DEAHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 20, No. 6, 1976
Printed in Republic of Korea

산처리한 Clinoptilolite Zeolite의 흡착 및 촉매특성

全 學 淸 · 徐 錟

한국과학원 화학 및 화학공학과

(1976. 6. 3 접수)

Adsorption and Catalytic Characteristics of Acid-Treated Clinoptilolite Zeolite

Hakze Chon and **Gon Seo**

Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea

(Received June 3, 1976)

요 약. 국내에서 산출되는 clinoptilolite 시료를 여러 농도의 염산, 황산 및 인산으로 처리하여 흡착특성 및 결정구조의 변화를 조사하였다. 염산으로 처리했을 때, 질소 흡착량은 5배까지, 벤젠 흡착량은 3배까지 증가되나 메탄올 흡착량은 별 변화가 없다. 처리하는 산의 농도가 높아져 알루미늄의 용출이 많아지면, 결정도가 감소되어 흡착량도 줄어든다. 이러한 결과는 세공 입구의 재배열과 양이온 교환에 기인하는 것으로 보인다.

산처리 시료의 벤젠 흡착량으로 부터 천연시료중의 clinoptilolite의 함량을 결정할 수 있으며, 이 방법으로 본 실험에 사용한 시료를 정량한 결과 약 40 % clinoptilolite를 포함하고 있었다.

펄스방법과 microcatalytic 반응기를 사용하여 쿠멘크래킹 및 톨루엔 동종간 주고 받기 반응에서의 염산으로 처리한 clinoptilolite의 촉매 특성을 조사하였다. 쿠멘크래킹 반응에서는, 벤젠 흡착량이 최대가 되는 0.5 N의 산으로 처리한 시료에서 전화율이 제일 높았다. 전화율은 반응물질의 세공을 통한 확산속도에 따라 결정된다고 본다.

톨루엔의 동종간 주고 받기 반응에서는 같은 경향을 볼 수 있으며 강산점이 있는 시료에서 활성저하도가 크다. 이 활성저하 현상 때문에 전화율의 최대점은 처리 농도가 1 N일 때의 시료로 옮겨졌다. Ca^{2+}와 La^{3+}로 양이온을 교환하면 세공구조내에 양이온이 있으므로 유효세공 반경이 줄어들어 촉매활성은 현저히 감소한다.

ABSTRACT. Clinoptilolite zeolite samples were treated with hydrochloric acid, sulfuric acid and phosphoric acid of different strength and the adsorption characteristics and crystal structures of the original and acid-treated clinoptilolites were studied. By treating with hydrochloric acid, the adsorbed amount increased to 5-fold for nitrogen, to 3-fold for benzene, but for methanol no significant change was observed. As acid strength increased further, there were declines both in adsorption capacity and crystallinity. The results showed that the increase of adsorbed amount was caused by the rearrangement of the pore entrance and cation exchange.

A method for determination of clinoptilolite content in natural mineral based on benzene adsorption on acid-treated sample is proposed. By this method, the original sample used in this study was found to contain approximately 40 % of clinoptilolite.

Using pulse technique in micro-catalytic reactor system, the catalytic activities of hydrochloric acid-treated clinoptilolites in cumene cracking and toluene disproportionation reactions were measured. For cumene cracking reaction, the maximum conversion was observed for the 0.5 *N* hydrochloric acid-treated sample. It is instructive to note that the maximum benzene adsorption was also observed for the sample treated with 0.5*N* HCl. This suggest that the conversion rate was determined mainly by the rate of transport of reactants and the products through the pore structure.

In the toluene disproportionation reaction, the same trend was observed. But the rate of deactivation was high for samples with strong acid sites. Since catalyst having higher activity was deactivated more easily, the conversion maximum was shifted to the sample treated with higher concentration of acid, $-1N$.

The catalytic activity of Ca^{2+} and La^{3+} ion exchanged samples for the toluene disproportion was much lower than that of acid-treated samples. Introduction of Ca^{2+} and La^{3+} into the pore structure apparently decreases the effective pore diameter of acid-treated clinoptilolite thus limiting the diffusion of reactants and products.

서 론

분자체로 알려진 합성 zeolite는, 흡착 분리제 및 촉매로서 여러 분야에 널리 쓰이고 있다. 반면, 천연 zeolite는 구조의 불완전성과 불순물 때문에 사용에 제약이 많다. 천연 zeolite의 하나인 clinoptilolite는 국내에서도 경북 월성군 일대에서 채광되고 있다. Clinoptilolite는 적은 세공 (kinetic diameter : 3.5 Å)을 가지고 있으며, 최대흡착 가능 분자는 산소이다. SiO_2/Al_2O_3의 몰비는 10이어서 열 및 산에 안정한 것이 특징이다[1]. 또한 clinoptilolite는 산으로 처리하면 세공이 변형되어 벤젠 분자도 흡착될 수 있음이 보고되어 있다[2].

본 연구는 국산 규산염 광물의 이용에 관한 연구의 일환으로 천연 clinoptilolite를 산처리하여 결정구조의 변형으로 인한 흡착 특성의 변화를 조사하였다. 이어 양이온 제거와 결정구조 변화에 따른 고체산성도 측정 및 쿠멘크래킹 반응과 톨루엔의 동종간 주고 받기 반응 (disproportionation reaction)에서의 촉매성을 검토하였다.

