

Zeolite 촉매를 이용한 Methyl *tert*-Butyl Ether의 합성

金建中·安和承·趙炳麟·權利默

仁荷大學校 工科大学 化學工學科
(1988년 5월 19일 접수, 1988년 7월 30일 채택)

Methyl *tert*-Butyl Ether Synthesis on Zeolite Catalysts

Geon-Joong Kim, Wha-Seung Ahn, Byung-Rin Cho, and Lee-Mook Kwon

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea
(Received 19 May 1988; accepted 30 July 1988)

要 約

HZSM-5, HZSM-11, H-Mordenite 및 HY型 zeolite를 촉매로 사용하여 기상 MTBE 합성實驗을 수행하였으며, zeolite 촉매의 종류 및 반응조건에 따른 MTBE 생성관계를 研究하였다. 각 촉매들은 pyridine을 吸着시켜 TPD 및 IR法으로 酸點의 세기와 종류를 측정하였으며, 촉매의 酸性度 및 細孔構造의 特性에 연관지어 MTBE에 대한 선택성을 검토하였다.

HZSM-5上에서는 methanol의 脫水에 따른 DME의 生成이 관찰되기는 하였으나, MTBE에 대하여 92%에 가까운 선택도를 보였다. H-Mordenite에 있어서는 DME와 MTBE가 생성되었지만 MTBE에 대한 전환율과 선택도는 ZSM-5 계열보다 현저하게 낮았으며, 반응시간이 길어짐에 따라 심한 활성감퇴가 일어났다. HY의 경우에는 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 의 重合에 따른 $\text{C}_8\text{-olefin}$ 의 生成率이 높았으며, H-Mordenite와 마찬가지로 반응시간이 길어짐에 따라 촉매의 비활성화가 관찰되었다.

MTBE에 대한 전환율과 선택도는 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_3\text{OH}$ 의 몰비가 커짐에 따라 증가되었으며, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 의 HZSM-5 細孔内部로의 확산이 상대적으로 큰 저항을 받음을 알 수 있었다. 溫度가 상승됨에 따라 MTBE의 分解反應이 양진되었으며, 모든 경우에 80°C의 반응온도가 合成에 적합하였다.

Abstract—Vapor phase reaction of methanol with iso-butylene to form methyl *tert*-butyl ether (MTBE) has been conducted using HZSM-5, HZSM-11, H-Mordenite and HY catalysts. The effects of catalyst types and reaction conditions on the products distribution have been examined.

Determination of acid type and strength of each catalyst used in this experiment were carried out by means of temperature programmed desorption (TPD) of pyridine adsorbed catalysts and IR analysis.

The relation of the MTBE selectivities to the acidities and pore characteristics of the zeolite catalysts were studied.

On HZSM-5, a small amount of dimethylether (DME) was formed via methanol dehydration, but selectivity to MTBE was close to 92%. DME and MTBE were also formed over H-Mordenite, but selectivity to the latter was considerably lower than HZSM-5. In addition, its severe deactivation occurred upon prolonged use.

Significant amount of $\text{C}_8\text{-olefin}$ was formed in addition to MTBE with HY which also deactivated quickly.

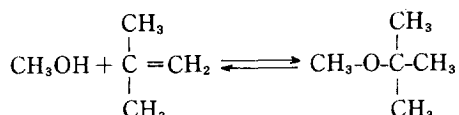
As iso-butylene/methanol ratio increased, the conversion and selectivity to MTBE have been greatly enhanced indicating the restricted access of iso-butylene to the HZSM-5 pore structure.

The decomposition of MTBE becomes important as the reaction temperature is raised, and shows adequate temperature for the MTBE synthesis to be about 80°C.

1. 序 論

MTBE는 4에틸납 대신에 가솔린 내연기관의 대기오염문제를 해결할 수 있는 새로운 옥탄가향상제로서 그 효능을 인정받고 있다[1].

MTBE는 아래의 식과 같이 메탄올의 이소부틸렌에 대한 부가반응으로 생성되며, 기존의 합성공정에서는 100°C 이하, 200 psig의 액상하에서 Amberlyst형 양이온교환수지 촉매를 이용하여 합성하고 있다[2]. 이때 부생성물로서 iso-butylene의 dimer 및 *tert*-butyl alcohol(반응물질에 수분이 함유되어 있을 경우)이 생성된다고 보고되어 있다[3].



MTBE 합성을 위한 촉매로 사용해 온 이온교환수지는 열에 대한 안정성이 낮아, 반응온도가 높아질 경우 산성물질이 촉매로부터 유출되는 문제가 있다고 한다[4-5]. 반면에 zeolite 촉매를 MTBE 합성에 적용한 결과, 우수한 성능을 보였다는 연구결과[5]가 발표되어 새로운 가능성을 보여주고 있다. 국내에서는李와林[6]이 Amberlyst系 이온교환수지 촉매를 사용하였고,金 등[7]은 텅스토인산염 촉매를 사용하여 모두 MTBE를 기상에서 합성한 실험결과를 발표한 바 있다.

本 研究에서는 여러 종류의 H型 zeolite 촉매를 제조하여, 질소운반기체 분위기하에서 메탄올과 이소부틸렌의 기상 부가반응을 수행하였으며, 반응조건 및 zeolite 촉매의 종류에 따른 MTBE에 대한 선택성을 검토하였다. 또한 실험결과들을 각 촉매酸點의 종류와 세기 및細孔構造의 특성에 연관지어 해석하였다.

