

그물구조 수지 촉매상에서 가솔린 옥탄가 향상제인 ETBE 합성

박진화 · 이진형 · 김재승

전남대학교 공과대학 물질화학공학과
(1994년 4월 25일 접수, 1994년 6월 23일 채택)

Synthesis of ETBE as an Octane Enhancer for Gasoline over Macroreticular Resin Catalysts

Jin-Hwa Park, Jin-Hyung Lee, and Jae-Seung Kim

Dept. of Material Chemical Engineering, College of Eng., Chonnam Nat'l Univ.,
Kwangju 500-757, Korea

(Received April 25, 1994, Accepted June 23, 1994)

요 약: 가솔린 옥탄가 향상제인 ETBE(Ethyl Tertiary Butyl Ether)의 기상합성을 성질이 다른 그물구조형 이온교환 수지인 Amberlyst-15와 Amberlyst XN-1010촉매상에서 고정층 상압 유통식 미분형 반응기로 수행하였다. 반응물로는 ethanol과 isobutene을 사용하였고, 반응온도 70-140°C 범위에서 실험을 행하여 수지촉매들의 활성을 비교한 결과 Amberlyst-15의 활성이 Amberlyst XN-1010보다 우수하였다. 미분형 반응기로부터 얻은 속도론적 자료를 선형회귀분석하여 적합한 속도모델과 매개변수를 구한 결과 ETBE합성반응은 LHHW(Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) 반응기구에 의하여 이루어진 것으로 보여진다. 또한, 각 온도에 따른 표면 반응속도 상수와 반응물들의 흡착평형상수와 표면반응 활성화 에너지를 구하였으며, Amberlyst-15 및 Amberlyst XN-1010의 활성화에너지는 각각 18.64 및 24.19 Kcal/mol이었다.

Abstract: Synthesis of ETBE as an octane number enhancer from ethanol and isobutene in a flow reactor under atmospheric pressure was studied. Amberlyst-15 and Amberlyst XN-1010 were used as catalysts within the temperature range of 70-140°C. The activity of Amberlyst 15 was higher than that of Amberlyst XN-1010. The reaction rate data obtained under differential reactor condition were tested by a linear regression method to determine the reaction mechanism and kinetic parameters. The ETBE synthesis reaction seems to be proceeded via the LHHW(Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) mechanism. The activation energy of the surface reaction was estimated by the reaction rate constants as well as the adsorption equilibrium constants. Apparent activation energies are 18.64 and 24.19kcal/mol for Amberlyst-15 and Amberlyst XN-1010, respectively.

1. 서 론

ETBE(Ethyl Tertiary Butyl Ether)는 MTBE보다 가솔린의 옥탄수 (MON : Motor Octane Number)를 2-3 정도 증가시키고[1], 산소함유량이 적어 공기-연료비가 증가하며 연소열이 높아 연료의 소모를 줄

일 수 있고 증발잠열이 낮아서 carburator에 얼음이 생성되지 않아 저온에서 엔진의 점화가 용이한 장점이 있기 때문에 장차 MTBE를 대체할 가솔린 옥탄가 향상제로써 평가되고 있다.

그물구조형 이온교환수지는 고분자 매트릭스(polymer matrix)로 이루어진 구조부와 활성기인 기능부

의 두 가지의 주요 부분으로 이루어져 다양한 성질의 이온교환수지가 제조될 수 있고, 가장 전형적인 것은 가교 poly(styrene-co-divinyl benzene) 수지에 술폰산기가 도입된 형태이다. 또한 교환되는 이온기의 종류에 따라 양이온교환 수지와 음이온교환 수지로 분류되고 구조적인 특성에 따라 겔형 수지와 그물 구조형 수지로 분류되기도 한다[2]. 그물 구조형 이온교환 수지는 무기산이나 염기가 촉매로 작용되는 반응에 대체되었을때 균일촉매에 의한 화학적 이점과 불균일 촉매의 불리성, 기계적 이점들이 복합된 효과를 피할 수 있어 많은 장점이 있는 반면 150℃ 이하로 온도가 낮다는 단점도 있다[2-5].

본 연구에서는 그물구조형 이온교환수지 촉매상에서 ethanol과 isobutene의 기상 부가반응을 수행하여 촉매활성을 고찰하고, 온도와 조성에 따른 반응속도의 변화를 조사하여 성질이 서로 다른 Amberlyst-15와 Amberlyst XN-1010 촉매내에서의 반응성의 차이를 관찰하고 적절한 반응속도 모형을 설정하여 그에 따른 매개변수 값을 구하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 이온교환 수지촉매는 Rohm and Hass 회사 제품으로 술폰산기(-SO₃H)를 이온교환기로 가지는 산성 그물구조형 수지(macroporous resin)인 Amberlyst-15와 Amberlyst XN-1010이며, 그 특성은 Table 1에 나타내었다. Amberlyst XN-1010은 Amberlyst-15에 비하여 polystyrene의 가교도가 매우 높아 팽윤되기 어렵고, active site의 많은 부분이 microparticle 표면에 위치하는 특성을 지니고 있다.

반응물로는 ethanol(99.8v/v%, Pure Grade, Junsei Chemical Co., Japan)과 isobutene(C. P., Atheson Gas Products Inc., U. S. A.)을 사용하였고, 질소(99.8%, Shin-il Co., Korea)는 분압 조절 및 반응물의 이송을 위해 사용하였다.

그밖에 수지촉매의 전처리를 위하여 H₂SO₄(98%), NaOH, methanol 등이 사용되었고, Na₂SO₄는 수지촉매의 용량(capacity)측정에 사용되었다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 상압유동식 반응장치는 Fig.

Table 1. Properties of Resins[6, 7]

Properties	Amberlyst - Amberlyst	
	15	XN-1010
Weight capacity of dry resin (meq/g)	4.50	3.30
% of surface-SO ₃ H groups	4.39	52.78
Internal surface area(m ² /g)	55	540
Porosity vol.(%)	36	50
Avg. pore diameter(Å)	265	51
% Swelling in water	60~70	5~10
Density(g/cm ³)	0.875	0.701
Microparticle diameter(μm)	0.06	0.06
Crosslinkage(%)	20~25	*75

* Obtained from experiment.

