

FTIR을 이용한 Cu/SiO₂ 촉매상에서의 메탄올 분해반응 연구

이동근[†] · Alexis T. Bell*

경상대학교 공과대학 화학공학과, 경상대학교 환경보전연구소

*U. C. Berkeley 화학공학과

(1995년 4월 20일 접수, 1995년 12월 12일 채택)

FTIR Studies of Methanol Decomposition on Cu/SiO₂

Dong-Keun Lee[†] and Alexis T. Bell*

Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University

*Department of Chemical Engineering, University of California at Berkeley

(Received 20 April 1995; accepted 12 December 1995)

요 약

Cu/SiO₂ 촉매에서의 메탄올 분해반응을 연구하기 위하여 FTIR 실험을 행하였다. 촉매 표면에 존재하는 메탄올 분해반응 중간물질로는 메탄올, methoxy, formaldehyde, methylenebis(oxy) 및 formate 그룹이 IR 실험결과 나타났으며, 구리의 표면 상태가 이들 표면중간물질의 특성에 영향을 주었다. 환원된 촉매의 경우 methoxy가 매우 불안정하고 bidentate formate가 존재한 반면, 부분산화된 촉매의 경우 methoxy의 생성이 두드러졌고 unidentate formate가 존재하였다. 상온에서부터 300°C까지의 승온 FTIR 스펙트럼 결과로부터 Cu/SiO₂ 촉매상에서의 메탄올 분해반응 메커니즘을 제시하였다.

Abstract—Methanol decomposition on Cu/SiO₂ has been investigated by means of Fourier transform infrared spectroscopy. Infrared spectroscopy experiments showed the following surface methanol decomposition intermediates on Cu/SiO₂: methanol, methoxy, formaldehyde, methylenebis(oxy), and formate groups. The characteristics of surface intermediates were affected by the oxidation state of copper. On reduced copper methoxy was highly unstable and bidentate formate was formed, while on oxidized copper methoxy was stable and unidentate formate was formed. A mechanism of methanol decomposition was also proposed based on temperature programmed infrared experiment from 20 to 300°C.

Key words: Methanol Decomposition, Cu/SiO₂, Formate, FTIR, Methoxy

1. 서 론

메탄올 분해반응의 경로는 메탄올 합성반응 경로와 밀접하게 연관되어 있기 때문에 구리 촉매상에서의 메탄올 합성반응을 연구하기 위해서는 그 역반응인 메탄올 분해반응을 연구할 필요가 있다. Cu(100) 및 Cu(110) 표면에서의 메탄올 흡착과 분해에 관한 연구결과 메탄올이 분해 흡착되어 methoxy를 형성하고 표면산소가 존재하는 경우 methoxy를 안정화시키는 것으로 알려져 있으며, 반면 환원된 Cu 표면에서는 methoxy가 370 K 부근에서 formaldehyde와 methyl formate로 분해되는 것으로 알려져 있다[1-7]. 본 연구에서는 메탄올 분해반응의 경로를 보다 상세히 조사하기 위하여 in situ FTIR 실험을 행하였으며, 상온에서 메탄올 흡착시 FTIR 스펙트럼과 상온으로부터 300°C까지 승온하면서 5°C 간격으로 얻은 FTIR 스펙트럼결과로부터 메탄올 분해반응 경로를 제시하였다.

2. 실험

실리카(Carbosil M-5, Surface Area 200 m²/g) 담지 구리 촉매는 Kohler 등[8]의 방법에 따라 이온 교환 방법에 의해 제조하였다. 구

리의 함량은 X-ray fluorescence로 분석하였으며 7.04 wt%로 나타났다. 제조된 촉매는 500°C에서 소성시킨 후 저장하였으며, 실험시 수소로 240°C에서 3시간 동안 환원시켰다. 환원된 구리의 표면을 산화시키기 위하여 5% 산소로 90°C에서 90분간 처리하였는데 이는 105°C 이상에서는 구리 전체가 산화되는 점을 피하기 위해서였다[9]. 구리의 분산도는 표면 구리당 일산화탄소의 흡착 stoichiometry를 0.18로 가정하여[10] 일산화탄소의 흡착으로부터 구하였으며 그 결과 0.38로 나타났다.

