

바이오매스 타르 수증기 개질에서의 석탄회재 촉매 효과

장진영¹ · 오건웅¹ · 라호원² · 서명원² · 문태영² · 문지홍² · 이재구^{1,2} · 윤상준^{1,2,†}

¹과학기술연합대학원대학교 신에너지 및 시스템기술, ²한국에너지기술연구원 청정연료연구실

Effect of Coal Ash as A Catalyst in Biomass Tar Steam Reforming

JINYOUNG JANG¹, GUNUNG OH¹, HOWON RA², MYUNGWON SEO², TAEYOUNG MUN², JIHONG MOON²,
JAEGOO LEE^{1,2}, SANGJUN YOON^{1,2,†}

¹Advanced Energy Technology, Korea University of Science and Technology, 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34113, Korea

²Clean Fuel Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

†Corresponding author :
yoonsj@kier.re.kr

Received 16 June, 2017
Revised 13 July, 2017
Accepted 30 August, 2017

Abstract >> Ash remaining after coal combustion was used as a catalyst support for tar steam reforming with various proportions of Al₂O₃ added for higher reforming efficiency. At a constant Ni content of 12 wt%, a coal ash and Al₂O₃ were mixed at a ratio of 5:5, 7:3, 9:1. As a result, the catalytic activity for toluene steam reforming was improved by adding Al₂O₃ at 500-600 °C. The catalysts with ratio 7:3 and 5:5 reached toluene conversion of 100% above 700 °C. When comparing the catalysts in which the coal ash and Al₂O₃ mixed at a ratio of 5:5 and 7:3 with the Ni/Al catalyst, it was concluded that this coal ash catalyst has efficient catalytic performance.

Key words : Coal ash(석탄회재), Biomass tar(바이오매스 타르), Catalyst(촉매), Alkali and alkaline earth metal(알칼리 금속 및 토금속), Steam reforming(수증기 개질)

1. 서론

지구온난화뿐만 아니라 화석연료 고갈에 대응하기 위해 신재생에너지 자원으로써 바이오매스 이용이 주목되고 있다. 바이오매스를 에너지로 전환하기 위한 다양한 기술이 있다. 그중 열화학적 전환 기술인 가스화는 바이오매스로부터 일산화탄소, 이산화탄소, 수소를 포함하는 합성가스를 생산할 수 있기 때문에 관심이 증가하고 있다¹⁾.

생산된 합성가스는 연료전지 등에 필요한 수소 제공, 가스엔진 및 터빈을 이용한 전력생산 및 Fischer-Tropsch synthesis 과정을 통한 탄화수소 연료 생산 등에 사용될 수 있다^{2,3)}.

바이오매스의 가스화를 통해 생산된 합성가스는 다양한 용도로 사용될 수 있지만 여러 가지 방향족 화합물의 혼합물인 타르가 합성가스에 포함된다. 타르는 가스화 시스템의 파이프, 엔진 등에 부착되어 공정 효율과 합성가스 활용성을 저해하

Table 1. Chemical composition of coal ash (wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MgO
Ash	57.05	17.04	9.33	9.44	3.95	0.85	1.29	1.03

므로 바이오매스 가스화 기술의 상용화를 위해 타르를 제거하는 과정은 반드시 필요하다⁴⁾. 타르 제거를 위한 여러 방법이 연구되고 있으며 그중, 촉매를 이용한 수증기 개질은 타르를 제거하는 동시에 추가적인 수소와 일산화탄소를 생성하여 가스화 합성가스의 품질을 향상시킬 수 있는 효율적인 방법이다⁵⁾.

촉매 수증기 개질은 적절한 촉매의 선택이 매우 중요하다. 지금까지 다양한 촉매를 사용한 실험이 많이 진행되어 왔다. 주로 사용되는 촉매로는 olivine, dolomite, Ni-base 촉매, 귀금속 촉매 등이 있다^{4,5)}. 그중 Ni-base 촉매가 많이 사용되었으며 적은 비용, 타르의 크래킹과 개질에 대한 뛰어난 효과, 합성가스의 품질 향상 등의 장점을 보인다. 하지만 Ni-base 촉매는 탄소침적으로 인해 빠르게 비활성이 된다는 문제점을 가지고 있고 이를 해결하기 위해 귀금속이나 다른 전이금속을 첨가하여 촉매의 안정성을 높이고 있다^{6,7)}.

