

이소부탄 알킬레이션 공정을 위한 친환경 촉매

유계상

서울과학기술대학교 화학공학과
(2011년 11월 10일 접수)

Green Catalysts for Isobutane Alkylation Process

Kye Sang Yoo

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea
(Received November 10, 2011)

대기환경 규제와 자동차 성능 유지 등 고급 가솔린인 알킬레이트 생산공정에 대한 관심이 높아지고 있다. 알킬레이트는 이소부탄과 올레핀의 알킬레이션 반응을 통해서 생산된다. 하지만 기존의 공정에서 사용되고 있는 불산이나 황산의 유해성으로 인하여 새로운 친환경 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 기존의 고체산 촉매인 제올라이트 이외에 메조기공 촉매 및 이온성액체를 이용한 연구가 수행되고 있다. 본 논문에서는 이소부탄 알킬레이션 공정을 위한 친환경 촉매에 대한 논하려 한다.

As a result of increasing environmental concerns related to air quality and maintenance of automobiles, the alkylation of isobutane with olefins has become an even more important process for production of high quality gasoline. However, the widespread use of the alkylation process is limited by the polluting and corrosive liquid acid catalysts (HF and H₂SO₄) currently used in industry. For the reason, a large number of solid catalysts, especially zeolites, have been studied as an environmental friendly catalyst in this process. Recently, mesoporous solid acids and ionic liquids have been investigated as a green catalyst. In this review, the research of environmental friendly catalysts for an isobutane alkylation is summarized.

Keywords: isobutane alkylation, zeolites, ionic liquids, mesoporous solid acids

1. 서 론

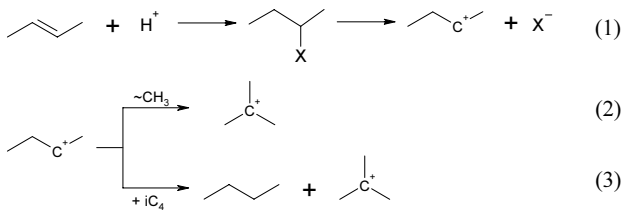
이소부탄(isobutane)과 C₃-C₅ 올레핀을 반응물로 사용하여 알킬레이션 반응을 수행하면 가솔린 성분 중 가장 품질이 우수한 알킬레이트가 생산된다[1]. 현재 가솔린 성분 중에는 약 13~15%의 알킬레이트가 포함되어 있으며, 리서치법 옥탄가(research octane numbers, RONs)는 약 93~97이고, 모터법 옥탄가(motor octane numbers, MONs)는 RONs 보다 약 2~3정도 적다. 이러한 알킬레이트 연료는 1930년대 후반부터 1940년 초반까지 미국 회사들이 전투기용 가솔린 제조를 위해 생산하였다. 이후 항공기가 제트기로 전환되면서 미국을 중심으로 자동차용 연료로 사용되고 있다[2]. 특히 기존의 가솔린에 옥탄가를 높이기 위해서 첨가제로 사용되는 methyl tertiary butyl ether (MTBE)에 대한 위험성이 알려지고, 산소첨가제로 사용되는 알코올류의 높은 증기압 때문에 가솔린 첨가제로 사용이 어렵다. 이 때문에 알킬레이션 공정을 통해 생산되는 고급 휘발유의 주성분인 알킬레이트의 수요는 점점 증가하고 있다[3-10].

1940년 이후 알킬레이션 상용공정에는 불산과 황산이 촉매로 사용되고 있다. 1960년대 초까지는 약 75%의 알킬레이트가 황산공정을

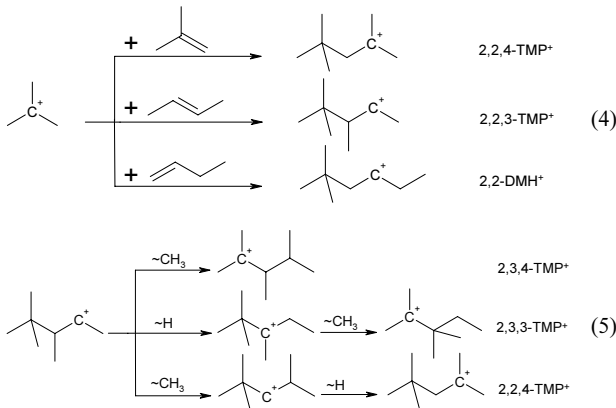
통해 생산되었다. 이후 30년 동안은 불산의 우수한 알킬레이션 반응 성능 때문에 약 50%의 알킬레이트가 불산을 이용하여 생산되었다. 하지만 1986년과 87년의 두 차례 불산 유출사고로 인하여 불산을 대체하는 연구가 본격적으로 시작되었다. 불산을 대체하기 가장 유용한 황산공정의 경우 대량의 소모된 황산을 재생하는 공정이 필수적이다. 하지만 사용된 황산을 재생공장으로 운반하는 과정에서 환경오염의 문제가 대두되고 있다. 이와 같은 배경으로 인하여 1990년 이후 친환경 촉매인 고체산촉매와 청정액체 촉매에 대한 연구가 본격적으로 진행되고 있다[3]. 본 총설에서는 지금까지 수행된 고체산촉매 및 청정액체 촉매에 대한 연구결과를 정리하였고, 향후 연구방향에 대한 제언을 기술하였다.

2. 알킬레이션 반응기작

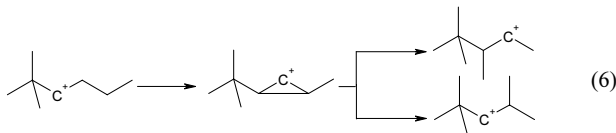
이소부탄과 C₄ 올레핀의 알킬레이션 반응에서는 hydride transfer (HT)에 의한 연속반응을 통해서 C₅-C₁₆ 혼합물이 생성된다[11-13]. 우선 산 촉매의 산점에서 2-부텐이 *sec*-butyl carbenium 이온으로 전환된다(반응식 1). 전환된 carbenium 이온은 메틸기 전환(반응식 2) 또는 이소부탄의 HT(반응식 3)에 의하여 *tert*-butyl carbenium 이온이 생성된다. 그러나 원료에 이소부탄의 농도가 높은 경우에는 반응식 3에 의한 전환반응이 우세하게 된다.



