

## 탄소의 기체화 반응 (I) 수소화 반응에 미치는 표면산소 착물과 알칼리염의 영향

이 재 의

아주대학교 화학공학과

(1983년 9월 27일 접수, 1984년 1월 13일 채택)

## Carbon Gasification Reaction (I) The Effects of Surface Oxides and Alkali Metal Salt on the Hydrogenolysis of Carbon.

Jae Eui Yie

*Ajou University, Department of Chemical Engineering*

(Received 27 September 1983; accepted 13 January 1984)

### 요 약

탄소 표면산소착물이 탄소의 수소화 반응에 미치는 영향을 연구하였다. 또한 칼리움 염의 작용에 대해서도 연구하였다. 표면산소착물은 CO와 CO<sub>2</sub>로 분해, 탈착되며, 매우 활성이 큰 표면 탄소를 생성하는 것 같다. Temperature-Programmed 반응을 101kPa 수소하에서 행한 결과 이들 표면탄소는 결정성이 큰 탄소보다 월등히 높은 반응성을 나타내었다. CH<sub>4</sub> 생성에 대한 활성화 에너지는 75~85 kJ/mole로서 Ni 촉매하에서의 carbidic 탄소 수소화 반응에서의 값과 거의 같았다. 칼리움 염은 CH<sub>4</sub>의 생성을 촉진하는데, 이것은 칼리움 염이 표면산소착물과 작용하여 이들의 탈착을 촉진시키기 때문인 것으로 생각된다.

**Abstract**—A detailed study has been conducted on the effects of carbon surface oxides and added potassium salts on the hydrogenolysis of carbon. Carbon surface oxides were decomposed and desorbed in the forms of CO and CO<sub>2</sub>. The resulting surface carbons were much more reactive than the well crystallized carbons as measured by temperature-programmed reaction in 101 kPa H<sub>2</sub>. The activation energies for CH<sub>4</sub> formation were estimated as 75-85 kJ/mole and they were about the same order of magnitude for Ni catalysed carbidic carbon hydrogenation. Added potassium salt accelerated the formation of CH<sub>4</sub> at low temperatures. It seems to be enhanced desorption of carbon surface oxides by the potassium-surface oxide interaction.

### I. 서 론

탄소의 기체화 반응은 인류가 매우 오래 전부터 이용하여 온 친숙한 반응으로 많은 연구가 축적되어

있다. [1,2]. 그러나 자연계에 존재하는 대부분의 탄소가 복잡하면서도 다양한 구조를 가지고 있으며, 일반적으로 탄소의 반응성에 크게 영향을 미치는 무기질 불순물들을 함유함으로써, 그동안 발표된

문헌들은 애매하거나 서로 모순되는 설명을 자주 하고 있다.

새로운 실험 기술이 발달하고, 매우 순도가 높은 잘 정의된 탄소를 쉽게 얻게 되면서 탄소의 기체화 반응에 대한 촉매의 작용, 표면착물의 영향 및 표면 골격의 특성같은 반응 요인들을 어느 정도 이해하게 되었다(3). 그러나 이들 탄소의 기체화 반응에 영향을 미치는 요인들은 상호 연관을 맺고 있으며 따로 나누어서 이해하기에는 어려운 점이 많다.

70년대 중반 부터 석탄의 직접 수소화 반응에 대한 산업적인 요구가 증대하고(4), reforming 촉매 반응에서 생성되는 coke의 생성 방지와 촉매 활성 재생이 크게 문제되고(5), 또 Fischer-Tropsch 반응 메카니즘에 관한 연구들에서 논쟁이 되고 있는 carbidic 탄소의 존재와 반응성(6)에 대한 관심이 많아 지면서 탄소의 수소화 반응에 대한 연구가 활발해 지기 시작 하였다.

대부분의 촉매 반응에서와 마찬가지로 탄소의 반응성 연구에서는 재현성이 높은 탄소 상태를 얻기 위하여 전처리를 하는데, 대부분 He같은 불활성 기체를 흘려 주면서 1200K 이상의 고온에서 처리하고 있다. 그러나 탄소 표면의 착물은 그 종류와 성질이 매우 다양하며 결합되어 있는 탄소의 상태에 크게 영향을 받으므로 이들이 탈착되면서 만든 탄소 표면의 상태는 탄소의 종류와 전처리 방법에 따라 크게 달라지고, 따라서 여러 문헌에서 보고한 실험 결과들에 차이가 나는 것은 당연하다 하겠다.