In situ FTIR 실험을 위해서 50 mg의 촉매 분말을 7000 psi에서 30초간 압축하여 2 cm 직경의 wafer로 제조하였고, dead volume이 0.4 cm³인 IR cell[11]에 장착하였다. IR cell에 공급되는 기체들의 유속은 질량속도제어기(Tylan)에 의해 조절되었다. Ar, H₂, O₂ 기체들은 Matheson사의 UHP등급의 순도를 지녔다. 기체 내의 미량 불순물 제거를 위해서 Ar기체는 Oxsorb(CrO₃) trap과 molecular sieve (3A Davison grade 564) trap을 통과시켰고, 수소는 Deoxo장치(Engelhard)와 molecular sieve trap을 통과하도록 하였다. 메탄올은 0.96%의 혼합기체(balance Ar)로서 Matheson사에 의해 주문 제조되었다. IR 스펙트럼은 Bio-rad Model FTS-15/80 Fourier transform infrared spectrometer에서 얻어졌다.

3. 결과 및 고찰

303 K에서 실리카 담체에 8 torr의 메탄올을 흡착시켰을 때 시간에 따른 IR 스펙트럼의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 피크들은 실리카에 흡착된 메탄올에 관련된 것들이다. 실리카만의 피크들이 나타내는 표면 물질의 특성을 Table 1에 나타내었다. 1628 cm^{-1} 의 물의 피크는 메탄올과 실리카표면의 -OH그룹간의 수소결합에 의한 것이다. Fig. 2는 환원시킨 Cu/SiO₂ 촉매에 메탄올을 30분간 흡착시켰을 경우 IR 스펙트럼을 보여주고 있으며, 실리카만의 경우와 다른 부분들이 나타나고 있다. 실리카에서의 스펙트럼과 Cu/SiO₂에서의 스펙트럼의 차이를 알아보기 위해서 두 스펙트럼을 subtraction하였으며 그 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. CH-stretching 영역에서는 2951, 2934(sh)와 2851 cm^{-1} 의 피크들이 나타나고 있고, CO-stretching 영역에서는 1712, 1722, 1564, 1553, 1366, 1352 cm^{-1} 의 피크들이 나타나고 있다. 이들 각각의 피크들이 나타나고 있는 표면 물질의 특성을 Table 2에 나타내었다. 1712와 1722 cm^{-1} 의 피크는 항상 짝으로 나타나는데 이들은 모두 포름알데히드와 관련된 피크들이다. 2851 cm^{-1} 의 피크에는 메탄올과 bidentate formate가 동시에 포함되어 있다.

Fig. 4는 산소에 의해 표면 산화된 Cu/SiO₂ 촉매에서의 메탄올 흡착 후의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 환원된 촉매에서는 구리 표면에 주로 메탄올(2948-2959 cm^{-1}), 포름알데히드(1722 cm^{-1}) 및 bidentate formate(1352 cm^{-1})의 피크가 나타났던 반면 표면 산화된 촉매에서는 메탄올(2962, 2857 cm^{-1}), methoxy(2931, 2820 cm^{-1}), unidentate formate(2899, 1593-1598, 1365 cm^{-1}), methylenebis(oxy)(2761-2763, 1406-1408 cm^{-1}) 및 포름알데히드(2820, 1722 cm^{-1}) 등

의 보다 다양한 표면 물질들이 존재하고 있다. Methoxy는 환원된 촉매에서는 매우 불안정하여 거의 나타나지 않으나 표면 산화된 촉매에서는 안정된 상태를 보여주며, 환원된 촉매에서는 주로 bidentate formate가 존재하지만 부분 산화된 촉매에서는 bidentate formate 대신 unidentate formate가 주로 존재함을 알 수 있다. 또한 환원된 촉매에서는 거의 나타나지 않는 methylenebis(oxy)가 산화된 촉매에서는 뚜렷하게 존재함을 알 수 있다. 이로부터 구리의 표면

