

## 모더나이트 촉매에서의 *m*-크실렌의 반응

尹天鎬 · 安秉濬 · 全學濟

한국과학원 화학과

(1980. 9. 10 접수)

## Reactions of *m*-Xylene over Mordenite Catalysts

C. H. Yune, B. J. Ahn and Hakze Chon

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science,

Seoul 131, Korea

(Received Sept. 10, 1980)

**요 약.** 양이온 교환 및 알루미늄 추출시킨 모더나이트와 제올라이트 Y 촉매에서 *m*-크실렌의 반응이 마이크로펄스방법으로 연구되었다.

H-모더나이트 촉매에서 전처리온도가 높아지거나 Si/Al 비가 증가할 때 동종간 주교 받기반응생성물이 크게 증가했다. Ba<sup>2+</sup>-, Mg<sup>2+</sup>- 이온교환한 모더나이트촉매에서 양이온교환경도가 증가함에 따라 트리메틸벤젠의 생성량이 급격히 감소했다. *m*-크실렌의 동종간 주교 받기반응에서는 모더나이트의 산성도의 영향과 아울러 촉매 유효세공의 크기에 따른 형상 선택성을 보여준다.

**ABSTRACT.** Reactions of *m*-xylene were studied in a fixed-bed type micropulse reactor over cation-exchanged dealuminated mordenite and zeolite Y catalysts.

Over H-mordenite catalysts higher catalyst pretreatment temperature as well as dealumination resulted in the increase of the formation of disproportionation product.

Ba<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>-exchanged mordenite catalysts showed the shape selectivity in the disproportionation reaction of *m*-xylene, that is, the formation of trimethylbenzene decreasing sharply as the degree of cation exchange increased.

### 1. 서 론

석유나프타에서 얻어지는 C<sub>8</sub>-aromatics 중에서 *o*- 및 *p*-크실렌의 큰 수요 때문에 *m*-크실렌의 이성질화반응이 많이 연구되어 왔다.

*m*-크실렌의 이성질화반응은 분자내 메틸기 전이반응으로, 동종간 주교 받기반응은 2분자 반응으로 알려져 왔다. 고체산촉매로서 특이한 세공구조를 갖는 제올라이트는 산점의 분포와 더불어 유효세공의 크기도 조절 가능하다. 본 연구에서는 촉매전처리온도와 Si/Al 비 조절에 의해 모더나이트의 *m*-크실렌 이성질화반응에 대한 활성과 선택성을 조사하고 양이온에 의해 세공 크기를 조절시켜 형상 선택성을 보고자 한다.

### 2. 실험

모더나이트 및 제올라이트 Y 촉매는 Na-Zeolon과 Linde Y (Lot No SK-40)를 사용했고 액체질소온도에서 질소 흡착에 의한 BET 표면적은 각각 381 m<sup>2</sup>/g, 876 m<sup>2</sup>/g 이었다.

NH<sub>4</sub>-모더나이트 및 NH<sub>4</sub>-Y는 Na-mordenite, NaY를 4 M NH<sub>4</sub>Cl 용액 과량에 담그고 실온에서 흔들어 여과하는 조작을 반복해서 만들었다.

양이온교환 제올라이트는 BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> 농도를 조절하므로써 얻었고 Si/Al 비 조절은 모더나이트를 염산으로 처리하여 알루미늄을 추출시키므로써 이루어졌다. 이온교환경도 및 Si/Al 비는 화학분석에 의해 결정했다. 반응물로 사용한

*m*-크실렌은 Eastman Lot No D5D AR 급 시약이고 고정상식 마이크로필스반응장치에서 수소를 운반기체로 하여 반응시켰다.

사용된 수소는 Matheson Gas Prod. 제품으로 순도 99.999 %였다. 실험방법은 촉매 0.1g의 분말시료를 스테인레스스틸반응기에 넣고 양끝을 유리솜으로 막은 다음 수소를 20 ml/min으로 흘리면서 500°C에서 2시간 동안 처리하였다.

