

이온교환수지 촉매를 이용한 옥탄가 향상제인 TAME 합성반응의 연구

박진화

전남대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 11월 7일 접수, 1996년 8월 27일 채택)

A Study over Catalytic Behavior Octane Enhancer, TAME Synthesis with Ion Exchange Resin Catalysts

Jin-Hwa Park

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757, Korea
(Received November 7, 1995, Accepted August 28, 1996)

요약: 성질이 서로 다른 그물 구조형 이온교환수지인 Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet)와 Amberlyst XN-1010을 가지고 고정층 상압 유통식 반응장치에서 옥탄가 향상제인 TAME 합성반응을 행하였다. Amberlyst-15가 Amberlyst-15(wet)와 Amberlyst XN-1010에 비해 활성이 좋았는데 그 이유는 겔형 미세입자 내부 활성점의 반응참여 정도가 크기 때문으로 생각되며, TAME 합성반응의 최적 조건들은, 반응온도=135°C, 반응물 몰비(MeOH/I.A.A.)=1.0~4.0, W/F=2.0~4.0 gr.-cat. hr/gr.-mole일 때이었다. X-ray 회절 분석결과 $2\theta=20$ 에서 styrene divinyl benzene이 가교결합을 나타냈으며, DSC 분석결과 열적 안정성의 순서로는 Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet) 및 Amberlyst XN-1010이었다. 본 실험에서 구한 TAME 합성의 겔보기 활성화 에너지 값은 Amberlyst-15: Ea=12.36 kcal/mole, Amberlyst-15(wet): Ea=12.46 kcal/mole 및 Amberlyst XN-1010: Ea=14.72 kcal/mole이었다.

Abstract: TAME synthesis was studied in a fixed bed reactor with 3 different types of exchanged resins i.e., Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet) and Amberlyst XN-1010. Amberlyst-15 has highest activity, presumably due to the higher reaction participation of the inner active sites of gel shape microparticulate resin structure. The optimum reaction conditions for TAME synthesis were found as follows ; reaction temperature of 135°C, molar ratio(MeOH/I.A.A.) of 1.0~4.0 and W/F of 2.0~4.0 gr.-cat. hr/gr.-mole. The cross-linking bond of styrene divinyl benzene was observed at $2\theta=20$ in XRD pattern. The DSC analysis showed that the thermal stability was in order of Amberlyst-15>Amberlyst-15(wet)>Amberlyst XN-1010. The apparent activation energies of TAME synthesis reaction with Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet) and Amberlyst XN-1010 were 12.36, 12.46 and 14.72 kcal/mole, respectively.

1. 서 론

이온교환수지는 1935년 Adams와 Holmes[1-2]가 페놀수지를 기반으로 한 양이온교환수지를 제조한 이

래로 비교적 단기간에 실용화되어 유기화학, 무기화학 및 생화학 등 많은 분야에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있다. 이온교환수지를 촉매로 사용하는 경우는 무기산 촉매의 경우에 비해서 순도가 높은 생성물이

얻어짐과 동시에 분리도 쉽고, 조작도 단순하며, 제조공정에서 생기는 폐수량도 적어서 반응장치의 부식 저감 등의 몇 가지 장점이 있다[3].

촉매로 이용되는 이온교환수지중 가장 대표적인 것은 스티렌산 양이온교환수지로 polystyrene 사슬에 divinyl benzene이 가교된 구조에 스티렌산기가 도입된 형태이다.

또한, 이온교환수지는 교환되는 이온기의 종류에 따라 양이온교환수지와 음이온교환수지로 분류될 수 있으며 구조적인 특성에 따라 겔형 수지와 다공성입자 구조형 수지로 분류되기도 한다[4].

겔형 강산성 스티렌산 양이온교환수지는 120°C까지의 온도에서 사용할 수 있으며, 비수용액에서는 짧은 동안에는 150°C까지 견딜 수 있으나 촉매수명이 6개월 이하이고, 175°C 이상에서는 desulfonation이 일어난다[4]. 그물구조상 수지는 겔형수지보다 다소 높은 150°C에서 오래 사용할 수 있다[5].

Gates 등[6-8]은 물과 alcohol같은 극성물질이 과량 존재시에는 수소결합으로 되어있던 스티렌산기(-SO₃H)의 수소이온이 방출되어 촉매 활성기의 활성이 떨어진다고 하였으며, 따라서 무수상태의 수지 내의 반응은 흡착된 반응물간의 상호작용이나 혹은 Eley-Rideal mechanism을 따르는 양상을 보이고 극성물질이 과량 존재하는 반응은 용해된 수소이온에 의한 균일상 산촉매 반응과 같은 양상을 보인다는 사실을 IR 연구를 통해서 밝힌 바 있으며 전자를 general acid catalysis, 후자를 specific acid catalysis라 명명하였다.

Dimer 등[9]은 가교도, 표면적 및 평균 세공크기 등이 다른 수지 촉매들을 이용하여 methanol 탈수반응을 수행한 바 있고, 그 결과 methanol의 탈수반응에서 미세입자 표면의 활성기보다는 내부 활성기가 보다 큰 반응활성을 갖는다고 하였다.

본 연구에서 다루게 되는 TAME는 iso-amyl-alcohol 또는 iso-amylene과 methanol에 의하여 합성되는데 옥탄가는 MTBE보다 다소 낮지만 비점이 아주 높다는 장점이 있어[3], 장차 가솔린 옥탄가 향상제로서 MTBE를 대체할 가능성도 있어 이에 대한 합성 및 생성공정의 연구가 필요하다. TAME 공정은 처음에 ELF-France와 IFP에 의해서 개발되었으며[10], iso-amylene으로의 proton 부가가 유속단계이지만, 액상반응의 경우 반응속도는 MTBE의 경우보다도 3배 낮은 것으로 알려져 있다[3, 11]. EC

Erdolchemie GmbH의 TAME process에서는 연간 3000kg 규모의 TAME pilot plant test를 해오고 있으며, 그 조작 경험을 기초로 EC에서는 상업적 다제 품 공정으로, 첫단계에서 30,000 metric tone/year TAME와 6,000 metric tone/year methyl butenes (TAME cracking product) 등의 실험공장 등[12]이 가동되고 있다.

