

메틸포메이트의 수소첨가 분해반응에 의한 메탄올 제조

김영걸 · 이재성 · 김재창* · 이시훈* · 김광만*

포항공과대학 화학공학과
*산업과학기술연구소 화공분야
(1989년 2월 21일 접수, 1989년 5월 22일 채택)

Hydrogenolysis of Methyl Formate to Methanol

Young Gul Kim, Jae Sung Lee, Jae Chang Kim*, Si Hoon Lee*, and Kwang Man Kim*

Department of Chemical Engineering, Pohang Institute of Science and Technology,
P.O. Box 125, Pohang 790-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Research Institute of Industrial Science and Technology,
P.O. Box 135, Pohang 790-600, Korea

(Received 21 February 1989; accepted 22 May 1989)

요 약

메탄올 제조를 위한 메틸포메이트의 수소첨가 분해반응을 copper chromite 촉매계를 이용하여 연구하였다. 사용된 촉매는 구리-크롬 산화물 중 구리 산화물의 비율이 42-78%인 촉매들이었으며, 반응실험의 변수로는 반응온도, 압력, 물의 영향 등과 촉매의 전처리 조건 변화, 즉 환원조건의 변화 및 환원 정도의 변화에 따른 반응성이 검토되었다. 반응실험 결과 수소압 50 bar, 온도 180°C에서 생성물에 대한 선택도는 촉매의 전처리 조건에 관계없이 99% 이상의 값을 얻었으며, 활성도는 운전조건 및 전처리 조건에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 특히 활성도를 좌우하는 요소는 copper chromite 촉매상의 활성점으로 생각되는 Cu⁺농도로서, XRD 실험을 통해 반응물 및 생성물 조성과 전처리 조건의 변화가 Cu⁺상태의 구리 농도변화와 밀접한 관련이 있음이 밝혀졌다.

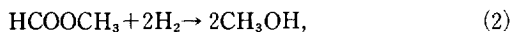
Abstract—The catalytic hydrogenolysis of methyl formate to methanol was studied. Copper chromite catalysts with 42-78 wt% of copper oxide content were used. The selectivities and activities of the catalysts were measured as a function of reaction temperature, pressure, amounts of water content, and pretreatment conditions of catalysts such as reduction temperatures and reduction time. The selectivity to methanol was always higher than 99% above 50 bar of hydrogen pressure and 180°C. The catalysts was easily deactivated above 180°C. The activity depended greatly upon the reduction states of catalysts. This was believed to be due to the differences in the amounts of Cu⁺ species in catalysts, known to be an active species in the reaction. The conclusion was supported by XRD results of the catalysts treated at different conditions.

1. 서 론

메탄올은 현재 공업적으로 합성가스로부터 직접 생산되고 있다.



한편 메탄올은 메틸포메이트의 수소첨가 분해반응에 의해서도 제조 가능하다. 메틸포메이트는 메탄올의 카르보닐화 반응에 의하여 쉽게 제조할 수 있다.



$$\Delta H = 98.9 \text{ kJ/mol}$$



따라서 반응 (2)와 (3)을 조합하면 일산화탄소와 수소로부터 메탄올을 얻기 위한 2단계식 메탄올 제조법이 되며 1919년에 Christiansen[1]에 의해 처음 발표되었다. 즉 1단계에서 한 분자의 메탄올이 CO와 결합하여 메틸포메이트로 합성되고 이어서 수소첨가 분해반응이 일어나서 두 분자의 해당하는 메탄올을 제조하게 되므로 결국 전체적인 공정의 반응식은 반응 (1)과 동일하게 된다. 1단계 반응에서의 촉매는 알칼리 금속 계통의 촉매[2,3]가, 2단계 반응에서는 구리를 기본 물질로 하는 촉매제[1,4]가 이용되는 것이 보편적이다.

이러한 두 단계의 메탄올 합성법은 합성가스로부터 직접 합성에 비하여 완화된 운전조건으로 반응을 가능케 하는 것으로 알려져 있다. 또한 화학평형상의 차이로 인하여 두 단계 합성법은 직접 합성법과는 달리 반응물의 완전한 전환이 가능하기 때문에 직접 합성법처럼 미반응된 가스를 재순환시킬 필요가 없다. 대신에 두 단계 합성법에서는 두 분자의 메탄올 중 한 분자는 메틸포메이트의 합성을 위해 재순환시켜야 한다. 한편 Imyanitov 등[5]은 고온고압 반응기에 알칼리 금속 촉매 및 구리 기본 촉매를 이용하여 한 단계의 공정도가 가능한 경우를 제시한 바 있다.

