

## 알루미늄추출 모더나이트상에서 톨루엔의 불균화반응시 활성저하

박현철·이영섭·하백현

한양대학교 공과대학 화학공학과  
(1987년 4월 1일 접수, 1987년 11월 20일 채택)

### Deactivation for Toluene Disproportionation on Aluminum-Extracted Mordenites

Hyeon-Cheol Park, Young-Sub Lee and Baik-Hyon Ha

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang Univ.

(Received 1 April 1987; accepted 20 November 1987)

#### 요 약

산성형 모더나이트에 대하여 염산과 수증기 처리에 의하여 일련의 실리카-알루미나비가 다른 시료를 만들었고, 또한 이 시료에 대하여 일부 백금을 담지시켰다. 이렇게 만든 촉매에 대하여 톨루엔의 불균화반응 활성을 활성저하 특성의 관점에서 측정하고 액체질소 온도에서 측정한 질소의 흡착등온선의 연구결과와 암모니아 흡착에 의한 적외선 연구결과를 가지고 비교 검토하였다.

산에 의한 알루미늄추출로 실리카-알루미나의 비가 증가함에 따라 활성의 최대점을 나타내는데 이것은 일반적으로 보면 산의 강도의 증가로 설명되겠으나 그보다는 오히려 초기에 강력한 촉매상에 탄소석출이 더 큰 원인이 되고 있다. 또한 알루미늄의 함량이 커서 세공이 거의 변형되지 않은 출발시료인 산형 모더나이트에 백금이 담지될 때는 활성이 크게 떨어지는데 그 이유는 표면에 석출되는 탄소 및 담지된 백금이 부분적으로 세공입구를 봉쇄해서 반응분자의 확산을 힘들게 하기 때문이라고 생각된다.

**Abstract**—A series of aluminum-extracted mordenites having different silica-alumina ratio were prepared by both acid-leaching and steam treatment.

For these catalysts, catalytic activities of toluene disproportionation reaction were measured at a point of view of deactivation properties and discussed with the results of nitrogen adsorption isotherm measurement as well as the ammonia adsorption study by infrared techniques.

It leads to the conclusion that a maximum point in catalytic activity appeared at about silica-alumina ratio of 22, which has been explained by the increased acid strength due to aluminum extraction, but fast coke formation at the beginning of catalyst use could rather give the better explanation. For the low catalytic activity of starting acidic mordenite having platinum metal, it could be explained with the coke formation on the crystal surface as well as the partial blocking of platinum grain in the pore channel, which makes reactant molecules diffuse difficultly.

#### 1. 서 론

톨루엔은 석유화학 정제과정중 생성되는 주된 단일

성분으로써 현재 가장 수요가 많은 벤젠과 C<sub>8</sub> 방향족 화합물 등을 공급하기 위해 이 톨루엔을 불균화과정에 의해 자일렌으로 변환시키거나, 옥탄가가 높은 휘발유

를 제조하는데 소비되고 있으며, 생성된  $C_8$  방향족 화합물중에서 폴리에스테르 섬유 등의 원료로 가장 많이 사용하고 있는 p-xylene을 분리한다. 산촉매상에서 톨루엔으로 부터 주로 벤젠과 xylene 이성체를 생성하는 톨루엔 불균화반응의 속도론과 촉매현상에 관한 연구는 그동안 상당수의 연구자에 의해 진행되어 왔다[1-6]. Benesi[4]는 화우자사이트형 제올라이트와 모더나이트의 활성을 비교해 본 결과, 톨루엔 불균화반응에 대한 촉매 활성은 수소형 모더나이트가 훨씬 높았으나, 반응 시작 후 수시간내에 활성이 급격히 감소함을 확인하였다. 이러한 현상은 1차원적인 세공구조를 갖고 있는 모더나이트의 단점이지만, 일반적으로 화우자사이트형 제올라이트보다 실리카/알루미나비가 높고, 오원환 사슬 구조로 이루어져 있어서 산과 열에 안정한 장점을 가지고 있다. 이러한 모더나이트촉매 연구에 대하여서는 지금까지 활성저하에 관한 그의 특성이 중요시 되어 왔으며 이를 개선하기 위하여 열 및 화학적인 처리방법에 의하여 구조내 알루미늄을 제거하면서 촉매 산특성 변화를 연구하는 경우가 많다[7-12]. 그러나 이들 연구결과에서 보면 염산으로 구조 알루미늄을 제거해 나갈 경우 산점의 강도가 증가하면서 산농도는 감소하나 활성이 증가하고 최대점을 갖으나 결국 감소하는 것으로 되어 있다. 그리고 이러한 활성의 최대점의 결과를 산강도의 증가와 산농도의 감소의 절충점에서 나타나는 것으로 설명하고 있다. 그러나 강한 탄소생성으로 활성점이 피복되는 것을 고려할 때 이 최대점을 설명하기 위하여 산점강도의 증가로만 설명하기에는 무리하다는 점을 찾을 수 있었다. 한편 알루미늄을 추출하지 않은 HM(10)에 백금이 담지될 경우 금속이 담지되었음에도 불구하고 활성이 크게 떨어지는 결과[1]가 있었으나 그 이유에 대하여 설명이 되지 않고 있다. 이러한 현상은 본 연구에서도 관찰되었다. 따라서 본 연구는 알루미늄이 추출된 일련의 촉매와 귀금속중 백금이 담지될 때 위의 두 가지 현상을 설명하기 위하여 행한 것이다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매제조

