

불화수소산과 스팀처리한 모더나이트상에서 진공가스유의 분해반응

이 경 환 · 하 백 현

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 5월 21일 접수, 1996년 8월 3일 채택)

The Cracking Reaction of Vacuum Gas Oil on Mordenite Modified by HF and Steaming

Kyong-Hwan Lee and Baik-Hyon Ha

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea
(Received May 21, 1996, Accepted August 3, 1996)

요 약 : 스팀처리된 모더나이트인 $SM_{6.5}$ 와 $SM_{6.5}$ 를 불화수소산처리한 경우(FM_a) 그리고 $SM_{6.5}$ 를 불화수소산처리후 다시 스팀처리한 경우(FM_b)인 세 형태의 변형된 모더나이트를 제조하였다. 이들 시료의 특성을 연구하였으며 고정층 반응기에서 진공가스유의 촉매 분해반응을 실시하였다. 시료의 특성은 XRF와 XPS로 평균과 표면의 원소조성을 구하였고 XRD로 단위격자 상수를 측정하였다. 그리고 질소가스의 흡/탈착에 의해 세공성을 구하였고 피리딘흡착에 의한 IR에 의해 표면의 산성질을 측정하였다. 낮은 실리카/알루미나비를 가진 $SM_{6.5}$ 는 산량은 많지만 세공용적중 85% 정도가 미세공이었다. $SM_{6.5}$ 를 불화수소산처리한 경우는 $SM_{6.5}$ 에 비해 산량은 감소하였지만 세공성은 우수하였다. 이 불화수소산처리된 것을 더욱 많은 중세공의 형성을 위해 다시 스팀처리한 경우는 탈알루미늄에 의해 산량은 급격히 감소하지만 미세공이 중세공으로의 전환에 의해 중세공은 급격히 발달되었다. 이들 촉매상에서 큰 분자인 진공가스유의 분해반응에 의해 얻은 전화율과 가솔린, 등유+경유 그리고 옥탄가가 높은 가지달린 방향족 화합물의 수율은 산량은 크지만 미세공 구조인 $SM_{6.5}$ 보다는 이를 불화수소산처리한 경우가 산량은 감소하였지만 세공성이 우수하여 향상되었으며 $SM_{6.5}$ 를 불화수소산처리한 것을 다시 스팀처리한 경우가 중세공의 발달로 더욱 우수하였다. 이로부터 모더나이트상에서 큰 분자인 진공가스유의 분해반응은 반응물질의 세공내로 확산의 한계 때문에 세공구조의 영향이 클 수 있었다.

Abstract: Three types of mordenites treated by steaming($SM_{6.5}$), HF solution for $SM_{6.5}$ (FM_a) and HF solution+steaming for $SM_{6.5}$ (FM_b) were prepared and used as cracking catalysts of vacuum gas oil. These samples were analysed by XRF and XPS for average and surface Si/Al atomic ratio, XRD for unit cell constants, nitrogen adsorption/desorption for porosity, pyridine-IR for acidic properties. In comparison with three type samples, $SM_{6.5}$ had a lot of acid amount and showed micropore volume mostly(>85% to total volume). Dealuminated FM_a , compared with $SM_{6.5}$, was decreased a little in acid amount and improved for porosity. Also, FM_b was decreased further in acid amount and developed in mesopore dramatically. The catalytic activity and the yield of gasoline, kerosine+diesel and branched aromatic over the modified mordenites which have developed mesopore were improved. This is due to limited access of diffusion of large molecules within pore of the modified mordenites.

1. 서 론

제올라이트상의 탄화수소 반응에서 활성과 선택성을 개선하는 방법으로는 제올라이트를 산 또는 스팀 등의 전처리에 의해 표면의 산성질과 세공구조를 변형시키는 방법이 있다[1-3]. 전처리 방법 중 불화수소산처리는 저분자의 이성화, 알킬화 그리고 분해반응에서 높은 활성을 얻는다고 연구결과가 발표되었다[4-10]. 또한 스팀처리에 의해서는 제올라이트 Y가 탈알루미늄됨으로써 안정성이 향상된 USY가 제조되고, 이를 알루미늄, 실리카알루미늄 그리고 점토에 혼합하여 분해용 촉매로 사용하고 있다[8].

제올라이트의 변형에 있어서 불화수소산처리의 경우 구조알루미늄은 제거되어 구조 결손점이 생기고 동시에 이 점에 생긴 수산기가 전기음성도가 큰 불소로 교환되어 산성질에 영향을 준다. 또한 탈알루미늄이 되어 생긴 AlF_3 , $AlF_2(OH)$, $AlF(OH)_2$ 와 같은 새로운 Lewis 산점이 생기고 이것은 활성의 촉진제로 작용한다고 Lok[5] 등에 의해 연구되었다. 특히 제올라이트 Y가 불화수소산처리되어 5% AlF_3 가 있는 경우가 톨루엔 불균형 반응에서 좋은 수율을 얻었고 더욱 높은 함량은 강한 Brönsted 산점을 가지고 있어 초기에 높은 수율을 얻지만 점차 코크에 의한 활성저하를 일으킨다고 연구되었다[11, 12]. 이 경우에서 XRD 분석에 의한 낮은 회절각(2θ)에서 피크 강도가 증가하고 구조 IR 분석에서는 $500\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 범위의 파수가 높은 파수로 이동한다[5, 6]. 이는 제올라이트의 탈알루미늄에 의해 촉매 활성은 감소되지만 구조의 안정성을 나타낸 것이다[4]. 스팀 처리의 경우는 탈알루미늄에 의해 산점인 알루미늄의 밀도에 영향을 주고 탈알루미늄된 곳에 실리콘이 이동하여 구조의 재배열에 의해 안정성을 향상시킨다.

분해반응용 촉매제조에서 불화수소산과 스팀처리는 코크의 생성을 감소시키고 생성물에 대한 선택성을 변화시킨다고 연구되었다[13]. 촉매의 형상선택성의 영향으로 Weisz[14]는 작은 세공을 가진 CaA는 노르말-부탄올의 탈수소화반응만 일어나지만 큰 세공을 가진 CaX는 노르말-부탄올뿐만 아니라 이소-부탄올의 탈수소화반응도 잘 일어난다고 연구되었다. Corma[15] 등은 큰 세공을 갖도록 변형된 제올라이트 Y와 수소형 HZSM-5상의 노르말 헵탄의 분해반응에서 제올라이트의 세공경에 따라 반응생성물의 분

포가 다름을 알 수 있었다.

