

톨루엔의 알킬화반응에서의 Y-제올라이트 촉매의 활성에 관한 연구

곽종운 · 고성운 · 이화영* · 성벽파정* · 이호인

서울대학교 공과대학 공업화학과

*서울대학교 공과대학 화학공학과

(1986년 3월 31일 접수, 1986년 6월 9일 채택)

A Study on the Activities of Y-Zeolite Catalysts in Alkylation of Toluene

Jong Woon Kwak, Seong-Oon Ko, Wha Young Lee*,
Buick Pajung Sung* and Ho-In Lee

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

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

(Received 31 March 1986; accepted 9 June 1986)

요 약

메탄올에 의한 톨루엔의 알킬화반응으로 자일렌을 생성하는 과정에서 Y-제올라이트 촉매의 활성변화에 관한 연구를 하였다. 실험은 고정상 촉매를 사용하여 연속적으로 수행하였으며, 반응물은 마이크로펌프를 이용하여 주입하였다. 생성된 전체 자일렌의 양은 반응시간이 지남에 따라 감소하였으나 p-자일렌의 선택성은 증가하였다. 활성저하속도를 줄이기 위하여 사용촉매를 수증기 및 강산으로 처리하였다. 수증기 및 강산처리한 촉매의 활성은 처리를 하지 않은 촉매에 비해서 증가하였으며, 활성저하속도도 줄어들었다. 자일렌 이성질체의 구성분포는 사용촉매의 Brönsted 산의 농도에 의존하였으며, 특히 강산으로 Y-제올라이트 촉매를 처리하였을 때, m-자일렌의 생성량이 증가하였다.

Abstract—The activities of Y-zeolite catalysts were studied in alkylation of toluene with methanol to produce xylene isomers. The experiments were carried out continuously over fixed bed catalysts and reactants were fed by a micropump. The amount of total xylene decreased with time-on-stream, while the selectivity of p-xylene increased. In order to reduce the deactivation rate, catalysts were treated with water vapor or strong acids. It has been found that the modified catalysts by treatment show higher activities and lower deactivation rate than the corresponding untreated catalysts. It has also been shown that the distribution of xylene isomers is dependent on the concentration of Brönsted acid of the catalysts employed. Moreover, the formation of m-xylene increased when the catalysts were treated with strong acids.

1. 서 론

톨루엔의 알킬화 촉매반응을 통한 자일렌의 합성 연구가 많은 연구진들에 의하여 진행되었다. 제올라이트 촉매를 중심으로 연구된, 톨루엔과 메탄올로부터 자일렌을 만드는 공정은 상업적으로 유용 가치가 있다는 것을 이미 밝힌 바 있다[1, 2].

지금까지 본 실험실에서는 여러가지 전이금속을 Y-제올라이트 촉매에 이온교환시켜서 그들의 물리적 성질과 촉매의 활성과의 관계, 조촉매가 촉매활성에 미치는 영향등을 정량적으로 연구한 바 있다[3, 4]. 또한 최근에 고체산 촉매반응에 유효한 촉매로써 관심이 기울여지고 있는 헥세로폴리산을 수용액상에서 담지시킨 촉매를 사용하여 톨루엔의 알킬화반응에 어떠한 활성이 나타나는가를 연구하였다.

이들의 연구결과를 보면, 여러가지 전이 금속이 치환된 Y-제올라이트 중 그들의 활성크기는 치환된 양이온의 이온반경과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었으며, 초기활성이 클수록 촉매의 비활성화가 상대적으로 급히 이루어짐을 보였다. 또한 열역학적 평형상태에서 p-자일렌의 함유량이 약 24% 인데 반하여 이들의 실험에서는 이보다 훨씬 큰 값을 보여주었다.

지금까지 여러 연구진들에 의하여 진행된 실험을 통하여 몇가지 문제점을 지적해 보면, 반응이 진행됨에 따라 비활성화로 인하여 촉매의 활성이 크게 떨어진다는 것과, 또 이론적으로 m-자일렌이 거의 생성이 되지 않아야 하나 이성질화 반응으로 말미암아 m-자일렌이 상당량 생성되어 p-자일렌의 선택성이 떨어진다는 것이다. 따라서 본 연구에서는 반응이 진행됨에 따라 나타나는 촉매의 비활성화와 더불어 자일렌 이성질체의 수율과 분포가 어떻게 변하는지를 연구하였다. 이 외에 톨루엔/메탄올의 물비가 촉매활성에 미치는 영향과 반응시간에 따라 촉매의 표면적이 어떻게 정량적으로 변하는가를 검토하였다. 촉매의 활성을 높이기 위하여 반응전에 사용촉매를 수증기 및 강산처리를 하여 촉매특성을 알아 보았으며, B 산의 산도크기에 따라 p-자일렌에 대한 선택성을 아울러 조사하였다. 또한 사용촉매의 물성을 알아보기 위하여 몇몇 분석기기로써 반응전후의 물성변화를 분석하여 촉매활성과의 상관관계를 분석하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 촉매는 Y-제올라이트 촉매로써 상업적으로 시판되는 NaY형(Strem Chemicals, Inc.) 촉매를 전이금속과 이온교환시켜 사용하였다. 비교적 이온반경이 작은 Fe^{3+} 과 Mn^{2+} 를 Na^+ 와 이온교환시켜 MY(M: Fe, Mn)형 촉매형태로 만들어 본 실험에 임하였다. 이들의 촉매제조는 관습적인 방법에 따라서 질산염을 물에 녹인 다음, 수일 동안 반복, 교반과 함께 이온교환시켜 제조하였으며, 금속담지량의 분석은 AA 분석(YANACO, Model No. AA-780)을 통하여 알 수 있었다. FeY 경우 70.6%, MnY 경우 50.6%가 이온교환되었음을 분석을 통해 알 수 있었으며, 촉매의 표면적 측정은 BET 장치인 Quantasorb M을 이용하여 분석하였다.

