

IR 및 TPD기법을 이용한 불균일계 촉매의 특성연구

이민재 · 남석우 · 이화영 · 이현구 · 성벽파정

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1986년 8월 1일 접수, 1986년 10월 28일 채택)

A Study on the Characteristics of Heterogeneous Catalysts by IR and TPD

Min Jae Lee, Suk Woo Nam, Wha Young Lee,
Hyun-Ku Rhee and Byuk Pajung Sung

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151, Korea
(Received 1 August 1986; accepted 28 October 1986)

요 약

모더나이트를 전이금속으로 이온교환하거나 수증기처리하여 산의 특성을 변화시키고 헤테로폴리산의 중심원자와 배위원자를 바꿈으로써 산특성을 변화시켰으며 ZSM-5를 여러가지 방법으로 제조하였다. 이들 촉매들에 암모니아 또는 피리딘을 흡착시킨 다음 TPD와 IR 분석법에 의해 산의 종류 및 산점의 세기를 측정하였다. 촉매들의 산특성과 반응성간의 관계는 크실렌의 액상 이성화 반응, n-Butene의 이성화 반응, 톨루엔의 불균등화 반응 및 메탄올의 탄화수소로의 전화반응과 관련지어 해석하였다. 승온탈착실험 결과 모더나이트와 ZSM-5는 두개의 산점 즉 약산과 강산이 존재함을 확인하였으며 IR 실험결과 이들에는 Lewis 산과 Brönsted 산이 있음을 알았고 헤테로폴리산에는 Brönsted 산만이 존재함을 알았다. 크실렌의 이성화 반응 및 톨루엔의 불균등화 반응에서 강산이 생성물 선택성에 중요한 역할을 하며 탄소침적의 원인이 됨을 밝혔고 n-Butene의 이성화반응은 주로 약산에 의해 이루어짐을 밝혔다.

Abstract—Modified H-Mordenites, ZSM-5, and heteropoly acids were prepared and subjected to reaction studies to gain an insight into their acid roles on the reactions. Modification steps for mordenites include steam-treatment and ion-exchange with transition metals.

Acid properties of the catalysts were investigated by the temperature programmed desorption of ammonia and pyridine and infrared spectra of pyridine adsorbed on the catalysts. TPD experiments showed that there were two kinds of active sites—weak and strong—on mordenite and ZSM-5 surfaces. IR experiments revealed that there were Lewis and Brönsted acids on mordenites and ZSM-5, while there was only Brönsted acid on heteropoly acids.

It was found that strong acids were responsible for the carbon deposits on the catalyst surface. It was also observed that strong acid played an important role on the product selectivity for the xylene isomerization and toluene disproportionation, while weak acids were active for isomerization of n-butene and methanol conversion to dimethyl ether.

1. 서 론

불균일계 촉매상에서 일어나는 촉매반응을 이해하고 해석하기 위해서는 촉매표면의 특성을 조사하고 반응성과의 관계를 규명하는 것이 중요하다. 표면특성에는 구조적 특성과 흡·탈착 특성 등이 있으며 이를 분석하는 방법에는 여러가지가 있겠으나 본 연구에서는 연구실에서 가장 보편적으로 이용할 수 있는 IR분석법과 TPD법을 이용하여 고체산촉매 특히 Zeolite계통인 Mordenite와 ZSM-5촉매 및 헤테로폴리산촉매의 산특성과 반응성간의 관계를 연구하였다. 고체산에는 Lewis 산과 Brönsted 산이 있으며 Zeolite의 종류와 변형방법에 따라 산량과 산강도가 다르며 이에 따라 반응성도 달라진다(1, 2). 산도를 측정하는 방법에는 적정법(3, 4), IR법(5~11), TPD법(12, 13) 등이 있으며 TPD법은 산량이나 산강도를 상대적으로 알 수 있는 반면 IR법은 여기에서 Lewis 산과 Brönsted 산을 구별할 수 있는 이점이 있다.

고체산촉매의 산특성이 반응에 미치는 영향을 보기 위해서 n-Butene의 이성화 반응, 메탄올로부터의 탄화수소 전화반응, 톨루엔의 불균등화 반응 및 크실렌의 액상 이성화반응에 대해 고찰하였다.

2. 촉매의 제조

2-1. 모더나이트촉매의 변환

모더나이트는 Norton사 제품인 Zeolon 900으로 이미 발표한 논문(14)에 따라 변환하였다. 금속이온의 함량은 원자흡광광도계로 분석하였으며 HM(H-Mordenite)의 산도를 조절하기 위하여 Freon으로 처리하였다

2-2. ZSM-5 촉매(15-20)

ZSM-5촉매를 반응온도, 반응물 조성, pH 및 결정성장시간 등을 조절하면서 제조하였다. 제조된 Na-ZSM-5촉매를 H-ZSM-5로 하기 위하여 모더나이트에서와 마찬가지로 방법으로 NH_4Cl 용액으로 이온교환하고 이를 500°C 에서 건조공기를 통과시키면서 소성하여 H-ZSM-5촉매를 제조하였다.

2-3. 헤테로폴리산촉매

문헌에 나와 있는 방법들에 의하여(21-24) 12-

몰리브도인산, 12- 텅그스토인산 및 12- 텅그스토실리콘산을 각각 제조하였다.

3. 촉매의 열특성

모더나이트나 ZSM-5와 같은 제올라이트계 촉매는 처음 합성상태에서는 Na염이며 이를 암모늄염으로 이온교환하면 NH_4 염 상태로 있고 가열하면 NH_3 가 떨어져 나가면서 Brönsted산을 형성하며 그 이상 가열하면 hydroxyl 기가 떨어져 나가면서 Lewis 산을 생성한다(26-27). 따라서 B 산 형성을 위한 소성온도를 결정하고 촉매의 특성을 보유하기까지의 특성을 알기 위해서는 열분석을 할 필요가 있다.

