

코발트 이온交換 mordenite 觸媒에 의한 O-Xylene 異性質化反應

車 國 憲 · 金 英 傑

韓國科學技術院 化學工學科

(1983년 3 월 16일 접수)

O-Xylene Isomerization Using Cobalt Ion Exchanged Mordenite

Kook-Heon Char and Young-Gul Kim

Department of Chemical Engineering,

Korea Advanced Institute of Science & Technology,

P.O. Box 150, Chongyangni, Seoul 131, Korea

(Received; March 16, 1983)

要 約

Cobalt 이온交換된 mordenite 를 사용하여 O-Xylene 의 異性質化反應을 壓力, 觸媒의 前處理過程 및 反應 雰圍氣를 바꾸어가며 研究하였다.

常壓때와 달리 高壓에서는 水素 雰圍氣下에서 觸媒의 非活性化가 일어났으며 異性質化 選擇도가 낮아졌다.

水蒸氣處理한 觸媒는 乾燥空氣處理한 觸媒에 比하여 活性은 높으나 選擇度는 낮아졌음을 보았다.

反應雰圍氣는 coke 形成에 影響을 미쳤다. 壓力에 關係없이 窒素와 헬륨 雰圍氣에서는 水素雰圍氣에 比하여 빠른 非活性化가 일어났으며 1,3,5-TMB 의 急激한 減少가 일어나며 그에 따라 1,2,3-TMB 도 줄어 들었다.

ABSTRACT

The isomerization of o-xylene on cobalt-exchanged catalyst was studied by varying the pressure, pretreatment conditions and the reaction atmosphere.

Compared with the low-pressure(1 atm) operation, high pressure operation (180.7 psia) gave lower isomerization selectivity, but no deactivation.

Steamtreatment of the catalyst resulted in higher activity and lower selectivity than the dry air treatment.

Reaction atmosphere had an effect on coke formation. Regardless of pressure, nitrogen and

helium atmosphere speeded up the deactivation process, and resulted in rapid decrease in 1,3,5-TMB formation and also decreased the amount of 1,2,3-TMB formed.

1. 緒 論

化學 中間體로서의 xylene, 특히 p-xylene 과 o-xylene 의 수요가 增加하자 熱力學的으로 가장 안정한 m-xylene 을 p-xylene 과 o-xylene 으로 바꾸는 異性質化 反應이 異性質體의 分離와 같이 重要하게 되었다. 따라서 Isolene Process¹⁾, Octafining Process²⁾ 등이 개발되었고 均一相 Friedel-Craft 型 觸媒에서 非均一相 Silica-Alumina 를 거쳐 1970 年代에 이르러서는 Zeolite 가 널리 사용되고 있다. Zeolite 는 특이한 結晶構造와 形狀選擇度³⁾, 넓은 酸點分布 등에 의한 觸媒의 성질 때문에 지금까지도 많은 研究가 進행중에 있다.

carbonium 이온에 의한 異性質化 反應機構도 여러 가지가 제안 되었으며,^{4,5)} 異性質化 뿐 만 아니라 副反應인 disproportionation, 加水素分解 反應 등에 對한 反應 行路를 糾明하려고 많은 研究가 行하여 졌다.⁴⁾ 또한, 非活性化의 主要因인 coke 形成 原因과 메카니즘을 규명하려고 많은 研究가 行해졌으며,^{6,7,8)} 이것을 觸媒 내의 OH 基⁹⁾나 觸媒의 構造^{10,11,12)}에 聯關시켜 說明하였다. 그러나, 거의 모든 文獻들이 常壓 反應을 통해 모든 觸媒에 대한 解釋을 내리고 있고 高壓 反應에 대한 結果는 매우 적은 편이다. 따라서 本 研究에서는 cobalt 이온 交換된 mordenite 를 두 가지 前處理를 거쳐 常壓 뿐만 아니라, 180.7 psia 에서의 異性質化 反應을 시켜 나온 結果를 非活性化와 結附시켜 解析하고자 한다. 이것은 zeolite 作用의 또 다른 단면을 보여 줄 것이다.

2. 實 驗

2.1. 觸媒 製造

Norton 社에서 구입한 Zeolon 900 Sodium

mordenite 를 使用하였다. 우선 sodium 型을 ammonium chloride 溶液을 使用하여 다섯 차례 반복하여 濃度を 바꾸어 가면서 각기 24 時間 동안 이온 交換시켜 ammonium 型으로 만들었다. 蒸溜水로 鹽素 이온이 검출 되지 않을 때까지 洗滌한 다음, cobalt nitrate 溶液으로 濃도와 이온 交換 時間을 바꾸어 가면서 이온 交換을 시키고 alkali fusion 을 시켜 atomic absorption spectrometer 로 이온 交換된 量을 測定하였다. 이렇게 얻어진 觸媒를 다음의 두가지 方法으로 前處理하였다.

