HWAHAK KONGHAK Vol. 31, No. 5, October, 1993, pp. 569-576
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

Ni/SiO_2 촉매에 의한 메탄올 분해반응속도

윤기준 · 정경숙 · 이재의*

성균관대학교 공과대학 화학공학과
*아주대학교 공과대학 공업화학과
(1993년 2월 12일 접수, 1993년 6월 11일 채택)

Kinetics of Methanol Decomposition over Ni/SiO_2

Ki June Yoon, Kyeong Sug Jeong and Jae Eui Yie*

Department of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University
**Department of Applied Chemistry, Ajou University*
(Received 12 February 1993; accepted 11 June 1993)

요 약

Ni/SiO_2 촉매를 사용하여 온도 473-553 K, 메탄올 분압 0.141기압 이하의 범위에서 관형 흐름반응기를 사용하여 메탄올 분해반응을 수행하였다. 주 생성물은 H_2와 CO이었으며, 부산물로 소량의 CH_4가 생성되었다. CH_4 생성량은 온도가 높아짐에 따라 점차 증가하였으나 CO의 선택도가 95% 이상을 나타내었다. 다음과 같은 분해반응속도식을 제안하고 실험 자료로부터 반응속도론적 매개변수값을 결정하였다.

$$-r_A = \frac{k_s K_A P_A}{(1+K_A P_A)^2}$$

Abstract—Decomposition of methanol over a Ni/SiO_2 catalyst was carried out using a tubular flow reactor in a temperature range between 473 and 533 K. The partial pressure of methanol was below 0.141 atm. H_2 and CO were the major decomposition products, and a small amount of CH_4 was produced. Although the amount of CH_4 formed increased with temperature, the selectivity to CO was greater than 95%. The following rate equation was proposed and the kinetic parameter values were evaluated.

$$-r_A = \frac{k_s K_A P_A}{(1+K_A P_A)^2}$$

1. 서 론

석유자원 고갈과 환경오염 문제가 대두되면서 깨끗한 대체 에너지의 개발에 대하여 많은 연구가 진행되고 있는데, 그 중 메탄올은 화학공업원료로서 뿐만 아니라 에너지원으로 관심을 끌고 있다[1]. 메탄올로부터 수증기 개질에 의해 연료전지용 수소를 생산할 수 있으며, 또한 이렇게 생산된 수소는 장차 수소자동차에 이용될 가능성이 있는 것으로 전망된다[2]. 자동차 연료로서 메탄올을 직접 연소시키는 방법 대신 메탄올로 인한 부식문제와 공해 문제를 완화시키고자 메탄올 분해가스를 연소시키는 경우, 공해물질 배출량은 메탄올을 직접 연소시키는 경우와 비슷하거나 약간 적고 가솔린 엔진 보다는 적다고 하였으며, 열효율과 축토크는 가

솔린 엔진보다 높다고 하였다[3].

메탄올 분해반응에서는 H_2와 CO가 원하는 주 생성물이다. 메탄올 수증기 개질반응에서는 메탄올의 분해반응이 먼저 일어난 다음 CO와 수증기간에 수성가스 전환반응이 일어나는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 메탄올을 에너지로 이용하는데는 메탄올의 분해반응이 중요한 반응이라고 볼 수 있으므로 메탄올을 효율적으로 분해시킬 수 있는 촉매에 대한 연구와 개발이 필요하다.

메탄올 분해반응의 촉매로는 백금[3], 팔라듐[3], 구리[4, 5], 구리와 산화크롬, 아연 또는 니켈 등의 2원 또는 3원 촉매[3, 5, 6], 니켈[7-15] 등이 알려져 있다. 구리 단독 촉매나 구리-아연, 구리-산화크롬 등의 촉매상에서는 H_2와 CO 이외에 포름알데히드, 메틸포메이트 등이 상당히 생성되며, 활성저하가 비교적 빨리 일어난다고 보고되었다. 이들 촉매는 포름알데히드나 메틸포메이트의 생산이나 수증기 개질반응에 대한 촉매로는 유용하다고 여겨지나 메탄올 분해반응촉매로는 적당하지 않을 것으로 생각된다. 반면에 니켈, 백금, 팔라듐, 구리-니켈 등에서는 주로 H_2와 CO가 생성된다고 보고되었다. 그러나 이들 촉매에 대한 반응속도론적 연구는 약 0.03기압 이하의 비교적 저압에서 얻은 구리와 니켈에 대한 초기 반응속도식[4, 7], 초고진공하의 니켈상에서 분해반응차수[13] 등을 제안한 몇 편 뿐으로서 보고된 바가 적다. 특히 니켈 촉매의 경우 초고진공하에서 비교적 저온에서 분해과정을 관찰한 보고는 다수 있으나[8-15], 실용적 조건하에서 행한 실험과 제안된 반응속도식은 거의 없다.

