

Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 n-Heptane 의 탈수소고리화 반응에서 조촉매 주석의 영향

송 명 석 · 김 문 찬 · 김 경 립

연세대학교 화학공학과
(1990년 11월 14일 접수)

The Effect of Sn on Dehydrocyclization of n-Heptane over Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ Catalyst

Myeong-Sug Song, Moon-Chan Kim and Kyung-Lim Kim

Department of Chemical Engineering, Yonsei University
(Received November 14, 1990)

요 약

Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 촉매에서 조촉매 주석의 함량을 달리하여 n-heptane 을 반응물로 사용하여 탈수소 고리화 반응을 고정층 연속 흐름 반응기에서 행하였다. 조작 조건의 범위는 온도 450-550 °C, 압력 20×10⁵-50×10⁵ Pa, 접촉 시간 0.09-0.27 hr, H₂/H. C. 몰비는 10 이었다. 온도가 증가함에 따라 탈수소고리화반응의 전화율과 선택도가 증가했으며 압력의 증가에 대해서는 그 반대의 결과를 나타냈다. 조촉매 주석을 사용하였을 때 탈수소고리화반응의 선택도는 큰 변화를 보이지 않았지만 전화율이 증가했으며 이성화반응의 선택도는 커다란 증가를 보였다. 0.6 wt % Pt-0.6 wt % Sn/ γ -Al₂O₃ 촉매에서 n-heptane 의 탈수소 고리화 반응의 활성화에너지는 34.5 kcal/mole 이었다.

Abstract : The dehydrocyclization of n-heptane was studied over Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalysts with varying Sn content in a fixed bed continuous flow reactor. The range of experimental conditions was at the temperature between 450 and 550 °C, the pressure 20×10⁵ and 50×10⁵ Pa, the contact time 0.09 and 0.27 hr and the H₂/H.C. mole ratio 10. The conversion and selectivity of dehydrocyclization increased with increasing temperature, but decreased with increasing pressure. When we use Sn as a promoter, the selectivity of dehydrocyclization changes a little, but the conversion was increased and the selectivity of isomerization increased a lot. The activation energy of dehydrocyclization of n-heptane was 34.5 kcal/mol over 0.6 wt % Pt-0.6 wt % Sn/ γ -Al₂O₃.

1. 서 론

촉매개질 반응은 저옥탄가의 석유 제품을 고옥탄

가로 바꾸는 공정이다. 최근에는 내연 기관의 급격한 증가로 인하여 가솔린의 사용이 증가하여, 가솔린에 대한 고옥탄화 공정이 주된 관심이 되어 왔다[1].

현재까지는 가솔린의 옥탄가를 향상시키기 위하여 알킬납화합물 ($C_8H_{20}Pb$, $C_4H_{12}Pb$)을 사용하였으나, 납 산화물로 인한 대기 오염을 줄이기 위하여 앞으로는 촉매 개질 반응이 실시되어 고옥탄가로 만드는 주요한 공정이 될 것이다.

촉매개질 반응에서 일어나는 주요 반응으로는 수소첨가분해반응(hydrocracking), 이성화반응(isomerization), 탈수소반응(dehydrogenation), 탈수소고리화 반응(dehydrocyclization) 등이 있으며, 특히 이들 중에서도 옥탄가 상승과 함께 방향족을 생성하는 탈수소고리화반응에 대한 관심이 높아지고 있다. 파라핀(paraffins)의 탈수소고리화 반응의 mechanism에 관한 연구는 Hansch[2]가 직접적인 C_6 고리 생성과 관련되어 있음을 이론적으로 설명하였다. 탈수소 고리화 반응은 귀금속인 백금(Pt) 촉매를 주로 사용하였으나 활성저하가 심하여, 최근에는 촉매를 예비 황화시키거나 레늄(Re)이나 주석(Sn)을 첨가하여 활성도(activity), 촉매 표면적, 방향족에 대한 선택도(selectivity)를 높인다.

따라서 본 연구에서는 이미 상업화된 백금(Pt), 백금-레늄(Pt-Re) 촉매 중 VIII B 족 귀금속의 하나인 백금에 주석(Sn)을 함침시킨 촉매를 제조하고, 촉매 개질 반응에서 탈수소고리화 반응에 대한 촉매의 안정화, 반응 최적조건, 전화율 등을 고찰함으로써 개질 공정에 적합한 새로운 촉매를 연구하는데 그 목적을 두었다.

본 실험에서는 보통의 산점을 갖는 $\gamma-Al_2O_3$ 에 백금(Pt)을 함침시킨 후 주석(Sn)의 함량을 달리하면서 재함침시킨 촉매를 사용하였다. 반응 물질로는 n-heptane을 사용하였으며 물질 전달 및 열전달이 무시되는 조건하에서 온도, 압력, 접촉시간을 변화시키면서 실험을 하여 탈수소 고리화 반응의 선택도가 최적이 되는 조건을 구하고 주석의 함량 변화에 따르는 변화를 고찰하였다.

