

## Y형 제올라이트 담지 니켈촉매상에서 이산화탄소의 메탄화반응

이 관 용 · 김 형 옥 · 김 건 중 · 안 화 승

인하대학교 공과대학 화학공학과  
(1993년 2월 13일 접수, 1993년 5월 6일 채택)

### A Study on the Methanation of Carbon Dioxide over Ni/Y-type Zeolites

Kwan-Yong Lee, Hyung-Wook Kim, Geon-Joong Kim, and Wha-Seung Ahn

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering Inha Univ., Incheon 402-751, Korea  
(Received February 13, 1993, Accepted May 6, 1993)

**요 약 :** 양이온이 교환된 Y형 제올라이트에 담지된 니켈촉매상에서 이산화탄소의 메탄화반응을 상압과 200~550°C의 온도범위, 수소와 이산화탄소의 몰비가 4인 조건에서 수행하였다. Y형 제올라이트에 이온교환된 양이온에 따라 이산화탄소와 니켈간의 결합력의 차이를 보였으며, TPD(Temperature-programmed desorption) 결과 Ni/NaY > Ni/MgY > Ni/HY 순으로 결합력이 작아지는 것으로 나타났고, TPSR(Temperature-programmed surface reaction)의 결과로부터 이산화탄소와 니켈의 결합력이 강할 때 반응의 활성이 좋음을 알 수 있었다. 니켈의 환원온도가 높을수록 반응활성이 증가하는 것으로 보아 이산화탄소의 메탄화반응은 환원된 니켈금속입자가 커질수록 유리한 것으로 나타났고, 니켈의 담지량이 3.3wt%일 때 최대의 활성을 나타내었다. 반응온도 조건의 전범위에서 일산화탄소가 부생성물로 생성되었으며, 반응물과 촉매의 접촉시간이 길어질수록 생성물질중의 일산화탄소가 감소하는 것으로 미루어 이산화탄소가 일산화탄소를 경유하여 메탄으로 전환됨을 알 수 있었다. 410~450°C의 온도범위에서 메탄의 생성속도는 이산화탄소의 분압에 대하여 3.3에서 -0.5 지수승에 비례하고 수소의 분압에 대하여 1.4에서 3.6지수승에 비례하며, 이산화탄소와 수소가 경쟁적으로 니켈에 흡착함을 알 수 있었다.

**Abstract:** CO<sub>2</sub> methanation was performed over Ni supported on cation-exchanged Y zeolites under atmospheric pressure at 250~550°C and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mole ratio of 4. Adsorption strength between carbon dioxide and nickel was found to be influenced by the cation exchanged in the zeolite. TPD(Temperature-programmed desorption) results show that the adsorption strength decreases in the order of Ni/NaY > Ni/MaY > Ni/HY. TPSR(Temperature-programmed surface reaction) results indicate that enhanced methanation activity is obtained when the adsorption strength between carbon dioxide and nickel is stroing. As the reduction temperature increases, the methantion activity of the catalyst increase. From this result the larger size nickel particle seems advantageous for CO<sub>2</sub> methanation reaction. The maximum activity is obtained when nickel loading is 3.3wt%. Carbon monoxide is produced as a by-product throughout the reaction temperature range, and as the contact time increases, the selectivity to methane increases and the selectivity to carbon monoxide decreases steadily. Thus methane seems to be produced from CO<sub>2</sub> via CO as an intermediate species. In the temperature range of 410~450°C, the methane production rate is found to be dependent on the orders of 3.3~-0.5 and 1.4~3.6 with respect to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> partial pressures, respectively. This clearly shows that CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> are competing for adsorption sites and as the reaction temperature increases, it becomes increasingly difficult for H<sub>2</sub> to be adsorbed on the catalyst surface.

