

실리카라이트 폼에 담지된 MFI 제올라이트 촉매의 제조와 *n*-옥탄 분해반응에서 이들의 촉매 성질

정재식 · 최동배 · 송경근 · 하 광 · 송요순 · 서 곤[†]

전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주시 북구 용봉동 300
(2005년 5월 18일 접수, 2005년 5월 31일 채택)

Preparation of MFI Zeolite Catalyst Supported on Silicalite Foam and Its Catalytic Property in the Cracking of *n*-Octane

Je Sik Jung, Dong Bae Choi, Kyeong Keun Song, Kwang Ha, Yo Soon Song and Gon Seo[†]

Department of Applied Chemical Engineering and the Research Institute for Catalysis, Chonnam National University,
300, Yongbong-dong, Puk-gu, Gwangju 500-757, Korea
(Received 18 May 2005; accepted 31 May 2005)

요 약

실리카라이트 폼에 0.2 μm 정도의 가는 MFI 제올라이트 입자를 담지하여 만든 폼(foam) 촉매에서 *n*-옥탄의 분해반응을 조사하였으며, 생성물 분포에 Delplot 기법을 적용하여 반응기구를 고찰하였다. 담지된 MFI 제올라이트의 Si/Al 몰비는 25로 추정되며, 담지량은 실리카라이트 폼의 25 wt%이었다. 겉보기 밀도는 0.11 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 로 낮아 촉매 충전량을 0.02 g에서부터 0.5 g까지 바꿀 수 있어서 압력손실 없이 반응물과 생성물의 체류시간을 폭 넓게 조절하였다. 촉매 충전량이 많아지면 *n*-옥탄의 전환율과 올레핀 수율이 높아졌다. 촉매를 조금 사용하였을 때 생성물 분포는 단순하여 양성자 분해기구로 설명할 수 있었다. 촉매 사용량이 많아지면 분해 생성물의 추가 반응이 진행되어 반응성이 낮은 올레핀과 파라핀의 함량이 많아지며 생성물 분포가 복잡해졌다.

Abstract – Foam-type MFI zeolite catalyst was prepared by dispersing fine ($\sim 0.2 \mu\text{m}$) particles of MFI zeolite on silicalite foam. Catalytic cracking of *n*-octane was investigated over the foam-type catalyst and Delplot method was employed to interpret product compositions for deducing reaction mechanism. The Si/Al molar ratio of dispersed MFI zeolite was estimated 25 and its dispersed amount of silicalite foam was 25 wt%. Since the apparent density of the foam type catalyst was very low $0.11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, the catalyst loading amount could be varied from 0.02 g to 0.5 g without concerning pressure drop, providing a wide variance in the residence time of the reactants and products. The conversion and olefin yield in the catalytic cracking of *n*-octane increased with the catalyst loading. The product composition was very simple and could be explained by applying the protolytic cracking mechanism when the catalyst loading was small. Higher loading of the catalyst brought about further reactions of cracked products, accumulating lower olefin and paraffin with low reactivity in product stream and resulting in complex product composition.

Key words: MFI Zeolite, Foam, Catalytic Cracking, *n*-Octane

1. 서 론

제올라이트는 용도에 따라 열적기계적 강도, 물질전달 속도, 충전 밀도 등을 고려하여 분말, 펠렛, 구, 폼(foam) 등 여러 형태로 만든다. 제올라이트 자체만으로는 성형하기 어렵지만, 점토 등 접합제를 사용하면 다양한 형태로 만들 수 있다[1]. 촉매로 사용할 때에도 반응기와 반응 조건에 따라 모양과 크기가 달라진다. 유동층 반응기에 사용하는 촉매는 잘 유동되도록 단단하고 구형인 작은 입자이어

야 하지만, 고정층 반응기에서는 물질전달이 용이하고 촉매 층 무게를 견딜 수 있는 펠렛이나 큰 구형 촉매를 쓴다.

연계반응(consecutive reaction)에서는 생성물 선택성이 촉매 입자의 크기와 관계가 있다. 분자 크기의 가는 세공이 발달되어 있는 제올라이트 촉매에서는 입자 크기에 따라 반응물과 생성물의 세공 내 체류시간이 달라 연계반응의 진행정도가 다르다. 입자가 크면 반응물과 중간 생성물이 세공 내에서 오랫동안 반응하게 되어 생성물은 평형 조성에 가까워진다. 반면 입자가 작으면, 세공 내 체류시간이 짧아 반응의 초기 단계 생성물이 많아진다. 그러나 제올라이트 입자가 너무 작으면 아주 조밀하게 충전되어서 압력 손실이 매우 커

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gseo@chonnam.ac.kr

지므로 고정층 반응기에 사용할 수 없다. 입자가 큰 지지체에 작은 제올라이트 입자를 섞어 사용하기도 하나 효율이 낮다. 이보다는 빈 공간이 많은 폼 형태의 지지체에 작은 제올라이트 입자를 담지하면 압력 손실을 유발하지 않으면서 체류시간을 폭 넓게 조절할 수 있다.

