

니켈 담지 촉매에서 에틸벤젠의 수소화 알킬기 제거반응

문진수 · 안채현 · 송요순 · 서 곤

전남대학교 공과대학 공업화학과
(1985년 9월 25일 접수, 1986년 8월 25일 채택)

Hydrodealkylation Reaction of Ethylbenzene over Nickel-Supported Catalyst

Jeon Soo Moon, Chai Hyun Ahn, Yo Soon Song and Gon Seo

Department of Industrial Chemistry, Chonnam National University
(Received 25 September 1985; accepted 25 August 1986)

요 약

니켈 또는 니켈-텅스텐 담지 촉매에서 에틸벤젠의 수소화 알킬기 제거반응을 유통식 반응기를 이용하여 조사하였다. 니켈만 담지된 촉매에서는 350°C에서 톨루엔만 주로 생성되었으며 반응온도가 높아지면 전화율과 벤젠의 선택도가 높아졌다. 450°C 이상에서는 방향족 고리까지 수소화 분해되어 메탄만 생성되었으며 이러한 경향은 m-크실렌에서도 동일하였다. 니켈과 텅스텐을 같이 담지시킨 촉매에서는 550°C에서도 방향족 고리의 수소화 분해가 억제되어 벤젠의 선택도가 높아졌으나 텅스텐의 담지 물비가 커지면 전화율은 크게 감소하였다. 담지된 니켈과 텅스텐의 Auger 스펙트럼에서 관찰된 전자에너지는 담지 물비에 따라 달라졌으며, 100-190°C에서 측정된 벤젠의 가역 흡착열은 텅스텐의 함량이 많아지면 감소되는 현상을 보였다. 텅스텐 첨가에 따른 벤젠의 선택도향상은 니켈에 대한 텅스텐의 상호작용으로 벤젠고리의 흡착강도가 약해져 수소화 분해반응이 억제되는데 기인하는 것으로 생각되었다.

Abstract—The hydrodealkylation reaction of ethylbenzene over nickel or nickel-tungsten supported catalysts was studied in a flow reactor system. Toluene was a major product at 350°C over nickel supported catalyst and the conversion of ethylbenzene and the selectivity of benzene increased at higher temperature. Above 450°C, methane hydrocracked from aromatic ring was only produced. The product distributions of m-xylene with reaction temperature were similar to those of ethylbenzene. The hydrocracking of aromatic ring of ethylbenzene was restrained at 550°C over nickel-tungsten supported catalyst. When tungsten was added to nickel supported catalyst, decrease of catalytic activity and increase of selectivity for benzene were observed. The electron energies of supported nickel and tungsten, observed in Auger electron spectra were varied with the composition of supported material. The reversible adsorption heat of benzene determined at the range of 100-190°C decreased with increasing the content of tungsten. The increase in the selectivity for benzene due to the co-impregnation of tungsten might be explained in terms of the reduction of catalytic activity for hydrocracking reaction with decrease in the adsorption strength of benzene on the catalysts by the interaction between supported nickel and tungsten.

서 론

수소화 알킬기 제거반응(Hydrodealkylation)은 톨루엔이나 메틸나프탈렌처럼 알킬기가 방향족 고리에 치환되어 있거나, 인단처럼 오각형 고리가 붙어 있는 방향족 화합물을 수소와 함께 처리하여 벤젠이나 나프탈렌을 얻고자 하는 선택적인 수소화 분해 반응이다[1, 2]. 정유과정에서나 나프타 분해시 얻어지는 알킬벤젠이나 알킬나프탈렌의 혼합물로부터 벤젠 또는 나프탈렌을 얻기 위하여 조업되며, 열만으로 진행되는 경우와 촉매를 사용하는 경우와 나눌 수 있다. 촉매를 사용하는 공정에서는 크로미아-알루미나가 가장 대표적인 촉매로 알려져 있으나, Mo, Co, Ni, Fe, V 등 여러 금속 산화물을 알루미나 및 실리카등에 담지시킨 금속산화물 촉매와 $AlCl_3$ 와 BF_3 등을 알루미나에 담지시킨 산성촉매들도 문헌[1-4]에 보고되어 있다.

