

칼륨이 첨가된 알루미나 담지 니켈 촉매의 특성

서동진·문상흠*·임선기

한국과학기술원 화학공학과 (*반응공학연구실)
(1987년 4월 2일 접수, 1987년 7월 21일 채택)

Properties of Potassium-Added Nickel Catalysts Supported on γ -Alumina

Dong Jin Suh, Sang Heup Moon* and Son-Ki Ihm

Department of Chemical Engineering (* Reaction Engineering Laboratory),
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Cheongryang P.O. Box 131, Seoul, Korea

(Received 2 April 1987; accepted 21 July 1987)

요 약

알루미나에 담지된 니켈촉매에 칼륨을 2.0무게%까지 첨가했을 때에 니켈의 표면 흡착특성 및 일산화탄소의 수소화반응 특성이 변화하는 것을 관찰하였다. 칼륨은 니켈의 환원도, 표면 분산도, 니켈 입자크기와 같은 구조적인 특성만이 아니라 수소와 일산화탄소에 대한 흡착강도도 변화시키는 것이 밝혀졌다. 칼륨이 첨가된 니켈은 수소의 흡착이 약해지는 반면에 일산화탄소의 흡착은 강해진다. 한편 흡착된 일산화탄소는 쉽게 분해가 되어 촉매 표면에 탄소를 누적시킨다. 칼륨이 첨가된 니켈 촉매를 일산화탄소의 수소화반응에 사용하면 칼륨이 첨가되지 않는 경우에 비하여 촉매의 반응활성은 감소하고 탄소수가 큰 탄화수소나 불포화탄화수소의 선택도는 증가하는 것이 관찰되었다. 한편 메탄화반응의 속도를 반응물 분압에 대한 지수 속도식으로 표시했을 때에 촉매에 칼륨을 첨가하면 수소 분압에 대한 반응차수는 다소 증가하는 반면에 일산화탄소 분압에 대한 반응차수는 감소하고 또한 반응의 활성화에너지는 증가하는 것으로 나타났다. 이 연구의 결과들은 칼륨 첨가에 따른 니켈 표면의 수소 및 일산화탄소에 대한 흡착특성 변화로 설명할 수 있다.

Abstract—Nickel catalysts supported on alumina have been studied about their adsorption properties and kinetic behavior of CO hydrogenation as potassium is added up to 2wt%. Potassium changes not only the structural properties of the nickel catalyst such as the extent of reduction, dispersion and particle size, but also its adsorption strength to hydrogen and carbon monoxide. With potassium addition, nickel adsorbs hydrogen more weakly and carbon monoxide more strongly. Adsorbed carbon monoxide dissociates easily on the potassium-promoted catalyst to accumulate surface carbon.

Supported nickel catalysts lose their initial CO hydrogenation activity and show enhanced selectivity for higher hydrocarbons and olefins as potassium is added to them. When the reaction rate is expressed by a power law for the reactant partial pressures, its pressure dependency on carbon monoxide decreases, that on hydrogen increases, and the activation energy of methanation increases with potassium addition to nickel. The above results may be explained from the adsorption properties of potassium-added nickel catalysts for hydrogen and carbon monoxide.

서론

오늘날 대부분의 금속촉매는 단일성분으로 사용되기 보다는 각종의 첨가제를 동시에 포함하고 있는데, 이것은 이들 첨가제들이 촉매의 반응활성, 선택도 및 내구성을 높이는 데에 결정적인 역할을 하기 때문이다. 이들 첨가제는 흔히 조촉매(cocatalyst) 또는 촉진제(promoter)라고 불리운다. 특히 칼륨은 대표적인 촉진제로서 암모니아 합성, Fischer-Tropsch반응, 산화에틸렌 제조등과 같이 공업적으로 중요한 반응의 촉매에 광범위하게 쓰이고 있다[1].

금속촉매에 소량의 알칼리 금속을 첨가했을 때에 촉매의 특성이 변하게 되는 원인은 크게 두가지 요인으로 나누어 생각할 수 있다. 즉, 알칼리 금속이 금속의 표면을 피복시키거나 또는 금속입자의 소결을 촉진 내지는 억제함으로써 금속표면의 흡착면적과 결정구조를 바꾸어 주는 소위 “구조적인 요인(Structural Factor)”과 이와는 달리 알칼리 금속의 강한 염기성(Basic) 때문에 금속의 전자밀도가 높아지면서 금속의 흡착특성이 변화하는 소위 “전자적인 요인(Electronic Factor)”으로 나눌 수가 있다. 최근에 정리된 자료[1]에 의하면 알칼리 금속의 효과는 구체적인 촉매와 반응 및 반응조건에 따라서 위의 두가지 요인이 서로 다르게 나타나는 것으로 알려졌다.

니켈에 소량의 알칼리 금속을 첨가하고 이를 메탄화반응용 촉매로 사용한 경우에 대하여는 근래에 많은 연구보고가 발표되고 있지만 촉진제의 작용에 관한 위의 두가지 요인에 대하여는 연구자에 따라서 서로 엇갈리는 결과와 해석을 하고 있다. 예를 들어 Kruissink 등[2]의 연구에 의하면 니켈에 나트륨을 첨가했을 때에 니켈입자의 크기는 첨가제의 양에 비례하여 증가하기 때문에 금속의 표면적이 감소하는 것으로 나타난데 비하여, Huang과 Richardson[3]은 소량의 첨가제를 사용한 경우에는 니켈의 환원도나 입자크기가 영향을 받지 않는다고 보고하였다. 한편 최근에 발표된 Praliaud 등[4]의 보고에서는 니켈에 칼륨이 첨가되었을 때에 니켈의 환원도나 입자크기와 같은 촉매의 구조적인 요인이 변화하지 않고 대신에 칼륨과 니켈간의 전자적인 상호작용으로 인하여 니켈의 전자적인 성질이 크게 변화한다고 하였다. 또한 Chai와 Falconer[5]는 실리카와 실리카-알루미늄에 각각 담지된 니켈촉매에 대하여 칼륨의 효과를 관찰한 결과, 사용한 담체에 따라서 촉매의 메탄화반응 활성이 크게 바뀌는 것을 발견하였다.

