

## 탄화수소의 수증기개질 촉매에 관한 연구

인하공과대학 화학공학과  
권 이 목 · 김 태 순  
(1970. 8. 1 접수)

### A Study on the Steam-Hydrocarbon Reforming Catalysts

by

Lee Mook Kwon, Tae Soon Kim

Department of Chemical Engineering

Inha Institute of Technology, Incheon, Korea

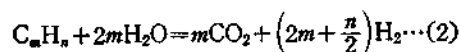
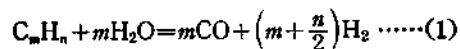
#### ABSTRACT

In this study, several nickel catalysts for the steam-hydrocarbon reforming process were prepared from various nickel salt, magnesium oxide, alumina and kaolinite. The activity and strength of the catalysts were investigated.

1. The proper composition of the calcined catalysts are: NiO (5-15%)-MgO(10-20%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10-40%)-Kaolinite(50-80%).
2. The admixed or cosedimented ingredients of the catalysts was pelletized and calcinated at 1000 or 1150°C. Calcination at 1150°C for an hour was optimum.
3. The water to oil ratio (W/O) for reforming of hexane should be above 7 mole/mole. As the W/O increases, more carbon dioxide and hydrogen, but less carbon monoxide was produced. Also carbon deposition become lessen at higher W/O.
4. Maximum conversion had attained at about 850°C. As the reaction temperature increases, more carbon monoxide and hydrogen, but less carbon dioxide and lower hydrocarbon was produced.
5. The percent conversion at 850°C was about 80%, using a catalyst which the nickel oxide content are 5%.

#### 1. 서 론

탄화수소의 수증기 개질반응은 이상적으로는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이 반응은 심한 흡열반응이며 1300°C 부근에서

비로서 효과적으로 진행되지만 적절한 촉매를 사용하면 700~850°C에서도 좋은 결과를 얻을 수 있다. 니켈촉매에 의한 탄화수소의 수증기 개질반응은 최근 십여년 동안에 많은 연구가 이루어졌다. 그러나 이 반응에 사용되는 촉매는 700°C 이상의 고온에서 항상 여러가지 기체와 접촉하게 됨으로 그의 활성 및 기계적강도의 약화, 탄소의 석출, 증독 등으로 말미암은 기능의 상실이 큰 문제거리이다. 이 연구에 있어서는

oxo 반응 및 methanol 합성 원료가스와 도지가스의 제조에 이용 할 수 있는 수증기 개질반응 촉매로서 활성 및 기계적강도가 높은 것을 찾아 낼 목적으로 주촉매로서 니켈 또는 코발트, 운반체로서 알루미늄, 마그네시아, 접결체로서 카울린을 사용하여 적합한 촉매의 조성파 제법, 촉매의 기능, 개질처리조건 등을 검토하였다.

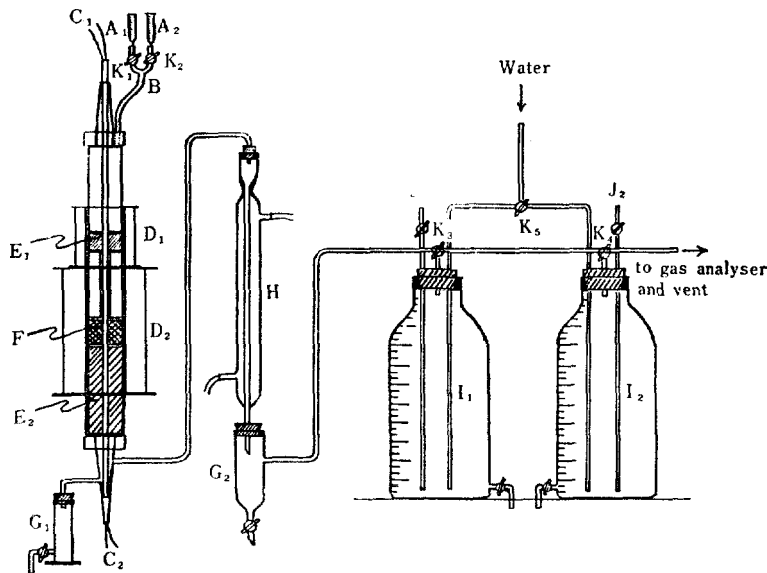
## 2. 실험

### 2.1. 장치 및 실험방법

사용한 개질실험 장치의 개요를 Fig. 1에 나타내었다. 반응관은 안지름 4.4cm, 길이 70cm의 stainless steel 케이며 전기로내에 수직으로 장치하고 온도가 가장 높은 곳에 촉매가 자리잡게 하였다. 예열부 E<sub>1</sub>의 silica chip은 상하에 유공

