

N-Butene으로부터 i-Butylene 합성을 위한 Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매의 표면 구조 변화

김진걸

순천향대학교 공과대학 화학공학부
(1996년 3월 6일 접수, 1996년 9월 2일 채택)

Morphological change of Pt/MoO₃/SiO₂ for the synthesis of i-Butylene from n-Butene

Jin Gul Kim

Dept. Chem. Eng., Soonchunhyang Univ., Asan 337-745, Korea
(Received March 6, 1996, Accepted September 2, 1996)

요 약 : n-butene의 i-butene으로의 골격 이성질화 반응은 발열반응으로서 열역학적으로 저온(100°C~150°C)에서 최고수율을 나타내며 반응 mechanism은 carbonium ion의 형성과 methyl기의 골격치환에 따른 2step으로 규정된다. 산처리되어 강산점을 가지는 zeolite, alumina와 비교하여, Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매 사용시 110°C 등은 환원반응 실험으로 설명되는 Proton의 증가된 표면 이동 속도는 골격 이성질화 반응시 carbonium ion의 형성을 빠르게 촉진시킬 수 있으며, 이에 따라 110°C에서 i-butene의 수율은 최대치로 나타나며 부산물은 생성되지 않는다. 110°C에서의 등은 환원반응에서 Pt/MoO₃/SiO₂가 Pt/MoO₃/Al₂O₃보다 높은 proton spillover 속도를 보이지만 약 90분 경과한 MoO₃ 표면의 proton 포화상태에서는 i-butene의 반응수율이 같고, MoO₃가 없는 zeolite, Pt/SiO₂보다 높은 전환율을 보이므로 proton spillover에 의한 carbonium ion의 생성이 반응속도를 조절하는 것으로 나타난다. Pt/MoO₃/SiO₂에서 산점의 증가, Pt 및 MoO₃ 함량의 증가는 i-butene 수율에 영향을 미치지 않으며, 이는 proton spillover에 의한 Pt 표면위의 carbonium ion의 형성이 속도 결정 단계이기 때문인 것으로 사료된다.

Abstract: Skeletal isomerization reaction known as exothermic reaction shows possible maximum yield of i-butene from n-butene at 110°C over Pt/MoO₃/SiO₂. Compared with conventional catalyst such as silica, zeolite, alumina etc., Pt/MoO₃/SiO₂ demonstrates higher yield while by-products except 2-butene do not form. Faster H spillover rate over Pt/MoO₃/SiO₂ is demonstrated via isothermal reduction experiment at 110°C compared to the rate over Pt/MoO₃/Al₂O₃. Overall isomerization rates are proportional to higher spillover rates from Pt onto MoO₃ surface. The skeletal isomerization reaction is composed of two elementary steps. First, carbonium ion formation over Pt crystallites by H spillover. Second, carbenium ion formation over MoO₃ followed by formation of i-butene. Moreover, it is suggested that H spillover step from Pt surface onto MoO₃ is assumed to be the rate determining step and control the overall isomerization rate.

1. 서 론

MTBE는 가솔린과 혼합하여 납 화합물을 대신해서 옥탄가를 상승시키는데 사용된다. 1990년 미국이 대기정화법(Clean Air Act)을 제정한 후 가솔린의 무연화 추세에 따라, 그 수요가 최근 5~6년간 폭발적으로 신장하고 있으며, 프랑스에서는 가솔린에 3%의 MTBE를 첨가하기 위해 연간 54,000톤의 *i*-butene을 필요로 하며 우리나라에서도 자동차 수요의 급속한 신장에 따라 향후 공급부족이 심각하게 예상되고 있는 실정이다[2]. *n*-butene으로부터 *i*-butene을 합성하는 구조 이성질화 기술은 최근에 빠른 속도로 발전되어 오고 있는 바, 미합중국의 Phillips Petroleum Company, Texas Olefin Company같은 정유 및 석유화학 회사들은 구조 이성질화 반응을 폭넓게 연구해오고 있다.

그러나 1-butene 확보 방안으로 활용되고 있는 2단계 공정(골격 이성질화 반응후 탈수소반응)은 과도한 초기 설비 투자비와 운전비용으로 인하여 산업계에서 신규 투자를 기피하고 있는 실정이며, 이에 대한 대책으로서 *n*-butene에서 직접 *i*-butene을 제조하는 방법에 대한 연구가 저렴한 초기 투자비와 낮은 운전비용 등으로 인하여 타당성있는 공정으로 알려져 있다. 또한 정유공장에서 생산되는 Raffinate를 직접 처리할 수 있음은 물론이며, C_5 유분에도 적용하여 TAME 제조 원료를 확보할 수 있다는 측면에서 그 중요성을 인정받고 있다[2, 6].

