

## 1-부텐 전환반응에서 HZSM-5 제올라이트 촉매에 대한 인의 담지효과

서 곤 · 김도철 · 고태석 · 박태진\*

전남대학교 공과대학 공업화학과  
\*한국과학기술연구원  
(1991년 3월 22일 접수, 1991년 5월 20일 채택)

### The Effect of Phosphorus Impregnation on HZSM-5 Zeolite in 1-Butene Conversion

Gon Seo, Dochul Kim, Taeseog Ko and Taejin Park\*

Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

\*Korea Institute of Science and Technology

(Received 22 March 1991; accepted 20 May 1991)

#### 요 약

HZSM-5 제올라이트 촉매에서 1-부텐의 전환반응을 조사하여, 반응온도와 1-부텐의 분압에 따른 생성물 분포로부터 인의 담지 효과를 고찰하였다. 1-부텐 전환반응의 초기 생성물 분포는 1-부텐이 두 분자나 세 분자가 중합되어 옥텐이나 도데켄을 생성하고 이들이 분해되는 반응경로로 설명할 수 있었다. 인이 담지되면 펜텐이나 헥센이 저급 올레핀으로 분해되는 반응과 방향족 화합물이 생성되는 탈수소고리화반응에 대한 활성이 낮아졌으며, 이러한 효과는 인이 담지되면 올레핀의 분해 및 탈수소고리화반응에 대한 촉매 활성이 낮아지기 때문이라고 설명되었다.

**Abstract**—Conversion reaction of 1-butene over phosphorus-impregnated HZSM-5 zeolite was studied. The effect of phosphorus impregnation was discussed with the product distributions observed at various conditions of reaction temperature and partial pressure of 1-butene. The initial product distribution can be explained by the reaction path based on the formation of octene or dodecene from two or three molecules of 1-butene via cracking to smaller olefins. Activities for the cracking of pentenes and hexenes and for the dehydrocyclization to aromatic formation were reduced by the phosphorus impregnation. These effects were explained by the reduction of catalytic activity for cracking and dehydrocyclization of olefin.

#### 1. 서 론

HZSM-5 제올라이트 촉매에서 메탄올이 올레핀을 거쳐 파라핀과 방향족 화합물 등 다양한 탄화수소로 전환되는 공정은, 석유이외의 탄소 자원에서 연료와 석유화학공업의 원료를 생산하는 방법으로 연구되고 있다[1, 2]. 메탄올 전환반응에서는 메탄올의 탈수 생성물인 디메

틸에테르에서 초기 올레핀(primary olefin)이 생성되고 이들이 중합되어 탄소수가 많은 올레핀이 생성되며, 이로부터 크래킹이나 탈수소고리화 등 여러 반응을 거쳐 다양한 탄화수소가 생성된다고 설명되고 있다. 그러나 초기 올레핀이 에틸렌인가 프로필렌인가 아니면 부텐인가 하는 점이나, 초기 올레핀으로부터 중합되는 올레핀에 대해서도 논란이 많다. 메탄올에서 생성되는

초기 올레핀은 에틸렌이라고 생각되었으나, 프로필렌일 가능성이 높다는 주장[3]과 저급 올레핀간에 재평형 상태가 이루어진다는 설명도 제시되고 있다[4]. 이와 같이 반응경로에 대한 설명이 구구하고 중간체나 반응 기구가 명확하게 밝혀지지 않은 이유는, 다양한 반응이 동시에 진행되고 촉매와 반응조건에 따라 생성물 분포가 크게 달라지므로, 보편적인 방법으로는 속도론 연구를 수행하기 어렵기 때문이라고 생각된다.

인을 담지시킨 HZSM-5 제올라이트에서는 메탄올 전환반응의 생성물 중 저급 올레핀의 선택도가 대단히 높다. 인의 담지 효과는 산세기의 약화[5], 세공크기의 조절[6], 외표면 산점의 중화[7] 등으로 설명되었으나, 담지된 인이 산점을 이루는 제올라이트 골격의 알루미늄과 반응하여 세공내 화학적 분위기를 변화시킨다는 설명[8]도 있다. 산점의 화학적 성질이 달라져서 올레핀의 추가반응에 대한 활성이 감소되므로 저급 올레핀의 선택도가 높아진다는 주장도 있으나[9], 올레핀 전환반응의 생성물 분포를 근거로 인의 담지 효과를 검증할 필요가 있다.

메탄올 전환반응에서 생성물의 선택도를 제어하기 위해서는 반응경로와 속도식을 알아야 한다. HZSM-5 제올라이트에 인을 담지시킨 촉매에서는 파라핀과 방향족 화합물의 생성이 억제되므로, 올레핀 전환단계에 대한 조사가 용이하다. 이 연구는 인의 담지량이 다른 HZSM-5 제올라이트 촉매에서 메탄올 전환반응의 주요 중간물질인 1-부텐의 전환반응을 조사하여, 생성물 분포의 차이로부터 인의 담지 효과를 고찰한 것이다. 반응 진행정도에 영향이 큰 1-부텐의 분압과 반응온도를 변화시켜 얻은 생성물 분포로부터, 1-부텐의 가능한 반응 경로의 유추도 시도하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

ZSM-5 제올라이트는 콜로이드 실리카(Du Pont, Ludox HS-40, SiO<sub>2</sub>, 40%), 수산화 알루미늄(Junsei Chemical, C. P.), 수산화 나트륨(Tedia Company, >95%), 브롬화 사프로필 암모늄(Fluka, >98%)으로부터 합성하였다[9]. 합성된 제올라이트를 여과 세척하여 건조한 후 소성하였으며, 이온교환 후 550°C에서 10시간 소성하여 HZSM-5 제올라이트 촉매를 제조하였다.

