

## 니켈계 촉매상에서 메탄의 이산화탄소 개질 반응

### II. 코크의 침적

문광익 · 김철현 · 최재성 · 이시훈 · 김영걸 · 이재성<sup>†</sup>

포항공과대학교 화학공학과/환경공학부 및 포항산업과학연구원  
(1997년 5월 13일 접수, 1997년 9월 1일 채택)

## Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel Based Catalysts

### II. Deposition of Cokes

Kwang Ik Moon, Cheol-Hyun Kim, Jae-Sung Choi, Si-Hoon Lee, Young Gul Kim and Jae Sung Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering/School of Environmental Engineering,  
Pohang University of Science and Technology,  
Research Institute of Science and Technology  
(Received 13 May 1997; accepted 1 September 1997)

### 요 약

수증기 개질과 이산화탄소 개질 반응의 코크 침적으로 인한 촉매 비활성화를 비교 연구하고자 상업적 수증기 개질용 니켈계 촉매상에서 실험을 수행하였다. 수증기 개질 반응에서 코크의 생성은 없었으나 이산화탄소 개질후의 촉매는 심각한 코크의 침적이 관찰되었으며, 생성된 코크는 니켈 입자의 한 쪽면에서 성장을 하는 whiskerlike structure를 가지고 있었다. 그러나, 빠른 속도의 코크 침적에도 불구하고 촉매의 활성 저하는 상대적으로 느리게 진행되었다. 초기 반응온도가 증가함에 따라 코크의 침적이 함께 증가하였으나, 약 700-750 °C 이상의 고온이 되면서 침적된 탄소의 기화반응(역 Boudouard 반응)에 의해 코크의 침적은 오히려 감소되는 경향을 보였다.

**Abstract**—A nickel based catalyst, used in industrial steam reforming, was employed in order to investigate its deactivation by coke formation for steam and carbon dioxide reforming. The coke formation was not observed in steam reforming, whereas the extensive carbon deposition occurred in carbon dioxide reforming. In spite of the large amount of coke formation, the deposited carbon did not deactivate the catalyst rapidly. Deposited carbon had a whiskerlike structure with a nickel particle at the end of the growing whiskers. While the formation of coke was increased as the reaction temperature increase, it was reduced above 700-750 °C by reverse Boudouard reaction, which is known to cause the vaporization of carbon.

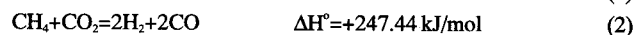
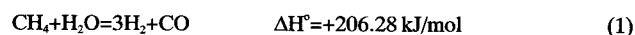
**Key words:** Carbon Dioxide, Reforming, Methane, Coke Deposition

### 1. 서 론

지구온난화라는 심각한 환경문제와 더불어 최근 이러한 지구온난화 기체 중 가장 큰 비중을 차지하고 있는 이산화탄소와 천연가스 중의 메탄을 이용한 합성가스의 제조 즉, 이산화탄소 개질 반응(carbon dioxide reforming)에 관한 연구에 많은 관심이 모아지고 있다[1].

수증기를 이용하여 탄화수소의 접촉개질을 통하여 높은 수소함량의 합성가스를 얻는 기존의 수증기 개질 반응(steam reforming)은 1920-30년대 독일, 미국 등지에서 상업화한 이래로 현재까지 많은 연구가 이루어져 있는데 반해[2], 메탄의 이산화탄소 개질 반응은 1920년대 후반 Fischer와 Tropsch에 의해 처음 연구되었으며[3], 촉매반응으로서의 본격적인 연구는 1980년대 이후에 시작되어 그 역사는 오래되지 않았으나 촉매 및 반응특성상 수증기 개질 반응과 유사하여 상업화의 가능성이 높으며, 환경학적 측면과 자원 재활용의 측면에서

그 중요성이 점차 부각되고 있다.



메탄의 이산화탄소 개질 반응(반응 2)은 수증기 개질(반응 1)에 비해 보다 격렬한 흡열반응인 동시에 높은 일산화탄소 함량비의 합성가스를 얻을 수 있다는 특징을 지니고 있으며, 옥소 합성공정이나 화학에너지 전송시스템(chemical energy transmission system) 등에 응용 가능성이 예견되고 있다[4, 5]. 이산화탄소 개질 반응은 8족 전이금속 표면에서 높은 활성을 나타내며 크게 두 종류의 촉매계로 나누어 볼 수 있는데, 수증기 개질촉매로 널리 사용되는 니켈 담지촉매와 Rh, Ru, Pt 등의 귀금속 담지 촉매계로써 두 경우 모두 환원된 금속표면상에서 반응이 진행된다[6, 7].

