

헤테로폴리산 촉매를 이용한 TAME, ETBE 및 MTBE 합성반응의 연구

박진화·이용우*

전남대학교 공과대학 화학공학과, *경희대학교 레이저공학연구소
(1996년 11월 4일 접수, 1997년 6월 4일 채택)

Synthesis of TAME, ETBE, and MTBE Using Heteropolyacid Catalyst

Jin-Hwa Park and Yong-Woo Yi*

Dept. of Chemical Engineering, College of Eng., Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Institute for Laser Engineering, Kyung Hee University, Seoul 100-012, Korea

(Received November 4, 1996, Accepted June 4, 1997)

요약 : 고체산 촉매인 헤테로폴리산 촉매를 이용하여 대기오염 방지를 위한 옥탄가 향상제인 TAME, ETBE 및 MTBE 합성반응에 대한 실험을 고정층 상압유동식 반응장치에서 수행하였다. 일반적으로 TAME, ETBE 및 MTBE 합성반응에서 헤테로폴리산에 hetero원자와 poly원자를 치환시켜 비교한 결과, 배위된 poly원자가 W, hetero원자가 Si인 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 촉매의 활성이 가장 우수하였고, 또한 치환된 금속에 따라 촉매의 활성이 달랐으며 이는 촉매의 산성질과 관련이 있음을 알 수 있었다. 헤테로폴리산 촉매를 이용한 합성반응에서 TAME 경우는 $FeHPW_{12}O_{40}$ 과 $K_3PMO_{12}O_{40}$ 이 비교적 활성이 좋았으나, ETBE나 MTBE 경우에 비해서는 다소 활성이 낮았다. 그리하여 본 연구에서는 활성이 좋은 헤테로폴리산 촉매들을 선정하여 각각에 대하여 1:1로 다음과 같이 혼합하여 $H_4SiW_{12}O_{40} : Sr_2SiW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40} : NaH_2PW_{12}O_{40}$, $Fe_{1.5}PW_{12}O_{40} : Mg_2SiW_{12}O_{40}$ 및 $Mg_2SiW_{12}O_{40} : Ba_2SiW_{12}O_{40}$ 실험한 결과, 혼합촉매들이 각각의 단일성분 촉매때보다 TBA의 전환율과 ETBE나 MTBE의 선택율이 더욱 향상되었음을 알 수 있었다.

Abstract : Synthetic reaction of TAME, ETBE, and MTBE compounds used largely for gasoline octane number enhancer to prevent air pollution was investigated using heteropolyacid catalyst in a fixed bed flow reactor. In the synthetic reaction of TAME, ETBE and MTBE, after hetero atom being replaced with poly atom, the activity of the catalyst, $H_4SiW_{12}O_{40}$ with coordinated bond with W and an hetero atom of Si was the highest among the catalysts tested. Also the activity depended upon the metals replaced which are related to the catalyst acidity. $FeHPW_{12}O_{40}$ and $K_3PMO_{12}O_{40}$ catalysts showed high activity in TAME synthesis, while they were not effective in ETBE and MTBE synthesis. In this study catalysts showing high activity were selected and mixed with equal weight combination of $H_4SiW_{12}O_{40}$ and $Sr_2SiW_{12}O_{40}$; $H_4SiW_{12}O_{40}$ and $NaH_2PW_{12}O_{40}$; $Fe_{1.5}PW_{12}O_{40}$ and $Mg_2SiW_{12}O_{40}$; $Mg_2SiW_{12}O_{40}$ and $Ba_2SiW_{12}O_{40}$. The mixed heteropolyacid catalysts showed higher TBA conversion rate and better selectivity of ETBE and MTBE than the single catalysts.

1. 서론

헤테로폴리산은 1934년 J. F. Keggin[1, 2]이 "Keggin structure"라고 불리는 12-텅그트인산계 헤테로폴리 음이온의 축합 형태라고 X-ray 회절분석으로 규명하였으며, 여러 헤테로폴리산 화합물이 촉매화학의 입장에서 주목되기 시작한 것은 몰리브덴산 비스무스촉매를 이용하여 Sohio법이라고 불리는 acrylonitrile 합성반응이 성공된 이후였다[3]. 근래에는 산화반응 이외에 alcohol의 탈수 반응[4], Friedel-Craft 반응[5], 카르본산의 분해 반응[6], benzene의 알킬화 반응[7] 및 methanol로부터 탄화수소의 합성[8, 9]등에도 촉매활성이나 선

택성에서 다른 고체산 촉매에 비하여 우수하다고 알려졌다.

또한 헤테로폴리산 촉매는 열안정성이 우수하고 강한 산성도($H_0 \leq -8.2$)를 가지며, 금속 양이온의 치환으로 산성질의 제어가 가능하고[10], 금속이온의 환원에 의한 proton의 생성과 금속이온에 배위한 물이 해리되어 proton이 방출되므로 ether 합성반응등에 필요한 Brönsted 산점이 표면 뿐만 아니라 결정 내부에도 존재하는 것으로 알려져 있다. 그리고 물과 alcohol등의 함산소 화합물이나 pyridine과 ammonia등의 함질소 화합물이 용이하게 결정내부까지 흡수된다는 점[11]등으로 silica-alumina [12]나 zeolite[13] 등의 기존의 산촉매와는 다른 반응 기구를 보이기에 촉매활성과 더불어 검토가 필요하다.

