

환원된 Ni/Y-Zeolite 촉매에서 니켈 금속의 분포가 일산화탄소 수소화 반응에 미치는 영향

임선기 · 이동근* · 이진호 · 최선엽

한국과학기술원 화학공학과

*국립경상대학교 화학공학과

(1989년 3월 28일 접수, 1989년 6월 17일 채택)

Metal Distribution Effects on CO Hydrogenation of Reduced Ni/Y- Zeolite Catalysts

Son-Ki Ihm, Dong-Keun Lee*, Jin-Ho Lee, and Seon-Yub Choi

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,

P.O. Box 131 Cheongryang, Seoul, Korea

*Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University

(Received 28 March 1989; accepted 17 June 1989)

요 약

Ni/Y-Zeolite 촉매를 수소분위기하에서 여러 조건에서 환원시켜 니켈 금속 입자의 분포를 조절하고, 이에 따른 일산화탄소 수소화 반응의 활성 및 선택성 변화를 관찰하였다. TPR/TPO, TEM, XRD 및 FMR 관찰에 의하면 환원된 Ni/Y-Zeolite 촉매에서 니켈 금속은 이중 분산 분포를 나타내었다. 즉, Zeolite의 세공 내에는 고도로 분산된 니켈 cluster가 존재하였고, 반면에 Zeolite의 외부표면에는 주로 큰 니켈 입자가 존재하였다. 일산화탄소 수소화 반응은 1기압, 270°C H₂/CO의 비가 3인 상태에서 작동하는 미분형 반응기에서 수행되어 졌다. 니켈 금속 입자의 분포는 반응활성 및 탄화수소 생성물의 분포에 크게 영향을 주었다. 고도로 분산된 니켈 cluster의 분율이 증가할수록 반응활성은 감소하였으나, 분자량이 큰 불포화 탄화수소의 생성이 두드러지게 증가하였다. 특히 모든 니켈 금속이 고도로 분산된 상태로 Zeolite 세공 내에 존재하게 될 때, C₁과 C₄ 탄화수소가 주로 생성되는 현상이 관찰되었고, 이는 촉매 내에 존재할 것으로 예상되는 Ni⁺이온에서 1차로 생성된 에틸렌이 중합반응에 의해 부텐으로 전환되기 때문인 것으로 생각된다.

Abstract— The influence of nickel metal distribution on the properties of Ni/Y-zeolite catalysts for CO hydrogenation was investigated. The studies using TPR/TPO, TEM, X-ray line broadening and FMR have shown the existence of a bidispersion of nickel metal particles; i.e., small particles were restricted inside the zeolite pores, and large particles were formed outside the zeolite crystal. CO hydrogenation reaction was performed in a differential reactor operating at atmospheric pressure, 270°C and H₂/CO ratio of 3. Nickel metal distribution affected the activity and hydrocarbon product distribution significantly. With increasing fraction of nickel metal inside the zeolite pores the activity continued to decrease, while the production of the long chain and olefinic hydrocarbons was enhanced significantly. Especially when all the nickel metals were restricted within the pores of zeolite, a bimodal hydrocarbon product distributions for C₁ and C₄ were observed. This was ascribed to the dimerization of the primarily formed ethene to butene on the active species of Ni⁺ cations.

1. 서 론

최근 일산화탄소 수소화 반응에 관한 관심은 주로 생성물의 선택성 향상에 기울어지고 있다. 이를 위해서 제올라이트는 고분산도의 금속을 제조할 수 있고, 분자체 효과를 보일 수 있으며 다원기능을 부여할 수 있는 담체로서 주목의 대상이 되고 있다[1].

일산화탄소 수소화 반응에서 널리 쓰이는 금속인 루테튬[2-6], 철[3-5,7] 및 코발트[3-5, 7, 8]에서 금속들이 주로 전이금속 함유 제올라이트 촉매의 금속으로 사용되어 왔고, 이들은 기존의 실리카나 알루미늄 담지 금속촉매와는 달리 몇 가지 독특한 현상들을 나타내었다. 고분산도의 금속이 제올라이트의 세공 내에 존재하게 될 경우 일산화탄소 수소화 반응의 생성물인 탄화수소 화합물의 사슬자람이 억제(chain-length limitation)되었고, 철[7]과 코발트[7, 8] 금속을 사용하였을 경우 특정 탄화수소 화합물에 대해 매우 높은 선택성을 보이기도 하였다.

니켈 금속도 일산화탄소 수소화 반응에서 활성이 높은 것으로 알려져 있으나[9, 10], 그 주된 생성물은 메탄이기 때문에 선택성 조절을 위한 전이금속 함유 제올라이트 촉매의 대상에서 제외되어져 왔다.

