

# 화우자사이트형 제올라이트 촉매에서 톨루엔의 側鎖알킬화반응 - 양이온 交換效果 -

문세기 · 강신춘 · 서교택 · 장영욱

한양대학교 공과대학 화공과  
(1985년 5월 24일 접수, 1985년 7월 25일 채택)

## Side-Chain Alkylation of Toluene Over Faujasite Type Zeolites - Effect of Exchanged Cation -

S. K. Moon, S. C. Kang, K. T. Seo, Y. W. Chang

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Hanyang University, Seoul 133, Korea*  
(Received 24 May 1985; accepted 25 July 1985)

### 要 約

고정상 촉매 반응기를 이용하여 화우자사이트형 제올라이트상에서 톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화 반응을 행하였다.

알칼리 금속으로 치환된 제올라이트 중 Li, Na 등이 치환된 제올라이트에서는 자일렌이 생성되었고 K, Rb, Cs 등이 치환된 제올라이트에서는 측쇄알킬화반응이 선택적으로 일어나 스타이렌, 에틸벤젠등이 생성되었다. 제올라이트 X가 Y보다 측쇄알킬화반응에 더 높은 선택성을 나타내었다.

KX 제올라이트의 경우, 측쇄알킬화반응에 대한 활성은 K<sup>+</sup>의 이온교환도의 증가 및 pyridine의 前吸着에 의해 증가하였다. 또한 두개의 陽이온이 교환된 KLiX에서는, K<sup>+</sup>와 Li<sup>+</sup>의 이온교환비에 따라 측쇄알킬화반응은 매우 민감한 영향을 받음을 알 수 있었다.

봉소가 첨가된 KBX, RbBX, CsBX에서는 측쇄알킬화반응의 선택도, 스타이렌의 수율, ST / (ST+EB)비가 현저하게 증가하였다.

이러한 결과를 제올라이트의 산-염기적 성질 및 구조적 측면에서 논의하였다.

**Abstract** — Alkylation of toluene with methanol over alkali metal-exchanged zeolite was carried out in a conventional fixed bed reactor.

It was found that over Li, Na-exchanged zeolites, benzene ring alkylation occurred, while over K, Rb, Cs-exchanged zeolites, side-chain alkylation did selectively and that X-zeolites were more active than Y-zeolites in the side-chain alkylation of toluene.

The activity of side-chain alkylation over KX-zeolites increased with the extent of ion-exchange and the preadsorption of pyridine, respectively. For the two ion-exchanged zeolites such as KLiX, the activity was sensitively affected by the ratio, Li/(K+Li).

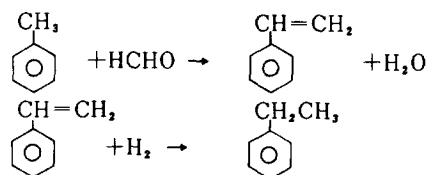
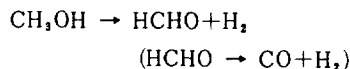
It was also found that the presence of boron led to increase the selectivity for the side-chain alkylation, the yield of styrene and ratio of ST/(ST+EB) remarkably.

These results were discussed with respect to the acid-base property and the structure of zeolite.

## 1. 緒 論

대부분의 石油化学工程에서는 酸觸媒가 널리 이용되고 있다. 따라서 酸觸媒 및 이를 이용한 反應은 폭넓게 研究되고 있으나 塩基性觸媒를 이용한 것은 스타이렌과 conjugated dien 등의 重合으로 高分子를 합성하는 공정을 제외하고는 거의 관심의 대상이 되지 않았다. 그런데 최근에 염기성 촉매로서 알칼리금속이나 알칼리금속의 화합물들이 올레핀의 異性質化, mono 올레핀의 重合, 아릴알칸의 알킬화반응등에 이용되고 있다[1~5]. 이 중, 일반적인 酸, 塩基性觸媒上에서의 알킬화반응을 살펴보면 산촉매상에서 芳香族炭化水素를 모노올레핀으로 반응시켰을 때는 올레핀의 알킬기가 芳香族의 고리에 添加되는 반응이 일어나지만 염기성 촉매상에서는 아릴알칸의 알킬기가 더욱 커지는 측쇄알킬화반응이 일어나게 된다[2, 3, 13]. 제올라이트 촉매상에서도 유사한 현상이 일어남을 볼 수 있다[5].

제올라이트는 크래킹, 이성질화 및 알킬화반응등과 같은 카르보늄이온 반응기구를 따르는 炭化水素 轉換反應에 대단히 높은 活性을 가지는 대표적 酸觸媒로 알려져 있다[5~6]. 이러한 산촉매반응에는 水素型, 稀土類, 알칼리土類의 金屬이 置換된 제올라이트 X, Y가 活性이 큰 촉매인데 반해 알칼리금속을 치환시킨 제올라이트는 活性이 매우 낮음을 알 수 있다[7, 17, 18]. 이들 제올라이트 촉매상에서 톨루엔을 메탄올로 알킬화반응을 행하였을때, 산성 제올라이트에서는 벤젠고리 알킬화반응이 진행되어 자일렌이 生成되는 반면, 알칼리금속이 치환된 염기성 제올라이트에서는 자일렌외에도 톨루엔의 메틸기가 비닐/에틸기로 變換되는 側鎖알킬화반응이 일어나 스타이렌(ST), 에틸벤젠(EB) 등이 생성된다. 이 반응에 대한 反應徑路는 다음과 같이 비교적 명확히 알려져 있다[8, 11].