원관을 달은 원관 받침대를 써서 소정위치에 고정되게 하고 반응전의 온도는 450°C로 일정하게 하였다. 촉매층의 온도불 20분 이상 희망하는 온도에 유지한 다음 주입기 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>로부터 액체 원료유와 물을 일정한 비율로 주입하였다. 반응관에 들어간 원료유와 물은 예열부에서 기화하고 촉매층에서 개질되어 가스저장통 I<sub>1</sub> 또는 I<sub>2</sub>에 모이게 된다. 처음의 3cc의 원료유에 의하여 생성되는 가스는 vent를 통하여 배출하고, 다음 2cc에 의하여 생성하는 가스는 예비저장통 I<sub>2</sub>에, 그 다음 2cc의 원료유에 의하여 발생하는 가스를 본 저장통 I<sub>1</sub>에 모아 원료유 1cc 당의 가스 발생량을 측정하고 표준상태에서의 부피로 환산하여 비교하였다.

생성한 가스의 조성은 Burrell corp. 제 Orsat 장치와 Hitachi gas chromatograph, model 063.을 사용하여 분석하였다.



- A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> : gate of feeds
- B : feeds receiver
- C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> : thermocouple
- D<sub>1</sub> : preheater
- D<sub>2</sub> : reactor furnace
- E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> : silica chips
- F : catalyst
- G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub> : tar and water receiver
- H : condenser
- I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> : gas holder
- J<sub>1</sub>, J<sub>2</sub> : pressure indicator
- K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> : two way cock
- K<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>, K<sub>5</sub> : three way cock

Fig. 1. Reforming apparatus

### 2.2. 촉매 제법

사용한 약품 중에서 마그네시아, 알루미늄 및 카울린 등은 공업용이고, 기타는 모두 일급시약이다. 제조한 촉매 가운데서 기계적강도가 극히 좋지못한것을 제외하고 개질실험에 사용한것의

소성 후의 조성파 제법을 Table 1에 요약하여 실었다. 니켈이외의 다른 성분을 질산니켈용액에 현탁시키고 탄산암모늄 또는 탄산나트륨용액을 첨가하여 염기성탄산니켈이 다른 성분과 함께 침강되게하는 공침법(cosedimentation method) 또는 습식 단순 혼합법으로 성분을 배합하고

**Table 1** Composition of the catalysts and volume of gaseous product  
preheating temp. : 450°C, W/O=1.5(v/v), LHSV=1/4

cata. No.	composition of catalysts (wt %)	method of preparation	Shore hardness	vol. of gas (cc/cc-o.i)			arbon deposit
				750°C	800°C	850°C	
1	Silica chip	-3.5~+4 mesh	31	770	1050	1240	VM
2	M(15)-αA(10)-K(75)	admiring 1000°C 1hr.	10	840	1160	1480	"
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * (5)-M(15)-αA(10)-K(70)	cosediment 1000°C, 1 hr	12	990	1270	1630	"
4	CoO* (5)- " "	"	11	2590	2900	2990	L
5	CoO*(3)- NiO*(2) " "	"	11	2510	2920	3010	"
6	NiO* (5)- " "	"	11	2460	2840	3050	"
7	NiO (5)- " "	admiring 1000°C, 1hr.	16	2250	2690	2990	"
8	NiO**(5)- " "	"	12	2210	2750	3040	"
9	NiO (1)- " -αA(30)-K(54)	"	12	1940	2510	2850	M
10	NiO (5)- " -K(50)	"	0	2210	2670	2980	L
11	NiO (10)- " -K(45)	"	B	2480	2910	3100	"
12	NiO (15)- " -K(40)	"	B	2730	3070	3210	"
13	NiO (5)- " -γA(30)-K(50)	"	0	2100	2520	2840	"
14	NiO (5)- " -αA(50)-K(30)	"	B	2350	2660	2910	"
15	NiO (5)- " -K(80)	"	12	2080	2730	3030	"
16	NiO(5)M(30)αA(15)-K(50)	"	BD	2020	2620	2930	"
17	same as No. 7	admiring 1150°C, 1hr.	18	2490	2750	2930	VL

abbreviations:

composition of catalysts: M; MgO, αA; α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γA; γ-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K; Kaolinite

Shore hardness: B; break, BD; break down

carbon deposition: VM; very much, M; much, L; little, VL; very little

\* Produced by calcination of basic carbonate which cosedimented together with other ingredients from its nitrate solution.

\*\* Produced by calcination of nickel nitrate together with other ingredients.

Not specified NiO are produced by calcination of commercial basic nickel carbonate together with other ingredients.

