

C₅/C₆ 파라핀 이성질화 반응에서 제올라이트의 산도와 구조의 영향

이정규(정), 이현구(정)
서울대학교 화학공학과

Acidic and Structural Effects of Zeolites on the Isomerization of C₅/C₆ Paraffin

Jeong-Kyu Lee and Hyun-Ku Rhee
Dept. of Chemical Engineering., Seoul National University

서론

제올라이트의 산도와 구조는 탄화수소 전환반응에서 촉매적 특성, 생성물의 분포등에 영향을 미치는 매우 중요한 인자로 작용한다. 지금까지 상업화된 많은 공정에서 제올라이트의 높은 산도와 분자크기의 기공에 의한 형상선택성 및 높은 열적안정성등의 장점이 활용되고 있다.

최근 환경규제로 인하여 가솔린에서 방향족화합물과 올레핀의 함량이 감소되고, 납함유 첨가제가 사용되지 않고 있다. 따라서 전세계적으로 옥탄가가 높은 펜탄과 헥산이성질체 생성에 대한 관심이 고조되고 있어 본 연구에서는 모델반응으로 C₅/C₆ 파라핀의 이성질화 반응을 설정하였다. 여러가지 구조를 갖는 제올라이트를 C₅/C₆ 파라핀의 이성질화 반응에 적용하여 각 촉매의 산도와 구조가 반응에 미치는 영향을 분석하였다. XRD, FT-IR, SEM, TGA, 및 암모니아 TPD등을 통하여 촉매의 구조 및 산특성을 분석하고, TEM, TPR 및 H₂-chemisorption실험을 통하여 금속 site를 분석하였다.

실험

(1) 제올라이트의 제조

본 연구에서 사용된 제올라이트의 종류 및 합성조건을 Table 1에 나타내었으며, 수열합성법에 의하여 Teflon-lined autoclave내에서 제조하였다.

제조한 촉매의 구조는 XRD 및 FT-IR로 확인하였으며 Fig.1 에 제올라이트 β

Table 1. Synthetic conditions of various zeolites.

Catalyst	Molar composition	Si source	Al source	Template	Temp. and Time	Remark
ZSM-5[1]	10.1Na ₂ O-10.0SiO ₂ -0.075Al ₂ O ₃ -0.4(TPA) ₂ O-156H ₂ O	Sodium silicate	Sodium aluminate	TPABr	150°C, Stirring 7 days	
MOR[2]	2.0Na ₂ O-10.0SiO ₂ -1.0Al ₂ O ₃ -250H ₂ O 4.0Na ₂ O-20.0SiO ₂ -1.0Al ₂ O ₃ -480H ₂ O 6.0Na ₂ O-30.0SiO ₂ -1.0Al ₂ O ₃ -780H ₂ O Si/Al=12.5, 22.5	Aerosil-200 (Degusa)	//	-	170°C, Stirring 20 hrs	PQ Corp.
Y	Si/Al=2.8	-	-	-	-	JRC-NaY
β [3]	1.0 Na ₂ O-20.0 SiO ₂ -1.0 Al ₂ O ₃ -2.46 (TEA) ₂ O-416H ₂ O	Ludox HS-40 (Dupont)	Sodium aluminate	TEAOH	165°C, Static 7 days condition	

의 결정화 시간에 따른 mid-infrared spectra를 나타내었는데, 약 90시간 이후부터 520 cm^{-1} 의 특성피크[4]가 완전히 발달하여 성공적으로 제조되었음을 알 수 있다.

위에서 얻어진 모든 촉매는 filtering한 후 증류수로 세척하고, 110°C 에서 하투 동안 건조한 후 공기중의 540°C 에서 5~6시간 동안 소성하였다. 준비된 촉매는 모두 $1\text{M NH}_4\text{Cl}$ 용액으로 80°C 의 순환조건에서 3회 이온교환한 후, 공기분위기하의 540°C 에서 5~6시간동안 소성처리하여 H-형으로 전환하여 반응실험에 사용하였다.

(2) 백금 담지촉매의 제조

백금이 담지된 촉매는 경쟁이온교환법[5] 및 초기함침법을 사용하여 제조하였으며, 백금의 담지량은 $0.5\text{wt}\%$ 로 하였다. 백금원으로는 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (Aldrich, 순도 98%)를 사용하였다. 제조한 촉매는 반응실험에 사용하기전에 반응기내에서 *in-situ*로 소성 및 환원처리하였다.

