

## 산 추출 그리고/또는 수증기 처리 모더나이트 상에서 n-hexane 의 전환반응

이명섭·최고열·이영섭\*·하백현

한양대학교 공과대학 화학공학과

\*포항공과대학 화학공학과

(1989년 2월 20일 접수, 1989년 5월 8일 채택)

## n-Hexane Conversion on Acid-leached and/or Steam-treated Mordenites

Myung-Sup Lee, Ko-Yeol Choi, Yeong-Sub Lee\*, and Baik-Hyon Ha

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang University

\*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pohang Institute of Science and Technology

(Received 20 February 1989; accepted 8 May 1989)

### 요 약

수소형 모더나이트[HM(10)]와  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 22인 탈알루미늄형 모더나이트[HM(22)] 및 이를 수증기 처리한 후 염산으로 세척하여 얻은  $\text{HM}(10)_{\text{s,HCl}}$ 과 수증기 처리만 한  $\text{HM}(22)_{\text{s}}$ 에 대하여 질소흡착량, X-선 회절분석, NMR 분석 및 IR에 의한 암모니아 흡착량과 수산기 밴드로 특성을 측정하고 이 촉매에 대하여 n-헥산의 전환반응을 실시하였다. 그 결과 수소형 HM(10)과 산처리만 실시한 HM(22)의 경우는 활성저하가 초기에 컸으나, 여기에 수증기 처리로 IR  $3600\text{ cm}^{-1}$  band가 제거되면 활성저하가 현저히 감소하였다. 암모니아 흡착량은 산처리와 수증기 처리로 감소하였으나 이 흡착량이 n-헥산의 전환반응 활성과는 관계가 성립하지 않았다. 이성화 선택성은 수증기 처리한 시료에 대하여 큰 값을 보였다. 이성화 선택성으로  $\text{HM}(10)_{\text{s,HCl}}$ 에서는  $>\text{C}_6$ 가 그리고  $\text{HM}(22)_{\text{s}}$ 에서는 3-메틸펜탄의 생성이 각각 증가하였다.

**Abstract**—Hydrogen mordenite[HM(10)], aluminum-deficient mordenite [HM(22)] ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=22$ ), and their steam-treated mordenites [ $\text{HM}(10)_{\text{s,HCl}}$ , which is washed with hydrogen chloride solution after steam-treating, and  $\text{HM}(22)_{\text{s}}$ ] were prepared and characterized by measuring nitrogen adsorption capacities, XRD analysis, NMR studies, and IR studies on ammonia adsorption and hydroxyl bands. Catalytic reaction of n-hexane with hydrogen was carried out on these samples. HM(10) and HM(22) revealed fast deactivation rate, but elimination of IR  $3600\text{ cm}^{-1}$  band from these samples by steam-treating reduced the deactivation rate. The quantity of ammonia adsorption was reduced by steam-treating and acid-leaching, but the quantity showed no correlation with the activity of the n-hexane conversion. Isomerization selectivity was much improved by steam-treating.  $\text{HM}(22)_{\text{s}}$  and  $\text{HM}(10)_{\text{s,HCl}}$  showed high selectivity for 3-methyl pentane and  $>\text{C}_6$ , respectively.

## 1. 서 론

모더나이트로부터 구조 중의 알루미늄을 제거하면 탄화수소의 전환반응에서 그의 특성이 크게 변할 뿐만 아니라, 가장 문제가 되는 탄소 석출도 크게 감소한다[1, 2]. 알루미늄을 제거하는 방법은 염산으로 처리하여 추출하거나 수증기 열처리에 의하여 제거한다[3-5]. 그런데 산 처리보다는 수증기 처리시 탄소 석출은 현저하게 감소한다[1]. 이에 대하여 모더나이트가 갖는 수산기  $3600\text{ cm}^{-1}$  band의 변형이 탄소 석출의 변화 등 반응 특성이 크게 변한다고 설명하고 있다[1]. 그러나 지금까지 이러한 시료들에 대하여 알킬방향족 화합물의 단순한 알킬기의 이동 반응연구가 대부분이며, 적체 탄화수소, 특히 n-헥산과 짝은 복잡한 전환반응 특성에 관한 연구는 거의 없다.