2.1.1. 乾燥 空氣 中の 燒成

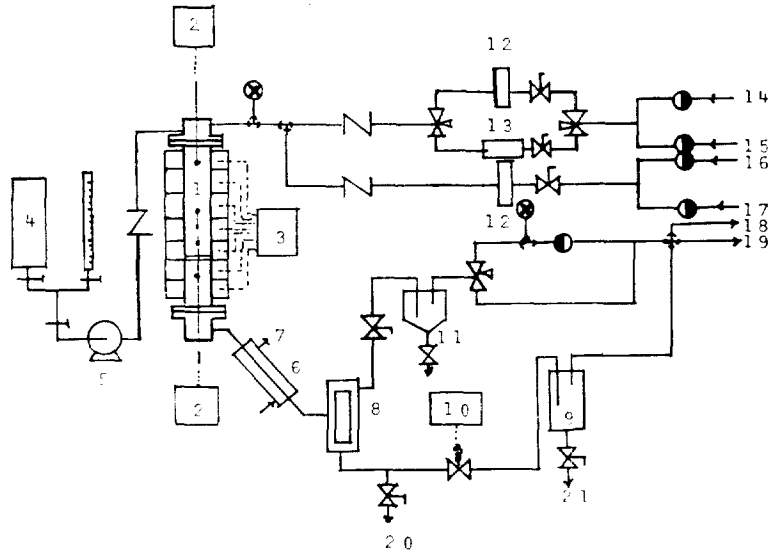
Molecular sieve 로 정제된 乾燥 究氣를 500°C 로 유지된 爐속의 vycor tube 내에 충전된 觸媒層을 100l/hr 의 流速으로 15 時間 동안 흘려 보냈다. 또한 常溫까지 溫度를 낮출 때도 乾燥 空氣를 흘려 보내면서 냉각시켰다.

2.2.2. 水蒸氣 處理

乾燥 空氣로 燒成된 觸媒를 다시 5 時間 동안 500°C 로 유지된 爐에서 90% 相對濕度(수증기 분압 = 0.4133 psia)를 지닌 濕潤 空氣로 100l/hr 의 流速으로 흘려 보냈다. 마찬가지로 常溫으로 溫度를 낮출 때는 乾燥 空氣를 흘리면서 냉각시켰다.

2.2. 實驗 裝置 및 節次

200 psia 까지의 壓力에서 反應을 시킬 수 있도록 모든 배관과 연결부는 stainless steel 을 使用하였다. 實驗에 使用된 장치의 概略圖를 Fig. 1 에 나타내었다. 反應 壓力를 조절하기 위해 back pressure regulator (Fisher Controls Company; Type 98 H)를 使用하였고 o-xylene 을 높은 壓力에서도 反應器내로 供給해 주기 위해 teflon diaphragm type 의 高壓用 metering pump(Pulsafeeder Interpace Corporation)을 使用



1. Reactor
2. Temperature Recorder
3. Temperature Controller
4. Reactant Feed Tank
5. Feed Pump
6. Condenser
7. Cooling Water
8. High Pressure Separator
9. Low Pressure Separator
10. Timer
11. Gas Reservoir
12. Rotameter
13. Digital Flowmeter
14. Hydrogen Generator
15. Hydrogen Cylinder
16. Nitrogen Cylinder
17. Air Line
18. Vent
19. Gas Sampling
20. Sampling for Low Pressure Product
21. Sampling for High Pressure Product
- ⊗ Pressure Gauge ● Pressure Regulator
- Back Pressure Regulator
- ⌞ Check Valve ⌞ Three Way Valve
- ⌞ Needle Valve ⌞ Ball Valve

Fig. 1. Schematic Diagram of CATATEST System

하였고, 반응물인 液體 o-xylene 의流速은 feed tank 옆에 부착된 뷰렛으로 측정하였다.

carrier gas 로는 水素, 窒素와 헬륨을 사용하였다. 水素의 경우, 高壓 반응의 경우는 cylinder 水素를 직접 사용했으며, 常壓 反應 및 活性化 때는 물을 電氣分解하여 水素를 얻을 수 있는

水素 發生機(Teledyne Energy Systems; Model HG 1001)를 使用하였고 窒素와 헬륨의 경우는 모두 高純度 실린더 가스를 使用하였다. carrier gas 의流速을 測定하고 調節하기 위해 digital thermal mass flowmeter(Brooks Instrument; Model 5815)를 使用했다.

反應器는 內徑이 2.1 cm 이고 길이가 73.5 cm 인 stainless steel pipe 를 사용하였는데, stainless steel gauze 를 사용해 원하는 位置에 觸媒를 고정시킬 수 있었다. 反應 溫度는 thermowell 속에 박힌 thermocouple(Chromel-Alumel 型)을 통해 測定하였으며, controller 를 사용하여 원하는 反應 溫度에서 $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 오차를 가지고 제어할 수 있었다. 기타 자세한 내용은 다른 곳을 參考하기 바란다.¹³⁾

觸媒를 活性化 시키자마자 곧바로 反應物을 넣어 in situ 로 反應을 시켰다.

活性化 條件과 反應 條件을 Table 1 과 Table 2 에 나타냈다.

Table 1. Catalyst Activation Conditions.

H ₂ flow rate	7500cc/gcat/hr
Temperature	450°C(14)
Duration	over 15 hous(15)

Table 2. Reaction Conditions for o-Xylene Isomerization.

Temperature	400°C
LWHSV	5.8 gfeed/hr/gcat
H ₂ /HC molar ratio	5.5
Catalyst Loading	2.804 g
Particle Size	20-25mesh

일정한 시간간격 사이에 冷却機와 分離機를 거쳐 얻어진 生成物은 liquid auto sampler(Hewlett-Packard; Model 7671 A)로 裝備된 gas chromatograph(Hewlett-Packard; Model 5840A)로 分析하였다. 分析에 使用된 packing material 은 chromosorb W(80~100 mesh)에 5% Benton 34 와 5% dinonyl phthalate 를 입힌 것이었다.