실험장치는 연속식 flow system을 사용하였으며, 반응물은 마이크로순환펌프를 이용하여 반응관으로 주입시켰으며, 이때 운반기체로는 질소를 사용하였고 질소의 유입속도는 40 cc/min로써 유량계로 조절하면서 불어 넣었다. 반응관의 재료는 스테인레스 스틸로써 직경 1/2인치, 길이 30 cm의 반응관을 사용하였으며, 매 실험 촉매사용량은 원통형 pellet ($\phi 1/8" \times 3 \sim 5$ mm) 1g이었다. 사용촉매의 활성을 높이기 위하여 반응전에 450°C에서 질소유입하에 (40 cc/min) 3시간 활성화시켜 주었으며, 톨루엔과 메탄올의 물비는 원하는 물비로 섞어서 마이크로펌프에 의하여 반응관에 주입하였으며 생성물의 분석은 가스크로마토그래프(Packard, Model 438)에 의하여 주기적으로 gas syringe로 뽑아 분석하였다. 그리고 본 실험에 있어서 모든 반응조건은 반응온도 350°C, LWHSV 2.11 g-feed/hr/g-cat, 톨루엔/메탄올의 물비는 1이었다[3].

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 활성변화

FeY 촉매를 사용하여 반응시간에 따른 자일렌 이성질체의 수율과 그들의 구성분포를 각각 Fig. 1에 나타내었다. 자일렌의 수율은 반응이 진행됨에 따라 일정시간 증가한 후, 반응시간 4.5시간에서 최대의 값을 나타내다가 감소하고 있다.

Ward[5]의 실험에 의하면, Y-제올라이트 촉매

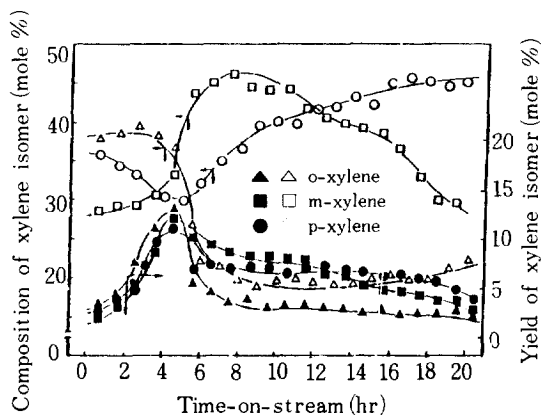
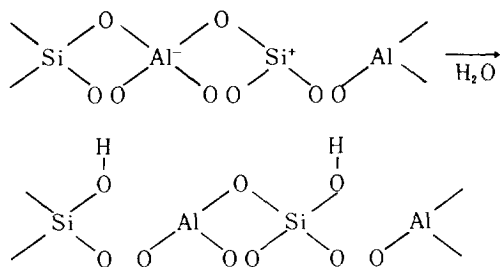


Fig. 1. Composition and yield of xylene isomers vs. time-on-stream on FeY-zeolite catalyst.

에 물 한 분자가 첨가됨으로써 L 산이 B 산으로 바뀐다는 것을 발표한 바 있다. 그의 이론에 의하면 다음 그림처럼,



물 한 분자가 첨가됨으로써 B 산이 생성된다는 것이다. 여기서 H_2O 는 다음식 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$ 에 의해서 생성되는 것인데 $:\text{OH}^-$ 는 Lewis 산으로 작용하고 있는 Si^+ 와 작용하여 B 산점을 형성하고, H^+ 는 인접해 있는 O와 작용하여 다른 하나의 B 산점을 형성한다. 이러한 현상으로 말미암아 반응초기에는 촉매의 활성이 비교적 작으나, 반응시간이 경과함에 따라 B 산점 증가와 더불어 어느 한계까지는 계속 활성증가를 보이다가, 반응진행에 의한 탄소질형성에 따른 활성감소 효과가 B 산으로의 전환에 따른 활성증가 효과를 능가하게 되어 촉매의 활성이 감소되는 것으로 추정된다. 활성의 감소경향이 처음에는 급격하다가 완만하게 되는 것은, diffusion control에 의하여 light coke는 운반기체인 질소에 의하여 일부 제거되는 효과[6]와 탄소질이 어느정도 형성되면 그 이상 잘 축적되지 않는

평형상태로 도달하는 현상으로 설명할 수 있을 것이다.

