

제올라이트 촉매를 이용한 포화다중고리화합물의 이성화반응 연구

조득희* · 한정식** · 최명재* · 조준현*** · 이호진*** · 김영연***

Study on the isomerization of the saturated-poly-cyclic-compound over zeolite catalyst

Deug-Hee Cho* · Jeong-Sik Han** · Myong-Jae Choi* · Joon-Hyun Cho*** · Ho-Jin Lee*** · Young-Youn-Kim***

ABSTRACT

This paper presents the results of catalytic endo- to exo- isomerization of saturated poly cyclic compound. Several zeolites were tested and influences of, Si/Al ratio and Structures of the zeolites on the reaction were investigated. The results showed that Y zeolites were more active than other zeolites, because of its large pore size and relative strong acidity. In all Y zeolites with different Si/Al, Y-5.4 is best. In all the zeolites tested, Y calcined at 450 °C was favorable. Still now the aluminium chloride catalyst is more active than zeolites. However, considering of environmental problems, corrosion, and treatment can make the zeolite catalyst substitute the aluminium chloride catalyst.

초 록

포화된 다중고리를 갖는 화합물의 endo-isomer로부터 exo-isomer로의 이성화 반응에 대해 연구하였다. 강한 산점을 가지고 있다고 알려져 있는 제올라이트를 촉매로 사용하여 디스클로펜탄 계열의 endo-포화다중고리 화합물을 exo- 형태로 이성화 시켰다. 제올라이트의 반응성은 제올라이트 세공의 크기와 제올라이트의 산점의 영향을 받음이 관찰되었다. 실리카와 알루미늄의 비율이 낮아짐에 따라 반응성이 증가하였다. 염화알루미늄 촉매 반응의 경우가 제올라이트의 경우 보다 더 낮은 온도와 더 짧은 시간이 걸린다는 장점이 있었다. 그러나 환경적인 면과 취급의 용이성을 감안 할 때 제올라이트를 촉매로 사용할 수 있을 것이라 판단된다.

Key Words: endo-Isomerization, Zeolite, Tetrahydrocyclopentadiene, Aluminium Chloride, Adamantane

† 2006년 월 일 접수 ~ 2006년 월 일 심사완료

* 한국화학연구원 신화학연구원

** 국방과학연구소

*** (주)풍산

연락처, E-mail: chcho@kricr.re.kr

1. 서 론

포화다중고리 화합물중 exo-tetrahydrocyclopentadiene(exo-THDP)는 입체 이성체인 endo

-THDP로부터 이성화 반응에 의해 합성될 수 있다. Figure 1에서 보는 바와 같이 endo-THDP는 고리와 고리 사이가 가까워 활모양을 이루고 있고 exo-THDP는 그 반대의 모양을 나타내고 있는데, 이들의 구조는 결합의 중심에 있는 탄소원자의 결합각에 의해서 결정된다. exo-THDP는 페인트의 솔벤트, 계면활성제나 왁스의 용해제, 반도체산업에서 세정제, 운할유 산업에서 압연유, 절삭유 등으로 사용되고 있다. 특이하게도 대부분의 이성체들이 물리화학적 특성 값들이 유사한 성질을 나타내지만, 이들 화합물은 어느점에서 큰 차이가 난다. exo-THDP의 경우 -79 °C를 나타내고 있어서 특히 저온에서 액체연료 등으로 효용이 높다. 이들 endo- 와 exo- 이성체는 특정한 조건에서 서로 평형을 이루어 존재하게 되며, 평형에 도달을 빨리 이루게 하기 위해서 산성을 지닌 촉매가 사용된다. 초기 연구에서는 황산을 촉매로 사용하였으며[1, 2], 1960년대 이후 염화알루미늄이 촉매로 사용되고 있다[3]. 황산의 경우 반응 활성이 낮고 반응 후 폐 황산이 발생하기 때문에 실용적이지 못하다. 염화알루미늄 촉매는 입자 상태로 충전 하여 사용할 수 있고, 반응성이 우수하기 때문에 이성화 반응 촉매로 적당하다. 비록 솔벤트나 조촉매를 사용하는 등으로 수율을 높이고 있으나[4] 염화알루미늄 촉매는 공기 중의 수분과 쉽게 반응하여 유독성의 염화수소가스를 발생하므로써 취급이 어렵고, 가지고 있는 강한 루이스산점이 반응 중 침전물의 형성을 더 유도하며, 환경오염과 장치의 부식 등의 단점을 가지고 있다. 1980년대에는 액체 초 강산 촉매를 사용한 보고[5, 6]가 있으나 여전히 생성물 중에서의 촉매의 분리와 부식문제를 가지고 있다.

