

Ni계 이원금속 촉매에 의한 혼합 바이오오일의 안정화를 위한 수소첨가 반응

이성찬, Hao Zuo, 우희철*

부경대학교 화학공학과
48547 부산광역시 남구 신선로 365

(2020년 12월 3일 접수; 2020년 12월 26일 수정본 접수; 2020년 12월 27일 채택)

Hydrotreating for Stabilization of Bio-oil Mixture over Ni-based Bimetallic Catalysts

Seong Chan Lee, Hao Zuo, and Hee Chul Woo*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 48547, Korea

(Received for review December 3, 2020; Revision received December 26, 2020; Accepted December 27, 2020)

요 약

팜유(palm oil)와 캐슈넛 껍질액(cashew nut shell liquid, CNSL)과 같은 식물유는 한국에서 수송용 바이오-디젤 혹은 발전용 바이오-중유의 주요 원료로서 사용되고 있다. 그러나, 이들은 탄화수소의 이중결합에 의한 높은 불포화도와 더불어 카르복실산에 기인한 높은 산소의 함량으로 인하여 연료유로서의 적용 범위에 한계가 있다. 이러한 관점에서, 본 연구는 팜유와 CNSL이 1/1 v/v%으로 이루어진 혼합 바이오오일에 포함된 불포화탄화수소를 포화시키고 산소 성분을 제거하기 위한 수소화처리 반응을 단일금속촉매(Ni과 Cu)와 이원금속촉매(Ni-Zn, Ni-Fe, Ni-Cu Ni-Co, Ni-Pd와 Ni-Pt) 들을 적용하여 완화된 반응조건(온도 250 ~ 400 °C, 압력 5 ~ 80 bar와 LHSV 1 h⁻¹) 하에서 수행하였다. Ni 활성성분에 대한 귀금속과 전이금속의 첨가는 수소화반응(HYD)과 탈산소반응(HDO)의 두 반응에 대한 활성을 증가시키는 시너지 효과를 보였다. 가장 활성이 뛰어난 유망한 촉매는 Ni-Cu/ γ -Al₂O₃으로서 Ni/Cu의 원소비가 9/1 ~ 1/4의 넓은 범위에서 HYD반응과 HDO반응에 대한 전환율이 각각 90 ~ 93%와 95 ~ 99%을 보였다. 이와 같이 Ni/Cu의 원소 비율이 넓은 범위에서 일정한 촉매반응활성을 보임에 따라 전형적인 구조비민감성 반응임을 알 수 있다. 그리고, 수소화처리 반응에 의해 정제된 혼합 바이오오일은 원료 혼합 바이오오일에 비해 요오드가, 산가 및 동점도가 크게 낮아졌으며, 고위발열량은 약 10% 증가되었다.

주제어 : 팜오일, 캐슈넛 껍질액, 수소화반응, 탈산소화반응, 이원금속촉매

Abstract : Vegetable oils, such as palm oil and cashew nut shell liquid (CNSL), are used as major raw materials for bio-diesel in transportation and bio-heavy oil in power generation in South Korea. However, due to the high unsaturation degree caused by hydrocarbon double bonds and a high content of oxygen originating from the presence of carboxylic acid, the range of applications as fuel oil is limited. In this study, hydrotreating to saturate unsaturated hydrocarbons and remove oxygen in mixed bio-oil containing 1/1 v/v% palm oil and CNSL on monometallic catalysts (Ni and Cu) and bimetallic catalysts (Ni-Zn, Ni-Fe, Ni-Cu Ni-Co, Ni-Pd, and Ni-Pt) was performed under mild conditions (T = 250 ~ 400 °C, P = 5 ~ 80 bar and LHSV = 1 h⁻¹). The addition of noble metals and transition metals to Ni showed synergistic effects to improve both hydrogenation (HYD) and hydrodeoxygenation (HDO) activities. The most promising catalyst was Ni-Cu/ γ -Al₂O₃, and in the wide range of the Ni/Cu atomic ratio of 9/1~1/4, the conversion for HYD and HDO reactions of the catalysts were 90-93% and 95-99%, respectively. The tendency to exhibit almost constant reaction activity in these catalysts of different Ni/Cu atomic ratios implies a typical structure-insensitive reaction. The refined bio-oil produced by hydrotreating (HYD and HDO) had significantly lower iodine value, acid value, and kinetic viscosity than the raw bio-oil and the higher heating value (HHV) was increased by about 10%.

Keywords : Palm oil, Cashew nut shell oil (CNSL), Hydrogenation, Hydrodeoxygenation, Bimetallic catalysts

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail : woohe@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6436; Fax: +82-51-629-6429

doi: 10.7464/ksct.2021.27.1.69 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서 론

세계 각국은 탄소 중심의 산업구조를 탈피하여 기후위기에 대응하기 위하여 다양한 정책들을 시행하고 있으며, 이에 따라 국내에서도 신재생에너지 공급 의무화 제도, 신재생에너지 연료 혼합의무화제도, 신재생열원 공급 의무화 제도와 같은 다양한 신재생에너지 보급활성화 정책을 추진하고 있다[1]. 국내에서 바이오 연료의 원료로 사용되는 주요 식물유는 베트남, 인도네시아 등의 동남아시아에서 전량 수입되고 있는 팜유(palm oil)와 캐슈 너트 껍질액(cashew nut shell liquid, CNSL)이 있다. Figure 1은 팜유와 CNSL의 대표성분의 화학구조를 나타내었으며, 원료의 특성으로 팜유는 식물성 유지로서 포화지방산과 불포화지방산이 약 1 : 1 비율로 구성되어있기 때문에 상온에서 반고체 형태를 지닌다. 팜유가 지니고 있는 지방산은 주로 팔미트산(palmitic acid, C16 : 0), 올레인산(oleic acid, C18 : 1) 그리고 리놀레산(linoleic acid, C18 : 2)으로, 바이오-디젤 및 바이오-중유의 원료로서 타 식물유에 비해 생산성이 높고 가격이 낮아 널리 활용되고 있으며, 재배 면적이 전 세계적으로 증가하는 추세이다[2-4]. CNSL은 페놀계 지질로서 페놀 기에 탄소 수가 15개인 포화 및 불포화 탄화수소 사슬이 연결되어 있으며, 전체적으로 불포화 탄화수소 사슬의 페놀계 지질이 95% 이상을 차지한다. 이러한 화학적 구조로 인하여 발전용 바이오 중유의 원료뿐만 아니라 정제 및 개질 과정을 거쳐 코팅제, 살충제, 의약 중간체 및 고분자 화학원료로서 다양하게 응용 되고 있다[5,6].

이상에서 살펴본 바와 같이, 팜유는 지방산에 포함된 카르복실기(carboxyl group, -COOH) 함량을 나타내는 산가가 높고 발열량이 낮으며, 낮은 저온특성으로 인해 상온에서 유동성이 저하되는 단점이 있으며, CNSL의 경우에는 다량의 불포화탄화수소 사슬로 인하여 이중결합의 함량을 나타내는 요오드가가 높아 공기 중의 산소와 결합하여 쉽게 산패가 일어나거나 열에 의한 중합 등 변질되기 쉬운 특성을 가지고 있다. 그러므로 현재 바이오중유를 제조하는 방법인 블렌딩만으로 저가의 팜유와 CNSL을 과량으로 섞기에는 한계가 있다. 따라서 바이오 연료유 제조에 유연성을 부가하기 위해서는 그들이 지니고 있는 높은 산소함량과 불포화도를 저감하기 위한 수소화 공정이 필요하다.

그러나 이 식물유를 연속식 반응공정에 적용하기 위해서는 반응기 내로 일정하게 유입되어야 하는데 팜유의 경우 높은 산

가로 인해 저온에서 반고체 상태의 불균일한 상을 보이며 수소화를 통해 탈산소 반응이 진행되어야 균일한 상으로 바뀌면서 유동성이 향상된다. 또한, CNSL은 비교적 균일한 상을 갖고 있지만, 수소화 반응을 거치면 불포화도가 감소하여 고상으로 존재하게 된다. 이러한 단점을 서로 보완하기 위하여 두 식물유를 혼합하면 수소화 반응 전후 균일한 상을 유지 할 수 있으므로 원활한 원료 주입과 반응 후 생성물 회수가 용이하여 보다 효과적인 반응이 가능하다.