탄소 표면의 착물에 대한 연구는 여러 사람이 새로운 실험 기술을 사용하여 많이 수행하였으므로 어느 정도 자세히 이해하게는 되었지만, 이들 착물이 탄소의 기체화 반응에 미치는 영향에 대한 연구는 그리 많지 않다(7,8).

Thomas는 흑연에서의 수소 화학흡착 실험을 통하여 낮은 온도에서 빠르게 일어나는 비활성성벽 화학흡착과 723K이상의 높은 온도에서 일어나는 활성성벽 화학흡착이 흑연 표면의 탄소 원자에서 일어난다고 보고 하였다. 또 흑연 표면의 산소착물은 대부분  $>C=O$  형태로 존재하며, 이들의 존재는 수소의 흡착을 억제하지만 이들이 분해하면 수소흡착이 일어나는 활성점을 제공한다고 하였다(9).

또 Tremblay 등은 산소착물에 대한 TPD(Temperature Programmed Desorption) 실험을 통하여 여

러 종류의 산소착물이 여러 종류의 활성점에 위치하며 이들 착물의 탈착 양상은 표면착물의 흡착 정도에 따른다고 보고 하였다(10).

그러므로 본 연구는 이들 표면 산소착물이 분해 되었을 때 생성된 탄소의 표면 상태와 수소 사이의 반응성을 살펴보면 탄소의 수소화 반응에 대해 좀 더 잘 이해할 수 있을 것이라는 예상에서 시도 하였다.

한편, 공업적으로 많은 흥미를 끌고 있는 석탄의 기체화 반응 촉매는 여러 가지가 있지만 그 중에서도 알칼리 금속 염이 제일 좋은 것으로 알려 졌으며(11) 탄산 칼리움을 사용하는 최근 발표된 Exxon사의 CCG법(Catalytic Coal Gasification)은 많은 관심을 유발하고 있다(12)

여러 기체화 반응 중 수증기화 반응에서 알칼리 금속 염의 작용은 Redox 메카니즘에 참여하는 것으로 이해되고는 있지만(13) 알칼리 양이온의 환원이 어려운 문제 및 탄소와 금속사이의 상호 작용등에 대한 이해가 충분치 못한 문제 등 아직도 애매한 면이 많다. 더군다나 수소화 반응에 대해서는 그 촉매 작용이 일부 연구, 보고 되었으나(3,11) 더이상의 자세한 연구 보고가 없으며 또 Fischer-Tropsch 반응에서는 칼리움이 carbidic 탄소의 형성과 긴사슬 탄화수소 생성의 선택성에 큰 역할을 하고 있다고 보고되어 있으나(14) 그들의 작용에 대해서는 아직 이해되고 있지 못하다. 따라서 본 연구에서는 칼리움과 탄소 사이의 어떤 작용이 탄소의 수소화 반응을 촉진시키는 가도 밝혀 보고자 하였다.

## II. 실험

시료 : 반응에 사용한 탄소는 Godfrey Cabot사 제품의 Channel Black인 Spheron 6을 사용하였다. Spheron 6은 순도가 매우 높고(탄소 93.1%, 산소 4.6%, 수소 0.95% 휘발성분 5%(15)) 세공이 없으며 15nm 반경의 구형 입자면서 표면적은  $110m^2/g$ 으로 매우 넓어 탄소의 반응성 연구에 일반적으로 많이 사용되고 있으므로 시료로 선택 하였다.

Matheson 순도 99.995%인 수소 기체는 Pd막을 통과 시켜 사용 하였으며, Matheson 순도 99.995%인 He 기체는 더 이상 정제 않고 사용 하였다.