본 연구에서는 실리카에 담지된 니켈 촉매에 대하여 반응온도 473-533 K, 메탄올 분압 0.141 atm이하의 범위에서 관형흐름반응기를 사용하여 분압과 온도에 따른 메탄올 분해반응을 수행하였다. 본 연구의 목적은 실용적 조건에 더 가까운 이전보다 더 높은 분압범위에서 메탄올 분해반응에 대한 속도론적 고찰을 통하여 반응속도식을 제안하는 것이며, 이것은 반응기 설계 등을 위한 자료로 활용되기를 기대한다. 또한 반응 도중 탄소퇴적 여부와 퇴적된 탄소의 반응성을 알아보기 위하여 TPRS(temperature-programmed surface reaction)실험도 행하였다.

2. 실 험

2-1. 시약 및 촉매

촉매를 활성화시킬 때 사용한 수소는 동아가스사 제품으로 순도 99.95%인 것을 그대로 사용하였고, 반응실험에 운반기체로 사용한 질소는 동아가스사 제품으로 순도 99.9%인 것을 그대로 사용하였다.

촉매의 담체인 실리카(Akzo Chemie Nederland bv., Si6-5P)는 표면적이 625 m^2/g이고 세공부피는 1.2 cm^2/g이며, −65/+100 mesh 크기를 분쇄하여 373 K에서 12시간 이상 건조시켜 수분을 제거하였다. $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Shinyo Pure Chemical사)를 증류수에 녹여 초기함침법(incipient wetness method)으로 담체에 함침시킨 다음, 공기중에서 473 K에서 1시간, 573 K에서 1시간 처리하고 673 K에서 3시간 소성하여 공칭 함량(nominal loading) 20 wt% Ni/SiO_2를 얻었다.

2-2. 화학흡착실험 및 반응실험

화학흡착실험은 전형적인 부피형 흡착장치를 사용하여 수소를 50 cm^3/min로 흘리면서 서서히 온도를 올려 623 K에서 2시간 촉매를 활성화시킨 후, 673 K에서 진공으로 뽑은 뒤 상온에서 수소 흡착실험을 행하였다. 또한 환원시킨 촉매를 673 K에서 산소로 재산화시키는 방법으로 환원도를 측정하였다.

반응기는 전형적인 상압 관형 흐름반응기로 30 cm의 1/4 in stainless steel tube이며, 온도 프로그래머(RKC instrument사, REX-P100)에 연결된 가열기로 온도를 조절하였다. 메탄올은 질소를 메탄올 포화기로 통과시켜 포화된 증기로 공급하였으며, 질소의 일부를 우회로(bypass line)를 통하여 반응기에 공급하므로써 메탄올 분압을 조절하였다.

촉매 0.20 g을 반응기에 넣고 수소를 50 cm^3/min로 흘려주면서 온도를 423 K에서 30분간 유지하고, 1분에 10 K씩 623 K까지 상승시킨 후 2시간 동안 유지하므로서 환성화시켰다. 수소공급을 중단하고 우회로를 통하여 질소를 흘리면서 반응기를 원하는 반응온도로 유지시킨 다음 원하는 메탄올 유입 분압으로 조절하여 반응을 시작하였다. 20-30분 후 정상상태에 도달하였을 때 유출기체를 GC(gas chromatograph)에 주입하여 분석하였다. 반응온도는 473-553 K이며, 메탄올 유입분압은 0.013-0.141 기압이었다.

2-3. 분석방법

GC(intersmat사, IGC 120MB)의 운반기체로 He을 25 cm^3/min로 흘렸으며, 반응기 유출기체를 6-way injection valve를 사용하여 주입하였다. H_2, N_2, CO, CH_4를 분석하기 위하여 1/8 in×1.8 m −80/+100 mesh molecular sieve column을 사용하였으며, 이 때의 오븐 온도는 실온으로 하였다. CH_4, CO_2, CH_3OH 등을 분석하기 위하여 1/8in×3 m −80/+100 mesh Porapak Q column을 사용하였으며, 이 때 오븐 온도는 CH_4와 CO_2가 나오기까지는 실온, 그 이후는 473 K까지 승온시켜 CH_3OH를 분석하였다.

Table 1. Experimental results at 473 K(W=0.20 g)

P_{Ao} (atm)	$F_{Ao}\times10^6$ (g-mol/min)	X_{Af}	$P_{A,avg}$ (atm)	$-r_{A,avg}\times10^6$ (g-mol/g-cat·min)
0.014	190	0.273	0.012	259
0.051	727	0.154	0.047	560
0.075	727	0.145	0.070	527
0.098	727	0.128	0.092	465
0.141	727	0.093	0.135	336
0.141	727	0.110	0.133	400

수소를 제외한 다른 성분들에 대해서는 Dietz[16]가 제시한 TCD의 열응답 인자를 그대로 사용하였다. 수소에 대한 열응답 인자는 조성에 따른 면적의 검량곡선에서 구하였는데 조성이 20%까지 거의 직선관계를 나타내었으며, 본 실험범위에서 열응답 인자는 0.857 (benzene=100)을 얻었다.

