

불소 처리된 γ -알루미나 촉매상에서 n-부텐의 골격 이성화 반응

이태형 · 백성현 · 이화영[†]

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 1월 29일 접수, 1997년 5월 2일 채택)

Skeletal Isomerization of n-Butene over Fluorinated γ -Alumina

Tai Hyeng Lee, Sung Hyeon Baek and Wha Young Lee[†]

Dept. of Chem. Eng., Seoul National Univ., Seoul 151-742, Korea
(Received 29 January 1997; accepted 2 May 1997)

요 약

불소로 처리한 γ -알루미나를 이용하여 미분형 고정층 흐름 반응기에서 n-부텐의 골격 이성화 반응을 연구하였다. 피리딘 흡착 FT-IR 분석을 통하여 불소 함량의 차이에 따른 촉매의 산특성을 조사하고 이것이 이성화 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 이성화 반응의 조건을 변화시켜 가며 최적 반응조건을 조사하였다. 반응온도에 따른 실험결과 450 °C에서 가장 좋은 결과를 얻었다. 이보다 높은 온도에서는 부산물의 생성 속도가 빨라 이소부텐의 수율이 낮고 비활성화가 급격히 일어났으며, 낮은 온도에서는 반응 전환율이 낮고 골격 이성화에 의한 이소부텐의 생성량은 적었다. 불소의 함량이 2 wt%일 때 이소부텐의 수율과 선택도가 가장 높았으며, Brønsted 산점의 양과 세기가 반응성에 밀접한 관계가 있음을 알았다.

Abstract—The skeletal isomerization of n-butene over γ -alumina fluorinated by impregnation was studied in a fixed-bed flow reactor. Acid characteristics of the catalysts were investigated through FT-IR analysis of adsorbed pyridine on the catalysts and its effect on the catalytic activity was examined. The experimental results showed the highest yield of isobutene at about 450 °C. At higher temperatures than 450 °C, catalysts were rapidly deactivated by coking and at lower temperatures the conversion of 1-butene was too low. It was found that Brønsted acidity was closely related to the yield for isobutene. 2 wt%-fluorinated catalyst showed the maximum yield and selectivity for isobutene.

Key words: Skeletal Isomerization, Fluorinated γ -Alumina, Isobutene

1. 서 론

석유화학공정에서 부산물로 생산되고 있는 것 중에서 가장 관심이 있는 것 중의 하나가 C_4 잔사유이다. 이는 다른 부산물과는 달리 적절한 분리 공정을 거치면 석유화학공업의 중간체 및 기초원료로 전환될 수 있는 좋은 재료라고 할 수 있다.

C_4 잔사유는 10여가지의 성분으로 구성되어 있으며 석유화학제품의 좋은 원료가 될 수 있는 1-부텐과 이소부텐 등이 많이 포함되어 있다. 이러한 C_4 잔사유 중에서 이소부텐은 MTBE 생성공정에서 활용되고 있으나, 나머지 대부분은 연료로 사용되고 있다[1].

MTBE 합성공정은 1970년대 유럽에서 최초로 개발에 성공한 것으로, C_4 유분과 메탄올을 반응시키면 C_4 유분 중의 이소부텐만이 선택적으로 메탄올과 반응하여 MTBE를 합성하게 된다[2,3]. MTBE의 수요가 점점 증가하게 됨에 따라 n-부텐으로부터 보다 부가가치가 높은 이소부텐을 생성하는 골격 이성화 반응 공정에 많은 관심을 갖게 되었다. 불소 처리된 γ -알루미나[4,5], 다양한 제올라이트[6-8] 등 수 많은 종류의 촉매들이 n-부텐의 골격 이성화 반응에 사용되

었다.

본 연구에서는 함침량을 달리해가며 불소로 처리한 γ -알루미나를 미분형 고정층 흐름 반응기를 사용하여 n-부텐의 골격 이성화 반응에 적용하여 불소 함량에 따른 반응성의 차이를 조사하고 피리딘 흡착 FT-IR 분석을 통하여 산특성이 반응에 미치는 영향 등을 조사하였다.

