

Silica-Alumina 系 工業觸媒의 反應特性

南 宮 寔* · 河 白 顯**

Reaction Characteristics of Silica-Alumina Catalyst

Shik Namkoong* and Baik Hyon Ha**

*, ** Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang Univ.

Silica-alumina catalysts were prepared by the methods of co-precipitation, deposition, and gel-mixing.

The physicochemical properties and the mechanism of surface reaction of the catalysts were discussed with the toluene disproportionation and the cracking reaction of n-pentane.

1. 緒 論

Silica-Alumina 觸媒은 分解, 異性化, 重合 및 알킬화 등에 잘 사용되며 一般的으로 酸性和 活性과의 密接한 關係가 있다는 것은 많이 檢討되었다.

酸性度測定에는 Mills, Oblad¹⁾ 등의 quinoline 高溫 吸着法과 Johuson, Benesi²⁾ 등의 n-buthylamine의 非水溶液 中에서의 Hammett indicator를 사용한 適定法, Leftin³⁾ 등의 chlorotriphenyl methane, triphenylmethane을 Lewis의 鹽基로 使用하여 觸媒의 Lewis 酸量을 測定한 方法이 있다.

觸媒活性和 酸量과의 關係에는 quinoline 吸着量과 燈油의 分解活性和을 比較한 Mills¹⁾ 등의 研究가 있고 Brönsted의 酸量과 propylene의 重合活性和에 關한 Holm⁴⁾ 등의 研究가 있다.

또한 Ukihashi(浮橋)⁵⁾ 등은 製造工程中的 條件이 生成觸媒의 性質에 미치는 影響과, alumina 配合法의 相違 및 alumina 含有量의 變化가 觸媒性質에 미치는 影響 등에 關하여 보고하였다.

本 研究에서는 市販 珪酸소다(3號)와 黃酸알루미늄을 使用하여 共沈法, 沈着法 및 混合法으로 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 를 製造하고 製造方法에 따른 酸性度의 變化를 quinoline 高溫化學吸着法으로 測定하고 Lewis 및 Brönsted 酸의 生成條件을 toluene의 不均化反應 및 n-pentane의 分解反應으로 檢討하여 各觸媒의 物理化學의 表面構造와 反應機構를 推定하였다.

또한 日揮化學의 N-631-L ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)와 酸處理 kaoline과 더불어 比較하였다.

2. 實驗 方法

2-1. 觸媒 製造

共沈法(C-1).....Sodium silicate (1.08)를 aluminum sulfate(1.08)에 60°C에서 滴加하여 3時間 침전을 속성시키고 最終 pH를 3.8로 하여 一夜 방치하고 dil NH_4OH 로 中和한후 蒸溜水로 鹽素이온이 AgNO_3 solu으로 거이 검출이 안될 때까지 水洗하였다.

이를 100°C에서 乾燥하고 350°C에서 소성하였다.

共沈法(C-2).....C-1의 方法과 같이 침전시키고 最終 pH를 dil NH_4OH (solu)로 9.4로 하고 一夜 방치후 C-1과 같이 처리하였다.

*, ** 漢陽大學校 工大 化工科

共沈法(C-3).....Ethyl silicate(148gr)를 iso propyl alcohol(물과 1:1로 희석)에溶解시키고 aluminium isopropylate를 24時間 加하여 加水分解시켰다. 最終 pH가 3.35가 된 것을 一夜방치하고 中和 건조하여 C-1과 같이 처리 하였다.

沈着法(D).....珪酸소다(1.08)에 4N H₂SO₄를 加하고 pH를 3.5로하여 한時間 熟成후 물을 加해서 pH를 4.2로 한다. 여기에 2.9N ammonia 물을 加해서 pH를 7로 하였다.

다시 珪酸소다液의 倍量의 물을 加하고 放置後 黃酸알루미늄(1.08)을 加해서 pH를 2.8로 하였다. 다음 ammonia 물을 加해서 中和하고 水洗後 C-1과 같이 처리 하였다.

