

1-펜텐의 골격이성화반응에 관한 연구

홍성수, 김용운, 권범준, 최희년, 이진우, 천재기, 우희철
부산공업대학교 화학공학과

A Study on the Skeletal Isomerization of 1-Pentene

S.S.Hong, Y.Y.Kim, B.J.Kwon, H.N.Choi, J.W.Lee, J-K.Chon and H.C.Woo
Dept. of Chem. Eng., Pusan National University of Technology

서론

1990년 미국의 대기정화법(Clean Air Act)의 개정에 따라서 가솔린의 무연화가 요구되었고, 우리나라에서도 1993년부터 가솔린의 무연화와 더불어 0.5% 이상의 산소가 가솔린에 함유되도록 그 제조기준을 강화하였다. 가솔린의 무연화에 따른 옥탄가의 향상방법에는 이상적인 첨가제로서 공해문제와 상분리가 없는 특정온도에서 끓는점을 가진 에테르류의 첨가제외의 가솔린중에 포함되어 있는 방향족화합물의 함량을 증가시키거나 알코올과 같은 함산소화합물을 첨가하는 방법등이 있다. 후자의 방법은 여러가지의 문제점을 갖고있으므로 현재의 기술적 여건으로는 에테르류나 알코올의 첨가가 가장 유리한 것으로 생각된다[1-2]. 그러나 경제성면에서 알코올은 에테르류에 비해 뒤지므로 에테르류의 옥탄가 향상제가 가장 유망한 것으로 보고되고 있다[3]. 이러한 에테르류의 옥탄가 향상제로서 MTBE(methyl t-butyl ether)와 TAME(t-amyl methyl ether)등의 함산소물질들이 각광을 받고 있다. 한편 MTBE와 TAME의 RON는 각각 118과 112로서 isobutylene과 isoamylene을 메탄올과 반응시킴으로서 합성되어진다. 결국 이러한 가솔린의 무연화 추세는 이들 에테르류의 원료인 이소올레핀의 공급을 요구하게 되었다. 따라서 이러한 이소올레핀의 안정적인 공급을 위한 이성화공정의 개발이 요구되고 있다. 특히 n-alkene을 골격이성화하여 직접적으로 가지달린 이성체를 얻는 방법은 저렴한 초기 투자비와 낮은 운전비용 등으로 세계적인 관심이 집중되고 있다.

본 연구에서는 1-펜텐을 반응물로 하여 이소펜텐을 선택적으로 생성시킬 수 있는 촉매의 개발뿐만아니라 반응메카니즘 및 여러가지의 고체산 촉매의 산특성과 촉매의 활성과의 관계를 조사하였다.

실험

천연제올라이트(경북 영일산)는 염화암모늄으로 여러차례 이온교환하여 금속양이온을 proton 형태로 이온교환하여 제조하였고, 합성제올라이트로서는 Y형과 mordenite를 사용하였다. 또한 다른 고체산 화합물로서는 알루미늄, 실리카-알루미나 및 헤테로폴리산을 사용하였다. 천연제올라이트 및 알루미나는 산의 세기를 증가시키기 위해 불소나 황산으로 처리하였다. 또한 천연제올라이트를 여러가지의 금속이온으로 치환시켜 제조하였다.

반응실험은 전형적인 상압반응장치를 사용해 행하였고, 생성물의 분석은

의 활성화에너지는 골격이성화반응의 활성화에너지보다 낮은 것을 알 수 있다. 한편 크래킹 반응의 생성물은 반응온도가 350 °C 이상의 고온에서는 점차 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 활성화에너지가 상당히 크다는 것을 의미하고 있다.

