

양이온 교환된 펜타실 제올라이트의 형상 선택적 촉매작용

安秉濬 · 黃秉佑 · 全學濟[†]

한국 과학기술원 화학과

(1983. 7. 20 접수)

Shape Selective Catalysis of Cation-Exchanged Pentasil Zeolites

Byoung Joon Ahn, Byung Woo Hwang and Hakze Chon[†]

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

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

(Received July 20, 1983)

요 약. 에탄올의 톨루엔에 대한 반응과 방향족 화합물들의 양이온 교환된 펜타실 제올라이트에서의 형상 선택적 촉매작용이 조사되었다. 톨루엔의 에탄올에 의한 알킬화 반응은 400°C에서 최대가 되고 톨루엔의 동종간 주고 받기 반응에 의한 크실렌 생성은 반응온도에 따라 증가한다. 세슘이온이 교환된 ZSM-5에서 *p*-에틸톨루엔에 대한 높은 선택성이 나타나고 세슘 교환도에 따라 90% 이상까지 증가한다. 또한 세슘-ZSM-5는 *p*-크실렌에 대한 *m*-크실렌의 흡착속도를 감소시킨다. 이러한 현상은 펜타실 제올라이트에 교환된 세슘 이온이 부분적으로 세공을 막아주므로써 나타나는 형상 선택성으로 해석된다.

ABSTRACT. The reaction of toluene with ethanol was studied over various cation-exchanged pentasil zeolite catalysts. The toluene disproportionation reaction to produce xylenes increased with increasing reaction temperature and the activity of alkylation of toluene with ethanol showed maximum at around 400°C. Only Cs-ZSM-5 catalyst showed pronounced *p*-ethyltoluene selectivity increasing to 96% with increasing degree of Cs-exchange. The sorption rate of *m*-xylene was lower for Cs-exchanged ZSM-5 than H-ZSM-5 catalyst. These phenomena were interpreted in terms of shape selectivity arising from the partial blocking of channel intersections by large cesium ions.

1. 서 론

펜타실 제올라이트의 유효 세공은 C₇~C₁₀ 방향족 화합물과 크기가 비슷하기 때문에 유효 세공 크기와 반응인자를 조절하므로써 크실렌 이성체 중에서 *para* 이성체에 대한 선택성을 높이려는 연구가 시도되어 왔다¹.

양이온 교환이나 알루미늄 추출로 유효 세공

크기가 조절된 모더나이트 및 ZSM-5 촉매에서 방향족 화합물을 반응시키면 형상 선택적인 촉매작용이 나타나고 특히 바륨이나 세슘 이온에 의한 효과가 크게 나타난다^{2,3,4}.

Kaeding 등은 금속 산화물을 ZSM-5에 담지하여 유효 세공 크기와 산점의 세기를 조절하였고 톨루엔의 동종간 주고 받기 반응, 메탄올에 의한 알킬화, 에틸렌에 의한 반응등을 통해 *p*-크

실렌의 선택성을 높일 수 있었다. 특히 쉽게 환원되지 않는 붕소, 마그네슘, 인산화물로 처리하여 크실렌 이성체 중에서 90% 이상의 *p*-크실렌을 생성할 수 있었다^{5,6,7}.

금속 양이온을 제올라이트에 교환시키면 유효 세공 크기뿐만 아니라 제올라이트 산점의 분포 및 세기에도 영향을 주므로 본 연구에서는 펜타실 제올라이트에서의 양이온 교환효과를 알아보기 위하여 톨루엔의 에틸화 반응 및 방향족 화합물의 흡착 실험을 조사하였다.

2. 실험

촉매제조 및 확인. 실리카원으로 실리카졸 (Snowtex, 일산화학)을 사용하고 유기양이온으로 tetrapropylammonium hydroxide(동경화성, G. R. 급)와 tetrabutylammonium hydroxide(동경화성, G. R. 급)를 써서 펜타실 제올라이트를 합성하였다.

아래의 물비를 갖는 반응 혼합물을 150~170°C에서 3~5일 반응시켜 실리카/알루미나 비가 각각 43, 47인 ZSM-5와 ZSM-11을 합성하였다.

