

Ni-Cu/SiO₂ 촉매 상에서의 메탄올 분해 반응

박지영 · 문승현 · 윤형기 · 박성룡 · 이상남 · 정승용

한국에너지기술연구소

Decomposition Reaction of Methanol over Ni-Cu/SiO₂ Catalyst

Park Ji Young, Seung Hyun Moon, Yun Hyung Gi, Park Soung Young,

Lee Sang Nam and Gung Seung Young

Korea Institute of Energy Research

요 약

Ni-Cu를 SiO₂에 담지시켜 공간속도(Space Velocity; S.V), 메탄올 분압, 반응온도 및 Ni-Cu 조성비에 따른 메탄올 분해 반응의 활성을 조사하였다. S.V는 10,000~30,000h⁻¹, 반응온도는 150~400°C까지 변화시켰으며 Cu/(Ni+Cu)비는 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1로 변화시켜 보았다. Ni 단일 촉매의 경우 온도가 상승하면서 전환율이 100%에 도달함에 따라 CO의 선택도가 급감소하는 반면 Ni에 Cu를 첨가함으로써 높은 선택도를 유지하였다. 반응의 주생성물로서 CO와 H₂가 생성되었고 CO₂와 CH₄가 부생성물로서 주로 생성되었다.

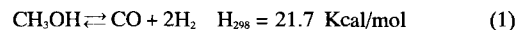
Abstract—Decomposition reaction of methanol was conducted on Ni-Cu/SiO₂ catalysts with several variables. Variables used in this study are S.V(Space Velocity), partial pressure of methanol, reaction temperature, and composition rate of Ni-Cu. The range of S.V is 10,000-30,000h⁻¹, the temperature range is 150-400°C and values of Cu/(Ni+Cu) are 0, 0.25, 0.5, 0.75, and 1. Over Ni/SiO₂ and Ni-Cu/SiO₂ the conversion rate of decomposition reaction of methanol arrived at 100% with increasing of temperature. At this time the selectivity of CO on Ni/SiO₂ was suddenly decreased, but on Ni-Cu/SiO₂ it was still sustained highly. The main products of reaction were CO and H₂, and by-products were CO₂ and CH₄ mainly.

1. 서 론

최근 석탄, 석유 등 부존 자원의 고갈로 인해 대체 에너지의 개발 및 에너지의 효과적인 재이용이라는 문제에 에너지 관련 연구진들의 관심이 집중되고 있다. 대체 에너지의 한가지 대안으로서 메탄올의 이용을 들 수 있는데 메탄올은 가솔린 및 올레핀을 생산하는 잠재적인 C₁ 화합물로서, 그리고 on-board reforming을 통한 자동차의 연료로서 주목받고 있다. 에너지의 효율적인 재이용이라는 관점에서 메탄올의 분해·합성 반응이 상당한 효과를 거둘 수 있을 것으로 예상되는데, 이 과정의 원리는 발전소나 도시 미이용 폐열 등을 이용하여 흡열반응인 메탄올 분해 반응을 일으키고 생성된 가스 즉, CO와 H₂를 다시 합성하는 단계에서 발열 반응으로

지역난방 등에 이용할 수 있는 열을 얻고자 하는 것이다. 이들 메탄올 이용에 있어 가장 중요한 것이 메탄올의 원하는 생성물로의 효율적인 분해인데 이러한 목적의 최적 촉매 개발을 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

메탄올의 분해·합성 반응은 식 (1)과 같이 진행되는 데 반응이 낮은 온도에서 진행되고 반응물과 생성물의 분리가 쉬운 장점을 가진다.



Tetsuya에 의하면 메탄올의 분해 반응에 대해 Cu 또는 Zn을 주성분으로 하는 촉매와 Ni계 촉매 그리고 8족 금속 촉매가 효과적이며 8족 금속 중에서 Pt, Pd, Rh의 분해 활성이 높은 것으로 나타났다.

메탄을 분해 반응에 관한 타연구 현황을 살펴 보면 Masatoshi *et al.*¹⁾은 SiO_2 와 Al_2O_3 에 각각 담지된 Ni 촉매의 메탄을 전환에 대한 성능과 특성간의 관계를 조사하였고, 윤기준 등²⁾은 Ni/SiO₂ 촉매상에서의 메탄을 분해 반응 속도를 관찰하였으며, Makoto *et al.*³⁾은 중수소 동위 원소를 이용하여 Ni/SiO₂-MgO 촉매상에서의 메탄을 분해 반응 mechanism을 조사하였다.

