

## 알칼리 금속이 첨가된 silica-alumina 촉매에 의한 메탄올의 탈수소반응의 연구

곽종운\* · 박진남 · 이호인

서울대학교 공과대학 공업화학과, \*경기화학(주) 연구개발센터 환경연구실  
(1996년 3월 11일 접수, 1996년 6월 28일 채택)

### A Study on the Dehydrogenation of Methanol by Alkali-doped Silica-alumina Catalyst

Jong Woon Kwak\*, Jin-Nam Park, and Ho-In Lee

Dept. of Chemical Technology, College of Eng., Seoul Nat'l Univ., Seoul 151-742, Korea

\*Environmental Laboratory, R&D Center, Kyunggi Chemical Co., Ltd., Buchon 422-080, Korea

(Received March 11, 1996, Accepted June 28, 1996)

**요 약 :** 메탄올로부터 HCHO를 생성하기 위하여 연속흐름 장치하에서 알칼리금속이 혼입된 여러가지 실리카-알루미나 촉매상에서 메탄올 탈수소반응을 수행하였다. HCHO의 생성은 촉매상의 Brönsted산보다는 Lewis산에 의존하였다. 이를 통해 메탄올의 탈수소촉매반응은 전자반응임을 알았고, 실리카-알루미나상의 Brönsted산은 알칼리금속의 혼입에 의해서 중화되었으며, Brönsted산의 중화효과는 혼입된 알칼리금속의 전자주게능력(electron-donating capacity)에 따라 다르게 나타났다. 그리고 메탄올 탈수소반응의 활성화에너지는 촉매의 Brönsted산점이 K에 의해 중화되었을 때 감소하는 경향을 보여주었다.

**Abstract:** Dehydrogenation of methanol to produce formaldehyde was carried out over various silica-alumina catalysts doped with alkali metals in a continuous flow system. The reaction was rather dependent on Lewis acid than Brönsted acid suggesting that dehydrogenation of methanol was an electronic reaction. The Brönsted acid sites on silica-alumina were neutralized by doping with alkali metals, and the neutralization effect of Brönsted acid was dependent on the electron-donating capacity of the dopant metals. Activation energy for dehydrogenation of methanol decreased when Brönsted acid was neutralized by doping with K.

#### 1. 서 론

포름알데히드는 공업적으로 중요한 기초물질의 하나로서 페놀수지 원료로 주로 사용되고 있다[1, 2]. 초기에는 프로판이나 부탄올을 산화시켜 얻어냈지만, 이는 저분자의 탄화수소를 포함하는 단점이 있어 메

탄올을 직접 산화반응시켜 제조하고 있다. 메탄올로부터 포름알데히드를 제조하는 산화법으로는 메탄올 산화법, 탄화수소법, DME(dimethyl ether)법 등이 있으며, 메탄올산화법은 메탄올의 폭발한계(6-37%)로 인하여 메탄올과잉법과 공기과잉법 등으로 응용되고 있다[3, 4]. 이 외에도 메탄올로부터 포름알데히

드의 제조와 관련하여 여러가지 촉매현상이 연구되고 있다. 일반적으로 메탄올의 탈수소반응 생성물은 크게 세 가지 즉, 1) HCHO, 2) CO와 H<sub>2</sub>, 그리고 3) HCOOCH<sub>3</sub>로 나눌 수 있다. 이 세 가지 화합물은 서로 연관성이 있는 것으로 두 분자의 HCHO로부터 HCOOCH<sub>3</sub>가 생성되며, HCHO가 더 분해되면 CO와 H<sub>2</sub>로 전환된다. 본 연구에서는 일종의 중간체인 포름알데히드를 선택적으로 생성하는데 관심을 두고 연구를 진행하였다. 우선 알칼리금속의 첨가영향을 알아보기 위하여, 촉매로 강산점을 많이 가지는 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (이하 "Si-Al"로 표기함)를 선정하였다. 이에 K를 혼입시켜 Si-Al의 Brønsted산(이하 "B산"으로 표기함) 중화효과를 알아보고, 이 B산점의 중화효과가 메탄올의 탈수소반응에 미치는 영향을 고찰하였다. 또 이들의 활성화에너지를 비교 검토하였다.

## 2. 실험

KNO<sub>3</sub>를 녹인 수용액에 일정량의 담체 Si-Al (Strem Chemicals Co., SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=87wt%:13wt%, BET 표면적:430m<sup>2</sup>/g)을 넣고, 90℃에서 자석교반기를 이용, 물을 서서히 증발시켰다. 다음, 120℃에서 3시간동안 촉매를 건조시키고, 500℃에서 소성시켰다. 활성을 높이기 위하여 450℃에서 수소를 40 cc/min의 속도로 흘리면서 3시간 동안 환원 처리하였다. 이렇게 하여 얻은 각 촉매의 BET 표면적을 Table 1에 실었다. K 첨가량의 증가에 따른 표면적 감소는 K의 작은 덩어리들이 담체의 기공을 막는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

