

전이금속 이온교환 제올라이트의 산촉매 반응에 대한 수소촉진효과

김재승 · 박남국 · 서성규*

전남대학교 공과대학 화학공학과

*여수수산대학교 환경공학과

(1992년 1월 22일 접수, 1992년 6월 24일 채택)

Enhancing Effect of Hydrogen on Acid-Catalyzed Reactions over Transition Metal Ion Exchanged Zeolites

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

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University

*Department of Environmental Engineering, Yosu National Fisheries University

(Received 22 January 1992; accepted 24 June 1992)

요 약

Ag^+ 이온교환 제올라이트 촉매상에서 관찰되는 산촉매 반응에 대한 수소촉진효과를 다른 전이금속(Cu^{2+} , Ni^{2+}) 이온교환 제올라이트 촉매에 대하여 연구하였다. 대표적 산촉매 반응으로 1-butene의 이성질화 반응, o-xylene의 transformation과 ethanol의 탈수반응을 택하였다. 산촉매 활성화에 대한 수소촉진효과, 환원 및 반응온도, 수소분압, 수소촉진효과의 가역성, 이온교환 금속의 종류, 제올라이트의 형태 및 이온교환율의 영향 등을 조사하였다. 수소로 환원된 Ag^+ 및 Cu^{2+} 이온교환 제올라이트 촉매는 반응계 내의 수소 공존여부에 따라 산촉매 반응에 대한 수소촉진효과가 가역적으로 관찰되었다. 이는 촉매상에 수소가 가역적으로 화학흡착되며, 흡착된 수소가 proton의 형태로 존재함을 의미한다. 한편, 수소로 환원된 Ni^{2+} 이온교환 제올라이트 촉매의 경우는 공존하는 수소에 의한 선택적인 수소화 반응이 촉진되었다. 또한 제올라이트의 형태에 따라 1-butene의 이성질화 반응에 대한 생성물의 형상선택성이 관찰되었다.

Abstract—As an acid-catalyzed reactions, the isomerization of 1-butene, the transformation of o-xylene and the dehydration of ethanol over the transition metal ion(Cu^{2+} , Ni^{2+}) exchanged zeolites were carried out to compare with Ag^+ ion exchanged zeolite. Hydrogen enhancing effect and its reversibility, the effect of reduction and reaction temperature, partial pressure of hydrogen, the type of metal ion, the type of zeolite, ion exchange ratio were studied to the catalytic activity. The reversible hydrogen enhancing effect on the catalytic activity was observed over the hydrogen reduced Ag^+ and Cu^{2+} ion exchanged zeolites by the presence or absence of hydrogen in the reaction system. This means that hydrogen was reversibly chemisorbed and retained as an acidic protons on those zeolites. But, the selective hydrogenation of 1-butene was occurred over the hydrogen reduced Ni^{2+} ion exchanged zeolite by the presence of hydrogen. Also, the shape-selectivity of product in the 1-butene isomerization was observed with the type of zeolite.

1. 서 론

제올라이트는 규칙적인 세공구조, 세공의 크기에 따른 분자체(molecular sieve) 기능, 이온교환능 등의 여러 가지 고유한 특성 때문에 담체 또는 촉매로서 널리 이용되고 있으며[1], 이러한 제올라이트의 특성에 관한 대부분의 연구는 큰 pore size를 가진 faujasite-형 제올라이트에 집중되고 있다. 특히, 은이온교환 제올라이트의 물리화학적 특성은 많은 연구자들에 의하여 연구되고 있으며, 은이온교환 제올라이트를 수소로 환원하면 산성인 hydroxyl기의 생성과 더불어 silver metal, silver cluster의 생성이, 또한 환원된 Ag-Y 및 Ag-Mordenite 상에는 수소가 화학흡착된다는 사실이 보고되었다[2]. 제올라이트 내에 생성된 silver cluster의 물리화학적 특성에 관한 연구는 활발히 진행되었으나, 환원된 은이온교환 제올라이트 상에 화학흡착된 수소의 거동과 촉매작용에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

이러한 배경하에 환원된 은이온교환 제올라이트상에 화학흡착된 수소의 거동 및 촉매작용에 관한 연구는 매우 중요한 것으로 생각된다. 특히, 화학흡착된 수소는 제올라이트 내에 proton의 형태로 존재할 것이 예상되므로, 촉매의 물리화학적 특성과 산촉매 반응의 촉매 활성에 관한 연구는 화학흡착된 수소의 거동에 관한 좋은 정보를 제공할 것으로 본다. 이미 전[3-8]에 은이온교환 제올라이트에 대한 여러 가지 물리화학적 특성과 반응제 내에 존재하는 기상의 수소에 의한 산촉매 반응 활성의 가역적인 수소촉진효과 및 촉매작용을 상세히 보고한 바 있다.

따라서, 본 연구에서는 은이온 교환 제올라이트에서 관찰되는 산촉매 반응에 대한 수소촉진효과를 일반화하기 위하여, 은이온 및 다른 전이금속 이온(Cu^{2+} , Ni^{2+}) 교환 제올라이트의 촉매특성에 관하여 연구하였다. 대표적 산촉매 반응으로 1-butene의 이성질화 반응에 대하여 주로 연구하였으며, 반응제 내의 수소 공존여부에 따른 산촉매활성의 수소촉진효과 및 가역성, 환원 및 반응온도, 수소분압, 이온교환 금속의 종류, 제올라이트의 형태 및 이온교환율의 영향 등을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 조제 및 특성조사

출발물질인 A-형(NaA), Mordenite(NaM), Y-형(NaY), L-형(KL) 제올라이트는 Toyo Soda Chemical Co.(Japan)로부터, X-형(NaX) 제올라이트는 Nikka Seiko Chemical Co.(Japan)로부터 각각 구입하여 사용하였으며, 각 제올라이트들의 물리적 성질은 전보[8]와 같다. 각각의

제올라이트들은 NaCl 또는 KCl을 사용하여 정제하였으며, Ag^+ , Cu^{2+} 및 Ni^{2+} 이온교환 제올라이트는 각각 AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 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, Cu^{2+} 및 Ni^{2+} 이온의 교환율은 A.A.(Atomic Absorption, AA-680, Shimadzu, Japan)를 이용하여 결정하였다. 조제한 이온교환 제올라이트의 명칭은 편의상 AgL-48, CuL-20 및 NiY-5의 형태로 이온교환 금속, 제올라이트의 형태, 이온교환율의 순으로 나타내었다. 촉매명 다음에 오는 숫자는 각각 출발물질인 제올라이트의 Na^+ 또는 K^+ 이온에 대한 Ag^+ , Cu^{2+} 및 Ni^{2+} 이온의 교환율을 나타낸다.

