

메탄올 카르보닐화에 의한 메틸포메이트 합성의 반응속도론과 촉매비활성화

최석주* · 이재성[†] · 김영걸

포항공과대학교 화학공학과/산업과학기술연구소

*(주)금호 기술연구소

(1993년 7월 30일 접수, 1994년 3월 15일 채택)

Kinetics and Catalyst Deactivation for Methyl Formate Synthesis by Methanol Carbonylation

Seok Ju Choi*, Jae Sung Lee[†] and Young Gul Kim

*Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology
and Research Institute of Industrial Science and Technology, P.O. Box 125, Pohang, Korea*

(Received 30 July 1993; accepted 15 March 1994)

요 약

메탄올 카르보닐화반응에 의한 메틸포메이트 합성에서의 반응속도론과 촉매의 비활성화에 대하여 연구하였다. 알칼리 메톡사이드를 촉매로한 액상반응에서 반응은 빠르게 평형에 도달하며, 메틸포메이트에 대한 선택성은 100%에 근접하였다. 반응속도는 반응물인 메탄올 및 일산화탄소에 각각 1차의 반응차수를 보였으며, 각각의 알칼리 금속에 따른 반응속도는 $K^+ > Na^+ > Li^+$ 순이었다. 반응중 중간활성체는 alcoholate이온으로 생각하였으며, 이를 기초로 전개한 속도론은 실험결과와 일치함을 알 수 있었다. 수분과 이산화탄소가 반응에 미치는 영향은 심각하였으며, 이러한 촉매독이 촉매량보다 당량비 이상으로 투입될 경우 촉매는 거의 모든 활성을 상실하였다.

Abstract—Kinetics and catalyst deactivation have been studied for methyl formate synthesis by methanol carbonylation. In a liquid phase reaction, alkali catalysts drove the methanol carbonylation rapidly to equilibrium and showed almost 100% selectivity to methyl formate. A kinetic study showed that the reaction was of first order both in methanol and CO concentrations. The rate depended on alkali metal of the catalyst in the order, $K > Na > Li$. A rate equation was derived from a mechanism which assumed that alcoholate ion was the active catalytic intermediate. The equation fitted the experimental data satisfactorily. The catalyst was indeed sensitive to the small amount of H_2O or CO_2 added to the reaction mixture. It was almost completely deactivated when more than a stoichiometric amount of H_2O or CO_2 relative to the amount of the catalyst was added.

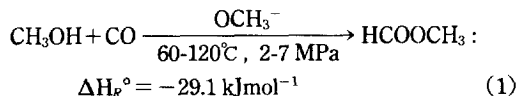
*Current Address: Kumho R&D Center, P.O. Box 180
Kwangju, Korea

1. 서 론

C₁화학(C₁ chemistry)이란 합성가스(CO/H₂), 일산화탄소, 메탄올, 포름알데히드 및 메탄과 같이 탄소원자를 하나 지닌 분자를 탄소원자가 둘 이상인 분자로 전환시키는 화학공정을 의미하며[1], 현재 석유에 의존하여 생산되고 있는 화학제품을 석유 이외의 자원에서부터 생산하고자 할 때 필요한 기술분야이다. C₁화학의 전개에 있어서 가장 이상적인 방법은 합성가스로부터 필요한 에너지원과 화학제품을 직접 얻어내는 직접 전환공정(direct conversion)이나 많은 경우에 이러한 공정은 반응조건이 가혹하거나 수율이 높지 않다. 그래서 일단 합성가스로부터 기초중간체를 합성하고, 이로부터 목적하는 최종제품을 얻는 간접 전환공정(indirect conversion)이 경제적인 경우가 많다[2]. 이러한 기초중간체로서는 메탄올이 가장 많이 연구되었으나 최근에는 메틸포메이트, 이산화탄소 등이 관심을 끌고 있는 기초중간체이다[1, 3].

본 논문에서는 이러한 C₁화학중간체로서 중요한 의미를 가지는 메틸포메이트의 합성에 관하여 연구하였다. 메틸포메이트는 개미산의 메틸 에스테르로서 무색 투명한 방향성의 액체이며 정상비점이 304.7 K, 비중이 0.97로서 프로판, 부탄 등의 LPG 성분과 물성이 아주 비슷하여 저장 및 운반이 용이하다. 메틸포메이트가 합성되는 경로로는 (1) 메탄올 카르보닐화반응, (2) 메탄올 탈수소화반응, (3) 메탄올 산화적 탈수소화반응, (4) 포름알데히드의 이량화, (5) 합성가스로부터의 직접합성 및 (6) 이산화탄소와 메탄올의 수소화축합 등 여러 경로가 있지만 알칼리 촉매(NaOCH₃, KOCH₃, LiOCH₃) 존재하에서 이루어지는 메탄올 카르보닐화반응이 공업적으로 널리 확립되어 있다. 이러한 메틸포메이트는 또한 여러 가지 화학제품으로 전환될 수 있는 유용한 화학중간체이기도 하다.

