

양이온 교환된 Faujasite 형 Zeolite 촉매에서의 1-Butene 의 반응

全學濟·洪龍基*

한국과학원 화학 및 화학공학과

(1976. 11. 20 접수)

Reaction of 1-Butene on Cation-Exchanged Faujasite Type Zeolite Catalysts

Hakze Chon and Yong-Ki Hong*

Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea

(Received Nov. 20, 1976)

요약. 고령토를 사용하여 합성한 faujasite 형 zeolite 를 Zn^{2+} , La^{3+} , $H^+(NH_4^+)$ 로 양이온 교환하고 Na-, Zn-, La-, 및 H-faujasite 의 1-butene 의 분해 및 이성화반응에 대한 촉매활성을 조사하였다.

1-Butene \rightarrow 2-butene 반응은 강한 산점이 별로 없는 zeolite 에서도 쉽게 일어난다. Isobutene 생성에 대한 활성은 $La > H > Zn > Na$ -faujasite 의 순으로 La-faujasite 가 가장 컸다. Propylene 생성에 대한 활성도 같은 경향을 나타냈으나 여기서는 La-와 H-faujasite 의 활성이 거의 같은 정도이었다.

본 실험결과를 보면 zeolite 의 산성도(산의 강도 및 량)는 1-butene 의 분해 및 이성화 반응에 대한 활성과 직접적인 관계가 있는 것 같다.

ABSTRACT. Faujasite type zeolite synthesized from kaolin minerals was cation-exchanged and the catalytic activities of Na-, Zn-, La-, and hydrogen-faujasites for 1-butene cracking and isomerization were studied. 1-Butene \rightarrow 2-butene took place readily even on zeolites having no strong acid sites.

The order of activity for isobutene formation was $La > H > Zn > Na$ -faujasite, La-faujasite showing much higher activity. The same trend was observed for propylene formation except that both La- and H-faujasite showed comparable activity. The results seem to indicate that the activities for 1-buten cracking and isomerization on zeolite are directly related to the strength and concentration of the acid sites on zeolites.

1. 서 론

Zeolite 의 촉매합성과 산성과의 관계를 논하는데 있어서는 산량 뿐만 아니라 산강도도 고려되어야 할 것이다.

1-Butene \rightarrow 2-butene 반응은 비교적 약한 산점에 의해서도 진행되는 반면 1-butene 분해반응 같은 경우에는 강한 산점이 요구될 것이라 생각된다. 본 연구에서는 탈알루미늄한 고령토를 silica 원으로 해서 faujasite 형 zeolite 를 합성하고 몇가지의 이온교환된 제올라이트를 촉매시료

*Present address: Chon Engineering Co., Seoul, Korea

로해서 이온교환에 의한 zeolite의 산성도 변화에 따른 촉매활성의 변화를, 1-butene의 이성화 및 분해반응에 대해 조사해 보고자 한다.

2. 실험

Silica 원으로서 탈알루미늄한 고령토, alumina 원으로서 수산화알루미늄을 사용하여 95°C에서 NaOH 용액으로 처리하여 faujasite형 zeolite를 합성하였다. Faujasite형 zeolite의 함량은 X선 회절 분석과 cyclohexane 흡착법에 의해서 결정했다. 본 실험에서는 60%의 faujasite순도를 가진 것을 촉매시료로 사용하였다. 나머지는 무정형 silica-alumina, zeolite B (species P라고도 함) 및 약간의 quartz이었다. 액체질소 온도에서의 질소흡착 등온선으로부터 얻은 BET 표면적은 360 m²/g이었다.

Zn 및 La-Zeolite 촉매는 Na형 zeolite를 ZnCl₂ 및 LaCl₃ 수용액에서 이온교환하여 얻었고, H형 zeolite 촉매는 일단 NH₄Cl 수용액에서 NH₄⁺ ion으로 교환한 후 400°C에서 가열 탈암모니아 함으로서 얻었다. 이온교환에 사용한 ZnCl₂, LaCl₃ 및 NH₄Cl의 양을 조절하여

ion 교환도가 다른 zeolite 촉매를 얻었고, ion 교환도는 화학분석에 의해서 결정하였다.

