

담지된 Ru 계 촉매를 이용한 n-Heptane 의 수소화 분해반응과 이성화반응의 특성

이원묵 · 김경림*

대전공업대학 화학공학과

*연세대학교 화학공학과

(1988년 11월 28일 접수, 1990년 5월 3일 채택)

A Study of Hydrocracking and Hydroisomerization of n-Heptane over Supported Ru Catalysts

Won Mook Lee and Kyung Lim Kim*

Dept. of Chem. Eng., Taejun National Univ. of Tech.

*Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ.

(Received 28 November 1988; accepted 3 May 1990)

요 약

Ru/La-Y 계 촉매를 이용하여 n-heptane 의 수소화 분해반응과 이성화반응 특성을 연구하고자 하였으며, 실험장치는 고압고정층 연속흐름식 촉매반응 장치인 CATATEST 가 사용되었다. 수첨기능이 우수한 코발트와 니켈이 이원소촉매의 한 원소로 사용되었다.

실험결과로써 활성도 크기는 Ni-Ru > Co-Ru > Ru 순이었으며, 이원소촉매로서 코발트와 니켈이 담지된 촉매는 수소화 분해반응과 이성화반응의 활성도를 증가시켰으며, 이차 분해반응을 크게 억제하였다. 모든 촉매상에서 일어난 반응은 탄소양이온 반응기구에 의해 분해되었으며, 니켈과 코발트가 첨가된 촉매는 촉매표면의 코크형성을 억제하였다. 촉매 불활성화 실험을 통하여 촉매표면의 코크와 활성점의 비가역결합과 활성점의 소결현상이 촉매의 불활성화 요인으로 확인되었으며, 니켈과 코발트 원소에 의해 불활성화를 크게 억제시켰다. 또한 각 촉매상에서 전체반응에 대한 turnover number 를 비교한 결과, 모든 반응은 structure-sensitive 반응으로 밝혀졌다.

Abstract—The hydrocracking and hydroisomerization of n-heptane were studied over Ru/La-Y based catalyst, and as an experimental apparatus a CATATEST minipilot licensed by IFP was used in this study.

Co and Ni were used as promoters, so the effects of promoters impregnated into the prepared catalyst were observed. The results showed that the order of the magnitude of activity of each catalyst was Ni-Ru > Co-Ru > Ru-catalysts, and that the promoters Ni and Co increased the activity of hydrocracking and isomerization, and they had an inhibiting effect on the secondary splitting.

Through an experiment on the deactivation of catalysts, it was confirmed that coke formation on the catalysts surface and sintering of active sites deactivated the catalysts.

In a study of the turnover number of each catalyst used in hydrocracking, it was revealed that all of the reactions were structure-sensitive.

1. 서 론

최근 석유의 소비추세는 자동차, 항공기 산업의 발달로 인한 경질유의 수요가 급격히 증가하고, 발전소 및 산업용 액체연료의 석탄, 천연가스, 원자력연료의 대체에 의한 연료 다변화 정책으로 인하여 중질유 수요가 상대적으로 감소하기 때문에 유종별 석유수급의 불균형이 가속화되고 있다[1, 2].

인여 중질유를 경질유로 전환하기 위하여 국내 일부 정유회사에서는 수소화 분해공정(hydrocracking process)의 도입을 서두르고 있는 실정이다.

석유의 수소화 분해공정은 원료와 소비물질간에 탄력성을 부여하고, 반응조건의 변화 등 공정자체가 주는 유연성과, 촉매의 특성 변화에 의한 유연성, 그리고 원료의 물리적, 화학적 성질 등 원료와 생성물 관점에서 본 유연성이 공정의 독특한 장점으로 알려지고 있다[2]. 따라서 이 공정은 활용도가 높기 때문에 현재 선진국에서 중질유를 경질유로 전환하는 공정에 많이 사용되고 있는 추세이다.

석유의 수소화 분해공정에서 일어나는 반응은 수소화 분해반응(hydrocracking), 이성화반응이 주로 일어나며 이 밖에도 고리화반응, 알킬화반응, 중합반응 및 반응기구가 복잡한 불균등화반응 등이 있다[2, 3].

수소화 분해공정에 사용되는 촉매는 주로 VI B 족과 VIII B 족의 전이금속 원소들이며 그 담체로는 산도가 비교적 큰 제올라이트계와 경우에 따라서는 실리카, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 다공성의 산도가 약한 것들도 사용된다.

수소화 분해공정에서 일어날 수 있는 생성물의 재흡착에 의한 이차 분해반응은 석유의 가스유분을 많이 생성시켜 경제성을 감소시키고 있다[2].

또한 촉매표면에서 탈수소반응에 의한 다핵다환 화합물인 코크생성은 촉매의 불활성화를 가속시키는 것으로 알려지고 있다[4, 5]. 따라서 본 연구에서는 La로 이온교환된 Y형 제올라이트 담체상에 루테튬을 담지시킨 촉매와 이 촉매에 수첨기능이 우수한 니켈과 코발트를 각각 담지시킨 이원금속 촉매상에서 수소화 분해반응과 이성화반응의 특성을 비교 연구하고자 하였다.

