

HY-제올라이트 및 백금담지 HY-제올라이트 촉매에 의한 자일렌의 기상 이성질화반응

이근대*·이호인

서울대학교 공과대학 공업화학과
(1987년 4월 16일 접수, 1987년 6월 23일 채택)

Gas-phase Isomerization of Xylene over HY-Zeolite and Pt-Loaded HY-Zeolite

Gun Dae Lee* and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151, Korea
(Received 16 April 1987; accepted 23 June 1987)

요 약

HY-제올라이트 및 HY-제올라이트에 백금을 담지시킨 촉매(Pt/HY)에 의한 자일렌의 기상 이성질화 반응에 있어서의 반응 메카니즘을 연구하였다. 또한 이러한 촉매들에 의한 에틸벤젠을 포함한 혼합자일렌의 이성질화반응에 대한 연구도 수행하였다. HY-제올라이트에 의한 자일렌의 이성질화반응은 분자간 알킬기 전환(inter-molecular transalkylation) 메카니즘과 분자내 1,2-메틸기 이동(intra-molecular 1,2-methyl shift) 메카니즘에 의해 진행되며, 이러한 각각의 메카니즘의 전체반응에 대한 기여도는 반응조건에 의존함을 알았다. Pt/HY 촉매에 의한 자일렌의 이성질화반응은 수소첨가된(hydrogenated) 중간생성물을 거쳐 진행되며, 비교적 안정한 carbocation을 거쳐 반응이 진행되려는 경향이 있음을 알았다. 그리고 혼합자일렌이 HY-제올라이트에 의해 이성질화되는 과정에 있어서는 에틸벤젠이 자일렌보다 알킬기 전환의 정도가 큼을 알 수 있었다.

Abstract—The mechanism of xylene isomerization over HY-zeolite and Pt-loaded HY-zeolite (Pt/HY) was studied. And the isomerization of mixed xylene containing ethylbenzene over the above catalysts was also investigated. As the results of experiments, vapor-phase isomerization of xylene over HY-zeolite proceeded via intermolecular transalkylation mechanism and intramolecular 1,2-methyl shift mechanism simultaneously, and the contribution of each mechanism to the overall reaction depended on reaction condition. Over Pt/HY, the isomerization of xylene occurred through hydrogenated intermediates and had tendency to proceed via the route involving more stable carbocation preferentially. In the isomerization of mixed xylene over HY-zeolite, the extent of transalkylation of ethylbenzene was higher than that of xylene.

1. 서 론

초기에 자일렌의 이성질화반응은 저온, 액상하에서 균일계 산촉매를 이용하여 연구되었다[1-3]. 그러나 이

러한 반응계에 있어서는 촉매의 회수 및 장치의 부식 등에 있어서 문제를 지니고 있었고, 특히 새로운 고체 산촉매의 개발에 따라 최근에는 고체 산촉매를 이용한 기상반응으로 하여 연구가 진행되는 경향을 나타내고

*현주소: 부산개방대학 도장공학과

있다[4-6]. 이러한 자일렌 이성질화반응에 대한 메카니즘은 여러가지로 제안되고 있다[7]. 그리고 공업적으로 얻어지는 혼합자일렌에는 에틸벤젠이 다량 포함되어 있는 경우가 많다. 그러므로 에틸벤젠을 포함한 혼합자일렌으로부터 각각의 이성질체를 분리시키는 과정을 거치지 않고 이러한 혼합자일렌을 동시에 이성질화시키는 공정이 실제 공업에서도 채택되고 있으며, 따라서 이러한 공정의 앞으로의 개선을 위해서도 이에 대한 보다 체계적인 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 고체 산촉매중에서도 비교적 산 활성점(acid site) 농도가 높은 HY-제올라이트를 택하여 이 촉매상에서의 자일렌의 기상 이성질화반응에 대한 메카니즘을 연구하였고, 또한 HY-제올라이트에 백금을 담지시킨 촉매를 이용하여 이러한 반응에 대한 2원 기능성(bifunctional) 촉매의 역할을 연구하였다. 그리고 에틸벤젠을 포함하는 혼합자일렌의 이성질화반응에 대한 연구도 수행하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 HY-제올라이트 촉매는 NaY-제올라이트(1/16" pellet, Strem Chemicals, Inc.)로부터 NH_4Cl 용액을 이용하여 이온교환시켜 제조하였다. 또한 백금담지촉매(Pt/HY)는 염화백금산($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 용액을 이용하여 HY-제올라이트에 백금을 0.5 wt% 되게 담지시켜 제조하였다.