칼륨촉진제는 니켈촉매의 반응활성과 선택도에도 영향을 미치는 것으로 알려졌는데 이의 구체적인 효과에 대하여는 아래에 몇가지 예를 든 것과 같이 다양한 연구결과들이 보고되어 있다. Schoubye[6]와 Kruissink 등[2]은 알루미늄에 담지된 니켈촉매에 칼륨이나 나트륨을 첨가했을 때에 메탄화반응의 활성은 감소하고 활성화에너지는 증가하는 것을 보고하였는데, 이것은 Ni(100)의 단결정표면에 대하여 칼륨첨가의 효과를 관찰한 Campbell과 Goodman[7]의 결과와 일치한다. 한편 Huang과 Richardson[3]은 Ni/SiO₂-Al₂O₃에 나트륨을 첨가한 경우에 메탄화반응의 활성은 오히려 증가하는데 특히 0.3%의 나트륨을 첨가했을 때에 최대의 활성증가를 보여서 나트륨이 없는 경우보다 약 6배의 Turnover Rate를 보이는 것을 관찰하였다. 그들은 또한 반응의 활성화에너지가 나트륨의 첨가에 따라서 감소하는 것으로 보고하였는데 이것은 Schoubye[6]와 Kruissink 등[2]의 결과와는 상반된 것이다. 또한 Chai와 Falconer[5]의 연구에서는 Ni/SiO₂ 촉매에 칼륨을 첨가하면 촉매의 활성이 단순히 감소하지만 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 촉매의 경우에는 초기의 소량 첨가시에는 활성이 증가하다가 칼륨 첨가량이 3.9% 이상이 되면 활성이 감소하는 것을 밝힘으로서 칼륨 첨가의 효과가 촉매에 사용된 담체에 따라서 변한다고 주장하였다. 특히 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 촉매에 대한 Chai와 Falconer[5]의 결과는 위에서 언급한 Huang과 Richardson[3]의 결과와 일부 일치하지만 이들의 경우에는 메탄화반응의 활성화에너지가 칼륨 첨가에 따라 변하지 않는 것으로 나타나서 이점에서는 두 연구결과가 일치하지 않고 있다. 한편 최근에 발표된 Praliaud 등[4]의 연구에서는 Ni/SiO₂에 칼륨이 첨가되면 촉매의 메탄화반응 활성화에너지는 증가하는 것으로 나타났는데 이것은 또 Chai와 Falconer[5]의 결과와 일치하지 않는다.

이 연구에서는 알루미늄에 담지된 니켈촉매에 칼륨을 2.0무게%까지 첨가하였을 때에 그 표면의 흡착특성과 일산화탄소의 수소화반응 특성이 어떻게 변화하고 또한 그 성질들이 서로 어떻게 관련이 되는지에 대하여 수소 및 일산화탄소의 흡착실험, 산소적정, 미분반응실험, 승온탈착실험을 통하여 설명하였다.

실험

이 연구에 사용된 니켈촉매는 알루미늄 담체에 니켈의 함량이 6무게%가 되도록 제조한 것인데, 여기에 칼

물이 0, 0.5, 1.0, 2.0무게%가 각각 되도록 첨가하였다. 알루미늄 담체는 Strem Chemical에서 구입한 표면적 $150 \text{ m}^2/\text{g}$, 세공부피 0.25 cc/g 인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 공기중에서 600°C , 2시간 동안 열처리한 후에 사용하였다. 니켈과 칼륨은 질산염의 형태로 증류수에 녹여 Incipient Wetness 방법[8]으로 함침되었다. 이때 물로 측정된 담체의 세공부피보다 3배가량의 함침시킬 용액을 만들어 5회 정도 함침, 건조를 반복하였는데, 이와같이 여러번 함침시키는 이유는 분산도를 좋게하고 작은 세공부피의 담체에 충분한 양의 금속 및 촉진제염을 입히기 위함이다.

촉매시료에 대한 수소 및 일산화탄소의 흡착실험과 촉매의 환원도를 측정하기 위한 산소적정실험은 모두 Pyrex로 가공된 기체흡착장치[9]를 사용하여 행하였다. 수소흡착과 산소적정시의 압력변화는 MKS Baratron Pressure Indicator (Model 170 M-25 C)로 측정하였고 일산화탄소의 압력은 U자형의 수은압력계로 측정하였다. 진공도는 장치에 부착되어 있는 Ionization Gauge로 측정하였다.

흡착실험을 하기전에 촉매를 환원시킨 전처리조건은 다음과 같다. 먼저 약 1g의 촉매시료를 흡착 cell에 넣고 양쪽을 Glass Wool로 채운 다음, 수소를 60 cc/min 로 흘리면서 120°C 에서 1시간, 230°C 에서 1시간, 450°C 에서 9시간 동안 환원시켰다. 120°C 와 230°C 에서 1시간씩 유지한 이유는 이 온도에서 시료중에 포함된 수분의 증발과 강한 발열반응인 질산염의 분해가 충분히 일어나고 갑작스런 온도상승을 방지하기 위해서이다. 위와같이 전처리가 끝난 시료들은 400°C 에서 1시간 동안 진공으로 뽑아서 이미 흡착되어 있는 수소를 탈착시킨 후, 진공상태에서 상온 또는 흡착시킬 온도까지 냉각시켰다. 이때 10^{-5} Torr 의 진공도가 얻어진 것을 확인한 후에 수소는 상온에서, 일산화탄소는 0°C 에서 흡착실험을 하였는데 이것은 상온에서 일산화탄소의 분압이 높은 경우에 쉽게 생성되는 니켈카보닐의 생성[10]을 방지하기 위해서였다. 충분한 흡착평형이 이루어지도록 각 흡착점은 기체 주입후 30분이 경과한 후 취하였다. 각 기체의 제원 및 추가정제방법은 이 등[11]의 연구에 나와있다.

전처리가 끝난 촉매에 대하여는 그 환원도를 측정하기 위하여 산소적정실험을 행하였다. 담체표면에 작은 입자로 분산된 니켈을 산소로 재산화시키고 이때에 소모된 산소의 양으로부터 니켈의 환원도를 측정하는 이 방법은 이미 Bartholomew와 Farrauto[12]에 의하여 확립이 되었기 때문에 여기서는 그들의 방법을 그대로

따라서 실험하였다. 즉, 전처리가 끝난 시료를 흡착실험에 사용된 것과 동일한 장치내에서 400°C 로 유지하면서 여기에 산소를 주입하고 30분간 평형시킨 후에 산소분압의 변화를 측정함으로써 니켈의 산소적정에 소모된 산소의 양을 구하였다. 400°C 에서 산화된 니켈은 모두 NiO 로 전환된다고 보고 산소적정량으로부터 니켈의 환원도를 계산하였다.

승온탈착실험은 아래와 같은 방법으로 행하였다. 약 0.5g가량의 촉매시료를 미분반응기에 넣은 다음, 흡착실험에서와 같은 전처리과정을 거치게 하고, 상온에서 일산화탄소를 2분간 반응기내로 흘려서 촉매표면에 흡착되도록 하였다. 흡착시간을 길게 하지 않은 이유는 니켈카보닐의 생성을 줄이기 위함이다. 흡착이 끝난 시료는 10분간 진공으로 뽑아서 표면에 물리흡착된 기체를 제거한 다음, 헬륨을 흘려 보내면서 반응기의 온도를 선형적으로 증가시켜서 승온탈착실험을 하였다. 온도상승은 Programmable P-Controller (은석상사, CIS-0222)를 사용하였으며, 탈착기체중의 일산화탄소 농도는 CO Infrared Analyzer (Horiba, Mexa 201)로 측정하였다.

니켈촉매를 사용한 일산화탄소의 수소화반응은 상압하의 미분반응기에서 행하였는데, 반응실험을 하기전에 촉매중의 니켈을 환원시키기 위한 전처리조건은 흡착실험시 사용한 조건과 같다. 반응실험의 자세한 과정은 이 등[11]의 논문에 나와있다. 반응생성물의 조성은 보통 Chromosorb 102와 Molecular Sieve 5A를 직렬로 연결한 column을 사용하여 Varian 1400 GC로 분석하였고, C_2 이상의 분석이 필요한 경우에는 Chromosorb 102 column을 온도 programming하여 분석하였다. Detector는 TCD형과 FID형을 필요에 따라 사용하였으며 Carrier기체로는 헬륨을 사용하였다. 이상의 모든 경우에서 온도상승시에는 가열속도를 5°C/min 가 넘지 않도록하여 갑작스런 가열에 의한 촉매의 소결현상을 방지하였다[12].