이러한 生成物중에, 스타이렌은 폴리스타이렌, A-B-S (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene terpolymer) 등의 플라스틱을 만드는데 이용되고 또한 합성 고무의 제조 원료로도 사용되는, 工業적으로 重要な 單量体이다. 뿐만아니라 원료로 사용되는 톨루엔과 메탄올은 비교적 저렴하며 쉽게 구할수 있으므로 이 반응으로서 직접 工業的 有用性이 큰 스타이렌을 合成하는 것은 여러모로 意味있는 일일 것이다. 따라서 본 연구에서는 알칼리금속을 치환시킨 화우자사이트형 제올라이트를 기본으로 하고 이를 다른 양이온이나 불소화합물로 변환시켜 스타이렌의 수율과 선택도를 비교검토하여 이 반응에 끼치는 主要因子들을 알아내려 한다.

## 2. 實 驗

### 2-1. 觸媒製造 및 分析

이온교환에 사용된 원료 제올라이트는 화우자사이트형 제올라이트로서 Union Carbide社 製品인 Linde 13X와 SK-40이었다.

◎ 알칼리금속 교환 제올라이트 X, Y.

원료 제올라이트 NaX, NaY를 1N의 해당 금속염 또는 hydroxide용액(LiCl, KCl, RbOH, CsOH)으로 24시간동안 80℃에서 3~5회 이온교환 처리하였으며 처리된 촉매는 이온제거수로 충분히 세척하고 120℃에서 건조한 후 데시케이터에 보관하였다.

◎ 두개의 양이온을 교환시킨 제올라이트X(KLiX, KRBX, KMgX, KCaX).

원료 제올라이트 NaX를 KCl 1N용액과 0.25 N의 해당금속염 또는 hydroxide 용액(LiCl, KCl, RbOH, CsOH,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ )으로 혼합된 수용액으로 24시간동안 80℃에서 이온교환처리한 후 충분히 세척하여 건조한 후 보관하였다.

◎ 붕소가添加된 제올라이트X(KBX, RbBX, CsBX).

원료 제올라이트 NaX를 해당 hydroxide 용액(KOH, RbOH, CsOH) 0.5N에  $H_3BO_3$ 를 첨가해 pH 10이 되도록 조절한 수용액으로 24시간동안 100℃에서 처리한 후 세척하지 않고 건조하여 보관하였다.

이와같이 제조된 촉매들은 原子吸光法으로 분석하여 이온교환도를 측정하였다.

## 2-2. 反應實驗裝置 및 方法

실험은 Fig. 1에 나타난 연속반응장치를 이용하여 常壓하에서 수행하였다. 사용된 反應器는 직경 8 mm, 길이 20cm인 소형 pyrex 반응기로서 반응관의 중간부위에 fritted glass filter를 설치해 촉매를 충전할 수 있게 하였다. Syringe pump (Orion Research Inc. Model 341A)에 의해 일정속도로 공급되는 톨루엔과 메탄올의 均一混合 反應物은 200

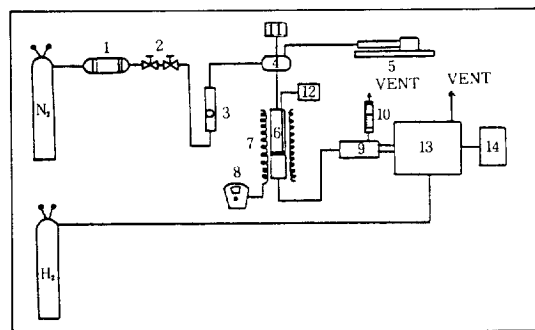


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

1. Zeolite trap 2. Needle valve 3. Rotameter 4. Vaporizer 5. Microfeeder 6. Reactor 7. Tubular furnace 8. Temperature controller 9. Gas sampler 10. Soap film flow meter 11. Thermostat 12. Digital thermometer 13. Gas chromatography 14. Recorder

℃로 유지되는 氣化器에서 기화되어, molecular Sieve trap에서 정제된 질소와 희석된 후 반응기로 유입되었다. 분말형태의 촉매는 반응전에 질소기류(15ml/min) 중에서 3 시간 동안 500℃에서 처리하여 이용하였다.

반응기 출구에는 gas sampler를 달아 미반응의 반응물과 반응생성물들을 포집하여 GC (Shimadzu G. C-6A, TCD)로 연속적으로 분석하였다. 이때 분석 column으로는 gas chrom P에 5 % Bentone 34와 5 % DNP를 입힌 것이 이용되었다.

## 3. 結果 및 考察

### 3-1. 反應條件

제올라이트 KX를 이용하여 반응온도 350~450℃, 공간시간(space time) 10~40 (g-cat. hr/mole), 반응물의 몰비  $2 \sim 10 \frac{\text{mole Toluene}}{\text{mole Methanol}}$ 의 범위에서 반응을 행하여 스타이렌의 최대 選擇도를 나타내는 反應條件을 찾고자 하였다.