2. 실험

불소원으로 NH_4F 를 사용하여 초기함침법으로 γ -알루미나(JRC-ALO-4)에 0, 2, 4, 6, 8 wt%의 불소가 함유된 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 건조기에서 24시간 건조시킨 후 대기 분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 소성온도인 450 °C까지 온도를 올린 다음 4시간 동안 소성하였다. 소성이 끝난 다음 실온으로 냉각시킨 후 반응에 사용하였다.

반응물인 1-부텐과 운반기체인 헬륨은 질량 유속 조절기(MFC)를 사용하여 일정한 속도로 주입하였다. 반응기로는 석영관으로 된 외

경 10 mm의 미분형 고정층 흐름 반응기를 사용하였으며, 반응물의 분산을 좋게 하고 촉매가 나가는 것을 방지하기 위하여 기공크기 약 3 μm 의 석영필터를 부착하였다. 반응 온도는 1/16" C.A. 열전대로 측정하면서 $\pm 2^\circ\text{C}$ 의 범위에서 제어되도록 하였다. 반응물이 촉매층을 통과하기 전에 충분히 예열되고 생성물의 응축을 방지하기 위하여 도입관 및 GC와 연결된 배출관을 열선으로 감아 가열하였다.

반응 실험은 촉매를 일정량 반응기에 채우고, 500 $^\circ\text{C}$ 에서 헬륨을 30 cc/min의 속도로 흘리면서 1시간 전처리한 후 원하는 온도에서 수행하였다. 생성물은 Sebaconitrile을 10 m 충전한 컬럼이 장착된 GC (Yanaco G1800, TCD)를 사용하여 상온에서 분석하였다.

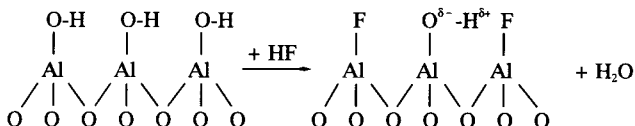
반응생성물로는 이소부텐을 비롯하여 trans-2-부텐, cis-2-부텐 및 C_2 , C_3 , C_4 등의 탄화수소들이 생성되는데 trans-2-부텐과 cis-2-부텐은 1-부텐과 마찬가지로 반응하여 이소부텐 및 다른 탄화수소를 생성하기 때문에 이들을 반응물로 취급하여 1-부텐의 전환율 및 이소부텐의 선택도를 계산하였으며 부텐 이성체를 제외한 모든 탄화수소는 반응부산물로 처리하였다.

촉매의 산특성을 확인하기 위하여 *in situ* FT-IR 분석 실험을 수행하였다. 촉매 30 mg으로 웨이퍼를 만들어 진공상태에서 400 $^\circ\text{C}$ 까지 승온하여 전처리한 후, 150 $^\circ\text{C}$ 에서 피리딘을 흡착시켰다. 이때 각 촉매에서 피리딘의 흡착압력은 30 torr로 유지하였으며, 흡착이 완료된 후 다시 진공을 걸어 물리흡착된 피리딘을 150 $^\circ\text{C}$ 에서 제거한 후 피리딘의 신축진동 피크를 1700-1350 cm^{-1} 범위에서 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. 불소 함량의 영향

γ -알루미나는 실리카-알루미나와는 달리 Brönsted산점은 거의 없고 강한 Lewis산점만 가지고 있는 것으로 알려져 있다[9]. 따라서 γ -알루미나에 불소를 첨가하여 변형한 경우에는 γ -알루미나에 존재하는 OH기는 불소 이온으로 대체될 수 있다. 이것은 알루미나 구조에 보다 강력한 전기음성도(electronegativity)를 갖게 하며, 결과적으로 아래 그림에서 보는 바와 같이 알루미나 상에 불소 이온에 의해 치환되지 않고 남아있는 OH 기의 산성도를 더욱 증가시킨다.