NH_4M 과 NH_4FeM -28.7을 열분석한 결과는 촉매의 소성온도를 500°C 이상으로 하는 것이 타당함을 알았다.

Fig. 1은 ZSM-5촉매를 열분석한 결과인데 수분이 서서히 탈착하는 흡열과정을 볼 수 있으며 340°C 이상에서 ZSM-5 세공속에 남아 있던 유기물인 Tetrapropyl-ammonium hydroxide(TPAH)가 탈착하는 크고 작은 흡열피크를 볼 수 있다. 두개의 탈착피크는 ZSM-5 결정속에 있는 크기가 다른 두개의 channel에서 TPAH가 탈착하는데에서 생기는 것으로 생각되며 340°C 근처에서 온도가 상승된 것

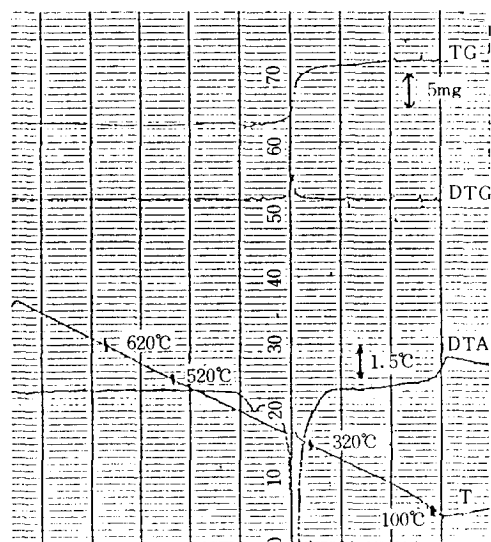


Fig. 1. Thermal analysis for Na-ZSM-5.

을 볼 수 있는데 이는 공기중에 방출된 TPAH가 연소해서 생기는 것으로 해석된다.

4. XRD 및 SEM

Fig. 2는 실험실에서 제조한 ZSM-5 촉매의 XRD Pattern과 SEM 사진이다. XRD Pattern을 보면 $7 \sim 8^\circ$ 및 22° 근방에 특성치를 나타내고 있어 제조된 촉매가 ZSM-5임을 보여주고 있다.

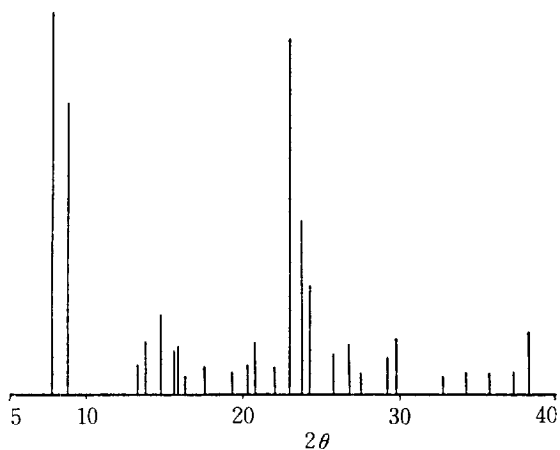


Fig. 2. Scanning electron micrograph and XRD pattern of ZSM-5 prepared at SNU laboratory.

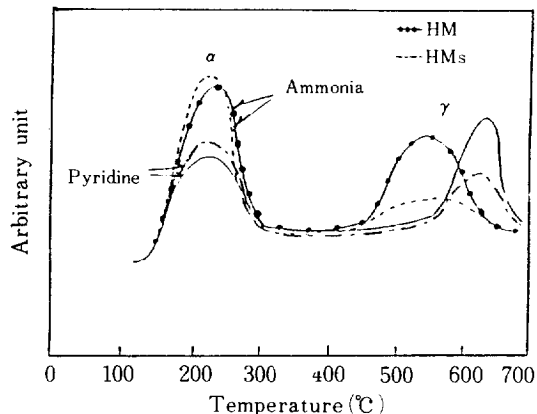


Fig. 3. TPD chromatogram for HM and HMs.

5. TPD 실험 [25]

前報 [14]에서와 같은 TPD 실험장치에서 촉매를 10^{-3} torr 하에서 2 시간동안 550°C 로 가열하면서 배기시킨 다음 100°C 로 냉각시키고 암모니아를 100 torr 압력하에서 약 2 시간 동안 촉매에 흡착시켰다. 암모니아 대신 피리딘을 흡착시킨 경우에는 10 torr 압력하에서 촉매에 흡착시켰으며 압력계로 보아 흡착평형이 30 분간 지속되면 다시 1 시간 동안 배기시키고 질소를 운반기체로 하여 분당 $10 \sim 15^\circ\text{C}$ 로 승온하면서 탈착기체를 TCD로 측정하였다.

Fig. 3 [14]을 보면 HM의 경우 저온부와 고온부에 두개의 커다란 α 와 γ 피크가 존재하나 HMs (Steam-treated H-Mordenite)의 경우에는 γ 피크

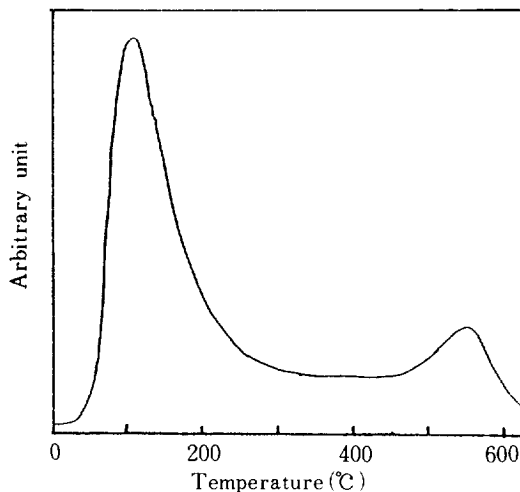


Fig. 4. TPD chromatogram of NH_3 on ZSM-5.