본 연구에서도 알칼리 촉매에 의한 메탄올 카르보닐화반응을 연구하고자 하였다. 메탄올 카르보닐화반응은 메탄올과 일산화탄소가 1:1로 반응하여 메틸포메이트가 되는 촉매반응이다(반응 1).



그러나 현재 상업적으로 채용되고 있는 알칼리 촉매인 경우 미량의 수분과 이산화탄소가 촉매작용을 저해하는 촉매독으로 작용하는데, 수분을 예로들면 수율을 떨어뜨리며 불용성의 알칼리 포메이트를 석출시키는데 이는 공정에서 plugging을 야기시킨다. 본 연구에서는, 먼저

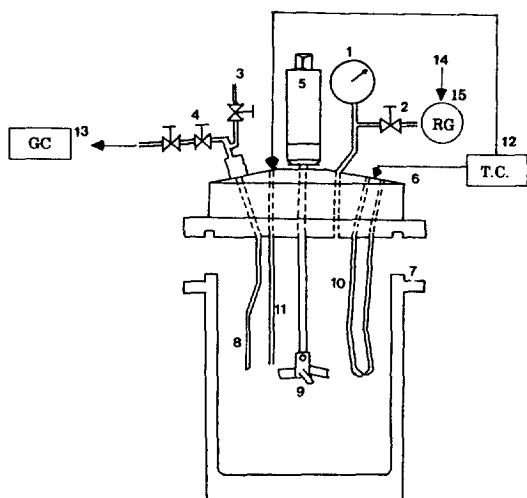


Fig. 1. Experimental apparatus for methyl formate synthesis via methanol carbonylation reaction.

- | | |
|------------------------------|---------------------------|
| 1. Pressure gauge | 9. Stirrer shaft |
| 2, 3. Gas inlet/outlet valve | 10. Internal cooling coil |
| 4. Liquid sampling valve | 11. Thermocouple well |
| 5. Stirrer drive system | 12. PID controller |
| 6. Reactor head | 13. GC analyzer |
| 7. Reactor cylinder | 14. Gas cylinder |
| 8. Dip tube | 15. Regulator |
- (screwed into the head)

이러한 알칼리 메톡사이드 촉매를 이용하여 메탄올 카르보닐화반응의 속도론을 고찰하며 위에서 언급한 촉매독에 의한 알칼리촉매의 비활성화(deactivation)에 대하여 정량적으로 고찰하였다.

2. 실험

반응실험은 회분식 반응기인 0.3 L Hastelloy-C Parr Reactor(Fig. 1)를 사용하였으며 교반은 전자석에 의해 구동되는 stirrer를 이용하였다. 반응온도는 가열기 및 solenoid valve가 연결된 PID 온도제어기를 이용하여 반응중에 일정하게 유지시킬 수 있었으며, 반응기 실린더는 매 실험마다 세척 후 오븐속에서 건조시켜 사용하였다. 메탄올과 촉매를 반응기에 집어넣고 40-70 kPa의 일산화탄소로 flush하여 공기를 제거한 후, 700 rpm으로 교반시키면서 원하는 반응압력까지 일산화탄소를 채웠으며 일산화탄소가 과잉반응물로 참여하도록 가스주입밸브를 열어두었다. 이 때 300 rpm와 700 rpm의 교반속도에 따른 차이는 거의 없었으며, 실험장치를 setting한 후 PID 온도제어기에 미리 입력된 파라미터에 의해 가열 및 냉각으로 온도제어를 시작하였고, set-

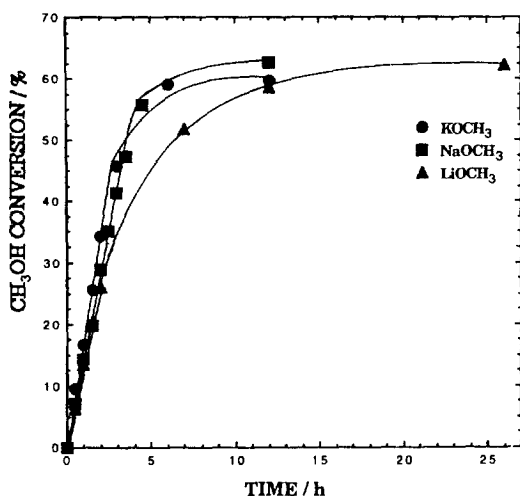


Fig. 2. Experimental methanol conversion with time at 80 °C with 0.1 M of KOCH_3 , NaOCH_3 or LiOCH_3 .

ting된 반응온도에 도달했을 때를 반응개시시간($t=0$)으로 기록하였다. 이 때 압력은 온도가 올라감에 따라 480-550 kPa 정도 증가하다가 반응이 진행되면서부터 원래의 압력보다 140-200 kPa 떨어진 후 반응중에는 일정하게 유지되었다. 압력은 상호 calibration을 한 후에 반응기의 아날로그 계기와 제어기의 디지털계기를 사용해 측정하였으며 40 kPa 정도의 압력차이는 허용하였고 온도는 반응이 진행되는 동안에 2 K 내외로 유지하였다.

