

헤테로폴리산 촉매상에서 1-부텐에 의한 i-부탄의 알킬화반응

홍 성 희 · 이 화 영 · 송 인 규*

서울대학교 공과대학 화학공학과, *강릉대학교 공업화학과
(1996년 10월 19일 접수, 1997년 2월 21일 채택)

Alkylation of Isobutane with 1-Butene over Heteropoly Acid Catalysts

Sung Hee Hong, Wha Young Lee, and In Kyu Song*

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Shinlim-Dong, Kwanak-Ku, Seoul 151-742, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kangnung National University, Kangnung, Kangwondo 210-702, Korea

(Received October 19, 1996, Accepted February 21, 1997)

요 약 : 1-부텐과 i-부탄의 알킬화반응에 의한 i-옥탄 생성반응을 Cs 혹은 NH₄가 치환된 H₃PW₁₂O₄₀ 촉매상에서 액상 및 기상으로 수행하였다. 액상알킬화반응의 경우 반응전 촉매의 전처리 온도가 헤테로폴리산 촉매의 반응성에 매우 중요한 역할을 하였다. 액상알킬화반응에서 치환염은 모산보다 매우 우수한 총수율과 i-옥탄 선택도를 보였으며, (NH₄)_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ 촉매는 Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀보다 i-옥탄 선택도면에서 더욱 효과적인 것으로 나타났다. 기상알킬화반응의 경우 Cs 혹은 NH₄가 치환된 H₃PW₁₂O₄₀ 촉매의 활성은 촉매의 산특성(산점의 비활성화)과 관련이 있었다. 기상알킬화반응에서 반응초기에는 촉매의 강한 산특성 때문에 C₅-C₇가 주로 생성되나 반응이 진행되면서 촉매 산점의 비활성화가 진행되어 C₈ 및 +C₉가 주로 생성되었다. 기상알킬화반응에서 대상 촉매중 Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀이 가장 우수한 총수율을 나타내었다.

Abstract : Liquid or gas phase alkylation of isobutane with 1-butene for i-octane production was carried out over Cs- or NH₄-exchanged H₃PW₁₂O₄₀. Pretreatment temperature of the catalyst played an important role on the catalytic activity of heteropoly acids in the liquid phase alkylation. Cation-exchanged H₃PW₁₂O₄₀ showed a better total yield and i-octane selectivity than the mother acid in the liquid phase alkylation, and (NH₄)_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ was more efficient than Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ in terms of i-octane selectivity. It was found that the acidic property (deactivation of acid sites) of the catalyst was closely related to the catalytic activity of Cs- or NH₄-exchanged H₃PW₁₂O₄₀ in the gas phase alkylation. C₅-C₇ were mainly formed in the early stage of gas phase alkylation due to the strong acidic property of the catalyst, whereas C₈ and +C₉ were mainly produced as the reaction proceeded due to the deactivation of acid sites. Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ showed the highest total yield in the gas phase alkylation among the catalysts examined.

1. 서 론

석유화학공정에서 불가피하게 생성되는 각종 부산물은 종류가 다양할 뿐만 아니라 그 양에 있어서도 상당량에 달하고 있으며 매년 증가 추세에 있다. 이러한 부산물을 적절한 방법에 의해 분리, 정제하거나 합성반응등을 이용하면 부가가치가 보다 높은 제품 또는 반응중간체를 얻을 수 있다. 석유화학공정에서 생성되는 부산

물중에서 그 생성량이 많은 것 중의 하나가 C₄ 잔사유이다.

부타디엔을 추출한 후 C₄ 잔사유를 메탄올과 반응시키면 i-부텐만이 메탄올과 선택적으로 반응하여 MTBE (methyl tert-butyl ether)가 합성되며, i-부텐이 제거되고 남은 나머지 잔사유중에는 i-부탄, 2-부텐, 1-부텐등이 다량 포함되어 있어 이들을 화학적으로 유용한 물질로 전환하는 기술의 필요성이 석유화학 공정에서 크게

부각되고 있다. C₄ 잔사유 활용 기술의 하나로 C₄ 잔사유를 고옥탄가 가솔린으로 전환하고자 하는 연구는 가솔린중에서 방향족 조성을 줄이자는 환경보호운동 차원에서 중요성이 대두되고 있으며 이러한 관점에서 고옥탄가 가지달린 파라핀의 수요는 증가될 전망이다.

석유화학공정의 알킬화반응 촉매로는 초기에 염화알루미늄[1]이 사용되었으나 현재에는 황산 혹은 불산[2]이 주로 사용되고 있다. 그러나 이러한 무기산은 부식성이 있고 환경차원에서 유해하기 때문에 새로운 알킬화 촉매를 필요로 하고 있다. 부텐과 부탄의 알킬화반응에서 Ce-Y 제올라이트[3]는 상당한 반응성을 보이고 있으나 비활성화가 빠르며, 고체 초강산인 SO₄²⁻/ZrO₂[4]는 초기 반응성은 좋으나 반응시간이 경과함에 따라 부텐의 이량화반응이 우세하게 진행된다. 알루미늄에 Lewis 산을 첨가한 BF₃/Al₂O₃[5]는 알킬화반응에 효과가 있는 것으로 알려져 있으며, 헤테로폴리산[6]은 SO₄²⁻/ZrO₂와 비슷하거나 우수한 반응성을 지니고 있으나 ZSM-5[7]는 제한적인 기공구조의 영향으로 반응성이 없는 것으로 알려지고 있다.

올레핀과 i-부탄의 알킬화반응은 탄소양이온 중간체를 통한 연속적이며 병렬적인 반응의 조합으로 진행된다. 반응중간체로서 탄소양이온이 생성된다는 반응기구[8-10]는 알킬화공정을 잘 설명해주는 반응기구로 알려져 있으며, 따라서 1-부텐에 의한 i-부탄의 알킬화반응도 같은 맥락에서 해석할 수 있다. 먼저 1-부텐이 프로톤을 받아들여 가장 안정한 이성체인 tert-부틸 양이온을 형성하고 여기에 1-부텐이 다시 첨가되어 여러가지 C₈ 양이온(C₈⁺)이 형성된다. 이러한 양이온이 i-부탄으로부터의 수소전이에 의해 i-파라핀의 형태로 촉매로부터 이탈하여 알킬화반응의 기본 생성물로 나타난다. 또한 C₈ 양이온은 수소기 혹은 메틸기 전이에 의한 빠른 이성화반응이 진행되고 중합반응, 재배열반응, 분해반응이 더 진행되어 부가생성물이 나타나게 된다.