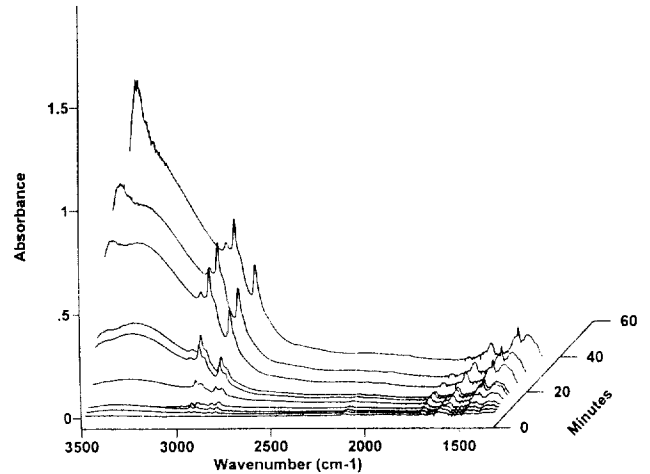


Fig. 2. IR spectrum of adsorbed methanol on reduced Cu/SiO₂.

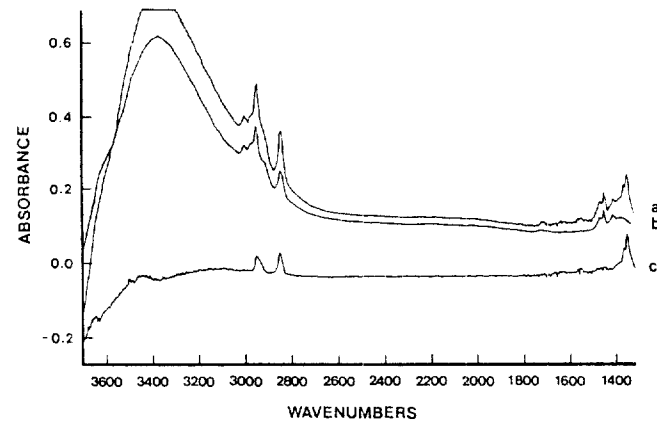


Fig. 3. A typical IR spectrum of adsorbed methanol on Cu(a: Cu/SiO₂, b: SiO₂, c: Cu).

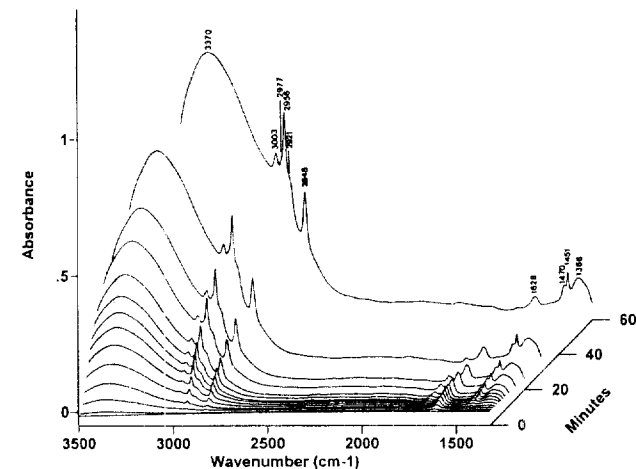


Fig. 1. IR spectrum of adsorbed methanol on SiO₂.

Table 1. Assignments of infrared bands observed for CH₃OH adsorbed at 303 K on SiO₂

Species	Mode	Wave-number(cm^{-1})	Ref.
CH ₃ OH	ν_{OH}	3370	[13]
CH ₃ OH	ν_{CH}	3003	[14, 15]
CH ₃ OH	ν_{CH}	2977	[15]
CH ₃ OH	ν_{CH}	2956	[13, 14, 15]
CH ₃ OH	ν_{CH}	2921	[14, 15]
CH ₃ OH	ν_{CH}	2848	[1, 13, 15]
CH ₃ OH	δ_{CH}	1470	[14]
CH ₃ OH	δ_{CH}	1451	[15]
CH ₃ OH	δ_{OH}	1366	[14, 16]

Table 2. Assignments of infrared bands observed for CH₃OH adsorbed at 303 K on reduced Cu

