

吸着劑 및 觸媒로서의 제올라이트

하 백 현

한양대학교 공과대학 화학공학과

Zeolite as Adsorbents and Catalysts

Baik-Hyon Ha

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Hanyang University, Seoul 133, Korea*

要 約

최근 化學工業에서 利用되어온 吸着劑 및 觸媒로서의 제올라이트의 應用을 소개한다. 氣體 및 液體의 乾燥, 炭化水素의 分離와 精製를 그의 應用原理과 함께 강조하였다. 炭化水素의 接觸變換 즉 分解, 異性化, 改質, 水素-脫水素化, 알킬화, 水和-脫水등을 최근 연구 결과와 함께 소개한다.

Abstract

Applications of zeolites as adsorbents and catalysts which have been developed recently in chemical industry are reviewed. Drying of gases and liquids, separation and purification of hydrocarbons are emphasized together with the application principles. Catalytic transformation of hydrocarbon such as cracking, isomerization, reforming, hydro-dehydrogenation, alkylation, oxydation and hydro-dehydration are also presented following up the recent research works.

諸 論

吸着現象을 利用하여 원료중의 水分을 除去하기 위한 吸着劑는 종래에 Silica-gel, 활성알루미나 등의 親水性의 多孔質 物質이 應用 되어 왔다. 그런데 1954年 Linde社가 合成 Zeolite를 내놓으면서 부터 새로운 吸濕劑로서 Zeolite가 單

位操作의 乾燥에서 중요시 되기 시작하였고 이어 炭化水素의 分離, 公害處理 및 空氣의 酸素窒素의 分離등의 應用이 증가되게 되었다. 한편 Zeolite는 이온 교환에 의하여 강력한 固體酸을 형성하며 따라서 종래 Silica-Alumina 또는 이를 기본으로하는 2元機能觸媒의 대신으로 우수한 活性과 選擇性的 石油化學 觸媒로서 實用化되었고 계속 발전되어 가고 있다. 따라서 이러한

應用분야에 대하여 전보의 Zeolite의 構造와 性質에 이어 최근 연구 결과와 함께 종합하여 소개한다.

1. 吸着劑로서의 利用

1-1. 除濕劑

水分除去를 목적으로 사용할때는 주로 A型 Zeolite가 사용된다. Zeolite A는 Linde社가 개발한 것으로 交換되는 陽이온에 따라 細孔徑이 달라지며 NaA가 약 4Å, KA가 3Å 그리고 CaA가 5Å의 有效徑을 갖는다. 즉 Linde 社의 4A, 3A 및 5A는 각각 NaA, KA, CaA를 칭하는 것이다. faujasite에 속하는것으로서는 알미늄 함량이 큰 X가 吸着劑로 쓸수 있으나 10Å 전후의 細孔徑을 가지므로 水分과 함께 다른 不純物도 동시에 吸着하는 효과를 낸다. Zeolite X도 NaX (13X), CaX(10X)의 置換型이 있다.

이와같은 合成 Zeolite는 吸着劑로서 吸着塔에 充填하기 위하여 펠렛狀이나 비드狀으로 成型하여 사용하며 成型품은 不純物인 粘結劑를 가해서 제조되는 경우가 많다.

1-1-1. 吸濕特性

吸濕特性은 分子濾過作用 (Molecular Sieving)과 極性效果에 의한 選擇吸着으로 나뉜다.