## 1. 서 론

이산화탄소는 지구 온난화를 유발하는 공해물질로서 이의 발생량도 수년 내에 국제적인 차원에서 규제될 전망이다. 이산화탄소의 제거 및 이를 수소화반응을 통하여 유용한 화합물로 전환시켜 탄소자원으로 이용하는 방법이 활발히 연구되고 있다. 이와같은 연구의 일환으로 이산화탄소의 메탄반응을 수행하고 이때 생성된 메탄을 연료 및 에너지원으로 직접 사용하거나 액체 탄화수소의 합성을 위한 methanecoupling 반응에 사용하려는 노력이 시도되고 있다[1, 2]. 현재까지 VIII족 금속촉매들의 활성비교[1, 3], 담체의 영향[4], 중간생성물의 조사에 의한 반응 메커니즘의 추정[5, 6], 제한된 조건하에서 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화반응의 비교[7, 8] 등이 수행되었으며, 이산화탄소의 수소화반응은 사용하는 촉매의 종류 및 반응조건에 따라 메탄, 에탄올 등의 다양한 탄화수소의 합성이 가능하다고 알려져 있다. 일반적으로 Ni, Co, Ru, Rh 촉매를 사용할 경우는 메탄이 주로 얻어지며, Fe 촉매는 일산화탄소와  $C_2^+$  탄화수소, Cu, Pd, Pt, Re 촉매는 메탄을 합성에 유리한 것으로 알려져 있다[2]. 특히 VIII족 금속촉매를 사용할 때는 상압부근의 낮은 압력에서 메탄이 주로 생성되며, 압력을 증가시킬수록 메탄올 및  $C_2^+$  탄화수소의 생성에 유리한 것으로 알려져 있다[1, 3]. 한편, 최근에는 메탄올 합성용 촉매를 사용하여 이산화탄소로부터 메탄올을 얻은 후, 생성된 메탄올을 MFI구조를 갖는 metallosilicate촉매로 충전된 두번째 반응기를 통과시켜 가솔린 범위의 액체 탄화수소를 얻었다는 보고도 있다[9].

일산화탄소의 메탄화반응의 메커니즘은 보고되어 있는 것이 많이 있으나, 이산화탄소에 대해서는 일산화탄소와 비슷한 경로를 따를 것으로 추정만 되고 있을 뿐 확실한 반응경로는 알려져 있지 않다[10, 11]. 이산화탄소의 수소화반응은 superficial nickel carbide의 형성을 수반한 해리흡착을 경유하여 진행되는 것으로 제안되었으며, 해리되어 촉매상에 결합된 산소는 매우 반응성이 높아 반응물인 수소의 존재하에서 쉽게 환원되며, 이때 속도결정단계는 일산화탄소 중 탄소-산소결합이 끊어지는 것으로 알려져 있다.

니켈 촉매상에서 이산화탄소의 수소화반응은 일단 이산화탄소가 충분히 일산화탄소와 흡착산소종으로 해리되어야 한다고 알려져 있으며, 수소화반응은

superficial nickel carbide를 통해 일어나며 부생성물로서의 일산화탄소는 탄소와 산소의 재결합으로 이루어진다고 하였다[12]. Falconer와 Zagli[11]는 이산화탄소가 촉매상에서 해리되어 흡착하여 일산화탄소 흡착종을 형성하고 이러한 일산화탄소의 양은 수소의 존재하에서 증가된다고 하였다. 또한 흡착산소종은 수소에 의해 재빨리 반응되므로 Huang과 Richardson[13]은 수소와 산소의 반응으로 활성점이 신속히 재생된다고 하였다.

본 연구에서는 Y형 제올라이트에 니켈을 담지시켜 촉매를 제조하고 수소와 이산화탄소의 몰비를 당량비로 고정하여 이산화탄소의 메탄화반응을 고정층 반응기내에서 촉매활성에 대한 온도, 담지량의 변화, 제올라이트에 교환된 양이온의 영향과, 이산화탄소의 메탄화반응속도를 조사하여 이산화탄소 메탄화반응에 대한 반응물 분압의 영향을 고찰하고자 하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 촉매의 제조

#### 2.1.1. Ni/NaY 촉매의 제조

담지모액은  $Ni(NO_3)_2$  (Shinyo Pure Chemicals Co.)용액을 사용하였고, 담체로는 NaY 제올라이트 (Strem Chemical Co. Si/Al=3)를 사용하여, incipient wetness방법으로 니켈을 담지시키고 건조, 소성하여 NiO 상태로 보관하였으며, 반응실험전 장치 내에서 환원하여 사용하였다.

#### 2.1.2. Ni/KY, BaY, LiY, CaY, MgY, HY촉매의 제조

NaY 제올라이트의 Na를 80℃에서 3N의 다른 양이온 질산염용액으로 24hr 동안 이온교환한 다음, deionized distilled water로 충분히 세척하여 잉여의 금속염을 제거한 뒤 소성하였고, HY형의 제올라이트는 Na를  $NH_4Cl$  용액으로 이온교환한 후 소성하여 제조하였다.

