

Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 n-Heptane의 수소첨가 분해반응에 관한 연구

정광덕 · 김경림

연세대학교 공과대학 화학공학과

(1985년 5월 24일 접수, 1985년 7월 25일 채택)

A Study of n-Heptane Hydrogenolysis over Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts

Kwang Deog Jung and Kyung Lim Kim

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

(Received 24 May 1985 ; accepted 25 July 1985)

요 약

Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 n-heptane의 수소첨가 분해반응을 350°C - 400°C, 10⁵Pa - 50 × 10⁵Pa의 범위에서 행하였다. 촉매는 500°C, 30 × 10⁵Pa의 조건에서 수소를 53 L/hr로 보내주어 환원시킴으로써 활성화 되었다.

반응의 주 생성물은 methane과 hexane이었고 이 반응의 속도단계는 350°C에서는 표면반응과 생성물의 탈착, 375°C에서는 생성물의 탈착이었다.

이 반응의 차수는 n-heptane에 대해서 외관상 1차였고 외관상 활성화 에너지는 26.13 kcal/mole이었다.

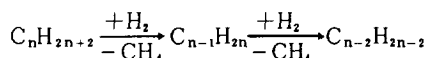
Abstract -- The hydrogenolysis of n-heptane was studied over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts in a fixed bed flow reactor. The ranges of operating conditions were between 350°C and 400°C in temperature and from 10 to 50 × 10⁵ Pa in total pressure, respectively. The catalysts were activated by reduction with the flow of 53 L/hr of H₂ at the temperature of 500°C and the pressure of 30 × 10⁵ Pa.

The main products were methane and hexane. The rate determining step was found to be surface reaction and desorption of the products at the temperature of 350°C, and it was desorption of the products at the temperature of 375°C. The apparent reaction order was first with respect to the concentration of n-heptane and the apparent activation energy was 26.13 Kcal/mole.

I. 서 론

수소첨가 분해반응은 1950년대 이후 석유 정제공업에서 중요한 위치를 차지하게 되었으며 이것을 이용하면 원료와 소비물질간에 탄력성을 부여하는 등의 많은 잇점이 있으므로 수소첨가 분해반응의 공정용량은 해마다 늘어나고 있다. 현재, 수소첨가 분해공정에서 사용되고 있는 촉매로는 Ni, Pt, Fe, W 등의 금속류를 alumina, silica-alumina, zeolite 등의 담체에 함침시켜 사용하거나 함침시킨 것을 황화처리하여 사용하고 있다. 그중 Ni는 보통의 수소첨가 기능을 가지고 있으며 Pearson(11)의 Lewis 산점 분류방법에서 "Borderline"에 속하며 전자 받게성질을 가지고 있다.

Richardson(13)은 자신이 만든 촉매에서 담지된 Nickel의 35%가 분해를 촉진시키는 기능을, 65%가 수소첨가-탈수소화 기능을 가진다고 발표한 바 있다. 1947년 Hansel과 Ipatieff(4, 5)가 Ni/SiO₂ 촉매상에서 neo-hexane 등의 수소첨가 분해반응을 통하여 methane이 선택적으로 분해 생성된다는 것을 발표한 이후에 Sinfelt등(14, 16, 18)은 ethane, Shephard(15)는 propane, Kikuchi와 Morita(7, 8), 菊地英一등(19-21)은 각각 pentane, hexane의 수소첨가 분해반응을 통하여 담지된 촉매상에서 alkane의 수소첨가 분해반응은 비교적 낮은 온도에서 다음의 반응기구로 methane이 선택적으로 분해생성됨을 발표하였다.



본 실험에서는 Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 n-heptane의 수소첨가 분해반응을 통하여 product distribution에 대한 WHSV, 온도, H₂/HC, 압력의 영향을 주로 연구하였다.

II. 실험

촉매는 함침법을 사용하여 제조하였다. Ni(NO₃)₂·6H₂O 용액을 10% Ni/ γ -Al₂O₃, 20% Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매가 되도록 정량한 후 γ -Al₂O₃에 함침시킨 후 110℃에서 밤새 건조시키고 450℃에서 12시간 소성시킨 것을 촉매로 사용하였다. 소성 후 촉매는 검은 회색을 나타내었다.

