

M/Al₂O₃ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 촉매 상에서 에탄올 자열개질반응에 의한 수소 제조

윤민혜, 서정길, 조경민, 박선영, 김 필[†], 송인규^{*}

서울대학교 공과대학 화학생물공학부
151-744 서울시 관악구 신림동 산 56-1

[†]전북대학교 공과대학 환경화학공학부
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 664-14

(2007년 8월 26일 접수 2007년 10월 6일 채택)

Hydrogen Production by Auto-thermal Reforming of Ethanol over M/Al₂O₃ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) Catalysts

Min Hye Youn, Jeong Gil Seo, Kyung Min Cho, Sunyoung Park,
Pil Kim[†], and In Kyu Song^{*}

School of Chemical and Biological Engineering,
Research Center for Energy Conversion and Storage, Seoul National University,
San 56-1, Shinlim-dong, Kwanak-ku, Seoul 151-744, Korea

[†]School of Environmental and Chemical Engineering, Chonbuk National University,
664-14 Deokjin-dong, Deokjin-gu, Jeonju, Chonbuk 561-756, Korea

(Received for review August 26, 2007; Revision accepted October 6, 2007)

요 약

상용 알루미나(Al₂O₃)에 담지된 M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 촉매를 함침법에 의해 제조하였으며, 이를 에탄올 자열개질반응에 의한 수소제조에 적용하였다. 각각의 촉매는 고유한 금속상을 가지는 것으로 나타났다으며, 생성물의 분포는 활성금속의 종류에 크게 의존하였다. 제조된 촉매 중에서, Ni/Al₂O₃ 및 Co/Al₂O₃는 에탄올 자열개질반응에서 매우 우수한 촉매활성을 보였다. 그러나 두 촉매상에서의 반응메커니즘은 서로 다른 것으로 나타났다. Ni/Al₂O₃ 촉매는 500°C의 반응온도에서 100%의 에탄올 전환율을 보였으나, 수소 선택도에서는 시간에 따라 급격한 저하현상을 나타내었다. 한편 Co/Al₂O₃ 촉매는 수소 선택도 면에서 우수한 활성을 보였으나, 에탄올 전환율이 저조하여 수소 수율에는 큰 변화가 나타나지 않았다.

주제어 : 수소제조, 에탄올 자열개질, 금속담지 촉매

Abstract—M/Al₂O₃ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) catalysts supported on commercial alumina (Al₂O₃) were prepared by an impregnation method, and were applied to the hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol. It was revealed that each catalyst retained its own metallic phase and product distribution strongly depended on the identity of active metal. Among the catalysts prepared, Ni/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ showed the best catalytic performance in the auto-thermal reforming of ethanol. However, the reaction mechanisms over these two catalysts were different. Ni/Al₂O₃ catalyst showed 100% ethanol conversion at 500°C, but it exhibited a rapid decrease in hydrogen selectivity. Although Co/Al₂O₃ catalyst showed an excellent performance in hydrogen selectivity, on the other hand, no significant improvement in hydrogen yield was observed due to the low ethanol conversion over the catalyst.

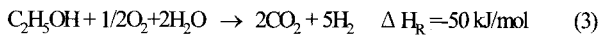
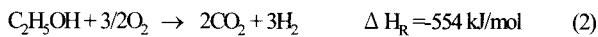
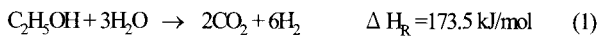
Key words : Hydrogen production, Auto-thermal reforming of ethanol, Supported metal catalyst

* To whom correspondence should be addressed
E-mail : inksong@snu.ac.kr

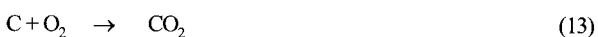
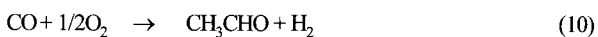
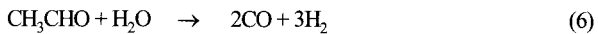
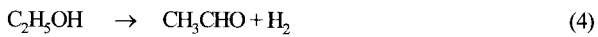
1. 서 론