Baker제품 ash base 88.5% KOH를 칼리움 염으로 사용하였다. 이 KOH를 탄소 무게의 10.8% 되게 수용액을 만들어(탄소 부피와 1 : 1 되게) impregnation법으로 탄소에 함침시키고 잘 간 뒤, 진공오븐에서 400K로 2시간 동안 말린 뒤 보관 하였다. 표면적은 전형적인 BET법을 사용하여 77K에서 N<sub>2</sub>기체로 측정하였다. (136m<sup>2</sup>/시료g, 153m<sup>2</sup>/g-탄소)

**탈착 및 반응속도 실험** : 0.5~1.0g의 탄소 시료를 석영 반응기에 넣고 He 또는 수소를 통과 시켜 주면서 온도를 프로그램하여 증가시켰다. 반응기를 통과한 기체는 TC검출기를 사용한 Varian Model 1520 기체 크로마토그래피에 관 온도를 333K로 유지시키며 1/4" Poropak Q 6 피트 관을 장치하여 CH<sub>4</sub>, CO 및 CO<sub>2</sub>를 분리하여 농도를 시간과 온도에 따라 구하였다.

반응기는 수소의 전환율을 항상 5%이내 되게 유지 시키면서 반미분 반응기 처럼 작동하였다. 따라서 탄소 층을 통해서 수소 농도는 거의 일정하도록 유지 하였다.

CH<sub>4</sub> 생성속도는 기체 크로마토그래피를 통해 나오는 기체의 흐름 속도와 측정된 CH<sub>4</sub>의 농도로 부터 단위 분당, 초기 탄소 g당 반응한 탄소의  $\mu\text{g}$ 으로 구하였다.

### III. 결 과

#### (1) 탄소 표면산소착물의 탈착과 수소화 반응

Fig. 1에 He을 탄소 층에 통과 시키면서 10°C/min로 온도를 변화시켰을 때 발생하는 CO와 CO<sub>2</sub>의 탈착량을 온도 변화에 대하여 도시하였다. CO<sub>2</sub>는 920K에서 최대 탈착량을 보이고, CO는 그보다 150

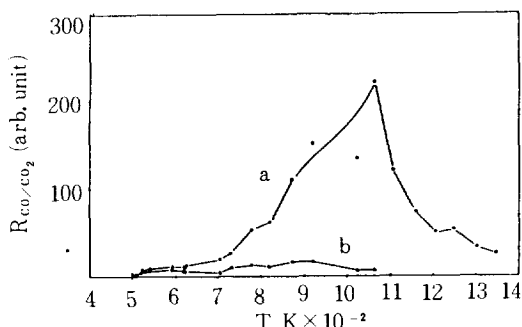


Fig. 1. TPD profile of spheron 6 in He flow. (a) CO (b) CO<sub>2</sub>

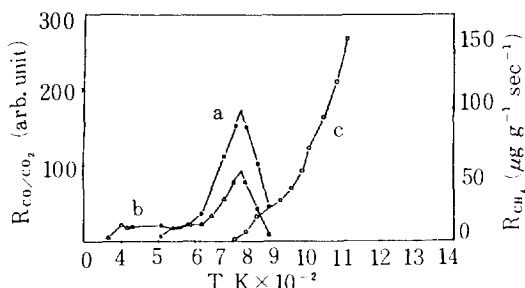


Fig. 2. TPR Profile of Spheron 6 in H<sub>2</sub> flow. (a) CO (b) CO<sub>2</sub>. (c) CH<sub>4</sub>. Unit of CH<sub>4</sub> production in  $\mu\text{g}/\text{sec. g-carbon}$

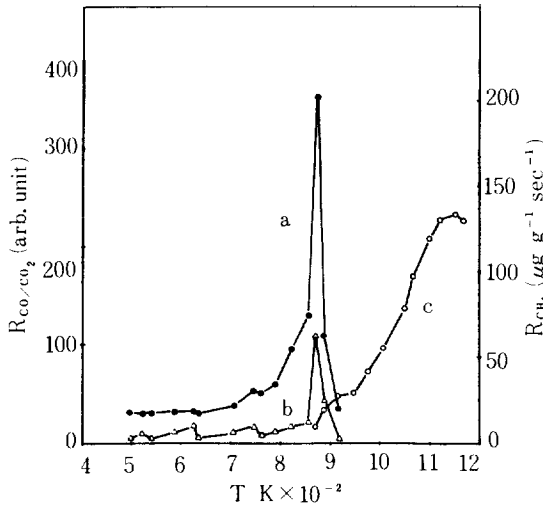
K정도 높은 1064K에서 최대 탈착량을 보였다. 이들 결과는 탄소 표면의 산소착물 연구에서 많은 사람들이 얻은 결과와 잘 일치하는 것이다[8].

