

酸處理 Kaoline 의 觸媒活性*

南宮 寔** 河 白顯** 金 基昊**

Catalytic Activity of Acid Treated Kaoline

Shik Namkoong, Baik Hyon Ha and Gi Ho Kim

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

The Catalytic activities of domestic kaolines treated with hydrochloric and sulfuric acid were checked by the cracking of *n*-pentane, propane and disproportionation reaction of toluene. Proportionality between the acidity of acid treated kaoline measured by Hara's method and specific reaction rate of disproportionation of toluene and decomposition of *n*-pentane was observed.

1. 結 論

觸媒의 酸性도와 여러가지 反應에 對한 觸媒活性과 의 關係에 關하여는 지금까지 많은 研究가 發表되어 있다. Milliken & Mills^{1,2)} 등은 quinoline 의 化學吸着法에 依하여 測定된 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}$ 의 酸性도와 輕質油의 接觸分解에 依한 gasoline의 收率사이에는 半對數座標에서 直線關係가 成立함을 밝히었고, Tamale³⁾ 등은 propylene 의 重合反應의 경우 *n*-butylamine 滴定法에 依하여 測定된 觸媒의 酸性도가 같아도 觸媒活性을 달리함을 밝히었다. 이와같은 事實은 酸의 強度差에 依한 것으로 해석되고 있다. 또한 그들은 silica-alumina 觸媒에서 SiO_2 에 對한 Al_2O_3 의 比率를 變化시켜 合成한 觸媒를 使用하여 cumene의 分解活性 및 propylene의 重合速度가 酸性度 증가에 따라 증가함을 밝히고 이 경우에도 酸性의 強度가 均一함을 立證하였다.

최근 斯波⁴⁾ 등은 *n*-butylamine 滴定法에 依하여 測定된 觸媒의 全酸量에서 chlorotriphenylmethane 으로 測定된 Lewis 酸量を 빼서 Brönsted의 酸量を 求하고 propylene의 重合反應, iso-butane의 分解反應 및 cumene의 分解活性은 Protone 酸量과는 關係가 있으나 單位酸量當의 活性은 正確히 同一하지 않음을 發表했다.

本 研究에서는 國內產 kaoline 을 여러 方法으로 酸處理하여 얻은 觸媒와 住友活性 株式會社製 silica-alumina (N-631)의 酸性도를 Mills²⁾의 方法을 改良한 原⁵⁾ 등의 quinoline 吸着裝置를 使用하여 測定하고 그의 酸性도와 toluene의 不均化反應, propane 및 *n*-pentane의 分解反應에 對한 觸媒活性을 檢討하였다.

2. 實 驗

2.1 Kaoline 의 酸處理

Kaoline 은 東洋紛體 株式會社製 "Koraline P. C"를 使用하였다. 酸性도를 測定하는 試料를 얻기 위하여 鹽酸 2N, 4N, 및 3N와 黃酸 3N 溶液을 만들고 이 溶液 500ml 에 kaoline 80g 씩 투입하여 3N 鹽酸 및 黃酸 溶液은 2 時間 煮沸시켰고 나머지는 48 時間 그대로 방치시켰다. 이와같이 처리한 것을 물로 洗滌, 乾燥하였다.

2.2 實驗 裝置

a. 觸媒의 quinoline 化學吸着裝置

裝置의 略圖는 Fig. 1 에 圖示하였다.

吸着管은 Mills 의 方法을 개량한 것으로 觸媒(60~80 mesh)를 吸着管에 約 10 gr 넣고 300°C에서 질소氣體를 通하여 乾燥시키고 秤量한 후 100°C에서 quinoline 으로 飽和된 質소를 200 ml/min 로 通하여 觸媒가 quinoline 으로 飽和된 後 계속해서 約 1 時間 通하여 주고, 窒素로 物理的으로 吸着된 quinoline 을 驅逐하고 常溫으로 冷却시켜 秤量하였다.

