

환원온도가 Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매에서 iso-butene 의 골격 이성질화반응에 미치는 영향

조새정, 김성민, 김동희, 김성수*, 김진걸
충남 아산시 순천향대학교 신소재화학공학부
대전광역시 유성구 한국에너지기술연구원 청정에너지연구부*

Effect of reduction Temperature on the Skeletal Isomerization of iso-butene over Pt/MoO₃/SiO₂ Catalyst

Sae Jung Cho, Seong Min Kim, Dong Hei Kim, Seong-Soo Kim*, Jin Gul Kim
Division of Material and Chemical Eng., Soonchunhyang Univ., Asan 337-745, Korea
Clean Energy Research Dept., Korea Institute of Energy Research, Yusongku, Daejeon*

Abstract

Effect of H₂ spillover rate as function of reduction temperature on reaction kinetics was evaluated. Reaction kinetics including yield, conversion, activation energy and selectivity of 1-butene isomerization over Pt/HxMoO/SiO were measured as reaction temperature was increased. While conversion of 1-butane was decreased, yield of iso-butene was increased. Two kinds of reaction mechanism were proposed from the change of selectivity as function of temperature.

Key words : H₂ spillover, Pt/HxMoO/SiO, 1-butene, iso-butene, isomerization,

1. 서론

MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)는 환경오염에 대한 세계 각국의 우려에 따라 자동차 배기가스의 공해 배출물을 감소시키고자 하는 노력에 의해 80년대 중반부터 각광을 받기 시작했다. 그 동안 자동차 휘발유에는 옥탄가 향상제로서 알킬 납(TML, TEL)이 유연 휘발유에 사용되어 왔다. 그러나 납 성분의 독성 및 공해물질 발생으로 인해 이를 대체시키기 위한 노력의 일환으로 메탄올, 에탄올, TBA, MTBE, TAME, ETBE 등 산소를 함유하는 화합물 즉, 함 산소 화합물을 일정량

첨가하여 사용함으로써 자동차 배기가스중의 탄화수소, 일산화탄소 배출량을 감소시킬 수 있어 환경보호라는 범세계적인 요구에 부응하게 됐다. MTBE는 옥탄가, 증기압, 끓는점 등의 여러 측면에서 우위를 차지하고 있어 무연휘발유의 첨가제로 중심적인 역할을 하고 있다.

MTBE는 메탄올과 iso-butene의 액상발열 가역반응으로서 산성 촉매 하에서의 접촉반응에 의해 생성되는데 이중 iso-butene은 n-butene의 골격 이성질화 반응에 의하여 제조된다.

1-butene 골격 이성질화 반응의 수율은 상압 공정시 온도의 함수에 의해 제한되며 부반응이 없을 경우 열역학적 평형상태에서 최대 수율에 도달하게 된다. 1-butene 의 iso-butene 으로의 골격이성질화 반응은 발열반응으로서 열역학적으로 저온에서 최고수율을 나타내며 반응 결정단계로는 carbonium 이온의 형성과 생성된 이온의 골격 이성질화에 따른 iso-butene 생성의 2 단계로 보고되어 있으며 산점이 iso-butene 의 생성량을 조절하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 400C 이하의 여러 농도에서 Pt/MoO₃ 로 구성된 촉매계를 이용하여 수소에 의한 환원 반응을 연구하고자 한다.

2. 실험 방법

미국 Aldrich 사의 ammonium heptamolybdate 를 SiO₂ 에 함침한 후 전기로에서 500°C 하에 10 시간 이상 소성하여 SiO₂ 표면에 orthorhombic 상의 MoO₃ 가 SiO₂ nm 당 5 atom Mo 을 형성되는 MoO₃/SiO₂ 를 제조하였다. H₂PtCl₆.xHO (Aldrich Co.)를 0.3% 의 구성비로 MoO/SiO₂ 에 함침한 후 100°C 에서 12 시간 이상 건조한 후, 300°C 에서 소성하였다. 실험에 사용된 촉매는 수소 환원 조건에 따라 None 처리, 100°C 처리, 200°C 처리, 300°C 처리, 400°C 처리 조건으로 구분되었다. 골격이성질화 반응에는 촉매 100mg 를 4% H₂/N₂ 로 30 sccm 조건에서 환원 조건에 따라 사전 처리하였다. 반응전 4% H₂/N₂ 를 6 sccm, 1hr 조건에서 상온에서 촉매를 전처리하였다. 반응은 Union Gas 사의 1% 1-butene, 99% N₂ 로 구성된