제올라이트 촉매는 석유화학분야에서 널리 쓰이고 있으며 정밀화학 분야에서도 점차 사용이 확대되고 있는 촉매이다. 특히 이 촉매는 브렌스태드 산점과 루이스 산점의 두 가지 산점을 가지고 있어서 독특한 산 촉매의 역할을 잘 수행하고 있다. 이러한 산점을 이용해서 특히 탄화수소의 크래킹과 이성화에 촉매로 사용되고 있다.

본 보고에서는 endo-THDP의 이성화에 널리

사용 중인 염화알루미늄 촉매 대신 제올라이트 촉매를 사용할 수 있는지 여부를 살펴보았다. 제올라이트 촉매는 유통되고 있는 상업촉매를 사용하였다. 염화알루미늄 촉매 공정과 비교해서 취급이 용이하고 장치의 부식문제와 환경오염 문제가 발생하지 않는 대신 촉매의 전처리가 필요하였고 반응온도가 더 높았으며 부생물의 생성이 다소 높았다.

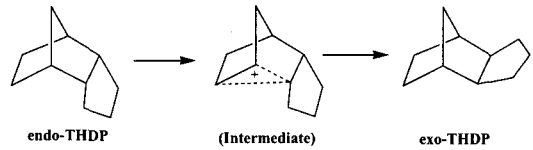


Fig. 1 The mechanism on the isomerization of endo-THDP.

2. 실험

Y-5.4 제올라이트 촉매는 Union Carbide 제품이며, 나머지는 Zeolyst에서 구입하였다. 실험에 사용한 촉매의 특성은 Table 1에 나타내었으며 모두 분말형태의 것을 성형 없이 사용하였다. 반응장치는 250 ml규모의 Pyrex 재질의 상압 회분식 반응기를 사용하였고 환류냉각기를 연결하였다. 반응온도는 heating mantle로 조절하였고 질소분위기에서 실험하였다.

촉매는 별도의 전기로에서 450 °C에서 전처리한 다음 공기와의 접촉 없이 반응기에 넣어 사용하였다. 원료는 취급을 용이하게 하기 위해 endo-THDP : exo-THDP가 약 2:1로 하여 사용하였다. 생성물은 SPB-1 컬럼을 장착한 HP 5890 Series II 가스크로마토그래프를 이용하였다.

Table 1 Zeolite Catalyst Provided

Zeolite	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , Mole	Cation form	Unit cell size, Å	Surface area, m ² /g
Y-5.4	5.4	NH ₄	24.56	770
Y-12	12	H	24.35	730
Y-30	30	H	24.28	780
Y-60	60	H	24.24	720
Y-80	80	H	24.24	700
ZSM5-23	23	H	-	425
ZSM5-50	50	H	-	400
β-Zeolite-150	150	H	-	650

Table 2. Results for Isomerization Catalyzed by Zeolite

Zeolite	Time, hr	Light	exo	ADM	endo	Heavy	x/(n+x)
Feed	0	0.33	30.99	0.00	67.56	1.12	31.4
Y-5.4	2	0.26	81.61	0.36	14.97	2.45	84.5
	4	0.48	91.03	0.86	6.66	0.88	93.2
	8	0.33	94.23	1.09	3.79	0.5	96.1
	23	1.19	94.01	1.95	2.59	0.15	97.3
Y-20	2	0.16	78.88	0.00	20.00	0.96	79.8
	3	0.32	80.97	0.35	17.46	0.90	82.3
	19	0.90	91.66	1.01	5.18	1.24	94.7
Y-30	2	0.24	63.23	0.00	35.43	1.12	64.1
	3	0.16	70.30	0.00	28.68	0.86	71.0
	18	0.4	80.94	0.51	14.04	1.02	85.2
Y-60	3	0.24	59.48	0.00	39.53	0.75	60.1
	5	0.42	63.88	0.02	33.42	2.26	65.7
	20	0.56	73.66	0.65	23.55	1.58	75.8
Y-80	3	0.2	30.87	0.00	66.91	2.02	31.6
	5	0.17	31.56	0.00	68.04	0.22	31.7
	20	0.09	31.43	0.00	66.21	2.27	32.2
ZSM5-23	1	0.16	30.83	0.06	67.46	1.49	31.4
	5	0.12	30.05	0.06	68.50	1.27	30.5
	20	0.09	30.63	0.09	67.95	1.24	31.1
ZSM5-50	3	0.15	30.23	0.00	66.51	3.11	31.2
	5	0.16	30.92	0.07	67.90	0.95	31.3
	20	0.05	30.11	0.04	68.65	1.15	30.5
B-Zeolite-150	1	0.15	35.68	0.00	63.25	0.92	36.1
	3	0.39	38.36	0.01	58.89	2.36	39.4
	19	0.8	42.05	0.00	54.94	2.21	43.4
Blank	28	0.2	31.68	0.00	67.55	0.57	31.9
	65	0.78	31.06	0.07	65.51	2.58	32.2

