

《報文》 HWAHAK KONGHAK Vol. 20, No. 4, August 1982, pp. 267-274
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

이성질화 반응에 있어서 제올라이트촉매의 비활성화와 선택성

하 백 현 · 이 윤 우
한양대학교 공과대학 화학공학과
(1982년 5월 31일 접수)

Deactivation and Selectivity of Zeolite in o-Xylene Isomerization Reaction

Baik-Hyon Ha and Youn-Woo Lee
*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Hanyang University, Seoul 133, Korea*

(Received; May 31, 1982)

요 약

silica-alumina, Y형 faujasite 및 모더나이트 촉매상에서 o-크실렌의 이성질화 반응에 대한 비활성화와 선택성을 연구하였다. 촉매의 안전성을 높이기 위해 수증기처리와 이온교환에 의한 전이금속 담지의 두 가지 형태의 처리를 하였다.

수증기처리와 전이금속담지는 H-모더나이트 상에서 o-크실렌의 이성질화 반응의 비활성화 속도를 감소시켜 주지만 초기활성을 변화시키지는 않는다. 특히 모더나이트 촉매에 수증기처리를 하거나 전이금속을 담지한 것은 이성질화 선택성이 증가되었다.

비활성화가 진행됨에 따라 제올라이트 상에서의 이성질화 선택성은 증가한다. Y형 faujasite 촉매의 선택성은 전화를 촉에 대해 아래로 블록하나 모더나이트 촉매의 선택성은 위로 블록하다. 한편 silica-alumina의 선택성은 전화를 변화에 대하여 거의 일정한 값을 보여주었다.

코발트가 담지된 모더나이트 상에서의 이성질화 선택성은 전화율이 약 30%에서 Y형 faujasite 촉매 상에서보다 100 배의 값을 나타내었다.

ABSTRACT

The deactivation and the selectivity of o-xylene isomerization reaction have been studied on

silica-alumina, faujasite-Y and mordenite catalysts. Improving of catalytic stability has been attempted by using two types of treatment; wet air treatment, transition metal loading by ion exchange.

Wet air treatment and/or transition metal loading reduced the deactivation rate, but did not change the initial activities on o-xylene isomerization reaction of H-mordenite catalyst. Especially wet air treatment and/or transition metal loading of mordenite catalysts improved the isomerization selectivity.

As the deactivation proceeded, the isomerization selectivity was increased on zeolite catalysts. The selectivity of faujasite-Y catalysts is concave to total conversion axis, whereas the selectivity of mordenite catalysts is convex to total conversion axis. On the other hand, the selectivity of silica-alumina showed constant values for total conversion.

The isomerization selectivity on cobalt loaded mordenite was higher about 100 times as much as that on faujasite-Y type catalysts at total conversion of about 30%.

1. 서 론

크실렌의 이성체 혼합성분 중에서 산업적으로 p-크실렌 또는 o-크실렌의 수요가 생형 혼합물의 비율을 벗어나 증가하기 때문에 이를 이성질화 반응에 의하여 조절해야 한다.

크실렌의 이성질화 반응은 산촉매 반응이므로 과거에는 silica-alumina¹⁾나 HF-BF₃²⁾ 또는 담지 무기산³⁾이 사용되어 왔으나 비활성화가 심하고 선택성이 나빠서 최근에는 활성과 선택성이 좋은 제올라이트의 이용이 중요한 연구과제로 되어 있다. 제올라이트 중에서도 주목을 받고 있는 것이 모더나이트로서 이 모더나이트는 산성형을 그대로 사용하거나 Ni 금속 등을 담지한 것에 대한 활성변화를 연구한 것들이^{4),5)} 약간 있었으나 전처리 조건 및 담지되는 여러 종류의 금속으로부터 오는 효과와 그의 비활성화가 체계적으로 연구된 것은 없었다. 따라서 본 연구에서는 세공이 아주 큰 silica-alumina와 세공경이 8Å 정도의 Y형 faujasite 그리고 SiO₂/Al₂O₃의 물비가 큰 모더나이트에 대하여 세공성에서 오는 형상선택성, 담지된 금속의 영향, 그리고 수증기 처리로 인한 촉매표면의 변형에서 오는 비활성화의 변화를 측정하여 이들을 비교 검토하였다.