Fig. 2~Fig. 4에 각각 反應溫度, 공간시간, 반응물의 혼합몰비등의 영향을 나타내었다. 반응온도

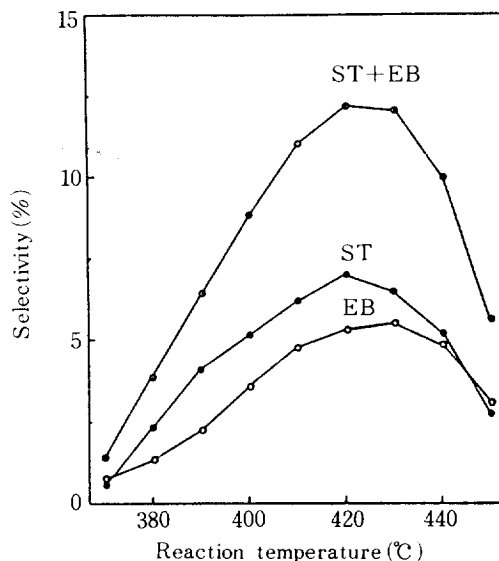


Fig. 2. Selectivity of styrene, ethylbenzene vs. reaction-temperature on KX zeolite(space time, 20 gr-cat·hr/mole; toluene/methanol, 6).

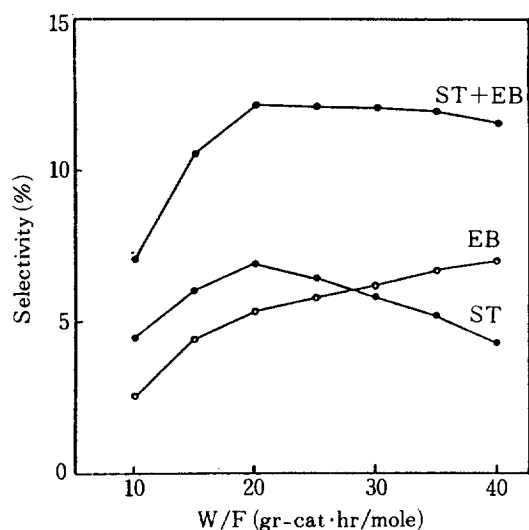


Fig. 3. Selectivity of styrene, ethylbenzene vs. space time on KX zeolite (reaction temperature, 420°C; toluene/methanol, 6).

420°C, space time 20g-cat.hr/mole, 반응물의 몰비가 6  $\frac{\text{mole Toluene}}{\text{mole Methanol}}$  일때 스타이렌의 最大 選擇도를 나타내었으며 이 후의 반응은 모두 이와 같은 조건에서 행하였다.

### 3-2. 알칼리 양이온 교환 제올라이트 X, Y의 활성

알칼리 양이온 교환 제올라이트 X, Y에서 톨루엔의 알킬화반응의 결과를 Table 1에 나타내었다.

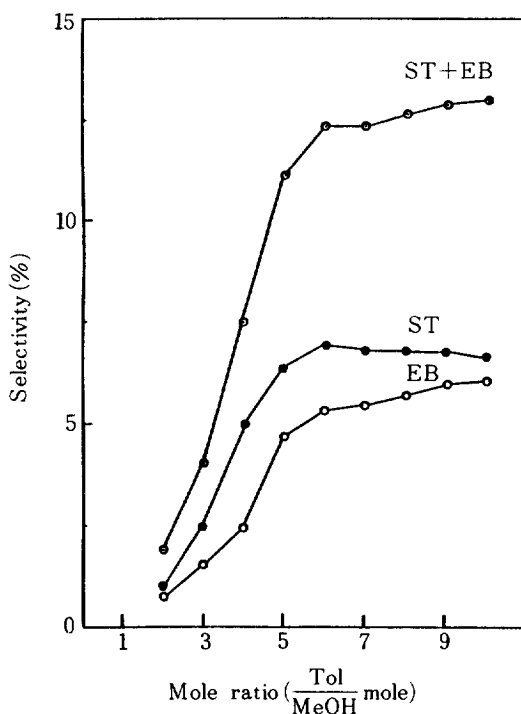


Fig. 4. Selectivity of styrene, ethylbenzene vs. reactant mole ratio (reaction temperature, 420°C; space time, 20 gr-cat·hr/mole).

Li, Na型 제올라이트에서는 자일렌이 생성되었으며 K, Rb, Cs型 제올라이트에서는 스타이렌, 에틸벤젠의 혼합물이 主生成物이었다.

크래킹이나 이성질화반응등이 푸로톤외의 양이온

Table 1. Activity of alkali-cation exchanged zeolites.

Catalysts	Yield (mole %)				Electro-negativity (Sint)	Oxygen charge ( $\sigma_o$ )
	Styrene	Ethylbenzene	Xylene	ST+EB		
LiX	0	0	12.2	0	—	—
NaX	0	0	4.8	0	—	—
KX	5.6	4.2	trace	9.8	3.051	-0.454
RbX	2.3	10.4	trace	12.7	2.991	-0.467
CsX	3.3	6.8	trace	10.1	2.894	-0.487
LiY	0	0	14.5	0	—	—
NaY	0	0	7.3	0	—	—
KY	2.2	1.9	0	4.1	3.206	-0.422
RbY	1.8	3.7	0	5.5	3.164	-0.431

