

HY zeolite 촉매 상에서 Si/Al₂ 비가 2-Butanol 탈수반응에 미치는 영향

정은아 · 최현희 · 전종기[†]

공주대학교 화학공학부
330-717 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24
(2014년 10월 6일 접수, 2014년 11월 10일 수정본 접수, 2014년 11월 14일 채택)

Effect of Si/Al₂ Ratio on 2-butanol Dehydration over HY Zeolite Catalysts

Euna Jung, Hyeonhee Choi and Jong-Ki Jeon[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan 330-717, Korea
(Received 6 October 2014; Received in revised form 10 November 2014; accepted 14 November 2014)

요 약

HY 제올라이트 촉매 상에서 2-부탄올의 탈수반응을 통한 부텐 제조에 관한 연구를 수행하였다. 고정층 촉매 반응기에서 2-부탄올 탈수 반응을 수행하였다. HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 비가 증가할 때 2-부탄올의 전환율이 증가하는 경향을 보였는데 이는 산점의 세기가 증가했기 때문으로 해석할 수 있다. 2-부탄올의 탈수반응에 의해 생성된 1-부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐의 선택도는 Si/Al₂ 몰 비의 변화에 큰 영향을 받지 않았다. 따라서, 본 연구에서 사용한 HY 제올라이트 촉매 중에서 Si/Al₂ 몰 비가 60인 촉매가 2-부탄올의 탈수 반응에서 1-부텐의 수율을 최대화하는데 가장 유리한 것을 알 수 있었다. HY (60) 제올라이트 촉매의 경우, 1-부텐의 수율을 최대화하기 위한 최적 반응 온도는 250 °C 이었다.

Abstract – Synthesis of butenes through dehydration of 2-butanol was investigated over HY zeolite catalysts. 2-Butanol dehydration reaction was carried out in a fixed bed catalytic reactor. 2-Butanol conversion was increased with increase of Si/Al₂ ratio of HY zeolite catalysts, which can be ascribed to increase of acid strength with increase of Si/Al₂ ratio. Selectivities to 1-butene, trans-2-butene, and cis-2-butene were not greatly influenced by the change of the Si/Al₂ ratio of HY zeolite. As a result, it was advantageous to use a HY zeolite catalyst with 60 Si/Al₂ ratio for maximizing the yield of 1-butene in the dehydration of 2-butanol. The optimal reaction temperature for maximizing the yield of 1-butene was 250 °C over HY (60) catalyst.

Key words: 2-butanol, Dehydration, HY Zeolite, Si/Al₂, 1-butene

1. 서 론

오늘날의 기초 화학 산업은 나프타 분해공정으로부터 얻는 에틸렌, 프로필렌, C₄유분 등 기초 유분, 기초유분의 유도체, 그리고 플라스틱 등이 근간을 이루고 있다. 그러나 화학 산업 시장이 증가함에 따라, 화학 산업의 경쟁력을 유지하기 위하여 원료 포트폴리오가 천연가스, 석탄 및 바이오매스로 확장되고 있다. 새로운 원료의 도입으로 인하여 새로운 생성물과 중간체가 등장하게 되었고, 이에 따라 혁신적인 기술 및 집적화된 공정이 필요하게 되었다. 또한 기존 제품에 대해서도 경쟁력을 유지하기 위하여 에너지를 적게 사용하고 이산화탄소 배출을 저감하며 투자비를 줄일 수 있는 개선된 공

정의 개발이 필요하게 되었다.

1-부텐 수요는 매년 3~4%의 성장율을 보이고 있으며, 고밀도폴리에틸렌 혹은 선형저밀도폴리에틸렌의 공중합 및 폴리-1-부텐 중합을 위한 단량체로 사용되고 있다. 국내 1-부텐의 연간 수요량은 10만 톤을 넘어서고 있다. 이소부텐은 MTBE의 원료로 사용되며, 특수한 용도를 가진 고분자의 원료로 사용되어 수요가 증가하고 있다. 또한 부텐으로부터 탈 수소화 공정을 거치면 합성고무의 원료인 부타디엔을 제조할 수 있다. 그러나 최근 고유가로 인한 나프타 가격 상승 및 나프타 분해공정의 가동률 하락 등으로 부텐의 수급 불균형으로 가격이 상승하는 추세이다. 특히 최근에 중동의 에탄 분해 공정 및 전 세계 유동층분해공정(FCC)의 신증설이 급속도로 진행되고 있다. 에탄 분해공정은 다량의 에틸렌이 생산되나, C₄유분이 나오지 않는다. 또한 유동층분해공정은 가솔린 혹은 프로필렌 모드로 운전됨에 따라 생성된 C₄유분을 알킬레이트화 하여 가솔린의 옥탄가 향상제로 사용되어 더욱 나프타 분해공정의 가동률을 낮추고 있다. 더욱이 셰일가스의 활용이 본격화되면 C₄유분의 부족현상이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr

이 논문은 공주대학교 박규영 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

훨씬 심해질 것으로 예측되며, 새로운 원료가 개발되지 않는 한 공급부족이 계속 심화될 것으로 전망되고 있다[1].