열처리시킨 촉매는 *m*-크실렌증기 (6.6 ml/min)를 수소로(20 ml/min) 운반시켜 350°C에서 반응시켰다. 반응생성물은 직접 Varian Aerograph Series 1400 가스크로마토그래프에 연결하여 분석하였으며 분석에 사용된 column은 1/8 inch 스테인레스스틸튜브 10 ft 안에 bentone 34와 DNP(dinonyl phthalate)를 각각 5%씩 chromosorb W에 입혀 만들었으며 column 온도는 80°C였다.

3. 결과 및 고찰

반응생성물인 *m*-크실렌, *p*-크실렌, *o*-크실렌, 톨루엔 및 트리메틸벤젠 이성질체들은 전체 생성물에 대한 각 성분의 mole %로 나타냈고 각각  $X_m$ ,  $X_p$ ,  $X_o$ ,  $X_{T_o}$  및  $X_{TMB's}$ 로 표시했다.

*m*-크실렌의 총괄전환율은  $X=100-X_m$ 로 정의하였고 *o*, 및 *p*-크실렌을 이성질화생성물로, 톨루엔 및 트리메틸벤젠 이성체를 동종간 주고 받기반응생성물로 간주했다.

Fig. 1은 NH<sub>4</sub>-모더나이트의 분해온도에 따른 *m*-크실렌의 반응에서 각각의 전환율과 총괄전환율을 보인다.

Benesi<sup>1</sup>는 NH<sub>4</sub>-모더나이트의 TGA(Thermogravimetric analysis) 실험에 의한 암도니아승온 탈착곡선에서 600°C까지는 Brønsted산점이 증가하며 온도가 높아짐에 따라 Brønsted산점이 감소하고 Lewis 산점이 증가한다고 했으며 Ward<sup>2</sup>는 제올라이트 Y에서 비슷한 결과를 얻었다.

Fig. 1에 의하면 650°C로 분해시킨 촉매에서 총괄전환율과 동종간 주고 받기반응에 대한 전환율은 최대값을 보이며 이성질화 생성물은 감소한다.

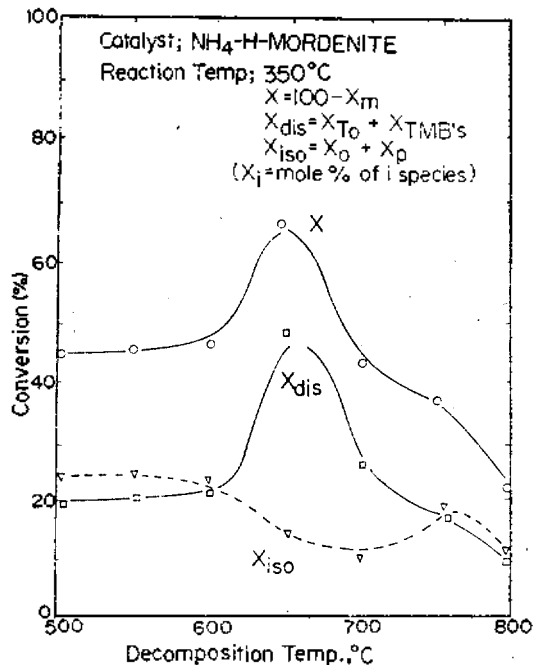


Fig. 1. Effect of decomposition temperature on disproportionation of *m*-xylene.

즉 분해온도 650°C에서 모더나이트는 완전히 H-모더나이트로 되어 Brønsted산점은 최대치가 되며 동종간 주고 받기반응에 크게 관여하는 것으로 생각된다.

분해온도가 더욱 증가하면 Lewis산점이 증가하고 Brønsted산점은 감소할 것이므로 동종간 주고 받기생성물의 감소현상은 동종간 주고 받기반응이 Brønsted 산점에 활성이 크고 Lewis 산점에는 활성이 없는 것으로 볼 수 있다.