최근 화석연료의 고갈에 따른 대체 에너지원으로 수소에너지는 에너지 효율과 연료의 청정성이라는 장점을 가지고 있어 산업용의 기초 소재로부터 일반 연료, 수소자동차, 수소비행기, 연료전지 등 현재의 에너지시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이용이 가능하다[1-3]. 이렇게 수소에너지가 중요한 대체 에너지원으로 부각됨에 따라 경제성과 안정성이 고려된 수소생산이 시급한 과제로 떠오르게 되었고, 이에 화석연료가 아닌 바이오매스와 같이 재생 가능한 에너지원 개발의 중요성이 대두되었다. 특히, 바이오 에탄올로부터 수소를 생산하는 공정은 곡물의 전분발효 혹은 바이오매스에 의해 생산되기 때문에 연료의 청정성과 무해성, 저장과 사용의 용이성이라는 장점을 가지고 있어 이미 오래 전부터 미국과 브라질에서는 에탄올을 연료로 사용하여 왔으며, 최근에는 옥수수와 사탕무로부터 에탄올을 생산하고 있다고 보고되고 있다[4,5].

에탄올의 개질반응을 통해 수소를 생산하는 반응은 물과 산소의 개입여부에 따라 수증기개질반응 (식(1))[6,7], 부분산화반응 (식(2))[8], 자열개질반응 (식(3))[9-11]으로 나누어 질 수 있다. 이러한 촉매반응들은 다음과 같은 반응식으로 표현될 수 있으며, 이 중에서 에탄올 자열개질반응은 생성물 중 높은 수소농도를 유지하면서도 열역학적으로 안정하여 실제 응용에 유리하다는 장점을 가지고 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.



위와 같은 에탄올 자열개질반응에서 일어날 수 있는 반응은 다음의 반응식과 같이 정리할 수 있다.



본 연구에서는 활성이 우수하다고 알려져 있는 귀금속계 촉매를 대체하기 위하여, 주기율표상에서 전이금속계에 속하는 금속 중에서 Mn, Fe, Co, Ni, Cu를 선정하여 알루미늄에 담지한 후 에탄올 자열개질반응의 촉매로 사용하였다. 상용 알루미늄에 담지된 M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu)는 합침법으로 제조되었으며, 에탄올 자열개질반응에 의한 수소제조에서 각 활성금속에 따른 촉매반응활성 및 특성을 비교하였다.

2. 실험

2.1. M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 촉매 제조 및 특성분석

모든 M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 촉매는 상용 알루미늄 (Al₂O₃, Degussa)에 각각의 활성금속 전구체인 Mn(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·6H₂O를 사용하여 합침법에 의해 제조되었으며, 금속담지량은 모든 촉매에서 20 wt%로 고정하였다. 담지된 촉매를 105℃ 오븐에서 12시간 건조시킨 후 공기 분위기의 550℃ 소성로에서 550℃로 5시간 동안 열처리를 하였다. 또한 반응 전 산화물 형태의 전이금속을 활성을 띠는 금속상태로 환원시키기 위하여, 소성된 촉매를 수소와 질소의 혼합가스를 흘려가며 550℃에서 3시간 동안 전처리하였다. 각각의 소성되고 환원된 M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 촉매의 결정구조 및 활성상을 분석하기 위하여 Cu-K α 선 ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)을 이용한 XRD (MAC Science, M18XHF-SRA) 분석을 수행하였다.

2.2. 반응실험

에탄올 자열개질반응은 상압의 연속흐름식 반응기에서 수행되었다. 각각의 소성된 촉매(50 mg)를 연속흐름식 반응기에 고정시킨 후, 수소(10 ml/min)와 질소(30 ml/min)로 이루어진 혼합가스를 550℃에서 3시간 동안 흘려주어 환원시켰다. 에탄올:물 = 1:3 인 혼합액은 반응기를 통과하기 전 충분히 기화시킨 상태에서 반응물인 산소와 운반기체인 질소를 사용하여 함께 반응기에 주입시켰으며, 반응물-촉매의 접촉시간은 175 g-catalyst·min/EtOH·mole로 고정하였다. 에탄올 자열개질반응의 이론적인 반응물 조성비는 에탄올:물:산소 = 1:2:0.5이다. 그러나 보고된 결과[12,13]에 따르면 스팀의 양이 증가할수록 수소의 선택도 및 수율이 증가하지만 강한 흡열반응 경향을 나타내고, 산소의 양이 증가할수록 강한 발열반응으로 발전하여 수소선택도의 저하를 나타내므로, 본 연구에서는 수소 생성량을 최대화하고 엔탈피 변화량이 0에 접근하도록 반응물 조성비를 에탄올:물:산소 = 1:3:0.5로 고정하였다.