110°C에서 예비조건한 다음 제정기를 써서 지름 6mm 높이 4mm의 tablet으로 성형하여 전기로 내에서 1000°C 혹은 1150°C에서 1시간 동안 소성하였다.

촉매의 기계적강도는 직접 측정하기가 곤란하였으므로 Nakai Seiki 제 N. S. S. Hardness Tester로 Shore hardness를 측정하였다.

### 2.3. 개질실험

액체 원료유는 해석의 편의상 n-hexane을 사용하였으며, 비중은 0.6779 이고 „D<sub>20</sub>=1.38 이

다. 액체 탄화수소의 공간속도(LHSV)는 1/2 (vol/vol. hr.)로 하여도 무리가 없었으나 저온에서의 촉매기능을 보장하기 위하여 1/4(vol/vol. hr.)로 하였다. 원료로 사용한 물과 기름의 비율(water to oil ratio, W/O)은 이론상 6mol/mol이지만 탄소석출을 방지하기위하여 이론치의 1.75배에 해당하는 10.5mol/mol=1.5vol/vol로 하였다. 성능이 좋은 촉매는 연속적으로 100 cc의 hexane 개질처리에 사용하여도 그 활성이 감소되지 않았으므로, 촉매층 온도 700, 750,

Table 2 Composition of the gaseous product (vol%) and percent conversion

preheating temp. : 450°C, reforming temp. : 850°C, W/O=1.5 v/v, LHSV=1/4

cata. No.	vol. of gas (cc/cc-oil)	conversion (%)	CO <sub>2</sub>	olefine*	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> & paraff.**	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	resid.
1	1240	25.3	3.8	0.7	8.0	1.0	18.5	51.0	15.2	1.8
2	1480	32.2	5.7	0.2	2.4	1.6	13.6	60.2	13.0	3.5
3	1630	36.4	7.2	0.3	2.0	1.6	12.4	63.8	12.2	0.5
4	2990	74.9	3.6	0	0.2	0.9	20.4	65.9	5.2	3.8
5	3010	76.0	3.6	0	0.1	0.8	21.3	65.8	7.4	1.0
6	3050	82.0	3.9	0.1	0.1	1.2	20.5	71.1	3.0	0.1
7	2990	79.1	3.9	0	0.2	0.9	23.1	66.5	5.2	0.2
8	3040	77.6	4.5	0.3	0.7	1.3	23.2	63.2	3.7	3.1
9	2850	76.2	2.4	0.2	0.1	1.0	26.1	64.7	2.6	2.9
10	2980	77.1	3.0	0.1	0.2	1.9	21.0	67.4	3.7	2.2
11	3040	78.6	3.3	0.2	0.6	1.0	22.5	65.8	4.4	2.2
12	3210	87.2	3.4	0	0.1	1.5	21.2	66.3	3.8	3.7
13	2870	75.9	3.1	0.6	1.3	0.9	25.3	65.0	0.7	3.1
14	2940	76.1	3.7	0.1	0.1	1.4	20.0	67.6	5.1	2.0
15	3030	77.5	3.4	0.1	0.2	1.8	22.3	63.9	0.8	7.4
16	2930	70.6	3.3	0.2	1.0	1.8	20.7	61.3	5.1	6.6
17	2930	79.4	3.8	0	0	1.2	23.6	68.6	2.1	0.7

\* olefines except ethylene

\*\* paraffins except methane

800 및 850°C에서 재생처리없이 연속적으로 make(run) 처리를 하였다. 1회 충전에 70cc의 촉매를 사용하였으며, 1회의 연속 make에 사용한 원료유의 양은 특별한 경우를 제외하고는 약 20cc이다.

원료유 1cc당의 가스발생량과 가스조성 및 촉매의 정도, 유리탄소의 석출정도 등을 Table 1과 Table 2에 실었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 촉매의 조성과 기계적강도

예상되는바와 같이 카올린의 배합율이 높을수록 촉매의 강도가 증가되지만 80% 이상이면 활성이 저하된다. 산화니켈 5~10%에 대하여 마그네시아는 5% 이하 또는 30% 이상이면 촉매의 강도가 저하되며, 알루미늄은 배합율이 높을수록 촉매의 강도가 약화된다. 마그네시아를 알루미늄과 함께 사용하면 기계적강도를 높이는 효과가 크다. 이것은 소성과정에서 알루미늄산화물과 마그네슘 spinel이 형성되어 강도가 증가되는 것

으로 생각된다. 또 주촉매 성분인 산화니켈의 함율이 높을수록 촉매의 기계적강도는 약화된다. 이러한 사실들을 종합하여 활성에 큰 영향을 미치지 않는 범위에서 그 바탕물질로서 적합하다

