

## Y-제올라이트 촉매상에서의 톨루엔과 메탄올로부터 자일렌 합성에 관한 연구

郭鍾雲 · 李鎬仁

서울대학교 工科大学 工業化學科

(1984년 2월 16일 접수, 1984년 4월 25일 채택)

## A Study on the Formation of Xylene from Toluene and Methanol over Y-zeolite Catalysts

Jong-Woon Kwak and Ho-In Lee

*Department of Chemical Technology, College of Engineering,  
Seoul National University, Seoul 151, Korea*

(Received 16 February 1984; accepted 25 April 1984)

### 要 約

Y-제올라이트 촉매상에서 p-자일렌을 생성키 위하여 톨루엔을 메탄올로 알킬화 반응을 시켰다. 실험은 상압에서 고정상 촉매를 이용하여遂行하였고, 자일렌 이성체의 선택성은 반응 온도, 공간 속도, 반응물의 비율 등 실험 조건에 따라 顯著的 差異를 나타내었다. 반응最適 온도인 350℃에서 熱力學的 平衡狀態는 約 20%의 p-자일렌을 혼합자일렌 속에 含有하고 있는데 反하여, 本 실험의 境遇, p-자일렌은 47%의 組成을 이루었다. HX촉매는 높은 選擇性을, HY촉매는 높은 活性을 나타내었고, HM촉매와 Si-Al 촉매는 낮은 活性을 나타내었다.最適 反應條件은, 反應溫度는 350℃, 톨루엔/메탄올의 몰비는 2, 공간속도는 0.48 l/g-cat/hr이었다. 相對的으로 높은 反應溫度에서는 Y-제올라이트 촉매상에서 熱力學的 平衡値와 類似한 자일렌 混合物를 生成하였다. 主 生成物은 자일렌, 트리메틸벤젠 및 벤젠이었으며, 氣體 크로마토그래피에 依하여 分析하였다. 자일렌 生成에 미치는 助觸媒의 影響을 알아보기 爲하여 BF<sub>3</sub>와 WO<sub>3</sub>를 主觸媒에 添加시켰다. HY 촉매에 담지된 BF<sub>3</sub>의 量이 2wt%일 때 p-자일렌의 收率は 8.6%에서 13.7%로 增加하였으며, WO<sub>3</sub>의 境遇, WO<sub>3</sub>의 含量이 5wt%일 때 8.6%에서 13.8%로 增加하였다. 또 p-자일렌의 生成에 Brönsted酸이 미치는 影響을 알아보기 爲하여 HCl을 HF $\alpha$ 촉매에 添加시켰다. HCl의 含量이 메탄올 量의 6wt%일 때, p-자일렌의 收率は 15.7%에서 19.7%로 增加하였다.

**Abstract**—Toluene has been alkylated with methanol over Y-zeolite catalysts to produce p-xylene. The experiment was carried out continuously over fixed bed catalysts under atmospheric pressure. The selectivity for a specific xylene isomer was demonstrated to undergo a remarkable change depending on the experimental conditions such as temperature, space velocity, and reactant ratio in the feed. At thermodynamic equilibrium at 350°C of optimum reaction temperature, the xylene mixture contains about 20% of p-xylene, while in this study the product mixture consisted of 47% of p-xylene. It has been found that HX-zeolite has a high selectivity and HY-zeolite a high activity, whereas both HM-zeolite and silica-alumina have low activities. The optimum reaction conditions were as follows;

reaction temperature of 350°C, toluene/methanol mole ratio of 2, and space velocity of 0.48 l/gr-cat/hr. At relatively high reaction temperatures, Y-zeolite catalysts produced the mixture of xylene which composition corresponds closely to thermodynamic equilibrium values. The main products were xylene, trimethylbenzene, and benzene. The products were analyzed by gas chromatography. As a promoter,  $\text{BF}_3$  and  $\text{WO}_3$  were added to the main catalysts in order to understand the effect of supports on the formation of xylene. When the content of  $\text{BF}_3$  supported on HY-zeolite was 2wt%, the yield of p-xylene was increased from 8.6% to 13.7%. For  $\text{WO}_3$ , with 5wt% of  $\text{WO}_3$  the yield of p-xylene was increased from 8.6% to 13.8%. In order to know the effect of Brönsted acid on the yield of p-xylene, HCl was added to HFeY catalyst. As the content of p-xylene was 6wt% with respect to methanol, the yield of p-xylene was increased from 15.7% to 19.7%.

## 1. 緒 論

最近, 폴리에스터 纖維의 製造原料로서 p-자일렌의 急速한 需要의 増大가 豫想되고 있다[1]. 자일렌은 原来 大部分이 溶劑로 消費되어 왔으나, 石油系 자일렌이 登場함에 따라 테레프탈산의 製造原料로서 p-자일렌의 分離利用이 시작되었다.

