헤테로폴리산염상에서의 n-부텐과 이소부탄의 알킬화 반응

홍성희, 이화영
서울대학교 공과대학 화학공학과

Alkylation of Isobutane with Butenes over Heteropoly Compound

Sung Hee Hong, Wha Young Lee
Dept. Chem. Eng., Seoul National University

서론

Naphtha의 분해에서 생성되는 C_4의 유분중에서 부타디엔을 추출하고 남은 잔사유에는 여러가지 부텐과 부탄이 포함되어 있으며 이소부텐을 MTBE합성에 사용하고 남은 유분에는 i-C_4, n-C_4, 1-$C_4^=$, 2-$C_4^=$등으로 현재 경제성 있는 기술의 부재로 연료유로 사용하고 있다. 이 연구는 C_4유분을 고옥탄가의 개솔린으로 Upgrading하는 방법이다. 이소부탄과 부텐의 알킬화 반응은 정유공정에서 널리 이용되어 왔으나 환경보호를 위해 가솔린중의 방향족 화합물의 함량을 줄이자는 주장이 있은 후에 중요성을 더해가고 있다. 현재 공업적으로 i-C_4의 알킬화 반응에 사용하고 있는 촉매는 95%이상의 진한 H_2SO_4또는 무수 HF이며 100℃이하의 온도에서 반응시켜 i-C_7, i-C_8, i-C_9 등 고옥탄가의 개솔린 성분을 합성한다. 그러나 HF는 부식성이 있고 유해하며 H_2SO_4공정은 많은 산성물질을 생산해 낸다. 이러한 단점때문에 위의 액체산 촉매를 대체하기 위한 고체산 촉매에 대한 연구가 있어 왔다. 고체산 촉매의 경우 부식성과 환경적인 문제이외에도 반응물, 생성물과의 분리가 용이하고, 사용한 촉매를 재생하여 다시 사용할 수 있는 등의 장점을 가지고 있다. 지금까지 연구되어 있는 고체산 촉매들은 다음과 같은 것들이 있다.

Ce-Y제올라이트[1]가 반응성이 있는 것으로 알려졌으나 비활성화가 빨리 일어나고 전형적 고체산인 SO_4^{2-}/ZrO_2[2]는 초기 반응성은 좋으나 시간이 지남에 따라 부텐의 분자화반응이 우세한 것으로 나타났다. BF_3/Al_2O_3[3]또한 이 반응에 효과가 있는 것으로 보고되어 있고 헤테로폴리산은 SO_4^{2-}/ZrO_2정도의 반응성을 보인다고 보고되어 있다.[4]

본 연구에서는 여러 헤테로폴리산의 치환염에 있어서의 알킬화 반응의 반응성을 알아보고자 한다.

이론

헤테로폴리산염은 음이온과 양이온 그리고 결정수로 이루어져 있다. 음이온 하나당 n개의 양이온을 가지고 있고 결정수는 온도등에 따라 다르다. 이 양이온과 결정수들의 3차원적 배열을 헤테로폴리산의 2차구조라고 한다. 이 2차구조는 다시 수용성 염과 불용성 염의 두가지로 구분될 수 있다.

수용성 염은 Na^+이온등 일반적으로 이온의 크기가 작을때 나타나는 형태로 염의 표면적이 작고 결정수의 탈수는 다단계로 일어난다. 또한 양이온이 모두 수소인경우나 불용성 염에 비해 산성도는 더 낮다.[5]

불용성 염은 K^+, Cs^+, NH_4^+, 등으로 치환된 염들로 표면적이 크고 결정수의 탈수도 한 온도에서 이루어 진다. 표면적은 양이온의 치환정도에 따라 비례하여 증가한다. 반면 산성도는 치환정도에 따라 조금씩 감소하는 것으로 알려져 있다.
텅스도인산에 대한 Cs치환염이 그 예로서 치환도가 2이하일 때는 표면적이

