

니켈 담지촉매의 니켈 담지량에 따른 활성 변화

김상범 · 박은석 · 천한진 · 김영국 · 김명수 · 박홍수 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2003년 3월 31일 접수 ; 2003년 5월 30일 채택)

Activity Changes of Supported Nickel Catalysts with Respect to Ni Loading

Sang-Bum Kim · Eun-Seok Park · Han-Jin Cheon · Young-Kook Kim
Myung-Soo Kim · Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

[†]e-mail : hahm@mju.ac.kr

(Received March 31, 2003 ; Accepted May 30, 2003)

Abstract: Synthesis gas is commercially produced by a steam reforming process. However, the process is highly endothermic and energy-consuming. Thus, this study was conducted to produce synthesis gas by the partial oxidation of methane to decrease the energy cost. Supported Ni catalysts were prepared by the impregnation method. To examine the activity of the catalysts, a differential fixed bed reactor was used, and the reaction was carried out at 750~850°C and 1 atm. The fresh and used catalysts were characterized by XRD, XPS, TGA and AAS. The highest catalytic activity was obtained with the 13wt% Ni/MgO catalyst, with which methane conversion was 81%, and H₂ and CO selectivities were 94% and 93%, respectively. 13wt% Ni/MgO catalyst showed the best MgNiO₂ solid solution state, which can explain the highest catalytic activity of the 13wt% Ni/MgO catalyst.

Keywords : synthesis gas, partial oxidation, Ni catalysts, solid solution.

1. 서 론

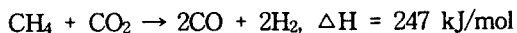
합성가스는 Fischer-Tropsch 공정을 통한 가솔린의 제조, fuel cells 등 상업적인 연료 분야 및 메탄올 합성공정의 원료로서 중요한 위치를 차지하고 있으며, 아울러 dimethyl carbonate, ammonia, acetic acid, aldehydes, alcohols, chemicals, waxes 등의 제조에 있어서도 원료로서 매우 중요한 위치를 차지하고 있다 [1].

합성가스를 제조하는 공정들을 살펴보면, 첫째로 현재 상업화되어 있는 steam reforming 공정이다[2,3].

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2, \Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$
이 공정은 1926년 처음 개발되어 수십 년 동안 계속적인 공정개선을 통하여 현재까지 사용되고 있는 방법이다. 이 공정에서 합성가스를 제조하는 단계의 비용이 전체 모든 가스전환 공정의 총비용 중 60~70%를 차지할 만큼 많은 비용을 소모하는 공정이며, 탄소 침적에 의한 촉매의

활성이 저하되는 이유로 인하여 활성저하를 막기 위해 과량의 수증기를 사용해야 하는 문제를 안고 있고, 이 반응은 흡열반응으로서 많은 에너지를 소비하는 공정이다. 현재 여타의 공정들이 에너지를 절감할 수 있는 공정으로 대체되어 나가는 점을 감안해 본다면 비효율적인 공정이며, 생성물인 CO : H₂의 몰비가 1 : 3 으로서 제조된 합성가스가 Fischer-Tropsch 공정과 메탄을 합성 공정 등에 이용되려면 CO : H₂의 몰비는 1 : 2 가 되어야 한다. 따라서 이후의 반응에 합성가스가 원료로서 이용되기 위해서는 반응 전에 몰비를 재조정해야하는 단점을 안고 있다.

둘째로는 CO₂ reforming에 의한 합성가스 제조공정이다[4-6].



이 공정은 1948년 Reitmeier에 의해 처음 시작되었으며, 이는 지구온난화의 주범인 이산화탄소를 다른 화합물로 전환하여 배출량을 줄임으로써 지구온난화를 완화시키고자 하는 목적으로 출발하였다. 그러나 이 또한 steam reforming 공정과 마찬가지로 흡열반응으로서 에너지를 많이 소모하는 공정이고 탄소 침적에 의한 촉매의 활성 저하의 문제점을 안고 있다. 또한 생성물인 CO : H₂의 몰비가 2 : 2 로서 합성가스를 원료로 하여 유용한 물질을 만들기 위해서는 몰비의 재조정이 불가피한 단점이 있으며, 미반응물인 이산화탄소와 생성물인 일산화탄소를 분리하는 기술은 매우 어렵고 비용이 많이 들어가는 공정이므로 경제성을 고려해 볼 때 바람직하지 못한 공정이라고 할 수 있다.