고체 acidic 촉매상에서 *n*-butene으로부터 골격 이성질화 반응에 의하여 생성된 *iso*-butene의 수율은 첫째, *n*-butene과 *i*-butene 사이의 열역학적 평형, 둘째, 부산물의 생성, 셋째, 촉매의 비활성화에 의하여 제한되며, carbonium 이온 기법에 의한 *n*-butene의 *i*-butene으로의 구조 이성질화 반응의 전환율을 증가시키기 위해 강력한 산성 촉매를 요구한다. 수많은 촉매가 이 목적을 위하여 실험되었으며 그중 산처리된 silica-alumina, fluorinated zeolite, sulfonated alumina가 우수한 특성을 나타내는 것으로 보고되었으며, *iso*-butene 최대수율은 대기압 상태에서 400~500°C 사이에서 나타내며 부산물의 생성량이 많은 것으로 보고된다[1, 2].

iso-butene의 수율은 열역학적 평형, 즉 상압 공정시 온도의 함수에 의해 제한되며 부가되는 반응이 없을 경우 열역학적 평형인 최대수율에 도달하게 되는

데, 열역학적으로 *n*-butene의 *i*-butene으로의 골격 이성질화 반응은 발열반응으로서 100°C~150°C에서 최대의 수율을 나타낸다.

기존 발표된 고온(400°C)에서의 반응 조건은 열역학적인 제한으로 최대수율이 낮고 촉매의 비활성화가 빨리 일어나므로 바람직한 공정조건이 아닌 반면, 저온(100°C)에서의 반응은 열역학적으로 높은 최대수율을 나타낸다[6].

골격 이성질화 반응이 촉매 표면산도와 관련을 가지는 것으로 보고되므로[7, 8], 본 연구에서는 백금 표면에서 담체로 이동하는 proton의 spillover[4, 5]에 의한 carbonium ion의 형성, 표면 산점에 의한 methyl기 구조 이성질화 단계 중 속도 결정 단계를 결정하기 위하여 Pt/MoO₃/SiO₂를 촉매로 사용하였다. 기존 보고된 산처리된 zeolite 및 alumina계 촉매의 특성은 반응수율이 저온에서는 낮고 고온에서 반응활성이 우수하므로 부산물이 필연적으로 발생되고 고온(400°C)에서 반응이 이루어진다는 공정상의 취약점을 내포하고 있다. 이에 반해 Pt/MoO₃/SiO₂는 저온에서 열역학적 반응수율이 높고 또한 proton spillover에 의하여 부산물의 생성을 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험

1-butene를 *i*-butene으로 전환시키는 구조 이성질화 반응을 촉매의 종류를 바꾸어 가며 반응 속도를 측정하여 우수한 특성을 나타내는 촉매의 선정과 반응 mechanism의 규명을 위하여 진행되었다. 1-butene의 *i*-butene으로의 전환은 강한 산점을 가지는 촉매위에서 이루어지는 것으로 알려져 있고 Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, fluoride 또는 H₂SO₄으로 처리된 zeolite, Al₂O₃ 등이 대단히 효과적인 촉매로 400°C~500°C에서 높은 전환율을 나타내는 것으로 알려져 있다[1]. *iso*-butene 형성반응은 발열반응으로서 반응온도가 증가함에 따라 100°C~150°C를 기준으로 그 수율이 감소하는 것으로 알려져 있다[6]. 반응 결정단계로는 carbonium 이온의 형성과 생성된 이온의 골격 이성질화에 따른 *i*-butene 생성의 2단계로 보고되어 있으며 산점이 *iso*-butene의 생성량을 조절하는 것으로 보고되어 있다[1, 7, 8]. 본 연구는 등온 환원반응, 골격 이성질화 반응을 통하여 촉매 표면의 특성 변화에 따른 *i*-butene 생성과정을 구체화하는

Table 1. Catalyst for Skeletal Isomerization of 1-butene Into i-butene

Content	Parameter	Loading
Pt/5 layer MoO ₃ /SiO ₂	Pt content	1% Pt, 0.28% Pt, 0.12% Pt
1% Pt/5 layer MoO ₃ /SiO ₂	Acidity	no acidity, 0.6% H ₂ SO ₄ , 6% H ₂ SO ₄
1% Pt/MoO ₃ /SiO ₂	MoO ₃	monolayer MoO ₃ , 5 layer MoO ₃
MoO ₃ /SiO ₂	MoO ₃	5 layer MoO ₃
Pt/MoO ₃ /Al ₂ O ₃	MoO ₃	2 layer MoO ₃
Acidic Zeolite		
SiO ₂		

데 목적이 있다.

