

실리카 담지 니켈 촉매상에서의 칼륨 첨가가 메탄화반응속도에 미치는 영향

이종협·서동진·임선기·문상흠*

한국과학기술원 화학공학과 (*반응공학연구소)
(1987년 4월 2일 접수, 1987년 9월 28일 채택)

Effect of Potassium Addition to Silica-Supported Nickel Catalysts on the Methanation Kinetics

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

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 28 September 1987)

요 약

실리카에 담지된 니켈 촉매에 칼륨을 5.0무게%까지 첨가했을 때 일산화탄소의 메탄화반응 특성을 미분 반응기로 관찰하였다. 칼륨은 촉매의 전자적인 특성을 변화시켜 일산화탄소의 흡착은 강하게 하고 수소의 흡착은 약하게 한다. 칼륨이 첨가된 니켈 담지 촉매를 메탄화반응에 사용한 결과 칼륨이 첨가되지 않은 경우에 비하여 촉매의 반응활성이 감소하는 것이 관찰되었다. 메탄화반응속도는 일산화탄소의 분압이 변하면 최대점이 존재하고, 수소 분압 증가시에는 함께 증가한다. 칼륨이 첨가되면 최대 반응속도를 보이는 일산화탄소 분압이 감소하고, 수소의 반응차수는 다소 증가하며 반응의 활성화에너지는 증가한다.

Abstract—The kinetic behavior of Ni/SiO₂ in CO methanation has been studied in a differential reactor as potassium is added to the catalyst up to 5 wt%. The potassium addition gives stronger carbon monoxide adsorption and weaker hydrogen adsorption on the catalyst, and also reduces its methanation activity. There is a maximum methanation rate for a wide range of carbon monoxide pressure and the reaction rate increases with hydrogen pressure. Potassium addition decreases CO pressure that gives the maximum methanation rate, increases slightly the order to hydrogen pressure, and increases the activation energy of methanation.

1. 서 론

합성가스로부터 유용한 연료를 생산하는 일산화탄소의 수소화반응은 1920년대초 Fischer 등에 의해 촉매 연구가 있는 이후, 많은 연구가 되어 왔었다. 특히 메탄화반응은 납사분해공정에서 부산물로 생성되는 일산화탄소를 제거하거나 또는 석탄가스화에 의하여 고열량의 기체 연료를 얻는 공정에 사용되는데, 촉매로서는 주로 실리카나 알루미나에 담지된 니켈 촉매를 사용하고 있다. 그리고 반응의 선택도를 높이거나 촉매의 비활성화를 줄이기 위하여 보통 알칼리 촉진제를 사용하는데 칼륨이 가장 많이 쓰이고 있다.

화탄소를 제거하거나 또는 석탄가스화에 의하여 고열량의 기체 연료를 얻는 공정에 사용되는데, 촉매로서는 주로 실리카나 알루미나에 담지된 니켈 촉매를 사용하고 있다. 그리고 반응의 선택도를 높이거나 촉매의 비활성화를 줄이기 위하여 보통 알칼리 촉진제를 사용하는데 칼륨이 가장 많이 쓰이고 있다.

일산화탄소의 수소화반응은 최근까지도 반응속도식, 반응기구, 중간생성물 등에 대하여 많은 연구 발표가 있으나 아직도 완전히 일치된 결과를 보여주지는 못하고 있다. Vlasenko 등[1]은 일산화탄소의 흡착량보다 수소의 흡착량이 두배가 된다는 사실로부터, 촉매표면에는 CH_2O 복합체가 생성된다고 제안하였으며, Wedler 등[2]과 Horgan과 King[3]은 일산화탄소와 수소를 동시에 니켈 필름에 흡착시킨 결과, 먼저 흡착된 일산화탄소는 수소의 흡착을 유도한다는 실험결과로부터 이러한 에놀(enol)형태의 중간생성물이 형성된다는 것을 간접적으로 증명하기도 하였다. Vannice[4]는 8족금속촉매가 일산화탄소의 수소화반응에 사용되는 경우, CHOH 형태의 중간생성물과 흡착된 수소원자와의 반응을 율속단계로 가정하고 이론속도식을 유도하였으며, 이외에도 중간생성물이 에놀형태일 것이라는 많은 연구결과[5-7]가 발표되었다. 그러나 Araki와 Ponec[8]은 ^{13}CO 를 사용하여 표면탄소화합물(carbide)형태의 중간생성물의 존재를 주장하였고, 표면에 생성된 탄소 및 수소화된 탄소의 수소화반응이 율속단계일 것이라고 발표하였다. Rabo 등[9]은 Pulse 방법으로, Martin 등[10]은 적외선분광법으로, McCarty와 Wise[11]는 TPSR(Temperature Programmed Surface Reaction)방법으로, Biloen 등[12]은 동위원소 추적방법으로, 또한 Goodman 등[13]은 AES를 각각 이용하여 carbide 형태의 중간생성물의 존재를 확인하였다. 이와같이 최근의 연구결과를 종합하면 이 반응에 참여하는 중간생성물이 일산화탄소의 분리흡착(dissociative adsorption)에 의하여 생성된 탄소원자라는 사실이 확실히 되고 있다. 그리고 메탄화반응속도는 일산화탄소의 분압에 따라 최대값을 보이는 등 복잡한 형태를 나타내는 것으로 알려져 있으므로, 일반적으로 사용되는 속도식은 분압의 지수승 형태는 한정된 범위에만 국한되고, 분수형태의 여러가지 속도식이 제시되고 있다.