촉매로는 NaOCH_3 , KOCH_3 및 LiOCH_3 를 Aldrich사에서 구입한 분말을 사용하였으며, NaOCH_3 의 경우는 분말 혹은 methanol 용액을 사용하였다. 촉매의 보관 및 제조는 glove box 안에서 이루어졌다. 메탄올은 Aldrich사의 HPLC 등급(99.9+%)을 사용하였으며 일산화탄소는 Iwatani사의 99.9% 제품을 사용하였고, 시료 분석은 propanol 및 butanol을 내부표준물질로 하여 Hewlett Packard사의 HP5890 GC(60 m DB-Wax capillary column, FID)을 사용하여 행하였다.

3. 결 과

3-1. 메탄올 카르보닐화반응속도론

생성물을 분석해 본 결과 주 생성물인 메틸포메이트에 대한 선택성이 매우 높아 거의 정량적으로 반응함을 알 수 있었고, 부산물로서는 디메틸 에테르, 이산화탄소 및 불용성의 고체가 trace 정도로 생겼다. 불용성의 고체는 알칼리포메이트라 생각하였다. 이러한 경향은 기존의 연구결과와 잘 일치하고 있다.

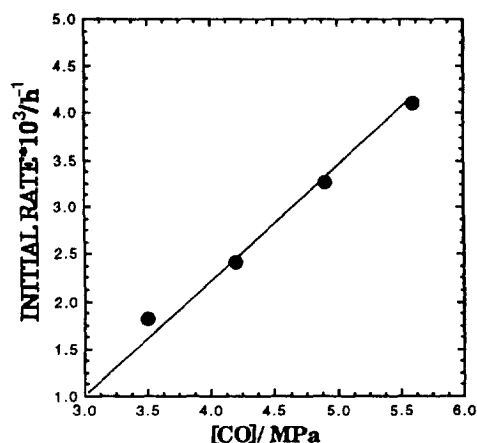


Fig. 3. The effect of reaction pressure on the initial rate at the 80 °C and with 0.1 M NaOCH_3 catalyst.

메탄올전환율의 시간에 따른 변화를 Fig. 2에 도시하였다. 정해진 반응온도에 도달된 후 시간이 경과함에 따라서, 메탄올의 전환율이 점차 증가하다가 일정한 상태에 도달되는 경향이 모든 경우에 비슷하였다. 따라서 각 조건에서의 반응속도를 비교하기 위해서 전환율이 선형인 구간에서 초기속도를 택하였으며, 이 구간에서는 시간에 따라 단조증가함을 알 수 있다. 어떤 경우이나 GC에 의한 액상분석에 의하면 메틸포메이트의 선택도는 100%에 가까웠다. 액상분석에 의해 소모된 메탄올과 생성된 메틸포메이트의 절대량으로부터 계산한 본 반응계의 물질수지를 계산하였다. 반응초기에는 메탄올의 소모량중에서 90% 이상이 메틸포메이트로 전환되어 물질수지가 잘 맞는 것으로 판단이 되나, 메탄올 전환율이 60%정도에 이르러 반응이 정지된 상태에서는 두 양이 20-30%정도의 차이를 보였는데 이것은 메탄올 분해[식 (2)] 등의 부반응에 기인된 것이라 생각된다.



Fig. 2에서 보듯이 일정시간 경과후 전환율이 정지상태에 도달하게 되는데 이는 반응이 평형상태에 도달했을 경우 또는 비활성화가 일어났을 경우로 생각할 수 있다. 그러나 촉매를 달리했을 때도 세 경우 모두가 동일한 메탄올 전환율에서 정지상태에 도달되는 것이 관찰되었기 때문에, 이러한 정지상태는 반응이 평형상태에 도달된 것이라 볼 수 있다. 실제로 이상가스와 이상용액을 가정하고 이론적인 평형전환율을 계산하면 Fig. 2의 조건하에서 33% 정도가 되는데 이 차이는 위의 두 가지 가정때문인 것으로 판단된다.