본 연구에서는 실리카/알루미나비가 커 열 안정성이 우수하지만 일차원적인 미세공구조인 모더나이트를 스팀과 불화수소산으로 처리하여 모더나이트의 표면성질과 세공경을 변형시켰다. 이 촉매상에서 큰 분자인 진공가스유를 분해반응하여 활성과 가솔린 선택성 그리고 생성물의 성상의 변화를 촉매의 특성과 관련하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

나트륨형 모더나이트(Zeolon 900)를 일본 Junsei Chemical사의 1등급인 1N 염화암모늄 수용액으로 80°C 에서 24시간 이온교환하였다. 이온교환후 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 수세한 후 120°C 로 하루 동안 건조시켰는데, 이온교환과 수세 그리고 건조의 전 과정을 3회 반복하여 암모니아형 모더나이트를 만들었다. 이 암모니아형 모더나이트를 500°C 로 5시간 동안 공기분위기하에서 소성하여 수소형 모더나이트를 제조하였다. 이것을 100% 스팀으로 500°C 에서 3시간 동안 처리하여 탈알루미늄에 의해 중세공을 발달시키고 다시 500°C 에서 3시간 동안 공기분위기에서 소성하여 $SM_{6.5}$ 를 만들었다. $SM_{6.5}$ 를 1.5N 또는 2.5N 불화수소산(4cc-불화수소산용액/g-촉매)용액에 넣고 상온에서 흔들어주면서 48시간 동안 처리하여 전기 음성도가 큰 불소이온을 수산기와 이온교환시켰고 또한 구조의 알루미늄뿐만 아니라 일부의 실리카를 제거하여 세공경을 조절하였다. 불화수소산처리된 모더나이트는 증류수 10리터로 충분히 수세하고 120°C 에서 하루 건조와 500°C 에서 3시간 소성하여 $FM_{1.46}$ 와 $FM_{17.56}$ 를 만들었다. 이들 불화수소산처리된 것은 더욱 더 중세공경을 발달시키고 표면에 약하게 붙어있는 불소를 제거하기 위해 다시 500°C 에서 100% 스팀으로 3시간 동안 처리하였고 120°C 에서 하루 건조한 후 500°C 에서 공기 분위기에서 소성하여 최종촉매인 $FM_{1.46}$ 와 $FM_{17.56}$ 를 제조하였다. 이때에 FM은 불화수소산으로 처리한 모더나이트를 의미하고, 아래첨자의 숫자는 실리카/알루미나 무게비이고 아래 첨자인 a와 b는 불화수소산만 처리된 경우와 이를 다시 스팀처리한 경우로 구분하여 나타내고 있다.

2.2. 촉매의 특성

2.2.1. 성분 분석

모더나이트의 평균 Si/Al비는 Philips사의 PW 1480형 XRF를 사용하여 분석하였고, 표면의 Si/Al비는 V. G. Scientific사의 MK-2형 XPS를 사용하여 고진공 상태에서 표면의 원자분포와 결합에너지를 분석하였다.

2.2.2. 단위격자 상수의 측정

XRD 스펙트럼들은 Rigaku Geigerflux M-3A로 CuK α target을 사용하여 1도/분의 scanning speed로 회절각 40~65(2 θ)사이에서 측정하였다. 시료들의 XRD 분석에 의한 (0100), (680), (004), (713), (1000), (534), (843), (882)면의 hkl값과 d값을 직각비등축식에 대입하여 구한 평균 단위격자 상수를 a, b, c로 나타냈고 이 a, b, c의 곱을 단위격자 용적으로 나타냈다.

2.2.3. IR에 의한 구조분석

시료의 처리에 따른 구조변화를 알아보기 위해 시료에 KBr을 일정 비율로 혼합하여 측정할 것을 투과 정도로 나타냈다. 먼저 시료를 충분히 곱게 아가몰타르에서 분쇄하고 KBr에 대하여 시료가 1.5 무게 % 되도록 하여 다시 혼합 분쇄하였다. 이것의 50mg을 취하여 직경 14mm의 wafer로 만들어 400~1300cm⁻¹ 범위에서 IR 스펙트럼들을 측정하였다.

2.2.4. 피리딘 흡착에 의한 산성질 측정

시료 표면의 산성질을 알아보기 위해 순수한 시료에 대해 피리딘 흡착실험을 하였다. 시료는 10mg을 취하였고 이것을 600Kg/cm² 압력으로 가하여 직경 14mm의 wafer를 만들었다. 이 wafer를 KBr window가 부착된 석영관으로 만든 진공 처리장치에 넣고 3 × 10⁻³mmHg하에서 400℃로 12시간 동안 처리한 후 상온으로 떨어뜨려 분석하였다. 분석은 3000~4000cm⁻¹ 범위의 수산기밴드의 변화와 피리딘을 상온에서 흡착한 후 탈착온도를 150℃, 250℃ 그리고 350℃로 증가시키면서 Brönsted산점(1540cm⁻¹)과 Lewis산점(1450cm⁻¹)의 변화과정을 측정하였다. 측정은 Nicolet사의 Magna-IR spectrometer 550형을 이용하였다.

2.2.5. 세공구조의 분석

분해반응 전후의 시료 비표면적, 세공용적 그리고 세공경분포는 액체질소의 온도에서 질소의 흡/탈착 등온선으로부터 구하였다. 시료는 분석하기 전에 300℃에서 6시간 진공처리한 후 상온으로 냉각하고 이 시료의 무게를 정량한 후 Micromeritics사의 ASAP2000형을 사용하여 자동분석하였다.

2.2.6. 코크의 분석

시료 2~3mg을 취하여 정량한 후 주석보트에 넣고 이를 1200℃로 유지된 가열로에 넣어 산소로 90초 동안 불어넣는다. 이때 발생된 가스인 질소, 이산화탄소, 이산화황 그리고 물 성분을 분석기의 TCD 감지기로 분석하여 원소에 대해 정량하였다. 사용된 기기는 독일제 Heraeus사의 모델 Vario EL형으로 분석하였다.

2.3. 반응실험

반응장치는 ASTM의 D-3907-87 방법으로 제조한 미소반응기(MAT)로 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타났다. 실험은 1.7g의 촉매를 반응기에 넣고 질소가스

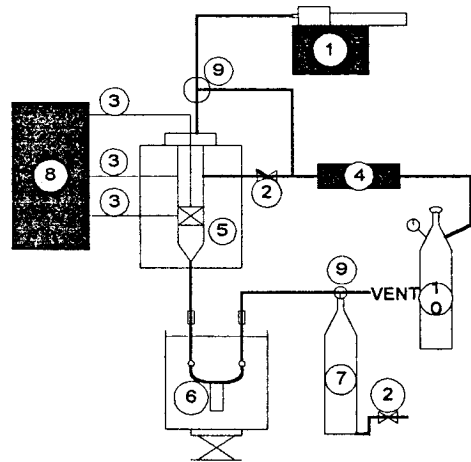


Fig. 1. Schematic diagram of micro-activity test (MAT) apparatus.

- 1. Micro-feeder
- 2. On/off valves
- 3. Thermocouples
- 4. Mass flow controller
- 5. Micro-reactor
- 6. Liquid reservoir
- 7. Gas reservoir
- 8. Temperature controller
- 9. Three way valves
- 10. Nitrogen gas

Table 1. Characterization Data for YuKong(YK CO.) Vacuum Gas Oil

Description	VGO
Elemental analysis	
C(wt%)	85.77
H(wt%)	13.01
N(wt%)	0.53
Molecular weight	
number average(N)	356
weight average(W)	365
viscosity average(V)	365
Z average(Z)	377
Z/W	1.0339
API	23.1
Conradson carbon(%)	0.2
Distillation distribution(vol%, °C)	
IBP	287
5	342
10	362
50	440
90	508
95	523
EP	545
Average composition of reaction material	
(vol %) ^a	
Paraffin	10-15
Naphthene	40-50
Aromatic	35-50

^a: Fluid catalytic cracking process technology, hyatt regency pittsburgh, pittsburgh, pennsylvania, september 22-25, 1992, section 1.