現在, 工業의 製法으로는 混合자일렌을 原料로 하여 深冷分離-異性質化 組合方法이 利用되고 있으며, 기타 톨루엔의 不均一化反應, o-, m-자일렌의 異性質化反應, C<sub>8</sub> aromatics로부터 沸點을 利用한 方法등 여러가지 方法이 쓰이고 있다. 그러나, 混合자일렌의 p-異性體 含有量이 熱力學的 平衡狀態에서 約 20%밖에 안 되므로 여러過程의 循環工程이 必要하게 되고, 設備費가 많이 들어 經濟적으로 不利하다. 뿐만 아니라 자일렌 混合物 中에 包含된 多量의 에틸벤젠을 異性質化法[2, 3]으로 除去해야 하는 번거로움이 있고, 또 現在 需要의 充足에도 미치지 못하는 實情에 있으므로, 보다 經濟的인 生産方法이 要望된다 하겠다.

報告된 文獻들에 依하면, 氣相觸媒 存在下에서 톨루엔을 메탄올로 알킬화 反應을 시킴으로써 자일렌을 만드는 方法이 試圖되고 있으며 몇몇 特許들도 나와 있다[4, 5, 6, 7]. 톨루엔과 메탄올로 出發해서 자일렌을 만드는 工程은 簡單하고, 그 原料費가 比較的 적으므로 經濟적으로 잇점이 크고, 또 常壓下에서 實施하기 때문에 다른 高壓下에서 實施하는 異性質化에 依한 方法보다는 實用的인 方法이라 할 수 있다. 그러나, 現在 收率이 極히 낮은 水準에 머무르고 있음으로써 收率上昇의 問題가 時急하다 하겠다. 따라서, 本 實驗에서는 比較的 原料費가 低廉한 톨루엔과 메탄올로 出發해서 자일렌의 收率을 増加시키는 것과 特히 工業적으로 價値가

있는 p-자일렌의 收率을 増加시키려고 하였으며, 또 觸媒의 物性和 收率의 相關關係를 分析, 檢討하였다. 또 金屬이 담지된 Y型 제올라이트 觸媒에 Lewis acid와 base가 미치는 影響을 調査하여 轉移金屬의 活性를 分析하려 하였다.

## 2. 實 驗

### 2-1. 觸媒의 製造

#### 2-1-1. 觸媒 (1)~(4)의 製造

NaY, NaX의 觸媒를 1N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液에 넣고 80°C에서 2일 동안 數回 反復하여  $\text{Na}^+$ 이온을  $\text{NH}_4^+$ 이온으로 交換한 다음,  $\text{Cl}^-$ 이온이 檢出되지 않을때 까지 蒸溜水로 洗滌한 後 oven에서 110°C로 3時間 동안 乾燥시키고, 다음 500°C에서 3時間 동안 燒成시켰다.

#### 2-1-2. 觸媒 (5)의 製造

觸媒 (1)의 製造方法과 同一하게 HY型 觸媒를 만들어 15g을 달고, 여기에  $\text{H}_2\text{WO}_4$  0.807g을 넣고 蒸溜水로 부어서 30cc가 되게 한 다음, 물이 蒸發할 때까지 攪拌시켰다. 다음, oven에서 完全히 乾燥시킨 다음, 300°C에서 3時間 동안 燒成시켰다.

#### 2-1-3. 觸媒 (6)의 製造

觸媒 (1)에 15cc의 蒸溜水와  $\text{H}_3\text{BF}_4$  0.75g을 넣어 20cc로 만들고, 다음 90°C의 乾燥爐속에서 2日間 放置한 後 물을 完全히 蒸發시키고 500°C에서 3時間 동안 燒成시켰다.

#### 2-1-4. 觸媒 (7)~(13)의 製造

NaY의 觸媒를 1N  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 水溶液에 넣고 80°C에서 2日 동안 數回 反復하여  $\text{NH}_4\text{Y}$ 型 觸媒를 만들고, 다시 이 觸媒를 이온交換할 各 轉移金屬의 窒酸鹽 化合物을 물에 녹인 溶液에 넣고, 80°C에서 攪拌시켰다. 다음, 蒸溜水로 洗滌, 乾燥過程을 거

쳐서 500℃에서 3時間 동안 燒成시켰다.

### 2-1-5. 촉매 (14)~(16)의 製造

촉매 (9), (13)과 同一한 方法으로 만든 다음 촉매 (5), (6)과 同一한 方法으로 만들었다. 以上의 各 촉매를 Table 1에 실었다.