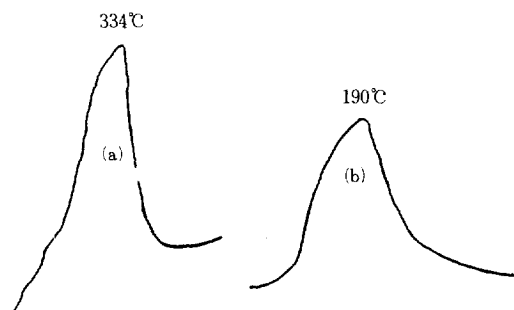


Fig. 5. TPD chromatogram of pyridine on (a) $H_3PW_{12}O_{40}$ and (b) $H_3PMo_{12}O_{40}$.

가 훨씬 작아졌음을 알 수 있다. 실험실에서 제조한 ZSM-5 촉매는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 150°C와 600°C 근처에서 암모니아의 최대 탈착 피크를 보여줌으로써 약산점과 강산점이 존재하는 것을 알 수 있었고 헥테로폴리산의 경우 Fig. 5에서 보는 것처럼 산점이 하나만 존재하며 12-몰리브도인산이 12-텅스토티인산보다 산의 강도가 약함을 확인하였다.

Na-ZSM-5 촉매표면에 흡착되어 있거나 결정 구조내에 존재하는 유기물을 TPD 장치에서 15°C/min로 승온하면서 탈착시켜 보았다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 250°C 근처에서 물이 탈착하는 커다란 peak가 있고 440°C와 550°C에서 유기물이 탈착하는 두개의 peak를 볼 수 있다. Fig. 1의 TGA-DTA 결과와 다른 온도를 나타내는 것은 TPD 장치의 촉매 위치와 TCD사이의 공간을 빠져 나가는 데 걸리는 시간 차에 기인하는 것으로 보인다. TGA-DTA에서와 마찬가지로 유기물의 탈착 peak가 두개인 것은 ZSM-5의 결정 구조내에 크기가 다른 두가지 channel이 있기 때문인 것으로 해석할 수 있다. Na-ZSM-5를 NH_4Cl 로 이온교환한 다음 TPD 장치에서 승온탈착시켜 보면 Fig. 7과 같다. Na-ZSM-5와는 달리 물 이외의 peak가 4개인 것은 크기가 다른 두가지 channel에서 NH_3 와 TPAH가 탈착하며 이 두 물질의 증기압이 각각 다르기 때문인 것으로 해석된다.

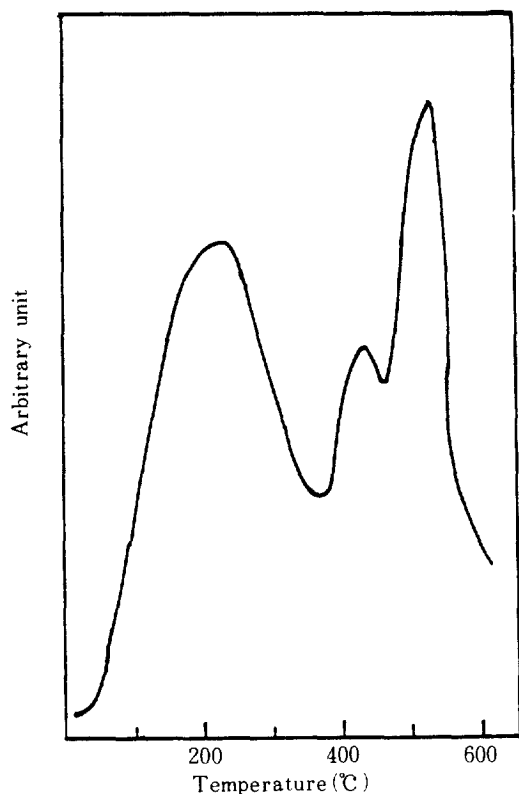


Fig. 6. TPD chromatogram of Na-ZSM-5.

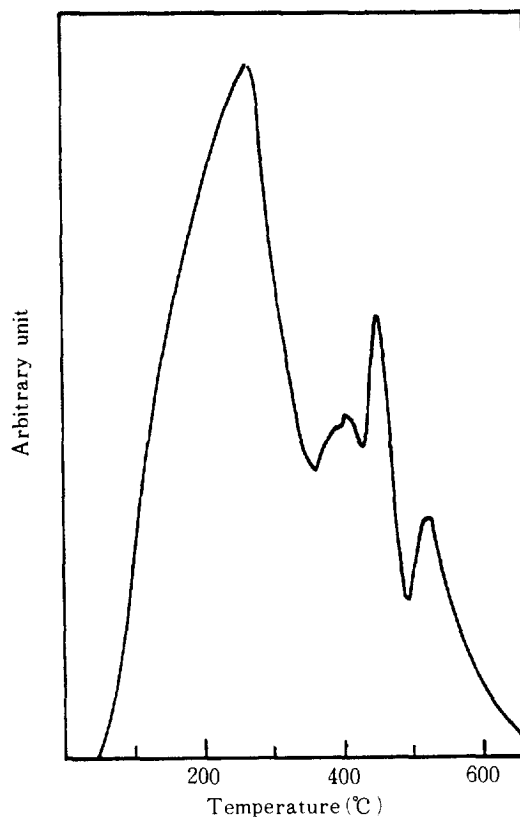


Fig. 7. TPD chromatogram of NH_4 -ZSM-5.

