

부탄올로부터 기상접촉 반응에 의한 C₄ 올레핀 생성 연구

서재홍(학), 박헌열(정)
 중앙대학교 공과대학 화학공학과

A study on the formation of C₄ olefin by the catalytic dehydration of Butanol over ion-exchanged zeolites

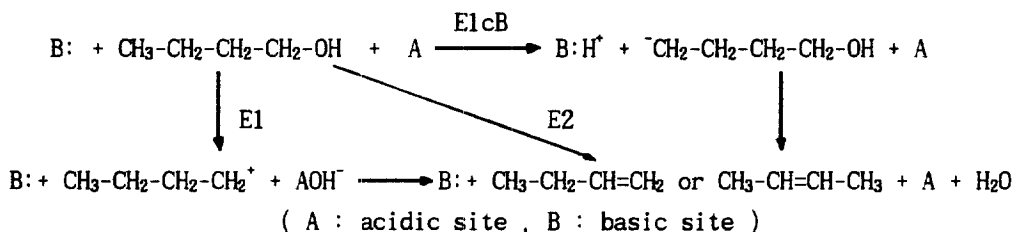
Jae Hong Seo, Hyun Rul Park
 Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungang Univ.

서론

70년대 두차례의 석유파동 이후 고가의 유한자원인 석유를 대신할 수 있는 대체 원료 개발에 많은 연구가 진행되었다. 이와 관련하여 저급 알코올의 탈수 반응에 의해 기초 공업화학 원료인 올레핀으로 전화시키는 반응에 대한 연구문헌도 다수 있다. 저급 알코올 탈수반응은 알코올 분자구조, 촉매의 종류 및 반응 조건에 따라 다양한 연구결과가 보고되고 있다. 또한 알코올은 산성촉매상에서는 탈수반응을, 염기성 촉매상에서는 탈수소 반응을 일으킴에 따라 촉매의 산염기적 성질을 규명하는데 있어서 probe reaction 으로 많이 쓰이고 있다. 한편, 경수연화제이외에 별다른 용도가 없었던 제올라이트는 1950년대에 처음으로 수열반응(hydrothermal reaction)에 의해 합성되면서 많은 연구가 활발하게 이루어졌다. 제올라이트가 촉매로서 관심의 대상이 되는 이유는 규칙적으로 배열된 세공구조와 세공의 크기에 따라 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 분자체기능과 양이온을 교환시키거나 실리카/알루미나의 구성비등을 바꾸는 방법등으로 산성도를 제어할 수 있기 때문이다.

이론

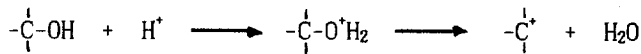
알코올의 탈수는 알코올 두 분자간의 반응(intermolecular reaction)을 통해서 ether가 생성되며 알코올 한분자의 분자내 반응(intramolecular reaction)에 의해서는 olefin이 생성되게 된다. 전자는 발열반응에 의해서 진행되며 후자는 흡열반응에 의해서 진행되어진다. 알코올 탈수반응에서 olefin이 생성되는 반응기구는 아래 그림과 같이 몇가지 형태로 분류할 수 있다.



탈수반응의 mechanism은 위 그림에서 보듯이 two step mechanism(E1, E1cB)과 one step mechanism(E2)으로 나눌 수 있다.

1) E1cB mechanism : 먼저 C-H 결합이 끊어지면서 carbanion이 형성되는 단계를 거친다.

2) E1 mechanism : 강한 산성 촉매상에서 일어나며 이 경우에는 carbonium ion이 형성되는 단계를 거친다. 산점인 A의 형태는 Brønsted 나 Lewis type 이 되게 된다. 산점이 Brønsted type인 경우에는 아래와 같이 oxonium ion 이 생성된 후 carbonium ion이 형성되는 과정을 밟는다.



3) E2 mechanism : ionic intermediate 단계를 거치지 않고 알코올에서 직접 proton과 hydroxyl group 이 제거되는 것으로서 Alumina 같은 약산성 촉매상에서 일어난다.

