

Cu-Co-Cr 계 촉매에 의한 Alcohol 合成研究

朴 健 裕

韓國科學技術院 化學工學部

嚴 泰 允

韓國에너지研究所 大田工學 센터

河 白 顯

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

(1983 년 4 월 4 일 접수)

A Study on the Synthesis of Alcohols with Cu-Co-Cr Catalyst

Kun-You Park

Division of Chemical Engineering,

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea

Tae-Yoon Eom

Daeduk Engineering Center,

Korea Advanced Energy Research Institute, Daeduk 300—32, Korea

Baik-Hyon Ha

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received; April 4, 1983)

要 約

Copper, Cobalt, Chrome 酸化物에 Potassium oxide 가 알칼리로서 添加된 촉매를 製造하였으며, X-線 회절 분석 결과 結晶性이 낮은 Cupric oxide 와 Cobalt chromite 의 混合物에 가까운 特性을 나타내었고 BET 表面積은 19.5 m²/g 이었다. 이 촉매는 Carbon monoxide 와 Hydrogen 으로부터 低溫, 低壓에서 Methanol 을 주로한 Alcohols 의 合成에 좋은 活性을 보여 주었으며 300°C 이상에서는 많은 higher alcohols 을 生成시킬 수 있음을 보여 주었다. 反應의 機構는 Trimolecular surface reaction 을 rate determining step 으로 한 Langmuir-Hinshelwood mechanism 으로 表現했을 때 잘 一致하였으며 280° 에서의 速度式은 다음과 같이 表現할 수 있었다.

$$r = \frac{\hat{f}_{CO} \hat{f}_{H_2}^2 - \hat{f}_{CH_3OH} / K_{eq}}{(A + B \hat{f}_{CO} + C \hat{f}_{H_2} + D \hat{f}_{CH_3OH})^3}$$

여기서 \hat{f} 는 각가스成分의 fugacity를 나타내고 K_{eq} 는 反應平衡常數, A, B, C, D 는 實驗의으로 求해진 常數값을 나타낸다.

ABSTRACT

We came up with a system of catalysts that can be useful in manufacturing methanol and higher alcohols from carbon monoxide and hydrogen at low temperature and pressure. These were prepared by adding alkaline potassium oxide to a mixture of oxides of copper, cobalt and chrome. The BET measurements of the catalysts gave $16.5 \text{ m}^2/\text{g}$ for surface area and the X-ray diffraction data indicated the presence of partly crystalline cupric oxide and cobalt chromite mixture.

The activity was relatively high for the formation of methanol and, at temperatures higher than 300°C , C_2 , C_3 and C_4 alcohols were also produced. The reaction was closely described by the Langmuir-Hinshelwood mechanism, in which the rate determining step was assumed to be the trimolecular surface reaction. Thus we could write the rate of reaction at 280°C as $(\hat{f}_{\text{CO}}\hat{f}_{\text{H}_2} - \hat{f}_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_{eq})/(A + B\hat{f}_{\text{CO}} + C\hat{f}_{\text{H}_2} + D\hat{f}_{\text{CH}_3\text{OH}})^3$, where \hat{f} denotes the fugacity of each gas, K_{eq} the equilibrium constant and A, B, C, D empirical constants.

1. 緒 論

一酸化炭素와 水素로부터 oxo-chemicals나 hydrocarbons을 合成하는 것은 石炭의 變換技術發展과 天然가스로부터 有機物을 合成하려는 努力과 함께 最近 다시 많은 관심이 모아지고 있으며, 그 中 methanol 合成은 가장 基礎的이고 代表的인 研究課題이며 그 結果로서 많은 工業化가 이루어져 있고 工程調査 및 綜合的인 經濟性 評價에 대하여 SRI의 報告書 등이 出版되어 있다.^{1)~3)}

合成 全般에 관한 綜合的인 理論的 論議가 G. Natta⁴⁾를 위시해서 J. Arnold⁵⁾ A. Stiles^{6)~7)} 등에 의해 이루어졌으며, 炭素數가 큰 higher alcohols과 hydrocarbons의 合成에도 G. Natta⁹⁾ H. Park¹⁰⁾ 등이 많은 기여를 하였다.

工業的인 Methanol의 低壓合成法은 1967年 英國의 ICI가 酸化銅이 含有된 觸媒를 開發함으로써 크게 進展을 보았으며, 日本의 Japan Gas나¹²⁾ 西獨의 Metallgesellschaft¹³⁾를 비롯한 유

수한 觸媒製造 및 大規模 化學會社가 이에 積極 參與하고 있다.¹⁴⁾

合成反應의 初期現象에 대해서는 H. Koebel 등^{15)~18)}이 寄與하였고, 反應速度에 대해서는 G. Natta^{19)~20)} 외에 I. Pasquon 등^{21)~27)}이 研究하였으며 특히 低壓反應에 대하여는 J. Ledé,²⁸⁾ V. E. Leonov²⁹⁾의 研究가 있고 二酸化炭素가 共存하는 系에 대해서는 Yu. B. Kagen³⁰⁾과 A. Capelli³¹⁾의 研究를 綜合한 A. B. Stiles⁶⁾文獻을 參考할 수 있다.

本 研究는 一酸化炭素와 水素로부터 低溫, 低壓에서 methanol 및 higher alcohols를 同時에 生産할 수 있는 새로운 工業用 觸媒를 開發하는데 目標을 둔 것으로서 가장 널리 쓰이는 工業用 methanol 觸媒의 亞鉛成分대신 Cobalt를 導入하여 그 性能을 調査하고 反應速度를 算出하는데 그 目的이 있다.

