

石油系 炭化水素 改質用 工業觸媒에 關한 研究(Ⅱ)

南 宮 寔* · 金 斗 泳* · 金 滄 烈**

A Critique on the Carbon Deposit of Steam-Hydrocarbon Reforming Catalyst Surfaes

Shik Namkoong*, Doo Young Kim*, Chang Yol Kim**

*Dept. of Chem. Eng. College of Eng. Seoul National Univ.

**Dept. of Chemistry College of Liberal Arts & Sciences
Jeon Buk Nat'l Univ.

Abstract

This paper is proposed to research the carbon deposit in steam-hydro carbon reforming, which mainly determines the life of catalysts.

Steam to carbon ratio was varried in range from the ratio larger than theoretical value of thermodynamics to the ratio smaller than operation value of industry.

The effect of NH_3 or CO_2 gas in raw feed gas to carbon deposit was examined.

The component and structure of deposited carbon was analyzed by IR and EMS.

The following results were obtained.

- 1) The NH_3 or CO_2 gas in raw feed gas does not effect on the activity of catalyst.
- 2) The NH_3 or CO_2 gas in raw feed gas constrains carbon deposit.
- 3) The structure of carbon deposited in the $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ reaction is different from those deposited in the $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ reaction and the $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O}$ reaction.

1. 緒 論

炭化水素의 水蒸氣 改質反應에서는 觸媒表面에 炭素質이 析出되어 觸媒壽命을 支配하는 活性能을 低下시키는 일이 많다.

著者들이 既往에 行한 改質反應의 基礎研究¹⁻³⁾ 및 工業觸媒의 活性比較 研究⁴⁾에서도 炭素析出이 問題視되었었다.

本研究는 炭素析出 現象을 追究하기 爲한 豫備의 實驗研究로서 steam to carbon ratio를 熱力學的 理論值보다 若干 크고 工業的 操業值보다 낮은 範圍內에서 變化시켰을 경우와, 原料 gas中에 NH_3 나 CO_2 gas를 送入할 경우에 對하여 綜合的으로 檢討하였다.

NH_3 gas는 Ni 觸媒 在存下에서 反應에 影響을 미치

지 않는 不活性 gas인 N_2 와 Ni系觸媒인 D 觸媒를 活性化시키는 H_2 로 分解되기 때문에 NH_3 를 混入할 경우의 炭素析出現象과 觸媒活性能을 檢討하기 爲하여 混入시켰다.

Reitmeir⁵⁾ 등은 CO_2 에 依한 部分酸化法에 依하여 CH_4 의 改質 gas中의 $\text{H}_2\text{:CO}$ 의 比를 調節하기 爲한 平衡論의 考察에서 炭素의 析出限界를 計算에 依하여 밝힌바가 있다.

이에 依하면 送入 gas中에 混入되는 CO_2 의 原料 gas에 對한 mole 比가 큰수록 炭素析出이 抑制된다는 것을 알 수 있다. 이런 理由로 CO_2 gas의 混入 mole 比를 變化시키기 實驗을 行하였다.

觸媒表面에 析出된 炭素質의 成分은 여러 가지 有機溶媒로 抽出하기 前後의 固體 및 溶液에 對하여 赤外線吸收(IR)法으로 分析하였고 炭素質의 構造와 組織은 電子顯微鏡으로 觀測하였다.

*서울대工大 化學工學科

**全北대文理大 化學科

2. 實 驗

2.1. 觸 媒

觸媒는 耐火物 擔體에 NiO를 擔持시킨 것으로서 觸媒의 原形은 中空圓筒狀이나 破碎 分級하여 使用하였다.

2.2. 裝置 및 實驗方法

裝置의 flow sheet는 前報⁴⁾의 Fig. 1과 같으며 CO₂ gas를 送入時에는 NH₃ bomb 代身 CO₂ bomb으로 代置시키면 된다.

反應生成 gas의 分析은 molecular sieve-13X, silicagel 및 dimethyl formamide 分離 column이 附着된 gas chromatography로 하였으며 NH₃ 나 CO₂ gas를 混入時에는 前報⁴⁾의 元素別 收支式에 NH₃ 나 CO₂의 項을 添加하여야 한다.

觸媒表面에 析出된 炭素質의 成分 및 構造, 組織에 關係서는 다음의 두가지 方法으로 行하였다.