모든 반응실험은 500℃에서 수행되었고, 촉매층을 통과한 생성가스는 가스크로마토그래피에 직접 연결하여 분석하였으며, 에탄올 전환율과 각 생성물의 선택도는 다음과 같은 식(14)~(16)에 근거하여 계산하였다.

$$EtOH\text{conversion} = \frac{n_{EtOH,in} - n_{EtOH,out}}{n_{EtOH,in}} \times 100 \quad (14)$$

$$H_2 \text{ selectivity} = \frac{n_{H_2}}{3(n_{EtOH,in} - n_{EtOH,out}) + (n_{H_2O,in} - n_{H_2O,out})} \times 100 \quad (15)$$

$$C_x \text{ selectivity} = \frac{n_{C_x}}{\chi(n_{EtOH,in} - n_{EtOH,out})} \times 100 \quad (16)$$

여기서 n은 몰수를 나타내고, χ는 탄소수와 몰수간의 보정을 위한 이론적인 계수로서 C₁ 화합물의 경우 χ = 2를, C₂ 화합물의 경우 χ = 1을 사용하였다. 첨가된 스팀의 양은 수소 생성도에 큰 영향을 미치므로 수소 선택도는 에탄올에서만 기인하는 탄소화합물과 분리하여 식(15)와 같이 표기하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 촉매의 결정구조 분석

Figure 1은 소성 처리된 M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 촉매의 XRD 분석결과이다. 모든 촉매는 각각 고유의 금속산화물 형태로 무결정 담체인 알루미나 위에 존재함을 알 수 있으며, 그 분산 정도와 생성된 산화물입자의 크기는 각각 다른 형태를 나타낼 수 있다. Mn/Al₂O₃ 촉매의 경우 나타나는 회절패턴은 잘 발달된 Cubic 구조의 Mn₂O₃ 상을 갖는 망간산화물(JCPDS, 41-1442)이다. 이는 망간 나이트레이트 염은 500°C 부근에서 Mn₂O₃ 상을 형성한다는 보고와 잘 일치한다 [14]. 마찬가지로 Fe/Al₂O₃의 촉매의 경우 350 ~ 1000°C의 공기 소성과정에서 가장 안정적으로 생성된다고 보고된 Fe₂O₃ 상의 철 산화물(JCPDS, 33-0664)이 형성되었고[15], Co/Al₂O₃ 촉매에서는 Co₃O₄ 상의 코발트산화물(JCPDS, 43-1003)이 알루미나 표면 위에 형성되었음을 확인할 수 있었다. Ni/Al₂O₃와 Cu/Al₂O₃ 촉매에서는 각각 NiO (JCPDS, 47-1049)와 CuO (JCPDS, 44-0706)를 나타내는 특성 피크가 관찰되었다. 이러한 고유의 금속산화물 피크가 뚜렷하게 나타나는 것으로 볼 때, 모든 촉매는 550°C의 비교적 저온에서 열처리 되었기 때문에,

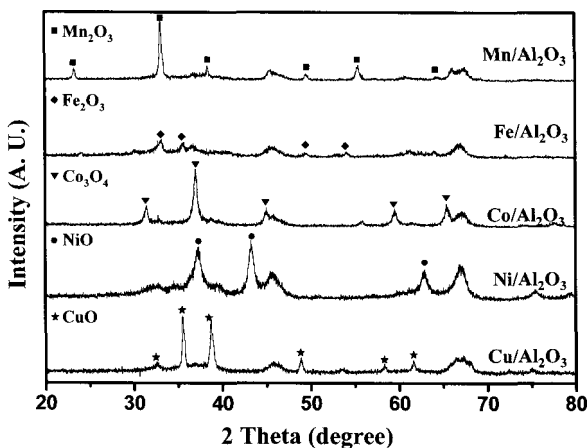


Figure 1. XRD patterns of M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) calcined at 550°C.

담체인 알루미나와 2가 양이온 금속(M) 사이의 SMSI (Strong Metal-Support Interaction)에 의해 형성되는 MAl₂O₄와 같은 상들은 관찰되지 않았다.