2. 實 驗

2-1. 촉매 製造

前報[8-10]에 기술한 방법에 따라 Y, Mordenite, ZSM-5 및 ZSM-11 zeolite의 Na型을 水熱合成하였다. 이들 Na型 zeolite (ZSM-5 및 ZSM-11은 500°C에서 12시간 동안 calcination하여 TPA⁺ 및 TBA⁺를 제거한 다음)를 80°C의 1N-NH₄Cl 溶液에서 1일에 1회씩 새로운 용액으로 갈아주면서 3일간 이온교환시켜 NH₄型 zeolite를 얻고, 이온교환이 끝난 結晶은 洗液

에 0.1N-AgNO₃ 溶液을 적가하였을 때, AgCl 침전이 생기지 않을 때까지 증류수로 세척, 여과한 후 120°C에서 24시간 건조하였다.

H型 zeolite는 각 NH₄型 zeolite를 400°C에서 4시간 동안 가열하여 제조하였다. 아울러 미국의 Strem Chemical社 製品인 H-Mordenite를 그대로 사용하여 촉매活性을 비교 검토하였다.

2-2. 촉매의 特性分析 및 acidity測定

제조한 각 zeolite의 確認 및 結晶化度の 측정에는 X-線廻折分析機(Philips, PW-1700, CuK α , 40 KV, 25 mA, Ni-filter)를 사용하였으며, 촉매에 함유된 Si와 Al의 量은 化學分析 및 E. D. S. (energy dispersive spectrometry)法으로 측정하였다.

각 zeolite의 이온交換度는 原子吸收分光法으로 分析하였으며, 비표면적측정장치(Quanta chrome, MS-8)를 써서 fresh한 촉매와 反應에 사용하여 coke가 침착된 촉매의 比表面積을 각각 측정하였다.

촉매反應에 사용한 각 zeolite의 acid site의 특성을 검토하기 위하여 TPD 및 IR分析을 하였다. 촉매를 400°C에서 N₂개스를 50 ml/min 유속으로 흘리면서 전처리한 다음, 100°C에서 pyridine을 충분히 吸着시키고 다시 2시간 동안 감압배기하였으며, 이 후 촉매를 10°C/min로 승온시키면서 脫離되는 pyridine量을 측정하여 acid strength와 각 촉매의 MTBE에 대한 선택도와의 관계를 검토하였다. 또한 zeolite에 pyridine을 100°C에서 吸着시키고 FT-IR分析을 실시하여, TPD 分析과 아울러 酸點의 特性을 조사하였다.

ZSM-5 촉매의 酸點을 pyridine으로 일부 피독하고 反應에 사용하여 生成物의 분포를 확인하므로써, 反應에 관여하는 酸點의 強度와 反應機構와의 관계를 살펴 보았다.

2-3. 合成實驗

合成實驗은 상압하에서 연속적인 고정층 유통식으로 수행하였으며, 실험에 사용한 반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 反應溫度는 Chromel-Alumel 열전대를 촉매 中央部와 熱源部에 각각 설치하여 온도조절기로 정밀하게 제어하였으며, i-C₄H₈은 氣相으로, CH₃OH은 液相은 saturator 內에서 N₂개스(P₂O₅ 및 silica gel trap에서 건조)에 포화시켜 각각 일정량을 반응기에 공급하였다. 촉매는 반응에 사용하기 전에 반응기 내에서 질소를 50 ml/min로 흘리면서 500°C로 4시간 活性化하였으며, 반응물과 생성물의 分析에는 gas

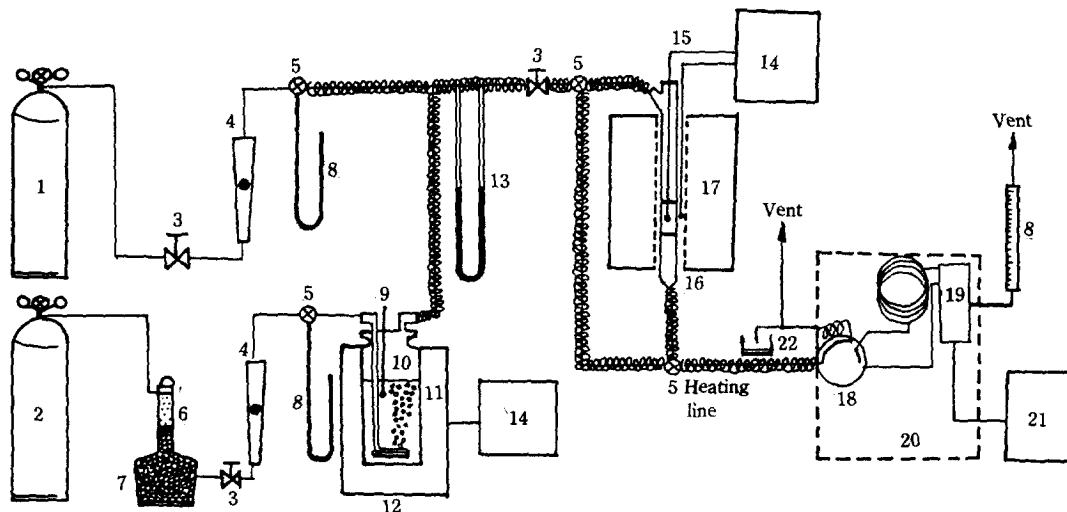


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | | | |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|
| 1. $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ | 7. Silica gel trap | 13. Hg manometer | 18. Gas sampling valve |
| 2. N_2 gas | 8. Soap bubble meter | 14. Temperature controller | 19. TCD detector |
| 3. Metering valve | 9. Thermometer | 15. Thermocouples | 20. G.C. unit |
| 4. Rotameter | 10. CH_3OH | 16. Pyrex reactor | 21. C-RIB data system |
| 5. 3-way valve | 11. Saturator | 17. Furnace | 22. Trap |
| 6. P_2O_5 trap | 12. Heating mantle | | |

sampler가 부착된 GC(Hitachi 263-30; 2m×0.32 cm O.D., Porapak Q column)를 사용하여 on-line으로 수행하였다.

