

수소제조를 위한 메탄올의 수증기 개질반응

김상채* · 정찬홍 · 유의연

전남대학교 화학공학과 · *목포대학교 환경공업교육과
(1995년 8월 28일 접수, 1996년 2월 21일 채택)

Steam Reforming of Methanol for the Production of Hydrogen

Sang-Chai Kim*, Chan-Hong Jung, and Eui-Yeon Yu

Dept. of Chem. Eng., Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757, Korea

*Dept. of Environmental Industry and Education, Mokpo Nat'l Univ., Muan 534-729, Korea

(Received August 28, 1995, Accepted February 21, 1996)

요약 : Copper 담지량을 0~50wt% 범위에서 달리한 Cu/SiO₂ 촉매를 kneading법으로 제조하였다. 이 촉매들을 400~900℃에서 소성하였고 반응전에 수소분위기하에서 150~300℃에서 환원하였다. 메탄올의 수증기 개질반응을 반응온도; 200~400℃, 수증기/메탄올 몰비; 0.4~1.6, 그리고 접촉시간(W/F); 3~25g.-cat.hr./mol 범위에서 수행하였다. 촉매의 특성은 IR, BET와 XRD를 사용하여 조사하였다. 촉매의 precursor로 copper nitrate를 사용할때 촉매제조시의 pH가 촉매의 활성에 큰 영향을 미쳤으나 pH, 소성온도 및 환원온도는 생성물분포에 영향을 미치지 않았다. 최적담지량, 소성온도 및 환원온도는 각각 40wt%, 700℃ 그리고 300℃였다. 수소생성을 위한 최적반응온도는 275℃였고 수소의 양과 질을 저하하는 메탄의 생성은 이 온도까지 억제되었다. Cu/SiO₂ 촉매계에서 반응활성종은 Cu⁰-Cu₂O임을 추정할 수 있었다.

Abstract: Various Cu/SiO₂ catalysts with copper concentration ranging from 0 to 50wt% were prepared by kneading method for the steam reforming of methanol. These catalysts were calcined at temperatures in the range of 400℃~900℃ and then reduced in a H₂ atmosphere in the range of 150℃~350℃. Steam reforming of methanol was carried out at atmospheric pressure over a temperature range of 200℃~400℃, steam/methanol molar ratio of 0.4~1.6 and W/F of 3~25 g.-cat.hr./mol. Characterization of the catalysts was studied using IR, BET and XRD. Using copper nitrate as a precursor for catalysts, pH in the preparation of catalysts had a great effect on the catalytic activity, but pH in the preparation of catalysts, calcination temperature, and reducing temperature in H₂ atmosphere had no effect on the product distribution. Optimum copper concentration, calcination temperature and reducing temperature were 40wt%, 700℃ and 300℃, respectively. Reaction temperature for maximum H₂ production was 275℃, and the formation of methane which lowered quantity and quality of H₂ would be inhibited below 275℃. Cu⁰-Cu₂O might be active species in Cu/SiO₂ catalyst.

1. 서 론

화석연료 사용에 의한 각종 환경오염 및 그들이 가져오는 최종적인 열 오염에 의한 기상이변 또는 의의

로 빨리 닦쳐올지도 모르는 화석연료의 고갈에 대한 불안감이 고조됨에 따라 효율이 높은 무공해 에너지 개발이 강력히 요구되고 있다.

미국의 경우 기존의 내연기관이 대기오염의 주범이

되고 있고 우리나라에서도 자동차의 배기가스가 대기 오염의 심각한 근원인 것은 물론이다. 전세계적으로 무공해 차량을 개발하기 위하여 연구가 진행되고 있으며 주로 전기자동차에 관한 것이다. 특히 저가의 2차전지에 대한 연구가 주류를 이루고 있으나 여러가지 단점(수명, 낮은 에너지밀도등) 때문에 최근에는 2차전지와 연료전지를 혼합하여 후자는 기본동력으로 운행동력을 공급하고, 전자는 출발과 가속시의 동력을 공급해 하여 별도의 충전없이 전기자동차를 운용할 수 있게 하는 방법[1]에 관심이 모아지고 있다.

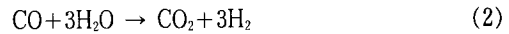
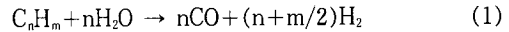
연료전지는 고온연료전지와 저온연료전지로 대별할 수 있으나 자동차용 연료전지로는 기동시간이 짧고 비가동시 열 충격을 최소화할 수 있는 저온형연료전지가 적합하다. 이에 사용되는 연료로서는 탄화수소를 개질한 수소를 사용하게 되는데 메탄올은 천연가스, 합성가스 및 biomass등으로부터 합성이 가능하고 저장과 운반이 용이하며 공해물질을 줄일 수 있기 때문에 미래의 수소 대량단위 생산의 주원료가 될 것으로 예견된다. 또한 메탄올의 수증기개질에 의한 수소의 제조는 탄소에 대한 물의 낮은 몰비, 250~350°C 정도의 낮은 개질온도, 고순도의 수소생성 및 조작의 용이성 때문에 그 이용도는 높다.