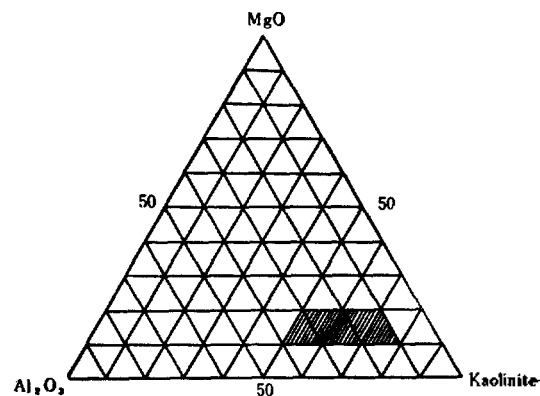


Fig. 2. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kaolinite system matrixes for the reforming catalysts (5~15% NiO incorporated) (calcination temp. : 1150°C)

고 생각되는 조성의 한계를 Fig. 2에 나타내었다.

3.2. 주촉매의 활성

철, 코발트 및 니켈의 주촉매로서의 활성을 비교하기 위하여, 동일한 조성과 동일한 방법으로 제조한 촉매(No. 3, 4, 6)들의 개질기능을, 원료유 1cc 당의 가스생성량으로써 Fig. 3에 나타내었다. 비교삼아 silica chip(No. 1)과 바탕물질만으로 된 촉매(No. 2)의 개질기능도 아울러 표시하였다. 그림에서 보는바와 같이 철은 활성이 극히 미약하여 바탕물질만으로 된 No. 2 촉매에 비하여 약간 높은 활성을 나타낼 뿐이다. 이 No. 2 촉매도 silica chip 만으로 된 No. 1과 견주어 보면 주촉매로서의 기능은 거의 없다고 할 수 있다. 한편 코발트와 니켈은 높은 활성을 나타내며 이들의 활성은 비슷하다고 할 수 있다. 따라서 실용적 견지에서는 니켈을 사용하는 것이 유리하다.

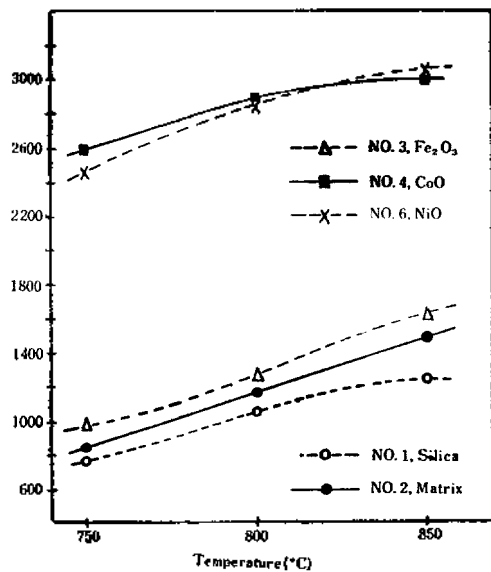


Fig. 3. Relative activities of the principal active ingredient of the catalysts

니켈염이나 산화니켈을 사용한 촉매에 있어서, 개질반응에서 실제로 활성을 나타내는 물질은 환원된 유리 니켈이며<sup>1,3)</sup> 위에서 말한 니켈염들은 소결과정에서 분해하여 산화니켈로 되고 이

것의 일부는 바탕물질중의 알루미늄과 반응하여 알루미늄산니켈로 된다. 이에 대하여는 Milligan<sup>4)</sup>, Rubinshtein<sup>5,6)</sup> 등의 연구가 있고 필자도 X-ray 회절실험으로 직접 확인 하였다. 따라서 촉매의 활성은 산화니켈 또는 알루미늄산니켈 등의 환원성과 환원되어 생성하는 유리 니켈의 성장에 따라 큰 차이가 있을것임으로, 같은 조성으로 표시되는 촉매에 있어서도 제조방법과 니켈의 이력에 따라 그 활성이 다르게 나타난다. Fig. 4는 니켈의 이력과 촉매의 제법은 다르나 같은 화학 조성으로 되어있는 촉매들의 활성을 나타낸 것인데, 공침법으로 질산니켈로 부터 염기성탄산니켈을 침전 시켜서 제조한 촉매 No. 6은 시판의 염기성탄산니켈 또는 질산니켈을 습식 단순 혼합법으로 제조한 촉매 No. 7 및 8보다 활성이 더 높다. 이 사유는 확실치는 않으나, 갖 제조한 염기성탄산니켈로 부터 생성되는 산화니켈 또는 알루미늄산니켈이 환원되어 생성되는 유리 니켈이 defect structure를 가졌거나 그의 분산 상태가 보다 미세한 때문이 아닌가 생각된다.