결 과

1. 흡착실험결과

Fig. 1과 Fig. 2는 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서 칼륨의 첨가량이 2.0무게%까지 변하는 경우에 대하여 얻어진 수소와 일산화탄소의 흡착등온선을 각각 보여준다. 여기서 보면 수소의 흡착등온선은 압력이 100 Torr 이상인 경우에는 거의 직선의 형태를 보이고 있기 때문에 이

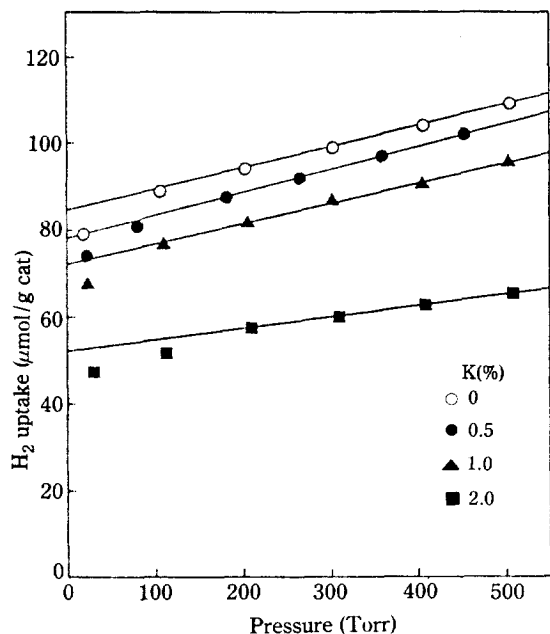


Fig. 1. Hydrogen adsorption on potassium-added Ni/Al₂O₃ at 298 K.

부분을 0의 압력으로 외삽하면 각 시료에 대한 화학흡착량을 비교적 쉽게 얻을 수가 있다. 반면에 일산화탄소의 흡착에서는 비교적 높은 압력에서도 흡착등온선의 기울기가 계속하여 변하기 때문에 이를 외삽하여 얻은 화학흡착량에 상당한 오차가 있을 것으로 보인다. 또한 알루미늄 담체에 수소는 거의 흡착하지 않으나 Fig. 2에서 보는 바와 같이 일산화탄소는 소량 흡착하므로 흡착량을 환산할 때 이를 보정해 주었다. Table 1에서는 이 연구에 이용된 Ni/Al₂O₃ 촉매에 대하여 칼륨의 첨가량이 변함에 따라서 얻어진 수소와 일산화탄소의 흡착량과 이로부터 계산한 H/Ni, CO/Ni, CO/H의 비율 각각 수록하였다. 표에서 일산화탄소의 흡착량은 400 Torr에서의 비가역흡착량을 택하였는데 이를 구하기 위한 과정은 다음에 설명하기로 한다. Table 1의 결과에서 보면 칼륨이 첨가됨에 따라서 수소와 일산화탄소의 흡착량이 모두 감소하며 CO/H의 비도 1.0부근에서 0.5까지 감소하는 것으로 나타났다.

일산화탄소의 흡착특성을 좀 더 관찰하기 위하여 촉매시료에 대하여 아래의 추가실험을 행하였다. 즉, 촉매시료에 대한 일산화탄소의 흡착실험을 마친 다음, 이 시료를 10⁻³ Torr의 진공에서 30분간 배기하고 다시 일산화탄소의 흡착실험을 하여서 새로운 흡착량을 측정하였다. 이렇게 측정된 일산화탄소의 새로운 흡착량은

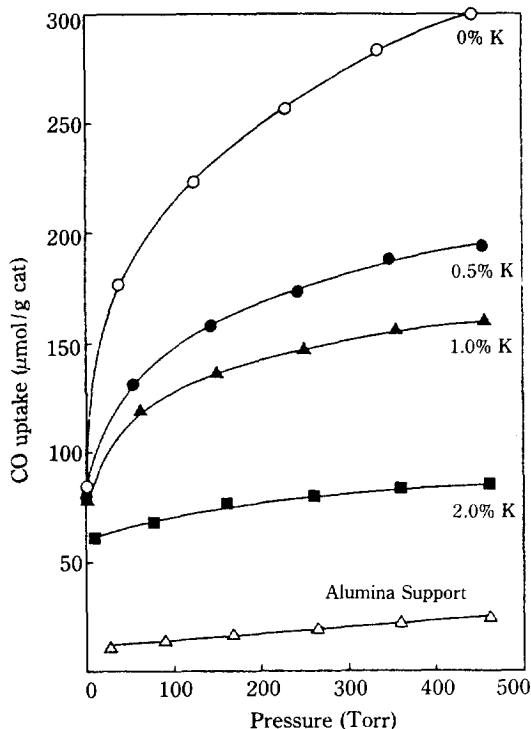


Fig. 2. CO adsorption on potassium-added Ni/Al₂O₃ at 273 K.

초기에 측정된 흡착량중에서 30분간의 배기에 의하여 탈착된 양을 나타내는 것인데, 이를 편의상 “가역흡착량”이라고 부르기로 한다. 반면에 30분간의 배기후에도 탈착되지 않고 촉매표면에 계속 흡착되어 있는 양은 초기의 흡착량과 가역흡착량의 차이로 부터 구할 수가 있는데, 이를 “비가역흡착량”이라고 부르기로 한다. Table 2에는 실험에서 얻은 일산화탄소의 흡착량을 위와같이 구분하여 수록하였다. 이 결과에서 보면 칼륨이 첨가됨에 따라서 비가역흡착량대 가역흡착량의 비는 크게 증가함을 알 수 있다.

Table 1. Adsorption of hydrogen and carbon monoxide on supported nickel catalysts.

Catalyst	K (wt%)	Uptake ($\mu\text{mol/g}$)		H/Ni	CO/Ni	CO/H
		H ₂	CO			
6% Ni/Al ₂ O ₃	0	85	176	0.17	0.17	1.04
	0.5	78	121	0.15	0.12	0.78
	1.0	72	104	0.14	0.10	0.73
	2.0	52	59	0.10	0.06	0.57

Table 2. Reversible and irreversible CO adsorption on Ni/Al₂O₃ catalysts.

