적을 생성하지 않게 하기 위해서는 조촉매인 Ce, Zr, Mg, Mo 등의 함비에 의해서 촉매의 반응활성을 유지시킬 수 있다고 보고하고 있다[22].

앞서 언급된 다양한 조촉매의 첨가를 통해 수증기 개질반응에서의 활성증진을 확인해 보고자 조촉매로 Ce, Zr, Mg, Mo를 Ni[10]/900cal γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지하여 각 조촉매별 수증기 개질반응을 실시하였으며, 그 결과는 Fig. 3과 같다. 실험 결과 Ce, Zr, Mg이 첨가된 촉매의 경우 기존의 Ni[10]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 비교 시 일부 효율을 유지하거나 반응온도가 낮아질수록 효율이 저하된다. 반면 Mo가 첨가된 촉매의 경우 반응온도에 따라서 일부 효율이 증진된다. 이를 통해 Ni[10]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 효율 증진 및 내구성 증진을 위한 조촉매로는 Mo 첨가가 타당하다고 할 수 있다.

선정된 조촉매인 Mo를 함량(0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 wt%)에 따라 조촉매로 담지시켜 제조한 Ni[10]-Mo[x wt%]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 Ni[10]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 비교하여 수증기 개질반응에 따른 반응활성 결과를 나타내었으며, 결과는 Fig. 4와 같다.

실험결과 전체 반응온도인 500 °C에서 750 °C까지 증가함에 따라서 Ni[10]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 마찬가지로 CH<sub>4</sub> 전환율이 증가한다.

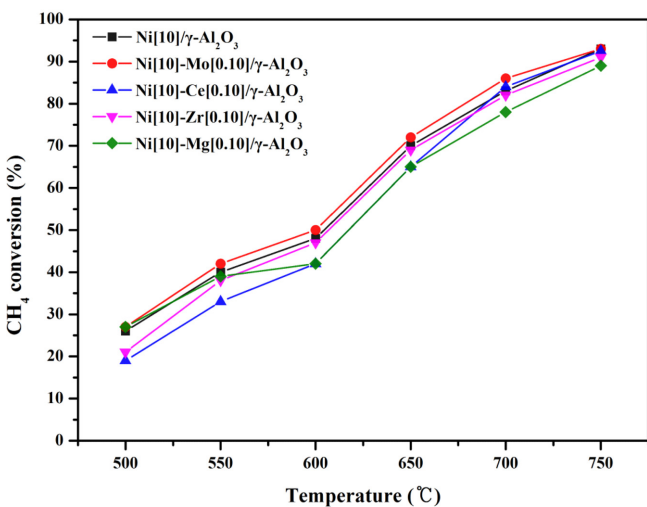


Fig. 3. The effect of various promoter over Ni[10]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the conversion of CH<sub>4</sub>. Reaction conditions : S/C 2.0, GHSV 10,000 hr<sup>-1</sup>, balance gas: N<sub>2</sub> 8.5 cc/min, reaction temp: 500~750 °C.

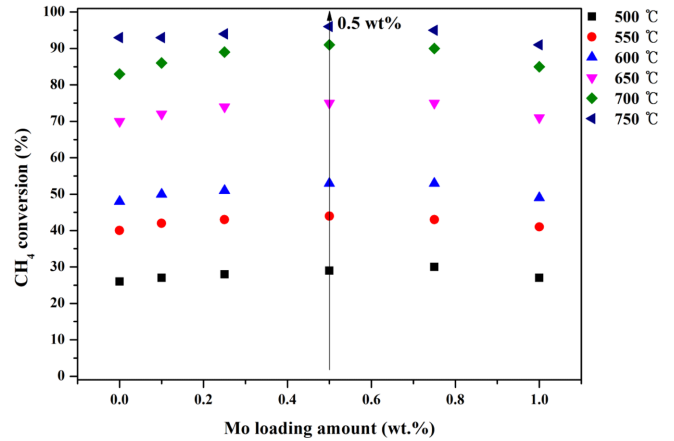


Fig. 4. The effect of Mo loading amount over Ni[10]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the conversion of CH<sub>4</sub>. Reaction conditions : S/C 2.0, GHSV 10,000 hr<sup>-1</sup>, balance gas: N<sub>2</sub> 8.5 cc/min, reaction temp: 500~750 °C.

또한 조촉매인 Mo를 첨가한 촉매에서 Mo 함량이 증진됨에 따라 반응활성이 점차적으로 증가한다. 하지만 조촉매인 Mo의 담지량은 0.5 wt%를 담지하여 제조한 촉매가 가장 우수한 활성을 나타내며 그 차이는 반응온도 700 °C에서 가장 크게 나타났다. 이러한 결과를 토대로 조촉매인 Mo의 담지량은 0.5 wt%를 최적으로 하여 촉매를 제조하는 것이 가장 바람직한 것으로 판단한다. 이어서 Mo 첨가에 따른 반응활성 증진의 인자에 대하여 Maluf 등[23]은 Mo를 조촉매로 첨가함에 따라서 촉매의 비표면적은 감소하지만 Ni와 Mo의 Synergistic effect에 의해 Mo에서 Ni로의 전자이동으로 인해 촉매 활성과 catalytic site의 전자밀도의 증가에 의한 것으로 보고하고 있다. 또한 수증기 개질 반응 중에 촉매독으로 작용하는 carbon 침적을 부분적으로 억제할 수 있다고 보고하였다.