Grenoble[5, 6]은 톨루엔의 수소화 알킬기 제거 반응에서 VII 및 VIII 족 전이금속을 알루미나에 담지시켜 제조한 촉매의 금속별 상대적 활성도 및 반응속도의 톨루엔 분압 의존지수등을 조사하였다. 상대적 활성은 니켈이 가장 높고 레늄이 가장 낮았으며, 반응속도의 분압 의존지수도 금속에 따라 달라졌다. 수소화 알킬기 제거반응은 같은 C-C 결합 분해반응인 에탄의 수소화 분해반응과는 유사점이 적다고 보고하였다. Grenoble[7, 8]은 수소대신 물에 의한 알킬기 제거반응을 조사하였으나 활성순서는 수소에 의한 경우와 크게 달랐다. 톨루엔을 제외한 알킬벤젠에 대한 수소화 알킬기 반응에 대해서는 Covini등[9]이 산촉매에서 큐멘에 대해, Beltrame등[10]이 1-ethyl naphthalene에 대해 조사한 것외에는 별로 알려진 것이 없으며, 이 반응에 관련되는 촉매특성에 대해서는 Haber와 Zienkiewicz[4]의 철촉매에 대한 것외에는 거의 없다. 수소화 알킬기 제거반응은 벤젠이나 나프탈렌 고리를 보존하면서 치환된 알킬기를 모두 제거할 수 있을 때 경제적인 의의가 크기 때문에 수소화 분해능뿐 아니라 방향족 생성물에 대한 선택도가 중요하다.

본 연구는 수소화 알킬기 제거반응의 원료에 많이 포함되어 있는 에틸벤젠을 니켈 또는 니켈-텅스텐을 담체에 담지하여 제조한 촉매에서 수소와 함

께 반응시켜 이들의 전화율과 생성물의 선택도를 조사한 것이다. 반응온도에 따른 생성물의 선택성, 금속성분의 촉매적 기능 및 혼합담지의 효과등을 벤젠의 선택도에 연관지어 고찰하였다.

실 험

알루미나(United Catalyst Co., 200m²/g), 실리카-알루미나(Davidson Chemical Co., SA-13:400m²/g, SA-23:420m²/g, 13 및 23은 알루미나 함량의 중량%임) 및 실리카(Dia Catalyst Co., 23m²/g)에 니켈 또는 니켈-텅스텐을 담지시켜 제조하였다.

담지시킬 금속량에 해당되는 nickel nitrate 또는 phosphotungstic acid를 담체에 흡수될 수 있는 양의 증류수에 녹여 이를 건조한 담체에 흡수시킨 후 60℃에서 회전 감압 증발기를 사용하여 서서히 물을 제거시켰다. 이를 120℃에서 하루 건조후 550℃에서 7시간 소성시켜 담지된 금속염을 NiO 또는 WO₃로 분해시켰다. 이는 열중량 분석기(Rigaku Co. model CN8076 E1)로 소성과정에서의 질량감소를 측정하여 분해여부를 확인하였다. 촉매표시는 단일금속 담지시는 괄호안에 담지량을 나타내고 니켈과 텅스텐을 같이 담지시킨 경우는 담지량을 모두 5 wt%가 되도록 제조하였으므로 담지 물비를 쓰고 뒤에 담체를 나타내었다. (예: Ni(5)/Al₂O₃, Ni-W(5:1)/Al₂O₃) PHI model 548 ESCA

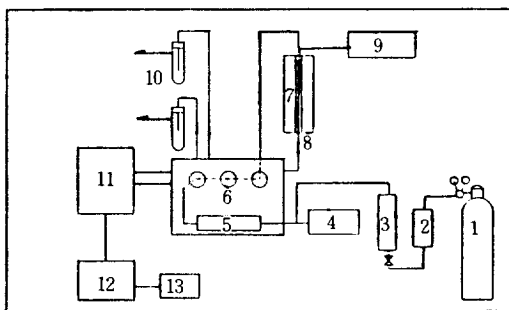


Fig. 1. Schematic diagram of reaction apparatus.

- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| 1. H ₂ cylinder | 8. reactor |
| 2. gas purifier | 9. temperature controller |
| 3. flowmeter | 10. gas scrubber |
| 4. syringe pump | 11. gas chromatograph |
| 5. reactant baffle | 12. recorder |
| 6. sampling 6-port | 13. data processor |
| 7. heater | |

/ Auger electron spectrometer를 이용하여 실온, 10 Torr, $E_p = 5$ kV, $V_{mod} = 8$ eV, $V_{mult} = 1.15$ kV 조건에서 소성한 촉매의 Auger electron spectra를 얻었다.