출발시료는 Norton사 제품으로 Zeolon-900인 Na형 모더나이트이고, 이를 수소형 모더나이트로 제조하기 위해 80°C에서 염화암모늄 용액으로 이온교환하고 세척과 건조과정을 거친 후 500°C에서 건조공기중에 소성시켰다. 암모늄형 모더나이트는 일정농도의 염산 용액 속에서 환류 비등처리하여 알루미늄이 추출된 모더

**Table 1. Sorption capacity of the aluminum-extracted mordenites.**

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ratio	Sorption capacity, HMD HPtMD		m/(STP)/g HMDs
10	114	102	116
12	117		119
22	128		128
33	121		123
50	113		121
56		110	

\* Values obtained by extrapolation to relative pressure  $P/P_0 = 0$ .

나이트를 제조하였는데, 이때 모더나이트의 실리카/알루미나비는 염산 용액의 농도와 처리시간을 달리하여 조절하였다. 이러한 과정에 의해서 얻어진 시료는 세정과 건조과정을 거치고 500°C에서 건조공기중에 소성시킨 후 촉매로 사용하였으며, 원자흡광 분석기를 이용하여 실리카/알루미나비를 분석하고, 이 비를 HMD(12)와 같이 괄호안에 숫자로 표기하였다. 또한 이 촉매(HMD)를 다시 500°C, 90% 습윤공기중에서 6시간 동안 수증기처리를 하였으며, 이를 HMDs(12)와 같이 표기하였다. 이상의 과정에 의해 제조된 촉매들은 액체 질소 온도에서 질소흡착등온선으로 부터 상대압  $P/P_0$ 를 0으로 외삽하여 흡착량을 구하여 실리카/알루미나비와 함께 Table 1에 나타내었다. 한편 이들 촉매에 대한 백금의 담지는  $H_2PtCl_6$  용액으로 함침법에 의해 1wt%의 백금을 담지시키고 500°C, 건조공기중에서 소성시켜 사용하였다.

### 2-2. 적외선 분광 실험

소량의 시료를 600 kg/cm<sup>2</sup>으로 가압하여 wafer로 만들고 석영판이 부착된 IR cell에 넣었다. 암모니아를 흡착시키기 전에 450°C, 10<sup>-4</sup> torr의 진공하에서 5시간 동안 탈기처리한 후, 실온까지 천천히 냉각시키고 약 40 mmHg의 암모니아를 IR cell에 도입하였다. 이 상태로 12시간 유지하고 나서 약하게 물리적 결찰을 하고 있는 흡착질을 1시간동안 100°C에서 진공을 다시 걸어 제거하였다. 이와같은 처리과정을 거친 후, 상온에서 적외선 분광기(IR-440, Shimadzu)를 통해 일련의 흡착 분광선을 얻었다.

### 2-3. 반응장치 및 실험

톨루엔 불균화반응을 시행하기 위해 상압에서 소형 연속식 흐름장치를 이용하였다. 모든 촉매는 전처리 파

정으로 450°C, 수소기류하에서 하룻밤 처리한 후 반응물을 공급하였다. 반응조건은 다음과 같다: 반응온도는 450°C이며, 촉매량은 100mg이다. 수소/톨루엔의 몰비는 각각 5와 12(분압은 각각 0.17, 0.08 atm)로 하였다. 이와같은 조건에서 촉매활성을 얻기 위하여 시료 채취기를 이용하여 일정시간마다 생성물을 채취하여 가스크로마토그래프(GC-4C, PTF, Shimadzu)로 분석하였다. 이때 사용한 column 충전물은 Bentone-34 + DNP이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 질소흡착량

모더나이트의 알루미늄추출 및 수증기 처리, 백금담지 등이 그 세공구조에 미치는 영향을 보기 위하여 액체질소의 온도에서 질소흡착 등온선을 얻어 저압으로 외삽하여 흡착량을 구하고 이를 Table 1에 나타내었다.

Fig. 1은 HMd의 질소흡착 등온선을 나타낸 것이다. 알루미늄의 추출이 없는 HM(10)의 경우 type I 형태의 등온선을 이루고 있었으나, 알루미늄이 추출되어  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 50 정도가 되는 경우에는 type II로 변형되고 있어 상대압( $P/P_0$ )이 커질수록 흡착량이 증가하고 있다. 그리고 이들 시료에 대하여 수증기처리한 후에도 흡착등온선의 형태는 변화되지 않았다.