Species	Mode	Wave-number(cm^{-1})	Ref.
CH ₃ OH	ν_{CH}	2951	[14]
CH ₃ OH	ν_{CH}	2851	[14]
CH ₃ O	ν_{CH}	2888 ^a	[14]
CH ₃ O	ν_{CH}	2822 ^a	[14]
CH ₂ O	ν_{CO}	1712, 1722	[17]
u-HCOO ^b	ν_{COO}	1366	[18, 19]
b-HCOO ^c	$\nu_{\text{COO}} + \delta_{\text{CH}}$	2934	[18, 19]
b-HCOO ^c	ν_{CH}	2851	[14]
b-HCOO ^c	ν_{COO}	1553	[14, 19]
b-HCOO ^c	ν_{COO}	1352	[14, 18, 19]

^aObserved only at elevated temperatures. ^bUnidentate formate. ^cBidentate formate.

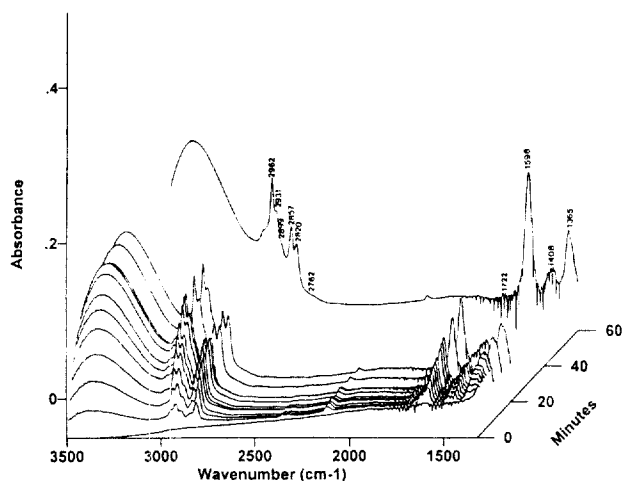


Fig. 4. IR spectrum of adsorbed methanol on oxidized Cu/SiO₂.

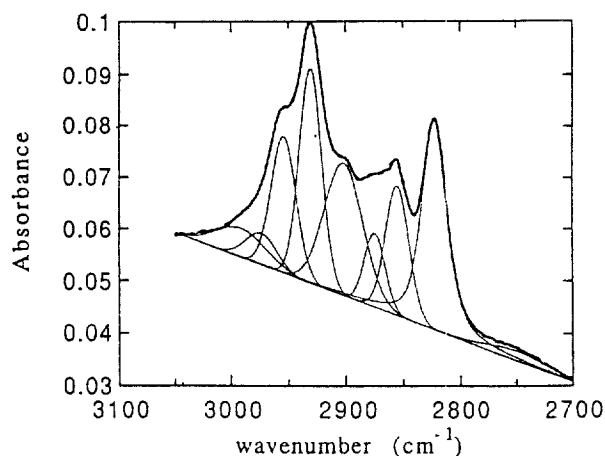


Fig. 7. A typical result of IR spectrum deconvolution.

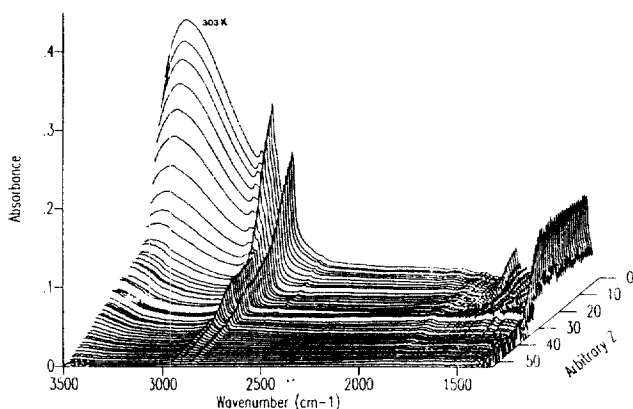


Fig. 5. Temperature programmed IR spectrum of methanol decomposition on reduced Cu/SiO₂.