본 연구에서의 연구내용은 첫째로, 제조된 Ru/La-Y, Co-Ru/La-Y 그리고 Ni-Ru/La-Y 촉매의 활성도와 선택도를 비교하였으며, 둘째로 수첨기능이 우수한 코발트와 니켈이 다핵다환의 코크의 생성억제효과를 해석하였으며, 셋째로 코발트와 니켈이 이차 분해반응의 억제효과를 어떻게 나타내는지 검토하였다. 넷째로 반

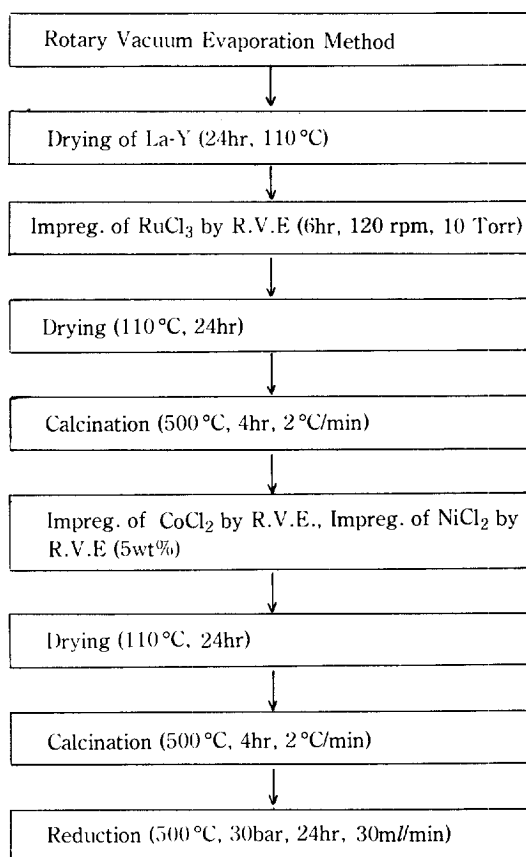


Fig. 1. Flow diagram of catalysts preparation.

응에 사용하기 전후의 촉매를 수소에 의한 화학흡착 실험을 통하여 촉매의 turnover number를 측정하고 수소화 분해반응과 이성화반응이 structure sensitive 반응인지 structure insensitive 반응인지의 여부를 검토하였다.

2. 촉매 제조 및 물성 측정실험

2-1. 촉매 제조

촉매 제조는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 일부 이온교환 및 일부 함침에 의해 담지될 수 있는 과잉용액 함침법에 의하여 제조하였으며, 함침장치는 감압회전식 증류기(rotary vacuum evaporator)를 사용하였다.

이원소촉매 제조를 위하여 2단 함침법을 사용하였다. 루테튬 촉매의 제조시약은 Aldrich Chem.사의 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 정량하여 증류수에 용해시켜 사용하였으며 Aldrich Chem.사의 CoCl_2 , NiCl_2 시약을 사용하여 이원소촉매를 제조하였다. 각각의 방법에 따라 함

Table 1. Notation of catalysts

Catalyst	Contents	Composition	Method of Preparation
RRC		Ru 1wt%/La-Y	Rotary vacuum evaporation
RRNC		Ru 1wt%-Ni 5wt%/La-Y	Ratary vacuum evaporation
RRCC		Ru 1wt%-Co 5wt%/La-Y	Ratary vacuum evaporation

Table 2. Physical properties of catalysts

Catalysts	B.E.T Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Bulk Density (g/cm ³)	Apparent Density (g/cm ³)
RRC	530	0.61	0.69	1.1
RRNC	490	0.56	0.72	1.3
RRCC	490	0.56	0.72	1.3
La-Y	550	0.64	0.673	1.05

침된 촉매는 110°C에서 24시간 동안 건조시키고, 반응 최고온도인 500°C에서 4시간 동안 소성시킨 후 수소에 의하여 500°C, 30 bar에서 24시간 동안 30 ml/min의 유속으로 환원시켰다. 제조된 촉매는 Table 1과 같이 명명하였다.

2-2. 촉매의 물성 측정실험

제조된 촉매의 물성 측정실험을 위하여 촉매의 비표면적, pore volume 그리고 밀도를 측정하였으며, 화학흡착 실험을 통하여 활성점의 수와 크기, 분산상태 등을 조사하였다.

2-2-1. 촉매의 비표면적과 기공부피 (pore volume)

촉매의 비표면적 측정을 위하여 Micromeritics사의 B.E.T Surface Area Analyzer를 사용하였으며 기공부피 측정을 위하여 Micromeritics사의 Porosimeter를 사용하였다. 제조된 각 촉매의 비표면적과 기공부피는 Table 2에 나타내었다.

본 연구에서 담체로 사용된 Y형 제올라이트는 La에 의해서 Na과 이온교환된 La-Y로써 Strem Chemical사 제품이며 SiO₂가 65%, Al₂O₃가 22.7%, Na₂O가 1.6%이하, La₂O₃가 10.7%의 조성으로 구성되었다. Table 2에 나타낸 바와 같이 담지량이 많은 이원소촉매들의 표면적과 기공부피는 많이 감소되었음을 볼 수 있다.

2-2-2. 촉매의 담지량과 활성점 수의 측정

담체에 담지된 촉매는 함침과정에서의 손실과 금속의 증발(metal evaporation) 현상에 의해 이론량과 차이가 있는 것으로 알려졌다. 따라서 제조된 촉매의 담지량을 측정하기 위하여 ICP(Inductively Coupled

Plasma) 형광분석기를 이용하였다. 또한 활성점 수를 측정하기 위하여 사용된 화학흡착 장치는 Carlo Erba Strumentalization Microstructure Sorptomatic 1800을 사용하였으며, 흡착질은 수소를 사용하였다.