에틸렌과 프로필렌은 850 °C 이상의 고온에서 나프타를 열분해하여 생산한다. 최근 원유 가격이 가파르게 상승하여 에너지 비용에 대한 부담이 커지고 온실가스인 이산화탄소의 방출이 규제되면서, 낮은 온도에서 나프타를 분해할 수 있는 촉매 분해공정에 관심이 높아지고 있다[2]. 촉매를 사용하여 분해 온도를 낮추면 연료 사용량이 줄어들고, 수요가 많은 프로필렌의 수율이 높아져서 경제성이 높아진다. 금속 산화물, 제올라이트 등 여러 촉매가 개발되었으나, 올레핀의 수율이 낮고 촉매의 활성저하가 빨라 상용 공정으로 발전하지 못하였다[3].

산 촉매에서 파라핀은 연계반응을 거쳐 분해된다. 양성자 분해(protolytic cracking) 반응기구에서는 산점에서 파라핀에 양성자를 주어 카르보늄 이온이 생성되며, 이들이 작은 파라핀과 올레핀으로 나누인다고 설명한다[4]. 분해 생성물은 다시 분해, 이성질화, 고리화, 알킬화, 수소 이동, 중합 등 여러 반응을 거친다. 분해반응의 진행 정도를 조절하여 목적 생성물인 저급 올레핀의 수율을 높이려면 반응의 진행 경로를 아는 편이 유리하지만, 나프타 분해반응에서는 여러 반응이 동시에 진행되어서 정성적인 경로 파악도 쉽지 않다. 생성물의 개수가 많아서 각 생성물의 수율이 낮을 뿐 아니라, 제올라이트 촉매에서는 세공 내에서 연계반응이 많이 진행되므로 Delplot 방법[5]을 적용하여도 생성물 분포로부터 반응경로를 유추하기 어렵다.

MFI 제올라이트는 산성이 강하고 지그재그 세공이 있어 탄화수소의 전환반응에서 활성저하가 느리기 때문에, 나프타의 대표적인 성분인 *n*-옥탄의 분해반응에서 촉매 활성이 높다[6]. 산성이 강한 MOR 제올라이트에서는 초기 전환율이 높으나, 탄소가 소량 침적되어도 선형 세공이 막히므로 활성저하가 빠르다[7]. 이처럼 제올라이트의 종류에 따라 산성도와 세공구조가 달라서 전환율과 활성저하 속도는 다르나, 제올라이트 종류에 무관하게 생성물의 조성은 비슷하다. 제올라이트의 입자가 세공에 비해 아주 크므로 반응물의 세공 내 체류 시간이 길어서 추가 반응이 충분히 진행되기 때문이다. 이런 점을 감안하여 *n*-옥탄의 분해반응에서 초기 생성물인 프로필렌의 선택성을 높이거나 반응 경로를 파악하려면 추가 반응이 억제되도록 제올라이트의 입자가 작아야 바람직하다. 나아가 고정층 반응기에서 압력 손실을 줄이고 충전량을 폭 넓게 조절하려면, 빈 공간이 많아 물질전달에 장애가 없는 지지체에 MFI 제올라이트를 담지해야 한다.

폴리우레탄 폼을 실리카라이트의 합성 모액에 넣고 수열반응시키면 실리카라이트 폼을 만들 수 있다[8]. 폴리우레탄 표면에 붙은 제올라이트 핵에서 결정이 성장하여 넣어진 폴리우레탄 폼과 같은 모양의 실리카라이트 폼이 만들어진다. 이 위에 MFI 제올라이트의 합성 모액을 담지한 후 건조 겔 합성법(dry gel synthesis)[9]으로 수증기를 가하며 반응시키면 아주 작은 MFI 제올라이트가 실리카라이트 폼에 담지된 촉매를 만들 수 있다.

실리카라이트 폼을 제조하고 MFI 제올라이트를 담지한 두 단계 반응을 거쳐 아주 작은 MFI 제올라이트 입자를 실리카라이트 폼에 담지하였다. 제조한 폼형 촉매의 물리화학적 성질을 질소 흡착과 암모니아 승온탈착 등 여러 방법으로 조사하고, *n*-옥탄 분해반응에서

촉매성질을 조사하였다. 촉매 반응의 생성물 분포에 Delplot 방법을 적용하여 반응 경로를 고찰하고, 이로부터 나프타 분해반응에서 저급 올레핀에 대한 선택성의 향상 방안을 모색하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

Lee 등[8]이 발표한 방법에 따라 실리카라이트 폼을 제조하였다. 폼의 합성 틀로는 한국화인케미칼주식회사에서 톨루엔 디이소시아네이트 혼합물(mixed toluene diisocyanate)과 폴리테르 폴리올(polyether polyol)을 반응시켜 제조한 폴리우레탄 폼(polyurethane foam, 밀도 0.0147 gcm⁻³) 덩어리를 사용하였다. 실리카라이트 합성 모액은 tetraethyl ortho silicate(TEOS, Junsei 95%)와 tetrapropyl ammonium hydroxide(TPAOH, ACROS Organics 10%)에 증류수를 섞어 만들었으며, 조성은 8 TEOS:1 TPAOH:330 H₂O이다. 고압반응술에 합성 모액과 폴리우레탄 폼을 넣고 180 °C에서 2일간 반응시켰다. 생성된 실리카라이트 폼을 증류수로 씻은 후 100 °C에서 3시간 건조하였다.

