

은이온교환 L-type 제올라이트의 물리화학적 성질과 촉매활성

김재승 · 박남국 · 서성규*

전남대학교 공과대학 화학공학과

*여수수산대학교 해양환경공학과

(1991년 2월 8일 접수, 1991년 6월 25일 채택)

Physico-Chemical Properties and Catalytic Activity of Silver-Exchanged L-type Zeolite

Jae-Seung Kim, Nam-Cook Park and Seong-Gyu Seo*

Department of Chemical Eng., Chonnam National Univ.

**Department of Environmental Eng., Yosu National Fisheries Univ.*

(Received 8 February 1991; accepted 25 June 1991)

요 약

은이온교환 L-type 제올라이트의 물리화학적 성질과 산촉매반응의 촉매활성에 관하여 연구하였으며, 물리화학적 성질은 CO와 pyridine의 흡착에 대한 적외선 분광분석, X-선 회절분석, TPR 및 수소 흡착실험에 의하여 조사하였다. 수소로 환원된 AgL 제올라이트 촉매상에는 수소가 가역적으로 화학흡착되었으며, 수소의 흡착에 대한 활성점은 Ag_n^+ 와 같은 silver cluster이었다. o-Xylene transformation에 대하여, 반응계내에 기상의 수소가 공존하면 AgL 제올라이트 촉매의 활성 증대효과가 관찰되었으며, 이 효과는 반응계내 수소의 공존여부에 따라 가역적이었다. 이러한 촉매활성의 증대효과는 다른 산촉매 반응에서도 관찰되었으며, 촉매상에 화학흡착된 수소는 proton의 형태로 존재함을 알 수 있다.

Abstract—Physico-chemical properties and catalytic activity of silver exchanged L-type zeolite were studied by infrared spectroscopy of adsorbed CO and pyridine, X-ray diffractometry, TPR (temperature programmed reduction), hydrogen adsorption and acid-catalyzed reactions. Hydrogen was chemisorbed reversibly on the reduced silver exchanged L-type zeolite, and the active site for the hydrogen adsorption was related to a silver cluster such as Ag_n^+ . For o-xylene transformation, the catalytic activity of AgL-48 in the presence of hydrogen was much higher than that of nitrogen alone as a carrier gas. This enhancing effect of hydrogen was reversible by the presence and the absence of gaseous hydrogen in the reaction system. This enhancing effect was also observed in the other acid-catalyzed reactions, and the chemisorbed hydrogen on the reduced AgL-48 zeolite was retained as acidic protons in the zeolite.

1. 서 론

제올라이트가 담체 또는 촉매로서 관심의 대상이 되고 있는 것은 규칙적으로 배열된 세공구조와 세공의

크기에 따라 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 molecular sieve의 기능을 가지며, 여러 가지 금속이온을 교환하여 제올라이트내에 고분산된 금속담지 촉매의 제조와 산성질의 제어가 가능하기 때문으로 알려져 있다.

제올라이트의 합성, 이온교환, 흡착 및 촉매작용에 대한 연구는 활발히 진행되고 있으나 대부분의 연구가 큰 pore size를 가진 faujasite type 제올라이트에 관한 것이며, L-type 제올라이트의 촉매특성에 관한 연구는 미흡한 실정이다[1, 2].

큰 세공구조와 높은 실리카 함량을 갖는 L-type 제올라이트는 Breck 등[3]에 의해서 처음으로 합성되었으며, Barrer 등[4]에 의해서 그 골격구조가 규명되었다. Pichat 등[5]은 적외선 분광분석에 의해 여러 가지 KL 제올라이트의 구조 안정성을 조사하였고, Ono 등[6]과 Weeks 등[7]은 NH_4^+ 이온교환 L-type 제올라이트의 물리화학적 특성에 관하여 연구하였다. 그러나 Ag^+ 이온교환 L-type 제올라이트의 물리화학적 특성과 촉매활성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 또한 환원된 Ag^+ 이온교환 Y-type 제올라이트상에는 수소가 화학흡착된다고 보고된 바[8] 있으며, 반응계내에 존재하는 기상의 수소에 의한 산촉매 반응의 활성 증대효과를 이미 전보[9-12]에 보고한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 AgL 제올라이트의 물리화학적 특성과 수소의 화학흡착 여부 및 반응계내 기상의 수소에 의한 산촉매 반응의 활성 증대효과를 일반화 하기 위하여, 여러 가지 산촉매 반응에 대한 촉매특성에 관하여 연구하였다. AgL 제올라이트의 물리화학적 특성은 CO와 pyridine의 흡착에 대한 적외선 분광분석, X-선 회절분석, TPR 및 수소 흡착실험에 의하여, 산촉매 반응으로는 o-xylene transformation, toluene의 알킬화반응, cyclopropane 및 1-butene의 이성질화 반응을 택하여 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 조제