한편 최근에 Nexant의 PERP 보고서에 의하면 재생 가능한 원료인 바이오매스를 사용하는 공정을 거쳐서 생산된 프로필렌을 ‘Green Propylene’이라고 명명하고 있다[2]. 이를 원용하면 바이오 부탄올로부터 제조된 바이오 부텐 (Bio-butene)을 ‘그린 부텐 (Green Butene)’으로 칭할 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 정유 및 석유화학 공정에서 생산되는 이소 부텐 및 1-부텐의 부족이 심화될 것으로 예상되고 가격이 다른 석유화학 제품에 비하여 상대적으로 더 빠르게 상승될 것으로 예측되기 때문에 그린 부텐의 경제성이 빠른 시일 내에 확보될 것으로 예상된다.

최근 부탄올 탈수반응에 관한 연구에 사용된 촉매들은 크게 제올라이트 계열, 지르코니아 계열, HPW(H₃PW₁₂O₄₀) 및 메조기공 실리카 계열 등의 고체 산 촉매 등이다[3-12]. 이 중에서 제올라이트 촉매는 가격이 비교적 저렴하며, 상업적으로 대량 생산되고 있어서 실제 공정에 적용하기가 용이하다. 제올라이트 촉매는 Si/Al₂의 비에 따라서 산 특성이 달라진다. 본 연구의 목적은 HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 몰 비가 산 특성에 미치는 영향을 조사하고, 이러한 산 특성이 2-부탄올 탈수반응에 미치는 영향을 분석하는 것이다.

2. 실험

2-1. Catalysts characterization

2-부탄올 탈수 반응용 촉매는 Si/Al₂ 몰 비가 각각 5.2, 12, 60인 Y Zeolite를 Zeolyst Co.에서 구입하였다. 암모늄이 치환된 제올라이트 촉매는 500 °C에서 3시간 동안 소성을 해서 수소 치환 형태로 바꾸었고, 이를 HY로 표현하였다. 괄호 안의 숫자는 Si/Al₂ 몰 비를 의미한다.

2-2. Catalysts preparation

촉매의 산세기와 산량을 분석하기 위한 암모니아 승온 탈착 실험(NH₃-TPD)은 BEL JAPAN의 BEL-CAT-B를 사용하였다. 시료 0.023 g을 석영 반응기에 배치하였다. 그리고 시료를 헬륨 분위기(50 ml/min) 하에서 상온부터 500 °C까지 분당 15 °C의 가열속도로 전처리를 하였고, 500 °C에서 한 시간 동안 유지한 후 100 °C로 냉각하였다. 전처리를 마친 촉매는 100 °C에서 암모니아(30%, 질소 밸런스)를 50 ml/min 흐름 하에 30분 동안 흡착하고, 헬륨을 50 ml/min의 유속으로 30분 동안 흘려주어 물리 흡착된 암모니아를 제거하였다. 암모니아를 흡착시킨 촉매는 분당 10 °C의 승온 속도로 650 °C까지 온도를 증가시키면서 헬륨을 50 ml/min의 유속으로 흘려주었고, 탈착되는 암모니아를 열전도도 검출기(TCD)로 측정하였다.

촉매의 산점의 종류를 분석하기 위한 가장 일반적인 방법은 피리딘을 흡착시켜 적외선 흡수 스펙트럼을 조사하는 것이다. Pyridine-IR(Py-IR, Spectrum GX, Perkinelmer) 분석을 위해서는 분말 형태의 촉매를 원형의 디스크의 형태로 만들어야 한다. 이 때 원형 디스크는 시료 0.013 g을 직경 13 mm의 몰드에 넣어 고르게 분포시켜 주고, 시료가 있는 몰드에 1~5 톤의 압력을 가하여 제조하였다. IR 스펙트럼을 측정하기 위하여 고온, 고압 및 진공에서 사용 가능한 in-situ IR 셀을 주문 제작하여 사용하였다. 이 셀의 몸체는 스테인레스 스틸로 제작하였고, 셀의 몸체와 촉매 시료 홀더를 각각 가열할 수 있도록 하였으며 시료 홀더의 온도를 프로그래밍할 수 있도록 하였