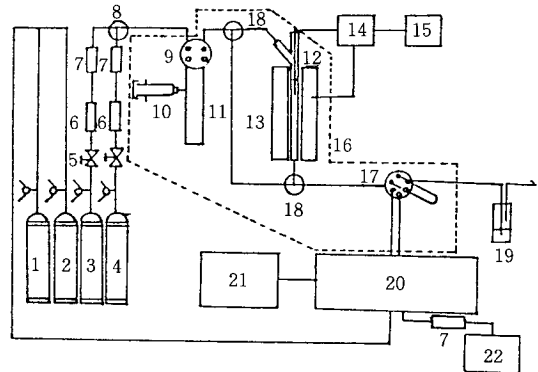


Fig. 1. Schematic diagram of experiment apparatus.

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| 1. Helium Cylinder | 2. Hydrogen Cylinder |
| 3. Isobutylene Cylinder | 4. Nitrogen Cylinder |
| 5. Capillary flow meter | 6. Needle Valve |
| 7. Moisture trap | 8. Aspirator |
| 9. Four way cock | 10. Syringe Pump |
| 11. Evaporator | 12. Reactor |
| 13. Electric furnace | 14. Temperature Controller |
| 15. Temperature Recorder | 16. Heating System |
| 17. Sampling Valve | 18. Three way cock |
| 19. Cold Trap | 20. Gas Chromatograph |
| 21. Data Processor | 22. Compressor |

1에 나타내었다.

반응물 중 isobutene가스와 질소가스는 라인 레귤레이터에서 일정하게 압력이 유지되어 개폐식 밸브, 로타미터를 거쳐 유량이 조절된 후 합쳐져서 탈수제에 의해 극소량의 수분이 제거된 다음에 증발기로 들어가게 하였다.

계 전체는 반응물과 생성물이 응축되지 않도록 열선과 석면 테이프를 감아서 약 120℃로 유지하였고, ethanol은 syringe pump(355, Sage Co. U.S.A.)와

주사기를 사용해 자동적으로 증발기에 유입시켰으며 isobutene은 동반가스로 질소를 이용하여 반응기로 유입되게 하였다. 증발관은 내경 2cm인 동관으로 내부온도는 항상 140°C로 유지시켰으며, raschig ring과 quartz wool을 채워 운반가스와 기상의 반응물이 완전혼합 되도록 하였다.

2. 3. 반응 및 분석

촉매를 반응기속에 0.5gr씩 충전한 후 소정의 온도로 정상상태에 이를 때까지 질소가스를 150 ml/min 정도로 흘려 보낸 다음 반응물을 일정유량 흘려 보내며, 이때 반응물의 분압을 조절하기 위해 질소가스를 희석제로 사용하였으며, 반응물과 생성물의 분석은 gas sampler에 연결된 gas chromatograph(Varian aerograph series 1400, U.S.A.)를 사용하였다. 충전물로는 Porapak Q를 사용하였으며 isobutene, ethanol, TBA, ETBE, isooctene, diethyl ether 등을 분석하였고, 전화율과 선택율은 반응물 또는 생성물의 mole을 기준하여 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{전화율}(X) = \frac{\text{공급한 isobutene} - \text{미반응 isobutene}}{\text{공급한 isobutene}} \times 100$$

$$\text{선택률}(S) = \frac{\text{ETBE}}{\text{ETBE} + \text{TBA} + \text{isooctene} + \text{diethyl ether}} \times 100$$

2. 4. 수지촉매의 전처리와 용량 측정

수지촉매는 전처리 조건에 따라 활성도 및 반응특성의 차이가 있으므로 다음과 같은 통상의 방법[8]으로 처리하여 사용하였다.

입자크기별로 분급된 수지를 부흐너 깔대기에 절반 이하 되게 채운 다음 증류수를 하루 정도 흘려보내 세척한 다음 methanol을 2~4 bed vol/hr속도로 통과시키며 방출액이 methanol 세척액의 색과 같아질 때까지 세척하여 수지내의 잔유기 물질을 제거한다.

다음 증류수를 30분 정도 통과시킨 후 수지층에 증류수가 약간 남아 있을 때 4% NaOH용액과 15% H₂SO₄용액을 4 bed vol/hr 속도로 1시간씩 3회 반복하여 통과시키면서 pore conditioning을 한 후 마지막으로 15% H₂SO₄용액을 2시간 정도 통과시킨다.

이후 증류수를 앞에서와 같은 속도로 흘려보내면서 방출액의 pH가 4 이상될 때까지 세척하고 아스피레

이터가 부착된 흡입기로 표면에 붙은 수분을 충분히 제거시킨 후에 알루미늄 박지에 옮겨 하루 정도 선풍기 앞에서 건조시키고 진공건조기 속에서 120°C로 16시간 건조시킨 다음에 데시케이터 속에 저장하였다.

전처리를 한 수지촉매의 용량을 측정된 결과 Amberlyst-15는 4.75meq/gr, Amberlyst XN-1010은 3.5 meq/gr의 평균값을 나타내었으며 기타 촉매의 물성은 Table 1에 보였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 반응조건에 따른 촉매활성

3. 1. 1. 촉매의 활성 비교

Amberlyst-15와 Amberlyst XN-1010의 반응온도에 대한 촉매활성을 Fig. 2에 나타내었다. 반응온도의 증가에 따라 isobutene의 전화율은 최대점이 존재하고 ETBE의 선택율은 감소하였는데 이는 ETBE 생성에서 열역학적 평형상수가 반응온도의 증가에 따라 감소하고, 부생성물의 평형상수가 증가하기 때문이라 생각되며 Amberlyst XN-1010보다 Amberlyst-15가 더 높은 활성을 나타냈다.

Rodriguez[9] 등은 그물구조형 수지의 가교도를 변화시켜 실험을 하였는데 낮은 가교도의 수지는 겔 내부도 반응에 참여하며 가교도가 커지면 수지내 부표면(겔입자 표면)에 위치한 기능기조차 모두 활용되지 않는 것으로 보고한 바 있고, Diemer[10] 등은 가교도, 표면적, 평균세공크기 등이 다른 촉매수지들을 이용하여 알코올의 탈수반응을 수행한 바 있는데, 그 결과 알코올의 탈수반응에서 미세입자 표면의 활성기보다는 내부의 활성기가 보다 큰 반응활성을 갖는다고 하였다.