이를 통해 상기 연구된 Mo첨가에 따른 활성증진의 영향을 알아 보고자 활성 금속 및 지지체의 상호작용 및 환원성 해석을 위한 H<sub>2</sub>-TPR분석을 수행하였다. 분석에 사용된 촉매는 Ni[10]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni[10]-Mo[0.5]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 두 촉매로써 다양한 분석 시 기존 Ni계 촉매와 비교 시 가장 큰 차이를 나타낼 것으로 판단되어 분석에 사용된 촉매는 Mo함량이 0.5 wt%인 촉매로 분석을 수행하였다. 이를 통하여 선정된 두 촉매로 온도에 따른 수소 소모 경향은 Fig. 5와 같다. 두 촉매의 온도에 따른 수소 소모 정도를 관찰한 결과 (a)Ni[10]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 경우 450 °C에서부터 수소 소모가 관찰되기 시작하여 약 725 °C에서 peak가 나타난다. 이러한 결과는 Numaguchi 등[24]이 언급한 650~800 °C의 온도에서 발생하는 수소 소모 peak로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체와 Ni의 강한 상호작용에 의해 스피넬 구조를 형성한 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 볼 수 있다. 이어서 Hu 등[25]이 언급한 500~750 °C 온도에서 발생하는 수소 소모 peak로 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 판단된다. 본 연구결과는 상기 선행연구들의 연구 결과에서 볼 수 있듯이 수소 소모 peak으로 예상되는 각각의 결합구조는 촉매제조 시 사용되는 고온의 열처리 조건 및 결합구조의 발생 온도범위가 넓어 두 가지 peak가 겹쳐져 하나의 peak를 형성한 것으로 판단된다. 이어서 (b)Ni[10]-Mo[0.5]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 400~450 °C 사이에서 관찰되는 peak와 725 °C에서 관찰된 두 개의 peak가 존재한다. 저온에서 발생한 peak의 경우 Tadeusz와 Numaguchi 등이 언급한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체와의 상호작용으로 발생하는 fixed NiO peak로 관찰된다. 이를 통하여 Ni과 Ni-Mo 촉매 비교 시 Mo의 첨가로 인해 생성된 NiO peak와 Ni과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 강한 상호작용으로 발

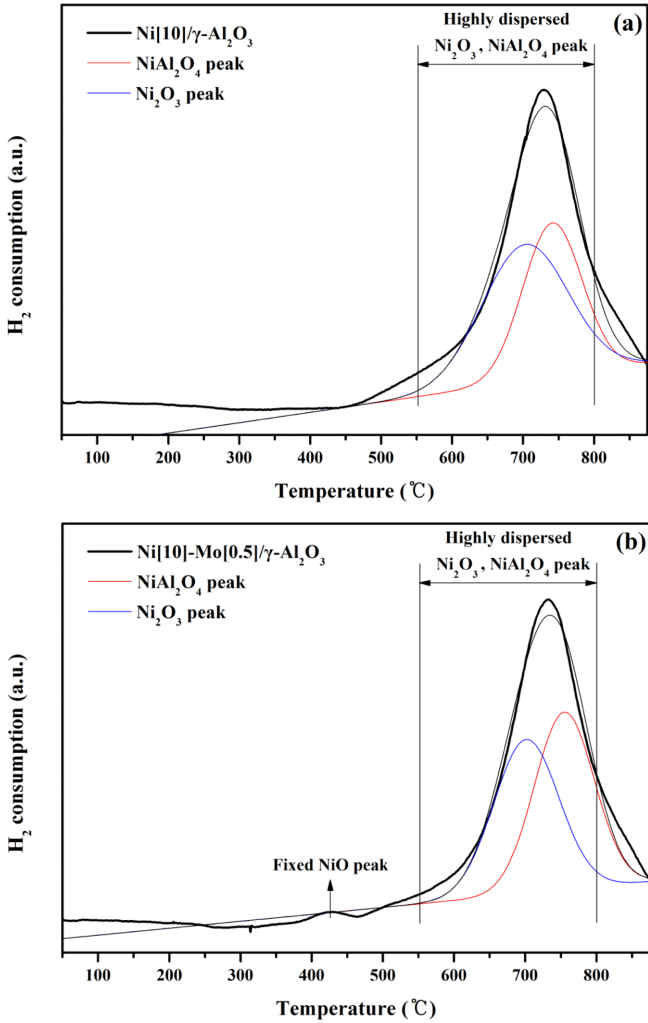


Fig. 5. H<sub>2</sub>-TPR profiles of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with Mo loading effect. (a) Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

