

금속 담지촉매에 의한 n-부탄의 전환반응

나종훈, 강춘형, 송요순*
전남대학교 화학공학과, *공업화학과

Conversion of n-butane over metal-loaded catalysts

Jong Hoon Na, Choon Hyoung Kang, Yo Soon Song*
Dept. of Chem. Eng., *Dept. of Chem. Tech.,
Chonnam National University.

서론

석유화학 제품이나 고분자의 합성 원료 물질로는 주로 에틸렌, 프로필렌이나 부텐과 같은 올레핀이 이용된다. C₄-Raffinate에 다량 포함되어 있는 n-부탄을 이용하는 방법으로는 분해에 의해 에틸렌이나 프로필렌을 얻거나 탈수소화 반응을 통하여 부텐을 생성하는 반응이 있다. 알칸의 분해반응에 대해 1949년에 Greensfelder가 처음으로 무정형의 고체산 촉매에 의한 반응을 소개한 이래 많은 연구가 수행되어져 왔으며, 근래에 들어서는 제올라이트 촉매를 이용하여 다각적으로 검토되고 있다. 최근에는 Lombardo와 Hall이 H-Y zeolite를 사용하여 네오펜탄과 이소부탄의 분해반응에서 양성자가 탄소-탄소결합과 탄소-수소결합 중 어느 곳을 먼저 공격하는가에 대해 연구하였는데, 반응초기에 프로필렌과 메탄 그리고 에탄과 에틸렌의 선택도가 수소와 부텐의 선택도보다 높은 것을 확인함으로써 탄소-탄소결합을 분해하는 반응이 지배적인 것을 밝혔다. 이것은 1989년 Abbot 등이 촉매의 브뢴스테드 산점에서 분해반응이 지배적이라고 설명한 것과 일치된다. Shigeishi 등은 약산점에서는 올레핀의 생성이 유리하고, 강산점은 파라핀의 생성반응에 유리하다고 하였는데 이는 약산점은 classical carbonium ion의 일차반응에서 바로 생성물이 생기는 것으로 설명하고 있다.

금속을 산촉매에 담지하게 되면 촉매의 기능이 달라지게 된다. 니켈이나 백금과 같은 몇 가지의 전이금속들을 제올라이트에 담지시키면 이중기능 촉매작용으로 인해 higher alkene으로의 전환을 돕는다고 하였다. 금속의 탈수소화 기능과 제올라이트의 산성 및 형상 선택성으로 특성 올레핀의 선택도를 높인다고 하였다. 또한 촉매에 금속이 담지되면 금속이 촉매의 산세기를 약화시킬 수 있어서 탈수소화 반응이 활발하게 되는 이유 외에 반응 메카니즘의 변화로 올레핀의 선택성을 증가시킨다. 본 연구에서는 n-부탄을 실리카-알루미나 촉매와 제올라이트 촉매, 그리고 이들 촉매에 금속을 담지하여 분해반응을 통한 금속담지의 영향을 전환율과 올레핀의 선택도를 비교 고찰하였다.

실 험

담지촉매제조

실리카-알루미나(Davidson Co, 알루미나 함량 13 wt%)와 합성된 HZSM-5 제올라이트(SI/Al=98) 촉매에 금속을 흡습법으로 담지시켜 제조하였다. 니켈을 담지시키기 위해서 니켈이 함유된 니켈 질산염(Nickel nitrate: Wako, GR) 수용액에 80~100 mesh의 담체를 넣고, 회전증발기에서 60℃로 유지시키면서 서서히 담지시켰다. 담지후 120℃의 전기로에서 12시간 동안 건조시킨 후 공기 분위기 하에서 550℃로 7시간 소성하였다. 팔라듐과 세륨을 담지시키기 위해 금속이 함유된 $CeCl_3$ (Fluka 22298, Assay>98%)와 $PdCl_2$ (Fluka 76050, 60% Pd)를 각각 증류수와 염산에 용해시킨 다음, 니켈을 담지시키는 방법과 동일한 방법으로 제조하였다.

반응실험

n-부탄(PARKHOUSE. IND., 99.5%)의 전환반응은 상압 유통식 반응기를 이용하여 행하였다. 촉매 0.1g을 충전시킨 후, 아르곤 기류 중에서 550℃로 2시간동안 활성화시켰으며, 금속이 담지된 촉매는 수소를 흘려주면서 환원처리하였다. n-부탄의 유량은 needle valve를 이용하여 조절하였으며 반응은 전체압력이 1atm, W/F= 0.1~0.3 g cat.hr/L의 조건에서 진행시켰으며, 헬륨을 혼합하여 분압을 0.5atm으로 조절하였다. 반응기 온도는 설치된 열전대에 부착된 PID 온도 조절기(Research Inc. 63911)를 이용하여 조절하였다. 반응물과 생성물은 6-port 시료 채취밸브를 이용하여 직접 연결된 기체 크로마토그래프(SHIMADZU GC 14-B)로 흘려주었으며, 증합에 의한 생성물의 응축을 방지하기 위하여 모든 관은 120℃로 예열하였다. 생성물은 20% Bis-2-Methoxyethyle adipate(BMEA) on Chromosorb으로 채워진 칼럼(1/8"×24ft)과 TCD를 이용하여 분석하였다. 이렇게 얻어진 크로마토그램은 integrator(SHIMADZU, C-R7A)을 이용하여 계산하였다.