이 연구는 이러한 산, 수증기, 산과 수증기의 2중처리 또는 수증기 처리 후 유리된 알루미늄을 염산으로 세척하여 얻은 모더나이트에서 그의 산성질이 변할 때 n-헥산의 활성저하 현상, 이성화와 분해반응의 선택성, 그리고 생성물의 분포를 관찰함으로써 변형방법과의 관계를 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료의 제조

출발 시료는 Norton사의 Zeolon 900을 사용하였다. Na형인 NaM을 먼저 2N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  용액 중  $80^\circ\text{C}$ 에서 이온교환하여  $\text{NH}_4\text{M}$ 으로 하고 수세한 후  $120^\circ\text{C}$ 에서 3시간 건조하고 건조 공기 중  $550^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 HM(10)을 얻었다.

알루미늄 추출 모더나이트는  $\text{NH}_4\text{M}$ 을 염산 용액에 넣고 가열하면서 일정시간 방치한 후, 수세하고 건조 공기 중  $550^\circ\text{C}$ 에서 가열하고 분석하였다. 이때 얻어진 알루미늄 추출 모더나이트의 원자흡광 분석결과  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비는 22였으며 이를 HM(22)로 나타내었다. 이 두 시료의 수증기 처리는  $550^\circ\text{C}$ 에서 시료에 90%의 습윤공기를 보내면서 약 3시간 처리하였다. HM(10)을 수증기 처리한 것은 격자로부터 유리된 알루미늄 화합물을 제거하기 위하여, 0.01N 염산으로 세척하였으며 이를 HM(10)<sub>s,HCl</sub> 그리고 HM(22)를 수증기 처리한 것을 HM(22)<sub>s</sub>로 나타내었다.

### 2-2. 실험 방법

#### 2-2-1. 질소흡착량 측정

질소흡착량은 액체질소의 온도에서 흡착 등온선을 얻고, 우선 상대압(P/P<sub>0</sub>)이 0으로 외삽되는 B점법으로 구한 흡착량과 다른 한편으로는 등온선의 직선부분을 상대압이 1이 되도록 외삽하여 구하였다. 후자의 것으로 세공 용적의 크기 변화를 추산하였다[6]. 이때 사용한 흡착장치는 Micrometric사의 Accusorb 2100E이다.

#### 2-2-2. NMR 분석

NMR은 제올라이트 중 실리콘 사면체와 알루미늄 사면체의 결합상태에 매우 유익한 정보를 준다[7]. TMS를 기준물질로  $39.76\text{ MHz}$ 에서  $^{29}\text{-Si}$  MAS NMR로 측정하였다. 이때 사용한 기종은 Bruker AM-200이다.

#### 2-2-3. XRD 실험

촉매를 미세한 분말로 만들어 조사하였으며, Rigaku Geigerlex D-Max 3A로 측정하였다.

#### 2-2-4. 암모니아 흡착

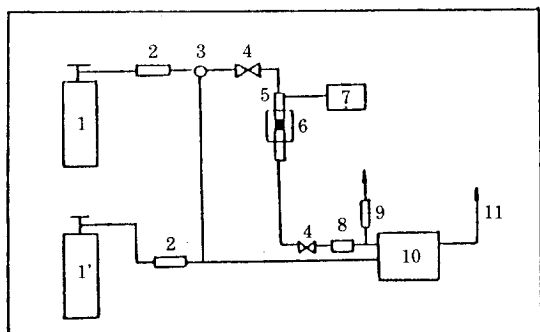
암모니아 흡착은 시료를 점결제 없이 7mg을 정량하여  $9\text{ ton/cm}^2$ 의 압력을 가하면서 직경이 18mm인 wafer를 만들고 이를 wafer mounter에 올려놓고 건조 공기를 보내면서  $450^\circ\text{C}$ 에서 16시간 처리하고 이를 진공 중 같은 온도에서 5시간 탈기시켰다. 다음 wafer의 온도를 상온으로 하고 암모니아가스를 40mmHg 정도 도입하고 다시 16시간 방치한 후  $100^\circ\text{C}$ 에서 탈기하였다. 산과 중화로 흡착된 암모니아의 양을 IR NH-band( $1400\text{ cm}^{-1}$ )의 상대적인 피크의 크기로 비교하였다.

#### 2-2-5. 수산기 측정

수산기는 암모니아 흡착시 만든 wafer를 그대로  $500^\circ\text{C}$  진공 중 처리하고 상온으로 냉각시킨 후 IR 장치로  $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  band 사이에서 수산기 흡수 스펙트럼을 구하였다.