생하는 스피넬 구조인 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peak가 확인된다. 더 구체적으로는 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peak가 고온으로 약 5.9 °C shift되는 특성과 수소 소모 peak 면적이 약 1% 증가됨을 확인 할 수 있다. 이를 바탕으로 Mo와 같은 조촉매가 첨가됨에 따라서 NiO peak의 환원성을 더욱 증대시키는 것과 동시에 첨가된 Mo는 NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 함께 클러스터를 형성하여 Ni산화물들의 환원이 더 용이하게 하는 역할로 판단된다 [24,26].

이어서 Mo가 첨가됨에 따라서 수소 소모 peak의 변화가 일어난 촉매 내 Ni의 valence state, H<sub>2</sub>-TPR 분석결과 및 수증기 개질반응과의 상관관계를 도출하기 위한 XPS분석 결과는 Fig. 6와 같다.

XPS 분석 결과는 NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 세 가지 결합 형태를 미세 확대하여 산화가 분리로 나타내었다. 구체적으로 (a)Ni[10]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 활성금속인 Ni의 산화가는 대부분 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 형태이며, NiO의 산화가는 거의 관찰되지 않는다. 이는 750 °C에서 열처리 시 Ni의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체와의 강한 상호작용으로 인해 표면의 Ni종 들은 대부분이 스피넬 구조 형태를 이루어 NiO의 형태가 감소기 때문이며, 구체적인 결합형태 비율은 Table 1에 명시된 바와 같이 NiO 0.001%, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 57.55%, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 42.44%의 비율을 나타내었다. 이어서 (b)Ni[10]-Mo[0.5]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 내 활성금속인 Ni의 산

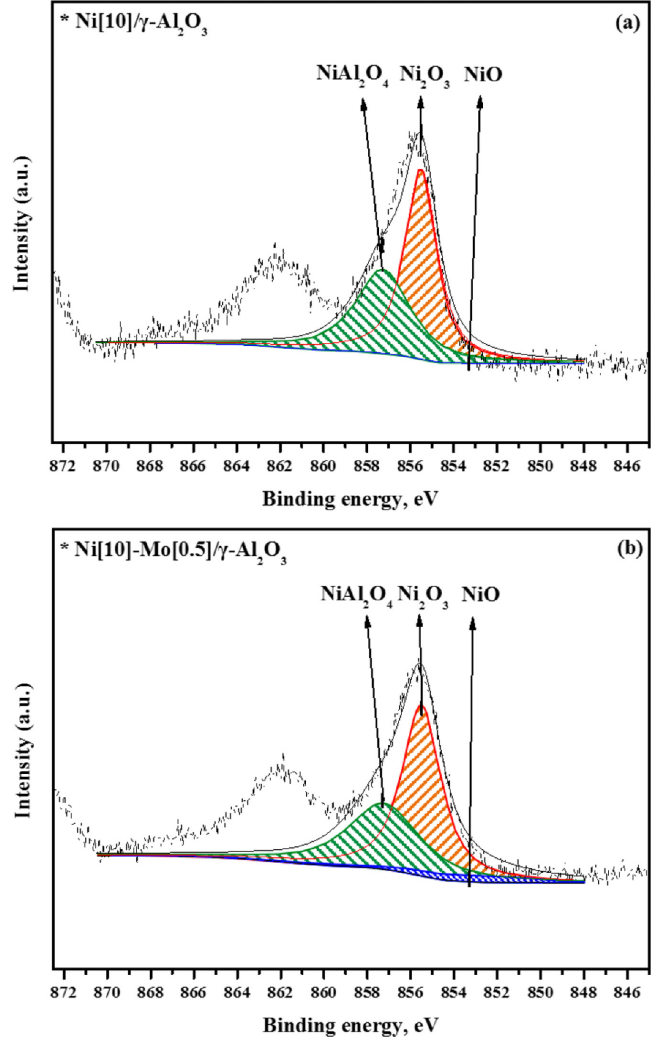


Fig. 6. Ni 2p spectra of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with Mo loading effect by XPS analysis. (a) Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Table 1. Physico-chemical properties of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts treated various temperatures

Ni valence state	Ni[10]/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni[10]-Mo[0.5]/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NiO	0.001	6.56
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57.55	54.80
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	42.44	38.63

화가는 NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 세 가지 결합 형태를 갖추고 있다. 구체적인 결합 형태들의 비율은 Table 1에 명시된 바와 같이 NiO 6.56%, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 54.80%, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 38.63%이다. 이는 촉매 제조과정에서 750 °C에서 열처리 시 Ni이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체와 강한 상호작용으로 발생하는 스피넬구조의 형성을 첨가된 Mo가 NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 함께 클러스터를 형성하여 스피넬구조의 형성을 억제함으로써 NiO 결합형태의 산화가를 나타내는 것으로 판단된다.