Amberlyst-15의 내부표면에 위치한 기능기의 비율은 4.4%로 Amberlyst XN-1010의 52.8%에 비하여 약 1/10 이하이다. 미세입자의 내부표면에서만 반응이 일어난다면 총 기능기당 반응속도는 Amberlyst XN-1010이 10배 정도 크게 얻어져야 하지만 Fig. 9, 10, 11, 12, 13 및 14에서 보는 바와 같이, 실험결과는 Amberlyst-15가 약 3배 가량 큰 경향을 보였으므로 Amberlyst XN-1010의 경우 반응이 겔입자 표면과 내부의 일부분에서만 일어나는 반면 Amberlyst-15는 낮은 가교도에 의해 고분자 매트릭스의 세공크기가 크므로 ethanol이 겔입자 내부까지 완전히 침투해

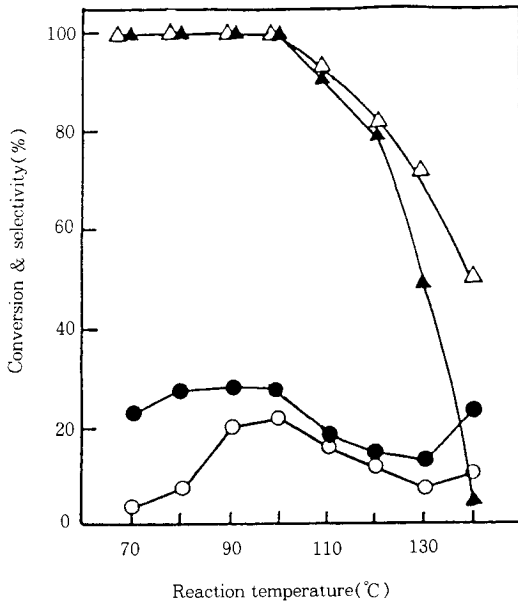


Fig. 2. Comparison of catalytic activities of macroreticular resin catalysts by isobutene conversion and ETBE selectivity.

Molar ratio (EtOH/Isobutene) : 4.5
 W/F : 3.0 gr-cat. hr/gr-mole
 ● : Isobutene conversion Amberlyst-15
 ▲ : ETBE selectivity
 ○ : Isobutene conversion
 △ : ETBE selectivity Amberlyst XN-1010

서 반응이 외부표면뿐만 아니라 내부표면에서도 많이 일어나기 때문에[7] Amberlyst-15에서의 활성이 높은 것이라 사료된다.

3. 1. 2. 반응온도의 영향

접촉시간(W/F) 3.0gr-cat. hr/gr-mol과 반응물 몰비(EtOH/Isobutene)를 4.5로 일정하게 유지하고 반응온도에 따른 실험결과를 Fig. 3 및 4에 나타내었다. 반응온도 100°C까지 ETBE의 선택률은 거의 100%로 일정한 값을 유지하다가 그 이상의 온도에서는 급격히 감소함을 알 수 있는데 이는 TBA와 isooctene, 그리고 diethyl ether와 같은 부산물이 생성되기 때문이라 생각된다.

또한, 반응온도의 증가에 따라 전환율의 최대점이 존재하는데 이유는 발열반응으로 최대 전환율까지는 반응온도 증가에 따라 반응물의 활성도가 크므로 iso-

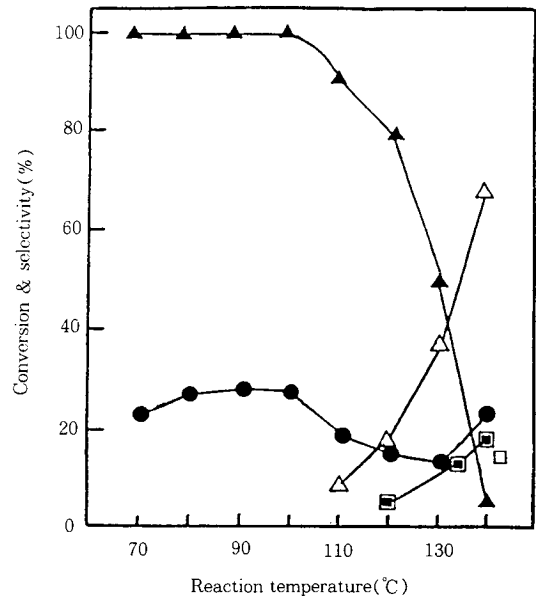


Fig. 3. Effects of reaction temperature on isobutene conversion, ETBE selectivity, iso-octene selectivity, TBA selectivity and di-ethyl ether selectivity.

Catalyst : Amberlyst-15
 Molar ratio (EtOH/Isobutene) : 4.5
 W/F : 3.0gr-cat. hr/gr-mole
 ● : Isobutene conversion
 ▲ : ETBE selectivity
 △ : Di-ethylether selectivity
 ■ : TBA selectivity
 □ : Iso octene selectivity

butene의 전환율이 증가하는 경향을 보이지만 최대 점을 지나서 전환율이 감소하는 것은 평형상수의 감소와 생성된 ETBE가 분해되어 isobutene으로의 역반응이 진행되기 때문이라 생각된다.

3. 1. 3. 접촉시간의 영향

Amberlyst-15촉매에 의한 isobutene의 전환율과 ETBE선택률에 미치는 접촉시간(W/F)의 영향을 반응온도 90°C, 반응몰비(EtOH/Isobutene)=4.5의 조건에서의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 접촉시간이 증가할수록 isobutene의 전환율은 서서히 증가하고, ETBE선택률은 일정한 값을 유지하다가 접촉시간 3.0 gr-cat. hr/gr-mole 이상에서부터는 약간 감소함을 보였는데, 이는 부산물이 생성되기 때문이라 생

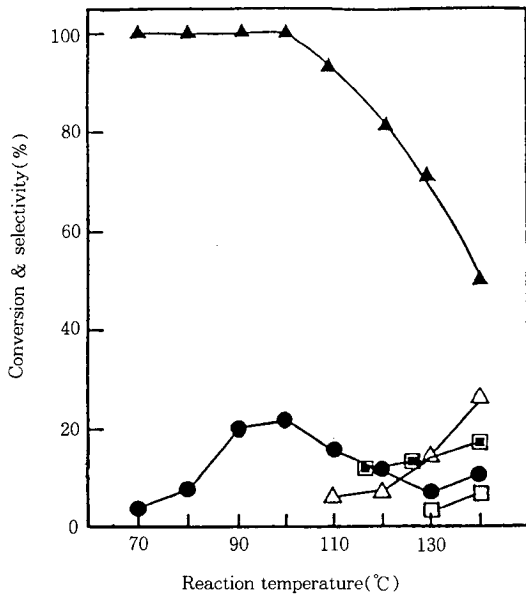


Fig. 4. Effects of reaction temperature on isobutene conversion, ETBE selectivity, iso-octene selectivity, TBA selectivity and di-ethyl ether selectivity.

