

제올라이트 담지 Ru-Pt 이원금속 촉매반응에 의한 합성가스로부터 이소파라핀의 생성기구

설용건·다쓰미 다카시*·히로오 도미나가*

연세대학교 화학공학과

* 동경대학교 공학부 합성화학과

(1987년 12월 26일 접수, 1988년 3월 30일 채택)

Reaction Mechanism for Synthesis of Isoalkanes from Syngas over Zeolite Supported Ru-Pt Bimetallic Catalysts

Yong-Gun Shul, Takashi Tatsumi* and Hiro-o Tominaga*

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea

*Department of Synthetic Chemistry, University of Tokyo, Tokyo, Japan

(Received 26 December 1987; accepted 30 March 1988)

요 약

Y 제올라이트에 담지된 Ru-Pt 이원금속 촉매에 의한 합성가스로부터 이소파라핀이 풍부한 가솔린 유분의 선택적 합성에 대한 반응기구를 probe molecule을 사용하여 연구하였다. 1-octene을 활성금속이 담지되지 않은 dealuminated HY 제올라이트에 반응시킨 결과 이소파라핀이 풍부한 분해생성물을 얻었으며, C₃₊ 유분의 탄소수분포는 2wt%의 Ru과 Pt를 dealuminated HY 제올라이트에 담지시켜 행한 CO 수소화 반응 결과와 유사하였다. 1-octene을 합성가스에 첨가시킨 혼합가스를 활성금속으로 담지시킨 여러 종류의 촉매에 의해 반응시킨 결과, i/n비를 제외하고는 반응생성물은 유사한 생성물분포를 나타내었다. 따라서 합성가스로부터 이소파라핀의 선택적 생성은 주로 제올라이트의 산촉매 반응에 의해 얻어진다는 결론을 내릴 수 있었다. 또한 이소파라핀의 생성 활성점에 대한 수정된 이원기능 반응기구도 제시하였다.

Abstract—Probe molecule technique has been applied to clarify the reaction pathway for selective synthesis of isoalkanes in the gasoline range from syngas catalyzed by zeolite Y supported Ru-Pt bimetallic catalysts. Reaction of 1-octene over the metal free dealuminated HY zeolite produced cracking products with high selectivity for isobutanes; C₃₊ carbon number distribution was similar to that from CO hydrogenation over dealuminated HY with 2 wt % Ru and 2 wt % Pt. When 1-octene was added into syngas over the various combination of Ru (and/or Pt) catalysts, all the obtained products resulted in similar products pattern besides the i/n ratios of cracking products. Therefore selective formation of isoalkanes from syngas could be essentially due to acid catalyzed reaction on zeolite. With regard to the active center for isoalkane formation modified bifunctional mechanism was also proposed.

1. 서 론

화석연료(특히 석탄)로부터 액상의 탄화수소를 합성하는 방법으로 Fischer-Tropsch(F-T) 반응이 알려져 있고, 반응생성물 분포는 Schultz-Flory 법칙의 제한을 받는다[1]. 목적생성물이 가솔린인 경우 순수한 F-T 반응으로부터는 그 반응수율이 최대이론수율 48%를 넘지 못하고, 생성물의 주성분은 노르말-파라핀 및 노르말-알킨으로 옥탄가도 낮다[2]. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위해 F-T반응에서 Non-Schultz-Flory 분포를 갖는 가솔린 유분의 선택적 합성 및 고옥탄가화를 목적으로 많은 연구가 행하여졌다[3-5]. 주된 촉매계로는 주로 F-T촉매(Ru, Co, Fe 등)와 ZSM-5와 같은 제올라이트의 적절한 조합을 채택하고 있고, 그 반응방법에 따라 STG(Syngas To Gasoline), MFT(Modified Fischer-Tropsch), MMTG(Modified Methanol To Gasoline) 등이 알려져 있다[3-5].

