

니켈촉매에 의한 크로톤 알데히드의 액상 수소첨가반응

이 학 성 · 박 영 해* · 김 용 섭**

울산대학교 공과대학 화학공학과

*영남전문대학 화학공업과

**한국알콜산업(주)

(1994년 2월 25일 접수, 1994년 4월 12일 채택)

Liquid Phase Hydrogenation of Croton Aldehyde with Nickel Catalysts

Hak Sung Lee, Young Hae Park*, and Yong Sup Kim**

Dept. of Chem. Eng., Univ. of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Youngnam Junior College, Daegu 705-037, Korea

**Korea Alcohol Industrial Co., Ltd., Ulsan 680-180, Korea

(Received February 25, 1994, Accepted April 12, 1994)

요 약 : 에탄올의 제조시 불순물로서 미량 생성되는 크로톤 알데히드를 수소와 반응시켜 n-부틸알콜로 전환하여 불포화 탄화수소를 제거하는 공정에 액상수소 첨가반응을 이용하고자 하며, 기존의 기상 수소첨가반응보다 월등한 에너지 절약 효과가 있다. 반응촉매는 내구성 및 가격 등 경제적인 측면을 고려하여 니켈촉매를 선택하였으며, 반응전환율의 측정은 PMT(permanganate time) test 방법을 적용하였다. PMT는 에탄올에 미량으로 함유되어 있는 크로톤알데히드의 초기농도 증가에 따라 급격히 감소하였으며, 크로톤 알데히드로부터 n-부틸알콜로의 수첨반응은 탄소-탄소 이중결합의 환원 후, 알데히드의 환원 과정이 연속적으로 일어나고, 각 반응단계는 0차 반응속도 상수를 가진다. 실험조건 범위 내에서는 반응온도가 높을수록, LHSV가 느릴수록 PMT는 길어지고, 반응압력은 PMT와 거의 무관함을 보였다.

Abstract: Liquid phase hydrogenation come into use for the removal process of unsaturated hydrocarbon such as croton aldehyde. The croton aldehyde is generated in a very small amount as by-product in the ethanol production, and it is converted into n-butanol through hydrogenation. Liquid phase hydrogenation is low energy consumption process as compared with gas phase hydrogenation. The nickel catalyst is selected with respect to the economic aspect such as durability and cost. The analysis of the conversion were performed by method of the PMT(permanganate time) test. The PMT was sharply decreased as the initial concentrations of croton aldehyde in the ethanol solution were increased. The hydrogenation of croton aldehyde to n-butanol was carried out in sequence after the saturation of the carbon-carbon double bond. The formation of both butyraldehyde and n-butanol followed zero order kinetics. Within experimental conditions the PMT gets longer as reaction temperature goes higher and as LHSV becomes slower, while the reaction pressure has almost no relation with PMT.

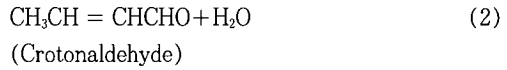
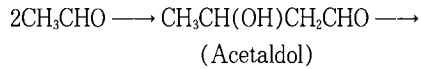
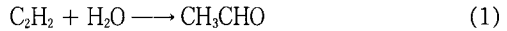
1. 서 론

수소 첨가반응(hydrogenation)은 오래 전부터 보급되어온 불균일계 촉매반응으로써 대규모 연속 촉매 공정이 관여하는 석유정제공업에서 소규모 회분식 운전이 실시되는 제약 혹은 정밀화학산업에 이르기까지 다양하게 이용되어 왔다[1]. 이러한 수소첨가 반응은 합성에탄올의 제조공정 중 생성되는 부산물인 불포화 탄화수소를 수소화시켜 포화 탄화수소로 전환시켜 제거함으로써 제품의 질을 높이는데 이용되고 있다. 불포화 탄화수소 중에서 일반적인 정제공법으로는 제거가 어렵고, 컴퓨터 모사에 의해서도 정제가 곤란한 것으로 확인된 크로톤 알데히드가 주목하게 된다. 합성에탄올제품에 크로톤 알데히드 1ppm만 함유되어 있어도 PMT(permanganate time)로 표시하는 유기 불순물 규격에 치명적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[2].

