

고체산 촉매에서의 1-펜텐의 골격이성화반응

홍 성 수 · 우 희 철 · 이 근 대*

부경대학교 공과대학 화학공학과, *표면공학과
(1996년 4월 12일 접수, 1996년 7월 27일 채택)

The Skeletal Isomerization of 1-Pentene over Solid Acid Catalysts

Seong-Soo Hong, Hee-Chul Woo, and *Gun-Dae Lee

Dept. of Chemical Engineering and *Dept. of Surface & Coating Engineering,
College of Engineering, Pukyong National University, Pusan, 608-739, Korea

(Received April 12, 1996, Accepted July 27, 1996)

요 약 : 여러 가지의 고체산 촉매에 의한 1-펜텐의 골격이성화 반응에서 반응활성, 선택도, 반응메카니즘 및 촉매의 산의 세기와 촉매활성과의 관계를 연구하였다. 여러 가지의 고체산 촉매중에서 천연제올라이트가 가장 높은 활성을 보여주었고, 불소나 황산으로 처리된 η -알루미나는 변형되지 않은 경우에 비해 활성이 크게 증가하였다. 한편 반응온도가 증가할수록 이소펜텐의 수율이 증가하였고, 접촉시간의 증가에 따라 이소펜텐의 수율이 증가하였다. 그러나 높은 반응온도와 아주 긴 접촉시간에서는 크래킹 반응의 생성물이 증가하였다. 금속이온으로 치환된 천연제올라이트에서의 활성은 감소하였고, 이것은 금속이온의 polarizing power와 관계가 있는 것으로 나타났다. 암모니아 승온탈착실험 결과에 의하면 촉매의 활성은 촉매의 산의 세기와 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다.

Abstract: In the skeletal isomerization of 1-pentene over various solid acid catalysts, we have studied catalytic reactivity, selectivity, reaction mechanism and the relation between acid strength of catalysts and catalytic activity. Natural zeolite shows highest activity among the all catalysts and the modified η -alumina with fluorine and sulfuric acid shows higher activity than unmodified η -alumina. The yield of isopentene increases with increasing temperature and increasing contact time. However the cracking products increase at the high temperature and very high contact time. In addition, the activity of natural zeolite exchanged with metal cation decreases and shows good relation with the polarizing power of metal cation. According to the result of ammonia TPD, the acid strength of catalysts has an effect on catalytic activity.

1. 서 론

1990년 미국 대기정화법(Clean Air Act)의 개정 에 따라 가솔린의 무연화가 요구되었고, 우리나라에 서도 1993년부터 가솔린의 무연화와 더불어 0.5% 이상의 산소가 가솔린에 함유되도록 그 제조기준을 강화하였다.

가솔린의 무연화에 따른 옥탄가 향상 방법에는 이 상적인 첨가제로서 공해문제와 상분리가 없는 특정한 도에서 끓는점을 가진 에테르류의 첨가제외에 가솔린 중에 포함되어 있는 방향족화합물의 함량을 증가시키 거나 알코올과 같은 함산소물질을 첨가하는 방법 등 이 제시되어 있으나, 벤젠을 포함한 방향족화합물은 발암성 유해물질과 질소산화물의 발생 측면에서 규제

의 대상이 되어 그 한계가 있으므로, 또 하나의 방법인 에테르류와 알코올의 첨가가 현재의 기술적 여건으로 보아 가장 유리한 것으로 생각된다[1-2]. 그러나 에테르의 경우에는 완전 상업화가 되어 있는 반면에 알코올은 여러 공정(예; IFP, MAS 공정 등)이 개발된 상태이나 현재의 낮은 석유가와 맞물려 아직은 경제성면에서 에테르류에 비해 뒤지므로 에테르류의 옥탄가 향상제가 가장 유망한 것으로 보고되고 있다[3]. 이러한 에테르류의 옥탄가 향상제로서 MTBE (methyl-t-butyl ether)와 TAME(t-amylmethyl ether) 등의 합산소물질들이 각광을 받고 있고 또한 이들 첨가제들은 일산화탄소 및 유해한 오존의 생성을 촉진시키는 활성탄화수소 등의 공해오염원의 배출을 감소시킬 수 있는 유리한 점도 있다. MTBE와 TAME의 RON(research octane number)는 각각 118과 112로서 isobutylene과 isoamylene을 메탄올과 반응 시킴으로서 합성되어진다. 결국 이러한 가솔린의 무연화 추세는 에테르류의 옥탄가 향상제의 원료로 사용되는 iso-olefin의 공급을 요구하게 되었다. 따라서 제한적인 iso-olefins들의 공급에 따른 에테르류의 옥탄가 향상제의 생산은 현재 급증하고 있는 이들의 수요를 충족시킬 수 없으므로 보다 안정적인 원료공급능력의 조기 확보와 부산물의 최적 활용방안을 마련한다는 측면에서 촉매를 이용한 새로운 이성화공정의 개발이 요구되고 있다. 그 한가지의 방법으로는 n-alkane을 이성화하여 iso-alkane을 얻은 다음 탈수소하여 제조하는 방법으로서 n-alkane은 연료로서 LPG 대신 천연가스가 대체되고 있어 많은 국가에서 사용되고 있다[4]. 또 하나의 대안은 n-alkene을 골격이성화하여 직접적으로 가지달린 이성체를 얻는 방법이다. 이들 방법 중 전자는 two step공정으로서 초기설비 투자비와 운전비용으로 인해서 신 설을 꺼리고 있는 추세이다. 한편 후자의 방법은 저렴한 초기 투자비와 낮은 운전비용 등으로 세계적인 관심이 집중되고 있다. 특히 C_5 유분도 C_4 에서와 같은 이성화 공정을 통해서 TAME의 원료인 isopentene을 확보할 수 있다는 점에서 그 중요성을 평가받고 있다.