메탄올의 수증기 개질을 위해 사용되는 촉매는 수소의 수율과 질을 향상시키기 위하여 중요한 역할을 한다. 이에 대한 연구로는 Kobayashi 등[2,3]이 단일 성분산화물촉매에서 보다는 혼합산화물촉매가 활성이 뛰어나고 copper의 표면적이 반응의 활성에 영향을 미친다고 보고하였다. Amphlett 등[4]은 반응생성물과 열역학적평형조성에 기초를 두고 반응모델을 발표하였고, Shimokawabe 등[5]은 이온교환법으로 제조된 촉매의 특성에 대하여 연구한 결과, 촉매표면에 3가지 상태의 Cu-NH₃ 복합물이 존재함을 보고하였다. Kohler 등[6]은 Cu/SiO₂ 촉매의 제조시 침전시간, 세척회수, pH등을 달리하여 copper의 담지율에 관하여 연구하였다. 최근에 Idem과 Bakhshi[7,8]가 Cu-Al 촉매계에서 반응활성종과 반응특성에 관하여 고찰하여 Cu₂O-Cu₂O가 활성종임을 보고하였다. 활성이 우수한 대부분의 촉매계는 copper를 포함하고 있으나 반응활성종을 포함하여 다양한 결과들이 보고되고 있다.

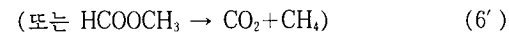
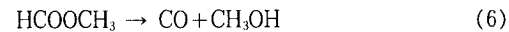
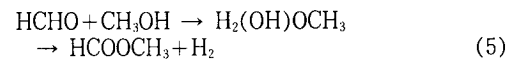
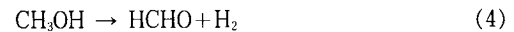
본 연구에서는 수소제조를 위한 메탄올의 수증기 개질반응을 Cu/SiO₂ 촉매상에서 수행하여, 반응특성, 최적조작조건 및 촉매의 특성을 고찰하였다.

2. 이 론

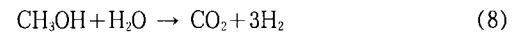
탄화수소에 대한 수증기개질 공정은 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 및 메탄의 혼합물을 생성한다.



반응(1)은 흡열반응이지만 반응(1)에서 (3)까지의 총괄반응열은 공정조건에 따라 정 또는 부의 값을 갖는다. 메탄올은 촉매상에서 물이 없는 경우 수소, 일산화탄소, 포름알데하이드 또는 메틸포메이트로 전환된다. 물이 존재하면 개질반응이 일어나 일산화탄소, 포름알데하이드, 메틸포메이트등은 수소와 이산화탄소로 전환되는데 이들의 생성과정은 다음과 같으며,



최종적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이 반응은 열역학적으로 유리한 반응이고 메탄올에서 뿐만 아니라 물속의 수소원자도 수소로 전환되는 잇점이 있다.

3. 실 험

3.1. 촉 매

촉매는 Cu(NO₃)₂·3H₂O (Wako 특급) 수용액에 1N-NaOH 용액을 원하는 pH에 도달할 때까지 유리봉으로 잘 저어가며 조금씩 첨가시켜 copper hydroxide 침전물을 얻었다. 이 용액이 완전평형에 도달하도록 12시간 방치후, 탈이온수로 pH 7에 도달할 때까지 반복 세척여과 하였고 건조기에서 24시간, 120°C로 건조시켰다. copper hydroxide와 SiO₂(S_{BET} = 208m²/g)를 일정량 칭량하여 5시간동안 mortaring 하여 kneading 한 Cu/SiO₂를 전기로에서 400~900°C의 온도범위에서 소성하였다. 위의 방법으로 pH, 담지량 및 소성온도를 달리하여 제조한 촉매를

Table 1. Catalysts

| Catalyst | BET surface area(m ² /g) | pH | Atomic ratio Cu/(Cu+Si) | Calcination condition | |
|-----------|-------------------------------------|-----|-------------------------|-----------------------|--------------|
| C-8-2-9 | | 8 | 0.2 | 900°C, 4hrs. | |
| C9-2-9 | | 9 | 0.2 | | |
| C12-2-9 | | 12 | 0.2 | | |
| C13-2-9 | | 13 | 0.2 | | |
| C13-2-7 | | 13 | 0.2 | | 700°C, 4hrs. |
| C13-2-5 | | 13 | 0.2 | | 500°C, 4hrs. |
| C13-2-4 | 13 | 0.2 | 400°C, 4hrs. | | |
| C13-0-9 | 208 | 13 | 0 | 900°C, 4hrs. | |
| C13-0.5-9 | 179 | 13 | 0.05 | | |
| C13-1-9 | 161 | 13 | 0.1 | | |
| C13-2-9 | 126 | 13 | 0.2 | | |
| C13-4-9 | 76 | 13 | 0.4 | | |
| C13-5-9 | 2 | 13 | 0.5 | | |