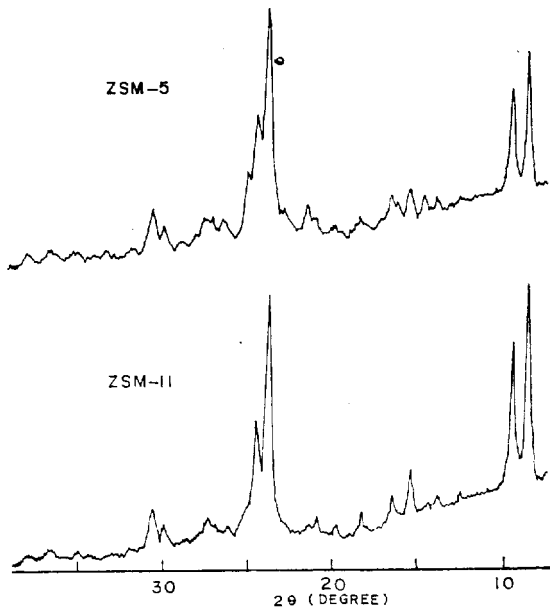
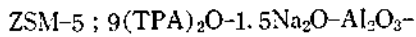


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of ZSM-5 and ZSM-11.

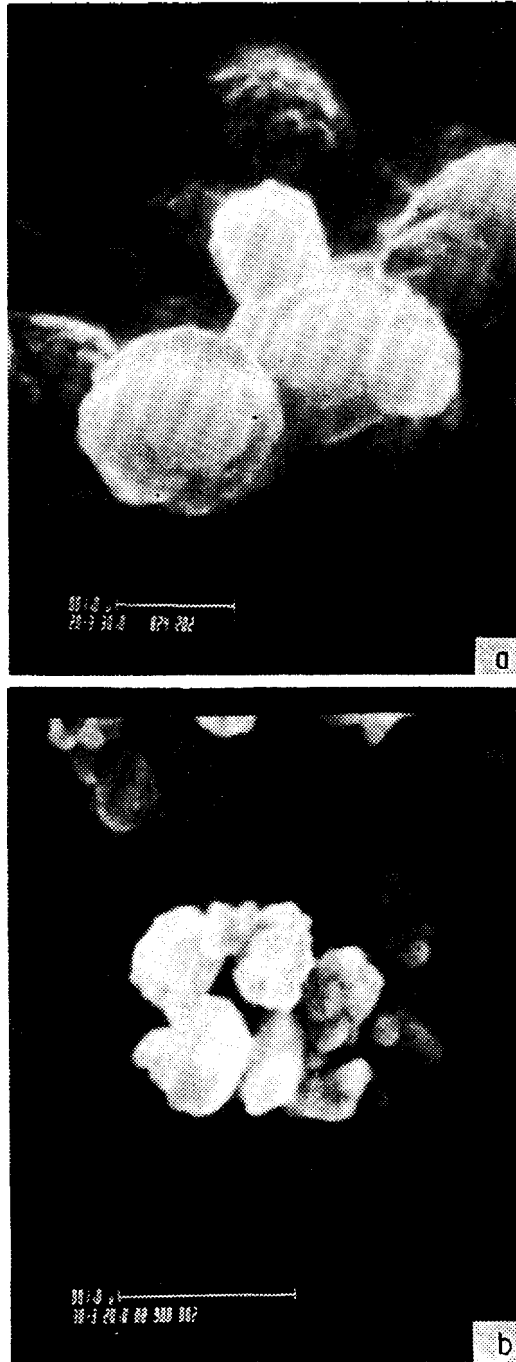
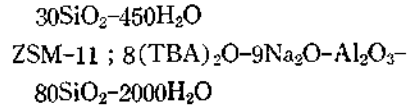


Fig. 2. Scanning electron micrographs for synthesized pentasil zeolites: (a) ZSM-5, (b) ZSM-11.

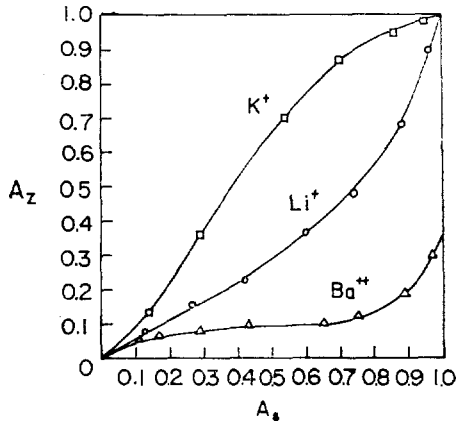


Fig. 3. Exchange isotherms in ZSM-5 at 25°C for $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$, $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ and $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$.