이 결과 해석은 Anderson[6]이 제안한 수소흡착에 의한 계산방법을 사용하게 되며 그 식은 (1)식에 나타내었다.

$$A = n_s^s \cdot X_m \cdot n_s^{-1} \quad (1)$$

여기서 n_s 는 단위금속 표면적당 금속원소의 수이며 n_s^s 는 단층으로 흡착된 흡착질의 유입량, X_m 은 흡착질이 금속원소에 흡착되는 양론적인 결합비를 나타낸다. Ru, Co 그리고 Ni은 $X_m=2$ 로 하였으며 n_s 는 Ru이 $1.63 \times 10^{19}/m^2$, Co는 $1.51 \times 10^{19}/m^2$, Ni은 $1.54 \times 10^{19}/m^2$ 으로 사용하였으며 이원소촉매의 합금형성에 의한 오차는 흡착장치에 내장된 보정상수에 의해 보정되었다. 활성점 크기는 Pratt[7]가 제안한 구성모델식에 의해서 개략적으로 구하였다. 이상의 결과는 Table 3에 나타내었다.

감압회전식 과잉용액 함침법에 의해 제조된 촉매는 일부가 이온교환이 일어났을 것으로 판단되며, 소성과정에서 일어날 수 있는 금속원소의 migration 현상은 외관상으로 발견되지 않았다.

3. 촉매반응 실험

3-1. 실험방법

본 실험에 사용된 고압고정층 연속흐름식 반응장치는 프랑스 Géoméc anique사 제품으로서 IFP에서 특

Table 3. Characterization of catalysts

Catalysts	No. of Active Site	Metal Surface Area (m ² /g)	Percentage of Exposed Metal (%)	Particle Size of Metal (nm)	Amounts of Supported Metal (wt%)
RRC	5.4646×10^{18}	1.3669	18.65	3.0	0.987(Ru)
RRNC	2.7263×10^{19}	3.4730	10.58	7.6	0.902(Ru) 4.721(Ni)
RRCC	2.7620×10^{19}	3.6100	10.40	8.5	0.905(Ru) 4.889(Co)

허를 소유하고 있는 CATATEST unit model C 이다 [8].

촉매층은 온도조절 범위가 가장 작은 반응기 중간 위치를 선정하였으며, 촉매의 내부 및 외부물질전달 저항과 열전달 저항을 최대로 억제하기 위해, 촉매 5g 을 50-80 mesh 로 분쇄하여 80 mesh 의 카보런덤 (SiC) 과 1 : 5 의 무게비로 회석하여 충전하였다.

예비실험을 통하여 Corrigan[9]이 제안한 물질전달 저항 무시영역과 Mears[10]가 제안한 bypassing 무시영역 및 외부열전달 저항의 무시영역, 그리고 Anderson[11]이 제안한 촉매내부 열전달 저항 무시영역에 적합함을 확인하였다.

같은 반응조건에서 촉매의 반응특성을 비교하기 위하여 촉매를 40시간 동안 안정화시켰으며 반응표준조건을 반응온도 450°C, 압력 30×10^5 Pa, 접촉시간 30 gcat. hr/mol 그리고 H₂/H₂C 몰비를 4로 선정하였다.

3-2. 분석

생성물의 분석은 기체와 액체로 나누어서 분석하였으며, Gas Chromatography (Shimadzu G.C-7A)를 이용하였다. 검출기는 FID (Flame Ionization Detector)가 사용하였다. G.C Column 은 내경 3 mm, 길이 4 m 인 stainless steel tube 가 사용되었다. 충전물은 10 wt%의 squalane/chromosorb W 로써 squalane 을 벤젠용매에 녹여 회전식 감압증류 장치에 의하여 Chromosorb W A/W 80-100 mesh 분말에 함침시켜 제조하였다.

기체의 분석은 0.2 ml 의 가스를 gas syringe 로 채취하여 분석하였으며 분석된 생성물의 정량은 (2)식에 의한 외부표준화법[12]이 사용되었다.

$$m_{i,s} = G_s \times \frac{V_s}{A_s} \times \frac{A_i}{0.2} \times \frac{1}{24.04} \times M_i \quad (2)$$

액체생성물의 분석은 기체분석과 같은 조건에서 실시하였으며, 생성물의 정량은 (3)식에 의한 내부표준화

법[13]에 의하여 구하였다.

$$m_{i,i} = m_L \times \frac{A_i}{\sum A_i} \quad (3)$$

본 연구에서는 반응의 정도를 전화율 (X), 반응속도 (r), 선택도 (S)로 나타냈으며, 그 정의는 식 (4)-(6)과 같다.

$$X = \frac{\text{moles of } nC_7 \text{ converted}}{\text{moles of } nC_7 \text{ in the feed}} = \frac{iC_i + C_{7,iso}}{\sum iC_i} \quad (4)$$

$$r \text{ (mol/hr} \cdot \text{g} \cdot \text{cat.} \cdot \text{)} = \frac{X \times F/W \text{ (g/hr} \cdot \text{g} \cdot \text{cat.} \cdot \text{)}}{M \text{ (g/mol)}} \\ = \frac{X}{W/F \text{ (g} \cdot \text{cat.} \cdot \text{hr/mol)}} \quad (5)$$

$$S_i = \frac{iC_i \text{ moles of } i \text{ component}}{\sum iC_i \text{ of converted carbon}} \quad (6)$$

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 촉매의 불활성화

포화탄화수소의 분해반응과 이성화반응에서 촉매의 불활성화 원인은 주로 촉매표면에서 형성되는 코크에 기인된다고 알려졌다[4, 5].