석탄회재는 매립되거나 시멘트 제조 등에 활용되는데⁸⁾, 일반적으로 촉매의 지지체가 지니고 있는 특성인 큰 기공 구조를 이루고 있고 열 및 구조적 안정성을 가지고 있는 물질인 Al₂O₃, SiO₂을 많이 포함하고 있다^{9,12)}. 또한, 촉매에 주로 사용되고 있는 알칼리 금속 및 토금속과 같은 금속 산화물을 다수 포함하므로 촉매 활성 물질로 작용할 수 있다. 이러한 석탄회재를 이용한 촉매제조는 석탄회재를 높은 가치로 활용할 수 있는 방법이다^{8,13)}. 곧, 석탄회재를 촉매로 제조하게 된다면 촉매를 제작하기 위해서 드는 제조비용을 감소시킬 수 있고, 매장량이 제한적인 촉매 재료의 소비를 줄일 수 있다¹⁴⁾.

본 연구는 바이오매스 타르 성분 중 많은 비중을 차지하고 있는 톨루엔을 바이오매스 모사 타르로 사용하였다¹⁵⁾. 또한 석탄회재를 지지체로 사

용하여 안정성, 적은 제조비용, 높은 활성의 촉매 제작을 시도하였다. 총 6가지의 촉매가 제조되어 적용되었으며 활성 물질인 Ni의 양은 12 wt%로 고정 후, Al₂O₃, 석탄회재 또는 석탄회재와 Al₂O₃를 비율별로 혼합하여 지지체로 사용하였다. 기존에 많이 사용하는 지지체인 Al₂O₃와 석탄회재를 비교하여 석탄회재의 타르 개질 성능을 확인하고, 석탄회재와 Al₂O₃의 혼합시 타르 개질에 대한 최적 혼합 비율을 확인하였다.

2. 실험

2.1 촉매제작

촉매의 지지체로 사용한 석탄회재는 중국산 유연탄을 800°C에서 2시간 동안 연소하여 얻었으며, 석탄회재를 구성하는 성분을 Table 1에 나타냈다. Table 2는 톨루엔 수증기 개질에 사용한 촉매의 조성이다. 석탄회재(250 μm 이하)와 α-Al₂O₃(1 μm)를 지지체로 사용하고, Ni(NO₃)₂·6H₂O를 이용하여 함침법으로 촉매를 제작하였다.

2.2 촉매특성분석

석탄회재에 포함되어 활성 물질과 지지체로 작용하는 성분의 측정을 위해 XRF (X-ray Fluorescence Spectrometer, Rigaku, ZSX Primus IV)를 이용하여

Table 2. The composition of catalysts

Catalyst	Active material	Support
Ash	-	Coal ash
Ni/Al	Ni 12wt%	α-Al ₂ O ₃
Ni/Ash	Ni 12wt%	Coal ash
Ni/9Ash-1Al	Ni 12wt%	Coal ash 9 : α-Al ₂ O ₃ 1
Ni/7Ash-3Al	Ni 12wt%	Coal ash 7 : α-Al ₂ O ₃ 3
Ni/5Ash-5Al	Ni 12wt%	Coal ash 5 : α-Al ₂ O ₃ 5

구성성분과 그 성분의 양을 알아내었다. 촉매에 담지된 Ni의 존재 여부 측정을 위해 XRD (X-ray Diffractometer, Rigaku, SmartLap)로 분석하였다. TPR (Temperature Programmed Reduction, Auto-Chem II 2920 V4.05) 분석기법을 이용해 촉매에 포함된 환원 가능 물질의 양을 H₂ 소모량 계산을 통해 측정하였다. 톨루엔 수증기 개질 반응 중 촉매 표면에 발생하는 탄소 침적량 측정을 위해 TGA (Thermogravimetric Analyzer, TGA/DSC1/1600 LF, Mettler-toledo) 분석을 수행하였다.

2.3 실험장치 및 방법

Fig. 1은 실험에 사용한 장치의 구성도이다. 반응 온도 500-800°C 설정을 위해 전기로를 사용하였다. 실험에 사용된 톨루엔(30 g/Nm³)과 수증기(수증기/톨루엔 몰 비 25)는 syringe pump (kdscientific, legacy-200, legato-100)를 이용하여 가스 믹서로 일정하게 공급하였다. 가스 믹서에서는 밴드 히터를 이용하여 물과 톨루엔을 기화시켜 질량유량 제어기(MFC, Mass Flow Controller, MKP, TSC-210)로 공급되는 운반기체인 질소와 만나 반응기로 주입되도록 하였다. 두께 1.3 mm, 직경 20 mm, 길이 570 mm인 quartz로 제작된 고정층 반응기를 사용