으로 치환된 제올라이트상에서 행해질 때 이 반응의 활성을 촉매의 정전기장의 세기와 연관시켜 생각할 수 있다[22]. 이 정전기장 이론을 본 反應系에 적용하면 비교적 이온반경이 작은 Li, Na 등은 제올라이트 格子내의  $(\text{AlO}_4)^-$ 와 강한 정전기장을 이루게 되며 이에 의한 분극작용으로 수산기를 생성하여 이것이 산촉매 반응인 벤젠고리 알킬화반응을 일으키는 活性點을 제공한다고 생각할 수 있으며, 이에 반해 이온반경이 큰 K, Rb, Cs 등이 치환된 제올라이트에서는 이 같은 效果보다는 이들 양이온에 의해 유발되는 염기성 때문에 側鎖알킬화반응이 일어나게 된다고 사려된다. 이러한 생각은 많은 研究者들[9, 17~22]의 結果에 의해 뒷받침되고 있다. 즉, Ward등[19~22]은 pyridine 吸着에 의한 I.R 結果로부터 Li-제올라이트에서 Lewis 산점 및 Bronsted 산점이 존재하고, Na-제올라이트에는 약한 Lewis 산점이 있음을 확인하였을 뿐만 아니라, Yashima와 Jacobs 등[9, 17, 18]은 알칼리 양이온 교환 제올라이트 X, Y에서 이소프로필알코올의 分解反應 實驗結果, Li, Na-제올라이트상에서는 산촉매반응인 脱水反應이 일어나는 반면 K, Rb, Cs-제올라이트상에서는 촉매의 塩基性이 필수적인 反應機構를 따르는 脱水素化反應이 일어난다고 보고하였다.

Barthomeuf 등[10]은 화우자사이트형 제올라이트에서는  $(\text{AlO}_4)^-$ 의 格子酸素가 塩基點으로 작용한다고 하였으며, 이것의 음전하가 커질수록 염기성이 증가한다고 설명하였다.  $(\text{AlO}_4)^-$ 의 격자산소의 음전하값을 Sanderson scale[26]에 의하여 구하고  $\delta_0$ 으로 나타내었다(Table 1).  $\delta_0$ 의 값은 양이온의 반경이 커질수록 음의 값으로 증가하므로 염기성이 증가한다고 할 수 있으며, 보편적으로 제올라이트 X가 Y보다  $\delta_0$ 의 값이 크므로 염기성이 더 크다고 할 수 있다. 촉매의 活性도 대개 유사한 경향을 나타내고 있다.

Fig. 5에 KX, RbX 및 CsX에서의 시간에 따른 활성변화를 나타내었다. 모두 비슷한 경향을 보였으며 1~2시간 정도에서 스타이렌과 에틸벤젠의 수율이 최대임을 나타내고 있다. 이는 반응초기에는 강한 활성점의 영향으로 메탄올의 분해반응이 급격히 진행되어 알데히드가 CO와  $\text{H}_2$ 로 분해되기 때문이며, 그 이후로의 수율감소는 炭化水素 轉換

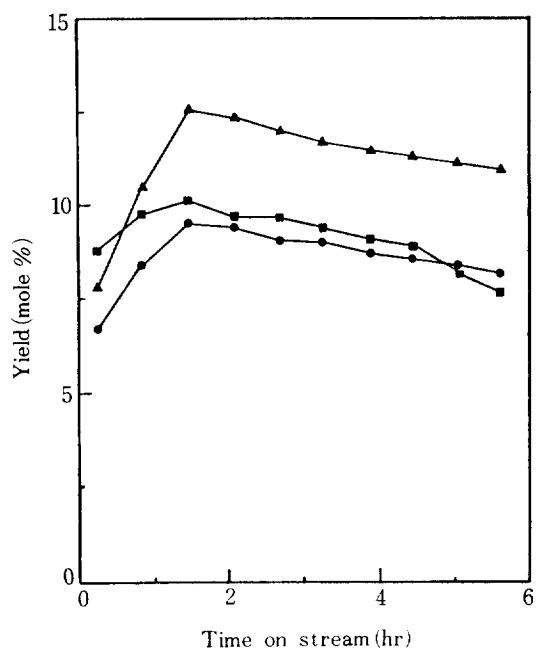


Fig. 5. Yield of styrene+ethylbenzene vs. time on stream on various catalysts (reaction temperature,  $420^\circ\text{C}$ ; space time, 20 gr-cat hr/mole; toluene/methanol, 6) ▲; RbX, ●; KX, ■; CsX.

反應에서 불가피한 탄소질 축적에 의한 coking으로 인해 觸媒能이 저하되기 때문이라고 생각된다.

### 3-3. 이온 교환도의 영향

이온 교환도가 톨루엔의 알킬화반응에 미치는 영향을 알아보기 위해 KCl 수용액의 농도를 변화시켜 KX의 이온교환도를 변화시켰다. 이온교환도에 따른 스타이렌과 에틸벤젠의 총 수율의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 KX 뒤의 숫자는 이온교환도의 백분율을 나타낸 것이다. 이온교환도가 증가함에 따라 스타이렌과 에틸벤젠의 총수율이 점차적으로 증가함을 볼 수 있다. 또한 이온교환도의 증가에 따라 메탄올의 총괄전화율도 증가하나 스타이렌의 선택도는 이온교환도가 약 80%일 때 최대를 보이고 있다(Fig. 7).

이는  $\text{Na}^+$ 의 이온반경 ( $0.95\text{\AA}$ )보다 비교적 큰  $\text{K}^+$  이온 ( $1.33\text{\AA}$ )이 치환됨에 따라 제올라이트내의 super cage의 공간이 감소함으로써 ring-alkylation에 대한 restricted transition state shape selectivity

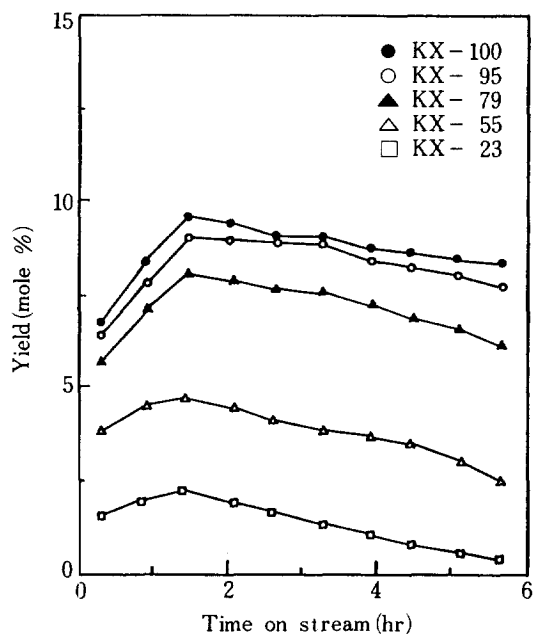


Fig. 6. Effect of the extent of ion exchange on activity for side-chain alkylation on KX zeolites.