**Table. 1. Component and specific surface area of various catalysts.**

catalyst	component	specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
1	HY-zeolite	286
2	HX-zeolite	350
3	HM-zeolite	450
4	Silica-Alumina	437
5	HY-zeolite+WO <sub>3</sub> (5wt%)	357
6	HY-zeolite+BF <sub>3</sub> (2wt%)	295
7	HNaY-zeolite	375
8	HMnY-zeolite	418
9	HFeY-zeolite	431
10	HCoY-zeolite	328
11	HNiY-zeolite	487
12	HCuY-zeolite	426
13	HZnY-zeolite	461
14	HFeY-zeolite+WO <sub>3</sub> (5wt%)	586
15	HFeY-zeolite+BF <sub>3</sub> (2wt%)	630
16	HZnY-zeolite+WO <sub>3</sub> (5wt%)	740

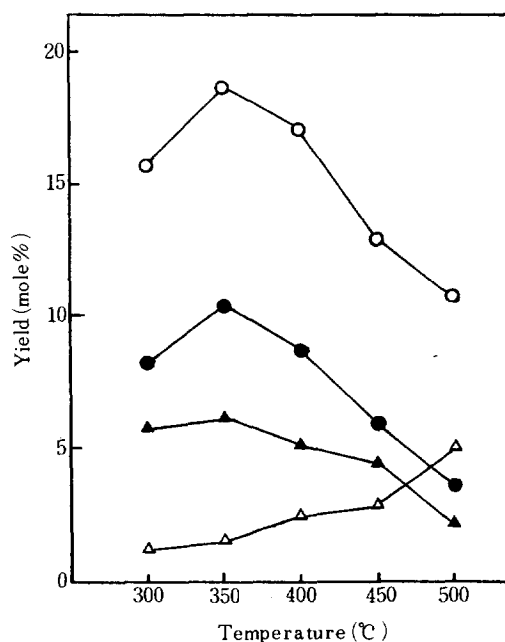
### 2-2. 촉매의 物性分析

眞空吸着裝置에서 窒素의 吸着等溫線을 얻어 BET式으로부터 촉매의 表面積을 計算하였고, 使用한 BET裝置는 SHIMADZU-MODEL 2100D 이었다. 또한, 촉매중에 包含된 金屬 量치량은 AA分析을 通해서 求할 수가 있었으며, 이 때 使用한 分析器는 YANACO MODEL NO. AA-780이었다.

### 2-3. 實驗方法

實驗은 常壓下에서 連續인 flow system을 利用하였으며, 反應物은 N<sub>2</sub> bombe의 調節機에 依해서 흘러나오는 carrier gas에 의해서 反應管으로 들어가며, 空間速度는 氣體流量計(Brooks, Model 1A-15-1)로써 調節하였다. 길이 57cm, 半徑 2.5cm인 反應管은 pyrex 유리관으로 製作하였으며, 촉매의

packing은 反應管의 下段에서 2/3되는 位置에 設置하였고, 每 實驗마다 새로운 촉매를 使用하여 非活性化에 依한 實驗誤差를 最小化하였으며, 촉매 使用量은 pellet의 形態로써 5g이었다. 使用촉매의 活性을 높이기 爲해서 反應前에 窒素가스를 0.24 l/g-cat/hr의 速度로 흘려 보냈으며, 이 때 活性溫度는 400℃, 活性化의 時間은 3時間이었다. 또한, 톨루엔과 메탄올의 一定한 溫度維持를 爲해서는 heating mantle에 magcon 溫度計와 sensitive relay를 附着시켰다. 또 反應機內의 溫度調節은 촉매層위에 調節된 크로멜-알루멜 熱電雙과 溫度調節機 및 sensitive relay를 連結시켜서 必要한 溫度를 調節하였다. 또한 들어가는 反應物의 漸次的인 溫度上昇을 爲해서 反應管의 下段部分을 180℃로 一定하게 豫熱시켜 주었다. 이렇게 해서 生成해 나가는 生成物은 凝縮器에 依해서 冷却되며, 氣體 크로마토그래피에 依해서 分析하였다. 生成物을 再確認하기 爲해서 GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometer, SHIMADZU-LKB 900)를 使用하여 生成物을 分析, 檢討하였다.



**Fig. 1. Yield of xylene vs. reaction temperature on HFeY (space velocity, 0.72 l/g-cat/hr; toluene/methanol, 1); ○, total xylene; ●, p-xylene; ▲, m-xylene; △, o-xylene.**

### 3. 實驗結果 및 考察

#### 3-1. 最適 反應條件

Fig. 1에서 알 수 있듯이 溫度가 增加함에 따라, 자일렌과 p-자일렌은 350℃에서 最適을 보이다가 漸次的으로 減少하는 反面, o-자일렌은 繼續 增加하고 있음을 알 수 있다. 이것은 Taylor data [8]의 C<sub>8</sub> aromatics化合物의 熱力學的 平衡狀態에서, o-자일렌의 含有量과 一致하고 있음을 알 수 있었다. 則, 低溫에서는 p-자일렌이 有利하고, 高溫에서는 o-자일렌이 有利함을 알 수 있었다.