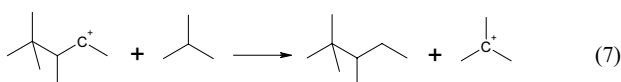
이후 연속적으로 *tert*-butyl carbenium 이온과 C₄ 올레핀의 알킬레이션 반응을 통하여 2,2,3-trimethylpentanes (TMP), 2,2,4-trimethylpentanes (TMP) 및 2,2-dimethyl hexane (DMH) cation이 생성된다(반응식 4). 일반적으로는 고품질 가솔린의 주원료인 TMP를 생산하기 위하여 2-부텐이 주로 사용된다. 생성된 2,2,3-TMP cation은 메틸기전환(A형 이성질화) 및 수소전환에 의해 다양한 TMP cation 이성질체로 전환된다(반응식 5).



반응 중에는 B형 이성질화 반응을 통하여 DMH cation이 TMP cation으로 전환된다. 하지만 반응속도가 A형 이성질화 반응이 월등히 빠르기 때문에 반응식 5는 전체반응에 거의 영향을 주지 않는다[12].



이와 같은 TMP cation들은 이소부탄과의 HT를 통해 최종 생성물인 TMP으로 전환된다(반응식 7). 이와 같이 알킬레이션 반응의 최종 생성물인 TMP은 연속반응 중 두 번의 HT를 통해 생성되고 이때 생성된 *tert*-butyl carbenium 이온은 다시 주반응(반응식 4)에 참여한다.



이소부탄 알킬레이션 반응에서는 주 반응 이외에 다양한 부반응이 발생한다. 먼저 반응 1에서 생성된 *sec*-butyl carbenium 이온이 HT에 의해 전환되기 이전에 2-부텐과의 알킬레이션 반응을 통해서 3,4-di-

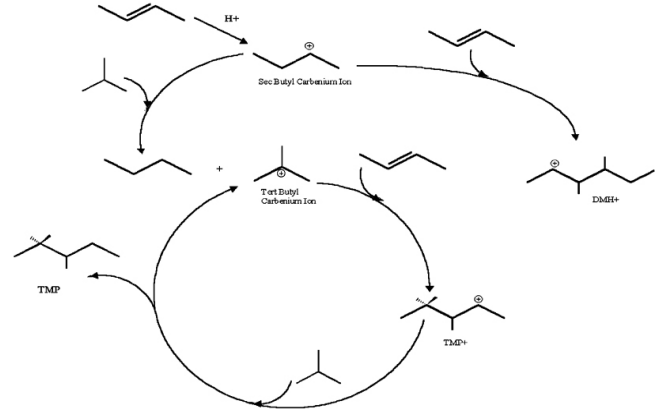
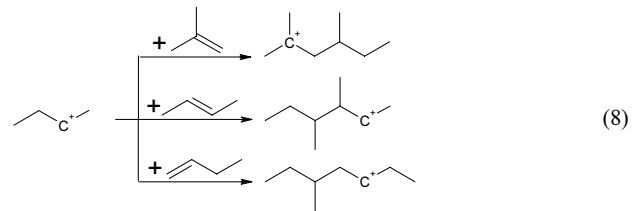
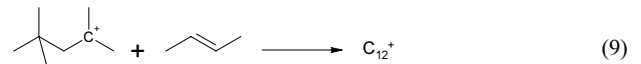


Figure 1. Generalized illustration of the alkylation of isobutane with 2-butene.

methyl hexane (DMH) cation이 생성된 후 이성질체 전환에 의해 다양한 DMH이 생성된다(반응식 8). 이와 같은 부 반응은 촉매의 HT 활성이 저하될 때 일어난다.



촉매의 HT 활성이 사라지면 올레핀의 oligomerization에 의해서 C₁₂ cation 또는 C₁₆ cation들이 형성한다(반응식 9). 이와 같이 분자량이 큰 탄화수소 생성물은 촉매의 비활성에 직접적으로 영향을 미친다.



생성된 두 개의 알킬레이트들의 disproportionation에 의해 저 분자량의 탄화수소와 고분자량의 탄화수소가 생성된다(반응식 10). 이 반응의 결과로 가솔린의 품질의 저하가 초래된다.



Oligomerization 또는 disproportionation 과정에서 생성된 고분자량의 이소알킬 cation들의 β-scission에 의해서 C₅~C₇ 화합물과 다양한 종류의 C₈ 이성질체가 형성된다(반응식 11).



상기 반응기작 중에서 주요한 반응을 Figure 1에 정리하였다. Figure 1에 나타난 주요한 반응 이외에도 이소부탄의 알킬레이션에서는 수많은 부반응이 일어나고 그 결과 다양한 생성물의 분포가 나타

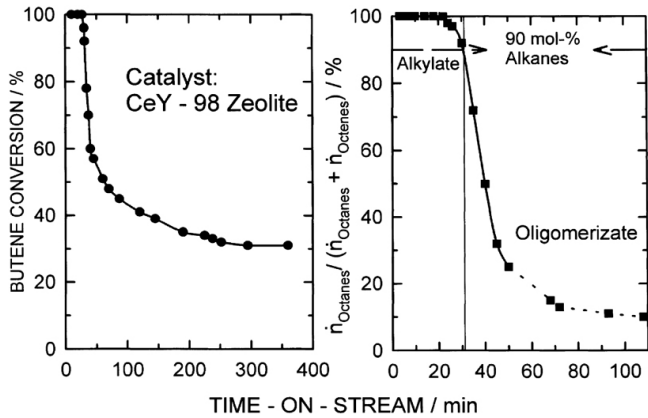


Figure 2. Conversion of a liquid isobutane/1-butene mixture on a CeY-98 zeolite in a fixed-bed reactor[37].