본 연구에서는 촉매의 활성도가 안정화되는 영역에서 촉매의 초기상태와 안정화된 상태의 코크생성량과 활성점의 변화를 측정하여 이원소촉매의 코발트와 니켈의 효과를 비교검토했다.

촉매표면의 코크생성량은 Microbalance (Cahn 2000)에 의한 무게중량법으로 측정하였으며 수소의 화학흡착에 의하여 활성점의 수와 크기의 변화를 측정하였다.

각 촉매의 안정화된 상태는 온도 400°C의 표준조건에서 RRC 촉매가 16%의 전화율을 나타냈으며 RRCC 촉매가 26%, RRNC 촉매가 33%에서 안정화되었다.

Table 4에 나타난 바와 같이 촉매의 안정화 상태에서 코크생성량은 RRC > RRCC > RRNC 순이었으며

Table 4. Effect of catalyst deactivation with coke formation

Catalysts Contents	RRC			RRCC			RRNC		
Time on Stream (hr)	5.2	7.5	35	8	17.7	37	6	12.5	36
Coke (wt%)	5.2	14.9	25.9	2.3	7.8	16.9	2.5	7.6	14.8
Conversion (%)	60	40	16	78	58	26	84	64	33
Deactivation (%)	10	30	52	10	30	62	10	30	59

Table 5. Characteristics between new catalysts and aged catalysts

Catalysts Content	RRC		RRCC		RRNC	
	New	Aged	New	Aged	New	Aged
Number of Sites	5.4650×10^{18}	4.2623×10^{18}	2.7620×10^{19}	2.4300×10^{19}	2.7264×10^{19}	2.4265×10^{19}
Metal Surface Area (m ² /g)	1.367	1.066	3.610	3.177	3.473	3.091
Percentage of Exposed Metal	18.65	14.55	10.40	9.15	10.58	9.41
Particle Size of Active Site(nm)	3.0	3.5	8.5	9.3	7.6	8.0
Rate of Decrease	22%		12%		11%	

불활성화 속도는 RRC 촉매가 가장 빠르게 진행되었으며 이원소촉매인 RRCC와 RRNC는 비슷한 속도를 나타내었다. 현재까지 발표된 내용에 의하면 코크형성의 반응기구는 촉매의 활성점에서 강하게 흡착된 반응물들이 탈수소반응 및 고리화반응, 중합반응 등에 의해 일어나는 것으로 알려졌으며[5], 본 연구에서 사용된 코발트와 니켈은 수첨기능이 우수하기 때문에 다핵다환 화합물인 코크생성을 크게 억제시킨 것으로 해석된다.

또한, 각 촉매상에서 코크생성량과 전화율의 관계를 반응경과시간(aging time)에 따라 비교하면 시간이 경과함에 따라 코크생성은 증가하였으며, 코크생성의 증가는 전화율을 감소시켰다. 이 결과는 Mieville[14]가 밝힌 바와 같이 반응초기에 생성된 코크는 활성점에 fouling 되어 불활성화를 야기시키고, 반응시간이 경과함에 따라 촉매표면에서 metal-coke 형성에 의한 비가역 화학흡착이 일어나 활성점이 피독되는 것으로 해석된다. 초기에 생성된 촉매표면의 코크를 수소가스에 의한 고압세척 후에는 촉매의 전화율이 증가함을 보이나, 35시간 이후에는 수소에 의한 촉매표면 세척 후에도 전화율이 증가하지 않았다. 이 결과에서도 촉매표면의 metal-coke 결합형성을 간접적으로 알 수 있다.

촉매의 metal-coke 형성과 소결현상에 의한 활성

점 수에 감소현상을 측정하기 위하여 화학흡착 실험을 실시하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5에 나타낸 결과에서 안정화된 촉매는 반응초기 상태의 촉매보다 활성점 수가 약 22-11% 정도 감소된 것을 알 수 있다. 이와 같은 원인은 촉매의 소결현상과 metal-coke가 형성되었기 때문인 것으로 해석된다. 활성점 수는 RRC 촉매가 22% 감소되었고, RRNC 촉매가 11%로 가장 적게 감소되었다.

활성점 수가 많은 RRCC와 RRNC 촉매가 코크와 비가역결합 및 소결이 적게 일어난 것은 Ru과 이원금속촉매로 사용된 코발트와 니켈에 각각 부분적으로 합금형성이 이루어졌고, 코발트와 니켈의 수첨기능이 우수하며 그리고 metal-metal interaction과 metal-support interaction의 변화에 기인된 것으로 해석할 수 있다.