* 1965年 7月 26日 受理

** 漢陽大學校 工大 化學工學科

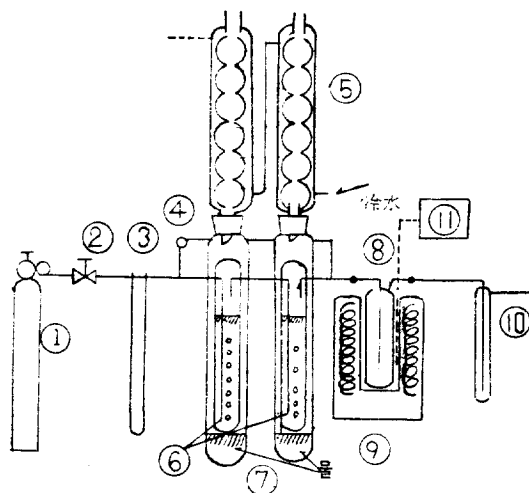


Fig. 1. Outline of Apparatus for Chemical Absorption of Aniline

- | | |
|--------------------|-------------------|
| ① Nitrogen bomb | ② Needle valve |
| ③ Flow meter | ④ Cock |
| ⑤ Condenser | ⑥ Quinoline |
| ⑦ Water | ⑧ Adsorption tube |
| ⑨ Crucible furnace | ⑩ Trap |
| ⑪ Pyrometer | |

b. 反應 裝置

反應에 使用된 裝置는 Fig. 2에 圖示하였으며 反應 裝置에 gas chromatograph를 직접 연결시켜 反應과 同時에 分析할 수 있도록 하였다.

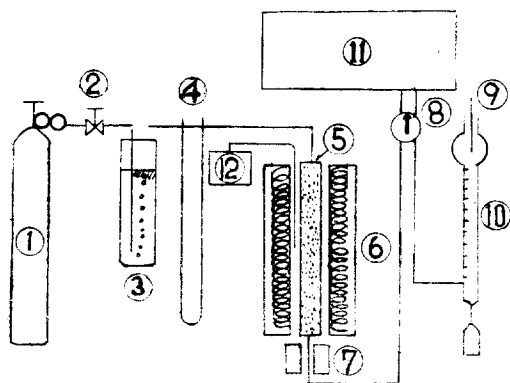


Fig. 2 Diagram of Reaction Apparatus

- | | |
|--|------------------------|
| ① Nitrogen bomb | ② Needle valve |
| ③ Saturation tube of <i>n</i> -pentane | ④ Flow meter |
| ⑤ Reactor | ⑥ Furnace |
| ⑦ Cooling apparatus | ⑧ Sample doser |
| ⑨ Thermometer | ⑩ Soap film flow meter |
| ⑪ Gas chromatograph | ⑫ Pyrometer |

촉媒는 反應에 使用하기前 450°C에서 He氣體를 충분히 通하여 乾燥시킨 후 使用하였다. Toluene의 不均化 反應은 反應溫度 550°C로 하여 水素를 carrier gas

로 하는 pulse reactor를 使用하였다.

Propane gas의 分解時는 650°C, *n*-pentane의 分解時는 600°C의 反應溫度에서, 前者는 그대로, 後者는 질소를 carrier gas로 하여 *n*-pentane을 29°C에서 飽和시켜 流通反應器에 의하여 反應시켰다.

轉化率은 toluene의 不均化反應에 對하여는 未反應 toluene과 benzene의 量으로부터, *n*-pentane의 分解反應은 生成 propylene, ethylene 및 未反應의 *n*-pentane으로부터, 그리고 propane의 分解反應은 未反應의 propane과 生成 propylene 및 ethylene으로부터 各各求하였다.

3. 實驗 結果

3.1 觸媒의 酸性度

各種 濃度の 酸處理에 依한 試料의 酸性度는 Table I에 表示하였다.

Table I. Acidity of Catalyst.

Method of acid treatment	Acidity [M. e/g catalyst dried at 300°C]	
	Sample 1	Sample 2
Kaoline treated with 2 N HCl for 2 days at room temp.	0.015	0.021
Kaoline treated with 4 N HCl for 2 days at room temp.	0.020	0.016
Kaoline treated with 3 N HCl for 2 hrs. at boiling state.	0.029	0.028
Kaoline treated with 3 N H ₂ SO ₄ for 2 hrs at boiling state.	0.040	0.039
SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (85 : 15)	0.130	

Table I에서 보는 바와 같이 酸의 濃度 증가에 따라 酸性度는 증가하였으나 같은 濃度の 경우에도 鹽酸보다는 黃酸이 그 效果가 큼을 알 수 있다. 또한 長時間 常溫에서 방치하는 것보다는 煮沸하는 것이 훨씬 좋은 結果를 준다.