2. 觸媒의 製造 및 物性測定

Methanol 製造用 觸媒의 合成에는 金屬의 窒

酸鹽으로부터出發하는 것이 一般的이므로 Cupric nitrate와 Cobalt nitrate를 Ammonium chromate 및 Potassium carbonate와 함께 사용하였다. 촉매의 助成은 $(\text{CuO})_{0.8}(\text{CoO})_{0.2}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 목표로 하였으며 K_2O 는 重量으로 1%가 되도록 하였다. 여기서 Copper 및 Cobalt 酸化物은 主촉매로 작용하고 chrome 酸化物은 助촉매로서 촉매의 安定性 및 耐久性을 向上시키기 위한 것이며 별도로 pelletizing과 表面積調節을 위하여 graphite와 ammonium carbonate를 使用하였다. 촉매製造工程은 Fig. 1과 같다.

製造된 촉매의 金屬含量은 X-ray Fluorescen-

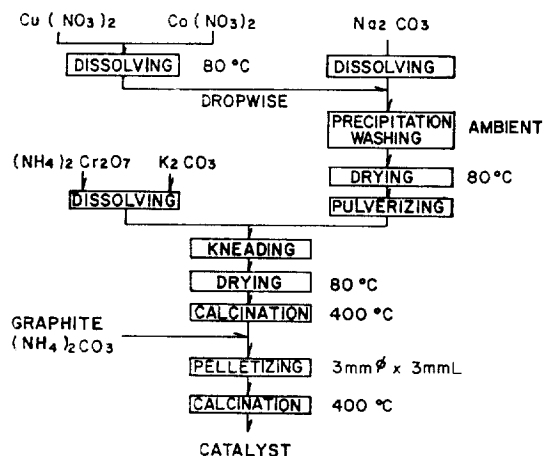


Fig. 1. Flow Diagram for the Catalyst Preparation

Table 1. Analysis of Catalyst Prepared

Component	ADDED(wt. %)	FOUND(wt. %)
Cu	40.9	37.5
Co	9.5	7.8
Cr	25.1	26.3
K	0.83	0.74
Na	—	0.21

* $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.3}(\text{CuO})_{0.8}(\text{CoO})_{0.2}(\text{K}_2\text{O})_x$

— Surface area : $16.5\text{m}^2/\text{g}$

— Porous volume $\left(\frac{1}{d_g} - \frac{1}{d_s}\right)$: $24.8\text{cm}^3/100\text{g}$ catalyst

• grain density : $2.23\text{g}/\text{cm}^3(d_g)$

• structural density : $5.0\text{g}/\text{cm}^3(d_s)$

— Distribution of porosity : 23.9

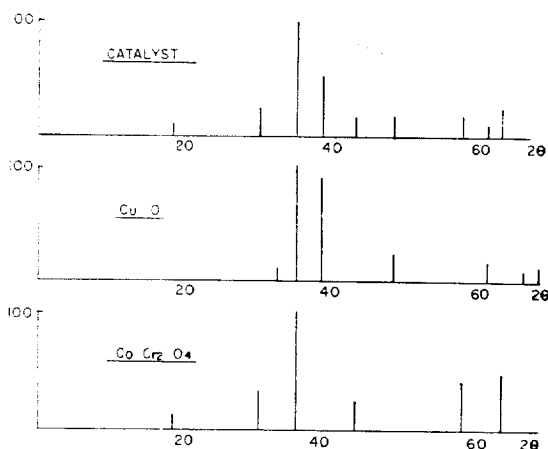


Fig. 2. X-ray Diffractogram of Catalyst, CuO and CoCr_2O_4

ce method 및 Atomic absorption spectrophotometry 법에 의해 측정하였으며 BET 법에 의한 表面積測定結果는 Table 1과 같다.

製造된 촉매의 X-線 회절분석 결과 주요 peak를 도시하면 Fig. 2와 같으며 이것은 結晶性이 아주 낮은 Cupric oxide와 Cobalt chromite의 混合物의 含量이 높은 것으로 밝혀졌다.

3. 實驗裝置 및 合成方法

實驗裝置로는 Catatest Unit(Fig. 3)을活用하였으며 이裝置의 反應管은 內徑 20 mm, 길이 450 mm, 體積 120 cc로 되어 있다. 이 反應管에 15 cc(약 18 g)의 catalyst를 15 cc의 carborandom으로 희석하여 反應管의 中央部에 넣고 上下部에 45 cc의 carborandom을 充填하였고, 合成실험전에 120°C 로부터 220°C 까지 6時間에 걸쳐 昇溫시키면서 carbon monoxide로 activation을 시켰다. 實驗은 溫度 $200\sim 340^\circ\text{C}$, 壓力 $40\sim 80$ bars 반응기 입구에서의 space velocity $4000\sim 8000\text{h}^{-1}$ 에서 實施하였으며 反應이 中斷되어 있는 夜間에는 少量의 Nitrogen 氣流下에서 $220\sim 280^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 合成實驗이 遂行된 約 23日間 촉매의 活性低下는 거의 없었으며 higher alcohols에 대한 selectivity도 크게 변하지 않았다.

