

HCrY-제올라이트 촉매의 활성 및 非活性化에 미치는 助촉매의 役割

宋起鎬 · 李鎬仁

서울대학교 工科大学 工業化學科

(1984년 3월 27일 접수, 1984년 5월 15일 채택)

The Roles of Promoter on the Activity and the Deactivation of HCrY-Zeolite Catalysts

Kee-Ho Sohng and Ho-In Lee

*Department of Chemical Technology, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 151, Korea*

(Received 27 March 1984; accepted 15 May 1984)

要 約

에틸벤젠으로부터 사일렌으로의 기相 異性質化 反應에 依하여 HCrY-제올라이트 촉매에 미치는 助촉매의 役割을 研究하였다. 촉매의 活性을 增加시키고 촉매의 非活性化를 일으키는 코오크 生成 速度를 減少시키기 爲하여, 助촉매로서, 알칼리 金屬(리튬, 나트륨 및 칼륨)과 알칼리 土類 金屬(마그네슘, 칼슘 및 스트론튬) 中 한개를 挹하여 Pt 0.5wt%와 BF₃ 1.07wt%를 含有하는 HCrY-제올라이트에 添加하였다. 實驗은 反應溫度 420°C, 反應壓力 18atm, 水素/에틸벤젠의 몰比 5.9와 液体空間速度(LWHSV) 1.62gr-feed/hr·gr-cat에서 行하였다. 마그네슘을 助촉매로 添加한 촉매가 最大의 全体 轉化率과 最小의 크래킹에 對한 選擇度를 보였으며, HCrMgY-6 mole%Mg-제올라이트를 使用하여 27%의 異性質化 收率을 얻었다. HCrMgY-제올라이트 촉매에서 主成分인 Cr을 먼저 담지시키고 Mg를 나중에 담지시키는 方法이 가장 좋은 촉매의 活性을 보였으며, Mg를 먼저 담지시키고 Cr을 나중에 담지시키는 方法과 Cr과 Mg를 同時に 담지시키는 方法은 낮은 活性을 보였다. 結果는 助촉매 添加에 따른 分極能力의 變化에 起因된 촉매의 酸度 變化로 說明되었다.

Abstract—The roles of promoter in HCrY-zeolite catalysts have been studied in the vapor phase isomerization of ethylbenzene to xylene. As a promoter, one of alkali metals (lithium, sodium and potassium) or one of alkaline earth metals (magnesium, calcium and strontium) was added to an HCrY-zeolite catalyst containing Pt 0.5wt% and BF₃ 1.07wt% in order to increase the catalytic activity and to decrease the rate of coke deposition which causes catalytic deactivation. The experiments were carried out at 420°C of reaction temperature, 18atm of reaction pressure, 5.9 of H₂/ethylbenzene mole ratio, and 1.62gr-feed/hr·gr-cat of LWHSV (Liquid Weight Hourly Space Velocity). For the magnesium-promoted HCrY-zeolite catalysts, total conversion exhibited a maximum and selectivity for cracking a minimum. The yield of 27% for isomerization was obtained using HCrMgY-6mole%Mg-zeolite. For the HCrMgY-zeolite, the best catalytic activity was shown with the ion-exchanged order of Cr and then Mg, but not with Mg and then Cr nor simultaneous exchange. The results were explained in terms of the change in catalytic acidity due to the change of polarizing power caused by the addition of promoters.

1. 序 論

자일렌은 初期에 自動車 燃料나 溶劑로서 使用되다가 1950年 以後 精密化学工業에서의 커다란 工業的 價值때문에 生産이 急増하고 있으며 그 中에서도 p-자일렌은 精密化学工業의 主要 原料로서 특히, 폴리에스터 섬유와 필름 製造에 使用되는 테레프탈산의 原料로서 그 需要가 増大되고 있다[1]. 近來까지 石油化学工業에서는 나프타를 接觸改質하여 얻은 混合자일렌을 蒸溜, 抽出 또는 吸着分離하여 o-, m-, p- 자일렌을 生産하고 있는데 이 方法으로 얻은 混合자일렌에는 多量의 에틸벤젠이 含有되어 있고 심한 境遇 40%程度까지 含有되어 이를 除去해야 하는 短点이 있기 때문에 오늘날에는 에틸벤젠을 異性質化시켜 더 많은 자일렌을 얻으려는 研究가 試圖되고 있다[2, 3, 4]. 그러나 이러한 異性質化 反應은 高温高压의 反應條件에서 施行되기 때문에 크래킹을 隨伴하여 觸媒를 심하게 非活性化시키는데, 이는 크래킹에 依한 炭素 附着物 또는 코오크에 그 原因이 있다. Shring等에 依하면 大部分의 不均一系 觸媒 炭化水素 轉換工程에 있어서 코오크의 生成은 피할 수 없는 副産物이라고 하였다[5]. 따라서 現在에는 助觸媒를 添加하여 觸媒의 活性를 增加시키고, 코오크에 依한 非活性化를 減少시키는 方法이 研究되고 있다. Vankatachalam[6]은 脫水素化和 같은 炭化水素 轉換에 使用되는 觸媒에 알칼리 또는 알칼리 土類 金屬이 添加되었을 때 코오크 附着이 減少되었다고 報告하였으며, Kelly와 Ternan은 Athabasca産 瀝青의 hydrocracking에 使用되는 낮은 濃度의 코발트와 몰리브덴을 갖는 $\text{CoO-MoO}_3-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒에 리튬, 나트륨, 칼륨의 알칼리 金屬을 助觸媒로 添加했을 때 나트륨과 칼륨 助觸媒는 觸媒위의 코오크 生成量을 減少시켰으며 특히 少量의 리튬은 가장 좋은 結果를 나타내었다고 하였다[7]. 그리고 Maatman等은 크래킹 反應에