출발물질인 KL($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 6.0, 세공크기: 8 \AA , 비표면적; $340 \text{ m}^2/\text{g}$) 제올라이트는 Toyo Soda Chemical Co. (Japan)로부터 구입하여 사용하였으며, Ag^+ 및 NH_4^+ 이온교환 제올라이트는 각각 AgNO_3 와 NH_4Cl 수용액을 이용하여 통상의 이온교환법에 의하여 조제하였다. Ag^+ 이온교환 제올라이트의 경우, 빛에 의한 촉매의 환원을 방지하기 위하여 촉매의 조제와 보관은 어두운 곳에서 행하였다. Ag^+ 이온의 교환율은 금속지시약으로서 murexide를 이용한 킬레이트 적정법으로 결정하였으며, 조제한 Ag^+ 이온교환 L-type 제올라이트는 편의상 AgL-24, AgL-32, AgL-48 및 AgL-59의 형태로 나타내었다. 촉매명 다음에 오는 숫자는 각각 출발물질인 KL 제올라이트의 K^+ 이온에 대한 Ag^+ 이온의 교환율을 나타낸다. 또한 NH_4^+ 이온교환 제올라이트의 이온교환율은

44%였으며, 773 K, 공기 분위기하에서 1시간 동안 소성하여 HL-44 제올라이트를 얻었다.

2-2. 촉매의 특성조사

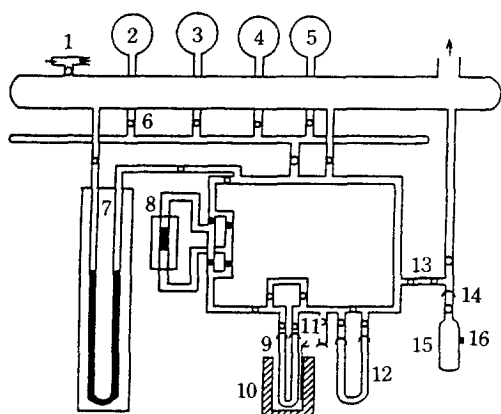
촉매의 결정구조를 조사하기 위하여 X-선 회절분석(Geigerflex, Rigaku Co., Japan)을 $2\theta = 70-4^\circ$ 의 범위에서 행하였으며, 촉매의 물리화학적 특성을 조사하기 위하여 CO 및 pyridine의 흡착에 대한 적외선 분광분석(IR-460, Shimadzu Co., Japan)은 $8 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ 에 상당하는 적당량의 촉매를 취하여 직경이 2.02 cm가 되도록 제올라이트 자체만의 wafer를 만들었으며, 가열 및 흡착가스의 도입과 배기가 가능한 적외선 셀내에서 측정하였다.

환원된 촉매상의 수소 흡착실험은 통상의 부피형 흡착장치를 사용하여 압력의 변화를 측정하므로써 수행하였다. 흡착실험을 행하기 전에 촉매는 623 K에서 1시간 동안 배기하고, 54 kPa의 수소를 도입하여 1시간 동안 환원처리 및 재 배기 후, 미리 결정된 흡착온도로 냉각하여 흡착실험을 행하였다.

촉매의 환원특성은 전보[13]와 같은 유통계 승온환원법(TPR)을 이용하여 조사하였다. 환원가스로는 수소와 아르곤의 혼합가스($\text{H}_2/\text{Ar} = 10/90$)를 사용하였으며 승온속도는 $13^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 조절하였다. 미량 생성 가능한 물은 dry-ice trap에서 포집되었으며, 소모된 수소의 양으로부터 TPR 곡선을 얻었다.

2-3. 반응실험장치 및 방법

산촉매 반응으로, o-xylene transformation, toluene의 알킬화 반응은 통상의 상업유통식 반응장치를 이용하여 수행하였으며, 1-butene 및 cyclopropane의 이성질화 반응은 Fig. 1과 같은 폐쇄 순환계 반응장치를 사용하였다. 반응물로 사용한 시약 및 가스인 o-xylene(GR, Kanto Chemical Co., Japan), methanol(GR, Junsei Chemical Co., Japan), toluene(GR, Junsei Chemical Co., Japan), 1-butene(99.50%, pure grade, Showa Chemical Co., Japan) 및 cyclopropane(99.92%, pure grade, Showa Chemical Co., Japan)은 더 이상의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 폐쇄 순환계 반응장치의 주요부분은 반응기부분과 장치내에 반응물과 생성물을 순환시키는 pumping부분 및 시료채취를 위한 sampling part의 3부분으로 구성되어 있다. 반응장치의 dead volume은 256 cc, pumping rate는 390 cc/min으로 조절하였으며, 각각의 반응물은 반응장치 상부의 가스 저장 용기로부터 도입된다. 촉매는 U자관 모양의 반응기에 충전하여 623 K에서 1시간 동안 배기처리하고, 같은 조건에서 29 kPa의 수소를 도입하여 환원처리한



- | | |
|---------------------------|---------------------|
| 1. Ionization gauge | 9. Reactor |
| 2. Hydrogen reservoir | 10. Furnace |
| 3. Deuterium reservoir | 11. Thermocouple |
| 4. Cyclopropane reservoir | 12. Trap |
| 5. 1-Butene reservoir | 13. Sampling part |
| 6. Cock | 14. Ball joint |
| 7. Mercury manometer | 15. Sampling bottle |
| 8. Circulating pump | 16. Sampling port |

Fig. 1. Schematic diagram of a closed-circulating reaction system.