2-4. TPSR실험

493 K에서 분압변화 반응실험후 수소를 50 cm^3/min로 흘리면서 TPSR실험을 행하였다. 온도를 실온에서 873 K까지 분당 5 K로 상승시키면서 반응기 유출기체의 TCD응답을 연속으로 기록하였다. 또한 새로운 촉매로 갈아 넣은 후 같은 반응실험을 행한 후 TPSR실험을 행하면서, 반응기 유출기체를 GC로 분석하여 어떤 성분이 검출되는지를 확인하였다. 이 때의 GC 운반기체로는 H_2를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 화학흡착 실험결과

촉매의 수소 화학흡착량은 Benson과 Boudart[17]의 방법에 따라 흡착등온선을 0의 압력까지 외삽하여 절편에서 구한 결과 53 μmol/g-cat이었다. 니켈의 함량을 20 wt%로 잡으면, 환원도는 84%로서 비교적 높은 편이었으며, 환원된 니켈의 분산도는 0.037로서 비교적 낮았다.

3-2. 반응실험결과

473, 493 및 513 K에서 메탄올 유입 분압을 변화시키면서 얻은 결과를 Table 1-3에 정리하였다. 메탄올의 전화율은 조건에 따라 상당히 높은 값까지 얻어지므로 미분형 반응기로 볼 수 없다. 따라서 자료를 면밀히 분석하기 전에 우선 분압에 따른 반응속도의 경향을 알아보기 위해 메탄올의 유입분압과 유출분압의 산술평균분압 $P_{A,avg}$에 대하여 반응기 전체에 의한 촉매 무게당 평균반응속도 $-r_{A,avg}$를 플롯트해 보았다. Fig. 1에 나타

Table 2. Experimental results at 493 K(W=0.20 g)

P_{Ao} (atm)	$F_{Ao}\times10^6$ (g-mol/min)	X_{Af}	$P_{A,avg}$ (atm)	$-r_{A,avg}\times10^6$ (g-mol/g-cat·min)
(a) Set #1				
0.036	644	0.291	0.031	936
0.045	644	0.217	0.040	698
0.067	644	0.264	0.058	850
0.090	644	0.284	0.078	914
0.126	644	0.288	0.108	927
(b) Set #2				
0.013	62	0.745	0.0082	232
0.013	182	0.545	0.0095	497
0.045	643	0.323	0.038	1080
0.069	659	0.298	0.059	982
0.104	647	0.263	0.090	850
0.129	643	0.176	0.118	565
0.129	659	0.243	0.113	801

Table 3. Experimental results at 513 K(W=0.2 g)

P_{Ao} (atm)	$F_{Ao}\times10^6$ (g-mol/min)	X_{Af}	$P_{A,avg}$ (atm)	$-r_{A,avg}\times10^6$ (g-mol/g-cat·min)
0.041	727	0.400	0.033	1450
0.051	727	0.419	0.040	1520
0.075	727	0.448	0.058	1630
0.101	727	0.370	0.082	1350
0.141	727	0.389	0.114	1410

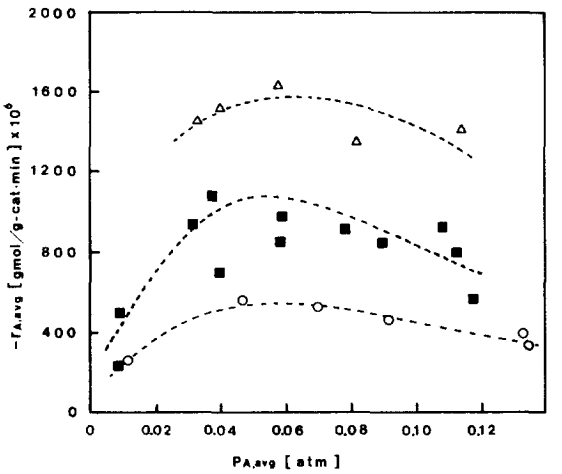

Fig. 1. Average rate of methanol decomposition vs. average partial pressure of methanol.
(○: 473 K, ■: 493 K, △: 513 K)

난 바와 같이 낮은 분압범위에서는 메탄올 분압에 따라 평균반응속도가 증가하나, 분압이 점점 높아짐에 따라

Table 4. Conversions and reaction rates at higher temperatures

T (K)	P_{A_0} (atm)	$F_{A_0}\times10^6$ (g-mol/min)	X_{Af}	$P_{A,avg}$ (atm)	$-r_{A,avg}\times10^6$ (g-mol/g-cat·min)
523	0.065	478	0.586	0.046	1400
533	0.065	478	0.778	0.040	1860
553	0.065	478	0.995	0.033	2380