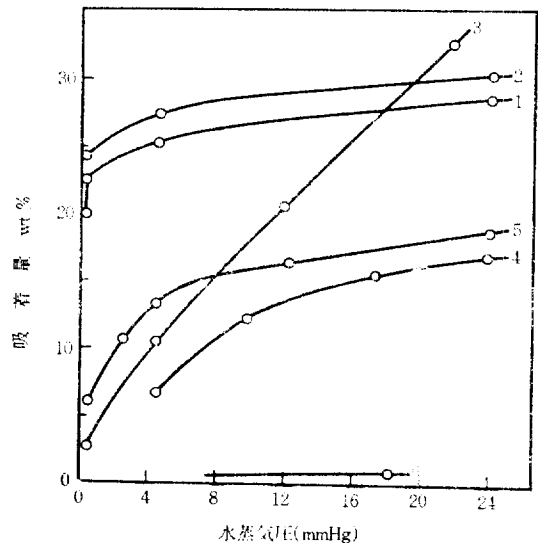
1-1-1a 分子濾過作用

Zeolite의 細孔은 分子정도 크기 이므로 이 細孔을 통과할수 없는 分子는 吸着 될수가 없다. 즉 分子徑의 大小에 따라 選擇의으로 吸着된다. 물分子的 限界크기는 3.15Å 정도 이어서 A型에 吸着될수있다. Silica-gel, 活性 Alumina와 같이 細孔徑이 20~200Å의 分布를 갖는 것에 대하여서는 分子濾過作用이 되지 않는다. Zeolite의 分子濾過현상은 共吸着에 의한 吸濕容量의 감소, 대상기체, 액체의 組成變化和 吸着손실등을 피할 수 있다. 따라서 취급하는 기체나 액체의 分子徑보다 적은 細孔徑의 Zeolite를 택하면 물만 吸着除去하는 것이 가능하게 된다.

1-1-1b. 極性效果에 의한 選擇吸着

Zeolite의 細孔徑을 통과할 수 있는 分子는 그 極性の 大小에 의하여 選擇吸着이 가능하다. Zeolite 構造內의 細孔內面에 위치하는 陽이온은

부분적으로 不均一한 그의 電荷의 電場을 형성하여 極性分子에 대하여는 현저한 친화성을 갖는다. 따라서 물분자 같은 極性이 큰分子는 강력한 吸着力을 나타내며 다른 분자보다 우선적으로 吸着된다. 알콜등과 같은 極性溶媒중에 水分이 포함될 경우 Silica-gel, 活性 Alumina 에는 거의 吸着 되지않으나 Zeolite에서는 水分이 吸着除去된다. 그림 1은 Zeolite A에 관한 水蒸氣 吸着 特性을 나타내는 等溫線이다¹⁾. 또한 그림



(1) NaA (25°C) (2) CaA (25°C)
(3) Silica-gel (25°C) (4) Alumina (25°C)
(5) Zeolite NaA (100°C) (6) Silica-gel (100°C)

그림 1. Zeolite A의 水蒸氣吸着等溫線

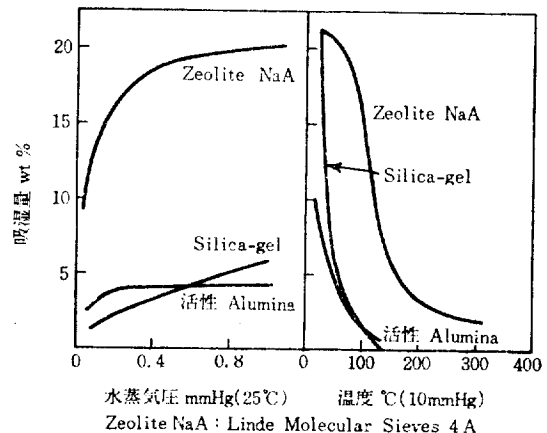


그림 2. 各種吸濕劑의 吸濕特性

2는工業製品에 대하여 低水蒸氣壓에서 4A의 吸着等溫線과 300°C까지의 等壓吸着을 Silica-gel, 活性 Alumina와 비교²⁾한 것이다. 여기서 보면 Zeolite가 보다 강력한 吸着作用을 나타낼 수 있다.

따라서 水分濃도가 낮은 경우에도 충분한 吸着容量을 가지며 高溫에서도 工業적으로 사용가능하고 그의 應用의 광범위성을 보여준다. 반면 水分脫着이 용이하지 않고 高溫脫着이 필요하게 된다. 水分濃도가 큰 경우에는 Silica-gel, 活性 Alumina에 비해 吸濕容量이 낮음으로 容量이 큰 乾燥를 필요로 할때는 經濟性이 없다.

表 1.은 충분한 양의 吸濕劑를 使用하여 乾燥된 空氣中 殘存分量으로 吸着能力을 비교해 놓은 것이다³⁾.

表 1. 各種吸着劑의 능력비교

吸 着 劑	殘存水分量(mg/l)
P ₂ O ₅	2×10^{-5}
conc H ₂ SO ₄	3×10^{-3}
CaO	2×10^{-1}
Molecular Sieves	1×10^{-4}
Activated Alumina	1.8×10^{-3}
Silica-gel	6×10^{-3}

吸濕劑를 충전한 塔에 空氣를 통과하고 流速을 변화시키며 塔內 空氣의 체류 시간과 吸着劑의 破過吸濕容量의 關係를 조사한 것을 그림 3에 나타내었다.