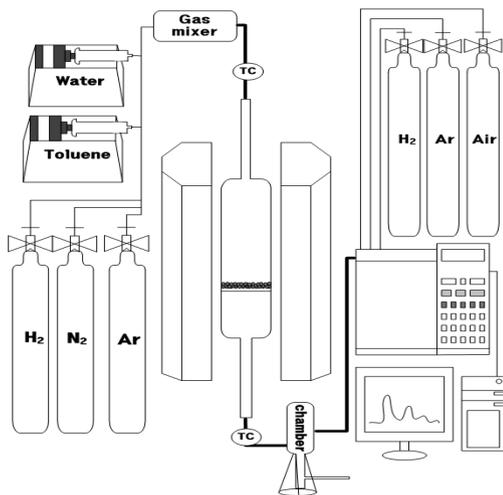


Fig. 1. Schematic diagram of toluene steam reforming system

하였다. 반응기 중앙에 촉매가 위치하게 되며 공간속도(gas hourly space velocity, GHSV) 10,000h⁻¹를 기준으로 촉매의 양(약 0.2-0.3 g)을 결정하였다. 촉매는 실험 전 수소와 아르곤을 1:1의 비율로 50 cc/min의 유량으로 800°C에서 1시간 동안 환원시켰다. 미반응 톨루엔과 스팀은 반응기 하단에 위치한 챔버에서 포집되었다. 생성된 가스는 가스 크로마토그래피(gas chromatography, Agilent HP6890)에 주입되어 컬럼(porapak Q, CARBOSPHERE)을 거쳐 thermal conductivity detector (TCD)와 flame ionization detector (FID)를 이용해 분석하였다. 생성 가스의 유량은 검출된 불활성의 질소를 이용하여 계산하였으며, 생성 가스 유량을 이용하여 각 조성의 몰 유량(V)을 계산하였다. 톨루엔 전환율은 다음의 식(1)으로 계산하였다.

톨루엔 전환율은 다음의 식으로 구해진다.

$$X_c = \frac{V_{CO} + V_{CO_2} + V_{CH_4}}{V_{C_7H_8} \times 7} \times 100\% \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매특성

Fig. 2는 촉매의 활성 성분 Ni의 관찰을 위한 XRD 분석 결과이다. (a)는 Ni를 첨가하지 않은 석

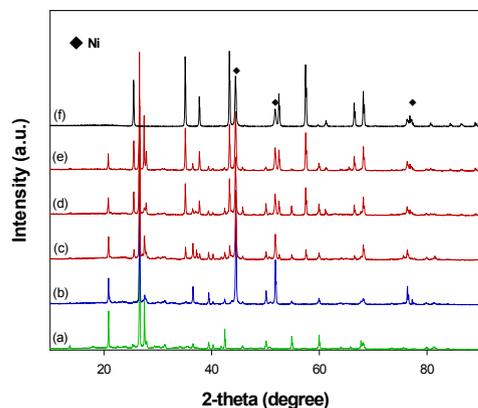


Fig. 2. XRD patterns of (a) Ash, (b) Ni/Ash, (c) Ni/9Ash-1Al, (d) Ni/7Ash-3Al, (e) Ni/5Ash-5Al and (f) Ni/Al

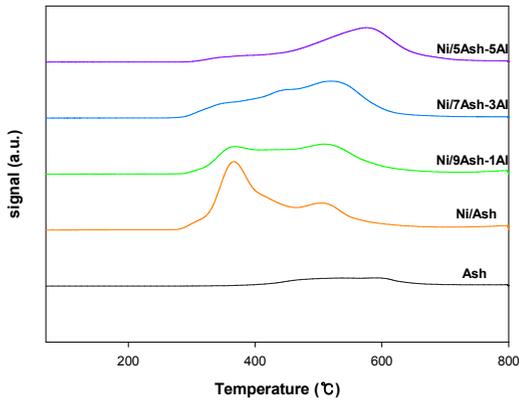


Fig. 3. H₂-TPR profiles of Ash, Ni/Ash, Ni/9Ash-1Al, Ni/7Ash-3Al and Ni/5Ash-5Al

탄회재로 Ni의 첨가로 인한 차이를 확인하기 위해 Ni을 첨가한 Ni/Ash 촉매인 (b)와 비교해보았다. (a)에서는 나타나지 않은 Ni상이 (b)의 2-theta 값 44.50°, 51.85°, 76.37°에서 관찰되었다. (a)를 제외한 모든 촉매에서 동일한 2-theta값에 Ni상을 나타냈고, 이 결과로 활성물질이 석탄회재에도 담지가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

