한국대기보전학회지 제11권 제1호
J. KAPRA Vol. 11, No.1(1995) pp.77~84
Journal of Korea Air Pollution Research Association

메탄올 자동차 배기가스 정화용 헤테로폴리산 촉매의 특성

Characteristics of Heteropoly Acid Catalyst for Emission Gas Control in Methanol Fueled Vehicles

서성규[1] · 박남국 · 박훈수 · 김재승
[1] 여수수산대학교 환경공학과
전남대학교 공과대학 물질화학공학과

(1994년 12월 14일 접수, 1995년 2월 2일 채택)

Seong-Gyu Seo[1], Nam-Cook Park, Hun-Su Park, Jae-Seung Kim
[1]Department of Environmental Eng., Yosu National Fisheries Univ.
Department of Material Chemical Eng., Chonnam National Univ.

Abstract

To prevent or reduce air pollutant from methanol fueled vehicles, methanol oxidation reaction was carried out using a heteropoly acid catalysts. Catalytic activities of catalysts have been experimented at atmospheric pressure in a fixed bed flow reactor. Catalysts were characterized by XRD, IR, thermal analysis, NH_3-TPD and GC pulse technique. Acidities of catalysts were highly affected by poly-atoms. Methanol conversion was much higher on catalyst with W than on catalyst with Mo as a poly-atom. With the increase of copper content(X) in $Cu_xH_{3-2x}PMo$ catalyst, acidity was decreased and oxidation ability was increased. Methanol conversion and product distribution were affected by the acidity and oxidation ability of catalyst. Especially, supported PdSiW(1wt%) catalyst has a very good methanol conversion and CO_2 selectivity as high as a commertial 3-way catalyst.

1. 서 론

대도시의 주요 대기 오염원으로 자동차 배기가스는 큰 비중을 차지하고 있으며, 배기가스중 유해한 물질로는 일산화탄소, 탄화수소, 질소산화물, 황산화물 및 납화합물 등을 들 수 있다. 이러한 대기오염을 방지하기 위하여, 우리나라의 경우도 무연 휘발유의 사용과 촉매전환기의 부착을 의무화하고 있다. 가솔린 자동차 배기가스 정화용 촉매는, 비용을 기준으로 볼 때, 연간 전세계 촉매 소비량의 약 30%를 차지하고 있는 매우 중요한 부분이다. 그러나 현재 국내의 실정은 촉매전환기 제조용 주요 재료들을 거의 수입에 의존하여 가공 제작하는 수준에 머무르고 있다. 또한 가솔린을 연료로 하는 자동차의 경우는 엔진내부의 온도가 운전조건에 따라 200~1000℃의 고온이다. thermal NO_x를 비롯한 여러 오염물질 때문에, 최근에는 연료를 가솔린에서 다른 저공해 연료로 대체하거나 무공해 자동차의 개발을 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다(Gabele, 1990; Williams et al., 1990).

특히, 저공해, 저소음 및 경제성 때문에 methanol 자동차의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다(Br-

"이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음."

inkman, 1979). methanol 자동차의 개발에 대한 핵심 기술은 새로운 엔진의 개발 및 개량 뿐만 아니라, 배기가스 정화용 촉매전환기의 촉매개발을 들 수 있다. 새로운 엔진의 개발 및 개량에 비해 촉매전환기의 개발은 상대적으로 비용이 적게 소모되고(Hirota, 1982), 자동차의 생산량 및 대기오염의 규제강화에 따라 그 수요가 점차 증가할 것으로 전망되므로, methanol 자동차의 배기가스 정화용 촉매개발이 절실히 요구되고 있다. 이러한 의미에서 배기가스, 특히 미연소 methanol과 불완전연소에 의한 formaldehyde 및 CO의 완전연소를 위한 촉매전환기의 개발이 매우 중요하다(McCabe and Mitchell, 1988; Sodhi et al., 1990). 또한, 현재 국내에서 생산되는 수출용 알콜 자동차는 고가인 가솔린 자동차용 촉매전환기를 거의 그대로 장착하여 수출하고 있는 실정이므로, 배기가스 정화용 촉매의 개발에 관한 연구가 필요한 실정이다.

methanol 산화용 촉매로서, MoO_3, WO_3, V_2O_5 등과 같은 산성 산화물 촉매의 산점에 의하여 methanol이 활성화되면 주로 formaldehyde가 생성되고, TiO_2, Fe_2O_3, SnO_2 등과 같은 염기성 산화물 촉매의 염기점에 의하여 methanol이 활성화되면 주로 CO_2가 생성된다(Ai, 1978). 따라서, methanol 자동차의 배기가스 정화용 촉매로서는 산화능과 염기성의 두가지 성질을 갖는 촉매가 유효하게 될 것이다.

