HWAHAK KONGHAK Vol. 28, No. 5, October, 1990, pp. 552-559
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

K_2CO_3가 첨가된 MoS_2 촉매에 의한 일산화탄소와 수소로부터의 혼합알콜 제조

우희철 · 김영걸 · 문상흡* · 남인식 · 이재성 · 정종식

포항공과대학 화학공학과/
산업과학기술연구소 화공분야
*서울대학교 화학공학과
(1990년 4월 20일 접수, 1990년 9월 2일 채택)

Mixed-Alcohol Synthesis from CO and H_2 over Potassium-Promoted MoS_2 Catalysts

Hee Chul Woo, Young Gul Kim, Sang Heup Moon*, In-Sik Nam, Jae Sung Lee and Jong Shik Chung

Department of Chemical Engineering, Pohang Institute of Science and Technology (POSTECH)/ Research Institute of Industrial Science and Technology (RIST), P.O. Box 125, Pohang 790-600, Korea
**Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea*
(Received 20 April 1990; accepted 2 September 1990)

요 약

일산화탄소와 수소로부터, 혼합알콜 합성반응을 K_2CO_3를 조촉매로 하는 MoS_2계 촉매상에서 수행하여, 반응활성 및 선택도에 미치는 조촉매 함량, 온도, 압력 등의 영향을 고정층의 고압 촉매 반응기에서 조사하였다. 제조된 MoS_2 촉매는 활성에 있어 우수한 안정성을 보였으며 C_1-C_6 범위의 직쇄상 알콜에 대해 높은 선택도를 나타내었다. 또한 알콜 생산량에 대한 최적 반응 조건은 조촉매 함량 17 wt%, 온도 300℃이었으며, 압력의 증가는 알콜 수율을 증가시켰다. 이 때 알콜 생성물의 탄소수에 따른 분포는 전형적인 Schulz-Flory 분포를 만족하였다.

Abstract—The effects of K_2CO_3 content, reaction temperature and pressure on the activity and selectivity of MoS_2 catalyst for the catalytic hydrogenation of CO producing mixed alcohols were investigated in a high pressure fixed bed reactor. A MoS_2 catalyst promoted with K_2CO_3 showed stable activity and high selectivity for C_1-C_6 linear alcohols. The optimal conditions of this reaction system in terms of alcohol productivity were 17 wt% K_2CO_3 content on the catalyst and 300°C of reaction temperature. The amount of alcohol production depends on the reactor pressure: the higher the reactor pressure, the higher the alcohol yield. The product distribution of C_1-C_6 alcohols was well correlated by the Schulz-Flory distribution.

1. 서 론

일산화탄소와 수소로부터 혼합알콜(C_1-C_6 범위의 알콜 혼합물)의 선택적 합성은 학술적인 면과 공업적인 면에서 큰 관심의 대상이 되어 왔다. 이는 혼합알콜이 가솔린에 첨가되어 옥탄가 향상제로 사용될 수 있을

뿐만 아니라 미래의 대체연료로서의 효용가치가 높다는 점 때문이다[1].

혼합알콜을 가솔린에 첨가하여 자동차 연료로 사용할 경우 그 기술적 장점은, 메탄올만을 첨가하는 경우보다 옥탄가의 향상, 물과의 혼화성 향상, 체적 연소열의 증가 및 탄화수소의 용해도 증가 등을 들 수 있다. 이런 혼합알콜의 합성은, 1930년대에 고온 (400-450℃), 고압 (200-250 atm)의 메탄올 제조 촉매에 알칼리금속을 첨가할 경우 고가알콜(C_2^+ 알콜)과 함산소화합물의 생성이 촉진된다는 사실이 밝혀진 이후로 많은 연구가 계속되었다. 주로 사용되는 촉매로는 ZnO-Cr_2O_3 혹은 Cu-ZnO-Al_2O_3 등에 알칼리금속이 첨가된 변형 메탄올 촉매[2-6]와 Fe, Co에 알칼리금속이 첨가된 변형 Fischer Tropsch 촉매[7]가 대표적이며, 그 외에도 C_2함산소 화합물에 대해 우수한 선택성을 나타내는 Rh 촉매[8,9]와 근래에 Dow Chemical Co.에 의해 발표된 MoS_2 촉대[10,11]가 있다.

ZnO-Cr_2O_3계 촉매는 고온-고압 메탄올 촉매를 변형시킨 것으로 알콜에 대한 선택도는 매우 우수하나 반응조건이 매우 가혹하고 수율이 낮으며, Cu-ZnO-Al_2O_3계 촉매의 경우에는 비교적 저압에서 조업 가능하고 우수한 알콜 선택도를 나타내고 있으나 혼합알콜의 탄소수에 대한 사슬성장확률(chain growth probability)이 낮은 것으로 알려져 있다. 또한 Fe계 촉매는 알콜에 대한 선택도와 활성도가 매우 저조한 것으로 알려져 있으며, 현재까지 가장 유망한 촉매로 알려진 것은 Dow Chemical Co.의 MoS_2 촉매와 프랑스 국립석유연구소(IFP)에서 개발한 저압 메탄올 촉매에 Co를 첨가한 CuO-CoO-Al_2O_3-ZnO 촉매를 들 수 있다. 이 중에서 특히 MoS_2 촉매는 수성가스 전환반응(water-shift reaction)에 민감하여 합성가스 중의 일산화탄소에 대한 수소의 비율이 비교적 낮은 경우에도 조업가능하고 촉매 자체가 유황 성분을 포함하고 있어 내유황성이 탁월한 것으로 알려져 있다.

