

Pd-Zeolite Y 촉매에서의 *n*-Butane의 반응

全學濟 · 吳承模

한국과학원 화학과

(1979. 3. 10 접수)

Reactions of *n*-Butane of Pd-Zeolite Y Catalyst

Hakze Chon and Seung Mo Oh

Department of Chemistry, The Korea Advanced Institute
of Science, Seoul, Korea

(Received March 10, 1979)

요 약. Ca^{2+} , La^{3+} , NH_4^+ 등으로 양이온을 교환하거나, 알루미늄을 추출한 합성 zeolite Y에 팔라듐을 담지시켜, 촉매산성도 및 담지된 금속의 유효표면적을, *n*-butane의 분해반응에서 촉매활성과 관련지어 조사하였다.

암모니아의 TPD(Temperature Programmed Desorption) 실험에 의하면 $\text{NaY} < \text{CaY} < \text{LaY}$ 순으로 강한 산점의 양이 많아졌으며, 알루미늄 추출로 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 커질 수록 전체산점의 양은 감소되었으나, 강한 산점의 양은 증가되었다. CO의 화학흡착으로 측정된 담지금속의 유효표면적은 산성도가 큰촉매에서 비교적 컸다.

n-Butane의 zeolite 촉매에서의 반응은, 촉매의 산성도와 금속성분의 유효표면적에 관계되나, 전하율이 측정된 범위내에서의 유효표면적에 비례하므로 금속성분에 의한 탈수소반응이 중요한 단계로 생각된다.

ABSTRACT. The effect of acidity and the metal surface area of the Pd loaded zeolite catalysts prepared from Ca^{2+} -, La^{3+} -, NH_4^+ - exchanged Y and dealuminated HY was studied for the reaction of *n*-butane.

The amount of strong acid site determined by the temperature programmed desorption of ammonia increased in the order $\text{NaY} < \text{CaY} < \text{LaY}$. Total amount of acid site decreased with increasing degree of dealumination, but the portion of strong acid site increased with increasing $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio. The effective metal surface area determined by the CO adsorption technique was large for those zeolite catalysts having strong acidity.

It was found that conversion of *n*-butane was strongly dependent on the acidity and the effective metal surface area of the catalysts. The fact that the conversion of *n*-butane was proportional to the effective metal surface area suggests that the dehydrogenation by metallic component is the primary step in the reaction of *n*-butane.

서 론

금속성분과 산점이 있는 이중기능 촉매에서 파라핀은 금속성분에 의해 올레핀이 되고, 이어 산점에서 분해 및 이성화 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.¹

양이온 교환된 faujasite 형 zeolite 촉매에서 1-butene의 분해 및 이성화 반응은 촉매의 산성도에 크게 의존되고², 또한 전이금속이 담지된 zeolite 촉매에서 소량의 1-butene이 있는 경우, *n*-butane의 반응이 촉진되었으며³, Ni 및 Pd-zeolite Y에서 *n*-butane의 분해반응은 수소에 의한 환원도 및 금속성분의 종류에 따라 전화율과 생성물 분포가 다르다. *n*-Butane의 반응에 대해서는 금속성분에서 일단 탈수소되어 분해, 이성화 및 수소화 크래킹 등의 반응이 진행되는 것으로 설명했다.⁴

본 연구에서는 양이온 교환과 탈알루미늄으로 산성도를 바꾼 zeolite Y에 일정량의 팔라듐을 담지시켜 촉매의 산성도를 암모니아의 TPD (Temperature Programmed Desorption) 방법에 의해 측정하고, 금속의 유효표면적은 CO 흡착방법으로 측정하여, 이를 *n*-butane의 촉매반응에서의 전화율과 생성물 분포에 관련시켜 고찰하였다.

실 험

본 실험에서 사용한 zeolite Y는 colloidal silica sol(Nissan Kagaku, Snow-TEX), sodium aluminate 및 NaOH의 반응 혼합물로부터 합성한 것이다. 0.1N의 CaCl₂, LaCl₃, NH₄Cl, 및 Pd(NH₃)₄Cl₂ 용액으로 합성된 NaY의 양이온을 교환하였다.

