

2차세공이 형성된 모더나이트와 알루미나를 혼합한 촉매상에서 Triphenylmethane의 분해반응

이 경 환 · 최 준 우 · 하 백 현

한양대학교 공과대학 응용화학공학부
(1997년 10월 1일 접수, 1997년 10월 24일 채택)

Catalytic Cracking of Triphenylmethane on Alumina Mixed with Mordenite Formed Secondary Pore

Kyong-Hwan Lee, Jun-Woo Choi, and Baik-Hyon Ha

School of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea
(Received October 1, 1997, Accepted October 24, 1997)

요 약 : 수소형 모더나이트를 불화수소산처리하여 실리카/알루미나의 비가 다른 변형된 모더나이트를 만들고 이를 γ -알루미나와 혼합한 촉매를 제조하여 미소반응기에서 triphenylmethane(TPM)의 분해반응을 실시하였다. 미세공 구조인 수소형 모더나이트를 불화수소산처리로 탈알루미늄하면 산량은 감소하지만 2차 세공인 중세공이 형성되어 TPM의 분해활성과 2차 분해생성물인 벤젠의 선택성이 향상되었다. 그러나 더욱 불화수소산처리된 모더나이트는 산량 감소와 일부 세공구조의 파괴에 의한 미세공막힘 현상에 의해 분해활성이 저하되었다. 따라서 전처리된 모더나이트상에서 TPM의 분해활성과 벤젠의 선택성은 모더나이트의 실리카/알루미나 비가 17 정도에서 가장 우수하였다. 이들 전처리된 모더나이트를 알루미나와 혼합한 촉매는 순수한 모더나이트 촉매보다 TPM의 분해활성이 더욱 우수하였다. 이는 알루미나의 큰 중세공에서 TPM이 1차 분해반응하고 다음에 모더나이트의 중세공과 미세공에서 분해되는 단계적인 분해반응이 일어나기 때문이다.

Abstract : Modified mordenites by HF treatment, which have different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, and those mixed with γ -alumina are prepared and used for catalytic cracking of triphenylmethane(TPM) in micro-activity tester(MAT). Dealumination of mordenites decreased the acid content but developed secondary mesopores. The conversion and the selectivity of benzene over modified mordenites with the mesopores were increased. However, for the further dealuminated mordenites, they decreased due to the destruction of pore structure and low acid amount. Accordingly, the maximum cracking activity and the maximum selectivity of benzene were obtained about 17 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of modified mordenites. The modified mordenites mixed with alumina enhanced the cracking activity of TPM compared with the pure mordenites. It can be explained that TPM is cracked at active sites with in large pores of alumina firstly and further cracked into small molecules in zeolite pores as step mechanism of catalytic cracking.

1. 서 론

촉매분해(FCC) 공정은 고분자인 저급 중질유를 분해하여 저분자인 고급 가솔린을 얻는 공정으로 전 세계의 가솔린 생산의 1/3이상을 차지하고 있고 해마다 증가하는 경향을 보이고 있다 [1]. 이 공정의 촉매는 강도와 중세공경분포 등 우수한 물리적 성질[1-5]과 우수한 촉매의 분해 활성, 그리고 가솔린의 선택성을 갖게[6-10] 제조하며, 여기에 가솔린의 옥탄가와 탈황 및 탈금속 성능을 향상시키기 위해 첨가제를 부가[11-12]하여 제조한다.

큰분자인 중질유의 분해용 촉매는 반응물질이 촉매세공 내부로 확산한 후 활성점에서 분해하여 생성물을 얻기 때문에 촉매의 형상 선택적인 문제가 중시된다. 이의 연구로 Weisz[13]는 작은 세공을 가진 CaA와 큰 세공을 가진 CaX상에서 노르말-부탄올과 가지를 가진 이소-부탄올의 탈수소화반응으로 얻어진 생성물의 선택성이 달랐다. 또한 Corma 등[14]은 변형된 제올라이트 Y와 수소형 ZSM-5상에서 노르말 헵탄의 분해반응하여 얻어진 생성물의 분포가 제올라이트의 세공경의 영향이 있었다. Jacob 등[15]은 제올라이트상에서 링구조인 시클로데칸과 탄소수 10개인 나프탈렌에 대해서도 세공의 형상 선택성이 나

타났다. Hernandez 등[16]은 제올라이트 Y, ZSM-5, offretite 그리고 모더나이트상에서 테카린을 반응한 결과 작은 세공경인 ZSM-5는 반응성이 적었으나 중간 세공경인 모더나이트와 제올라이트 Y는 탈수소화 반응이 관찰되었고 큰 세공경을 가진 offretite에서는 모든 반응이 잘 일어났다. 그러나 제올라이트가 아닌 실리카알루미나상에서 1-4개의 링구조인 나프텐의 분해 활성은 반응물질의 분자크기가 큰 경우가 컸다[17].