混合法(M).....Silicahydro gel은 D의 條件으로 製造하고 한편 黃酸알루미늄溶液에 7.5N ammonia 물을 加하고 교반하면서 30分 熟成시켰다. 水洗 後과하고 두 slurry를 교반기로 約 2時間 혼합시켰다.

다음 C-1의 方法으로 처리하였다.

酸處理 Kaoline(K).....國內產 kaoline을 3N H₂SO₄로 3時間 boiling하여 처리하고 C-1과 같이 처리 하였다.

N-631-L(SiO₂·Al₂O₃ 日揮化學製).....그대로 使用하였다.

2-2. 觸媒의 Quinoline 化學吸着에 의한 酸性度測定

製造된 各 觸媒, kaoline(산처리된 것) 및 N-631-L의 全酸量(total acidity)은 原⁶⁾의 方法으로 行하였다.

2-3. 觸媒의 比表面積 測定

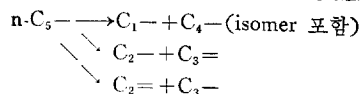
製造된 各試料의 比表面積은 gas chromatography에 의하여 acetone 脫着曲線⁷⁾으로 行하였다.

2-4. 反應裝置 및 實驗

反應은 모두 pulse flow에 의한 microcatalytic reactor⁸⁾에 의하여 行하였다.

Toluene의 不均化反應 및 n-pentane의 分解反應은 모두 600°C에서 하였다.

n-Pentane의 轉化率은 다음과 같은 反應



이 일어나는 바 生成된 C₃- 및 C₂-가 계속 脫水素 되기 때문에 다음과 같이 計算하였다.

$$\frac{(C_2-) + (C_3-) + (C_2=) + (C_3-) + (2C_1-)}{(C_2) + (C_3) + (C_2=) + (C_3-) + (2C_1) + (C_3-)} = q$$

3. 實驗 結果 및 考察

3-1. 酸性度 및 比表面積

各試料의 酸性度 및 比表面積은 Table 1과 같다.

Fig. 1에서와 같이 共沈時 및 kaoline의 경우 단위 面積當 酸性度에는 큰 差가 없으므로 表面積이 클 沈澱條件을 찾는 것이 좋으리라고 생각된다.

沈着法이나 混合法에서 比較的 比表面積이 큰 것은 silica 때문이다.

Table 1. Specific Surface Area and Acidity of Catalysts

Sample No.	Specific surface area (m ² /gr)	Acidity (meq quinoline/gr. cat.)	(meq-quinoline/m ²)
C-1	200	0.08	4.00 × 10 ⁻⁴
C-2	164	0.07	4.27 × 10 ⁻⁴
C-3	105	0.04	3.8 × 10 ⁻⁴
D	187	0.09	4.8 × 10 ⁻⁴
M	132	0.07	5.3 × 10 ⁻⁴
K	87	0.038	4.3 × 10 ⁻⁴
N-631-L	—	0.12	—