따라서 상기의 분석결과와 앞선 결과인 H<sub>2</sub>-TPR 결과를 토대로 수증기 개질반응 활성과의 상관관계 분석결과 Mo가 첨가됨에 따라 촉매 제조 중 열처리 조건인 고온 소성처리로 인하여 생성되는 스피넬 구조체인 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 생성억제를 통해 NiO종이 수증기 개질반응 반응활성을 증진시키는 요인이라고 할 수 있다.

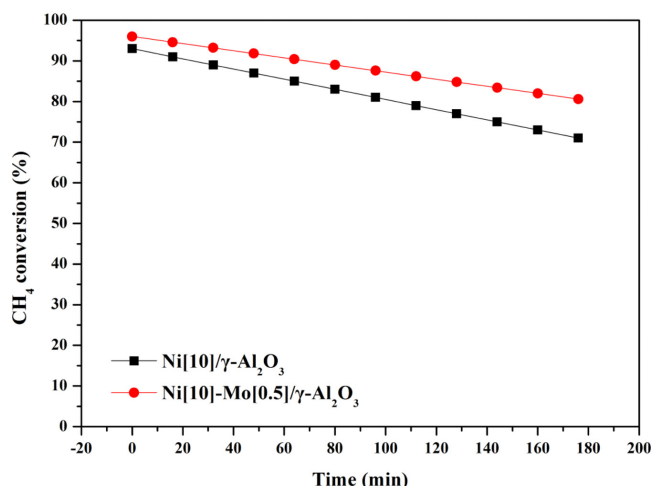


Fig. 7. The effect of Mo loading over Ni[10]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the conversion of CH<sub>4</sub> at 750 °C. Reaction conditions : S/C 2.0, GHSV 10,000 hr<sup>-1</sup>.

### 3-2. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 Mo첨가에 따른 카본침적 특성

수증기 개질반응에서 촉매의 비활성화를 일으키는 carbon 침적의 영향을 알아보기 위하여 수증기 개질반응온도인 750 °C에서 온도를 유지시켜 수증기/메탄 비 2, 촉매 담지량 2.75 g, CH<sub>4</sub> 150 cc/min, Steam 300 cc/min, Balance Gas N<sub>2</sub> 8.5 cc/min, 공간속도 10,000 hr<sup>-1</sup>으로 반응가스를 유입시키면서 carbon 침적에 따른 비활성화 실험을 실시하였으며, 그 결과는 Fig. 7과 같다. 750 °C에서 수증기 개질반응의 long run은 180분간 진행하였으며, Ni[10]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni[10]-Mo[0.5]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 두 촉매 비교 시 반응시간이 지남에 따라서 두 촉매 모두 활성이 저하되는 특성을 확인할 수 있다. Ni[10]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 초기 전환율이 93% 이나, 180분이 경과한 후 71%로 저하된다. Ni[10]-Mo[0.5]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 초기 전환율이 96%이나, 180분이 경과한 후 80.6%로 저하된다. 두 촉매 비교결과 Ni만 담지된 촉매의 경우 22% 활성저하가 나타나나, Ni-Mo촉매의 경우 15.4% 감소한다. 이를 통하여 수증기 개질반응 시 촉매의 비활성화를 일으키는 carbon 침적은 Ni촉매에서 1.42배 더 활발한 것으로 추정된다.

카본침적 된 촉매 내에서 발생하는 카본 생성특성, 카본과 촉매 활성물질의 결합상태 및 온도 승온에 따른 카본 기화정도를 확인하기 위하여 FE-SEM/EDX분석 및 O<sub>2</sub>-TPO 분석을 수행하였다.

(a)Ni[10]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 (b)Ni[10]-Mo[0.5]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 두 촉매의 수증기 개

Table 2. Composition of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from FE-SEM/EDX

Element (%)	Ni[10]/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni[10]-Mo[0.5]/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C	15.03	6.93
O	49.26	49.25
Al	30.98	38.76
Ni	4.73	5.06
Total atom (%)	100.0	100.0

질반응 long run 실험 후 표면에 침적된 카본 특성을 파악하고자 FE-SEM/EDX 분석을 실시하였으며, 그 결과는 Fig. 8과 같다. 표면의 원소분석은 Table 2와 같다. FE-SEM/EDX분석 결과에서 Ni계 촉매는 촉매 표면의 결정들이 뭉침현상을 나타내며, 결정성이 없어진 것으로 판단된다. Ni-Mo계 촉매는 촉매 표면의 결정들이 특정 결정성을 유지하면서 Ni계 촉매와 비교 시 뭉침현상이 억제된 것으로 판단된다. 구체적인 촉매 표면의 원소분석결과 Ni계 촉매의 경우 표면 carbon의 양은 전체의 15%이며, Ni-Mo계 촉매는 6.9%로 Ni계 촉매에 비해 표면의 carbon 침적 양이 적다. 활성금속인 표면의 Ni성분 비교 시 carbon 침적양이 많은 Ni계 촉매의 Ni는 4.73%이며, Ni-Mo계 촉매는 5.1%로 Ni계 촉매 표면에 노출된 Ni양이 많다.