실제로 미국에서 이러한 C_4 및 C_5 유분의 골격이성화 공정을 개발하고자 많은 노력을 하고 있으며, 특히 이 공정은 기존의 장치를 그대로 이용하는 것이므로 단지 이 골격이성화 반응에서 이소부틸렌과 이소펜텐을 선택적으로 합성할 수 있는 촉매의 개발이 시급한 실정이다. 현재까지 미국과 유럽의 많은 특허에

서 이 골격이성화 반응에서 선택성이 뛰어나고 비활성화가 일어나지 않는 촉매들에 대해서 보고하고 있다[5-12]. 그러나 이들 촉매의 대부분은 전체적으로 금속산화물을 알루미늄이나 담지시키거나 불소 및 황산 등으로 처리한 알루미늄을 촉매로 사용하였다.

많은 촉매들이 이러한 목적을 위하여 시험되어졌는데, 최근 연구에 의하면 alumina[14], sulfated alumina[15], 및 tin phosphate[16] 등의 촉매가 활성을 갖고 있는 것으로 보고된 바 있다. 또한 silica-alumina와 fluorinated alumina와 같은 변형된 alumina 촉매는 공업적으로 많이 특허화 되어 있다[10-11]. Choudhary와 Doraiswamy 등[17]은 제올라이트 및 변형알루미나로 이루어진 그룹별 screening 실험결과 불소가 처리된 알루미나의 경우 1% 불소가 함유된 에타알루미나가 가장 높은 활성과 선택도를 가진다고 보고하고 있다. 그러나 이들 촉매는 부반응으로서 올레핀의 중합반응을 억제할 수 없다[18].

본 연구실에서는 1-부텐의 골격이성화 반응을 여러가지의 산 촉매상에서 행하여 선택적으로 이소부텐을 얻을 수 있는 활성과 선택성이 뛰어난 촉매를 찾고 그 특성을 조사한바 있다. 특히 그 중에서 천연제올라이트는 다른 산 촉매반응에서 높은 활성을 보여주고 있고 그 값도 매우 저렴하므로 공업적인 촉매로서 부가가치가 클 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 계속적인 연구로서 1-펜텐을 골격이성화시켜 이소펜텐을 생성시킬 수 있는 반응조건을 조사하고 반응온도, 반응물의 분압 및 접촉시간등의 반응조건에 따른 촉매의 활성과 이소펜텐의 선택도의 변화를 조사하고자 한다. 또한 1-펜텐 등의 골격이성화 반응을 행하여 올레핀계 탄화수소의 골격이성화 반응의 반응기구를 조사하고자 한다. 이러한 결과는 공업적으로 이소올레핀의 계속적인 공급을 가져올 뿐만 아니라 학문적으로도 탄화수소의 골격이성화 반응을 연구하는데 도움을 줄 수 있을 것으로 생각된다.

2. 실험

1-pentene의 골격이성화를 위한 촉매표면에 강한 산점을 지닌 금속산화물과 제올라이트를 촉매로 사용하였다. 금속산화물 촉매로서는 알루미늄(감마 및 에타형)와 실리카-알루미나(SAH-1 및 SAL-2)를 사용하였으며, 알루미늄은 불소 및 황산으로 변형시킨 촉매를 제조하였다. 불소원으로는 NH_4F 를 사용하

였으며, 이를 증류수에 용해시켜 0.01~0.08N-F 범위의 농도를 제조하고 건조된 알루미늄을 이들 용액 상에서 24시간 평형흡착시켜 제조하였다. 또한 황산 처리는 평형흡착법으로 행해졌으며, 이 때의 농도는 pH 0.4~8.5의 범위로 하였다. 제올라이트는 합성제올라이트인 Y형과 mordenite(HM-10, HM-20) 및 천연제올라이트(경북 영일산)를 사용하였다. 천연제올라이트는 수소형태로 이온교환 된 것을 제조하여 사용하였다. 또한 이들을 여러가지의 금속이온으로 이온교환시켜 제조하였다. 한편 헤타로폴리산인 12-팅스토인산은 문헌의 제조법에 따라 제조하였다[19].

제조된 촉매의 물리적 및 화학적 성질을 알아보기 위해 특성분석을 행하였다. 우선 제조된 촉매의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절분석(XRD, Rigaku Co. Model DMax, target: Cu-K α)을 행하였고, 또한 천연제올라이트의 이온교환의 정도와 실리카에 대한 알루미늄의 비율을 알아보기 위해 원소분석을 행하였다. 제조된 촉매의 표면적을 표면적 측정장치(Quanta Chrome surface area analyzer)로 측정하였다.

한편 1-펜텐의 골격이성화반응에 사용된 촉매들은 고체산 촉매로서 촉매표면의 산의 세기와 산점의량은 촉매의 활성과 밀접한 관계를 가지고 있으므로 이를 조사하기 위해 암모니아 승온탈착 실험을 행하였다.

1-펜텐의 골격이성화반응은 상압하에서 continuous flow system을 사용하였다. 반응에 사용된 반응물인 1-펜텐(Aldrich 95%)은 -10°C 로 유지되는 low temperature cooling bath에 담겨진 liquid saturator를 헬륨이 통과함으로써 일정량의 펜텐을 공급하도록 하였다. 반응기는 직경 0.9cm, 길이 22.2cm의 석영관을 사용하였고, 촉매는 반응기의 중심부에 석영층으로 지지되었다. 반응온도는 PID식 온도조절계(HY-P100 controller)에 의해서 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 범위로 조절되었다. 이때 사용된 열전대는 K형이었다. 촉매는 약 0.5g을 사용하였고, 반응을 행하기전에 촉매의 안정화를 위해 반응온도보다 50°C 정도 높은 온도에서 20ml/min의 유속을 가진 H_2 에 의해 1시간동안 전처리하였다. 반응물과 생성물의 분석은 반응기에 on-line으로 연결된 기체크로마토그래프(Shimadzu Model 4-C)로 하였으며, Flame Ionization Detector(FID)로 분석하였고, 많은 C_3 이성질체를 분리하기 위해서 길이 30ft, 직경 1/8in의 23% SP-1700 on 80/100 Chromosorb P AW 충전분리관을 사용하였다. 또한 운반가스로는 30ml/min의 유속을 지닌 헬

륨을 사용하였고, oven의 온도는 90°C 로 하였다. 한편 반응물 및 생성물의 정량화는 문헌에서 나타난 감도값을 이용하여 절대검량법으로 분석하였다[20].