촉매의 환원특성과 수소 환원에 따른 촉매의 결정구조 변화는 통상의 유통계 TPR(temperature programmed reduction) 장치, CO의 흡착에 의한 적외선 분광 분석 및 분말법에 의한 X-선 회절분석(Geigerflex, Rigaku Co.; Japan)에 의하여, 촉매의 산성질은 암모니아를 이용한 통상의 유통계 TPD(temperature programmed desorption) 장치와 ethanol 탈수반응에 의하여 전보[9]와 같은 방법으로 수행하였다.

2-2. 반응실험장치 및 방법

산촉매 반응으로 선택한 1-butene의 이성질화 반응은 전보[7]와 같은 반응장치인 폐쇄 순환계 반응장치를 이용하였으며, ethanol 탈수반응과 o-xylene transformation은 통상의 상압유통식 반응장치를 이용하여 수행하였다. 반응물인 1-butene(99.50%, pure grade, Showa Chemical Co., Japan), ethanol(GR, Junsei Chemical Co., Japan) 및 o-xylene(GR, Kanto Chemical Co., Japan)은 더 이상의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 폐쇄 순환계 반응장치의 주요부분은 반응기부분과 장치 내에 반응물과 생성물을 순환시키는 pumping 부분 및 시료채취를 위한 sampling part의 3부분으로 구성되어 있다. 촉매의 전처리온도는 623 K에서 1시간 동안 배기처리하고, 같은 조건에서 29 kPa의 수소를 도입하여 환원처리한 후, 소정의 반응온도로 냉각하였다. 반응장치의 dead volume은 256 cc, pumping rate는 390 cc/min으로 조절하였다. 반응물인 1-butene과 H_2 는 반응장치 상부의 가스 저장 용기로부터 도입되며, 도입량은 반응제에 연결된 수은 마노미터를 이용하여 조절하였다.

각각의 반응에 대한 반응물 및 생성물의 분석은 GC(FID, GC-6AM, Shimadzu Co., Japan)를 이용하였으며, 분석을 위한 충전물로 1-butene의 이성질화에 대해서는

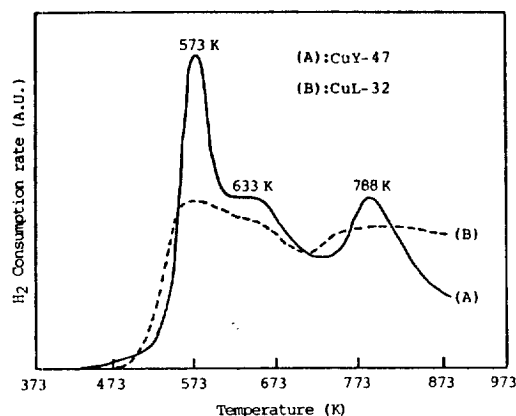


Fig. 1. TPR spectra of CuL-32 and CuY-47 zeolites.

TPR conditions: Catalyst weight=0.05 g, Heating rate=13°C/min, Gas flow rate=60 cc/min, H₂(10 %)+Ar(90%).

sebaconitrile/uniport C를, ethanol 탈수반응에 대해서는 porapak Q를, o-xylene transformation에 대해서는 PEG-6000을 각각 사용하였다. 각 반응의 생성물로서, 1-butene의 이성질화에서는 trans-2-butene, cis-2-butene 및 수소화에 의한 n-butane의 생성이, ethanol 탈수반응에서는 ethylene과 diethylether의 생성이, o-xylene transformation에서는 주로 이성질화에 의한 m-xylene과 p-xylene 및 불균화에 의한 미량의 다른 생성물들이 각각 관찰되었다.

3. 결과 및 고찰

반응물인 1-butene의 전화율(X)과 생성물인 cis-2-butene에 대한 trans-2-butene의 몰비(T/C)는 각각 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{전화율}(X) = \frac{\text{생성물로 전환된 1-butene의 몰수}}{\text{공급된 1-butene의 몰수}} \times 100(\%)$$

$$\text{몰비}(T/C) = \frac{\text{생성된 trans-2-butene의 몰수}}{\text{생성된 cis-2-butene의 몰수}}$$

3-1. 촉매의 환원특성 및 산성질

3-1-1. TPR

제올라이트의 형태에 따른 촉매의 일반적인 환원특성을 조사하기 위하여, CuY-47 및 CuL-32 제올라이트의 TPR 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. NaY 및 KL 제올라이트의 경우, 낮은 온도 부근에서는 별다른 TPR 피크가 관찰되지 않았다. CuY-47 제올라이트의 경우는 573 K,

633 K와 788 K 부근에서 3개의 TPR 피크가 관찰되며, CuL-32 제올라이트의 경우는 563 K 부근에서 수소의 소모속도가 최대가 되고, 그 이상의 온도에서는 서서히 감소되다가 약 700 K 부근에서 다시 증가하는 경향을 보이며 별다른 피크가 관찰되지 않았다. Iwamoto 등 [10]에 의해 보고된 결과에 따르면, CuY 제올라이트의 경우 약간의 온도 차이는 있지만 573 K와 633 K 부근에서 관찰되는 피크는 고립된 Cu²⁺ 이온과 Cu²⁺-O²⁻-Cu²⁺ species의 Cu⁺로의 환원에 기인되며, 788 K 부근의 피크는 Cu⁺ 이온의 Cu⁰로의 환원에 기인되는 것으로 생각된다. 이처럼 제올라이트의 종류에 따른 다른 TPR 곡선의 형태는 촉매를 수소로 환원할 경우 각 제올라이트에 이온교환된 Cu²⁺ 이온이 각각 다른 환원특성을 나타내는 것으로 볼 수 있다. 즉, 제올라이트의 형태에 따른 이온교환 site의 상이성, 제올라이트 내에 존재하는 여러 이온교환 site[11]에 대한 금속이온의 site preference에 따른 환원특성의 차이 및 환원에 의해 생성된 Cu 금속입자의 이동성(migration) 차이로 설명할 수 있다.

3-1-2. 적외선 분광분석

제올라이트 내에 존재하는 양이온은 물리흡착된 CO의 흡수 band를 적외선 분광분석으로 조사하므로써 확인할 수 있으며[12], Y-형 제올라이트의 경우는 supercage 내에 존재하는 Cu⁺ 이온에 물리흡착된 CO의 흡수 band가 2145 cm⁻¹에서 관찰되는 것으로 보고된 바 있다[13]. CuY-47 제올라이트의 수소환원에 의한 Cu²⁺의 환원거동을 조사하기 위한 적외선 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다.

