

n-옥탄의 촉매 분해반응에서 제올라이트의 세공구조가 생성물 분포와 활성저하에 미치는 영향

민병구 · 이재열 · 송요순* · 서 곤*[†]

전남대학교 응용화학공학부, 기능성 나노 신화학소재 사업단,

*전남대학교 촉매연구소

500-757 광주시 북구 용봉동 300

(2007년 6월 21일 접수, 2007년 7월 4일 채택)

The Effect of Pore Structure of Zeolites on their Product Distribution and Deactivation in the Catalytic Cracking of *n*-Octane

Byung Goo Min, Jae Youl Lee, Yo Soon Song* and Gon Seo*[†]

School of Applied Chemical Engineering and the Center for Functional Nano Fine Chemicals,

*Institute for Catalysis Research, Chonnam National University, 300 Yongbong-dong, Puk-gu, Gwangju 500-757, Korea

(Received 21 June 2007; accepted 4 July 2007)

요 약

FER, MFI, MOR, BEA 제올라이트 촉매에서 *n*-옥탄의 분해반응을 양성자 분해반응(protolytic cracking mechanism) 기구로 해석하여 제올라이트의 세공구조가 생성물 분포와 활성저하에 미치는 영향을 고찰하였다. 세공이 작으면 분해 반응이 많이 진행되어 C₃와 C₃⁻가 주로 생성되나, 세공이 큰 제올라이트에서는 초기 생성물인 C₄와 C₄⁻가 주로 생성된다. MFI 제올라이트에서는 탄소 침적이 억제되어 활성저하가 느리나, FER 제올라이트에서는 탄소가 많이 침적되어 촉매 활성이 빠르게 저하되었다. BEA 제올라이트에서는 탄소가 많이 침적되어도 활성저하가 느리나, MOR 제올라이트에서는 탄소가 조금만 침적되어도 활성저하가 빨랐다. *n*-옥탄 분해반응의 기구를 단순화하고 탄소 침적에 의한 세공 차폐 정도를 활성저하와 연관지어 반응시간에 따른 전환을 저하 과정을 모사하였다.

Abstract – The catalytic cracking of *n*-octane over FER, MFI, MOR and BEA zeolites was studied by the protolytic cracking mechanism in order to understand the effect of pore structure of zeolites on their product composition and deactivation. The selectivities for C₃ and C₃⁻ were high over the zeolites with medium pores due to additional cracking, while those for C₄ and C₄⁻, the initial products, were high over the zeolites with large pores. MFI zeolite showed slow deactivation due to small carbon deposit, while FER zeolite with small pores deactivated rapidly with severe carbon deposit. The deactivation of BEA zeolite was slow even with a large amount of carbon deposit, but MOR zeolite showed a rapid deactivation even with a small amount of carbon deposit. The conversion measured along with the time on stream on these zeolite catalysts was simulated by a mechanism based on the simplified reaction path of *n*-octane cracking and the deactivation related to the pore blockage by carbon deposit.

Key words: Catalytic Cracking, *n*-octane, Zeolite, Deactivation, Pore Structure, Carbon Deposit

1. 서 론

제올라이트는 촉매 크래킹, 알킬화, 이성화 등 여러 석유화학공정에서 촉매로 사용된다[1]. 양이온 교환과 Si/Al 몰비 제어로 산성도를 폭넓게 조절할 수 있고, 열적 안정성이 높으며, 세공구조에 따라 형상 선택적 촉매작용을 기대할 수 있어서, 제올라이트의 촉매로서 활용 폭은 더 넓어지고 있다. MFI 제올라이트를 촉매로 사용하는 메탄올에 의한 톨루엔의 알킬화반응에서 *p*-자일렌의 선택적 생성[2]

이나, *n*-부탄의 골격이성질화반응에서 FER 제올라이트의 이소부텐에 대한 높은 선택성[3] 등은 제올라이트의 세공구조에 기인한다. 그러나 제올라이트는 반응이나 재생 단계에서 구조가 붕괴되기도 하고, 알루미늄이 골격에서 용출되어 촉매 활성이 저하된다[4]. 뿐만 아니라 반응 중 제올라이트의 세공에 탄소가 침적되어 세공이 막혀 촉매의 활성이 저하되기도 한다[5].

탄소 침적은 제올라이트 촉매의 활성을 저하시키는 주요 원인이다. 반응 중에 생성된 탄화수소 중간체가 촉매 표면에서 중합하여 고비점 탄화수소가 되면서 촉매 표면에 강하게 흡착된다. 탄소 사슬이 길어지고 고리화합물로 이성질화된 중합체는 수소 원자를 잃

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

으면서 탄소로 침적된다[6]. 침적된 탄소는 표면의 산점을 덮기도 하고, 세공 입구를 막아 활성을 저하시킨다. 공기를 가하여 침적 탄소를 연소시켜 제거하면 촉매 활성이 재생되지만, 침적 탄소의 화학적 구조, 세공 내 존재 상태, 귀금속의 존재 여부에 따라 재생 속도가 크게 달라진다[4, 7].

제올라이트 촉매에서 탄소 침적과 이로 인한 활성저하 속도는 산성도뿐 아니라 세공구조에 의해서도 달라진다. 세공모양에 따라 침적되는 탄소 물질의 종류도 달라서, 세공이 좁고 가는 선형이면 지방족 탄소(aliphatic coke)로 침적되지만, 공간이 넓고 온도가 높으면 방향족 탄소(aromatic coke)로 침적된다[8-11]. 또 세공모양에 따라 탄소 침적으로 활성이 저하되는 속도가 다르다. MOR 제올라이트에서는 탄소가 아주 소량만 침적되어도 선형 세공이 막혀버리므로, 탄소 침적으로 인한 활성저하가 매우 심하다. 세공이 3차원적으로 연결되면서 큰 등지(supercage)가 만들어지는 FAU 제올라이트에서는 등지에 탄소가 많이 침적되고 활성저하도 빠르다. 반면 10개 산소고리의 구부러진 세공과 선형 세공이 교차하는 MFI 제올라이트에서는 세공구조 탓으로 긴 탄화수소가 생성되지 않아 탄소 침적량이 적고 이로 인해 활성저하가 느리다.

