

모더나이트/ γ -알루미나의 특성과 노르말-데칸의 분해 활성

이경환 · 하백현*

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 7월 5일 접수, 1996년 3월 2일 채택)

Characteristics of Mordenite/ γ -Alumina and Their Cracking Activity for n-Decane

Kyong-Hwan Lee and Baik-Hyon Ha*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received 5 July 1995; accepted 2 March 1996)

요 약

수소형 모더나이트를 스팀 처리한 것(SM)과 SM을 다시 염산과 스팀을 반복 처리한 것(DM)을 만들고 이를 질산알루미늄 용액에 넣고 암모니아수로 pH 7.8과 9.5가 되게 하여 혼합된 촉매[SM(또는 DM)/A(7.8 또는 9.5)]를 제조하였다. 이들 시료에 대해 질소 흡/탈착 등온선을 얻고 이로부터 비표면적과 세공성을 구하였다. 또한 피리딘 흡착으로 산 특성을 연구하였고 미소 반응기에서 노르말-데칸의 분해 반응을 실시하였다. 노르말-데칸의 전화율은 pH 7.8보다 pH 9.5에서 혼합된 촉매에서 높았다. 이것은 세공구조와 Brönsted 산량 차이로 생각된다. 또한 이소 파라핀과 아로마틱의 선택성은 중세공이 발달된 DM이 혼합된 촉매에서 높은 것으로 모더나이트의 중세공의 영향을 받았다.

Abstract—H-mordenites treated by steaming at 500°C(SM) was further treated by HCl(6N)/steaming(DM). These samples were mixed with aluminum hydroxide which were precipitated in aluminium nitrate solution at pH of 7.8 and 9.5. Nitrogen adsorption/desorption isotherms for surface area and pore size distribution, pyridine adsorption for acidity, and catalytic cracking of n-decane were carried out. The samples prepared at pH 9.5 showed higher catalytic activity in the cracking than those at pH 7.8. This may be due to the difference in the Brönsted acid amount and pore structure of the samples. We also observed that the samples mixed with DM which has developed mesopore were higher selectivity for iso-paraffines and aromatics.

Key words: Pore Size Distribution, Acidity, Precipitation pH, Catalytic Cracking, n-Decane

1. 서 론

중질유 분해 공정인 FCC공정에서 촉매의 선정은 전화율, 생성된 가스와 코크의 양, 생성된 가솔린의 수율 그리고 생성물 중 높은 옥탄가를 가진 성분의 함량이 중요한 요소가 된다. FCC촉매는 활성의 주 역할을 하는 USY와 매트릭스인 알루미나, 실리카 또는 실리카알루미나 그리고 부가물의 세 성분으로 구성되어 있다.

FCC공정은 저급인 고비점 반응 물질을 고급 저비점 생성물로 전환시키는 유동화 분해 공정으로 주로 가솔린 수율을 높이는 공정인데 반응물에 대한 65-75% 범위의 전화율이 최대의 가솔린 수율을 얻을 수 있다고 연구되었다[1]. 이 공정의 촉매 기능은 ①유동화를 위한 입자 크기와 촉매의 형태, ②촉매의 마모특성, ③제올라이트에 반응 물질이 접근할 수 있는 세공 구조와 크기가 중요시 된다. ③은 중질유인 큰 분자가 촉매의 세공 내로 확산되어 단계적인 분해 반응을 하기 위한 세공경 분포의 중요성을 의미하는 것이다. 즉 반응물이 세공 내의 활성점에 접근하는 확산의 한계 반응의 문제점을 극복하는 것이다. 큰 분자가 촉매의 큰 세공에서 분해되고 분해된 작은 분자는 보다 작은 세공에서 분해하는 단계적인 반응 메커니즘을 이룬다[2].

이 연구는 매트릭스로 중세공이 잘 형성되는 활성 알루미나와 휘발유 생성에 주 역할을 하는 제올라이트인 변형된 모더나이트를 혼합하여 촉매를 제조하였다. 상용인 FCC촉매의 제올라이트는 Y가 많이 사용되고 또한 ZSM-5가 첨가제로 이용되나 본 연구에서는 일차원적인 미세공 구조의 단점을 가지고 있지만 열안정성과 산량이 우수한 모더나이트를 스팀과 산처리하여 탈알루미늄에 의해 세공을 확장하여 사용하였다. 혼합 촉매는 암모니아수로 침전 pH 7.8과 9.5의 두 경우로 조절하여 숙성, 제조하였다. 이들 촉매에 대해 세공 구조와 산 특성을 연구하였고 미소 반응장치에서 노르말-데칸의 촉매 분해 반응을 실시하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

2-1-1. 변형된 모더나이트의 제조

나트륨형 모더나이트(Zeolon 900)를 일본 Junsei Chemical CO.의 1등급인 1N 염화암모늄수용액으로 80°C에서 24시간 이온 교환하고 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 수세한 후 120°C로 하루 동안 건조시키는 과정을 3회 반복하였다. 이 암모늄형 모더나이트

Table 1. Chemical composition and unit cell constants of mordenites modified by steaming(SM) and steaming + 6 N HCl(DM) treatment

Catalysts	SiO ₂ (wt%) ^a	Al ₂ O ₃ (wt%) ^a	Na ₂ O (wt%) ^a	Unit cell constant(a) ^b
SM	84.62	13.32	0.33	20.44
DM	94.25	4.75		20.29

^aXRF analysis, ^bXRD analysis.