있어서 실리카-알루미나 觸媒에 알칼리 金屬을 添加하였을 때 크래킹 活性이 低下됨을 確認하였다[8]. 따라서 本 研究에서는 에틸벤젠을 氣相 異性質化시켜 자일렌을 얻는 反應에서, 主觸媒로 에틸벤젠의 異性質化 反應에 活性이 큰 HCrY -제올라이트[9]를 選択하고, 助觸媒로 알칼리 및 알칼리 土類 金屬을 選択하여 添加하였을 때 HCrY -제올라이트 觸媒의 活性 增加와 非活性化 減少에 미치는 影響을 調査하였다. 또한 助觸媒의 담지順序와 담지量을 變化시켜 異性質化 收率에 미치는 影響을 研究하였다.

2. 實 驗

2-1. 觸媒의 選択 理論

Röbischläger와 Christoffel은 에틸벤젠 異性質化에 對한 2元 機能性(bifunctional) 反應 메카니즘에 對해 좀 더 確實하게 研究하였는데[10, 11] 그 內容은 다음과 같다. 弱한 酸性을 갖는 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒에서는 白金 活性點에서 에틸벤젠이 水素化되어 ethylcyclohexene을 生成시키고 觸媒 擔체의 酸點에서 連續的인 tertiary carbocation의 構造 再排列이 일어나, 주로 ethylbenzene-ethylcyclohexene-1, 2-methylethylcyclopentene-1, 2-dimethylcyclohexene-o-xylene의 經路에 依하여 에틸벤젠으로 부터 자일렌이 生成되며, 2元機能性的 Pt -제올라이트와 같이 좀 더 높은 酸性을 갖는 擔체觸媒에서는 附加的으로 secondary carbocation이 關聯된 構造 異性質化가 生成物 分布를 調整하는데 寄與한다고 하였으며, m-와 p-자일렌은 benzenium이온을 包含한 o-자일렌의 異性質化나 secondary carbonium이온을 包含한 naphthene의 異性質化에 依해 生成된다고 하였다. 그 反應經路가 Fig. 1에 보여진다. Christoffel과 Páal은 이를 더욱 確固히 했으며, Pt /제올라이트 觸媒中 제올라이트 擔체는 ring closure活性이 없기 때문에 反應經路에

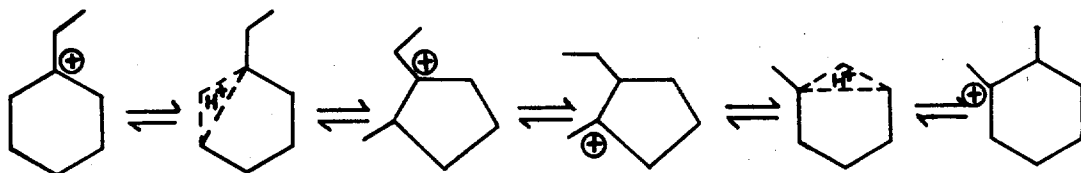


Fig. 1. A typical mechanism of ethylbenzene isomerization[10].

서 律速段階는 白金 活性點位에서의 1, 5-와 1, 6-ring closure가 될 것이라고 하였다[12]. 그런데 화우자사이트型 세올라이트에서는 각각의 supercage가 4개의 同一한 四面体型으로 分布된 cavity 속으로 0.8~0.9nm直径의 window를 거쳐 open되어있기 때문에 4개의 window中 하나 또는 2개가 막힐지라도 화우자사이트 結晶을 통한 分子擴散은 계속될 수 있는 長點이 있다. 그러나 화우자사이트 supercage系内에서 window를 통하여 擴散될 수 없는 너무 커다란 分子가 生成될 境遇, 이 큰 分子는 간단한 物理的 方法으로 除去될 수 없고 오직 C-C結合을 破壞하는 크래킹이나 酸化와 같은 化學的 方法으로 除去될 수 있다고 하였다[13]. 이와같은 事實을 考慮하여 異性質化 反應에 對하여 活性이 좋은 HCrY-세올라이트에 알칼리 金屬으로는 Li, Na 또는 K을, 알칼리 土類 金屬으로는 Mg, Ca 또는 Sr을 添加하였다. 또한 反應過程中的 水素化-脱水素化 反應을 爲하여 最適含量의 0.5wt% Pt을 添加하고, tertiary carbonium이온 生成을 돕기 爲해 最適含量의 1.07wt% BF₃를 담지시켰다[9].