6. IR 분석

촉매의 구조를 확인하고 산특성을 조사하기 위하여 사용된 IR은 Canada Bomem사의 Model DA3-02인 FT-IR로서 검출기로는 DTGS (Deuterized triglycin sulfate)를 사용하였고 해상도는 4 cm^{-1} 로 일정하게 놓고 분석하였다.

6-1. 헤테로폴리산

지금까지의 연구결과에 의하면 $[X^{m}M_{12}O_{40}]^{-(8-n)}$ 의 Keggin 구조를 갖는 헤테로폴리산이 촉매성질을 갖는 것으로 밝혀져 있으며, 여기서 X를 중심원자, M을 배위전자라고 한다. 헤테로폴리산은 Keggin 구조를 갖는 음이온과 수소이온으로 구성되며 수소이온의 수는 X와 M의 원자가에 따라 달라지고 수소이온을 금속염으로 치환함으로써 헤테로폴리 화합물이 된다. Keggin 구조를 갖는 음이온을 헤테로폴리 화합물의 1 차구조라 하며 결정수를 포함한 헤테로폴리 화합물의 구조를 2 차구조라고 한다. XRD로 분석하면 헤테로폴리 화합물은 그 구성원소에 따라 달라지지만 IR로 분석하면 X-O, M=O 및 M-O-M의 Band가 약간의 차이를 나타낼 뿐 그 구성원소에 따른 변화가 적어서, 제조된 물질이 헤테로폴리 화합물인가를 확인하기 편하게 되어 있다. 실험실에서 제조한 $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$ 및 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 을 IR로 분석하면 Fig. 8과 같다. 또한, 이들 산을 여러가지 금속염으로 치환하였을

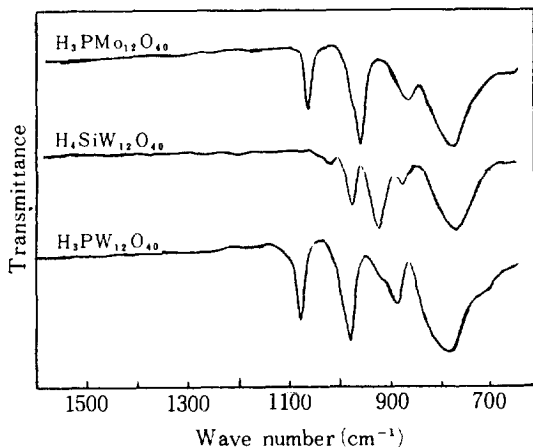


Fig. 8. IR spectra of $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ and $H_3PW_{12}O_{40}$.

Table 1. Characteristic vibrational frequencies of various heteropoly acids and their metal salts.

unit: cm^{-1}

Type	vibrational frequency			
	X-O	M=O	M-O-M	
$H_4SiW_{12}O_{40}$	1019	977	925	774
$H_3PW_{12}O_{40}$	1079	981	889	787
$H_3PMo_{12}O_{40}$	1065	961	868	778
$Cu_{0.5}H_2PMo_{12}O_{40}$	1065	961	868	778
$CuHPMo_{12}O_{40}$	1064	960	868	775
$Cu_{1.5}PMo_{12}O_{40}$	1064	962	868	781
$FePMo_{12}O_{40}$	1064	960	868	778
$Fe_{0.67}HPMo_{12}O_{40}$	1064	960	868	778
$Fe_{0.17}H_2PMo_{12}O_{40}$	1065	960	865	777
$CS_3PMo_{12}O_{40}$	1062	964	866	784
$Ni_{0.5}H_2PMo_{12}O_{40}$	1065	961	867	779
$NiHPMo_{12}O_{40}$	1065	961	868	777
$AlPMo_{12}O_{40}$	1065	961	869	783

때 특성 Band를 표시하면 Table 1과 같다. Fig. 8과 Table 1을 보면 헤테로폴리 화합물은 특성 Band의 위치가 다소 다를뿐, 비슷한 모양을 갖고 있음을 알 수 있다.

헤테로폴리산의 산특성을 조사하기 위하여 Si 단결정 wafer에 헤테로폴리산 수용액을 묻힌 다음, 이를 건조하여 IR Cell 속에 넣고 피리딘을 10 torr 하에서 2 시간 동안 흡착시키고 각 측정온도에서 1 시간 이상 배기시킨 다음 피리딘흡착 peak를 분석하였다. Fig. 9는 12-몰리브도인산과 12-텅그스토실리콘산에 피리딘을 흡착시키고 300K에서 600K까지 100K단위로 흡착 peak를 분석한 것으로 모든 온도범위에서 Lewis산점을 나타내는 1455 cm^{-1} 의 peak는 보이지 않고 Brönsted 산점을 나타내는 1540 cm^{-1} 의 peak만 보이고 있는데 이로 미루어 헤테로폴리산에 존재하는 산은 모두 Brönsted산임을 확인할 수 있었고 12-텅그스토실리콘산의 경우, 600K까지 피리딘 흡착 peak가 커다란 변화가 없는 것으로 보아 이 산에는 600K까지 강산으로 존재하며 이는 TPD 실험결과와도 잘 일치함을 알 수 있었으며 12-몰리브도인산의 경우 500K에서 피리딘 흡

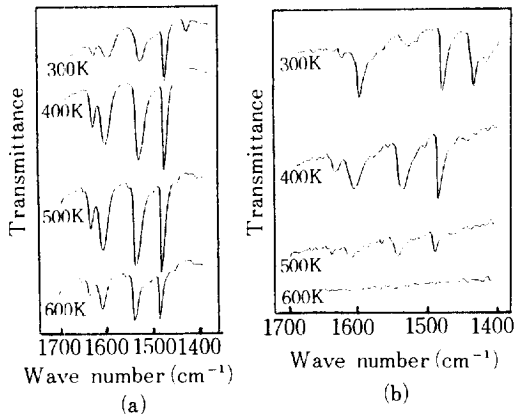


Fig. 9. IR spectra of pyridine adsorbed on (a) H_4SiW_{12} and (b) H_3PMo_{12} at various temperature.

