

低級炭化水素의 接觸分解에 依한 Olefine 의 生成

南 宮 寔, 河 白 顯, 田 炳 善*

(1965. 3. 26. 受理)

The Olefine Formation from Lower Hydrocarbon by Catalytic Cracking

by

Shik Namkoong, Baik-Hyon Ha, and Byung-Sun Chun

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Han Yang Univ.

Received Mar, 32, 1965

The catalytic cracking and dehydrogenation of lower hydrocarbon gas using "Neobead" and silica-alumina have been studied by the pulse flow microreactor, over the reaction temperature range of 500~700[°C] and the time factor 1~7[sec].

The activities of these two catalysts for the cracking and dehydrogenation reactions were compared and discussed.

Under the conditions such as reaction temperature, 650[°C] and time factor, 4.6[sec] for Neobead and 650[°C], 4.05[sec] for silica-alumina, the initial activities and fouling characteristics were checked, and these leads to the conclusion that Neobead is preferable to dehydrogenation of propane and silica-alumina, to cracking of propane.

The optimum reaction temperatures and time factors of olefine formation were found to be 650°C and 1.0 second for "Neobeads"(alumina catalyst); and 700°C and 1.0 second for silica-alumina catalyst.

1. 緒 論

主成分으로써, propane 및 n-butane 을 가지고 있는 市販 L.P.G 는 安價로 얻을 수 있기 때문에 olefine 의 重要한 原料로 생각할 수가 있고, 특히 C₂ 및 C₃ 의 低級 olefine 은 石油化學 原料로서 重要한 것이다. 本 研究는 propane gas 및 市販 butane gas 를 原料로 하여 接觸 分解 및 脫水素에 의한 propylene 및 ethylene 의 生成에 있어 觸媒作用의 選擇性, 反應條件 및 生成 氣體의 組成 등을 檢討하기 위하여 實驗하였다. 炭化水素의 分解用 觸媒로는 一般의 으로 silica-alumina 가 알

려져 使用되고 있고, 純粹한 低級炭化水素의 熱分解 및 接觸脫水素에 關하여도 Frey¹⁻³⁾ 등의 報告가 있으며, 脫水素觸媒로는 酸化크롬이 有效하다는 것이 Sabatier⁴⁾, Wheeler⁵⁾ 氏 등에 依하여 널리 알려져 있다. 또한, 觸媒 Al₂O₃-Cr₂O₃를 使用하여 混合氣體狀 炭化水素의 脫水素에 依한 propylene 의 生成에 關한 武末氏⁶⁾ 등의 研究도 있다.

本 研究에서는, Neobead 및 silica-alumina 의 두 觸媒를 使用하여 propane 및 butane gas 의 脫水素 및 接觸分觸에 依한 propylene, ethylene 및 methane 의 生成 및 n-butane 의 反應生成物 등을, 本 研究室에서 製作한 gas chromatograph 에 microreactor 의 기능을

* 漢陽大學校 工科學 化學工學科

부가시켜 pulse flow method 에 의하여 檢討하고 그 結果를 보고 한다.

2. 實 驗

2. 1. 試料 및 觸媒

本 實驗에 使用된 試料는, 比較的 propane 의 含量 (88%)이 크고 olefine 이 적은 것을 使用할 目的으로, 美國 Rock Gas 社製 propane gas 와 라이타 用 butane gas (日本製)를 擇하였으며, 그 組成을 各各 Table 1 에 表示하였다.

觸媒로는, 住友化學會社製 neobead (成分 Al_2O_3)와 日揮化學會社製 silica-alumina (SiO_2 85%· Al_2O_3 15%)를 60~80mesh 로 하고 oven 에서 充分히 乾燥하여 使用하였다.

2. 2. 實驗 裝置

實驗裝置의 略圖는 Fig. 1 에 圖示하였다. 反應管은 4mmφ의 stainless tube 를 microfurnace 에 설치하고, 觸媒量을 0.5~1.5ml 충전시켜 500°C 에서 He gas 를 充分히 통하여 使用하였다.

試料量은 恒時 0.7ml 를 sample doser 에 依하여 取하였다.

實驗은 觸媒의 初期 活性과 試料 投入에 따른 活性의 經時變化 및 反應溫度: 500—550—600—650—700 [°C], V/F²: 1~7[sec]의 범위에서 一連의 實驗을 하였다.

分析 Column 및 그의 使用 條件

Gas chromatograph 는 mV-recorder 를 구입하여 本 研究室에서 組立하였다.

定性 및 定量用 packing material 로는 住友化學會社製 活性 alumina 를 60~80 mesh 로 하여 700°C 에서 4 時間 乾燥하고, 重量比로 40%의 D. M. F. (dimethyl formamide)를 여기에 浸透시켜 使用하였다.

Column 으로는 4 mmφ의 銅管을 3 m 로 하여 常溫에서 使用하였는데, propylene 과 iso butane 의 分離 및 ethane 과 ethylene 의 分離가 完全하지는 못했으나 큰 支障은 없었다. 定性分析은, ethanol, butyl alcohol 및 iso-butyl alcohol 을 活性 alumina 上을 通過시켜 脫水하여 olefine 을 製造하고, retention volume 에 의