Figure 2는 550°C의 수소분위기에서 3시간 동안 환원처리 후 측정된 담지촉매의 XRD 분석결과이다. Mn/Al₂O₃와 Co/Al₂O₃ 촉매를 제외하고, 모든 촉매는 환원된 형태의 산소(0)가 금속형태로 존재하며 이 상태에서 반응에 참여함을 확인할 수 있다. Mn/Al₂O₃ 촉매의 경우, Mn₂O₃가 완전히 환원되지 않아 0가 금속의 Mn이 아닌 MnO 형태의 상이 관측되었으며, Co/Al₂O₃ 촉매에서는 0가 금속상태의 Co와 약하게 환원된 CoO 형태의 두 가지 상이 동시에 관측되었다[16]. XRD를 통해 결정의 크기를 비교해 보면 대부분의 금속들은 비교적 큰 입자크기로 알루미나 위에 존재하지만, Ni와 Co 촉매의 경우 다른 금속촉매에 비하여 비교적 0가의 금속피크가 작게 발견되는데, 이는 두 금속이 담체인 알루미나와 비교적 강하게 상호작용하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

3.2. 제조된 M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 촉매의 활성 비교

Figure 3은 제조된 M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 촉매를 500°C에서 에탄올 자열개질반응에 적용한 후 에탄올 전환율을 시간의 흐름에 따라 나타낸 그래프이다. 본 반응을 위한 사전 기초실험결과를 모두 나타내지는 않았지만, 반응온도가 500°C보다 높을 경우 대부분의 촉매에서 100% 전환율을 나타내어 촉매의 활성을 비교하기 어려웠다. 또한, 이보다 저온에서 반응 시 반응에 필요한 활성화에너지를 충분히 제공하지 못하기 때문에 반응진행이 원활하지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 모든 반응 온도를 500°C로 고정하였다.

반응실험결과, 에탄올 전환율은 Ni/Al₂O₃ > Co/Al₂O₃ > Cu/Al₂O₃ > Fe/Al₂O₃ > Mn/Al₂O₃ 순서로 감소하는 것으로 나타났다. 특히, Ni/Al₂O₃ 촉매의 경우 모든 시간에 대하여 100%의 에탄올 전환율을 보였으며, 이로부터 에탄올 자열개질 반응에 있어서 Ni/Al₂O₃ 촉매가 가장 우수한 촉매 활성을 보임

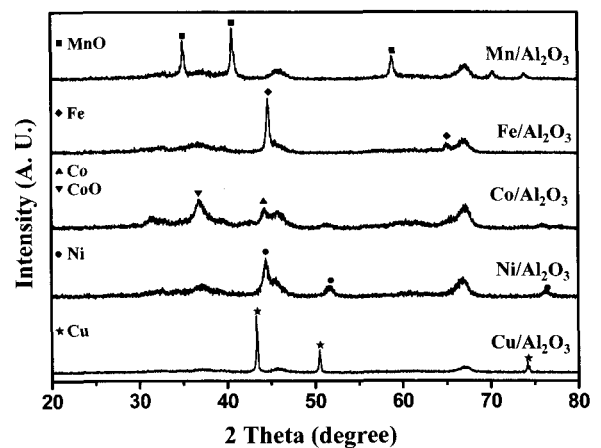


Figure 2. XRD patterns of M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) reduced at 550°C for 3 h.

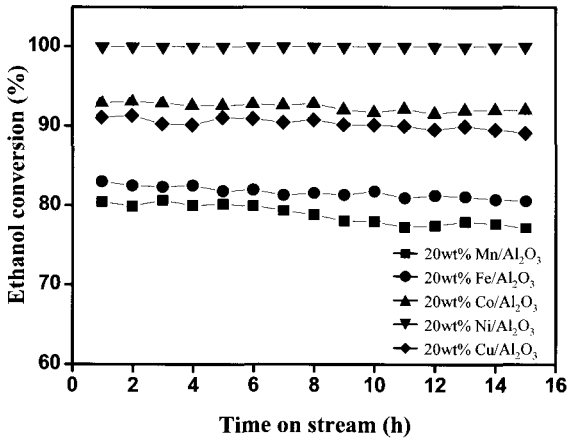


Figure 3. Ethanol conversion with time on stream in the auto-thermal reforming of ethanol over M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) catalysts at 500°C.

