

단 신

## 폴리페닐렌 옥사이드 막반응기에서 t-Butyl Alcohol 합성

송인규 · 이화영 · 김재진\*

서울대학교 공과대학 화학공학과  
\*한국과학기술연구원 분리막연구실  
(1992년 5월 12일 접수, 1992년 11월 18일 채택)

## t-Butyl Alcohol Synthesis in a Polyphenylene Oxide Membrane Reactor

In Kyu Song, Wha Young Lee and Jae-Jin Kim\*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Seoul National Univ., Shinlim-dong San 56-1,  
Kwanak-ku, Seoul 151-742, Korea

\*Membrane Lab., Korea Institute of Science and Technology, Hawolgok-dong,  
Sungbuk-ku, Seoul 136-791, Korea

(Received 12 May 1992; accepted 18 November 1992)

### 요 약

고농도의 12-텅스토탐산 촉매 수용액을 사용한 회분식반응기와 폴리페닐렌 옥사이드 막반응기에서 t-butyl alcohol 합성반응을 수행하였다. 회분식반응기에서 제조된 촉매 수용액은 isobutene의 수화반응에 우수한 촉매 활성을 보였다. 막반응기는 같은 조건에서 회분식반응기보다 우수한 성능을 보였다. 또한 막반응기에서 비다공성막인 폴리페닐렌 옥사이드 막을 사용함으로써 반응 종료후 12-텅스토탐산의 회수가 가능하였다.

**Abstract**—The t-butyl alcohol synthesis was carried out in a batch reactor and a polyphenylene oxide membrane reactor using concentrated aqueous 12-tungstophosphoric acid catalyst. The prepared aqueous catalyst solution in a batch reactor showed a good catalytic activity in the isobutene hydration reaction. The membrane reactor showed the better performance than the batch reactor under the same reaction conditions. In addition to this, the recovery of 12-tungstophosphoric acid was possible at the end of the reaction by using the nonporous polyphenylene oxide membrane in this membrane reactor.

### 1. 서 론

촉매막반응기[1,2]란 각각 별개로 존재하는 반응과 분리의 두 과정을 동시에 하나의 과정으로 결합하여 반응과 분리를 동시에 수행할 수 있는 unit이다. 촉매 막반응기를 사용할 경우, 분리막을 통한 생성물의 선택적 제거는 그 물질의 선택도를 증가시킬 뿐만 아니라 가역반응에서 정반응이 우수한 방향으로 화학평형 이동이 일어나기 때문에 평형전환율을 증가시킬 수 있다.

대부분의 화학반응은 비교적 높은 온도에서 일어나기 때문에 촉매막반응기에 대한 연구[3-5]는 주로 열적 안정성이 좋은 inorganic membrane reactor에 대하여 이루어지고 있다. 그러나 평형이동에 의한 전환율의 증가가 나타나기 위해서는 반응물보다 생성물이 분리막을 통해 빠르게 투과되어야 하는데, 무기막의 경우 물질의 투과는 막의 기공에 의존하므로 생성물이 빠르게 투과하기 위해서 생성물은 반응물보다 크기가 작아야 하기 때문에 연구의 대부분은 분해반응에 한정되어 있

다. 고분자 분리막의 경우 열적 안정성은 매우 작으나 물질의 투과는 막의 기공 뿐만 아니라 막과 투과물의 친화성에 의존하므로 무기막보다는 다양한 물질 투과 특성을 보인다. 따라서 비교적 낮은 온도에서 진행되는 화학반응의 경우 분해반응 뿐만 아니라 합성반응에도 고분자분리막의 이용이 가능하다[6].