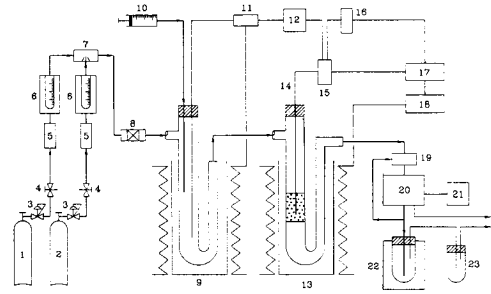
Table 1에 정리하였다. 반응이 개시되기전 촉매를 반응기 내에서 150~400°C 온도에서 30cc/min 수소로 4시간동안 환원시켰다.

3. 2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같은 상압유동식을 사용하였으며, 반응물인 탈이온수와 메탄올은 microsyringe pump(Model355, Sage Co., U.S.A.)로 증발기에 공급하여 완전 기화되게 하였다. 증발기는 ON/OFF controller 를 사용하여 200°C로 유지 시켰다. 반응기는 U자형의 고정상반응기로 내경 1.2cm, 길이 30cm인 스테인레스틸관을 사용하였으며, 반응기 하단부에 Raschig ring을 채우고 중심부의 quartz wool bed 상에 촉매를 충전하였다. 촉매층 중심부에 k-type 열전대를 고정시키고 PID controller를 사용하여 온도를 일정하게 유지하였다. 반응물과 생성물은 gas sampler를 이용하여 gas chromatograph (Model G.C.7AG, Shimadzu Co.)에 on-line으로 연결하여 적산계에서 분석하였다. 분석컬럼은 Porapak Q와 MS 5A를 사용하였다. 이때 생성물이 흐르는 모든 부분은 응축을 방지하기 위하여 200°C로 유지하였다. 촉매의 특성은 X-선회절분석(XRD, D/MAX-1200, Rigaku), IR 분석(520P, Nicolet Ins. Co.) 및 BET 표면적 측정장치(AVSV, ASAP 2000, Micromeritics)로 조사하였다.

전화율과 선택도는 다음과 같이 정의하였다.

$$X(\text{conversion}) \% = (\text{반응한 메탄올 몰수} / \text{총유입 메탄올 몰수}) \times 100$$



1. N₂ cylinder
2. H₂ cylinder
3. Pressure regulator
4. Needle valve
5. Drying chamber
6. Capillary manometer
7. Nozzle
8. Mixing chamber
9. Preheater
10. Microsyringe pump
11. ON/OFF controller
12. Pyrometer
13. Reactor
14. K-type thermocouple
15. TC current transmitter
16. Regulated DC power supply
17. PID process controller
18. Power controller
19. Gas sampler
20. G.C.
21. Data processor
22. Quenching bottle
23. Bubble trap

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

$$S(\text{selectivity}) \% = (\text{생성된 이산화탄소 몰수} / \text{반응한 메탄올 몰수}) \times 100$$

4. 결과 및 고찰

Fig. 2는 촉매제조시 최종 pH를 8, 9, 12, 13 으로 달리하여 제조한 촉매의 활성과 생성물분포를 보여주고 있다. pH 8과 9에서 촉매의 전화율은 낮았고 pH 12와 13에서는 전화율이 현저하게 증가하고 있다. 낮은 pH에서 촉매의 제조시 활성이 낮은 이유는 촉매 precursor인 Cu(NO₃)₂·3H₂O와 NaOH용액이 반응하여 생성된 Cu(OH)₂에 nitrate 음이온기가 촉매제조중에 강하게 부착되어(Cu(OH)₂ + NO₃⁻ → Cu(OH)NO₃ + OH⁻), 촉매의 활성을 억제시켜 나타나는 현상으로 볼 수 있다[9]. 그러나 pH에 무관하게 선택도는 100% 였고 H₂/CO₂의 생성비가 양론비인 2.7~3 정도로 거의 일정하였으므로 pH가 촉매의 structure에는 영향을 주지 않는 것으로 생각된다. Fig. 3과 4는 Fig. 2의 결과를 확인하기 위하여 촉매를 IR 과 XRD로 분석한 결과를 보여주고 있다. pH 8일때 nitrate 특성피크인 wave number 1380cm⁻¹에서의 피크가 가장 크게 나타났고 pH가 증가함에