시료 및 실험

1. 시 료

경북 월성군에서 산출되는 clinoptilolite광을 분쇄하여 200 mesh 통과분을 원시료로 하였다. (C—O). 산처리 시료는 여러 농도의 염산, 황산 및 인산 150 m*l*에 원시료 10 g을 넣고 교반하면서 4시간 환류 가열한 후, 여과, 세척, 건조하여 얻었다. 양이온 교환시료는 염산 0.5 *N*과 1 *N*으로 처리한 시료 1 g을 0.1 *M* $CaCl_2$ 및 0.05 *M* $LaCl_3$ 용액 150 m*l*에 각각 넣어 35°C에서 3일간 두어 Ca^{2+}와 La^{3+}르 이온교환하여 얻었다.

2. 실험방법

X-선 회절 및 화학분석. X-선 회절 분석은 원시료의 경우 Diano XRD-8000 회절 분광기로 Cu*Kα*, 35 KV, 30 mA, time constant 2, scan speed 1°/min에서 산처리 시료는 Norelco spectrometer로 CuK*α*, 35 KV, 15 mA, time constant 2, scan speed 4°/min에서 회절 스펙트럼을 얻었다. 성분분석은 실리카와 작열감량은 중량분석으로, 알루미늄, 철, 칼슘 및 원시료의 미량성분은 원자흡수 분광계 및 turbidimeter로 정량하였다.

흡착량 측정. 질소, 메탄올 및 벤젠의 흡착량을 용량법으로 측정하였다. 200 °C에서 2시간 이상 진공에서 (10^{-4} mmHg 이하) 가열한 시료에, 질소는 액체질소 온도에서, 메탄올 및 벤젠은 50 °C에서 각각 흡착시켰다. 질소 흡착량은

BET식에 의해 구한 V_m (단분자층 흡착량)을, 메타놀 흡착량은 $P/P_s=0.3$에서의 흡착량으로, 벤젠 흡착량은 평형압력 30 mmHg에서의 흡착량으로 정하였다.

산성도 측정. Hammett 지시약을 사용하여 Benesi 방법으로 산성도를 측정하였다[3]. 원시료와 염산으로 처리한 시료들을 200 °C에서 3시간 대기중에서 가열한 후 0.05 N n-butylamine으로 벤젠 용매중에서 적정하여 데시케이터에 하룻밤 둔후 종말점을 구하였다. 지시약으로는 methyl red, p-dimethylaminoazobenzene, benzene azodiphenylamine, diccinamalacetone, benzalacetophenone을 사용했다.

촉매특성 측정. 펄스방법과 마이크로 반응장치를 사용하여 전화율을 측정하여[4], 촉매특성을 비교하였다. 반응물질을 160 °C의 예열기에 펄스로 주입, 운반기체인 헬륨에 실어, 반응기를 거쳐, 직접 기체크로마토그래피 (Varian Aerograph Model 1420)에 들어가 분석되도록 하였다. 점토(대명 WA, 수비후 200 mesh 통과분)를 15 % binder로 넣어 펠렛 모양의 촉매를 만들었다. 촉매 0.30 g을 촉매층이 3 cm정도 되도록 반응기 중앙에 충진하고, 60 ml/min의 헬륨 기류중에서 200 °C로 2시간 가열하여 활성화시켰다. 쿠멘크래킹 반응은 온도는 450 °C, 주입량은 0.2 μl였다. 톨루엔의 등종간 주고 받기반응은 활성저하 현상을 검토하기 위하여 500 °C에서 3회 0.2 μl씩 주입후 550 °C로 온도를 올려 30분 가열후, 이어 전화율을 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 시료의 조성

원시료의 조성 및 결정구조를 조사하였다. *Fig.* 1에 보인 원시료의 X-선 회절 스펙트럼을 보면 피이크 모양이 넓고 선명히 분리되어 있지 않음을 볼 수 있다. 회절분석 결과를 Hector 지방의 clinoptilolite의 결과와[5] 비교하면 (*Table* 1) 피이크의 위치나 면적비는 잘 일치된다. 회절분석 결과로 부터 혼재가능하다고 보여지는 물질은 montmorillonite, 석영, 장석 및 mordenite이며, 각 성분별 정량은 곤란했으나 표준 시료의 X-선 회절 결과와 비교한 결과, 석영은 6 % 정도 포함되어 있음을 알 수 있었다. 원시료의 화학적 조성은 *Table* 2에 있다. Clinoptilolite는 순수한 경우 $(Na_2, K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$가 되나 원시료는 여러 종류의 양이온을 가지고 있고 불순물로 철, 티탄등이 있음을 볼 수 있다.