실험방법으로는 예열부(preheating zone)에서 기화시킨 반응물과 수소를 혼합하여 촉매 1g을 충전시킨 반응기(1/4" stainless steel tubing)에 통과시켜 반응을 진행시켰다. 그리고 반응을 시작하기 전에 모든 촉매는 반응할 온도에서 수소를 흘리면서 5시간 동안 전처리하였다. 생성물은 1시간 간격으로 채취하여 가스 크로마토그래프(Packard, Model 438)로 분석하였다.

본 실험의 반응조건은 예비실험결과 최적조건으로 선택된, 반응온도 400°C , H_2 /hydrocarbon 몰비 4, LHSV(Liquid Weight Hourly Space Velocity) 1.5 g-feed/hr.g-cat 이었으며 이때 반응압력은 필요에 따라 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. HY-제올라이트 촉매상에서의 자일렌의 이성질화반응

산촉매에 의한 자일렌 이성질화반응의 메카니즘으로

현재까지 알려져 있는 것중 대표적인 것으로는 분자내 1, 2-메틸기 이동(intramolecular 1, 2-methyl shift) 메카니즘[3, 5]과 분자간 알킬기 전환(inter-molecular transalkylation) 메카니즘[4] 등이 있다.

HY-제올라이트 촉매상에서의 자일렌 이성질화반응에 있어서는 알킬기 전환에 의해 trimethylbenzene이 많이 생성되며, 또한 이러한 trimethylbenzene이 HY-제올라이트 촉매에 의한 자일렌 이성질화반응의 필수적인 중간 생성물로 알려져 있다[4]. 따라서 HY-제올라이트 촉매에 의한 자일렌의 이성질화반응은 분자간 알킬기 전환 메카니즘에 의해 진행된다고 Lanewala와 Bolton[4]은 발표하였다. 이와같이 HY-제올라이트 촉매에 의한 자일렌 이성질화반응의 생성물에 있어서 알킬기 전환에 의한 trimethylbenzene의 함량이 큰 것은 이러한 HY-제올라이트가 다른 고체 산촉매에 비해서 산점의 농도가 비교적 높기[8] 때문인 것으로 생각된다.

본 실험의 결과인 Fig. 1과 2에는, o-자일렌을 HY-제올라이트상에서 이성질화시킬 때 반응압력을 각각 18 kg/cm^2 과 1 kg/cm^2 로 하여 반응을 진행시키면서 이들 반응에 있어서의 이성질화와 알킬기 전환에 의한 생성물의 수율 및 이들 수율의 상대적 비의 반응시간에 따른 변화가 나타나 있다. 이 때 o-자일렌의 HY-제올라이트 촉매에 의한 반응 생성물은 이성질화반응 생성물인 m-와 p-자일렌, 그리고 알킬기 전환반응 생성물인 trimethylbenzene과 톨루엔으로 대부분 구성되어 있으며, 벤젠이나 tetramethylbenzene의 생성량은 극

