

미량 귀금속 첨가에 의한 Ni-계열 메탄 수증기 개질 촉매의 반응 활성 향상에 관한 연구

정진혁*, 구기영**, 서유택***, 서동주***, 노현식***, 서용석***, 이득기****, 김동현*, 윤왕래***[†]

*경북대학교 화학공학과, **한국과학기술원 화학공학과,
한국에너지기술연구원 신에너지연구부, *광주대학교

A Study of Reactivity Improvement of Ni-based Methane Steam Reforming Catalysts by Small Addition of Noble Metals

Jin Hyeok Jeong*, Kee Young Koo**, Yuteak Seo***, Dong Joo Seo***, Hyun-seog Roh***,
Yong Seog Seo***, Deuk Ki Lee****, Dong Hyun Kim*, Wang Lai Yoon***[†]

*Dept. of Chemical Engineering, Kyongpook National University

**Dept. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

***New Energy Research Dept., Korea Institute of Energy Research

****Dept. of Environmental Engineering, Gwangju University

ABSTRACT

The promotion effects of noble metals upon the activity and reducibility in steam methane reforming over Ni/MgAl₂O₄ catalysts were investigated. While Ni/MgAl₂O₄ catalysts require the pre-reduction by H₂, the noble metal-added catalysts show high catalytic activities without pre-treatment. According to CH₄-TPR, the addition of noble metal makes the Ni/MgAl₂O₄ catalyst easily reducible. The reduction degree of NiO in the noble metal-added catalysts after using at 650°C without pre-reduction was 15~20%, and was lower than that in the H₂-reduced Ni/MgAl₂O₄ catalyst(reduction degree=27%). The enhancement of the catalytic activity over noble metal-added catalysts results from easier reducibility by addition of noble metal and the synergy effect between noble metal and Ni.

KEY WORDS : steam reforming(수증기 개질), noble metal-promotion(귀금속 첨가), auto-activation(자발적 환원), rreduction degree(환원 정도)

1. 서 론

메탄의 수증기 개질 반응에 이용되는 상용 Ni-

계열 촉매는 전처리 환원을 거치면, 귀금속 촉매에 필적하는 활성을 가질 뿐만 아니라, 가격이 저렴하다는 장점을 가진다. 하지만, α-Al₂O₃에 담지된 Ni-계열의 상용 촉매는 고온(650°C 이상)에서 H₂를 사용한 전처리가 필요하다는 점과 NiAl₂O₄ 형성에

[†]Corresponding author : wlyoon@kier.re.kr

다른 비활성화, 탄소침적(coking)에 의한 촉매 비활성화^{1,2)}, 그리고 촉매 활성성분인 Ni의 소결현상(sintering)^{3,4)} 등이 단점으로 지적되고 있다.

Ni-계열 촉매의 탄소침적 저항성을 확보하고 Ni의 소결현상을 방지하기 위하여, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 산화물(K_2O , CaO , MgO 등)을 첨가하여 촉매의 안정성을 높이고자하는 연구가 많이 진행되었다⁵⁻⁷⁾. 그러나 이러한 알칼리 토금속 산화물이 NiO/Al_2O_3 촉매에 비교적 적은 양으로 존재하더라도 NiO의 환원성을 크게 감소시키는 결과가 보고되어 있다. Hou 등⁷⁾은 $KCaNi/Al_2O_3$ 촉매에 대한 연구를 통해 Ca와 K는 촉매표면에서 비활성 물질인 $NiAl_2O_4$ 의 생성을 촉진시킨다고 보고하고 있기도 하다. 이와 같은 연구결과들은 알칼리 금속을 함유한 Ni/Al_2O_3 촉매가 환원에 의해 활성화되기 위해서는 적어도 $700^\circ C$ 이상의 높은 환원온도가 요구됨을 의미한다. 알칼리 금속들이 첨가된 Ni 촉매를 사용한 메탄의 CO_2 개질 반응 실험을 통하여 Horiuch 등⁸⁾은 촉매에서의 탄소침적은 크게 억제되지만 촉매의 활성은 다소 저하된다고 보고하였다.