한편, 이외에도 Ni/SiO₂ 촉매에서 Ni과 담체 간의 상호 작용⁴⁾, Ni 촉매에서 금속 확산의 안정성에 미치는 담체 특성과 제조 방법의 영향⁵⁾이 보고되었고 Ni에 흡착된 CxHyO 화합물의 구조에 대한 연구가 이루어지기도 하였다.

Akio *et al.*⁶⁾은 Ni-Cu/SiO₂ 촉매가 저온에서도 높은 활성을 보이는 것을 보고하였는데 최적의 Ni/Cu의 비를 1:9로 제시하였다. Eiichi *et al.*⁸⁾은 자동차 엔진에 메탄올을 사용함에 있어 Ni-Cu/SiO₂ 촉매가 메탄올의 부분 연소 뿐 아니라 분해에도 높은 활성을 나타냄을 보고하였다. 이외에도 Toyosaburo *et al.*⁹⁾은 수소로 환원시 Cu-Ni oxide로부터 Cu-Ni alloy가 형성되는 mechanism을 연구하였고, Iwao *et al.*¹⁰⁾은 Ni과 Cu 상에서의 메탄올 분해 반응 mechanism을 연구 보고하였다.

이외에도 메탄올의 CO와 H₂로의 분해에 대한 여러 단일 금속이나, 다성분 금속 촉매의 촉매 활성을 비교하거나 분해 mechanism 등을 규명한 다수의 논문들^{9,10)}이 발표되었다.

본 연구에서는 공간 속도(S.V), 메탄올 분압(P_{MeOH}) 및 반응 온도를 변화시켜가며 Ni-Cu/SiO₂ 상에서의 메탄올 분해 반응에 대한 촉매 활성을 조사하였다. 그 결과 저

온에서 Ni 단일 촉매 사용시 Ni-Cu 촉매보다 약간 더 나은 활성을 보였으나 주로 300°C 이상에서 Ni은 선택도가 급감소하는 반면 Ni-Cu는 높은 선택도를 유지함으로써 높은 수율을 나타내었다. Ni-Cu 촉매에서는 Cu 비가 클수록 좀 더 나은 활성을 보였다.

2. 실험

2-1. 실험 장치

개략적인 메탄올 분해 반응 장치는 Fig. 1과 같다. furnace는 LINDBERG Electric Heater를 사용하였고 furnace내에 1/2" SS tube 반응기를 설치하였다. 반응기 내에 SS 망을 설치하여 촉매층을 고정시켰으며, 그 위에 촉매층 상하로 유리 섬유를 대어 촉매가 빠져나가지 않도록 하였다. 촉매층 밑면에 당도록 thermocouple을 설치하고 이것을 furnace와 연결하여 온도를 제어하였다. 수소와 질소는 1기압을 유지하였고 KOFLOC사의 flow meter를 사용하여 각각의 유량을 조절하였다. 메탄올은 Fluid metering Inc.의 FMI LAB PUMP(model QG20)를 이용하여 주입하였다. 메탄올을 기화시키기 위해 line heater를 설치하였으며, 메탄올과 질소 기체의 고른 혼합과 반응기로의 안정된 주입을 돕기 위해 반응기 전에 약 1500cc 용량의 혼합기를 설치하였다. 3-way valve를 설치하여 반응 전·후로 유로 변경을 가능하게 하였으며, 배출 가스는 Gas Chromatography의 주입구로 직접 들어가도록 하였다. 이때 모든 유로는 band heater를 사용하여 약 140로 가열하여 반응 후 가스 중 물과 메탄올 등의 응축을 방지하였다.

