

## 옥탄가 向上劑인 MTBE, ETBE 및 TAME 合成에서의 觸媒作用과 速度論的 考察

박진화, 김재승  
전남대학교 물질화학공학과

A study over catalytic behavior and the kinetics of the octane enhancers, TAME, ETBE, and MTBE

Jin-Hwa, Park, Jae-Seung, Kim  
Dept. of Material Chem. Eng., Chonnam National University

### 1. 서론

급변하는 현대사회에 자동차로 인한 대기오염이 인간에게 미치는 영향은 매우 크고 그 심각성도 해가 갈수록 더해가고 있어서 자동차 연료에 가솔린 옥탄가 향상제를 사용함으로써 자동차 배기가스로 인한 공해문제를 해결 해야 할 필요성이 더욱 요구되고 있다.

이에 TAME, ETBE 및 MTBE는 옥탄가가 높고 증기압이 비교적 낮기 때문에 가솔린 혼합제로 많이 쓰이고 있으며 가솔린 옥탄가 향상제로서의 관심의 대상이 되어 왔다.

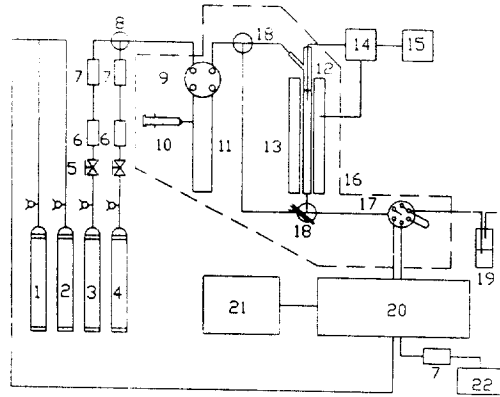
### 2. 이론

본 연구에 사용된 이온교환 수지는 1935년 Adams와 Holmes가 페놀수지를 기반으로 한 양이온교환 수지를 제조한 이래로 비교적 단기간에 실용화되어 유기화학, 무기화학 및 생화학등 많은 분야에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있다. 이온교환수지를 촉매로 사용하는 경우는 무기산 촉매의 경우에 비해서 순도가 높은 생성물이 얻어짐과 동시에 분리도 쉽고, 조작도 단순하며, 제조 공정에서 생기는 폐수량도 적어서 반응장치의 부식저감등의 몇가지 장점이 있다. 촉매로 이용되는 이온교환수지중 가장 대표적인 것은 스펀산 양이온교환수지로 polystyrene 사슬에 divinyl benzene이 가교된 구조에 스펀산기가 도입된 형태이다.

헤테로폴리산은 두가지 이상의 다른 산기가 산소원자를 공유하여 생성되는 축합산을 말하며, 헤테로폴리산에 관한 연구는 1934년 J.F. Keggin이 "Keggin structure"라고 불리는 12-텅스토 인산계 헤테로폴리 음이온의 축합형태를 X-ray 회절분석으로 규명한 이후 본격화 되었으며 무기화학이나 분석화학의 연구대상이 되고 있다. 헤테로폴리화합물은 중심원자수에 대한 주변의 배위 원자수의 비에 따라 정의되며, 하나의 중심원자에 W나 Mo와 같은 원소가 몇개 결합되고 이 원소들의 주변에 많은 산소원자들이 결합되어 있다.

### 3. 실험

그리하여 본 연구에서는 이온교환수와 헤테로폴리산 촉매를 Fig. 1 과 같은 고정층 상압 유통식 반응 장치에서 isoamylalcohol과 methanol로 TAME를, iso-butene과 ethanol로 ETBE를 isobutene 과 methanol로 MTBE등의 기상 부가반응을 수행하여 촉매작용과 반응활성 그리고 반응기구와 속도 model을 규명하며 또한 본 연구에서의 반응공정의 최적 조건과최적의 촉매를 선정하여 공업화 촉매로서 대체 가능성이 검토하였다.



- |                          |                            |
|--------------------------|----------------------------|
| 1. Argon cylinder        | 2. Hydrogen cylinder       |
| 3. Isobutene cylinder    | 4. Nitrogen cylinder       |
| 5. Capillary flow meter  | 6. Needle valve            |
| 7. Moisture trap         | 8. Aspirator               |
| 9. Four way cock         | 10. Syringe pump           |
| 11. Evaporator           | 12. Reactor                |
| 13. Electric furnace     | 14. Temperature controller |
| 15. Temperature recorder | 16. Heating system         |
| 17. Sample valve         | 18. Three way cock         |
| 19. Trap                 | 20. Gas chromatograph      |
| 21. Data processor       | 22. Compressor             |

Fig 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

### 4. 결과 및 고찰

#### 1). 이온교환 수지를 이용한 TAME, ETBE 및 MTBE 합성과 속도론적 고찰.

(1) Amberlyst-15가 Amberlyst-15(wet)와 Amberlyst XN-1010에 비해 활성이 좋았는데 그 이유는 겔형 미세입자 내부활성점의 반응참여 정도가 크기 때문으로 생각되며, 특히 ETBE의 경우 반응온도 상승에 따라 반

응속도의 최대점의 존재는 반응속도 상수의 증가와 수지 표면에서 흡착 상수 저하의 경쟁적 효과로 해석 할 수 있다.