Zeolite는 活性 Alumina에 비해서 吸濕速度가 크다. Zeolite 結晶水는 加熱에 의하여 脫水되나 600°C 전후에서부터 結晶構造가 파괴됨으로 脫水溫度는 250~500°C 사이가 보통 적당하다.

1-1-2 應用

1-1-1a Zeolite에 의한 氣體 및 液體의 乾燥

氣體: 여러가지 氣體에 대하여 Zeolite는 超乾燥特性을 나타 내며 다음 表 2.에 그의 例를 나타내었다.

鹽化水素와 같이 吸着後 酸性을 나타내는 氣體는 結晶을 파괴할 염려가 있다. 그러나 Y型이나 mordenite 같은 Si/Al의 비가 큰것은 다소

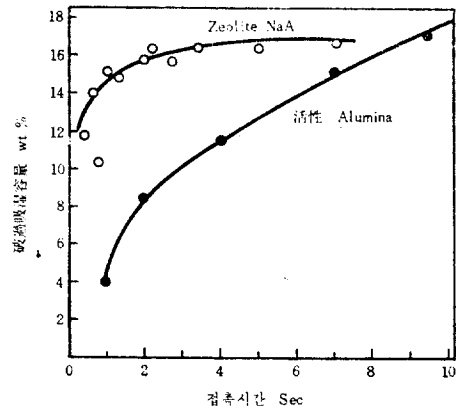


그림 3. 空氣의 動的乾燥에서 接觸時間과 吸着容量 (破過露點-20°C)
NaA/2~30mesh, 空氣溫度 25°C, Col. 80cm×2cmφ

表 2. 氣體乾燥應用例⁴⁾

應用分野	Zeolites	除去成分
암모니아 合成가스乾燥	A	H ₂ O
Alfol 法에서 酸化用空氣乾燥	A	H ₂ O
燒鈍用 中性가스乾燥	NaA	H ₂ O, CO ₂ 共吸着 (工程이 縮小됨)
分離를위한 空氣의 乾燥	NaA, NaX (-70°C 이하)	H ₂ O, CO ₂ 共吸着 (工程이 縮小됨)
天然가스의 精製	CaA, NaX	H ₂ O, Mercaptanes 共吸着
水素의 精製	A	H ₂ O, 기타 不純物 (高純度の 水素製造)

安定하다.

液體: 液體의 경우도 마찬가지로 分子濾過作用으로 原料分子는 그대로 두고 水分만 吸着除去될 수 있다. Zeolite 상에 물의 吸着等溫線은 아주저압에서 I型的 모양을 가지며 따라서 낮은 壓에서 數 ppm까지도 乾燥가능하며 다음 表3.은 몇가지 應用例이다.

1-1-2b 石油製品의 乾燥

石油化學工業에서는 原料, 中間生成物, 製品等의 乾燥操作이 많다. Zeolite 吸着法에 의한 乾燥

表 3. 液體乾燥의 應用例⁴⁾

應 用 分 野	Zeolites	除 去 成 分
젯트燃料乾燥	NaA	H ₂ O 0.65ppm까지 가능
絶緣油의 溶液水分除去	NaA	H ₂ O 20ppm 까지
製油所가스의 低級炭化水素, 吸收用輕油의 乾燥	NaA	H ₂ O 10-15ppm까지
冷媒불화炭化水素乾燥	NaA	H ₂ O 수 ppm 까지

表 4. 石油化學製品의 乾燥의 應用⁴⁾

應 用 分 野	Zeolites	除 去 成 分
石油分解가스乾燥	NaA, KA	H ₂ O
重合用 butadiene의 乾燥	KA	H ₂ O
原料가스 (ethane, propane)의 乾燥	NaA, CaA, NaX	H ₂ O, CO ₂ , H ₂ S 共吸着
Isoparaffins 製造用 가스 乾燥	A	H ₂ O 4ppm (酸霧 포함)

操作은 그의 吸着特性에 의하여 效果의으로 工程 관리상의 문제를 해결하고 있다. 다음 表 4. 는 그의 應用例를 나타낸 것이다.

1-2 炭化水素의 分離

1-2a n-Paraffins의 分離: 天然 Zeolite로서 chabazite, Linde 5A에 관한 例를든다. Ca型의 天然 Zeolite는 Na型 보다 약간 細孔徑이 커서 상온에서 methane, ethane을 吸着하나 푸로판 이상의 n-paraffins은 吸着되지 않으므로 propane으로부터 methane과 ethane을 분리시킬 수가 있다. 150~220°C 加熱下에서 吸着시키면 C₄~C₈의 isoparaffin, toluene, cyclohexane으로부터 C₃~C₇ n-paraffins의 分離도 가능하다^{5,6)}.