30cc/min의 유속으로 흘러보내면서 500°C까지 올린다. 이 온도에서 액체수집기를 반응기 출구와 가스수집기 입구 사이에 연결하고 반응기의 온도가 500°C에 안정될 때까지 질소가스로 반응장치 내부를 씻어낸다. 질소가스의 흐름을 멈추고 미량주입기로 진공가스를 75초 동안에 0.9cc를 반응기에 주입하여 고정층 촉매반응을 실시하였다. 반응후 즉시 질소가스로 20분 동안 반응장치 내부를 씻어냈다. 반응후의 생성물인 액체와 기체량을 측정하고 기체량은 반응후에 주입된 질소량을 제외하여 계산하였다. 가솔린 범위의 액체와 기체생성물의 성분은 Shimadzu사인 GCMS-QP5000형인 질량분석기로 확인하였고 GC-14A에 설

치된 CBP-1(25m×0.25 μ m) 모세관 column과 FID 감지기로 기체와 액체 생성물중의 가솔린 성분을 분석, 정량하였다. 가스 크로마토그래피의 조건은 carrier인 헬륨흐름하에서 oven의 승온조건으로 기체성분은 상온이고 가솔린성분은 상온에서 1분 유지하고 5°C/min로 150°C까지 승온한 후 다시 10°C/min로 300°C까지 올렸다. 진공가스를 포함한 생성물은 가솔린, 등유+경유 그리고 진공가스로 구분하여 정량하기 위해 고온용 분석기인 HT-SIMDIST로 분석하였다. 이 column은 유리로 되어 있는 0.58mm×7m로 내부에는 0.1 μ m의 두께로 금속 실리콘이 코팅되어 있다. Oven 조건은 헬륨유속 7cc/min하에서 상온에서 1분 유지하고 10°C/min로 400°C까지 승온시킨 후 20분 동안 유지시켰다.

반응 주입물질은 유공에서 제공된 진공가스로 평균분자량은 360-380이고 이외의 성상 성질은 Table 1에 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 성분분석

Table 2에는 처리방법과 실리카/알루미나 비가 다르게 전처리된 모더나이트의 평균과 표면의 Si/Al비를 XRF와 XPS로 분석하여 나타냈고 또한 단위격자 상수인 a, b, c를 XRD로 분석하여 나타냈다. 나트륨형 모더나이트는 평균 Si/Al비가 4정도이고 수소형 모더나이트를 스팀처리한 SM_{6.5}는 20% 알루미늄이 제거되어 평균 Si/Al비가 5정도가 되었다. 불화수소 산농도를 1.5N로 처리한 FM_{1.48}와 FM_{1.48}는 Si/Al비가 10정도였고 더욱 높은 농도의 불화수소산으로 처리한 FM_{1.8.5a}와 FM_{1.9b}는 75% 정도의 알루미늄이 제거되어 평균 Si/Al비가 16정도이었다. 이는 단위격자당 8개의 알루미늄중 6개가 제거된 것이다. SM_{6.5}는 표면과 평균의 Si/Al비가 5정도로 균일하게 알루미늄이 제거되었다. 그러나 SM_{6.5}를 불화수소산만 처리한 FM_{1.48}와 FM_{1.8.5a}보다는 불화수소산처리후 스팀처리한 FM_{1.48}와 FM_{1.9b}는 표면이 평균보다 알루미늄이 많이 분포되어 있다. 이로부터 불화수소산처리한 것을 다시 스팀처리함으로써 내부에서 외부로 무정형알루미늄 입자인 AlOH²⁺, Al(OH)₂⁺ 그리고 [Al-O-Al]⁴⁺이 이동함을 알 수 있다[16].

단위격자 상수값의 변화는 실리콘보다 이온반경이 큰 알루미늄이 전처리에 의해 탈알루미늄이 됨으로써

Table 2. Si/Al Atomic Ratios and Unit Cell Parameters of the Mordenites Treated by HF(FM_a) and HF + Steaming(FM_b)

Catalyst	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ wt. ratio		Si/Al atomic ratio		Unit cell constant(Å)			Unit cell volume(Å ³)
	Average ^a	Average ^a	Average ^a	Surface ^b	a	b	c	a × b × c
NaM	5		3.74		18.11	20.53	7.53	2800
SM _{6.5}	6.5		5.04	5.13	18.17	20.38	7.50	2777
FM _{14a}	14		9.7	10.5	18.05	20.24	7.45	2722
FM _{14b}	14		9.5	7.5	18.05	20.26	7.45	2724
FM _{18.5a}	18.5		15.64	13.97	18.06	20.26	7.46	2730
FM _{19b}	19		16.11	12.29	18.06	20.28	7.47	2736

a : XRF analysis b : XPS analysis

Table 3. Surface Compositions and Binding Energies Obtained by XPS over the Mordenites Treated by HF(FM_a) and HF + Steaming (FM_b)

Catalyst	Surface atomic % (binding energies:eV)			
	O1s	F1s	Si2p	Al2p
NaM	65.0 (540.7)		23.2(111.2)	6.2 (83.0)
SM _{6.5}	68.4 (539.2)		26.1(109.9)	5.1 (81.7)
FM _{14a}	68.7 (540.5)	2.0(694.4)	26.7(110.9)	2.54(82.7)
FM _{14b}	67.88(540.5)	1.2(693.9)	26.9(111.2)	3.7 (82.9)
FM _{18.5a}	70.4 (540.6)	1.8(695.1)	25.7(111.2)	1.8 (83.0)
FM _{19b}	67.8 (540.1)	1.3(693.9)	28.3(110.0)	2.3 (82.7)

SM_{6.5}보다 실리카/알루미나 비가 큰 시료가 크게 감소하였다. 특히 단위격자 상수중에서도 c보다는 상대적으로 큰 a, b의 감소가 컸고 따라서 세 단위격자 상수의 곱인 단위격자 용적의 감소도 컸다.

3. 2. 촉매 표면의 원소분포와 원소의 결합에너지

Table 3은 전처리된 모더나이트의 XPS 분석으로 나타낸 원자의 표면조성과 결합에너지이다. SM_{6.5}를 1.5N와 2.5N 불화수소산용액으로 처리된 FM_{14a}와 FM_{18.5a}의 표면 원자분포는 불화수소산농도가 증가함에 따라 실리콘과 알루미늄의 함량은 감소하고 상대적으로 산소원자의 함량은 증가하고 있다. 이는 불화수소산 농도가 높음으로써 구조의 알루미늄뿐만 아니라 실리콘도 추출됨을 알 수 있다[17]. FM_{14a}와 FM_{18.5a}보다 이를 스팀처리한 FM_{14b}와 FM_{19b}는 실리콘과 알루미늄 함량은 증가하고 산소 함량은 감소하고 있다. 높은 불화수소산농도에 의해 내부구조에서 제거된 실리콘과 알루미늄이 스팀처리에 의해 표면으로

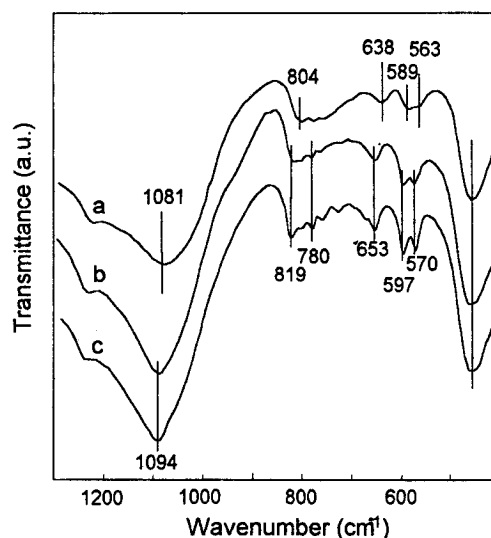


Fig. 2. IR spectra of the mordenites treated by HF (FM_a) and HF+steaming(FM_b) in the region of skeletal vibrations.

a : SM_{6.5}, b : FM_{18.5a}, c : FM_{19b}

이동되어 나타난 것으로 생각된다.