1) 赤外線吸收(IR)法

裝置는 Beckman IR-18A型을 使用하였으며 固體試料는 KBr pellet 法으로 液體試料는 NaCl cell을 利用하여 分析하였다. 固體試料는 有機溶媒 acetone으로 抽出하기 前後의 炭素質을 眞空乾燥하여 KBr 150mg에 試料 0.5mg을 motar上에서 混合하여 pellet로 만들었다.

液體試料는 析出된 炭素質을 liquid paraffin 및 ethyl ether로 40分間 抽出한 後 濾過하여 그 濾液을 濃縮하여 만들었다.

2) 電子顯微鏡 觀測

RCA EMU-4型 電子顯微鏡을 使用하였으며 試料는 ethyl ether로 抽出한 뒤의 炭素質을 蒸溜水에 懸濁시켜 이 懸濁液을 毛細管으로 取하여 formvar film을 입힌 200 mesh의 grid 위에 한방울 떨어 뜨린후 乾燥하여 만들었다.

3. 實驗 結果

A, D觸媒 10cc를 使用하여 溫度 600°C~950°C, S. V. 600~2,400hr⁻¹에서 實驗한 結果 一部를 Table 1에 表示하였다.

Table 1. Experimental Raw Data

Run No.	Reaction Condition		Inlet Composition			Outlet Gas Composition				
	Temp.	S. V.	N _{H2} , i	N _{C3H8} , i	N _{N2} , i	N _{H2}	N _{CH4}	N _{CO}	N _{CO2}	N _{C3H8}
	°C	[hr ⁻¹]	[gr·mol · hr ⁻¹]			[gr·mol · hr ⁻¹]				
A-101	900	1,500	0.499	0.124	0.050	0.951	0.050	0.282	0.202	—
A-102	850	1,500	0.499	0.124	0.050	0.845	0.065	0.132	0.161	—
A-103	950	1,500	0.499	0.124	0.050	0.997	0.010	0.308	0.119	—
A-104	800	1,500	0.499	0.124	0.050	0.656	0.090	0.088	0.106	—
A-105	930	1,500	0.499	0.124	0.050	1.006	0.027	0.268	0.220	—
A-106	750	1,500	0.499	0.124	0.050	0.582	0.127	0.069	0.138	—
A-107	700	1,500	0.499	0.124	0.050	0.422	0.188	0.037	0.201	0.018
A-108	650	1,500	0.499	0.124	0.050	0.322	0.140	0.015	0.061	0.016
A-109	600	1,500	0.499	0.124	0.050	0.329	0.024	0.006	0.033	0.004
A-110	800	1,800	0.594	0.149	0.059	0.744	0.170	0.122	0.163	0.008
A-111	750	1,800	0.594	0.149	0.059	0.519	0.169	0.054	0.068	0.018
A-112	700	1,800	0.594	0.149	0.059	0.441	0.123	0.032	0.087	0.004
A-113	850	1,800	0.594	0.149	0.059	0.822	0.116	0.175	0.083	0.002
A-114	900	1,800	0.594	0.149	0.059	1.077	0.038	0.285	0.107	—
A-115	950	1,800	0.594	0.149	0.059	1.109	0.036	0.350	0.079	—
A-116	700	2,100	0.694	0.174	0.069	0.555	0.290	0.059	0.154	—
A-117	750	2,100	0.694	0.174	0.069	0.752	0.154	0.108	0.138	—
D-118	950	600	0.221	0.025	0.022	0.202	0.002	0.051	0.024	—
D-119	950	900	0.331	0.037	0.033	0.285	0.004	0.083	0.037	—
D-120	950	1,200	0.441	0.049	0.044	0.445	0.001	0.106	0.064	0.001
D-121	950	1,500	0.551	0.061	0.055	0.558	0.001	0.092	0.094	0.002
D-122	950	1,800	0.661	0.073	0.066	0.633	0.002	0.126	0.113	0.009
D-123	950	2,100	0.772	0.086	0.077	0.676	0.002	0.155	0.135	0.005
D-124	950	2,400	0.885	0.098	0.088	0.797	0.004	0.151	0.136	0.001