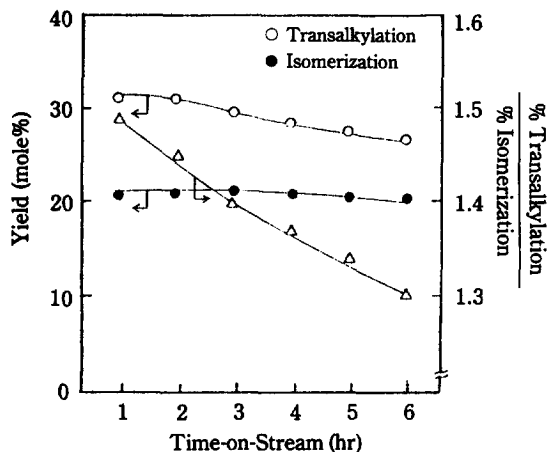


Fig. 1. Yield and ratio of transalkylation to isomerization vs. time-on-stream in the isomerization of o-xylene over HY-zeolite under $P_r=18 \text{ kg/cm}^2$.

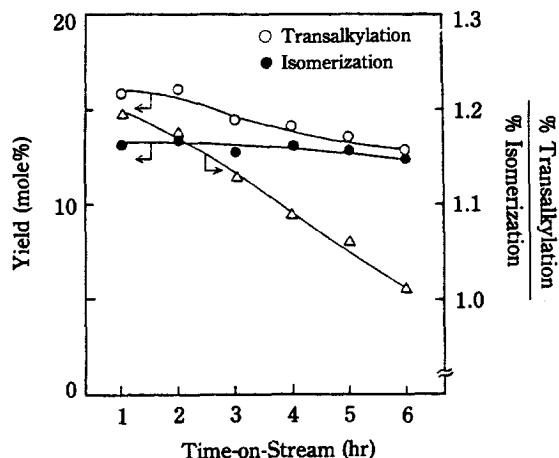


Fig. 2. Yield and ratio of transalkylation to isomerization vs. time-on-stream in the isomerization of o-xylene over HY-zeolite under $P_T=1 \text{ kg/cm}^2$.

히 적었다. 이 때 trimethylbenzene과 톨루엔은 거의 1:1의 몰비로 생성되었으며 이로부터 이들 화합물이 알킬기 전환반응에 의한 생성물임을 확인할 수 있었다.

HY-제올라이트 촉매상에서의 m-와 p-자일렌의 반응에 있어서도 o-자일렌의 경우와 유사한 경향을 나타내었다. 즉 3가지 자일렌 이성질체 모든 경우에 있어서, 반응시간의 경과에 따라 알킬기 전환반응/이성질화반응의 비가 감소하는 경향을 보였으며, 반응압력이 18 kg/cm^2 인 경우가 1 kg/cm^2 인 경우에 비해서 알킬기 전환반응/이성질화반응의 비가 높았다.

반응시간의 경과에 따라 알킬기 전환반응/이성질화반응의 비가 감소하는 것은, 반응이 진행됨에 따라 알킬기 전환반응 생성물의 양은 비교적 크게 감소하는 반면 이성질화반응 생성물의 양은 큰 감소를 보이지 않기 때문이다. 이러한 현상은 반응이 진행됨에 따라 촉매표면에 어느 정도 탄소질이 형성되어 인접한 두 개의 흡착점에 반응물의 흡착이 어려워지게 되고, 따라서 인접한 두 개의 흡착점에서의 반응물의 흡착에 의해서 생성되는 알킬기 전환반응 생성물인 trimethylbenzene과 톨루엔의 생성량은 크게 감소하는 반면에, 이성질화반응 생성물인 자일렌의 생성량은 크게 감소하지 않기 때문으로 생각된다. 즉 분자간 알킬기 전환 메카니즘에 의한 자일렌 이성질화반응의 중간 생성물로 알려진 trimethylbenzene[4]의 생성량의 변화가 자일렌의 생성량의 변화에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 HY-제올라이트 촉매상에서의 자일렌의

이성질화반응이, 인접한 두 개의 흡착점을 필요로 하는 분자간 알킬기 전환에 의해 진행될 뿐만 아니라, 하나의 흡착점에서도 이성질화반응이 가능한 분자내 1, 2-메틸기 이동에 의해서도 진행됨을 암시한다.