나게 된다.

3. 고체산 촉매

기존의 액체 산촉매를 대체할 친환경 촉매로 제올라이트계 촉매가 연구되었다. 초기에는 세공이 크기가 크고 산점의 농도가 높은 Y 제올라이트가 반응에 사용되었다[12,14-23]. 이외에도 X 제올라이트 [24-28], mordenite[29], EMT[19,21], 그리고 MCM-22[29,30] 등이 이소부탄 알킬레이션을 위한 친환경 촉매로 연구되었다. 그 결과 반응 초기에는 우수한 반응활성과 높은 TMP 선택도를 보이는 촉매들이 있었다. 상대적으로 세공의 크기가 큰 Y 제올라이트의 경우 TMP 선택도가 높았다. 하지만 반응이 진행되면서 대부분의 촉매들의 활성이 급격히 떨어졌다. 하지만 Beta 제올라이트의 경우 다른 제올라이트에 비해서 상대적으로 우수한 반응 활성을 보였다. 알킬레이션 반응에서 제올라이트 촉매의 활성을 결정하는 요인으로는 산점과 세공구조가 있다. 최적의 반응활성을 보이는 촉매의 조건을 규명하기 위한 연구가 진행되었다[31-37]. Figure 2는 전형적인 고체산 촉매의 알킬레이션 반응 특성이다[38-40]. 반응초기에는 높은 전환율과 알킬레이트 선택도를 보이다가 일정한 시간이 지나면 촉매의 반응성능이 급격히 떨어진다. 이와 같은 경향을 보이는 이유는 HT성능의 변화 때문이다. 반응 초기에는 두 번의 HT가 순조롭게 이루어져서 알킬레이트인 TMP이 생성되고 촉매의 활성도 높게 유지된다. 하지만 HT의 성능이 저하되어 촉매의 산점에서 TMP cation이 TMP으로 전환되지 못하면 산점 위에서 중합반응이 일어나고 이를 통해서 bulky 탄화수소 물질이 생성된다(반응식 9). 액체산과 달리 산점의 세기나 성질이 불균일한 고체산 촉매의 경우 HT 성능 저하에 의한 bulky 탄화수소의 생성이 용이하고 무엇보다 고체산 촉매의 세공 내에 이러한 탄화수소가 축적되면 반응물이나 생성물의 이동에 제한이 생겨서 촉매의 성능이 급격히 떨어진다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 초임계 상태에서의 알킬레이션 반응공정에 대한 연구가 진행되었다[41-46]. 초임계 상태에서는 bulky 탄화수소가 생성되어도 촉매의 세공 안에서 상대적으로 빠르게 이동할 수 있다. 이러한 현상으로 인하여 제올라이트에서 일반적으로 나타나는 급속한 촉매의 비활성을 방지할 수 있다. 하지만 초임계공정은 초기 투자비용이나 운전비용이 기존에 공정에 비해 고가이므로 안정된 공정관리를 위한 연구가 추가적으로 필요하다.

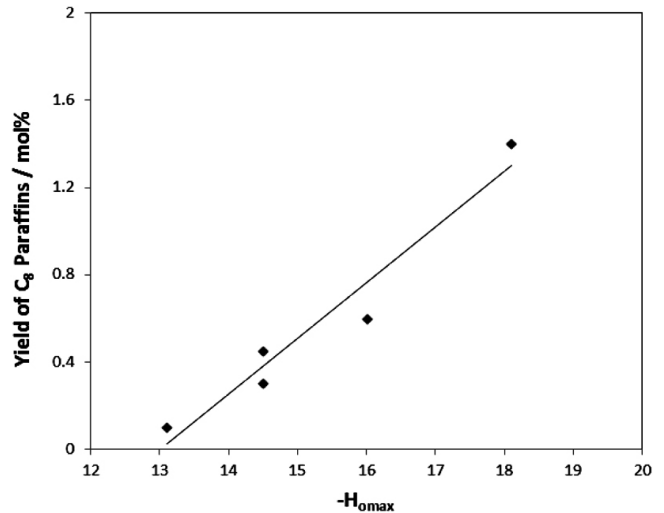


Figure 3. The effect of acid strength on yield of C₈ paraffin[4].

3.1. 제올라이트 산점의 영향

알킬레이션 촉매에서 가장 중요한 요소 중 하나인 산점의 특성이 다. 고체산은 액체산과 달리 산점이 고정되어 있으므로, 표면의 구성 원소와 배위 상태에 따라 화학적 특성이 달라진다. 대표적인 고체산인 제올라이트의 산점 특성은 크게 산점의 농도와 산점의 세기로 나눌 수 있다. 제올라이트 구조원소인 알루미늄 원자에 수소원자가 결합하여 산점이 형성된다. 산점의 세기(acid strength)는 양성자를 얼마나 쉽게 줄 수 있는가 또는 전자쌍을 얼마나 쉽게 받아들일 수 능력에 따라 결정된다. 따라서 산촉매 반응에서 산촉매의 활성과 선택성을 산점 특성과 관련짓기 위해서는 산 세기별로 산점의 양을 구별하여 분석해야 한다. 일반적으로 HT는 강산점에서 일어난다. 만일 산점의 세기가 약하면 HT에 의한 알킬레이션 반응대신 올레핀끼리 중합하는 oligomerization 반응이 우세하게 된다. 따라서 산촉매의 산세기가 강할수록 알킬레이션 반응에 유리하게 작용한다. 산의 세기와 알킬레이션 반응물에 대한 상관관계를 살펴보면(Figure 3) 명확하게 알 수 있다[4].