셋째로는 메탄의 부분산화에 의한 합성가스 제조공정이다[7-11].



이 공정은 steam reforming 공정과 CO₂ reforming 공정에 비하여 많은 장점을 가지고 있는 공정이다. 이 반응은 발열반응으로서 에너지 비용을 절감할 수 있으며, 생성물인 CO : H₂의 몰비가 1 : 2 로서 몰비의 조정 없이 다운스트림에서 바로 이용 가능하다는 장점들을 가지고 있는 공정이다. 따라서 이 공정이 상업화 된다면 많은 비용 절감효과를 가져올 수 있을 것으로 기대된다.

현재까지 보고 된 부분산화에 의한 합성가스 제조에 대한 연구들을 살펴보면 크게 세 가지로

나눌 수 있다. 촉매에 대한 연구들로서 사용되어진 촉매들은 귀금속 계열(Rh, Ru, Pd, Pt) 촉매들, 담지된 니켈과 코발트 촉매들, Ln₂Ru₂O₇ 같은 pyrochlore 형태의 산화물들 그리고 LaMO₃(M=Ni, Rh, Co, Cr)와 같은 perovskite 형태의 산화물들이다[12-15]. 먼저 귀금속 계열을 살펴보면 대체적으로 좋은 촉매활성을 나타내는 것으로 알려져 있다. Wang[15,16]은 Rh을 0.01~5.0wt%로 γ -Al₂O₃에 담지시켜 반응한 결과, 모든 촉매에서 Rh의 담지량과 상관없이 거의 유사한 메탄의 전환율과 CO, H₂ 선택도를 얻었으며, 특히 1.0wt% Rh/ γ -Al₂O₃ 촉매에서 82%의 메탄 전환율과 96%의 CO 선택도, 98%의 H₂ 선택도를 얻었으며, 120시간 동안 촉매의 안정적인 활성을 보여주었다고 보고하였다. 또한 1.0wt% Rh/MgO 촉매로 750°C에서 반응을 수행한 결과 80%의 메탄 전환율과 92%의 CO 선택도 그리고 96%의 H₂ 선택도를 얻었으며, 특히 촉매의 활성이 100 시간이상 지속됨으로써 우수한 촉매능을 보여주었다고 보고하였다. 이에 반해 1.0wt% Rh/SiO₂ 촉매의 경우는 반응시작 얼마 후 즉시 비활성화 되었으며, 이는 탄소 침적과 활성 금속의 소결에 의한 결과라고 보고하였다. Hegarty[17] 등은 1.0wt%의 Co, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt 금속을 ZrO₂에 담지한 촉매들을 400~800°C에서 반응한 결과 Pt, Pd, Ni을 담지한 촉매의 활성이 다른 촉매에 비하여 뛰어난 활성을 보여주었으며, 촉매의 안정성 실험결과, Pt를 담지 한 촉매만이 30시간이상 안정적인 촉매의 활성을 보여주었다고 보고하였다. 이는 Pt를 담지시킨 촉매에 비하여 다른 촉매들은 현격하게 탄소 침적이 일어나 촉매활성 저하의 요인이 된 것으로 보고하였다. 이처럼 귀금속 계열의 촉매들은 우수한 촉매활성을 보여주는 것으로 보고되고 있다. 그러나 귀금속은 값이 비싸다는 단점을 가지고 있다. 따라서 귀금속 촉매들과 비슷한 촉매의 활성을 보여줄 수 있는 값이 싼 금속 촉매를 개발하는 것이 경제성을 고려해 볼 때 타당하다고 판단된다. 이러한 촉매들로는 Ni, Co, Mn, Cu 촉매들이 있는데 이 촉매들은 탄소 침적이 많이 일어나 촉매의 활성을 감소시키는 주원인으로 알려져 있다[18-20].