이어서 촉매 표면에 침적된 carbon의 온도에 따른 카본 침적 및 기화특성을 알아보기 위하여 O<sub>2</sub>-TPO 및 750 °C의 반응온도를 유지하여 촉매표면으로부터의 carbon 탈착실험을 실시하였으며, 그 결과는 Fig. 9과 Fig. 10과 같다. 실험방법은 long run 반응 후 carbon이 침적된 촉매에서 0.3 g을 분취하여 다시 반응장치에 촉매를 충전한 후 촉매층으로 500 cc/min의 N<sub>2</sub>를 흘리며 전처리온도 200 °C에서 30분간 유지하여 촉매표면의 불순물을 제거하였다. 이후 50 °C로 반응기 온도를 저하시킨 후 유지하면서 N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>(4,000 ppm, O<sub>2</sub> concentration)을 흘려주어 촉매 표면에 물리적으로 흡착되어있는 불순물들을 추가적으로 제거하였다. 이후 50 °C로 유지되고 있는 반응기 온도를 750 °C로 10 °C/min의 속도로 승온 시키면서, N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>(4,000 ppm, O<sub>2</sub> concentration)만을 흘려주어 carbon이 산화되면서 발생하는 CO, CO<sub>2</sub> 농도를 monitoring하여 O<sub>2</sub>-TPO 분석을 수행하였다. 이어서 O<sub>2</sub>-TPO 분석이 끝난 이후에 750 °C의 온도를 유지하여 carbon이 침적된 촉매의 모든 carbon을 산화 탈착시켜 CO, CO<sub>2</sub> 농도를 계속적으로 monitoring하여 carbon탈착 실험을 연결 수행하였다. 실험 결과 (a)Ni계 촉매의 경우 O<sub>2</sub>-TPO에서 CO, CO<sub>2</sub> 모두 발생하며 CO<sub>2</sub>는 연소온도 425 °C 이후에 발생하기 시작하여 600 °C에서 최

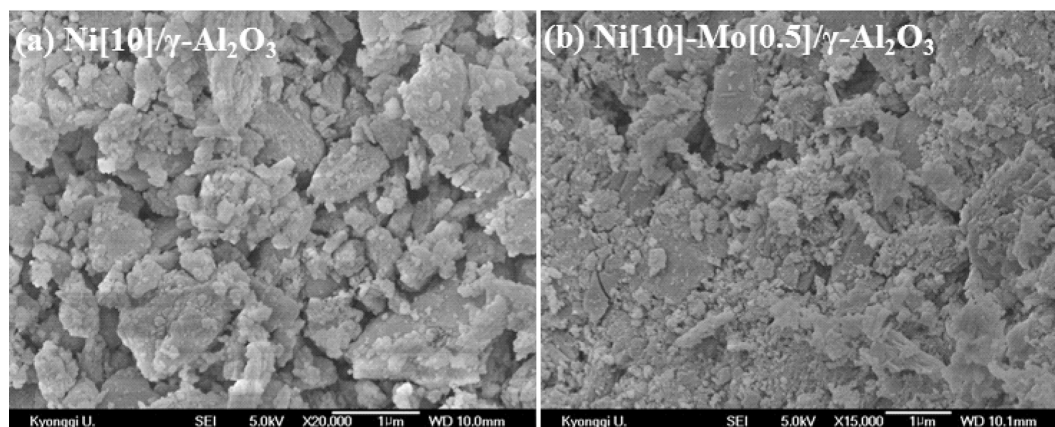


Fig. 8. FE-SEM/EDX photograph Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. (a) Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

