

HY zeolite 촉매 상에서 Si/Al₂ 비가 2-Butanol 탈수반응에 미치는 영향

정은아 · 최현희 · 전종기[†]

공주대학교 화학공학부
330-717 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24
(2014년 10월 6일 접수, 2014년 11월 10일 수정본 접수, 2014년 11월 14일 채택)

Effect of Si/Al₂ Ratio on 2-butanol Dehydration over HY Zeolite Catalysts

Euna Jung, Hyeonhee Choi and Jong-Ki Jeon[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan 330-717, Korea
(Received 6 October 2014; Received in revised form 10 November 2014; accepted 14 November 2014)

요 약

HY 제올라이트 촉매 상에서 2-부탄올의 탈수반응을 통한 부텐 제조에 관한 연구를 수행하였다. 고정층 촉매 반응기에서 2-부탄올 탈수 반응을 수행하였다. HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 비가 증가할 때 2-부탄올의 전환율이 증가하는 경향을 보였는데 이는 산점의 세기가 증가했기 때문으로 해석할 수 있다. 2-부탄올의 탈수반응에 의해 생성된 1-부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐의 선택도는 Si/Al₂ 몰 비의 변화에 큰 영향을 받지 않았다. 따라서, 본 연구에서 사용한 HY 제올라이트 촉매 중에서 Si/Al₂ 몰 비가 60인 촉매가 2-부탄올의 탈수 반응에서 1-부텐의 수율을 최대화하는데 가장 유리한 것을 알 수 있었다. HY (60) 제올라이트 촉매의 경우, 1-부텐의 수율을 최대화하기 위한 최적 반응 온도는 250 °C 이었다.

Abstract – Synthesis of butenes through dehydration of 2-butanol was investigated over HY zeolite catalysts. 2-Butanol dehydration reaction was carried out in a fixed bed catalytic reactor. 2-Butanol conversion was increased with increase of Si/Al₂ ratio of HY zeolite catalysts, which can be ascribed to increase of acid strength with increase of Si/Al₂ ratio. Selectivities to 1-butene, trans-2-butene, and cis-2-butene were not greatly influenced by the change of the Si/Al₂ ratio of HY zeolite. As a result, it was advantageous to use a HY zeolite catalyst with 60 Si/Al₂ ratio for maximizing the yield of 1-butene in the dehydration of 2-butanol. The optimal reaction temperature for maximizing the yield of 1-butene was 250 °C over HY (60) catalyst.

Key words: 2-butanol, Dehydration, HY Zeolite, Si/Al₂, 1-butene

1. 서 론

오늘날의 기초 화학 산업은 나프타 분해공정으로부터 얻는 에틸렌, 프로필렌, C₄유분 등 기초 유분, 기초유분의 유도체, 그리고 플라스틱 등이 근간을 이루고 있다. 그러나 화학 산업 시장이 증가함에 따라, 화학 산업의 경쟁력을 유지하기 위하여 원료 포트폴리오가 천연가스, 석탄 및 바이오매스로 확장되고 있다. 새로운 원료의 도입으로 인하여 새로운 생성물과 중간체가 등장하게 되었고, 이에 따라 혁신적인 기술 및 집적화된 공정이 필요하게 되었다. 또한 기존 제품에 대해서도 경쟁력을 유지하기 위하여 에너지를 적게 사용하고 이산화탄소 배출을 저감하며 투자비를 줄일 수 있는 개선된 공

정의 개발이 필요하게 되었다.

1-부텐 수요는 매년 3-4%의 성장율을 보이고 있으며, 고밀도폴리에틸렌 혹은 선형저밀도폴리에틸렌의 공중합 및 폴리-1-부텐 중합을 위한 단량체로 사용되고 있다. 국내 1-부텐의 연간 수요량은 10만 톤을 넘어서고 있다. 이소부텐은 MTBE의 원료로 사용되며, 특수한 용도를 가진 고분자의 원료로 사용되어 수요가 증가하고 있다. 또한 부텐으로부터 탈 수소화 공정을 거치면 합성고무의 원료인 부타디엔을 제조할 수 있다. 그러나 최근 고유가로 인한 나프타 가격 상승 및 나프타 분해공정의 가동률 하락 등으로 부텐의 수급 불균형으로 가격이 상승하는 추세이다. 특히 최근에 중동의 에탄 분해 공정 및 전 세계 유동층분해공정(FCC)의 신증설이 급속도로 진행되고 있다. 에탄 분해공정은 다량의 에틸렌이 생산되나, C₄유분이 나오지 않는다. 또한 유동층분해공정은 가솔린 혹은 프로필렌 모드로 운전됨에 따라 생성된 C₄유분을 알킬레이트화 하여 가솔린의 옥탄가 향상제로 사용되어 더욱 나프타 분해공정의 가동률을 낮추고 있다. 더욱이 세일가스의 활용이 본격화되면 C₄유분의 부족현상이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr

이 논문은 공주대학교 박균영 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

훨씬 심해질 것으로 예측되며, 새로운 원료가 개발되지 않는 한 공급부족이 계속 심화될 것으로 전망되고 있다[1].