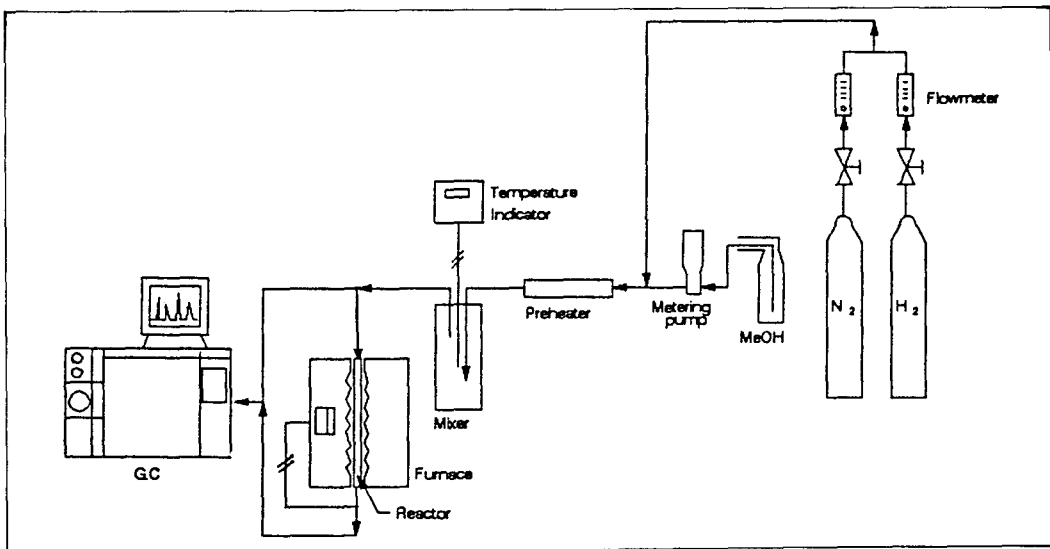


Fig. 1. The schematic diagram of the device for decomposition reaction of methanol.

2-2. 촉매 제조

Aldrich Chemical Co. Inc. 의 silica gel(60Å, 480 m²/g, 35-60 mesh)을 담체로 선정하여 적당량을 oven에서 100°C로 12 hr 이상 건조시켰다. 금속 전조체로는 Ni(NO₃)₂·6H₂O와 Cu(NO₃)₂·3H₂O(Junsei Chemical Co. Ltd.)를 사용하였다. 증류수에 각 화합물을 녹여 수용액 상태로 만든 후 건조시킨 담체에 한 방울씩 떨어뜨리면서 섞어주어 고루 담지되도록 한 후 vacuum rotary evaporator에서 수분을 제거하였는데 이때 bath의 온도는 60°C로 유지하였다. 이렇게 건조시킨 촉매를 Oven에서 100°C로 overnight시킴으로써 한 단계 더 수분 제거 과정을 거쳤다. 촉매 소성단계에서는 잔류 수분을 제거하기 위해 150°C에서 1시간 유지한 후 200°C에서 1시간, 300°C에서 1시간, 400°C에서 1시간 유지하고 최종소성 온도인 500°C에서 3시간 소성하였다. 이렇게 하여 18 wt% Ni/SiO₂와 27 wt% Ni-Cu/SiO₂ 촉매를 제조하였으며 촉매의 환원은 반응 실험 직전에 수행하였다.

2-3. 반응 실험

모든 반응 실험은 촉매를 환원 후 바로 실시하였는데, 반응기에 촉매 1g을 충전하고 충전 과정에서 들어간 산소 및 불순물을 제거하기 위해 반응기 온도를 10°C/min으로 150°C까지 올리는 동안 질소 기체를 촉매층으로 흘려보냈다. 질소를 잠그고 수소 기체를 흘리면서 150°C에서 30분 유지하고, 10°C/min으로 350°C까지 상승시켜 2시간 동안 촉매를 활성화하였다. 촉매 환원 후 질소와 메탄올을 S.V.와 분압에 맞게 주입하여 반응 시작 후 30분간의 시간을 주어 반응이 안정한 상태에 이르렀다고 가정하고 분석을 행하였다. metering pump를 통해 주입되는 메탄올의 양은 각 메탄올 분압에 맞는 양이 주입되도록 다이얼을 조절하였으며, 반응전 GC 분석을 통해 분압을 확인하였다.

2-4. 분석 장치 및 분석 방법

분석기기로는 Gas Chromatography(Hewlett Packard 5890)를 사용하였으며, 메탄올 분해 반응 후 생성 가능한 가스로서 H₂, CO, CH₄, CO₂, H₂O, CH₃OH, Dimethyl ether, Methyl formate, Formaldehyde 중 H₂, O₂, N₂, CH₄, CO를 분리하기 위해 Molecular Sieve 5A column(60/80, 6 ft)과 나머지를 분리하기 위해 Porapak Q(80/100, 6 ft)를 설치하였다.

10-port Gas Sampling Valve(GSV)를 Sequence Reverse 방식으로 설치하여 분석 가스의 GC 유입으로부터 column 1(Porapak Q), column 2(MS5A) 그리고 Detector까지의 유로를 조절하였다. Detector는 TCD(thermal

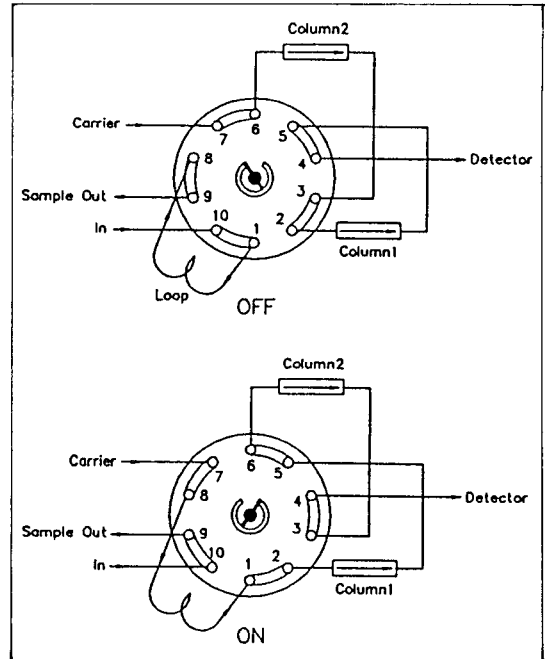


Fig. 2. GSV system-Sequence Reverse method.