한편 지금까지는 기상 수소첨반응에 의해 수행되었지만, 이는 다량의 에너지가 소비되는 공정한 바, 에너지 저소비 공정한 액상 수소첨가 반응으로의 공정 개선을 시도하고 있다. 액상 수소첨가 반응은 주로 이중결합이 있는 불포화 탄화수소인 케톤류를 고압하에서 수소와 반응시켜 포화 탄화수소로 전환시키는 공정으로써, cottonseed, soybean, sunflower 및 rapeseed oil로부터 식용유 및 마아가린의 제조에 이용되어 왔으며, 공업적으로는 니켈담지 촉매가 주로 사용되어져왔다[3~6]. 그리고 액상 수소첨가 반응에 사용되는 촉매로서는 Pt/Al₂O₃[7], Pd/Al₂O₃[8], Pd/C[9] 및 Ni-S 촉매[10] 등도 자주 사용되고 있지만, 본 연구에서는 촉매의 내구성 및 가격 등 경제적인 측면을 고려하여 니켈 촉매를 선택하였다.

본 연구는 합성 에탄올의 제조시에 불순물로서 미량 생성되는 크로톤 알데히드를 수소와 반응시켜 n-부틸알콜로 전환하여 알콜의 순도를 높이는 공정에 액상 수소첨가 반응을 이용하고자 하며, 합성에탄올 제품에 크로톤 알데히드를 인위적으로 함유시킨 반응물을 액상수첨 실험장치를 이용하여 여러 가지 반응조건 하에서 실험하고, 반응조건들의 변화에 따른 PMT에 대한 영향을 고찰하였다. 합성에탄올은 인산을 담지할 수 있는 실리카 담체에서 에틸렌을 수화시켜 제조되며, 이때 부반응으로 반응원료 중에 있는 미량의 아세틸렌으로부터 아세트 알데히드가 생성되고[12], 생성된 아세트 알데히드가 알칼리성 조건하에서

Aldol 축합반응을 거쳐 크로톤 알데히드가 생성되며[13], 반응식은 다음과 같다.



합성에탄올의 제조공정에서 생성되는 불순물은 아세트 알데히드, 크로톤 알데히드 외에도 carbonyl기를 갖는 아세톤, methyl ethyl ketone 등이 있으며, 이러한 불순물들은 수소첨가 반응에 의해 각각 에탄올, n-부탄올, i-프로판올, sec-부탄올로 전환된다.

또한 크로톤 알데히드가 미량으로 존재할 때는 에탄올 제품 속에 포함되어 있는 아세트 알데히드, 아세톤, aldol, i-propanol 및 i-부탄올 등 기타 불순물들과의 GC분석에서 구별하기 어려운 점이 있고, 아주 낮은 농도(1ppm 이하)의 크로톤 알데히드는 chromatogram에서 peak가 나타나지 않으므로 상기의 불포화 탄화수소의 미량 분석에 PMT test 방법을 적용하여 이 방법의 신뢰도 및 재현성을 조사하였다.

2. 실험 및 분석

2.1. 촉매의 제조 및 물성 측정

본 연구에서 사용한 촉매는 UOP사의 안정화 니켈 촉매의 제조 기술을 변경 및 개량시켜, 구조토를 담체로하여 소량의 조촉매(Cr 및 Cu)를 첨가하여 성형 안정화 시킨 니켈 촉매이다. 니켈 촉매의 제조방법은 다음과 같다.

주촉매 역할을 하는 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O와 조촉매 역할을 하는 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 및 Cr(NO₃)₃ · 9H₂O의 수용액에 NiO, 구조토 및 촉연을 가하여 일정 시간동안 담지시킨 후, 회전식 진공 증발기에서 진공 건조시키고 증류수로 수회 세척 후 고온의 튜브 가열로에서 수소기체로 환원 처리한 뒤 성형한다. 이렇게 제조된 촉매의 물성은 Table 1과 같다.