Reaction Temperature: 150 °C
Catalyst: powder, 10 wt%

Table 3. Results for Isomerization Catalyzed by AlCl₃

Time (hr)	THCP	exo	DHDP	ADM	endo	Others	N conv. (%)
0	0.36	34.0	0.19	0.10	64.3	1.03	0.0
1	0.47	67.2	0.02	0.15	31.6	0.54	50.9
2	0.46	90.1	0.02	0.28	8.6	0.50	86.6
3	0.44	96.3	0.01	0.39	2.4	0.49	96.2
3.5	0.44	97.2	0.01	0.46	1.4	0.45	97.8

Reaction Temperature: 58 °C
Catalyst: powder, 10 wt%

3. 결과 및 고찰

Figure 2에 반응온도 변화에 따른 반응성을 반응시간별로 도시하였다. 반응온도가 높을수록 반응성이 높았고 정상상태에 빨리 도달하였다. 그러나 부산물인 Adamantane(ADM)의 생성이 온도 증가에 따라 증가되는데, 반응온도가 높을수록 생성이 심하였다. 특히 185 °C에서는 반응물이 분해되는 현상이 관찰되어 150 °C 정도의 온도가 반응에 적당한 것으로 판단된다.

여러 가지 제올라이트를 촉매로 사용한 반응성을 Table 2에 나타내었다. 제올라이트가 가지고 있는 물리적 화학적 특성에 따라 반응성이 차이가 났다. 제올라이트의 가장 두드러진 특징은 그 구조가 일정한 크기의 세공을 가지고 있다. 이는 제올라이트를 촉매로 사용할 경우 반응물이나 생성물의 크기가 제한되는 현상이 있다. 본 이성화 반응에서도 이에 대한 영향이 있음을 알 수 있었다. 세공의 크기가 반응물인 endo-THDP 분자보다 작은 ZSM-5 및 베타제올라이트의 경우 반응성이 없었으며 세공이 상대적으로 큰 Y-제올라이트가 반응성이 있었다. 또한 반응성은 제올라이트의 화학적 특징인 산점의 영향을 받음이 관찰되었다. 제올라이트를 구성하고 있는 실리카와 알루미늄의 비율에 따라 산점이 달라지는데, 본 이성화 반응은 비율이 낮아짐에 따라 반응성이 증가하였다. 이는 본 반응이 제올라이트의 산점의 수에 의존하기 보다는 산의 세기에 의존하는 경향을 보이는 것으로 판단된다. Table 3는 염화알루미늄을 사용한 반응의 결과이다. 여기에 나타난 바와 같이 염화알루미늄 촉매 반응의 경우가 제올라이트의 경우 보다 더 낮은 온도와 더 짧은 시간이 걸린다는 이점이 있었다. 그러나 환경적인 면과 취급의 용이

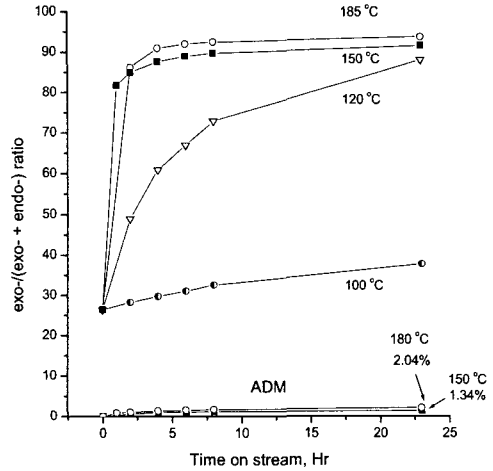


Fig. 2 Activity vs. reaction time for the Y-5.4 catalyst (Catalyst in reaction mixture was 5 wt%.)

성을 감안 할 때 제올라이트를 촉매로 사용할 수 있을 것이라 판단된다.

참고 문헌

1. C. A. Cohen, C. W. Muessig, US Patent 3381046 (1968)
2. P. V. R. Schleyer, M. M. Donaldson, J. Am. Chem. Soc. 82 (17) (1960) 4645 - 4651.
3. R. V. Norton, D. H. Fisher, G. M. Graham, P.J. Frank, US Patent355194 (1982)
4. A. Tanaka, JP Patent 2002255866 (2002)
5. S. S. Cheng, K. F. Liou, Y. T. Lin, J. Chin. Chem. Soc. 33 (1986) 335 - 340.
6. G. A. Olah, O. Farooq, J. Org. Chem. 51 (1986) 5410 - 5413.