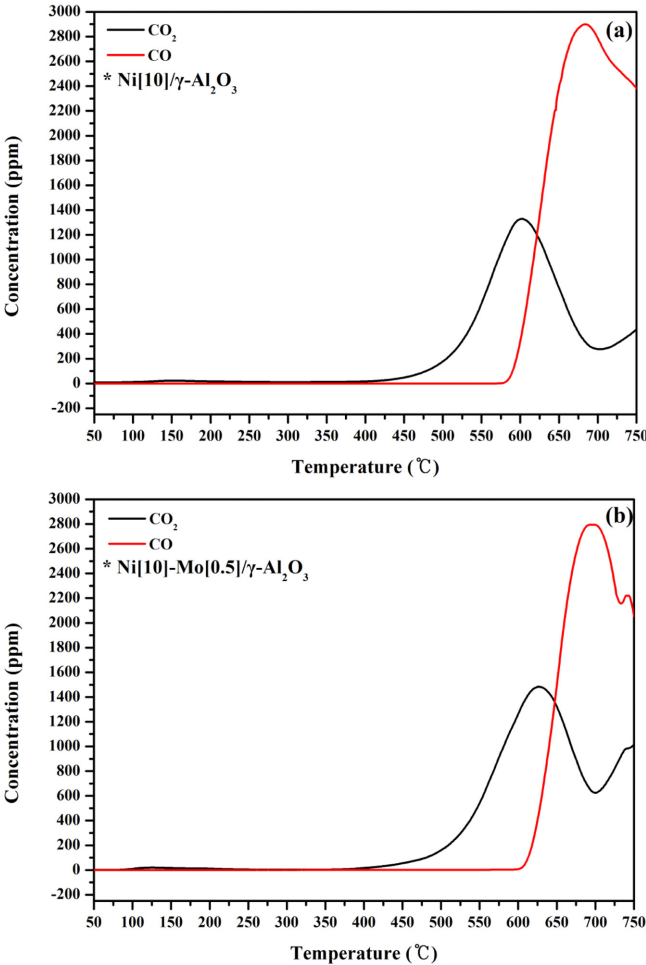


Fig. 9. O<sub>2</sub>-TPO profiles of Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with Mo loading effect. (a) Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ni-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

대 생성량을 나타내었다. CO는 575 °C에서 발생하며 675 °C에서 최대이다. (b)Ni-Mo계 촉매도 마찬가지로 CO, CO<sub>2</sub> 모두 생성된다. CO<sub>2</sub>는 400 °C부터 생성되며, 625 °C 최대이다. CO의 경우 600 °C부터 생성이 시작되었으며 680 °C에서 최대이다. 다음은 O<sub>2</sub>-TPO 실험 후 750 °C의 연소온도를 유지하며 촉매에 침적된 모든 carbon 종을 탈착시켜 생성된 모든 carbon종을 CO, CO<sub>2</sub>로 모니터링 하였으며, 결과는 Fig. 10과 같다. (a)Ni계 촉매의 경우 CO, CO<sub>2</sub> 생성 그래프의 면적을 적분법을 사용하여 계산하였다. 면적은 각각 64,248와 48,617로 생성된 총 carbon의 침적량은 112,865이다. (b)Ni-Mo계 촉매 역시 CO, CO<sub>2</sub> 생성 그래프의 면적을 적분법을 사용하여 계산하였으며, 면적은 각각 37,526와 55,131로 생성된 총 carbon의 침적량은 92,657이다. 두 촉매 비교 시 Ni-Mo계 촉매는 Ni촉매에 비해 같은 수증기 개질반응 조건에서의 carbon 침적량이 Ni만 첨가된 촉매의 총 carbon 생성량의 82%만을 생성하여 carbon 침적이 억제된다.

이러한 결과는 Moon 등이 언급한 기체중의 탄화수소로부터 니켈표면에 carbon이 침적되는 메커니즘으로부터 먼저 반응초기 환원된 니켈금속의 표면에서 분해반응이 일어난 carbon 종은 빠른 속도로 니켈입자 표면에서 surface carbide를 형성한다. 이후 촉매 bulk 내부의 입자로 확산되고 다른 니켈표면에서 graphitic carbon으로 침적되는 일련의 과정을 거친다. 이 과정에서 생성된 graphitic

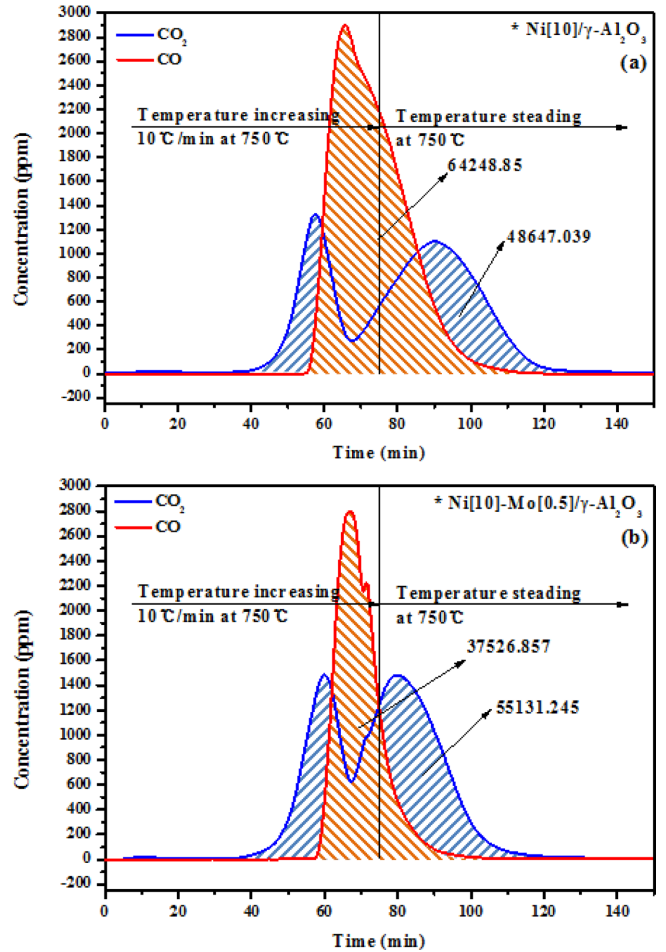


Fig. 10. Carbon oxides generation profiles of Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with Mo loading effect. (a) Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ni-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

