

수소 생산을 위한 바이오오일 수증기 개질 반응에서의 니켈계 촉매 연구동향

이다해, 서현명, 송윤하, 이재경*

부경대학교 화학공학과
48513 부산광역시 남구 용소로 45

(2023년 8월 8일 접수; 2023년 8월 22일 수정본 접수; 2023년 8월 22일 채택)

Research Trends of Ni-based Catalysts on Steam Reforming of Bio-oils for H₂ Production: A Review

Da Hae Lee, Hyeon Myeong Seo, Yun Ha Song, and Jaekyoung Lee*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University,
45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Korea

(Received for review August 8, 2023; Revision received August 22, 2023; Accepted August 22, 2023)

요약

최근 탄소중립을 위한 청정에너지로 주목받고 있는 수소는 기존에 화석연료의 수증기 개질 반응을 통한 생산에 의존해왔다. 하지만, 이산화탄소의 방출로 인한 한계가 있어 바이오매스 유래 바이오오일의 수증기 개질 반응이 대안으로 제안되고 있다. 바이오오일의 큰 분자량과 다양한 작용기를 가진 탄화수소들이 섞여 있는 복잡성으로 인해 Ni/Al₂O₃ 개질 촉매의 비활성화되는 문제가 발생해 니켈계 촉매의 개선이 필요하다. 본 총설에서는 바이오오일의 수증기 개질 반응에 이용되는 니켈계 촉매의 개선을 활성상, 담체 및 조촉매의 관점에서 정리했다. 활성상은 고분자의 탄화수소들의 C-C, C-H 결합을 끊어 분해 및 전환하고, 귀금속 및 전이금속이 활용될 수 있다. 담체 및 조촉매는 격자산소를 이용하거나 산점을 억제해 촉매의 비활성화의 주요원인인 탄소 침적을 억제하는 방식으로 촉매를 개선할 수 있다. 바이오오일에 기반한 청정수소 생산에 있어 우수한 성능의 개질 촉매 개발은 중요한 역할을 할 것이다.

주제어 : 바이오오일, 수소, 수증기 개질 반응, 니켈계 촉매, 탄소 침적

Abstract : Hydrogen has been gaining a lot of attention as a possible clean energy source that can aid in reaching carbon neutrality. Currently, hydrogen production has relied on the steam reforming of fossil fuels. However, due to the carbon dioxide emissions caused by this process, hydrogen production based on the steam reforming of bio-oil derived from biomass has been proposed as an alternative approach. In order to use this alternative approach efficiently, one of the key issues that must be overcome is that the complexity of bio-oil, which has a large molecular weight and diverse functional groups of hydrocarbons, promotes the catalytic deactivation of nickel-based catalysts. In this review, research efforts to improve nickel-based catalysts for the steam reforming of bio-oil have been discussed in terms of the active phase, support, and promoters. The active phases are involved in activating C-C and C-H bonds of high-molecular-weight hydrocarbons, and noble and transition metals can be utilized. In terms of the support and promoters, the catalytic deactivation of Ni-based catalysts can be inhibited by utilizing reactive lattice oxygen for support or by suppressing the acidity. The development of active and stable Ni-based reforming catalysts plays a critical role in clean hydrogen production based on bio-oils.

Keywords : Bio-oils, Hydrogen, Steam reforming, Ni-based catalysts, Coke deposition

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: leejk46@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6433; Fax: +82-51-629-7487

doi: 10.7464/ksct.2023.29.3.163 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

미래 청정에너지원으로 각광받고 있는 수소는 연소 후 이산화탄소를 배출하지 않아 깨끗하고, 발열량도 높아 많은 주목을 받고 있다[1-4]. 특히, 이산화탄소 배출을 줄여야 하는 탄소중립을 달성하기 위한 에너지원으로 많은 주목을 받고 있다. 기존의 수소는 주로 석탄, 천연가스, 나프타 등의 화석연료 기반 원료의 수증기 개질 반응을 통해 생산되었다[5]. 이 방식은 현재까지 경제적으로 가장 저렴하다는 장점이 있지만, 이산화탄소 발생으로 인해 환경 문제를 야기하는 한계점이 분명하다[6]. 이를 대체하기 위한 방안으로 수증기 개질 반응 도중에 발생한 이산화탄소 포집 및 활용(CCUS)[6], 물의 전기분해[7], 그리고 바이오매스 에너지를 이용한 수소 생산이 제안되고 있다[4,8].

바이오매스는 자연에서 얻을 수 있는 천연 에너지원으로, 석유, 천연가스 등 화석연료의 주요 성분인 탄소, 수소, 산소를 포함하고 있다[9]. 바이오매스를 이용해 에너지를 얻고자 하는 노력들은 많이 지속되어왔다[9-12]. 옥수수, 사탕수수 같은 곡물을 이용한 1세대 바이오매스는 식량자원으로 가격 상승의 문제점을 가져왔고[13], 2세대 바이오매스인 목질계 바이오매스는 산림 벌채, 제한된 경작지 면적과 느린 성장속도로 인한 원료 확보 등의 문제가 있다[14]. 주목받고 있는 3세대 바이오매스인 해조류는 뛰어난 이산화탄소 흡수 능력, 높은 생산성과 육상 경작지가 필요하지 않다는 점에서 최근 탄소중립 구현에 있어 가능성을 주목받고 있다[15-17].

바이오매스를 이용해 수소를 생산하는 방법으로는 바이오매스의 가스화 반응과 바이오매스의 열분해 및 수열액화를 통해 전환된 바이오오일의 수증기 개질 반응이 있다(Figure 1)[18-23]. 바이오매스 가스화반응은 바이오매스의 원료를 고온에서 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 등의 기상 성분으로 전환하는 기술로 반응 중 타르가 발생하는 문제점이 있다[24,25]. 바이오오일의 수증기 개질 반응은 높은 수소 생산 효율과 액체 형태의 원료 기반으로 운반 및 수송이 원활하다는 장점이 있다. 그러나, 반응의 열효율이 떨어지며, 바이오오일이 안정성이 낮고, 반응 중 생기는 고형 침전물로 인한 반응기 막힘으로 연속 공정 운영에 한계가 있다. 이는 개질 반응의 촉매로 쓰이는 니켈계 촉매의 비활성화를 시키는 주요인이 된다[20,22,23].