Non-Schultz-Flory 분포를 갖는 생성물 형성의 반응기구는 Ru/ NaY[6], Ru/ LaY[7], Fe/ NaY[8], RuPt/ HY[9], Co/ alumina[10] 등의 촉매계에서 연구된 바 있다. Jacobs는 Ru/ zeolite 촉매를 사용한 F-T반응에서의 생성물의 선택적 생성에 대한 주된 원인으로 제올라이트의 구조제약으로 인해 제올라이트 안의 금속입자의 생성이 20-30Å 정도로 억제된 결과 금속입자 위에서 탄소사슬의 propagation이 제약을 받아 탄소수가 큰 생성물을 얻을 수 없다는 이른바 "입자 크기 효과"를 주장하였다[6, 7, 11]. 한편 Blanchard는 Co/ alumina 촉매에서 탄소수의 길이가 담체의 평균기공의 크기에 의존한다고 발표하였다[10]. 이는 기공안에서 생성된 탄소수가 큰 생성물의 -[C-C]- 결합절단이 기공의 물리적인 크기에 의존하기 때문이라는 이론이다. 하지만 저자는 RuPt/ HY계와 같이 산점과 활성금속이 공존하는 경우의 F-T반응에서의 탄소수 분포의 제약은 F-T반응의 1차생성물인 1-알킨이 산점과 활성금속 위에서 이차적인 개질반응을 겪기 때문으로 보고하였다[12, 13]. 즉, HY 제올라이트에 담지시킨 Ru 촉매에 의한 F-T반응에서 최종생성물의 탄소수 분포가 Ru 입자크기에 의존하지 않았으며, 1-알킨을 F-T반응에 도입시킨 실험에서 저분자량의 1-알킨(C_3)은 저중합체 형성 후 분해되는 경로를, 고분자량의 1-알킨($>C_7$)은 직접 분해되는 경로를 통해 C_4 를 중심으로 이소파라핀이 풍부한 생성물로 개질될 수 있음을 밝히었다.

본 논문에서는 F-T반응에서 고분자량의 1-알킨이 이차적인 반응에 의해 이소파라핀으로 변환되는 과정에서 산점과 금속 활성점의 기여를 파악하기 위해 1-octene을 probe molecule로 사용하여 행한 실험의 결과를 보고한다.

2. 실 험

촉매는 Fig. 1과 같이 $Ru(NH_3)_6Cl_3$ 와 (또는) $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 를 제올라이트 Y에 동시 이온교환시킨 후 여과, 충분한 세척으로 Cl^- 를 제거, 건조시켜 분말 형태로써 제조되었다. 이것은 다시 20-30 mesh의 크기로 성형시켜 반응에 사용하였다 [11]. 담체는 NaY ($SiO_2/Al_2O_3=4.8$, Nikka Seiko Co. 제), DAHY (Dealuminated HY, $SiO_2/Al_2O_3=7.6$, Shokubai Kasei Co.), HY를 사용하였다. HY는 1몰의 NH_4NO_3 수용액으로 NaY를 이온교환시킨 후 400°C에서 3시간 소성시키는 작업을 3회 반복하여 얻었으며 이때의 이온교환율은 원자흡광에 의한 화학분석을 통해 95% 정도인 것을 확인하였다. 촉매의 명명은 예를 들어 2 wt%의 Ru과 Pt를 DAHY에 담지시킨 것을 DAHY2-R2P로 명명하였다. 반응은 Fig. 2와 같이 관형유동식 고압반응기에 1g의 촉매를 넣어 60 cc/min의 수소분위기에서 400°C, 12시간 환원처리 후 반응을 행하였

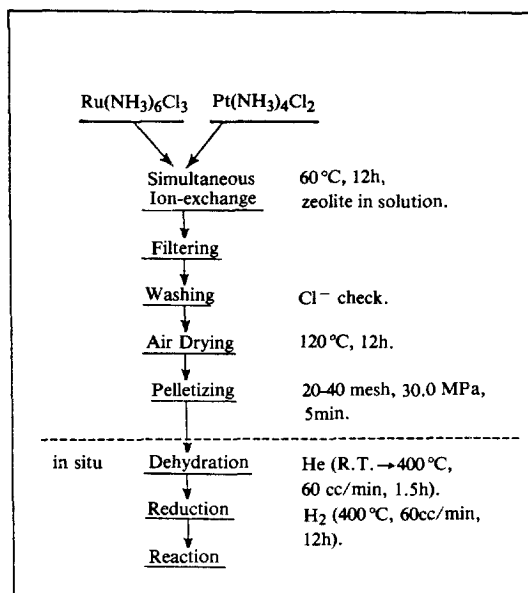


Fig. 1. Preparation of catalyst.