2. 1. 촉매

Aldrich사의 SiO₂와 Al₂O₃를 Ammonium heptamolybdate(Aldrich Co.)에 함침한 후 furnace에서 500°C하에 10시간 이상 소성하여 orthorhombic상의 5 layer MoO₃/SiO₂와 2 layer MoO₃/Al₂O₃를 제조한

다. H₂PtCl₆.xH₂O(Aldrich Co.)를 1%의 구성비로 MoO₃에 함침한 후 100°C에서 12시간 이상 건조시켜 실험에 사용된 촉매는 Pt%, MoO₃%, 산도, 담체의 종류에 따라 Table 1과 같이 구분된다. 첫째, 5 layer MoO₃/SiO₂ 촉매중의 Pt 함량을 1%, 0.28%, 0.12%로 소성한 촉매군, 둘째, 5 layer MoO₃/SiO₂ 촉매중의 산도를 무산도, 0.6% H₂SO₄, 6% H₂SO₄로 소성한 후 Pt의 함량을 1%로 조정한 촉매군, 셋째, SiO₂에 ammonium heptamolybdate을 담지한 후 500°C에서 소성된 촉매에 담지된 MoO₃의 양이 monolayer, 5 layer로 구성된 MoO₃/SiO₂에 담지되는 Pt의 양을 1%로 소성한 촉매군 및 Table 1에 명시된 기타 촉매들로 구성된다.