촉매활성 측정은 마이크로반응 장치로 pulse 방법에 의해 실험하였다. Fig. 1은 micro-catalytic reactor, gas sampling 장치와 gas chromatograph로 구성되어 있는 반응장치를 나타내고 있다. 1-Butene은 Matheson C. P.를 사용했으며, carrier gas는 He(99.995%)를 사용하였다.

Reactor는 주위에 원통형 heater를 가진 O. D. 1/4 inches의 stainless steel로 되어 있었다. 촉매는 0.5 g의 시료를 직경 1.6 mm 길이 4.4 mm의 pellet를 만들어 사용하였다. 촉매는 반응기에 촉매를 넣고 30 ml/min의 He 흐름중에서 3 시간동안 450°C로 가열하여 활성화시켰다. Gas chromatograph의 분리 column은 O. D. 1/4", 길이 10 ft의 dioctylphthalate 20%, chromosorb W 60/80 mesh column를 사용하였고 column 온도는 28°C로 하였다.

3. 결 과

반응생성물은 C₁~C₂, propylene, isobutene,

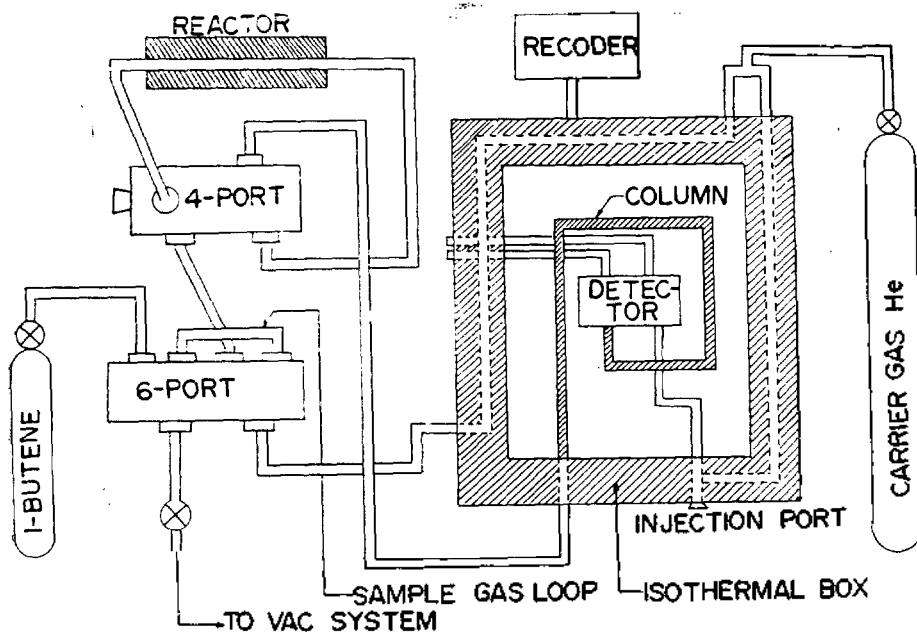


Fig. 1. Schematic diagram of reactor system.

1-butene, 2-butene, C₅로 구분하여 전체 생성물에 대한 각 성분의 몰%를 계산하였다. Reactor에 촉매를 넣지않은 blank test에서는 전 온도 범위에서 아무런 반응이 일어나지 않았다.

Table 1은 시료 Na-faujasite에서의 반응생성물의 분포를 나타낸다. Table 1을 보면 Na제올라이트에서는 propylene, isobutene, C₅가 거의 생성되지 않았다. Fig. 2는 시료 La-faujasite에서의 이온교환율, 반응온도에 따른 반응생성물의 분포를 나타낸다. Fig. 2에서 보면 1-butene의 몰분율은 반응온도, 이온교환율에 별로 크게 영향을 받지 않고 거의 일정한 값을 유지

하고 있는데 비해서, 2-butene은 반응온도가 높을수록, 이온교환율이 증가할수록 총 생성물중의 몰분율이 급격히 줄고 대신 propylene, isobutylene의 몰분율이 증가한다.