일련의 니켈-제올라이트 촉매에 대한 연구결과에 따르면, 환원된 니켈-제올라이트 촉매에서 니켈 금속은 이중 분산 분포를 보이는 것으로 알려져 있다. 즉, 고분산도의 니켈 금속은 제올라이트의 세공 내에 존재하는 반면, 크기가 큰 니켈 금속은 주로 제올라이트 결정의 외부표면에 존재하였다[11-14]. 비록 크기가 큰 니켈 금속 입자 표면에서는 대부분 메탄이 생성될 것으로 믿어지지만 니켈 금속이 제올라이트 세공 내에서 고도로 분산된 상태로 존재한다면 기존의 니켈 촉매에서 찾아볼 수 없는 새로운 생성물 분포를 보일 수 있을 것으로 예견해 볼 수 있다.

이에 따라 본 연구에서는 Ni/Y-Zeolite 촉매를 여러 다른 조건에서 수소로 환원시켜 니켈 금속의 분포를 조절하고, 이에 따른 일산화탄소 수소화 반응의 활성 및 선택성에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 촉매

NaY 제올라이트는 Si/Al의 몰비가 2.5인 Strem chemicals 사 제품이었고, 니켈 금속 전위체로 사용되

어진 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 Alpha Division 제품이였다. 수소(Matheson, 99.999% 순도)는 산소 및 수분 제거 트랩을 통과시켜 그 순도를 높였으며, 일산화탄소(Takachiho, 99.95% 순도)는 molecular sieve 트랩을 통과하게 하였다. 산소(Matheson, 99.99%)는 더 이상의 처리없이 사용하였다.

촉매제조를 위하여 전형적인 이온교환방법을 사용하였다. 10g의 제올라이트를 0.04 N $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1000 cc 수용액에 현탁시킨 후, 85°C에서 48시간 동안 교반하여 이온교환시켰다. 이온교환 후 제올라이트를 거르고, 이온교환되지 않고 남아 있는 니켈염이 완전히 제거될 때까지 증류수로 세척하였다. 이러한 이온 교환 과정을 4회 반복함으로써 10 wt%의 니켈함량을 지니는 Ni/Y-Zeolite를 얻을 수 있었다. 제조된 Ni/Y-Zeolite는 수소에 의해 원하는 환원도로 환원되었다. 본 연구에서 사용된 촉매들은 편의상(환원온도, °C)-(환원시간, hr)의 기호로 나타내었다. 예를 들면 500-8 촉매는 수소분위기하에서 500°C에 8시간 동안 환원된 촉매를 나타낸다. 모든 촉매는 온도 programmer에 의해 환원온도까지 2°C/min의 선형 속도로 가열되어 졌다.

2-2. 촉매 특성 분석

제올라이트의 세공 내에 존재하는 니켈 및 외부표면에 존재하는 니켈의 양을 측정하기 위해서 연속적인 승온환원(TPR) 및 승온산화(TPO)실험을 Jacobs 등[12]의 방법에 따라 행하였다. 승온환원 및 산화 실험 장치는 기체 순환 장치가 부착된 폐쇄계로서 Jacobs 등[15]이 사용한 장치와 유사하다. 니켈 금속의 FMR(Ferromagnetic resonance) 스펙트럼은 13 mW의 microwave power와 100 KHz의 field modulation에서 작동하는 Varian E-4 Spectrometer의 X-band 진동수에서 기록되었으며, DPPH가 g-factor를 결정하기 위한 표준물질로 이용되었다. FMR 측정을 위한 석영 cell은 대기에 노출시키지 않고 모든 작업을 수행할 수 있도록 제작되었다.

니켈 금속 입자의 크기를 측정하기 위하여 X-선 굴절실험을 행하였다. 니켈 입자 크기는 Ni(111)자료를 사용한 Scherrer 식에 의해 구하였다.

니켈 금속의 크기 및 분포를 직접 관찰하기 위해 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하였으며, 약 40개의 값들이 니켈 금속 입자의 평균 크기 계산을 위해 사용되어 졌다.

수소의 흡착 등온선은 부피 흡착 실험 장치에서 구하였고, 그때의 흡착온도는 25°C였다. 기체흡착량은 흡착 등온선의 선형부분을 제도 압력까지 역외삽하여 구하였고, 총 흡착량에서 가역 흡착량을 감한 비가역 흡착량으로부터 니켈 금속의 크기를 결정하였다[16].

2-3. 일산화탄소 수소화 반응

일산화탄소의 수소화 반응은 1기압 270°C 및 H₂/CO 비가 3인 상태에서 작동하는 미분반응기에서 행하였다. 반응 생성물은 chromosorb 102 column에서 분리된 뒤 TCD와 FID가 직렬로 부착된 기체 크로마토그래프(HP 5710A)에서 분석되었다. Column의 온도는 분리의 효율을 위해 50°C에서 2분간 유지시킨 후 150°C까지 16°C/min의 속도로 상승시켰다.