본 연구에서는 반응온도가 비교적 낮은 t-butyl alcohol 합성반응을 고분자분리막을 사용한 막반응기에서 수행하여 막반응기의 성능을 조사하였다. t-Butyl alcohol은 물과 isobutene으로부터 합성되는데, 반응온도 100°C 이하의 산촉매하에서 진행되는 것으로 알려져 있다[7, 8]. 합성상의 가장 큰 어려움은 물에 대한 isobutene의 용해도가 매우 작아서 반응이 어렵다는 것이다. 따라서 연구의 대부분은 이러한 어려움을 극복하기 위한 유기 용매의 첨가 및 반응기의 구조 변형에 대하여 주로 행해지고 있다[9, 10].

헥테로폴리산은 산촉매 뿐만 아니라 산화·환원 촉매로 작용한다[11, 12]. 헥테로폴리산은 또한 물이나 알콜, 피리딘, 에테르와 같은 유기용매에 매우 잘 녹는다는 성질을 지니고 있다. 이러한 특성에 바탕을 두고 본 연구에서는 헥테로폴리산 중에서 산촉매 특성이 강한 12-텅스토인산( $H_3PW_{12}O_{40}$ )을 물에 녹여 고농도의 12-텅스토인산 수용액을 만든 후 회분식반응기에서 기상의 isobutene과 반응시켜 t-butyl alcohol을 합성하였다. 또한 폴리케닐렌 옥사이드 막을 회분식반응기에 설치한 막반응기를 제작하여 그 반응기의 성능을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 준비

본 반응에 활성을 보이는 촉매로 Tsigdinos[13]에 의해 제안된 방법으로 12-텅스토인산을 제조하였으며 IR 구조 분석을 통해 제조된 촉매의 구조를 확인하였다. 본 반응에서 사용된 12-텅스토인산 수용액의 농도는 0.1 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O이었다.

### 2-2. 분리막의 제조

물, isobutene 및 t-butyl alcohol에 대해 선택적 투과 특성을 보이는 분리막으로 폴리케닐렌 옥사이드 막을 제조하였다. 7 wt%의 polyphenylene oxide (poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide from Aldrich Chem. Co.)를 클로로포름에 녹인 용액을 유리판 위에 전개하고 공기중에서 건조하였다. 이 때 분리막과 유리판의 분리가 어렵기 때문에 과량의 증류수에 담겨서 분리막을 유리판으로부터 분리하였다. 분리된 막을 다시 공기중에서 4-5시간 건조하여 원하는 폴리케닐렌 옥사이드 막을

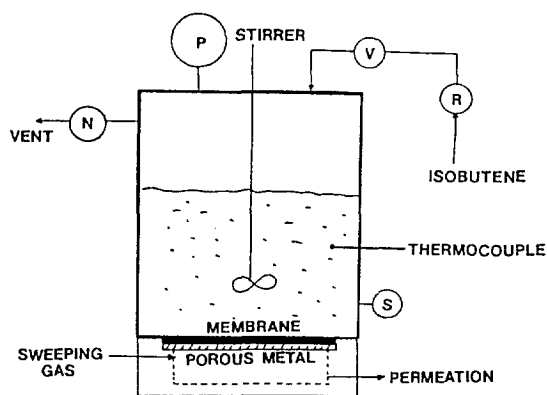


Fig. 1. Schematic diagram of a polyphenylene oxide membrane reactor.

Ⓝ : needle valve, Ⓟ : pressure gauge, Ⓥ : on-off valve, Ⓡ : pressure regulator, Ⓢ : sampling port

제조하였다. 본 연구에 사용된 분리막의 면적은 17.65 cm<sup>2</sup>이었고, 두께는 0.007 mm이었다. 또한 이 분리막의 유리전이 온도는 약 180°C로 반응온도 범위내에서 열적으로 안정하였다.