反應物로는 Wako 社 제품의 Extra pure o-xylene 을 使用하였는데 sodium 덩어리를 넣어 少量의 包含된 물을 除去하고 여과지로 여과하

여 使用하였다. 이렇게 얻어진 反應物을 가스크로마토그래프로 측정했더니 純度가 99.9% 以上이었다.

反應 實驗 外에 X-ray powder diffraction, 觸媒 表面積과 ammonia gas 를 使用한 temperature programmed desorption(TPD)을 데이터 解析을 위해 사용했으며 TPD 의 경우 再吸着(readsorption), 時間遲延(time lag), 擴散 影響(diffusion effect) 등이 除去될 수 있는 條件下에서 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. Data 處理

一般的으로 복잡한 反應系에서는 많은 生成物이 얻어지므로 얻어진 結果를 解析하기 위해서는 적절한 定義를 내려야 한다.

우선 觸媒의 活性을 나타내는 方法으로 총 轉換率이나 反應 速度 常數를 使用하는데 複雜한 反應系에서는 총 轉換率을 活性度(Activity)로 使用한다. 즉,

$$\text{Activity} = 1 - X_o$$

여기서 X_o 는 生成物에서의 o-xylene mole 分率이다.

원하는 反應이 副反應에 비해 얼마나 進行되는 가를 알기 위해서는 選擇度(Selectivity)의 定義가 必要하다. 本 實驗에서는 다음과 같이 選擇度を 定義하였다.

$$\text{Isomerization Selectivity} = (X_m + X_p) /$$

$$\text{Total Conversion}$$

여기서 X_m , X_p 는 生成物의 m-, p-xylene mole 分率이다.

3.2. 高壓과 低壓 特性의 比較

Fig. 2 는 水素 雰囲気 下의 CoHM(6.5)*에 대한 常壓 및 180.7 psia 에서의 反應과 CoHMs*(6.5)에 대한 常壓 反應 結果를 나타 낸 것이다. 高壓 反應에서는 非活性化가 反應 時間에 따라 일어나지 않고 活性이 계속 유지 되고 있으나,

* CoHM(6.5)는 cobalt ion exchange percentage 가 6.5 인 hydrogen cobalt mordenite 를 의미한다.

+ small "s"는 steam 처리 된 것을 의미한다.

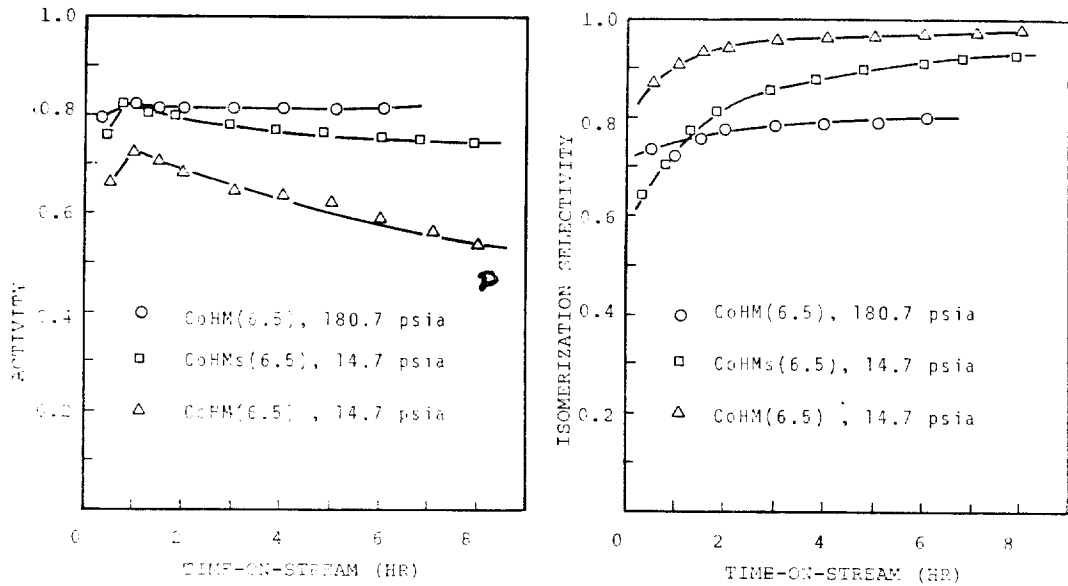


Fig. 2. Comparison of Low and High Pressure Reaction Behavior

異性質化의 選擇度는 낮은 값에서 固定되어 있다. 이와 반면, 常壓 反應에서는 건조 공기 처리된 Zeolite가 水蒸氣 처리된 Zeolite보다 빨리 非活性化되고 있으며 두 가지 觸媒 모두가 反應 시간이 지남에 따라 異性質化 選擇도가 적은 값에서 큰 값으로 移動해 가고 있다.