트를 500°C로 5시간 동안 공기 분위기하에서 소성하여 수소형 모더나이트를 제조하였다. 수소형 모더나이트는 탈알루미늄을 하기 위해 100% 스팀으로 500°C에서 3시간 동안 처리한 후 다시 500°C에서 3시간 동안 공기 분위기하에서 소성하여 스팀처리된 모더나이트를 만들었고 이를 SM으로 나타낸다. SM을 6 N 염산 용액(5 cc-염산/g-촉매)으로 90°C에서 6시간 동안 저어주면서 산처리하여 표면에 이동된 알루미늄을 제거하였고 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 수세한 후 120°C에서 하루 동안 건조하였다. 염산 처리된 모더나이트는 다시 탈알루미늄에 의한 중세공경을 확장하기 위해 흐름 반응기에서 승온 속도 10°C/min로 600°C까지 올리고 이 온도에서 100% 증류수로 6시간 동안 처리하였다. 이처럼 염산과 스팀으로 처리된 모더나이트는 세공 내부에서 외부로 이동한 알루미늄을 제거하기 위해 0.01 N 염산용액으로 90°C에서 2시간 저어주면서 산처리하고 수세한 후 하루 동안 120°C에서 건조를 하였다. 또한 산처리에 의해 모더나이트의 외표면에 부착되어 있는 미량의 염소 이온을 제거하기 위해 500°C에서 2시간 동안 100% 스팀으로 처리하였다. 그리고 공기 분위기하에서 500°C에서 3시간 동안 소성하여 변형된 최종적인 탈알루미늄 모더나이트를 제조하였고 이를 DM으로 나타낸다. 두 종류의 변형된 모더나이트의 조성과 단위 격자 상수를 Table 1에 나타낸다.

2-1-2. 혼합 촉매의 제조

SM과 DM을 200 mesh 이하의 분말로 만들고 이것을 진공하에서 300°C로 12시간 동안 건조시킨 후 상온으로 냉각시켰다. 이처럼 처리된 모더나이트를 혼합촉매로 만들기 위해 질산알루미늄 수용액과 혼합했을 때 세공 내에서 수산화알루미늄의 침전을 막기 위해 노르말-핵산과 이소핵산을 50 대 50으로 혼합하여 미리 모더나이트 세공 내에 함침(g당 1.2 cc)시켰다. 이것을 모더나이트의 함량이 35%가 되도록 질산알루미늄에 넣고 암모니아수로 pH가 7.8과 9.5되게 조절하여 침전시킨 알루미늄에 모더나이트가 혼합되도록 하는 침전물을 만들었다. 이 혼합물을 상온에서 20시간 동안 숙성시킨 후 여과시켜 120°C에서 하루 건조시켰다. 그리고 공기 분위기하에서 600°C로 3 시간 소성 처리하여 혼합 촉매를 제조하였다. 혼합촉매에서 침전 pH 7.8에서 제조한 것은 SM/A(7.8)와 DM/A(7.8)으로 나타내고, pH 9.5에서 침전 제조한 것은 SM/A(9.5)와 DM/A(9.5)로 나타낸다. 여기서 A는 매트릭스인 γ -알루미나를 의미한다.

2-2. 촉매의 특성

2-2-1. 세공 구조

변형된 모더나이트와 혼합촉매의 비표면적, 세공 용적, 평균 세공경과 중세공경(1.7 nm < 세공 크기 < 20 nm) 분포는 액체 질소의 온도에서 질소 가스의 흡/탈착 등온선을 얻고 이를 해석하여 구하였다. 시료는 분석하기 전에 300°C에서 6시간 진공에서 전처리한 후 상온으로 냉각하였고 이 시료의 무게를 정량한 후 Micromeritics사의 ASAP2000을 사용하여 자동분석하였다.

2-2-2. FT-IR

분말 시료 10 mg을 취하고 이것을 600 kg/cm² 압력으로 가하여 직

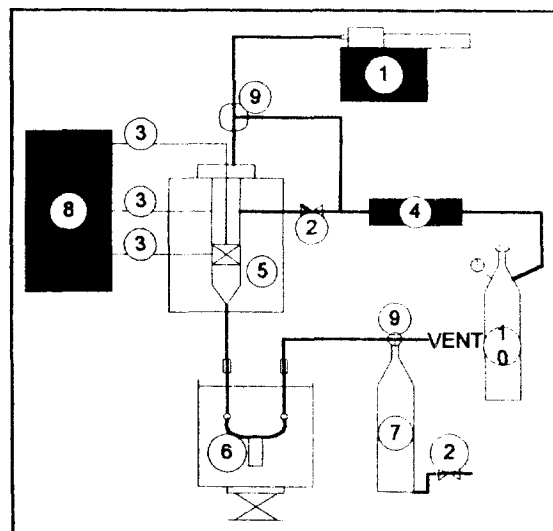


Fig. 1. Schematic diagram of micro-activity test(MAT) apparatus.

- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| 1. Micro-feeder | 6. Liquid reservoir |
| 2. Valves | 7. Gas reservoir |
| 3. Thermocouples | 8. Temperature controller |
| 4. Mass flow controller | 9. Three way valves |
| 5. Furnace | 10. Nitrogen gas |

경 12 mm의 wafer를 만들었다. 이 wafer를 KBr window가 부착된 석영관으로 만든 진공 셀에 넣고 3×10^{-3} mmHg 하에서 400°C로 12시간 동안 처리한 후 상온으로 떨어뜨렸다. 진공처리된 시료는 Nicolet사의 Magna-IR spectrometer 550을 이용하여 3000-4000 cm⁻¹ 범위의 수산기 밴드와 피리딘을 상온에서 흡착한 후 탈착 온도를 150°C, 250°C로 변화하여 1300-2000 cm⁻¹ 범위의 Brønsted 산점(1540 cm⁻¹)과 Lewis 산점(1450 cm⁻¹)의 변화과정을 분석하여 두 산점의 산량과 산강도를 구하였다.