X-ray 회절분석기를 사용하여 본 촉매에 사용한 담체가 γ -Al₂O₃이고, 제조촉매가 NiAl₂O₄임을 확인하였고 세공부피, 평균세공반경, 공극도, 표면적 등의 물성치는 Mercury Porosimeter (Pore 3100, Micromeritics), Surface Area Analyser (Micromeritics)로 측정하였다. 측정된 물성치는 Table 1에 나타내었다.

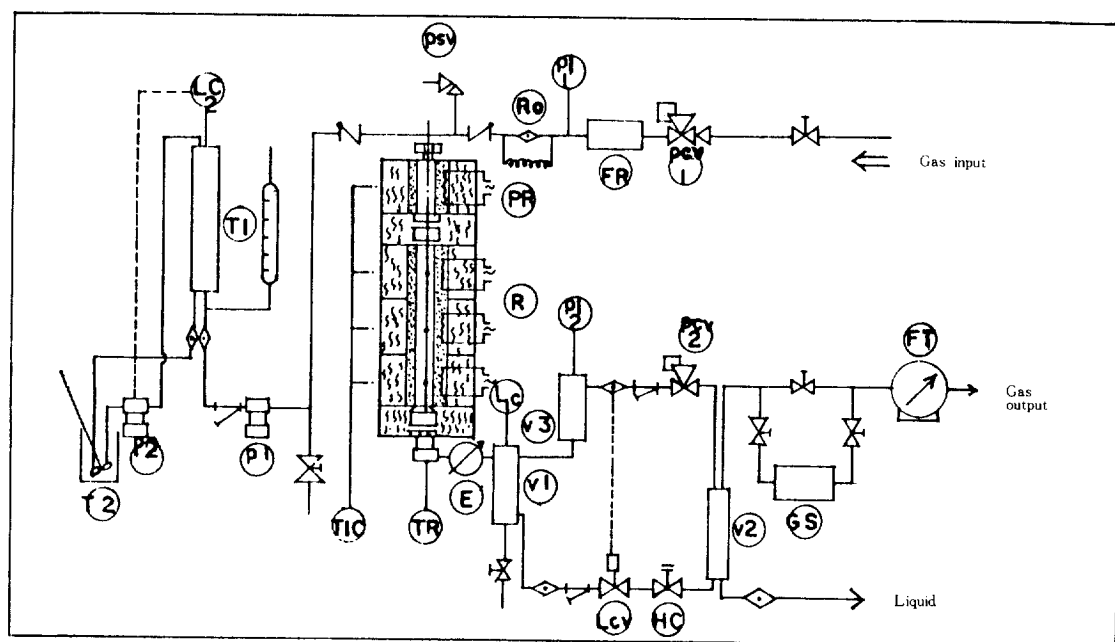
실험에 사용한 n-heptane은 Junsei사 1급시약으로 액체용 G. C. column으로 99%임을 확인하였고 수소는 대한수소 상사제품으로 99.9% 이상의 것을 사용하였다. 실험장치는 I. F. P.의 Catatest (Model "C")이며 반응장치는 Fig. 1에 나타내었다.

실험방법은 다음과 같다.

50~80 mesh의 촉매를 물질전달과 열전달 저항을 최대한 억제하기 위하여 촉매 10 ml를 carborundum (Sic)로 회석하여 50 ml로 만든 후 반응기의 촉매층에 장진하였다. 장진한 촉매를 반응전에 500℃, 30 × 10⁵ Pa의 조건에서 12시간동안 수소를 53 L/hr로 공급하여 환원시킴으로써 활성화시켰다. 반응은 반응조건을 고정시킨 후 환원분위기에서 시료를 공급하여 수행하였다. 반응생성물중 기체는 gas sampler로 채취하여 G. C.로 분석하였고 기체의 유량은 wet test meter로 측정하였다. 액체생성물은 L. P. separator에서 채취하여 분석하였고 유량은 일정시간동안 채취된 액체의 부피를 측정하여 정하였다.

Table 1. Physical properties of catalysts.