Run No.	Reaction Condition		Inlet Composition			Outlet Gas Composition				
	Temp.	S. V.	$N_{H_2O,i}$	$N_{C_3H_8,i}$	$N_{N_2,i}$	N_{H_2}	N_{CH_4}	N_{CO}	N_{CO_2}	$N_{C_2H_6}$
	°C	[hr ⁻¹]	[gr-mol · hr ⁻¹]			[gr-mol · hr ⁻¹]				
D-125	900	2,400	0.885	0.098	0.088	0.754	0.004	0.074	0.086	0.002
D-126	900	2,100	0.772	0.086	0.077	0.575	0.002	0.080	0.099	0.001
D-127	900	1,800	0.661	0.073	0.066	0.492	0.015	0.147	0.049	0.001
D-128	900	1,500	0.551	0.061	0.055	0.319	0.002	0.128	0.050	—
D-129	900	1,200	0.441	0.049	0.044	0.242	0.002	0.043	0.079	—
D-130	900	900	0.331	0.037	0.033	0.268	0.002	0.025	0.042	0.001
D-131	850	2,400	0.885	0.098	0.088	0.191	0.005	0.095	0.124	0.001
D-132	850	2,400	0.885	0.098	0.088	0.214	0.002	0.080	0.050	0.001
D-133	850	2,100	0.772	0.086	0.077	0.280	0.001	0.093	0.083	0.001
D-134	850	1,800	0.661	0.073	0.066	0.254	0.002	0.110	0.050	—
D-135	850	1,500	0.551	0.061	0.055	0.121	0.002	0.040	0.012	—
D-136	850	900	0.331	0.037	0.033	0.161	0.002	0.068	0.037	—
D-137	850	2,100	0.692	0.174	0.069	1,229	0.035	0.361	0.067	—

이것을 Inoue ⁶⁾ 등이發表한 炭化水素 改質反應의 平衡論에 依하여 檢討한 것은 前報⁴⁾의 Fig. 5~8과 같았다.

또 工業觸媒의 活性判定法에 依하여 檢討한 것도 前報⁴⁾의 Fig. 10~12와 같았다.

NH₃의 混入比 ammonia to carbon ratio, γ_{NH_3} 를 變化($\gamma_{NH_3}=0.000\sim0.033$)시키고 同時に steam to carbon ratio, β 를 變化($\beta=1.17\sim3.00$)시켜 行한 實驗 結果를

Table 2에 表示하였다.

CO₂의 混入比 carbon dioxide to carbon ratio, γ_{CO_2} 를 變化($\gamma_{CO_2}=0.00\sim1.33$)시키고 同時に steam to carbon ratio, β 를 變化($\beta=1.17\sim3.00$)시켜 行한 實驗 結果를 Table 3에 表示하였다.

Inoue ⁶⁾ 등의 觸媒活性 判定法에 依하여 送入 gas中에 NH₃나 CO₂ gas를 混入하고 steam to carbon ratio를 變化시켰을 때 觸媒 活性度에 미치는 影響은 檢討하

Table 2. Experimental Raw Data

Run No.	Reaction Condition		Inlet Composition				Outlet Gas Composition				
	Temp.	S. V.	$N_{H_2O,i}$	$N_{C_3H_8,i}$	$N_{N_2,i}$	$N_{NH_3,i}$	N_{H_2}	N_{CH_4}	N_{CO}	N_{CO_2}	$N_{C_2H_6}$
	[°C]	[hr ⁻¹]	[gr-mol · hr ⁻¹]				[gr-mol · hr ⁻¹]				
A-206	900	1,200	0.4426	0.0492	0.0443	—	0.4207	0.0014	0.0653	0.0773	—
A-207	900	1,200	0.4426	0.0492	0.0443	0.0049	0.4906	0.0153	0.0873	0.0414	—
A-208	900	1,200	0.4426	0.0492	0.0443	0.0025	0.4492	0.0028	0.0712	0.0694	—
A-209	900	1,200	0.4232	0.0705	0.0423	—	0.5223	0.0198	0.0916	0.0483	—
A-210	900	1,200	0.4232	0.0705	0.0423	0.0071	0.5764	0.0225	0.1313	0.1996	—
A-211	900	1,200	0.4232	0.0705	0.0423	0.0035	0.5887	0.0091	0.0853	0.0932	—
A-212	900	1,200	0.3971	0.0993	0.0397	—	0.8227	0.0150	0.1708	0.0532	—
A-213	900	1,200	0.3971	0.0993	0.0397	0.0099	0.6006	0.0395	0.4164	0.0431	—
A-214	900	1,200	0.3971	0.0993	0.0397	0.0050	0.5360	0.0198	0.1101	0.0425	—
A-215	900	1,200	0.3971	0.0993	0.0397	—	0.2537	0.0120	0.0749	0.0063	—
A-216	900	1,200	0.3868	0.1105	0.0387	—	0.3864	0.0225	0.1160	0.0001	0.0024

기 爲하여 各gas의 混入比 γ 에 對하여 steam to carbon ratio, β 를 parameter로 하여 表示한 것이 Fig. 1~2이다.