화석연료 기반 수증기 개질 촉매로는 Ni/Al₂O₃ 촉매가 널리 사용되어왔다[26]. 니켈은 C-C, C-H 결합 분해 활성이 우수하고, 귀금속에 비해 가격이 저렴하다는 장점이 있다. 그러나, 반응 중 니켈 입자의 소결 현상과 촉매 내 탄소 침적으로 인해 내구성에 한계가 있다(Figure 2)[22,27,28]. 이를 개선하기 위해 활성상, 담체, 조촉매 등을 이용해 니켈계 촉매의 성능 개선을 하는 많은 연구들이 보고되어왔다(Figure 3)[20,21,23,28].

바이오오일을 이용한 수증기 개질 반응이 화석연료 기반 개질 반응과 가장 큰 차이를 보이는 점은 바이오오일 원료의 복잡한 성분이다. 바이오오일은 알코올, 알데하이드, 케톤, 카르복실산, 에스테르 등 다양한 작용기를 가진 탄화수소들이 혼재되어 있고 바이오오일의 성분은 사용한 바이오매스 원료에 따라 매우 다양하다[27,28]. 바이오오일 내 복잡한 성분 때문에 한

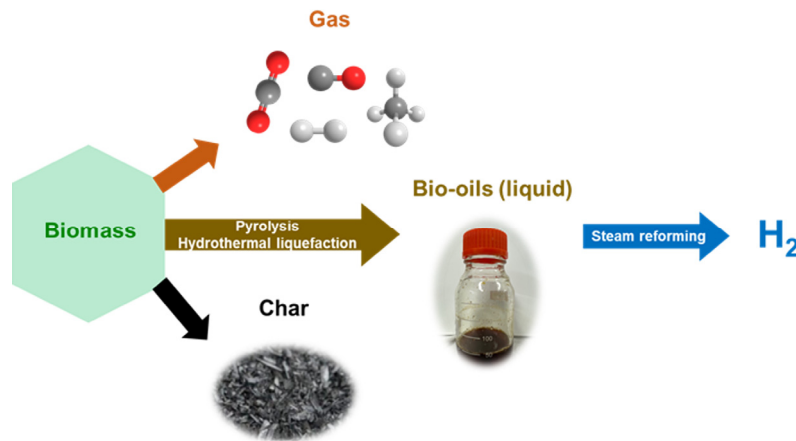


Figure 1. Scheme for hydrogen production via steam reforming of biomass-derived bio-oils.

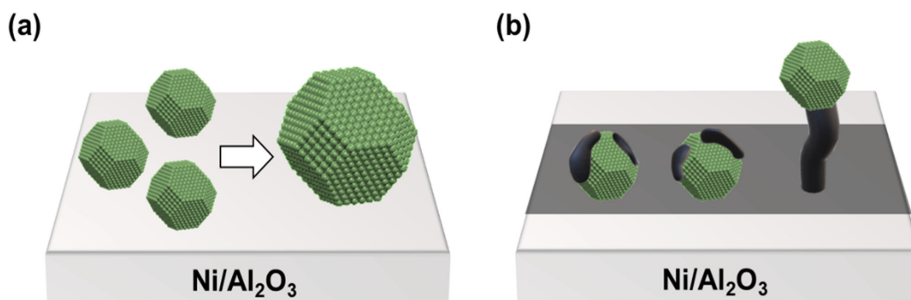


Figure 2. Deactivation origins during steam reforming of Ni-based catalysts: (a) metal sintering and (b) coke deposition.

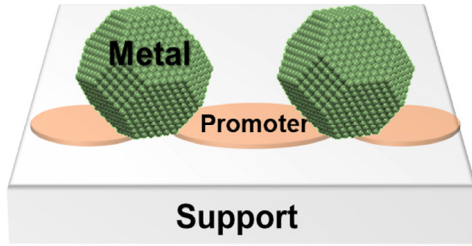
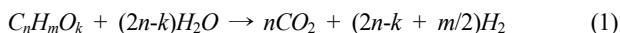


Figure 3. Scheme for Ni-based catalysts.

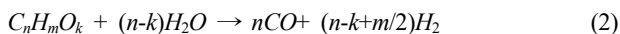
종류의 모델 화합물을 이용한 촉매 성능평가 및 반응경로에 관한 기초 연구들이 보고되어왔다[29-32]. 그러나, 모델 화합물만으로는 여러 작용기의 탄화수소들이 혼재된 실제 환경에서의 촉매성능 및 반응경로를 이해하기 어렵다[27]. 바이오오일 내 성분의 큰 분자량과 복잡한 작용기들, 성분들 간의 상호반응 등으로 인해 화석연료 기반 수증기 개질 반응보다 가혹한 반응 조건이라고 볼 수 있으며, 이에 따라 개질 촉매인 니켈계 촉매의 급격한 비활성화를 촉진할 수 있다. Bizkarra et al.[33]은 부탄올, 푸르푸랄, 크레졸, 자일렌 등을 섞은 모델 바이오오일과 소나무 톱밥 유래 실제 바이오오일을 Ni/Al₂O₃을 이용해 성능평가를 하였다. 그 결과, 실제 바이오오일을 이용한 개질 반응에서 시간당 8배의 속도로 수소수율이 빨리 감소함을 확인하였다. 따라서, 바이오오일을 이용한 수증기 개질 반응을 통해 수소를 안정적으로 생산하기 위해서는 니켈계 촉매의 우수한 활성 및 내구성이 필요하며, 이를 위한 활성상, 담체, 조촉매를 활용한 촉매 설계 및 개선이 필요하다. 본 총설에서는 특히 다양한 작용기의 탄화수소들이 혼합된 모델 바이오오일 혹은 실제 바이오오일을 이용한 수증기 개질 반응에 초점을 맞추어 니켈계 촉매의 이용 및 개선 연구에 대해 정리하고자 한다.

2. 바이오오일의 수증기 개질 반응

바이오매스 유래 합산소화합물의 수증기 개질 반응은 다음의 반응식으로 표현될 수 있다[21].



위의 Equation (1)은 CO와 H₂ 생성 반응(Equation (2))과 수성가스전환 반응(Equation (3)) 두 단계가 합쳐진 것으로 알려져 있다.



이론적으로는 수소 최고 수율이(2n-k+m/2) mol H₂/mol_{oxygenates}지만, 실제로는 최고 수소 수율값보다 적게 얻을 수 있으며, 그 이유는 수성가스전환 반응의 열역학적 한계 및 기타 부반응들 때문이다[21]. 부반응으로는 CO의 메탄화 및 역수성가스전이 반응(Equation (4), (5))과 Boudard 반응에 의한 탄소침적 반응(Equation (6)) 등이 있다. Boudard 반응에 의한 탄소 침적 반응은 탄소 기상화 반응을 통해 억제될 수 있다(Equation (7)).