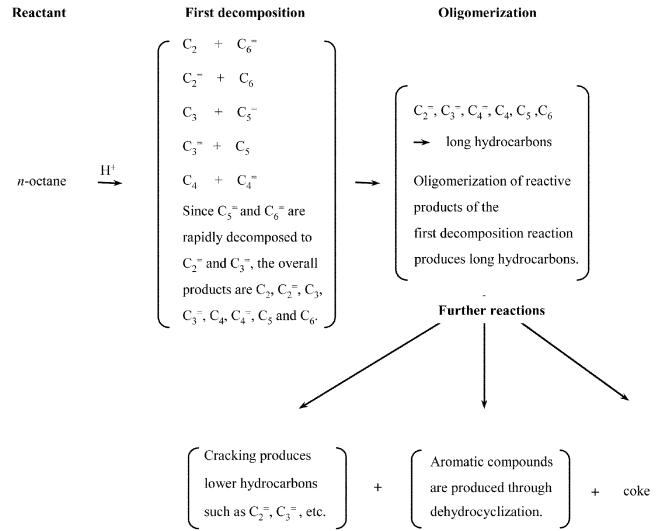
n-옥탄 분해반응은 나프타의 촉매 분해반응에서 촉매의 활성을 비교하는 시험 반응으로 많이 연구되고 있다[12]. 저급 올레핀 생성공정의 에너지를 절감하고 올레핀에 대한 선택성도 높아야 하지만, 촉매를 장기간 사용하기 위해서는 활성저하가 느려야 한다. *n*-옥탄 분해반응에서 촉매의 활성과 생성물의 선택성은 제올라이트의 산성도와 세공구조에 따라 크게 다르다. 뿐만 아니라 세공구조에 따라 반응경로가 달라지므로, 촉매의 활성저하 속도도 같이 달라진다.

세공크기와 모양이 다른 FER, MFI, MOR, BEA 제올라이트에서 *n*-옥탄의 촉매 분해반응을 조사하였다. 양성자 분해반응기구(protolytic cracking mechanism)에 바탕을 둔 단순화한 반응 모형[13]으로 *n*-옥탄 분해반응을 해석하고 탄소 침적과 활성저하를 연관 지어서 제올라이트의 세공구조가 활성저하에 미치는 영향을 고찰하였다.

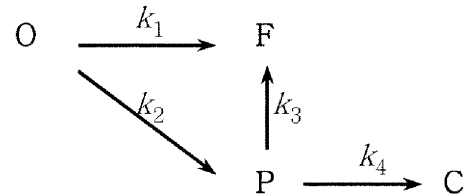
2. 이 론

n-옥탄은 제올라이트 촉매에서 양성자 분해반응기구를 거쳐 여러 가지 탄화수소로 분해된다. 양성자를 받아 생성된 카르보니움 양이온이 파라핀과 올레핀으로 분해되고, 이들은 중합, 분해, 이성화반응을 거쳐 다양한 탄화수소로 전환된다. 제올라이트의 세공이 작으면 두 분자가 만나야 하는 하이드라이드 이동반응(hydride transfer reaction)이나 중합반응 등 이분자반응이 억제된다. 반면, 세공이 크면 중합체가 생성되기 용이하고 탈수소고리화반응으로 고리 화합물도 생성될 수 있어 제올라이트 종류에 따라 생성물 분포가 달라진다[12, 13].

포화탄화수소의 촉매 분해반응은 이처럼 매우 복잡하지만[14], 단계별로 나누면 간단해진다. *n*-옥탄의 분해반응을 세 단계로 단순화하여 Scheme 1처럼 나타내었다. *n*-옥탄이 양성자를 받아 카르보니움 이온이 생성되어 1차 분해된다. 분해 생성물 중에서 C₅⁻나 C₆⁻처럼 양성자를 받아 카르베니움 이온이 되어 바로 C₂⁻나 C₃⁻로 분해되는 물질은 생성물에서 검출되지 않는다. 생성물 중에서 반응성이 높은 물질은 서로 중합하여 긴 탄화수소를 만든다. 이들은 다시 분해되거나, 탈수소고리화반응을 거쳐 방향족 탄화수소가 된다. 세



Scheme 1. Consecutive catalytic cracking of *n*-octane over zeolite catalysts.



Scheme 2. Simplified reaction path of catalytic cracking of *n*-octane over zeolite catalysts.

공이 작은 제올라이트에서는 방향족 탄화수소가 생성되기 어려우므로 저급 탄화수소가 주로 생성된다. 이에 반해 세공 교차 부분에 큰 공간이 있는 제올라이트에서는 방향족 탄화수소에 대한 선택성이 높다. 이와 함께 세공구조에 따라 침적되는 탄소의 종류가 다르고 속도도 다르지만 탄소 침적으로 촉매 활성은 저하된다.

n-옥탄 분해반응의 생성물을 종류별로 모으면 Scheme 2로 나타낼 수 있다. *n*-옥탄의 1차 분해 생성물과 중간체의 추가 반응에서 생성되는 물질이 비슷하므로 하나로 묶었다. 중간체가 분해되어 탄화수소가 되거나 탄소로 침적되는 점을 고려하여 반응 경로를 단순화하였다. O는 *n*-옥탄이며, F는 최종 분해 생성물인 저급 탄화수소와 방향족 탄화수소이다. P는 반응 도중에 생성된 중합체이며, C는 침적 탄소이다. k₁~k₄는 각 반응 단계의 속도상수이다.