수소화에 널리 사용되는 귀금속(Pd, Pt, Rh 와 Ru) 촉매는 다양한 작용기를 갖고 있는 화합물에 대한 탈산소, 탈황 그리고 탈질에 탁월한 효율을 보이지만[7,8], 한정된 양과 높은 가격으로 인해 산업적으로 적용하기에는 어려움이 있다. 그리고 황화처리(sulfiding)된 Ni-Mo, Co-Mo 촉매를 여러 종류의 바이오 오일 수소화 반응에 적용되었으며, 반응활성 또한 우수한 것으로 보고 되었다[9-11]. 하지만 촉매의 활성을 유지시키기 위해 선헨(S)의 유입이 지속적으로 필요한데 식물유에 포함 된 황은 활성을 유지하기에는 부족하여 추가로 주입해야 되는 단점이 있으며, 이러한 황의 사용은 환경오염의 원인이 되므로 선호 되지 않는다.

이에 따라 현재 가장 활발하게 연구가 진행되는 촉매는, 전이금속(Ni, Mo, Co, Fe, Cu)을 적용한 촉매로서 낮은 가격과 높은 반응활성을 지니고 있는 비귀금속 및 비황화 촉매로서 다양한 분야에서 사용되고 있다. 더욱이, 단일금속촉매보다 이원금속촉매가 수소화 반응에 대한 촉매 활성, 선택도 그리고 안정성이 훨씬 뛰어나다고 보고되고 있으며[12-14], 이에 대한 원인으로 인접한 다른 금속의 원자에 의해 전자적 배열의 변화와 촉매 표면의 앙상블 효과에 의한 활성점의 희석에 의한 효과로 보고되고 있다[15,16]. 또한, Ni-Zn[17]와 Ni-Fe[18] 촉매에서도 페놀(phenol), 아니졸(anisole) 그리고 구아이아콜(guaiacol)과 같은 대표화합물(model compound)에 대한 수소화 반응 활성이 단독 촉매보다 높다고 보고되었다.

본 연구에서는 팜유, CNSL을 1/1의 부피비로 혼합한 혼합 바이오오일(bio-oil mixture)의 산소함량과 불포화도를 저감하기 위한 촉매 선정을 위해 γ -Al₂O₃ 담체에 Ni과 Zn, Fe, Co, Cu 등의 전이금속 그리고 Pd, Pt 등의 귀금속을 첨가한 Ni계 이원금속 담지 촉매를 제조하고 그 활성을 비교하였다[19,20]. 특히, Ni/Cu의 몰비에 따른 xNi_yCu/ γ -Al₂O₃ 촉매의 반응특성과 더불어 촉매의 구조 및 정제된 혼합 바이오오일의 특성을 살펴 보았다.

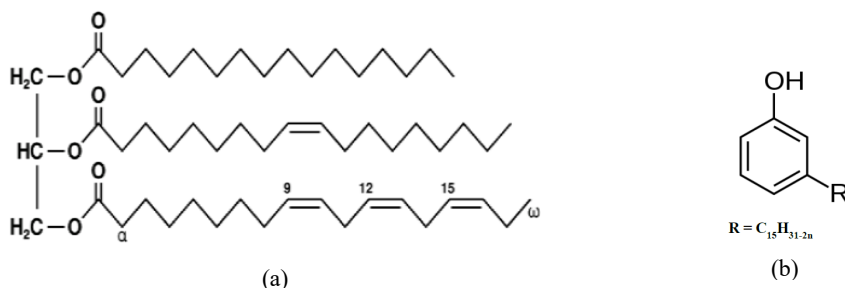


Figure 1. Structure of triglyceride and cardanol.

2. 실험

2.1. 촉매제조

Ni계 이원금속 담지촉매는 전통적인 함침법에 의해 제조하였다. 사용한 금속염은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Samchun, 98.0%), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 96.0%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Katayama, 99.0%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 99.0%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 97.0%), $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kojima, 99.0%) 그리고 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, 50%)이며, 담체는 1/8" pellet 형의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sigma-Aldrich, 99.0%)를 18 ~ 40 mesh 크기로 파쇄하여 지지체로 사용하였다. 촉매 제조는 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 해당 전이금속 또는 귀금속 염을 몰비에 따라 증류수 350 mL에 녹인 후 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10 g를 넣어 섞어준 후 진공농축기에서 30 torr 진공도에서 온도를 서서히 올리면서 4시간 동안 함침 시켰으며, 110 °C, 12시간 동안 건조과정을 거친 후 500 °C, 6시간 동안 소성 시켰다. 먼저 촉매의 반응성을 알아보기 위한 스크리닝 촉매로는 Ni의 담지량을 12 wt%로 고정하여 Ni과 전이금속 몰비(Ni/M)를 1/1, 귀금속과의 몰비는 20/1로 제조하였다. 그리고, 유망 촉매 NiCu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 총 담지량을 23.0 wt%로 고정하여 Ni/Cu의 몰비(9/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/4)에 따른 촉매 5가지와 추가로 Ni과 Cu 단독 촉매 2가지를 포함하여 총 7가지로 하여 제조하였다. 제조한 촉매의 표기는 Ni/Cu = 9/1로 담지 한 경우 9Ni1Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 나타내었다. 그리고 반응하기 전에 제조된 촉매를 550 °C에서 수소 기체의 유속은 150 mL min⁻¹으로 하여 5시간 동안 환원시킨 뒤 반응을 진행하였다. 또한, 소성된 촉매와 환원된 촉매의 특성분석을 진행하였고, 그 중 환원된 촉매의 분석을 위해 반응기내의 환원된 촉매를 상온까지 냉각하고, 1% O₂/He 표준가스를 100 mL min⁻¹ 유속으로 12 시간 동안 부동태화(passivation) 시킨 뒤 회수하여 진행하였다.

2.2. 특성분석

촉매의 성분분석을 위해 X선 형광분석기(X-ray fluorescence spectrometer, XRF, XRF-1800, Shimadzu)를 이용하여 X-선 원으로 Rh-K α , 4 kW 조건하에 진행하였고, 결정성을 살펴보기 위해 X선 회절분석기(X-ray diffraction spectrometer, XRD, Ultima IV, Rigaku)를 이용하여 40 kV, 100 mA 조건에서 Cu-K α 단색파장 ($\lambda = 0.15406$ nm)으로 2θ 는 10 ~ 90°의 범위에서 측정 하였다. 또한, 촉매의 비표면적과 기공의 크기 분포 및 부피는 -196 °C의 액체질소 온도 하에서 비표면적분석기(Brunauer-Emmett-Teller, BET, Autosorb-iQ, Quantachrome)를 사용하여 질소흡착법으로 측정하였다. 비표면적은 상대적인 압력 $P/P_0 = 0.05 \sim 0.30$ 범위 내에서 측정된 흡착등온선으로부터 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식에 의해 구하였고, 기공크기는 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)모델을 이용하여 분석하였으며, 총 기공 부피는 $P/P_0 = 0.99$ 에서의 질소의 흡착량으로 계산하였다. H₂ 흡착 분석을 위해 화학흡착분석기(chemisorption analyzer, ASPA 2020, Micromeritics)를 사용하였고, 촉매 0.5 g을 장착하여 5 kPa 압력에서 400 °C, 2시간 동안 5% H₂ 가스로 환원을 시킨 뒤 수행하였다. 촉매 환원 후 진공상태에서 흡착되어 있

는 수소분자를 제거하고, 67 kPa까지 압력을 증가시켜 H₂ 흡착을 진행하였다. 그 후 상온(27 °C)으로 냉각 시키고 수소흡착이 평형이 될 때까지 유지 시킨 뒤 압력을 감소시키면서 다시 흡착량을 분석 하였다. 이렇게 분석 된 수소 화학 흡착량을 이용하여 촉매 표면에 노출 된 Ni의 양을 $2\text{Ni} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NiH}$ 반응을 통하여 계산 하였다[21-23]. N₂O 흡착분석은 펄스형 화학흡착분석기(pulse chemisorption analyzer, AutoChem 2920, Micromeritics)를 사용하였고, 촉매는 약 0.1 g을 장착하여 400 °C, 1시간 동안 5% H₂ 가스로 환원 시키고 He가스로 잔여 수소를 제거한 뒤 온도를 90 °C로 냉각시킨 뒤, N₂O분해 반응이 포화 될 때까지 95% N₂O 가스 250 μL 씩 주입하여 분석 하였다. 분석 된 N₂O 화학 흡착량을 통하여 촉매 표면에 노출 된 Ni과 Cu의 양을 $\text{Ni} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{N}_2$, $2\text{Cu} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2$ 반응을 통하여 확인 하였다[23].

