

술폰산 이온교환 수지촉매에 의한 MTBE 합성반응의 속도론적 연구

박진화 · 조형규 · 신재순 · 박남국 · 김재승[†]

전남대학교 공과대학 물질화학공학과
(1994년 4월 15일 접수, 1994년 10월 22일 채택)

A Kinetics Study on MTBE Synthesis Reaction with Ion Exchange Resin Catalysts

Jin-Hwa Park, Hyung-Gyu Cho, Jae-Soon Shin, Nam-Cook Park and Jae-Seung Kim

Dept. of Material Chemical Eng., College of Eng. Chonnam National University
(Received 15 April 1994; accepted 22 October 1994)

요 약

그물 구조형 수지촉매 Amberlyst-15 상에서 이소부틸렌[iso-butylene, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$]에 메탄올(methanol, CH_3OH)을 기상부가시켜 MTBE[Methyl Tertiary Butyl Ether, $(\text{CH}_3)_3\text{COMe}$]를 합성하는 실험을 행하였다. 반응속도식을 도출하기 위한 속도 data는 고정층 상압유통계 장치의 미분형 반응기에서 얻었다. Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(LHHW) 모델링에 대한 속도론적 자료를 비선형 회귀분석으로 구한 결과 MTBE 합성반응 속도는 다음과 같이 표현되었다.

$$r = \frac{kK_I K_M (P_I P_M - P_E/K)}{(1 + K_I P_I + K_M P_M + K_E P_E)^3}$$
$$r_o = \frac{kK_I K_M P_{IO} P_{MO}}{(1 + K_I P_{IO} + K_M P_{MO})^3}$$

반응기구는 한 활성점에 흡착된 메탄올과 다른 활성점에 흡착된 이소부틸렌이 흡착된 에테르 분자를 생성하기 위해서 한개의 활성점이 첨가되는 표면반응이 속도결정 단계인 LHHW model을 따르는 것으로 보이며 MTBE 합성반응의 활성화 에너지는 8.941 kcal/mole로 계산되었다.

Abstract—The vapor phase addition of methanol to iso-butylene was studied in a differential flow reactor with macroreticular resin catalysts-Amberlyst 15. Reaction rate datas were analyzed by nonlinear regression method. The best fitting Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(LHHW) kinetic model is expressed as follows:

$$r = \frac{kK_I K_M (P_I P_M - P_E/K)}{(1 + K_I P_I + K_M P_M + K_E P_E)^3}$$
$$r_o = \frac{kK_I K_M P_{IO} P_{MO}}{(1 + K_I P_{IO} + K_M P_{MO})^3}$$

The rate determining step of the mechanism seems to be the surface reaction between the molecularly adsorbed methanol on one active center and the isobutylene adsorbed on the other one. The reaction requires an adjacent empty active center. The activation energy of MTBE synthesis was estimated as 8.941 kcal/mole.

1. 서 론

MTBE는 1970년대 중반 유럽에서 최초로 개발에 성공한 이래, 4-메틸납이나 4-에틸납으로 인한 심각한 대기오염 문제를 감소시켜주는 자동차 가솔린 옥탄가 향상제로서 널리 쓰이고 있다[1].

MTBE는 우수한 옥탄가 향상제로서 휘발도(volatility), 혼화성(miscibility) 및 저장 안정성 등의 뛰어난 물리적 성질을 가지며, 자동차 배기가스 성분 중 CO와 탄화수소 및 다핵 방향족 화합물과 같은 오염물질을 감소시키는 생태학적 이점을 가지고 있다.

제조공정상으로는 낮은 투자비와 조작비 및 에너지 소비를 줄이는 경제적 이점을 갖기 때문에[2] 매년 MTBE 생산이 급격히 증가하여 1991년 세계 생산량은 945만톤에 이르고 있고[2, 3], 우리나라의 생산량도 연 16만 9천여톤에 달하며, 1995년에는 27만 9천여 톤에 이를 것으로 예상하고 있다[4].

산촉매하에서 이소부틸렌에 메탄올을 첨가하여 제조하는 MTBE의 합성과 분해반응은 가역적이며 이 때 이소부틸렌은 석유 정제공정의 부산물로서의 C₄유분이나 1-butene을 사용하나 MTBE를 분해할 경우 이소부틸렌이 선택적으로 생성되기 때문에 MTBE 합성 및 분해반응은 순수한 이소부틸렌의 정량적 정제수단으로도 관심을 끌고 있다[5-7]. 상압용 MTBE 합성은 술폰산 이온교환 수지(Amberlyst-15) 상에서 수율 99%까지 100°C, 200 psig 이하에서 액상반응으로 만들어 지고 있다[8]. Tejero 등[9-11]은 이소부틸렌의 재생을 위하여 41-61.5°C에서 Amberlyst-15 촉매를 사용하여 MTBE 합성과 분해반응을 연구한 결과 열역학적 평형이 100°C 이상에서는 유리하지 않기 때문에 100°C 이하에서 사용되는 이온교환 수지가 열역학적으로 효과적인 촉매라 하였다. Rehfinger와 Hoffmann 등[12]은 50-90°C에서 정반응은 메탄올에 대한 이소부틸렌의 활동도 비에 비례하고 역반응은 MTBE에 1차, 메탄올에 2차의 속도의존성을 보여주었다. Gicquel과 Torck 등[13]은 70-95°C에서 메탄올 농도에 대한 MTBE합성과 분해속도의 의존성에 대하여 보고하였다.

따라서 C₄ 및 C₅유분의 화학적 원료로서 활용분야의 개발은 시급하며 부가가치가 높은 가솔린 옥탄가 향상제의 합성원료로서 사용 가능성의 검토는 경제적 측면에서도 큰 의미가 있으며, 이미 공업화가 이루어진 MTBE

의 공정개선에 관한 기초적 연구는 계속해서 필요하다고 생각되어진다.