스펙트럼 (A)는 CuY-47 제올라이트를 623 K에서 산소로 1시간 동안 전처리하고, 같은 온도에서 0.25시간 동안 배기한 후의 스펙트럼을 나타내고 있다. 스펙트럼 (B)는 (A)와 같이 전처리한 후 실온에서 11.4 kPa의 CO를 도입하여 측정된 스펙트럼인데, 2180 cm⁻¹, 2150 cm⁻¹ 및 2125 cm⁻¹에서 세 개의 흡수 band가 관찰되며, 2150 cm⁻¹의 흡수 band를 제외하면 전보[8]에 보고한 NaY 제올라이트에 대한 스펙트럼과 같음을 알 수 있다. 스펙트럼 (C)는 CuY-47 제올라이트를 (A)와 같은 조건으로 전처리한 다음, 423 K에서 29 kPa의 H₂를 도입하여 1시간 동안 환원한 후 실온에서 CO를 도입한 경우이다. 2180 cm⁻¹와 2150 cm⁻¹에서 상당히 큰 강도의 흡수 band가 관찰되고 있으며, 2125 cm⁻¹의 흡수 band는 2150 cm⁻¹의 흡수 band가 크기 때문에 잘 관찰되지 않는 것으로 여겨진다. 스펙트럼 (D)는 623 K에서 H₂를 도입하여 0.5시간 동안 환원 처리한 후, CO를 도입한 경우인데, (C)의 경우보다 2150 cm⁻¹ 흡수 band의 흡수 강도가 감소가 관찰되고 있다. 스펙트럼 (E)의 경우는 723 K에서 H₂

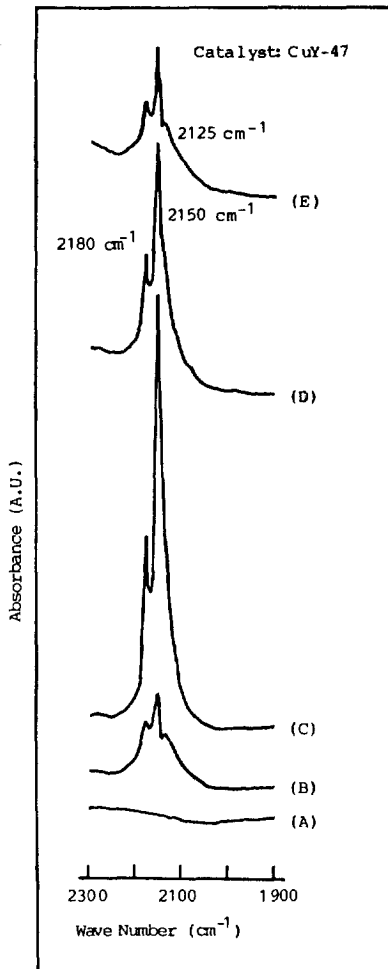


Fig. 2. Infrared spectra of adsorbed carbon monoxide on CuY-47 zeolite.

- (A) Background of CuY-47.
- (B) Exposure to CO after calcination with O_2 for 1 hr and evacuation for 0.25 hr at 623 K, respectively.
- (C) Exposure to CO after reduction with H_2 for 1 hr at 423 K.
- (D) Exposure to CO after reduction with H_2 for 0.5 hr at 623 K.
- (E) Exposure to CO after reduction with H_2 for 0.5 hr at 723 K.

로 0.5시간 환원처리 후 CO를 도입한 경우인데, 2150 cm^{-1} 의 흡수 band는 흡수강도가 상당히 작아지지만, 역시 다른 두 흡수 band는 그대로 관찰되고 있다.

이상의 결과로부터, 2150 cm^{-1} 의 흡수 band는 Cu^{2+} 이온교환 제올라이트에 대한 수소 환원온도가 증가함에

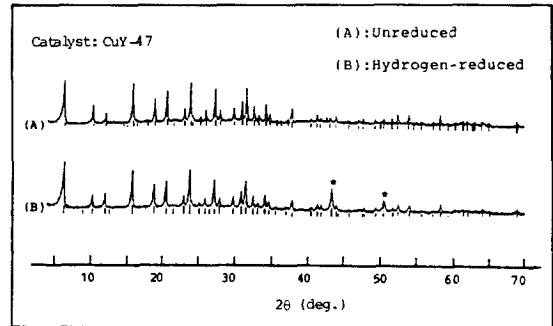


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CuY-47 zeolite.

따라, 스펙트럼 (C)의 경우처럼 흡수강도의 증가와 스펙트럼 (D)와 (E)에서 나타나는 바와 같이 흡수강도의 감소가 관찰되므로, 이는 Y-형 제올라이트의 supercage 내에 존재하는 $Cu^+ \cdots CO$ complex에 기인되는 것으로 판단된다. 따라서 supercage 내의 Cu^+ 이온만을 고려할 때, 실험조건 하에서 스펙트럼 (C)의 경우에 많은 Cu^+ 이온이 생성됨을 의미하며, 점차 환원이 진행됨에 따라 Cu^+ 이온이 Cu^0 로 변화되기 때문에 스펙트럼 (D)와 (E)에서 2150 cm^{-1} 의 흡수강도가 감소된다고 여겨진다.

한편, 2180 cm^{-1} 와 2125 cm^{-1} 의 흡수 band는 전처리 조건에 관계없이 관찰되므로, 이 두 흡수 band는 제올라이트 내의 Na^+ 이온과 골격에 흡착된 CO에 기인되는 것으로 해석할 수 있다. 또한, 스펙트럼 (B)에서 약한 흡수강도로 관찰되는 2150 cm^{-1} 의 흡수 band는 623 K에서 배기처리할 때 Cu^{2+} 이온의 일부가 Cu^+ 이온으로 autoreduction 되기 때문으로 생각된다. 이러한 Cu^{2+} 이온교환 제올라이트는 수소 환원에 의해 Cu^{2+} (sky blue) $\rightarrow Cu^+$ (white) $\rightarrow Cu^0$ (reddish pink)로 촉매의 색이 변화되므로, 육안에 의해서도 환원과정의 구별이 가능하다.