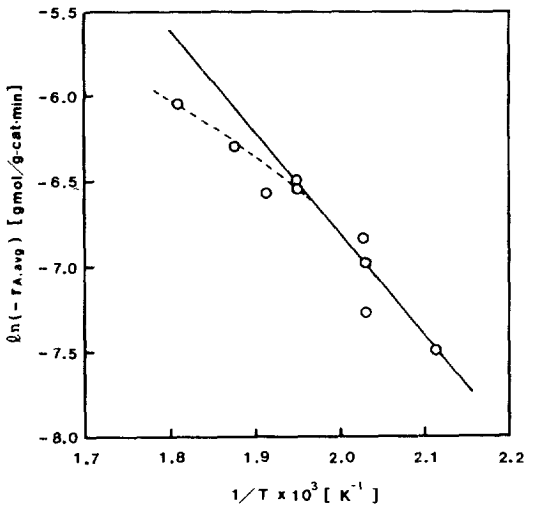

Fig. 2. $\ln(-r_{A,avg})$ vs. 1/T.
($P_{A,avg}$=0.03-0.05 atm)

최고점을 지나 차츰 감소하는 양상을 나타내고 있다. 분압을 변화시키는 순서는 무작위로 하였고, 같은 조건에서 뒤에 행한 실험의 반응속도가 약간 더 높게 나오는 경우도 있으므로 실험도중 촉매의 비활성화는 무시할 수 있음을 확인하였다. 또한 메탄올 분해반응의 평형상수[18]에서 계산한 평형전화율은 473 K에서 본 실험의 분압범위에서 99.8%이상이 되므로 실질적으로 열역학적인 제한을 받지 않는다. 따라서 겉보기 반응차수는 메탄올 분압이 낮을 때는 양의 차수를 가지고 분압이 높을 때는 음의 차수를 가진다는 것을 알 수 있다.

523 K 이상의 높은 온도에서 행한 반응실험결과는 Table 4에 나와 있다. 전화율이 50% 이상으로 상당히 높으며, 특히 553 K에서는 100%에 가까운 전화율을 나타내어 분압에 따른 영향을 알아보기 어렵기 때문에 분압 변화 실험은 하지 않았다. 근사적인 겉보기 활성화에너지(approximate apparent activation energy)를 알아보기 위하여 평균 분압이 비슷한($P_{A,avg}$=0.03-0.05 atm) 자료들에 대해 $\ln(-r_{A,avg})$를 1/T에 대하여 플롯트한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 온도가 높아짐에 따라

Table 5. Selectivities with temperature

Reaction temp. [K]	X_{Af}	S_{CO}	S_{CH4}	S_{CO2}
473	0.183	1.0	-	-
493	0.377	0.989	0.0055	0.0055
513	0.514	0.990	0.010	-
523	0.609	0.987	0.013	-
533	0.825	0.973	0.027	-
553	0.978	0.956	0.044	-

기울기가 완만해짐을 알 수 있으며, 이것은 전화율이 점점 높아지므로 예상되었던 결과이다. 따라서 전화율이 상대적으로 낮은 513 K 이하의 자료만으로 겉보기 활성화에너지를 구해보면 약 15 kcal/g-mol이 된다.

분해 기체에는 H_2와 CO 이외에 소량의 CH_4와 CO_2가 검출되었다. Table 5에 온도에 따른 CO, CH_4 및 CO_2의 선택도를 수록하였다. 선택도 S_i는 (i성분의 몰 수)/(반응한 CH_3OH 몰 수)로 정의하였다. CO_2는 493 K에서만 소량 검출되었고 다른 온도에서는 검지되지 않았다. CH_4는 온도가 올라감에 따라 생성량이 차츰 증가하였는데, 이것은 Ni이 잘 알려진 메탄화반응 촉매이므로 생성된 H_2와 CO 간에 메탄화반응에 의해 생성된 것으로 생각된다. 생성된 CH_4와 CO_2는 양이 많지 않으므로 메탄올 전화율이 거의 100%에 가까워도 CO의 선택도는 95% 이상을 나타내었다. H_2/CO의 비는 양론비인 2.0에 가까운 값을 나타내었다.