2-3. 반응 실험

반응 장치는 ASTM의 D-3907-87 방법으로 제조한 마이크로 반응기(MAT)를 사용하였으며 Fig. 1에 그의 개략도를 나타냈다. 실험은 2.5 g의 촉매를 반응기에 넣고 질소가스로 30 cc/min의 유속으로 흘러보내면서 430°C까지 올린다. 이 온도에서 액체 수집기를 반응기 출구와 가스 수집기 입구 부분에 연결하고 반응기의 온도가 430°C에 안정될 때까지 질소가스로 라인내부를 씻어낸다. 질소 가스의 흐름을 멈추고 주사기로 노르말-데칸을 75초 동안에 0.9 cc를 반응기에 주입하여 고정층으로 촉매 반응을 실시하였다. 반응 후 즉시 질소 가스로 4분 동안 반응 장치 내부를 씻어냈다. 반응 후의 생성물인 액체와 기체량을 측정하고 생성된 기체량은 반응 후에 주입된 질소량을 제외하여 계산하였다. 액체와 기체 생성물의 성분은 Shimadzu사의 GC-14A인 G.C.와 GCMS-QP2000A인 MASS로 확인하였고 동일한 GC-14A에 CBP-1, 25 m × 0.25 μm capillary column을 연결하여 액체 생성물을 분석, 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 비표면적, 세공용적 그리고 평균 세공경의 변화

질소 흡/탈착에 의한 등온선을 모더나이트인 SM과 이를 pH 7.8과 9.5에서 혼합 제조한 SM/A(7.8), SM/A(9.5)에 대하여 구하고 이를 Fig. 2의 A에 나타냈고 DM과 pH 7.8, 9.5에서 침전 제조한 DM/A(7.8), DM/A(9.5)는 Fig. 2의 B에 나타냈다. 그림에서 보면 모든 시

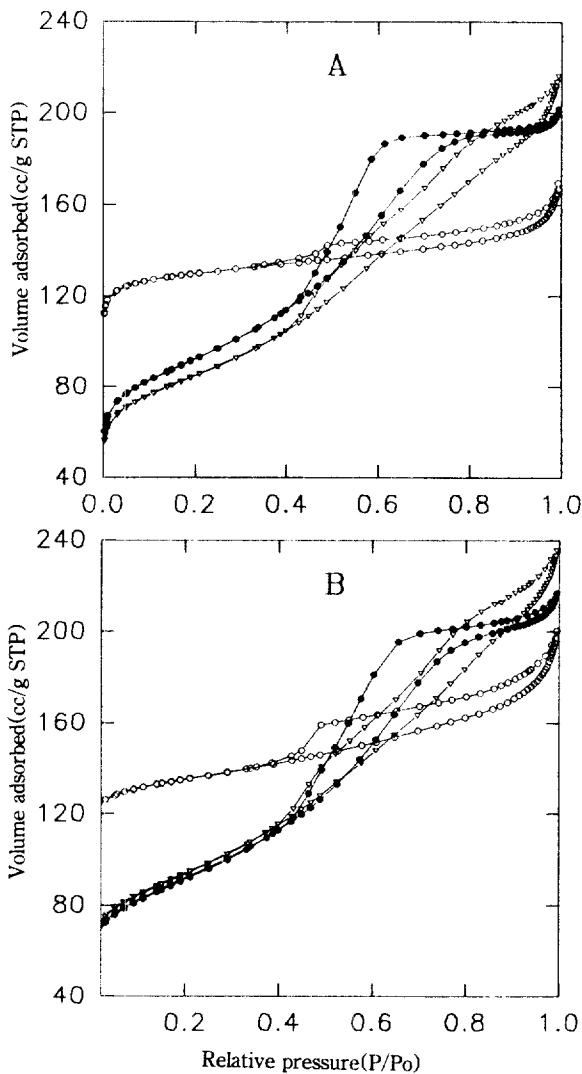


Fig. 2. N_2 -isotherms over various catalysts.

A: SM(\circ), SM/A(7.8)(\bullet) and SM/A(9.5)(∇), B: DM(\circ), DM/A(7.8)(\bullet) and DM/A(9.5)(∇).

료에서 히스테레시스가 나타나고 있다. 염산과 스팀처리가 반복되면서 흡착량과 탈착량의 차이가 많이 벌어지고 있다. 즉 세공용적이 커지고 있다. 혼합 촉매의 세공 구조를 보면 pH가 7.8인 경우 IUPAC 분류에서 보면 Type H2의 형태를 보이고 있다. 이것은 ink-bottle 세공이거나 중간 중간에 좁은 통로가 만들어져 있는 원통형 세공에 해당한다. pH 9.5에서 제조된 것은 H3형으로 slit형 세공이거나 판형입자에 해당하는 것으로 이들은 모더나이트가 혼합되지 않는 알루미나와 같은 형태를 보이고 있다[3].