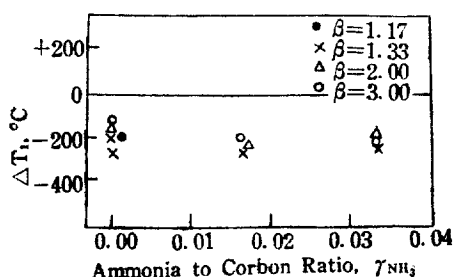
反應 操作 初期부터 反應操作을 終了할 때 까지의 사이에 觸媒表面에 析出되는 炭素析出 樣相을 알기 爲해서는 一定 反應時間 間隔으로 操作을 終了하고 析出된

炭素量을 秤量하여야 하나 다시 觸媒의 活性化를 爲해서는 8時間 내지 48時間의 前處理 手續이 必要하므로 이 方法은 많은 操作時間과 노력을 要한다.

이에 對한 簡便法으로 任意의 時間에서 反應管 出口로 나오는 炭化水素類의 mole % 即 炭化水素의 未反應 改質率을 그 時間에서의 炭素析出의 樣相으로 表示

Table 3. Experimental Raw Data

Run No.	Reaction Condition		Inlet Composition				Outlet Gas Composition				
	Temp.	S. V.	$N_{H_2O,i}$	$N_{C_3H_8,i}$	$N_{N_2,i}$	$N_{CO_2,i}$	N_{H_2}	N_{CH_4}	N_{CO}	N_{CO_2}	$N_{C_3H_8}$
	[°C]	[hr ⁻¹]	[gr·mol ⁻¹ ·hr ⁻¹]				[gr·mol ⁻¹ ·hr ⁻¹]				
A-317	900	1,200	0.4426	0.0492	0.0442	—	0.4097	0.0027	0.0733	0.0791	—
A-318	900	1,200	0.4055	0.0451	0.0405	0.0451	0.4119	0.0025	0.0809	0.0597	—
A-319	900	1,200	0.3739	0.0415	0.0374	0.0830	0.3148	0.0004	0.0748	0.1552	—
A-320	900	1,200	0.3471	0.0386	0.0347	0.1158	0.2843	0.0056	0.1376	0.1041	—
A-321	900	1,200	0.3247	0.0360	0.0324	0.1440	0.3085	0.0032	0.1200	0.0867	—
A-322	900	1,200	0.4232	0.0705	0.0423	—	0.5042	0.0065	0.0937	0.0440	—
A-323	900	1,200	0.3740	0.0623	0.0374	0.0623	0.3936	0.0155	0.1367	0.0758	—
A-324	900	1,200	0.3349	0.0558	0.0335	0.1116	0.3923	0.0090	0.1526	0.0710	—
A-325	900	1,200	0.3034	0.0506	0.0303	0.1518	0.3459	0.0016	0.0758	0.1877	—
A-326	900	1,200	0.2714	0.0679	0.0271	0.1698	0.3953	0.0160	0.1851	0.1038	—
A-327	900	1,200	0.2898	0.0724	0.0290	0.1448	0.6009	0.0106	0.1159	0.1524	—
A-328	800	1,200	0.3344	0.0838	0.0334	0.0838	0.4062	0.0378	0.1416	0.0577	0.0001
A-329	900	1,200	0.3971	0.0993	0.0397	—	0.3717	0.0093	0.0912	0.0074	0.0002
A-330	900	1,200	0.2739	0.0783	0.0274	0.1566	0.2756	0.0074	0.0411	0.0389	0.0004
A-331	900	1,200	0.2955	0.0844	0.0296	0.1266	0.2486	0.0103	0.0278	0.0396	0.0009
A-332	900	1,200	0.3207	0.0916	0.0321	0.0916	0.2210	0.0010	0.0098	0.0792	0.0003
A-333	900	1,200	0.3868	0.1105	0.0387	—	0.5462	0.0139	0.1326	0.0415	0.0014

Fig. 1. ΔT_1 vs Ammonia to Carbon Ratio

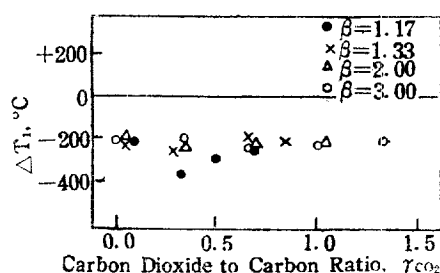
할 수 있다.