순도 99.999%의 혼합 가스를 24 sccm 사용하였으며, 4% H₂/N₂ 를 6 sccm 조건에서 병행하여 반응 가스로 사용하였다. Mass flow controller 로 1 기압 조건 하에 반응 온도를 승온하여 각 반응 온도에서의 전환율을 측정하였으며 실제 유량은 bubble meter 로 재 점검하였다.

1-butene 의 골격 이성질화 반응은 Alltech N-Octane/Porasil C 80/100 column 을 장착한 영인 gas chromatograph 680D 및 영인 520B 적분기를 사용하여 분석하였다. 표준 시료는 현대정유의 HP gas chromatogram 결과와 Matheson Co.의 표준 iso-butene 을 사용하여 재점검하였다.

3. 결과 및 고찰

수소로 none 처리, 100°C 처리, 200°C 처리, 300°C 처리, 400°C 처리 촉매 하에 반응 온도 변화에 따른 반응 수율을 Figure 1,2 에 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 반응속도가 빨라져서 전환율이 증가하는 것을 확인하였다

Figure 3, 4 에서 나타난 바와 같이 선택도는 환원온도가 증가하여 200°C 까지는 일정하게 증가하는 것으로 추정되나 환원온도가 200°C 이상이 되면 선택도가 달라짐을 확인했다. 이것은 촉매로 사용되었던 MoO_x 에 있는 산소의 양이 줄어들기 때문에 선택도가 달라지는 것으로 추정된다.

반응 온도가 증가함에 따라, 생성물중 수소 첨가 반응에 의하여 생성되는 2-butene 수율은 감소하는 반면, 이성질화 반응에 의하여 생성되는 iso-butene

수율은 증가하는 것을 알 수 있었다. 환원 온도가 증가할수록 반응 전환율이 감소하는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

전환율은 반응 온도의 증가에 따라 증가하는 것으로 판단되며, 촉매 환원 온도가 증가할수록 전환율은 감소한다. 환원온도가 200°C 를 기준으로 이하, 이상에서 활성화 에너지가 달라지는 것을 관찰하였다. 이에 따라 촉매 환원 상태에 따라 두가지 반응 기구가 존재하는 것으로 판단된다.

5. 참고 문헌

1. Mills. G.A., Heinemann, H., Milliken, T.H. and oblad,A.G. : Ind. Eng. Chem., 45,134(1953)
2. Weisz, P : Adv. Catal., 13, 137 (1962)
3. G. Onyestyaki, L. V.. Rees, Microp. Mesop. Mat., 43, 73 (2001)
4. J. G. Santiestteban, D. C. Calabro, W. S. Borghard and R. B. Bastian, J. Catal. 183, 314 (1999)
5. T. Matsuda, F. Uchijima, S. Endo and N. Takahashi, Appl. Catal., 176, 91 (1998)
6. J. G. Kim, J. Korean. Ind. Chem. Eng., 11, 541 (2000)
7. J. Szabo and J. Perrotey, J. Mol Catal., 67, 79 (1991)