이 연구에서는 칼륨이 첨가된 실리카 담지 니켈 촉매에 대하여 흡착특성 변화를 살펴보고 이에 따른 메탄화반응 특성을 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

이 연구에 사용된 니켈 촉매는 실리카 담체에 니켈의 함량이 6무게%가 되도록 제조한 것인데, 여기에 칼륨이 5무게%까지 포함되도록 변화시키면서 첨가하였다.

실리카 담체는 Ventron Inc.에서 구입한 것으로 표면적이 $600\text{ m}^2/\text{g}$, 세공부피가 1 cc/g 이었다. 니켈과 칼륨염은 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Wako, Japan, CEM 7893)과 질산칼륨(KNO_3 , Kanto, Japan, 207 A 3081)을 각각 사용하였다.

촉매는 Incipient Wetness방법[14]으로 제조하였다. 즉, 먼저 물로 담체의 세공부피를 측정된 다음, 촉매중에 원하는 양의 니켈과 칼륨이 함침되도록 정량한 질산니켈과 질산칼륨을 동시에 증류수에 녹였다. 이 용액을 담체에 조금씩 떨어뜨리면서 용액이 세공속으로 완전히 스며들 때까지 격렬하게 저어주었다. 세공부피의 용액이 함침된 담체는 $110\sim 130^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 건조된 다음, 병속에 넣어 다시 데시케이터속에 보관하였다.

2-2. 흡착실험

촉매시료에 대한 일산화탄소 및 수소의 흡착실험은 Pyrex로 가공된 기체흡착장치[15]를 사용하여 행하였다. 장치는 Rotary Vacuum Pump, Silicon Oil Diffusion Pump, 액체질소 냉각트랩 등을 사용하여 10^{-5} Torr의 진공도를 쉽게 얻을 수 있었다. 수소흡착시의 압력변화는 MKS Baratron Pressure Gauge (Model 170 M-25 C)로 측정하고 일산화탄소의 압력은 U자형의 수은압력계로 측정하였다.

흡착실험은 다음과 같은 방법으로 전처리를 한 후 행하였다. 먼저 약 1g의 시료가 든 흡착 cell을 상온에서 10^{-3} Torr의 진공으로 배기한 다음, 여기에 1기압의 수소를 넣고 120°C 까지 서서히 가열하면서 촉매를 수소 분위기에서 1시간동안 유지하였다. 120°C 에서 10^{-3} Torr의 진공으로 배기한 다음, 다시 1기압의 수소를 채우고 온도를 230°C 까지 올려서 1시간을 유지하였다. 이 온도에서 다시 진공으로 뽑고 새로운 수소를 채운 다음, 온도를 400°C 까지 올려서 1시간동안 유지하였다. 400°C 에서는 이와같은 진공배기와 수소화에서의 1시간 유지를 3회 반복하였다.