알킬화반응용 촉매는 강한 산촉매인데 이는 알킬화반응에서 반응중간체로 카보늄이온이 형성되기 때문이며 또한 촉매의 기공구조 역시 알킬화반응성에 큰 영향을 미친다. 헤테로폴리산의 Cs 및 NH₄ 염은 대표적인 불용성 염으로 강한 표면 산특성을 지니고 있으며 치환정도에 따라 산특성을 조절할 수 있다[11-13]. 또한 이들 촉매는 표면적이 크고(40 m²/g 이상) 특히 3차구조 [14]라고 하는 특징적인 구조를 지니고 있어 수-수십 Å의 기공(고체상의 3차원적 구조에서 다량의 헤테로폴리산이 결합하여 크기가 약 80Å 정도인 cluster를 형성하며, 이러한 cluster들이 여러 개 결합할 때 나타나는 그들 사

이의 공백)을 지니기 때문에 알킬화반응에 유용한 촉매로 작용할 것으로 기대된다. 대표적인 불용성염인 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ 촉매의 표면적은 Cs 치환량이 2개 이상일 경우 급격히 증가하며, 표면 산세기는 Cs 치환량이 2.5개 일 때 최대 값을 보이는 것으로 알려지고 있다[15, 16]. 이러한 강한 산특성 때문에 Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ 촉매는 아실화반응[17] 및 골격이성화반응[18] 등에 매우 유용한 촉매인 것으로 보고되고 있다. i-부탄과 1-부텐의 액상알킬화반응에 대한 Misono 등[6]의 최근 연구에 의하면 모산인 H₃PW₁₂O₄₀는 SO₄²⁻/ZrO₂와 유사한 촉매활성을 보이지만, Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀는 H₃PW₁₂O₄₀ 및 SO₄²⁻/ZrO₂ 보다 매우 우수한 C₈ 수율을 보이며 촉매의 비활성화 속도 역시 더 작은 것으로 보고되고 있다.

이미 보고된 종래의 액상반응 연구[6]에 바탕을 두고 본 연구에서는 Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ 외에 치환량이 다양한 12-텅스토인산(H₃PW₁₂O₄₀)의 Cs 및 NH₄ 염을 제조하여 1-부텐과 i-부탄의 액상알킬화반응에 의한 i-옥탄 제조반응을 수행하여 액상알킬화반응에 대한 최적의 헤테로폴리산 촉매계를 선정하고자 시도하였다. 또한 액상알킬화 반응의 경우 반응 조건이 까다롭고 촉매회수의 문제가 있으며 반응물과 생성물의 확산속도가 촉매활성에 큰 영향을 주기 때문에 연속공정을 위한 최적의 촉매를 선정하기 위해 같은 촉매계를 사용하여 연속흐름식 기상알킬화반응을 수행하였다. 또한 기상반응에서 헤테로폴리산 촉매가 보이는 촉매활성 변화와 촉매특성간의 관계를 살펴보기 위해 실험 및 문헌연구를 병행하였다.

2. 실험

2.1. 촉매제조

헤테로폴리산 촉매의 불용성 염을 제조하기 위한 모산으로 강한 산특성을 지닌 12-텅스토인산(Aldrich사의 H₃PW₁₂O₄₀)을 사용하였다. 12-텅스토인산염 제조를 위해 다량의 결정수를 지닌 12-텅스토인산을 진공하에서 55°C로 24시간 건조시켜 H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O 상태로 만든 후 질소분위기의 glove box에서 정량하여 사용하였다. H₃PW₁₂O₄₀의 Cs 및 NH₄ 염을 제조하기 위해 각각의 탄산염을 사용하였으며 문헌에 보고된 방법[19, 20]에 따라 양성자의 일부가 금속염으로 치환된 불용성의 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ 및 (NH₄)_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀을 제조하였다.

2.2. 촉매의 특성분석

제조된 헤테로폴리산 염들의 표면적 및 기공특성을 파악하기 위해 표면분석(Micromeritics사의 ASAP 2000)을 수행하였다. 또한 불용성 헤테로폴리산 촉매의 결정

성을 파악하기 위해 Cu-K α 를 사용한 XRD(Rigaku사의 D/Max II) 분석을 수행하였으며, 제조된 헤테로폴리산 염들의 구조적인 특성을 알아보기 위해 FT-IR(Perkin-Elmer사의 1700X/8600) 분석을 행하였다. 촉매의 산량과 산세기를 알아보기 위해 암모니아 흡착 TPD 실험을 수행하였다. 정량한 촉매를 반응기에 장착하고 450°C에서 헬륨을 30cc/min로 흘려주면서 1시간 동안 전처리를 한 후 상온으로 온도를 낮추고 헬륨 유속이 5 cc/min인 상태에서 암모니아를 흡착시켰다. 100°C에서 1시간 동안 유지하면서 물리흡착된 암모니아를 탈착시키고 이후 10°C/min의 승온속도를 유지하면서 탈착하는 암모니아량을 측정하였다.

2.3. 반응실험

1-부텐과 i-부탄의 액상 알킬화반응은 autoclave에서 수행되었다. 150ml 용량의 autoclave에 여러 온도에서 1시간 동안 전처리한 헤테로폴리산 촉매 1g을 질소가 흐르는 상태에서 반응기에 투입하였다. 드라이아이스를 이용하여 반응기의 온도를 200K로 낮추고 MFC(mass flow controller)를 이용하여 0.94g의 1-부텐을 반응기에 도입한 후 다시 9.4g의 i-부탄을 반응기에 주입하였다. 반응기 온도를 반응온도인 30°C로 유지하면 반응기 압력이 약 2기압이 되며, 여기에 다시 질소를 도입하여 전체 압력이 5기압이 되도록 하였다. 교반과 더불어 반응을 진행하였으며 일정 시간마다 시료를 채취하여 분석하였다.