탄소 침적에 의한 촉매의 활성저하 정도를 무차원 함수인 a(t)로 나타내었다. 반응 초기에는 a(t) = 1.0이며, 반응이 진행될수록 a(t)값이 줄어들어 탄소 침적으로 활성이 완전히 없어지면 a(t) = 0이 된다. 탄소 침적이 활성저하에 미치는 영향의 크기에 따라 활성저하 함수를 식 (1)과 (2)로 구분하여 나타낸다. A와 B는 활성저하 정도를 나타내는 상수로, 값이 클수록 활성저하가 심하다. 어느 식에서나 초기 활성저하 속도로 A와 B 값의 크기에 따라 정해지나, 일정 시간이 경과하면 활성저하가 느려지는 촉매에는 분수식인 식 (1)이, 활성저하가 계속 진행되는 촉매에는 지수식인 식 (2)가 활성저하를 나타내는데 적절하다.

$$a(t) = \frac{1}{1 + At^{1/2}} \quad (1)$$

$$a(t) = e^{-Bt^{1/2}} \quad (2)$$

Scheme 2의 반응을 모두 1차 기초반응이라고 가정하고, 활성화저하 함수 a(t)를 도입하면 속도식을 아래처럼 쓸 수 있다.

$$r_0 = -(k_1 + k_2)C_O a(t) \quad (3)$$

$$r_P = [k_2 C_O - (k_3 + k_4)C_P]a(t) \quad (4)$$

$$r_C = k_4 C_P a(t) \quad (5)$$

C_O, C_P, C_C는 각각 n-옥탄, 중합체, 침적 탄소의 농도이고, r₀, r_P, r_C는 이들의 생성 속도이다. 세공 내에 생성되는 중합체의 탄소 수는 n-옥탄과 비슷하므로, 다시 분해되거나 수소를 잃고 탄소로 침적된다. 따라서 유사 정상상태 가정(pseudo steady state approximation)을 도입하면 중합체의 농도를 [C_P = k₂C_O/k₃+k₄]로 나타낼 수 있다. 이를 식 (3)과 식 (5)에 대입하면 n-옥탄의 분해 속도 r₀와 탄소의 침적 속도 r_C는 아래처럼 간단히 쓸 수 있다.

$$r_0 = -(k_1 + k_2)C_O a(t) \quad (6)$$

$$r_C = \frac{k_2 k_4}{k_3 + k_4} C_O a(t) \quad (7)$$

n-옥탄과 중합체의 분해반응에서 경로 간 속도상수의 비를 $\alpha = \frac{k_1}{k_2}$ 과 $\beta = \frac{k_3}{k_4}$ 로 정의하면, 이들을 이용하여 촉매의 활성화저하 경향을 나타낼 수 있다. 반응 중에는 촉매의 활성이 계속 저하되므로, 비 정상상태 물수지식은 식 (8)로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = r_0 - \frac{\partial F_O}{\partial V} \quad (8)$$

C_O는 C₀₀(1-X)로 대체하고, 반응기 안에서 몰유량 구배 $\frac{\partial F_O}{\partial V}$ 가 선형이라고 가정하여 (F₀₀-F₀)/V로 나타낸다. F₀를 반응물 농도로 v₀(C₀₀-C₀)/V로 쓴다. 이 식을 식 (8)에 대입하면 체류시간 τ에 대한 분해반응과 탄소 침적 속도를 전환율로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = (k_1 + k_2)(1-X)a(t) - \frac{X}{\tau} \quad (9)$$

$$\frac{dW_C}{dt} = \frac{k_2 \cdot k_4}{k_3 + k_4} (1-X)a(t) \quad (10)$$

W_C는 촉매에 침적되는 탄소의 질량분율이다. 특정 촉매에서 k₁, k₂, k₃, k₄가 결정되고, 활성화저하 함수의 형태와 상수 A나 B 값이 결정되면 식 (9)에서 반응시간에 따른 전환율 감소 과정, 식 (10)에서 탄소가 촉매에 침적되는 속도를 모사할 수 있다.

이 연구에서는 반응 진행 중에 전환율은 측정하였으나 탄소가 촉매에 침적되는 속도는 측정하지 않았으므로, 식 (9)를 활용하여 반응시간에 따른 전환율 곡선만을 그려 속도상수 및 활성화저하 함수에 따른 전환율의 변화 경향을 검토하였다. (k₁+k₂)와 A 또는 B 값을 적절히 설정하여 계산한 여러 형태의 전환율 곡선을 Fig. 1에 보였다. 초기 전환율은 (k₁+k₂) 값에 따라 결정되므로 (k₁+k₂) 값이 크면 초기 전환율이 높다. 그러나 활성화저하 정도는 활성화저하 함수가 분수식이나 지수식이나에 따라 달라지고, A와 B의 값 크기에 따라서도 달라졌다. (k₁+k₂) 값이 크고 A가 작으면 (1)번 곡선처럼 전환율이 높으면서도 활성화저하가 느린 촉매 거동을 나타낼 수 있다. 이에 비해 (k₁+k₂) 값은 같고 A가 크면, 초기에는 활성화저하가 빠르고 이

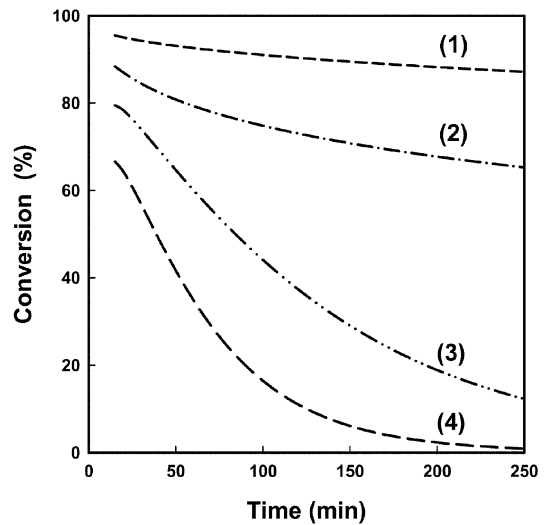


Fig. 1. Simulated curves for the deactivation of catalysts in the catalytic cracking of n-octane with different parameter sets of [(k₁+k₂), A or B]. (1) [2.0, 0.50], (2) [2.0, 2.0], (3) [0.40, 0.30], and (4) [0.40, 0.50].