conductivity detector)를 사용하였고, 운반 기체는 Ar를 사용하였다. 각 물질의 weight factor는 직접 구하여 사용하였다. Fig. 2에 GSV system을 나타내었다.

분석으로부터 얻어진 data는 메탄올의 전환율, CO의 선택도, CO의 수율로 그 활성 정도를 계산하였는데 각각의 계산식은 다음과 같다. 여기에서 ΣC 는 반응생성물 중 미반응 메탄올을 포함한 모든 C 함유 화합물을 나타낸다.

$$\text{Conv.(\%)} = \frac{\Sigma C - \text{MeOH}}{\Sigma C} \quad (2)$$

$$\text{Selec.(\%)} = \frac{\text{CO}}{\Sigma C - \text{MeOH}} \quad (3)$$

$$\text{Yield} = \frac{\text{CO mol}}{\text{MeOH mol}} \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

Ni/SiO₂와 Ni-Cu/SiO₂에 대해 최적 담지율 결정실험을 수행한 결과 Ni/SiO₂는 18 wt%, Ni-Cu/SiO₂는 27 wt%로 나타났는데 그림은 여기에 보이지 않았다. 그러므로 이후로의 각 촉매의 기준 담지율은 각각 18 wt%, 27 wt%로 사용하였다.

18 wt% Ni/SiO₂를 1g 충전하고 P_{MeOH} = 0.2(atm)일 때

10,000-30,000(h⁻¹) 범위의 각 S.V에 대해 150-400°C의 온도 변화에 따른 촉매의 활성을 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. S.V가 작은 것부터 순서대로 300-400°C 사이에서 100%의 전환율을 보이고 있으나 모든 S.V에서 온도가 상승함에 따라 선택도가 조금씩 감소하다가 전환율이 100%에 도달하는 시점에서 급격히 감소하였다. 선택도 감소시 부생성물의 생성 패턴을 살펴 보면 모든 S.V에 대해 온도 상승에 따라 CH₄→CH₄, H₂O→CH₄, H₂O, CO₂의 순으로 발생 순서가 나타났으며, 생성량은 CH₄>H₂O>CO₂와 같았다. 이는 각 반응조건에 대해 CO의 생성이 최대가 되는 일정한 온도 이상에서 CO 생성 반응보다 부반응의 반응 속도가 커지기 때문일 것으로 보인다.

Fig. 4에 18 wt% Ni/SiO₂ 1g을 충전한 경우 S.V 변화에 따른 수율을 각 반응 온도에 대해 나타내었으며 여기서 메탄올 분압은 각 S.V에 대해 일정하게 0.2로 유지하였다. S.V가 증가함에 따라 수율은 감소하는 양상을 보이고 있는데, 이 그림에서 주목할 만한 것은 반응 온도 300°C 이상에서는 어떤 일정한 S.V 이상이 되기 전까지는 수율이 매우 저조하다는 것이다. 이것은 Fig. 3에서 이 때의 전환율이 100%에 이르지만 선택도가 급감하는 것이 그 원인인데, 여기에서 Ni/SiO₂ 촉매상에서 메탄올 분해 반응시 반응온도에 대한 CO 선택도의 불안정성을 확인할 수 있다.

Fig. 5에 27 wt%의 Ni-Cu/SiO₂ 촉매에 대해 Ni-Cu의 조성을 변화시킨 경우 S.V=20,000 h⁻¹, P_{MeOH}=0.2atm일 때 촉매 활성의 변화를 CO의 수율로서 나타내었다. 300°C 이하의 온도에서는 전 촉매에서 수율의 차이가 그다지 크지 않으나 반응온도가 300°C를 넘으면서 Ni/SiO₂는 수율이 급감한 반면 Ni-Cu/SiO₂ 촉매는 여전히

향상되는 수율을 보여주고 있다. 이것은 Ni-Cu 합금산화물의 synergy 효과를 보여주는 것으로 Ni만을 사용하였을 경우에는 고온에서 부반응이 급격히 진행되어 CO 생성이 0으로 접근한다.