### 2.2. 승온탈착과 승온표면반응(Temperature-programmed desorption and surface reaction)

각 촉매들의 이산화탄소에 대한 흡착특성 및 수소의 반응특성을 고찰하기 위하여 TPD(Temperature-programmed desorption) 및 TPSR(Temperature-programmed surface reaction)를 수행하였다. 촉매는 장치내에서 환원시키고 100℃로 유지시키며 이산화

탄소를 일정한 속도로 흘리면서 1시간 동안 흡착시켰다. 이어서 1시간 동안 He gas를 100ml/min의 속도로 이산화탄소를 흡착한 촉매층을 통과시키면서 물리흡착한 이산화탄소를 제거한 후 승온속도를 5°C/min으로 하여 550°C까지 승온하면서 탈착되는 이산화탄소의 양을 TCD(Thermal conductivity detector)로 측정하였다.

TPSR는 TPD와 동일한 방법으로 이산화탄소를 흡착시키고 He gas를 100ml/min으로 흘려 물리흡착된 이산화탄소를 제거한 후 수소를 100ml/min으로 흘리면서 승온속도를 5°C/min으로 하여 550°C까지 흡착한 이산화탄소와의 반응을 수행하였으며, 생성물은 Unibead C column이 장착된 Gas chromatograph (TCD)로 분석하였다.

### 2. 3. 반응실험

제조한 Ni/NaY 촉매를 400~600°C의 온도범위에서 수소로써 환원한 후 정상상태 조건하에서 이산화탄소의 메탄화반응을 상압에서 고정층 반응기를 사용하여 수행하였으며, 니켈의 환원온도에 따른 이산화탄소의 전환율과 메탄의 선택도의 변화를 측정하였고, 니켈담지량의 변화, 제올라이트에 이온교환된 다른 양이온의 영향과 반응물인 이산화탄소와 니켈의 접촉시간의 변화가 본 반응에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 승온탈착 및 승온표면반응

#### 3. 1. 1. 이산화탄소의 승온탈착

제조한 니켈촉매들의 이산화탄소 흡착특성을 고찰하기 위해 각기 담체의 산성도가 다른 것으로 알려진 NaY, MgY 및 HY에 각각 3.3wt%의 니켈을 담지시킨 촉매상에서 수행한 이산화탄소의 TPD(Temperature-programmed desorption) 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Falconer와 Zagli[11]는 니켈상에 이산화탄소가 흡착되기 위해서는 활성화되어야 하기 때문에 상온에서는 거의 흡착을 하지 않으며, 알루미늄 담체를 사용한 니켈촉매상에서는 383~473K 사이에서 많은 이산화탄소의 흡착량을 얻을 수 있다고 보고하였다. 순수한 담체의 산성도는 NaY < MgY < HY 순으로 증가하는 것으로 알려져 있으며, Fig. 1의 결과에 의하면

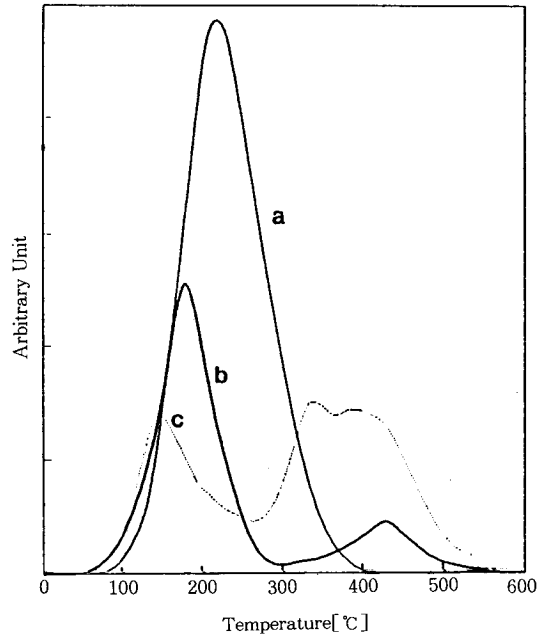


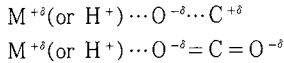
Fig. 1. TPD (Temperature-programmed desorption) of CO<sub>2</sub> over Ni supported on NaY, MgY and HY zeolite. (a) 3.3wt% Ni/NaY (b) 3.3wt% Ni/MgY (c) 3.3wt% Ni/HY

담체의 산성도가 이들 표면에 담지된 니켈상에 흡착되는 이산화탄소의 흡착력에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. Fig. 1에서 비교적 낮은 온도(200°C 부근)에 보이는 피크는 이산화탄소가 니켈금속에 흡착되었다가 열탈착되는 것으로 보인다.