따라서, 본 연구에서는 methanol 산화용 촉매로서 중요한 기능인 산화능을 가지며, 중심원자와 배위원자의 원소들이 다양하고, 양이온의 치환으로 촉매의 산화능 및 산-염기 성질의 제어가 가능한(Ai, 1981; Okuhara et al., 1983) 헤테로폴리산 촉매를 대상으로, 배기가스 정화용 촉매로서의 적용 가능성을 조사하기 위하여, 우선 배기가스중 미연소 methanol을 대상으로 CO_2로의 완전산화에 관하여 연구하였다.

2. 실 험

2.1 촉매 조제

$H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ 및 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 촉매는 $H_3PW_{12}O_{40}{\cdot}xH_2O$(G.R, Kanto Chemical Co., Japan), $SiO_2{\cdot}12WO_3{\cdot}26H_2O$(G.R, Kanto Chemical Co., Japan) 및 $H_3PMo_{12}O_{40}{\cdot}xH_2O$(G.R, Wako Pure Chemical Co., Japan)를 각각 일정량씩 취하여 비이커에 넣고 증류수를 가하여 용해시킨다. 75℃의 rotary vaccum evaporator에서 2시간 동안 서서히 수분을 증발시켜 결정을 얻었으며, 진공 건조기 내에서 2일 동안 건조시켜 촉매를 제조하였다. 또한 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 촉매는 Bailer (1939)의 방법에 따라 제조하였다. 금속이온 치환 헤테로폴리산 촉매는 각각의 H형 헤테로폴리산 촉매를 증류수에 녹인 후, 일정량의 치환하고자 하는 금속원자의 탄산염 또는 질산염을 첨가하여 같은 방법으로 제조하였다. 이하 $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 및 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 촉매는 각각 "H_3PMo", "H_3PW", "H_4SiMo" 및 "H_4SiW"로 약하기로 한다. 부분치환 헤테로폴리산 촉매의 경우도 상기의 단일 금속이온 치환 촉매와 같은 방법으로 제조하였다.

담지촉매는 80~150 mesh의 입도를 갖는 washcoating된 Monolith 담체에, 담지량이 각각 0.1 wt %, 0.5 wt %, 1.0 wt %, 5.0 wt %가 되도록 일정량의 헤테로폴리산 촉매를 함침법에 의하여 담지시킨 후, 같은 방법으로 건조하여 사용하였다. 또한, 촉매의 활성을 비교하기 위하여 사용한 상업용 삼원촉매는 국내의 자동차 배기가스 정화용 촉매 생산업체로부터 제공받아 사용하였다.

2.2 실험장치 및 방법

반응실험 장치는 그림 1과 같은 통상의 상압 유통식 반응장치를 이용하였으며, 공기중 미량의 H_2O와 CO_2를 제거하기 위하여, Silicagel, $CaCl_2$ 및 KOH를 채운 건조관을 통과시켜 반응기에 공급 하였다. methanol(G.R, Junsei Chemical Co., Japan)은 항온조 내에 설치된 증발관을 이용하여 공기에 의한 동반 증발로 반응기에 공급되도록 하였으며, 반응물 중의 methanol 농도는 항온조의 온도를 변화시켜, GC에 의해 검출이 용이한 5~11 mole%로 조절 하였다. 반응기는 고정층 반응기로서 pyrex관을 이용하였으며, 반응기 하부의 glass wool bed 상에 quartz sand를 채우고, 반응기 중심부에 촉매를 충진하였다. 다시 촉매층 위에 quartz sand를 채워 반응물의 균일한 혼합과 반응물의 예열층으로 사용하였다. 반응기의 온도는 촉매층 중심부에 설치된 thermocouple(Chromel-Alumel)과 온도조절기를 이용하여, 100~500℃ 범위에서 반응을 수행하였다. 증발관에 GC에 이르는 각 연결관은 반응물과 생성물의 응축을 방지하기 위하여 140℃로 보온하였다. 반응물과 생성물의 분석은 GC(GC-8A, Shimadzu, Japan)와 Data Processor(CR6A, Shimadzu, Japan)를 이용하였다. Porapak N(ID: 3mm, 2m, 80~100mesh, 140℃) column에서 공기, CO_2, dimethylether, formaldehyde, H_2O, methanol 및 methylformate를, Molecular Sieve 5A(ID: 3mm, 4.2m, 60~80mesh, 140℃) column에서 O_2, N_2

