

## Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매에 의한 메탄올 분해반응

김성일 · 윤기준<sup>†</sup>

성균관대학교 공과대학 화학공학과  
(1996년 3월 22일 접수, 1996년 6월 21일 채택)

## Methanol Decomposition over Cu-Ni/SiO<sub>2</sub>

Sung Il Kim and Ki June Yoon<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea  
(Received 22 March 1996; accepted 21 June 1996)

### 요 약

Cu/Ni 조성비를 달리하여 제조한 Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매를 사용하여 메탄올 분해반응을 수행하였고, 니켈 단독촉매와 비교하여 구리의 역할을 알아보았다. Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매의 구리 표면조성은 니켈 표면조성보다 월등히 높지만 메탄올 분해반응에 대한 활성화 에너지, 선택도 및 활성이 니켈 단독촉매의 그것들과 유사하였기 때문에 메탄올 분해는 주로 니켈 활성점에서 일어난다고 판단된다. 구리의 존재는 인접한 니켈 활성점 쌍을 감소시키므로서 메탄올 분해의 TOF(turnover frequency)를 감소시키고 메탄의 생성을 억제시키는 작용을 하였다. Cu/Ni 비가 증가함에 따라 메탄의 생성은 점차 저해되었으나, 활성화 에너지와 TOF는 일정한 경향이 없었다. 반응차수는 Cu/Ni 비에 관계없이 거의 일정하였고, 또한 니켈 단독촉매와는 달리 메탄올 분압에 관계없이 일정하였으며, 이것은 구리의 영향 때문으로 생각한다.

**Abstract**—Decomposition of methanol over Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts which were prepared with various Cu/Ni ratios was carried out and the roles of copper were investigated by comparing the reaction results with those obtained from a nickel-only catalyst. Although the surface composition of copper was much higher than that of nickel, the overall catalytic characteristics such as the activation energy, selectivity and activity were similar to those of the nickel-only catalyst. Thus it is concluded that the decomposition of methanol takes place mainly on the nickel sites. Incorporation of copper reduces the number of adjacent nickel-site pairs, resulting in decrease of the TOF(turnover frequency) of methanol decomposition and inhibition of the methane formation. As the Cu/Ni ratio increased, the formation of methane became more inhibited while no obvious trend was observed for the activation energy and the TOF. The reaction order was almost independent of the Cu/Ni ratio and also remained constant with the partial pressure of methanol, contrary to the case for the nickel-only catalyst; this is considered to be another effect of copper.

**Key words:** Copper-Nickel, Decomposition, Methanol, Silica-supported

### 1. 서 론

메탄올 분해에 의해 얻은 합성가스는 화학제품 합성원료나 자동차 연료 등으로 사용할 수 있으며[1, 2], 수증기 개질반응과 결합하여 연료전지용 또는 강래의 수소 자동차용 수소 생산에 이용될 수 있다[3]. 또한 근래에 메탄올 분해반응은 메탄올 합성반응과 더불어 저온의 에너지를 고온의 에너지로 전환시켜 주는 화학적 열펌프에 이용할 반응 사이클로서 활용 가능성이 타진되고 있다. 이러한 목적을 위한 메탄올 분해반응에서 원하는 주생성물은 H<sub>2</sub>와 CO로서 부반응 없이 효율적으로 분해시키는 촉매의 역할이 중요하며, 특히 화학적 열펌프에 이용하기 위해서는 저온에서 높은 활성과 선택도를 가지는 촉매의 연구개발이 필요하다.

메탄올 분해반응의 촉매로는 백금, 팔라듐, 로듐 등의 귀금속[2],

구리[4-6], 구리와 산화크롬, 아연 또는 니켈의 2원 또는 3원 촉매[2, 5-8], 구리-알루미늄[9], 산화아연-크로미아-희토류[10], 니켈[11-20] 등이 알려져 있다. 구리 단독촉매나 구리-아연, 구리-산화크롬, 구리-알루미늄 등의 구리계 촉매상에서는 H<sub>2</sub>와 CO 이외에 포름알데히드나 메틸포메이트 등이 상당히 생성되므로 이들은 합성가스나 수소 제조용 촉매로는 적당하지 않을 것으로 생각한다. 반면에 귀금속과 니켈, 구리-니켈 등에서는 주로 H<sub>2</sub>와 CO가 생성된다고 보고되었다. 그러나 이들 촉매상에서는 전환율이 높거나 온도가 높으면 생성된 H<sub>2</sub>와 CO간의 메탄화반응에 의해 다소간의 메탄이 부생된다. 메탄올 분해반응 과정에 대하여 초고진공하 비교적 저온에서 관찰한 보고는 다수 있으나[12-19], 반응속도론에 관한 보고는 별로 없다. 최근에 Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매상의 메탄올 분해반응에 대하여 반응속도식과 선택도가 보고된 바가 있는데[20], 본 연구에서는 Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매에 대