Fig. 3은 CoHM(6.5)에 대한 TMB(Trimethylbenzene) 異性質體의 normalized distribution을 나타 낸 것인데 高壓 反應에서는 xyl-

ene과 TMB 異性質體, 모두가 Hastings와 Nicholson⁶⁾이 계산한 平衡 分布에 거의 一致하고 있다. 그러나 常壓 反應 경우는 Fisher-Hirschfelder Taylor¹⁷⁾의 계산에 의한 kinetic diameter가 가장 큰 1,3,5-TMB(8.6Å)가 反應 초기에 빨리 減少하다가 反應이 進行되면서 서서히 減少하였다.

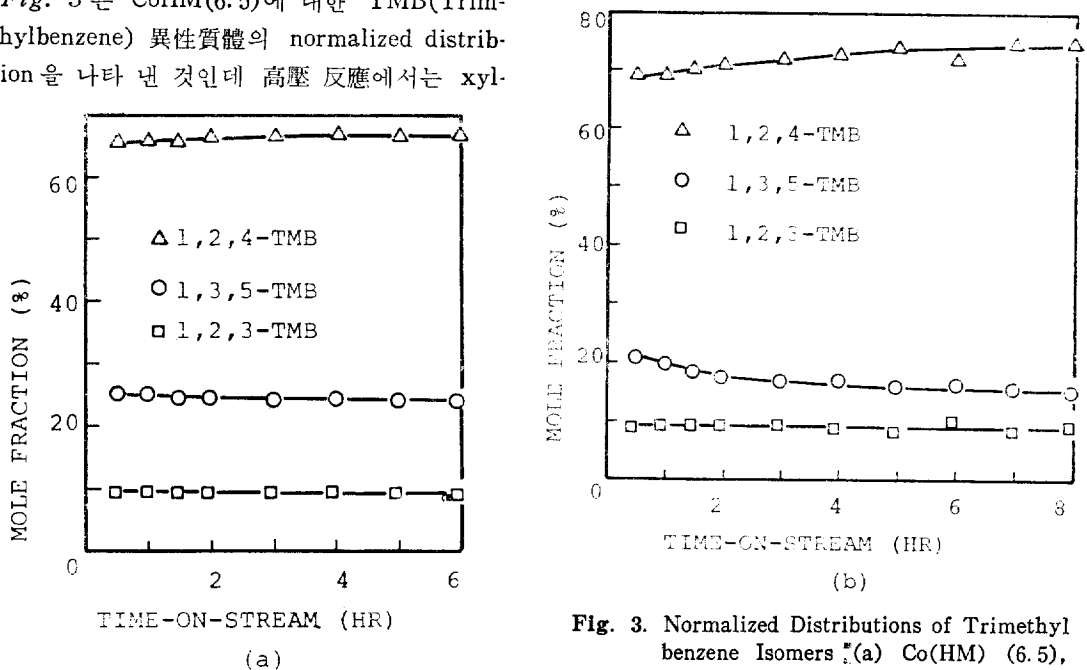


Fig. 3. Normalized Distributions of Trimethylbenzene Isomers (a) CoHM(6.5), 180.7 psia (b) CoHM(6.5), 14.7 psia