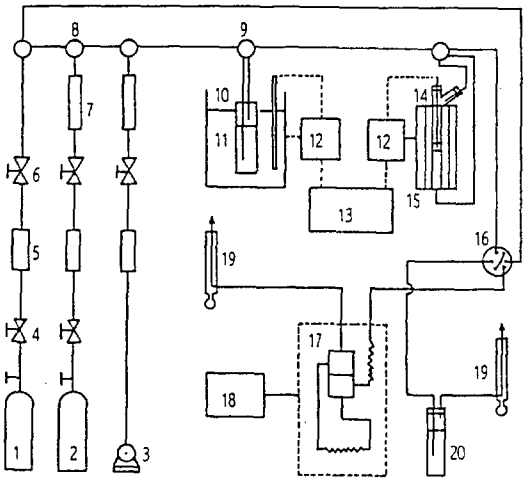

Fig. 1. Schematic diagram of the reaction apparatus.

1) He cylinder
2) N_2 cylinder
3) Air compressor
4) Pressure regulator
5) Purifier
6) Needle valve
7) Oil flow meter
8) Three way cock
9) Four way cock
10) Saturator
11) Constant temp. circulator
12) Temp. controller
13) Temp. recorder
14) Reactor
15) Electric furnace
16) Gas sampler
17) GC
18) Data processor
19) Soap flow meter
20) Water trap

및 CO를 각각 분리하여 정량하였다.

2.3 촉매의 특성조사

헤테로폴리산 촉매의 특징인 Keggin 구조와 열안정성을 확인하기 위하여, X-선 회절분석(RINT, Rigaku, Japan), 적외선 분광분석(FTIR 520-P, Nicolet, USA) 및 열분석(TAS-1000, Rigaku, Japan)을 수행하였다. X-선 회절분석은 분말법으로, 적외선 분광분석은 시료 2mg에 대하여 KBr 200mg으로 희석하여 pellet을 만들어 측정하였다. 또한 촉매의 열안정성은 시료 30~50mg을 질소기류 중에서 10℃/min로 승온하며 행하였다. 한편, 헤테로폴리산 촉매의 산성질 및 촉매의 산화능은, 그림 2와 같은 유통계 TPD(temperature programmed desorption)장치와 GC를 이용한 pulse법에 의하여 전보(김과 서, 1986; 박 등, 1993)와 같은 방법으로 조사하였다.

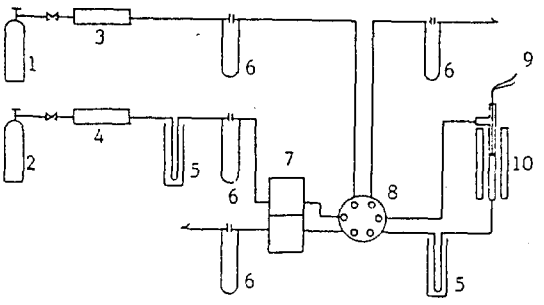

Fig. 2. Schematic diagram of TPD apparatus.

1) NH_3 cylinder
2) He cylinder
3) Gas purifier
4) Deoxygenator
5) Dry ice trap
6) Orifice flow meter
7) Detector(TCD)
8) Six way cock
9) Thermocouple
10) Reactor

3. 결과 및 고찰

methanol의 완전 산화반응에 대한 촉매의 활성을 비교하기 위하여, methanol의 전화율, 각 생성물의 선택율 및 수율은 각각 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

전화율(X) = (반응한 methanol의 몰수 / 공급한 methanol의 몰수) × 100 (%)

선택율(S) = (생성된 원하는 물질의 몰수 / 반응한 methanol의 몰수) × 100 (%)

수 율(Y) = (생성된 원하는 물질의 몰수 / 공급한 methanol의 몰수) × 100 (%)

3.1 촉매의 특성

X-선 회절 분석에 의하여 조사한 결과, 그림 3에 나타낸 바와같이 사용한 H형 헤테로폴리산 촉매들은 중심원자(P, Si) 및 배위원자(Mo, W)에 관계없이 특성 회절선이 저회절각 부분($2\theta = 7 \sim 10^{\circ}$)에서 관찰되고 있다. 또한 촉매들의 IR 흡수 band는 표 1에 정리한 바와 같이, 중심원자와 배위원자에 따라 stretching은 각각 950~960cm^{-1}(Mo=O_t), 850~865cm^{-1} (Mo-O_b-Mo), 770~782cm^{-1}(Mo-O_b-Mo) 및 979~980cm^{-1}(W=O_t), 879~883cm^{-1}(W-O_b-W), 781~800cm^{-1}(W-O_b-W)와 1060~1079cm^{-1}(P-O) 및 905~922cm^{-1}(Si-O)에서 나타나고 있으며, bending은 각각 590~595cm^{-1}(P-O) 및 520~530cm^{-1}(Si-O)에서 나타나고 있다. 이러한 X-선 회절 분석과 적외선 분광분석 결과, 모두 헤테로폴리산의 특성 구조인 Keggin 구조(Rocchiccioli-Deltcheff et al., 1976; Misono et al., 1982)를 이루고 있음을 확

Table 1. Infrared spectra of heteropoly acid catalysts ($H_nXM_{12}O_{40}$).

