

HM(35%)/Al₂O₃ 혼합 촉매상에서 노말-데칸의 분해 반응

이경환, 하백현
한양대학교 공과대학 화학공학과

Cracking reaction of n-decane on HM(35%)/Al₂O₃

Kyoung-Hwan Lee and Baik-Hyon Ha
Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Hanyang University

서론

중질의 탄화수소 분해용 촉매는 변형된 제올라이트 Y를 알루미나, 실리카 또는 실리카알루미나와 혼합해서 만드는 경우가 많다. 이 촉매를 유동층 반응기에 사용하려면 무엇보다도 중요한 것이 제올라이트에 반응 물질이 접근할 수 있는 세공 구조가 필요하다. 촉매 세공 분포는 큰 반응물이 세공내로 들어가면서 활성점에 접근하여 일단 분해하고 분해된 중간 생성물이 보다 작은 세공으로 들어가 분해될 수 있도록 구조가 다단으로 이루어져야 한다[1-3].

이 연구는 열안정성이 큰 모더나이트를 pH 7.8과 pH 9.5로 침전시켜 만든 알루미나에 혼합하여 제조하였다. 두 침전 조건에서 얻어진 촉매의 세공 구조와 산 특성을 연구하였고 이들 촉매에 대하여 노말-데칸의 분해 반응을 실시하였다.

실험

모더나이트와 알루미나 혼합한 촉매 제조

나트륨형 모더나이트(Zeolon 900)를 80℃에서 24시간 이온 교환하고 수세한후 130℃로 하루 건조의 과정을 3회 반복하였다. 이것을 500℃로 5시간 동안 소성한후 100%스팀으로 500℃에서 3시간 동안 처리하였다. 다시 500℃에서 3시간동안 소성하여 최종적인 스팀 처리된 모더나이트(HM)를 만들었다.

스팀 처리된 모더나이트는 200mesh이하의 분말로 만들고 모더나이트의 그람당 n-헥산과 이소헥산 50대50의 1.2부피 혼합액을 모더나이트의 세공에 흡입시켰다. 이것을 촉매중 모더나이트의 함량이 35%가 되게 질산알루미늄을 넣고 수산화암모니아로 pH가 7.8과 9.5이 되게 혼합하여 HM(35%)/Al₂O₃를 만들었다. 이를 상온에서 20시간 동안 숙성시킨후 여과시켜 130℃에서 하루 건조하고 600℃에서 3시간 소성하여 최종 촉매를 만들었다.

질소 흡착과 산 특성의 측정

시료를 300℃에서 6시간 진공 탈기하고 액체 질소 온도에서 질소의 흡/탈착 등온선을 얻어 탈착부분으로부터 세공경(1.7nm<세공 크기<20nm) 분포를 구하였다(Micromeritics사의 ASAP 2000).

100-200mesh 크기의 시료 0.1g을 석영 반응관에 넣고 질소 분위기에서 420℃, 4시간 처리한후 냉각시켜 암모니아를 2시간 동안 흡착하고 헬륨으로 퍼지시켰다. 암모니아 탈착은 승온 속도 15℃/min로 상온으로부터 850

℃까지 승온시키고 탈착되는 암모니아 양은 TCD로 감지하였다.

반응 실험

반응 장치는 ASTM의 D-3907-87방법으로한 고정층 Micro Activity Test(MAT)로 2.5g의 촉매를 반응관에 넣고 질소가스로 30cc/min 유속으로 흘려보내면서 430℃까지 올렸다. 이 온도에서 75초 동안에 노말-데칸 0.9cc를 반응기에 주입하고 반응후 즉시 질소 가스로 4분 동안 반응 장치 내부를 씻어냈다. 반응후의 생성물인 액체와 기체량을 측정하고 G.C.로 분석한다. 단 기체량은 주입된 질소량을 제외한 나머지로 구하였다.

결과 및 토의

세공 구조와 산 특성

Fig.1은 등온선의 질소탈착부분으로부터 구한 세공경 분포이다. (a)와 (b) 그리고 (c)는 스팀 처리된 모더니이트 그리고 이것에 알루미늄을 혼합한 촉매(침전 pH 7.8과 9.5)를 나타냈다. 스팀 처리된 모더니이트는 4nm정도에 작은 세공경 분포를 나타내고 이 중세공은 스팀 처리시 생성된 이차 세공이다. 그리고 침전 pH가 7.8인 혼합 촉매는 3-5nm정도의 좁은 탈착 세공경 폭을 이루나 침전 pH 9.5인 경우는 3-10nm정도의 넓은 세공경 폭과 세개의 세공 구조를 이루고 있다.

Fig.2의 (a)는 스팀 처리된 모더니이트로 170℃, 590℃ 그리고 710℃인 세개의 암모니아 탈착점이 있다. 알루미늄에 스팀 처리된 모더니이트를 혼합한 촉매는 침전 pH가 7.8과 9.5인 두 경우로 나타내고 있다. 혼합한 경우 110℃와 590℃정도의 두개의 탈착점이 뚜렷이 보이고 710℃것은 숨어 나타나지 않지만 침전 pH가 9.5경우에만 미약하게 나타나고 있다.

노말 데칸의 분해 반응

Fig.3은 반응 온도 430℃에서 노말-데칸의 분해 반응으로 알루미늄은 거의 분해 활성이 없다. 스팀 처리된 모더니이트는 60%정도 전환율을 나타내고 있다. 촉매중 모더니이트의 함량이 35%인 혼합 촉매는 침전 pH가 7.8인 경우는 50%정도의 전환율을 나타내지만 침전 pH가 9.5인 경우는 70%가까이 된다. 이것은 침전 pH가 큰 9.5인 경우가 강산점의 산량이 많아 나타난 현상으로 판단된다.