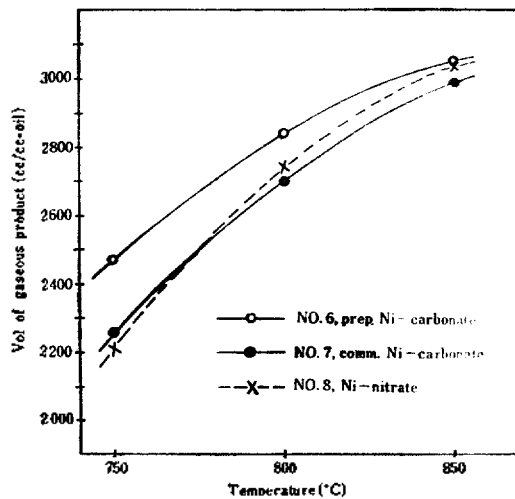


Fig. 4. Relative activities of nickel from various nickel salts

니켈함울의 영향은 Fig. 5에 나타낸 바와같이 그 함울이 증가함에 따라 가스생성량도 증가하고 있다. 이론상 hexane의 (1)식에 따르는 완

전 전환으로 생성되는 가스의 부피는 표준상태에서 3405cc 입에 비추어 보면, 15%의 산화니켈을 함유하는 No. 12 촉매도 활성이 아주 높은 편은 아니다. 그러나 적당한 조촉매를 쓰면 10% 미만의 산화니켈을 함유하는 촉매로써도 이론치에 가까운 개질효과를 얻을 수 있다(추후 투고 예정).

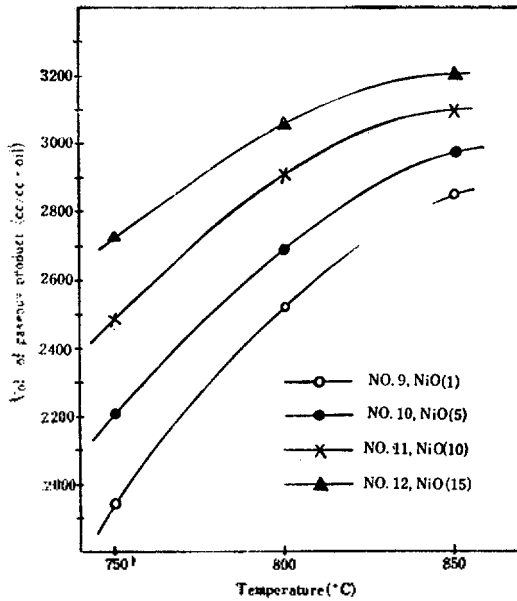


Fig. 5. Effect of nickel oxide content.

### 3.3. 활성에 미치는 바탕물질의 영향

니켈과 마그네시아의 함량은 동일하고 알루미늄과 카올린의 함량만이 다른 촉매 No. 10, 14 및 15의 활성을 Fig. 6에 나타내었다. 저온에서는 알루미늄의 함량이 높고 카올린의 함량이 낮은 것이 활성이 높으나 800°C 이상에서는 역전된다.  $\alpha$ -알루미늄과  $\gamma$ -알루미늄을 각각 같은 비율로 사용한 촉매 No. 10과 13에 있어서는  $\gamma$ -알루미늄을 사용한 것이 활성이 낮다. 이것은 소성과정에서, 보다 활발한  $\gamma$ -알루미늄이 산화니켈과 더불어, 환원되기 어려운 알루미늄산니켈( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ )을 더 용이하게 형성할 수 있는 까닭이라고 생각된다. Rubinshtein<sup>5,6</sup>, Freidlin<sup>7</sup>, Reid<sup>8</sup>, 및 Yoshitomi<sup>9</sup> 등은 알루미늄산니켈은 안정하여 촉매로

서의 기능은 없다고 말하고 있다. 그러나 최근에 Takemura<sup>10-12</sup>, Morita<sup>13</sup> 등은 850°C 이상에서는 수소 혹은 hexane 과 같은 free radical의 생성이 비교적 용이한 탄화수소에 의하여 알루미늄산니켈이 환원되며, 생성된 니켈은 더 미세하게 분산되어 있다고 말하고 있다. 본 연구실에서도 850°C에서 200ml/min의 수소기류중에서 30분간 처리하였던바 약간의 알루미늄산니켈이 환원되어 유리 니켈이 생성되는 것을 X-ray 회절실험으로 확인하였다. 그러나 이러한 조건 밑에서 환원되는 알루미늄산니켈은 metastable form인 것으로 짐작된다.