Catalyst : Amberlyst XN-1010

Molar ratio (EtOH/Isobutene) : 4.5

W/F : 3.0gr~cat.hr/gr-mole.

- : Isobutene conversion
- ▲ : ETBE selectivity
- △ : Di-ethyl ether selectivity
- : TBA selectivity
- : Iso octene selectivity

각된다.

3. 2. 속도론적 고찰

3. 2. 1. 물질전달저항

Macropore내의 확산이 반응속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Table 2에서 보는 바와 같이 입자의 크기에 따른 반응속도의 변화가 작기 때문에 macropore내에서의 반응물의 농도구배도 무시할 수 있다고 보며, 입자크기가 변하여도 수지 내부의 구성요소인 겔형 미세입자의 크기는 변하는 것이 아니므로 겔형 미세입자의 반응속도에 미치는 영향은 소정의 온도 및 농도에서 단위입자당 영향은 비슷할 것이다.

또한, 수지촉매 입자 표면에서의 외부확산저항을

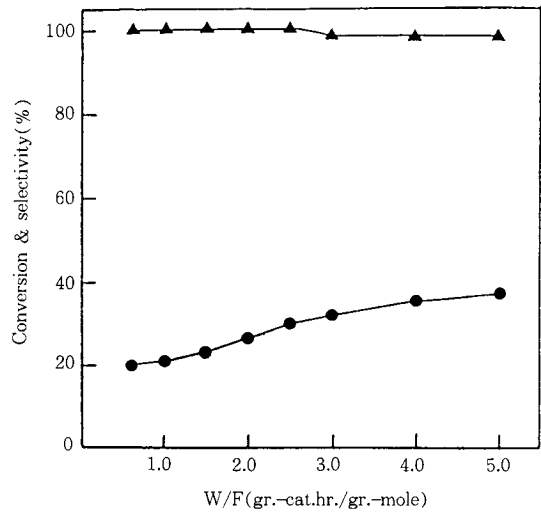


Fig. 5. Effects of contact time on isobutene conversion and ETBE selectivity over amberlyst-1.5
Reaction temperature(°C) : 90°C
Molar ratio(EtOH/Isobutene) : 4.5
● : Isobutene conversion
▲ : ETBE selectivity

Table 2. Effect of Particle Size on ETBE Reaction Rate

Amberlyst	Particle diameter(mm)	Reaction rate × 10 ³ (mol/eq.sec)
	0.833-0.991	3.03
Amberlyst	0.542-0.833	3.06
-15	0.370-0.542	3.11
	0.287-0.370	2.99
Amberlyst	0.370-0.542	1.52
XN-1010	0.542-0.833	1.63
	0.833-0.991	1.54

Temp. : 80°C P_A,P_B : 0.15(atm)

조사하기 위해 공간속도(space velocity)는 고정시키고 반응물 유량만 변화시켰을 경우 약 150ml/min 이상일 때는 거의 반응속도가 일정하게 되어 외부 물질 저항도 무시할 수 있었다.

그리고, 촉매층의 형태를 바꾸면서 반응속도의 변화를 관찰한 결과 반응속도에 영향이 없었으므로 반응기내의 역기류 현상의 가능성도 배제할 수 있었다. 역공간속도(inverse space velocity)를 변화시키면서 전환율을 조사하였을 때 전환율이 8%까지는 선형적

관계를 보였으며, 실제실험은 전화율 7% 이내에서 입자크기 16~50mesh(0.991~0.287mm) 범위의 촉매를 매 실험마다 충전하여 사용하였다.

3. 2. 1. 온도 및 조성의 영향

온도와 조성에 대한 반응 속도의 변화를 Fig. 6 및 7에 도시하였다. Isobutene의 분압이 큰 경우는 온도가 올라갈수록 반응속도가 감소하고 작을 경우는 반응속도가 최대가 되는 점이 존재함을 알 수 있으며, 반응온도에 따라 반응속도가 감소하거나 최대점이 존재하는 것은 촉매활성 저하현상, 확산관계 현상, 열역학 평형 및 흡착량 감소 등의 원인으로 사료되나 본 실험결과만으로는 단정하기 어렵다.

다만 본 실험에서의 전화율이 이론적 평형전화율에 비해 낮고 생성된 ETBE는 빠른 반응물 기류에 의해 쉽게 제거되어 평형에 도달하지 못할 것으로 사료되므로 열역학 평형에 의한 반응속도의 감소라고는 보기 어렵다. 촉매의 활성 저하현상은 촉매의 구조적 변화, 반응물 중의 불순물에 의한 비가역적 화학흡착에 의한 피독현상, 반응물이나 생성물 혹은 미지의 중간생성물로부터의 carbonaceous residues의 침적에 의한 coking 등의 원인으로 일어날 수 있다고 보면, 촉매의 구조적 변화를 알아보기 위해 DSC(differential scanning calorimeter)를 사용하여 Amberlyst-15와 Amberlyst XN-1010의 두 촉매를 실험해 본 결과 40~160°C의 영역 내에서는 아무런 탈 황산화(desulfonation) 등의 현상을 발견 할 수 없었고 또한 문헌에서도 170°C까지 아무런 구조적 변화가 없음이 알려져 있다[2].