한편 최근에 Nexant의 PERP 보고서에 의하면 재생 가능한 원료인 바이오매스를 사용하는 공정을 거쳐서 생산된 프로필렌을 ‘Green Propylene’이라고 명명하고 있다[2]. 이를 원용하면 바이오 부탄올로부터 제조된 바이오 부텐 (Bio-butene)을 ‘그린 부텐 (Green Butene)’으로 칭할 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 정유 및 석유화학 공정에서 생산되는 이소 부텐 및 1-부텐의 부족이 심화될 것으로 예상되고 가격이 다른 석유화학 제품에 비하여 상대적으로 더 빠르게 상승될 것으로 예측되기 때문에 그린 부텐의 경제성이 빠른 시일 내에 확보될 것으로 예상된다.

최근 부탄올 탈수반응에 관한 연구에 사용된 촉매들은 크게 제올라이트 계열, 지르코니아 계열, HPW(H₃PW₁₂O₄₀) 및 메조기공 실리카 계열 등의 고체 산 촉매 등이다[3-12]. 이 중에서 제올라이트 촉매는 가격이 비교적 저렴하며, 상업적으로 대량 생산되고 있어서 실제 공정에 적용하기가 용이하다. 제올라이트 촉매는 Si/Al₂의 비에 따라서 산 특성이 달라진다. 본 연구의 목적은 HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 몰 비가 산 특성에 미치는 영향을 조사하고, 이러한 산 특성이 2-부탄올 탈수반응에 미치는 영향을 분석하는 것이다.

2. 실험

2-1. Catalysts characterization

2-부탄올 탈수 반응용 촉매는 Si/Al₂ 몰 비가 각각 5.2, 12, 60인 Y Zeolite를 Zeolyst Co.에서 구입하였다. 암모늄이 치환된 제올라이트 촉매는 500 °C에서 3시간 동안 소성을 해서 수소 치환 형태로 바꾸었고, 이를 HY로 표현하였다. 괄호 안의 숫자는 Si/Al₂ 몰 비를 의미한다.

2-2. Catalysts preparation

촉매의 산세기와 산량을 분석하기 위한 암모니아 승온 탈착 실험(NH₃-TPD)은 BEL JAPAN의 BEL-CAT-B를 사용하였다. 시료 0.023 g을 석영 반응기에 배치하였다. 그리고 시료를 헬륨 분위기(50 ml/min) 하에서 상온부터 500 °C까지 분당 15 °C의 가열속도로 전처리를 하였고, 500 °C에서 한 시간 동안 유지한 후 100 °C로 냉각하였다. 전처리를 마친 촉매는 100 °C에서 암모니아(30%, 질소 밸런스)를 50 ml/min 흐름 하에 30분 동안 흡착하고, 헬륨을 50 ml/min의 유속으로 30분 동안 흘려주어 물리 흡착된 암모니아를 제거하였다. 암모니아를 흡착시킨 촉매는 분당 10 °C의 승온 속도로 650 °C까지 온도를 증가시키면서 헬륨을 50 ml/min의 유속으로 흘려주었고, 탈착되는 암모니아를 열전도도 검출기(TCD)로 측정하였다.

촉매의 산점의 종류를 분석하기 위한 가장 일반적인 방법은 피리딘을 흡착시켜 적외선 흡수 스펙트럼을 조사하는 것이다. Pyridine-IR(Py-IR, Spectrum GX, Perkinelmer) 분석을 위해서는 분말 형태의 촉매를 원형의 디스크의 형태로 만들어야 한다. 이 때 원형 디스크는 시료 0.013 g을 직경 13 mm의 몰드에 넣어 고르게 분포시켜 주고, 시료가 있는 몰드에 1~5 톤의 압력을 가하여 제조하였다. IR 스펙트럼을 측정하기 위하여 고온, 고압 및 진공에서 사용 가능한 in-situ IR 셀을 주문 제작하여 사용하였다. 이 셀의 몸체는 스테인레스 스틸로 제작하였고, 셀의 몸체와 촉매 시료 홀더를 각각 가열할 수 있도록 하였으며 시료 홀더의 온도를 프로그래밍할 수 있도록 하였