2. 산처리에 의한 조성 및 결정구조의 변화

염산, 황산 및 인산으로 처리한 시료의 조성을 조사하였다(*Table*3). 인산처리시에는 알루미늄 및 칼슘의 용출정도가 아주 낮아 히로늄

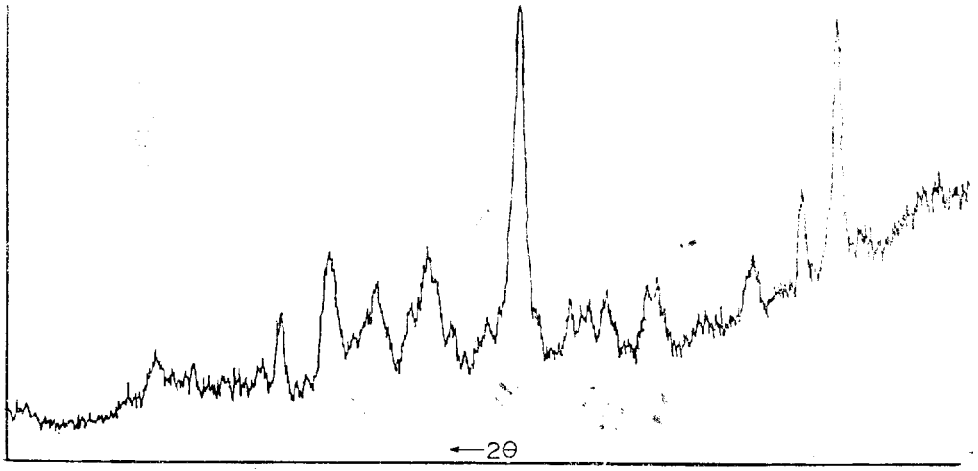


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of original clinoptilolite.

Table 1. *d*-spacings of original sample and Hector clinoptilolite.

Original sample		Value of Mumpton (7)	
d (Å)	*I*	*d* (Å)	I/I_0
15.5	VW		
13.8	VW		
9.03	VS	9.00	10
7.90	M	7.94	4
6.86	W		
6.76	W	6.77	3
6.40	VW		
5.34	W		
5.25	W	5.24	3
5.13	M	5.11	1
4.70	W	4.69	2
4.53	W		
4.44	W	4.48	2
4.35	W	4.34	2
4.08	W		
		3.96	10
3.97	VS	3.90	8
		3.83	1
3.75	W	3.73	1
3.53	W	3.55	2
3.45	W	3.46	2
3.41	M	3.42	6
3.34	W		
3.18	M		
3.13	W	3.12	2
3.07	W	3.04	2
2.97	M	2.97	5
2.81	W	2.82	3
2.74	VW	2.73	1
2.72	VW	2.72	1
2.54	VW	2.68	1
2.44	W	2.44	1
2.43	W	2.42	1

VS : very strong, M : medium, S : strong, W : weak, VW : very weak.

Table 2. The composition of original sample.

Component	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	ig. loss	Total
Wt. %	62.8	12.8	1.6	2.5	1.4	1.2	3.0	0.3	14.3	99.9

Table 3. The composition of clinoptilolite and acid-treated clinoptilolites(wt. %).

Concentration (N)	Original	HCl					H_2SO_4				H_3PO_4			
		0.25	0.5	1	3	6	0.25	0.5	1	3	0.25	0.5	1	3
Sample Name / Component	C—O	C. C-0.25	C. C-0.5	C. C-1	C. C-3	C. C-6	C. S-0.25	C. S-0.5	C. S-1	C. S-3	C. P-0.25	C. P-0.5	C. P-1	C. P-3
SiO_2	62.8	67.7	73.7	75.3	80.0	83.4	70.2	73.5	81.9	83.2	63.1	65.5	68.7	76.4
Al_2O_3	12.8	10.7	7.8	5.7	3.5	2.2	10.1	8.7	5.0	3.5	11.8	11.5	10.5	6.3
Fe_2O_3	1.6	1.4	1.3	1.1	0.7	0.2	1.5	1.4	1.5	0.7	1.5	1.4	1.3	1.0
CaO	2.5	1.5	0.76	0.48	0.20	0.20	1.54	1.48	1.55	0.45	2.3	2.1	1.7	1.1
ig·loss	14.3	14.6	13.9	13.9	12.8	12.8	9.9	9.6	8.7	9.0	11.3	9.7	9.6	9.0

이온의 활성이 중요함을 알 수 있었다. 철의 용출도 잘 되지 않는 점으로 보아 음이온의 산처리 기여가 세공구조 때문에 억제되는 것으로 생각할 수 있다. 황산 처리시에는 $CaSO_4$의 난용성 때문에 칼슘이 잘 용출되지 않았다고 보며 염산처리시에 비교적 알루미늄, 철 및 칼슘등이 잘 용출되었다.

Clinoptilolite를 산으로 처리하면 혼재되어 있는 점토나 무정형 물질 또는 불순염이 용출된다. 동시에 결정 골격내의 알루미늄도 용출되어 세

공의 변형이 예상된다. *Fig.* 2, 3, 4는 염산, 황산 및 인산으로 처리한 시료의 X-선 회절 스펙트럼이다. 염산에서는 0.5 *N*에서 약간 붕괴되기 시작했고, 황산에서는 0.5 *N*에서 상당히, 인산에서는 1 *N*로 처리시 약간 붕괴된 것을 볼 수 있다.