하여 구리가 미치는 영향을 중점적으로 조사하였다. 메탄화반응은 구조민감반응(structure-sensitive reaction)으로 알려져 있으므로 이원 금속촉매를 사용하면 표면구조의 변화로 메탄화반응이 억제될 것으로 기대할 수 있다. 여기에서는 Cu/Ni 비가 다른 세 가지 촉매를 제조하여 메탄올 분압과 온도에 따른 활성과 선택도를 조사하였으며, Cu/Ni 비의 영향을 살펴보고 또한 문헌에 보고된 니켈 단독 및 구리 단독 촉매와 비교하여 보았다. 반응온도 453-573 K, 메탄올 분압 0.15 기압 이하의 범위에서 반응을 수행하였고, 수소 및 산소 화학흡착과 X-선 회절분석으로 촉매특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 촉매

촉매의 담체인 실리카(Akzo Chemie, Si6-5P)는 표면적이 625 m<sup>2</sup>/g, 세공부피는 1.2 cm<sup>3</sup>/g이며, 65-100 mesh 크기로 분쇄하여 373 K에서 12시간 이상 건조시킨 후 사용하였다. 촉매 시료는 질산니켈[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Shinyo Pure Chemical, 97%]과 질산구리[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Wako Pure Chemical, 99%]를 증류수에 녹인 용액을 초기함침법(incipient wetness method)으로 담체에 함침시킨 다음 건조시키고 공기 중 673 K에서 3시간 소성하여 얻었다. 금속의 공칭함량(nominal loading)은 20 wt% Cu-Ni이며, Cu와 Ni의 중량비가 1/1, 1/5 및 1/10의 세 가지 조성의 시료를 제조하였고, 이들을 각각 Cu-Ni(1), Cu-Ni(5) 및 Cu-Ni(10)로 명명하였다. 반응에 사용한 메탄올(Farmitalia Carlo Erba S.p.A., 99.9%), 촉매 활성화에 사용한 수소(동아가스, 99.95%), 운반기체로 사용한 질소(동아가스, 99.9%) 등은 더 이상의 정제없이 그대로 사용하였다.

### 2-2. 화학흡착 실험 및 X-선 회절 분석

수소 화학흡착 실험은 전형적인 부피형 흡착장치를 사용하여 수소를 50 cm<sup>3</sup>/min로 흘리면서 시료를 673 K에서 3시간 환원시키고 진공에서 수소를 탈착시킨 뒤 행하였다. 수소의 화학흡착량은 흡착 등온선을 0의 압력까지 외삽하여 얻은 절편 값으로 잡았다[21]. 산소 흡착실험은 Pannell 등[22]과 Parris와 Klier[23]가 행한 방법에 준하여 시행하였는데, 수소 흡착실험을 끝낸 시료를 673 K에서 충분히 탈착시킨 뒤 dry ice-acetone 온도에서 산소 1차 흡착실험을 행하였고, 그 온도에서 진공을 걸어 물리흡착된 산소를 탈착시킨 다음 2차 흡착실험을 행하였다. 산소의 화학흡착량은 1차와 2차 흡착량의 차이로 잡았다. X-선 회절 분석(Rigaku Rotaflex D/Max-C diffractometer)은 수소로 환원처리한 시료를 서서히 공기 중에 노출시켜 passivation시킨 뒤 CuK $\alpha$  선으로 2 $\theta$ =20-80° 범위에서 행하였다.