위와 같이 전처리가 끝난 후, 400°C 에서 1시간동안 진공으로 뽑아서 이미 흡착되어 있는 수소를 탈착시킨 후, 진공상태에서 상온 또는 흡착시킬 온도까지 냉각시켰다. 흡착실험은 10^{-5} Torr의 진공이 얻어진 것을 Mcleod Gauge로 확인한 다음 행하였다. 수소의 경우는 상온에서 흡착실험을 하였지만, 일산화탄소의 경우는 0°C 에서 흡착실험을 하였는데 이것은 상온에서 일산화탄소의 분압이 높은 경우에 쉽게 생성되는 니켈카보닐의 생성[16]을 방지하기 위해서였다. 흡착평형이 충

분히 이루어지도록 하기 위하여 각 흡착점은 기체를 주입하고 30분 후에 취하였다. 여기에 사용된 일산화탄소(Matheson, 99.99%)는 Molecular Sieve 5A를 지나게하여 물이나 금속카보닐 화합물을 제거하였으며, 수소(Matheson, 99.999%)나 헬륨(Matheson, 99.95%)는 먼저 Oxytrap(Alltech Inc.)으로 산소를 제거시킨 후 Molecular Sieve 5A를 지나게하여 물을 제거하였다.

상온에서의 수소 화학흡착량은 흡착등온선의 직선부분을 0의 압력으로 외삽하여 구하였고, 일산화탄소는 400 Torr에서의 비가역흡착량(Irreversible adsorption measurement)은, 일차 흡착실험 후 5분동안 진공으로 배기한 후 다시 재흡착실험을 하여 가역흡착량을 구한 후, 먼저 구한 흡착량과의 차이를 구하여 값을 얻었다.

2-3. 반응실험

니켈 촉매를 사용한 일산화탄소의 수소화반응은 상압하의 미분반응기에서 행하였는데, 반응물중의 수소와 일산화탄소의 분압을 바꿀 경우에는 나머지 분압은 헬륨으로 채워서 전체 압력을 1기압으로 유지하였다. 반응실험을 시작하기 전에 촉매중의 니켈을 환원시키기 위한 전처리 조건은 다음과 같다. 0.1g 정도의 촉매시료를 미분반응기에 넣고 수소를 60 cc/min로 흘리면서 120°C로 가열한 다음, 1시간동안 유지하고, 230°C로 가열한 다음, 다시 1시간동안 유지하여 금속염이나 촉진제염의 질소화합물을 완전히 분해한 후 450°C로 가열하고 이 온도에서 5시간동안 유지하여 환원을 시켰다. 전처리가 끝나면 수소분위기하에서 원하는 반응온도까지 낮춘 다음에, 수소, 일산화탄소, 헬륨의 유속을 조절하여 얻은 반응물의 조성하에서 반응을 시켰다. 반응시에 정상상태의 도달시간은 50분 정도 되었으며, 반응조건을 바꿀 때에는 반응물중에 수소만을 30분동안 흘려서 니켈표면을 깨끗이 함으로써 재현성 있는 결과를 얻었다. 이와같은 중간처리의 방법은 다른 문헌[17, 18]들에도 나와있다.

반응기 내에 흐르는 반응물의 공간속도는 3000 hr⁻¹ 이상으로 유지하여 일산화탄소의 전환율이 8% 이하가 되도록 하였는데, 이 조건에서는 열 및 물질전달의 영향이 없는 미분반응의 영역이 얻어지는 것으로 Vannice[4]에 의하여 보고되었다. 반응생성물의 조성은 Chromosorb 102와 Molecular Sieve 5A를 직렬로 연결한 column을 사용하여 Varian 1400 가스크로마토그래프로 분석하였다. Detector는 TCD형(cur-

rent density=215 mA)이고 carrier 기체로는 헬륨을 30 cc/min로 흘려보냈다. 반응장치의 최종 배출구에는 비누방울 유량계를 설치하여 생성물의 유속을 측정하였다. 반응에 사용된 수소, 일산화탄소, 헬륨 기체는 99.95% 이상의 고순도 제품을 추가로 정제하여 사용하였다. 각 기체의 제원 및 추가정제방법은 흡착실험에 사용한 경우와 같다.