초기 반응속도와 3.5-6.0 MPa 범위에서 반응 압력과의

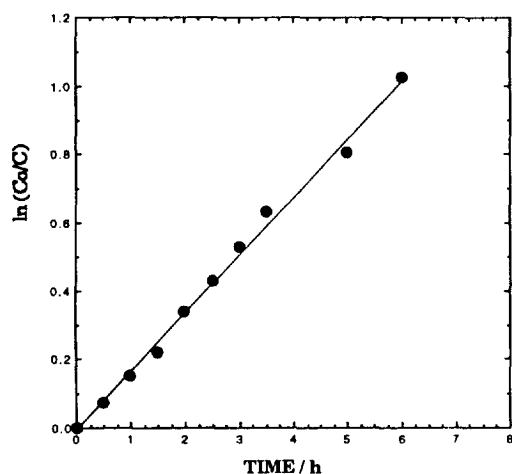


Fig. 4. The first reaction order plot with respect to methanol at 80°C with 0.1 M NaOCH₃ catalyst.

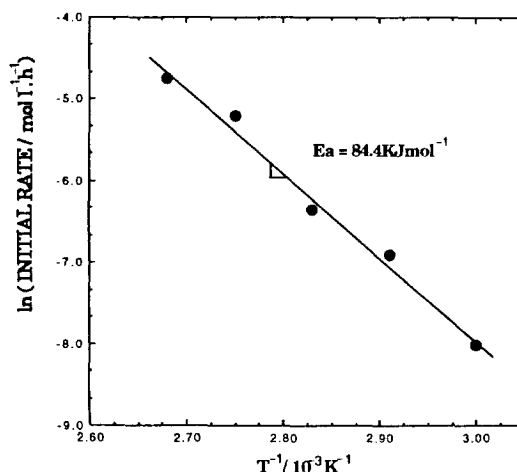


Fig. 6. Temperature dependency of carbonylation reaction rate.

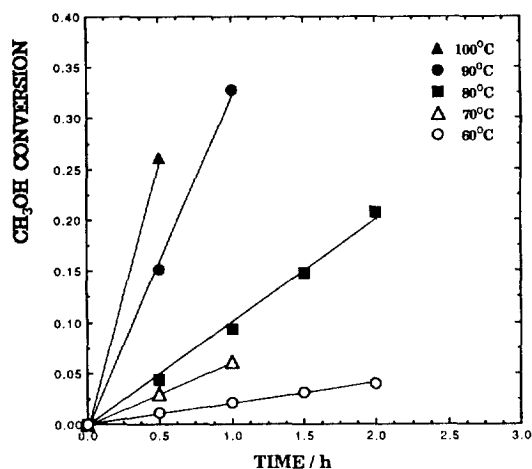


Fig. 5. The effect of reaction temperature on methanol conversion at 80°C with 0.1 M NaOCH₃ catalyst.

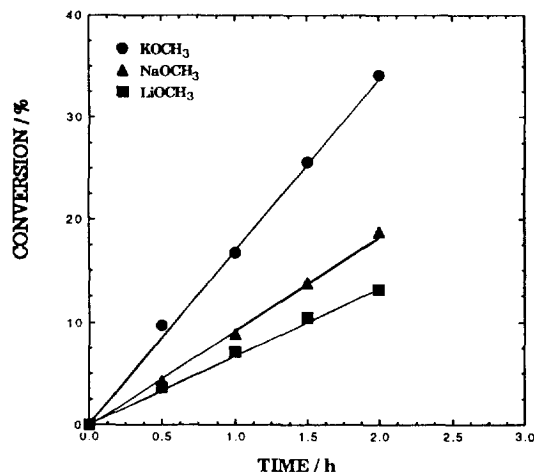


Fig. 7. Conversion of methanol recorded with time at 80°C with 0.1 M of K, Na, or Li methoxide.

관계를 Fig. 3에 나타내었다. 압력은 일산화탄소 주입밸브를 일정압력으로 항상 개방해 두므로써 반응도중 항상 일정하게 유지시켰다. 이 Fig. 3에서 알 수 있듯이 압력에 비례하여 초기 반응속도가 증가한다. 그래서 일산화탄소에 대한 반응차수는 1차라고 할 수 있으며 이는 Tonner 등[4]과 같은 결과이다.