본 연구는 열안정성이 우수하지만 이차원적 세공구조를 가진 모더나이트를 반복적인 불화수소산처리로 탈알루미늄하여 수 nm 중세공경인 2차 세공이 형성된 모더나이트를 제조하였다. 여기에 혼합되는 알루미늄은 우수한 내마멸성과 적절한 활성점을 갖고 있으며 특히 큰 반응 분자의 확산을 용이하게 하는 큰 중세공경 분포를 가지고 있다[13]. 따라서 큰 분자를 가진 반응 물질에 대한 분해용 촉매는 미세공경과 중세공경을 가진 변형된 모더나이트와 넓은 중세공경 분포를 가진 알루미늄을 혼합한 촉매를 제조하였다. 반응 물질은 중질유인 3개의 벤젠링 화합물인 triphenylmethane (TPM)이고 이를 세공구조가 다양한 촉매상에서 분해반응하여 얻어지는 활성과 벤젠, biphenylmethane의 선택성에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조 및 특성 분석

나트륨형 모더나이트(Zeolon 900)를 1N 염화암모늄(일본 Junsei Chemical 사, 1등급) 수용액으로 이온교환하고 증류수로 수세 그리고 건조한 후 500°C의 공기분위기에서 소성하여 수소형 모더나이트(HM)를 제조하였다. 이를 다시 100% 스팀으로 500°C에서 3시간 동안 처리한 후 500°C의 공기분위기에서 소성하여 HM의 미세공 일부를 이차 세공인 중세공으로 변형시킨 SM_{6.5}를 제조하였다. SM_{6.5}는 탈알루미늄에 의한 더욱 더 많은 이차 세공을 형성시키기 위해 0.5N 불화수소산(4cc-불화수소산/g-촉매)용액으로 상온에서 48시간 동안 처리한 후 교환하면서 반복적인 처리를 하였다. 이들을 증류수로 수세한 후 120°C에서 하루 건조, 그리고 소성하여 FM_N를 제조하였다. 여기서 FM은 불화수소산 처리한 모더나이트를 나타내고 아래첨자 N은 모더나이트의 실리카/알루미나 무게비로 X-ray fluorescence (XRF)분석에 의해 구했다[18].

전처리된 모더나이트는 모더나이트의 미세공과 알루미늄의 중세공으로 이루어진 혼합 촉매를 제조하기 위해 200 mesh 이하의 분말로 만들어 진공하에서 300°C로 12시간 동안 건조한 후 상온으로 냉각시켰다. 이를 질산알루미늄 수용액과 혼합하여 혼합 촉매중 모더나이트함량이 35 무게% 되게 한 후 암모니아수로 침전 pH 7.8과 pH 9.5로 조절하여 다른 알루미늄의 중세공경을 갖게 제조하였다. 이때에 모더나이트 세공내에 수산화알루미늄 수용액에 의한 세공막을 막기 위해 노르말-헥산과 이소-헥산을 50대 50으로 혼합하여 모더나이트 세공내에 침시켰다(1.2 cc/g). 혼합촉매에서 pH 7.8에서 제조한 것은 ASM_{6.5}(7.8) 또는 AFM_N(7.8)로 나타내었고, pH 9.5에서 제조한 것은 ASM_{6.5}(9.5) 또는 AFM_N(9.5)로 나타내었다. 여기서 A는 매트릭스인 γ -알루미나를 의미한다[18].

제조한 촉매의 비표면적, 세공용적은 액체질소의 온도에서

질소의 흡/탈착 등온선으로부터 구하였다. 시료는 분석하기 전에 300°C에서 6시간 진공처리한 후 상온으로 냉각하고 이 시료의 무게를 정량하여 Micromeritics사의 ASAP2000형을 사용하여 자동분석하였다. 촉매 표면의 산성질은 순수한 시료에 대해 피리딘 흡착실험을 실시하였다. 시료는 10 mg을 취하여 600 Kg/cm² 압력으로 가한 직경 14 mm의 wafer를 만들었다. 이 wafer를 KBr window가 부착된 석영관으로 만든 진공 처리장치에 넣고 3×10⁻³ mmHg하에서 400°C로 12시간 동안 처리한 후 상온으로 떨어뜨려 분석하였다. 분석은 3000~4000 cm⁻¹ 범위의 수산기밴드의 변화와 피리딘을 상온에서 흡착한 후 150°C에서 탈착한 상태의 Brönsted 산점(1540 cm⁻¹)과 Lewis 산점(1450 cm⁻¹)의 변화과정을 측정하였다. 측정은 Nicolet사의 Magma-IR spectrometer 550형을 이용하였다.

2.2. 반응실험

반응 주입물질은 낮은 반응온도에서 분해 반응이 용이하게 일어나지 않고 고분자 탄화수소에 대한 용해도가 높은 노르말-헥산(Matsuno Chemicals사, 특급)에 벤젠링이 세 개로 이루어진 고체상태인 TPM(Aldrich Chemical Company사, 99% 이상)을 녹여 사용하였다. 반응 주입 물질에서 TPM의 농도는 충분한 용해성을 갖고 낮은 반응온도에서 TPM의 전화율과 선택성의 변화를 쉽게 감지할 수 있도록 5 vol.%이하인 4.5 vol.%로 정하였다.