한편, Ru, Pd, Pt, Rh 등의 귀금속을 소량 첨가하면, 귀금속 자체가 높은 개질반응 활성을 가질 뿐만 아니라, 저온에서부터 생성된 활성화된 수소에 의해 Ni의 환원성을 증진시켜 주는 효과를 가지게 된다^{9,10)}. Hou와 Yashima⁹⁾는 Rh이 첨가된 $Ni/\alpha-Al_2O_3$ 촉매 상에서의 CO_2 개질 반응을 연구한 결과, Rh이 Ni의 분산도를 증가시키며 소결현상을 방지하고, H_2O 와 CO_2 의 활성화에도 기여한 것으로 보고하였다. 또, Crisafulli 등에 의하면, Ru를 증진제로 첨가하면 Ni-Ru cluster가 형성하여 Ni의 분산도를 높여주게 되며, 반응성이 더 우수한 흡착 탄소종을 형성하여, 높은 반응 활성과 우수한 탄소침적 저항성을 가지는 것으로 보고하였다¹⁰⁾.

본 연구에서는 이러한 귀금속들을 증진제로 첨가한 Ni-계열 촉매를 제조하여, 반응 활성을 서로 상대 비교하였고, 자발적 환원에 의한 반응 특성을 연구하였으며, 자발적인 환원 현상을 규명하고

자 하였다.

2. 촉매 제조 및 실험 방법

2.1. 촉매의 제조

본 연구에서 지지체로 사용된 $MgAl_2O_4$ 는 공침법으로 제조되었다. 전구물질로는 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Junsei Chemical Co., Ltd.)와 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich Co.)를 사용하였으며, Mg:Al 원자비 1:2의 혼합물을 증류수에 용해한 후, 3M 암모니아수를 첨가하고 충분히 교반하여 pH를 11로 유지하였다. 이렇게 생성된 백색의 침전물을 수차례 여과/세정하여 $100^\circ C$ 에서 12시간 동안 건조하였다. 이 후 $900^\circ C$ 에서 6시간 동안 소성하고, 분쇄 및 체질을 거쳐, 50~80 mesh 크기의 지지체를 얻었다.

$Ni/MgAl_2O_4$ 는 앞에서 제조된 $MgAl_2O_4$ 지지체에 적당한 양의 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Junsei Chemical Co., Ltd.)을 과잉용액 함침법에 의해 담지하여 제조하였다. 건조 및 소성 과정은 전과 동일하였다. Ni은 Ni 형태로 촉매 무게의 20 wt%에 해당하는 양을 담지하였다.

증진제로 사용된 Ru, Pd, Pt과 Rh 등은 $Ni/MgAl_2O_4$ 에 순차적으로 담지하였다¹¹⁾. 각 금속 성분의 전구물질은 $Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y$ ($x+y=3$, Sigma-Aldrich Co.), 10 wt% Palladium(II) nitrate solution (Sigma-Aldrich Co.), $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ (Kojima Chemicals Co., Ltd.), $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (Kojima Chemicals Co., Ltd.)등을 사용하였다. 귀금속의 담지량은 금속형태 기준으로 촉매 무게의 0.5 wt%를 담지하였다. 제조된 촉매는 각각 $Ru/Ni/MgAl_2O_4$, $Pd/Ni/MgAl_2O_4$, $Pt/Ni/MgAl_2O_4$, $Rh/Ni/MgAl_2O_4$ 로 나타내었다.