따라서 불소 함량이 증가할수록 어느 정도까지는 산의 세기가 증가할 수 있다. 그러나 더 많은 불소 이온이 알루미나에 첨가될 경우 알루미나 상에 남아있게 되는 OH기의 수는 감소하게 된다. 그러므로 일정량 이상 불소를 첨가하게 되면 촉매의 산성도는 오히려 감소하게 된다. 따라서 γ -알루미나에 첨가되는 불소의 양을 조절하면 산점의 세기와 양을 조절할 수 있을 것으로 기대된다.

이러한 효과를 알아보기 위해 γ -알루미나에 0, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 wt%의 불소가 함유된 촉매를 제조하여 그들의 반응 특성을 조사하였다.

Fig. 1은 반응초기(반응시간 1시간 이내)에서 이소부텐과 반응 부산물의 수율을 나타낸 것이다. 불소함량이 2wt% 미만인 경우에는 반응 활성이 낮아서 전환율과 이소부텐의 수율은 낮다. 그러나 이소부텐의 수율은 불소함량이 2wt%일 때 미약한 최대치를 보이며, 반응부산물은 2wt% 이상에서 거의 일정한 양을 보인다. 전체적으로 반응부산물이 많이 생성되어 낮은 선택도를 보이며, 불소함량이 2wt% 이상일 때는 선택도에서 큰 차이를 보이지 않는다.

n-부텐 이성화 반응에서 이소부텐의 수율은 촉매활성이 높은 반응

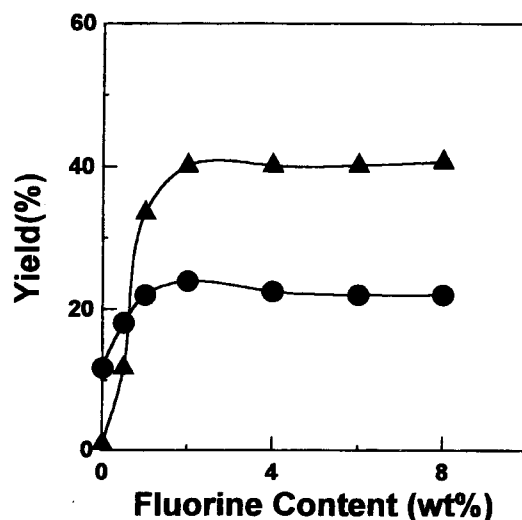


Fig. 1. Influence of fluorine content upon the yields of isobutene and side product at initial stage (reaction time < 1 hr).

Reaction temperature 450 $^\circ\text{C}$, WHSV=3 hr^{-1} , ●: yield of isobutene, ▲: yield of side product

초기에는 낮다가 촉매의 비활성화가 일정하게 되었을 때 최대치를 나타내는 특징적인 경향을 가지는데, Fig. 2는 일정정도 반응이 진행되어 이소부텐의 수율이 최대치를 나타내는 5-10시간 정도의 반응 시간에서 이소부텐과 반응부산물의 수율을 나타낸 것이다. 이 반응 시간에서는 각 불소함량에 따른 촉매 활성이 확실하게 나타나는데, 불소의 함량이 2wt%일 때 이소부텐의 수율이 가장 높게 나타난다.

Fig. 3은 각 촉매에서 시간에 따른 1-부텐의 전환율을 나타낸 것인데, 그림에서 보듯이 불소의 함량이 2wt%인 경우 다른 촉매에 비해 비활성화가 적게 일어난다. 불소 처리를 하지 않은 γ -알루미나의 경우 10% 정도의 낮은 전환율을 보이며 거의 비활성화가 일어나지 않는데 이는 Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 반응 부산물의 생성이 적기 때문이라 할 수 있다. 그러나 생성되는 부산물의 양과 비활성화 속도가 반드시 연관되어 나타나는 것은 아니다. 즉 반응 초기에 올