인산 이수소 암모늄(Sigma, GR. >99.5%)을 녹인 수용액을 HZSM-5 제올라이트에 흡수시키는 incipient wetness 방법으로 인을 담지시켰다[9]. 담지된 인의 질량이 HZSM-5 제올라이트 질량의 0.25와 0.5%가 되도록 담지하였다. 용액을 흡수시켜 실온에서 5시간 기

다린 후 110°C에서 2시간 건조하고, 550°C에서 5시간 소성시켜 인이 담지된 HZSM-5 촉매를 제조하였다. HZSM-5 제올라이트는 HZ 촉매로 표기하였으며, 인이 0.25% 담지된 HZSM-5 제올라이트 촉매는 HZ-0.25P 촉매로, 0.5% 담지된 제올라이트 촉매는 HZ-0.5P 촉매로 나타내었다.

### 2-2. 촉매의 물성조사

제조한 제올라이트 촉매의 X-선 회절패턴은 X-ray diffractometer(Rigaku, Geigerflex)를 이용하여 CuK $\alpha$ , Ni-filter, 35 kV, 15 mA 조건에서 관찰하였다. 결정의 모양과 크기는 주사형 전자현미경(JEOL JSM-35C)으로 조사하였다. 300°C에서 2시간 동안 시료를 배기시킨 후, 부피흡착량 측정 장치로 액체질소 온도(77 K)에서 질소 흡착등온선을 얻어 표면적을 계산하였다.

촉매의 산성도는 암모니아 승온탈착실험(TPD)을 이용하여 조사하였다. 촉매 0.2 g을 프레스로 눌러 성형하여 다시 잘게 부순 후, 외경이 1/4"인 스테인레스강 반응기에 넣고 헬륨을 흘려주면서 550°C에서 2시간 활성화시켰다. 80°C까지 냉각시킨 후 암모니아 가스를 6-port 시료 채취밸브로 5-6회 주입하여 충분히 포화되도록 흡착시켰다. 80°C에서부터 12°C·min<sup>-1</sup>로 550°C까지 승온시키면서 열전도도 검출기로 탈착곡선을 얻었다.

촉매에 피리딘을 흡착시킨 후 적외선 흡수 스펙트럼을 그려, 인 담지로 인한 산성도 변화를 조사하였다. 촉매 20 mg을 직경이 18 mm인 몰더에 넣고 6000 kg·cm<sup>-2</sup>로 가압하여 시편을 만들었다. 측정용 셀에 넣고 500°C에서 18시간 동안 배기시켰다. 실온으로 냉각하여 30분 동안 피리딘(Hayashi GR.) 증기에 노출시켜 충분히 포화되도록 흡착시킨 후 1시간 동안 배기시켰다. 적외선 흡수 스펙트럼은 FT/IR(Nicolet 5DX)을 이용하여 조사하였다.

### 2-3. 1-부텐 전환반응

상압유동식 반응기를 사용하여 1-부텐의 전환반응을 조사하였다. 외경이 1/2"인 스테인레스강 반응기의 가운데에 석영솜을 채우고 촉매 0.2 g을 충전시킨 후, 아르곤 기류 중에서 550°C로 3시간 활성화시켰다. 1-부텐(Matheson C. P.)은 mass flow controller(Sierra, Model 841-L-1)를 이용하여, 200°C로 예열된 아르곤 기류에 주입하여 반응기를 통과시켰다. 1-부텐의 분압은 아르곤 유량을 변화시켜 조절하였다. 반응기내에 열전쌍을 설치하여 PID 온도조절기(ERO Electronic)로 반응온도를 조절하였다. 반응물과 생성물은 6-port 시료 채취밸브를 이용하여 직접 연결된 기체 크로마토그래프(Varian Aerograph 1420)에 공급하여, Porapak QS(1/8"×3 m)

컬럼을 이용하여 분석하였다. 컬럼온도는 70℃에서 200℃까지 10℃·min<sup>-1</sup>로 승온시켰다. 얻어진 크로마토그램은 자요처리기(Hitachi, D-2500 Chromato-integrator)를 이용하여 정리하였다. 생성물로 올레핀 이성체가 생성되지만, 이를 구별하지 않고 펜텐, 헥센 등으로 모아서 계산하였다. 반응물의 전환율은 반응한 공급물에서 소모된 분율로, 선택도는 생성물 중의 물분율로 아래와 같이 정의하였다.

Conversion,

$$C = \frac{\text{Number of moles of reactant consumed}}{\text{Number of moles of reactant fed}}$$

Selectivity to a chosen hydrocarbon,

$$S = \frac{\text{Number of moles of the hydrocarbon produced}}{\text{Number of moles of all products}}$$

### 3. 결 과

#### 3-1. 촉매의 구조와 물성

합성한 ZSM-5 제올라이트의 X-선 회절피크는 2θ가 7.8, 8.7, 23.0, 23.8, 24.25°인 위치에서 관찰되었다. 얻어진 X-선 회절패턴은 문헌[10]에 보고된 ZSM-5 제올라이트 회절패턴의 특성피크 위치 및 상대적인 피크 크기와 잘 일치되었다. 인의 담지여부나 반응에 사용여부로 X-선 회절패턴이 달라지지 않았다. 전자현미경 사진에서 ZSM-5 제올라이트의 특징인 육각형 판상 모양이 관찰되었으며[11], 제올라이트 결정의 평균 크기는 5 μm 정도였다.

습식분석 방법으로 결정한 ZSM-5 제올라이트의 조성은 SiO<sub>2</sub>가 94.77%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 4.33%, Na<sub>2</sub>O가 0.90%(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비=88)으로, 알루미늄이 함량은 비교적 적다. 이온교환을 3회나 반복하였어도 나트륨이온이 모두 양성자로 교환되지는 않았다.