Fig. 3은 이온교환율에 대한 propylene의 생성을 나타내고 있다. Propylene 생성에 대한 활성은 La-faujasite~H-faujasite>Zn-faujasite 순으로 볼 수 있으나, isobutene 생성때와 같은 현저한 차이는 볼 수 없고 반응온도가 올라감에 따라 propylene 생성이 증가하고 있다.

Zn-faujasite에서는 이온교환율이 증가함에 따라서 거의 직선적으로 증가하고 있고 H-및 La-faujasite인 경우에도 이온교환율이 40% 정도까지는 거의 비례해서 증가하는 추세를 보이고 있다. C₁, C₂의 생성은 대부분의 경우 극히 미량이었다.

Fig. 4는 이온교환율에 따른 isobutene의 생성을 나타낸다. Isobutene 생성에 대한 활성은 La-faujasite>H-faujasite>Zn-faujasite 순으로 되어있다. Zn-faujasite는 La- 및 H-faujasite에 비해 그 활성이 현저하게 떨어지고 또한 이온교환율에 따라 거의 직선적으로 증가하고 있다.

La-faujasite에 있어서는 약 20%의 이온교환시 부터 급격한 증가를 나타내어 50% 이온교환점을 고비로 하고 있고, H-faujasite인 경우에는, 약 30% 이온교환시 부터 크게 증가하고 있는 추세를 나타내고 있다. 이는 반응온도가 300°C인 경우 가장 뚜렷하게 나타나 있다. 반응온도가 450°C인 경우에는 3가지 모두 이온교환율에 따라 거의 직선적인 증가를 보여주고 있다.

활성이 가장 높은 La-faujasite에서 보면 반응

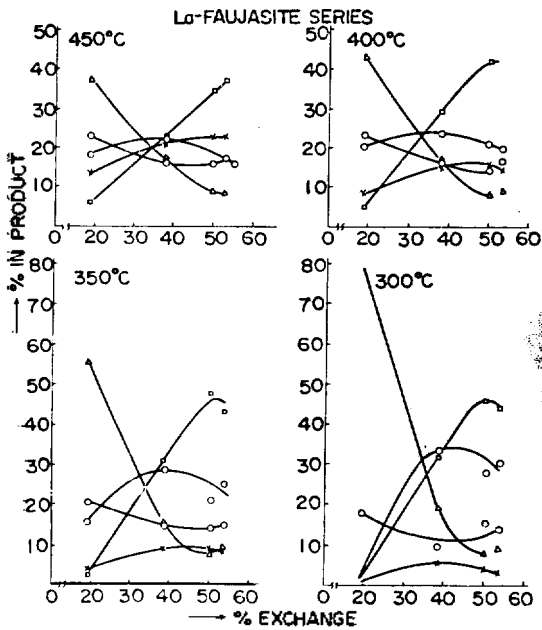


Fig. 2. Products distribution vs. degree of cations-exchange.

x: C₁, C₂; □: propylene; □: isobutene; ○: 1-butene; △: 2-butene; ●: C₅.

Table 1. Product distribution of 1-butene reaction on Na-faujasite.

Rxn. Temp., °C	Mole %					
	C ₁ -C ₂	Propylene	Isobutene	1-Butene	2-Butene <i>trans</i> , <i>cis</i>	C ₅
450	—	—	—	23.5	42.3 34.2	—
400	—	—	—	23.8	41.2 35.0	—
350	—	—	—	23.1	41.8 35.2	—
300	—	—	—	32.5	32.2 25.4	—