3.2 反應

a. Toluene의 不均化反應

Toluene의 不均化反應은 1次式⁹⁾으로 表示되며 酸性度과 反應速度定數 *k* 사이의 關係는 Fig. 3에 圖示하였다.

촉媒의 酸性度 증가에 따라 *k* 값은 Fig. 3과 같은 증가를 보여 주고 있는데 3N 鹽酸으로 煮沸한 것은 그의 酸性度에 비해 *k*의 값이 떨어진다.

b. *n*-Pentane 및 Propane의 分解反應

n-Pentane도 Fig. 4에 圖示한 것과 같이 一次式으로

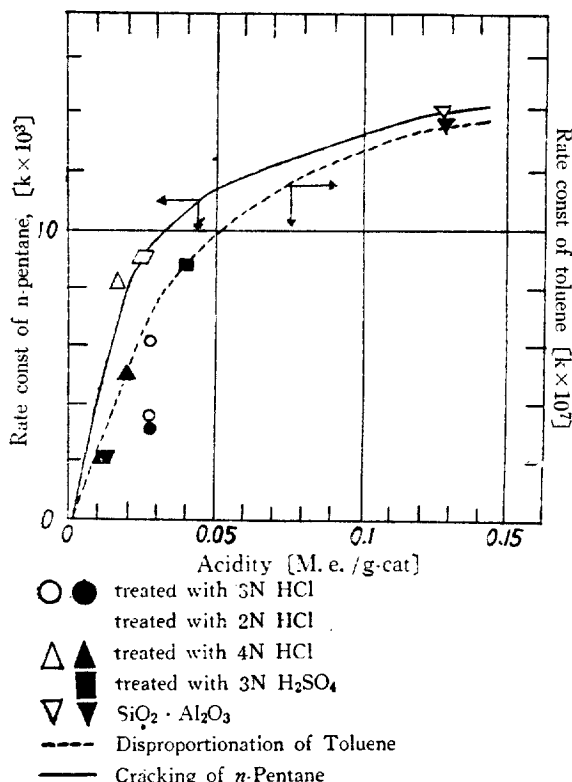


Fig. 3 Acidity and Activity of Catalyst for n-Pentane and Toluene

로表示되며 酸性도와 反應速度定數 k 사이의 關係는 Fig. 3에서와 같이 toluene의 不均化反應時와 類似한 傾向을 나타낸다.

이 경우에도 3N 鹽酸으로 煮沸한 것은 그의 酸性도에 비해 k 가 적은 값을 나타낸다. Propane의 경우도 Fig. 5 및 Fig. 6에서와 같이 一次式으로 表示되며 速度定數는 酸性度變化에 따라 一定한 값을 보여 주고 있다. 이도 650°C의 反應溫度에서 熱分解反應이 同時에 일어나기 때문이며 酸性도가 적은 범위 內에서도 酸性度 變化에 따른 反應速度定數의 變化는 알 수 없었다.

4. 考 察

處理되는 酸의 種類에 따라 酸性度の 값은 變化하며 鹽酸보다는 黃酸이 適當함을 알 수 있다. n-Pentane의 分解反應 및 toluene의 不均化 反應은 酸性도에 따라 反應速度定數 k 의 變化되는 傾向이 類似하며 3N 鹽酸으로 처리한 것이 이 두 反應의 경우 그의 酸性도에 비해 k 의 값이 떨어진다는 것은 酸性도는 크드래도 酸의 強度가 적기 때문이라고 생각된다. Propane은 熱分解反應을 수반하기 때문에 酸性도가 적은 범위내에