반응초기에는 전체 전환율과 전체 자일렌의 수율이 비슷한 값을 지나 반응시간이 경과할수록 격차를 보이는 것은 탄소질에 의해 활성화되는 cracking반응같은 부반응이 일어났기 때문으로 사료된다[7].

또한 Fig. 1에서 반응시간에 따른 생성된 자일렌 이성질체들의 조성을 살펴보면, o-자일렌과 p-자일렌의 조성이 반응 초기에는 거의 비슷한 값을 유지하다가 반응시간 4.5 시간이 지나면서부터 급격한 격차를 보이고 있다. 이는 아마도 촉매에 탄소질이 형성됨으로써 세공의 크기가 일부 조절되어 kinetic diameter가 가장 작은 p-자일렌이 선택적으로 세공을 빠져나오기 쉽기 때문에 상대적으로 p-자일렌의 함량이 많은 것으로 생각된다. o-자일렌 조성이 바로 앞에서 언급한 것처럼 p-자일렌의 조성변화에 의하여 한번 급격한 감소를 갖는 것이 외에는 거의 일정한 값을 유지하고 있는 것으로 보아 B 산에 의한 이성질화 영향을 o-자일렌이 p-자일렌에 비하여 적게 받는다는 것을 알 수 있다.

반응초기에는 p-자일렌의 함량이 점점 떨어지고 m-자일렌이 증가하는 것은 B 산에 의하여 m-자일렌으로의 이성질화 반응이 일어났기 때문으로 해석할 수 있다. 이것은 McCauley와 Lien[8]이 밝힌 이성질화 반응으로 설명된다. 이들에 의하면 자일렌의 이성질화 반응은 B 산에 의하여 촉진된다고 밝혔는데, 먼저 양성자가 알킬기에 붙어있는 탄소고리에 가역적으로 붙어서 σ 결합을 형성하고, 그 다음에 intramolecular 1,2 shift가 일어나면서 벤젠고리에 붙어있는 양성자가 떨어져 나간다는 것이다. 1,3 shift는 기하학적으로 일어나기가 어렵다고 이들은 밝히고 있다. 이상을 근거로 볼 때, 반응초기에는 B 산의 농도가 클 것이므로 이성질화 반응이 크게 일어날 것으로 추측된다.

반응 후 4.5 시간이 지나면서부터 p-자일렌의 조성은 계속 완만하게 증가하는 반면, m-자일렌은 다소 증가하다가 서서히 감소하고 있다. 이도 역시 탄소질 형성에 의한 세공크기의 변화로 인한 p-자일렌의 선택성증가로 설명이 가능할 것이다.

열역학적 평형상태에서 자일렌 혼합물의 구성을 보면, 본 실험의 반응온도에서 m-자일렌이 가장 많

고 *o*-와 *p*-자일렌은 거의 유사한 조성을 갖는다. 본 실험의 결과를 볼 때, 열역학적 조성과는 완전히 다른 조성을 갖는 것을 알 수 있으며, B산의 농도가 큰 반응초기에는 전체 전환율 뿐만 아니라 이성질화 반응도 잘 일어남을 알 수가 있다. 따라서 *p*-자일렌의 선택성을 높이기 위해서는 적당한 크기의 B산 농도가 필요하며, 또 비활성화가 일어날수록 *p*-자일렌의 선택성이 점차적으로 증가함을 알 수 있었다.

3-2. 톨루엔/메탄올의 물비와 촉매의 표면적 이 활성에 미치는 영향

MnY 촉매를 사용하여 톨루엔/메탄올의 물비가 비활성화 속도에 어떠한 영향을 미치는가를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 암시해주는 것처럼 초기 수율은 톨루엔/메탄올의 물비가 1일 때가 높다. 그러나 반응후 약 1시간이 지나면서부터 미소한 차이로써 물비가 2일 때가 활성이 큼을 알 수 있다. 그 격차는 반응시간이 경과할수록 커지는데, 이것은 아마도 메탄올이 제올라이트 촉매상에서 분해 반응이 잘 일어나기 때문으로 예측된다[8]. 즉, 동일한 톨루엔에 비하여 메탄올이 많은 경우가 그림에서 보는 것처럼 활성 저하속도가 큰 결로 미루어 메탄올이 탄소질 형성에 큰 영향을 주는 것으로 생각된다. 따라서 톨루엔에 비하여 메탄올의 양을