후, 소정의 반응온도로 냉각하고 반응물을 도입하여 반응을 수행하였다. 반응물 및 생성물의 분석은 sampling port로부터 일정량의 시료를 취하여 GC(FID, GC-6AM, Shimadzu Co., Japan)로 분석하였다.

각각의 반응에 대한 반응물 및 생성물의 분석을 위한 충전물로 o-xylene transformation과 톨루엔의 알킬화에 대해서는 PEG-6000과 bentone 34(5%)+DNP(5%)를, 1-butene의 이성질화에 대해서는 sebaconitrile/uniport C 및 cyclopropane의 이성질화에 대해서는 porapak Q를 각각 사용하였다. 각 반응의 생성물로서, o-xylene transformation에서는 주로 이성질화에 의한 m-xylene과 p-xylene 외에 일부 불균화에 의한 benzene, toluene, 1,2,3-, 1,2,4- 및 1,3,5-trimethylbenzene, toluene의 알킬화에서는 CH_4 , o-xylene, m-xylene, p-xylene, 1-butene의 이성질화에서는 trans-2-butene 및 cis-2-butene, cyclopropane의 이성질화에서는 propylene의 생성이 각각 관찰되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 적외선 분광분석

적외선 분광분석으로 물리흡착된 CO의 흡수 band를 조사함으로써, 제올라이트내에 존재하는 양이온을 확인할 수 있으며[14], Y-형 제올라이트의 경우는 CO의

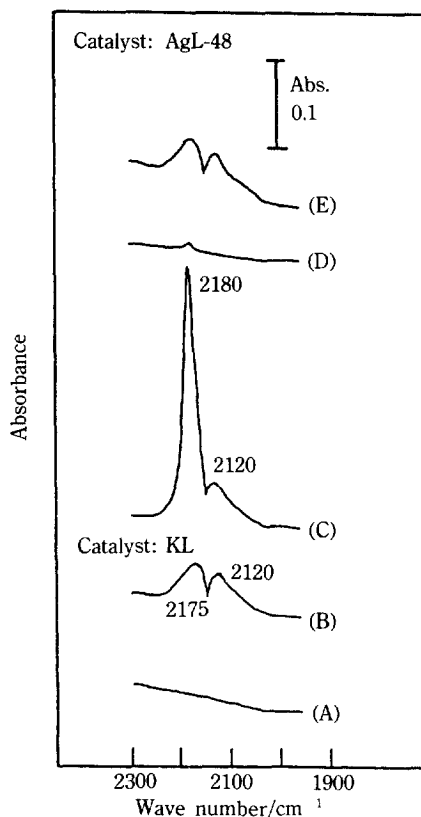


Fig. 2. Infrared spectra of adsorbed carbon monoxide on KL(A, B) and AgL-48(C-E) zeolites.

(A) : Background of KL.

(B) : Exposure to CO after calcination with O_2 and evacuation for 0.5 hr at 623 K respectively.

(C) : The same as in (B).

(D) : Evacuation of (C) for 1 hr at room temperature.

(E) : Exposure to CO after reduction with H_2 for 1 hr at 623 K.

분자크기와 제올라이트의 기하학적 구조때문에 supercage내에 존재하는 Ag^+ 이온에 물리흡착된 CO의 흡수 band가 2174 cm^{-1} 에서 나타난다고 보고된 바 있다[8, 14].

KL과 AgL-48 제올라이트에 대하여 여러 가지 전처리를 한 후 실온에서 11.4 kPa의 CO를 도입하여 측정된 적외선 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. (A)는 KL 제올라이트를 623 K에서 산소로 0.5시간 동안 전처리하고 동일온도에서 0.5시간 동안 배기한 후의 스펙트럼을 나타내고 있다. (B)는 (A)와 같이 전처리 한 후 실온에서 CO를 도입하여 측정된 스펙트럼인데, 2175 cm^{-1} 와

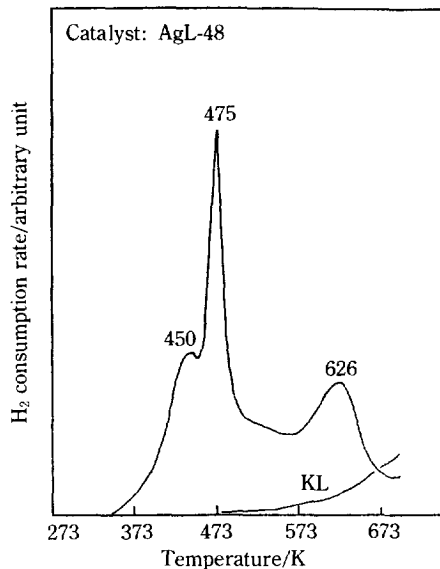


Fig. 3. TPR spectra of KL and AgL-48 zeolites.