이에 본 연구에서는 좋은 촉매 활성을 보이는 것으로 알려진 Ni을 활성물질로 하고 담체는 MgO를 선정하여, 니켈의 담지량이 메탄의 부분

산화 반응에 미치는 영향을 조사해 보았다. 아울러 XRD, TGA, XPS, AAS 등을 이용하여 관찰된 현상들을 설명하였다.

2. 실험

2.1. 촉매제조

촉매용 시약 및 가스들은 각각 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (Junsei Co., 97%), MgO (Duksan Co., 98%), BaO (Kanto Co., 98%), CaO (Junsei Co., 98%), He (99.999%), CH₄ (99.97%), O₂ (99.99%)를 사용하였다. 실험에 사용한 모든 촉매는 함침법으로 제조하였다. 담지시키고자 하는 시약을 순도를 고려하여 계산된 양을 증류수에 충분히 녹인 후에 담체(MgO)를 넣고 교반하여 담지시킨 후 열을 가하면서 서서히 증류수를 건조시키고 증류수를 완전하게 건조시키기 위하여 건조기에서 120℃로 24시간동안 건조하였다. 건조된 촉매는 공기를 30 mL/min의 유속으로 흘려주면서 800℃에서 2 시간 동안 소성하였다. 일정한 크기의 촉매를 만들기 위해 소성된 촉매는 프레스를 이용하여 태블릿으로 만든 후 그라인딩하고 sieve를 이용하여 60~80 mesh의 촉매만을 선별하였다. 선별된 촉매는 실리카겔이 들어있는 데시케이터에 보관하였다.

2.2. 실험장치

반응실험 장치의 대략적인 도면은 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 미분형 고정층 반응기로 길이가 50 cm, 지름이 3/8 in인 석영관을 사용하였으며, 촉매는 유리섬유를 사용하여 촉매상·하층을 채워서 고정하였다. 반응기 온도는 반응기내에 열전대를 촉매층 상층부에 위치시킨 후 온도 조절기를 사용하여 반응온도를 제어하였고, 그 오차는 ±1℃ 였다. 각 기체의 유입압력은 2.5 기압으로 유지시키고, 각 가스의 유속은 비누거품유량계를 이용하여 MFC(mass flow controller)에서 실제 흐르는 유속을 측정하여 보정한 후 조절하였고, 반응출구의 실제 유출되는 유속을 측정하기 위하여 비누거품유량계를 설치하였다. 미반응물과 생성물을 분석하기 위하여 GC column 물질로 carbosphere (Alltech, Φ_{1/8} in × 2 m)를 사용하였고, 매회 분석하는 시료의 양의 일정한 채집을 위해 반응기와 가스 크로마토그래피 중간에 6-port sampling

valve(loop volume 0.923 mL)를 연결하였으며, 생성물 중 물을 제거하기 위하여 반응기와 sampling valve 사이에 ice bath와 실리카겔을 충전한 moisture trap을 설치하였다.

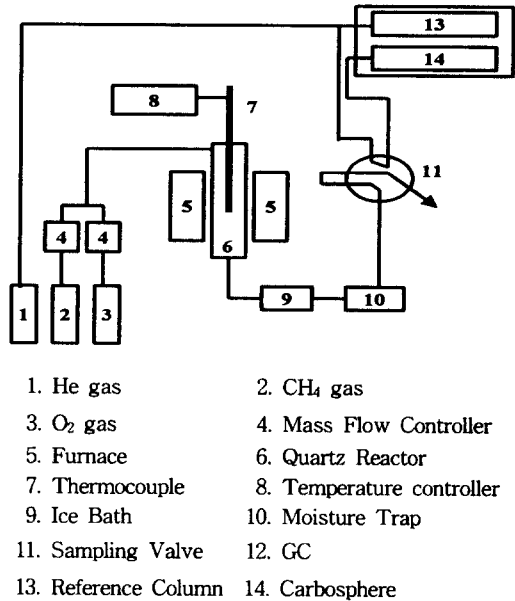


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.3. 실험방법 및 분석

2.3.1. Fixed bed reactor 실험

Fixed bed reactor에서는 촉매를 0.1 g 반응기에 채운 후 반응기 내부로 촉매층 상층부에까지 열전대를 고정시킨 후에 반응물의 혼합비를 CH₄ : O₂ = 2 : 1로 하여 반응물을 반응기 위에서 아래로 공급하였다. 반응 온도는 750~850℃ 이었으며, 반응물의 총 유속은 100~200 mL/min이었고, 1시간 간격으로 생성물과 미반응물의 분석을 GC로 실시하였다.

