

## 그물 구조상 수지촉매를 이용한 MTBE 합성 반응

이문용·임선기

한국과학기술원 화학공학과  
(1987년 5월 18일 접수, 1987년 7월 21일 채택)

## Synthesis of MTBE over Macroreticular Resin Catalysts

Moon-Young Lee and Son-Ki Ihm

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and  
Technology, P.O. Box 131 Chongyang, Seoul, Korea  
(Received 18 May 1987; accepted 21 July 1987)

### 요 약

성질이 매우 다른 두가지 형태의 이온교환수지촉매 Amberlyst 15와 Amberlyst XN 1010을 이용하여 메탄올과 이소-부틸렌의 기상 부가반응을 행하였다. 이때 실험조건은 외부 물질전달 저항과 거시 세공에서의 확산 저항이 무시되는 범위였다.

반응속도 결과는 평형분포계수를 고려한 균일상 모델과 잘 일치함을 보여 주고 있다. 또한 활성기인  $-SO_3H$ 기를  $-SO_3Na$ 로 부분적으로 치환하여 행한 실험에서 반응속도는 수지내의 활성기 농도에 대해 비선형적인 의존관계가 있는 것으로 관찰되었다. 또한 미세입자 표면의 활성기와 미세입자 내부의 활성기간의 활성도 차이가 존재함을 알 수 있었고 이를 실제 산세기의 개념에 의해 해석하였다.

**Abstract**—The vapor phase addition of methanol to iso-butylene was carried out in a differential reactor packed with two types of macroreticular ion exchange resin catalyst, Amberlyst 15 and Amberlyst XN 1010. External mass transfer resistance and macropore diffusion resistance could be neglected over the range studied. The experimental data on the reaction rates could be correlated fairly well with the homogeneous model in which equilibrium distribution effect was considered. Catalytically active  $-SO_3H$  groups were diluted by partial replacement with  $-SO_3Na$  groups, and from which it was investigated that the reaction rates were nonlinearly dependent on the acid concentration in the resin. The functional groups on the surface of the microparticles seemed to have a lower activity than those within the microparticles.

### 1. 서 론

원유나 나프타의 분해시 생성되는  $C_4$ 유분은 종래에는 거의 대부분이 연료나 가솔린의 원료로 쓰이고 일부는 부타디엔의 제조에 사용되어 왔다. 그러나 최근에 들어 원유의 화학적 원료로서의 역할이 강조되고 또한

EPR 고무의 개발로 인한 부타디엔의 수요감소로 인하여  $C_4$ 유분의 새로운 활용분야의 개발이 시급한 실정이었다[1].

이에 대해 1970년 중반에 개발된 MTBE(Methyl-tert-butyl-ether)는 기존의 옥탄가 향상제의 대기 오염문제를 해결해주는 새로운 옥탄가 향상제의 역할

뿐 아니라, 이소 부틸렌의 분리공정에서의 활용 등, 그 적용분야가 광범위하기 때문에 그 공정과 반응에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[2].

현재 널리 쓰이고 있는 MTBE 합성공정에서는  $C_4$  유분을 과량의 메탄올과  $100^\circ\text{C}$  이하에서 고압, 액상반응을 행함으로써  $C_4$  유분중의 이소 부틸렌이 메탄올과 선택적으로 반응하여 MTBE를 생성하게 된다.

이때 촉매로서는 이온교환수지를 사용하며 부생성물로서는 이소 부틸렌의 이량체화에 의해 디-이소 부틸렌이 생성되며 공급된 메탄올에 물이 함유되어 있을 경우 이소 부틸렌의 수화반응에 의해 TBA(Tert-butyl-alcohol)가 생성될 수 있다[3, 4].

촉매로 사용되는 이온교환수지는 구조적인 특성에 따라 겔형수지와 그물 구조형 수지로 분류할 수 있는데 겔형수지는 3차원 고분자 매트릭스가 연속적인 균일 구조를 갖는 것으로 촉매 사용시 적당한 팽윤제가 필요한 반면, 그물 구조형 수지는 미세한 겔 입자가 집합체를 형성하여 불균일 구조를 이루고 있어 미세세공보다 훨씬 큰 거시세공이 함께 존재하여 반응물과 활성기와의 접촉이 용이하며 기계적 강도, 산화물에 대한 저항이 우수한 장점을 가지고 있다[5]. Fig. 1에 대표적인 그물 구조형 수지촉매의 구조를 도시하였다.