인을 담지하여 제조한 촉매의 표면적은 다음과 같다.

| Catalyst  | HZ  | HZ-0.25P | HZ-0.5P |
|---|-----|----------|---------|
| Surface area (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 374 | 361      | 356     |

인의 담지량이 많아지면 표면적이 약간 줄어드나 감소 정도는 크지 않았다. 인은 PO<sub>4</sub> 상태로 담지되므로, 인을 담지시키면 질량이 증가되어 단위 질량당 제올라이트 부피는 줄어든다. 이 효과까지 고려하면, 인의 담지로 인한 표면적의 변화는 매우 적었다.

인이 담지되거나 반응에 사용한 후에도 X-선 회절패턴이 달라지지 않고 표면적에도 유의할 만한 차이가 없어, 인의 담지나 이 실험조건에서 반응에 사용함으로 인해 세공이 막히거나 결정구조가 크게 달라지지는 않

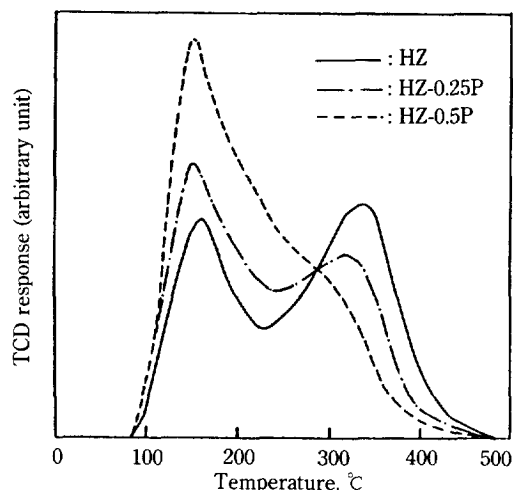


Fig. 1. TPD profiles of ammonia from HZ, HZ-0.25P, and HZ-0.5P catalysts.

는다고 판단되었다.

HZ 촉매와 인을 담지한 촉매의 암모니아 승온 탈착 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. HZ 촉매에서는 225℃를 경계로 두 개의 탈착피크가 나타나며, 최고점 온도는 각각 160℃와 335℃이다. 낮은 온도에서 나타나는 탈착피크는 약한 산점에 의한 것이며, 높은 온도에서 나타나는 탈착피크는 강한 산점에 의한 것으로 설명되고 있다[12]. HZ-0.25P 촉매에서는 HZ 촉매에 비해 높은 온도의 탈착피크가 약간 작아졌으며, 낮은 온도의 탈착피크는 약간 커졌다. 인의 담지량이 더 많은 HZ-0.5P 촉매에서 높은 온도의 탈착피크는 매우 작아졌으나, 낮은 온도의 탈착피크는 도리어 커졌다. 인이 산점을 이루는 제올라이트 골격의 알루미늄과 반응하여 산세기가 약한 산점을 더 생성하기 때문이라는 Keating과 Butter[5]의 보고와 일치되는 결과이다.

HZ, HZ-0.25P, HZ-0.5P 촉매를 500℃에서 배기한 후와 실온에서 피리딘을 흡착시켜서 다시 배기한 후에 측정된 적외선 흡수 스펙트럼을 Fig. 2에 보였다. 인이 담지되어도 스펙트럼이 달라지지 않으므로 배기 후 스펙트럼으로는 HZ 촉매의 결과만을 보였다. 피리딘을 흡착시키면 1588, 1542, 1489, 1440 cm<sup>-1</sup>에서 흡수밴드가 나타났다. 1588과 1489 cm<sup>-1</sup> 흡수밴드는 피리딘에 의한 것이다. 1542 cm<sup>-1</sup>의 흡수밴드는 브윈스테드 산점에 피리딘이 흡착되어 생성된 피리디늄이온에 의한 것이고, 1440 cm<sup>-1</sup> 흡수밴드는 루이스 산점에 배워된 피리딘에 의한 것이다[13]. 인의 담지량이 많아질수록 1542 cm<sup>-1</sup> 흡수밴드가 작아져서, 인의 담지로 브윈스테드 산점이 줄어들었음을 보여준다. 동시에 1715-1740 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 흡수밴드와 1635-1640 cm<sup>-1</sup>에서

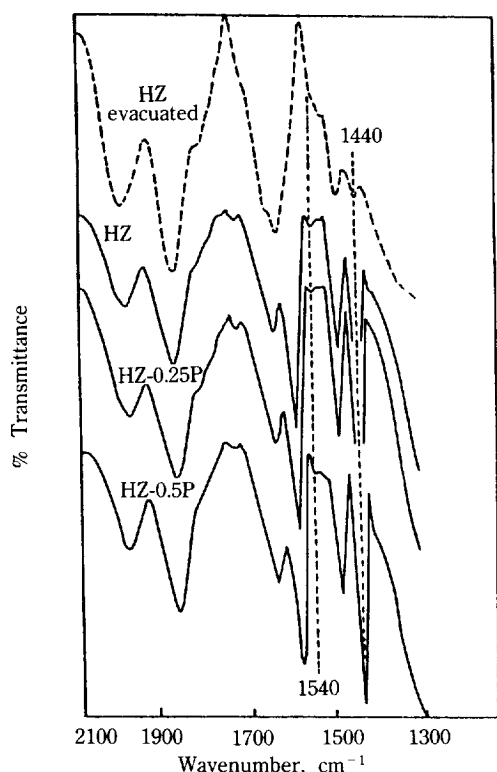


Fig. 2. IR spectra of pyridine adsorbed on HZ, HZ-0.25P, and HZ-0.5P catalysts.

나타나는 흡수밴드도 인의 담지량이 많은 촉매에서 약하다. 이 흡수밴드들은 표면 -OH기에 관련된 것으로 인의 담지로 인해 표면 상태가 달라졌음을 뜻한다. 1440  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 루이스 산점의 배위된 피리딘의 흡수밴드는 인이 담지된 촉매에서 커지나, 정량적인 관찰이 어려웠다.