No. 16 촉매와 같이 마그네시아를 다량으로 사용하면 촉매의 활성과 기계적강도가 모두 저해된다. 여기서 활성의 저하는 산화니켈이 마그네시아와 더불어 극히 치밀한 마그네시아파인형 고용체를 만들며<sup>14-17</sup>, 유리 니켈로 환원되기가 어려운 때문이라고 짐작된다.

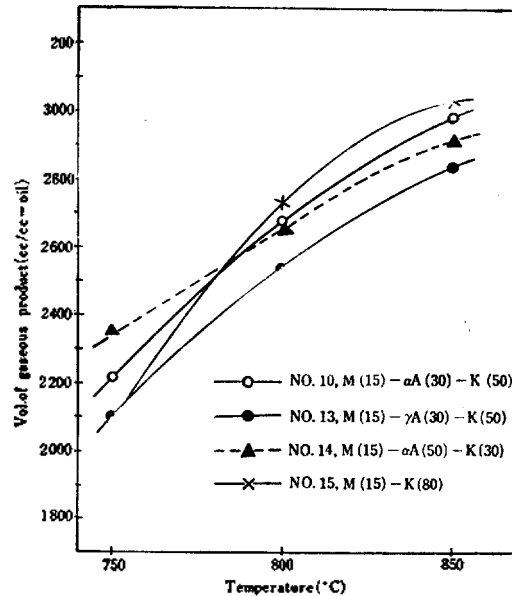


Fig. 6. Effect of composition of the matixes on to the activities of the catalysts

### 3.4. 물과 기름의 량적 관계 (원료비)

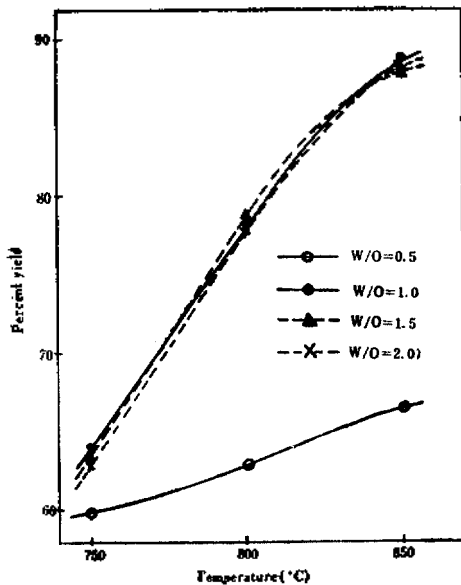
No. 7 촉매를 사용하여 몇가지 water to oil

ratio에서 가스수율과 전환율을 검토한 결과를 Table 3과 Fig. 7 및 8에 나타내었다. 가스수율은 hexane이 (1)식에 따라 반응할때의 이론적 가스생성량에 대한 실제로 생성한 가스량의 백

분율로써 나타내었고, 전환율은 이론적인 일산화탄소와 수소의 생성량에 대한 실제로 생성한 일산화탄소와 수소만의 부피백분율로써 나타낸 것이다.

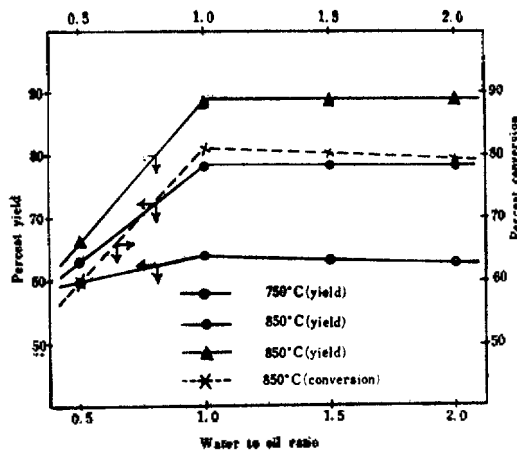
**Table 3.** Volume and composition of the gaseous product vs. water to oil ratio  
catalyst: No. 7, preheating temp.: 450°C, LHSV=1/4

W/O (v/v)	vol. of gas(cc/cc-oil)			percent yield			composition of the produced gases at 850°C (vol%)								
	750°C	800°C	850°C	750°C	800°C	850°C	CO <sub>2</sub>	olefine	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> & paraff.	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	residue	conversion(%)
0.5	2040	2140	2260	60.0	62.9	66.5	0	0	0.1	0.9	27.2	63.2	4.0	4.6	60.1
1.0	2180	2660	3020	64.1	78.2	88.8	1.0	0	0.1	1.2	26.2	65.3	3.4	2.8	81.3
1.5	2150	2690	2990	63.2	79.1	88.0	3.9	0	0.2	0.9	24.6	66.5	2.7	1.2	80.1
2.0	2140	2650	3010	62.9	77.9	88.5	5.9	0.1	0.1	0.5	22.4	66.8	3.8	0.4	79.0