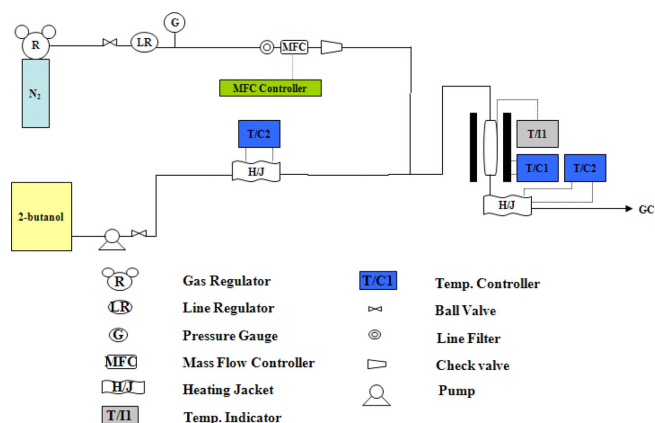


Fig. 1. Experimental set-up for 2-butanol dehydration.

다. 윈도우는 CaF₂(직경 20 mm × 두께 4 mm)를 사용하였으며 윈도우 주변은 냉각수를 흘려서 과열을 방지하였다. 촉매 디스크를 장착시킨 IR 셀은 10⁻³ torr의 진공 상태에서 300 °C까지 가열하여 전처리를 하였다. 전처리를 진행한 시료에 피리딘 증기를 실온에서 30분 동안 흡착시키고, 물리 흡착된 피리딘을 제거하기 위하여 1시간 동안 진공 상태를 유지시켜 주었다. Cell의 온도를 100 °C부터 50 °C 간격으로 300 °C까지 상승시키면서 IR spectrum을 얻었다.

2-3. 2-Butanol Dehydration

탈수 반응 실험의 원료는 고순도 2-부탄올(99.5%)을 Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 탈수 반응은 기상 연속식 고정층 반응기를 사용하여 수행하였다(Fig. 1). 탈수 반응용 반응기는 스테인레스 스틸로 제작하였고 반응기의 내부 직경은 4 mm이다. 시린지 펌프를 사용하여 2-부탄올을 일정한 속도로 주입시켰으며, 질소를 운반가스로 사용하였는데 유량은 질량유량조절기(MFC)를 사용하여 조절하였다. 기상 반응을 진행하기 위해 반응 실험 장치의 전체 관은 가열 밴드로 감아 온도조절기를 통해 2-부탄올의 끓는점보다 높은 120 °C로 가열하였다. 원통형 가열로를 사용하여 반응기를 가열하였고, 촉매 층 바로 위에 장착된 K-type 열전쌍과 온도조절기를 사용하여 반응기의 온도를 조절하였다.

탈수 반응 실험 과정의 구체적인 예를 들면 다음과 같다. 반응기 안에 촉매 0.01 g을 넣어 가열로에 장착하고, 가열로를 이용해 반응기의 온도를 350 °C까지 가열하였다. 2-부탄올을 1 ml/h(액상 기준)로 투입하고 N₂는 200 ml/min로 흘렸다. 이 경우는 WHSV(부탄올 기준)가 80.8 h⁻¹이다. 반응 생성물의 조성은 반응기 출구와 직접 연결된 GC(영원기기 6000 GC)를 이용해 분석하였다. 기상 생성물 0.3 μl를 자동 주입 밸브를 통해서 GC에 주입하여 분석하였고, GC의 컬럼은 HP-Plot-Q(30 m×0.53 mm)를 이용하였으며, 검출기는 불꽃이온화 검출기(Flame ionization detector)를 사용하였다. 그리고 2-부탄올 전환율, 1-부텐 선택도 및 1-부텐 수율은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{전환율(wt\%)} = \frac{\text{소비된 2-Butanol의 중량}}{\text{공급된 2-Butanol의 중량}} \times 100$$

$$\text{1-Butene의 선택도(wt\%)} = \frac{\text{생성된 1-Butene의 중량}}{\text{소비된 2-Butanol의 중량}} \times 100$$

$$\text{1-Butene의 수율(wt\%)} = \frac{\text{생성된 1-Butene의 중량}}{\text{공급한 2-Butanol의 중량}} \times 100$$

3. 결과 및 토론

HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 몰 비에 따른 BET 비표면적을 Table 1에 나타내었다. Si/Al₂ 몰 비가 5.2인 HY 제올라이트 촉매의 비표면적은 660 m²/g으로 가장 낮았다. 12와 60의 Si/Al₂ 몰 비를 가진 HY 제올라이트 촉매의 비표면적은 각각 730 및 720 m²/g으로 비슷한 비표면적을 가지는 것을 알 수 있었다.