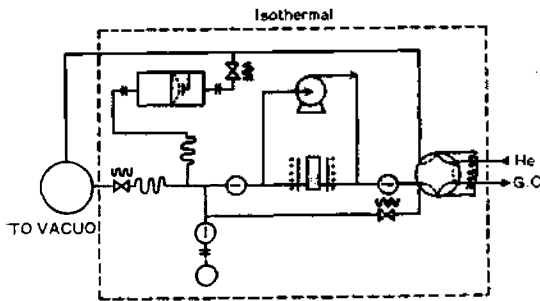


Fig. 4. Schematic diagram of volumetric adsorption system using capacitance manometer.

합성된 펜타실 제올라이트는 Diano XRD-8000 Diffractometer에 의해 확인되었다(Fig. 1). ZSM-5는 orthorhombic이고 ZSM-11은 tetragonal symmetry를 가지므로 ZSM-11의 경우 2θ 값이 9.1, 13.9, 16.5, 20.8, 22.1, 24.4, 27.0에서 피크가 나타나지 않고 14.8, 17.6, 23.9, 29.9에서는 doublet 대신 singlet으로 나타난다. 이는 Bibby 등의 결과와 잘 일치한다⁹.

Fig. 2는 ETEC Autoscan에 의한 이들 펜타실 제올라이트의 전자현미경 사진으로 ZSM-5는 지름이 1μ 정도의 구형(aggregate)을, ZSM-11은 0.1μ 정도의 타원형을 하고 있음을 보여준다.

이들 합성 제올라이트는 이미 보고된 방법에 따라 양이온 교환시켰다⁴. 알칼리 금속과는 달리 알칼리 토금속은 40% 이상 교환되지 않았는데 이는 펜타실 제올라이트가 매우 적은 알루미늄 성분을 포함하는 때문으로 해석된다. Fig. 3은 이들 양이온에 대한 대표적인 이온 교환 등온선을 보이고 있다.

반응 및 흡착실험. 반응 실험은 고정상식 micro-flow 반응 장치를 사용했다. 분말 촉매 0.3g을 $\frac{3}{8}$ " 스테인레스 반응기에 충전시키고 2.5cc/min의 질소기류 조건에서 600°C로 3시간 동안 전처리 시킨 다음 톨루엔과 에탄올을 20:1의 물비로 혼합하여 200~450°C에서 반응시켰다. 운반기체는 질소가 사용되었고 WHSV는 0.8이었다.

톨루엔은 Merck, A. R. 급, 에탄올은 Wako, G. R. 급, 질소는 Union Carbide의 고순도(99.9%) 제품이 사용되었고 반응 생성물의 분석 방법은 보고된 바와 같다⁴.

흡착실험은 capacitance manometer volumetric adsorption unit를 사용하였다(Fig. 4). 분말시료 0.1g을 Pyrex 시료관에 넣고 10^{-3} torr, 400°C에서 3시간 진공 처리한 다음 방향족 화합물을 흡착시켰으며 시간에 따른 압력변화가 측정되었다.

3. 결 과

H-ZSM-5 촉매에서 톨루엔과 에탄올을 반응시키면 에탄올은 완전히 알킬 방향족 화합물과 다른 탄화 수소로 전환된다. 톨루엔에 대한 에틸화 반응으로 생성된 에틸톨루엔의 양에 비해 에탄올만으로 생성된 양은 무시할 수 있었다. 반응 생성물은 주로 에틸톨루엔이었고 벤젠, 에틸벤젠, 크실렌등이 생성되었다.

Fig. 5는 H-ZSM-5와 H-ZSM-11 촉매에서 에틸화 반응과 톨루엔간의 반응에 대한 전환율을 반응온도에 따라 나타낸 것이다. 톨루엔간의 동종간 주고 받기 반응은 반응온도가 높아짐에 따라 증가하고 에틸화 반응은 400°C 이상에서는 오히려 감소한다. 모더나이트에서도 방향족 화합물의 동종간 주고 받기 반응은 반응온도에 따