1. 1. 반응 화학

개질반응은 수소화분해반응, 이성화반응, 고리화 반응으로 크게 나눌 수 있다. 탄화 수소의 수소화분해 반응과 이성화 반응은 촉매 활성점에 흡착된 탄소 양이온(carbonium ion)과 탄소 음이온(carbenium ion) 형태의 중간 생성 단계를 거친다[3]. 탄소 이온의 생성은 촉매 표면의 Brønsted 산점과 Lewis 산점에서

형성된다. 즉, $C-H \longrightarrow C^+ + H^- + E^+$ 의 탄소 양이온과 $C-H \longrightarrow C^- + H^+ + E^-$ 의 탄소 음이온이 형성되며, 에너지 E^+ , E^- 는 C-H 결합의 해리에 수소화 알킬기의 전자 친화력과 이온화 에너지를 포함하며, 탄소 양이온의 안정성은 E의 증가순에 따라 감소한다[4]. 반응 초기 단계에는 수소의 해리와 C-H 결합의 해리가 일어나고, C-C 결합이 수소 양이온의 공격을 받아 탄소 양이온이 형성되어 C-C 결합의 절단과 탄소 양이온의 전위에 의한 이성체의 형성이 이루어지는 것으로, C-H 결합의 절단은 가역적이지만 C-C 결합의 절단은 비가역적이라고 보고된 바 있다[5~10].

1. 2. 열역학적 해석

수소화분해 반응에서 반응물인 수소와 탄화 수소의 촉매 흡착 활성점은 동종 흡착점에서 흡착되고, 수소는 원자 형태로 흡착되며 수소화분해조건 직전에 흡착된다고 보고된 바 있다. Frennet 등[11]은 중수소(D)를 이용하여, C-C 결합이 분해되기 전에 쉽게 C-H 결합이 해리하며, $C-H + 2S \longrightarrow C-S + H-S$, $C-C + 2S \longrightarrow 2C-S$ 형태로 해리 흡착됨을 확인하였다.

1. 3. 촉 매

촉매는 산성을 띄고 있는 담체(SiO_2 , Al_2O_3 , $SiO_2-Al_2O_3$)에 주기율표 상의 VIII B 족 귀금속류(Pt, Ir, Rh, Pd)를 입혀 사용한다[11]. 이와 같이 제조된 촉매는 2 가지 기능을 갖는 2 기능 촉매(dual functional catalyst)[12~14]로서 담체의 산점(acid sites)은 분해기능과 이성화 기능을 부여하고, 금속 활성점(metal sites)은 수소 첨가-탈수소 기능을 갖게 된다. 이 중에서도 특히 활성과 선택성이 뛰어나 Pt 촉매가 널리 이용되고 있으며, 최근에는 촉매의 활성 저하를 줄이고 방향족 화합물의 생성을 높이기 위해 두가지 금속을 함침시킨 2 금속 촉매(bimetallic catalyst)[15]가 사용되고 있다.

현재까지 밝혀진 이원소 촉매의 특성은 다음과 같다.

(1) 합금 형성에 의한 촉매 표면의 조성 변화와 화학 흡착 및 촉매 반응의 추가적 변화가 생긴다.

(2) 선택도의 양상은 ensemble size 효과에 의해 주로 결정되며 촉매 표면의 각 원소들은 합금 특성을

갓게 되며 그들의 촉매 특성은 서로 이웃하는 원소들에 의해 결정된다.

(3) 합금의 촉매 활성도 및 선택도는 개개의 원소에 의한 촉매 활성도 및 선택도보다 크며, 이와같은 현상은 촉매 피독을 감소시켜 주기 때문인 것이 큰 이유로서 설명된다[6].

1. 3. 1. 주석(Sn)의 영향

이 실험에서 주촉매로서는 백금(Pt)을 사용하였고, 조촉매로는 주석(Sn)을 사용하였다. 백금을 함침한 γ -Al₂O₃에 주석을 재함침시키면, 주석은 백금 입자를 담체 표면에 고루 분산시키고 백금의 전자적 혹은 구조적 성질을 변화시켜 탈수소고리화 반응에서 높은 선택도를 유지시키고 촉매의 활성 저하를 억제시킨다. 또한 주석의 양이 과량일 때는 촉매의 활성점을 덮기 때문에 주석의 양과 활성도가 비례하지는 않는다[16, 17].

1. 4. n-Heptane의 개질 반응

n-Heptane의 초기 전환은 수소첨가분해 반응, 이성화반응, 고리화반응이 동시에 진행되어 일어나고, 이 중 반응 속도가 제일 빠른 이성화 반응에 의한 생성물은 즉시 평형에 도달하여 수소첨가분해 반응과 고리화 반응을 거치게 된다.

고리화반응에 의한 생성물은 C₅ 고리화합물과 C₆ 고리화합물로 나누어지는데, C₅ 고리화합물은 이성화반응과 탈수소 반응을 거쳐 toluene으로 전환되고, C₆ 고리화합물은 탈수소반응에 의해 toluene으로 된다[12,18].

2. 실험

2. 1. 촉매의 제조

귀금속 촉매를 제조하는 방법으로 본 실험에서는 회전식 감압 증류(rotary vacuum evaporation)에 의한 이단 함침법을 사용하여 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 촉매를 제조하였다. 담체로는 비표면적이 큰 γ -Al₂O₃ (pellet형, 직경 1/16 inch)를 사용하여 아래와 같은 방법으로 제조하였다.