본 촉매는 공기중에 방치하면 저온에서는 반응성이 약하지만, 습도가 높거나 온도가 상승할수록 산화속도가 가속화되어 단시간에 극심한 발열현상이 일어난다. 따라서 담지된 촉매를 성형할 때에도 산소의 접촉을 막기 위하여 질소 분위기 하에서 성형하고, 밀폐하여 냉장고에 보관하였으며, 반응기에 충전할 때

Table 1. Physical Properties of Catalyst

Surface Area	145m ² /g
Pore Volume	0.16cm ³ /g
Bulk Density	1.06g/cm ³
Type of Nickel	Ni+NiO
Chemical Compositions(wt %)	
Nickel	45~47
Chromium	2~3
Copper	2~3
Diatom Earth	27~29
Graphite	4~5

에도 질소기체를 순환시키면서 산화 및 발열현상을 극대화시켰다.

촉매의 비표면적 측정은 질소 흡착법을 이용한 BET 장치(Micromeritics Accusorb 2100E)를 사용하였고, 촉매의 세공부피는 porosimeter(Poresizer 9305, Micromeritics)를 사용하여 측정하였으며, 화학적 조성은 원자흡광 광도계(Shimadzu AA-680)와 원소분석기(Carlo Erba EA-1108)를 이용하였다.

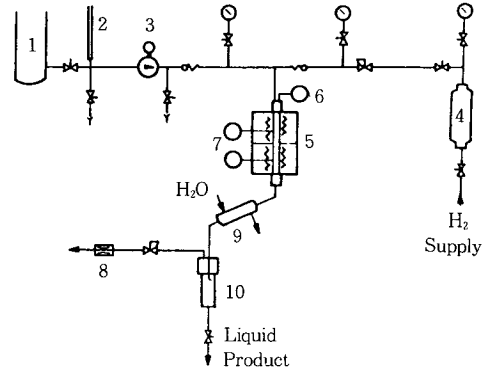
2. 2. 시 약

본 실험에 사용한 에탄올(Fluka), 크로톤 알데히드(Fluka), 아세트 알데히드(Hayashi), 아세톤(Junsei), KMnO₄(Kokusen) 등 각종 시약은 특급시약이며, 전처리 없이 사용하였다. 반응원료는 PMT 5분 30초를 가진 한국알콜산업(주)의 합성에탄올 제품에 크로톤 알데히드를 각각 15.4ppm, 248.9ppm을 인위적으로 첨가하여 만들었으며, 조제된 반응원료의 GC분석결과, 반응원료에는 아세톤 약 3ppm, 아세트 알데히드 약 5ppm, iso propyl alcohol 100ppm 내외, s-butanol 174ppm, n-butanol 21.5ppm, 크로톤 알데히드 15.4ppm 혹은 248.9ppm 등을 포함하고 있다. 수소기체는 99.9%의 순도를 가진 제품을 사용하였으며, 반응기로 주입되기 직전에 산소제거 칼럼을 부착하였다.

2. 3. 실험장치 및 방법

실험장치는 Sotelem사(프랑스)에서 제작한 연속 흐름식 고정층 반응기인 Catatest Unit LCT 570(Fig. 1)를 사용하였으며, liquid inlet, gas inlet, 반응기(부피 60cm³) 및 product outlet의 4부분으로 구분되고, control rack이 부착되어 있다.

실험에 들어가기 전에 새로운 촉매는 다음과 같은



- 1. feed vessel
- 2. burette
- 3. feed pump
- 4. H₂ bomb
- 5. reactor
- 6. temperature indicator
- 7. temperature controller
- 8. flowmeter
- 9. heat exchanger
- 10. separator

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

환원과정을 거친다. 50ml의 성형된 촉매를 취하여 실온에서 반응기에 충전하고, 질소기체를 200hr⁻¹의 공간속도로 순환시키면서 반응기 내의 공기를 제거한 후, 10℃/hr의 승온속도로 반응기를 가열하여 100℃ 정도가 되면 이때부터 8kg/cm²의 압력 하에서 H₂를 공급한다. 환원은 120~130℃ 부근부터 일어나게 되고, 환원의 진행과 함께 온도가 상승하는 경향이 있으므로, 이 부근의 온도조절에 주의를 기울인다. 10℃/hr의 상승률로 온도상승이 순조롭게 진행되고 갑작스런 발열현상이 없으면 계속해서 H₂를 공급해서 180~200℃에서 환원을 시키며, 이때 온도가 200℃ 이상되지 않게 주의하면서 약 15시간 정도 유지한 후, 반응온도보다 20~30℃ 낮게 냉각하여 실험에 들어간다. 만일 온도가 급상승하게 되면, 수소기체의 공급을 중지하고 다시 질소기체를 공급하여 온도의 급상승을 방지한다.