제올라이트 촉매의 경우 일반적으로 두 가지 종류의 산점이 존재한다. 수소이온을 제공하는 Brønsted 산점과 전자를 수용하는 Lewis 산점이 존재한다. HT를 생성하는 것은 Brønsted 산점이고 Lewis 산점에서는 oligomerization반응이 우세하다. 따라서 알킬레이션 반응용 촉매로 사용하기 위해서는 강한 산세기를 가지는 Brønsted 산점의 농도가 높아야 된다. Brønsted 산점의 농도가 촉매의 수명에 미치는 영향을 살펴보았다. Figure 4(a)에 나타난 것과 같이 Brønsted 산점이 알킬레이션 반응에 유리하게 작용한다. 또한 산세기가 촉매의 수명에 미치는 영향도 조사하였다. 그 결과 HT에 유리한 강산점의 농도가 높을수록 촉매의 수명이 높게 나타났다(Figure 4(b))[24]. 동일한 세공구조를 가지는 촉매에서 산점의 농도가 촉매의 수명에 미치는 영향을 살펴보았다. Figure 5에서 보인 바와 같이 beta 제올라이트의 산점을 Na 이온교환을 통해 농도를 조절한 후 반응을 수행하였다[36]. 그 결과 산점의 농도가 줄어들수록 촉매의 수명이 감소함을 보였다.

하지만 알루미늄 함량이 많은 제올라이트의 경우에는 단순히 산점의 농도가 높다고 반응성이 높아지는 것은 아니다. 이는 이미 언급한 바와 같이 산세기와 관련이 있기 때문이다. 산 세기는 산점을 형성하는 알루미늄 원자들 사이의 거리와 관련이 있다. 산점들 사이의 거리가 멀수록 상호작용이 줄어들어 산세기는 증가한다. 따라서 제올라이트 구조를 이루는 알루미늄의 농도가 너무 높으면 산점의 세기가 약해지

Table 1. Structure of the Large-pore Zeolites

Zeolite	USY	Mordenite	Beta	LTL	ZSM-12
Pore structure	3-D 7.4 Å	2-D 7 × 6.5 & 5.7 × 2.6 Å	3-D 7.3 × 6.5 & 5.6 × 5.6 Å	1-D 7.1 Å	1-D 5.6 × 6.1 Å
Pore structure - schematic					

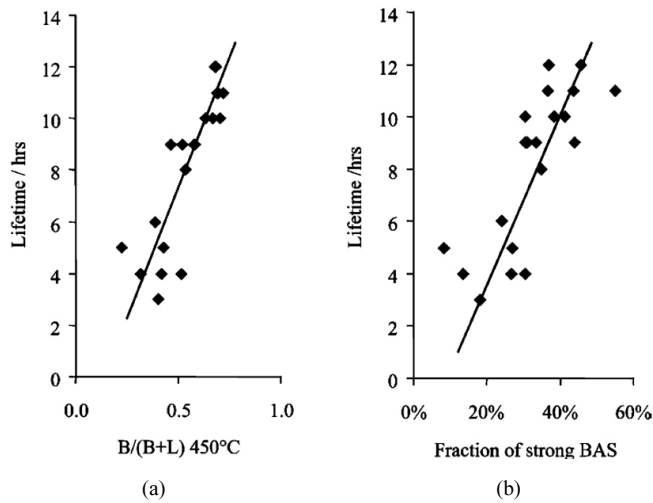


Figure 4. (a) Catalytic lifetimes of the individual samples as a function of the Brønsted/(Brønsted + Lewis) acid site ratio and (b) Catalytic lifetimes as a function of the fraction of strong Brønsted acid centers [24].

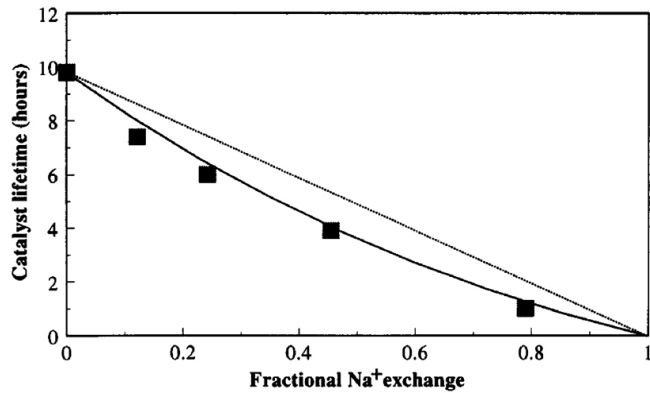


Figure 5. Variation of catalyst lifetime in NaH-BEA samples with degree of Na⁺ ion-exchange[36].

게 된다. 즉, 알루미늄의 농도가 높은 제올라이트의 경우 산점의 농도와 세기가 균형을 이루는 최적의 산점 조건이 존재한다. 고농도의 알루미늄을 포함하고 있는 제올라이트의 경우 산점의 농도는 높지만 산점의 세기가 약하게 되어 알킬레이션 반응에 필요한 HT 능력이 떨어진다. 하지만 알루미늄 농도가 일정한 수준으로 조절되면 산점의 농도와 세기가 최적의 상태를 이루게 되고, 알킬레이션 반응에 적당한 산점 특성을 가지게 된다. Figure 6에서 나타낸 바와 같이 beta zeolite와 USY 촉매 모두 최적의 Si/Al 비(약 15)를 가지는 경우 높은 반응특성을 보였다[31,47]. 이는 촉매의 산점 농도와 세기가 최적의 HT 능력