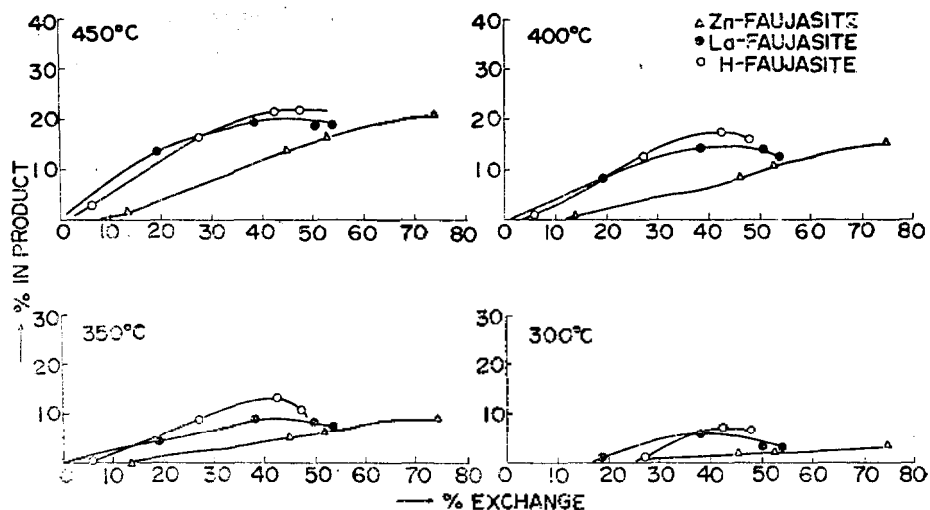


Fig. 3. Formation of propylene (%) vs. degree of cations-exchange.

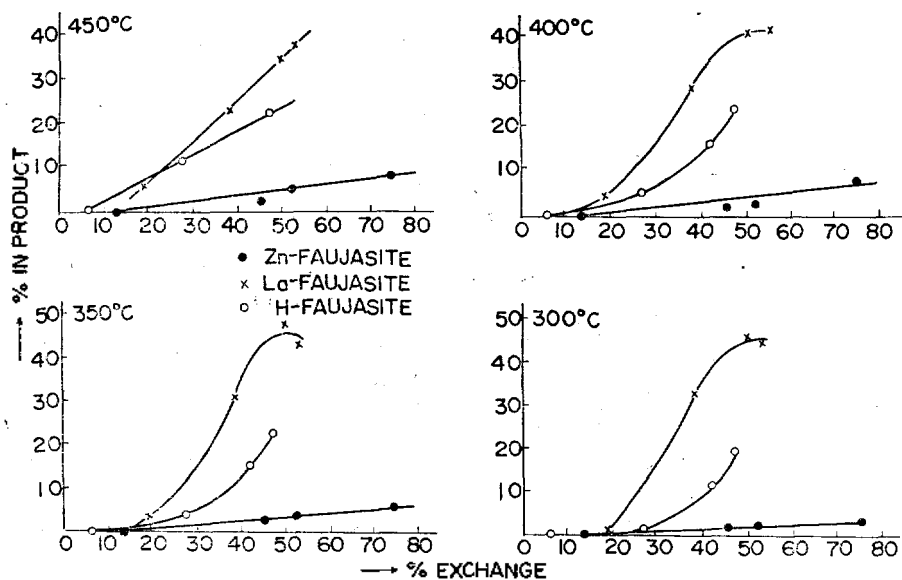


Fig. 4. Formation of isobutene (%) vs. degree of cations-exchange.

온도가 높을 수록 C_5 의 생성은 isobutene의 생성과 더불어 감소되고 있는 반면에 propylene의 생성은 증가하고 있다.

4. 고 찰

Carbonium 이온을 포함하는 산촉매 반응에서 zeolite 촉매의 활성은 산점의 Brönsted 산으로

서의 성질에 의해서 크게 좌우된다고 말하고 있다. 원래 Na형 zeolite는 강한 산점을 갖고 있지않아, 별로 큰 산촉매로서의 활성을 나타내지 않는다. 그러나 Na zeolite의 Na^+ 이온 대신 2가나 3가 양이온 혹은 H^+ 로 치환시키면 강산점이 형성되고 산촉매로서의 활성을 크게 나타내게 된다^{1~4}.

Table 1에서 보는 바와 같이 Na-faujasite에서는 propylene 및 isobutene의 생성을 보지 못한 것은 Na-faujasite 표면에는 강한 산점이 별로 존재하지 않음을 나타내고 있다. 그러나 1-butene \rightarrow 2-butene 반응은 분자내의 수소이동반응으로 강한산점이 별로 없는 Na-faujasite에서도 쉽게 일어난다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응온도가 올라갈수록, 이온교환율이 증가할수록 2-butene의 %가 급격히 줄고 대신 propylene, isobutene의 양이 증가하는 점으로 미루어 보아 이들 생성이 2-butene을 거쳐서 이루어지지 않나 생각된다.