2. 실험 및 방법

2-1. 촉매제조

출발 고체 산촉매는 다음과 같다.

(1) silica-alumina(SA)는 Showa N-631-L로써 SiO₂/Al₂O₃의 비가 5.67이며, quinoline 흡착에 의한 산성도가 0.12 meq/g의 값을 나타내었다.

(2) Y형 faujasite는 Union Carbide의 LZ-Y-52로써 SiO₂/Al₂O₃의 물비가 4.74 그리고 비표면적이 900m²/g의 값을 갖는다.

(3) 모더나이트는 Norton의 Zeolon 900으로서 SiO₂/Al₂O₃의 물비가 10, 그리고 비표면적이 500m²/g을 나타내었다.

제올라이트의 산형은 나트륨 이온을 암모니아로 이온교환하고 가열하여 암모니아를 제거하여 만들었으며 양이온 교환은 암모니아형을 가지고 행했다. 제조된 시료의 화학적 조성 및 비표면적은 Table 1과 같다.

2-2. 전처리

모더나이트에 대하여는 두 가지 방법으로 처리하였다. 첫째는 수소기류 중 450°C에서 하룻밤 처리하고 사용하였다. 다른 하나는 90% 상대습도(100°C)의 습윤공기를 500°C에서 6시간

Table 1. Some properties of silica-alumina and various zeolites

Catalysts	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	surface area m ² /g	metal wt%
Silica-Alumina	5.67	468	—
HY	4.74	900	—
HCoY-25	4.74	900	3.8
HCrY-25	4.74	900	2.8
HCrY-54	4.74	900	5.8
HCrY-68	4.74	900	7.3
HM	10	490	—
HCdM-25	10	490	3.8
HCoM-45	10	490	2.4
HNiN-7	10	490	0.5
HFEM-28	10	490	1.5

(The numerical values on the names of catalysts indicate the percentage of ion exchanges.)

처리하고 방치한 후 사용하기 전 첫째와 같은 방법으로 처리하였다. Y형 faujasite 및 silica-alumina는 첫째 방법으로만 처리하였다.

2-3. 반응실험조건

마이크로 상압 연속반응기를 사용하였다. 시료를 100mg 취해서 Pyrex 반응기에 넣고 수소기류 중 약 1시간 동안에 450°C로 올린 후 그대로 하루 방치하고 바로 반응물질을 수소를 등반기체로 하여 반응기에 공급하고 생성물을 출구에서 분취하여 GC로 분석하였다. 이때 반응물질과 수소는 H₂/o-크실렌의 몰비를 5.5로 고정시켰으며 column 충전물은 Bentone-34를 사용하였다.

2-4. 실험방법

이 연구의 목적은 탄소석출에 의한 촉매의 일시 비활성화에 대한 고찰과 세공의 구조가 서로 다른 데서 오는 형상선택성에 중점을 두기 위해서 silica-alumina와 공간망사 구조의 입구경이 8Å 정도인 Y형 faujasite 그리고 침상형 세공 구조의 입구경이 6.7Å 정도의 모데나이트를 선정하였는데 활성은 거의 평형조성 근처의 전화

율에서부터 출발하여 그의 비활성화와 선택성을 측정하였다.