바이오매스를 이용한 수소 생산에 있어 우수한 촉매 성능을 위해서는 수증기 개질 반응, 수성가스전이반응, 그리고 탄소 기상화 반응을 촉진하고 메탄화 반응, Boudard 반응 등의 부반응을 억제해야 한다. 본 총설에서는 바이오오일의 수증기 개질 반응에 이용되는 촉매에 초점을 맞추어 활성상과 담체, 조촉매를 활용한 개선 연구들을 살펴보고자 한다.

3. 바이오오일의 수증기 개질 반응용 니켈계 촉매

3.1 활성상

바이오오일 내 합산소화합물의 활성화를 위해 귀금속(Pt, Pd, Ru, Rh) 및 전이금속(Ni, Cu, Co)이 활성을 보이는 것으로 알려져 있다[33-37]. 귀금속은 우수한 활성과 안정성을 보이지만, 경제적인 측면을 고려했을 시 더 활용가능성이 높은 니켈계 촉매를 개선하는 연구들을 다루고자 하며, 주요 연구들이 Table 1에 요약되어 있다. 니켈계 촉매는 C-C, C-H 결합을 끊는 활성을 가지고 있으나, 반응 중 니켈입자의 소결 및 탄소 침적으로 인한 촉매 비활성화의 한계가 있어 활성상의 관점에서는 이종원소인 귀금속, 전이금속을 도입해 개선하고자 하는 연구들이 보고되었다.

먼저 귀금속의 소량 첨가를 통해 니켈계 촉매의 성능을 개선하는 연구들이 보고되었다. Bizkarra et al.[33]은 모델 바이오오일(알코올 및 글리세롤 혼합물)과 소나무 톱밥의 열분해를 통해 얻은 실제 바이오오일(Biomass Technology Group, BTG, 네덜란드)의 원료를 800°C에서 수증기 개질 반응을 수행하여 13 wt% Ni/CeO₂-Al₂O₃에 1 wt%의 Pt, Pd, Rh이 첨가된 촉매를 평가하였다. 이 중 Rh-Ni/CeO₂-Al₂O₃ 촉매가 가장 평형에 가까운 수소 수율과 3시간 동안 안정한 성능을 보여주었으나, Pt, Pd의 경우 초기 수소 수율의 35%만큼 비활성화되었다. 반응 후 촉매 분석결과, Rh은 C-C 결합 형성보다 C의 산화를 선호하기에 결정질이 아닌 무정형 탄소침적을 보여 탄소침적을 억제하는 개선효과를 보였다. Itallino et al.[34]은 동일한 모델 바이오오일(알코올 및 글리세롤 혼합물)의 고정층 개질 반응에서 1 wt% Ru 또한 Ni/CeO₂-Al₂O₃의 수소 수율과 안정성을 향상함을 확인했다. 개선효과는 Ru 첨가 후 NiAl₂O₄의 환원성이 향상된 것과 동시에 탄소의 산화 촉진으로 인한 침적 방지 효과로 해석되었다. Salehi et al.[35]은 13 wt% Ni/Al₂O₃에 0.5 wt% Ru를 첨가해 CH_{1.87}O_{0.75}의 상용 바이오오일(Biomass Technology Group, BTG, 네덜란드)의 고정층 개질 반응을 950°C에서 수행하였다. 그 결과, Ni/Al₂O₃ 촉매 대비 14%의 수율이 향상된 최고 수소 수율 85%를 보였음을 보고했다.

전이금속으로는 Co와 Cu가 보고되었다[36,37]. Zhang et al.[36]은 소나무 톱밥의 급속열분해를 통해 생성된 바이오오일

Table 1. Summary of the effect of active phases on Ni-based catalysts in the steam reforming of bio-oils

Feed	Component	Catalyst	Reaction conditions			Ref.
			T ^a (°C)	S/C ^b	Space velocity	
Pine sawdust (BTG comp)	Acetic acid, acetone, etc.	Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	700-800	5	WHSV = 21 h ⁻¹	[33]
		Pd-Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃				
		Pt-Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃				
		Rh-Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃				
Model bio-oil	n-butanol, m-xylene, furfural, m-cresol, glycerol, syringol	Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	700-800	5	WHSV = 21.15 h ⁻¹	[34]
		Ru-Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃				
Commercial bio-oil	-	Ni/Al ₂ O ₃	750-950	5	WHSV = 131 h ⁻¹	[35]
		Ru-Ni/Al ₂ O ₃				
Sawdust	D-Allose, Acetic acid, 1-Hydroxy-2-propanone, etc.	Co-Ni/Ce-Zr-O	850	-	WHSV = 2.62 h ⁻¹	[36]
Saccharina japonica	Ketone, N compound, etc.	Ni _x Cu _{1.5-x} Mg _{1.5} Al _{1.0} (x = 0-1.5)	750	10	LHSV = 1 h ⁻¹	[37]

^aReaction temperature

^bSteam to carbon ratio

(CH_{1.81}O_{0.667})을 고정층 반응기에서 850 °C 개질반응 촉매로 Ni/Ce-Zr-O에 Co를 첨가해 평가하였다. Co/Ni의 조성비를 0.2-5까지 5종류의 조성의 영향을 평가했다. 코발트의 함량이 증가함에 따라 수소 수율이 증가해 Co/Ni = 3에서 최적의 성능인 72%의 수소 수율과 가장 적은 탄소 침적을 보여줬다. 또한 상용 Ni 촉매와 비교해 더 우수한 성능을 확인했다. 그러나, Co가 기여한 촉매 특성에 관한 특성분석은 수행되지 않았다.

Cu의 영향으로 보고된 연구는 해조류 중 갈조류인 다시마의 수열액화를 통해 얻은 바이오오일의 개질 반응 연구이다[37]. 해당 연구에서는 하이드로탈사이트 유래 NiCu/MgAl 촉매를 평가하여 Ni:Cu의 조성비가 1:1일 때 가장 우수한 수소 수율을 보였음을 보고하였다. 여러 특성분석을 통해 Ni과 Cu의 상호작용으로 인해 Ni의 환원성이 향상되고, NiCu 입자의 분산도가 향상되어 최적의 비율인 1:1에서 가장 우수한 수소 선택도를 보였다고 보고했다.

종합해보면, 니켈계 촉매의 활성상을 개선하기 위해 귀금속, 전이금속 등의 혼합이 시도되었으며, 니켈은 이들과 합금을 형성해 환원성 및 분산도 조절, 탄소 산화 촉진을 통한 탄소침적 억제 등의 효과를 기대할 수 있다.