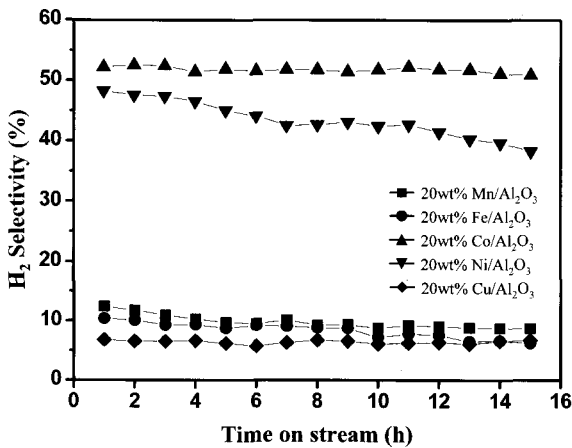


Figure 4. Hydrogen selectivity with time on stream in the auto-thermal reforming of ethanol over M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) catalysts at 500°C.

을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 각 촉매에 대한 수소 선택도를 나타낸 그래프이다. Co/Al₂O₃와 Ni/Al₂O₃ 촉매만이 우수한 수소 선택도를 보였으며, 나머지 Cu/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃, Mn/Al₂O₃ 촉매에서의 수소 선택도는 매우 낮게 나타났다. 비록 본 논문에서는 표기하지는 않았지만, 이 세가지 촉매에서는 아세트알데히드(CH₃CHO), 에틸렌(C₂H₄) 및 에탄(C₂H₆)이 주로 생성됨을 확인할 수 있었다. 이렇게 Cu/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃, Mn/Al₂O₃ 촉매에서 CO, CO₂, CH₄과 같은 C₁ 화합물에 비하여 C₂ 화합물이 상대적으로 많이 생성되는 이유는 Cu, Fe, Mn 금속에 흡착된 에탄올 분자가 1차적 탈수소화(Dehydrogenation)반응 (식(4)) 이나 탈수(Dehydration)반응에 (식(7)) 참여하나, 생성된 C₂ 화합물이 2차적 탈수소화반응 및 탈수반응으로 연결되지 않기 때문이다. 선행 연구에 의하면 Ni과 Cu는 모두 에탄올의 C-C 결합을

분해하는데 효율적인 금속이지만, 크게 형성된 Cu 금속입자는 아세트알데히드(CH₃CHO)의 가스화를 억제하기 때문에 수소의 생산을 저해한다고 알려져 있다[17-19]. 이 때문에 Cu 촉매에서 에탄올 전환율은 크게 나타나지만 수소선택도가 현저하게 떨어지는 것으로 판단된다. 나머지 활성을 나타내지 않은 Mn과 Fe 금속은 Co/ZnO 촉매에 소량을 첨가하여 조촉매로 작용하는 경우, 이중금속 입자를 형성하며 코발트 촉매의 환원능력을 향상시킨다고 보고되고 있으나[20], 실제 에탄올 자열개질반응에 적용될 경우 주된 활성금속으로는 부적절한 것으로 판단된다. Co의 경우 수소의 선택도는 우수하지만 Ni에 비하여 에탄올의 C-C 결합을 분해하는 능력이 약하므로 에탄올 전환율이 떨어져 전체적인 수율 변화에 기여하지 않는다. 또 다른 연구에 의하면 Co₃O₄ 형태로 존재하는 산화물은 에탄올의 탈수소화반응에 의해 아세트알데히드를 생성하는 반응에 활성을 갖고, 본 연구에서와 같이 환원된 CoO나 Co는 에탄올에서 수소를 생산하는 반응에 활성을 갖는다고 보고되었다[21]. 반면, 가장 우수한 에탄올 전환율을 보이는 Ni/Al₂O₃ 촉매는 급격한 수소 선택도의 저하를 일으킨다. 이전의 연구[22]에 의하면, 담체로 사용되는 알루미늄은 에탄올과 강하게 상호 작용하여 에탄올의 탈수반응을 촉진시키며, 이 탈수반응에 의해 생성된 에틸렌의 중합으로 인하여 탄소침적 속도가 증가한다. 또한 순수한 Ni 금속은 에탄올을 분해하는데 우수한 활성을 갖고 있으며, 에탄올의 결합 중에서도 O-H, -CH₂-, C-C, -CH₃-의 순서대로 결합을 분해하기 때문에 생성물 중 수소나 메탄, 일산화탄소 등의 농도가 높아지므로 개질촉매에 적절하다고 보고하였다.