Catalyst	K (wt%)	Uptake ($\mu\text{mol/g}$)			CO(irrev) CO(rev)
		CO (total) ^a	CO (rever) ^b	CO (irrev) ^c	
6% Ni/	0	271	95	176	1.9
Al ₂ O ₃	0.5	167	46	121	2.6
	1.0	136	32	104	3.3
	2.0	64	5	59	11.8

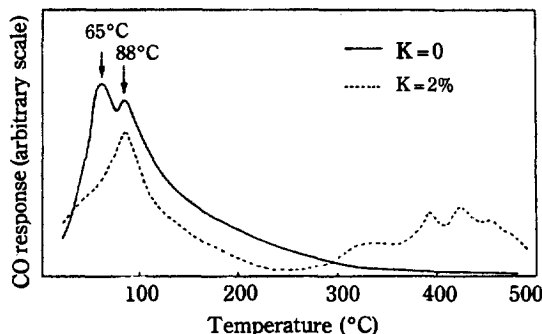
^a.from initial CO isotherm on fresh catalyst^b.from CO isotherm obtained after 30 min evacuation of CO exposed catalyst^c.CO(irrev)=CO(total)-CO(rev)

2. 산소적정실험 결과

Table 3에는 전처리가 끝난 Ni/ Al₂O₃ 촉매의 니켈 환원도를 산소적정실험으로 구한 결과가 수록되었다. 한편 촉매에 첨가된 칼륨이 전처리과정에서 금속으로 환원되었다가 이것이 산소적정실험 도중에 산화칼륨으로 전환되는지를 알아보기 위하여 아래와 같은 별도의 실험을 하였다. 즉, 알루미늄 담체에 질산칼륨만을 담지시키고 이것을 니켈촉매의 경우와 똑같은 조건에서 전처리한 다음, 여기에 산소적정실험을 하였는데, 이 경우에는 산소의 적정량이 전혀 없는 것으로 나타났다. 따라서 산소적정실험에서 측정된 산소의 양은 모두 환원된 니켈을 산화시키는데 사용된 것으로 보인다. Table 3에는 측정된 니켈의 환원도와 수소흡착량을 토대로 계산한 니켈표면의 분산도, 니켈입자의 크기등도 수록되었다. 이 결과에서 보면 Ni/ Al₂O₃는 칼륨이 첨가됨에 따라 니켈의 환원도와 분산도는 감소하고, 반면에 입자의 크기는 증가하는 것으로 나타났다.

3. 승온탈착 결과

Fig. 3은 상온에서 일산화탄소가 흡착된 Ni/ Al₂O₃

**Fig. 3. Temperature programmed desorption of CO on potassium-added Ni/Al₂O₃.**

촉매 시료에 대하여 온도를 9.7°C/min로 선형적으로 상승시키면서 일산화탄소의 탈착현상을 관찰한 결과이다. 칼륨이 첨가되지 않은 시료의 탈착곡선은 300°C 이하에서 두개의 봉우리를 보이는데 비하여, 2.0무게%의 칼륨이 첨가된 시료는 300°C 이하에서는 하나의 봉우리만 보이고 그 대신 300°C 이상에서 복잡한 구조를 갖는 완만한 봉우리를 보이고 있다.

4. 반응실험 결과

Table 4에는 수소와 일산화탄소의 분압을 각각 0.75기압, 0.25기압으로 유지하면서 Ni/ Al₂O₃ 촉매상에서 수소화반응을 시켰을 때에 285°C에서 얻어진 반응속도의 결과를 수록하였다. 여기서 보면 칼륨이 첨가됨에 따라서 촉매 무제당의 메탄화반응 속도가 감소하는 것은 물론, 표면에 노출된 니켈 금속당의 반응속도도 역시 감소를 하고 있다. 표면니켈당의 반응속도인 Turnover Rate의 산출에서 니켈의 분산도는 촉매의 수소흡착량을 기준으로 하여 계산하였는데, 그 이유는 일산화탄소의 흡착량은 촉매의 배기조건에 따라서 크게 변하고 또한 니켈과 일산화탄소의 흡착비율(stoichiometry)이 불분명한 반면에, 수소의 흡착량은 비교

Table 3. Extent of reduction, dispersion and particle size of nickel.

cat.	K (wt%)	O ₂ Uptake ($\mu\text{mol/g}$) ^a	Extent of Reduction(%)	Surface Dispersion of (%)		Diameter of Ni particles (nm) ^d
				Reduced Ni ^b	Total Ni ^c	
6% Ni/Al ₂ O ₃	0	372	72.8	16.5	22.7	4.46
	0.5	349	68.6	15.2	22.1	4.57
	1.0	342	67.6	14.2	21.0	4.81
	2.0	304	60.7	10.3	17.0	5.95

^a.Oxygen uptake at 300 Torr^b.Estimated from hydrogen chemisorption^c.Estimated from hydrogen chemisorption and extent of reduction^d.Estimated from c

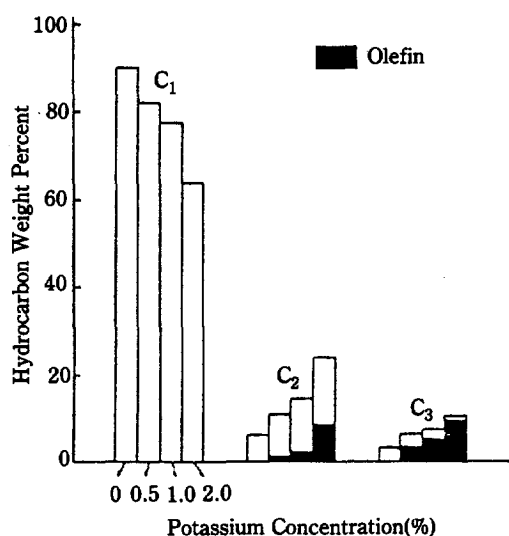
Table 4. Methanation rates of potassium-added 6% Ni/Al₂O₃ catalysts.

K (wt%)	Rate ^a (μ mol CH ₄ /g cat·sec)	Dispersion ^b (%)	Turnover Rate ^a $\times 10^3$ (sec ⁻¹)
0	8.3	16.5	49
0.5	3.9	15.2	25
1.0	2.9	14.2	20
2.0	0.4	10.3	4

^a Reaction Temperature: 285°C, CO/H₂ = 1/3^b Based on hydrogen chemisorption

적 안정되었으며 니켈과의 흡착비율도 1:1인 것으로 잘 알려져 있기 때문이다[13]. Table 5에는 295°C에서 수소와 일산화탄소의 분압이 각각 0.75기압, 0.25기압일 때 각 촉매상에서 생성물의 분포를 나타내었다. 결과를 보면 칼륨이 첨가됨에 따라 탄소수가 큰 생성물이 더욱 많아지며 불포화탄화수소의 양도 증가하는 것으로 나타났다. 특히 C₃생성물의 경우에는 칼륨이 0.5% 이상만 첨가되어도 프로필렌이 프로판보다 더 많이 생성되는 것으로 관찰되었다. 이 결과들은 Fig. 4에 도식화하여 나타내었다.