염산과 황산 처리시 d=7.69Å의 새 피이크가 나타나는 때도 있으나 그 상태 및 의미를 확인할 수는 없었다. 산처리시에는 산의 활성과 용출 물질의 용해도가 중요하며 음이온의 기여도는 적다. 결정 구조의 유지나, 양이온 제거 및 불순물 용출은 염산처리시에 좋은 것으로 생각할 수도 있다.

3. 흡착특성

질소의 흡착. 산처리에 따른 질소 흡착량의 변화를 조사하였다(*Fig.* 5). 질소흡착량은 처리농도가 낮을 때 증가폭이 크고 염산과 인산은 1 *N* 근처에서, 황산은 2 *N*근처에서 최대가 된다. 표면적으로 바꾸어 보면 C—O은 58 m^2/g이나 C.C—1은 280m^2/g 이 된다. 결정성이 좋

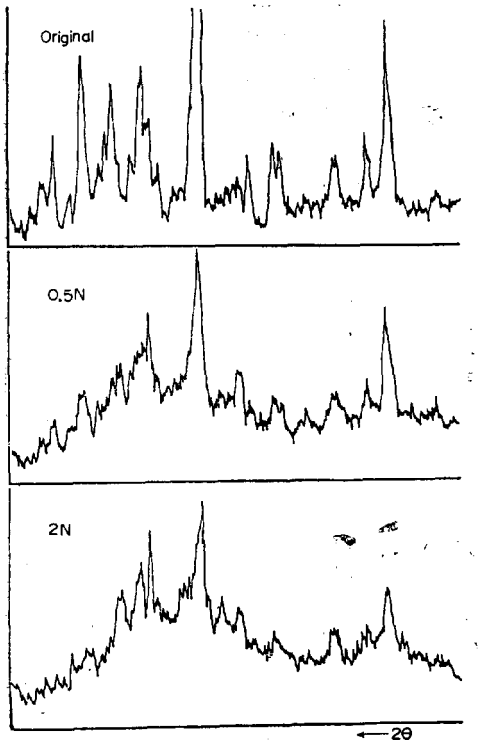


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of original and HCl-treated clinoptilolites.

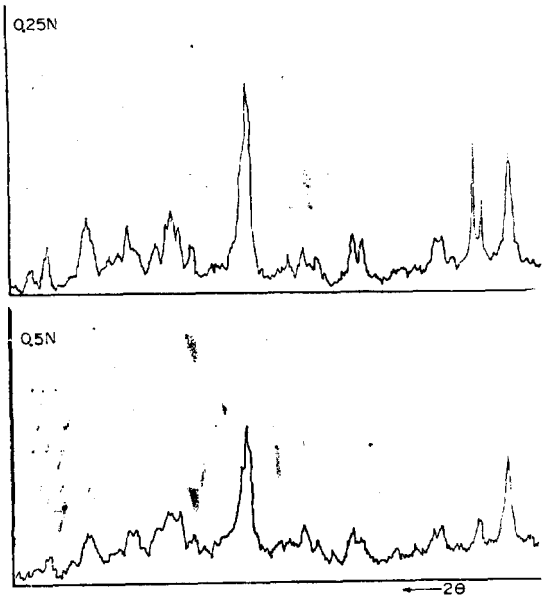


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of H_2SO_4-treated clinoptilolites.

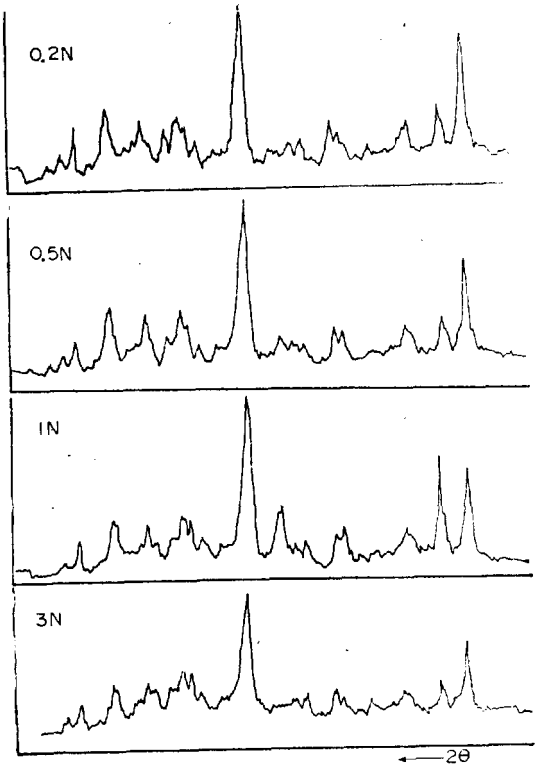


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of H_3PO_4 -treated clinoptilolites.