2-2. 촉매의 製法

2-2-1. 촉매(1)-(6)의 製造

NaY-세올라이트를 10%-NH₄Cl 溶液으로 여러 번 이온교환시킨 後 Cl이온이 檢出되지 않을 때까지 反復 洗滌하여 120℃로 3時間 乾燥시켜 各 金屬의 10%-nitrate 溶液으로 80℃에서 이온交換시킨 後 다시 洗滌하여 120℃로 3時間 乾燥시켰다. 0.5wt% Pt 및 1.07wt% BF₃를 위하여는 該當量의 H₂PtCl₆·6H₂O와 HBF₄를 添加한 水溶液에서 3日間 放置한 후 물을 蒸發시킨 다음 120℃에서 3時間 다시 乾燥後 500℃에서 3時間 燒成시켰는데, Ward에 依하면 500℃ 근처의 燒成溫度에서 세올라이트는 거의 完전한 Brönsted acid型이 된다고 하였다[14].

2-2-2. 촉매(7)-(12)의 製造

NaY-세올라이트를 10%-NH₄Cl 溶液으로 이온交換하여 120℃로 3時間 乾燥後 0.1mole-Cr(NO₃)₃ 溶液으로 80℃에서 이온交換하여 乾燥한 後 다시 各 알칼리 및 알칼리 土類 金屬의 0.1mole-nitrate 溶液으로 담지시켜 乾燥한 다음 Pt와 BF₃ 담지過程 以後는 촉매(1)과 同一한 方法으로 行하였다.

Table 1에서 1:1의 標示는 主成分인 Cr과 各各의 助觸媒를 같은 濃度의 溶液에서 담지시켰음을 意味한다.

2-2-3. 촉매(13)-(14)의 製造

촉매(7)의 製造方法과 同一하나 촉매(13)은 Cr과 Mg을 同時에 담지시키고 촉매(14)는 Mg을 먼저 담지시킨 後 Cr을 담지시켰다.

2-2-4. 촉매(15)-(18)의 製造

촉매(10)과 同一한 方法으로 製造하였으나 크롬담지溶液의 濃度에 對한 마그네슘 담지溶液의 濃度를 2, 4, 6, 8mole%로 變化시켜 만들었다.

2-3. 촉매의 物性分析

2-3-1. AA 分析

촉매를 알칼리 溶融하여 Sample로 만들어 Atomic Absorption & Flame Emission Spectrophotometer

Table 1. Composition and specific surface area of various catalysts.

catalyst	composition	% ion exchanged	specific surface area (m ² /g)
1	HLiY-Zeolite	12.44	372
2	HNaY-Zeolite	16.89	383
3	HKY-Zeolite	19.13	176
4	HMgY-Zeolite	33.70	354
5	HCaY-Zeolite	16.69	323
6	HSrY-Zeolite	20.09	370
7	HCrLiY-Zeolite (1:1)	(1:2.1)	168
8	HCrNaY-Zeolite ((1:1)	(1:2.0)	284
9	HCrKY-Zeolite (1:1)	(1:1.8)	131
10	HCrMgY-Zeolite (1:1)	(1:0.7)	346
11	HCrCaY-Zeolite (1:1)	(1:1.1)	311
12	HCrSrY-Zeolite (1:1)	(1:1.3)	202
13	H(CrMg)Y-Zeolite (1:1)	(1:0.6)	336
14	HMgCrY-Zeolite (1:1)	(1:0.1)	270
15	HCrMgY-Zeolite (2mole%)	—	265
16	HCrMgY-Zeolite (4mole%)	—	265
17	HCrMgY-Zeolite (6mole%)	—	249
18	HCrMgY-Zeolite (8mole%)	—	254

* All catalysts contain Pt 0.5wt%, BF₃ 1.07wt%.

(YANACO Model No. AA-780)로 分析하여, 實驗에 使用된 모든 觸媒에 含有된 金屬의 量을 決定하였다. 分析에 使用된 燃料은 아세틸렌이고, 酸化劑는 空氣를 使用하였으며, 이 分析으로 決定된 이온交換%가 Table 1에 나타나 있으며 觸媒(7) 以下는 實際 擔持比率를 나타낸 것이다.

2-3-2. 比表面積 決定

BET裝置(SHIMADZU Model-2100D)를 使用하여 BET法으로 比表面積을 決定하였으며 여기서 求한 各 觸媒의 比表面積이 Table 1에 나타나 있다. 主成分과 助觸媒의 擔持順序에 따른 比表面積을 살펴보면 HCrMgY觸媒가 H(CrMg)Y나 HMgCrY觸媒보다 큰 比表面積을 나타내고 있는데, 이것은 Cr이 Mg보다 이온半徑이 작아 많은 量이 擔持되었기 때문이며 HMgCrY觸媒가 작은 것은 이온半徑이 큰 Mg이 먼저 擔持됨으로서 細孔을 막는 比率이 커지기 때문인 것으로 생각된다.