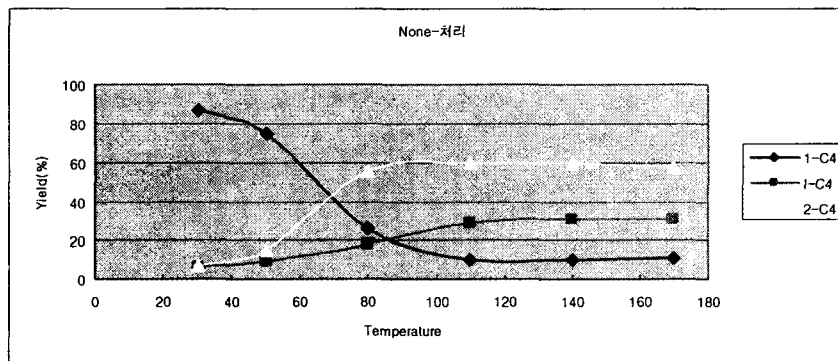


Figure 1. Effect of reaction temperature on yield of nonreduced Pt/MoOx/SiO2

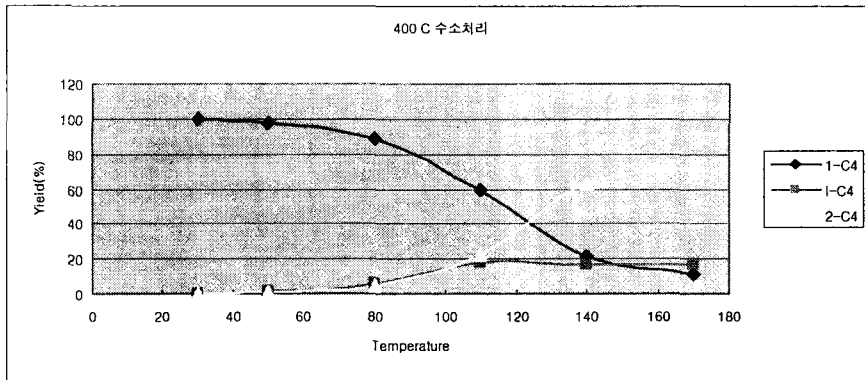


Figure 2. Effect of reaction temperature on yield of 400°C reduced Pt/MoOx/SiO2

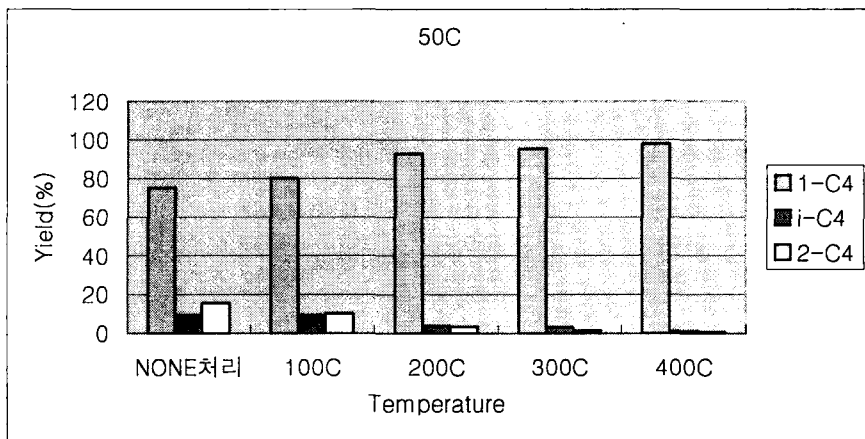


Figure 3. Effect of reduction temperature on reaction selectivity at 50C

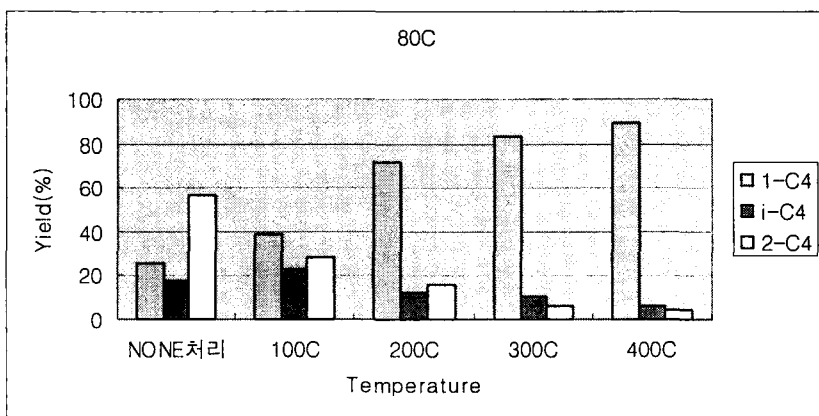


Figure 4. Effect of reduction temperature on reaction selectivity at 80C