

모더나이트 촉매의 변환이 크실렌의 액상 이성화반응에 미치는 영향

金勝浩 · 李華榮

서울대학교 工科大学 化学工学科

(1984년 4월 25일 접수, 1984년 7월 26일 채택)

Effect of Mordenite Modification on Liquid Phase Isomerization of Xylene

Sung Ho Kim and Wha Young Lee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received 25 April 1984, accepted 26 July 1984)

요 약

모더나이트를 금속양이온 교환, 염산비등처리 및 수증기 처리하여 산의 성질 또는 결정구조를 변화시킴으로써 크실렌의 액상 이성화반응에 미치는 영향을 조사하였다.

반응은 유통식 고정상 반응기를 이용하였으며 5.8g Xylene/(hr) (g-cat)의 유량으로 260°C, 30 기압에서 행하였다. 전이금속 이온교환과 수증기 처리로 상당히 활성저하를 둔화시킬 수 있었으며 수증기 처리한 전이금속 이온교환 촉매는 활성유지도가 매우 우수하였다.

Abstract— Modified H-mordenites were prepared and subjected to Xylene isomerization reaction to gain insight into surface chemistry of zeolite catalysis. Modification steps include ion-exchange with transition metal, steam treatment at 500°C, and dealumination with boiling hydrochloric acid.

The activity and shape selectivity of those variously treated mordenites on the liquid phase isomerization of xylene were compared with those of the untreated mordenites. The experiments were carried out under the condition of 5.8g-xylene/(hr) (g-cat) at 260°C and 30 atm.

Mordenites ion-exchanged with Co, Ni, and Fe salts as well as treated with steam at high temperature showed considerable reduction of deactivation. On the contrary the dealuminated mordenites are not effective for the selective isomerization of xylene and rather increase the disproportionation of xylene.

1. 서 론

크실렌의 이성화 반응에는 기상과 액상 반응이 있으며 액상반응은 일반적으로 Lewis산과 Brønsted산의 조합으로 이루어진 할로젠산 촉매를 이용한 均一相反應 [1]과 고체산 촉매를 이용한 不均一相反應 [1~6]으로 나눌 수 있다. 고체산 촉매 중

실리카-알루미나 [5]는 초기활성은 크지만 활성저하 (Deactivation)가 크고 불균등화 반응이 크며 결정형 고체산 촉매 중 일부 제올라이트는 고유의 형상선택성으로 불균등화반응을 억제하고 이성화반응에 대한 선택도를 증가시키는 것으로 보고 [6]되어 있다.

기상반응에서는 고체산 촉매에 금속을 담지시켜

Table 1. Typical properties of mordenite (Large port).

Norton Zeolon # 900 20-50 mesh aggregate

Physical properties	Surface area	490 - 530 m ² /g
	Bulk density	640 kg/m ³
	Unit Cell Constant	a = 18.15 b = 20.44 c = 7.501
	Effective Pore Diameter	6.2 Å
	Al Atom/unitcell	8
Chemical composition	SiO ₂	78.53 wt%
	Al ₂ O ₃	12.53 wt%
	Na ₂ O	8.94 wt%
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	10
	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ ratio	1.17
Unit Cell Content		Na _{7.63} Al _{7.63} Si _{42.37} O ₉₆ 24H ₂ O

산으로서의 기능에 금속의 수소화 기능을 첨가한 이원기능의 고체산 촉매를 사용하나 수소를 동반하지 않는 액상반응에서는 담지금속의 기능이 기상반응과는 다를 것으로 생각된다.

본 연구는 액상반응에서 활성과 형상선택성은 우수하나 상당한 활성저하가 보고[6]된 모더나이트에 대해 금속이온교환, 수증기처리 및 염산비등처리를 하여 산점을 변화시키고 이들이 촉매의 활성, 선택성 특히 활성저하에 미치는 효과에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 촉매 제조

모더나이트는 Norton 회사 제품인 Zeolon 900 으

Table 3. Composition of metal cation exchanged mordenite.