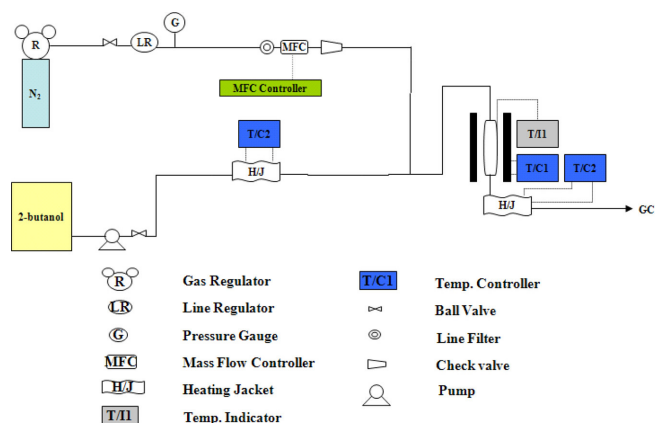


Fig. 1. Experimental set-up for 2-butanol dehydration.

다. 윈도우는 CaF₂(직경 20 mm × 두께 4 mm)를 사용하였으며 윈도우 주변은 냉각수를 흘려서 과열을 방지하였다. 촉매 디스크를 장착시킨 IR 셀은 10⁻³ torr의 진공 상태에서 300 °C까지 가열하여 전처리를 하였다. 전처리를 진행한 시료에 피리딘 증기를 실온에서 30분 동안 흡착시키고, 물리 흡착된 피리딘을 제거하기 위하여 1시간 동안 진공 상태를 유지시켜 주었다. Cell의 온도를 100 °C부터 50 °C 간격으로 300 °C까지 상승시키면서 IR spectrum을 얻었다.

2-3. 2-Butanol Dehydration

탈수 반응 실험의 원료는 고순도 2-부탄올(99.5%)을 Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 탈수 반응은 기상 연속식 고정층 반응기를 사용하여 수행하였다(Fig. 1). 탈수 반응용 반응기는 스테인레스 스틸로 제작하였고 반응기의 내부 직경은 4 mm이다. 시린지 펌프를 사용하여 2-부탄올을 일정한 속도로 주입시켰으며, 질소를 운반가스로 사용하였는데 유량은 질량유량조절기(MFC)를 사용하여 조절하였다. 기상 반응을 진행하기 위해 반응 실험 장치의 전체 관은 가열 밴드로 감아 온도조절기를 통해 2-부탄올의 끓는점보다 높은 120 °C로 가열하였다. 원통형 가열로를 사용하여 반응기를 가열하였고, 촉매 층 바로 위에 장착된 K-type 열전쌍과 온도조절기를 사용하여 반응기의 온도를 조절하였다.

탈수 반응 실험 과정의 구체적인 예를 들면 다음과 같다. 반응기 안에 촉매 0.01 g을 넣어 가열로에 장착하고, 가열로를 이용해 반응기의 온도를 350 °C까지 가열하였다. 2-부탄올을 1 ml/h(액상 기준으로 투입)하고 N₂를 200 ml/min로 흘렸다. 이 경우는 WHSV(부탄올 기준)가 80.8 h⁻¹이다. 반응 생성물의 조성은 반응기 출구와 직접 연결된 GC(영원기기 6000 GC)를 이용해 분석하였다. 기상 생성물 0.3 μl를 자동 주입 밸브를 통해서 GC에 주입하여 분석하였고, GC의 컬럼은 HP-Plot-Q(30 m×0.53 mm)를 이용하였으며, 검출기는 불꽃이온화 검출기(Flame ionization detector)를 사용하였다. 그리고 2-부탄올 전환율, 1-부텐 선택도 및 1-부텐 수율은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{전환율(wt\%)} = \frac{\text{소비된 2-Butanol의 중량}}{\text{공급된 2-Butanol의 중량}} \times 100$$

$$\text{1-Butene의 선택도(wt\%)} = \frac{\text{생성된 1-Butene의 중량}}{\text{소비된 2-Butanol의 중량}} \times 100$$

$$\text{1-Butene의 수율(wt\%)} = \frac{\text{생성된 1-Butene의 중량}}{\text{공급된 2-Butanol의 중량}} \times 100$$

3. 결과 및 토론

HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 몰 비에 따른 BET 비표면적을 Table 1에 나타내었다. Si/Al₂ 몰 비가 5.2인 HY 제올라이트 촉매의 비표면적은 660 m²/g으로 가장 낮았다. 12와 60의 Si/Al₂ 몰 비를 가진 HY 제올라이트 촉매의 비표면적은 각각 730 및 720 m²/g으로 비슷한 비표면적을 가지는 것을 알 수 있었다.