착 peak가 약화되고 600K에서는 거의 소멸되어 12-팅그스토실리콘산보다 훨씬 약하다는 것을 알 수 있었다.

6-2. 모데나이트 촉매

촉매의 구조분석을 두가지 방법으로 시도하였다. 하나는 촉매 1mg을 KBr 20mg과 함께 막자사발에서 곱게 분쇄하여 5 ton/cm²의 압력으로 wafer를 만드는 것이며 다른 하나는 촉매에 KBr을 섞지 않고 그 자체만으로 6mg을 곱게 분쇄한 다음 ϕ 20mm의 wafer를 10ton/cm²로 눌러 만드는 것이다. HM과 HMs의 구조분석 결과인 Fig. 10을 보면 HMs의 경우 736cm⁻¹ band가 HM의 경우와 비교하여 크게 줄어든 것을 볼 수 있는데 이는 수증기 처리에 의해 알루미늄이 제거됨에 따라 AlO_4 의 진

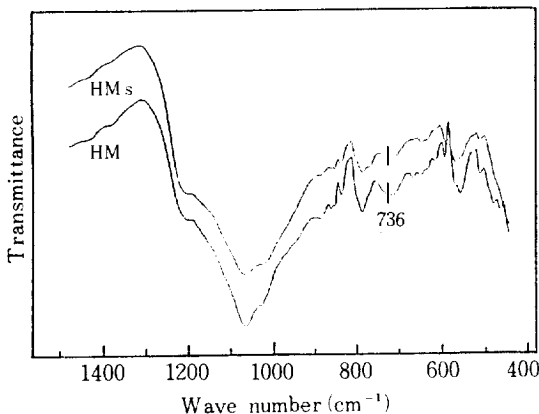


Fig. 10. IR spectra for HM and HMs.

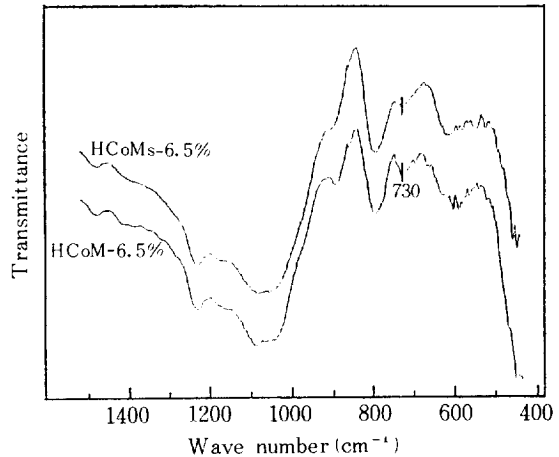


Fig. 11. IR spectra for HCoM and HCoMs.

동 band가 줄어든다는 Ha[39]의 보고와 일치한다. 또한, HCoM-6.5 (Co가 6.5% 이온교환된 H-Mordenite)와 HCoMs-6.5 (Co가 6.5% 이온교환된 Steam-treated H-Mordenite)를 분석한 Fig. 11을 보면 역시 HCoMs-6.5의 730cm⁻¹ Band가 현저하게 줄어든 것으로 보아, 수증기 처리로 알루미늄이 제거된 것을 알 수 있다.

헤테로폴리산의 경우와 마찬가지로 IR Cell 속의 모데나이트 wafer에 피리딘을 흡착시키고 배기한 다음, 각 온도에서 IR로 흡착된 피리딘을 분석하였다. Fig. 12를 보면 300K에서는 1540cm⁻¹ 근처의 Brönsted 산에 해당하는 peak가 보이지 않는데 이

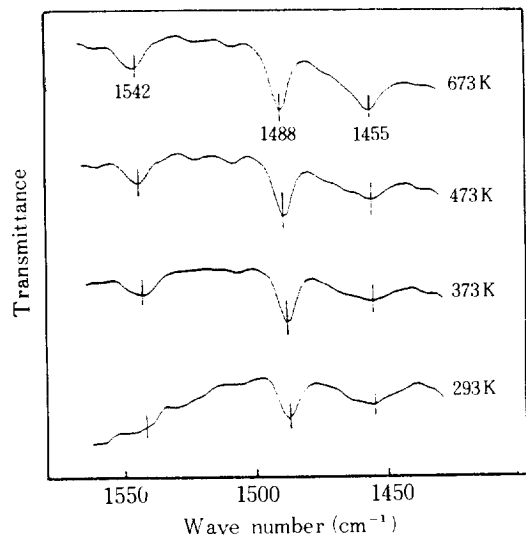
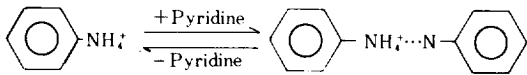


Fig. 12. IR spectra of pyridine adsorbed on HM.

는 헤테로폴리산의 경우와 마찬가지로 과다하게 피리딘이 흡착하여 다음과 같이 피리딘이 이량체를 형성하였기 때문인 것으로 보이며 [44, 45] 600K 까지 Lewis 산에 해당하는 1455cm^{-1} 근처와 1540cm^{-1}



근처의 Brönsted 산 피크가 별로 변화가 없는 것을 알 수 있으며 모더나이트 경우에는 헤테로폴리산과는 달리 Brönsted 산과 Lewis 산이 공존함을 알 수 있다.