인이 담지된 촉매에서의 암모니아 승온 탈착곡선에서 강한 탈착피크가 적어지고 브뢴스테드 산점도 적어지므로 브뢴스테드 산점이 강한 산점이고 인이 브뢴스테드 산점을 이루는 골격내 알루미늄과 반응하여 담지된다고 [8] 생각할 수 있다. 그러나 인의 담지로 강한 산점만 중화된다고 보기 보다는 약한 산점의 양이 많아진다는 점에서 산세기의 변화로 이해하는 것이 보다 합리적일 수 있다.

### 3-2. 인 담지 촉매에서 1-부텐의 전환반응

HZ 촉매에서 1-부텐 전환반응의 생성물 분포는 반응온도에 따라 매우 다르다. Table 1에 반응온도를 달리하여 얻어진 생성물의 조성을 정리하였다. 반응온도가 높아지면 에틸렌과 프로필렌의 함량이 많아지고 펜텐

Table 1. Hydrocarbon compositions of products in 1-butene conversion over HZ catalyst

| Reaction condition                 |       |       |       |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 400   | 450   | 500   |
| WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )           | 0.708 | 0.708 | 0.708 |
| Partial pressure, (atm)            | 0.119 | 0.119 | 0.119 |
| Conversion                         | 0.64  | 0.65  | 0.68  |
| Composition (wt%)                  |       |       |       |
| $\text{C}_2\text{H}_4$             | 0.03  | 0.07  | 0.10  |
| $\text{C}_2\text{H}_6$             | -     | -     | 0.01  |
| $\text{C}_3\text{H}_6$             | 0.15  | 0.23  | 0.28  |
| $\text{C}_3\text{H}_8$             | 0.08  | 0.08  | 0.09  |
| $\text{C}_4\text{H}_8$             | 0.36  | 0.35  | 0.32  |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}$          | -     | -     | -     |
| $\text{C}_5\text{H}_{10}$          | 0.18  | 0.16  | 0.10  |
| $\text{C}_6\text{H}_{12}$          | 0.12  | 0.02  | 0.01  |
| $\text{C}_7\text{H}_{14}$          | -     | -     | -     |
| benzene                            | 0.02  | 0.02  | 0.02  |
| toluene                            | 0.06  | 0.06  | 0.07  |
| xylene                             | -     | -     | -     |

Table 2. Conversions of 1-butene over HZ, HZ-0.25P, and HZ-0.5P catalysts

| Catalyst | Reaction temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) |      |      |
|----------|---|------|------|
|          | 300   | 400  | 500  |
| HZ       | 0.36  | 0.46 | 0.49 |
| HZ-0.25P | 0.40  | 0.41 | 0.34 |
| HZ-0.5P  | 0.34  | 0.31 | 0.22 |

$P_{1\text{-butene}} = 0.023 \text{ atm}$ ,  $\text{WHSV} = 0.708 \text{ h}^{-1}$ .

이나 헥센의 함량은 낮아진다. 프로판의 선택도와 방향족 화합물의 선택도는 별 차이가 없다. 이 반응조건에서는 메탄의 생성이 관찰되지 않았다. HZ 촉매에서는 방향족 화합물과 파라핀 등도 생성되므로, 같이 진행되는 반응이 많아서 반응경로를 조사하기가 용이하지 않다.

Table 2에는 여러 온도에서 1-부텐의 전환율을 정리하였다. 1-부텐의 분압이 높으면 분해반응과 탈수소고리화반응 등이 진행되기 때문에, 1-부텐의 분압이 0.023 atm으로 낮은 조건에서 얻어진 전환율을 비교하였다. 인이 담지된 촉매에서는 전반적으로 전환율이 낮다. 또 인이 담지되지 않은 HZ 촉매에서는 반응온도가 높아지면 전환율도 커지는데 비해, 인이 담지된 HZ-0.25P와 HZ-0.5P 촉매에서는 반응온도가 높아지면 전환율이 낮아진다. 반응온도가 높아지면 인이 담지된 촉매에서는 전환율이 낮아지므로, 인이 담지되면 1-부텐의 흡착세기가 약해졌다고 생각된다. 인이 담지된 촉매에서 프로필렌의 흡착량이 감소된다는 보고[8]와 연관지어 볼

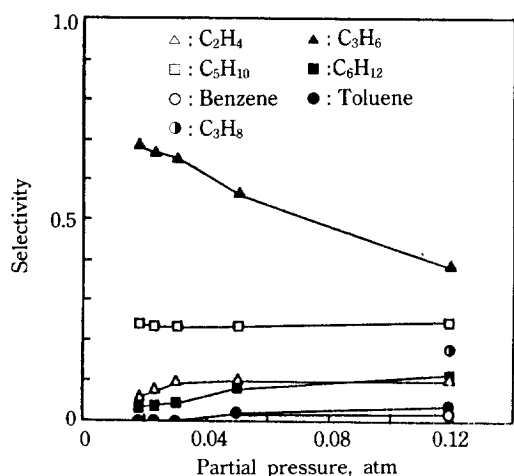


Fig. 3. Selectivity changes with partial pressure of 1-butene over HZ catalyst at 400°C.

WHSV = 0.708 h<sup>-1</sup>.