Figure 5는 우수한 활성을 보이는 Ni/Al₂O₃과 Co/Al₂O₃ 촉매에 대하여, 개질된 가스의 성능을 평가하는 중요한 요소중의 하나인 CO와 CO₂의 농도변화를 비교하여 나타낸 것이다. 두 촉매 모두 CO₂ 농도에 대하여는 비교적 일정한 생성량을 유지하나, CO의 경우 Ni 촉매에서 급격한 증가가 나타난다. 이는 수소농도의 저하와도 연관이 있는 것으로, 금속 Ni 표면의 활성점이 탄소침적에 의해 줄어들었기 때문인 것으로 판단된다.

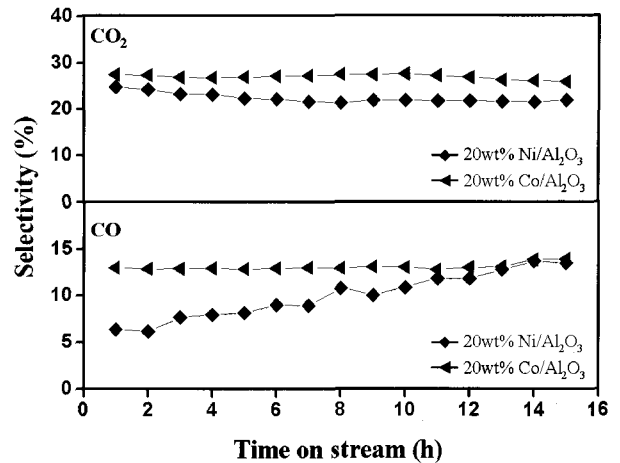
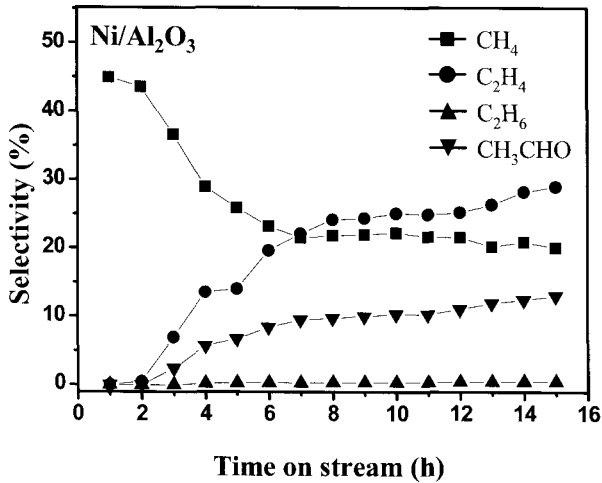
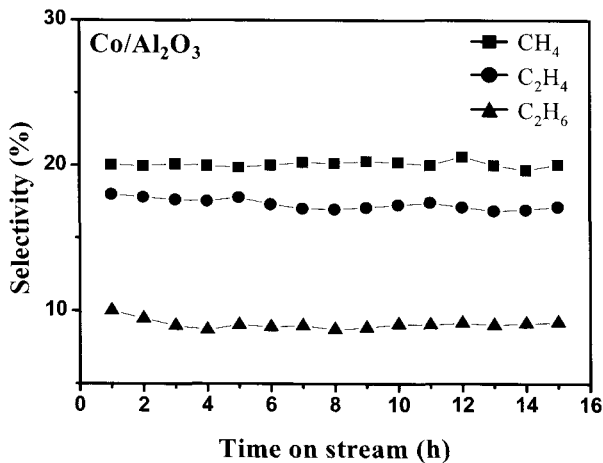


Figure 5. CO and CO₂ selectivity with time on stream in the auto-thermal reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ catalysts at 500°C.



(a)



(b)

Figure 6. Byproduct selectivity with time on stream in the auto-thermal reforming of ethanol over (a) Ni/Al₂O₃ and (b) Co/Al₂O₃ catalysts at 500°C.