본 연구에서는 그물구조형 이온교환수지 촉매상에서 iso-amyl-alcohol과 methanol로 TAME의 기상 부가반응을 수행하여 촉매활성을 고찰하고, 온도와 조성에 따른 반응속도의 변화를 조사하여 성질이 서로 다른 Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet) 및 Amberlyst XN-1010 촉매내에서의 반응성의 차이를 관찰하고자 하였다.

2. 실험

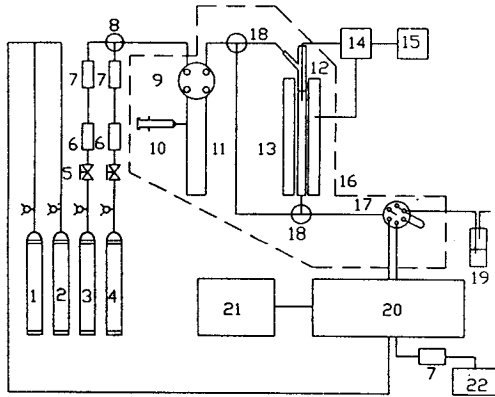
2.1. 촉매의 조제

실험에 사용된 이온교환수지 촉매는 Rohm & Hass 회사 제품으로 스티렌산기(-SO₃H)를 이온교환기로 가지는 산성그물구조형수지(macroreticular resin)인 Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet)와 Amberlyst XN-1010이며, 그 특성은 Table 1에 나타내었다. Amberlyst XN-1010은 Amberlyst-15에 비하여 polystyrene의 가교도가 매우 높아 팽윤되기 어렵고, 내부표

Table 1. Physical Properties of Ion Exchange Resins[13, 14]

Property	Amberlyst-15	Amberlyst-15(wet)	Amberlyst XN-1010
wt.capacity of dry resin, meq./g	* 4.75	* 3.95	* 3.20
% surface SO ₃ H ⁺ ($\gamma \times 100$)	4.39	4.50	52.78
internal surface area, m ² /g	50	50	530
porosity, vol. %	36	38	50
average pore diameter, Å	265	240	51
cross-linking, % (divinyl benzene)	20~25	—	85
% swelling in water	60~70	30~40	5~10

* obtained from experiment.



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

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

면적이 넓으면서도 active site의 많은 부분이 micro-particle 표면에 위치하는 특성을 지니고 있다. Amberlyst-15(wet)의 물리적인 성질은 Amberlyst-15 촉매와 비슷하지만 수분의 함량이 많아 물속에서 swelling %가 낮아지며 이온교환량이 적은 점이 다르다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 상압유동식 반응장치는 Fig. 1에 나타내었다. 액상 반응물인 iso-amyl-alcohol과 methanol은 syringe pump(355, Sage Co. U.S.A.)를 사용하여 증발기에 유입시켰으며, N₂ 혼합기체와 동반하여 반응기로 유입되게 하였다. 한편 TAME 합성 반응에서는 iso-amyl-alcohol과 methanol을 소정의 반응물 몰비로 액상혼합한 후 syringe pump에 의하여 증발관에 공급되도록 하였다. 증발관은 내경 2cm인 동관으로 내부온도는 항상 140°C로 유지시켰으며, raschig ring과 quartz wool을 채워 운반가스와 기상의 반응물이 완전혼합되도록 하여 혼합 반응물이 반응기로 들어가게 하였다. 반응기는 길이 30cm, 내

경 1cm인 pyrex관이며, 계 전체는 반응물과 생성물이 응축되지 않도록 열선과 석면 테이프를 감아서 약 120°C로 유지하였고, 촉매는 반응기 속에 0.5gr 충전한 후 150°C 온도에서 N₂를 150ml/min로 흘려 보내 전처리하였다. 다음 반응물을 일정유량 흘려 보내며, 이때 반응물의 분압을 조절하기 위해 N₂ gas를 희석제로 사용하였으며, 촉매층의 온도는 촉매 중심부에 chromel-alumel 열전대를 삽입하고 자동온도 조절기를 이용하여 2°C 오차범위로 조절하였다.

2.3. 반응물 및 생성물의 분석

반응물과 생성물의 분석은 gas sampler가 연결된 gas chromatograph를 이용하였다. 분석조건들은 TAME 생성시에 생성물로서 iso-amyl-alcohol, di-methyl-ether, methanol, iso-amylene, di-iso-amyl-ether 등을 분석하였다. 이온교환수지 촉매 및 제조된 헤테로폴리산의 구조를 조사하기 위하여 분말법에 의한 X선 회절분석(XRD, Geigerflex, Rigaku Co., Japan) 표면상태를 전자 현미경 사진(SEM, JSM-35C, Jeol Co., Japan)으로, 열적 안정성을 시차주사 열량장치(DSC, PL-DSC, PL Thermal Sci., U.K.)로 하였으며, 표면구조 및 기공도는 표면적 측정장치(AVSA, ASAP 2000, Micromeritics, U.S.A.)로 각각 조사하였다.

2.4. 수지 촉매의 전처리와 이온교환 용량 측정

수지 촉매는 전처리 조건에 따라 활성도 및 반응 특성의 차이가 있으므로 다음과 같은 통상의 방법 [15]으로 처리하여 사용하였다.

입자크기별로 분급된 수지를 분류 깔대기에 절반 정도 되게 채우고 증류수를 하루 정도 흘려 보내 세척한 다음 methanol을 2-4 bed vol/hr 속도로 통과시키며 방출액이 methanol 세척액의 색과 같아질 때까지 세척하여 수지 내의 불순물질을 제거한다. 불순물을 제거한 다음 증류수를 30분 정도 통과시킨 후 수지층에 증류수가 약간 남아있을 때 4% NaOH 용액과 15% H₂SO₄ 용액을 4 bed vol/hr 속도로 1시간씩 차례로 3회 반복하여 통과시키면서 pore conditioning을 한 후 마지막으로 15% H₂SO₄ 용액을 2시간 통과시킨다.