반응압력이 높은 경우에 알킬기 전환반응/이성질화반응의 비가 높은 것은, 높은 압력에 의하여 인접한 두 개의 흡착점에 반응물의 흡착이 용이해지기 때문으로 생각된다. 즉 반응압력이 낮아수록 하나의 흡착점에 흡착한 반응물이 또 다른 반응물과 알킬기 전환반응을 일으킬 가능성이 낮아지고 그 자체가 분자내 1, 2-메틸기 이동에 의해 이성질화될 가능성이 커지게 되며, 따라서 알킬기 전환반응/이성질화반응의 비는 반응압력이 감소함에 따라 감소하게 된다. 자일렌 이성질화반응에 대하여 이와같은 반응압력의 영향을 보기 위해 반응초기의 생성물중에서 이성질화반응 생성물인 두 가지 자일렌 이성질체의 비를 구하여 나타낸 Table 1을 보면, 반응압력의 차이에 따라 이 비도 차이가 남을 알 수 있다. o-와 p-자일렌의 이성질화반응에 있어서 분자간 알킬기 전환 메카니즘에 의해 반응이 진행되는 경우는 o-자일렌과 p-자일렌의 상호전환이 가능한 반면, 분자내 1, 2-메틸기 이동 메카니즘에 의해 반응이 진행되는 경우는 o-자일렌 \rightleftharpoons m-자일렌 \rightleftharpoons p-자일렌의 경로를 따라 이성질화반응이 진행되게 된다. 전술한 바와같이, o-와 p-자일렌의 이성질화반응에 있어서 반응압력이 높을수록 분자간 알킬기 전환 메카니즘의 전체 이성질화반응에 대한 기여도가 커지므로, 즉 o-자일렌과 p-자일렌이 m-자일렌을 거치지 않고 직접 상호전환되는 정도가 커지므로 이성질화반응 생성물중에서 m-자일렌이 차지하는 비중이 줄어든 것으로 예상된다. 그러므로 반응압력이 높은 경우가 낮은 경우에 비해 p-자일렌/ m-자일렌의 비와 o-자일렌/ m-자일렌의 비가 높아지게 된다.

Table 1. Effect of pressure on the isomerization of xylene over HY-zeolite.

feed	ratio between individual xylene isomer in the product	total working pressure(kg/cm ²)	
		18	1
o-xylene	p-xylene	0.36	0.26
	m-xylene		
m-xylene	o-xylene	1.11	1.04
	p-xylene		
p-xylene	o-xylene	0.32	0.24
	m-xylene		

또한 m-자일렌의 이성질화반응에 대해 생각해 보면, 이러한 반응이 순수하게 분자내 1, 2-메틸기 이동 메카니즘에 의해 진행될 경우는 생성물중에서의 p-자일렌이 o-자일렌보다 많아야 한다는 점과[9], 반면에 이러한 반응이 순수하게 분자간 알킬기 전환 메카니즘에 의해 진행될 경우는 생성물중에서의 o-자일렌이 p-자일렌보다 많아야 한다는 점을[4] 고려해 볼 때, HY-제올라이트 촉매상에서의 m-자일렌의 이성질화반응은, 전술한 바와같이 반응압력이 높은 경우에 비해서 낮은 경우가 분자내 1, 2-메틸기 이동 메카니즘의 전체 이성질화반응에 대한 기여도가 커질 것으로 예상되므로, 따라서 반응압력의 감소에 따라 생성물중에서의 o-자일렌/p-자일렌의 비도 줄어든 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 HY-제올라이트 촉매상에서의 자일렌의 이성질화반응은 분자내 1, 2-메틸기 이동 메카니즘과 분자간 알킬기 전환 메카니즘에 의해 진행되며 반응조건에 따라 전체 이성질화반응에 대한 각각의 메카니즘의 기여도가 차이가 남을 알 수 있다.