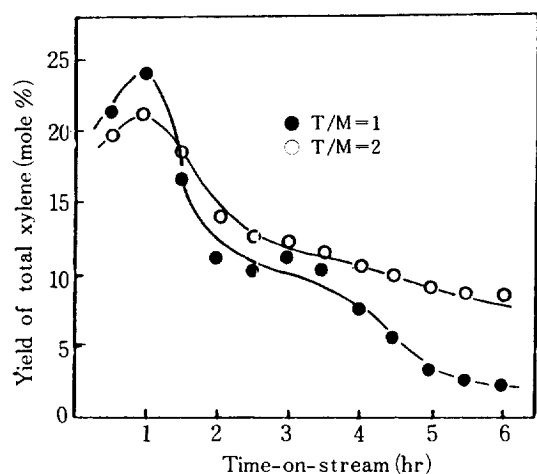


Fig. 2. Effect of mole ratio of toluene to methanol on the yield of total xylene on Mn-Y-zeolite catalyst with time-on-stream.

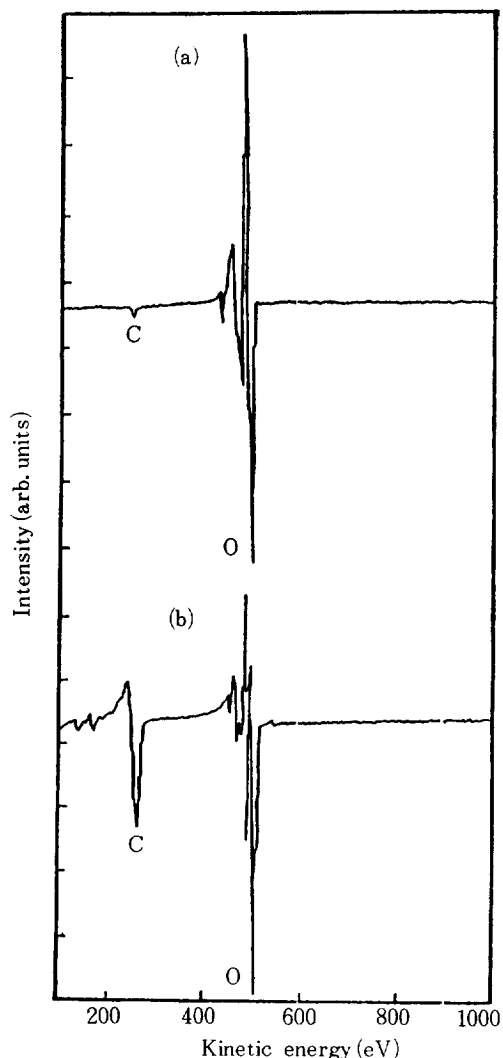


Fig. 3. AES spectra of MnY-zeolite catalyst (a) before and (b) after reaction.

적게 할수록 촉매의 활성저하속도가 다소간 줄어들 것으로 예상된다.

탄소질의 형성과 탄소질의 종류를 규명하기 위하여 사용촉매를 AES (Perkin-Elmer, PHI 558)로 분석하였다. 반응 전후의 MnY 촉매를 분석한 결과가 Fig. 3에 보여진다. 반응전의 결과를 보면 탄소질에 해당되는 피크가 272 eV에서 미소하게 나타나는 반면 (Fig. 3(a)), 6시간 반응후의 결과를 보면 아주 크게 나타난다 (Fig. 3(b)). 이로써 반응이 진행되는 동안 탄소질이 형성되고 있음을 간접적으로 알 수 있다. 반응시킴기 전의 촉매가 극소의 탄소 피

크를 나타내는 것은 공기중의 CO_2 나 CO 같은 탄소 화합물이 흡착되었기 때문으로 추측된다. 또한 형성된 탄소질이 carbide 형태라면 피크모양이 아래위로 대칭형태를 이룰 것이나, 아랫쪽으로 치우친 것으로 보아, 본 실험실에서 형성된 탄소질은 graphite 형태로 생각된다.

또한, 촉매의 활성화와 상응하는 촉매의 표면적의 상관관계를 반응시간의 함수로 Fig. 4에 나타내었다. 그림에 나타나 있는 것처럼 새로운 촉매가 약 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가지고 있는데 반해, 반응 6시간 후에는 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 감소되었음을 알 수 있다. 이것은 주로 소결현상내지는 촉매세공이 탄소질 형성으로 막히었기 때문일 것이다. 반응후 약 2시간까지는 거의 직선적인 형태로 촉매의 표면적이 급격히 변화하고 있는데, 이것은 아마도 비교적 크기가 작은 세공들이 반응도중에 생기는 탄소질에 의하여 세공입구가 막히기 때문으로 생각된다.

