

## Co/NaY 촉매를 이용한 CO 수소화반응에 있어서 알칼리첨가제의 효과

成明模 · 尹敏榮 · 金潤洙<sup>†</sup> · 白幸男

한국화학연구소

(1988. 3. 19 접수)

## Effect of Alkali Promoter in CO Hydrogenation Using Co/NaY Catalyst

Myong-Mo Sung, Min-Young Youn, Yunsoo Kim<sup>†</sup>, and Hang Nam Paik

Korea Research Institute of Chemical Technology, Dae Jeon 302-343, Korea

(Received March 19, 1988)

요약 본 연구에서는 알칼리화합물의 첨가가 Co/NaY 촉매의 반응성과 선택도에 미치는 영향을 관찰하였다. 촉매는 제올라이트 NaY 에 알칼리화합물을 첨가한 후  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  을 담지시켜 제조하였고 온도=200-250°C, GHSV=120-160hr<sup>-1</sup>, 압력=1 atm, H<sub>2</sub>/CO=1 에서 반응하였다. 첨가된 알칼리이온의 염기도가 클수록 올레핀선택도, probability of chain growth ( $\alpha$ ), CO<sub>2</sub> 의 생성율은 증가하고 메탄의 생성율은 감소하였으며, 알칼리용액의 염기도가 클수록 반응활성은 증가하였다.

**ABSTRACT.** The effects of alkali promoters on the activity and selectivity of Co/NaY catalyst have been investigated. The catalysts were prepared by impregnating NaY with aqueous solutions of alkali compounds and a benzene solution of  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Hydrocarbon synthesis was studied in a flow reactor under the reaction conditions: temperature=200-250°C, space velocity=120-160hr<sup>-1</sup>, pressure=1 atm, H<sub>2</sub>/CO=1. As the basicity of alkali promoter increases, the olefin selectivity, probability of chain growth, and CO<sub>2</sub> formation increase and methane formation decreases. The activity of CO hydrogenation increases with the pH of alkali solutions.

### 서 론

수소와 일산화탄소로부터 탄화수소를 제조하는 반응은 1902년 Sabatier 와 Senderens 가 Ni 촉매를 이용하여 메탄을 합성한<sup>1</sup> 것이 처음이며, 1923년 Fischer 와 Tropsch 가 synthesis gas(CO 와 H<sub>2</sub>의 혼합기체)로부터 탄화수소와 알코올을 합성함으로써<sup>2</sup> 일산화탄소를 수소화하여 고급탄화수소화합물이나 유기산소화합물을 합성하는 반응인 Fischer-Tropsch 반응이 시작되었다.

석유자원의 부족과 가격상승에 따른 화학공업 원료의 부족은 석탄으로부터 합성된 syngas를

이용하여 올레핀을 선택적으로 얻어낼 수 있는 방법의 필요성을 증가시켰다. 따라서 최근 수년간 Fischer-Tropsch 반응의 주요과제 중 하나는 메탄의 감소와 저비점 올레핀의 선택도를 증가시키는<sup>3</sup> 것이었다.

본 연구에서는 메탄의 감소와 올레핀 선택도 향상에 효과가 있는 것으로 알려진 알칼리이온들이<sup>4</sup> 코발트금속촉매의 활성과 올레핀선택도에 어떤 영향을 미치는지 좀더 체계적으로 알아보려고 하였다.

알칼리이온들이 Fischer-Tropsch 반응에 미치는 영향은 촉매의 염기도 증가와 촉매금속의 산

화역제로<sup>4</sup> 나눌 수 있다. 알칼리이온에 의한 코발트 금속의 염기도 증가는 일산화탄소와 수소의 흡착강도를 증가시켜 메탄의 감소, 고비점화합물의 증가, 올레핀 선택도의 증가현상 등으로 나타나고 코발트금속의 산화역제는 활성점수를 증가시켜 촉매활성의 증가로 나타난다. 따라서 저비점 올레핀의 선택도에 좋은 것으로 알려진 제올라이트 NaY<sup>5</sup> 지지체로 하고 여기에 여러 가지 알칼리화합물을 첨가한 후 금속으로의 환원이 용이한  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  을 담지시켜 촉매를 제조하고 반응성과 선택도를 관찰하였다.