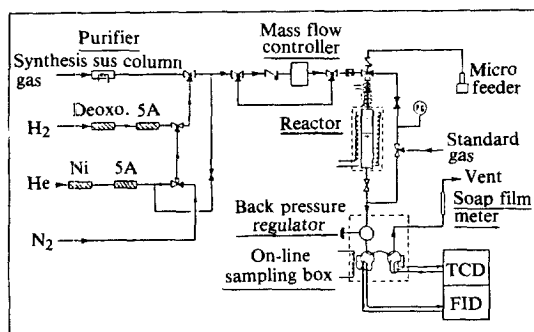


Fig. 2. Experimental set up for CO hydrogenation.

다. 표준반응조건으로는 240°C , 1.5 MPa , $\text{H}_2/\text{CO} = 3/2$, $\text{W/F} = 12.5(\text{g. cat. h/mol})$ 를 택하였다. 1-알킨(1-octene)은 고압 마이크로히드에 의해 공급되었고 quartz wool로 충전된 고정상을 예열시키며 CO/H_2 혼합가스와 혼합을 하여 반응물을 균일한 기상으로 유지시켰다. 생성물의 분석은 SE-30, 활성알루미나, 활성탄 칼럼 및 Ov-1 capillary column을 장착시킨 3대의 Shimadzu-8A 가스크로마토그래피에 의해 Table 1과 같은 조건에서 행하였다. 각 생성물의 확인은 Shimadzu QP-1000 가스크로-질량분석기(GC-MS)를 통하여 행하였다. 생성물의 정량은 CH_4 , CO , CO_2 각 1 vol. %로 혼합 제조한 표준가스를 on-line sampler로 일정량 도입시켜 얻은 가스크로마토그래피의 mole 감도를 기준으로 carbon mole balance를 취하여 구하였다. 제올라이트 담체의 산특성은 NH_3TPD 로 검토하였다. 이 실험은 우선 NH_3 를 정치식 진공 흡착장치로 흡착시켜 25°C 에서의 비가역 흡착량을 구한 후 질량분석기를 이용 $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 520°C 까지 승온시킴에 의해 TPD 곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CO 수소화 반응

Fig. 3은 DAHY2R2P 촉매를 사용 CO 수소화 반응에서 얻은 생성물의 크로마토그램을 나타내고 있다. Table 2는 크로마토그램을 가스크로-질량분석기에 의해 확인한 결과를 나타내고 있다. 이때 가스크로-질량분석기에 도입된 생성물의 분리는 Ov-1 capillary column을 사용하였다. 얻어진 생성물은 주로 포화탄화수소로 1차 생성물인 1-알킨이 거의 대부분 2차반응에 의해 개질된 것을 알 수 있다. 포화탄화수소의 대부분은 이소파라핀으로 그 분지도는 mono->di->tri-순으로 많이 생성되었다. $\text{C}_4\text{-C}_5$ 에서는 mono 분지형 이소파라핀이 지배적으로 이때의 i/n 비는 240°C 에서의 열역학적인 계산값을 크게 상회하고 있다. C_7 이상의 이소파라핀은 C_4 와 비교 di형 또는 Tri형이 지배적인 생성물임을 보여주고 있다. Fig. 4는 생성물의 탄소수 분포를, Fig. 5는 생성물의 S-F 플롯을 각각 보여주고

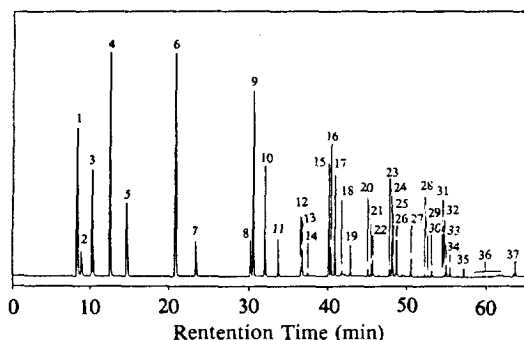


Fig. 3. Chromatogram of reaction products.

Reaction conditions: 240°C , 1.5 MPa , $\text{CO}/\text{H}_2 = 2/3$, $\text{W/F} = 12.5\text{g-cat h/mol}^{-1}$, DAHY2R2P.

Table 1. Operating condition for gas chromatograph analysis.