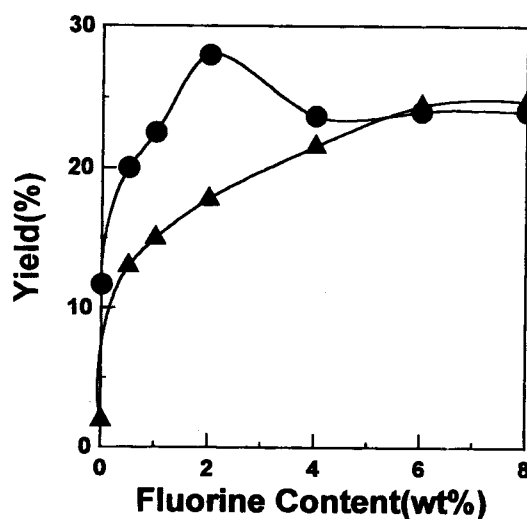


Fig. 2. Influence of fluorine content upon yields of isobutene and side product at reaction time > 5 hr.

Reaction temperature 450 $^\circ\text{C}$, WHSV=3 hr^{-1} , ●: yield of isobutene, ▲: yield of side product

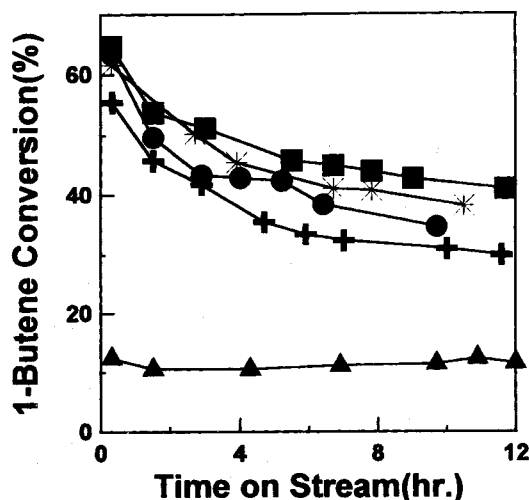


Fig. 3. Plot of conversion with respect to reaction time over fluorinated γ -alumina.

Reaction temperature 450°C , WHSV= 3 hr^{-1} , ▲: 0 wt%, +: 1 wt%, ■: 2 wt%, *: 4 wt%, ●: 8 wt%

리고머의 생성은 기상과 촉매상에서 동시에 일어나며, 이로 인하여 촉매표면상에 코크가 침적되지만 반응이 진행되어 정상상태에 이르면 생성된 올리고머의 대부분이 기상에 존재하기 때문에, 생성된 반응 부산물의 양과 촉매 비활성화 정도가 일치하는 것은 아니다[10].

Fig. 4에는 반응전환율과 이소부텐의 선택도와와의 관계를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 불소의 함량이 2 wt%인 경우 다른 촉매에 비해 같은 전환율에서 이소부텐의 선택도가 높게 나타남을 알 수 있다. 불소첨가에 따른 구조의 변화는 없다고 할 때, 불소 첨가량이 2 wt%인 경우에 촉매의 산 특성의 변화가 1-부텐의 골격 이성화 반응에 적합하다는 것을 나타낸다.

불소 함량에 따른 촉매의 산특성을 분석하기 위해 각 촉매에 피리딘을 흡착시킨 다음 피리딘 신축 진동이 나타나는 $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 범위의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었고, Table 1에는 피크의 위치와 면적을 나타내었다. Fig. 5에서 B라고 표시한 피크는 Brönsted 산점을 나타내는 것으로 1545 cm^{-1} 정도에서 나타난다. 이 피

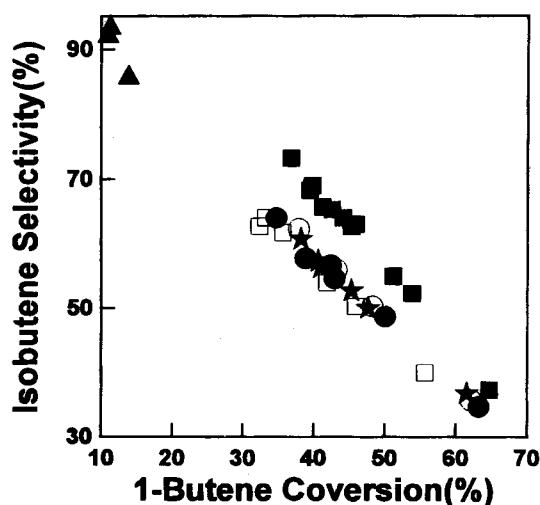


Fig. 4. Plot of isobutene selectivity vs. i-butene conversion over fluorinated γ -alumina.