3. 결 과

3-1. 비활성화

(1) Silica-alumina(SA)

SA는 비교적 산량과 산의 강도가 크며 세공경도 벤젠분자의 확산을 지배할 수 없는 200Å 정도나 된다. Fig. 1에 Y형 faujasite와 비교하여 활성의 경시변화를 나타내었다. 활성변화는

$$a = a_0 t^{-n} \quad (1)$$

으로 Voorhies가 제안한 형태의 활성저하 관계⁷⁾를 나타낸다. 여기서 a 는 반응속도(gmol/h·gcat)를 의미하며 n 는 활성저하와 관련된 상수 그리고 t 는 촉매사용시간을 말한다. Fig. 1은 반대수 그래프이므로 곡선의 형태가 되어 있으나 전대수 그래프에서는 직선이 된다.

(2) Y형 faujasite

사용된 Y형 faujasite는 Table 1에서 보는 바와 같이 금속이 전혀 담지되지 않은 산성형 HY와 Co담지의 HCoY-25, 그리고 Cr의 함량을 변화시킨 HCrY-25, HCrY-54, HCrY-68의 한 계열 촉매를 사용하였다. Fig. 1의 반대수 그래프에서 활성변화는 직선이 되며, 따라서

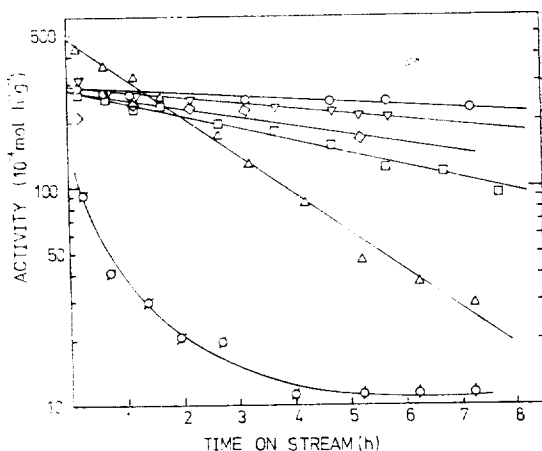


Fig. 1. Xylene isomerization activity vs. time on stream on Y-type faujasite; Δ HCrY-25, \square HCrY-54, \circ HCrY-68, \diamond HCoY-25, ∇ HY, \odot SA.

Table 2. Initial activities (R_0) and deactivation factors (n') on Y-type faujasites

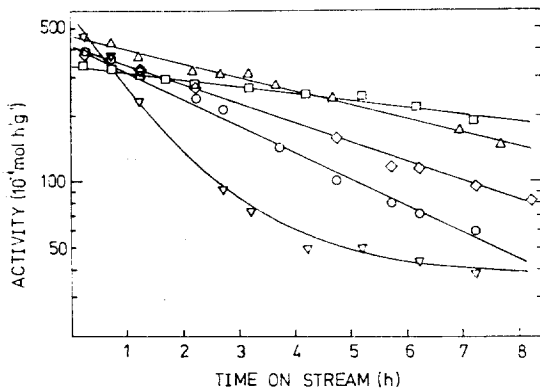
Catalysts	$R_0 \times 10^4 (\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1})$	n'
HY	300	0.08
HCoY-25	280	0.08
HCrY-25	450	0.42
HCrY-54	290	0.14
HCrY-68	290	0.07

$$a = R_0 e^{-n't} \quad (2)$$

형태의 지수형 활성저하 관계를 나타낸다. Table 2에는 Fig. 1에서 구한 초기활성 R_0 와 비활성화계수 n' 를 나타내었다. 일반적으로 초기활성은 산량이 큰 HY, HCrY-25 등에서 큰 값을 나타내며 비활성화 계수 n' 도 산량이 큰 쪽일수록 크기 때문에 α -크실렌의 이성질화 반응에서 산량이 클수록 초기활성은 증가하나 탄소석출을 크게하여 비활성화를 크게함을 알 수 있다. HCrY 계열 촉매에서 보면 금속 Cr의 함량이 클수록 비활성화가 적어지고 있다. 이것은 전이금속인 Cr의 특성에서 오는 결과⁹⁾로 볼 수 있다.