이상의 여러 촉매계들은 대개 Cs, K 등의 알칼리금속을 조촉매로 사용하는 공통적 특성을 지니고 있으나 이 조촉매들에 대한 물리적, 화학적 성질 및 그 영향에 대해서는 연구가 미진한 실정이다[12]. 특히 MoS_2 촉매를 사용하는 혼합알콜 합성 연구의 경우, Youchang 등[13]은 반응의 변수로서 압력 및 조촉매 K_2CO_3의 영향을 회분식 반응기에서 조사한 결과 K_2CO_3의 첨가는 알콜의 선택도를 증가시키고, 분압 및 전압의 증가는 알콜 수율의 증가에 기여한다고 보고한 바 있으며, 또한 Murchison 등[14]은 반응물에 H_2S를 첨가하면 메탄올에 대한 고가알콜의 생성 비율이 증가한다고 하였다. 또한 Bogdan 등[15]은 Cu/ZnO 촉매와의 비활성화 비교 실험에서 CO가 풍부한 가스를 원료로 사용할 경우 Cu계 촉매는 Fe의 카르보닐 화합물에 의해 활성이 감소하는 반면 Mo계 촉매는 활성을 잃지 않는다고 주장하였다. 그리고 동위원소 화합물 주입법을 이용하여 혼합알콜 제조의 반응기구를 조사한 Santiesteban 등[16]에 의하면 MoS_2 촉매상에서의 알콜 사슬 성장이 전형적인 CO 삽입기구를 따른다고 보고하였다.

위와 같은 연구에도 불구하고 MoS_2 촉매상에서의 알콜합성에 관한 최적 조업조건에 대한 구체적인 언급은 별로 없다. 더구나 Youchang 등[13]의 연구는 회분식 반응기를 사용하여 전환율이 매우 낮은 영역에서 이루어진 것으로 실제 반응이 이루어져야 할 고정층 연속식 반응기에서의 결과와는 큰 차이가 있을 것으로 예상되며 그들 역시 최적 반응조건에 대한 연구는 행한 바 없었다. 이러한 점을 고려하여 본 연구에서는 고정층 반응기에서 합성가스로부터 혼합알콜을 MoS_2상에서 생성시킬 때 요구되는 최적 반응조건을 결정하는 단계의 일환으로 온도, 압력, 조촉매가 반응의 활성과 선택도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 촉매 제조 및 특성 조사

Alfa Chemical Co.의 $(NH_4)_2MoS_4$(ammonium thiomolysulfide, 99.99%) 일정량을 질소 분위기의 관형 전기로에서 450℃로 2시간 동안 가열하여 열분해시켜 MoS_2 촉매를 제조하였으며, 이 때의 반응은 일반적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$(NH_4)_2MoS_4 \rightarrow 2NH_3 + H_2S + (3-y)S + MoSy, \quad (S/Mo = 2\text{-}3)$$

열분해 결과 얻어진 MoS_2를 Alfa Chemical Co.의 K_2CO_3(99.5%)와 함께 물리적으로 혼합시켜 K_2CO_3의 함량이 각각 5, 17, 30 wt%인 MoS_2 촉매를 준비하였다.

제조된 촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 X선 회절 실험(XRD, Rigaku Co.의 Model DMax-B 장치에서 Cu-Kα target를 사용)과 X선 전자분광분석실험(Perkin-Elmer Co.의 Model PH1 5400 ESCA에서 350W의 Al X선 광원을 사용)을 행하였으며 외관과 크기를 알아보기 위하여 주사전자현미경(SEM Model Hitachi

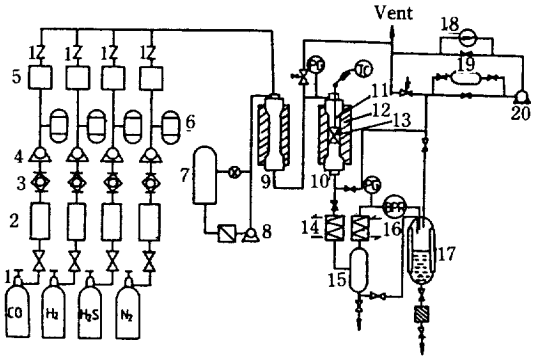

Fig. 1. Schematic diagram of high pressure catalytic reaction apparatus.