공간속도를 변화시켜 접촉시간에 따른 촉매의 활성의 변화와 선택도를 알아보기 위해 다른 반응조건을 고정시키고 촉매의 양을 변화시켜 보았다. 공간속도를 줄임에 따라 즉 접촉시간을 증가시키면 골격이성화 반응의 생성물은 점차 증가하다가 접촉시간이 상당히 길어지면 크래킹반응의 생성물이 급격히 증가함에 따라 줄어드는 것을 볼 수 있다. 그러나 이중결합의 이동에 따른 생성물의 선택도는 공간속도의 감소에 따라 감소한 것을 볼 수 있다. 또한 반응물인 1-펜텐의 분압을 증가시키면 이중결합 이동에 따른 생성물의 양은 감소하는 반면에 골격이성화 반응의 생성물과 크래킹 반응의 생성물의 선택도는 점차 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이 결과는 이중결합의 이동에 따른 생성물은 이 반응의 일차 생성물이고, 골격이성화 반응의 생성물과 크래킹에 의한 생성물이 이차적인 생성물인 것을 의미하고 있다.

위의 결과로부터 1-펜텐의 골격이성화 반응에서는 어느 정도의 강한 산점을 지닌 촉매가 요구되고 있고, 이 산점은 반응의 중간체로 생각되는 carbenium 이온의 생성을 일으킬 수 있으며, 골격이성화 반응을 진행시킬 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 촉매의 산의 세기는 선택도에 큰 영향을 미치므로 이러한 산의 세기와 산점의 양을 조사하기 위해 암모니아 TPD를 행하였다. 그 결과 천연제올라이트를 양이온의 교환에 의해 양성자 형태로 만든 경우에는 강산점의 양이 크게 증가하는 것을 볼 수 있었고, 이러한 결과는 1-펜텐의 골격이성화에는 비교적 강한 산의 세기가 요구되고 있음을 말해주고 있다.

양성자로 치환된 천연제올라이트를 다시 여러가지의 금속양이온으로 치환시켜 제조한 M-NZ 형태의 촉매들의 활성과 선택도를 조사하였다. 전체적으로 볼 때 금속양이온으로 치환된 경우에는 전환율과 이소펜텐의 수율이 낮아지는 것을 볼 수 있다. Ward[5]에 의하면 제올라이트에 금속양이온을 담지시키면 금속양이온과 결합된 hydroxyl group이 Bronsted 산을 생성시킨다고 보고하고 있으며, 또한 여기서 보다 높은 electrostatic field와 polarizing power를 갖는 금속양이온이 보다 강한 산점을 생성시킨다고 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서도 이소펜텐의 수율과 금속양이온의 polarizing power의 상호관계를 조사해 본 결과 다소 간의 벗어남은 있으나 비교적 좋은 직선상의 관계를 나타내는 것을 볼 수 있었다.

참고문헌

1. J. Shearman, Chem. Eng., Oct., 57(1991).
2. S. Shelley, Chem. Eng., Jan, 62(1994).
3. I.S. Al-Mutaz, Energy Progress, 7(1), 18(1993).
4. V.R. Choudhary and L.K. Doraiswamy, J. Catal., 23, 54(1971).
5. J.W. Ward, J. Catal., 10, 34(1968).

Table 2. Conversion and Selectivity of Various Sulfated γ -Alumina Catalysts

Product Distribution	Catalyst				
	Unmodified	pH=0.4	pH=2.0	pH=4.2	pH=6.5
C ₁	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06
C ₂	0.00	0.00	0.00	0.04	0.17
C ₃	0.16	0.14	0.12	0.14	0.26
C ₄	0.62	3.11	2.45	1.45	0.70
trans-2-pentene	61.93	27.49	34.33	54.93	59.16
cis-2-pentene	31.15	12.68	16.73	25.25	28.58
2-methyl-1-butene	0.00	13.46	11.19	0.00	0.00
2-methyl-2-butene	6.11	42.96	35.17	18.18	11.02
Selectivity of CR(%)	0.78	3.25	2.57	1.62	1.27
DBS(%)	93.09	40.17	51.06	80.18	87.75
SKH(%)	6.11	56.44	46.37	18.18	11.02
Conversion(%)	86.35	94.02	92.79	96.03	87.34
Yield of isopentane(%)	5.28	53.07	42.88	18.19	9.62

Reaction conditions: $T_R=375^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}=1.65 \text{ hr}^{-1}$, $P_{\text{reactor}}=136 \text{ torr}$.