2. 2. 실험방법

2. 2. 1. XRD

MoO₃ 함량에 따른 촉매 구조의 변화를 관찰하기 위하여 XRD가 사용되었다. 소결된 MoO₃/SiO₂를 분

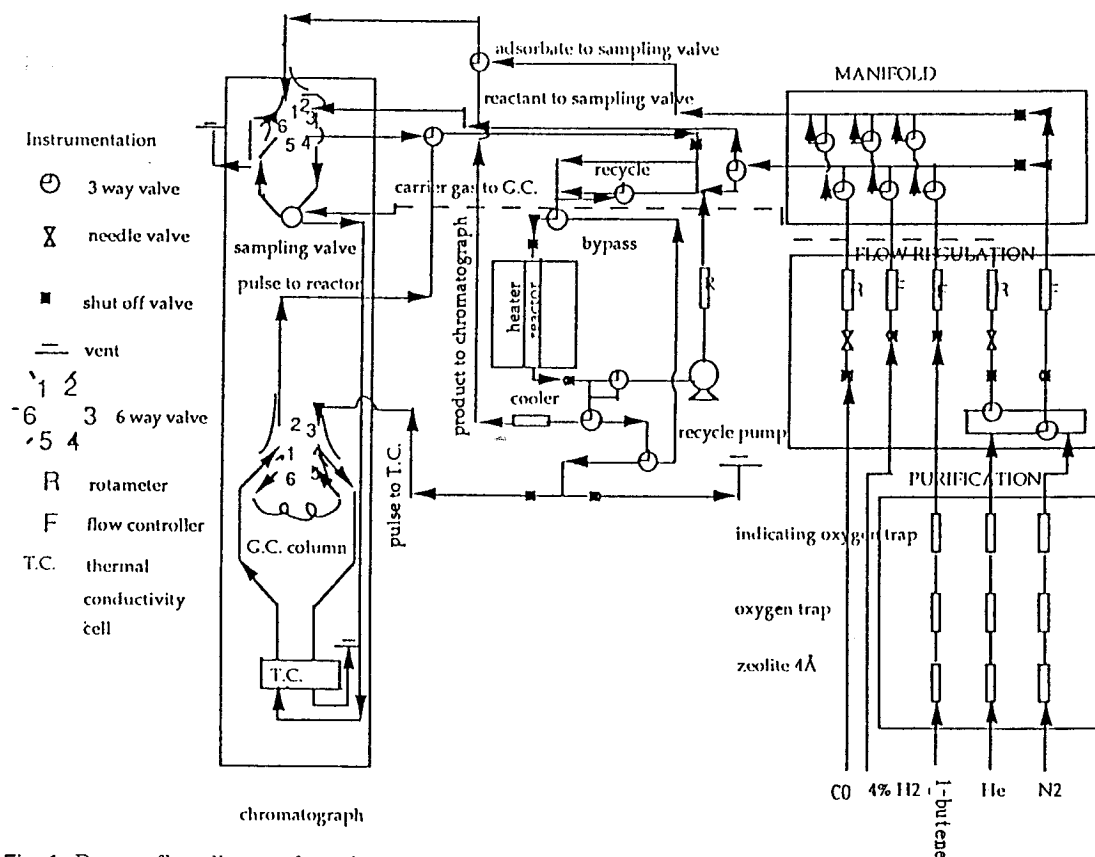


Fig. 1. Process flow diagram for 1-butene isomerization.

말상태로 제조한 후 back-filling 방법으로 x-ray angle 2θ 를 8~33 degree까지 측정하였다. 구조의 판단은 XRD card file로부터 확인되었다.

2. 2. 2. 등온 환원반응과 골격 이성질화 반응

등온 환원반응 실험은 촉매 100mg, 0.5% $H_2/99.5\% N_2$, 30 sccm, 110°C에서 진행되었으며, 골격이성질화 반응에는 촉매 300mg이 사용되었으며 Union Gas사의 1% 1-butene, 99% N_2 로 구성된 순도 99.999%의 혼합 가스를 반응 가스로 사용하였다. Mass flow controller로 150cm³/min, 1기압 조건하에 반응온도를 승온하여 각 반응온도에서의 전환율을 측정하였으며 실제 유량은 bubble meter로 재점검하였다. 실험에 따른 공정도는 Fig 1과 같으며 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 Matheson사의 표준 i-butene을 사용하여 재점검하였다.

3. 연구결과

반응에 사용된 시료의 XRD는 Fig. 2와 같으며 소결전의 ammonium heptamolybdate/SiO₂는 500°C에서 소결후 orthorhombic phase의 MoO₃/SiO₂로 전환됨을 알 수 있다.

Pt/SiO₂, MoO₃/SiO₂ 및 산점이 높아서 골격 이성

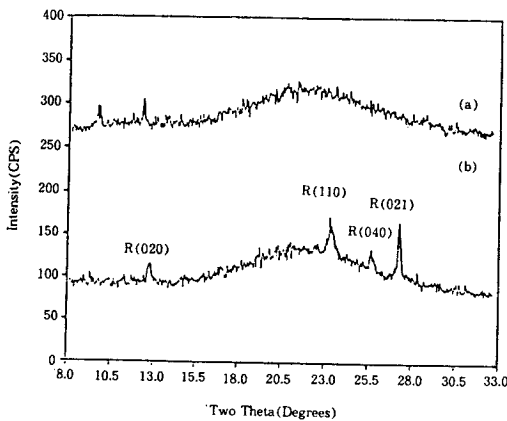


Fig. 2. XRD pattern of support.
(a) Ammonium heptamolybdate/SiO₂
(b) Orthorhombic MoO₃/SiO₂.

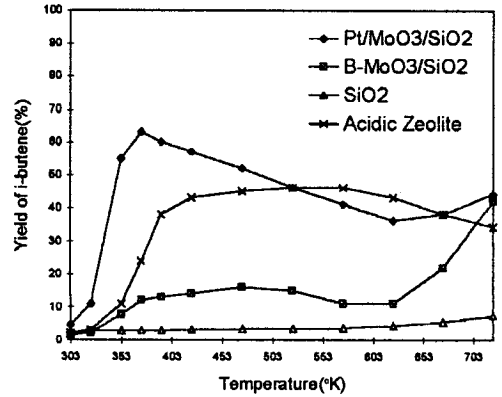


Fig. 3. Effect of type of catalyst on yield of i-butene.

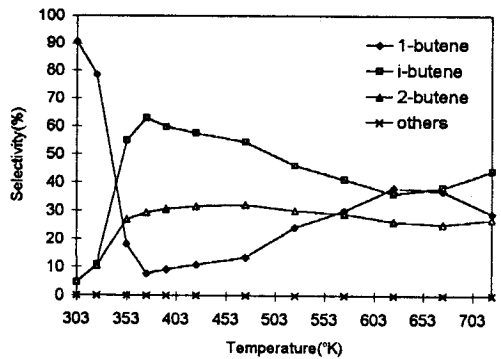


Fig. 4. Effect of temp. on selectivity in Pt/MoO₃/SiO₂.