### 2-3. 반응 실험

반응기는 전형적인 상압 관형흐름반응기로서 1/4 inch stainless steel tube로 이루어졌으며, 반응온도는 온도조절기와 연결된 전열기로 조절하였다. 메탄올은 포화기를 통과한 질소에 포화된 증기로 공급하였으며, 질소의 일부는 우회로를 통하여 반응기에 공급하므로서 메탄올 분압을 조절하였다. 촉매를 약 0.2 g 반응기에 넣고 수소를 50 cm<sup>3</sup>/min로 흘려주면서 673 K에서 3시간 동안 처리하여 활성화시킨 후, 정해진 반응온도와 유입 분압 등을 조절하고 반응을 시작하였다. 통상 30분 후 정상상태에 도달했을 때 유출기체를 2개의 GC(gas chromatograph)로 분석하였다. 시간에 따른 활성 변화 실험을 제외하고는 반응물을 30분간 공급한 뒤 유출기체를 GC에 주입하고 다음 실험조건으로 조절되는 동안 질소만 흘려보내는 bracketing technique[24]를 적용하므로서 반응 도중 비활성화의 영향을 최소화하였다. 반응조건으로는 온도가 453-573 K, 메탄올 유입 분압

은 0.02-0.15기압, 유량은 40-160 cm<sup>3</sup>(STP)/min이었으나 대부분은 80 cm<sup>3</sup>/min(GHSV=24000 cm<sup>3</sup>/g·h)이었다. 유출기체의 분석에 사용한 GC 충전관은 80-100 mesh Carbosieve S-II column(Supelco Inc.)과 80-100 mesh Chromosorb 102 column(Alltech)이며, 전자는 CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 등의 분석에 사용하였고 후자는 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, HCHO 등의 분석에 사용하였다. 운반기체는 He이고, 검출기는 TCD를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 화학흡착실험결과

수소와 산소의 화학흡착실험결과를 Table 1에 나타내었다. 수소는 니켈에만 흡착하므로 수소흡착량에서 구한 니켈의 노출백분율(% exposure of Ni)은 3.4-3.8%로서 Cu/Ni 비에 관계없이 거의 같았다. 산소는 니켈과 구리에 모두 흡착하므로 산소의 화학흡착량은 수소의 화학흡착량보다 많고, 그 비가 4.5-6.5배로 꽤 높게 나타난 것은 표면의 구리 조성이 상당히 높음을 나타낸다. 이것은 이미 Sinfelt 등[25]에 의해 잘 알려진 구리-니켈 합금촉매에서 구리의 표면농축(surface enrichment) 현상과 부합된다.

이원 금속의 표면 흡착양론비는 단독 금속의 그것과는 흔히 일치하지 않으므로 흡착 자료에서 정확한 표면조성을 구하기는 어렵지만, Kaminsky 등[26]이 제시한 Fe-Ru 이원 금속촉매에 대한 H<sub>2</sub> 및 CO 흡착실험결과 분석방법을 적용한다면 구리와 니켈의 대략적 표면조성은 추산할 수 있다. Pannell 등[22]과 Parris와 Klier[23]가 제시한 흡착양론비(H<sub>ads</sub>/Ni=1, O<sub>ads</sub>/Ni=2, O<sub>ads</sub>/Cu=0.5)가 맞다고 가정하면 구리의 최대 노출백분율이 계산되는데, Cu-Ni(1) 촉매의 경우 33%가 얻어지나 Cu-Ni(5)와 Cu-Ni(10)의 경우는 100%가 넘게 되는 모순이 생긴다. 따라서 이 두 촉매에 대해서는 구리의 노출백분율이 100%라고 가정하면 최소의 니켈 표면조성 분율은 세 촉매에 대하여 각각 0.10, 0.17 및 0.27이 된다. 그러나 구리에 대한 산소 흡착양론비 0.5가 성립하려면 표면의 구리 원자는 인접한 쌍으로 존재하여야 하나, 니켈의 존재로 그러한 쌍이 존재할 확률이 줄어드므로 산소 흡착양론비가 그대로 적용될 수 없을 것이다. 니켈의 표면조성이 높아짐에 따라 그 값이 점점 커질 것이므로 상한치로서 O<sub>ads</sub>/Cu를 1로 가정하면 니켈 표면조성의 최대치가 얻어지며, 세 촉매에 대한 그 값은 각각 0.18, 0.29 및 0.29가 된다(Table 1). 이상과 같이 추산된 결과에서 구리의 표면조성은 최소 0.7 또는 0.8 이상으로서 니켈의 표면조성보다 월등히 높음을 알 수 있다. 특히 Cu-Ni(10) 촉매의 경우 상한치와 하한치가 거의 같으므로 구리의 대부분은 표면에 존재한다고 볼 수 있다.

