

양이온 교환된 ZSM-5 촉매상에서 톨루엔의 선택적인 반응

劉鍾信 · 安秉濬 · 全學濟[†]

한국 과학기술원 화학과

(1982. 9. 21 접수)

Selective Disproportionation of Toluene over Various Cation-exchanged ZSM-5 Catalysts

Jong Shin Yoo, Byoung Joon Ahn and Hakze Chon[†]

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology,

P.O. Box 150 Chongryangni, Seoul 131, Korea

(Received Sep. 21, 1982)

요 약. 톨루엔의 동중간 주고 받기 반응에 대한 ZSM-5 촉매의 활성은 양이온의 종류, 이온교환을 그리고 반응온도에 좌우된다. 활성은 알칼리금속, 알칼리토금속, 수소, 희토류 금속 이온이 교환되는 순서로 증가하며 이온 교환도가 증가함에 따라 감소한다. 이온 교환된 ZSM-5 촉매중에서 Cs-ZSM-5 만이 *p*-크실렌에 대해 우세한 선택성을 나타내는데 *p*-크실렌에 대한 선택성은 세슘이온 교환율이 증가할수록 반응온도가 감소 할수록 증가한다. 이러한 현상은 ZSM-5의 세공 교차점에 있는 세슘이온이 부분적으로 세공을 막아주는 형상 선택성으로 해석된다.

ABSTRACT. The catalytic activity of ZSM-5 catalyst for the disproportionation of toluene is dependent on the type of cation exchanged, the degree of ion-exchange and the reaction temperature. The activity increases in the order of alkaline-, alkali earth-, hydrogen, and rare-earth-exchanged ZSM-5 and decreases with increasing degree of cation exchange. Among the ion-exchanged ZSM-5 catalysts, only Cs-ZSM-5 shows predominant selectivity for *p*-xylene. The selectivity increases with increasing degree of Cs⁺-exchange and decreasing reaction temperature. This phenomenon is interpreted in terms of shape selectivity arising from the partial blocking of channel intersections by large cesium ions.

1. 서 론

ZSM-5 촉매는 특이한 세공구조와 높은 SiO₂/Al₂O₃ 비를 갖기 때문에 내열성과 내산성이 크고 쉽게 비활성화되지 않는다.¹ Kaeding 등은 쉽게 환원되지 않는 B, Mg, P 산화물을 가지고 ZSM-5의 세공 크기와 산성도를 변형시키므로써 톨루엔의 반응생성물중 *p*-크실렌에 대한 선택성을 크게 높일 수 있었다.²

알루미늄 추출 및 양이온 교환에 의하여 유효 세공 크기를 조절한 모더나이트 촉매상에서 *m*-

크실렌 및 트리메틸 벤젠의 반응에 있어 형상 선택적인 촉매현상이 나타남은 이미 보고된 바 있다.^{3,4} 본 연구에서는 ZSM-5의 유효 세공 크기를 여러가지 양이온 교환으로 조절시켜 톨루엔의 반응에 대한 활성 및 선택성을 알아 보았다.

2. 실험

도더나이트는 zeolon 을 사용했고 ZSM-5 는 이 미 보고된 방법에 따라 합성되었다⁵. 합성된 ZSM-5의 결정성은 Diano XRD-8000 Diffracto-

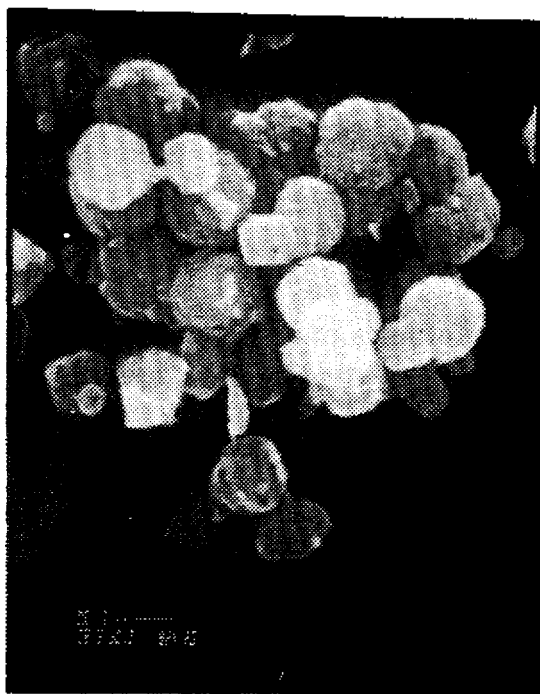


Fig. 1. Scanning electron micrograph for synthesized ZSM-5 sample ($\times 8,000$)