CO의 발생은 1300K까지 계속되는 데 반해 CO<sub>2</sub>의 탈착은 1100K 이하에서 끝나는 것으로 보아 C + CO<sub>2</sub> = 2CO반응의 영향이 아닌가 생각되기도 하나, 이들 탈착곡선이 완만하게 변하지 않는 것으로 보아 여러 종류의 산소착물이 분해되었거나, 여러 활성점에 있는 작용기가 분해 된 것을 가리킨다 하겠다[10].

Fig. 2에는 He 대신 수소기체를 탄소에 통과 시키면서 10°C/min로 온도 변화를 시킨 결과, 즉 TPR (Temperature Programmed Reaction)곡선을 도시하였다. He에서와 마찬가지로 수소를 통과시켜 수면 온도가 증가함에 따라 CO와 CO<sub>2</sub>가 발생 하는데 특이한 점은 CO와 CO<sub>2</sub>의 최대 탈착이 같은 온도인 840K에서 일어나며, 이 점에서 CH<sub>4</sub>의 생성이 소량의 물 생성과 더불어 시작되는 것이다. 물론 이때 발생하는 CH<sub>4</sub>의 양은 매우 미량이나 온도가 증가할수록 생성량이 급격히 증가한다. 온도가 증가하면서 CO, CO<sub>2</sub> 및 물의 발생은 급격히 감소하여

900K 정도에서 동시에 발생을 멈추었다. 이 결과를 He의 결과와 비교하면 CO는 약 220K, CO<sub>2</sub>는 약 80K 정도 더 낮은 온도에서 최대탈착이 일어나며, 이것은 산소착물의 탈착 결과 생성된 표면탄소와 수소 사이의 작용이 이들 산소착물의 탈착을 촉진시키기 때문인 것 같다.

산소착물이 탈착한 표면탄소가 수소와 반응하여 산소착물의 탈착을 촉진할 정도로 반응성이 크고, 낮은 온도에서 그 활성을 유지하고 있는 지어부를 살펴 보기 위하여, 먼저 He을 탄소층에 통과 시켜



**Fig 3. TPR profile of shperon 6 after He TPD.**  
(a) CO (b) CO<sub>2</sub>, (c) CH<sub>4</sub>. Unit of CH<sub>4</sub> production in µg/sec.g carbon.

CO와 CO<sub>2</sub>를 발생 시키면서 10°C/min로 온도를 840K까지 증가시킨 다음에 He의 흐름을 수소의 흐름으로 바꾸어 주었을 때 나타난 현상을 Fig. 3 에 도시 하였다. 이 그림에서 보듯이 이 경우에도 857 K에서 동시에 CO와 CO<sub>2</sub>의 최대 탈착이 일어나고 이 점에서 CH<sub>4</sub>와 물의 생성이 시작된다. 소량 생성되는 물은 CO와 CO<sub>2</sub>의 발생이 끝날 때 동시에 생성이 정지하며 1200K까지 온도를 증가 시켜도 다시는 생성되지 않는다. 이들 CH<sub>4</sub>의 생성속도는 µg / m<sup>2</sup>·sec 단위로 계산할 때 Holstein등의[16]결과와 같은 차수를 주는데 발생 시작이 약 100K정도 낮은 데서 일어나는 점이 다르다.

Fig. 2와 3에서 얻은 CH<sub>4</sub>의 생성 속도를  $\frac{1}{A}$ 에 대하여 도시하여 얻은 활성화 에너지값을 Table 1 에 수록하였다. 이들 값은 모두 75±10KJ/mole 이며, Ni 촉매하 Fischer-Tropsch 메탄화 반응에서의 carbidic 탄소 수소화 반응 활성화 에너지 값과 같은 크기이다[5].