1-펜텐으로부터 이소펜텐으로의 골격이성화 반응에 대한 전환율, 선택도 및 수율은 다음식에 의해 계산되었다.

$$\text{전환율}(\%) = (\text{반응한 1-펜텐의 wt\%} / \text{공급된 1-펜텐의 wt\%}) \times 100$$

$$\text{선택도}(\%) = (\text{생성된 이소펜텐의 wt\%} / \text{반응한 1-펜텐의 wt\%}) \times 100$$

$$\text{수 율}(\%) = (\text{생성된 이소펜텐의 wt\%} / \text{공급된 1-펜텐의 wt\%}) \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성

천연제올라이트의 결정구조를 알아보기 위해 X-선 회절분석을 행하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

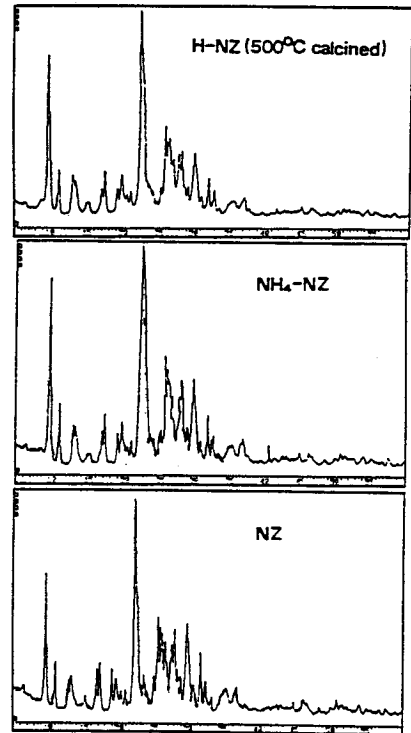


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of natural zeolites.

Table 1. Conversion and Selectivity of Various Catalysts

Product Distribution	Catalyst										
	γ -Al ₂ O ₃	η -Al ₂ O ₃	HM 10	HM 20	HY	SAH-1	SAL-2	HPW	NZ	H-NZ	
C ₁	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	
C ₂	0.0	0.0	0.7	15.8	0.2	2.1	1.1	0.0	0.0	0.9	
C ₃	0.0	0.2	3.0	5.4	0.5	5.5	5.1	1.0	0.1	1.8	
C ₄	0.2	0.6	6.7	43.7	1.9	15.5	9.4	0.4	2.4	5.9	
trans-2-pentene	54.5	61.9	15.3	1.7	51.8	10.4	10.8	53.0	38.3	12.4	
cis-2-pentene	35.2	31.2	9.2	3.8	23.6	6.5	6.5	23.0	19.3	6.3	
2-methyl-1-butene	0.0	0.0	14.7	6.8	0.0	16.6	17.8	0.0	9.1	18.7	
2-methyl-2-butene	10.1	6.1	48.3	15.4	21.4	43.4	47.8	22.6	31.0	46.4	
Selectivity of CR (%)	0.2	0.8	10.4	65.8	2.5	23.2	15.7	1.3	2.4	9.4	
DBS (%)	89.7	93.1	25.0	5.5	75.4	16.8	17.3	76.0	57.5	70.0	
SR (%)	10.1	6.1	62.9	22.1	21.4	60.0	65.7	22.6	40.1	20.1	
Conversion (%)	10.8	86.4	93.6	97.9	90.2	96.2	95.3	88.6	91.2	96.5	
Yield of isopentene (%)	1.1	5.3	58.9	21.7	19.3	57.7	62.6	20.1	36.5	67.5	

Reaction conditions: $T_R=375^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}=1.65\text{ hr}^{-1}$, $P_{1-\text{pentene}}=136\text{ torr}$.

CR:cracking, DBS:double bond migration, SR:skeletal isomerization.

여기서 수소이온으로 이온교환된 것과 500°C 에서 소성한 것을 비교하였다. 그림에서 나타나듯이 이온교환이나 소성에 따라서 결정구조에는 큰 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 즉 $d=3.971$ 부근에서 가장 강한 회절선을 보이며, $d=3.910$ 에서와 함께 2중 회절선을 보여주고 있다. 이러한 결과로부터 이 촉매들은 천연제올라이트인 clinoptilolite의 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 한편 이온교환된 촉매와 소성후의 촉매는 이온교환전의 천연제올라이트에 비해서 회절선의 강도가 다소 증가하고 있는데, 이것은 처리되지 않은 천연제올라이트의 불순물의 정제에 의한 것으로 생각된다.

천연제올라이트 촉매의 화학분석한 결과, 주성분인 Al과 Si의 비는 $\text{Si}/\text{Al}=4.5$ 이었으며, 이온교환되지 않은 천연제올라이트의 양이온으로서 주로 K, Na, Ca, Mg 등이었다. 한편 수소이온으로 치환된 H-NZ는 이들 양이온의 약 70% 정도가 수소이온으로 이온교환되었음을 알 수 있었다. 그리고 Fe^{+3} 성분은 별로 변화하지 않는 것으로 보아 이들은 제올라이트의 골격을 형성하는 것으로 생각된다.

3.2. 여러가지의 고체산 촉매의 활성비교

Table 1에서 1-펜텐의 골격이성화반응에서 여러가지의 고체산 촉매의 반응활성을 나타내었다. 전체적으로 γ -알루미나를 제외한 대부분의 고체산에서 전환율