反應操作 初期부터 炭素析出로 말미암아 더 以上 反應操作이 不可能하게 될 때까지의 反應管 觸媒層에 供給된 炭化水素(C_3H_8)의 反應量 F 는 다음과 같다.

$$F = \int_0^t N_{C_3H_8} dt \text{ [kg·mole} \cdot \text{m}^{-3}(\text{cat})]$$

NH_3 나 CO_2 gas를 混入하거나 混入하지 않았을 때의 反應時의 炭素析出 樣相을 檢討하기 爲하여 C_3H_8 의 反應量 F 에 對하여 NH_3 나 CO_2 gas의 混入比 γ , steam to carbon ratio β , 反應管 出口에서의 炭化水素類의 mole%를 C_3H_8 을 基準으로 하여 計算된 ξ 로 表示한 것이 Fig. 3~5이다.

觸媒表面에 析出된 炭素質의 成分 調査를 爲하여 acetone으로 抽出하기 前後의 炭素質을 KBr pellet法

Fig. 2. ΔT_1 vs Carbon Dioxide to Carbon Ratio

으로 行한 IR spectra는 差異가 없이 같았으며 炭素質을 liquid paraffin으로 抽出한 抽出液의 IR spectra는 liquid paraffin의 IR spectra와 같았다

炭素質을 ethyl ether로 抽出한 抽出液의 IR spectra는 Fig. 6~8이다.

Fig. 6은 NH_3 나 CO_2 를 混入하지 않았을 때, Fig. 7은 NH_3 gas를, Fig. 8은 CO_2 gas를 混入하였을 때에 生成된 炭素質을 抽出한 抽出液에 對한 것이다.

析出된 炭素質을 ethyl ether로 抽出시킨 후 電子顯微鏡으로 觀測한 電子顯微鏡像은 Phot. A, B, C이다.

Phot. A는 NH_3 나 CO_2 를 混入하지 않았을 때, B는 NH_3 를, C는 CO_2 를 混入하였을 때에 生成된 炭素質에 對한 像이다.

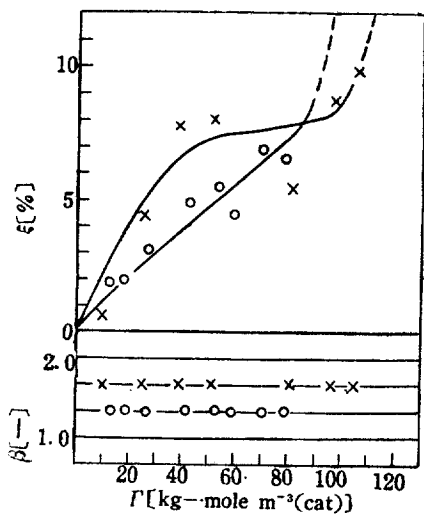


Fig. 3. Accumulative Moles of C_3H_8 in The Feed Gas per Unit Volume of Catalyst, Γ vs Steam to Carbon Ratio β and Fraction of Hydrocarbon Unreformed (C_3H_8 Basis) ξ

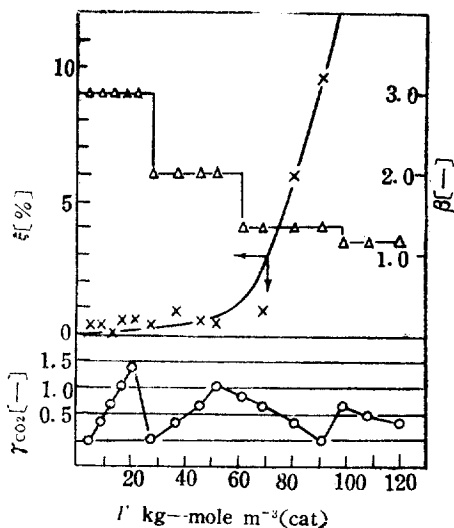


Fig. 5. Accumulative Moles of C_3H_8 in the Feed Gas per Unit Volume of Catalyst, Γ vs Steam to Carbon Ratio β , Carbon Dioxide to Carbon Ratio γ_{CO_2} and Fraction of Hydro Carbon Unreformed(C_3H_8 Basis) ξ

