

이온 교환된 ZSM-22 촉매상에서 1-부텐의 골격이성화 반응 특성에 관한 연구

백성현, 이화영
서울대학교 공과대학 화학공학과

A Study on the Skeletal Isomerization of 1-Butene over Ion Exchanged ZSM-22

Sung Hyeon Baeck, Wha Young Lee
Dept. Chem. Eng., Seoul National University

1. 서론

석유화학공장에서 공정상 불가피하게 산출되는 각종 부산물은 그 종류가 다양할 뿐만 아니라 그 양에 있어서 상당량에 달하고 있으며, 매년 증가 추세에 있다. 부산물 중에는 적절한처리 공정에 의하여 유용한 성분으로 분리, 정제하거나 합성공정을 거치면 보다 부가가치가 높은 제품 또는 중간체로 전환될 수 있는 것들도 적지 않다. 이들 석유화학 공장에서 산출되는 부산물 중 그 생산량이 많은 것중의 하나가 C₄ 잔사유이다. 이는 다른 부산물과는 달리 적절한 분리 공정을 거치면 석유화학공업에 있어서의 중간체 및 기초원료로 전환될 수 있는 좋은 재료라고 할 수 있다.

C₄ 잔사유는 10 여가지의 성분으로 구성되어 있으며 1-부텐과 이소부텐 등이 그 주성분을 이루고 있다. 이러한 C₄ 잔사유는 현재 LPG 생산 등 대부분 외연기관용 연료로 사용되고 있으며 분리공정에 의한 1-부텐, 이소부텐 등의 생산 및 MTBE 생성공정에서 활용되고 있다.[1,2]

1990년 미국의 대기정화법(U.S. clean air act) 수정안에서는, 미국내 39개 도시(CO nonattainment)에서 최소 2.7 wt.%의 산소를 함유한 가솔린을 판매할 것을 명시하고 있다. 이는 결과적으로 MTBE에 대한 수요를 증가시키고, 따라서 그 원료인 이소부텐의 생산을 증가시킬 필요성이 생긴다.

2. 실험

본 연구에서는 수열 합성법[3,4]으로 K-ZSM-22를 제조한 후 구조의 형성을 XRD와 SEM으로 확인하였고, 이 촉매를 H⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ 등의 이온으로 교환하여 1-부텐의 골격 이성화 반응에 적용시켜 각 촉매의 반응성 및 선택도를 고찰하였다. 제조한 촉매의 산특성을 분석하기 위해 암모니아 TPD와 피리딘 흡착 FT-IR을 수행하여 촉매의 특성과 반응성의 상관관계를 구하고자 하였다.

반응실험은 외경이 10mm인 미분형 고정층 흐름 반응기에 촉매를 100mg 채운 후 He을 흘려주면서 400°C까지 온도를 올린 후 약 2시간 동안 전처리한 후 반응을 수행하였다. 반응물인 1-Butene과 carrier gas인 He을 MFC를 사용하여 반응기를 통과 시킨후 생성물의 분석은 Yanaco G1800 TCD를 사용하여

Sebaconitrile을 10m packing한 컬럼을 이용하여 상온에서 수행하였다.

한편, 부텐 이성체를 제외한 모든 탄화수소는 반응부산물(Side Product)로 처리하였으며, 생성된 trans-, cis-2 Butene은 반응물로 취급하여 전환율 및 선택도를 계산하였다.

3. 결과 및 토론

ZSM-22는 1차원적인 채널구조를 가지므로 채널 내부의 산점에서는 주된 부산물 생성의 메카니즘인 1-butene의 이합화 반응(dimerization)이 일어나기 힘들며 상대적으로 외부 산점에서는 이러한 부산물의 생성이 용이할 수 있다. 한편, H-ZSM-22의 시간에 따른 실험결과 i-butene의 수율(Yield)은 약 22-23%로 유지되는 것을 Fig. 1로부터 알 수 있다. 또한 촉매의 산점을 변화하였을 때 1-butene의 골격 이성화 반응 활성의 변화를 고찰하기위해 여러가지 금속으로 이온교환 하여 실험을 수행하였다. Zeolite에 이온 교환을 할 경우 이온 교환된 촉매의 산점은 pore내에 있는 H₂O를 polarize하여 얻는데 이 때 polarize power는 $e(\text{Ionic Charge}) / r(\text{Ionic Radius})$ 에 의존하게 된다. 즉 e/r 이 커질수록 H₂O를 polarizing하는 power가 세져서 촉매의 산도가 증가하게 되는 것이다. 따라서 여러가지 금속으로 이온 교환할 경우 금속에 따라 산의 세기가 다르게 되고 원자 반지름의 차이에 의한 pre-blocking 현상, 금속 고유의 특성 차이 등 여러가지 원인에 의해 반응 활성에 차이가 나게 된다.