3-1-3. X-선 회절분석

수소환원 처리에 따른 촉매의 결정구조 변화를 조사하기 위하여, 분말법에 의한 X-선 회절분석(XRD, 40 KV, 30 mA, Cu-K α)을 행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. (A)는 CuY-47 제올라이트를 623 K에서 1시간 동안 50 cc/min의 산소로 전처리한 후의 XRD pattern이며, (B)는 (A)를 723 K에서 40 cc/min의 수소로 1시간 동안 환원처리한 후의 XRD pattern이다. (A)의 경우는 전형적인 Y-type 제올라이트의 결정구조를 유지하고 있으며, (B)의 경우는 Y-type 제올라이트의 결정구조와 더불어 43.4° 및 50.4° 의 2θ 위치에서 새로운 회절선이 관찰되었다. 이 새로운 회절선들은 ASTM(American Society for Testing and Materials) 카드에 의해 각각 Cu 금속입자의 (111) 및 (200)의 결정면에 의한 것으로 확인되었다. 한편, Cu 금속 입자의 (220)의 결정면에 의한 회절선은 실

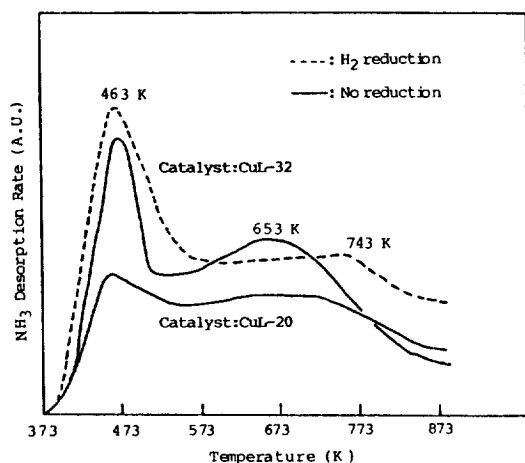


Fig. 4. TPD spectra of CuL-20 and CuL-32 zeolites.
TPD conditions: Catalyst weight=0.05 g, Heating rate=13°C/min, Gas flow rate=60 cc/min, He.

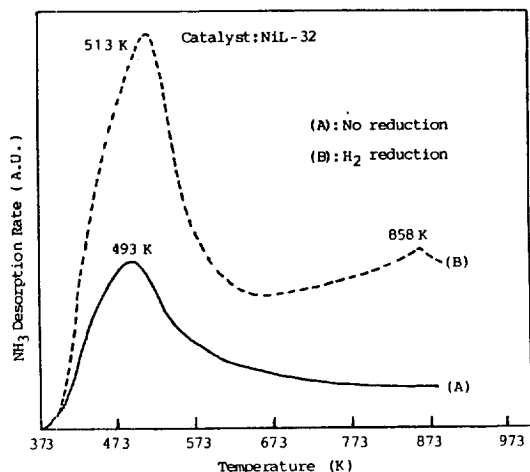


Fig. 5. TPD spectra of NiL-32 zeolite.
TPD conditions: The same as Fig. 4.

험영역의 2θ 범위를 벗어나기 때문에 제시한 XRD 분석 결과에서는 관찰되지 않고 있다. XRD 분석 결과, Y-type 제올라이트 내의 Cu^{2+} 이온이 수소에 의해 환원되면, 제올라이트 자체의 결정구조는 그대로 유지되며 제올라이트 내에 Cu 금속입자가 생성됨을 알 수 있다.

3-1-4. 촉매의 산성질

촉매의 산성질을 조사하기 위하여 암모니아의 흡착에 대한 승온탈착 실험(TPD)을 행하여 Fig. 4 및 5에 나타내었다. CuL-20, CuL-32 및 NiL-32 제올라이트의 환원 전 TPD 곡선을 보면, 같은 금속이온이 교환된 제올라이트의 경우는 CuL-20과 CuL-32에서와 같이 전반적인

Table 1. Effect of hydrogen reduction on catalytic activity of ethanol dehydration over CuL-32 and NiL-32 zeolites

Catalyst	Reaction temp.(K)	Conversion(%)	
		No reduction	H ₂ reduction
CuL-32	493	9.4	42.9
	513	23.9	60.8
NiL-32	493	40.6	52.9
	513	54.2	63.2

*Reaction conditions: Catalyst weight=0.1 g, Ethanol=15 mole% in N₂, Total flow rate=15 cc/min.

TPD 곡선의 형태는 변화가 없으며, 이온교환율의 증가에 따라 면적의 증가가 관찰된다. CuL-32와 NiL-32 제올라이트에서 관찰되는 것처럼, 교환된 금속이온의 종류에 따라서는 약간의 차이를 나타내고 있다. 이온교환 금속의 종류에 무관하게 환원된 제올라이트 촉매에서 TPD 피크가 관찰되는 이유는, 탈착온도가 약간 높기 때문에 제올라이트에 물리흡착된 암모니아의 탈착으로 보기는 어려우며, 정량적으로 구별하지는 않았지만 제올라이트 내의 금속이온과 암모니아의 complex 형성[14] 및 금속이온의 hydrolysis[1]에 관계되는 암모니아의 탈착으로 해석할 수 있다. 623 K에서 수소 환원처리 후의 CuL-32 및 NiL-32 제올라이트의 TPD 곡선은 환원 전에 비하여 고온 영역에서 피크가 관찰되기는 하지만, 곡선의 형태가 서로 비슷하며 면적은 약간 증가되고 있다. 이와 같이 제올라이트를 수소로 환원처리할 경우, 산강도의 변화도 관찰되지만 산량의 증가가 더 뚜렷하게 관찰되었다. 한편, 환원 전후의 촉매에 대한 산촉매 반응활성을 조사하기 위하여, CuL-32 및 NiL-32 제올라이트에 대한 ethanol 탈수 반응의 결과를 Table 1에 나타내었다. 이온교환 금속의 종류에 관계없이 수소 환원 후의 제올라이트 촉매에서 ethanol 탈수반응에 대한 전환율이 증가됨을 알 수 있으며, 이는 촉매를 수소로 환원함에 따라 새로운 산점의 생성과 산량이 증가되는 것을 의미한다.

촉매의 환원특성과 산성질의 변화에 대한 결과들을 정리해 보면, Cu^{2+} 이온교환 제올라이트를 수소로 환원 처리하면 환원의 정도에 따라 다음 식과 같이 Cu^{2+} 의 2단계 환원과정과 Cu 금속 및 산점의 생성을 나타낼 수 있다.