metal loaded catalyst	metal atom wt %	No. of atom unit cell	exchange %
HFe(III)M-8.3	0.427	0.221	8.3
HFe(III)M-28.7	1.5	0.765	28.67
HFe(III)M-44	2.2	1.173	44
HCo(II)M-6.5	0.529	0.26	6.5
HNi(II)M-7.05	0.572	0.282	7.05

로 Table 1에 물성치와 화학조성을 수록하였다. Zeolon 900은 NaM (Sodium Mordenite) 형으로서 이것을 Table 2와 같은 조건에서 NH₄M형으로 변형시켰다. 이렇게 제조된 NH₄M을 다시 금속이온교환형으로 변화시키기 위하여 NH₄M을 해당 금속염의 수용액에 넣고 Table 2와 같은 조건에서 반응시킨 다음 증류수로 충분히 세척하고 건조하였다. 금속이온 교환량은 원자흡광분석기로 분석하였다. 금속이온교환 모더나이트의 조성은 Table 3과 같다.

NH₄M 및 금속이온교환 모더나이트 촉매들을 수증기 처리하기 위하여 이들을 스테인레스관에 넣고 500℃에서 5시간 동안 100l/hr의 유속으로 90%의 습공기를 통과시키고 건조 공기로 서서히 냉각시켰다.

또한 모더나이트의 Si/Al비를 조절하기 위하여 NH₄M을 4N HCl용액이 들어 있는 플라스크에 넣고 환류냉각시키면서 12시간 동안 비등처리 하고 Cl⁻가 검출되지 않을 때까지 증류수로 충분히 세척하였다. 이렇게 하여 탈알루미늄한 결과 HM_b (Dealuminated H-Mordenite)의 Si/Al비가 13으로

Table 2. Ion exchange condition for mordenite and Y type faujasite.

Catalyst	Reagents	Conc'n	Temp.	Time	No. of Batch Exchange
HM	NH ₄ Cl	Saturated	90℃	6hr	4
HY	NH ₄ Cl	Saturated	90℃	6hr	2
HFeM-8.3	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0.01N	80℃	2hr	1
HFeM-28.7	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0.15N	80℃	30hr	1
HFeM-44	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	1N	80℃	20hr	2
HNiM-7.05	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.1 N	80℃	30hr	1
HCoM-6.5	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	0.1 N	80℃	30hr	1

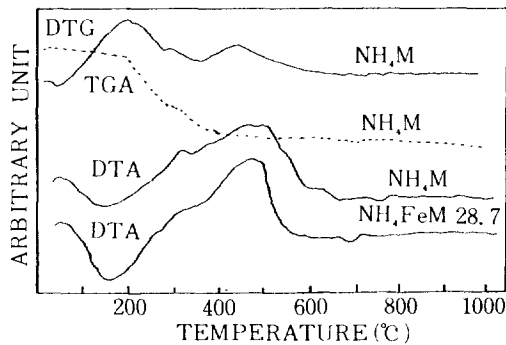


Fig. 1. Thermal analysis for NH_4M and $\text{NH}_4\text{FeM-28.7}$.

증가하였다.

2. 2 촉매의 물성

모더나이트 촉매의 열특성을 조사하기 위하여 NH_4M 과 $\text{NH}_4\text{FeM-28.7}$ 을 열칭으로 분석한 결과 Fig. 1과 같은 결과를 얻었다. 물리흡착된 물의 탈착과 탈암모니아 과정은 400°C 이전에 이루어지며 500°C 근처에서 암모니아의 산화에 의한 발열곡선이 있고 600°C 이상에서 작은 흡열 peak가 보이나 이 peak가 Dehydroxylation에 의한 것인지는 확인하지 못하였다. 본 열분석에서 보인 결과는 다른 문헌들[7, 8, 9]에서 보여준 Zeolite들의 열특성과 유사하다.