Figure 6에서와 같이 Ni/Al₂O₃과 Co/Al₂O₃ 두 촉매 상에서의 부산물 생성 분포를 살펴보면 보면 더욱 자세한 반응 메커니즘 차이를 확인할 수 있다. Co/Al₂O₃ 촉매의 경우 H₂, CO, CO₂를 포함하여 모든 부산물이 일정하게 생성되는데 비해, Ni/Al₂O₃ 촉매의 경우 시간에 따라 CH₄ 생성이 급격히 감소하면서 CO와 CH₃CHO 그리고 소량의 C₂H₄ 생성이 증가하는 경향을 보인다. 이는 Ni 촉매의 경우, C-C 결합과 O-H 결합을 분해하고 수소원자의 분자화에 효과적이지만 코크생성과 금속의 뭉침 현상으로 인한 급격한 비활성화에 빠르게 도달하는 반면, Co 촉매는 메탄 생성반응 (CO+3H₂→CH₄+H₂O)과 에탄올 분해반응 (C₂H₅OH→CH₄+CO+H₂)을 억제하는데 효율적이라는 보고와 일치한다[23,24]. 결과적으로, 에탄올 자열개질반응에서 4주기의 전이금속 (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 중 Ni과 Co가 가장 우수한 촉매 활성을 보이며, Ni 촉매의 경우 에탄올의 결합을

분해하여 전환율을 높이는데 효율적이고, Co 촉매의 경우 부반응을 제어하고 수소의 선택도를 높이는데 효과적인 것으로 나타났다.

4. 결론

상용 알루미늄에 담지된 M/Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 촉매를 함침법에 의해 제조하였으며, 이를 에탄올 자열개질반응에 적용하였다. 각각의 촉매는 모두 고유의 금속상을 나타내었고, 활성금속의 종류에 따라 생성가스의 조성이 결정됨을 확인하였다. 그 중 Ni과 Co 금속이 담지된 알루미늄 촉매는 에탄올 자열개질반응에 우수한 촉매 활성을 보였다. Ni 촉매는 전환율에 있어서 100%에 달하는 높은 활성을 나타내었지만 급격한 수소선택도의 저하를 나타내었고, Co 촉매는 Ni 촉매 대비 수소의 선택도는 우수하지만 Ni에 비하여 에탄올의 C-C 결합을 분해하는 능력이 약하여 에탄올 전환율이 떨어져 전체적인 수율 변화에는 기여하지 못하였다.

감사

본 연구는 에너지 변환·저장 연구센터 (R11-2002-102-00000-0) 및 서울시 신재생에너지사업단 (Seoul R & BD Program)의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

- Schrope, M., "Which Way to Energy Utopia," *Nature*, **414**, 682-684 (2001).
- Song, C., "Fuel Processing for Low-temperature and High-temperature Fuel Cells - Challenges, and Opportunities for Sustainable Development in the 21st Century," *Catal. Today*, **77**, 17-49 (2002).
- Kim, M. H., Lee, E. K., Jun, J. H., Han, C. Y., Kong, S. J., Lee, B.K., Lee, T. J., and Yoon, K. J., "Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane over Activated Carbons: Deactivation Study," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 835-839 (2003).
- Vaidya, P. D., and Rodrigues, A. E., "Insight into Steam Reforming of Ethanol to Produce Hydrogen for Fuel Cells," *Chem. Eng. J.*, **117**, 39-49 (2006).
- Velu, S., Suzuki, K., Vijayaraj, M., Barman, S., and Gopinath, C. S., "In-situ XPS Investigations of Cu_{1-x}Ni_xZnAl-Mixed Metal Oxide Catalysts Used in the Oxidative Steam Reforming of Bio-ethanol," *Appl. Catal. B*, **55**, 287-299 (2005).
- Cavallaro, S., and Freni, S., "Ethanol Steam Reforming in a Molten Carbonate Fuel Cell: A Preliminary Kinetic Investigation," *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, 465-469 (1996).