Bond\Catalyst	H_3PMo	H_3PW	H_4SiMo	H_4SiW
υ(X-O)	1060	1079	905	922
υ(M=O_t)	960	980	950	979
υ(M-O_b-M)	865	883	850	879
	782	800	770	781
δ(X-O)	590	595	530	520

*O_t : terminal oxygen, *O_b : bridging oxygen
*υ : stretching, *δ : bending
*unit: cm^{-1}

인 하였다.

촉매의 열안정성을 조사하기 위한 열분석 결과를 표 2에 정리하였다. 탈수에 기인되는 두개 또는 세개의 흡열 peak가 70℃와 260℃ 사이에서 대부분 관찰되고 있다. 350~605℃ 사이에서 관찰되는 한개의 발열 peak는 헤테로폴리산 촉매의 열분해(Eguchi et al., 1981)에 기인되며, 촉매의 열안정성과 직접 관계되는 것으로 생각된다. H_4SiMo 및 Cu_2SiMo 촉매의 발열 피크가 350℃인 것을 제외하면, 대부분의 촉매는 실험온도 범위 내에서 열적으로 안정함을 알 수 있다. 또한, 중심원자와 배위원자의 종류에 관계없이 H^+를 Cu^{2+}로 교환하더라도 발열피크의 온도 변화폭이 적어 촉매의 열안정성에는 별다른 영향을 미치지 않았다.

Table 2. Thermal analysis of heteropoly acid catalysts.

Catalyst	Endothermic peak(℃)	Exothermic peak(℃)
H_3PMo	80, 120, 135	430
H_3PW	70, 210	605
H_4SiMo	70, 130	350
H_4SiW	65, 85, 220	520
$Cu_{1.5}PMo$	90, 150, 260	410
$Cu_{1.5}PW$	95, 170, 230	550
Cu_2SiMo	70, 90, 145	350
Cu_2SiW	70, 95, 190	535

3.2 중심원자와 배위원자의 영향

CH_3OH 산화반응에 대한 헤테로폴리산 촉매의 중심원자(P, Si)와 배위원자(Mo, W)의 영향을 조사하기 위하여, H_3PMo, H_3PW 및 H_4SiW 촉매의 활성을 그림 4

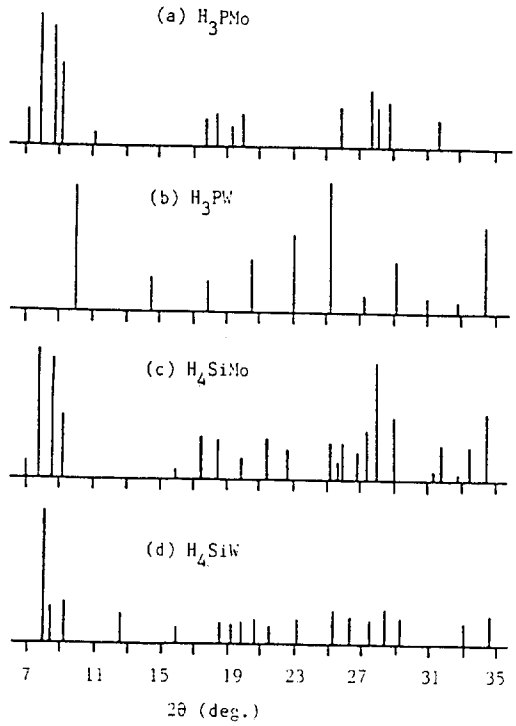

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of heteropoly acid catalysts.
a) H_3PMo b) H_3PW c) H_4SiMo d) H_4SiW