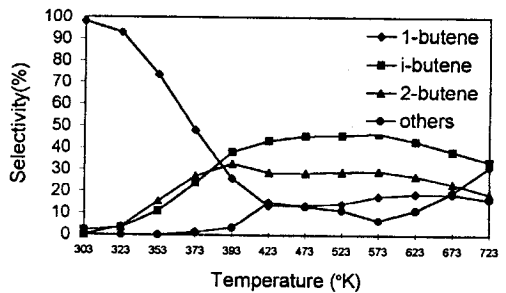


Fig. 5. Effect of temp. on selectivity in acidic zeolite.

질화 반응에 우수한 성능을 나타낸다고 알려진 산처리된 zeolite는 최대 반응수율이 Pt/MoO₃/SiO₂에 비하여 떨어지며(Fig. 3), Fig. 4에 나타난 바와 같이 Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매는 110°C에서 약 60%의 i-butene

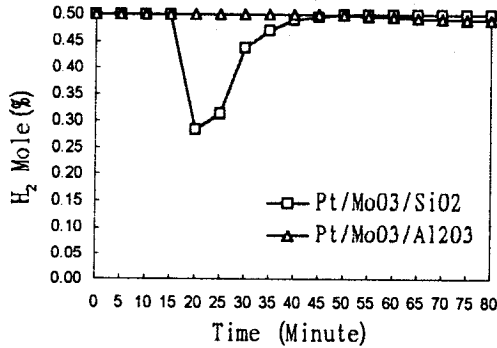


Fig. 6. Isothermal reduction experiment at 110°C.

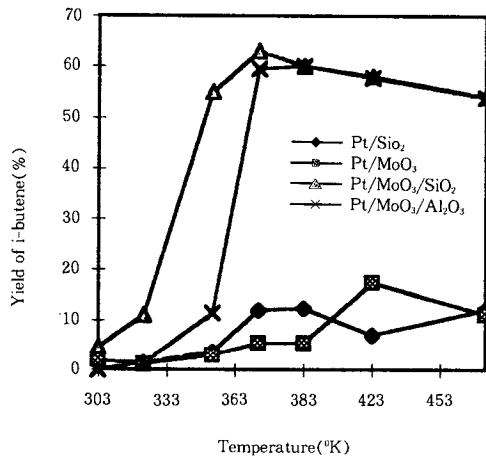


Fig. 7. Effect of support over Pt/MoO₃ based catalyst on yield of i-butene.

으로의 선택도를 보이고 부산물은 생성되지 않는 것으로 나타나는 반면, 산점이 강한 것으로 알려진 acidic zeolite의 반응결과 Fig. 5는 i-butene의 생성이 약 300°C에서 45%의 수율을 보이고 2-butene을 제외한 부산물은 150~250°C에서 약 14%이며 350°C 이상시 다시 증가하였다.

110°C의 등온 환원반응(Fig. 6)에 나타난 바와 같이 Pt/MoO₃/SiO₂의 표면 proton 이동속도는 Pt/MoO₃/Al₂O₃보다 매우 빠르다.

Support 종류에 따라 정상상태에서 Pt/MoO₃/SiO₂는 80°C에서 55%, Pt/MoO₃/Al₂O₃는 80°C에서 11%로, 110°C 등온 환원반응에서의 초기 proton 이동속도에 비례하여 반응수율이 증가하는 것을 볼 수 있다. MoO₃를 함유한 Pt/MoO₃/SiO₂와 Pt/MoO₃/

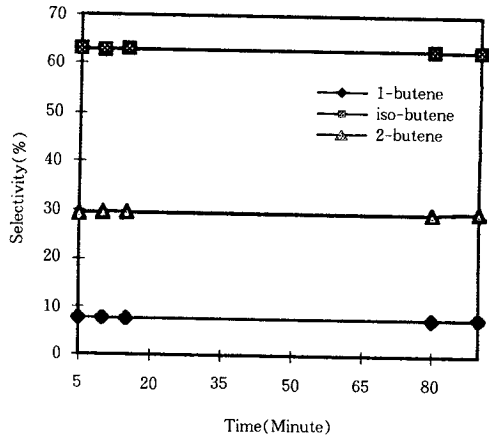


Fig. 8. Time required for steady state in Pt/MoO₃/SiO₂.