후에는 활성화저하가 완만한 (2)번 형태의 전환율 곡선이 얻어진다. 활성화저하 함수가 지수식이면 (3)과 (4)번 곡선처럼 빠르고 지속적인 활성화저하 과정을 나타낼 수 있다. (k₁+k₂) 값이 비슷하여도 B 값이 커지면 활성화저하가 빨라 (4)번 곡선에서 보듯이 200분이 지난 후에는 전환율이 거의 영에 이른다. 제올라이트 촉매에서 세공구조나 산성도로부터 (k₁+k₂) 값이나 A 또는 B 값을 유추할 수 있으면 활성화저하 과정을 나타내는 반응시간에 따른 전환율 곡선을 계산할 수 있다.

3. 실험

3-1. 제올라이트 촉매

n-옥탄 분해반응의 촉매로 FER, MFI, MOR, BEA 제올라이트를 사용하였다. FER 제올라이트는 합성하고, MFI, MOR, BEA 제올라이트는 Zeolyst, Tosoh, PQ사에서 각각 구입하여 사용하였다.

FER 제올라이트는 콜로이드 실리카(colloidal silica, Aldrich; 39.5 wt% SiO₂, 0.4 wt% Na₂O, 60.1 wt% H₂O)와 알루미늄산 나트륨(sodium aluminate, Riedel-Dehan; 40~45% Na₂O, 50~56% Al₂O₃, anhydrous) 혼합물에 주형 물질로 피롤리딘(pyrrrolidine; Pyr.으로 약함, Aldrich, 99%)을 넣어 만든 합성모액을 175 °C에서 5일 동안 수열반응시켜 합성하였다. 합성모액의 조성은 1 Al₂O₃ : 15 SiO₂ : 18.9 Pyr. : 256 H₂O이며, 상온에서 하루 숙성시킨 후 고압 반응솥에서 반응시켰다. 세척과 건조 후 공기 중에서 550 °C에서 8시간 동안 소성하였다. 60 °C에서 1 M 질산 암모늄(ammonium nitrate, 대정, 98%) 수용액으로 12시간 동안 이온교환한 후, 증류수로 세척하고 550 °C에서 6시간 동안 소성하여 H-형 FER 제올라이트를 제조하였다.

3-2. 촉매 성질 조사

3-2-1. 질소 흡착등온선

제올라이트의 표면적은 질소 흡착 측정 장치(Micromeritics Inc., ASAP 2020)로 측정된 질소의 흡착 등온선에 BET 방법을 적용하여 계산하였다. 외표면적은 질소 흡착 등온선에서 t-plot 방법으로 계산하였다.

3-2-2. 반응에 사용한 촉매의 열중량 분석

n-옥탄 분해반응에 사용한 촉매의 탄소 침적량을 열중량 분석 장치(thermogravimetric analyzer, SEIKO, Japan)로 조사하였다. 530 °C에서 250분 동안 사용한 촉매 0.3~0.5 mg을 시료대에 넣고 상온에서부터 10 °C/min 속도로 800 °C까지 승온시키면서 공기 기류에서 질량 감소를 측정하였다.

3-2-3. 암모니아 승온 탈착 실험(TPD)

자체 제작한 승온 탈착 실험장치로 암모니아의 승온 탈착곡선을 그렸다. 550 °C에서 헬륨을 흘리면서 2시간 동안 촉매를 전처리한 후 150 °C로 냉각하였다. 암모니아(대한표준가스, 99.999%) 기체를 펄스 형태로 넣어주어 포화될 때까지 흡착시켰다. 물리흡착된 암모니아를 제거하기 위해 1시간 동안 헬륨을 흘리면서 배기한 후, 10 °C/min 속도로 600 °C까지 승온시키면서 탈착되는 암모니아를 질량분석기(Balzers, TCP015)로 측정하였다.

3-3. *n*-옥탄의 분해반응

제올라이트 촉매에서 *n*-옥탄의 분해반응은 상압유동식 반응기로 조사하였다. 외경이 1/2"인 석영관의 가운데에 촉매 0.1 g을 채우고, 질소(신일특수가스, 99.999%)를 50 ml/min 속도로 흘려주면서 530 °C에서 2시간 동안 촉매를 활성화시켰다. 반응기 온도를 530 °C에 유지한 후 50 ml/min의 질소 흐름에 희석한 *n*-옥탄(Sigma Aldrich, +99.9%) 증기를 반응기에 공급하였다. *n*-옥탄 기화기의 온도는 순환항온조(KOMA, KR-08)를 사용하여 60 °C로 유지하였으며, 이 조건에서 *n*-옥탄의 공급속도는 0.029 mmol/min이었다. 생성물은 6-port 시료 채취기로 채취하여 직접 연결된 Porapak Q 컬럼(1/8"×2 m)과 FID 검출기가 장착된 기체 크로마토그래프(Donam, DS6200)로 보내어 분석하였다. *n*-옥탄 분해반응의 전환율과 수율은 아래와 같이 정의하였다.

$$\text{Conversion (mol\%)} = \frac{\text{mole of } n\text{-octane fed} - \text{mole of } n\text{-octane remained}}{\text{mole of the } n\text{-octane fed}} \times 100$$

$$\text{Yield for } i \text{ product (mol\%)} = \frac{\text{mole of } n\text{-octane consumed for the production of } i \text{ product}}{\text{mole of the } n\text{-octane fed}} \times 100$$

4. 결 과

n-옥탄의 분해반응에 촉매로 사용한 제올라이트의 물성을 Table 1에 정리하였다. MFI, MOR, BEA 제올라이트의 물성은 제조사에서 제공한 자료이고, FER 제올라이트는 측정된 결과이다. BEA 제올라이트의 입자 크기는 0.1 μm로 작았고, 외표면적은 226 m²/g로 넓었다

Table 1. Properties of zeolites used

Catalyst	Particle size (μm)	Si/Al	Surface area (m ² /g)		Source
			BET	Ext.	
BEA	0.1	13	638	226	PQ Corp.
MOR	0.1~0.2	10	396	30	Tosoh Corp.
MFI	0.2~0.3	25	368	118	Zeolyst Corp.
FER	0.4~0.6	8	340	32	Synthesized