Fig. 4는 메탄올농도(C)의 변화를 시간에 따라 구한 것으로 $\ln(C_0/C)$ (단 C_0 는 초기 메탄올 농도)와 시간과의 plot에서 직선성을 보이는 것으로부터 본 반응은 메탄올에 대한 반응차수가 1차임을 알 수 있었다. 이 때 일산화탄소의 압력이 항상 일정하였으므로 일산화탄소의 압력은 메탄올 반응차수의 결정에는 영향을 미치지

않는다. 온도가 반응에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었으며, Fig. 6에는 이를 Arrhenius plot하였다. 여기에서 84.4 kJmol⁻¹의 활성화에너지(Ea)가 구해졌다. 이 값은 Liu 등[5] 및 Tonner 등[4]이 제시한 활성화에너지 67.7 kJmol⁻¹에 비하여 다소 높다. 이러한 차이점은 이들 모두가 메탄올이 과잉반응물인 조건에서 일산화탄소의 압력이 감소하는 추이를 측정하여 반응속도를 구했으나, 본 논문에서는 일산화탄소를 일정한 압력으로 유지하고 기상이 아닌 액상의 반응물을 채취하여 그 조성을 분석한 실험상의 차이에서 기인한 것이 아닌가 생각된다.

알칼리 금속에 따른 영향을 보고자 본 반응계에서 사용한 NaOCH₃를 KOCH₃와 LiOCH₃으로 바꾸어 보았

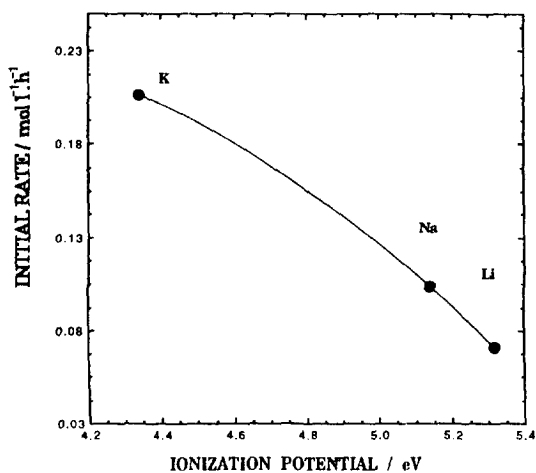


Fig. 8. The correlation between initial rates of methanol conversion and ionization potentials of some alkali metals.

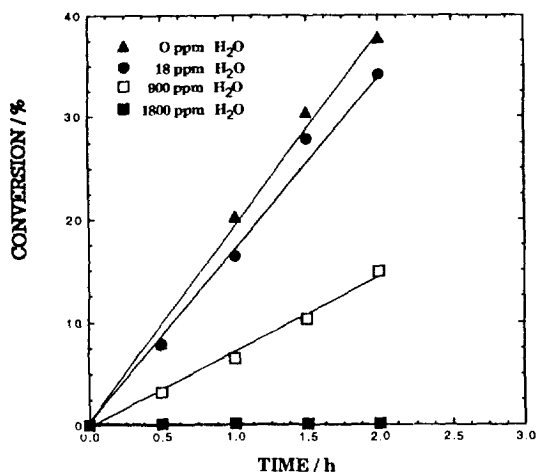


Fig. 9. The effect of water added to the reaction mixture on methanol conversion at 80°C 5.5 MPa, and with 0.1 M NaOCH₃ catalyst.

으며, 그 결과를 Fig. 7에 정리하였다. 초기 반응속도는 $K^+ > Na^+ > Li^+$ 의 순으로 감소하는데 이는 Fig. 8에 보인 바와 같이 알칼리 금속들의 이온화전위의 크기와 역순이다.

3-2. 알칼리계 금속의 촉매작용에 미치는 수분과 이산화탄소의 영향

메탄올 카르보닐화반응 공정에서 공급물질중에 수분이 조금이라도 존재하면 촉매활성을 저하시킬 뿐 아니라 불용성의 메틸포메이트를 석출시켜 라인막힘(plugging)

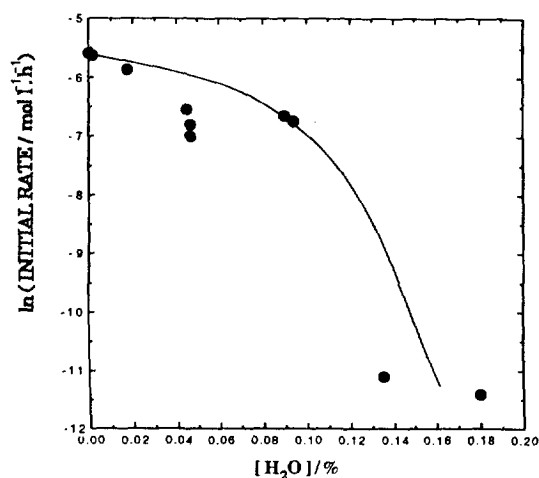
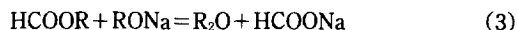


Fig. 10. The effect of H₂O concentration (wt% in the liquid feed) on the initial rate of methanol conversion at 80°C, and 5.5 MPa, and with 0.1 M NaOCH₃ catalyst.