Fig. 8는 ETBE에 대한 diisobutene의 반응속도비를 온도에 대해 plot한 것인데 100~120°C 부근에서 그 값이 크게 증가함을 보이며 이는 반응속도가 최대를 보이거나 혹은 급격히 감소하는 온도 영역과도 거의 일치하고 있다. 결국 비활성화 과정의 중간생성물로 예상되는 diisobutene의 증가율은 반응속도의 감소와도 밀접한 관계가 있다고 사료된다.

이는 100°C 전후 산촉매하에서 isobutene의 이량체화가 관찰되는 Bayer[11] 공정에서의 결과와 부합되는 현상으로 본 실험에서도 수지촉매 내에서 이와 같은 올리고머들이 형성된다고 볼 때 이들은 친유성인 고분자 중심구조에 흡착하게 되고 반응이 더욱 진행되어 분자량이 커질 경우 술폰산기를 덮게 되거나 세공을 막게 되어 반응물의 확산저항을 증가시키는

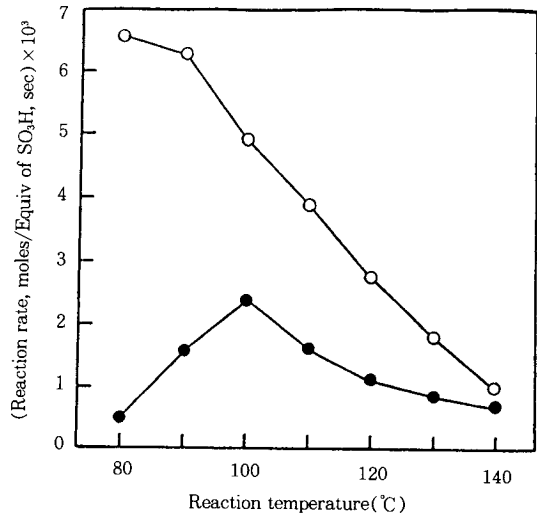


Fig. 6. Effect of feed composition and temperature on reaction rate over amberlyst-15.
○ : P_{EtOH}=0.28atm. P_{Isobutene}=0.72atm
● : P_{EtOH}=0.72atm. P_{Isobutene}=0.28atm

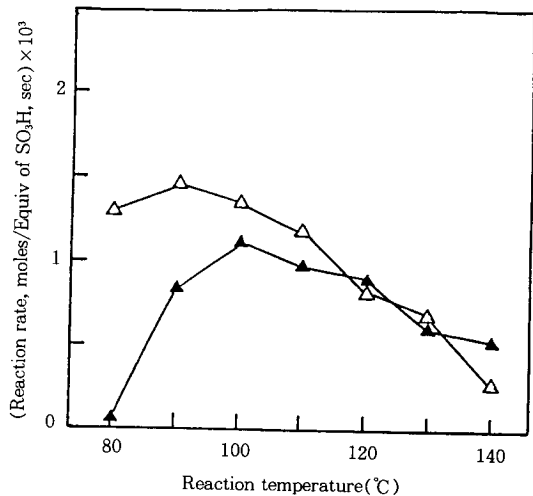


Fig. 7. Effect of feed composition and temperature on reaction rate over amberlyst XN-1010.
○ : P_{EtOH}=0.28atm. P_{Isobutene}=0.72atm
● : P_{EtOH}=0.72atm. P_{Isobutene}=0.28atm

양상을 나타내게 되든지 혹은 카보니움 이온에 대한 ethanol과 경쟁적 반응 등의 양상으로 ETBE반응속도를 저하시키게 될 것으로 보여진다.

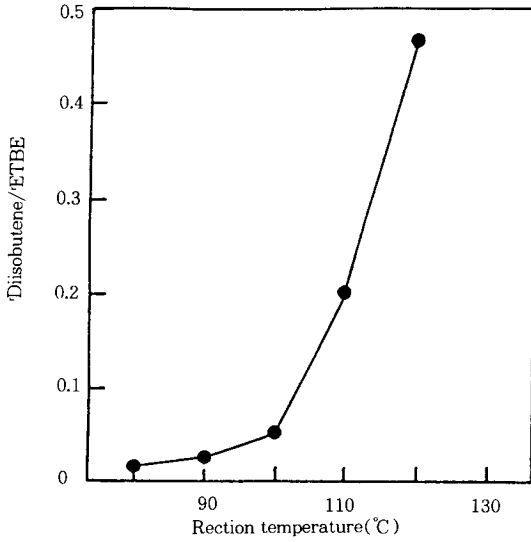
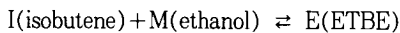


Fig. 8. Effect of temperature on selectivity over amberlyst-15 $P_{E_{ION}}=0.28$ (atm).

한편 온도가 높아질 경우 반응물의 수지 내로의 흡착력이 감소하게 되어 반응속도가 떨어지게 되는 가능성이 있다고 볼 수 있다. 따라서 일정온도까지는 반응속도 상수의 커짐이 흡착력 감소보다 우세하지만, 최대점 이후의 고온에서는 반응속도 상수의 커짐보다 반응물의 흡착력 감소로 인한 효과가 더욱 우세하여 반응속도가 감소된다고 생각된다. 또 isobutene의 농도가 큰 영역에서는 다량체화 반응이나 중합반응에 의한 촉매 비활성화 가능성도 배제할 수 없으며, 결국 이와 같은 현상이 복합되어 실험결과 반응속도에 최대점이 나타난 것으로 생각된다.

3. 2. 3. 반응기구와 속도식의 제안

이온교환 수지촉매는 활성점이 비교적 균일하기 때문에 기상반응에서 반응물의 흡착은 경쟁적으로 일어난다고 추정되고[12-15] 반응속도가 분압에 따라 선형적으로 증가하거나 감소할 때는 2차나 3차 흡착항을 갖는 LHHW 속도식 model의 일반적인 형태[16-18]이므로 다음의 반응식에 따른



제안 가능한 반응기구는 15가지이고[16], 각 반응기구는 4가지의 율속단계에 따라 60개의 반응속도 model을 세울 수 있다. Model의 적합성을 검토하기

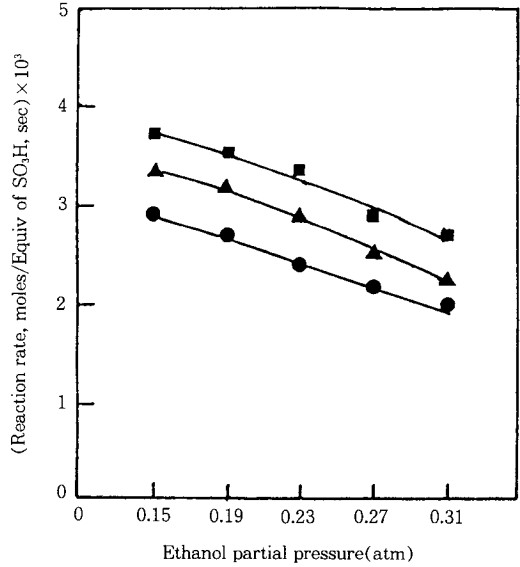


Fig. 9. Effect of P_{EtOH} on reaction rate of ETBE formation over amberlyst-15 at $P_{i-C4}=0.08$ (atm).