5 A에 의한 n-paraffins의 分離는 工業적으로 사용되고 있으며 예를들면 가소린으로부터 n-paraffins의 分離, n-paraffins의 異性化 工程에서 isoparaffins의 分離, n-pentane, n-hexane, n-butane의 分離에 의한 溶劑로서의 利用, soft 用 合成세제 원료로서 高級 n-paraffins의 分離등이 있다.

이들의 工業的方法是 UOP社의 Molex法⁷⁾ Union Carbide 社의 Iso Siv法^{8,9)} British Petroleum社의 B.P法¹⁰⁾, Exxon's Ensorf法¹¹⁾, Tex-

aco's T. S. F法¹²⁾, Shell法¹³⁾, VEB Leuna Werke's Paralex法¹⁴⁾ 등이 알려져 있다.

Molex法만 제하고는 모두 증기상에서 操作되며 固定層, 循環吸着기술이 이용된다. 不純物이 있을 경우는 中間배기를 행한다.

1-2b p-Xylene의 分離¹⁵⁾: Polyester의 原料로 p-xylene의 수요가 급증함에 따라 混合 xylene으로부터 이에대한 새로운 분리법의 개발을 더욱 요구하고 있다. UOP가 개발한 UOP-paralex法은 C₈의 방향족 (xylene과 ethyl benzene) 液相 混合物로부터 연속적으로 p-xylene 만을 99.5%의 순도로 분리할 수 있고 98.4까지 회수 가능하다. 여기에 사용되는 Zeolite는 faujasite의 I A, II A 陽이온을 포함하는 것과 mordenite, 그리고 변형 Y의 특허가 있다.

1-2c. Olefins의 分離¹⁵⁾: UOP의 OLEX法이 근년에 개발되어 olefins과 paraffins의 混合物로부터 olefins을 분리시킨다. 사용되는 Zeolite는 faujasite의 I A, II A, I B, II B 陽이온 교환체이며 液相操作이 가능한것으로 믿어진다.

또 한가지 방법은 Union Carbide의 OLEFIN SIV 法으로 isobutylene으로부터 n-butylene을 分離시킨다. 사용되는 Zeolite는 5 A로서 99% 이상 분리가 가능하다.

1-3. 空氣 分離에 의한 酸素의 濃縮

현재 주목되어 利用되는 것은 Zeolite에 의한 空氣의 酸素와 窒素의 分離이며 95%까지 酸素를 농축할 수 있다.

製鋼用, 溶接·溶斷, 그리고 미생물학적 폐수 처리등에 使用된다. 현재 알려진 방법은 Esso Research & Engineering法, L'AIR LIQUID法, Bayer-Mahler法, 日本鐵鋼法¹⁵⁾이 있으며 이들의 차이는 使用되는 Zeolite의 種類와 操作상에 있다.

1-4. 公害處理

Zeolite는 吸着劑 이므로 SO₂, H₂S, NOx와 같은 많은 工業가스를 상온에서 제거 할수있고 이온交換을 利用, 重金屬이온을 폐액으로부터 제거 할수가 있다. Union Carbide Corp에서 개발한 水銀 除去用 Pura Siv-Hg法, 窒酸工場으로부터 NOx를 제거하기위한 Pura Siv-N法 그리고 黃

酸工場으로부터 SO_2 를 제거하기 위한 Pura Siv-S¹⁵⁾법이 있다.

1-5. 天然 Zeolite의 利用

天然 Zeolite는 合成 A의 用途에 대치 사용할 수 있고 종이의 충전제, 토양改良材, 養豚의 飼料, 添加劑, 複合肥料, 混合材 및 양계 處理劑 등에 利用된다.

2. 觸媒로서의 利用

觸媒로서의 利用은 炭化水素의 轉換反應에 使用되는 Silica-Alumina (SA)系 觸媒의 대치에서 부터 출발하였다. 이 Zeolite는 SA보다 活性이 엄청나게 크며 그의 독특한 特性으로 인해서 選擇性이 뛰어나기 때문이다. 觸媒로서 사용될 수 있는 Zeolite는 우선 反應分子가 그의 細孔을 용이하게 확산해서 活性點에 도달해야 하므로 細孔徑이 커야한다. 炭化水素에서 最小徑이라야 n-paraffins이 약 4.9Å 정도 이므로 天然 faujasite나 mordenite라야 하는데 觸媒로서는 실제로 合成 Zeolite의 faujasite에 해당하는 X와 Y 그리고 Norton社의 Zeolon (mordenite)이 주로 사용된다.