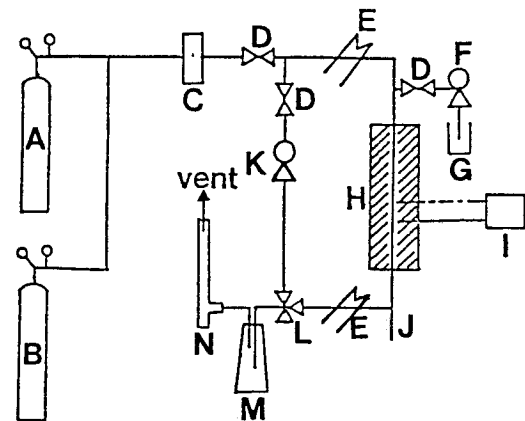
메탄올의 탈수소반응에 사용한 소형 활성촉정장치를 Fig. 1에 도시하였다. 실험은 상압하의 연속흐름계에서 수행하였으며, 반응물은 질소용기의 조절기를 통해 흘러나오는 운반기체에 의하여 반응관으로 들어가며, 이 때 반응물을 일정하게 주입시키기 위하여 injection motor(Oriental Motor Co., 45K15GK-A)를 사용하였다. 반응관은 길이 50 cm, 직경 3/8"인 스텐레스강관을 사용하였고, 촉매의 형태는 펠렛( $\phi 1/8" \times 1/8"$ )이었다.

한편, 사용촉매의 활성을 높여 주기 위하여 반응전에 운반기체인 질소를 40 cc/min의 속도로 흘려 보냈으며, 이 때 온도는 400℃, 활성화시간은 2시간이었다. 그리고 반응물인 메탄올이 반응관 내에 유입될 때 일어나는 응축의 방지를 위해서 반응 유입통로를

**Table 1.** Surface Area of Various Silica-Alumina Catalysts Used in This Experiment

Catalyst	Surface area(m <sup>2</sup> /g)
K(1.2)*	242
K(2.5)	227
K(3.6)	216
K(4.2)	179
K(5.8)	159
K(7.5)	154
K(9.2)	142
K(13.8)	136
Cs(12.2)	198

\* Doping amount of alkali metal in wt%



- A : N<sub>2</sub> cylinder  
 B : H<sub>2</sub> cylinder  
 C : rotameter  
 D : needle valve  
 E : heating band  
 F : micropump  
 G : feed tank  
 H : reactor  
 I : digital temperature controller  
 J : thermocouple  
 K : circulating pump  
 L : three-way valve  
 M : condenser  
 N : soap flowmeter

**Fig. 1.** Schematic diagram of the experimental apparatus.

가열피로 감아 120℃로 유지하였다.

메탄올 분해반응에서 생성되는 기체 생성물은 기체 크로마토그래프(GC, Packard, Model 438)에 의하여 분석을 하였으며, 칼럼충전물은 Porapak Q와 Porapak P를 연결하여 사용하였다. GC의 자세한 분석조건은 Table 2와 같다.

**Table 2.** Operating Condition of GC for Dehydrogenation of Methanol

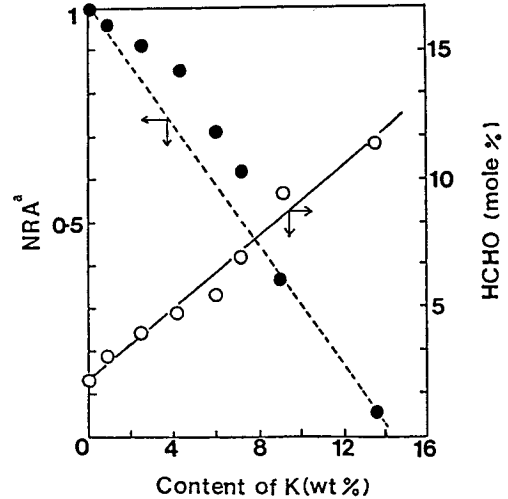
Packing material	Porapak Q(3 m) + Porapak P(1 m)
Column	SS( $\phi$ 3 mm $\times$ 4 m)
Injection temperature	150 $^{\circ}$ C
Oven temperature	95 $^{\circ}$ C
Carrier gas	N <sub>2</sub>
Flow rate	25 cc/min
Detector	TCD

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. K에 의한 B산의 중화

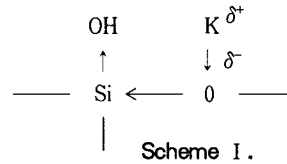
일반적으로 메탄올의 탈수소에 의한 HCHO 생성 반응에서는 촉매에 알칼리금속을 혼입시킴으로써 촉매에 긍정적인 효과를 준다. 즉, 선택도, 활성, 유효수명 등에서 여러가지 향상된 효과를 가져 온다[5-12]. 그러나, 너무 많은 양의 금속을 혼입시킬 경우에는 활성표면적의 감소를 초래하여 오히려 활성감소의 현상을 나타낸다. 또한 알칼리금속을 촉매에 혼입시키면, 탄소침적을 억제시키는 장점도 동반한다[13, 14].