3. 結果 및 考察

제조한 각 zeolite 촉매의 화학組成分析 및 比表面積 측정결과를 Table 1에 나타내었다. ZSM-5 및 ZSM-11型 zeolite는 細孔內에 TPA⁺나 TBA⁺를 포함한 채로 合成되므로, 이들을 가열분해한 ZSM-5 및 ZSM-11 zeolite에 비하여 比表面積이 현저하게 작음을 알 수 있다. 아울러 結晶中에 잔류하는 Na함량을 측정하여 H⁺로 이온交換된 정도를 살펴본 결과, 모두

85% 이상의 交換이 이루어졌음을 알 수 있었다.

3-1. HZSM-5, HZSM-11, H-Mordenite 및 HY의 活性 비교

HZSM-5, HZSM-11, H-Mordenite 및 HY를 觸媒로 사용하여 같은 條件에서 MTBE 合成實驗을 행하였다.

Fig. 2~Fig. 4에 각 촉매의 사용시간에 따른 메탄올의 전환율과 각 生成物에 대한 선택도를 나타내었다. HZSM-11의 경우는 HZSM-5를 사용했을 때와 유사한 결과를 보였으므로 따로 표시하지 않았는데, 이 결과는 이들 두 zeolite의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰比, 構造 및 細孔의 크기가 서로 흡사하기 때문인 것으로 생각된다.

Table 1. Properties of various zeolites

Zeolites	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Specific surface area (m^2/g)	% exchanged Na ⁺ with H ⁺	Treatment
NaZSM-5	20	108	—	Fresh, no calcined
HZSM-5	20	353	89	Calcined at 400 °C for 4hrs after NH_4^+ ion exchange
HZSM-11	18	372	86	"
H-Mordenite	22	248	90	"
HY	4	592	92	"

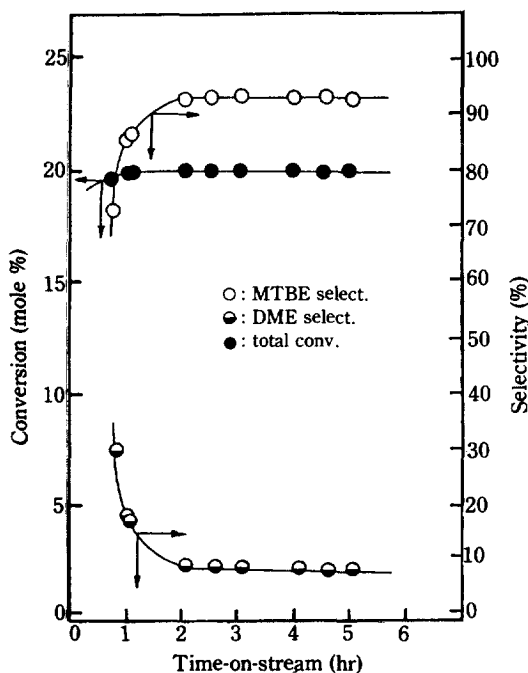


Fig. 2. Conversion and selectivity to MTBE over HZSM-5 zeolite catalyst.

reaction temp.: 93 °C (catalyst bed)

$i\text{-C}_4\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}$ mole ratio: 1.9

WHSV: 2.9 hr^{-1} ($C_{\text{MeOH}} = 3 \times 10^{-3} \text{ mole/hr}$)

coke free basis

HZSM-5를 촉매로 사용한 경우에는 Fig. 2에서 보는 바와 같이, 반응초기에 메탄올의脱水에 따른 DME의 생성이 관찰되었으나, 반응시간이 경과함에 따라 MTBE에 대한 선택도가 증가하였으며, 전체적인 전환율은 거의 변화하지 않았다. 이 현상은細孔의 크기가 비교적 작은 ZSM-5(pore size $5.4 \times 5.6 \text{ \AA}$ 및 $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ [11])와 ZSM-11(pore size $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ [11]) 촉매上에서는 分子의 크기가 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ (약 $3.9 \times 5.4 \text{ \AA}$)에 비해 작은 CH_3OH (약 $3.7 \times 4.2 \text{ \AA}$)은 빠르게細孔內로 확산할 수 있으나, $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 은 보다 큰 확산저항을 받기 때문인 것으로 보인다[5]. 반응초기에 DME의 생성이 많은 것은細孔內로 비교적 쉽게 확산되는 메탄올이 먼저 吸着되고, 이들과 탈수축합하는 반응이 우세하기 때문인 것으로 추측된다.

Fig. 3의 H-Mordenite 촉매에 관한 결과에서도 MTBE와 DME가 생성되고 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 의 二量體 등 큰 분자 olefin은 생성되지 않았다. 반면에 MTBE에 대한 收率과 선택도는 ZSM-5계열보다 현저하게 낮았으며, 반응시간이 길어짐에 따라 전체 전환율이 점차 감