건조 겔 합성법[9]으로 실리카라이트 폼에 MFI 제올라이트를 담지하였다. 제올라이트 골격에 알루미늄을 도입하기 위해 sodium aluminate(Kanto Chemical, 31-35% Na₂O, 34-39% Al₂O₃)를 TEOS와 TPAOH로 만든 합성 모액에 가하여 5 TEOS:1 TPAOH:0.2 NaAlO₂:330 H₂O 조성의 MFI 제올라이트 합성 모액을 만들었다. 실리카라이트 폼을 합성 모액에 넣어 1분 동안 접촉시킨 후 꺼내어 70 °C에서 2시간 건조하였다. 이 과정을 세 번 반복하여 실리카라이트 폼에 MFI 제올라이트 합성 모액을 담지한 후 고압반응술 가운데 테프론으로 지지한 철망에 고정하였다. 바닥에 증류수를 10 ml 넣고 180 °C에서 2일간 반응시켜 폼의 표면에 MFI 제올라이트를 생성시켰다. 증류수로 씻고 550 °C에서 6시간 소성하여 유기물을 제거하였다. 60 °C의 1.0 N 질산암모늄(Duksan, >98%) 용액에 MFI 제올라이트가 담지된 폼을 12시간 동안 담구어 양이온을 암모늄 이온으로 교환한 후, 공기 중에서 6시간 소성하여 양이온이 양성자인 제올라이트를 만들었다.

비교 목적으로 MFI 제올라이트의 합성 모액에 폼을 넣지 않고 그대로 수열반응시켜 MFI 제올라이트 가루를 합성하였다. 실리카라이트 폼에 담지된 MFI 제올라이트는 MFI(foam)으로, 그냥 합성한 분말 상태의 MFI 제올라이트는 MFI(powder)로 구분하여 표기하였다.

2-2. 촉매의 성질 조사

Ni 필터를 거친 CuK α X-선을 사용하여 30 kV와 40 mA 조건에서 X-선 회절 분석기(Rigaku D/MAX-1200)로 회절패턴을 그렸다. 5-50° 범위를 분당 3°씩 주사하였다.

자동화된 흡착실험장치(미래 SI, KICT-3000S)로 MFI 제올라이트의 질소 흡착등온선을 그렸다. 150 °C에서 2시간 배기한 후 액체질소 온도에서 질소의 흡착량을 측정하였다.

자체 제작한 암모니아 승온탈착 실험 장치로 암모니아 탈착 현상을 조사하였다. 제올라이트 0.2 g을 외경이 1/4"인 석영관에 넣고 550 °C에서 헬륨을 흘리면서 2시간 동안 배기하였다. 150 °C로 냉각한 후 암모니아를 펄스로 보내 충분히 흡착시켰다. 헬륨을 200 ml·min⁻¹로 흘려 물리흡착된 암모니아를 제거한 후, 10 °C·min⁻¹

속도로 800 °C까지 온도를 높여가며 탈착되는 암모니아를 열전도도 검출기로 측정하였다.

MFI 제올라이트의 입자 크기와 모양은 SEM(JEOL, JSM-5400)으로 관찰하였으며, 조성은 부착되어 있는 EDX unit(NORAN, System Six)로 측정하였다.

2-3. MFI 제올라이트에서 *n*-옥탄의 분해반응

상압유동식 반응기로 *n*-옥탄(Kanto Chemical, 96%)의 분해반응을 조사하였다[10]. 외경이 1/2"인 스테인레스 스틸 관형 반응기의 가운데에 촉매를 충전하고, 500 °C에서 50 ml·min⁻¹ 속도로 질소를 흘리면서 2시간 동안 활성화하였다. 60 °C로 조절한 항온수조에 들어 있는 *n*-옥탄 증발기에 질소를 통과시켜서 *n*-옥탄을 질소에 희석하여 반응기에 공급하였다. *n*-옥탄의 공급 속도는 0.029 mmol·min⁻¹이었다. 6-port 시료 채취 밸브로 촉매층을 통과한 생성물 시료를 직접 연결된 가스 크로마토그래프(Donam DS6200)에 보내었다. Porapak Q(1.8 mm×2 m) 컬럼으로 성분별로 분리하였으며, 검출기로는 FID를 사용하였다. 공급한 *n*-옥탄 중에서 반응한 *n*-옥탄의 몰 백분율을 전환율로, 공급한 *n*-옥탄 중에서 각 생성물의 생성에 사용된 *n*-옥탄의 몰 백분율을 각 생성물의 수율로 정의하였다. 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등 올레핀의 수율을 합하여 올레핀 수율로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. MFI(foam) 촉매의 물리화학적 성질

MFI(foam) 촉매의 SEM 사진을 Fig. 1에 보였다. 조그만 알갱이들이 서로 붙어있어 보이지만, 이를 확대해 보면 합성 틀로 사용한 폴리우레탄 폼처럼 관형 물질이 서로 이어져 있다. 더 확대해보면 MFI(foam) 촉매의 판 위에 2차 합성과정에서 생성된 0.2 μm 정도