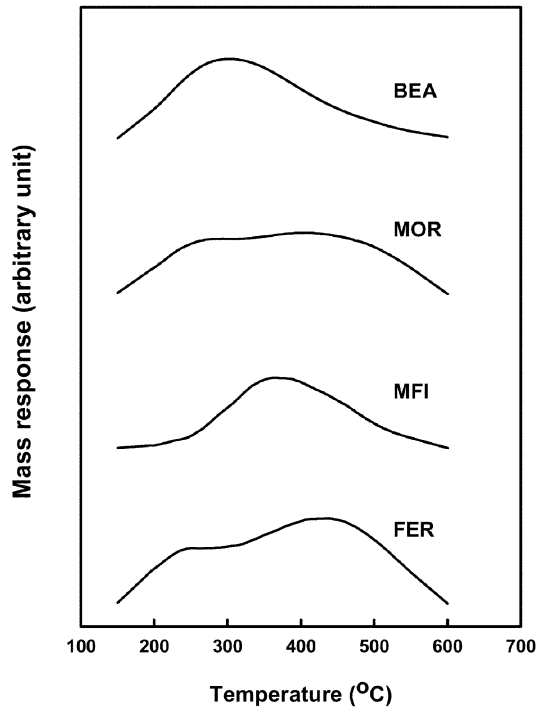


Fig. 2. TPD profiles of ammonia from various zeolites.

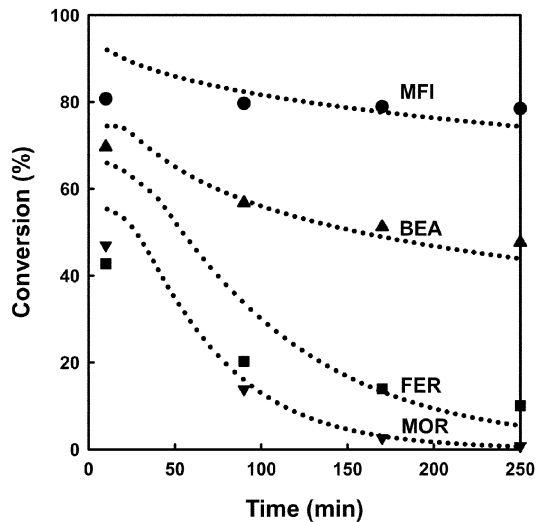


Fig. 3. Simulated curves for the deactivation of BEA, MOR, MFI and FER zeolites in the catalytic cracking of *n*-octane at 530 °C. Marks denote the experimental data and lines show the simulated results.

다. MFI 제올라이트 역시 입자 크기가 작고 외표면적이 넓었다. 이에 비해 FER와 MOR 제올라이트는 입자가 크고 외표면적이 작았다. Si/Al 몰비는 MFI 제올라이트만 25로 높고 나머지 제올라이트는 8~13으로 비슷하였다. BEA와 MFI 제올라이트는 외표면적이 상당히 넓어 미세세공 외에 메조세공도 있다. 입자 내에 메조세공이 없어도, 아주 작은 입자 사이에 형성된 틈이 메조세공으로 작용하여 외표면적이 넓어질 수도 있다.

Fig. 2에 보인 암모니아 승온 탈착곡선에서 제올라이트의 산세기와 산량을 유추하였다. 탈착 피크의 최고점은 BEA 제올라이트에서는 300 °C, MOR 제올라이트에서는 430 °C, MFI 제올라이트에서는

370 °C, FER 제올라이트에서는 440 °C로 다르다. 탈착 피크의 꼭지점 온도를 근거로 판단한 산세기는 BEA < MFI < MOR < FER 순이었다. 탈착 피크의 면적은 MFI < BEA < MOR < FER 순이어서, 각 제올라이트의 Si/Al 몰비에서 예상한 산점 수와 순서가 같았다.

n-옥탄이 열분해되지 않는 530 °C에서 n-옥탄의 촉매 분해반응을 조사하였다. Fig. 3에 BEA, MOR, MFI, FER 촉매에서 n-옥탄 분해반응의 전환율 저하 경향을 보였다. 이와 함께 이론에서 설명한 식 (9)를 이용하여 모사한 결과를 같이 보였다. 측정된 전환율은 기호로, 모사 결과는 선으로 표시하였다.

분해반응의 전환율이 반응 시간에 따라 낮아지는 경향은 제올라이트의 종류에 따라 크게 달랐다. MFI 제올라이트에서는 250분이 경과하여도 전환율이 거의 낮아지지 않았다. 반면 MOR 제올라이트에서는 전환율이 급격히 저하되어 170분경에는 3%로 아주 낮아졌다. BEA 제올라이트의 전환율도 초기에는 상당히 빠르게 낮아졌으나, 이후에는 완만하게 줄어든다. FER 제올라이트의 전환율은 MOR 제올라이트와 비슷하게 초기에 아주 빠르게 저하되었다.

지속적으로 활성이 저하되는 FER과 MOR 제올라이트에서는 활성저하 함수 a(t)를 지수함수로, 활성저하가 느린 MFI와 BEA 제올라이트에서는 분수함수로 설정하였다. 식 (9)를 계산하는 데에는 (k₁+k₂) 값과 활성저하 함수의 A나 B 상수를 정해주면 된다. 초기에는 반응물이 공급되지 않아서 활성저하가 일어나지 않으므로 2분 후 결과부터 나타내었다. MFI, BEA, MOR 제올라이트에서는 실험 결과를 잘 모사하고 있다. 그러나 FER 제올라이트에서 초기에 활성이 빠르게 저하되나 100분 이후에는 활성이 완만하게 저하되어 전 구간을 모두 맞추기는 어려웠다.