변형된 모더나이트와 혼합 촉매의 비표면적, 세공용적 그리고 평균 탈착 세공경을 Table 2에 나타내었다. BET 비표면적은 변형된 모더나이트는 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 정도이고 이것이 알루미나에 혼합된 것은 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 정도이나 T-plot에 의해 구한 외표면적과 미세공 표면적을 비교해 보면 처리된 모더나이트는 85% 정도가 미세공이고 혼합 촉매의 경우는 35% 정도가 미세공으로 변형된 모더나이트는 BET비 표면적이 크지만 대부분이 미세공이고 혼합 촉매의 경우는 BET비 표면적이 작지만 대부분이 큰 세공으로 되어 있다. 세공 용적에서 보면 모더나이트를 스팀 처리한 SM은 총 세공용적 중 70% 정도가 미세공이고 이를 다시 염산으로 처리하여 만든 DM에서는 미세공이 중세공으로 변형되어 세공 용적은 증가하고 미세공 용적은 감소하

Table 2. Surface areas, pore volumes and desorption average pore diameters over various catalysts

Catalysts	Surface area(m^2/g)			Pore volume(cc/g)		BJH desorption average pore diameter(nm)
	BET	External	Micropore	Total	Micropore	
SM	515	51	463	0.2484	0.1796	
DM	526	82	450	0.2942	0.1449	
SM/A(7.8)	320	214	106	0.2862	0.0472	3.74
DM/A(7.8)	323	210	113	0.3266	0.0507	4.27
SM/A(9.5)	299	194	105	0.3209	0.0471	4.77
DM/A(9.5)	330	205	125	0.3511	0.0559	4.83

였지만 그래도 50% 정도가 미세공으로 남아 있다. 그러나 혼합 촉매는 총 세공 용적의 15% 정도가 모더나이트에서 오는 미세공이고 대부분이 중세공 이상이었다. 따라서 중질유 처리용 촉매는 코킹에 의한 세공 막힘이 용이한 미세공이 대부분인 변형된 모더나이트보다는 미세공이 적고 중세공 이상의 세공이 많은 혼합 촉매가 유리하다고 생각된다.

미세공이 중세공으로 변형된 DM이 혼합된 DM/A가 SM/A보다 10-15% 정도 세공용적이 컸다. 또한 pH가 7.8인 경우보다는 9.5인 경우가 10% 정도가 세공 용적과 평균 탈착 세공경에서 크다.

3-2. 세공 구조의 변화

Fig. 3의 A와 B는 질소탈착의 세공경 분포를 나타내고 있다. A는 스팀만 처리된 SM과 이를 알루미나와 pH 7.8과 9.5에서 혼합한 SM/A(7.8)와 SM/A(9.5)를 나타냈고 B는 DM과 이를 pH 7.8과 9.5에서 혼합한 DM/A(7.8)와 DM/A(9.5)를 나타내고 있다. SM과 DM은 4nm 정도인 하나의 세공구조를 가지고 있다. 그러나 알루미나가 혼합되면 4nm, 5nm 그리고 8nm 정도의 세공 구조를 가진다. 따라서 5nm와 8nm는 알루미나 구조에서 오는 세공이다. 스팀만 처리한 SM보다는 염산 처리가 추가된 DM의 경우가 중세공이 발달하고 있다. SM(또는 DM)/A(7.8)은 4nm와 5nm 정도의 두 세공 구조로 세공경 폭이 3-6nm의 좁은 구조를 이루고 있다. 그러나 SM(또는 DM)/A(9.5)는 4nm와 5nm 외에 8nm의 세 세공 구조로 세공경 폭이 3-10nm의 넓은 세공 구조를 이루고 있다.

쿠웨이트산 중질유를 분석한 결과와 분자 크기의 분포는 1-10nm 정도로 되어 있다[4]. 따라서 이 경우의 분해 반응에는 다단 세공 구조와 3-10nm의 넓은 세공경 폭을 가진 촉매가 적절하다고 본다. 즉 세공구조 중 가장 큰 세공에서 아스팔트의 분해와 중질유에 포함된 금속을 포집하고 중간 세공에서는 탄화수소의 크기를 감소시키며 또한 가장 작은 제올라이트의 세공과 표면에서는 감소된 탄화수소인 파라핀을 분해시키는 단계적인 반응이 가능하다고 보기 때문이다[2, 4].

따라서 이 연구에서 제조된 촉매에서는 세공구조면에서 보면 pH 9.5에서 알루미나를 침전 혼합하여 제조한 SM(또는 DM)/A(9.5)가 보다 중질유 분해에서 적당할 것으로 판단된다.

3-3. FT-IR

3-3-1. 수산기의 변화

Fig. 4는 pH가 7.8과 9.5에서 침전시킨 알루미나와 모더나이트인 SM과 DM의 $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ 수산기 영역의 IR결과를 나타내고 있다. 또한 Fig. 5는 SM(또는 DM)/A(7.8)인 두 종류와 SM(또는 DM)/A(9.5)의 두 종류의 혼합촉매에 대해 진공 처리한 후의 수산기인 흡수 스펙트럼들의 변화를 나타내고 있다. Fig. 4에서 보면 스펙트럼 A와 B는 pH가 7.8과 9.5인 알루미나이고 C와 D는 SM과 이를 더