2.2. 반응활성 측정

제조된 촉매의 intrinsic activity를 비교해 보기 위하여, 10 mm ID의 quartz tube로 만들어진 고정층 반응기에서 반응실험을 진행하였다. $Ni/MgAl_2O_4$

촉매는 30 ml/min의 10% H₂/Ar bal. 분위기 하에 650°C에서 환원 처리를 거친 후 실험에 사용되었으며, 귀금속을 증진제로 사용한 촉매는 별도의 전처리를 하지 않은 경우와 Ni/MgAl₂O₄의 환원과 같은 분위기 하에 전처리를 한 경우로 나누어 실험을 진행하였다. 50~80 mesh 크기의 촉매 5 mg을 같은 크기의 Al₂O₃ 25 mg과 혼합하여 반응기에 충전하였다. 반응물은 40% CH₄/Ar bal.와 deionized water를 사용하였으며, 수증기/탄소비를 2.5로 공급하였고, 이 때 GHSV(gas hourly space velocity)는 130,000~1,300,000 ml · hr⁻¹gcat⁻¹에서 실험하였다. 40% CH₄/Ar bal.는 MFC(mass flow controller, BROOKS 5850E)로 유량을 조절하였으며, micro syringe pump(KDScientific, KDS 220)를 이용해 공급된 deionized water는 자체 제작된 간단한 노즐에서 기상반응물과 혼합되어 분사된 후 열선을 이용하여 100°C로 가열하여 steam을 만들어 공급하였다. 반응온도는 650°C, 550°C, 620°C, 580°C으로 순차적으로 진행되었으며, K-type 열전쌍을 이용하여 반응 온도를 제어하였다. 반응 압력은 상압이었다. 반응물의 성분 분석은 기체 크로마토그래피(HP 6890N system)를 이용하였으며, UHP Ar(99.999%)을 carrier gas로 사용하였다. 컬럼은 carboxene 1006과 HP-molsieve를 사용하였으며, H₂는 TCD에서, CO, CH₄, CO₂는 Ni-cat를 거쳐 FID에서 검출하였다.

촉매의 특성분석은 XRD와 H₂-TPR, CH₄-TPR 등을 실시하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 촉매 특성분석 결과 및 반응 활성

제조된 촉매의 XRD 분석 결과로부터 공침제조된 MgAl₂O₄ 지지체의 표면은 MgO가 거의 존재하지 않고, MgAl₂O₄ spinel 구조가 주로 존재하였으며, Ni을 담지한 경우 Scherrer식에 의하여 입자크기를 계산하면 NiO입자가 30~50 nm 정도의 크기를 가지는 것을 알 수 있다.

Fig. 1은 서로 다른 귀금속을 순차적으로 첨가

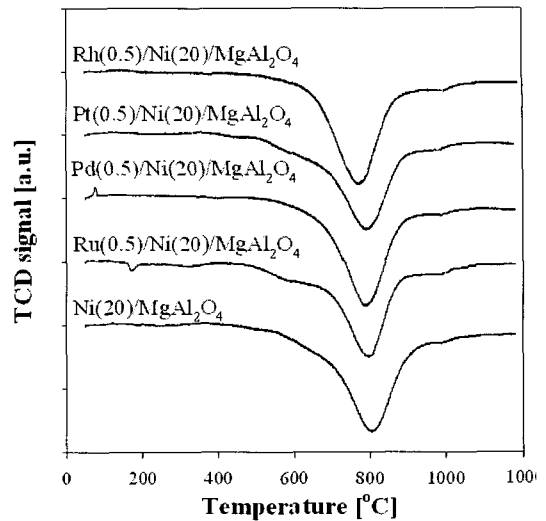


Fig. 1 H₂-TPR profiles of the MgAl₂O₄ support prepared and some noble metal-promoted MgAl₂O₄-supported Ni catalysts

한 Ni/MgAl₂O₄ 촉매의 H₂-TPR 결과를 promoter가 첨가되지 않은 Ni/MgAl₂O₄ 촉매의 결과와 비교하여 나타낸 것이다. 귀금속을 미량 첨가한 Ni/MgAl₂O₄ 촉매의 경우, 귀금속의 환원에 의해 형성되는 저온 영역의 피크(200°C 미만에서 나타남)와 Ni 산화물(NiO, NiAl₂O₄ 등)의 환원에 의해 형성되는 고온 영역의 피크(800°C 부근에 나타남)로 나눌 수 있다.