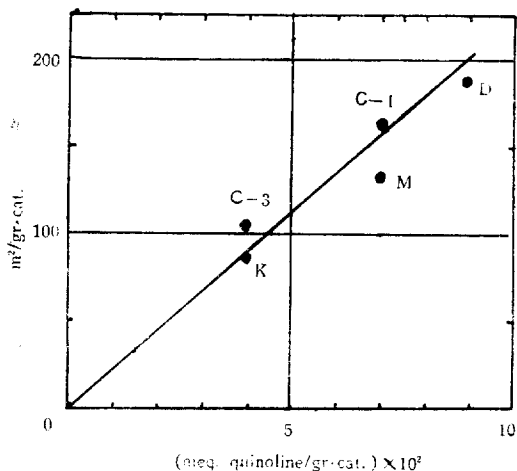


Fig. 1. Specific Surface Area vs. Acidity

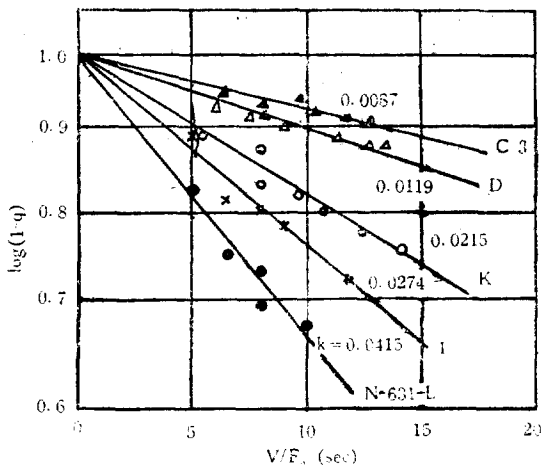


Fig. 2. 1st Order Plots for Toluene Disproportionation Reaction

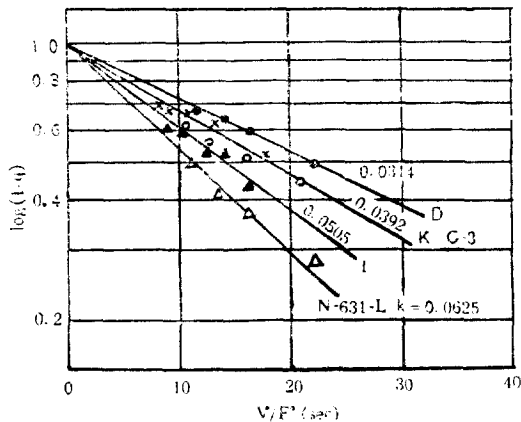


Fig. 3. 1st Order Plots for n-Pentane Cracking

3-2. 反應

Toluene의 不均化反應 및 n-pentane의 分解反應은 一次이며 order plot는 Fig. 2 및 Fig. 3에 各各 圖示하였다.

共沈法이며 最終 pH를 alkali性에서 처리한 觸媒 C-2는 전혀 反應이 일어나지 않았다. 이는 toluene의 不均化反應이 proton의 授受에 의한 것으로 觸媒 C-2는 Brönsted acid가 欠乏함을 알 수 있다.

또한 混合法으로 만든 觸媒 M는 Fig. 4에서 처럼 fouling이 급격히 일어나며 炭素가 沈着됨으로 次數 plot가 不可能하였다.

酸性度 증가에 따라 變化되는 活性를 보기 위하여 酸性度에 對한 速度定數를 plot한 것이 Fig. 5 및 6이

다.

Toluene의 不均化反應의 경우는 酸性度증가에 따라 原點을 通하는 曲線이 얻어진다.