2.3.2. 기기분석

촉매의 구조 및 조성 확인을 위하여 XRD(Rigaku D/MAX-B)를 이용하였다. Target은 Cu Kα였으며, 필터로는 Ni를 이용하였다. Scanning speed는 8°/min, angle range는 10~90°였다. 촉매표면의 조성분석 및 원자의 결합 상태에 대한 분석을 위하여 XPS(EscaLab 210)

를 이용하였다. X-ray source는 Mg K α 였으며, internal reference로 Cls(285.0 eV)를 이용하였다. 니켈의 실제 담지량을 알아보기 위하여 AAS(Atomic Absorption Spectrometer, Aurora Al 1100)를 이용하여 분석하였다.

2.3.3. 자료분석

미반응물과 생성물의 분석은 설치한 sampling valve로부터 일정량을 주입하여 정량·정성분석을 하였고, 생성물은 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 물이었으며, 물은 ice bath와 moisture trap을 통하여 제거하였기 때문에 분석피크에는 나타나지 않았다. 반응시간에 따른 메탄의 전환율, H₂ 선택도, CO 선택도의 계산은 매 분석 시 실제 유출되는 유속을 측정된 후 각 기체의 물분율을 구하여 각 기체별 물분율과 실제 유속을 곱하여 실제 유출되는 각 기체의 유속을 구하였다. 실제 유출 유속으로부터 각 기체의 실제 몰수를 구하고 carbon 과 hydrogen balance를 이용해 제거된 물의 몰수를 이론적으로 구하였다.

메탄의 전환율과 H₂ 선택도 및 CO 선택도는 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{CH}_4 \text{ Conversion}(\%) =$$

$$\frac{\text{유입되는 메탄의 몰수} - \text{유출되는 메탄의 몰수}}{\text{유입되는 메탄의 몰수}} \times 100$$

$$\text{H}_2 \text{ Selectivity}(\%) = \frac{\text{H}_2 \text{의 몰수}}{\text{H}_2 \text{의 몰수} + \text{H}_2\text{O의 몰수}} \times 100$$

$$\text{CO Selectivity}(\%) = \frac{\text{CO 몰수}}{\text{CO의 몰수} + \text{CO}_2 \text{의 몰수}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 니켈 담지량에 따른 전환율 및 선택도

메탄의 부분산화반응에 의하여 합성가스를 제조하기 위하여 MgO에 담지시킨 니켈 촉매를 사용하였다. 사용된 니켈 촉매는 니켈의 담지량을 10, 13, 15wt%로 달리하여 MgO 담체에 담지시켜 니켈 담지량에 따른 메탄 전환율, 산소 전환율, H₂ 선택도, CO 선택도, 생성되는 합성가스의 몰비들을 알아보았다. 실제 담지량을 알아내기 위하여 AAS 로 분석한 결과, 10wt%의 실제 담지된 양은 9.7wt%이었고 13wt%의 실제 담지량은 13.2wt%이었으며 15wt%의 실제