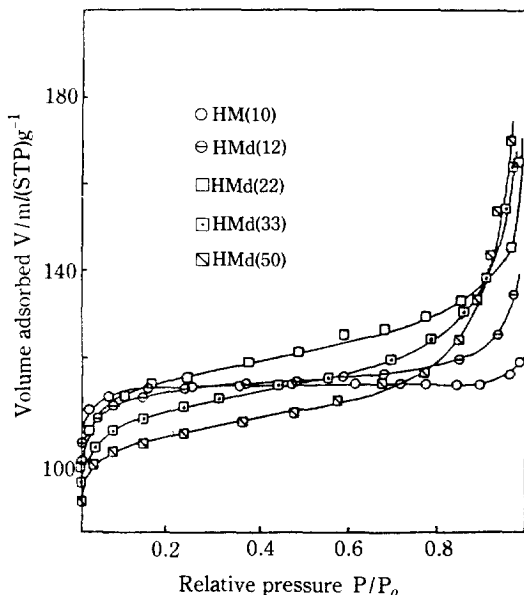


Fig. 1. Adsorption isotherms of nitrogen at 77.5K on aluminum-extracted mordenites.

일반적으로 silica-alumina와 같은 흡착제에서는 2차원 표면 흡착이 일어나므로 흡착되는 분자는 단층 또는 다층 평면 흡착이라고 할 수 있다. 그러나 제올라이트 세공내의 질소흡착에 대해서는 1차원 모델을 적용할 수 있으며, 흡착질이 세공내에 선형 또는 층전의 형태로 배열하기 때문에 포화흡착량을 세공용적으로 보아야 한다[13]. Table 1에  $P/P_0$ 를 0으로 외삽했을 때 포화흡착량을 나타내었다. 알루미늄이 추출된 경우 및 이에 수증기 처리를 한 경우 unit cell당 Al 원자가 감소함에 따라 포화흡착량이 증가하다가  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 22에서 최대를 나타내고 있다. 이와같은 결과는 제올라이트 Y에서도 볼 수 있다[14]. 즉, 알루미늄을 추출함에 따른 포화흡착량을 측정해 본 결과  $P/P_0$ 를 0으로 외삽했을 때 흡착량의 최대점이 unit cell당 Al 원자수가 약 45이지만  $P/P_0$ 를 1로 외삽했을 때는 약 28근처에서 최대점을 나타내고 있다. 후자의 경우는 포화영역이므로 흡착분자가 응축에 의해 완전히 세공을 충전한 상태이며 이 최대점까지는 결정구조가 유지되나 그 이후에서는 구조가 파괴되는 것이라고 하고 있다. 전자의 경우는 세공의 부분적인 확장에 의한 것으로 표면흡착에 근접된 것이다. 따라서 모더나이트의 결과와 비교해 보면  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 적을 경우 흡착량이 늘어나는 것은 약간의 세공의 확장이 있음을 의미하며, 이때는 흡착등온선의 변화에는 영향을 주지 않고 있다. 그러나 22 이상에서는 알루미늄의 추출에 의하여 촉매 표면에서 부터 구조의 큰 손상이 일어나 점차 세공의 확대가 일어난다고 볼 수 있다. 또한 Fig. 2에는 백금이 담지된 촉매의 질소흡착 등온선을 나타내었다.

알루미늄이 추출되지 않은 HM(10)에 백금을 담지시키면 흡착 등온선의 형태에는 변화가 없으면서 흡착량만 감소하였다. 이러한 현상은 백금이 세공내로 침투하지 못하고 주로 외표면에 분산되어 일부 세공입구를 막아주기 때문이라고 볼 수 있다. 그러나  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 50으로 클 경우에는 흡착량의 변화가 없다. 그러니까 세공의 확대가 크기 때문에 백금입자로 인한 세공입구의 봉쇄같은 것은 없어 흡착분자의 침투가 용이함을 알 수 있다.

#### 3-2. 산성도

적외선 분광법을 이용하여 제조된 촉매의 산성도를 측정하였다. 제올라이트의 산점측정에는 적외선 분광법이 효과적으로 이용되는데 그것은 암모니아나 피리딘같은 염기를 진공하에서 표면에 흡착시켜 주므로써 Bronsted와 Lewis 산점을 쉽게 구별할 수 있기 때문

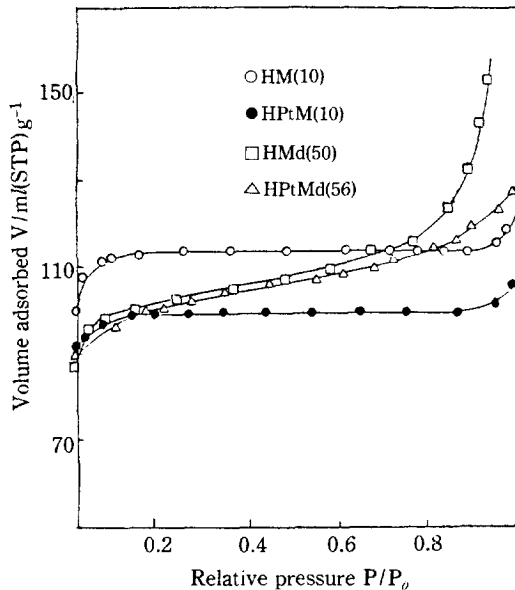


Fig. 2. Adsorption isotherms of nitrogen at 77.5K on aluminum-extracted and Pt-loaded mordenites.