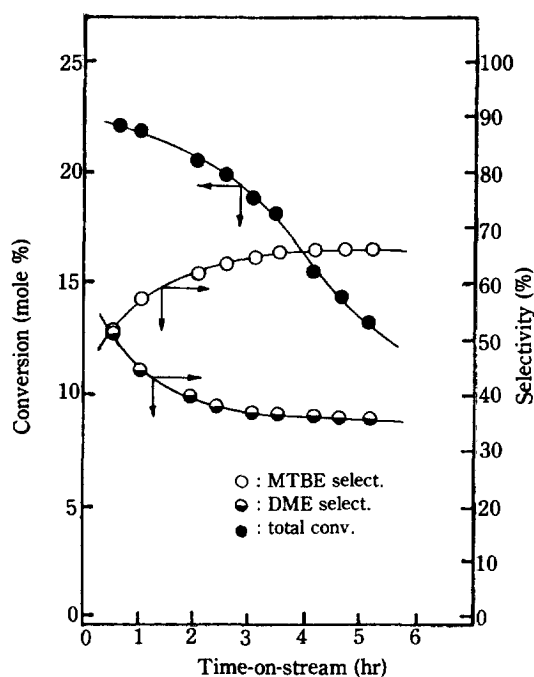


Fig. 3. Conversion and selectivity to MTBE over H-Mordenite catalyst.

same conditions as in Fig. 2

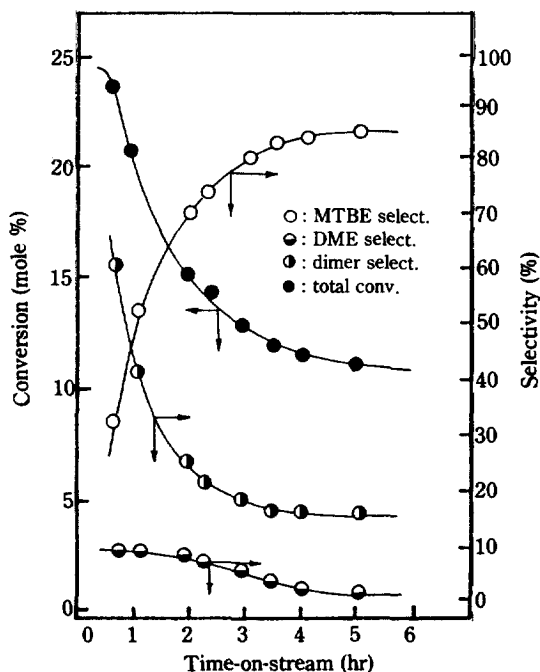


Fig. 4. Conversion and selectivity to MTBE over HY catalyst.

same conditions as in Fig. 2

소되었다. Strem Chemical社 製品인 H-Mordenite를 觸媒로 사용한 경우에도 Fig. 3과 유사한 결과를 나타내었으나, 전환율은 보다 낮았다.

Fig. 4에 제시한 HY 觸媒의 경우에는, H-Mordenite 觸媒보다 DME의 生成率은 낮으나, $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 의 dimerization에 따른 $\text{C}_8\text{-olefin}$ 의 生成이 현저하여 MTBE에 대한 선택도는 비교적 낮은 편이었다. HY의 경우, 반응초기의 전환율은 가장 높았지만, 反應이 진행됨에 따라 H-Mordenite보다 더 급속한 活性喪失이 관찰되었다. HY는 H-Mordenite나 HZSM-5보다 강한 酸點이 많지 않은 것으로 알려져 있으며[12], 주로 强酸點에서 진행될 것으로 여겨지는 methanol의 脫水反應은 현저하지 않으나, 가장 큰 細孔을 가지고 있으므로 비교적 큰 分子인 $\text{C}_8\text{-olefin}$ 이 쉽게 形成됨을 알 수 있다.

$i\text{-C}_4\text{H}_8$ 만을 HZSM-5 및 H-Mordenite上에서 반응시키면 $\text{C}_8\text{-olefin}$ 의 生成은 거의 관찰되지 않았지만, HY上에서는 많은 dimer가 生成되었다. 이 현상은 細孔의 크기가 작은 HZSM-5나 H-Mordenite 內에서는 $\text{C}_8\text{-olefin}$ dimer의 生成이 억제되며, 비록 重合體가 形成된다 하더라도 細孔 밖으로의 離脫이 어려워 細孔 內에 잔류하거나 分解될 것이므로, 이들 觸媒는 이 반응에 대하여 形狀選擇的이라고 할 수 있다.

3-2. 酸點의 特性과 MTBE selectivity

제정한 HZSM-5, H-Mordenite 및 HY의 酸點特性을 살펴보기 위하여 pyridine 증온탈착 실험을 하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. HY는 弱酸 및 중간세기의 酸點이 발달되어 있으나, HZSM-5 및 H-Mordenite의 경우에는 强酸點의 피크면적이 HY보다 훨씬 크게 나타났다.

반응물로 사용한 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 은 이중결합을 가지고 있고, methanol은 극성기를 포함하고 있어서 약한 acid site여도 쉽게 吸着될 수 있으리라 생각된다[13]. HZSM-5의 强酸點을 pyridine 吸着을 통해 선택적으로 poisoning한 다음 MTBE 合成實驗을 한 결과, DME의 生成이 억제되어 MTBE에 대한 selectivity가 98% 이상으로 증가되었으므로, DME의 生成은 주로 HZSM-5의 强酸點에서 일어남을 알 수 있었다. 또한 methanol만을 반응물로 사용하여 동일한 반응조건으로 fresh한 HZSM-5 觸媒上에서 처리하면 약 20%의 DME가 生成되었으며, 이는 TPD곡선(Fig. 5)의 전체 면적중에서 强酸點 부분에 해당하는 분율에 가까웠다.

