한국산학기술학회논문지
Vol. 5, No. 1, pp. 34-37, 2004

$Pt/HxMoO_3/SiO_2$ 촉매에서 수소 이동 현상이 1-C_4H_8의 골격 이성질화반응에 미치는 영향

김 진 걸*

Effect of Hydrogen Spillover on the Skeletal Isomerization of 1-C_4H_8 over $Pt/HxMoO_3/SiO_2$

Jin-gul Kim*

요 약 소성 온도에 따른 수소 이동 속도가 반응 속도에 미치는 영향을 조사하였다. 반응 온도 증가에 따른 $Pt/HxMoO_3/SiO_2$ 시료의 1-butene의 이성질화 반응의 수율, 전화율 및 선택도를 측정하였다. 소성 조건 변화에 따른 수소 이동 현상이 반응에 참여하는 반응 기구를 조사하였다. 반응 온도 증가에 따라 전화율은 감소하지만, i-butene의 수율은 증가하는 것으로 나타났다. 반응 온도 증가에 따른 선택도의 변화로부터 2가지 반응 기구가 존재하는 것으로 추정되었다.

Abstract Effect of H_2 spillover rate as functon of calcination temperature on reaction kinetics was evaluated. Reaction kinetics including yield, conversion and selectivity of 1-butene isomerization over $Pt/HxMoO_3/SiO_2$ 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 : H_2 spillover, $Pt/HxMoO_3/SiO_2$, 1-butene, i-butene, isomerization

1. 서 론

납으로 인한 심각한 대기오염 및 환경오염문제를 유발하는 4-메틸납(4-methyl lead)과 4-에틸납(4-ethyl lead)등의 납 화합물은 가솔린의 옥탄가를 증가시켜 연소 연비를 향상시키지만 심각한 대기오염 및 환경오염 문제를 유발한다. 반면 methyl tertiary buthyl ether (MTBE)는 가솔린의 옥탄가를 향상시킴은 물론 휘발도, 가솔린과의 혼화성, 저장 안정성등이 뛰어나다. 경제적 부가가치가 높은 가솔린 옥탄가 향상제인 MTBE의 원료로는 methanol과 i-butene이 요구되는데, 이중 i-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-butene의 iso-butene으로의 골격이성질화 반응은 발열반응으로서 열역학적으로 저온에서 최고수율을 나타내며 반응 결정 단계로는 carbonium 이온의 형성과 생성된 이온의 골격 이성질화에 따른 iso-butene 생성의 2단계로 보고되어 있으며 산점이 iso-butene의 생성량을 조절하는 것으로 알려져 있다[1-3].

기존에 발표된 산 처리된 silica-alumina, fluorinated zeolite, sulfonated alumina를 사용한 공정은 반응 수율이 저온(100°C)에서는 낮고 고온(400°C)에서 반응 활성이 우수하므로 부산물이 필연적으로 발생되고 고온(400°C)에서는 반응이 이루어진다는 공정상의 취약점을 내포하고 있다[1, 4]. 또한 고온(400°C)의 반응 조건은 열역학적인 제한으로 인해 최대 수율이 낮고 촉매의 비활성화가 빨리 일어나므로 바람직한 공정 조건이 아닌 반면 저온(100°C)에서의 반응은 열역학적으로 높은 최대 수율을 나타내는 것으로 알려져 있다[5].

수소가 Pt/MoO_3 촉매의 Pt 표면에서 해리되어 원자 상태의 수소로 전환하여 MoO_3 금속 산화물로 이동하는 현상을 수소 spillover 현상이라고 한다. 순수한 MoO_3는 400°C 이하에서는 수소하에 환원되지 않지만, Pt/MoO_3는 분자 상태의 안정한 수소가 수소 spillover 현상에 의하여 50°C에서 해리 된후 원자 상태의 수소로 전환되어 화학 반응에 이용될 수 있으므로 산업적으로 중요한 의미를 가진다[2, 3, 6]. 수소 첨가 및 탈수소 과정에 따른 수소 이동이 반응 중에 나타나는