Items	γ -Al ₂ O ₃	10%	20%
		Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Ni/ γ -Al ₂ O ₃
Surface area (m ² /g)	116.8	86	83
Pore volume (ml/g)	0.655	0.473	0.359
Mean pore dia. (Å)	7,300	1,500	870
Bulk density (g/ml)	0.720	0.869	1.013
Apparent density (g/ml)	1.360	1.475	1.670
Porosity	0.471	0.411	0.401
Pellet size (μm)	177-297	177-297	177-297



◇	Ball valve	P-1	Metering pump	R	Stainless steel reactor
⊥	Stop-cock	P-2	Supply pump	RO	Capillary tube
E	Condenser	PCV-1	Pressure reducing regulator	T-2	Supply tank
FR	Gas mass flowmeter	PCV-2	Back pressure regulator	T-1	Feed tank
PT	Gas meter	PI-1, PI-2	Pressure gauges	GS	Gas sampler
HC	Metering manual valve	↗	Non return valve	TIC	Temperature regulator
LCV	Level control electrovalve	⌞	Filter	TR	Temperature recorder
LC-1	HP separator level controller	PR	Preheater	V-1	HP separator
LC-2	Feed tank level controller	PSV	Pressure safety valve	V-2	LP separator
				V-3	HP separator

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

분석은 Gas Chromatography (Shimadzu G. C. - 7A)를 이용하여 F. I. D.로 하였고 기체용 column으로는 20% hexadecane/chromosorb P (1.5m)를 사용하여 external standardization method로 C₁~C₇까지 분석하였고 액체는 액체용 column으로 15% hexadecane/chromosorb W (1m)의 것을 사용하여 normalization method로 C₃~C₇까지 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

본 논문에서는 전화율(X), 반응속도(r), 선택도(Si)를 다음식에 의해 각각 구하였다.

$$X = \frac{C_1 + 2C_2 + 3C_3 + 4C_4 + 5C_5 + 6C_6}{C_1 + 2C_2 + 3C_3 + 4C_4 + 5C_5 + 6C_6 + 7C_7} = \frac{\sum_{i=1}^6 iCi}{\sum_{i=1}^7 iCi}$$

$$r = dX/d(W/F) = \frac{F}{W} \cdot X$$

$$Si = 7 \times Ci / \sum_{i=1}^6 iCi$$

선택도는 전화된 n-heptane에 대한 생성물 i성분의 몰비를 나타내며 최대값은 methane의 경우 7, ethane의 경우 3, propane의 경우 2, butane, pentane, hexane의 경우 각각 1이다.

만일, 반응이 C₇H₁₆ → C₆H₁₄ → C₅H₁₂의 연속반응으로 진행된다면 다음에 정의된 식의 값이 1이 되며 따라서 이 식으로 연속반응기구의 타당성을 검증하였다.

$$C_1 / \sum_{i=2}^6 (7-i)Ci$$

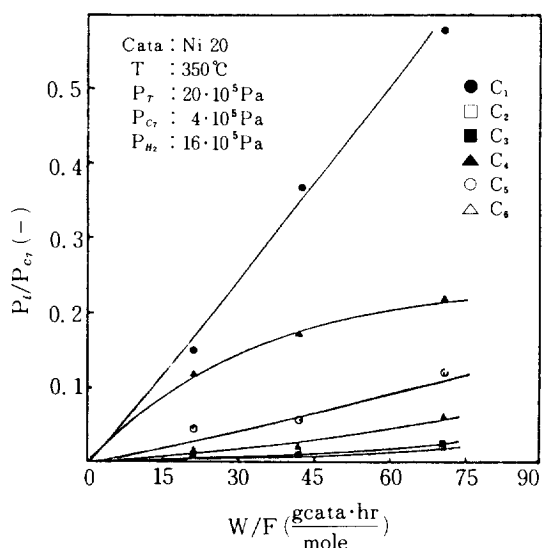


Fig. 2. Product distribution(1).