MTBE 합성 반응은 그 개발이 매우 최근에 이루어졌기 때문에 높은 공업적 가치에도 불구하고 그에 대한 이론적 연구가 매우 부족한 실정이다.

본 논문에서는 성질이 서로 다른 두가지 그물 구조형 수지촉매를 사용하여 메탄올과 이소 부틸렌의 기상 부가반응을 수행하였으며 온도와 조성에 따른 반응속도의 변화를 조사하여 적절한 반응속도 모델을 구하고 그에 따른 매개변수값을 추정하고자 하였다.

또한 수지내의 산성기를 다른 금속이온으로 일부 또

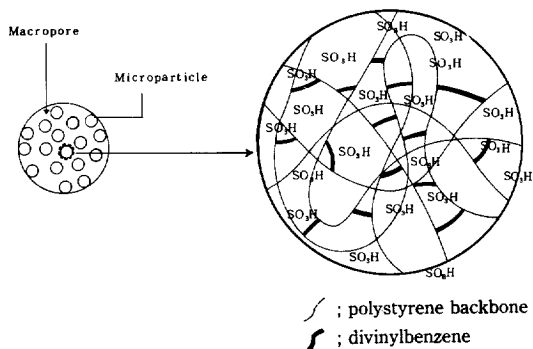


Fig. 1. Schematic diagram of sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer (macroporous type).

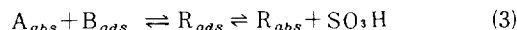
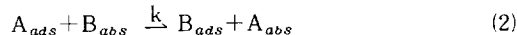
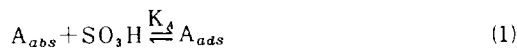
는 전제를 치환시켜 이에 따른 반응속도의 변화를 관찰하여 반응기구에 대한 정보를 얻고자 하였다.

## 2. 이론적 고찰

수지내부의 반응물중 극성이 큰 메탄올(A)이 술폰산기와 수소 결합을 이루면서 존재하고 여기에 이소 부틸렌(B)이 술폰산기와 양성자에 친핵성 공격을 하여 카보늄 이온을 형성하며 메탄올이 빠져 나간다.

이 과정을 올속단계로 가정하고 이후 카보늄 이온에 친핵체인 메탄올이 반응하여 MTBE(R)를 형성하게 된다.

위의 과정을 식으로 표시하면 다음과 같다.



이때  $SO_3H$ 기중 A가 화학 흡착된 것의 분율은

$$\theta_A = \frac{K_A \bar{P}_A}{1 + K_A \bar{P}_A + K_B \bar{P}_B} \quad (4)$$

이소 부틸렌의 흡착이 메탄올에 비해 무시할 정도로 작다면

$$\theta_A = \frac{K_A \bar{P}_A}{1 + K_A \bar{P}_A} \quad (5)$$

따라서 반응속도는

$$r = k \theta_A \bar{P}_B \quad (6)$$

메탄올이 적당히 존재하여 산성기중의  $H^+$ 가 해리된 상태이면 균일상 모형과 같게 되어 다음과 같다.

$$r = k K_A \bar{P}_A \bar{P}_B \quad (7)$$

한편 수지가 혼합기체속에 놓이게 될 경우에 수지내부와 외부의 농도분포가 달라지며 이는 반응물의 극성 차이가 클수록 심각해진다.

외부 물질전달저항과 거시세공내에서의 확산저항을 무시할 경우 평형 분포 계수를 다음과 같이 선형으로 정의할 수 있다.

$$\frac{\bar{P}_A}{P_A} = k_d \frac{P_A}{P_B} \quad (8)$$

$$P_A + P_B = 1 \quad (9)$$

$$\bar{P}_A + \bar{P}_B = P_{ts} \quad (10)$$

따라서

$$\bar{P}_A = \frac{k_d \cdot P_{ts} \cdot P_A}{1 + (k_d - 1) P_A} \quad (11)$$

Table 1. Rival kinetic models.