은 매우 높은 반면에 이소펜텐에 대한 수율은 $\text{H-NZ} > \text{SAL-1} \sim \text{SAH-2} \sim \text{HM-10} > \text{NZ} > \text{HM20} \sim \text{HPW} \sim \text{HY} > \text{alumina}$ 의 순서이다. 여기서 HM-20 mor-denite는 전환율은 가장 높으나 이소펜텐에 대한 수율이 극히 낮은 것은 1차적으로 얻어진 생성물의 분해반응에 의해 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 화합물의 생성이 크게 증가하기 때문이다. 이러한 결과는 1-부텐을 반응물로 하였을 경우와 같은 경향을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 HM-20이 가지고 있는 세공의 구조와 촉매표면의 산의 세기에 따른 것으로 생각된다. 한편 결정성 구조를 갖고 있지 않은 η -알루미나는 전환율은 상당히 높으나 대부분이 일차적인 생성물인 cis-2-pentene 및 trans-2-pentene으로 변하는 것을 볼 수 있다, 이것은 암모니아 승온탈착실험의 결과에서 나타나듯이 골격이성화반응에 필요한 강산점이 생성되어 있지 않기 때문으로 생각된다. 이와 같은 경향은 HY와 HPW 등의 고체산에서도 같은 이유로서 설명될 수 있다. 또한 천연제올라이트를 수소이온으로 교환하지 않은 NZ에서는 이소펜텐에 대한 수율이 매우 낮으나 수소이온으로 치환시킨 촉매에서는 가장 높은 수율을 보여주고 있는데, 이것은 암모니아의 승온탈착실험에서 볼 수 있듯이 NZ에 비해서 H-NZ에서는 강산점의 양이 매우 크게 증가하는 것으로 보아 전자의 경우에는 골격이성화에 필요한 강한 산점의 형성이 되어 있지 않은 것으로 생각된다.

Table 2. Conversion and Selectivity of Various Sulfated η -Alumina Catalysts

Product Distribution	Catalyst				
	Unmodified	pH=0.4	pH=2.0	pH=4.2	pH=8.5
C ₁	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
C ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
C ₃	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3
C ₄	0.6	3.1	2.5	1.5	0.8
trans-2-pentene	61.9	27.5	34.3	54.9	59.2
cis-2-pentene	31.2	12.7	16.7	25.3	28.6
2-methyl-1-butene	0.0	13.5	11.2	0.0	0.0
2-methyl-2-butene	6.1	43.0	35.2	18.2	11.0
Selectivity of CR(%)	0.8	3.3	2.6	1.6	1.3
DBS(%)	93.1	40.2	51.0	80.2	87.7
SR(%)	6.1	56.4	46.4	18.2	11.0
Conversion(%)	86.4	94.0	92.8	89.0	87.3
Yield of isopentene(%)	5.3	53.1	42.9	16.2	9.6

Reaction conditions: $T_R=375^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}=1.65 \text{ hr}^{-1}$, $P_{1-\text{pentene}}=136 \text{ torr}$.

따라서 1-펜텐의 골격이성화반응에서는 촉매표면의 산의 세기와 세공의 구조가 반응의 활성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

3.3. 변형된 η -알루미나의 반응성

알루미나계 촉매는 표면에 $-\text{OH}$ 기를 갖고 있으며 이들로부터 형성된 proton에 의해 산점을 갖게 되는 것으로 알려져 있다. 그러나 Table 1에서 나타나듯이 본 반응에서는 활성이 매우 낮으므로 강한 산점을 형성시키기 위해서 불소 및 황산으로 처리하였다. 이와 같은 방법은 이 알루미나의 표면에 강한 Brönsted 혹은 Lewis산점을 형성시키는 것으로 보고되고 있다. 따라서 pH가 서로 다른 황산용액으로 처리된 η -알루미나 촉매에 대한 반응활성을 Table 2에서 나타내었다. 황산의 도입이전에 비해 황산으로 처리된 촉매에서는 산의 세기가 증가함에 따라 즉 pH가 낮아짐에 따라 이소펜텐에 대한 수율이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 알루미나의 기공의 구조는 크게 변화하지 않는다고 생각할 때 강한 산점의 형성이 많이 될수록 1-펜텐의 골격이성화가 많이 일어나기 때문으로 생각된다.

Table 3에서는 불소로 처리된 η -알루미나에 대한 반응의 활성을 나타내었다. 불소로 처리된 알루미나에서는 황산으로 처리된 경우보다 훨씬 큰 활성의 증가를 보여주고 있고, 또한 불소의 농도가 증가할수록 반

응의 활성이 증가하는 것을 볼 수 있고, 특히 0.08N-F인 경우에는 이소펜텐에 대한 수율이 70%를 넘는 상당한 이소펜텐에 대한 선택성의 증가를 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 불소로 처리된 알루미나의 표면에 1-펜텐의 골격이성화에 필요한 강한 산점이 형성된다는 것을 의미하고 있다.

한편 여기서 제시되지 않았지만 변형된 η -알루미나 촉매에서 반응시간에 따른 이소펜텐의 수율을 조사한 결과, 1-부텐을 반응물로 하여 행한 실험과 비교해 볼 때 반응시간에 따라서 활성의 변화가 거의 일어나지 않는 것을 볼 수 있는데, 이것은 황산으로 처리된 촉매의 비활성화의 원인인 탄소질의 침적이나 황산기의 붕괴가 많이 일어나지 않기 때문으로 생각된다. 즉 1-부텐의 골격이성화에서는 이량화에 따른 크래킹반응에 의해서 많은 양의 탄소가 침적되는 반면에 1-펜텐을 반응물로 하는 경우에는 이량화반응이 거의 일어나지 않으므로 탄소침적원의 생성이 크게 줄어들기 때문으로 생각된다.

3.4. 천연제올라이트촉매의 반응성

천연제올라이트를 수소이온으로 치환시킨 H-NZ 촉매가 앞의 Table 1에서 나타난 것처럼 가장 높은 활성을 보여주고 있으므로 이 촉매를 사용하여 여러 가지의 반응조건에서 촉매의 활성에 대한 영향을 조사하였다. 우선 촉매의 반응시간에 따른 촉매의 안정도를 살

Table 3. Conversion and Selectivity of Various Fluorinated η -Alumina Catalysts

Product Distribution	Catalyst				
	Unmodified	0.01N NH ₄ F	0.025N NH ₄ F	0.05N NH ₄ F	0.08N NH ₄ F
C ₁	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂	0.0	0.0	0.0	0.2	0.8
C ₃	0.2	0.2	0.2	1.1	0.0
C ₄	0.6	2.0	4.2	3.2	8.0
trans-2-pentene	61.9	45.0	21.2	18.0	11.3
cis-2-pentene	31.2	22.3	9.9	9.5	6.6
2-methyl-1-butene	0.0	6.7	16.2	17.5	19.4
2-methyl-2-butene	6.1	23.8	48.2	50.5	53.7
Selectivity of CR(%)	0.8	2.2	4.4	4.5	8.9
DBS(%)	93.1	67.4	31.1	27.4	17.9
SR(%)	6.1	30.4	64.4	67.9	73.2
Conversion(%)	86.4	90.2	95.0	95.9	96.6
Yield of isopentene(%)	5.3	27.5	61.2	65.2	70.7

Reaction conditions: $T_R = 375^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 1.65 \text{ hr}^{-1}$, $P_{1-\text{pentene}} = 136 \text{ torr}$.