먼저, 저온 영역의 환원피크를 살펴보면, Ru를 첨가한 촉매는 150~180°C의 온도영역에 작지만 뚜렷한 환원피크를 가지고, Pd를 첨가한 경우에는 80~100°C의 온도영역에서 positive 피크를 가지며, Pt나 Rh를 첨가한 경우에는 Pt 산화물이나 Rh 산화물의 환원피크는 관찰되지 않았다. Ru의 경우, 170°C에서 나타나는 환원 피크는 RuO_x의 환원에 의한 것으로 보인다. Pd/Ni/MgAl₂O₄ 촉매의 경우는 H₂-TPR 시작온도인 50°C보다 낮은 온도에서 PdO_x의 환원이 진행되기 때문에 환원피크는 나타나지 않았고, 환원반응 후에는 hydride의 형태로 존재하며, 80~100°C에서 나타난 positive 피크는 β-hydride palladium phase의 분해반응에 의한 H₂의 탈착피크이다. Pt나 Rh의 경우는 Pd와

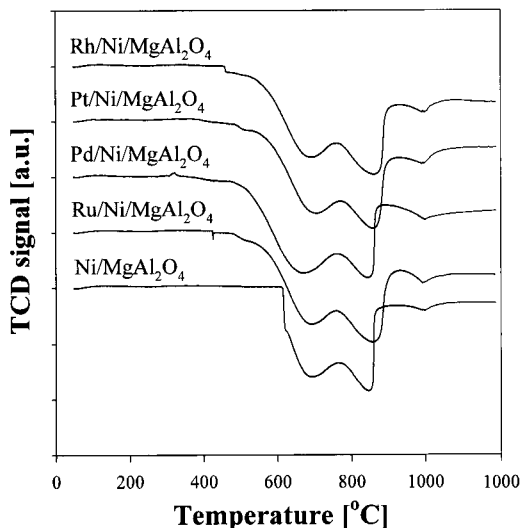


Fig. 2 Results of CH₄-TPR of some noble metal-promoted Ni/MgAl₂O₄ compared with Ni/MgAl₂O₄(reactant gas: 2%CH₄/10%Ar/He, heating rate: 10°C/min)

마찬가지로 50°C보다 더 낮은 온도에서부터 환원이 진행되기 때문에 귀금속 산화물의 환원 피크는 나타나지 않았다. 고온부의 환원피크는 MgAl₂O₄와 상호작용하고 있는 NiO 또는 미량의 NiAl₂O₄의 환원에 의한 환원피크이다. Ni만 담지된 경우, 810°C에서 관찰되었던 피크 온도가 귀금속을 첨가한 경우에는 10(Ru의 경우)~35(Rh의 경우)°C 정도 더 낮은 피크 온도를 가지고, 첨가된 귀금속에 따라 600°C 부근에 shoulder 형태의 피크를 가지기도 한다.

Fig. 2는 CH₄ 분위기 하에서의 CH₄-TPR을 수행한 결과이다. H₂-TPR에서는 800°C 전후에서 하나의 큰 피크로 존재하던 NiO의 환원피크가 CH₄-TPR에서는 700°C와 900°C 부근의 두 개의 피크로 보이는 것이 특이한 점이다. 그러나, mass spectrometer로 분석해 본 결과, 이 두 개의 피크는 원래 하나의 피크이며, TCD signal 상에 큰 negative 피크와 작은 positive 피크가 겹쳐서 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. 큰 negative 피크는 CH₄의 소모로 인한 것이며, 작은 positive 피크는 H₂와 같이 CH₄보다 열전도가 높은 분자들의 생성으로 인한 것이다.