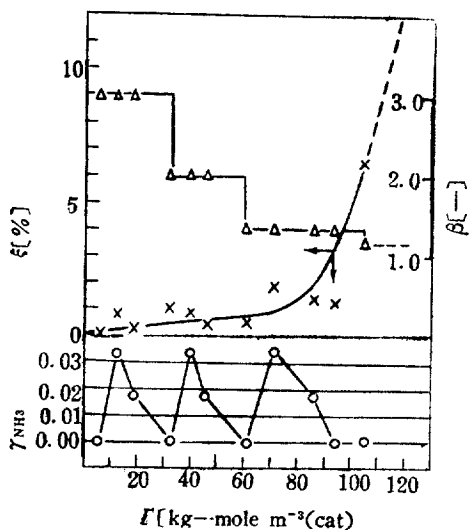


Fig. 4. Accumulative Moles of C_3H_8 in the Feed Gas per Unit Volume of Catalyst, Γ vs Steam to Carbon Ratio β , Ammonia to Carbon Ratio γ_{NH_3} and Fraction of Hydrocarbon Unreformed (C_3H_8 Basis) ξ

4. 考 察

4.1. 觸媒 活性

NH_3 나 CO_2 gas의 混入比의 變動에 따른 觸媒의 活性度變化는 Fig. 1~2에서 보는바와 같이 差異를 찾아볼 수가 없었다.

4.2 炭素 析出

反應 初期부터 炭素析出로 因하여 더 以上の 反應操作이 不可能하게 될 때까지 反應管의 觸媒層에 供給된 C_3H_8 의 量은 約 $100 \sim 130 \text{ kg-mole} \cdot \text{m}^{-3} (\text{cat.})$ 이었으며 Fig. 3~5에서 보는바와 같이 NH_3 나 CO_2 gas를 混入하였을 경우에는 混入하지 않았을 경우와 炭素析出樣相이 相異하였다.

炭素析出의 樣相은 NH_3 나 CO_2 gas 混入比에 따른 影響보다 steam to carbon ratio β 의 變動에 따른 影響이 더욱 컸다. 平衡論의인 考察에 依하여 計算된 β 의 最小值 $\beta_{min.} = 1.33$ 보다 steam to carbon ratio가 적은 경우에는 NH_3 나 CO_2 gas의 混入比에 關係없이 炭素析出이 增加하였다.