의 영향을 받아, 측쇄알킬화 반응의 총수율이 증가하지만[23],  $K^+$ 이 80% 이상 교환되면 염기성의 세기가 강해져서 스타이렌의 수소화반응을 가속시키는데 기인하는 것으로 생각된다.

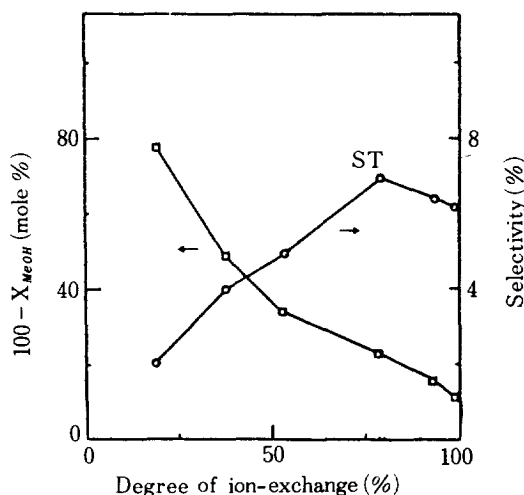


Fig. 7. Effect of the extent of ion exchange on the total conversion of MeOH and the selectivity of styrene on KX zeolites.

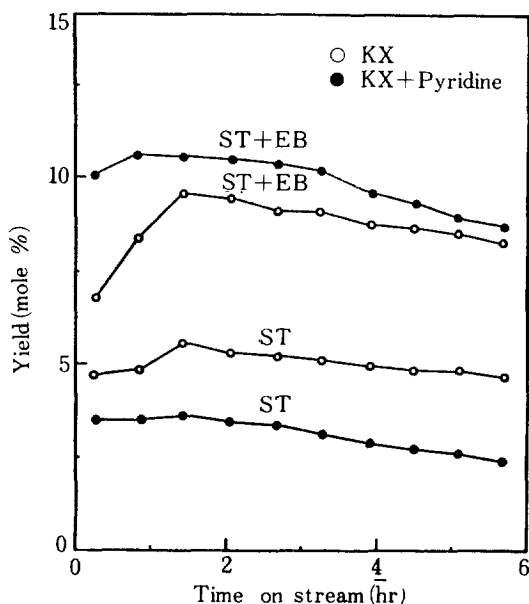


Fig. 8. Yield of styrene, ethylbenzene vs. time on stream on KX and KX + Pyridine.

### 3 - 4. Pyridine과 HCl의 영향

톨루엔의 측쇄알킬화반응에 미치는 촉매의 酸塩基 特性을 알아보기 위해 KX에 pyridine 과 HCl을 각각 피독시켰다. 피리딘을 피독시켰을 때 전체수율은 9.5%에서 10.6%로 증가하였으나 스타이렌의 수율은 5.6%에서 3.6%로 오히려 감소함을 볼 수 있다(Fig. 8). 피리딘이 피독되었을 때 전체수율이 증가하는 것은 염기점 근처의 酸点에 吸着된 피리딘의 感應效果(Induced effect)에 의해 염기점으로 작용하는  $(AlO_4)^-$  unit의 격자산소음이온의 전자밀도가 증가하는 데 그 원인이 있는 것으로 생각된다[25]. 그러나 스타이렌의 수율이 오히려 감소하는 것으로 보아 촉매의 염기성이 메탄올이 포름알데히드로 분해되는 과정뿐만 아니라 반응의 진행정도에도 중요한 역할을 하는 것으로 예측된다. 반면에 HCl가 피독되었을 때에는 측쇄알킬화반응의 활성이 감소하는데 이는 HCl가 염기점을 피독시킬뿐만 아니라 Bronsted 산점을 생성시키기 때문이라고 생각된다.

이러한 결과는, 측쇄알킬화반응에는 염기성이 필수적 역할을 하지만, 스타이렌의 수율을 높이려면 염기성의 세기가 적절히 조절되어야 한다는 사실을 시사하는 것으로 풀이된다.

### 3-5. Li, Rb, Mg, Ca 등이 KX에 첨가되었을 때의 활성변화

염기성의 세기를 조절하기 위하여 알칼리금속 중에서 Li, Rb, 알칼리토류금속 중의 Mg, Ca 등을擇하여 이들이 KX 제올라이트에 미치는 영향을 검토코자 하였다. 각각의 제올라이트상에서의 反應性을 Table 2에 나타내었다. 이때 이들 양이온들은 해당금속염의 물비가 4:1로 조절된 수용액으로 동시에 이온교환 처리하였다. KMgX, KCaX에서는 側鎖反應의 활성이 급격히 감소한 반면, 자일렌이 많이 생성되었다. 또한 KRbX는 KX에서보다 스타이렌 및 에틸벤젠의 수율이 다소 감소하였으며, Li이 첨가된 촉매에서만 스타이렌, 에틸벤젠의 수율이 증가하였다. 이 결과는 Li, Mg, Ca으로 치환된 제올라이트는 산촉매반응에 활성을 나타내며, 특히 Mg, Ca 등이 치환된 촉매가 Li이 치환된 제올라이트보다 강한 산촉매 활성을 보인다는 여러 연구결과[3, 14, 15]와 일치하는 것이다.