Reaction temperature 450°C , WHSV= 3 hr^{-1} , ▲: 0 wt%, □: 1 wt%, ■: 2 wt%, ★: 4 wt%, ○: 6 wt%, ●: 8 wt%

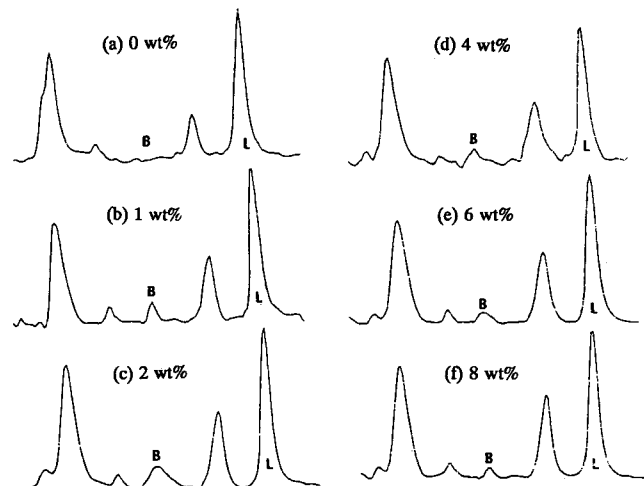


Fig. 5. IR spectra of pyridine adsorbed on fluorinated γ -alumina.

B: Brönsted acid site, L: Lewis acid site

크는 불소 함량에 따라 민감하게 크기가 변화하였으며, Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 그 위치도 약간 변화였다. 예를 들어 2 wt% 촉매의 경우, B 피크의 면적이 넓고, 위치도 1 wt%의 1541.1 cm^{-1} 보다 높은 진동수인 1545.1 cm^{-1} 로 이동하여 불소가 2 wt%인 경우 1 wt%인 경우 보다 강한 Brönsted 산점임을 알 수 있다.

Lewis 산점을 나타내는 L 피크의 면적은 특별한 경향성을 보이지 않으며, 불소 처리를 하지 않은 0 wt% 촉매의 경우 Lewis 산점만 존재하고 Brönsted 산점이 거의 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

그러나 앞에서 나타낸 IR spectra는 펠렛의 두께, 피리딘 흡착시의 압력, 수화정도 및 진공 정도 등에 의하여 영향을 받으므로 각 산점을 나타내는 피크 면적의 절대치 보다는 상대적인 비가 각 촉매의 산특성을 규명하는데는 적합하다고 할 수 있다.

Table 1에서 B/L 값을 보면 2 wt%에서 최대치를 나타내는데, 이러한 경향은 앞에서 나타난 불소함량에 따른 각 촉매의 반응 특성상과도 어느정도 일치하는 결과를 보인다.

3.2. 반응온도의 영향

불소처리된 γ -알루미나상에서 n-부텐의 이성화 반응의 활성 및 선택도에 대한 반응온도의 영향을 조사하였다. 촉매는 활성과 선택성이 가장 좋은 것으로 밝혀진 불소함량이 2 wt%인 γ -알루미나를 사용하여 350°C 에서 500°C 의 온도 범위에서 실험하였고, 각 온도에서 반응 시간이 15시간 이상일 때의 이소부텐 수율 및 반응 부산물의 양을 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 이소부텐의 수율은 450°C 근처에서 최고치(약 27%)를 나타내었고, 일정온도(400°C) 이상에서는 반응 부산물의 양이 상대적으로 크다는 것을 확인할 수 있었다.