### 2-3. 반응장치

촉매막반응기의 구조는 Fig. 1과 같다. 압력조절기를 사용하여 순수한 isobutene을 반응기를 거쳐 배기시키면서 반응기내의 공기를 제거하고 반응기 상부의 시료 주입구를 통해 제조한 촉매용액 20 cm<sup>3</sup>를 반응기에 주입했다. 반응기의 배기부분을 잠근 후 교반기로 격렬히 교반(rpm=1000)시키면서 반응을 수행하였다. 매 시간마다 반응기 하부에 설치된 시료채취구를 통해 생성물을 채취하여 Porapak Q가 충전되고 TCD가 내장된 G.C.로 분석하였다. 이 때 채취된 시료에는 촉매도 포함되어 되므로 시료분석용 column 입구에 약 3 cm 정도의 석면층을 충전하여 촉매를 제거한 후 시료를 분석하였다. 자료는 mole balance로 처리하였다. 촉매막반응기의 부피는 40 cm<sup>3</sup>이었으며 투과물의 쉬운 제거를 위해 sweeping gas인 헬륨을 2 ml/min로 흘려주었으며 투과물 역시 분석하였다. 회분식반응기의 구조 및 재원은 촉매막반응기와 동일하며 단지 분리막이 설치되지 않은 것이었다.

## 3. 결과 및 고찰

회분식반응기에서 isobutene의 압력에 따른 반응활성은 Fig. 2와 같다. 같은 농도, 같은 온도에서 isobutene의 압력이 증가할수록 반응활성은 증가한다. 일반

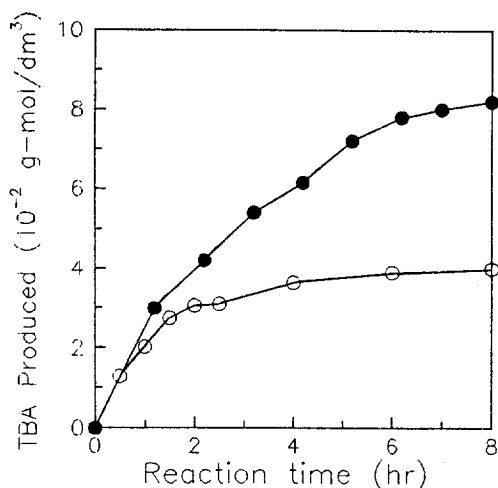


Fig. 2. Effect of isobutene pressure on the t-butyl alcohol synthesis in a batch reactor at 40°C.

● : 1.5 kg/cm<sup>2</sup>, ○ : 1.1 kg/cm<sup>2</sup>

적으로 액체에 대한 기체의 용해도는 온도에 반비례하고 압력에 비례한다. 따라서 압력 증가에 따른 반응성의 증가는 결국 고농도 12-팅스토인산 수용액에 대한 isobutene의 용해도 증가에 기인함을 알 수 있다. 또한 같은 농도와 같은 isobutene 압력하에서 반응온도에 대한 반응활성은 Fig. 3과 같다. 여기에서 볼 수 있듯이 반응온도가 높을 경우 반응초기의 활성은 크게 나타남을 알 수 있다. 열역학적으로 t-butyl alcohol 합성은 반응온도가 낮을수록 평형전환율은 크게 나타나는 반응이다. 그러나 초기 활성은 활성화에너지(반응온도)에 의존하기 때문에 반응온도가 높을수록 초기 활성은 크게 나타난다. 70°C와 80°C의 자료에서 볼 수 있듯이 80°C의 경우 초기 활성은 크게 나타나나 시간이 지남에 따라 전환율의 증가는 둔화되어 평형전환율에 가까워지나, 70°C의 경우 초기 전환율은 작지만 시간이 지남에 따라 80°C일 때보다 크게 나타나는 것은 아직 평형의 위치에 도달되지 않았음을 의미한다. 또한 12-팅스토인산은 본 반응에 매우 활성이 큰 촉매로 작용하고 있음을 알 수 있다.