펴보기 위해서 가장 높은 반응온도인 400°C 에서 반응 시간에 따른 전환율과 선택도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 반응시간이 매우 길어져도 촉매의 활성의 변화가 거의 일어나지 않는 것을 볼 수 있다. 이것은 앞에서 언급하였던 것처럼 촉매의 비활성화의 원인인 이량화에 따른 크래킹반응에

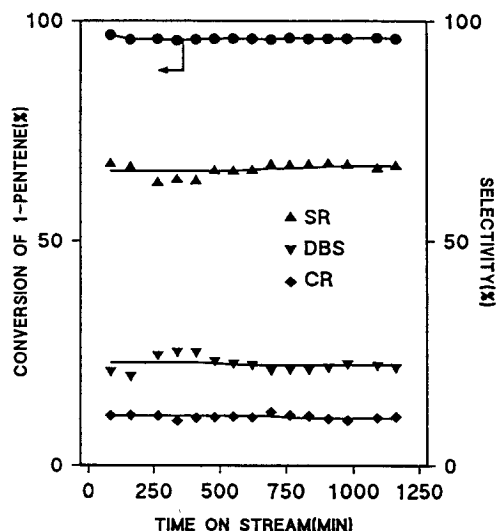


Fig. 2. The effect of time on stream on the conversion and selectivity over H-NZ Catalyst: $T_R = 400^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 1.65 \text{ hr}^{-1}$, $P_{1-\text{pentene}} = 136 \text{ torr}$.

의한 탄소질의 침적이 거의 일어나지 않기 때문으로 생각된다.

3.4.1. 반응온도의 영향

수소이온의 형태로 치환된 H-NZ 촉매를 사용하여 반응온도에 대한 촉매의 활성의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

반응온도의 증가에 따라서 1-펜텐의 전환율은 그다지 변화가 크질 않음을 볼 수 있으나, 생성물의 분포는 크게 달라지는 것을 볼 수 있다. 반응온도의 증가에 따라 골격이성화반응의 생성물인 2-methyl-2-butene과 2-methyl-1-butene의 생성량은 증가하는 반면에 이중결합의 이동반응에 의한 생성물인 trans-2-pentene과 cis-2-pentene의 선택도는 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 이중결합 이동반응의 활성화 에너지가 골격이성화반응의 활성화 에너지보다 낮다는 것을 의미하고 있다. 한편 크래킹반응의 생성물인 C₁~C₄ 화합물의 생성량은 350°C 이상의 고온에서 조금씩 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 활성화 에너지가 상당히 크다는 것을 의미하고 있다.

3.4.2. 반응물의 분압의 영향

Fig. 4에서는 반응물인 1-펜텐의 분압의 변화에 따른 1-펜텐의 전환율과 생성물의 선택도의 관계를 나타내었다. 여기서 전체 공간속도를 일정하게 유지하기

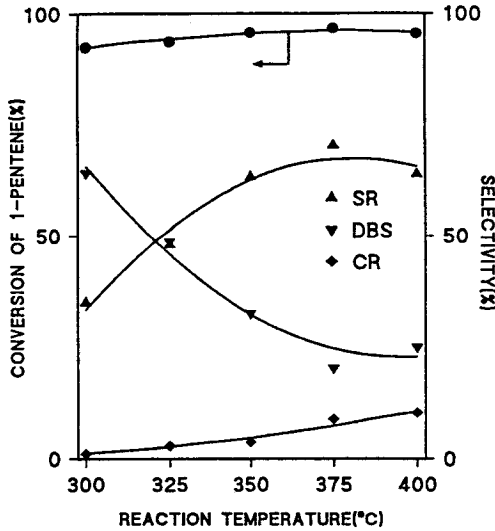


Fig. 3. The effect of reaction temperature on conversion and selectivity over H-NZ catalyst: WHSV = 1.65hr⁻¹, P_{1-pentene} = 136torr.

위해 희석제인 수소의 양으로 조절하였다.

반응물인 1-펜텐의 분압이 증가함에 따라 이중결합의 이동에 의한 생성물인 trans-2-pentene 및 cis-2-pentene의 양은 감소하는 반면에 골격이성화반응의 생성물인 이소펜텐의 양은 그다지 크게 변하지 않으나 크래킹반응의 생성물인 C₁~C₄ 화합물의 양은 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 반응물인 1-펜텐의 분압이 증가할수록 촉매상에서 반응물간의 충돌이나 1차생성물로 생각되어지는 이중결합이동에 의한 생성물과 반응물들간의 충돌이 진행됨으로써 이소펜텐 및 크래킹반응의 생성물의 양이 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 분압이 더욱 증가하게되면 이소펜텐도 지속적인 분해반응을 일으켜 더 이상 증가하지 않고 대신에 크래킹반응에 의한 생성물의 양이 증가하는 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 1-부텐의 골격이성화와는 다른 결과를 보여주고 있는데[21], 이것은 1-부텐의 골격이성화에서는 크래킹 반응은 항상 이량화 반응과 함께 일어나면서 낮은 분압에서는 이량화를 감소시키기 때문에 상대적으로 이소부텐의 양이 증가한다고 보고하고 있다. 그러나 1-펜텐을 반응물로 한 경우에는 이량화가 거의 일어나지 않고 있으므로 이량화 생성물로부터 크래킹반응물이 얻어지기보다는 이중결합이동 반응에 의한 생성물이나 이소펜텐의 분해에 의해서 생성되기 때문으로 생각된다. 따라서 이러한 결

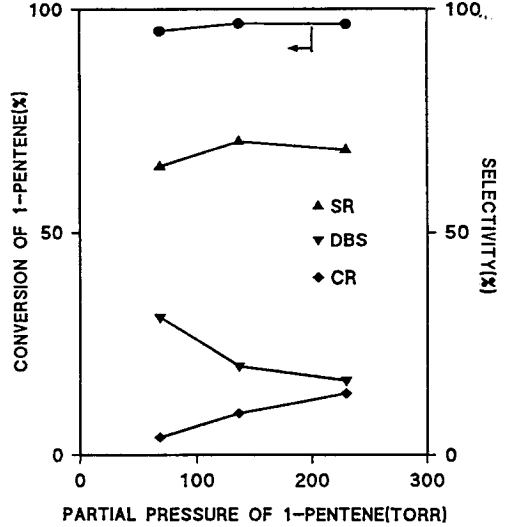


Fig. 4. The effect of partial pressure of 1-pentene on conversion and selectivity over H-NZ catalyst: T_R = 375°C, WHSV = 1.65hr⁻¹.