Table 1. The location and area for pyridine adsorbed infrared bands of fluorinated γ -alumina

Catalysts X wt% F content	Brönsted sites		Lewis sites		B+L	B/L
	cm^{-1}	area	cm^{-1}	area		
0	-	0	1450.6	2.905	2.905	0
1	1541.2	0.567	1452.5	3.150	3.717	0.18
2	1545.1	1.186	1452.5	3.205	4.391	0.37
4	1545.1	0.621	1452.5	2.698	3.319	0.23
6	1545.1	0.562	1452.5	3.306	3.868	0.17
8	1543.2	0.333	1452.5	3.026	3.359	0.11

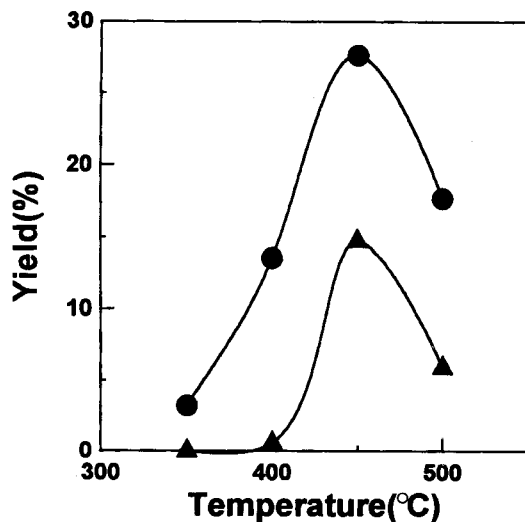


Fig. 6. Influence of temperature upon the yields of isobutene and side product.

WHSV=3 hr⁻¹, ●: yield of isobutene, ▲: yield of side product

낮은 온도범위(350 °C 이하)에서는 부텐 이성체간의 골격 이성화 반응이 너무 느리고, 높은 온도(500 °C)에서는 이소부텐의 생성이 열역학적으로 불리하고 부반응의 진행이 빨라지기 때문에 이소부텐의 수율이 낮고 촉매의 비활성화가 빠르게 일어나는 것으로 나타났다.

3-3. 촉매량에 따른 활성의 변화

가장 활성이 좋게 나타난 2 wt%의 불소가 함침된 γ -알루미나 촉매의 양을 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.5 g으로 달리해 가며 촉매층의 높이와 반응 10시간 이후의 촉매활성을 Table 2에 나타내었다. 촉매의 양이 증가함에 따라 1-부텐의 전환율은 증가하고, 이소부텐의 선택도는 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 촉매의 양이 많아질수록 1-부텐으로부터 생성된 이소부텐 및 2-부텐이 다시 촉매에 재흡착하여 다른 반응 부산물로 전환되기 때문이다. 본 연구에서는 촉매를 0.2 g 사용한 경우(WHSV=3 hr⁻¹) 가장 높은 이소부텐의 수율을 얻을 수 있었다.

3-4. 반응 부산물 분석

1-부텐은 산촉매상에서 쉽게 착체를 형성한 후 다양한 종류의 부산물을 생성시키는데, 주로 촉매상에서 이량체(C₈)가 형성되고 이것이 분해되어 프로필렌이나 펜텐 등이 생성되는 것으로 알려져 있다. 이렇게 생성되는 부산물의 양은 시간에 따라 감소하는 경향을 보이는데 Fig. 7에 전형적인 반응 부산물의 분포를 시간에 따라 나타내었다.