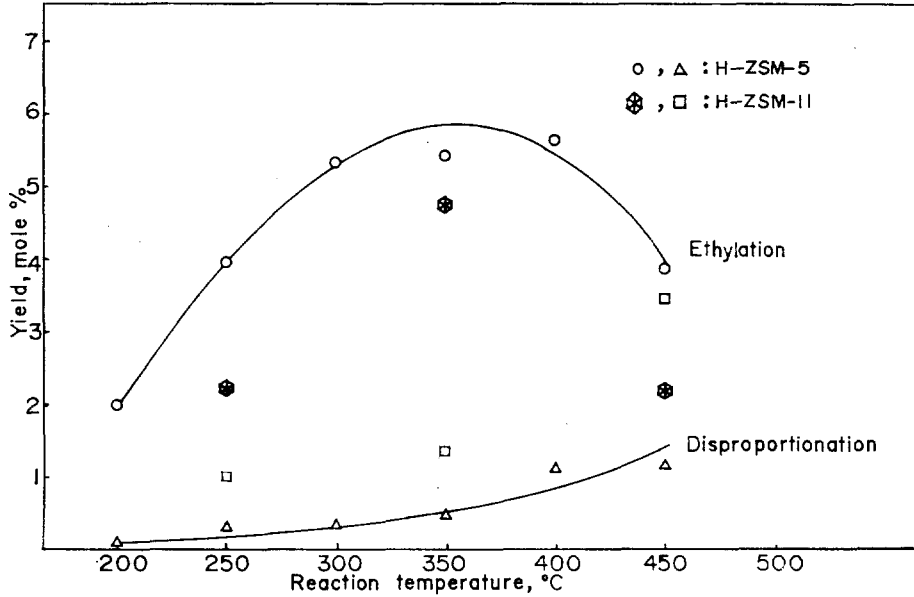


Fig. 5. Reaction of toluene with ethanol over pentasil zeolites.

Table 1. Ethylation of toluene over various ion-exchanged ZSM-5*

Catalyst	H-ZSM-5	Na-ZSM-5	K-ZSM-5	Cs-ZSM-5	Ba-ZSM-5
Degree of exchange (%)	0	70	70	75	38
Conversion (%)					
Toluene	5.09	4.00	4.28	2.17	5.14
Ethanol	95.00	71.4	82.0	42.2	92.8
Product, mole %					
Ethanol	0.25	1.41	0.89	2.81	0.36
Benzene	0.06	0.18	0.04	0.03	0.21
Toluene	94.52	94.07	94.93	95.08	94.55
Ethylbenzene	0.18	0.09	0.03	0.10	0.16
Xylenes	0.43	0.19	0.08	0.03	0.26
Ethyltoluenes	4.51	3.43	3.99	1.96	4.46
others	0.05	0	0.05	0	0
Ethyltoluene isomers, %					
para-	29.7	33.2	66.7	78.6	31.4
meta-	68.3	63.3	32.3	20.9	64.1
ortho-	2.0	3.5	1.0	0.5	4.5

* Reaction temperature : 350°C ; catalyst : 0.3gr ; N₂ : 2.5ml/min ; toluene/ethanol : 20/1 (mole ratio).

라 증가하는데 이는 높은 활성화 에너지를 필요로 하는 동종간 주고 받기 반응이 반응 온도가 증가함에 따라 보다 용이해지는 것으로 해석되

었다^{2,3}. 한편 400°C 이상에서는 에탄올로부터의 직접적인 탄화 수소 합성 반응이 현저하게 진행되기 때문에 에틸화 반응이 감소하는 것으로

Table 2. Ethylation of toluene over various ion-exchanged ZSM-11^a

Catalyst	H-ZSM-11	Na-ZSM-11	K-ZSM-11	Cs-ZSM-11	Ba-ZSM-11
Degree of exchange (%)	0	60	75	84	35
Conversion (%)					
Toluene	6.34	5.48	3.66	0.82	3.47
Ethanol	95.2	94.4	55.0	16.2	60.8
Product, mole%					
Ethanol	0.24	0.28	2.20	4.02	1.92
Benzene	0.40	0.34	0.44	0.01	0.22
Toluene	93.82	94.26	94.50	95.19	94.67
Ethylbenzene	0.27	0.20	0.13	0.03	0.11
Xylenes	0.89	0.38	0.17	0	0.22
Ethyltoluenes	4.38	4.45	2.56	0.75	2.87
Others	0.10	0.05	0	0	0.01
Ethyltoluene isomers, %					
<i>para</i> -	29.7	37.5	44.9	22.7	30.0
<i>meta</i> -	57.3	62.2	54.3	46.7	61.3
<i>ortho</i> -	13.0	0.2	0.8	30.6	8.7

^a Reaction temperature: 350°C; catalyst: 0.3gr; N₂: 2.5ml/min; toluene/ethanol: 20/1 (mole ratio).

