

<報 文>

Zeolite-Y 型 觸媒의 陽 Ion 交換效果에 關하여

李 斗 謙* · 河 白 顯* · 文 世 基*

Cation Effect of Ion-exchanged Y type Zeolite on the Catalytic Activities

Doo Kyum Lee, *, Baik Hyon Ha, *, Sei Ki Moon*

Dept. of Chem. Eng., Han Yany Univ.

Abstract

In this work the cation effect of ion-exchanged y type Zeolite catalyst in the case of cracking and or isomerization reactions of n-pentane were investigated.

Pure n-pentane was converted into various lower hydrocarbons under the conditions of below 2 atm, and 400°C to 600°C through isomerization and cracking reactions.

According to a conventional method, the order of catalytic reactivity of the ion-exchanged catalysts for both reactions were confirmed as following :

- i) Isomerization reactions, Cr⁺³-y > Mg⁺-y, Ca⁺-y > Fe⁺-y, Mn⁺-y > Cd⁺-y, Cu⁺-y, Zn⁺-y > Al⁺³, H⁺-y, Mg⁺-y, Co⁺-y
- ii) Cracking, reactions Ni⁺-y, Cd⁺-y > Ca⁺-y, Cr⁺³-y, Zn⁺-y, Mn⁺-y > Fe⁺-y, Cu⁺-y, Co⁺-y, Mg⁺-y, H⁺-y, Al⁺³-y, Hg⁺-y

1. 緒 論

Na⁺-y型의 Zeolite는 吸着能은 있으나 觸媒로써의活性은 없다. 그러나 Na를 各種 多價의 ion으로 交換시킨 것은 酸性을 나타내는 特性을 갖고 있으며 酸의强度分布는 交換된 陽 ion에 따라 달라진다. 交換된 Zeolite M-y (M:多價金屬)는 Silica-alumina系触媒와類似한 特性을 나타내며 그自體만도 異性化의活性이 있으나 여기다 白金을 擔持시킨 二元機能触媒는 白金—Silica alumina 보다 훨씬 큰活性을 나타낸다는 사실이 알려져 있다¹⁾. Rabo等은 Na-y型触媒를 alkali土類의 二價金屬ion으로 交換한 Zeolite M-y型 및 M-x型触媒를 n-pentane, n-hexane의 異性化反應을 研究함으로서 그活性을 검토한바 M-y는活性이 크지만 M-x型은活性이 낮으며 交換된 陽 ion은 그ion半徑이 작을수록活性이 크다고 報告하였다.

그러나 松本²⁾等은 알카리土類金屬外에 Mn⁺-x Ce⁺³

*漢陽工大 化學工學科

-x인 Zeolite-x型에서는水分의 吸着으로 인하여活性이 生成된다고 말함과 동시에活性點의 生成機構도 說明하였다. 이외에 n-hexane의 異性化反應에 對한 Zeolite M-y型 및 M-x型의活性을 檢討한 報告^{3,4)}도 있으나 이들은 모두 交換된 陽 ion이 alkali土類金屬이며 ion交換效果를 系統的으로 檢討하지 못하였다. 따라서 本研究에서는 0.3% Pt-Zeolite-y를 轉移金屬의 陽 ion을 包含하는 H⁺, Li⁺, Ca⁺, Mg⁺, Cr⁺³, Mn⁺, Fe⁺, Co⁺, Ni⁺, Cd⁺, Cu⁺, Zn⁺, Al⁺³, Pb⁺, Hg⁺等으로 交換하여 이때 生成된触媒를 使用하여 異性化와 分觸反應이 同時に 일어날 수 있는 比較的 높은 온도인 400~600°C와 2 atm의 壓力下에서 n-pentane에 對한 反應生成物의 分布 및 分解反應의活性化 energy의 比較로부터 各種 陽 ion의 交換效果와触媒活性點의 特性을 檢討했다.