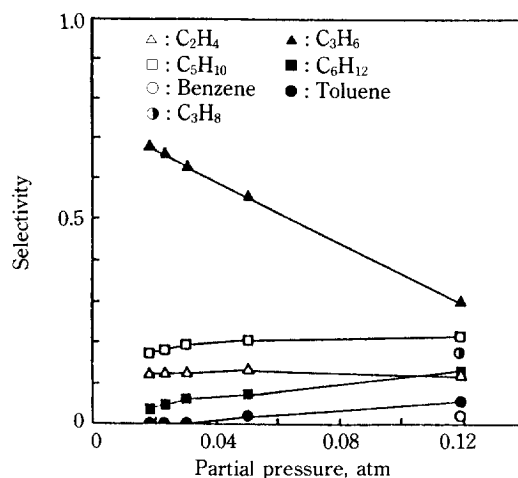


Fig. 5. Selectivity changes with partial pressure of 1-butene over HZ-0.25P catalyst at 400°C.

WHSV = 0.708 h<sup>-1</sup>.

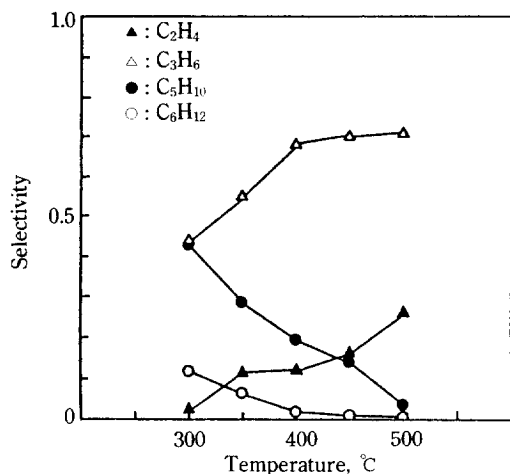


Fig. 4. Selectivity changes with reaction temperature in 1-butene conversion over HZ catalyst.

P<sub>1-butene</sub> = 0.023 atm, WHSV = 0.708 h<sup>-1</sup>.

때, 인이 담지된 촉매에서는 1-부텐에 대한 흡착세기가 약해져서 전환율이 낮아진다고 설명할 수 있다.

HZ 촉매에서 1-부텐의 분압을 변화시켜 조사한 생성물 분포를 Fig. 3에 보였다. 1-부텐의 분압이 낮으면 프로필렌, 펜텐, 에틸렌, 헥센 등이 주로 생성된다. 방향족 화합물, 프로판, 헥센의 선택도가 낮은 반면, 프로필렌의 선택도가 매우 높다. 그러나 1-부텐의 분압이 높아지면 벤젠과 톨루엔 등 방향족 화합물과 프로판도 생성된다. 1-부텐의 분압에 관계없이 메탄의 생성은 관찰되지 않았다.

1-부텐의 분압이 0.023 atm으로 낮은 조건에서 반응 온도를 변화시켜 얻은 생성물 분포를 Fig. 4에 보였다. 550°C에서는 촉매가 없어도 전환반응이 진행되기 때문에, 500°C까지만 조사하였다. 300°C에서는 생성물 중 프로필렌과 펜텐의 선택도가 0.43으로 같으며, 에틸렌 선택도는 매우 낮다. 온도가 높아지면 에틸렌과 프로필렌의 선택도는 높아지나 펜텐과 헥센의 선택도는 낮아졌다. 500°C에서는 헥센과 펜텐의 선택도가 매우 낮았으나, 프로필렌과 에틸렌의 선택도는 높았다.

높은 온도에서 펜텐이 에틸렌과 프로필렌으로 분해되고 헥센이 프로필렌 두 분자로 분해된다고 가정하면, 펜텐과 헥센의 선택도가 감소하고 에틸렌과 프로필렌의 선택도가 증가되는 현상을 설명할 수 있다. 선택도는 생성물의 전체 몰수에 대한 분율로 정의되었으므로, 300°C와 500°C의 선택도 차이로부터 각 생성물의 개략적인 증가-감소정도( $\Delta$ , 몰단위)를 계산하여 분해반응의 진행여부를 검토할 수 있다.

| $\Delta_{\text{ethylene}}$ | $\Delta_{\text{propylene}}$ | $\Delta_{\text{pentene}}$ | $\Delta_{\text{hexene}}$ | $\Delta_{\text{pentene}} + 2\Delta_{\text{hexene}}$ |
|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|---|
| 0.085                      | 0.147                       | -0.090                    | -0.025                   | -0.140  |

에틸렌의 증가정도( $\Delta_{\text{ethylene}}$ )는 펜텐의 감소정도( $\Delta_{\text{pentene}}$ )와 거의 비슷하며, 프로필렌의 증가정도( $\Delta_{\text{propylene}}$ )는 펜텐과 헥센의 감소정도( $\Delta_{\text{pentene}} + 2\Delta_{\text{hexene}}$ )와 거의 일치한다. 이로부터 1-부텐 분압이 낮은 조건에서 반응온도에 따른 생성물 분포의 변화는 펜텐이 에틸렌과 프로필렌으로 분해되고 헥센이 두 개의 프로필렌으로 분해되는데 기인하는 것으로 설명될 수 있다. 그러나, 300°C에서 1-부텐으로부터 프로필렌, 펜텐, 헥센, 에틸렌 등이 생성

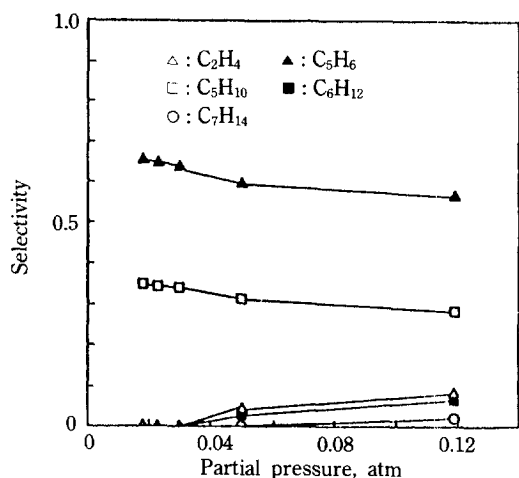


Fig. 6. Selectivity changes with partial pressure of 1-butene over HZ-0.5P catalyst at 400°C. WHSV = 0.708 h<sup>-1</sup>.