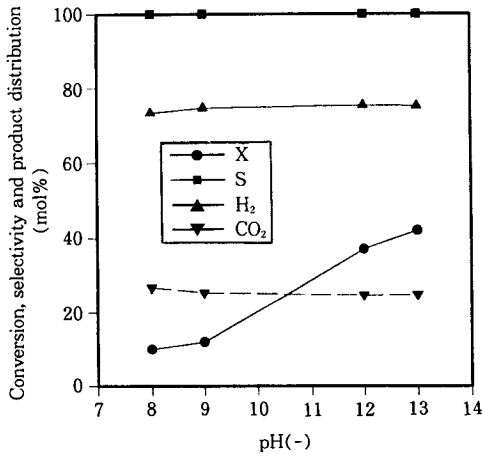


Fig. 2. Conversion, selectivity and product distribution with pH. Catalysts : C8-2-9, C9-2-9, C12-2-9, C13-2-9, W/F : 10g.-cat.hr./mole, Water/Methanol molar ratio : 1.0, Reaction temp. : 275°C.

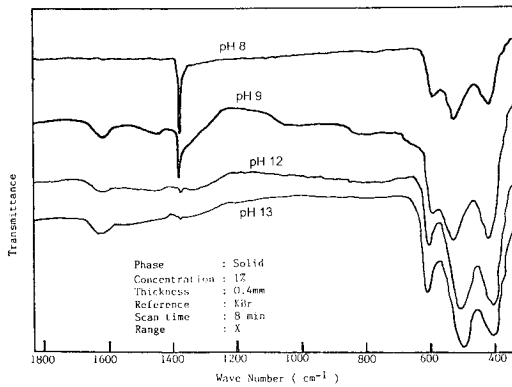


Fig. 3. Infrared spectra of copper hydroxides precipitated at different pH.

따라 감소하고 있으며 pH 13에서는 피크의 형태가 거의 사라지고 있음을 볼 수 있다. 또한 XRD 분석 결과에서는 pH에 관계없이 CuO상이 지배적으로 형성되는 동일한 형태의 특성피크를 보여주고 있어서 Fig. 2의 설명을 잘 뒷받침 해주고 있다. 따라서 pH가 낮을수록 nitrate 음이온이 hydroxide에 잘 부착되므로 높은 pH 분위기하에서 촉매를 제조하는 것이 바람직하다.

Fig.5에 소성온도에 따른 촉매의 활성과 생성물 분

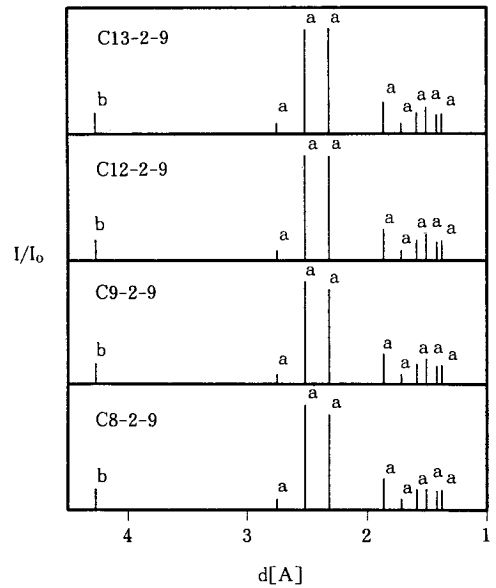


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of various fresh catalysts. a : CuO, b : SiO₂.

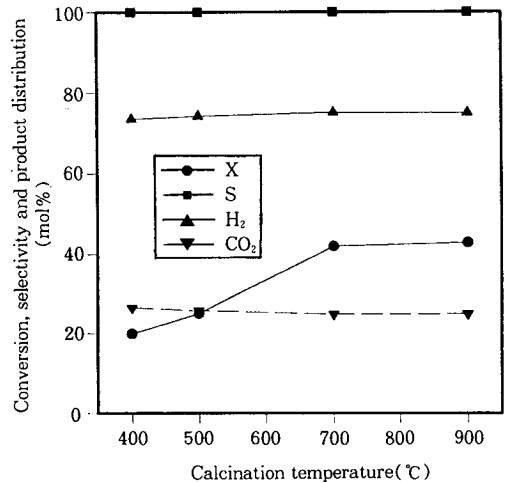


Fig. 5. Conversion, selectivity and product distribution with calcination temperature. Catalysts : C13-2-4, C13-2-5, C13-2-7, C13-2-9, W/F : 10g.-cat.hr./mol, Water/Methanol molar ratio : 1.0, Reaction temp. : 275°C.