Ni/MgAl₂O₄ 촉매의 경우에는 650°C까지 아무런 변화가 없다가, 650°C에 signal이 갑자기 변하는 불연속점이 나타나는데, 이는 이 온도에서 NiO_x의 환원 반응이 급격하게 진행되기 때문에 생긴 것이다. 귀금속을 첨가한 경우의 CH₄-TPR은 H₂-TPR과는 달리 저온부에서 독립적으로 나타났던 귀금속의 H₂에 의한 환원 피크는 없어졌으며, Ni/MgAl₂O₄의 경우에 650°C에서 나타났던 불연속점이 Ru/Ni/MgAl₂O₄과 Rh/Ni/MgAl₂O₄ 촉매의 경우에는 각각 430°C, 450°C 정도까지 저온부로 이동하였으며, Pd, Pt를 첨가한 경우에는 전혀 나타나지 않았다.

Fig. 3은 제조된 촉매들의 온도에 따른 메탄의 수증기 개질 반응 활성도를 Arrhenius plot으로 나타낸 것이다. 반응속도는 촉매 단위질량당 CH₄의 전환율을 molar rate로 계산하였다. 여기서 filled symbol과 solid line으로 표시한 것은 H₂ 분위기, 650°C에서 1.5시간 동안 환원 처리한 촉매의 반응속도를 나타낸 것이고, 수소를 사용한 환원 처리 없이 반응기의 온도를 650°C, 550°C, 620°C, 580°C의 순으로 바꾸어 가면서 측정한 반응속도는 open symbol과 dashed line으로 표시하였다.

먼저 환원 처리된 경우를 비교해 보면, 0.5 wt%의 귀금속을 증진제로 첨가한 촉매의 반응속도가 증진제 없이 사용된 촉매에 비해 월등히 높게 나타났다. 반응 활성의 증가 원인으로는 (1) 귀금속의 첨가가 H₂에 의한 Ni 산화물의 환원을 더 쉽게 하여, 활성점을 증가시키기 때문이라는 것과 (2)첨가된 귀금속 자체의 반응 활성에 의한 촉매 전체의 활성 증가, (3)귀금속과 Ni 간의 상호작용(시너지 효과)에 의한 활성 증가를 원인으로 들 수 있다. 이 중, 두 번째 이유는 첨가된 귀금속의 양이 미량이므로 귀금속 자체의 활성만으로는 환원된 Ni의 활성을 증가하기 어려우므로, 반응활성 증가에는 거의 영향을 주지 않은 것으로 보인다.

환원 처리 없이 산화물 촉매를 그대로 반응에 사용하면, 귀금속을 첨가하지 않은 Ni/MgAl₂O₄

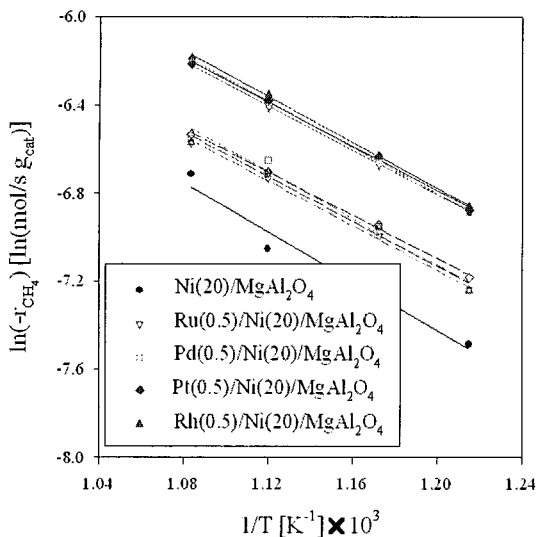


Fig. 3 The effect of temperature on the SMR activity over noble metal-promoted Ni/MgAl₂O₄ catalysts (filled symbol with solid line : pre-reduced by H₂ at 650°C for 1.5 h, open symbol with dashed line: auto-activated at 650°C)