meter로 얻은 X-선 회절선에 의해 확인되었으며 ETEC Autoscan으로 찍은 전자현미경 사진에 의해 입자는 구형으로 크기가 $1\mu\text{m}$ 정도였다 (Fig. 1). 화학분석에 의해 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비는 43으로 나타났으며 수분 함량은 Perkin-Elmer TGS-2 system으로 측정된 결과 $7\pm 0.5\text{wt}\%$ 였다. 이온 교환은 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 에 KCl , CsCl , MgCl_2 , BaCl_2 , LaCl_3 용액을 사용하여 양이온

을 교환시켰으며 교환도는 Varian Atomic Absorption Spectrophotometer 575 Series를 사용하여 결정되었다. 이렇게 만들어진 촉매는 사용 전에 500°C 에서 12시간 소성시켜 K-H-ZSM-5, Cs-H-ZSM-5, Mg-H-ZSM-5, Ba-H-ZSM-5로 만든 다음 염화암모늄 포화 수용액의 데시케이터에 보관하였다. 사용된 시약은 KCl , MgCl_2 가 Wako E. P. 급, CsCl 은 Merck G. R. 급, $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 Mallinckrodt A. R. 급, LaCl_3 는 Kanto E. P. 급이었다. 톨루엔은 Merck A. R. 급, 질소는 Union Carbide의 고순도 (99.9%) 제품이 사용되었다. 실험 장치는 고정상식 micro-flow 반응장치를 사용하였다. 5000파운드 압력에서 성형시킨 촉매 0.4g을 $3''/8$ stainless steel 반응기에 채우고 4.7cc/min의 질소 기류하에서 반응기의 온도를 500°C 로 올려 5시간 열처리시킨 다음 반응 실험을 하였다. 톨루엔은 3cc/h의 속도로 주사기에 의해 주입되어 질소에 실려 반응기에 보내진다. 반응 생성물은 30분 간격으로 채취되어 Varian Aerograph 940 FID Gas Chromatograph에 의해 분석되었다. Column은 chromosorb W(80/100)에 Bentone 34와 DNP (dinonylphthalate)를 5 wt%씩 입혀서 만들어졌으며 분석온도는 $90^\circ\sim 100^\circ\text{C}$ 였다.

3. 결과 및 고찰

톨루엔의 동종간 주고 받기 반응에 대한 생성물의 분포는 wt%로 표시되었으며, 크실렌 이성체중에서 *p*-크실렌의 선택도는 다음과 같이 정의

Table 1. Theoretical equilibrium concentrations of toluene disproportionation (weight %).*

| Temp. ($^\circ\text{K}$) | Benzene | Toluene | Xylenes | | | Trimethylbenzenes | | |
|----------------------------|---------|---------|--------------|-------------|-------------|-------------------|----------|----------|
| | | | <i>ortho</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> | 1, 2, 3- | 1, 2, 4- | 1, 3, 5- |
| 300 | 25.4 | 44.0 | 4.0 | 15.4 | 6.2 | 0.1 | 2.8 | 1.8 |
| 400 | 25.6 | 43.0 | 4.7 | 15.0 | 6.4 | 0.2 | 3.3 | 1.5 |
| 500 | 26.5 | 42.2 | 5.3 | 14.5 | 6.3 | 0.3 | 3.2 | 1.3 |
| 600 | 26.7 | 41.7 | 5.7 | 14.2 | 6.3 | 0.4 | 3.4 | 1.2 |
| 700 | 27.1 | 41.0 | 6.2 | 13.8 | 6.2 | 0.5 | 3.5 | 1.1 |
| 800 | 27.1 | 40.6 | 6.6 | 13.8 | 6.2 | 0.5 | 3.5 | 1.1 |
| 900 | 27.4 | 40.6 | 6.8 | 13.4 | 6.0 | 0.6 | 3.5 | 1.0 |
| 1000 | 27.5 | 40.3 | 7.0 | 13.3 | 6.0 | 0.7 | 3.5 | 1.0 |