Model	mechanism	Kinetic model equation
I	Homogeneous	$kk_d P_A P_B / [1 + (k_d - 1)P_A]^2$
II	Rideal rxn control (A adsorption)	$kK_A k_d P_A P_B / [1 + (k_d K_A + k_d - 1)P_A] [1 + (k_d - 1)P_A]$
III	Rideal rxn control (B adsorption)	$kK_B k_d P_A P_B / [1 + K_B + (k_d - K_B - 1)P_A] [1 + (k_d - 1)P_A]$
IV	L-H-H-W.rxn control	$kK_A K_B k_d P_A P_B / [1 + K_B + (k_d K_A + k_d - K_B - 1)P_A]^2$
V	Rideal (B adsorption control)	$kP_B / [1 + (K_A k_d + k_d - 1)P_A]$

$$\bar{P}_B = \frac{P_{ts} \cdot P_B}{1 + (k_d - 1)P_A} \quad (12)$$

따라서 균일상 모델일 경우의 반응속도식은 다음과 같다.

$$r_{ov} = k \cdot k_d P_A P_B / [1 + (k_d - 1)P_A]^2 \quad (13)$$

이밖에 가능성이 큰 몇가지 반응속도 모델에 대해 평형 분포 계수를 도입하여 얻은 식들을 Table 1에 나타내었다.

이중 분산 세공구조 모델[9]과 미세입자 내부 및 외부에서의 기능기의 활성도가 다르다는 가정[10]을 도입하면 총괄 반응속도는 다음과 같다.

$$r_{ov} = \gamma r_a \eta_a + (1 - \gamma) r_i \eta_i \quad (14)$$

여기서  $\gamma$ 는 기능기중 미세입자 표면에 노출된 부분의 비율이며,  $\eta_a$ 와  $\eta_i$ 는 거시세공 및 미세입자를 통한 확산에 따른 유효성 인자이다. 또한  $r_a$  및  $r_i$ 는 미세입자 표면과 내부에서의 고유 반응속도이다.

만약 거시세공에서의 확산 저항을 무시하고(즉  $\eta_a = 1$ ) 또한 미세입자 표면과 내부에서의 농도 분포 및 반응속도 기구가 같을 경우의 전체 반응속도상수는 다음과 같다.

$$k_{ov} = \gamma k_a + (1 - \gamma) k_i \cdot \eta_i \quad (15)$$

위의 식에서 미세세공의 확산 저항이 매우 커서 미세세공 내부에서 반응물의 침투가 거의 없을 경우는  $\eta_i$ 가 영에 가까와서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k_{ov} = \gamma \cdot k_a \quad (16)$$

### 3. 실험

실험에서 촉매로 사용한 이온교환수지는 Rohm and Haas 회사제품으로서 강 산성 그물 구조상 수치인 Amberlyst 15와 Amberlyst XN 1010이며 그 특성은 Table 2에서 볼 수 있듯이 크게 차이가 난다.

실험에 사용한 장치는 Fig. 2와 같다. 여기서 반응물 중 이소 부틸렌과 질소는 수분제거기와 산소제거기를

Table 2. Properties of resins.

Property	Amberlyst 15	Amberlyst XN-1010
Weight capacity of dry resin (meq./g)	4.50	3.30
% of surface-SO <sub>3</sub> H groups	4.39	52.78
Internal surface area (m <sup>2</sup> /g)	55.	540.
Porosity vol.(%)	36.	50.
Avg. pore diameter(A)	265.	51.
Crosslinkage (%)	20-25	75.

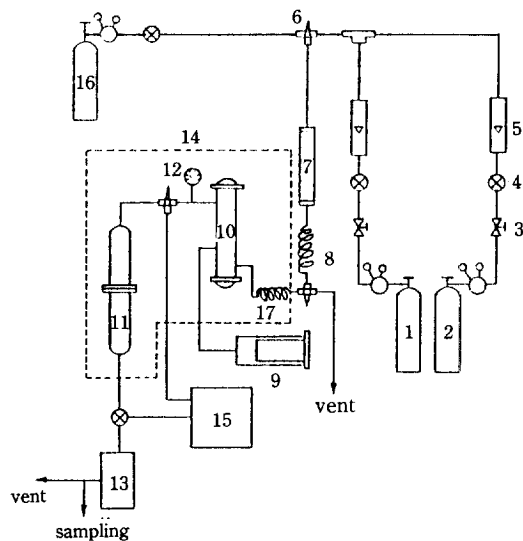


Fig. 2. Experimental apparatus.