3. 결과 및 토론

3-1. 촉매 특성 분석

환원된 Ni/Y-Zeolite 촉매에서 니켈 금속은 제올라이트 세공 내에는 고도로 분산된 상태로 존재하고, 제올라이트 외부표면에는 큰 입자로 존재하는 이중 분산 분포를 나타낸다고 알려져 왔다[11-14]. Jacobs 등[12]은 환원된 금속함유 제올라이트 촉매에서 제올라이트 세공 내에 존재하는 금속과 제올라이트 외부에 존재하는 금속의 양은 TPR/TPO(temperature programmed reduction/temperature programmed oxidation) 실험을 통하여 구할 수 있다고 하였다.

본 실험에 사용된 Ni/Y-Zeolite 촉매의 전형적인 TPR/TPO 실험결과가 Fig.1에 나타나 있다. 곡선 A는 NaY 제올라이트에 이온교환된 Ni²⁺이온이 니켈 금속으로 환원되는 속도를 나타내고 있다. 이때 환원되

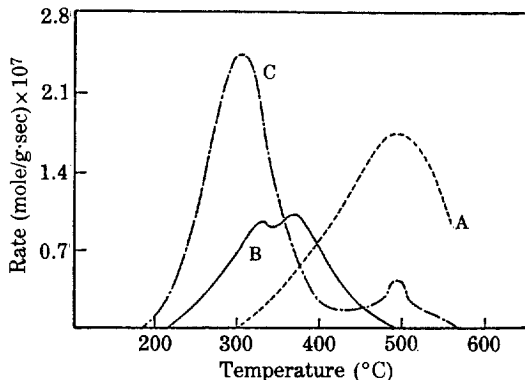


Fig. 1. Typical curves of TPR/TPO experiment (A; 1st TPR curve, B; 1st TPO curve, C; 2nd TPR curve).

어 생긴 니켈 금속은 제올라이트 세공 내에 존재할 수도 있고, 보다 높은 이동성을 지녀 제올라이트 세공을 통해 제올라이트 외부표면으로 이동하여 큰 입자를 형성할 수도 있다. 제올라이트에 이온교환되어진 Ni²⁺이온이 수소에 의해 니켈 금속으로 환원되는 기구는 다음과 같다: $Ni^{2+} + H_2 \rightarrow Ni^0 + 2H^+$. 따라서 환원시 소비된 수소의 양과 제올라이트에 이온교환되어 존재하는 전체 Ni²⁺이온 양의 비로부터 Ni²⁺이온이 니켈 금속으로 환원된 정도를 알 수 있다.

환원에 의해서 생성된 니켈 금속을 온도를 일정하게 증가시키면서 산화시키게 되면(TPO 실험), 제올라이트 세공 내에 존재하는 니켈 금속과 제올라이트 외부표면에 존재하는 니켈 금속은 서로 다른 경로를 통하여 산화반응을 하게 된다[12]. 즉, 제올라이트 세공 내의 니켈 금속은 $2H^+ + Ni + 1/2O_2 \rightarrow Ni^{2+} + H_2O$ 의 기구를 통해 산화되고(곡선 B의 높은 온도피크), 제올라이트 외부표면의 니켈 금속은 $Ni + 1/2O_2 \rightarrow NiO$ 의 기구를 통해 산화된다(곡선 B의 낮은 온도피크). 만약 위와 같은 다른 산화기구에 의해서 곡선 B가 완전히 분리되어 나타난다면, 이로부터 제올라이트의 세공 내 및 외부에 존재하는 니켈 금속의 양을 알아낼 수 있을 것이다. 그러나 Fig.1에서 보듯이 구분이 명확하게 나타나지 않기 때문에 이로부터 니켈 금속의 분포를 계산하기는 어렵다. 산화된 니켈 금속을 재환원시키게 되면(곡선 C), 낮은 온도에서 최고 속도를 보이는 새로운 피크를 발견할 수 있는 반면, 높은 온도의 피크는 그 강도가 약해짐을 알 수 있다. 낮은 온도의 피크는 제올라이트 외부표면에서 산화된 NiO가 수소에 의해 Ni 금속으로 환원되는 것을 나타내며 높은 온도의 피크는 세공 내의 Ni²⁺이온이 니켈 금속으로 환원되는 것을 나타낸다. 첫번째 환원과 두번째 환원시 소비된 수소의 양은 거의 동일하였고, 곡선 C의 낮은 온도피크와 높은 온도피크로부터 환원된 Ni/Y-Zeolite 촉매에서의 니켈 금속 분포를 계산할 수 있다. Table 1에는 Ni²⁺이온이 니켈 금속으로 환원된 정도와 제올라이트의 내부 및 외부에 존재하는 니켈 금속의 분율이 나타나 있다. 환원온도와 환원시간이 증가할수록, 환원정도와 제올라이트 외부에 존재하는 니켈 금속의 분율이 증가함을 알 수 있다.