*순천향대학교 신소재화학공학부

hydrocracking, reforming 등의 공정에서 수소 spillover 현상은 반응 조건의 저온화를 이루는데 일조할 것으로 판단된다[2, 7]. Pt/V_2O_5, $Pt/MVoO_{5.5}$ 촉매 등의 소성 조건, Pt precursor 상태, Pt crystallites 크기가 수소 spillover 현상에 영향을 끼치는 것으로 보고되었다[8]. 최근, $Pt/WO_3/ZrO_2$ 촉매에서 strong metal support interaction(SMSI) 현상에 의하여 형성된 MoO_3 박막이 n-pentane의 이성질화 반응에서 수소 spillover 현상에 의하여 수율 증대를 일으키는 것으로 보고되었다[3, 7]. $Pt/WO_3/SiO_2$ 촉매의 소성 시에 Pt 표면 위에 형성되는 WO_3 overlayer는 NO와 CO의 반응에서 반응 활성을 촉진하는 것으로 알려져 있다[9]. 또한 $Rh/MoO_3/Al_2O_3$ 촉매의 Rh 표면에 형성되는 MoO_3 overlayer도 NO와 CO간의 반응을 촉진시키는 효과를 나타내었으며, 이러한 소성 과정에 의하여 형성되는 overlayer는 반응 속도 결정 단계로 추측되는 spillover 속도를 증가시키는 것으로 발표되었다[5].

골격 이성질화 반응은 촉매 표면 산도와 관련을 가지는 것으로 보고되므로[10, 11] 산점의 생성에 참여하는 proton spillover 현상을 이용하면 저온(100°C)에서 열역학적으로 반응 수율이 높고 부산물의 생성을 제거할 수 있을 것으로 사료된다. 따라서, 본 연구에서는 촉매 소성 온도에 따라 수소 spillover가 n-butene의 골격 이성질화 반응 속도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매 제조

미국 Aldrich사의 ammonium heptamolybdate를 SiO_2에 함침한 후 전기로에서 500°C하에 10시간이상 소성하여 SiO_2표면에 orthorhombic상의 MoO_3가 SiO_2 nm^2당 5 atom Mo을 형성되는 MoO_3/SiO_2를 제조하였다. $H_2PtCl_6.xH_2O$(Aldrich Co.)를 0.3%의 구성비로 MoO_3/SiO_2에 함침한 후 100°C에서 12시간 이상 건조시켰다. 실험에 사용된 촉매는 소성 온도에 따라 비소성, 200°C 소성, 400°C 소성 조건으로 구분되었다.

2.2 골격 이성질화 반응

골격이성질화 반응에는 촉매 100 mg를 4% H_2/N_2로 30 sccm 조건에서 사전 처리하였다. Union Gas사의 1% 1-butene, 99% N_2로 구성된 순도 99.999%의 혼합가스를 24 sccm 사용하였으며, 4% H_2/N_2를 6 sccm 조건에서 병행하여 반응 가스로 사용하였다 Mass flow controller로 1기압 조건하에 반응온도를 승온하여 각 반응온도에서의 전환율을 측정하였으며 실제 유량은 bubble meter로 재 점검하였다.

실험에 따른 반응물 및 생성물은 Alltech N-Octane/Porasil C 80/100 column을 장착한 영인 gas chromatograph 680D 및 영인 520B 적분기를 사용하여 분석하였다. 표준 시료는 현대정유의 HP gas chromatogram 결과와 Matheson Co.의 표준 i/-butene을 사용하여 재점검하였다.

3. 결과 및 고찰

비소성 촉매하에 반응 온도 변화에 따른 반응 수율을 Fig. 1에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 1-butane은 50°C, 40% 수율에서 감소하는 반면, 70°C에서 iso-butene은 22%,의 최대 수율을 나타내었다.

200°C에서 소성된 촉매 하에 반응 온도 변화에 따른 반응 수율을 Fig. 2에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 50°C, 42% 수율에서 감소하는 반면, 90°C에서 iso-butene 23%의 최대 수율을 나타내었다.