2. 實驗裝置 및 方法

本實驗에서의 實驗裝置는 前報한 南宮·河⁵⁾등의 촉매 연구에서 使用한 裝置를 使用했으며 反應爐內의 溫度

Table 1. Conditions of Ion Exchange

Catalyst Formed	Temp. C	Salt used	pH	Ref.
0.3% Pt-H-y	80~90	—	—	Ammonia desolation at 500°C after ammonium ion exchange
0.3% Pt-M-gy	"	MgCl ₂	4.5	2N
0.3% Pt-Ca-y	"	CaCl ₂	3.5	2N
0.3% Pt-Cr-y	"	CrCl ₃	—	Saturated Soln
0.3% Pt-Mn-y	"	MnCl ₂	—	"
0.3% Pt-Fe-y	"	FeCl ₂	—	Saturated Soln reduction with pydaxzi amine
0.3% Pt-Ni-y	"	NiCl ₂	—	"
0.3% Pt-Co-y	"	CoCl ₂	6.5	2N
0.3% Pt-Cd-y	"	CdCl ₂	2.0	Saturated Soln
0.3% Pt-Zn-y	"	ZnCl ₂	1.5	2N
0.3% Pt-Al-y	"	AlCl ₃	3.0	2N
0.3% Pt-Pb-y	"	Pb(NH ₃) ₂	3.5	Saturated Soln
0.3% Pt-Hg-y	"	Hg(NO ₃) ₂	1.0	"
0.3% Pt-Cu-y	"	CuCl ₂	4.5	Saturated Soln
0.3% Pt-Li-y	"	LiCl	6.5	2N

를一定히 유지시키기 위하여自動溫度調節計를 設置하였다. Carrier gas는 30~100 ml/min로 통과시켰으며 反應溫度 400~60 0°C에서 實驗을 行하였다. 觸媒試料는 約 0.1gr程度를 取하여 反應器(4mmφ pyrex)에 充填하였으며 試料 바로 옆에 热電對를 付着시켜 反應溫度를 測定하였다. n-pentane은 5μl씩 小型 주사기로 注入했으며 反應生成物의 分析은 gas chromatograph로 했으며 column 및 操作條件은 다음과 같다.

分離 Column:D. M. F 4% Al₂O₃

Carrier gas : H₂ gas

Column temp. : 15°C

Flow rate : 30~100 ml/min

또한 本實驗에서 使用한 觸媒는 Na⁺-y를 Table 1과 같은 條件下에서 各種陽ion으로 交換시킨 다음 陽ion溶液으로 10回以上 처리하여 所得 陽ion交換을 行한後 陽ion이 檢出되지 않을때까지 수세하였다. 이와같이 製造한 觸媒에 白金함량이 0.3%가 되도록 염화 白金酸을 加하여 침적시킨後 증발건조하여 500°C의 水蒸氣流中에서 5時間以上 처리하였다.

3. 實驗結果 및 考察

a. 觸媒活性의 經時變化

觸媒의 使用條件를 알기為하여 Fig. 1에 그活性의 經時變化를 分解反應의 轉換率로 表示하였다. 觸媒의 活

性은 試料 gas를 5~6회 이상 注入하면 거의一定해진다는 事實을 알았다. Zeolite Cd⁺-y, Ni⁺-y, Ca⁺-y, H⁺-y의 경우는 分解活性이 크기 때문에 이로因한 炭素의 折出 및 不安定한 活性點이 없어지므로 活性이多少 떨어진다고 생각된다. 또한 ion 交換時交換狀態가 아닌 微量의 鹽이 남아있다가 酸化物의 形態로 되고 還元性분위기에서 다시 金屬狀態로 되어作用하는 것으로 생각된다.