2.3. 수소화반응 및 오일 분석

혼합 바이오오일의 수소화 반응은 내부직경 11 mm인 스테인레스(stainless steel) 재질의 고압 고정층 반응기(CTS-HP1, RTI Eng. Co. Ltd.)에서 실시 하였다. 촉매의 환원을 위해 18 ~ 40 mesh의 Ni계 이원금속 산화물 촉매 약 4.5 g을 장착하여 수소 분위기 하에서 10 °C min⁻¹의 승온속도로 550 °C까지 상승 시키고, 4시간 유지한 후 반응온도까지 냉각하였다. 반응 조건으로 수소(H₂)의 유량은 150 mL min⁻¹, 원료의 공간속도(LHSV)는 1.0 h⁻¹으로 고정시키고, 반응조건 변수로 반응온도 250 ~ 400 °C 그리고 반응압력 5~80 bar의 범위에서 진행하였다. 원료는 CS energy(주)에서 구입한 팜유와 CNSL을 1/1 v/v%로 혼합하여 사용하였다. 혼합 바이오오일의 불포화도 및 산소함량은 각각 186.3 g, 100 g⁻¹, 8.78 wt%이었고, 점성이 있는 혼합 바이오오일의 원활한 주입 및 샘플링을 위하여 고압펌프에서 반응기로 들어가는 라인과 나가는 라인의 온도를 60 °C로 유지 하면서 반응을 진행하였다. 수소화반응 후 오일의 주요성분은 가스크로마토그래피와 질량분석기(gas chromatography/mass spectrometer, GC/MS, 7890GC/5975C MSD, Agilent)가 연결된 장치에서 전자 충격 이온화법(electron impact ionization, EI)으로 분석하였다. 분석조건은 DB-5MS Ultra 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm 컬럼을 사용하였고, 오븐의 온도는 40 °C에서 3 min 동안 유지 후 5 °C min⁻¹으로 300 °C까지 승온하여 300 °C에서 2분간 유지하였다. Injector와 Detector의 온도는 280 °C, split ratio는 1/100으로 하였으며, 시료는 1 μL 를 주입하여 분석하였다. 그리고 KS H ISO 660, KS H ISO 3961 표준방법으로 요오드 및 산가를 분석 하였고, 원소분석으로 산소함량을 분석하였다. 마지막으로 원소분석 결과를 통하여 고위발열량(HHV)을 계산하여 반응 전후의 혼합 바이오오일의 특성을 확인하였다[2]. 요오드가는 유지의 불포화도를 나타내며 측정할 지질 100 g에 흡수되는 요오드의 g수로 나타내며, 산가는 산패된 정도를 의미하며 유지 1 g 중에 유리지방산을 중화되는 KOH의 mg수로 표시된다. 이 분석을 통해 촉매의 활성을 비교 하였고, 그 중에 대표적인 항목으로 이중결합의 불포화도를 낮추는 수소화반응(Hydrogenation; HYD) 전환율(Equation (1))과

탈산소반응(Hydrodeoxygenation; HDO) 전환율(Equation (2))을 아래와 같이 나타내었다[24].

$$\text{HYD conversion}(\%) = \frac{\text{IV in feed} - \text{IV in product}}{\text{IV in feed}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{HDO conversion}(\%) = \frac{\%O \text{ in feed} - \%O \text{ in product}}{\%O \text{ in feed}} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 스크리닝 테스트

Figure 2에 Ni계 이원금속 촉매의 효과를 보기 위해 전이금속인 Zn, Fe, Cu 그리고 Co와 귀금속인 Pd, Pt를 각각 몰비 1/1과 20/1로 제조한 이원금속 촉매의 활성 테스트 결과를 나타내었다. 반응조건은 350 °C, 35 bar 그리고 원료의 공간속도(LHSV)는 1 h⁻¹이며, 반응시간이 5시간일 때 샘플링한 혼합 바이오오일의 HYD와 HDO 전환율로 나타내었다. 실험 결과를

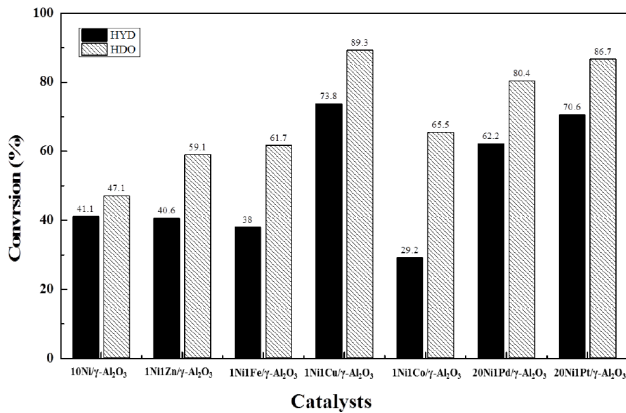


Figure 2. Conversion of HYD and HDO for the different catalysts (reaction conditions: T=350 °C, TOS=5 h, P=30 bar and LHSV=1 h⁻¹).

보면, Ni 단독 촉매와 1NiZn/γ-Al₂O₃, 1NiFe/γ-Al₂O₃, 그리고 1NiCo/γ-Al₂O₃ 촉매의 활성은 HYD 29.2~41.1%, HDO 47.0~65.5%로 비슷한 값을 보인 반면, 20NiPd/γ-Al₂O₃의 활성은 HYD 62.2%, HDO 80.4%로 높았으며, 가장 높은 활성을 보인 촉매는 20NiPt/γ-Al₂O₃와 2NiCu/γ-Al₂O₃로 HYD 70.6~73.9%, HDO 86.8~89.3% 전환율을 보였다. 이는 Cu가 다른 전이금속에 비해 금속의 분산도 및 환원성 향상에 더 탁월하기 때문인 것으로 판단되며[25,26], Ni계 이원금속 촉매에서 Ni-Cu촉매의 활성이 Ni-Pt, Ni-Pd촉매와 견줄만한 활성을 보이므로 Ni-Cu 이원촉매가 혼합 바이오오일의 수소화 반응에 가장 적합한 것으로 판단된다.