carbon과 니켈입자와의 강한 상호작용으로 금속 입자의 구조 변형을 일으킨다[27,28]. Rudnitskii 등에 따르면 니켈촉매를 이용한 carbon 생성실험결과 550~770 K의 온도에서 carbon deposition이 일어나기 시작하였으며, 온도가 920~970 K 이상으로 증가하면서 carbon의 제거반응이 촉진되기 시작하였다[29]. 반응성이 있는 carbon은 촉매상에서 수소와 수증기, 이산화탄소 등에 의해 비교적 낮은 온도에서도 기화가 일어나지만 반응성이 없는 graphite carbon 종류의 안정된 carbon 종은 700~900 °C 이상의 고온을 필요로 한다. 이와 마찬가지로 Fig. 9, Fig. 10에서 확인한 결과 Ni계 촉매에서의 침적된 carbon 종 중에서 600 °C부터 발생하여 고온에서 점차 생성량이 증가하는 graphitic carbon 종은 Ni-Mo계 촉매에 비해 약 1.71배 더 많이 침적한다. 이를 통하여 수증기 개질반응에서의 carbon 침적은 활성금속과의 강한 상호작용으로 결합한 graphitic carbon 종의 생성량이 많을수록 수증기 개질반응이 억제됨을 확인 할 수 있었으며, Mo가 첨가된 촉매의 경우 수증기 개질반응을 저하시키는 graphitic carbon의 생성이 억제되는 것으로 판단한다.

#### 4. 결 론

본 연구는 Ni계 촉매의 수증기 개질반응에서의 활성저하의 원인 인자 도출을 수행하였다. Ni계 촉매 제조 시 소성과정에서 발생하는

활성금속과 지지체 사이의 강한 상호작용으로 스피넬 구조결합으로 형성되는 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 H<sub>2</sub>-TPR, XPS 분석으로 확인하였다. 수증기 개질반응이 진행되면서 효율을 저하시키는 가장 큰 원인인 카본침적에 대한 분석 결과 촉매 내 Ni과의 강하게 결합하는 carbon 종(graphitic)들의 생성량이 많은 촉매일수록 수증기 개질반응의 반응활성점이 감소하게 되어 활성이 저하되며 촉매수명이 감소되는 것을 O<sub>2</sub>-TPO 및 carbon 생성실험을 통해 확인하였다. 이러한 활성 저하인자들의 생성을 억제하기 위해 Mo를 첨가한 결과 촉매 제조 시 고온에서 발생하는 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스피넬구조 결합의 생성이 억제되어 NiO종이 증가되어 효율이 증가되었으며, 수증기 개질반응의 long run 실험결과 효율 감소폭이 줄어드는 특성을 확인하였다. 이에 대해서 O<sub>2</sub>-TPO 및 carbon 종 생성실험 결과 Mo가 첨가된 촉매의 경우 촉매와 결합하여 비활성을 이루는 graphitic carbon의 형성이 억제되어 내구성 증진을 확인할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 2016학년도 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