### 실험 및 반응

**촉매의 제조와 반응.** 본 연구에서 사용된 지지체는 제올라이트 NaY (Strem Chemicals, Inc.) 로 이는 금속의 분산도와 생성물의 입체선택도가 우수하여 고비점화합물의 생성을 억제시키고 올레핀의 선택도를 증가시키는 것으로 알려져 있다<sup>7</sup>. 촉매의 금속성분으로는 Fischer-Tropsch 반응에 있어서 촉매활성이 우수한 코발트를 선택하였으며 촉매의 제조시 금속으로의 환원을 용이하게 하기 위해 코발트의 산화상태가 영인  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (Aldrich Chemicals, Inc.) 을 사용하였다<sup>8</sup>.

알칼리이온이 첨가된 A·Co/NaY (A : 알칼리이온) 촉매의 제조방법은 다음과 같다. 200ml Teflon beaker 에 0.25M 의 알칼리수용액 80ml 와 NaY 20g 을 넣고 25°C 에서 24시간 동안 교반시킨 뒤 80°C 에서 서서히 물을 증발하여 건조시킨다. 이를 muffle furnace 에서 250°C 로 48시간 동안 소성하여  $\text{CO}_2$  또는  $\text{NO}_2$  를 제거하고 400°C 에서 5시간 동안 진공처리하여 물과 공기를 제거한 후 Ar 대기 중에서 서서히 냉각시켜 알칼리이온이 첨가된 NaY 를 제조한다. 알칼리이온이 첨가된 NaY 10g 을 120ml vial 에 넣고 진공으로 처리한 후 정제된 벤젠에 녹인 2.5g 또는 0.9g 의  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  을 첨가하여 감압건조시켜 A·Co/NaY 촉매를 제조한다.

위와같이 solvent impregnation 법을 이용하여 만든 촉매를 Pyrex 관 ( $\phi$  20mm × 30mm) 으로 제작한 down flow reactor 에 넣어 반응시켰다.

반응에 이용된 촉매의 성분과 반응조건은 Table 1 에 나타내었다. Table 1 에서 보듯이 촉매의 제조와 반응조건은 두 가지 형태로 하였다. 먼저 일차반응의 생성물분포를 알아 보기 위해 촉매의 활성을 낮추어 이차반응 (hydrogenation, isomerization, branching 등) 을 억제시켰다. 일차반응의 주생성물인 에틸렌과 프로필렌은 이차반응의 원료로 이용되므로<sup>10</sup> 촉매상태변화에 따른 초기 생성물분포를 알아 보기 위해서는 촉매활성을 낮추어 이차반응을 억제시켜야 한다. 코발트촉매의 활성은 금속의 크기와 반응온도에 따라 증가하고 GHSV 에 따라 감소하므로<sup>9,11</sup> 낮은 촉매활성을 얻기 위해 금속의 크기와 반응온도(200°C) 는 낮추고 GHSV (160hr<sup>-1</sup>) 는 높게 하여 반응을 행하였다. 특히 금속의 크기는 금속의 담지율에도 비례하므로 금속의 담지율(3%) 을 낮추어 그 크기를 조절하도록 하였다. 또한 일차반응뿐 아니라 이차반응의 생성물분포도 알아 보기 위해 금속의 담지율(8%) 과 반응온도(250°C) 를 높게 하고 GHSV (120hr<sup>-1</sup>) 를 낮추어 반응을 행하였다. 알칼리화합물의 형태가 촉매반응에 미치는 영향을 알아 보기 위해 KOH,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  의 세 가지 화합물을 사용하여 촉매를 제조한 후 동일한 조건에서의 반응을 비교하였다.

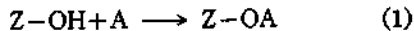
**촉매 및 반응생성물의 분석.** TGA 를 이용하여 알칼리이온 첨가에 의한 NaY 의 염기도 변화를 확인하였다. 제올라이트 NaY 에 각 알칼리이온을 첨가한 후 thermogravimetric analyzer (Du Pont 531) 를 이용하여 NaY 의 dehydration 을 관찰하였다. 각 촉매의 금속함량은 반응 후 촉매를 산에 녹여 atomic absorption spectrometer (Perkin-Elmer 603) 로 측정하였다.