γ -Al₂O₃를 110 °C에서 24시간 동안 건조

H₂PtCl₆ · 6H₂O를 증류수에 녹여 상온에서 γ -Al₂O₃에 함침

110 °C에서 24시간 동안 건조

500 °C에서 4시간 소성(0.6 wt % Pt/ γ -Al₂O₃ 제조)

SnCl₄ · 5H₂O를 아세톤에 녹여서 Pt/ γ -Al₂O₃에 함침 (주석의 양을 0.3, 0.6, 1.2 wt %로 각각 함침)

110 °C에서 24시간 동안 건조

500 °C에서 4시간 소성(Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 제조)

위와 같은 과정을 거쳐 0.6 wt % Pt-0.3 wt % Sn/ γ -Al₂O₃, 0.6 wt % Pt-0.6 wt % Sn/ γ -Al₂O₃, 0.6 wt % Pt-1.2 wt % Sn/ γ -Al₂O₃를 만들었다.

2. 2. 촉매의 물성

촉매의 물성 측정을 위해 표면적 분석기(Surface Area Analyzer, Micromeritics), Porosimeter(Pore Sizer 9300, Micromeritics), X-ray 회절 분석기(Nigaku), 전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 사용하였다.

Table 1. Physical Properties of Catalysts

| Items | 0.6wt% Pt/ γ -Al ₂ O ₃ | 0.6wt%Pt-0.3wt% Sn/ γ -Al ₂ O ₃ | 0.6wt%Pt-0.6wt% Sn/ γ -Al ₂ O ₃ | 0.6%Pt-1.2% Sn/ γ -Al ₂ O ₃ |
|-------------------------------------|--|---|---|---|
| Surface area (m ² /g) | 190 | 180 | 180 | 170 |
| Pore volume (cc/g) | 0.86 | 0.84 | 0.81 | 0.75 |
| Bulk density (g/cc) | 0.75 | 0.77 | 0.78 | 0.80 |
| Apparent density (g/cc) | 1.42 | 1.39 | 1.35 | 1.30 |
| Porosity | 0.55 | 0.54 | 0.52 | 0.50 |

촉매의 비표면적은 B.E.T (Brunauer, Emmett, Teller) 방법을 이용하여 액체 질소의 온도(-196 °C)에서 질소 가스를 시료에 흡착시켜 측정하였다. 세공 부피 측정은 압력을 가하면서 수은을 침투시켜 측정하였다.

측정한 촉매의 물성치는 Table 1에 나타내었다.

2. 3. 시 약

촉매 제조에 사용된 chloroplatinic acid ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)는 Inuicho Precious Metals Co. 제품으로 함량이 98.3% 이상이었고, stannic chloride hydrate ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$)는 Junsei Chemical Co. 제품으로 함량이 95% 이상이었다. 반응물로 사용된 n-heptane은 Kokushan Chemical Works, Ltd. 제품으로 G. C. 분석 결과 순도가 99.9% 이상이었으며 H_2 가스는 대한 수소 제품으로 순도가 99.9% 이상이었으며 deoxo unit 와 drying column 을 통과시켜 정제하였다. 또한 G.C. 분석보정 곡선용 시료인 메탄, 에탄, 프로판, 부탄은 Metheson Co. 제품으로 순도가 99.9% 이상이었으며 펜탄, 헥산, 톨루엔은 Junsei Chemical Co. 제품으로 함량이 각각 93%, 98%, 99% 이었다.

2. 4. 실험 장치 및 방법

본 실험에 사용된 실험 장치는 고정층 연속흐름 고압반응기인 LPD (Light Petroleum Distillate) Catalyst Unit (model C, IFP license, Géomecanique)이다 [21].

2. 5. 촉매 반응 실험

촉매는 50-80 mesh 의 것을 촉매층의 온도구배를

Table 2. Range of Experimental Conditions and Standard Condition

| Process variables | Ranges |
|-----------------------------|------------------------|
| Catalyst weight (g) | 5 |
| Particle size (μm) | 177-197 (50-80 mesh) |
| Temperature ($^{\circ}C$) | 450, 475, 500, 550 |
| Pressure $\times 10^5$ (Pa) | 20, 30, 40, 50 |
| W/F (g-cat. hr/g-feed) | 0.09, 0.12, 0.18, 0.27 |
| $H_2/H.C.$ mole ratio | 10 |
| Standard condition | |
| Process variables | Ranges |
| Temperature ($^{\circ}C$) | 475 |
| Pressure $\times 10^5$ (Pa) | 30 |
| W/F (g-cat. hr/g-feed) | 0.18 |
| $H_2/H.C.$ mole ratio | 10 |

없고 물질 전달저항을 억제하기 위해 carborundum (SiC)으로 회석하여 반응기에 충전하였고, 촉매층의 양쪽에도 불활성 물질인 carborundum 을 채워 넣었다. 촉매는 반응 전에 $475^{\circ}C$ 에서 8 시간 동안 22.5 L/hr 로 수소를 흘려 보내 환원시켰다. 그 후 반응 조건을 고정시킨 후 연속적으로 실험을 하였다.

반응실험 결과들은 촉매가 안정화된 후 즉 25-60 시간 사이에 얻어진 것들을 사용하였다.

본 실험에서의 조작 조건 범위 및 표준 조건은 Table 2에 명시되어 있다.