반응 장치는 ASTM의 D-3907-87 방법으로 제조한 미소반응기(MAT)를 사용하였다[18]. 실험은 0.5 g의 촉매를 반응기에 넣고, 질소가스를 25 cc/min의 유속으로 흘려보내면서 400°C까지 올린다. 이 온도는 본 반응실험 조건에서 분해 반응시 노르말-헥산이 분해되지 않은 온도이다. 액체포집기는 반응기 출구와 가스포집기 입구 부분에 연결하고, 반응기의 온도가 안정될 때까지 질소가스로 라인내부를 씻어낸다. 이 때에 액체포집기는 얼음온도를 유지하였다. 질소가스를 계속 흘려주는 상태에서 미량주입기로 반응물(노르말-헥산 + TPM)을 0.17 cc/min의 속도로 3분 동안 주입하여 고정층 분해반응을 실시하였다. 반응 후 질소가스로 20분 동안 반응장치 내부를 씻어냈고 생성된 액체는 정량한 후 즉시 시료병에 밀봉하였고 기체 생성물은 반응 후에 주입된 질소량을 제외하여 정량하였다. 이들 생성물은 주사기로 채취하여 Shimadzu사의 GC-14A에 설치된 CBP-1(25 m×0.25 μ m) Capillary Column과 FID로 분석, 정량하였다. 가스 크로마토그래피의 조건은 담체기체인 헬륨 흐름하에서 오븐의 승온조건으로 상온에서 1분 유지하고, 15 °C/min로 300°C까지 승온시킨 후 300°C에서 20분간 유지시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성

전처리된 모더나이트와 이를 알루미늄에 혼합한 촉매상에서 질소 흡/탈착 실험에 의해 얻은 비표면적과 세공용적은 Table 1에 나타났다. 전처리된 모더나이트의 BET 비표면적은 모더나이트의 실리카/알루미나 비가 17.5까지 증가함에 따라 10% 정도 증가하였으나, 실리카/알루미나 비가 17.5 이후에는 감소하여 FM_{21.5}에서는 10% 정도 감소하였다. 세공용적도 모더나이트

Table 1. Surface Areas and Pore Volumes over the Catalysts Containing Mordenites Treated by HF

Catalyst	BET Surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)		
		Micro	Meso	Total
Alumina(pH 7)	247			0.3455
Alumina(pH 9)	218			0.3995
SM _{6.5}	500	0.1858	0.0312	0.2170
FM _{17.0}	527	0.1772	0.1034	0.2806
FM _{17.5}	533	0.1811	0.1128	0.2939
FM _{21.0}	499	0.1698	0.1130	0.2828
FM _{21.5}	480	0.1637	0.1288	0.2925
ASM _{6.5} (7.8)	323	0.0527	0.2420	0.2947
AFM _{17.0} (7.8)	329	0.0530	0.2141	0.2671
AFM _{17.5} (7.8)	319	0.0604	0.2067	0.2671
AFM _{21.0} (7.8)	326	0.0554	0.2570	0.3124
AFM _{21.5} (7.8)	326	0.0557	0.2274	0.2831
ASM _{6.5} (9.5)	319	0.0483	0.2643	0.3126
AFM _{17.0} (9.5)	333	0.0592	0.2933	0.3525
AFM _{21.0} (9.5)	324	0.0532	0.2959	0.3491
AFM _{21.5} (9.5)	309	0.0514	0.3067	0.3581

의 실리카/알루미나 비의 증가에 따른 비표면적의 변화와 같은 경향을 보였다. 이는 모더나이트를 탈알루미늄하면 세공의 열림 현상에 의해 BET 비표면적과 세공용적이 향상되지만 심한 불화수소산 처리된 모더나이트에서는 일부 미세공 막힘이 있었다. 전처리된 모더나이트와 알루미늄을 혼합한 촉매는 미세공 구조를 가진 모더나이트의 함량이 35%이기 때문에 순수한 모더나이트보다는 BET 비표면적이 40% 정도 감소하였으나 중세공의 형성이 용이한 알루미늄을 포함하기 때문에 중세공 용적은 2배정도 증가하였다. 이들 촉매에 대해 미세공 용적에 대한 중세공 용적의 비를 Fig. 1에 나타냈다. 전처리된 모더나이트는 탈알루미늄됨에 따라 중세공/미세공 용적비는 증가하지만 1이하로 많은 부분이 미세공 구조를 가지고 있다. 혼합 촉매는 중세공/미세공 용적비가 4이상으로 중세공의 용적이 월등히 컸다. 특히 제조시 pH 9.5에서 혼합한 촉매가 pH 7.8에서 혼합한 촉매보다 중세공/미세공 용적비의 차이가 1이상 큰 것으로 중세공이 더욱 발달되었다.

