

2차 세공이 형성된 모더나이트상에서 진공 가스유의 분해 활성과 가솔린 선택성

이 경환, 하 백현
한양대학교 공과대학 화학공학과

The Gasoline Selectivity and Cracking Activity for VGO on Modified Mordenite with Secondary Pore

Kyong-Hwan Lee and Baik-Hyon Ha
Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

서론

제올라이트상의 탄화수소 반응에서 제올라이트를 산 또는 스팀등을 처리하여 표면의 성질과 세공구조를 변형시켜 연구하였다[1-3]. 세공 형태의 변화는 반응 물질이 세공 내부로의 확산 한계 때문에 활성과 선택성에 영향을 준다. Weisz[4]의 연구에서 작은 세공을 가진 CaA는 노말-부탄올의 탈수소화 반응만 일어나고 큰 세공을 가진 CaX는 노말-부탄올뿐만 아니라 이소-부탄올의 탈수소화 반응도 잘 일어났다. Cormal[5]등의 연구에서는 큰 세공을 갖도록 변형된 제올라이트 Y와 수소형으로 이온 교환된 HZSM-5상에서 노말-헵탄의 분해 반응 결과 제올라이트의 세공 형태에 따라 반응 생성물의 분포가 변하였다. 불산 처리는 저분자의 이성화, 알킬화 그리고 분해 반응에서 높은 활성을 얻는다고 연구되었고[6,7] 스팀 처리는 Fluid catalytic cracking(FCC)촉매에 사용된 제올라이트 Y를 스팀처리하여 생성물의 선택성 개선에 이용되고 있다[8]. 이 연구는 미세공인 모더나이트를 스팀과 불산으로 처리하여 모더나이트의 표면 성질과 세공 크기를 변형시켜 큰 분자인 진공가스유를 분해 반응시켜 활성과 가솔린 선택성 등 생성물의 성상 변화를 연구하였다.

실험

촉매의 제조

나트륨형 모더나이트(Zeolon 900)를 이온 교환과 수세 그리고 소성하여 수소형 모더나이트를 제조하였다. 수소형 모더나이트를 100%스팀으로 500°C에서 3시간 동안 처리한후 소성하여 SM_{6.5}를 만들었다. SM_{6.5}을 1.5N과 2.5N 불산용액에 넣고 상온에서 처리하여 전기 음성도가 큰 불소이온을 수산기와 이온 교환시켰고 또한 구조의 알루미늄뿐만 아니라 일부의 실리카를 제거하여 세공 크기를 조절하였으며 이를 FM_{숫자a}로 나타냈다. FM_{숫자a}는 더욱 더 중세공경을 발달시키고 표면에 약하게 결합된 불소를 제거하기 위해 다시 500°C에서 100%스팀으로 3시간 동안 처리하였고 소성하여 최종 촉매인 FM_{숫자b}를 제조하였다. 제조된 촉매에서 아래 첨자의 숫자는 SiO₂/Al₂O₃의 무게비이고 a와 b는 SM_{6.5}를 불산처리한 경우와 SM_{6.5}를 불산처리후 스팀처리한 경우를 각각 나타내고 있다.

촉매의 특성 분석과 반응 실험

변형된 모더나이트의 평균 Si/Al비는 XRF로 분석하였고 표면의 Si/Al비는 XPS를 사용하여 분석하였다. 단위 격자 상수는 XRD분석에 의해 (0100), (680),

산량의 변화

Fig. 1의 A는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 무게비의 변화에 따라 상온에서 흡착된 피리딘을 150°C에서 탈착한후의 Bronsted산량 변화를 나타내고 있다. 마지막 처리가 불산인 경우는 탈알루미늄에 의한 산량 변화가 적었으나 스팀의 처리의 경우는 불산 처리의 경우와 같은 무게비에서 비교해 보면 급격히 감소하였다. 이는 내부의 구조 알루미늄이 외부로 이동하여 내부의 구조에 있는 Bronsted산점이 제거되는 것으로 생각된다.

Fig. 1의 B는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 무게비 변화에 따라 상온에서 흡착된 피리딘을 150°C에서 탈착한후의 Lewis산량의 변화를 나타내고 있다. 불산을 처리한 경우는 Lok[7]의 연구에서 알 수 있듯이 AlF_3 , $\text{AlF}_2(\text{OH})$ 그리고 $\text{AlF}(\text{OH})_2$ 와 같은 Lewis산점이 생겨 이 산점의 산량은 약간 증가하고 있다. 그러나 스팀 처리한 경우는 구조의 탈알루미늄에 의해 산량이 감소하고 있다.