구리를 기본물질로 이용하는 알킬포메이트의 수소첨가 분해반응 연구에서 Evans 등[6,7]은 메틸포메이트와 에틸포메이트로부터 메탄올 및 고급 알콜의 생산에 대하여 연구하였으며 부산물로 소량의 CO, CO₂ 그리고 에틸 아세테이트 등이 저압에서 생성되고 고압의 수소분위기하에서는 그 양이 감소한다는 결과를 발표하였다. 액상의 경우 Sorum과 Onsager[8]는 구리-크롬계의 촉매를 이용하여 메틸포메이트로부터 메탄올 생성을 연구하였는데, 이들은 수소분압이 충분히 높은 경우 (~70 bar) 메틸포메이트의 분해 화학흡착과정이 이 반응의 율속단계가 된다고 주장하였다.

메틸포메이트를 중간물질로 하는 메탄올 제조공정의 개발을 목표로 하는 본 연구에서는 메틸포메이트로부터 메탄올을 생성시킬 때 요구되는 최적의 운전조건 결정과 촉매로 사용된 copper chromite 계 촉매의 전처리 조건에 따른 특성, 특히 활성점으로 생각되는 Cu⁺상태와 반응활성도와의 연관관계 등을 검토하였다.

2. 실험

촉매로는 Alfa Co.와 Aldrich Co.에서 제조된 copper chromite 촉매가 이용되었다. 메탄올 제조반응에 사용된 copper chromite 촉매의 종류와 조성을 Table 1에 나타내었다. 메탄올 제조실험에서 사용된 시약은 James Burrough Co.의 methanol(99.85% min)과 Fluka Co.의 methyl formate(99.9%)가 이용되었으며 본 실험에 사용된 고압반응장치는 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 내부 용량이 300 ml인 Autoclave(Autoclave Engineers Co.의 BC0030SS05-AH) 반응기를 사용하였으며, 반응기의 온도 조절은 Autoclave Engineers Co.의 temperature controller MPK-CP1을 이용하여 set point $\pm 1^\circ\text{C}$ 까지 조절하였다. 반응장치의 모든 line은 외경 1/8"의 stain-

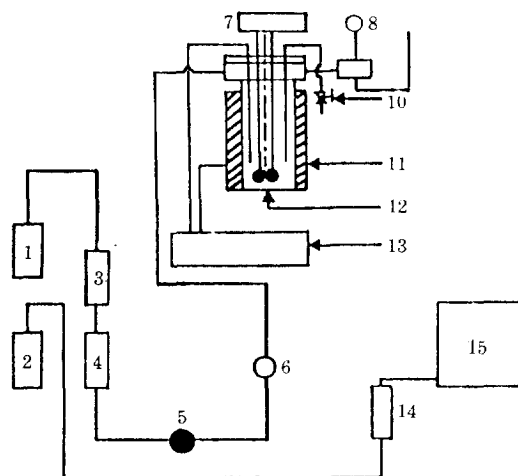


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system.

- | | |
|--------------------------------|-------------------------|
| 1. H ₂ gas cylinder | 2. He gas cylinder |
| 3. Oxy-trap | 4. Molecular sieve trap |
| 5. Filter | 6. Check valve |
| 7. magnetic stirrer | 8. Pressure guage |
| 9. 3-way valve | 10. Sampling valve |
| 11. Furnace | 12. Reactor |
| 13. Temperature controller | 14. Gas-clean filter |
| | 15. Gas chromatograph |

Table 1. Copper chromite catalysts for methanol synthesis from methylformate

Manufacturer	Content (%)	
	CuO	Cr ₂ O ₃
Alfa	78	20
Alfa	42	38
Aldrich	48	52

less steel tube 와 고압용 fitting 을 사용하였다. Autoclave 의 sampling valve 에 연결된 1/8" SS tube 에 자체 제작한 액체시료채집기를 연결하여 매시간 액체 시료를 채취하였으며 액체 시료는 완전히 식힌 후 5ml vial 에 옮겨 담아서 분석하여 비등점이 낮은 성분의 휘발을 최대한 억제하였다. 반응생성물의 분석은 Perkin-Elmer chromatograph 를 사용하여 TCD 로 분석하였으며 사용된 column 은 Porapak Q 를 충전한 길이 6 ft, 직경 1/8" column 이었다. Gas chromatograph (G.C.) 에 사용된 carrier gas 는 Chromopak Co. 의 'Gas-clean' moisture filter 를 통과시켜 정제한 순도 99.997% 인 Airco Co. 의 헬륨 가스를 사용하였다.