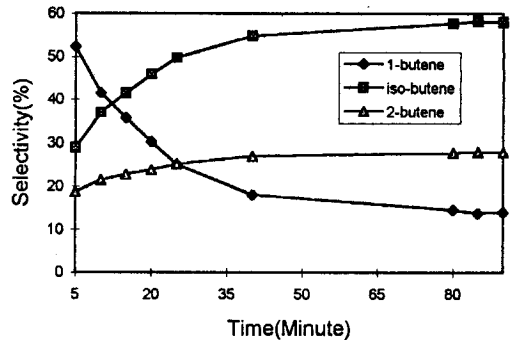


Fig. 9. Time required for steady state in Pt/MoO₃/Al₂O₃.

Al₂O₃ 모두 정상상태에서는 110°C에서 60%의 수율을 나타내는 것을 보여준다(Fig. 7).

1-butene의 i-butene으로의 전환은 110°C에서 Pt/MoO₃/SiO₂는 반응 초기부터 60%의 수율을 보이는 반면(Fig. 8), Pt/MoO₃/Al₂O₃는 반응초기 30%의 수율에서 60%의 수율에 도달하는데 약 90분이 소요됨을 알 수 있으며(Fig. 9) 이는 110°C ITR에서 나타난 바와 같이 Pt표면에서 MoO₃ 표면으로의 proton 이동속도 증가에 기인하는 것으로 보여진다.

기존 산도에 의하여 골격 이성질화 반응이 이루어진다고 보고되지만[1, 7, 8], Pt/MoO₃/SiO₂를 산처리한 촉매의 반응수율은 100°C에서 60%의 수율을 나타내므로(Fig. 10), proton spillover가 일어나는 Pt/MoO₃/SiO₂에서 산도는 반응수율에 영향을 미치지 않는 것으로 나타난다.

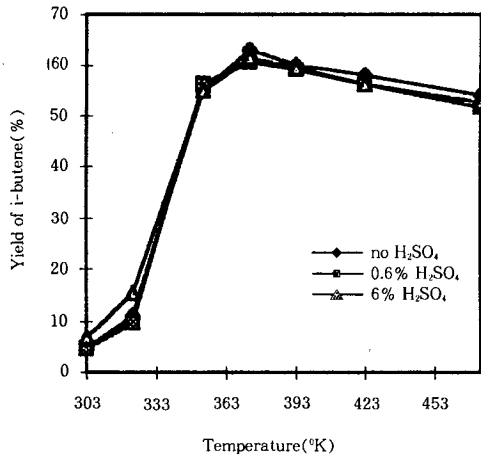


Fig. 10. Effect on yield of i-butene by acidity in Pt/MoO₃/SiO₂.

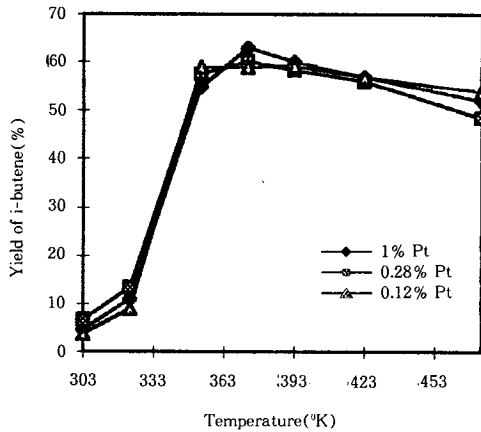


Fig. 11. Effect on yield of i-butene by Pt loading in Pt/MoO₃/SiO₂.

Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매의 Pt의 0.12, 0.28, 1.0% 및 MoO₃의 함량에 따른 0.8 layer, 5 layer에 따른 110 °C에서의 i-butene 반응수율은 모두 약 60%로 일정하며(Fig. 11과 Fig. 12) 이는 Pt/MoO₃에서 MoO₃ site당 proton spillover 속도는 % Pt, % MoO₃의 함량과 무관하다는 연구[9, 11, 12]와 일치한다.

4. 고 찰

Fig. 3에서 110°C에서 Pt/MoO₃/SiO₂는 산도가 강한 zeolite보다 더욱 많은 i-butene을 부산물 없이 생

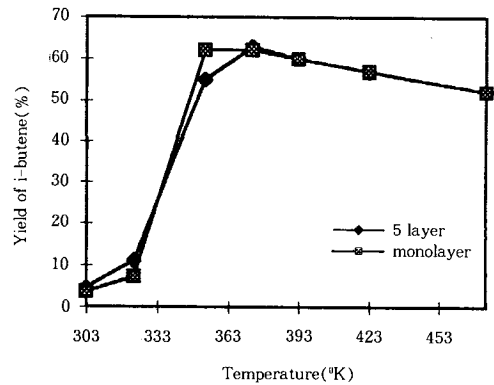


Fig. 12. Effect on yield of i-butene by amount of MoO₃ in Pt/MoO₃/SiO₂.