3-3. 반응메카니즘과 반응 속도식

Ni(110)면에 흡착된 메탄올에 대해 HREELS(high resolution electron energy loss spectroscopy)와 TPRS (temperatuare programmed reaction spectroscopy) 등을 이용하여 연구한 Bare 등[14]에 의하면, 메탄올은 약 150 K까지 분자상태로 흡착하나 180 K 이상에서 메톡시기(CH_3O)와 수소로 분해되어 흡착하며, 260-300 K에서 CO와 H_2로 분해되어 300-500 K에 걸쳐 CO와 H_2의 탈착이 일어난다고 하였다. 생성물로는 CO와 H_2만 검출하였는데, 이것은 C-O 결합이 그대로 보존되면서 수소가 떨어져 나오기 때문이라고 설명하였다. 또한 H_2-CO, HCO, 또는 COH 같은 중간체의 존재는 확인하지 못하였다고 하였다. 초고진공하에서 thermal desorption [8], UPS와 flash desorption[10], HREELS[11], time-resolved EELS[12], LEED, temperature-programmed EELS 및 TPRS[13]와 같은 방법을 이용하여 Ni에 흡착된 메탄올이 약 300 K 이하에서 분해되는 과정을 살펴본 다른 여러 연구논문들도 상기 결과와 대체로 일치하는 결과를 보고하였다.

한편, Gates 등[9]은 초고진공하에 Ni (111) 단결정

위에서 CH_3OH, CD_3OH와 CH_3OD의 흡착과 탈착 및 분해반응속도를 조사하였다. 이들은 290-500 K에서 CH_3OH와 CD_3OH의 reactive sticking coefficient와 분해반응속도는 서로 같은 반면, CH_3OD의 그 값들은 더 낮은 값을 나타내는 동위원소 효과(isotope effect)를 관찰하므로서, O-H 결합이 초기의 메탄올 흡착에 reactive center이며 메톡시기가 불안정한 중간체라고 주장하였다. 그리고, 375 K 이하에서는 CO가 다소 강하게 흡착되므로 빈 활성점(vacant site)이 재생되는 속도가 반응속도에 크게 영향을 미치지만, 400 K 이상에서는 빈 활성점의 분율이 1에 가깝기 때문에 메탄올이 표면에서 메톡시와 수소 원자로 분해하는 단계가 속도 결정단계이며, 그 뒤에 C-H 결합이 깨어지는 과정은 빨리 진행된다고 주장하였다.

초고진공하에서 관찰된 사실들이 본 실험조건에서 그대로 적용된다고 할 수는 없겠지만, 본 실험에서 분해생성물로서 CO와 H_2만 검출되었으므로 상기 연구보고들을 바탕으로 메톡시기로 흡착하는 과정을 거치는 다음과 같은 반응메카니즘과 반응속도식을 제안하고자 한다.

$$CH_3OH(g) + * \underset{}{\overset{K_A}{\rightleftharpoons}} CH_3OH\text{-}* \qquad (1)$$

$$CH_3OH\text{-}* + * \xrightarrow{k_s} CH_3O\text{-}* + H\text{-}* \quad (RDS) \qquad (2)$$

$$CH_3O\text{-}* + 3* \rightleftharpoons CO\text{-}* + 3H\text{-}* \qquad (3)$$

$$CO\text{-}* \rightleftharpoons CO + * \qquad (4)$$

$$2H\text{-}* \rightleftharpoons H_2 + 2* \qquad (5)$$

여기서 *는 활성점을 나타낸다.

본 실험조건하에서 메탄올 분해반응은 실질적으로 비가역반응이므로 단계 (2)를 비가역과정인 속도결정단계(RDS=rate-determining step)로 잡았으며, 단계 (1)은 거의 평형상태에 도달했다고(quasi-equilibrated) 볼 수 있다. 따라서 RDS 이후의 (3), (4) 및 (5) 단계는 가역과정이거나 비가역과정이거나에 관계없이 실질적으로 반응속도에 영향을 미치지 않는다. 특히 단계 (3)에서는 H_2CO나 HCO와 같은 중간체를 거칠른지는 모르지만, 그렇다고 하더라도 그 양은 매우 적을 것이고 [14], 또한 빠른 속도로 CO-*와 H-*로 전환된다고 생각하여[9] 간략하게 표현하였다.

위의 메카니즘에 따라 Langmuir-Hinshelwood형의 반응속도식을 유도하면 다음과 같다.

$$-r_A = \frac{k_s K_A P_A}{(1+K_A P_A)^2} \qquad (6)$$

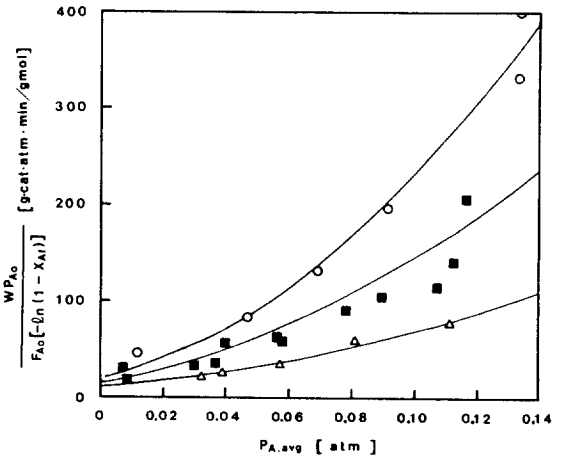

Fig. 3. Test of the performance eq. (8) for the integral reactor.
(○: 473 K, ■: 493 K, △: 513 K; the solid lines denote the calculated values)