을 일으킨다고 널리 알려져 있다. 불용성의 메틸포메이트 생성경로는 다음과 같이 생각할 수 있다[6].



즉, 생성물로 된 알킬포메이트와 촉매가 반응하여 에테르와 sodium formate를 생성시킨다는 것인데 열역학적으로 가능하나 R₂O의 생성이 실험적으로 확인되지 못하였다.

다른 경로로서는 Hatano와 Ando[7] 및 Tonner 등 [4]이 제시한 모델로 공급물질중에 포함된 trace의 수분이 직접 촉매작용에 영향을 끼친다는 것이다.



즉 수분과 촉매인 NaOR의 반응으로 인하여 생성된 NaOH가 생성물인 알킬포메이트와 반응하여 sodium formate로 석출된다고 설명되며, 이 모델이 비활성화되는 일반적인 모델로 받아들여지고 있다[4]. 의도적으로 촉매독(poison)인 수분을 첨가했을 때 촉매활성에 미치는 영향을 반응전환율로 Fig. 9에 도시하였다. 촉매독의 양이 많아질수록 반응진행에 끼치는 영향이 클 수 있다. Fig. 10에는 촉매독으로 인해 촉매활성이 저하되어 반응속도가 감소되는 경향을 도시하였는데, 수분을 전혀 넣지 않은 경우에 비해서 약 0.1% 수분까지는 초기 반응속도가 천천히 떨어지다가 그 이후에 갑자기 촉매활성이 크게 저하됨을 알 수 있다. 촉매가

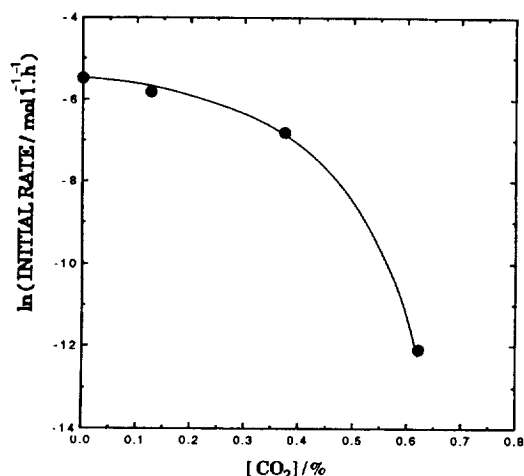


Fig. 11. The effect of CO₂ concentration(vol% in the gas feed) on the initial rate of methanol conversion at 80°C, and 5.5 MPa, and with 0.1 M NaOCH₃ catalyst.

활성을 완전히 잃는 물농도는 대략 첨가된 촉매량의 당량비(약 0.2%)에 해당한다.

이산화탄소는 수분처럼 촉매의 활성을 떨어뜨리며 반응활성이 없는 carbonate를 만드는 등 알칼리 메톡사이드촉매에 유해하다고 알려져 있다[4, 5]. Liu 등[5]은 slurry reactor를 사용하여 카르보닐화반응에 의한 메틸포메이트를 수소분해 반응시켜 메탄올을 합성하는 과정에서 CO₂에 의한 촉매활성의 저하를 보고하였다. 즉 카르보닐화반응조건에서 이산화탄소를 일단 채웠다가 이를 flushing하고 나서 일산화탄소로 다시 채운 반응조건에서 관찰한 바 반응의 진행이 없었으며 다음과 같이 비가역적으로 반응활성이 없는 carbonate가 생성된다고 하였다.



Fig. 11은 알칼리 금속의 촉매작용에 이산화탄소가 미치는 영향을 알아보기 위해서 점차로 이산화탄소의 양을 달리했을 때의 반응속도를 나타낸 것이다. 그림상에서 보면 점차로 이산화탄소의 양이 많아질수록 촉매활성이 저하되다가 어느 수준에서 급격히 떨어짐을 알 수 있으며, 이산화탄소가 대략 0.4%정도가 될 때까지도 반응속도가 천천히 감소하다가 그 이후에는 거의 활성이 없어진다. 위와 같이 수분 및 이산화탄소가 NaOCH₃의 촉매작용에 미치는 영향을 알아보았는데 수분에 의한 비활성화가 CO₂에 의한 영향보다 훨씬 큰 것으로 보인다.