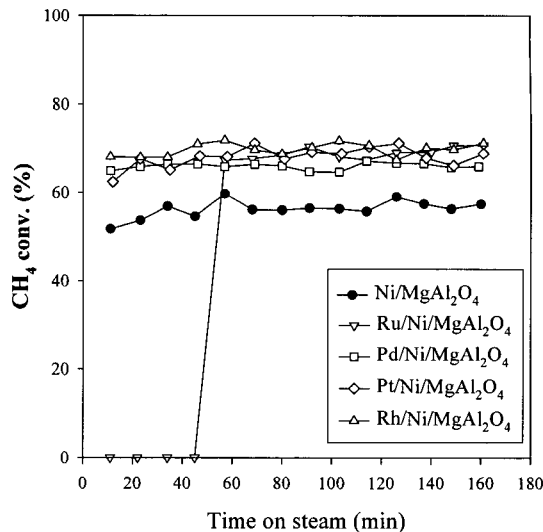


Fig. 4 Time on stream conversion of CH₄ in the steam reforming over various noble metal-promoted Ni/MgAl₂O₄ (Ni/MgAl₂O₄: pre-reduced by H₂ at 650°C for 1.5 h before the reaction, the other catalysts: the reaction proceeded without the pre-reduction step)

촉매는 전혀 활성을 나타내지 않았다. 귀금속을 첨가한 경우에는 메탄의 수증기 개질 반응 중에 자발적인 환원에 의한 촉매 환원이 진행되어 수소를 사용한 별도의 환원 전처리를 통해 환원된 Ni/MgAl₂O₄ 촉매보다 높은 활성을 가지며, 귀금속의 종류에 무관하게 오차범위 내에서 모두 비슷한 활성을 나타내었다. 이러한 자발적인 환원에 의한 촉매 활성은 H₂로 환원된 촉매의 활성보다는 낮게 나타났는데, 이는 자발적인 환원에 의한 촉매 환원 정도가 H₂에 의한 촉매 환원 정도보다 낮기 때문이다.

3.2 반응 후 촉매의 환원정도 비교

Fig. 4는 99.995% CH₄, S/C=2.5, 650°C의 조건에서 메탄의 수증기 개질 반응 시, 160분 동안 각 촉매의 시간에 따른 활성 변화를 나타낸 것이다. 귀금속을 담지한 촉매의 경우는 전처리 환원 과정 없이 사용되었음에도 불구하고 평균 66~70%의 CH₄ 전환율을 나타낸 반면 650°C, H₂ 분위기에서 1.5시간 동안 환원 처리를 수행한 Ni/MgAl₂O₄ 촉매는 평균 CH₄ 전환율이 56%였다. 이 결과는 위

의 Arrhenius plot으로 나타낸 Fig. 3의 결과와 잘 일치한다. 한편, Ru/Ni/MgAl₂O₄의 경우에는 반응물 공급 직후 반응이 진행되지 않다가, 50분이 경과한 후에 갑자기 높은 반응 활성을 나타내는 현상이 일어났다. CH₄-TPR 결과에서와 같이 순식간에 환원이 급격하게 진행된다는 것과 RuO_x의 환원성이 다른 귀금속(Pd, Pt, Rh 등)에 비해 조금 떨어지기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 4의 반응 실험 조건에서 반응종료 후 얻어진 Ru/Ni/MgAl₂O₄ 촉매에 대하여 H₂-TPR/MS를 분석하여, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4의 실험에서 얻어진 다른 촉매들도 Fig. 5의 Ru/Ni/MgAl₂O₄ 촉매에서와 같은 경향을 가지는 것으로 나타났다. 반응에 사용된 후 얻어진 촉매의 H₂-TPR 결과는 반응 사용 전 산화물 상태 촉매의 H₂-TPR 결과와는 달리, 귀금속의 환원피크는 없어지고 200~400°C 사이에 하나의 환원 피크를 가진다. Mass spectrometer 분석 결과, 동일한 온도 영역에서 H₂의 소모와 CH₄ 및 H₂O의 생성이 동시에 진행되고 있는 것으로 보아, 메탄의