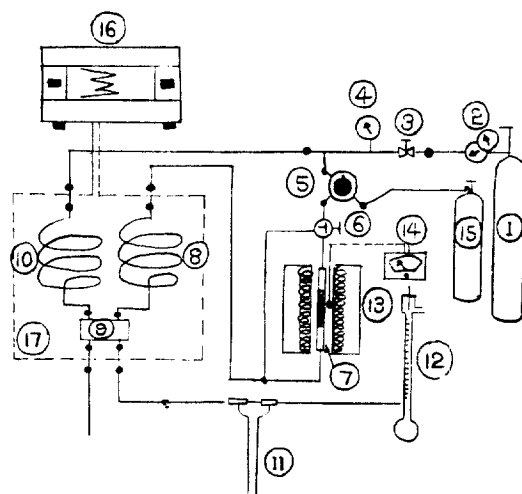


Fig. 1. Diagram of Apparatus

- | | |
|---------------------|--|
| ① He gas bomb | ⑩ Balance column |
| ② Pressure gage | ⑪ Manometer |
| ③ Needle valve | ⑫ Soap film flow meter |
| ④ Pressure gage | ⑬ Microfurnace |
| ⑤ Sample doser | ⑭ Pyrometer |
| ⑥ Three way cock | ⑮ Sample gas bomb (L. P.G. and butane gas) |
| ⑦ Reactor | ⑯ Recorder |
| ⑧ Separation column | ⑰ Thermostatic bath |
| ⑨ Detector | |

하여 olefine 成分을 固定하고, parafine 성분은 이들로 부터 推論하여 實驗에 의하여 確실히 하였다. Carrier gas 로서는 He 를 使用하였는데, 水素와 熱傳導度의 값이 비슷하여 peak 가 不明確하게 되어 生成物 中 水素의 定量은 不可能하였으나, 一定量의 試料 공급에 의한 反應生成物의 peak 面積의 合計의 差 및 炭素의 析出量으로 大小를 推測할 수 있었다.

3. 實驗 結果

3. 1. 觸媒 活性의 經時變化

觸媒의 初期 活性과 初期 反應生成物의 組成을 檢討

Table 1. Composition of Samples

Component	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	t-2-C ₄ H ₈	c-2-C ₄ H ₈
Sample									
Propane Gas (Vol. %)	4.1	—	6.1	88.5	1.3	trace	—	—	—
Butane Gas (Vol. %)	0.6	trace	0.24	42.1	—	40.5	16.20	0.24	trace

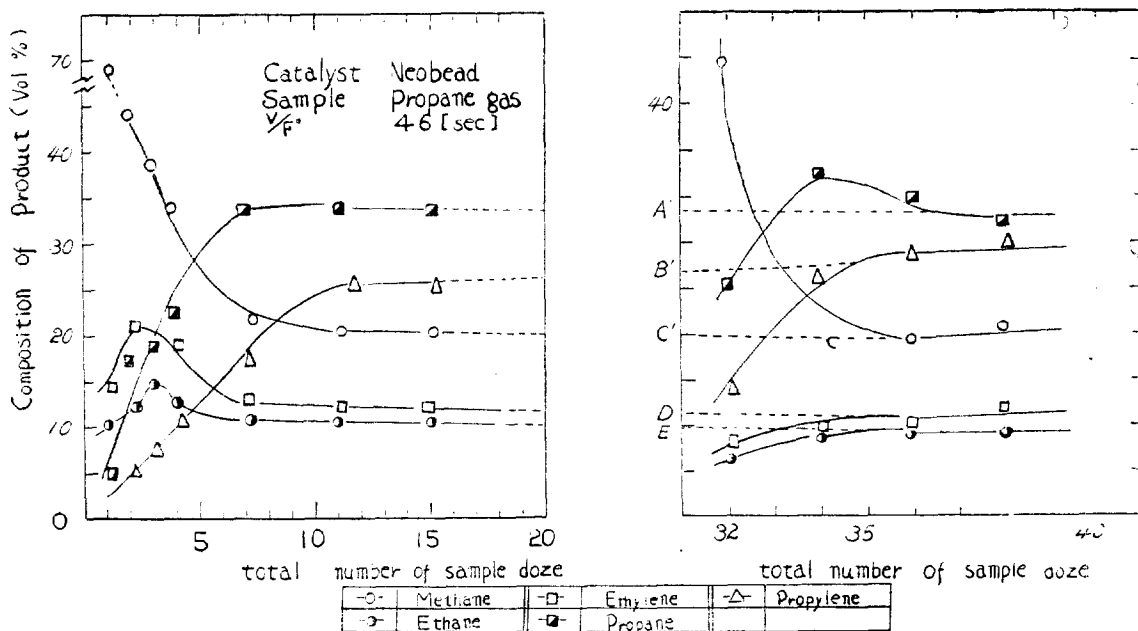


Fig. 2. Composition of Product vs Total Numbur of Sample Charge.

하기 위하여, 試料 投入 回數에 따른 生成物의 變化를 우선 보고 觸媒의 使用條件을 定하였다. 觸媒 Neobead와 silica-alumina를 各各 1.4 ml 充填하고, 反應溫度 650[°C], V/F를 4.6[sec] 및 4.05[sec]로 하여, 全試料 投入量에 따른 觸媒 活性의 變化를 알기 위하여 使用하던 觸媒를 充分한 時間 放置 후, 試料를 다시 投入하여 그의 活性의 變化를 본 것이 Fig. 2 및 Fig. 3 이다.

Neobead 觸媒의 경우

初期 活性은 propane의 分解에 의한 ethylene 및 methane의 生成과 炭素의 析出이 크나, 觸媒 表面에 炭素 析出의 增加 및 觸媒를 使用하고 있는 동안은 propylene의 生成이 增加함을 알 수 있다.

炭素의 生成 및 propylene의 增加로 보아서, Neobead는 脫水素에 有效한 觸媒임을 알 수 있다. 反應은 熱分解와 接觸分解가 同時에 일어난다고 생각되며, 觸媒 表面에 高沸點 生成物 및 炭素附着으로 脫水素가 어느 정도 抑制을 받으면 propylene의 生成이 커지게 된다고 생각된다.