이후 증류수를 앞에서와 같은 속도로 흘려 보내면서 방출액의 pH가 4 이상 될 때까지 세척하고 표면에 붙은 수분을 충분히 제거시킨 후에 알루미늄 박지

에 옮겨 하루 정도 실온에서 건조시키고 진공 건조기 속에서 120°C로 16시간 건조시킨 다음에 데시케이터 속에 저장하였다.

전처리를 한 수지 촉매의 용량을 측정된 결과 Amberlyst-15는 4.75 meq. H⁺/gr-dry-resin, Amberlyst-15(wet)는 3.95 meq. H⁺/gr-dry-resin, Amberlyst XN-1010은 3.20 meq. H⁺/gr-dry-resin의 평균값을 나타내었다.

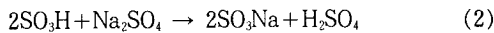
이온교환수지 촉매의 용량계산은 다음 (1)식과 같이 하였다.

$$\frac{(\text{NaOH 적정량, ml})(\text{NaOH 노르말, N})}{1000} = \left(\frac{\text{eq. of H}^+ \text{ ions}}{\text{per g of dry resin}} \right) \left(\frac{\text{건조된 수지 무게, g}}{\text{무게, g}} \right)$$

$$\left(\frac{\text{적정에 사용한 양, ml}}{\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 통과량, ml}} \right) \quad (1)$$

이와 같은 처리 과정으로 전처리하여 데시케이터 속에 보관 중인 수지를 소정량 취하여 뷰렛에 넣고, 증류수 1ℓ가 24 hr 동안에 통과되도록 하였다. 앞 조작에서와 같이 4% Na₂SO₄ 용액도 뷰렛에 넣고 24 hr 동안 흘러보내면서 1ℓ 플라스크 용기에 그 여액을 받는다.

Na₂SO₄ 용액은 다음 (2)식과 같이 수지 촉매의 슬론산기와 반응하여



SO₃H기는 SO₃Na로 되고 방출액은 H₂SO₄와 Na₂SO₄ 용액이 섞여있는 산성용액이 되는데, 이 1ℓ 플라스크 용기에 받은 방출용액 중에서 비이커에 100ml를 취하고 pH meter를 이용하여 정확한 당량 점을 측정하면서 염기인 NaOH로 적정하여 수지의 교환 capacity를 구한다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 이온교환수지의 특성

3. 1. 1. X-ray 회절분석

촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet) 및 Amberlyst XN-1010에 대하여 분말법에 의한 X-ray 회절분석(Geigerflex, Rigaku Co., Japan)을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 저회절각 부근인 2θ=16-26에서 강한 회절선

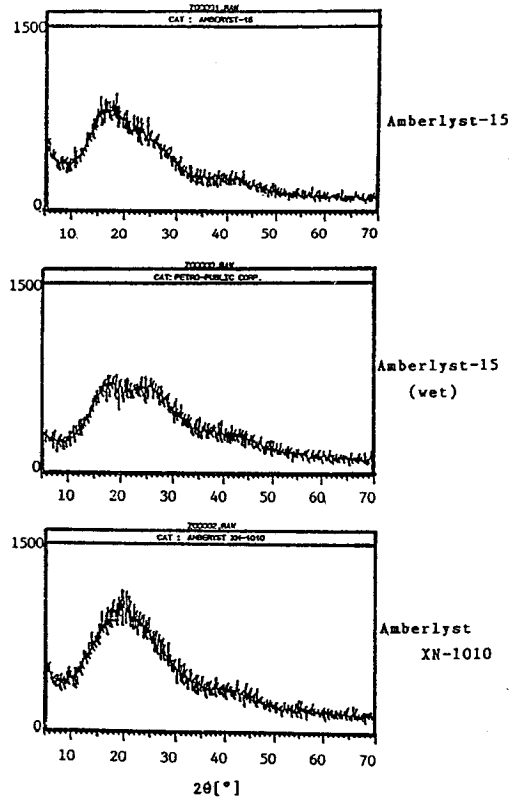
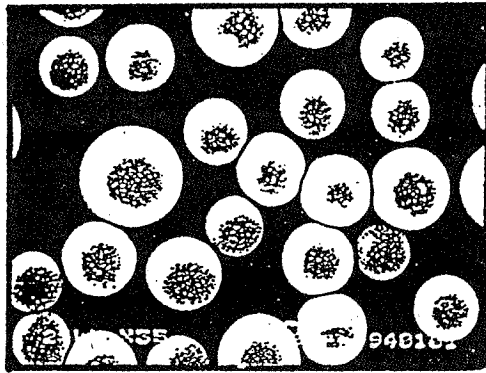


Fig. 2. XRD patterns of various ion exchanged resins.

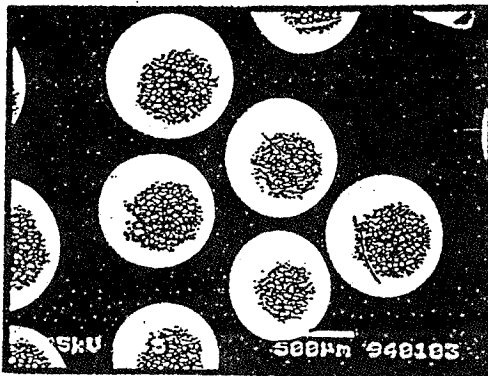
을 볼 수 있었으며, 특히 Amberlyst XN-1010의 경우 2θ=20 부근에서 최대 강도의 회절선이 나타났다. 2θ=20 부근에서는 이온교환수지의 poly(styrene-co-divinyl benzene)의 가교결합을 나타내고 있으므로 Amberlyst-15 및 Amberlyst XN-1010은 styrene과 divinyl benzene이 가교결합하고 있음을 알 수 있었으며 가교도의 정도는 Amberlyst XN-1010>Amberlyst-15>Amberlyst-15(wet)의 순으로 나타났다.