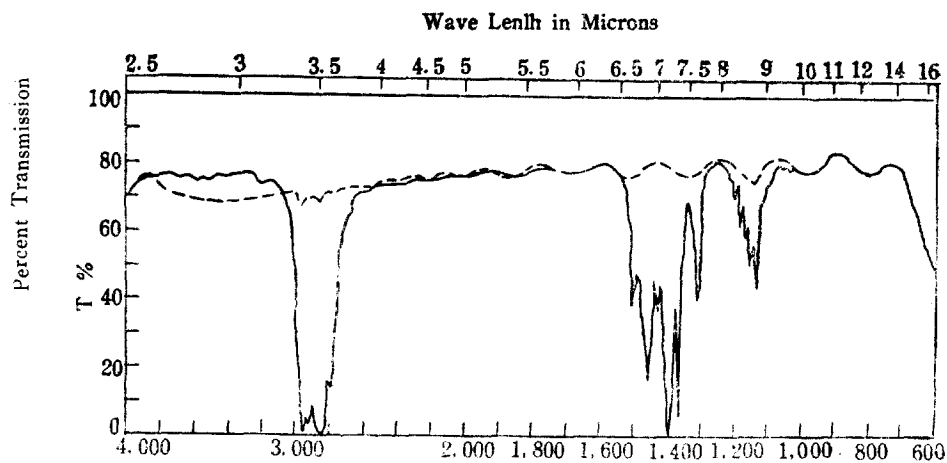


Fig. 6. Reaction
 $\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$

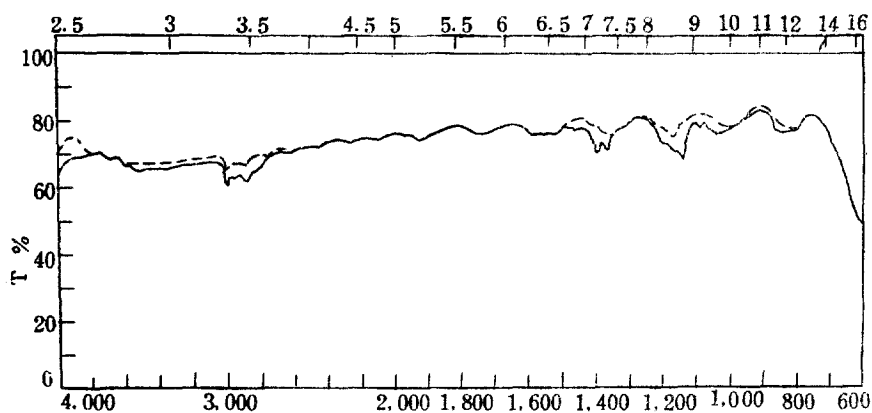


Fig. 7. Reaction
 $\text{C}_2\text{H}_6\text{-H}_2\text{O-NH}_3$

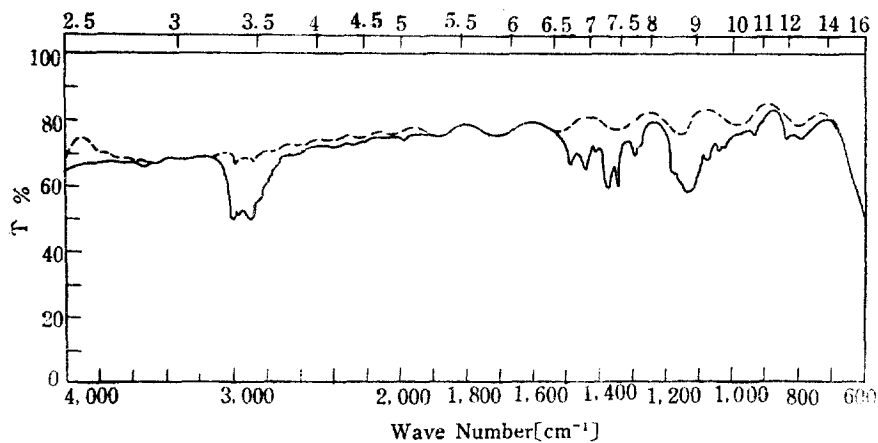
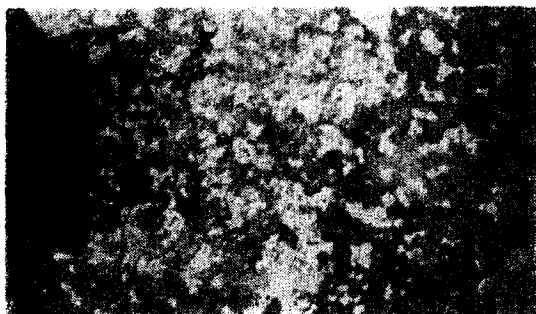
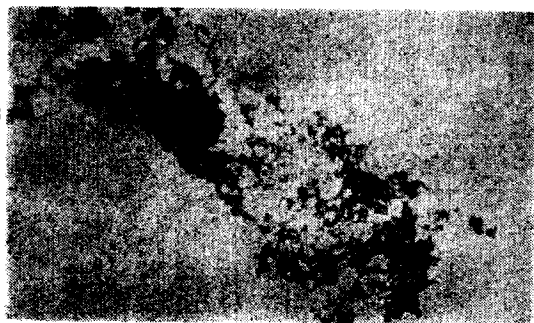
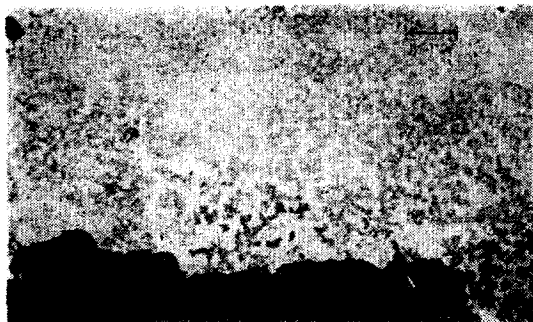


Fig. 8. Reaction
 $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-CO}_2$

.....IR Spectra of Ethyl Ether.

—IR Spectra of Extract Obtained by Ethyl Ether.

Fig. 6~8. IR Spectra of Extract Obtained by Extract
Carbon Deposited in each Reaction
with Ethyl Ether.

Phot. A. Feed Components C_3H_8 and SteamPhot. B. Feed Components C_3H_8 , Steam and NH_3 Phot. C. Feed Components C_3H_8 , Steam and CO_2

Phot. A, B, C, Electron Micro graphs of Deposit Carbon after Extraction with Ethyl Ether.

4.3析出된 炭素質의 成分

析出된 炭素質을 有機溶媒 ethyl ether로 抽出한 抽出液의 IR spectra와 ethyl ether의 IR spectra를 表示한 Fig. 6~8에서 보는바와 같이 吸收曲線의 差異가 있으나 이 吸收曲線이 ethyl ether의 吸收帶(3,000~2,650, 1,500~1,010, 850~830)內에 位置하기 때문에 어떤 functional group이 어느 程度 들어 있는지는

斷定하기가 어렵다.