그림에서 보듯이 메탄, 에탄 및 에틸렌 등은 전 실험범위에 걸쳐 소량(1 mol% 이하) 생성된다. 부탄은 가장 느린 비활성화 경로인 수

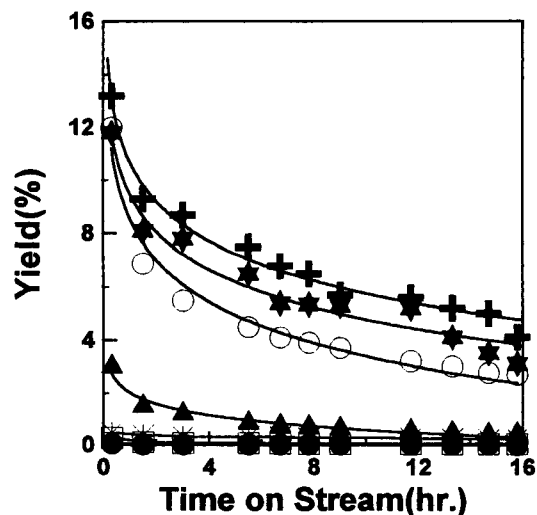


Fig. 7. Side product distribution with respect to reaction time over 2 wt% fluorinated γ -alumina.

Reaction temperature 450 °C, WHSV=3 hr⁻¹, ●: methane, □: ethylene, *: n-butane, ▲: i-butane, ★: propylene, +: pentenes, ○: hexenes

소전이(hydrogen transfer)에 의하여 생성되는데 전환율이 높을 때 소량 검출되며, 촉매 표면에 탈수소생성물(dehydrogenated species)을 남기며 이는 코크 생성의 원인이 된다.

주로 생성되는 반응 부산물은 프로필렌과 펜텐 이성체이며, 이들은 전형적인 카르보니움 메카니즘에 의한 이량화와 분해에 의해 생성된다. 또 다른 반응 부산물로는 헥센 이성체가 있는데, 이것 역시 이량체의 분해에 의해 생성되는 것으로 볼 수 있다. 부반응의 생성 경로를 확인하기 위해 반응물의 분압을 바꾸어가며 실험해 보았다. 열역학적인 측면에서 볼 때 반응물인 1-부텐의 분압을 낮추는 것은 이량체(dimer)의 생성속도와 다른 여러 가지 이분자반응(bimolecular reaction)을 감소시키는 효과를 기대할 수 있다. 분압의 효과를 알아보기 위해 앞의 결과에서 가장 활성이 좋게 나타난 2 wt%의 불소

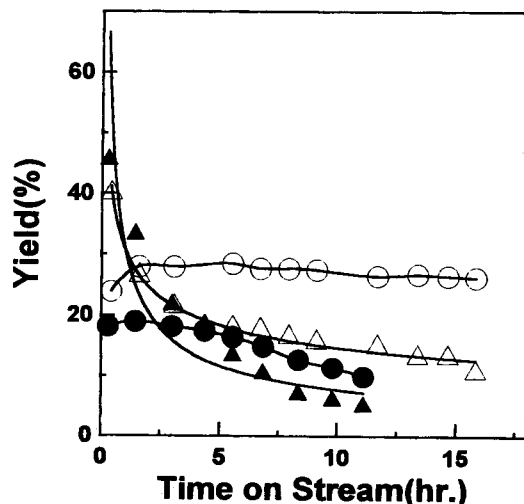


Fig. 8. Influence of reactant dilution upon the yields of isobutene and side products.

Reaction temperature 450 °C, ●, ○: yield of isobutene, ▲, △: yield of side product. open symbol: He/1-butene=6, closed symbol: He/1-butene=2.

Table 2. The variation of catalytic activity with respect to the amount of catalyst after 10-hr reaction at 450 °C

Amount of catalyst (g)	Height of catalyst (cm)	1-Butene conversion (%)	Isobutene selectivity (%)	Isobutene yield (%)
0.1	0.47	29.8	73.7	22.0
0.2	0.93	44.3	64.1	28.4
0.3	1.35	47.4	57.6	27.3
0.5	2.26	49.6	42.4	21.0