2. 4. 분 석

본 실험에서 반응물과 생성물의 분석은 불꽃이온 검출기가 부착된 가스크로마토그래피(Hewlett Packard 5890II)와 PMT 측정을 동시에 수행하였으며, GC 분석은 RSL-200을 1.2μm 두께로 coating한 capillary column(15m×0.54mm ID)을 사용하였다.

PMT Test는 합성에탄올 공정중간물이나 최종 제

흡착하고, 인근에 흡착된 반응물질과 결합한 후, 활성점이 새로운 반응물질에 의해 치환되며, 흡착과정은 가역적이지만, 표면반응은 비가역 과정으로 알려져 있는데, Smith 등[17]은 Pd/Al₂O₃ 촉매에 수소 및 반응물질(methyl styrene)의 가역적 흡착과정과 비가역적 표면반응이 모두 1차 반응이라고 발표하였다. Sousa-Aguiar[15]는 촉매표면의 기하학적인 구조에 기인하여 불포화 알데히드가 흡착될수 없는 활성점에 수소가 자동적으로 흡착된다고 주장하였다. 이러한 수소의 흡착메카니즘을 규명하기 위하여, Filikov 등[18]과 Magnusson[19]은 수소와 중수소의 혼합물을 사용하여 니켈촉매에 의한 수첨반응을 실험하였는데, 중수소의 교환반응(흡·탈착)을 이용하여 촉매표면에 수소와 반응물의 경쟁적인 흡착과정에 의한 모델식을 제시하였으며, 교환반응속도(흡·탈착속도)가 표면반응속도의 3.3~47.6배의 범위라고 발표하였다. 특히, Smedler[10]는 2-ethyl-2-hex-enal의 Ni 및 Pd촉매에 의한 수첨반응에서 H₂/D₂ 교환반응을 이용하여 실험한 결과, 분자상태의 수소가 해리되어 촉매 표면에 흡착하는 Langmuir-Hinshelwood 모델이 가정된 여러 모델 중에서 가장 적당하다고 제시하였다.

3.2. 유기불순물의 종류와 농도에 따른 PMT의 영향

본 연구에서 PMT 분석법을 강조한 이유는 크게 2가지로 나눌 수 있는데, 첫째는 에탄올 제품의 국내 판매규격의 분석방법이 PMT test로서, 5분 30초 이내로 규정하고 있기 때문이며, 둘째는 에탄올 제품속에 크로톤 알데히드의 농도가 1ppm 이하로 존재할 때는 에탄올 농도에 비해 상대적으로 너무 낮아서 GC분석에서 peak의 존재유무가 분명하지 않으므로 정성 및 정량분석이 어렵지만, PMT test에서는 1ppm 이하가 존재하더라도 정량분석이 가능하였다. 그리고 유기불순물의 종류와 그 농도에 따라서 PMT에 얼마나 영향을 미치는지를 확인하게 위해서 유기불순물중 크로톤 알데히드, 아세트 알데히드, 아세톤을 택하여 PMT 8분을 갖는 에탄올(특급시약)에 인위적으로 섞어서 불순물의 농도에 따른 PMT를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 크로톤 알데히드의 경우, 4~5ppm 수준에서 PMT가 1분으로 급격히 저하되고, 6~20ppm 수준에서 50초부터 20초까지 떨어졌으며, 50ppm 이상 함유되어 있으면 즉시 변색되었다. 또한 PMT 보정곡선을 이용하면, PMT 5분 30초는 크로