각 촉매의 반응생성물 중  $\text{C}_1$  -  $\text{C}_6$  의 혼합기체는 Porapak N 과 active alumina 를 충전제로 한 분리관을 이용하여 자체제작한 GC(FID) 로 분석하였고  $\text{CO}$  와  $\text{CO}_2$  는 HP 5890 GC(TCD) 및 IR spectrometer (Shimaden 445) 로 분석하였다. 반응생성물 중 미량의 다른 유기물은 IR spectrometer 및 GC/MS spectrometer (Shimaden QP-1000) 로 분석하였다.

### 결과 및 고찰

제올라이트 NaY 에 알칼리이온을 첨가한 후 TGA 를 이용하여 NaY 의 dehydration 을 관찰하였다. Fig.1 에서 보듯이 알칼리이온 NaY 의 TGA data 는 미분형태로 나타났으며 첨가된 알칼리이온의 일함수가 작을수록 dehydration 온도가 높아지는 것을 볼 수 있다. 따라서 첨가된 알칼리이온의 염기도가 클수록 NaY 의 염기도도 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 첨가된 알칼리이온이 제올라이트 NaY 의 basic site 인  $[AlO_4]^-$  에 결합되어 있는 수소이온과 치환되어 제올라이트의 염기도를 증가시키므로 알칼리이온의 염기도가 클수록 NaY 의 염기도도 커지는 것으로 생각된다<sup>12</sup>.

코발트금속 촉매에 첨가된 알칼리이온은 두 가지 형태로 촉매금속에 영향을 미친다. 첫째는 제올라이트 NaY 에 알칼리이온을 첨가하면 (1)식에서와 같이 제올라이트와 알칼리이온의 반응에<sup>13</sup> 의해 NaY 의 염기도가 증가하고



Z : 제올라이트

A : 알칼리이온

염기도가 증가된 NaY 를 지지체로 하여 코발트금속을 담지시키면 제올라이트-코발트금속 상호작용에<sup>14</sup> 의해 코발트금속의 염기도가 증가하는 간접적인 영향이다. 둘째는 제올라이트 NaY 에 첨가된 알칼리이온이 직접 코발트 금속과 작용하여 강한 영향을 미치는 직접적인 영향이다. 이 경우 알칼리이온의 첨가로 전자적인 영향 이외에 코발트금속을 분산시키는 기하학적인 영향도 작용하여 복잡한 경향을 나타낸다<sup>15</sup>. 그러나 본 실험에서 이용한 촉매제조방법은 알칼리이온과 코발트금속을 각각 담지시켜 두 가지 영향 중 직접적인 영향은 거의 존재하지 않아 간접적인 영향에 의해 코발트금속의 염기도가 증가하므로<sup>14</sup> 첨가된 알칼리이온의 염기도가 클수록 코발트금속의 염기도도 커지는 것으로<sup>16</sup> 생각된다.

알칼리이온 첨가에 의한 코발트금속의 전자상태 변화는 일산화탄소와 수소의 흡착강도에 많은

영향을 미친다. 전이금속에 대한 일산화탄소의 흡착은 금속 carbonyl 형태로 일산화탄소의 5 $\sigma$  전자가 금속으로 이동하는 bonding 과 금속의 d 전자가 일산화탄소의 2 $\pi^*$ 로 이동하는 backbonding 에 의해 일어나므로<sup>17</sup> 금속의 염기도가 클수록 backbonding 이 강해져 일산화탄소의 흡착강도는 강해진다.

수소의 흡착도 금속에서 수소로 전자가 이동하여 H-H 결합이 끊어지며 수소원자 상태로 일어나므로<sup>18</sup> 금속의 염기도가 클수록 수소의 흡착강도도 강해진다.

알칼리이온 첨가에 의한 일산화탄소와 수소의 흡착강도 증가가 촉매의 반응성과 선택도에 미치는 영향을 알아보기 위해 각 촉매의 생성물분포를 살펴보았다. 먼저 충분한 이차반응 활성을 나타내는 높은 활성을 지닌 촉매의 생성물분포를 Table 2 에 나타내었다. Fig.2 에서 보면 알칼리이온의 염기도가 클수록 메탄의 생성은 감