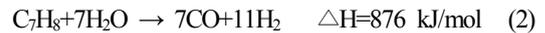
Fig. 3은 석탄회재 촉매의 TPR 분석 결과 그래프이다. 석탄회재인 Ash에서는 400°C에서 600°C 사이에 아주 약한 피크값을 관찰할 수 있는 반면, 석탄회재에 Ni을 첨가한 Ni/Ash에서는 300-500°C 사이에 피크값이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 이는 석탄회재를 지지체로 사용하여 촉매를 제작하였을 때 촉매에 포함된 환원 가능한 물질은 거의 대부분 Ni이라는 것을 보여주는 것이다. 석탄회재와 Al₂O₃를 혼합한 촉매들의 환원피크도 300-500°C 사이에 존재하고 있는 것을 확인할 수 있다. NiO는 Ni⁰으로 환원되어 개질 반응에 참여하는 활성점이 되기 때문에 실험에서 중요한 역할을 하게 되는데¹⁶⁾ TPR 그래프에서 300-500°C에 존재하는 환원피크는 NiO가 SiO₂ 표면에 약하게 결합되어있는 상태라는 것을 말한다¹⁷⁾. 석탄회재는 SiO₂가 가장 많은 비율을 차지하고 있는데 이 결과를 통해 Al₂O₃를 첨가하지 않거나 조금 첨가한 촉매들은 Ni가 대부분 NiO 상태로 SiO₂에 약하게 결합되어 있다는 것을 알 수 있었다.

지지체와 활성 물질 간에 상호작용이 크게 일어날수록 환원이 어려워지기 때문에 환원 피크가 높은 온도에서 관찰된다. Al₂O₃는 Ni과 SiO₂보다 강한 상호작용을 이루면서 환원 피크가 높은 온도에서 나타난다¹⁸⁾. Fig. 3의 TPR 분석 결과를 확인해보면 Al₂O₃를 첨가함에 따라 지지체와 금속 사이의 상호작용 결과로 Al₂O₃의 비율이 증가할수록 환원 피크가 오른쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 Al₂O₃의 첨가는 지지체와 금속 사이의 강한 상호작용의 결과로 Ni의 더 높은 분산도를 가질 수 있게 한다¹⁷⁾.

3.2 석탄회재의 촉매 효과

톨루엔 수증기 개질은 여러 반응이 복합적으로 진행되며, 주로 아래의 반응식들을 거쳐 H₂, CO, CO₂가 발생한다. 톨루엔 수증기 개질에서 톨루엔 전환율과 수소 생성량은 중요한 요소이다.

Toluene steam reforming



Water gas shift reaction



석탄회재의 촉매 효과와 활성 물질인 Ni의 첨가로 인한 톨루엔 개질 전환율과 생성 가스의 변화를 비교하기 위해 Ni을 첨가하지 않은 석탄회재를 사용한 톨루엔 수증기 개질 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 톨루엔 전환율은 600°C부터 관찰되기 시작하여 온도가 상승함에 따라 전환율도 증가하였다. 800°C에서 톨루엔 전환율은 72%를 보였고 H₂의 생성량은 0.08 mol/g_{toluene}이 관찰되었다.

Fig. 4(b)에는 석탄회재에 12 wt%의 Ni을 첨가하여 제조한 촉매의 온도에 따른 톨루엔 개질 결과를 보였다. 톨루엔 전환율은 600°C와 700°C에서 Fig. 4(a)의 석탄회재만 사용한 경우와 거의 유사

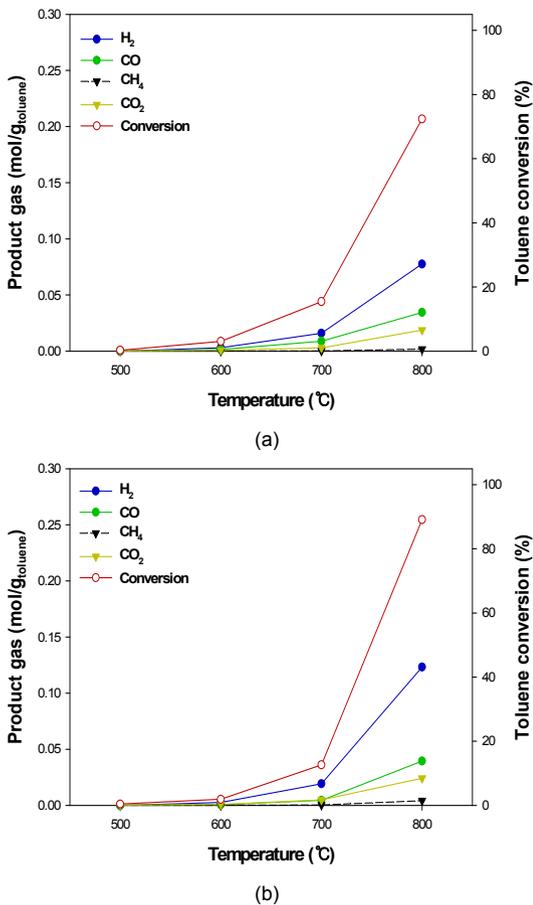


Fig. 4. Toluene conversion and product composition at different reaction temperature over (a) ash and (b) Ni/ash