Fig.4는 분해 반응 후 포집한 액체 생성물중 탄소수 4, 5 그리고 6의 생성물 분율을 나타내고 있다. 스팀 처리된 모더니이트는 탄소수 6이 많이 생성되나 혼합 촉매는 탄소수 5가 많이 생성되고 있다.

감사

이 연구는 한국 과학재단 지정인 포항공과대학의 RCCT의 재정 지원으로 연구를 수행하였다. 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Biswas, J. and Maxwell, I. E., :Appl. Catal., 63, 197-258(1990)
2. Magnoux, P. and Guisnet, M., :Appl. Catal., 38, 341-352(1988)
3. Mori, N., Nishiyama, S., Tsuruya, S. and Masai, M., :Appl. Catal., 74, 37-52(1991)

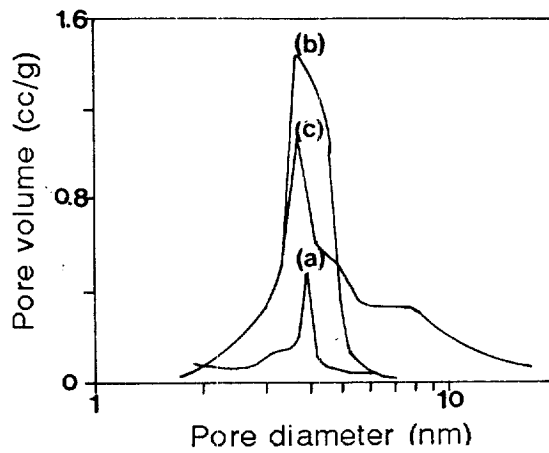


Fig.1. Pore size distributions obtained by nitrogen desorption branches on HM(a) and HM(35%)/A₂O₃;pH 7.8 (b), pH 9.5(c) calcined at 600 °C for 3hr

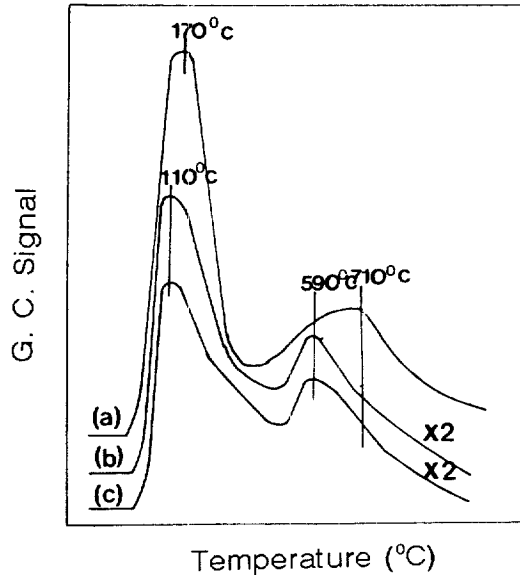


Fig.2. Temperature-programmed desorption spectra of ammonia on HM(a) and HM(35%)/A₂O₃;pH 7.8 (b), pH 9.5(c) calcined at 600°C for 3hr

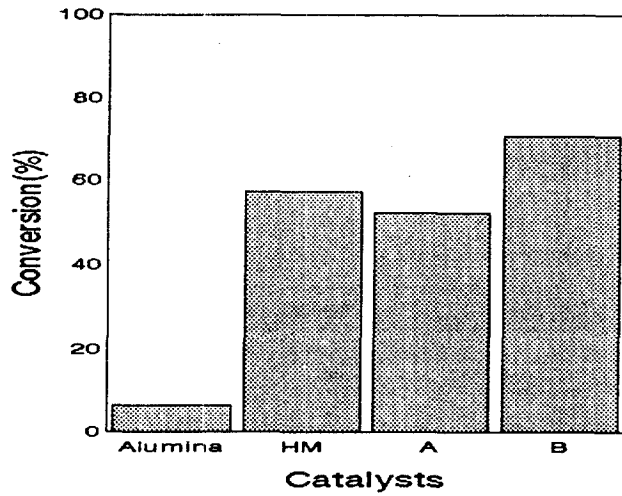


Fig.3. Conversion from reaction of n-decane at 430°C, WHSV=12 on alumina, HM and HM(35%)/A₂O₃;pH 7.8(A), pH 9.5 (B)

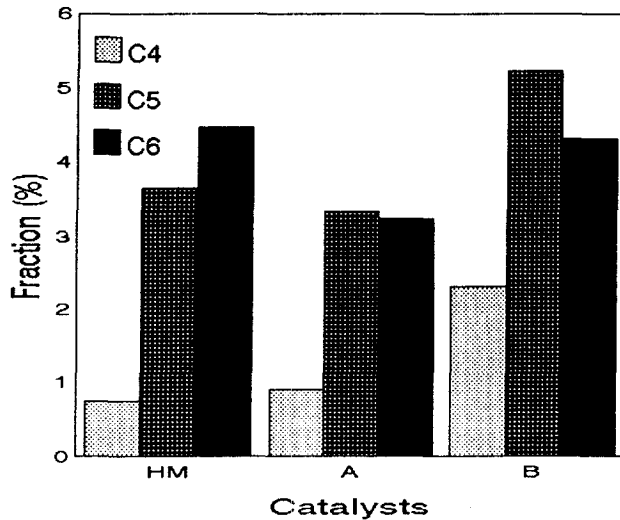


Fig.4. The produced fraction of C4, C5 and C6 components from n-decane reaction of n-decane at 430°C, WHSV = 12 on HM, HM(35%)/A₂O₃;pH 7.8 (A), pH 9.5(B).