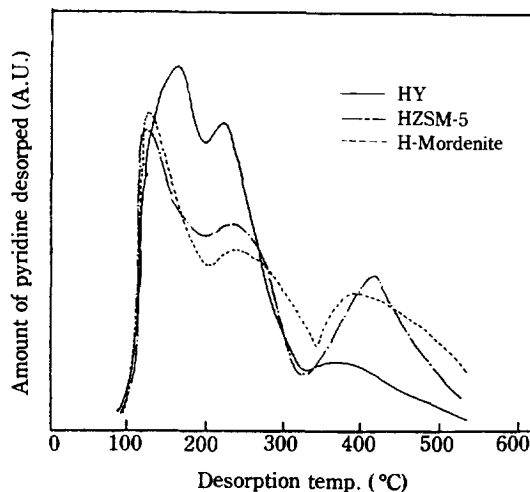


Fig. 5. Temperature programmed desorption of pyridine from HY, HZSM-5, and H-Mordenite.

pyridine initially adsorbed at 100°C

이러한 결과들을 Fig. 2~Fig. 4의 반응생성물 분포와 견주어 보면, Pentasil계나 Mordenite型 zeolite上에서는 반응초기에 methanol이 쉽게 細孔內로 확산하여 强酸點에 우선적으로 吸着되고, 이듬거리 탈수축합하다가 점차 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 이 細孔안으로 들어감에 따라 MTBE에 대한 selectivity가 증가하는 것으로 생각된다. 반면에 상대적으로 强酸點의 수가 적은 HY를 觸媒로 사용하는 경우에는, 細孔의 크기가 비교적 커서 methanol이나 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 모두 확산이 용이하기 때문에, methanol의 脫水에 따른 DME의 生成보다는 MTBE의 生成과 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 의 重合反應이 중간세기 이하의 酸點에서 함께 진행되는 것으로 생각된다.

TPD 分析과 더불어 酸點의 特性을 조사하기 위하여 pyridine을 각 zeolite에 吸着시킨 다음 FT-IR 分析을 하였으며, 이 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 400°C에서 觸媒를 活性化하여 100°C에서 pyridine을 吸着시킨 경우에 각 觸媒들은 Brönsted酸(1541cm^{-1})이 상당히 많았으나 Lewis酸(1457cm^{-1})은 미약하였다. Brönsted酸에 비하여 Lewis酸이 거의 관찰되지 않은 것은 觸媒의 처리온도가 낮아 500°C 이상에서 이루어지는 silanol기의 脫水에 따른 Brönsted酸에서 Lewis酸으로의 전환이 일어나지 않았기 때문인 것으로 생각된다[14, 15].

Brönsted酸이 관여된 carbonium ion 生成反應機構[16, 17]와 DME 生成[18] 및 Derouane 등[19]이 제

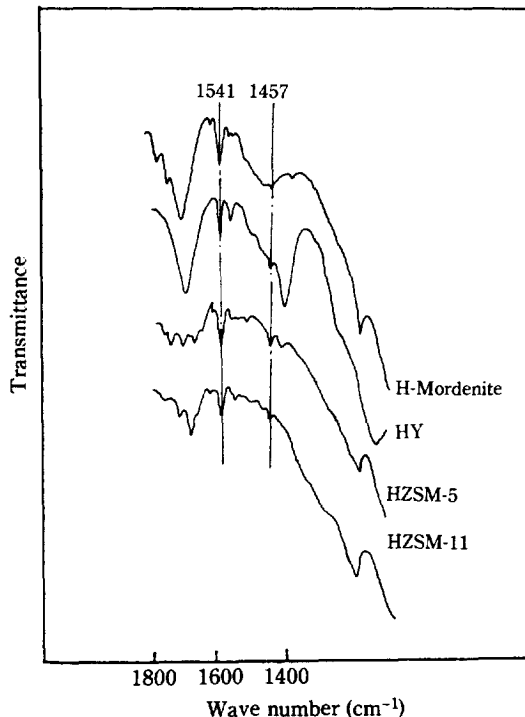
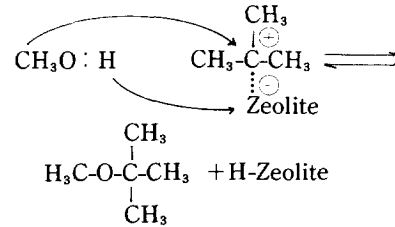
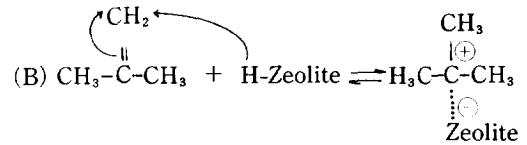
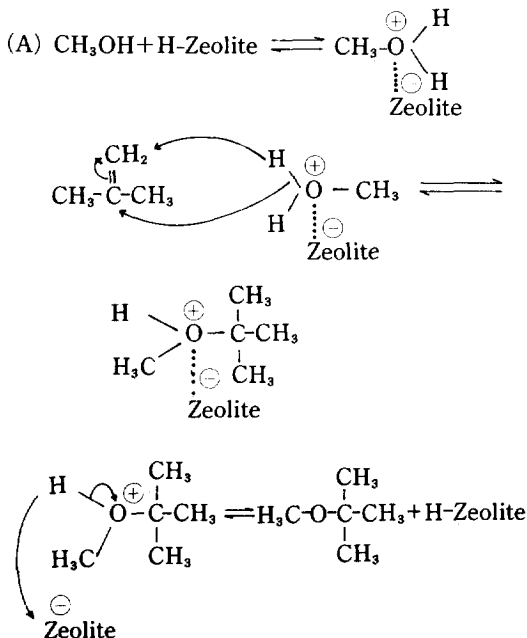


Fig. 6. IR spectra of pyridine adsorbed zeolites.

안한 反應機構에 기초를 두면 MTBE의 생성과정에 대하여 다음과 같은 두 가지 경로를 생각할 수 있다.