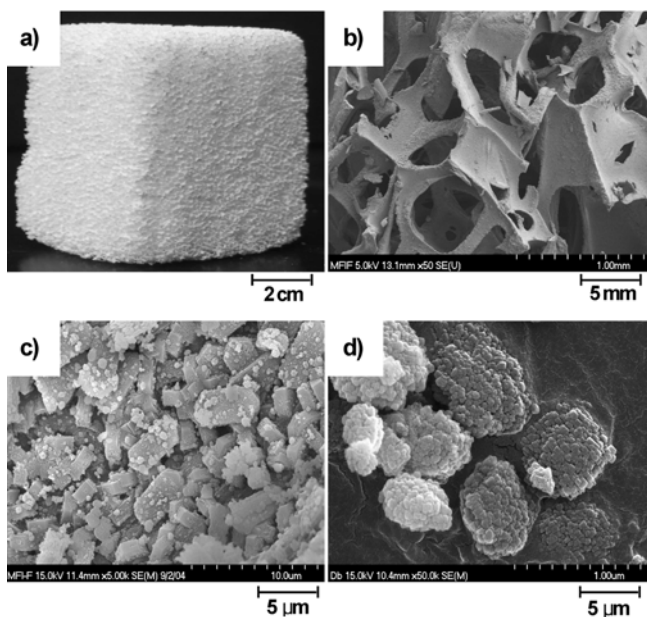


Fig. 1. Photographic (a) and SEM (b, c, d) images of prepared MFI (foam) and MFI (powder) catalysts. MFI (foam); a), b) and c), and MFI (powder); d).

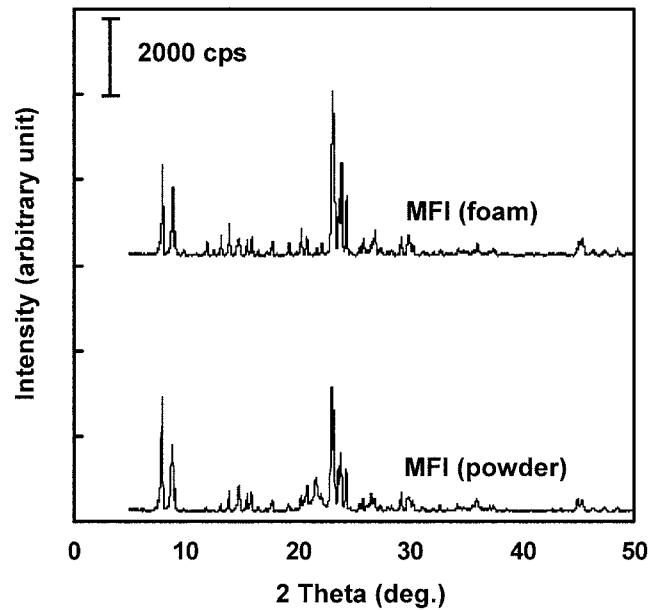


Fig. 2. XRD patterns of MFI (foam) and MFI (powder) catalysts.

의 아주 작은 MFI 제올라이트 입자가 붙어 있다. MFI(foam) 촉매에는 빈 공간이 많아서 겉보기 밀도는 0.11 g·cm⁻³으로 매우 작다. 제올라이트의 밀도를 2 g·cm⁻³으로 가정하면 전체 부피의 95% 정도가 비어 있다고 보아야 한다. 이 겉보기 밀도 값은 Lee 등[8]이 보고한 실리카라이트 폼의 겉보기 밀도 0.02 g·cm⁻³보다 상당히 높다. MFI 제올라이트를 담지하는 두 번째 합성단계에서 실리카라이트 폼이 많이 줄어들었고, MFI 제올라이트가 폼에 부착되어서 밀도가 높아졌다. 두 단계를 거쳐 제조한 MFI(foam) 촉매는 처음 만든 실리카라이트 폼보다는 훨씬 단단하였다.

EDX로 분석한 MFI(foam) 촉매의 Si/Al 몰비는 110이고, MFI(powder) 촉매의 몰비는 26이다. 합성 모액은 서로 같으므로 알루미늄이 들어있지 않은 실리카라이트 폼에 Si/Al 몰비가 25인 MFI 제올라이트가 담지되었다고 가정하면 MFI(foam) 촉매에 담지된 MFI 제올라이트의 담지량은 25% 정도이다.

MFI(foam)와 MFI(powder) 촉매의 X-선 회절패턴을 Fig. 2에 보였다. 실리카라이트와 MFI 제올라이트는 구조가 같아서 회절패턴이 같다. 두 시료의 회절패턴 모두 회절피크의 크기나 세기 비율이 문헌[11]에 보고되어 있는 MFI 제올라이트 결과와 잘 일치하였다.