(3) 모더나이트

모더나이트는 세공이 1 차원의 직선형을 갖기 때문에 세공이 탄소석출 또는 다른 방법으로 막히게 되면 활성점은 쓰여질 수가 없어서 비활성화가 급격히 일어나게 된다. Fig. 2에 금속이 담지되지 않은 HM과 Co, Ni, Fe, Cd 등이 담

**Fig. 2.** Xylene isomerization activity vs. time on stream on mordenite; ∇ HM, \diamond HCoM-25, \square HCoM-45, \triangle HFeM-28, \circ HNiM-7.

지된 모더나이트 촉매의 비활성화를 나타내었다. 금속이 담지되지 않은 HM는 초기에는 식 (2)를 따르는 비활성화를 보이나 촉매사용시간이 길어짐에 따라 지수감소식을 따르지 않는다. 그러나 Co, Fe, Ni, Cd 등이 담지된 모더나이트는 직선으로 나타난다. 비활성화 면에서 보면 위 세 개의 전이금속의 종류에는 크게 관계없이 비활성화는 금속의 담지량이 클수록 적어지고 있다. 즉 전이금속의 특성이 작용함을 알 수 있다.

(4) 수증기처리의 효과

Scherzer와 Bass⁹⁾에 의하면 높은 온도에서 수증기처리에 의하여 제올라이트 표면으로부터 알루미늄 원자를 제거하므로써 산성을 변화시킬 수가 있다. 보통 모더나이트를 염산으로 처리하여 산점을 제거할 수도 있으나,¹⁰⁾ 수증기처리에 의하여 제거되는 것과는 다르게 나타난다. Ha 등¹¹⁾의 연구에 의하면 IR의 OH 밴드 3600cm^{-1} 이 모더나이트의 주요산점이나 이 밴드는 염산 처리로는 거의 제거되지 않는다. 그러나 수증기 처리로서는 제거 가능하며 이렇게 변형된 모더나이트는 염기인 피리딘이 쉽게 접근할 수 있는 곳에 있는 산점이 거의 제거된 형태로 된다. Fig. 3은 수증기처리하여 만든 촉매의 비활성화의 변화를 나타내었다. Fe를 포함하는 HFeM-28을 제외하고는 초기활성이 수증기처리하지 않은 시료와 거의 같은 값을 나타내나 비활성화는 크게 줄어들었음을 알 수 있다. 또한 금속이 담지되지 않은 HM가 금속이 담지된 것에

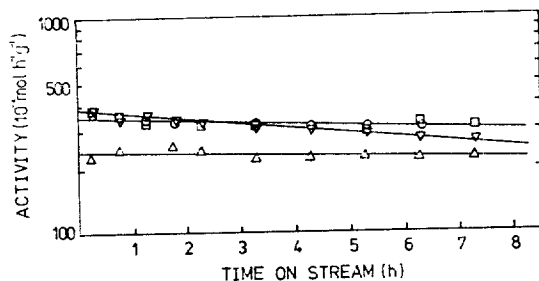
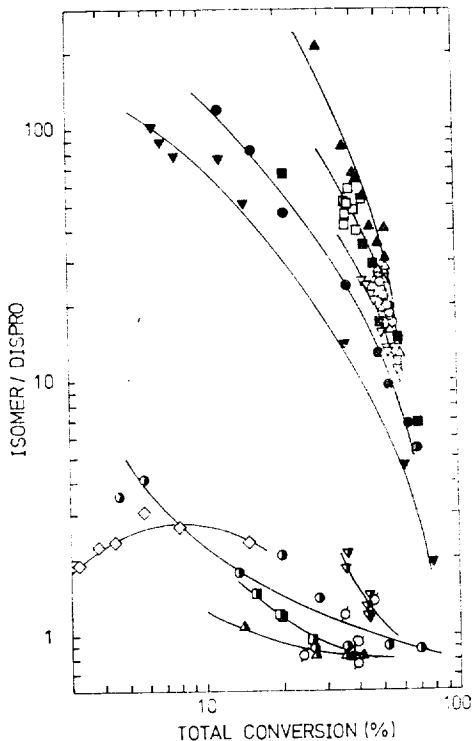
**Fig. 3.** Xylene isomerization activity vs. time on stream on steam treated mordenite; \triangle HFeMs-28, \square HCoMs-45, ∇ HM, \circ HNiMs-7 (subscript 's' means steam treated catalyst)