그러나 n-pentane의 分解時는 原點을 通하지 않는다. 이는 脫水素反應이 同時에 일어나서 이 效果로 分解가

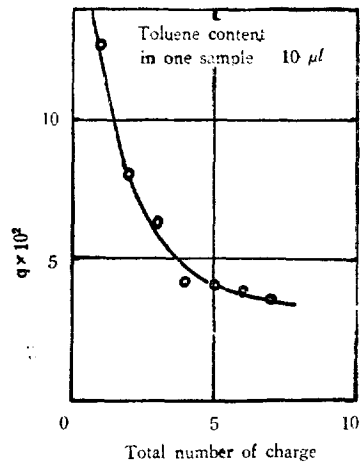


Fig. 4. Fouling of Catalyst M

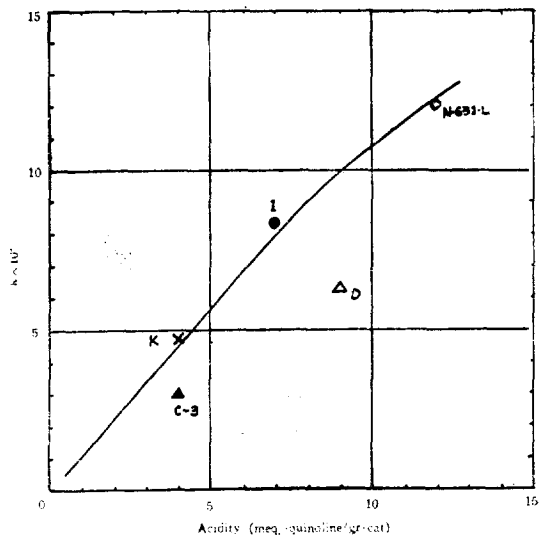


Fig. 5. Acidity vs. Rate Constant For Toluene Disproportionation

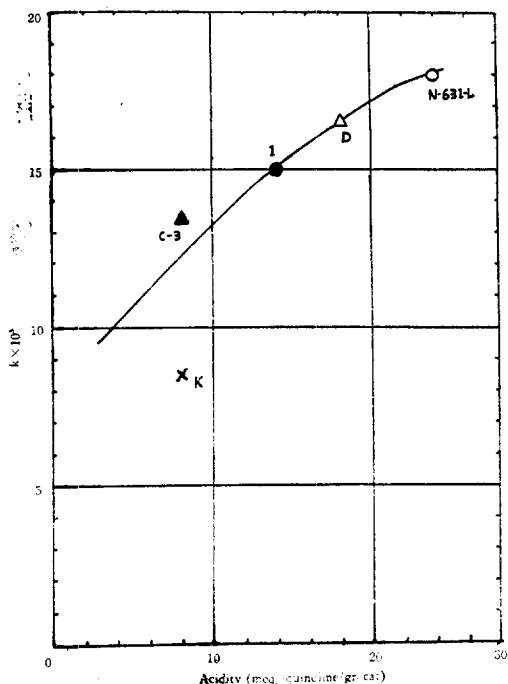


Fig. 6. Acidity vs. Rate Constant for n-Pentane Cracking

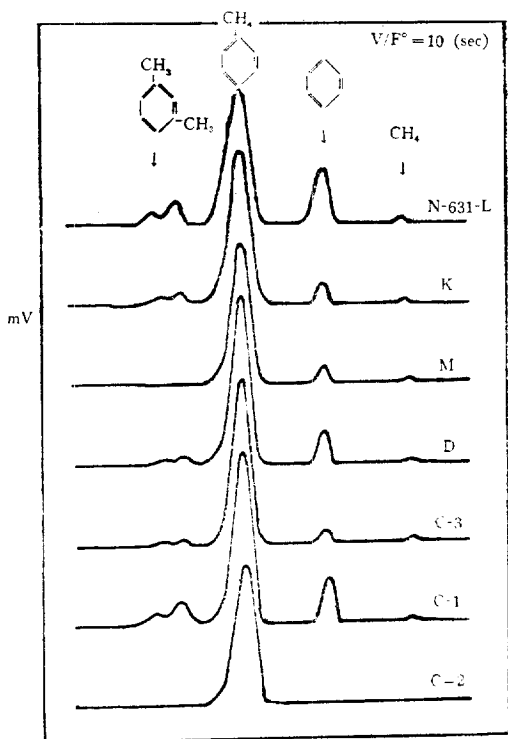


Fig. 7. Gas Chromatograms of Products from Toluene Disproportionation Reaction

촉진 되기 때문이라고 생각된다.

촉媒 C-1 및 C-3는 생성물에 있어 Fig. 7에서 보는 바와 같이 N-631-L의 것과類似하였으며 propane의 생성률이 비교적 크다.

촉媒 D의 경우는 toluene의不均化反應에서 k 값이 떨어지는 것은全酸量中에서 Lewis酸性도가 상당함을 의미한다.

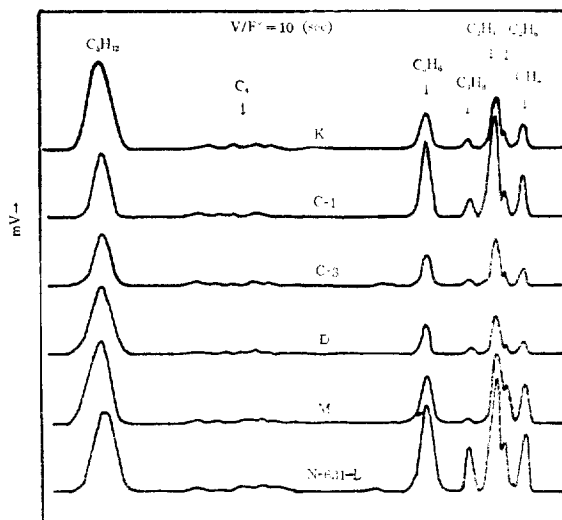


Fig. 8. Gas Chromatograms of Products from n-Pentane Cracking Reaction

촉媒 M의 경우는 toluene의不均化反應에서 xylene이 전혀 생성되지 않았다.