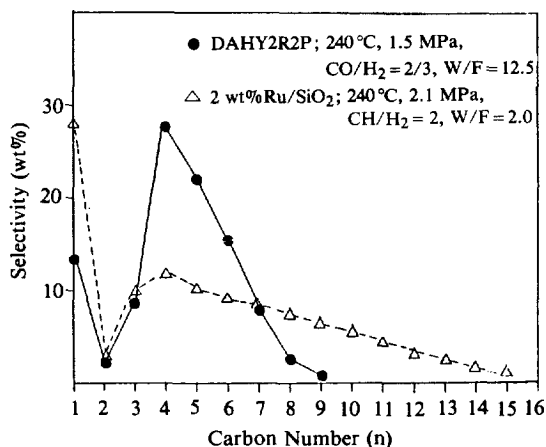
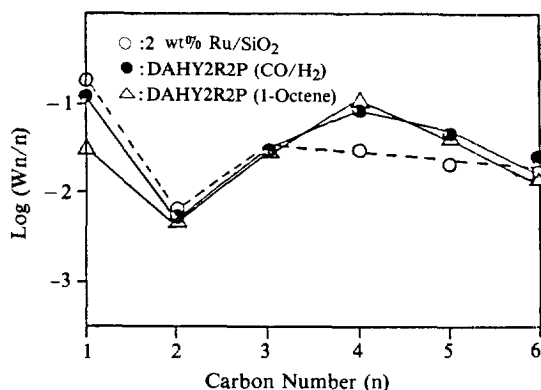
Column spec. (Length)	Operating conditions			Analyzed products/ Remarks
	Initial Temp.	Rising rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Final Temp.	
SE-30 (2.5m)	25	5	230	$\text{C}_1 - \text{C}_{30}/(\text{FID})$ Carbon No. distribution
Active Alumina (2.5m)	40	8	150	$\text{C}_1 - \text{C}_4/(\text{FID})$ (Ethylene, propylene)
Active Carbon (3m)	110			CO , CH_4 , $\text{CO}_2/(\text{TCD})$
Ov-1 Capillary (50m)	25 (or-20)	3	170	$\text{C}_1 - \text{C}_{14}/(\text{FID})$ (Capillary analysis)

Table 2. Identity of numbered peaks in Fig. 3.

Peak number	Compound	Peak number	Compound
1	Methane	20	Methylcyclohexane
2	Ethane	21	2,5-Dimethylhexane ^b
3	Propane	22	2,4-Dimethylhexane ^b
4	i-Butane	23	2,3-Dimethylhexane
5	n-Butane	24	2-Methylheptane
6	i-Pentane	25	4-Methylheptane
7	n-Pentane		+ 3,4-Dimethylhexane ^a
8	2,3-Dimethylbutane	26	3-Methylheptane
9	2-Methylpentane	27	n-Octane
20	3-Methylpentane	28	2,4-Dimethylheptane
11	n-Hexane	29	2,6-Dimethylheptane
12	Methylcyclopentane	30	2,5-Dimethylheptane
13	2,4-Dimethylpentane (2,2-Dimethylpentane) ^a	31	2,3-Dimethylheptane
14	2,2,3-Trimethylbutane	32	4-Ethylheptane
15	2-Methylhexane	33	2-Methyloctane
16	2,3-Dimethylpentane	34	3-Methyloctane
17	3-Methylhexane	35	n-Nonane
		36	Branchedalkanes (C ₁₀)
18	3-Ethylpentane	37	n-Decane
19	n-Heptane		

a: Mixture of isomers, b: GC/MS identification not conclusive.

있다. F-T반응의 전형적인 생성물을 보여주는 Ru/SiO₂ 촉매제에 의한 반응결과를 비교를 위하여 같이 수록하였다. 탄소수분포에 있어서 Ru/SiO₂는 F-T생성물이 탄소수 C₁-C₂₀범위에 걸쳐 S-F법칙에 따르고 있다. 그러나 DAHY2R2P에서는 C₄를 중심으로하여

**Fig. 4. Effect of support on carbon number distribution.****Fig. 5. Schulz-Flory plot of Ru-supported catalysts**
(Reaction conditions: 2 wt % Ru/SiO₂; 240°C, 2.1 MPa, CO/H₂=1/2, DAHY2R2P; 240°C, 1.5 MPa, CO/H₂=2/3).