기상알킬화반응은 연속흐름식 고정층반응기에서 수행하였다. 촉매를 400°C에서 전처리하여 사용하였으며 헬륨(20cc/min)을 운반기체로 사용하였다. 기상반응물로 1-부텐이 0.4cc/min이고 i-부탄은 2.2cc/min가 흐르게 하였다. 생성물 분석을 위해 충전물질로 HPplot (KOH/Al₂O₃)이 내장된 GC를 이용하였다. 생성물의 총수율 및 선택도는 다음과 같이 정의하였다. 생성물은 탄소수를 기준으로 C₅-C₇, C₈ 및 C₉이상 (+C₉로 표시함)으로 나누어 구별하였다.

$$\text{총수율(Total Yield)} = \frac{\text{생성물의 질량\%}}{\text{반응기에 도입된 1-부텐의 질량\%}} \times 100(\%)$$

$$\text{선택도(Selectivity)} = \frac{\text{특정물질의 생성량(질량)}}{\text{모든 생성물 (질량)}} \times 100 (\%)$$

$$i\text{-옥탄 수율 (C}_8 \text{ Yield)} = (\text{총수율}) \times (i\text{-옥탄 선택도})$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면적 특성

제조된 12-텅스토탄인산의 Cs 및 NH₄ 염에 대한 표면 특성은 Table 1과 같다. 표면적 분석을 위해 모든 촉매는 300°C의 진공하에서 전처리하였다. H₃PW₁₂O₄₀의 표면적은 5m²/g으로 매우 작은 것으로 알려져 있지만[11], Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀의 경우 표면적이 매우 크게 나타난다. 보고된 바[15]와 같이 Cs이 2개 치환될 때까지 표면적은 모산과 큰 차이가 없으나, 그 이상의 치환에서는 Cs이 2.5개 치환될 때까지 표면적이 급격히 증가한다. 그러나 2.5개 이상 치환시 표면적은 큰 변화없이 거의 일정한 큰 값을 지닌다. 또한 Cs 치환량에 따른 기공부피 및 평균기공크기도 치환량에 따라 표면적과 같은 경향을 보이는데, Cs이 2.5개 치환될 때까지 증가하나 그 이상에서는 크게 증가하지 않는다. 이러한 표면특성의 급격한 변화는 Cs이 2개 이상 치환될 경우 형성되는 헤테로폴리산의 3차구조에 기인한다. 헤테로폴리음이온의 크기는 약 10-11Å[21]이며, Table 1에 나타난 기공은 헤테로폴리음이온이 지니는 기공이 아니라 불용성 헤테로폴리산이 지니는 특징적인 3차구조에서 다량의 헤테로폴리산으로 구성된 cluster와 cluster 사이의 공간을 의미하는 것으로 기공의 크기는 이전의 보고[14]와 잘 일치한다. NH₄ 염은 같은 치환량의 Cs 촉매에 비해 작은 표면적과 기공특성을 지니지만 Cs염과 마찬가지로 모산보다는 매우 증가된 표면적을 보인다. 또한 NH₄ 염도 불용성이므로 Cs 치환염과 유사한 구조적인 특성을 보일 것으로 판단되며 대상 알킬화반응에 대해 특징적인 촉매작용을 할 것으로 판단된다.

3.2. XRD 및 IR-분석

제조된 불용성 헤테로폴리산염들의 결정성 파악을 위해 Cu-K α 를 이용한 XRD 분석을 수행하였으며 특성 분석 결과는 Fig. 1과 같다. Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀의 경우 치환 정도에 관계없이 2 θ =20°-30° 범위에서 특징적이고 가장 큰 강도의 XRD 피크를 보이고 있으며, 전체적인 XRD 형태에도 큰 차이가 없이 일정한 형태를 보인다. Cs 및 NH₄로 2.5개 치환된 두 헤테로폴리산의 경우XRD 형태는 일치하지 않으나 가장 큰 강도를 보이는 XRD 피크가 유사한 회절각도에서 나타나고 있다.

제조된 헤테로폴리산 염이 지니는 1차구조(Keggin 구조)를 확인하기 위해 헤테로폴리산 촉매와 KBr을 혼합하여 박막으로 만든후 IR 분석을 수행하였다. 헤테로폴리산이 지니는 1차 구조는 600-1200 cm⁻¹ 영역에서 나

Table 1. BET Surface Analysis of Cs⁻ or NH₄⁻ Exchanged H₃PW₁₂O₄₀

Catalyst	Surface area (m ² /g)	Pore Volume(cc/g)	Average pore size (Å)
Cs _{2.2} H _{0.8} PW ₁₂ O ₄₀	40	0.029	18.9
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	150	0.121	31.5
Cs _{2.7} H _{0.3} PW ₁₂ O ₄₀	165	0.143	34.7
(NH ₄) _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	127	0.099	31.1

Table 2. IR Analysis of Cs⁻ or NH₄⁻ Exchanged H₃PW₁₂O₄₀

Catalyst	Wave number (cm ⁻¹)			
	P-O	W=O	W-O-W ^I	W-O-W ^{II}
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	1080	982	882	791
Cs _{2.2} H _{0.8} PW ₁₂ O ₄₀	1080	982	889	802
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	1080	983	890	800
Cs _{2.7} H _{0.3} PW ₁₂ O ₄₀	1080	983	890	800
(NH ₄) _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	1080	984	890	810

I=angular bond, II=quasi-linear bond

P-O 결합은 1080 cm⁻¹에서 나타나며 W=O 결합은 982 cm⁻¹에서 나타나는데, 이 두 결합은 불용성 염치환체의 경우에도 거의 같은 진동수에 나타난다. 그러나 Cs 및 NH₄가 치환된 헤테로폴리산 염의 경우 W-O-W 결합은 진동수가 약 10-20 cm⁻¹ 정도 큰 방향으로 이동한 것으로 나타나는데, 이는 양이온이 치환되고 불용성염이 형성되면서 축매의 크기가 증가하여 W-O-W 결합이 더 강해졌기 때문으로 종래의 결과[22]와 잘 일치한다.