交換시키는 陽이온은 3價의 희토류 이온 또는 陽性子이온 단독 또는 金屬이온과 混合된 형태가 일반적이며 이들을 CeY, LaY, HY 및 HZ (Z: zeolite) 등의 기호로 표시한다. 여기서 Ce, La는 희토류 금속이며 H는 陽性자의 약호이다. 희토류 金屬이온은 보통 混合交換 형태가 많아서 REX 또는 REY 등의 기호를 쓴다.

한편으로는 SA에 金屬을 擔持시키는 형태처럼 Zeolite에서도 金屬이온을 交換-還元 또는 그대로 擔持시킨 金屬觸媒가 있고 여기다 分子濾過效果를 부여한 選擇反應 觸媒가 있다. 또는 Zeolite 酸과 金屬의 觸媒作用을 부여한 2元機能觸媒도 있다.

2-1. 石油의 接觸分解

石油의 接觸分解反應은 Zeolite 상에서가 SA보다 活性이 아주 높고 이온反應機構 내지 라디칼反應機構^{16, 17)}의 특징을 나타낸다. 거기다가 CaA처럼 細孔徑 5Å 정도에서는 分子濾過作用에 의하여 n-paraffins과 isoparaffins 混合物에 대하

여 n-paraffins에 대하여서만 活性을 나타낸다.

현재 工業적으로 사용되는 觸媒는 分解活性, 選擇性, 耐熱性, 耐水蒸氣에 탁월한 3價 희토류로 교환된 REHX 또는 REHY가 높은 活性¹⁸⁾을 나타내며 工業적으로는 SA에 3~15% 분산 혼합되어 사용된다. 또한 mordenite系는 Zeolon을 酸處理해서 耐熱性을 높이고 HZ로 한것 즉 이온교환 되지 않은 형태가 飽和炭化水素의 生成物을 많이 생성하나 코크스의 생성이 커서 活性低下가 심한것이 결점이다¹⁹⁾.

각 觸媒의 分解活性化 에너지는 n-pentane의 分解에 대하여 근사적으로 30kcal/mol의 값을 가지며 SA보다 10,000배 이상의 활성을 준다^{20, 21)} 또한 일반적으로 SA에 비해 CaX에서 100배, REHX에서 약 250배 정도 分解活性이 크다¹⁸⁾.

Socony Mobil社에서는 1962年 이래 SA 대신 Zeolite系의 Durabead-5를 移動床의 TCC裝置에 사용²²⁾했고, 페렛트狀의 HZ-1를 Houdry Process & Chem, Co社가 사용했다. 1965년에는 FCC에도 같은계의 D-5²³⁾ 流動觸媒를 사용해서 좋은 결과를 얻었다. 그후 W.R. Grace & Co의 XZ-15, XZ-25²⁴⁾, Esso R & E Corp.의 3B²⁵⁾, Filtrol Co의 Filtrol-800²⁶⁾, 및 Amer. Cyanamide Corp.의 TS-4, TS-150²⁷⁾ 등이 개발되었다. 이들은 10% 전후의 Zeolite의 SA또 Kaoline의 混合物이거나 Kaoline 만을 규산소다와 가성소다로 처리하여 일부를 Zeolite化 한것이다.

美國의 경우²⁸⁾ 1967年에 接觸分解裝置의 129중 112개 (87%)가 100% Zeolite 계를 사용했고 곧 1968년에는 SA를 사용하는 회사가 10%이하로 되고 말았다. 日本에서도²⁹⁾ 1967年부터 사용되기 시작했다. 많은 보고에서 生成 gasoline은 octane 價가 종래 觸媒에 비해 낮으나 F-1法 加鉛 octane 價는 98이상으로 거의 동등하다.