제올라이트 촉매의 산 특성은 NH₃와 피리딘과 같은 휘발성 아민의 흡착을 통해 분석할 수 있다. NH₃-TPD 분석은 산의 종류인 브뢴스테드 산과 루이스 산을 구별할 수 없다. 하지만 산의 세기, 산의 분산정도 및 산의 양을 분석할 수 있으므로 유용하게 사용되고 있다. 본 연구에서 사용한 HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 몰 비에 따른 NH₃-TPD 결과는 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. NH₃-TPD 분석 결과 그래프의 피크 적분 면적은 암모니아의 탈착량을 나타내는 것으로서 시료가 가진 산점의 양과 같다. 또한 피크의 온도로부터 산의 세기를 분석할 수 있다. HY (60) 및 HY (12) 촉매는 약 250 °C 기준으로 강한 세기의 산점과 약한 세기의 산점의 두 가지 피크를 확인할 수 있다. 150 °C 부근의 피크는 약한 세기의 산점을 나타내며, 350 °C 부근에 나타나는 피크는 강한 세기의 산점을 나타낸다[13, 14]. HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 몰 비가 증가할수록 전체적인 피크의 면적은 감소하였다. 즉 Si/Al₂ 몰 비가 증가할수록 산점의 양이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 몰 비가 5.2 일 때, NH₃의 탈착 온도가 약 150 °C 부근에서 탈착되었으며, 고온에서 탈착 피크는 뚜렷하게 구분되지 않고 150 °C 피크의 shoulder 형태로 넓게 나타났다. 이는 HY (5.2) 제올라이트 촉매는 주로 약한 세기의 산점이 많이 분포되어 있다는 것을 의미한다. 반

Table 1. Effect of Si/Al₂ ratio on BET surface area of HY zeolite catalysts

Catalysts	Si/Al ₂ Ratio	BET Surface Area (m ² /g)
HY	5.2	660
	12	730
	60	720

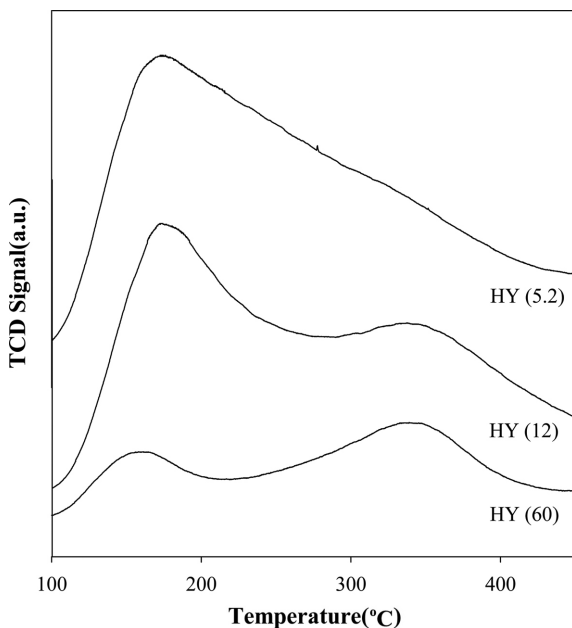


Fig. 2. Effect of Si/Al₂ ratio on NH₃-TPD profile over HY zeolite catalysts.

Table 2. NH₃ consumption during NH₃-TPD over HY zeolite catalysts

Catalysts	Desorbed NH ₃ over weak acid site (mmol g ⁻¹)	Desorbed NH ₃ over strong acid site (mmol g ⁻¹)
HY (5.2)	12.5	-
HY (12)	8.9	2.1
HY (60)	2.1	3.5

면에, Si/Al₂ 몰 비가 12인 또는 60인 HY 제올라이트 촉매는 150 °C와 350 °C에서 뚜렷하게 두 개의 NH₃의 탈착 피크를 관찰할 수 있다. HY (12) 제올라이트 촉매는 150 °C 피크의 면적이 350 °C에서의 피크의 면적 보다 크지만, HY (60) 촉매는 350 °C 피크의 면적이 150 °C에서의 피크의 면적보다 컸다. 즉 Si/Al₂ 몰 비가 증가할수록 150 °C의 피크 대비 350 °C의 피크의 상대적인 비가 증가하는 경향을 나타내는데 이는 약한 세기 산점보다 강한 세기의 산점이 증가한다는 것을 보여준다. HY 제올라이트 촉매의 NH₃-TPD 분석 결과를 종합하면 Si/Al₂ 몰 비가 증가할수록 전체적인 산점의 양은 감소하지만, 산점의 세기는 강해지는 것을 확인할 수 있다.