과는 trans-2-pentene이나 cis-2-pentene과 같은 이중결합이동반응에 의해 얻어지는 물질은 이 반응의 1차 생성물이고, 이소펜텐이나 크래킹반응에 의해 얻어지는 물질들은 2차생성물임을 의미하고 있다.

3.4.3. 공간속도의 영향

1-펜텐에 대한 시간당 중량공간속도(WHSV, weight hourly space velocity)는 다음과 같이 정의된다.

$$WHSV(\text{hr}^{-1}) = F_{1\text{-pentene}}^W / W$$

여기서, F_{1-pentene}^W : 1-pentene의 질량유속(g/hr)

W : 촉매의 질량(g)

공간 속도는 반응온도와 분압은 고정시키고 단지 촉매의 양을 변화시킴으로서 원하는 값을 얻을 수 있었다. Fig. 5에서 촉매의 활성화에 미치는 공간속도의 영향을 나타내었다.

공간속도를 줄임에 따라 즉 촉매와 반응물간의 접촉 시간을 증가시키면 1-펜텐의 전환율이 조금씩 증가하였고, 이중결합의 이동반응에 의한 생성물의 양은 계속해서 줄어드는 반면에 골격이성화반응의 생성물인 이소펜텐의 양이 점차 증가하다가 접촉시간이 매우 길어지면 크래킹반응의 생성물이 급격히 증가하면서 그 양이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 것처럼 반응물의 접촉시간이 길어짐에 따라

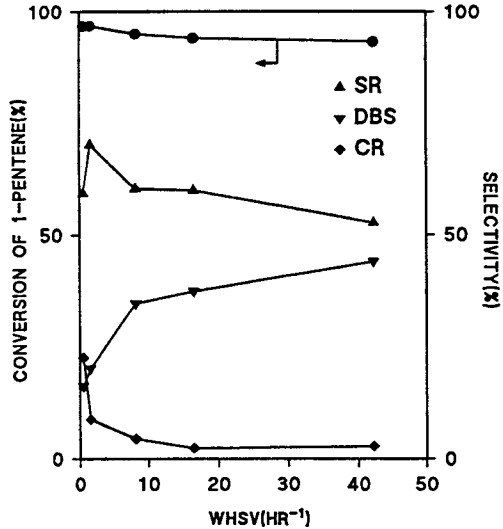
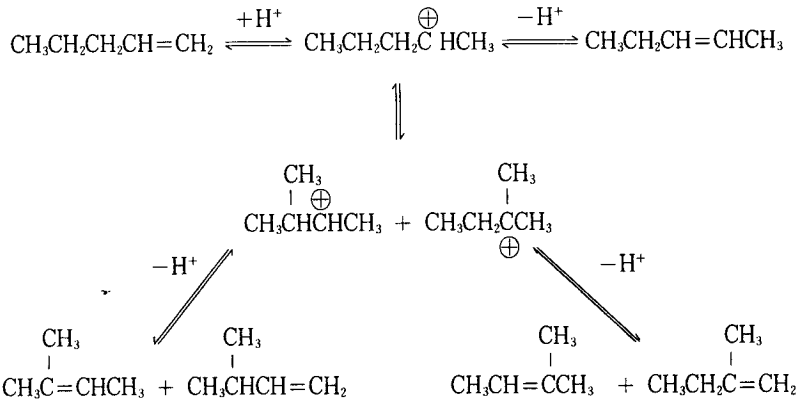


Fig. 5. The effect of space velocity on conversion and selectivity over H-NZ catalyst: $T_R=375^\circ\text{C}$, P_1 -pentene = 136torr.

서 일차적으로 생성된 trans-2-pentene이나 cis-2-pentene이 계속적으로 반응하여 2차생성물인 이소펜텐이나 C₁~C₄ 화합물로 변화하기 때문에 생각된다.

이상의 실험에서 얻어진 결과로부터 반응메카니즘을 살펴보면 반응물인 1-펜텐이 산촉매에 의해서 carbenium ion을 형성하는 것이 반응의 첫단계로 생각된다. 이와 같이 생성된 carbenium ion은 비교적 약한 산점에서는 hydride shift에 의해 2-펜텐을 생성시키는 이중결합이동반응을 일으키게 되고, 보다 강한 산점에서는 알킬기의 이동이 일어남으로서 가지가 달린 C₃ carbenium ion으로 바뀌게 된다. 이렇게 생성된 carbenium ion은 다시 이소펜텐을 최종적으로 생성시키는 것으로 생각된다. 한편 생성물들은 다시 접촉시간이 길어지거나 반응온도가 상승하면 2차반응에 의해 분해반응을 일으켜 C₁~C₄ 화합물을 생성시키게 된다.



여기서 다시 산촉매의 반응에서 항상 일어나는 촉매의 탄화는 생성물의 열분해 또는 접촉분해에 의해서 진행되는 것으로서 탄화수소골격의 절단이 부반응으로 일어나게 된다. 또한 생성되는 이소펜텐의 이성체중에서 2-methyl-2-butene이 열역학적으로 가장 안정하므로 가장 많이 생성되게 된다. 이것은 앞의 Table 1에서도 잘 나타나 있다.

3. 4. 4. 치환된 금속양이온의 영향

여러가지의 금속이온으로 치환시킨 M-NZ 촉매를 사용하여 1-펜텐의 이성화반응을 행한 결과가 Fig. 6

에 나타나 있다. 전체적으로 볼 때 금속양이온으로 치환된 경우에는 1-펜텐의 전환율과 이소펜텐의 수율이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 또한 이소펜텐의 수율은 Cu>Ba>Li>Mg>Ca>Na>K의 순서로 낮아지는 것을 볼 수 있다.