또한 觸媒를 長時間 방치하면, 高沸點 生成物이 附着하여 活性이 다시 커졌다가 使用함에 따라 다시 一定하게 되나, 初期보다는 그 傾向은 크지 않다. 그러므로, propylene을 目的으로 할 경우는, 오히려 高沸點 生成物을 附着하고 있는 편이 유리하며, 觸媒 使用中은 高沸點 生成物을 附着하고 있다. 따라서 觸媒의

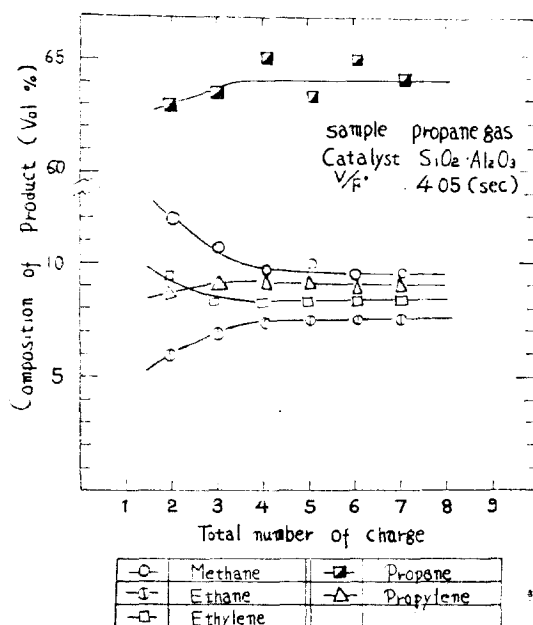


Fig. 3. Total Number of sample Charge vs Composition of Product.

使用 條件으로는, 10회 이상 試料를 使用한 후 生成物의 組成이 一定하게 될 때 data를 取하였다.

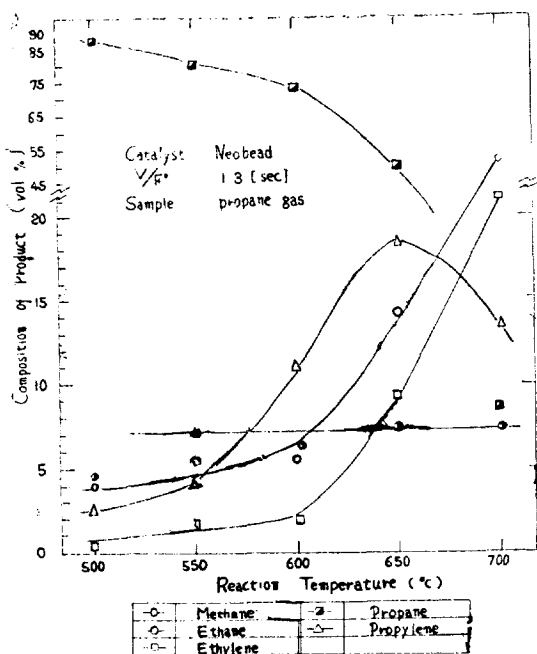


Fig. 4. Composition of Product vs Reaction Temperature.

Silica-Alumina 觸媒의 경우

炭素의 生成도 적었고, 活性의 經時 變化가 적은 것으로 보아 高沸點 生成物에 依한 活性의 變化는 無

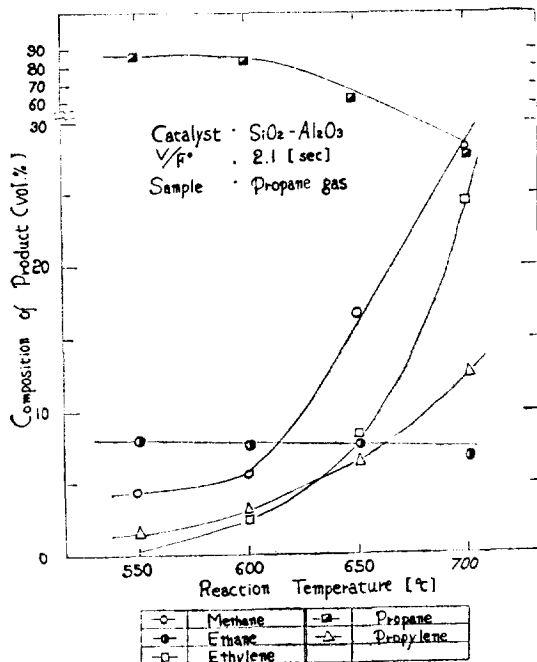


Fig. 5. Composition of Product vs Reaction Temperature.

며, ethylene 및 propylene의 生成物 組成은 經時 變化가 거의 없었다.

따라서 觸媒의 使用 條件으로, 5회 이상 試料를 使用한 후 data를 取하였다.

3. 2. 生成物에 對한 反應溫度의 影響

3. 2. 1. Neobead 觸媒

Propane Gas의 경우

V/F를 1.31[sec]로 하고 溫度를 變化시켜 얻은 結果가 Fig. 4이다.

500[°C] 부근까지는 反應이 일어나지 않았고, 反應은 600[°C]에서 시작하여 溫度가 上昇할수록 分解에 依한 methane 및 ethylene의 生成은 증가하나, propylene은 650[°C]에서 頂點을 가지며, 따라서 propane은 700[°C]에서는 대부분 反應하여 버림을 알 수 있다.