여기서, ZO^- 및 ZOH 는 각각 제올라이트의 골격과 산성

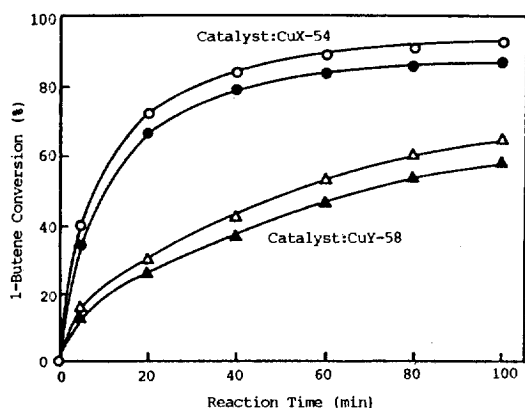


Fig. 6. Enhancing effect of the catalytic activity in 1-butene isomerization over CuX-54 and CuY-58 zeolites.

Reaction conditions: Catalyst weight=0.05 g, Reduction temperature=473 K, Reaction temperature=CuX-54(393 K), CuY-58(363 K).

○, △: 1-butene(13.3 kPa) + H₂(26.6 kPa), ●, ▲: 1-butene(13.3 kPa).

의 OH기를 나타낸다.

3-2. 수소촉진효과 및 수소분압의 영향

CuX-54 및 CuY-58 촉매상에서 1-butene 이성질화 반응의 산촉매 활성에 대한 수소촉진효과를 Fig. 6에 나타내었다. 두 촉매는 모두 473 K에서 수소로 1시간 동안 환원 처리 후 사용하였으며, 반응온도는 CuX-54의 경우는 393 K, CuY-58의 경우는 363 K이다. 반응계 내에 수소가 공존하는 경우는 13.3 kPa의 1-butene과 26.6 kPa의 H₂를 각각 도입하며, 수소가 공존하지 않는 경우는 13.3 kPa의 1-butene만을 도입하여 반응을 수행하였다. 주생성물로는 1-butene의 이성질화에 의한 trans-2-butene과 cis-2-butene이 관찰되었으며, 수소화에 의한 n-butane의 생성은 관찰되지 않았다. 실험조건 하에서 수소로 환원된 Cu²⁺ 이온교환 제올라이트는 제올라이트의 형태에 관계없이 반응계 내에 기상의 수소가 공존할 때 촉매활성의 증가가 관찰된다.

AgL-48 제올라이트 촉매상에서 1-butene 이성질화 반응에 대한 수소분압의 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 수소분압은 0 kPa에서 34.6 kPa까지 변화시켰으며, 결과는 반응시작 후 1.33시간일 때의 전화율을 나타낸다. 수소분압이 증가됨에 따라 전화율은 증가되며, 23.9 kPa 이상에서는 전화율이 거의 일정하였다. 이처럼, 수소로 환원된 Ag⁺ 및 Cu²⁺ 이온교환 제올라이트에서 반응계내 수소의 공존여부와 수소분압의 증가에 따라 산촉매 활

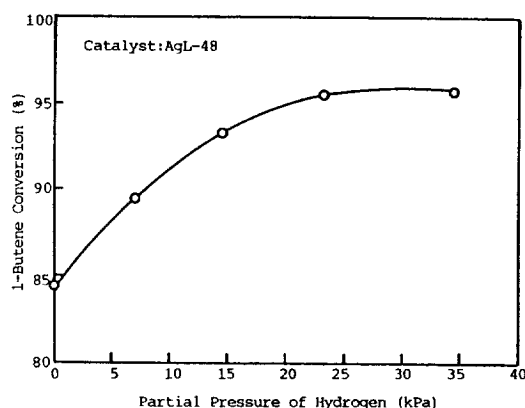
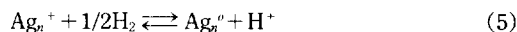


Fig. 7. Effect of hydrogen partial pressure on 1-butene isomerization over AgL-48 zeolite.

Reaction conditions: Catalyst weight=0.05 g, Reduction temperature=623 K, Reaction temperature=393 K, Partial pressure of 1-butene=13.3 kPa.

성이 증가되는 이유는, 기상의 수소에 의한 산촉매 반응의 활성점 증가를 의미한다. 그러나, Ag 및 Cu 금속입자는 수소를 화학흡착하지 않는 것으로 알려져 있으므로[15, 16], 수소를 화학흡착할 수 있는 다른 활성점의 존재가 필요하다. 이러한 활성점으로서, 전보[4-7]에 보고한 Ag⁺ 이온교환 제올라이트의 경우는 수소에 의해 환원된 Ag 금속과 비교적 환원되기 어려운 Ag⁺ 이온에 의해 형성되는 다음의 식 (4)와 같은 silver cluster, Ag_n⁺[17, 18]를 생각할 수 있다. 반응계 내 수소가 공존하는 경우는, 이러한 silver cluster에 의한 수소의 화학흡착에 의해 다음의 식 (5)와 같이 반응계 내에 존재하는 기상의 수소가 촉매표면의 proton으로 interconversion되기 때문에 cluster의 환원과 더불어 새로운 산점(proton)이 생성된다. 따라서, 반응계 내 수소의 공존여부 및 수소분압에 따라 산촉매 활성이 증가되는 수소촉진 효과가 관찰되는 것으로 해석할 수 있다.



3-3. 환원 및 반응온도의 영향

1-Butene의 이성질화 반응에 대한 환원온도의 영향을 Fig. 8 및 9에 나타내었다. Fig. 8의 AgA-95 제올라이트의 경우, 환원온도에 대한 영향을 조사하기 위하여 473 K 및 623 K에서 수소로 환원하였다. 623 K의 높은 온도에서 환원하면 오히려 산촉매 활성이 거의 나타나지 않는 현상이 관찰되고, 보다 낮은 환원온도인 473 K에서 환

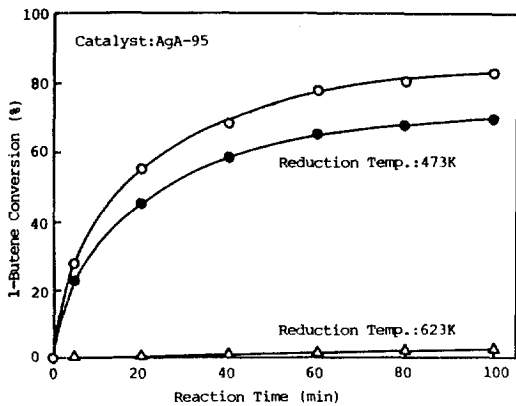


Fig. 8. Effect of reduction temperature on 1-butene isomerization over AgA-95 zeolite.

Reaction conditions: Catalyst weight = 0.05 g, Reaction temperature = 323 K.

○, △: 1-butene (13.3 kPa) + H₂ (26.6 kPa), ●: 1-butene (13.3 kPa).