Fig. 1의 a)는 각 금속이온으로 이온 교환을 한 경우 초기활성을 나타낸 것이다 Fig. 1의 a)에서 보듯이 초기 활성은 Mg로 이온 교환을 한 촉매의 경우가 다른 금속으로 이온 교환을 한 촉매의 활성보다 좋게 나타났으며, Mg-ZSM-22의 경우 i-butene의 수율이 약 30%를 상회하는 것으로 나타났다. 이는 H-ZSM-22의 경우보다 약간 높은 값을 나타낸다.

Fig. 1의 b)는 각 금속이온으로 이온 교환을 한 경우 10시간이 지난 후의 각 촉매의 활성을 나타낸 것이다. Fig. 1의 b)에서 보듯이 Ca, Fe, Cu로 이온 교환을 한 경우 선택도는 반응 초기에 비해 증가하여 약 90%에 이르나 전환율의 경우 급격한 비활성화로 많이 떨어져 i-butene의 수율이 거의 5% 이하로 떨어진 것을 알 수있다. 그러나 H와 Mg로 이온 교환을 한 경우 전환율 감소의 폭이 다른 이온의 경우보다 작고 선택도는 초기의 활성에 비해 증가하여 i-butene의 수율은 초기와 비교해 크게 떨어지지 않았다. 특히 Mg로 이온교환을 한 ZSM-22의 경우 선택도가 거의 90%를 상회하는 높은 값을 나타내며, i-butene의 수율도 거의 30%에 이르는 것을 알 수있다.

Fig. 2는 위에서 가장 좋은 활성을 나타낸 Mg-ZSM-22 촉매의 반응 활성을 시간에 따라 나타낸 것이다. Fig. 18에서 보듯이 Mg-ZSM-22의 경우 전환율은 시간에 따라 감소하고 선택도는 시간이 지남에 따라 증가하는 전형적인 ZSM-22 촉매의 활성을 나타낸다. 전환율 감소의 폭과 선택도 증가의 폭이 거의 비슷해 i-butene의 수율은 약 35시간 까지 거의 일정하게 유지되나 그 이후에는 조금씩 감소하는 형태를 나타낸다.

ZSM-22를 이온 교환한 경우 촉매의 전환율과 선택도가 변화하는 것은 이온 교환으로 인해 촉매의 산의 세기 및 산도 분포(Acidity Distribution)가 변화하