촉매로 사용된 copper chromite 의 활성을 높이기 위해서 전처리로서 촉매를 환원시켰는데 그 방법은 먼저 autoclave 내에 메탄올 40 ml 와 copper chromite 촉매 0.05-0.2g 을 넣고 15 bar 압력의 수소(99.95% POSCO 제품)로 4회 purge 시킨 후 30 bar 의 수소압하에서 180°C로 6-12시간 동안 500 rpm 으로 교반하면서 환원을 시켰다. 일정시간 촉매를 환원시킨 후 반응기의 온도를 상온으로 식히고 반응기 내의 수소를 배기한 다음 액체 반응물 주입구로 liquid syringe 를 사용하여 반응물인 메틸포메이트 10 ml 를 주입하였다. 반응기를 수소로 4회 purge 시킨 다음 30-50 bar 의 수소압하에서 500 rpm 의 속도로 반응물을 교반시키면서 2°C/min 의 속도로 반응온도(140-200°C)까지 가열한 후 일정시간 간격으로 반응생성물을 채집하여 G.C.로 분석하였다.

촉매의 전처리 조건 변화에 따른 구리 성분의 산화상태 변화를 알아보기 위하여 CuO 의 함량이 48%인 copper chromite 촉매에 대해 전처리를 거치지 않은 시료, 메탄올 용매 속에서 12시간 동안 180°C, 30 bar 수소압력 조건에서 환원시킨 시료, 그리고 400°C에서 24시간 동안 수소로 완전히 환원시킨 시료에 대하여 X 선 회절분석 실험을 행하였다. 수소로 전처리된 촉매는 glove bag 을 이용하여 질소 분위기하에서 sampling holder 에 옮겨 para film 으로 밀봉시켜 X 선 회절분석을 하였다. 사용된 기기는 Rigaku Co. 의 D-Max 3C system 으로 구리 target 을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 메탄올 합성반응

메틸포메이트로 수소첨가 분해반응에 의한 메탄올 제

조실험은 copper chromite 촉매를 이용하여 진행되었으며, 우선 최적의 운전조건을 결정하기 위하여 촉매의 사용량, 반응온도, 압력조건 및 촉매의 전처리 조건 등이 시험되었고 이어서 구리/크롬 비율(Cu/Cr ratio), 비활성화도, 반응물 내에서의 수분의 영향에 관해서도 실험이 행하여졌다.

전처리 과정을 거친 $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 0.1g 을 사용하여 180°C, 수소분압 50 bar 에서 메탄올 합성반응을 시켰을 때 반응시간에 따른 전화율과 반응속도의 변화를 Fig. 2 에 나타내었다. 대체로 반응시간의 경과에 따라 메탄올 합성반응의 전화율이 증가하다가 반응 3시간 후부터는 전화율의 증가하는 추세가 둔화되고 있다. 또한 반응속도는 Fig. 2 에서 보는 바와 같이 시간의 경과에 따라 감소하고 있는데 1시간에서의 속도는 $10^{-2} \text{ mol/gcat} \cdot \text{min}$ 이었다. 반응시간의 증가에 따라 전화율의 증가율과 반응속도가 감소하는 것은 촉매의 비활성화보다는 반응물의 농도 저하 및 생성물의 시료채취에 따른 반응물 양의 변화와 반응기 내부에 존재하는 수소압력의 저하에 기인한 것으로 생각할 수 있다. 이러한 부수적인 효과를 배제하기 위해서 실험 data 의 비교는 주로 1시간 내에 얻어진 자료를 중심으로 하였다.

메틸포메이트의 수소첨가 분해반응에 있어서 메탄올의 선택도(selectivity)는 거의 모든 실험에서 99% 이상을 얻을 수 있었으며, 이 반응에서 생길 수 있는 부산물은 Table 2 와 같은 반응에 따라서 나타난다고 보고되어 있다[8]. 그러나 본 연구에서는 이런 부산물 중에서 CO, CO₂ 가스는 반응 중에 기체상의 가스성분을 분석하여 본 결과 전체 생성물 몰수의 1% 미만으로 나