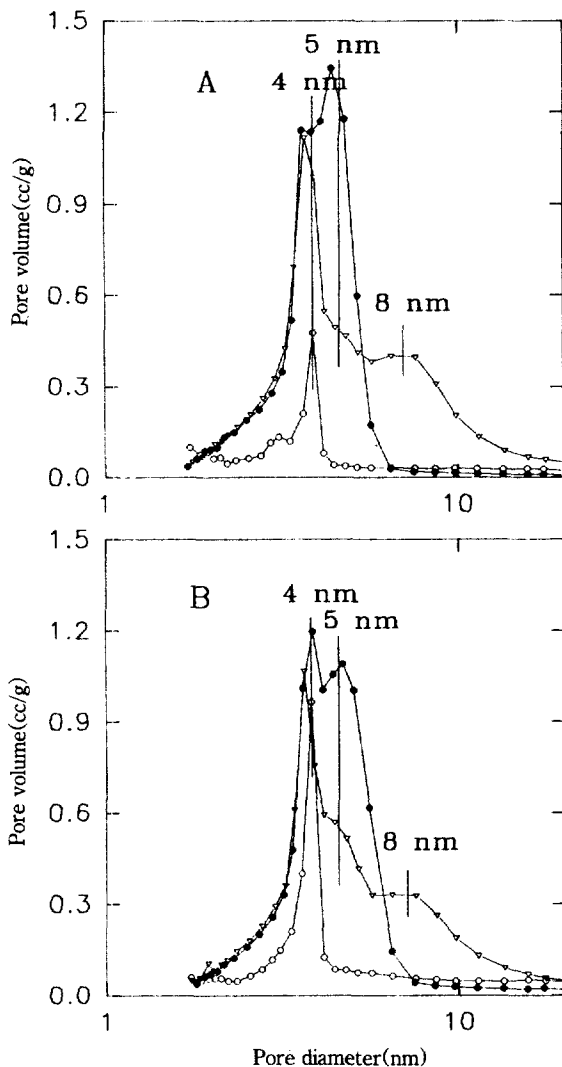


Fig. 3. Pore size distributions obtained by desorption isotherm branches over various catalysts.

A: SM(\circ), SM/A(7.8)(\bullet) and SM/A(9.5)(∇), B: DM(\circ), DM/A(7.8)(\bullet) and DM/A(9.5)(∇).

육 처리하여 탈알루미늄이 많이 된 DM에 대한 흡수 스펙트럼들이다. 알루미늄은 3585 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} 그리고 3730 cm^{-1} 밴드인 세 개의 수산기 피크가 나타났고 pH의 변화에 따른 변화는 없다. SM인 C에서는 Brönsted산점인 3610 cm^{-1} 밴드가 크게 나타나 있고 3670 cm^{-1} 와 구조 알루미늄이 빠져나가면서 생긴 SiOH인 3745 cm^{-1} 는 조금 나타나고 있다[5,6]. 탈알루미늄이 많이 된 DM인 D는 탈알루미늄으로 3610 cm^{-1} 밴드는 더욱 작아지고 대신 3745 cm^{-1} 밴드가 크게 나타나고 있다[5].

Fig. 5에서 A와 B는 SM/A(7.8)와 DM/A(7.8)이고 C와 D는 SM/A(9.5)와 DM/A(9.5)에 대한 흡수 스펙트럼들이다. γ -알루미늄과 모더나이트의 스펙트럼들에서는 나타나지 않는 3775 cm^{-1} 밴드가 네 개의 혼합 촉매에서 새로이 나타나고 있다. 그리고 모더나이트에서 오는 3610 cm^{-1} 밴드는 pH 7.8에서 침전하여 만든 것보다 pH 9.5에서 침전된 알루미늄이 혼합된 시료에서 약간 크게 나타나고 있다.

3-3-2. 피리딘-IR

Fig. 6은 알루미늄과 변형된 모더나이트에 대해, 그리고 Fig. 7은 혼합 촉매에 대해 피리딘을 상온 흡착한 후 탈착 온도를 150°C , 250°C 로 증가함에 따라 Brönsted산점(1545 cm^{-1})과 Lewis산점(1455

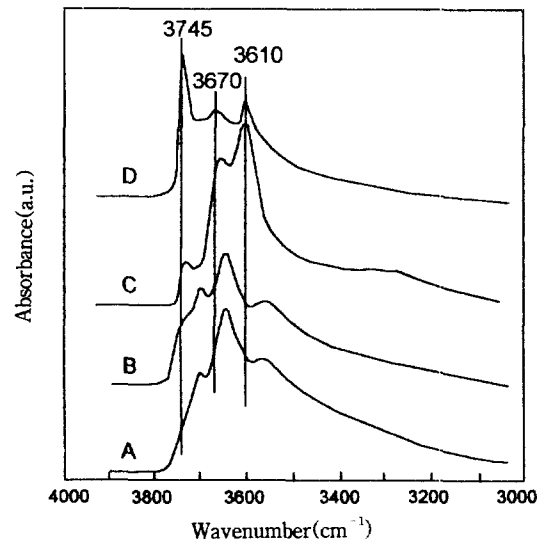


Fig. 4. Infrared spectra of OH band on γ -aluminas which were precipitated at pH 7.8(A) and pH 9.5(B), SM(C) and DM(D) treated by 400°C , 12 hr at $3 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$.

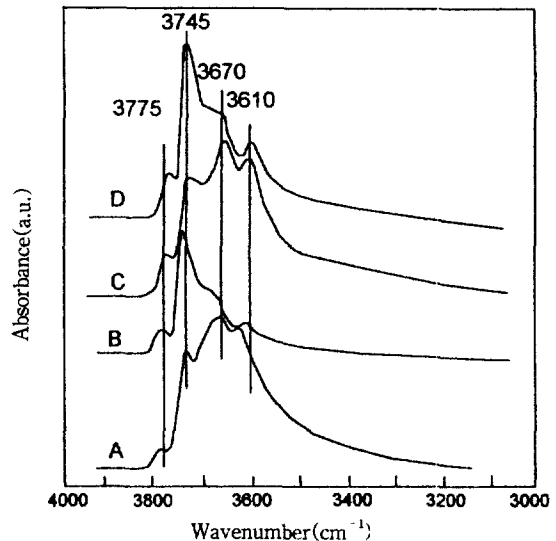


Fig. 5. Infrared spectra of OH band on SM/A(7.8)(A), DM/A(7.8)(B), SM/A(9.5)(C) and DM/A(9.5)(D) treated by 400°C , 12 hr at $3 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$.