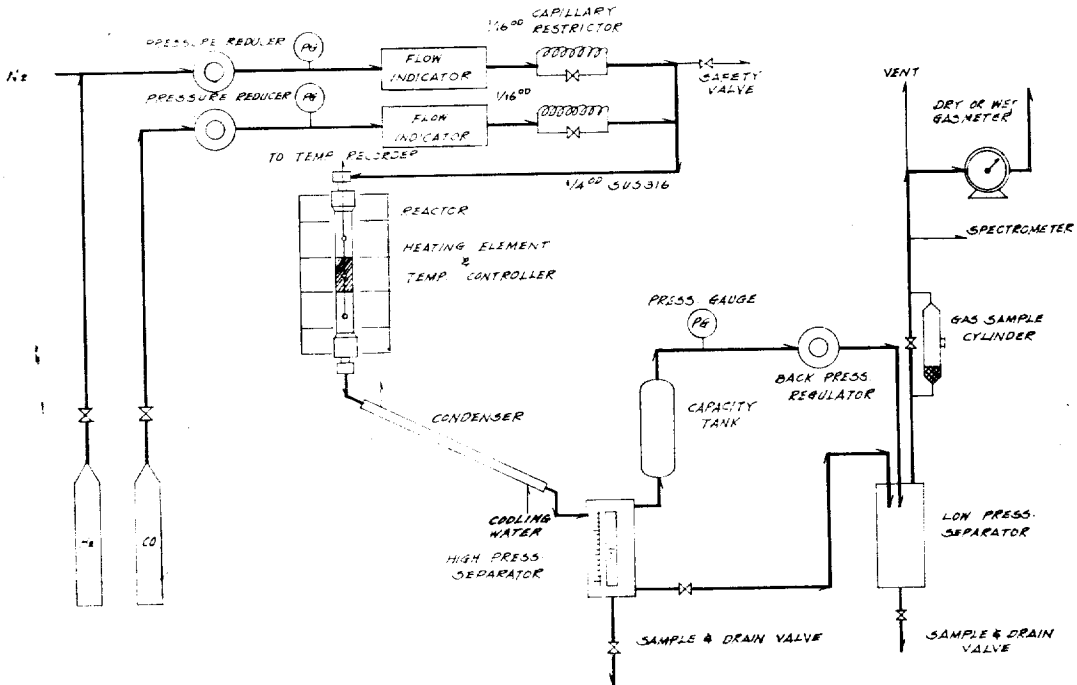


Fig. 3. Schematic Diagram of Catastest Unit

4. 實驗結果 및 考察

4.1. 實驗結果

一酸化炭素와 水素와 mole 比를 1:2, 反應壓力을 60 bars 로 維持하면서 反應溫度 및 接觸反應時間을 變化시킨 경우의 一酸化炭素의 轉換

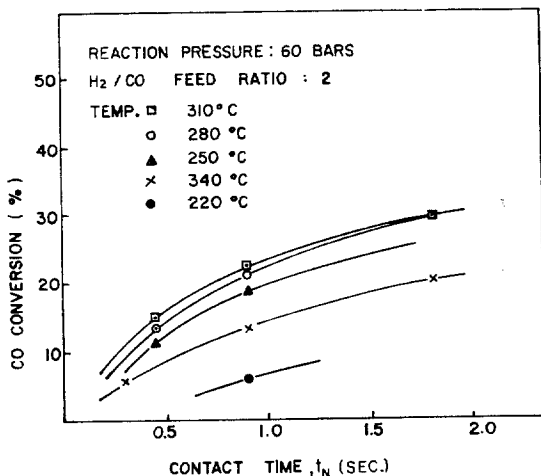
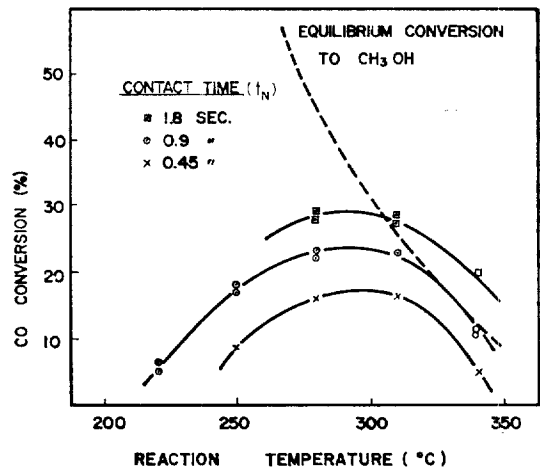


Fig. 4. CO Conversion to Alcohols vs. Contact time and at Various Temperatures

Fig. 5. CO Conversion to Alcohols vs. Temperature at Different Contact Time at 60 Bars The Feed Ratio of H₂ to CO is 2.

率은 Fig. 4 와 Fig. 5 에 나타난 바와 같다. Fig. 5 에서 보면 이 觸媒는 310°C 以上에서는 計算된 methanol 로의 平衡轉換率보다 反應이 더 進行되며, 이것은 Fig. 6 에서 볼 수 있는 바와 같이 炭素數가 큰 Ethanol, Propanol,

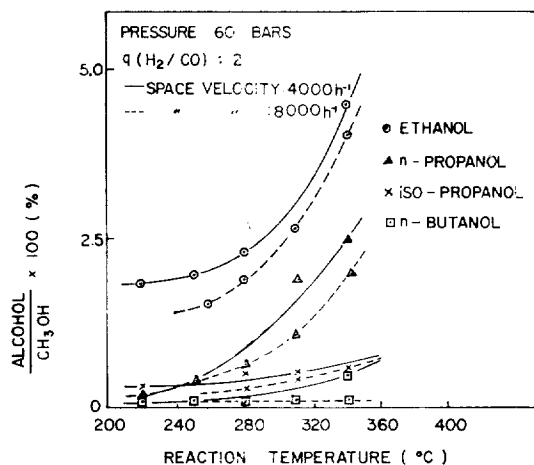


Fig. 6. Effects of Temperature on Production Ratio of Higher Alcohols

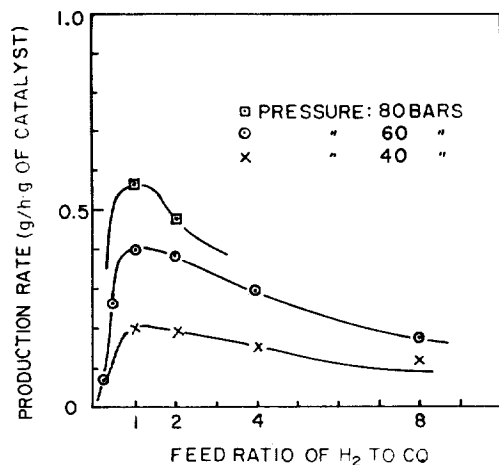


Fig. 7. Production Rate of Methanol vs. Feed Ratio of H_2 to CO at Different Pressures at $280^\circ C$ and Space Velocity of $4,000 h^{-1}$

Buthanol 등이 온도上昇에 따라 급격히 많이 합성되기 때문이다.