3.2. 촉매특성

다양한 Ni/Cu 몰비로 제조한 Ni-Cu/γ-Al₂O₃ 촉매의 환원 전후의 금속상과 결정성을 알아보기 위해 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과는 Figure 3과 Figure 4에서 확인 할 수 있다. 소성된 촉매에서는 Figure 3에서 보듯이, Ni/Cu의 몰비가 1/1인 1NiCu/γ-Al₂O₃에서부터 Ni 함량이 증가함에 따라 정육면체(cubic) 구조를 갖는 NiO (2θ= 37.19° (111), 43.22° (200),

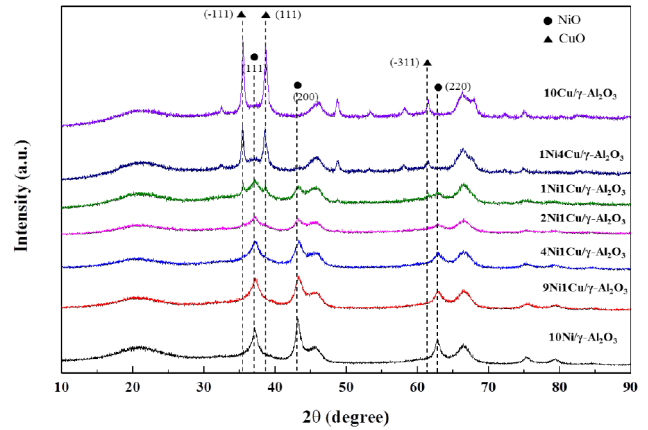


Figure 3. The XRD patterns of fresh xNiCu/γ-Al₂O₃ catalysts.

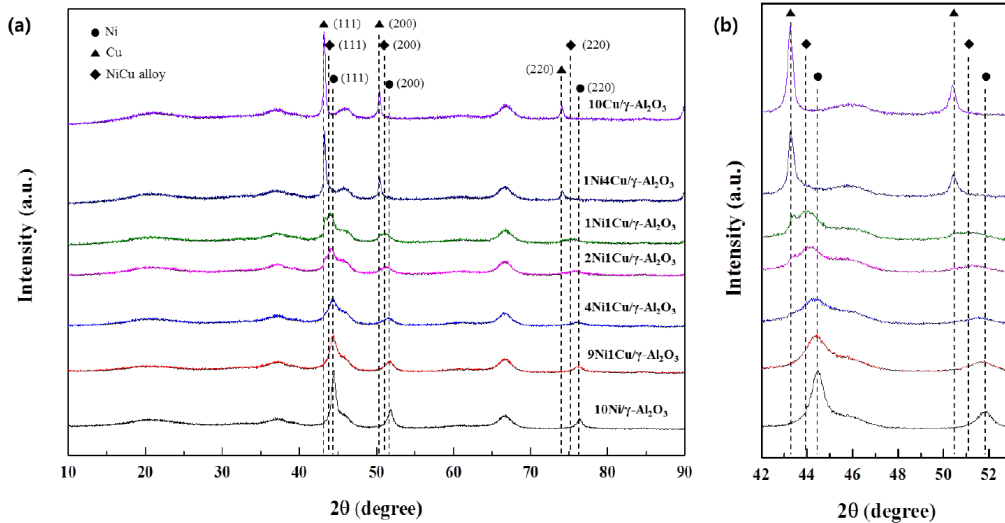


Figure 4. The XRD patterns of (a) reduced xNiCu/γ-Al₂O₃ catalysts, (b) 42 - 53° regional.

62.86° (220), JCPDS # 78-0643) 피크(peak)가 점점 발달 한 반면, 2Ni1Cu/ γ -Al₂O₃ 산화물에서 Cu의 함량이 증가 할수록 단사정계(monoclinic) 구조를 갖는 CuO ($2\theta = 35.48^\circ$ (-111), 38.64° (111), 61.54° (-311), JCPDS # 48-1548) 피크가 발달하는 것을 알 수 있다. 그리고 환원된 촉매는 Figure 4에서 나타난 바와 같이, NiO상은 정사면체 구조를 갖는 금속 Ni ($2\theta = 44.46^\circ$ (111), 51.80° (200), 76.40° (220), JCPDS # 04-0850)로 전환되었고, CuO상은 정사면체 구조의 금속 Cu ($2\theta = 43.26^\circ$ (111), 50.40° (200), 74.06° (220), JCPDS #. 04-0836)로 환원되었음을 확인하였다. 특히, 환원된 1Ni1Cu/ γ -Al₂O₃와 2Ni1Cu/ γ -Al₂O₃ 촉매에서 Ni과 Cu의 피크가 43.26 ~ 44.46° 범위의 2θ 값에서 동시에 존재함을 보여주었다. 따라서, Cu의 함량이 증가함에 따라 Ni 피크의 세기가 약해지면서 폭이 넓어지는 것을 확인할 수 있고, Ni의 2θ 값이 Cu의 2θ 값 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수가 있는데 이는 Ni-Cu 합금($2\theta = 43.8^\circ$ (111), 51° (200) and 75° (220), JCPDS #. 00-047-1406)이 생성되는 것으로 판단된다[26].

소성된 xNiyCu/ γ -Al₂O₃ 촉매의 비표면적, 기공부피, 기공크기, 금속 함량 그리고 Ni/Cu 몰비를 Table 1에 나타내었다. BET분석 결과를 보면 Ni/Cu의 몰비가 9/1 ~ 1/1범위에서는 촉매의 비표면적, 기공부피 및 기공크기는 유사한 값을 보였고,

Ni/Cu의 몰비는 XRF 원소분석 결과로부터 계산 된 몰비와 대체로 유사한 값을 확인 하였다. 전반적으로 비표면적, 기공부피, 기공크기 등의 물리적 성질들은 모든 소성 된 촉매에서 큰 차이가 나타나지 않았으며, 이는 제조된 모든 촉매의 금속 담지량이 동일한 23.0 wt%로 제조되었기 때문인 것으로 보인다.

환원된 촉매에서 금속의 결정크기는 Figure 4에 나타난 XRD 그래프에서 가장 강한 세기를 보이는 $2\theta = 43.26 \sim 44.46^\circ$ 범위에 위치한 피크를 Scherrer equation 적용하여 계산하였고, 그 결과를 보면 10Ni/ γ -Al₂O₃의 경우 13.0 nm이며, 이에 Ni에 Cu성분의 함량이 증가함에 따라 9Ni1Cu/ γ -Al₂O₃부터 1Ni1Cu/ γ -Al₂O₃ 범위에서는 6.6 ~ 9.5 nm 크기로 결정입자 크기가 감소하였다. 또한, Cu 함량이 더욱 높아지면 1Ni4Cu/ γ -Al₂O₃에서 보듯이 약 34.4 nm로 거의 10Cu/ γ -Al₂O₃의 결정크기와 비슷하게 증가함을 보여준다. 따라서, Ni 촉매에 Cu의 첨가는 촉매표면에 활성금속의 높은 분산 효과와 함께 Ni-Cu 합금 형태를 보이지만, 점점 더 Cu의 함량이 높아져 Ni/Cu비가 1/4에 이르러서는 주성분이 Cu가 되면서 Ni보다 낮은 용점을 지닌 Cu 성분이 서로 문치는 것으로 판단된다[23,28].

Table 2에 xNiyCu/ γ -Al₂O₃촉매의 화학흡착 분석결과를 나타내었고, 수소 화학흡착 분석을 통한 촉매 표면에 노출 된 Ni의 표면적과 분산도를 보면 Ni단독 촉매의 경우에 0.177 m²

Table 1. Textural properties of calcined xNiyCu/ γ -Al₂O₃ catalysts

Catalysts	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ g ⁻¹)	Pore size (Å)	Metal Contents (wt%) ^{a)}		Atomic ratio [Ni]/[Cu] ^{a)}
				Ni	Cu	
10Ni/ γ -Al ₂ O ₃	153.7	0.402	104.6	24.1	0.0	-
9Ni1Cu/ γ -Al ₂ O ₃	150.2	0.400	106.6	24.9	3.1	8.7
4Ni1Cu/ γ -Al ₂ O ₃	150.9	0.398	105.6	22.0	5.8	4.1
2Ni1Cu/ γ -Al ₂ O ₃	149.8	0.416	112.6	15.1	8.1	2.0
1Ni1Cu/ γ -Al ₂ O ₃	150.5	0.406	110.3	12.5	13.0	1.0
1Ni4Cu/ γ -Al ₂ O ₃	156.2	0.435	113.8	5.1	18.8	0.3
10Cu/ γ -Al ₂ O ₃	159.3	0.455	114.2		22.1	-

^{a)} XRF analysis.