MTBE의 공업적 합성반응에 주로 사용되어 왔던 강산성 이온교환 수지촉매인 Amberlyst-15 등은 열에 대한 안정성이 낮아, 반응온도가 높아질 경우 산성물질이 촉매로부터 유출되는 문제가 있고 액상불균일 반응이므로 10-20 atm의 고압이 필요하다[14]. 그러므로 상압기상 공정에서도 이용가능하며 열에 대해서도 안정한 새로운 고체산 촉매의 개발이 시급하다 하겠다.

따라서 본 연구에서는 이러한 특성을 감안하여 헤테로폴리화합물계 촉매를 택하여 TAME, ETBE 및 MTBE의 합성반응에 대한 촉매활성을 조사하였고, 담지 헤테로폴리산 촉매, H-Y, H-ZSM-5 등의 활성도 비교하였으며, 상업적으로 현재 사용중인 이온교환 수지 촉매에 대한 대체 촉매로서의 가능성도 조사하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 조제

$H_4SiW_{12}O_{40}$ 촉매는 Bailer의 방법[15, 16]에 의하여 제조하였으며, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ 및 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 도 유사한 방법으로 제조하였다.

담지 촉매의 경우는 40-60 mesh의 입도를 갖는 SiO_2 담체에 담지량이 각각 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%가 되도록 담지시켜 함침법에 의하여 제조하였다.

여기서, 담체로 사용한 SiO_2 는 일본 촉매학회로부터 기증받은 참조촉매(JRC-SIO-4 ; 비표면적 = $347 m^2/g$)를 사용하였다.

HY zeolite 촉매는 시판용 NaY zeolite(Linde, SK-40)를 NH_4Cl 로 이온교환 한 후, $400^\circ C$ 에서 5시간 소성하여 제조하였으며, NaZSM-5 zeolite 촉매는 일반적인 제조법[17]에 따라 생성물을 수세 여과한 후, $110^\circ C$ 에서 16시간 건조하고 공기중에서 $530^\circ C$ 로 3시간 소성하여 제조하였다. HZSM-5 zeolite 촉매는 NaZSM-5 zeolite에 1N HCl 용액을 가하여 $60-80^\circ C$ 에서 일주일 동안 이온교환 후, 수세 여과하고 $110^\circ C$ 에서 16시간 건조하여 얻었다.

2.2. 촉매의 특성조사

헤테로폴리산 촉매의 특성구조인 Keggin구조 및 촉매의 열적 안정성을 확인하기 위하여, X-선 회절분석(Geigerflex, Rigaku.)을 분말법으로 행하였고, 적외선 분광분석(IR-430, Shimadzu.)은 시료 2 mg에 대하여 KBr 200 mg으로 희석하여 pellet을 만들어 측정하였다. 또한 시차열 중량분석(TG-DTA, Rigaku.)은 이들 촉매 30~50 mg을 질소기류 중에서 $10^\circ C/min$ 로 승온하여 행하였다.

2.3. 유통계 반응실험

통상의 상압유통식 반응장치를 사용하였으며 반응물인 isoamyl alcohol, ethanol, methanol은 주사식펌프(model 355, Sage Instruments.)로 증발관에 공급하였으며, isobutene은 고압 실린더로부터 압력과 유량을 조절하여 반응기에 공급하였다. 증발관은 내경 1cm인 pyrex유리관으로 내부온도는 항상 $120^\circ C$ 로 유지시켰으며, Raschig ring을 채워 운반가스와 기상의 반응물이 완전 혼합되도록 하였다. 반응물과 생성물의 분석은 G.C (Shimadzu 8A와 Varian 1400.)를 이용하여 FID로 분

석하였으며, 충전물로 Chromosorb 102와 Porapak Q를 사용하였다. Column의 온도를 $80-230^\circ C$ ($\beta = 10^\circ C/min$)로 승온하여 분석하였으며, 실험장치는 보문[18]과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 헤테로폴리산 촉매의 특성

3.1.1. X-ray 회절분석

촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 분말법에 의한 X-선 회절분석을 헤테로폴리산 촉매에 대하여 행하였고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

헤테로폴리산은 Keggin구조를 갖고 있고 이들이 결정성의 2차 구조를 이루고 있으므로 이의 회절피크가 관찰 될 수 있으리라 예상된다.

분석결과 사용한 촉매들은 금속이온의 교환여부에 관계없이 특성회절선이 저회절각 부분 $2\theta = 7-10^\circ$ 사이에서 관찰되었으며, 특히 $2\theta = 8^\circ$ ($d = 11\text{\AA}$) 부근에서 최대 강도의 회절선이 나타났다. 문헌치[19, 20]와 비교한 결과 이 부근에서 특성회절선이 관찰되는 것으로 보아 본 연구에 사용된 헤테로폴리산 촉매는 Keggin 구조를 이루고 있음을 알 수 있었다.

3.1.2. 적외선 흡수스펙트럼

헤테로폴리산 촉매의 hetero원자 또는 poly원자와 산소이온과의 결합관계를 알아보기 위하여, 적외선 분광분석(IR-430, Shimadzu Co.)법을 이용하여 분석한 결과는 다음과 같다. 여기서 X는 P또는 Si이며, 금속인 M은 Mo 또는 W이다.