그러나 ethane은 脫水素되거나 分解되는 影響은 적으며, 出口組成으로는 거의 一定하다.

Butane Gas의 경우

V/F를 3[sec]로 하였을 때의 結果가 Fig. 5이다.

n-Butane은 550[°C]에서 反應溫度에 달하여 ethylene 및 methane의 量이 증가하고, propylene의 生成은 600[°C]에서부터 上昇하는 것으로 보아 propane의 脫水素로 生成된 것이라 생각된다.

따라서 n-butane의 分解에 의한 propylene의 生成은 거의 없다.

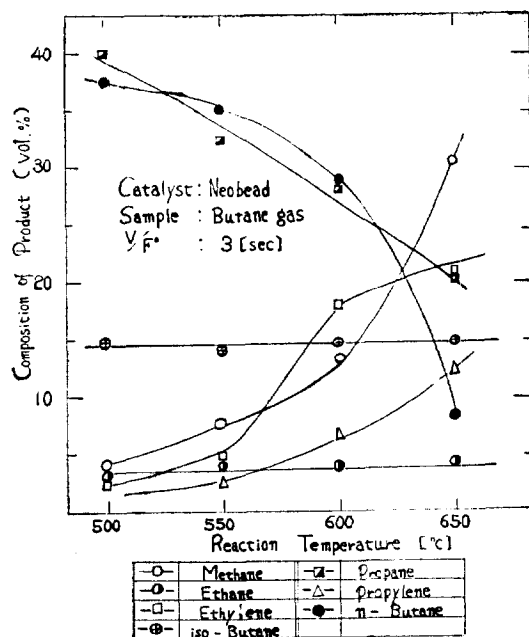


Fig. 6. Composition of Product vs Reaction Temperature.

Iso-Butane 成分은 生成物 中 一定한 값을 가지며, 따라서 butane의 異性化 反應은 없다고 생각되며, 炭素의 附着이 輕을 確인할 수 있었다.

3. 2. 2. Silica-Alumina 觸媒

Propane Gas의 경우

V/F°를 2.1[sec]로 하여 얻은 結果가 Fig. 6이다.

反應은 600[°C]에서 시작되었으며, 溫度上昇과 함께 ethylene 및 methane의 生成量이 급격히 증가하였다. Propylene은, Fig. 13에서 보는 바와 같이, V/F°가 約 1~2[sec]이면 收率이 溫度上昇에 따라 증가하나, 6[sec] 이상에서는 오히려 떨어져서, methane 및 ethylene이 된다.

Propylene의 收率은, Neobead에 比하여, 650[°C], V/F° 1[sec]에서 約 $\frac{1}{2}$ 정도이며, 溫度가 上昇하여도 炭素의 生成은 적었다.

Butane Gas의 경우

V/F°를 4.05[sec]로 하고 溫度를 變化시켜 얻은 結果가 Fig. 7이다.

Butane gas中 propane成分은 propane gas때와 같으며, n-butane은 600[°C]에서 peak를 이루는데, 그 값이 試料 組成 中 n-butane보다 큰 것으로 보아, i-butane의 異性化 反應으로 n-butane이 生成되었다고 본다. 또 溫度 上昇에 따른 ethane의 증가는 n-butane

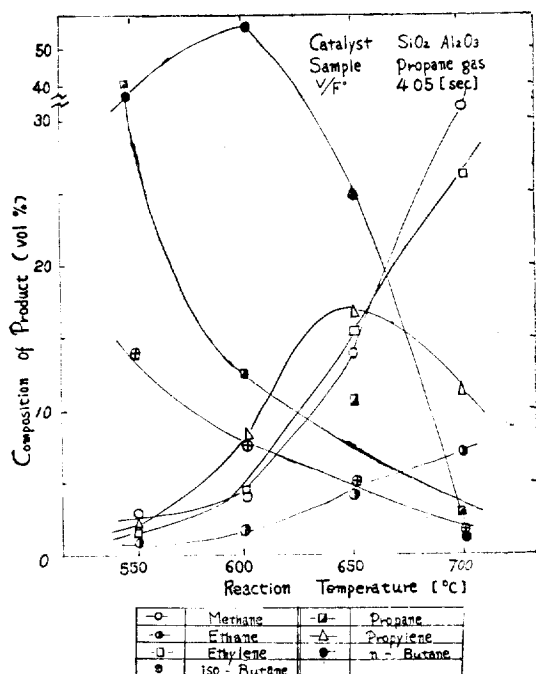


Fig. 7. Composition of Product vs Reaction Temperature.

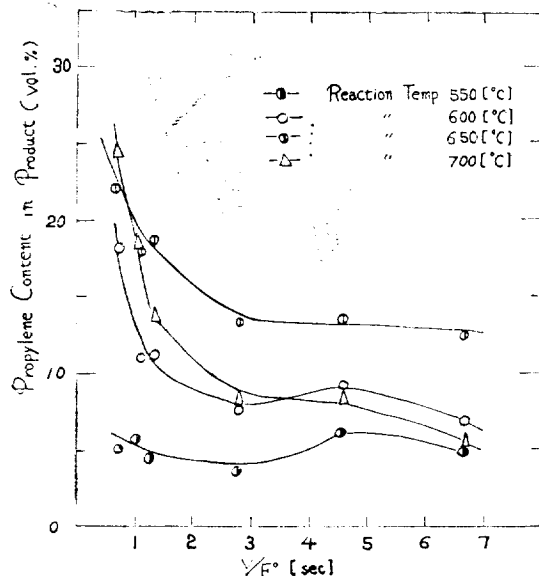


Fig. 8. Propylene Content in Product vs V/F°
Catalyst: Neobead
Sample: Propane gas