담지량은 14.8wt%이었다. 먼저 니켈 담지량에 따른 메탄 전환율을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 살펴보면 10wt% Ni/MgO 촉매의 경우 약 58%의 메탄 전환율을 얻을 수 있었다. 13wt% Ni/MgO 촉매의 경우는 약 81%의 메탄 전환율을 얻을 수 있었으며, 15wt% Ni/MgO 촉매는 약 70%의 메탄 전환율을 나타내었다. 이에 알 수 있듯이 담지량에 따른 메탄전환율은 13wt% Ni/MgO 촉매에서 가장 높은 값을 얻을 수 있었다. 니켈 담지량에 따른 산소 전환율은 세 촉매 모두 약 99% 이상의 산소 전환율을 보여 주었다. 이로써 산소는 반응 중 모두 소진되는 것을 알 수 있었다. 니켈 담지량에 따른 H₂ 선택도를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 살펴보면 10wt% Ni/MgO 촉매는 약 72%의 H₂ 선택도를 보여 주었고 13wt% Ni/MgO 촉매는 94%의 H₂ 선택도를 얻을 수 있었다. 15wt% Ni/MgO 촉매의 경우는 약 87%의 H₂ 선택도를 보여주었다. CO 선택도를 Fig. 4에 나타내었다. CO 선택도의 경우 10wt% Ni/MgO 촉매는 80%, 13wt% Ni/MgO 촉매는 93%, 15wt%촉매는 85%의 CO 선택도를 각각 보여주었다. H₂/CO 몰비는 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 10wt% Ni/MgO를 제외한 13wt% Ni/MgO와 15wt% Ni/MgO 두 촉매 모두 양론비에 근접됨을 보여 주었다. 이로써 니켈의 담지량에 따른 메탄 전환율, H₂ 선택도, CO 선택도 모두 13wt% Ni/MgO 촉매에서 가장 좋은 결과를 보여주었다.

Ruckenstein [12]등은 Ni와 MgO사이의 solid solution의 형성이 촉매 활성에 영향을 미치는 데 solid solution이 적게 형성될 경우에는 극소수의 NiO가 환원됨으로서 적은 수의 활성점으로 인하여 전환율과 선택도가 낮으며 니켈 함량이 많아지면 반응 중 큰 입자로의 소결로 인하여 활성점의 감소가 일어나고 연속적으로 탄소 침적이 일어나서 촉매의 안정성이 낮게 된다고 보고하였다. Tang[21] 등은 Ni를 MgO, CaO, CeO₂ 담체에 각각 담지시켜 반응을 수행한 결과 Ni와 MgO 사이에서만 solid solution이 형성되었으며, 이 solid solution 형성이 탄소 침적을 막음으로써 촉매 활성에 영향을 준다고 보고하였다.

따라서, 니켈 담지량에 따른 solid solution 형성을 알아보기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. XRD 결과

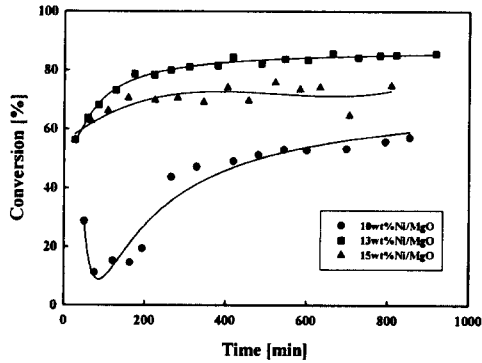


Fig. 2. Methane conversions for Ni catalysts supported on MgO; (CH₄ : O₂ = 2 : 1, T = 750 °C).

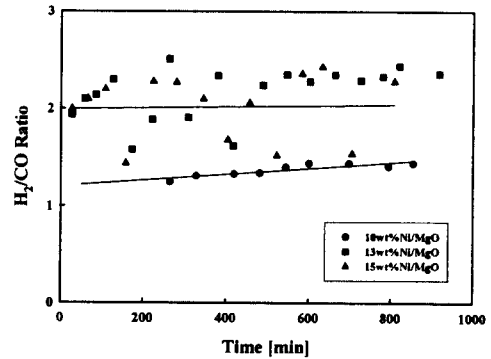


Fig. 5. H₂/CO ratio for Ni catalysts supported on MgO; (CH₄ : O₂ = 2 : 1, T = 750 °C).

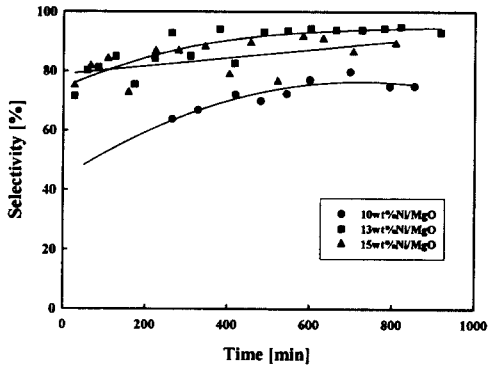


Fig. 3. H₂ selectivity for Ni catalysts supported on MgO; (CH₄ : O₂ = 2 : 1, T = 750 °C).