실험 결과의 모사에 사용한 매개변수의 값을 Table 2에 정리하였다. MFI 제올라이트에서는 중간체에서 탄소 침적은 느려 A 값은 작게, 저급 탄화수소의 생성반응이 빨라 (k₁+k₂) 값은 크게 설정하였다. BEA 제올라이트에서도 분해반응이 빨라 (k₁+k₂) 값이 크게, 탄소 침적이 빨라서 A 값도 크게 설정하므로 실험 결과를 잘 모사할 수 있었다. FER과 MOR 제올라이트에서는 탄소 침적에 의한 세공 차폐 효과가 커서 활성저하 함수를 지수식으로 설정하고 B 값을 크게 정하였다. MOR 제올라이트에서는 활성저하가 심하여 B 값을 더 크게 설정하므로 실험 결과를 모사할 수 있었다.

제올라이트 종류에 따라 n-옥탄 분해반응에서 탄소 침적 거동이 달랐다. Fig. 4에는 사용한 촉매의 TG 결과를 보였다. 어느 제올라이트에서나 200 °C 이내에서 또 500~650 °C 부근에서 질량이 줄어든다. 200 °C 이내에서 나타나는 질량 감소는 물이나 세공에 흡착된 저급 탄화수소의 증발에 기인하지만, 고온에서 나타나는 질량 감소는 침적된 탄소의 연소에 대응한다[15].

MOR과 FER 제올라이트에서는 저온에서 질량 감소 폭이 크다. 이들 제올라이트의 Si/Al 몰비는 10과 8로 낮아서 알루미늄 함량이 높으므로 극성점이 많아 물이 많이 흡착된다. Si/Al 몰비가 13과 25로 높은 BEA와 MFI 제올라이트에서는 극성점이 적어서 저온에서

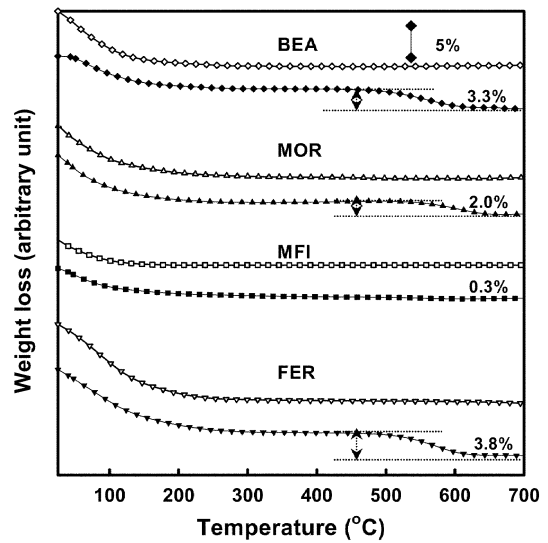


Fig. 4. TG curves of the fresh (open) and used (solid) zeolites. The used zeolites in the catalytic cracking of n-octane were obtained after using them as catalysts at 530 °C for 250 min.

질량 감소가 적다. 이에 비해 고온에서 질량 감소는 제올라이트 종류에 따라 다르다. BEA 제올라이트에서는 탄소 침적량이 3.3 wt%로 상당히 많으나, MOR 제올라이트에서는 2.0 wt%로 적다. MFI 제올라이트에서는 탄소 침적량이 0.3 wt%로 아주 적으나, FER 제올라이트에서는 3.8 wt%로 상당히 많다. 세공 입구가 12MR로 큰 BEA와 MOR 제올라이트에서, 또 세공 입구가 10MR인 MFI와 FER에서, 탄소 침적 경향이 달라서 세공의 크기보다 세공의 모양이 탄소 침적량과 연관된다.

활성저하가 아주 느린 MFI 제올라이트에서는 탄소 침적량이 적은 점이 쉽게 납득되지만, 활성저하가 아주 빠른 MOR 제올라이트에서도 탄소 침적량이 적은 점은 의외다. 활성저하가 적은 BEA 제올라이트나 활성저하가 빠른 FER 제올라이트에서 탄소 침적량이 많다. 탄소 침적에 의해 활성이 저하되는 점은 확실하지만, 탄소 침적이 활성저하에 미치는 영향을 세공의 차폐 정도와 관련 있다. BEA 제올라이트에서는 구부러진 12MR 세공이 3차원적으로 연결되어 있다. 큰 세공이 여러 방향으로 연결되어 있어서 탄소가 침적되어도 세공 막힘 효과가 상대적으로 적기 때문에 활성저하가 느리다. 이에 비해 MOR 제올라이트의 세공은 1차원 선형이어서, 탄소가 소량만 침적되어도 세공 전체가 막히므로 탄소 침적량은 적어도 활성저하는 빠르다. FER 제올라이트는 탄소 침적으로 활성이 빠르게 저하되고, 탄소 침적량도 많다. FER 제올라이트의 8MR 세공에는 탄화수소가 통과하기 어렵지만 10MR 세공과 교차하기 때문에 교차 부분이 넓어 탄소 침적으로 세공이 쉽게 막히지 않는다. 따라서 반응이 오래 진행되므로 탄소가 많이 침적된다. 이런 점에서 탄소 침적량 자체보다는 탄소 침적으로 촉매반응이 진행되는 세공이 얼마나 차폐되느냐 정도로 활성저하 속도를 검토해야 한다.

세공구조와 산성도는 제올라이트 종류에 따라 다르지만 반응 경로는 비슷하여 Fig. 5와 6에 보인 n-옥탄 촉매 분해반응의 생성물 조성은 비슷하다. 위 그림은 반응 초기의 생성물 조성이고, 아래 그림은 활성이 저하되어 전환율이 14~50%로 낮아졌을 때 결과이다. Fig. 5에 보인 파라핀의 성분 분포에서 초기와 후기의 생성물 조성이 조금 다르다. 초기에는 BEA, MOR, MFI 제올라이트에서 C₃와

Table 2. Parameters for the best fits of the conversion profiles in the cracking of n-octane over zeolite catalysts at 530 °C

Zeolite	Type of deactivation equation	k ₁ +k ₂	A or B
MFI	fractional	1.30	0.8
BEA	"	1.30	3.2
FER	exponential	0.28	0.3
MOR	"	0.28	0.5