4-2. 촉매의 선택도와 활성도

4-2-1. 반응온도의 영향

촉매의 선택도와 활성도를 비교하기 위하여 안정화된 촉매를 사용하였다. 각 촉매상의 표준반응 조건하에서 온도를 400℃부터 500℃까지 변화시키면서 n-heptane의 전체전화율과 이성화반응 및 수소화 분해반응의 부

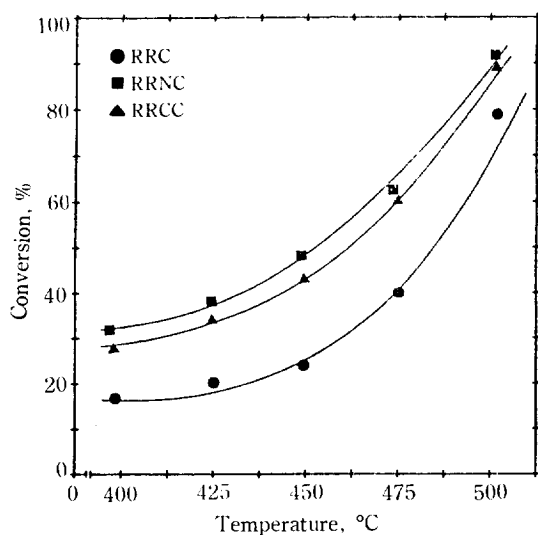


Fig. 2. Effect of temperature. $H_2/H.C.=4$, $P_T=3$ MPa, $W/F=30g \text{ cat.hr/mol}$.

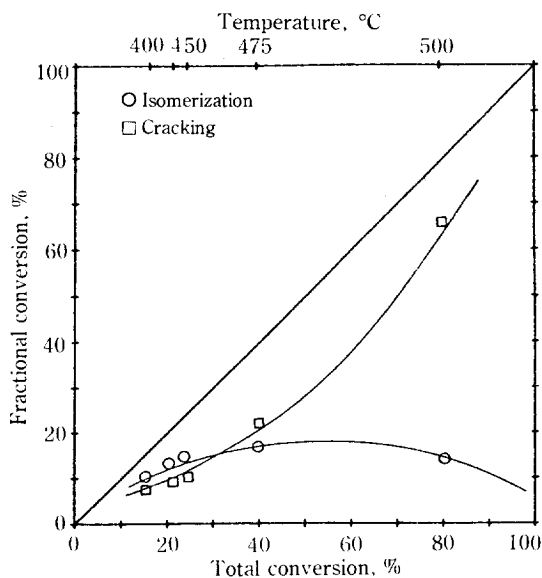


Fig. 3. Effect of temperature on cracking and isomerization ratio. RRC, $H_2/H.C.=4$, $P_T=3$ MPa, $W/F=30g \text{ cat. hr/mol}$.

분체전환율을 비교하여 반응의 선택성을 검토하였다. 각 촉매에 대한 실험결과를 Fig. 2-4 그리고 5에 나타내었다. Fig. 2는 각각의 촉매상에서 반응온도 변화에 따른 전체전환율을 나타낸 그림이다. 전체전환율이 가장 높은 촉매는 RRNC 촉매였으며, RRC 촉매가 가장 낮았다.

이 결과에서 보면 촉매가 안정화된 상태에서 촉매의

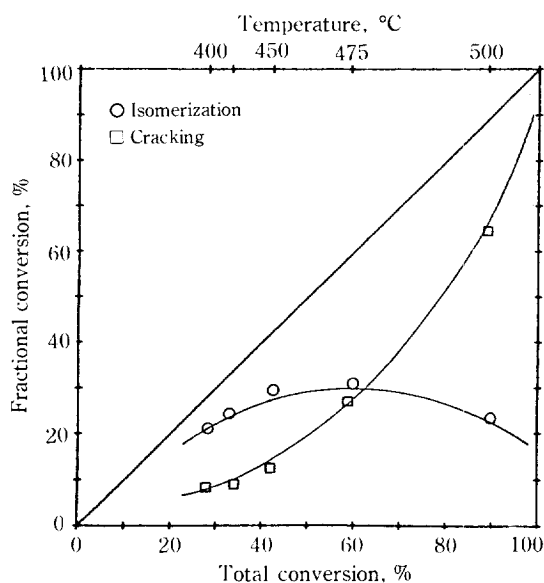


Fig. 4. Effect of temperature on cracking and isomerization ratio. RRCC, $H_2/H.C.=4$, $P_T=3$ MPa, $W/F=30 g \text{ cat. hr/mol}$.

활성점 수가 많은 순서는 $RRCC > RRNC > RRC$ 였으며, RRC 촉매보다는 이원소촉매인 RRCC, RRNC 촉매의 활성도가 높을 것으로 예측될 수 있다. 그러나 RRCC 촉매의 활성점 수가 RRNC 촉매보다 많이 존재하는데 활성도가 떨어지는 것은 원소의 특성 등 여러 이유에서 설명될 수 있다. Fahrenfort[15]가 설명한 Volcano plot에서 분해반응 활성도는 $Ru > Ni > Co$ 의 순이라고 밝힌 바 있으며 이는 Ni이 Co보다 활성도가 더 높은 특성을 보여주고 있다. 또한 Frank[16]은 Ni이 Co보다 수침 및 탈수소 기능이 우수하다고 밝힌 바 있으며 그 이유는 Ni이 Co보다 Lewis 산도가 크고 산도세기(acid strength)도 크기 때문이라고 설명한 바 있다. 본 연구 결과도 RRNC가 RRCC보다 활성도가 큰 것은 이상의 연구내용으로 설명될 수 있다.