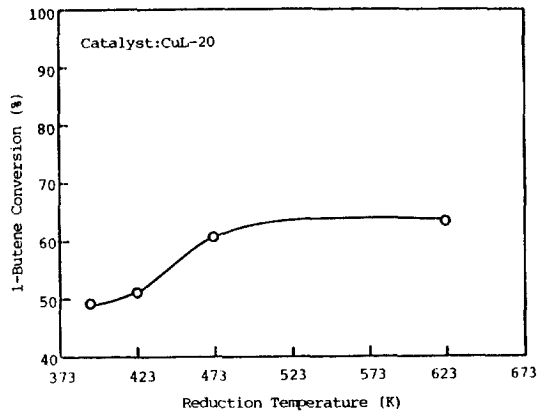


Fig. 9. Effect of reduction temperature on 1-butene isomerization over CuL-20 zeolite.

Reaction conditions: Catalyst weight = 0.05 g, Reaction temperature = 393 K, Partial pressure of 1-butene = 13.3 kPa, Partial pressure of H₂ = 26.6 kPa.

환한 경우는 623 K에서 환원한 경우보다 산촉매 활성이 상당히 증가되며, 반응계 내 수소의 공존에 따른 산촉매 활성에 대한 수소축진효과도 관찰되고 있다. Fig. 9는 CuL-20 제올라이트 촉매를 393 K, 423 K, 473 K 및 623 K에서 수소로 환원한 경우의 촉매활성을 나타내고 있다. 반응계 내에 수소가 공존하는 경우의 촉매활성은 환원 온도의 증가에 따라 증가되며, 473 K 이상의 환원온도에서는 거의 일정한 경향을 보이고 있다. 이와 같이 환원온도의 증가에 따른 산촉매 활성의 증가는 식 (1),

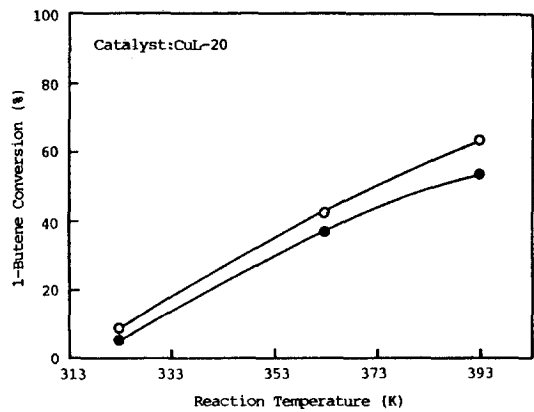


Fig. 10. Effect of reduction temperature on 1-butene isomerization over CuL-20 zeolite.

Reaction conditions: Catalyst weight = 0.05 g, Reduction temperature = 623 K.

○: 1-butene (13.3 kPa) + H₂ (26.6 kPa), ●: 1-butene (13.3 kPa).

(2) 및 (3)과 같이 환원이 진행됨에 따라 반응의 활성점인 산점(proton)의 수가 증가되기 때문으로 생각된다. 한편, AgA-95 제올라이트의 경우 환원온도의 증가에 따른 촉매활성의 급격한 감소는 623 K에서 환원 처리한 AgA-95 제올라이트의 X-선 회절분석 결과[8]로부터 제올라이트의 구조가 파괴됨을 확인할 수 있었다. 이처럼 AgA-95 제올라이트의 구조가 파괴되는 이유는 A-형 제올라이트의 acid resistance[11]가 작기 때문이며, 수소의 환원처리에 따른 proton의 생성에 기인되는 것으로 생각된다. 따라서 반응계 내에 기상의 수소가 공존하면 산촉매 반응인 1-butene 이성질화 반응의 촉매활성에 대한 수소축진 효과가 관찰되지만, 제올라이트의 형태에 따라 촉매의 환원온도가 중요함을 알 수 있다.

CuL-20 제올라이트 촉매에 대한 반응온도의 영향을 Fig. 10에 나타내었다. 반응온도가 323 K에서 393 K로 증가함에 따라 반응계 내 수소의 공존여부에 관계없이 전환율은 증가된다. 반응계 내에 수소가 공존할 경우 전환율이 더 커지는 촉매활성에 대한 수소축진효과가 관찰되며, 반응온도가 증가할수록 촉매활성의 증가폭이 약간 커지는 경향을 보이고 있다. 이는 반응온도의 증가에 따라 기상의 수소에 의한 수소축진효과가 증가됨을 의미하며, Ag⁺ 이온교환 제올라이트의 경우와 같이 반응온도가 증가됨에 따라 촉매상에 화학흡착되는 수소량의 증가로 설명할 수 있다.

3-4. 수소축진효과의 가역성

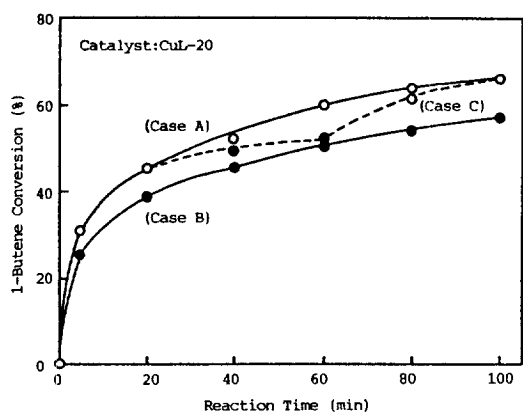


Fig. 11. Enhancing effect and its reversibility on 1-butene isomerization over CuL-20 zeolite.

Reaction conditions: Catalyst weight=0.05 g, Reduction temperature=623 K, Reaction temperature=393 K.

○: 1-butene(13.3 kPa) + H₂(26.6 kPa), ●: 1-butene(13.3 kPa).

CuL-20 제올라이트 촉매상에서 1-butene의 이성질화 반응에 대한 수소촉진효과의 가역성을 Fig. 11에 나타내었다. (A)는 반응계 내에 1-butene(13.3 kPa)과 H₂(26.6 kPa)를 공존시킬 때의 전환율을 나타내며, (B)는 수소를 공존시키지 않고 1-butene(13.3 kPa)만 도입하였을 때의 전환율이다. 이들 두 경우를 비교하여 보면, 환원된 CuL-20 제올라이트 촉매 역시 반응계 내 수소의 공존에 따라 촉매활성에 대한 수소촉진효과가 관찰된다. 한편 (C)는 반응계 내의 수소 공존여부에 따른 산촉매 활성의 가역성을 나타낸 경우인데, 반응초기에 1-butene(13.3 kPa)과 H₂(26.6 kPa)를 공존시켜 반응을 시작하면 (A)의 경우와 같은 전환율을 나타낸다. 반응시작 20 min 후, 반응계 내에서 수소를 제거하면 전환율은 점차 감소하여 (B)의 경우에 접근한다. 반응시작 후 60 min의 지점에서, 다시 반응계 내에 H₂(26.6 kPa)를 재공급하면 전환율은 (A)의 경우에 접근하는 가역성을 보이고 있다.