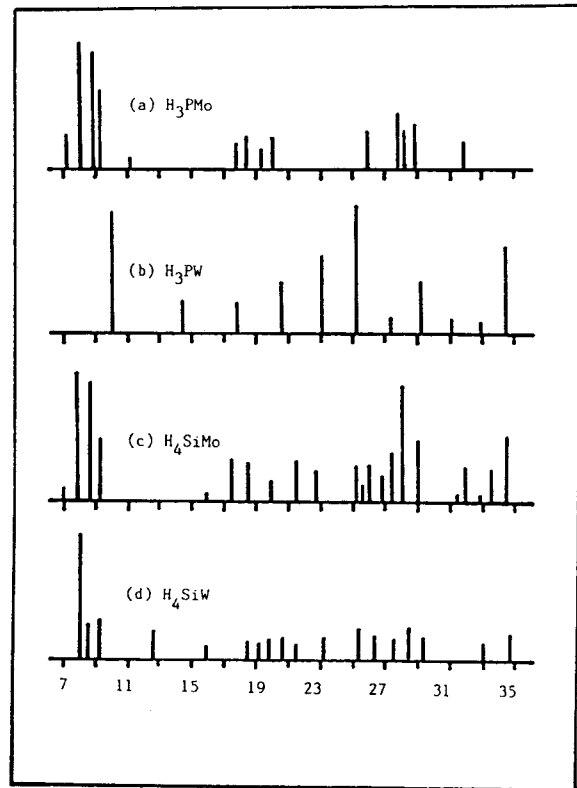


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of heteropoly acids.

Poly원자가 W인 $H_3PW_{12}O_{40}$ 와 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 의 IR 흡수 band를 조사해 보면, 촉매결정의 중심부에 위치하는 정사면체 형태의 X-O결합을 각각 1079 cm^{-1} (P-O)와 922 cm^{-1} (Si-O) 부근에서 볼 수 있었으며, 주변의 산소와 정팔면체 형태의 중심에서 WO_6 결합을 이루는 배위원자 W의 결합중에서 $W=O_t$ 결합을 980 cm^{-1} 부근에서 볼 수 있었다. 또한, 인접하는 정팔면체 (WO_6)와 산소를 공유하는 형태인 $W-O_b-W$ 결합은 각각 $879-883\text{ cm}^{-1}$ 와 $781-800\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 관찰되고 있다. 한편 poly원자가 Mo인 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 와 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 의 경우는 X-O의 결합이 각각 1060 cm^{-1} (P-O)와 905 cm^{-1} (Si-O)부근에서, $Mo=O_t$ 의 결합이 $950-960\text{ cm}^{-1}$ 부근에서, 또한 $Mo-O_b-Mo$ 결합이 각각 $850-865\text{ cm}^{-1}$ 와 $770-782\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 관찰되었다.

3.1.3. 열분석

촉매의 열적 안정성을 조사하기 위하여 TGA 및 DTA (Thermoflex, Rigaku Co.) 분석 결과는 다음과 같다.

헤테로폴리산 촉매의 열분석에서 흡열 peak는 결정수의 탈수를, 발열 peak는 촉매의 결정이 파괴됨을 의미한다. $H_3PMo_{12}O_{40}$ (80°C , 120°C , 135°C)와 $H_4SiW_{12}O_{40}$ (65°C , 85°C , 220°C)의 경우는 각각 3개의 흡열 peak가 관찰되었다. 발열 peak가 나타나는 온도를 보면, poly 원자가 W인 $H_3PW_{12}O_{40}$ (605°C)와 $H_4SiW_{12}O_{40}$ (520°C) 촉매가 poly 원자가 Mo인 $H_3PMo_{12}O_{40}$ (430°C)와 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (350°C) 촉매보다 열적 안정성이 훨씬 높음을 알 수 있으며, 같은 poly 원자일 경우에는 hetero 원자가 P인 $H_3PW_{12}O_{40}$ $H_3PMo_{12}O_{40}$ 촉매가 더 안정하였다. 헤테로폴리산 촉매의 열적 안정성은 hetero 원자와 poly 원자에 따라 다르며, 그 서열은 $H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40}$ 로 나타났다.

3.2. 각 촉매의 활성비교

3.2.1. 고체산 촉매의 활성비교

Isoamyl alcohol(약호 : I.A.A.)과 methanol로 TAME를, tert-butyl alcohol(약호 : TBA)와 ethanol로 ETBE를, TBA와 methanol로 MTBE를 합성하여, zeolite계, 강산성 이온교환수지 및 각종 헤테로폴리산 촉매들의 반응활성 실험결과를 Table 1에 나타내었다.

MTBE 합성에서 TBA 전화율은 $HY < HZSM-5 < Amberlyst-15$ 순이고, MTBE 선택율은 $HZSM-5 < Amberlyst-15 < HY$ 이며, 부생성물로서 isobutene이 관찰되었다. Zeolite 촉매의 경우는 NaY나 NaZSM-5에 비하여 Brönsted 산점으로 작용할 수 있는 proton형 zeolite 촉매에서 TBA 전화율 및 MTBE 선택율이 비교적 우수하였지만, 강산성 이온교환수지 또는 헤테로폴리산 촉매의 활성과는 다소 차이를 보였다[21].

한편, 공업용 수지촉매로서 많이 사용되고 있는 Amberlyst-15, Amberlyst-15(wet) 및 Amberlyst XN-1010 촉매를 사용한 경우, TAME는 40.0, 22.0 및 12.0%의 전화율과, 25.0, 19.0 및 22.0%의 낮은 TAME 선택율을 보였다. ETBE 경우는 Amberlyst-15와 Amberlyst XN-1010 촉매를 사용하였을 때 전화율이 각각 28%, 21%, MTBE 경우는 전화율이 96.7%, 93.7%로 가장 높게 나타났으며, 선택율은 ETBE의 경우 모두 100%로 MTBE 경우의 42.6%, 50.7% 보다 높게 나타났다.