에 나타내었다. 배위원자가 다른 H_3PMo와 H_3PW 촉매를 비교해 보면, 반응온도가 낮은 경우는 CH_3OH 전화율에 큰 차이가 관찰되며, 배위원자에 따른 촉매활성의 차이를 나타내고 있다. 한편, 중심원자가 다른 H_3PW와 H_4SiW 촉매를 보면, 150℃ 부근에서는 별다른 차이가 없으며, 250℃ 및 350℃에서는 약간의 차이가 관찰되고 있다. 따라서 촉매활성에 대한 중심원자의 영향은 배위원자에 비하여 작은 것으로 나타났으며, 이들 촉매의 NH_3-TPD 결과를 그림 5에 나타내었다. 배위원자가 W인 경우는 Mo인 경우에 비하여 NH_3의 탈착에 의한 피크가 고온영역에서 큰 면적으로 나타나므로, 산강도가 강하고 산량도 많은 것으로 판단된다. 또한 중심원자(P, Si)에 따른 영향을 보면, 산강도의 분포는 비슷하지만 산량의 차이가 관찰되며, 촉매의 산강도 및 산량은 배위원자에 따라 더 큰 영향을 받는 것을 알수 있다. 즉, 상대적으로 H_3PW 및 H_4SiW가 H_3PMo 보다 산성질이 더 강하며, 촉매의 산성질과 CH_3OH의 전화율은 비례함을 알 수 있다.

한편, H^+를 Cu^{2+}로 치환한 $Cu_{1.5}PMo$, $Cu_{1.5}PW$ 및

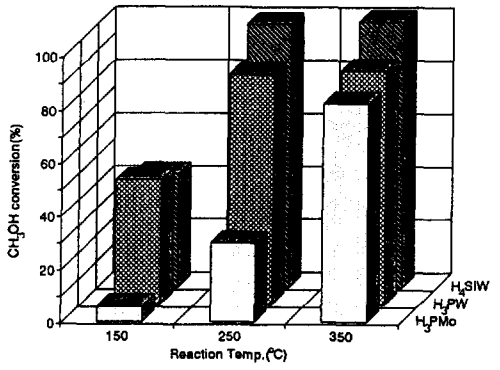

Fig. 4. Conversion on H_3PMo, H_3PW and H_4SiW catalyst with reaction temperature. Reaction conditions: W/F=0.75 g-cat · hr/g-mole, CH_3OH=10.2 mole% in air.

Cu_2SiW 촉매의 활성을 표 3에 나타내었다. CH_3OH의 전화율은 배위원자가 Mo이고 중심원자가 P인 경우가 Si인 경우보다 훨씬 높으며, 배위원자가 W일 때는 중심원자에 관계없이 비슷한 값을 나타내고 있다. 그러나 생성물의 선택율 면에서 보면, 중심원자보다는 배위원자의 영향이 훨씬 큼을 알 수 있다. 배위원자가 W인 경우의 주생성물은 탈수반응에 의한 CH_3OCH_3였으며, 배위원자가 Mo인 경우는 주생성물로서 부분산화반응에 의한 HCHO가 생성되었다.

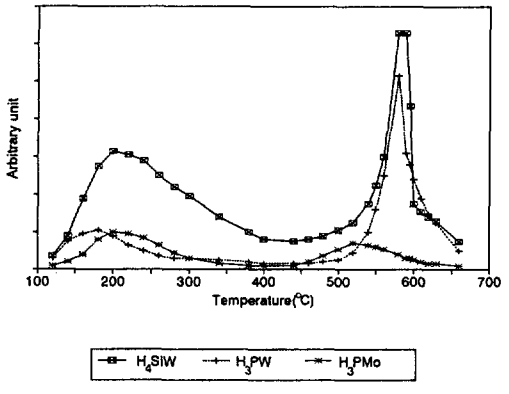

Fig. 5. NH_3-TPD curves of H_3PMo, H_3PW and H_4SiW catalyst. TPD conditions: Catalyst weight=0.05g, Heating rate=13℃/min, Gas flow rate= 60 cc/min, He.

3.3 금속이온의 부분치환 효과

배위원자가 Mo인 경우에 주로 산화반응이 진행되므로, H_3PMo 촉매의 부분치환 효과를 그림 6에 나타내었다. 부분치환 촉매, $Cu_xH_{3-2x}PMo$의 금속이온 치환율(X)

Table 3. Conversion and product distribution on catalyst with a different hetero- and poly-atoms.

Catalyst	CH_3OH Conversion(%)	Selectivity (%) to				
		CO	CO_2	HCHO	CH_3OCH_3	$HCOOCH_3$
$Cu_{1.5}PMo$	67.4	8.1	1.2	69.5	6.8	14.4
$Cu_{1.5}PW$	84.7	5.8	1.8	7.0	85.4	0
Cu_2SiMo	23.8	0	2.1	97.9	0	0
Cu_2SiW	84.8	4.5	2.3	8.4	84.8	0

Reaction conditions: Reaction temperature=290℃, W/F=2.59 g-cat·hr/g-mole, CH_3OH=5.4 mole% in air.