Fig. 2에서는 담체인 Si-Al의 K의 혼입량에 따른 NRA(normalized relative acid strength)와 HCHO의 수율의 변화를 나타내었다. 여기서 NRA란, Si-Al 촉매를 기준으로 하여 B산점의 세기를 각 촉매에 대하여 규격화한 값이다. 이 때 사용한 자료로는, 일정세기 이상의 B산점에서만 생성된다고 알려진[15] DME의 생성량으로 대신하였으며, 이로부터 각 촉매의 반응가능한 세기를 갖는 B산점의 상대적 양을 알 수 있었다. 그림에서 알 수 있는 것처럼, 혼입된 K의 양이 증가하므로 Si-Al의 NRA값이 심하게 감소하는데, 이는 B산점이 K의 전자주게효과(electron donor effect)에 의해서 약화되었기 때문으로 판단된다[16]. 즉, 다음의 scheme I에서 묘사된 것처럼, 알칼리금속 K는 산소원자에 전자를 밀어주어 산소원자의 전자밀도를 증가시킨다. 산소원자에 전자밀도가 증가하면, 유도효과에 의해서 옆의 Si에 붙어 있는 히드록시기의 산소원자의 전자밀도가 증가하게 된다. 이렇게 되면 결국 O-H간의 결합력이 강해져서 H의 양성자방출력(protonability)이 약화될 것이다. 결과적으로 전술한 메카니즘에 의해 B산의 중화효과가



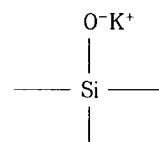
<sup>a</sup> The data were normalized to the DME amount produced on pure silica-alumina.

**Fig. 2.** Effect of K content doped on silica-alumina on NRA and HCHO yield (Reaction temp.=320  $^{\circ}$ C, LWHSV=1.74 g-feed/g-cat/hr, N<sub>2</sub> flow rate=40 sccm).



나타난다. 물론, K는 scheme I과 같은 메카니즘과 달리, 다른 원자위에 혼입되어 중화효과가 나타날 수도 있다. 히드록시기의 산소원자에 혼입될 수도 있을 것이고, Si 또는 Al위에도 가능하다. 전기음성도적인 개념으로 볼 때, 산소원자가 가장 음성적이다. 더구나 Si나 Al은 산소원자와는 달리 전자쌍이 존재하지 않는다. 그러나 Si-Al 구조에서 산소원자는 전자쌍이 두 쌍 존재한다. 이렇게 볼 때, K는 산소원자와 상호작용할 가능성이 가장 클 것으로 판단된다.

그러나 scheme II와 같은 경우는 scheme I과 다른 메카니즘을 갖는다.

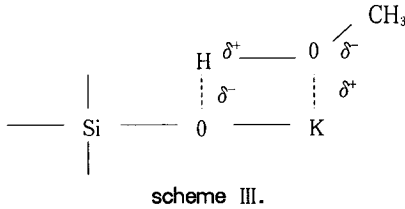


**Scheme II.**

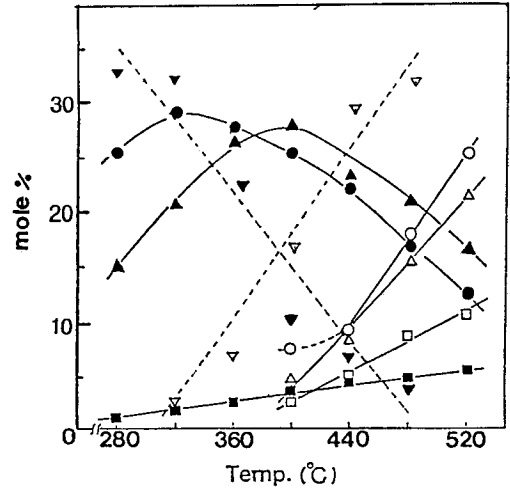
Scheme I과는 달리, 이 경우에는 B산점이 알칼리금속 K에 의해서 중화되는 것이 아니라, 히드록시기의 수소원자가 K와 치환하여 나타나는 경우이다. Vordonis 등[15]은 B산의 감소효과를 다음과 같이 설명하였다. 그들은 Li<sup>+</sup>를 사용했을 때, Li<sup>+</sup>와 H<sup>+</sup>가



서로 치환된다고 보고하였다. 결국 이와같은 현상은 B산점의 감소를 초래하게 되어 궁극적으로 Lewis산(이하 "L산"으로 표기)점의 상대적인 증가를 준다. 이러한 효과는 L산점에 의해 영향받는 메탄올의 탈수소반응을 촉진시키게 될 것이다. 본 실험에서도 메탄올의 탈수소반응은 K의 양이 증가할수록 촉진됨을 알 수 있다. 이것은 Vordonis 등이 밝힌 보고대로, 히드록시기의 수소원자가 K로 치환됨에 따라 탈수소반응을 촉진시키는 활성점이 형성되었기 때문에 분석된다(scheme III). 이와같이 이온교환이 일어나게 되면 scheme III에서 나타낸 것처럼 Si-O-K와 같은 활성점 위에서 메탄올의 탈수소반응이 일어난다.