Table 3. Ethylation of toluene over Cs-ZSM-5 catalysts^a

	H-ZSM-5	Cs(0.03)	Cs(0.1)	Cs(0.2)	Cs(0.3)	Cs(0.5)
Degree of Cs exchange (%)	0	35	70	75	80	95
Conversion (%)						
Toluene	5.09	5.95	3.3	2.17	1.74	0.5
Ethanol	95.00	100	63.2	42.2	33.0	7.32
Product, mole%						
Ethanol	0.25	0	1.81	2.81	3.24	4.43
Benzene	0.06	0.26	0.01	0.03	0.01	0.07
Toluene	94.52	94.14	95.05	95.08	95.11	95.11
Ethylbenzene	0.18	0.16	0.07	0.10	0.01	tr.
Xylenes	0.43	0.23	0.02	0.03	0.04	0.04
Ethyltoluenes	4.51	5.22	3.04	1.96	1.59	0.10
Others	0.05	0	0	0	0	0.26
Ethyltoluene isomers, %						
<i>para</i> -	29.7	32.38	71.70	78.6	95.6	66.01
<i>meta</i> -	68.3	58.81	26.98	20.9	4.4	28.30
<i>ortho</i> -	2.0	8.81	1.32	0.5	0	5.66

^a Reaction temperature: 350°C; catalyst: 0.3g; N₂: 2.5ml/min; toluene/ethanol: 20/1 (mole ratio).

생각된다.

여러가지 양이온이 교환된 ZSM-5 촉매상에서 톨루엔의 에틸화 반응이 조사되었고 Table 1 에 결과를 요약했다. 에틸톨루엔 중에서 p-이성체

의 선택성은 알칼리 금속의 이온반경이 커질수록 증가하고 세슘이 교환된 경우에는 에탄올의 전환율이 크게 감소한다. 알칼리 토금속의 경우에는 반응 생성물의 분포가 H-ZSM-5 촉매에서

와 거의 비슷한데 이는 Fig. 3에 보인 것 처럼 이온 교환율이 40 %를 넘지 못하는데 기인한다. 2가 양이온이 제올라이트에 교환되려면 인접한 2개의 알루미늄 자리를 필요로 하는데 펜타실 제올라이트에서는 알루미늄 함량이 매우 적기때

문에 이온 교환율이 감소하게 된다.

Table 2는 ZSM-11에서의 양이온 교환효과를 비교한 것이다. 나트륨, 칼륨 이온이 교환됨에 따라 *p*-에틸톨루엔의 선택성은 증가하고 세슘이온이 교환되면 *p*-에틸톨루엔의 선택성이 나타나지 않으며 톨루엔의 전환율도 0.82 %로 크게 감소한다.

Table 4. Alkylation of aromatics over Cs(77)-ZSM-5*

Feeds	Toluene (20) + ethanol(1)	Ethylbenzene (20) + methanol (1)	Ethylbenzene (20) + ethanol(1)
Conversion ^a of aromatics (%)	1.8	1.5	1.0
Product, mole %			
Toluene	95.08	0.12	—
Ethylbenzene	0.01	98.5	99.0
Ethyltoluenes	1.64	1.32	—
Diethyltoluenes	—	—	0.99
Others	0.02	0.03	0.01
Dialkylbenzene isomers, %			
<i>para</i> -	78.0	87.9	100
<i>meta</i> -	20.1	12.1	0
<i>ortho</i> -	1.8	0	0

* Reaction temperature : 350°C ; catalyst : 0.3gr ; N₂: 2.5ml/min.

에틸톨루엔에 대한 선택성이 크게 나타나는 세슘-ZSM-5에서 세슘이온 교환도에 따른 생성물의 분포를 조사했고 Table 3에 실었다. 세슘이온 교환도에 따라 총괄 전환율은 감소하지만 *p*-에틸톨루엔의 선택성은 95.6 %까지 증가한다. 이는 ZSM-5의 세공구조와 산성도의 관계를 고려하므로써 해석될 수 있다.

에틸벤젠을 반응시키면 양이온 교환효과가 더 커질 것으로 예상되고 Table 4는 톨루엔 보다는 에틸벤젠을, 메탄올 보다는 에탄올을 반응시키는 경우 *p*-이성체의 선택성이 커지는 것을 보여준다.