하였으나 800°C에서 전환율이 89%로 증가하였다. H₂는 800°C에서 0.12 mol/g_{toluene}, 700°C에서 0.02 mol/g_{toluene}으로 Ni 첨가로 인한 톨루엔 전환율과 수소 생성량 증가 효과가 확인된다. Fig. 4를 보면 모두 800°C에서만 많은 생성 가스 양과 높은 톨루엔 전환율을 보이고 저온의 영역인 500-600°C에서는 거의 효과가 없는 것으로 관찰되었다.

3.3 Al₂O₃ 첨가에 따른 촉매 활성 효과

Ni 분산도 향상을 통한 톨루엔 개질 성능을 높이기 위해 타르 개질에서 촉매의 지지체로 많이 사용되는 SiO₂보다 높은 분산도를 가지고 있는

Al₂O₃를 첨가하여 촉매 활성 효과를 확인하였다. Al₂O₃와 석탄회재의 혼합비율을 달리한 촉매의 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 톨루엔 수증기 개질 결과 그래프에서 H₂, CO, CO₂는 온도가 증가함에 따라 같이 증가하였고, CH₄은 극소량이 검출되었다. Fig. 5(a)에는 Ni/9Ash-1Al 촉매를 이용한 반응온도에 따른 톨루엔 개질 결과를 보였다. 톨루엔 전환율이 700°C에서 47%, 800°C에서는 100%에 도달하였다. Fig. 4(b)의 Ni/Ash 촉매를 사용한 경우 600°C에서 전환율이 거의 관찰되지 않은 반면, Ni/9Ash-1Al은 12%의 전환율이 관찰되며 Al₂O₃ 첨가에 의해 촉매의 활성이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 이는 Al₂O₃가 석탄회재의 대부분을 차지하는 SiO₂보다 활성 물질의 분산도 향상에 기여하기 때문에 개질 반응이 잘 이루어진 것으로 볼 수 있다¹⁹. 생성 가스는 Ni/Ash 촉매의 경우와 비교하였을 때 800°C에서 H₂는 0.12 mol/g_{toluene}로 전환율은 증가하였지만 수소 생성량은 변화가 없었다.

Ni/7Ash-3Al 촉매를 이용한 톨루엔 개질 실험결과를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 앞선 실험에서는 모두 600°C에서 매우 낮은 톨루엔 전환율을 보인 반면, Ni/7Ash-3Al 촉매의 경우 500°C에서 상대적으로 높은 수치인 48%의 톨루엔 전환율을 보였다. 700°C에서는 전환율이 100%에 도달하였고 이때 H₂ 생성량은 0.13 mol/g_{toluene}으로 확인되었다. 수소 생성량은 800°C에서도 0.13 mol/g_{toluene}으로 수렴하는 경향을 보였다. Ni/7Ash-3Al 촉매의 700°C에서 수소 생성량은 Ni/9Ash-1Al 촉매의 800°C에서 수소 생성량(0.12 mol/g_{toluene})보다 큰 값을 보였다. Al₂O₃를 가장 많이 혼합한 Ni/5Ash-5Al 촉매의 톨루엔 개질 실험 결과인 Fig. 5(c)와 Ni/7Ash-3Al (Fig. 5(b))를 비교해보면 동일한 반응 조건에서 온도가 상승함에 따라 전환율이 증가하고 700°C에서 톨루엔 전환율이 100%에 도달하는 비슷한 경향을 보였다.