그러나 대부분은 scheme I과 같은 메카니즘에 의해서 메탄올로부터 HCHO가 생성되는 것으로 판단된다. 왜냐하면, scheme III과 같은 메카니즘이 압도적이라면, 반응온도가 증가해도 탈수반응 생성물인 DME의 생성량이 영향을 받지 않을 것이다. 이 사실을 알아보기 위해 Fig. 3에서는 Si-Al의 중화효과와 반응온도의 관계를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 것처럼, 반응온도가 증가함에 따라 DME(증가하다가 감소) 및 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>가 증가하는 것으로부터 탈수반응을 주도하는 B산점이 증가됨을 알 수 있다. 순수 Si-Al과 K가 혼입된 Si-Al을 서로 비교해 보면, 순수 Si-Al은 온도증가에 따라 DME의 생성량이 감소하는 경향을 보이지만 K가 혼입된 촉매는 이와 다른 경향을 보여주고 있다. K가 2.5, 7.5 wt% 혼입되었을 때, DME의 생성량이 어느 반응온도까지 증가하는 것은, 중화되었던 B산이 온도증가의 영향으로 중화



▼ : DME, pure Si-Al    ▽ : C=C, pure Si-Al  
 ● : DME, K( 2.5 wt%)    ○ : C=C, K( 2.5 wt%)  
 ▲ : DME, K( 7.5 wt%)    △ : C=C, K( 7.5 wt%)  
 ■ : DME, K(13.8 wt%)    □ : C=C, K(13.8 wt%)

Fig. 3. Formations of DME and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> from methanol over K/Si-Al catalysts at various temperatures(LWSHV=1.74 g-feed/g-cat/hr, N<sub>2</sub> flow rate=40 sccm).

효과가 감소하였기 때문일 것이다. 그러나 온도증가에 따라 DME가 계속 증가하지 않는 것은 그림에서 보는 것처럼, 생성된 DME가 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>로의 전환반응이 일어났기 때문으로 판단된다. 그러나 K가 13.8 wt% 혼입되었을 때는 DME의 증가가 온도증가에 따라서 아주 완만하게 증가하는데, 이것은 과량의 K 혼입에 따른 약화된 B산점에서 O-H간의 결합력이 열로 인하여 약화되었기 때문으로 생각된다. DME의 생성이 K 혼입량의 증가에 따라 감소하는 것은, B산점의 중화효과가 K 혼입량에 비례하여 증가하기 때문으로 해석할 수 있다. 이와같은 사실로 미루어 볼 때, scheme II와 같은 형태로 B산점이 소멸된 것이 아니라 K에 의한 유도효과에 의해서 B산점이 중화되었다는 사실을 뒷받침해 준다. 물론 scheme II와 같은 형태의 메카니즘을 전혀 배제할 수는 없을 것이다. 순수 Si-Al과 비교해 볼 때, 전반적으로 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 생성이, K를 혼입시킨 촉매보다 훨씬 우세하고, 또 저온에서 DME의 생성이 약간 높은 사실로 미루어 볼 때, 어느정도는 부분적으로 H와 K의 치환이 일어난 것으로 판단된다.

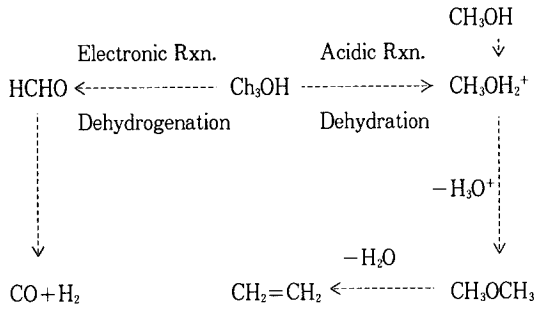


Fig. 4. Diagram for selective dehydrogenation and dehydration of methanol.

한편, Fig. 2에서 K가 13.8 wt% 혼입되었을 때 NRA값은 약 0.05 수치로 감소하게 되는데, 이것은 B산이 거의 K에 의해 중화되었음을 암시하며, 이와 같이 B산이 중화되므로 HCHO의 선택도는 증가하게 되는데, 이것은 K가 혼입되므로 L산점이 상대적으로 증가하여 탈수반응에 비해 탈수소반응이 상대적으로 우세하였기 때문으로 해석된다. K가 Si-Al의 표면에 혼입되므로 HCHO의 선택도가 증가한다는 것은, 메탄올로부터 HCHO의 생성반응이 전자반응(electronic reaction)임을 간접적으로 시사해 준다. Fig. 4에 나타난 것처럼, 탈수소반응은 전자반응인 반면에, 탈수반응은 산반응(acidic reaction)임을 알 수 있다. 결국은, K가 혼입되므로 산반응(2CH<sub>3</sub>OH → DME + H<sub>2</sub>O)보다 전자반응(CH<sub>3</sub>OH → HCHO + H<sub>2</sub>)이 선택적으로 잘 일어날 것을 예상할 수 있다. 이와같이 볼 때, 촉매의 산도와 염기도에 따라 메탄올의 탈수소반응성이 달라지게 될 것이다. 보다 구체적으로 묘사해 보면, 탈수소반응은 H<sup>+</sup>가 관여하는 것이 아니라 전자에 의한 정전기작용(electrostatic interaction)에 의한 반응이므로, 촉매표면에 존재하는 L염기점 및 L산점이 반응에 관여할 것이며, 즉, 식(1)과 같이 concerted mechanism[17]으로 설명된다. 이와달리 탈수반응은 산반응이므로 식(2)로 표현되며, 식(1)과 식(2)로부터 식(3)을 얻을 수 있다. 만약에 촉매표면에 존재하는 L산점과 B산점이

$$r_1 = r_{\text{Dehydrogenation}} = k_1 \cdot \text{Acidity(Lewis)} \cdot \text{Basicity} \quad (1)$$