3. 1. 2. 전자현미경 사진

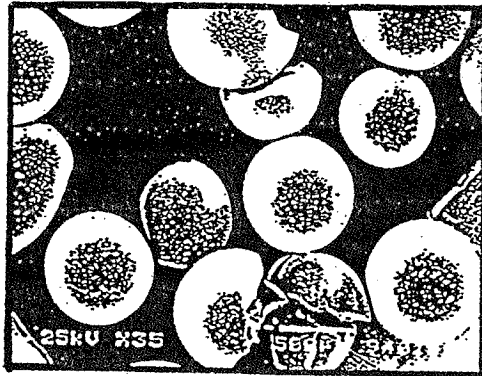
SEM은 시편의 표면모양(surface topography)과 구성성분에 대한 정보를 제공해 주는 것으로 육안으로는 관찰할 수 없는 어떤 미소 시편 구조를 확대시키는 역할을 하는 것이다. Fig. 3에는 polystyrene과 divinyl-benzene이 가교결합된 이온교환수지를 35배 확대한 전자 현미경사진(SEM, JSM-35C, Jeol Co.,



Amberlyst-15



Amberlyst-15(wet)



Amberlyst XN-1010

Fig. 3. Scanning electron microscope graph of various ion exchanged resins.

Japan) 을 나타내었는데 Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet)은 비교적 균일한 입자크기를 보여주었으며 Amberlyst XN-1010은 상당히 많이 파괴됨을

알 수 있었다. 특히 Amberlyst-15(wet)에서는 수지 내 표면에 존재하는 수분에 의하여 팽윤되어 입자의 크기가 커진 것으로 생각되어진다.

3. 1. 3. 시차주사열량장치

촉매의 열적 안정성을 알아보기 위하여 DSC(PL-DSC, PL Thermal Sci., U.K.)를 사용하여 Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet)와 Amberlyst XN-1010의 이온교환수지를 시험해 본 결과 40~160℃의 범위 내에서는 아무런 탈황산화(desulfonation) 등의 현상을 발견할 수 없었고, 이는 다른 문헌의[4] 결과와도 일치하는 것으로 160℃까지는 아무런 구조적인 변화가 없음을 알 수 있었다.

Fig. 4-1, 4-2 및 4-3에서 DSC 분석의 흡열 peak로부터 구한 흡열량과 융점은 다음과 같다.

Amberlyst-15 : $\Delta H = 244.89$ mcal/mg,
m.p. = 173.05℃

Amberlyst-15(wet) : $\Delta H = 837.58$ mcal/mg,
m.p. = 158.94℃

Amberlyst XN-1010 : $\Delta H = 389.79$ mcal/mg,
m.p. = 154.31℃

열 안정성의 순서로는 Amberlyst-15 > Amberlyst-15(wet) > Amberlyst XN-1010의 순서였다.

3. 1. 4. 표면적 및 기공도 측정

본 실험에 사용한 대표적인 이온교환수지의 비표면적($S_{BET}(m^2/g)$)과 세공부피(cc/g)(AVSA, ASAP 2000, Micromeritics, U.S.A)는 Amberlyst-15 : 42와 10, Amberlyst-15(wet) : 47과 11 및 Amberlyst XN-1010 : 534와 123이었다.

Amberlyst-15 및 Amberlyst-15(wet)의 비표면적 및 기공도는 각각 41-47 m^2/g , 9.5-10.8 cc/g 범위의 비슷한 값을 나타내었지만 Amberlyst XN-1010은 534 m^2/g 및 128 cc/g 을 각각 나타내어 같은 성분 수지 촉매라도 가교도에 따라 표면적 및 기공도가 크게 차이가 나는 것을 알 수 있었다.

3. 2. 반응조건에 따른 촉매활성

3. 2. 1. 수지 촉매의 활성비교

본 실험의 반응온도 범위(90~150℃)에서 촉매없이도 TAME 합성반응이 진행될 수 있는지 여부를 확인하기 위하여 반응기 내에 raschig ring만을 충전

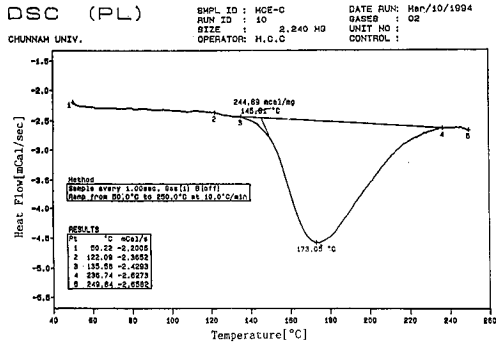


Fig. 4-1. Differential scanning calorimetry graph of Amberlyst-15 ion exchanged resin.

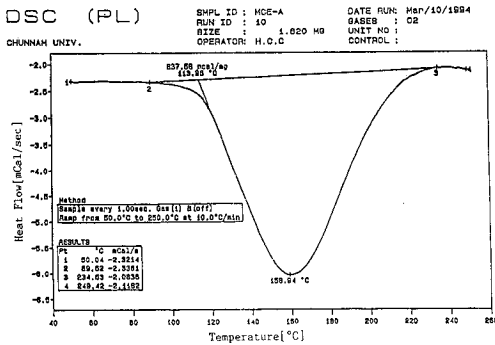


Fig. 4-2. Differential scanning calorimetry graph of Amberlyst-15(wet) ion exchanged resin.

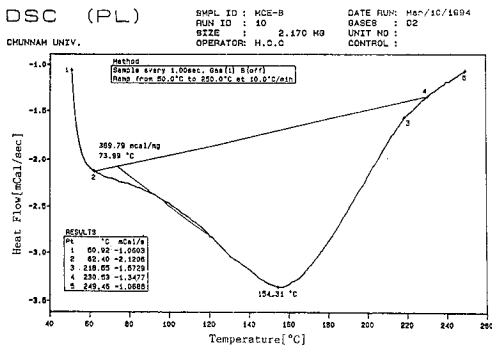


Fig. 4-3. Differential scanning calorimetry graph of Amberlyst XN-1010 ion exchanged resin.