3.2 담체 및 조촉매

Ni/Al₂O₃ 촉매의 담체인 Al₂O₃는 높은 열안정성과 넓은 비표면적의 장점으로 많이 활용되어 온 대표 담체 중 하나이다[20, 21, 27]. 그러나, 수증기 개질 반응 중에 표면에 존재하는 산점으로 인해 탄소 침적을 야기하는 한계가 있다. 이러한 한계점을 극복하기 위해 다른 표면 특성의 담체를 사용하거나 조촉매를 첨가해 Al₂O₃의 표면특성을 개선하는 연구들이 보고되었다[38]. 다른 담체를 쓰는 것과 조촉매의 첨가의 영향을 엄밀히 구분하기 어려워 같이 다루고자 하며, 주요 연구들이 Table 2에 요약되어 있다.

Table 2. Summary of the effect of support and promoters on Ni-based catalysts in the steam reforming of bio-oils

Feed	Component	Catalyst	Reaction conditions			Ref.
			T ^a (°C)	S/C ^b	Space velocity	
Pine sawdust		Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	800	5	WHSV = 21 h ⁻¹	[33]
Pine sawdust pyrolysis volatiles	Phenols, Ketones	Ni/Al ₂ O ₃	600		WHSV = 20 g _{cat} .min.gvolatiles ⁻¹	[39]
		Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃				
		Ni/MgO-Al ₂ O ₃				
Rice hull		Commercial catalyst Z417	400	7.5	LHSV = 5.1 h ⁻¹	[40]
		Ni/CeO ₂ -ZrO ₂				
		LaFeO ₃				
		SrTiO ₃				
		BaTiO ₃				
		La _{0.4} Ba _{0.6} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}				

Table 2. Continued

Feed	Component	Catalyst	Reaction conditions			Ref.
			T ^a (°C)	S/C ^b	Space velocity	
Model bio-oil	Acetic acid, Phenol, Benzaldehyde	LaNi _x Co _{1-x} O ₃ (x = 0-1)	600-800	1.6-3.26	WHSV = 7.14-18.36 kg _{cat} .h.kmol _{bio-oil} ⁻¹	[43]
<i>Saccharina japonica</i>	Ketone N compound	Ni/MTi _x O _y (M = K, Ca, Sr, Ba)	800	15.8	LHSV = 1 h ⁻¹	[44]
Pine sawdust		Ni/MgO-Al ₂ O ₃	650	7.64	GHSV = 5,400, 12,000 h ⁻¹	[45]
Commercial bio-oils		Ni/Al ₂ O ₃	850	5	WHSV = 131 h ⁻¹	[35]
		Ni/MgO-Al ₂ O ₃				
Pine sawdust	Levoglucosane, Acetic acid, Phenols, 1-hydroxy-2-propanone, etc.	Ni/α-Al ₂ O ₃	600-800	12	GHSV = 8,100-40,300 h ⁻¹	[46]
		Ni/La ₂ O ₃ -α-Al ₂ O ₃				
Sawdust	Hydroxyaldehydes, Hydroxyketones, Sugars, Carboxylic acids, Phenolics, etc.	Ni/CNTs	350-550	6.1	GHSV = 12,000 h ⁻¹	[47]
		Ni/-Al ₂ O ₃				
Poplar wood	Acetic acid, Formic acid, Hydroxyacetaldehyde, Acetol, Levoglucosan, etc.	ICI 46-1	825 or 875	4.92 or ~11	GHSV = 126,000 h ⁻¹	[48]
		ICI 46-4				
		C11-NK				
		Ni/MgO-Al ₂ O ₃				
		Ni/MgO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃				
		Ni-Co/MgO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃				
		Ni-Cr/MgO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃				
		MgO-Al ₂ O ₃				
MgO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃						
Model bio-oil	Acetic acid, Ethanol, Acetone, Phenol	Ni/Al ₂ O ₃	700	6, 12(phenol), 9 (simulated bio-oil, 4 compounds mixed)	LHSV = 850 h ⁻¹	[49]
		Mg-Ni/Al ₂ O ₃				
		Ni/Mg/Al ₂ O ₃				
		Mg-Ni/Mg/Al ₂ O ₃				
		Mg-Ni/Ce/Al ₂ O ₃				
		Mg-Ni/Co/Al ₂ O ₃				
		Ce-Ni/Al ₂ O ₃				
		Ni/Ce/Al ₂ O ₃				
		Ce-Ni/Mg/Al ₂ O ₃				
		Ce-Ni/Ce/Al ₂ O ₃				
		Ce-Ni/Co/Al ₂ O ₃				

^aReaction temperature^bSteam to carbon ratio

니켈계 촉매 비활성화의 주요원인 중 하나인 탄소 침적을 억제하기 위해서는 탄소를 산화시켜 기상으로 없애거나(Equation (7)), 탄소 침적이 생기는 산점을 줄여야 한다. 담체 및 조촉매를 이용해 해당 특성의 개선효과를 얻고자 하는 연구들이 보고되었다.

대표적으로 CeO₂, CeO₂-ZrO₂의 촉매 개선효과가 보고되었다. Bizkarra et al.[33]은 소나무 톱밥의 열분해로 얻은 바이오오일(Biomass Technology Group, BTG, 네덜란드)의 개질 평가

에서 13 wt% Ni/Al₂O₃에 CeO₂ 첨가 시, CeO₂의 높은 산소 이동성이 탄소 침적 억제에 기여하여 수소 수율과 안정도가 향상됨을 보고하였다. 실제로, 반응 후 촉매에 대한 TGA-TPO 분석을 통해 CeO₂ 첨가 후 무정형 탄소의 생성이 감소함을 확인하였다. Santamaria et al.[39]은 소나무 열분해로 나온 volatiles의 수증기 개질 반응에 CeO₂의 영향을 평가했다. Ni/CeO₂-Al₂O₃ 촉매는 Ni/Al₂O₃에 비해 탄소 전환율, 수소 수율, 안정성이 훨씬 향상되었다. 반응 후 촉매의 TPO 분석결과 CeO₂ 첨가 후

결정질의 탄소가 아닌 연소가 쉬운 무정형 탄소 침적이 훨씬 많아짐을 관측했으며, 이는 CeO_2 가 탄소 전구체의 기상화를 촉진하는 역할임을 시사한다 Yan et al.[40]은 왕겨의 급속열분해로 얻은 바이오오일의 개질 반응에서 Ni/CeO_2-ZrO_2 촉매가 상용 니켈계 촉매보다 수소 수율과 안정도가 향상되었음을 확인했다. 요약하면, CeO_2 는 높은 산소 이동성을 기반으로 격자 산소를 이용해 탄소 침적을 억제하거나 수성가스전이반응을 촉진해 수소 수율에 기여하는 것으로 판단된다[33,39-41].