모더나이트를 금속이온 교환시키든가 또는 수증기처리 하였을 때 산의 성질 변화를 알아보기 위하여 Fig. 2와 같은 TPD (Temperature Programmed

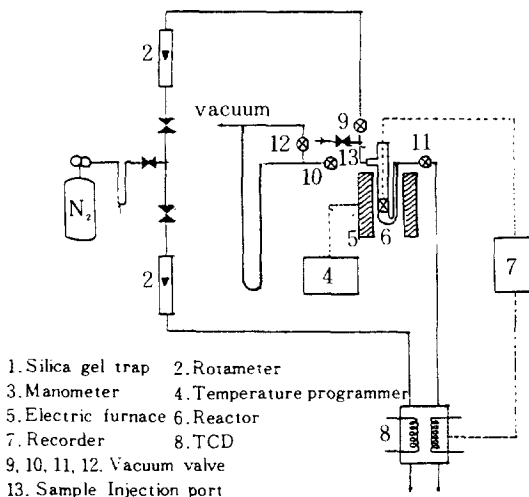


Fig. 2. TPD unit.

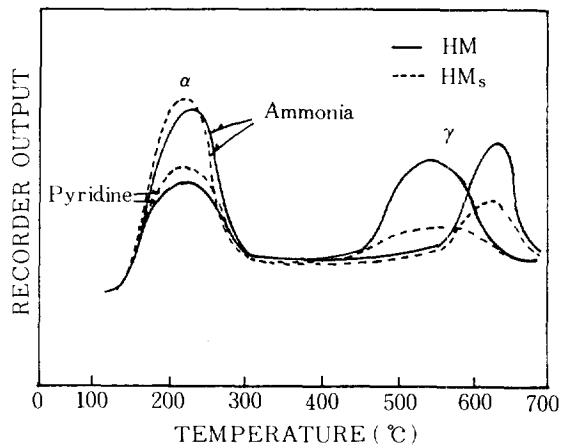


Fig. 3. TPD chromatogram for HM and HM_s .

Desorption) 장치를 이용하여 암모니아와 피리딘 흡착에 의한 산점의 종류 및 강도[10]를 측정하였다. 반응기는 U자형 석영관으로서 0.2g 의 촉매를 넣고 촉매층에 열전대를 넣어 탈착온도를 측정하였다. TPD 실험전에 촉매를 2시간 동안 10^{-3} Torr 하에서 550°C 로 가열한 후 100°C 로 냉각시키고 이 온도에서 암모니아를 100Torr 압력하에 2시간 동안 흡착시켰다. 피리딘의 경우에는 10Torr 하에서 흡착시켰다. Manometer로 보아 흡착평형이 30분간 지속되면 1시간 동안 배기시키고 질소를 Carrier Gas로 하여 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 탈착실험을 하였다. 탈착 gas는 TCD로 측정하였다.

HM (H-Mordenite), HM_s (Steam-treated H-Mordenite), HCoM (Cobalt loaded H-Mordenite) 및 HCoM_s (steam-treated HCoM)의 암모니아 탈착 peak를 보면 Fig. 3 및 4와 같다. HM 의 경우 두 개의 커다란 peak가 존재하며 HM_s 의 경우 γ -peak가 현저하게 감소하였음을 볼 수 있다. 또한 HCoM 과 HCoM_s 를 비교하면 HCoM 의 γ -peak가 감소하였으며 HCoM_s 는 보다 더 γ -peak가 작아졌음을 알 수 있다. 이러한 TPD peak들로 부터 금속이온 교환을 하던가 수증기 처리하면 강산점이 상당히 제거되는 것을 알 수 있다.

또한 HM , HM_s 및 HM_b 를 X-선 회절분석을 해본 결과 전처리 과정으로 모더나이트의 고유회절 peak의 강도만이 상대적으로 약간 변화할 뿐 전체적인 결정형태는 그대로 유지됨을 확인하였다.

2. 3 실험장치 및 방법

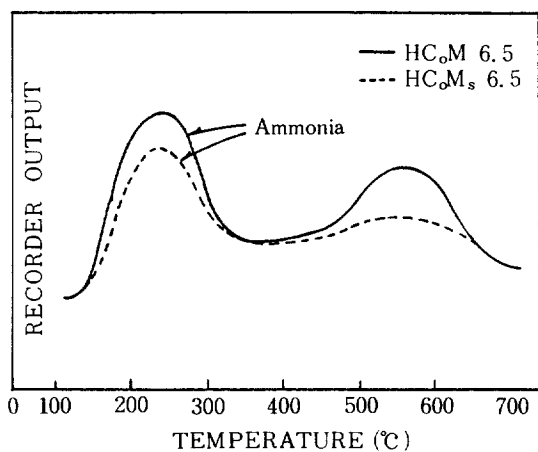


Fig. 4. TPD chromatogram for HCoM and HCoMs.