cm^{-1})의 변화과정을 나타내고 있다. Fig. 6에서 스펙트럼 A와 B는 pH 7.8과 9.5에서 제조된 알루미늄이고 C와 D는 변형된 모더나이트인 SM과 DM으로 이들에 대한 똑같은 배율로 나타낸 흡수 스펙트럼들이다. γ -알루미늄에서는 Brönsted산점인 1545 cm^{-1} 밴드는 없고 Lewis산점인 1455 cm^{-1} 밴드만 존재하고 있다. 모더나이트는 Brönsted산점과 Lewis산점이 동시에 나타나고 있다. pH 9.5에서 제조된 알루미늄이 pH 7.8에서 제조된 알루미늄에 비해 150°C 에서 250°C 로 탈착 온도를 증가함에 따라 Lewis산점의 피크가 크게 감소하지 않는 것으로 산 강도가 크다고 할 수 있다. 탈알루미늄이 적은 SM의 Brönsted산점이 크며 탈알루미늄이 많이 된 DM은 Brönsted산점이 감소하고 있다. 그리고 두 강도가 크을 알 수 있다.

Fig. 7에서 A와 B는 SM/A(7.8)와 DM/A(7.8)에 대한 것이다. 대부분이 Lewis산점이고 Brönsted산점은 거의 나타나지 않았다. 그러

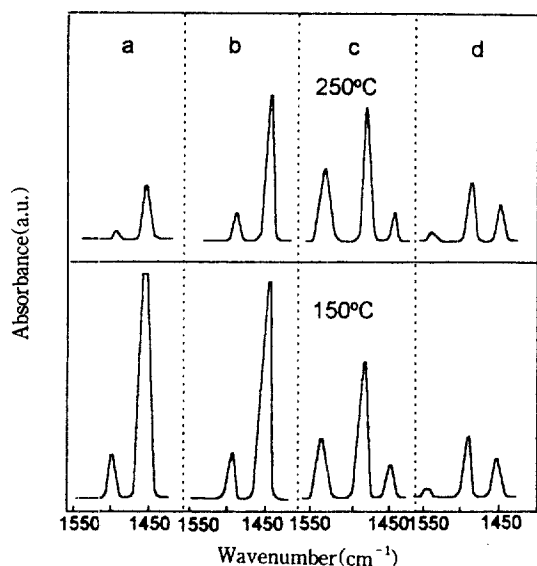


Fig. 6. Infrared spectra of pyridine adsorbed on γ -aluminas which were precipitated at pH 7.8(A) and pH 9.5(B), SM(C) and DM(D). (Desorption temperature: 150°C and 250°C).

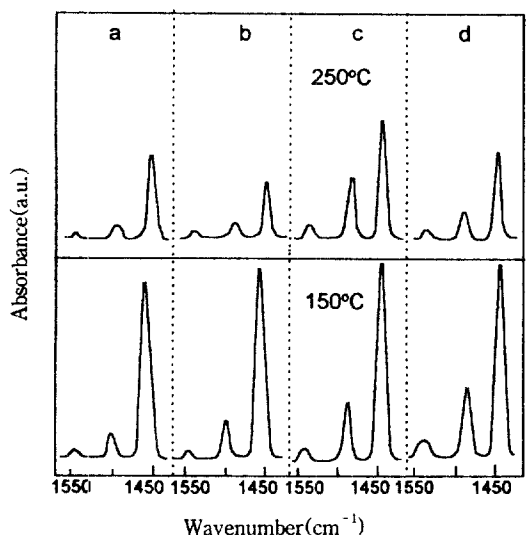


Fig. 7. Infrared spectra of pyridine adsorbed on SM/A(7.8)(A), DM/A(7.8)(B), SM/A(9.5)(C) and DM/A(9.5)(D). (Desorption temperature: 150°C and 250°C).

Table 3. Conversion, gas and coke amounts from catalytic cracking of n-decane(Reaction temperature: 430°C, WHSV: 12 hr⁻¹)

Catalyst	Conversion	Gas(cc/g-cat)	Coke(wt%/g-cat)
SM	57.2	28	0.98
DM	64	21	0.54
SM/A(7.8)	52.01	16	0.46
DM/A(7.8)	52.3	16	0.45
SM/A(9.5)	71.3	26	0.3
DM/A(9.5)	72.4	22	0.11

나 C와 D는 SM(또는 DM)/A(9.5)로 SM(또는 DM)/A(7.8)보다 Brønsted산점이 많다. 이는 Fig. 5에서 3610 cm⁻¹ 밴드가 pH 9.5에서는 나타나지만 pH 7.8에서는 매우 적게 나타나는 것과 일치하고 있다.