개질 반응에 있어서 촉매 비활성화의 원인은 일반적으로 코크침적

에 의한 활성저하가 가장 심각한 것으로 알려져 있으며[2, 6], 메탄의 이산화탄소 개질 또는 수증기 개질 반응의 경우 메탄의 탈수소화와 함께 Boudouard 반응으로 일컬어지는 일산화탄소의 해리반응에 의한 코크침적이 주 요인으로 작용한다. 이러한 코크의 침적 경향은 반응물 중 탄소함량이 높은 이산화탄소 개질 반응이 수증기 개질에 비해 열역학적으로 더욱 우세하며, 귀금속계 촉매보다 니켈계 촉매 상에서 더 활발히 진행된다.

귀금속 촉매는 높은 활성과 코크에 대한 저항성이 매우 우수하다는 장점을 지니고 있으나 그 높은 가격을 고려해 볼 때 실제 공정에 적용하기 힘들다. 이에 반해 니켈 촉매는 우수한 활성과 동시에 경제적인 측면에서 유리하나 수증기 개질 반응에서 이산화탄소 개질로 대체되었을 때 급격한 코크의 침적으로 인해 촉매의 비활성화, 압력 손실 현상 및 심지어 반응기의 봉쇄(plugging)현상까지 유발된다는 문제점이 뒤따르게 되어 이의 해결이 우선적으로 이루어져야 한다.

본 연구진에 의한 앞의 논문에서 보고한 바와 같이 니켈 담지촉매 상에서 같은 반응조건 아래 실험결과 수증기 개질의 경우 장시간의 운전에도 불구하고 촉매의 비활성화는 거의 관찰되지 않았으나, 이를 이산화탄소 개질로 전환하였을 때 빠른 속도의 코크 생성과 함께 심각한 촉매의 활성저하가 관찰되었다[8]. 코크의 축적은 일반적으로 코크가 생성되는 반응속도와 제거 반응속도의 차로 설명되며, 촉매계의 종류나 반응조건에 따라 달라지겠지만, 두 반응이 동시에 일어난다.

본 연구는 상업용 수증기 개질촉매인 니켈 담지촉매상에서의 수증기 개질과 이산화탄소 개질 반응 실험을 통해 촉매 활성, 반응시간 및 반응온도에 따른 코크의 침적 경향 등을 관찰함으로써 두 반응간의 반응특성 및 촉매 비활성화를 비교해 보고자 하였다. 이를 위해 코크의 침적된 양을 정량화하고 침적된 코크의 morphology를 확인하고자 화학 분석과 SEM, TEM 등의 분석이 병행되었다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 및 특성분석

본 연구에서 사용된 촉매는 니켈 담지촉매로써 영국의 ICI(Imperial Chemical Industries)사에서 제조된 상업용 수증기 개질용 촉매인 ICI 46-1을 사용하였다. ICI 46-1 촉매는 코크 생성을 억제하기 위한 알칼리 성분으로  $K_2O$ 와  $MgO$ ,  $CaO$  등의 알칼리 토금속이 증진제로 함께 구성되어 있으며, 무게 함량으로  $NiO(22\%)$ ,  $CaO(13\%)$ ,  $K_2O(6.5\%)$ ,  $SiO_2(15\%)$ ,  $MgO(12\%)$  및  $Al_2O_3$ 으로 구성되어 있고, 대부분 macropore구조를 지닌다. 개질 반응 특성상 매우 높은 온도에서의 반응이 요구되므로 기체 확산속도에 의해 전체 반응속도가 지배 받을 수 있는데, 이를 위한 내부, 외부 확산속도 실험결과 기체 확산에 의한 반응속도의 영향은 나타나지 않았으며[8], 실험에 앞서 120-150 mesh 크기로 잘게 분쇄하여 사용하였다.

반응 전후 촉매표면의 겉보기 구조 및 코크의 침적과 형성된 코크의 구조를 관찰하기 위해 SEM(Hitachi S-570)과 TEM(JEOL, JFEM 200CX) 등의 분석기법을 사용하였으며, 각 조건에 따른 반응후 침적된 코크의 양을 정량화하여 비교하기 위해 탄소량 분석(Leco CS-444 Carbon/Sulfur Determinator)을 수행하였다. 그외 XRD, 질소 흡착법 등의 분석이 함께 수행되어졌다.