제올라이트 촉매의 산 특성은 NH₃와 피리딘과 같은 휘발성 아민의 흡착을 통해 분석할 수 있다. NH₃-TPD 분석은 산의 종류인 브뢴스테드 산과 루이스 산을 구별할 수 없다. 하지만 산의 세기, 산의 분산정도 및 산의 양을 분석할 수 있으므로 유용하게 사용되고 있다. 본 연구에서 사용한 HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 몰 비에 따른 NH₃-TPD 결과는 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. NH₃-TPD 분석 결과 그래프의 피크 적분 면적은 암모니아의 탈착량을 나타내는 것으로서 시료가 가진 산점의 양과 같다. 또한 피크의 온도로부터 산의 세기를 분석할 수 있다. HY (60) 및 HY (12) 촉매는 약 250 °C 기준으로 강한 세기의 산점과 약한 세기의 산점의 두 가지 피크를 확인할 수 있다. 150 °C 부근의 피크는 약한 세기의 산점을 나타내며, 350 °C 부근에 나타나는 피크는 강한 세기의 산점을 나타낸다[13, 14]. HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 몰 비가 증가할수록 전체적인 피크의 면적은 감소하였다. 즉 Si/Al₂ 몰 비가 증가할수록 산점의 양이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 몰 비가 5.2 일 때, NH₃의 탈착 온도가 약 150 °C 부근에서 탈착되었으며, 고온에서 탈착 피크는 뚜렷하게 구분되지 않고 150 °C 피크의 shoulder 형태로 넓게 나타났다. 이는 HY (5.2) 제올라이트 촉매는 주로 약한 세기의 산점이 많이 분포되어 있다는 것을 의미한다. 반

Table 1. Effect of Si/Al₂ ratio on BET surface area of HY zeolite catalysts

Catalysts	Si/Al ₂ Ratio	BET Surface Area (m ² /g)
HY	5.2	660
	12	730
	60	720

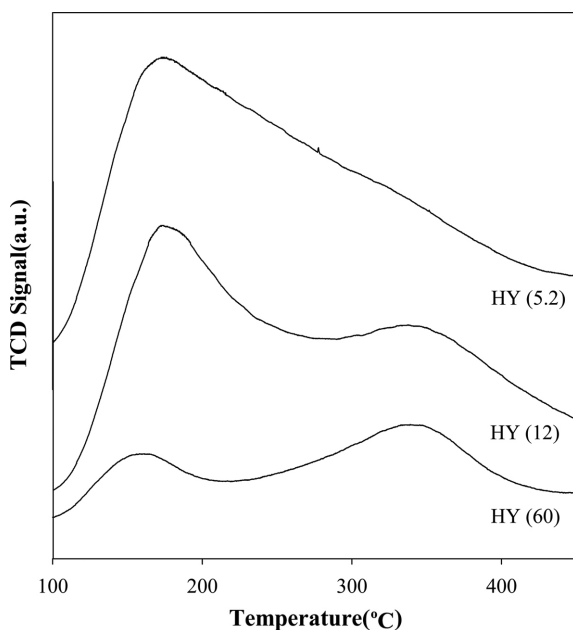


Fig. 2. Effect of Si/Al₂ ratio on NH₃-TPD profile over HY zeolite catalysts.

Table 2. NH₃ consumption during NH₃-TPD over HY zeolite catalysts

Catalysts	Desorbed NH ₃ over weak acid site (mmol g ⁻¹)	Desorbed NH ₃ over strong acid site (mmol g ⁻¹)
HY (5.2)	12.5	-
HY (12)	8.9	2.1
HY (60)	2.1	3.5

면에, Si/Al₂ 몰 비가 12인 또는 60인 HY 제올라이트 촉매는 150 °C와 350 °C에서 뚜렷하게 두 개의 NH₃의 탈착 피크를 관찰할 수 있다. HY (12) 제올라이트 촉매는 150 °C 피크의 면적이 350 °C에서의 피크의 면적 보다 크지만, HY (60) 촉매는 350 °C 피크의 면적이 150 °C에서의 피크의 면적보다 컸다. 즉 Si/Al₂ 몰 비가 증가할수록 150 °C의 피크 대비 350 °C의 피크의 상대적인 비가 증가하는 경향을 나타내는데 이는 약한 세기 산점보다 강한 세기의 산점이 증가한다는 것을 보여준다. HY 제올라이트 촉매의 NH₃-TPD 분석 결과를 종합하면 Si/Al₂ 몰 비가 증가할수록 전체적인 산점의 양은 감소하지만, 산점의 세기는 강해지는 것을 확인할 수 있다.