HY 제올라이트 촉매에 존재하는 산의 종류를 확인하기 위해 Py-IR 실험을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 산에는 여러 가지 종류의 산이 있으며, 그 중에 브뢴스테드 산점(B 산점)은 양성자를 내어줄 수 있는 산점이며, 루이스 산점(L 산점)은 비공유 전자쌍을 받을 수 있는 산점이다. 또한 silanol 기(Si-OH)에 수소 결합되어 있는 약한 결합(H 산점)이 존재할 수 있다[11]. 이 H 산점은 루이스 산점에 비해서 매우 약한 산점이기 때문에 온도를 증가시키면 쉽게 사라지는 산점이다. Py-IR 실험을 통해서 촉매의 산점을 분석할 때 L 산점과 H 산점을 정확히 구별하기 위해서는 탈착온도를 상승시켜 피크의 변화 여부를 구분할 수 있다.

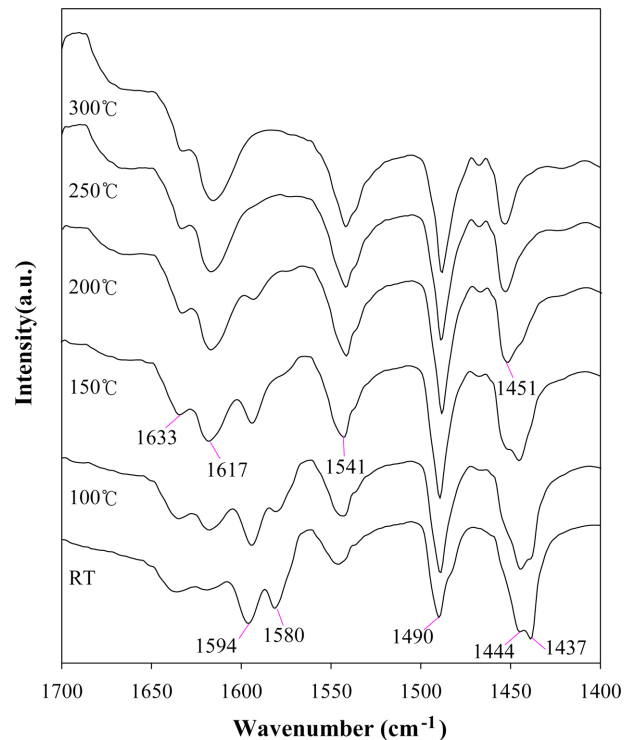


Fig. 3. Effect of temperature on pyridine-IR spectra over HY (5.2) zeolite catalyst (pressure : 10⁻³ torr).

Fig. 3에 나타난 바와 같이 1437 cm⁻¹의 피크는 온도를 증가시켰을 때 100 °C까지는 남아있었지만, 150 °C 이상부터는 피크가 사라졌다. 또한 1444 cm⁻¹에 나타난 피크는 1437 cm⁻¹ 피크와 유사하게 200 °C 까지 피크가 존재하다가 그 이상의 고온에서는 피크가 사라졌다. 즉 1437 cm⁻¹ 및 1444 cm⁻¹ 나타난 피크는 약한 산점인 H 산점 또는 물리흡착된 피리딘에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 1580과 1594 cm⁻¹ 피크도 온도가 증가함에 따라 사라지는 것으로 보아 H 산점으로 볼 수 있다. 반면에 1451 cm⁻¹ 및 1617 cm⁻¹에 나타난 피크는 온도를 300 °C까지 가열시켜도 남아있다. 즉 산점의 세기가 비교적 강하여 루이스 산점으로 볼 수 있다. 또한 1490 cm⁻¹는 브뢴스테드 산점과 루이스 산점 모두에 기인하는 피크로 알려져 있으며, 1541과 1633 cm⁻¹의 피크는 브뢴스테드 산점이 존재함을 의미한다[11]. 즉, HY (5.2) 제올라이트 촉매는 루이스 산점, 브뢴스테드 산점 및 약한 세기의 H 산점을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 이전 연구 결과에 의하면 Si/Al₂ 몰 비가 증가하면 Py-IR 스펙트라에서 전체적으로 피크의 크기가 작아져서 산점의 양이 감소하는 것을 확인한 바 있으며[15], 이는 NH₃-TPD에서 나타난 경향과 일치한다.