결합에너지는 나트륨형 모더나이트보다 이를 이온 교환후 소성하고 스팀처리한 SM_{6.5}가 작아졌으나 이를 다시 불화수소산처리하여 전기음성도가 큰 불소가 포함된 촉매에서는 커지고 있다.

3. 3. IR에 의한 구조분석

Fig. 2는 전처리된 모더나이트의 구조변화를 알아보기 위해 400~1300cm⁻¹ 범위의 투과 스펙트럼들을 나타내고 있다. a는 스팀처리된 SM_{6.5}이고 b는 a를

Table 4. Surface Areas and Pore Volumes over the Mordenites Treated by HF(FM_a) and HF+Steaming(FM_b)

Catalyst	Surface area(m ² /g)			Pore volume(cc/g)		
	BET	Micro-	External-	Micro-	Meso-	Total
SM _{6.5}	500	485	15	0.1858	0.0312	0.2170
FM _{1.4a}	571	545	26	0.2142	0.0499	0.2641
FM _{1.4b}	531	459	71	0.1804	0.0976	0.2780
FM _{1.8.5a}	508	561	37	0.2215	0.0693	0.2908
FM _{1.9b}	480	415	65	0.1620	0.1033	0.2696

2.5N 불화수소산용액으로 처리한 FM_{1.8.5a}이며 c는 b를 다시 스팀처리한 FM_{1.9b}이다. SM_{6.5}를 불화수소산과 스팀처리에 의해 탈알루미늄이 많이 되어 단위격자 상수인 a, b가 심한 수축이 된 FM_{1.8.5a}와 FM_{1.9b}는 높은 진동수로 이동하였다. 구조의 변화를 보면 560~590cm⁻¹와 638cm⁻¹인 5-ring안의 T-O 밴드와 Al-O 밴드 그리고 804cm⁻¹, 1081cm⁻¹인 대칭 또는 비대칭 선형밴드가 높은 진동수로 이동하였다[18]. 구조의 알루미늄이 제거된 곳에 실리콘이 대치되어 생성된 SiO₄[13]인 820cm⁻¹ 대칭 선형밴드와 570~600cm⁻¹인 5-ring안의 T-O 밴드는 FM_{1.8.5a}보다는 이를 스팀처리한 FM_{1.9b}에서 큰 어깨가 나타난 것으로 구조의 알루미늄이 제거된 것을 알 수 있다.

3.4. 촉매의 비표면적과 세공용적 그리고 세공경 분포

Table 4는 전처리된 모더나이트에 대해 질소흡착으로부터 구한 비표면적과 세공용적을 나타내고 있다. 미세공의 표면적은 BET 표면적에서 T-plot에 의해 구한 외표면적을 뺀 값이다. 또한 중세공의 용적은 총 세공용적에서 미세공의 용적을 뺀 값이다. SM_{6.5}는 BET 비표면적이 500m²/g이고 미세공 표면적은 490m²/g으로 대부분이 미세공이었다. 이를 1.5N과 2.5N 불화수소산농도로 처리한 FM_{1.4a}와 FM_{1.8.5a}는 중세공과 미세공 표면적이 점차로 증가하였다. 이와 같은 현상이 미세공과 중세공 용적에서도 같은 경향을 보였다. 불화수소산처리된 것을 다시 스팀처리한 FM_{1.4b}와 FM_{1.9b}는 FM_{1.4a}와 FM_{1.8.5a}에 비해 미세공은 감소하고 중세공은 증가하였다. 이로부터 원자분포와 구조 IR에서 알 수 있듯이 내부의 구조알루미늄이 외부로 이동하여 내부의 미세공이 중세공으로 전환됨을 알 수 있다.

이와 같은 현상은 전처리된 모더나이트상에서 질소탈착에 의한 세공경 분포인 Fig. 3에서 알 수 있다. SM_{6.5}는 거의 4nm 정도의 중세공경이 나타나지 않았

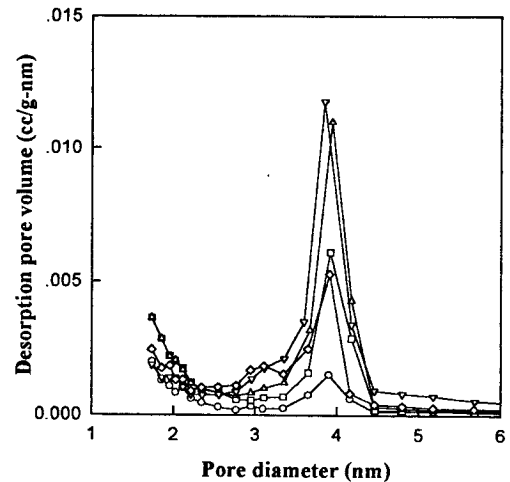


Fig. 3. Pore size distributions obtained by desorption isotherm branches over the mordenites treated by HF(FM_a) and HF+steaming(FM_b).

○ ; SM_{6.5}, □ ; FM_{1.4a}, △ ; FM_{1.4b},
◇ ; FM_{1.8.5a}, ▽ ; FM_{1.9b}

으나 이를 불화수소산처리한 경우인 FM_{1.4a}와 FM_{1.8.5a}는 질소탈착량으로 보면 0.006cc/g-nm 정도로 중세공경이 발달되었고 불화수소산처리한 후 다시 스팀처리한 FM_{1.4b}와 FM_{1.9b}는 더욱 중세공경이 발달되어 불화수소산만 처리한 경우의 두배 정도인 0.012cc/g-nm 정도였다.

3.5. IR에 의한 촉매의 산특성

3.5.1. 수산기의 변화

Fig. 4는 전처리된 모더나이트의 수산기 변화를 보기 위해 3000~4000cm⁻¹의 흡수 스펙트럼들을 나타내고 있다. 그림에서 a로 표시된 SM_{6.5}는 Ghosh[16, 19] 등에 의해 알려진 구조알루미늄에 있는 산점인 3610cm⁻¹ 밴드가 뚜렷이 나타나고 있다. 비산점인

Table 5. The Acid Site Types and Strength Distributions in the Mordenites Treated by HF(FM_a) and HF+ Steaming(FM_b)

Catalyst	Brönsted acid site(B)				Lewis acid site(L)				L/B ratio		
	150℃	250℃	350℃	strength ^a	150℃	250℃	350℃	strength ^a	150℃	250℃	350℃
SM _{6.5}	4.7	5.0	5.2	1.1	2.6	2.4	2.7	1.0	0.6	0.5	0.6
FM _{14a}	4.0	3.4	2.4	0.6	3.0	2.5	2.2	0.7	0.8	0.7	1.0
FM _{14b}	1.1	0.9	0.6	0.6	2.1	1.5	1.2	0.6	1.9	1.7	2.0
FM _{18.5a}	2.9	2.8	2.3	0.8	3.0	2.8	2.6	0.9	1.0	1	1.1
FM _{19b}	0.9	0.8	0.7	0.8	2.1	1.5	1.2	0.6	2.3	1.9	1.7

Numerical unit : arbitrary unit(a. u.)