$k_1$  : rate constant

$$r_2 = r_{\text{Dehydration}} = k_2 \cdot \text{Acidity(Brønsted)} \quad (2)$$

$k_2$  : rate constant

동일한 양으로 존재한다면, 식(3)은 더욱 간단해져 식(4)로 변형된다. 식(4)로부터, L산과 B산이 동량

$$r = \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1 \cdot \text{Acidity(Lewis)}}{k_2 \cdot \text{Acidity(Brønsted)}} \text{Basicity} \quad (3)$$

$$r = k \cdot \text{Basicity} (k = k_1/k_2) \quad (4)$$

존재할 때 탈수소반응/탈수반응의 상대적 속도비는 촉매의 염기도에 의존함을 알 수 있다. 이 사실은 Jones 등[18]이 밝힌, 촉매의 탈수소반응성은 촉매 표면에 존재하는 염기도에 비례한다는 보고와 일치한다. 식(3)에서 알 수 있는 것처럼, 탈수소반응을 촉진시키기 위해서는 B산점을 최대한 감소시키고, L산점 및 L염기점을 증가시켜야 할 것으로 판단된다.

### 3. 2. B산점의 중화효과와 활성화에너지

K/Si-Al촉매의 B산 및 L산이 메탄올 분해반응(탈수소반응 + 탈수반응)의 활성화에너지에 어떠한 영향을 미치는지를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있는 것처럼, K의 혼입량이 증가할수록 기울기가 가파르게 변하고 있다. Fig. 5를 통하여 구한 활성화에너지를, Fig. 6에 촉매의 표면적과 관련하여 나타내었다. 혼입된 K의 양이 증가할수록 메탄올 분해반응의 활성화에너지는 증가하고 있음을 알 수 있다. K가 13.8 wt% 혼입되었을 때는 약 24.7 kJ/mole의 활성화에너지를, 1.2 wt% 혼입되었을 때는 약 9.7 kJ/mole의 활성화에너지를 나타내었다. 이와같이 동일한 촉매에 대하여 K의 혼입정도를 달리 했을 때, 메탄올 분해반응에 대한 활성화에너지가

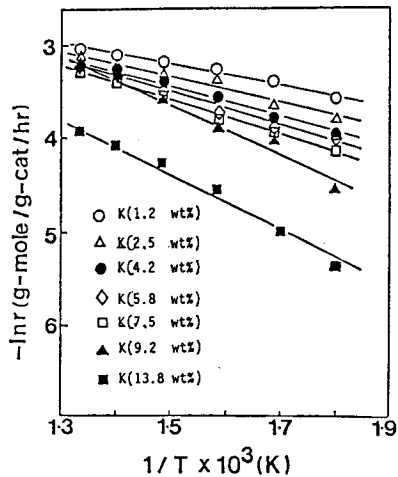


Fig. 5. Arrhenius plots for decomposition of methanol over various K/Si-Al catalysts.

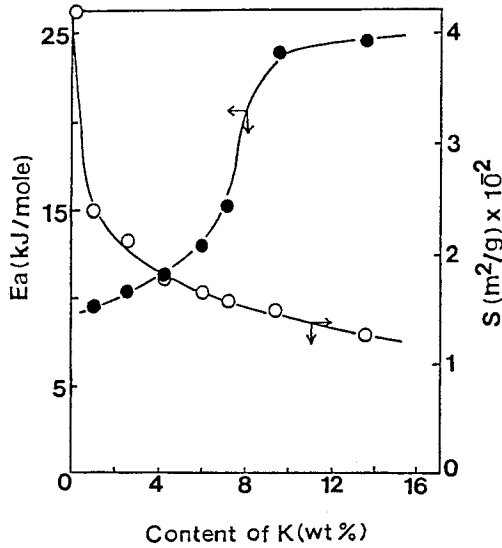
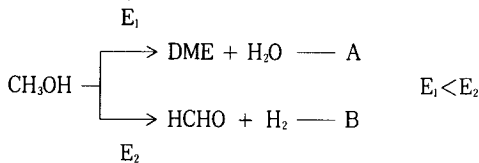


Fig. 6. Activation energy for decomposition of methanol and surface area as a function of K content in catalyst.

달라지게 되는데, 이는 K가 B산을 중화시키므로 상대적으로 L산의 증가효과를 가져오는데 기인한다. 이러한 사실을 통해서, B산점에 의해 영향받는 탈수반응보다 L산점에 의해 영향받는 탈수소반응이 일어나기 힘들음을 알 수 있다. 즉, 산반응보다는 전자반응이 보다 큰 활성화에너지를 필요로 함을 알 수 있다. Scheme IV로부터, Si-Al에 K의 혼입량을 증가시킬수록 A의 경로보다는 B의 경로를 택하여 탈수소반응을 촉진시키게 될 것이다. 좀 더 이론적으로 고찰



Scheme IV.