Fig. 1은 본 실험에 사용한 상압유동식 반응장치의 개략도이다. 촉매 0.04~0.08g을 외경 6mm vy-cor 관 반응기에 넣고, 수소기류중에서 500°C로 3시간 처리한 후 반응에 사용하였다. 반응 온도는 PID 온도 조절기로 1% 이내로 유지시켰으며, 반응물은 주사기 펌프(Sage Co. model 341A)로 예열된 수소기류 중에 연속적으로 주입하였다. 반응물과 생성물은 6-port로 직접 연결된 기체 크로마토그래프(Varian 1420)에 보내어 Pentorial A 컬럼을 이용하여 분석하였다. 반응온도는 열분해반응을 고려하지 않기 위하여 350~600°C 범위로 정하였다. 반응물 조성은 수소과잉 분위기를 유지하도록 수소/에틸벤젠=135(몰비) 이상으로, W/F는 100과 135g cat. hr/g mol으로 반응시켰다. 전화율은 반응한 에틸벤젠의 몰분율로 나타내었고, 선택도는 반응한 에틸벤젠중 생성된 벤젠 또는 톨루엔의 생성비를 몰 단위로 표시하였다.

벤젠의 가역 흡착열은 기체 크로마토그래프를 이용하여 온도를 달리하며 측정한 머프론 부피로부터 결정하였다[11, 12]. 분리컬럼 부분에 촉매를 채우고 운반기체를 수소로 하여 반응에서와 동일하게 전처리 하였다. 250°C에서 벤젠을 0.2 μ l씩 5회 주입하여 비가역 흡착점을 차폐시킨 후 100~190°C 범위에서 벤젠을 0.2 μ l씩 주입하였다. 검출곡선으로부터 적분과정을 거쳐 평균 머프론 시간을 구하고 헬륨으로 보정하여 Ma와 Mancel[13]의 방법으로 벤젠의 흡착열을 계산하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 Ni(5)/SA-13 촉매에서 전화율을 반응 시간에 대해 나타낸 것이다. 반응온도가 350°C인 경우 초기에 활성저하가 심하였으며 반응온도가 높아지면 활성저하 정도는 적어졌다. 반응시작후 2시간이 경과한 이후에는 전화율이나 선택도가 거의 일정한 값을 보여주었으므로 앞으로 언급되는 전화율이나 생성물의 선택도는 반응개시후 3시간에서의

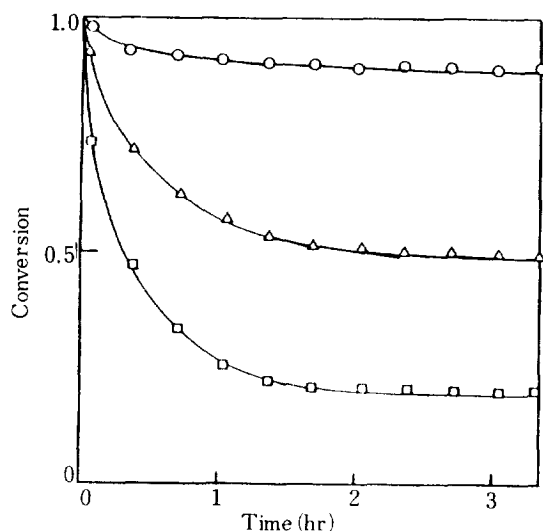


Fig. 2. Conversion of ethylbenzene over Ni(5)/SA-13 catalyst at 400°C (○), 375°C (△), and 350°C (□).

W/F=100 g cat. hr/gmol.

값으로 비교하였다. 그리고 반응에 사용한 촉매는 검게 변색되어 있었고, 공기기류 중에서 연소시키면 활성의 일부가 재생되므로 탄소석출이 활성저하의 주원인으로 생각되었다.

니켈의 담지량을 달리하여 조제한 촉매에서 에틸벤젠의 전화율과 생성물의 선택도를 Fig. 3에 나타내었다. 담지량에 따른 전화율의 증가는 담지량이 3.5wt%일 때까지는 거의 선형적으로 증가되었으나 그 이상에서는 증가 정도가 완만하였다. 그리고 전화율은 니켈의 담지량에 따라 증가되나 생성물의 선택도는 이와 무관하였다.