그리하여 본 연구에서는 술폰산 이온교환 수지촉매(Amberlyst-15)를 사용하여 반응온도 60-80°C에서 이소부틸렌과 메탄올에 의한 MTBE 기상 합성반응을 수행하였다. 상압유통식 미분반응기에서 얻은 속도론적 자료를 비선형 회귀분석을 통해 LHHW 모델에 따른 매개변수값들을 구하여 열역학적 기준을 적용시킴으로써 율속단계에 따라 성립될 수 있는 kinetic model 중 가장 타당성이 큰 모델을 선정하였고 그에 따른 매개변수값을 추정하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용된 술폰산 이온교환 수지인 Amberlyst-15(Rohm & Haas Co.)는 표면적 50 m²/g, 평균 세공지름 240 Å 및 표준 염기적정에 의해서 결정된 교환용량 4.70 meq H⁺/g-dry-resin인 디비닐벤젠 20%를 함유하는 스티렌-디비닐벤젠의 다공성 공중합체이다[12]. 반응실험에는 메탄올(99.6 v/v%, G.R급, Junsei Chem. Co., Japan)과 이소부틸렌(C. P., Mtheson Gas Products Inc., U.S.A)이 사용되었으며, 희석가스인 질소(99.8%, Shin-il Co., Korea)는 메탄올의 증발과 수송을 촉진하기 위해서 사용하였다.

수지촉매의 전처리와 교환용량 측정을 위하여 H₂SO₄(G.R급, Wako pure, Chem. Co., Japan), NaOH(G.R급, Junsei Chem. Co., Japan), 메탄올, 중류수와 Na₂SO₄(G.R급, Yakuri Chem. Co., Japan) 등이 사용되었다.

2-2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 실험에 사용된 고정층 상압유통식 반응장치인데, 이소부틸렌과 질소가스는 cylinder의 라인레귤레이터에서 압력을 일정하게 유지시키면서 모세관 마노미터에 부착된 정밀니들밸브를 거쳐서 각각 유량이 조절되고 수분을 제거한 다음 aspirator에서 혼합되어 증발기로 들어간다.

반응물인 메탄올은 syringe pump(KASP 005/150MT, Keon·A, Mechatronics Co., Korea)를 이용하여 일정한 속도로 반응기로 주입되도록 하였으며, 반응물과 생성물이 응축되지 않도록 반응기 주변을 열선과 석면 테

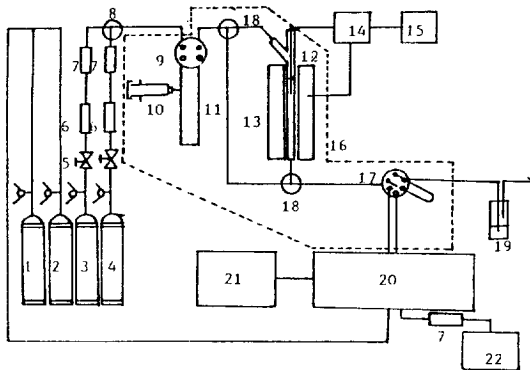


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| 1. Helium cylinder | 13. Electric furnace |
| 2. Hydrogen cylinder | 14. Temperature controller |
| 3. Isobutylene cylinder | 15. Temperature recorder |
| 4. Nitrogen cylinder | 16. Heating system |
| 5. Capillary flow meter | 17. Sampling valve |
| 6. Needle valve | 18. Three way cock |
| 7. Moisture trap | 19. Cold trap |
| 8. Aspirator | 20. Gas chromatograph |
| 9. Four way cock | 21. Data processor |
| 10. Syringe pump | 22. Compressor |
| 11. Evaporator | |
| 12. Reactor | |

이프로 감아서 온도를 약 110°C로 유지하였다.

증발기는 내경 2 cm인 동관으로 120°C로 유지시켰으며, raschig ring과 quartz wool을 채워 질소, 이소부틸렌 및 증발된 메탄올이 완전 혼합되게 하여 반응기로 도입시켰다.

반응기는 길이 30 cm, 내경 1 cm인 pyrex관이며, 반응기 중심부의 glass wool bed 상에 촉매를 충전하고 나머지 부분은 raschig ring으로 충전하였고, 촉매중심부에 chromel-alumel 열전대를 삽입하고 PID자동온도조절기를 이용하여 $\pm 2^\circ\text{C}$ 오차범위로 조절하였다.

반응물과 생성물의 분석에는 Gas Chromatograph (FID, GC-14, Shimazu Co., Japan)를, 충전물로는 Porapak Q(80-100 mesh)를 사용하였으며, 컬럼온도는 130°C에서 10°C/min로 승온시키어, 최종온도 230°C에서 10분 동안 유지시켰다.

미분반응기에서의 전화율은 반응조건 60-80°C, 1 atm, $W/F_1 = 0.23-0.82 \text{ g-cat.hr/mole}$, $P_1 = 0.07-0.25 \text{ atm}$, 그리고 $P_M = 0.05-0.30 \text{ atm}$ 에서 구하였으며, 이 때 부생성물은 배기가스에서 검출되지 않았고 반응양론식(stoichiometry)을 고려하여 이소부틸렌 전화율 X_I 은 식 (1)을, 반응속도 r 은 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$X_I = \frac{(x_I)_{in} - (x_I)_{out}}{(x_I)_{in}} = \frac{x_E}{x_I + x_E} \quad (1)$$

$$r = \Delta X_I / (W/F_1) \quad (2)$$

2-3. 수지촉매의 용량 측정

반응실험에 사용된 수지촉매의 용량(capacity) 측정 [14,15]은 다음과 같은 방법으로 결정하였다. 먼저, 데시케이터 속에서 건조된 수지촉매를 꺼내어 무게를 재고, glass column에 수지촉매를 넣고 증류수 1 L정도를 천천히 통과시킨 후 배수한다. 다음에 4% Na_2SO_4 수용액 1 L를 2시간 이상 통과시키면서 그 여액을 1 L 플라스크로 받은 후, 여액 100 cc를 정확히 취해 표준 용액 0.1N NaOH로 적정한다.