이다.

본 연구자 등은 IR에 의한 피리딘 흡착연구에서 Bronsted 산점 (IR  $3600\text{ cm}^{-1}$  band)이 톨루엔의 불균 화반응에 중요한 역할[8]을 한다는 것을 밝힌 바 있으며, 또한 Benesi[4]와 Bhavikatti[1] 등도 이와 유사한 결과를 보고하였다.

Fig. 3은 HMd 촉매 및 HMds 촉매에 암모니아를 흡착시킨 후 상온에서 얻은 적외선 분광결과를 나타낸 것으로써  $1440\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡착밴드는 암모늄이온 ( $\text{NH}_4^+$ ) 상태로서 Bronsted 산점에 해당하는 것이다. 또한 Bronsted 산점에 해당하는  $1440\text{ cm}^{-1}$  band의 상대적인 강도를 unit cell당 Al 원자에 대해 Fig. 4에 도시하였다. HMd 촉매의 경우  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 증가함에 따라 Bronsted 산점의 농도는 감소하게 되며, 이 시료에 수증기 처리한 HMds 촉매에서는 더욱 산성도가 감소한 것을 알 수 있었다. 즉, 이것은 수증기 처리로 인해서 HMd로부터 알루미늄이 한층 유리되어 나오기 때문이다[7-8]. 모더나이트는 unit cell당 Al 원자가 8개 있으며 site 1에 2개, site 2에 4개, site 3과 4에 각각 1개씩 존재한다. 기왕의 연구결과 [8]에 의하면, 여기에 염산으로 처리해 줄 경우 site 2에 있는 Al 원자가 먼저 추출되고, 수증기 처리에 의해서는 site 1과 2에 있는 Al 원자가 동시에 추출된다.

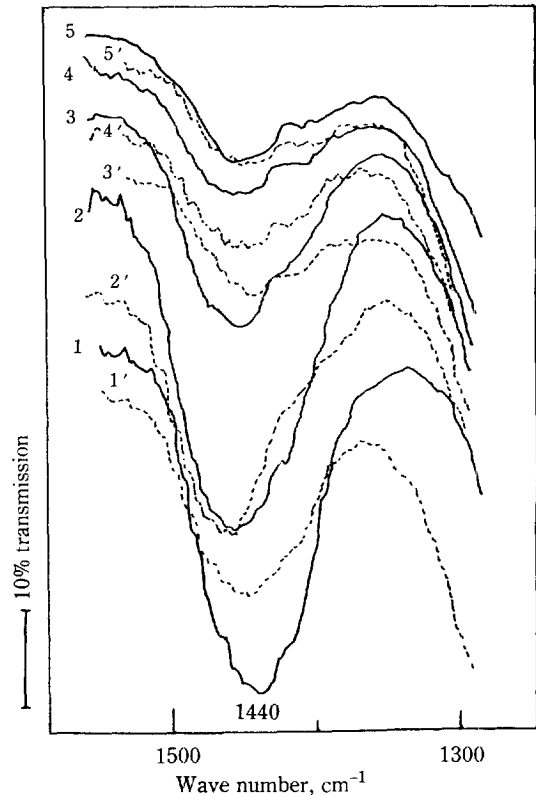


Fig. 3. IR spectra of ammonia adsorbed on aluminum-extracted and steam-treated mordenites; 1: HMd(10), 2: HMd(12), 3: HMd(22), 4: HMd(33), 5: HMd(50), 1': HMds(10), 2': HMds(12), 3': HMds(22), 4': HMds(33), 5': HMds(50).

Fig. 4는 세 영역으로 나누어 생각할 수 있다. 먼저 unit cell당 Al 원자가 3개 이하에서는 흡착된 암모니아량이 거의 일정하며 Al 원자의 함량에 큰 영향이 없다. 이렇게 흡착된 암모니아량이 거의 일정해 지는 곳이 unit cell당 Al 원자가 3군처라고 하는 것은 site 1과 2에 있는 Al 원자는 거의 추출되고, site 3과 4에만 위치할 때라고 할 수 있다. 그러나 site 3과 4는 암모니아 분자의 접근이 어려우므로 흡착량은 알루미늄의 함량에 큰 영향이 없다. 또한 unit cell당 알루미늄의 함량이 3-6인 영역에서는 암모니아흡착 산점의 수가 알루미늄의 함량에 비례하는 영역이다. 마지막으로 unit cell당 Al 원자가 6-8인 영역은 비록 산점의 수는 많을 지라도 세공이 작아 흡착질인 암모니아의 흡착상태가 불량한, 즉 흡착점의 효율이 감소하는 영역이라고 생각할 수 있다. 수증기 처리한 촉매에서는 암모니아 흡착