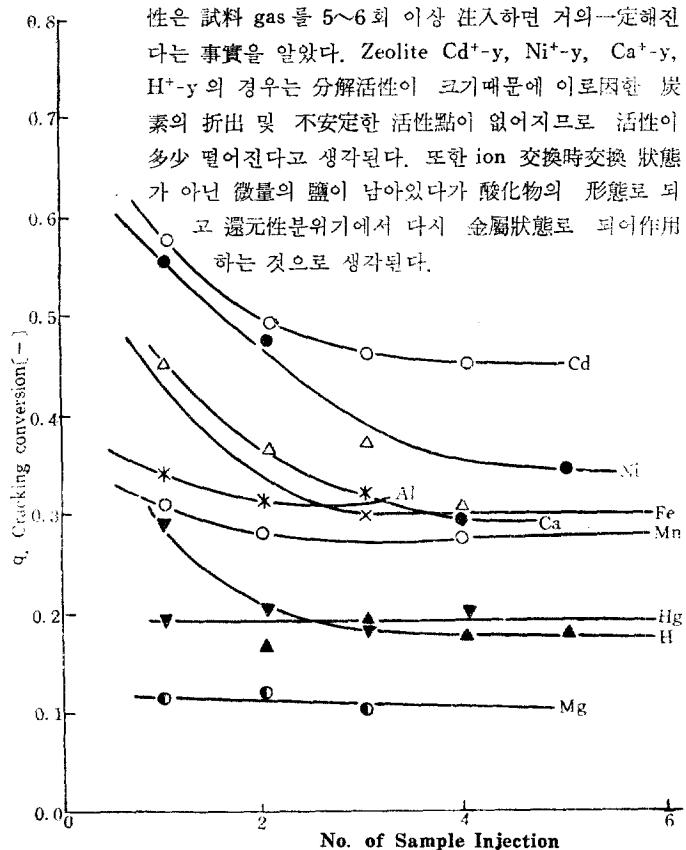


Fig. 1 Fouling Effect of Catalyst.

b. 各種 陽ion으로 交換된 Zeolite M-y型의 活性 Zeolite Na⁺-y型을 各種 陽ion으로 交換시킨것에 0.3% 白金을 携持시킨 觸媒를 使用하여 n-pentane을

5. d 쪽 反應器내에注入하여 그의反應生成物組成을 mole分率로 나타내며 그結果를 Table 2에 表示했다. 分解反應 및 異性化反應의 反應開始溫度가 觸媒에 따라 달라지므로 그의活性化順序를一定溫度區間에서의 生成物의 mole分率을取하여活性화의順位로 나열하면 다음과 같다.

異性化反應의活性順位(450~600°C)

$\text{Cr}^{+3}-y > \text{Mg}^{+2}-y, \text{Ca}^{+2}-y > \text{Fe}^{+2}-y, \text{Mn}^{+2}-y > \text{Cd}^{+2}-y,$
 $\text{Cu}^{+2}-y, \text{Zn}^{+2}-y > \text{Al}^{+3}-y, \text{H}^{+}-y, \text{Hg}^{+2}-y, \text{Co}^{+2}-y$
 分解反應의活性順位(450~600°C)
 $\text{Ni}^{+2}-y, \text{Cd}^{+2}-y > \text{Ca}^{+2}-y, \text{Cr}^{+2}-y, \text{Zn}^{+2}-y, \text{Mn}^{+2}-y >$
 $\text{Fe}^{+2}-y, \text{Cu}^{+2}-y, \text{Co}^{+2}-y, \text{Mg}^{+2}-y, \text{H}^{+}-y, \text{Al}^{+3}-y,$
 $\text{Hg}^{+2}-y.$

Table 2. Product Distribution of n-pentane Cracking

Temp. 450°C

Catalyst	C ₁	C ₂	C ₂₋	C ₃	C ₃₋	i-C ₄	n-C ₄	C ₄₋	i-C ₄₋	i-C ₅	n-C ₅
Mg-y	—	0.005	—	0.012	0.005	0.012	0.0095	0.0064	—	0.13	0.82
Ca-y	0.0047	0.014	—	0.056	0.048	—	0.024	—	—	0.26	0.58
Cr-y	0.0013	0.0015	—	0.00545	—	0.0048	—	—	—	0.15	0.83
Mn-y	—	—	—	0.0108	—	0.00335	0.00925	0.0264	—	0.107	0.843
Fe-y	0.0242	0.00837	—	0.0199	0.01035	0.0362	0.00346	—	—	0.137	0.75
Cd-y	0.0182	0.0317	—	0.0076	0.0164	0.0137	—	—	—	0.095	0.819
Cu-y	0.0025	—	—	0.0047	—	0.0012	0.00236	—	—	0.06	0.93

Temp. 500°C

Catalyst	C ₁	C ₂	C ₂₋	C ₃	C ₃₋	i-C ₄	n-C ₄	C ₄₋	i-C ₄₋	i-C ₅	n-C ₅
H-y	0.004	0.009	0.008	0.011	—	0.025	0.006	—	0.008	0.026	0.92
Mg-y	—	0.01	0.003	0.024	0.015	0.015	0.009	0.005	0.005	0.105	0.805
Cu-y	0.23	0.066	—	0.193	0.113	—	0.081	—	—	0.152	0.155
Cr-y	0.0017	0.00208	—	0.00388	0.00042	0.00246	0.00234	—	0.00091	0.278	0.588
Mn-y	0.00278	0.0180	0.00927	0.0295	0.02075	0.0203	0.0206	0.00333	0.01367	0.0955	0.767
Fe-y	0.0097	0.0274	0.0105	0.0424	0.0445	0.0158	0.0165	0.00645	0.0174	0.10	0.71
Cd-y	0.019	0.0673	—	0.096	0.0367	0.057	0.0337	—	0.0201	0.105	0.565
Al-y	—	0.0067	—	—	0.0114	—	0.0093	0.034	0.00543	0.0294	0.902
Hg-y	0.10	0.05	—	0.10	0.10	—	0.05	—	—	0.10	0.50
Cu-y	0.036	0.016	0.009	0.024	0.021	0.012	0.013	—	0.0081	0.056	0.81