Fig. 7 은 반응器 入口에서의 一酸化炭素와 水素와의 mole ratio 를 변경한 경우에 methanol 의 合成速度를 보여주며 이것으로부터 Methanol 의 生成速度는 H_2/CO 比가 1~2 에서 가장 큰 것을 알 수 있다.

두 反應成分의 mole ratio 를 一定하게 하고 反應의 全壓力을 變化시킨 경우의 一酸化炭素의

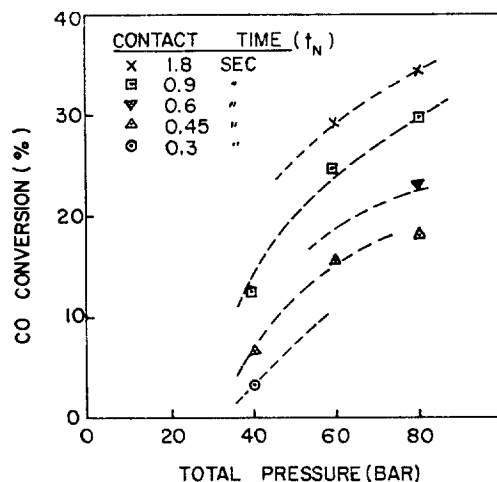
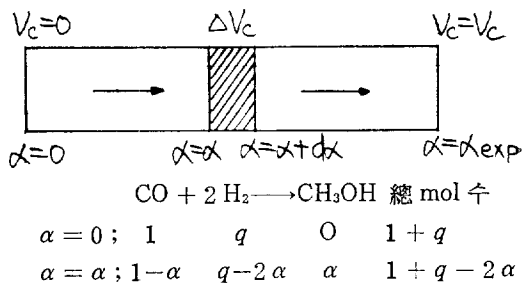


Fig. 8. CO Conversion to Methanol vs. Total Reaction Pressure at $230^\circ C$. Ratio of H_2 to CO is 2.

轉換率은 Fig. 8 에 나타난 바와 같다.

4.2. 反應器의 解析

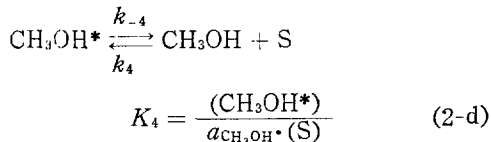
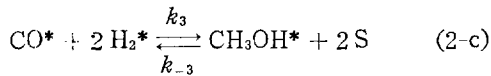
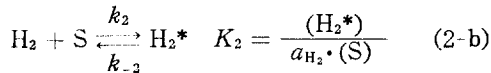
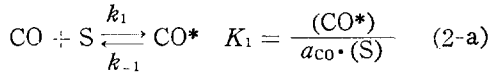
本 實驗裝置는 Fixed bed reactor 이므로 완전한 plug flow reactor 로 가정하고, 溫度는 全反應系에 걸쳐 一定하며 反應에 參與한 原料 및 製品의 濃度變化는 反應器의 길이方向에 따라서만 일어난다고 가정하였다. 또 各成分의 氣體擴散에 의한 濃度變化는 無視하였다. 이 反應이 $280^\circ C$ 에서 進行되는 경우 反應결과 生成된 제품은 大部分 methanol 이므로 觸媒層의 容積을 V_c , CO 의 供給速度 및 轉換率을 F_{CO}, α , reaction rate 를 $r(\alpha)$ 라고 하면 反應器와 反應式은 다음과 같이 解析할 수 있다.



$$\frac{d\alpha}{dV_c} = \frac{r(\alpha)}{F_{CO}} \quad (1)$$

4.3. 反應速度式

一酸化炭素와 水素와의 反應은 觸媒위에 吸着된 反應物의 trimolecular surface reaction을 가정하여 다음과 같은 reaction kinetic model을 設定하였다.



surface reaction이 rate-controlling step이라 하면, 反應速度 r 은 Langmuir-Hinshelwood²⁶⁾의 表現에 따라 다음과 같이 표시된다.

$$r = \frac{k_3 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{H}_2}^2 - k_{-3} \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} \theta_{\text{S}}^2}{k_3 K_1 K_2^2 \left[\frac{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2}^2 - \frac{k_{-3} K_4}{k_3 K_1 K_2^2} \cdot a_{\text{CH}_3\text{OH}}}{(1 + \sum K_i a_i)^3} \right]} \quad (3)$$

그런데 overall equilibrium constant K_{eq} 는

$$K_{eq} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}}}{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2}^2} \quad (5)$$

이고, 식(4)에서 $r = 0$ 이면

$$a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2}^2 - \frac{k_{-3}}{k_3} \cdot \frac{K_4}{K_1 K_2^2} \cdot a_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0 \quad (6)$$

$$\text{따라서 } K_{eq} = \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot \frac{K_1 K_2^2}{K_4} \quad (7)$$