TPR conditions : Catalyst weight = 0.1 g, Heating rate = $13^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Gas flow rate = 40 cc/min, H_2 (10%) + Ar (90%).

2120 cm^{-1} 에서 두개의 흡수 band가 관찰된다. 스펙트럼 (C)는 AgL-48 제올라이트를 (A)와 같은 조건으로 전처리한 후에 CO를 도입하였을 경우인데, 2180 cm^{-1} 과 2120 cm^{-1} 에서 두개의 흡수 band가 관찰된다. 스펙트럼 (B)와 (C)를 비교해 보면, 2120 cm^{-1} 의 흡수 band는 AgL-48과 KL 제올라이트에서 공통적으로 관찰되지만, 2180 cm^{-1} 의 흡수 band는 AgL-48 제올라이트에서만 관찰되고 있으며, 2175 cm^{-1} 의 흡수 band는 2180 cm^{-1} 의 흡수 band에 포함되어 있는 것으로 생각된다. 이러한 점으로 미루어, 이 흡수 band는 Ag^+ 이온과 관계되며 강한 흡수 강도로부터 CO를 물리흡착하는 Ag^+ 이온의 수가 많음을 나타낸다고 생각할 수 있다. (D)는 (C)를 1시간 동안 실온 배기한 후의 스펙트럼인데, CO에 의한 흡수 band가 거의 사라지는 점으로부터 CO가 AgL-48 제올라이트상에 물리흡착되는 것을 확인할 수 있다. 스펙트럼(E)는 AgL-48 제올라이트를 (A)와 같은 조건으로 전처리한 다음, 623 K에서 29 kPa의 H_2 를 도입하여 1시간 동안 환원한 후 실온에서 CO를 도입한 경우이다. 이 경우는 2175 cm^{-1} 와 2120 cm^{-1} 에서 흡수 band가 관찰되고 있으며, KL 제올라이트에 대한 스펙트럼 (B)와 비슷한 흡수강도를 나타내고 있다.

이상의 결과로부터, 2180 cm^{-1} 의 흡수 band는 제올라이트내에 Ag^+ 이온이 존재할 경우에만 관찰되며 환원처리에 따라 흡수강도의 감소가 관찰되므로, 이 흡수 band는 $\text{Ag}^+ \cdots \text{CO}$ complex에 기인되는 것으로 생각

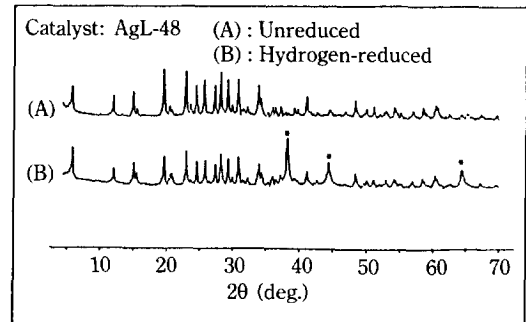


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of AgL-48 zeolite.

된다. 한편 2175 cm^{-1} 와 2120 cm^{-1} 의 흡수 band는 제올라이트내 Ag^+ 이온의 존재여부와 전처리 조건의 차이에 관계없이 거의 유사하므로, 이 두 흡수 band는 제올라이트의 골격에 흡착된 CO에 기인되는 것으로 생각할 수 있다.

3-2. 촉매의 환원특성

KL과 AgL-48 제올라이트의 수소에 의한 TPR 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. KL 제올라이트의 경우, 낮은 온도 부근에서는 별다른 TPR 피크가 관찰되지 않지만, 573 K 부근에서부터 완만한 TPR 피크가 관찰되는데, 이는 제올라이트 골격내 산소의 환원에 의한 것으로 생각된다. 한편 AgL-48 제올라이트의 경우는 450 K, 475 K와 626 K에서 뚜렷한 3개의 TPR 피크가 관찰되며, 이는 수소로 환원할 경우 3단계의 환원특성을 나타낸다고 볼 수 있다. 이러한 환원특성은 L-type 제올라이트에 존재하는 5개의 이온교환 site[4]에 대한 Ag^+ 이온의 site preference와 환원에 의해 생성되는 Ag 금속입자의 이동성(migration) 차이로 설명되어질 수 있다.