석탄회재와 Al₂O₃를 혼합한 촉매와 비교를 위해 타르 개질에 일반적으로 많이 사용하는 Ni/Al의

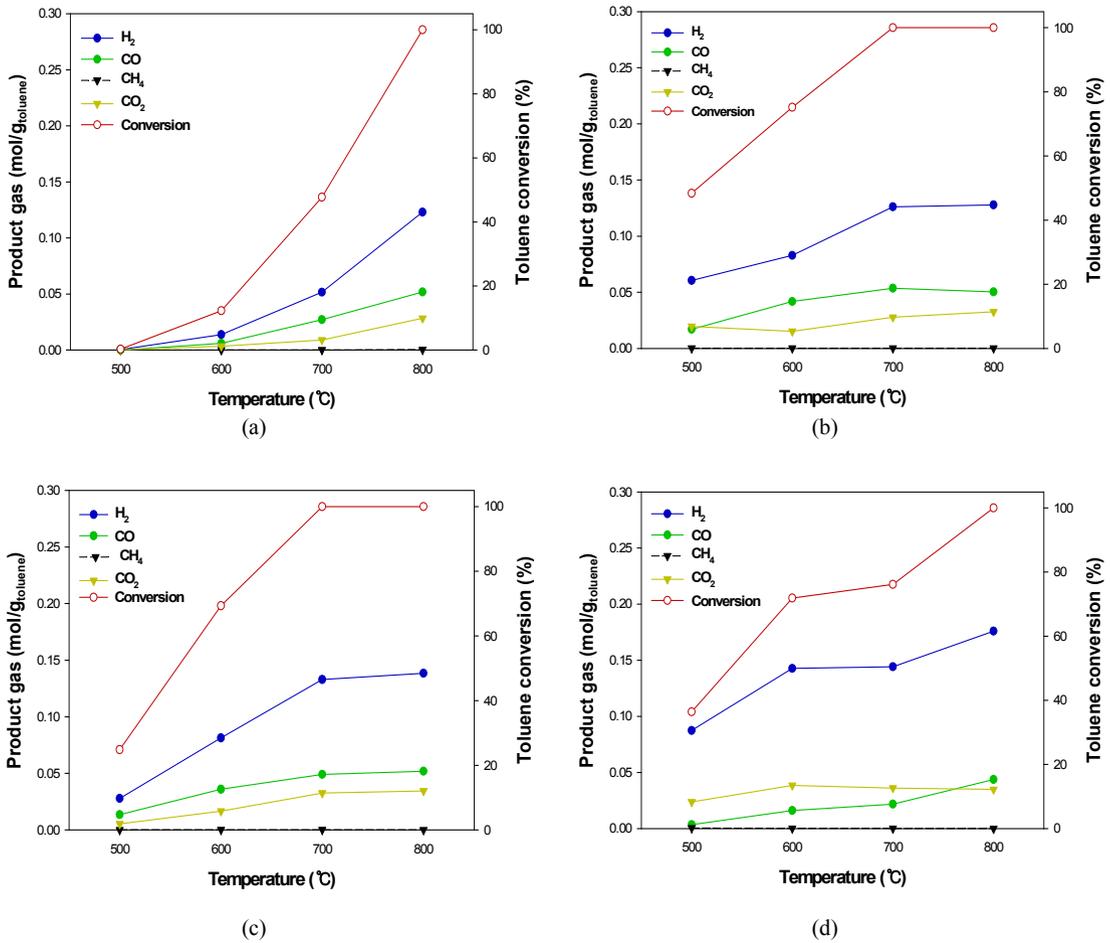


Fig. 5. Toluene conversion and product composition at different reaction temperature over (a) Ni/9Ash-1Al, (b) Ni/7Ash-3Al, (c) Ni/5Ash-5Al, (d) Ni/Al

톨루엔 개질 결과를 Fig. 5(d)에 나타내었다. Ni/Al 촉매의 경우 800°C에서 톨루엔 전환율 100%, 생성 가스내 H₂가 0.18 mol/g_{toluene}으로 수소 생성량을 고려하였을 때 Ni/7Ash-3Al (Fig. 5(b))보다 더 좋은 효과를 보인다. 하지만 700°C에서 Ni/7Ash-3Al은 톨루엔 전환율이 100%에 도달하는 반면, Ni/Al은 76%로 전환율이 비교적 낮다. 저온 영역인 500°C에서 Ni/Al은 톨루엔 전환율 36%, 생성 가스내 H₂는 0.09 mol/g_{toluene}로 Ni/7Ash-3Al (48%, 0.06 mol/g_{toluene})와 Ni/5Ash-5Al (24%, 0.03 mol/g_{toluene})를 비교해 보면 Ni/7Ash-3Al가 가장 높은 톨루엔 전환율을 보이고 있다. 이 결과로 Al₂O₃를 첨가함으로써 촉매작

용이 활발히 이루어지지만, 일정 비율 이상이 되었을 때 톨루엔 전환율과 수소 생성량이 더 이상 증가하는 추세를 보이지 않고 비슷한 수준에 멈춰있는 모습을 관찰할 수 있다. 알칼리 금속 및 토금속과 전이금속이 포함된 석탄회재는 수증기 개질을 향상시키기²⁰⁾ 때문에 동일한 조건에서 Ni/Al 촉매보다 석탄회재와 Al₂O₃를 혼합한 촉매가 700°C에서 먼저 톨루엔 전환율이 100%에 도달하였다고 볼 수 있다. 따라서 석탄회재와 Al₂O₃를 혼합한 촉매 중 낮은 비용으로 성능을 만족하는 우수한 촉매는 Ni/5Ash-5Al보다 Al₂O₃의 비율이 낮지만 유사한 결과값을 보여준 Ni/7Ash-3Al 촉매라고 할 수 있다.