#### 2-2-6. 반응 실험

반응 실험에 사용된 장치는 Fig. 1과 같다. 120mg의 시료 (42-80 mesh)를 필터가 붙은 소형 촉매반응 장치에 넣고  $12\text{ ml/min}$ 로 수소를 보내면서  $450^\circ\text{C}$ 에서 15시간 활성화시켰다. 반응물은 n-헥산을 질소에 25%로 희석시켜 사용하였으며 유속(WHSV)은  $3.5\text{ hr}^{-1}$ 로 하였다. 생성물의 분석은 Shimadzu GC-3BT로 3m의 squalene 관을 사용하였다. 활성표시는 전환 백분율(반응한 n-헥산의 mole 수/공급한 n-헥산의 mole 수 $\times 100$ )로 하였고, 분해반응에 대한 이성화 선



- |                            |                             |
|----------------------------|-----------------------------|
| 1. N <sub>2</sub> cylinder | 1'. H <sub>2</sub> cylinder |
| 2. molecular sieve trap    | 3. on-off valve             |
| 4. needle valve            | 5. preheating region        |
| 6. reactor                 | 7. microfeeder              |
| 8. gas sampler             | 9. soap film flowmeter      |
| 10. gas chromatograph      | 11. vent line               |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Nitrogen adsorption capacities of mordenite catalysts

capacities catalysts	ml(STP)/g		capacities catalysts	ml(STP)/g	
	V <sub>0</sub>	V <sub>1</sub>		V <sub>0</sub>	V <sub>1</sub>
HM(10)	112	112	HM(10) <sub>s,HCl</sub>	105	120
HM(22)	111	132	HM(22) <sub>s</sub>	109	135

택성은 이성화생성물 (mole 수)/분해생성물 (mole 수)로 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 질소흡착량

Table 1은 액체질소의 온도에서 질소의 흡착 등온선을 얻고 상대압을 각각 0과 1로 외삽하였을 경우의 흡착량 [ml(STP)/g] V<sub>0</sub>와 V<sub>1</sub>을 나타낸 것이다. 탈알루미늄과 수증기 처리를 하지 않은 HM(10)은 등온선의 형태가 Langmuir 형처럼 수평하므로 V<sub>0</sub>와 V<sub>1</sub>은 112 ml(STP)/g으로 같은 값을 나타낸다. 그러나 이를 수증기 처리하고 염산으로 세척한 경우는 V<sub>0</sub>는 112 ml(STP)/g보다 약간 떨어져 105 ml(STP)/g을 나타내고 V<sub>1</sub>은 120 ml(STP)/g으로 증가한다. 이는 수증기 처리만으로도 세공표면에 구조가 부분적으로 파괴되어 세공이 확장되었다는 것을 의미한다.

염산으로 처리하여 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 22인 HM(22)의

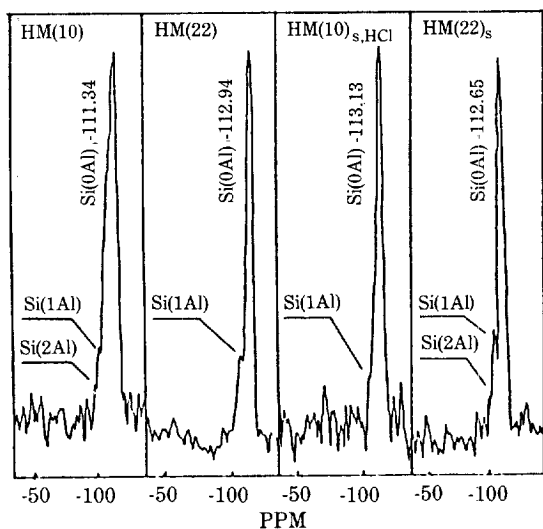


Fig. 2. Silicon-29 NMR spectra of prepared catalysts.

V<sub>0</sub>는 거의 HM(10)인 때와 같으나 V<sub>1</sub>이 132 ml(STP)/g으로서 세공이 크게 확장되었다. 이를 다시 수증기 처리함으로써 세공은 135 ml(STP)/g으로 확장 효과는 더욱 커졌음을 알 수 있다.