Fig. 3, 4 그리고 5에는 전체전환율에 따른 각 촉매의 수소화 분해반응과 이성화반응의 선택성을 비교하였다. 각각의 그림에서 보면 전체전환율이 낮은 조건에서는 이성화반응 선택도가 증가되고 전체전환율이 증가하면 이성화반응의 부분전환율은 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과에서 보면, 낮은 온도에서는 활성점에 흡착된 탄소양이온 착체에 존재하는 탄소양이온이 전위되어 이성화반응이 일어나지만, 높은 온도에서는 탄소양이온은 전위되지 않고 β -scission에 의해 분해되거나, 생

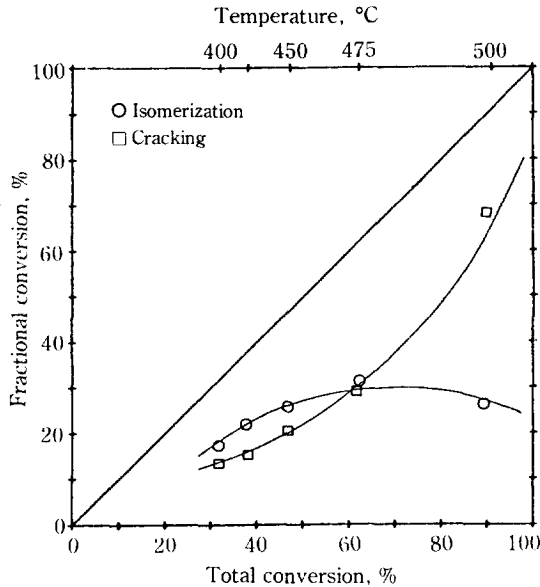


Fig. 5. Effect of temperature on cracking and isomerization ratio. RRNC, $H_2/H.C.=4$, $P_T=3$ MPa, $W/F=30g$ cat.hr/mol.

성된 이성화반응 생성물이 재흡착되어 분해반응이 일어나는 것으로 해석될 수 있다. 모든 촉매상에서 이성화반응의 부분전화율은 전체전화율이 60%이하의 범위에서는 증가하는 경향을 보였다. 특히 코발트와 니켈이 수소화 분해반응과 이성화반응의 부분전화율을 크게 증가시켰으며 활성도의 크기는 $RRNC > RRCC > RRC$ 순이었다. 이 결과는 이원소촉매의 금속원소인 Ni 과 Co가 촉매의 metallic function을 증가시켰고, 산도의 변화 및 활성점 수 증가에 기여했기 때문으로 해석될 수 있다.

4-2-2. $H_2/H.C$ 몰비와 반응압력의 영향

본 연구에서는 $H_2/H.C$ 몰비와 전압의 변화가 반응에 어떤 영향을 주는지 고찰하기 위하여 수소의 유속과 전체압력을 변화시키면서 실험하였다. 반응표준 조건에서 $H_2/H.C$ 몰비는 반응양론비보다 훨씬 큰 범위인 2-10까지 변화시켰고, 전체압력은 10×10^5 Pa ~ 60×10^5 Pa 까지 변화시켰다. $H_2/H.C$ 몰비의 영향을 Fig. 6에, 전압의 영향을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 각 촉매에서 전체전화율은 수소분압이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈으며 이 감소속도는 이원소촉매인 RRCC, RRNC 촉매보다 일원소촉매인 RRC 촉매가 크게 나타났다. 반응물 중의 하나인 수소는 반응초기에 탈수소반응 과정 중 생성된 탄소음이온에 수첨되어 탄소와 탄소간의 결합에너지를 감소

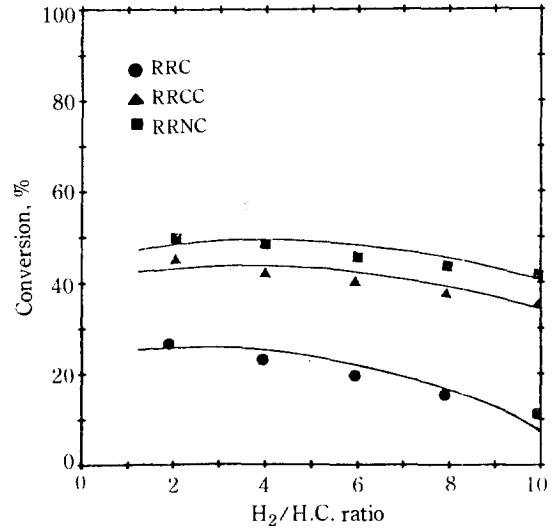


Fig. 6. Effect of $H_2/H.C.$ ratio over catalysts. $T=450^\circ C$, $P_T=$ MPa, $W/F=30g$ cat.hr/mol.

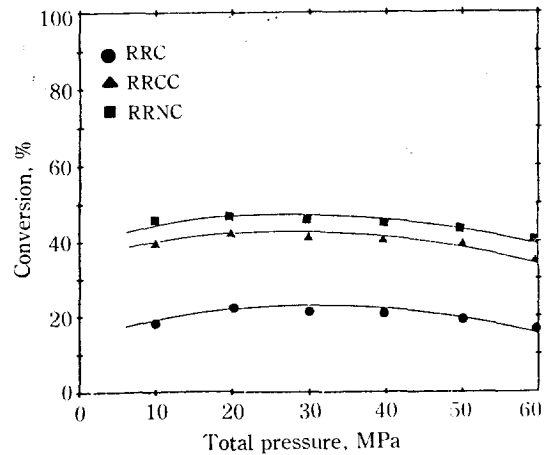


Fig. 7. Effect of total pressure over catalysts. $H_2/H.C.=4$, $T=450^\circ C$, $W/F=30g$ cat.hr/mol.