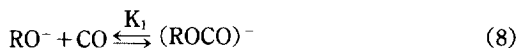
4. 고 찰

메탄올 카르보닐화반응은 메탄올에 일산화탄소가 삽입되는 반응으로, 메탄올의 CH₃O-H간 결합이 염기에 의해 쉽게 활성화되어 메톡사이드 이온이 된 후, 일산화탄소와 반응하여 메틸포메이트가 얻어진다고 반응과정을 설명할 수 있다. 본 반응은 이 메톡사이드 이온의 일산화탄소에 대한 친핵성 공격(nucleophilic attack)으로 반응이 진행된다고 Christiansen이 1942년에 제안하였고 그 후 일반적인 반응기구조로서 받아들여지고 있다.

알칼리계 금속의 촉매작용으로 메탄올 카르보닐화반응을 통한 메틸포메이트의 합성에서 속도론을 고찰하자면 먼저 식 (7)처럼 촉매가 메탄올에 균일하게 용해되어 alcoholate를 제공한다고 생각할 수 있으며 이때 K_i는 해리상수이다.



용해된 alcoholate ion이 촉매의 active site가 되어 촉매의 cycle이 시작되는데 먼저 CO에 대해 친핵적 공격(nucleophilic attack)을 함으로써 식 (8)의 반응중간체(ROCO)⁻가 생성된다. 이 반응은 준 평형상태(quasi equilibrium)에 있다고 가정하였으며 이 때 K₁는 평형상수로 나타낸다.



생성된 반응중간체는 연속단계인 반응 (9)에서 메탄올과 반응하여 생성물을 만들고 다시 alcoholate ion을 재생하여 촉매 cycle이 완결된다고 생각할 수 있다. 식 (9)는 가역반응이지만 반응초기에는 HCOOR의 생성량이 적어서 비가역단계로 적을 수 있다. 이 때 생성물이 합성되는 속도식을 식 (10)과 같이 쓸 수 있다.

$$r = k_2 [\text{ROCO}^-] [\text{CH}_3\text{OH}] \quad (10)$$

$$K_1 = \frac{[\text{ROCO}^-]}{[\text{RO}^-] [\text{CO}]} \quad (11)$$

식 (11)은 식 (8)의 평형상수에 대해 표현한 것이며, 반응중에 alcoholate ion과 반응활성체에 대해서 식 (12)과 같이 site balance를 세웠다. 여기에서 K_i는 MOR의 해리상수로서 그 값은 K⁺ > Na⁺ > Li⁺의 순서를 따를 것으로 예상된다. 이는 Fig. 8에 보는 바와 같이 이온화전위 K(4.32 eV), Na(5.12 eV), Li(5.36 eV)[8]의 순

서와 같으며, 이온화전위가 낮을수록 K_i 값이 커져서 반응속도가 높아질 것으로 예상된다. 식 (11)과 (12)에서 $[RO^-]$ 를 소거하여 식 (13)을 얻는다.

$$[ROCO^-] + [RO^-] = K_i[MOR]_0 \quad (12)$$

$$\frac{[ROCO^-]}{K_i[MOR]_0} = \frac{K_i[CO]}{1 + K_i[CO]} \quad (13)$$

따라서 반응속도식을 식 (10)과 (13)으로부터 식 (14)처럼 쓸 수 있다.

$$r = k_2 K_i \frac{K_i[CO]}{1 + K_i[CO]} [CH_3OH][MOR]_0 \quad (14)$$

위 반응속도식을 고찰하면 초기 촉매량 $[MOR]_0$ 과 $[CH_3OH]$ 에 대해서 각각 1차를 나타내고 있다. 만일 $[CO]$ 가 일정하다면,

$$r = k'[CH_3OH] \quad (15)$$

로 되어 반응속도식을 메탄올에 대하여 일차로 나타낼 수 있다.

이 경우 반응속도식, r 이 $-d[CH_3OH]/dt$ 가 되므로 이를 적분하면

$$\ln \frac{[CH_3OH]_0}{[CH_3OH]} = k't \quad (16)$$

가 되어 $\ln ([CH_3OH]_0/[CH_3OH])$ 와 t 를 plot하면 Fig. 4에서 얻어진 것처럼 직선이 기대된다. 또한 $[CH_3OH]$ 이 일정하다면 식 (17)처럼 Langmuir-Hinshelwood 속도식과 비슷한 형태의 속도식이 얻어지며 k'' 는 $k_2 K_i [CH_3OH][MOR]_0$ 을 의미한다.

$$r = k'' \frac{K_i[CO]}{1 + K_i[CO]} \quad (17)$$

그러나 본 연구의 실험범위인 3.5-6.0 MPa 압력에서는 Fig. 3과 같이 초기 반응속도는 전 압력구간에서 CO의 압력에 대해 1차의 의존성을 보이므로 (17)식의 분모항중 $K_i[CO] \ll 1$ 의 조건을 만족시킨다고 생각된다. 따라서 위의 식 (16), (17)을 Fig. 3 및 4와 비교하면 두 그림 모두 위에 제시된 반응기구와 kinetics 결과가 잘 일치된다는 것을 보여준다.