포를 나타냈다. 소성온도가 증가함에 따라 전환율은 증가하였고 700°C에서 최대전환율을 보였으며 700°C 이상에서는 일정한 전환율을 나타냈다. Idem과 Bakhshi[8]는 Cu/Al₂O₃ 촉매계에서 소성온도증가에

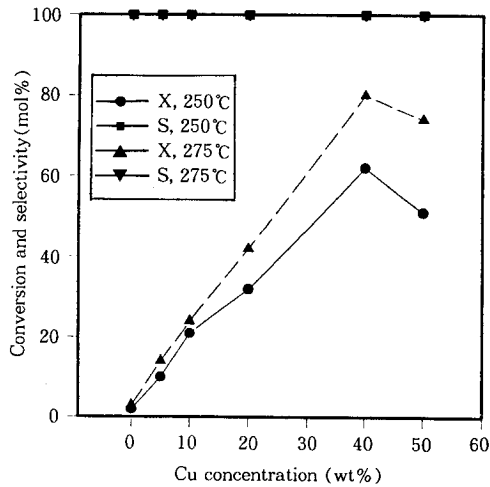


Fig. 6. Conversion and selectivity on Cu/SiO₂ catalysts with various Cu concentrations. W/F : 10g.-cat.hr./mol, Water/Methanol molar ratio : 1.0.

다른 활성증가를 copper 표면적과 분산도가 함께 증가하기 때문으로 설명하였다. 따라서 본 연구에서도 소성온도 증가에 따른 전환율의 증가는 copper의 표면적과 분산도가 증가하기 때문으로 생각된다. 그러나 H₂/CO₂비는 소성온도에 관계없이 3 정도를 나타내고 있고 선택도도 100%로 일정하였으므로 copper의 표면적과 분산도가 생성물분포 및 선택도에는 영향을 주지 않는 것으로 생각할 수 있다.

copper 담지량에 따른 반응의 활성을 알아보기 위하여 담지량을 0, 5, 10, 20, 40 및 50wt%로 하여 반응온도 250°C와 275°C에서 실험을 한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. copper 담지량이 증가할수록 전환율은 증가하였으나 40wt%에서 최대를 보인 후 50wt%부터는 감소하였다. Table 1에 정리한 바와 같이 copper 담지량이 증가함에 따라 촉매의 비표면적은 bulk상에 copper가 존재하기 때문에 감소하고 있으며, 전환율과 상관관계를 보여주고 있지 않다. 이러한 결과는 copper가 활성물질이고 담체 표면에 적절하게 분산돼 있어야 함을 지적해 준다. 또한 본문에서 생략하였지만 담지량의 증가에 따른 XRD분석 결과, 새로운 상은 나타나지 않고 CuO와 SiO₂의 특성 피크만 나타났다. 따라서 copper의 표면적은 담지량의 증가에 따라 증가하여 최대를 나타낸 후, 최대 표면적을 갖는 담지량 이상의 담지량부터는 copper의

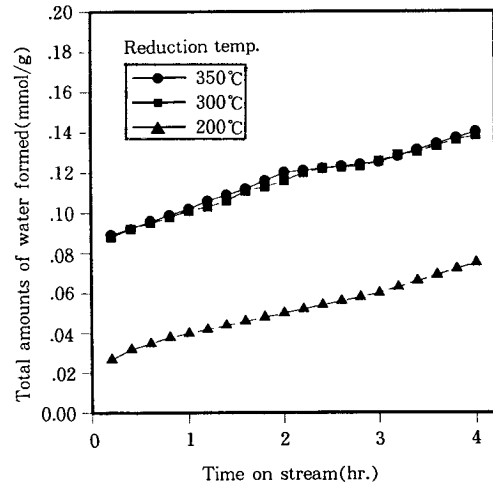


Fig. 7. Total amounts of water formed with time on stream for the reduction of C13-2-9 catalyst at different reduction temperatures. N₂ pre-treatment : 50cc/min for 2hrs. H₂ gas flow rate : 30cc/min.

응결에 의하여 copper의 표면적과 분산도가 감소될 것이 예상되므로 반응의 활성은 copper의 표면적과 분산도에 상관되어지는 것으로 생각된다[7]. 또한 copper의 담지량이 증가할수록 두 반응온도의 전환율 차이가 증가하는 것을 볼 때, copper의 담지량이 증가할수록 촉매의 structure sensitive가 반응온도보다 전환율에 영향을 주는 크기가 상대적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 선택도는 반응온도와 담지량에 관계없이 100%를 나타냈다.

Fig. 7에 C13-2-9 촉매 2g을 30cc/min의 수소로 4시간 환원시킨 촉매가 어느 정도 환원되었는지를 상대적으로 비교한 결과를 나타냈다. 촉매의 환원중에 생성된 물을 짧은 간격으로 계속 측정하였다. 생성된 물의 양이 수소환원과 직접적인 관계가 있을 것으로 예상되기 때문이었다. 200°C의 환원온도에서 환원도가 낮으나 300°C, 350°C에서는 환원도가 높았고 300°C와 350°C는 같은 크기의 환원도를 나타내고 있다.