■ : 100°C ▲ : 90°C ● : 80°C

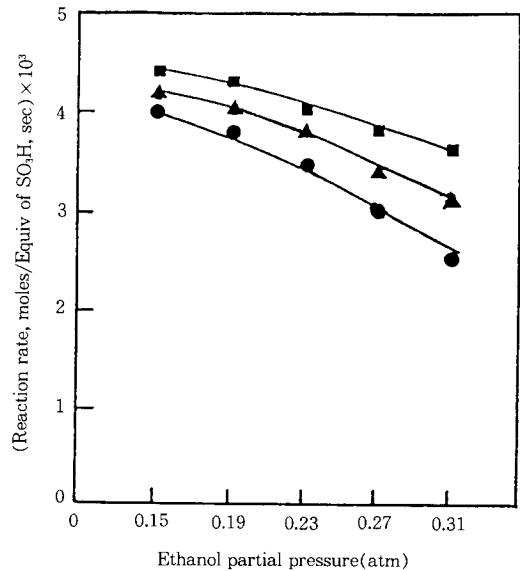


Fig. 10. Effect of P_{EtOH} on reaction rate of ETBE formation over amberlyst-15 at $P_{i-C4}=0.12$ (atm).

■ : 100°C ▲ : 90°C ● : 80°C

위하여, $P_I=P_M=0$ 일 때 또는 어느 한쪽 분압이 0일 때 $r=0$ 인 경계조건과 P_I 에 대한 플라스 편미분과 P_I

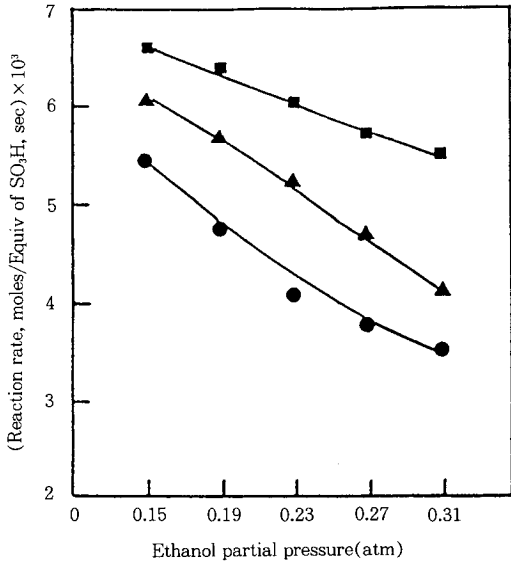


Fig. 11. Effect of P_{EtOH} on reaction rate of ETBE formation over amberlyst-15 at $P_{i-C4}=0.15$ (atm).

■ : 100°C ▲ : 90°C ● : 80°C

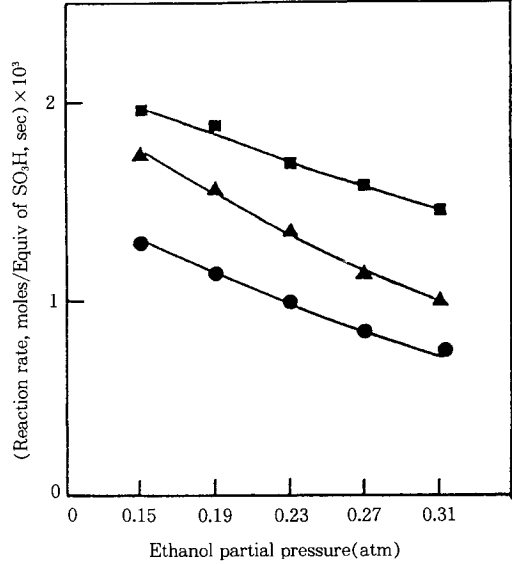


Fig. 13. Effect of P_{EtOH} on reaction rate of ETBE formation over amberlyst XN-1010 at $P_{i-C4}=0.12$ (atm).

■ : 100°C ▲ : 90°C ● : 80°C

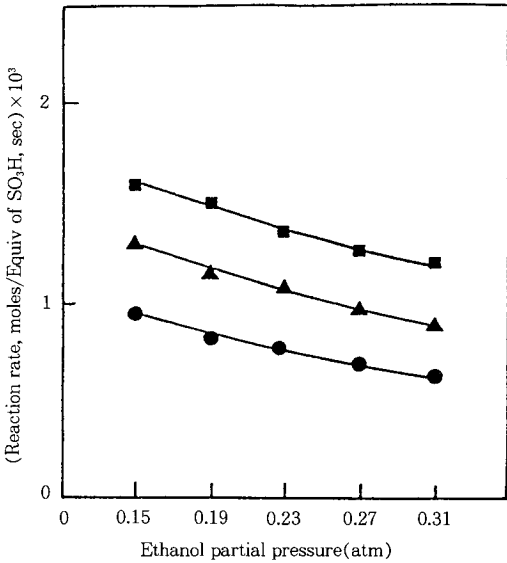


Fig. 12. Effect of P_{EtOH} on reaction rate of ETBE formation over amberlyst XN-1010 at $P_{i-C4}=0.08$ (atm).