##### 3-1-1. 物比의 影響

톨루엔과 메탄올의 물비가 자일렌 生成에 미치는 效果를 Fig. 2에 나타내었다. 全体 자일렌은 물비가 클수록 增加하였고, 물비가 2일 때, p-자일렌의 選擇性이 가장 좋았으며, 그 以上에서는 漸次的으로 떨어졌다. 물비가 增加함에 따라 p-자일렌의 生成物이 줄어드는 것은 生成된 p-자일렌의 一部가 細孔內에서 異性質化 反應이 일어났기 때문이고, o-자일렌이 增加하는 것은 熱力學的으로 安定하여 異性質化 反應이 일어나기 어렵기 때문으로 思料된다.

##### 3-1-2. 空間速度的 影響

Fig. 3에서 보인 바와 같이 空間速度가 增加할 때, 0.48 l/g-cat/hr에서 最適을 보이다가 漸次的으로 收率이 떨어지는 傾向을 나타내었다. 空間速度가 작을 때, 收率이 줄어드는 것은 接觸時間이 너무 길어 트리메틸벤젠이 많이 生成되었기 ため으로 생각된다[9].

Table 2. Physical parameters of Y-zeolites exchanged by transition metals

cation	ionic radius (Å)	specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	ion exchanged (%)
Mn <sup>2+</sup>	0.80	418	43.5
Fe <sup>3+</sup>	0.53	431	73.6
Co <sup>2+</sup>	0.72	328	63.2
Ni <sup>2+</sup>	0.69	487	60.5
Cu <sup>2+</sup>	0.71	426	50.4
Zn <sup>2+</sup>	0.74	461	70.5

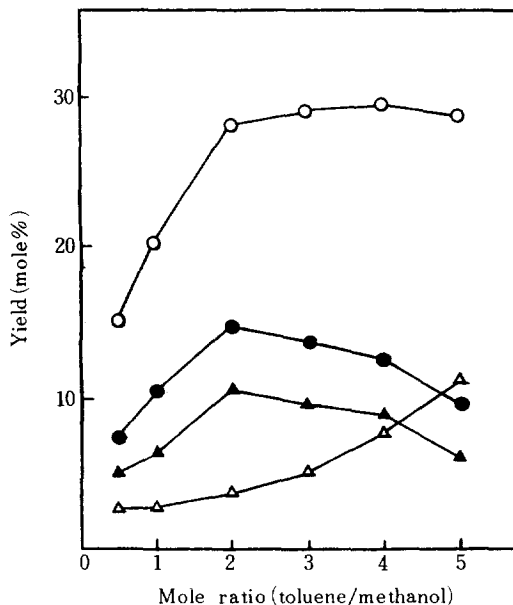


Fig. 2. Yield of xylene vs. reactant mole ratio on HFeY (temperature, 350 °C; space velocity, 0.72 l/g-cat/hr); ○, total xylene; ●, p-xylene; ▲, m-xylene; △, o-xylene.

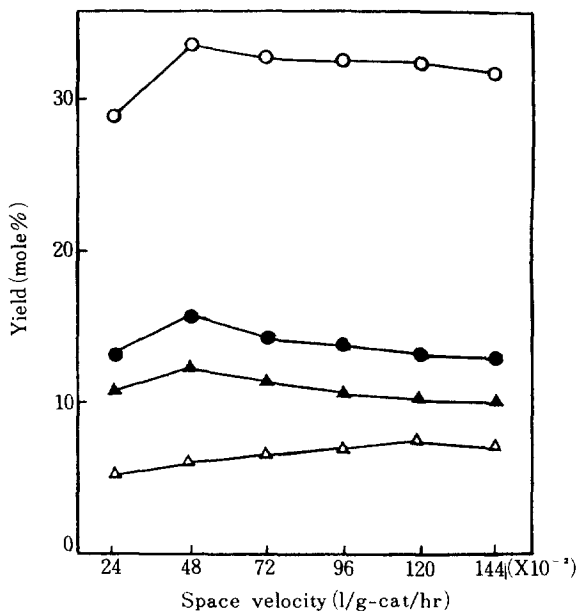


Fig. 3. Yield of xylene vs. space velocity on H-FeY (temperature, 350 °C; toluene/methanol, 2); ○, total xylene; ●, p-xylene; ▲, m-xylene; △, o-xylene

## 3-2. HY, HX, HM, Si-Al型 촉매의 수율比較

以上에서 求한 最適 反應條件을 가지고, HY, HX, HM, Si-Al 촉매를 使用하여 實驗한 結果 Fig. 4에 나타내었다. p-자일렌의 수율을 볼 때,  $HY > HX > Si-Al > HM$ 의 順으로 줄어들고 있는데, Ward에 依하면 Y-제올라이트가 X-제올라이트보다 酸度가 크다고 發表된 바 있다[10]. 촉매의 燒成溫度가 330~425°C의 範圍에서 B酸이 增加하면서, 그와 同時에 자일렌의 生成이 增加하는 것으로 봐서, 자일렌 生成反應은 B酸과 密接한 關係가 있음을 알 수 있다. 特히 HM 촉매의 境遇, 수율이 極히 떨어지는데, 이것은 kinetic diameter가 작아서 最大로 吸着할 수 있는 分子가 벤젠 크기이므로, 이보다 큰 톨루엔이 細孔으로 들어가 吸着하기가 힘들기 때문에 생각된다[11].