Table 2. Physicochemical properties of reduced xNiyCu/ γ -Al₂O₃ catalysts

Catalyst	Crystallite size of metal ^{a)} (nm)	Nickel metal surface area (H ₂ volumetric) (m ² g ⁻¹ catal) ^{b)}	Nickel metal dispersion (H ₂ volumetric) (%) ^{b)}	Metal surface area (N ₂ O pulse) (m ² g ⁻¹ catal) ^{c)}	Metal dispersion (N ₂ O pulse) (%) ^{c)}
10Ni/ γ -Al ₂ O ₃	13.0	0.177	0.111	4.411	2.749
9Ni1Cu/ γ -Al ₂ O ₃	7.3	0.719	0.434	6.559	3.511
4Ni1Cu/ γ -Al ₂ O ₃	6.6	0.689	0.470	6.553	3.564
2Ni1Cu/ γ -Al ₂ O ₃	7.2	0.651	0.648	7.810	4.646
1Ni1Cu/ γ -Al ₂ O ₃	9.5	0.497	0.597	8.015	4.815
1Ni4Cu/ γ -Al ₂ O ₃	34.4	0.180	0.532	5.492	3.541
10Cu/ γ -Al ₂ O ₃	39.3	-	-	3.236	2.272

^{a)} Calculated from the (1,1,1) plane Ni (Cu or NiCu alloy) using scherrer equation

^{b)} H₂ volumetric chemisorption

^{c)} N₂O pulse chemisorption

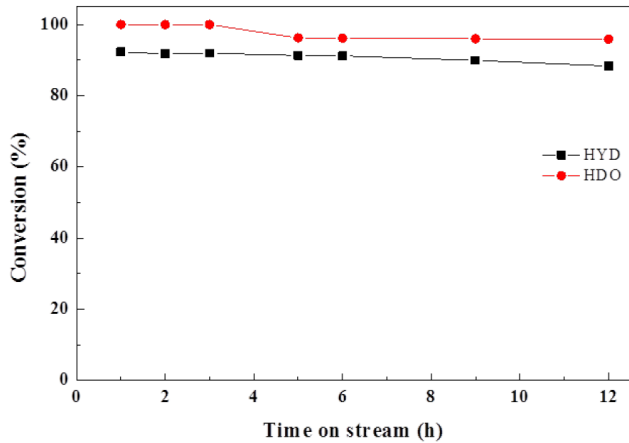


Figure 5. Catalytic performance of 4Ni1Cu/γ-Al₂O₃ for the HYD and HDO of raw bio-oil mixture (reaction condition: T = 350 °C, P = 35 bar and LHSV = 1 h⁻¹).

g^{-1}_{catal} , 0.180%로 가장 낮은 값을 보인 반면, Ni과 Cu가 섞인 모든 촉매의 Ni 표면적은 1Ni4Cu/γ-Al₂O₃ 촉매를 제외하고는 0.497 ~ 0.719 m² g⁻¹_{catal}로 비교적 높은 값을 보였으며, 분산도는 0.527 ~ 0.678%로 모든 촉매에서 단독 Ni 촉매보다 높게 나타났다. N₂O 흡착을 통한 촉매 표면에 분포한 활성금속의 표면적과 분산도 역시 수소흡착 분석 결과와 유사한 경향을 보이는데, Ni과 Cu 단독 촉매의 경우 금속 표면적은 각각 4.411, 3.236 m² g⁻¹_{catal}인 반면, Ni과 Cu가 혼합된 촉매에서는 5.824 ~ 8.015 m² g⁻¹_{catal}로 높은 표면적을 나타냈다. 이는 Ni 촉매에 Cu가 첨가됨으로써 촉매 표면의 분산도를 향상 시켜주는 것으로 판단되며, 또한 표면에 노출된 Ni의 표면적과 분산도가 대체로 작은 원인으로 Cu의 녹는점이 비교적 낮아 촉매의 소성 및 환원을 통한 고온으로 인하여 표면에 상대적으로 많이 노출된 것으로 판단된다[29].

3.3. xNi_yCu/γ-Al₂O₃ 활성 테스트

다양한 이원금속 촉매 중 가장 활성이 좋았던 xNi_yCu/γ-Al₂O₃ 촉매의 몰비에 따른 활성을 확인하기에 앞서, 4Ni1Cu/γ-Al₂O₃ 촉매에 대하여 350 °C, 35 bar, 1 h⁻¹ LHSV 조건에서 12 시간 반응 테스트 결과를 Figure 5에 나타내었고 HYD 및 HDO 전환율은 각각 88.3%, 95.9%로 큰 변동 없이 유지됨을 확인하였다. 이를 통해 나머지 Ni/Cu 몰비에 따라 제조된 촉매에 대한 활성 평가도 350 °C, 35 bar, 1 h⁻¹ LHSV 조건에서 진행하였다.

위의 조건에서 Ni/Cu 몰비에 따라 촉매 활성에 대한 결과를 Figure 6에 나타내었고, Cu/(Cu+Ni)의 비가 0 ~ 1.0 (총 담지량: 23.0 wt%)으로 γ-Al₂O₃에 담지 시킨 촉매를 비교하였다. HYD 및 HDO 전환율을 확인한 결과 10Ni/γ-Al₂O₃ (Cu함량: 0 wt%)과 10Cu/γ-Al₂O₃ (Cu함량: 23.0 wt%) 단독 촉매에서는 HYD 전환율 59%, 49%였고, HDO 전환율은 51%, 32%로 저조한 전환율을 보인 반면, 9Ni1Cu/γ-Al₂O₃ (Cu함량: 20.1 wt%)에서 1Ni4Cu/γ-Al₂O₃ (Cu함량: 18.1 wt%)구간에서는 HYD 전환율 90 ~ 93%였고, HDO 전환율은 90 ~ 99%로 Ni/Cu

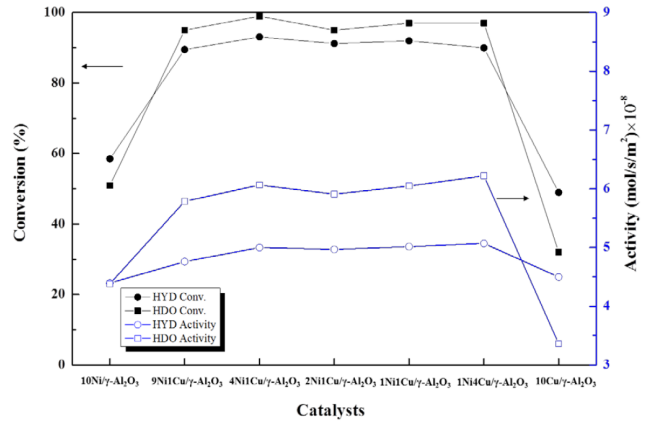


Figure 6. Conversion and activity of xNi_yCu/γ-Al₂O₃ catalysts for the HYD and HDO of raw bio-oil mixture (reaction conditions: T = 350 °C, P = 35 bar, TOS = 5 h and LHSV = 1 h⁻¹).

몰비와 상관없이 높은 전환율을 보였다. 그리고 Cu/(Cu+Ni)의 비율에 따라 촉매 표면에 노출된 금속 표면적에 대한 반응물이 전환된 몰수인 반응활성(activity)을 같이 나타내었는데, HYD 및 HDO의 전환율의 경향과 비슷한 것으로 보아 Ni, Cu 단독 촉매보다 두 금속을 섞었을 때 생기는 앙상블(ensemble) 효과로 인해 탈산소반응과 이중결합을 저감하는 수소화반응 전환율이 향상되는 것으로 판단되며, 이는 구조 비민감성(structure insensitive) 특성을 갖는 반응으로 판단된다[30-32]. 즉, 활성 금속인 Ni이 촉매 표면에 기하학적 배열과는 상관없음을 보여준다.