이 때 지시약은 페놀프탈레인을 사용하고 정확한 적정 당량점을 찾기 위해서 pH meter(230 pH/ion meter, Fisher, U.S.A)로 pH변화를 보았다. 이와 같은 과정 후에 capacity는 다음과 같은 계산식에 의하여 구하였다.

$$\frac{[\text{NaOH}(\text{ml})][\text{NaOH}(\text{N})]}{1000} = \left[\frac{\text{eq. of } \text{H}^+ \text{ ions per}}{\text{g of dry resin}} \right]$$

$$\left[\frac{\text{건조된 수지}}{\text{무게}(\text{g})} \right] \left[\frac{\text{적정에 사용한 양}(\text{ml})}{\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 통과량}(\text{ml})} \right]$$

위의 방법으로 구한 capacity는 4.75 meq. $\text{H}^+/\text{gr-dry-resin}$ 으로서 보고된(Rohm & Hass Co.) 값 4.70과 거의 같았다.

2-4. 수지촉매의 전처리 과정

수지촉매의 전처리 조건에 따라 활성도 및 반응특성의 차이가 심하므로 전처리 과정에 다음과 같은 세심한 주의를 하였다.

수지촉매를 체분리기로 입자크기별로 분리하고, 이것을 증류수 4 bed vol/hr로 24시간 세척하며, 그 후에 메탄올로 3 bed vol/hr로 잡유기 물질을 제거시킨다. 이와 같은 과정은 방출액이 공급하는 메탄올의 색과 같아질 때까지 반복한다. 이와 같이 메탄올을 배출 후 증류수로 1시간동안 통과시키며, 4% NaOH과 15% H_2SO_4 용액을 교대로 4 bed vol/hr 속도로 1시간씩 3회 반복한다. 다음에 pore conditioning 후 15% H_2SO_4 용액을 2 hr 통과 후 증류수를 4 bed vol/hr 속도로 흘러 보내고, pH 4이상 될 때까지 세척한다. 세척이 다 끝난 후에 수지를 알루미늄 은박지에 쌓아 하루정도 선풍기 앞에서 건조시키고 이를 oven에서 110°C, 16시간 건조 후 데시케이터에서 보관 저장하여 사용한다.

Table 1. Effect of particle size on MTBE reaction rate

Catalyst	Particle diameter(mm)	Reaction rate (mole/gr-cat. hr)
Amberlyst 15	0.287-0.370	0.2545
	0.370-0.408	0.2559
	0.542-0.833	0.2654
	0.833-0.991	0.2778

3. 결과 및 고찰

3-1. 물질전달저항

실험범위에서 촉매 없이도 MTBE 합성반응이 진행될 수 있는지 여부를 확인하기 위하여 반응기 내에 raschig ring만을 충전한 후 공실험을 행한 결과 MTBE 생성은 관찰되지 않았다. 촉매입자 외부표면으로의 물질전달 저항과 세공내부로 확산저항 여부 및 충전층 내에서의 역혼합 가능성 등은 물질전달 저항을 조사함으로써 고찰해 보았다. 즉 접촉시간(W/F, reciprocal space velocity)을 일정하게 유지시키면서 반응물 유량(mass velocity)을 변화시킨 실험에서 반응 속도가 유량에 관계없이 거의 일정하게 관찰됨으로써 촉매입자 외부표면으로의 물질전달 저항을 배제할 수 있었고, 유량과 반응물의 조성을 같게 하고 크기가 다른 구형 촉매입자에서 얻은 반응속도도 Table 1에서 보는 바와 같이 촉매입자의 크기에 관계없이 거의 일정하게 관찰됨으로써 촉매내부 거시세공에서의 확산저항을 배제할 수 있었다. 촉매층 형태를 바꾸면서 행한 실험에서도 촉매층 형태가 반응 속도에 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되어 반응기 내의 역혼합의 가능성도 배제할 수 있었다.

Fig. 2는 W/F에 따른 전화율을 도시한 것인데 10% 이내의 전화율 구간에서는 전화율이 접촉시간 증가에 따라 선형적으로 증가함을 보여 주었다. 실제 실험도 16-50 mesh(0.991-0.287 mm) 크기의 입자를 사용하여 이소부틸렌 전화율이 10% 이내인 미분반응 영역 내에서 행하였다.

3-2. 속도론적 모델링

반응속도의 농도 의존성을 고려하기 위하여 메탄올이나 이소부틸렌 분압 중 하나는 일정하게 유지시킨 다음 다른 하나의 분압을 변화시켜 보았다.

Fig. 3-5에서 메탄올 압력을 0.190, 0.230 및 0.300 atm으로 고정시킨 다음 이소부틸렌의 분압변화에 따른 반응속도의 변화를 각각 60, 70, 80°C에서 관찰한 결과 그림에서 보여주듯이 메탄올 분압이 일정한 경우 반응 온도에 관계없이 반응속도는 이소부틸렌의 분압에 따라 선형적으로 증가하였다. 한편, Fig. 6-8에서는 이소부틸

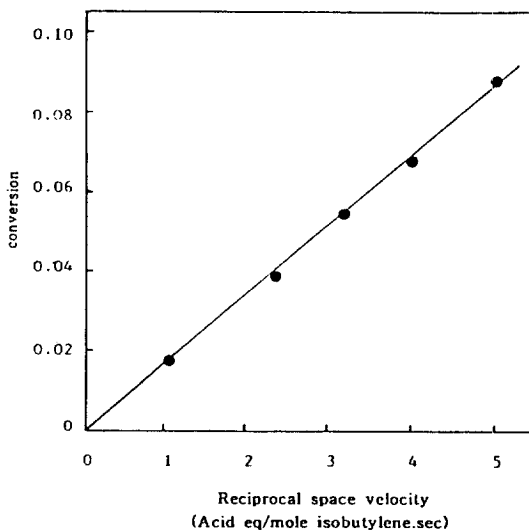


Fig. 2. Demonstration of differential reactor operation.