III - 1. 예비 실험

반응기 내부에 caborundum만을 채우고 본 실험의 반응범위보다 높은 온도인 450°C에서 n-heptane을 수소첨가하여 반응시킨 결과 어떠한 반응도 일어나지 않았으며 따라서 본 실험조건에서는 열분해가 일어나지 않았음을 확인하였다. 그리고, 수소첨가 분해반응에서 반응시작 후 30시간 이후에 급격히 떨어지던 촉매의 활성이 비교적 안정화되었으며 따라서 반응시작 후 30시간 이후의 자료를 토대로 분석하였다. 촉매가 불활성화된 후에 상온에서 수소로 불활성촉매를 건조시킨 후 환원조건인 $30 \times 10^5 \text{ Pa}$, 500°C에서 수소를 53 L/hr로 공급시킨 결과 메탄 > 에탄 > 프로판의 순서로 기체가 생성되었으며 이것은 촉매의 불활성원인이 촉매의 표면에 탄소가 축적되기 때문임을 나타내고 있다. 본 실험조건에서 물질전달의 영향은 Weisz와 Prater[17]의 criteria를, 열전달의 영향은 Anderson[1]이 제시한 criteria를 사용한 결과 반응속도에서 물질전달과 열전달의 영향은 무시할만 하였다.

III - 2. 온도의 영향

온도의 영향은 온도를 350°C ~ 400°C로 변화시켜 가며 관찰하였다. 반응결과 350°C에서는 이성질체가 발견되지 않았으나 375°C에서는 나타났다. 이것은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 약한 산점이 있기때문인 것으로 생

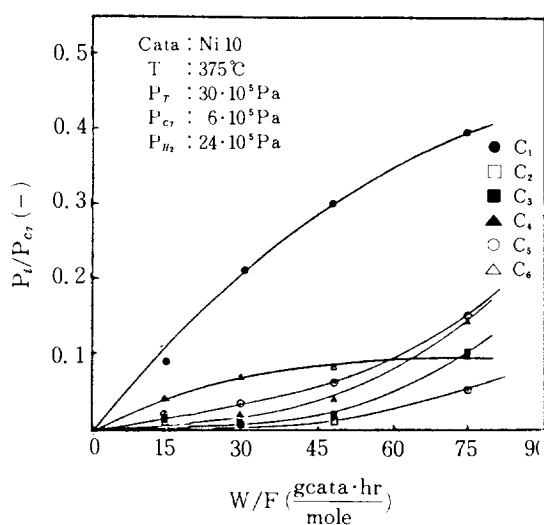
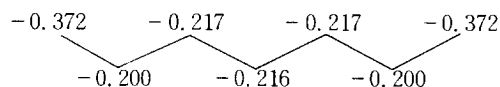


Fig. 3. Product distribution(2).

각되나 생성량이 비교적 작으므로 분석에서는 무시하였다.

반응 생성물의 분포는 350°C, 375°C 각각에 대해 Fig. 2와 Fig. 3에 도시하였다. 각각의 분포도에서 methane이 선택적으로 분해되고 접촉시간이 증가함에 따라 hexane의 양이 증가하였다가 감소하는 것을 알 수 있다. Hoffman[6]에 따르면 알칸분자의 음이온 부하는 primary C > secondary C > tertiary C의 순서로 감소하며 quaternary C는 양이온의 부하를 갖는다. 그에 따라 헵탄의 부하를 계산하면 다음과 같다.



Levitskii등[9]은 이런 관점에서 알칸분자의 Ni촉매 상에서의 수소첨가 분해반응에서 주로 메탄이 생성되는 것은 전자밀도가 큰 primary C 원자가 전자받게 성질을 가진 Ni에 선호적으로 흡착하기 때문인 것으로 설명하였다.

Hexane의 양이 감소하는 것은 첫 반응에서 생성된 hexane이 접촉시간이 증가함에 따라 재흡착하여 2차 분해가 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 온도에 따른 생성물의 분율, 선택도등은 Table 2에 나타냈으며 반응분포에서도 보이듯이 350°C에서의 $C_1 / \sum_{i=2}^6 (7-i) C_i$ 의 값이 1에 비교적 근사한 값을 나

Table 2. Effect of H₂/H.C. ratio and temperature.