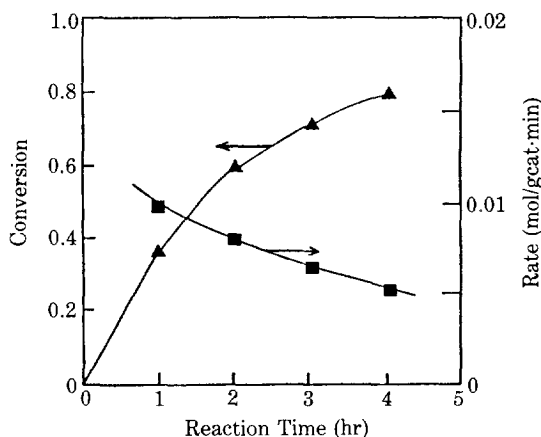


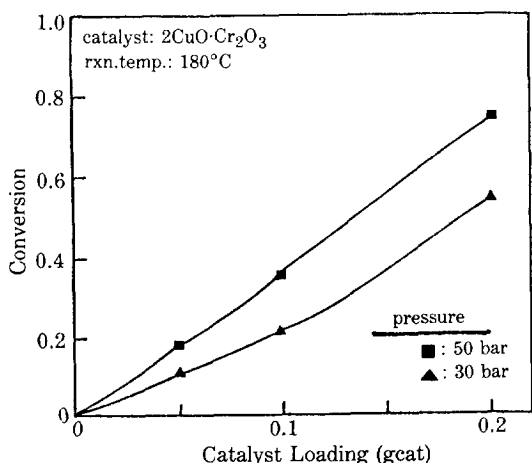
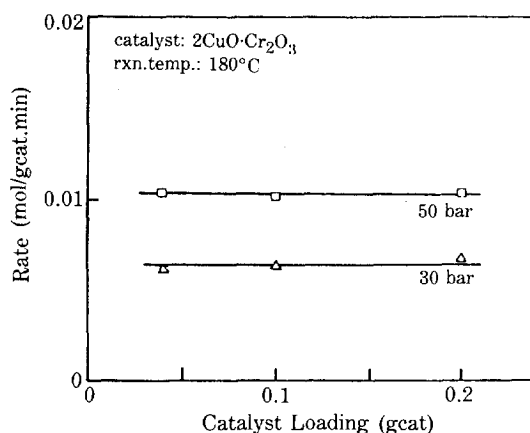
Fig. 2. The fractional conversion and reaction rate vs. reaction time at 180°C and 50 bar of H₂ pressure (catalyst: CuO-Cr₂O₃).

Table 2. Side reactions occurring in the hydrogenolysis of methyl formate to methanol

decarbonylation	: $\text{HCOOCH}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3\text{OH}$
decarboxylation	: $\text{HCOOCH}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$
dehydration	: $\text{HCOOCH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
hydrolysis	: $\text{HCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH}$
decarboxylation	: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
hydrogenolysis	: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

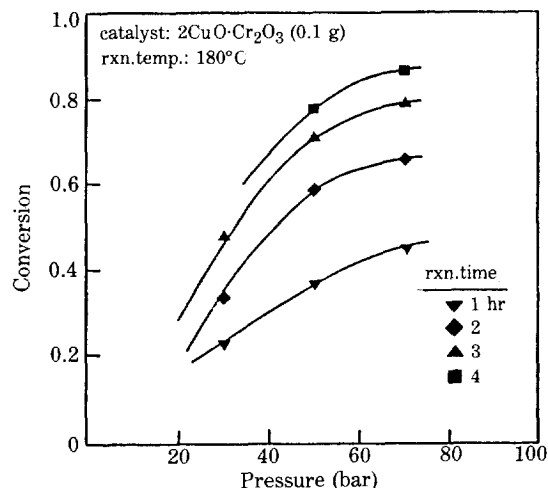
타났으며, 물 성분은 촉매의 전처리 과정에서 촉매의 환원에 의해 생성된 양 이상은 측정되지 않은 점으로 보아 반응에 의한 물의 생성은 극히 미미한 것으로 판단된다. 이것은 문헌상의 결과와 잘 일치하는 구리-크롬계 촉매의 특성이라 할 수 있다[8].

Fig. 3에 반응개시 1시간 후의 촉매량 변화와 압력변화에 따르는 전화율의 변화를 나타내었다. 30 bar의 수소압력에서보다 50 bar에서의 전화율이 1.5배 정도 높게 나타났으며 또한 Fig. 4에 제시된 반응속도는 촉매량 증가에 상관없이 일정하게 나타났다. 즉 본 연구에서 설정한 실험범위인 촉매량 0.05-0.2g 이내에서는 압력변화에 따라 각기 일정한 반응속도를 유지하는 것으로 나타났는데, 압력 50 bar에서는 10^{-2} mol/gcat · min, 30 bar에서는 6.5×10^{-3} mol/gcat · min의 일정한 반응속도를 얻을 수 있었다.

**Fig. 3.** The fractional conversion of methyl formate vs. catalyst loading (reaction time = 1 hr).**Fig. 4.** The reaction rate vs. catalyst loading (reaction time = 1 hr).

온도를 160, 170, 180°C의 세 가지로 바꾸어 실험한 결과 수소압력 50 bar 일 때의 활성화에너지는 Arrhenius plot에 의하여 84.8 kJ/mol의 값을 얻었으며 이 값은 Sorum과 Onsager[8]가 보고한 수소압력 70 bar에서의 활성화에너지 54 kJ/mol의 약 1.5배 되는 값이다. 본 실험에서는 3점의 data만으로부터 활성화 에너지를 계산하였기 때문에 이 차이에 큰 의미를 부여하기 어렵다.