Fig.2는 여러 다른 조건에서 환원된 Ni/Y-Zeolite 촉매의 대표적인 4가지 전자 현미경 사진이다. 사진 A, B 및 C는 각각 500-8, 400-8 및 350-8 촉매에 관한 것으로서, 환원온도가 증가할수록 제올라이트 외부표면에 존재하는 니켈 금속 입자의 크기가 증가함을 알 수

Table 1. Degree of reduction and nickel metal distribution

Catalyst	Degree of reduction (%)	Nickel metal distribution (%)	
		External	Internal
500-12	60.0	64.0	36.0
500-4	59.8	60.0	40.0
500-1	59.7	58.5	41.5
400-12	44.3	32.2	67.8
400-4	40.1	28.4	71.6
450-1	37.5	26.1	73.9
400-1	35.0	25.0	75.0
300-1	8.5	0.0	100.0

있다. 이는 환원에 의해 제올라이트 세공 내에서 1차로 생성된 니켈 금속이 환원온도 상승에 따른 이동성 (mobility) 증가로 점점 더 제올라이트 세공을 통해 외부로 이동하여 모이기 때문이다. Ni/Y-Zeolite 가

300°C에서 1시간 동안 환원되었을 때(사진 D), 본 실험에서 사용된 전자 현미경 (20Å까지 관찰 가능)으로는 니켈 금속 입자를 발견할 수 없었다. 이 경우 대부분의 니켈 금속이 고도로 분산된 상태로 제올라이트의 세공 내에 존재하는 것으로 생각되며, 그 크기는 Faujasite 형 제올라이트의 supercage 크기 (≈ 1.3 nm)보다는 작을 것으로 예상된다.

환원된 Ni/Y-Zeolite의 FMR 스펙트럼이 Fig. 3에 나타나 있으며, 환원조건에 따라 스펙트럼의 모양이 크게 변화함을 알 수 있다. 300-1 촉매의 경우 거의 대칭이고 좁은 ($\Delta H = 1100$ Gauss) 피크가 g-값 2.22에서 나타나고 있음을 알 수 있다. 환원온도가 증가할수록, 피크는 점점 더 비대칭형으로 변하고 피크의 폭도 넓어져서 600-1 촉매의 경우 $\Delta H = 2300$ Gauss에 이르게 된다. Jacobs 등[13]의 제안에 따르면, 폭이 좁은 선형피크는 제올라이트의 세공 내에 고도로 분산된 상태