열분석 실험 결과에 따라 촉매의 전처리 온도를 500°C로 정하고 Fig. 5와 같은 장치에서 500°C의 건조공기를 12시간 보내어 소성한 후 400°C에서 12 ml/(min) (g-cat)의 수소를 15시간 흘려 보내면서 촉매를 활성화 시켰다. 반응은 고압액체미량펌프를 이용하여 5.8g O-Xylene/(hr) (g-Cat)의 유량으로 260°C, 30atm 하에서 진행되었다. 반응기는 직경이 3/8 인치이고 길이가 25cm인 스테인레스 관이며 촉매층에 열전대를 넣어 정확한 온도를 측정하도록 노력하였다. 반응계의 압력을 일정하게 유지하기 위하여 반응기 끝부분에 배압조절기를 부착하였다.

반응물과 생성물은 Benton 34+DNP 충전물을 이용

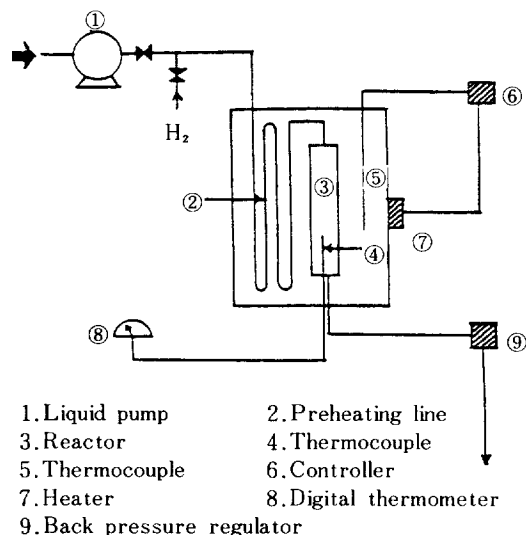


Fig. 5. Flow diagram of experimental unit.

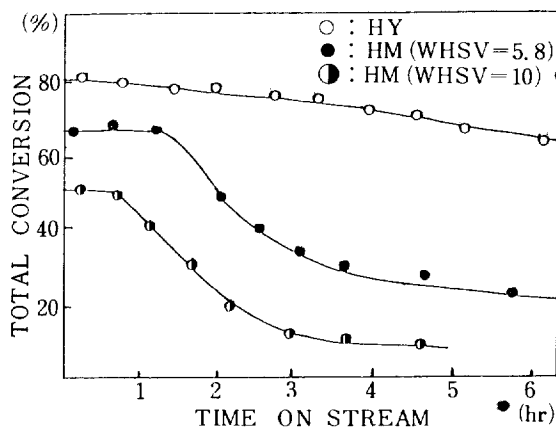


Fig. 6. Conversion vs. reaction time over HY and HM.

하여 가스크로마토그래프로 분석하였다.

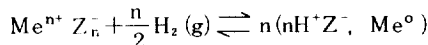
3. 결과 및 검토

3. 1 H-모더나이트의 활성화와 활성화저하 특성

코실렌의 기상 이성화반응과는 달리 액상반응의 경우 온도가 훨씬 낮은데도 불구하고 Fig. 6에서 보는 바와같이 HM 촉매의 활성[11]은 HY와 비교하여 지수함수적으로 감소하였다. 이는 HY가 다소 넓은 3차원적인 세공을 갖고 있는데 반해 HM은 1차원적인 세공을 갖고 있어서 강산점에 의한 탄소질 형성으로 세공이 막혀짐에 따라 활성이 급격히 떨어지는 것으로 해석된다. 반응 초기에 활성이 일정하게 유지되는 것은 이 기간동안 생성되는 탄소에 의해서는 세공이 막히지 않고 그 이상의 탄소질이 형성되면서 세공이 막히기 시작하는 것으로 밖에 볼 수 없다. 이는 Fig. 6에서 보는 바와같이 공간속도를 빨리 했을때 활성유지 시간이 줄어드는 것을 보아도 촉매가 처리한 반응물의 양과 탄소질 형성에 의한 세공 막힘이 관계 있음을 알 수 있다.