이 증가함에 따라 methanol의 전화율은 감소하는 경향을 보이며, formaldehyde의 선택율은 증가하는 경향을 보였다. 또한, dimethylether, methylformate 및 CO의 선택율은 모두 감소하는 경향을 보이고, CO_2는 별다른 변화없이 1~2%의 선택율을 나타내고 있다.

Cu^{2+}의 치환율에 따른 $Cu_xH_{3-2x}PMo$ 촉매의 산성도와 산화능을 표 4와 표 5에 각각 정리하였다. NH_3의 가역흡착은 상대적으로 약한 산점이며, 비가역 흡착은 강한 산점이므로, 표 4에 나타낸 촉매의 산성도는 NH_3의 비가역 흡착량을 기준으로 하였다. 부분치환, 즉 Cu^{2+}의 치환율의 증가에 따라 비가역 흡착량은 감소되지만, I/(I+R)의 비는 거의 비슷한 값을 보이고 있다. 따라서, Cu^{2+}의 치환율의 증가에 따라 촉매의 산강도 분포는 별다른 변화없이 촉매의 산량만이 감소됨을 알 수 있다. Cu^{2+}의 치환율에 따른 $Cu_xH_{3-2x}PMo$ 촉매의 산화능은 H_2의 환원반응에 의해 생성된 물의 양을 기준으로 표 5에 정리하였다.

Cu^{2+}의 치환율이 증가할수록 생성되는 물의 양은 증가하는 경향을 보이며, 특히 치환율이 X=0.5에서 X=1.0으로 증가할 때 급격히 촉매의 산화능이 증가되어, 상대적인 촉매의 산화능 값에 큰 차이를 보이고 있다. Cu^{2+}의 치환율에 따른 methanol의 전화율과 생성물의 분포는 부분치환에 따른 촉매의 산량 감소와 산화능의 증가로 잘 설명되고 있다. 촉매의 산량 감소는 전화율과 산점에 의한 탈수반응 생성물의 선택율을 감소시키며, 산화능의 증가는 부분 산화반응 생성물인 formaldehyde의 선택율을 증가시키고 있다.

3.4 치환 금속이온의 영향

중심원자가 P이고 배위원자가 Mo인 H_3PMo 촉매에 대하여, 몇가지 금속이온에 대한 치환효과를 표 6에 정

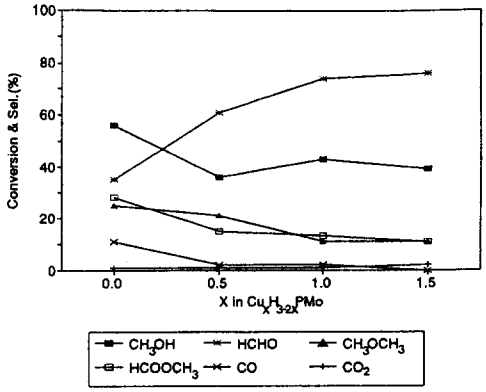

Fig. 6. Conversion and product distribution on $Cu_xH_{3-2x}PMo$ catalyst with copper content (X). Reaction conditions: Reaction temperature=260℃, W/F=2.59 g-cat · hr/g-mole, CH_3OH=5.4 mole% in air.

Table 4. Acidity of $Cu_xH_{3-2x}PMo$ catalysts with various copper content(X).

Copper content(X)	Amount of NH_3 adsorbed (mmol/g-cat)		Ratio(%)
	irreversibly (I)	reversibly (R)	I / (I + R)
0	0.72	0.14	83.7
0.5	0.54	0.10	84.4
1.0	0.44	0.10	81.5
1.5	0.40	0.08	83.3

*Acidity is the amount of NH_3 irreversibly adsorbed at 100℃.

Table 5. Oxidation activity of $Cu_xH_{3-2x}PMo$ catalysts with various copper content(X).

Copper content (X)	Amount of H_2O formed(μmol/g-cat)	Relative oxidation activity
0	2.8	6.38×10^{-3}
0.5	8.5	0.02
1.0	427.0	0.97
1.5	439.0	1.00

*Oxidation activity is the amount of H_2O formed by H_2 reduction at 260℃.

리하였다. 치환된 금속이온에 따라 CH_3OH의 전화율은 상당히 달라지며, 주생성물로서 HCHO가 관찰되지만,

Table 6. Conversion and product distribution on catalyst with a different metal ions.

Catalyst	CH_3OH Conversion(%)	Selectivity (%) to CO	CO_2	HCHO	$HCOOCH_3$
Na_3PMo	43.6	7.0	0.5	84.1	8.4
K_3PMo	18.2	0	0	100	0
$Mg_{1.5}PMo$	90.7	14.2	0.8	84.3	0.7
$Sr_{1.5}PMo$	86.1	5.3	0.3	91.5	2.9
$Ba_{1.5}PMo$	52.8	0	1.6	84.8	13.6

Reaction conditions : Reaction temperature=310℃, W/F =0.85g-cat·hr/g-mole, CH_3OH=10.5 mole% in air.