메탄 생성속도를 아래와 같이 반응물의 분압에 대한 지수속도식(Power Law Rate)으로 표시하였을 때 반응물 분압의 지수를 실험결과로부터 구한 것이 Table 6에 수록되었다. 보통 메탄 생성속도는 수소 분압에는

**Fig. 4. Product distribution over 6% Ni/Al₂O₃ at 295°C as a function of potassium concentration.****Table 5. Product distribution of CO hydrogenation over potassium-added 6% Ni/Al₂O₃ catalysts.**

K (wt%)	Product Distribution (mol%)				Olefin Fraction(%)	
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₂ / Total C ₂	C ₃ / Total C ₃
0	89.7	6.3	3.3	0.7	1.1	10.1
0.5	82.1	10.9	6.5	0.6	11.2	54.1
1.0	77.5	14.5	7.5	0.6	16.1	68.4
2.0	63.6	23.9	10.5	2.0	35.7	86.1

^a Reaction Temperature: 295°C^b CO/H₂ = 1/3

거의 선형적으로 증가하나 일산화탄소의 분압에는 복잡한 형태를 보이므로[11] 이 연구에서는 비교적 지수속도식에 잘맞는 범위인 일산화탄소 분압이 0.1에서 0.2기압 사이에서 지수를 구하였다. 여기에 이용한 지수속도식을 표시하면 다음과 같다.

$$R (\text{반응속도}) = A e^{-E_a/RT} \cdot P_{H_2}^x \cdot P_{CO}^y \quad (1)$$

이 결과들은 Vannice[13]의 연구결과와 잘 일치하고 있다. 칼륨 첨가에 따라서 수소 분압의 지수는 약간 증가를 하는 반면에 음의 값을 갖는 일산화탄소 분압의 지수는 오히려 감소하는 것으로 나타났다. Table 6에는 또한 위의 (1)식을 이용하여 구한 메탄화반응의 활성화에너지 값들이 수록되었는데, 이들은 다른 문헌의 결과와 다소 차이를 보이고 있다. 그러나 이 결과를 칼륨 첨가량에 따라서 표시한 Fig. 5에서 보면 칼륨이 첨가됨에 따라서 활성화에너지가 점차로 증가하는 경향을 뚜렷히 알 수가 있다.

Table 6. Kinetic behavior of potassium-added nickel catalysts.

Catalysts	K (wt%)	X	Y	E _a (KJ/mol)	Ref
6% Ni/Al ₂ O ₃	0	0.83	-0.35	109	This Study
	0.5	0.88	-0.38	145	
	1.0	0.88	-0.41	166	
	2.0	0.91	-0.82	207	
5% Ni/γ-Al ₂ O ₃	0	0.8	-0.3	105 ± 5	Ref (13)
42% Ni/α-Al ₂ O ₃	0	0.7	-0.5	138 ± 2	
20% Ni/C	0	0.8	-0.5	139 ± 5	

* Methanation Rate is expressed as $R = A \exp(-E_a/RT) P_{H_2}^x \cdot P_{CO}^y$.

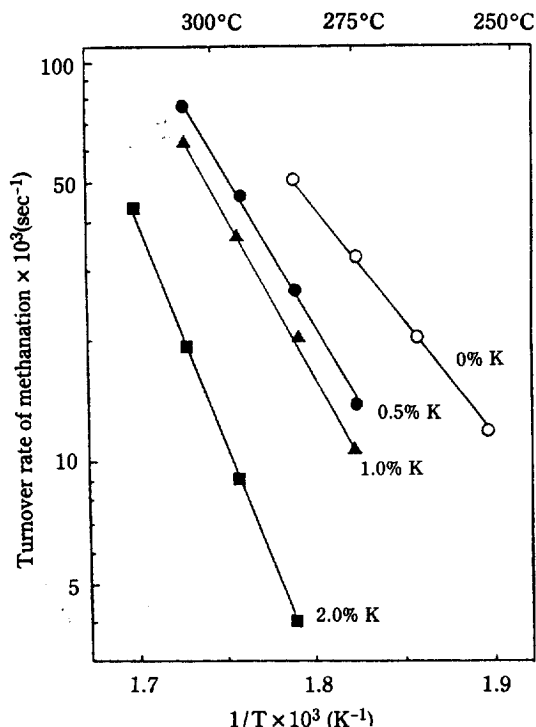


Fig. 5. Arrhenius plot for methanation on potassium-added Ni/Al₂O₃ catalysts.

고찰

1. 칼륨 첨가제의 형태

금속촉매에 첨가한 칼륨은 반응조건에 따라서 여러가지 형태로 존재하게 된다. 예를 들어 암모니아 합성용 철촉매에 첨가된 칼륨은 K₂O의 형태로 존재하는 반면에[14], 석탄가스화반응에서는 KOH로[15], 그리고 에틸렌으로부터 Dichloroethane을 제조하는 구리촉매 중에는 KCl의 형태로[16] 각각 존재하는 것으로 알려졌다. 이 연구에서 니켈에 첨가된 칼륨이 촉매의 전처리가 끝난 후에 금속으로 존재하는지 아니면 다른 형태의 화합물로 존재하는지에 관한 것은 산소적정실험 결과로부터 알 수 있다. 즉, 알루미늄에 질산칼륨만을 담지시키고 촉매 전처리와 동일한 조건으로 처리를 한 후에 산소적정실험을 했을 때 산소적정량이 전혀 없는 점으로 보아 촉매중에 첨가된 칼륨은 금속형태보다는 산소와의 접촉에도 비교적 안정된 칼륨화합물로 존재하는 듯 하다. 촉매에 첨가된 질산니켈은 전처리과정에서 NO, NO₂, NH₃ 등의 기체로 질소성분을 배출하면서 분해되어 상당량이 금속 니켈로 환원되지만, 질산칼륨

의 경우에는 산화칼륨이나 또는 K⁺이온으로 존재하면서 더 이상은 환원이 되지 않는 것으로 보인다. 이와같은 결과는 최근에 발표된 연구보고[17, 18]와도 일치한다.

2. 칼륨 첨가의 영향

2-1. 구조적인 특성의 변화

Table 1에서 Ni/Al₂O₃ 촉매시료는 칼륨이 첨가됨에 따라서 수소와 일산화탄소의 흡착량이 모두 감소하는 것으로 나타났다. 이와같이 흡착기체의 종류에 관계없이 흡착량이 모두 감소하는 결과는 칼륨이 첨가됨에 따라 촉매의 흡착면적이 감소했기 때문으로 볼 수 있다.

촉매의 흡착면적이 감소하는 원인은 우선 칼륨 첨가에 따라서 니켈의 환원도가 감소한 결과로부터 설명할 수가 있다. 즉, 산소적정법으로 측정한 니켈의 환원도 결과(Table 3)를 보면 칼륨이 없을 때에 니켈의 환원도가 72.8%이던 것이 칼륨이 2.0무게%까지 첨가되면 환원도는 60.7%까지 감소하는 것으로 나타났다. 일반적으로 말해서 니켈은 백금이나 팔라듐과 같은 귀금속에 비하여 상대적으로 환원시키기가 힘든데[19], 특히 니켈이 알루미늄에 담지되었을 경우에는 니켈과 알루미늄의 반응으로 spinel 구조의 NiAl₂O₄가 형성되면서 니켈이 안정화되기 때문에 더욱 환원시키기가 힘든 것으로 알려져 있다[13]. 한편 Kruissink 등[2]은 강염기인 나트륨이 산성 알루미늄과 고온에서 쉽게 반응을 하여 역시 spinel 구조의 Na₂Al₂O₄를 생성하는 것을 X-선 회절실험으로 관찰하였다. 이들의 결과에서 미루어 볼 때 칼륨의 경우에도 알루미늄과 반응하여 spinel 구조를 생성할 가능성이 있다. Spinel 구조의 생성에 대한 문헌[2, 13]의 결과와 이 결과에서 유추한 칼륨에 의한 spinel 구조 형성이라는 예측이 맞다면, 니켈과 칼륨이 모두 알루미늄과 반응하여 안정된 spinel 구조의 화합물을 형성할 수 있는 점으로부터, 첨가된 칼륨은 니켈의 spinel 구조 형성을 촉진시켜서 이를 안정화시키고 따라서 니켈의 환원이 잘 이루어지지 않도록 하는 것으로 볼 수 있다.