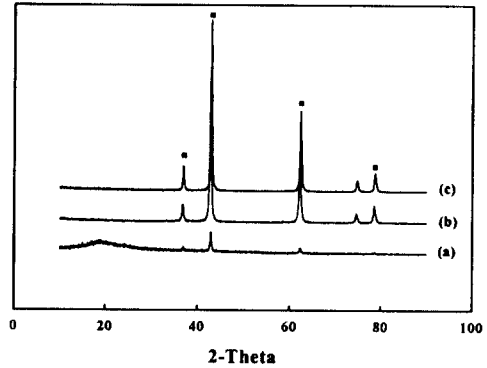


Fig. 6. XRD patterns of (a) 10wt%Ni/MgO, (b) 13wt%Ni/MgO, (c) 15wt%Ni/MgO.

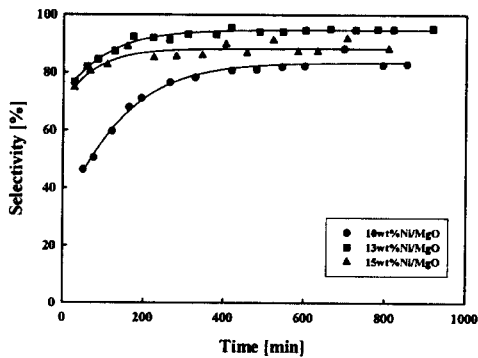


Fig. 4. CO selectivity for Ni catalysts supported on MgO; (CH₄ : O₂ = 2 : 1, reaction temperature = 750 °C).

를 살펴보면 10wt%, 13wt%, 15wt% Ni/MgO 촉매 모두 MgNiO₂(42.88°, 62.36°, 36.88°, 78.86°)의 solid solution이 형성되었음을 알 수 있었다. 10wt% Ni/MgO의 경우 13wt% Ni /MgO, 15wt% Ni/MgO 촉매에 비해 상대적으로 solid solution이 적게 형성 되었음을 볼 수 있다. 이로 인하여 10wt% Ni/MgO 촉매가 가장 낮은 메탄 전환율과 H₂, CO 선택도를 보여 준 것으로 판단된다.

3.2. 니켈 담지량에 따른 탄소 침적

니켈 담지량에 따른 반응 후에 침적된 탄소의 양을 알아보기 위하여 반응시간, 반응물 유속, 반응 온도를 동일하게 한 후, 반응 후의 촉매들을 산소 분위기 하에서 TGA로 분석하였다. 분석결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7을 보면 400 °C 전의 무게 감량은 촉매 안의 수분 감량에

의한 것이고 세 촉매 모두 400°C 이후에 침적된 탄소 감량이 일어나는 것을 볼 수 있다. 15wt% Ni/MgO 촉매가 상대적으로 떨어져 나가는 탄소의 양이 큰 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 15wt% Ni/MgO 촉매가 13wt% Ni/MgO 촉매에 비하여 메탄 전환율과 H₂, CO선택도가 낮게 나타난 이유를 설명할 수 있겠다.

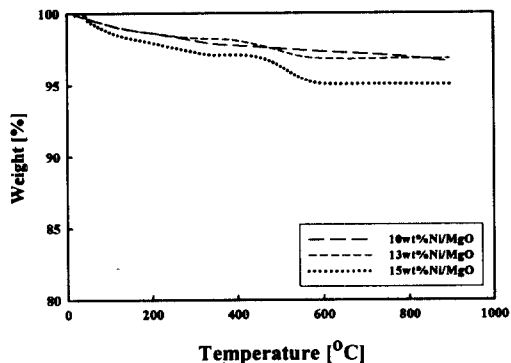


Fig. 7. TGA curves for carbon-deposited supported Ni catalysts; (CH₄ : O₂ = 2 : 1, T = 750°C).