3-2. Pt/HY 촉매상에서의 자일렌의 이성질화반응

고체 산촉매상에서의 자일렌의 이성질화반응에 있어서는 기본적으로 그 사용된 촉매의 성질에 따라 여러가지 다른 메카니즘을 거쳐 진행된다. 이 중에서도 특히 2원 기능성 촉매인 Pt/HY 촉매상에서는 일반적인 고체 산촉매와는 다른 메카니즘을 나타낼 것이 예상된다. 즉 이 경우에 있어서는 수소첨가된 중간 생성물을 거쳐 반응이 진행되며[8], 기본적으로 이러한 Pt/HY 촉매상의 자일렌 이성질화반응도 분자내 반응(intramolecular reaction)임을 알 수 있다.

본 실험에서는 이러한 Pt/HY 촉매상에서의 자일렌 이성질화반응의 메카니즘의 특성을 알아보기 위해 다른 촉매와 그 실험결과를 비교하였다. 먼저 반응경로의 차이에 따라 그 생성물중의 자일렌 분율의 차이를 잘 나타내는 m-자일렌을 택하여 3가지 다른 촉매상에서 이성질화반응을 시킨 다음, 그 생성물중의 자일렌 이성질체의 분율을 구하여 Table 2에 나타내었다. 또한 Pt/HY 촉매상에서의 자일렌의 이성질화반응에 있어서는 C₇ 이하의 탄화수소가 비교적 많이 생성되었으며, 이러한 현상은 반응의 중간 생성물인 수소첨가된 화합물의 크래킹에 의해 나타난 것으로 생각되며, 따라서 이러한 반응이 수소첨가된 중간 생성물을 거쳐 진행됨을 간접적으로 확인할 수 있었다. 여기에서 보면, 실리카-알루미나(SA)의 경우에 있어서는 생성물중의 p-자일렌이 o-자일렌보다 그 분율이 높으며, 이러한 것은 실리카-

Table 2. Xylene distribution from isomerization of m-xylene over various catalysts.

catalyst	xylene distribution in the product(mole%)		
	o-xylene	m-xylene	p-xylene
SA	15.70	66.83	17.47
HA	14.70	72.06	13.24
Pt/HY	9.82	80.66	9.52

Reaction conditions: T=400°C, P_T=18 kg/cm², H/HC=4, LWSHV=1.5 g-feed/hr·g-cat.

알루미나 촉매상에서의 자일렌 이성질화반응은 분자내 1, 2-메틸기 이동 메카니즘에 의해서만 진행된다는 Cortes와 Corma[5]의 실험결과를 간접적으로 뒷받침해 주고 있다. 또한 HY-제올라이트(HY)의 경우는 앞서 설명한 분자간 알킬기 전환 메카니즘의 효과에 의해 생성물중의 o-자일렌이 p-자일렌보다 그 분율이 높음을 알 수 있다. 반면에 앞의 2가지 촉매와는 다른 메카니즘을 나타낼 것으로 예상되는 Pt/HY의 경우에 있어서, 생성물중의 o-자일렌 분율이 p-자일렌 분율보다 높은 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. Pt의 촉매 특성인 수소첨가-수소제거의 높은 활성으로부터 Pt/HY 촉매상에서의 자일렌 이성질화반응에 대하여 예상되는 메카니즘을 도식한 Fig. 3에서 보면, m-자일렌이 p-자일렌으로 이성질화되는 과정에서는 2°→3°→2° carbocation을 거치면서 반응이 진행될 것이 예상되고, m-자일렌이 o-자일렌으로 되는 과정에서는 2°→3°→3° carbocation을 거치면서 반응이 진행될 것이 예

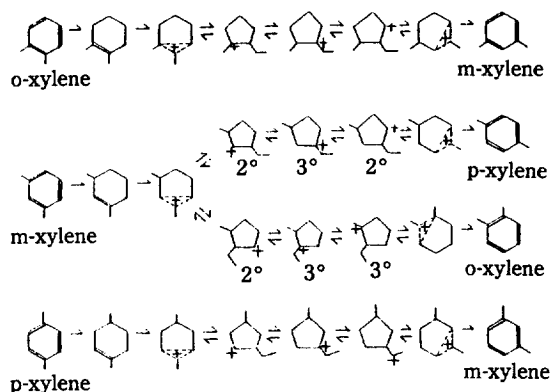


Fig. 3. Plausible mechanisms of xylene isomerization over bifunctional catalyst.