시키며, 또한 수소화 분해반응의 생성물에 첨가되어 안정한 화합물로 만들어 주기 때문에 이차 분해반응의 억제효과를 준다고 발표된 바 있다[17]. Boudart 등[18]에 의하면 Pt/Al_2O_3 촉매상에서 수소화 분해반응 차수는 수소분압에 관하여 음의 차수를 나타냈으며, Anderson[11]의 연구에서도 -2.1 ~ -1.5차 범위로 나타났다. 또한 Kikuchi 등[19]은 Pt 촉매상에서 이성화반응 활성도는 수소분압의 증가에 따라 감소한다고 발표하였다.

본 연구에 사용한 촉매상에서도 유사한 결과로 나타났으며, 이원소촉매상에서 수소분압 증가에 따른 전화

을 감소의 둔화현상은 수소흡착점 증가에 따른 프로톤의 증가와 본 실험에서 확인할 수 없는 수소의 spill-over와 이원소합금의 synergy 효과에 기인된 것으로 판단된다.

Fig. 7에는 전체 반응압력의 영향을 나타내었다. 이 결과에서 압력이 증가하면 전화율이 약간 감소되는 경향을 보였으나 크게 감소되지는 않았다. 압력이 증가하면 수첨반응이 빠르게 일어났으며, 이 결과는 각 압력에서의 생성물의 분포를 분석한 결과에서 이차 분해에 의한 메탄생성량이 압력증가에 따라 현저히 감소되는 현상에서 알 수 있었다.

4-3. 생성물의 분포

각각 다른 촉매의 특성이 생성물 분포에 어떤 영향을 주는지 알아보고자, n-heptane을 100% 전환시킬 수 있는 조건에서 반응시켜 생성물의 분포를 비교하였다. 반응은 온도 550°C, 접촉시간 50 g cat./hr/mol, H₂/H.C는 4 그리고 압력은 30×10⁵ Pa의 조건에서

Table 6. Product distribution from hydrocracking of n-heptane, (Imol)

Catalysts Products (mol)	RRC	RRCC	RRNC
C ₁	0.11	0.06	0.02
C ₂	0.20	0.05	0.03
C ₃	0.60	0.62	0.67
iC ₄	0.70	0.75	0.77
C ₄	0.40	0.45	0.42
iC ₅	0.02	0.02	0.01
C ₅	0.01	0.01	0.01
iC ₆	0.05	0.04	0.03
C ₆	0.07	0.03	0.01
iC ₇	0.01	0.08	0.05
Total	2.28	2.09	2.02

실시하였으며 그 결과는 Table 6에 나타내었다. 생성물은 반응물인 n-heptane 1몰을 기준으로하여 생성된 각 성분의 몰수를 환산하여 표시하였다. Table 6에서 나타난 바와 같이 RRC 촉매상에서 이차 분해가 가장 많이 일어났으며, 이차 분해 억제효과는 RRNC>RRCC>RRC 순으로 크게 나타났다. 또한 각 촉매상에서의 주생성물은 프로판, 이소부탄, 그리고 부탄이었으며 이들의 생성량은 RRNC>RRCC>RRC 순으로 증가되었다. 반대로 메탄, 에탄생성량은 RRC>RRCC>RRNC 순으로 증가되었다. 이 결과에서 n-heptane의 탄소양이온은 촉매에 따라 위치가 변하면서 형성되는지는 모르지만 2번 탄소에 주로 형성되어 β-scission에 의해 중간탄소 결합이 끊어지는 것으로 해석될 수 있다. 또한 이원소촉매의 니켈과 코발트는 모두 이차 분해 억제효과를 향상시켰으며 수첨기능이 크고 산도가 높은 니켈은 코발트보다 이차 분해 억제효과가 더 우수하였다. 주생성물인 이소부탄과 부탄의 생성물비(iC₄/C₄)도 RRNC>RRCC>RRC 순으로 증가하였으며 프로판의 생성량도 같은 촉매의 순서로 증가하였다. 이 결과로부터 이원금속촉매가 보다 더 정확한 탄소양이온 반응기구에 의해 분해됨을 알 수 있었다.