## 3-3. HNaY, HMnY, HFeY, HCoY, HNiY, HCuY, HZnY型 촉매의 수율比較

여러가지 轉移金屬을 이온交換시킨 Y型 제올라이트 촉매를 가지고 알킬화 反應을 해 본 結果가 Fig. 5에 나타나 있다. p-자일렌의 生成을 보면  $Fe > Zn > Co > Ni > Mn > HY > Cu > Na$  順으로 減少하는 傾向을 보여 주었다. 靜電氣場의 理論을 適用시켜 說明하면, 이온半徑이 작을 수록 分極能力이 커서 水酸基의 生成이 많아진다[12, 13]. 即, 이온交換된 陽이온의 半徑이 작으면 B酸點이 많아져서 活性이 큰 原因이 되고, 이것이 촉매의 促進效果를 가져와 水率이 增加되어 나타난다. 本 實驗의 境遇, 陽이온의 半徑이 작고, 電荷가 큰 HFeY의 촉매가 가장 큰 活性을 주었는데, 위의 理論과 잘 一致하고 있다. HNaY 촉매의 境遇, 生成率이 極히 떨어지는데 이것은 Na가 다른 陽이온보다 比較的 크고, 또 電荷가 작기 때문에 水酸基의 生成이 다른 轉移金屬에 比해서 작기 때문이다[14]. 그러나 모든 촉매가 그들의 이온半徑과 水率과의 關係에 있어서 直接的인 比例關係는 없었다. Table 2에서 보인바와 같이 여러 因子에 依해서 影響을 받을 것으로 생각된다. 各 촉매의 表面積과는 無關함을 알 수가 있고 또한 담지량이 많을 때, 수율이 大體的으로 增加함을 알 수 있었다.

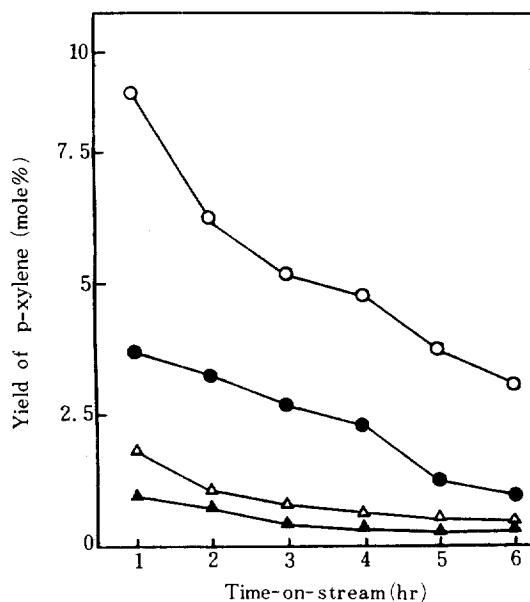


Fig. 4. Yield of total xylene vs. time-on-stream on various catalysts (temperature, 350 °C; space velocity, 0.48 l/g. cat/hr; toluene/methanol, 2); ○, HY; ●, HX; △, Si-Al; ▲, HM.

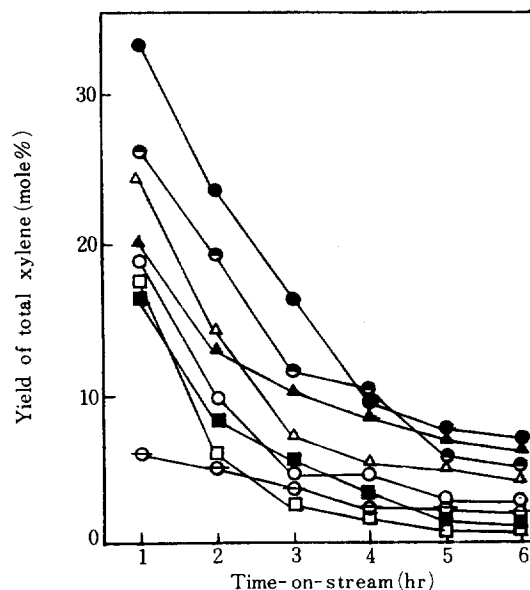


Fig. 5. Yield of p-xylene vs. time-on-stream on various catalysts (temperature, 350 °C; space velocity, 0.48 l/g. cat/hr; toluene/methanol, 2); ●, HFeY; ●, HZnY; ○, HY; △, HCoY; ▲, HNiY; ■, HMnY; □, HCuY; ○, HNaY.