3-3. X-선 회절분석

촉매의 결정구조를 조사하기 위하여 분말법에 의한 X-선 회절분석(XRD)을 행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. (A)는 AgL-48 제올라이트를 623 K에서 1시간 동안 50 cc/min의 산소로 전처리한 후의 XRD pattern이며, (B)는 (A)를 623 K에서 40 cc/min의 수소로 1시간 동안 환원처리한 후의 XRD pattern이다. (A)의 경우는 전형적인 L-type 제올라이트의 결정구조를 유지하고 있다[6]. (B)의 경우는 L-type 제올라이트의 결정구조와 더불어 38.1° , 44.3° 및 64.4° 의 2θ 위치에서 새로운 회절선이 관찰되었다. 이 새로운 회절선들은 ASTM(American Society for Testing and Materials) 카드에 의해 각각 Ag금속입자의 (111), (200) 및 (220)의 결정면에 의한 것으로 확인되었다. L-type 제올라이트

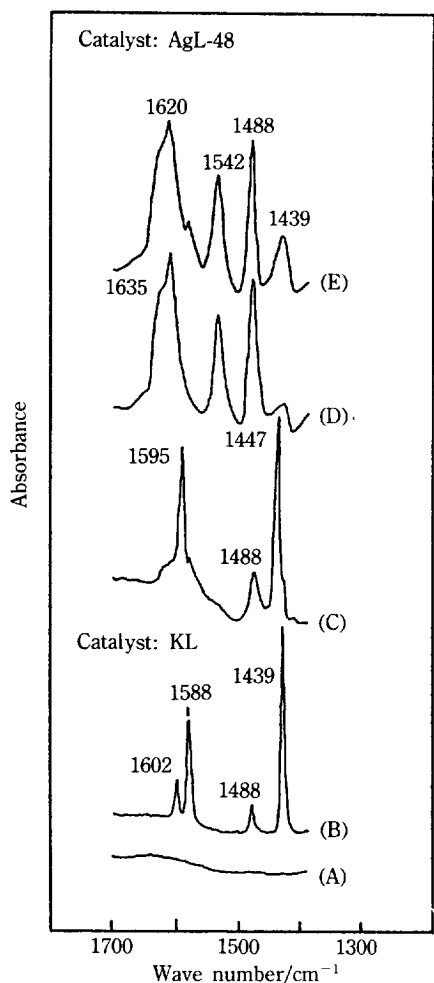


Fig. 5. Infrared spectra of adsorbed pyridine on KL(A, B) and AgL-48(C-E) zeolites.

- (A): Background of KL.
 (B): Exposure to pyridine after calcination with O_2 and evacuation for 0.5 hr at 623 K respectively.
 (C): The same as in (B).
 (D): Reduction with H_2 for 1 hr at 623 K after the adsorption of pyridine.
 (E): Re-exposure of (D) to pyridine for 0.5 hr at room temperature.

트내의 Ag^+ 이온이 수소에 의해 환원되면, 제올라이트 자체의 결정구조는 그대로 유지되며 제올라이트 외부 표면에 Ag 금속입자가 생성됨을 알 수 있다.

3-4. 촉매의 산성질

촉매의 표면 산성질을 연구하기 위한 방법으로서 pyri-

dine의 흡착에 대한 적외선 분광분석은 잘 알려진 방법이다[15, 16]. Pyridine은 고체 표면에 물리흡착과 화학흡착이 가능하며, 화학흡착은 수소의 이동에 의한 pyridinium ion의 생성과 표면에 대한 pyridine의 coordinated bonding의 경우에 일어날 수 있다.

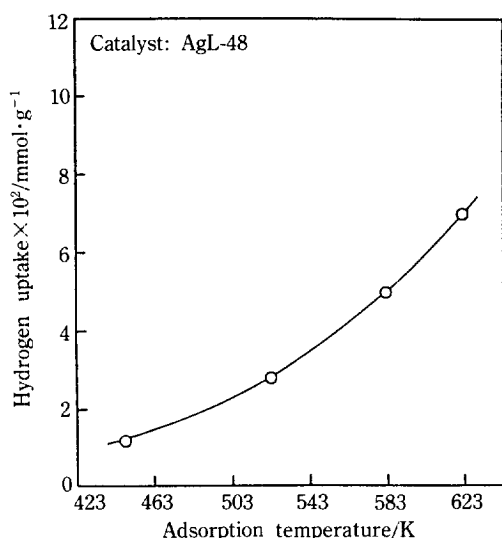
촉매의 산성질을 조사하기 위하여, KL과 AgL-48 제올라이트의 pyridine 흡착에 관한 적외선 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. (A)는 KL 제올라이트를 623 K에서 산소로 0.5시간 처리하고 같은 온도에서 0.5시간 배기한 후의 스펙트럼이다. 스펙트럼 (B)는 (A)에 대하여 실온에서 1.3 kPa의 pyridine을 도입하여 0.5시간 동안 흡착시킨 후, 423 K에서 0.5시간 동안 배기한 경우이며, 1602 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} 및 1439 cm^{-1} 에서 흡수 band가 관찰되고 있다.