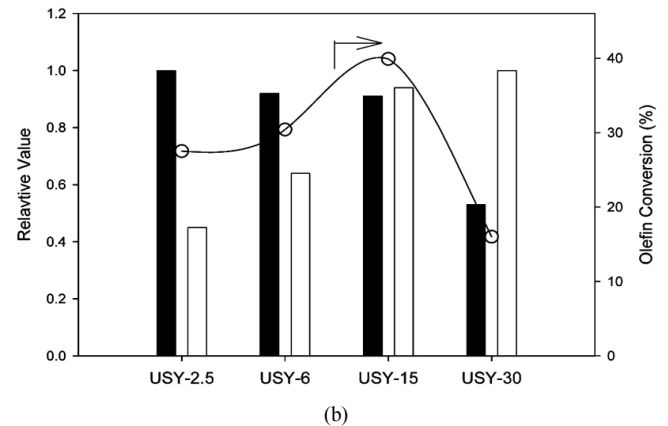
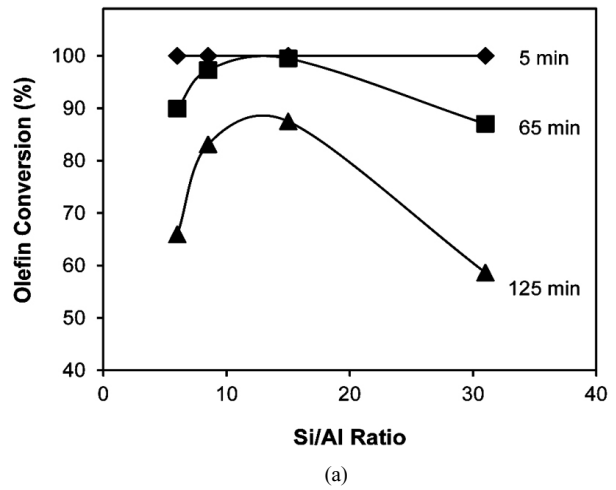


Figure 6. (a) Olefin conversion versus Si/Al ratios of beta zeolites over time on stream[31] and (b) Relative hydrogen transfer activity (Black bar graph) and fraction of strong Brønsted acid sites (White bar graph), and olefin conversion of zeolites[47].

을 보이는 조건을 가지기 때문이다.

3.2. 제올라이트 세공구조의 영향

제올라이트를 이용한 알킬레이션 반응에서 중요한 또 다른 인자는 산촉매의 세공구조다. 이미 기술한 바와 같이 촉매의 수명은 bulky 탄화수소 물질이 제올라이트 세공 내에 축적되면서 급격히 감소하게 된다. 따라서 제올라이트의 세공구조가 촉매의 수명에 커다란 영향을 미치게 된다. 일반적으로 3차원 세공구조를 가지고 있는 제올라이트가 알킬레이션 반응에 유리하다고 알려졌다[4,14]. 하지만 같은 3차원 구조를 가지는 USY와 beta의 경우 동일한 반응조건 하에서 USY가 훨씬 빠르게 비활성되는 것이 관찰되었다[14]. 이는 세공구조 중에서

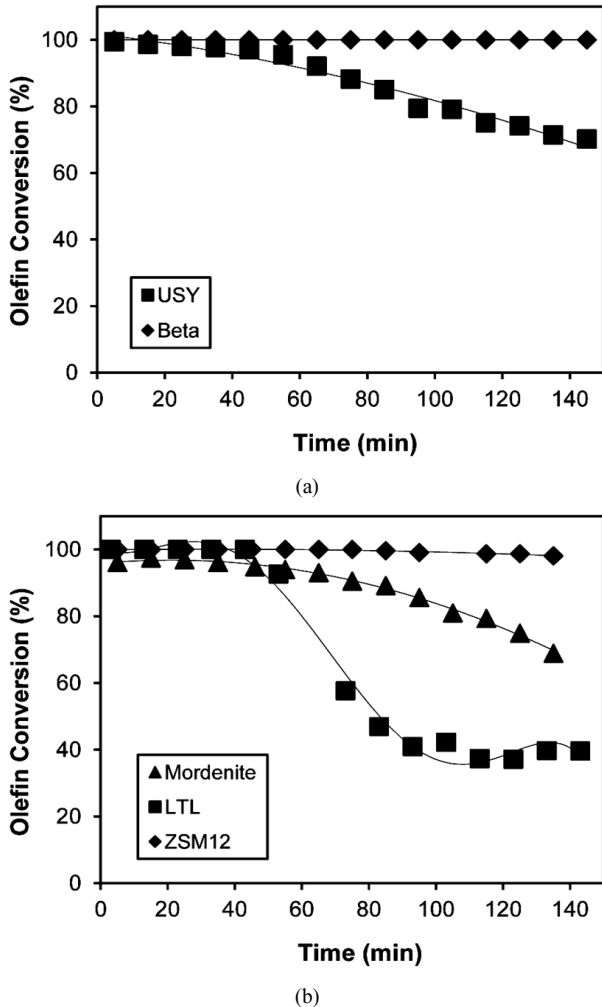


Figure 7. Olefin conversion versus time on stream over various zeolites under identical reaction conditions[37].

세공의 형태가 중요한 요인으로 작용하기 때문이다. 이를 확인하기 위하여 Table 1에서 기술한 바와 같이 세공의 구조가 다양한 제올라이트를 준비하였다[37]. 이들 제올라이트의 Si/Al를 유사하게 제조하여 산점 특성에 대한 영향을 최소화 하였다. 그 결과 제올라이트의 세공형태가 반응 특성이 커다란 영향을 미치는 것이 관찰되었다. Figure 7에서 나타낸 바와 같이 제올라이트의 세공 내에 supercage가 없는 경우 촉매의 수명이 길게 유지되었다. 이는 세공 내에 supercage가 있는 경우 bulky 탄화수소의 축적이 용이하기 때문에 쉽게 촉매의 활성이 저하된다. 실제로 반응 후 제올라이트 세공 내에 축적되어 있는 물질을 분석해 본 결과 supercage가 있는 USY 또는 L 제올라이트의 경우 상대적으로 bulky 탄화수소가 발견되었다. 반면 세공 내에 supercage가 없는 beta 제올라이트나 ZSM-12의 경우 이러한 물질이 축적되지 않았다(Table 2)[37].