Fig. 2는 전처리된 모더나이트상에서 피리딘을 상온 흡착한 후 150°C에서 탈착한 시료를 FT-IR분석하여 얻은 Brønsted산점과 Lewis산점의 산량 변화를 나타내고 있다. 모더나이트를 탈알루미늄함에 따라 Brønsted산점의 산량은 감소하고 있으나 Lewis산점의 산량은 모더나이트의 실리카/알루미나 비가 17까지 증가한 후 감소하였다. Lewis산점의 산량 증가는 모더나이트를 불화수소산으로 처리하면 제거된 구조 알루미늄이 불화되어 AlF₃, AlF₂(OH) 및 AlF(OH)₂와 같은 새로운 Lewis 산점이 생성 되기 때문이다[20]. 혼합 촉매에 대해 피리딘을 상온에서 흡착한 후 150°C와 350°C에서 탈착하여 얻은 결과를 Table 2에 나타내고 있다. 혼합 촉매는 모더나이트에 Lewis산점을 가진 알루미늄을 혼합하기 때문에 대부분이 Lewis산점이고 실리카/알루미나 비가 증가된 모더나이트를 알루미늄과 혼합한 촉

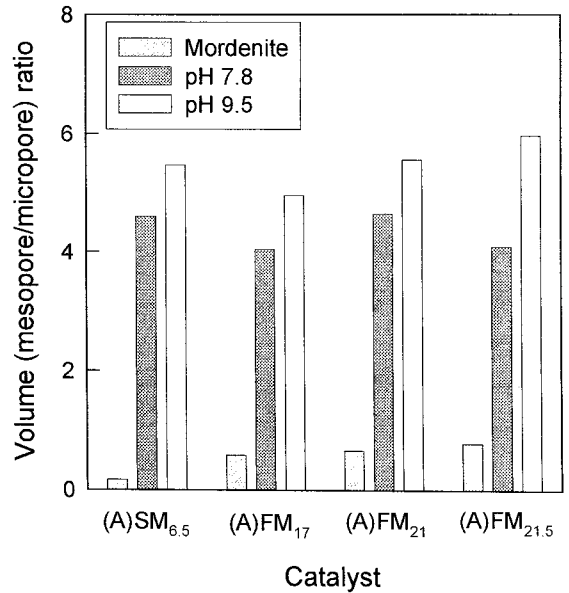


Fig. 1. Volume(mesopore/micropore) ratio over the catalysts containing mordenites treated by HF.

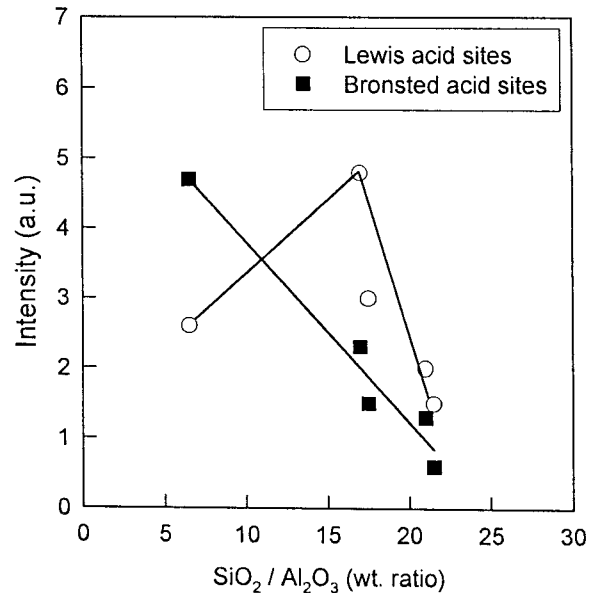


Fig. 2. Acid amount of modified mordenites treated by HF as a measured by IR experiments after pyridine desorption at 150°C.

매의 산량은 감소하였다. 특히 실리카/알루미나의 비가 21.5정도인 모더나이트를 알루미늄과 혼합한 촉매에서는 Brønsted산점의 산량이 급격히 감소하였다. 산강도는 pH 7.8에서 제조한 혼합 촉매보다는 pH 9.5에서 혼합한 촉매가 강했고 심하게 탈알루미늄한 실리카/알루미나의 비가 21.5인 모더나이트를 알루미늄과 혼합한 촉매의 산강도는 약했다.

Table 2. The Acid Site Types and Strength Distribution in Alumina Mixed with the Mordenites Treated by HF Measured by IR-pyridine Adsorption

Catalysts	Brönsted acid site (a.u.)			Lewis acid site (a.u.)		
	150°C	350°C	acid strength	150°C	350°C	acid strength
	(A1)	(B1)	(B1/A1)	(A2)	(B2)	(B2/A2)
SM _{6.5} /A(7.8)	0.9	0.5	0.56	11.6	3.0	0.26
FM _{17.5} /A(7.8)	0.9	0.5	0.56	8.3	3.3	0.40
FM _{21.5} /A(7.8)	0.25	0.1	0.40	9.8	2.5	0.26
SM _{6.5} /A(9.5)	1.0	0.7	0.70	11.6	5.0	0.43
FM _{17.5} /A(9.5)	0.9	0.6	0.67	8.9	4.3	0.48
FM _{21.5} /A(9.5)	0.45	0.3	0.67	8.6	3.5	0.41