HY 제올라이트 촉매에 존재하는 산의 종류를 확인하기 위해 Py-IR 실험을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 산에는 여러 가지 종류의 산이 있으며, 그 중에 브뢴스테드 산점(B 산점)은 양성자를 내어줄 수 있는 산점이며, 루이스 산점(L 산점)은 비공유 전자쌍을 받을 수 있는 산점이다. 또한 silanol 기(Si-OH)에 수소 결합되어 있는 약한 결합(H 산점)이 존재할 수 있다[11]. 이 H 산점은 루이스 산점에 비해서 매우 약한 산점이기 때문에 온도를 증가시키면 쉽게 사라지는 산점이다. Py-IR 실험을 통해서 촉매의 산점을 분석할 때 L 산점과 H 산점을 정확히 구별하기 위해서는 탈착온도를 상승시켜 피크의 변화 여부를 구분할 수 있다.

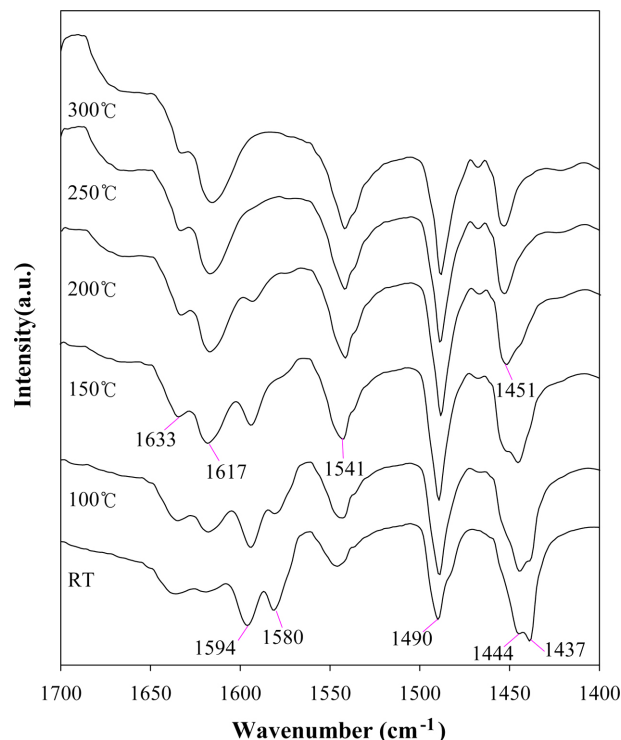


Fig. 3. Effect of temperature on pyridine-IR spectra over HY (5.2) zeolite catalyst (pressure : 10⁻³ torr).

Fig. 3에 나타난 바와 같이 1437 cm⁻¹의 피크는 온도를 증가시켰을 때 100 °C까지는 남아있었지만, 150 °C 이상부터는 피크가 사라졌다. 또한 1444 cm⁻¹에 나타난 피크는 1437 cm⁻¹ 피크와 유사하게 200 °C 까지 피크가 존재하다가 그 이상의 고온에서는 피크가 사라졌다. 즉 1437 cm⁻¹ 및 1444 cm⁻¹ 나타난 피크는 약한 산점인 H 산점 또는 물리흡착된 피리딘에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 1580과 1594 cm⁻¹ 피크도 온도가 증가함에 따라 사라지는 것으로 보아 H 산점으로 볼 수 있다. 반면에 1451 cm⁻¹ 및 1617 cm⁻¹에 나타난 피크는 온도를 300 °C까지 가열시켜도 남아있다. 즉 산점의 세기가 비교적 강하여 루이스 산점으로 볼 수 있다. 또한 1490 cm⁻¹는 브뢴스테드 산점과 루이스 산점 모두에 기인하는 피크로 알려져 있으며, 1541과 1633 cm⁻¹의 피크는 브뢴스테드 산점이 존재함을 의미한다[11]. 즉, HY (5.2) 제올라이트 촉매는 루이스 산점, 브뢴스테드 산점 및 약한 세기의 H 산점을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 이전 연구 결과에 의하면 Si/Al₂ 몰 비가 증가하면 Py-IR 스펙트라에서 전체적으로 피크의 크기가 작아져서 산점의 양이 감소하는 것을 확인한 바 있으며[15], 이는 NH₃-TPD에서 나타난 경향과 일치한다.