한편 KLiX에서 Li의 첨가영향을 자세히 알아보기 위하여  $\frac{Li}{K+Li}$  값이 변화되도록 촉매를 처리하여 이 값에 따르는 측쇄반응의 활성변화를 알아보았다(Fig. 9).  $\frac{Li}{K+Li}$ 의 값이 약 0.1일때 최대 활성을 나타내었고 그 이후로는 감소하였다. H.Itoh 등의 量子化学的 計算[11]과 관련시켜보면,  $\frac{Li}{K+Li}$ 의 값이 0.1인 KLiX내의 supercage에서 산염기점의 적절한 조합에 의해 톨루엔의 吸着이 더욱 용이해지기 때문이라고 볼 수 있으며 Li양이 많아질 때는 Mg, Ca 등과 같이 독자적으로 강한 산점을 형성하게[24] 되어 반응의 활성이 감소된다고 할 수 있다.

KLiX( $\frac{Li}{K+Li}=0.1$ ) 촉매의 시간에 따른 반응성변화를 KX와 비교하여 Fig. 10에 나타내었다. 이때

Table 2. Activity of two-ion exchanged zeolites.

Catalysts	Yield(mole %)			
	Styrene	Ethylbenzene	Xylene	ST+EB
KX	5.6	4.2	0	9.8
KLiX	5.9	6.0	0.2	11.9
KRbX	4.4	4.0	0	8.4
KMgX	0.4	0.8	10.4	1.2
KCaX	0.1	0.5	11.9	0.6

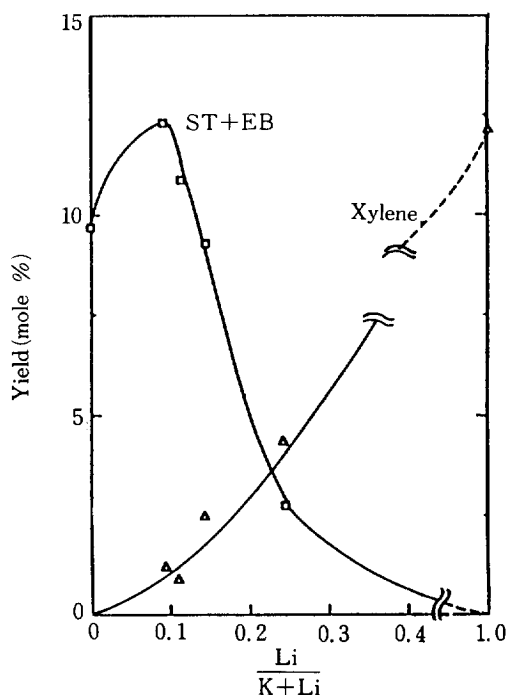


Fig. 9. Effect of Li ion content in a series of KLiX zeolites on the activity of side-chain alkylation.

스타이렌과 에틸벤젠의 수율이 모두 증가하였으나 스타이렌의 증가폭보다는 에틸벤젠의 증가폭이 더욱 큼을 알 수 있다.

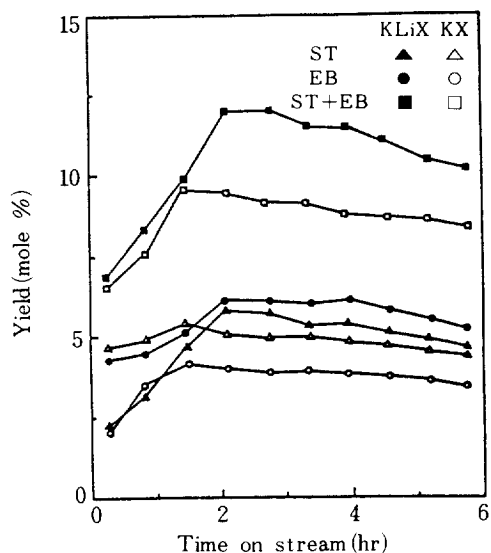


Fig. 10. Yield of styrene, ethylbenzene vs. time on stream on KX and KLiX zeolite.

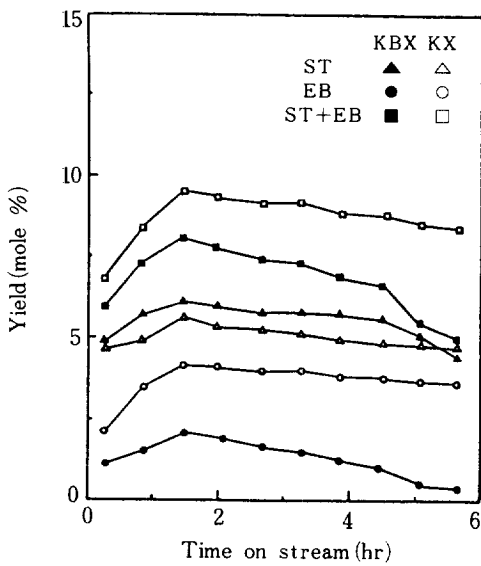


Fig. 11. Yield of styrene, ethylbenzene vs time on stream on KX and KBX zeolite.