이때 흡착량과 흡착강도는 NaY/MgY/HY 순으로 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 담지된 니켈의 전자가 주변의 양이온으로 이동하여 니켈의 전자밀도가 희박하게 되고, 이에 따라 니켈금속과 이산화탄소의 결합력이 약화된 것으로 생각된다. 또한 HY 및 MgY 제올라이트를 담체로 사용한 니켈촉매에서는 300~500°C부근의 고온에서 이산화탄소가 탈착되는 것을 관찰할 수 있다. 이 고온의 피크가 니켈상에 흡착되었던 이산화탄소의 탈착 피크인지, 혹은 순수한 담체상에 흡착되었던 이산화탄소 분자인지를 확인하기 위하여, 니켈이 담지되지 않은 MgY, HY만을 사용하여 이산화탄소 TPD실험을 수행하였다. 이때에도 300~500°C에서 강하게 흡착되었던 이산화탄소의

탈착 피크를 확인할 수 있었다. 따라서 니켈금속 이외에도 담체의 강한 산점들이 이산화탄소의 흡착에 관여하는 것을 알 수 있다.

니켈 및 이산화탄소가 양이온과 상호작용하면 니켈 및 이산화탄소의 전자밀도가 변화하는 것으로 알려져 있으며, 따라서 이산화탄소와 니켈의 결합강도는 주변의 양이온 종류에 따라 달라지게 된다[14, 15]. 제올라이트의 경우는 이온교환된 양이온에 따라 정전기장의 영향이 변화하여 흡착되는 일산화탄소와 이산화탄소 분자의 결합력도 영향을 받게 되는 것으로 보고되어 있고, 그 결합상태는 다음과 같이 알려져 있으며, 이산화탄소는 환원된 니켈금속뿐 아니라 제올라이트의 산점이나 부분환원된 금속에도 흡착됨을 알 수 있다[16].



3. 1. 2. 승온표면반응

니켈과 이산화탄소의 결합력의 차이가 이산화탄소의 메탄화반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Ni/NaY, Ni/HY 촉매상에서 수행한 TPSR(Temperature-programmed surface reaction) 결과를 Fig. 2, 3에 나타내었다. 이산화탄소의 메탄화반응시 금속과 이산화탄소가 적절한 흡착강도를 유지해야만 메탄으로 전환될 수 있다고 알려져 있다. Fig. 2에 의하면 300°C 부근에서 큰 메탄의 생성 피크를 보이고 150°C에서는 이산화탄소의 탈착 피크, 반응온도조건 전 범위에서 약간의 일산화탄소의 피크를 보인다. 따라서 약하게 흡착된 이산화탄소는 수소와 반응하지 않고 그대로 탈착되며, Fig. 2의 200~300°C 범위에 흡착된 이산화탄소는 메탄으로 전환됨을 알 수 있다. 또한 Fig. 3에서도 역시 150°C 부근에서 이산화탄소, 일산화탄소와 메탄의 탈착피크를 보이는데, 이산화탄소와 일산화탄소의 양이 상대적으로 메탄보다 큰 것을 알 수 있으며, 이는 TPD 결과에서 보인 바와 같이 이산화탄소와 니켈금속과의 흡착강도가 약해서 이산화탄소중의 C=O 결합이 끊어지기 어려워 CO(a)와 O(a)로 해리흡착된 대부분의 이산화탄소가 수소화되지 못하고 다시 결합을 이루어 이산화탄소로 탈착되거나, 부분환원되어 일산화탄소로 탈착되는 것으로 보인다.

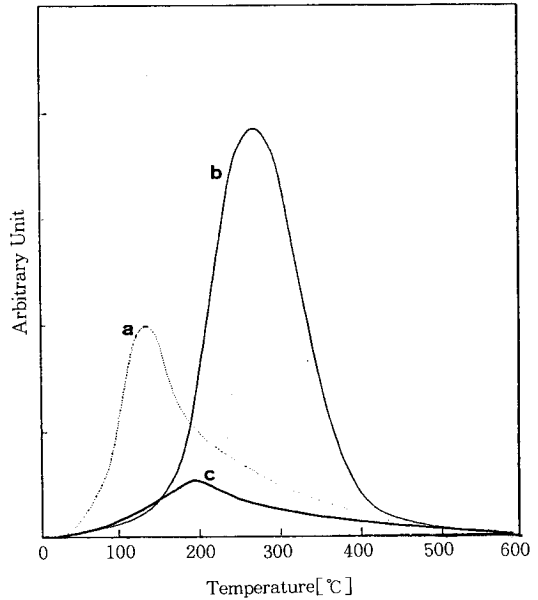


Fig. 2. TPSR(Temperature-programmed surface reaction) profile of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on 3.3wt% Ni/NaY catalyst. (a) CO<sub>2</sub> (b) CH<sub>4</sub> (c) CO