3. 2 전이금속 이온교환 효과

수소기류 중에서 촉매를 활성화하는 경우 전이금속 양이온은 환원 유리되어 금속 형태로 담지되며 수소는 프로토늄의 형태로 촉매 구조에 결합하는 것으로 보고[12, 13] 되어 있다.



단 Z는 제올라이트의 구조이다.

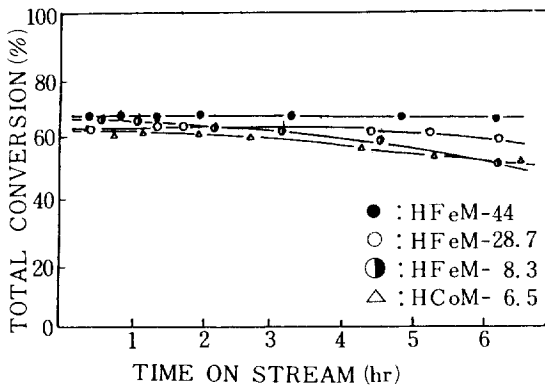


Fig. 7. Effect of ion exchange ratio on conversion.

Fig. 6 과 Fig. 7 을 비교하여 볼 때 전이금속 이온교환 촉매는 HM보다 초기활성은 다소 떨어지지만 활성이 오랫동안 유지되는 것을 알 수 있다. 이는 탄소질을 형성케 하는 강산점이 줄어든 것을 의미하는 것으로 뒷식에서 보는 바와같이 활성화 과정 중에 생성되는 프로토늄이 약한 산성을 갖고있는 것으로 보인다.

3. 3 금속이온 교환율에 따른 효과

철 양이온교환율에 따른 활성변화를 보면 Fig. 7 과 같다. 철의 담지량에 따라 초기활성에는 큰 변화가 없으나 활성저하는 담지량이 증가함에 따라 상당히 둔화됨을 알 수 있다. 이는 기상반응과 비슷한 효과인데 이로써 기상에서의 활성저하 정도를 금속의 수소화 능력의 차이로만 해석하기 어려우며 환원 유리된 금속과 제올라이트 구조내에 생성된 프로토늄이 탄소질 형성의 원인이 되는 활성점을 효과적으로 방해 또는 약화시키는 것으로 추측된다.

3. 4 염산비등 처리 효과

모더나이트를 염산으로 비등처리 [14, 15] 함으로

Table 4. Initial activity and ratio of disproportionation to isomerization at 260°C.

Catalyst	Total conversion	$\frac{\text{Disproportionation}}{\text{Isomerization}} \times 100$
HM	68	3.1
HM _s	64	2.1
HFeM-28.7	64	1.2
HM _b	84	55.5
HY	80	90.9

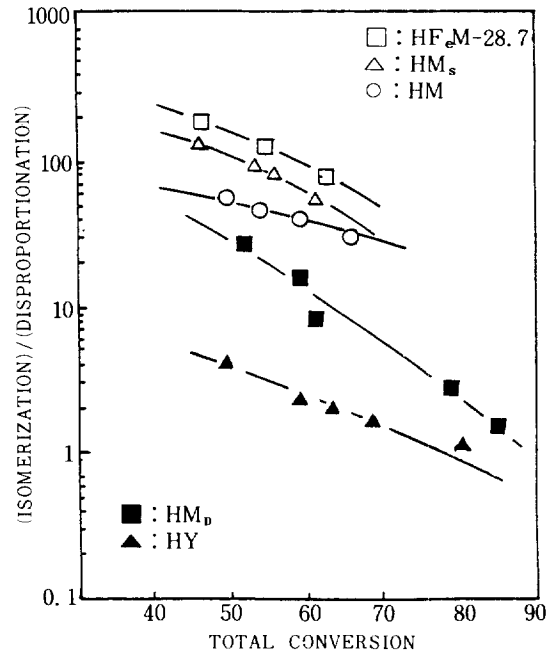


Fig. 8. Total conversion vs. ratio of isomerization to disproportionation.