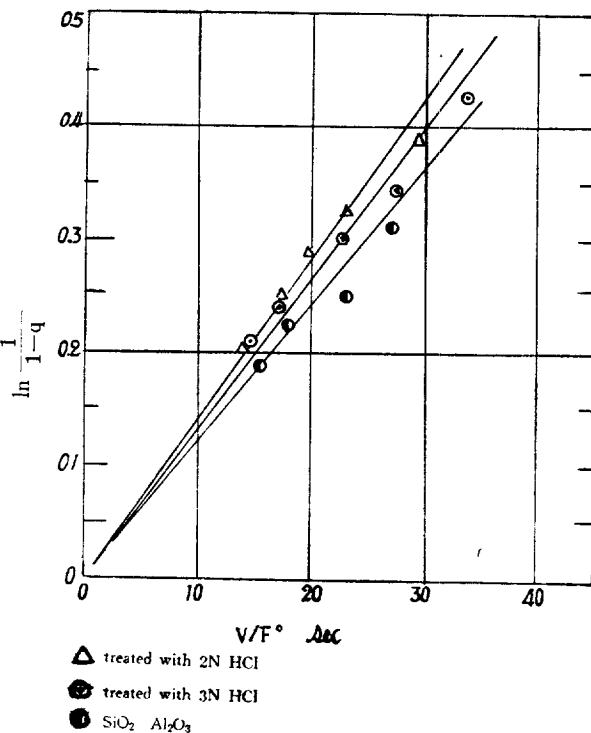


Fig. 4 Plot of $\ln \frac{1}{1-q}$ vs V/F^0 for n-Pentane

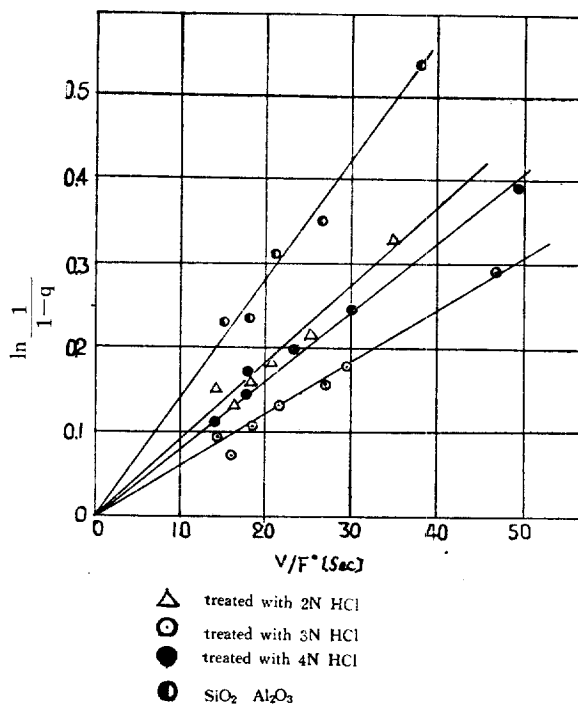


Fig. 5 Plot of $\ln \frac{1}{1-q}$ vs V/F^0 for n-Pentane

서는 큰 變化를 알 수 없으므로 接觸分解의 研究에는 不適當하며 炭素가 큰 炭化水素가 좋으리라고 생각 된다.

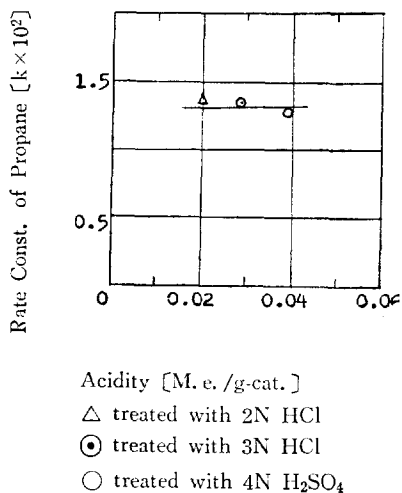


Fig. 6 Acidity and Activity of Catalyst for Propane

5. 結 論

Kaoline의 酸處理는 黃酸으로 煮沸하는 것이 가장 큰 酸性度를 보였으며 silica-alumina의 約 $\frac{1}{3}$ 이었다.

酸性度 증가에 따라 反應速度定數의 증가는 n-pentane의 分解反應 및 toluene의 不均化反應에서 類似한 경향을 나타 낸다. Propane은 酸性度가 적은 범위에서는 熱分解을 수반함으로 速度定數의 變化경향은 알 수 없었다.

文 獻

- 1) Milliken, Mills, Obald : Discussion of Faraday Soc. No. 8, 280 (1950)
- 2) Mills, Boedeker, Obald: J. Am. Chem. Soc., 72, 1554 (1950)
- 3) Tamale : Discussion of Faraday Soc., 270 (1950)
- 4) 斯波, 青沼, 吉田, 服部, 佐藤 : 觸媒 vol. 6, No. 3 177 (1964)
- 5) 原, 池邊, 三田 : 工化 56, 377 (1953)
- 6) 南宮, 河 : 化學공학 vol. 2, No. 2, 94 (1964)