#### 3-2. NMR 분석

Fig. 2는 Silicon-29 NMR spectra를 나타낸 것이다. 모더나이트는 고실리카이므로 Si(3Al)과 Si(4Al)는 존재하지 않는다[7]. 따라서 Si(2Al)은 -100 ppm, Si(1Al)은 -105.0 ppm 그리고 Si(0Al)은 -112.6 ppm에서 세 개의 피크가 나타났다. 이 결과를 보면 HM(10)에서 염산으로 알루미늄을 추출하게 되면 HM(22)에서는 Si(2Al)에 해당하는 알루미늄이 많이 사라지고 Si(1Al)은 약간 감소한다. 그러나 이 HM(22)를 계속 수증기 처리하게 되면 오히려 Si(1Al)이 다시 증가하고 Si(2Al)도 다시 약간 생성하고 있다. 이러한 현상은 염산 처리시 격자로부터 유리되어 세공 밖으로 빠져나오지 못한 알루미늄과 수증기 처리시 골격에서 빠져나온 알루미늄이 수열반응 중에 Si와 재결합되는 것으로 생각된다. 이는 후술하는 XRD 결과에서도 확인할 수 있었다. 한편 HM(10)을 수증기 처리한 후 염산으로 세척한 HM(10)<sub>s,HCl</sub>은 Si(1Al)은 조금 감소하고 Si(2Al)은 거의 다 없어졌는데 이는 골격에서 빠져나온 알루미늄이 염산으로 세척함으로써 제거되었기 때문이다.

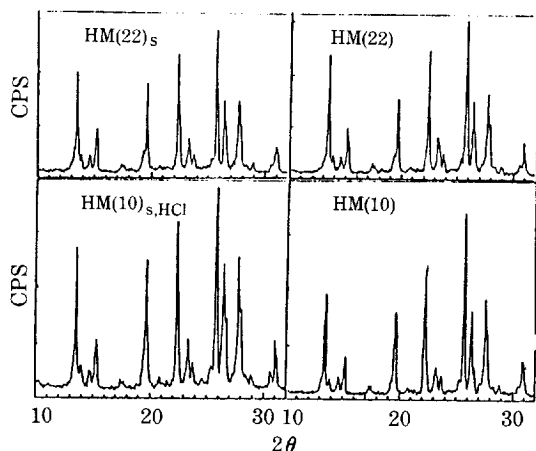


Fig. 3. XRD powder diffraction patterns of prepared catalysts.

### 3-3. XRD 분석

Fig. 3의 X-선 회절 스펙트럼에서 보면 앞에서 말한 바와 같이 특성 스펙트럼의 세기는 HM(10), HM(10)<sub>s,HCl</sub>, HM(22), 그리고 HM(22)<sub>s</sub>에서 차이가 거의 없다. 그러나 이 회절피크의 2θ 값은 shift한다. 즉 이는 unit cell 상수의 변화를 의미한다. 이를 orthorhombic 구조 해석으로 unit cell 상수 a, b 그리고 c를 계산한 결과가 Table 2이다. HM(10)을 염산 처리하거나 수증기 처리한 경우는 모두 구조 수축이 일어난 것을 알 수 있다. NMR 분석에서 본 바와 같이 이 두 경우는 Si(2Al)이 다 제거된 경우이다. NMR 분석에서 Si(2Al)이 다시 생성되고 Si(1Al)이 많아진 HM(22)<sub>s</sub>에서도 유리되었던 알루미늄이 실리콘과 재결합하므로 unit cell 상수가 다시 증가되었다.

### 3-4. IR에 의한 수산기 및 암모니아의 흡착

HM(10), HM(22) 그리고 이들을 수증기로 처리한 시료의 수산기 band를 Fig. 4에 나타내었다. HM(10)의 3600 cm<sup>-1</sup> band는 수증기 처리시 감소하고 3650 cm<sup>-1</sup> band가 나타난다. 염산 처리만 하였을 경우는 3600 cm<sup>-1</sup> band는 약간 감소하였으나 3650

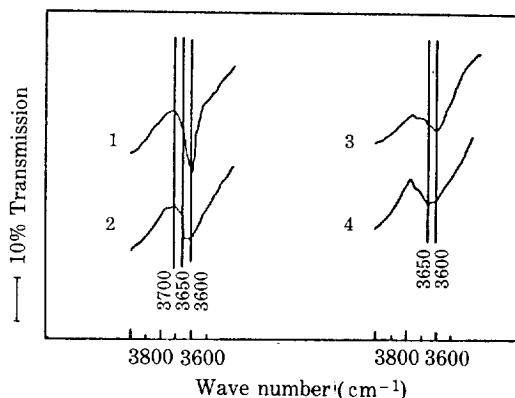


Fig. 4. Infrared spectra of prepared catalysts. [1; HM(10), 2; HM(10)<sub>s,HCl</sub>, 3; HM(22), 4; HM(22)<sub>s</sub>]

cm<sup>-1</sup> band는 보이지 않는다. 그러나 HM(22)를 수증기 처리한 HM(22)<sub>s</sub>에서는 3600 cm<sup>-1</sup> band는 거의 다 사라지고 3650 cm<sup>-1</sup> band가 생성된다. 따라서 수증기 처리로 3600 cm<sup>-1</sup> band는 거의 다 제거되거나 염산 처리로는 일부만 제거되는 것으로 이는 기왕의 연구결과와 잘 일치한다[8].