이 되고, 식(4)는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$r = \frac{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2}^2 - a_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_{eq}}{(A + B a_{\text{CO}} + C a_{\text{H}_2} + D a_{\text{CH}_3\text{OH}})^3} \quad (8)$$

단 여기서 a_i 는 각 成分의 activity로 $a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$ 이고 standard state를 1 bar 및 反應溫度로 잡으면 거의 ideal state로 볼 수 있어 $f_i^0 = 1$ bar가 된다. 따라서 a_i 는 數值的으로 \hat{f}_i 와 같은 값을 갖는다고 볼 수 있다. 즉 식(8)은 近似

的으로 다음과 같이 表示할 수 있다.

$$r = \frac{\hat{f}_{\text{CO}} \cdot \hat{f}_{\text{H}_2}^2 - \hat{f}_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_{eq}}{(A + B \hat{f}_{\text{CO}} + C \hat{f}_{\text{H}_2} + D \hat{f}_{\text{CH}_3\text{OH}})^3} \quad (9)$$

한편 混合物중의 各 成分의 fugacity \hat{f}_i 는 $\hat{f}_i = \gamma_i y_i f_i$ 로 표시할 수 있는데 gas phase reaction이므로 ideal solution($\gamma_i = 1$)을 가정하고 순수상태의 fugacity f_i 를 fugacity coefficient(ϕ_i)를 사용하여 壓力 P 로 表示하면 다음과 같다.

$$\hat{f}_i = y_i \phi_i P \quad (10)$$

inert gas가 없는 계이므로 y_i 는 다음과 같이, conversion α 로 表示할 수 있다.

$$y_{\text{CO}} = \frac{1 - \alpha}{1 + q - 2\alpha} \quad (11)$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{q - 2\alpha}{1 + q - 2\alpha} \quad (12)$$

$$y_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\alpha}{1 + q - 2\alpha} \quad (13)$$

따라서 (10)~(13)식을 (9)식에 代入함으로써 反應速度式은 A, B, C, D 를 parameter로 갖는 α 만의 함수로 表示할 수 있다.

4.4. 各 成分의 Fugacity와 平衡定數

(10)식으로 表示되는 各 成分의 fugacity \hat{f}_i 에서 全壓 P 및 y_i 는 反應進行에 따라 쉽게 계산할 수 있으므로 ϕ_i 만 계산하면 된다.³²⁾

ϕ_i 의 계산은 各 成分의 T_c , P_c , Dipole moment, mean radius of gyration, association parameter를 이용하여 Hayden and O'Connell method³³⁾에 따라 2nd virial coefficient를 구함으로써 다음과 같이 계산하였다.

$$\phi_i = \exp\left(\frac{B_{ii}P}{RT}\right)$$

280°C에서 壓力변화에 따른 ϕ_i 값은 다음과 같다.

$P(\text{bar})$	ϕ_{CO}	ϕ_{H_2}	$\phi_{\text{CH}_3\text{OH}}$
40	1.01448	1.01782	0.88771
60	1.02180	1.02685	0.83638
80	1.02917	1.03596	0.78802

K_{eq} 는 Standard Gibbs free energy G° 값에서 K_{eq}^{298} 을 求한 다음 ΔG_{298} , ΔH_{298} ³⁴⁾, Cp_i data³⁵⁾

를 이용하여 Gibbs-Helmholtz equation $\left(\frac{d \ln K}{dT}\right) = \frac{\Delta H(T)}{RT^2}$ 과 Kirchhoff equation $\left(\frac{d(\Delta H)}{dt} = \Delta C_p(T)\right)$ 을 적분하고 필요한 온도의 값을 계산하였다. 계산된 값은 다음과 같다.

溫 度(°C)	K_{eq}
200	2.360×10^{-2}
220	8.684×10^{-3}
240	3.436×10^{-3}
260	1.451×10^{-3}
280	6.493×10^{-4}

300	3.062×10^{-4}
320	1.514×10^{-4}

4. 5. 反應速度式에서의 常數推定

反應速度式(9)의 parameter A, B, C, D 를 가정하고 식(1)에 代入한 후 초기조건으로 $V_c = 0$ 에서 $\alpha = 0$ 로 하여 積分을 하고 여러 實測値와 비교함으로써 最善의 parameter를 推定할 수 있다. 여기서는 280°C 에서의 實驗結果(Table 2)를 가지고 다음의 Objective function을 最小化하는 parameters를 IMSL library의 ZXSSQ Routine(Levenberg-Marquardt 법의 nonlinear

Table 2. Experimental Data at 280°C

No.	Pressure(bar)	Volumetric Flowrate(liter/h) at STP		Production rate of $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g/h})$	Conversion of CO (%)
		CO	H_2		
1	60	20	40	6.50	22.75
2	60	20	40	8.60	33.10
3	60	20	40	8.10	23.35
4	60	20	40	7.11	24.89
5	60	20	40	7.10	24.85
6	60	40	80	9.08	15.89
7	60	10	20	4.20	29.40
8	60	40	20	4.90	8.58
9	60	30	30	7.13	16.64
10	60	12	48	5.42	31.62
11	60	6.6	53.4	3.20	33.94
12	80	30	30	10.25	23.92
13	80	40	80	10.30	18.03
14	80	30	60	9.78	22.82
15	80	20	40	8.43	29.51
16	80	20	40	9.60	33.60
17	80	10	20	4.85	33.95
18	53	15	45	5.28	24.64
19	48	50	10	1.33	1.86
20	48	10	50	3.71	25.97
21	43.6	55	5	0.30	0.38
22	43.6	5	55	2.00	28.00
23	43.6	5	55	2.15	30.10
24	40	20	40	3.67	12.85
25	40	20	40	3.60	12.60
26	40	30	30	3.48	8.12
27	40	12	48	2.74	15.98
28	40	6.6	53.4	2.20	23.33
29	40	40	80	3.60	6.30

least square routine)을 사용하여 계산하였다.