니켈 함량에 따른 Mg(2p)와 Ni(2p_{3/2})의 결합 에너지를 알아보기 위하여 XPS 분석을 하였다. 분석결과를 Figs. 8 - 9에 나타내었다. MgO에서 Mg(2p)의 결합에너지는 50.6 eV이고 NiO에서 Ni(2p_{3/2})의 결합에너지는 854.6 eV로 알려져 있다[22]. Fig. 8의 Mg(2p)의 결합에너지를 살펴보면 10wt% Ni/MgO와 15wt% Ni/MgO에서 결합에너지가 44.5 eV로 거의 차이가 없으며 13wt% Ni/MgO에서 결합에너지는 49.5 eV였다. MgO에서의 Mg(2p)의 결합에너지 50.6 eV 보다 세 촉매 모두에서의 결합에너지가 작게 나타났다. Fig. 9에서 Ni(2p_{3/2})의 결합에너지는 10wt% Ni/MgO에서 결합에너지는 850.75 eV이었고 15wt% Ni/MgO에서 결합에너지는 850.4 eV이었다. 그러나 13wt% Ni/MgO에서 결합에너지는 855.55eV로써 두 촉매에 비해 가장 큰 결합에너지를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 특히 NiO에서의 Ni(2p_{3/2}) 결합에너지 854.6eV보다 높게 나온 것은 13wt% Ni/MgO 촉매뿐이었다. Ruckenstein [12]등은 Ni/MgO 촉매의 XPS 분석결과 Ni(2p_{3/2})의 결합에너지는 856 eV로써 NiO에서의 Ni(2p_{3/2})결합에너지 보다 높게 나왔고 Mg(2p)의 결합에너지는 48.8 eV로써 MgO

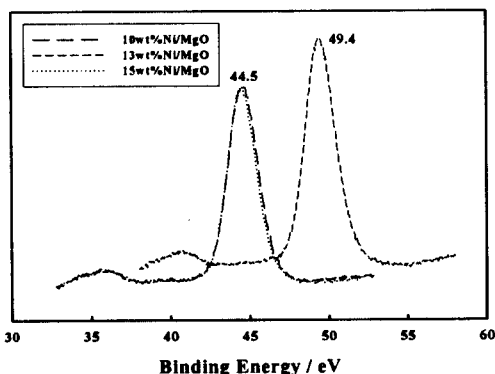


Fig. 8. Mg(2p) photoelectron spectra with respect to Ni loadings; (Referenced to C(1s) line = 285.0 eV).

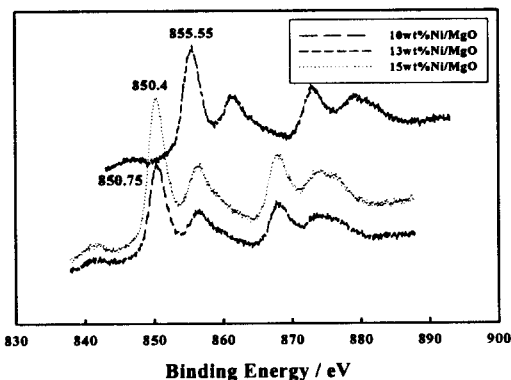


Fig. 9. Ni(2p_{3/2}) photoelectron spectra with respect to Ni loadings; (Referenced to C(1s) line = 285.0 eV).

에서의 결합에너지 보다 낮게 나왔다고 보고하였다. 이러한 결합에너지 차로 인하여 NiO와 MgO 두 산화물 사이의 상호 작용 증가에 의해 NiO에서 MgO로의 전자 이동이 천천히 진행된다고 하였다. 이런 원인이 촉매 표면에서 Ni 원자를 격자로부터 분리해냄으로써 Ni가 높은 분산 상태를 만들며 높은 분산 상태가 높은 촉매 활성을 유지하며 탄소 침적을 효과적으로 막는다고 하였다. Arena[23] 등은 분리된 Ni가 촉매 표면의 다른 Ni와 강하게 상호 작용함으로써 Ni의 소결을 방지하며 Ni의 높은 분산 상태는 탄소 침적의 형성을 억제한다고 보고하였다. XPS 분석 결과를 살펴볼 때 위의 의견들로 인하여 세 촉매 중 13wt% Ni/MgO 촉매가 가장 좋은 촉매 활성을 보인 것으로 추정된다.