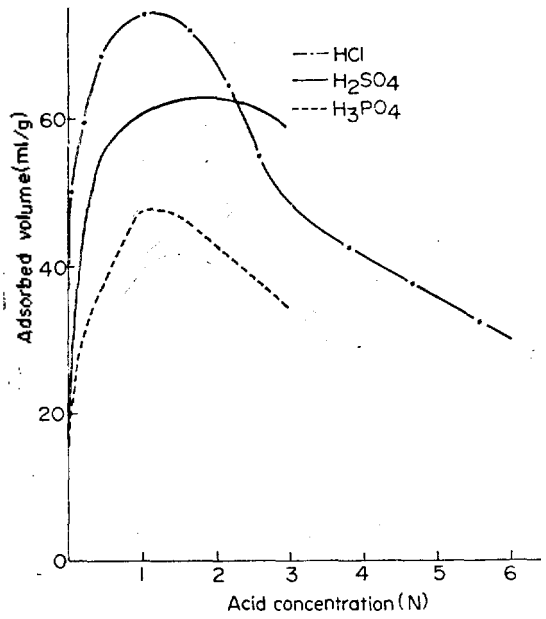


Fig. 5. Adsorbed volume of nitrogen on original and acid-treated clinoptilolites.

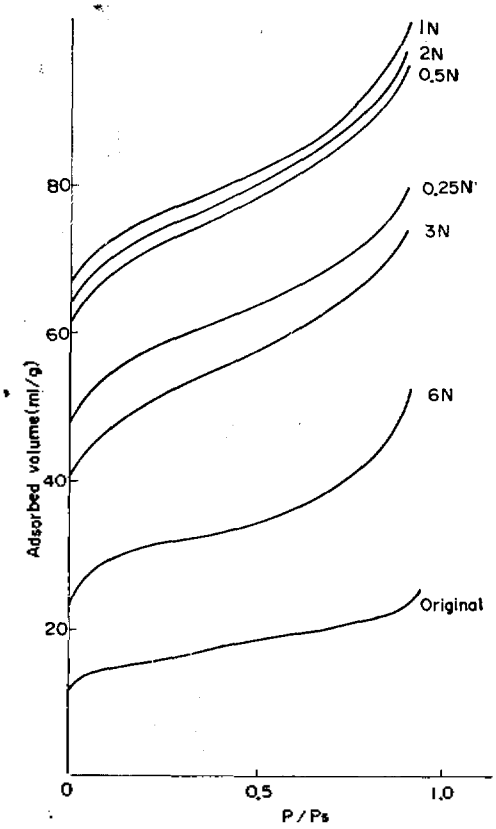


Fig. 6. Nitrogen isotherms of original and HCl-treated clinoptilolites.

지 않은 국산 고령토를 여러 농도의 산으로 처리하여 표면적을 측정하면 표면적은 30~100 m^2/g이었다. 따라서 산처리한 clinoptilolite의 흡착량 증가에 대한 혼재물의 영향은 적다고 볼 수 있으며, 이 증가량은 clinoptilolite의 결정구조 변형에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

흡착량 곡선이 최대점을 갖는 것은 알루미늄 용출로 인한 구조의 재배열, 양이온 제거에 의한 세공크기의 확대 및 불순물 제거로 유효 흡착 표면적 증가 등, 흡착량 증가요인과, 구조의 붕괴로 미세한 세공이 줄어드는 흡착량 감소 원인이 동시에 일어나기 때문이다. 황산에서 곡선이 완만한 것은 구조 파괴가 심하여 증가 및 감소 요인이 빨리 상쇄되기 때문이라고 생각한다. 인산에서는 충분한 양이온 제거나 변형이 일어나지 않은 채 구조가 파괴되어 낮은 최대값을 보여주는게 아닌가 본다.

염산으로 처리한 시료들의 흡착 등온선 (*Fig.* 6)을 보면 산처리에 따라 세공의 분포가 불규칙해지는데, C.C-6에서는 $P/P_s=0.5$ 이전의 기울기가 낮아져 어느정도 일정한 크기의 2차 세공이 형성된 것으로 볼 수 있다. 흡착량이 최대가

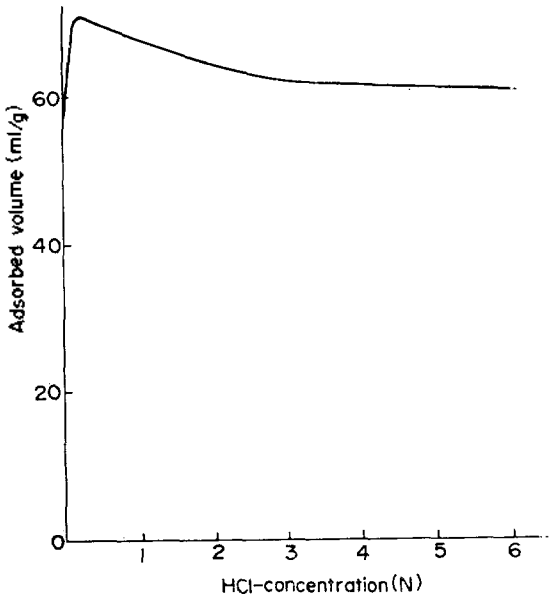


Fig. 7. Adsorbed volume of methanol on original and HCl-treated clinoptilolites.

되는 경우는 2차 세공으로 변형이 아니라 기존 세공이 약간 변형되는 산처리임을 알 수 있다.