3.3. 액상알킬화반응

Table 1의 결과 및 이전의 보고[15]에 의하면 헤테로폴리산의 불용성염인 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀의 경우 Cs 치환량이 2개까지 증가할 경우 표면적은 모산에 비해 큰 차이가 없으나 치환량이 2개 이상일 경우 표면적은 급격히 증가하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 모산인 헤테로폴리산의 양성자를 금속 양이온으로 치환할 경우 그들이 지니는 산량은 금속치환량이 증가할수록 감소하는 경향이 있으나, 대표적인 불용성 염인 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀의 경우에는 치환량에 따라 전혀 다른 표면 산특성을 보인다. Cs염의 표면 산특성은 Cs이 2개 이상 치환될 경우 급격히 증가하며 Cs이 2.5개 치환될 경우 최대의 표면 산세기를 보이지만 그 이상의 치환에서는 산의 세기가 다시 감소하는 것으로 알려져 있다[15, 16]. 이러한 Cs 치환체의 산특성에 바탕을 두고 본 연구에서는 Cs 치환량이 2.5개 근처가 되도록 축매를 제조하였으며 산촉매 작용에 의한 알킬화반응 특성을 조사하였다.

액상 Friedel-Crafts 반응에 대한 헤테로폴리산 축매의 활성은 축매의 소성온도에 따라 차이가 나는 것으로 알려져 있다[23]. 같은 맥락으로 i-옥탄 생성을 위한 액상알킬화반응에서도 최적의 반응조건은 헤테로폴리산

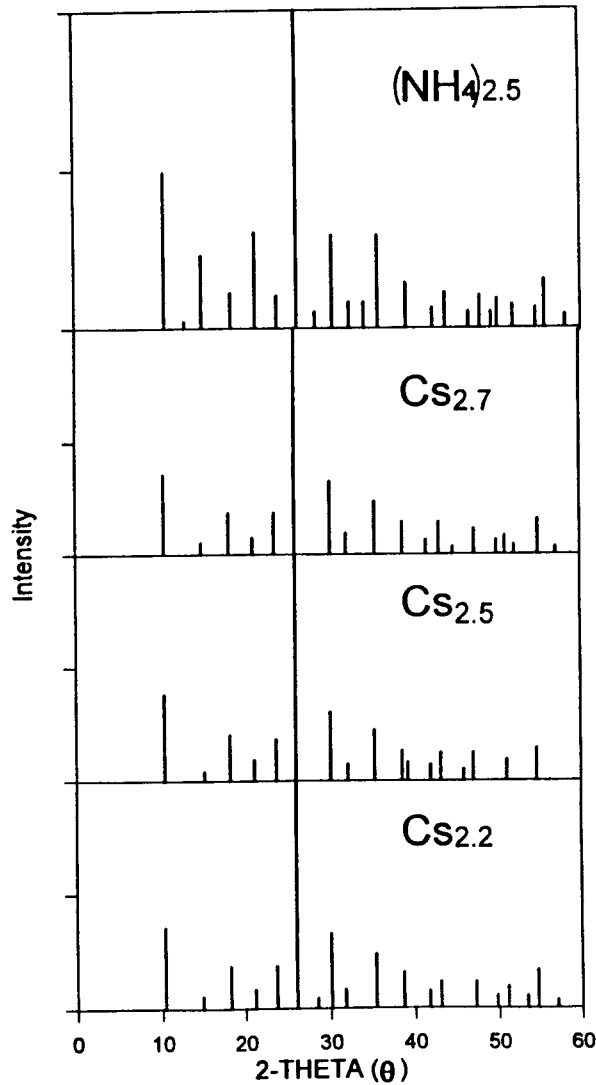


Fig. 1. XRD pattern of Cs_{2.2}H_{0.8}PW₁₂O₄₀, Cs_{2.5}H_{0.5} PW₁₂O₄₀, Cs_{2.7}H_{0.3}PW₁₂O₄₀, and (NH₃)_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀.

타나는 4개의 주요 결합으로 확인 가능하며, 제조된 염들의 FT-IR 분석결과는 Table 2와 같다. H₃PW₁₂O₄₀의

치환염의 산 및 표면특성 변화, 다시 말해서 촉매의 소성조건과 관련이 있을 것으로 판단되어 반응전에 촉매의 소성온도를 달리한 후 반응성을 조사하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다. $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 를 200°C, 300°C 및 400°C에서 소성하여 액상알킬화반응을 수행한 결과 300°C에서 전처리한 촉매가 가장 우수한 총수율을 보였으며, 200°C 및 400°C에서 소성한 촉매는 거의 비슷한 촉매 활성을 보였다. 헤테로폴리산의 양성자는 결정수와 결합하여 H_3O^+ 형태로 존재하며 결정수의 탈수정도가 촉매의 산 및 표면 특성에 영향을 미친다. 촉매의 전처리 조건에 따른 반응성의 차이는 소성조건에 따른 결정수의 영향을 대변하는 것으로 소성온도가 낮을 경우(200°C 이하) 결정수의 불완전한 탈수로 인해 촉매의 산도가 떨어지고, 소성온도가 높을 경우(400°C 이상) 과량의 탈수로 인해 촉매가 소결되어 유효표면적이 감소되었기 때문인 것으로 판단된다. 소성온도에 따른 촉매입자의 소결현상은 TEM으로 확인할 수 있었으며 본 반응에 요구되는 최적의 소성온도가 존재함을 알 수 있었다. 이와 같이 액상알킬화반응에 대한 불용성 헤테로폴리산 촉매의 소성온도에 따른 반응성의 차이는 최근의 연구결과[24]와 잘 일치한다. 불용성 헤테로폴리산의 금속 치환량에 따른 반응성의 차이는 Cs 및 NH_4 염의 경우 유사한 경향을 보이는데, 치환량이 2.5개 일 경우 최대의 촉매활성을 보이는 것으로 나타났으며 그 이상의 치환에서는 오히려 반응성이 감소하는 것으로 알려지고 있다[24].