1. Gas cylinder
2. Gas purifier
3. Ball valve
4. Gas booster
5. Mass flow controller
6. Accumulator (damper)
7. Liquid feed reservoir
8. Liquid metering pump
9. Preheater (vaporizer)
10. Reactor
11. Thermocouple (k-type)
12. Furnace
13. Catalyst bed
14. Condenser
15. HP Gas-liquid separator
16. Back pressure regulator
17. LP Separator
18. Gas analysis (GC)
19. Gas sampler
20. Gas meter (wet-test meter)

S-570)으로 관찰하였다. 촉매의 비표면적은 Micromeritics Co.의 Accusorb 2100E BET 장치를 이용하여 측정하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

비균질 촉매에 의한 합성가스의 반응을 위해 제작된 고압반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 이 반응장치는 세 부분으로 나누어지는데 우선 반응기의 일정 압력을 유지시키는 가스압축부, 반응기 부분, 생성물과 미반응물을 분석하기 위한 on-line 가스 크로마토그래프로 구성된 분석 부분이 있다. 또한 액체 반응물의 주입을 위한 고압용 정량 펌프(Waters Co.의 Model 501)가 반응물 공급 부분에 구성되어 있다. 반응 압력은 Maximator type DLE5-30 압축기와 Tescom Co.의 back-pressure regulator에 의해 조절하였으며, 각각의 압축기에서 나오는 반응가스는 Brooks Co.의 mass flow controller에 의해 유량이 조절되었다. 반응기는 외경 14 mm, 내경 9 mm, 길이 450 mm인 stainless steel 재질의 down-flow 고정층 반응기를 사용하였고, 반응온도의 조절은 K형 열전대에 의해 반응기 중심부인 촉매층 부분의 온도를 비례제어식(HY-AT96 controller를 이용)으로 조절할 수 있게 하였다. 이 반응기의 특징은 종전의 고압 반응기와는 달리 공급가스를 cylinder의 압력으로 조절하지 않고 실험실 규모의 소형 가스 압축기를 사용하여 반응장치의 압력을 유지함으로써 매우 안정하고 정확하게 반응 압력을 조절할 수 있다는 것이다. 또한 알콜의 분석을 위하여 dry ice를 사용하는 trap에서 액상의 알콜을 응축시켰다. 이 응축된 알콜의 양을 측정하여 촉매의 알콜에 대한 생산성을 계산할 수 있었다. 반응 생성물과 미반응물의 분석은 반응기에 on-line으로 연결된 Hewlett-Packard Co.의 5890A gas chromatograph를 이용하였는데, 알콜류 및 탄화수소 성분은 HP-1 capillary column 및 FID(flame ionization detector)를 통해 분석하였으며, CO, H_2, CO_2, CH_4, N_2 등은 활성탄을 충진시킨 packed column과 TCD(thermal conductivity detector)를 이용하였다. Column내에서의 분리 온도는 35℃에서 120℃까지 8℃/min의 속도로 programming하여 사용하였다. 반응에 사용된 가스는 CO(99.9%), H_2(99.999%), 혼합가스(5% H_2S/H_2) 및 물질수지를 위한 내부 표준물질로서 N_2(99.999%) 등이었으며, 촉매 투입량은 2.0 g을 기준으로 사용하였다. 반응 압력은 6.0-9.5 MPa, 반응온도는 250-400℃, 그리고 GHSV를 약 3000l/(STP)/kg·cat/hr의 범위에서 반응 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 특성

Fig. 2에 촉매의 X선 회절분석 결과를 Alfa Chemical Co.의 결정성 MoS_2의 경우와 비교하여 나타내었다. 제조된 MoS_2는 결정성이 대개 낮게 나타났으며, 가장 강한 강도의 (002)peak는 결정 성장과 함께 c축 주위의 강한 배향을 나타낸다. K_2CO_3 첨가에 의한 변형 MoS_2 촉매에서는 조촉매 성분의 첨가가 결정성에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며 시약용 MoS_3의 경우 무정형이었다. Table 1은 여러 촉매의 BET 비표면적 결과인데 여기서의 특징은 시약용 결정성 MoS_2와 무정형 MoS_3의 비표면적이 약 10 m^2/g 부근인데 반하여 제조된 MoS_2의 경우는 약 65 m^2/g으로 나타났다. 이것은 Fig. 2의 X선 회절분석 결과와 연관지어 볼 때 결정성 MoS_2와 무정형 MoS_3 사이에서 최대 비표면적을 가지는 MoS_y(y=2-3)가 존재함을 나타내 준다.