진공 가스유의 분해 반응

Fig. 2은 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 무게비 변화에 따른 마지막 처리가 불산 처리의 경우와 이를 다시 스팀 처리한 경우에 대한 진공가스유의 분해 활성을 나타내고 있다. 불산 처리의 경우에는 무게비가 증가함에 따라 전화율이 증가하고 있다. 이 경우의 산량에서 Lewis산량은 약간 증가하고 있지만 Bronsted산량은 감소하고 있다. 세공 용적에서는 미세공과 중세공의 용적은 증가하는 것으로 세공 용적의 영향이 크음을 알 수 있다. 특히 불산 처리한 것을 다시 스팀 처리한 경우는 불산 처리한 경우보다 Bronsted산량과 Lewis산량이 작지만 중세공의 용적은 발달되어 전화율이 높았다. 따라서 제올라이트상에서 큰 분자인 중질유의 분해 반응은 산점이 있는 세공 내부로의 큰 분자가 접근하기 위해 세공경의 영향을 받을 수 있다.

감사

이 연구는 포항공과대학의 RCCT 재정 지원으로 연구를 수행하였다. 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. Raatz, F., Freund, E. and Marcilly, C.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **79**, 229(1983).
2. Van Geem, P. C., Scholle, K. F. M., van der Velden, G. P. M. and Veeman, W. S.: *J. Phys. Chem.* **92**, 1585(1988).
3. Goovaerts, F., Vansant, E. F. and Pilippaerts, J.: *Phy. Chem. Soc. Faraday Trans.* **85**, 3675(1989).
4. Weisz, P. B.: *Pure & Appl. Chem.*, **52**, 2091(1980).
5. Corma, A., Monton, J. B. and Orchilles, A. V.: *Appl. Catal.*, **16**, 59(1985).
6. Ghosh, A. K. and Kydd, R. A.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **27**(4), 539(1985).
7. Lok, B. M., Gortsema, F. P., Messina, C. A. Rastelli, H., and Izod, T. P. *J. Am. Chem. Soc., Div. Petrochem., Prepr.*, **27**, 470(1982).
8. Gnep, N. S. and Guisnet, M.: *Ibid.*, (5-6,pt.1), 435(1977).
9. Ghosh, A. K. and Kydd, R. A.: *J. of Catal.* **103**, 399(1987).

(004), (713), (1000), (534), (843), (882)면의 hkl값과 d값을 orthorhombic식에 대입하여 구하였다. 시료의 비표면적, 세공 용적 변화와 중세공경(1.7nm<세공 크기<20nm) 분포는 질소 가스의 흡/탈착량을 측정하여 구하였다. 시료의 구조 변화는 KBr에 대하여 시료가 1.5wt% 되도록 혼합하여 제조한 wafer를 400-1300cm⁻¹범위의 IR로 측정하였다. 또한 표면 산 성질은 3000-4000cm⁻¹범위의 수산기밴드의 변화와 피리딘을 상온에서 흡착한후 탈착 온도를 변화시키면서 Bronsted산점과 Lewis산점의 변화과정을 IR로 측정하였다.

반응 실험은 ASTM 방법으로 제조한 미소 반응기에 촉매를 넣고 질소가스로 흘려보내면서 500℃까지 올려 전처리한후 미량 주입기로 진공가스유를 주입하여 고정층 촉매 반응을 실시하였다. 생성물인 액체와 기체량을 측정하고 각각의 성분은 Shimadzu사인 GCMS-QP5000인 질량 분석기로 확인하였고 GC-14A에 설치된 capillary column으로 기체와 생성물중의 가솔린을 분석, 정량하였으며 HT-SIMDIST로 액체 생성물을 가솔린, 케로진 그리고 디젤으로 구분하여 분석하였다.

결과 및 고찰

비표면적과 세공용적의 변화

Table 1은 마지막 처리가 불산인 경우(a)와 스팀의 경우(b)에서의 질소 흡착으로부터 구한 비표면적과 세공용적의 변화를 나타내고 있다. SM_{6.5}는 BET비표면적이 500 m²/g이고 미세공 표면적은 490 m²/g으로 대부분이 미세공이었다. HM_{14a}와 FM_{18.5a}는 SM_{6.5}에 비해 미세공 표면적과 중세공 표면적이 점차 증가하였다. FM_{14a}와 FM_{18.5a}를 다시 스팀처리한 FM_{14b}와 FM_{19b}는 미세공 표면적은 감소하였으나 중세공의 표면적은 증가하였다. 이와 같은 현상은 미세공과 중세공 용적에서도 같은 경향을 보이고 있다. SM_{6.5}을 불산처리함으로써 모더나이트의 골격 구조에 있는 알루미늄 산화물뿐만 아니라 일부의 실리콘 산화물이 구조에서 제거되면서[6, 9] 미세공이 형성되고 일부의 미세공은 중세공으로 전환됨에 따라 미세공과 중세공이 발달되는 것으로 생각된다. 그러나 불산처리된 것을 다시 스팀처리한 경우는 내부의 구조 알루미늄이 외부로 이동함에 따라 불산처리에 의해 형성된 미세공이 중세공으로 변화되어 미세공은 감소하고 중세공은 증가함을 알 수 있다.