한편 700°C 이상에서 다시 이성질화 생성물이 증가하는 것으로 보아 이성질화반응은 산점의 분포에 큰 영향을 받지 않는 것으로 볼 수 있다. 800°C에서 분해시킨 촉매를 상온에서 수증기와 접촉시켜 다시 650°C에서 열처리시키면 총괄전환율이 19.3에서 52.3%로 증가하며, 반응전후 촉매의 X-ray 회절 결과에 의해 모더나이트 구조는 파괴되지 않았음을 확인할 수 있었다. 즉 800°C에서 총괄전환율이 감소하는 것은 *m*-크실렌의 반응이 Lewis산점 보다는 Brønsted산점에 크게 영향을 받는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 2는 Si/Al비를 변화시킨 H-모더나이트

에서 *m*-크실렌의 총괄전환율 및 이성질화반응에 대한 선택성을 나타낸다. Si/Al 비가 증가함에 따라 이성질화 생성물은 거의 일정하고 동종간 주고 받기반응생성물은 증가한다. 따라서 총괄전환율도 같은 기울기로 증가한다. 알루미늄을 추출시킨 제올라이트 Y에서 암모니아의 TPD (temperature programmed desorption) 실험으로부터, Si/Al 비가 커질 수록 전체 산점의 수는 감소하지만 강한 산점의 수는 증가한다는 것이 보고 되었다.<sup>6</sup>

즉 Si/Al 비가 증가함에 따라 모더나이트에서도 반응에 참여하는 쉐산점의 수가 증가하고 특히 동종간 주고 받기반응에 큰 활성을 가진 것으로 생각 된다. 한편, 알루미늄 추출시 모더나이트 세공의 부피가 커져 분자간 반응으로 진행되는 동종간 주고받기반응이 용이한 것으로 해석할 수도 있다. 결국 Si/Al 비에 따른 선택도의 변화는 산점의 관점에서 뿐만 아니라 촉매 세공의 크기에 의한 영향도 고려되어야 할 것이다.

Table 1, 2는 Ba<sup>2+</sup> 이온교환시킨 제올라이트 Y 및 모더나이트에서 양이온교환도에 따른

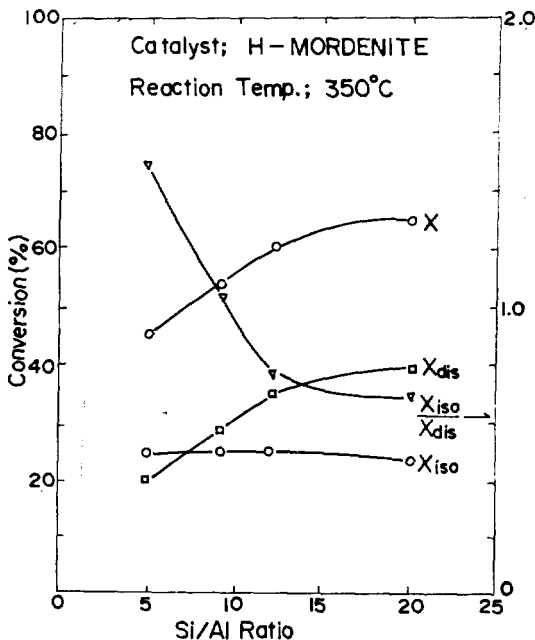


Fig. 2. Effect of Si/Al ratio on conversion.

C<sub>9</sub>-aromatics의 이성질체분포를 나타낸다. 제올라이트 Y에서는 Ba<sup>2+</sup> 이온교환도에 따라 이성질체의 트리메틸벤젠에 대한 생성비 *S*와 1,2,4-트리메틸벤젠의 양이 약간 증가할 뿐이고 큰 변화는 보이지 않는다. Ba<sup>2+</sup> 이온교환시킨 모더나이트에서는 양이온교환도에 따라 트리메틸벤젠 이성질체의 분포가 현저하게 변하는 것이 관찰되었다.

양이온교환도가 증가함에 따라 선택도 *S*는 급격히 증가하고 31.3% 교환에서는 1,2,4-트리메틸벤젠만이 생성되며 46.1% 교환에서는 1,2,4-이성질체조차 생성되지 않는다. 1차원적인 straight channel 구조를 갖고 제올라이트 Y보다 유효세공의 크기가 작은 모더나이트에서는 Ba<sup>2+</sup> 이온교환에 의해 유효세공의 크기가 줄어들어 C<sub>9</sub>-aromatics가 세공 안에 갇히거나 통과되어 나오는데 장애를 받는 것으로 볼 수 있다. 제올라이트 Y에서는 이런 현상이 나타나지 않는 것으로 보아 Ba<sup>2+</sup>이온 교환이 촉매활성 자체를 근본적으로 변화시켰다고 볼 수는 없고 단지 세공의 크기를 조절시키는데 기여한 것으로 간주 된다.