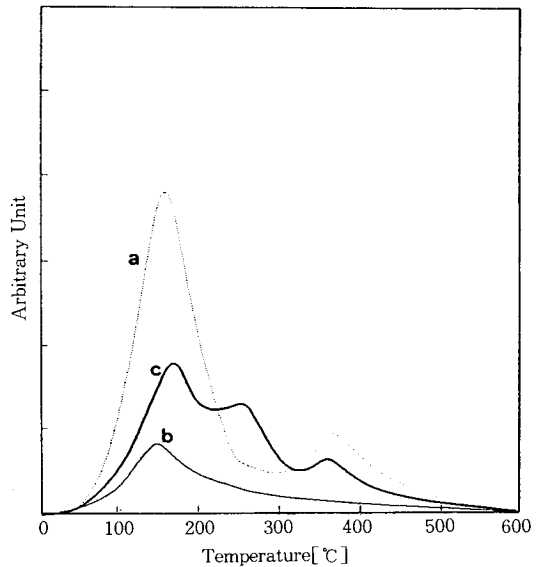


Fig. 3. TPSR(Temperature-programmed surface reaction) profile of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on 3.3wt% Ni/NaY catalyst. (a) CO<sub>2</sub> (b) CH<sub>4</sub> (c) CO

3. 2. 반응실험

3. 2. 1. 니켈의 환원온도가 메탄화반응에 미치는 영향

제조한 3.3wt% Ni/NaY 촉매를 400~600℃의 온도범위에서 3시간 동안 환원시킨 다음 450℃, 정상상태조건에서 수행한 이산화탄소의 메탄화반응에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 환원온도가 증가할수록 이산화탄소의 전환율과 메탄의 선택도가 증가하여 550℃에서 최대를 나타내었다. Delmon등[17]은 Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매상에서 환원된 니켈의 CSD(*crystallite size distribution*)은 환원온도에 의존하며, CSD는 673K에서는 100시간까지 안정하였고, 723K 이상의 온도에서는 작은 니켈입자들이 사라진다고 하였으며, 이때 금속의 표면적은 10배 정도 감소한다고 보고하였다. 또한, Bhatia등 [18]은 니켈촉매상에서 이산화탄소의 메탄화반응은 몇 개의 연속된 니켈상에서 일어나며 최적의 니켈금속 크기가 존재한다고 주장하였다. 따라서 Fig. 4의 결과는 환원온도의 증가에 따라 니켈의 입자크기가 증가하여 550℃의 환원조건에서 성장한 니켈입자가 활성이 높았다고 생각된다.

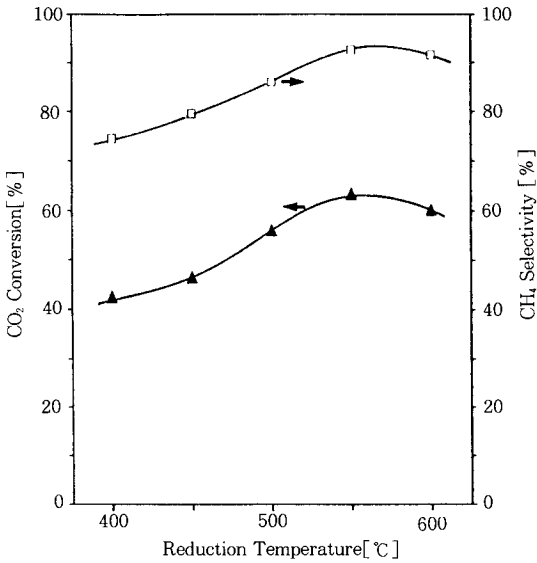


Fig. 4. Effect of reduction temperature on the reaction on 3.3wt% Ni/NaY catalyst. (reaction temperature : 400℃, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1/4)

3. 2. 2. 니켈 담지량에 따른 반응활성 및 생성물 조성

니켈 담지량이 이산화탄소의 메탄화반응에 미치는 영향을 고려하기 위하여 니켈 담지량을 1wt%에서

10wt%까지 변화시키고, 담지량에 따른 이산화탄소의 메탄화반응을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 3.3wt%의 니켈 담지량일 때가 가장 촉매의 활성이 우수하였으며 메탄의 수율도 가장 높음을 알 수 있었다.