메탄올의 흡착. 메탄올은 극성이 있고 크기가 적어 clinoptilolite의 원래 세공에도 흡착된다. *Fig.* 7의 메탄올 흡착량 변화는 C.C-0.25와 C.C-0.5에서 약간 증가했을 뿐 그후 별 변화가 없는 점이 전술한 질소 흡착량과 좋은 대비가 된다. 이 두 사실로 부터 질소 흡착량의 증가가 새로운 세공의 생성때문이 아니고 처리전에는 질소가 흡착되지 못하는 적은 세공이었으나, 산처리로 질소흡착이 가능하도록 세공입구가 변형되었다고 보는 것이 타당할 것 같다.

벤젠의 흡착. 벤젠은 비교적 큰 분자 (kinetic diameter: 6.6 Å) 이므로 clinoptilolite에 흡착되지 않으며 양이온 제거만으로 흡착되기는 어려울 것으로 본다. 산처리한 시료의 벤젠 흡착량을 (*Fig.* 8) 보면, 염산은 0.5*N*, 황산은 1*N*, 인산은 0.5*N*에서 최대가 되며 염산처리시에 흡착량은 3배까지 증가된다. C.C-0.5에서 70%, C.S-1에서 80%의 칼슘이 제거되는 점으로 보아 양이온 및 불순물이 제거된 시료에서 최대가 된다고 볼 수 있으나 세공의 변형도 필요할 것이다. 이 시료들에서는 결정구조가 어느정도 유지되고 있으므로 알루미늄 용출이 비교적 쉬운 세공 입구가 small port에서 large port로 변형된다고 본다. Barrer 등에 의하면 Hector산 clinoptilolite를 2*N*염산으로 처리하였을 때 벤젠 흡착량이 최대가 되었으나[2], 본 실험에서 0.5*N*염산 처리시에 최대인 것은 순도와 결정성의 차이로 변형이 용이하기 때문으로 본다.

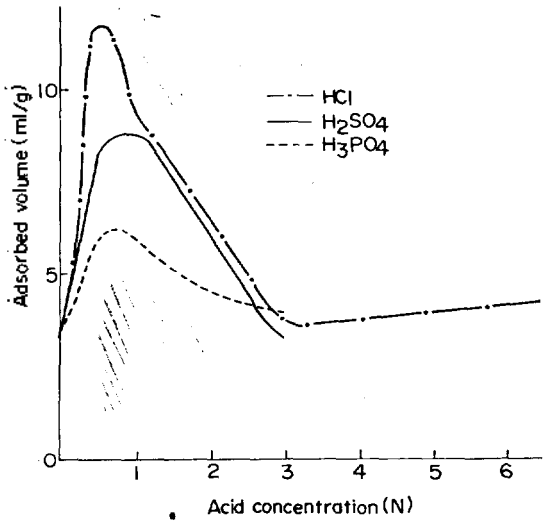


Fig. 8. Adsorbed volume of benzene on original and acid-treated clinoptilolites.

이 사실은 천연시료중에 포함되어 있는 clinoptilolite의 함량과 직접적인 관련성을 가지며, 처리조건이 적당하여 구조를 유지하면서 정량적으로 입구를 변형시킬 수 있다면, 순도 정량의 한 방법이 될 수 있다고 본다. 처리농도가 3*N* 이상일 때 흡착량이 원시료와 비슷해지는 것은 산처리에 따른 흡착량 증가폭이 세공구조의 유지에 기인한다고 볼 수 있다. 이 방법은 천연시료중의 clinoptilolite의 순도 정량의 방법으로서 무정형 물질등의 영향이 적어 결정성이 약한 경우에도 사용가능하다고 생각된다.

Barrer 등의 실험 결과를 기준으로 보고 원시료의 순도를 계산하면 약 40%의 clinoptilolite가 포함된 것으로 나타난다.

4. 산성도

고체 표면의 산성도 측정방법이나 그 본질에 대하여는 논의된 바 많으며[6], 측정방법에 대한 선택성 등의 문제로 인하여 촉매 활성과 직접적으로 연관 짓기가 어려울 때도 많다. 산점의 총량과 강도에 따른 분포 비교를 위하여 Benesi 방법으로 산성도를 측정하였다 (*Table.* 4).

산점은 실리카와 알루미나의 구조적인 배열에 기인하므로 알루미늄의 감소에 따라 산량이 줄어들 것으로 예상되나 C.C-0.25, C.C-0.5에서 산량이 도리어 증가된 것은 혼재물에 의해 차폐되고, 세공의 입구가 적어 노출되지 않던 산점들이 측정되기 때문이다. 원시료는 대부분이 약

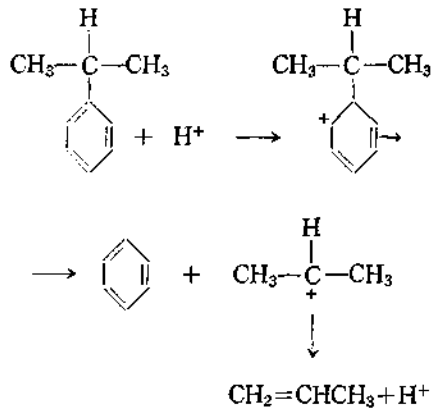
Table 4. Acidity of original and HCl-treated clinoptilolite unit meq/g.