E1 mechanism인 경우에는 carbonium ion 단계에서 proton의 전이를 통해 재배열(rearrangement)이 이루어져 n-Butanol 탈수반응시 2-Butene 의 생성은 E1 mechanism의 반응기구에 따라 반응이 일어났음을 나타내며 E2 mechanism의 반응기구하에서는 재배열(rearrangement)없이 1-Butene만 생성된다.

실험

촉매는 지름이 1/16"로서 pellet형태인 NaY(Strem chemical社)형 및 NH₄Y(Sigma Aldrich社)형을 사용하였다. NaY는 Ca염, Mg염, Ba염의 수용액에 넣고 이온교환장치에 의해 치환된 Y-제올라이트(MgY, CaY, BaY)를 조제하였다. 이온교환은 80℃에서 10시간씩 행한 후 증류수로 수 차례 세척하고 나서 110℃에서 12시간 건조 후 소성로에서 400℃에서 3시간 소성하여 이온교환촉매를 제조하였다. 이온교환도는 이온교환횟수로 조절하였으며 ICP-spectrophotometer(JobinYvon, JY-24)에 의해 분석되었다.

소성온도의 영향을 알아보기 위한 경우에는 소성을 하지 않은 것과 400℃에서 소성한 것, 500℃에서 소성한 것으로 나누어 실험하였다. NH₄Y는 소성하여 HY형으로 하여 사용하였다. 반응실험은 연속식고정층 반응장치를 제작하여 이용하였다. 반응에 이용된 촉매는 질소흐름하에서 200℃에서 2시간 전처리한 후 사용되었으며 운반기체로는 질소를 사용하여 60cc/min 으로 흘러 보내면서 상압하에서 수행하였다. 반응온도, 이온교환된 금속의 종류, 이온교환도, 소성온도, 반응물의 구조 등을 변수로 하여 전화를 및 선택도를 살펴보았다. 생성물은 GasChromatography(GOW-MAC, 69-550P)를 이용하여 분석하였으며 Detector로는 TCD를 사용하였고 기체생성물 분석시에는 10%Squalene on Chromosorb-paw column을 액체 생성물 분석시에는 Chromosorb W column을 사용하였다. BET 장치를 사용하여 촉매의 비표면적 및 기공부피, 기공분포를 분석하였다.

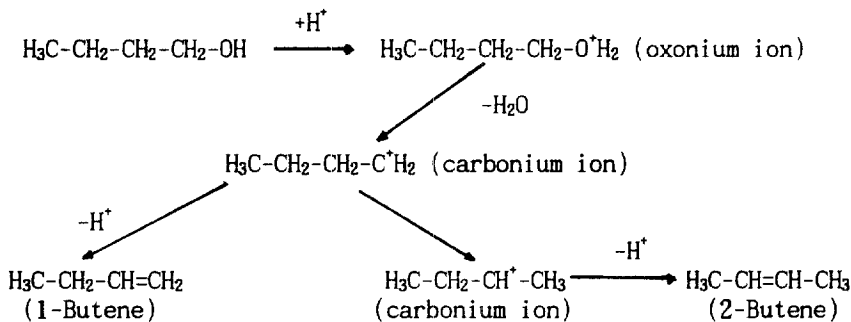
결과 및 토론

1) NaY 및 이온교환된 CaY, MgY 및 BaY 제올라이트 촉매상에서 반응물인 노르말 부탄올로부터의 탈수반응 생성물로는 주 생성물인 부텐과 디부틸에테르(DBE)가 얻어졌다. 300℃ 이하의 저온 영역에서는 DBE가 소량 생산되나 300℃ 이상 고온 영역에서는 흡열반응에 의한 부텐만이 생성되는 경향을 보여주고 있다. DBE의 낮은 생성경향은 발열반응이므로 온도가 증가함에 따라 열역학적으로 불리하며 DBE로의 탈수반응은 알코올 두분자간의 반응으로서 알코올 한 분자간의 탈수반응에 의해 생성되는 부텐보다 촉매표면상에서 반응이 어렵기 때문이다.

2) 반응온도 증가에 따라 반응물의 전환율은 주생성물인 부텐 생성에 기인하여 계속 증가하는 경향을 보여주었다.

3) NaY와 BaY의 경우 반응성이 떨어짐을 볼수 있는데 이는 이들 촉매의 낮은 산성도에 기인하는 것으로 보인다. CaY와 MgY에서 활성이 증가한 것은 Ca와 Mg 이온교환을 통해 전기음성도 및 산점수와 산세기가 증가했기 때문이다.