3.3. 메조세공 고체산 촉매

알킬레이션 반응에서 제올라이트계 촉매의 비활성을 해결하기 위하여 새로운 형태의 고체산 촉매에 대한 연구가 시작되었다. 1992년 모빌사에서 처음으로 개발한 메조세공체인 MCM-41은 기존의 제올라이트에 비하여 세공이 크기 때문에 bulky 탄화수소의 의한 촉매 비

Table 2. The Retained Carbonaceous Materials Found Inside Spent Zeolites[37]

Sample	Retained materials
USY-30	$C_{14}H_{26}$
Beta-31	ND
Mord-34	C_9H_{16}
ZSM12-31	ND
LTL-20	$C_{19}H_{40}$ 2,6,10,14-Tetramethylpentadecane
	$C_{30}H_{62}$ 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosane

ND : Not detected

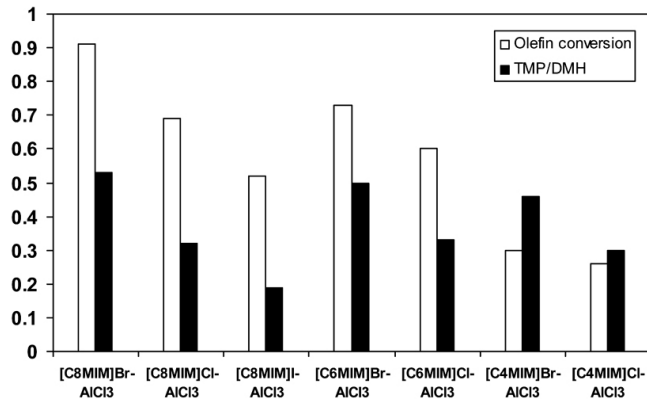
활성에 유리하다. 하지만 메조세공을 이루는 구조가 비결정체이므로 메조세공 고체산인 Al-MCM-41은 제올라이트에 비하여 산세기가 약하다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 MCM-41의 표면에 산세기가 높은 물질을 결합한 촉매가 알킬레이션 반응에 사용되었다. 먼저 MCM-41에 헤테로폴리산(HPW)을 결합하여 촉매를 제조한 후 HPW 농도와 반응활성에 대한 연구를 수행하였다[48]. 이후 MCM-41의 구조에 세공표면이 beta 제올라이트 구조를 가지는 복합체를 합성하여 촉매로 사용하였고[49], Al 및 Cu를 MCM-41에 결합한 촉매도 알킬레이션 반응에 사용하였다[50]. 최근에는 새로운 메조기공 구조체인 SBA-15/16를 이용한 연구가 진행되고 있다. 특히 Bronsted 산점의 특성을 가지고 있는 술폰산[51,52]과 Nafion[53,54]을 SBA-15/16 구조체에 결합하여 알킬레이션 반응에 적용하였다. 이러한 메조세공 산촉매의 경우 제올라이트에 비하여 우수한 반응특성을 가지고 있다. 하지만 메조 세공체 합성가격과 기계적인 강도를 고려해보면 상업적으로 사용하기 위해서는 개선이 필요하다.

4. 이온성액체 촉매

이온성액체는 기존의 용융염과 유사한 구조를 가지고 있지만 다른 물리화학적 특성을 가지고 있다. 이온성액체는 100 °C 이하의 녹는점을 가지고 있고, 경우에 따라 상온에서도 액체로 존재한다[55]. 기존의 용융염에 비하여 이온성액체는 비휘발성, 열적안정성, 높은 이온전도도, 전기화학적 응용가능성 등 여러 가지 장점을 가지고 있다. 특히 이온성액체의 비휘발성은 친환경 매체로서의 장점이며, 낮은 용융점과 높은 열적안정도는 유기 촉매 및 무기소체 합성에 사용될 수 있다. 이온성액체는 양이온과 음이온으로 구성되어 있다. 양이온부분은 물리적 성질에 영향을 주고 음이온부분은 화학적 성질에 영향을 준다. 이러한 특징 때문에 양이온과 음이온을 조절하면 다양한 물성을 가지

Table 3. Isobutane/alkene Alkylation on Solid Catalysts. Current Process Developments at the Pilot Plant Stage

NO.	Developer/licenser	Catalyst	Reactor type	Alkylate capacity (kg/d)	References
1	Haldor Topsoe A/S	Trifluoromethanesulfonic acid on a porous support	Fixed bed, acid moves along bed, proprietary process for acid regeneration	55	[70,71]
2	Catalytica, Neste Oy, Conoco	Proprietary	Unknown with recycle and catalyst regeneration	780	[72,73]
3	Chemical Research & Licensing, Chevron	Antimonypentafluoride on acid-washed silica	Slurry reactor	1110	[72,73]
4	UOP	Proprietary, resembles traditional hydrocarbon conversion catalysts	Unknown, with continuous catalyst regeneration using hydrogen	Unknown	[72,73]

**Figure 8. Catalytic performance of various ionic liquids under identical reaction conditions[61].**

는 이온성액체를 합성할 수 있다. 특히 유기촉매로서 광범위한 분야에서 연구되어 왔다[56-60]. 이러한 이온성액체 중 산성도가 높고 유기물의 용해도가 높은 특성을 가지는 경우 황산과 불산을 대체하는 알킬레이션용 친환경 촉매로 사용할 수 있다.