소성 온도를 달리하여 전처리한 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 촉매가 동일한 반응조건에서 반응개시 10시간 후 보이는 촉매활성은 Fig. 3과 같다. Fig. 2의 결과와 마찬가지로 300°C에서 전처리한 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 가 200°C 및 400°C에서 전처리한 촉매보다 우수한 총수율과 i-옥탄 수율을 보이고 있으나, i-옥탄 선택도는 촉매의 전처리 온도와 상관없이 거의 같은 값을 보인다. 300°C에서 전처리한 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$, $(NH_4)_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 및 $H_3PW_{12}O_{40}$ 촉매의 경우 Fig. 3에서 보는 바와 같이 Cs 및 NH_4 치환체는 모산보다 매우 우수한 촉매활성을 보인다. 또한 Cs 치환체가 NH_4 치환체보다 우수한 총수율을 보이고 있으나, i-옥탄 수율에는 거의 차이가 없으며 i-옥탄 선택도는 NH_4 치환체의 경우 오히려 크게 나타난다. 따라서 i-옥탄 생성을 목표로하는 본 액상알킬화반응에서 NH_4 치환체가 Cs 치환체보다 i-옥탄 선택도면에서 더욱 우수한 촉매인 것으로 나타나 문헌[24]과 다른 결과를 얻었으며, 이러한 결과는 Cs 치환체만을 사용하여 얻은 종래의 결과[6]보다 진일보한 결과이다. 또한 액상알킬화반응에 대한 최근의 연구[24]에 의하면 불용성 헤테로폴

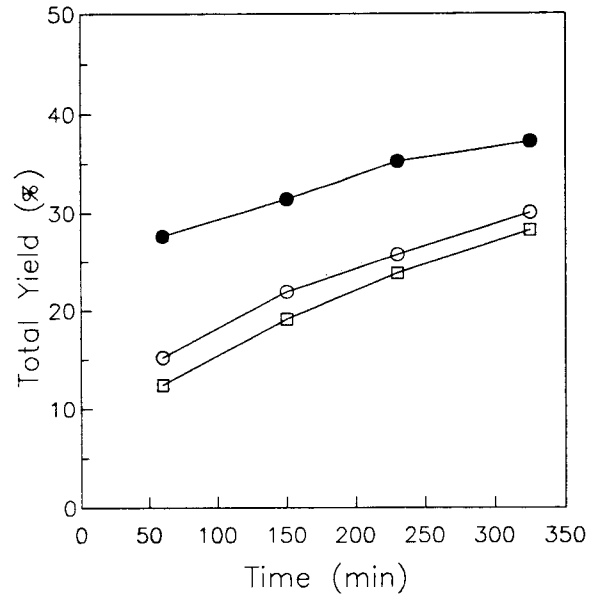


Fig. 2. Effects of pretreatment temperature of $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ on the total yield in the liquid phase alkylation : Temperature=30°C, Pressure=5 atm, Catalyst=1g, i-butane = 9.4g, 1-butene=0.94g : ○= 200°C, ●=300°C, □=400°C.

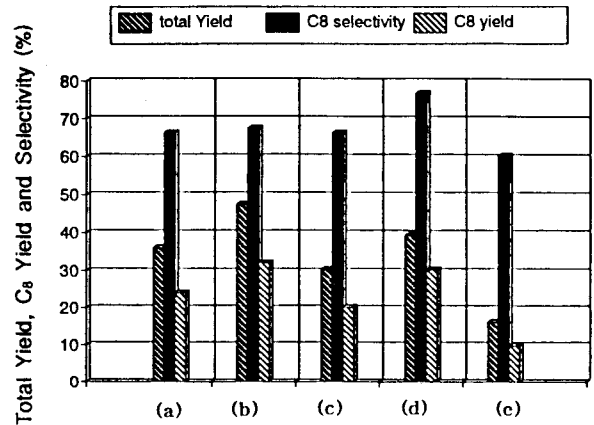


Fig. 3. Total yield, C_8 yield and C_8 selectivity after 10-hr reaction in the liquid phase alkylation : Temperature=30°C, Pressure=5 atm, Catalyst=1g, i-butane=9.4g, 1-butene=0.94g : (a) $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (200°C), (b) $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (300°C), (c) $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (400°C), (d) $(NH_4)_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (300°C) and (e) $H_3PW_{12}O_{40}$ (300°C).

리산 촉매가 보이는 반응성은 그들이 지닌 강한 산특성 (산세기 및 산량)과도 관련이 있으나 그보다는 불용성 염들이 지니는 3차 구조에 의한 기공특성, 다시 말해서 기공을 통한 반응물과 생성물의 확산정도가 대상 알킬

화반응의 촉매활성에 더욱 중요한 역할을 한다고 보고되고 있다.

3.4. 기상알킬화반응

액상반응의 경우 반응조건이 까다롭고 촉매회수의 문제가 있어 연속반응공정을 위한 기초작업의 일환으로 기상반응에서의 최적 촉매계를 선정하고자 액상반응에서와 같은 촉매계를 사용하여 기상알킬화반응을 시도하였다. 또한 액상반응의 경우 촉매의 산특성외에도 불용성 헤테로폴리산 촉매에 대한 반응물과 생성물의 확산속도가 촉매활성에 큰 영향을 미치지만 기상반응의 경우에는 물질전달속도에 따른 영향을 최소화 할 수 있다. $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 촉매상에서 반응시간 경과에 따른 총수율 및 생성물의 선택도를 살펴보면 Fig. 4와 같다. 총수율과 C_8 선택도는 반응 초기에 어느 정도 증가하여 최대값을 보이다가 다시 감소하는 경향을 보인다. 또한 반응생성물의 선택도를 보면 반응초기에는 C_5-C_7 범위의 저분자량 탄화수소 생성이 우세하고 목표료하는 i -옥탄(C_8) 및 C_9 이상 ($+C_9$)의 탄화수소는 거의 생성되지 않는다. 반응시간이 경과함에 따라 i -옥탄과 $+C_9$ 의 생성량이 증가하며 C_5-C_7 의 생성은 급격히 감소한다. $+C_9$ 는 계속 증가하며 i -옥탄은 최고점에 도달한뒤 다소 감소한다. 반응초기에는 C_5-C_7 이 95% 이상을 차지하지만 반응시간이 약 10시간 정도 경과하면 C_8 이상 (C_8 및 $+C_9$)의 생성물이 대부분을 차지한다.