3. 결과 및 검토

3-1. 일산화탄소 및 수소의 화학흡착

니켈 촉매에 첨가된 칼륨의 농도를 변화시키면서 수소 및 일산화탄소의 화학흡착실험을 한 결과가 Table 1에 나타나 있다. 여기서 보면 칼륨의 농도가 증가할수록, 수소의 흡착량은 감소하며, 일산화탄소의 흡착량은 증가하는 경향을 알 수 있다. 또한 실리카 담체위에 칼륨만을 분산시킨 경우에는 수소 및 일산화탄소의 화학흡착이 거의 일어나지 않으므로 Table 1에서 나타난 것과 같은 수소 및 일산화탄소의 화학흡착량의 변화는 칼륨의 영향에 의해 니켈의 흡착특성이 변하는 것을 의미한다. 그리고 칼륨 첨가에 따라 촉매의 흡착면적이 감소하는 구조적인 특성의 변화를 가급적 배제하고, 전자적인 특성을 살펴보기 위하여 Ni/SiO₂ 촉매를 비교적 약한 조건에서 환원시키고 흡착실험을 하였으므로 이러한 흡착특성의 변화는 칼륨과 니켈간의 전자적인 상호작용의 결과로 볼 수 있다. 즉, 니켈 촉매에 첨가된 칼륨이 니켈과 전자적인 상호작용(Electronic Interaction)을 하면, 강염기인 칼륨이 니켈에 전자를 제공하여 니켈의 d-전자밀도를 높여주게 되고 그러면 니켈표면은 수소와 일산화탄소에 대하여 서로 다른 흡착특성을 갖게 된다. 일반적으로 일산화탄소는 금속표면에 흡착을 하면서 금속으로부터 전자를 끌어 당기는 경향(Electron Acceptor)이 있는 반면에, 수소는 전자를 제공하는 경향(Electron Donor)이 있는 것으로

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

K(wt%)	Uptake(μmol/g)		H/Ni	CO/Ni	CO/H
	H ₂	CO			
0	97	184	0.19	0.18	0.95
1.0	94	189	0.18	0.18	1.00
3.0	89	195	0.17	0.19	1.10
5.0	78	202	0.15	0.20	1.29

알려졌다[19]. 따라서 칼륨첨가에 의하여 니켈의 전자 밀도가 높아지면 일산화탄소의 흡착은 강해져서 표면에 많이 흡착을 하는 반면에, 수소의 흡착은 약해지고 흡착량도 감소하게 된다.

Table 1에 나타난 이 연구의 결과는 위에서 설명한 경향과 일치할 하는데, 이를 뒷받침하는 자료는 다른 연구보고에서도 찾아볼 수가 있다. Dry 등[20]은 철촉매에 MgO와 K₂O 또는 Li₂O를 넣었을 때에 CO, CO₂, H₂의 흡착열을 측정하였는데, 그들의 결과에 의하면 K₂O는 가장 강한 알칼리 촉진제로서 이를 조금씩 첨가했을 때에 CO는 초기에 흡착열이 증가하는 한편, 수소는 초기에 흡착열이 감소하고 CO₂의 흡착열은 증가하는 것으로 나타났다. McVicker와 Vannice[21]도 칼륨과 8족금속 카보닐의 복합체를 담체에 함침시켜 촉매를 제조했을 때에 일산화탄소의 흡착량이 증가하는 것을 관찰하였다.

3-2. 일산화탄소의 분압이 메탄화반응에 미치는 영향

Fig. 1은 수소 분압이 일정할 때 일산화탄소 분압의 변화에 따른 메탄생성속도를 나타낸 것이다. 이 그림에서 니켈 촉매상에서의 메탄화반응속도는 일산화탄소의 분압에 따라서 매우 다양하게 변하는 것이 관찰되었다. 즉, 일산화탄소의 분압이 작은 경우에는 분압이 증가함에 따라 반응속도도 함께 증가하지만, 분압이 약 200 Torr 이상으로 커지면 반응속도는 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 이와같이 일산화탄소의 분압이 높을 때 오히려 메탄화반응속도가 감소하는 현상은 일산화탄소가 니켈의 표면자리를 많이 차지함으로써 수소의 흡착을 억제하여 carbide형 반응기구에서 율속단계인 표

면탄소화합물의 수소화반응의 속도가 느려지기 때문이다. Huang과 Richardson[22]은 이와같은 메탄화반응속도를 아래와 같이 표시하였다.