해보면, 메탄올의 탈수소반응은 정전기작용에 의해서 C-H 및 O-H 결합이 깨어지는 반응이고, 반면 탈수반응은 한 분자에서는 C-O, 또 한 분자에서는 O-H 결합이 깨어져야 위의 반응식처럼 촉매반응이 일어나

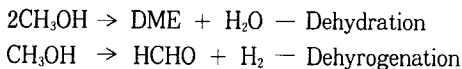


Table 3. Strength of Chemical Bonds of Methanol [19]

Bond	Bond energy(kcal/mole)
H-CH <sub>2</sub> OH	94
H-OCH <sub>3</sub>	103.6
H <sub>3</sub> C-OH	85

한 분자의 DME와 한 분자의 물을 생성한다. 촉매가 존재하지 않을 때, 탈수소반응의 경우 이론적으로 필요한 에너지를 Table 3[19]에 의하여 계산해 보면, 약 197.6 kcal/mole이 되는 반면, 탈수반응의 경우는 약 188.6 kcal/mole이 된다. 탈수소반응의 활성화에너지가 약 9 kcal/mole이 더 높음을 알 수 있다. 촉매가 존재하지 않을 때 이론적으로 이 정도의 높은 에너지가 공급되어야 반응이 일어날 것이나, 촉매 존재하에서는 이보다 훨씬 낮은 에너지하에서도 일어남을 알 수 있다.

한편 촉매의 표면적과 메탄올 분해반응의 활성화에너지를 연관시켜 보면, 전반적으로 K의 혼입정도가 클수록 활성화에너지가 증가함으로부터 분해반응 중 탈수소반응의 비중이 커짐을 알 수 있다. K의 혼입정도가 낮을 때, 표면적의 급격한 감소가 나타나지만 활성화에너지의 증가는 미미하게 나타나고 있다. 이러한 사실을 통해서 촉매의 표면적보다는 표면에 존재하는 유효표면적(effective surface area : L산점 및 L염기점)의 농도가 어떠한가에 따라 메탄올 탈수소반응의 활성화에너지가 달라진다는 것이다.

3.3. 메탄올 전환반응에 미치는 K의 영향

Fig. 7에서는 K/Si-Al촉매의 전환율에 대한 HCHO의 수율을 나타내었다. 촉매 Si-Al에 K를 혼입시키므로 HCHO의 수율이 점차적으로 증가함을 알 수 있다. 전반적으로 볼 때, 메탄올의 전환율이 증가하면서 HCHO의 수율이 증가하나 어느 전환점에서 최적상태를 이루다가 다시 감소하는 경향을 보여준다. 이는, 각 촉매의 경우 전환율이 증가할수록 비교적 고온반응이므로 B산의 중화효과가 약화되어 탈수반응이 증가하였기 때문으로 생각된다. 또한 K가 증가할수록 HCHO의 최적점이, 전환율이 낮은 쪽으로 이동하는 것은, K의 혼입량 증가에 의한 L산점 증가로 인한 탈수소반응의 수율성에 기인한다. 즉, K가 Si-Al에 혼입되면 낮은 활성화에너지의 탈수반응을 촉진하는 B산점이 중화되므로 전체 전환율이 감소

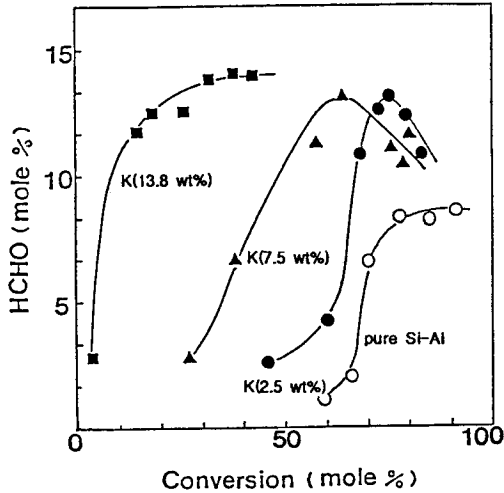
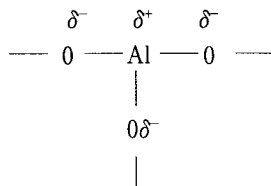


Fig. 7. Yield of HCHO vs. methanol conversion over various K/Si-Al catalysts.

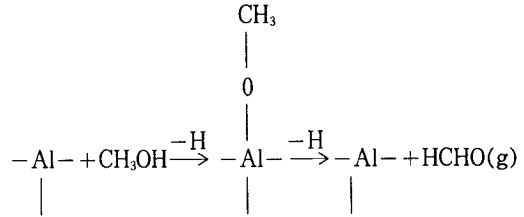
하는 것으로 분석된다.