페로브스카이트 계열의 담체도 격자 산소를 통해 탄소 침적을 억제할 수 있다. 수증기 개질 반응의 온도가 600-800°C로 높아 반응온도에서 페로브스카이트의 격자 산소가 충분히 반응에 참여할 수 있는 것으로 판단된다. Urasaki et al.[42]은 메탄 수증기 개질 반응에 다양한 종류의 페로브스카이트를 ($LaAlO_3$, $LaFeO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $La_{0.4}Ba_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$) 평가했다. $Ni/LaAlO_3$ 는 800°C에서 24시간동안 ~80%의 안정한 메탄 전환율을 보여준 반면에 Ni/Al_2O_3 는 83%에서 75%로 활성이 감소하였다. 승온환원법 분석을 통해 페로브스카이트의 격자 산소가 반응 과정 중 소모 및 재생되는 것을 확인하였다. 이런 격자산소를 이용함으로써 탄화수소들의 산화를 촉진해 탄소 침적을 억제하여 촉매의 안정성을 향상시켰음을 보고하였다.

페로브스카이트의 개질 촉매 담체로의 가능성은 바이오오일의 수증기 개질 반응에서 시도되었다. Singh et al.[43]은 모델 바이오오일(아세트산, 페놀, 벤질알데하이드 혼합물) 수증기 개질 반응에서 $LaNi_xCo_{1-x}O_3$ 의 페로브스카이트를 평가해 $LaNi_{0.5}Co_{0.5}O_3$ 에서 650°C에서 95%의 탄소 전환율 및 83%의 수소 수율의 최적 성능을 보임을 보고하였다. 또한, 해조류의 수열액화를 통한 바이오오일 개질 반응 연구에서 Lee et al.[44]은 다양한 Metal titanates를 담체로 사용했을 때의 영향을 평가했다. Metal titanates의 양이온 금속을 조절하여($K_2Ti_xO_y$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$) 양이온 종류에 따라 격자 산소의 환원성이 달라졌고, 특히 $SrTiO_3$ 의 격자 산소의 양이 가장 많음을 확인했다. 반응성 평가 결과, 수소 선택도가 격자 산소의 양과 연관되어, $SrTiO_3$ 가 가장 우수한 수소 수율을 보였다.

염기성 첨가제로는 MgO에 대한 영향이 보고되었다. Medrano et al.[45]은 소나무 유래 급속열분해 바이오오일의 개질 반응에 첨가제인 MgO의 영향을 Ni/Al_2O_3 촉매와 비교 및 평가하였다. 650°C에서 MgO 첨가된 촉매는 Ni/Al_2O_3 대비 수소 수율이 ~9% 증가하고 안정도도 향상되었다. 이에 대해 MgO는 수성 가스전이 반응을 촉진해 수소 생산을 향상시키는 것으로 제안되었다. TPO를 통한 탄소 분석 결과, MgO 첨가 후 Ni/Al_2O_3 대비 쉽게 산화되는 탄소의 비율이 늘었다. Salehi et al.[35]은 13 wt% Ni/Al_2O_3 에 12 wt% MgO를 첨가해 $CH_{1.87}O_{0.75}$ 의 상용 바이오오일(Biomass Technology Group, BTG, 네덜란드)를 950°C의 고정층 반응기에서 개질 반응평가 결과, 수소 수율이 54%에서 62%로 향상되었음을 보고하였다.

그러나, MgO 첨가 후 수소 수율이 오히려 감소하는 연구들도 보고되었다. Santamaria et al.[39]은 소나무 열분해로 나온

volatiles의 수증기 개질 반응에 MgO의 영향을 평가했다. Ni/Al_2O_3 의 수소 수율은 94%에서 100분 반응 후 62%로 감소한 반면, $Ni/MgO-Al_2O_3$ 촉매는 100분 반응 후 44%로 보다 감소한 수소 수율을 보였다. 이는 MgO가 첨가되면서 형성된 $MgAl_2O_4$ 에 의해 Ni의 환원이 어려워져 금속 Ni의 활용도가 떨어졌기 때문으로 해석되었다. MgO는 결정질의 탄소 형성을 방해해 탄소 침적에는 개선효과가 확실히 있는 것으로 보이나, 활성상인 Ni의 환원성을 억제해 MgO 첨가와 촉매의 반응성 및 안정성과의 상관관계는 좀 더 엄밀한 기초연구가 필요할 것으로 판단된다.

이 외에 다른 첨가제 및 담체들도 바이오오일의 수증기 개질 반응에 제안되었다. Valle et al.[46]은 소나무 톱밥의 급속열분해로 얻은 바이오오일의 개질 반응에 $Ni/\alpha-Al_2O_3$ 에 La_2O_3 첨가의 효과를 확인했다. 700°C에서 수소 수율이 반응 시간에 따라 감소하여 $Ni/\alpha-Al_2O_3$ 는 5시간 후 ~75%였으나, La_2O_3 첨가 후 ~90%까지 안정적인 수소 수율을 보여주었다. 수증기 개질 반응물의 핵심인 수증기의 흡착을 향상시키는 것으로 해석되었으나, 이와 관련한 특성 분석은 보고되지 않았다. Hou et al.[47]은 톱밥의 열분해로 얻은 바이오오일의 volatiles의 개질 반응에서 탄소나노섬유의 담체로의 가능성을 평가해 550°C에서 92%의 수소 수율을 보고하였다.

위의 언급된 바와 같이 각 첨가원소들의 촉매 개선 효과가 다르기 때문에 여러 원소들을 복합해서 사용한 연구들도 보고되었다. Garcia et al.[48]은 Mg, La, Cr, Co를 이용해 Ni/Al_2O_3 촉매를 개선해 포플러 나무의 급속열분해로 얻은 바이오오일의 개질 반응을 수행하였으며, $Ni-Co/MgO-La_2O_3-Al_2O_3$ 가 가장 우수한 수소 수율을 보였다. Xie et al.[49]은 Mg, Ce, Co의 촉매 제법을 바꿔가며 11가지 종의 다양한 조촉매를 첨가한 Ni/Al_2O_3 촉매를 초산, 에탄올, 아세톤, 페놀의 수증기 개질 반응으로 평가해 Ce-Ni/Co 촉매가 가장 우수하다고 보고하였다. 여러 조촉매들이 첨가될수록 촉매의 수율 및 안정도는 향상되는 것을 확인할 수 있으나, 촉매의 제법 변수(담지 순서, 전처리 등)에 따라 촉매 성능이 많이 달라지고 각각의 개선효과 및 상호효과에 대한 정확한 이해가 어려운 만큼 추가적인 기초 연구들이 필요할 것이다.