알킬화반응은 촉매의 산특성과 관련이 있는 반응으로 헤테로폴리산 촉매의 산특성 역시 알킬화반응성과 관련이 있다. Fig. 5는 반응전후의 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 촉매에 대한 암모니아 TPD 결과이다. 암모니아 승온탈착실험에서 반응 후의 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 가 지니는 산량과 산세기는 반응전 촉매에 비해 감소하는 것으로 나타나는데, 이는 반응으로 인해 촉매의 산점이 약화되었음을 의미한다. 알킬화반응에서 촉매의 산점이 너무 강하면 알킬화반응 생성물이 더 반응하여 저분자량의 탄화수소로 변화하는 분해반응이 일어날 수 있고, 촉매의 산점이 너무 약하면 올레핀의 중합에 의한 알켄 계열의 탄화수소와 높은 분자량의 탄화수소가 생성된다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 반응 초기 생성물의 분포를 볼 때 반응초기에는 헤테로폴리산 촉매의 산점이 너무 강하여 분해반응이 일어나 C_5-C_7 가 주로 생성되는 것으로 판단되며, 반응시간이 경과하면서 촉매 산점의 비활성화(약화)가 진행되어 분해반응 생성물의 형성이 둔화된다. 그러나 분해반응에 의한 생성물이 반응물로부터 직접 생성되지 아니하고 알킬화반응이 일어난 후 이것이 다시 분해되

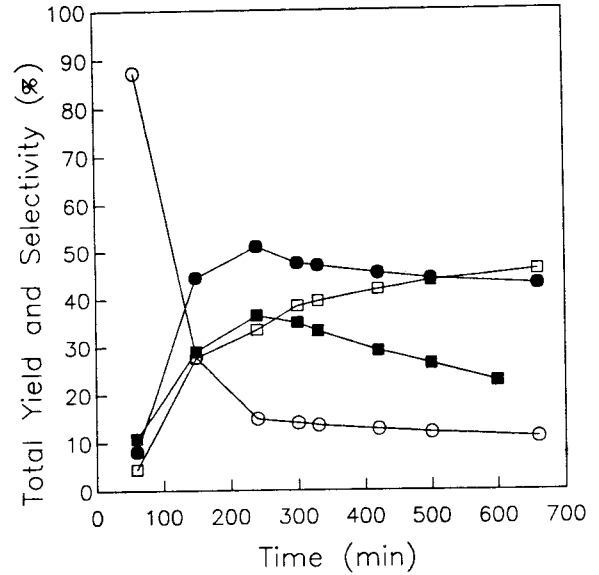


Fig. 4. Total yield and selectivity over $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ in the gas phase alkylation with respect to the reaction time at $200^{\circ}C$: i -butane=2.2 cc/min, 1-butene=0.4 cc/min, Catalyst=1g, He carrier gas=20 cc/min : \blacksquare = total yield, \circ = C_5-C_7 selectivity, \bullet = C_8 selectivity, \square = $+C_9$ selectivity.

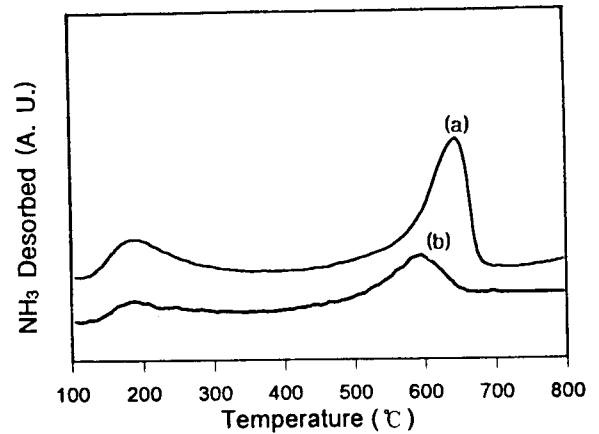


Fig. 5. NH_3 -TPD profile of (a) fresh $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ and (b) $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ after 10-hr reaction.

어 나타나는 생성물[9]임을 감안해 볼 때, 반응초기에 알킬화반응이 진행된 후 이것이 탈착하기 전에 촉매의 강한 산특성에 의해 낮은 분자량의 C_5-C_7 로 분해되어 생성물로 나타나는 것으로 판단된다. 또한 반응이 오래 진행될 경우 촉매의 산특성이 약화되어 높은 분자량의 탄화수소(C_8 및 $+C_9$) 생성이 지배적으로 진행된다.

Table 3은 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 촉매상에서 반응개시 5시간 후 여러 반응온도에서의 촉매활성을 나타낸 것이다.