2-4. 實驗裝置 및 方法

本 實驗에 使用된 實驗裝置는 姜과 李[9]가 使用한 것과 비슷한 小型 高压 反應機와 附屬裝置로 이루어져 있으며 類似한 方法으로 實驗을 行하였다.

2-5. 生成物의 分析方法

30分 間隔으로 포집된 液体 反應生成物을 氣體 크로마토그래프(YANACO Model G-80)를 使用하여 定性, 定量分析하였으며 充填物質로는 bentone 34+dinonyl phthalate(5%)를 使用하였다. 또한 GC-MS를 利用하여 生成物의 定性分析을 確認하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 알칼리 및 알칼리 土類 金屬을 擔持한 HY-제올라이트 觸媒가 異性質化 收率에 미치는 影響

알칼리 및 알칼리 土類 金屬을 擔持한 觸媒를 에틸벤젠의 異性質化 反應에 使用했을 때의 全体 轉化率, 活性, 選択度가 Fig. 2-4에 各各 圖示되어 있다. 이 反應은 HCrY-제올라이트의 最適反應條件인[9] 溫度는 420℃, 壓力은 18atm, H₂/ethylbenzene 물비는 5.9, LHSV는 1.62gr-feed/hr·gr-cat에서 行하였다. Fig. 2에서 보면 轉化率이 HMgY

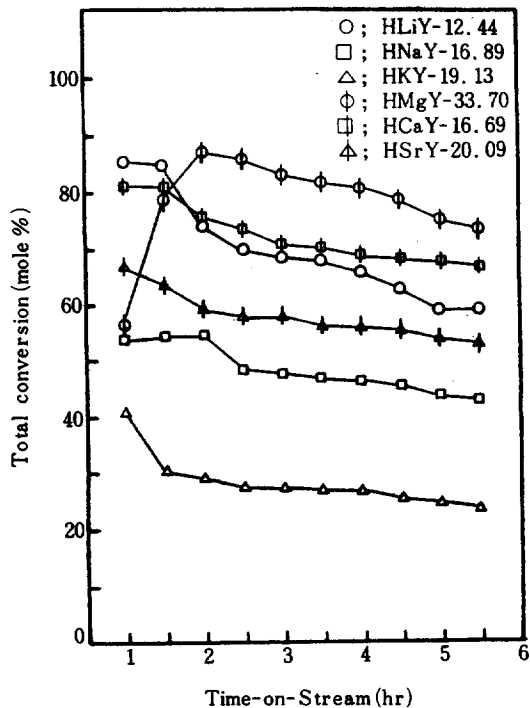


Fig. 2. Total conversion vs. time-on-stream on various catalysts.

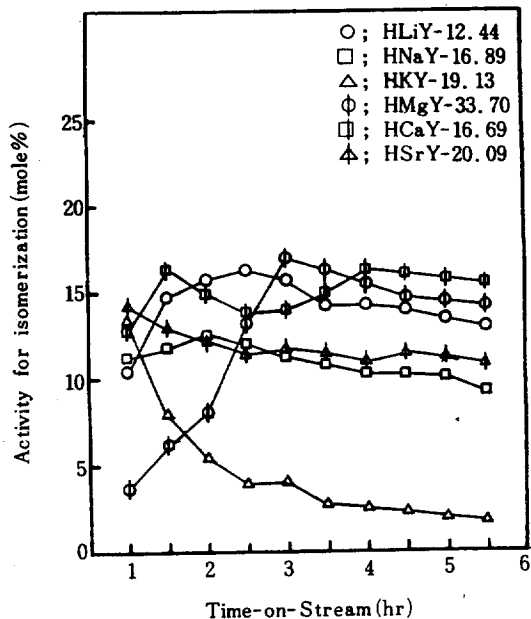


Fig. 3. Activity for isomerization vs. time-on-stream on various catalysts.

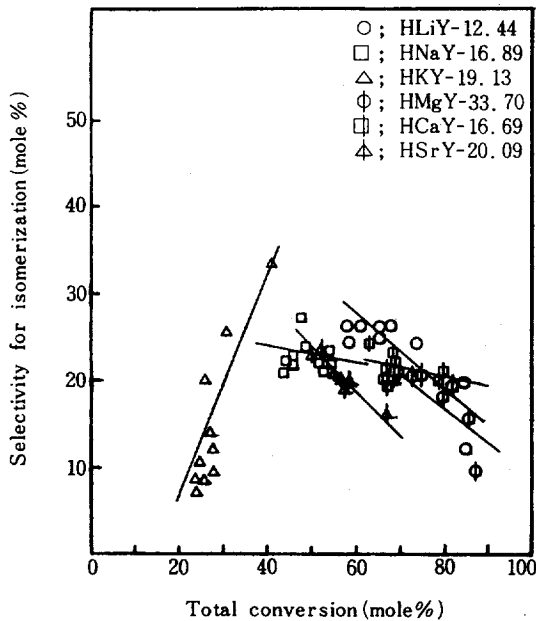


Fig. 4. Selectivity for isomerization vs. total conversion on various catalysts.