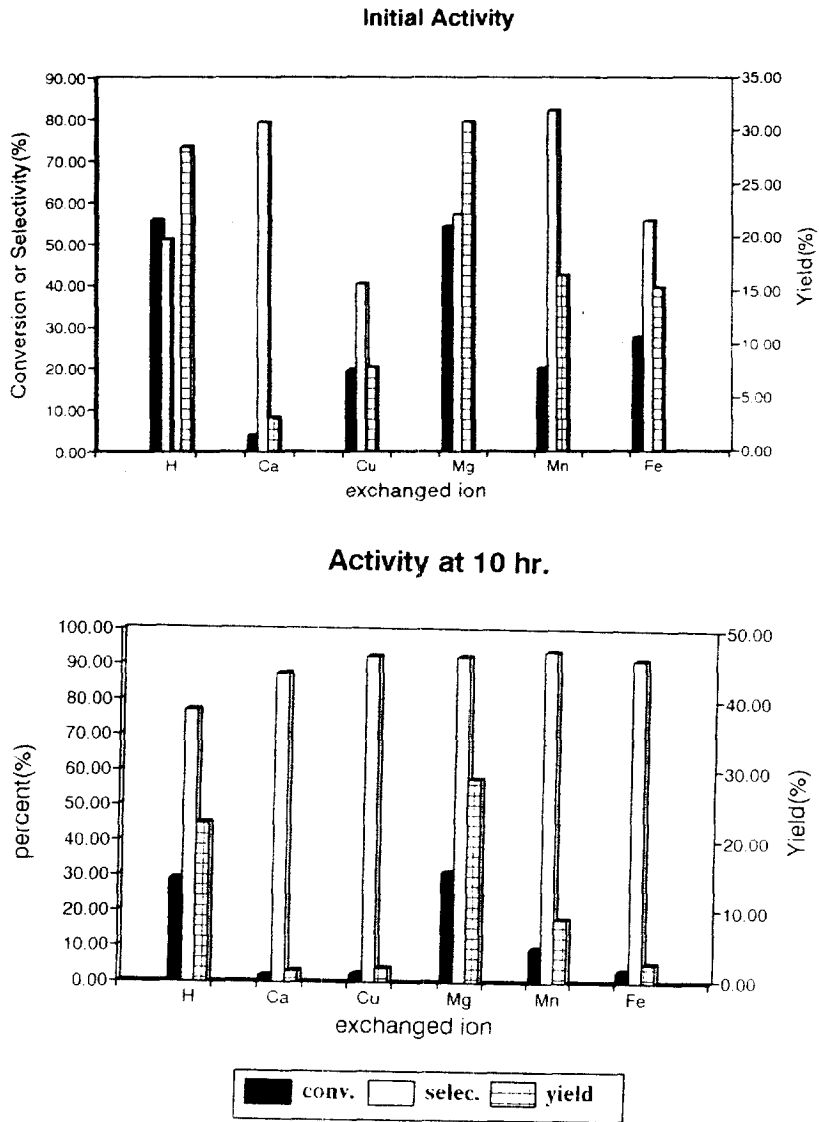


Fig. 1. Initial Activity and Activity at 10 hr. of various Ion Exchanged ZSM - 22.

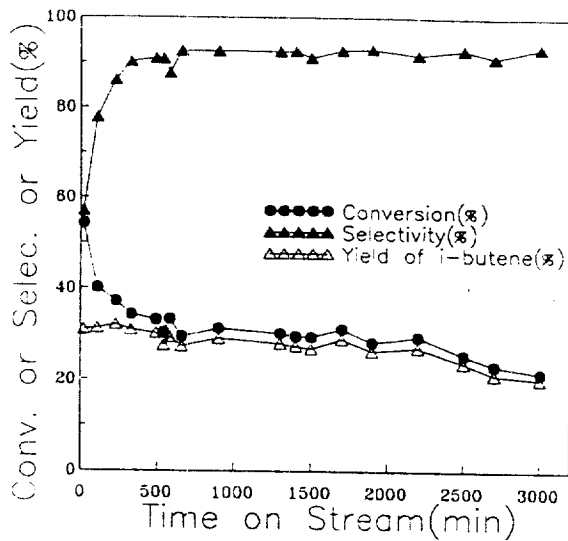


Fig. 2. Influence of Time on Stream on Conversion , Selectivity and Isobutene Yield over Mg - ZSM - 22.

기 때문인 것으로 여겨지며 이는 암모니아 TPD, 피리딘 흡착 FT-IR을 수행하여 확인해 보았다.

4. 참고문헌

1. B. V. Vora, S. T. Bakas, R. F. Denny, and R. L. Verson, "Ethers for Gasoline Blending", Chemical News, 58 (1992)
2. J. R. Jones, W. I. Ludlow, K. D. Miller, and T. Acosta, "A MTBE: A Practical Private Sector Route to Clean Fuel", presented at the AIChE annual meeting, San Francisco, Nov., (1989)
3. J. V. Smith, "Definition fo Zeolite", Zeolite, 4, 309 (1984)
4. R. Szostak, "Molecular Sieves Principles of Synthesis and dentification", B. Davis ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 9 (1988)