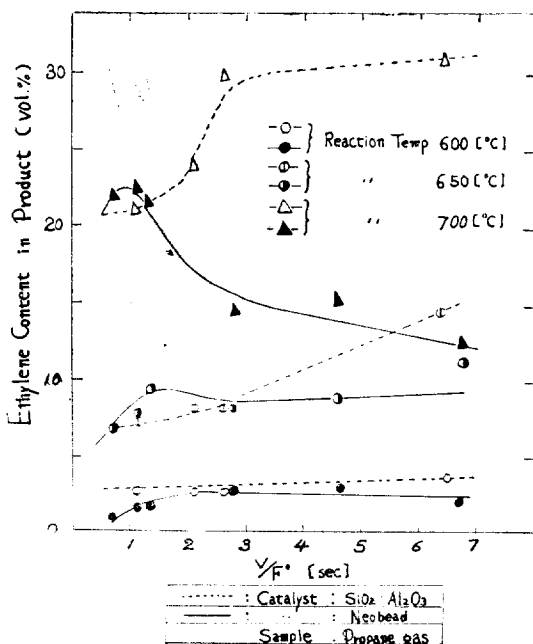
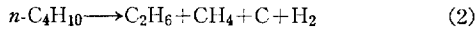


Fig. 9. Ethylene Content in Product vs V/F°
Catalyst: SiO₂-Al₂O₃
Catalyst: Neobead
Sample: Propane gas

의 分解 生成에 의한 것이라고 생각된다. 따라서 다음과 같은 두 가지의 反應을 생각할 수 있다.



3. 3 反應生成物에 對한 接觸時間의 影響

3. 3. 1. Neobead 觸媒

Propane gas 를 試料로 하고, 여러 溫度에 對하여

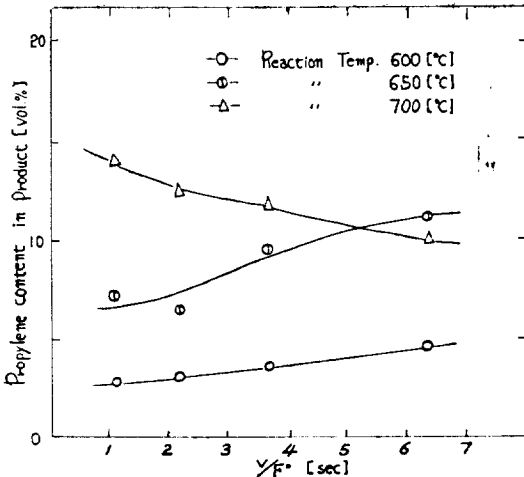


Fig 10. Propylene Content in Product vs V/F°
Catalyst: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Sample: Propane gas

V/F° 0.7~7[sec] 사이에서 propylene 및 ethylene 의 收率에 關하여 얻은 結果가 Fig. 8 및 Fig. 9 이다.

V/F° 가 約 1[sec]에서 propylene 및 Ethylene 의 生成이 가장 크며, V/F° 가 크면, Fig. 11 에서 보는 바와 같이 methane 의 生成이 증가하며, olefine 의 收率은 감소함을 알 수 있다.

따라서 ethylene 을 目的으로 할 경우는 反應溫度: 700°C 이상, V/F° : 約 1[sec]로 하고, propylene 을 目的으로 할 경우는 650°C 에서 1[sec]로 함이 좋으리라 생각된다.

즉, 700°C 이상에서는 接解分解과 同時에 熱分解가 일어난다고 볼 수 있는 것이다.

3. 3. 2. Silica-Alumina 觸媒

Propane gas 를 試料로 하고, propylene 의 生成 및 ethylene 의 生成에 對하여, V/F° : 1~7[sec]에서 얻은 結果가 Fig. 10 과 Fig. 9 이다.

V/F° 가 1~2[sec]에서는 溫度가 上昇할수록 propylene 의 生成은 증가 하나, 接觸時間이 크면 오히려 감소하며, Fig. 10 에서 보는 바와 같이 650°C 에서 peak 를 이룬다. 즉 접촉시간이 짧으면 脫水素가 일어난 후 繼續 分解가 일어나지 못하고 脫水素에 의한 propylene 의 量만 증가하며, 긴 接觸時間에서는 脫水素와 계속 分解가 일어나 ethylene 및 methane 의 生成이 증가된다고 생각 된다

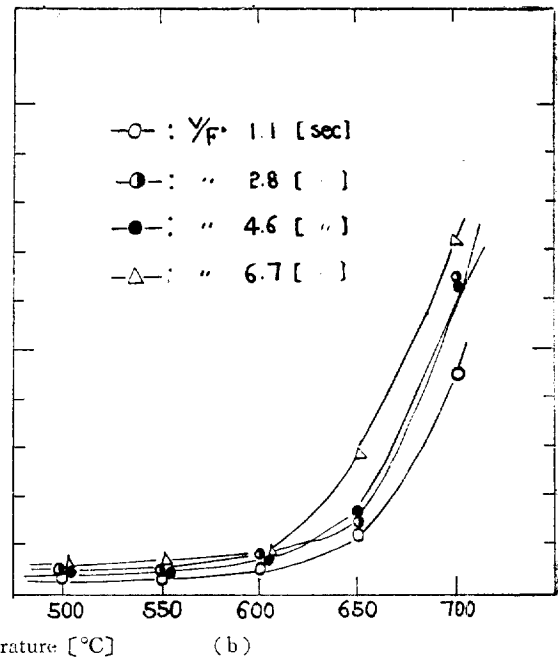
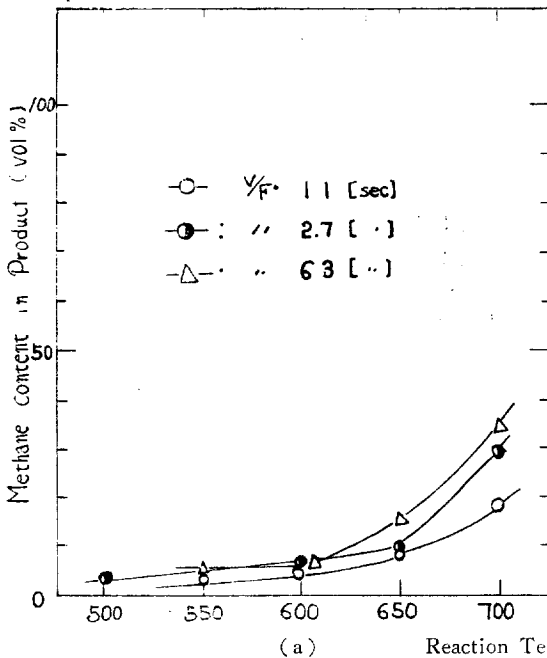