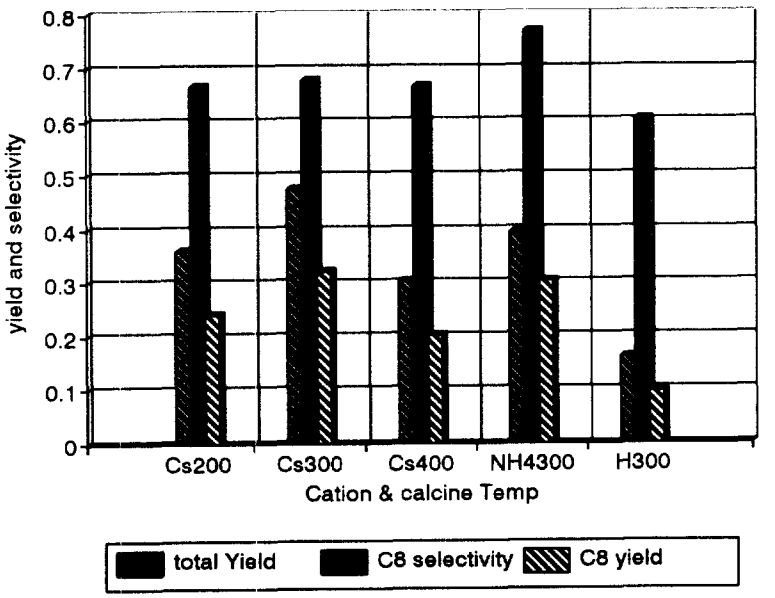

Fig.3 Product Yield and selectivity of C_8 alkylate. (10 Hour)

참고문헌

1. J. Weitkamp. and A. W. Chester, Zoelites, **5**, 858 (1990).
2. T. Yamaguchi, Appl. Catal., **61**, 1 (1990).
3. Catalytica Inc., U. S. Patent, WO 92/04977 (1992).
4. T. Okuhara, M. Yamashita, Kyutae Na, and M. Misono, Chemistry Letters, 1451 (1994).
5. J. S. Vaughan, C. T. O. Connor, and J. C. Q. Fletcher, J. of Catal., **147**. 441 (1994).
6. T.Okuhara, T. Nishimura, and M. Misono, Chemistry Letters, 155 (1995).

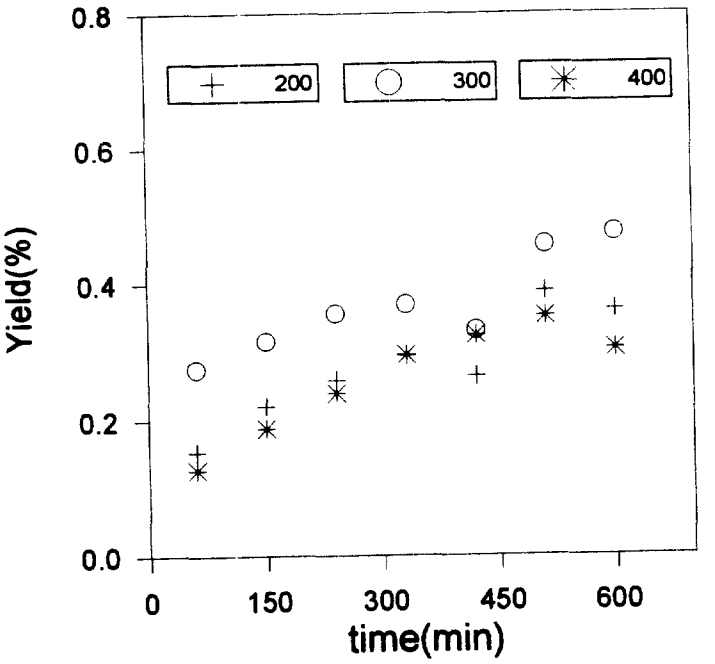

Fig.1 Yield vs. Calcination Temp.
(30℃, isobutane 9.4g, butene 0.94g, 5atm)

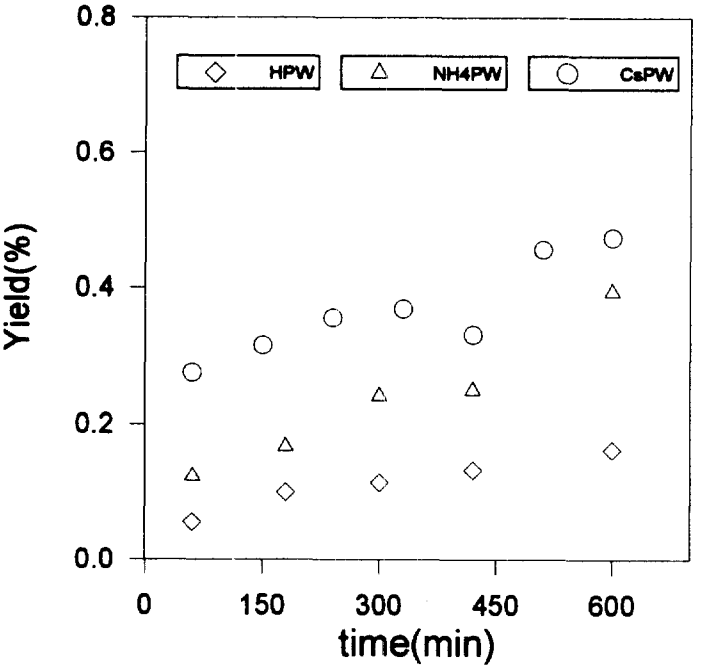

Fig.2 Product Yield vs. Heteropoly Compound.
(30℃, isobutane 9.4g, butene 0.94g, 5atm)