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

위 식은 본 실험결과에서 구한 식이 아니므로 data와 완전히 일치하지는 않으나 일반적으로 넓은 범위의 CO 분압에서 제시된 반응속도식의 대표적인 경우로 볼 수 있고 본 실험결과와 정성적인 해석에도 이용할 수 있을 것으로 본다. (1)식에서 보면 일산화탄소의 분압이 증가함에 따라 반응속도의 저항역할을 하는 분모의 영향이 중요해져서 일산화탄소 분압의 의존지수는 점차로 -1, 0에 접근하게 된다. 따라서 메탄화반응의 속도는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 일산화탄소의 분압에 따라서 최대값을 보이는 점을 갖게 된다. 이 최대점은 니켈 표면에서 수소와 일산화탄소가 최적비율로 흡착함으로써 반응속도가 최대로 되는 조건을 말해준다. 이와같은 현상은 Schoubye의 실험결과[23]에서도 이미 관찰되었다. 또한 Fig. 1의 결과에서 보면 니켈에 칼륨이 첨가됨에 따라서 최대 반응속도를 보이는 일산화탄소의 분압은 점차로 낮아지는 것을 알 수 있다. 이 결과는 칼륨첨가에 의하여 일산화탄소의 흡착이 강해지고 그러면 (1)식에서 일산화탄소의 흡착 평형정수인 K의 값이 증가하기 때문이다. 즉, K의 값이 커지면 일산화탄소의 분압(P_{CO})이 작은 경우에도 최대 반응속도에 필요한 K P_{CO} 값이 얻어진다. 이와같은 현상은 수소의 분압이 달라지더라도 Fig. 1-b에서 보는 바와 같이 변함이 없다.

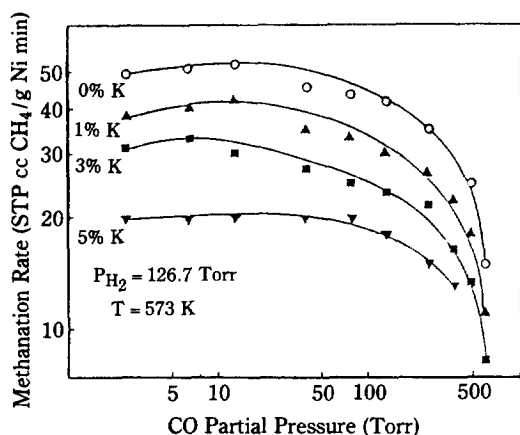


Fig. 1-a. Effect of CO partial pressure on methanation rate of potassium-added Ni/SiO₂ catalysts.

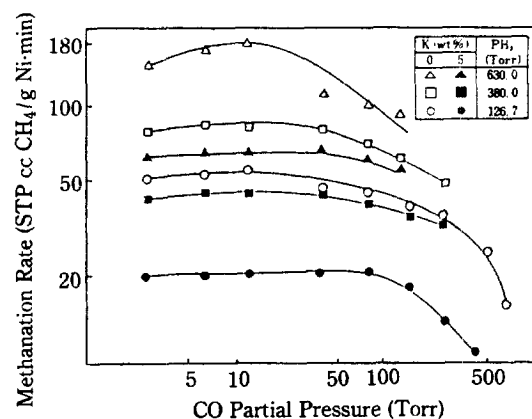


Fig. 1-b. Effect of CO partial pressure on methanation rate of potassium-added Ni/SiO₂ catalysts.

일반적으로 상온에서 수소의 화학흡착량은 담지된 니켈 촉매의 금속 니켈 표면적을 측정하는데 가장 널리 사용되고, 그 stoichiometry가 니켈 한 원자당 수소 한 원자로 잘 알려져 있다[16, 24]. 이를 토대로 Fig. 1-a와 Fig. 1-b에 나타난 칼륨 첨가에 따른 반응활성 감소가 수소흡착량의 감소 때문인지를 살펴보았다. Table 1에서 수소의 화학흡착량은 칼륨을 5% 첨가하면 약 20% 정도 밖에 감소하지 않으나 Fig. 1-a와 Fig. 1-b에서의 반응속도 감소는 50% 이상이 됨을 알 수 있다. 따라서 이러한 메탄화반응의 활성 감소는 칼륨 첨가에 따른 단순한 구조적인 특성의 변화라기 보다는 첨가된 칼륨과 니켈과의 전자적인 상호작용으로 인하여 니켈의 표면특성이 바뀌었기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 칼륨이 첨가됨에 따라 니켈표면에 일산화탄소는 더욱 강하게 흡착하여 경쟁적으로 흡착하려는 수소의 흡착을 억제하여 표면탄소화합물의 수소화반응을 느리게 하는데 이는 일산화탄소의 분압이 높은 경우와 같은 방법으로 설명할 수가 있다. 이와같이 메탄화반응에 칼륨을 촉진제로 사용한 니켈촉매의 경우에는 칼륨이 촉진제가 아니라 오히려 피독물질의 역할을 하는 것으로 보이는데, 일반적인 일산화탄소의 수소화반응에서처럼 선택도를 변화시킬 목적이 없다면, 즉 메탄생성이나 소량의 일산화탄소의 제거가 반응의 목적이라면 칼륨과 같은 알칼리 금속의 첨가는 유용하지 않는 것으로 보인다.