### 2-2. 반응 실험

촉매의 활성 및 코크 침적 등의 실험은 상압흐름 반응장치에서 수행되어졌다. 개질 반응의 특성상 고온에서 견딜 수 있는 석영 반응기(quartz reactor)를 사용하였으며, 반응물 및 생성물의 응축을 막기 위해 반응기 전후와 분석장치인 Gas Chromatograph(G.C, Hewlett Pac-

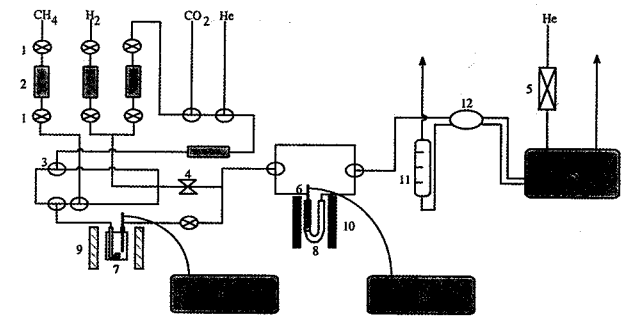


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. On-off valve
2. Mass flow controller
3. 3-Way valve
4. Filter
5. Gas drier
6. Thermocouple
7. Water saturator
8. Quartz reactor
9. Water bath
10. Electric furnace
11. Bubble flow meter
12. 6-Port sample valve
13. Heating circulation system
14. Temperature controller
15. Gas chromatograph

kard 5890)로 연결되는 관들은 130-150 °C로 가열하였다(Fig. 1). 질량유량계(MFC)로 유량이 조절된 반응물 메탄과 이산화탄소, carrier gas인 헬륨이 bypass 가능한 반응기로 공급되고, 반응온도는 반응기 내부의 촉매층에 설치된 열전쌍(thermocouple)이 연결된 PID 온도 조절기를 사용하여 제어하였다. 전체 반응물의 농도는 헬륨으로 희석되어졌으며, 반응물 중 수증기의 유량은 pyrex로 제작된 포화기(saturator) 내부의 증류수의 온도에 따른 수증기압에 의해 결정되어진다. 이때, 포화기의 온도는 물을 이용한 강제순환 항온조의 온도로서 조절되었다.

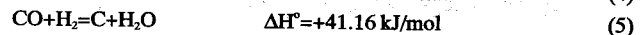
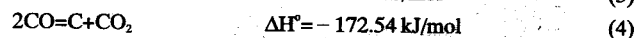
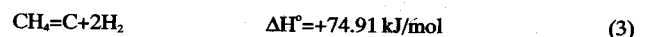
반응실험은 상압하에서 석영솜(quartz wool)을 채운 반응기에 촉매를 충전시킨후 서서히 승온시키면서 헬륨가스로 희석된 수소(20 vol%)로 환원시키고, 온도가 800 °C에 도달하였을 때 순수한 수소로 2시간 더 환원과정을 거친후 실시하였다. 반응 생성물은 vent line이 함께 연결된 sample port를 통해 porapak Q column(2m)을 사용하여 TCD로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

높은 농도의 메탄과 이산화탄소만을 반응시켰을 때 지나치게 빠른 속도의 코크가 생성되어 촉매층위의 압력이 증가하였으며, 잠시 후 반응기가 봉쇄되는 현상이 일어났다. 따라서, 수증기 및 이산화탄소 개질 반응은 공히 다량의 헬륨으로 희석되어진 반응물을 사용하였으며,  $CH_4/H_2O/He$  또는  $CH_4/CO_2/He$ 의 비는 1/1/4로써 메탄과 이산화탄소는 양론적인 비를 취하였다.

### 3-1. 코크의 침적

메탄의 개질 반응시 코크 침적의 요인은 크게 메탄의 탈수소화 반응식 (3)에 의한 코크와 Boudouard 반응으로 일컬어지며 활성점에서 일어나는 일산화탄소의 해리반응식 (4)에 의한 코크 생성 그리고, 일산화탄소와 수소와의 반응식 (5)를 통한 코크의 생성을 들 수 있는데, 주로 식 (3)과 (4)의 경로에 의한 코크 침적이 대부분이다.