처음에는 산성도를 가지는 이온성액체인 이미다졸 염화알루미늄 (chloroaluminate)계 이온성액체들을 이용하여 알킬레이션 반응에 적용하였다[61]. 먼저 양이온부분의 영향을 살펴보기 위하여 동일한 음이온을 가지고 양이온의 알킬기의 길이가 다른 이온성액체에서 반응성을 조사하였다. Figure 8에서 보이는 바와 같이 알킬기의 길이가 증가하면 촉매의 반응성이 향상되었다. 이는 알킬기 길이에 따라 반응물의 용해도가 증가하기 때문에 전체적인 반응성이 향상된다. 또한 동일한 양이온을 가지고 음이온의 성분을 바꾸어 본 결과 산성도가 가장 높은 Br-AlCl₃ 음이온을 가진 이온성액체가 가장 우수한 반응성을 보였다(Figure 8). 하지만 산성도가 높은 이온성액체의 경우 수분과의 반응성이 높기 때문에 실제 상용화에는 어려움이 있다. 이후 다양한 염화알루미늄계 이온성액체에 대한 알킬레이션 반응 연구가 진행되었다[62-67]. 최근 Thi 등은 기존의 염화알루미늄계 이온성액체에 SO₃H 기를 첨가하여 알킬레이션 반응에 사용하였다. 그 결과 기존의 염화알루미늄계를 사용할 때보다 높은 TMP 선택도를 보였다[68]. 이는 염화알루미늄은 Lewis 산인데 비하여 SO₃H 기는 Bronsted산이므로 이와 같은 결과가 도출되었다. Tang 등은 산성 이온성액체에 액체산인 황산이나 trifluoromethanesulfonic (triflic)산을 혼합하여 알킬레이션 반응에 사용하였다[69]. 그 결과 기존의 액체산과 유사한 반응성을 보였으며 특히 촉매의 수명에서는 우수한 성능을 보였다. 하지만 이온성액체의 경우 아직까지 가격적인 측면에서 기존의 액체 산촉매에 비해 매우 고가이므로 상용화를 위해서는 생산단가를 낮추고 수명을 향상시켜야 하는 과제를 가지고 있다.

5. 향후 전망

알킬레이션 반응을 위한 고체 산 촉매로서 제올라이트의 물성은 산점과 세기 면에서는 바람직하다. 특히 beta 제올라이트의 경우 우수한 물성을 가지고 있다. 하지만 아직까지 HT활성의 감소로 인하여 bulky 탄화수소가 생성되어 촉매의 활성이 급격히 저하되는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 beta 제올라이트를 기반으로 하여 HT활성을 증가시키는 연구가 필요하다. 또한 세공의 형태뿐만 아니라 크기를 증가시켜 생성물과 반응물의 촉매 내에서의 이동능력을 향상시켜야 한다. 촉매 자체의 개선도 중요하지만 반응공정의 최적화 역시 중요한 요소이다. 본 논문의 내용에는 포함시키지 않았지만 반응기 형태에 대한 연구도 필요하다. 현재 상용화를 목적으로 연구되고 있는 파일럿규모의 공정의 경우 대부분 슬러리 형태의 반응기를 사용하고 있다(Table 3). 이는 슬러리 형태의 반응기가 급격한 촉매의 비활성을 제어하기 용이하기 때문으로 사료된다. 초임계 공정의 경우 촉매의 활성을 유지하는 데는 효과적이거나 경제적인 측면이나 기술적인 측면에서 상용화에는 아직까지 어려움이 있다. 최근 새로운 친환경 액체 촉매인 이온성액체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 촉매의 성능면을 고려해 보면 가장 우수한 친환경 촉매이다. 하지만 고가의 이온성액체를 상용공정으로 사용하려면 촉매 생산단가 및 촉매수명에 대한 획기적인 개선이 필요하다.

참고 문헌

- L. F. Albright, Alkylations Industrial. In Encyclopedia of Catalysis, ed. I. T. Horvath, 1, 191, John Wiley and Sons, New York (2003).
- M. Radler, *Oil Gas J.*, **95**, 41 (1997).
- EPA, Clean Air Act Amendments of 1990. Detailed Summary of Titles (1990)
- A. Corma and A. Martinez, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**, 484 (1993).
- W. R. Hartley, A. J. Englande Jr, and D. J. Harrington, *Water Sci. Technol.*, **39**, 305 (1999).
- N. Y. Kado, P. A. Kuzmicky, G. Loarca-Pina, and M. M. Mumtaz, *Mutation Res.*, **412**, 131 (1998).
- S. Vainiotou, K. Pakari, and A. Aitio, *Int. Arch. Environ. Occup. Health.*, **71**, 391 (1998).
- G. H. Unzelman, *Fuel Reformul.*, **11**, 37 (1993).
- L. F. Albright and K. V. Wood, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2110 (1997).
- J. Scherzer, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**, 215 (1989).
- M. Radler, *Oil Gas J.*, **95**, 57 (1997).
- F. Cardona, N. S. Gnep, M. Guisnet, G. Szabo, and P. Nascimento, *Appl. Catal., A*, **128**, 243 (1995).