그리고 K의 혼입량이 증가함에 따라서 전체 전환율이 감소하는 경향을 보여주는데, 이것은 B산점이 중화되므로 메탄올 분해반응의 활성화에너지가 상대적으로 증가하였기 때문이다. 이를 통해 본 실험조건 하에서는 메탄올 분해반응은 B산점 위에서 우세한 것으로 보인다. 한편 본 실험조건하에서 순수한 Si-Al의 전환율이 약 60~90% 되는 반면, K가 13.8 wt% 혼입될 때에는 5~41%의 전환율을 보여준다. 이로부터 메탄올 분해반응의 전환율과 촉매의 B산점은 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있으며, 결국 B산점이 메탄올 분해반응의 전환율에 있어서 가장 큰 영향을 미치는 인자라고 볼 수 있다.

한편, K를 전혀 혼입하지 않은 Si-Al의 경우에서도 약 9%의 HCHO를 생성하는데, 이것은 다음과 같은 메카니즘을 통해서 이루어진다고 생각된다. 즉, Si-Al의 경우, 아래에 묘사된 것처럼 L산점 및 L염기점을 소유하고 있다. 이러한 활성점 위에서 메탄올의 methoxy group은 L산점(Al)에, H원자는 L염기점(O)의 위치에 각각 흡착하게 된다. 다음과 같은



메카니즘에 의해서 순수한 Si-Al에 의해서도 HCHO가 생성되는 것으로 판단된다.



### 3. 4. K와 Cs의 전자효과

Fig. 8에서는 K와 Cs의 혼입효과에 대한 반응특성을 비교하였다. 온도의 증가에 따라 HCHO의 수율은 전반적으로 증가하는 경향을 보이고 있으며, K와 Cs를 비교해 보면, 같은 mole %가 담지되었을 경우에 Cs가 상대적으로 높은 수율을 보여주는데, 이것은 Cs가 K보다 이온화에너지가 작아서 전자주게능력이 크기 때문으로 볼 수 있다. Fig. 8~10에서 K와 Cs의 혼입량에 대한 wt%가 다른 것은, 동일한 mole %로 환산하여 비교하기 위한 것이었다. 앞에서 이미 밝힌 바 있듯이 알칼리금속이 Si-Al에 전자밀도를 전이하게 되면, 이로 인해 B산의 중화효과가 나타나게 된다. K와 Cs의 B산에 대한 중화능력을 이론적으로 비교하면 Cs가 크다. 즉, HCHO의 생성은 B산의 중화효과와 비례한다고 볼 수 있으므로, Cs가 K보다 HCHO의 수율이 좋은 것으로 생각된다. 한편, 이들 두 촉매의 전체 전환율을 비교해 보면(Fig. 9), B산의 중화효과가 낮은 K가 훨씬 큰 전환율을 나타낸다. 이는 앞의 3.3절에서 논의한 바와 같은 이치에서이다. 즉, B산의 세기가 상대적으로 큰 K촉매가 메탄올 분해반응의 전환율에 크게 영향을 미치는 것으로 생각된다. 그러나 전환율에 대한 온도의 영향은, 두 직선이 거의 평행을 유지하면서 변하고 있는 것으로부터 두 경우 비슷한 영향을 받는 것으로 생각된다. 한편, 탈수소반응/탈수반응의 비(R)를 보면, 두 촉매 모두 반응온도가 증가함에 따라 이들 값들은 거의 직선적으로 비례하면서 증가하고 있다. 두 경우에 대한 R 값이 크게 차이나는 것은 K의 B산 중화효과가 상대적으로 작음에 따라 메탄올의 탈수반응이 상대적으로 많이 일어났기 때문으로 해석된다. 반응온도가 증가함에 따른 R 값의 증가경향이 Cs의 경우에 훨씬 크다. 이는 Cs의 B산점 중화능력이 크에 따른 온도영향의 감소에 기인한다.

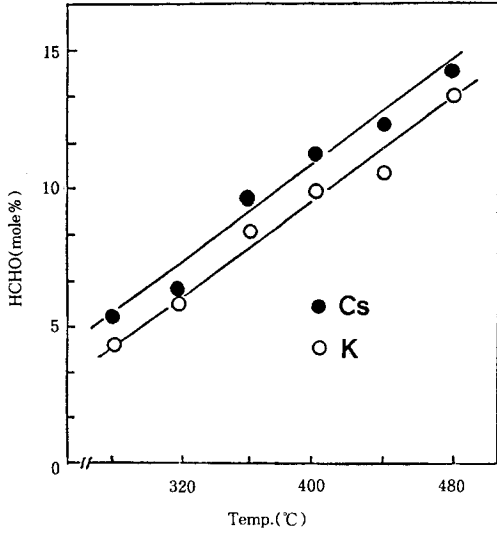


Fig. 8. Yield of HCHO vs. reaction temperature over K(3.6 wt%)/Si-Al and Cs(12.3 wt%)/Si-Al catalysts(LWHSV=1.74 g-feed/g-cat/hr, N<sub>2</sub> flow rate=40 sccm).