C₁-C₁₀까지의 분포를 보여 형태상 탄소수의 성장제약이 일어난 것과 같이 나타나고 있으며 이때의 생성물은 S-F법칙에 따르지 않는 분포를 보이고 있다.

3-2. Probe molecule(1-octene)의 유용성

에틸렌, 프로필렌과 같은 탄소수가 적은 1-알킨은 F-T반응기구 해석의 probe molecule로서 유용하게 사용되어 왔다[13-15]. 본 실험에서는 탄소수가 비교적 큰 1-octene을 선택하여 합성가스와 같이 첨가반응을 행하였다.

이는 DAHY2R2P의 F-T반응의 결과에서 C₇ 이상의 탄화수소가 분해되는 경로가 시사되어 이를 구체적으로 검토하기 위함이다[13]. 1-octene의 첨가는 Fig. 5와 같이 DAHY2R2P의 순수한 CO 수소화 반응과 유사한 Non-Schulz-Flory형의 탄소수분포를 보이고 아울러 생성물의 수율면에서도 C₄-C₆의 증가가 확인되어 1-octene과 같은 비교적 탄소수가 긴 1-alkene의 분해를 확인할 수 있었다. 아울러 주목할 만한 것은 C₄-C₆의 생성물의 i/n비가 240°C에서의 열역학적인 계산치보다 훨씬 큰 값을 나타내고 있는 것이다. 이는 -[C-C]- 결합의 절단이 금속에서의 활성점보다는 제올라이트의 산점에 의해 진행된 것을 시사하는 것으로 Witekamp[16-19]의 보고와 일치하고 있다. 따라서 1-octene이 F-T반응에서 형성된 1차생성물인 1-알킨과 유사한 반응경로로 이소파라핀을 형성시킨다는 전제하에 유효하다고 판정하였다.

3-3. 산점에 의한 1-alkene의 분해

DAHY2R2P의 F-T반응은 산점과 금속활성점이 공

존한 가운데 반응이 진행되므로 이소파라핀 생성에 대한 각 활성점의 기여도를 판정하기 힘들다. 따라서 이를 구별하기 위해 산점(DAHY)만이 존재할 때 1-octene을 불활성 gas와 같이 도입시켜 240°C, 0.1 MPa에서 반응을 시키었다(Table 3). 반응물은 반응 초기 거의 C₄를 중심으로 한 이소파라핀이 극히 많은 생성물로 전환되었고 반응시간과 더불어 1-octene의 분해율은 급격히 저하되었다. 이때 흥미로운 것은 C₈의 조성중 공급된 1-octene은 일부에 지나지 않고 많은 부분이 수소화되어 이소파라핀의 형태로 얻어진 것이다. 이러한 결과는 240°C와 같은 저온에서도 적당한 산점(DAHY)의 존재에 의해 탄소수가 큰 1-알킨이 분해되어 이소파라핀이 풍부한 생성물을 생성할 수 있다는 것으로, 이는 탄소수가 큰 1-알킨이 산점 위에서 carbonium 이온을 형성한 후 구조이성질체의 순차적 생성(n→mono→di→tri)에 이은 β-cracking과 수소화(hydride transfer)에 의해 최종생성물로 변환되는 반응경로를 가지고 설명이 가능하리라고 사료된다[18, 19].

3-4. 산성질에 의한 영향

Y 제올라이트가 지니는 산성질의 영향을 확인하기 위해 산성질이 다른 NaY, DAHY, HY 등의 담체에 활성금속(2R2P)을 담지시켜 F-T반응조건하에 1-octene의 첨가를 행하였다. 1-octene의 분해활성은 Fig. 6과 같이 각 담체가 지닌 강산점, 즉 NH₃TPD에서 350°C 이상에서 탈리하는 NH₃의 양이 증가함에 따라 1-octene의 분해활성이 증가되고 동시에 이소부탄의 생성을 증가시켰다. 이는 Corma 등[20, 21]의 분해활성과 산강도의 관련성 연구결과와 일치하고 있다. 한편 분해생성물 중 C₄/C₇의 비는 NaY2R2P < HY2R2P < DAHY2R2P로 증가되었다. 이는 다음과 같은 형식의 두 반응이 산강도에 의존하여 진행되는 것으로 설명될 수 있다.