알루미늄은 Soxhlet 장치로 1~2주 동안 H₂EDTA를 공급하면서 환류 가열하여 추출하였다. X-선 회절분석은 Diano XRD-8000 Spectrometer로 CuK α , 35 KV, 30 mA, time constant 2, chart speed 1°/min 조건에서 측정하였다. 성분분석은 실리카와 작열감량은 중량분석으로, Pd²⁺는 DMGO에 의한 중량분석, 기타는 EDTA로 측정하였다.

촉매의 산성도 측정을 위하여 승온에 따른 암모니아의 탈착곡선을 측정, 산 강도에 따른 상대적인 산점의 분포를 얻었다. 암모니아의 승온 탈착실험은 마이크로반응장치를 이용, 400 °C에서 3시간 진공으로 배기 활성화시킨 zeolite 촉매에, 실온에서 암모니아를 흡착시켰다. 이를 400 °C까지 10°C/min 속도로 승온하던서, 탈착되는 암모니아를 gas chromatograph로 측정하여, 암모니아 탈착곡선을 구하였다.

Pd(NH₃)₄²⁺로 양이온이 교환된 zeolite를 500 °C에서 3시간 가열하여 암모니아를 제거하였고, 20 ml/min의 수소기류중에서 300 °C로 가열하여 환원된 Pd-Y를 얻었다. 담체에 담지된 금속의 유효표면적 측정은 CO나 수소등의 금속에 대한 선택적 화학흡착을 이용하여 측정할 수 있다.⁵ 본 실험에서는 환원된 Pd-Y 촉매에 일정량의 CO를 pulse로 촉매층을 통과시켜 남은 양을 gas chromatograph로 측정 흡착량을 구하였다. 금속이 담지되지 않은 zeolite에서의 흡착량을 측정하여 보정하였다.

n-Butane과 1-butene의 촉매반응은 gas chromatograph가 부착된 마이크로반응장치를 이용하였으며, 분리 column으로는 20 wt. % DNP (Dinonyl phthalate) column (6 mm×10 ft)과 20 % Dimethyl Sulfolane column(6 mm×6 ft)을 연결 사용하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 NaY, CaY, LaY 및 HY_{5.2}(옆의 숫자는 SiO₂/Al₂O₃ 비를 나타냄) 그리고 Fig. 2은 HY_{5.7}, HY_{7.6} 및 HY_{10.2}의 암모니아 TPD 결과이다. 강한 산점에 흡착한 암모니아일수록 암모니아의 승온 탈착시 높은 온도에서 탈착될 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 NaY < CaY < LaY < HY 순으로 암모니아가 흡착되는 산점의 총량도 많았으며, 고온에서 탈착되는 강한 산점도 많아졌다. 또한 알루미늄을 추출할수록, 즉 SiO₂/Al₂O₃의 비가 커질수록 전체 산점의 수는 감소하나, 강한 산점의 양은 증가되었다.

금속이 담지되지 않고 강산점이 없는 NaY에서는 1-butene을 반응시키면 2-butene만이 생

성되었다 (Table 1).

NaY에는 TPD 결과에서 보는 바와같이 강한 산점이 있다. 따라서 1-butene에서 2-butene으로의 반응은 비교적 약한 산점에 의해서도 쉽게 진행되고, 분해 이성화반응 등에는 강한 산점이 필요함을 볼 수 있다.²

C₁, C₃ 등 분해 생성물 및 isobutene 같은 이성화 생성물은 CaY < LaY 또는 HY_{5.2} < HY_{7.6} < HY_{10.2} 순으로 강산점의 양이 많아지는 촉매에서, 높은 수율을 보여주었다.