한 후 공실험(blank test)을 행한 결과 gas chromatograph 상에 반응물 이외에 다른 생성물은 검출되지 않음을 확인할 수 있었다. TAME의 합성에서 가장

활성이 좋은 수지 촉매를 선정하기 위하여 시판되고 있는 Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet), Amberlyst XN-1010, Amberlyst A-21, Amberlyst A-26 및 Amberlyst A-27 수지로 실험을 행하였다. 전화율과 선택율은 반응물 또는 생성물의 탄소수를 기준하여 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\text{전화율}(X_{I.A.A.}) = \frac{\text{공급한 이소아밀알코올} - \text{미반응한 이소아밀알코올}}{\text{공급한 이소아밀알코올}} \times (100\%)$$

$$\text{선택율}(S_{CH_3OCH_3}) = \frac{\text{생성된 디메틸에테르} \times 2}{M} \times (100\%)$$

$$\text{선택율}(S_{I-C_5H_{10}}) = \frac{\text{생성된 이소아밀렌의 몰수} \times 5}{M} \times (100\%)$$

$$\text{선택율}(S_{C_6H_{14O}}) = \frac{\text{생성된 TAME의 몰수} \times 6}{M} \times (100\%)$$

$$\text{선택율}(S_{C_{10}H_{22O}}) = \frac{\text{생성된 디이소아밀 에테르의 몰수} \times 10}{M} \times (100\%)$$

$$\text{수율}(Y_{C_6H_{14O}}) = \text{전화율} \times (\text{TAME의 선택율}) / (100\%)$$

여기에서,

$$M = \text{생성된}[(\text{디메틸에테르 몰수} \times 2) + (\text{이소아밀렌의 몰수} \times 5) + (\text{TAME의 몰수} \times 6) + (\text{디이소아밀에테르의 몰수} \times 10)]$$

수지 촉매는 열적으로 불안정하기 때문에 90~150 °C 온도범위에서 실험하였으며, 반응물 몰비(MeOH/I.A.A.)=1, 접촉시간(W/F)=3.1 gr.-cat.hr/gr.-mole 조건하의 I.A.A. 전화율 및 TAME 선택율을 Table 2에 수록하였다.

열적 안정성을 고려한 전 실험온도 범위에서 양이온교환수지의 활성 및 선택율이 음이온 교환수지의 활성 및 선택율에 비해 우수한 것으로 나타났으며 그 구체적 서열은 Amberlyst-15 > Amberlyst-15(wet) > Amberlyst XN-1010 > Amberlyst A-21 > Amberlyst A-26 > Amberlyst A-27 이온교환수지 순이다.

Amberlyst A-21, Amberlyst A-26 및 Amberlyst A-27 수지 촉매는 전 반응온도 범위에서 8~11%의 I.A.A. 전화율과 4~18%의 TAME 선택율로 현저히

Table 2. Catalytic Activities of Ion Exchanged Resins in TAME Synthesis Reactions

Ion exchange resin	Reaction temperature			
	105 °C		135 °C	
	I.A.A. Conversion	TAME Selectivity	I.A.A. Conversion	TAME Selectivity
Amberlyst-15	57	43	76	54
Amberlyst-15 (wet)	29	22	40	41
Amberlyst XN-1010	17	18	30	27

낮은 활성을 보여 이후의 실험에서는 더 이상 비교하지 않았다.

일반적으로 이온교환수지 촉매의 활성은 hydrogen ion의 capacity에 비례하는데, Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet)와 Amberlyst XN-1010에 대해 135 °C에서 TAME 선택율은 각각 54%, 41%, 27%이며, I.A.A. 전환율은 각각 76%, 40%, 30%이고 Amberlyst-15가 월등히 우수한 것으로 나타났다. 이들을 Capacity 기준으로 하여 활성비교한 결과 Amberlyst-15는 32%, Amberlyst-15(wet)는 20.3% 그리고 Amberlyst XN-1010은 18.8%였다. 이와 같은 경향은 105 °C에서도 똑같이 관측되고 있다.

Rodriguez와 Setinek 등[16]은 그물구조형 수지의 가교도를 변화시켜 실험을 하였는데 낮은 가교도의 수지는 겔 내부도 반응에 참여하며 가교도가 커지면 수지 내부표면(겔입자표면)에 위치한 기능기조차 모두 활용되지 못하는 것으로 보고한 바 있는데, Amberlyst-15의 가교도는 20~25%로 Amberlyst XN-1010의 85%에 비하여 월등히 작으므로 sulfonic acid group이 gel phase에 존재하게 되어 gel 내부에서도 반응이 진행될 수 있기 때문에 활성이 큰 것으로 생각된다. 이는 Amberlyst XN-1010의 경우 반응이 겔입자 표면과 내부의 일부분에서만 일어나는 반면 Amberlyst-15는 낮은 가교도에 의해 고분자 매트릭스의 세공크기가 크므로 methanol이 겔입자 내부까지 완전히 침투해서 반응이 외부표면뿐만 아니라 내부표면에서도 많이 일어나기 때문인 것으로 생각되며 Wheato와 Harrington[14]도 양이온교환수지에서 같은 내용을 보고한 바 있다. 또한, Ihm 등[17, 18]에 의해서도 미세입자 표면의 활성기와 미세입자 내부의 활성기간의 활성도 차이를 보고하였다.

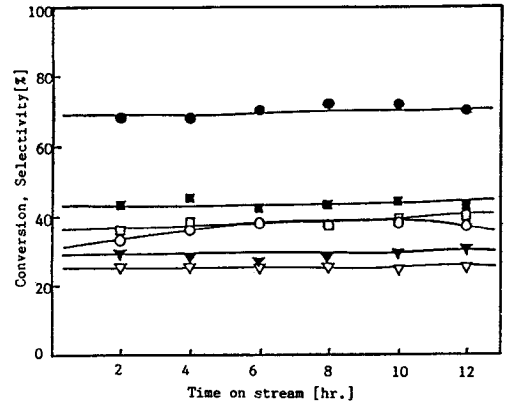


Fig. 5. Effects of reaction time on I.A.A. conversion and TAME selectivity over Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet) and Amberlyst XN-1010 ion exchanged resins.