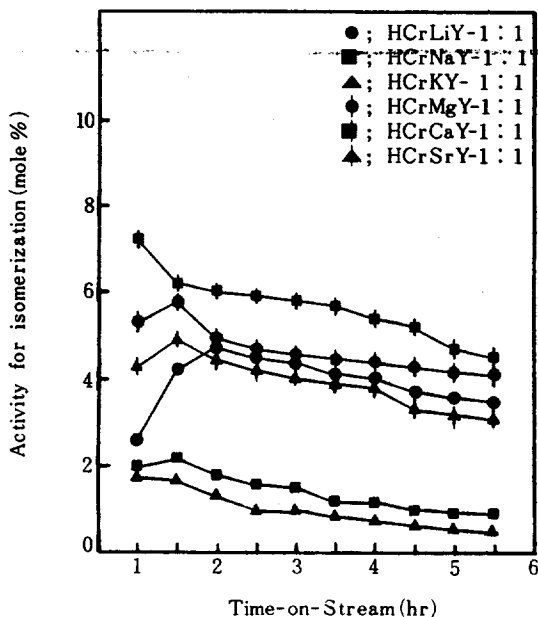
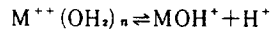


Fig. 5. Activity for isomerization vs. time-on-stream on various catalysts.

>HCrY>HLiY>HSrY>HNaY>HKY 순서로 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 각境遇의 최대치를 비교할 때 최대 전환율은 HMgY가 87%이고 최소

전환율은 HKY로서 41%이다. HMgY 촉매가 초기 전환율로부터 급격한 증가를 보이는 까닭은, 제올라이트속에 알칼리 토류 금속을 담지시키므로困하여 수산화기와 Brönsted酸이 생성되어 이들간에 아래의平衡[15]이存在하기 때문으로 생각된다.



則, 높은 靜電氣場과 分極能力을 갖는 작은 半徑의 陽이온은 平衡을 오른쪽으로 移動시키나 큰 半徑의 陽이온은 적은 解離를 일으키기 때문에 높은 이온 charge와 작은 이온半徑을 갖는 Mg는 높은 分極能力을 갖게 되어 $MgOH^+$ 와 높은 Brönsted酸度를 나타내며, 이 때 生成된 $MgOH^+$ 가 細孔內에서 Lewis酸 形態의 MgO 로 分解되므로써 反應物의 吸着力이 增加되어 전환율의 增加를 보이는 것으로 생각된다. 그리고 全体的으로 볼 때 알칼리 토류 금속이 알칼리 금속보다 높은 전환율을 보여주는 것은 Fig.3에서 說明된다. Fig. 3은 여러가지 촉매에 對하여 時間에 따른 異性質化 活性을 보여주고 있는데, 全体 전환율과 같은 順序로 異性質化의 活性이 減少하고 있고, HMgY촉매가 反應時間 3時間에서 가장 좋은 活性을 보여고 있다. 그리고 全体 전환율에서처럼 알칼리 토류 금속이 알칼리 금속보다 높은 活性을 보이고 있는 것은, 알칼리 금속 陽이온을 담지한 Y-제올라이트는 Lewis나 Brönsted酸度를 거의 所有하지 않지만 알칼리 토류 금속을 담지한 Y-제올라이트는 다른 多價 陽이온과 같이 제올라이트內에 수산화기와 Brönsted酸을 生成하기 때문인데, 이 Brönsted酸은 카르보늄 이온 反應에 必須인 것이며 本 實驗에서도 反應 메카니즘에 三次 카르보늄 이온이 關與하므로 Brönsted酸은 必要하다. 또한 生成된 酸性 수산화기도 역시 이 反應에 對한 活性點으로 作用한다는 것이 알려져 있다[15, 16].

Fig.4에는 여러 촉매에 對한 異性質化의 選擇도가 나타나 있는데, HKY촉매를 除外하고는 모든 촉매에 있어서 全体 전환율이 增加할수록 異性質化를 위한 選擇도가 減少하고 있다. 則, 反應 時間이 右側에서 左側으로 進行됨에 따라 選擇도가 增加하는 傾向을 나타내는데, 이것은 反應 初期에 크래킹에 依해 生成된 炭素 附着物이 크래킹에 毒性을 미치게 되어[18] 크래킹의 選擇도가 減少하고, 따라서 相對的으로 異性質化의 選擇도가 增加하기 때문으