**Fig. 7.** The W/O dependence of the yield (catalyst; No. 7)

두 그림을 보아 알 수 있는바와 같이 hexane 인 경우에는 W/O가 1.0vol/vol=7mol/mol 이상에서는 가스수율이 거의 일정하게 된다. 또 Fig.9에서 보는바와 같이 W/O가 높을수록 생성되는 가스중의 일산화탄소의 함율은 감소하고 이산화탄소와 수소의 생성율은 증가한다. 따라



**Fig. 8.** The W/O and temperature dependence of the percent yield and conversion (catalyst: No. 7)

서 과잉량의 물을 사용하는 것은 수소와 이산화탄소를 제조하는 것이 목적이 아닌 경우에는 에너지의 손실이 되는 점에서도 피해야 할 일이지만, 다소 과잉량의 물을 사용하면 탄소의 석출을 방지하여 촉매의 수명을 연장되게 하는데에는 효과적이므로 본 실험에서는 W/O=1.5 vol/vol 즉 10.5mol/mol 정도가 적합하다고 보고 주로 이 원료비로 개질실험을 하였다.

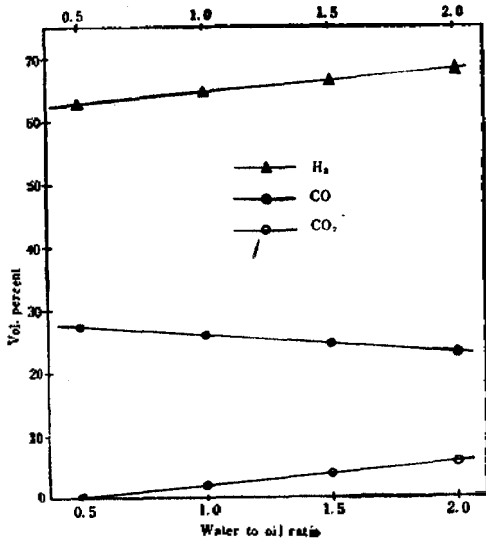


Fig. 9. The W/O dependence of the gas composition at 850°C (catalyst: No. 7)

### 3.5. 반응온도의 영향

No. 17 촉매를 써서 개질처리를 하였을 때의 가스수율과 전환율 및 가스조성 등을 W/O=1.5 vol/vol에서 검토한 결과를 Table 4와 Fig. 10 및 11에 나타내었다. 그림의 모양으로 보아 850°C 부근에서 부터 촉매의 활성이 한도에 도달하는 것을 알 수 있다. 생성하는 가스의 조성은 Fig. 11에 나타나 있는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 일산화탄소와 수소의 생성율은 증가하고 이산화탄소와 저급탄화수소의 생성율은 감소한다.

Fig. 10의 전환율곡선이 수율곡선에 비하여 보다 급한 기울기를 나타내는 것은 생성하는 가스의 부피뿐만 아니라 가스조성이 온도에 따라 변화하는 경향과도 직접적인 관계가 있다.

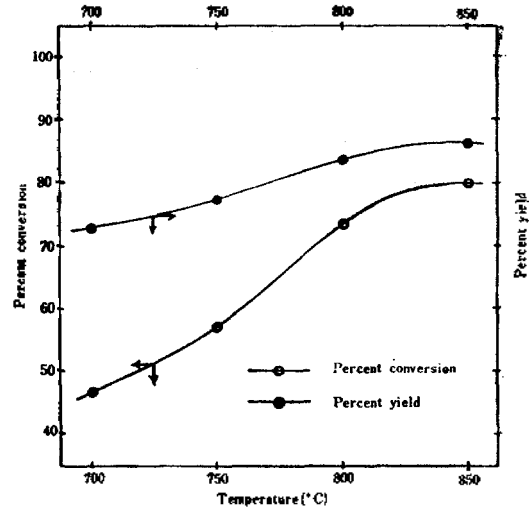


Fig. 10. The percent conversion and percent yield vs. temperature at W/O=1.5 (catalyst: No. 17)