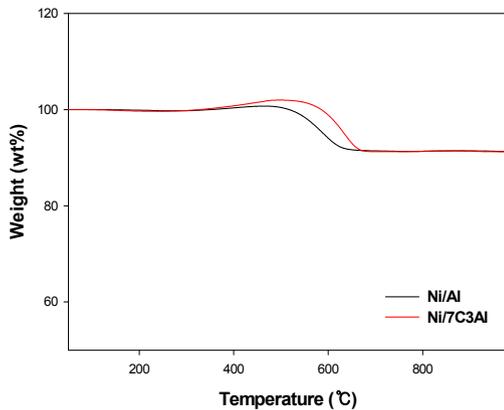


Fig. 6. TGA profiles of used Ni/Al and Ni/7C3Al catalysts

타르 개질 실험을 진행하면 반응하지 못한 탄소의 침적에 의해 촉매가 비활성화될 수 있다. 혼합 촉매들 가운데 가장 우수한 톨루엔 개질 결과를 보인 Ni/7Ash-3Al 촉매와 Ni/Al 촉매의 탄소침적 특성을 비교하기 위해 동일한 조건에서 600°C에 8시간 동안 실험을 진행한 촉매를 공기 분위기에서 TG 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 석탄회재에 포함되어있는 알칼리 금속 및 토금속의 탄소 침적 저항성^{20,21)}의 영향으로 석탄회재와 Al₂O₃를 혼합한 촉매가 탄소 침적이 적게 생성될 것으로 예상하였다. 그러나 Ni/Al은 9.38 mg_{coke}/g_{catalyst}, Ni/7Ash-3Al은 10.51 mg_{coke}/g_{catalyst}로 두 개의 촉매에 비슷한 양의 탄소침적이 발생하였다.

4. 결론

본 연구에서는 석탄 활용시 생성되는 부산물인 석탄회재를 촉매로 사용한 톨루엔 수증기 개질 실험을 수행하였다. 석탄회재에 활성 물질인 Ni이 담지된 것을 확인하고자 XRD 분석을 진행하였고, 석탄회재에 담지된 Ni이 대부분 SiO₂ 표면에서 약한 상호작용을 이루고 있다는 것을 TPR 결과로 알 수 있었다. 또한, Al₂O₃를 첨가함에 따라 Ni과 Al₂O₃와의 상호작용의 결과로 TPR 환원 피크가 오른쪽으로 이동하는 것을 확인하였다. 이러한 활성 물질과 지지체의 상호작용으로 인해 Ni의 분산

도가 향상되어 Al₂O₃와 석탄회재를 혼합한 촉매가 Al₂O₃를 첨가하지 않은 촉매보다 우수한 개질 효과를 보였다. 석탄회재만을 촉매의 지지체로 사용하여 톨루엔 수증기 개질시, 낮은 온도 구간인 500-600°C에서는 톨루엔 전환율이 나타나지 않았다. 반면, Al₂O₃와 석탄회재를 혼합하여 지지체로 사용한 결과, 낮은 온도 구간에서도 Ni/Al 촉매와 비슷한 수준의 촉매 활성을 보였다. 결론적으로, 낮은 비율의 Al₂O₃가 첨가되어 Ni/Al 촉매와 비슷한 촉매 활성을 보인 Ni/7Ash-3Al 촉매가 타르 수증기 개질에 가장 적합할 것으로 판단하였다. 석탄회재만을 촉매의 지지체로 사용해서는 충분한 톨루엔 수증기 개질이 이루어지지 않았지만 적은 양의 Al₂O₃를 첨가함으로써 Ni/Al 촉매와 비슷한 톨루엔 개질 효과를 보이므로 석탄회재를 촉매의 지지체로 사용하는 것이 촉매를 제작하는 비용을 줄이고 활용할 수 있는 방법임을 확인할 수 있었다. 석탄회재에 포함된 Al₂O₃의 양은 석탄 중에 따라 다양하다. 그러므로 Al₂O₃의 함량이 높은 석탄회재를 지지체로 사용하는 경우, 추가적인 Al₂O₃의 혼합이 필요할 것인가에 대한 연구는 추후에 진행되어야 할 것이다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 신재생에너지핵심기술사업(20143030050060)과 한국에너지기술연구원 주요사업(B7-2432-01)의 지원을 받아 수행한 연구 과제이다.