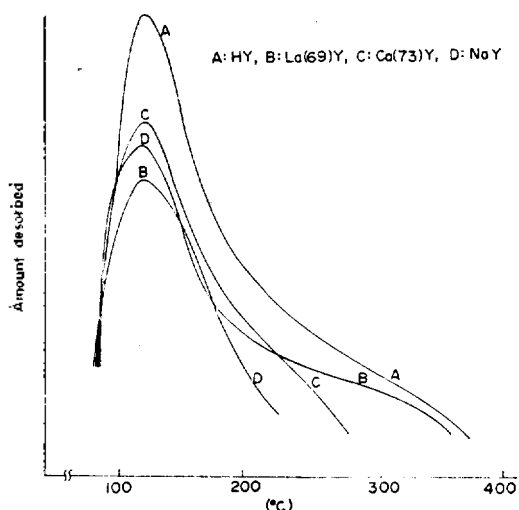


Fig. 1. TPD patterns of cation-exchanged zeolites.

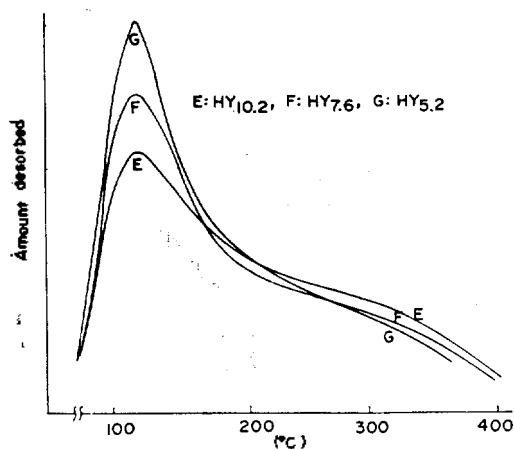


Fig. 2. TPD patterns of dealuminated zeolites.

Fig. 3는 여러 zeolite에 일정량의 Pd(4.17wt.%)를 담지시켜 300°C에서 10시간 환원한 촉매에서 금속의 유효표면적과 *n*-butane의 전환율의 관계를 나타내었다. 유효표면적은 HY의 경우 강산점이 많을 수록, 즉 SiO₂/Al₂O₃의 비가 클 수록 표면적이 컸다. 이는 zeolite에 전이 금속의 분산효과는 zeolite의 산성도에 크게 영향을 받고 HY에서는 강산점이 많을 수록 분산도가 좋은 것을 볼 수 있다. 이러한 사실은 고체산점이 환원되어 생성되는 금속의 미세결정과 강한 상호작용으로 미세결정이 커지는 것을 막아 높은 분산도를 보이는 것이 아닌가 본다.⁶ 양이온이 교환된 zeolite에서는 유효표면적 순서와 산성도와는 일치되지 않는 것이다. 양이온 교환 zeolite에서 산

Table 1. Formation of (C₁+C₂+C₃), isobutene and 2-butenes (as mole %) from 1-butene at 400°C.

Catalyst	Products		
	C ₁ +C ₂ +C ₃	Isobutene	2-Butenes
NaY	—	—	68.6
CaY	17.5	7.2	35.6
LaY	18.0	27.4	16.0
HY _{5.2}	18.6	23.2	16.9
HY _{7.6}	18.2	25.8	15.9
HY _{10.2}	14.7	30.1	15.0

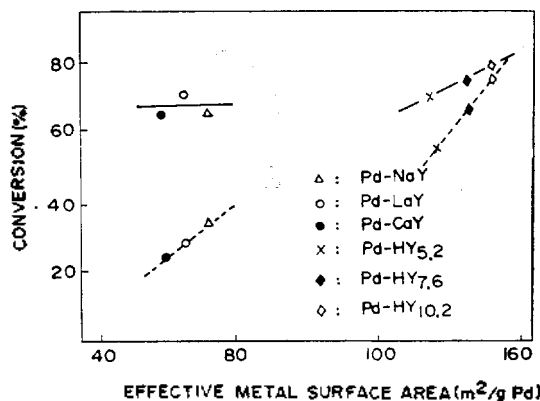


Fig. 3. Conversions of *n*-butane and 1-butene on Pd-zeolite Y catalysts vs. effective metal surface area. Reaction temp.: 300°C, - - -: *n*-butane, —: 1-butene.