Fig. 6에 Fig. 5의 경우에 대해 150-400°C의 반응온도 범위에 대한 Cu/(Ni+Cu) 비의변화에 따른 수율의 변화를 나타내었는데, 300°C까지는 조성비가 변하여도 수율에는 큰 차이가 없으나 350°C 이상에서는 조성비가 0.25-0.75인 범위에서 최대의 수율을 가지고, Cu나 Ni 단일 촉매와 비교하여 synergy 효과가 있음을 알 수 있다. 전반적으로 고온에서 Cu가 포함된 촉매의 경우에 선택도가 높으며 그 중에서도 Cu/(Ni+Cu)=0.75일 때 수율이 가장 좋은 것으로 나타났다.

Table 1에 S.V=20000, P_{MeOH}=0.2, 350 일 때 Ni:Cu 조성비 변화에 따른 촉매 활성 및 생성물의 조성을 비교하였다.

Table 1에서 Ni이나 Cu 단일 촉매와 Ni-Cu 이원 촉매

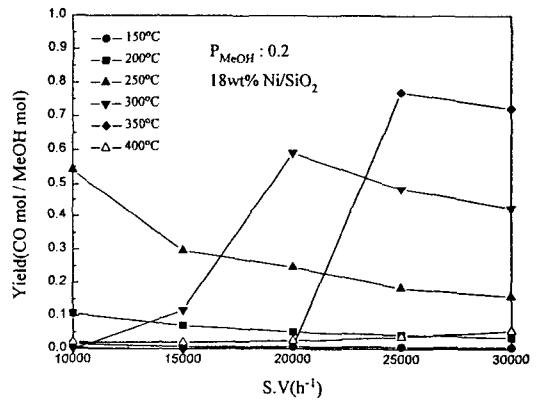


Fig. 4. The effect of temperature and S.V on a decomposition of methanol over 18 wt% Ni/SiO₂ (yield).

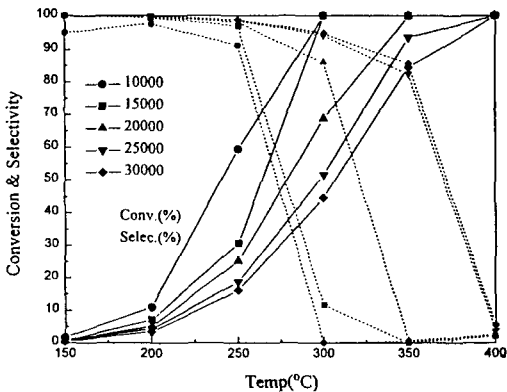


Fig. 3. The effect of temperature and S.V on a decomposition of methanol over 18 wt% Ni/SiO₂ (conversion and selectivity).

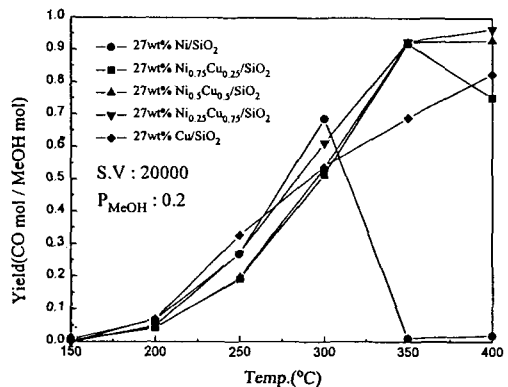


Fig. 5. The comparison of yield according to the variation of composition ratio of Ni-Cu over Ni,Cu/SiO₂.

의 경우 생성물 조성에 있어서 현저한 차이를 보이고 있는데 Ni/SiO₂ 상에서는 CO보다는 부반응생성물로서 CO₂와 CH₄가 주로 생성되었으며 Cu/SiO₂ 상에서는 CO 생성 외에 부반응생성물로서 CO₂, CH₄, HCHO, HCOOCH₃가 나타났는데, 그 중에서도 methyl formate가 상당량 생성되는 것으로 나타났다. 그러나 Ni-Cu/SiO₂ 상에서는 Cu/(Ni+Cu) 비가 커짐에 따라 CO의 조성은 증가하고 부반응생성물은 점점 감소하고 있어 뛰어난 CO 선택도를 보여주었다. 이 실험에서 최적의 Ni:Cu 비는 0.25:0.75인 것으로 나타났다.

Iwao¹⁶⁾에 따르면 Ni과 Cu 촉매는 각각 표면에서 반응물과 생성물 및 중간체의 흡착 특성 차이로 반응 경로가 달라짐으로써 촉매 활성에 있어 차이를 발생시킨다. 첫째는 흡착 상태인 메탄올로부터의 탈수소 과정시 나타나는 차이로서 Ni 표면에서는 메탄올이 해리 흡착한 methoxyl 기와 흡착수소원자가 반응하는 반면, Cu 표면에서는 비해리 흡착한 메탄올 분자내의 수산기의 수소와 methoxyl기의 수소가 반응하여 탈수소가 일어나게 된다. Ni과 Cu 표면에서 일어나는 메탄올의 분해 mechanism을 정리하면 다음과 같다.