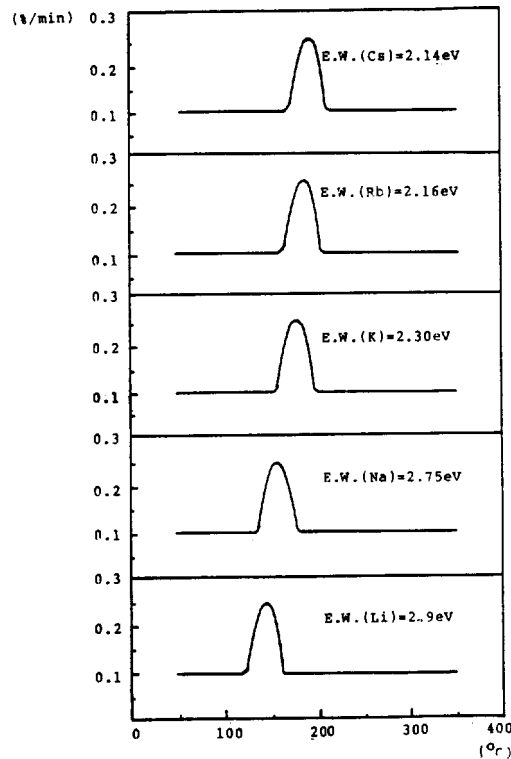


Fig. 1. TGA derivative spectra for A/NaY (A : alkali ion, E. W. : electron work function).

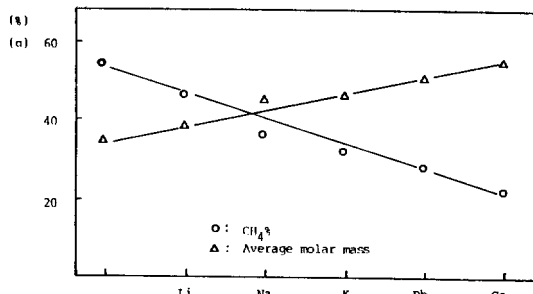


Fig. 2. Methane formation and average molar mass of alkali promoted Co/NaY as functions of work function.

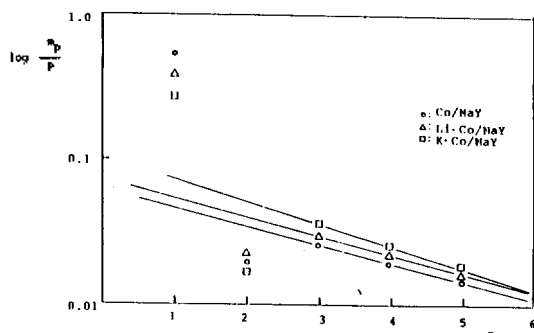


Fig. 3. Schulz-Flory distribution of A-Co/NaY (A: alkali,  $m_p$ : weight fraction, P: carbon number) (Probability of chain growth  $\alpha$ : Co=0.41, Li=0.47, Na=0.51, K=0.52, Rb=0.55, Cs=0.60).

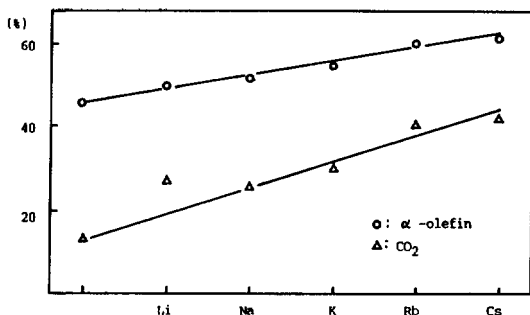


Fig. 4.  $\alpha$ -olefin and CO<sub>2</sub> formation of alkali promoted Co/NaY as functions of work function.

소하고 average molar mass(amm)는 증가하는 것을 알 수 있다. 코발트금속에 대한 일산화탄소의 흡착강도 증가는 backbonding에 의해 금속-탄소 결합은 강해지고 탄소-산소 결합은 약해지는 것을<sup>17</sup> 의미한다. 금속-탄소의 강한 결합은 carbonaceous species의 촉매표면에서의 머무름 시간을 증가시키므로 probability of chain

growth ( $\alpha$ )가 증가하여<sup>19</sup> 메탄은 감소하고 고비점 화합물은 증가하는 것으로 생각된다. Fig. 3은 몇가지 촉매의 Schulz-Flory distribution을 그린 것으로 다른 촉매들의  $\alpha$ 들도 이러한 plot로부터 구해 보면 촉매의 염기도가 증가함에 따라  $\alpha$ 도 증가하는 것을 보여 주고 있다.