- : Amberlyst-15, I.A.A. conversion.
- : Amberlyst-15, TAME selectivity.
- : Amberlyst-15(wet), I.A.A. conversion.
- : Amberlyst-15(wet), TAME selectivity.
- ▼ : Amberlyst XN-1010, I.A.A. conversion.
- ▽ : Amberlyst XN-1010, TAME selectivity.

3.2.2. 경시변화의 영향

선정된 3가지 촉매를 사용하여 반응시간에 따른 수지 촉매의 활성과 반응 안정성을 조사하였다. 반응 온도=135 °C, 반응물 몰비(MeOH/I.A.A.)=1, 접촉 시간(W/F)=3.1 gr.-cat.hr/gr.-mole의 조건하에서 12시간 동안 TAME 합성 실험 결과 Fig. 5와 같이 전 시간구간에서 전환율 70%, 선택율 35%로 일정하게 유지된 것으로 보아 촉매는 매우 안정한 상태에 있다고 생각하며, 모든 실험을 촉매의 활성 변화가 없는 시간 범위에서 행하였다.

3.2.3. 반응물 몰비 영향

반응물 몰비(MeOH/I.A.A.)에 따른 Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet), Amberlyst XN-1010 이온교환수지의 촉매활성 변화를 I.A.A. 전환율과 TAME 선택율에 대하여는 Fig. 6에 나타내었다.

I.A.A. 전환율과 TAME 선택율은 반응물(MeOH/I.A.A.)의 몰비가 증가함에 따라 전환율 및 선택율이 다같이 증가하다 반응물(MeOH/I.A.A.) 몰비 2~6

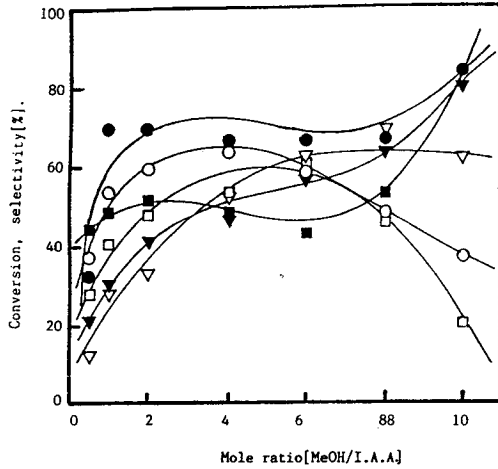


Fig. 6. Effect of mole ratio on I.A.A. conversion and TAME selectivity over Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet) and Amberlyst XN-1010 ion exchange resin.

Reaction conditions : Reaction temp. ; 135°C
W/F ; 3.1gr.-cat.hr/gr.-mole
Catalyst weight ; 0.5gr

- : Amberlyst-15, I.A.A. conversion.
- : Amberlyst-15, TAME selectivity.
- : Amberlyst-15(wet), I.A.A. conversion.
- : Amberlyst-15(wet), TAME selectivity.
- ▼ : Amberlyst XN-1010, I.A.A. conversion.
- ▽ : Amberlyst XN-1010, TAME selectivity.

범위에서는 뚜렷한 증가나 감소현상 없이 거의 일정한 값을 유지하였다. 이 현상은 낮은 methanol 농도에서는 술폰산기 사이의 수소결합 및 술폰산기와 alcohol 사이에 수소결합을 이루는 반면 methanol이 과잉 도입되면 술폰산기의 수소결합을 해리시켜 proton을 생성하는 경향을 가지며 촉매작용은 methanol에 의해 해리된 proton에서 일어나므로 산성도는 일정하게 유지된다[19]. 또한 매트릭스에 흡착되는 methanol은 수지의 이온교환 용량에 비례하므로 methanol 농도가 일정용량을 포화시킨 후에는 활성에 더 이상 영향을 미치지 않는 것으로 보고되어 있다[20-24].

3. 2. 4. 접촉시간(W/F)의 영향

Amberlyst-15 수지 촉매에 대하여 전회율과 선택

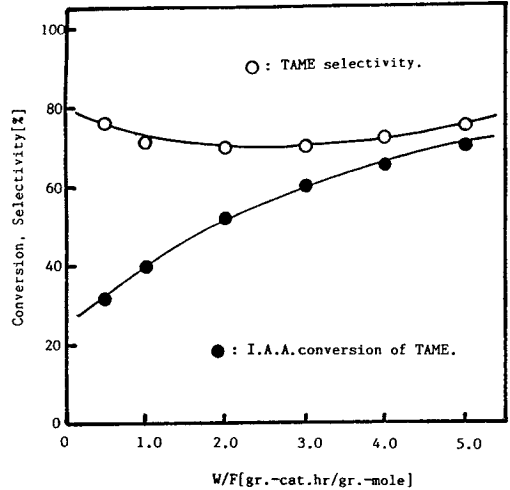


Fig. 7. Effects of contact time on I.A.A. conversion and TAME selectivity over Amberlyst-15 ion exchanged resin.

Reaction conditions : Reaction temp. ; 135°C
Mole ratio(MeOH/I.A.A.) ; 2

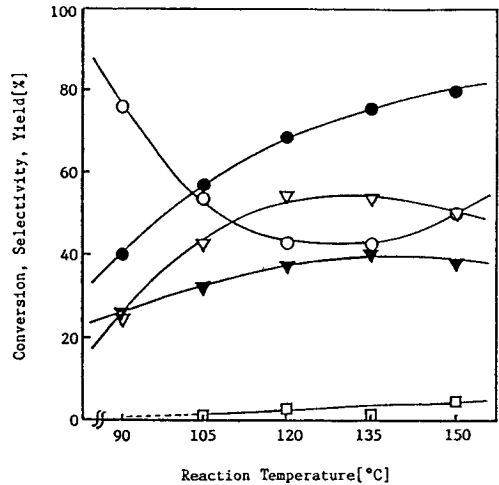


Fig. 8. Effect of reaction temperature over Amberlyst-15 ion exchange resin.