(a) Ni 표면에서의 메탄올 분해 mechanism

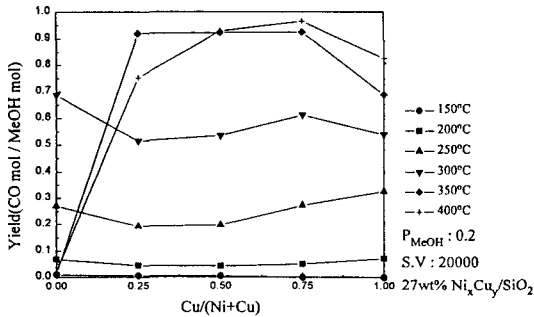
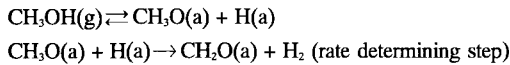
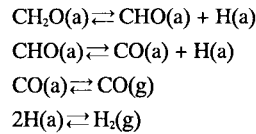
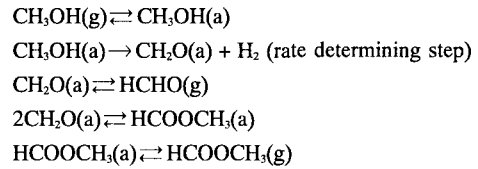


Fig. 6. Activity comparison of Ni_xCu_y/SiO₂ according to the variation of Cu/(Ni+Cu).



(b) Cu 표면에서의 메탄올 분해 mechanism



Toyosaburo *et al.*⁹⁾에 따르면 Cu-Ni-O의 경우 환원 과정에서 free Ni은 나타나지 않고 항상 Cu와 합금 형태로 나타났으며 Cu의 조성이 큰 경우에 free Cu가 나타났다. 이렇게 Ni-Cu 촉매의 경우에 free Ni이 생성되지 않은 것이 Ni 단일 촉매에서 발생하는 선택도의 급감소가 사라지게 된 원인이 되었을 것으로 생각된다.

Fig. 7에 27 wt% Ni_{0.25}Cu_{0.75}/SiO₂ 촉매를 1g 충전한 후 S.V를 20000h⁻¹, 반응온도를 300°C로 유지하면서 메탄올 분압을 변화시킨 경우의 촉매활성 변화를 수율로 나타

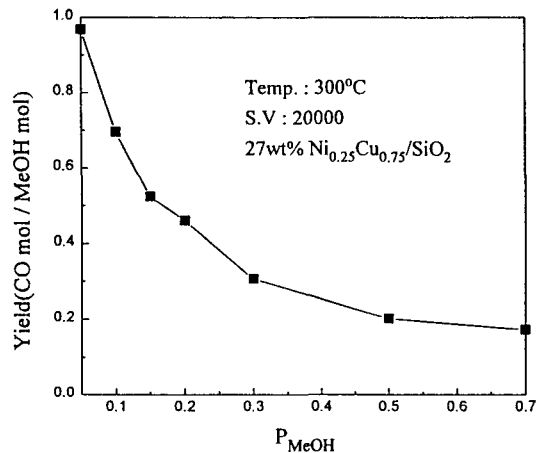


Fig. 7. The effect of P_{MeOH} on a decomposition of methanol over 27 wt% Ni_{0.25}Cu_{0.75}/SiO₂.

Table 1. The comparison of catalytic activity and composition ratio of products over Ni-Cu/SiO₂ (S.V=20000, P_{MeOH}=0.2, 350°C).

Cu/(Ni+Cu)	Conv. (%)	Selec. (%)	Yield (cc/min)	조성 (%)				
				CO	CO ₂	CH ₄	HCHO	HCOOCH ₃
0	100	1.24	0.78	1.24	27.37	71.39	0.0	0.0
0.25	95.06	96.76	58.25	96.75	0.0	3.25	0.0	0.0
0.5	93.58	98.65	58.46	98.65	0.2	1.15	0.0	0.0
0.75	93.41	99.06	58.60	99.06	0.45	0.49	0.0	0.0
1	81.15	85.0	43.68	85.0	3.59	2.45	0.65	8.31

타내었다. 그림에서 메탄올 분압이 증가함에 따라 수율이 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 촉매상의 활성점이 일정하므로 메탄올 분압을 증가시켜도 CO 생성량은 일정하고 선택도는 감소함으로써 공급되는 단위 메탄올 당 CO 생성량이 감소하기 때문이다. 메탄올 분압 변화에 따른 선택도 변화를 살펴보면 분압이 0.05 atm 일 때 선택도는 100%, 0.3 atm 일 때 94.26%, 0.7 atm 일 때 82.68%이었다.