Fig. 8에 환원온도에 따른 전환율, 선택도 그리고 생성물분포를 나타내었는데 환원온도가 증가함에 따라 전환율은 증가하였으나 선택도와 생성물분포는 일정하였고, 300°C 이상에서는 일정한 전환율을 나타내고 있다. 따라서 300°C의 환원온도가 적정함을 알 수 있었다.

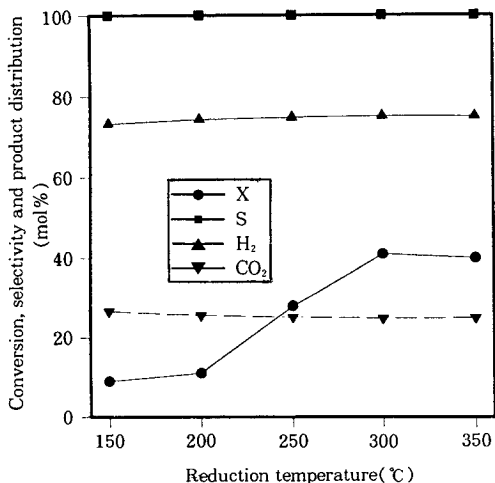


Fig. 8. Conversion, selectivity and product distribution with reduction temperature. Catalyst : C13-2-9, W/F : 10g.-cat.hr./mol, Water/Methanol molar ratio : 1.0, Reaction temp. : 270°C.

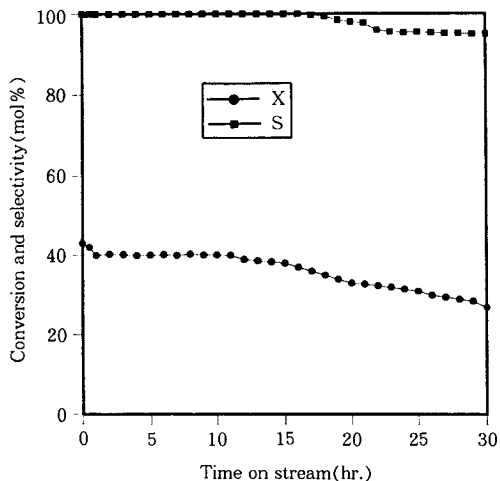


Fig. 9. Conversion and selectivity with reaction time. Catalyst : C13-2-9, W/F : 10g.-cat.hr./mol, Water/Methanol molar ratio : 1.0, Reaction temp. : 270°C.

반응시간에 따른 촉매의 활성변화를 알아보기 위하여 반응온도 240°C, C13-2-9 촉매상에서 반응결과를 Fig. 9에 나타냈다. 반응시간에 따른 전환율의 변화는

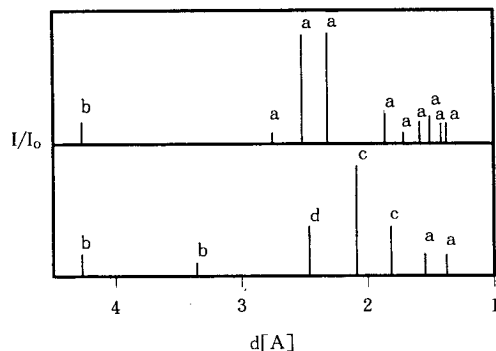


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of C13-2-9 catalyst before and after reaction. a : CuO, b : SiO₂, c : Cu, d : Cu₂O.

1시간 이후부터 일정한 전환율을 유지하다가 11시간 이후부터는 서서히 감소하였다. 선택도는 반응 16시간까지는 100%를 유지하였으나 16시간 이후부터는 서서히 감소하였다. 선택도 감소는 이산화탄소와 수소 이외에 메탄의 생성에 기인한 것이다. 반응전후의 촉매를 관찰한 결과 반응전 촉매가 밤색이었으며 반응후 촉매는 검은색이었다. 이러한 색의 변화는 반응전 촉매의 XRD 분석결과 CuO상이 지배적으로 나타났으나, 반응후 촉매의 XRD 분석결과 CuO와 Cu₂O상이 지배적이었으므로 copper 산화상태의 변화에 의한 것으로 생각되나, 탄소침적도 배제할 수 없다. 이 촉매를 산소분위기하에서 처리하였을 때 CO₂가 생성되었고 수소로 전처리한 후 80%의 활성을 되찾았다. 본 실험의 반응조건에서는 담체인 SiO₂와 copper의 소결현상을 무시할 수 있어서 반응중에 촉매의 분산도가 변하지 않을 것으로 예상되므로 촉매의 활성 감소는 주로 탄소침적에 기인한 촉매 유효표면적의 감소, 촉매로부터 반응물가스로의 열전달의 감소 및 촉매내 공간의 부분적인 막힘에 의한 것으로 해석된다[4].