4) n-Butanol의 탈수반응시 반응온도 300℃ 이하에서는 1-Butene이 생성되나 300℃ 이상의 반응온도에서는 2-Butene이 생성되었다. MgY와 CaY의 경우 1-Butene은 300℃까지는 선택도가 증가하다 그 이후부터는 감소하며 2-Butene의 선택도가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 촉매 산점에 흡착된 노르말 부탄올 한 분자에 Brønsted 산인 proton이 공여된 oxonium ion을 형성하고 이어서 탈수에 의한 carbonium ion 중간 생성물이 형성되며 이로부터 1-부텐이 생성된다. 한편 300℃이상의 고온에서는 carbonium ion의 proton이 옆의 탄소자리로 轉移되어 형성된 carbonium ion 으로부터 2-Butene의 생성이 일어나는 반응기구로 설명할 수 있다.



5) sec-Butanol이 반응물인 경우 n-Butanol이 반응물인 경우보다 활성이 더 좋았다. 이는 알코올 탈수반응시 carbonium ion을 transition state로 거치면서 이 단계가 rate-determining step이 되는데 이때 secondary 상태가 primary 상태보다 더 안정하기 때문이다.

6) 이온교환시 소성온도에 따라 전환율 및 선택도에 변화가 있는 것을 확인할 수 있었는데 이는 소성온도에 따라 촉매의 산성도 등에 변화가 생기기 때문인 것으로 보인다.

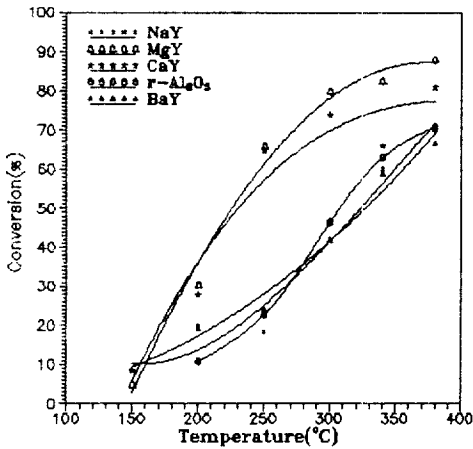


Fig.1. Conversion of n-Butanol over the various catalysts

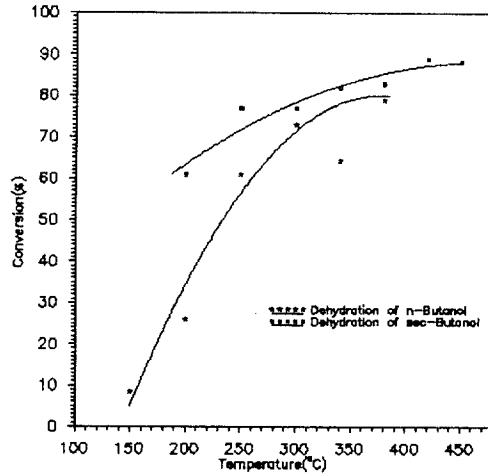


Fig.2. Dehydration of n-Butanol & sec-Butanol over CaY

참고 문헌

1. M. RUWET, P. BERTEAU: "Catalyst Deactivation", 261-295, Elsevier Science Publishers B.V. (1987)
2. IRVING S. GOLDSTEIN: "ORGANIC CHEMICALS from BIOMASS", 30-37, CRC PRESS(1983)
3. A. LA. GINESTRA, P. PATRONO, M. L. BERAROELLI: J. Catal. , 103, 346-356(1987)
4. B. Delmon: "New solids acids and Bases", 51, 261-265(1989)
5. P. BERTEAU, & B. DELMON: Catalysis Today, 5, 121-137(1989)
6. Jacobs, P.A.: "Carboigenic Activity of Zeolites", p99-107, 131-135, Elsevier Scientific(1977)
7. KLADNIG, W: J. Phys. Chem, 80, 262(1976)
8. J. W. WARD: J. Catal. , 10, 34(1968)
9. SUBBASH HATIA.: "Zeolite Catalysis: Principles & applications", 212-220, CRC PRESS. (1990)