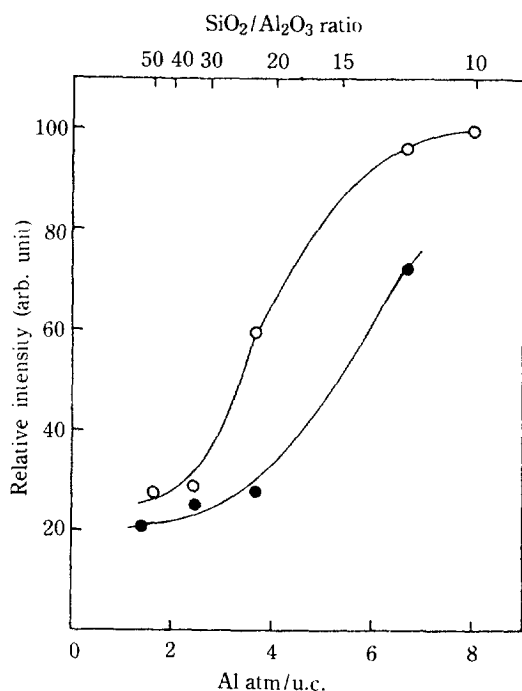


Fig. 4. Bronsted site population ( $1440\text{ cm}^{-1}$  band) of ammonia adsorbed on aluminum-extracted mordenites as a function of Al atom per unit cell (○: HMd, ●: HMds).

량이 일정해지는 점이 HMd의 경우보다 Al 함량이 더 큰 곳에 있음을 알 수 있다. 이것은 수증기 처리에 의해 더 많은 Al이 추출되었기 때문이며, 이때는 IR  $3600\text{ cm}^{-1}$  band가 상당수 제거된다[7].

### 3-3. 촉매활성

#### 3-3-1. 알루미늄추출 및 수증기 처리 효과

알루미늄추출 모더나이트와 이를 수증기 처리한 모더나이트 촉매에 대해 촉매활성을 비교하기 위하여 톨루엔의 불균화반응을 실시하였으며 반응시간에 따른 불균화 반응속도를 Fig. 5와 6에 나타내었다. 활성은 반응 시작 2시간내에 급격하게 감소한다. 앞에서 언급했듯이 Bronsted 산점(IR  $3600\text{ cm}^{-1}$  band)이 톨루엔의 불균화반응에 관계가 있으며, 또한 이 산점은 반응물을 분해시켜 탄소를 석출시키는 직접적인 원인이 된다고 하였다[3, 8].

또한 1차원 세공구조를 가진 모더나이트에서는 생성되는 탄소물질이 활성점을 피복시켜 활성을 감소시키기에 앞서, 세공입구에서 반응이 심하게 일어나면 여기에서 생성되는 탄소물질이 세공입구를 막으므로써 활성저

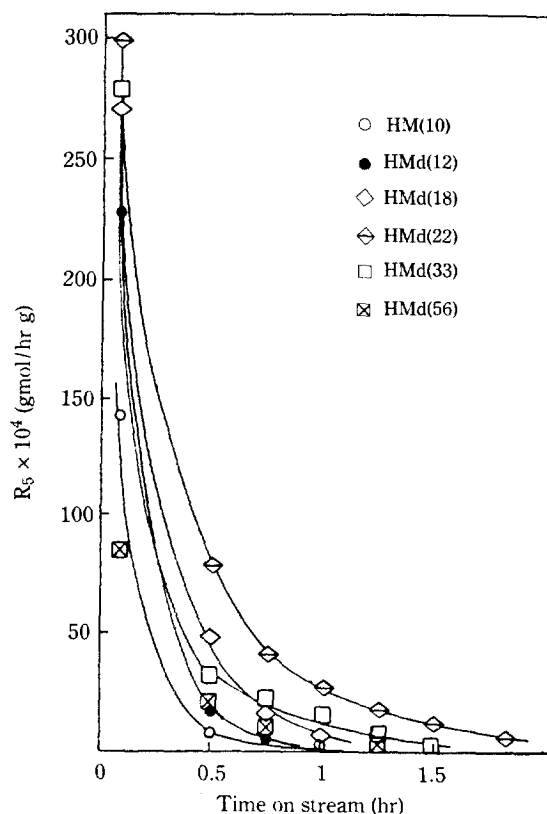


Fig. 5. Variation with time on stream in reaction rate of toluene on HMd catalysts at  $450^{\circ}\text{C}$ .

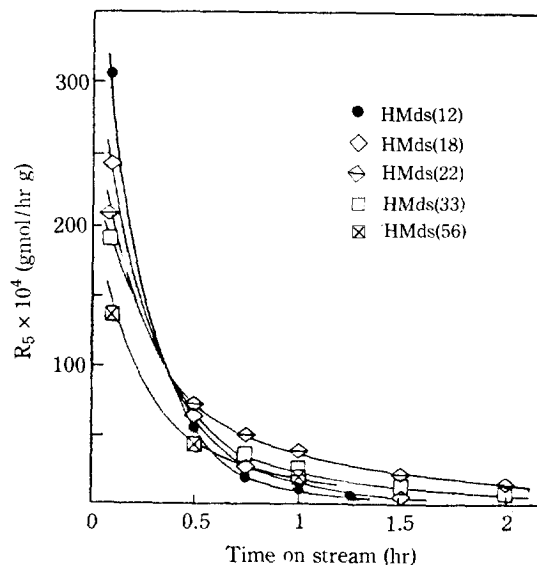


Fig. 6. Variation with time on stream in reaction rate of toluene on HMds catalysts at  $450^{\circ}\text{C}$ .