Fig. 5에 암모니아를 흡착시켜 얻은 IR 1300-1700 cm<sup>-1</sup> band 범위의 스펙트럼을 나타내었다. HM(10)보다 염산, 수증기 처리된 시료의 흡착량이 모두 감소하고 있다. 더욱이 HM(22)<sub>s</sub>가 가장 작은 값을 나타내고 있다. XRD나 NMR 결과에서 보면 격자로부터 유리되었던 알루미늄이 실리콘과 재결합한 것으로 되어 있으나 암모니아 흡착량에서 보면 산량이 줄어들고 있다. 그런데 수산기 band에서 3650 cm<sup>-1</sup> band는 산성을 나타내지 않는 것으로 알려져 있다[8]. 따라서 HM(22)<sub>s</sub>에서 3650 cm<sup>-1</sup> band가 생성되는 것은 이것이 수열반응으로 재결합하는 Si(2Al)과 Si(1Al)이 관련되지 않나 생각된다.

### 3-5. n-헥산 전환 활성

Fig. 6과 7은 HM(10), HM(22)<sub>s</sub>가 HM(22)

Table 2. Unit cell constants (a,b,c) of the catalysts

u.c.c.* cat.	a	b	c	u.c.c.* cat.	a	b	c
HM(10)	18.13	20.38	7.50	HM(10) <sub>s,HCl</sub>	18.01	20.28	7.46
HM(22)	18.08	20.28	7.47	HM(22) <sub>s</sub>	18.16	20.34	7.49

unit cell constant

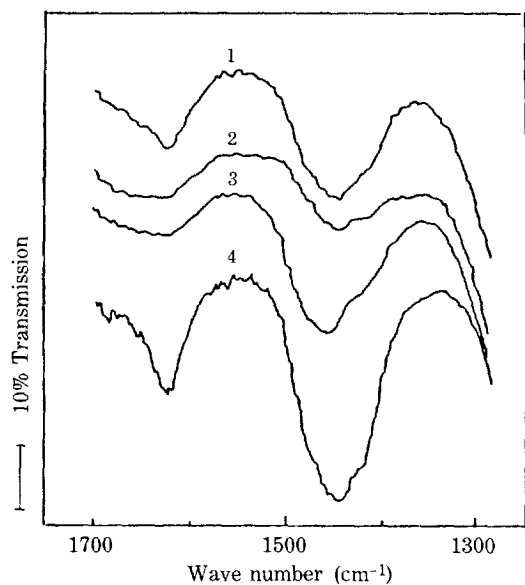


Fig. 5. Infrared spectra of prepared catalysts.

[1; HM(10)<sub>s</sub>, HCl, 2; HM(22)<sub>s</sub>, 3; HM(22), 4; HM(10)]

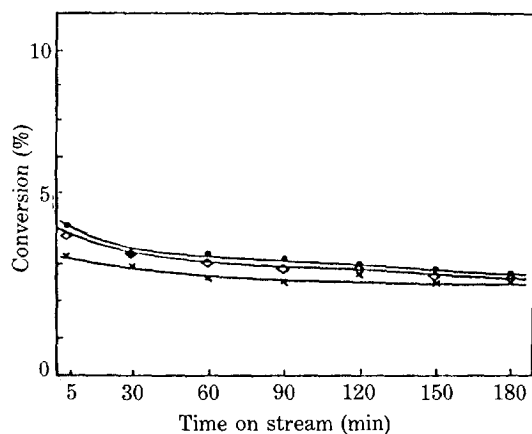


Fig. 6. Conversion of n-hexane as a function of time on stream at 280°C.