서 촉매의 활성과 이성화반응에 대한 선택성에 미치는 영향을 조사 하고 이를 HY를 비롯한 다른 촉매들과 비교하였다. Table 4 에서 보는바와 같이 HM_b의 경우 260°C에서 초기활성이 HM에 비하여 상당히 증가하였으나 불균등화반응과 이성화반응의 비가 HM의 3% 미만에 비하여 HM_b의 경우 60% 이상으로 현격한 차이가 있음을 보여주고 있다. 이는 염산처리에 따라 알루미늄이 추출되어 다소 세공이 확장됨으로서 불균등화반응을 촉진시킨 것으로 해석된다. 전화율과 선택도간의 관계를 도시한 Fig. 8 을 보면 HM_b의 경우 HY와는 달리 전화율이 낮아짐에 따라 이성화반응에 대한 선택도가 상당히 증가하는 것을 볼 수 있으며, 전화율이 50% 미만일 경우 불균등화반응과 이성화반응의 비가 5% 미만이 되어 HM의 경우에 접근해 감을 보여주고 있다. 그러나 본 연구의 범위 내에서 염산비등 처리에 의한 이성화반응에 대한 기여는 만족할 만한 것이 못되며 다만 적절하게 염산처리하면 활성과 선택성 면에서 좋은 결과를 얻을 수 있는 가능성만을 시사해 주고 있다.

3. 5 수증기 처리 효과

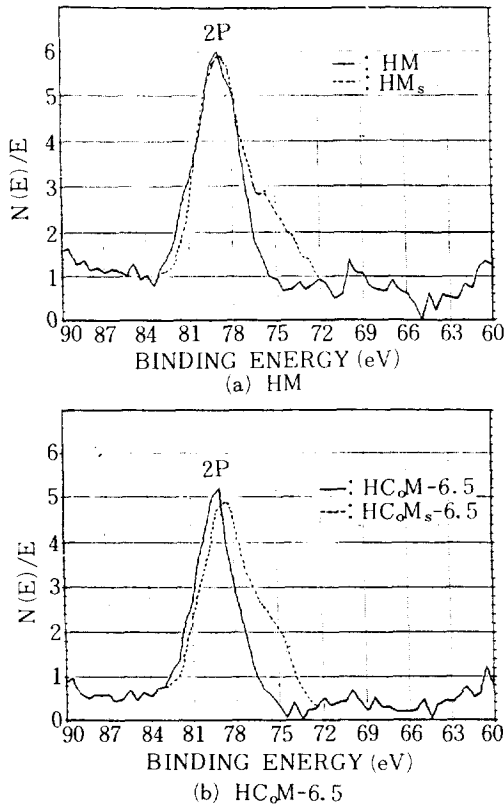


Fig. 9. XPS spectra over (a) HM and (b) HCoM.

모더나이트를 수증기 처리하면 Fig. 3 및 Fig. 4에서 보는 바와같이 특히 강산점이 제거되는 것을 알 수 있다. 하[16, 17] 등에 의한 IR 연구 결과에 의하면 수증기 처리로 세공내의 3600cm^{-1} 밴드의 산점이 거의 사라지는 것으로 되어 있다. 또한 수증기 처리에 따라 모더나이트 표면에서의 변화를 보기 위해 XPS (ESCA)로 분석해 본 결과 Fig. 9에서 보는 바와같이 Al의 Binding Energy가 다소 낮은 쪽으로 변위 하였으며 Al의 peak가 커지는 것으로 나타났다. 이는 강산점에 해당하는 OH Band가 수증기 처리로 제거 됨에 따라 Binding Energy가 낮아지고 또한 Al 원자가 직접 probe에 노출됨에 따라 peak 면적이 커지는 것으로 해석된다. 이상의 여러 분석 결과로 미루어 보아 수증기 처리로 강산점이 제거되며 이 제거된 강산점은 주로 반응중 탄소질을 형성케하는 산점인 것으로 보인다. 수증기 처리한 촉매에 의한 반응 결과도 Fig. 10에 도시하였으며 수증기 처리한 촉매들의 활성이 떨어지지 않음은 탄소질 형성에 의한 세공 막힘이 현저하게