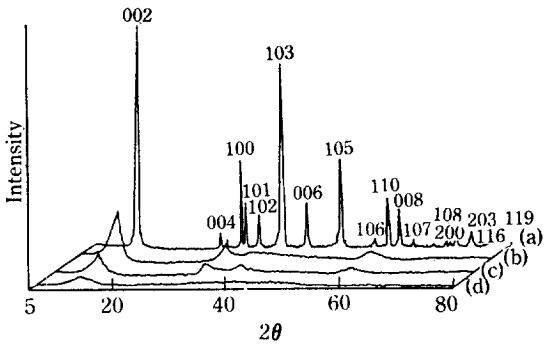

Fig. 2. X-ray diffraction patterns with Cu-Kα radiation for (a) commercial MoS_2, (b) poorly crystalline MoS_2 prepared at 450°C, (c) 17 wt% K_2CO_3/MoS_2 before reaction, and (d) commercial MoS_3.

Table 1. BET Surface areas of various catalysts

Catalyst	Surface area (m^2/g)
MoS_2 (Alfa Chemical Co.)	9.3
MoS_3 (Alfa Chemical Co.)	12.1
MoS_2 prepared at 450 °C	65.1
17 wt% K_2CO_3/MoS_2 (before reaction)	44.6
17 wt% K_2CO_3/MoS_2 (after reaction)	42.0

이런 사실은 주어진 온도하에서 무정형의 MoS_3가 계속된 환원에 의해 유황성분이 제거됨으로서 비표면적이 증가하는 것이며 온도를 더욱 증가시키면 MoS_2의 결정성이 증가하면서 비표면적이 감소하는 것으로 생각할 수 있다. 온도에 의한 결정성과 비표면적과의 관계는 Ratnasamy와 Leonard[20]에 의해 연구된 바 있는데, 이들은 MoS_3의 수소환원에 의해 550℃에서 약 80 m^2/g의 최대 비표면적을 얻었다. 그리고 Fig. 3의 X선 전자분광 분석결과에 의하면 Mo의 3d와 S의 2p에 대한 binding energy가 각각 228.7, 162.2 eV로 나타났으며 이는 시약용 결정성 MoS_2의 경우와 동일한 값이다. 이와 같은 결과로부터, 제조된 촉매는 근본적으로 MoS_2임이 확인되었다. Fig. 4는 주사전자현미경에 의해 얻어진 사진으로 입자의 크기는 일정치 않으나 평판 형태를 보임으로써 MoS_2의 전형적인 구조인 층상형(layered type)임을 알 수 있었다.

3-2. 알칼리금속의 첨가효과

Table 2와 Fig. 5에 알칼리금속의 첨가에 따른 촉매활성과 선택도를 나타내었다. 우선 K_2CO_3가 첨가되지

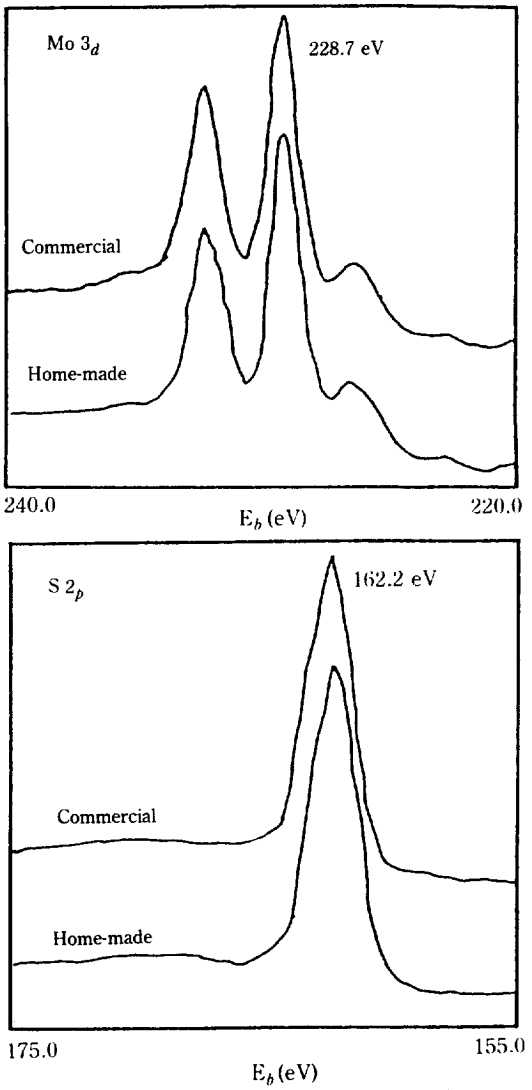

Fig. 3. Comparisons of ESCA spectra between commercial and home-made MoS_2.

않은 경우, 탄화수소의 선택도가 85% 이상이었으나 K_2CO_3가 첨가되면 알콜의 생성이 촉진됨과 동시에 탄화수소의 선택도가 크게 낮아짐을 알 수 있다. 결과적으로 첨가량이 17 wt% 부근에서 알콜에 대한 최적의 활성을 나타내었으며 이 때 고가알콜에 대한 선택도가 가장 높게 나타남을 관찰할 수 있었다. 이 결과는 Youchang 등[13]의 연구결과와 거의 일치하는 것으로, 그들은 K_2CO_3의 첨가량이 약 23 wt%(0.3g K_2CO_3/g MoS_2)일 때 최적임을 보고한 바 있다. 또한 Santiesteban 등[16]은 알칼리조촉매로서 cessium formate (CsOOCH)가 20 wt% 첨가되었을 때 최적의 활성을

Fig. 4. Scanning electron micrograph of MoS_2 prepared at 450°C.