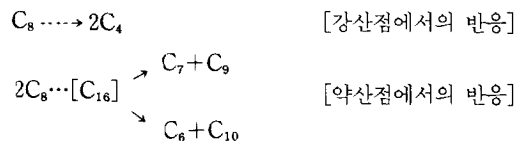


Table 3. Effect of metallic composition on 1-octene cracking^{a)}.

Catalyst Additive	DAHY2P	DAHY2R		DAHY2R2P		DAHY
	1-Octene	None	1-Octene	None	1-Octene	1-Octene
CO conv./%	0.0	5.8	5.0	27.5	17.1	—
1-Octene Conv./%	97.3	—	42.1	—	65.0	95.7
Carbon number	Distribution/mmol g-cat. · h ⁻¹					
C ₁	0.17	0.19	0.28	0.56	0.78	0.00
C ₂	0.01	0.00	0.06	0.05	0.10	0.00
C ₃	0.33	0.06	0.21	0.26	0.28	0.17
C ₄	2.05	0.12	0.77	0.54	1.27	1.05
C ₅	0.84	0.09	0.40	0.38	0.72	0.50
C ₆	0.25	0.06	0.23	0.23	0.36	0.23
C ₇	0.03	0.03	0.17	0.14	0.29	0.08
C ₈	0.02	0.01	1.08	0.08	0.66	0.07
C ₉	0.00	0.00	0.02	0.04	0.04	0.01
C ₁₀	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01
C ₁₁	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
C ₁₂	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
i/n ratio (eq. ^{b)})						
C ₄ (1.1)	7.1	3.4	3.7	3.8	4.6	10.4
C ₅ (4.0)	18.8	5.1	16.0	14.9	15.6	135.0
C ₆ (5.9)	8.7	6.2	3.4	11.3	18.5	9.5
C ₇ (9.7)	3.2	6.3	31.0	15.6	28.0	4.6
C ₈ (7.1)	1.5	3.8	8.3	10.0	11.2	0.3

a) Reaction conditions: 240°C, 1.5 MPa, W/F=12.5 g-cat.h mol⁻¹, H₂/CO=3/2, 1-octene feed rate = 1.9 mmol g-cat. · h⁻¹, data obtained after 2-3h on stream, 1-octene cracking over support under flow of He, b) Thermodynamic equilibrium at 240°C.

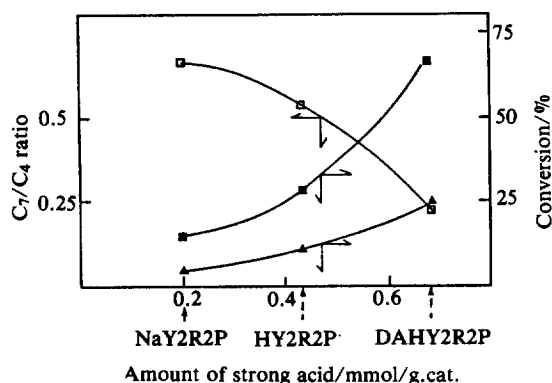


Fig. 6. 1-octene conversion over NaY 2R2P, HY 2R2P, and DAHY2R2P.

Reaction conditions: 240 °C, 1.5 MPa, $H_2/CO = 3/2$, $W/F = 12.5 \text{ g-cat. h mol}^{-1}$, 1-octene feed rate = $1.9 \text{ mmol g-cat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$ after 2-3h on stream. □, C_7/C_4 ratio; ■, 1-octene conversion; ▲, C_4 selectivity.

즉 강산점인 경우에는 1-알킨이 carbonium 이온을 형성 후 직접 β -분해되는 경로가 우세하며, 약산점인 경우에는 저분자 중합체 carbonium 이온의 형성에 이은 불균화에 의한 경로가 유리하다고 설명된다. 이것은 F-T반응에서 1-알킨의 이차반응에 대해 담체의 산성질이 기여가 클 경우 최종생성물의 탄소수분포가 다소 영향을 받을 수 있음을 의미하는 것으로, 실제 1-octene의 첨가없이 행한 동일 조건의 F-T반응에서 생성물의 분포가 $NaY2R2P > HY2R2P > DAHY2R2P$ 순으로 탄소수가 큰 쪽으로 shift된 것은 담체의 산성질에 의한 기여로 이해될 수 있다[22].