Isobutene 및 propylene 생성에 대한 활성이 La-faujasite > Zn-faujasite인 사실은 일반적으로 다가금속 이온으로 교환된 zeolite의 많은 반응에 대한 산촉매로서의 활성이 3가금속 > 2가금속-zeolite인 사실과 일치한다. H-faujasite는 그 산량이 다가금속 이온교환-faujasite보다 크나, La-faujasite에는 H-faujasite보다 더 강한 산점을 가지고 있어⁵ isobutene 생성에 대한 La-faujasite의 활성이 큰 것이 아닌가 본다. 또한 H-faujasite에서 silica/alumina mole 비가 낮을 때는 zeolite 구조가 파괴되기 쉬워 산점의 감소를 볼 수 있는 가능성도 있지 않나 본다.

La-faujasite나 H-faujasite에 있어서 이온교환율이 낮을 때 활성이 나타나지 않는 것은, 이온교환율이 낮을 때는, 교환된 아온들이 주로 분자가 쉽게 접근할 수 없는 hexagonal prism 내에 있는 S_I 자리나 sodalite cage내 자리를 우선적으로 차지하기 때문이라고 본다.

Zn-faujasite에서는 이온교환율에 따라 거의 직선적으로 증가하고 있는 것은 아마도 이온교환된 양이온의 대부분이 쉽게 접근할 수 있는 표면에 존재하고 있기 때문에 아닌가 본다. Zn-faujasite에서 Zn²⁺은 분자가 비교적 접근하기 어려운 S_I 자리 보다는 S_{II}형의 자리를 우선적으로 차지한다고 한다⁸.

활성이 큰 La-faujasite에서 보면 반응온도가 높을수록 isobutene 대신 methane 및 propylene

의 생성이 많아지는 것은 methane 및 propylene의 생성이 C₄의 직접분해로 이루어진다고도 볼 수 있다. C₁의 양이 propylene의 양보다 적은 것은 분해반응에서 생성된 methyl radical 또는 carbonium ion이 곧 C₄와 반응 C₅의 생성을 이루고 있지 않나 생각된다.

한편 4-¹³C-but-1-ene를 사용한 탈양이온 zeolite에서의 1-butene의 분해 및 dimerization 반응연구에서 Weeks와 Bolton⁹은 일단 oligomer가 생성되어 oligomer가 분해 생성물로 변하여 가는 가능성을 배제할 수 없다고 하였다.

본 실험으로부터 1-butene의 분해 및 이성화 반응의 mechanism에 대해서는 어떠한 결론을 지을수는 없으나, 분해 및 이성화 반응에 대한 활성은 양이온 교환에 따른 산량과 산강도의 변화와 직접적인 관계를 가지고 있음을 보여주고 있다.

인 용 문 헌

1. P. E. Pickert, J. A. Rabo, E. Dempsey and V. Schomaker, Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, P. 714 (1964).
2. J. W. Ward, *J. Phy. Chem.*, **72** (12), 4211, (1968).
3. J. W. Ward, *J. Catalysis*, **10**, 34 (1968).
4. J. B. Uytterhoeven, P. Jacobs, J. Makay, R. Schoonheydt, *J. Phy. Chem.*, **72**(5), 1768 (1968).
5. M. Ikemoto, K. Tsutsumi and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1330 (1972).
6. A. P. Bolton and M. A. Lanewala, *J. Catalysis*, **18**, 154 (1970).
7. D. H. Olson, G. T. Kokotailo and J. F. Charnell, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 305 (1968).
8. T. I. Barry and L. A. Lay, *J. Phy. Chem. Solids*, **27**, 1821 (1966); **29**, 1935 (1968).
9. T. J. Weeks, Jr. and A. P. Bolton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. (1)*, **70**(9), 1976, (1974).