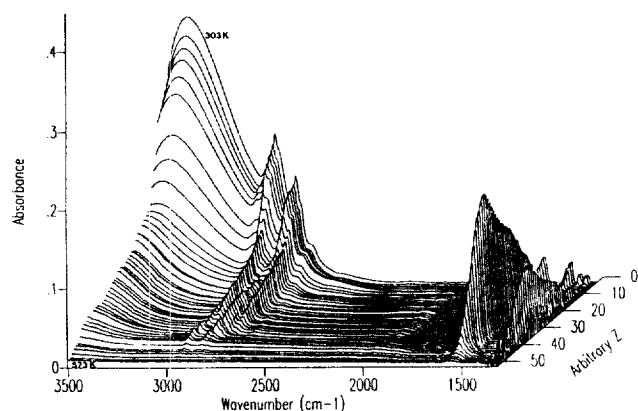


Fig. 6. Temperature programmed IR spectrum of methanol decomposition on oxidized Cu/SiO₂.

산화상태에 따라 메탄올의 흡착 및 분해 과정이 다르게 진행됨을 예견할 수 있다.

메탄올의 분해 과정을 보다 상세히 알아보기 위해 흡착된 메탄올의 승온표면반응(Temperature Programmed Surface Reaction)을 실시하였다. 303 K에서 메탄올을 흡착시키고 아르곤으로 purge한 후 아르곤 분위기하에서 촉매 wafer 표면의 온도를 5 K/min의 선형 속도로 승온시키면서 1분마다 FTIR 스펙트럼을 얻었다. Fig. 5와 6은

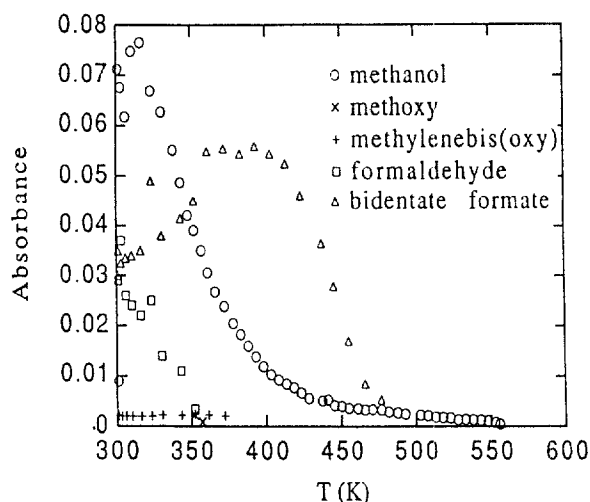


Fig. 8. Changes in the concentration of surface intermediates on reduced Cu/SiO₂ with temperature(methanol : 2951 cm⁻¹, methoxy : 2822 cm⁻¹, methylenebis(oxy) : 2698 cm⁻¹, formaldehyde : 1722 cm⁻¹, bidentate formate : 1352 cm⁻¹).

승온표면반응 동안의 온도에 따른 IR 스펙트럼의 변화를 각각 환원된 촉매와 표면 산화된 촉매에 대해 3차원적으로 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 구리의 표면산화 상태에 따라 메탄올의 분해과정이 다르게 나타남을 알 수 있다. 메탄올의 분해반응 메커니즘을 규명하기 위해서는 촉매 표면 물질들의 농도 변화를 정확히 아는 것이 우선되어야 한다. 그러나 그림에서 보듯이 2700-3500 cm⁻¹ 사이의 CH-stretching 영역에서는 여러 표면 물질들이 겹쳐서 나타나고 있어(특히 표면산화된 촉매의 경우) 표면 물질의 농도변화 관찰을 어렵게 하고 있다. 이에 따라 각 표면 물질의 농도를 보다 정확히 파악하기 위해 이 영역에서의 피크들을 각각의 성분으로 deconvolution 하였으며 그 대표적인 결과가 Fig. 7에 나타나 있다.