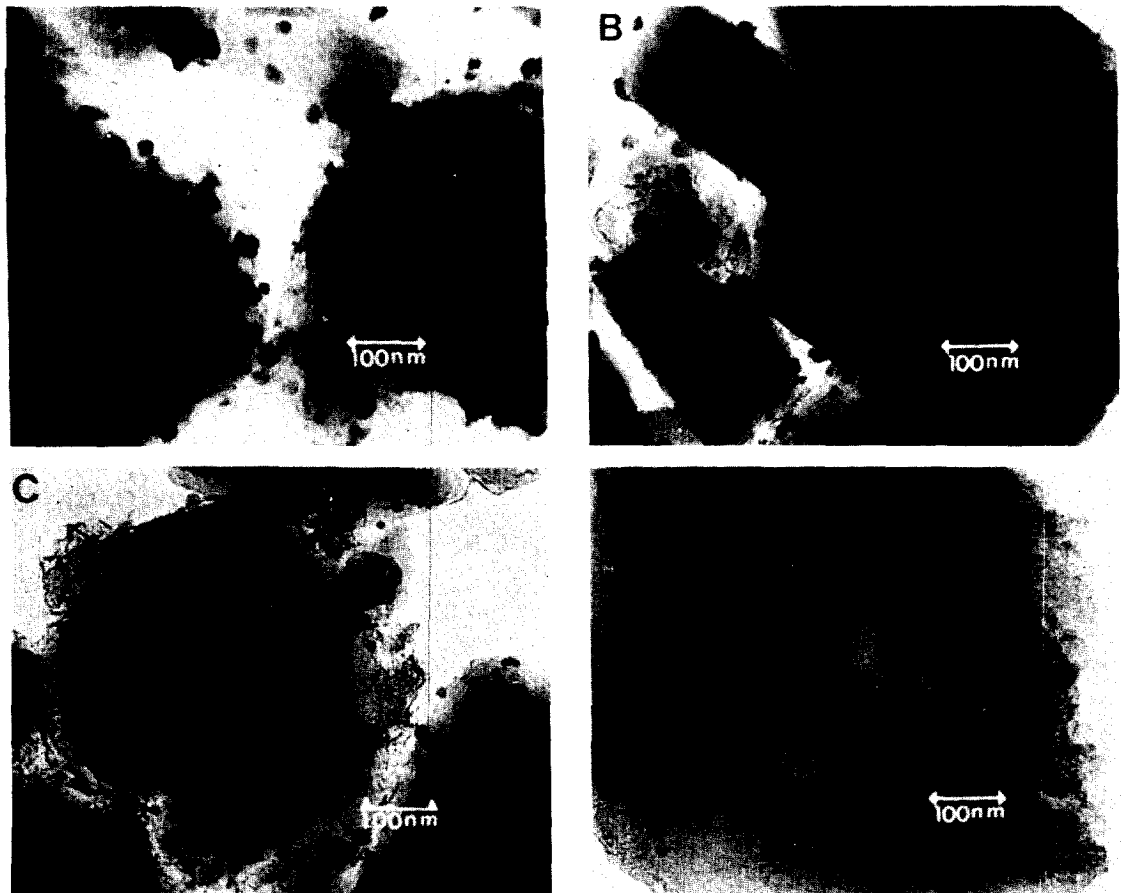


Fig. 2. Four representative TEM photographs of Ni/Y-zeolite catalysts (A; 500-8, B; 400-8, C; 350-8, D; 300-1).

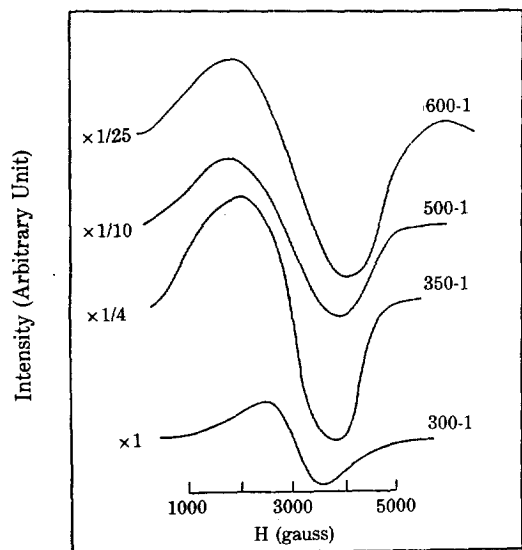


Fig. 3. FMR spectra of Ni/Y-zeolite catalysts (detection temperature = 20°C).

로 존재하는 니켈 금속을 나타내는 것이고, 비대칭이고 폭이 넓은 피크는 세공 내의 작은 금속 입자와 외부표면의 큰 금속 입자의 특성을 동시에 나타내는 것이다.

앞에서 언급한 TPR/TPO, TEM 및 FMR 결과들을 미루어보면, 환원된 Ni/Y-Zeolite 촉매에서 니켈은 이중 분산 형태로 분포되어 있음을 알 수 있다.

Table 2에는 XRD, TEM 및 수소흡착실험에서 구하여진 니켈 금속 입자의 크기가 나타나 있다. TEM 및 XRD에서 구한 값과 수소흡착실험에서 구한 값은

Table 2. Nickel crystallite size of the Ni/Y-zeolite catalysts

Catalyst	Nickel crystallite size (nm)			
	XRD	TEM	H ₂ Chem.	H ₂ Chem.*
500-12	20.4	31.0	30.6	19.6
500-8	21.8	30.9	30.4	18.8
500-1	16.3	—	29.9	17.5
450-1	15.2	—	43.0	11.2
400-8	13.6	28.9	36.0	10.9
400-1	12.4	—	30.4	7.6
350-8	12.2	21.7	58.1	7.0
300-1	**	**	45.0	—

* Nickel crystallite size was calculated by following the assumption that the nickel metals inside the zeolite pores are inactive to H₂ chemisorption.

** No nickel crystallites of detectable size were observed.

큰 차이를 보이고 있다. TEM 및 XRD에서 구한 니켈 입자의 크기는 환원온도가 증가할수록 커지게 되지만, 수소흡착실험에서 구한 값은 환원온도에 따라 특별한 경향을 보이지 않고 있으며 TEM 및 XRD에서 구한 값보다 항상 크다. 특히 수소흡착실험에서 구한 300-1 촉매의 니켈 금속 입자 크기가 45.0nm 인 것은 Fig. 2의 사진 D와 비교하여 볼 때 물리적으로 성립하지 못할 정도의 너무나 큰 값이다. 따라서 수소흡착실험으로부터 구하여진 니켈 금속 입자의 크기는 실제 니켈 금속 입자 크기와는 상당한 차이를 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

Kubo 등[17]은 원자상태로 분산된 백금 금속은 수소의 흡착을 하지 못한다고 발표하였다. 따라서, 본 실험의 촉매도 만약 수소흡착을 거의 하지 못하는 니켈 금속을 상당량 함유하고 있다면, 수소흡착실험에서 구한 니켈 금속 입자의 값은 실제 값보다 크게 나타날 수 있다. 이러한 배경을 바탕으로 제올라이트 세공 내의 고도로 분산된 니켈 금속은 수소흡착을 하지 못한다는 가정하에 니켈 금속 입자의 크기를 다시 계산하였다. 그 결과 (Table 2의 5번째 열) 보정된 수소흡착 계산에서 구한 값이 XRD에서 구한 값과는 비교적 잘 일치하며 TEM 결과보다는 더 작은 값을 보인다. 그러나 환원온도에 따른 크기변화는 같은 경향을 보임을 알 수 있다. 이는 제올라이트 세공 내의 니켈 금속은 수소흡착을 거의 하지 못한다는 사실을 나타내어 주고 있다.