한편, 촉매의 표면적이 줄어드는 속도에 비해서 촉매의 활성화이 줄어드는 속도가 훨씬 큼을 알 수 있다. 이 결과로부터, 톨루엔의 분자크기로 인하여 본 반응의 활성점은 주로 제올라이트의 super cage 내에 존재함을 알 수 있다. 즉, 제올라이트에는 super cage와 small cage (sodalite 내의)가 존재하는데, 이 small cage 내에서는 반응물 분자크기의 제한으로 인하여 대부분의 분자들이 들어가서 반응을 할 수 없기 때문에 탄소질 형성에 따른 활성점의 감소

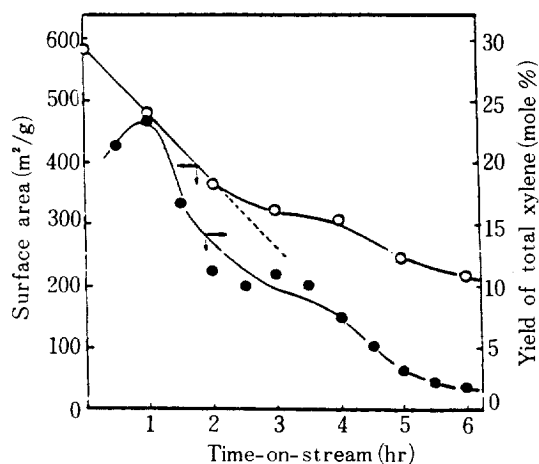


Fig. 4. Relation between surface area and activity of MnY-zeolite catalyst with time-on-stream.

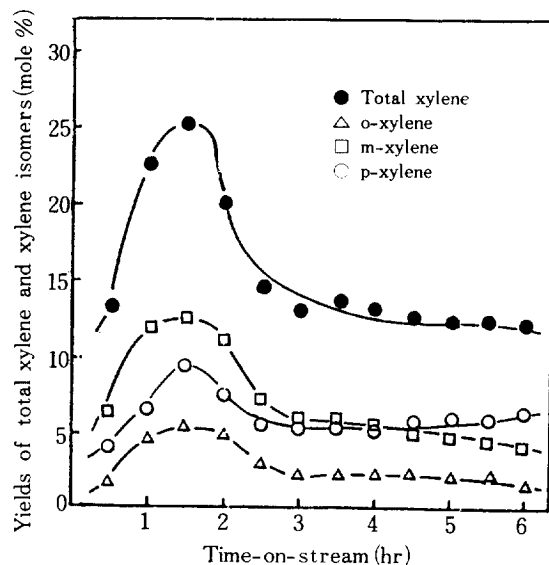


Fig. 5. Effect of pretreatment with water at 500°C for 1 hr. on yields of total xylene isomers on MnY-zeolite catalyst.

는 super cage에만 의존하는 반면, 표면적 측정에서는 small cage도 관여하므로(표면적 측정시 사용한 N_2 분자의 크기가 작기 때문에) 촉매의 활성화감소 속도가 표면적이 줄어드는 속도보다 상대적으로 급격하게 나타나는 것으로 생각된다. 이외에, 결과로부터 유추할 수 있는 것은, 이웃해 있는 두개 이상의 활성점이 동시에 반응에 참여하여 반응을 종결시킬 것이라는 것을 완전히 배제하기는 힘들 것 같다.

3 - 3. 수증기 처리한 MnY 촉매의 활성화

수증기처리한 MnY 촉매의 활성을 Fig. 5에 나타내었다. 처리과정은 우선, MnY 촉매를 반응관에 충전시키고, 500°C 에서 1시간 동안 수증기처리시킨 다음, 운반기체인 질소로 실험관에 있는 조건과 동일한 조건으로 다시 활성화시켜 실험에 사용하였다. 이때 물에 대한 LHSV는 반응물과 동일하게 $2.11 \text{ g-feed/hr/g-cat}$ 이었다. Fig. 2의 수증기처리하지 않은 MnY 촉매에 비해($T/M=1$ 과 비교해 볼 때), 활성화저하속도가 상당히 줄어들었음을 알 수 있다. 여기서 활성화저하속도가 감소한 것은 수증기처리를 했을 때, 촉매의 강산점이 제거됨과(10, 11) 동시에 L 산점이 B 산점으로 바뀌기(5) 때문으로

해석할 수 있다. 즉, Y-제올라이트 경우, 약산점과 강산점이 공존하는데 수증기처리가 됨으로써 Al 이 제거되면서 강산점이 줄어들고 동시에 앞의 3-1에서 언급한 바와 같이 L 산점으로부터 B 산점이 생성됨에 그 원인이 있다. 제올라이트에 관한 L 산점과 B 산점의 온도에 따른 정량적인 연구는 이미 밝혀져 있다[12].

