

12-텅스토인산 촉매와 polyphenylene oxide 막으로 구성된 shell & tube 형 막반응기에서 MTBE (methyl tert-butyl ether) 분해 반응

송인규·이화영·김재진\*

서울대학교 공과대학 화학공학과  
\* 한국과학기술연구원 분리막연구실

MTBE Decomposition in a Shell & Tube Type Membrane Reactor Comprising 12-Tungstophosphoric Acid Catalyst and Polyphenylene Oxide Membrane

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

Dept. of Chem. Eng., Seoul National University  
\* Membrane Lab., KIST

촉매막반응기란 반응기와 분리막이 동시에 하나의 과정으로 결합된 unit로, 촉매막반응기를 사용할 경우 가역 반응에서 막을 통한 생성물의 선택적 제거는 화학 평형이동을 유발시켜 열역학적으로 얻을수 있는 평형 전환율보다 높은 전환율을 얻을 수 있다. 본 연구는 이러한 촉매막반응기의 성능에 대한 실험적 연구로, 산 촉매하에서 일어나는 MTBE 분해반응을 12-텅스토인산 촉매상에서 수행하였다.

나프타 분해 공정에서 생성되는 C<sub>4</sub> 에서 isobutene을 분리하는 공정으로 MTBE 합성 및 분해반응이 있다. C<sub>4</sub> 유분과 메탄올을 반응시키면 isobutene만이 선택적으로 메탄올과 반응하여 MTBE가 되며, 합성된 MTBE를 다시 분해하면 순수한 isobutene을 얻을 수 있다. MTBE분해는 산촉매하에서 이루어지며 통상적으로 170-200°C의 반응온도와 5-6기압의 반응압력하의 고정상 반응기에서 이루어지고 있다. 주로 사용되는 촉매로는 실리카-알루미나, Amberlyst 15와 같은 이온교환수지 촉매등이 있는데 이때 MTBE전환율은 약 92-98%정도이다. 반응에는 과열의 수증기를 사용하여 생성물인 메탄올의 탈수에 의한 dimethylether로의 전화를 방지하며, 물에 의해 제거된 메탄올은 fractionator를 걸쳐 다시 회수되어 MTBE합성공정에 다시 사용된다.

산촉매 특성이 강한 12-텅스토인산은 adsorbate의 특성에 따라 특이한 흡착능력을 보인다. 올레핀과 같은 비극성 물질은 촉매의 표면 (표면적이 10m<sup>2</sup>/g이하)에만 흡착하여 흡착량이 매우 작다. 그러나 물, 알콜, 피리딘, 에테르 같은 극성 물질은 촉매의 표면뿐만 아니라 촉매의 bulk 깊숙히 흡착되어 pseudo-liquid phase를 이루며 흡착량 역시 매우 크다. 본 연구에서는 이런 특이한 흡착특성을

보이는 12-텡스토인산을 반응촉매로 사용하고, 고분자막으로는 polyphenylene oxide막을 사용한 막반응기[1,2]를 구성하여 MTBE 분해반응을 수행하였다.

MTBE의 흡착량은 3.3 molecules/polyanion 으로 흡착은 대부분 촉매의 bulk에서 일어나며 따라서 반응 역시도 촉매의 bulk phase에서 일어난다. 반응 실험결과 MTBE분해반응은 가역반응으로 나타났다. PPO막을 통한 메탄올의 투과도는 MTBE나 isobutene에 비해 약 10배 정도 크게 나타났으며, 막반응기에 가역반응인 MTBE 분해반응을 적용할 경우 막을 통한 메탄올의 선택적이고 연속적인 제거는 product deficient 한 방향 (분해반응이 우월한 방향) 으로 화학 평형을 이동시켜 평형 전환율보다 높은 전환율을 얻을 수 있었다. 메탄올과 isobutene의 촉매에로의 흡착량은 각각 3.3 및 0.13 molecules/polyanion 로 메탄올의 흡착은 대부분 bulk에서 일어나지만 isobutene의 흡착은 촉매의 표면에서 일어남을 알 수 있었다. 막반응기에서 메탄올의 선택적 제거는 메탄올의 촉매 bulk 내 재흡착 기회를 적게하며, 경쟁적 흡착이 가능한 촉매의 bulk에 MTBE 가 흡착할 수 있는 기회가 더 많아지기 때문에 MTBE의 전환율은 역시 증가 할 수 있다. 따라서 막반응기를 사용하면으로써 얻을 수 있는 전환율의 증가는 메탄올의 선택적 제거에 따른 화학평형 이동 및 촉매의 특이한 흡착 특성에 기인한다고 결론 지을 수 있다.

막반응기에서 이루어지는 메탄올의 선택적 제거는 실제공정에서 평형전환율을 증가시킬 뿐만 아니라 메탄올 회수가 용이하여 fractionator를 걸치지 않고 메탄올의 재 사용이 가능하며, dimethylether로의 전화를 방지하기 때문에 과열의 수증기를 사용하지 않아도 된다는 장점을 지니게 된다.

[1] 김재진, 이화영, 송인규, 특허출원 91-23504.

[2] In Kyu Song, Wha Young Lee and Jae-Jin Kim, Applied Catalysis, 1992 (under pressing).