2. 6. 분 석

분석은 Integrator (C-R1B)가 연결되어 있는 Gas Chromatograph (Shimadzu G. C.-7A)로 하였고, 검출기로는 FID (Flame Ionization Detector)를 사용하였다. 분석에 사용한 column 은 길이가 3 m, 내경이 3 mm 로 충전 물질은 10% Squalane/Chromosorb W 이었다. Column 충전 물질은 rotary vacuum evaporator 를 사용하여 회진식 감압 증류법에 의해 제조하였다[22].

액체의 분석은 각 반응 생성물들을 internal normalization method[23]에 의해 구하였고 기체는 external standardization method[23]에 의해 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

본 논문에서의 전화율 (X), 반응 속도 (r), 선택도 (S), 수율 (R)은 각각 다음 식에 의하여 구하였다.

$$X = \frac{\text{moles of } nC_7 \text{ converted}}{\text{moles of } nC_7 \text{ in the feed}}$$

$$r(\text{mole-feed/g-cat. hr}) = \frac{X \times F/W(\text{g-feed/g-cat. hr})}{M(\text{g-feed/mole-feed})} = \frac{X}{W/F}$$

$$S_{cr} = \frac{\text{moles of } C_7 \text{ cracked}}{\text{moles of } nC_7 \text{ converted}}$$

$$S_{is} = \frac{\text{moles of } C_7 \text{ isomer}}{\text{moles of } nC_7 \text{ converted}}$$

$$S_{de} =$$

$$\frac{\text{mole of } nC_7 \text{ converted} - \text{mole of } C_7 \text{ cracked} - \text{mole of } C_7 \text{ isomer}}{\text{moles of } nC_7 \text{ converted}}$$

$$R_{cr} = X \times SC_{cr}$$

$$R_{is} = X \times S_{is}$$

$$R_{de} = X \times S_{de}$$

여기서 하첨자 cr, is, de는 각각 hydrocracking, isomerization, dehydrocyclization을 나타낸다.

3. 1. 공 실험

반응기 내부는 carborundum 만을 채우고 실험 범위의 반응 조건($P_T = 30 \times 10^5$ Pa, $T = 475$ °C, $H_2/H.C. = 10$, $W/F = 0.18$ hr)에서 반응시킨 결과 열 분해에 의해 소량의 분해 생성물(CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14})이 생성되었으나 전환율이 5% 내로 생성되었고, 이성화반응과 탈수소 고리화 반응에 의한 전환은 일어나지 않음을 확인하였다.

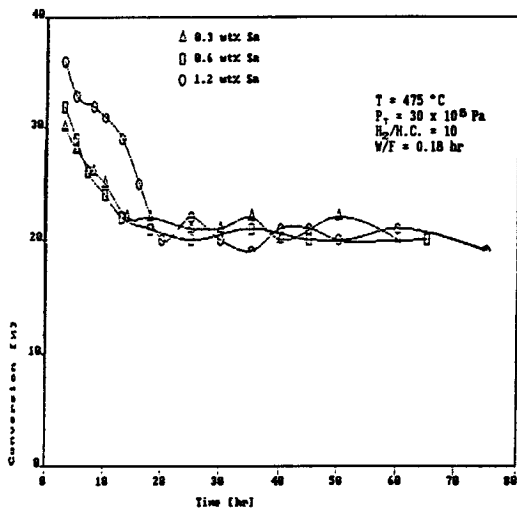


Fig. 1. Stabilization of Pt-Sn Catalysts as a function of run time.

3. 2. 촉매의 안정화

Fig. 1은 촉매를 충전하고 수소로 활성화시킨 후 $P_T = 30 \times 10^5$ Pa, $T = 475$ °C, $H_2/H.C. = 10$, $W/F = 0.18$ hr의 표준 조건에서 촉매의 안정화와 이에 따르는 활성 저하를 실험한 결과이며, Fig. 2는 $P_T = 20 \times 10^5$ Pa, $T = 475$ °C, $H_2/H.C. = 5$, $W/F = 0.18$ hr의 조건에서 백금촉매의 안정화와 이에 따르는 활성저하를 실험한

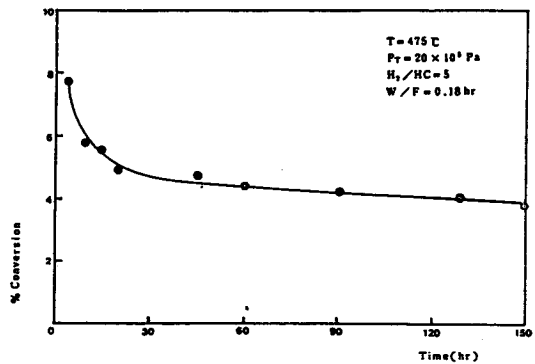


Fig. 2. Stabilization of Pt Catalyst as a function of run time.

실험한 결과이다. 모든 촉매상에서 초기 전환율이 빠르게 감소하다가 약 20 hr 후에는 거의 일정한 전환율을 유지하였다.