일반적으로 금속상에 형성된 표면 탄소(surface carbon)는 반응의

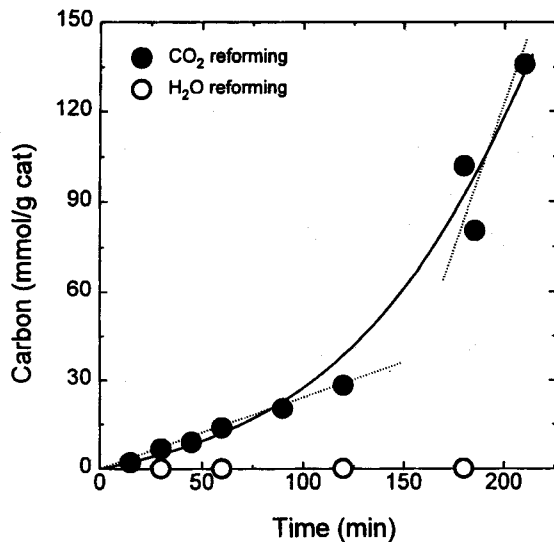


Fig. 2. The carbon deposition with time on stream.  
(0.2 g cat., 650 °C, 1 atm, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/He=1/1/4)

중간체로 작용하는 carbidic type과 금속과의 강한 상호작용(interaction)으로 촉매구조의 붕괴를 유발하거나 금속표면의 비활성화를 촉진시키는 graphitic 혹은 polymeric type이 있다[9]. 전이 금속의 표면에서 활성이 낮은 graphitic type의 탄소종은 탄화수소의 분해식 (3)과 일산화탄소의 해리식 (4) 두 반응으로부터 모두 형성될 수 있다[9-11].

Fig. 2는 평형활성에 근접하는 반응조건(F/W=36,000 l/kg/h)에서 시간에 따른 코크의 침적 경향을 나타낸 것이다. 코크 침적이 일어난 촉매 시료들은 650 °C 온도에서 각각 일정한 시간 동안 반응후 탄소

분석을 함으로써 코크의 양을 비교하였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 수증기 개질 반응을 거친 촉매는 코크의 생성이 관찰되지 않았다. 그러나, 메탄과 이산화탄소와의 반응이 진행된 촉매상의 코크는 반응 시간의 흐름에 따라 증가속도가 다른 두 종류의 선형식으로 확연히 구분되어 침적이 일어났다. 기체 중의 탄화수소로부터 니켈표면에 탄소가 침적되는 알려진 메카니즘에 의하면 반응초기 환원된 니켈 금속의 표면에서 분해반응이 일어난 탄소종은 빠른 속도로 니켈 입자의 한 측면에서 풍부한 농도의 surface carbide를 형성한 후 bulk 내부의 입자로 확산되고 다른 면에서 graphitic carbon을 침적하는 일련의 과정을 거치게 되는데, 초기의 비교적 느린 속도의 코크 생성을 나타낸 구간은 이러한 탄소의 침적이 일어나는 induction period로 판단된다. 이 과정에서 생성된 graphitic type의 탄소와 니켈 입자와의 강한 interaction이 작용하여 금속 입자구조의 변형이 일어난다[12, 13]. 이런 형태의 입자구조의 변형은 TEM 사진(Fig. 4(b))에서 잘 나타나 있는데, 이산화탄소 개질 반응으로 생성된 tubular type 코크의 carbon filament 끝 부분에 구조가 변형된 니켈 입자가 돌출되어 있는 모양을 관찰할 수 있다. 이러한 형태의 탄소침적은 니켈을 이용한 탄화수소반응에서 자주 관측이 되었으나[2, 13], 본 저자들이 아는 바로는 이산화탄소 개질에서는 보고된 바가 없다. 이와 같은 일련의 과정을 거친후 reconstruction된 촉매는 표면반응에 의해 생성된 카본이 surface carbide로 확산됨으로써 일정한 카본 농도를 유지하게 되어 일정한 속도의 꾸준한 코크의 침적이 일어나는 steady state growth period 단계가 된다.

Fig. 3과 4는 다량의 헬륨으로 희석된 반응가스를 600 °C 온도에서 하루 이상의 시간 동안 수증기 및 이산화탄소 개질 반응을 거친 촉매 시료의 SEM과 TEM image를 나타낸 것이다. 사진에서 나타난 바와 같이 반응 전후의 니켈 입자는 구형에 가까운 형상을 지니고 있으