액체질소 온도에서 그린 질소의 흡착등온선을 Fig. 3에 보였다. 통상적인 방법으로 합성한 MFI(powder) 촉매에 비해 MFI(foam) 촉매에 대한 질소 흡착량이 더 많았다. MFI(powder) 촉매에 대한 질소의 흡착등온선은 Langmuir 흡착등온선과 비슷하나, MFI(foam) 촉매에서는 p/p_0 가 0-0.2인 영역에서 흡착량이 조금 증가한다. MFI(powder) 촉매에는 미세세공만 발달되어 있다. 이에 비해 MFI(foam) 촉매에서는 Lee 등[8]의 논문에서처럼 메조세공에 대응하는 압력에서 질소 흡착량이 증가한다. 폼의 구성 단위인 판이 서로 연결되면서 연결 부분에 메조세공이 생성되기 때문으로 생각한다. 질소 흡착량 차이도 MFI(foam) 촉매에는 메조세공이 있기 때문이다.

MFI(foam)과 MFI(powder) 촉매의 암모니아 승온 탈착곡선은 서로 다르다. Fig. 4에 보인 것처럼 MFI(foam) 촉매에서는 암모니아 탈착량이 상당히 적다. 지지체인 실리카라이트 폼에는 알루미늄이

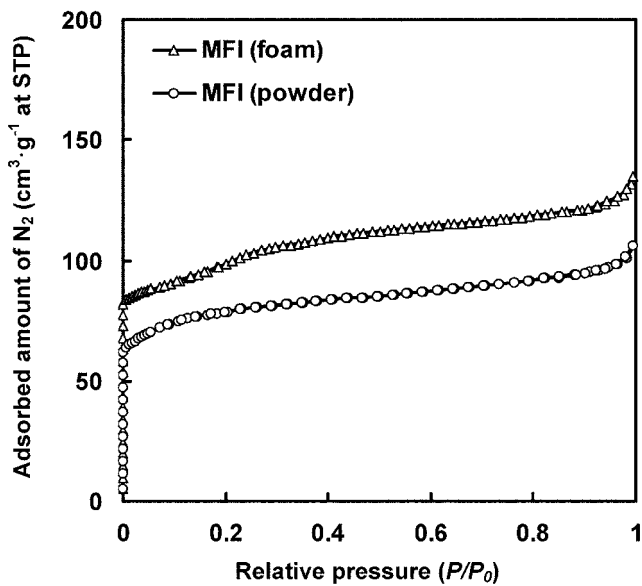


Fig. 3. N_2 adsorption isotherms of MFI (foam) and MFI (powder) catalysts.

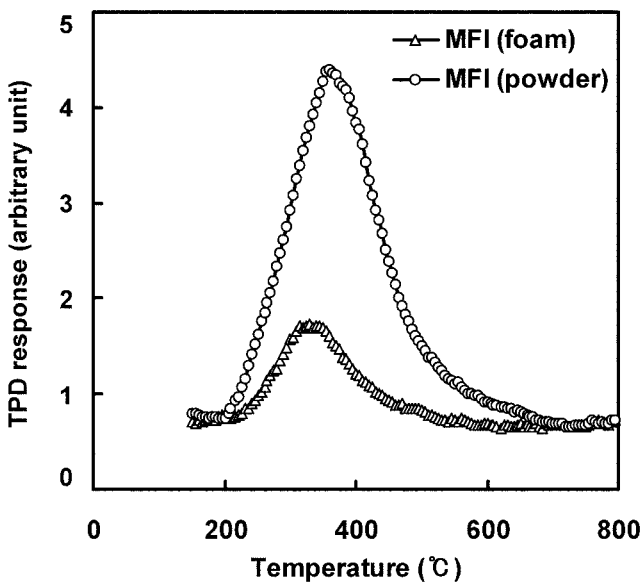


Fig. 4. TPD profiles of ammonia from MFI (foam) and MFI (powder) catalysts.

없어 산점이 없고, 담지된 MFI 제올라이트에만 산점이 있다. 이에 비해 알루미늄이 들어 있는 합성 모액에서 합성한 MFI(powder) 촉매에는 산점이 많아 탈착피크가 상당히 컸다. MFI(foam) 촉매에서 탈착피크의 최고점 온도가 조금 낮은 현상은 산점 수가 작기 때문으로 설명할 수 있다[12]. 산점 수는 알루미늄의 원자 수에 비례하므로, 실리카라이트 폼에 담지된 MFI(foam)이나 MFI(powder) 촉매의 Si/Al 몰비가 같다고 가정하면, 탈착피크의 크기에서도 MFI 제올라이트의 담지량을 추정할 수 있다. 면적 비에서 구한 MFI 제올라이트 담지량은 26 wt%로 Si/Al 몰비에서 추정된 값과 비슷하다.