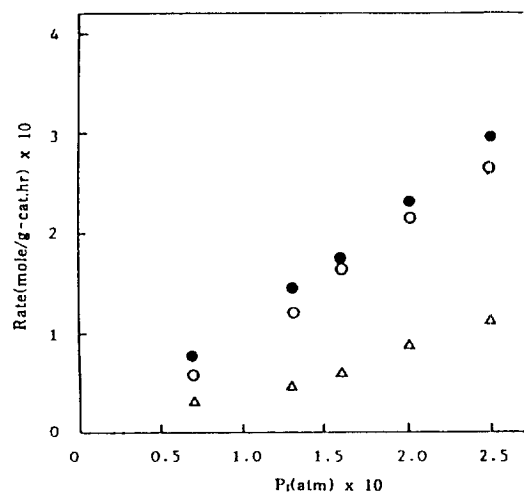


Fig. 3. Reaction rate versus isobutylene partial pressure at different pressures of methanol.

Reaction temperature: 60°C

Catalyst: Amberlyst-15

P_M : 0.190 atm (●), 0.230 atm (○), 0.300 atm (△)

렌 압력을 0.120, 0.159 및 0.200 atm으로 고정시킨 다음 메탄올 분압에 따른 반응속도의 변화를 60, 70, 80°C에서 관찰한 결과 그림에서 보여주듯이 이소부틸렌의 분압이 일정한 경우 반응 온도에 관계없이 반응속도는 메탄올 분압에 따라 선형적으로 감소함을 관찰할 수 있었기 때문에 이소부틸렌은 반응속도를 증가시키나 메탄올은 반응을 억제시킨다는 정성적 결론을 내릴 수 있다.

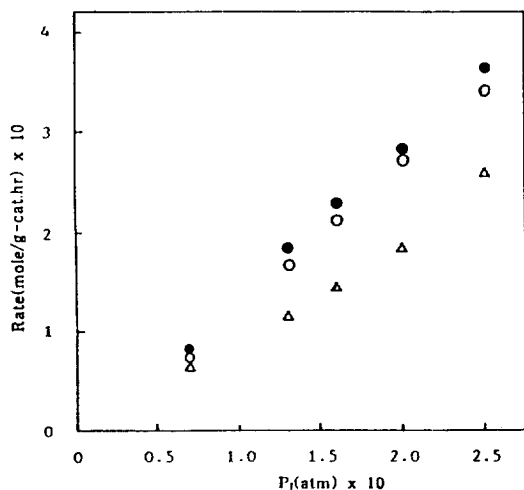


Fig. 4. Reaction rate versus isobutylene partial pressure at different pressures of methanol.

Reaction temperature: 70°C

Catalyst: Amberlyst-15

P_M : 0.190 atm (●), 0.230 atm (○), 0.300 atm (△)

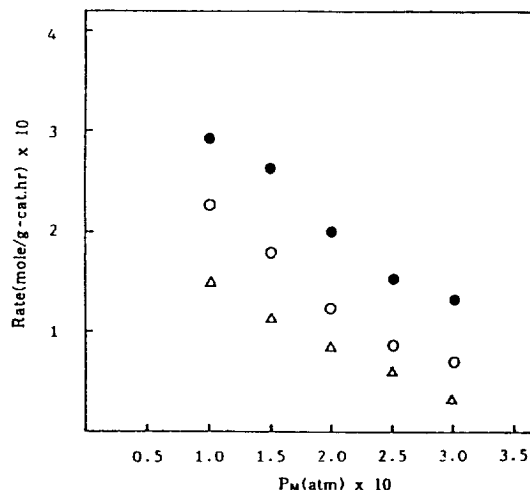


Fig. 6. Reaction rate versus methanol partial pressure at different pressures of isobutylene.

Reaction temperature: 60°C

Catalyst: Amberlyst-15

P_I : 0.120 atm (△), 0.159 atm (○), 0.200 atm (●)

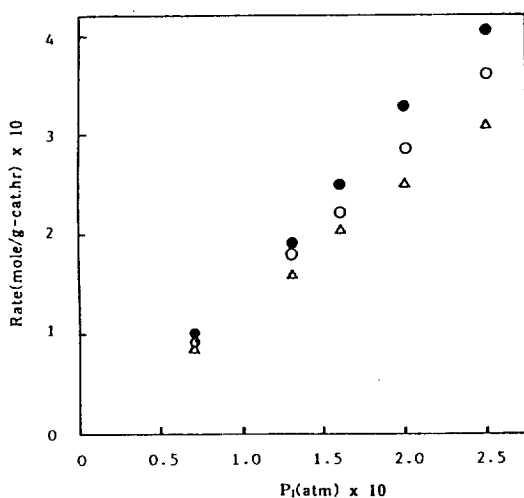


Fig. 5. Reaction rate versus isobutylene partial pressure at different pressures of methanol.

Reaction temperature: 80°C

Catalyst: Amberlyst-15

P_M : 0.190 atm (●), 0.230 atm (○), 0.300 atm (△)

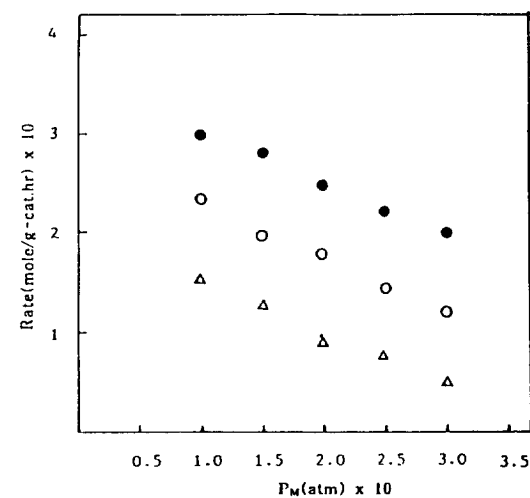


Fig. 7. Reaction rate versus methanol partial pressure at different pressures of isobutylene.