Table 3. Initial activities (R_0) and deactivation factors (n') on Mordenites (heat-treated with and without wet air)

Samples	heat treated sample		wet air treated sample	
	$R_0 \times 10^4$ ($\text{gmol/h} \cdot \text{gcat.}$)	n'	$R_0 \times 10^4$ ($\text{gmol/h} \cdot \text{gcat.}$)	n'
HM	460	0.64	388	0.05
HCdM-25	412	0.20	—	—
HCoM-45	345	0.08	384	0.03
HNiM-7	460	0.28	375	0.03
HFeM-28	460	0.16	235	0.00

비해서 비활성화가 다소 큼을 알 수 있다. Table 3에 수증기처리한 것과 하지 않은 모더나이트 시료의 초기활성 R_0 와 그의 비활성화계수 n' 를 나타내었다.

**Fig. 4.** Selectivity for isomerization on mordenite, Y-type faujasite and silica-alumina; ∇ HM_s, \circ HNiM_s-7, \triangle HCoM_s-45, \square HFeM_s-28, \blacktriangle HCoM-45, \bullet HNiM-7, \blacksquare HFeM-28, \blacktriangledown HM, \triangleleft HCoY-25, \blacktriangledown HY, \bullet HCrY-25, \blacksquare HCrY-54, \diamond HCrY-68, \diamond SA. (subscript's means steam treated catalyst)

3-2. 이성질화 선택성

크실렌의 이성질화 반응은 반드시 불균등화 반응을 동반하므로 toluene과 trimethylbenzene (TMB)을 생성하게 된다. Fig. 4에는 전화율에 대하여 이성질화와 불균등화 반응의 전화율의 비로 정의한 이성질화 선택성을 도시하여 비교하였다. 대체적으로 볼 때 전화율이 약 30% 정도에서는 모더나이트가 Y형 faujasite보다 선택성이 대략 100배 정도가 큼을 알 수 있다. 더우기 모더나이트의 경우는 전이금속중 코발트금속이 담지된 것이 가장 크며 그의 함량이 또한 선택성에 중요한 인자로 작용한다고 보며 결국 금속의 작용이 이성질화 선택성에서도 중요하게 됨을 알 수 있다.

(1) 수증기처리 효과

모더나이트의 경우에 대하여 수증기처리한 촉매의 이성질화 선택성을 Fig. 4에 나타내었는데 이 경우도 전이금속의 함량이 큰 것이 이성질화 반응에 대하여 큰 선택성을 나타내고 있다. 그러나 수증기처리되지 않은 경우에서의와 같은 코발트담지의 것이 뚜렷한 선택성은 나타나지 않았다.

4. 고찰

4-1. 비활성화

비활성화에 중점을 두었기 때문에 반응조건으로는 비교적 전화율이 큰 초기상태에서부터 그의 활성저하를 측정하였다. 따라서 초기에는 활성이 크며 거의 평형에 가까운 조성에 이른 것도 있었다.

(1) 수증기 처리되지 않은 경우

대체적으로 초기활성을 크게 사용 촉매의 구조상에서 비교해 보면

silica-alumina < Y형 faujasite < 모더나이트

순으로 증가하고 있다. 따라서 제올라이트의 경우는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비로 고찰할 때 이 값이 커질수록 활성은 커지고 있다. 그런데 산점은 알루미늄 원자에 의하여 주어진다든 관점에서 보면 산량이 적은 것이 활성은 커지고 있다. 그러

나 산의 강도¹²⁾는 위의 순서대로 증가하고 있기 때문에 주어진 실험의 반응조건에서 강산점이 활성을 지배하고 있음을 알 수 있다. 즉 산량보다는 산의 강도가 중요하다.