고정층 촉매 반응기에서 상압 및 WHSV 80.8 h⁻¹의 조건에서 2-부탄올 탈수 반응을 수행하였을 때, HY 촉매의 Si/Al₂ 몰 비가 2-부탄올 전환율에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타냈다. 반응 온도가 150 °C 일 때는 모든 촉매 상에서 전환율이 약 10% 미만이었으며, Si/Al₂ 몰 비에 따른 전환율의 차이는 보이지 않았다. 반응온도가 200 °C 이상의 범위에는 Si/Al₂ 몰 비가 증가하면 2-부탄올 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 특히 반응온도가 350 °C에 이르면 HY (60) 촉매의 2-부탄올 전환율은 99% 이상에 달했다. Fig. 2의 NH₃-TPD 결과에 나타난 것처럼 Si/Al₂ 몰 비가 커질수록 산점의 양은 감소하지만 산의 세기가 강해진다. 즉, HY 제올라이트 촉매에서 Si/Al₂ 몰 비가 증가하면 2-부탄올 전환율이 증가하는 것은 산점의 세기가 강해졌기 때문으로 해석할 수 있다.

Fig. 5는 HY 촉매를 사용하여 2-부탄올의 탈수반응에 의해 생성된 1-부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐의 선택도를 나타냈다. 1-부텐의 선택도는 반응 온도 변화에 상관없이 약 40-45%를 유지하였다. 또한 HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 몰 비가 1-부텐의 선택도에 미치는 영향도 뚜렷하지 않았다. 시스-2-부텐의 선택도는 1-부텐의 결과와 유사하게 약 40%를 나타냈고, 반응 온도가 증가함에 따라 약

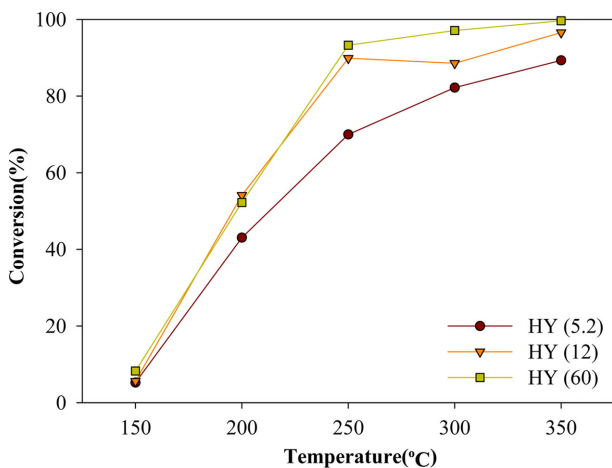


Fig. 4. Effect of Si/Al₂ ratio on 2-butanol conversion (pressure : 1 atm, T-O-S : 2 hr, WHSV : 80.8 h⁻¹).

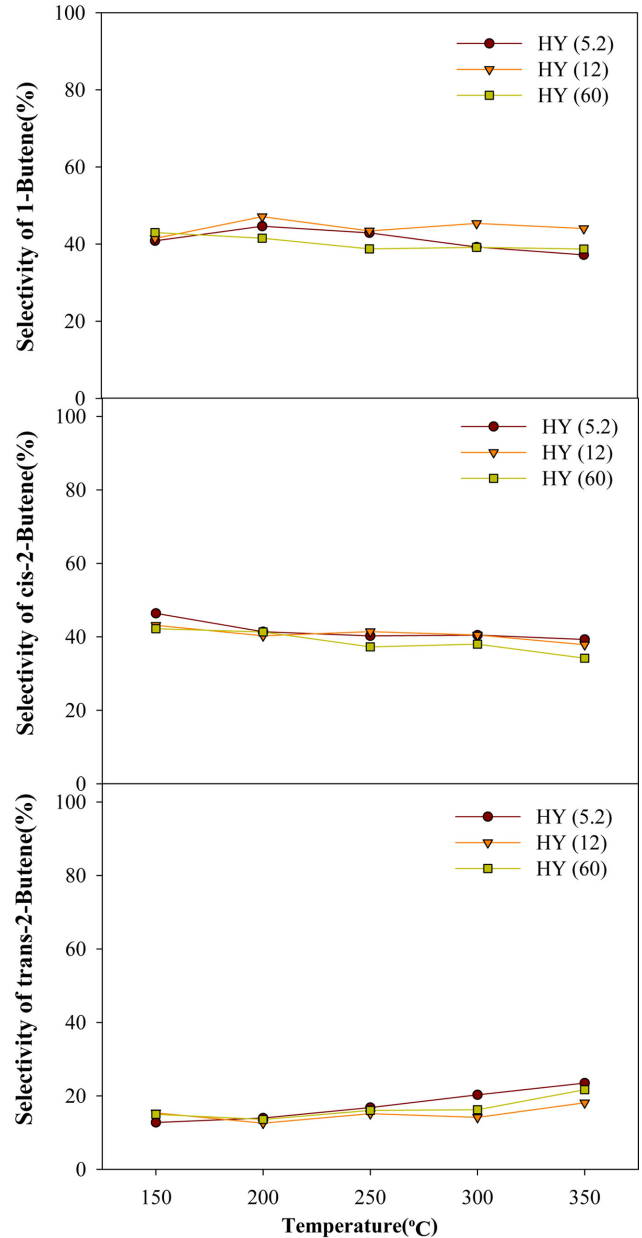


Fig. 5. Effect of Si/Al₂ ratio on selectivity in 2-butanol dehydration (pressure : 1 atm, T-O-S : 2 hr, WHSV : 80.8 h⁻¹).