Fig. 10에 반응전후의 Cu/SiO₂ 촉매의 XRD 분석결과를 나타내었다. 반응전 촉매는 주로 CuO상이 나타났으나 환원과정과 반응을 경험한 촉매는 주로 Cu⁰와 Cu₂O상이 나타났다. 촉매를 수소로 환원시켜야 촉매의 활성이 크게 향상되고 반응후에 지배적으로 Cu⁰ 및 Cu₂O상으로의 전이가 일어났다. Idem과 Bakhsi[8]가 Cu/Al₂O₃촉매상이 반응의 활성을 갖기 위해서는 Cu⁰-Cu₂O상이 생성되어야 한다고 보고하

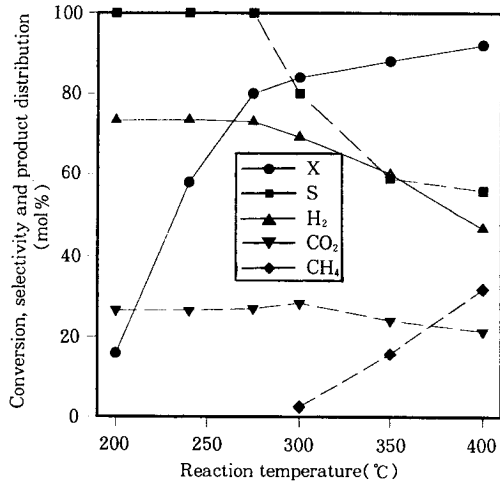


Fig. 11. Conversion, selectivity and product distribution with reaction temperature. Catalyst : C13-4-9, W/F : 10g.-cat.hr./mol, Water/Methanol molar ratio : 1.0.

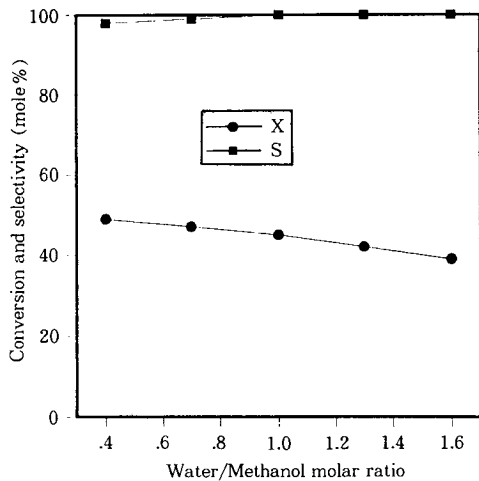


Fig. 12. Conversion and selectivity with water/methanol molar ratio. Catalyst : C13-2-9, W/F : 10g.-cat.hr./mol, Reaction temp. : 275°C.

였다. 또한 Suh등[11]의 La-Al 담체상에서 copper를 담지시킨 촉매의 환원시에 200~300°C에서 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 로의 첫번째 환원이 발생하고 450~480°C의 온도에서 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 로의 두번째 환원이 일어난다는 보고와 관련지어 볼 때 Fig. 7과 8의 환원온도에

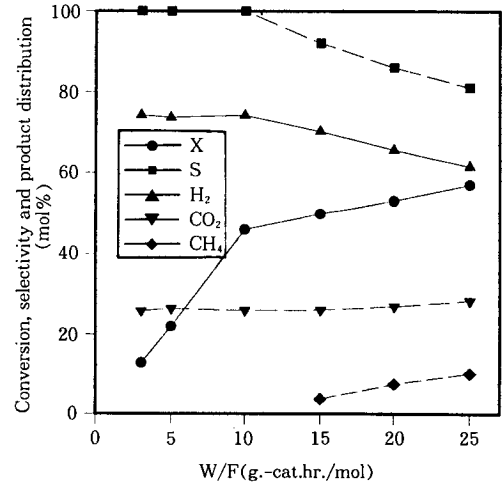


Fig. 13. Conversion, selectivity and product distribution with contact time. Catalyst : C13-2-9, Water/Methanol molar ratio : 1.0, Reaction temp. : 275°C.

다른 활성고찰시 300°C와 350°C가 200°C 보다 좋은 활성을 보인 결과는 Cu^0 와 Cu_2O 의 생성과 무관하지 않을 것으로 판단된다. 따라서 Cu/SiO₂ 촉매계에서도 활성종은 Cu^0 - Cu_2O 임을 추정할 수 있었다.