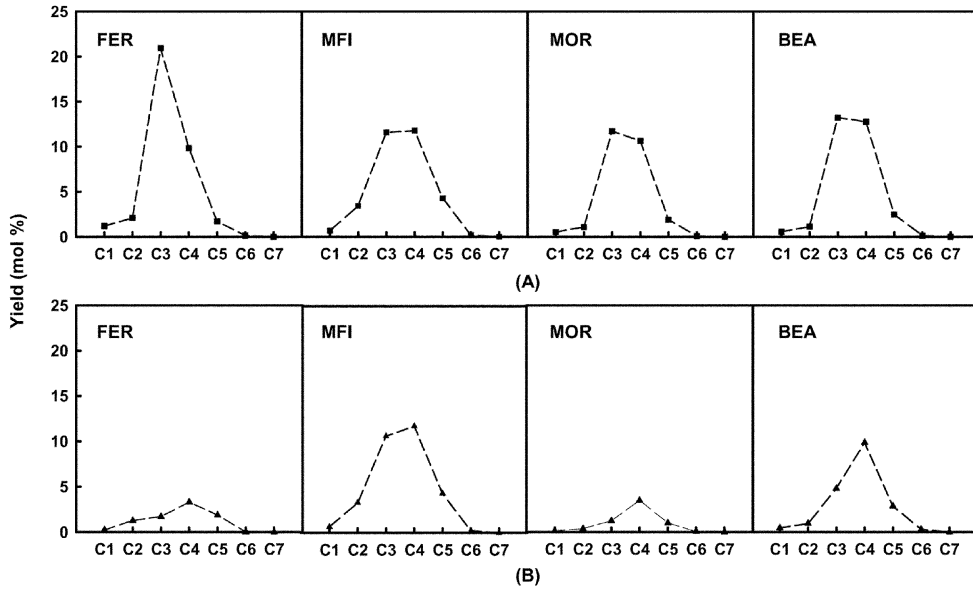


Fig. 5. Product distributions of paraffin obtained over various zeolites at (A) fresh and (B) deactivated in the catalytic cracking of *n*-octane at 530 °C. Fresh sample was taken 2 min and aged samples on MOR and FER at 90 min and those on BEA and MFI zeolites at 250 min. WHSV = 2.0 h⁻¹.

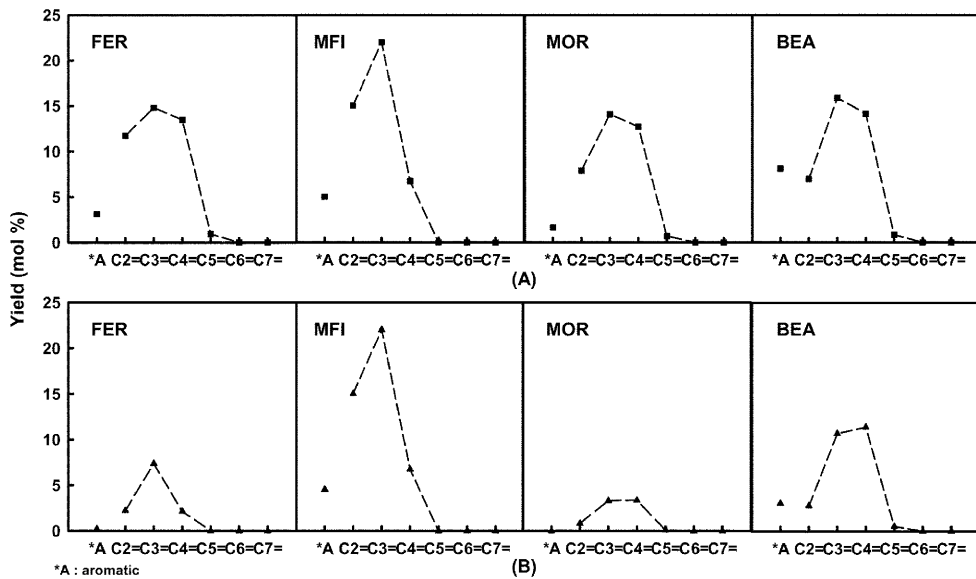


Fig. 6. Product distributions of olefin obtained over various zeolites at (A) fresh and (B) deactivated in the catalytic cracking of *n*-octane at 530 °C. Fresh sample was taken 2 min and aged samples on MOR and FER at 90 min and those on BEA and MFI zeolites at 250 min. WHSV = 2.0 h⁻¹.

C₄가 비슷하게 생성된다. FER 제올라이트에서는 C₄가 적게 생성된다. 활성이 저하되지 않는 MFI 제올라이트를 제외한 다른 제올라이트에서는 활성이 저하되면 C₄ 함량이 높아져 반응 초기에 C₄가 많이 생성됨을 보여준다. 즉, 양성자가 *n*-옥탄의 가운데인 4번과 5번 탄소를 공격할 가능성이 높아 C₄와 C₄=로 분해될 가능성이 높다.

반응 초기 전환율이 높을 때 생성물의 올레핀 조성분은 Fig. 6에서 보듯이 C₃와 C₄이고, C₃가 C₄보다 조금 많이 생성된다. 그러나 활성이 저하되면 MOR과 BEA 제올라이트에서 생성물 중 C₃ 함량이 줄어들어 C₄ 함량과 비슷해진다. 세공이 좁은 MFI와 FER 제올라이트에서는 추가 분해반응이 계속되므로 C₃ 함량이 높다. 이러한 생성물 분포는 *n*-옥탄이 어느 제올라이트에서나 양성자 제공 반응기구를 거쳐 분해된다는 점을 보여준다. 세공구조에 따라 추가

반응의 진행 경로가 달라 생성물 분포가 조금 다르긴 하지만, 시작 단계는 유사하다.