성하는데, 이는 300°C에서의 carbonium ion의 생성은 담체의 산도에 의하여 형성되지만, Pt/MoO₃/SiO₂에서의 110°C에서 carbonium 이온 생성은 Proton의 표면이동에 의하여 생성되기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Fig. 10에서 Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매의 산도를 H₂SO₄에 의하여 조절한 시료의 산도 함량 변화에 따른 110°C에서의 i-butene 반응수율은 모두 거의 60%로 나타나는 바, Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매에서는 i-butene 반응수율이 촉매 산도의 함수가 아니며 Pt 표면에서의 proton spillover에 의한 carbonium ion의 생성 단계가 속도 결정 단계인 것에 기인하는 것으로 사료된다.

이성질화 반응은 촉매 표면에서 이루어지는데 Pt 표면으로부터 MoO₃표면으로의 proton 이동 속도는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 Pt/MoO₃/SiO₂가 Pt/MoO₃/Al₂O₃보다 더욱 빠르므로, i-butene으로의 전환율 역시 Fig. 7에 나타난 바와 같이 80°C 평형에서 각각 55%:11%를 나타내고, Fig. 8과 Fig. 9에 나타난 바와 같이 110°C에서 반응 초기에는 60%:30%, 90분이 경과 후에는 63%:60%의 수율을 나타내는 것으로 사료된다. 이는 Fig. 6의 spillover 속도와 잘 일치하는 바, 이는 spillover 단계에 의한 carbonium ion의 생성속도가 반응수율을 조절하는 것으로 나타난다.

기 발표된 연구에 의하면 Pt 및 MoO₃의 함량 변화에 따른 MoO₃ site당 proton 표면 이동속도는 거의 같은 것으로 보고되며[9, 11, 12], Fig. 11과 Fig. 12에서 110°C에서의 i-butene 반응 수율은 60%로

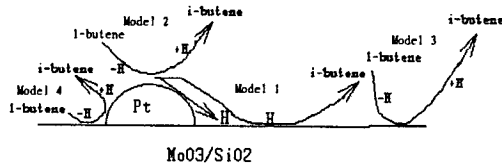


Fig 13. Proposed reaction model.

거의 같으므로(Fig. 7), carbonium ion 형성에 따른 proton spillover 속도가 i-butene의 반응수율을 조절하는 것으로 사료된다.

산점이 강한 zeolite 및 산처리된 Al₂O₃ 등의 촉매에서 n-butene의 i-butene으로의 골격 이성질화 반응은 산점이 반응속도를 조절하는 것으로 보고되지만 [1, 7, 8], Pt/MoO₃/SiO₂에서는 Pt위에 carbonium ion이 proton spillover에 의하여 생성된 후 MoO₃ 표면 위로 이동하면서 methyl기가 골격 이성질화한 carbenium ion을 형성한 후, Pt 표면으로부터 spillover에 의하여 이동된 proton과 반응하여 iso-butene을 합성해낸다. 이중 proton spillover에 의한 carbonium ion의 생성 단계가 속도 결정 단계이므로, proton spillover속도를 증가시켜 iso-butene의 생성량을 증가시킬 수 있을 것으로 사료된다.

상기 고찰에 의한 반응 mechanism으로는 Fig. 13에 나타낸 바와 같이 4가지 Model을 고려할 수 있다.

Model (2)는 Pt 표면이 n-butene으로부터 iso-butene 생성에 필요한 산점을 제공하지 않고, carbonium ion이 형성시 proton이 Pt 표면에서 MoO₃ 표면으로 이동하여 i-butene의 생성을 위하여 요구되는 proton의 연속적인 공급이 이루어지지 않으므로 무시된다. Model (3)은 300℃ 이상의 고온에서 산점에 의한 carbonium ion 형성 Model을 제시하므로, 100℃에서 최대수율을 나타내는 Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매의 반응속도를 고려할 시 타당성이 적다. Model (4)는 100℃에서 proton 표면 이동이 나타나지 않으며, 따라서 carbonium ion의 형성이 이루어지지 않으므로 타당성이 없다. 따라서 Pt 표면으로부터 해리되어 MoO₃로 이동하는 proton의 연속공급이 가능한 Model (1)이 가장 타당하다.