■ : 100°C ▲ : 90°C ● : 80°C

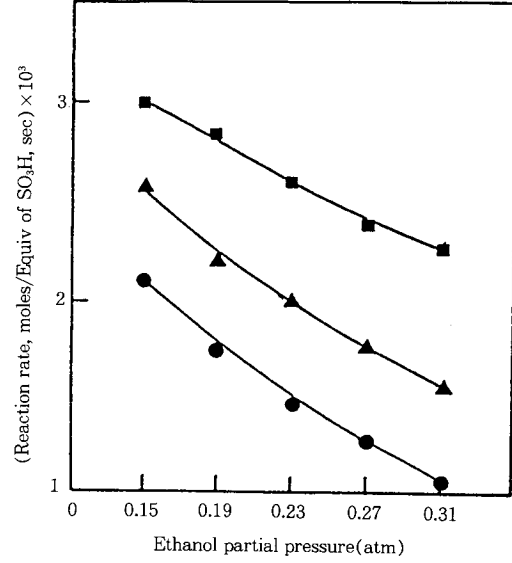


Fig. 14. Effect of P_{EtOH} on reaction rate of ETBE formation over amberlyst XN-1010 at $P_{i-C4}=0.15$ (atm).

■ : 100°C ▲ : 90°C ● : 80°C

와 P_M 에 대한 반응속도의 최대점을 충족시키는 18개의 반응속도 model 중에서 일정한 isobutene 압력에

서 ethanol 분압에 따른 반응속도 데이터를 Quattro-Pro를 이용한 선형회귀법에 의한 결정계수가 1에

Table 3. Mechanisms Proposed to Explain ETBE Synthesis Reaction

Mechanism	Isobutene adsorption	Ethanol adsorption	Surface reaction	ETBE desorption
1	$I + * \rightleftharpoons I*$	$M + * \rightleftharpoons M*$	$I * M * \rightleftharpoons E * + *$	$E * \rightleftharpoons E + *$
2	$I + * \rightleftharpoons I*$	$M + * \rightleftharpoons M*$	$I * M * + * \rightleftharpoons E * + *$	$E * \rightleftharpoons E + *$
3	$I + 2 * \rightleftharpoons 2I_{1/2} *$	$M + * \rightleftharpoons M*$	$2I_{1/2} * M * \rightleftharpoons E * + 2 *$	$E * \rightleftharpoons E + *$
4	$I + 2 * \rightleftharpoons 2I_{1/2} *$	$M + * \rightleftharpoons M*$	$2I_{1/2} * M * \rightleftharpoons 2E_{1/2} * + 2 *$	$2E_{1/2} * \rightleftharpoons E + 2 *$

Table 4. Kinetic Equations Complying with the Boundary Conditions

Mechanism	Rate-determining step	Kinetic model	Kinetic equation
1	Surface Reaction	1	$r = \frac{kK_i K_M (P_i P_M - P_E / K)}{(1 + K_i P_i + K_M P_M + K_E P_E)^2}$ $r_0 = \frac{kK_i K_M P_{i0} P_{M0}}{(1 + K_i P_{i0} + K_M P_{M0})^2}$
2	Surface Reaction	2	$r = \frac{kK_i K_M (P_i P_M - P_E / K)}{(1 + K_i P_i + K_M P_M + K_E P_E)^3}$ $r_0 = \frac{kK_i K_M P_{i0} P_{M0}}{(1 + K_i P_{i0} + K_M P_{M0})^3}$
3	Surface Reaction	3	$r = \frac{kK_i K_M (P_i P_M - P_E / K)}{(1 + (K_i P_i)^{1/2} + K_M P_M + K_E P_E)^3}$ $r_0 = \frac{kK_i K_M P_{i0} P_{M0}}{(1 + (K_i P_{i0})^{1/2} + K_M P_{M0})^3}$
4	Surface Reaction	4	$r = \frac{kK_i K_M (P_i P_M - P_E / K)}{(1 + (K_i P_i)^{1/2} + K_M P_M + (K_E P_E)^{1/2})^3}$ $r_0 = \frac{kK_i K_M P_{i0} P_{M0}}{(1 + (K_i P_{i0})^{1/2} + K_M P_{M0})^3}$

Table 5. Estimated Kinetic Parameters for Model 2

Temperature °C	Amberlyst 15			Amberlyst XN 1010		
	k mol/eq.sec	K _M atm ⁻¹	K _i atm ⁻¹	k mol/eq.sec	K _M atm ⁻¹	K _i atm ⁻¹
80	0.37	5.78	0.83	0.16	7.05	0.72
90	0.61	5.2	0.53	0.51	5.55	0.22
100	1.53	3.58	0.19	0.96	4.0	0.137

가깝고 표준편차가 최소가 되는 가능한 model을 선정하여 그 반응기구를 Table 3에 나타내었고, 그물구조형 이온교환 수지촉매의 활성점으로 화학적으로 균일하고 반응물의 흡착은 경쟁적으로 일어난다고 [16, 18] 추정하면 이들 반응의 율속과정은 표면반응 일 것이라 생각되어 반응기구에 따른 속도식을 도출하고, 아울러 초기 속도식 등도 Table 4에 수록하였다. 여기서 속도론적 model 3과 4의 초기 속도식은 같음을 알 수 있고 Tejero 등[16]이 제안한 것과 동일 하였다.

Fig. 9, 10 및 11는 Amberlyst-15 촉매하에서 그리고 Fig. 12, 13 및 14는 Amberlyst XN-1010 촉매하에서 isobutene의 압력을 0.08, 0.12, 및 0.15 atm 으로 고정시킨 다음 ethanol의 분압변화에 따른 반응속도를 각각 80°C, 90°C, 100°C에서 관찰한 결과이다.

이들 그림에서 보면 isobutene의 분압이 증가하면

반응속도가 증가함을 알 수 있었고, isobutene은 반응속도를 증가시키나 ethanol의 분압이 증가하면 반응속도가 감소함도 알 수 있었다. 어떠한 경로를 통해 이러한 현상에 이르는지는 분명치 않으나 ethanol의 흡착이 강하기 때문에 촉매활성점의 점유가 지속된 결과 흡착량이 중요하게 되어 촉매 활성은 오히려 저하되며, 반면 isobutene의 흡착은 약하기 때문에 반응속도를 증가시키는 것으로 해석되어 이는 흡착량이 2차나 3차를 갖는 LHHW반응기구의 일반적인 형태와도 일치한다.

실험결과 Table 4의 여러 모델중에서 속도론적 model 2가 가장 적합하였다.