13. M. F. Simpson, J. Wei, and S. Sundaresan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3861 (1996).
14. A. Corma, A. Martínez, and C. Martínez, *J. Catal.*, **146**, 185 (1994).
15. C. Flego, I. Kiricsi, W. O. Parker, and M. G. Clerici, *Appl. Catal., A*, **124**, 107 (1995).
16. C. Flego, L. Galasso, I. Kiricsi, and M. G. Clerici, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **88**, 585 (1994).
17. J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, 65 (1980).
18. A. Corma, A. Martínez, and C. Martínez, *Appl. Catal., A*, **134**, 169 (1996).
19. M. Stocker, H. Mostad, and T. Rorvik, *Catal. Lett.*, **28**, 203 (1994).
20. M. Simpson, J. Wei, and S. Sundaresan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3861 (1996).
21. T. Rorvik, H. Mostad, O. H. Ellestad, and M. Stocker, *Appl. Catal., A*, **137**, 235 (1996).
22. K. P. De Jong, C. M. A. M. Mesters, D. G. R. Peferoen, P. T. M. Van Brugge, and C. De Groot, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2053 (1996).
23. C. A. Querini and E. Roa, *Appl. Catal., A*, **163**, 199 (1997).
24. A. Feller, A. Guzman, I. Zuazo, and J. A. Lercher, *J. Catal.*, **224**, 80 (2004).
25. R. Josl, R. Klingmann, Y. Traa, R. Gläser, and J. Weitkamp, *Catal. Commun.*, **5**, 239 (2004).
26. C. Sievers, I. Zuazo, A. Guzman, R. Olindo, H. Syska, and J. A. Lercher, *J. Catal.*, **246**, 315 (2007).
27. A. Guzman, I. Zuazo, A. Feller, R. Olindo, C. Sievers, and J. A. Lercher, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **97**, 49 (2006).
28. C. Sievers, J. S. Liebert, M. M. Stratmann, R. Olindo, and J. A. Lercher, *Appl. Catal., A*, **336**, 89 (2008).
29. A. Corma, A. Martínez, and C. Martínez, *Catal. Lett.*, **28**, 187 (1994).
30. S. Unverricht, S. Ernst, and J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1693 (1994).
31. K. Yoo and P. G. Smirniotis, *Appl. Catal., A*, **227**, 171 (2002).
32. A. Corma, V. Gomez, and A. Martínez, *Appl. Catal., A*, **119**, 83 (1994).
33. G. S. Nivarthi, Y. He, K. Seshan, and J. A. Lercher, *J. Catal.*, **176**, 192 (1998).
34. R. Loenders, P. A. Jacobs, and J. A. Martens, *J. Catal.*, **176**, 545 (1998).
35. A. Corma, A. Martínez, P. A. Arroyo, J. L. F. Monteiro, and E. F. Sousa-Aguiar, *Appl. Catal., A*, **142**, 139 (1996).
36. G. S. Nivarthi, K. Seshan, and J. A. Lercher, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **22**, 379 (1998).
37. K. Yoo, E. C. Burckle, and P. G. Smirniotis, *Catal. Lett.*, **74**, 85 (2001).
38. J. Weitkamp and Y. Traa, *Catal. Today*, **49**, 193 (1999).
39. J. Weitkamp, Proc. 5th Intern. Zeolite Confer., eds. L. V. C. Rees, 858, London, United Kingdom (1980).
40. J. Weitkamp and S. Ernst, *Proc. 13th World Pet. Congr.*, **3**, 315, New York (1992).
41. A. E. Koklin, V. M. K. Chan, V. B. Kazanskii, and V. I. Bogdan, *Kinet. Catal.*, **51**, 410 (2010).
42. D. M. Ginosar, D. N. Thompson, and K. C. Burch, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 567 (2006).
43. V. I. Bogdan and V. B. Kazanskii, *Kinet. Catal.*, **46**, 834 (2005).
44. D. N. Thompson, D. M. Ginosar, and K. C. Burch, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4534 (2005).
45. D. N. Thompson, D. M. Ginosar, and K. C. Burch, *Appl. Catal., A*, **279**, 109 (2005).
46. G. M. Santana and A. Akgerman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3879 (2001).
47. K. Yoo and P. G. Smirniotis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 85 (2005).
48. T. Blasco, A. Corma, A. Martínez, and P. Martínez-Escolano, *J. Catal.*, **177**, 306 (1998).
49. Z. Zhang, Y. Han, F. S. Xiao, S. Qiu, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, Z. Zhang, B. Zou, Y. Wang, H. Sun, D. Zhao, and Y. Wei, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5014 (2001).
50. W. Dong, and B. H. Chen, *Petrochem. Technol.*, **31**, 84 (2002).
51. E. I. Basaldella, M. S. Legnoverde, I. Jiménez-Morales, E. Rodríguez-Castellón, B. O. Dalla Costa, and C. A. Querini, *Adsorption*, **17**, 631 (2011).
52. W. Shen, D. Dubé, and S. Kaliaguine, *Catal. Commun.*, **10**, 291 (2008).
53. W. Shen, Y. Gu, H. Xu, R. Che, D. Dubé, and S. Kaliaguine, *Appl. Catal., A*, **377**, 1 (2010).
54. W. Shen, Y. Gu, H. Xu, R. Che, D. Dubé, and S. Kaliaguine, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 7201 (2010).
55. T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
56. J. Dupont, R. F. de Souza, and P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, **102**, 3667 (2002).
57. D. B. Zhao, M. Wu, Y. Kou, and E. Z. Min, *Catal. Today*, **74**, 157 (2002).
58. T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 2459 (2004).
59. V. I. Parvulescu and C. Hardacre, *Chem. Rev.*, **107**, 2615 (2007).
60. P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
61. K. S. Yoo, V. V. Namboodiri, R. S. Varma, and P. G. Smirniotis, *J. Catal.*, **222**, 511 (2004).
62. Z. C. Liu, Y. H. Zhang, C. P. Huang, J. S. Gao, and C. M. Xu, *Chin. J. Catal.*, **25**, 693 (2004).
63. C. P. Huang, Z. C. Liu, C. M. Xu, B. H. Chen, and Y. F. Liu, *Appl. Catal., A*, **277**, 41 (2004).
64. P. Wang, D. X. Wang, J. S. Gao, K. Dong, C. M. Xu, and J. J. Liu, *Chem. J. Chin. Univ.*, **27**, 1505 (2006).
65. A. S. Berenblyum, E. A. Katsman, and Y. Z. Karasev, *Appl. Catal., A*, **315**, 128 (2006).
66. J. Zhang, C. Huang, B. Chen, P. Ren, and M. Pu, *J. Catal.*, **249**, 261 (2007).
67. S. Aschauer, L. Schilder, W. Korth, S. Fritschi, and A. Jess, *Catal. Lett.*, **141**, 1405 (2011).
68. T. L. T. Bui, W. Korth, S. Aschauer, and A. Jess, *Green Chem.*, **11**, 1961 (2009).
69. S. Tang, A. Scurto, and B. Subramaniam, *J. Catal.*, **268**, 243 (2009).
70. B. Sarup, S. I. Hommeltoft, M. Sylvest-Johansen, and P. Sùgaard-Andersen, Proc. DGMK Conf. Catal. on Solid Acids and Bases, eds. J. Weitkamp and B. LuÈcke, Berlin, Germany (1996).
71. Anonymous, *Oil Gas J.*, **94**, 69 (1996).
72. A. K. Rhodes, *Oil Gas J.*, **92**, 49 (1994).
73. P. Rao and S. R. Vatcha, *Oil Gas J.*, **94**, 56 (1996).