3-5. 활성금속의 영향

Pt, Ru 또는 RuPt의 금속을 DAHY에 담지시켜 1-octene을 첨가 합성가스와 같이 F-T반응조건에서 실험을 행한 결과를 Table 3에 수록하였다. 1-octene의 첨가에 의해 순수한 CO 수소화의 경우보다 반응시간에 따른 CO전환율의 변화가 급격하였다. 이는 1-octene의 첨가에 의해 코크의 생성이 가속화되기 때문으로 설명될 수 있다. CO 수소화 활성은 1-octene의 첨가에 관계없이 $Pt(DAHY2P) < Ru(DAHY2R) < RuPt(DAHY2R2P)$ 으로 증가하고 있다. 얻어진 생성물은 i/n 비를 제외하고는 금속의 종류에 크게 의존하지 않고 유사한 생성물 분포와 조성을 보이고 있다. 이러한 유사성은 1-octene이 활성금속의 종류에는 크게 지배받지 않고 F-T반응의 일차생성물과 거의 같은 반응경

로로 이소파라핀을 생성시키고 있는 것을 반증하는 것으로 이해할 수 있다.

Pt(DAHY2P)만을 담지시킨 경우 CO의 전환율은 0%이나 1-octene은 거의 분해되어 C_4 를 중심으로 한 탄소수분포를 장시간 유지되었다. 이는 담체(DAHY)만에 의한 분해와 비교해 산점의 피독이 원자상 수소의 공급능력을 가진 Pt에 의해 지연되는 것으로 이해할 수 있다. Ru(DAHY2R)의 경우는 5%의 CO전환율과 42%의 1-octene의 분해활성을 나타내었다. RuPt(DAHY2R2P)의 경우는 17%의 CO전환율과 65%의 1-octene 분해활성을 나타내고 있다. 이는 Ru-Pt 합금에 의해 F-T반응 활성의 증가와 carbonium ion과 1-알킨의 수소화가 촉진된 결과로 사료된다[9]. 여기서 한가지 주목할 것은 분해생성물의 i/n 비가 $DAH Y \gg DAHY2P \gg DAHY2R2P > DAHY2R$ 순으로 감소하고 있는 것이다. DAHY의 경우 i/n 비가 극단으로 높은 것은 산점에 흡착된 1-알킨이 carbonium ion을 거쳐 골격이성체를 형성 후 hydride transfer에 의해 수소화되어 이소파라핀을 생성함과 동시에 산점 위에 탈수소된 코크를 생성하는 과정에서 carbonium ion의 수명이 수소화 능력의 결여로 상대적으로 길어진 결과로 설명될 수 있다[23-25]. Pt의 경우 i/n 비가 매우 높은 것은 단순히 고전적 이원기능기구에 의한 활성금속의 수소화 능력의 제고만으로는 이해하기 힘들고 Fig. 7과 같은 산점에서 형성된 carbonium ion의 β -분해의 수소화가 Pt에서 해리된 원자상 수소의 산점에서의 spill-over로 촉진되어 이소파라핀이 선택적으로 생성되는 반응경로를 더하여 합당하게 설명될 수 있으리라

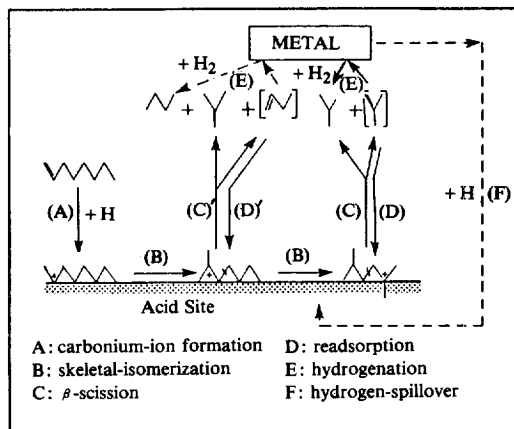


Fig. 7. Plausible mechanism of isoalkane formation from 1-octene on bifunctional catalyst (RuPtHY).