1. iso butylene gas
2. N<sub>2</sub> gas
3. on-off valve
4. micrometering valve
5. rotameter
6. three way valve
7. moisture trap
8. oxygen trap
9. syringe pump
10. evaporator
11. differential reactor
12. pressure gage
13. cooler
14. heating system
15. gas chromatography
16. H<sub>2</sub> gas
17. preheater

거쳐 정화된 후에 예열기를 거쳐 증발기로 들어가며 실린지 펌프에 의해 공급되는 메탄올과 합쳐져서 혼합, 기화된 후에 반응기로 들어가게 된다.

증발기는 내경 1.5cm인 스테인레스 스틸관에 유리섬유를 채워 반응물이 완전히 혼합되도록 하였으며 외벽의 온도를 120~140°C로 유지시켰다.

반응기는 내경이 1.2cm이고 길이가 22cm인 마이크로 반응기를 사용하였으며, 반응기 내부로 1/8 inch 스테인레스 스틸관을 설치하여 그 속에 열전대봉을 넣을 수 있게끔 하였다.

온도는  $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 범위내로 조절되었으며 생성물은 가스 크로마토그래피로 분석하였다.

수지축매는 세심한 전처리 과정을 거친 후에 활성기 용량을 측정하여 일부를 NaCl 이온으로 치환한 후 그 치환량을 측정하여 실험에 사용하였다.

## 4. 결과 및 검토

### 4-1. 반응속도식 결정 및 활성도 차이

무촉매반응을 행한 결과 아무런 반응도 나타나지 않음을 확인하였다. 또한 거시세공내에서의 확산현상을 조사하기 위해 촉매입자의 직경을 0.2~1.0mm 범위에서 변화시키면서 반응한 결과 반응속도가 일정하게 나타났으므로 거시세공내의 확산 저항을 무시할 수 있었다.

공간속도(space velocity)는 고정시키고 유량만을 변화시켰을 경우 약 100 ml/min 이상일 때는 반응속도가 일정하게 나타나므로 외부 물질전달저항도 무시할 수 있었다.

한편 공간속도를 변화시키 가면서 전환율을 조사하였을 때 전환율이 8%까지는 선형적 관계를 보이므로 미분반응영역에 들어감을 알 수 있었다.

반응속도식은 반응속도의 최대점 이하와 이소 부틸렌의 분압이 매우 크지 않은 범위에서의 반응속도 데이터와 맞추어졌다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 Amberlyst 15가 Amberlyst XN 1010보다 반응속도가 약 3배 이상 높게 나타내어졌다.

거시세공내에서의 농도구배는 무시되고 ( $\eta_a=1$ ) 두 촉매사이에서 표면 활성기와 미세입자 내부 활성기와의 활성도 차이가 없다고 가정하면 반응속도 범위는 다음과 같다.

$$r_{ov} = \gamma \cdot r_a \quad (17)$$

$$\frac{r_{Amberlyst\ 15}}{r_{Amberlyst\ XN-1010}} = \frac{\gamma_{Amberlyst\ 15}}{\gamma_{Amberlyst\ XN-1010}} \approx 0.1 \quad (18)$$

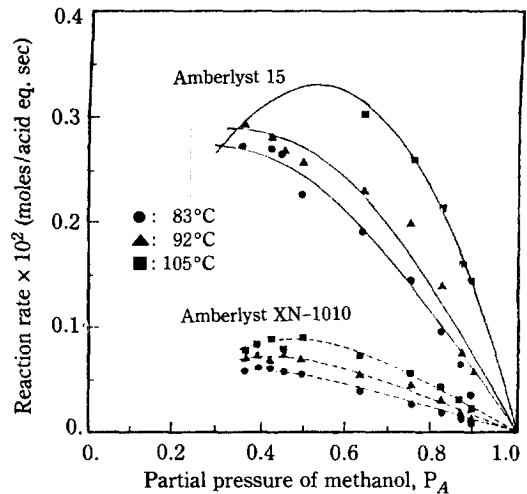


Fig. 3. Kinetics of MTBE reaction (the lines drawn are based on the kinetic model I).