7. 촉매 반응

7-1. 크실렌의 액상 이성화 반응 [14]

일반적으로 활성저하가 심한 것으로 보고된 [28] 모더나이트 촉매를 전이금속이온교환 또는 수증기 처리 등의 방법으로 변환하여 모더나이트의 변환이 산특성에 미치는 영향과 크실렌의 액상 이성화 반응에 미치는 영향에 대하여 조사 [14] 한 바 있다. 모더나이트의 수증기 처리 효과와 전이금속이온교환 효과를, 처리하지 않은 모더나이트와 비교하여 보면 Fig. 13 [14]에서 보는 바와 같이 전이금속이온교환이나 수증기 처리한 것이 활성저하가 훨씬 적은 것을 알 수 있다. 이는 TPD 실험에서 본 바와 같이 강산점이 제거됨으로써 탄소침적이 줄어들어 생기는 결과로 해석된다.

7-2. n-Butene의 이성화 반응 [29-32]

모더나이트 촉매의 약산과 강산점의 반응성을 조사하기 위하여 Pulse Microreactor를 이용하여

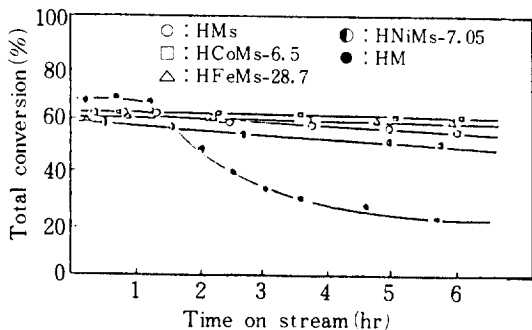


Fig. 13. Effect of steam treatment on conversion.

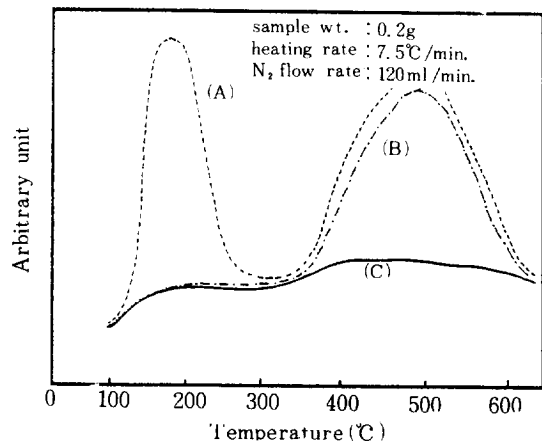


Fig. 14. TPD chromatograms of NH_3 on HM.

- (A) Fresh catalyst
- (B) Cat. deactivated by reaction at 100°C
- (C) Cat. deactivated by reaction at 500°C

Model 반응으로 n-Butene의 이성화 반응을 시켜보았다. 반응온도의 범위는 $100-300^\circ\text{C}$ 로 하였는데 400°C 이상에서는 이성화 반응 이외의 다른 부반응이 진행되는 것을 확인하였다.

HM의 약산점과 강산점이 이성화 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 200°C 에서 장시간 반응하여 이성화 반응이 일어나지 않게 된 촉매에, 암모니아를 흡착시키고 TPD 실험을 한 결과 Fig. 14와 같은 결과를 얻었다. 그러나 이성화에 대한 활성이 없어진 촉매일지라도 확인되지 않은 다른 부반응에는 계속 활성을 유지하였으며 500°C 에서 모든 활성이 없어진 다음 이를 암모니아의 흡착에 의한 TPD 실험결과 Fig. 14에서 보는 바와 같이 약산과 강산점이 모두 없어졌음을 확인하였다. 이 결과로 미루어 α -peak에 해당하는 약산점은 이성화 반응에 참여하며, γ -peak에 해당하는 강산점은 다른 반응에 참여한다는 것을 추측할 수 있다.

약산점의 농도와 이성화 반응 활성간의 관계를 조사하기 위하여 HM을 Freon 12, Freon 113 및 NaNO_3 로 부분치환하였다. 이들에 암모니아를 흡착시켜 TPD 실험을 한 결과 Fig. 15에서 보는 바와 같이 Na로 부분치환된 촉매는 약산점보다 강산점이 대부분 감소하였으며 불소화된 촉매들은 약산점과 강산점이 모두 감소하였다. 문헌 [33]에 의하면 모더나이트를 불소화하면 B산의 세기가 증가하여 특정반응에 대한 반응성이 증가하는 것으로

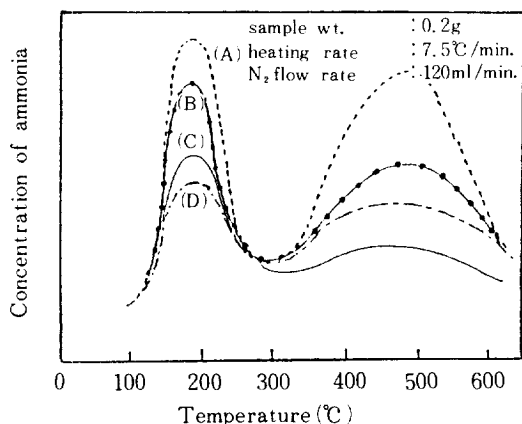


Fig. 15. TPD chromatograms of NH_3 on HM.