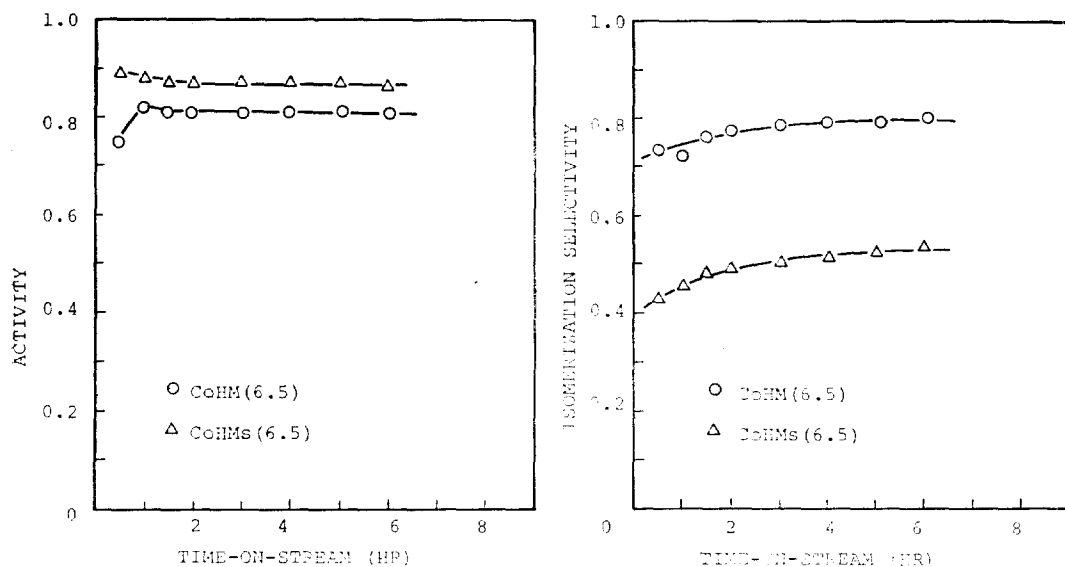


Fig. 4. Pretreatment Effect

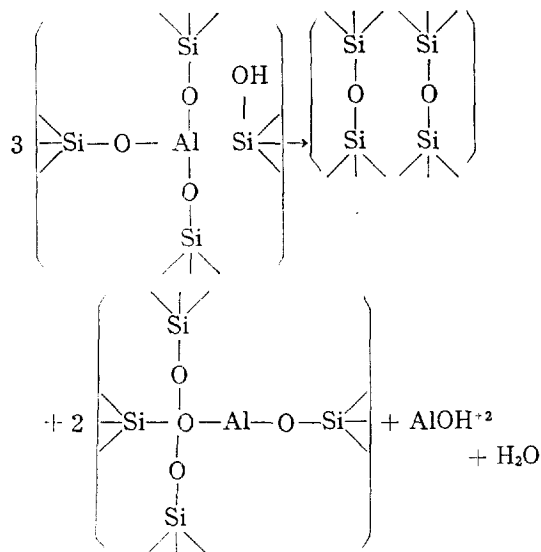
反면에 1,2,3-TMB(8.1Å)는 거의 一定하게 平衡값을 維持하고 있었다. CoHMs(6.5)의 경우도 常壓 및 高壓의 경우에 CoHM(6.5)와 같은 경향을 보였다. 위의 결과로부터 非活性化는 初期 time-on-stream에서 더 빨리 일어난다는 것을 알 수 있었고, 이는 후에 나오는 N_2 분위기하의 결과와 高壓 水素 零圍氣下에서의 實驗結果 解析으로 부터도 알 수 있으며, 또한 Ozawa 등¹⁸⁾의 Voorhies plot¹⁹⁾의 n 값이 두 개 存在한다는 說明을 理解할 수 있다. 기타 상세한 解析은 다음에 說明할 前處理 影響과 結付시켜 하도록 하겠다.

3.3. 前處理 效果

Fig. 4에 CoHM(6.5)와 CoHMs(6.5)의 水素 零圍氣下, 180.7 psia에서 反應시킨 결과를 나타냈다. 水蒸氣 處理된 mordenite가 乾燥 空氣 處理된 觸媒보다 높은 活性을 나타내나 異性 質化 選擇度는 상당히 낮은 값을 보이고 있다. 이러한 現象을 常壓 反應의 결과와 結付시켜 說明하도록 하자.

mordenite에 대한 前處理 影響은 Ha^{20, 21)} 등에 의해 잘 說明되어 있다. 水蒸氣 處理 또는 酸 處理된 mordenite의 IR을 測定한 결과, 1200

cm^{-1} band까지의 structure sensitive range에서 $535\sim565cm^{-1}$ band, $630cm^{-1}$ band의 移動과 孤立된 AlO_4 에 의한 $710cm^{-1}$ band intensity의 減少와 Si-O bond에 의한 새로운 $820cm^{-1}$ band 形成이 나타났다. X-ray powder diffraction을 測定한 결과, 水蒸氣 處理한 것과 하지 않은 것의 結晶度의 差異가 없는데도¹⁹⁾ IR結果가 다른 것은 觸媒 表面에서 微小 變化가 일어났음을 意味한다. Ha 등은 위의 IR結果를



dealumination에 의한 것으로 간주하고 다음과 같은 메카니즘으로 水蒸氣 處理에 의한 dealumination을 설명하였다.

또한 Si-O bond 形成은 silicon 移動에 의한 再結晶化를 의미한다. 3500 cm^{-1} band 이상의 hydroxyl 범위에서는 水蒸氣 處理한 것과 하지 않은 것의 뚜렷한 차이가 나타난다. 乾燥 空氣 處理된 mordenite의 경우, 3600 cm^{-1} band 근처에서 하나의 sharp peak 만이 나타나고, pyridine 吸着시킨 후의 IR 결과는 1540 cm^{-1} band 근처의 Brönsted 酸點과 1450 cm^{-1} band의 Lewis 酸點을 나타냈다. 이것은 大部分의 酸點들이 main channel 內에 存在한다는 것을 의미한다. 왜냐하면, pyridine은 mordenite의 main channel 만을 通過할 수 있기 때문이다. 水蒸氣 處理된 mordenite의 경우는 3500에서 3800 cm^{-1} 에 걸친 넓은 hydroxyl band가 形成되는데 이것은 hydroxyl group과 AlOH^{+2} 또는 $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$ 의 相互作用에 起因한 것으로 생각되고 pyridine 吸着을 시켜도 酸點에 큰 변화가 일어나지 않는 것은 main channel 내의 酸點의 大部分이 除去되었음을 意味한다. Ha 등²²⁾은 본 實驗과 一致되게 常壓 反應에서 乾燥 空氣 處理된 觸媒가

水蒸氣 處理된 觸媒보다 빠른 非活性化를 일으킨다는 사실과 水蒸氣 處理된 觸媒가 높은 活性을 보인다는 點에서 反應 溫度에서는 mordenite의 side pocket 內의 proton이 main channel 쪽으로 移動한다는 說明을 통해 3600 cm^{-1} band 근처의 많은 酸點들은 coke 形成에 關係되고 소량의 酸點들 만이 反應에 參與한다고 說明하였다.