Table 1. Catalytic Activities of Heteropoly Acid Catalysts in TAME, ETBE and MTBE Synthesis Reactions

| 촉매 | MTBE | | ETBE | | TAME | |
|--------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| | X | S | X | S | X | S |
| 1) $H_3PW_{12}O_{40}$ | 90.5 | 52.8 | 85.9 | 38.5 | 73.49 | 31.03 |
| $NaH_2PW_{12}O_{40}$ | 79.7 | 58.5 | 56.12 | 54.63 | 63.50 | 32.41 |
| $KH_2PW_{12}O_{40}$ | 87.5 | 59.2 | 25.7 | 62.0 | 73.20 | 34.50 |
| $CS_{1.5}H_{1.5}PW_{12}O_{40}$ | 89.0 | 50.2 | 88.8 | 46.5 | - | - |
| $CS_3PW_{12}O_{40}$ | - | - | 2.35 | 52.65 | 54.37 | 30.97 |
| $FeHPW_{12}O_{40}$ | 93.7 | 58.4 | 87.87 | 43.00 | 81.73 | 51.71 |
| $Fe_{1.5}PW_{12}O_{40}$ | 41.2 | 61.0 | 93.13 | 35.8 | 64.29 | 11.15 |
| $CuHPW_{12}O_{40}$ | 66.8 | 43.5 | 56.23 | 42.30 | 89.18 | 13.74 |
| $Cu_{1.5}PW_{12}O_{40}$ | 89.0 | 50.2 | 88.9 | 32.3 | 91.67 | 19.18 |
| $Ag_3PW_{12}O_{40}$ | 84.3 | 60.6 | 67.4 | 36.5 | 91.25 | 12.29 |
| 2) $H_4SiW_{12}O_{40}$ | 92.0 | 55.0 | 87.09 | 52.0 | 68.62 | 25.71 |
| $Na_4SiW_{12}O_{40}$ | 82.1 | 55.5 | - | - | - | - |
| $K_4SiW_{12}O_{40}$ | 75.3 | 41.8 | 20.7 | 47.8 | 91.48 | 20.20 |
| $Rb_4SiW_{12}O_{40}$ | 10.6 | 14.8 | - | - | - | - |
| $CS_4SiW_{12}O_{40}$ | 58.6 | 60.7 | - | - | - | - |
| $Mg_2SiW_{12}O_{40}$ | 84.3 | 45.2 | 65.6 | 53.8 | 87.95 | 18.85 |
| $Sr_2SiW_{12}O_{40}$ | 84.1 | 63.1 | 89.7 | 46.8 | 89.71 | 15.81 |
| $Ba_2SiW_{12}O_{40}$ | 90.2 | 45.3 | 94.5 | 41.2 | 90.39 | 11.26 |
| $Ag_4SiW_{12}O_{40}$ | - | - | 20.8 | 39.9 | 26.92 | 37.89 |
| $Fe_2SiW_{12}O_{40}$ | 83 | 58 | 85.8 | 31.7 | 59.77 | 11.58 |
| $Ni_2SiW_{12}O_{40}$ | - | - | 44.3 | 55.2 | - | - |
| $Cu_2SiW_{12}O_{40}$ | - | - | 83.6 | 32.5 | - | - |
| 3) $H_3PMo_{12}O_{40}$ | 72.3 | 43.5 | 47.0 | 43.0 | 83.07 | 24.04 |
| $K_3PMo_{12}O_{40}$ | 69.0 | 49.0 | 38.3 | 48.2 | 76.77 | 35.56 |
| $Rb_3PMo_{12}O_{40}$ | 6.5 | 47.8 | - | - | - | - |
| 4) $H_4SiMo_{12}O_{40}$ | 64.3 | 34.7 | 27.88 | 54.59 | - | - |
| 5) H-Y Zeolite | 34.0 | 43.5 | - | - | - | - |
| H-ZSM-5 | 86.0 | 31.5 | 23.29 | 17.72 | - | - |
| 6) $SiO_2-Al_2O_3$ (13%) | 11.2 | 42.0 | - | - | - | - |
| $SiO_2-Al_2O_3$ (23%) | 22.6 | 39.2 | - | - | - | - |
| 7) Amberlyst-15 | 96.7 | 40.6 | 28.0 | 100 | 40.0 | 25.0 |
| Amberlyst-15(wet) | - | - | - | - | 22.0 | 19.0 |
| Amberlyst XN-1010 | 93.7 | 50.7 | 21.0 | 100 | 12.0 | 22.0 |

Reaction conditions :

<TAME> Reaction temperature = 90°C ,
Molar ratio(MeOH/I.A.A.) = 1
W/F = 12.7 gr.-cat./hr./gr.-mole,

<ETBE> Reaction temperature = 90°C ,
Molar ratio(EtOH/isobutene) = 1.5
W/F = 12.7 gr.-cat./hr./gr.-mole,

<MTBE> Reaction temperature = 90°C ,
Molar ratio(MeOH/TBA) = 1.5
W/F = 12.7 gr.-cat./hr./gr.-mole,

Poly원자가 W인 $H_3PW_{12}O_{40}$ 및 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 촉매의 경우는 TBA 전화율이 90% 이상, MTBE 선택율이 50% 이상으로, TBA 전화율 70% 이하, MTBE 선택율이 40% 이하인 poly원자가 Mo인 촉매보다도 우수하였다.