Reaction temperature: 70°C

Catalyst: Amberlyst-15

P_I : 0.120 atm (△), 0.159 atm (○), 0.200 atm (●)

이는 메탄올의 경우 흡착력이 강하여 촉매 활성점 점유가 지속된 결과 흡착항이 중요하게 되어 촉매 활성은 오히려 저하된 결과인 것으로 생각되며, 반면 이소부틸렌의 흡착은 그다지 강하지 않기 때문에 반응속

도를 증가시키는 구동력항의 향상을 유도하여 반응속도를 증가시키는 것으로 해석된다. 반응속도가 분압에 따라 선형적으로 증가하거나 감소하는 경향은 2차나 3차 흡착항을 갖는 LHHW 속도론적 모델의 일반적인

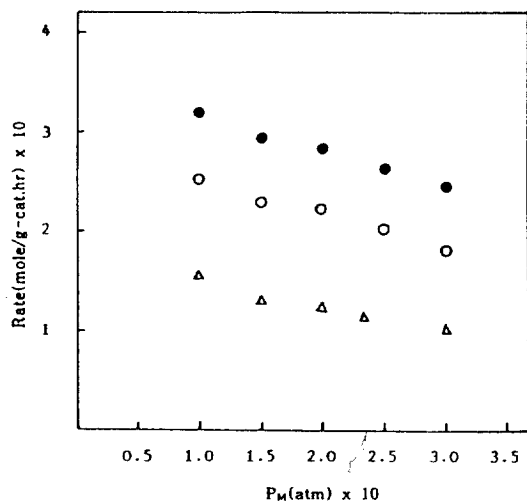


Fig. 8. Reaction rate versus methanol partial pressure at different pressures of isobutylene.

Reaction temperature: 80°C

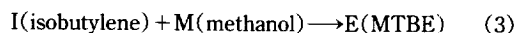
Catalyst: Amberlyst-15

P_I : 0.120 atm (Δ), 0.159 atm (\circ), 0.200 atm (\bullet)

형태이다[11,16].

이온교환 수지층매의 활성점은 화학적으로 균일하다고 간주되기 때문에[17-21] 반응물의 흡착은 경쟁적으로 일어난다고 추정한다. 또한, 율속단계로는 dual site와 그 이상의 Langmuir 흡착이라 가정할 때 LHHW 반응속도 모델로부터 제안이 가능한 반응기구는 Table 2에 수록된 바와 같은데 반응식을 (3)과 같이 표현하면 각각의 제안된 반응기구는 4가지의 율속단계에 따라 60

개의 반응속도 모델을 세울 수 있다.



모델의 적합성을 검토하기 위하여, $P_I = P_M = 0$ 일 때 또는 어느 한쪽 분압이 0일 때 $r=0$ 인 경계 조건과 P_I 에 대한 플라스 편미분과 P_I 와 P_M 에 대해 반응속도의 최대점을 충족시키는 18개의 반응속도 모델이 있는데 이는 속도론적으로 Tejero 등이 제안한 것과 동일하다[9].

이 18개의 반응속도 모델 중에서 적합한 모델은 일정한 이소부틸렌 압력에서 메탄올 분압에 따른 반응속도 데이터를 Gauss-Seidel의 연산을 이용한 비선형 회귀 분석 프로그램을 통하여 parameter들을 구하였을 때 오차제곱합이 최소인 것을 가장 적절한 모델로 생각하였다.

각각의 모델에 대한 비선형 회귀분석의 결과를 Table 3에 수록하였는데, 반응속도 모델 1, 2, 8 및 9는 온도 증가에 따라 반응속도상수가 증가하고 이소부틸렌과 메탄올의 흡착평형상수가 각각 양(positive)의 값과 온도 증가에 따라 감소한다는 사실로부터 일단 이론적으로 적용 가능한 모델로 선정되었다.

이들의 초기반응속도 r_0 는 식 (4)-(6) 및 (7)과 같이 표현할 수 있다.

Kinetic model 1: Surface reaction control

$$r = \frac{k_f K_I K_M (P_I P_M - P_E / K)}{(1 + K_I P_I + K_M P_M + K_E P_E)^2}$$

$$r_0 = \frac{k_f K_I K_M P_{I0} P_{M0}}{(1 + K_I P_{I0} + K_M P_{M0})^2} \quad (4)$$

Table 2. Mechanisms proposed to explain the reaction for MTBE formation reaction[9]