Temp.	Total Pressure	$\frac{H_2}{H.C.}$	X	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	$\frac{C_1}{\sum_{i=2}^6 (7-i) C_i}$	C _i
350 (°C)	20 (× 10 ⁵ Pa)	4	0.46	1.940	0.065	0.058	0.116	0.250	0.501	1.01	Si
				0.661	0.022	0.020	0.039	0.086	0.172		fi
"	"	"	0.25	1.431	0.042	0.032	0.075	0.233	0.660	0.85	
				0.582	0.017	0.013	0.031	0.094	0.271		
"	"	"	0.20	1.243	0.038	0.033	0.081	0.234	0.902	0.72	
				0.541	0.077	0.014	0.035	0.099	0.303		
"	"	7.5	0.43	1.901	0.053	0.049	0.096	0.232	0.554	1.08	
				0.664	0.018	0.017	0.033	0.081	0.190		
"	"	"	0.38	1.592	0.046	0.043	0.088	0.228	0.622	0.92	
				0.614	0.035	0.017	0.034	0.084	0.242		
"	"	"	0.23	1.106	0.040	0.046	0.103	0.225	0.704	0.60	
				0.516	0.002	0.021	0.047	0.098	0.323		
375	"	4	0.49	3.458	0.112	0.095	0.123	0.172	0.281	1.81	
				0.862	0.027	0.024	0.034	0.043	0.072		
"	"	"	0.37	3.172	0.115	0.112	0.136	0.172	0.334	1.64	
				0.791	0.026	0.023	0.031	0.042	0.084		

타내고 있으며 이는 이 반응조건에서는 연속반응기구가 타당하나, 375°C에서는 이 값이 1을 많이 초과하고 있으며 고온에서 methane의 생성이 급증함을 의미한다. Perkins와 Phillips[12]는 methane의 생성이 매우 높은 경우는 활성화된 알칸분자가 첫 반응후 탈착하지 않고 계속 강하게 흡착되어 분해되는 것으로 설명하였다. 이것은 이 조건에서 이 반응의 율속단계가 생성물의 탈착이라는 것과 맥락을 같이 하고 있다.

접촉시간에 대한 반응속도의 관계는 Fig. 4에 나타내었다. n-Heptane에 대한 수소비가 일정한 경우 반응속도는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$r = dW/d(W/F) = k(1-X)^n$$

이 반응의 외관상 반응차수가 1차인 경우 양변을 적분하면 다음과 같다.

$$W/F = \frac{1}{k} \ln(1/(1-X))$$

따라서, W/F에 대해 $\ln(1/(1-X))$ 를 그래프로 나타낸 결과 직선을 얻을 수 있었으며 그에 따라 이

반응의 차수는 n-heptane에 대하여 외관상 1차임을 알 수 있었다. 이 반응의 활성화 에너지는 350°C~400°C의 범위에서 Arrhenius plot을 한 결과 활성화 에너지가 26.13 kcal/mole였다.

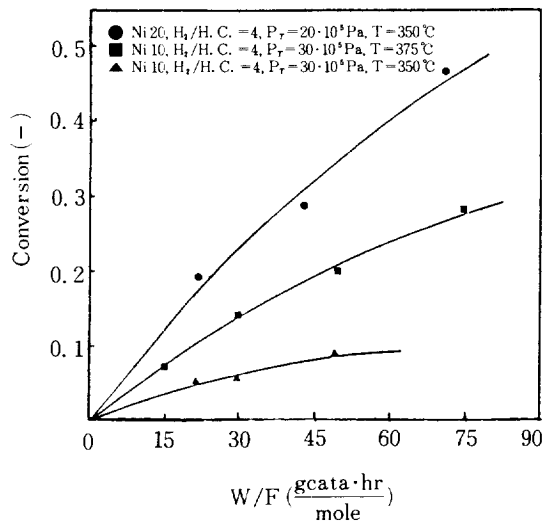


Fig. 4. Effect of contact time.