를 함침시킨 γ -알루미나 촉매상에서 헬륨/1-부텐의 부피 유속비를 2 및 6으로 달리하면서 반응실험을 수행한 결과는 Fig. 8과 같다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 헬륨/1-부텐의 부피 유속비가 2일 때는 반응 초기의 전환율이 높게 나타나지만 부산물이 많이 생성되어 촉매활성의 감소속도가 빠르고 이소부텐의 수율도 낮은 값(약 18%)을 나타낸다. 부피 유속비가 6일 때는 2일 경우보다 상대적으로 적은 양의 부산물이 생성되고 이소부텐의 최대 수율도 약 28%로 높게 나타난다. 부산물인 옥텐의 이성체는 온도가 높고 분압이 낮은 경우에 열역학적으로 불리하여, 온도가 450 °C이고 헬륨/1-부텐의 부피 유속비가 6인 경우에는 거의 발견되지 않는다. 헬륨/1-부텐의 부피 유속비가 6인 경우, 이소부텐 수율은 반응시간이 5.5시간 경과한 다음 최대값을 보이는데 이는 부피유속비가 2일 때의 1.5시간에 비하여 뒤에 나타난다.

촉매의 활성이 높은 반응초기에는 1차적으로 형성된 이소부텐이 촉매에 재흡착하여 부산물로 전환되지만, 반응 시간이 지남에 따라 2차적인 부가반응속도가 감소하면서 이소부텐의 수율이 최대치를 나타낸다. 이때 촉매의 종류 혹은 온도 및 접촉시간 등의 반응 조건에 따라 부가반응의 정도 및 감소속도가 달라지므로 이소부텐의 수율이 최대치를 나타내는 시간과 수율 감소정도가 달라지는 것으로 생각된다.

4. 결 론

함침법으로 함량을 달리하여 불소처리한 γ -알루미나 촉매를 이용하여 미분형 고정층 흐름 반응기로 1-부텐의 골격 이성화 반응을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 온도를 달리해가며 온도의 영향을 살펴본 결과 450 °C에서 가장 좋은 반응활성과 이소부텐에 대한 선택도를 얻었는데, 이는 높은 온도에서는 부반응의 속도가 빠르고, 낮은 온도에서는 골격 이성화 반응에 의한 이소부텐의 생성 속도가 느리기 때문이었다.

(2) 불소함량을 달리하여 제조한 γ -알루미나의 경우 불소 함량이 2

wt%일 경우 가장 좋은 활성을 얻을 수 있었고, 비활성화의 속도도 다른 불소 함량에 비해 느리게 나타났다. 이는 불소함량에 따라 B산과 L산의 비가 달라지기 때문이었으며, 불소함량이 2 wt%일 때 B산과 L산 비가 가장 높았다.

(3) 반응물인 1-부텐이 비활성 기체에 의해 희석될 경우 이분자 반응에 의한 부반응이 억제되고 비활성화도 느린 속도로 일어났다.

(4) 주된 반응 부산물은 프로펜과 펜텐 이성체였으며, 다른 부산물은 생성량이 미미했다.

감 사

본 연구는 (주)유공이 지원하고 있는 연구결과의 일부이며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Vora, B. V., Bakas, S. T., Denny, R. F. and Verson, R. L.: *Chemical News*, 58(1992).
2. 송영록: 석유화학, 9, 29(1991).
3. 송재천: 공학석사학위논문, 서울대학교(1986).
4. Nortier, P., Fourre, P. and Saad, A. M.: *Appl. Catal.*, 61, 141(1990).
5. Szabo, J., Perrotey, J., Szabo, G. and Cornet, P.: *J. Mol. Catal.*, 67, 79(1991).
6. Bianchi, D., Simon, M. W. and O'Young, C. L.: *J. Catal.*, 145, 551(1994).
7. 백성현, 이화영: 화학공학의 이론과 응용, 1, 1091(1995).
8. Wu, W. Q., Yin, Y. G., Suib, S. L. and O'Young, C. L.: *J. Catal.*, 150, 34(1994).
9. Corma, A. and Fornes, A.: *Appl. Catal.*, 61, 175(1990).
10. Simon, M. W., Suib, S. L. and O'Young, C. L.: *J. Catal.*, 147, 484(1994).