Table 5은 model 2식에 의해 구한 표면반응속도상수와 흡착평형상수를 수록한 것이다. 반응온도가 증가함에 따라서 속도상수는 증가하고 흡착평형상수는 감소함을 알 수 있는데 이는 반응온도가 증가함에 따라 생성물의 반응속도가 빠르게 일어남을 나타내고

Table 6. Apparent Activation Energies for Model 2

	Amberlyst-15	Amberlyst XN-1010
Activation energy Kcal/mol	18.64	24.19

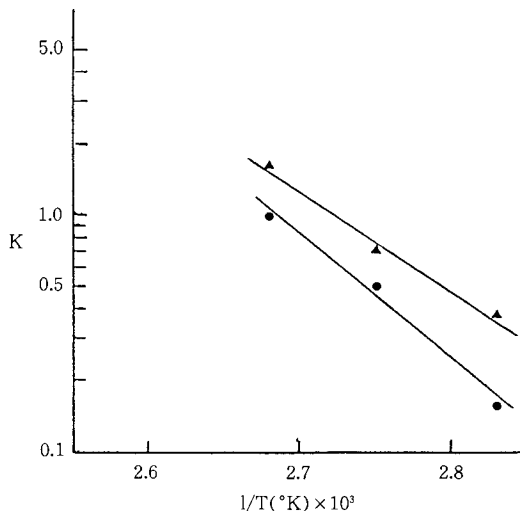


Fig. 15. Arrhenius plot of reaction rate constant.

- ▲ : Amberlyst-15
- : Amberlyst XN-1010

흡착은 약하게 일어남을 보여주고 있다. 또한, ethanol의 흡착평형상수가 isobutene의 흡착평형상수보다 훨씬 큰 것으로 보아 촉매표면에서 ethanol은 강하게 흡착한 반면 isobutene은 약하게 흡착함을 알 수 있다.

Fig. 15는 온도에 따른 표면반응 속도상수들을 Arrhenius plot한 것이고, 기울기로부터 구한 겉보기 활성화 에너지는 Table 6에 수록하였다.

4. 결 론

고정층 상압유동식 미분형 반응 장치에서 그물 구조형 수지촉매에 의한 ETBE 기상합성 실험을 행한 결과는 다음과 같다.

1. Amberlyst-15가 Amberlyst XN-1010에 비해 활성이 좋았는데 그 이유는 겉형 미세입자 내부활성점의 반응참여 여부로 인한 결과로 생각된다.
2. 반응온도 상승에 따라 반응속도의 최대점의 존재는 반응속도상수의 증가와 수지 표면에서 흡착상수 저하의 경쟁적 효과로 해석할 수 있다.
3. 반응속도 model은 한 활성점에 흡착한 ethanol

과 다른 활성점에 흡착한 isobutene이 흡착된 에테르 분자를 생성하기 위해 새로운 활성점 하나가 첨가되는 흡착항이 3차이고, 표면반응이 속도결정 단계인 LHHW model이 적합함을 알 수 있었고, 활성화에너지는 Amberlyst-15의 경우 18.64 Kcal/mol, Amberlyst XN-1010의 경우 24.19Kcal/mol이었다.

감 사

본 연구의 수행에 있어서 RCCT(포항공대 촉매기술 연구센터)의 지원에 감사드립니다.

사용기호

- E : Ethyl Tertiary Butyl Ether(ETBE).
- E : activation energy (kcal/mole).
- F_i : molar flow rate of compound i (mole/hr).
- I : isobutene.
- g : vapor phase.
- k : reaction rate constant (g-cat. hr/mole).
- K : equilibrium constant for the reaction (atm^{-1}).
- K_i : adsorption equilibrium constant of substance i (atm^{-1}).
- M : ethanol.
- P_i : partial pressure of the substance i (atm).
- P_{i0} : initial partial pressure of the substance i (atm).
- r : reaction rate (mole/eq. sec).
- r_0 : initial reaction rate (mole/eq. sec).
- S : selectivity.
- S' : sum of squares of lack of fit.
- T : absolute temperature (K).
- W : weight of catalyst (equiv).
- W/F_i : reciprocal space velocity (eq. sec/mole).
- X_i : degree of conversion of reactant i .
- x_i : molar fraction of substance i in exhaust gases.
- *
- θ_i : fraction of surface coverage in component i .
- ΔH_{a_i} : adsorption enthalpy(kcal/mole).
- ΔS_{a_i} : adsorption entropy of substance i (kcal/mole. K).

ΔS_g^0 : adsorption entropy of gaseous states in component i (kcal/mole. K).

참고 문헌

1. L. M. Tau and B. H. Davis, *J. Applied Catalysis*, **53**, 263(1989).
2. A. R. Pitochelli, "Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects", Rohm and Hass Co., Philadelphia, U.S.A. (1975).
3. Rohm and Hass Co., "Amberlyst 15", Philadelphia, May(1972).
4. F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York (1962).
5. Z. Prokop and K. Setinek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **47**, 1613 (1982).
6. N. Bothe and H. Widdecke, *Polymer*, **20**, 850 (1979).
7. R. M. Wheato and E. F. Harrington, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1976(1952).
8. 이진형, 석사학위논문, 전남대학교. (1994).
9. O. Rodriguez and K. Setinek, *J. Catal.*, **39**, 449 (1975).
10. R. B. Diemer, Jr., K. M. Dooley, B. C. Gates, and R. L. Albright, *J. Catal.*, **74**, 373(1982).
11. K. Weissmehl and H. J. Arpe, "Industrial Organic Chemistry", Verlag. Chem., Weinheim (1983).
12. R. L. Kabel and L. N. Johnson, *AIChE J.*, **8**, 621 (1962).
13. B. C. Gates and L. N. Johnson, *AIChE J.*, **17**, 981(1971).
14. R. Thornton and B. C. Gates, *J. Catal.*, **34**, 275 (1974).
15. L. Beranek, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **16**, 1(1977).
16. J. Tejero, J. Cunill, and J. F. Izquierdo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **280**, 1269(1989).
17. F. Cunill, F. Tejero, and J. F. Izquierdo, *Applied Catal.*, **34**, 341(1987).
18. K. Setinek and L. Beranek, *J. Catal.*, **17**, 306 (1970).