탄소-산소의 약한 결합은 촉매표면의 활성탄소수를 증가시켜 촉매의 활성을 증가시키는 요인이 되지만 촉매의 활성은 수소의 활성, 탄소의 흡착강도 등 여러가지 요인에 영향을 받으므로<sup>19</sup> 복잡한 경향을 보인다.

금속-수소의 강한 결합은 촉매에 약하게 결합된 활성수소수를 감소시켜 hydrogenation 활성을 감소시키고<sup>19</sup>  $\beta$ -hydrogen abstraction을 증가시킨다. 그리고 촉매표면에 생성된 alkyl 중간체는  $\beta$ -hydrogen abstraction에 의해 올레핀의 형태로 표면에서 떨어져<sup>20</sup> 나간다. 따라서 촉매의 염기도가 증가할수록 올레핀 생성율도 증가하여야 한다. 그러나 위 촉매의 경우 저비점 올레핀의 생성율은 촉매의 염기도에 따라 일정한 경향이 없이 증가하다 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 일차반응 생성물인 저비점  $\alpha$ -올레핀은 촉매표면에 재흡착되어 이차반응(hydrogenation, isomerization, hydrogenolysis, polymerization 등)에 의해 고비점화합물이나 paraffin으로 전환되기 때문에 촉매의 활성이 높은 경우 이차반응에 의해 금속-수소 결합의 증가에 따른 저비점  $\alpha$ -올레핀의 증가경향이 제대로 나타나지 않은 것이라고 생각된다. 따라서 금속-수소 결합 증가에 따른 일차생성물 분포를 알아 보기 위해서는 촉매의 활성을 낮추어 이차반응의 활성을 억제시켜야 한다. Table 3은 이차반응을 억제하여 활성이 낮아진 촉매의 생성물분포를 나타내고 있다. Fig. 4에서 보듯이 촉매의 염기도가 증가할수록 hydrogenation 활성의 감소와  $\beta$ -hydrogen abstraction의 증가로 저비점  $\alpha$ -올레핀의 생성율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 일산화탄소와 수소의 흡착강도 증가로 나타나는 또다른 현상은 CO<sub>2</sub> 생성율의 증가이다. 일산화탄소의 흡착강도가 증가하면 탄소-산소 결합이 약해져 촉매표면에 활성산소수가 증가한다. 표면의 산소는

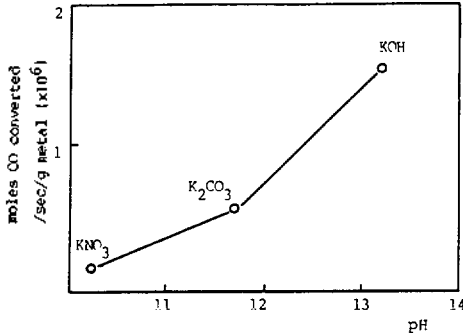


Fig. 5. Specific activity of K-Co/NaY with pH.

hydrogenation에 의해 H<sub>2</sub>O로 되는데 hydrogenation 활성이 낮으면 CO<sub>2</sub>나 oxygenated hydrocarbon으로 전환되는 경우가<sup>2</sup> 증가하여 Fig. 4에서 보듯이 촉매의 염기도가 증가에 따라 CO<sub>2</sub>생성율도 증가하는 것을 볼 수 있다.

위에서 사용한 알칼리이온중 반응성과 선택도에서 우수한 칼륨을 이용하여 알칼리화합물의 형태가 반응에 미치는 영향을 알아 보았다. 0.25M의 칼륨화합물(KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) 수용액 80 ml의 pH를 측정후 제올라이트 NaY에 첨가하였다. 칼륨화합물이 첨가된 NaY에 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>를 담지시킨 후 동일한 조건에서 반응시켰다. Fig. 5에서 보면 칼륨화합물 용액의 pH가 클수록 촉매의 활성도 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 제올라이트 NaY의 hydroxyl group이 담지된 코발트금속을 (2)와 같이 산화시켜 촉매



활성을 감소시키는데, 제올라이트 NaY에 알칼리이온을 첨가하면 (1)의 반응에 의해 hydroxyl group이 감소하여 코발트금속의 산화가 억제될 수 있고<sup>13</sup> (1)식의 반응은 알칼리용액의 pH가 클수록 잘 진행되므로 알칼리화합물의 pH가 클수록 촉매의 활성도 증가하는 것으로 생각된다.