* See Ref. 6

Table 2. Toluene disproportionation over H-ZSM-5.

| Temperature, °C | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Pressure, atm | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Toluene, WHSV ^a | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 |
| X=100-X _{Tol} | 6.2 | 9.2 | 20.2 | 34.0 | 42.9 |
| Time on stream, h | 1.0-1.5 | 1.0-1.5 | 1.0~1.5 | 0.1~1.5 | 1.0-1.5 |
| Product, wt% | | | | | |
| Benzene | 3.1 | 4.6 | 10.1 | 17.2 | 24.8 |
| Toluene | 93.8 | 91.0 | 79.8 | 66.0 | 57.1 |
| <i>p</i> -Xylene | 0.8 | 1.1 | 2.5 | 3.9 | 4.1 |
| <i>m</i> -Xylene | 1.6 | 2.4 | 5.1 | 8.3 | 8.5 |
| <i>o</i> -Xylene | 0.7 | 1.1 | 2.3 | 3.6 | 4.0 |
| 1,3,5-TMB ^b | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2,4-TMB | 0 | tr | 0.2 | 0.8 | 1.1 |
| 1,2,3-TMB | 0 | 0 | tr | 0.2 | 0.3 |
| Xylene isomers, % | | | | | |
| <i>para</i> | 25.8 | 23.9 | 25.3 | 24.7 | 24.7 |
| <i>meta</i> | 51.6 | 52.2 | 51.5 | 52.5 | 51.2 |
| <i>ortho</i> | 22.6 | 23.9 | 23.2 | 22.8 | 24.1 |

^aWeight hourly space velocity: weight of feed per unit weight of catalyst per hour. (g/g. h);

^bTrimethylbenzene.

Table 3. Toluene disproportionation over H-Mordenite (zeolon).

되었다.

| Time on stream, h | 0.02 | 0.50 | 1.00 | 2.00 |
|----------------------------|------|------|------|------|
| Temperature, °C | 500 | 500 | 500 | 500 |
| Pressure, atm | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Toluene, WHSV ^a | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 |
| X=100-X _{Tol} | 59.5 | 14.3 | 5.6 | 1.7 |
| Product, wt% | | | | |
| Benzene | 28.3 | 5.8 | 2.8 | 0.4 |
| Toluene | 40.5 | 85.7 | 94.4 | 98.3 |
| Ethylbenzene | 0.2 | 0.1 | 0 | 0 |
| <i>p</i> -Xylene | 7.1 | 1.8 | 0.7 | 0.4 |
| <i>m</i> -Xylene | 14.7 | 3.7 | 1.4 | 0.6 |
| <i>o</i> -Xylene | 6.6 | 1.7 | 0.6 | 0.3 |
| 1,3,5-TMB ^b | 0.4 | 0.3 | 0 | 0 |
| 1,2,4-TMB | 0.9 | 0.8 | 0.1 | 0 |
| 1,2,3-TMB | 0.2 | 0 | 0 | 0 |
| Others | 0.2 | 0.1 | 0 | 0 |
| Xylene isomers, % | | | | |
| <i>para</i> | 24.9 | 24.9 | 26.3 | 28.9 |
| <i>meta</i> | 51.9 | 51.7 | 50.1 | 48.5 |
| <i>ortho</i> | 23.2 | 24.4 | 23.7 | 22.6 |

^aWeight hourly space velocity: weight of feed per unit weight of catalyst per hour; ^bTrimethylbenzene.