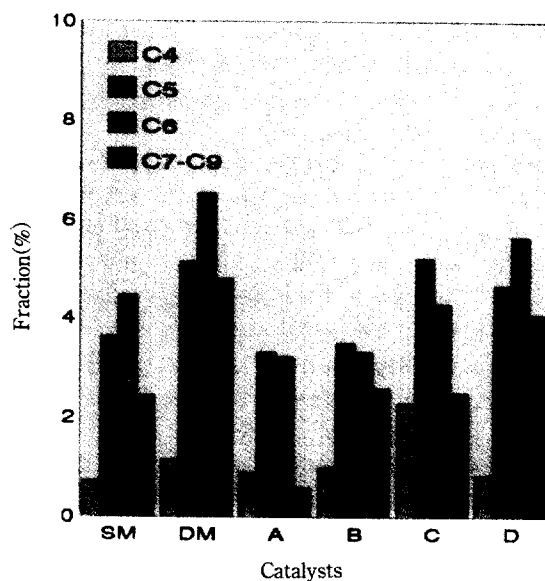


Fig. 8. Fraction of C₄, C₅, C₆ and C₇-C₉ components in products from reaction of n-decane on SM/A(7.8)(A), DM/A(7.8)(B), SM/A(9.5)(C) and DM/A(9.5)(D). (Reaction temperature: 430°C, WHSV: 12 hr⁻¹).

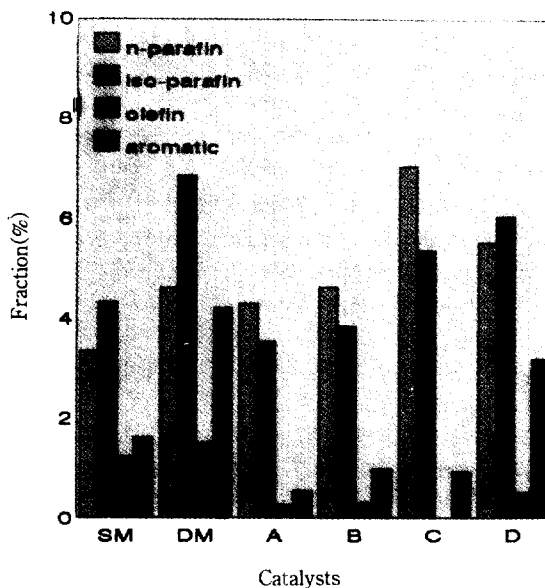


Fig. 9. The cracked components for liquid product from reaction of n-decane on SM/A(7.8)(A), DM/A(7.8)(B), SM/A(9.5)(C) and DM/A(9.5)(D). (Reaction temperature: 430°C, WHSV: 12 hr⁻¹).

3-4. 노르말 데칸의 분해 반응

3-4-1. 활성의 비교

Table 3은 6종류의 촉매상에서 노르말-데칸의 분해 반응 결과이다. 전화율과 촉매 그램당 생성된 가스 부피 그리고 코크의 생성량을 나타내고 있다. 430°C에서의 공 실험결과 열 분해 반응은 없었다. 전화율은 SM(또는 DM)/A(7.8) < 모더나이트 < SM(또는 DM)/A(9.5) 순서로 나타나고 있다. 이는 Fig. 5에서 보면 SM(또는 DM)/A(7.8)보다 SM(또는 DM)/A(9.5)의 Lewis산 강도가 크고 Brønsted산량도 높다. 즉 전화율이 산의 강도와 양에 비례하고 있다.

촉매의 활성 저하의 원인인 코크의 생성량은 모더나이트 > SM(또

는 $DM/A(7.8) > SM$ (또는 $DM/A(9.5)$)의 순서로 코크의 생성량이 감소하고 있다. 당연히 모더나이트만으로 된 것은 코크의 생성량이 크다. 그 중에서도 강산점의 3610 cm^{-1} 밴드가 큰 SM이 가스량과 코크량을 많이 생성하고 있다[7-10].

탈알루미늄이 많이 되고 중세공이 발달된 DM은 SM보다 7% 정도 전화율이 증가하지만 가스 생성량과 코크량은 오히려 감소하고 있다. Table 1에서 단위 격자 상수가 20.29인 DM이 20.44인 SM보다 코크의 생성량이 작은 것은 Rajagopalan[11]의 연구에서 알 수 있듯이 코크량과 단위 격자 상수와와의 함수 관계로 제올라이트가 스팀 처리된 *ultrastable* 상태에서는 단위 격자 상수가 감소하여 코크의 생성량이 감소하였다. 혼합 촉매에서도 단위 격자 상수가 작고 중세공이 발달된 DM을 혼합한 DM/A이 SM/A보다는 전화율이 크고 가스량과 코크의 생성량이 감소하는 경향을 보이고 있다.

따라서 촉매 중 가장 우수한 것은 모더나이트의 탈알루미늄이 많이 되고 중세공이 발달된 DM이 혼합된 DM/A(9.5) 촉매가 우수하였다.

단순히 모더나이트보다는 모더나이트가 알루미늄에 혼합된 촉매가 높은 전화율을 나타내고 적은 양의 가스 및 코크가 생성된다. 특히 SM(또는 DM)/A(9.5)에서 촉매 성능이 우수하였다. 이는 혼합 촉매 중 세공경 폭이 넓고 세 개의 다단 세공 구조를 이루며 Lewis산 강도와 Brönsted산량이 높기 때문이라고 생각된다.