400°C에서 소성된 촉매하에 반응 온도 변화에 따른 반응 수율을 Fig. 3에 나타내었다. 온도가 증가함에 따

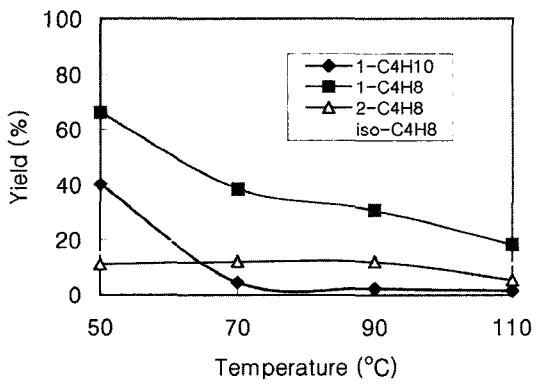

Fig. 1. Effect of reaction temperature on yield of noncalcined $Pt/MoO_3/SiO_2$

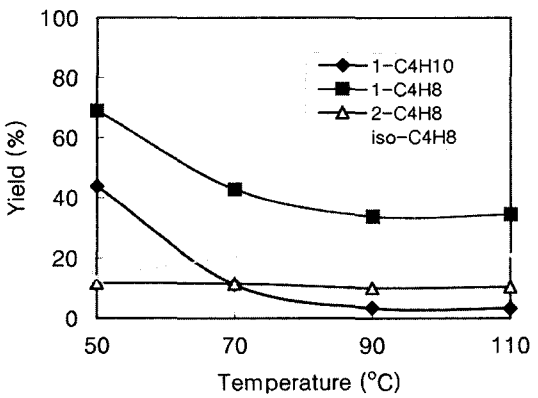

Fig. 2. Effect of reaction temperature on yield of 200°C calcined $Pt/MoO_3/SiO_2$

라 50°C, 55% 수율에서 감소하는 반면, 110°C에서 isobutene은 25%의 최대 수율을 나타내었다.

Fig. 4에 촉매의 소성 온도 변화에 따른 전화율을 도시하였다. 반응 온도가 증가함에 따라, 고온에서 소성한 촉매의 전화율이 더 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 소성 온도의 증가가 반응 속도를 증가시키는 요인으로 작용하기 때문인 것으로 추정되었다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 소성 온도 변화에 따른 생성물의 분포는 거의 동일한 것으로 측정되었다. 50°C 반응온도에서 1-butane의 선택도가 높은 것을 관찰 할 수 있었다. 따라서 소성 온도는 반응 선택도에 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 소성 온도 변화에 따른 생성물의 분포는 거의 동일한 것으로 관찰되었다. 110°C 반응 온도에서 iso-butene의 선택도가 높은 것을 관찰 할 수 있었다. 이에 따라, 소성 온도는 반응 선택도에 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다.

Fig. 1, 2, 3에 나타난 바와 같이 반응 온도가 증가함에 따라, 생성물중 수소 첨가 반응에 의하여 생성되는 1-butane 수율은 감소하는 반면, 이성질화 반응에 의하여 생성되는 iso-butene 수율은 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, 소성 온도가 증가할수록 반응 수율이 증가하는 것을 알 수 있었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 반응 온도가 증가함에 따라 소성된 촉매가 더욱 높은 전환율을 나타내는 것으로 관찰되었다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이, 반응 구조는 주로 원료인 1-butene에서 생성물 1-butane으로의 전환 과정이며, 이는 Pt 표면과 $HxMoO_3$ 표면에서 이루어지는 것으로 판단되었다[7]. Fig. 6으로부터 반응 온도 110°C에서 iso-butene 선택도가 최대인 것으로 나타나며, 반응 온도가 증가함에 따라, 반응 구조가 iso-butene 를 생성하는 구조로 전환하는 것으로 관찰되었다. 따라서, Fig. 5, 6에

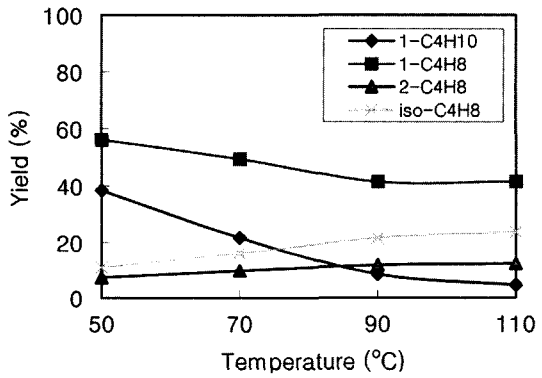

Fig. 3. Effect of reaction temperature on yield of 400°C calcined $Pt/MoO_3/SiO_2$