특성분석

실리카-알루미나 촉매와 합성된 HZSM-5 제올라이트의 결정구조는 XRD 회절 분석을 이용하여 조사하였다. 촉매의 산점의 세기를 조사하기 위해 암모니아 승온탈착(Temperature Programmed Desorption)실험을 행하였다.

결과 및 고찰

n-부탄을 이용한 실리카-알루미나와 HZSM-5 제올라이트 촉매를 이용한 전환 반응을 고찰하였다. Fig. 1.에서 보는 바와 같이 제올라이트 촉매의 활성이 실리카-알루미나 촉매보다 반응의 전범위에서 우세하였다. 전환율이 높을수록 전체 올레핀의 선택도가 증가하는 경향을 보였다.

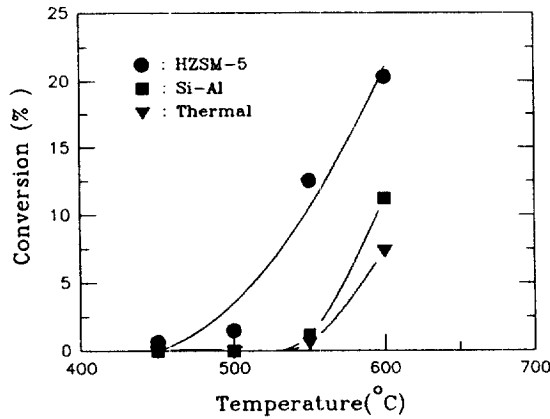


Fig. 1. Conversion of n-butane over HZSM-5 zeolite at different temperature
W/F ; 0.167 g cat. hr/L
partial pressure of n-butane ; 0.5atm

Table 1.에 실리카-알루미나를 담체로하여 여러 전이 금속을 담지시켰을 경우의 결과를 정리하였다. 촉매의 활성이 조금 향상되었으며 전체 올레핀의 선택도가 증가한 것으로 세륨을 제외하고는 분해반응보다 탈수소 반응이 우세하다는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Selectivity of products over metal-loaded on Silica-Alumina at 550°C (W/F=0.208 g cat hr/L , partial pressure of n-butane : 0.5 atm)

Catalysts	Si-Al	Pd(5) /Si-Al	Ce(5) /Si-Al	Ni(3) /Si-Al	Ni(10) /Si-Al
conversion	1.19	2.36	1.41	3.37	3.75
Selectivity					
Methane	4.67	7.41	14.57	6.19	6.04
Ethane	12.64	3.65	12.30	3.70	3.32
Ethylene	21.79	6.42	27.72	6.18	4.52
Propane	-	5.83	-	5.50	1.64
Propylene	47.30	13.17	48.25	9.55	8.28
iso-butane	3.29	0.73	3.16	1.16	1.49
butene-1	2.12	16.74	-	29.02	27.35
trans-butene-2	4.62	19.54	-	22.25	26.95
cis-butene-2	3.55	14.45	-	16.46	20.37
Total O/P ratio	3.85	4.67	2.53	5.04	7.00

Table. 2.와 같이 제올라이트를 담체로 하였을 때에는 팔라듐 담지촉매에서 향상된 촉매활성을 얻을 수 있었다. 마찬가지로 올레핀의 선택도도 증가하였다. 하지만 니켈을 제올라이트에 담지하였을 경우 담지량의 증가에 따라 coking현상이 심하였다.

Table 2. Selectivity of products over metal-loaded in HZSM-5 at 550°C
(W/F=0.208 g cat hr/L , partial pressure of n-butane : 0.5 atm)

	HZSM-5	Pd(1) /HZSM-5	Ce(1) /HZSM-5	Ni(0.5) /HZSM-5	Ni(1) /HZSM-5
Conversion	12.56	16.11	9.38	10.28	8.75
Selectivity					
Methane	9.42	11.43	10.84	11.04	12.89
Ethane	17.01	15.01	17.43	14.51	13.97
Ethylene	21.56	23.77	23.54	23.59	21.84
Propane	4.64	3.78	2.23	3.21	2.12
Propylene	27.79	28.48	27.93	29.20	31.55
iso-Butane	1.00	0.72	0.96	0.58	1.13
Butene-1	10.62	9.66	9.59	10.07	9.53
trans-Butene-2	4.55	4.11	4.29	4.48	4.50
cis-Butene-2	3.41	3.04	3.18	3.32	3.33
Olefin/Paraffin ratio					
C ₂ ⁻ / C ₂	1.27	1.58	1.35	1.63	1.56
C ₃ ⁻ / C ₃	5.99	7.53	12.52	9.11	14.89
C ₄ ⁻ / C ₄	18.58	23.35	17.77	30.81	16.27
Total	2.12	2.23	2.18	2.41	2.35

금속을 담지시킨 제올라이트 촉매의 암모니아 TPD 실험 결과 강산점의 피크의 크기가 감소하는 경향을 확인하였다.

참고문헌

1. Greensfelder, B. S., Voge, H.H. , and Good, G.M. , *Ind.Eng. Chem.* **41**, 2573(1949)
2. E.A. Lombardo, R. Pierantozzi, and W. Keith Hall, *J.Catalysis.*, **110**,171(1988)
3. J.Abbot and B.W. Wojciechowski, *J.Catalysis.*, **113**,1(1988); **115**,1(1989)
4. R. Shigeishi, A. Garforth, I.Harris, and J.Dwyer, *J.Catalysis*, **130**,423(1991)