Fig. 8은 27 wt% Ni/SiO₂와 Ni_{0.25}Cu_{0.75}/SiO₂ 촉매상에서 반응온도 300°C일 때 메탄올 분압은 일정하게 유지하면서 S.V를 변화시킨 경우인데, Ni_{0.25}Cu_{0.75}/SiO₂의 경우에는 S.V 증가에 따라 수율이 서서히 감소하는 반면 Ni/SiO₂의 경우에는 낮은 S.V에서 매우 저조한 수율을 보

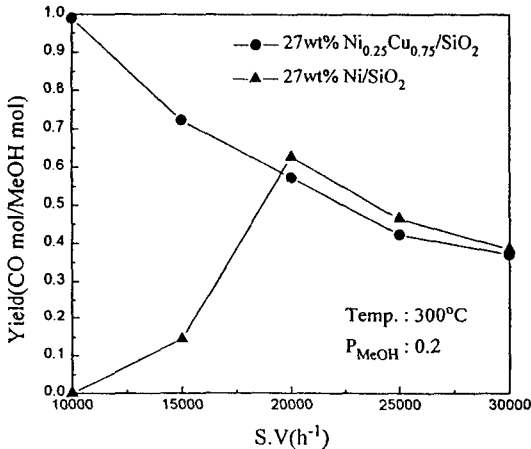


Fig. 8. The effect of S.V on a decomposition of methanol over 27 wt% Ni/SiO₂ and Ni_{0.25}Cu_{0.75}/SiO₂.

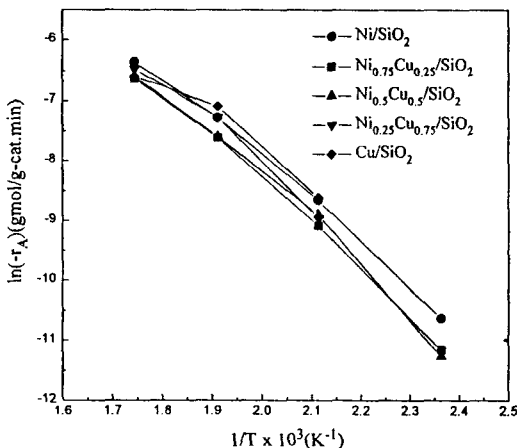


Fig. 9. The decomposition reaction rate of methanol according to temperature over Ni-Cu/SiO₂.

여주고 있다. Ni/SiO₂ 촉매 상에서 낮은 S.V일 때 이렇게 선택도가 현저히 낮은 것은 Ni로만 이루어진 촉매 구조일 때 Ni 입자에 비해리흡착한 methoxyl기가 낮은 S.V로 인한 체류시간 증가로 인접한 methoxyl기와 반응함으로써 부반응이 활발해지는 반면, Ni_{0.25}Cu_{0.75}/SiO₂ 촉매상에서는 Ni과 Ni 사이에 Cu가 존재함으로써 이러한 부반응을 억제하는 역할을 하는 것으로 판단된다.

Fig. 9에 온도 변화에 따른 각 Ni-Cu 촉매의 반응 속도를 나타내었으며 여기에서 -r_A는 메탄올의 몰유량 × 전환율 × 선택도를 사용하였다. 그림에서 보듯이 각 그래프에서의 겹보기 활성화 에너지는 거의 비슷하게 나타났다.

4. 결 론

메탄올 분해 반응용 최적 촉매 선정을 위한 연구로서 Ni-Cu/SiO₂ 촉매를 이용하여 공간 속도, 반응온도 및 Ni:Cu 비에 따른 촉매 활성을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni/SiO₂ 촉매는 주어진 반응조건에서 어떤 온도 이상이 될 때 부반응 생성물이 급증하는 등 온도에 대해 안정한 촉매로서의 기능을 유지하지 못하였다.
2. Ni-Cu/SiO₂ 촉매상에서 반응온도가 상승함에 따라 전환율은 증가하였으며 높은 선택도를 유지함으로써 높은 수율을 얻을 수 있었으며 온도에 대해 안정하게 촉매 기능을 갖는 것을 확인하였다.
3. Ni-Cu/SiO₂ 촉매상에서 Cu/(Ni+Cu)의 비가 커짐에 따라 CO의 선택도에 있어서 좀 더 나은 결과를 보여주었으며, 최적의 Ni:Cu 비는 0.25:0.75인 것으로 나타났다.
4. 27 wt% Ni_{0.25}Cu_{0.75}/SiO₂ 촉매상에서 메탄올 분압 및 S.V가 증가함에 따라 수율이 감소하는 것으로 보아 일정온도에서 반응속도상수가 일정한 것으로 판단된다.
5. 모든 Ni-Cu/SiO₂ 촉매에 대해 겹보기 활성화에너지는 비슷한 것으로 나타났다.