제올라이트를 담체로 사용할 경우에 큰 비표면적에 기인한 고분산 촉매의 제조를 기대할 수 있으나 3.3wt%의 니켈 담지량일 때 최대의 활성을 보이고, 더이상의 담지량일 때 활성의 감소를 보인 이유는 니켈 담지량의 증가에 따라 제올라이트 세공의 일부 막힘과 더불어 제올라이트 내부에 고르게 분산되어 있던 니켈금속이 고온의 수소 분위기에서 이동하여 세공의 입구를 막았기 때문이라고 생각되며, 이 결과를 기초로 하여 본 실험에 사용된 촉매는 3.3wt%의 니켈을 제올라이트에 담지시킨 것을 사용하였다.

3. 2. 3. 제올라이트에 존재하는 양이온이 반응활성 및 생성물 조성에 미치는 영향

Y형 제올라이트에 Na, Mg, H 이온을 교환한 후 니켈을 담지시킨 촉매의 활성을 온도에 따라 고찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었으며, K, Na, Li, Ba, Ca, Mg 등을 이온교환시켜 담체의 정전기장을 변화시킨

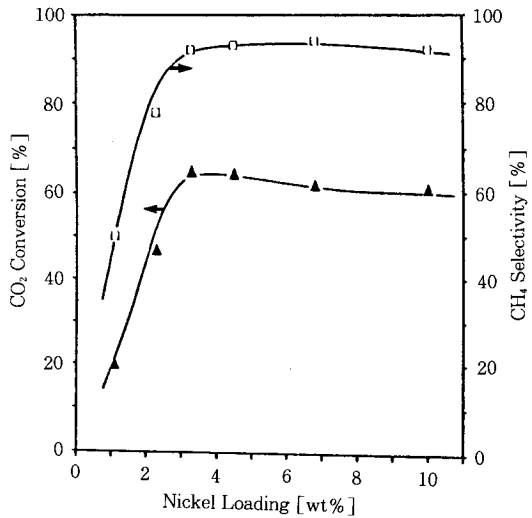


Fig. 5. Effect of Ni loading on CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity on Ni/NaY catalyst. (reaction temperature : 400℃, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1/4)

후 니켈을 담지한 촉매에서 400℃에서의 이산화탄소 전환율과 메탄선택도를 Fig. 7에 나타내었다.

Ward[19]는 Y형 제올라이트에 서로 다른 양이온

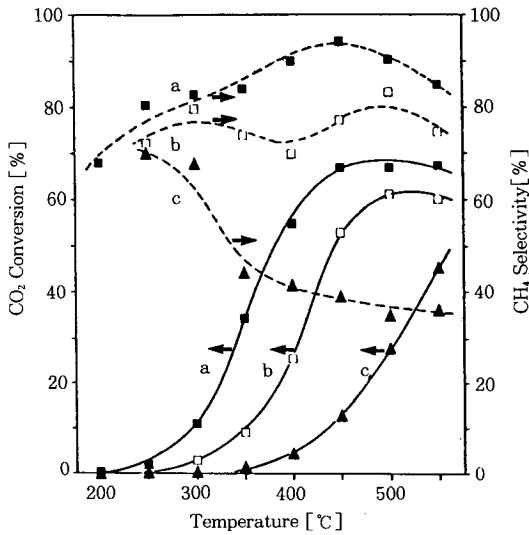


Fig. 6. Effect of cation in zeolites on CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity. (a) Ni/NaY (b) Ni/MgYt (c) Ni/HY (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1/4)

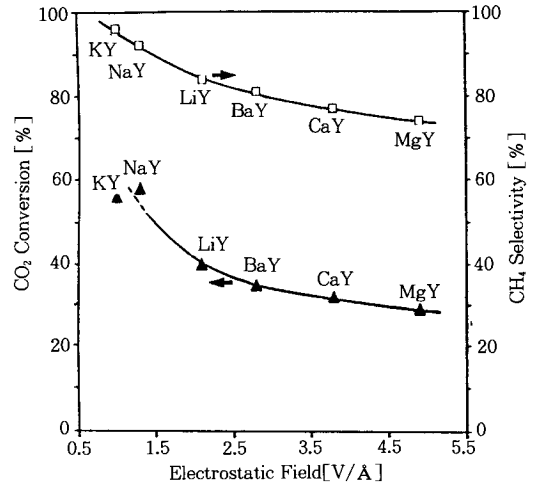


Fig. 7. Effect of electrostatic field of various zeolites on the reaction. (reaction temperature : 400°C, 3.3% Ni loading, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1/4)