Model 1에 따른 반응 mechanism은 아래와 같이 추측된다.

1st step, 1-butene의 Pt 표면에서의 dissociative 흡착에 의한 carbonium ion의 형성

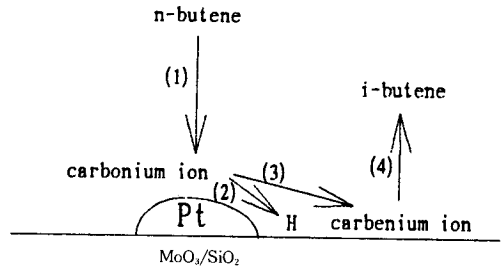


Fig. 14. Proposed reaction mechanism

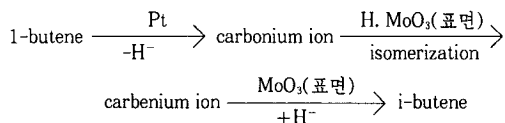
- 2nd step, proton의 MoO₃ 표면으로의 이동 흡착.
- 3rd step, carbonium ion이 MoO₃ 표면으로 이동하여 담체 산도에 의한 골격 이성질화된 carbenium ion의 형성
- 4th step, carbenium ion과 H.MoO₃간의 표면 반응에 의한 i-butene의 생성

그 중, Pt/MoO₃/SiO₂의 산점의 증가에 따른 i-butene의 생성속도의 변화가 없으므로(Fig. 10), 산점이 속도를 조절한다고 판단되는 step 3과 step 4는 골격 이성질화 반응의 속도 결정 단계가 아닌 것으로 사료된다. 또한 MoO₃가 없는 Zeolite, MoO₃/SiO₂, Pt/SiO₂에서는 Pt/MoO₃/SiO₂보다 반응수율이 떨어지는 바(Fig. 3), 이는 산점에 의한 carbonium ion의 형성 속도가 Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매 사용시 step 1과 step 2에 의한 carbonium ion의 형성속도보다 작은 것에 기인하는 것으로 사료된다.

5. 결 론

1. Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매는 110℃, 1기압하에 60%의 반응수율을 나타내며, 산성 zeolite는 300℃에서 45%의 반응수율을 나타낸다.
2. 산점이 강한 zeolite 및 Al₂O₃계 촉매는 산점에 의하여 i-butene을 생성하지만, Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매는 proton spillover 속도 증가에 의한 carbonium ion의 생성단계가 i-butene 이성질화 반응의 속도 결정 단계이며, carbenium ion 형성에 따른 i-butene 생성 단계는 속도 결정 단계가 아니다.
3. Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매의 산점 증가, Pt 및 MoO₃ 함량 변화에 따른 i-butene 생성속도의 무변화는 proton spillover에 의한 carbonium ion의 생성이 속도 결정 단계임을 나타낸다.

4. Iso-butene의 반응은 다음과 같이 mode화 된다.



감 사

본 연구는 한국과학재단의 국산연구기기 시험연구 (KOSEF 93-0101-001-1) 연구비 지원에 의하여 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. J. Szabo and J. Perrotey, *J. Molecular Catalysis*, **67**, 79(1991).
2. *Oil and Gas Journal*, May 24, 54(1993).
3. V. R. Chouldhary and L. K. Doraiswamy, *J. Catal.*, **23**, 54(1971).
4. P. A. Sermon and G. C. Bond, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*, **76**, 8(1976).
5. J. J. Fripiat, R. Erre and H. Van Damme, *Surface Science*, **54**, 365(1983).
6. J. Haggin, *Chemical and Engineering News*, Oct. 25(1993).
7. A. Pzantoja, J. Sarrin, L. Gonzalez, O. Noguera, M. J. Perez Zurita, J. L. Galavis, and J. Goldwasser, *J. Catal.*, **142**, 110(1993).
8. V. Ponec and Z. X. Cheng, *J. Catal.*, **148**, 607 (1994).
9. R. B. Levy and M. Boudart, *J. Catal.*, **32**, 304 (1974).
10. G. C. Bond and J. B. P. Tripathi, *J. Less-Common Metal*, **36**, 31(1974).
11. J. G. Kim and J. R. Regalbuto, *J. Catal.*, **139** (1), 153(1993).
12. J. G. Kim and J. R. Regalbuto, *J. Catal.*, **139** (1), 175(1993).