결과 및 고찰

Fig. 1은 소성법과 액상산화법으로 각각 제조한 10 wt% Ni/γ-Al_2O_3 촉매의 전구체들의 승온환원곡선을 나타낸 것이다. 750 °C에서 소성시킨 촉매의 전구체의 경우 NiO의 환원피크가 비교적 고온에서 나타나며, 피크가 전체적으로 넓게 퍼져 있는 것으로 보아 담지된 니켈의 대부분이 담체인 γ-Al_2O_3와 반응을 하여 비활성종인[6, 7] 스피넬구조의 $NiAl_2O_4$를 형성하는 것을 알 수 있으며[8], 액상산화법으로 제조한 촉매의 전구체의 경우에는 생성되는 $NiAl_2O_4$의 양도 줄어들 뿐만 아니라 환원온도도 낮아짐을 알 수 있다. 또한 액상산화법으로 제조한 촉매의 전구체의 경우 250℃ 부근에서 환원피크를 보이는데, 이것은 Ni^{3+}가 환원되는 피크라고 보고되었으며[8], XPS와 TG/DTA를 통해서 확인한 결과 NiOOH의 형태를 가짐을 알 수 있었다.

Fig. 2는 환원온도를 달리하여 환원시킨 액상산화법으로 제조한 10 wt% Ni/γ-Al_2O_3 촉매의 700 °C에서의 메탄의 이산화탄소 개질반응에 있어서의 메탄전환율을 나타낸 것으로, 전체적인 활성이 소성법에 의해 제조된 촉매의 경우보다 우수하였다. Fig. 2로부터 액상산화법으로 제조한 촉매의 전구체의 승온환원곡선에서 나타나는 250 °C 부근의 피크의 환원과정이 활성과 중요한 연관을 가지는 것을 알 수 있다. 250 ℃ 부근의 Ni^{3+} 피크만을 먼저 환원처리한 경우(300 °C에서 환원한 경우)에는 검은색의 NiOOH 상태이던 부분이 연두색의 NiO상태로 부분 환원되는데, 이 NiO는 다시 반응기체중의 메탄과 반응과정중 생성되는 수소에 의해 천천히 환원되며, 이 경우의 메탄전환율이 가장 높게 된다. 또한, 환원온도가 증가함에 따라 메탄의 전환율이 증가하는 것은 고온에서 환원할수록 전체적으로 환원되어지는 니켈의 양이 많기 때문으로 생각되어 진다.

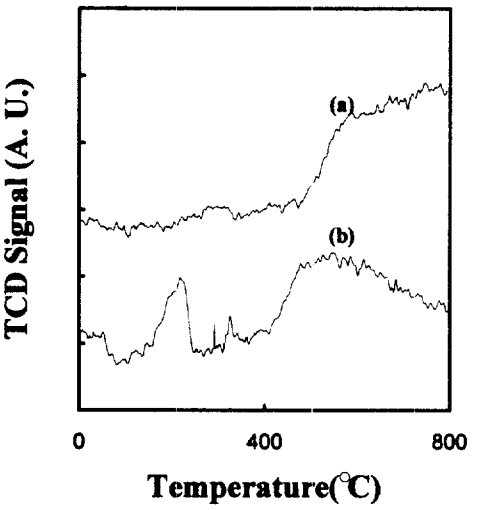

Fig. 1. TPR profiles of the precursors of 10 wt% Ni/γ-Al_2O_3 catalysts prepared by (a)wet impregnation followed by calcination at 750 °C, and (b) liquid phase oxidation.

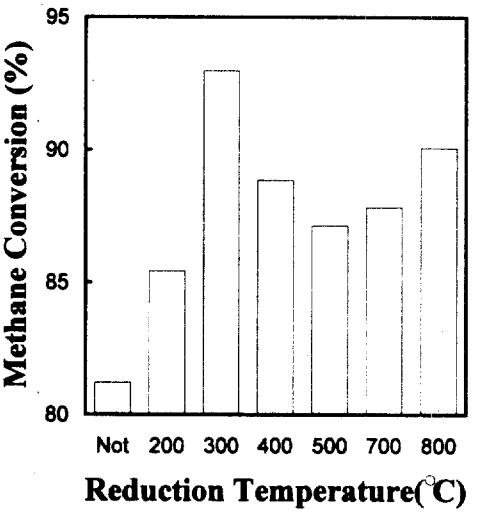

Fig. 2. Methane conversions at 700 °C of 10 wt% Ni/γ-Al_2O_3 catalysts prepared by liquid phase oxidation followed by reduction at various temperatures.