한편 Amberlyst XN-1010의 가교율이 Amberlyst 15보다 훨씬 크므로 Amberlyst XN-1010의 경우 반응이 젤 입자 표면에서만 일어나고 반면 Amberlyst 15는 낮은 가교도에 의해 고분자 매트릭스의 유연성이 좋으므로 메탄올의 팽윤에 의해 젤상 입자 내부까지 완전히 침투해 반응이 일어난다고 가정하는 경우 (즉  $\eta_i \approx 1$ )에는

$$\begin{aligned} \frac{\Gamma_{Amberlyst\ 15}}{\Gamma_{Amberlyst\ XN-1010}} &= \frac{\gamma_{Amberlyst\ 15} \cdot \gamma_a + (1 - \gamma_{Amberlyst\ 15}) \Gamma_i \cdot \eta_i}{\gamma_{Amberlyst\ XN-1010} \cdot \gamma_a} \\ &= 1 / \gamma_{Amberlyst\ XN-1010} \approx 2 \end{aligned} \quad (19)$$

따라서

$$0.1 < \frac{\Gamma_{Amberlyst\ 15}}{\Gamma_{Amberlyst\ XN-1010}} < 2 \quad (20)$$

표면과 내부 기능기의 활성도가 같은 경우의 상대적 반응성 범위에서 최대값인 2배보다 실험결과는 3배로 크게 벗어남을 알 수 있고 결국 젤상 입자 표면의 기능기와 젤상 입자 내부의 기능기는 뚜렷한 활성도 차이가 있으며 표면의 기능기보다 내부의 기능기의 활성도가 더 크다는 가설을 실험결과는 뒷받침 해주는 것으로 볼 수 있다.

수지축매내에서의 반응이 균일상 반응과 유사한 형태로 나타난다고 하면 (13)식과 같은 형태가 되고 이를 변형하면

$$\sqrt{\frac{P_A P_B}{r_{ov}}} = \sqrt{\frac{k_a}{k k_a}} + \frac{(1 - k_a)}{\sqrt{k k_a}} \cdot P_B \quad (21)$$

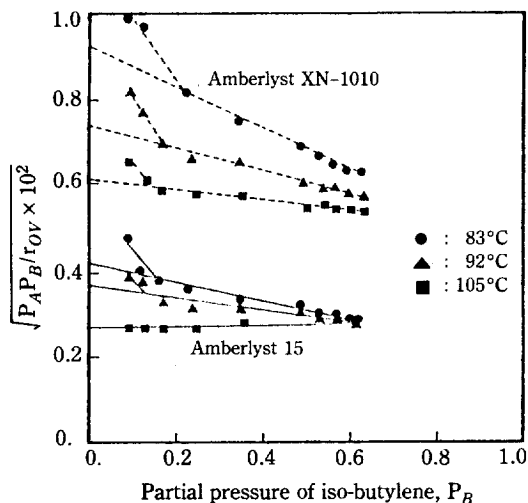


Fig. 4. Correlation of experimental results.

위의 식을 실험 데이터에 맞추어 플롯한 것이 Fig. 4 인데 좋은 직선관계를 보여주고 있다. 다만 메탄올이 매우 과량인 경우의 데이터가 직선에 많이 벗어나 있는 경향을 보이는데 Fig. 4의 점선에서와 같은 걸보기 기울기의 증가는 일정온도하에서의 반응물농도에 따른 평형분포계수의 변화가 없다고 가정할 때 반응속도상수의 감소를 뜻하며 메탄올이 매우 과량인 경우에 수지내의 실제 산세기의 감소에 따른 활성도 저하의 원인으로 사료된다.