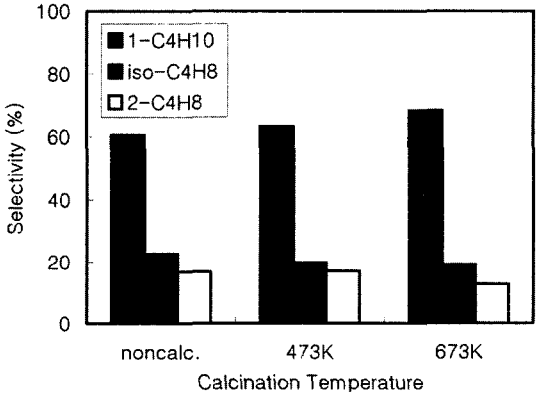

Fig. 5. Effect of calcination temperature on reaction selectivity at 50°C

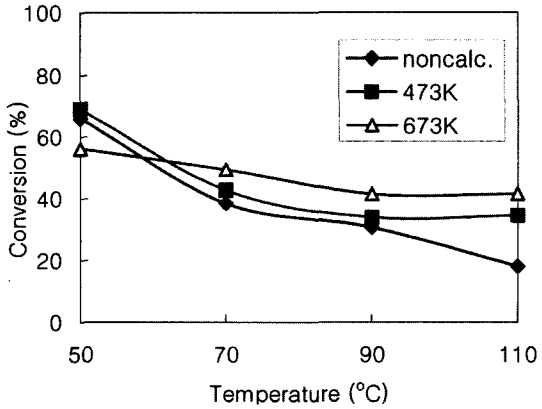

Fig. 4. Conversion as function of calcination temperature of $Pt/MoO_3/SiO_2$

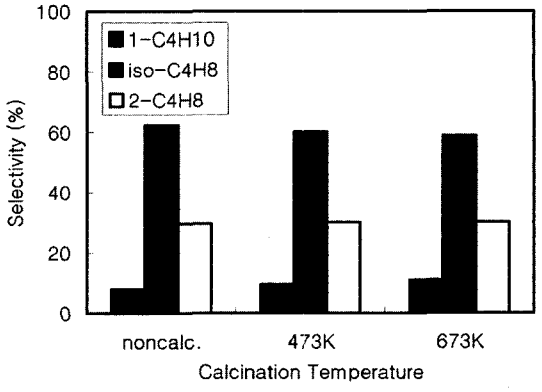

Fig. 6. Effect of calcination temperature on reaction selectivity at 110°C

나타난 바와 같이 반응 온도가 낮은 조건(50°C)에서 1-butane의 선택도가 높은 것으로 나타났으며, 반응 온도가 증가하는 조건(110°C)에서 iso-butene의 선택도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

전화율은 반응 온도의 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났으며, 생성물의 수율은 1-butane은 감소하지만 iso-butene의 선택도는 증가하는 것으로 측정되었다. 반응 온도 증가에 따른 선택도의 변화로부터 두가지 반응 기구가 존재하는 것으로 추정되었다.

5. 참고문헌

[1] G. Onyestyaki, L. V.. Rees, *Microp. Mesop.* Mat., 43, 73, 2001.

[2] J. G. Santiesteban, D. C. Calabro, W. S. Borghard and R. B. Bastian, *J. Catal.* 183, 314, 1999.

[3] T. Matsuda, F. Uchijima, S. Endo and N. Takahashi, *Appl. Catal.*, 176, 91, 1999.

[4] J. Szabo and J. Perrotey, *J. Mol Catal.*, 67, 79, 1991.

[5] J. G. Kim, *J. Korean. Ind. Chem. Eng.* 11, 541, 2000.

[6] R. A. Melloviera and M. Schmal, *Appl. Catal.* A. 190, 177, 2000.

[7] N. I. Najafabadi, G. Chattopadhayaha and K. J. Smith, *Appl. Catal.* A. 235, 47, 2002.

[8] P. A. Sermon and G. C. Bond, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 72, 730, 1976.

[9] P. A. Sermon and G. C. Bond, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 72, 933, 1976.

[10] A. Pzantoja, J. Sarrin, L. Gonzalez, O, Nogurea, and J. Goldwasser, *J. Catal.* 142, 110, 1993.

[11] V. Ponec and Z. X. Cheng, *J. Catal.* 148, 607, 1994.