$H_3PW_{12}O_{40}$ 과 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 촉매에서 hetero 원자 P가 Si로 바뀌

짐에 따라 TBA 전화율은 90.5%에서 92.0%로, MTBE 선택율은 52.8%에서 55.0%로 다같이 증가한 반면에, poly원자가 Mo인 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 과 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 에서는 TBA 전화율과 MTBE 선택율이 72.3%에서 64.3%로, 43.5%에서 34.7%로 감소하였다.

그리고, $H_4SiW_{12}O_{40}$ 촉매의 금속이온 치환에 대한 영향은 알칼리 금속치환에서 Rb를 제외하면 원자량이 증가함에 따라서 TBA 전화율은 82.1%에서 58.6%로 감소하였고, MTBE 선택율은 Na, Cs의 경우 55.5-60.7%로 높게 나타났으며 알칼리토 금속에서는 TBA 전화율이 84-90%로 높아지고 특히 Sr에서는 MTBE 선택율이 63.1%로 높게 나타나고 있다.

결론적으로 $H_3PW_{12}O_{40}$ 에서 TBA 전화율은 proton을 Na 또는 K로 부분 치환시킨 $NaH_2PW_{12}O_{40}$ 및 $KH_2PW_{12}O_{40}$ 촉매 또는 Cs나 Ag^+ 이온으로 치환시킨 촉매에서도 전화율이 낮아져 proton형의 촉매에서의 활성이 우수함을 알 수 있었다. 그러나 $FeHPW_{12}O_{40}$ 촉매에서는 TAME, ETBE 및 MTBE 합성반응에서 H형의 촉매보다 전화율이 우수하였는데 이는 촉매의 산점 뿐만 아니라 치환된 금속의 종류에 따라 alcohol의 흡수거동이 다르기 때문이라 생각된다[11, 22~24].

위와 같이 치환된 금속의 영향은 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 이나 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 촉매에서도 현저하게 나타났다. 강산점이 존재하는 것으로 알려진 H-ZSM-5 촉매에서 헤테로폴리산 촉매보다 활성이 낮았던 이유도 zeolite 촉매는 표면에서만 반응이 일어나는 반면 헤테로폴리산 촉매에서는 alcohol 등 극성 물질과의 의약상 거동 [7, 11]으로 표면 뿐만 아니라 세공내까지의 흡수가 가능하기 때문이라 생각된다.

3.2.2. 반응온도의 영향

Hetero원자와 Poly원자의 영향을 비교하기 위하여, 반응온도에 따른 I.A.A. 전화율과 TAME 선택율과의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, 및 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 촉매 모두 반응온도가 증가함에 따라 전화율, 선택율이 증가함을 보였고, 특히 hetero원자가 P이고, poly원자가 Mo 인 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 촉매에서 전화율, 선택율이 가장 좋았다.

MTBE 합성반응에 대한 헤테로폴리산 촉매의 반응온도에 따른 활성변화의 결과는 Fig. 3에 나타난 것 같이, 촉매의 hetero원자와 poly 원자에 관계없이 반응온도가 증가하면 TBA의 전화율은 증가하고 MTBE의 선택율은 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 TBA와 MeOH로부터 MTBE의 합성반응이 발열반응이므로, 반응온도가 증가함에 따라 평형상수 K는 감소함을 알 수 있으며, Fig. 3에서 반응온도가 증가함에 따라 MTBE의 선택율이 감소하는 것을 열역학적자료[25, 26]와 보문[27]으로부터 설명할 수 있다.

3.2.3. 촉매의 담지효과

표면면기도가 거의 없는 것으로 알려진 SiO_2 를 담체로 하여 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 촉매를 각각 5 wt%, 10 wt% 및 20 wt%로 담지시킨 담지촉매의 반응온도에 따른 TBA 전화율과 MTBE 선택율의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 담체인 SiO_2 의 촉매활성여부를 조사하기 위하여, 담체만을 사용하여 90~150°C의 반응 온도 범위에서 실험한 결과 G.C로 감지할만 한 반응은 확인되지 않았다. 실험결과 촉매의 담지량이 5 wt%와 10 wt% 사이

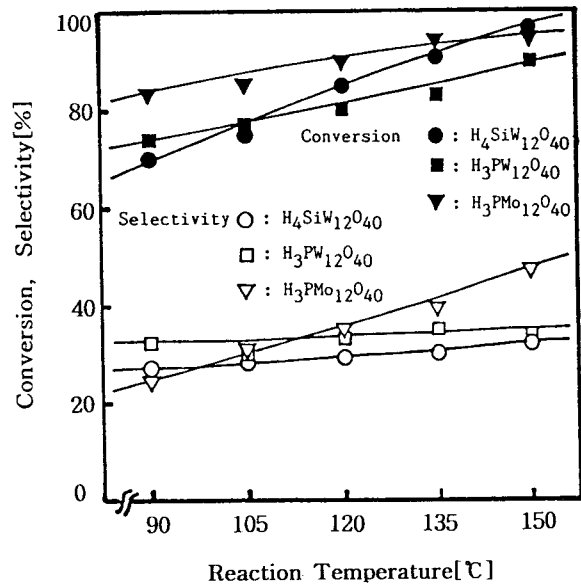


Fig. 2. Effect of reaction temperature on TAME synthesis reaction.