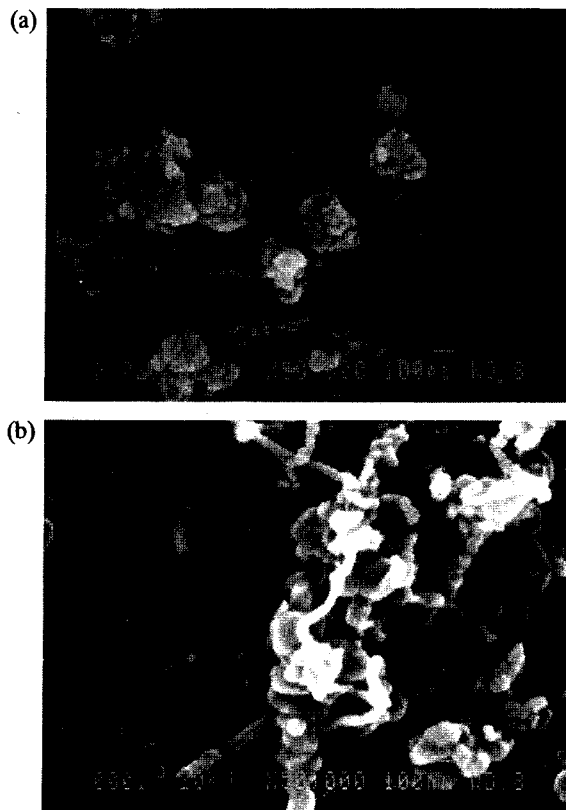


Fig. 3. SEM image for ICI 46-1 catalysts.  
(a) fresh oxide, (b) after CO<sub>2</sub> reforming at 600 °C.

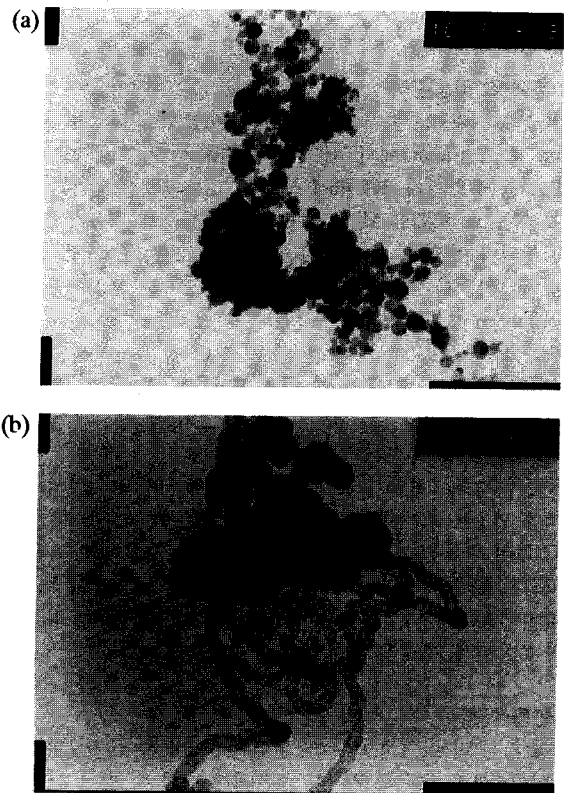


Fig. 4. STEM image for ICI 46-1 catalysts.  
(a) after H<sub>2</sub>O reforming, (b) after CO<sub>2</sub> reforming at 600 °C.

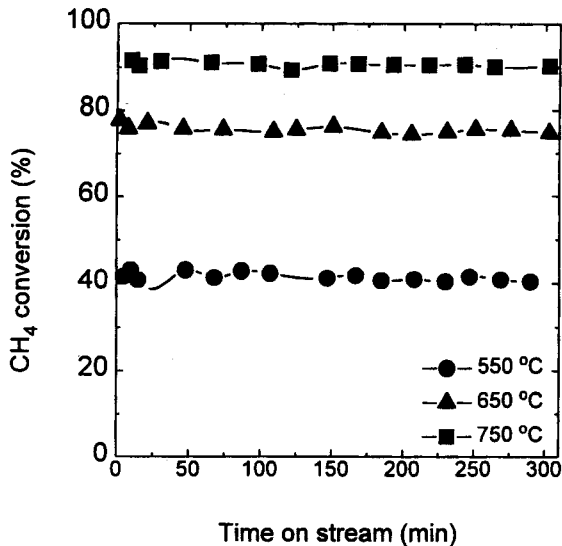


Fig. 5. The conversion of methane with time on stream for steam reforming.  
(0.2 g cat., 1 atm,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/4$ )

며, 수증기 개질을 거친 촉매는 이산화탄소 개질을 거친 촉매상에 나타난 것과 같은 형태의 코크 침적은 관찰되지 않는다. 이산화탄소 개질 반응을 거친 촉매는 잘 발달된 whiskerlike 구조를 가지는 코크의 침적이 상당량 진행되었음을 보이고 있다.

Fig. 4에서 보인 whisker의 직경은 많은 연구자들에 의해 보고된 바와 같이 돌출되어 있는 니켈과 거의 같은 크기의 직경을 지니고 있다[14, 15]. 본 연구의 분석 결과로 얻어진 TEM image에서는 명확한 형태를 알 수 없으나 메탄과 일산화탄소의 decomposition 반응에서의 투과 전자현미경 연구를 통하여 밝혀진 결과에 의하면 전형적인 육각형 모양의 니켈 결정(한 변의 길이=약 150 nm)은 탄소의 형성이 진행되면서 그 구조의 변형이 일어나서 pear type의 입자 모양을 가지게 되는 것으로 알려져 있다[14-16]. 그리고 그러한 니켈 결정의 변형은 니켈과 graphite표면의 강한 상호작용(interaction)과 밀접한 관계가 있다고 Baker 등[17]이 보고하였다.