물리화학적 성질의 조사 결과에서 MFI(foam) 촉매의 구조와 상태를 다음처럼 정리할 수 있다. Si/Al 몰비가 25로 추정되는 0.2 μm

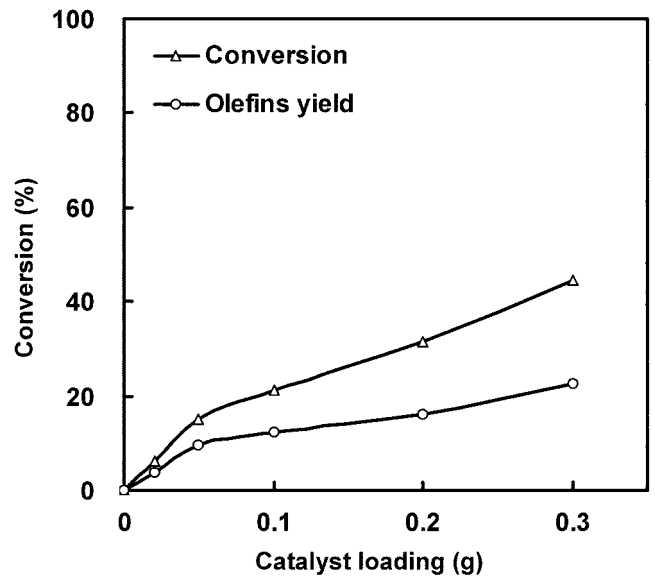


Fig. 5. Variations of the conversion and yield for olefins with catalyst loading of MFI (foam) catalyst in the catalytic cracking of *n*-octane at 500 °C.

정도의 작은 MFI 제올라이트 알갱이가 실리카라이트 폼의 판 위에 분산 담지되어 있다. MFI 제올라이트의 담지량은 25 wt% 정도이어서, 강한 산점이 적었다. MFI 제올라이트 입자가 빈 공간이 많은 실리카라이트 폼에 담지되어 있어서 분말 촉매를 고정층 반응기에 충전했을 때 우려되는 압력 손실이 나타나지 않으리라 예상되었다.

3-2. *n*-옥탄 분해반응에서 촉매 성질

n-옥탄은 온도가 높아지면 촉매가 없어도 열분해된다. 500 °C에서는 열분해반응이 진행되지 않으나, 550 °C에서는 전환율이 2% 정도로 조금 진행된다. 600 °C에서는 전환율이 20% 정도로 열분해반응이 상당히 많이 진행된다. MFI 제올라이트에서 분해반응의 경로를 고찰하기 위해 열분해반응이 완전히 배제되는 500 °C에서 *n*-옥탄의 분해반응을 조사하였다. 이 온도에서 실리카라이트 폼은 촉매 활성이 없다.

n-옥탄 분해반응에서 MFI(foam) 촉매의 충전량을 늘려가며 조사한 *n*-옥탄의 전환율과 올레핀 수율을 Fig. 5에 보였다. 촉매 충전량이 많아질수록 분해반응이 많이 진행되어 전환율이 증가하며, 올레핀의 수율 역시 같이 증가한다. 그러나 촉매 충전량에 따른 전환율의 증가 정도에 비해 올레핀 수율의 증가 정도가 완만하다. 촉매 충전량이 많아지면 분해반응에서 생성된 올레핀의 추가 반응이 진행됨을 보여준다. 생성물 중 올레핀 농도가 높아지면 올레핀과 파라핀이 결합하여 파라핀이 생성되는 추가 반응이 진행되어서 올레핀이 소모되기 때문이다.

촉매 충전량을 달리하여 조사한 *n*-옥탄 분해반응의 생성물 수율을 Table 1에 정리하였다. 촉매 충전량이 많아지면 전환율이 높아지면서 모든 생성물의 수율이 증가한다. 메탄과 에탄의 수율은 적게 증가되는데 비해, 에틸렌과 프로필렌의 수율이 상대적으로 많이 증가한다. 그러나 프로판, 부탄, 펜탄 등 파라핀의 수율도 같이 증가하므로 전체적인 올레핀 수율은 크게 높아지지 않는다. 펜텐, 헥센, 헵텐 등 긴 올레핀은 생성되어도 바로 분해되므로 이들의 수율이 매우 낮

Table 1. Yields of products over MFI (foam) and MFI (powder) catalysts in the catalytic cracking of *n*-octane at 500 °C

Catalyst	MFI (foam)					MFI (powder)	
Loading (g)	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	0.05	0.1
Conversion (%)	6.2	15.2	21.3	31.5	44.6	26	76.8
Yield (%)							
C ₁	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	1.6
C ₂ =	0.7	2.0	2.4	2.6	3.9	3.9	13.9
C ₂	0.3	0.7	0.8	0.9	1.1	0.9	2.9
C ₃ =	2.4	6.0	7.4	8.1	11.0	7.4	23.4
C ₃	0.8	2.1	3.5	5.1	8.7	4.5	8.3
C ₄ =	0.7	1.6	2.4	4.3	5.6	2.5	6.6
C ₄	0.8	1.7	2.7	6.0	8.0	3.8	9.4
C ₅ =	-	-	-	0.6	0.9	-	-
C ₅	0.6	1.2	1.9	3.2	3.9	1.5	3.1
C ₆ =	-	-	-	0.5	0.6	0.2	0.3
C ₆	-	-	-	-	-	0.1	2.7
C ₇ =	-	-	-	-	-	-	-
C ₇	-	-	-	-	0.3	0.7	3.7
C ₈ (xylene)	-	-	-	-	0.2	0.3	1.0