(6)식을 유도할 때 흡착된 CO나 H의 양은 빈 활성점이나 흡착된 메탄올의 양에 비해 매우 적다고 가정하였다. (6)식을 보면 P_A가 매우 작으면 메탄올에 대해 양의 반응차수를 가지며, P_A가 매우 크면 음의 반응차수를 가지므로, 앞서 살펴본 결과와 정성적으로 부합됨을 알 수 있다.

본 실험에서 얻은 결과들은 전화율이 높은 편이므로 (6)식과 등온 적분반응기에 대한 성능식을 적용하여 (7)식을 얻었다.

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$
$$= \frac{1}{k_s K_A P_{Ao}}[\ln(1-X_{Af})] + \frac{2}{k_s}X_{Af} + \frac{K_A}{k_s}P_{Ao}X_{Af}\left(1-\frac{X_{Af}}{2}\right) \qquad (7)$$

(7)식은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{WP_{Ao}}{F_{Ao}[-\ln(1-X_{Af})]} = \frac{1}{k_s}\left\{\frac{1}{K_A} + 2\frac{P_{Ao}X_{Af}}{[-\ln(1-X_{Af})]} + K_A\frac{P_{Ao}X_{Af}}{[-\ln(1-X_{Af})]}\left[P_{Ao}\left(1-\frac{X_{Af}}{2}\right)\right]\right\} \qquad (8)$$

(8)식이 실험자료와 부합되는지를 알아보기 위하여 각각의 온도에서 매개변수 k_s와 K_A의 최적값을 구하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 계산치와 실험치가

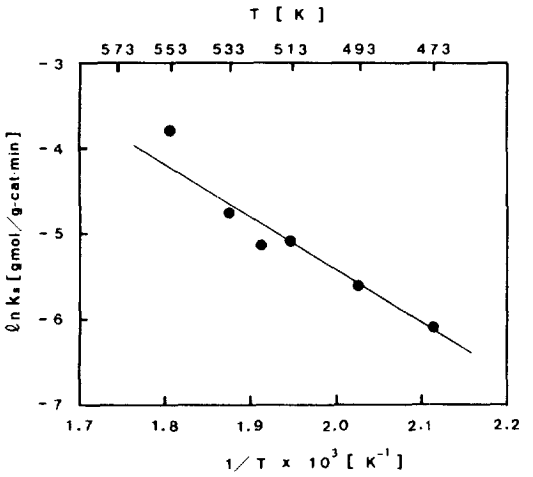

Fig. 4. Ln k_s vs. 1/T.
[The solid line denotes the values calculated by eq. (9)]

잘 부합됨을 알 수 있으며, 이로부터 구한 k_s와 K_A는 다음과 같다.

$$k_s = 856 \exp(-E_s/RT) \quad :[\text{g-mol/g-cat·min}] \quad (9)$$
$$E_s = 12.1 \text{ kcal/g-mol}$$

$$K_A = 0.0428 \exp(-\Delta H_A/RT) \quad :[\text{atm}^{-1}] \quad (10)$$
$$\Delta H_A = -6.14 \text{ kcal/g-mol}$$

여기서 구한 메탄올의 흡착열 ΔH_A는 비교적 낮은 값인데, 메탄올은 자체로서 안정한 화합물이므로 분자상태로 흡착한다면 그 흡착열은 작을 것으로 예상할 수 있다. 앞서 언급한 초고진공하의 메탄올 흡착에 대한 연구보고를 보면 180 K 이하에서 분자상태로 안정하게 흡착한다고 하였고, 300 K까지 온도가 올라감에 따라 메톡시기로 분해되어 흡착한 다음 CO와 H_2로 분해된다고 하였는데, 분해과정의 RDS는 메톡시기에서 첫번째 수소가 떨어져 나가는 단계로서 이 과정의 활성화에너지는 16-17 kcal/g-mol이라고 하였다[12, 13]. 그런데 초고진공하에서 나온 상기 보고들은 온도가 낮은 조건에서 관찰된 것으로서, 낮은 온도에서는 메탄올 분해반응의 평형상수는 낮고 흡착된 메톡시기가 안정된 상태로 존재할 수 있겠지만, 본 실험에서처럼 반응온도와 메탄올 분압이 높은 경우에는 RDS가 달라진다고 보는 것이 불합리하지는 않은 것으로 생각되며, 이것은 Gates 등[9]의 주장과 부합된다. (6)식에 의하면 겉보기 활성화에너지는 반응조건에 따라 달라지며 그 범위는 약 6-18 kcal/g-mol인데, Fig. 2의 결과는 이 범위내에서 부합된다고 볼 수 있다.