2-2) 石油의 水素化分解

이 분야에 Zeolite가 사용되기 시작한것은 Union Oil社와 Esso R&E Corp의 공동 개발에 의한 uncracking 법이며 1964年 이래 工業적으로 利用된다. 이觸媒는 0.5% PdHY의 2元機能 觸媒로 美國에서 1968年에 全水素能力의 1/3³⁰⁾을 접하게 되었다. 소위 selectreforming³¹⁾ 法으로

isoparaffins과 芳香族 炭化水素의 混合物로 부터 n-paraffins만 選擇的으로 水素化分解 시키는 方法도 있다. 종래 觸媒는 原油중 포함된 窒素化合物에 의하여 被毒됨으로 이를 전처리 해야 했으나 Zeolite 觸媒는 耐窒素性이 높아 前處理를 필요로 하지 않아 工程이 1段으로³²⁾ 되어 있다

水素化 分解는 接觸分觸法에 비해 gasoline 收率이 다소 높은 반면 octane價가 낮아서 重質 gasoline을 다시 接觸 reforming 해서 高 octane 價로 한다. 그러나 本法는 조건을 다소 무리하게 하면 gasoline 收率이 低下하나 加鉛 octane 價 98정도 10psi RVP gasoline을 一段으로 제조할수가 있다³⁰⁾. 이러한 종류의 水素化 分解觸媒系는 H, REZ에 貴金屬, Co, Ni 등의 轉移金屬을 담지 시킨것이다.

2-3) 나프사 Reforming

高 octane 價 gasoline은 接觸分解法과 水素化 分解法 외에 나프사의 reforming으로도 제조 된다. 종래 사용 되고 있는 Pt-Al₂O₃에서는 主反應은 naphthene의 脫水素·芳香族化, paraffins의 水素化分解 및 異性化이며 따라서 Zeolite 2元觸媒에서도 이것이 가능하며 이는 窒素와 黃化物에 대하여 耐被毒性 임으로 종래 2段操作에서 1段操作이 가능하게 되었다.

Union Carbide Corp.³³⁾의 Zeolite系 觸媒 LRC-2와 종래 표준觸媒를 파이롯트 試驗한 결과 前者는 150時 通油해도 거의 活性이 低下하지 않는 耐窒素性 이었으나 종래것은 25時間만에 99에서 91정도로 “85% 收率 reformate의 F-1法 加鉛 octane價”가 低下 하였다. 현재 工業用 reforming 觸媒로서 공급 되는 것은 Union Carbide Corp.의 SK-200인 0.5% PtCaY 이다.

2-4) n-paraffins의 異性化

n-paraffins의 異性化는 AlCl₃-HCl 觸媒를 사용하는 200°C 以下の 低溫法과 Pt-SA 또는 Pt-Al₂O₃ 상에서 水素加壓下에 400°C 이상에서 사용되는 高溫式 Penex法이 있다.

Zeolite는 역시 耐被毒性을 가진 二元機能觸媒인 Pt, Pd, 0.5% HY, CaY, MnY, 즉 Union Carbide Corp의 Linde 異性化 觸媒³⁴⁾인 MB-5390는 n-pentane, n-hexane의 異性化에서 1400時間 사용해

도 活性은 변하지 않는다. 0.5% PdHY는 기능 상으로는 高溫法형 이나 330~350°C의 비교적 低溫에서 충분한 反應速度로 n-hexane을 平衡值의 95% 이상 轉化率을 줄수 있다. 또 이 회사의 n-pentane, n-hexane 異性化用 SK-100의 0.5% PdMnY의 SK-110은 n-butane 異性化用이다. 이러한 觸媒에서 鈷소함량이 적은 X型은 活性이 적다.

天然 mordenite에 의하여서는 200°C 이상에서 n-butane의 異性化가 일어 나는것을 알았으며 이는 AlCl₃-HCl 觸媒와 유사한 성질을 갖는다³⁵⁾.

2-5) 水素化·脫水素

轉移金屬을 여러방법으로 Zeolite에 擔持시킨 觸媒가 사용된다. 0.5% Pt, Pd, Rh의 Y型은 耐黃性이 크다. Union Carbide Corp.이 工業的으로 제조한 것은 SK-300의 0.5% PdNaY이다. 또한 SK-310은 0.5% PdCaY로 芳香族 炭化水素는 H₂ 15~30atm, 210°C의 온화한 조건에서도 100% 水素化 한다. H₂S를 15%정도 포함하고 있는 acetylene을 완전히 ethane 까지도 還元시킬 수 있다³³⁾.

分子 濾過效果가 있는 選擇 水素化로 사용되는 Pt-CaA는 343°C에서 propylene-isobutylene 混合物에서 propylene만 水素化 시킨다³⁶⁾.

天然 mordenite도 이온半徑이 큰 [Pt(NH₃)₄]⁺⁺로 交換, 0.2%를 擔持시킨후 Na으로 잔류 H를 완전 再交換해서 細孔을 縮小 시킨 觸媒도 ethylene-propylene 混合物에서 ethylene만을 水素化 시킬수가 있다³⁷⁾.