하속도를 보다 빠르게 하기 때문이다[3, 15]. 따라서 반응이 충분히 진행된 후의 활성을 산성도와 관련시켜서는 안된다는 것을 알 수 있다. 그러므로  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비와 관련이 있는 산성도와 촉매활성과의 관계는 가능한 한 산점이 탄소물질로 피독되기 전의 초기활성으로 비교하는 것이 타당하다고 생각된다. 그러나 본 실험에서처럼 활성이 급격히 감소하는 경우, 시간이 0 일 때의 활성을 외삽하기가 힘들어서 여기에서는 반응 시작 5분 후에 측정된 활성을 일단 초기활성( $R_5$ ,  $\text{m-mol/g.hr}$ )으로 사용하였다. 또한 탄소가 석출해서 피독이 이루어진 후의 활성, 즉 30분간 사용한 후에 측정된 활성( $R_{30}$ ,  $\text{m-mol/g.hr}$ )을 가지고 탄소석출에 대한 안정성으로 사용하였다.

Fig. 7과 8은 본 연구에 사용된 모든 촉매상에서 톨루엔 불균화반응의  $R_5$  및  $R_{30}$ 을 unit cell당 알루미늄의 함량에 대해 각각 도시한 것이다. 이 경우는 톨루엔의 분압을 0.17 atm으로 한 것이다. 또한 톨루엔의 분압을 크게 낮춰 0.08 atm으로 한 것이 Fig. 7과 8의

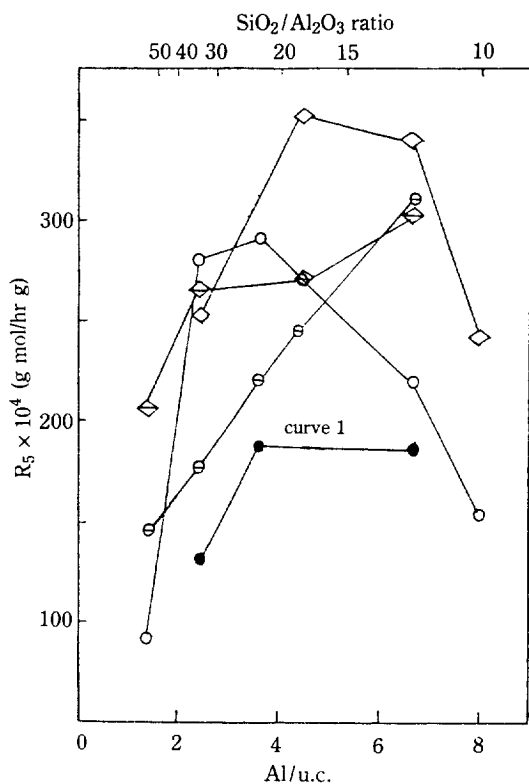


Fig. 7. Initial reaction rate of toluene as a function of Al atom per unit cell.

(○: HMD, ⊙: HMds, ◇: HPtMd, ◇: HPtMds at 0.17atm, ●: HMD at 0.08atm, curve 1).

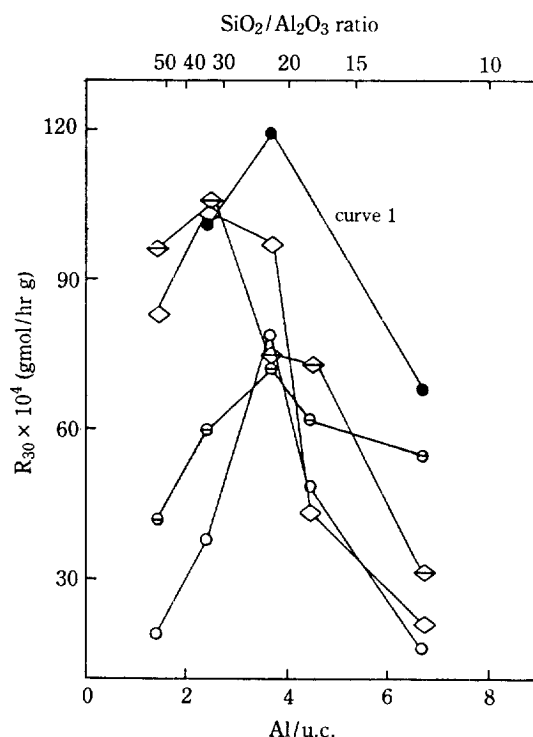


Fig. 8. Reaction rate after 30 minutes run for toluene conversion as a function of Al atom per unit cell.

(○: HMD, ⊙: HMds, ◇: HPtMd, ◇: HPtMds at 0.17atm, ●: HMD at 0.08atm, curve 1).

curve 1인데 분압이 0.17 atm인 경우보다 활성저하가 적게 나타남을 알 수 있다. 이는 반응물의 분압이 낮아 지므로서 누적되는 반응량을 적게하여, 분압이 큰 경우보다 탄소물질의 양을 상대적으로 감소시키므로써, 탄소물질의 생성이 반응에 미치는 영향을 고려해 보기 위한 것이다.