한편 1-펜텐의 골격이성화반응은 촉매의 산의 세기에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있고, 또한 금속이온으로 치환된 제올라이트는 다음과 같은 경로에 의해 Brönsted acid site와 hydroxyl group을 생성하게 된다.

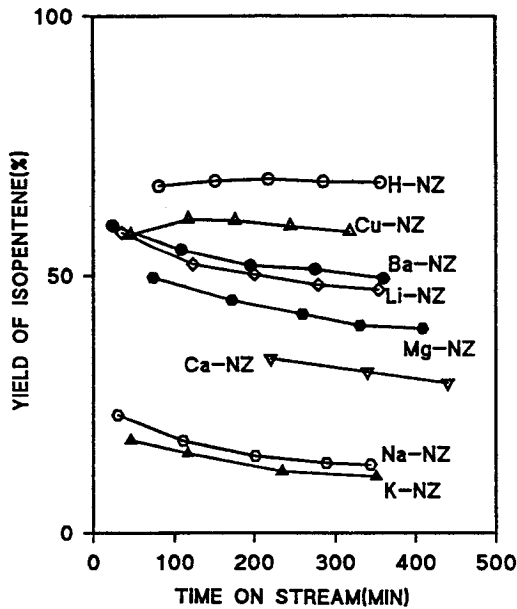


Fig. 6. The effect of time on stream on the yield of isopentene over various M-NZ catalysts: $T_R=375^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}=1.65\text{hr}^{-1}$, $P_{1-\text{pentene}}=136\text{torr}$.

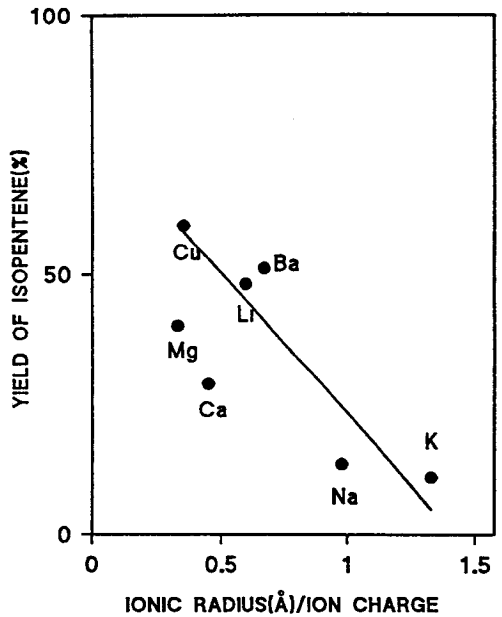
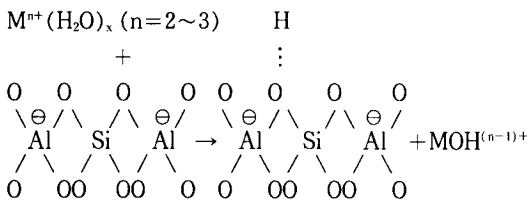
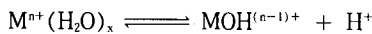


Fig. 7. The effect of cation radius per charge on the yield of isopentene over various M-NZ Catalysts: $T_R=375^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}=1.65\text{hr}^{-1}$, $P_{1-\text{pentene}}=136\text{torr}$.



즉 여러 가지의 금속이온의 hydroxyl content와 Brønsted acidity의 변화는 아래와 같은 평형이 존재함을 의미한다[22].



여기서 높은 electrostatic potential과 polarizing power를 갖는 크기가 작은 양이온은 평형을 오른쪽으로 이동시키므로 보다 많은 Brønsted acid site를 생성시키게 된다. 또한 고체산 촉매에서 산의 량뿐만 아니라 산의 세기도 중요한 인자인 것으로 알려져 있는데, Ward 등에[23] 의하면 산의 세기도 양이온의 크기가 작을수록 또한 양이온의 charge가 클수록 커진다고 보고하고 있다. 따라서 높은 이온 charge와 적은 이온반경을 갖는 것일수록 높은 polarizing power를 갖게되어 $\text{MOH}^{(n-1)+}$ 와 보다 강한 Brønsted acid site를 생성시키게 된다. 따라서 Fig. 7에서 polarizing

power와 이소펜텐의 수율과의 관계를 나타내었다. 그림에서 보듯이 다소간의 벗어남은 있으나 비교적 좋은 직선상의 관계를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 즉 적은 이온반경과 높은 이온 charge를 갖는 Cu-NZ의 경우에 가장 높은 활성을 보여주고 있으며, 반경이 비교적 크고 이온 charge가 적은 K-NZ나 Na-NZ의 경우에는 hydroxyl group의 생성이 용이하지 못하므로 비교적 약한 Brønsted acid site를 생성시킴으로서 활성이 떨어지는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 이들 촉매들의 암모니아 승온탈착실험에서도 같은 결과를 보여주고 있음을 알 수 있다. 즉 Fig. 8에서 나타나듯이 수소이온으로 치환된 천연제올라이트에 비해서 금속이온으로 치환된 천연제올라이트에서는 강산점을 나타내는 곡선의 크기가 현저하게 줄어드는 것을 볼 수 있다. 따라서 1-펜텐의 골격이성화 반응에서는 어느 정도의 강한 산점이 요구되고 있음을 알 수 있다.

3.5. 촉매의 산성도에 따른 반응의 활성

1-펜텐의 골격이성화반응에서는 비교적 강한 산점이 요구되고 있다는 것은 앞의 Table 1에 잘 나타나 있

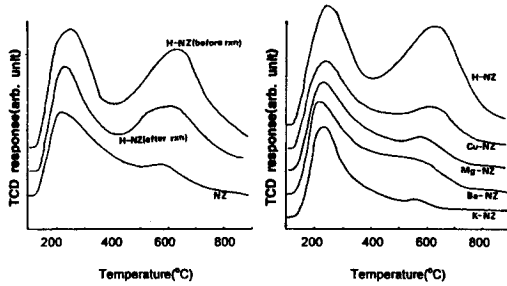


Fig. 8. TPD spectra of NH_3 on various catalysts.