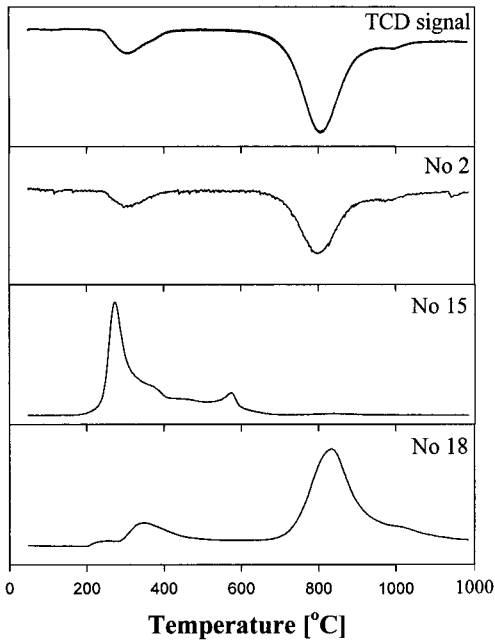


Fig. 5 H₂-TPR/MS results of the Ru/Ni/MgAl₂O₄ catalyst recovered from the reaction experiment shown in Fig. 4

수증기 개질 반응 중 활성점에 흡착되어 있던 탄소종(carbonaceous species; CH_x)과 산소종이 공급된 H₂와 반응하여 각각 CH₄와 H₂O로 탈착되며 생성된 피크로 밝혀졌다.

800°C 부근의 피크는 H₂의 소모에 따른 H₂O의 생성이 확인되었으며, 따라서 이 환원 피크는 미처 환원되지 않고 남아있던 Ni 산화물의 환원으로 인한 것이다. 반응에 사용된 후 얻어진 촉매상의 Ni 산화물의 환원 개시 온도는 550°C로서 이것은 반응에 사용되기 전 산화물 촉매의 환원 개시 온도인 450°C에 비해 100°C 정도가 더 높아졌다. 이는 450~550°C 온도 영역에서 환원될 수 있는 NiO가 650°C에서 auto-activation에 의해 환원되었으며, 또 650°C에서 160분 간 반응했음에도 550°C에서 환원될 수 있는 NiO가 남아있다는 것은 auto-activation에 의한 환원이 H₂에 의한 환원에 비해 충분하지 않다는 것을 시사한다. 이는 Fig. 3의 Arrhenius plot 결과에서 H₂에 의해 환원 처리된 촉매의 활성이 auto-activation에 의

Table 1 Extent of reduction calculated from H₂-TPR of fresh and auto-activated at 650°C catalysts

Catalyst	reduction peak area [a.u.]		reduction degree [%]
	fresh	after reduction/reaction	
Ni/MgAl ₂ O ₄	1.59	1.15*	27
Ru/Ni/MgAl ₂ O ₄	1.49	1.26**	15
Pd/Ni/MgAl ₂ O ₄	1.34	1.10**	18
Pt/Ni/MgAl ₂ O ₄	1.36	1.09**	20
Rh/Ni/MgAl ₂ O ₄	1.43	1.20**	16

* reduced by H₂ at 650°C

** auto-activated and used at 650°C

한 촉매 활성보다 높게 나타난 이유와 동일하다.