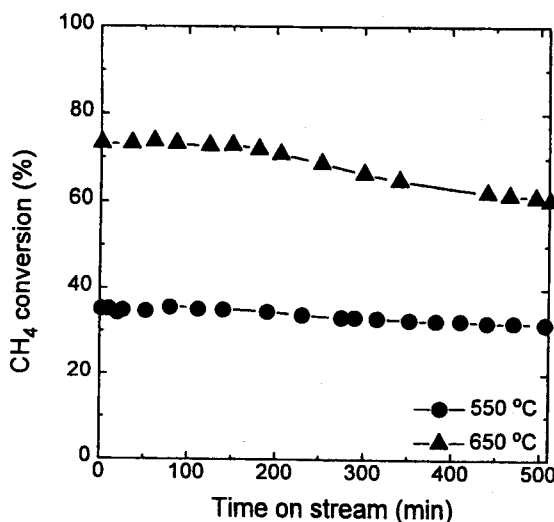


Fig. 6. The conversion of methane with time on stream for carbon dioxide reforming.  
(0.2 g cat., 1 atm,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/4$ )

이상과 같은 실험결과에서 확인된 코크의 침적이 촉매 비활성화에 미치는 영향을 확인하기 위해 여러 온도 범위에서 활성변화를 관찰하였다. Fig. 5는 코크 침적이 없었던 수증기 개질 반응의 활성변화를 나타낸 것이다. 메탄과 수증기를 양론적인 비로서 반응시켰을 때 550 °C, 650 °C, 750 °C의 각 반응온도에서 300분 이상의 반응후에도 활성저하는 거의 관찰되지 않았다. 반면에 같은 조건에서 약 500분의 반응 시간 동안 이산화탄소 개질 반응의 활성을 관찰하였을 때 코크의 침적이 느리게 진행되었던 550 °C의 반응 온도에서는 작은 양의 전환율 감소를 보였으나, 650 °C에서 반응 결과 코크 침적과 더불어 약 10%정도의 전환율 감소가 일어났으며, 반응온도 750 °C에서는 빠른 속도의 코크 침적으로 인한 반응기 봉쇄현상이 일어나 실험 결과를 비교할 수 없었다(Fig. 6).

그러나, Fig. 2와 SEM, TEM 등의 결과와 비교해 볼 때 빠른 속도의 코크 침적에도 불구하고 활성감소는 비교적 느리게 진행되었음을 알 수 있는데, 이는 이산화탄소 개질 반응을 통해 형성된 코크의 morphology로 설명될 수 있다. 형성된 코크는 니켈의 주위를 에워싸 활성점들을 봉쇄함으로써 급격한 활성저하를 불러 일으키는 코크(encapsulating carbon)형태와는 달리 니켈의 한 측면에서 계속 성장하는 whisker carbon으로 많은 양의 카본 침적에 비해 활성점의 봉쇄는 낮은 비율로 진행되기 때문이다. 그러나, 이러한 형태의 코크는 시간이 지남에 따라 filament가 계속 자라나 촉매층의 부피가 늘어나면서 심각한 pressure drop 현상과 함께 궁극적으로 반응기가 봉쇄되는 현상이 나타났다.

### 3-2. 온도에 따른 코크의 침적 및 코크의 기화

Fig. 7은 각각의 온도에 따라 반응시간 0.5시간 동안의 이산화탄소 개질 반응과 5시간 동안의 수증기 개질 반응후 침적된 코크량의 변화를 나타낸 결과이다. 앞의 결과와 동일하게 수증기 개질 반응후의 촉매는 어떠한 반응 온도에서도 코크의 침적이 관찰되지 않았다. 이산화탄소 개질 반응의 경우 온도 범위가 500 °C 이하일 때 0.5 wt% 미만의 미세한 양의 코크가 생겼으나, 반응 온도가 높아짐에 따라 코크의 생성이 점차 증가하였다. 그러나, 약 750 °C에서 코크의 침적은 가장 많이 일어났으며, 온도가 750 °C 이상이 되었을 때 코크의 생성은 오히려 감소되는 경향을 나타내고 있다. Rudnitskii 등의 니켈 촉매를 이용한 카본 생성 실험결과에 의하면 550-770 K의 온도