상된다. 따라서 m-자일렌으로부터 p-자일렌이 생성되는 경우보다는 상대적으로 안정한 tertiary carbocation을 거쳐 생성되는 o-자일렌의 분율이 p-자일렌의 분율보다 다소 높게 나타난 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 Pt/HY 촉매상에서의 자일렌의 이성질화반응은 수소첨가된 중간 생성물을 거치면서 o-자일렌 \rightleftharpoons m-자일렌 \rightleftharpoons p-자일렌의 반응경로를 따라 진행되며, 특히 상대적으로 안정한 tertiary carbocation을 거치는 반응경로를 통해 반응이 진행되려는 경향이 큼을 알 수 있다.

3-3. 혼합자일렌의 이성질화반응

p-자일렌의 제조에 사용되는 혼합자일렌의 조성을 에틸벤젠 16mole%, m-자일렌 62mole%, o-자일렌 22mole%로 고정하여 두 가지 산촉매, 즉 실리카-알

Table 3. Product distribution from isomerization of mixed xylene over various catalysts.

	feed (mole%)	product(mole%)		
		HY	SA	Pt/HY
C ₁ -C ₅		—	—	
Bz		2.63	1.32	41.85
Tol		13.20	3.61	
	16.00	8.82	14.37	7.41
p-x		6.38	9.60	2.39
m-x	62.00	36.23	45.71	31.87
o-x	22.00	14.32	20.54	11.17
MEB		2.44	0.56	0.57
TMB		10.55	2.89	3.62
DEB		1.00	0.34	0.29
DMEB		4.42	1.05	0.83

· Abbreviation : Bz=Benzene, EBz=Ethylbenzene, x = xylene, MEB = Methylethylbenzene, TMB = Trimethylbenzene, DEB = Diethylbenzene, DMEB = Dimethylethylbenzene.

· Reaction conditions: See Table 2.

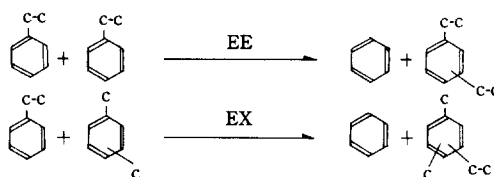
Table 4. C₈ aromatic distribution and selectivity for transalkylation in the product from isomerization of mixed xylene(EBz: o-x: m-x=16:22:62) over HY-zeolite (HY) and silica-alumina (SA).

catalyst	C ₈ aromatics (mole%)				% transalkylated ethylbenzene
	ethyl-benzene	o-xylene	m-xylene	p-xylene	% transalkylated xylene
HY	13.41	21.78	55.10	9.70	1.39
SA	15.93	22.77	50.67	10.63	1.05

· Reaction conditions: See Table 2.

루미나와 HY-제올라이트, 그리고 2원 기능성 촉매인 Pt/HY상에서 이성질화반응시켜 얻은 생성물의 분포가 Table 3에 나타나 있다. 먼저 Pt/HY 촉매상에서의 혼합자일렌의 이성질화반응에 있어서는 에틸벤젠이나 자일렌으로부터 생성된 수소첨가된 중간 생성물의 크래킹에 의해 C₇ 이하의 화합물의 생성량이 많았고, 또한 C₈ 방향족 화합물중의 p-자일렌의 함량이 낮았다. 따라서 혼합자일렌의 이성질화반응에 있어서 Pt/HY 촉매의 사용은 p-자일렌의 낮은 선택도와 C₈ 방향족 화합물의 큰 손실 등으로 인해 적당치 못한 것으로 나타났다. 2원 기능성 촉매인 Pt/HY와는 다른 메카니즘을 나타내는 산촉매인 HY-제올라이트와 실리카-알루미나 두 가지 촉매상에서의 혼합자일렌 이성질화반응의 결과를 비교해 보면, 전체적으로 실리카-알루미나를 사용한 경우가 C₈ 방향족 화합물의 손실이 적고 p-자일렌의 생성량이 큼을 알 수 있다. 그러나 이 두 가지 촉매에 의한 결과로부터 얻은 Table 4를 보면, 생성된 전체 C₈ 방향족 화합물중의 에틸벤젠의 함량비율은 실리카-알루미나의 경우가 다소 높다. 이는 혼합자일렌이 이성질화되는 과정에서 HY-제올라이트상에서 자일렌보다는 에틸벤젠이 다소 더 선택적으로 알킬기 전환됨을 의미한다.