Mechanism	Isobutylene adsorption	Methanol adsorption	Surface reaction	MTBE desorption
1	$I + * \rightleftharpoons I^*$	$M + * \rightleftharpoons M^*$	$I^* + M^* \rightleftharpoons E^* + *$	$E^* \rightleftharpoons E + *$
2	$I + * \rightleftharpoons I^*$	$M + * \rightleftharpoons M^*$	$I^* + M^* + * \rightleftharpoons E^* + 2*$	$E^* \rightleftharpoons E + *$
3	$I + * \rightleftharpoons I^*$	$M + 2* \rightleftharpoons 2M_{1/2}^*$	$I^* + 2M_{1/2}^* \rightleftharpoons E^* + 2*$	$E^* \rightleftharpoons E + *$
4	$I + * \rightleftharpoons I^*$	$M + 2* \rightleftharpoons 2M_{1/2}^*$	$I^* + 2M_{1/2}^* \rightleftharpoons 2E_{1/2}^* + *$	$2E_{1/2}^* \rightleftharpoons E + 2*$
5	$I + * \rightleftharpoons I^*$	$2M + * \rightleftharpoons M_2^*$	$2I^* + M_2^* \rightleftharpoons 2E^* + *$	$E^* \rightleftharpoons E + *$
6	$I + * \rightleftharpoons I^*$	$2M + * \rightleftharpoons M_2^*$	$2I^* + M_2^* \rightleftharpoons E_2^* + 2*$	$E_2^* \rightleftharpoons 2E + *$
7	$I + 2* \rightleftharpoons 2I_{1/2}^*$	$M + * \rightleftharpoons M^*$	$2I_{1/2}^* + M^* \rightleftharpoons E^* + 2*$	$E^* \rightleftharpoons E + *$
8	$I + 2* \rightleftharpoons 2I_{1/2}^*$	$M + * \rightleftharpoons M^*$	$2I_{1/2}^* + M^* \rightleftharpoons 2E_{1/2}^* + *$	$2E_{1/2}^* \rightleftharpoons E + 2*$
9	$2I + * \rightleftharpoons I_2^*$	$M + * \rightleftharpoons M^*$	$I_2^* + 2M^* \rightleftharpoons 2E^* + *$	$E^* \rightleftharpoons E + *$
10	$2I + * \rightleftharpoons I_2^*$	$M + * \rightleftharpoons M^*$	$I_2^* + 2M^* \rightleftharpoons E_2^* + 2*$	$E_2^* \rightleftharpoons 2E + *$
11	$2I + * \rightleftharpoons I_2^*$	$2M + * \rightleftharpoons M_2^*$	$I_2^* + M_2^* \rightleftharpoons E_2^* + *$	$E_2^* \rightleftharpoons 2E + *$
12	$I + 2* \rightleftharpoons I_2^*$	$M + * \rightleftharpoons M^*$	$I_2^* + M^* \rightleftharpoons E^* + 2*$	$E^* \rightleftharpoons E + 2*$
13	$I + 2* \rightleftharpoons I_2^*$	$M + * \rightleftharpoons M^*$	$I_2^* + M^* \rightleftharpoons E^* + 2*$	$E^* \rightleftharpoons E + *$
14	$I + * \rightleftharpoons I^*$	$M + 2* \rightleftharpoons M_2^*$	$I^* + M_2^* \rightleftharpoons E^* + 2*$	$E^* \rightleftharpoons E + 2*$
15	$I + * \rightleftharpoons I^*$	$M + 2* \rightleftharpoons M_2^*$	$I^* + M_2^* \rightleftharpoons E^* + 2*$	$E^* \rightleftharpoons E + *$

Table 3. Residual sum of squares for proposed kinetic models

Kinetic model	MTBE formation reaction		
	Sd×10 ³ (k, K _I , K _M)		
	60℃	70℃	80℃
1	3.8400(+, +, +)	8.6400(+, +, +)	11.2614(+, +, +)
2	11.7600(+, +, +)	9.2256(+, +, +)	5.3016(+, +, +)
3	11.1794(+, +, +)	15.3600(+, +, +)	5.8214(+, +, +)
4	11.1794(+, +, +)	15.3600(+, +, +)	5.8214(+, +, +)
5	0.8438(+, +, +)	8.3544(+, +, +)	7.3926(+, +, +)
6	—	—	—
7	0.8438(+, +, +)	8.3544(+, +, +)	7.3926(+, +, +)
8	1.7174(+, +, +)	10.2182(+, +, +)	6.9984(+, +, +)
9	1.7174(+, +, +)	10.2182(+, +, +)	6.9984(+, +, +)
10	—	—	—
11	2.0534(+, +, +)	19.6566(+, +, +)	0.3038(+, +, +)
12	2.0534(+, +, +)	19.6566(+, +, +)	0.3038(+, +, +)
13	—	—	3.1974(+, +, +)
14	—	162.8646(—, +, —)	11.5094(—, +, +)
15	—	162.8646(—, +, —)	11.5094(—, +, +)
16	—	—	—
17	—	1.0584(+, —, —)	—
18	—	1.0584(+, —, —)	—

+, —: k, K_I, K_M값의 부호, Sd: Residual Sum of Squares

Kinetic model 2: Surface reaction control

$$r = \frac{kK_I K_M (P_I P_M - P_E / K)}{(1 + K_I P_I + K_M P_M + K_E P_E)^3},$$

$$r_0 = \frac{kK_I K_M P_{IO} P_{MO}}{(1 + K_I P_{IO} + K_M P_{MO})^3} \quad (5)$$

Kinetic model 8: Surface reaction control

$$r = \frac{kK_I K_M (P_I P_M - P_E / K)}{[1 + (K_I P_I)^{1/2} + K_M P_M + K_E P_E]^3},$$

$$r_0 = \frac{kK_I K_M P_{IO} P_{MO}}{[1 + (K_I P_{IO})^{1/2} + K_M P_{MO}]^3} \quad (6)$$

Kinetic model 9: Surface reaction control

$$r = \frac{kK_I K_M (P_I P_M - P_E / K)}{[1 + (K_I P_I)^{1/2} + K_M P_M + (K_E P_E)^{1/2}]^3},$$

$$r_0 = \frac{kK_I K_M P_{IO} P_{MO}}{[1 + (K_I P_{IO})^{1/2} + K_M P_{MO}]^3} \quad (7)$$

나머지 14개 반응속도 모델들은 온도가 증가함에 따라 반응속도상수가 감소하거나 음(negative)의 값을 나타내거나, 반응온도의 증가에 따라 메탄올과 이소부틸렌의 흡착평형상수가 각각 증가하거나 음의 값을 나타내기 때문에 또는 오차제곱합이 큰 값을 나타내므로 이론적으로 적합한 모델이 아닌 것으로 판단되어 본

Table 4. Optimum regression parameters for kinetic models 1, 2, 8 and 9

Kinetic model	Temp. (℃)	k (mole/g-cat.hr)	K _I (atm ⁻¹)	K _M (atm ⁻¹)
1	60	6565.5282	0.0081	407.5061
	70	9980.9055	0.0020	93.3299
	80	11025.0588	0.0005	11.4545
2	60	5235.8547	0.0017	11.9290
	70	9340.2586	0.0014	9.9921
	80	11387.3294	0.0009	4.5763
8, 9	60	18404.4825	0.0007	13.0560
	70	21673.3009	0.0006	11.3508
	80	27288.3503	0.0003	4.7134

연구에서는 제외하였다. 선정된 반응속도 모델 1, 2, 8 및 9의 반응기구를 추론하면 다음과 같다.