그리고 니켈의 담지량을 20 wt% 까지 증가시켰어도 5 wt% 담지시킨 촉매와 의미있는 차이를 보이지 않았는데 이는 담지량이 많아져도 표면분산도가 나빠져 표면에 노출된 니켈의 양이 더 많아지지 않기 때문으로 볼 수 있다.

Table 1은 니켈을 산성도가 다른 알루미늄, 실리카-알루미늄 및 실리카에 담지시킨 촉매에서 에틸벤젠의 전화율과 생성물의 선택도를 비교한 것이다. 알루미늄에 담지된 경우 전화율이 약간 높고 실리카에 담지시킨 경우 벤젠의 선택도가 약간 낮았으나, 전체적으로 볼 때 담체의 산성도가 가장 강한 SA-23에서나 산성도가 거의 없는 실리카에

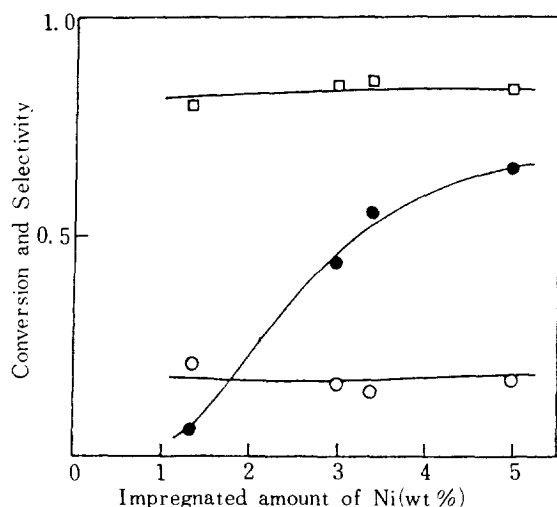


Fig. 3. Conversion of ethylbenzene and selectivities of products over Ni catalysts supported on SA-13 with various amount of impregnated Ni at 350°C.

W/F = 135 gcat. hr/gmol. conversion : ●, selectivity: for benzene ○, for toluene □.

서나 의미있는 차이가 관찰되지 않아 에틸벤젠의 수소화 알킬기 제거 반응에서는 산성도의 영향은 거의 없다고 생각되었다. 그러나 알킬벤젠중에서도 큐멘의 경우 촉매의 산성도 유무에 따라 전환율이나 생성물의 선택도가 현저히 다르다[14]. 이는 큐멘의 경우 Brönsted 산점이 carbonium ion을 생성하여 분해를 촉진하기 때문이다[15], 에틸벤젠의 경우는 carbonium ion 생성이 어렵기 때문에 산점에

Table 1. Product selectivities of ethylbenzene over various nickel supported catalysts at 350°C.

Catalyst	Conversion	Selectivity	
		benzene	toluene
Ni(5)/Al ₂ O ₃	0.27	0.07	0.93
Ni(5)/SA-13	0.23	0.08	0.92
Ni(5)/SA-23	0.22	0.07	0.93
Ni(5)/SiO ₂	0.22	0.04	0.96
Al ₂ O ₃	—	—	—
SA-13	—	—	—
SA-23	—	—	—
SiO ₂	—	—	—

W/F = 100 g cat. hr/g mol

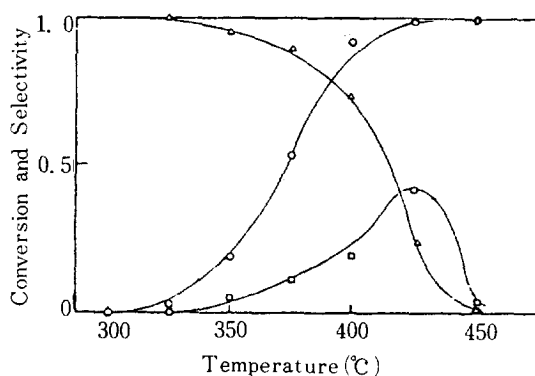


Fig. 4. Reaction of ethylbenzene over Ni(5)/SA-13 catalyst.

W/F = 100 gcat. hr/gmol. conversion of ethylbenzene: ○, selectivity: for benzene □, for toluene △.

의한 촉매작용이 관찰되지 않는 것으로 생각된다.