$$F(A, B, C, D) = \sum \left(\frac{\alpha_{cal} - \alpha_{exp}}{\alpha_{exp}} \right)^2 \quad (14)$$

위 식에서 α_{cal} 은 가정한 parameter를 가지고 식(1)을 Runge-Kutta 法으로 數値積分하여 구하였으며 推定된 parameter의 값은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} A &= 101.6149 & B &= 0.3714 \\ C &= 1.3115 & D &= 10.5123 \end{aligned}$$

最近에 와서 工業的 data와 近接시키기 위한 反應速度式이 여러 形態로 提示되고 있으므로 필자들은 다음과 같은 形態의 反應速度式을 考察해 보았다.

$$r = \frac{(\hat{f}_{CO} \cdot \hat{f}_{H_2}^2 - \hat{f}_{CH_3OH} / K_{eq}) (\hat{f}_{CO} \cdot \hat{f}_{H_2}^2)^E}{(A' + D' \hat{f}_{CH_3OH})^3} \quad (15)$$

식(15)와 Table 2을 가지고 推定한 parameters의 값은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} A' &= 87.1849 \\ D' &= 7.1475 \\ E &= -0.1787 \end{aligned}$$

4.6. 計算結果에 對한 檢討

決定된 常數 A, B, C, D를 式(9)에 代入하여 一酸化炭素의 轉換率을 計算한 結果를 보면 Fig. 9와 같다. 또 Fig. 10과 Fig. 11에서는 一

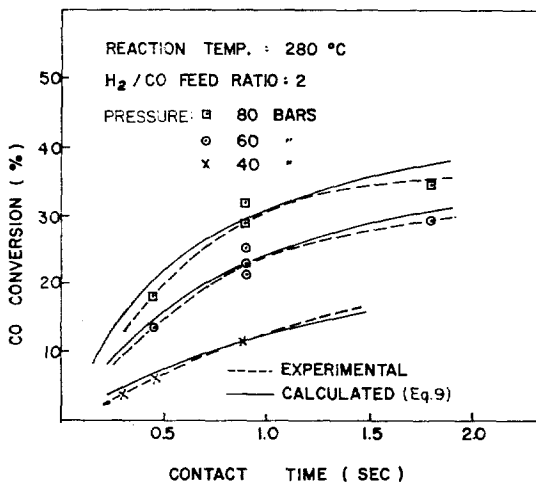


Fig. 9. CO conversion to Methanol vs. Contact Time at Different Total Reaction Pressure

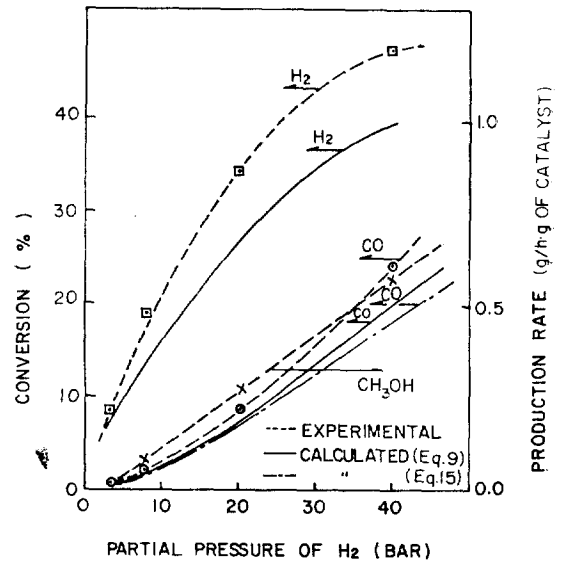


Fig. 10. Production Rate of Alcohol and Conversion of H_2 & CO vs. Partial Pressure of H_2 at $280^\circ C$, $P_{CO} = 40$ Bars and Space Velocity of $4,000 h^{-1}$

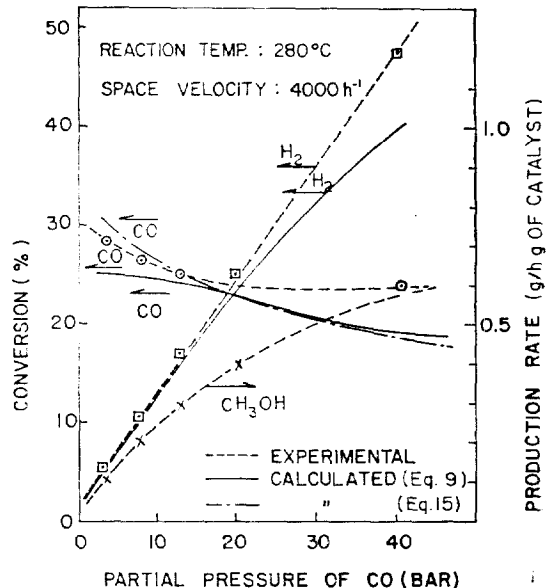


Fig. 11. Conversion and Production Rate of Alcohol vs. Partial Pressure of CO at $280^\circ C$, $P_{H_2} = 40$ Bars and Space Velocity of $4,000 h^{-1}$

酸化炭素와 水素中 한 成分의 分壓을 一定하게 하고 다른 한 成分을 變化시키는 경우 一酸化炭素의 轉換率과 生産性을 보여주는 것으로서 Fig.