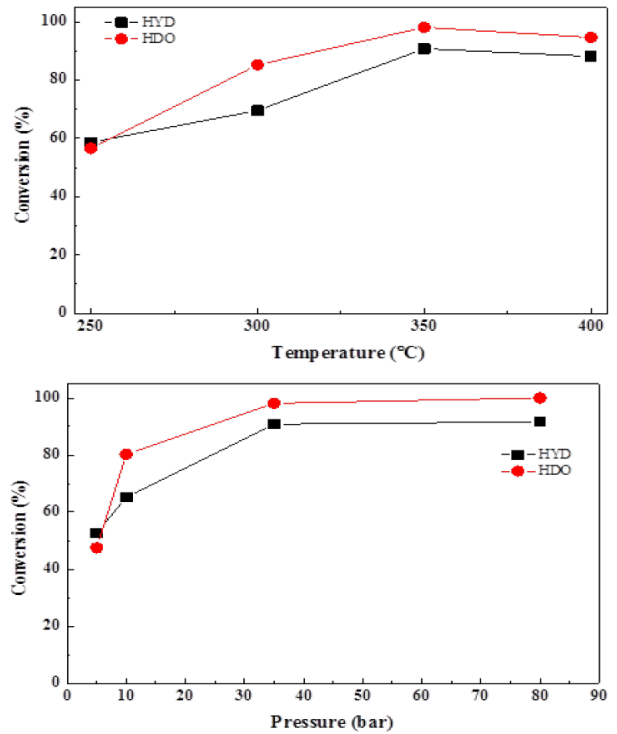


Figure 7. Catalytic performance of 4Ni1Cu/γ-Al₂O₃ at various (a) temperature (P = 35 bar, LHSV = 1 h⁻¹ and TOS = 5 h) and (b) pressure (T = 350 °C, LHSV = 1 h⁻¹ and TOS = 5 h).

Table 3. Identification of compounds in raw bio-oil mixture and refined bio-oil mixture by GC-MS analysis

No.	Components	Retention time (min)	Area %	
			Raw bio-oil mixture	Refined bio-oil mixture
1	Ethyl- Benzene	3.554	0	1.5
2	1,2-Dimethyl-Benzene	5.843	0	0.1
3	1,2-Dimethyl-Benzene	6.092	0	0.1
4	Nonane	7.091	0	0.7
5	Benzaldehyde	9.569	0	0.1
6	Undecane	16.036	0	1.7
7	Dodecane	19.991	0	0.1
8	Tridecane	25.677	0	1.0
9	Tetradecane	30.219	0	2.2
10	Pentadecane	34.53	0	10.9
11	Hexadecane	38.611	0	6.4
12	Heptadecane	42.492	0	10.7
13	Octadecane	46.182	0	5.8
14	Hexadecanoic acid (palmitic acid)	52.068	19.4	0
15	9,12-Octadecadienoic acid (linoleic acid)	57.546	5.3	0
16	9-Octadecenoic acid (oleic acid)	57.646	16.8	0
17	Octadecanoic acid (stearic acid)	58.312	1.2	0
18	Triene (cardanol)	67.26	21.7	0.0
19	Diene (cardanol)	67.371	9.6	0.0
20	Monoene (cardanol)	67.481	20.9	2.6
21	3-Pentadecyl phenol (cardanol-saturated)	67.869	1.7	50.5
22	Cardol	72.672	0.7	0
23	Cardol	75.117	1.3	0
24	Methyl cardol	75.244	1.0	0
25	Methyl cardol	81.803	0.5	0
26	Unknown	86.432	0.0	1.5
27	Unknown	87.247	0.0	1.0
28	Unknown	90.246	0.0	2.0
29	Unknown	91.862	0.0	1.3
Total (%)			100	100

Figure 7에서는 높은 활성을 보인 촉매 중 4Ni1Cu/ γ -Al₂O₃ 촉매에 대하여 반응온도 250 ~ 400 °C, 반응압력 5 ~ 80 bar 범위에서 LHSV는 1 h⁻¹ 로 고정하여 반응온도와 반응압력에 대한 HYD 및 HDO 전환율을 확인 하여 수소화 반응에 대한 영향을 확인 하였다. 분석 결과 반응온도가 250 °C에서 400 °C 증가함에 따라 HYD는 58.7%에서 90.8%로 증가하였고, HDO는 56.6%에서 98.1%로 전환율이 향상 되었으며, 반응온도의 증가에 따라 HDO의 증가폭이 HYD 증가폭보다 높았다. 그리고 반응압력이 5 ~ 80 bar로 증가함에 따라 HYD는 52.7%에서 91.6%로 증가하였고, HDO는 47.5%에서 100%로 증가하였으며, 반응압력의 증가에 따라 HDO의 증가폭이 HYD 증가폭 보다 높았다. 이는 반응온도와 반응압력에 대

해 HDO반응이 HYD반응 보다 영향을 더 많이 받는 것으로 보이며, Ni의 강한 산점을 Cu가 희석시켜 줌으로써 HDO 반응이 우선적으로 발생한 것으로 판단된다[33]. 그리고 반응온도 및 반응압력이 350 °C, 35 bar 이상 올라가면 HYD와 HDO 반응효율이 큰 변화 없이 비슷한 효율을 보이는 것으로 보아 350 °C, 35 bar 조건이 최적 효율을 보이는 것으로 판단 된다.

이러한 조건에서 반응을 거친 혼합 바이오오일의 성분을 GC-MS로 분석한 결과를 Table 3과 Figure 8에 나타내었다. 원료의 성분을 보면 팜유의 성분인 팔미트산을 비롯하여 스테아르산, 올레인산 그리고 리놀레산의 함량이 피크의 면적 기준으로 각각 19.4%, 1.2%, 16.8%, 5.3%를 나타내었고, CNSL 성

Table 4. Physical properties analysis of raw bio-oil mixture and refined bio-oil mixture

	IV (g 100 g ⁻¹)	TAN (mgKOH g ⁻¹)	Kinetic viscosity (mm ² s ⁻¹) ^{a)}	Pour point (°C) ^{b)}	Density (kg m ⁻³) ^{c)}	Atom Contents (wt%)					HHV (MJ kg ⁻¹) ^{d)}
						C ^{d)}	H ^{d)}	N ^{d)}	S ^{d)}	O ^{e)}	
Raw bio-oil mixture	186.3	42.9	44.3	5.0	924	80.8	10.3	0.1	0.1	8.7	42.1
Refined bio-oil mixture	19.1	0.5	17.3	5.0	888	87.1	12.0	0.1	0.1	0.7	46.6

a) Determined by KS M ISO 10370 standard method

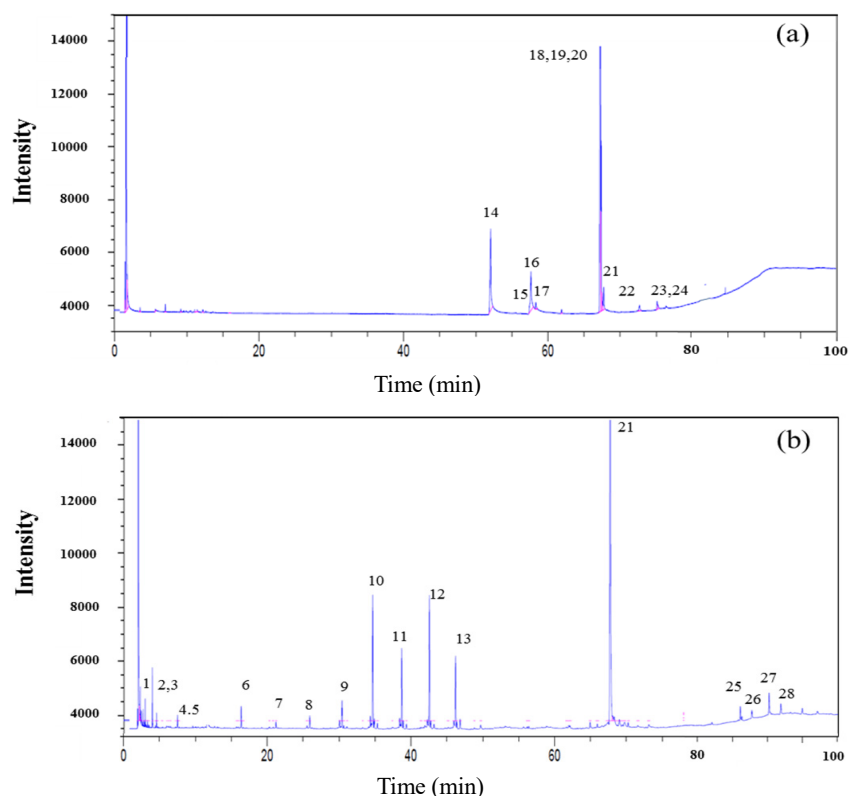
b) Determined by KS M 2016 standard method

c) Determined by KS M 2002 standard method

d) Elemental analysis

e) By difference

f) The heating values were calculated from elemental analysis by equation : $HHV (MJ kg^{-1}) = [338.2 \times \%C + 1442.8 (\%H - (\%O/8))] \times 0.001$