Sample / PK*a*	C—O	C.C-0.25	C.C-0.5	C.C-1	C.C-3	C.C-6
4.3	0.7	0.8	0.8	0.7	0.5	0.3
3.3	0.2	0.5	0.4	0.5	0.2	0.05
1.5	0.1	0.4	0.3	0.3	0.09	0.03
−3.0	0.09	0.3	0.3	0.3	0.08	0.02
−5.6	—	0.08	0.08	0.08	—	—

산점인데 반하여, 산처리로 강한 산점의 비율이 증가된 것은, 무정형 물질의 약산점은 감소되나 세공이 열려 H-형으로 변형된 clinoptilolite 세공내의 강산점이 측정되기 때문이라고 본다.

5. 촉매특성

쿠멘크래킹 반응. 고체산 촉매상에서 쿠멘 크래킹 반응은 카르보 양이온 반응 기구를 거치며 쿠멘이 흡착된 Brönsted 산점에서 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다[8].



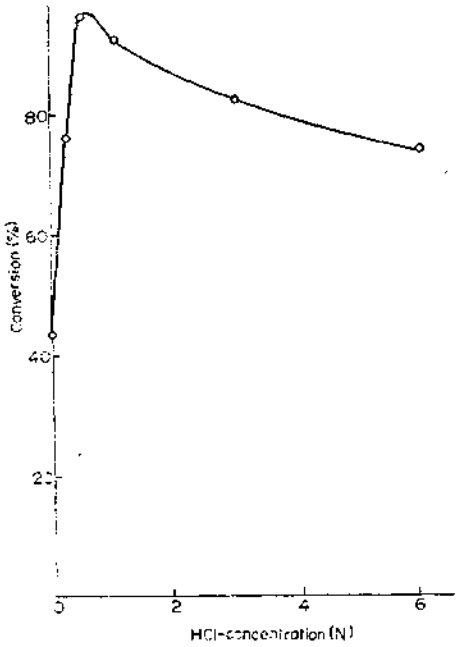


Fig. 9. Conversion of cumene cracking on original and HCl-treated clinoptilolite catalysts at 450 °C

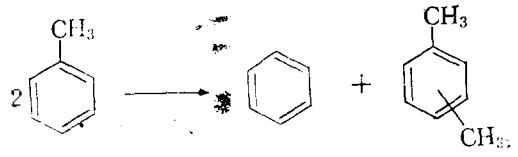
염산으로 처리한 시료들이 쿠멘 크래킹 반응에서 나타내는 촉매특성을 조사하였다(*Fig.* 9). 전화율은 생성되는 벤젠의 량으로부터 계산하였으며, 소량 생성되는 톨루엔이나 크실렌은 벤젠에 포함시켰다.

$$\text{Conversion}(\%) = (q_B/q_B+q_C)\times 100$$

q_B는 벤젠, q_C는 남은 쿠멘의 량이다.

전화율의 변화는 벤젠의 흡착량(*Fig.* 8)의 경향과 비슷하나 처리 농도가 3 N이상일 때 벤젠 흡착량은 원시료와 같아지나 전화율은 높다는 점이 다르다. 전화율이 전술한 산성도의 경향처럼 급격히 감소되지 않으므로 전화율은 주로 세공크기에 따른 확산 속도에 의해 결정된다고 본다. 즉 C.C-3 이상에서 벤젠 흡착량 역시 감소했으나 활성이 큰 것은 세공크기가 커 확산 속도가 증가되었기 때문이라고 볼 수 있다. C.C-1, C.C-6에서는 톨루엔이나 크실렌의 생성이 확인되지만 강산점이 있는 C.C-0.25나 C.C-0.5에서는 확인되지 않았다. 이러한 부생성물의 확인은 세공크기가 증가되어 세공내에서 반응 중간물질의 mobility가 커지기 때문에 가능한 것으로 생각된다.

톨루엔의 동종간 주고 받기반응. 이 반응은 쿠멘크래킹 반응에 비해 높은 온도를 요하며 수소공급이 없으면 탄소 석출이 심해 활성저하가 현저한 반응이다[9].



생성되는 크실렌의 이성체간 분리가 만족스럽지 못해, 벤젠과 크실렌을 같게 보고 전화율을 계산하였다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{2q_B}{2q_B+q_T}\times 100$$

q_B는 벤젠 q_T는 남은 톨루엔의 량이다.