AgL-48 제올라이트에 대해서는 스펙트럼(C-E)에 나타내었는데, (C)는 (B)와 같은 조건으로 전처리하여 실온에서 pyridine을 흡착시킨 후 423 K에서 0.5시간 동안 배기한 후의 스펙트럼이다. 스펙트럼 (C)와 (B)를 비교해 보면, 1635 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} 및 1477 cm^{-1} 에서 새로운 흡수 band가 관찰된다. 또한 1588 cm^{-1} 와 1439 cm^{-1} 의 흡수 band는 K^+ 이온 대신 Ag^+ 이온이 교환됨에 따라 흡수강도가 감소됨을 알 수 있으며, 이는 이들 두 흡수 band가 potassium-pyridine의 상호작용에 기인되는 것을 의미한다[17]. (D)는 AgL-48 제올라이트에 미리 실온에서 pyridine을 흡착시킨 후 623 K에서 수소를 도입하여 1시간 동안 환원하고, 423 K에서 0.5시간 동안 배기한 후의 스펙트럼이다. 스펙트럼 (D)와 (C)를 비교해 보면 1542 cm^{-1} 에서 강한 흡수강도를 갖는 새로운 흡수 band가 관찰되는데, 이는 pyridine이 Brønsted 산점에 흡착될 경우 형성되는 pyridinium ion에 기인된다[15, 16]. 그리고 1595 cm^{-1} 와 1447 cm^{-1} 의 흡수 band는 촉매의 환원에 따라 흡수강도가 감소되는 점으로부터, 이들 두 흡수 band는 silver-pyridine의 상호작용에 기인되는 것으로 생각할 수 있다. 스펙트럼 (E)는 (D)를 실온에서 0.5시간 동안 pyridine과 다시 접촉시킨 후 423 K에서 0.5시간 동안 배기한 경우이다. 스펙트럼 (E)와 (D)를 비교할 경우, 흡수 band의 강도는 대부분 변화가 없지만 1588 cm^{-1} 와 1439 cm^{-1} 의 흡수강도가 약간 증가되고 있으며, 이는 제올라이트내의 potassium ion에 흡착된 pyridine이 Brønsted 산점과 같은 표면의 다른 site로 이동 가능함을 의미하는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 결과들로부터 KL과 AgL-48 제올라이트상에 흡착된 pyridine에 기인되는 각 흡수 band를 정리하면 Table 1과 같다.

3-5. 수소흡착

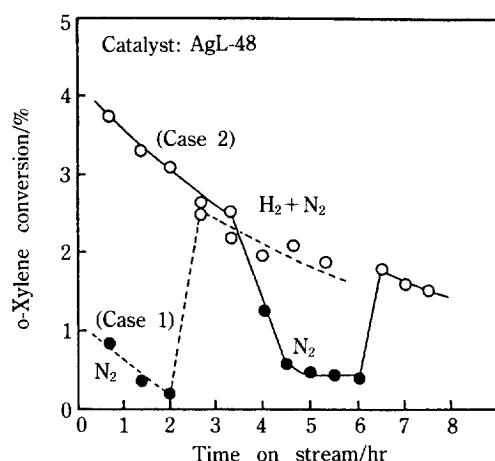
Table 1. Assignments of adsorbed pyridine bands

ν/cm^{-1}	Assignments
1439	Pyridine molecules coordinatively bound to potassium cations
1447	Presumably due to pyridine molecules bound to silver cations
1488	Presumably due to pyridine molecules bound both to potassium cations and to pyridinium ions
1542	Pyridinium ions (pyridine molecules adsorbed on Brønsted acid sites)
1588	Pyridine molecules coordinatively bound to potassium cations
1595	Presumably due to pyridine molecules bound to silver cations

**Fig. 6. Amount of hydrogen adsorbed reversibly at different temperatures.**

Conditions: Catalyst weight=0.2 g, Evacuation and reduction with H_2 for 1 hr at 623 K respectively, Introduced hydrogen pressure=54 kPa.

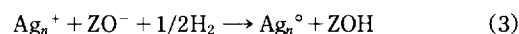
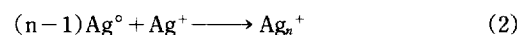
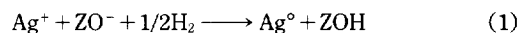
통상의 부피형 흡착장치를 이용하여 각각 다른 흡착 온도에서 AgL-48 제올라이트상에 흡착된 수소의 흡착량을 Fig. 6에 나타내었다. 수소의 흡착량은 가역적인 흡착량으로서 동일 흡착온도에서 반복적인 흡착실험을 통하여 결정하였다. 수소로 환원된 AgL-48 제올라이트상에는 수소가 흡착되며, 흡착온도가 증가함에 따라 가역적인 수소 흡착량이 증가되는 점으로 미루어 수소가 화학흡착됨을 알 수 있다. 이와 같은 수소의 화학흡착에 대한 활성점으로서, 금속상태의 Ag는 수소를 화학흡착하지 않는 것으로 보고되어 있기 때문에[18], 다음 반

**Fig. 7. Enhancing effect and reversibility of the catalytic activity in o-xylene transformation over AgL-48 zeolite.**

Reaction conditions: Reaction temperature=523 K, W/F=1.0 g · hr · mol⁻¹.