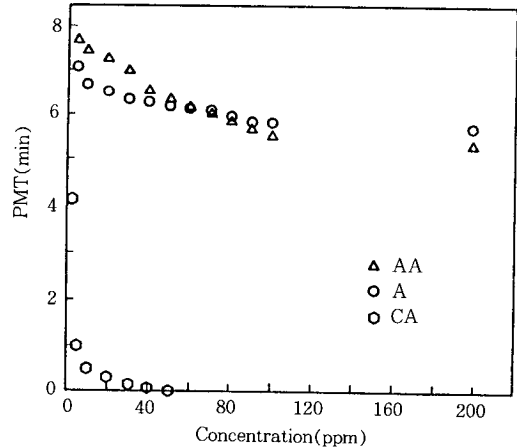


Fig. 2. Relationship between PMT and concentrations of crotonaldehyde, acetaldehyde and acetone.

AA: acetaldehyde, A: acetone
CA; crotonaldehyde

톤 알데히드의 농도가 0.3ppm에 해당된다. 아세트 알데히드의 경우, 5~30ppm 수준에서 7분 30초부터 7분까지 7분대를, 40~70ppm 수준에서 6분 30초부터 6분까지 6분대를 유지하며, 80~200ppm 수준에서 5분 50초부터 5분 20초까지 5분대를 유지하였다. 아세톤의 경우, 5~80ppm 수준에서 6분 40초부터 6분까지 6분대를, 90~200ppm 수준에서 5분 50초로 5분대를 유지하였다. 따라서 크로톤 알데히드는 아주 낮은 농도에서도 PMT에 크게 영향을 미치므로 PMT 5분 30초를 갖는 반응원료인 합성에탄올 제품에 크로톤 알데히드를 인위적으로 혼합하여 시료를 만들어서 농도에 따른 PMT의 영향을 조사하였다. PMT의 측정 결과는 Table 3에서 보는 바와 같이 1ppm에서 4분, 2ppm에서 2분 10초, 4~15ppm에서 50초부터 10초까지 1분대 이하로 떨어지며, 20ppm에서 즉시 변색한다.

3.3. 반응온도, 압력 및 접촉시간에 따른 영향

반응온도의 영향을 알아보기 위해 압력 8.0kg/cm², LHSV 2.0hr⁻¹ 및 vent되는 H₂ 유량을 15ml/min으로 고정시키고 온도를 10℃ 간격으로 65℃에서 95℃까지 변화를 주어 반응을 시켰을 때, PMT의 측정값은 Fig. 3에 나타내었는데, 실험한 온도범위 내에서는 온도가 높을수록 PMT가 길었다. 전환율의 측정은 Table 2로부터 계산할 수 있으며, GC 분석에서

나타난 n-부탄올의 농도변화로부터 구할 수 있고, 크로톤 알데히드가 n-부탄올로 많이 전환될수록 PMT가 길었다. 니켈 촉매를 사용한 회분식 반응기에서 2-ethyl-2-hexenal의 액상 수첨반응의 경우, 반응압력을 9bar로 고정시키고 반응온도를 100~160℃로 변화시켜 반응시키면 온도가 높을수록 반응속도가 증가하였으며, 100~160℃의 반응온도 범위에서 온도를 고정시키고 압력을 1.5~9.0bar로 변화시키면 압력이 높을수록 전환율이 증가하였다[10]. 일반적으로 촉매 반응에 있어서 온도가 상승함에 따라 반응속도가 빨라지지만, 본 실험에서 반응압력의 영향을 알아보기 위해 반응온도 85℃, LHSV 2.0hr⁻¹ 및 vent 되는 H₂ 유량을 15ml/min으로 고정시키고 압력을 2.0kg/cm² 간격으로 4.0kg/cm²에서 10.0kg/cm²까지 변화를 주

어 반응을 시켰을 때, PMT의 측정값을 Fig. 4에 나타내었는데, 실험한 압력 범위 내에서는 반응압력은 PMT에 거의 영향을 주지 않았다. 그런데 Collins 등 [14]은 2-ethyl-2-hexenal의 Raney nickel에 의한 액상 수첨반응에서, 탄소-탄소 이중결합의 환원과정은 압력증가에 따라 반응속도가 증가하였지만, 알데히드의 환원과정은 압력증가에 따라 반응속도가 오히려 감소하는 결과를 나타내었으며, 총괄 반응속도는 압력과 거의 무관하다고 제시하였다.