간 감소하였으나, Si/Al₂ 몰 비의 변화에는 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 한편 트랜스-2-부텐의 선택도는 1-부텐과 시스-2-부텐의 선택도에 비해서 훨씬 낮게 나타났으며, 반응온도가 증가함에 따라 약간 증가하였다. Si/Al₂ 몰 비에 따른 트랜스-2-부텐의 선택도의 변화도 크지 않았다.

2-부텐과 비교하면 1-부텐의 수요가 더 많기 때문에 2-부탄올 탈수 반응을 통해서 1-부텐의 수율을 최대화 하는 것이 유리하다. Fig. 6에 2-부탄올 탈수 반응의 1-부텐 수율을 나타냈다. Si/Al₂ 몰 비가 60인 촉매에서 1-부텐 수율이 가장 높았다. 이는 앞에서 확인한 바와 같이 Si/Al₂ 몰 비가 커질수록 산의 세기가 강해져서 2-부탄올 전환율이 증가함에 따라 1-부텐의 수율이 증가한 것이다. 즉, HY 제올라이트 촉매를 이용한 2-부탄올의 탈수 반응에서 Si/Al₂ 몰 비가 증가하면 1-부텐 선택도는 유지하면서 2-부탄올 전환율이 증가하여 1-부텐의

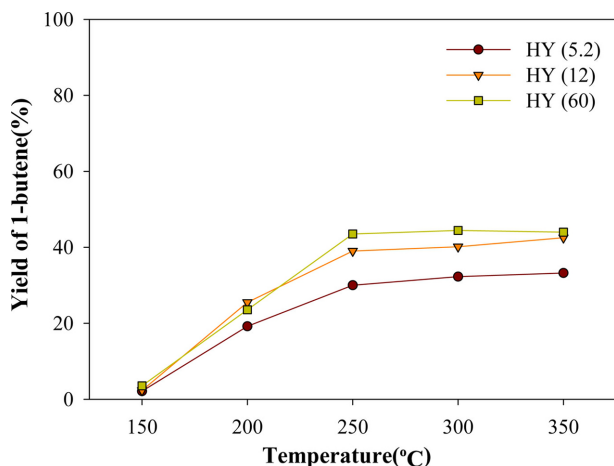


Fig. 6. Effect of Si/Al₂O₃ ratio on 1-butene yield in 2-butanol dehydration (pressure : 1 atm, T-O-S : 2 hr, WHSV : 80.8 h⁻¹).

수율을 증가시키는데 유리한 것을 알 수 있다. 가장 높은 1-부텐 수율을 보인 HY (60) 제올라이트 촉매의 경우, 반응 온도를 250 °C까지 증가시키면 1-부텐 수율이 증가하였으나 그 이상의 반응 온도에서는 1-부텐 수율이 더 이상 증가하지 않았다. 따라서 HY (60) 제올라이트 촉매 상에서 1-부텐의 수율을 최대화하기 위한 최적 반응 온도는 250 °C 이었다.

4. Conclusion

HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂O₃ 몰 비가 증가할수록 전체적인 산점의 양은 감소하지만, 산점의 세기는 강해지는 것을 확인하였다. 또한 HY 제올라이트 촉매는 루이스 산점, 브뢴스테드 산점 및 약한 세기의 H 산점을 가지고 있다. 고정층 촉매 반응기에서 2-부탄올 탈수 반응을 수행하였을 때, Si/Al₂O₃ 몰 비가 증가하면 산점의 양은 감소하지만 산의 세기가 강해져서 2-부탄올 전환율이 증가하였다. 2-부탄올의 탈수반응에 의해 생성된 1-부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐의 선택도는 Si/Al₂O₃ 몰 비의 변화에 큰 영향을 받지 않았다. HY 제올라이트 촉매를 이용한 2-부탄올의 탈수 반응에서 Si/Al₂O₃ 몰 비가 증가하면 1-부텐 선택도는 유지하면서 2-부탄올 전환율이 증가하여 1-부텐의 수율을 증가시키는데 유리한 것을 알 수 있다. 가장 높은 1-부텐 수율을 보인 HY (60) 제올라이트 촉매의 경우, 반응 온도를 250 °C까지 증가시키면 1-부텐 수율이 증가하였으나 그 이상의 반응 온도에서는 1-부텐 수율이 더 이상 증가하지 않았다. 따라서 HY (60) 제올라이트 촉매 상에서 1-부텐의 수율을 최대화하기 위한 최적 반응 온도는 250 °C 이었다.