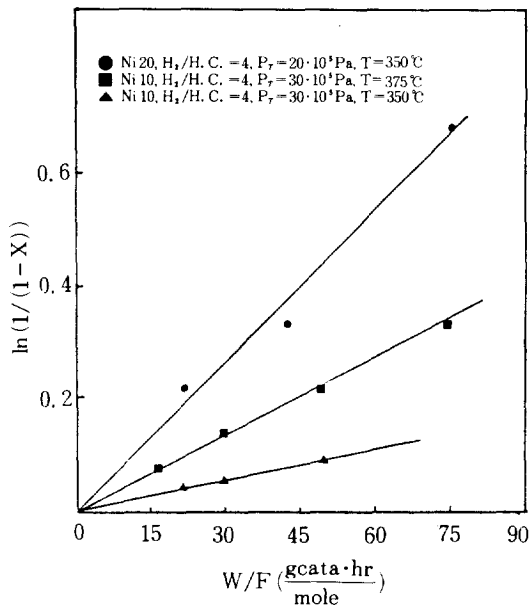
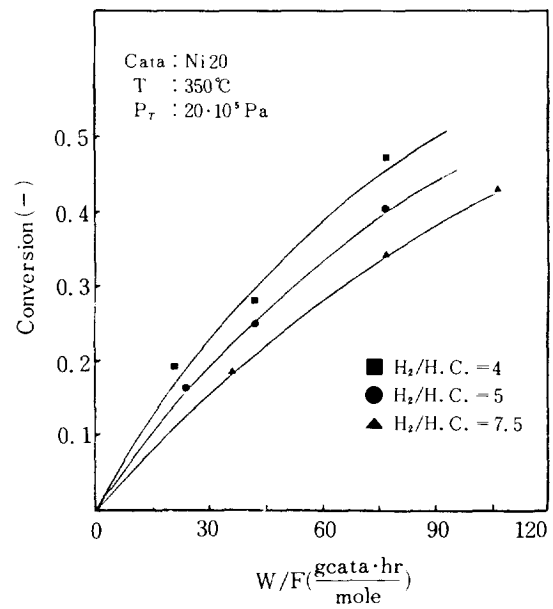
Fig. 5. Plot of $\ln(1/(1-X))$ vs. W/F .Fig. 6. Effect of $H_2/H.C.$ ratio.

Table 3. Effect of the total pressure.

Operating condition		$T=350^\circ\text{C}, H_2/H.C. = 6$				$T=375^\circ\text{C}, H_2/H.C. = 4$		
Pressure ($\times 10^5 \text{ Pa}$)		50	30	20	8	40	30	20
Contact time (s^{-1})		0.30	0.29	0.29	0.29	0.28	0.28	0.28
Conversion (-)		0.11	0.17	0.26	0.28	0.19	0.34	0.49
C_1	fi	0.3815	0.4745	0.6442	0.6443	0.6314	0.6642	0.8161
	Si	0.8611	0.1103	1.8025	1.8885	1.7815	1.9791	3.4612
C_2	fi	0.0851	0.0466	0.0249	0.0278	0.0259	0.0281	0.0263
	Si	0.1933	0.1091	0.0696	0.0815	0.0732	0.0821	0.1132
C_3	fi	0.1115	0.0655	0.0213	0.0304	0.0292	0.0242	0.0221
	Si	0.2541	0.1533	0.0559	0.0892	0.0821	0.0709	0.0954
C_4	fi	0.1337	0.0829	0.0258	0.0511	0.0527	0.0392	0.0292
	Si	0.2684	0.1939	0.0721	0.1498	0.1428	0.1159	0.1219
C_5	fi	0.0741	0.0885	0.0671	0.0861	0.0720	0.0714	0.0413
	Si	0.1682	0.2071	0.1877	0.2522	0.2016	0.2084	0.1736
C_6	fi	0.2241	0.2422	0.2181	0.1604	0.1913	0.1810	0.0660
	Si	0.5118	0.5668	0.6104	0.4702	0.5414	0.5231	0.2821
$C_1 / \sum_{i=2}^6 (7-i) C_i$		0.2382	0.4080	1.0140	0.8631	0.8646	0.9869	1.8013