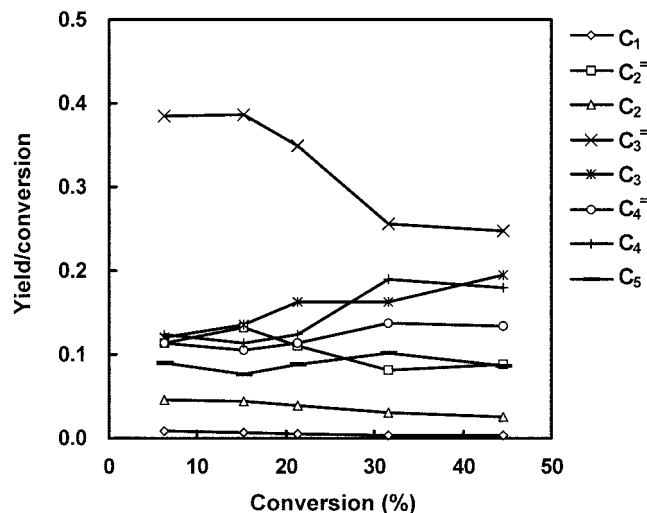


Fig. 6. 1st order Delplot of products in the catalytic cracking of *n*-octane over MFI (foam) catalyst at 500 °C.

다. 이에 비해 촉매 충전량이 많아 반응이 많이 진행될수록 프로판, 부탄, 펜탄 등 반응성이 약한 파라핀의 수율이 점차 증가한다.

반응 경로를 유추하기 위하여 Delplot 방법으로 생성물의 분포를 해석하였다. Fig. 6에는 C₁에서부터 C₅까지 올레핀과 파라핀의 1차 Delplot을, Fig. 7에는 2차 Delplot을 보였다. C₆과 C₇ 탄화수소의 수율은 너무 낮아서 이 그림에 나타내지 않았다. 1차 Delplot 결과에서는 전환율이 낮은 영역에서 모든 생성물의 Delplot 값이 특정 값에 수렴한다. 발산하지 않고 수렴한다는 점에서 이들을 모두 1차 생성물로 추정할 수 있다. 전환율이 높아지면 프로필렌과 에틸렌의 수율을 전환율로 나눈 1차 Delplot 값이 낮아진다. 이는 생성물 흐름 중에 이들 올레핀이 많아지므로 추가 반응이 진행되어 이들이 소모되기 때문이다. 프로판, 부탄, 펜탄의 1차 Delplot 값은 프로필렌이나 에틸렌과 달리 약간 커진다. 프로필렌과 에틸렌이 파라핀과 반응하여 긴 탄화수소가 되고, 이들이 분해되면서 이들 파라핀이 생성되기 때문이다. Fig. 7에 보인 2차 Delplot 결과에서는 모든 생성

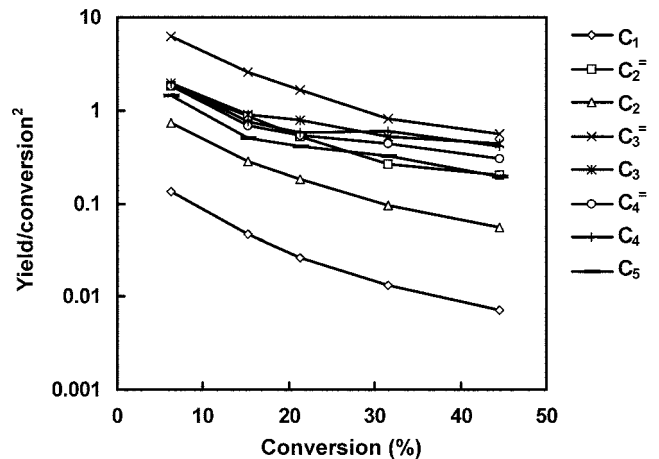


Fig. 7. 2nd order Delplot of products in the catalytic cracking of *n*-octane over MFI (foam) catalyst at 500 °C.

물의 Delplot 값이 전환율에 무관하게 발산하여, 이들이 2차 생성물이 아님을 보여준다. 발산 정도가 생성물에 따라 심하기도 하고 완만하다. 따라서 *n*-옥탄의 분해반응의 Delplot 결과는 단순한 연계반응보다는 생성물과 반응물의 추가 반응도 포함하는 삼각형(triangular) 반응기구의 결과와 비슷하여, 생성된 올레핀과 파라핀의 반응 가능성을 암시해준다[5].

산 촉매에서 파라핀이 산점에 흡착하여 카르보늄 이온이 되고 이들이 분해되면서 분해반응이 시작된다고 설명하는 양성자 분해 반응기구에서는 양성자가 공격하는 위치에 따라 생성물이 달라진다[4]. 양성자가 파라핀의 가운데 탄소를 공격할 가능성이 높으므로, *n*-옥탄의 분해반응에서는 C₃나 C₄ 탄화수소의 생성 가능성이 높다. 이에 비해 끝 탄소를 공격할 때 생성되는 C₁이나 C₂ 탄화수소의 수율은 상대적으로 낮다. 촉매 사용량이 0.02 g으로 아주 적으면, Table 1에서 보듯이 생성물 분포가 매우 단순하다. 긴 올레핀은 산 촉매에서 쉽게 분해되므로 1차 분해과정에서 생성된 펜텐, 헥센, 헵텐 등이 프로필렌과 에틸렌으로 추가 분해되었다고 가정하면, 정성적이긴 하지만 생성물 분포를 설명할 수 있다. 부탄과 부텐의 수율이 비슷한 점도 *n*-옥탄이 둘로 균등하게 나누어졌음을 보여준다. 촉매 사용량이 많아서 전환율이 높아지면 부텐에 비해 부탄의 수율이 높아진다. 반응성이 낮은 부탄은 축적되는데 비해 반응성이 높은 부텐은 중합반응을 거쳐 긴 탄화수소를 만드는데 소모되기 때문이다. 촉매 사용량이 많아져서 전환율이 높아지면, 전환율이 낮을 때는 검출되지 않던 생성물이 점차 많아진다. 반응이 많이 진행되어 올레핀 농도가 높아지면 여러 가지 추가 반응이 같이 진행되므로 정성적으로도 설명하기 어려울 만큼 생성물 분포가 복잡해진다.