7. Srinivas, D., Satyanarayana, C. V. V., Potdar, H. S., and Ratnasamy, P., "Structural Studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ Catalysts for Steam Reforming of Ethanol," *Appl. Catal. A*, **246**, 323-334 (2003).
8. Mattos, L. V., and Noronha, F. B., "Hydrogen Production for Fuel Cell Applications by Ethanol Partial Oxidation on Pt/CeO₂ Catalysts: The Effect of the Reaction Conditions and Reaction Mechanism," *J. Catal.*, **233**, 453-463, (2005).
9. Youn, M. H., Seo, J. G., Kim, P., and Song, I. K., "Role and Effect of Molybdenum on the Performance of Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalysts in the Hydrogen Production by Auto-thermal Reforming of Ethanol," *J. Mol. Catal. A*, **261**, 276-281 (2007).
10. Velu, S., and Suzuki, K., "Photoemission and in-situ XRD Investigations on CuCoZnAl-Mixed Metal Oxide Catalysts for the Oxidative Steam Reforming of Methanol," *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2737-2746 (2002).
11. Youn, M. H., Seo, J. G., Cho, K. M., Jung, J. C., Kim, H., La, K. W., Park, D. R., and Song, I. K., "Hydrogen Production by Auto-thermal Reforming of Ethanol over Supported Nickel Catalysts: Effect of Supports," *Korean J. Chem. Eng.* (In Press).
12. Cavallaro, S., Chiodo, V., Vita, A., Freni, S., "Hydrogen Production by Auto-thermal Reforming of Ethanol on Rh/Al₂O₃ Catalyst," *J. Power Sources*, **123**, 10-16 (2003).
13. Kugai, J., Subramani, V., Song, C., Engelhard, M.H., Chin, Y.-H., "Effect of Nanocrystalline CeO₂ Supports on the Properties and Performance of Ni-Rh Bimetallic Catalyst for Oxidative Steam Reforming of Ethanol," *J. Catal.*, **238**, 430-440 (2006).
14. Stobbe, E. R., Boer, B. A., and Geus, J. W., "The Reduction and Oxidation Behavior of Manganese Oxide," *Catal. Today*, **47**, 161-167 (1999).
15. Shaheen, W. M., and Hong, K. S., "Thermal Characterization and Physicochemical Properties of Fe₂O₃-Mn₂O₃/Al₂O₃ System," *Thermochim. Acta*, **381**, 153-164 (2002).
16. Zhang, Y., Koike, M., Yang, R. Hinchiranan, S., Vitidsant, T., and Tsubaki, N., "Multi-functional Alumina-silica Bimodal Pore Catalyst and Its Application for Fisher-Tropsch Synthesis," *Appl. Catal.*, **292**, 252-258 (2005).
17. Mariño, F., Baronetti, G., Jobbagy, M., and Laborde, M., "Cu-Ni-K/-Al₂O₃ Supported Catalysts for Ethanol Steam Reforming Formation of Hydrotalcite-type Compounds as a Result of Metal-Support Interaction," *Appl. Catal. A*, **238**, 41-54 (2003).
18. Velu, S., Satoh, N., Gopinath, C. S., and Suauki, K., "Oxidative Reforming of Bio-ethanol over CuNiZnAl Mixed Oxide Catalysts for Hydrogen Production," *Catal. Lett.*, **82**, 145-152 (2002).
19. Youn, M. H., Seo, J. G., Kim, P., Kim, J. J., Lee, H. -I., and Song, I.K., "Hydrogen Production by Auto-thermal Reforming of Ethanol over Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts: Effect of Second Metal Addition," *J. Power Sources*, **162**, 1270-1274 (2006).
20. Torres, J. A., Llorca, J., Casanovas, A., Domínguez, M., Salvadó, J., and Mintane, D., "Steam Reforming of Ethanol at Moderate Temperature Fe- and Mn-promoted Co/ZnO Catalysts," *J. Power Sources*, **169**, 158-166 (2007).
21. de la Penˆa O'Shea, V. A., Homs, N., Pereira, E. B., Nafria, R., and de la Piscina, P. R., "X-ray Diffraction Study of Co₃O₄ Activation under Ethanol Steam-reforming," *Catal. Today*, **126**, 148-152 (2007).
22. Fatsikostas, A. N., and Verykios, X. E., "ReactionNetwork of Steam Reforming of Ethanol over Ni-based catalysts," *J. Catal.*, **225**, 439-452 (2004).
23. Ni, M., Leung, D. Y. C., and Leung, M. K. H., "A Review on Reforming Bio-ethanol for Hydrogen Production," *Int. J. Hydrogen Energy* (In Press).
24. Haga, F., Nakajima, T., Miya, H., and Mishima, S., "Catalytic Properties of Supported Cobalt Catalysts for Steam Reforming of Ethanol," *Catal. Lett.*, **48**, 223-227 (1997).