Table 3에는 또 니켈의 환원도와 수소흡착량으로부터 계산한 니켈의 표면분산도와 입자크기가 표시되었는데, 여기서 보면 니켈의 입자크기는 칼륨이 첨가되면서 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 Dry와 Oosthuizen[20], Kruissink 등[2]의 실험결과와는 일치하지만 반면에 알칼리 첨가를 해도 니켈입자의 크기가 변하지 않는다고한 Huang과 Richardson[3]의 결과와는 맞지

않는다. 그러나 이와같이 서로 다른 결과를 보인 이유는 연구자에 따라 서로 다른 환원조건을 사용했기 때문인 것으로 보인다. 예를 들어 Kruissink 등[2]은 니켈 촉매를 600°C에서 16시간 동안 환원시킨데 비하여 Huang과 Richardson[3]은 350°C에서 16시간 환원을 시켰다. 참고로 칼륨이 첨가되지 않은 니켈촉매에 대하여 Coenen[19]과 Martin[21] 등은 환원된 니켈입자의 크기가 환원온도에 따라서 민감하게 변한다고 보고하였다. 이 연구에서 Ni/Al₂O₃ 촉매의 환원온도는 450°C로서 Kruissink 등[2]의 경우보다는 낮았지만 그래도 칼륨 첨가는 니켈입자의 소결을 촉진하는 것으로 나타났다.

이상에서 설명한 내용을 다시 정리하면, Ni/Al₂O₃ 촉매는 칼륨이 첨가됨에 따라서 흡착면적이 감소하는데, 그 원인은 첫째로 니켈의 환원도가 감소를 하기 때문이고 둘째로는 칼륨이 니켈의 소결을 촉진하기 때문으로 보인다. 어느 경우나 칼륨 첨가로 인하여 니켈의 구조적인 특성이 바뀌는 현상을 나타낸다고 하겠다.

2-2. 전자적인 특성의 변화

니켈촉매에 첨가된 칼륨이 니켈과 전자적인 상호작용을 하면 강염기인 칼륨이 니켈에 전자를 제공하여 니켈의 d-전자밀도를 높여주게 되고, 그러면 니켈표면은 수소와 일산화탄소에 대하여 다른 흡착특성을 가지게 된다. 일반적으로 일산화탄소는 금속표면에 흡착을 하면서 금속으로부터 전자를 끌어 당기는 경향(Electron Acceptor)이 있는 반면에 수소는 전자를 금속에 제공하는 경향(Electron Donor)이 있는 것으로 알려졌다[22]. 따라서 칼륨 첨가에 의하여 니켈의 전자밀도가 높아지면 일산화탄소의 반결합성(antibonding) π^* 궤도로 전자가 제공되어 탄소와 금속의 결합강도가 증가됨으로써 일산화탄소의 흡착은 강해져서 표면에 많이 흡착하는 반면에 수소는 이와 반대되는 현상에 의하여 흡착이 약해지게 된다.

Table 1의 연구결과에서는 촉매의 흡착면적이 감소하기 때문에 흡착량면에서는 위에서 설명한 현상을 찾아볼 수 없으나, Table 2에서 보면 칼륨첨가에 따라 일산화탄소의 흡착강도가 증가하는 현상을 관찰할 수가 있다. 즉 Table 2에서 보면 칼륨 첨가에 따라 일산화탄소의 총흡착량중에서 비교적 강한 흡착인 비가역흡착량은 상대적으로 약한 흡착인 가역흡착량보다 더욱 많은 비중을 차지하는 것으로 나타났다. 또한 Table 1에서 비가역으로 흡착하는 일산화탄소와 수소의 흡착량비는 이 실험의 범위에서 1.04에서 0.58까지 변하고 있는데, 이것은 니켈표면에서 일산화탄소의 흡착형태가 선

형구조(Linear Form)에서 다리형구조(Bridged Form)로 변하고 있음을 시사해 준다. 참고로 Gonzalez와 Miura[23]의 연구에서도 루테튬에 흡착된 일산화탄소의 적외선 스펙트럼이 칼륨 첨가에 따라 점차 다리형구조를 많이 보이는 것을 관찰하였다.

칼륨 첨가에 따라 일산화탄소의 흡착강도가 증가하는 것은 Table 2의 결과외에도 Fig. 3에 나타난 승온탈착 실험에 의하여 확인되었다. 즉 그림에서 보면 칼륨이 첨가되지 않은 경우에는 65°C에서의 큰 봉우리와 88°C에서의 그보다 작은 봉우리가 각각 나타나지만, 2.0무게%의 칼륨이 첨가되면 65°C의 낮은 온도 봉우리는 거의 없어지고 88°C에서의 봉우리만이 보이게 된다. 칼륨 첨가시에 봉우리의 크기가 작은 것은 흡착면적의 감소로 일산화탄소의 흡착량이 적어졌기 때문이다. 한편 칼륨이 첨가되면 300°C 이상에서 복잡한 구조의 새로운 봉우리가 나타나는데, 이 봉우리는 승온탈착실험중에 일산화탄소가 분해되어 생성된 탄소가 촉매표면에 누적되었다가 고온에서 알루미늄의 산소와 다시 결합을 하여 일산화탄소를 생성하기 때문인 것으로 이미 Choi 등[24]과 Galuszka 등[25]의 연구에서 밝혀졌다. 따라서 이 결과는 칼륨이 첨가된 촉매의 경우에는 표면에 흡착된 일산화탄소가 쉽게 분해되어 탄소를 만드는 것을 의미한다.

여기에서 이 등[11]의 결과와 Table 1을 비교하면, 일산화탄소 흡착의 경우에 이 등[11]은 Ni/SiO₂에 칼륨이 첨가되면 그 흡착량이 증가하는 것으로 관찰하였는데, 이것은 아마도 이때 사용한 환원조건이 정지된 수소분위기와 400°C에서 5시간으로 비교적 약한 조건이며, 실리카는 알루미늄에 비하여 반응성이 작기 때문에 니켈과 반응하여 spinel 화합물 등을 형성하지 않으므로 촉매의 흡착면적이 크게 감소하지 않았기 때문인 것으로 보인다.

위의 결과들에서 보듯이 니켈에 칼륨이 첨가되면 일산화탄소의 흡착강도는 증가하고 반면에 수소의 흡착은 약해지는데, 이것은 첨가된 칼륨이 니켈의 전자밀도를 높여주었기 때문으로, 다시 말하면 칼륨이 니켈의 전자적인 특성을 크게 변화시킨 결과이다.

3. 일산화탄소의 수소화반응 속도

Table 4에 나타난 이 연구의 반응결과를 보면 니켈에 칼륨이 첨가됨에 따라서 촉매 무게당의 반응속도는 감소하는데 그 일차적인 원인은 앞에서 설명한 바와 같이 니켈의 환원도와 분산도가 떨어져서 표면에 노출된 니켈금속의 양이 감소하는 소위 "구조적인 변화" 때문

이다. 그러나 칼륨 첨가는 또한 표면에 노출된 니켈금속당의 반응속도(Turnover Rate)도 감소시키는 것으로 나타났는데, 이것은 촉매의 단순한 구조적인 변화 때문이 아니라 첨가된 칼륨과 니켈과의 전자적인 상호작용으로 인하여 니켈의 표면특성이 바뀌었기 때문인 것으로 판단된다.