○ : H_2 (60 kPa) + N_2 (31 kPa) + o-Xylene (10 kPa),
● : N_2 (91 kPa) + o-Xylene (10 kPa)

응식과 같이 수소에 의해 환원된 금속상태의 Ag와 비교적 환원되기 어려운 Ag^+ 이온에 의해 형성되는 즉, Ag_n^+ 와 같은 silver cluster를 수소의 흡착 활성점으로 생각할 수 있다.



여기서, ZO^- 와 ZOH 는 각각 제올라이트의 골격과 산성의 OH기를 나타낸다.

3-6. 촉매활성의 증대효과

AgL 촉매상에 화학흡착된 수소는 proton의 형태로 존재하는 것이 기대되므로[11], Brønsted 산점에 의한 여러 가지 산촉매 반응을 검토하였다. AgL-48 촉매상에서 o-xylene의 transformation에 대한 촉매활성의 증대효과와 가역성을 Fig. 7에 나타내었다. 반응제내에 운반기체로서 91 kPa의 N_2 만이 존재하는 경우(case 1), o-xylene의 전환율은 반응시간의 경과에 따라 0.8%로부터 점차 감소되며, 반응시간 약 2시간 후에 운반기체로서 60 kPa의 H_2 를 공급하고 N_2 를 31 kPa로 조절하면, o-xylene의 전환율은 0.2%에서 급격히 증가하여 약 2.6%에 달한 후 반응시간에 따라 서서히 감소된다. 그러나 반응초기에 31 kPa의 N_2 와 60 kPa의 H_2 로 된

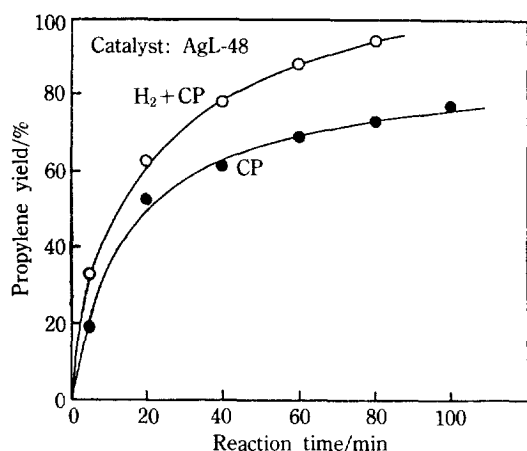


Fig. 8. Enhancing effect of the catalytic activity in cyclopropane isomerization over AgL-48 zeolite.

Reaction conditions: Catalyst weight=0.02 g, Reaction temperature=453 K.

○: H₂ (27 kPa)+ Cyclopropane (CP, 12 kPa), ●: Cyclopropane (CP, 12 kPa)

Table 2. The catalytic activity in 1-butene isomerization over AgL zeolites

Catalyst	Conversion* (%)		T/C**	
	1-Butene	1-Butene + H ₂	1-Butene	1-Butene + H ₂
AgL-24	21.3	23.1	1.01	0.91
AgL-32	27.6	30.0	1.00	0.86
AgL-48	27.0	30.9	0.99	0.85
AgL-59	27.3	31.4	0.94	0.81

*This conversion is the value after 1.33 hr from reaction is started. Reaction conditions: Catalyst weight=0.05 g, Reaction temperature=323 K, Partial pressure of 1-butene=13.3 kPa, Partial pressure of hydrogen=26.6 kPa.

**T/C=Trans-2-butene/Cis-2-butene.

혼합 운반기체를 공급하는 경우(case 2)를 보면, 전화율은 3.8%에서 점차 감소되며 반응시작 약 3시간 후에 H₂를 제거한 91 kPa의 N₂만을 운반기체로서 공급할 경우, 전화율은 2.6%에서 급격히 감소되며 반응시작 약 5시간 이후에는 0.4%까지 감소된다. 한편, 반응시작 6시간 이후 다시 반응계내에 60 kPa의 H₂를 재도입하면, 전화율은 1.8%까지 급격히 증가한 후 반응시간에 따른 경시변화를 보이고 있다. 이처럼 반응계내에 운반기체로서 H₂가 공존하면 o-xylene의 transformation에 대한 촉매활성의 증대효과가 관찰된다. 또한 촉매활성의 증대효과는 H₂의 공존여부에 따라 가역적이며, 이러한 가역성은 반응계내에 기상으로 존재하는 수소의 가역적인 화학흡착과 관계되는 것으로 생각할 수 있다. 한편 반응계내 H₂의 공존여부에 관계없이 KL 제올라이트는 촉매활성을 나타내지 않았으며, HL-44 제올라이트의 경우, 촉매활성은 나타나지만 기상의 수소에 의한 활성증대효과는 관찰되지 않았다.

AgL-48 촉매상에서 cyclopropane으로부터 propylene으로의 이성질화 반응에 대한 수소의 촉매활성 증대효과를 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 반응계내에 수소가 공존하는 경우는 12 kPa의 cyclopropane과 27 kPa의 H₂를 각각 도입하며, 수소가 공존하지 않는 경우는 12 kPa의 cyclopropane만을 도입하여 반응을 수행하였다. 두 경우를 비교해 보면, 반응계내 기상 수소가 공존할 때의 전화율이 훨씬 크다는 것을 알 수 있다.