수소압력 변화와 시간별 전화율과의 관계를 Fig. 5에 제시하였는데 여기에서 보는 바와 같이 전반적으로 수소압이 높을수록 전화율은 증가하였으며, 수소압 30 bar에서 50 bar로 상승시켰을 때에 50 bar에서 70

**Fig. 5.** Pressure effect on the conversion of methyl formate.

bar로 상승시켰을 때보다 압력효과가 더욱 크게 나타남을 알 수 있다. 더욱이 반응시간이 경과함에 따라 그 압력효과와 차이는 더욱 커지게 된다. 일반적으로 메탄올과 메틸포메이트는 그 임계온도(메탄올: 240°C, 메틸포메이트: 214°C) 이하에서 각기의 조성에 따라 차이는 있으나 혼합물이 완전한 액상을 유지하려면 메탄올의 임계압력(79.7 bar) 이상의 압력이 필요하게 되며(메틸포메이트의 임계압력은 59.9 bar), 180°C에서는 메탄올의 증기압이 26.9 bar, 메틸포메이트의 증기압이 35.5 bar 이므로 50 bar 이상의 압력에서 반응물이 액상으로 존재하며 30 bar의 압력에서는 일부 반응물이 기상으로 존재하게 된다. 따라서 온도에 따라 차이가 있으나 50 bar 정도로 모든 반응물이 액상으로 존재할 수 있는 압력 이상에서는 반응성에 대한 압력의 영향이 적다는 Sorum 등[8]의 열역학적 분석방법에 준하여 검토해 볼 때, 이 현상은 매우 타당성 있는 결과로서 그들의 이론적 모델을 설명하는 식과 잘 일치하는 것이다.

3-2. Copper Chromite 촉매의 특성 및 활성상태

Evans 등[6, 7]의 주장에 의하면 구리-크롬계 촉매의 중요한 활성점은 구리 성분에 있다고 하였던 바, 본 연구에서는 Cu/Cr 비를 바꾸어 가면서 반응의 활성도를 검토하여 보았다. Fig. 6에 CuO의 무게비가 각각 42, 48, 78%인 촉매를 사용한 경우를 나타내었다. 위에서 설명한 실험방법에 따라 전처리 과정을 거친 촉매를 사용하여 얻은 반응 1시간 후의 결과를 보면, CuO의

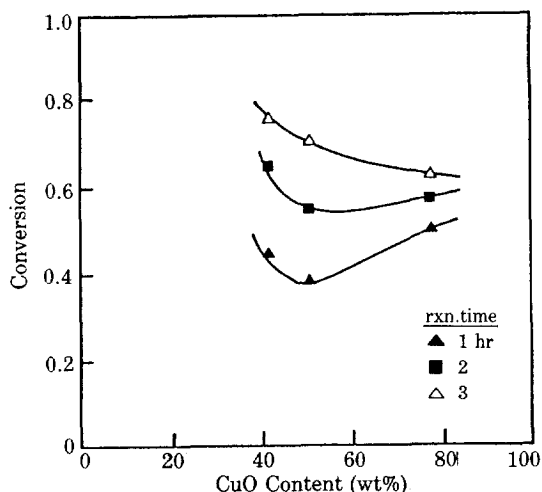


Fig. 6. The effect of Cu/Cr ratio in copper chromite catalyst on the conversion.

함량이 42%인 경우에 최대의 활성도를 보이고 있으며 48%인 경우에는 그 활성도가 감소하였다가 다시 78%로 CuO의 무게비가 증가한 경우 그 활성도가 크게 증가하고 있다. 이러한 경향은 시간이 경과함에 따라 크게 변화하며 3시간 이후에는 활성도의 크기가 42% > 48% > 78%의 순서로 되며 이러한 현상이 의미하는 바는 42, 48%의 CuO를 함유하는 촉매의 경우에는 비활성화 정도가 크지 않으나 78% CuO 촉매는 초기에 활성도가 매우 크다가 반응이 진행됨에 따라 그 활성도가 심하게 감소한다는 것이다.