References

1. M. Asadullah, "Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 29, 2014, pp. 201-215.
2. M. J. A. Tijmensen, A. P. C. Faaij, C. N. Hamelinck, and M. R. M. van Hardeveld, "Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via bio-

- mass gasification”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 23, 2002, pp. 129-152.
3. S. Heidenreich and P. U. Fosco, “New concepts in biomass gasification”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 46, 2015, pp. 72-95.
 4. S. Anis and Z. A. Zainal, “Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, 2011, pp. 2355-2377.
 5. G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao, and A. Abudula, “Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 28, 2016, pp. 450-461.
 6. D. H. Heo, R. Lee, J. H. Hwang, and J. M. Sohn, “The effect of addition of Ca, K and Mn over Ni-based catalyst on steam reforming of toluene as model tar compound”, *Catalysis Today*, Vol. 265, 2016, pp. 95-102.
 7. C. P. B. Quitete, R. C. P. Bittencourt, and M. M. V. M. Souza, “Steam Reforming of Tar Model Compounds Over Nickel Catalysts Supported on Barium Hexaaluminate”, *Catalysis Letters*, Vol. 145, 2015, pp. 541-548.
 8. M. Balakrishnan, V. S. Batra, J. S. J. Hargreaves and I. D. Pulford, “Waste materials – catalytic opportunities: an overview of the application of large scale waste materials as resources for catalytic applications”, *Green Chemistry*, Vol. 13, 2011, pp. 16-24.
 9. Sujoy Bepari, Narayan C. Pradhan and Ajay K. Dalai, “Selective production of hydrogen by steam reforming of glycerol over Ni/Fly ash catalyst”, *Catalysis Today*, 2017.
 10. J. Ashok, Y. Kathiraser, M. L. Ang and S. Kawi, “Ni and/or Ni-Cu alloys supported over SiO₂ catalysts synthesized via phyllosilicate structures for steam reforming of biomass tar reaction”, *Catalysis Science and Technology*, Vol. 5, 2015, pp. 4398-4409.
 11. Chunfei Wu and Paul T. Williams, “Hydrogen production by steam gasification of polypropylene with various nickel catalysts”, *Applied Catalysis B : Environmental*, Vol. 87, 2009, pp. 152-161.
 12. Gunung Oh, Seo Yoon Park, Myung Won Seo, Young Ku Kim, Ho Won Ra, Jae-Goo Lee and Sang Jun Yoon, “Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of toluene as model biomass tar”, *Renewable Energy*, Vol. 86, 2016, pp. 841-847.
 13. Angga P. Herman, Suzana Yusup and Muhammad Shahbaz, “Utilization Bottom Ash as Catalyst in Biomass Steam Gasification for Hydrogen and Syngas Production”, *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 52, 2016, pp. 1249-1254.
 14. R.S. Blissett and N.A. Rowson, “A review of the multi-component utilisation of coal fly ash”, *Fuel*, Vol. 97, 2012, pp. 1-23.
 15. Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, and G. Brem, “Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, 2004, pp. 6911-6919.
 16. R. Michel, A. Lamacz, A. Krzton, G. Djega-Mariadassou, P. Burg, C. Courson, and R. Gruber, “Steam reforming of α -methylnaphthalene as a model tar compound over olivine and olivine supported nickel”, *Fuel*, Vol. 109, 2013, pp. 653-660.
 17. T. Klimova, M. Calderon, and J. Ramirez, “Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 240, 2003, pp. 29-40.
 18. M. Lindo, A. J. Vizcaino, J. A. Calles, and A. Carrero, “Ethanol steam reforming on Ni/Al-SBA-15 catalysts: Effect of the aluminium content”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 5895-5901.
 19. N. V. Vinichenko, D. V. Golinsky, V. V. Pashkov, E. V. Zatulokina, A. V. Dvoyan, T. I. Gulyaeva, M. V. Trenikhin, O. V. Krol, and A. S. Belyi, “The effect of support type (Al₂O₃, SiO₂) and features of the supported metal (Pd, Re, Ir) on the joint conversion of methane and n-pentane”, *Procedia Engineering*, Vol. 152, 2016, pp. 101-109.
 20. S. Wang, F. Zhang, Q. Cai, L. Zhu, and Z. Luo, “Steam reforming of acetic acid over coal ash supported Fe and Ni catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, 2015, pp. 11406-11413.
 21. L. Jiang, S. Hu, Y. Wang, S. Su, L. Sun, B. Xu, L. He, and J. Xiang, “Catalytic effects of inherent alkali and alkaline earth metallic species on steam gasification of biomass”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, 2015, pp. 15460-15469.