Acknowledgement

This work was supported by a research grant from Kongju National University in 2014.

References

- Ko, M. S., Jeon, J. K., Cho, S., Lee, S. J. and Lee, J. H., "Process of the Selective Production of 1-Butene through Positional Isomerization from 2-Butenes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(4), 692-696(2008).
- Nexant and Chemical Strategies, "Biobutanol: The Next Big Bio-fuel," New York, USA (2009).
- Macht, J., Baertsch, C. D., May-Lozano, M., Soled, S. L., Wang, Y. and Iglesia, E., "Support Effects on Brønsted Acid Site Densities and Alcohol Dehydration Turnover Rates on Tungsten Oxide Domains," *J. Catal.*, **227**(2), 479-491(2004).
- Herrera, J. E., Kwak, J. H., Hu, J. Z., Wang, Y. Peden, C. H. F., Macht, J. and Iglesia, E., "Synthesis, Characterization, and Catalytic Function of Novel Highly Dispersed Tungsten Oxide Catalysts on Mesoporous Silica," *J. Catal.*, **239**(1), 200-211(2006).
- Macht, J., Janik, M. J., Neurock, M. and Iglesia, E., "Mechanistic Consequences of Composition in Acid Catalysis by Polyoxometalate Keggin Clusters," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10369-10379(2008).
- Herrera, J. E., Kwak, J. H., Hu, J. Z., Wang, Y. and Peden, C. H. F., "Effects of Novel Supports on the Physical and Catalytic Properties of Tungstophosphoric Acid for Alcohol Dehydration Reactions," *Top. Catal.*, **49**, 259-267(2008).
- West, R. M., Braden, D. J. and Dumesic, J. A., "Dehydration of Butanol to Butene Over Solid Acid Catalysts in High Water Environments," *J. Catal.*, **262**(1), 134-143(2009).
- Macht, J., Carr, R. T. and Iglesia, E., "Functional Assessment of the Strength of Solid Acid Catalysts," *J. Catal.*, **264**, 54-66(2009).
- Bedia, J., Ruiz-Rosas, R., Rodri'guez-Mirasol, J. and Cordero, T., "Kinetic Study of the Decomposition of 2-Butanol on Carbon-Based Acid Catalyst," *AIChE J.*, **56**(6), 1557-1568(2010).
- Zhang, D., Al-Hajri, R., Barri, S. A. and Chadwick, D., "One-step Dehydration and Isomerisation of n-butanol to Iso-butene over Zeolite Catalysts," *Chem. Commun.*, **46**, 4088-4090(2010).
- Jeon, J. K., Lee, H. J., Yim, J. H., Kim, Y. S., Lee, S. J., Park, Y. K., Shon J. K. and Kim, J. M., "Selective Synthesis of 1-butene Through Positional Isomerisation of 2-butene over Mesoporous Silica MCM-41," *Catal. Lett.*, **119**, 179-184(2007).
- Lee, H. I., Park, H. J., Park, Y. K., Hur, J. Y., Jeon, J. K. and Kim, J. M., "Synthesis of Highly Stable Mesoporous Aluminosilicates from Commercially Available Zeolites and Their Application to the Pyrolysis of Woody Biomass," *Catal. Today*, **132**(1-4), 68-74(2008).
- Liu, C., Gao, X., Zhang, Z., Zhang, H., Sun, S. and Deng, Y., "Surface Modification of Zeolite Y and Mechanism for Reducing Naphtha Olefin Formation in Catalytic Cracking Reaction," *Appl. Catal. A: Gen.*, **264**, 225-228(2004).
- Sun, C. M. and Li, G., "Vapor-phase Isomerization of Endo-tetrahydrocyclopentadiene to Its Exo Isomer Over Zeolite Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **402**, 196-200(2011).
- Kim, J. H., Kim, J. Y., Peak, E. S., Han, J. S., Kwon, T. S., Peak, Y. K. and Jeon, J. K., "Isomerization of Endo-tetrahydrocyclopentadiene over Y Zeolite Catalyst," *Appl. Chem. Eng.*, **25**(1), 66-71(2014).