활성 저하 현상을 검토하기 위하여 500 °C에서 주입횟수에 따른 전화율을 측정하였다(*Fig.* 10). 원시료의 활성은 아주 적으며 활성 저하 정도는 C.C-0.5, C.C-1, C.C-6의 순으로 적어

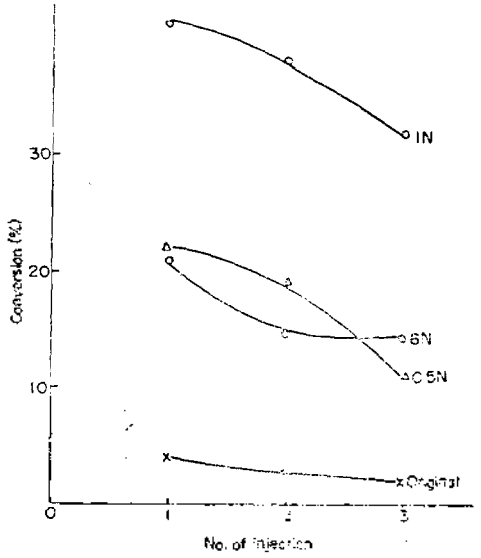


Fig. 10. Conversion of toluene disproportionation *vs.* number of injection. Catalysts: original and HCl-treated clinoptilolites, Reactor temperature: 500 °C.

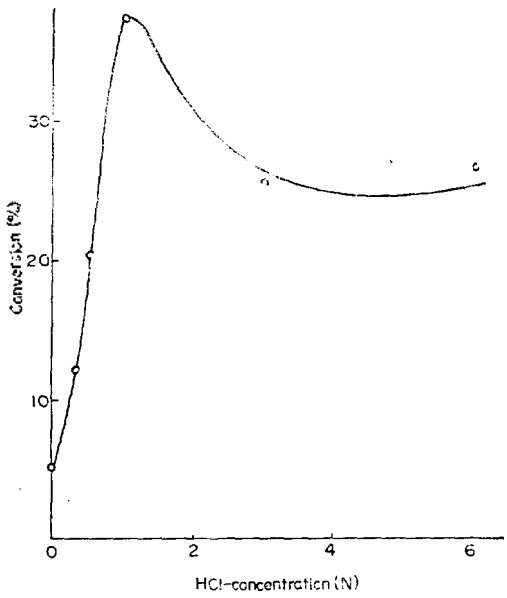


Fig. 11. Conversion of toluene disproportionation on original and HCl-treated clinoptilolites at 550 °C.

진다. 다시 말하면 강산점이 있는 촉매에서 활성저하 현상이 심한데, 이는 강산점에 탄소 석출이 잘 일어나기 때문이라고 본다.

Table 5. Conversion of toluene disproportionation on cation-exchanged acid-treated clinoptilolites.

	Exchanged cation (%)	Conversion (%)	
		500 °C	550 °C
C. C-0. 25	—	16	12
C. C-0. 25-Ca	48	6	5
C. C-0. 25-La	57	10	12
C. C-1. 0	—	39	38
C. C-1. 0-Ca	45	12	11
C. C-1. 0-La	54	18	26

550 °C로 온도를 올려 전화율을 측정해도 C. C-0. 5에서는 활성지하가 컸으나 C. C-1에서는 안정된 활성을 보였다. 처리농도에 따른 전화율 측정 결과 (*Fig.* 11)는 무연크래킹 반응의 전화율과 비슷한 경향을 나타내나 원시료는 거의 활성이 없고 최대점이 C. C-1로 이동된 것이다. 이러한 차이는 약산점이 반응에 관여치 않으며 탄소 석출로 인한 활성저하 때문으로 생각된다. 또 처리농도가 높아도 활성이 있는 것은 세공의 크기로 인한 확산의 용이성에 기인한다고 본다.

산처리 시료의 양이온을 Ca^{2+}와 La^{3+}로 바꾸어 전화율을 측정한 결과 (*Table*5) 전화율은 현저히 감소되었다. 일반적으로 zeolite는 양이온에 따라 $Na^{+}<Ca^{2+}<La^{3+}\sim$H-form으로 산성도가 증가된다. 본 실험에서는 산성도가 전화율에 주는 영향이 적으므로 전화율이 감소되는 원인은 세공내에 있게되는 양이온의 수와 량에 의하여 유효 세공크기가 줄어들기 때문이다[10]. 양이온 교환전에는 소량의 부생성물이 확인되었으나 교환후에는 전혀 확인할 수 없었다. 이는 세공반경의 축소로 세공 내에서 반응 중간물질의 mobility가 낮아 부생성물 생성이 억제되는 것으로 볼 수 있다.

본 연구 수행에 많은 도움을 주신 전엔지니어링주식회사에 심심한 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieve", P. 129, John Wiley & Sons, 1974.
2. R. M. Barrer and M. B. Makki, *Can. J. Chem.*, **42**, 1481(1964).

3. H. A. Benesi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5490 (1956); H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.*, **61**, 970 (1957).
4. P. Steingaszner, "Ancillary Techniques of Gas Chromatography", P. 13, Ettre and McFadden Ed., Wiley, New York, 1972.
5. F. A. Mumpton, *Amer. Miner.*, **45**, 351 (1960).
6. L. Forni, *Catalyst Review*, 8, 65(1974).
7. 松本英之, 觸 媒, **11**, 220 (1969).
8. 服部 忠, 久保田 裕, 村上雄一, 觸 媒, **17**, 48 (1975).
9. J. Papp, D. Kallo and G. Schay, *J. Catal.*, **23**, 168 (1971).
10. T. Yashina and N. Hara, *J. Catal.*, **26**, 329 (1972).