### 3 - 6. 붕소 (Boron)가 添加된 제올라이트 X의 활성

촉매의 염기성을 감소시키는 또 하나의 방법으로 붕소화합물[23]로 KX, RbX, CsX를 변환시켰다. Fig. 11, 12, 13에 각각 KBX, RbBX, CsBX의 시간에 따른 축색알킬화반응의 활성변화를 KX, RbX,

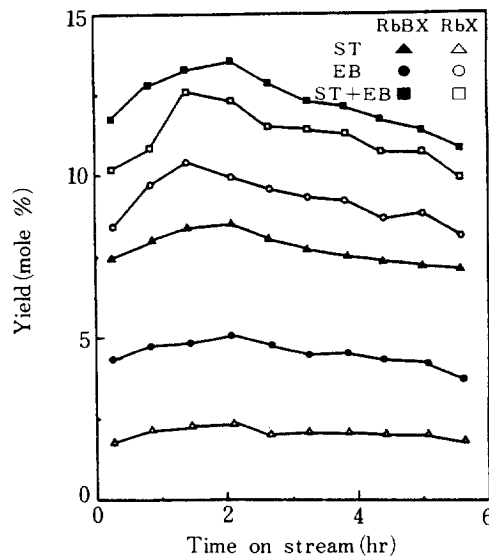


Fig. 12. Yield of styrene, ethylbenzene vs. time on stream on RbX and RbBX zeolite.

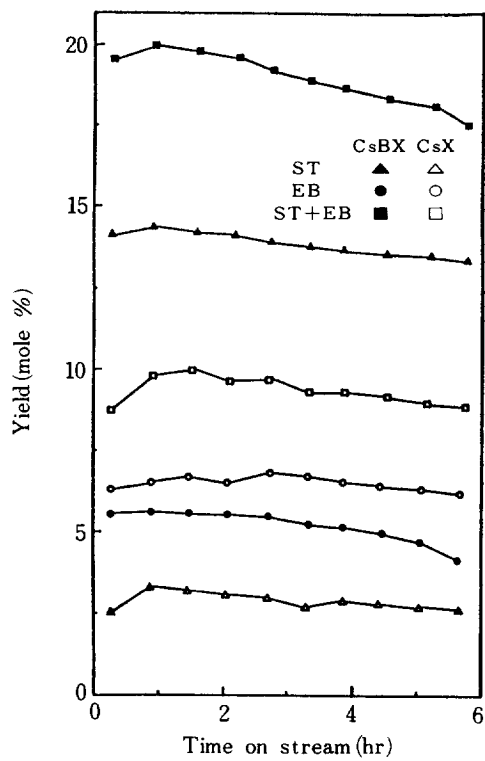


Fig. 13. Yield of styrene, ethylbenzene vs. time on stream on CsX and CsBX zeolite.

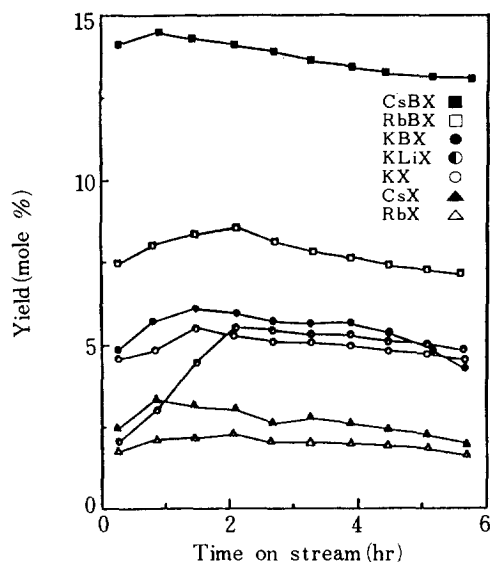
CsX와 각각 비교하여 나타내었다. 붕소가 첨가된 촉매에서는 스타이렌의 수율은 증가하고 에틸벤젠의 수율은 감소하였다.

Table 3에 이 반응에 사용한 촉매들에서의 메탄올 총괄전화율, 스타이렌 및 에틸벤젠의 수율, 선택도와  $\frac{ST}{ST+EB}$  비등을 비교하여 나타내었다. 주목되는 것은 KX, RbX, CsX에서의 메탄올 총괄전화율이 80%이상인데 반해 KLiX에서는 70% 정도, KBX, RbBX, CsBX 상에서는 40%내외에 지나지 않았다. 또 붕소가 첨가된 촉매에서는 축색알킬화 반응으로의 選擇度 및  $\frac{ST}{ST+EB}$  비가 붕소가 첨가되지 않은 제올라이트보다 증가하였다. 이것은 산화물형태로 제올라이트 supercage 내에 위치하고 있을 것으로 생각되는 붕소가 촉매의 염기성의 세기를 効果의으로 감소시키고, KLiX에서의 활성증가가 톨루엔의 吸着때문이었다는 것과는 달리 메탄올의 分解反應을 조절하는 역할을 하는 것으로 사려된다[23].