Table 3. Catalytic Activity of $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ in the Gas Phase Alkylation after 5-hr Reaction

Temperature (°C)	Total yield (%)	Selectivity (%)		
		C ₅ -C ₇	C ₈	+C ₉
150	17.5	18	45.7	36.6
200	35.0	14	47.5	38.5
250	14.5	18	35.4	46.6

Feed = i-butane(2.2 cc/min) + 1-butene(0.4 cc/min)
 Catalyst = 1g
 He carrier gas = 20 cc/min

반응개시 5시간 이후에 C₅-C₇의 생성은 거의 일정한 값을 유지하였다. 이 표에서 생성물의 양은 C₅ 이상만을 표시하였으며 C₈의 선택도도 C₅ 이상의 생성물에 대해서만 나타내었다. 열역학적 계산값에 의하면 대상 알킬화반응은 반응온도가 낮을 경우 열역학적으로 유리하나 반응속도면에서 불리하고, 반응온도가 높을 경우 열역학적으로 불리하고 coking의 우려가 있다. 따라서 주어진 반응조건하에서 최적의 온도조건이 존재하게 되는데, Table 3에서 볼 수 있듯이 200°C에서 가장 높은 총수율과 C₈ 선택도를 보인다. 200°C에서의 총수율은 150°C 및 250°C에서 보다 약 2배정도 크게 나타난다. 반응시간이 5시간 정도 경과한 후에는 coking에 의한 촉매 산점의 비활성화가 어느 정도 진행되어 C₈ 및 +C₉의 탄화수소 생성이 지배적으로 일어나며, 250°C에서의 결과를 볼 때 높은 온도에서는 촉매 산점의 비활성화가 더욱 빠르게 진행되어 +C₉의 생성이 지배적으로 나타남을 알 수 있다.

기상알킬화반응에 대한 Cs 및 NH₄ 치환염의 촉매 활성은 Fig. 6 및 Fig. 7과 같다. 반응개시 5시간 이후 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 촉매가 가장 높은 총수율을 보이고 있으며 이때 세 촉매 모두 약 45%의 C₈ 선택도를 보이고 있다. Table 1에 나타낸 바와 같이 세 촉매들은 기공부피가 크고 표면적이나 기공 크기에 있어서 서로 큰 차이가 없으나, $Cs_{2.2}H_{0.8}PW_{12}O_{40}$ 는 다른 세 촉매에 비해 표면적이 약 1/3정도이고 기공크기는 약 2/3 정도이다. 실제 기상알킬화반응에서 $Cs_{2.2}H_{0.8}PW_{12}O_{40}$ 의 촉매활성은 초기 수율이 5% 이하로 매우 저조한 것으로 나타났다. 이는 촉매의 산특성외에도 위에서 열거한 $Cs_{2.2}H_{0.8}PW_{12}O_{40}$ 의 표면 및 기공 특성이 기상알킬화반응에 적절하지 못함을 의미한다. 이러한 현상은 액상알킬화반응에서 나

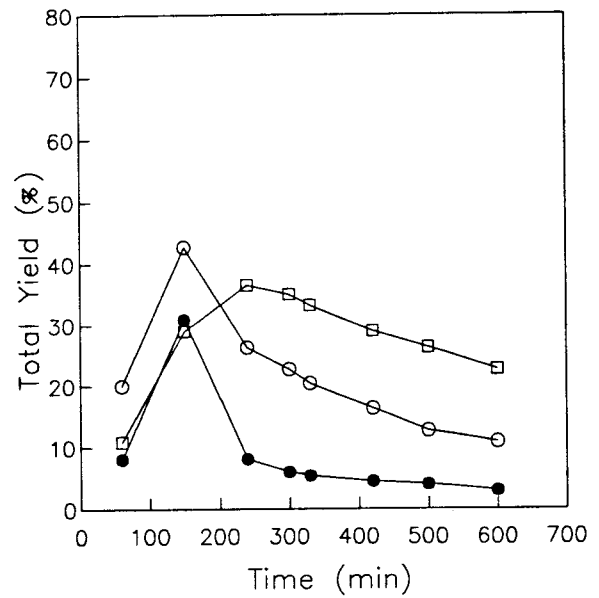


Fig. 6. Total yield over Cs- and NH₄-exchanged $H_3PW_{12}O_{40}$ in the gas phase alkylation with respect to the reaction time at 200°C : i-butane=2.2 cc/min, 1-butene=0.4 cc/min, Catalyst=1g, He carrier gas=20 cc/min : □= $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$, ○= $Cs_{2.7}H_{0.3}PW_{12}O_{40}$, ●=(NH₄)_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀.

타나는 확산의 문제가 기상알킬화반응성에도 영향이 있음을 의미한다. Fig. 6 및 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 세 촉매의 서로 다른 촉매활성은 촉매의 산특성, 다시 말해서 coking에 의한 촉매산점의 비활성화와 관련이 있는데, 반응초기에 $Cs_{2.7}H_{0.3}PW_{12}O_{40}$ 이 가장 우수한 총수율을 보이지만 비활성화가 빠르게 진행되어 반응개시 3시간 이후에는 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 촉매의 활성이 제일 크게 나타나며 (NH₄)_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ 촉매의 경우 비활성화가 가장 급격하게 진행됨을 알 수 있다. 그러나 C₈ 선택도에 있어서 세 촉매는 서로 큰 차이 없이 거의 같은 값을 보이는 것으로 나타나, 기상알킬화반응에서는 총수율 면에서 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 촉매의 성능이 가장 우수함을 알 수 있다.

액상 및 기상알킬화반응에서 모산에 비해 불용성 염들이 지니는 촉매활성의 증가는 그들이 지니는 증가된 표면 산특성 및 기공특성에 동시에 기인한다. 모산은 강한 bulk acidity를 가지고 있으나 반응물이 촉매 내부에 침투하기 어렵기 때문에 bulk 산점은 알킬화 반응성에 큰 영향을 미치지 못하며, 단지 모산의 표면에 존재하는 소량의 산점만이 알킬화반응에 영향을 미친다. 그러나 Cs 및 NH₄ 염들과 같은 불용성염의 경우 치환량이 2개