4. 결론

담지된 니켈 촉매들을 사용하여 메탄의 부분 산화에 의한 합성가스제조에 대한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

니켈의 담지량을 10wt%, 13wt%, 15wt%로 MgO에 각각 담지하여 미분 고정층 반응기에서, 1기압, 750°C, CH₄ : O₂ = 2 : 1로 하여 반응을 수행한 결과 13wt% Ni/MgO 촉매에서 81%의 메탄 전환율과 94%의 H₂ 선택도 그리고 93%의 CO 선택도로 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 이는 XRD 분석 결과 MgNiO₂인 solid solution을 이루고 있는 결정화 정도와 탄소 침적 정도를 측정된 TGA분석 결과 13wt% Ni/MgO 촉매가 가장 좋은 촉매임을 알 수 있었다. 또한 XPS 분석결과 13wt% Ni/MgO 촉매가 Mg(2p) = 49.4 eV로 MgO에서의 결합에너지보다 낮았고 Ni(2p_{3/2}) = 855.55로 NiO에서의 결합에너지보다 높음을 알 수 있었다. 이로 인하여 Ni가 격자 속에서 쉽게 빠져나와 촉매 표면에 넓게 분산됨으로써 소결을 억제하는 원인이 되었으며 소결이 억제됨으로 인하여 탄소 침적이 잘되지 않는 것으로 추정되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. I. Wender, *Fuel Process. Tech.*, **48**, 189 (1996).
2. M. A. Pena, J. P. Gomez, and J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.*, **144**, 7 (1996).
3. R. Craciun, B. Shereck, and R. J. Gorte, *Catal. Lett.*, **51**, 149 (1998).
4. M. C. J. Bradford and M. A. Vannice, *Appl. Catal. A: Gen.*, **142**, 73 (1996).
5. S. Wang and G. Q. Lu, *Energy & Fuels*, **10**, 896 (1996).
6. J. Z. Luo, Z. L. Yu, C. F. Ng, and C. T. Au, *J. Catal.*, **194**, 198 (2000).
7. J. D. Grunwaldt, L. Basini, and B. S. Clausem, *J. Catal.*, **200**, 321 (2001).
8. C. Elmasides and X. E. Verykios, *J. Catal.*, **203**, 477 (2001).
9. Y. Ji, W. Li, H. Xu, and Y. Chen, *Catal. Lett.*, **71**(1-2), 45 (2001).
10. Z. W. Liu, H. S. Roh, K. W. Jun, S. E. Park, and T. Y. Song, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 742 (2002).
11. K. L. Hohn and L. D. Schmidt, *Appl. Catal. A: Gen.*, **211**, 53 (2001).
12. E. Ruckenstein and Y. H. Hu, *Appl. Catal. A: Gen.*, **183**, 85 (1999).
13. Y. Zhang, G. Xiong, S. Sheng, and W. Yang, *Catalysis Today*, **63**, 517 (2000).
14. K. H. Hofstad, J. H. B. J. Hoebink, A. Holmen, and G. B. Marin, *Catalysis Today*, **40**, 157 (1998).
15. H. Y. Wang and E. Ruckenstein, *Catal. Lett.*, **59**, 121 (1999).
16. H. Y. Wang and E. Ruckenstein, *J. Catal.*, **186**, 181 (1999).
17. M. E. S. Hegarty, A. M. O'Connor, and J. R. H. Ross, *Catalysis Today*, **42**, 25 (1998).
18. T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. Klinghoffer, and D. W. Goodman, *J. Catal.*, **199**, 9 (2001).
19. H. Provendier, C. Petit, C. Estournes, S. Libs, and A. Kiennemann, *Appl. Catal. A: Gen.*, **180**, 163 (1999).
20. T. Zhu and M. F. Stephanopoulos, *Appl. Catal. A: Gen.*, **208**, 403 (2001).
21. S. Tang, J. Lin, and K. L. Tan, *Catal. Lett.*, **51**, 169 (1998).
22. T. L. Barr, "Modern ESCA: Principles and practice of X-ray photoelectron spectroscopy", 1st ed., CRC Press, Boca Raton (1994).
23. F. Arena, F. Fruster, A. Parmaliana, L. Plyasova, and A. N. Shmakov, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 469 (1996).