2-6) 芳香族의 알킬화

종래는 AlCl₃와 같은 Fridel-Craft型 觸媒가 많이 사용 되었다. Zeolite에서는 HY, REY, REX로 높은 收率의 acetylene 化合物을 얻을수 있다.

Propylene에 의한 벤젠의 알킬화 에서는 二價 이온으로 交換된 Y型³⁸⁾ 또는 shape selectivity의 效果를 나타내는 mordenite가 高選擇的으로³⁹⁾ 사용될수 있다. ethanol 또는 propanol에 의한 벤젠, 토루엔의 알킬화 에서는 生成되는 水分은 活性에 아무런 영향도 주지 않는다. methanol에 의한 토루엔의 알킬화 에서는 ortho, para의 配

向성이 있다.

2-7) 토루엔의 不均化反應 · 알킬芳香族의 異性化

토루엔의 不均化反應은 mordenite⁴⁰⁾에서 특징적인 반응이며 反應時 生成되는 炭素의 被毒으로 活性이 급격히 저하하나 최근에는 轉移金屬을 擔持시켜 효과를 보고있다.

또한 알콜의 共存하에서 不均化 反應은 우수한 選擇性⁴¹⁾을 가진다.

異性化反應은 REX²⁹⁾나 CeHY⁴¹⁾를 사용하면 低溫에서 異性化에 이어 不均化가 일어나며 高溫으로 됨에 따라 脫메틸이 우세해진다.

2-8) 알킬芳香族의 脫알킬화

Union Carbide Corp에서 工業적으로 開發한 것으로 벤젠의 제조등을 目的으로 SK-400을 市販하며 이는 1% Ni, NaY 이고 SK-410은 Cu NaY이다. Ni이 擔持되면 低溫에서 水素化가 현저하며 脫알킬은 360°C 이상에서 우세해진다. Na를 소량 첨가하면 벤젠핵의 分解를 억제⁴²⁾할 수 있다.

2-9) 酸化, 脫水 및 水和反應

酸化: Zeolite에 의한 觸媒의 應用은 계속 증가하여 여러형의 酸化^{43,44,45)} 反應에 대한것이 제안되고 있다. propylene의 酸化性 ammonolysis⁴⁶⁾에서 FeA, X, Y는 큰 活性과 選擇性을 가진다. 또한 Cu⁺, Pd⁺, Ag⁺, Zn⁺의 Y型도 cyclohexane의 酸化性 脫水素에서 活性을 갖는다⁴⁷⁾.

脫水 및 水和: 알콜의 脫水는 SA가 사용되는 반응으로 Zeolite가 活性이 더크며 分子濾過의 효과를 갖인 選擇脫水³⁶⁾가 많으며 이중 한예로 CaX와 CaA에서 isobutanol은 CaX에서만 脫水가 가능하다. 또 물과 dimethylvinylcarbinol의 共沸混合物로부터 isoprene을 생성시키며 脫水시키는 研究도 있다⁴⁸⁾.

또한 이와는 반대로 여러 陽이온으로 교환된 A型 Zeolite 상에서 ethylene의 水和로 ethanol을 높은活性과 選擇性으로 220°C 정도에서 生成시킬 수 있다^{49,50)}.

結 言

Zeolite는 그의 構造的 特異性, 이온 交換性 그리고 表面의 酸性等으로 인한 그의 다양한 特性變化의 가능성 그리고 石油化學反應等에 대한 高度의 選擇性과 吸濕 및 分離效果로 인해서 앞으로 더욱 많은 利用의 새로운 開發이 예상된다.

References

1. D. W. Breck, *J. A. C. S.*, **78**(1956), 5963.
2. Linde Information F-9690
3. N. Hara, *Polymer Jap.*, **10** (1961), 565.
4. S. Uehara, and A. Hirokawa, *Chem. & Chem. Ind., Jap.*, **21** (1968) 1262.
5. R. M. Barrer, *J. Soc. Chem. Ind.*, **44** (1945), 130, 133.
6. R. M. Barrer and L. Belchetz, *J. Soc. Chem. Ind.*, **44** (1945) 131.
7. D. B. Carson and D. B. Broughton, *Petrol. Refiner*, **38** (1959) 130.
8. W. F. Avery, and M. N. Y. Lee, *Oil Gas J.*, **60** (1962), 121.
9. G. J. Griesmer, W. F. Avery and M. N. Y. Lee, *Petrol. Refiner*, **44** (1965) 147.
10. A. A. Yao and S. Mather, 6th world petrol. Cong., (1963) No. 15
11. W. J. Asher et al, U. S. Patent 3,070,542.
12. W. R. Franz et al, *Petrol. Refiner*, **38** (1959), 125.
13. Shelle Inter., British Patent 1,059,879 (1967).
14. K. Wehner, British Patent 1,135,801 (1968).
15. H. Lee, *Molecular Sieves Adv. Chem. Ser.*, **121** (1973), 311.
16. P. B. Weisz and V. J. Frilette, *J. phys. Chem.*, **64** (1960), 382.
17. V. J. Frilette, P. B. Weisz and R. L. Golden, *J. Catal.*, **1** (1962), 301.