^a : 350℃ to 150℃ number ratio at Brönsted and Leiwis acid sites

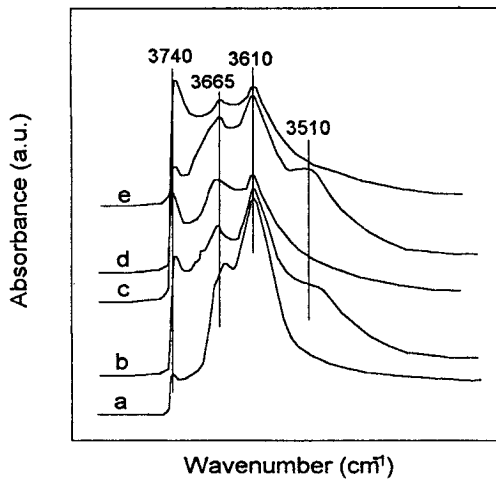


Fig. 4. IR spectra of OH band sites after calcination over the mordenites treated by HF(FM_a) and HF+steaming(FM_b).
a ; SM_{6.5}, b ; FM_{14a}, c ; FM_{14b}, d ; FM_{18.5a}, e ; FM_{19b}.

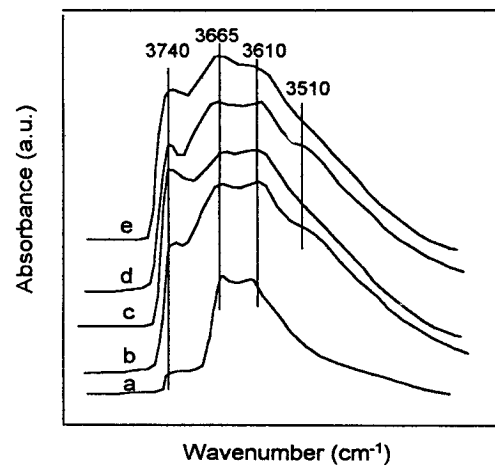


Fig. 5. IR spectra of OH band sites after pyridine desorption at 150℃ over the mordenites treated by HF(FM_a) and HF+steaming(FM_b).
a ; SM_{6.5}, b ; FM_{14a}, c ; FM_{14b}, d ; FM_{18.5a}, e ; FM_{19b}.

3665cm⁻¹ 밴드는 어깨의 형태로 그리고 탈알루미늄된 곳에 새로 생긴 실리콘의 수산기인 3740cm⁻¹ 밴드는 조금 나타나고 있다. 이를 불화수소산만으로 처리한 경우를 나타낸 b와 d는 구조의 탈알루미늄에 의해 산점인 3610cm⁻¹ 밴드가 감소하고 있고 상대적으로 실리콘에 붙어 있는 수산기인 3740cm⁻¹ 밴드는 약간 증가하고 있다. 그런데 b와 d를 다시 스팀처리한 c와 e에서는 산점인 3610cm⁻¹ 밴드의 감소는 컷고 탈알루미늄에 의해 새로 생기는 실리콘의 수산기인 3740cm⁻¹ 밴드는 뚜렷이 증가하였다.

Fig. 5는 산점역할을 하는 밴드를 알아보기 위해

전처리된 모더나이트에 피리딘을 흡착하고 150℃에서 탈착하여 수산기 변화를 나타내는 스펙트럼들이다. 모든 전처리된 모더나이트에서 3610cm⁻¹ 밴드가 없어진 것으로 산점임을 알 수 있고 3665cm⁻¹ 밴드는 별 영향이 없는 것으로 비산점이었다. 그리고 새로 생기는 실리콘의 수산기인 3740cm⁻¹ 밴드는 미약하게 감소한 것으로 약한 산점임을 알 수 있다.

3.5.2. 산량의 변화

Table 5는 전처리된 모더나이트에 대한 Brönsted 산점(1540cm⁻¹)과 Lewis 산점(1450cm⁻¹)의 변화를

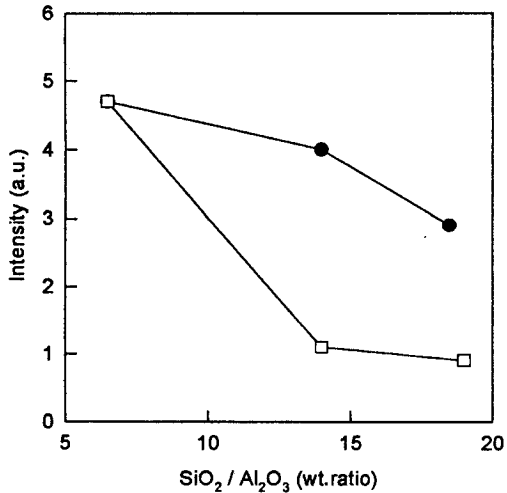


Fig. 6. The change of acid amount for Brønsted acid sites on the mordenites treated by HF (FM_a: ●) and HF+steaming(FM_b: □) after pyridine desorption at 150°C.

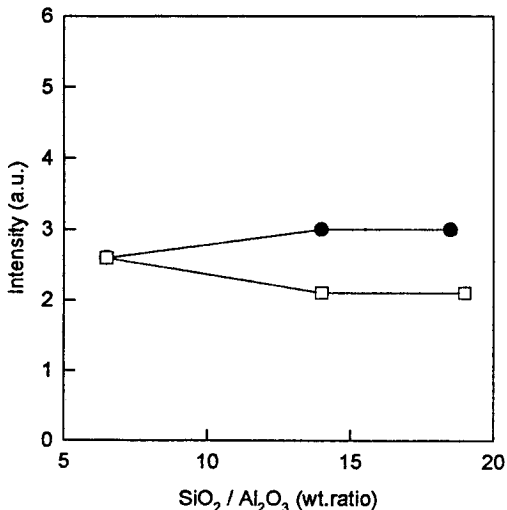


Fig. 7. The change of acid amount for Lewis acid sites on the mordenites treated by HF(FM_a: ●) and HF+steaming(FM_b: □) after pyridine desorption at 150°C.

피리딘 탈착온도의 증가에 따라 나타내었다. 여기에서 숫자는 임의의 단위이고, 모든 시료의 숫자는 동일한 양과 조건에서 분석하였기 때문에 상대적인 값으로써 의미를 갖는다. 그리고 Fig. 6과 Fig. 7은 전

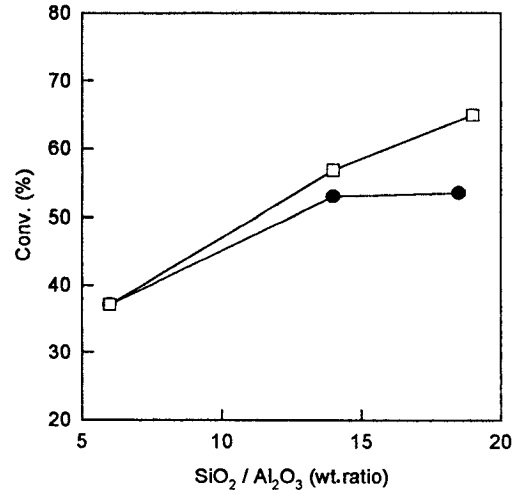


Fig. 8. The conversion obtained from cracking reaction of VGO on the mordenites treated by HF(FM_a: ●) and HF+steaming(FM_b: □).