Temp. 550°C

Catalyst	C ₁	C ₂	C ₂₋	C ₃	C ₃₋	i-C ₄	n-C ₄	C ₄₋	i-C ₄₋	i-C ₅	n-C ₅
H-y	0.0383	0.0475	0.0386	0.0453	—	0.0775	0.00145	—	0.0346	0.043	0.665
Mg-y	0.0355	0.0525	0.0345	0.053	0.0664	0.0239	0.0194	0.0315	0.017	0.077	0.591
Cu-y	0.14	0.167	—	0.117	0.105	—	0.062	0.017	—	0.13	0.27
Cr-y	0.129	0.094	—	0.097	0.0386	0.065	0.054	0.0062	0.031	0.202	0.279
Mn-y	0.141	0.0715	0.0224	0.106	0.0793	0.0459	0.040	0.0190	0.0466	0.111	0.318
Fe-y	0.069	0.071	0.041	0.067	0.086	0.032	0.018	0.037	—	0.064	0.513
Ni-y	0.25	0.14	—	0.12	0.08	—	0.04	0.033	—	0.08	0.25
Co-y	0.346	0.188	—	0.171	—	0.063	0.0497	0.0263	0.0391	0.0503	0.0653
Cd-y	0.0635	0.196	—	0.212	0.0704	0.0646	0.0477	—	0.01605	0.0477	0.283
Zn-y	0.187	0.072	0.029	0.0435	—	0.0563	0.0137	0.0203	—	0.0522	0.528
Al-y	0.0297	0.0398	0.0275	0.047	0.0707	0.0342	0.0177	0.046	—	0.0925	0.695
Pb-y	0.004	0.003	—	0.0036	—	—	0.00427	—	—	0.0114	0.97
Hg-y	0.0185	0.0254	0.0435	0.0175	0.062	0.01	0.0046	0.011	—	0.0051	0.73
Cu-y	0.058	0.107	0.064	0.094	0.066	0.032	0.026	—	0.034	0.037	0.48
Li-y	0.056	0.167	—	0.117	0.105	—	0.062	0.017	—	0.13	0.27

Temp. 600°C

Catalyst	C ₁	C ₂	C ₂₋	C ₃	C ₃₋	i-C ₄	n-C ₄	C ₄₋	i-C ₄₋	i-C ₅	n-C ₅
Mg-y	0.084	0.075	0.05	0.046	0.069	0.021	0.012	0.0735	—	0.07	0.50
Ca-y	0.256	0.198	—	0.071	0.14	—	0.034	0.0128	0.0153	0.0396	0.234
Cr-y	0.241	0.16	0.69	0.122	0.062	0.037	0.039	0.016	0.048	0.11	0.097
Mn-y	0.217	0.798	0.0476	0.0422	0.0945	0.0183	0.0918	0.0525	0.0913	0.0547	0.295
Fe-y	0.189	0.133	0.1	0.0566	—	0.105	0.01	0.0186	0.0509	0.0565	0.279
Ni-y	0.625	0.150	—	0.075	0.048	—	—	—	—	0.057	0.0415
Co-y	0.121	0.147	0.0639	0.0553	—	0.0682	0.0129	—	—	0.0147	0.457
Zn-y	0.403	0.129	0.0542	0.1085	—	0.075	0.0157	0.0136	—	0.0178	0.186
Al-y	0.0512	0.0637	0.098	0.024	0.0815	0.00955	0.0129	0.0503	0.016	0.0382	0.557
Hg-y	0.063	0.043	0.098	0.017	0.096	—	0.003	0.03	—	0.016	0.65
Cu-y	0.15	0.15	0.12	0.12	0.05	0.03	0.04	—	0.016	0.03	0.30
Li-y	0.116	0.0655	0.0525	0.013	—	—	0.039	—	0.0145	0.0275	0.67