LHSV의 영향을 알아보기 위해 온도 85℃, 압력 8.0kg/cm² 및 vent되는 H₂ 유량을 15ml/min으로 고정시키고, LHSV를 1.0, 2.0, 3.0, 4.0hr⁻¹에서 각각 반응을 시켰을 때, PMT의 측정값을 Fig. 5에 나타내었는데, 실험한 LHSV 범위 내에서는 LHSV가 느릴수록 PMT가 길었다.

상기에 언급한 모든 실험조건에서 전환율이 가장 낮은 경우에도 PMT는 약 2분 40초를 나타내었고, 이를 크로톤 알데히드의 농도로 환산하면 2ppm 이하에 해당되며, 99% 이상의 전환율을 기록하였다. 각각의 실험조건에서 수행한 액상 수첨반응의 생성물을 GC로 분석한 결과, 크로톤 알데히드의 peak는 어느 경우에도 검출되지 않았다. 그런데 합성에탄올의 제품규격[20]은 PMT 5분 30초 이상이 요구되므로 크로톤 알데히드가 15.4ppm 함유된 반응물의 경우, 반응온도 85℃, 압력 8.0kg/cm²에서 LHSV가 2.0hr⁻¹ 이하일 때는 액상 수첨반응에 의해서도 이러한 제품규격을 만족하게 된다.

Table 3. Relationship between PMT and Concentration of Crotonaldehyde

No	Concentration of Crotonaldehyde(ppm)	PMT
1	0	5분 30초
2	1	4분
3	2	2분 10초
4	3	1분 10초
5	4	50초
6	5	40초
7	10	20초
8	15	10초
9	20	즉 시

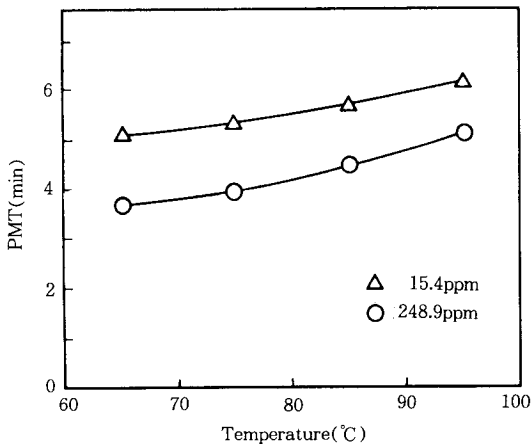


Fig. 3. Effect of reaction temperature on PMT. Reaction condition: pressure 8kg/cm², LHSV 2.0hr⁻¹, H₂ flow rate 15ml/min(vent)

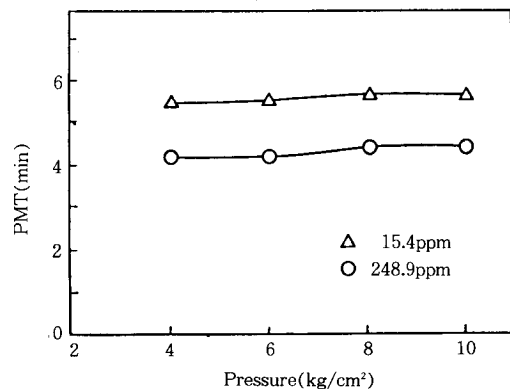


Fig. 4. Effect of reaction pressure on PMT. Reaction condition: temperature 85℃, LHSV 2.0hr⁻¹, H₂ flow rate 15ml/min(vent)

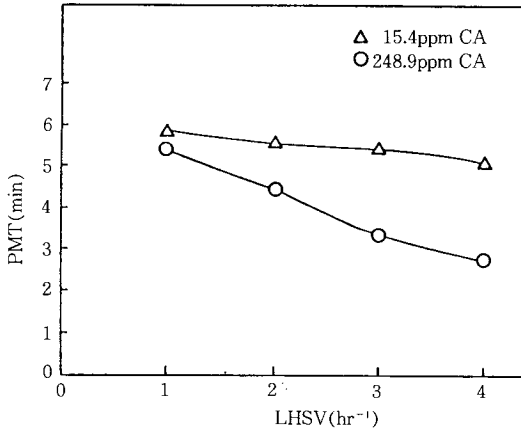


Fig. 5. Effect of LHSV on PMT.