한편 o-자일렌의 곡선은, 수증기처리하지 않은 촉매와 유사한 경향을 나타내고 있으며[13], 반응이 진행됨에 따라 수증기처리 하지 않은 촉매의 경우에는 자일렌 이성질체간에 큰 격차없이 비슷한 함량으로 수율이 감소되는 반면, 수증기를 처리했을 때를 보면, p-, m- 자일렌과 o- 자일렌의 생성량의 격차가 큼을 알 수 있는데, 이로 미루어 보건데 o- 자일렌의 생성은 강한 B 산점에는 큰 영향을 받지 않음을 추측할 수 있다.

순수한 촉매의 경우 반응이 약 1 시간 경과한 후 최고수율을 보이는 반면(Fig. 2), 수증기 처리를 했을 때는 그보다 약 30분 뒤에 최고수율을 보이는데(Fig. 5), 이는 수증기처리를 했을 때 강산점의 제거로 인한 탄소질의 형성속도가 수증기처리 하지 않은 순수한 촉매 MnY보다 상대적으로 느리기 때문으로 해석할 수가 있다. 즉, 이 결과로 인하여 수증기 처리를 했을 때에 L 산점이 B 산점으로 바뀌는 효과가 더 오래 지속되기 때문에 Fig. 5에서 처럼 최고수율이 약 30분 정도 늦게 나타나고 있는 것으로 생각된다.

3-4. 산처리한 MnY촉매의 활성

염산으로 산처리한 촉매의 반응 시간에 따른 활성 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 산처리는 500°C에서 1 시간 동안 10N의 염산용액으로 하였으며, 이때의 LWSHV는 반응물 주입 때와 동일하게 2.11 g-feed/hr/g-cat 이었다. 앞서 수증기 처리한 촉매보다도 더 활성저하속도가 감소되었음을 알 수 있다. Fig. 5와는 달리 특이하게 나타나는 현상은 m- 자일렌이 상당량 생성되는 것이다. 반응 진행 동안, 반응시간에 따른 m- 자일렌의 양이 거의 일정한 값을 나타내고 있으며 자일렌 이성질체의 구성 분포 역시 수증기처리한 촉매와 산처리한 촉매와는 현저히 다를 수 있다. 이 결과로부터 강산 처리효과는 본 반응에 있어서 전체 자일렌의 수율을 증가

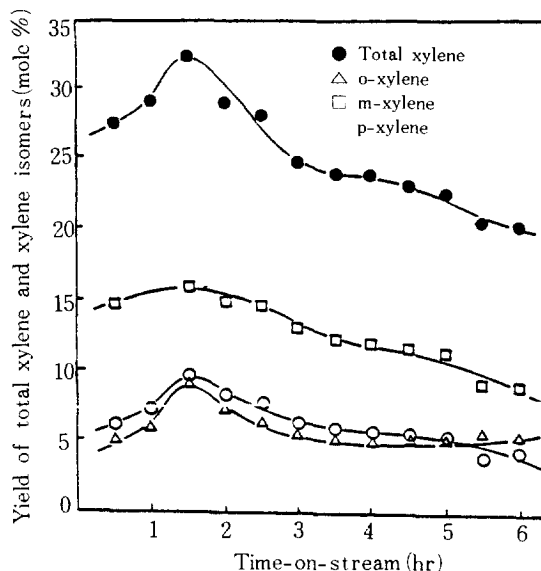
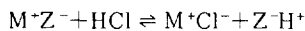


Fig. 6. Effect of pretreatment with acid(10 N HCl) at 500°C for 1 hr. on yields of total xylene and xylene isomers on MnY-zeolite catalyst.

시킬 뿐만아니라 부차적으로 생성된 자일렌을 이성질화반응시키는 것을 알 수 있다. 즉, 이성질화반응은 B 산에 의해 촉진됨을 알 수 있다.

촉매를 산처리할 때 수율이 증가하는 동시에 활성저하속도가 감소하는 현상은 다음 사실로써 설명이 가능하다. 즉, 아래에 보이는 것처럼 촉매내의 금속이온 M^+ 가 산으로부터 제공되는 H^+ 와의 치환에 의하여 $Z-H^+$ 형태로 되어 B 산점의 증가를 가져오기 때문으로 생각된다[14].



활성저하속도가 감소하는 또 하나의 원인으로 산처리에 의한 강산점의 일부 제거를 배제할 수 없다. 또한, 액상이 아니라 기상에서 촉매를 강산처리했기 때문에 그 가능성이 희박하나 강산처리를 할 경우 dealumination 현상이 일어나 Si/Al의 비율값이 증가하여 이것이 B 산의 증가를 가져오는 효과[15]도 배제할 수는 없을 것으로 보인다.