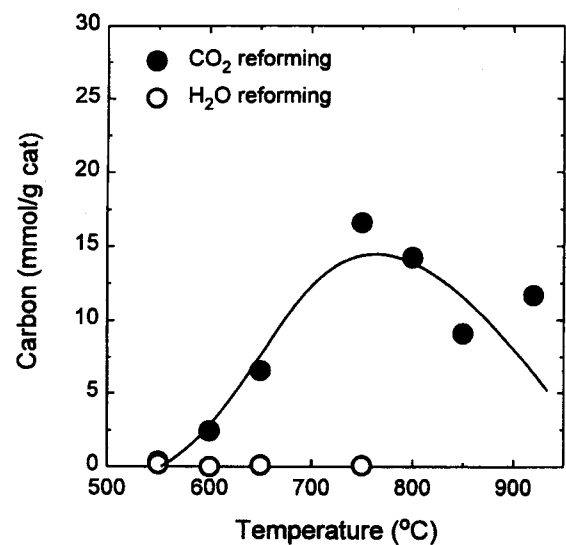


Fig. 7. The amount of carbon deposition as a function of temperature.  
(0.2 g cat., 1 atm,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/4$ )

에서 carbon deposition이 일어나기 시작하였으며, 온도가 920-970 K 이상으로 증가하면서 코크의 제거 반응이 촉진되기 시작하였음을 보고 하였는데[18], 이들의 결과는 Fig. 7의 경향과 잘 일치하고 있다.

이러한 코크의 침적 경향은 각각의 코크 생성반응들과 이의 역반응들인 제거반응의 온도에 따른 반응성의 변화로 설명될 수 있다. 흡열반응인 메탄의 탈수소화 반응식 (3)은 온도가 증가함에 따라 코크 생성이 유리해 지며, 발열반응인 일산화탄소의 해리에 의한 코크 생성반응식 (4)는 낮은 온도에서는 유리하나 약 700 °C 이상의 온도 범위에서는 역반응 혹은 수증기에 의한 탄소의 기화반응(식 (5)의 역반응) 등에 의한 코크의 제거가 우세하게 진행되어 메탄의 분해반응과의 균형에 따라 코크형성이 완화될 수 있다.

활성이 있는 탄소는 촉매상에서 수소와 수증기, 이산화탄소 등에 의해 비교적 낮은 온도에서도 기화가 일어나지만 반응성이 없는 탄소종, graphite 종류의 안정된 탄소종은 700-900 °C 이상의 고온을 필요로 한다[19-21]. 본 연구에서 촉매상에 침적된 코크를 수소, 이산화탄소, 수증기 등에 의하여 각각  $CH_4$ , CO로 기화시킴으로써 이를 제거하고자 하였을 때, 450 °C의 기화 온도에서 수소와 이산화탄소 등에 의해 코크는 분석오차 범위에 속하는 매우 작은 양이 기화되었으며, 수증기를 반응시켰을 때 약 15 % 이상의 탄소가 기화되었다. 기화 온도가 900 °C로 높을 때 수소를 제외한 이산화탄소, 수증기 등에 의해 코크는 대부분이 제거되었다.

이로 미루어 볼 때, 이산화탄소 개질 반응을 통해 침적된 코크는 비활성의 탄소종이며, Fig. 7에서 보인 이산화탄소 개질 반응의 온도에 따른 코크 침적의 변화는 반응온도가 700-750 °C 미만일 때 일산화탄소의 해리반응에 의한 코크의 생성이 이의 역반응보다 여전히 유리하게 진행되는 동시에 온도가 상승함에 따라 메탄의 탈수소화 반응에 의한 코크의 침적속도가 촉진되어 이에 따라 축적된 코크의 양이 증가하였다. 그러나, 750 °C 이상의 고온이 되면서 온도가 증가할수록 식 (4)의 역반응에 의한 코크의 제거반응이 점점 우세해짐에 따라 침적된 코크의 양이 오히려 감소된 것으로 판단된다. 이때, 이산화탄소 개질시 수반되는 수성가스화 반응에 의한 수증기의 생성은 무시할 만하므로 탄소의 수증기 기화에 의한 코크 제거는 고려의 대상에서 제외시켜도 무방하다.

한편, 수증기 개질 반응의 경우 반응물 중 C/H의 비가 낮아 상대적으로 느린 속도의 코크 침적이 진행되며, 탄소와의 반응성이 좋은 다량의 수증기에 의해 대부분의 코크가 제거되어졌음을 알 수 있다. 수증기와 이산화탄소를 동시에 개질 반응가스로 적용한 혼합개질 반응에서 코크 침적이 나타나지 않았는데, 이는 같은 맥락에서 설명된다.