고정층 촉매 반응기에서 상압 및 WHSV 80.8 h⁻¹의 조건에서 2-부탄올 탈수 반응을 수행하였을 때, HY 촉매의 Si/Al₂ 몰 비가 2-부탄올 전환율에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타냈다. 반응 온도가 150 °C 일 때는 모든 촉매 상에서 전환율이 약 10% 미만이었으나, Si/Al₂ 몰 비에 따른 전환율의 차이는 보이지 않았다. 반응 온도가 200 °C 이상의 범위에는 Si/Al₂ 몰 비가 증가하면 2-부탄올 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 특히 반응 온도가 350 °C에 이르면 HY (60) 촉매의 2-부탄올 전환율은 99% 이상에 달했다. Fig. 2의 NH₃-TPD 결과에 나타난 것처럼 Si/Al₂ 몰 비가 커질수록 산점의 양은 감소하지만 산의 세기가 강해진다. 즉, HY 제올라이트 촉매에서 Si/Al₂ 몰 비가 증가하면 2-부탄올 전환율이 증가하는 것은 산점의 세기가 강해졌기 때문으로 해석할 수 있다.

Fig. 5는 HY 촉매를 사용하여 2-부탄올의 탈수반응에 의해 생성된 1-부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐의 선택도를 나타냈다. 1-부텐의 선택도는 반응 온도 변화에 상관없이 약 40-45%를 유지하였다. 또한 HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 몰 비가 1-부텐의 선택도에 미치는 영향도 뚜렷하지 않았다. 시스-2-부텐의 선택도는 1-부텐의 결과와 유사하게 약 40%를 나타냈고, 반응 온도가 증가함에 따라 약

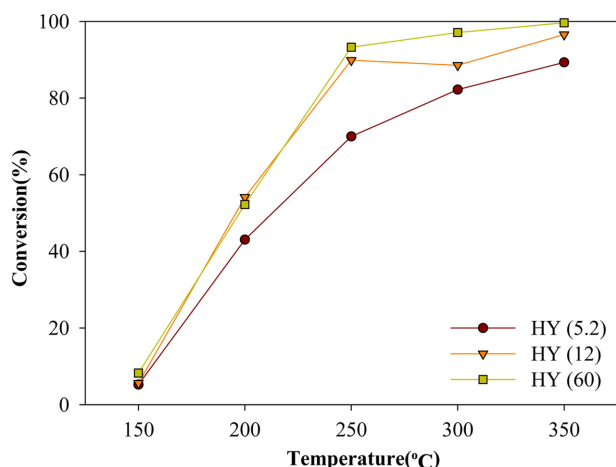


Fig. 4. Effect of Si/Al₂ ratio on 2-butanol conversion (pressure : 1 atm, T-O-S : 2 hr, WHSV : 80.8 h⁻¹).

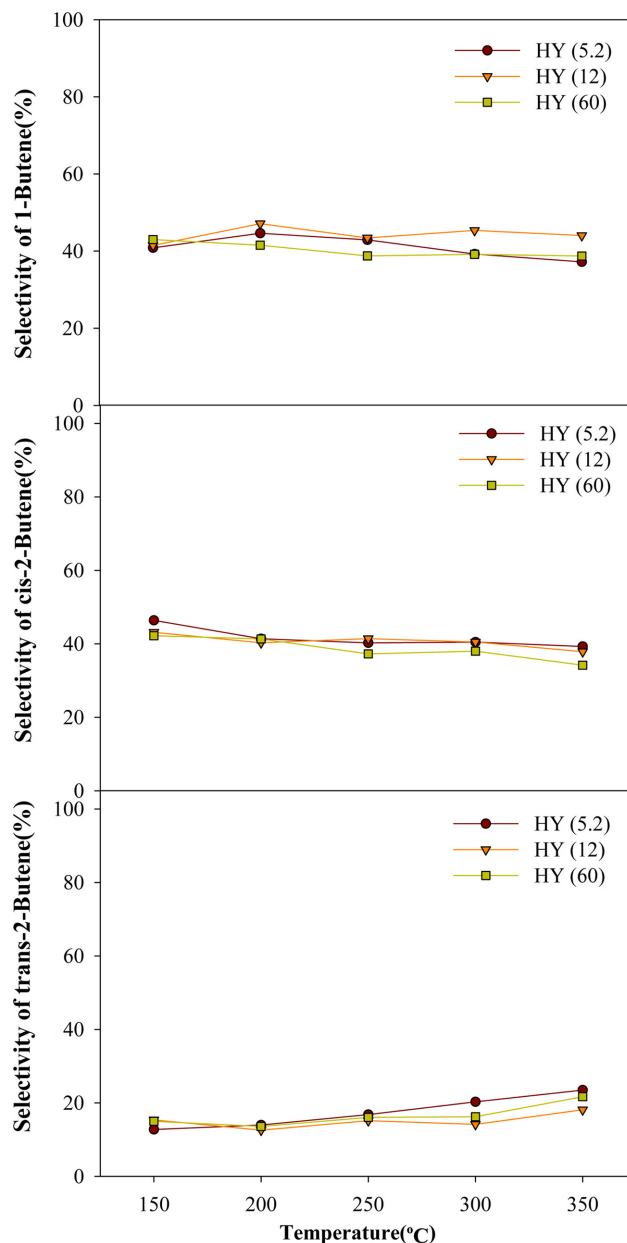


Fig. 5. Effect of Si/Al₂ ratio on selectivity in 2-butanol dehydration (pressure : 1 atm, T-O-S : 2 hr, WHSV : 80.8 h⁻¹).