3-3. Coke formation

앞의 Fig. 3에 나타나 있는 바와 같이 H-Mordenite는 반응시간이 경과함에 따라 活性이 계속해서 감소하였는데, 반응종료 후에 TG/DTA 분석을 해 본 결과 많은 coke의 누적을 확인할 수 있었다. Mordenite는 細孔의 配向이 1方向性이므로 coke의 형성으로 細孔이 쉽게 막히게 되어 活性이 감퇴된 것으로 생각된다. 한편 HY는 큰 細孔을 가지고 있어 그 内部에서 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 의 重合이 일어날 수 있으며, 이들이 coke의 precursor로 작용하여 많은 酸點의 活性을 빠르게 저하시키는 것으로 보인다. 또한 Wang 등[20]에 의하면 HY는 물분자에 의하여 급격히 活性이 감소한다고 하였는데, MTBE 합성반응 초기에 진행되는 methanol의 脫水에 의하여 형성되는 물분자에 의해서도 活性이 저하될 수 있을 것으로 추측된다.

MTBE 合成反應에 사용하여 coke가 침착된 觸媒들의 比表面積을 측정해 본 결과, HZSM-5는 사용하기 전의 $353\text{ m}^2/\text{g}$ 에서 16시간 사용 후에 $269\text{ m}^2/\text{g}$ 으로, HZSM-11은 원래의 $372\text{ m}^2/\text{g}$ 에서 6시간 반응 후 $260\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 감소하였으며, HY는 $592\text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $327\text{ m}^2/\text{g}$ 으로, H-Mordenite는 $248\text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $123\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 표면적의 감소를 나타내었다. 전반적으로 모든 觸媒는 반응이 진행됨에 따라 coke의 침착이 일어나서 酸點이 가리워지며, 細孔內의 물질확산을 방해하여 活性이 퇴화되는 것으로 생각된다. 이와 같은 현상은 HY나 H-Mordenite의 경우에 더 심하게 나타났다.

3-4. $i\text{-C}_4\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}$ 물비의 영향

Fig. 7은 HZSM-5, H-Mordenite 및 HY에서 $i\text{-C}_4\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}$ 의 물비를 변화시키면서 MTBE를 합성한 결과이다. $i\text{-C}_4\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}$ 의 물비가 증가할수록

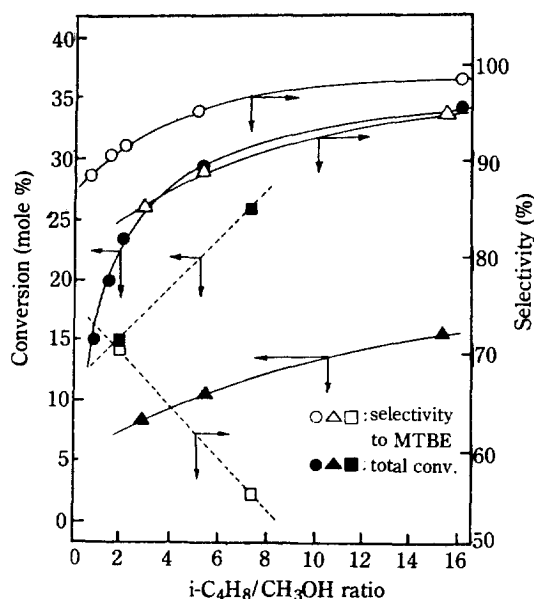


Fig. 7. Effect of $i\text{-C}_4\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}$ mole ratio on the conversion and selectivity to MTBE over HZSM-5 (●○), HY (■□) and H-Mordenite (▲△).

reaction temp.: 93°C

reaction time: at 4 hrs

catalyst: HZSM-5, HY, H-Mordenite (Strem Co.)

MTBE의 生成率이 증가하였는데, 이는 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 이 methanol에 비하여 細孔内部로 확산하기가 어렵고 [5], 더우기 methanol을 반응기 내부로 수송하는데 사용한 N_2 개스 및 product의 counter diffusion에 의하여 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 의 확산이 방해받기 때문에, 觸媒 内部에서는 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 이 부족한 상태로 반응이 진행되었기 때문이라 생각된다.

HY를 觸媒로 사용하고 $i\text{-C}_4\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}$ 몰비를 증가시키면 MTBE의 生成率은 어느 정도 증가하지만, 오히려 dimer의 生成이 현저하게 많아졌다.

3-5. 反應 溫度

Fig. 8과 Fig. 9에는 MTBE 合成反應에 미치는 反應溫度의 영향을 나타내었다. HZSM-5를 사용하였을 때 (Fig. 8), 80°C 부근에서 전체 전환율과 MTBE의 收率이 가장 높았으나, 80°C 이상이 되면 DME의 生成이 증가하고 MTBE에 대한 선택도와 전체 전환율은 감소하였다.

HY를 觸媒로 사용하였을 경우 (Fig. 9)에도 반응온도가 100°C까지 높아짐에 따라 전환율은 점차 증가하였

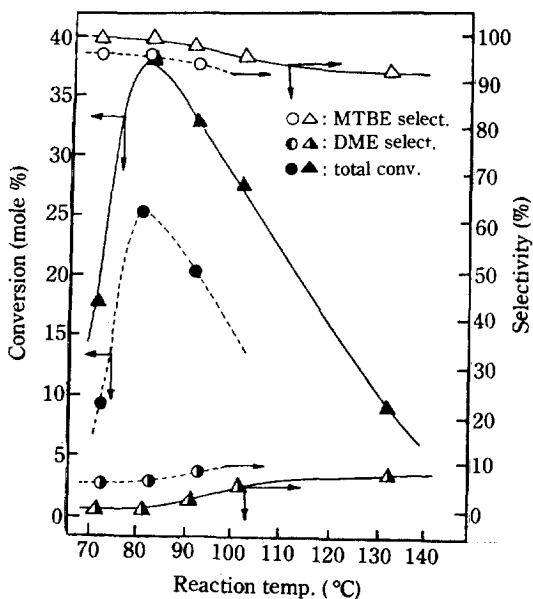


Fig. 8. Effect of reaction temperature on the conversion and selectivity to MTBE over HZSM-5 zeolite.