III - 3. n-Heptane에 대한 수소비의 영향

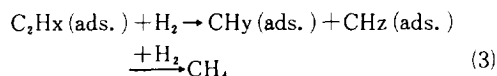
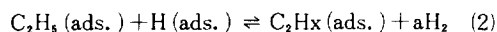
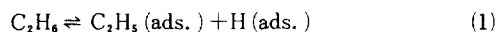
수소첨가 분해반응에 있어서 수소의 분해반응 억제 효과는 여러 논문[8, 20]에서 발표한 바가 있다. 반응속도에 대한 수소비의 영향을 Fig. 6에, 선택도나 반응물에 대한 수소비의 영향을 Table 2에 나타내었다. 그 결과 수소비의 증가는 반응속도의 감소를 가져왔으나 촉매의 활성저하가 억제됨을 관찰할 수 있었다. 이 현상들은 촉매의 표면에 수소와 반응물이 경쟁흡착한다는 것으로 설명이 가능하다. 수소가 n-heptane과 경쟁흡착함으로써 반응물인 n-heptane이 반응할 기회가 적어지며 따라서 반응속도의 감소를 가져오게 되며, 마찬가지로 경쟁흡착한 수소로 인해 촉매표면에 탄소의 축적이 억제됨으로 촉매의 활성저하가 억제된다고 생각된다.

III - 4. 반응압력의 영향

반응압력의 영향은 상압에서 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ 까지 변화시켜가며 관찰하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 반응속도는 압력이 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있었고 반응생성물의 분포는 압력이 증가함에 따라 ethane, propane, butane의 분율이 증가하는 반면 methane의 양이 감소하여 $C_1 / \sum_{i=2}^6 C_i$ (7-i) C_i 의 값이 1이하로 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 methane의 선택적 분해 반응기구만으로는 그 결과를 해석하기 어려우며 heptane의 중간위치에서 분해되는 경우가 비교적 많은 것으로 생각된다. 이것은 압력이 증가함에 따라 담체에 있는 산점의 영향이 증가하여 carbonium ion 기구에 의해 propane, butane의 생성이 증가한 것으로 생각된다.

III - 5. 반응 율속단계의 결정

Cimino 등[3]은 ethane의 수소첨가 분해반응에 대해 다음의 반응기구를 제시하였다.



여기서 그들은 표면반응인 (3)단계가 율속단계임을 보였고 propane에 대해서도 마찬가지로 적용하였다. Shephard[15]는 propane의 수소첨가 분해반응에서 탈착이 율속단계임을 제안하였고 Machiels와 An-

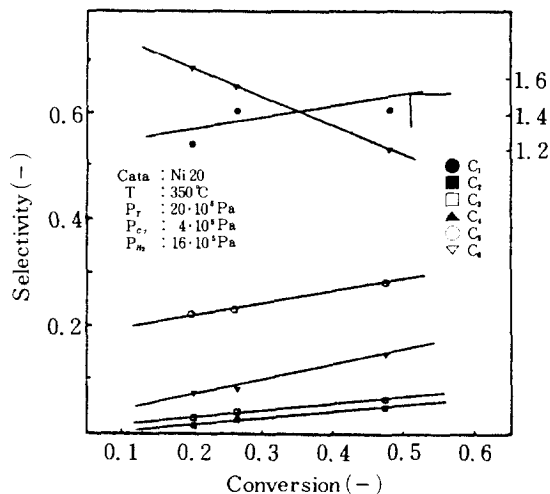


Fig. 7. Effect of temperature on the selectivity(1).

derson[2]은 hexane의 수소첨가 분해반응에서 반응속도는 생성물의 탈착에 의해 제어되며 생성물의 분포는 생성물의 탈착에 의해서만 결정될 수 있다고 하였다. 흡착에 대한 탈착의 용이함은 methane, ethane, ..., hexane으로 갈수록 급격히 감소한다. 반응초기에 methane과 hexane은 서로 상용하여 생성되며 따라서 생성물의 탈착속도가 반응속도가 율속단계인 경우 헥산에 대한 메탄의 선택도 비가 1을 초과하게 된다.