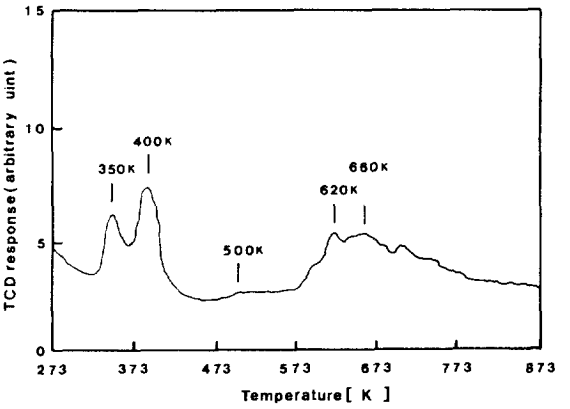

Fig. 5. Temperature-programmed surface reaction(TPSR) of the carbon species deposited on the Ni/SiO_2 catalyst.

523 K이상에서 얻은 반응실험자료에 대하여 (8)식이 적용되는지를 알아보기 위하여 K_A 값은 (10)식에 따른다고 가정하고, Table 4의 실험자료로부터 (8)식에 의해 구한 k_s 값들을 Fig. 4에 나타내었다. 523 K이상의 자료들에서 얻은 k_s 값들도 (9)식과 꽤 잘 맞으므로 반응속도식으로 제안한 (6)식이 본 연구의 실험범위에서 그대로 적용될 수 있음을 알 수 있다.

위에서 제안한 반응메카니즘 이외에 몇 개의 다른 메카니즘을 설정하고 반응속도식을 유도하여 실험자료와 맞추어 보았으나, 합리적인 결과를 얻지 못하였다. 예를 들어, RDS가 다음과 같다고 가정하면,

$$CH_3OH\text{-}* + * \rightleftharpoons CH_3O\text{-}* + H\text{-}* \quad (11)$$

$$CH_3O\text{-}* + * \longrightarrow CH_2O\text{-}* + H\text{-}* \quad (\text{RDS}) \quad (12)$$

여기서 유도된 반응속도식은 속도식 분자에 수소 분압항이 나타나서 실험자료와 맞지 않았다. Yasumori 등[7]은 573-703 K, 약 0.03 기압 이하의 반응조건하에서 니켈 선(wire) 위에서 메탄올 분해반응을 수행하였고, 다음과 같은 RDS와 초기 반응속도식을 제시하였다.

$$CH_3O\text{-}* + H\text{-}* \longrightarrow CH_2O\text{-}* + H_2(g) \quad (\text{RDS}) \quad (13)$$

$$-r_{A0} = \frac{a\, P_A}{(1 + b\, P_A^{1/2})^2} \quad (14)$$

(14)식은 적용 압력과 온도범위가 본 실험과 다를 뿐만 아니라, 겉보기 반응차수가 음수가 될 수가 없으므로 본 실험결과와 맞지 않음은 명백하다.

3-4. TPSR 결과

TPSR 실험에서 TCD응답을 연속적으로 기록한 결과가 Fig. 5에 나와 있다. 반응기 유출기체를 GC로 분석한 결과와 종합하면 350 K에서 나오는 피크는 메탄올이며. 400 K에서 나오는 피크는 물이다. 약 500 K부터 CH_4가 나오기 시작하여 660 K에서 그 양이 최대가 되며 840 K까지 CH_4가 검출되었다. 620 K에서는 C_2H_4가 상당히 검출되었고, 800 K 이상에서는 소량의 CO_2와 C_2H_6가 검출되었다.

McCarty와 Wise[19]에 의하면, Ni/Al_2O_3에 의한 메탄화반응중에 표면에 퇴적된 탄소는 수소화 반응성의 순서에 따라 화학흡착된 탄소 원자(α-carbon), 니켈카바이드, 무정형 탄소(β-carbon), 결정성 탄소고분자의 4종류로 나눌 수 있으며, 이들 탄소가 수소화되는 온도범위는 α-carbon에 대해 473± 20 K, 니켈카바이드에 대해 약 550 K, β-carbon에 대해 680± 30 K이며, 결정성 고분자는 873 K이하에서는 거의 반응성이 없다고 하였다. Moon 등[19]은 환원도가 높은 nickel wire 상에서 CO 수소화 반응을 시킨 결과 β-carbon이 많이 생성되었다고 하였다. 본 실험에 사용된 촉매의 경우를 보면 퇴적된 탄소는 주로 β-carbon이라고 볼 수 있는데, 환원도가 비교적 높기 때문에 Moon 등[20]의 연구결과와 비슷한 결과를 나타내었다고 본다. β-carbon은 비교적 반응성이 낮은 편이기 때문에 CO 수소화 반응에서는 활성을 감소시키는 작용을 하지만, 메탄올 분해반응에서는 눈에 띄는 비활성화가 관찰되지 않았으므로 β-carbon 생성이 활성에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