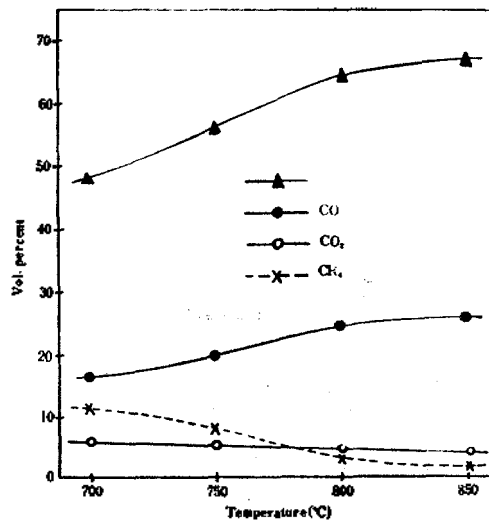


Fig. 11. The temperature dependence of the gas composition at W/O=1.5 (catalyst: No. 17)



**Table 4** Percent conversion and yield vs. temperature at W/O=1.5v/v  
catalyst: No. 17, preheating temp.: 450°C, LHSV=1/4

temp. (°C)	vol. of gas (cc/cc-oil)	conversion (%)	yield (%)	composition of the produced gas (vol%)							
				CO <sub>2</sub>	olefine	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> & paraff.	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	resid.
700	2450	46.3	72.6	5.6	1.2	2.9	1.1	16.4	48.3	11.3	13.2
750	2590	57.7	76.2	5.0	1.0	0.6	0.9	19.3	56.5	8.2	8.5
800	2850	75.0	83.8	4.7	0	0	0.9	24.8	64.6	3.3	1.7
850	2930	79.5	86.2	2.8	0	0	1.2	25.5	66.9	2.0	1.6

#### 4. 결 론

탄화수소의 수증기개질촉매의 한가지 기본형으로서 NiO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kaolinite 계를 택하여 적합한 조성과 제조방법, 개질처리 조건, 촉매의 활성과 기계적강도 등을 검토한 결과를 다음에 요약한다.

1. 촉매의 각 성분은 소성처리 후의 조성으로서 산화니켈 5~15% 일때 마그네시아 10~20%, 알루미늄 10~40%, 카올린 50~80% 범위내에서 취하고 1150°C에서 1시간동안 소성하는 것이 적당하다.

2. 염기성산탄니켈을 공침법으로 제조하여 만든 촉매는 시판의 염기성산탄니켈 또는 질산니켈을 단순 혼합법으로 배합하여 만든 촉매보다 활성이 높다.

3. 고온에서 소성한 촉매에 있어서는 α-알루미늄이나 γ-알루미늄보다 촉매활성에 미치는 영향이 적다.

4. hexane 을 원료로 하는 경우에는 W/O 는 7mol/mol 이상이어야한다.

5. W/O 가 높을수록 일산화탄소의 생성율은 감소하고, 이산화탄소와 수소의 생성율은 증가하며, 탄소석출율은 감소한다.

6. 반응온도가 높을수록 일산화탄소와 수소의 생성율은 증가하고, 이산화탄소와 저급탄화수소의 생성율은 감소한다.

7. 이 실험에서 제조한 5%의 산화니켈을 포함하는 기본촉매 가운데서 성능이 비교적 좋은 것은 850°C에서 가스수율이 약 86%이고 전환율은 80% 정도였다.

이 연구를 추진함에 있어 재정적으로 뒤받침하여 주신 문교부와 학교당국에 감사할 드린다.

#### 참 고 문 헌

- 1) B. Neumann et al: *Z. Elektrochem.*, **30**, 557 (1924)
- 2) F. Fisher et al: *Brennstoff Chem.*, **9**, 39 (1928)
- 3) C.H. Riesz et al: *Inst. Gas Technol., Res. Bull. No. 20* (1952)
- 4) W.O. Milligan: *J. Phys. Chem.*, **50**, 465 (1946)
- 5) A.M. Rubinshtein et al: *Chem. Abst.*, **53**, 5845 (1959)
- 6) *ibid*, **56**, 978 (1962)
- 7) L.K. Freidlin et al: *ibid*, **56**, 9464 (1962)
- 8) J.M. Reid et al: *ibid*, **54**, 862 (1960)
- 9) S. Yoshitomi et al: *Bull. Jap. Pet. Inst.*, **5**, 27 (1963)
- 10) 竹村, 森田, 山本: *工業化學雜誌* **69**, 411 (1966)
- 11) *ibid* **70**, 227 (1967)
- 12) *ibid* **70**, 2094 (1967)
- 13) 森田, 齊藤, 竹村, 山本: *ibid*, **71**, 1453 (1968)
- 14) H.V. Wartenberg et al: *Z. Anorg. Allegem. Chem.*, **208**, 369 (1932)
- 15) I. Zaplatynsky: *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 28 (1962)
- 16) T.S. Liu et al: *ibid* **47**, 276 (1963)
- 17) 竹村, 森田, 山本: *工業化學雜誌*, **68**, 2379 (1965)