주로 액상의 회분식반응기에서 진행되는 t-butyl alcohol 합성반응은 산촉매를 사용하는데 반응 종료후 물과 t-butyl alcohol은 azeotrope를 형성하기 때문에 주로 벤젠을 용매로 증류하여 분리하는 것으로 알려져 있다. 물론 고상의 촉매는 제거 분리되어 재사용이 가능하다. 그러나 본 연구에서 사용된 12-팅스토인산은 t-butyl alcohol 합성에 매우 활성이 큰 촉매이기는 하나 물에 녹아 homogeneous 용액이 되므로 반응 종료후 촉매의 분리 및 재활용이 매우 어렵다. 이러한 문제점 해결과 물/t-

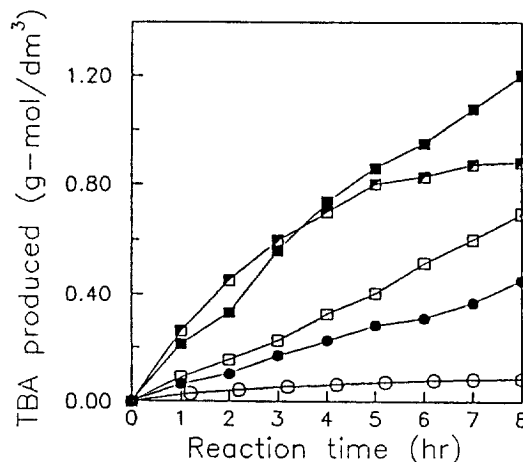


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the t-butyl alcohol synthesis in a batch reactor at  $P_{\text{isobutene}} = 1.5 \text{ kg/cm}^2$ .

○ : 40°C, ● : 50°C, □ : 60°C, ■ : 70°C, ▲ : 80°C

Table 1. Permeability and selectivity of pure components through a polyphenylene oxide membrane

		Temperature(°C)	
		60°C	80°C
Permeability (cm <sup>3</sup> -cm/cm <sup>2</sup> -sec-cm Hg)	Isobutene	8.320E-9	1.144E-8
	H <sub>2</sub> O	3.153E-8	4.359E-8
Selectivity (permeability ratio)	t-Butyl alcohol	1.151E-8	1.614E-8
	H <sub>2</sub> O/Isobutene	3.79	3.81
	H <sub>2</sub> O/t-Butyl alcohol	2.74	2.70

butyl alcohol의 효과적 분리를 위해 막반응기를 고안하였다.

우선 제조된 투과막을 통한 순수한 물질의 투과 특성을 살펴보았으며 그 결과는 Table 1과 같다. 물의 투과도는 t-butyl alcohol 및 isobutene보다 크다. 또한 t-butyl alcohol의 투과도는 isobutene의 투과도보다 크다. 따라서 생성물인 t-butyl alcohol보다 반응물인 물은 쉽게 투과하나 isobutene은 덜 투과한다. 그러므로 이러한 반응계만으로 생성물의 선택적 투과에 의한 전환율의 증가라는 촉매막반응기의 개념을 적용하기 어렵다. 그러나 쉽게 투과하는 것은 값싼 물이며, 실제 반응계에서 고농도 촉매용액은 반응기의 하부에 존재하고 기상의 isobutene은 반응기의 상부로부터 공급되기 때문에 반응기 하부에 설치된 분리막을 통한 isobutene의 투과는 고농도 촉매용액의 존재 때문에 거의 일어나지 않았다. 따라서 막을 통해 투과되는 물의 양을 연속적으로 반응기 상부로부터 공급해줌으로써 반응기내의 촉매용액

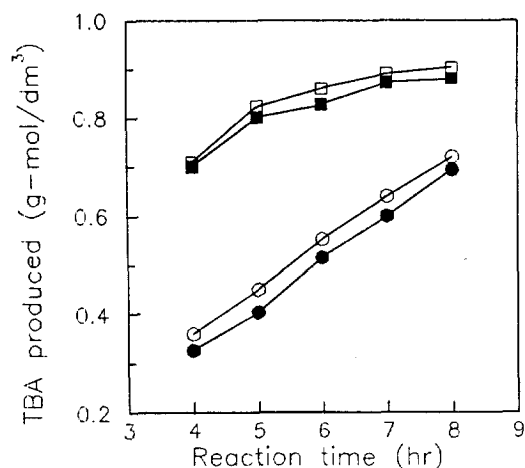


Fig. 4. Reactor performance of a batch and a membrane reactor at  $P_{\text{isobutene}} = 1.5 \text{ kg/cm}^2$ .