(2) 수증기처리된 경우

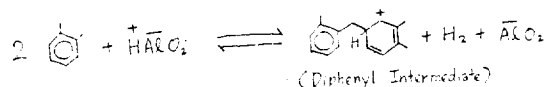
전보¹¹⁾에 의하면 Zeolon 900의 산점은 IR 밴드에서 3600cm^{-1} 이며 단순한 건조공기의 열처리에 의해서는 이 밴드를 거의 변화시킬 수는 없으나, 적당한 수증기처리를 시행하면 대부분의 3600cm^{-1} 밴드가 제거되고 대신에 보다 산성이고 틀루엔의 불균등화반응에 대해서 강한 활성을 나타내는 새로운 활성점을 생성하였다. 본보에서도 수증기처리에 의하여 IR의 3600cm^{-1} 밴드가 대폭 사라지는 것을 측정하였으나 초기활성에는 변화가 거의 일어나지 않고 있다. 반면에 비활성화가 대폭 감소하여 촉매사용에 따라 초기에 약간 감소할 뿐 거의 일정한 값을 사용시간내에 나타내고 있다. 따라서 IR의 3600cm^{-1} 밴드는 이성질화 반응에도 관계는 되겠으나 탈알킬화 또는 크실렌 전체를 분해시켜 탄소를 크게 생성시키는데 기여하는 B 산점으로 생각할 수 있으므로 적어도 크실렌의 이성질화 반응에는 불필요한 산점임을 알 수 있다.

4-2. 이성질화 선택성

세공이 큰 SA는 전화를 변화에 대하여 일정한 선택성을 나타내고 있으며, 세공의 직경이 8\AA 정도의 Y형 faujasite에서는 전화를 감소에 대하여 선택성이 아래로 불룩한 형태로 증가하고 있으나 모더나이트에서는 전화를 감소에 대하여 선택성이 위로 불룩한 형태로 증가하고 있다. 모더나이트 촉매와 Y형 faujasite를 비교하여 볼 때는 전화를 20—30% 정도에서 약 100배에 해당하는 선택성의 차이를 나타내고 있다. 또한 양이온의 종류 내지 그 함량에 영향을 받고 있음을 알 수 있는데 코발트의 경우 가장 좋은 선택성을 보여준다.

모더나이트와 Y형 faujasite에서 이성질화 선택성이 큰 차이가 생기는 이유는 모더나이트의 세공구조로 설명할 수 있다. 즉 크실렌으로부터 불균등화 반응이 일어나려면 다음 식 (3)에서와

같이



디페닐의 중간체를 거쳐야 하는데 이런 큰 중간체를 만들기에는 모더나이트 세공 내에서는 매우 힘들어지게 된다. 또한 생성된 TMB의 확산도 세공이 적기 때문에 힘들어지게 된다. 즉 이성질화 반응에 대한 모더나이트의 특이한 형상 선택성으로 해석된다.

또한 전이금속의 함량이 클 경우 이성질화 선택성이 증가하고 있고 비활성화도 크게 감소하였다. 여기서 선택성의 증가는 담지금속의 수소화능의 영향으로 설명할 수 있다. 위 식 (3)에서 볼 때 디페닐형인 카르보 양이온의 중간체 형성에서 수소화 효과가 있으면 역반응이 우세해지기 때문에 그의 디페닐 중간체 형성이 힘들어지게 되는 것이다. 따라서 담지금속은 2가지 효과를 나타낸다. 불균등화 반응의 중간체인 디페닐형의 카르보 양이온의 형성 억제와 수소화능에 의한 부반응의 탄소석출을 억제한다고 설명할 수 있다.