Fig. 11. Methane Content in Product vs Reaction Temperature.
a) Catalyst: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Sample: Propane gas
b) Catalyst: Neobead
Sample: Propane gas

4. 生成氣體의 組成

A. 水素

Carrier gas 로서 He 를 使用하였고, gas chromatograph 의 detector 가 熱傳導度에 依한 方法이고, 水素는 He 와 熱傳導度 값이 비슷하여 peak 가 不明確함으로 水素의 定量은 不可能하였으나, 生成물의 組成으로 추측 할 수 있었다.

Neobead 觸媒와 propane gas 를 試料로 하였을 경우, propane 의 脫水素에 의한 水素와, 分解로 인한 炭素와 함께 발생된 水素이며, butane gas 의 경우는 *n*-butane 의 分解에 의한 水素가 크다고 생각된다.

그러나 silica-alumina 觸媒의 경우는, 炭素생성으로 발생된 水素는 적다.

B. Methane

Propane 으로부터의 methane 의 生成은 -700°C 부근에서는 熱分解와 接觸分解가 併起하여 生成되는 것으로 생각되며, 生成物은 propylene 을 目的으로 할 때는 methane 의 生成은 不利하다.

Fig. 11 은 Neobead 觸媒 및 $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒의 反應溫度和 methane 의 生成과의 關係를 表示한 것이다.

여기서, Neobead 觸媒가 700°C 에서 methane 의 生成이 $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 보다 큰 것은, Neobead 觸媒가 脫水素能이 크며, 熱分解가 同時에 일어나 分解가 촉진되기 때문이라고 생각된다.

C. Ethylene

反應溫度和 ethylene 의 收率과의 關係를 表示한 것이 Fig. 12 이다.

$\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 경우는 接觸시간이 크고 反應溫도가 클수록 收率が 크나, Neobead 解媒의 경우는 反應 온도 700°C , V/F° 가 약 1[sec]이던 가장 좋다.

D. Propylene

反應溫度和 propylene 의 收率과의 關係를 表示한 것이 Fig. 13 이다.

두 촉매에 대하여 V/F° 가 1~2[sec]가 收率が 크며, Neobead 觸媒의 경우는 反應溫度 650°C 가 最適이나, V/F° 가 1[sec] 내인 경우는 700°C 에서도 收率は 크다.

E. Propane 및 *n*-Butane

Propane 의 反應溫도에 對한 組成 變化率을 表示한 것이 Fig. 14 이다.