[●; HM(22)<sub>s</sub>, ◇; HM(22), ×; HM(10)]

그리고 HM(22)<sub>s</sub>에 대하여 280°C 및 320°C에서 촉매 사용 시간에 따른 활성변화를 나타낸 것이다. 생성물의 재반응을 억제하기 위해 비교적 저 전환율의 값을 취하였다. 280°C에서는 사용된 촉매 종류에 관계없이 활성 변화가 크지 않다. 그러나 320°C로 온도가 상승하게 되면 HM(10)과 HM(22)가 사용 초기에 활성저하가 비교적 크게 나타나고 있다. 이러한 현상은 기왕의 방향족 탄화수소의 결과[2]와도 유사한 것으로 n-헥산의

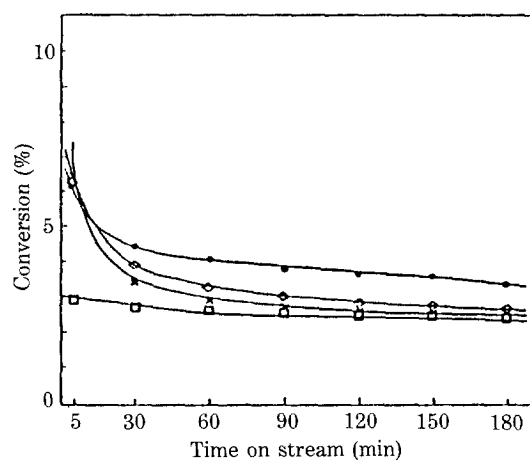


Fig. 7. Conversion of n-hexane as a function of time on stream at 320°C.

[●; HM(22)<sub>s</sub>, ◇; HM(22), ×; HM(10), □; HM(10)<sub>s</sub>, HCl]

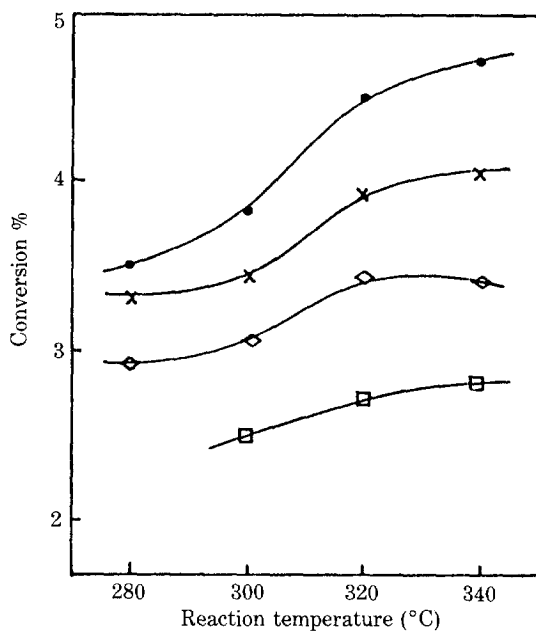


Fig. 8. Conversion of n-hexane after 30 minutes on stream.

[●; HM(22)<sub>s</sub>, □; HM(10)<sub>s</sub>, HCl, ×; HM(22), ◇; HM(10)]

전환반응에도 IR 3600 cm<sup>-1</sup> band가 많을수록 활성저하가 심하게 나타나는 것이다.

Fig. 8은 반응개시 30분 후에 측정된 n-헥산의 전환 백분율을 반응온도에 따라 나타낸 것이다. HM(22)<sub>s</sub>가 활성이 가장 크며 HM(10)<sub>s</sub>, HCl이 가장 낮다. 이러

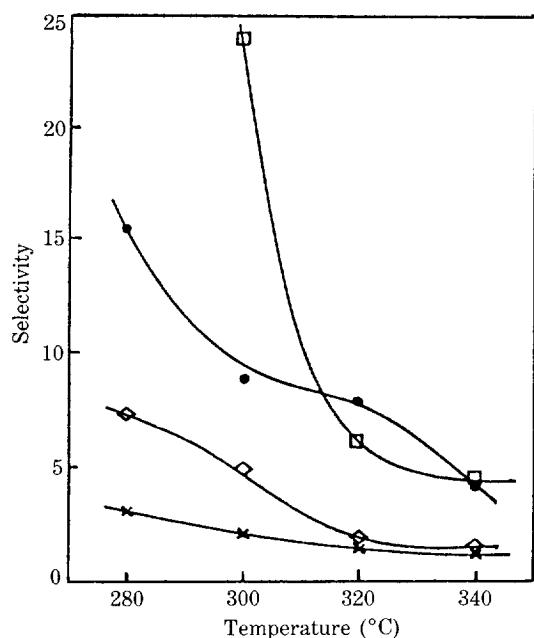


Fig. 9. Selectivity of isomerization to cracking after 30 minutes on stream.