3-4-2. 액체 생성물의 성분 비교

Fig. 8은 SM, DM, SM(또는 DM)/A(7.8) 그리고 SM(또는 DM)/A(9.5)의 4종의 촉매를 구분하여 생성물의 분포를 나타내고 있다. 이들 촉매상에서 노르말-데칸 분해 반응으로 생성된 액체 성분에 대해 탄소수 4개, 5개, 6개 그리고 7-9개로 구분하여 나타내고 있다. 분해 활성은 35%가 혼합된 SM(또는 DM)/A(9.5)가 순수한 모더나이트보다 높고 생성물의 분포는 거의 유사한 분포를 나타내고 있다. 또한 동일한 모더나이트의 함량이 혼합된 촉매에서의 반응 생성물 양은 세 개의 세공 구조와 넓은 세공경 폭 그리고 Brönsted산량이 큰 SM(또는 DM)/A(9.5)가 SM(또는 DM)/A(7.8)보다 많았다. 특히 스팀 처리된 SM 또는 이를 혼합한 SM/A보다는 탈알루미늄이 많이 되고 중세공이 발달된 DM과 이를 혼합한 DM/A이 탄소수에 따른 생성물이 전체적으로 많았고 특히 액체 생성물 중 탄소수 6개가 가장 많이 생성되었다.

또한 이들 촉매에서 Fig. 9는 노르말-파라핀, 이소-파라핀, 올레핀 그리고 아로마틱으로 구분하여 나타냈고 나프텐은 0.5 wt% 이하가 생성되었고 그림에서는 나타내지 않았다. SM과 이를 혼합한 SM/A보다는 중세공이 발달된 DM과 이를 혼합한 DM/A가 이소-파라핀과 아로마틱이 많이 생성되었다. 이것은 0.7 nm 이하의 미세공이 대부분인 SM이 혼합된 경우는 가지 달린 이소-파라핀과 환형 물질인 아로마틱보다는 선형 물질인 노르말-파라핀이 용이하게 생성되나 중세공(4 nm 정도)이 발달된 DM을 혼합한 경우는 이소-파라핀 또는 환형 생성물에 대한 선택성이 우수하였다. Mcgreavy[8, 12, 13] 등의 연구에서 반응 생성물의 형태가 세공 구조의 영향을 받는다고 하였다. Mostad[7] 등은 노르말-데카린이 아로마틱으로 되면서 생성된 수소가 올레핀 중간 물질에 전달되어 이소-파라핀과 나프텐을 생성한다고 하였는데 이것은 아로마틱이 많이 생성되면 동시에 이소-파라핀도 많아지는 Fig. 9의 경향과 일치한다. 반응 생성물의 질을 판단하는 기준이 되는 이소-파라핀과 아로마틱은 이것이 많이 생성되

는 SM, DM과 DM/A(9.5) 세 종류의 촉매에서 $SM < DM/A(9.5) < DM$ 순서였다. 그런데 혼합 촉매는 35%만이 모더나이트이기 때문에 동일한 모더나이트를 기준으로 하면 $SM < DM < DM/A(9.5)$ 순서로 혼합한 촉매가 이소-파라핀과 아로마틱의 함량의 합이 월등히 높아서 혼합 촉매의 중요성을 나타내고 있다.

4. 결 론

SM(또는 DM)/A(7.8)는 4 nm와 5 nm의 두 종류 중세공 구조를 이루었으나 SM(또는 DM)/A(9.5)는 4 nm, 5 nm 그리고 8 nm인 세 종류의 중세공 구조를 이루었다. 알루미늄에 모더나이트를 혼합한 촉매는 Lewis산점과 모더나이트에 의해 생성된 Brönsted산점이 있는데 SM(또는 DM)/A(9.5)가 SM(또는 DM)/A(7.8)보다는 코크를 적게 형성하는 Brönsted산점의 양이 컸다.

노르말-데칸의 전화율은 다단의 중세공 구조와 Brönsted산점의 산량이 큰 SM(또는 DM)/A(9.5)가 SM(또는 DM)/A(7.8)보다 컸고 그리고 코크의 생성량도 적었다. 중세공이 발달된 DM이 혼합된 DM/A가 SM을 혼합한 SM/A보다 촉매 성능이 우수하였으며 옥탄가를 높이는 이소-파라핀과 아로마틱이 많이 생성되었다.

감 사

이 연구는 한국과학재단 지정인 포항공과대학의 RCCT의 재정 지원으로 연구를 수행하였다. 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Rawlence, D. J. and Gosling, K.: *Appl. Catal.*, **43**, 213(1988).
2. Biswas, J. and Maxwell, I. E.: *Appl. Catal.*, **63**, 197(1990).
3. 이경환, 하백현 : *HWAHAK KONGHAK*, **34(1)**, 28(1996).
4. Campagna, R., Kowalczyk, D., Letzsch, W. and Wilcox, J.: "Fluid Catalytic Cracking Process Technology", Section 8, 6 (1992).
5. Corma, A., Grade, M. and Fornes, V.: *Appl. Catal.*, **66**, 45(1990).
6. Miller, Y., Hopkins, P. D., Meyers, B. L., Ray, G. J., Roginski, R. T., Zajac, G. W. and Rosenbaum, N. H.: *J. of Catal.*, **138**, 115 (1992).
7. Mostad, H. B., Riis, T. U. and Ellestad, O. H.: *Appl. Catal.*, **64**, 119(1990).
8. Mostad, H. B., Riis, T. U. and Ellestad, O. H.: *Appl. Catal.*, **58**, 105(1990).
9. Mori, N., Nishiyama, S., Tsuruya, S. and Masai, M.: *Appl. Catal.*, **74**, 37(1991).
10. Fromet, G. F., Meyer, J. D. and Derouane, E. G.: *J. of Catal.*, **124**, 391(1990).
11. Rajagopalan, K. and Peters, A. W.: *J. of Catal.*, **106**, 410(1987).
12. Mcgreavy, C., Andrade, J. S. and Rajagopalan, K.: *J. of Catal.*, **131**, 319(1991).
13. Guisnet, M. and Magnoux, P.: *Appl. Catal.*, **54**, 1(1989).