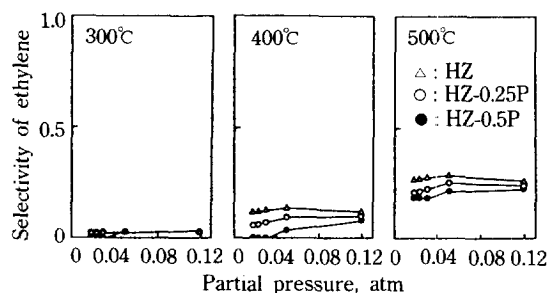


Fig. 7. Change of ethylene selectivity with partial pressure of 1-butene at various temperatures. WHSV = 0.708 h<sup>-1</sup>.

되는 과정은 분해반응만으로는 설명할 수 없다.

인이 담지된 촉매에서는 1-부텐의 분압이 높아도 HZ 촉매에 비해 방향족 화합물이 적게 생성된다. Fig. 5에 보인 HZ-0.25P 촉매의 생성물 선택도는 HZ 촉매와 대체로 비슷하나, 방향족 화합물의 선택도가 낮았다. 인이 0.5 wt% 담지된 HZ-0.5P 촉매에서는 (Fig. 6) 1-부텐 분압이 0.119 atm으로 높아도 방향족 화합물의 생성은 확인되지 않고, 도리어 헵텐의 생성이 관찰되었다. 인이 담지된 촉매에서는 프로필렌 선택도가 높았으며, 1-부텐의 분압에 따라 감소되는 정도는 매우 적었으며 에틸렌 선택도도 매우 낮았다.

반응온도와 분압에 따른 1-부텐 전환반응의 주요 생성물인 에틸렌, 프로필렌, 펜텐의 선택도를 각각 Fig. 7-9에 보였다. 에틸렌 선택도는 반응온도가 높아지면 높아지고, 인의 담지량이 많아지면 낮아지지만 1-부텐 분

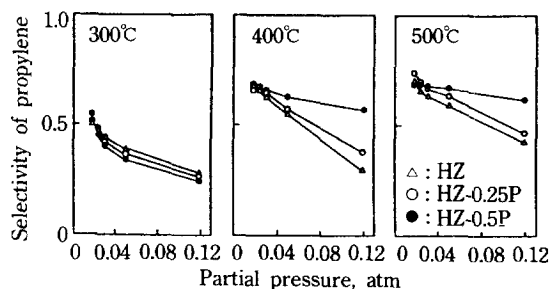


Fig. 8. Change of propylene selectivity with partial pressure of 1-butene at various temperatures. WHSV = 0.708 h<sup>-1</sup>.

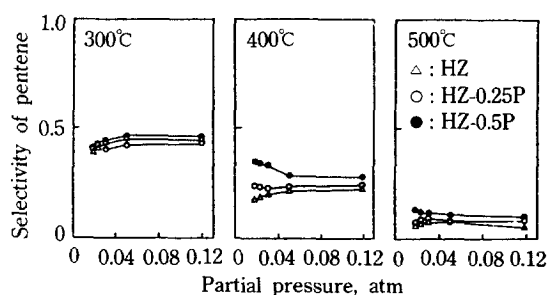


Fig. 9. Change of pentene selectivity with partial pressure of 1-butene at various temperatures. WHSV = 0.708 h<sup>-1</sup>.

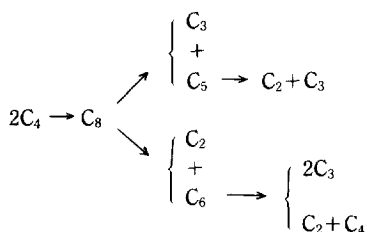
압의 영향은 크기 않았다. 프로필렌의 선택도 역시 반응온도가 높아지면 높아지나, 1-부텐의 분압이 높아지면 선택도는 낮아진다. 1-부텐 분압에 따른 감소정도는 반응온도에 따라서도 달라지나, 인 담지량이 많은 촉매에서 감소정도가 적다. 인 담지량이 많은 촉매에서 프로필렌의 선택도가 높은 점은, 인의 담지로 프로필렌이 다른 생성물로 전환되는 반응이 억제되기 때문으로 설명할 수 있다. 펜텐 선택도는 에틸렌 선택도와 반대 경향을 보인다. 반응온도가 높아질수록 선택도가 낮아지며 인의 담지량이 많은 촉매에서 선택도가 높다. 펜텐이 분해되는 반응도 반응온도가 높아지면 빨라지나, 인의 담지된 촉매에서는 분해반응이 억제된다.

## 4. 고 찰

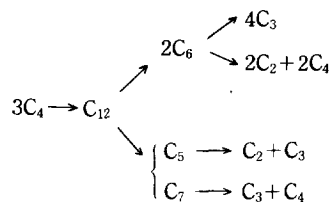
### 4-1. 1-부텐 전환반응의 반응경로

1-부텐의 전환반응의 생성물 분포를 다음과 같이 정리할 수 있다.

(1) 에틸렌 선택도는 반응온도가 높고 인의 담지량이 적은, 즉 산성도가 강한 촉매에서 높으며 1-부텐 분압의 영향은 크지 않았다.



Scheme I



Scheme II

(2) 프로필렌 선택도는 반응온도가 높아질수록 높아진다. 300℃에서는 인 담지량이 프로필렌 선택도에 미치는 영향이 크지 않으나, 반응온도가 500℃일 때는 인 담지량이 많은 촉매에서 프로필렌의 선택도가 높았다.

(3) 펜텐 선택도는 반응온도가 낮거나 인 담지량이 많아 산성도가 약한 촉매에서 높았다.