한편 Amberlyst XN 1010에서는 겔 입자 표면에서만 반응이 일어난다고 가정하면 (16)식이 적용될 수 있으며 Amberlyst 15인 경우 낮은 가교율에 의해 반응물이 겔 입자 내부까지 완전히 침투한다고 가정하면 (15)식을 적용할 수 있다. 이때 미세입자 표면에서의 반응속도는 Amberlyst XN 1010의 실험결과로 계산할 수 있고 따라서 Amberlyst 15의 실험결과를 이용하여 미세입자 내부에서의 반응속도상수를 구할 수 있게 된다. 이러한 논리로 매개변수의 값을 추정하였을 경우 각 요소에 대한 반응속도상수 및 평형분포계수의 값을 Table 3에서 수록하였다. Table 3에서의 결과에서 평형분포계수값은 온도가 증가할수록 감소하는 양상

Table 4. Determined activation energy.

	$k_i = k_i^0 \exp(-E_i/RT) \quad k_d = k_d^0 \exp(-E_d/RT)$	
Activation energy, E (Kcal/mol)	2.51	4.22

을 보여주는데 이는 온도 증가에 따른 수지표면으로의 흡착력 감소에 기인하며 일반적 흡착특성과도 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 미세입자 내부의 활성기의 활성도는 미세입자 표면활성기의 활성도에 대해 약 2~2.5배 가량 높음을 알 수 있다.

속도상수를 이용하여 Arrhenius 플롯에 의해 활성화 에너지를 구하였으며 Table 4에 수록하였다. 미세입자 내부에서는 활성화에너지가 미세입자 표면의 활성화에너지보다 2배 가량 적게 나타나는 것도 미세입자 내부에서 반응성이 더 좋다는 사실을 뒷받침 해주고 있다고 볼 수 있다.

한편 Fig. 5에서 보면 활성도 차이는 온도에는 거의 무관하다는 사실을 보여주고 있다.

이와같이 미세입자 내부와 표면간의 활성도 차이는 활성기가 위치하고 있는 미세 분위기에 의해서 실제 활성기 농도의 차이가 있기 때문이라고 사료된다. 즉 미세입자 표면에서의 활성기보다 내부의 활성기가 고분자

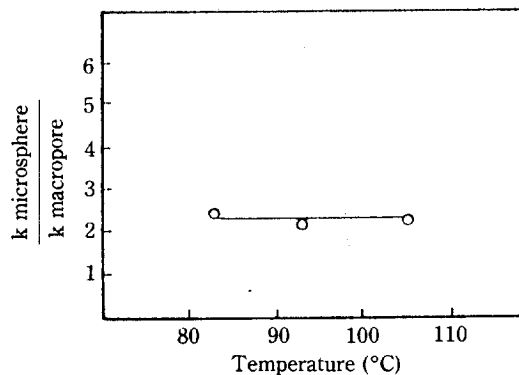


Fig. 5. Effect of temperature on the activity ratio  $k_{\text{microsphere}}/k_{\text{macropore}}$ .

Table 3. Value of parameter for homogeneous model.

Temperature °C	Amberlyst 15			Amberlyst XN 1010		
	$k_{\text{microsphere}}$	$k_d$	$s^2$	$k_{\text{macropore}}$	$k_d$	$s^2$
83.	11.11	1.90	0.413	4.53	2.05	$0.15 \times 10^{-1}$
93.	11.73	1.56	0.424	5.43	1.58	$0.96 \times 10^{-2}$
105	13.57	0.89	$0.83 \times 10^{-2}$	6.26	1.26	$0.58 \times 10^{-2}$

의 그물 구조에 의해 실제 국부 농도가 크기 때문이다.

한편 예상되는 몇가지 다른 반응속도 모델들에 대해서도 비선형 최적화를 행하였으며 그 결과 균일상 모델이 가장 적합함을 알 수 있었다. 이때 Rideal 모델의 경우는 흡착형  $K_A$ ,  $K_B$ 가 매우 작게 나오므로 결국 균일상 모델과 일치한다고 볼 수 있으며 L-H-H-W 모델의 경우 매개변수값이 음수가 되므로 부적합하다고 볼 수 있다.

#### 4-2. 활성기 농도의 영향

수지촉매를 다른 금속이온( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ )들로 부분 또는 전체를 이온교환시킨 후에 이들 촉매의 반응성을 검토하였다. Fig. 6은 Amberlyst 15에 대해서 금속이온( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )을 산성기에 치환시킬 때의 시간에 대한 치환량의 동특성을 나타낸 것이다. 만약 거시세공과 미세 채널자 사이의 확산에서 뚜렷한 비균일성이 존재한다면 Fig. 6의 실선과 같은 형태가 될 것이나 그러한 현상은 발견되지 않았다.