Reaction conditions : Mole ratio(MeOH/I.A.A.) ; 1:1 W/F ; 3.1gr.cat.hr/gr.-mole
Catalyst weight ; 0.5gr

- : I.A.A. conversion.
- ▼ : TAME yield.
- ▽ : TAME selectivity.
- : di-methyl ether selectivity.
- : iso-amyl ether selectivity.

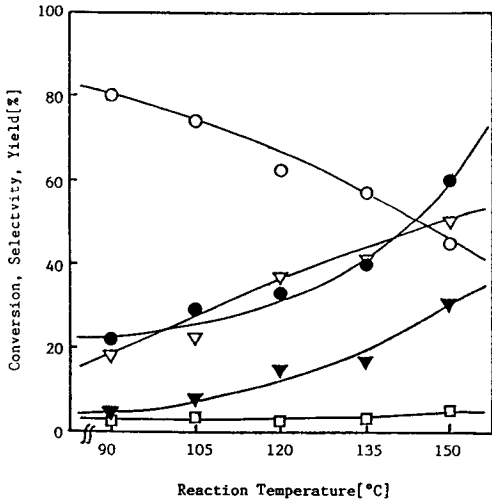


Fig. 9. Effect of reaction temperature over Amberlyst-15(wet) ion exchange resin.
 Reaction conditions : Mole ratio(MeOH/I.A.A)
 ; 1:1 W/F ; 3.1gr.-cat.hr/gr.-mole
 Catalyst weight ; 0.5gr

- : I.A.A. conversion.
- ▼ : TAME yield.
- ▽ : TAME selectivity.
- : di-methyl ether selectivity.
- : iso-amyl ether selectivity.

울에 미치는 접촉시간의 영향을 조사하기 위하여 반응온도, 반응물 몰비를 고정시키고 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 반응온도=135°C, 반응물 몰비 (MeOH/I.A.A.)=2의 조건에서 실험한 결과 I.A.A. 전화율은 접촉시간의 증가에 따라 증가하나, TAME 선택율은 접촉시간(W/F)에 관계없이 거의 일정함을 관찰할 수 있었다.

3.2.5. 반응온도의 영향

TAME의 합성반응에서 각 수치 촉매별 반응온도의 전화율, 선택율 및 수율에 대한 영향을 Fig. 8, 9 및 10에 나타내었다. 일반적으로 반응온도가 증가하면 I.A.A.의 전화율과 TAME의 선택율은 증가하였으나, Amberlyst XN-1010의 경우는 TAME 선택율이 다소 감소하다가 증가하였고 수율은 증가하였다. Fig. 8, 9의 경우는 일반적으로 di-iso-amylether의 선택율이 감소할 때는 TAME 선택율이 증가하였으

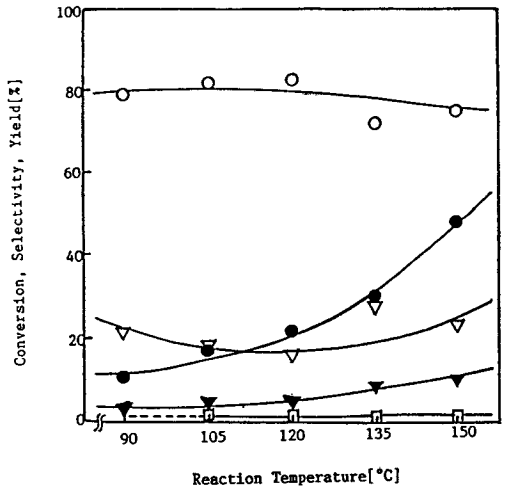


Fig. 10. Effect of reaction temperature over Amberlyst XN-1010 ion exchange resin.
 Reaction conditions : Mole ratio(MeOH/I.A.A)
 ; 1:1 W/F ; 3.1gr.-cat.hr/gr.-mole
 Catalyst weight ; 0.5gr

- : I.A.A. conversion.
- ▼ : TAME yield.
- ▽ : TAME selectivity.
- : di-methyl ether selectivity.
- : iso-amyl ether selectivity.

며, Fig. 10의 경우 di-iso-amylether의 선택율이 거의 일정할 때는 TAME의 선택율도 거의 일정한 것으로 보아, 이는 TAME와 di-iso-amylether로의 반응이 경쟁적 평행경로에 의해 진행됨을 의미한다고 보여진다.

한편, Amberlyst XN-1010에 비해 Amberlyst-15의 I.A.A. 전화율이 우수한 것은 Amberlyst-15의 경우 고분자 겔 내부까지의 침투가 용이하여 Amberlyst XN-1010이 Amberlyst-15에 비해 약 12배의 표면활성기(-SO₃H) 분율을 가짐에도 불구하고 반응활성이 떨어지는 점을 잘 설명하고 있다. 즉, 반응온도가 증가할 때 Amberlyst-15의 경우 고분자 사슬의 팽윤도가 커져서 methanol의 침투 이용 가능성이 보다 높아져서 겔 내부의 반응 활성기까지 모두 이용 가능하기 때문이라 생각되어진다.

Fig. 11에는 온도에 따른 표면반응속도 상수에 대해 Arrhenius식을 이용하여 기울기로부터 구한 겔보

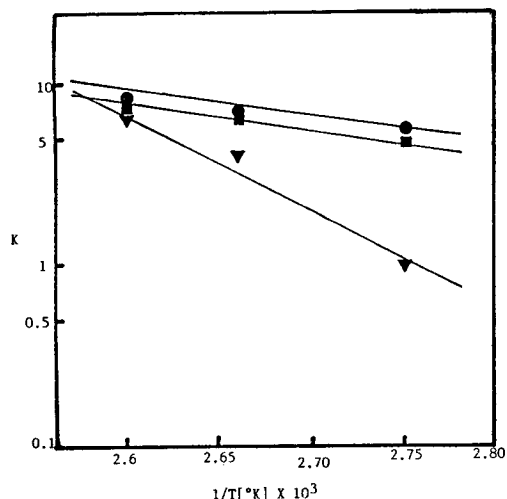


Fig. 11. Arrhenius plot of reaction rate constant.

- : Amberlyst-15.
- : Amberlyst-15(wet).
- ▼ : Amberlyst XN-1010.