Ni(5)/SA-13 촉매에서 반응온도에 따른 에틸벤젠의 전환율과 생성물의 선택도를 Fig. 4에 나타내었다. 325°C에서부터 생성물이 관찰되었으며 반응온도가 높아지면 전환율이 급격히 증가하여 450°C에서는 대부분이 반응하였다. 낮은 온도에서는 톨루엔이 주로 생성되었으나, 반응온도가 높아지면 벤젠의 선택도가 높아지고, 425°C 이상에서는 벤젠 고리까지 수소화 분해된 메탄이 생성되기 시작하였으며, 450°C 이상에서는 대부분이 메탄으로 전환되었다. 알킬벤젠간의 반응특성을 비교하기 위하여 Fig. 5에는 m-크실렌의 경우를 보였다. 반응온도

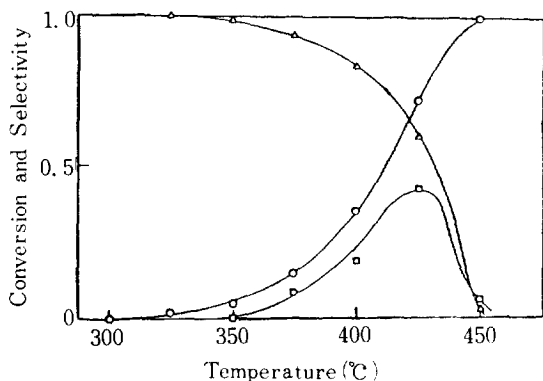


Fig. 5. Reaction of m-xylene over Ni(5)/SA-13 catalyst.

W/F = 100 gcat. hr/gmol. conversion of m-xylene: ○, selectivity: for benzene □, for toluene △.

가 높아지면 벤젠의 선택도가 거치는 점이나 450°C 이상에서 벤젠고리까지 수소화 분해된 메탄이 생성되는 점은 에틸벤젠의 경우와 비슷하였다. 에틸벤젠으로 부터 메탄이 생성되는 반응은 이 온도범위에서 모두 자발적인 반응이다. 생성물로서 시클로헥산이 선의 관찰되지 않는 점으로 미루어, 반응온도가 높고 수소화 활성이 증대되면 벤젠고리도 수소화되고 이어 수소화 분해되어 메탄이 생성되는 것으로 생각되었다.

수소화 알킬기 제거반응은 알킬기를 제거하고 벤젠을 얻기 위한 반응이므로 메탄으로 수소화 분해되는 반응을 억제하여 선택도를 증진시켜야 한다. Fig. 6 에는 니켈과 텅스텐의 담지량의 함이 담체 중량의 5 wt %가 되도록 하고 담지 비율을 몰비로 1:5에서 5:1까지 달리하여 조제한 Ni-W/SA-13 촉매에서 에틸벤젠의 반응결과를 나타내었다. 텅스텐이 담지되지 않은 Ni(5)/SA-13 촉매에서는 550°C에서 메탄만이 생성되었으나 텅스텐이 함께 담지된 Ni-W(5:1)/SA-13 촉매에서는 생성물로 벤젠과 톨루엔만 얻어졌다. 텅스텐이 담지된 촉매에서 전화율은 현저히 감소하였으나 메탄화 반응은 억제되어 벤젠의 선택성은 오히려 크게 증가하였다. 그런데

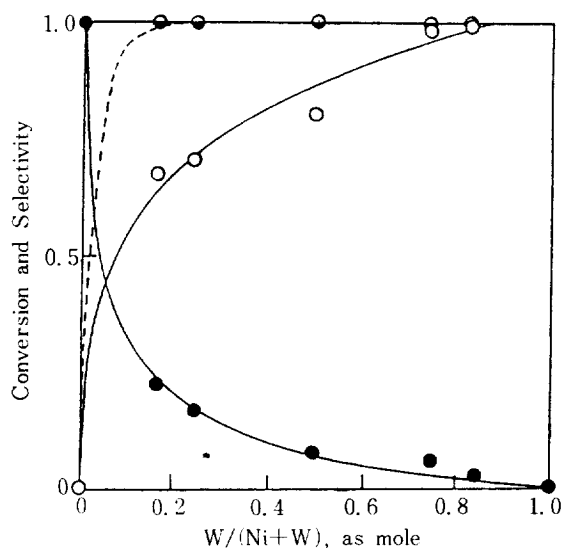


Fig. 6. Reaction of ethylbenzene over Ni-W/SA-13 catalysts with various contents at 550°C. Total amount of impregnated Ni and W was 5 wt %. W/F=135 gcat. hr/gmol. conversion of ethylbenzene: ●, selectivity: for benzene ○, for benzene and toluene ●.