이상의 메탄올 분해 반응을 위한 최적 촉매 연구를 통해 Ni/SiO₂ 촉매에 비해 Ni-Cu/SiO₂ 촉매가 온도에 대해 안정한 촉매로서 CO와 H₂에 대해 높은 선택도를 갖는 것을 확인하였다.

참고문헌

1. M. Suehiro, Y. Nagaki, T. Inui and Y. Takegami: "Methanol Conversion on Ni/SiO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts", J. Japan Petrol. Inst., **26**(2), 150-155 (1983).
2. 윤기준, 정경숙, 이재의: "Ni/SiO₂ 촉매에 의한 메탄올 분해반응 속도", 한국화학공학회지, **31**(5), 569-

- 576 (1993).
3. M. Akiyoshi, H. Hattori, and K. Tanabe: "Catalytic Activities of Supported Transition Metals for Decomposition of Methanol to CO and H₂", *Sekiyu Gakkaishi*, **30**(3), 1987.
 4. K.D. Ghuge, A.N. Bhat and G.P. Babu: "Identification of nickel species and their interaction with the support in Ni-silica catalyst precursor", *Applied Catalysis A: General*, **103**, 183-204 (1993).
 5. A. Gil, A. Diaz, L.M. Gandia, M. Montes: "Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts", *Applied Catalysis A: General* **109**, 169-179 (1994).
 6. G. Blyholder and L.D. Neff: "Structure of Some C_xH_yO Compounds Adsorbed on Nickel", *J. Phys. Chem.*, **70**(6), 1738-1744 (1966).
 7. A. Tada, Y. Watarai, K. Takahashi, Y. Imizu, and H. Itoh: "Remarkable Activities of Ni-Cu/SiO₂ Catalysts for the Decomposition of Methanol to Syngas", *Chemistry Letters*, 543-546 (1989).
 8. E. Kikuchi, Y. Kunitomo and Y. Morita: "Catalyst for on-board Reforming of Methanol", *J. Japan Petrol. Inst.*, **23**(5), 328-333 (1980).
 9. T. Takeuchi, O. Takayasu, and S. Tanada, "The Reduction Mechanism of Powdered Copper-Nickel Oxides", *J. Catalysis*, **54**, 197-206 (1978).
 10. A.D. Schmitz and D.P. Eyman: "Highly Active Methanol Dissociation Catalyst Derived from Supported Molten Salts", *Energy & Fuels*, **8**, 729-740 (1994).
 11. M. Akiyoshi and H. Hattori: "Mechanistic Study of methanol Decomposition to Carbon Monoxide and Hydrogen over Ni/SiO₂-MgO", *Sekiyu Gakkaishi*, **31**(3), 239-243 (1988).
 12. K.M. Tawarah and R.S. Hansen, "Kinetics and Mechanism of methanol Decomposition over Zinc Oxide", *J. Catalysis*, **87**, 305-318 (1984).
 13. W.H. Cheng, S. Akhter, and H.H. Kung: "Structure Sensitivity in Methanol Decomposition on ZnO Single-Crystal Surfaces", *J. Catalysis*, **82**, 431-350 (1983).
 14. I. Yasumori, T. Nakamura and E. Miyazaki: "Catalytic Decomposition of Methanol over Nickel Wire", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **40**, 1372-1376 (1967).
 15. Y. Nakazaki and T. Inui: "Highly Selective Decomposition of methanol to Syngas on Nickel-Based Composite Catalysts Using Artificial Intelligence Reactor System", *Ind. Eng. Chem. Res.* **28**, 1285-1289 (1989).
 16. T. Inui, M. Suehiro, S. Yamamoto, K. Ohmura and Y. Takegami: "Synthesis-Gas Formation from Methanol over Ni Based Composite Catalysts", *J. Japan Petroleum Institute*, **25**(2), 121-124 (1982).
 17. O. Tokunaga, Y. Satoh, T. Fukushima, and S. Ogasawara: "Decomposition of Methanol over Some Supported Metal Catalysts by "On Board Reformer Process" (part 1) Activity of Pt-SiO₂ Catalyst and Kinetic Study", *Sekiyu Gakkaishi*, **33**(3), 173-180 (1990).