위의 반응속도식을 보면 촉매가 균일하게 용해되어 생성된 반응활성체가 반응물인 메탄올과 어느정도의 빠르기로 반응하느냐가 반응속도로 직결된다고 할 수 있으며, 이는 식 (7)에 의한 alcoholate ion의 생성속도에 영향을 받는데 이는 또 MOR의 알칼리 금속에 따라 달라지게 된다. 그래서 위의 결과는 알칼리 메톡사이드

촉매를 이용하여 메틸포메이트를 합성하는 메탄올 카르보닐화반응에서 Christiansen이 제안한 반응기구를 뒷받침한다고 말할 수 있다.

한편 실험결과에서 촉매작용에 미치는 수분과 이산화탄소의 영향을 고찰하였는데 같은 농도를 주입하였을 때 이산화탄소보다는 수분이 훨씬 더 심한 비활성화를 야기시킴을 알 수 있었다. 이러한 수분에 의해 비활성화가 일어나는 반응경로로서는 앞에서 설명한 바와 같이 수분과 촉매가 반응하여 sodium hydroxide를 만들고 이것이 메틸포메이트와 반응하여 sodium formate를 석출시키며, CO_2 의 경우도 촉매와 반응하여 역시 활성이 없는 carbonate가 형성되어 비활성화가 진행되는 것으로 알려져 있다. 이산화탄소와 물이 그 독성에서 차이를 보이는 것은 촉매와 두 촉매독사이의 상호작용의 차이라기 보다는 촉매가 액상에 존재하기 때문에 역시 거의 액상에 존재하게 될 물의 경우는 투입된 양 전부가 촉매독으로 작용하나 이산화탄소는 Henry의 법칙에 의해 액상에 녹는 양만이 촉매독으로 작용하기 때문에 겉보기에는 그 영향이 물의 경우보다 적게 나타난 때문으로 생각된다. 그러나 Fig. 10과 11에서 보인 바와 같이 두 촉매독 모두 소량이 투입된 경우에는 그 영향이 완만하게 일어나다가 어느 농도 이상이 되면 거의 모든 활성을 잃는 것으로 보아 액상에 존재하는 촉매독은 거의 모든 양이 식 (4)-(6)에 의해 비가역적으로 촉매와 반응하여 영구히 촉매활성을 상실하게 하는 것으로 판단된다.

5. 결 론

메탄올 카르보닐화반응에 의한 메틸포메이트 합성의 실험결과 및 고찰을 통하여 얻어진 알칼리 금속의 촉매작용에 대한 결론을 아래와 같이 정리할 수 있다.

(1) 알칼리 촉매존재하에서 메탄올 카르보닐화반응은 빠르게 평형에 도달하며, 메틸포메이트의 선택도는 거의 100%에 이른다.

(2) 반응속도는 메탄올과 일산화탄소에 대하여 각각 1차의 반응차수를 보이며, 이는 Christiansen이 제안한 alcoholate ion을 활성 촉매종으로 하는 반응기구로부터 유도된 반응속도식과 일치되는 결과이다.

(3) 비활성화 반응에서는 활성촉매종과 물 혹은 이산화탄소가 불활성 complex를 만드는 비가역반응을 일으키는 것으로 보이며, 이산화탄소보다는 수분인 경우가 촉매 저하작용이 크게 보이는 것은 물은 전량이 촉매와 같이 액상에 존재하나 이산화탄소는 많은 부분이 기상에 존재하여 촉매독으로서의 역할을 하지 않기 때문이라 판단된다.

참고문헌

1. Lee, J. S., Kim, J. C. and Kim, Y. G.: *Appl. Catal.*, **57**, 1(1990).
2. Keim, W. in "Catalysis in C₁ Chemistry", Keim, W., Ed. D. Reidel., Dordrecht, p. 89(1983).
3. 이상영, 이재성 : 화학공업과 기술, **11**, 9(1993).
4. Tonner, S. P., Trimm, D. L., Wainwright, M. S. and Cant, N. W.: *J. Mol. Catal.*, **1**, 215(1983).
5. Liu, Z., Tierney, J. W., Shah, Y. T. and Wender. I.: *Fuel Processing Technol.*, **13**, 185(1985).
6. Christiansen, J. A. and Gjaldbaek, J. C.: *Danske Videnskabs, Selskab. Medd.*, **20**, 1(1942).
7. Hatano, T. and Ando, Y.: *Repts. Govt. Ind. Research Inst., Tokyo*, **510**, 133(1956).
8. Weast, R. C.: *Handbook of Chemistry and Physics* (6th ed.), CRC Press, Boca Raton, p. E-68(1979).