텅스텐만 담지된 촉매에서는 이 반응조건에서 활성을 나타내지 않았다. 니켈과 텅스텐을 실리카-알루미나에 담지시켜 조제한 촉매의 활성을 조사한 Meyers와 Mievile(16)의 실험에 의하면, 500°C에서 수소로 처리했을때 니켈은 환원될 수 있으나, 텅스텐은 600°C부터 환원이 관찰되었다. 텅스텐의 담지로 활성이 감소하고 텅스텐만 담지된 촉매는 활성이 보이지 않는 것은, 본 실험조건에서는 담지된 텅스텐이 활성을 보일 수 있는 상태까지 환원되지 않았기 때문으로 생각된다. 같은 촉매에서 반응온도를 600°C로 높였을때 에틸벤젠의 반응 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 텅스텐의 담지로 전화율이 감소하고 벤젠의 선택도가 증가된 점은 비슷하다. 550°C에서와는 달리 Ni-W(1:1)/SA-13 촉매에서는 벤젠고리가 수소화 분해된 메탄이 생성되었다. 텅스텐의 함량이 많아지면 메탄은 생성되지 않고 벤젠과 톨루엔이 생성되었다. 그리고 동종간 주고받기 반응을 거친 생성물로 여겨지는 디에틸벤젠도 소량 관찰되었다.

니켈만이 담지된 촉매에서는 반응온도가 450°C 이

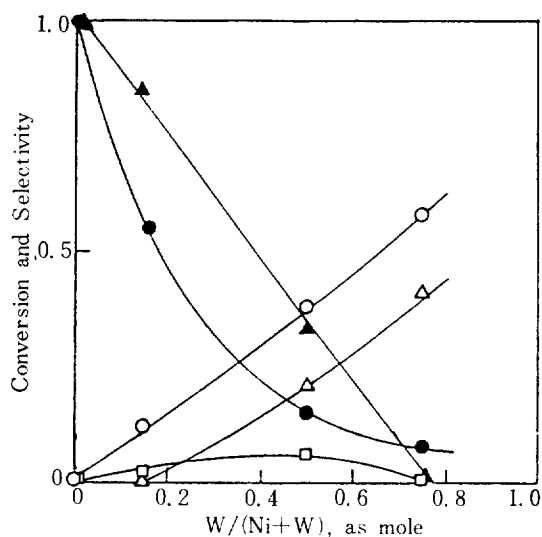


Fig. 7. Reaction of ethylbenzene over Ni-W/SA-13 catalysts with various W contents at 600°C.

Total amount of impregnated Ni and W was 5 wt %. W/F=135 gcat. hr/gmol. conversion of ethylbenzene: ●, selectivity: for benzene ○, for toluene □, for methane hydrocracked from benzene ring ▲, and diethylbenzene △.

상만 되면 벤젠고리까지 수소화 분해된 메탄만이 생성되기 때문에 수소화 알킬기 제거반응으로서는 의미가 없었으며, 이보다 낮은 온도에서는 전화율이 낮고 톨루엔이 같이 생성되기 때문에 벤젠의 수율이 크지 않았다. 이에 반하여 텅스텐을 같이 담지시킨 촉매에서는 550°C에서도 벤젠고리의 수소화 분해는 진행되지 않아 벤젠의 선택도가 증가되었다. 텅스텐의 첨가로 에틸벤젠의 수소화 알킬기 제거반응에서 메탄화 반응이 억제되고 벤젠의 선택도가 증가될 수 있는 이유는 첨가된 텅스텐이 니켈과 전자적인 상호작용을 통하여 니켈의 전자밀도등 전자적 여건을 다르게 하므로 반응물의 흡착이나 표면반응 과정에서 니켈의 활성이 달라져 생성물의 선택도가 변하는 것으로 생각할 수 있다. 텅스텐이 담지된 경우 550°C 나 600°C 어느 경우나 텅스텐의 함량이 증가함에 따라 전화율은 지속적으로 감소되었다. 텅스텐 함량의 증가로 니켈의 표면농도가 감소되고, 이에 따라 전화율이 감소되리라는 것은 예상될 수 있으나 단순히 니켈을 희석시키는 효과에 의해 벤젠고리가 수소화되지 않는다는 설명은 미흡하다고 생각된다. Fig. 3에 보인 바와 같이 니켈의 담지량에 따라 전화율은 달라졌어도 생성물의 선택도가 변하지 않았으므로 단순한 희석 효과로 벤젠고리의 수소화 분해반응이 억제되었다고 볼 수는 없다. Fig. 6과 7에서 보는 바와 같이 반응온도가 550°C에서 600°C로 높아지면 텅스텐이 담지된 촉매에서도 벤젠고리가 수소화 분해된 메탄이 관찰되고 있다. 니켈만 담지된 촉매에서 에틸벤젠, m-크실렌 및 큐멘 모두 반응온도가 450°C 이상이면 벤젠고리까지 수소화 분해되었으므로 반응물 자체의 특성보다 촉매표면에서의 흡착이나 탈착과정이 생성물 결정의 주요 인자로 생각된다.