문헌에 보고된 바에 의하면, 촉매의 제조시에 구리와 크롬은 고온이나 특수한 전처리에 의해서 copper chromite를 형성하게 되며[9-11] 이때 형성된 구리-크롬화물 내에는 전처리 조건, 즉 주위의 분위기, 처리 조건, 첨가물 또는 담체 등의 영향으로 Cu^+ 와 Cu^{2+} 혹은 Cu^0 상태의 구리가 다르게 분포된다고 한다. 현재도 활발히 연구가 진행되고 있는 메탄올 합성반응의 촉매인 $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$, CuO/ZnO , $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 에 관한 많은 연구에서는 메탄올 합성에 대한 중요한 촉매 활성점은 구리 1가 이온이라고[12-14] 보고되어 있다. Herman 등[15]은 반응의 물속단계 연구를 통해서, Apai 등[16]은 X선 광전자 분광분석법(XPS)을 통해서 이러한 주장을 지지하고 있다. 이상과 같은 문헌상의 보고에 따르면 구리-크롬계 촉매에 존재하는 Cu^+ 의 양은 제조과정 또는 전처리 과정에 따라 그 농도가 변화하게 되며 따라서 반응의 활성도를 결정하는 중요한 요인이 된다고 할 수 있다. 만일 메틸포메이트의 수소첨가 분해반응에 있어서도 copper chromite 촉매의 활성점이 Cu^+ 라면 결국 본 실험에서 얻어진 결과는, 12시간을 환원시키는 등의 균일한 전처리 과정을 거쳤을 경우 Cu^+ 의 농도가 초기에는 78% CuO 촉매에서 가장 높고 42% CuO, 48% CuO의 순서로 Cu^+ 농도가 높게 존재함을 의미하게 된다. 이는 또한 CuO의 무게비가 78%인 경우에는 그 원인을 확연히 밝힐 수 없으나 초기에 Cu^+ 의 농도가 크다가 반응조건에서 쉽게 그 농도가 감소하게 된다는 것을 뜻한다고 할 수 있다.

Sivaraj 등[17]의 $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 대한 CO 흡착 및 N_2O 분해연구에 의하면 Cu^+ 의 농도는 $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn})$ 비가 약 0.3일 때 가장 크게 CO의 화학 흡착량을 나타내며 금속상태의 구리에서는 CO의 흡착이 물리적 흡착에 불과하고 Cu^{2+} 상태에서는 CO의 흡착이 전혀 나타나지 않는다고 보고하였다[14]. 또한 이들은 N_2O 의 분해반응을 Cu/Cr 촉매표면에서 시행한

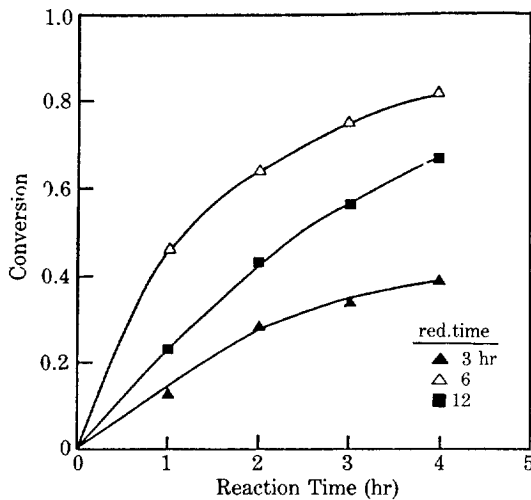


Fig. 7. The effect of reduction time of the copper chromite catalyst on the conversion.

후 CO 흡착량을 측정하면 CO의 화학흡착량이 3-4배 증가하는 현상을 관찰하였는데 이것은 Cu^+ 의 농도가 크게 증가된 증거이며 동시에 어떤 특수한 조건하에서는 Cu^+ 의 농도가 쉽게 변화함도 예측할 수 있다. 이러한 Savaraj 등[17]의 보고에 관점을 두고 본 실험결과를 분석해 보면 최대 반응활성도를 결정하는 CuO의 무게비는 40% 미만에 위치하며 실험시에 적용된 42%는 이 최대 활성점을 지나 CuO의 무게비가 증가되는 상태를 추측할 수 있다. 또한 78% CuO의 경우에는 환원조건, 즉 메탄올 존재하의 수소압 30 bar 조건에서는 Cu^+ 의 농도가 크지만 반응조건에서 그 농도가 상당히 떨어지는 불안정한 상태에 있는 Cu^+ 상태로 판단되므로 이상과 같은 결과로부터 구리 이외의 성분인 크롬이 Cu^+ 상태의 지속성 또는 안정성에 크게 기여한다는 것을 간접적으로 나타내는 증거라 할 수 있다.

Fig. 7에 촉매의 환원 전처리 시간에 따른 반응성을 나타내었는데 여기에서 보는 바와 같이 기준으로 채택한 12시간 환원보다 6시간 환원시킨 경우의 촉매가 더욱 높은 반응성을 나타냈으며, 3시간 환원은 반응성의 향상면에서 부족한 환원 시간임을 알 수 있다. 이것은 초기에 Cu^{2+} 상태에서 환원에 의해 Cu^+ 상태가 형성되고 계속되는 환원으로 인하여 Cu^0 라는 zero 활성도의 금속상태로 전이된다는 점을 고려할 때 환원시간을 매우 크게 설정하는 것이 반응성에 역효과를 주게 됨을 알 수 있다. 특히 환원온도를 180°C 이상으로 조절하면 촉매는 반응 이전에 이미 Cu^0 상태로 전이되며 이 경우 전혀 활성을 나타내지 않았다. 본 실험에서는 구리 성