11에서 보면 一酸化炭素의 分壓이 낮은 경우 式(15)의 有用性을 알 수 있다. 式(9)에서 계산된 數値의 크기는 온도영역과 사용된 촉매가 다른데도 불구하고 G. Natta²⁰⁾ 등의 실험결과 算出된 定數값을 어느정도 外插해서 보는 경우 類似한 값의 동향을 보여 주었으나 B.C 값의 크기가 서로 相反된 결과를 보여주고 있다. 이것은 사용된 촉매에서의 一酸化炭素 및 水素의 吸着機構가 差異나는데 기인하는 것으로 생각된다. 式(15)에 따라 指數項을 導入했을 때 H. Uchida²⁷⁾ 등이 分母項 全體를 一定한 값으로 가정한 것보다는 工業적으로 훨씬 더 有用한 式이 되고 있다. 反應時間(t_N)의 定義를 촉매體積과 標準狀態의 氣體容積速度와의 比로서 算出하는 것이 一般의이나 실제 反應時間(t_R)은 反應溫度, 壓力 轉換率에 따라 달라지며 다음과 같이 表現할 수 있다.

$$t_N = \frac{V_c}{Q_{CO} + Q_{H_2}} = \frac{V_c}{(1+q)Q_{CO}}$$

$$= \frac{V_c}{22,400(1+q)F_{CO}} \quad (16)$$

溫도와 壓力을 補正한 反應時間 t_P 는

$$t_P = \frac{273.16}{1.013} \cdot \frac{P}{T} \cdot t_N \quad (17)$$

또 실제 反應時間으로 t_R 을 도입하면 t_P 와의 관계는

$$\frac{dt_R}{dt_P} = \frac{1+q}{1+q-2\alpha} \quad (18)$$

이 되므로 式(1), (16)~(18)로 부터

$$\frac{d\alpha}{dt_R} = \frac{83.07(1+q-2\alpha)T}{P} \cdot r(\alpha) \quad (19)$$

와 같이 표시할 수 있다.

Fig. 12는 式(19)에 따라 280°C, $q=2$ 에서 압력변화 및 반응기 진행방향으로 측정한 실제 반응시간(t_R)과 methanol의 local production rate와의 관계를 보여주는 것으로 $t_N=1$ sec는 실제 반응시간으로는 壓力 80 bars에서 $t_R=44.7$ sec, 壓力 60 bars에서 $t_R=33.8$ sec, 壓力 40 bars에서 $t_R=22.5$ sec에 해당하며 반응기 길이방향의 반응진행에 따라 methanol 생성속도가 감소함을 보여주고 있다.

綜合적으로 볼 때 G. Natta²⁰⁾ 등의^{27), 29), 31)} 研

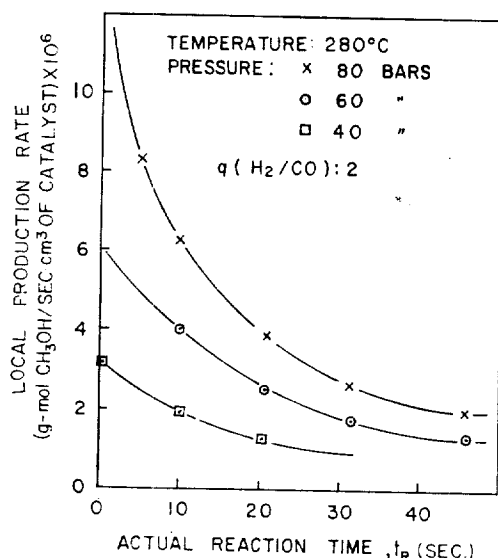


Fig. 12. Local Production Rate vs. Actual Reaction Time at Different Reaction Pressures at $q (= H_2/CO)$ of 2.

究에서는 methanol의 生成에 따른 역 反應의 영향 혹은 methanol의 desorption을 rate controlling step²⁷⁾으로 보아 解析하는 등 methanol의 영향을 反應速度式에 고려하고 있으나, 기타의 大部分이 지극히 낮은 conversion 區間에서의 反應속도를 다룸으로써 methanol의 生成에 의한 반응평형의 영향을 무시하고 反應物 濃度の指數乘만을 가지고 나타내는 경우가 많으므로 본 研究는 轉換率이 높은 實際 反應系를 表現하는 데 有益하다고 생각된다.

5. 結 論

本 研究에서 Metal nitrate로부터 合成된 Cu-Co-Cr系 촉매는 Cupric oxide와 Cobalt chromite의 比較的 無定型 複合 촉매로서 低溫, 低壓에서 methanol 合成에 대한 좋은 活性과 選擇성을 보여 주었으며, 300°C 이상에서는 Ethanol을 비롯한 higher alcohols에 대한 轉換率이 많이 上昇하는 경향을 보였다. 그러나 溫度에 따른 全體的인 methanol 生成速度는 280~300°C에서 가장 높게 나타났다.

反應速度式은 Langmuir-Hinshelwood 理論에 근거한 Trimolecular reaction 으로 表示하고 surface reaction 이 rate-determining step 으로 가정된 경우 本 實驗結果와 대체적으로 잘 一致하였다.

後 記

本 研究를 위하여 實驗裝置, 所要藥品의 支援 및 實驗方向에 對한 助言을 해 준 불란서 石油 研究所의 Mr. A. Sugier, Mr. E. Freund 와 資料 整理 및 電算 program 을 개발해 준 韓國科學技術院 權 英秀室長께 깊이 감사를 드린다.