니켈과 텅스텐이 함께 담지된 촉매에서 이들 성분간에 상호작용이 있느냐 아니면 단순한 희석작용인가를 검토하기 위해 물비를 바꾸어 조제하여 소성한 Ni-W/SA-13 촉매의 Auger electron spectra (AES)를 조사하였다.

Fig. 8에 보인 것은 담지량의 합이 담체의 5wt%이며 담지 물비가 다른 촉매들의 Auger spectra로서, 담지 물비에 따라 electron energy가 달라지는 것을 볼 수 있다. Ni(LMM)의 electron energy는 Ni(5)/SA-13 촉매에서는 865 eV로, Ni-W(5:1)

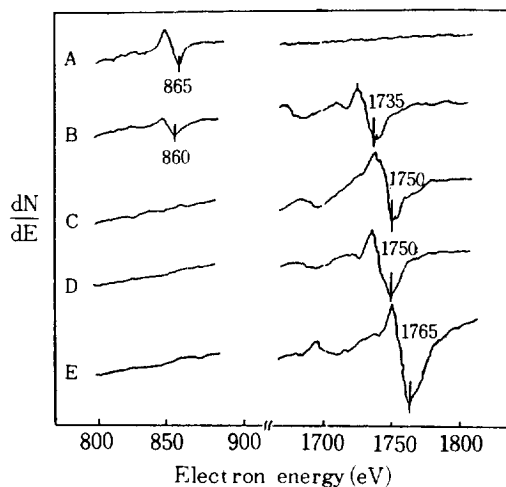


Fig. 8. Auger spectra of various Ni-W/SA-13 catalysts.

A. Ni(5)/SA-13, B. Ni-W(5:1)/SA-13, C. Ni-W(1:1)/SA-13, D. Ni-W(1:3)/SA-13, E. W(5)/SA-13.
recording condition: 10^{-7} torr, room temperature, $E_p=5$ kV, $V_{mod}=8$ eV, $V_{mult}=1.15$ kV

/SA-13 촉매에서는 860 eV로 관찰되었으며, 텅스텐의 담지 물비가 더 커지면 니켈에 관련된 피크가 관찰되지 않았다. W(MNN)의 electron energy는 W(5)/SA-13 촉매에서는 1765 eV이었으나 니켈의 담지 물비가 커지면 조금씩 감소하여 Ni-W(5:1)/SA-13에서는 1735 eV이었다. 담체성분인 Si, Al, O의 electron energy 역시 니켈이나 텅스텐의 담지로 달라졌다. 문헌에 보고된 NiO의 electron energy는 856.2 eV이나[17] 실리카-알루미나에 담지된 경우 electron energy가 증가되었으며 텅스텐의 담지로 이 값이 다시 감소하였다. 텅스텐의 담지 물비가 큰 촉매에서 니켈의 피크를 관찰하지 못한 것은 대부분의 니켈이 세공 내에 존재하거나 아니면 표면 농도가 아주 적기 때문으로 생각된다. WO_3 의 경우 W(MNN)의 electron energy는 1720 eV에서 관찰되었으나 Ni-W/SA-13 촉매에서는 1735-1765 eV 범위에서 관찰되었다. 니켈이나 텅스텐의 electron energy가 이들이 같이 담지됨으로 인해 달라진다는 사실은 이들간에 전자적인 상호작용이 있다는 것을 뜻한다.

텅스텐이 니켈과 함께 담지된 촉매에 대한 벤젠의 가역 흡착열을 Table 2에 정리하였다. 반응조

Table 2. The reversible adsorption heat of benzene on Ni-W/SA-13 catalyst.