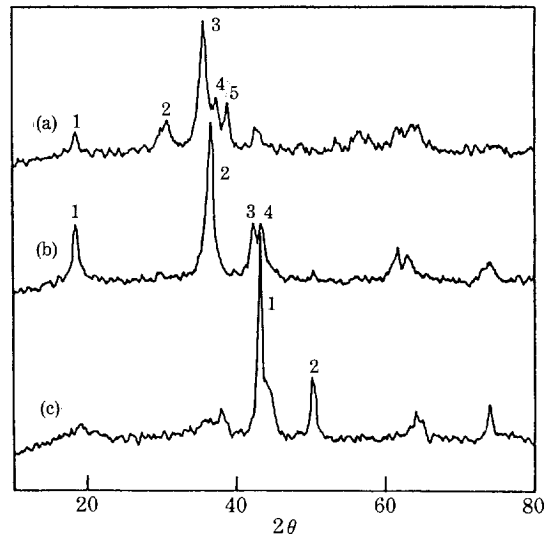


Fig. 8. XRD spectra of copper chromite catalysts with different pretreatments: (a) no pretreatment, (b) pretreated with hydrogen gas under methanol for 12 hr at 180°C , and (c) pretreated with hydrogen for 24 hr at 400°C . The d-spacing and intensity of major peaks are as follows:

Peak No.	(a)		(b)		(c)	
	d	I	d	I	d	I
1	4.812	39	4.820	50	2.087	100
2	2.889	45	2.463	100	1.809	43
3	2.528	100	2.133	51		
4	2.396	57	2.068	51		
5	2.313	55				

분이 전처리 조건에 따라서 Cu^{2+} 에서 Cu^+ 로, 또한 계속된 환원에 의해 Cu^0 로 변화되는 과정을 확인하기 위해서 CuO가 48% 포함된 copper chromite 촉매의 환원 정도에 따른 X선 회절분석(XRD) 실험을 행하였다. 즉 전처리 과정을 거치지 않은 상태와 반응시키기 전에 메탄올하에서 12시간 동안 180°C 에서 수소로 환원시킨 상태, 그리고 400°C 에서 24시간 동안 수소로 완전히 환원시킨 상태의 3가지 경우에 대한 XRD 실험 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

이러한 XRD 결과에서 보면 copper chromite 촉매의 환원된 정도에 따라 결정구조가 크게 변화되고 있음을 알 수 있는데, Stroupe[18]가 copper chromite 촉매로 XRD 실험을 행한 결과와 비교하여 보면 Fig. 8의 (a), 즉 전처리 과정을 거치지 않은 경우 대부분

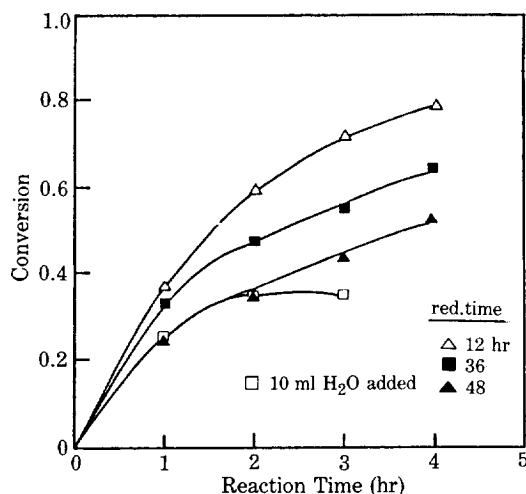


Fig. 9. The effect of reduction time and addition of water on the conversion.

의 구리 성분이 Cu^{2+} 상태이며 메탄올하에서 환원된 (b)의 경우는 구리 성분의 대부분이 Cu^+ 상태인 cuprous chromite와 일부의 Cu^0 상태로 되어 있음을 알 수 있다. 즉 (a)에서 $d=2.528$ 인 cupric chromite의 주 peak가, (b)에서는 $d=2.463$ 인 cupric chromite의 주 peak가 변화하면서 (a)에서 볼 수 없었던 Cu^0 의 특성 peak인 $d=2.086$ peak가 나타나기 시작한다. 그리고 400°C 에서 완전히 환원시킨 (c)의 경우는 Cu^+ 상태의 구리 성분임을 나타내는 $d=2.086$ 에서의 전형적 peak를 보이고 있는데 이것은 400°C 의 고온에서 24시간 동안 완전 환원이 이루어진 것 때문으로 생각할 수 있으며, 반응성의 조사결과 전혀 반응성이 나타나지 않고 있으며 이는 180°C 이상의 온도에서 환원시킨 경우와 동일하다고 할 수 있다. 결과적으로 이상의 XRD 실험을 통하여 Cu^+ 상태의 구리 성분이 본 반응에서의 활성점이거나 혹은 적어도 활성점과 밀접한 관련이 있음을 확인할 수 있다.