3-3. 수소 분압이 메탄화반응에 미치는 영향

Fig. 2-a와 Fig. 2-b에서 보면 수소의 분압이 증가할수록 메탄 생성속도는 거의 선형적으로 증가(대수 좌표

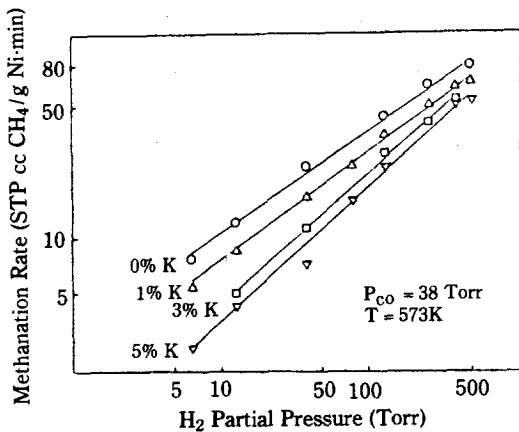


Fig. 2-a. Effect of H₂ partial pressure on methanation rate of potassium-added Ni/SiO₂ catalysts.

상에서)하는데 이것은 이 반응의 율속단계가 표면탄소 화합물의 수소화반응이라는 전형적인 카바이드형 반응 기구의 설명과 잘 일치하고 있다. 그리고 칼륨의 첨가량이 증가할수록 메탄화반응속도는 수소 분압에 다소 더 민감해짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 2-b에서 보는 바와 같이, 일산화탄소의 분압에 무관하게 관찰할 수 있으며, 수소 분압 의존도도 일산화탄소의 분압에 무관하게 일정하게 나타났다. 이것은 앞서도 살펴본 바와 같이 칼륨의 첨가에 따라 일산화탄소가 강하게 흡착하여 경쟁적으로 흡착할 수소 분압이 반응속도에 더 민감하게 되기 때문이다. 그러나 수소 분압의 반응차수는 0.68에서 0.86 정도로 크게 증가하지 않는 것으로 보아 율속단계에서 수소화반응의 반응차수(Molecularity)가 칼륨이 첨가되어도 크게 변하지 않음을 알 수 있다.

보통 8족금속 촉매를 사용하여 메탄화반응을 시키는 경우에 메탄의 생성속도는 수소 분압과 일산화탄소 분압에 대하여 지수승의 형태로 많이 표시하고 있으나 [4], 본 연구에서는 수소 분압에 대하여는 0.6~0.9 정도로 잘 맞지만, 일산화탄소의 분압에 대하여는 복잡한 형태를 보이므로 지수승의 형태로 표시하기에는 부적당하다.

3-4. 반응온도가 메탄화반응에 미치는 영향

Fig. 3-a는 수소의 분압이 일정할 때 반응온도가 증가할수록 메탄 생성속도가 증가함을 보여주고 있으며,

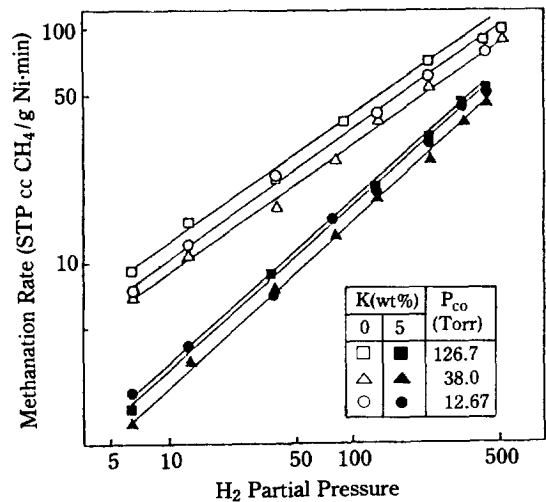


Fig. 2-b. Effect of H₂ partial pressure on methanation rate of potassium-added Ni/SiO₂ catalysts.