(3) 반응실험

반응실험에는 수소분위기하의 상압조건에서 필터가 부착되고 pyrex 로 제작된 미분형 고정층흐름 반응기를 사용하였다. 생성물의 분석은 FID가 장착된 GC로 분석하였으며 컬럼물질로는 Chemipack C18(S.S. $1/8''$, 4m)를 사용하였다.

결과 및 검토

Figure 2에 각 촉매상에서의 반응온도에 따른 *i*-헥산의 수율을 나타내었다. 각 촉매상에서 최고의 *i*-헥산의 수율을 보이는 온도는 다르게 나타나지만, 저온영역에서는 이성질화반응이 선택적으로 진행되고 온도에 따라 수율이 증가하다가 최고치를 보인후, 고온영역에서는 C_5 로의 분해반응으로 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서 이성질체의 선택도에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 반응 온도임을 알 수 있다.

Table 2에 각 촉매상에서 최고의 *i*-헥산의 수율을 보이는 반응온도에서의 생성물의 분포를 나타내었다. Pt-HZSM-5 촉매상에서 *i*-펜탄의 경우에는 12-MR 을 갖는 다른 촉매와 수율이 비슷하게 나타나지만 *i*-헥산의 경우에는 옥탄가가 높은

Table 2. Steady State Product Distributions from Hydroconversion of *n*-Hexane over Various Catalysts.

Catalysts	Pt-HZSM-5	Pt-HM	Pt-HY	Pt/H β
Temp.($^\circ\text{C}$)	260	280	360	280
Product,wt%				
C_5	13.2	3.5	2.3	7.7
2,2-DMB	0.0	7.2	5.6	14.7
2,3-DMB	1.9	7.8	3.6	5.4
2-MP	40.0	33.2	27.1	31.7
3-MP	23.6	22.6	19.7	20.4
<i>n</i> -hexane	21.2	25.7	39.5	20.1
MCP	0.0	0.0	1.7	0.0
Conversion(%)	78.8	74.3	60.5	79.9
^a S_i	83.1	95.3	92.5	90.3
^b S_c	16.9	4.7	7.5	7.7
^c Y_i	65.5	70.8	56.0	72.1

Conditions : Pressure=1.0 atm, $\text{H}_2/n\text{-hexane} = 6.0$, $\text{WHSV}=1.58\text{ hr}^{-1}$

^a Selectivity to iso-hexane(%), ^b Selectivity to cracked product(%), ^c Iso-hexane yield(wt%)

DMB's(Dimethylbutane's)의 생성이 상당히 억제되고, 주로 monobranched 이성질체인 2-, 3-MP(methylpentane)이 선택적으로 생성되었다. 최고의 *i*-헥산의 수율을 보이는 온도는 Pt-HZSM-5 < Pt/H β < Pt/HM << Pt-HY 순으로 증가하였다. 이는 각 촉매의 산도와 관련있는 것으로 암모니아 TPD 및 피리딘 흡착에 의한 FT-IR 분석결과, 산도가 Pt-HZSM-5 > Pt/H β >Pt-HM >> Pt-HY 순으로 감소하는 것과 잘 연관되고 있다.

12-MR을 갖는 촉매상에서 *i*-헥산의 수율은 Pt-HM 과 Pt/H β 촉매상에서 비슷하게 나타나지만 옥탄가가 높은 DMB's 의 수율은 Pt/H β 상에서 더욱 높게 나타났다. Table 3에 나타난 바와 같이 Mordenite는 pore-opening이 12-MR(5.7x7.1 Å)과 8-MR(2.9x5.7Å)로 구성된 선형적인 unidimensional 구조를 갖는다. 제올라이트 β 는 5.7x7.5 Å의 크기를 갖는 선형 channel과 6.5x5.6 Å의 크기를 갖는 tortuous channel로 구성된 3차원 구조를 이루고 있어 Mordenite에 비하여 평균적으로 기공 크기가 크고, 또한 산도가 높아 DMB's의 수율이 더 높게 나타난 것으로 판단된다.