3-2. 일산화탄소의 수소화 반응

일산화탄소 수소화 반응에 관한 결과가 Table 3에

Table 3. Activity and hydrocarbon product distribution

Catalyst	Turnover frequency N _{CO} × 10 ³ (sec ⁻¹)	Product distribution (wt %)			
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
500-12	134.3	86.8	8.7	4.1	0.4
500-8	185.1	90.1	6.8	3.1	0.0
500-1	91.7	80.1	11.6	8.3	0.0
400-12	50.1	87.7	7.9	4.1	0.3
450-1	33.4	59.6	14.6	19.7	6.1
400-1	18.1	62.6	13.4	16.9	7.3
350-1	16.7	59.0	12.3	18.0	10.7
300-1	0.3*	46.4	2.7	8.0	42.9

* Turnover frequency of the 300-1 catalyst was calculated under the assumption that the size of nickel crystallites is the same as that of faujasite supercage (≅ 1.3 nm).

나타나 있다. 반응활성은 turnover frequency, 즉 단위활성점, 단위시간당 전환된 CO의 분자수로 나타내었다. 탄화수소 생성물은 탄화수소 분자당 포함된 탄소수로 표시하였으며, 각각의 농도는 무게 백분율로 나타내었다.

제올라이트 세공 내에 존재하는 니켈 금속의 분율이 증가할수록(혹은 니켈 금속 입자의 크기가 감소할수록) 반응활성은 감소하고 있다.

Van Hardeveld와 Hartog[18]은 니켈 금속 입자의 크기가 작아질수록 21 nm에서 4 nm로 작아질수록 더욱 강하게 흡착된 일산화탄소의 표면화합물이 생성됨을 보였다. 일산화탄소의 흡착력이 약화될수록, 상대적으로 수소가 흡착점에 강하게 흡착하여 금속표면의 수소 농도가 증가하게 되고, 이에 따라 일산화탄소 수소화 반응속도가 증가하게 된다. 이는 CO의 흡착력이 가장 약한 금속표면이 일산화탄소 수소화 반응에서 가장 높은 속도를 나타낸다는 Vannice[19]의 제안과 일치하고 있다. Table 3의 반응활성 변화도 이러한 관점에 설명될 수 있을 것이다.

앞에서 설명한 니켈 금속 입자 크기의 감소에 따른 CO 흡착력의 증가는 Table 3의 탄화수소 생성물의 분포와도 연관성이 있을 것으로 생각된다. Fu와 Bartholomew[20]는 일산화탄소가 더욱 강하게 흡착하는 표면에서 분자량이 큰 탄화수소 화합물이 생성됨을 보이고, 이는 탄소를 포함하는 반응 중간생성물(intermediates)의 촉매 표면 체류시간이 증가하기 때문이라 하였다. 따라서 제올라이트 세공 내에 존재하는 니켈 금속분율이 증가할수록 분자량이 큰 탄화수소 화합물이 생성되는 것으로 생각된다.

특히 모든 니켈이 제올라이트 세공 내에 고도로 분산된 상태로 존재하는 경우(이 경우 300-1 촉매), C₁과 C₄가 주로 생성되는 특이한 생성물분포를 나타내고 있

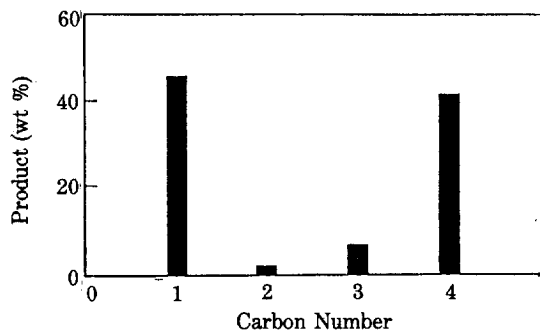


Fig. 4. Hydrocarbon product distribution of the 300-1 catalyst at 270°C.