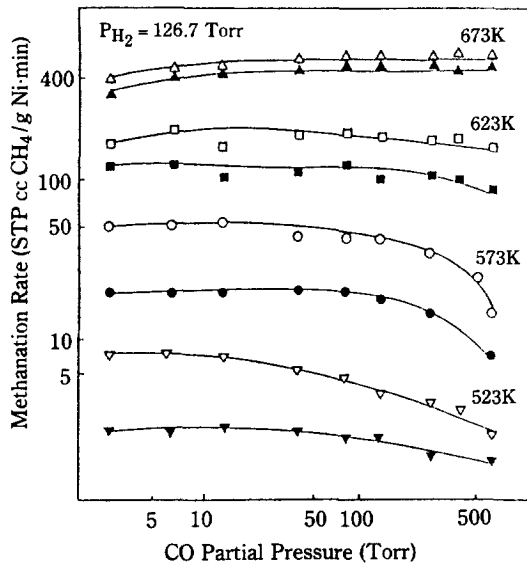


Fig. 3-a. Effect of CO partial pressure and temperature on methanation rate of potassium-added Ni/SiO₂ catalysts; Δ , \square , \circ , ∇ , 0%K; \blacktriangle , \blacksquare , \bullet , \blacktriangledown , 5%K.

반응온도가 증가함에 따라 일산화탄소의 반응속도 억제 효과가 줄어들고 있음을 나타낸다. Fig. 3-b는 일산화탄소의 분압이 일정한 경우, 수소 분압 및 반응온도에 따른 메탄화반응속도를 표시한 것이다. 두 그림을 살펴보면 400°C 정도까지 반응온도가 높아지면 칼륨 첨가제의 영향이 크게 줄어드는 것을 알 수 있다. 즉, Fig. 3-a에서 400°C에서의 메탄화반응속도를 보면 일산화탄소의 분압에 상관없이 거의 일정한데, 칼륨이 첨가되더라도 반응활성이 약간은 감소되나 그 기본형태는 변화가 없다. Fig. 3-b에서는 400°C에서의 메탄화반응속도가 칼륨이 첨가되더라도 수소의 분압 의존도가 변하지 않는 것으로 나타났다. 이상의 결과에서 일산화탄소의 분압이 높아지거나, 칼륨첨가에 따라서 일산화탄소의 흡착강도가 커져서 생기는 반응속도 감소현상이 반응온도가 상당히 높아지는 경우에는 다소 둔화되는 것으로 보인다. 다시 말하면 반응온도가 낮은 경우에 칼륨 첨가나 일산화탄소의 분압이 높을 때 수소의 경쟁적인 흡착이 어려웠으나 반응온도가 높아지면 이러한 현상은 어느 정도 극복할 수 있는 것 같다.

Arrhenius Plot에 의하여 250°C에서 400°C까지의 온도범위에서의 메탄화반응의 활성화에너지를 구한 값이 Table 2에 나타나 있다. 표에서 보는 바와 같이 칼륨이 첨가됨에 따라 반응의 활성화에너지는 증가하는데 이러한 현상은 Gonzalez와 Miura[25], McVicker와

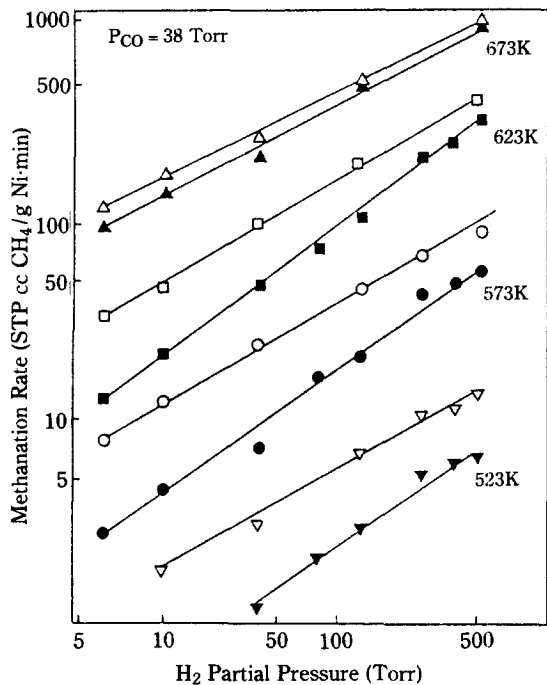


Fig. 3-b. Effect of H₂ partial pressure and temperature on methanation rate of potassium-added Ni/SiO₂ catalysts; Δ , \square , \circ , ∇ , 0%K; \blacktriangle , \blacksquare , \bullet , \blacktriangledown , 5%K.