- (A) Fresh catalyst
(B) Na-exchanged catalyst
(C) Freon-113 treated catalyst
(D) Freon-12 treated catalyst

보고되었으나 Na 부분치환 촉매 및 불소화된 촉매를 본 반응에 사용해 본 결과 Fig. 16과 같이 약산점에 해당하는 α 피크의 면적에 비례하여 활성이 증가함을 알았고 이로 미루어 보아 Butene의 이성화 반응에는 약산점의 수가 큰 역할을 하는 것으로 생각된다.

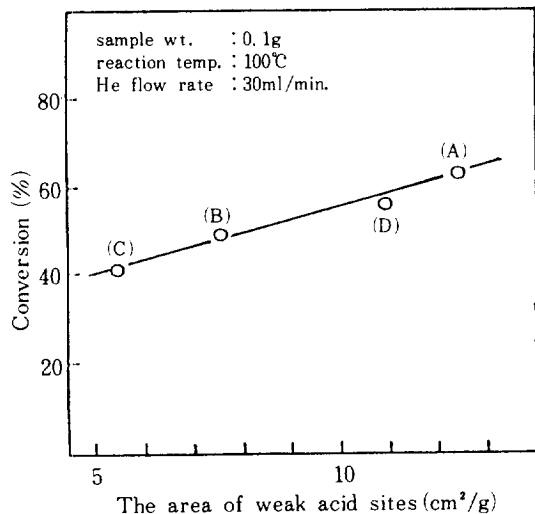


Fig. 16. Conversion vs. weak acid site area in TPD curve for HM.

- (A) Fresh catalyst
(B) Freon-113 treated catalyst
(C) Freon-12 treated catalyst
(D) Na-exchanged catalyst

7-3. 톨루엔의 불균등화 반응[34, 35]

500°C , 1 atm, $\text{H}_2/\text{toluene}$ 비 = 13 및 $0.312\text{g}/(\text{g-cat}) \cdot (\text{hr})$ 의 조건에서 여러가지 방법으로 변환한 모더나이트를 톨루엔의 불균등화 반응에 적용하여 보았다. 각 촉매들상에서 초기(5분) 및 1시간 후의 톨루엔 전환율은 Table 2와 같다. HM의 경우 초기활성은 HY보다 높으나 활성이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 HM의 산도가 HY보다 강하다는 Benesi [34]의 보고와 일치한다. Table 2에 표시하지 않았으나 불균등화 반응에 대한 선택도를 보면 HY의 경우 반응시간에 관계없이 90% 이상을 유지하고 있으나 HM의 경우에는, 초기에는 30% 이하이며 1시간 후에는 90% 이상이 되는 것으로 보아 반응초기에 강산점에 의해 톨루엔의 대부분이 분해되어 탄소질을 형성하기 때문인 것으로 해석된다. 금속이온교환 촉매의 경우 모두가 H-M보다 초기 활성은 떨어지지만 활성저하가 덜 심하며 금속이온 교환량이 증가할수록 초기활성이 낮아지면서 활성의 지속성이 커지는 것을 알 수 있는데 이는 금속이온이 촉매의 탄소질 형성에 관여하는 활성점을 제거한다는 보고[36, 37]와 일치하며 금속담지량이 같은 촉매라도 수증기 처리한 촉매가

Table 2. Activities of variously treated mordenites on toluene disproportionation.

Catalysts	(I) Conv. (%) at 5	(II) Conv. (%) at 60 min	(II)/(I)
HY	50	50	1
HM	75	10	0.13
HM_3	60	45	0.75
HNiM 7.1	63	22	0.35
HNiMs 7.1	53	45	0.85
HFeM 8.3	65	10	0.15
HFeM 28.7	60	17	0.28
HFeM 46.6	53	43	0.81
HFeMs 28.7	53	45	0.85
HCoM 6.5	40	10	0.25
HCoM 15.5	35	14	0.40
HCoM 25.1	28	22	0.79
HCoMs 15.5	25	11	0.88

초기 활성이 낮고, 활성저하가 덜한 것으로 보아 강산점제거 [14]가 원인인 것으로 생각된다. 따라서 강산점은 탄소질형성에 관계하며 약산점이 불균등화 반응에 관여하는 것으로 볼 수 있다.

7 - 4. 메탄올의 탄화수소로의 반응 (39-43)

모더나이트 중에서 HM과 HMs, 그리고 헤테로폴리산중에서 12- 텅그스토인산과 12- 몰리브도인산을 촉매로 하여 유통식 반응기에서 메탄올 전환반응을 시행하여 보았다. 반응결과는 Table 3 과 같으며 이 결과를 보면 헤테로폴리산 촉매의 경우, 같은 반응온도인 300°C 에서 산의 강도가 약한 12- 몰리브도인산 보다 산의 강도가 센 12- 텅그스토인산의 반응성이 좋다는 것을 알 수 있으며 산의 강도가 약한 경우에는 탄화수소까지 전환되지 못하고 DME (Dimethyl ether)를 생성하는데 그치는 것을 알 수 있다. 또한 HM과 HMs를 비교해 보면 수

증기 처리로 Al이 추출되어 산의 강도가 약해진 HMs가 HM에 비해 탄화수소 생성량이 적음을 알 수 있다. 따라서 에틸렌을 비롯한 탄화수소의 생성은 주로 강산점과 관계가 있음을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비 (1983-1985)에 의하여 이루어진 것입니다. 연구를 지원하여 주신 한국과학재단에 심심한 사의를 표합니다. 또한 본 연구의 부분적 자료를 위해 열심히 일한 조구경군과 정성일군 및 권택민군에게도 감사드립니다.