간 감소하였으나, Si/Al₂ 몰 비의 변화에는 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 한편 트랜스-2-부텐의 선택도는 1-부텐과 시스-2-부텐의 선택도에 비해서 훨씬 낮게 나타났으며, 반응 온도가 증가함에 따라 약간 증가하였다. Si/Al₂ 몰 비에 따른 트랜스-2-부텐의 선택도의 변화도 크지 않았다.

2-부텐과 비교하면 1-부텐의 수요가 더 많기 때문에 2-부탄올 탈수 반응을 통해서 1-부텐의 수율을 최대화 하는 것이 유리하다. Fig. 6에 2-부탄올 탈수 반응의 1-부텐 수율을 나타냈다. Si/Al₂ 몰 비가 60인 촉매에서 1-부텐 수율이 가장 높았다. 이는 앞에서 확인한 바와 같이 Si/Al₂ 몰 비가 커질수록 산의 세기가 강해져서 2-부탄올 전환율이 증가함에 따라 1-부텐의 수율이 증가한 것이다. 즉, HY 제올라이트 촉매를 이용한 2-부탄올의 탈수 반응에서 Si/Al₂ 몰 비가 증가하면 1-부텐 선택도는 유지하면서 2-부탄올 전환율이 증가하여 1-부텐의

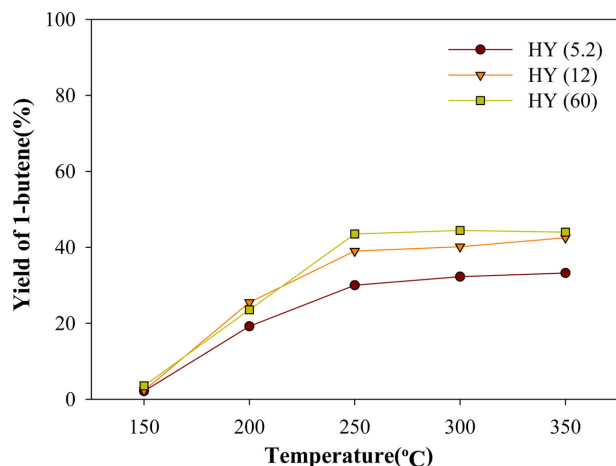


Fig. 6. Effect of Si/Al₂ ratio on 1-butene yield in 2-butanol dehydration (pressure : 1 atm, T-O-S : 2 hr, WHSV : 80.8 h⁻¹).

수율을 증가시키는데 유리한 것을 알 수 있다. 가장 높은 1-부텐 수율을 보인 HY (60) 제올라이트 촉매의 경우, 반응 온도를 250 °C까지 증가시키면 1-부텐 수율이 증가하였으나 그 이상의 반응 온도에서는 1-부텐 수율이 더 이상 증가하지 않았다. 따라서 HY (60) 제올라이트 촉매 상에서 1-부텐의 수율을 최대화하기 위한 최적 반응 온도는 250 °C 이었다.

4. Conclusion

HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 몰 비가 증가할수록 전체적인 산점의 양은 감소하지만, 산점의 세기는 강해지는 것을 확인하였다. 또한 HY 제올라이트 촉매는 루이스 산점, 브뢴스테드 산점 및 약한 세기의 H 산점을 가지고 있다. 고정층 촉매 반응기에서 2-부탄올 탈수 반응을 수행하였을 때, Si/Al₂ 몰 비가 증가하면 산점의 양은 감소하지만 산의 세기가 강해져서 2-부탄올 전환율이 증가하였다. 2-부탄올의 탈수반응에 의해 생성된 1-부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐의 선택도는 Si/Al₂ 몰 비의 변화에 큰 영향을 받지 않았다. HY 제올라이트 촉매를 이용한 2-부탄올의 탈수 반응에서 Si/Al₂ 몰 비가 증가하면 1-부텐 선택도는 유지하면서 2-부탄올 전환율이 증가하여 1-부텐의 수율을 증가시키는데 유리한 것을 알 수 있다. 가장 높은 1-부텐 수율을 보인 HY (60) 제올라이트 촉매의 경우, 반응 온도를 250 °C까지 증가시키면 1-부텐 수율이 증가하였으나 그 이상의 반응 온도에서는 1-부텐 수율이 더 이상 증가하지 않았다. 따라서 HY (60) 제올라이트 촉매 상에서 1-부텐의 수율을 최대화하기 위한 최적 반응 온도는 250 °C 이었다.