### 3-2. X-선 회절 분석 결과

수소로 활성화시킨 촉매에 대한 X-선 회절 분석 결과를 Table 2에 정리하였다. Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매에 대하여 나타난 피크들은 구리 함량이 높아짐에 따라 순수한 니켈 피크에서 약간씩 구리 피크쪽으로 이동하는 것으로 보아 벌크(bulk)에 Cu-Ni의 합금이 형성되었음을 알

Table 1. H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> chemisorption results

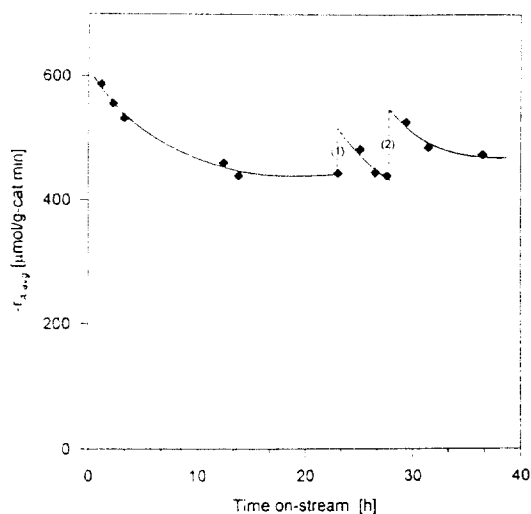
Catalyst	Cu-Ni(1)	Cu-Ni(5)	Cu-Ni(10)
H <sub>2</sub> chem.[μmol/g-cat]	29	54	53
O <sub>2</sub> chem.[μmol/g-cat]	189	242	236
% exposure of Ni <sup>(a)</sup>	3.4	3.8	3.4
% exposure of Cu <sup>(b)</sup>	17-33	51-100	91-100
Ni/(Ni+Cu) <sup>(b)</sup>	0.10-0.18	0.17-0.29	0.27-0.29

<sup>(a)</sup>Calculated from H<sub>2</sub> chemisorption, <sup>(b)</sup>See text.

**Table 2. X-ray diffraction results**

Sample	Major peaks, 2θ [degrees]	
	(111)	(200)
Pure Cu <sup>a)</sup>	43.3	50.4
Cu-Ni(79% Cu) <sup>a)</sup>	43.5	50.8
Cu-Ni(1)	44.07, 43.35 <sup>b)</sup>	51.37
Cu-Ni(5)	44.25	51.66
Cu-Ni(10)	44.42	51.66
Pure Ni <sup>a)</sup>	44.5	51.8

<sup>a)</sup>From Ref. 27, <sup>b)</sup>Weak peak.

**Fig. 1. Activity change with time on-stream for Cu-Ni(5).**

(Temp.=503 K,  $P_{A,0}$ =0.12 atm, flow rate=80 cm<sup>3</sup>/min, (1): N<sub>2</sub> treatment, (2): H<sub>2</sub> treatment)

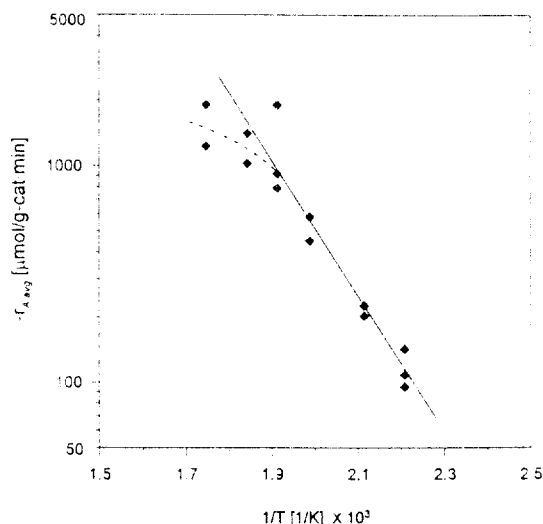
수 있다. 그러나 전체의 평균조성에 비하여 순수 니켈쪽에 더 가까우므로 구리의 일부는 벌크에서 합금을 형성하지만 많은 부분이 표면에 존재함을 나타내며, 특히 Cu-Ni(1)의 경우 일부는 구리만의 덩어리로 존재함을 알 수 있었다. 이 결과를 흡착실험결과와 종합하면 구리의 노출백분율은 하한치, 니켈의 표면조성은 상한치에 가까울 것으로 판단된다.