기 활성화 에너지를 선형회귀법으로 구한 결과를 나타내었다.

4. 결 론

고정층 상압유통식 미분형 반응장치에서 그물 구조형 수지 촉매에 의한 TAME의 기상합성 실험을 행한 결과는 다음과 같다.

1. Amberlyst-15가 Amberlyst-15(wet)와 Amberlyst XN-1010에 비해 활성이 좋았는데 그 이유는 겔형 미세입자 내부활성점의 반응참여 정도가 크기 때문으로 생각된다.

2. 합성반응의 최적 조건들은, 반응온도=135°C, 반응물 몰비(MeOH/I.A.A.)=1.0~4.0, W/F=2.0~4.0 gr.-cat.hr./gr.-mole일 때이었다.

3. X-ray 회절 분석결과 $2\theta=20$ 에서 styrene divinyl benzene이 가교결합을 나타냈으며, DSC 분석결과 열적 안정성의 순서로는 Amberlyst-15>Amberlyst-15(wet)>Amberlyst XN-1010이었다.

4. 본 실험에서 구한 결과기 활성화에너지 값은 다음과 같다.

Amberlyst-15 $E_a=12.36$ kcal/mole,

Amberlyst-15(wet) $E_a=12.46$ kcal/mole,

Amberlyst XN-1010 $E_a=14.72$ kcal/mole.

Nomenclature

- TAME : Tertiary Amyl Methyl Ether
 MeOH : Methanol
 I.I.A. : iso-amyl-alcohol
 ΔH_m : enthalpy change of melting at the melting point in Kcal.mol⁻¹
 ΔH_v : enthalpy change of vaporization at the boiling point in Kcal.mol⁻¹
 ΔH_s : enthalpy change of sublimation at 25°C in Kcal.mol⁻¹
 E_a : activation energy (kcal/mole)
 W : weight of catalyst(g)
 W/F : Contact Time

참고 문헌

- B. A. Adams and E. L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind(london)*, **54**, 1(1935).
- P. Hodge and D. C. Sherrington, "Polymer-Supported Reactions in Organic Synthesis", John Willy & Sons, New York(1980).
- Tamura, Shu-ji, "이온교환樹脂 촉매에 이용한 有機化學 反應의 紹介", *Shokubai*, **34**, 249-254(1992).
- A. R. Pitochelli, "Ion Exchange Catalysis & Matrix Effects", Rohm & Hass Co., Philadelphia(1975).
- R. Kunin, "Catalysis with Ion Exchange Resins", No. 135 Rohm and Hass Co., Philadelphia, July (1973).
- M. S. Jarrel, B. C. Gates, and W. J. Drench, *Catal.*, **47**, 269(1977).
- D. L. Hanson, J. R. Katzer, B. C. Gates, and G. C. A. Schwit, *J. Catal.*, **32**, 204(1972).
- B. C. Gates and G. W. Scheab, "The Dehydration of Formic Acid Catalyzed by Poly Styrene Sulfonic Acid", *J. Catal.*, **15**, 430-434(1969).
- R. B. Dimer, Jr. K. M. Dooley, B. C. Gates, and R. L. Albright, "Sulfonated Poly(styrene-divinylbenzene) Catalysts", *J. Catal.*, **74**, 373-

- 381(1982).
10. A. Hennico, J. Leonard, J. A. Chodorge, and J. L. Nocca, Institut Francais du Petrole, "IFP Etherification Technology : the MTBE and TAME Processes", 127-129(1973).
 11. R. Ancillotti, M. M. Maur, and E. Pescarollo, *J. Catal.*, **46**, 49(1977).
 12. J. Herwig, B. Schleppinghoff, and S. Schulwitz, "New Low Energy Process for MTBE and TAME", *Hydrocarbon Processing*, June, 86-88 (1984).
 13. N. Bothe and H. Widdecke, "Thermal Stability of Sulfonated Styrene-Divinyl Benzene Resins", *Polymer*, **20**, 850(1979).
 14. R. M. Wheato and E. F. Harrington, "Preparation of Cation Exchange Resins of High Physical Stability", *Ind. Eng. Chem.*, **44**(1976).
 15. F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York(1962).
 16. O. Rodriguez and K. Setinek, *J. Catal.*, **39**, 449 (1975).
 17. Son-Ki Ihm, Moon-Jo Chung, and Kun-You Park, "Activity Difference between the Internal and External Sulfonic Groups of Macroreticular Ion-Exchanged Resin Catalysts in Isobutylene Hydration", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 41-45 (1988).
 18. Moon-Young Lee and Son-Ki Ihm, "Synthesis of MTBE over Macroreticular Resin Catalysts", *HWAHAK KONGHAK*, **25**, 607-613(1987).
 19. Gue-Heon Lee, "MTBE Cracking over the Macroreticular Resin Catalysts", KAIST. M. S. Thesis(1986).
 20. R. Thornton and B. C. Gates, "Catalysis by Matrix-Bound Sulfonic Acid Groups : Olefin & Paraffin Formation from Butyl Alcohols", *J. Catal.*, **34**, 275-287(1974).
 21. F. Anchillotti, M. M. Mauri, and E. Pescarollo, "Ion Exchange Resin Catalyzed Addition of Alcohols to Olefins", *J. Catal.*, **46**, 49-57(1977).
 22. B. C. Gates and L. N. Johanson, "Langmuir Hinshellwood Kinetics of the Dehydration of Methanol Catalyzed by Cation Exchange Resin", *AIChE, J.* **17**, 981-983(1974).
 23. A. Gicquel and B. Torck, "Synthesis of Methyl Tertiary Butyl Ether Catalyzed by Ion-Exchange Resin. Influence of Methanol Concentration and Temperature", *J. Catal.*, **83**, 9-18 (1983).
 24. F. Ancillotti, M. Massi Mauri, E. Pescarollo, and L. Romagnoni, "Mechanism in the Reaction Between Olefins and Alcohol Catalyzed by Ion Exchange Resin", *J. Mol. Catal.*, **4**, 37-48 (1978).