지금까지의 많은 연구들[26, 27]에 의하면 일산화탄소의 수소화반응 기구는 아래의 단계로 구분할 수가 있다.

- (1) 반응물의 흡착
- (2) 표면탄소화합물의 생성
- (3) 표면탄소화합물의 성장
- (4) 표면탄소화합물의 수소화반응

여기서 제 1단계인 수소 및 일산화탄소의 흡착은 매우 빨리 진행되어서 곧 평형상태에 도달하는데, 특히 일산화탄소는 금속표면에 강하게 흡착하기 때문에 촉매표면의 대부분을 차지하면서 상대적으로 약하게 흡착을 하는 수소의 흡착을 오히려 억제하는 것으로 알려졌다. 제 2단계로 생성되는 탄소화합물은 최종생성물인 메탄 등의 탄화수소의 전물질(precursor) 역할을 하게 되는데, 니켈을 촉매로 사용하는 경우에 이것의 구조는 Carbide형 탄소이고 이의 생성속도도 매우 빠른 것으로 밝혀졌다[28]. 한편 제 3, 4단계는 앞에서의 두 단계보다는 비교적 반응속도가 느려서 전체반응의 율속단계 역할을 하는데, 이들의 상대적인 속도는 반응조건에 따라서 변하는 것으로 알려졌다. 예를 들어 반응물중에 수소의 분압이 낮은 경우에는 제 4단계보다는 제 3단계가 많이 진행이 되어 분자량이 큰 탄화수소나 coke가 많이 생성되는 반면에, 수소의 분압이 높으면 수소화반응이 촉진되어 주로 메탄이 생성된다.

Table 4의 결과에서 칼륨 첨가에 따라서 니켈표면당의 메탄화반응 활성이 감소하는 원인은 위에서 설명한 반응기구와 칼륨 첨가에 따른 흡착특성 변화의 결과로부터 설명할 수 있다. 즉, 칼륨이 첨가됨에 따라 니켈표면에 일산화탄소는 더욱 강하게 흡착하고 상대적으로 수소는 약하게 흡착하기 때문에 위의 반응기구중의 제 1단계에서 니켈표면의 수소농도는 더욱 줄어들게 된다. 이것은 전체반응의 율속단계인 제 4단계에서 수소화반응의 속도를 더욱 느리게 해 주며, 따라서 전체의 메탄화반응 속도는 감소하게 된다. Fig. 4와 Table 5에서 보면 칼륨이 첨가됨에 따라 생성물중에 분자량이 큰 탄화수소와 불포화탄화수소가 증가하는데, 이것은 칼륨 첨가에 따라 니켈표면의 수소농도가 감소하여 수소가 부족한 상태가 되고, 상대적으로 일산화탄소의 농도가

증가하여 제 3, 4단계의 경쟁적인 반응에서 제 4단계보다는 제 3단계의 반응이 많이 진행되기 때문으로 보인다.

4. 반응물 분압의 의존도

Table 6의 결과를 보면 칼륨이 첨가됨에 따라 수소 분압의 지수는 약간 증가하고 음의 값인 일산화탄소의 분압지수는 감소한다. 이것은 율속단계인 제 4단계, 즉 표면탄소화합물의 수소화반응의 반응차수(Molecularity)가 칼륨이 첨가되어도 크게 변하지 않음을 의미한다. 다시 말해서 칼륨이 첨가되면 촉매표면의 수소흡착은 약해지지만 그렇다고해서 이것이 율속단계의 수소화반응차수를 바꿀만큼 큰 변화를 주지는 못하는 것으로 보인다. 일산화탄소의 경우에는 다음과 같이 Huang과 Richardson[3]이 제시한 반응속도식을 이용하여 설명할 수 있다.

$$R(\text{반응속도}) = \frac{kP_{CO}P_H^n}{(1+KP_{CO})^m}, \quad n=0.5 \sim 1, \quad m=2.0 \quad (2)$$

칼륨의 첨가량이 증가할 때 Table 2에서와 같이 CO의 비가역흡착량의 비율이 증가하는 것으로 보아 흡착강도 즉, 흡착평형정수 K의 값이 증가함을 알 수 있다. 따라서 이때에는 낮은 분압에서도 분모의 중요성이 커지므로 지수식으로 표시했을 때 분압 지수가 더 큰 값으로 나타나게 된다. 참고로 Praliaud 등[4]의 연구에서도 니켈에 칼륨이 첨가되면 수소 분압의 지수는 거의 일정하지만 일산화탄소의 분압지수는 음의 값으로 커지는 것이 보고되었다.

5. 반응의 활성화에너지

Table 6과 Fig. 5의 결과에서 보면 메탄화반응의 활성화에너지는 칼륨이 첨가됨에 따라서 점차 증가하는 것으로 나타났는데, 이 결과는 불균일 고체표면에서의 촉매반응에 대한 Temkin의 해석[29]에 따라 아래와 같이 설명이 된다. Temkin에 의하면, 고체표면에서 흡착층의 반응에 대한 겉보기 활성화에너지(Apparent Activation Energy, E_a)는 온도에 따른 흡착면적의 변화 때문에 순수 활성화에너지(True Activation Energy, E_o)와는 다르게 나타나는데, 그 관계식은 아래와 같이 표시할 수 있다.

$$E_a = E_o - \sum n_i Q_i \quad (3)$$

여기서 n_i 와 Q_i 는 각각 반응물 i의 반응차수와 흡착열이다. 위 식은 다시 말해서 촉매반응의 활성화에너지는 순수한 활성화에너지외에도 반응물의 흡착에너지와 반

응차수에 의해서 결정된다는 것이다. 위의 Temkin식을 메탄화반응에 대하여 적용하고 또한 칼륨 첨가에 따른 활성화에너지의 변화를 표시하면 아래와 같다.

$$\begin{aligned}\Delta E_a &= E_a(K) - E_a(0) \\ &= \sum n_i(0) Q_i(0) - \sum n_i(K) Q_i(K) \\ &= [n_H(0) Q_H(0) - n_H(K) Q_H(K)] \\ &\quad + [n_{CO}(0) Q_{CO}(0) - n_{CO}(K) Q_{CO}(K)]\end{aligned}\quad (4)$$

여기서 괄호안의 K와 0은 각각 칼륨의 유무를 표시한다. 칼륨이 첨가되는 경우에 대하여 이 연구의 반응실험에서 얻은 반응차수의 변화결과와 앞의 흡착실험결과에서 얻은 흡착강도 또는 흡착열의 변화결과를 위의 (4)식에 적용하면 다음과 같은 정성적인 결론이 얻어진다.