4. 결 론

Ni/SiO_2 촉매를 사용하여 반응온도 473-553 K, 메탄올 분압 0.141기압 이하의 범위에서 메탄올 분해반응을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 분해 생성물로는 CO와 H_2만 얻어졌으며, 부수되는 메탄화 반응으로 소량의 CH_4가 생성되었고, CO의 선택도는 95%이상이었다.

(2) 흡착된 메탄올이 흡착된 메톡시기로 분해되는 단계가 RDS인 반응메카니즘에서 유도된 다음과 같은 반응속도식이 실험자료와 잘 부합되었다.

$$-r_A = \frac{k_s K_A P_A}{(1+K_A P_A)^2}$$

(3) 반응도중 주로 β-carbon이 퇴적되나, 이것이 활성이나 선택도에 미치는 영향은 인지할 수 없었다.

감 사

본 연구의 연구비 일부를 지원해 준 촉매기술연구센터(RCCT)에 감사드립니다.

사용기호

- a, b : kinetic parameters in eq. (14)
- E_s : activation energy for the surface reaction (2) [kcal/g-mol]
- F_{A0} : feed rate of methanol [g-mol/min]
- K_A : equilibrium constant for methanol adsorption [atm $^{-1}$]
- k_s : rate constant for the surface reaction (2) [g-mol/g-cat·min]
- P_A : partial pressure of methanol [atm]
- P_{A0} : partial pressure of methanol at reactor inlet [atm]
- $P_{A,avg}$: arithmatic average partial pressure of methanol between reactor inlet and outlet [atm]
- $-r_A$: rate of methanol decomposition [g-mol/g-cat·min]
- $-r_{A,avg}$: average rate of methanol decomposition in the reactor [g-mol/g-cat·min]
- $-r_{A0}$: initial rate of methanol decomposition in Ref. 7
- S_i : seletivity of component i(i=CO, CO_2 or CH_4) [-]
- X_A : conversion of methanol [-]
- X_{Af} : conversion of methanol at reactor outlet [-]
- ΔH_A : heat of methanol adsorption [kcal/g-mol]

참고문헌

1. 서 곤 : 촉매, **4**(2), 125(1988).
2. 하백현 : 촉매, **7**(1), 10(1991).
3. 瀧下利男, 酒井孝之, 山口郁夫, 點澤正, 金榮吉 : 自動車技術會 論文集, No. 31, 21(1985); ibid, No. 31, 29(1985).
4. Miyazaki, E. and Yasumori, I.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2012(1967).
5. Madhusudhan Rao, V. and Shankar, V.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **42**, 183(1988).
6. Imai, T.: *Shokubai*, **28**, 195(1986).
7. Yasumori, I., Nakamura, T. and Miyazaki, E.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1372(1967).
8. Gasser, R. P. H., Roberts, K. and Stevens, A. J.: *J. Catal.*, **37**, 179(1975).
9. Gates, S. W., Russel, Jr., J. N. and Yates, Jr., J. T.: *J. Catal.*, **92**, 25(1985).
10. Rubloff, G. W. and Demuth, J. E.: *J. Vac. Sci. Tech-*

nol., **14**, 419(1977).
11. Demuth, J. E. and Ibach, H.: *Chem. Phys. Letters*, **60**, 395(1979).
12. Richter, L. J. and Ho, W.: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**, 1549(1985).
13. Richter, L. J. and Ho, W.: *J. Chem. Phys.*, **83**, 2569 (1985).
14. Bare, S. R., Stroscio, J. A. and Ho, W.: *Surf. Sci.*, **150**, 399(1985).
15. Steinbach, F., Krall, R., Cai, J.-X. and Kiss, J.: Proceed. 8th Int. Congr. Catal., Vol. 3, 359, DECHEMA, Frankfurt, 1984.
16. Dietz, W. A.: *J. of G. C.*, **68**(Feb., 1967).
17. Wade, L. E., Gengelback, R. B., Trumbley, J. L. and Hallbauer, W. L.: "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., Vol. 15, p. 398, Willey, New York(1981).
18. Benson, J. E. and Boundart, M.: *J. Catal.*, **4**, 704 (1965).
19. McCarty, J. G. and Wise, H.: *J. Catal.*, **57**, 406 (1979).
20. Moon, S. H., Yoon, K. E. and Kim, Y. G.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **3**(1), 61(1986).