처리된 모더나이트에서 실리카/알루미나 비의 변화에 따른 Brønsted 산량과 Lewis 산량의 변화를 상온에서 흡착된 피리딘을 탈착온도 150°C에서 행한 후의 분석결과를 나타내고 있다.

Fig. 6에서 실리카/알루미나 비 변화에 따른 Brønsted 산량의 변화는 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 경우는 산량의 감소가 작았으나 불화수소산처리한 것을 다시 스팀처리한 경우는 구조의 알루미늄이 제거되어 Brønsted 산량이 급속히 감소하였다. 이것은 Fig. 4에서 구조의 Brønsted 산점인 3610cm⁻¹ 밴드의 감소와 일치하고 있다. Fig. 7에서 Lewis 산량은 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 경우는 실리카/알루미나 비가 증가함으로써 증가하고 있다. 이것은 Lok[5]의 연구에서 알 수 있듯이 불화수소산처리에 의해 AlF₃, AlF₂(OH) 그리고 AlF(OH)₂와 같은 Lewis 산점이 생겨 이 산점의 산량은 약간 증가하였다. 그러나 불화수소산처리한 것을 다시 스팀처리한 경우는 Lewis 산점 역할을 하는 불소의 함량이 줄고 구조의 알루미늄이 제거되어 감소하는 것으로 생각된다.

3.6. 진공가스유의 분해반응

3.6.1. 활성비교

Fig. 8은 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 경우와 이를 다시 스팀처리한 경우로 구분하여 진공가스유의 분해

Table 6. Conversions, Coke Amount and Gasoline, Kerosine+Diesel and VGO Compositions from Catalytic Cracking of VGO on the Mordenites Treated by HF(FM_a) and HF+Steaming(FM_b) (Reaction temperature : 500°C, WHSV : 24hr⁻¹)

Catalyst	Conversion	Gasoline(wt%)	Diesel+Kerosine(wt%)	VGO(wt%)	Coke ^a (wt%/g-cat.)
SM _{6.5}	37.1	15.8	2.8	81.4	3.58
FM _{14a}	53.0	19.9	7.5	72.6	4.67
FM _{14b}	56.8	22.7	10.9	66.4	3.61
FM _{18.5a}	53.5	18.5	8.6	72.9	5.62
FM _{19b}	64.9	24.1	11.6	64.4	3.13

^a : total amount of carbon, nitrogen, sulfur and hydrogen obtained by elemental analysis.

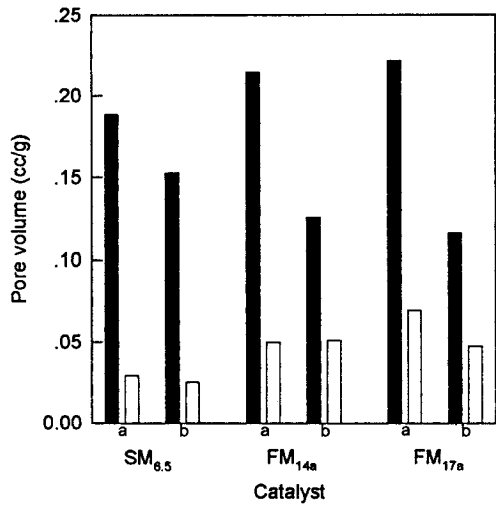


Fig. 9. The change of micropore (■) and mesopore (□) volume before(a) and after(b) reaction of VGO on the mordenites treated by HF(reaction time=75 sec.).

활성을 나타냈고 Table 6에서는 전환율을 표시하였다. 이때에 사용된 진공가스유의 성상은 Table 1에 나타냈다. 평균 분자량은 360~370이고, 증류 분포는 290°C~545°C 그리고 조성은 파라핀이 10~15%, 나프텐이 40~50% 그리고 방향족 화합물이 35~50% 정도이었다. 분해활성을 보면 산량은 크지만 대부분이 미세공인 SM_{6.5}의 전환율은 낮고 SM_{6.5}를 탈알루미늄하여 산량은 작지만 중세공이 점차로 발달된 SM_{6.5}외의 촉매의 전환율은 높았다. 특히 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 경우보다 이를 다시 스팀처리한 경우가 Brønsted 산량과 Lewis 산량이 감소하지만 중세공이 발달되어 큰 분자의 확산이 용이하여 높은 활

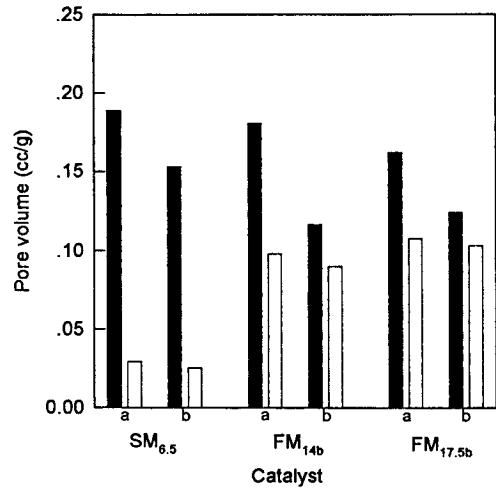


Fig. 10. The change of micropore (■) and mesopore (□) volume before(a) and after(b) reaction of VGO on the mordenites treated by HF+steaming(reaction time=75 sec.).

성을 보였다. 이로부터 큰 분자인 진공가스유를 미세공 구조인 모더나이트상에서의 분해반응은 모더나이트의 세공내부 활성점까지의 반응물질의 확산 한계 때문에 표면의 산점보다는 형상선택성이 중요함을 나타내고 있다.

3.6.2. 반응전후의 촉매의 세공용적 변화

큰 분자인 진공가스유의 분해반응에서 세공의 영향을 재확인하기 위해 반응전후의 전처리된 모더나이트의 미세공과 중세공 용적의 변화를 질소흡착량으로 나타냈다. Fig. 9는 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 경우이고 Fig. 10은 불화수소산처리된 것을 다시 스팀처

리한 경우로 구분하였고 각각의 그림에서 a는 반응 전이고 b는 반응후를 나타냈다. Fig. 9에서 SM_{6.5}를 높은 불화수소산농도로 처리된 FM_{17a}가 미세공과 중세공 용적이 증가하였지만 대부분이 미세공 용적이었다. 반응전후의 용적변화는 중세공보다 미세공 용적의 감소가 두드러진 것으로 미세공의 막힘에 의한 활성저하임을 알 수 있다. SM_{6.5}를 불화수소산으로 처리한 후 스팀처리한 경우인 Fig. 10은 SM_{6.5}를 기준하여 미세공 용적은 감소하였고 중세공 용적은 급격히 증가하였다. 이 경우의 반응전후 용적의 변화를 보면 미세공 용적의 감소가 나타났지만 발달된 중세공 용적은 거의 변화가 없었다. 이는 Fig. 9의 경우보다는 세공의 막힘이 적어 비활성화가 적은 것으로 생각된다.