Fig. 5는 암모니아 gas를 사용한 temperature programmed desorption의 結果인데 CoHM(6.5)가 CoHMs(6.5)보다 强酸點을 많이 가지고 있다. Takaya²³⁾ 등은 물은 염기성 性質을 가지고 있기 때문에 少量의 물을 添加하면 平均 酸點의 세기는 減少하고 그들의 實驗 結果로 부터 disproportionation 反應을 위한 酸點의 세기가 異性質化 反應을 위한 酸點의 세기보다 강하다고 說明했으며 물의 役割은 酸點과의 강한 親和性(affinity) 때문에 coke의 주된 成分인 polymethyldiphenylmethane과 같은 副反應 生成物의 脫着을 增加시키는 것이라고 하였다. 또한 Gendy²⁴⁾ 등과 Takaya²³⁾ 등은 mass spectra를 사용하여 높은 비점을 가진 副產物에 대한 分析을 통해 disproportionation 反應과 coke 形成의 주된 成分인 polymethyldiphenylmethane 形成 反應은 같은 site에서 같은 中間 段階를 거쳐 進行된다고 說明하였다. 따라서 常壓 反應의 경우, CoHM(6.5)가 CoHMs(6.5)보다 强酸點을 가지고 있으므로 disproportionation 反應을 代身하여 더 빠른 非活性化를 보였다. 非活性化에 의해 酸點이 점점 減少됨에 따라 單分子反應인 異性質化 反應이 二分子反應인 disproportionation 보다 有利하게 되어 Fig. 2에서 보는 것처럼 反應 時間이 지남에 따라 異性質化 選擇도는 增加하게 된다. 그러나, 高壓 反應의 경우 CoHM(6.5)과 CoHMs(6.5)는 둘다 非活性化를 보이지 않고 높은 disproportionation 反應 生成物이 계속해서 얻어진다. 이러한 現象은 Takaya²³⁾ 등의 提案을 매우 잘 立證해 주고 있다. 그러나 데이터상으로는 測定上의 제약 때문에 非活性化가 나타나지 않을지라도 높은 水素 分壓 下의 反應에서도 反應 初期에는 coke가 形成된다. 이것은 反應을 시킨 후에 觸媒를 꺼내 눈으로 보아

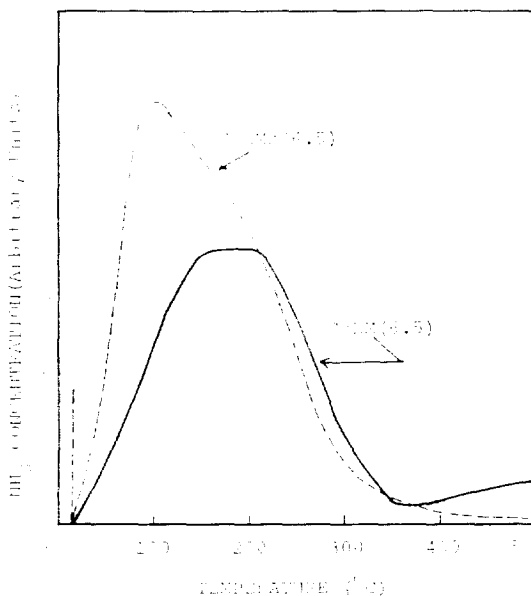


Fig. 5. Temperature Programmed Desorption (TPD) on CoHM(6.5) and CoHMs(6.5)

Table 3. Surface Area Measurements

Material	Total Adsorbed Volume at STP (cc)	Surface Area (m ² /g)
fresh CoHM(6.5)	126	510.39
coked CoHM(6.5) (LP*, H ₂ *)	89	372.41
coked CoHM(6.5) (HP°, H ₂)	93	391.76

* Low pressure operation(14.7 psia)

° High pressure operation(180.7 psia)

+ Atmosphere

도 알 수 있고, Table 3 처럼 촉매 표면적을測定해 보아도 알 수 있으며空氣를 사용하여再生시킬 때 coke 燃焼에 의한溫度上昇을 관찰하는 것에 의해서도 確認할 수 있다. 이렇게 初期에 形成된 coke 는 常壓 反應경우와는 달리 더 이상 퍼지지 않는다. 따라서 初期 coke 形成時 强산점을 많이 가진 CoHM(6.5)의 酸點이 많이 除去되므로 비록 活性은 CoHM(6.5)보다 다소 떨어지더라도 異性質化 選擇度는 더 크게 된다. 따라서 本 高壓 實驗 結果의 解析은 단순한 酸點의 量, 酸點의 세기의 觀點에서 뿐 만 아니라, coke 形成에 기인한 非活性化 現象까지도 포함해야 함을 알 수 있고, 이는 Gendy²⁴⁾등과 Takaya²³⁾등의 제안이 本 實驗 結果를 잘 說明

해주고 있음을 알 수 있다. 水蒸氣 處理에 의해 mordenite 의 酸點의 세기가 줄어드는 理由는 結合强度(bond strength)의 見地에서 본 redispersion 現象²⁷⁾에서도 알 수 있다. 즉, 水蒸氣 處理한 금속담지촉매의 경우, Lewis 酸點들과 같은 酸化點이 급격히 減少하여 酸點세기(acid strength)가 減少하게 되어 금속 소결이 증가하는 반면 酸素나 鹽素 雰圍氣下에서는 金屬 分散이 잘되는 점이 위의 實驗 結果를 뒷받침해 주고 있다. 또한 水蒸氣 處理된 mordenite 가 높은 水素 分壓下에서 main channel 내의 酸點이 除去되었음에도 불구하고 더 높은 活性을 보인다는 點에서 酸點들 중 일부만이 反應에 參與한다는 것을 類推할 수 있다.