3.3 바이오오일 수증기 개질 반응에서 니켈계 개질 촉매의 역할

석탄, 천연가스, 나프타 등 화석연료의 수증기 개질 촉매로 많이 활용되어 온 Ni/Al_2O_3 촉매의 축적된 인프라와 노하우를 대체 에너지원으로 바이오매스를 활용한 개질 반응에 이용하는 것은 촉매 설계에 있어 많은 이점을 줄 것이다. 그러나, 주목할 점은 반응 원료인 바이오오일이 기존의 화석연료 기반의 원료와는 다르게, 분자량이 크고 다양한 작용기를 가진 탄화수소들이 혼재되었고, 기타 불순물 원소들도 많다는 점이다. 바이오오일의 수증기 개질 반응을 통한 수소 생산에는 바이오오일 원료의 복잡성으로 인해 반응조건이 더 가혹하고, 반응물 투입 중 고형 물질의 침적으로 인해 반응기가 막히는 등 연속 공정 수행에 어려움이 있다. 특히, 다양한 작용기의 탄화수소

들이 상호작용하면서 니켈계 촉매의 금속 소결 및 특히 탄소 침적으로 인한 촉매 비활성화를 더 심하게 한다는 점은 바이오오일의 개질을 통한 수소 생산용 니켈계 촉매 개발 및 설계에 있어 가장 도전적인 부분이다[27].

니켈계 촉매에서 활성상의 역할은 바이오오일 내 존재하는 환산화합물들을 활성화시키고 전환하며, 분자량이 큰 분자들을 저분자들로 분해할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 C-C, C-H 결합을 끊을 수 있는 능력이 있어야 한다. 해당 원소들은 귀금속(Pt, Pd, Rh, Ru) 및 전이금속(Ni, Cu, Co)의 원소들이 바이오오일의 개질 반응에 활성이 있는 것으로 보고되었다. 활성이 충분히 좋으면서도 경제적인 니켈은 소량의 귀금속 혹은 전이금속을 첨가해 합금 형성, 환원성 및 분산도 향상, 탄소침적 억제 등의 최적의 효과를 가져올 수 있다. 이와 관련해 담지 방법, 조성비, 전처리 등의 촉매 제조방법과 비활성화된 촉매의 재생 처리방법에 대한 최적화가 필요할 것이다.

바이오오일 개질용 촉매의 담체로 적합한 특성은 활성상인 니켈이 높은 분산도를 가지도록 적절한 상호작용 세기를 가져야 하면서도, 탄소 침적을 야기하는 산점이 너무 많지 않아야 한다. 600-900°C 이상의 고온과 수분이 존재하는 가혹한 반응 조건을 견딜 수 있는 충분한 기계적 열적 안정도와 탄소 침적을 억제하기 위해 격자 산소의 저장 및 배출 능력이 필요할 것으로 판단된다. 격자 산소의 반응성을 이용해 표면의 탄소를 산화시켜 침적을 억제하는 CeO₂, CeO₂-ZrO₂, 페로브스카이트, 산점을 억제하는 염기성 담체인 MgO, 반응물인 물의 활성화를 촉진하는 La₂O₃ 등의 담체 및 조촉매의 개선효과가 보고되었다.

담체 및 조촉매를 활용해 촉매 개선시 활성상의 특성도 동시에 영향을 주기 때문에 혼합된 개선효과에 대한 정확한 이해가 부족하다[23]. 특히, 바이오오일의 복잡성으로 인해 총설에서 소개된 연구들은 많은 경우 반응성 자체의 향상에 주목해 보고한 경우가 많고, 불균일한 니켈 입자들로 인해 활성상과 담체의 영향을 구분해서 언급한 경우가 부족한 실정이다. 이에 관해서는 담체 및 조촉매의 역할에 대해 계속된 기초연구가 필요할 것이다. 담체 혹은 조촉매의 영향에 대해서 복합성분이 첨가된 촉매가 아닌 단일성분이 첨가된 촉매를 연구해 엄밀한 성능 향상효과 규명이 필요할 것이며, 실제 공정 규모에 들어가는 촉매의 경우에는 촉매 스크리닝을 통해 우수한 원소들을 섞어 개선하는 것이 적절한 촉매 설계 방안이 될 것이다.

4. 결 론

본 총설에서는 탄소 중립 구현을 위해 각광받고 있는 수소의 생산에 있어 기존의 석탄, 천연가스, 나프타 등 화석연료의 수증기 개질이 아닌 대체 청정에너지원으로 각광받고 있는 바이오매스 유래 바이오오일을 이용한 개질 반응의 니켈계 촉매의 개선 연구에 초점을 맞추어 정리하였다. 바이오오일은 분자량이 크고 다양한 작용기를 가진 탄화수소들이 혼재해 있어 가혹한 반응조건으로 인해 Ni/Al₂O₃ 촉매의 비활성화를 촉진함에 따라 많은 개선 연구들이 보고되었다.

활성상의 경우, 탄화수소들의 C-C, C-H 결합을 끊어 활성화

및 전환을 시키며, 니켈계 촉매에 귀금속(Pt, Pd, Rh, Ru) 및 전이금속(Cu, Co)의 원소들을 첨가해 니켈이 이들과 합금을 형성해 환원성 및 분산도가 조절되거나, 탄소침적 억제 등의 개선 효과를 가져올 수 있다. 담체 및 조촉매의 영향에서는 CeO₂, CeO₂-ZrO₂, 페로브스카이트 등을 활용해 격자 산소의 반응성을 활용해 표면의 탄소의 침적을 억제하거나, 염기성 조촉매인 MgO를 첨가해 산점을 줄이고, La₂O₃를 이용해 반응물인 물의 활성화를 촉진하는 등의 효과를 통해 니켈계 촉매를 개선할 수 있다.

바이오오일의 개질 반응에서는 바이오오일 원료의 특수성을 고려할 때 니켈계 촉매의 내구성 향상을 통한 반응 구동시간 증가가 촉매의 핵심 역할이 될 것이다. 본 총설에서 정리한 활성상, 담체 및 조촉매 부분의 여러 개선 효과들이 보고되었지만, 각 부분의 개선 효과가 혼합되어 있어 정확한 이해가 부족하다. 따라서, 단일 성분이 첨가된 니켈계 촉매를 활용해 실제 바이오오일을 활용한 성능 평가 및 특성 분석을 통해 정확한 개선 효과 규명이 필요하고, 이를 바탕으로 복합성분이 첨가된 니켈계 촉매의 개선 효과를 정확히 이해하는 것이 필요하다. 궁극적으로 우수한 내구성의 바이오오일의 수증기 개질용 니켈계 촉매를 디자인한다면 바이오매스를 이용해 안정적인 수소 공급망 확보 및 탄소 중립 구현에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2021년)에 의하여 연구되었음.