이와 같은 미세공 막힘의 정도는 Table 6에 나타난 코크의 생성양에 비례하고 있다. SM_{6.5}를 불화수소산 처리한 경우 대부분이 미세공 용적이고 반응후 코크의 양이 5무게 % 정도로 많이 생성되었다. 이는 대부분이 미세공이기 때문에 코크에 의한 미세공의 막힘이 용이하였고 생성된 코크는 탈수소화반응에 의해 더욱 고분자화된 코크로 성장하여 코크의 양이 많아진다. SM_{6.5}를 불화수소산처리후 스팀처리한 경우는 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 경우보다 상대적으로 중세공 용적이 커 코크의 양이 3.5 무게 % 정도로 적게 생성되었고 미세공 막힘이 적었다. 또한 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 경우가 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 후 스팀처리한 경우보다 산강도가 강하여 코크의 생성이 많았다. 이는 Mori 등[20]의 연구인 노르말 핵산의 펄스 주입에 따른 제올라이트상에서 코크의 생성은 강한 산점이 많은 경우에서 많이 생성한 것과 일치하고 있다.

3.6.3. 가솔린과 등유+경유의 분포

Fig. 11은 유공(주)에서 생산된 가솔린, 등유, 경유 그리고 진공가스유를 고온용 SIMDIST로 분석하여 가솔린, 등유+경유 그리고 진공가스유인 세 부분으로 구분하였다.

Fig. 12는 전처리된 모더니이트상에서 진공가스유를 분해반응하여 얻은 액체생성물을 고온용 SIMDIST로 분석하여 나타냈다. 진공가스유인 a를 기준하여 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 FM_{14a}와 FM_{17a}를 b와 d에, SM_{6.5}를 불화수소산처리후 스팀처리한 FM_{14b}와 FM_{17.5b}를 c와 e에 나타냈다. SM_{6.5}를 불화수소산처리

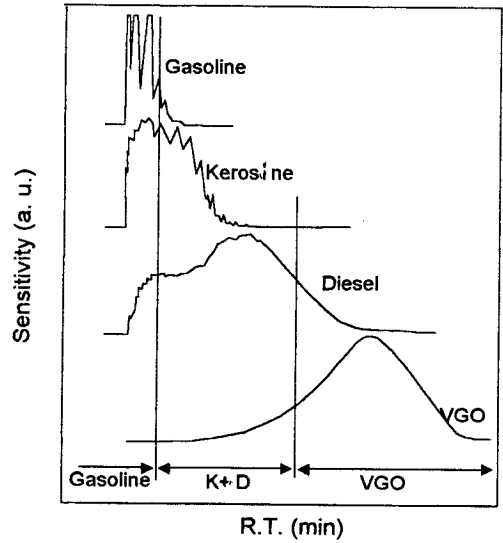


Fig. 11. HT-SIMDIST spectra of commercial oil (YuKong CO.).

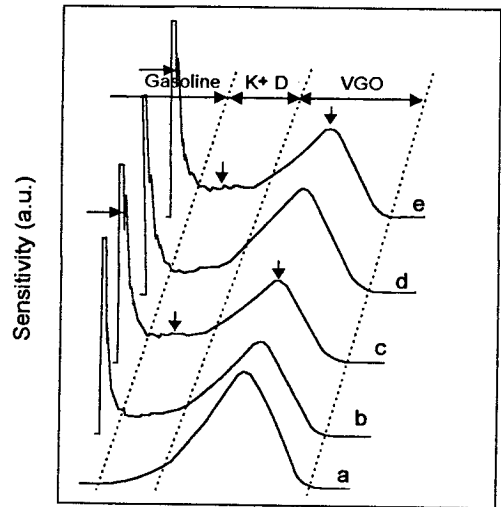


Fig. 12. HT-SIMDIST spectra of products obtained from cracking reaction of VGO on the mordenites treated by HF(FMa) and HF+steaming(FMb).
a ; VGO, b ; FM_{14a}, c ; FM_{14b},
d ; FM_{17.5a}, e ; FM_{17b}

한 경우보다 다시 스팀처리한 경우가 화살표로 표시한 것처럼 가솔린 부분, 등유+경유 부분의 피크가 좀더 뚜렷이 나타나기 때문에 생성양이 많았고 상대

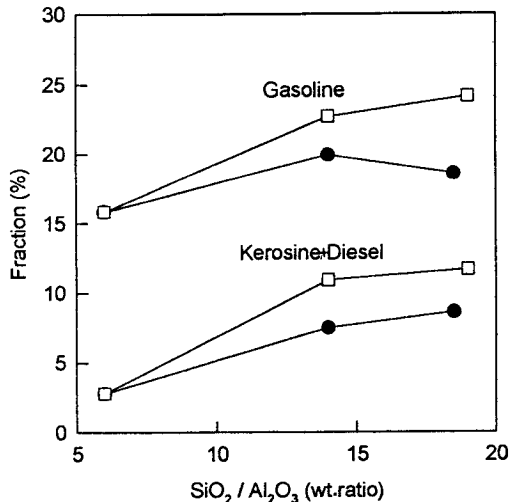


Fig. 13. The fraction of gasoline and kerosine+ diesel obtained from cracking reaction of VGO on the mordenites treated by HF(FM_a; ●) and HF+steaming(FM_b; □).

적으로 진공가스유는 감소하였다.

이들중 가솔린과 등유+경유의 정량적인 양을 Fig. 13에 나타냈다. 미세공 구조인 모더나이트는 저분자인 가솔린양이 큰 분자인 등유와 경유의 합 양보다 많은 것으로 세공의 형상선택성의 영향이 있음을 알 수 있다. 산량은 많지만 대부분이 미세공인 SM_{6.5}보다는 산량은 작지만 중세공이 발달된 FM_{14a}와 FM_{17a}가 가솔린과 등유+경유가 많이 생성되었다. 또한 FM_{14a}와 FM_{17a}보다 이를 다시 스팀처리한 FM_{14b}와 FM_{17.3b}가 산량은 감소하였지만 중세공이 더욱 발달되어 가솔린과 등유+경유의 양이 많이 생성되었다.

3.6.4. PIONA의 분포

Fig. 14는 실리카/알루미나 비의 변화에 따른 방향족 화합물, 이소 올레핀, 노르말 올레핀 그리고 이소 파라핀의 변화를 나타내고 있다. 실리카/알루미나 비가 6.5인 SM_{6.5}를 기준으로 탈알루미늄이 되어 실리카/알루미나 비가 증가됨에 따라 올레핀에 수소전달 반응은 적어 올레핀의 함량은 소량 감소하고 상대적으로 이소 파라핀의 양도 소량 증가하였지만[21] 진공가스유에서 대부분을 차지하고 있는 여러개의 고리 구조 물질이 분해반응하여 생긴 방향족 화합물의 함량이 크게 증가하고 있다. 또한 실리카/알루미나 비

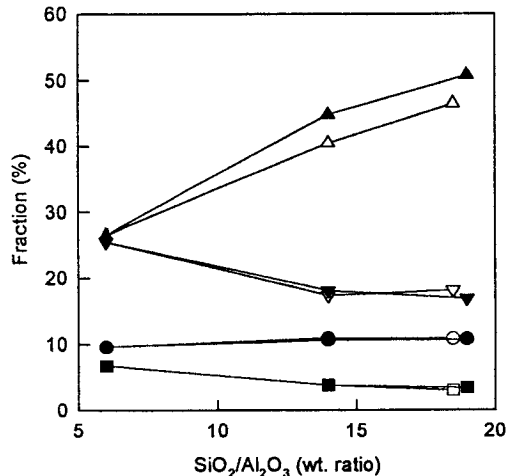


Fig. 14. The fraction of PIONA obtained from cracking reaction of VGO on the mordenites treated by HF(FM_a; white) and HF+steaming(FM_b; black).
 △, ▲; aromatics ▽, ▼; olefins
 ○, ●; isoparaffins □, ■; paraffiins

변화에 따른 방향족 화합물양의 변화는 전화율과 가솔린 그리고 등유와 경유의 변화 경향과 유사하게 나타나고 있다. 즉 큰 분자인 가솔린과 등유+경유의 양이 많아지면 가솔린중 큰 분자인 방향족 화합물의 양도 많아지고 있다. 이로부터 방향족 화합물양의 변화에서 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 경우보다 이를 다시 스팀처리하여 산량은 감소하지만 중세공경이 발달된 경우가 방향족 화합물의 함량이 증가한 것으로 중세공경의 영향이 있음을 알 수 있었다.