[□; HM(10)<sub>s,HCl</sub>, ●; HM(22)<sub>s</sub>, ◇; HM(22), ×; HM(10)]

한 결과는 반응초기(5분)에 탄소 석출이 적은 경우에도 같은 경향을 나타내고 있다. 그러나 HM(10)<sub>s,HCl</sub>의 경우는 활성저하가 거의 일어나지 않았다. 이러한 결과는 산량의 척도로 사용할 수 있는 암모니아 흡착량과는 무관하고 단순히 산 처리하고 수증기 처리한 경우가 활성이 가장 큰 것이다. 또한 산처리로 3600 cm<sup>-1</sup> band의 일부가 또는 수증기 처리로 3600 cm<sup>-1</sup> band가 거의 다 제거되더라도 활성은 오히려 더욱 크게 나타나고 있다. 이러한 현상은 toluene 불균화 반응[2]과 o-xylene의 이성화 반응[9]에서의 결과와도 일치한다. 따라서 n-헥산의 전환반응에 관계된 활성점은, 결국 알킬방향족의 불균화와 이성화 반응 때와 마찬가지로 적어도 3600 cm<sup>-1</sup> band에 해당하는 산점과는 무관하며, 이 3600 cm<sup>-1</sup> band는 탄화수소의 분해를 촉진하거나 탄소를 많이 생성하는 활성점으로 생각된다. 더구나 HM(22)<sub>s</sub>는 NMR 결과에서 보면 새로운 Si(1Al)과 Si(2Al)의 결합이 수열반응으로 이루어 졌다고 생각되나 이 결합은 3600 cm<sup>-1</sup> band의 형성과 관계가 없다고 생각된다. 따라서 HM(22)<sub>s</sub>에서 활성이 커지는 것은, 본 연구자 등의 기원의 암모니아 TPD 연구[2]에서처럼 미량의 강산점의 형성과 관계된 것으로 생각된다.

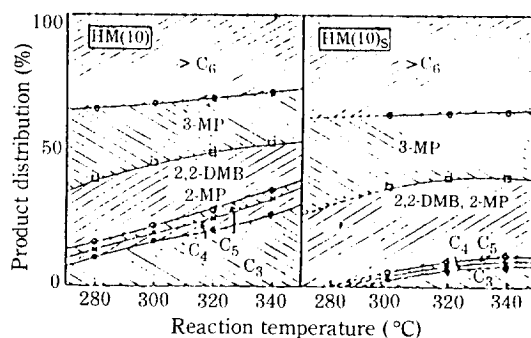


Fig. 10. Product distribution as a function of reaction temperature after 30 minutes on stream for HM(10) and HM(10)<sub>s,HCl</sub>. (●; C<sub>3</sub>, ×; C<sub>4</sub>, ◇; C<sub>5</sub>, □; 2,2-dimethyl butane and 2-methyl pentane, ○; 3-methyl pentane)

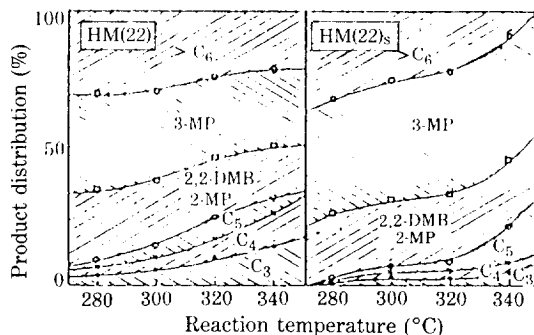


Fig. 11. Product distribution as a function of reaction temperature after 30 minutes on stream for HM(22) and HM(22)<sub>s</sub>. (●; C<sub>3</sub>, ×; C<sub>4</sub>, ◇; C<sub>5</sub>, □; 2,2-dimethyl butane and 2-methyl pentane, ○; 3-methyl pentane)

### 3-6. 선택성

선택성은 n-헥산이 전화되어 생성된 이성화물의 물수를 분해생성물의 물수로 나눈 것으로 이를 Fig. 9에 나타내었다. 이성화 선택성은 수증기 처리하여 3600 cm<sup>-1</sup> band가 거의 사라진 HM(10)<sub>s,HCl</sub>과 HM(22)<sub>s</sub>에서 큰 값을 나타내고 있다. 그리고 HM(10) 보다는 산처리로 일부 3600 cm<sup>-1</sup> band를 제거한 HM(22)에서 선택성이 증가한다. HM(22)<sub>s</sub>에서는 활성과 선택성이 모두 크게 나타난다. 이와 같은 이유는 산 처리 및 수증기 처리에 의해 새로 생성된 미량의 강산점이 이성화 반응에 관여하며, 또한 3600 cm<sup>-1</sup> band가 제거됨에 따라 분해 반응이 감소되기 때문이다. 그러나 이 미량의 강산점에 대한 양과 성질에 대한 활성과의 정량적인 관계는 앞으로 더 연구하여야 할 문제라고 생각된다.