또한 이러한 환원조건과 함께 반응활성도에 크게 영향을 미치는 요인은 수분의 영향으로, Fig. 9와 같이 환원시간이 48시간 정도 계속되면 그 활성도가 크게 떨어지고 있음이 관찰되는데 이것은 위에서 설명한 바와 같이 과도한 환원에 의한 Cu^+ 상태의 활성점 농도의 저하와 함께 물이 생성되는데 기인한 것이라 할 수 있겠다. 즉 환원시간이 48시간인 경우에는 물의 함량이 전체의 2% 이상을 차지하고 있어서 이 수분이 반응의 활성에 크게 영향을 미치고 있는 것으로 생각된다. Fig. 9에서 물 10 ml를 초기에 반응물로 첨가하였을 때의

결과는 반응의 활성도에 대한 수분의 영향을 단적으로 보여주고 있다. 특히 3시간 이후에는 아무런 반응성을 보이지 않고 있는데 이는 반응시간이 경과함에 따라 물의 영향으로 인하여 Cu^+ 상태의 구리 농도가 크게 감소하는 때문으로 생각된다.

4. 결 론

Copper chromite 촉매를 사용하여 메틸포메이트로부터 메탄올을 제조할 때 반응온도 180°C , 수소압력 50 bar 이상의 운전조건에서 최대의 선택도 및 반응성 (선택도 98%, 반응속도 10^{-2} mol/gcat · min)을 나타내었다. 180°C 이상의 온도에서는 촉매의 비활성화가 초래되었으며, 50 bar 이하의 압력에서는 기상으로 존재하는 반응물의 비율이 높아져 반응속도가 낮았다.

Copper chromite 촉매의 활성도는 촉매의 구리 이온 상태에 따라 달라지는데 Cu^+ 상태가 활성점과 밀접한 관련을 갖는 것으로 확인되었으며, XRD 실험과 반응성 실험결과와 환원되지 않은 촉매 혹은 지나치게 환원된 촉매에 비하여 메탄올하에서 전처리시킨 촉매는 Cu^+ 농도가 매우 크게 나타나고 있고 또한 촉매의 다른 성분인 크롬 등의 물질은 이 Cu^+ 이온의 안정성에 기여하는 것으로 생각된다. 그리고 수분 또한 촉매의 활성과 관계가 있는 것으로 밝혀졌는데 결과적으로 촉매의 환원에 의해서 수분이 생성되거나 초기에 반응물과 함께 포함되어 있거나 그 어느 경우에서도 촉매의 활성을 크게 저하시킴을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 1988년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원(계약과제 8119A)을 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Christiansen, J.: U.S. Patent 1,302,011 (1919).
- Christiansen, J. and Gjaldbaek, J.C.: *Kgl. Danske Videnskabs Selskab, Medd.*, **20**, 1 (1942).
- Gjaldbaek, J.C.: *Acta Chemica Scand.*, **2**, 683 (1948).
- Brendlein, H.: German Patent 902,375 (1954).
- Imyamtov, N.S. Kuvaev, B.Z., and Rudkovskii, D.M.: *Gidroformilirovanie*, 152 (1972).
- Evans, J.W., Cant, N.W., Trimm, D.L., and Wainwright, M.S.: *Appl. Catal.*, **6**, 355 (1983).

7. Evans, J.W., Cant, N.W., Trimm, D.L., and Wainwright, M.S.: *Appl. Catal.*, **7**, 31 (1983).
8. Sorum, P.A. and Onsager, O.T.: 8th International Congress on Catalysis, II-233 (1984).
9. Moroz, E.M., Bulusheva, V.S., Ushakov, V.A., Tsybulya, S.V., and Levitskii, E.A.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **33**, 185 (1987).
10. Arsene, J., Lenglet, T., Erb, A., and Granger, P.: *Rev. Chim. Min.*, **15**, 318 (1978).
11. Ustiyantsev, V.M. and Marievich, V.P.: *Izv. Akad. Nauk SSSR (Inorganic Material)*, **9**, 336 (1973).
12. Campbell, C.T., Daube, K.A., and White, J.M.: *Surf. Sci.*, **182**, 458 (1987).
13. Klier, K.: *Appl. Surf. Sci.*, **19**, 267 (1984).
14. Klier, K.: *Adv. Catal.*, **31**, 252 (1982).
15. Herman, R.G., Klier, K., Simmons, G.W., Finn, B.P., Bulko, J.B., and Kobylinski, T.P.: *J. Catal.*, **56**, 407 (1979).
16. Apai, G.R., Monnier, J.R., and Hanrahan, M.J.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 212 (1984).
17. Sivaraj, C., Reddy, B.M., and Rao, P.K.: *J. Mol. Catal.*, **47**, 17 (1988).
18. Stroupe, J.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 569 (1949).