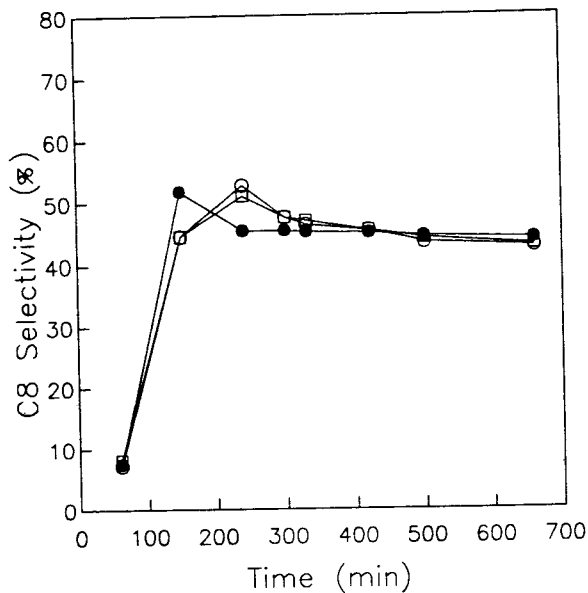


Fig. 7. C_8 selectivity over Cs - and NH_4 -exchanged $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in the gas phase alkylation with respect to the reaction time at 200°C : i -butane=2.2 cc/min, 1-butene=0.4 cc/min, Catalyst=1g, He carrier gas=20 cc/min: \square = $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, \circ = $\text{Cs}_{2.7}\text{H}_{0.3}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, \bullet = $(\text{NH}_4)_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

이상일 경우 표면산점이 급격히 증가하며 기공이 발달하기 때문에 반응물이 촉매 기공으로 쉽게 침투할 수 있으며 표면산점의 대부분이 알킬화반응에 관여한다. 따라서 본 알킬화반응에서 모산에 비해 불용성 염들이 지니는 촉매활성의 증가는 불용성 염들이 지니는 기공특성과 표면 산특성의 증가에 동시에 기인하는 것으로 판단된다. Cs 치환염의 경우 $\text{Cs}_{2.2}$ 및 $\text{Cs}_{2.7}$ 은 거의 유사한 표면 산특성[15]을 보이고 있으나, Table 1에 나타낸 바와 같이 $\text{Cs}_{2.7}$ 의 기공특성이 더욱 우수하고 반응성 역시 큰 것으로 판단해 볼 때 불용성 염들 사이에서는 산특성의외도 기공특성 역시 알킬화반응성에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

1-부텐과 i -부탄의 알킬화반응에 의한 i -옥탄생성반응을 Cs 와 NH_4 가 치환된 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 촉매상에서 액상 및 기상으로 수행하였다. 액상알킬화반응의 경우 반응전 촉매의 전처리 온도가 헥사포스피산 촉매의 반응성에 매우 중요한 역할을 하였다. 액상알킬화반응에서 Cs 및 NH_4 치환염은 모산보다 매우 우수한 C_8 선택도와 C_8 수

율을 보였으며, $(\text{NH}_4)_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 촉매가 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 촉매보다 C_8 선택도면에서 더욱 우수한 것으로 나타났다. 기상알킬화반응의 경우 촉매의 산특성과 표면 특성이 촉매활성과 관련이 있었다. 기상알킬화반응에서 반응초기에는 촉매의 강한 산특성 때문에 C_5 - C_7 와 같은 알킬화 분해반응 생성물이 주로 나타나나, 반응이 진행되면서 coking에 의한 촉매 산점의 비활성화가 진행되어 C_8 및 $+\text{C}_9$ 가 주로 생성되었다. 기상알킬화반응에서 촉매 산점의 비활성화 속도가 총수율에 큰 영향을 미쳤다. 기상알킬화반응에서 대상 촉매중 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 촉매가 가장 우수한 총수율을 보였으며 $\text{Cs}_{2.2}\text{H}_{0.8}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 은 기상알킬화반응에서 거의 활성을 보이지 않았다.

감 사

본 연구는 (주)유공이 지원한 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. V. N. Ipatieff and A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1616 (1935).
2. A. Corma and A. Martinez, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**, 483 (1993).
3. J. Weitkamp and A. W. Chester, *Zeolites*, **5**, 858 (1990).
4. Y. Yamaguchi, *Appl. Catal.*, **61**, 1 (1991).
5. B. Chieche, A. Finiels, C. Gauthier, and P. Geneste, *J. Mol. Catal.*, **42**, 229 (1987).
6. T. Okuhara, M. Yamashita, K. Na, and M. Misono, *Chem. Lett.*, 1451 (1994).
7. Y. F. Chu and A. W. Chester, *Zeolites*, **6**, 195 (1986).
8. L. Schmerling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1447 (1953).
9. F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3274 (1939).
10. L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 275 (1946).
11. 송인규, 이종국, 송재천, 이화영, *공업화학*, **5**, 431 (1994).
12. 이종국, 송인규, 이화영, *촉매*, **11**, 5 (1995).
13. H. C. Kim, S. H. Moon, and W. Y. Lee, *Chem. Lett.*, 447 (1991).
14. M. Misono, *Proc. 10th Int. Cong. Catal.*, Budapest,

- Hungary, July, 1992 : *New Frontiers in Catalysis* ; Elsevier, Amsterdam, 1992, 69.
15. T. Okuhara, T. Nishimura, and M. Misono, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 581 (1996).
 16. T. Okuhara, T. Nishimura, and M. Misono, *Chem. Lett.*, 155 (1995).
 17. Y. Izumi, M. Ogawa, W. Nohara, and K. Urabe, *Chem. Lett.*, 1987 (1992).
 18. K. Na, T. Okuhara, and M. Misono, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 367 (1995).
 19. T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, and M. Misono, *J. Mol. Catal.*, **74**, 247 (1992).
 20. S. Tatamatsu, S. Hibi, T. Okuhara, and M. Misono, *Chem. Lett.*, 865 (1984).
 21. I. K. Song, M. S. Kaba, G. Coulston, D. Kourtakis, and M. A. Barteau, *Chem. Materials*, **8**, 2352 (1996).
 22. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, and R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, **22**, 207 (1983).
 23. Y. Izumi, N. Natsume, H. Takamine, I. Tamaoki, and K. Urabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2159 (1989).
 24. N. Essayem, S. Kieger, G. Coudurier, and J. C. Vedrine, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 591 (1996).