CO_2로의 완전산화는 거의 진행되지 않았다. 한편, 헤테로폴리산 촉매중에서 CH_3OH의 전화율이 상당히 우수하였던 H_4SiW 촉매의 H^+이온 대신에, 몇가지 금속이온에 의한 치환효과를 그림 7에 나타내었다. 금속이온의 종류에 관계없이 반응온도의 증가에 따라 CH_3OH의 전화율은 증가하는 경향을 보였다. 저온영역인 반응온도 150℃의 경우를 보면, 대부분 H_4SiW 촉매 보다 금속이온 치환촉매의 활성이 상당히 감소되고 있다. 그러나 PdSiW 촉매의 경우는 H_4SiW 촉매 보다 CH_3OH의 전화율이 매우 우수하였으며, 생성물의 대부분이 CO_2로서 완전 산화반응이 진행되었다.

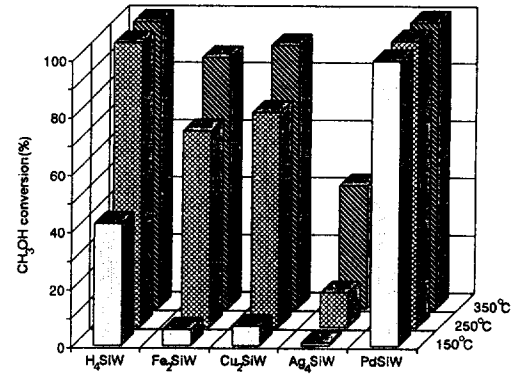

Fig. 7. Conversion on various catalysts with reaction temperature. Reaction conditions: W/F=0.75 g-cat·hr/g-mole, CH_3OH=10.2 mole% in air.

3.5 촉매의 담지효과

시판용 자동차 배기가스 정화용 촉매전환기의 제작에 이용되는 washcoating된 Monolith 담체를 사용하여, 담지량에 따른 PdSiW 촉매의 활성을 그림 8에 나

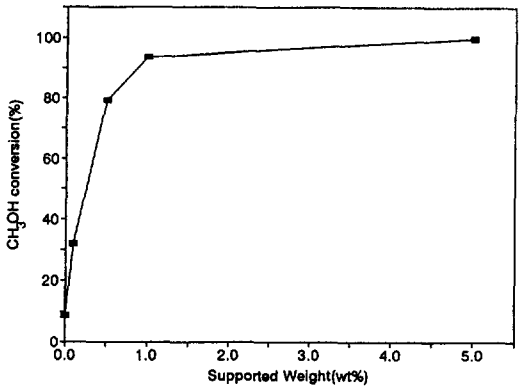

Fig. 8. Conversion on supported PdSiW catalyst with supported weight. Reaction conditions: Reaction temperature=160℃, W/F=0.75g-cat · hr/g-mole, CH_3OH=10.2 mole% in air.

타내었다. 저온조건에서 비교하기 위하여 반응온도 150℃에서의 촉매활성을 검토하였다. 담체만의 경우도 약 8.5%의 CH_3OH 전화율을 보였다. 또한 담지량의 증가에 따라 전화율은 급격히 증가하여 담지량이 1.0wt% 일때 CH_3OH의 전화율은 93.6%를 보였으며, 주생성물은 완전산화 반응에 의한 CO_2였다.

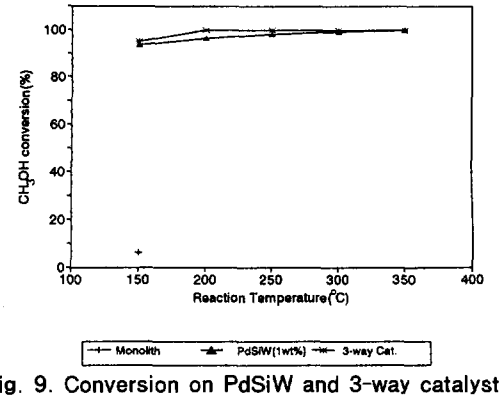

Fig. 9. Conversion on PdSiW and 3-way catalyst with reaction temperature.