이때 생성된 benzene은不均化反應으로 인한 것이 아니라 강한脫水素 때문에 dealkylation된 것이다.

더구나 처음 1회 시료를 주입했을 때는 benzene핵까지分解가 일어남을 볼 수 있었다.

Fig. 8의 n-pentane의分解에서는 ethane의生成률이 높다.

또한 처음 1회 시료주입에서는 거의 80% 이상이分解되어炭素와 methane의生成률이 높았으며炭素가表面을 피복하면서 급격히活性이 강하하였다.

이러한 강한脫水素効果는 alumina의構造가 많은수록 현저한 것으로 보아 alumina表面의 강한 Lewis酸點과表面酸素에 기인된 것이라 생각된다.

촉媒 M의 경우 ethane의生成률이 높은 것은表面活性點의 기하학적 구조의 원인이라고 본다.

Kaoline의 경우는 촉媒 C-1과類似하였으며 n-pentane의分解에서活性이 떨어지는 것은活性點의强度 문제라고 생각된다.

4. 結 論

共沈法에 의한 Silica-Alumina의 製造時는 Brönsted의 酸點을 가지는 化學構造의 生成物이 됨을 알 수 있다.

그러나 沈着法에서는 SiO_2 와 Al_2O_3 사이에 一部만이 Brönsted acid의 構造를 형성하며 상당량의 alumina가 그대로 表面에 형성됨으로 Lewis 酸點이 많아짐을 알 수 있다.

또한 混合法으로 만든 것은 거의 SiO_2 와 Al_2O_3 가 그대로 있고 Brönsted의 acid를 형성하지 못하고 表面에 강한 Lewis 酸點과 水素의 化學吸着能이 강한 酸素의 活性點이 형성된다고 생각된다.

이러한 원인은 더구나 混合時 충분한 교반이 일어나지 않았기 때문일 것이다.

따라서 toluene의 不均化反應은 Brönsted acid에 의하여서만 일어날 수 있으나 n-pentane의 分解는 脫水素效果만으로도 일어날 수 있다. 따라서 이 混合法의 경우 異性化, 重合, 알킬화 등에도 적당하지 않음을 알 수 있다.

酸處理 kaoline은 共沈法에 의한 것과 類似한 性質을 나타내었다.

記 號

k : 一次反應 速度常數 [sec^{-1}]

q : 轉化率 [—]

V/F_0 : 滯留時間 [sec]

meq-quinoline/gr. cat.: 觸媒單位 gr當 化學吸着된 quinoline의 當量數

C_1 —: methane

C_2 —: ethane

C_3 —: propane

C_4 —: butane, butenes

C_2 =: ethylene

C_3 =: propylene

C_5 —: n-pentane

文 獻

- 1) T.H. Milliken, Jr., G.A. Mills and A.G. Oblad: Dis. Farad. Soc., 8. (1950)
- 2) H.A. Benesi: J. Am. Chem. Soc., 78, 5490 (1956)
- 3) H.P. Leftin and W.K. Hall: Actes deuxieme Congr. intern. catalyse, Paris, Vol. I (a) p. 1353 (b) p. 1307
- 4) V.C.F. Holm, G. C. Bailey and A. Clark: J. Phys. chem., 63, 129 (1959)
- 5) Hiroshi Ukihashi, Katsuo Uchijima, Kiyosi Hara: Shokubai(Catalyst) Vol. 5 No. 3, 271 (1963)
- 6) 原, 池邊, 三田: 工化 56, 397 (1953)
- 7) 南宮, 河, 襄, 高: 化學공학, Vol. 4, No. 3, 211 (1966)
- 8) 南宮, 河: 化學공학 Vol. 2, No. 2, 94 (1964)