4-4. 이원소촉매와 이원소촉매의 비교

이원소촉매의 Co와 Ni의 영향을 알아보기 위하여 각 촉매를 활성점 수에 따라 turnover number(reaction rate/unit active site)를 측정하여 비교하였다. 각 촉매의 사용초기 상태와 안정화된 상태의 turnover number를 환산하여 Table 7에 나타내었다. 이 결과에서 보면 코발트와 니켈은 turnover number를 감소시켰지만 이것은 단일금속원소 촉매인 RRC에 5wt%의 Co 혹은 Ni를 함침시켜 제조하였으므로 활성점 수가 증가하여 전체적인 전화율이 향상된 것으로 평가된

Table 7. Effects of promoters and additive on turnover number

Catalysts	State	Contents	Particle Size (nm)	Amounts of Sites (No/g)	r _o (mole/g cat.hr)	Turnover No (sec ⁻¹)
RRC	New		3	5.4645×10 ¹⁸	0.0130	39.8×10 ⁻²
	Aged		3.5	4.2623×10 ¹⁸	0.0053	20.9×10 ⁻²
RRCC	New		8.5	2.7620×10 ¹⁹	0.0243	14.7×10 ⁻²
	Aged		9.3	2.4300×10 ¹⁹	0.0086	5.96×10 ⁻²
RRNC	New		7.6	2.7260×10 ¹⁹	0.0233	14.32×10 ⁻²
	Aged		8	2.4265×10 ¹⁹	0.0133	7.8×10 ⁻²

다. 또한 촉매의 담지량이 많아짐에 따라 입자크기도 증가한 것으로 판단된다. 단일금속원소를 기준으로 하면 Ru 이 Ni 이나 Co 보다 수소화 분해반응의 활성도가 큰 것으로 나타났지만 Ru 을 과량 담지했을 때에도 활성점 수는 크게 증가하지 않는 것이 현재까지 많은 연구결과에서 나타난 사실에 비추어 보면, Co 와 Ni 에 의하여 활성점 수를 증가시켰고, 코크형성을 크게 억제시켰으며 소결에 의한 촉매입자 크기의 변화도 감소시키는 효과를 얻었다.

또한, 모든 촉매상에서 반응이 진행됨에 따라 촉매상에 존재하는 활성점 수가 변화하고 촉매입자 크기가 증가하는 경향을 보이며 turnover number 도 변화하는 것으로 보아 본 반응은 structure sensitive 반응으로 해석될 수 있다.

5. 결 론

담지된 Ru 계 촉매를 이용한 n-heptane 의 수소화 분해반응과 이성화반응 특성에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 각 촉매의 활성도 크기는 Ru-Ni/La-Y > Ru-Co/La-Y > Ru/La-Y 촉매 순이었고 이원소촉매의 코발트와 니켈은 수소화 분해반응 및 이성화반응의 수율을 증가시켰다. 또한 이차 분해반응의 억제효과도 크게 향상시켰다.

2. 코발트와 니켈원소에 의해 형성된 이원금속촉매의 turnover number 는 루테튬보다 작지만 수침기능이 높아 코크 생성을 억제시켰으며 코크에 의한 촉매피독 현상을 감소시켰다.

3. 각 촉매상에서 주반응생성물은 부탄과 프로판이었으며 이것은 탄소양이온 반응기구에 의해 반응이 진행된 것으로 해석된다. 또한 모든 촉매에서 수소화 분해반응과 이성화반응은 structure sensitive 반응으로 판단된다.

NOMENCLATURE

A_i : chromatogram area of i species
 A_s/V_s : slope of calibration curve
 H.C. : hydro carbon [n-heptane]

F : feed rate [mole/hr]
 $H_2/H.C$: hydrogen to n-heptane mole ratio [mole/mole]
 m_{ig} : mass flow rate of gas products [g/hr]
 M_i : molecular weight of i species
 r : reaction rate [gmole/cm³, sec or gmole/g·hr]
 S_i : selectivity of i species
 W : catalyst weight [g]
 W/F : contact time [gcal.hr/mol]
 X : conversion [%]

REFERENCES

- 정수옥 : 석유협회보, 9월, 51(1982).
- 이원목, 김경림 : 화학공업과 기술, 3, 4(1985).
- Gates, C.B., et al.: "Chemistry of Catalytic Process", 3rd ed., McGraw-Hill, N.Y., 31 (1980).
- Delmon, B. and Froment, G.F.: "Catalyst Deactivation", 1st ed., Elsevier, N.Y., 73 (1979).
- Corella, J., et al.: *J. Catal.*, **101**, 123 (1986).
- Anderson, J.R.: "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, London, 295-307 (1975).
- Anderson, J.R. and Pratt, K.C.: "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts" 1st ed., Academic Press, Orlando, 36-121 (1985).
- 정광덕, 김경림 : 화학공학, **23**(6), 391(1985).
- Corrigan, T.E.: *Chem. Eng.*, Apr., 198 (1955).
- Mears, D.E.: *I&EC Proc. Des. Div.*, **10**(4), 541 (1971).
- Anderson, J.B.: *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 147 (1963).
- McNair, H.M. and Bonelli, E.J.: "Basic Gas Chromatography", John Wiley & Sons, 50-200 (1979).
- El Malki, M.: Ph.D. Dissertation, Paris VI Univ., Paris, France (1978).
- Mieville, R.L.: *J. Catal.*, **100**, 482 (1986).
- Fahrenfort, et al.: "The Mechanism and Heterogeneous Catalysis", Elsevier, Amsterdam, 25-80 (1956).
- Frank, J.P.: *Revue de l'Institut Français de Petrole*, Juil-Aout., **33**, 597 (1978).
- Lee, C. and Schmidt, L.D.: *J. Catal.*, **101**, 123 (1986).
- Boudart, M. and Anderson, J.R.: "Catalysis Science and Technology", Spinger, Berlin, Vol. 6, 161 (1984).
- Kikuchi, E., Tsurumi, M. and Morita, Y.: *J. Catal.*, **22**, 226 (1971).