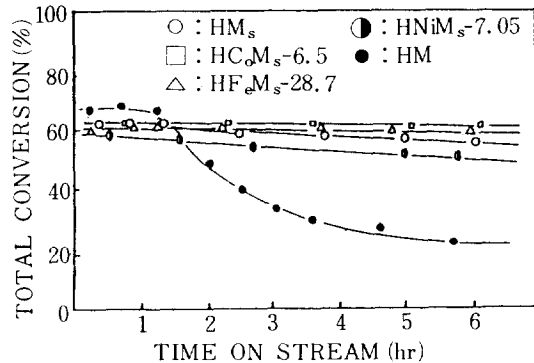


Fig. 10. Effect of steam treatment on conversion.

줄어 들었음을 입증하는 것이라고 볼 수 있다. 전이금속이온교환 촉매를 수증기 처리한 경우 6시간 이내에서는 거의 활성저하가 없으며 활성의 크기는 $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Ni}$ 의 순으로 나타났다. 전이금속간의 활성차이는 산점의 차이만 가지고는 설명되지 않으며 각 금속과 모더나이트 구조 특성에 따르는 복합적인 상호작용에 따라 달라지는 것으로 해석된다.

결론

- 1) H모더나이트는 H화우자사이트와 비교하여 활성이 낮고 급속히 비활성화 되어 가지만 이성화반응에 대한 형상 선택성은 화우자사이트 보다 훨씬 우수하다.
- 2) 모더나이트를 전이금속이온교환 시키면 활성저하속도가 훨씬 낮아지며 이온교환 용이 증가할수록 활성유지 시간이 길어진다.
- 3) 모더나이트를 수증기 처리하면 강산점이 제거되며 이 강산점은 탄소질을 형성케하여 세공을 막음으로 해서 활성을 감소시키는 원인이 된다.
- 4) 수증기 처리하면 강산점의 제거로 활성저하속도가 감소하며 전이금속으로 이온교환하고 이것을 수증기 처리하면 거의 활성이 변하지 않는 촉매를 얻을 수 있다.

〈감 사〉

본 연구는 한국기술재단의 연구비에 의해 수행된 연구로서 연구비를 지원해준 재단에 감사료를 드리는 바입니다.

REFERENCES

1. 高岡日出男, 飯島弘一郎, 石油学会誌 14 (11), 928 (1971).
2. 細失忠資, 高谷晴生, 永岡幹男, 峰岸俊郎, 藤嵩尚之, 日本化学会誌 1972 (12), 2435 (1972).
3. Grandio, P., Schneider, F.H., Schwartz, A.B., Wise, J.J.: Hydrocarbon Processing, Aug. 1972, 85 (1972).
4. 高谷晴生, 石油学会誌 16 (2), 102 (1973).
5. Takaya, H., Todo, N., Hosoya, T. and Oshio, H.: Bull. Chem. Soc. Jpn 45, 3262 (1972).
6. Hopper, J.R. and Shigemura, D.S.: AIChE. J. 19 (5), 1025 (1973).
7. Anderson, R.B. and Dawson, P.T.: "Experimental Method in Catalytic Research" Vol. II, 28, Academic Press (1976).
8. Bolton, A.P. and Lanewala, M.A.: J. Catal 11, 342 (1968).
10. Mievell, R.L. and Meyers, B.L.: J. Catal. 74, 196 (1982).
11. Norman, G.H., Shigemura, D.S. and Hopper, J.R.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 15 (1), 41 (1976).
12. Yates, D.J.C.: J. Phys. Chem 69 (5), 1676 (1965).
13. Breck, D.W.: "Zeolite Molecular Sieves", 521, John Wiley & Sons (1976).
14. Bhavikatti, S.S. and Patwardhan, S.R.: Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 20 (1), 102 (1981).
15. Eberly, P.E. and Kimberlin C.N. JR. and Voorhies, A. JR.: J. Catal. 22, 419 (1971).
16. Ha, B.H., Guidot, J., and Barthomeuf, D.: J.C.S. Faraday I, 75, 1245 (1979).
17. Ha, B.H. and Barthomeuf, D.: J.C.S. Faraday I, 75 2366 (1979).