제올라이트에서의 분자들의 흡착현상은 제올라이트 내부 세공구조를 통한 확산 현상으로서 세공 및 흡착되는 분자의 모양과 크기에 좌우된

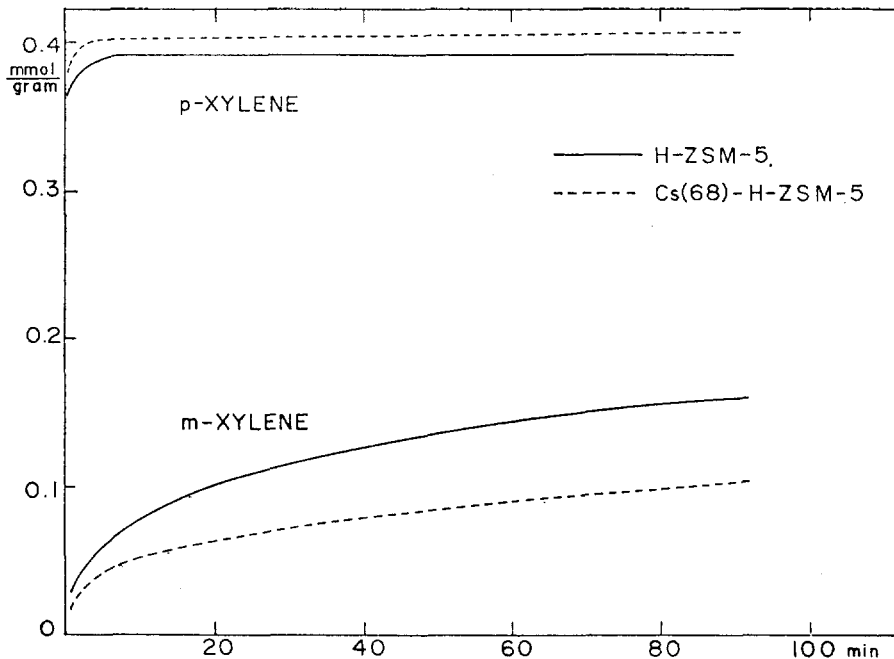


Fig. 6. Sorption kinetics of alkylaromatics over H-ZSM-5 and Cs(68)-H-ZSM-5.

다. Fig. 6은 H-ZSM-5와 Cs(68)-H-ZSM-5에서의 *p*-크실렌에 대한 *m*-크실렌의 흡착속도를 비교한 것이다. 톨루엔의 알킬화 반응에서 높은 *para* 선택성을 보이는 세슘이온이 교환된 경우 *m*-크실렌의 흡착속도가 감소함을 볼 수 있다.

4. 고 찰

양이온이 교환된 펜타실 제올라이트에서 에탄올에 의한 톨루엔의 에틸화 반응은 Table 1, 2에 보이는 것처럼 여러 조성의 에틸톨루엔 이성체 분포를 나타낸다.

H-ZSM-5에서 생성된 크실렌 이성체들이 열역학적 평형분포를 보이는 톨루엔의 동종간 주고받기 반응, 메탄올에 의한 톨루엔의 메틸화 반응과는 대조적으로 톨루엔의 에틸화 반응에서는 *o*-에틸톨루엔이 거의 생성되지 않는다. *o*-에틸톨루엔은 최소 분자 반경이 7.7Å 이고 *m*-에틸톨루엔의 경우 7.6Å 으로 거의 차이가 없다. 따라서 펜타실 제올라이트 세공에서 톨루엔의 에틸화 반응은 2분자 반응 단계에서 선택성이 결정되는 것으로 생각할 수 있다. 특히 이온 반경이 큰 세슘이나 칼륨이 교환된 펜타실 제올라이트의 경우 반응 중간체에 의한 선택성이 반응생성물의 분포에 크게 영향을 미치는 것으로 보인다. 펜타실 제올라이트의 세공은 톨루엔의 *ortho* 위치에 에탄올이 결합하는 반응중간체를 생성할 공간을 제공하지 못하고 더우기 세슘이 교환되면 *meta* 위치에도 반응중간체를 생성하기 곤란하기 때문에 가장 생성되기 쉬운 *p*-에틸톨루엔의 선택성이 증가하는 것으로 해석된다.