## References

- Hohlein, B., Boe, M., Bogild-Hansen, J., Brekerhoff, P., Colman, G., Emonts, B., Menzer, R. and Riedel, E., "Hydrogen from Methanol for Fuel Cells in Mobile Systems: Development of a Compact Reformer," *J. Power Sources*, **61**, 143-147(1996).
- Jung, S. J., "Green Energy and Environmental Catalysts," *Asan Foundation Research Series*, **299**, 517-519(2010).
- De, C., Rune, L., Hallvard, S. and Anders, H., "Hierarchical Multi-scale Modeling of Methane Steam Reforming Reactions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 2600-2612(2011).
- Zhai, X., Cheng, Y. H., Zhang, Z. T., Jin, Y. and Cheng, Y., "Steam Reforming of Methane over Ni Catalyst in Micro-channel Reactor," *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 7105-7113(2011).
- Rostrup-Nielsen, J. R., "New Aspects of Syngas Production and Use," *Catal. Today*, **63**, 159-164(2000).
- Liu, C. J., Ye, J. Y., Jiang, J. J. and Pan, Y. X., "Progresses in the Preparation of Coke Resistant Ni-based Catalyst for Steam and CO<sub>2</sub> Reforming of Methane," *Chem. Cat. Chem.*, **3**, 529-541(2011).
- Kim, D. H. and Lee, T. J., "Kinetics of Methane Steam Reforming," *Korean Chem. Eng. Res.*, **29**, 396-406(1991).
- Kimura, T., Miyazawa, T., Nishikawa, J., Kado, S., Okumura, K., Miyao, T., Naito, S., Kunimori, K. and Tomishige, K., "Development of Ni Catalysts for Tar Removal by Steam Gasification of Biomass," *Appl. Catal. B*, **68**, 160(2006).
- Coll, R., Salvadó, J., Fariol, X. and Montané, D., "Steam Reforming Model Compounds of Biomass Gasification Tars: Conversion at Different Operating Conditions and Tendency Towards Coke Formation," *Fuel Process. Technol.*, **74**, 19-31(2001).
- Wu, C. and Williams, P. T., "Nickel-based Catalysts for Tar Reduction in Biomass Gasification," *Biofuels*, **2**, 451-464(2011).
- Jo, Y. B., "The Study of Carbon Deposit on Nickel Catalyst for the Carbon Dioxide Reforming of Methane," Ph.D. Dissertation, Department of chemical engineering, Chonnam national university, Gwang-Ju, Korea(2001).
- Rostrup-Nielsen, J. R., "Catalytic Steam Reforming," *Catalysis*, **5**, 1-117(1984).
- Vernon, P. D. F., Green, M. L. H., Cheetham, A. K. and Ashcroft, A. T., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, and Carbon Dioxide as An Oxidising Agent for Methane Conversion," *Catal. Today*, **13**, 417-426(1992).
- Trimm, D. L., "The Formation and Removal of Coke from Nickel Catalyst," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **16**, 155-189(1977).
- Hofer, L. J. E., Sterling, E. and McCartney, J. T., "Structure of Carbon Deposited from Carbon Monoxide on Iron, Cobalt and Nickel," *J. Phys. Chem.*, **59**, 1153-1155(1955).
- Jens, R. N. and David, L. T., "Mechanisms of Carbon Formation on Nickel-containing Catalysts," *J. Catal.*, **48**, 155-165(1977).
- 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," *Korean Chem. Eng. Res.*, **35**, 890-894(1997).
- Rostrup-Nielsen, J. R., "Catalysis, Science and Technology," Springer-Verlag, **5**, 1-118(1984).
- Choudary, V. R., Rajput, A. M. and Mamman, A. S., "NiO-Alkaline Earth Oxide Catalysts for Oxidative Methane-to-Syngas Conversion: Influence of Alkaline Earth Oxide on the Surface Properties and Temperature-Programmed Reduction/Reaction by H<sub>2</sub> and Methane," *J. Catal.*, **178**, 576-585(1998).
- 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst," *Catal. Today*, **30**, 147-155(1996).
- Calrde, J. B. and *et al.*, "New Catalysts for the Conversion of Methane to Synthesis Gas: Molybdenum and Tungsten Carbide," *J. Catal.*, **180**, 85-100(1998).
- Wan, H., Li X., Ji, S., Huang, B., Wang, K. and Li, C., "Effect of Ni Loading and Ce<sub>x</sub>-Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Promoter on Ni-Based SBA-15 Catalysts for Steam Reforming of Methane," *J. Nat. Chem.*, **16**, 139-147(2007).
- Maluf, S. S. and Assaf, E. M., "Ni Catalyst with Mo Promoter for Methane Steam Reforming," *Fuel*, **88**, 1547-1553(2009).
- Numaguchi, B., Eida, H. and Shoji, K., "Reduction of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Containing Catalysts for Steam Methane Reforming Reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, **22**, 1111-1115(1997).
- Hu, C. W., Yao, J., Yang, H. Q., Chen, Y. and Tian, A. M., "On the Inhomogeneity of Low Nickel Loading Methanation Catalyst," *J. Catal.*, **166**, 1-7(1997).
- Tadeusz, B., Wojciech, G. and Andrzej, D., "Effects of Small MoO<sub>3</sub> Additions on the Properties of Nickel Catalysts for the Steam Reforming of Hydrocarbons III. Reduction of Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *Appl. Catal. A: Gene.*, **270**, 27-36(2004).
- Schouten, F. C., Kaleveld, E. W. and Bootsma, G. A., "AES-LEED-Ellipsometry Study of the Kinetics of the Interaction of Methane with Ni(110)," *Surf. Sci.*, **63**, 460-474(1977).
- Alstrup I., "A New Model Explaining Carbon Filament Growth on Nickel, Iron, and Ni Cu Alloy Catalysts," *J. Catal.*, **109**, 241-251(1988).
- Rudnitskii, L. A., Solboleva, T. N. and Alekseev, A. M., "Hysteresis of Thermogravimetric Curves of Nickel Catalysis for Methane Conversion in CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> Mixture," *Reaction Kinetics Catal. Lett.*, **26**, 149-151(1984).