3.4. 反應 雰圍氣의 效果

Fig. 6 은 CoH(6.5)에 대한 反應 雰圍氣의 影響을 나타낸 것이다. 常壓 및 高壓 反應에 관계없이 窒素와 헬륨 雰圍氣下에서는 매우 빠른 非活性化를 보였다. 또한 Fig. 7 에서 보는 바와 같이 水素 雰圍氣下에서와는 다르게 1,3,5-TMB 의 急激한 減少에 뒤따라 1,2,3-TMB 마저도 反應이 進行되어 감에 따라 빠르게 줄어든다. 이러한 結果로 부터 우리는 다음과 같은 해석을 할 수 있다. 窒素와 헬륨을 carrier gas 로

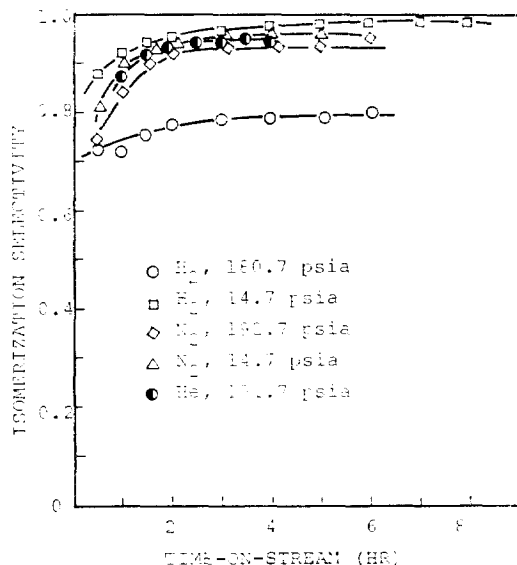
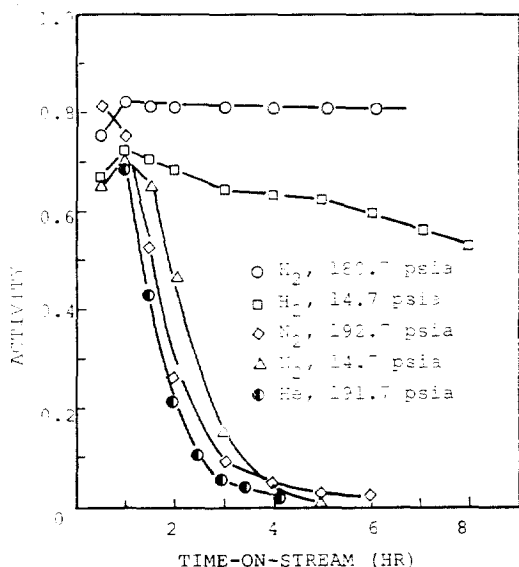
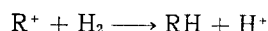


Fig. 6. Reaction Atmosphere Effect

사용하는 경우는 高壓 및 常壓 反應에 관계없이 pore mouth coking 이 일어난다. 이것은 헬륨 雰圈氣下에서 전자현미경을 使用하여 coke 를 分析한 Butt 등의^{28, 29)} 結果에 의해서도 確認될 수 있다. coke precursor가 反應 初期에 pore mouth에 吸着 되었다가 窒素 및 헬륨 下에서 매우 빠른 速度로 coke 形成이 전파되어 결국에는 pore 구멍을 막게된다. 따라서 구멍이 막히면 内部의 많은 酸點들까지 反應物이 到達할 수 없으므로 매우 빠른 非活性化가 나타나게 되는 것이다. 水素 雰圈氣 下에서의 常壓 反應 경우는 窒素나 헬륨의 경우와는 달리 pore入口에 吸着된 precursor가 水素의 存在 때문에 coke 形成을 느리게 하고 Fig. 3의 (b)에서 보는 바와 같이 Fig. 7의 N₂ 분위기 하의 경우처럼 pore入口가 완전히 막히지 않고 8.6 Å 以下 8.1 Å 以上으로 pore入口가 다소 작아지기 때문에 反應物이 다소 擴散의 影響을 받지만 main channel 깊숙한 點까지도 到達할 수 있어 비교적 느리게 非活性化된다. 반면 높은 水素 分壓 下에서 反應을 시킬 경우, 反應 初期에 coke가 形成되어도 더 이상 퍼지지 않고 coke가 均一하게

전 촉媒內에 分布되어 있어 反應 結果에는 전혀 非活性化가 나타나지 않는다. 따라서 異性質化 反應에 있어 水素의 役割은 coke 形成을 抑制할 뿐만 아니라 形成된 coke를 촉媒 內에 잘 分散시키는 役割도 한다는 것을 알 수 있다. Gnep 등은³⁰⁾ benzylic carbonium ion과 같은 coke 中間體가 水素와 다음과 같이 反應한다고 說明했다.



또한 coke가 形成되려면 여러 分子들이 同時に 많은 酸點에서 反應해야 하기 때문에 이러한 coke 형성 反應은 二分子 反應인 disproportionation 反應보다도 水素 存在 下에서는 더 抑制된다고 했다. 또한 그들은 壓力 下에서 水素로 오랜 時間 處理하면 coke가 脫着된다고 說明하였다.