3.6 반응온도의 영향 및 경시변화

담지촉매, PdSiW(1wt%)와 상업용 삼원촉매의 반응온도에 따른 촉매활성을 그림 9에 나타내었다. 두 촉매의 CH_3OH 전화율은, 저온영역인 반응온도 150℃ 부근에서도, 대단히 높으며 약간의 촉매활성 차이가 관찰되지만, 고온영역에선 거의 100%로 비슷한 촉매활성을 보이고 있다. PdSiW 촉매의 경우, 순수 Pd량은 3.57wt%를 포함하고 있다. 담지 PdSiW(1wt%) 촉매에는 상당히 적은 양의 Pd가 포함되어 있지만, 상업용 삼원촉매와 거의 비슷한 촉매 활성을 나타내고 있다. 또한 이들 두 촉매의 반응시간에 따른 촉매의 활성변화를 조사하였다. 반응시간 30시간 까지는 두 촉매 모두 고려할 만한 활성변화는 없었으며, 실험범위 내에서 촉매의 활성에 대한 경시변화는 관찰되지 않았다.

4. 결 론

고정층 상압 유통식 반응장치를 이용한 헤테로폴리산 촉매상에서 methanol의 기상 산화반응에 대한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 헤테로폴리산 촉매의 산성질은 중심원자(P, Si)보다는 배위원자(Mo, W)에 따라 크게 영향을 받았으며, 배위원자가 W일 때 Mo보다도 산성질이 훨씬 강하였다.

2) 상대적으로 산성질이 강한 H_3PW 및 H_4SiW 촉매에서 CH_3OH의 전화율이 매우 높았으며, 주생성물로 CH_3OCH_3가, H_3PMo 촉매의 경우는 주생성물로 HCHO가 각각 생성되었다.

3) $Cu_xH_{3-2x}PMo$ 촉매에서 부분 치환율(X)의 증가에 따른 촉매의 산성질 감소와 산화능의 증가는 생성물의 분포와 밀접한 관계가 있었다.

4) PdSiW 촉매의 경우, H_4SiW 촉매 보다 CH_3OH의 전화율 및 CO_2의 선택율이 매우 우수하였다.

5) 담지 PdSiW 촉매의 경우, 담지량 증가에 따라 촉매활성은 급격히 증가하였으며, 담지량이 1wt% 일 때 상업용 삼원촉매와 비슷한 촉매활성을 보였다.

사 사

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구된 결과로서, 연구비를 지원하여 주신 재단에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

김재승, 서성규(1986) 12-헤테로폴리산 동염촉매의 특성과 methanol의 산화반응에 대한 활성, 화학공학회지, 24(6), 485.

박남국, 김재승, 서성규, 오영열(1993) 고체산 촉매에 의한 가솔린 옥탄가 향상제인 ETBE(ethyl tert-butyl ether) 합성, 한국공업화학회지, 4(1), 162.

Ai, M.(1978) Catalytic Activity for the Oxidation of Methanol and the Acid-Base Properties of Metal Oxides, J. Catal., 54, 426.

Ai, M.(1981) J. Catal., 67, 110.

Bailer, J.C.(1939) Inorganic Synthesis, 1, 127.

Brinkman, N.D.(1979) Vehicle Evaluation of Neat Methanol-Compromises among Exhaust Emissions, Fuel Economy and Driveability, Int. J. Energy Research, 3, 243.

Eguchi, K., N. Yamazone and T. Seiyama(1981) J. Chem. Soc. Japan, 3, 336.

Gabele, P.A.(1990) Characterization of Emissions from a Variable Gasoline/Methanol Fueled Car, J. Air Waste Manage Assoc., 40, 296.

Hirota, T.(1982) Study of the Methanol-Reformed Gas Engine, Int. J. Veh. Des., 3, 286.

McCabe, R.W. and P.J. Mitchell(1988) Exhaust-Catalyst Development for Methanol-Fueled Vehicles, III.Formaldehyde Oxidation, 44, 73.

Misono, M., N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara and Y. Yoneda(1982) Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 400.

Okuhara, T., A. Kasai, N. Hayagawa, Y. Yoneda, and M. Misono(1983) Catalysis by Heteropoly Compounds. IV. The Role of the Bulk Acid Sites in Catalytic Reactions over $Na_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, J. Catal., 83, 121.

Rocchiccioli-Deltcheff, C., R. Thouvenot and R. Frank (1976) Spectrochim. Acta, 32A, 587.

Sodhi, D., M.A. Abraham and J.C. Summers(1990) Kinetics of Formaldehyde Oxidation and Emission Reduction in Methanol Fueled Vehicles, J. Air Waste Manage Assoc., 40, 352.

Williams, R.L., F. Lipari and R.A. Potter(1990) Formaldehyde, Methanol and Hydrocarbon Emissions from Methanol-fueled Cars, J. Air Waste Manage Assoc., 40, 747.