로 생각된다. 그런데 HKY 촉매가 다른 촉매와 반응의傾向을 나타내는 것은, K이온의 몹시 낮은 분極能力과 K이온 담지로 인한 Brönsted酸도의減少때문인 것으로 생각된다. 則, Ward에 依하면 陽이온의 이온半徑이 작을수록 分極能力은 커진다고 하였다[15]. 따라서 本 實驗에 使用된 金屬이온中에 가장 큰 이온半徑을 갖는 K이온은 가장 낮은 分極能力을 갖게 되어 Brönsted酸도를 적게 生成하게 될 것이다. 또한 K이온을 실리카-알루미나에 담지하였을 때 酸点を 弱화시키고 Brönsted酸도를 除去하였다고 Basila[18]는 報告하였다. 앞에서 밝힌 것처럼 Brönsted酸은 카르보늄 이온 反應에 必須인 것으로 本 反應에도 必要하므로 Brönsted酸이 除去된다면 異性質化 反應이 進行되기 어려우므로, 따라서 相對적으로 많은 未反應物의 크래킹이 심하게 일어나기 때문에 이와 같이 反應의傾向을 보이는 것으로 생각된다.

3-2. 알칼리 및 알칼리 土類 金屬을 助觸媒로 添加한 HCrY-제올라이트 촉매가 異性質化 收率에 미치는 影響

助觸媒를 촉매의 主成分인 Cr과 같은 比率로 담지시켜 活性 및 選擇度의 變化를 觀察하였다. Fig. 5는 異性質化의 活性에 미치는 各 촉매의 影響을 보이는데, 그 活性의 順序가 $HCrCaY > HCrMgY > HCrSrY > HCrLiY > HCrNaY > HCrKY$ 로 나타나는 것은, Fig. 3에서와 同一하게 說明된다. 그런데 여기서 $HCrCaY$ 가 $HCrMgY$ 보다 더 좋은 活性을 보이고 있다. BET裝置 實驗에 依하면 比表面積은 $HCrMgY$ 가 $HCrCaY$ 보다 큰 것으로 나타나 있으며, AA分析에 依하면 담지量은 Mg보다 Ca이 제올라이트에 더 많이 담지되어 있음을 알 수 있다. 이로 미루어 볼 때 異性質化 活性에 미치는 影響은 比表面積보다 담지量이 더 크게 作用함을 알 수 있는데, 酸도의 分布와 酸点的 세기는 이온交換 程度와 存在하는 陽이온의 性質과 熱處理에 따라 變한다고 하였다[19]. Fig. 6에서 크래킹의 選擇도에 미치는 各 촉매의 影響을 알아보면 $HCrNaY$, $HCrKY$, $HCrSrY$ 가 90% 이상의 높은 크래킹의 選擇도를 나타내고 있는 反面, $HCrMgY$, $HCrCaY$, $HCrLiY$ 는 낮은 크래킹의 選擇도를 보이고 있고 그 中에서도

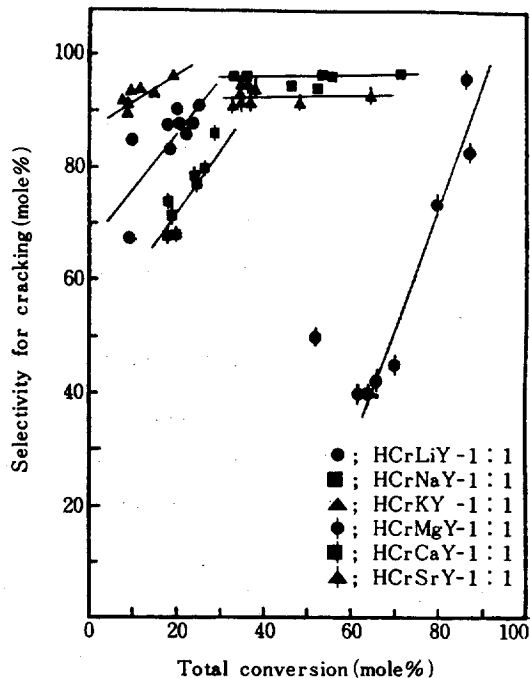


Fig. 6. Selectivity for cracking vs. total conversion on various catalysts.

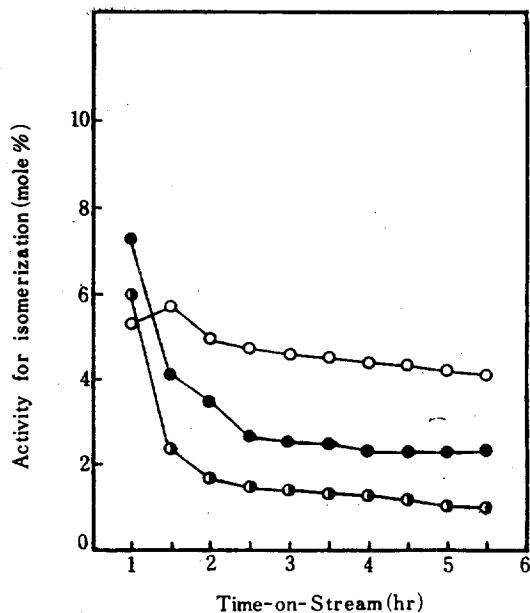
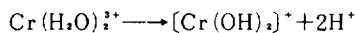


Fig. 7. Activity for isomerization vs. time-on-stream on HCr MgY- on HCrMgY-1:1 (○), H(CrMg)Y-1:1 (●), HMgCrY-1:1 (○) Zeolite Catalysts.