3.6.5. 가지달린 방향족 화합물의 분포

반응생성물중 가지달린 방향족 화합물의 분포를 좀더 구체적으로 나타내기 위해 벤젠고리에 가지가 없는 경우(0-벤젠)와 톨루엔같이 가지가 하나인 경우(1-벤젠) 그리고 자이렌같은 가지가 두 개인 경우(2-벤젠) 마지막으로 가지가 세 개인 경우(3-벤젠)로 구분하여 Fig. 15에 나타냈다. 여기에서 촉매는 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 경우와 이를 다시 스팀처리한 경우로 대분류하였다. Fig. 15에서 생성물의 분포는 1-벤젠>2-벤젠>3-벤젠>0-벤젠의 순서로 생성된 양이 감소하였다. 여기에서 분자 크기가 작은 0-벤젠은 실리카/알루미나 비와 처리 방법에

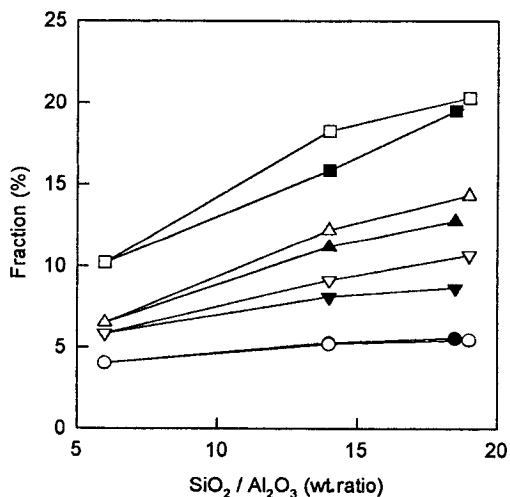


Fig. 15. The fraction of branched aromatics obtained from cracking reaction of VGO on the mordenites treated by HF(FM₆; black) and HF+steaming(FM₆; white).

○, ●; no-branched □, ■; one-branched
△, ▲; two-branched ▽, ▼; three-branched

영향을 받지 않고 있다. 즉 제올라이트의 미세공경에서 벤젠이 용이하게 확산하기 때문에 세공의 영향이 거의 없는 것으로 생각된다. 따라서 0-벤젠의 생성량이 가장 작은 것은 반응 물질의 형태에 영향을 받는 것으로 생각된다. 즉 진공가스유는 Table 1에서 알 수 있듯이 고리구조 화합물에 가지형태로 탄소화합물이 연결되어 있는 고분자 물질로 분해반응이 가지가 없는 벤젠보다는 가지가 있는 벤젠이 쉽게 생기기 때문에 가지가 없는 0-벤젠양이 작은 것으로 생각된다. 0-벤젠 외의 가지가 있는 성분은 총 방향족 화합물의 양의 변화처럼 실리카/알루미나 비가 증가함에 따라 각각의 성분이 증가하고 있고 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 경우보다 이를 다시 스팀처리하여 중세공경이 큰 경우가 더욱 많은 양이 생성되었다.

4. 결 론

스팀처리한 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 경우와 불화수소산처리후 다시 스팀처리한 경우의 촉매를 제조하여 이들의 특성을 연구하였고 진공가스유를 분해반응하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

분해 활성과 가솔린, 등유+경유의 수율은 산량은 크지만 미세공이 대부분인 SM_{6.5}보다는 이를 전처리하여 Brönsted 산량과 Lewis 산량이 감소하였지만 중세공이 발달된 경우가 우수하였다. 특히 SM_{6.5}를 불화수소산처리한 경우보다는 이를 다시 스팀처리하여 Brönsted와 Lewis 산점의 산량이 더욱 감소하였지만 미세공이 중세공으로 전환에 의한 중세공이 더욱 발달된 경우가 큰 분자인 중질유의 분해 활성과 가솔린, 등유+경유 그리고 방향족 화합물의 선택성이 우수한 것으로 세공의 형상 선택성의 영향이 컸음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 포항공과대학의 RCCT 재정지원으로 연구를 수행하였기 때문에 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. F. Raatz, E. Freund, and C. Marcilly, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79**, 229(1983).
2. P. C. Van Geem, K. F. M. Scholle, G. P. M. van der Velden, and W. S. Veeman, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1585(1988).
3. F. Goovaerts, E. F. Vansant, and J. Pillepaerts, *Phy. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **85**, 3675(1989).
4. A. K. Ghosh and R. A. Kydd, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **27**(4), 539(1985).
5. B. M. Lok, F. P. Gortsema, C. A. Messina, H. Rastelli, and T. P. J. Izod, *Am. Chem. Soc., Div. Petrochem., Prepr.*, **27**, 470(1982).
6. B. M. Lok, F. P. Gortsema, C. A. Messina, H. Rastelli, and T. P. J. Izod, *ACS Symp. Ser.*, **218**, 41(1983).
7. N. S. Gnep and M. Guisnet, *Bull. Soc. Chim. FR.*, (5-6, pt. 1), 429(1977).
8. N. S. Gnep and M. Guisnet, *Ibid.*, (5-6, pt. 1), 435(1977).
9. I. Sariev and V. Penchev, *Proceedings of the International Symposium in Heterogeneous Catalysis*, Varna, 1979, Sofia, 1979, Part 2, p. 391.
10. V. R. Choudhary, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**, 12(1977).

11. L. E. Aneke, L. A. Gerritsen, P. J. van den Berg, and W. A. de Jong, *J. Catal.*, **59**, 26 (1979).
12. L. E. Aneke, L. A. Gerritsen, P. J. van den Berg, and W. A. de Jong, *Delft Prog. Rep.*, **2**, 167(1977).
13. F. M. Bautista, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, J. A. Navio, and M. Macias, *J. Catal.*, **145**, 107 (1994).
14. P. B. Weisz, *Pure & Appl. Chem.*, **52**, 2091 (1980).
15. A. Corma, J. B. Monton, and A. V. Orchilles, *Appl. Catal.*, **16**, 59(1985).
16. P. Ratnasamy, S. Sivasankar, and S. Vishnoi, *J. Catal.*, **69**, 428(1981).
17. A. K. Ghosh and R. A. Kydd, *J. Catal.*, **103**, 399 (1987).
18. M. J. van Niekerk, J. C. Q. Fletcher, and C. T. O'Connor, *J. Catal.*, **138**, 150(1992).
19. F. Goovaerts, E. F. Vansant, J. Philippaerts, and P. D. Hulsters, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85** (11), 3675(1989).
20. N. Mori, S. Nishiyama, S. Tsuruya, and M. Masai, *Appl. Catal.*, **74**, 37(1991).
21. H. B. Mostad, T. U. Riis, and O. H. Ellestad, *Appl. Catal.*, **64**, 119(1990).