첫번째 수소화 반응을 1100~1200K 까지 수행한 뒤 수소 흐름 중에서 실온으로 온도를 낮춘 다음, 다시 10°C/min로 온도를 증가시켜 가며 CH<sub>4</sub>를 생성 시키면, CH<sub>4</sub>의 생성 시작은 930K 이상에서나 일어나며, 생성 속도는 작고, 활성화 에너지도 180 ±10kJ/mole로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 높은 온도에서 전처리한 탄소의 수소화 반

**Table 1. Activation Energies for Methane formation**

:PH<sub>2</sub> = 101kPa.

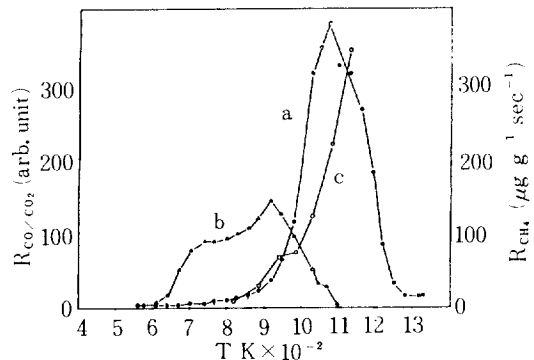
Sample	Reaction condition	Ea (kJ/mole)
Spheron 6	He TPD 1st run	75 ± 10
	2nd run	180 ± 10
	H <sub>2</sub> TPR 1st run	75 ± 10
	2nd run	85 ± 10
10% KOH/Spheron 6	He TPD 1st run	145 ± 5
	2nd urn	175 ± 5
	3rd urn	195 ± 5
	4th urn	81 ± 3
	H <sub>2</sub> TPR 1st run	150 ± 5
	2nd run	140 ± 5
Spheron 6	He at 1220K	210 ± 10

\* reference [16]

응에서는 결코 볼 수 없었던 것으로[16] 그 경우 CH<sub>4</sub>발생은 900K 이상에서 일어나며 활성화 에너지는 210±10KJ/mole로 아주 높은 온도가 아닌 곳에서는 활성화 에너지 값을 변화시키지 않았었다.

(2) 알칼리 금속염의 영향

Fig. 4에 10% KOH를 포함한 탄소층에 He을 통과 시켰을 때 탈착된 CO와 CO<sub>2</sub>의 양을 10°C/min 온도 변화에 대하여 도시하였다. 이 그림에서 보면 CO와 CO<sub>2</sub>의 탈착이 최대가 되는 온도는 탄소만 일때에 비해 훨씬 낮아져서 CO는 950K, CO<sub>2</sub>는 800



**Fig 4. TPR profile of 10% KOH/Spheron 6 after He TPD.** (a) CO (b) CO<sub>2</sub>, (c) CH<sub>4</sub>. Unit of CH<sub>4</sub> production in µg/sec.g carbon.

K이었다. 또, CO의 발생은 1200K에서 정지하고 CO<sub>2</sub>의 발생은 1000K에서 정지하였다. 이 점으로 미루어 보아 알칼리 염의 존재가 탄소 표면산소착물의 분해를 촉진 시킨다고 생각 되어진다.

Fig. 4에는 CO와 CO<sub>2</sub>의 발생이 없을 때까지 923K에서 He를 통과 시킨 10% KOH/Spheron 6 시료를 He 흐름 중에서 실온으로 식힌 뒤, 수소를 통과 시켜 가면서 10°C/min로 온도를 증가 시킨 결과인 CH<sub>4</sub>의 생성 곡선이 온도에 대하여 도시 되었다. CH<sub>4</sub>의 형성은 720K 부터 시작하였으며, Table 1에서 보듯이 활성화 에너지는 85±10kJ/mole이다.

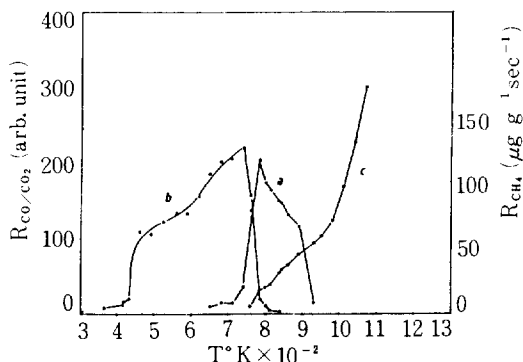


Fig 5. TPR profile of 10% KOH/Spheron 6 in H<sub>2</sub> flow. (a) CO (b) CO<sub>2</sub>, (c) CH<sub>4</sub>. Unit of CH<sub>4</sub> production in µg/sec. g-carbon