Table 1. Physical Parameters for Various Y-zeolites [19]

Y Zeolite	Ionic radius(Å)	Electrostatic field(V/Å)	Electrostatic potential e/r(Å <sup>-1</sup> )
MgY	0.65	4.9	3.16
CaY	0.99	3.8	2.01
BaY	1.35	2.8	1.48
LiY	0.60	2.0	1.67
NaY	0.95	1.3	1.05
KY	1.33	1.0	0.75

을 교환한 경우에 제올라이트 세공내의 정전기장을 Table 1과 같이 보고하였다.

Fig. 6에서는 Ni/NaY 촉매가 전 온도범위에서 이산화탄소 전환율과 메탄선택도가 가장 높았으며, Ni/MgY, Ni/HY 순으로 감소함을 보였다. 또한 Fig. 7에서는 담체의 정전기장이 약하고 산의 세기가 약할수록, 이산화탄소의 메탄화반응의 활성과 메탄에 대한 선택도가 좋음을 알 수 있다. 이는 양이온 교환된 제올라이트의 정전기장이 작을수록 제올라이트에 첨가된 양이온이 니켈에 전자를 제공하는 성질이 강하게 되어 이산화탄소와 니켈의 결합강도가 세어지게 되고 이산화탄소중의 C=O 결합이 쉽게 끊어져 표면탄소가 수소화반응에 유리하게 되는 것으로 이해된다.

### 3. 2. 4. 반응물의 접촉시간이 반응활성 및 생성물 조성에 미치는 영향

이산화탄소와 촉매와의 접촉시간에 따른 이산화탄소의 전환율과 반응생성물의 조성의 변화를 410~450°C의 온도범위에서 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/He의 비가 1/4/5인 조건하에서 고찰하였으며, 450°C에서의 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 다른 온도에서도 대동소이한 결과를 나타내었다. 반응물의 접촉시간이 증가할수록 이산화탄소의 전환율이 증가하며, 일산화탄소의 농도는 초기에는 증가하다가 서서히 감소함을 보인다. 또한 메탄의 생성량은 접촉시간의 증가에 따라 계속 증가함을 보이는데, 이로써 부생성물인 일산화탄소는 이 반응에서의 중간생성물인 것으로 생각되며, Fujita 등 [20]이 제안한 아래의 메카니즘에서 활성성분인 니켈에 반응물인 이산화탄소가 접촉하는 시간이 짧아짐

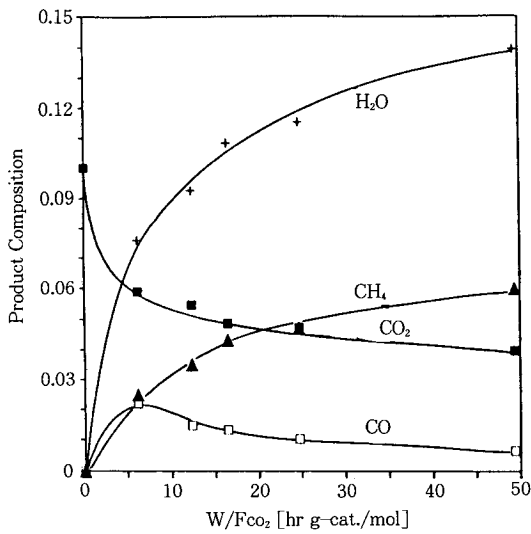
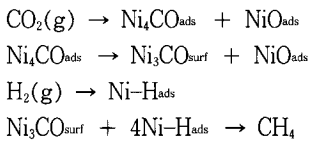


Fig. 8. Effect of reactant space time on the reaction at 450°C ( $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{He}=1/4/5$ ).

으로 해서 촉매표면의 중간체인  $\text{Ni}_4\text{CO}_{\text{ads}}$ 가 완전히 수소화되지 못하고 그대로 탈착되는 것으로 보인다.