(4)식인 반응속도 모델 1은, 한 활성점에서 메탄올이 흡착하고, 또 다른 활성점에서 이소부틸렌이 흡착되며, 이어서 흡착된 에테르 분자를 생성하기 위해 흡착된 메탄올과 흡착된 이소부틸렌의 표면반응이 일어나고 다음에 MTBE의 탈착이 일어난다. 이 경우 속도결정 단계는 표면반응이다.

(5)식인 반응속도 모델 2는 반응속도 모델 1의 메탄올과 이소부틸렌의 흡착 및 MTBE 탈착은 같으나

Table 5. Optimum values for activation energy, adsorption enthalpy and adsorption entropy for kinetic model 1, 2, 8 and 9

Constant	Kinetic model 1	model 2	model 8, 9
$K_i \Delta H_a^0$	-31.986 kcal/mol	-7.293 kcal/mol	-9.706 kcal/mol
ΔS_a^0	-105.600 cal/mol·K	-34.319 cal/mol·K	-43.038 cal/mol·K
$K_M \Delta H_a^0$	-41.0901 kcal/mol	-10.975 kcal/mol	-11.667 cal/mol
ΔS_a^0	-110.785 cal/mol·K	-27.437 cal/mol·K	-29.187 cal/mol·K
$k E$	5.968 kcal/mol	8.941 kcal/mol	4.520 kcal/mol

Table 6. Boudart's rule[22]

Rule 1	$\Delta S_a^0 < 0$
Rule 2	$ \Delta S_a^0 < \Delta S_g^0$
Rule 3	$ \Delta S_a^0 \geq 10$ entropy units
Rule 4	$ \Delta S_a^0 < 12.2 - 0.0014 \Delta H_a^0$

ΔH_a : the chemisorption enthalpy

표면반응에서 새로운 활성점 하나가 더 첨가된 표면반응이 속도 결정단계이다.

(6)식인 반응속도 모델 8은, 한 활성점에서 메탄올이 흡착되고, 두 활성점에서 해리한 이소부틸렌이 흡착하며, 흡착된 에테르 분자를 생성하기 위해서 흡착된 메탄올과 흡착된 이소부틸렌의 표면반응이 일어나며, 이어서 MTBE가 탈착된다. 이 경우도 표면반응이 속도 결정 단계이다.

(7)식인 반응속도 모델 9에서는 메탄올과 이소부틸렌의 흡착은 반응속도 모델 8과 같고, 이 때 해리 흡착된 에테르분자를 생성하기 위한 흡착된 메탄올과 흡착된 이소부틸렌의 표면반응이 속도 결정단계이다.

그런데, 초기반응속도법에 의해서 얻어진 반응속도 r_0 는 반응속도 모델 8과 9의 형태가 일치함을 알 수 있다.

한편, 열역학적으로 타당한 모형에서는 흡착평형상수는 온도가 증가함에 따라 감소하여야 하고, 반면 반

응속도상수는 온도가 증가함에 따라 증가하여야 한다. Table 4에 MTBE 합성반응의 결과로부터 얻어진 속도 모델 1, 2, 8(9)에 대한 k , K_i 와 K_M 값들을 수록하였는데 이들 값들은 위에 언급한 열역학적 기준에 부합하므로 속도론적 모델로서의 가능성을 지니고 있다.

이소부틸렌과 메탄올의 엔탈피와 엔트로피들은 각각의 흡착 평형상수에 대하여 van't Hoff 식 (8)과 식 (10)을 이용하여 선형 회귀분석으로 구하였고, 활성화에너지는 반응속도상수에 대하여 Arrhenius 식 (9)를 이용하여 선형 회귀분석으로 구하였다.

$$K_i = K_{i0} \exp(\Delta H_{a,i}^0/RT) \quad (8)$$

$$k_i = k_{i0} \exp(-E_{a,i}/RT) \quad (9)$$

$$K_{i0} = \exp(\Delta S_{a,i}^0/RT) \quad (10)$$

이들 매개변수값은 Table 5에 수록하였다.

또한 열역학적으로 타당한 반응속도 모델은 흡착엔트로피($S_{a,i}$)에 대하여 Table 6에 수록한 Boudart's rule이 만족되어야 하며 흡착엔탈피는 음의 값이어야 한다 [22, 23].

Table 7은 가능한 반응속도 모델 1, 2, 8 및 9에서 계산된 이소부틸렌과 메탄올의 흡착 엔트로피와 흡착 엔탈피에 대한 Boudart's rule의 적용을 보여준다.

Table 7. Verification of Boudart's rules^a

Substance	Kinetic model		
	1	2	8, 9
Isobutylene	-105.602 < 0	-34.319 < 0	-43.038 < 0
	-105.602 > 73.116	-34.319 < 73.166	-43.038 < 73.166
	-105.602 > 10	-34.319 > 10	-43.038 > 10
	-105.602 > 12.2 -	-34.319 > 12.2 -	-43.038 > 12.2 -
	0.0014(-31985.836)	0.0014(-7292.671)	0.0014(-9706.000)
	-110.785 < 0	-27.437 < 0	-29.187 < 0
Methanol	-110.785 > 58.765	-27.437 < 58.765	-29.187 < 58.765
	-110.785 > 10	-27.437 > 10	-29.187 > 10
	-110.785 > 12.2 -	-27.437 > 12.2 -	-29.187 > 12.2 -
	0.0014(-41090.924)	0.0014(-10975.321)	0.0014(-11666.819)

^a Absolute entropies at mean temperature(343 °K) are $S_{g,i}^0 = 73.166$ cal/mol·K and $S_{g,M}^0 = 58.765$ cal/mol·K [10].

반응속도 모델 1은 이소부틸렌과 메탄올의 흡착엔트로피가 두번째와 네번째 규칙에 적합하지 않아 타당한 모델로 간주될 수 없다.

반응속도 모델 2, 8 및 9에서 메탄올과 이소부틸렌의 흡착엔트로피는 첫번째, 두번째와 세번째 규칙을 모두 만족시키는데 반하여 네번째 규칙은 반응속도 모델 2에서만 메탄올의 흡착엔트로피를 만족시킨다.