Fig. 5에는 위 시료에 수소를 통과 시켜 가며 10°C/min로 온도를 증가시켰을 때의 CO와 CO<sub>2</sub>의 탈착 상황과 CH<sub>4</sub>의 생성 상황을 도시하였다. 이 경우는 알칼리 염을 포함하지 않은 경우(Fig. 2)에 비하여 확연히 다른 점이 몇 가지 있다. 즉 CO<sub>2</sub>의 최대 탈착점에서 CH<sub>4</sub>와 물이 생성되고, CO와 CO<sub>2</sub>의 최대 탈착온도가 일치하지 않으며, CO<sub>2</sub>와 물의 발생은 같은 온도에서 정지하지만, CO의 발생은 CH<sub>4</sub>의 발생이 시작되고서도 거의 200K 이상 되어서야 정지하는 것이다. 이것으로 보아 CO형태의 탈착을 하는 산소착물은 알칼리 염과 상당히 강한 작용을 하고 있지 않나 생각된다. 이 경우 CH<sub>4</sub> 생성 반응의 활성화에너지는 Table 1에서 보듯이 81±3 KJ/mole이며, 한번 CH<sub>4</sub> 생성을 시켰던 시료를 실온으로 식혔다가 다시 수소와 반응 시키는 것을 반복하면 반응성은 점점 떨어지며 활성화에너지도 145±5, 175±5, 195±5 kJ/mole등으로 증

가한다.

특기할 점은 He 흐름 가운데 1220K에서 2시간 동안 전처리한 10% KOH/Spheron 6 시료는 활성이 없어 실험온도 범위 내(800-1100K)에서 CH<sub>4</sub>의 생성을 관측할 수 없었다.

## IV. 논 의

### (1) 탄소 표면 활성점 형성과 반응성

Fig. 1~3과 Table 1의 자료에서 보듯이 낮은 온도에서 CH<sub>4</sub>의 생성이 시작되며 매우 작은 활성화 에너지를 갖는 것으로 보아 본 연구의 전처리 시료는 흑연골격을 가지기 보다는 원자 형태에 가까운 carbidic탄소[5] 또는 C<sub>α</sub>형[6]일 것을 시사한다 하겠다. 그러나 일반적으로 이들 탄소형태는 CH<sub>4</sub>의 생성이 본 연구에서 보다 훨씬 낮은 473K 정도에서 시작하나 활성화 에너지 값은 큰 차이가 없는 것으로 보아 탄소 표면산소착물이 CO 또는 CO<sub>2</sub>형태로 탈착 되면 반응성이 큰 자유라디칼을 갖고 있는 활성점을 생성하며, 이 활성이 큰 탄소는 Walker등이 제안한 "nascent" 활성점으로 생각 된다[17].

비록 이들 활성점의 성질에 대해서는 아직 자세히 알고 있지 못하지만 몇몇 연구에서 보듯이 이 활성점의 주요 기능은 쉽게 수소 분자의 결합을 끊어 수소 원자의 화학흡착을 일으키며, 계속 반응하여 메탄을 생성하는 것으로 볼 수 있다. Spheron 6 표면의 산소착물은 크게 두 종류가 있는데 하나는 카르복실산기로 20% 정도이고, 다른 하나는 페놀기로 80% 정도이다[8]. 카르복실산기의 분해, 탈착이 일어나면 탄소 라디칼이 만들어지며, 이 탄소라디칼은 보통의 탄소 표면라디칼과 같은 성질을 가지고 수소와 반응하여 CH<sub>4</sub>를 생성 하는데 크게 기여하지 않는다고 생각할 수 있다. 그러나 페놀기가 탈착 되면 두 개의 탄소라디칼을 만들며, 이 라디칼의 생성은 탄소고리의 방향족 특성의 안정성을 깨므로 매우 불안정한 반응성이 큰 상태에 있게 된다. 이들 탄소라디칼이 활성점으로 작용하여 일반적으로 흑연에서 보는 반응성보다 크게 다른 것 같다. 더불어 소량의 물이 생성 되는 현상은 탄소 표면의 활성화된 산소종이 수소와 직접 반응하는 것으로 보여지나 아직까지 알려진 바로는 설명하기

어렵다.