### 3-3. 반응시간에 따른 활성 변화

시간에 따른 비활성화 정도를 알아보기 위하여 메탄올을 연속 공급하면서 활성을 측정하였다. Fig. 1에 Cu-Ni(5) 촉매에 대한 결과가 나와 있는데, 비활성화는 전반적으로 비교적 느리게 진행되었으며, 반응 수 시간 이내에는 다소 빨리 진행되나 10시간 정도 이후에는 활성 감소가 거의 없었다. 활성이 안정화된 후 1시간 동안 질소만 흘려 보낸 다음 다시 메탄올을 공급하여 반응을 시작하였을 때 활성이 상당히 회복되었음을 알 수 있었고, 다시 수소로 1시간 동안 활성화 처리를 하면 반응 초기활성으로 회복되었다. 다른 촉매에 대한 실험 결과도 같은 양상을 보였으며, 따라서 비활성화는 가역적으로 흡착된 촉매독 또는 쉽게 제거될 수 있는 화학흡착된 탄소나 탄소 침적물에 의한 것으로 유추되며[20], 또한 bracketing technique를 적용함으로써 비활성화에 따른 영향이 극소화되어 재현성있는 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

### 3-4. 활성과 선택도

반응온도를 변화시켜 가며 얻은 결과를 Fig. 2, Table 3과 4에 나타

**Fig. 2. Arrhenius plot for Cu-Ni(10).****Table 3. Apparent activation energies**

Catalyst	Cu-Ni(1)	Cu-Ni(5)	Cu-Ni(10)	Ni/SiO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>
$E_a$ [kcal/mol]	17	19	15	15

<sup>a)</sup>From Ref. 20.

**Table 4. Selectivities with Cu/Ni ratio and temperature**

Catalyst	Temp. [K]	Conv. [%]	Selectivity[mol%]			
			CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	HCHO
Cu-Ni(1)	453	2.8	94.0	-	-	6.0
	473	9.1	96.5	-	trace	3.5
	503	23.0	99.0	-	-	1.0
	523	42.7	100	-	-	-
	543	58.1	100	-	-	-
	573	98.6	99.3	0.7	-	-
Cu-Ni(5)	453	-	-	-	-	-
	473	7.6	100	-	-	-
	503	22.4	100	-	-	-
	523	41.6	100	-	-	-
	543	76.2	99.5	0.5	-	-
	573	99.6	97.7	2.1	0.2	-
Cu-Ni(10)	453	6.6	100	-	-	-
	473	11.3	100	-	-	-
	503	36.0	100	-	-	-
	523	59.3	96.9	3.1	-	-
	543	94.4	98.2	1.8	-	-
	573	99.6	95.2	4.8	-	-

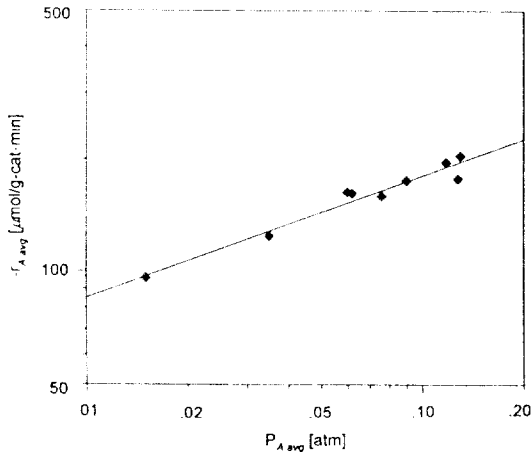
내었다. Fig. 2는 Cu-Ni(10) 촉매에 대한 Arrhenius plot인데, 종축에는 반응속도 상수를 구할 수 없었기 때문에 그 대신 촉매 무게당 평균 반응속도  $-r_{A,avg}$ 를 사용하였다. 반응온도 523 K부터는 자료가 직선에서 다소 벗어나기 시작하였는데, 이것은 반응속도가 빠르고 전하율이 상당히 높아서 물질전달의 영향이나 메탄올 분압의 감소 때문에 나타난 결과이다[20]. 다른 촉매에서도 비슷한 양상이 나타났으며, 따라서 523 K 이하의 자료만으로 겉보기 활성화 에너지를 구하였으며, 그 결과를 Table 3에 수록하였다. Cu-Ni 촉매의 활성화 에너지는 Cu/Ni 비에 따라 일정한 경향이 없었으며, Ni 단독촉매의 그것과 약간 높거나 거의 같았다.