Fig. 4에서와 같은 방법으로 얻어진 촉매에 대한 800°C 부근의 환원 피크의 면적을 TCD signal의 적분을 통해 얻을 수 있으며, 이를 Fig. 1에서의 환원 피크 면적과 서로 비교하여 환원 정도를 나타낼 수 있다. 그 환원 정도를 다음의 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이, 귀금속을 증진제로 첨가한 촉매의 자발적인 환원에 의한 환원 정도는 반응 전 촉매의 NiO 기준으로 15~20%로 귀금속의 종류에 무관하게 서로 비슷하였다. 이는 자발적 환원에 의해 환원되어 반응에 참여하는 활성점의 양이 귀금속의 종류에 관계없이 서로 비슷하다는 것을 나타낸다.

한편, H₂에 의한 Ni/MgAl₂O₄ 촉매의 환원 정도가 27%로, 귀금속을 첨가하여 자발적으로 환원된 촉매의 환원 정도보다 더 높게 나타났으며, H₂에 의한 환원을 거친 경우 반응에 참여할 수 있는 Ni의 양이 자발적 환원에 의한 경우보다 상대적으로 많다는 것을 의미한다. 그럼에도 불구하고, 귀금속이 첨가되지 않은 촉매의 활성이 귀금속을 첨가한 촉매에 비해 더 낮게 나타난 것은 반응 활성 증진 요인 중 귀금속과 Ni 간의 상호작용(synergetic effect)에 의한 활성 증진이 상당히

크게 작용한다는 것을 증명해 준다.

4. 결 론

Ni/MgAl₂O₄에 귀금속을 미량 첨가한 경우, 전 처리 환원과정 없이도 월등히 높은 활성을 나타내며, 오차범위 내에서 Rh을 첨가한 촉매가 가장 우수한 활성을 가졌다. 반응 활성 증진 요인으로는 저온영역에서도 쉽게 환원하여 금속으로 존재하는 귀금속이 NiO의 환원을 더 용이하게 할 뿐만 아니라, 귀금속과 환원된 Ni의 상호작용에 의한 시너지 효과에 의한 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested and J.K. Nørskov, "Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming", *Advances in Catalysis*, 47, 2002, p. 66.
- 2) D.L. Trimm, "Catalysts for the control of coking during steam reforming", *Catalysis Today*, 49, 1999, p. 3.
- 3) J. Sehested, J.A.P. Gelten, I.N. Remediakis, and H. Bengaard, "Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures", *Journal of catalysis*, 223, 2004, p. 432.
- 4) F.B. Rasmussen, J. Sehested, and H.T. Teunissen, "Sintering of Ni/Al₂O₃ catalysts studied by anomalous small angle X-ray scattering", *Applied catalysis A: General*, 267, 2004, p. 165.
- 5) A.A. Lemonidou, M.A. Goula, and I.A. Vasalos, "Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% nickel calcium aluminate catalysts - effect of preparation method", *Catalysis Today*, 46, 1998, p. 175.
- 6) Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, "A Novel KCaNi/α-Al₂O₃ Catalyst for CH₄ Reforming with CO₂", *Catalysis Letters*, 87, 2003, p. 37.
- 7) J.T. Richardson, B. Turk, M.V. Twigg, "Reduction of model steam reforming catalysts: effect of oxide additives", *Applied catalysis A: General*, 148, 1996, p. 97.
- 8) T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori, "Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst", *Applied catalysis A: General*, 144, 1996, p. 111.
- 9) Z. Hou and T. Yashima, "Small Amounts of Rh-Promoted Ni Catalysts for Methane Reforming with CO₂", *Catalysis Letters*, 89, 2003, p. 193.
- 10) C. Crisafulli, S. Scire, S. Maggiore, S. Minico, and S. Galvagno, "CO₂ reforming of methane over Ni-Ru and Ni-Pd bimetallic catalysts", *Catalysis Letters*, 59, 1999, p. 21.
- 11) J.H. Jeong, J.W. Lee, D.J. Seo, Y. Seo, W.L. Yoon, D.K. Lee, D.H. Kim, "Ru-doped Ni catalysts effective for the steam reforming of methane without the pre-reduction treatment with H₂", *Applied catalysis A: General*, 302, 1996, p. 151.