Fig. 8과 9는 각각 Fig. 5와 6의 각 표면 성분의 온도에 따른 농도 변화를 나타낸 것인데 구리 표면의 산화 정도에 따라 다른 경향을 보여주고 있다. 환원된 촉매의 경우(Fig. 8) 메탄올과 포름알데히드가 온도 증가에 따라 감소하고 있고, 소량의 methylenebis(oxy)는 370 K까지 나타나고 있다. Bidentate formate는 약 400 K에서 최대값을 보이고 있다. 그러나 methoxy의 농도는 매우 낮아 350 K 부근에서 잠시 나타날 뿐이다. Methoxy와 methylenebis(oxy)의 농도가 매

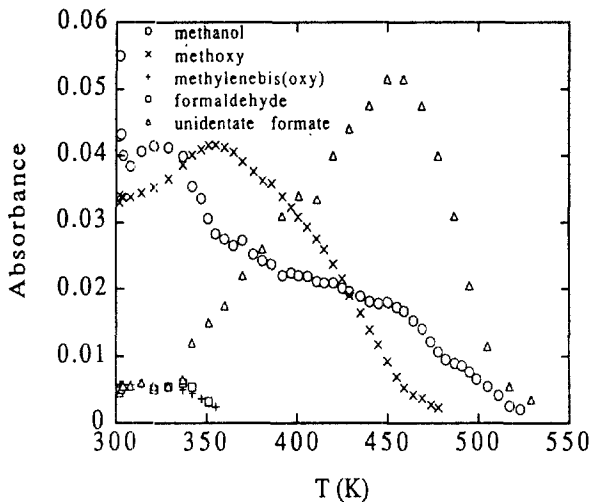


Fig. 9. Changes in the concentration of surface intermediates on oxidized Cu/SiO₂ with temperature (methanol : 2962 cm⁻¹, methoxy : 2820 cm⁻¹, methylenebis(oxy) : 2762 cm⁻¹, formaldehyde : 1722 cm⁻¹, unidentate formate : 1365 cm⁻¹).

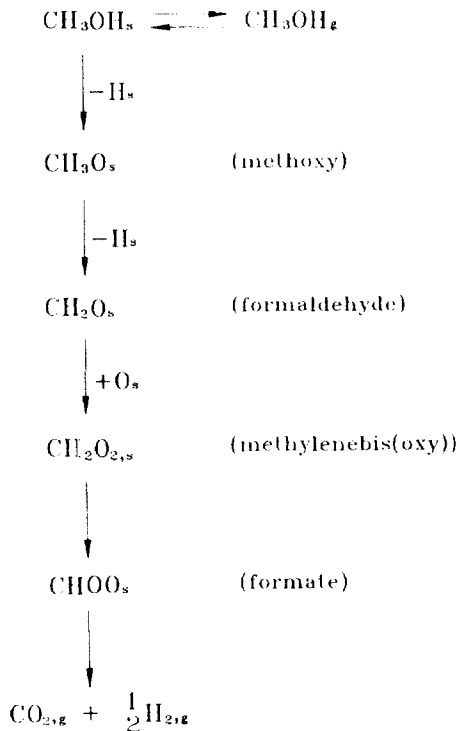


Fig. 10. Proposed path of methanol decomposition on Cu/SiO₂ catalyst.

우 낮아 Fig. 8의 결과만으로 메탄올의 분해경로를 정확히 알아내기 어려우나, 메탄올은 먼저 methoxy로 전환되고 methoxy는 다시 포름알데히드를 거쳐 methylenebis(oxy)로 전환될 것으로 예상된다. 이 과정에서 methoxy로의 전환 단계와 methoxy가 포름알데히드로 전환되는 단계는 매우 빠른 속도로 진행되는 것으로 생각된다. 포름알데히드의 농도가 감소하기 시작하는 온도부터 methylenebis(oxy)가 생성되나 그 양이 매우 소량이고 반면에 bidentate formate는 현저히 증가한다. 이는 포름알데히드가 빠른 속도로 methylenebis(oxy)로 전환된 후 다시 bidentate formate로 전환되기 때문으로 생각된다. 특히 포름알데히드와 methylenebis(oxy)의 생성이 끝나는 온도인 370

K 부근에서 bidentate formate의 농도가 최대값을 보이다가 감소하는 현상이 이를 뒷받침하고 있다. 메탄올의 TPD 실험결과[12] formate 분해온도에서 이산화탄소와 수소가 2:1의 비율로 생성되는 것으로 보고되었으며 이는 formate가 이산화탄소와 수소로 분해됨을 나타내고 있다. 이 결과를 바탕으로 bidentate formate는 최종적으로 이산화탄소와 수소로 분해되는 것으로 생각된다.