한편, CuY-47 제올라이트 촉매상에서 o-xylene의 transformation에 대한 수소촉진효과의 가역성을 Fig. 12에 나타내었다. 반응초기에 반응계 내의 운반기체로서 91 kPa의 N₂만이 존재하는 (A)의 경우, o-xylene의 전환율은 약 1.6% 정도이며, 이는 반응 전 촉매를 수소로 환원처리함에 따라 식 (1)-(3)과 같이 생성된 비가역적인 proton에 의해서만 나타나는 전환율을 의미한다. 반응시작 200 min 후에 운반기체로서 60 kPa의 H₂를 공급하고 N₂를 31 kPa로 조절하면, o-xylene의 전환율은 약 1.6%에서 약 4.7%로 급격히 증가한다. 반응시작 후

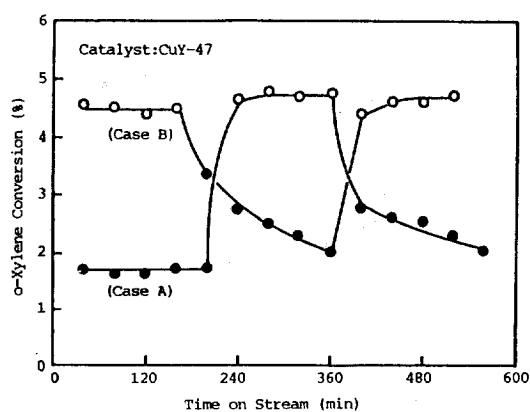


Fig. 12. Enhancing effect and its reversibility on o-xylene transformation over CuY-47 zeolite.

Reaction conditions: Catalyst weight=0.15 g, Reduction temperature=723 K, Reaction temperature=573 K, W/F=1.0 gr·hr·mol⁻¹.

○: o-xylene(10 kPa) + H₂(60 kPa) + N₂(31 kPa)

●: o-xylene(10 kPa) + N₂(91 kPa).

360 min의 지점에서 다시 운반기체 중 H₂를 제거하고 91 kPa의 N₂만을 공급하면, 전환율은 서서히 감소되어 반응시작 후 560 min의 지점에서는 약 2%의 전환율을 나타내는 촉매활성의 가역성을 보이고 있다. 한편, (B)의 경우에 반응초기의 운반기체로서 60 kPa의 H₂와 31 kPa의 N₂를 공급하면 전환율은 약 4.5%를 나타내며, 운반기체 중의 H₂의 공존여부에 따라 (A)의 경우에서와 같은 촉매활성의 가역성이 관찰된다. 이처럼 Cu²⁺ 이온교환 제올라이트 촉매상에서도 Ag⁺ 이온교환 제올라이트 촉매에서 관찰되는 수소촉진효과의 가역성이 관찰되며, 이러한 가역성은 식 (4)에 의하여 생성된 전이금속 cluster가 반응계 내 수소의 공존여부에 따라 식 (5)와 같이 수소를 가역적으로 흡착하여 산촉매 반응의 활성점인 새로운 산점을 생성하기 때문으로 생각된다.

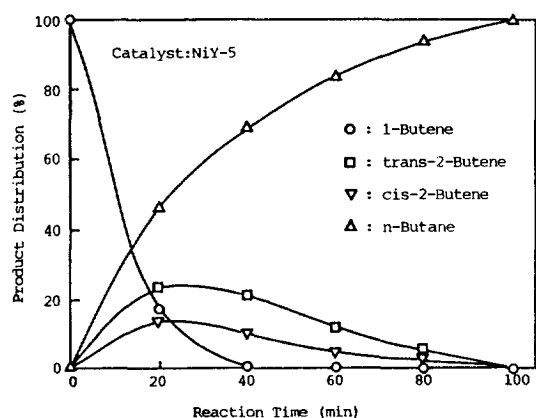
3-5. 이온교환 금속의 영향

이온교환 금속의 영향을 조사하기 위하여 L-형 제올라이트의 경우 Ag⁺, Cu²⁺ 및 Ni²⁺ 이온교환 촉매에 대한 1-butene 이성질화 반응의 결과를 Table 2에 정리하였다. Ag⁺ 및 Cu²⁺ 이온교환 제올라이트의 경우는 반응계 내에 수소가 공존할 때의 촉매활성이 공존하지 않을 때의 촉매활성에 비하여 더 높으며, T/C의 비는 별다른 변화가 없다. 한편, Ni²⁺ 이온교환 제올라이트 촉매 역시 반응계 내에 1-butene만이 존재할 경우는 이성질화 반응이 진행되며, T/C의 비는 Ag⁺ 및 Cu²⁺ 이온교환 제

Table 2. Catalytic characteristics of 1-butene isomerization over transition metal ion exchanged L-type zeolites*

Catalyst	1-Butene		1-Butene + H ₂	
	Conversion(%)	T/C	Conversion(%)	T/C
AgL-32	27.6	1.00	30.0	0.86
CuL-32	26.3	0.92	31.2	0.94
NiL-32	31.3	0.94	100	n-butane

*This data is the value after 1.33 hr from reaction is started. Reaction conditions: Catalyst weight=0.05 g, Reduction temperature=623 K, Reaction temperature=323 K, Partial pressure of 1-butene=13.3 kPa, Partial pressure of hydrogen=26.6 kPa.

**Fig. 13. Product distribution of 1-butene isomerization over NiY-5 zeolite.**

Reaction conditions: Catalyst weight=0.05 g, Reduction temperature=623 K, Reaction temperature=323 K, Partial pressure of 1-butene=13.3 kPa, Partial pressure of H₂=26.6 kPa.