증가하였고, 특히 0.08N-F 인 경우에는 이소펜텐에 대한 수율이 70%를 넘는 상당한 활성의 증가를 보여주고 있다. 또한 반응시간이 길어져도 이소펜텐에 대한 선택도가 거의 일정한 것을 볼 수 있다. 이것은 황산과 마찬가지로 불소가 촉매표면에 도입되면 매우 안정되고 강한 산점이 생성되어 골격이성화반응을 촉진시키는 것으로 생각된다.

Table 3. Conversion and Selectivity of Various Fluorinated γ -Alumina Catalysts

Product Distribution	Catalyst				
	Unmodified	0.01N NH ₄ F	0.025N NH ₄ F	0.05N NH ₄ F	0.08N NH ₄ F
C ₁	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂	0.00	0.00	0.00	0.21	0.82
C ₃	0.16	0.19	0.22	1.08	0.00
C ₄	0.62	1.98	4.18	3.15	8.04
trans-2-pentene	61.93	45.03	21.16	17.95	11.27
cis-2-pentene	31.15	22.33	9.91	9.47	6.60
2-methyl-1-butene	0.00	6.67	16.17	17.48	19.43
2-methyl-2-butene	6.11	23.78	48.19	50.47	53.74
Selectivity of CR(%)	0.78	2.17	4.40	4.45	8.86
DBS(%)	93.09	67.36	31.06	27.42	17.87
SKH(%)	6.11	30.43	64.35	67.94	73.17
Conversion(%)	86.35	90.19	95.02	95.90	96.57
Yield of isopentane(%)	5.28	27.45	61.15	65.16	70.66

Reaction conditions: $T_R=375^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}=1.65 \text{ hr}^{-1}$, $P_{\text{reactor}}=136 \text{ torr}$.

반응조건의 영향을 살펴보기 위해서 양이온으로 교환된 H-NZ 천연제올라이트 촉매를 사용하여 반응온도, 접촉시간 및 반응물의 분압등을 변화시키면서 촉매의 활성과 생성물의 선택도를 조사하였다. 전체적으로 촉매의 비활성화를 알아보기 위해 반응시간에 따른 촉매의 활성의 변화를 살펴본 결과, 400 °C 반응온도에서 20 시간 이상의 반응시간동안 전환율과 생성물의 선택도가 거의 일정한 것을 볼 수 있는데, 이것은 촉매의 비활성화가 거의 일어나지 않고 활성이 잘 유지되고 있다는 것을 의미한다. 또한 반응온도에 따른 생성물의 분포를 살펴보면, 반응온도의 증가에 따라서 골격이성화반응의 생성물인 2-methyl-2-butene 과 2-methyl-1-butene 의 선택도는 증가하는 반면에 이중결합의 이동반응의 생성물인 trans-2-pentene 과 cis-2-pentene 의 선택도는 점차 감소한 것을 볼 수 있다. 이것으로부터 이중결합의 이동반응

여 metallocene담지의 적절한 조건을 찾아내고자 하였다. 또한 비교를 위해서는 TEA를 과량 처리한 것과 TMA로 처리한 담체로부터 촉매를 제조하여 실험하였고 TEA 처리한 담체에 $TiCl_4$ 담지없이 titanocene만을 담지 하여 중합 실험을 수행하였다.

실험

시약 및 실험 재료

실험에 사용된 모든 가스는 직렬로 연결된 molecular sieve 5A (1/16") 와 P_2O_5 이 충전된 trap 과 Oxygen scavenger로 RIDOX (Fischer Sci.) trap 을차례로 거치도록하여 가스에 잔존하는 수분 및 산소가 제거되도록 하였다. 촉매 제조와 중합 실험시 사용한 toluene 과 1-hexene은 sodium metal 을 넣고 benzophenone 을 지시약으로하여 수분이 완전히 제거될 때까지 증류하여 정제하여 사용하였다. 무수 $MgCl_2$, $TiCl_4$ (Aldrich), triethylaluminum(Aldrich), trimethylaluminum(Aldrich), $CpTiCl_2$ (Aldrich), methylaluminumoxane(Akzo Co. Ltd), 및 기타 시약은 별도의 정제 없이 사용하였다.