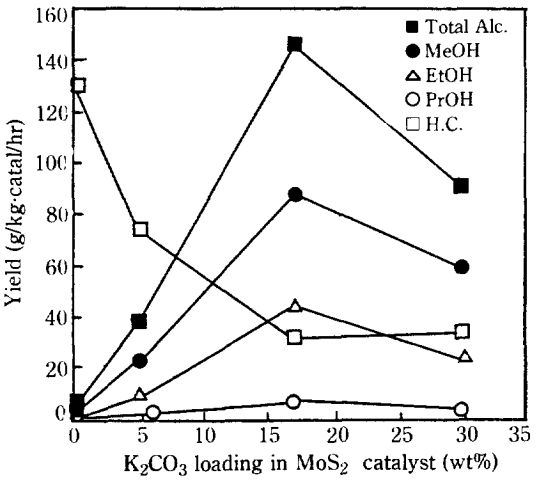

Fig. 5. The effect of potassium loading on the yields of alcohols; reaction conditions are 573 K, 8.2 MPa, $H_2/CO=1.08$, and GHSV= 3270 l(STP)/ kg·cat/hr.

얻었다.

생성된 탄화수소의 대부분은 메탄이며, 그 외에는 파라핀계 탄화수소가 상당량 차지하고 있다. 또한 알콜의 경우에는 메탄올을 포함하여 직쇄상 알콜이 95 %이상을 차지하는데, 이러한 알콜의 분포는 측쇄상

Table 2. Effects of K_2CO_3 loading on alcohol synthesis over MoS_2

K_2CO_3 content (wt%)	5	17	30
Conversion (%)	42.2	29.7	25.9
CO_2 produced (%)[a]	55.8	27.4	21.9
Productivity (g/gcat/hr)	0.04	0.15	0.09
Selectivities (%)[b]			
Hydrocarbons	(80.5)	(32.8)	(35.3)
Methane	65.9	31.2	32.1
C_2^+	15.6	1.6	3.2
Oxygenates			
Alcohols	(19.38)	(66.63)	(64.34)
C_1	13.9	47.1	48.2
C_2	4.3	16.5	13.5
C_3	0.9	2.3	2.0
C_4	0.2	0.6	0.5
C_5	0.06	0.1	0.1
C_6	0.02	0.03	0.04
Others	(0.12)	(0.60)	(0.35)

Reaction conditions: 300 °C and 8.2 MPa, $H_2/CO = 1.0$, GHSV = 3270 l(STP)/kg·cat/hr.

[a] 100 × moles of CO_2 formed for each mole of CO converted in the reactor.

[b] Selectivities, except for CO_2 and H_2O, are calculated on a CO_2-free basis.

알콜을 생성시키는 Cu/ZnO계 촉매와 매우 상이한 것으로 이는 알콜 생성기구가 서로 상이함을 암시하는 것이다[5, 6, 16].

3-3. 반응 압력의 영향

반응 압력의 증가는 전체적으로 CO의 전환율을 증가시키고 CO_2의 생성을 저하시킴과 동시에 혼합알콜의 수율을 증가시키는데, 이는 Table 3과 Fig. 6에 나타난 촉매 활성과 선택도에서 쉽게 관찰할 수 있다. 이런 증가 추세를 생성물 종류에 따라 조사하면 메탄올의 경우 직선적으로 대폭 증가하는 경향을 보이나 탄화수소의 경우에는 압력 변화에 따른 영향이 거의 나타나지 않았다. 고가알콜에 대한 선택도는, 압력증가에 따라 메탄올의 증가가 가장 뚜렷함에도 불구하고 약간의 에탄올과 프로판올의 증가에 의해 8.2 MPa인 경우가 가장 높았다. 한편 생성 알콜중의 C_2^+/C_1비는 총체적으로 볼 때 압력에 의한 의존성은 거의 무시될 수 있는 것으로 생각된다. 이와 유사한 결과가 Mo/SiO_2 촉매에서도 나타난 바 있는데 Muramatsu 등[17]은 1.6-6.6 MPa 범위에서 실험한 결과 탄화수소와 알콜에 있어서 C_2^+/C_1비가 압력에 무관하다고 하였다. 즉 MoS_2

Table 3. Effect of total pressure on alcohol synthesis over 17 wt% K_2CO_3/MoS_2 catalyst