Fig. 11은 C13-4-9 촉매상에서 반응온도에 따른 활성과 생성물분포를 보여주고 있다. 반응온도 200°C부터 275°C까지에서는 전환율이 큰 폭으로 증가하다가 275°C 이상부터는 서서히 증가하였다. 선택도는 275°C까지 100%를 유지하다가 300°C 이상부터는 메탄이 생성되면서 감소하였다. 따라서 수소의 양과 질을 저하하는 메탄의 생성을 고려할 때 275°C 이하에서 반응을 수행하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

Fig. 12은 수증기와 메탄올의 몰비(0.4~1.6)에 따른 전환율과 수소의 생성량을 보여주고 있다. 수증기/메탄올 몰비가 증가할수록 전환율이 증가하고 있는데 같은 접촉시간에서 몰비가 증가함에 따라 메탄올만의 접촉시간이 증가하는 효과를 가져와서 전환율이 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 수증기/메탄올 몰비가 0.4와 0.6일 때 메탄의 생성으로 인한 선택도의 감소를 볼 수 있다. 메탄올의 수증기 개질에서 수증기는 메탄올의 분해반응시 생성된 일산화탄소, 포름알데하이드, 메틸포메이트 등을 촉매상에서 수소와 이산화탄소로 전환시키며 탄소침적을 억제하는 역할을 한다고 알려져 있으며[2, 4], 이것은 수증기가

(3)과 (6')의 반응에 의해 생성될 수 있는 메탄의 생성을 억제하는 것으로 생각된다.

Fig. 13은 반응온도 275℃에서 접촉시간에 따른 활성과 생성물분포를 나타내었다. 접촉시간이 증가함에 따라 전화율은 증가하였으나 선택도는 10g-cat.hr/mol까지 100%를 유지하다가 15g-cat.hr/mol 이상부터는 메탄이 생성되기 시작하면서 감소하였다. 이와 같은 선택도 감소는 접촉시간이 증가함에 따라 반응중간 생성물로 알려진 HCOOCH₃나 CO가 (3) 및 (6')의 반응기구에 의하여 메탄의 생성에 기여하기 때문으로 생각된다. 또한 Fig. 11과 13의 결과에서 메탄이 생성되기 전에 CO₂와 H₂의 생성비가 1:3 정도로 양론비와 일치하고 있고 CO가 생성물중에 포함되어 있지 않으므로 reverse water gas shift reaction에 의한 CO₂와 H₂의 손실이 없음을 알 수 있다.

5. 결 론

Cu/SiO₂ 촉매상에서 수소제조를 위한 메탄올의 수증기 개질반응으로 부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

촉매제조시의 pH가 높을수록 촉매활성저하의 주요 인자인 nitrate 이온이 감소하여 촉매의 활성이 증가하였으나 pH, 소성온도 및 환원온도는 생성물분포에 영향을 미치지 않았다. 최적담지량, 소성온도 및 환원온도는 각각 40wt%, 700℃ 그리고 300℃였으며, 수소의 질과 양 저하의 원인인 메탄생성의 억제를 고려할 때 최적반응 온도는 275℃였다.

담지량이 증가함에 따라 상대적으로 촉매의 structure sensitive가 반응온도보다 전화율에 더 큰 영향을 미쳤다. 비교적 낮은 반응온도(270℃)와 수증기 분위기하에서도 탄소침적에 의해 활성감소가 나타남을 알 수 있었다.

수증기/메탄올 몰비가 증가함에 따라 메탄의 생성은 억제되었으나 전화율은 감소하였으며, 접촉시간이 증가함에 따라 전화율은 증가하였으나 메탄의 생성으로 인하여 선택도는 감소하였다.

반응전, 후의 XRD 분석으로 부터 반응활성종은 Cu⁰-Cu₂O임을 추정할 수 있었다.

참고 문헌

1. 곽용태, 노용우, 화학공업과기술, 13, 70-76 (1995).
2. H. Kobayashi, N. Takezawa, and C. Minochi, *Chem.Lett.*, 1347-1350(1976).
3. H. Kobayashi, N. Takezawa, C. Minochi, and K. Takahashi, *Chem. Lett.*, 1197-1200(1980).
4. J. C. Amphlett, M. Evans, R. A. Jones, and R. D. Weir, *Can. J. Chem. Eng.*, 720-727(1981).
5. M. Shimokawabe, N. Takezawa, and H. Kobayashi, *Applied Catal.*, 2, 379-387(1982).
6. M. A. Kohler, J. C. Lee, D. L. Trimm, and N. W. Cart, *Applied Catal.*, 31, 309-321(1987).
7. R. O. Idem and N. N. Bakhsai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2047-2055(1994).
8. R. O. Idem and N. N. Bakhsai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2056-2065(1994).
9. H. Kobayashi, N. Takezawa, and C. Minochi, *J. Catal.*, 69, 487-494(1981).
10. N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa, and N. Takezawa, *Appl. Catal. A: General*, 125, 145-157(1995).
11. J. K. Suh, B. H. Ha, S. Y. Jeong, J. C. Koh, and J. M. Lee, *Microporous Materials*, 3, 657-664 (1995).