Fig. 7에 나타나 있듯이 350°C의 경우 반응초기 methane, hexane의 선택도 값이 각각 1.24, 0.7이

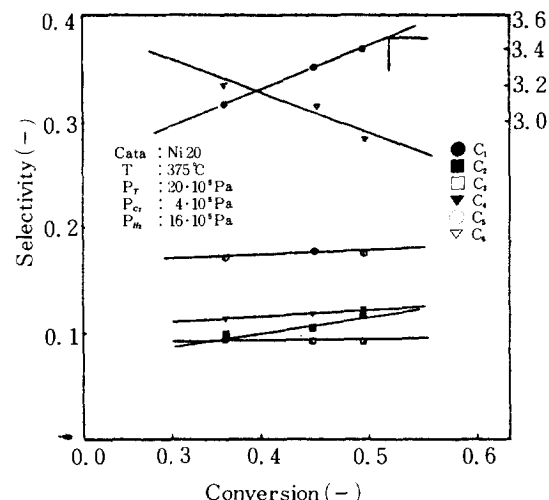


Fig. 8. Effect of temperature on the selectivity(2).

며 따라서 올속단계를 생성물의 탈착과 표면반응으로 보는 것이 타당하며 Fig. 8의 375℃의 경우 반응초기 methane, hexane의 선택도 값이 2.7, 0.39로 생성물의 탈착을 올속단계로 보는 것이 타당하다.

IV. 결 론

본 실험조건에서 γ -Al₂O₃에 담지된 nickel촉매상에서의 n-heptane에 대한 수소첨가 분해반응에 있어서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 반응차수는 n-heptane에 대해 외관상 1차였고 Arrhenius plot에 의해 얻은 활성화 에너지 값은 26.13 kcal/mole이었다.

2. 올속단계는 350℃의 경우 표면반응과 생성물의 탈착, 375℃의 경우 생성물의 탈착이었다.

3. 생성물의 분포는 온도가 증가함에 따라 methane의 생성량은 급증하였고 압력이 증가함에 따라 methane의 생성은 감소하는 반면 propane, butane의 생성이 증가하였다.

NOMENCLATURE

F	: Flow rate of n-heptane, mole/hr
f _i	: Fraction of products except n-heptane
k	: Rate constant, mole/g. sec
Ni10	: 10% Ni/ γ -Al ₂ O ₃ catalyst
Ni20	: 20% Ni/ γ -Al ₂ O ₃ catalyst
P _T	: Total pressure of n-heptane, Pa
P _i	: Partial pressure of i-component, Pa
r	: Reaction rate, mole/g. sec
Si	: Selectivity
T	: Temperature
X	: Conversion
W	: Catalyst weight, g

REFERENCES

1. Anderson, J.B.: *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 147

(1963).

- Anderson, J.R. and Baker, B.G.: *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A, **271**, 402 (1963).
- Cimino, A., Boudart, M. and Taylor, M.S.: *J. Phys. Chem.*, **58**, 796 (1954).
- Hansel, V. and Ipatieff, V.N.: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 345 (1946).
- Hansel, V. and Ipatieff, V.N.: *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 853 (1947).
- Hoffman, R.: *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
- Kikuchi, E. and Morita, Y.: *J. Catal.*, **15**, 217 (1969).
- Kikuchi, E., Morita, Y. and Tsurumi, M.: *J. Catal.*, **22**, 226 (1971).
- Levitskii, I.I., Gyl' Maliev, A.M. and Udal' tzovo, E.A.: *J. Catal.*, **58**, 144 (1979).
- Machiels, C.J. and Anderson, R.B.: *J. Catal.*, **58**, 268 (1979).
- Pearson, R.G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- Perkins, N.D. and Phillips, C.S.G.: *J. Catal.*, **66**, 248 (1980).
- Richardson, T.T.: *J. Catal.*, **21**, 122 (1971).
- Sinfelt, J.H., Taylor, W.F. and Yates, D.T.C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 95 (1965).
- Shephard, F.E.: *J. Catal.*, **14**, 148 (1969).
- Taylor, W.F., Yates, D.J.C. and Sinfelt, J.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2962 (1964).
- Weisz, P.B. and Prater, C.D.: *Advan. Catal.*, **6**, 143 (1954).
- Yates, D.J.C., Taylor, W.F. and Sinfelt, J.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2996 (1964).
- 菌地英一, 森田義郎, 山本研一, 工業化学雑誌, 70卷, 10號, 1662 (1967).
- 菌地英一, 森田義郎, 山本久臣, 山本研一, 工業化学雑誌, 71卷, 10號, 1591 (1968).
- 菌地英一, 森田義郎, 山本研一, 工業化学雑誌, 72卷, 1號, 331 (1969).