$$\begin{aligned}(1) \quad n_H(0) &\leq n_H(K), \quad Q_H(0) > Q_H(K) \text{ 이므로} \\ n_H(0) Q_H(0) - n_H(K) Q_H(K) &\geq 0 \quad (5) \\ (2) \quad |n_{CO}(0)| &< |n_{CO}(K)|, \quad Q_{CO}(0) < Q_{CO}(K) \text{ 이므로} \\ n_{CO}(0) Q_{CO}(0) - n_{CO}(K) Q_{CO}(K) &> 0 \quad (6)\end{aligned}$$

n_{CO} 는 음의 값이므로 크기를 비교하는 위의 부등식에서 혼동을 피하기 위하여 절댓값으로 표시하였다. 즉, 위의 해석에 의하면 (4)식의 두항이 모두 양의 값을 가지기 때문에 칼륨 첨가에 따라 메탄화반응의 활성화에너지는 증가($\Delta E_a > 0$)하게 되며 이것은 Table 6과 Fig. 5의 결과와 일치한다. 알칼리 첨가에 의하여 메탄화반응의 활성화에너지가 증가하는 현상은 Praliaud 등[4], Gonzalez와 Miura[23], McVicker와 Van-nice[30]의 연구에서도 각각 Ni, Ru, Fe 촉매에 대하여 관찰되었다. 한편 위의 해석에서 보면 칼륨 첨가에 따른 일산화탄소의 흡착열과 반응차수의 변화에 의존하는 (6)식은 항상 양의 값을 갖지만, 반면에 수소의 경우에는 흡착열과 반응차수의 상대적인 크기 변화에 따라서(특히 $n_H(0) \ll n_H(K)$ 의 경우에) (5)식이 음의 값을 가질 수가 있다. 앞에서 언급한 Huang과 Richardson[3], Chai와 Falconer[5]의 연구에서 활성화에너지가 각각 감소 또는 변하지 않는 것으로 관찰된 이유는 아마도 (5)식의 값이 음이 되었기 때문인 것으로 판단된다.

결 론

지금까지 살펴본 바와 같이 니켈촉매에 칼륨을 첨가하면 니켈의 환원도, 입자크기와 같은 구조적인 특성만이 아니라 기체에 대한 니켈의 흡착강도와 같이 전자적

인 특성도 크게 변화하게 된다. 그 결과 칼륨이 첨가된 니켈촉매가 일산화탄소의 수소화반응에 사용되는 경우 여러가지의 반응특성이 변화하게 되는데 이러한 변화는 흡착특성의 변화로 잘 설명이 된다. 이 연구의 결과로 관찰된 칼륨 첨가의 효과를 요약하면 아래와 같다.

1. 칼륨은 촉매를 450°C에서 환원한 후에도 금속상태로 존재하지 않고 산소에 대하여 안정한 화합물로 존재하는 것으로 보인다.

2. 니켈은 칼륨이 첨가됨에 따라 환원이 힘들어지고 표면분산도가 낮아지며 니켈입자의 크기는 증가한다.

3. 여러 연구자들에 의하여 밝혀진대로 칼륨이 니켈의 전자밀도를 높여주어 수소의 흡착은 약해지게 하고 일산화탄소의 흡착은 강하게 하는 사실을 몇가지의 실험을 통하여 확인하였다.

4. 칼륨이 첨가될수록 니켈표면에 흡착하는 일산화탄소는 다리형구조를 갖게 되며, 이것은 쉽게 분해해서 촉매표면에 탄소를 누적시킨다.

5. 칼륨이 첨가된 촉매는 무게당 반응활성만이 아니라 표면니켈당 반응활성도 감소를 하는데 이것은 칼륨 첨가에 의하여 니켈의 구조적인 특성만이 아니라 전자적인 특성도 변화했기 때문이다.

6. 칼륨 첨가에 따라서 메탄화반응 속도의 수소 분압에 대한 반응차수가 약간 커지고 일산화탄소 분압에 대한 반응차수가 감소하는 것은 니켈표면에서 수소의 흡착이 약해지고 반면에 일산화탄소의 흡착이 강해지기 때문이다. 수소화반응의 생성물중에서 C_2 이상의 탄화수소와 불포화탄화수소가 증가하는 것도 같은 방법으로 설명할 수 있다.

7. 칼륨 첨가에 따라서 메탄화반응의 활성화에너지가 증가하는 결과는 실험에서 얻은 흡착강도와 반응차수의 변화 결과로부터 설명할 수가 있다.

REFERENCES

1. Mross, W.D.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **25**(4), 591 (1983).
2. Kruissink, E.C., Pelt, H.L., Ross, J.R.H. and Van Reijen, L.L.: *Appl. Catal.*, **1**, 23 (1983).
3. Huang, C.P. and Richardson, J.T.: *J. Catal.*, **51**, 1 (1978).
4. Praliaud, H., Dalmon, J.A., Mirodatos, C. and Martin, G.A.: *J. Catal.*, **97**, 344 (1986).
5. Chai, G.Y. and Falconer, J.L.: *J. Catal.*, **93**, 152 (1985).
6. Schoubye, P.: *J. Catal.*, **14**, 238 (1969).
7. Campbell, C.T. and Goodman, D.W.: *Surf. Sci.*,

- 123, 413 (1982).
8. Palmer, H.B. and Vannice, M.A.: *J. Chem. Tech. Biotech.*, **30**, 205 (1980).
9. 서동진: "일산화탄소의 수소화 반응에서 니켈 촉매에 첨가된 칼륨 촉진제의 영향", 한국과학기술원 화학공학과 석사논문 (1983. 12).
10. Bartholomew, C.H. and Pannell, R.B.: *J. Catal.*, **65**, 390 (1980).
11. 이종협, 서동진, 임선기, 문상흠: 화학공학, 제출중
12. Bartholomew, C.H. and Farrauto, R.J.: *J. Catal.*, **45**, 41 (1976).
13. Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **44**, 152 (1976).
14. Nielsen, A.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **23**, 17 (1981).
15. Peters, S., Woyke, G. and Baumgartel, B.: *Chem. -Ing. -Tech.*, **48**, 742 (1976).
16. Villadsen, I. and Livbjerg, H.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **17**, 203 (1978).
17. Bonzel, H.P., Broden, G. and Krebs, H.J.: *Appl. Surf. Sci.*, **16**, 373 (1983).
18. Pirug, G., Broden, G. and Bonzel, H.P.: *Surf. Sci.*, **94**, 323 (1980).
19. Coenen, J.W.E.: "Preparation of Catalyst, II", ed. by Dalmon, B., Elsevier, Amsterdam p. 89 (1979).
20. Dry, M.E. and Oosthuizen, G.J.: *J. Catal.*, **11**, 18 (1968).
21. Martin, G.A., Mirodatos, C. and Praliaud, H.: *Appl. Catal.*, **1**, 367 (1981).
22. Eischens, R.P. and Pliskin, W.A.: *Adv. Catal.*, **10**, 1, (1958).
23. Gonzalez, R.D. and Miura, H.: *J. Catal.*, **77**, 338 (1982).
24. Choi, J. -G., Rhee, H. -K. and Moon, S.H.: *Appl. Catal.*, **13**, 269 (1985).
25. Galuszka, J., Chang, J.R. and Amenomiya, Y.: *J. Catal.*, **68**, 172 (1981).
26. Boudart, M. and McDonald, M.A.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 2185 (1984).
27. Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **37**, 462 (1975).
28. Araki, M. and Ponc, V.: *J. Catal.*, **44**, 439 (1976).
29. (a) Temkin, M.: *Acta Physicochem. URSS*, **2**, 313 (1935).
(b) Boudart, M. and Diega-Mariadassou, G.: "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions", Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, p.121 (1984).
이 해석은 참고문헌 4에서도 사용되었다.
30. McVicker, G.B. and Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **63**, 25 (1980).