같은 조성의 합성 모액으로 제조한 MFI(powder) 촉매에서 얻어진 생성물 조성은 전환율이 비슷한 영역에서도 MFI(foam) 촉매에서 얻어진 결과와 크게 다르다. 세율라이트 입자가 커서 세공 내에서 생성물의 추가 반응이 많이 진행되므로 생성물 조성이 다르다. MFI(powder) 촉매를 0.05 g 사용하더라도 MFI(foam) 촉매를 0.1-0.2 g 사용했을 경우와 전환율은 비슷하다. 그러나 에틸렌의 수율이 높고, 생성되는 탄화수소의 종류가 많으며, 방향족 화합물인 자일렌도 소량이지만 생성된다. 입자가 커서 생성물이 세공 내에 오래 머무르면서 추가 반응이 많이 진행되기 때문이다.

4. 결 론

두 단계 합성반응을 거쳐 실리카라이트 폼에 MFI 제올라이트 입자가 담지된 촉매를 만들었다. 분말 촉매와 달리 압력 손실이 없어서 촉매 충전량의 조절 폭이 크므로 *n*-옥탄 분해반응의 경로 조사에 적절하였다. Delplot 방법으로 생성물 분포를 해석해 보면 *n*-옥탄은 양성자 분해 반응기구를 따라 분해된다고 판단된다. 촉매 사용량이 적으면 생성물 분포가 단순하나, 촉매를 많이 충전하여 추가 반응이 많이 진행되면 생성물 분포가 복잡해진다. 실리카라이트 폼에 담지된 MFI 제올라이트에서는 추가 반응이 억제되어 초기 생성물인 프로필렌의 선택도가 높았다.

감 사

이 연구는 과학기술부에서 지원하는 21세기 프론티어 사업인 이산화탄소 저감 및 처리 사업단의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieves," Wiley, New York, 725-755(1974).
2. Yoshimura, Y., Kijima, N., Hayakawa, T., Murata, K., Suzuki, K., Mizukami, F., Matano, K., Konishi, T., Oikawa, T., Saito, M., Shiojima, T., Shiozawa, K., Wakui, K., Sawada, G., Sato, K., Matsuo, S. and Yamaoka, N., "Catalytic Cracking of Naphtha to Light Olefins," *Catal. Surv. Jpn.*, **4**(2), 157-167(2000).
3. Park, Y. K., Jeon, J. Y., Han, S. Y., Kim, J. R. and Lee, C. W., "Catalytic Cracking of Naphtha into Light Olefins," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(5), 549-557(2003).
4. Corma, A. and Orchilles, A. V., "Current Views on the Mechanism of Catalytic Cracking," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35-36**, 21-30(2000).
5. Song, Y. S. and Seo, G., "A Study on the Search Methods for Reaction Pathways," *J. Res. Ins. Catal. (Chonnam National Univ.)*, **24**, 17-25(2003).
6. Degnan, T. F., Chitnis, G. K. and Schipper, P. H., "History of ZSM-5 Fluid Catalytic Cracking Additive Development at Mobil," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35-36**, 245-252(2000).
7. Jung, J. S., Kim, T. J. and Seo, G., "Catalytic Cracking of *n*-Octane over Zeolites with Different Pore Structures and Acidities," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(4), 777-781(2004).
8. Lee, Y. J., Lee, J. S., Park, Y. S. and Yoon, K. B., "Synthesis of Large Monolithic Zeolite Foams with Variable Macropore Architectures," *Adv. Mater.*, **13**(16), 1259-1263(2001).
9. Matsukata, M., Ogura, M., Osaki, T., Hari Prasad Rao, P. R., Nomura, M. and Kikuchi, E., "Conversion of Dry Gel to Micropore Crystals in Gas Phase," *Top. Catal.*, **9**(1-2), 77-92(1999).
10. Jung, J. S., Park, J. W. and Seo, G., "Catalytic Cracking of *n*-Octane over Alkali-Treated MFI Zeolites," *Appl. Catal. A: General*, **288**, 149-157(2005).
11. Treacy, M. M. J. and Higgins, J. B., "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites," 4th rev. ed., Elsevier(2001).
12. Sawa, M., Niwa, M. and Murakami, Y., "Derivation of New Theoretical Equation for Temperature-Programmed Desorption of Ammonia with Freely Occurring Readsorption," *Zeolites*, **10**(4), 307(1990).