3. 3. 온도의 영향

Fig. 3는 각 촉매에서 온도 변화에 따른 전환율을 나타내었고, Fig. 4, 5, 6은 온도의 함수로써 n-heptane의 전환에 대한 각 반응생성물들의 선택도를 보여주고 있다. 다른 조작 조건들을 일정하게 유지시키면서 실험하여 아래와 같은 몇 가지 사실을 알 수

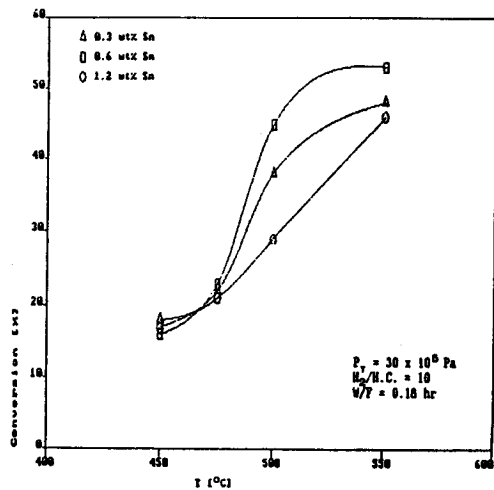


Fig. 3. Effect of temperature on the products conversion.

있었다.

첫째, 탈수소고리화 반응의 선택도는 온도의 증가에 따라 증가한다. 둘째, 고온으로 갈수록 분해 반응의 선택도가 증가한다. 위의 결과는 여러 문헌[12,13,16, 17]에서 보고된 바와 일치하는 것이다.

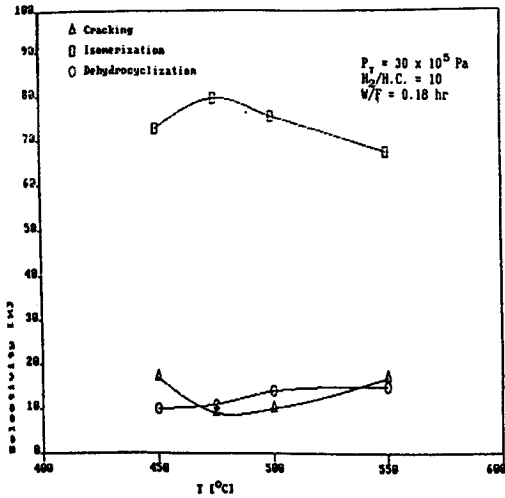


Fig. 4. Effect of temperature on the products selectivity.[0.6 wt % Pt-0.3 wt % Sn/ γ -Al₂O₃]

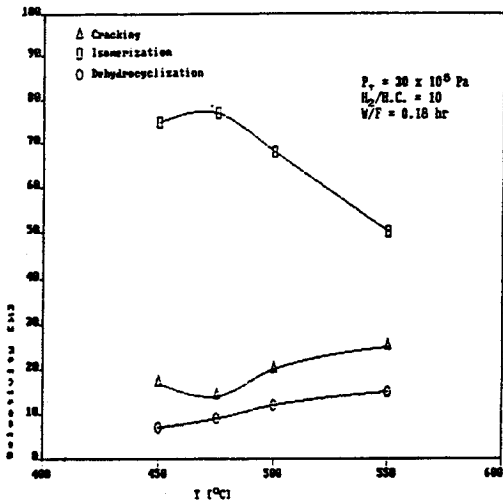


Fig. 5. Effect of temperature on the products selectivity.[0.6 wt % Pt-0.6 wt % Sn/ γ -Al₂O₃]

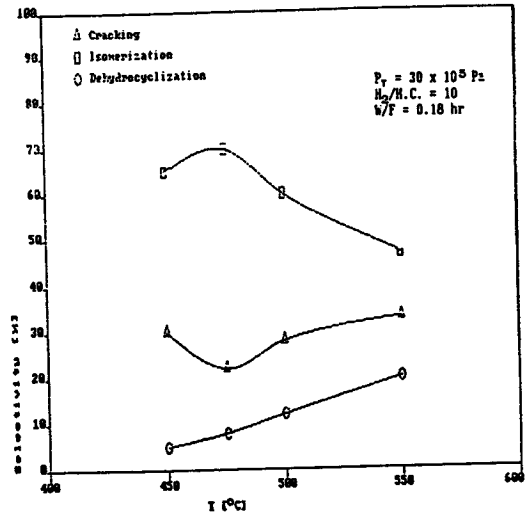


Fig. 6. Effect of temperature on the products selectivity.[0.6 wt % Pt-1.2 wt % Sn/ γ -Al₂O₃]

3. 4. 전압의 영향

반응 압력을 20×10^5 Pa 에서 50×10^5 Pa 까지 변화시키고 다른 조건들은 일정하게 유지시키면서 실험하여 Fig. 7 에는 각 촉매에 따른 전압율을 나타내었고, Fig. 8 에서는 분해 반응, 이성화 반응, 탈수소고리화 반응의 선택도를 나타내었다. Fig. 7 에서는 압력이

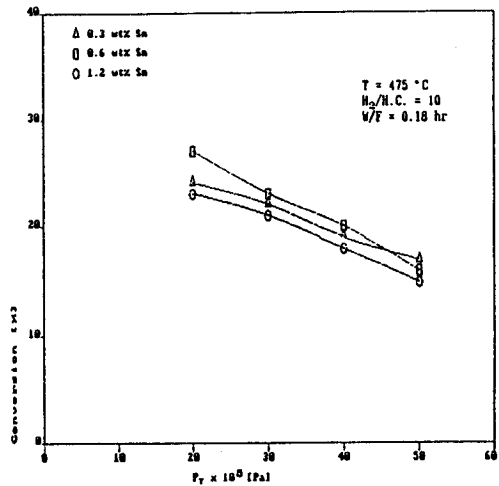


Fig. 7. Effect of total pressure on the products conversion.