3.2. 전처리된 모더나이트상에서 TPM의 분해반응

스팀 처리한 SM_{6.5}와 이를 반복적인 불화수소산처리로 탈알루미늄화한 모더나이트상에서 TPM을 분해반응하여 얻은 전화율과 생성물인 벤젠과 biphenylmethane의 선택성을 Fig. 3에 나타냈다. SM_{6.5}는 낮은 전화율을 보였고, 이를 탈알루미늄화하여 실리카/알루미나 비가 17정도인 FM_{17.0}와 FM_{17.5}에서 최대의 전화율을 보였다. 그러나 심한 불화수소산 처리하여 실리카/알루미나 비가 21이상인 FM_{21.0}과 FM_{21.5}는 전화율이 감소하였다. 이는 Table 1에서 알 수 있듯이 BET 비표면적과 세공용적이 모더나이트의 실리카/알루미나 비가 17.5까지 증가함에 따라 증가하였으나, 실리카/알루미나 비가 17.5 이후에는 미세공의 막힘 현상에 의해 감소하였다. 따라서 모더나이트상에서 큰 분자인 TPM의 분해 반응은 촉매의 세공성과 관련이 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Lee[18]의 연구인 변형된 모더나이트의 질소 탈착 세공경분포에서도 알 수 있다. 즉 SM_{6.5}는 중세공이 거의 생기지 않았으나 불화수소산 처리하여 탈알루미늄되면 4 nm 정도의 중세공이 발달하였다. 그러나 심한 불화수소산 처리는 추출된 무정형입자들이 일부 세공을 막아 중세공의 세공용적이 감소하였다. 따라서 모더나이트를 불화수소산 처리하여 중세공이 발달하면 큰 분자인 반응물이 세공내부로 확산이 용이해 전화율이 증가하나 심한 불화수소산 처리에 의해 세공 막힘이 있으면 분해활성이 저하됨을 알 수 있다.

또한 변형된 모더나이트상의 TPM의 분해 반응에서 촉매의 산 성질의 영향은 Fig. 2에서 알 수 있듯이 Brönsted 산점의 산량은 모더나이트의 실리카/알루미나 비가 증가함에 따라 산량이 크게 감소하였으나 Lewis 산점의 산량은 실리카/알루미나 비가 17인 FM_{17.0}까지는 증가하나 그 이후에서는 급속하게 감소하였다. 이는 모더나이트를 불화수소산 처리할 경우 탈알루미늄에 의해 AlF₃, AlF₂(OH) 및 AlF(OH)₂와 같은 새로운 Lewis 산점이 생겨 증가하였으나[20], 이를 더욱 불화수소산 처리하면 더욱 탈알루미늄되어 감소되었다. 이 Lewis 산점의 산량 증가는 FM_{17.0} 또는 FM_{17.5}에서 최대 활성을 보이는 것과 상관 관계가 있음을 알 수 있다. 즉 탄화수소의 분해 반응에서 초기에 반응은 Brönsted산점에서 주로 일어나지만 Lewis산점에서 수소 전달반응과 환화반응에 의해 향상되기 때문에 Lewis산점의 산량 증가는 분해 활성을 증가시킨다[21]. 결론적으로 모더나이트상에서 큰 분자인 TPM의 분해활성은 중세공과 미세공이 잘

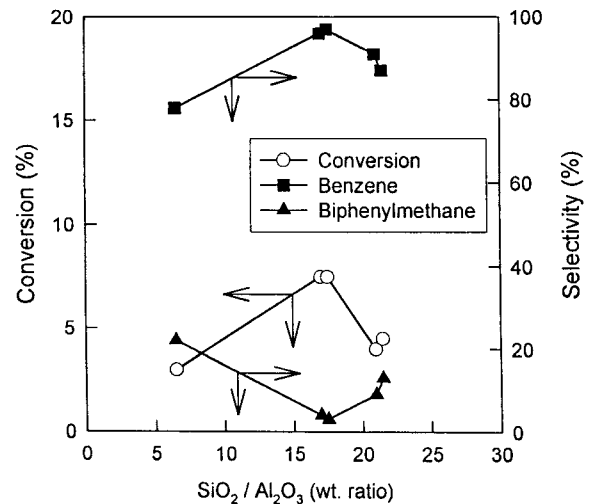


Fig. 3. Conversion and selectivity obtained from catalytic cracking of triphenylmethane on the mordenites treated by HF (Reaction temperature : 400°C, WHSV : 2.8 hr⁻¹).

발달된 세공구조와 Lewis 산량이 큰 경우가 우수하였다.