$$S_p = \frac{X_p}{X_o + X_m + X_p} \times 100$$

여기에서 X_o, X_m, X_p는 *o*-크실렌, *m*-크실렌, *p*-크실렌의 % yield를 나타낸다. 톨루엔의 동종간 주고 받기 반응은 톨루엔 2분자가 벤젠과 크실렌으로 되는 반응으로 2차반응에 의하여 트리메틸벤젠과 테트라메틸벤젠까지 생성된다. Table 1은 톨루엔의 동종간 주고 받기 반응에 대해 Hastings와 Nicholson이 계산한 열역학적 평형 값이다⁶. H-ZSM-5 촉매에서 톨루엔의 반응성은 반응온도가 상승함에 따라 커지고 크실렌 이성체의 분포는 Table 1과 크게 다르지 않음을 보여준다 (Table 2). 그러나 온도상승에 따라 트리메틸 벤젠이 생성되는데 주로 1,2,4-트리메틸 벤젠이 생성되며 1,2,3-이성체, 1,3,5-이성체의 순서로 감소한다. 이것은 ZSM-5 세공 크기의 제약 때문에 최소 분자반경이 더 큰 1,3,5-이성체 보다는 작은 1,2,3-이성체가 쉽게 생성되고 확산되어 나오는데도 제약을 덜 받는 것으로 생각된다. 유효 세공크기가 ZSM-5 보다

Table 4. Toluene disproportionation over various ion-exchanged ZSM-5.

| Catalyst | H-ZSM-5 | K-ZSM-5 | Cs-ZSM-5 | Mg-ZSM-5 | Ba-ZSM-5 | La-ZSM-5 |
|--------------------------------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|
| Degree of cation-exchange, (%) | 0 | 72 | 82 | 41 | 38 | 32 |
| Temperature, °C | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| Pressure, atm | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Toluene, WHSV ^a | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 |
| $X=100-X_{Tol}$ | 20.2 | 1.60 | 0.93 | 10.8 | 12.3 | 58.1 |
| Time on stream, h | 1.0-1.5 | 1.0-1.5 | 1.0-1.5 | 1.0-1.5 | 1.0-1.5 | 1.0-1.5 |
| Product, wt% | | | | | | |
| Benzene | 10.1 | 0.80 | 0.47 | 5.4 | 6.2 | 29.1 |
| Toluene | 79.8 | 98.40 | 99.07 | 89.2 | 87.7 | 41.9 |
| <i>p</i> -Xylene | 2.5 | 0.21 | 0.20 | 1.6 | 1.8 | 7.0 |
| <i>m</i> -Xylene | 5.1 | 0.41 | 0.21 | 2.8 | 3.0 | 15.3 |
| <i>o</i> -Xylene | 2.3 | 0.18 | 0.05 | 0.9 | 1.3 | 6.8 |
| 1,3,5-TMB ^b | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2,4-TMB | 0.2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2,3-TMB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Xylene isomers, % | | | | | | |
| <i>para</i> | 25.3 | 26.3 | 44.0 | 30.1 | 29.3 | 24.1 |
| <i>meta</i> | 51.5 | 51.2 | 44.3 | 51.7 | 49.0 | 52.6 |
| <i>ortho</i> | 23.2 | 22.5 | 11.7 | 17.2 | 21.7 | 23.3 |

^aWeight hourly space velocity; weight of feed per unit weight of catalyst per hour; ^bTrimethylbenzene.

큰 모더나이트에서 반응시키면 1,3,5-이성체쪽이 많이 생성된다(Table 3). Fig. 2는 500°C에서 톨루엔을 H-모더나이트와 H-ZSM-5 촉매상에 반응시킨 결과로서 반응시간에 따른 촉매활성의 변화를 보인 것이다. 모더나이트 경우 반응초기에는 ZSM-5 보다 활성이 좋지만 반응시간이 경과함에 따라 급격한 활성저하가 나타난다. Yoon⁷은 ZSM-5와 모더나이트에서 메타놀을 반응시켜 생성된 코크를 연구한 결과, 모더나이트는 1차원적 세공구조를 가져, 반응시간에 따라 생성된 코크가 세공입구를 막아 급격한 활성저하가 나타나고, ZSM-5의 경우에는 서로 교차하는 독특한 세공구조에 의해 코크형성이 어려운 것으로 해석했다. Chen⁸ 등은 촉매활성을 저하시키는 응축된 폴리알킬, 방향족 화합물들이 ZSM-5에서는 유효세공크기와 세공의 비틀림 등에 의해 형성될 수 없는 것으로 제안했다. Table 4는 여러가지 양이온 교환된 ZSM-5 촉매들의 500°C에서의 톨루엔반응 결과이다. 알칼리금속 및 알칼리토금속 이온이 교환된