Reaction conditions :

W / F ; 12. 7gr. -cat.hr / gr. -mole

Mole ratio(MeOH / I.A.A.) ; 1

Catalyst weight ; 0.5 gr

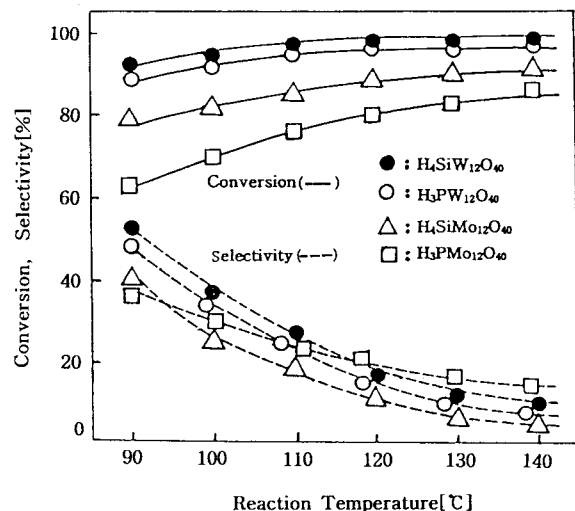


Fig. 3. Effect of reaction temperature on MTBE synthesis reaction.

Reaction conditions :

W / F ; 6. 7g. -cat.hr / gr. -mole

Mole ratio(MeOH / TBA) ; 2.5

에서는 TBA 전화율의 차이가 관찰 되었으며, MTBE 선택율은 10 wt%일 때가 더 낮았으며, 20 wt%인 담지 촉매에서 가장 좋은 MTBE 선택율을 보였다. 또한 $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 및 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 촉매를 각각 10wt%씩 SiO_2 담체에 담지시켜 반응온도의 변화에 따른 활성변화를 Fig. 5에 나

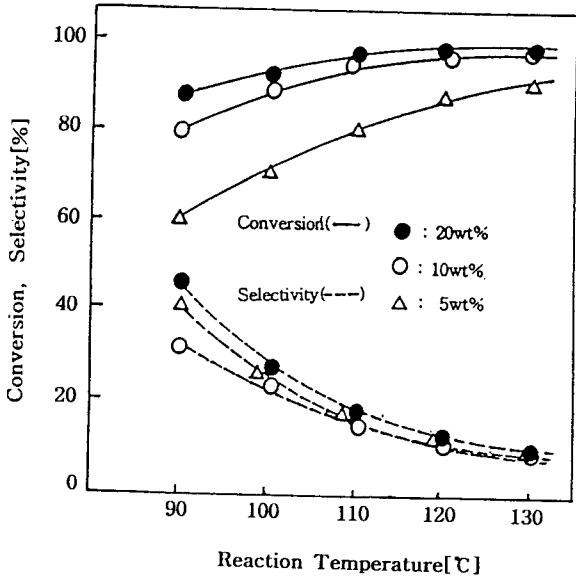


Fig. 4. Catalytic activities of $H_4SiW_{12}O_{40}$ supported on SiO_2 for MTBE synthesis.
Reaction conditions :
W / F ; 6. 7gr. -cat.hr / gr. -mole
Mole ratio(MeOH / TBA) ; 2.5

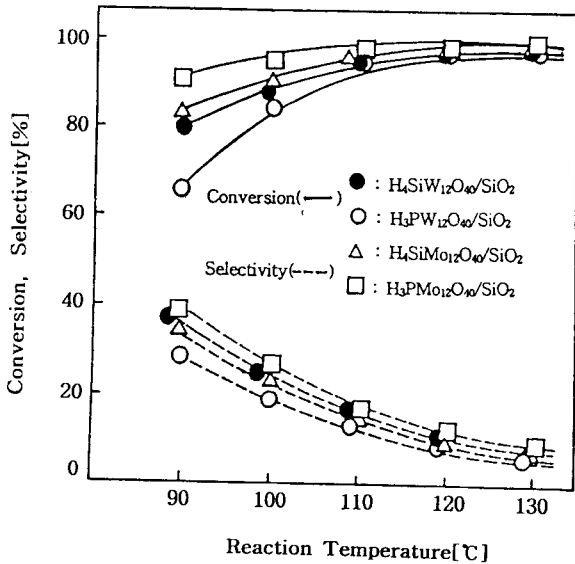


Fig. 5. Catalytic activities over heteropoly acid catalysts(10 wt%) supported on SiO_2 .
Reaction conditions :
Molar ratio(MeOH / TBA) ; 2.5
W / F ; 6. 7gr. -cat.hr / gr. -mole
Catalyst weight ; 0.5 gr

타내었다. 반응온도의 증가에 따라 TBA 전화율은 증가되나 MTBE 선택율은 감소하는 경향을 보였고, 각 촉매에서의 활성 서열은 $H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PW_{12}O_{40}$ 의 순으로 나타났다. 이는 Table 1에 정리된 poly원자가 W인 헤테로폴리산, $H_4SiW_{12}O_{40}$ 와 $H_3PW_{12}O_{40}$ 의 촉매활성이 높았던

결과와는 반대의 결과이다. 이처럼 반대되는 결과는 Mo와 Si 금속간의 상호작용으로 W와 Si보다도 상대적으로 산화력이 더욱 강해져서 촉매활성 저하가 일어난 것이 아닌가 생각된다[27].