Table 4에 Cu/Ni 비와 온도에 따른 선택도를 수록하였다. 여기서

**Table 5. TOF of methanol decomposition<sup>a)</sup>**  
(temp.=473 K,  $P_{A,avg}$ =0.07 atm, conv. < 0.16)

Catalyst	Cu-Ni(1)	Cu-Ni(5)	Cu-Ni(10)	Ni/SiO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>
TOF[s <sup>-1</sup> × 10 <sup>3</sup> ]	45	24	29	83

<sup>a)</sup>Based on H<sub>2</sub> chemisorption, <sup>b)</sup>From Ref. 20.



**Fig. 3. Dependence of methanol decomposition rate on partial pressure of methanol for Cu-Ni(1) at 473 K.**

선택도는 탄소수지에 의거하여 탄소 함유 생성물만의 몰%로 나타내었다. 구리의 함량이 높은 Cu-Ni(1) 촉매에서는 낮은 온도에서만 HCHO가 소량 생성되었는데, 이것은 구리 촉매의 특성이 일부 나타난 것이다[4-6]. HCHO의 선택도는 온도가 높아짐에 따라 점점 감소하였고, 또한 니켈 함량이 더 높은 촉매에서는 HCHO의 생성이 관찰되지 않았다. Cu-Ni(1) 촉매의 경우 높은 온도(573 K)에서도 메탄의 생성량은 아주 적었으나 니켈의 함량이 높아질수록 메탄 생성이 관찰되는 온도가 점점 낮아졌으며, 비슷한 조건에서 니켈 단독촉매에 대해서는 더 낮은 493 K부터 메탄의 생성이 관찰되었다고 보고되었다[20]. 메탄올이 거의 100% 분해된 경우에도 본 연구에서 사용한 촉매들의 메탄 선택도는 그리 높지 않아서 원하는 주생성물인 CO의 선택도는 95% 이상이였다. Table 5에는 메탄올 분해반응의 TOF(turnover frequency)를 수록 비교하였다. Cu-Ni 촉매의 TOF는 니켈 단독촉매의 그것보다 약 1/3-1/2 정도로 낮은 값을 보이며, Cu/Ni 조성비에 따라 일정한 경향은 나타나지 않았다.

이상의 결과에서 Cu-Ni 촉매는 표면의 구리 조성이 훨씬 높음에도 불구하고 대체로 니켈 단독촉매의 촉매특성과 비슷하며, 구리의 역할은 메탄의 생성을 다소 억제하고 활성화 에너지를 약간 상승시키며 활성을 감소시키는 작용을 한다. 이것은 메탄올의 분해가 주로 니켈 활성점에서 일어남을 나타내며, 구리의 촉매 특성이 거의 나타나지 않은 것은 구리의 활성이 니켈에 비하여 아주 낮고 또한 니켈의 존재 때문에 HCHO 생성 활성점이 제대로 형성되지 못한 것으로 볼 수 있으며, 소량 생성된 HCHO도 니켈에 의해 급속히 분해되어 버린 것으로 생각된다. 한편, 니켈 촉매에 의한 메탄올 분해반응 메카니즘에 대하여 반응속도 결정단계(rate-determining step)는 메탄올의 메톡시기로 분해흡착[13, 20] 또는 메톡시기의 탈수소과정[8, 11, 17]이라고 제안되었는데, 어느 쪽이든 인접한 활성점이 요구된다. 따라서 Cu-Ni 촉매에서 TOF의 감소는 구리의 존재 때문에 분해과정에서 요구되는 인접한 니켈 활성점 쌍이 줄어들었기 때문으로 판단된다. 그러나 TOF의 감소 정도가 크지 않은 것은 메탄올 촉매분해반응이 원래 표면구조에 덜 민감하거나, 또는 구리에도 메톡시기나