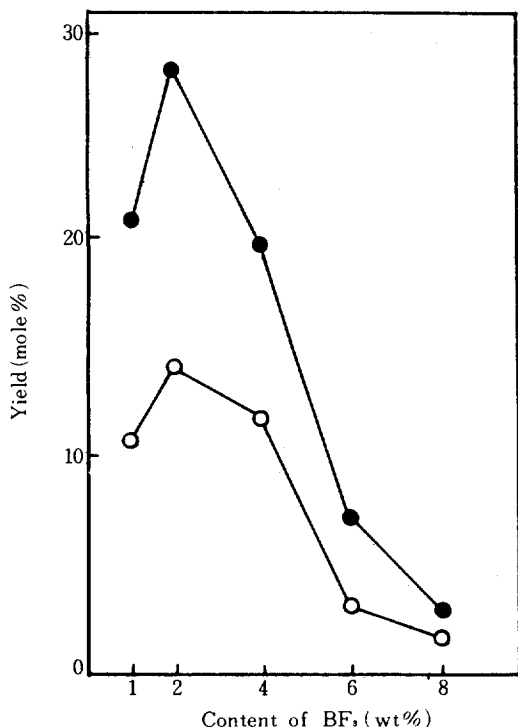


Fig. 6. Yield of xylene vs. content of  $\text{BF}_3$  on  $\text{HY} + \text{BF}_3$  (temperature,  $350^\circ\text{C}$ ; space velocity,  $0.48 \text{ l/g-cat/hr}$ ; toluene/methanol, 2); ●, total xylene; ○, p-xylene.

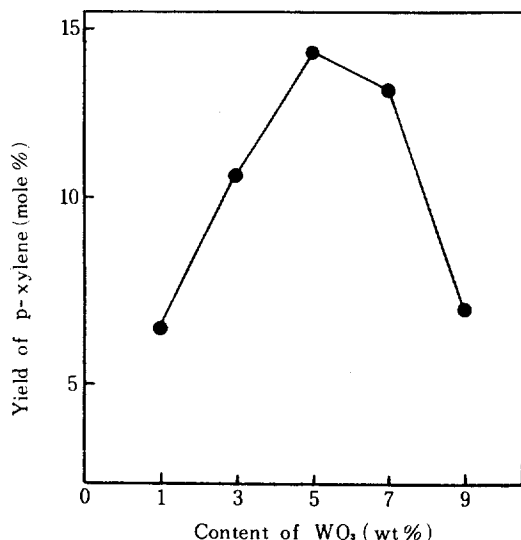


Fig. 7. Yield of p-xylene vs. content of  $\text{WO}_3$  on  $\text{HY} + \text{WO}_3$  (temperature,  $350^\circ\text{C}$ ; space velocity,  $0.48 \text{ l/g-cat/hr}$ ; toluene/methanol, 2).

### 3-4. $\text{BF}_3$ 가 자일렌 생성에 미치는 영향

Fig. 6에  $\text{BF}_3$ 의 담지량이 HY형 촉매의 자일렌 생성에 미치는 영향을 나타내었다.純粹한 HY촉매에 비해 p-자일렌의 수율은 8.6%로부터 13.7%로 증가하였고, 전체 자일렌은 18.6%로부터 29.2%로 증가하였다. 그림에서 알 수 있듯이  $\text{BF}_3$ 의 담지량이 8 wt%일 때, 수율이 극히 떨어지는데, 이것은 지나친 불로 담지됨으로써細孔이 막혔기 때문으로 생각된다. 이  $\text{BF}_3$ 가 담지됨으로써 수율이 증가하는 것은 카르보늄 이온이 많이 생성되었기 때문인데, 이것은 메탄올의 C-O결합이 끊어지는데 필요한活性化 에너지가 낮아져서 보다 쉽게 C-O의 결합이破壞되기 때문이다[15].

### 3-5. $\text{WO}_3$ 가 자일렌 생성에 미치는 영향

Fig. 7을 보면,  $\text{WO}_3$ 의 담지량이 5 wt%일 때,純粹한 HY촉매보다도 수율이相當量 증가하였다. p-자일렌은 8.6%에서 13.8%, 전체 자일렌은 18.6%에서 39.2%로 증가하였다. 이것은  $\text{WO}_3$ 가 담지됨으로써 촉매의表面積이  $286 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서  $357 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 증가한데 그原因이 있으며, 실제로  $\text{WO}_3$ 의 자체만으로 실험해 본 결과, 약 1%의 수율을 나타내었다. 또  $\text{WO}_3$ 가 1% 담지되었을 때,純粹 HY촉매에 비해서 수율이 떨어지는데, 이것은  $\text{WO}_3$ 가 담지됨으로써,表面積의 증가를 가져오지만, 촉매의酸點과  $\text{WO}_3$ 간의水素結合이形成되어 B酸의減少를 가져오기 때문으로解釋할 수가 있고, 담지량이 5 wt%일 때, 수율이 증가하는 것은 B酸의減少效果보다表面積 증가의效果가 크기 때문으로 생각된다.