그런데 전화율에 대한 선택성의 변화에서 SA와 Y형 faujasite 그리고 모더나이트의 이성질화 선택성의 변화 형태가 서로 다르게 나타나는 데 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 모더나이트의 경우는 세공경이 작기 때문에 조금만 탄소질이 침적되더라도 디페닐형 중간체 형성을 억제하는 동시에 TMB의 확산을 방해하므로 반응 초기단계에서 갑자기 선택성이 증가하다가 선택성의 증가 속도가 서서히 감소하는 즉 위로 불룩한 형태를 보이는 반면 Y형 faujasite에서는 모더나이트 경우보다는 세공경이 크므로 반응 초기단계에 침적된 탄소질이 디페닐 중간체의 형성을 억제하거나 TMB의 확산을 거의 방해하지 않다가 어느 정도 탄소질이 세공경을 축소시켰을 때 디페닐형 중간체 생성이 어렵게 되어 이때부터 선택성이 갑자기 증가하는 아래로 불룩한 형태로 생각된다. 한편 세공이 크고 평면구조를 갖는 SA는 반응이 진행됨에 따라 최대점을 갖는 선택성을 보이거나 거의 일정하다고 볼 수

있으므로 탄소질의 석출로 인하여 세공경이 줄어도 중간체 형성이 반응초기에서와 같이 방해받지 않는 것으로 해석된다.

HCoM의 경우 수증기처리한 것은 처리 전 것과 비교해서 거의 증가하고 있지 않는 데 이는 모더나이트의 이성질화 선택성에 한계로 보는 것이 타당하다.

5. 결 론

모더나이트를 수증기처리하면 산점에 변화를 주며, 탄소 석출을 현저히 억제하여 비활성화를 감소시켰다.

이성질화 선택성은 SA, Y형 faujasite, 그리고 모더나이트 중 모더나이트가 가장 크며, Y형 보다 전화를 30%에서 100 배 정도를 나타내었으며, 이는 모더나이트의 형상선택성으로 설명되었다.

또한 모더나이트에 담지된 금속은 수소화 기능에 의하여 탄소석출을 억제하여 비활성화를 감소시키고 동시에 불균등화 반응의 디페닐 중간체의 생성을 억제하여 이성질화 선택성을 증가시켰다.

감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원해 준 한국과 학재단에 감사사를 드립니다.

REFERENCES

1. A.J. Silvestri and C.D. Prater, J. Phys. Chem., 68 (1964), 3268.
2. M.C. Hoff, J. ACS, 80 (1958), 6046.
3. D.A. McCaulay and A.P. Lien, J. ACS, 75 (1953), 2411.
4. G.H. Norman, D.S. Shigemura and J.R. Hopper, Ind.Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 15 (1976), 41.
5. M. Guisnet, N.S. Gnep, C. Bearez and F. Chevalier, "Catalysis by Zeolites," (Editors; B. Imelik et al) Elsevier Sci. Publ. Com., Amsterdam, 1980, p.77.
6. M. Sato, T. Aonuma and T. Shiba, Proc. 3rd Int. Cong. Catal., Amsterdam, 1965, p.396.
7. A. Voorhies, JR. Ind. and Eng. Chem., 37 (1945), 318.
8. M. Boudart, Adv. Catal., 20 (1969), 153.
9. J. Scherzer and J.L. Bass, J. Catal., 28 (1973), 101.
10. W.L. Kranich, Y.H. Ma, L.B. Sand, A. H. Weiss and I. Zwiebel Adv. Chem. Ser. 101 (1971), 502.
11. B.H. Ha, and D. Barthomeuf, J.C. S. Faraday Trans. I, 75 (1976), 2366.
12. J.B. Rabo, "Zeolite Chemistry and Catalysis," ACS, Washington, 1976. p.680.
13. M.A. Lanewala and A.P. Bolton, J. Org. Chem. 34 (1969), 3107.