한편, 1-butene의 이성질화 반응에 대한 AgL 제올라이트 촉매의 이온교환율에 따른 영향을 Table 2에 정리하였다. 이온교환율이 증가함에 따라 전화율은 증가하는 경향을 보이며, 이온교환율에 관계없이 반응계내에 존재하는 기상의 수소에 의한 촉매활성 증대효과도 관찰되고 있다. 또한 AgL-48 제올라이트 촉매상에서 여러 산촉매 반응에 대한 결과를 Table 3에 정리하였는데, 반응계내에 기상의 H₂가 존재할 경우는 산촉매 반응의

Table 3. Enhancing effect of hydrogen on the catalytic activities of hydrogen-reduced AgL-48 zeolite

Reaction	Temperature (K)	W/F (g·hr·mol ⁻¹)	Hydrogen pressure (kPa)	Conversion (%)
o-Xylene transformation	523	1.0	60	3.1 ^a
			0	0.2 ^a
Toluene alkylation	553	1.0	71	1.8
			0	0.1
1-Butene isomerization	323	-	26.6	12.1 ^b
			0	11.2 ^b
Cyclopropane isomerization	453	-	27	37.1 ^b
			0	21.2 ^b

^aThis conversion is the value after 2 hr from reaction is started.

^bInitial rate ($\times 10^4$ mol·g⁻¹·min⁻¹). This reaction was performed in a closed-circulation reaction system.

종류에 관계없이 일반적으로 촉매활성의 증대효과가 관찰됨을 알 수 있다.

4. 결 론

은이온교환 L-type 제올라이트의 물리화학적 특성과 산촉매 반응에 대한 연구 결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) AgL 제올라이트내의 Ag^+ 이온의 존재여부는 CO의 흡착에 의해 확인할 수 있으며, $Ag^+ \cdots CO$ complex의 흡수 band는 2180 cm^{-1} 에서 관찰된다.

(2) 환원된 AgL 제올라이트 촉매상에 수소는 가역적으로 화학흡착되며, 수소흡착의 활성점은 Ag_n^+ 와 같은 silver cluster로 생각된다.

(3) 환원된 AgL 제올라이트 촉매상에 화학흡착된 수소는 proton의 형태로 존재한다.

(4) o-Xylene의 transformation에서 기상의 수소에 의한 촉매활성의 증대효과가 관찰되며, 이 효과는 가역적이다.

(5) AgL 제올라이트 촉매상에서, 기상의 수소에 의한 활성 증대효과는 다른 산촉매 반응인 toluene의 알킬화, 1-butene과 cyclopropane의 이성질화 반응에서도 관찰되었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단(901-1002-026-2)의 연구비 지원에 의하여 수행된 결과의 일부로서 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Ono, Y., Hatada, K., Fujita, K., Halgeri, A. and Keii, T.: *J. Catal.*, **41**, 322(1976).
2. Nishimura, Y. and Takahashi, M.: *Bull. Japan Petro. Inst.*, **13**, 201(1971).
3. Breck, D. W. and Acara, N. A.: United States Patent No. 711565(1968).
4. Barrer, R. M. and Villiger, H.: *Z. Krist.*, **128**, 352 (1969).
5. Pichat, P., Franco-parra, C. and Barthomeuf, D.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **71**, 991(1975).
6. Ono, Y., Kaneko, M., Kogo, K., Takayanagi, H. and Keii, T.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **72**, 2150 (1976).
7. Weeks, Jr., T. J. and Bolton, A. P.: *J. Phys. Chem.*, **79**, 1924(1975).
8. Jacobs, P. A., Uytterhoeven, J. B. and Beyer, H. K.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **73**, 1755(1977).
9. Baba, T., Seo, S. G. and Ono, Y., in Grobet, P. J. et al.(Editors): "Innovation in Zeolite Materials Science", Elsevier, Amsterdam, 443(1988).
10. Ono, Y., Baba, T., Kanae, K. and Seo, S. G.: *Nippon Kagaku Kaishi*, 985(1988).
11. Kim, J. S. and Seo, S. G.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **6**, 138(1989).
12. Baba, T., Seo, S. G. and Ono, Y.: *MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats.*, **2**, 173(1989).
13. Kim, J. S., Park, N. C. and Seo, S. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 664(1988).
14. Angell, C. L. and Schaffer, P. C.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1413(1966).
15. Basila, M. R., Kantner, T. R. and Rhee, K. H.: *J. Phys. Chem.*, **68**, 3197(1964).
16. Parry, E. P.: *J. Catal.*, **2**, 371(1962).
17. Cristner, L. G., Liengme, B. V. and Hall, W. K.: *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1679(1968).
18. Knol, Z., in Anderson, J. R. and Boudart, M.(Editors): "Catalysis", Springer-Verlag, Berlin, **3**, 231 (1982).