Table 2. Formation of (C₁+C₂+C₃) and isobutene (as mole %) from 1-butene and n-butane.

Reactant	Catalyst	Product				
		C ₁ + C ₂ + C ₃	Isobutene			
		Reaction temp. (°C)	400	400		
1-Butene	Pd-NaY	16.9	16.2			
	Pd-La(73)Y	17.9	16.7			
	Pd-La(69)Y	33.5	21.1			
		Reaction temp. (°C)	300	400	300	400
n-Butane	Pd-NaY	3.2	30.3	2.5		
	Pd-La(73)Y	11.7	57.7	3.3	9.6	
	Pd-La(69)Y	17.4	60.6	7.7	5.5	

Table 3. Formation of (C₁+C₂+C₃) and isobutene (as mole %) from 1-butene and n-butane.

Reactant	Catalyst	Product				
		C ₁ + C ₂ + C ₃	Isobutene			
		Reaction temp. (°C)	400	400		
1-Butene	Pd-HY _{5.2}	29.3	17.8			
	Pd-HY _{7.6}	33.2	20.2			
	Pd-HY _{10.2}	36.9	23.3			
		Reaction temp. (°C)	300	400	300	400
n-Butane	Pd-HY _{5.2}	3.3	34.1	0.4	5.2	
	Pd-HY _{7.6}	5.2	47.7	1.3	5.4	
	Pd-HY _{10.2}	12.9	66.9	4.2	3.3	

성도의 순과 일치되지 않은 것은 처리에 따른 양이온의 이동, 특히 Pd(NH₃)₄²⁺의 환원으로 생성된 산점들의 영향때문으로 보인다.

n-Butane의 전화율은 금속의 유효표면적과 거의 비례하였다. Table 2와 Table 3에 보인 생성

물 분포를 보면 1-butene을 반응시키면 isobutene, C₃, 2-butene 등이 주로 생성되고, n-butane을 반응시키면 이성화물 보다 C₁과 C₃ 등 분해생성물이 많이 얻어졌다. 또한 C₁-C₃ 등 분해생성물은 산성도가 클 수록 그리고 금속의 유효표면적이 클 수록 증가하였다.

금속성분이 없는 zeolite 촉매에서도 산성도가 강하면 1-butene의 이성화 및 분해반응은 진행되나 n-butane은 금속성분이 있어야 하며, 전화율이 유효표면적에 비례하는 등 금속성분의 유효표면적에 크게 의존됨을 보여 주었다. 올레핀은 강산점에서 바로 반응하나, 파라핀은 탈수소능이 있는 금속성분이 있어 올레핀이 생성되어야 하는 것으로 생각된다.⁷

n-Butane의 반응생성물과 1-butene의 반응생성물이 다르고 n-butane에서 C₁, C₃ 등 분해생성물이 많이 나타났다. Ni-Y에서는 C₁만이 생성된다는 사실 등은⁴ 파라핀이 금속성분에서 탈수소될 때 흡착된 수소가 수소화크래킹(hydrocracking) 반응을 진행시키는 것으로 생각할 수 있다.

REFERENCES

1. J. Weitkamp and H. Schulz, *J. Catal.*, **29**, 361 (1973).
2. H. Chon and Y. K. Hong, *J. Korean Chem. Soc.* **21**, 89 (1977).
3. W. F. Pansing, *J. Phys. Chem.*, **69**, 392 (1965).
4. H. Chon and S. E. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **21**, 422 (1977).
5. T. A. Dorling and R. L. Moss, *J. Catal.*, **7**, 378 (1967).
6. G. D. Chukin *et al.*, Proc. 6th. Internat. Congr. on Catalysis, P.688, The Chemical Society, London, 1977.
7. N. J. Mials and P. B. Weisz, *U. S. Patent*, 3,280,212 (1970).