Total pressure (MPa)	6.1	8.2	9.4
Conversion (%)	18.1	29.7	30.5
CO_2 produced (%)[a]	47.9	27.4	20.5
Productivity (g/gcat/hr)	0.08	0.15	0.18
Selectivities (%)[b]			
Hydrocarbons			
Methane	14.7	31.2	25.4
C_2^+	3.2	1.6	2.2
Alcohols	(81.16)	(66.63)	(70.87)
C_1	62.3	47.1	52.8
C_2	15.5	16.5	14.9
C_3	2.5	2.3	2.3
C_4	0.6	0.6	0.7
C_5	0.2	0.1	0.13
C_6	0.06	0.03	0.04
Other oxygenates	1.0	0.6	1.54
Total CO_2-free carbon selectivity to alcohol	83.3	71.3	72.9
wt% methanol in liquid	66.5	60.3	62.3
wt% methyl acetate in liquid	2.0	1.4	3.5
wt% methyl acetate in liquid	0.39	0.94	0.45
Chain growth probability (P)	0.26	0.21	0.23

[a] 100 × moles of CO_2 formed for each mole of CO converted in the reactor.

[b] Selectivities, except for CO_2 and H_2O, are calculated on a CO_2-free basis.

촉매의 경우 반응 압력이 증가할수록 알콜의 수율(생산성)은 높아지나 알콜 성분의 생성물 분포의 변화는 크지 않음을 알 수 있었다.

3-4. 반응온도의 영향

17 wt%의 K_2CO_3를 함유한 MoS_2 촉매에서의 반응온도에 따른 촉매활성 및 선택도의 영향을 Table 4와 Fig. 7에 나타내었다. 일산화탄소의 전환율은 반응온도

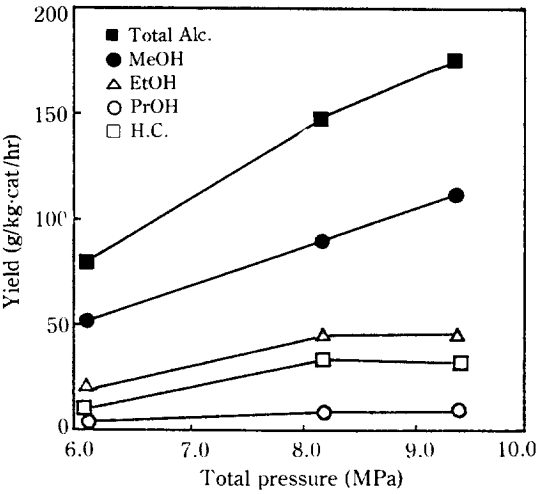

Fig. 6. Effect of reaction pressure on yield; reaction conditions are same as in Fig. 5.

를 250℃에서 300℃로 증가함에 따라 2배 이상 증가하며, 350℃의 경우에도 계속 증가하나 400℃에서는 그 증가 추세가 크게 둔화되어 최대 전환율에 이르고 있음을 알 수 있다. 전체 알콜에 대한 선택도는 250℃에서 가장 높았으며, 고가알콜의 경우에는 300℃에서 가장 높은 선택도를 나타내었다. 한편 350℃ 이상의 온도에서는 알콜과 탄화수소에 대한 선택도가 역전되어 저온에서와는 달리 탄화수소에 대한 선택도가 월등히 높아짐을 볼 수 있다. 즉 반응온도가 낮을수록 알콜의 생성이 많고 온도가 높을수록 탄화수소의 생성이 많았다. 또한 고가알콜에 대한 수율은 250℃와 300℃에서는 큰 차이가 없으나 350℃ 이상에서는 전체적인 알콜 수율의 변화로 인하여 큰 차이를 나타내었다.

알콜 생성물에 대한 수율을 Fig. 7에서 살펴보면 C_1과 C_2알콜의 경우 300℃에서 최고의 수율을 나타내었으며, 350℃의 경우 C_3^+의 고가알콜에 대한 활성은 높으나 전체적인 수율면에서 300℃에서의 경우에 비하여 약

Table 4. Activities and selectivities of 17 wt% K_2CO_3/MoS_2 catalysts as a function of temperature

Temp. (℃)	Activity (10^3 × mole CO/gcat/hr)	CO_2-free selectivity (%)			
		Alcohols	Alcohols + other oxygenates	C_3^+ alcohols	Hydrocarbons
250	5.2	70.3	71.5	8.5	28.5
300	11.2	61.4	69.9	13.7	30.1
350	15.3	37.7	40.0	23.0	60.0
400	16.3	20.8	23.3	12.9	76.7

Reaction conditions: 8.4 MPa, $H_2/CO = 1.0$, GHSV = 3000 l(STP)/kg·cat/hr.

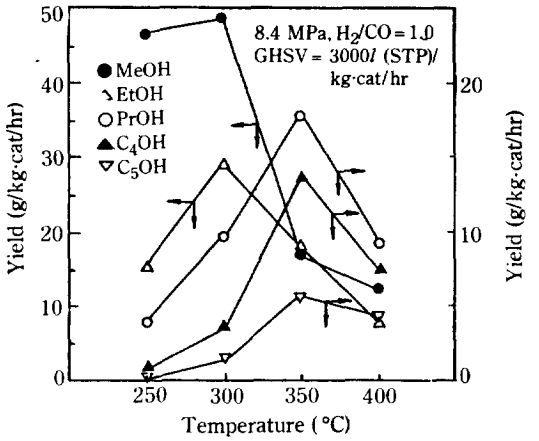

Fig. 7. Temperature dependence of alcohol yields on 71 wt% K_2CO_3/MoS_2 catalyst.