$i\text{-C}_4\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}$ mole ratio: ●●○ (1.9), ▲▲△ (16)

reaction time: 4 hrs

WHSV: ●●○ (2.9 hr^{-1}), ▲▲△ (5.3 hr^{-1})

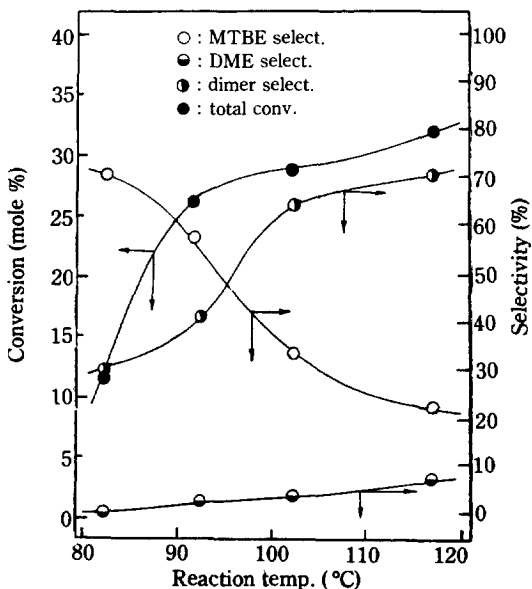


Fig. 9. Effect of reaction temperature on the conversion and selectivity to MTBE over HY zeolite.

$i\text{-C}_4\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}$ mole ratio: 7.5

reaction time: 2 hrs

WHSV: 4.4 hr^{-1}

으나, MTBE에 대한 선택도는 반응온도가 높아짐에 따라 급속히 감소하였다. 반면에 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 의 중합에 의해 생성되는 C_8 -olefin의 선택도는 반응온도의 상승과 더불어 크게 증가하였으나, DME의 생성률은 HZSM-5에 비하여 낮게 나타났다.

3-6. MTBE의 分解反應

MTBE 合成反應은 발열반응 ($\Delta H_{(298^\circ\text{K})}^\circ = -15.63$ kcal/mole)이고, 가역적이므로 90°C 이상에서는 역반응, 즉 MTBE의 분해가 진행된다는 보문이 있다[21]. 溫度에 따른 MTBE의 分解度를 살펴보기 위하여, Fluka社 製品인 MTBE를 사용하여 각 觸媒上에서 그의 分解實驗을 하였으며, 이 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

HZSM-5, HZSM-11 및 H-Mordenite에 있어서는 反應溫度가 높아짐에 따라 MTBE의 分解率이 증가하였으나, 生成된 methanol은 DME로 되는 2차적 반응이 진행되어 그의 生成率은 감소하였다. 반면에 生成된 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 은 거의 그대로 脫離되었다. HY의 경우에는 生成된 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 이 重合하여 C_8 -olefin 등으로 되는 2차적

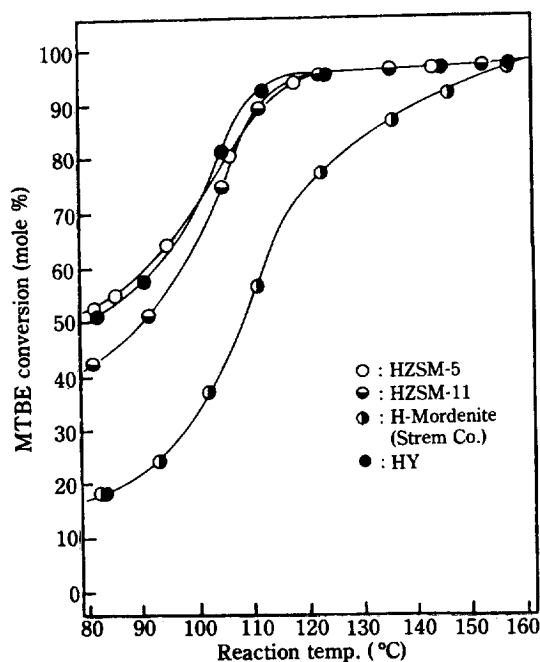


Fig. 10. Effect of reaction temperature on the MTBE decomposition over HZSM-5, HZSM-11, H-Mordenite and HY zeolite. reaction time: 2 hrs WHSV: 3.9 hr^{-1} ($C_{\text{MTBE}} = 7.2 \times 10^{-3} \text{ mole/hr}$)

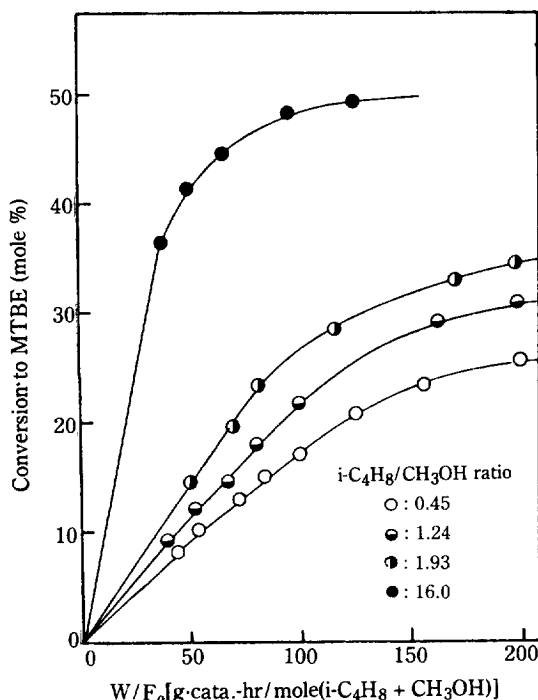


Fig. 11. Effect of contact time on the conversion to MTBE over HZSM-5. reaction temp.: 82°C $i\text{-C}_4\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}$ mole ratio: 0.45-16.0

반응이 진행되었다.