**Table 6. Reaction orders**

Catalyst	Temp.[K]	Reaction order
Cu-Ni(1)	473	0.33
Cu-Ni(5)	473	0.29
	503	0.63
Cu-Ni(10)	473	0.29

다른 중간체가 생성되거나 흡착하여 반응에 참여할 수 있으므로 표면구조 민감성(structure sensitivity)이 완화되어 나타난 결과로 생각된다. 구리의 존재에 의해 메탄의 생성이 저해된 것도 메탄화반응이 잘 알려진 구조 민감반응이므로 어느 정도 예상할 수 있는 결과이다.

### 3-5. 분압의 영향

분압을 변화시키면서 473 K와 503 K에서 행한 실험결과를 Fig. 3과 Table 6에 나타내었다. Fig. 3은 473 K에서 Cu-Ni(1) 촉매에 대한 실험결과이며, 전화율이 대부분 20% 이하이기 때문에 미분반응기로 보고  $P_{A,avg}$ 에 대하여  $-r_{A,avg}$ 를 도식하여 메탄올 분압에 대한 반응차수로 0.33을 얻었다. 다른 촉매에서도 같은 온도에서 유사한 결과를 얻었으며, 473 K에서 반응차수는 Cu/Ni 비에 관계없이 약 0.3으로 거의 같았다(Table 6). 503 K에서 Cu/Ni(5) 촉매에 대한 반응차수는 0.63으로 473 K일 때보다 더 높았는데, 다른 촉매에 대해서도 비슷한 것으로 유추할 수 있다. 니켈 단독촉매에서는 반응차수가 분압에 따라 일정하지 않고 아주 낮은 분압에서는 1차이나 차수가 점점 작아져서 높은 분압(0.05-0.06 기압 이상)에서는 음의 차수를 나타내었지만[20], 본 연구의 Cu-Ni 촉매에서는 분압에 따라 반응차수가 일정하게 나타나는 점이 다르다. 니켈 단독촉매에서는 흡착된 메탄올의 표면점유율(surface coverage)이 분압에 따라 증가하여 분해과정의 속도결정단계인 메탄올의 메톡시기로 분해흡착에 요구되는 빈 활성점 수를 감소시키므로써(즉, adsorption inhibition으로 인해) 반응차수가 감소한다고 제안되었다. 그러나 Cu-Ni 촉매의 경우에는 구리 표면에서도 상당한 양의 메톡시기가 생성될 수 있고, 이것이 또한 니켈 활성점에 공급되어 분해가 진행되므로써 메톡시기의 생성이 니켈 활성점에만 의존하지 않기 때문에 분압 증가에 따른 반응속도 감소 현상이 나타나지 않은 것으로 생각한다. 한편, 반응차수가 1보다 낮은 것은 흡착종에 의한 저해효과가 어느 정도 있음을 반영하는데, 온도가 높아짐에 따라 반응차수가 높아지는 것은 흡착종의 표면점유율이 낮아지기 때문으로 설명할 수 있다. Cu-Ni에 의한 메탄올 분해 메카니즘에는 (1) 니켈 활성점에서 메탄올의 흡착 및 메톡시기의 생성, (2) 구리 활성점에서 메탄올의 메톡시기로 분해흡착 및 메톡시기의 니켈 활성점으로 이동, (3) 니켈 활성점에서 메톡시기의 분해, (4) H<sub>2</sub> 및 CO의 탈착 등이 주요단계라고 제안할 수 있으며, 반응속도 결정단계는 반응차수가 시사하는 바와 같이 단계 (2) 또는 단계 (1)과 (2)의 병렬진행일 것으로 생각되지만 더 이상의 정량적 분석은 시도하기 어려웠다.

## 4. 결 론

Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매는 구리의 표면조성이 니켈의 표면조성보다 훨씬 높지만 메탄올 분해반응에 대한 활성화 에너지, 선택도 및 활성이 니켈 단독촉매의 그것들과 대체로 유사하기 때문에 니켈 활성점이 주된 분해활성점으로 판단된다. 구리의 존재는 인접한 니켈의 활성점 쌍을 감소시키므로써 메탄올 분해활성과 메탄의 생성을 감소시키는 역할을 하였다. Cu/Ni 비에 따라 메탄의 생성은 점차 감소하였

으나, 활성화 에너지와 TOF는 일정한 경향이 없었다. 메탄올에 대한 반응차수는 Cu/Ni 비에 관계없이 거의 일정하였고, 온도에 따라 높아지는 경향을 보였으며, 또한 니켈 단독촉매의 경우와는 달리 메탄올 분압에 관계없이 일정하였는데, 이것은 구리 표면에서도 메톡시기가 생성되어 니켈 활성점으로 공급되기 때문으로 생각한다.