Nomenclature

A, B, C, D, E, A', D' Parameters of reaction rate in equation(9) and(15)

a Activity

B_{ii} Virial coefficient

C_p Heat capacity, cal/gmol · K

CO^*, H_2^* Concentration of site occupied by CO and H_2 , respectively, on the catalyst

dg, ds Grain and structural density, respectively, g/cm³

F Feed rate of reactant, gmol/sec

f_i° Fugacity at standard state, bar

\hat{f} Partial fugacity, bar

$\Delta G, \Delta H$ Change of free energy and heat of formation, respectively, cal/gmol

K_1, K_2, K_4 Adsorption equilibrium constant for CO, H_2 and CH_3OH , respectively

Keq Overall equilibrium constant for the reaction $CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$

$$Keq = \frac{a_{CH_3OH}}{a_{CO} \cdot a_{H_2}^2}$$

k Reaction rate constant, subscript “+” means adsorption or forward reaction, subscript “-” desorption or backward reaction

P Total reaction pressure, bar

Q Volumetric flowrate at S.T.P, cm³/sec

q Mole ratio(F_{H_2}/F_{CO}), dimensionless

R Gas constant

$r(\alpha)$ Overall reaction rate, gmol of CH_3OH /sec·cm³ of catalyst

S Concentration of unoccupied site on the catalyst

T Absolute reaction temperature, K

t Reaction time, sec

t_N Nominal time at standard condition, sec

t_P Nominal time at reaction condition, sec

t_R Real time at reaction condition, sec

Greek letters

α Conversion of carbon monoxide to alcohols, dimensionless

γ Activity coefficient, dimensionless

θ Coverage in the Langmuir-Hinshelwood formulation, dimensionless

ϕ Fugacity coefficient, dimensionless

Subscript

H_2 Hydrogen

CO Carbon monoxide

CH_3OH Methanol

cal Data calculated

exp Data experimentally measured

N Nomial at standard condition

P Nomial at reaction condition

R Real at reaction condition

S Unoccupied site on the catalyst

Superscript

* Adsorbed state of species

References

1. G.E. Haddeland, “Methanol,” Process Economics Program, No. 43(1968), No. 43A (1972), No. 43B(1981), SRI International, California.
2. G.C. Humphreys, D.J. Ashman and N. Harris, Chem. Economy & Eng. Review,

- 6(1974), 26.
3. H. Takahashi and Y. Tado, Chem. Economy & Eng. Review, **6**(1974), 21.
4. G. Natta, J. Catalysis, **3**(1965), 349.
5. J.H. Arnold and P.C. Keith, "Progress in Petroleum Technology," ACS, Washington D.C. 1951, 120.
6. A.B. Stiles, AIChE J., **23**(1977), 362.
7. M.A. Vannice, Catal. Rev. Sci. Eng., **14**(1976), 153.
8. H. Pickler, "Advance in Catalysis," 4(W. G. Fankenburg), Academic Press, N.Y., (1952), 271.
9. G. Natta, U. Colombo and I. Pasquon, "Catalysis," (P.H. Emmett ed.), **5**, Reinhold, N.Y., (1957), 131.
10. H.R. Park, Ph. D. Thesis, Pierre et Marie Curie Univ., Paris, 1977, p. 41.
11. P. Davis to ICI, U.S. Patent 3,326,956 (1967).
12. T. Eguchi et al to Japan Gas, U.S. Patent 3,376,332.
13. G. Baron et al to Metallgesellschaft, German Patent 1,300,917(1969).
14. G.H. Haddeland, "Methanol Process Economics Program," SRI International, No. 43B (1981), 31.
15. H. Koebel and K.D. Tillnetz, J. Catalysis, **34**(1974), 307.
16. S. Tsuchiya and T. Shiba, J. Catalysis, **4**(1965), 116.
17. S. Tsuchiya and T. Shiba, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**(1968), 573.
18. G.I. Korolev, Yu. B. Kagen and A.V. Krylova, Kinetika i Kataliz, **13**(1972), 998.
19. G. Natta, J. Catalysis, **3**(1965), 387.
20. G. Natta, P. Pino, G. Mazzani and I. Pasquon, Chim. e. Ind., **35**(1953), 705.
21. I. Pasquon, Chim. e. Ind., **42**(1960), 352.
22. V.I. Atroshchenko, V.E. Leonov and M. M. Karavaev, Kinetika i Kataliz, **12**(1971), 160.
23. A.Ya. Rozovskii et al., Kinetika i Kataliz, **16**(1975), 810.
24. G.C. Bond and B.D. Turrham, J. Catalysis, **45**(1976), 128.
25. H.R. Park, Ph. D. Thesis, Pierre et Marie Curie Univ. Paris, 1977, 103.
26. S. Tsuchiya, Bull. Chem. Soc. Japan **33**(1965), 1726.
27. H. Uchida, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**(1958), 45.
28. J. Lede and J. Villermaux, React. Kinet. Catal. Lett., **6**(1977), 225.
29. V.E. Leonov, M.M. Karabaev, E.V. Tsybina and G.S. Petrisheva, Kinetika i Kataliz, **14**(1973), 970.
30. Yu.B. Kagen et al, Kinetika i Kataliz, **17**(1976), 440.
31. A. Capelli and M. Dente, Chim. e Ind., **47**(1965).
32. J.M. Prausnitz et al, "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria," Prentice-Hall, Englewood Cliff. N.J., 1980, p. 145.
33. J.C. Hayden and J.P. O'Connell, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **14**(1975), 209.
34. J.M. Smith and H.C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 3rd ed., McGraw-Hill, N.Y., 1975, p. 120.
35. O.A. Hougen, K.M. Watson and R.A. Ragatz, Chem. Proc. Principles Part 1, John-Wiley & Sons, N.Y., 1954, Appendix
36. L. Lapidus ed., "Chemical Reactor Theory, A Review" Prentice-Hall, N.J., 1977, p. 166.