Table 1. Surface areas and pore volumes over the mordenites treated by steaming and HF.

Catalysts	Surface area(m ² /g)			Pore volume(cc/g)		
	BET	Micro-	Meso-	Micro-	Meso-	Total
SM _{6.5}	500	485	15	0.1858	0.0312	0.2170
FM _{14a}	571	545	26	0.2142	0.0499	0.2641
FM _{14b}	531	459	71	0.1804	0.0976	0.2780
FM _{18.5a}	508	561	37	0.2215	0.0693	0.2908
FM _{19b}	480	415	65	0.1620	0.1033	0.2696

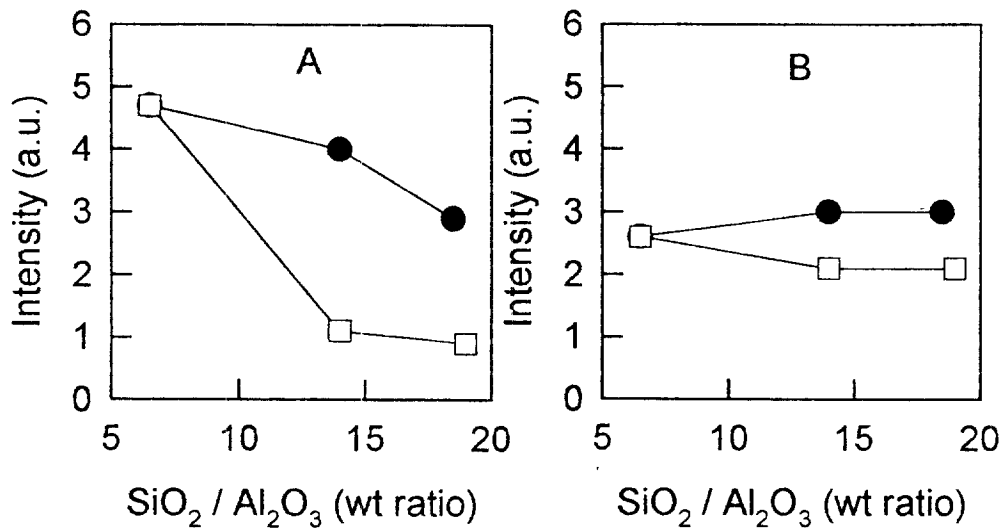


Fig. 1. The change of Bronsted acid sites(A) and Lewis acid sites(B) as a function of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ weight ratio.

● : HF, □ : HF/Steaming.

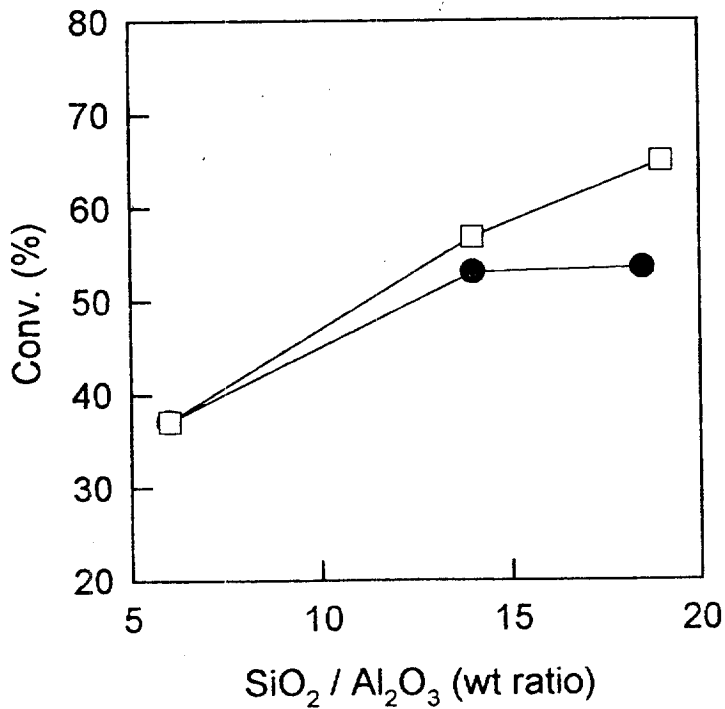


Fig. 2. The conversions of VGO on modified mordenites treated by HF (●) and HF/Steaming (□).