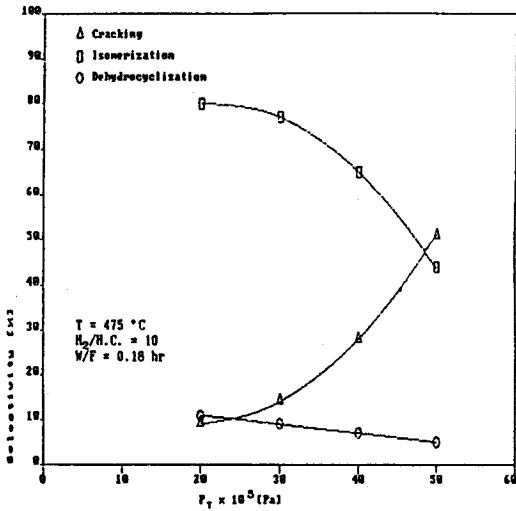


Fig. 8. Effect of total pressure on the products selectivity.[0.6 wt % Pt-0.6 wt % Sn/ γ -Al₂O₃]

증가함에 따라 전환율이 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 수소분압 증가에 따라 탈수소고리화 반응이 일어나기 힘들고, 수소의 spillover 현상이 증가하기 때문이다. Fig. 8 에서는 압력이 증가함에 따라 이성화 반응과 탈수소고리화 반응의 선택도는 감소하나 분해반응은 급격히 증가한다. 위의 결과는 Kikuchi[24]가 발표한 문헌과 일치함을 보여준다.

3. 5. 접촉 시간의 영향

온도, 압력, H₂/H.C. 몰비를 일정하게 두고 접촉 시간(W/F)을 변화시키면서 실험하였는데 Fig. 9, 10, 11 에 분해 반응, 이성화 반응, 탈수소고리화 반응의 선택도를 나타내었다. 이들 그림에서 보면 접촉시간이 증가함에 따라 분해반응과 탈수소고리화반응의 선택도는 증가하고 이성화반응의 선택도는 감소함을 볼 수 있다. 한편 주석의 함량에 따른 선택도를 비교해 보면 주석함량이 0.6 wt % 에서 탈수소고리화반응의 선택도가 가장 높게 나타났다.

3. 6. 반응 속도론적 고찰

반응에 대한 속도론적 해석을 위해서는 접촉 시간과 온도 변화에 따라 전환율이 선행적으로 변하는 영역을 설정해야 한다. Fig. 12 에서 전환율이 약 30 % 이내의

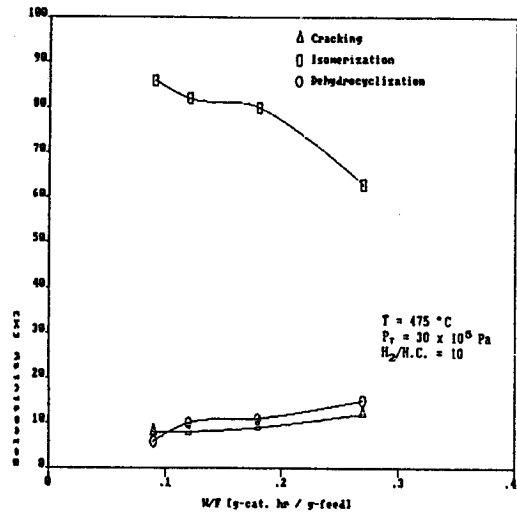


Fig. 9. Effect of contact time on the products selectivity.[0.6 wt % Pt-0.3 wt % Sn/ γ -Al₂O₃]

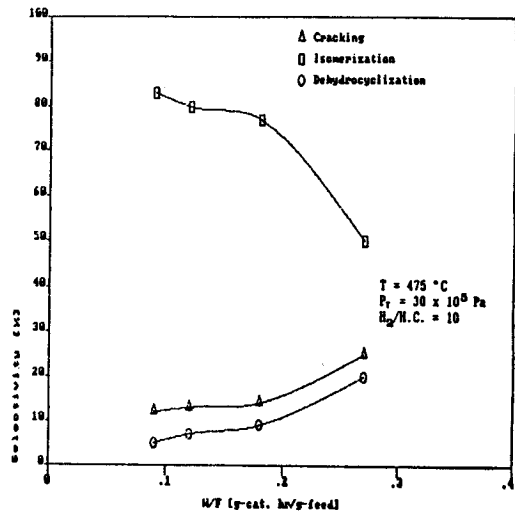


Fig. 10. Effect of contact time on the products selectivity.[0.6 wt % Pt-0.6 wt % Sn/ γ -Al₂O₃]

영역에서는 모든 온도 범위에서 1 차 반응이 성립됨을 알 수 있다.