Fig. 7에서 보면 HMD의 경우 알루미늄의 함량이 감소함에 따라, 즉  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 22까지는 초기활성( $R_5$ )이 증가하고 있으나, 그 이상에서는 활성은 감소한다. Fig. 4의 결과에서는 알루미늄이 추출됨에 따라 산성도는 연속적으로 감소하고 있다. 그런데 여기서 보는 바와 같이  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 22 근처에서 최대 활성점을 갖는다. 이와같은 결과는 초기활성을 5분 대로 했을지라도, 톨루엔의 분압이 클 경우 아주 짧은 시간내에 강한  $\text{IR } 3600\text{ cm}^{-1}$  band에 의해 생성되는 탄소물질이 많으며,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 적을 경우에는 세공입구를 빨리 막아 반응물이나 반응중간체의 확산저

항을 일으켜 활성점의 효율(active site efficiency)을 감소시키기 때문이라고 생각할 수 있다. 이와같이 HMd계의 촉매에서는  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 22 이하일 때 생성된 탄소물질로 인하여 확산의 영향을 받는다는 것은 분압이 낮은 경우인 Fig. 7과 8의 curve 1을 비교해 보면 알 수 있다. 즉,  $R_{30}$ 를 나타내주는 Fig. 7의 curve 1은 분압이 큰 경우와는 달리 활성에 있어서 최대점을 찾아볼 수 없다. 그러나  $R_{30}$ 을 나타내주는 Fig. 8의 curve 1을 보면, 역시 분압이 큰 경우와 마찬가지로 최대활성점이 존재하게 된다. 즉, 분압이 낮을지라도 반응이 진행됨에 따라 축적되는 탄소물질이 많아져 세공입구가 막히는 현상이 생기게 되므로  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 작은 경우에 안정성이 훨씬 감소되며, 알루미늄이 추출되면 이러한 현상이 감소하므로 최대활성점이 존재하게 되는 것이다.

이러한 설명은 수증기 처리한 HMds 촉매의 결과에서도 볼 수 있다. 여기서도 알루미늄의 함량에 따라 산성도에 비례해서 변하고 있는 것은 HMd와 같으나 활성의 최대점이 생기지 않는다. Barthomeuf[8] 등에 의하면 모더나이트를 수증기 처리해주면 대부분의 IR  $3600\text{ cm}^{-1}$  band가 제거된다고 하였다. 이 IR  $3600\text{ cm}^{-1}$  band는 불균화반응 및 탄소물질의 생성에 직접적인 관계가 있는 Bronsted 산점이라는 것은 앞서서도 말한 바 있다.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 22 이하의 영역에서는 소량의 탄소물질의 생성이 촉매활성에 민감한 영향을 주지만 수증기 처리를 하면 이 강산점이 제거되기 때문에 탄소의 생성을 억제해 준다고 생각할 수 있다. 따라서 탄소의 영향을 적게 받아 거의 산성에 비례하게 되며 최대점을 갖지 않는다고 볼 수 있다.

따라서 수증기 처리한 촉매를 제외하고는  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 22에서 활성의 최대점을 갖는 것은 5분이전의 반응초기에 탄소물질의 생성에 의한 pore blocking 현상 때문이라고 말할 수 있으나  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 22 이상에서는 알루미늄추출에 의해서 산성도도 떨어져 탄소석출도 작아지며 세공이 확장되어 탄소물질에 의한 활성저하 현상이 적어지는 것을 알 수 있다.

모더나이트의 기왕의 연구결과[1, 9]에서도  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 16-23인 알루미늄의 함량에서 활성의 최대점이 나타나고 있다. 그러나 이 활성의 최대점에 대하여 대부분 활성점의 알루미늄추출로 인한 산강도의 증가로 설명하고 있다. 따라서 본 연구결과에서 고찰해 볼 때 알루미늄의 추출에 따른 촉매활성의 최대점을 갖는 것에 대해 다음과 같이 설명할 수 있다. 비록 알루미늄의 추출에 의해 산량은 감소할지라도 제거된 알루

미늄으로 인해 남은 Bronsted 산점을 더욱 극성화시켜 산점의 강도를 증가시키는 것이 물론 한 원인이라고 하겠으나, 그보다는 초기에 강력하게 생성되는 탄소석출이 또 한 원인이 된다고 할 수 있는 것이다.

이러한 결론은  $R_{30}$ 을 나타내주고 있는 Fig. 8에서 보아도 알 수 있다. 탄소가 상당량 생성된 후의 활성에 있어서도  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 약 22에서 최대 활성을 갖는다. 그러니까  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비의 증가에 따라 탄소석출이 감소하면서 활성이 증가하는 현상과 알루미늄의 추출로 인한 산점의 감소로 활성이 작아지는 상반된 두 현상의 절충점이 이 연구에서  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 22에 나타난다는 것을 알 수 있다. 따라서 이 22라는 값은 실험조건에 따라 다소 변화될 것이라는 것도 추측할 수 있다.