올라이트의 경우와 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. 그러나, 반응계 내에 수소가 공존할 경우는 Ag⁺ 및 Cu²⁺ 이온교환 제올라이트 촉매와는 다르게 1-butene의 전환율이 100%에 달하며, 생성물로서 n-butane만이 관찰되는 특이한 현상을 나타낸다. 이는 수소의 존재에 의한 산촉매 반응의 활성증가보다는 1-butene의 수소화가 선택적으로 진행되기 때문으로 생각된다. Ni²⁺의 이온교환율이 높은 경우는, 반응초기에 1-butene의 대부분이 n-butane으로 수소화되어 생성물의 분포를 확인하기 곤란하다. 따라서 이를 보다 구체적으로 확인하기 위하여, 이온교환율이 낮은 NiY-5 제올라이트 촉매를 택하여, 반응온도 323 K에서 반응계 내에 수소가 공존할 경우의 생성물 분포를 Fig. 13에 나타내었다. 반응 초기에는 n-butane의 생성과 더불어 약간의 trans-2-butene과 cis-

Table 3. Effect of zeolite type and silver ion exchange ratio on 1-butene isomerization*

Catalyst	Conversion(%)		T/C
	1-Butene	1-Butene + H ₂	1-Butene + H ₂
AgA-95	67.2	80.1	2.70
AgL-24	21.3	23.1	0.91
AgL-48	27.0	30.9	0.85
AgM-38	68.9	74.9	1.51
AgM-94	72.0	82.7	2.10
AgX-99	28.0	30.0	0.79
AgY-30	53.0	60.0	0.48
AgY-61	63.0	75.0	0.56
AgZSM5-98	44.0	49.0	0.93

*This data is the value after 1.33 hr from reaction is started. Reaction conditions: The same as Table 2. AgA-95 and AgX-99 zeolites were reduced with H₂ at 473 K for 1 hr.

2-butene의 생성이 관찰되지만, 반응시간의 경과에 따라 생성된 trans-2-butene과 cis-2-butene의 전부가 n-butane으로 전환되는 선택적인 수소화의 촉매 반응특성을 보였다. 이는 수소의 환원에 의하여 생성된 Ni 금속이, Ag 및 Cu 금속과는 다르게, 수소를 화학흡착하는 성질을 가지고 있기 때문에[16], 선택적으로 수소화 반응이 진행되는 것으로 해석할 수 있으며, 이러한 수소화 반응 속도는 반응온도가 높을수록, Ni²⁺ 이온교환율이 높을수록 증가하였다.

3-6. 제올라이트 형태의 영향

산촉매 반응에 대한 수소촉진효과를 일반화 하기 위하여, 제올라이트의 형태에 따른 촉매활성의 변화를 Table 3에 정리하였다. AgA-95와 AgX-99 제올라이트 촉매는 환원에 따른 촉매의 구조적 안정성 때문에 473 K에서 수소로 1시간 환원처리하여 사용하였다. Table 3에서 보는 바와 같이, 제올라이트의 형태에 관계없이 반응계 내에 수소가 공존하는 경우는 반응계 내에 수소가 공존하지 않을 때에 비하여 촉매활성이 상대적으로 증가하는 산촉매 반응에 대한 수소촉진효과가 뚜렷이 관찰된다. 또한 제올라이트의 형태에 무관하게, 촉매의 이온교환율이 증가할수록 촉매활성 및 수소촉진효과가 증가가 관찰되고 있다. 한편, 반응계 내에 수소가 공존하는 경우 생성물의 선택성을 나타내는 T/C의 비를 보면, 대부분의 촉매에 있어서 0.48-0.93 범위의 값을 나타내지만, 상대적으로 작은 세공이 존재하는 A-형 및 M-형 제올라이트의 경우는 T/C의 비가 다른 제올라이트에 비하여 상대적으로 높은 것을 알 수 있다. 이는 제올라이트의 형태에 따른 기하학적 세공구조의 특성으로 나타나는 생성물의 형상 선택성 때문이라 생각된다.

4. 결 론

Ag^+ , Cu^{2+} 및 Ni^{2+} 이온교환 제올라이트 촉매상에서 1-butene의 이성질화 반응에 대한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 환원된 Ag^+ , Cu^{2+} 이온교환 제올라이트 촉매의 경우는 수소의 공존에 따른 산촉매 활성의 수소촉진 효과가 관찰되었으며, 이온교환율의 증가에 따라 촉매 활성도 증가하였다.

(2) 산촉매활성에 대한 수소촉진효과는 수소분압이 증가할수록 증가되었으며, 반응계 내의 수소공존 여부에 따라 가역적이었다.

(3) 산촉매활성에 대한 수소촉진효과 및 가역성은 환원된 제올라이트 촉매의 가역적인 수소흡착에 따라 기상의 수소와 촉매표면의 proton 사이에 일어나는 가역적인 interconversion에 관계된다.

(4) 환원된 Ni^{2+} 이온교환 제올라이트 촉매의 경우, 반응계 내에 수소가 공존하지 않을 때는 이성질화 반응이 진행되지만, 수소가 공존하면 선택적인 수소화 반응이 진행되는 촉매특성을 보였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단(901-1002-026-2)의 연구비 지원에 의하여 수행된 결과의 일부로서, 연구비를 지원해 주신 과학재단에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Breck, D. W.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, New York(1974).
2. Jacobs, P. A., Uytterhoeven, J. B. and Beyer, H. K.:

- J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **73**, 1755(1977).
3. Baba, T., Seo, S. G. and Ono, Y., in Grobet, P. J. et al.(Editors): "Innovation in Zeolite Materials Science", Elsevier, Amsterdam, 443(1988).
4. Ono, Y., Baba, T., Kanae, K. and Seo, S. G.: *Nippon Kagaku Kaishi*, 985(1988).
5. Kim, J. S. and Seo, S. G.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **6**, 138(1989).
6. Baba, T., Seo, S. G. and Ono, Y.: *MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats.*, **2**, 173(1989).
7. Kim, J. S., Park, N. C. and Seo, S. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 440(1991).
8. Seo, S. G.: Ph. D. Dissertation, Chonnam National University, Kwangju, Korea(1989)
9. Kim, J. S., Park, N. C. and Seo, S. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 664(1988).
10. Iwamoto, M., Nagano, H., Furukawa, H. and Kagawa, S.: *Chemistry Letters*, 471(1983).
11. Barrer, R. M. and Villiger, H.: *Z. Krist.*, **128**, 352(1969).
12. Angell, C. L. and Schaffer, P. C.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1413(1966).
13. Herman, R. G. and Lunsford, J. H.: *J. Phys. Chem.*, **79**, 2388(1975).
14. Kim, J. S. and Seo, S. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **24**, 485(1986).
15. Knor, Z., in Anderson, J. R. and Boudart, M.(Editors): "Catalysis", Springer-Verlag, Berlin, 3, 231(1982).
16. 淺岡忠知: "應用觸媒化學", 三共出版株式會社, 東京(1983).
17. Beyer, H., Jacobs, P. A. and Uytterhoeven, J. B.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **72**, 674(1976).
18. Kim, Y. and Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **91**, 668(1987).