**Figure 8.** The total ion chromatogram of (a) raw bio-oil mixture and (b) refined bio-oil mixture.

분인 카다놀의 이중결합 개수에 따라 triene, diene, monoene, saturated 성분이 각각 21.7%, 9.6%, 20.9%, 1.7%로 나타나는 것을 확인하였다. 반응 후 팜유의 성분들은 탄화수소(C15~C18)로 전환 되었으며, CNSL 성분들은 포화 카다놀인 3-pentadecyl phenol로 50.5%로 전환 된 것을 확인하였다. 그리고 일부의 성분들이 C14개 이하의 물질로 크래킹(cracking)이 된 것으로 보이며, 또 다른 일부 물질들은 중합으로 인해 고분자 물질로 합성된 것으로 보이는 피크가 뒷부분에 생기는 것을 확인하였다. 수소화처리반응을 거친 바이오오일의 특성을 확인하기 위해 반응 전후 혼합 바이오오일의 요오드가, 산가 및 고위발열량(HHV)은 Table 4에 나타내었고, 그 값은 각각, 19.1 g, 100 g⁻¹,

0.5 mgKOH g⁻¹ 그리고 46.6 MJ kg⁻¹로 반응 전 보다 요오드가 및 산가는 약 90% 이상 저감되었고, 고위발열량(HHV)은 약 10% 향상된 것을 확인 하였다.

정제된 혼합 바이오오일을 40 torr에서 진공 증류를 하여 비점에 따라 분리한 샘플의 GC-MS 분석결과를 Figure 9에 나타내었고, 상온에서 80 °C까지 분리한 유분은 약 6~7 wt%이며, 탄소수는 9개 이하의 성분으로 구성되었고, 80~160 °C사이의 유분은 약 15~17 wt%이며, 탄소수는 10~15개 범위의 탄화수소로 구성되어 있고, 마지막으로 160 °C 이상의 유분은 약 74 wt%이며, 15개 이상의 탄소수를 함유한 유분인 것으로 판단된다. 수소화 반응을 통하여 정제된 혼합 바이오오일의 요오

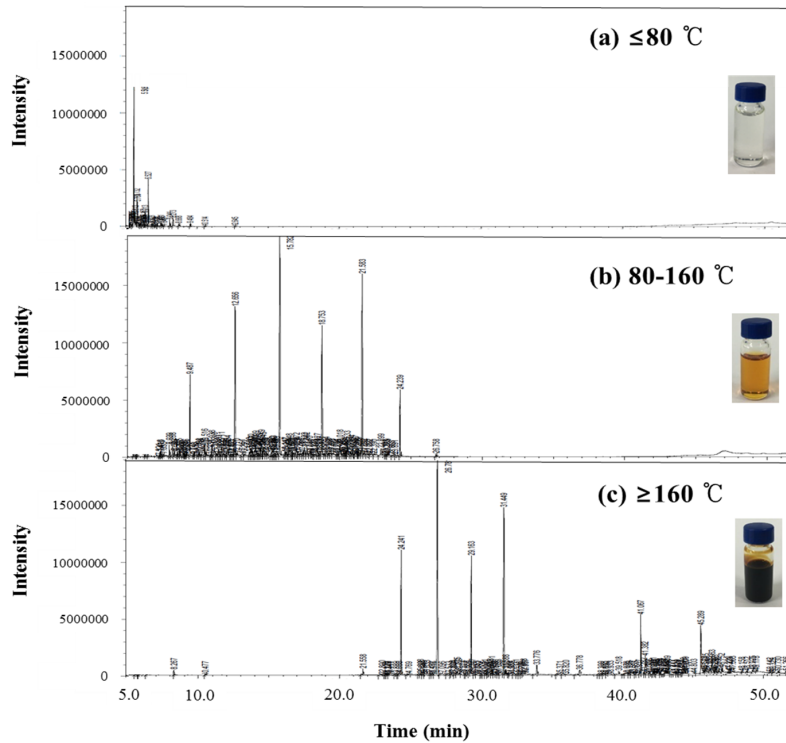


Figure 9. The total ion chromatogram of the refined bio-oil mixture obtained at different range of vacuum distillation temperature: (a) ≤ 80 °C, (b) 80 ~ 160 °C, (c) ≥ 160 °C.

드가, 산가, 산소함량 그리고 발열량이 개선 되었으며, 비점에 따라 분리된 유분은 가솔린 및 디젤의 첨가제로 사용가능성을 확인하였다.

4. 결론

팜유와 CNSL이 1/1 v/v%으로 이루어진 혼합 바이오오일을 원료로하여 수소화처리반응을 통해 바이오오일에 포함된 불포화탄화수소를 포화시키고 더불어 카르복실기에 연유한 산소성분을 제거함으로써 바이오오일의 물리화학적 특성을 개선하고자 하였다. 이를 위해, 다양한 전이금속(Zn, Fe, Cu, Co) 및 귀금속(Pd, Pt)을 이용하여 Ni계 이원금속촉매를 합침법으로 제조하였으며, 이를 수소화 처리반응에 적용하였다. 그 결과, 구리성분이 첨가된 Ni-Cu/ γ - Al_2O_3 촉매가 가장 뛰어난 활성을 보여줬으며, Ni/Cu의 원소비가 9/1~1/4의 넓은 범위에서 수소화반응(HYD)과 탈산소반응(HDO)에 대한 전환율이 각각 90~93%와 95~99%의 높은 활성을 보였다. Ni-Cu/ γ - Al_2O_3 촉매에서 Ni/Cu의 원소 비율이 넓은 범위에서 일정한 반응활성을 보임에 따라 이는 전형적인 구조비민감성 반응임을 알 수 있다. 수소화처리 반응에 의해 정제된 혼합 바이오오일은 원료 혼합 바이오오일에 비해 요오드가, 산가 및 동점도가 크게 낮아졌으며, 고위발열량은 약 10% 증가되었다.

감사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2019년)에 의하

여 연구되었음.