## 사용기호

- Cu<sub>s</sub> : surface copper atom, or its amount [ $\mu\text{mol/g-cat}$ ]  
 E<sub>a</sub> : apparent activation energy of methanol decomposition [kcal/mol]  
 H<sub>ad</sub> : adsorbed hydrogen atom  
 Ni<sub>s</sub> : surface nickel atom, or its amount [ $\mu\text{mol/g-cat}$ ]  
 O<sub>ad</sub> : adsorbed oxygen atom  
 P<sub>A,avg</sub> : arithmetic average partial pressure of methanol between reactor inlet and outlet [atm]  
 P<sub>A,in</sub> : partial pressure of methanol at reactor inlet [atm]  
 -r<sub>A,avg</sub> : average rate of methanol decomposition in the reactor [ $\mu\text{mol/g-cat} \cdot \text{min}$ ]

## 참고문헌

- 서 곤: 촉매, **4**(2), 125(1988).
- 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, **31**, 21(1985); *ibid*, **31**, 29(1985).
- 하백현: 촉매, **7**(1), 10(1991).
- Miyazaki, E. and Yasumori, I.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2012(1967).
- Madhusudhan Rao, V. and Shankar, V.: *J. Chem. Technol. Bio-technol.*, **42**, 183(1988).
- Cant, N. W., Tonner, S. P., Trimm, D. L. and Wainwright, M. S.: *J. Catal.*, **91**, 197(1985).
- Imai, T.: *Shokubai*, **28**, 195(1986).
- 清水正隆, 武岡壯: 化學工學論文集, **15**(2), 284(1989).
- Idem, R. O. and Bakhshi, N. N.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2047(1994); *ibid*, **33**, 2056(1994).
- Kiyoura, T., Jimbo, T., Kogure, Y. and Kanaya, K.: *Eur. Patent Appl.*, 409517(1990).
- Yasumori, I., Nakamura, T. and Miyazaki, E.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1372(1967).
- Gasser, R. P. H., Roberts, K. and Stevens, A. J.: *J. Catal.*, **37**, 179(1975).
- Gates, S. W., Russel, Jr., J. N. and Yates, Jr., J. T.: *J. Catal.*, **92**, 25(1985).
- Rubloff, G. W. and Demuth, J. E.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 419(1977).
- Demuth, J. E. and Ibach, H.: *Chem. Phys. Letters*, **60**, 395(1979).
- Richter, L. J. and Ho, W.: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**, 1549(1985).
- Richter, L. J. and Ho, W.: *J. Chem. Phys.*, **83**, 2569(1985).
- Bare, S. R., Strosio, J. A. and Ho, W.: *Surf. Sci.*, **150**, 399 (1985).
- Steinbach, F., Krall, R., Cai, J.-X. and Kiss, J.: *Proceed. 8th Int. Congr. Catal., DEHEMA, Frankfurt*, **3**, 359(1984).
- 윤기준, 정경숙, 이재의: 화학공학, **31**(5), 569(1993).
- Benson, J. E. and Boudart, M.: *J. Catal.*, **4**, 704(1965).
- Pannell, R. B., Chung, K. S. and Bartholomew, C. H.: *J. Catal.*, **46**, 340(1977).
- Parris, G. E. and Klier, K.: *J. Catal.*, **97**, 374(1986).
- Vannice, M. A.: *J. Catal.*, **37**, 449(1975).
- Sinfelt, J. H., Carter, J. L. and Yates, D. J. C.: *J. Catal.*, **24**, 283(1972).
- Kaminsky, M., Yoon, K. J., Geoffroy, G. L. and Vannice, M. A.: *J. Catal.*, **91**, 338(1985).
- JDPDS: "Powder Diffraction File Search Manual Hanawalt Method", International Center for Diffraction Data(1986).