**Table 3. Activity of various zeolites.**

Catalyst	MeOH conv. (%)	Yield(mole %)			Selectivity (%)			ST
		ST	EB	Total	ST	EB	Total	
KX	81	5.6	4.2	9.8	6.9	5.2	12.1	0.57
KLiX	71	5.9	6.2	12.1	8.2	8.8	17.0	0.48
KBX	38	6.1	2.1	8.2	16.1	5.5	21.6	0.74
RbX	90	2.3	10.4	12.7	2.6	11.5	14.1	0.18
RbBX	40	8.5	5.2	13.7	21.3	13.0	34.3	0.62
CsX	83	3.3	6.8	10.1	3.4	8.8	12.2	0.33
CsBX	44	14.3	5.6	19.9	32.5	12.7	45.2	0.72


**Fig. 14. Yield of styrene vs. time on stream on various zeolites.**

반응에 사용된 촉매에서의 시간에 따른 스타이렌의 수율변화를 종합해서 Fig. 14에 나타내었다. K-LiX만이 급격한 변화를 보일뿐 다른 촉매에서는 시간에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. 전체 시간 범위에서 수율의 크기는  $RbX < CsX < KX < KLiX < KBX < RbBX < CsBX$ 의 순이었으며, CsBX 제올라이트에서 이 값이 현저히 증가함을 볼 수 있다.

#### 4. 結 論

1. 側鎖알킬화反應의 活性은 제올라이트 X가 Y보다 더 높았다.

2. Li, Na- 제올라이트상에서는 산촉매 반응인 벤젠고리 알킬화반응이 일어났으며, K, Rb, Cs- 제올라이트에서는 측쇄알킬화 반응이 선택적으로 일어났다.

3. 이온교환도를 변화시켰을때 스타이렌+ 에틸 벤젠의 총수율과 메탄올의 총괄전화율은 증가하였으나 스타이렌의 선택도는 이온교환도가 약 80% 정도에서 최대값을 나타내었다.

4. KLiX 제올라이트에서  $\frac{Li}{K+Li}$  比가 0.1정도일 때 측쇄알킬화반응의 활성이 증가하였다.

5. 붕소가 첨가된 제올라이트X에서 측쇄알킬화 반응으로의 선택도 및 스타이렌의 수율이 현저하게 증가하였다.

#### 감 사

본 연구를 지원해 주신 과학재단에 감사를 드립니다.

#### 用語 說明

1. 공간시간(Space time) : 실질적으로 액공간시간(Liquid Hourly Space Velocity)를意味하며 단위는  $g-cat \cdot hr/mole$ 로 나타내어 진다.

2. 총전화율(Total conversion)

$$X = \frac{\text{生成物로 轉換된 메탄올의 몰수}}{\text{공급된 메탄올의 몰수}} \times 100 (\text{mole} \%)$$

3. 特定 生成物의 收率(Yield)

$$Y = \frac{\text{생성된 特定물질의 몰수}}{\text{공급된 메탄올의 몰수}} \times 100 (\text{mole} \%)$$

4. 特定 生成物의 選拔度(Selectivity)

$$S = \frac{\text{생성된 特定 물질의 몰수}}{\text{생성물로 轉換된 메탄올 몰수}} \times 100 (\%)$$

#### REFERENCES

1. Breck, D.W.: "Zeolite Molecular Sieves", Wiley, New York, NY (1974).
2. Pines, H. and Schaap, L.A.: "Advances in

- Catalysis", Vol. 12, Academic Press (1960).
3. Ono, Y.: "Catalysis by Zeolites", Elsevier, Amsterdam (1980).
  4. Tanabe, K.: "Solid Acids and Bases", Academic Press, New York, NY (1970).
  5. Rabo, J.A.: "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS, Washinton (1976).
  6. Satterfield, C.N.: "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill (1980).
  7. Venuto, P.B., Hamilton, L.A., Landis, P.S. and Wise, J.J.: *J. Catal.*, **4**, 81 (1966).
  8. Yashima, T., Sata, K. and Hara, N.: *J. Catal.*, **20**, 203 (1972).
  9. Yashima, T., Suzuki, H. and Hara, N.: *J. Catal.*, **33**, 486 (1974).
  10. Barthomeuf, O.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 42 (1984).
  11. Itoh, H., Miyamoto, A. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **64**, 284 (1980).
  12. Unland, M.L.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 580 (1978).
  13. Sodesawa, T., Kimura, I. and Nozaki, F.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**(8), 2431 (1979).
  14. Yashima, T., Ahmad, H., Yamazaki, K., Katsuta, M. and Hara, N.: *J. Catal.*, **16**, 273 (1970).
  15. Yashima, T., Ahmad, H., Yamazaki, K., Katsuta, M. and Hara, N.: *J. Catal.*, **17**, 151 (1970).
  16. Kaeding, M.W., Chu, C., Young, I.B., Weinstein, B. and Butter, S.A.: *J. Catal.*, **67**, 159 (1981).
  17. Jacobs, P.A. and Uytterhoven, J.B.: *J. Catal.*, **50**, 109 (1977).
  18. Jacobs, P.A., Tielen, M. and Uytterhoven, J.B.: *J. Catal.*, **50**, 98 (1977).
  19. Hattori, H. and Shiba, T.: *J. Catal.*, **12**, 111 (1968).
  20. Ward, J.W.: *J. Phys. Chem.*, **72**, 4211 (1968).
  21. Ward, J.W.: *J. Catal.*, **14**, 365 (1969).
  22. Ward, J.W.: *J. Catal.*, **10**, 34 (1968).
  23. Sefcik, M.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2164 (1979).
  24. Itoh, H., Hattori, T., Suzuki, K. and Murakami, Y.: *J. Catal.* **79**, 21 (1983).
  25. Hatada, K., Takeyama, Y. and Ono, Y.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 448 (1978).
  26. Mortier, W.J.: *J. Catal.*, **55**, 138 (1978).