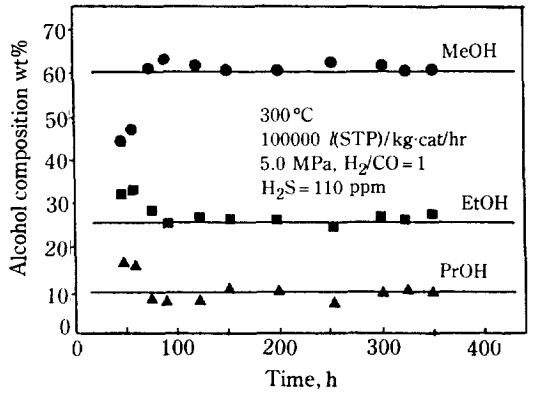

Fig. 8. Longevity test of 17wt% K_2CO_3/MoS_2 catalyst.

80%에 해당하고 탄화수소에 대한 선택도가 60% 이상을 차지하고 있다. 이런 현상은 촉매반응온도가 높을수록 알콜의 분해반응이 활발해지기 때문이라고 생각할 수 있다.

3-5. 촉매의 안정성

Fig. 8은 350시간에 걸친 촉매의 반응시간에 대한 안정성 실험결과이다. 여기에서 보면 주요 생성물인 메탄올, 에탄올, 프로판올에 대하여 안정된 활성을 보여주는데 이 경우 촉매 비활성 기구로서 흔히 설명되는 촉매의 coke화, 소결 현상 혹은 알칼리조촉매의 손실 등의 영향이 크게 미치지 않았음을 알 수 있었다. Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 반응 전후의 촉매 비표면적 변화가 거의 없는 사실로서 이를 추측할 수 있다. 이러한 안정된 활성은 Bogdan 등[15]의 $CoMoS_2$ 촉매

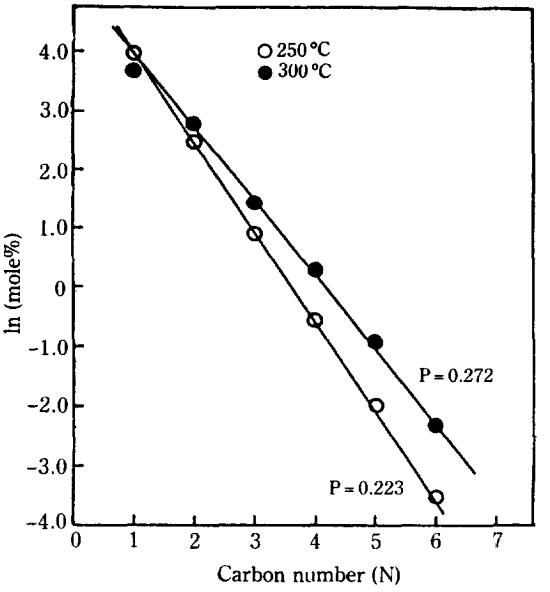

Fig. 9. Schulz-Flory distribution of alcohols produced on 17 wt% K_2CO_3/MoS_2 catalyst at 8.4 MPa, $H_2/CO=1.0$, and GHSV=3000 l(STP)/kg·cat/hr.

에서도 나타난 바 있다. 그들은 CO가 풍부한 합성가스를 원료로 하는 반응에서 Cu/ZnO 촉매는 큰 분자량의 탄화수소(일종의 wax)의 생성으로 인해 촉매의 coke화가 쉬운 반면에 Mo계 촉매는 장기간 활성을 유지한다고 보고하였다. 즉 MoS_2 촉매의 우수한 안정성은, 반응물에 포함된 유황성분과 활발한 수성가스 전환반응에 의해 coke같은 활성저하 유도화합물의 형성이 억제되는 때문으로 생각할 수 있다.

3-6. 생성물 분포

일산화탄소의 수소화 반응에 의한 혼합알콜의 생성반응은 Fischer-Tropsch 합성(이하 FTS)의 범주에 속하며, 일반적으로 FTS 반응은 탄소 사슬의 성장에 의한 중합반응으로 그 생성물 분포는 식 (1)과 같은 Schulz-Flory 식[18]을 따르는 것으로 알려져 있다.

$$\ln(\text{mol}\%) = n \ln P + \ln[(1-P)/P] \quad (1)$$

여기에서 P는 사슬성장의 확률이며 n은 탄소원자의 수이다.