異性化反應은 Cr⁺³-y 가活性이 가장크며 다음이 Ca⁺-y, Mg⁺-y이고 나머지는轉移金屬의順位이며轉移金屬中에서는 ion半徑이 제일큰 Cr⁺이 제일큰活性化 energy를 갖고있다. Ca⁺⁺-y, Mg⁺⁺-y의活性이큰理由는酸性度가크기때문이며 특히 Ca⁺⁺-y의 경우는酸의强度가큼으로強한分解反應과이로인한異性化가일어나는것으로생각된다.

Mn⁺-y, Fe^{#+}-y도 Cr⁺³-y와비슷한性質을갖으며 Hg^{#+}-y, Pb^{#+}-y를除外하고는거의가이와類似한傾向을보이고있는데이것은ion에포함된移動性을가진電子가活性을일으키活性點으로서의역활을하는것으로생각된다. Ni[#]ion으로交換된Ni^{#+}-y는二價의ion狀態로存在하나그ion이가진電子가反應에관여하는것이分明하며白金및酸과의二元機能의效果가水素化및脫水素作用을強하게일으키므로methane과같은低級炭化水素의生成率이높을것으로생각된다. Li⁺⁻y는一價陽ion으로서酸性이거의없다. 따라서白金을擔持하고있을지라도酸性이없을때는活性은없으며酸性을가지고白金을포함할지라도陽ion效果가없을때는活性이적다는事實을알수있다. 그런데南宮·河⁵⁾等에依하면H⁺⁻y경우白金을포함하지않을때에는活性이Ca⁺⁺-y와類似하다고報告했다. 따라서白金의擔持되어있을때에는分解活性은陽ion을포함하지않는것이有利하다. Pb^{#+}-y의경우는活性이거의없으며分解反應도거의일어나지않는다. 즉原子量이크고電子의效果가없을때에는活性은없다. Zeolite-y가石油의變成觸媒로使用될때는陽ion으로악티니움系列의元素ion이有利하다.變成反應은脫水素alkilization等복잡한反應이同時에일어나므로이경우는f電子의미치는영향이活性을지배한다고報告한바있

다^{6,7)}. 따라서Fe⁺, Mn[#]보다는d電子의영향력이적은Cr⁺⁺이異性化에적합하다고생각된다.

c. 各媒에對한 n-pentane의分解活性化 energy.

Table 3에各種觸媒에對한n-pentane의分解活性化 energy를表示했다.

Table 3. Activation Energy of n-pentane Cracking
(450~600°C)

Catalysts	E (Activation energy) (Kcal/mole)
Li-y	22
Ca-y	13
Ni-y	18
H-y	12
Cr-y	36
Fe-y	28
Cd-y	18
Mg-y	12
Mn-y	22
Hg-y	24
Cu-y	28

Table 3에서보면分解活性化 energy가가장큰것은Zeolite Cr⁺³-y이고적은것은H⁺⁻y Ca⁺⁺-y, Mg⁺⁺-y이다. H⁺⁻y Mg^{#+}-y Ca⁺⁺-y와같이酸性度가큰것은Brønsted酸에依한것으로생각되나Cr⁺³-y의경우는3價의陽ion이므로酸性度가가장적으며따라서分解活性化 energy는대단히커야한다. 또한異性化活性도Cr⁺³-y가가장큰것으로보아異性化反應을위해서는酸性度가요하려낮은편이유리한것으로생각된다. 결국轉移金屬中에는Cr⁺³-y다음에Mn[#]-y Fe^{#+}-y의順位即原子番號順으로活性化 energy

가 감소하는 것으로 보아 異性化와 함께 일어나는 分解反應도 그 活性化 energy 가 를수록 좋고 ion 半徑이 적고 移動性이 민감하지 않는것이 유리할 것으로 추측된다.

d. 觸媒의 選擇性

Zeolite M-y 觸媒에 對한 n-pentane 的 反應은 넓은 의미에서 分解反應과 異性化反應인 一次 併發反應이며⁵⁾ 分解反應 速度定數에 對한 異性化反應 速度定數의 比를 選擇度 ($S = \frac{k_2}{k_1}$)로 하여 選擇度의 溫度에 對한 變化狀況을 Fig. 2에 나타냈다. Zeolite Cr⁺³-y의 경우 550°C가 될때까지 分解反應은 거의 없고 異性化反應만이支配的이다. 그러나 Ni[#]-y의 경우는 넓은 溫度범위에 걸쳐 分解反應만을 일으키게 하는 特性이 있음을 알 수 있다.