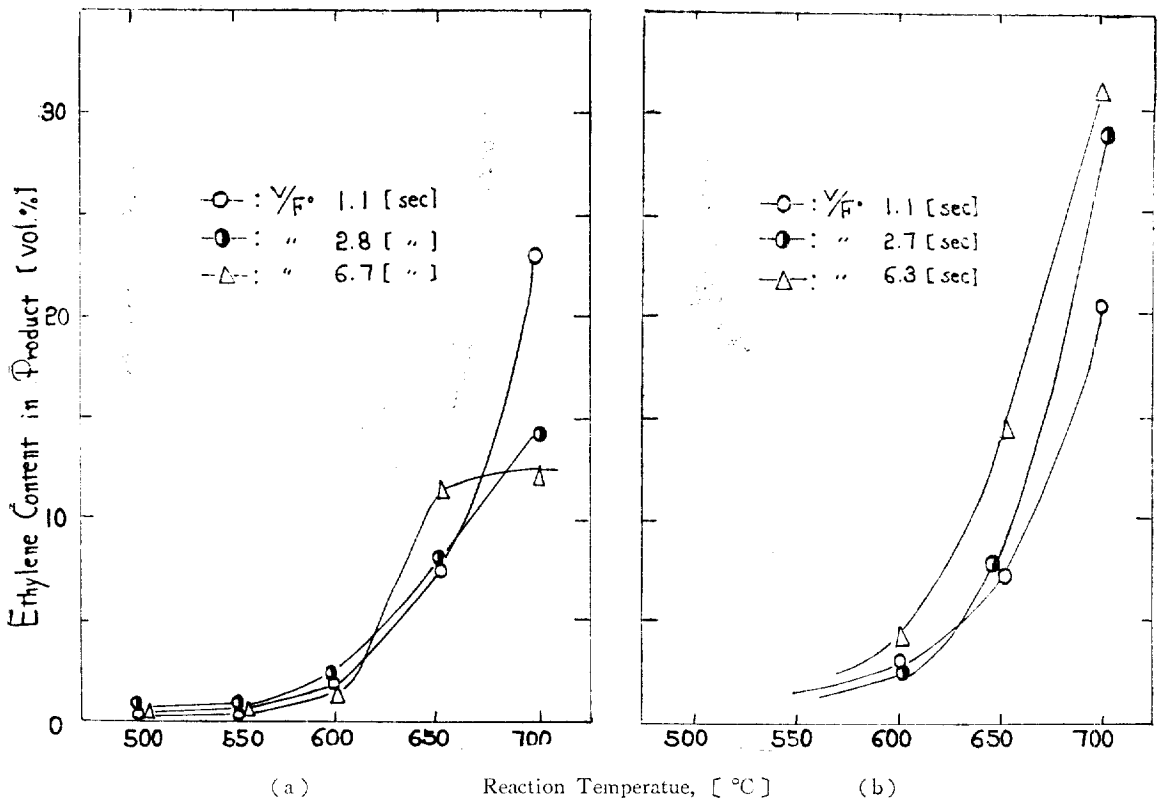


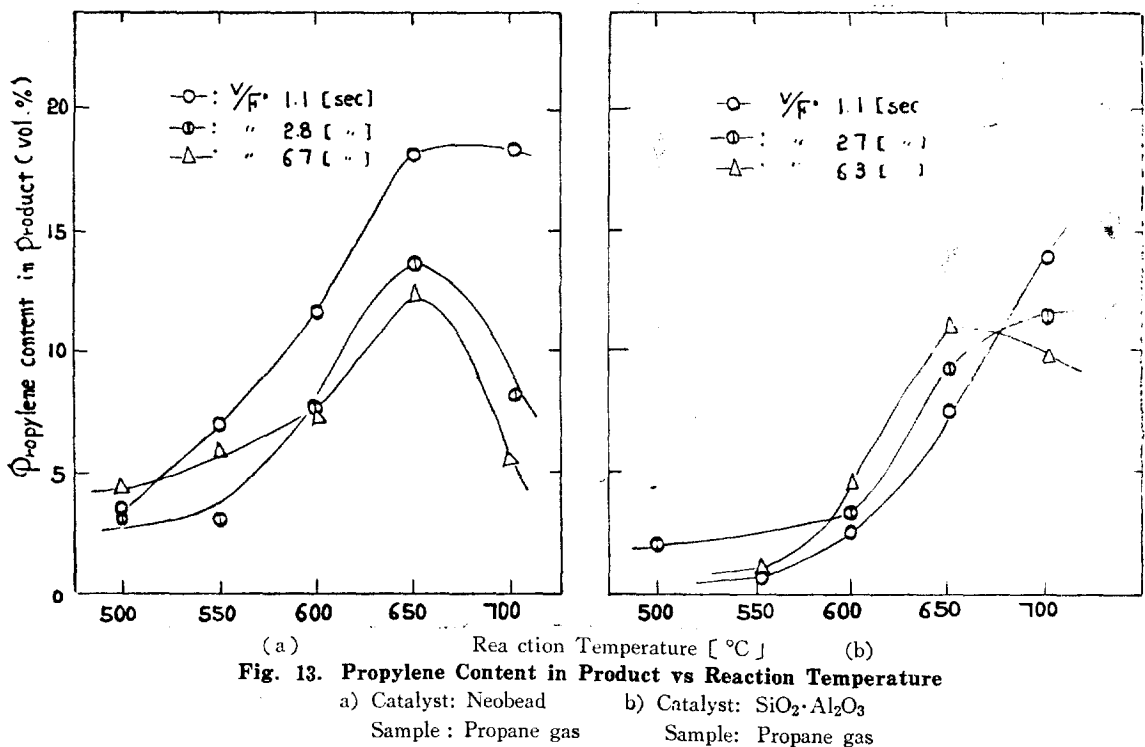
Fig. 12. Ethylene Content in Product vs Reaction Temperature