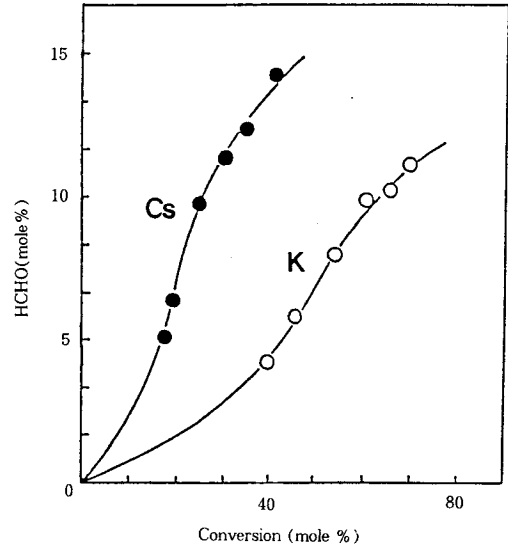


Fig. 10. Yield of HCHO vs. methanol conversion over K(3.6 wt%)/Si-Al and Cs(12.3 wt%)/Si-Al catalysts.

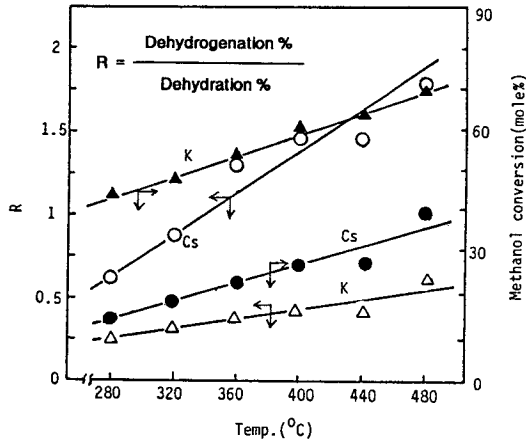


Fig. 9. Ratio of dehydrogenation to dehydration(R) and methanol conversion vs. reaction temperature over K(3.6 wt%)/Si-Al and Cs(12.3 wt%)/Si-Al catalysts(LWHSV=1.74 g-feed/g-cat/hr, N<sub>2</sub> flow rate=40 sccm).

Fig. 10에서는 메탄올의 전환율과 HCHO의 수율과의 관계를 알아보았다. 메탄올의 전환율은 Cs가 떨어지지만, HCHO의 선택도는 Cs에서 크게 나타나고 있다. 이는 이미 앞에서 논의한 바와 같이, Cs가 K

보다 전자주게능력이 크기 때문이며[20], 알칼리금속으로부터 촉매로의 전하이동이 클 수록 탈수소반응이 촉진됨을 알 수 있다. 참고로, Cs가 K보다 원자반경에 있어서 훨씬 크므로 인해 생기는 기하효과(geometric effect)도 탈수소반응성에 약간의 영향을 미칠 것으로 판단되나, 여기서는 논의대상에서 배제하기로 한다.

#### 4. 결 론

1. 메탄올의 탈수소반응은 L산점에 의한 전자반응이었고, 탈수반응은 B산점에 의한 산반응이었다.
2. 알칼리금속의 첨가는 메탄올 탈수소반응(HCHO의 선택도)과 메탄올 분해반응의 활성화에너지를 공히 증가시켰다.
3. 반응온도의 증가는 Brønsted산의 중화효과를 감소시켰다.
4. 알칼리금속의 첨가에 따른 HCHO 선택도의 증가는 전자효과에 주로 의존하였다.
5. 메탄올 탈수소촉매반응의 활성화에너지가 메탄올 탈수촉매반응의 활성화에너지보다 컸다.



## 참고 문헌

1. J. F. Walker, "Formaldehyde", Reinhold, New York(1964).
2. H. F. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger, and G. T. Seaborg, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., Vol. 11., John Wiley & Sons Inc., New York (1984).
3. R. S. Mann and K. W. Hahn, *J. Catal.*, **15**, 329(1969).
4. I. E. Wachs and R. J. Madix, *J. Catal.*, **53**, 208(1978).
5. A. Nielson, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **23**, 171 (1981).
6. H. Richler and H. Schultz, *Chem. Eng. Tech.*, **42**, 1162(1970).
7. Y. T. Shah and A. Z. Perrotta, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **15**, 123(1966).
8. C. P. Huang and J. T. Richardson, *J. Catal.*, **51**, 1(1978).
9. M. S. Wainwright and N. R. Forster, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **19**, 211(1979).
10. J. A. Allen and A. J. Clerk, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **21**, 145(1971).
11. I. Villadsen and H. Livbjerg, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **17**, 203(1978).
12. W. D. Mross, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **25**, 591 (1983).
13. I. Chen and F. -L. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 534(1990).
14. M. C. Demicheli, D. Duprez, J. Barbier, O. A. Ferretti, and E. N. Ponzi, *J. Catal.*, **145**, 437 (1994).
15. L. Vordonis, P. G. Koutsoukos, and A. Lycourghiotis, *J. Catal.*, **101**, 186(1986).
16. G. W. Bridger, *Ammonia Plant Saf.*, **18**, 24 (1976).
17. J. R. Anderson and M. Boudart, *Catal. Sci. Tech.*, **2**, 244(1981).
18. C. A. Jones, J. J. Leonard, and J. A. Sofranko, *J. Catal.*, **103**, 311(1987).
19. R. C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 56th. ed., CRC Press, F224(1975).
20. W. J. Taylor, D. D. Wagman, M. G. Williams, K. S. Pitzer, and R. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur.*, **37**, 95(1946).