이러한 혼합자일렌의 이성질화반응이 일어날 수 있는 알킬기 전환은 다음의 네 가지로 크게 구분할 수 있으며[8], 이러한 알킬기 전환에 의한 생성물로는 benzene(Bz), toluene(Tol), diethylbenzene(DEB), dimethylethylbenzene(DMEB), methylethylbenzene(MEB), trimethylbenzene(TMB) 등이 있다.



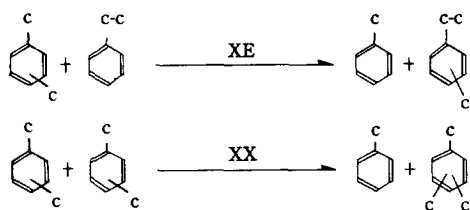


Table 4에 나타난 결과를 좀 더 자세히 논의하기 위하여 두 가지 산촉매, 즉 HY-제올라이트와 실리카-알루미나상에서 위의 네 가지 알킬기 전환에 관한 상대적인 반응속도상수를 구하였다. 즉 반응물과 촉매와의 접촉시간을 낮게 조절하여 위에 기술한 네 가지 가능한 알킬기 전환반응이외의 부반응 효과를 최소화시킨 후, 알킬기 전환정도를 변화시킨 여러가지 상태에 있어서의 알킬기 전환에 의한 각각의 C_9^+ 생성물의 양과 알킬기 전환정도를 플롯하여[10] Fig. 4를 얻었고, 이 결과에 2차 반응 모형을 적용[11, 12]하여 상대적인 반응속도상수를 구하여 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Fig. 4는 HY-제올라이트에 대한 결과이며 실리카-알루미나 경우도 같은 방법으로 결과를 얻었다. Table 5에서 볼 때, 두 가지 촉매 모두 EE와 EX반응에 대한 속도상수가 XE와 XX반응에 대한 속도상수보다 그 값이 큰 것으로부터, 알킬기 전환에서 에틸기의 이동이 메틸기의 이동보다 쉬움을 알 수 있다. 이는, 메틸기의 이동은 primary carbocation의 형성을 통하여 이루어지지만, 반면에 에틸기의 이동은 이보다 안정한 secon-

Table 5. Transalkylation kinetics over HY and SA.

reaction	relative rate constant ^a	
	HY	SA
EE	4.41	3.91
EX	1.65	1.53
XE	1.20	1.01
XX	1	1

a: These data have been normalized to $k_{xx}=1$ for each catalysts.

dary carbocation의 형성을 통하여 이루어지기 때문 [8, 13]인 것으로 생각된다. 또한 두 가지 촉매에 있어서 EE/XX의 비를 비교해 볼 때, HY-제올라이트의 경우가 실리카-알루미나의 경우보다 이 비의 값이 다소 큼을 알 수 있다. 즉, HY-제올라이트가 실리카-알루미나보다는 다소 선택적으로 자일렌보다 에틸벤젠을 빨리 알킬기 전환시킴을 알 수 있다. 이는 반응물인 혼합자일렌중 에틸벤젠의 염기도가 그외 다른 반응물에 비해 비교적 낮다는 점[14, 15]과 두 가지 촉매의 산성세기의 비교에서 HY-제올라이트의 경우가 다소 높다는 점[16]을 고려해 볼 때, 이 각각의 촉매에 혼합자일렌이 흡착하는 경우에 반응물중에서 비교적 염기도가 낮은 에틸벤젠이, 실리카-알루미나에 보다는 다소 산성세기가 높은 HY-제올라이트에 흡착할 수 있는 확률이 크기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