수지촉매의 산성기를 모두  $\text{Na}^+$ 이온이나  $\text{Al}^{3+}$ 이온으로 치환하였을 경우에는 아무런 활성을 나타내지 않았다. 따라서 이 반응에 있어서의 촉매의 활성은 Brönsted 산의 역할을 하는 수소이온에 의한 카보니움 이온 생성의 반응기구라는 사실을 확인할 수 있다. 수지촉매의 활성기를  $\text{Na}^+$ 이온으로 부분적으로 치환하면서 반응속도의 변화를 살펴본 결과를 로그스케일로 플롯한 것이 Fig. 7, 8이다.

Fig. 7, 8에서 기울기가 1에서 벗어나고 있어 반응속도가 활성기 농도에 대해 비선형적인 의존관계를 보이

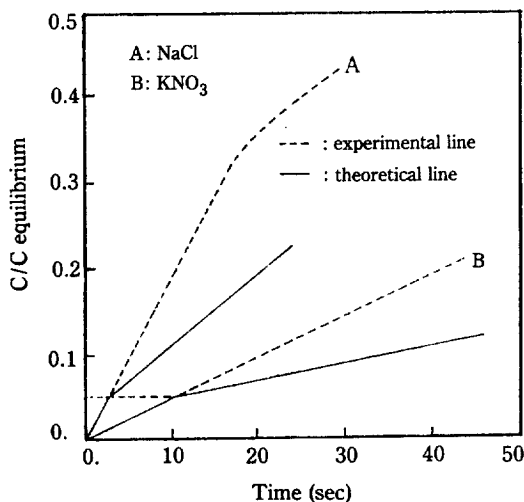


Fig. 6. Dynamics of ion exchange (Amberlyst 15).

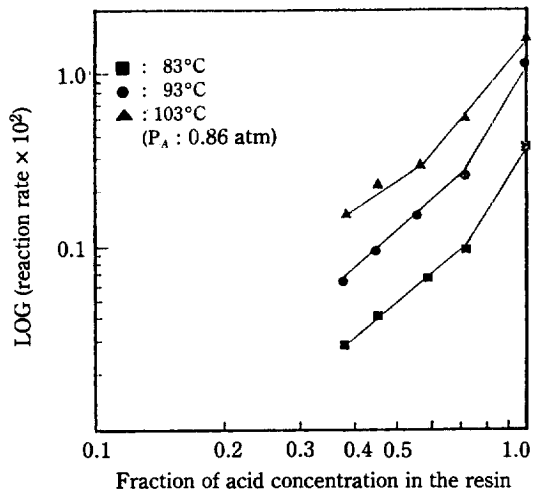


Fig. 7. Effect of acid concentration on reaction rate (Amberlyst 15).

고 있음을 알 수 있다. 또한 메탄올의 분압이 0.5 atm 인 경우(Fig. 8)가 0.86 atm인 경우(Fig. 7)보다 기울기가 더 큰 것으로 보아 메탄올의 분압이 크면 활성기 농도에 대한 반응속도의 비선형적 의존도가 큰 것을 알 수 있다. 또한 미세입자 내부의 활성기가 부분적으로 금속이온으로 치환되면 내부의 지역적 실제 산농도가 줄어들게 된다.

또한 메탄올이 많아질수록 팽윤에 의해 내부의 국부적 실제 산농도가 줄어들게 된다. 이러한 국부적인 실제 산농도의 변화는 실제 산세기의 변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 보여진다. 일반적으로 균일질 산촉매반

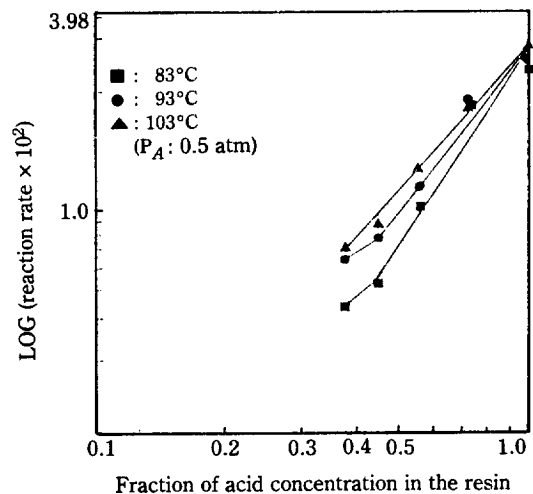


Fig. 8. Effect of acid concentration on reaction rate (Amberlyst 15).