이상의 결과를 종합하면, 60개의 속도론적 모델로부터 반응속도상수, 흡착 평형상수 및 오차제곱값을 기준으로 1차 선택한 4개의 모델 중에서 Boudart's rule을 만족시키는 모델은 한 활성점에 흡착된 메탄올과 다른 활성점에 흡착된 이소부틸렌이 표면반응할 때 이들 흡착된 활성점위에 인접한 한 개의 비어있는 활성점이 첨가되는 모델 2가 MTBE 합성반응의 속도론적 해석에 가장 적합하다고 여겨진다.

4. 결 론

Amberlyst-15 수지촉매를 충전한 고정층 상압 유통계 장치를 이용하여 이소부틸렌에 메탄올을 기상부가시켜 MTBE를 합성할 때 얻은 속도론적 data를 모델링한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) MTBE 기상합성반응은 한 활성점에 흡착한 메탄올과 다른 활성점에 흡착한 이소부틸렌이 흡착된 에테르 분자를 생성하기 위해서 활성점 하나가 첨가되는 표면반응이 속도 결정단계인 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(LHHW) 반응 기구를 따르는 것으로 나타났다.

(2) 반응온도 60-80°C 범위에서 MTBE 기상합성반응의 속도식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$r = \frac{kK_I K_M (P_I P_M - P_E / K)}{(1 + K_I P_I + K_M P_M + K_E P_E)^3}$$

$$r_0 = \frac{kK_I K_M P_{IO} P_{MO}}{(1 + K_I P_{IO} + K_M P_{MO})^3}$$

(3) 속도상수와 이소부틸렌과 메탄올의 흡착평형상수 값은 다음과 같이 표시할 수 있고,

$$\ln k = 22.137 - 4499.762/T$$

$$\ln K_I = -17.357 - 3670.202/T$$

$$\ln K_M = -14.007 - 5523.56/T$$

표면반응의 활성화에너지는 8.941 kcal/mol이었다.

감 사

본 연구의 수행에 있어서 포항공대 촉매기술 연구센터(Research Center for Catalytic Technology, RCCT)의 지원에 감사드립니다.

사용기호

E	: methyl tertiary butyl ether [MTBE]
E	: activation energy [kcal/mole]
F _i	: molar flow rate of compound i [mole/hr]
I	: isobutylene
k	: reaction rate constant [g-cat.hr/mole]
K	: equilibrium constant for the reaction [atm ⁻¹]
K _i	: adsorption equilibrium constant of substance i [atm ⁻¹]
M	: methanol
P _i	: partial pressure of the substance i [atm]
P ₀	: initial partial pressure of the substance i [atm]
r	: reaction rate [mole/g-cat.hr] of MTBE
r ₀	: initial reaction rate [mole/g-cat.hr] of MTBE
Sd	: residual sum of squares
T	: absolute temperature [K]
W	: weight of catalyst [g]
W/F _i	: reciprocal space velocity [g-cat.hr/mole]
X _i	: degree of conversion of reactant i
x _i	: molar fraction of substance i in exhaust gases
*	: active center
ΔH _a	: adsorption enthalpy [kcal/mole]
ΔS _{a,i} ⁰	: adsorption entropy of substance i [cal/mole·K]
ΔS _{g,i} ⁰	: adsorption entropy of gaseous states in component i [cal/mole·K]

하첨자

E	: methyl tert-butyl ether(MTBE)
g	: vapor phase
I	: isobutylene
M	: methanol

참고문헌

1. Hough, J. E.: *Technology Oil & Gas Journal*, **41** Nov. 21(1988).
2. Subramaniam, C. and Bhatia, S.: *J. Chem. Eng.*, **65**, 613(1987).
3. 桑原慶多: 化學經濟, 3月 臨詩増刊號 67(1992).
4. 석유화학 *Chemical Journal*, **5**, 9(1991).
5. Clementi, A., Oriani, G., Ancillotti, F. and Pecci,

- G.: *Hydrocarbon Process*, **59**(12), 109(1979).
6. Convers, A., Juguin, B. and Torck, B.: *Hydrocarbon Process*, **60**(3), 95(1981).
 7. Fattore, V., Massi Mauri, M., Oriani, G. and Poret, G.: *Hydrocarbon Process*, **60**(8), 101(1981).
 8. Pecci, G. and Floris, T.: *Hydrocarbon Process*, **56**, 98(1977).
 9. Tejero, J., Cunill, F. and Izquierdo, J. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **280**, 1269(1989).
 10. Tejero, J., Cunill, F. and Izquierdo, J. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 338(1988).
 11. Cunill, F., Tejero, J. and Izquierdo, J. F.: *Appl. Catal.*, **34**, 341(1987).
 12. Rehfinger, A. and Hoffmann, U.: *Chem. Eng. Soc.*, **46**(6), 1605(1990).
 13. Gicquel, A. and Torck, B.: *J. Catal.*, **83**, 9(1983).
 14. "Amberlyst 15", Rohm and Haas Co., Philadelphia, U.S.A., 1990.
 15. Fisher, S. A. and Kunin, R.: *Anal. Chem.*, **27**, 1191 (1955).
 16. Setinek, K. and Beranek, L.: *J. Catal.*, **17**, 306 (1970).
 17. Kabel, R. L. and Johanson, L. N.: *AIChE J.*, **8**(5), 621(1962).
 18. Lee, S. T. and Lee, W. Y.: *Seoul Nat. Uni. Engng. Rep.*, **13**, 7(1981).
 19. Gates, B. C. and Johanson, L. N.: *AIChE J.*, **17**(4), 981(1971).
 20. Thornton, R. and Gates, B. C.: *J. Catal.*, **34**, 275 (1974).
 21. Beranek, L.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **16**(1), 1(1977).
 22. Carberry, J. J.: *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, New York, Chapter 8 (1976).
 23. Vannice, M. A., Hyun, S. H., Kalpaki, B. and Liauh, W. C.: *J. Catal.*, **56**, 358(1979).