1. HY-제올라이트 촉매에 의한 자일렌의 기상 이성질화반응은 분자간 알킬기 전환 메커니즘과 분자내 1, 2-메틸기 이동 메커니즘에 의해 동시에 진행되며, 반응 압력이 감소할수록 분자내 1, 2-메틸기 이동 메커니즘의 전체반응에 대한 기여도는 커졌다.
2. Pt/HY 촉매에 의한 자일렌의 기상 이성질화반응에 있어서는 상대적으로 안정한 tertiary carbocation을 거치는 반응경로를 통해 반응이 진행되려는 경향을 나타내었다.
3. 에틸벤젠을 포함한 혼합자일렌의 기상 이성질화반응에 있어서는 HY-제올라이트 촉매가 실리카-알루미나 촉매보다는 더욱 더 선택적으로 에틸벤젠을 알킬기 전환시켰다.

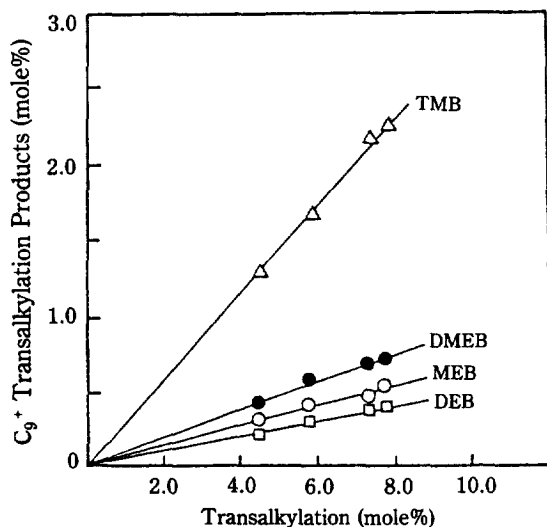


Fig. 4. Transalkylation of mixed xylene (EBz: m-x: o-x=16:62:22) over HY.

감 사

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

REFERENCES

1. McCaulay, D.A. and Lien, A.P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6246 (1952).
2. Allen, R.H. and Yats, L.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5289 (1959).
3. Allen, R.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4856 (1960).
4. Lanewala, M.A. and Bolton, A.P.: *J. Org. Chem.*, **34**, 3107 (1969).
5. Cortes, A. and Corma, A.: *J. Catal.*, **51**, 338 (1978).
6. Vishnoi, S. and Ratnasamy, P.: *J. Catal.*, **72**, 111 (1981).
7. Rabo, J.A.: "Zeolite Chemistry and Catalysis", American Chemical Society, Washington, D.C. (1976).
8. Whyte, T.E., Jr., Dalla Betta, R.A., Derouane, E.G. and Baker, R.T.K.: "Catalytic Materials: Relationship between Structure and Reactivity", American Chemical Society, Washington, D.C. (1984).
9. Corma, A., Cortes, A., Nebot, I. and Tomas, F.: *J. Catal.*, **57**, 444 (1979).
10. Szabó, Z.G. and Kalló, D.: "Contact Catalysis", Vol. 2, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1976).
11. Haag, W.O. and Olson, D.H.: U.S. Patent, 3,856,871 (1974).
12. Lien, A.P. and McCaulay, D.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2407 (1953).
13. McCaulay, D.A. and Lien, A.P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2411 (1953).
14. Hoff, M.C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6046 (1958).
15. McCaulay, D.A. and Lien, A.P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2013 (1951).
16. Imelik, B., Naccache, C., Ben Tarrat, Y., Vedrine, J.C., Coudurier, G. and Praliaud, H.: "Catalysis by Zeolites", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1980).