응에 있어서 묽은 산하에서는 반응속도가 산농도에 선형적으로 비례하다가 산농도가 어느정도 이상으로 커지면 반응속도가 더이상 산농도에 선형적 관계를 보이지 않으며 심각한 비선형 관계를 보이게 되는데 이는 실제 산세기가 산농도에 비례하는 범위를 벗어나 있으며 실제 수소이온의 전달능력의 척도를 나타내는 Hammet acidity function에 의존하게 되는 것으로 알려져 있다 [6, 7, 8]. 이러한 이론을 기상반응이 일어나는 수지내의 현상과 관련시켜 볼 때 미세입자 내부의 지역적 산성기 농도는 고분자 중심구조의 높은 밀도로 인하여 매우 높은 상태이며 결국 균일질용액에서의 진한 산용액과 같은 특성을 지닌 상태로 생각된다. Fig. 7, 8에서 Na<sup>+</sup>이온의 치환량이 많은 영역에서의 기울기는 감소하는 경향을 알 수 있는데, 이는 Na<sup>+</sup>이온의 증가에 따른 활성기 농도의 저하에 의해 지역적 산농도가 감소하게 되고 따라서 비선형성이 줄어들게 되는 이유로 설명될 수 있다.

## 5. 결 론

기상 상압하에서 그물 구조상 이온교환수지촉매를 이용하여 MTBE 합성반응을 수행하였으며, 이때 얻어진 반응속도 결과를 해석하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 가능한 몇가지 반응속도 모델중 평형분포계수 개념이 포함된 균일상 모델이 가장 적합함을 알 수 있었다.
2. 수지촉매내의 산성기 일부를 Na<sup>+</sup>이온으로 치환시켜 반응속도의 변화를 살펴본 결과 반응속도가 산성기 농도에 비선형적으로 증가함을 알 수 있었다.
3. 두가지 성질이 매우 다른 수지촉매의 반응속도 비교결과 미세 겔 입자 내부의 활성도가 표면의 활성도보다 큼을 알 수 있었고 이를 지역적 산농도의 차이에 의한 실제 산세기의 차이로 해석할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## NOMENCLATURE

A	: methanol
B	: iso-butylene
$K_A, K_B$	: adsorption constant
k	: reaction rate constant
$k_d$	: Equilibrium distribution constant
P	: outer pressure of the resin (atm)
$\bar{P}$	: inner pressure of the resin (atm)
R	: MTBE

## Greek Letters

$\gamma$	: Fraction of functional groups present on internal surface
$\eta$	: Effectiveness factor
$\theta_A$	: Fraction of adsorption

## Subscripts

abs	: absorption in resin
ads	: adsorption in resin
ts	: inside of the resin

## REFERENCES

1. "New Processes will feed on mixed butene glut", *Chem. Eng.*, Feb. 13, (1978).
2. Reynolds, R.W., Smith, J.S. and Steinmetz, I.: "The Oil & Gas Journal", June, 16, (1975).
3. Snamprogetti Co., U.S. Pat. 3979461.
4. Japan. Pat. 76-6914.
5. Pitochelli, A.R.: "Ion Exchange catalysis & Matrix Effects", Rohm & Haas Co., Philadelphia, (1975).
6. Gupta, V.P. and Douglas, W.J.M.: *AIChE J.*, **5**, 883 (1967).
7. Anchillotti, F., Mauri, M.M. and Pescarollo, E.: *J. Catal.*, **46**, 49 (1973).
8. Tatt, Jr., R.W.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5372 (1952).
9. Ihm, S.K., Suh, S.S. and Oh, I.H.: *J. Chem. Eng. Japan*, **15**(3), 206 (1982).
10. Dooley, K.M., Williams, J.A., Gates, B.C. and Albright, R.C.: *J. Catal.*, **74**, 361 (1982).