REFERENCES

1. Tanabe K.: "Solid Acids and Bases", 103, Kodansha, Tokyo (1970).
2. Benesi H.A. and Winquist, B.H.C.: *Adv. Catal.*, **27**, 166 (1978).
3. Benesi, H.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5490 (1956).
4. Take, J.I., et. al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50** (9), 2428 (1977).
5. Cannings, F.R.: *J. Phys. Chem.*, **72**, 4691 (1968).
6. Kivosky, J.R., Goyette, W.J. and Notermann, T.M.: *J. Catal.*, **52**, 25 (1978).
7. Chen, N.Y. and Smith, F.A.: *Inorg. Chem.*, **15**, 295 (1976).
8. Ha, B.H.: "Proceedings of ROK & ROC Joint Workshop on Catalysis", 39 (1983).
9. Mizuno, K., et. al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49** (7), 1788 (1976).
10. Take, J.I., et.al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50** (1), 49 (1977).
11. Take, J.I., et. al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51** (6), 1581 (1978).
12. Clark, A., et. al.: *J. Catal.*, **1**, 244 (1962).
13. Mievell R.L. and Meyers, B.L.: *J. Catal.*, **74**, 196 (1982).
14. 김승호, 이화영: 화학공학, **22**(5), 289 (1984).
15. Derouane, E.G., Detremmeric S. and Demortier, G.: *Appl. Catal.*, **1**, 201 (1981).
16. Gabalica, Z., Derouane, E.G. and Blom, N.:

Table 3. Product distribution over heteropoly acids and mordenites.

Catalysts	PMo ₁₂	PW ₁₂	HMs		HM	
temp. (°C)	300	300	300	400	300	400
W/F (g-cat·hr/mol)	34.3	34.3	34.3		34.3	
Product						
Distribution (%)						
CH ₃ OH	29.6	14.7	33.6	11.9	1.6	-
CH ₃ OCH ₃	54.5	50.9	23.2	33.3	15.0	-
Hydrocarbons	15.9	34.4	43.1	54.8	83.4	100
Hydrocarbon						
Distribution (%)						
CH ₄	6.29	2.7	15.1	11.9	13.5	11.0
C ₂ H ₄	1.26	13.7	32.5	31.6	14.5	12.5
C ₂ H ₆	0.75	0.5	2.1	10.0	1.6	12.1
C ₃ H ₈	-	14.7	34.1	24.1	53.9	51.7
C ₄ H ₁₀	-	10.0	5.6	14.4	13.5	-
i-C ₄	-	27.1	3.7	2.2	1.5	4.9
n-C ₄	-	5.3	-	2.0	-	1.2
i-C ₅	91.7	5.4	6.9	4.0	1.5	6.6
n-C ₅		1.8	-	-	-	-
C ₆		13.5	-	-	-	-
C ₆ ⁺		5.3	-	-	-	-

- Appl. Catal.*, **5**, 227 (1983).
18. Cournoyer, R.A., Kranich W.L. and Sand, L.B.: *J. Phys. Chem.*, **79**, 1578 (1975).
 19. Barthomeuf, D.: *J. Phys. Chem.*, **83**, 249 (1979).
 20. 김만회 : 석사학위논문, 서울대학교 (1986).
 21. Bailar, J.C.: "Inorganic Synthesis", Vol. 1, 132 (1939).
 22. Misond, M., et.al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 400 (1982).
 23. Tsigdinos, G.A.: *Inorg. Chem.*, **7** (3), 437 (1967).
 24. Tsigdinos, G.A.: I & EC Prod. Res. and Devel., **13**, 217 (1974).
 25. Redhead, P.A.: *Vacuum*, **12**, 203 (1962).
 26. Cvetanovic R.J. and Amenomiya, Y.: *Adv. Catal.*, **17**, 103 (1967).
 27. Hirofumi, I., Hattori T. and Murakami, Y.: *Chem. Letters*, **8**, 1147 (1981).
 28. Ha, B.H., Gridot, J. and Barthomeuf, D.: *J.C.S. Faraday I*, **75**, 1245 (1979).
 29. Hightower, J.W. and Hall, W.K.: *AICHE Symp. Ser.* **63**, 122 (1967).
 30. Brouwer, D.M.: *J. Catal.*, **1**, 22 (1962).
 31. Dent, A.L. and Kokes, R.J.: *J. Phys. Chem.*, **75**, 487 (1971).
 32. Lombardo, E.A. et. al.: *J. Catal.* **53**, 135 (1978).
 33. Okazaki, S., et.al.: *Shokubai*, **25**, 2 (1983).
 34. Bensei, H.A.: *J. Catal.*, **8**, 368 (1967).
 35. Aneke, L.E. et. al.: *J. Catal.*, **59**, 26 (1979).
 36. Yashima T. and Hara, N.: *J. Catal.*, **27**, 329 (1972).
 37. Yashima, T., Moslehi, H. and Hara, N.: *Bull. Jpn. Pet. Inst.*, **12**, 106 (1970).
 38. 하백현 : "상압 기상 크실렌의 이성질화 반응", KOSEF Report, 14 (1983).
 39. Meisel, S.L., et.al.: *Chemtech*, **6**, 86 (1976).
 40. Kaeding W.W. and Butter, S.A.: *J. Catal.*, **61**, 155 (1980).
 41. Mole, T. and Whiteside, J.A.: *J. Catal.*, **75**, 284 (1982).
 42. Inui, T. and Ishihara, T.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **22**, 26 (1983).
 43. Hayashi, H. and Moffat, J.B.: *J. Catal.*, **77**, 473 (1982).
 44. Misono, M. and Mizuno, N., et. al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 400 (1982).
 45. Clements, R. and Wook, J.L.: *J. Mol. Structure*, **17**, 265 (1973).