## 결 론

Co/NaY 촉매에 여러 가지 알칼리화합물을 첨가한 후 반응을 고찰하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Co/NaY 촉매에 첨가된 알칼리이온은 제

올라이트 NaY와 작용하여 촉매의 활성과 선택도에 영향을 미친다.

- (2) 첨가된 알칼리이온의 염기도가 클수록 올레핀 선택도, probability of chain growth ( $\alpha$ ), CO<sub>2</sub>의 생성율이 증가하고 메탄의 생성율은 감소하는 경향을 보인다.
- (3) 칼륨화합물을 첨가하는 경우, 칼륨화합물 용액의 pH가 클수록 촉매활성이 증가한다.
- (4) 반응촉매중 RbOH를 첨가한 경우 가장 높은 올레핀 선택성을, KOH를 첨가한 경우 가장 높은 반응활성을 나타낸다.

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝힌다.

## 인 용 문 헌

1. P. Sabatier and J.B. Senderens, *C.R. Acad. Sci.*, **134**, 687 (1902).
2. F. Fischer and H. Tropsch, *Chem. Ber.*, **56**, 2482 (1923).
3. (a) R.L. Pruett, *Science*, **211**, 11 (1981); (b) J. Fadibe and C.D. Frohning, *J. Mol. Catal.*, **17**, 117 (1982); (c) J. Haggin, *C&EN*, **26**, 22 (1981); (d) D.L. King, K.K. Ushiba, and T. E. White, Jr., *Hydrocarbon Processing*, **61**, 131 (1982).
4. (a) R.D. Gonzalez and H. Miura, *J. Catal.*, **77**, 338 (1982); (b) H. Praliaud, J.A. Dalmon, C. Mirodatos, and G.A. Martin, *J. Catal.*, **97**, 344 (1986); (c) G.B. McVicker and M.A. Vannice, *J. Catal.*, **63**, 25 (1980).
5. H.H. Nijs, P.A. Jacobs, and J.D. Uytterhoeven, *J.C.S. Chem. Comm.*, 180 (1979).
6. M.E. Dry, T. Shingles, L.T. Boshoff, and G. J. Oosthuizen, *J. Catal.*, **15**, 190 (1969).
7. D. Ballivet-Tkatchenko and I. Tkatchenko, *J. Mol. Catal.*, **13**, 1 (1979).
8. R. T. K. Baker, E.B. Prestidge, and R.L. Garten, *J. Catal.*, **59**, 293 (1979).
9. (a) Y.W. Chen, H.T. Wang, and J.G. Goodwin, Jr., *J. Catal.*, **83**, 415 (1983); (b) P.A. Jacobs, "Catalysis by Zeolite," p.293, Elsevier, Amsterdam, (1981).

10. (a) S. Novak, R. J. Madon, and H. Suhl, *J. Catal.*, **77**, 141 (1982); (b) H. H. Nijs and P. A. Jacobs, *J. Catal.*, **66**, 401 (1980); (c) D. J. Dwyer and G. A. Somorjai, *J. Catal.*, **56**, 249 (1979)
11. V. K. Jones, L. R. Neubauer, and C. H. Bartholomew, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4832 (1986).
12. I. R. Leith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **93**, (1983).
13. A. L. Lapidus, M. M. Saveler, and M. V. Tsapkina, *C<sub>1</sub> Mol. Chem.*, **1**, 461 (1986).
14. I. R. Leith, *J. Catal.*, **91**, 283 (1985).
15. D. G. Blackmond, J. A. William, S. Keraoui, and D. S. Blazewick, *J. Catal.*, **101**, 496(1986).
16. G. Ertl, M. Weiss, and S. B. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **150**, 24 (1985)
17. R. W. Joyer, *Surface Sci.*, **63**, 291 (1977).
18. H. Conrad, G. Ertl, and E. E. Latta, *Surface Sci.*, **41**, 435 (1974).
19. R. Snel, *C<sub>1</sub> Mol. Chem.*, **1**, 427 (1986).
20. H. Schulz, *C<sub>1</sub> Mol. Chem.*, **1**, 231 (1985).
21. Y. Amenomiya and G. Plizier, *J. Catal.*, **76**, 345 (1982).