3-7. 접촉시간의 영향

HZSM-5를 觸媒로 사용하고 접촉시간을 변화시켜 얻은 MTBE合成結果를 Fig. 11에 나타내었는데, 접촉시간이 증가함에 따라 MTBE의 生成率은 증가하다가 일정한 값에 접근하였다. 또한 Fig. 7의 경우와 마찬가지로 $i\text{-C}_4\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}$ 의 물비가 증가함에 따라 MTBE의 生成率이 증가함을 알 수 있다.

4. 結 論

1. HZSM-5 및 HZSM-11上에서는 반응초기에 DME가 副生되었으나, 反應時間이 경과함에 따라 MTBE 선택도가 점차로 증가하였다. 이는 細孔內로 비교적 쉽게 확산되는 methanol이 먼저 强酸點에 吸着되어 탈수축합하는 반응이 초기에 우세하기 때문인 것으로 생각된다.

2. H-Mordenite 觸媒에 있어서는 MTBE에 대한 선택도가 Pentasil 계열보다 낮았으며, HY의 경우에

는 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 의 dimerization에 따른 C_8 -olefin의 생성이 현저하여 MTBE에 대한 선택도는 비교적 낮았다.

3. Pentasil계 zeolite는 다른 large pore zeolite보다 coke의 침착이 심하지 않았으나, H-Mordenite 및 HY 촉매상에서는 빠른 활성退化, coke 침착 및 비표면적 감소가 관찰되었다.

4. HY는 약산 및 중간세기의 산점이 대부분이었으나, HZSM-5 및 H-Mordenite는 강산점이 HY보다 훨씬 많았다. 각 촉매들은 Brönsted산이 주로 관찰되었다. 반응생성물의 분포, MTBE 분해반응, 촉매산점의 특성 및 선택적 poisoning 효과 등을 종합해 보면, 강산점에서는 주로 methanol의脱水반응이 진행되며, C_8 -olefin 및 MTBE 생성반응은 중간세기 이하의 산점에서 이루어지는 것으로 생각된다.

5. $i\text{-C}_4\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}$ 의 몰비가 증가할수록 MTBE의 생성률이 높아졌는데, 이는 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 이 methanol에 비해細孔内部로의 확산이 어려워 촉매内部에서는 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 이 부족한 상태로 반응되었기 때문인 것으로 생각된다.

6. HZSM-5상에서는 반응온도가 약 80°C 일 때 MTBE에 대한 전환율이 가장 높았으나, 그 이상의 온도에서는 DME의 생성이 증가하고 전환율 및 선택도가 감소하였다.

7. HY의 경우에는 반응온도가 높아짐에 따라 C_8 -olefin의 생성이 증가하고, MTBE에 대한 selectivity는 급격히 감소하였다.

감 사

本 研究는 産學協同財團의 지원으로 이루어진 것입니다. 研究費 지원을 해 주신 재단에 심심한 감사를 드립니다. 아울러 IR 분석에 협조해 주신 동양화학 중앙연구소의 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. Reynolds, R.W., Smith, J.S., and Steinmetz, I.: *Oil Gas J.*, June, 16 (1975).
2. Pecci, G. and Floris, T.: *Hydrocarbon Process*, **56**, 98 (1977).
3. Obenaus, F.: *Oil Gas J.*, **77**, 76 (1979).
4. Takesono, T. and Fujiwara, Y.: US Pat. 4182913 (1980).
5. Chu, P. and Köhl, G.H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 365 (1987).
6. 이문용, 임선기: *화학공학*, **25**(6), 607 (1987).
7. 김재승, 박남국, 정지영, 안호근: *화학공학회 1987년도 춘계학술발표회 초록집*, B-23 (1987).
8. 김건중, 정상진, 김태준, 권이묵: *화학공학*, **25**(5), 477 (1987).
9. *ibid.*, **26**(3), 251 (1988).
10. 김건중, 권이묵: *화학공학*, **26**(3), 261 (1988).
11. Olson, D.H., Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., and Meier, W.M.: *J. Phys. Chem.*, **85**, 2238 (1981).
12. Carmela, V.H., Hirofumi, I., Tadashi, H., Miki, N., and Yuichi, M.: *J. of Catal.*, **85**, 362 (1984).
13. Satterfield, C.N.: "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill, p. 15 (1980).
14. Benesi, H.A.: *J. of Catal.*, **8**, 370 (1967).
15. Leach, B.E.: "Applied Industrial Catalysis", vol. **3**, A.P., P. 296 (1984).
16. Rabo, J.A.: "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171, Chap. 8 (1967).
17. Ward, J.W.: *J. of Catal.*, **13**, 321 (1969).
18. Kaeding, W.W. and Butter, S.A.: *J. of Catal.*, **61**, 155 (1980).
19. Derouane, E.G., Nagy, J.B., Dejaifve, P., Van Hoof, J.H.C., and Spekman, B.P.: *J. of Catal.*, **53**, 40 (1978).
20. Wang, I., Chen, T.J., Chao, K.J., and Tsai, T.C.: *J. of Catal.*, **60**, 140 (1979).
21. Tejero, J., Cunill, F., and Izquierdo, J.F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 338 (1988).