(4) 이 실험조건에서는 메탄의 생성이 관찰되지 않았다.

(5) 인 담지량이 많은 촉매에서는 1-부텐의 분압이 높아지면 헵텐처럼 탄소수가 많은 올레핀이 생성되었다.

(6) 1-부텐의 분압이 낮은 경우에는 반응온도가 높아짐에 따른 생성물 분포의 변화를 분해반응이 촉진되는 현상으로 설명할 수 있다.

이러한 결과는 이 반응조건에서 1-부텐이 메탄과 프로필렌 또는 에틸렌 두 분자로 분해되는 과정을 거쳐 전환되지 않음을 보여준다. 즉 메탄의 생성이 확인되지 않고 주생성물이 프로필렌이라는 점에서 1-부텐이 그대로 분해되기 보다는, 1-부텐 두 분자나 세 분자가 일단 중합하여 탄소수가 많은 올레핀이 생성되고 이로부터 다양한 탄화수소가 생성된다고 보아야 한다. 네 분자 이상의 중합을 고려하지 않은 것은, ZSM-5 제올라이트의 세공이 zig-zag로 구부러져서  $C_{12}$  이상의 탄화수소가 세공내에 생성되기 어렵기 때문이다[14]. HZ 촉매처럼 강산점이 많은 촉매에서는 반응온도가 높아지거나 1-부텐의 분압이 높아 올레핀 농도가 커지면 파라핀과 방향족 화합물까지 생성되나, 인이 담지되어 강한 산점이 부분적으로 약화된 촉매에서는 방향족 화합물과 파라핀의 생성이 억제되고 반응 진행정도가 낮아 생성물 분포가 단순해진다.

반응 초기의 생성물 분포를 설명하기 위해, 흡착된 1-부텐 두 분자가 중합하여 옥텐이 생성되고 이로부터 분해반응이 진행된다고 가정하면 반응경로는 Scheme I로 나타낼 수 있다.

옥텐은 모두 분해되었다고 보면, 반응온도가 낮거나 1-부텐 분압이 낮아 반응 진행정도가 낮을 때는, 프로필렌, 펜텐, 에틸렌, 헥센이 생성될 것으로 예상된다. 반응온도가 높아져 분해반응이 빨라지면 헥센이 프로

필렌 두 분자나 또는 에틸렌과 부텐으로 분해되며, 펜텐은 에틸렌과 프로필렌으로 분해된다. 이 반응경로로 낮은 온도에서 프로필렌과 펜텐의 선택도가 같아지며 (Fig. 4), 에틸렌과 헥센도 같이 생성되는 실험결과를 정성적으로 설명할 수 있다. 그러나 이 반응경로만으로는 400℃에서 분압이 낮을 때 (Fig. 4)와 인이 0.5 wt% 담지된 HZ-0.5P 촉매에서 분압이 낮을 때 (Fig. 6), 에틸렌 선택도가 매우 낮으면서도 프로필렌 선택도가 펜텐 선택도보다 높은 현상을 설명하지 못한다. 또 낮은 온도에서 에틸렌 선택도가 헥센 선택도보다 낮은 점 (Fig. 4)도 설명하기 어렵다.

세 분자의 1-부텐이 바로 중합하거나, 또는 1-부텐과 먼저 형성된 옥텐이 중합하여 도데케ンを 생성하고 이로부터 분해반응을 거쳐 여러 탄화수소를 생성하는 경로도 생각해 볼 수 있다. 방향족 화합물과 파라핀이 생성되지 않는 초기 상태의 반응경로를 Scheme II로 나타낼 수 있다.

탄소사슬이 긴 도데케ンは 쉽게 분해될 것이므로 모두 분해되었다고 보면, 1단계 분해로 프로필렌, 펜텐, 헥센, 헵텐이 생성되며, 탄소사슬이 긴 헵텐이 다시 분해되면 프로필렌과 부텐이 생성된다. 도데케ンを 거치는 반응경로에서 도데케인이 네 분자의 프로필렌으로 분해되는 반응이 다른 분해반응에 비해 많이 진행된다고 보면, 프로필렌 선택도가 에틸렌이나 펜텐 선택도보다 높은 현상도 설명된다. 반응온도가 낮고 1-부텐 분압이 낮은 조건에서 에틸렌 선택도가 매우 낮다는 점이나, Fig. 4에서 펜텐과 헥센의 선택도가 감소되면서 에틸렌과 프로필렌의 선택도가 증가되는 현상 등을 설명할 수 있다.

각 반응경로의 진행정도를 측정하거나 속도상수 등 값을 구하면 보다 정량적인 고찰이 가능하다. 그러나 이 자료만으로는 반응 초기에 두 분자나 세 분자의 1-부텐이 흡착된 중간체를 생성하며, 이들이 분해되는 경로로 1-부텐 전환반응이 진행된다고 말할 수 있다. Scheme II의 아래쪽 반응은 부텐이 다시 생성된다는 점을 고려하면, Scheme I 경로의 위쪽 반응과 같은 반응이다. 따라서 1-부텐 전환반응의 초기 생성물 분포를 설명하려면, 둘 또는 세 분자의 1-부텐이 중합하여 옥텐이나 도데케인이 생성되고 이들이 분해되는 두 가지

경로가 같이 일어난다고 보는 것이 합리적이다.

#### 4-2. 인의 담지효과

인의 담지로 인한 생성물의 선택도 변화는 다음과 같이 요약할 수 있다.

(1) 인이 담지된 촉매에서는 1-부텐의 전환율이 낮아진다.

(2) 인이 담지된 촉매에서는 방향족 화합물과 파라핀의 생성이 억제된다.

(3) 인의 담지량이 많아지면 에틸렌 선택도가 낮아지나, 펜텐 선택도는 높아진다.