ZSM-5는 H-ZSM-5 보다 활성이 떨어지는데 이는 양이온 교환으로 반응에 이용될 수 있는 산점의 수가 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 La-ZSM-5의 경우 H-ZSM-5 보다 활성이 증가하는 데, 이것은 모더나이트나 Faujasite 등에서도 관찰되는 결과로서 희토류 금속이 교환되는 경우 수소형 보다 광범위한 산성도의 분포를 보이고 교환도가 증가할수록 반응에 이용될 수 있는 강산점의 수가 증가하는 것으로 알려져 있다⁹. H-ZSM-5와는 달리 양이온 교환된 ZSM-5에서는 트리메틸벤젠이 생성되지 않는데 이는 산점 감소에 따라 2차 반응이 일어나기 힘들고, 교환된 양이온에 의해 유효 세공 크기가 감소하므로 크기가 큰 트리메틸벤젠이 생성되기 어려운 것으로 해석된다. 크실렌 이성체의 분포를 보면, 이온반경이 1.69Å으로 가장 큰 Cs⁺이온이 교환된 경우 *p*-크실렌에 대한 선택성이 증가하고 다른 이온의 경우에는 Table 1의 분포와 비슷하다. Derouane 등은 IR 실험과 승은 탈착 실험으로 활성이 큰 산점은 두 channel이 교차

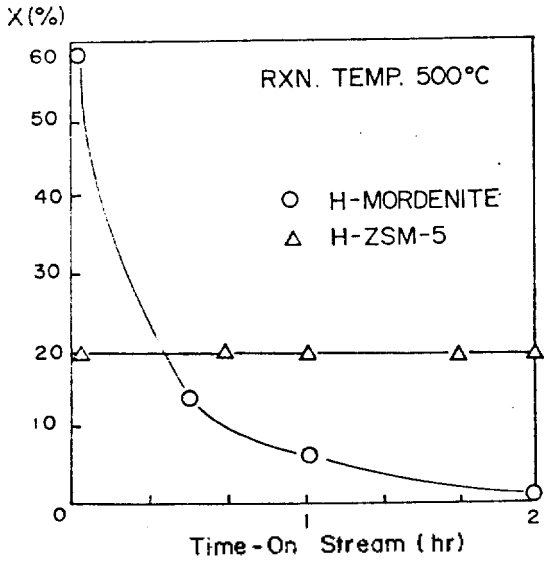


Fig. 2. Toluene disproportionation over H-mordenite and H-ZSM-5; $X=100-X_{Tol}$, X_{Tol} is a wt. % of unreacted toluene.

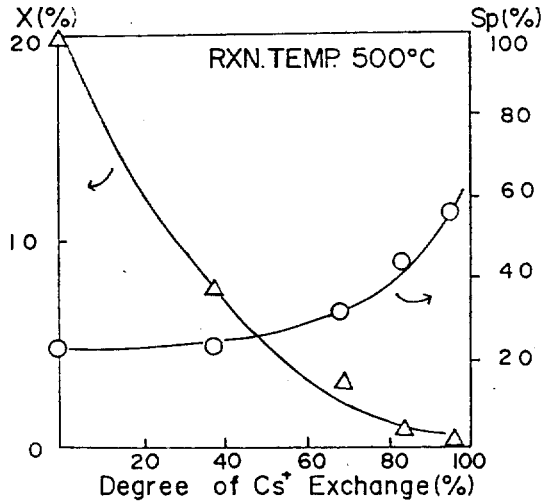


Fig. 4. Toluene disproportionation over Cs-exchanged NH_4 -ZSM-5; $X=100-X_{Tol}$, $S_p = \frac{X_p}{X_o + X_m + X_p} \times 100$.

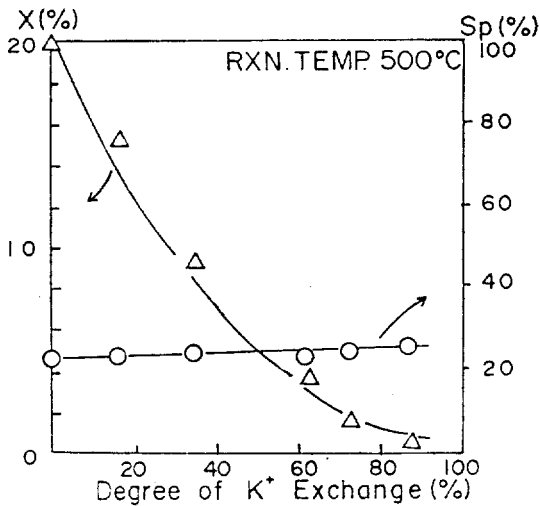


Fig. 3. Toluene disproportionation over K-exchanged NH_4 -ZSM-5; $X=100-X_{Tol}$, $S_p = \frac{X_p}{X_o + X_m + X_p} \times 100$.