Table 2. Kinetic behavior of potassium-added Ni/SiO₂ catalysts.

K(wt%)	Order for H ₂ Pressure	Apparent Activation Energy (KJ/mol)
0	0.70	85
1.0	0.73	88
3.0	0.85	94
5.0	0.86	99

Vannice[21]의 연구에서도 각각 Ru, Fe 촉매에 대하여 관찰되었다.

4. 결 론

칼륨이 첨가된 니켈촉매의 메탄화반응 특성을 연구한 결과 칼륨이 첨가되지 않은 경우에 비하여 아래의 특성 변화가 관찰되었다.

1. 니켈에 칼륨이 첨가되면 수소의 흡착은 약해지나, 일산화탄소의 흡착은 강해지는데, 이것은 칼륨이 니켈의 전자밀도를 높여주기 때문으로 보인다.

2. 칼륨이 첨가된 촉매는 메탄화반응의 활성이 감소하는데 이것은 칼륨과 니켈의 전자적인 상호작용으로 인하여 니켈의 표면특성이 바뀌었기 때문이다.

3. 메탄화반응이 최대가 되는 일산화탄소의 분압은 칼륨이 첨가됨에 따라 점차로 낮아진다.

4. 수소분압이 증가할수록 메탄화반응속도는 선형적으로 증가하는데 이것은 카바이드형 반응기구로 잘 설명되며, 칼륨이 첨가됨에 따라서 분압의 의존지수는 다소 증가된다.

5. 칼륨 첨가에 따라 메탄화반응의 활성화에너지는 증가한다.

REFERENCES

1. Vlasenko, V.M., Kukhar, L.A., Rusov, M.T. and Samchenko, N.P.: *Kinet. Catal.*, **5**, 301 (1964).
2. Wedler, G., Papp, H. and Schroll, G.: *J. Catal.*, **38**, 153 (1975).
3. Horgan, A.M. and King, D.A.: "Adsorption-desorption Phenomena", Academic Press, NY, p. 329, (1972).
4. Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **37**, 449 (1975).
5. Harrad, J.F., Robert, R.W. and Riseman, E.F.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 343 (1967).
6. Schoubye, P.: *J. Catal.*, **18**, 118 (1970).
7. Herwijnen, V.T., Doesberg, V.H. and Dejong, W.H.: *J. Catal.*, **28**, 391 (1973).
8. Araki, M. and Ponec, V.: *J. Catal.*, **44**, 439 (1976).
9. Rabo, J.A., Risch, A.P. and Poutsma, M.L.: *J. Catal.*, **53**, 295 (1978).
10. Martin, G.A., Primet, M. and Dalmon, J.A.: *J. Catal.*, **53**, 321 (1978).
11. McCarty, J.G. and Wise, H.: *J. Catal.*, **56**, 406 (1979).
12. Biloen, P., Helle, J.N. and Sachtler, W.M.H.: *J. Catal.*, **58**, 95 (1979).
13. Goodman, D.W., Kelley, R.D., Madey, T.E. and Yates, Jr. J.T.: *J. Catal.*, **63**, 226 (1980).
14. Palmer, H.B. and Vannice, M.A.: *J. Chem. Tech. Biotech.*, **30**, 205 (1980).
15. 이종협: "메탄화반응에서 니켈 촉매에 첨가된 칼륨의 영향에 관한 연구", 한국과학기술원 화학공학과 석사논문 (1982. 12).
16. Bartholomew, C.H. and Pannell, R.B.: *J. Catal.*, **65**, 390 (1980).
17. Bartholomew, C.H. and Farrauto, R.J.: *J. Catal.*, **45**, 41 (1976).
18. Nielsen, A.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **23**, 17 (1981).
19. Eischens, R.P. and Pliskin, W.A.: *Adv. Catal.*, **10**, 1 (1958).
20. Dry, M.E., Shingles, T., Boshoff, L.J. and Oosthuizen, G.J.: *J. Catal.*, **15**, 190 (1969).
21. McVicker, G.B. and Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **63**, 25 (1980).
22. Huang, C.P. and Richardson, J.T.: *J. Catal.*, **51**, 1 (1978).
23. Schoubye, P.: *J. Catal.*, **14**, 238 (1969).
24. Selwood, P.W.: *J. Catal.*, **42**, 148 (1976).
25. Gonzalez, R.D. and Miura, H.: *J. Catal.*, **77**, 338 (1982).