최소 분자 반지름<sup>5</sup>이 7.6 Å인 *m*-크실렌에서 8.0 Å 이상의 트리메틸벤젠이 생성되므로 반응물에 의한 형상선택성은 배제된다. 8.1 Å의

Table 1. C<sub>9</sub> aromatics distribution on Ba-NH<sub>4</sub>-Y.

Exchange, %	0	14.2	27.7	66.3
$S = \frac{X_p + X_o}{X_{TMB}}$	1.19	1.23	1.22	1.49
1, 3, 5-TMB	24.5	24.6	23.9	19.6
1, 2, 4-TMB	61.3	61.5	62.1	71.3
1, 2, 3-TMB	14.2	13.9	14.0	9.1

Table 2. C<sub>9</sub> aromatics distribution on Ba-NH<sub>4</sub>-mordenite.

Exchange, %	0	17.4	31.3	46.1
<i>S</i>	3.74	5.23	18.01	∞
1, 3, 5-TMB	37.6	24.6	0	0
1, 2, 4-TMB	62.4	75.4	100	0
1, 2, 3-TMB	tr	tr	0	0

Table 3. C<sub>9</sub> aromatics distribution on Mg-NH<sub>4</sub>-mordenite.

Exchange, %	0	23.5	38.5	46.8
S	3.74	5.31	12.53	∞
1,3,5-TMB	37.6	21.9	0	0
1,2,4-TMB	62.4	78.1	100	0
1,2,3-TMB	tr	tr	0	0

1,2,3-이성질체는 거의 생성되지 않고 8.6 Å의 1,3,5-이성질체가 상당량 생성되는 것으로 보아 단순히 생성물에 의한 형상선택성으로 볼 수도 없다.

결국 *m*-크실렌의 동종간 주고 받기반응이 2분자 반응이고, 모더나이트가 1차원의 좁은 channel 구조를 가졌기 때문에 반응중간체 생성에 의한 형상 선택성으로 보인다. Pines<sup>3</sup>와 Streitwieser<sup>4</sup>는 1,1-diphenylalkane 형의 중간체를 거쳐 반응이 진행된다고 제안했다. 이러한 반응 중간생성물을 만들 공간이 제공되지 못하면 보다 작은 공간을 필요로 하는 이성질화반응이 유리하게 된다.

S의 증가는 이러한 설명을 뒷받침 해 주며 Table 3은 Mg<sup>2+</sup> 이온교환시킨 모더나이트 경우를 나타낸다. Mg<sup>2+</sup> 이온이 Ba<sup>2+</sup> 이온보다 이온 반지름이 작으므로 형상선택성의 정도가 다소 둔화

되리라 생각되고 표에서 정성적으로 잘 보이고 있다. 양이온교환시킨 모더나이트에서 특이한 결과는 1,3,5-이성질체는 상당량 생성되나 더 작은 1,2,3-이성질체는 거의 생성되지 않는다는 것이다. Csicsery<sup>5</sup>에 의하면 1,3,5-이성질체와 1,2,3-이성질체는 거의 생성되지 않았다.

결국 처음에는 비교적 크기가 작은 1,2,4-이성질체가 생성되고 다시 1,2,4-이성질체가 1,3,5-이성질체와 1,2,3-이성질체로 분자내 이성질화 반응이 일어나며 이러한 반응이 1,2,3-TMB 보다는 1,3,5-TMB이 생성되는 방향성을 갖고 있다고 생각된다.

#### 인용문헌

1. H. A. Benesi, *J. Catal.*, **8**, 370 (1967).
2. J. W. Ward, *J. Catal.*, **26**, 451 (1972).
3. H. Pines, U. T. Arrigo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4369 (1958).
4. A. Streitwieser, Jr. and L. J. Reif, *ibid.*, **82**, 5003 (1960).
5. S. M. Csicsery, D. A. Hickson, *J. Catal.*, **19**, 394 (1970).
6. H. Chon and S. M. Oh, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 161 (1979).