Reaction condition: temperature 85°C, pressure 8kg/cm², H₂ flow rate 15ml/min(vent)

3. 4. 촉매의 비활성화

본 실험에서 사용된 촉매는 6~10kg/cm²의 압력에서 약 600시간 이상까지 운전하여도 반응의 재현성을 나타내었고, 촉매의 비활성화가 진행되지 않았지만, 4kg/cm²의 압력에서는 약 500시간 정도부터 촉매의 활성이 저하되기 시작했다. 이러한 촉매의 비활성화 원인을 찾기 위해서 반응원료에 아세트 알데히드를 각각 50, 100, 200ppm 을 주입하여 수첨반응을 수행한 결과, Fig. 6에 나타난 바와 같이 아세트 알데히드의 주입량이 많을수록 촉매의 활성이 급격히 저하하였다. 그렇지만 8kg/cm²의 압력에서는 200ppm의 아세트 알데히드를 주입하여 실험하여도 촉매의 비활성화가 거의 진행되지 않았다. 활성이 없는 촉매에 침적된 성분을 CCl₄에 용해시킨 후, FT-IR 및 HPLC로 분석한 결과 저분자량의 polyacetal이 생성되었으며, Collins 등[14]이 Raney 니켈촉매상에서 수행한 2-ethyl-2-hexenal의 액상 수소첨가반응에서도 유사한 결과를 보여주었다. 이러한 현상으로 미루어 보아 저압에서는 아세트 알데히드가 중합하거나 다른 불순물 등과 반응하여 저분자량의 polymer(아세트알)를 생성하여 촉매의 기공과 표면에 침적하게 되며, 이러한 polymer가 촉매 표면에서 쉽게 탈착되지 않으므로 인해서, 촉매의 기공 입구를 막으므로 활성점의 감소와 수소 및 반응물의 흡착을 방해하여 촉매의 활성이 급격히 떨어지는 것으로 판단된다.

그런데 반응압력이 낮아지면, 수첨반응보다도 저분

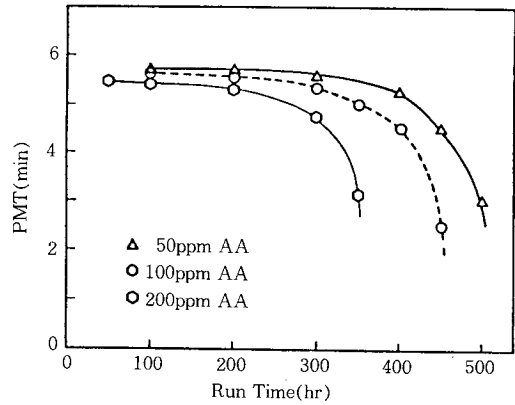
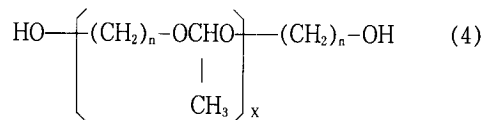
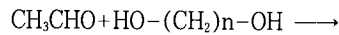
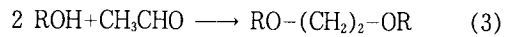


Fig. 6. Effect of run time on PMT for acetaldehyde concentrations.

Reaction condition: temperature 85°C, pressure 8kg/cm², LHSV 2.0hr⁻¹, crotonaldehyde 15.4ppm, H₂ flow rate 15 ml/min(vent)

자량의 polymer가 생성되는 이유는 명확하게 알려져 있지 않지만, 아세트 알데히드가 저압에서 쉽게 중합되어 polyacetaldehyde, paraldehyde(cyclic tri-mer), metaldehyde (cyclic tetramer) 등의 저분자량 중합물이 생성될 수 있거나, 다른 불순물(특히, diol류)과 용이하게 반응할 수 있는 것 같으며, 가능한 반응식들은 다음과 같다[21].