생각한다. 따라서 생성물의 i/n 비는 단지 산점과 금속 활성점의 독립적인 기여에 의해서만 결정되는 것이 아니라, 담체의 산특성과 금속의 수소화 능력의 상대적인 균형과 제올라이트 기공 안에서 두 활성점의 근접도에 의해서도 크게 좌우되는 것이 시사되었다.

4. 결 론

1. 1-octene의 첨가는 F-T반응에서 산점과 금속활성점에 의한 1-알킨의 2차반응 경로의 연구에 유용하였다.

2. 본 실험조건에서 탄소수분포 및 생성물의 조성은 금속의 수소화 능력과 산점의 산특성에 의존하였다.

3. 산점은 F-T반응의 일차생성물인 탄소수가 긴 1-알킨의 분해반응에 의한 이 이소파라핀의 선택적 생성의 주활성점으로 최종생성물을 형성하는 수소화는 금속 뿐 아니라 산점에서도 진행이 가능함이 시사되었다.

감 사

본 연구를 위해 문교부 학술 연구비를 지원하여 주신 문교부 및 연세대학교 당국에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Falbe, J.: "New Synthesis with Carbon Monoxide", Springer-Verlag, Berlin, (1980).
2. Dry, M.E.: "Catalysis Vol. 1" (J.R. Anderson and M. Boudard, Eds), 159 (1983).
3. Keim, W.: "Catalysis in C_1 Chemistry, D. Reidel, Dordrecht, (1983).
4. Olive, G.H. and Olive, S.: "The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide", Springer-Verlag, Berlin, (1984).
5. Falbe, J.: "Chemical Feedstocks from Coal", John Wiley and Sons, New York, (1982).
6. Nijs, H.H., Jacobs, P.A., Vendonck, J.J. and Uytterhoeven, J.B.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 180 (1979).

7. Nijs, H.H., Jacobs, P.A., Vendonck, J.J. and Uytterhoeven, J.B.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1095 (1979).
8. Ballivet-Tkatchenko, D. and Takenchenko, I.: *J. Mol. Catal.*, **13**, 1 (1981).
9. Tatsumi, T., Shul, Y.G., Sugiura, T. and Tominaga, H.: *Appl. Catal.*, **21**, 119 (1986).
10. Vanhove, D., Zhuyoung, Z., Makambo, L. and Blanchard, M.: *Appl. Catal.*, **9**, 327 (1984).
11. Nijs, H.H. and Jacobs, P.A.: *J. Catal.*, **65**, 328 (1980).
12. Shul, Y.G., Sugiura, T., Tatsumi, T. and Tominaga, H.: *Appl. Catal.*, **24**, 131 (1986).
13. Tatsumi, T., Shul, Y.G., Arai, Y. and Tominaga, H.: in "New Developments in Zeolite Science and Technology" (Ed. by Y. Murakami and J.W. Ward), Kodansha, Tokyo, 891 (1987).
14. Ekerdt, J.G. and Bell, A.T.: *J. Catal.*, **62**, 19 (1980).
15. Anderson, R.B.: "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press, INC., Orlando, (1984).
16. Jacobs, P.A., Martens, J.A., Weitkamp, J. and Beyer, H.K.: *Discuss. Faraday Soc.*, **72**, 353 (1981).
17. Weitkamp, J.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 550 (1982).
18. Schulz, H.F. and Weitkamp, J.H.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **11**, 46 (1972).
19. Wojciechowski, B.W. and Corma, A.: "Catalytic Cracking", Dekker, New York, (1986).
20. Corma, A., Monton, J.B. and Orchilles, A.V.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 404 (1984).
21. Abbot, J. and Wojciechowski, B.W.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 501 (1985).
22. Shul, Y.G., Tatsumi, T., Tominaga, H. and Sugiura, T.: in "International Chemical Congress of Pacific Basin Society", A.C.S., Hawaii, (1984).
23. Ribeiro, F., Marcilly, C. and Guisnet, M.: *J. Catal.*, **78**, 267 (1982).
24. Dmitriev, R.V., Detjuk, A.N., Minachev, CH. M. and Steinberg, K.H.: in "Spillover of Adsorbed Species", (Ed by Pajonk, G.M., Teichner, S.J. and Germain, J.E.), Elsevier, Amsterdam, 17 (1983).
25. Fujimoto, K., Adachi, M. and Tominaga, H.: *Chem. Lett.*, 783 (1985).