3.2.4. 헤테로폴리산 혼합촉매에 의한 ETBE 및 MTBE합성

헤테로폴리산 촉매중에서 촉매활성과 선택율이 좋은 몇 가지 촉매를 1:1로 혼합한 혼합촉매상에서 반응온도에 따른 ETBE와 MTBE의 합성에 관한 결과를 Table 2 및 Fig. 6 및 7에 나타내었다. Table 2를 보면 반응온도에 따른 MTBE 합성에서는 TBA의 전화율과 MTBE의 선택율이 다같이 단일성분 촉매에 비하여 증가하였으며, Fig. 6에서 보인 바와 같이 ETBE 합성에서는 MTBE 합성 때에 비하여 촉매활성이 저하되고 있다. $Fe_{1.5}PW_{12}O_{40} + Mg_2SiW_{12}O_{40}(1:1)$ 혼합촉매에서 MTBE 수율은 58.1%이고, ETBE 수율은 41.9%로 90°C보다 반응온도가 높아짐에 따라 떨어지고 있다. 반응온도에 따른 생성물 분포에 대한 결과를 Fig. 8에서 보면, TBA의 전화율은 증가하나 ETBE 선택율은 지수함수적으로 감소하였고, isobutene과 isooctene의 선택율은 증가함을 알 수 있다.

Table 2. Conversion and Selectivity of Mixed Heteropoly Acid Catalysts in the Synthesis of TAME, ETBE and MTBE

| 混合觸媒 (1 : 1) | MTBE | | ETBE | |
|--|------|------|------|------|
| | X | S | X | S |
| $H_4SiW_{12}O_{40} + Sr_2SiW_{12}O_{40}$ | 94.9 | 41.9 | 87.0 | 36.1 |
| $H_4SiW_{12}O_{40} + NaH_2PW_{12}O_{40}$ | 93.4 | 55.2 | 87.8 | 44.3 |
| $Fe_{1.5}PW_{12}O_{40} + Mg_2SiW_{12}O_{40}$ | 92.8 | 62.6 | 74.0 | 56.6 |
| $Mg_2SiW_{12}O_{40} + Ba_2SiW_{12}O_{40}$ | 95.9 | 45.1 | 89.2 | 44.7 |

Reaction Conditions ; The same as in table 1.

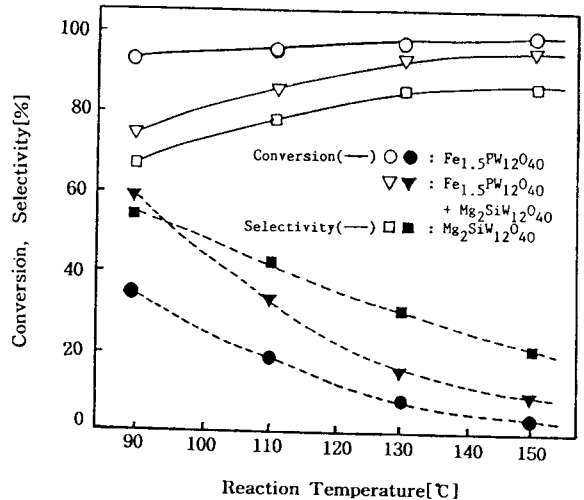


Fig. 6. Effect of reaction temperature on ETBE synthesis reaction over mixed heteropoly acid catalyst.
Reaction conditions :
W / F ; 12. 7gr. -cat.hr / gr. -mole
Mole ratio(EtOH / TBA) ; 1.5

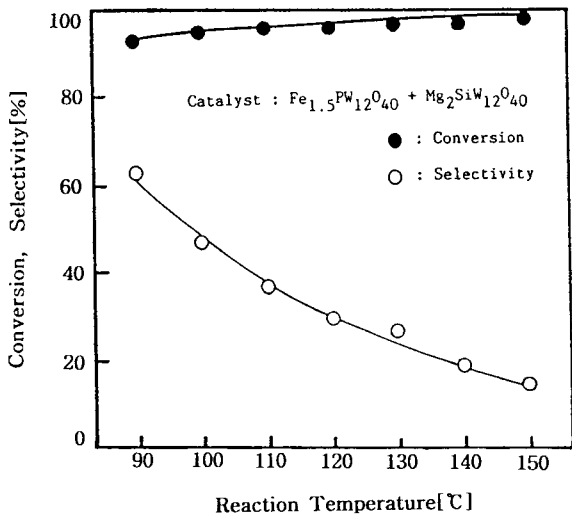


Fig. 7. Effect of reaction temperature on MTBE synthesis reaction over mixed heteropoly acid catalysts.

Reaction conditions :

- Molar ratio(MeOH/TBA) ; 1.5
- W/F ; 12. 7gr. -cat.hr / gr. -mole
- Catalyst weight ; 0.5 gr

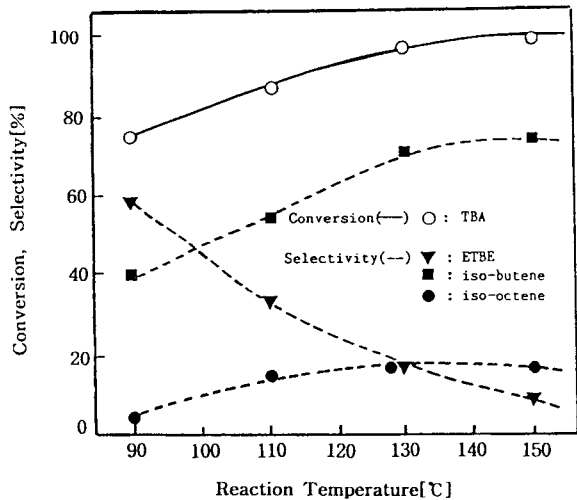


Fig. 8. Catalytic activities of reaction temperature on ETBE synthesis reaction over mixed $Fe_{1.5}PW_{12}O_{40} + Mg_2SiW_{12}O_{40}$ (1:1) catalyst. Reaction conditions :