18. Socony Mobil Oil Co. U.S. patent (1964) 3,140, 253.
19. C.E. Adams and C.N. Kimberlin Jr, 3rd Inter. Conf. of Catalysis, (1964) No 8.
20. P.B. Weisz and J.N. Miale, *J. Catal.*, **4** (1965), 527.
21. J.N. Miale, N.Y. Chen and P.B. Weisz, *J. Catal.*, **6** (1966), 278.
22. K.M. Elliott and S.C. Eastwood, *Oil Gas J.*, **60** (1962), 142.
23. E.J. Demmel. and A.V. Perrella, *Oil Gas J.*, **64** (1966), 178.
24. R.W. Baker and J.J. Bazek, *Oil Gas J.*, **62** (1964), 78.
25. A. Voorhies Jr. and C.N. Kimberlin, *Oil Gas J.*, (1964), 108.
26. Anon, *Gas Oil J.*, **62** (1964), 40.
27. R.H. Ebel, *Oil Gas J.*, **66** (1968), 116.
28. D.H. Stormont, *Oil Gas J.*, **66** (1968), 104.
29. N. Hara and T. Yashima, *Chem. and Chem. Ind.*, **21** (1968), 1274.
30. J.H. Durr, *Hydrocarbon Proc.*, **46** (1967), 127.
31. N.J. Chen, J. Maziuk, A.B. Schwartz and P.B. Weisz, *Petrol. Interamer*, **27** (1969), 42.
32. Anon, *Hydrocarbon Proc.*, **45**. (1966), 184.
33. R.L. Mays and P.E. Pickert, *Oil Gas J.*, **63** (1965), 91.
34. J.A. Rabo, P.E. Pickert and R.L. Mays, *I.E.C.*, **53** (1961), 733.
35. U.J. Frillette and M.K. Rubin, *J. Catal.*, **4** (1965), 310.
36. P.B. Weisz and U.J. Frillette, *J. Catal.*, **1** (1962) 307.
37. N.Y. Chen and P.B. Weisz, *Chem. Eng. Prog.*, **63** (1967), 86.
38. Kh. M. Minachev and Y.I. Isakov, *Inter. Chem. Eng.*, **7** (1967) 18, 91.
39. K.A. Becker, H.G. Karge and W.D. Streubel, *J. Catal.*, **28** (1973), 408.
40. H.A. Benesi, *J. Catal.*, **8** (1967), 368.
41. A.P. Bolton, M.A. Lanewlala and Pickert, *J. Org. Chem.*, **33** (1968), 1513.
42. A.M. Okruzhnov and R.I. Imailov, *Neft-ekhimiya*, **4** (1964), 850.
43. I.S. Nam and B.H. Ha, *Whahak-konghak*, **14** (1976), 31.
44. I. Mochida, S. Hayata, A. Kato and T. Seiyama, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44** (1971), 2282.
45. S.Z. Roginsky, O.V. Altshuler, O.M. Vinogradova, V.A. Seleznev and I.L. Zitovskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **196** (1971), 872.
46. L.V. Skalkina, I.K. Kolchin, L. Ya. Margolis, N.F. Ermolenko, S.A. Levina and L.N. Malashevich, *Kinetics and Catalysis*, **12** (1971), 242.
47. I. Mochida, I. Jitsumatsu, A. Kato and T. Seiyama, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44** (1971), 2595.
48. L.N. Ivanova and V.F. Kucherov, *Neft-khimiya*, **10** (1976), 400.
49. M. Nitta, Hattori, C. Matsudzaki and K. Tanabe, *Catalyst*, **13** (1971), 103.
50. M. Nitta, K. Tanabe, H. Hattori and G. Sekju, *J. Jap. Petro. Inst.*, **15** (1972), 113.