Table 1에서 보면 한번 반응 시켰던 탄소 시료를 다시 수소와 반응 시키면 CH<sub>4</sub> 생성 속도도 감소할 뿐 아니라 활성화 에너지도 증가한다. 이러한 활성화 에너지의 변화는 이미 Zielke등이 보고한 바 있으며 여러 형태의 탄소골격이 존재하며 점차 흑연 골격으로 바뀌기 때문으로 설명하였다[18].

Blackwood 등은[19] char의 수소화반응 연구에서 더 높은 온도로 올렸다가 다시 수소화 반응을 일으킬 경우, 원래의 반응성을 보이지 않으며 이러한 비활성화는 비가역적이라는 것을 밝혔다. 또 그들은 활성화점 자체의 성질은 온도에 따라 변하는 것이 아니며, 비활성화는 근접한 이웃 탄소 원자들과의 상호 작용에 의해 탄소골격의 재혼성이 일어나는 것으로 설명하였다. 이때 주변 수소 기체들은 활성화점과 화학흡착을 할 확률이 높으며, 불활성 기체는 활성화점 사이에 물리적인 장벽을 만들어 재혼성 속도를 감소시키는 작용을 한다고 하였다[19]. 그러므로 본 연구에서 관측된 현상은 첫번째 수소화 반응 동안 온도의 영향을 받아 활성화점의 수가 감소하면서 불균일 했던 탄소표면의 골격이 점차 흑연의 골격에 가까워 지고 이에 따라 반응속도도 감소하고 활성화에너지가 증가한다고 생각할 수 있다.

Breisacher[20]등은 흑연과 수소사이의 반응성 연구에서 관측된 작은 활성화에너지와 높은 반응성은 "zig-zag"형 구조의 수소화 반응에 기인하는 것이며 (즉 이 형태는 표면에 노출된 C-C결합을 가지고 있어 수소의 공격이 쉽게 이루어 짐) "zig-zag"형의 반응 결과 "arm-chair" 형으로 바뀌며 수소의 공격이 쉽지 않다고 하였다.

본 연구에서 사용한 Spheron 6는 흑연화 카본블랙으로써 "zig-zag"형과 "arm-chair"형이 일정 비율로 존재하고 있을 것이 예상되므로 위와 같은 설명도 생각할 수 있다. 그러나 이들 구조에 대한 연구 결과가 현재까지는 만족할 만하지 못하며, 표면화학 연구에서 활용 중인 실험 방법들을 응용한 연구결과들이 더욱 많이 이루어져 자세히 이해 될 때 까지 기다려야 되겠다. 특히 in situ EPR법을 응용하면 탄소라디칼의 형성과 종류에 대해 중요한 정보를 얻을 것이 기대된다.

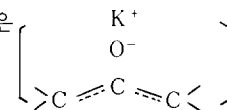
(2) 알칼리 금속염의 영향

탄소의 기체화 반응에 대한 알칼리 금속염의 촉매작용에 대한 연구는 많이 되어 있으나 이들의 메카니즘은 아직도 불분명하며, 일반적인 촉매반응 메카니즘이 작용되지 않는 것으로 알려졌으며 지금까지 제안된 것 중 유력한 것으로는 다음 두 메카니즘이 있다[21].

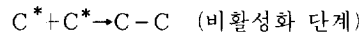
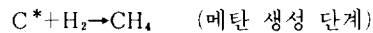
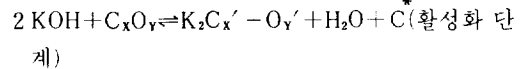
첫째는 표면산소착물이 알칼리 금속염에 의해 중화되어 기체화 반응에 억제 작용을 하는 표면산소착물의 안정성을 감소 시키는 것이고, 두번째는 알칼리 금속이 탄소골격과 작용하여 전자이동을 야기 시키므로 기체화 반응에 참여하는 결합세기에 변화를 준다는 것이다.