Fig. 3은 변형된 모더나이트상에서 TPM 분해반응하여 얻은 생성물도 하나의 링구조인 벤젠과 벤젠링이 두 개인 biphenylmethane의 선택성을 나타내고 있다. 미세공 구조를 가진 변형된 모더나이트들은 TPM이 1차 분해하여 생성되는 biphenylmethane보다는 이를 다시 분해하여 생기는 벤젠의 선택성이 모든 시료에서 월등히 우수하였다. 변형된 모더나이트중 산량은 크지만 중세공이 발달하지 않은 SM_{6.5}는 중세공이 발달한 모더나이트보다 작은 분자인 벤젠의 선택성이 높았다. 이는 중세공이 발달하지 않은 SM_{6.5}의 경우 촉매의 표면에서 TPM이 1차 분해되어 생성된 biphenylmethane이 다시 모더나이트의 세공내부로 확산하지 못하여 더 이상 분해되지 않아 biphenylmethane의 선택성이 높은 것으로 생각된다. 그러나 중세공이 발달하고 Lewis 산량이 큰 FM_{17.0}과 FM_{17.5}에서는 TPM이 1차 분해되어 생성된 biphenylmethane이 세공내부로 확산하여 세공 내부에서 2차 분해되어 벤젠이 생성되기 때문에 벤젠의 선택성이 높은 것으로 생각된다. 더욱 불화수소산처리된 FM_{21.0}과 FM_{21.5}상에서는 벤젠의 선택성은 감소하고 biphenylmethane의 선택성이 다시 증가하였다. 이는 중세공에서 1차 분해된 biphenylmethane이 Table 1의 모더나이트 미세공 막힘에 의해 세공내부로 확산하지 못하였고 또한 Fig. 2의 산량 감소로 2차 분해반응이 미약하게 일어난 것으로 생각된다.

중질유와 같이 반응물의 분자크기가 크고 다양한 반응물질에 의해 크기 분포가 넓으면 촉매의 세공경 분포도 크고 넓어야 하기 때문에 촉매가 두개 이상의 세공구조를 가진 것이 유리한 것으로 연구되었다[2]. 이와 같은 세공 구조를 갖기 위해 미세공 구조인 제올라이트외에 중세공 구조의 형성이 용이하고 저급 중질유의 분해 활성이 우수한 활성 알루미늄을 본 연구에 선정하였다. 이 알루미늄은 상이한 세공 구조를 갖게 pH가 낮은 경우인 7과 높은 경우인 9에서 제조하였다[19]. 알루미늄상에서 TPM의 분해활성과 생성물의 선택성은 Table 3에 나타냈

Table 3. Conversion and Selectivity Obtained from Cracking of Triphenylmethane on the Alumina (Reaction Temperature : 400°C, WHSV: 2.8 hr⁻¹)

Preparation Condition	Conversion(%)	Selectivity(%)	
		Benzene	Biphenylmethane
pH 7	1.68	17.26	82.74
pH 9	2.76	16.30	83.70

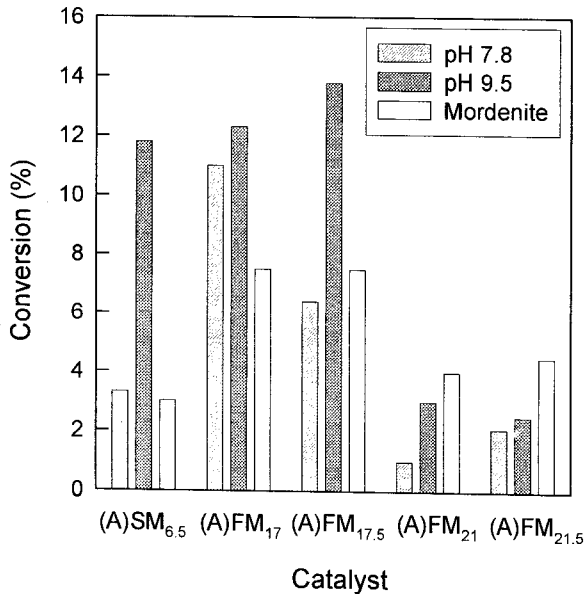


Fig. 4. Conversion obtained from cracking of triphenylmethane on the catalysts containing mordenites treated by HF(Reaction temperature : 400°C, WHSV : 2.8 hr⁻¹).

다. 전화율은 Fig. 3에 나타난 변형된 모더나이트보다는 월등히 작았다. 알루미나상에서 전화율은 넓은 중세공경 분포를 가진 pH 9에서 제조한 경우가 낮은 pH인 7에서 제조한 것보다 높았다[19]. 알루미나상에서 생성된 벤젠과 biphenylmethane의 선택성은 biphenylmethane이 벤젠보다 높은 것으로 Fig. 3에 나타난 변형된 모더나이트상에서 얻은 생성물의 선택성과는 역 관계를 나타내고 있다. 이는 중세공경 구조인 알루미나에서는 TPM가 1차 분해반응되어 큰 분자인 biphenylmethane로 주로 생성됨을 알 수 있었다.

3.3. 혼합촉매상에서 TPM의 분해반응

Fig. 4는 변형된 모더나이트와 알루미나를 pH 7.8과 pH 9.5에서 혼합한 촉매상에서 TPM 분해반응하여 얻은 전화율을 나타냈고 이들과 Fig. 3에 나타난 순수한 변형된 모더나이트상에서 얻은 전화율과 비교하였다. 혼합 촉매의 전화율은 pH 7.8에서 제조한 경우보다는 pH 9.5에서 제조한 경우가 높았다. 이는 Fig. 1에서 알 수 있듯이 pH 7.8에서 제조한 촉매가 pH 9.5에서 제조한 혼합촉매가 중세공용적이 컸고 Lee 등[19]의 연구에서 알 수 있듯이 세공경이 크고 넓은 중세공경 분포를 가졌다. 또