다. 또한 알루미늄의 경우에는 불소나 황산으로 처리하였으며, 천연제올라이트는 양이온의 교환에 의해 H^+ (proton)형으로 제조하였다. 이와 같은 산촉매의 산의 세기와 산점의 양은 암모니아를 이용한 승온탈착실험로 가능하다[24].

Fig. 8에서는 천연제올라이트에 대한 암모니아 승온탈착 실험의 결과로서 역시 두 종류의 산점이 존재하고 있으며, 이온교환되지 않은 NZ에 비해 수소이온으로 치환된 H-NZ에서 강 산점(약 600°C 부근)의 peak가 크게 증가된 것을 볼 수 있으며, 반응 후에는 강 산점이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이것은 수소이온으로 치환된 H-NZ 촉매에서 이소펜텐의 수율이 가장 높았던 Table 1의 실험결과와 잘 일치하고 있다. 금속이온으로 치환된 천연제올라이트의 암모니아 승온탈착실험에서도 역시 두 종류의 산점이 나타났으나 강 산점이 크게 줄어드는 것을 볼 수 있다. 여기서도 암모니아 TPD 실험의 결과는 앞의 반응실험의 결과와 잘 일치하고 있다. 즉 강 산점의 양이 증가할수록 이소펜텐의 수율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 실험결과는 노르말 펜텐의 골격이성화 반응에 있어서 어느 정도의 강한 산점이 요구되고 있으며, 또한 그 양이 증가할수록 이소펜텐의 수율이 증가하는 것을 의미하고 있다.

한편 변형전의 η -알루미나와 불소 및 황산으로 처리된 후의 η -알루미나에 대한 암모니아 승온탈착실험에서도 200°C와 600°C에서 최대값을 보이는 두 종류의 산점이 존재하는 것을 볼 수 있었다. 전체적으로 불 때 불소나 황산으로 처리하였을 경우에 변형 전의 η -알루미나에 비해서 강 산점의 양이 증가하는 것을 볼 수 있었고, 또한 불소나 황산의 농도가 증가할수록 그 양이 더욱 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 결과는 앞의 Table 2 및 Table 3의 실험결과와도 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

노르말 펜텐의 골격이성화 반응을 여러 가지의 고체산 촉매를 사용하여 수행하여 촉매의 활성과 이소펜텐의 선택성 등에 미치는 영향을 조사하고 최적의 반응 조건을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 여러 가지의 고체산 촉매중에서 수소이온으로 치환된 천연제올라이트가 가장 높은 활성을 보여주었고, 이소펜텐의 수율도 가장 높았다.

2. 황산이나 불소로 처리된 η -알루미나는 변형 전의 촉매에 비해 이소펜텐의 수율이 증가하였고, 이것은 촉매 표면에 형성된 강 산점이 증가하였기 때문으로 생각된다.

3. 여러 가지의 금속이온으로 치환된 천연제올라이트 촉매의 활성은 금속이온의 polarizing power와 연관이 있는 것으로 생각된다.

4. 반응온도가 증가하면 이중결합 이동에 의한 생성물의 양은 감소하는 반면에 이소펜텐의 양과 크래킹 반응에 의한 생성물의 양은 증가하였다. 또한 접촉시간의 증가와 반응물의 분압의 증가는 이소펜텐의 수율을 증가시켰다. 이것은 이중결합의 이동에 의한 생성물이 반응의 1차 생성물인 반면에 이소펜텐이나 크래킹반응 생성물이 반응의 2차 생성물임을 의미하고 있다.

5. 암모니아 승온탈착실험의 결과에 의하면 노르말 펜텐의 골격이성화 반응은 강한 산점을 필요로 하고 있다.

참 고 문 헌

1. J. Shearman, *Chem. Eng.*, Oct., 57(1991)
2. S. Shelley, *Chem. Eng., Jan.*, 62(1994).
3. I. S. Al-Mutaz, *Energy Progress*, 7, 18(1983).
4. H. A. Wittcoff, *CHEMTECH*, Jan, 48(1990).
5. 박상훈:촉매의 새로운 실험기술과 연구분야, 제6회 촉매연구 토론회,127(1993).
6. R. E. Dixon, U. S. Patent, 4,176,141(1979).
7. M. Z. Mikulicz, U. S. Patent, 4,324,936(1982).
8. G. J. Gajda, U. S. Patent, 5,132,484(1992).
9. M. Tanaka and K. Mizuno, JP Patent60/61546.
10. B. Juguin, P. Mikiitenko, and P. Miquel, Fr. pat., 2,515,171 (1981).

11. B. Notari, V. Fattore, and G. Manara, Fr. Pat., 4,038,337(1977).
12. H. H. Hsing, U. S. Patent, 5,043,523(1991).
13. F. Ancillotti, M. M. Mauri, and E. J. Pescarollo, *J. Catal.*, **46**, 49(1977).
14. P. Nortier, P. Fourre, A. Mohammed Saad, O. Saur, and J. C. Lavelley, *Appl. Catal.*, **61**, 92 (1990).
15. J. C. Luy, J. C. Yory, A. A. Castro, and J. M. Parera, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **36**, 273 (1988).
16. A. La Ginestra, P. Patrono, M. Massucci, P. Galli, C. Ferragina, and C. Man, Proc. 9th. *Int. Congr. Catal., Calary*, 1,499(1988).
17. V. R. Choudhary and L. K. Doraiswamy, *J. Catal.*, **23**, 54(1971).
18. J. Szabo, J. Perrotey, G. Szabo, J. C. Duchet and D. Cornet, *J. Mol. Catal.*, **67**, 79(1991).
19. S. S. Hong and H. I. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **2**, 363(1992).
20. H. M. Mcnair and E. J. Bonelli, "Basic Gas Chromatography", Varian, CA. 135(1968).
21. 김성만, 공학석사학위논문, 부산공업대학교(1994).
22. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", 462 (1973).
23. J. W. Ward, *J. Catal.*, **22**, 244(1971).
24. N. Y. Topsoe, K. Pedersen and E. G. Derouane, *J. Catal.*, **70**, 41 (1981).