생성된 혼합알콜의 탄소수에 따른 분포를 위와 같은 Schulz-Flory 분포에 따라 조사하였는데, 그 사슬성장 확률은 Table 3과 Fig. 9에 나타난 바와 같이 대개 0.20-0.27의 범위로서 Mo/SiO_2 촉매를 사용한 Tatsumi 등

[19]의 연구결과(P=0.14−0.35)와 유사한 범위에 있음을 알 수 있었다. 사슬성장확률에 대한 압력과 알칼리 금속첨가의 영향은 어떠한 조직적인 경향을 띠는 것 같지는 않으나, 반응온도는 350℃ 이상에서 Table 4와 Fig. 7에 도시된 것처럼 반응온도에 기인된 생성물 분해반응에 의해 알콜과 탄화수소의 선택도가 역전되고 C_3^+ 알콜에 대한 선택성의 변화, 즉 반응온도가 증가함에 따라 최고치를 보여주는 선택성에 의해 Schulz-Flory 분포를 따르지 않음을 관찰할 수 있었다. 따라서 이 반응에서의 알콜 생성물의 분포는 반응온도에 따라 크게 달라져서 반응온도와 상관없이 FTS에 잘 맞는 Schulz-Flory 분포가 모든 반응온도의 경우에 적용되지 않음을 알 수 있다.

4. 결 론

MoS_2 촉매상에서 고압 반응기를 이용하여 일산화탄소의 수소화 반응에 의한 혼합알콜 합성에 있어서, 촉매의 첨가제, 반응온도 및 압력에 따른 촉매의 활성 및 선택성의 영향에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. K_2CO_3의 존재는 알콜에 대한 선택도를 증가시키며, 주로 직쇄상 알콜을 생성시킨다. 알콜에 대한 선택도는, 조촉매 K_2CO_3가 17 wt% 첨가될 때가 최적이었다.

2. 반응 압력의 증가는 일산화탄소의 전환율을 증가시킴과 동시에 알콜수율을 증가시키며, 생성물 분포에 대한 영향은 미미하였다.

3. 온도는 반응조건 중 활성과 선택도 면에서 가장 크게 작용하며 300℃ 부근이 최적이었다.

4. 반응 온도 300℃ 이하에서 생성알콜의 탄소수는 Schulz-Flory 분포를 따르며, 사슬성장확률은 0.20-0.27 범위였다. 그러나 350℃ 이상에서는 C_3 이상의 알콜에 대한 선택도 증가에 따라 이 분포를 따르지 않았다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의한 1988년도 목적기초연구의 일환으로 이루어진 바 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Anderson, E.V.: *Chem. Eng. News*, Apr., 18 (1986).
2. Natta, G., Colombo, U. and Pasquon, I.: Catalysis", Vol. V (Ed. by P.H. Emmertt), Reinhold, N.Y. (1957).
3. Raffaele, P.D., Paggini, A. and Lagana, V.: French Patent 2 482 583 (1981).
4. Fattore, V., Notari, B., Paggini, A. and Lagana, V.: U.S. Patent 4 513 100 (1985).
5. Smith, K.J. and Anderson, R.B.: *J. Catal.*, **85,** 428 (1984).
6. Numan, J.G., Bogdon, C.E., Klier, K., Smith, K.J., Young, C.-W. and Herman, R.G.: *J. Catal.*, **116,** 195 (1989).
7. Wenzel, W.: *Angew. Chem.*, **B20,** 225 (1948).
8. Ichikawa, M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51,** 2268 (1978).
9. Bhasin, M.M., Bartley, W.J., Ellgen, P.C. and Wilson, T.P.: *J. Catal.*, **54,** 120 (1978).
10. Quarderer, G.J.: Eur. Patent Appl. 119 609 (1984).
11. Quarderer, G.J.: P.C.T. WO 84 103 696 (1984).
12. Van der Lee, G., Bastein, A.G.T.M., van den Boogert, J., Schuller, B., Luo, H. and Ponec, V.: *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **21,** 12 (1986).
13. Youchang, X., Naasz, B.M. and Somorjai, G.A.: *Appl. Catal.*, **27,** 233 (1986).
14. Murchison, C.B., Conway, M.M., Stevens, R.R. and Quarderer, G.J.: *9th Int. Congr. Catal.*, II-626 (1988).
15. Bogdan, C.E., Numan, J.G., Santiesteban, J.G., Herman, R.G. and Klier, K.: "Catalysis 1987", Elsevier, Amsterdam, p. 745 (1987).
16. Santiesteban, J.G., Bogdan, C.E., Herman, R.G. and Klier, K.: *9th Int. Congr. Catal.*, II-561 (1988).
17. Muramatsu, A., Tatsumi, T. and Tominaga, H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60,** 3157 (1987).
18. Henrich-Olive, H. and Olive, S.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15,** 136 (1976).
19. Tatsumi, T., Muramatsu, A. and Tominaga, H.: *Appl. Catal.*, **34,** 77 (1987).
20. Ratnasamy, P. and Leonard, A.J.: *J. Catal.*, **26,** 352 (1972).