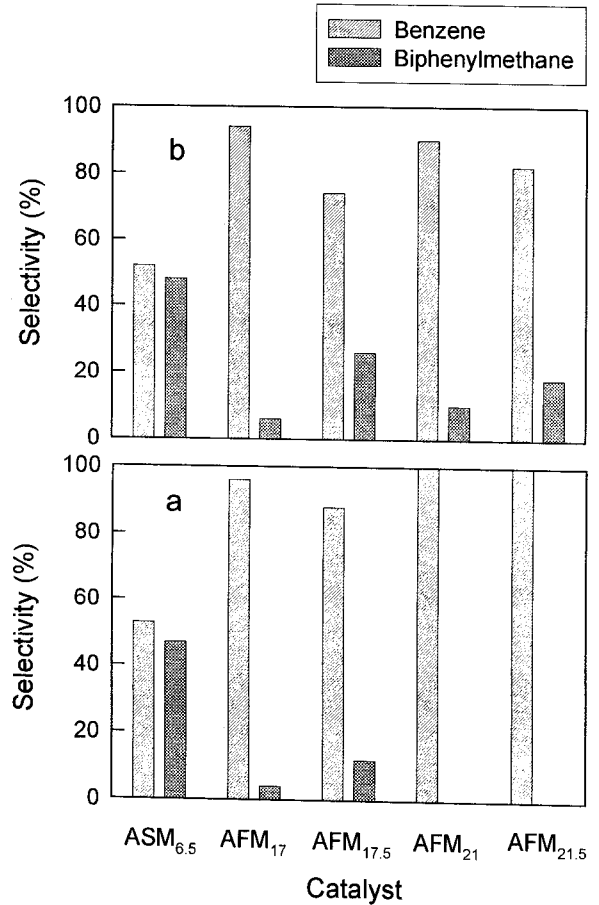


Fig. 5. Selectivity of benzene and biphenylmethane obtained from catalytic cracking of triphenylmethane on alumina mixed at pH 7.8(a) and pH 9.5(b) with mordenites treated by HF(Reaction temperature : 400°C, WHSV : 2.8 hr⁻¹).

한 Table 2에서 산 강도가 pH 7.8보다는 pH 9.5에서 제조한 혼합 촉매가 높았다. 따라서 혼합 촉매상에서 큰 분자인 TPM의 분해 활성은 세공내부로의 확산이 용이하고 산강도가 큰 pH 9.5에서 제조한 혼합촉매가 pH 7.8에서 제조한 촉매보다 높은 것으로 생각된다. 모더나이트중 높은 전화율을 나타낸 FM_{17.0}과 FM_{17.5}을 알루미나와 혼합한 AFM_{17.0}과 AFM_{17.5}의 전화율이 높게 나타났다. 이는 분해 활성이 모더나이트의 성질이 지배적임을 알 수 있다. 즉 Fig. 3에서 알 수 있듯이 순수한 모더나이트에서 미세공경과 중세공경이 발달되고 산량이 큰 경우가 우수한 분해 활성을 얻었다. 이와 같은 결과는 Lee[18]의 연구인 진공가스유(VGO)의 분해활성에서와 유사한 경향을 보이고 있다.

순수한 모더나이트와 이를 알루미나에 혼합한 촉매상에서 TPM 분해반응하여 얻은 전화율을 비교하였다. 모더나이트를 탈알루미늄하여 실리카/알루미나 비가 17.5인 FM_{17.5}까지는 이들을 알루미나와 혼합한 촉매가 순수한 모더나이트보다 전화율이 높게 나타났으나, 모더나이트의 실리카/알루미나 비가 21.0 이상에서는 혼합촉매가 순수한 모더나이트보다 낮은 전화율을 나타내었다. 전자의 경우는 혼합촉매의 알루미나 중세공에서 반응 물질인 TPM이 1차 분해하고 다시 모더나이트의 세공에

서 2차 분해되는 것으로 알루미늄이나 모더나이트가 적절한 분해 역할을 하는 것으로 생각된다. 그러나 후자의 경우는 분해활성이 낮은 모더나이트를 알루미늄과 혼합함으로써 알루미늄에서 1차 분해된 반응 물질이 활성의 주역할을 하는 모더나이트에서 다시 분해되지 못하기 때문에 낮게 나타난 것으로 생각된다. 혼합촉매의 모더나이트 함량은 35%로 순수한 모더나이트보다 모더나이트의 함량이 월등히 작지만 전화율이 더 높거나 비슷하게 나타났다. 이는 Table 1에 나타난 BET 비표면적과 세공용적에서 알 수 있듯이 순수한 모더나이트의 비표면적은 500 m²/g 정도로 높고 이를 알루미늄과 혼합한 촉매는 300 m²/g 정도로 낮았지만 중세공용적은 혼합촉매가 순수한 모더나이트보다 월등히 컸고 특히 Fig. 1에서의 중세공경/미세공경 용적의 비가 혼합촉매가 월등히 큰 것으로 중세공경이 많았다. 또한 Lee[18]의 연구에서 혼합한 촉매의 탈착 세공경분포는 전처리된 모더나이트의 중세공인 4 nm 외에 알루미늄 세공인 5 nm와 6.5 nm 정도의 크고 넓은 중세공경이 형성되었다. 따라서 넓은 중세공경 분포를 가진 알루미늄과 미세공경을 가진 모더나이트를 혼합함으로써 큰 반응물질에 대한 단계적인 분해반응을 할 수 있기 때문에 혼합 촉매에서 모더나이트의 함량이 적어도 우수한 분해활성을 가졌다.