● : 60°C, batch, ○ : 60°C, membrane, ■ : 80°C, batch, □ : 80°C, membrane

의 농도를 일정하게 유지하면서 생성물인 t-butyl alcohol을 분리할 수 있다.

이렇게 구성된 막반응기와 회분식반응기의 온도에 따른 성능을 살펴보면 Fig. 4와 같다. 막반응기의 경우 투과되는 물의 양을 연속적으로 공급하여 결국 반응은 일정농도의 회분식반응기로 이루어진다. 따라서 회분식반응기와 비교해 볼 때 막반응기를 사용함으로써 얻을 수 있는 효과는 분리막을 통해 투과하는 t-butyl alcohol 양만큼에 해당한다. 그러므로 Fig. 4의 각 온도에서 나타나는 t-butyl alcohol의 양 차이가 막반응기를 씌으로써 얻을 수 있는 효과에 해당한다. 막반응기를 사용할 경우 나타나는 활성증가는 온도의 변화에 따른 활성 증가만큼 크게 나타나지 않지만, 같은 온도일 경우 막반응기의 성능이 더 우수함을 알 수 있다.

막반응기의 또 하나의 장점은 반응 종료후의 12-텅스토인산의 회수에 있다. 전술한 바와 같이 기존의 회분식반응기의 경우 12-텅스토인산은 물에 녹아 homogeneous용액이 되며 반응 종료후 그 회수가 어렵다. 폴리페닐렌 옥사이드 막은 비다공성 막이며 물질의 분리는 투과물과 막의 친화성에 의해 결정이 된다. 12-텅스토인산( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ )은 분자량이 매우 큰 무기 축합산이며 고분자 분리막과는 친화성이 없기 때문에 분리

막을 통한 촉매의 투과는 일어나지 않는다. 따라서 반응 종료후 막에 의한 촉매의 회수가 가능하다는 장점을 지니게 된다.

## 4. 결 론

고농도의 12-텅스토인산 수용액은 t-butyl alcohol 합성에 매우 효과적인 촉매였다. 또한 폴리페닐렌 옥사이드 막이 설치된 촉매막반응기는 회분식반응기보다 같은 조건에서 우수한 성능을 보였다. 또한 막반응기를 사용할 경우 반응 종료후 비다공성 폴리페닐렌 옥사이드 막에 의한 촉매의 회수가 가능하였다.

## 감 사

본 연구에 연구비를 지원해 준 (주)삼성종합화학에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Shah, Y. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1947(1970).
- Michaels, A. S.: *Chem. Eng. Prog.*, **64**, 31(1968).
- Itoh, N. and Govind, R.: *AIChE J.*, **85**(268), 10 (1989).
- Mohan, K. and Govind, R.: *AIChE J.*, **32**(12), 2083 (1986).
- Wood, B. J.: *J. Catal.*, **11**, 30(1968).
- Song, I. K., Lee, W. Y. and Kim, J. J.: *Catal. Lett.*, **9**, 339(1991).
- Chaplits, D. N.: U.S. Patent, 4,012,456(1977).
- Moy, D. and Rakow, M. S.: U.S. Patent, 4,096,194 (1978).
- Bowman, W. G. and Stadig, W. P.: U.S. Patent, 4,011,272(1977).
- Leung, P. C., Zorrilla, C., Recasens, F. and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **32**(1), 1839(1986).
- Tanaka, K. I. and Ozaki, A.: *J. Catal.*, **8**, 1(1967).
- Mizuno, N., Watanabe, T. and Misono, M.: *J. Phys. Chem.*, **89**, 80(1985).
- Tsigdinos, G. A.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**(4), 267(1974).