HCrMgY는 가장 낮은 크래킹의 선택도를 나타내고 있으며, HCrNaY가 가장 높은 선택도를 보이고 있다. 알칼리 土類 金屬으로 이온반경이 작을수록 크래킹의 선택도가 낮음을 알 수 있는데 이는 Fig. 3, Fig. 4에서 論議한 것과 同一하게 說明된다. Ciapetta[20]에 依하면 나트륨 이온의 添加는 異性質化 反應을 爲한 觸媒에 毒性을 미치며 이러한 觸媒는 主로 하이드로크래킹 反應에 活性이 있다고 하였다.

3-3. 主成分과 助觸媒의 担지順序가 異性質化 收率에 미치는 影響

助觸媒로 마그네슘을 選擇하여 担지順序에 따른 收率의 變化가 Fig. 7에 나타나 있으며 HCrMgY > H(CrMg)Y > HMgCrY의 順序로 異性質化의 活性이 減少하는 傾向을 보이고 있다. 여기서 HCrMgY, H(CrMg)Y, 및 HMgCrY는 각각 Cr담지後 Mg담지, Cr과 Mg의 同時담지, Mg담지後 Cr담지한 觸媒를 뜻한다. HCrMgY가 가장 높은 異性質化의 活性을 보이는 것은, 이온반경이 작은 크롬이 먼저 担지되고 큰 마그네슘이 나중에 担지됨으로써 表面積이 커지고 細孔을 막는 比率이 가장 낮아 反應에 必要한 活性點을 더 많이 形成하기 때문인 것으로 생각하며, HMgCrY가 H(CrMg)Y보다 더 낮은 異性質化의 活性을 보이는 것은 이온반경이 큰 마그네슘이 먼저 担지되어 細孔을 막는 比率이 커지고 따라서 表面積이 減少되기 때문이고, 또한 크롬이 나중에 担지됨으로써 異性質化를 爲해 活性이 큰 크롬이 적게 担지되기 때문으로 생각한다. 한 個의 Cr^{2+} 이온은 제올라이트內에서 다음의 메카니즘으로 두 個의 proton을 生成하여 酸點을 形成한다[21].



3-4. 助觸媒의 担지量이 異性質化 收率에 미치는 影響

助觸媒인 마그네슘을 主成分인 크롬과의 比率을 變化시켜 收率의 變化를 觀察하였는데, Fig. 8에서 보면 마그네슘의 担지量이 2, 4, 6 mole%로 增加함에 따라 異性質化의 活性이 增加하고 있으나 마그네슘의 担지量이 8mole%일 때는 오히려 活性이 減少하고 있다. 이것은 助觸媒인 마그네슘의 担지量이 增加함에 따라 마그네슘이 助觸媒 役割의 限

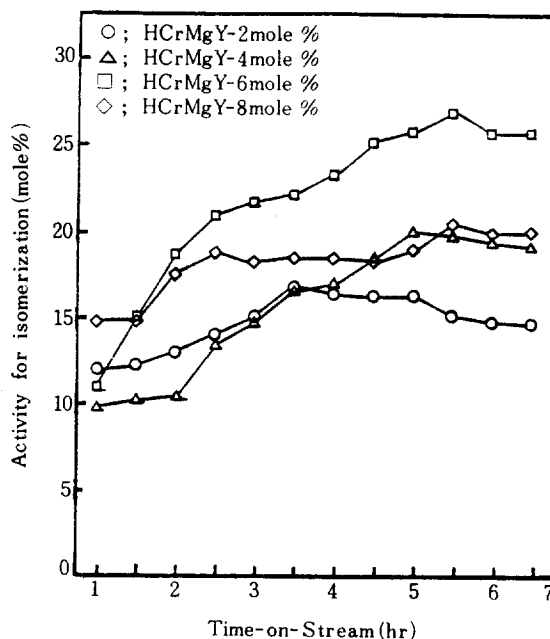


Fig. 8. Activity for isomerization vs. time-on-stream on various catalysts.