- (2) 합성반응의 최적 조건들은 TAME의 경우는 반응온도 = 135℃, 반응물 몰비(MeOH/I.A.A.) = 1.0-4.0, W/F = 2.0-4.0 gr.-cat.hr/gr.-mole 일 때이고, ETBE의 경우는 반응온도=90℃, 반응물 몰비(EtOH/isobutene) = 2.0-4.5, W/F = 2.0-3.0 gr.-cat.hr/gr.-mole 일 때이며, MTBE의 경우는 반응온도 = 80℃, 반응물 몰비(MeOH/isobutene) = 1.5-3.0, W/F = 2.0-3.0 gr.-cat.hr/gr.-mole 일 때 이었다
- (3) 반응속도 model은 촉매표면상의 한 활성점에 화학 흡착한 methanol 이나 ethanol이 이웃한 두 활성점에 화학흡착이나 물리흡착하여 흡착량이 3 차인 표면반응이 율속단계인 LHHW model이 적합함을 알 수 있었다.
- (4) 본 연구에서 구한 TAME, ETBE 및 MTBE등의 기상 합성반응은 동일한 반응기구를 따르는 것으로 해석되며 그 속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$r = \frac{kK_I K_M (P_I P_M - P_T / K)}{(1 + K_I P_I + K_M P_M + K_T P_T)^3} \quad r_0 = \frac{kK_I K_M P_{I0} P_{M0}}{(1 + K_I P_{I0} + K_M P_{M0})^3}$$

- (5) 본 실험에서 구한 겉보기 활성화 에너지 값은 각각의 경우에 다음과 같다. TAME 경우, Amberlyst-15  $E_a = 12.36$  kcal/mole,

$$\text{Amberlyst-15(wet)} \quad E_a = 12.46 \text{ kcal/mole,}$$

$$\text{Amberlyst XN-1010} \quad E_a = 14.72 \text{ kcal/mole.}$$

$$\text{ETBE의 경우, Amberlyst-15} \quad E_a = 18.64 \text{ kcal/mole,}$$

$$\text{Amberlyst XN-1010} \quad E_a = 24.19 \text{ kcal/mole.}$$

$$\text{MTBE의 경우, Amberlyst-15} \quad E_a = 8.94 \text{ kcal/mole.}$$

## 2). 헤테로폴리산 촉매를 이용한 TAME, ETBE 및 MTBE합성.

- (1) 헤테로폴리산 촉매가 활성이 우수하였으며, 특히 poly 원자가 W이고

hetero 원자가 Si인  $H_4SiW_{12}O_{40}$  촉매의 활성이 가장 우수하였다.

- (2) Ammonia TPD곡선의 형태는 대부분의 알칼리금속 이온교환 촉매에서는 저온영역에 하나의 peak가, 전이금속 이온교환 촉매에서는 저온영역과 고온영역에서 각각 하나의 peak가 관찰되었다.
- (3) 헤테로폴리산 촉매에 의한 TAME합성반응에서는  $FeHPW_{12}O_{40}$ 과  $K_3PMo_{12}O_{40}$ 가 비교적 좋았으나, 일반적으로 MTBE나 ETBE합성반응의 경우에 비해서 활성이 낮았다.
- (4) 헤테로폴리산 촉매를 1:1로 혼합한  $\{H_4SiW_{12}O_{40}:Sr_2SiW_{12}O_{40}\}$ ,  $\{H_4SiW_{12}O_{40}:NaH_2PW_{12}O_{40}\}$ ,  $\{Fe_{1.5}PW_{12}O_{40}:Mg_2SiW_{12}O_{40}\}$  및  $\{Mg_2SiW_{12}O_{40}:Ba_2SiW_{12}O_{40}\}$  혼합촉매는 각 단일성분 촉매보다 TBA의 전화율과 ETBE나 MTBE의 선택율이 향상되었다.

이상과 같이 이온교환 수지 촉매를 사용하여 반응실험과 속도론적 반응 model을 구하여 공업적 기초자료로 제공하였으며, 여러가지 헤테로폴리산 촉매에 의한 최적반응조건과 활성이 우수한 촉매를 탐색하여 공업촉매로서의 가능성을 제시하였고, 헤테로폴리산 및 zeolite계 촉매의 산성질 및 표면구조 등의 물리-화학적 특성과 촉매활성에 관한 연구 등은 계속 연구에 많은 도움이 되리라 생각된다.

### 참고문헌.

1. Subramaniam, C. and Bhatia, S. : "Liquid Phase Synthesis of Methyl tert-Butyl Ether Catalyzed by Ion Exchange Resin", The Canadian J. Chem. Eng., 65, 613-620(1987).
2. Tau, L.M. and Davis, B.H., "Acid Catalyzed Formation of Ethyl Tertiary Butyl Ether(ETBE)", Applied Catalysis, 53, 263-271(1989).
3. 박진화, 조형규, 신재순, 박 남국, 김재승, : "술폰산 이온교환 수지촉매에 의한 MTBE 합성반응의 속도론적 연구", 한국 화학공학 회지, 제 33권 제 1호 inpress.