(4) 인의 담지량이 많은 촉매에서는 1-부텐의 분압이 높아짐에 따라 프로필렌 선택도가 감소되는 정도가 낮아진다.

(5) 인이 담지되지 않은 HZ 촉매에서는 1-부텐의 분압이 커지면 방향족 화합물과 파라핀이 생성되나, 인이 담지된 HZ-0.5P 촉매에서는 헵텐이 생성된다.

1-부텐의 분압이 낮은 조건에서 에틸렌의 생성은 펜텐의 분해반응과 관계있다(Fig. 4). 인의 담지로 에틸렌 선택도가 낮아지고 펜텐 선택도가 높아지는 결과는, 인의 담지로 펜텐이나 헥센의 분해반응에 대한 활성이 낮아지는데 기인한다고 볼 수 있다. 또 인이 담지된 촉매에서 방향족 화합물과 파라핀의 생성이 줄어들고 헵텐이 생성된다는 결과도, 인의 담지로 올레핀의 탈수소고리화반응이 억제되기 때문으로 볼 수 있다.

HZSM-5 제올라이트 촉매에서 올레핀의 전환반응은 자기촉매반응이므로[15], 1-부텐의 분압이 높은 조건에서 프로필렌의 선택도가 낮은 현상은 프로필렌이 적게 생성되었다기 보다 생성된 프로필렌이 다른 생성물로 전환되는 반응이 촉진된다고 설명하는 것이 합리적이다. 인의 담지량이 많은 촉매에서는 1-부텐의 분압이 높은 조건에서도 프로필렌 선택도가 높다는 점은, 인의 담지로 프로필렌이 다른 생성물로 전환되는 반응이 억제되기 때문으로 생각한다. 이러한 설명은 HZSM-5 제올라이트에 인이 담지된 촉매에서 프로필렌의 흡착량이 적어지고, 메탄올 전환반응에서 프로필렌의 선택도가 높아진다는 보고[9]에 의해서도 뒷받침된다. 1-부텐 전환반응에서 인의 담지 효과는 1-부텐을 위시한 올레핀의 분해나 탈수소고리화반응에 대한 촉매 활성 약화에 의한 것이라고 정리할 수 있다.

인이 담지된 촉매에서 강한 브룬스테드 산점이 감소하고 분해반응의 활성 역시 낮아진다. 이러한 결과는 브룬스테드 산점이 분해반응의 활성점이라는 Blackmond 등[16]의 주장과 일치되는 것으로, 강한 브룬스테드 산점의 감소와 분해반응의 활성 감소를 직접 관

련지을 수도 있다. 그러나 저급 올레핀의 선택도 향상에 약한 산점도 기여한다는 Inui 등[17]의 보고가 있어, 이에 대해서는 추가연구가 필요하다고 본다.

## 5. 결 론

(1) 1-부텐 전환반응의 초기 생성물 분포는 두 분자 또는 세 분자의 1-부텐이 중합하여 올레핀을 생성하고 이들이 분해되는 반응경로로 설명될 수 있었다. 이 실험조건에서는 프로필렌의 선택도가 펜텐의 선택도보다 항상 높고, 반응온도와 1-부텐의 분압이 낮은 조건에서 에틸렌 선택도가 낮다는 점에서, 옥텐 뿐 아니라 도데칸을 거치는 반응도 같이 진행된다고 생각되었다.

(2) 인의 담지로 산성도가 약해지고 세공의 화학적 분위기가 달라져, 펜텐과 헥센 등의 분해 생성물인 에틸렌과 탈수소고리화반응 생성물인 방향족 화합물의 선택도가 낮아진다. 인의 담지 효과는 올레핀의 분해나 탈수소고리화반응에 대한 촉매 활성의 저하에 의한 것으로 설명될 수 있었다.

## REFERENCES

1. Chang, C. D.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **25**, 1(1983).
2. Tabak, S. A., Avidon, A. A. and Krombeck, F. J.: *Proc. of 21st State of the Art Symp.*(1986).
3. Dessau, R. M. and LaPierre, P. B.: *J. Catal.*, **78**, 136 (1982).
4. Dessau, R. M.: *J. Catal.*, **99**, 111(1986).
5. Kaeding, W. W. and Butter, S. A.: *J. Catal.*, **61**, 155 (1980).
6. Verdine, J. C., Auroux, A., Dejaive, P., Ducarme, V., Oser, H. H. and Zhou, S.: *J. Catal.*, **73**, 147 (1982).
7. Nunan, J. and Cronin, J.: *J. Catal.*, **78**, 77(1984).
8. Seo, G. and Ryoo, R.: *J. Catal.*, **124**, 224(1990).
9. 서 곤, 송요순, 변대홍, 하백현: *화학공학*, **26**, 591 (1988).
10. Doelle, H. J., Heering, J. and Rieker, L.: *J. Catal.*, **71**, 27(1981).
11. Kulkarni, S. B., Shirulkar, V. P., Kotasthane, A. N., Borade, R. B. and Ratanasamy, P.: *Zeolite*, **2**, 315 (1982).
12. Inui, T., Suzuki, T., Inoue, M., Murakami, Y. and Takegami, Y.: "Structure and Reactivity of Modified Zeolite", Jacobs, P. A. et al. Ed., Elsevier, p. 201(1984).



13. 전학제: “촉매개론”, 한림원, p. 331, 1988.
14. Meisel, S. L., McCullough, L. P., Lechaler, C. H. and Weisz, P. B.: *CHEMTECH*, **6**, 86(1976).
15. Chen, N. Y. and Regan, W. J.: *J. Catal.*, **59**, 123 (1979).
16. Blackmond, D. G., Goodwin, J. G. and Lester, J. E.: *J. Catal.*, **78**, 34(1982)
17. Inui, T. and Phatanasri, S.: 3rd Korea-Japan Joint Symposium on Catalysis, Seoul, Korea(1991).