### 3-7. 생성물 분포

Fig. 10과 11은 반응생성물 중 미반응물을 제거한 생성물의 백분율 분포를 나타내고 있다. 성분들 중에서 분해생성물로  $C_3$ 를 대표적인 것으로 생각한다면 수증기 처리로  $3600\text{ cm}^{-1}$  band가 제거되면 탄화수소의 분해가 현저히 감소하고 있다. 그리고 이성화에 있어서는 HM(22)<sub>s</sub>의 경우 이성화 생성물인 3-MP의 생성이 최대를 나타낸다. 그러나 산 처리없이 수증기만으로 처리된 HM(10)<sub>s,HCl</sub>은 3-MP의 생성이 다른 이성체에 비하여 상대적으로 현저히 낮고 오히려  $>C_6$  그리고 2,2-DMB와 2-MP의 선택성이 높다. 따라서 이는 산성이 비슷할 경우 생성물 분포의 변화는 세공구조와 관계가 있는 것으로 생각된다. 즉, HM(10)<sub>s,HCl</sub>은 HM(22)<sub>s</sub>보다 질소흡착량,  $V_1$ 이 적은 것을 보면 알 수 있다. 또한 XRD 결과에서 보면 결정성이 떨어진다. 따라서 전하율도 떨어지고 3-MP의 형성이 어렵지 않나 생각된다.

## 4. 결 론

1. 수소형 모더나이트를 산 처리하면 Si(1Al), Si(2Al)결합이 없어지나 이를 수증기 처리하면 다시 형성되었다. 그러나  $3600\text{ cm}^{-1}$  band는 형성되지 않았다.

2. 수소형 모더나이트를 산 처리하면  $3600\text{ cm}^{-1}$  band가 감소하며 암모니아 흡착량도 감소하였다. 이를 수증기 처리하면 더욱 감소하였다.

3. IR  $3600\text{ cm}^{-1}$  band가 큰 촉매에서 활성저하 속도가 크나 이를 수증기 처리로 제거하면 활성저하 속도가 감소하였다.

4. n-헥산의 분해활성은  $3600\text{ cm}^{-1}$  band의 수산기 band가 크면 현저히 증가하고 분해생성물  $C_3$ 도 증가

한다.

5. 산으로 알루미늄을 추출한 후 수증기 처리한 촉매에서 3-MP의 선택성이 크게 증가하였다. 그러나 알루미늄을 추출하지 않고 수증기만으로 처리한 것은  $>C_6$ 의 생성이 오히려 증가하였다.

## 감 사

이재성 교수께서 그동안 서울대학교 화공과에서 국가 발전에 필요한 많은 일꾼을 배출하시고, 화학공학회의 창립과 발전을 위하여 힘 써오신 그 분의 업적을 기리고 이제 대학을 떠나시는 것을 기념하기 위하여 기고한 논문입니다.

## REFERENCES

1. Ha, B.H. and Lee, Y.W.: Proceedings of PACHEC '83 3th Pacific Chem. Eng. Congress, Vol. II, p. 220 (1983).
2. Gnep, N.S., Martin de Armando, M.L., Marcilly, C., Ha, B.H., and Gunisnet, M.: "Catalyst Deactivation", Amsterdam, p. 79, 1980.
3. Olsson, R.W. and Rollmann, L.D.: *Inorg. Chem.*, **16**, 651 (1977).
4. Marcilly, C.: French Pat. 75/33, 601, 76/31, 320, 77/01265.
5. Ha, B.H. and Barthomeuf, D.: *JCS Faraday Trans. 1*, **75**, 2366 (1979).
6. Ha, B.H.: *Hwahak Konghak*, **12**, 75 (1974).
7. Scherzer, J.: "Catalytic Materials", ACS Washington p. 157, 1984.
8. Miradatos, C., Ha, B.H., Otsuka, K., and Barthomeuf, D.: Proceedings of 5th Int. Conf. Zeolites, London, p. 382, 1980.
9. Ha, B.H. and Lee, Y.W.: *Hwahak Konghak*, **20**, 267 (1982).