이 반응을 1 차 반응으로 가정하고 아래의 식으로부터

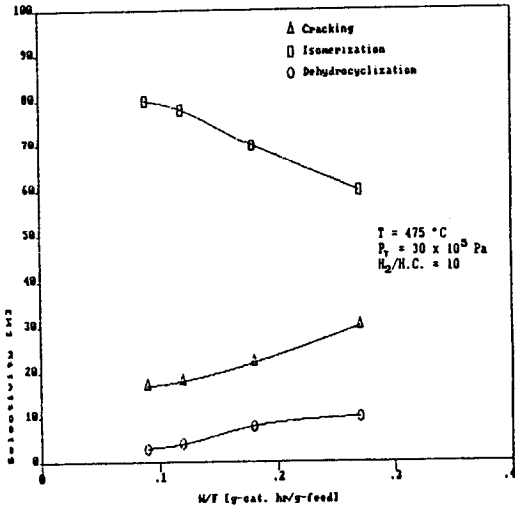


Fig. 11. Effect of contact time on the products selectivity.[0.6 wt % Pt-1.2 wt % Sn/ γ -Al₂O₃]

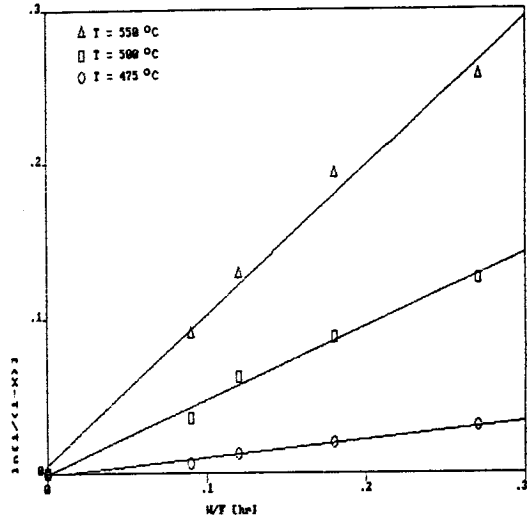


Fig. 13. Test of pseudo first order kinetics.[0.6 wt % Pt-0.6 wt % Sn/ γ -Al₂O₃]

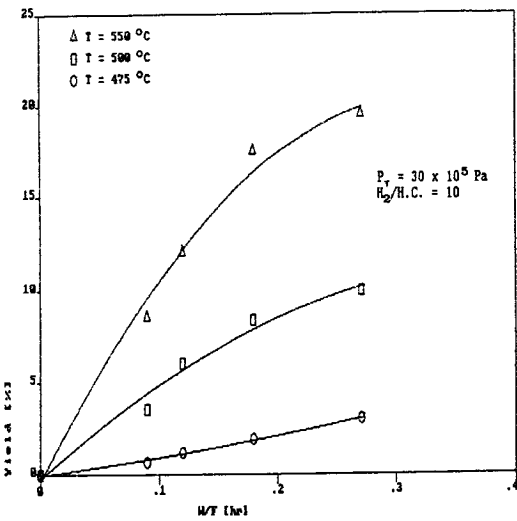


Fig. 12. Effect of temperature and contact time on selectivity.[0.6 wt % Pt-0.6 wt % Sn/ γ -Al₂O₃]

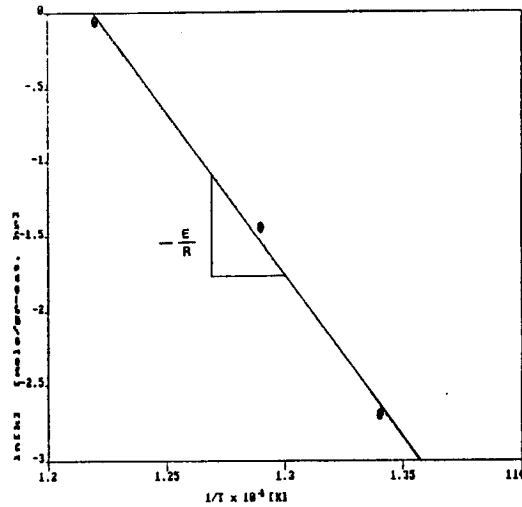


Fig. 14. Arrhenius plot.[0.6 wt % Pt-0.6 wt % Sn/ γ -Al₂O₃]

$$r = kC_A = C_{A0} \frac{dX}{d(W/F)}, \quad r = kC_{A0}(1-X) = C_{A0} \frac{dX}{d(W/F)}$$

적분하면

$$\ln[1/(1-X)] = k(W/F) \quad \dots\dots\dots (1)$$

(1) 식을 Fig. 13 에 $\ln[1/(1-X)]$ 와 W/F 와의 관계를 도시하여 원점을 지나는 직선관계가 성립하여 외관상 1 차반응임을 확인하였고, 기울기로부터 속도 상수 k 값을 구하였다. 앞에서 구한 속도상수 값을

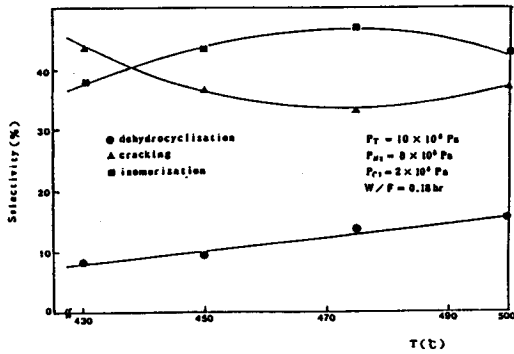


Fig. 15. Effect of temperature on the products selectivity over 0.6 wt % Pt/ γ -Al₂O₃.