References

1. Ryi, S. K., Han, J. Y., Kim, C. H., Lim, H., and Jung, H. Y., "Technical Trends of Hydrogen Production," *Clean Technol.*, **23**(2), 121-132 (2017).
2. Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., and Popoola, O. M., "Hydrogen Energy, Economy and Storage: Review and Recommendation," *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**(29), 15072-15086 (2019).
3. Pudukudy, M., Yaakob, Z., Mohammad, M., Narayanan, B., and Sopian, K., "Renewable Hydrogen Economy in Asia - Opportunities and Challenges: An Overview," *Renew. Sust. Energy Rev.*, **30**, 743-757 (2014).
4. Momirlan, M. and Veziroglu, T. N., "Current Status of Hydrogen Energy," *Renew. Sust. Energy Rev.*, **6**(1), 141-179 (2002).
5. Ewan, B. C. R. and Allen, R. W. K., "A Figure of Merit Assessment of the Routes to Hydrogen," *Int. J. Hydrog. Energy*, **30**(8), 809-819 (2005).
6. Al-Qahtani, A., Parkinson, B., Hellgardt, K., Shah, N., and Guillen-Gosalbez, G., "Uncovering the True Cost of Hydrogen Production Routes Using Life Cycle Monetisation," *Appl.*

- Energy*, **281**, 115958 (2021).
7. Guerra, O. J., Eichman, J., Kurtz, J., and Hodge, B.-M., "Cost Competitiveness of Electrolytic Hydrogen," *Joule*, **3**(10), 2425-2443 (2019).
 8. Park, Y. B., Lim, H., and Woo, H. C., "Hydrogen Production by Steam Reforming of Aqueous Bio-Oil from Marine Algae," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(1), 94-100 (2016).
 9. Klass, D. L., "Biomass for Renewable Energy and Fuels," *Encyclopedia of Energy*, **1**(1), 193-212 (2004).
 10. Kim, J. C., Seo, S. M., and Jae, J. H., "Dehydration of Lactic Acid to Bio-acrylic Acid over NaY Zeolites: Effect of Calcium Promotion and KOH Treatment," *Clean Technol.*, **28**(4), 269-277 (2022).
 11. Choi, S. H., "A Mathematical Programming Method for Minimization of Carbon Debt of Bioenergy," *Clean Technol.*, **27**(3), 269-274 (2021).
 12. Ha, J. M., "Catalytic Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Oxygenates: a Review," *Clean Technol.*, **28**(2), 174-181 (2022).
 13. Giampietro, M. and Mayumi, K., "The Biofuel Delusion: The Fallacy of Large Scale Agro-Biofuels Production," Routledge (2009).
 14. Sims, R. E. H., Mabee, W., Saddler, J. N., and Taylor, M., "An Overview of Second Generation Biofuel Technologies," *Bioresour. Technol.*, **101**(6), 1570-1580 (2010).
 15. Park, J. I., Woo, H. C., and Lee, J. H., "Production of Bio-energy from Marine Algae: Status and Perspectives," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(5), 833-844 (2008).
 16. Liu, J., "Current Status and Prospect of Seaweed-based Biofuels as Renewable Energy Resource," *Clean Technol.*, **28**(2), 163-173 (2022).
 17. Song, M. K., Hon, D. P., Seon, J. Y., and Woo, H. C., "Marine Brown Algae: A Conundrum Answer for Sustainable Biofuels Production," *Renew. Sust. Energy Rev.*, **50**, 782-792 (2015).
 18. Balat, H. and Kırtay, E., "Hydrogen from Biomass - Present Scenario and Future Prospects," *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**(14), 7416-7426 (2010).
 19. Ravichandran, S. R., Venkatachalam, C. D., Sengottian, M., Sekar, S., Kandasamy, S., Ramasamy Subramanian, K. P., Purushothaman, K., Lavanya Chandrasekaran, A., and Narayanan, M., "A Review on Hydrothermal Liquefaction of Algal Biomass on Process Parameters, Purification and Applications," *Fuel*, **313**, 122679 (2022).
 20. Silva, J., Rocha, C., Soria, M. A., and Madeira, L. M., "Catalytic Steam Reforming of Biomass-Derived Oxygenates for H₂ Production: A Review on Ni-Based Catalysts," *Chem. Eng.*, **6**(3), 39 (2022).
 21. Chen, J., Sun, J., and Wang, Y., "Catalysts for Steam Reforming of Bio-Oil: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**(16), 4627-4637 (2017).
 22. Zhang, C., "Review of Catalytic Reforming of Biomass Pyrolysis Oil for Hydrogen Production," *Front. Chem.*, **10**, 962587 (2022).
 23. Setiabudi, H. D., Aziz, M. A. A., Abdullah, S., Teh, L. P., and Jusoh, R., "Hydrogen Production from Catalytic Steam Reforming of Biomass Pyrolysis Oil or Bio-Oil Derivatives: A Review," *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**(36), 18376-18397 (2020).
 24. Ni, M., Leung, D. Y. C., Leung, M. K. H., and Sumathy, K., "An Overview of Hydrogen Production from Biomass," *Fuel Process. Technol.*, **87**(5), 461-472 (2006).
 25. Yao, D., Hu, Q., Wang, D., Yang, H., Wu, C., Wang, X., and Chen, H., "Hydrogen Production from Biomass Gasification Using Biochar as a Catalyst/Support," *Bioresour. Technol.*, **216**, 159-164 (2016).
 26. Steinberg, M. and Cheng, H. C., "Modern and Prospective Technologies for Hydrogen Production from Fossil Fuels," *Int. J. Hydrog. Energy*, **14**(11), 797-820 (1989).
 27. Ochoa, A., Bilbao, J., Gayubo, A. G., and Castaño, P., "Coke Formation and Deactivation During Catalytic Reforming of Biomass and Waste Pyrolysis Products: A Review," *Renew. Sust. Energy Rev.*, **119**, 109600 (2020).
 28. Pafili, A., Charisiou, N. D., Douvartzides, S. L., Siakavelas, G. I., Wang, W., Liu, G., Papadakis, V. G., and Goula, M. A., "Recent Progress in the Steam Reforming of Bio-Oil for Hydrogen Production: A Review of Operating Parameters, Catalytic Systems and Technological Innovations," *Catalysts*, **11**(12), 1526 (2021).
 29. Wang, Y., Sun, K., Zhang, S., Xu, L., Hu, G., and Hu, X., "Steam Reforming of Alcohols and Carboxylic Acids: Importance of Carboxyl and Alcoholic Hydroxyl Groups on Coke Properties," *J. Energy Inst.*, **98**, 85-97 (2021).
 30. Palmeri, N., Chiodo, V., Freni, S., Frusteri, F., Bart, J. C. J., and Cavallaro, S., "Hydrogen from Oxygenated Solvents by Steam Reforming on Ni/Al₂O₃ Catalyst," *Int. J. Hydrog. Energy*, **33**(22), 6627-6634 (2008).
 31. Li, X., Zhang, L., Zhang, S., Xu, L., and Hu, X., "Steam Reforming of Sugar and Its Derivatives: Functionality Dictates Thermal Properties and Morphologies of Coke," *Fuel*, **307**, 121798 (2022).
 32. García-Gómez, N., Valecillos, J., Valle, B., Remiro, A., Bilbao, J., and Gayubo, A. G., "Combined Effect of Bio-Oil Composition and Temperature on the Stability of Ni Spinel Derived Catalyst for Hydrogen Production by Steam Reforming," *Fuel*, **326**, 124966 (2022).
 33. Bizkarra, K., Bermudez, J., Arcelus-Arrillaga, P., Barrio, V., Cambra, J., and Millan, M., "Nickel Based Monometallic and Bimetallic Catalysts for Synthetic and Real Bio-Oil Steam Reforming," *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**(26), 11706-11718 (2018).
 34. Italiano, C., Bizkarra, K., Barrio, V., Cambra, J., Pino, L., and Vita, A., "Renewable Hydrogen Production Via Steam Reforming of Simulated Bio-Oil over Ni-Based Catalysts,"