여러 제올라이트에서 *n*-옥탄의 촉매 분해반응의 활성저하 경향을 세공구조와 탄소 침적에 의한 세공의 차폐 정도로 설명할 수 있었다. MFI, BEA, MOR 제올라이트에서 활성저하 거동을 이론적으로 유추한 식으로 모사할 수 있었다. 이 속도식 모형은 연속적인 활성저하를 가정하고 있으나, MFI 제올라이트처럼 활성이 거의 저하되지 않는 촉매의 활성저하도 모사할 수 있었다. 활성이 지속적으로 저하되는 BEA와 MOR 제올라이트에서는 활성저하가 빠르고 느림에 관계없이 활성저하를 잘 모사할 수 있었다. FER 제올라이트에서는 10MR과 8MR 세공이 교차하고 있다. 초기에는 8MR 세공이 막히면서 활성이 빠르게 저하되나 이후에는 10MR에서 반응이 진

행되어 활성저하가 느리다. 이처럼 세공구조가 복잡한 FER 제올라이트에서 활성저하는 단순화한 반응 경로로 모사하기 어려웠다.

5. 결 론

양성자 분해 반응기구를 따르는 n-옥탄 분해반응의 생성물 분포는 제올라이트 촉매의 세공구조에 따라 달랐다. 세공이 작은 제올라이트에서는 추가 분해반응으로 C₃와 C₃가 많이 생성되나, 세공이 큰 제올라이트에서는 C₄와 C₄가 많이 생성된다. 활성저하 속도 역시 세공구조에 따라 달랐다. MFI 제올라이트에서는 구부러진 세공 구조로 인해 탄소 침적이 억제되어 활성저하가 느리나, FER 제올라이트에서는 세공이 탄소에 차폐되어 활성저하가 빨랐다. BEA 제올라이트는 세공이 크고 3차원적으로 연결되어 있어 탄소가 많이 침적되어도 활성저하가 느리나, MOR 제올라이트에서는 선형 세공이어서 소량의 침적 탄소에 의해서도 활성이 빠르게 저하되었다. 탄소 침적에 의한 세공 차폐로 활성이 저하된다고 가정한 모형을 반응 경로를 단순화한 n-옥탄 분해반응에 적용하여, 제올라이트 촉매에서 측정된 전환율의 저하 과정을 잘 모사할 수 있었다.

감 사

이 연구는 교육인적자원부 BK21 사업(나노신소재소계사업단)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

사용기호

- A, B : deactivation constant [time^{-1/2}]
- a(t) : activity of catalyst [-]
- C : deposited carbon [-]
- C_j : concentration of species j [mol/dm³]
- C_{j0} : entering concentration of species j [mol/dm³]
- F : final hydrocarbon products [-]
- F_o : molar flow rate of n-octane [mol/min]
- F_{o0} : entering molar flow rate of n-octane [mol/min]
- k_i : reaction rate constant of i step [min⁻¹]
- O : n-Octane [-]
- P : active intermediate [-]
- r_j : reaction rate of species j [mol/dm³ · min]
- υ₀ : volumetric flow rate [dm³/min]
- V : volume of catalyst bed [dm³]
- W_c : mass fraction of deposited carbon [-]
- X : conversion of n-octane [-]

그리스 문자

- α : ratio of reaction rate constants k₁/k₂
- β : ratio of reaction rate constants k₃/k₄
- τ : space time [min]

이래첨자

- 0 : entering or initial condition
- C : deposited carbon
- O : n-octane
- P : active intermediate

참고문헌

1. Michieles, P. and de Herdt, O. C. E., *Molecular Sieve Catalysts*, Pergamon Press, Oxford(1987).
2. Ramôa Ribeiro, F., Alvarez, F., Henriques, C., Lemos, C., Lopes, J. M. and Ribeiro, M. F., "Structure-activity Relationship in Zeolites," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **96**, 245-270(1995).
3. Caeiro, G., Carvalho, R. H., Wang, X., Lemos, M. A. N. D. A., Lemos, F., M. Guisnet, M. and Ramôa Ribeiro, F., "Activation of C₂-C₄ Alkanes over Acid and Bifunctional Zeolite Catalysts," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **255**, 131-158(2006).
4. De Lucas, A., Canizares, P., Durán, A. and Carrero, A., "Coke Formation, Location, Nature and Regeneration on Dealuminated HZSM-5 Type Zeolites," *Appl. Catal. A: Gen.*, **156**, 299-317(1997).
5. Chen, Y.-M., "Recent Advances in FCC Technology," *Powder Technol.*, **163**, 2-8(2006).
6. Cai, H., Krzywicki, A. and Oballa, M. C., "Coke Formation in Steam Crackers for Ethylene Production," *Chem. Eng. Process.*, **41**, 199-214(2002).
7. Klingmann, R., Josl, R., Traa, Y., Gläser, R. and Weitkamp, J., "Hydrogenative Regeneration of a Pt/La-Y Zeolite Catalyst Deactivated in the Isobutane/n-butene Alkylation," *Appl. Catal. A: Gen.*, **281**, 215-223(2005).
8. Domingues, S. M., Britto, J. M., De Oliveira, A. S., Valentini, A., Reyes, P., David, J. M. and Rangel, M. C., "Coke Formation on H-Mordenite Catalysts during the Benzene Transalkylation with C₉⁺ Aromatics," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **139**, 45-42(2001).
9. Walsh, D. E. and Rollmann, L. D., "Radiotracer Experiments on Carbon Formation in Zeolites," *J. Catal.*, **49**, 369-375(1977).
10. Walsh, D. E. and Rollmann, L. D., "Radiotracer Experiments on Carbon Formation in Zeolites. II," *J. Catal.*, **56**, 195-197(1979).
11. Rollmann, L. D., "Systematics of Shape Selectivity in Common Zeolites," *J. Catal.*, **47**, 113-121(1977).
12. 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).
13. Kotrel, S., Knözinger, H. and Gates, B. C., "The Haag-Dessau Mechanism of Protolytic Cracking of Alkanes," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35-36**, 11-20(2000).
14. Corma A. and Orchillés, A. V., "Current Views on the Mechanism of Catalytic Cracking," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35-36**, 21-30(2000).
15. Bibby, D. M., Milestone, N. B., Patterson, J. E. and Aldridge, L. P., "Coke Formation in Zeolite ZSM-5," *J. Catal.*, **97**, 493-502(1986).