- W/F ; 12. 7gr. -cat.hr / gr. -mole
- Mole ratio(EtOH/TBA) ; 1.5

4. 결 론

고정층 상압 유통식 반응장치를 이용한 고체산 촉매상에서 TAME, ETBE 및 MTBE의 기상 합성반응에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TAME, ETBE 및 MTBE 합성반응에서 헤테로폴리산 촉매의 활성은 poly 원자가 W이고 hetero 원자가 Si인 $H_4SiW_{12}O_{40}$

촉매의 활성이 우수하였다.

2) 헤테로폴리산 촉매의 열적 안정성도 hetero 원자와 poly 원자에 따라 다르며, 그 서열은 $H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40}$ 의 순서였다.

3) 헤테로폴리산 촉매에 의한 TAME 합성반응에서는 $FeHPW_{12}O_{40}$ 과 $K_3PMo_{12}O_{40}$ 가 비교적 활성이 좋았으나, 일반적으로 ETBE나 MTBE합성반응의 경우에 비해서 활성이 낮았다.

4) 헤테로폴리산 촉매를 1:1로 혼합한 $\{H_4SiW_{12}O_{40} : Sr_2SiW_{12}O_{40}\}$, $\{H_4SiW_{12}O_{40} : NaH_2PW_{12}O_{40}\}$, $\{Fe_{1.5}PW_{12}O_{40} : Mg_2SiW_{12}O_{40}\}$ 및 $\{Mg_2SiW_{12}O_{40} : Ba_2SiW_{12}O_{40}\}$ 촉매는 각 단일성분 촉매 때 보다 TBA의 전화율과 ETBE나 MTBE의 선택율이 향상되었다.

감 사

본 연구는 1993년도 포항공대 촉매 기술 연구 센터(RCCT)의 연구비 지원에 의하여 수행된 결과의 일부로서, 지원에 감사 드립니다.

Nomenclature

- TAME : tertiary amyl methyl ether
- ETBE : ethyl tertiary butyl ether
- MTBE : methyl tertiary butyl ether
- TBA : tert-butyl alcohol
- MeOH : methanol
- EtOH : ethanol
- I.A.A. : isoamyl alcohol
- X : Conversion
- S : Selectivity
- Ot : terminal oxygen
- Ob : bridging oxygen

참 고 문 헌

1. J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc., A* 144. 75.(1934).
2. 전학제, "촉매개론", 383-393(1992).
3. 大原降, 觸媒(日本), 19, 157-163(1977).
4. A. Igarashi, T. Matsuda, and Y. Ogino, *J. Japan Petrol. Inst.*, 22, 30(1980).
5. K. Nomiya, S. Sara, and M. Miwa, *Chem. Lett. (Japan)*, 1075(1980).
6. M. Otake and T. Onoda, *J. Catal.*, 38, 494(1975).
7. 奥原敏夫, 早川涎清, 笠井厚, 御園生誠, 米田幸夫, 觸媒(日本), 22, 226-228(1980).
8. Y. Ono, T. Mori and T. Keii, *Int. Congr. Cata., Proc.* 7th., 755(1980).
9. H. Hayashi and J. B. Moffat, *J. Catal.*, 83, 192 (1983).
10. T. Okuhara, A. Kasai, N. Yoneda and M. Misono, *J. Catal.*, 83, 121(1983).
11. T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, M. Misono and Y. Yoneda, *Chem. Lett. Japan*, 391(1981).

12. M. R. Basila, T. R. Kantner and K. H. Rhee, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3179(1964).
13. J. W. Ward, *J. Catal.*, **9**, 225(1967).
14. T. Takesono and Y. Fujiwara, US patent. 4182913 (1980).
15. J. C. Bailer, Jr., *Inorganic Synthesis*, **1**, 127(1939).
16. H. S. Booth, McGraw-Hill, *Inorganic Synthesis*, 1939.
17. 吉村敦, 難波征太郎, 人嶋建明, 觸媒, **23**, 232(1981).
18. 박진화, 조형규, 신재순, 박남국, 김재승, 화학공학, **33**, 19~28(1995).
19. M. Misono, N. Mizuno, K. katamura, A. kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, and Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 440(1982).
20. C. Rocchiccioli - Deltcheff, R. Thouvenot and R. Frank, *Spectrochim. Acta.*, **32A**, 587(1976).
21. 박남국, 김재승, 서성규, 오영열, 공업화학, **4**, 162-170(1993).
22. R. T. Morrison and R. N. Body, 유기화학(상), 3rd, ed., 청문각, pp 187~192(1976).
23. V. R. Padmanabhen and Eastburn, *J. Catal.*, **24**, 88(1972).
24. F. Ancillott, M. M. Mauri and E. Pescarollo, *J. Catal.*, **46**, 49(1977).
25. F. Colombo, L. Corl, L. Dalloro and P. Delogu, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 219(1983).
26. J. A. Dean, *Lange's Handbook of chemistry*, 13th ed., McGraw-Hill, New York(1985).
27. 박진화, 박사학위논문, 전남대학교 일반대학원, (1995).