산소에 의해 부분 산화된 촉매의 경우(Fig. 9) methoxy의 뚜렷한 생성을 관찰할 수 있다. 그러나 포름알데히드와 methylenebis(oxy)의 농도는 매우 낮게 나타나고 있으며 350 K 이상에서는 소멸하였다. 350 K 부근에서 methoxy의 농도가 감소하기 시작하는데 methoxy가 감소하기 시작하는 온도에서 unidentate formate가 생성되기 시작함을 알 수 있다. 이를 종합해 볼 때 포름알데히드와 methylenebis(oxy)의 농도가 낮아 이들의 역할을 논하기 어려우나 먼저 메탄올이 methoxy로 전환되고 methoxy는 포름알데히드와 methylenebis(oxy)를 거친 후 unidentate formate로 전환되는 것으로 예상된다. Unidentate formate는 460 K 부근에서 감소하는데 이는 이산화탄소와 수소로 전환되기 때문으로 생각된다.

이상의 FTIR 실험결과를 미루어 볼 때 메탄올 분해반응의 경로는 Fig. 10과 같이 진행될 것으로 예상된다.

4. 결 론

Cu/SiO₂상에서의 메탄올 분해반응의 FTIR 분석결과 구리 표면에 존재하는 반응중간물질들의 생성은 구리의 표면산화상태에 영향을 받았다. Methoxy는 환원된 구리 표면에서 불안정상태로 존재하였으나 산화된 구리표면에서는 매우 안정된 상태로 존재하였다. 또한 formate는 환원된 구리표면에서 bidentate formate 형태로 존재하였으나 산화된 구리 표면에서는 unidentate formate 형태로 존재하였다. 또한 구리 표면에서의 메탄올의 분해과정은 Fig. 10과 같이 진행되는 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 재단법인 연암문화재단의 교수해외파견사업의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Wachs, I. E. and Madix, R. J.: *J. Catal.*, **53**, 208(1978).
2. Sexton, B. A.: *Surf. Sci.*, **88**, 299(1979).
3. Sexton, B. A., Hughes, A. E. and Auery, N. R.: *Appl. Surf. Sci.*, **22/23**, 404(1985).
4. Barmes, C., Pudney, T., Guo, Q. and Bowker, M.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2693(1990).
5. Ryberg, R.: *Phys. Rev.*, **B31**, 2545(1985).
6. Stohr, J., Gland, J. L., Eberhath, W., Outka, D., Madis, R. J., Sette, F., Koestner, R. J. and Doebler, C.: *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2414(1983).
7. Fu, S. S. and Somorjai, G. A.: *J. Phys. Chem.*, **96**, 4542(1992).
8. Kohler, M. A., Lee, J. C., Trimm, D. L., Cant, N. W. and Wainwright, M. S.: *Appl. Catal.*, **31**, 309(1987).
9. Evans, J. W., Wainwright, M. S., Waugh, K. C. and Whan, D. A.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 183(Faraday Symposium 21)*, 2193(1987).
10. Parris, G. E. and Klier, K.: *J. Catal.*, **97**, 374(1986).

11. Hicks, R. F., Kellner, C. S., Savatsky, B. J., Hecker, W. C. and Bell, A. T.: *J. Catal.*, **71**, 216(1981).
12. Sandoval, M. J.: M. S. Thesis, Dept. of Chem. Eng., U. C. Berkeley, CA, 1993.
13. Berrello, E., Zecchina, A. and Morterra, C.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 2938(1967).
14. Millar, G. J., Rochester, C. H. and Waugh, K. C.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2795(1991).
15. Morrow, B. A.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2785(1974).
16. Falk, M. and Whalley, E.: *J. Chem. Phys.*, **34**, 1554(1961).
17. Millar, G. J., Rochester, C. H. and Waugh, K. C.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2785(1991).
18. Millar, G. J., Rochester, C. H. and Waugh, K. C.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1491(1991).
19. Millar, G. J., Rochester, C. H., Howe, C. and Waugh, K. C.: *Mol. Phys.*, **76**, 833(1991).