4. 結 論

水蒸氣 處理한 촉媒가 處理하지 않은 촉媒보다 弱酸點을 많이 가지고 있기 때문에 常壓 反應에서는 非活性化가 乾燥空氣 處理한 촉媒보다 천천히 일어나고 高壓 反應에서는 非活性化가 나타나지 않는 代身 水蒸氣 處理한 촉媒가 낮은 異性質化 選擇度を 보인다는 點에서 disproportionation 反應을 위한 酸點의 세기가 異性質化 反應을 위한 酸點의 세기보다 강하고 disproportionation과 coke 形成은 같은 site에서 같은 中間段階를 거쳐 進行한다는 것과, coke는 反應 初期에 많이 생기며 水素의 役割은 coke 形成을 防止하고 形成된 coke를 촉媒 全體에 잘 分散되도록 한다는 것을 알 수 있다.

感 謝

本研究에 使用한 mordenite 촉媒를 提供해 주신 漢陽大學校의 河百顯教授와 研究費를 支援해 준 韓國科學財團에 깊은 謝意를 表합니다.

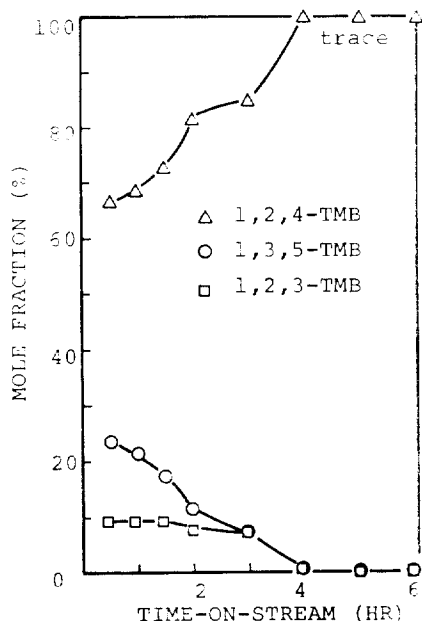


Fig. 7. Normalized Distribution of Trimethylbenzene Isomers Under Nitrogen Atmosphere. (CoHM(6.5), 192.7 psia)

REFERENCES

1. Seiya Otani et al., Chem. Economy & Eng. Rev., **3**(6), 56(1971).
2. Uhlig, H.F., and Pfefferle, W.C., Advan. Chem. Ser., **97**, 204(1970).
3. Weisz, P.B., and Frilette, V.J., J. Phys. Chem., **64**, 382(1960).
4. Cortes, A., and Corma, A., J. Catal., **51**, 338 (1978).
5. Lanwala, M.A., and Bolton, A.P., J. Org. Chem., **34**(10), 3107(1969).
6. Appleby, W.G., Gibson, J.W., and Good, G.M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **1**(2), 102(1962).
7. Haldeman, R.G., and Botty, M.C., J. Phys. Chem., **63**, 489(1959).
8. Eberly, P.E., Kimberlin, C.N., Jr., Miller, W.H., and Drushel, H.V., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **5**(2), 193(1966).
9. Eisenbach, D., and Gallei, E., J. Catal., **56**, 377(1979).
10. Rollmann, L.D., J. Catal., **47**, 113(1977).
11. Walsh, D.E., and Rollmann, L.D., J. Catal., **49**, 369(1977).
12. Rollmann, L.D., and Walsh, D.E., J. Catal., **56**, 139(1979).
13. Char, K.H., M.S. Thesis, KAIST, Seoul, Korea (1983).
14. Penchev, V., Davidova, N., Kanazirev, V., Minchev, H., and Neinska, Y., Advan. Chem. Ser., **121**, 491(1973).
15. Eischens, R.P., in Drauglis, E., and Jaffe, R.I. (ed.), "The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis," Plenum, N.Y. (1975).
16. Hastings, S.H., and Nicholson, D.E., J. Chem. Eng. Data, **6**(1), 1(1961).
17. Csicsery, S.M., J. Catal., **19**, 394(1970).
18. Ozawa, Y., and Bischoff, K.B., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **7**(1), 67(1968).
19. Voorhies, A., Jr., Ind. Eng. Chem., **37**, 318(1945).
20. Ha, B.H., Guidot, J., and Barthomeuf, D., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **75**, 1245(1979).
21. Ha, B.H., and Barthomeuf, D., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **75**, 2366(1979).
22. Ha, B.H., KOSEF Research Report(1982).
23. Takaya, H., Todo, N., Hosoya, T., Oshio, H., and Minegishi, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**(8), 2337(1972).
24. Gendy, T.S., and Pratt, K.C., Chem. Eng. Sci., **37**(1), 37(1982).
25. Jacobs, P.A., Leeman, H.E., and Uytterhoeven, J.B., J. Catal., **33**, 17(1974).
26. Jacobs, P.A., Leeman, H.E., and Uytterhoeven, J.B., J. Catal., **33**, 31(1974).
27. Lee, T.J., and Kim, Y.G., submitted to PACHEC(1983).
28. Butt, J.B., Diaz, S.D., and Muno, W.E., J. Catal., **37**, 158(1975).
29. Butt, J.B., J. Catal., **41**, 190(1976).
30. Delmon, B., and Froment, G.F., "Catalyst Deactivation," 79, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam (1980).