담체 및 촉매의 제조

무수 $MgCl_2$ 에 메탄올을 넣어 균일 용액을 만들고 n-Decane을 넣은후 $80^\circ C$ 에서 교반하면서 진공으로 메탄올을 증발시켜서 재결정 $MgCl_2$ 담체를 제조하였다. toluene으로 2회 세척하여 n-Decane과 남아있는 미량의 메탄올을 제거한 후 질소를 100 ml/min으로 흘리며 0, 2, 4, 6 시간동안 $200^\circ C$ 로 가열하여 담체내 메탄올량을 달리하는 담체를 준비하였다. TEA (1M) 용액을 건조 담체에 주입하고 $80^\circ C$ 에서 2시간 반응시켰다. 반응이 끝난후 toluene으로 6회 세척하여 미반응 TEA를 제거하고 담체성분을 진공건조하였다. 위의 담체를 $TiCl_4$ 와 $80^\circ C$ 에서 2시간 반응시켜 Ziegler-Natta촉매를 제조하였다. 반응이 끝난후 toluene으로 6회 세척하여 미반응 $TiCl_4$ 를 제거한후 toluene에 현탁하여 사용하였다. 이 촉매로 에틸렌 중합과 에틸렌/1-헥센 공중합을 실시하여 활성을 확인한 후 titanocene과 toluene 용액 100ml에서 반응시켰다. 반응이 끝난후 toluene으로 5회 세척하여 toluene에 남아 있는 titanocene을 제거하여 Ziegler-Natta/Metallocene hybrid 촉매를 제조하였다. 각 촉매내의 Ti의 함량은 U.V 분광기(UVICON-930, Kontron)을 사용하여 colormetric법으로 측정하였다. 담체 및 촉매에 함유된 알콜의 양을 측정하기 위해 GC(column material : PARAPARK Q)를 사용하였다.

중합 실험 및 고분자 특성 분석

에틸렌 중합 실험은 $70^\circ C$, 1.5 기압에서 수행하였다. 반응 용기를 진공배기 한 후 정제된 질소를 채우는 과정을 세번 수행한후 toluene 300 ml를 주입하였다. Al/Ti 비가 TEA의 경우는 100이 되도록 하고 MAO의 경우는 1000이 되도록 하여 조촉매를 도입하였다. 공중합을 하는 경우에는 1-hexene 5ml를 주사기로 주입하였다. 이후 진공으로 반응기내의 질소를 제거한후 $70^\circ C$ 로 고정된 항온조에 반응기를 설치하였다. 항온조와 반응기 전체가 온도가 동일하게 된 후 수소분압은 0.3 기압, 에틸렌 분압은 1.2 기압이 되도록 유지하며 교반을 하여 에틸렌이 용매인 toluene에 완전히 포화되도록 하였다. 이후 정량된 촉매 현탁액을 주사기로 주입하여 중합 반응을 개시 하였다. 촉매의 활성은 중합 개시 50분동안의 에틸렌 공급량으로 계산하였다. 반응의 종결은 염산을 포함한 에탄올을 주입하여 실행하였고 중합체는 충분한 양의 에탄올로 세척한 후 건조하였다.

폴리에틸렌과 에틸렌/1-헥센 공중합체의 열적 성질은 DSC(V 4.0B DuPont)로 관찰하였다. 각 sample은 $20^\circ C/min$ 으로 가열하여 $170^\circ C$ 까지 scanning 하여 T_m 과 결정화도를 구하였다. 분자량 분포와 MWD는 GPC(ALG/150C, Waters)를 사용하여 측정하였다.