### 3-3-2. 백금담지 효과

함침법에 의해 백금을 담지한 HPtMd의 경우 Fig. 7에서 보는 바와 같이 HMd나 HMds에 비해 전반적으로  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 22 이하에서 촉매의 초기활성은 높다. 이러한 현상은 백금이 촉매표면에서 탄소생성을 억제하여 주기 때문이다[3, 9]. 수증기 처리를 한 HPtMds의 경우에도  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 작은 영역에서 활성은 크다. 이는 HMds의 경우와 마찬가지로 피리딘 흡착의 IR  $3600\text{ cm}^{-1}$  band가 제거되었기 때문이다. 그러나 HPtMd의 경우에는 HMd의 경우와 유사하게  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 약 20까지는 이 비가 증가함에 따라 증가하고 있다. HPtM(10)의 경우 Pt에 의해 탄소석출이 감소되어 HM(10)보다 활성이 증가했지만, 알루미늄이 추출된 HPtMd보다 활성이 떨어지고 있다. 이러한 사실은 Kiovsky[9]와 Bhavikatti[1] 등의 결과에서도 나타나고 있으나 설명되지 않고 있다. 이와같은 결과는 HMd의 경우와 유사하게 설명할 수 있다. 비록 Pt의 작용에 의해 탄소의 석출이 감소하긴 했을지라도  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 작은 영역에서는, 소량의 탄소석출에 의해서도 세공이 막히는 현상이 있을 것으로 생각된다. 또한 Table 1의 질소흡착량 결과에서 백금이 담지된 촉매의 질소흡착량이 감소되는 것을 보아  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 작은 부분에서는 담지된 백금에 의해서도 부분적으로 세공이 막히는 것으로 생각된다. 그러나 이와같은 두 가지 현상을 구분하는 것은 어려운 일이며 앞으로 더 연구해야 할 과제이다. 백금이 담지된 촉매도  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 낮은 HPtM(10)은 이와같은 현상에 의해서 반응물의 확산을 억제해 주기 때문에 세공이 넓어진  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 큰 촉매보다 활성이 감소한다고 할 수 있다. 또한 이러한 현상은 Fig. 8

의  $R_{30}$ 에서 보아도 알 수 있다. 백금이 담지된 경우는  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 커서 세공이 넓은  $\text{HPtMd}(50)$ 이어야 백금이 촉매작용을 할 수 있고 탄소석출에 영향을 주지않는 상태가 되어 안정성이 좋을 수 있다. 그러니까 세공이 확대되므로써 반응분자의 확산을 증대시켜 준다고 생각된다.

결론적으로 모더니이트로부터 알루미늄이 추출될 때 알루미늄의 함량에 따라 활성의 최대점이 생기는 것은 기왕의 연구결과에서 설명하듯이 알루미늄의 제거로 인해서 산의 강도 증가도 원인이 되겠으나 그보다는 초기의 심한 탄소석출이 주원인이 된다. 또한 알루미늄이 추출되지 않거나 소량이 추출( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 약 22 이하)된 경우의 HM에 백금이 담지된 경우는 활성이 저하하는데 이러한 현상은 석출된 탄소 뿐만 아니라 담지된 백금에 의해 부분적으로 세공이 붕괴되기 때문인 것으로 생각된다.

## 감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원해 주신 한국 과학재단에 감사사를 드립니다.

## REFERENCES

1. Bhavikatti, S.S. and Patwardhan, S.R.: *IEC Prod.*

*Res. Dev.*, **20**, 102 (1981).

2. 小川大助, 林正太郎, 松村輝一部, 岩村孝雄, 佐藤眞佐樹, 大谷精弥: *工業化學雜誌*, **72**, 10(1969).
3. Gnep, N.S., Martin de Armando, M.L., Marcilly, C., Ha, B.H. and Guisnet, M.: "Catalyst Deactivation" Symposium d'Anvers, p. 79 (1980).
4. Benesi, H.A.: *J. Catal.*, **8**, 368 (1967).
5. Kaeding, W.W., Chu, C., Young, L.B. and Butter, S.A.: *J. Catal.*, **69**, 392 (1981).
6. Bhavikatti, S.S. and Patwardhan, S.R.: *IEC Prod. Res. Dev.*, **20**, 106 (1981).
7. Ha, B.H. and Barthomeuf, D.: *J.C.S. Faraday Trans. I*, **75**, 2366 (1979).
8. Miradatos, C., Ha, B.H. and Barthomeuf, D.: Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite, Naple, 383 (1980).
9. Korida, P. B., Kiovsky, J.R. and Asim, M.Y.: *J. Catal.*, **66**, 290 (1980).
10. Kiovsky, J.R., Goyette, W.J. and Notermann, T.M.: *J. Catal.*, **52**, 25 (1978).
11. Pollitzer, E.L.: Ger. Offen. 1946187, May (1970).
12. Otani, S., Iwamura, T., Hayoshi, S., Mori, T., Sando, K. and Ogawa, D.: Ger. Offen. 2005820, Sept. (1970).
13. Furuyama, S. and Morimoto, T.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 1748 (1978).
14. 하백현: 화학공학, **12**, 75(1974).
15. Beckman, N.J. and Froment, G.F.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **18**, 245 (1979).