Group의 特性吸收帶表⁷⁾에 依하면 NH_3 를 混入하였을 때 析出된 炭素質을 抽出한 抽出液의 IR spectra인 Fig. 7의 wave number $950cm^{-1}$ 附近의 吸收曲線이 alkene group인 $\begin{matrix} R \\ | \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} R' \\ | \end{matrix} H$ 의 環式化合物 및 amine

group인 $R-NH_2$ 와 $Ar-NH_2$ 로 생각할 수 있으나 斷言할 수는 없다. 단지 NH_3 gas를 混入시켰을 경우에는 一部の NH_3 가 完全히 分解되기 前에 炭素 group와 結合하여 $-NH_2$ 의 狀態로 남는다고 생각할 수 있다.

以上の 結果를 綜合하여 보면 觸媒表面에 炭素가 生成될 때의 溫度 即 反應溫度가 $900^\circ C$ 내지 $950^\circ C$ 로 이러한 高溫에서 生成된 有機物이 觸媒나 析出된 炭素에 吸着되어 存在할 수 있을지가 疑問되며 實驗 終了後의 冷却過程에서 有機物이 結合할 수 있다고 생각되나 反應時間中에 生成된 炭素量에 比하여 少量일 것이므로 앞으로의 實驗에서는 이러한 點에 留意하여 實驗할 豫定이다.

1.4 炭素質의 構造

Ozaki⁸⁾ 등은 觸媒表面에 析出된 炭素質을 觸媒質과 分離하기 爲하여 HF酸으로 觸媒質을 溶解 除去하였으나 本研究에서는 이 方法을 쓰지 않고 單純히 觸媒質과 炭素質의 混合物를 有機溶媒로 抽出시킨 후 觀測하였고 電子顯微鏡의 倍率이 작아 炭素質의 構造가 明確치 않았다.

Phot. A에서 검은 部分과 등근 粒子는 觸媒質이고 粒子附近의 膜狀物이 炭素質이다. Phot. C의 검은 部分은 觸媒質이고 密集된 點이 있는 部分이 炭素質이다. Phot. B는 NH_3 를 送入시켰을 때 生成된 炭素質의 것으로 다른 두 경우와 相異한 像을 나타냈다.

앞으로 觸媒質을 溶解 除去시키고 電子顯微鏡의 倍率을 크게하여 實驗할 豫定이다.

5. 結 論

1) 送入 gas中에 NH_3 나 CO_2 gas를 混入시켜도 觸媒의 活性度에는 影響이 없었다.

2) NH_3 나 CO_2 gas를 原料 gas中에 混入할 경우에는 混入 안할 때보다 炭素析出이 抑制되었다.

3) NH_3 gas를 混入하였을 때 生成된 炭素質은 CO_2 를 混入하거나 混入하지 않았을 때 生成된 炭素質과 成分 및 構造가 相異하나 무엇이라고 斷言하기는 어렵다. 앞으로 이에 對한 研究를 계속할 豫定이다.

本實驗中 $C_3H_8-H_2O$ 反應 및 $C_3H_8-H_2O-CO_2$ 反應에 對해서는 南宮 憲, 金 斗泳이 하였으며 $C_3H_8-H_2O-NH_3$ 反應에 對한 實驗은 金 滄烈이 行하였음을 付

記한다.

參 考 文 獻

使 用 記 號

N_J : molar flow rate of component J [$gr \cdot mol \cdot hr^{-1}$]

S, V : space velocity [hr^{-1}]

t : time [hr]

T : temperature [$^{\circ}C$]

β : steam to carbon ratio [—]

γ : gas to carbon ratio [—]

F : accumulative moles of C_3H_8 in the feed gas per unit volume of catalyst [$kg \cdot mol \cdot m^{-3} (cat)$]

x : fraction of hydrocarbon unreformed in C_3H_8 basis [%]

J : component concern

1. 南宮 寔, 朴 英宣: 韓國化學工學會 秋季研究發表會(1967)
2. 南宮 寔, 朴 英宣: 韓國化學工學會 春季研究發表會(1968)
3. 南宮 寔, 金 斗泳: 韓國化學工學會 秋季研究發表會(1969)
4. 南宮 寔, 金 斗泳: 화학공학 Vol. 8 p. 82(1970)
5. Reitmeir et al: *Ind. Eng. Chem.* **40** p. 620 (1948)
6. T. Inoue et al: *J. of Ammonia Sulphate Eng. (Japan)* Vol. 18 No. 2 (1965)
7. Nakanishi: 赤外線 吸收 spectra p. 20 (1966)
8. Ozaki et al: 觸媒 Vol. 4 No. 1 p. 88 (1962)