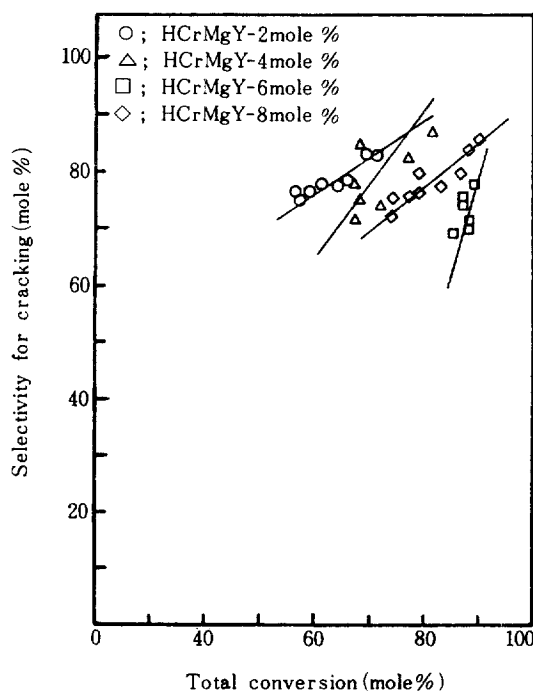


Fig. 9. Selectivity for cracking vs. total conversion on various catalysts.

계를 넘어 主成分인 크롬이 갖고 있는 異性質의 活性을 低下시키는 稀釈劑로서 作用하기 때문일 것으로 생각한다[22]. Fig. 8에서 HCrMgY-6mole% Mg 촉매가 最大 27%의 活性을 보이고 있는데, 이것은 日本 特許[4]의 20%, HCrY-세올라이트[9]의 21%보다 높은 活性을 나타내고 있어 注目할 만하다. Fig. 9에서 크래킹의 選択度에 미치는 여러가지 촉매의 影響을 살펴보면 HCrMgY-6mole% Mg가 가장 낮은 크래킹의 選択度를 보이고 있어 좋은 촉매임을 알 수 있는데 이는 Mg이 6mole% 담지되었을 때 촉매의 電子密度가 最大로 되기 때문으로 생각된다. Kelly와 Ternan에 依하면, 코오크 生成에 對한 反應 메카니즘은 촉매의 電子密度와 깊은 關係가 있으며, 電子密度가 클수록 코오크 生成을 爲한 吸着種과 촉매와의 結合이 弱化되어 코오크 生成量을 減少시킨다고 報告하고 있다[7].

4. 結 論

1. 活性을 增加시키고 非活性化를 減少시키기 爲하여 使用한 助觸媒로서의 Li, Na, K, Mg, Ca, Sr 중에서 Mg이 가장 좋은 活性을 보였고 촉매의 非活性化도 크게 減少시켰다.

2. 담지方法에 있어서는 HY-세올라이트에 主成分인 크롬을 먼저 담지시키고 助觸媒인 마그네슘을 나중에 담지시키는 方法이 가장 높은 活性을 보였다.

3. 담지量에 있어서는 主成分인 크롬에 對해 마그네슘이 6mole% 담지되었을 때 가장 좋은 活性을 보여, 日本 特許 20%, HCrY-세올라이트 21% 보다 6~7% 높은 27%의 收率을 보였다.

Reference

1. Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chem. Tech., 2nd ed., 22, 467 (1967).
2. Morrison, R. A. and Woodbury, N. J. : US Pa-

tent, 3, 856, 872 (1974).

3. Sonoda, T. and Sugai, K. : France Patent, 2,211,423 (1972).
4. 重康素夫 : 特許公報, 49-46296, 日本 (1974).
5. Shring, F. J., Venkatadri, R. and Goodwin, J. G., Jr. : Can. J. Chem. Eng., 61, 218 (1983).
6. Vankatachalam, K. A. : J. Sc. Ind. Res., 31, 192 (1972).
7. Kelly, J. F. and Ternan, M. : Can. J. Chem. Eng., 57, 726 (1979).
8. Maatman, R. W., et al. : J. Catal., 7, 1 (1967).
9. Kang, W. K. and Lee, H. -I. : J. KICChE., 21, 221 (1983).
10. Röbschläger, K. H. and Christoffel, E. G. : Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 18, 347 (1979).
11. Röbschläger, K. H. and Christoffel, E. G. : Can. J. Chem. Eng., 58, 517 (1980).
12. Christoffel, E. G. and Paal, Z. : J. Catal., 73, 30 (1982).
13. Gendy, T. S. and Pratt, K. C. : Chem. Eng. Sci., 37, 37 (1982).
14. Ward, J. W. : J. Catal., 11, 251 (1968).
15. Ward, J. W. : ibid., 10, 34 (1968).
16. Ward, J. W. : ibid., 26, 470 (1968).
17. Appleby, W. G., et al. : Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1, 102 (1962).
18. Basila, M. R., et al. : J. Phys. Chem., 68, 3197 (1964).
19. Satterfield, C. N. : "Heterogeneous Catalysis in Practice," McGraw-Hill, New York, NY pp. 174 - 177 (1980).
20. Ciappeta, F. G. : Ind. Eng. Chem., 45, 162 (1953).
21. Agudo, A. L., et al. : Can. J. Chem. Eng., 60, 50 (1982).
22. Szabo, Z. G., Kallo, D. : "Contact Catalysis," Vol. II, Elsevier, Amsterdam pp. 60 - 61 (1976).