References

- Jang, E. J., Lee, M. E., Park, J. Y., Min, K. I., Yim, E. S., Ha, J. H., and Lee, B. H., "A Study on the Quality Characteristics of Feedstocks for Power Bio-Fuel Oil," *J. Korean Oil Chem Soc.*, **32**(1), 136-147 (2015).
- Jiang, X., and Ellis, N., "Upgrading Bio-oil through Emulsification with Biodiesel: Mixture Production," *Energy Fuels*, **24**(2), 1358-1364 (2010).
- Rogers, K. A., and Zheng, Y., "Selective Deoxygenation of Biomass-Derived Bio-oils within Hydrogen-Modest Environments: A Review and New Insights," *ChemSusChem*, **9**(14), 1750 (2016).
- Guzman, A., Torres, J. E., Prada, L. P., and Nuñez, M. L., "Hydroprocessing of Crude Palm Oil at Pilot Plant Scale," *Catal. Today*, **156**(1-2), 38-43 (2010).
- Raghavendra, P. S. A., "A Review on CNSL Biodiesel as an Alternative Fuel for Diesel Engine," *Int. J. Sci. Res.*, **3**(7), 2028-2038 (2014).
- Gashaw, A., and Lakachew, A., "Production of Biodiesel from Non-edible Oil and its Properties," *Int. J. Sci. Environ Technol*, **3**(4), 1544-1562 (2014).
- Bhanushali, J. T., Kainthla, I., Keri, R. S., and Nagaraja, B. M., "Catalytic Hydrogenation of Benzaldehyde for Selective Synthesis of Benzyl Alcohol: A Review," *ChemistrySelect*,

- 1(13), 3839-3853 (2016).
- Wilson, K., Lee, A. F., and Dacquin, J.-P., "Heterogeneous Catalysts for Converting Renewable Feedstocks to Fuels and Chemicals", Springer, 263-304. New York, (2012).
 - Gong, S., Shinozaki, A., Shi, M., and Qian, E. W., "Hydrotreating of Jatropha Oil over Alumina based Catalysts," *Energy Fuels*, **26**(4), 2394-2399 (2012).
 - Vlasova, E. N., Deliy, I. V., Nuzhdin, A. L., Aleksandrov, P. V., Gerasimov, E. Y., Aleshina, G. I., and Bukhtiyarova, G. A., "Catalytic Properties of CoMo/Al₂O₃ Sulfide Catalysts in the Hydrorefining of Straight-run Diesel Fraction Mixed with Rapeseed Oil," *Kinet. Catal.*, **55**(4), 481-491 (2014).
 - Baldauf, E., Sievers, A., and Willner, T., "Hydrodeoxygenation of Cracked Vegetable Oil using CoMo/Al₂O₃ and Pt/C Catalysts," *Int. J. Energy Environ. Eng.*, **7**(3), 273-287 (2016).
 - Ponec, V., "Alloy Catalysts: The Concepts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **222**(1-2), 31-45 (2001).
 - Gao, F., and Goodman, D. W., "Pd-Au Bimetallic Catalysts: Understanding Alloy Effects from Planar Models and (supported) Nanoparticles," *Chem. Soc. Rev.*, **41**(24), 8009-8020 (2012).
 - Vu, B. K., Song, M. B., Ahn, I. Y., Suh, Y. W., Suh, D. J., Kim, W. I., Koh, H. L., Choi, Y. G., and Shin, E. W., "Pt-Sn Alloy Phases and Coke Mobility over Pt-Sn/Al₂O₃ and Pt-Sn/ZnAl₂O₄ Catalysts for Propane Dehydrogenation," *Appl. Catal. A: Gen.*, **400**(1-2), 25-33 (2011).
 - Sachtler, W. M. H., "Chemisorption Complexes on Alloy Surfaces," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **14**(1), 193-210 (1976).
 - Margitfalvi, J., Gucci, L., and Weiss, A. H., "Reaction of Acetylene during Hydrogenation on Pd Black Catalyst," *J. Catal.*, **72**(2), 185-198 (1981).
 - Cheng, S., Wei, L., Julson, J., Muthukumarappan, K., Kharel, P. R., and Boakye, E., "Hydrocarbon Bio-oil Production from Pyrolysis Bio-oil Using Non-sulfide Ni-Zn/Al₂O₃ Catalyst," *Fuel Process. Technol.*, **162**, 78-86 (2017).
 - Yu, X., Chen, J., and Ren, T., "Promotional Effect of Fe on Performance of Ni/SiO₂ for Deoxygenation of Methyl Laurate as a Model Compound to Hydrocarbons," *RSC Adv.*, **4**(87), 46427-46436 (2014).
 - Cepeda, E. A., Calvo, B., Sierra, I., and Velasco, U. I., "Selective Hydrogenation of Sunflower Oil over Ni Catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(1), 80-89 (2016).
 - Choi, J. S. A., Zacher, H., Wang, H., Olarte, M. V., Armstrong, B. L., Meyer, H. M., Soykal, I. I., and Schwartz, V., "Molybdenum Carbides, Active and In Situ Regenerable Catalysts in Hydroprocessing of Fast Pyrolysis Bio-Oil," *Energy Fuels*, **30**(6), 5016-5026 (2016).
 - Agnelli, M., and Mirodatos, C., "CO Hydrogenation on Nickel-Based Catalysts: Effects of Copper Addition," *J. Catal.*, **192**(1), 204-214 (2000).
 - Cho, K. H., Kang, S.-E., Park, J.-H., Cho, J. H., and Shin, C.-H., "Effect of Reaction Conditions for *n*-Butane Dehydrogenation over Pt-Sn/ θ -Al₂O₃ Catalyst," *Clean Technol.*, **18**(2), 162-169 (2012).
 - Saw, E. T., Oemar, U., Tan, X. R., Du, Y., Borgna, A., Hidajat, K., and Kawi, S., "Bimetallic Ni-Cu Catalyst Supported on CeO₂ for High-temperature Water-gas Shift Reaction: Methane Suppression Via Enhanced CO Adsorption," *J. Catal.*, **314**, 32-46 (2014).
 - Domínguez-Barroso, M. V., Herrera, Larrubia, C., M. A., and Alemany, L. J., "Diesel Oil-like Hydrocarbon Production from Vegetable Oil in a Single Process over Pt-Ni/Al₂O₃ and Pd/C Combined Catalysts," *Fuel Process. Technol.*, **148**, 110-116 (2016).
 - Cheng, S., Wei, L., Julson, J., Muthukumarappan, K., Kharel, P. R., and Boakye, E., "Hydrocarbon Bio-oil Production from Pyrolysis Bio-oil using Non-sulfide Ni-Zn/Al₂O₃ Catalyst," *Fuel Process. Technol.*, **162**, 78-86 (2017).
 - Khromova, S. A., Smimov, A. A., Bulavchenko, O. A., Saraev, A. A., Kaichev, V. V., Reshetnikov, S. I., and Yakovlev, V. A., "Anisole Hydrodeoxygenation over Ni-Cu Bimetallic Catalysts: The Effect of Ni/Cu Ratio on Selectivity," *Appl. Catal. A: Gen.*, **470**, 261-270 (2014).
 - Ameen, M., Azizan, M. T., Ramli, A., Yusup, S., and Yasir, M., "Physicochemical Properties of Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalysts Synthesized Via Sonochemical Method," *Procedia Eng.*, **148**, 64-71(2016).
 - Yadav, G. D., and Kharkara, M. R., "Liquid-phase Hydrogenation of Saturated and Unsaturated Nitriles: Activities and Selectivities of Bimetallic Nickelcopper and Nickel-iron Catalysts Supported on Silica," *Appl. Catal. A: Gen.*, **126**(1), 115-123 (1995).
 - Asedegbega-Nieto, E., Bachiller-Baeza, B., Guerrero-Ruiz, A., and Rodríguez-Ramos, I., "Modification of Catalytic Properties over Carbon Supported Ru-Cu and Ni-Cu Bimetallics II. Paracetamol Hydrogenation and *n*-hexane Conversion," *Appl. Catal. A: Gen.*, **303**(1), 88-95 (2006).
 - Satterfield, C. N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice," McGraw-Hill, New York (1984).
 - Takeuchi, T., Sakaguchi, M., Miyoshi, I., and Takabatake, T., "Catalytic Activities of Copper-nickel Alloys for Hydrogenating Reactions," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**(8), 1390-1394 (1962).
 - Van der Plank, P., and Sachtler, W. M. H., "Surface Composition of Equilibrated Copper-nickel Alloy Films," *J. Catal.*, **7**(3), 300-303 (1967).
 - Li, M., Xinga, S., Yanga, L., Fua, J., Lva, P., Wanga, Z., and Yuan, Z., "Nickel-loaded ZSM-5 Catalysed Hydrogenation of Oleic Acid: The Game Between Acid Sites and Metal Centres," *Appl. Catal. A: Gen.*, **587**, 117112 (2019).