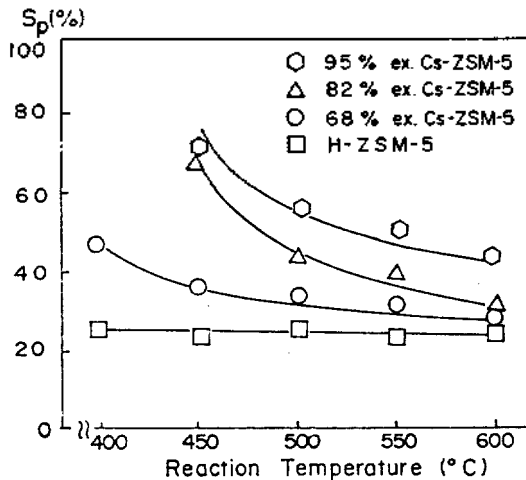


Fig. 5. Selectivity of *p*-xylene on toluene disproportionation over various Cs-ZSM-5 and H-ZSM-5; $S_p = \frac{X_p}{X_o + X_m + X_p} \times 100$.

하는 곳에 존재한다고 하였다¹⁰. Cs-ZSM-5가 *p*-크실렌에 대한 선택성을 나타내는 것은 Cs^+ 이온이 이 교차점에 있는 프로톤과 교환되어 톨루엔 2분자가 반응 중간체를 형성하는 단계에 공간적인 제약을 주기 때문으로 생각된다. 즉

Cs 이온에 의해 좁아진 세공이 교차하는 부위에서는 *p*-크실렌을 생성하는 중간체쪽이 유리할 것으로 보인다. Cs-ZSM-5의 톨루엔 반응에서 *p*-크실렌에 대한 선택성은 반응 온도가 감소할수록, 양이온 교환 정도가 증가할수록 크게 증가한다(Fig. 3, 4, 5). 거꾸로 반응 온도가 증가

하고 양이온 교환도가 감소할 수록 활성은 증가하고, 크실렌 이성체의 분포는 이론적인 열역학적 평형치에 접근한다. 이는 온도상승에 따라 ZSM-5의 격자산소 원자들이나 양이온들의 열진동이 커지고 반응 생성물들의 유동성이 커져 분자체 효과가 줄어들기 때문인 것으로 해석된다. 결국 Cs⁺ 이온이 교환된 ZSM-5에서 *p*-크실렌에 대한 선택성은 톨루엔의 경우 처럼 2분자 반응의 경우 커지게 되며, Cs-ZSM-5의 좁아진 세공 크기에 기인하는 형상 선택성으로 설명될 수 있다. 이러한 ZSM-5의 형상 선택성과 산점과의 관계를 규명하기 위해 본 연구실에서는 톨루엔의 알킬화 반응, 양이온 교환에 따른 산점의 변화등이 계속 연구되고 있다.

인 용 문 헌

1. D. H. Olson, W. O. Haag and R. M. Lago, *J. Catal.*, **61**, 390 (1980).
2. W. W. Kaeding, C. Chu, L. B. Young, and S. A. Butter, *J. Catal.*, **69**, 392 (1981).
3. C. H. Yune, B. J. Ahn, and Hakze Chon, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 26 (1981).
4. B. J. Ahn and Hakze Chon, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 166 (1981).
5. S. E. Park and Hakze Chon, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 172 (1981).
6. S. H. Hasting and D. E. Nicholson, *J. Chem. and Eng. Data*, **6**, 1 (1961).
7. K. H. Yoon and M. S. Thesis, K. A. I. S., Seoul, Korea (1981).
8. N. Y. Chen and W. E. Garwood, *J. Catal.*, **52**, 453 (1978).
9. J. W. Ward, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4211 (1968).
10. N. Y. Topsø, E. K. Pederson and E. G. Derouane, *J. Catal.*, **70**, 41 (1981).