- Int. J. Hydrog. Energy*, **44**(29), 14671-14682 (2019).
35. Salehi, E., Azad, F. S., Harding, T., and Abedi, J., "Production of Hydrogen by Steam Reforming of Bio-Oil over Ni/Al₂O₃ Catalysts: Effect of Addition of Promoter and Preparation Procedure," *Fuel Process. Technol.*, **92**(12), 2203-2210 (2011).
 36. Zhang, Y., Li, W., Zhang, S., Xu, Q., and Yan, Y., "Steam Reforming of Bio-Oil for Hydrogen Production: Effect of Ni-Co Bimetallic Catalysts," *Chem. Eng. Technol.*, **35**(2), 302-308 (2012).
 37. Lee, S. C., Choi, J. H., Lee, C. W., Woo, S. H., Lee, J., and Woo, H. C., "H₂ Production by Steam Reforming of Saccharina Japonica-Derived Liquefied Oils on Ni_xCu_y Hydrotalcite-Derived Catalysts," *Renew. Energy*, **191**, 418-427 (2022).
 38. Park, Y. B., Lim, H., and Woo, H. C., "Steam Reforming of Hydrothermal Liquefaction Liquid from Macro Algae over Ni-K₂Ti_xO_y Catalysts," *Clean Technol.*, **23**(1), 104-112 (2017).
 39. Santamaria, L., Artetxe, M., Lopez, G., Cortazar, M., Amutio, M., Bilbao, J., and Olazar, M., "Effect of CeO₂ and MgO Promoters on the Performance of a Ni/Al₂O₃ Catalyst in the Steam Reforming of Biomass Pyrolysis Volatiles," *Fuel Process. Technol.*, **198**, 106223 (2020).
 40. Yan, C.-F., Cheng, F.-F., and Hu, R.-R., "Hydrogen Production from Catalytic Steam Reforming of Bio-Oil Aqueous Fraction over Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalysts," *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**(21), 11693-11699 (2010).
 41. Ahn, S. Y., Jang, W. J., Shim, J. O., Jeon, B. H., and Roh, H. S., "CeO₂-Based Oxygen Storage Capacity Materials in Environmental and Energy Catalysis for Carbon Neutrality: Extended Application and Key Catalytic Properties," *Catal. Rev.*, 1-84 (2023).
 42. Urasaki, K., Sekine, Y., Kawabe, S., Kikuchi, E., and Matsukata, M., "Catalytic Activities and Coking Resistance of Ni/Perovskites in Steam Reforming of Methane," *Appl. Catal. A: Gen.*, **286**(1), 23-29 (2005).
 43. Singh, P. P., Nirmalkar, N., and Mondal, T., "Catalytic Steam Reforming of Simulated Bio-Oil for Green Hydrogen Production Using Highly Active LaNi_xCo_{1-x}O₃ Perovskite Catalysts," *Sustain. Energy Fuels*, **6**(4), 1063-1074 (2022).
 44. Park, Y. B., Choi, J. H., Lee, S. C., Lee, C. W., Woo, S. H., Lee, J., and Woo, H. C., "Boosting Hydrogen Production by Reducible Oxygen Species over Ni/MTi_xO_y Catalysts for the Steam Reforming of Liquefied Oil from Saccharina Japonica," *Fuel Process. Technol.*, **238**, 107486 (2022).
 45. Medrano, J., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., and Arauzo, J., "Hydrogen from Aqueous Fraction of Biomass Pyrolysis Liquids by Catalytic Steam Reforming in Fluidized Bed," *Energy*, **36**(4), 2215-2224 (2011).
 46. Valle, B., Remiro, A., Aguayo, A. T., Bilbao, J., and Gayubo, A. G., "Catalysts of Ni/α-Al₂O₃ and Ni/La₂O₃-α-Al₂O₃ for Hydrogen Production by Steam Reforming of Bio-Oil Aqueous Fraction with Pyrolytic Lignin Retention," *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**(3), 1307-1318 (2013).
 47. Hou, T., Yuan, L., Ye, T., Gong, L., Tu, J., Yamamoto, M., Torimoto, Y., and Li, Q., "Hydrogen Production by Low-Temperature Reforming of Organic Compounds in Bio-Oil over a CNT-Promoting Ni Catalyst," *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**(22), 9095-9107 (2009).
 48. Garcia, L. A., French, R., Czernik, S., and Chornet, E., "Catalytic Steam Reforming of Bio-Oils for the Production of Hydrogen: Effects of Catalyst Composition," *Appl. Catal. A: Gen.*, **201**(2), 225-239 (2000).
 49. Xie, H., Yu, Q., Yao, X., Duan, W., Zuo, Z., and Qin, Q., "Hydrogen Production Via Steam Reforming of Bio-Oil Model Compounds over Supported Nickel Catalysts," *Journal of Energy Chemistry*, **24**(3), 299-308 (2015).