a) Catalyst: Neobead

b) Catalyst: $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$

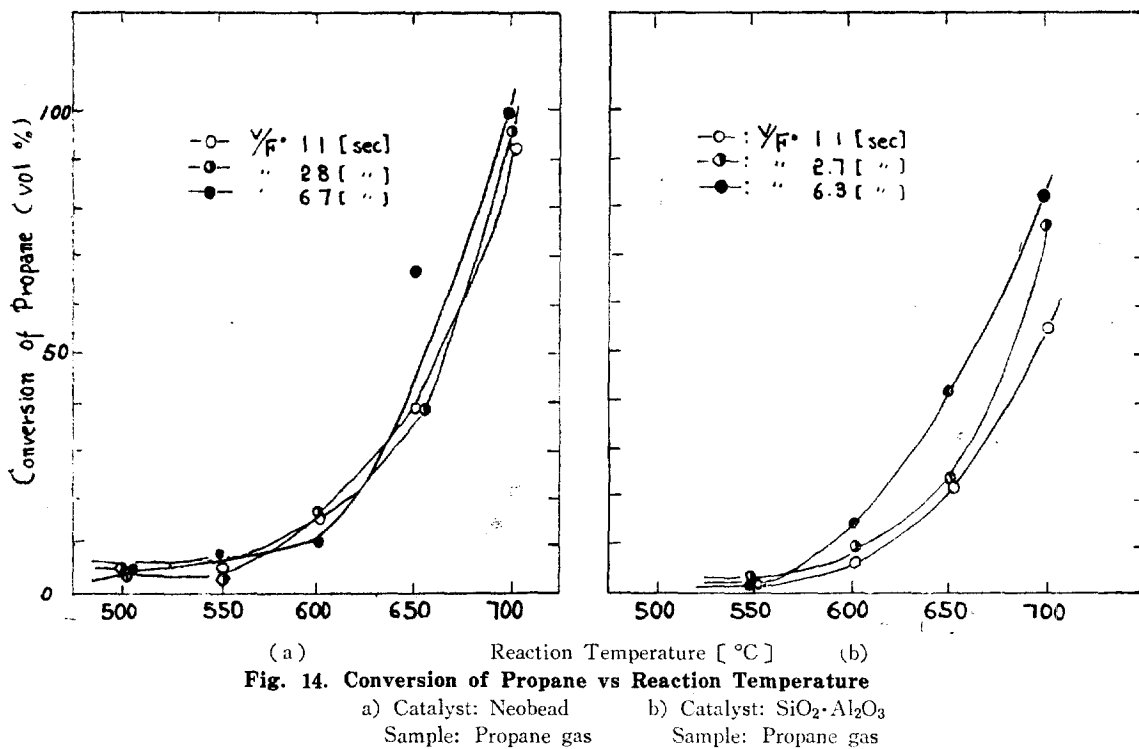
Sample: Propane gas

Sample: Propane gas



反應溫度 700[°C], V/F 1.1[sec]에서 反應生成物의 容積을 recorder chart의 peak面積의 合으로 比較하여 보면,

Neobead 觸媒使用時 peak面積의 和 $\frac{4}{5}$
 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒使用時 peak面積의 和 $\frac{4}{5}$
 의 關係가 있으며, Neobead 觸媒의 경우는 propane이



700[°C]에서 完全히 分解하여 버리나, $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 경우는 約 60% 轉化하기 때문에, Neobead 觸媒가 炭素를 많이 生成시킨을 알 수 있다.

n-Butane 도 propane 과 類似하게 反應 하나, $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒의 경우는 分解率이 적고 *i*-Butane 의 異性化로 그 生成량이 反應溫度 600[°C]에서 증가 하였다.

F. Ethene 및 *i*-Butane

Fig. 5 및 Fig. 7 에서 보는 바와 같이, Neobead 觸媒의 경우는 生成物 中 ethane 및 *i*-butane 의 量은 一定한 값을 보여준다. 그러나 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 는 式(1)의 異性化 反應이 일어나 *n*-butane 이 生成되므로, 600 [°C]에서 peak 를 이룬다.

또한, $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 *n*-butane 을 ethane 으로 分解시켜, 反應溫度 上昇에 따라 ethane 의 量이 증가 된다고 생각된다.

5. 考 察

5. 1. Neobead 觸媒

初期 活性은 分解能이 커서 methane 이 70%에 달하며, 使用함에 따라 ethylene 의 生成率이 증가 하였다가 감소하며, 계속 使用하면 propylene 의 收率이 증가하고 一定한 값에 달한다.

또한 一夜 放置 후 使用할 경우는, 初期보다는 낮으나 처음 1회는 methane 의 量이 증가하는 것으로 보아 觸媒가 高沸點 生成物을 吸着하여 活性點이 감소 하면 分解 反應까지 進行되지 못하고 脫水素에 그치는 率이 上昇한다고 생각된다. Propylene 의 收率이 650[°C]에서 頂點을 가지는 것은 武末⁶⁾氏 등이 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 觸媒를 使用하여 얻은 結果와 일치한다. Butane gas 의 경우도, iso-butane 의 生成物의 組成 變化率이 一定한 것으로 보아, 炭素數 3 位の 것에 대하여는 異性化 反應은 일어나지 않는다고 생각된다.

5. 2. Silica-Alumina 觸媒

Neobead 觸媒와는 달라 觸媒 表面에 炭素의 生成이 적고, methane 및 ethane 의 生成이 큰 것으로 보아서 炭化水素의 炭素와 炭素 사이의 切斷에 有効한 觸媒임을 알 수 있었다.

또한 觸媒 活性의經 時變化가 적은 것으로 보아서, 觸媒 表面에의 炭素의 生成이 적고 高沸點 生成物이 觸媒表面에 生成吸着되지 않는다고 생각된다.

6. 結 論

Neobead 觸媒는 propane 의 脫水素에 依한 propylene 의 生成 觸媒로서 有用하며, 反應 最適 條件으로 反應溫度 650°C, V/F°, 1[sec]이다.

Silica-alumina 觸媒는 propane 의 分解에 의한 ethylene 의 生成에 有效하며, 最適條件은 反應溫度 700 [°C], V/F°, 3[sec] 이상이다.

記 號

C₁—: Methane

C₂—: Ethane

C₂=: Ethylene

C₃—: Propane

C₃=: Propylene

C₄—: *n*-Butane

iC₄—: *i*-Butane

V: 觸媒의 容積, [ml]

F°: 標準狀態에서 Carrier gas 의 流速, [ml·sec⁻¹]

T: 反應溫度, [°C]

文 獻

- 1) Frey, F.E., Huppke, W.F., Ind. Eng. Chem., **25**, 54(1933).
- 2) Frey, F.E., Smith, D.F., Ind. Eng. Chem., **20**, 948(1928).
- 3) Frey, F.E., Hepp, H.J., Ind. Eng. Chem., **25**, 441(1933).
- 4) Sabatier, P., Naihe, A., Bull. Soc. Chem., **4**, 1107, 341, 733(1907)
- 5) Wheeler, A., "Catalysis", Vol. 2, 105(1955).
- 6) 武末知行, 市川良正, 石油學會誌, Vol. 9, No.11, 868(1963).