### 3-6. $\text{WO}_3$ 가 HFeY, HZnY 촉매에 미치는 영향

$\text{WO}_3$ 가添加됨으로써 나타나는 수율의變化를 Fig. 8에 나타내었다.  $\text{HY} + \text{WO}_3$  (5 wt%)의 촉매와는 달리, 자일렌에 대한 수율이 떨어지는데, 이것은  $\text{WO}_3$ 와 Fe間에電子의移動이 생겨서 Fe의靜電氣의效果가 줄어들어分極能力이減少하였기 때문으로 생각된다. HZnY촉매에 대해서도同一한效果를 주어活性을 떨어뜨렸다. Richardson[16]에依하면 이웃陽이온間的이온포텐셜의 차이는 이웃陽이온에게,伝導帶모델에依하여,電子를 옮겨줄

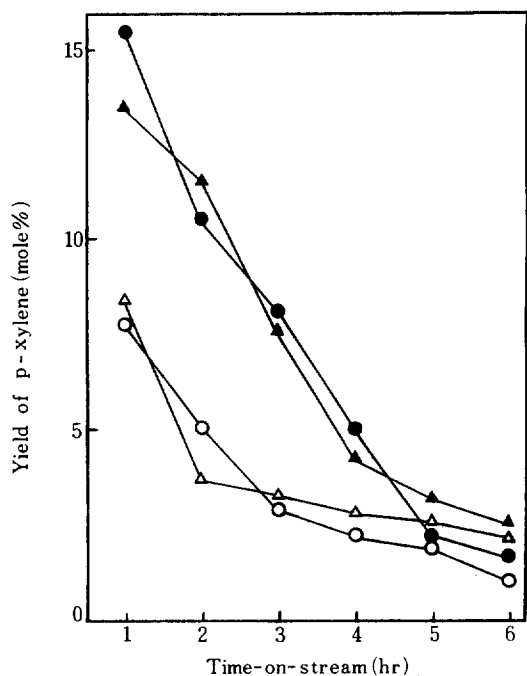


Fig. 8. Yield of p-xylene vs. time-on-stream on various catalysts (temperature, 350 °C; space velocity, 0.48 l/g-cat/hr; toluene/methanol, 2); ●, HFeY; ▲, HZnY; △, HZnY + WO<sub>3</sub> (5 wt%); ○, HFeY + WO<sub>3</sub> (5wt%).

때 촉매의 활성이 증가된다고 발표한 바 있는데,上記理論과 잘一致하고 있다.

### 3-7. HCl이 자일렌 생성에 미치는影響

HFeY 촉매에 HCl이 미치는影響을 Fig. 9에 나타내었다. HCl을 6wt%添加했을 때, p-자일렌의 境遇 15.7%에서 19.7%로 収率이 增加하였고, 全体 자일렌은 33.7%에서 48.5%로 增加하였다. 이것은 세올라이트에 담지된 Fe<sup>3+</sup>이온이 Cl<sup>-</sup>이온과 引力에 依해서 結合되고, 그와 同時に H<sup>+</sup>이온이 生成되었기 때문이다[17]. 이 H<sup>+</sup>이온은 곧 메탄올과 結合하여 카르보늄 이온을 生成하고, 톨루엔 分子에 親核性 置換反應을 일으키게 된다. HCl의 濃度가 클수록 트리메틸벤젠이 많이 生成되었음을 알 수 있었다.

### 3-8. 톨루엔의 不均一化 反應의 影響

톨루엔은 不均一化 反應을 한다[18] 即, 톨루엔

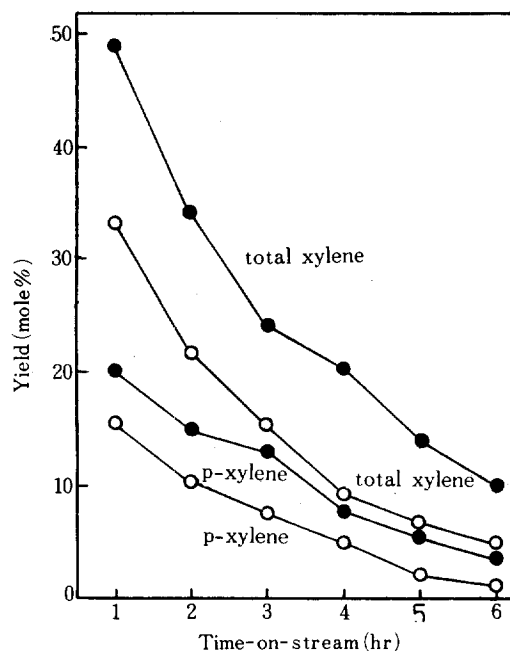


Fig. 9. Yield of xylene vs. time-on-stream on HFeY and HFeY + HCl (temperature, 350 °C; space velocity, 0.48 l/g-cat/hr; toluene/methanol, 2); ●, HFeY + HCl; ○, HFeY.