3-5. p-자일렌의 선택성

Fig. 7에 처리하지 않은 순수한 MnY와 수증기처리한 MnY, 그리고 산처리한 MnY 촉매에 대하여 반응시간에 따른 p-자일렌의 조성변화를 각각 나타

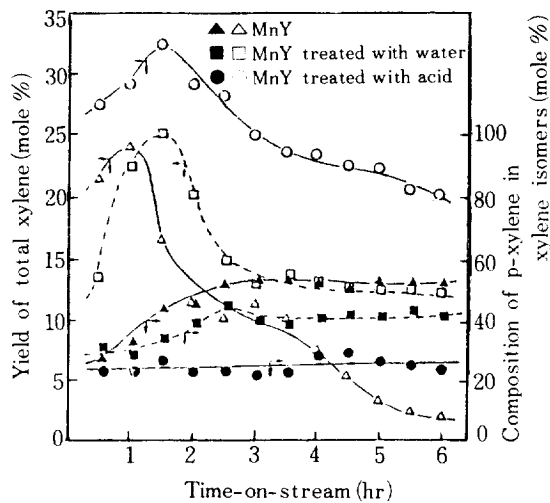


Fig. 7. Yield of total xylene and composition of p-xylene vs. time-on-stream on various MnY-zeolite catalysts.

내었다. 그림에서 점선으로 표시한 것은 수증기로 처리한 촉매에 해당되며, 이는 순수한 MnY 촉매와 산처리한 MnY 촉매와의 거의 중간값을 나타내고 있다. 아무 처리하지 않은 순수한 MnY 촉매의 경우, 반응시간이 약 3 시간 경과할 때쯤 p-자일렌의 선택성은 약 55%로써 최적을 보이고 있다. 이것은 열적 평형치(약 24%)보다는 월등히 큰 값이나 그때의 전체자일렌 생성수율이 약 10% 이하로 이미 떨어진 상태이므로 상업적으로는 고려의 대상이 안된다 하겠다. p-자일렌의 선택성은, 반응초기에는 서로 비슷하나 반응이 진행될수록 순수한 MnY 촉매와 산처리한 촉매와의 격차가 점점 커지다가 반응후 약 3 시간이 지나면서 거의 일정한 값을 나타내는데, 이로써 알 수 있는 것은 B 산의 농도에 따라 p-자일렌의 분포가 달라짐을 알 수 있으며, 이는 B 산점에 의한 이성질화반응으로 설명할 수 있다. 즉, 앞에서 언급한대로 B 산점의 농도가 어느 한계값 이상에서 이성질화반응이 활발히 일어나기 때문에 B 산점의 농도가 제일 큰 경우인 산처리촉매에서는 반응 6 시간까지 한계농도 이상의 B 산점 농도를 유지함으로써 m-자일렌으로의 이성질화반응이 활발히 일어나는 반면, B 산점의 농도가 제일 작은 순수한 MnY 촉매에서는 탄소질 형성에 의하여 B 산점의 농도가 줄어들어 반응시간 3 시간 후에

는 한계농도 이하의 B 산점 농도로 인하여 이성질화반응이 거의 안 일어나기 때문에, 높은 p-자일렌의 선택성을 보이는 것으로 보인다. 수증기 처리의 경우에는 위 두 경우의 중간성질을 띄고 있음을 볼 수 있다. 앞서서도 언급했듯이 본 실험의 결과를 유추해 볼 때, o-자일렌은 B 산의 농도 및 강도에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 따라서 m-자일렌의 대부분은 p-자일렌으로부터 기인하여 생성된 것으로 볼 수 있다. 그리고 steric hindrance에 의해서 o-자일렌보다는 p-자일렌이 더 압도적으로 많이 생성될 것이나 이성질화반응이 거의 동시에 일어나기 때문에 p-자일렌의 생성량을 높이기 위하여는 크지도 작지도 않은 적당한 B 산점의 농도가 필요함을 알 수 있다. Fig. 8에서는 이성질화반응이 반응시간에 따라 어떻게 나타나는지 알아보기 위하여 반응시간의 함수로써 m-자일렌의 조성을 알아 보았다. 그림에서 보는 것처럼 전체자일렌의 최적 선택성을 얻어내는 데는 적당한 농도의 B 산이 필요할 것으로 생각된다. 그러나 B 산이 작다할지라도 m-자일렌이 열적으로 가장 안정하기 때문에 m-자일렌의 생성은 저지할 수 없을 것으로 보인다.