4. 결 론

합성에탄올 제품에 크로톤 알데히드를 인위적으로 첨가한 반응 원료를 사용하여 니켈촉매상에서 액상 수소첨가반응을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PMT(permanganate time)는 에탄올 중에 포함되어 있는 크로톤 알데히드의 농도와 밀접한 관계가 있으며, 아주 낮은 농도에서도 PMT에 크게 영향을

미친다. 합성에탄올 제품에 크로톤 알데히드가 약 1ppm 이하의 농도로 존재할 때는 GC 분석에서 peak의 존재 유무가 분명하지 않으므로 정성 및 정량분석이 어렵지만, PMT test에서는 1ppm 이하가 존재하더라도 정량분석이 가능하였다.

2. 크로톤 알데히드가 n-부탄올로 생성되는 과정에서 중간체인 butyraldehyde를 거치며, 2단계의 수침 과정은 모두 0차 반응으로 나타났으며, r_2 가 r_1 보다 아주 빠르거나, 1단계 수침반응에서 생성된 butyraldehyde가 거의 탈착되지 않고, 인접한 곳에 흡착된 수소와 연속적으로 반응한다고 판단된다.

3. 본 실험의 범위에서 반응온도가 높을수록, LHSV가 느릴수록 PMT는 길어졌으며, 반응압력은 PMT와 거의 무관하였다. 크로톤 알데히드가 15.4ppm 함유된 반응물의 경우, 반응온도 85°C, 압력 8.0kg/cm²에서 LHSV가 2.0hr⁻¹ 이하일 때는 액상 수침반응에 의해서 PMT가 5분 30초 이상인 합성에탄올의 제품 규격을 만족하였다.

4. 니켈촉매의 활성은 6~10kg/cm²의 압력에서 약 500시간 이상 동안 지속되었고, 이 기간 동안 반응의 재현성을 유지하였으며, 낮은 압력에서는 아세트알데히드가 중합되어 저분자량의 polyacetal이 생성되어 촉매 표면에 침적되므로 일정 시간 경과 후 촉매의 활성이 급격히 저하하였다.

참고 문헌

1. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill, USA, 4-7(1980).
2. R. L. Maycock, et al., U. S. Pat. 23,507(1952).
3. J. Kosinka, A. Prabucki, and A. Schuerch, *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 1051-1056(1979).
4. G. Marcellin, R. F. Vogel, and H. E. Swift, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **23**, 41-44(1984).
5. D. Krishnaiah and S. Sarkar, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 233-238(1990).
6. J. Marangozis, O. B. Keramidias, and G. Paparivas, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **16**, 361-369(1977).
7. K. Kawakami and K. Kusunoki, *J. Chem. Eng. Japan*, **9**, 469(1976).
8. S. Mochizuki and T. Matsui, *AIChE J.*, **22**, 904(1976).
9. R. V. Chaudhari, R. Jaganathan, D. S. Kolhe, G. Emig, and H. Hofmann, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 3073-3081(1986).
10. G. Smedler, *Can. J. of Chem. Eng.*, **67**, 51-61(1989).
11. 有機合成化學協會, "有機合成實驗法 Handbook", 丸善, 787(1990).
12. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, **1**, 106(1978)
13. T. C. Carle, et al., *Chem. Ind.*, **19**, 830(1962).
14. D. J. Collina, D. E. Grimes, and B. H. Davis, *Can. J. of Chem Eng.*, **61**, 36-39(1983).
15. E. F. Sousa-Aguiar and M. Schmal, *Ibero Am. Catal. Congr., La Plata, Argentina*, 159-165(1980).
16. G. C. Bond, "Catalysis by Metals", Academic Press, New York, 125-130, 240-244(1962).
17. J. M. Smith, Song-Ying Chen, and B. J. McCoy, *AIChE J.*, **32**, 2056-2066(1986).
18. A. V. Filikov and N. F. Myasoedov, *J. of Phys. Chem.*, **93**, 2502-2506(1989).
19. J. Magnusson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 874-877(1987).
20. 국제청기술평구소, "주류분석규정", 13-11 유기 불순물, 209(1978).
21. J. Perlman, F. L. Dankberg, and L. L. Strauss, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", **1**, 609(1974).