Ni[#]-y의 경우는 거의 分解反應만이 일어나기 때문에 Ni[#]-y는 白金과 함께 分解觸媒로서의 역할을 하는것으로 믿어지며 이것들을 分解觸媒로서 使用할경우에는 H⁺y에 白金을 搶持시키는것 보다는 Ni[#]를 交換시키는것이 有利할것으로 추측된다. Ca[#]-y, Mg[#]-y에서는 選擇性으로 볼때 Mg[#]-y가 Ca[#]-y보다 有利한 것은 넓은 酸強度分布를 갖기 때문인것으로 생각된다.

4. 結論

Zeolite M-y型 觸媒에 對한 n-pentane 的 分解 및 異性化의 併發反應에서

① 分解反應의 活性順位 (450~600°C)

Ni[#]-y, Cd[#]-y > Ca[#]-y, Cr⁺³-y, Zn[#]-y, Mn[#]-y > Fe[#]-y Cu[#]-y, Co[#]-y, Mg[#]-y, H⁺-y, Al⁺³-y, Hg[#]-y

② 異性化反應의 活性順位

Cr⁺³-y > Mg[#]-y, Ca[#]-y > Fe[#]-y, Mn[#]-y > Cd[#]-y Cu[#]-y, Zn[#]-y > Al⁺³-y, Hg[#]-y Co[#]-y 임을 알았다.

使用記號

E: Activation Energy (Kcal/mole)

k_1 : Reaction rate constant of the (sec⁻¹) n-pentane cracking

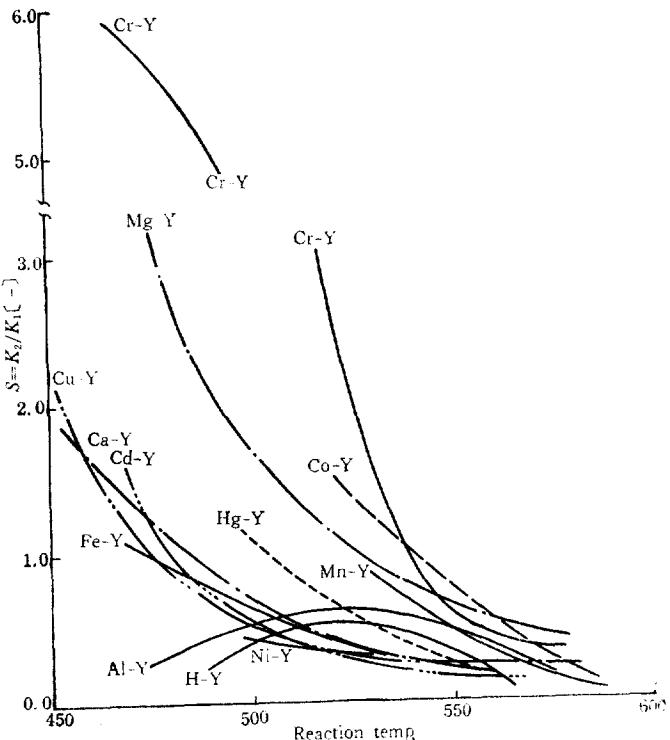


Fig. 2. Selectivity of catalyst.

k_2 : Reaction rate constant of the isomerization (sec⁻¹)

q: conversion (—)

$S = \frac{k_2}{k_1}$ Selectivity of the Catalyst (---)

引用文獻

- 1) Rabo J. A., P. E. Pickert, D. N. Stamires, J. E. Bozle : 第二回國際觸媒會議(Paris) (1960)
- 2) 松本・森田 : 石油學會誌(日本) 10, 572 (1967)
- 3) 山本, 大森, 出丸, 藤井 : 石油學會誌(日本) 9, 30 (1967)
- 4) 山本・大森 : 石油學會誌(日本) 9, 539 (1966)
- 5) 南宮寛, 河白顯 : 화학공학 6, 4 (1969)
- 6) 斯波忠夫 : 觸媒化學概論(共立) p. 80 (1968)
- 7) 李斗謙 : 한양대학논문집 p. 333 (1969)