Catalysts	Ni-W(5:1) SA-13	Ni-W(1:1) SA-13	Ni-W(1:3) SA-13	W(5)/ SA-13
Reversible Adsorption Heat(kcal/mol)	10.2	7.8	7.2	2.7

*Pretreated at 500°C for 3 hr in the hydrogen flow.

진과 동일하게 전처리하여 100~190°C에서 측정된 벤젠의 흡착열은 텅스텐의 함량이 많아질수록 감소되었다. 니켈만 담지된 촉매에서는 200°C 부근에서도 벤젠의 수소화 반응이 진행되고 탄소 석출이 심하여 흡착열 결정은 어려웠다. 비가역 흡착점을 차폐시키고 반응온도보다 낮은 온도에서 측정한 흡착열이긴 하나, 텅스텐의 함량이 많아지면 벤젠의 흡착열이 감소되어 AES 결과에서 보인 니켈과 텅스텐의 상호작용이 벤젠고리의 촉매에 대한 흡착강도를 낮추는 것으로 생각되어진다. 벤젠고리의 메탄으로의 수소화 분해반응은, 촉매에 강하게 흡착된 에틸벤젠이 활성화된 수소에 의해 벤젠고리까지 수소화되기 때문에 불 때, 텅스텐이 담지된 촉매에서 흡착강도의 약화는 메탄으로의 수소화 분해반응이 억제되는 근거로 제시될 수 있다. 따라서 첨가된 텅스텐은 니켈과 전자적 상호작용을 통하여 벤젠고리의 흡착을 약하게 하여 수소화 분해반응을 억제하고 이로 인해 수소화 알킬기 제거 반응에서 방향족 화합물의 수율을 증진시키는 첨가제의 기능을 가진 것으로 생각된다. 벤젠고리의 수소화 분해는 에틸벤젠의 흡착외에도 수소화 능에 관련되므로, 텅스텐이 담지된 촉매에서도 반응온도가 600°C로 더 높아지면 수소화 분해된 메탄이 관찰되는데 이는 반응온도 상승에 따른 활성의 증가에 의한 것으로 설명될 수 있다.

알킬벤젠의 알킬기 제거를 위한 수소화 촉매반응에서는 전하율 못지 않게 벤젠고리를 보존할 수 있도록 높은 선택성이 요구된다. 니켈만 담지된 촉매에서 활성은 높으나 450°C 이상에서는 벤젠고리까지 수소화 분해되어 메탄만 생성되었으나 텅스텐이 함

게 담지된 촉매에서는 벤젠고리의 흡착강도 조절로 550°C에서도 벤젠고리의 수소화 분해반응이 억제되어 방향족 화합물에 대한 선택성이 크게 향상되었다.

감 사

이 논문은 한국과학재단의 지원으로 이루어진 것으로 이에 사의를 표합니다.

REFERENCES

1. Asselin, G.F.: *Adv. Petro. Chem. & Refining*, **9**, 284 (1964).
2. Ballard, Jr., H.D.: *Adv. Petro. Chem. & Refining*, **10**, 219 (1965).
3. 서 곤: 화학과 공업의 진보, **24**, 194 (1984).
4. Haber, J. and Zienkiewicz, E.J.: *Appl. Catal.*, **10**, 267 (1984).
5. Grenoble, D.C.: *J. Catalysis*, **56**, 32 (1979).
6. Grenoble, D.C.: *ibid*, **56**, 40 (1979).
7. Grenoble, D.C.: *ibid*, **51**, 203 (1978).
8. Grenoble, D.C.: *ibid*, **51**, 212 (1978).
9. Covini, R., Fattore, V. and Giordano, N.: *J. Catalysis*, **7**, 126 (1967).
10. Beltrame, P., Carniti, P., Marongiu, P., Mura, L., Solinas, V. and Mori, S.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 379 (1981).
11. Greene, S.A. and Pust, H.: *J. Phys. Chem.*, **62**, 55 (1958).
12. Shneider, P. and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 762 (1968).
13. Ma, Y.H. and Mancel, C.: *AIChE J.*, **18**, 1148 (1972).
14. 문전수: 석사학위 논문, 전남대학교 (1985).
15. Ward, J.W.: *J. Catalysis*, **9**, 225, 396 (1967).
16. Meyers, B.L. and Mievile, R.L.: *Appl. Catal.*, **14**, 207 (1985).
17. Carlson, T.A., "Photoelectron and Auger Spectroscopy". Plenum Press (1975).