다(Fig. 4). 전이금속이 이온교환된 제올라이트를 사용하여 에틸렌의 이중합(dimerization) 반응실험을 행한 연구결과들이 발표되어져 있다. Rieckert[21]는 Ni/Y-Zeolite가 높은 에틸렌의 이중합 반응활성을 나타낸다고 하였고, Yashima 등[22]은 제올라이트 내에 존재하는 고도로 분산된 Ni이나 Rh 금속이 반응 활성점이라 하였다. 그러나 최근의 분석기기를 이용한 연구에 의하면 제올라이트 골격 내에 존재하는 Rh⁺[23]과 Ni⁺[24, 25]이 활성점으로 밝혀져 있다. 300-1 촉매에서 나타나는 C₁과 C₄ 화합물의 생성도 수소화 반응에서 1차로 생성된 에틸렌이 제올라이트 세공 내에 존재할 수 있는 Ni⁺ 이온에서 이중합 반응에 의해 C₄로 전환되기 때문으로 생각해 볼 수 있다. 이를 검증하기 위해 0.5g의 300-1 촉매가 채워져 있는 270°C의 폐쇄반응조에 에틸렌을 주입시켰다. 이때 생성된 생성물은 주로 부텐이었다. Fig. 5의 결과는 300-1 촉매에서 에틸렌의 이중합 반응이 일어남을 보여주고 있다. 이외에 소량의 에틸렌을 실제 일산화탄소 수소화 반응의 반응물에 첨가(CO : H₂ : C₂H₄ = 1 : 3 : 0.15)하여 반응결과를 살펴보았다(Fig. 6). 에틸렌의 첨가에 의해 C₄의 생성이 특히 두드러지게 증가하였음을 알 수 있다. 따라서 300-1 촉매에서 C₁과 C₄의 두 가지 화합물만이 주로 생성되는 것은 일차로 생성된 에틸렌이 C₄로 다시

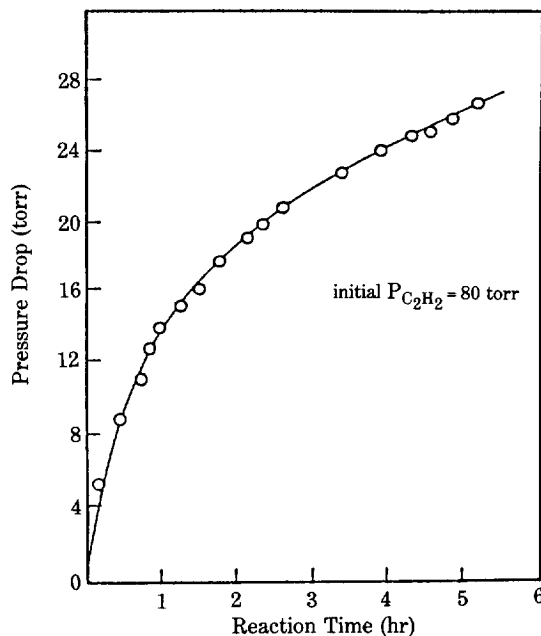


Fig. 5. Changes in the pressure drop of ethylene over the 300-1 catalyst at 270°C.

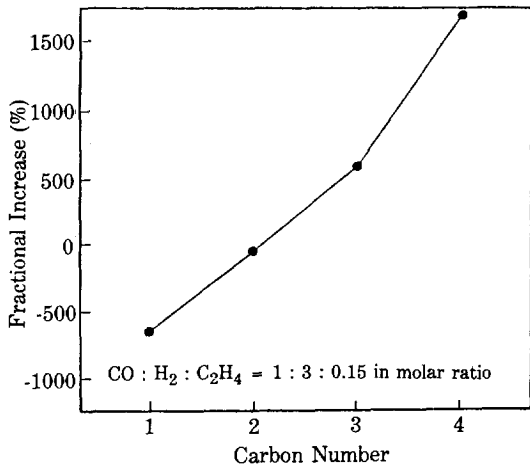


Fig. 6. Effect of the addition of small amount of ethylene on the hydrocarbon product distribution over the 300-1 catalyst.

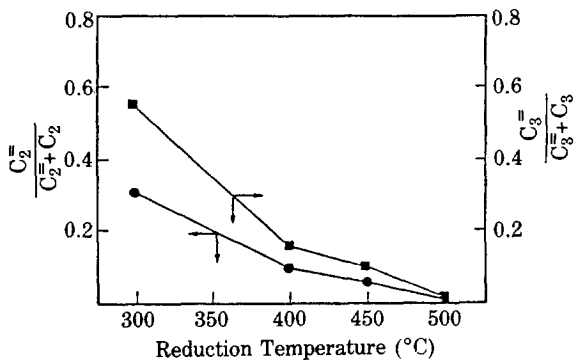


Fig. 7. Changes in the olefin fractions over the Ni/Y-zeolite catalysts with reduction temperature.

전환되기 때문인 것으로 믿어진다.