ZSM-5와 ZSM-11은 각각 orthorhombic 과 tetragonal symmetry 를 가지며 그 세공구조가 다르기 때문에 Table 1, 2에 보이는 것처럼 반응생성물의 분포에 대한 양이온 교환효과가 차이가 난다. 세슘이온이 교환된 ZSM-11에서 톨루엔의 전환율은 0.82%로 급격히 감소하고 에틸톨루엔의 조성도 ZSM-5와는 달리 열역학적 평형분포에 접근한다. 즉 ZSM-11에 세슘이온이 교환되면 *p*-에틸톨루엔 조차 세공 내부에서 생성될 수 없기 때문에 주로 외부 표면에서 반응이 일어난 것으로 보인다. Jacobs 등⁸은 방향족

및 파라핀 계열의 흡착실험을 통해 H-ZSM-5의 세공구조가 H-ZSM-11 보다 이들 분자에 잘 들어 맞는 것을 보였다. H-ZSM-5에서는 이들 탄화수소의 평형 흡착량이 H-ZSM-11에서 보다 증가한다. 따라서 세슘교환된 ZSM-5가 *p*-에틸톨루엔을 생성하기 위한 반응 중간체를 보다 용이하게 생성할 수 있는 것으로 해석된다.

Table 3, 4에 보이는 것처럼 ZSM-5에서 *para* 선택성은 세슘 교환도가 증가할 수록, 톨루엔 보다는 에틸벤젠이, 메탄올 보다는 에탄올이 반응할 때 증가한다. 이는 *p*-dialkyl benzene 을 생성하기 위한 반응중간체의 용이한 생성뿐만 아니라 최소 분자반경이 가장 작은 *para*-이성체의 확산이 쉬운 점도 생각될 수 있다.

에탄올에 의한 톨루엔의 반응은 세공 크기의 영향을 받지 않는 범위내에서는 양이온 교환에 의해 전환율이 크게 줄지 않는다. 이는 급격한 활성 저하를 보이는 톨루엔의 동종간 주고받기 반응과는 크게 대조를 보인다⁴. Derouane 등은 ZSM-5의 산점조사를 통해 활성이 큰 산점은 두 세공이 교차하는 곳에 위치한다고 하였다¹⁰. 펜타실 제올라이트에 대한 암모니아승은 탈착 실험에 의하면 H-ZSM-5의 산점은 세가지로 나타나는데 알칼리 금속이 교환되면 강산점은 완전히 사라진다¹¹. 따라서 톨루엔의 동종간 주고받기 반응은 보다 강산점에서 가능하고 에탄올에 의한 알킬화 반응은 양이온 교환으로 산의 강도가 약한 산점에서도 일어나는 것으로 해석된다.

결론적으로 펜타실 제올라이트에서 세슘이온이 교환되면 세공을 부분적으로 막아 주거나 크기를 감소시키므로써 에틸톨루엔의 반응중간체 생성에 제약을 주고 밖으로 확산되어 나오는데도 이성체의 크기에 따라 영향을 미치며 산점의 분포와 강도에도 변화를 주는 것으로 해석된다.

인 용 문 헌

1. N. Y. Chen, W. W. Kaeding and F. G. Dwyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 6783 (1979).
2. C. H. Yune, B. J. Ahn and H. Chon, *J. Korean Chem. Soc.* **25**, 26 (1981).

3. B. J. Ahn and H. Chon, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 166 (1981).
4. J. S. Yoo, B. J. Ahn and, H. Chon, *J. Korean Chem. Soc.* **27**, 127 (1983).
5. W. W. Kaeding, C. Chu, L. B. Young, B. Weinstein, and S. A. Butter, *J. Catal.*, **57**, 159 (1981).
6. W. W. Kaeding, C. Chu, L. B., Young and S. A., Butter, *J. Catal.*, **69**, 392 (1981).
7. W. W. Kaeding, *U.S. Pat.* 4,117,024 (1978).
8. P. A. Jacobs, H. K. Beyer, and J. Valyon, *Zeolites, Vol. 1*, 161 (1981).
9. D. M. Bibby, N. B. Milestone, and L. P. Aldridge, *Nature* **280**, 664 (1979).
10. N. Y. Topsø, E. K. Pederson and E. G. Derouane, *J. Catal.* **70**, 41 (1981).
11. B. J. Ahn, J. R. Park and H. Chon, *J. Catal.*, to be published.
12. P. B. Weisz and V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, **64**, 382 (1960).