Acknowledgement

This work was supported by a research grant from Kongju National University in 2014.

References

1. Ko, M. S., Jeon, J. K., Cho, S., Lee, S. J. and Lee, J. H., "Process of the Selective Production of 1-Butene through Positional Isomerization from 2-Butenes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(4), 692-696(2008).
2. Nexant and Chemical Strategies, "Biobutanol: The Next Big Bio-fuel," New York, USA (2009).
3. Macht, J., Baertsch, C. D., May-Lozano, M., Soled, S. L., Wang, Y. and Iglesia, E., "Support Effects on Brønsted Acid Site Densities and Alcohol Dehydration Turnover Rates on Tungsten Oxide Domains," *J. Catal.*, **227**(2), 479-491(2004).
4. Herrera, J. E., Kwak, J. H., Hu, J. Z., Wang, Y. Peden, C. H. F., Macht, J. and Iglesia, E., "Synthesis, Characterization, and Catalytic Function of Novel Highly Dispersed Tungsten Oxide Catalysts on Mesoporous Silica," *J. Catal.*, **239**(1), 200-211(2006).
5. Macht, J., Janik, M. J., Neurock, M. and Iglesia, E., "Mechanistic Consequences of Composition in Acid Catalysis by Polyoxometalate Keggin Clusters," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10369-10379(2008).
6. Herrera, J. E., Kwak, J. H., Hu, J. Z., Wang, Y. and Peden, C. H. F., "Effects of Novel Supports on the Physical and Catalytic Properties of Tungstophosphoric Acid for Alcohol Dehydration Reactions," *Top. Catal.*, **49**, 259-267(2008).
7. West, R. M., Braden, D. J. and Dumesic, J. A., "Dehydration of Butanol to Butene Over Solid Acid Catalysts in High Water Environments," *J. Catal.*, **262**(1), 134-143(2009).
8. Macht, J., Carr, R. T. and Iglesia, E., "Functional Assessment of the Strength of Solid Acid Catalysts," *J. Catal.*, **264**, 54-66(2009).
9. Bedia, J., Ruiz-Rosas, R., Rodríguez-Mirasol, J. and Cordero, T., "Kinetic Study of the Decomposition of 2-Butanol on Carbon-Based Acid Catalyst," *AIChE J.*, **56**(6), 1557-1568(2010).
10. Zhang, D., Al-Hajri, R., Barri, S. A. and Chadwick, D., "One-step Dehydration and Isomerisation of n-butanol to Iso-butene over Zeolite Catalysts," *Chem. Commun.*, **46**, 4088-4090(2010).
11. Jeon, J. K., Lee, H. J., Yim, J. H., Kim, Y. S., Lee, S. J., Park, Y. K., Shon J. K. and Kim, J. M., "Selective Synthesis of 1-butene Through Positional Isomerisation of 2-butene over Mesoporous Silica MCM-41," *Catal. Lett.*, **119**, 179-184(2007).
12. Lee, H. I., Park, H. J., Park, Y. K., Hur, J. Y., Jeon, J. K. and Kim, J. M., "Synthesis of Highly Stable Mesoporous Aluminosilicates from Commercially Available Zeolites and Their Application to the Pyrolysis of Woody Biomass," *Catal. Today*, **132**(1-4), 68-74(2008).
13. Liu, C., Gao, X., Zhang, Z., Zhang, H., Sun, S. and Deng, Y., "Surface Modification of Zeolite Y and Mechanism for Reducing Naphtha Olefin Formation in Catalytic Cracking Reaction," *Appl. Catal. A: Gen.*, **264**, 225-228(2004).
14. Sun, C. M. and Li, G., "Vapor-phase Isomerization of Endo-tetrahydrodicyclopentadiene to Its Exo Isomer Over Zeolite Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **402**, 196-200(2011).
15. Kim, J. H., Kim, J. Y., Peak, E. S., Han, J. S., Kwon, T. S., Peak, Y. K. and Jeon, J. K., "Isomerization of Endo-tetrahydrodicyclopentadiene over Y Zeolite Catalyst," *Appl. Chem. Eng.*, **25**(1), 66-71(2014).