#### 4. 결 론

니켈 담지촉매상에서 메탄의 수증기 및 이산화탄소 개질 반응과 이들 반응에 의한 코크의 침적에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

상업적 수증기 개질용 니켈 촉매에서의 이산화탄소 개질 반응은 수증기 개질에 거의 근접하는 활성을 보였으며, 선택도의 영향으로 더 높은 일산화탄소 수율을 나타냄으로써 니켈계 촉매상에서 충분히 적용 가능성을 확인하였다. 그러나, 수증기 개질의 경우 모든 반응 조건에서 코크의 침적은 관찰되지 않는데 비해, 이산화탄소 개질 반응후 촉매는 심각한 코킹 현상이 나타났으며, 형성된 코크는 활성이 낮은 안정된 graphite계의 탄소종으로 이에 대한 강한 저항력을

지닌 촉매계의 개발이 필수적이다.

이산화탄소 개질 반응에서 생성된 코크는 니켈 입자의 한 측면에서 성장을 하는 whiskerlike structure를 가지는 코크로써 빠른 속도의 코크 침적에도 불구하고 촉매의 활성 저하는 상대적으로 느리게 진행되었다.

반응 온도가 증가함에 따라 이산화탄소 개질 반응을 통해 생성되는 코크의 양은 함께 증가하였으나, 약 700-750 °C 이상의 고온이 되면서 촉매상에 침적된 탄소는 이산화탄소와의 반응으로 기화되면서 코크의 제거가 촉진되어 온도가 증가할수록 침적된 코크의 양은 오히려 감소되었다.

#### 감 사

본 연구는 포항산업과학연구원, 환경공학부, 한국전력 및 KIST 등의 연구비 지원으로 이루어졌습니다.

#### 참고문헌

1. Ashcroft, A. T., Cheetham, A. K., Green, M. L. H. and Vernon, P. D. F.: *Nature*, **352**, 225(1991).
2. Rostrup-Nielsen, J. R.: "Catalysis, Science and Technology", Springer-Verlag, **5**, 1(1980).
3. Fisher, F. and Tropsch, H.: *Brenstoff. Chem.*, **3**(9), 39(1928).
4. Richardson, J. T. and Paripatyadar, S. A.: *Appl. Catal.*, **61**, 293 (1990).
5. Levy, M., Levitov, R., Meirovich, E., Segal, A., Rosin, H. and Rubin, R.: *Sol. Energy*, **48**(6), 395(1992).
6. Vernon, P. D. F., Green, M. L. H., Cheetham, A. K. and Ashcroft, A. T.: *Catal. Today*, **13**, 417(1992).
7. Gadalla, A. M. and Bower, B.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 3049(1988).
8. 문광익, 김철현, 최재성, 이시훈, 김영걸, 이재성: 화학공학, submitted.
9. Trimm, D. L.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **16**, 155(1977).
10. Hofer, L. J. E., Sterling, E. and McCarthy, J. T.: *J. Phys. Chem.*, **59**, 1153(1955).
11. Rostrup-Nielsen, J. R. and Trimm, D. L.: *J. Catal.*, **48**, 155(1977).
12. Schouten, F. C., Kaleveld, E. W. and Bootsma, G. A.: *Surf. Sci.*, **63**, 460(1977).
13. Alstrup, I.: *J. Catal.*, **109**, 241(1988).
14. Baker, R. T. K., Harris, P. S., Thomas, R. and Waite, R.: *J. Catal.*, **30**, 86(1973).
15. Rostrup-Nielsen, J. R.: *J. Catal.*, **27**, 343(1972).
16. Bernardo, C. A., Alstrup, I. and Rostrup-Nielsen, J. R.: *J. Catal.*, **96**, 517(1985).
17. Baker, R. T. K., Sherwood, R. D., Simoons, A. J. and Derouane, E. G.: "Metal Support and Metal-Additive Effects in Catalysis", Elsevier, Amsterdam, 149(1982).
18. Rudnitskii, L. A., Solboleva, T. N. and Alekseev, A. M.: *Reaction Kinetics Catal. Lett.*, **26**, 149(1984).
19. Figueiredo, J. L. and Trimm, D. L.: *J. Catal.*, **40**, 154(1975).
20. Baker, R. T. K. and Sherwood, R. D.: *J. Catal.*, **70**, 198(1981).
21. Rostrup-Nielsen, J. R.: "Progress in Catalyst Deactivation" (Figueiredo, J. L., ed.), Martinus Nijhoff Publ., The Hague, 127(1982).