pH 7.8과 pH 9.5에서 제조한 혼합촉매상에서 TPM의 분해반응 경로를 알아보기 위해 반응생성물인 벤젠과 biphenylmethane의 선택성을 Fig. 5의 a와 b로 구분하여 나타냈다. 두 경우의 혼합촉매에서 미세공이 대부분인 SM_{6.5}를 알루미늄과 혼합한 ASM_{6.5}는 알루미늄의 중세공에서 1차 분해된 biphenylmethane이 모더나이트의 세공내로 확산이 어려워 2차 분해되지 못하기 때문에 biphenylmethane의 선택성이 높았다. 그러나 모더나이트의 중세공이 발달한 FM을 알루미늄과 혼합한 AFM 상에서는 biphenylmethane의 선택성이 낮았고 biphenylmethane이 모더나이트 중세공에서 다시 분해하기 때문에 벤젠의 선택성은 월등히 높았다. pH 9.5에서 제조한 혼합 촉매(b)가 pH 7.8에서 제조한 혼합 촉매(a)보다 Fig. 1에서 나타난 많은 중세공경 용적과 Lee 등[19]의 연구에서의 넓은 중세공경 분포를 가져 벤젠보다 큰 분자인 biphenylmethane의 선택성이 컸다.

4. 결 론

반복적인 불화수소산처리한 모더나이트와 이를 알루미늄과 혼합한 촉매상에서 벤젠링을 3개 가지고 있는 TPM을 분해반응하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

모더나이트를 불화수소산처리하여 중세공이 발달한 경우가 중세공이 발달하지 않은 경우보다 전화율과 TPM의 2차 분해 생성물인 벤젠의 선택성이 높았다. 그러나 모더나이트의 지나친 탈알루미늄은 산량 감소뿐만 아니라 미세공 막힘에 의해 전화율과 벤젠의 선택성이 감소하였다. 따라서 최대의 분해 활성과 벤젠 선택성은 모더나이트의 중세공이 발달된 실리카/알루미늄 비가 17정도였다.

변형된 모더나이트와 알루미늄을 혼합한 촉매에서 분해활성은 pH 7.8에서 제조한 경우보다 pH 9.5에서 제조한 경우가 우수하였고 모더나이트의 실리카/알루미늄 비가 17정도인 것을 알루미늄에 혼합한 경우가 우수하였다.

감 사

이 연구는 한국과학재단 지정인 포항공과대학의 RCCT의 재정지원으로 연구를 수행하였습니다. 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Biswas and I. E. Maxwell, *Appl. Catal.*, **63**, 197(1990).
2. R. J. Bertolacini, L. C. Cutberlet, D. K. Kim and K. K. Robinson, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, **23**, 1(1978).
3. C. J. Stiegel, R. E. Tischer and L. M. Polinski, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 330(1986).
4. J. Shimura, Y. Shiroto and C. Takeuchi, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 330(1986).
5. J. Biswas and I. E. Maxwell, *Appl. Catal.*, **63**, 197(1990).
6. F. Raatz, E. Freund and C. Marcilly, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79**, 229(1983).
7. P. C. Van Geem, K. F. M. Scholle, G. P. M. van der Velden and W. S. Veeman, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1585(1988).
8. F. Goovaerts, E. F. Vansant and J. Pillepaerts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **85**, 3675(1989).
9. A. K. Ghosh and R. A. Kydd, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **27**, 539(1985).
10. V. R. Choudhary, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**, 12(1997).
11. S. Jaras, *Appl. Catal.*, **2**, 207(1982).
12. J. Biswas and I. E. Maxwell, *Appl. Catal.*, **58**, 1(1990).
13. P. B. Weisz, *Pure & Appl. Chem.*, **52**, 2091(1980).
14. A. Corma, J. B. Monton, and A. V. Orchilles, *Appl. Catal.*, **16**, 59(1985).
15. P. A. Jacobs, and M. Tielen, in *Proceedings of the 8th International congress on Catalysis*, Berlin, July 2-6, 1984, **Vol. IV**, Verlag Chemie, Weinheim, p. 357, 1984.
16. F. Hernandez, L. Moudafi, F. Fajula, and F. Figueras, in *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis*, Berlin, July 2-6, 1984, **Vol. II**, Verlag Chemie, Weinheim, p. 447, 1984.
17. D. M. Nace, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **2**, 203(1970).
18. K. H. Lee, Ph. D. Dissertation, Hanyang Univ., Seoul, Korea(1996).
19. K. H. Lee and B. H. Ha, *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 28(1996).
20. 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).
21. J. Abbot and F. N. Guerzoni, *Appl. Catal.*, **85**, 173(1992).