이상 두 경우가 적용될 경우 반응성의 차이에 영향이 크게 나타나는 것은 두번째로써 활성화에너지의 변화가 수반되는 것이다. 그런데 본 연구에서는 Fig. 4, 5와 Table 1의 결과에서 CO, CO<sub>2</sub> 최대탈착 온도의 강하, CH<sub>4</sub> 생성온도의 강하 및 생성 속도 증가, 활성화 에너지의 미미한 변화 등을 일으키므로 첫번째 경우가 더 타당한 것 같다.

특히 최근 K<sup>+</sup>이온의 작용에 대한 NMR 결과 분석에서 다음과 같은



표면착물과의 이온 결합이 제안된 것등에서 보듯이 탄소고리의 π-전자에 영향을 미쳐 산소착물의 탈착을 촉진시킨다 하겠다[22]. 따라서 KOH의 작용은 탄소의 증기화 촉매반응에서 제시된 redox 메카니즘으로 잘 설명이 된다고 생각된다.



따라서 KOH의 작용은 결국 탄소 표면산소 착물과 작용하여 반응성이 큰 활성화점을 잘 만드는데, 제한된 표면산소착물의 양 때문에 계속하여 활성화점을 만들어 내지 못하고 반응성의 증가를 오래 유지하지 못하는 것이다. 그러므로 알칼리 금속염은 탄소의 수소화 반응을 촉진시키는 하나 촉매는 아닌 것으로 보여진다. 그러나 증기화 반응에서는 공급되는 H<sub>2</sub>O를 탄소의 산화와 환원에 사용하므로써 소멸-재생 단계를 계속 유지하는 촉매로 작용된다고 하겠다.

## 감 사

IBRD 해외파견의 기회를 준 문교부에 감사 드리며, 본 연구 수행 중 많은 논의와 도움을 준 Stanford대학교 화공과 Boudart 교수와 LSAC 여러분께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Walker, P. L., Jr., Rusinko, F. Jr., and Austin, L. G. : *Adv. Catal.*, **11** 133 (1959).
- Trimm, D. L. : 'Catalysis' ed C. Kemball and D. A. Dowden (A Specialist Periodical Report) The Royal Society of Chemistry, London, 1980 vol. 4, p 210.
- McKee, D. W. : *Chem. Phys. Carbon* **16** 1 (1981).
- Mills, G. A. and Steffgen F. W. : *Catal. Rev.*, **8** 159 (1973).
- Bartholomew, : *Catal. Rev.*, **24** 67 (1982).
- McCarty, J. G. and Wise, H. : *J. Catal.*, **57** 406 (1979).
- Boehm, H. P. : *Adv. Catal.*, **16** 179 (1966).
- Barton, S. S., Gillespie, D. J. Harrison, B. H. and Kemp, W. : *Carbon* **16** 363 (1978).
- Thomas W. J. : *J. Chim. Phys.*, **58** 61 (1961).
- Tremblay, G., Vastola, F. J. and Walker, P. L. Jr., : *Carbon* **16** 35 (1978).
- Johnson, J. L. : *Catal. Rev.*, **14** 131 (1976).
- Hirsch, R. L., Gallagher, J. E. Jr., Lessard, R. R. and Wesselhoft, R. D. : *Science* **215** 121 (1982).
- McKee, D. W. : *Carbon* **20** 59 (1982).
- Brodén, G., Gafner, G. and Bonzel, H. P. : *Surface Sci.*, **84** 295 (1979).
- Papier, E. and Guyon, E. : *Carbon* **16** 127 (1978).
- Holstein, W. S. and Boudart, M. : *J. Catal.*, **72** 328 (1981).
- Walker, P. L., Jr. : *Chemistry and Industry* Sep. 683 (1982).
- Zielke, C. W. and Gorin, E. : *Ind. Eng. Chem.* **47** 820 (1955).
- Blackwood, J. D., Cullis, B. D. and McCarthy. : *Aust. J. Chem.*, **20** 1561 (1967).
- Breisacher, P. and Marx, P. C. : *J. Am. Chem. Soc.*, **85** 3518 (1963).
- Otto, K. and Shelef, M. : *Proc. 6th Intern. Congress on Catalysis, B.* **47**, London (1976)
- Mims, C. A., Rose, K. D., Telchior M. T. and Pabst, J. K. : *J. Am. Chem. Soc.*, **104** 6886 (1982).