Table 3. Structural and Physico-chemical Properties of Catalysts

Catalyst	HZSM-5	H-mordenite	H-Y	H- β
Channel structure	Three dimensional with channel intersection	Unidimensional linear noninterpenetrating	Three dimensional with interlinking channels	Three dimensional
Pore opening	10-MR 5.3X5.6 Å (straight channel) 5.1X5.5 Å (sinusoidal channel)	12-MR 5.7X7.1 Å 8-MR 2.9X5.7 Å	12-MR 7.4 Å	12-MR 5.7X7.5 Å (linear) 6.5X5.6 Å (tortuos)
Si/Al	26.0	12.5	2.8	10.0
^a Pt content (wt%)	0.474	0.485	0.440	0.5(^c IWI)
^b PyH ⁺ band (cm ⁻¹)	1545	1543.1	1537.4	-

^a Pt content(wt%) analyzed by ICP, ^b FT-IR spectrum of pyridine chemisorbed catalysts, ^c Incipient Wetness Impregnation

참고문헌

1. R. J. Argauer and G. R. Landol, U.S. Patent **3,702,886**(1972).
2. G. J. Kim and W. S. Ahn, *Zeolites*, **11**, 745(1991).
3. R. L. Wadlinger, G. T. Kerr and E. J. Rosinski, U.S. Patent **3,308,069**(1967).
4. P. G. Smirniotis and E. Ruckenstein, *J. Catal.*, **140**, 526(1993).
5. Li Cheng Lei, Zhu Zhe Lin and Cao Jian Guo, "Properties of alkane isomerization Products," *Am. Chem. Soc.*, **36**(4), 825(1991).

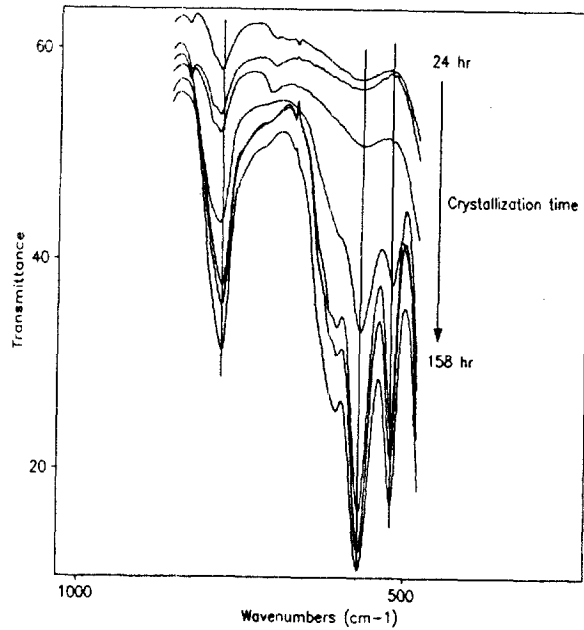


Fig. 1. Mid-infrared spectra of zeolite β 's synthesized over various crystallization times.

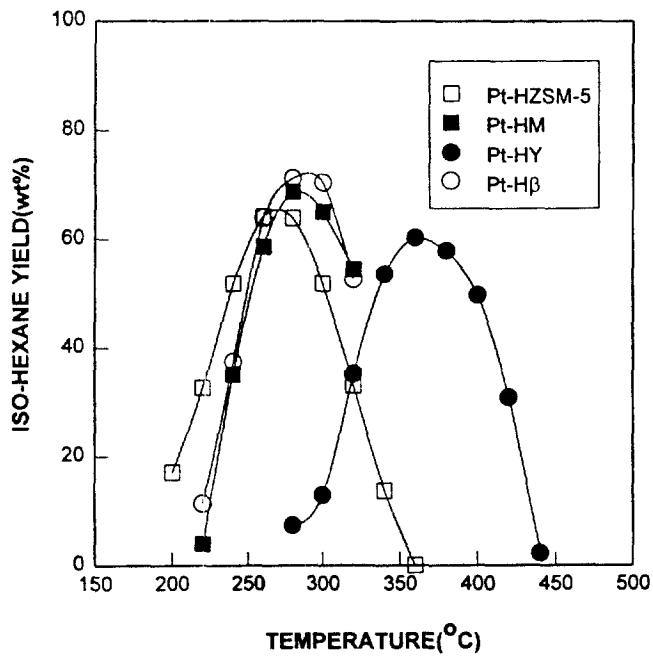


Fig.2. Yield of *i*-hexane over various catalysts as a function of the reaction temperature (WHSV=1.58 hr⁻¹, H₂/*n*-hexane=6.0).