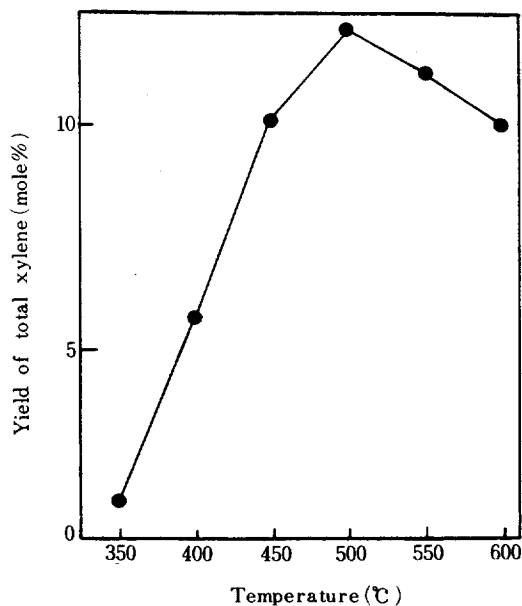


Fig. 10. Yield of total xylene vs. reaction temperature on HFeY (space velocity, 0.48 l/g-cat/hr).

은 그 自体反應으로써 두 分子의 톨루엔이 反應해서 한 分子의 벤젠과 한 分子의 자일렌을 生成한다. 이 不均一化 反應에 對하여 反應溫度가 미치는 影響을 Fig. 10에 나타내었다. 500°C에서 最適을 나타내었고, 그 때의 收率は 12.3%이었다. 本 實驗의 最適 反應溫度인 350°C에서는 1.75%의 收률을 보임으로써 本 實驗에 있어서 톨루엔의 不均一化 反應은 커다란 影響을 주지 못함을 알 수 있었고, 톨루엔의 메틸기가 다른 分子로 移動하기 爲해서는 亦是 高溫이 必要함을 알 수 있었다.

#### 4. 結 論

1) 톨루엔과 메탄올로부터 자일렌 生成의 最適條件은, 反應溫度는 350°C, 空間速度는 0.48 l/g-cat/hr, 톨루엔/메탄올의 物比는 2 일 때였다.

2) HY, HX, HM, Si-Al觸媒의 收률을 比較한 結果, 全体 자일렌과 p-자일렌의 收률에 있어서는 HY觸媒가 가장 좋았고, 生成된 混合物中에서 p-자일렌 含有量은 HX觸媒가 62.5%로써 第一종게 나타났다.

3) NH<sub>4</sub>Y型 觸媒에 여러가지 轉移金屬을 담지시킨 結果, HFeY觸媒가 第一 큰 活性을 보여 주었으며, 이 觸媒에 HCl을 添加했을 때, p-자일렌의 收률은 15.7%에서 19.7%로 增加하였고, 全体 자일렌은 33.7%에서 48.5%로 增加하였다. 이것은 B酸과 陽이온의 靜電氣場과 密接한 關係가 있음을 알 수 있었다.

4) HY觸媒에 BF<sub>3</sub>가 2wt% 담지되었을 때, p-자일렌은 8.6%에서 13.7%로 增加하였고, WO<sub>3</sub>가 5 wt% 담지되었을 때, p-자일렌은 8.6%에서 13.8%로 增加하였다.

5) 톨루엔의 不均一化 反應을 調査한 結果 350°C에서 全体 자일렌의 收률이 1.75%로써, 本 實驗

에 커다란 影響을 주지 못함을 알 수 있었다.

#### 5. 参考文献

1. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 2nd ed. 22, 467 (1967).
2. United States Patent, 3,856,871.
3. United States Patent, 3,856,872.
4. Yashima, Tatsuaki, Sato, Keii, Hayasaka, Tomoki and Hara, Nobuyoshi : J. Catal. 26, 303 (1972).
5. Kaeding, W. W., Chu, C., Young, L. B., Weinstein, B. and Butter, S. A. : J. Catal. 67, 159 (1981).
6. United States Patent, 3,965,209.
7. United States Patent, 4,302,622.
8. Taylor, W. J., et al., : J. Res. Natl. Bur. Std. 37, 95 (1946).
9. Kang, W. K. and Lee, H.-I. : J. KICChE. 21, 221 (1983).
10. Ward, J. W. : J. Catal. 11, 238~250 (1968).
11. Anderson, R. B. : "Experimental Method in Catalytic Research", Vol II, 6 (1976).
12. Barrer, R. M. and Riley, D. W. : Trans. Faraday Soc. 46, 853 (1950).
13. Aiello, R. Barrer, R. M. and Arthur, J. : Trans. Faraday Soc. 66, 1610 (1970).
14. Breck, D. W. : "Zeolite Molecular Sieves", 461~462 (1973).
15. Cotton, F. A. and Wilkinson, G. : "Inorganic Chemistry", 98 (1976).
16. Richardson, J. T. : J. Catal. 9, 182 (1967); 11, 275 (1968).
17. Yashima, Tatsuaki and Hara, Nobuyoshi : J. Catal. 17, 155 (1969).
18. Kaeding, W. W., Chu, C., Young L. B. and Butter, S. A. : J. Catal. 69, 392 (1981).