각 촉매에 대해서 반응초기와 6 시간 반응시킨 후의 자일렌 이성질체의 조성을 Table 1에 실었다. Table 1에서 보는 것처럼 o-자일렌은 B 산의 농도에 가장 작은 영향을 받으며, 반응 6 시간 후의 p-

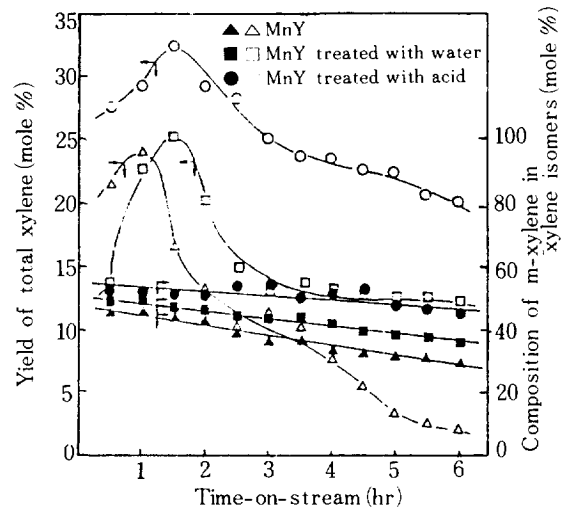


Fig. 8. Yield of total xylene and composition of m-xylene vs. time-on-stream on various MnY-zeolite catalysts.

Table 1. Comparison of composition in the product of xylene over various MnY-zeolite catalysts.

Catalyst	Composition (mole %)					
	o-xylene		m-xylene		p-xylene	
	I	F	I	F	I	F
MnY-zeolite (not treated)	22.2	25.4	47.7	32.5	30.1	42.1
MnY-zeolite (treated w/water)	17.8	24.1	48.8	35.4	33.4	39.5
MnY-zeolite (treated w/acid)	25.4	21.6	54.0	53.0	20.6	25.4
Thermodynamic equilibrium [16]	24.5		51.0		24.5	

I : Initial composition (after 0.5 hr. reacted)

F : Final composition (after 6 hrs. reacted)

자일렌 조성이 열적 평형상태의 값보다 훨씬 크고, m-자일렌의 조성은 강산처리되었을 때 열역학적 조성과 유사한 값을 나타내고 있다.

4. 결 론

1. 자일렌 이성질체의 구성분포는 B 산의 양에 따라 달랐으며, B 산의 농도가 클수록 m-자일렌의 양이 많아졌으며, o-자일렌의 구성분포는 B 산에 큰 영향을 받지 않았다.

2. 수증기처리 및 강산처리를 했을 때, 순수 Mn-Y 촉매에 비해 활성저하속도가 감소하면서 전체 전환율 및 자일렌 이성질체의 수율이 증가되었으며, 특히 강산처리가 되었을 때 m-자일렌이 압도적으로 많이 생성되었다.

3. 톨루엔에 비해 메탄올의 양이 적을 때, 비활성화속도가 줄어들었으며 메탄올이 촉매의 비활성화에 큰 영향을 주었다.

4. p-자일렌의 선택성의 크기는 적당한 크기의 B 산이 필요하며, 자일렌 이성질체 중 p-자일렌의 조성은 MnY 촉매 경우 최고 약 55%이었다.

5. 촉매의 표면적이 반응시간에 따라 줄어드는 속도에 비해서 촉매의 활성이 떨어지는 속도가 상

대적으로 크게 나타났다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원하여 준 주식회사 유공에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Kaeding, W.W., Chu, C., Young, L.B., Weinstein, B. and Butter, S.A.: *J. Catal.*, **67**, 159 (1981).
2. Yashima, T., Ahmad, H., Yamazaki, K., Katsuta, M. and Hara, N.: *J. Catal.*, **16**, 173 (1970).
3. Kwak, J.W. and Lee, H.-I.: *J. KICChE*, **22**, 173 (1984).
4. Hwang, C.Y., Kwak, J.W., Lee, W.Y. and Lee, H.-I.: *Korean J. Chem. Eng.*, **3**, 31 (1986).
5. Ward, J.W.: *J. Catal.*, **11**, 368 (1967).
6. Bilbao, J., Romero, A. and Arandes, J.M.: *Chem. Engrg. Sci.*, **38**, 1356 (1983).
7. Sohng, K.-H. and Lee, H.-I.: *J. KICChE*, **22**, 189 (1984).
8. McCauley, D.A. and Lien, A.P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6426 (1952).
9. Okuhara, T., Kasai, A., Hayakawa, N., Yoneda, Y. and Misono, M.: *J. Catal.*, **83**, 121 (1983).
10. Ha, B.H., Guidot, J. and Barthomeuf, D.: *J.C.S. Faraday*, **75**, 1245 (1979).
11. Ha, B.H. and Barthomeuf, D.: *J.C.S. Faraday*, **75**, 2366 (1979).
12. Ward, J.W.: *J. Catal.*, **9**, 231 (1967).
13. Kwak, J.W. and Lee, H.-I.: to be submitted.
14. Yashima, J. and Hara, N.: *J. Catal.*, **17**, 155 (1969).
15. Kiovsky, J.R., Goyette, W.J. and Notermann T.M.: *J. Catal.*, **52**, 25 (1978).
16. Taylor, W.J., Wagman, D.D., Williams, M.G., Ditzer, K.S. and Rossini, R.D.: *J. Res. Nat. Bur.*, **37**, 95 (1946).