또한 전환율과 이산화탄소 접촉시간의 기울기로부터 반응속도를 구하여 이산화탄소와 수소의 분압의 함수로 표현하여 다중 회귀분석 program으로 분석하여 반응차수를 구하였다. 410~450°C의 범위에서 온도의 증가에 따라 이산화탄소의 분압의 대해서 3.3~0.5차, 수소 분압에 대하여 1.4~3.6차로 변화함을 보였으며, 이는 이산화탄소와 수소가 경쟁적으로 니켈에 흡착하며, 온도가 증가함에 따라 촉매표면에서 수소의 이산화탄소에 대한 흡착비율이 상대적으로 작아지게 되어 이 반응의 이산화탄소와 수소분압에의 의존성이 온도에 따라 상대적으로 변하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

상압, 200~550°C의 온도범위에서 각기 다른 양이온이 교환된 Y형 제올라이트에 니켈을 담지시키고,

이산화탄소의 메탄화반응을 수행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 촉매의 환원온도가 높아질수록 이산화탄소의 메탄화반응에 유리하였으며, 550°C에서 환원한 경우 최대의 활성을 보였다.

2. NaY형 제올라이트에 니켈의 담지량이 증가함에 따라 이산화탄소의 전환율과 메탄의 선택도가 증가하였으며, 3.3wt%의 니켈 담지량일 때 최대의 활성을 보였다.

3. 담체의 산성도가 커질수록 이산화탄소의 흡착량과 흡착강도가 작아지는 것으로 보아 이산화탄소의 메탄화반응에는 담체의 산성도가 낮을수록 유리하였다.

4. 담체로 사용된 Y형 제올라이트에 이온교환된 양이온에 따른 메탄의 생성속도는 양이온 교환된 제올라이트의 정전기장의 세기에 반비례하였다.;  $\text{K} \approx \text{Na} > \text{Li} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{H}$  순으로 감소하였다.

5. 접촉시간이 짧을수록 생성물중의 일산화탄소의 농도가 증가하고, 접촉시간의 증가에 따라 메탄의 농도가 증가함으로 보아 일산화탄소가 이산화탄소 메탄화반응의 중간생성물임을 알 수 있었다.

6. 이산화탄소와 수소는 니켈상에서 경쟁흡착하여, 온도에 따라 상대적인 흡착강도가 변화하여, 410~450°C의 온도범위에서 메탄의 생성속도는 이산화탄소 분압에 대해 3.3~-0.5 지수승에 비례하며, 메탄의 분압에 대해서는 1.4~3.6 지수승에 비례하였다.

#### 참고문헌

1. B. Denise and R. P. A. Sneeden, *CHEMITECH*, 108(1982).
2. 忘川 裕則, 化學, 46卷 5號, 317(1991).
3. F. Solymosi and R. P. A. Sneeden., *J Catal.*, 98, 166(1986).
4. T. Van Herwijmen, H. Van Doesburg and W. A. De Jong, *J. Catal.*, 28, 391(1973).
5. C. L. Thomas, "Catalytic Process and Proven Catalyst", Academic Press, New York, 115 (1970).
6. C. K. Vance and A. Erdohelyi, *Appl. Catal.*, 7, 169 (1983).
7. F. Solymosi and A. Erdohelyi, *J. Catal.*, 8, 471 (1980).
8. N. M. Gupta, V. S. Kamble, K. A. Rao, and R.

- M. Iyer, *J. Mol. Catal.*, **66**, 101(1980).
9. I. Tomoyuki and T. Tatsuya, *Catalysis Today*, 10 (1991).
10. J. A. Dalnom and G. A. Martin, *J. Chem. Soc. Fara. Trans.*, 1011 (1979).
11. J. L. Falconer and A. E. Zagli, *J. Catal.*, **62**, 280 (1980).
12. P. A. Hacobs, N. I. Jaeger, P. Jiru, V. B. Kazansky, and G. Schulz-Ekloff, "Structure and Reactivity of Modified Zeolites", Elsevier Scientific Publisher, 367(1984).
13. C. P. Huang and J. T. Richardson, *J. Catal.*, **51**, 1 (1978).
14. B. Coughlan and M. A. Kean, *ZEOLITES*, **11**, 2 (1991).
15. M. A. Vannice, *J. Catal.*, **44**, 150 (1976).
16. J. A. Rabo(Editor), "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS (1976).
17. B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, and G. Pomcelet, "Preparation of Catalysts" Vol 2, Elsevier Scientific Publisher, **2**, 131 (1979).
18. S. Bhatia, N. N. Bakhshi, and J. F. Mathews, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **59** (1981).
19. J. W. Ward, *J. Catal.*, **10**, 34 (1968).
20. S. Fujita, H. Terunuma, M. Nakamura and N. Takezawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 146 (1991).