Fig. 7은 생성물 중 이중 결합 탄화수소의 분율을 환원온도에 따라 나타낸 것이다. 생성물의 분포는 반응전환율에 따라 크게 변화하지 않았으나 에틸렌 및 프로필렌의 분율은 전환율에 크게 영향을 받기 때문에 비교를 위하여 약 2.4%의 동일한 전환율에서 이중 결합 탄화수소의 분율을 구하였다. 환원온도가 감소할수록 (또는 제올라이트 세공 내에 존재하는 니켈 금속의 분율이 증가할수록), 더욱 많은 이중 결합 탄화수소가 생성됨을 알 수 있다. 이는 앞에서도 설명한 제올라이트 세공 내의 니켈 금속표면에서 나타나는 수소흡착 억제 때문인 것으로 믿어진다.

4. 결 론

TPR/TPO, TEM 및 FMR 관찰로부터 환원된 Ni/Y-Zeolite 촉매는 이중 분산의 니켈 금속 분포를 보임을 알 수 있었다. 제올라이트의 세공 내에는 고도로 분산된 니켈이 존재하였고, 제올라이트 외부표면에는 큰 니켈 금속 입자가 주로 존재하였다. 일산화탄소 수소화 반응의 활성 및 생성물분포는 환원된 Ni/Y-Zeolite 촉매에서의 니켈 금속 분포에 의해 크게 영향을 받았다.

제올라이트 세공 내에 존재하는 니켈 금속의 분율이 증가할수록 반응활성은 감소하였으나, 분자량이 큰 불포화 탄화수소 화합물의 생성이 두드러졌다. 특히 모든 니켈 금속이 제올라이트 세공 내에 존재하는 경우 C_1 과 C_4 의 탄화수소 화합물만이 생성되었으며, 이는 일산화탄소 수소화 반응에서 일차로 생성된 에틸렌이 제올라이트에서 이중합 반응을 통해 부텐으로 전환되기 때문인 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단이 지원하는 목적기초연구의 세부과제로서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Minachev, K.M. and Isakov, Y.I.: in "Zeolite Chemistry and Catalysis" (J.A. Rabo, eds.), p. 552, American Chemical Society, Washington, 1976.
2. Nijs, H.H., Jacobs, P.A., and Uytterhoeven, J.V.: *J.C.S. Chem. Comm.*, **180**, 1095 (1979).
3. Tkatchenko, D.B., Chau, N.D., Mozaanega, H., Roux, M.C., and Tkatchenko, I.: *A.C.S. Sym. Ser.*, **152**, 187 (1981).
4. Tkatchenko, D.B. and Tkatchenko, I.: *J. Mol. Catal.*, **13**, 1 (1981).
5. Tkatchenko, D.B., Coudurier, G., and Chau, N.D.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **12**, 123 (1982).
6. Chew, Y.W., Wang, H.T., and Goodwing, J.G.: *J. Catal.*, **83**, 415 (1983).
7. Nazar, L.F., Ozin, G.A., Hugues, F., and Godber, J.: *J. Mol. Catal.*, **21**, 313 (1983).
8. Fraenkel, D. and Gates, B.C.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 2478 (1980).
9. Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **37**, 449 (1975).
10. Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **44**, 152 (1976).

11. Romanovskii, W.: *Z. Anorg. Chem.*, **351**, 180 (1967).
12. Jacobs, P.A., Linart, J.P., Nijs, H., and Uytterhoeven, J.B.: *J.C.S., Faraday I*, **73**, 1745 (1977).
13. Jacobs, B.A., Nijs, H., Verdonck, J., Derouane, E.G., Gilson, J.P., and Simoens, A.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **75**, 1196 (1979).
14. Simoens, A. and Derouane, E.G.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **4**, 201 (1980).
15. Jacobs, P.A., Tielen, M., Linart, J.P., Uytterhoeven, J.B., and Beyer, H.K.: *J.C.S., Faraday I*, **72**, 2793 (1976).
16. Bartholomew, C.H. and Pannell, R.B.: *J. Catal.*, **65**, 390 (1980).
17. Kubo, T., Arai, H., Tominaga, H., and Kunugi, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 607 (1972).
18. Van Hardeveld, R. and Hartog, F.: in "Advances in the Catalysis", Vol. 22, p. 75, Academic Press, New York, 1972.
19. Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **44**, 152 (1976).
20. Fu, L. and Bartholomew, C.H.: *J. Catal.*, **92**, 376 (1985).
21. Liekert, L.: *J. Catal.*, **19**, 8 (1970).
22. Yashima, T., Ushida, Y., Ebisawa, M., and Hara, N.: *J. Catal.*, **36**, 320 (1975).
23. Okamoto, Y., Ishida, N., Imanaka, T., and Teranishi, S.: *J. Catal.*, **58**, 82 (1979).
24. Elev, I.V., Shelimov, B.N., and Kazansky, V.B.: *J. Catal.*, **89**, 470 (1984).
25. Zheng, L., Wang, G., and Bai, X.: Proc. 7th Intern. Conf. on Zeolite, Tokyo, 965 (1986).