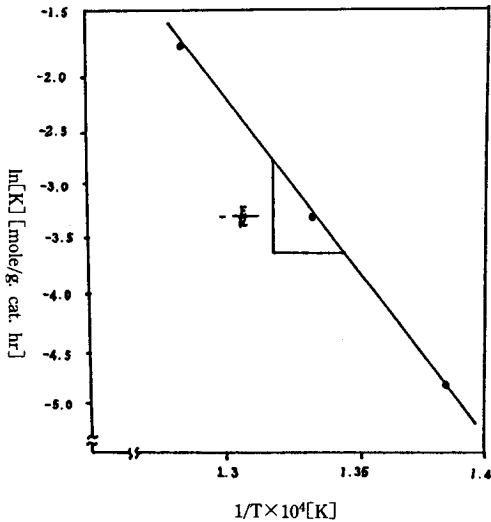


Fig. 16. Arrhenius plot(0.6 wt % Pt/ γ -Al₂O₃)

온도에 대하여 Fig. 14의 Arrhenius plot 하고 기울기로부터 탈수소고리화 반응의 활성화에너지를 구한 결과 34.5 kcal/mole 이었다.

한편 Fig. 15에 0.6 wt % Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매의 온도에 따른 선택도를 나타내었는데 Fig. 3과 비교해보면 주석을 담지한 촉매에서 이성화반응의 선택도가 더 높음을 보여주며, Fig. 16에는 0.6 wt % Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매의 활성화에너지를 나타낸 것으로 34.8 kcal/mole 이었다.

4. 결 론

본 실험 조건에서 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃를 촉매로 한 n-heptane의 탈수소고리화 반응에 있어서 조촉매 주석에 관한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 조촉매 주석의 함량에 따른 탈수소고리화반응의 선택도는 큰 변화를 보이지 않았지만, 전환율이 증가했으며, 특히 이성화반응의 선택도는 커다란 증가를 보였다.
2. 온도가 증가함에 따라 탈수소고리화반응의 전환율과 선택도가 증가했으며 압력의 증가에 대해서는 그 반대의 결과를 나타냈다.
3. 0.6 wt % Pt-0.6 wt % Sn/ γ -Al₂O₃ 촉매에서 n-heptane의 탈수소고리화반응의 활성화에너지는 34.5 kcal/mole 이었다.

감사의 말

본 논문은 학술진흥재단 연구비로 이루어진 것이므로 이에 감사하는 바입니다.

기호 설명

- F : Molar flow rate of n-heptane, mole/hr
 k : Rate constant, mole/hr. g cate
 M_i : Molecular weight of i species
 m_i : mole flow rate of products, mole/hr
 P_T : Total pressure, Pa
 R : Gas constant, 1.987 cal/mole. K
 y : Yield
 r : Reaction rate, mole/hr. g-cat.
 S : Selectivity
 T : Temperature, K
 W : Weight of catalyst, g
 X : Conversion

Subscripts

- cr : hydrocracking
 is : isomerization
 de : dehydrocyclization

참고 문헌

1. Satterfield, C. N. : "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill (1980).
2. Hansch, C. : *Chem. Rev.*, **53**, 253 (1953).
3. Gruce, C. G. : "Chemistry of Catalytic Process" 1st ed., McGraw-Hill, N. Y., 6-14 (1979).
4. 김경림, 이원목 : 화학 공업과 기술, **3**, 4 (1985).
5. Barron, Y. et al. : *J. Catal.*, **5**, 428 (1966).
6. Cerveny, L., : "Catalytic Hydrogenation", 1st ed., Elsevier, N. Y., 150 (1986).
7. Flinn, R. A., Larson, D. A. and Harold, B. : *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 2, 153 (1960).
8. Ginette, L. et al. : *J. Catal.*, **1**, 99 (1986).
9. 김문찬, 김경림 : 화학 공학, **2**, 27, 8 (1989).
10. 이언석, 김경림 : 산업기술연구소 논문 (1986).
11. Frennet, A. : *Catal. Rev.*, **10**, 37 (1974).
12. Gates, B. C., Katzer, J. R., and Schuit, G. C. A. : "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill (1979).
13. Ciapetta, F. G., and Wallace, D. N. : *Catalysis Reviews*, **5**, 67, Marcel Dekker (1972).
14. Dautzenberg, F. M., and Platteew, J. C. : *J. Catal.*, **19**, 41 (1970).
15. Rasser, J., Beindorff, W. H., and Scholten, J. J. F. : *J. Catal.*, **9**, 211 (1979).
16. Burch, R. and Garla, L. C. : *J. Catal.*, **71**, 360 (1981).
17. Burch, R. : *J. Catal.*, 348 (1981).
18. Anderson, J. B. : *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 147 (1963).
19. Bensei, H. A., and Curtis, R. M. : *J. Catal.*, **10**, 328 (1968).
20. Moss, R. L. : "Experimental Methods in Catalytic Research", Vol. 2, 43, Academic Press (1976).
21. 정광택, 김경림 : 화학 공학, **6**, 23, 391 (1985).
22. McNair, H. M., and Bonelli, E. J. : "Basic Gas Chromatography", John Wiley & Sons (1977).
23. Grob, R. L. : "Modern Practice of Gas Chromatography", John Wiley & Sons (1977).
24. Kikuchi, E., Tsurumi, M. and Morita, Y. : *J. Catal.*, **22**, 226 (1971).