Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 37, No. 3, 1993
Printed in the Republic of Korea

ZSM-5 제올라이트에서 *n*-프로필알코올의 톨루엔에 대한 형상 선택적 촉매반응

李漢鈗·安秉浚*
전북대학교 사범대학 화학교육과
(1992. 9. 1 접수)

Shape-Selective Catalytic Reactions of Toluene with *n*-Propylalcohol Over ZSM-5 Zeolites

Han-Yun Yi and Byoung Joon Ahn*
Department of Chemistry Education, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea
(Received September 1, 1992)

요 약. 변형된 ZSM-5 제올라이트 촉매에서 톨루엔의 *n*-프로필알코올에 대한 산촉매 반응이 조사되었고, 이알킬벤젠 이성질체들의 100℃에서의 흡착 실험이 수행되었다. 4-프로필암모늄이온, 알루민산나트륨, 콜로이달실리카 등으로부터 수열반응에 의하여 ZSM-5가 합성되었으며, H-, K-, Sr-, P-Mg-HZSM-5, H-Y 및 H-모더나이트 등이 전통적인 방법에 의하여 만들어졌다. HZSM-5에서 톨루엔의 *n*-프로필알코올에 의한 주반응생성물은 크실렌, 프로필톨루엔 뿐만 아니라 에틸톨루엔을 포함하며, P-Mg-HZSM-5에서는 이알킬벤젠 이성질체중 높은 파라 선택성이 얻어졌다. 다양한 *p*-이성질체들의 확산계수는 1×10^{-10} cm^2/sec로 일정했으며 *o*-이성질체보다 *m*-이성질체가 10배 이상 느리게 나타났다. 이들 반응 및 흡착특성이 제올라이트의 세공구조에 의한 형상 선택성, 제올라이트의 산성도 등의 관점에서 해석되었다.

ABSTRACT. The acid catalytic reactions of toluene with *n*-propylalcohol were investigated and the adsorption experiments of dialkylbenzene isomers were carried out at 100℃ over modified HZSM-5 zeolites. ZSM-5 zeolite was synthesized by the hydrothermal reaction using 4-propylammonium ion, sodium aluminate and colloidal silica etc., and several zeolite catalysts, including H-, K-, Sr-, P-Mg-HZSM-5, H-Y and H-mordenite, were prepared by conventional methods. The main reaction products of toluene with *n*-propylalcohol over HZSM-5 catalyst include not only xylenes, propyltoluenes, but also ethyltoluenes and high para-selectivity among dialkylbenzene isomers was observed on P-Mg-HZSM-5 zeolite. The diffusion coefficients of various *p*-dialkylbenzenes are nearly the same, about 1×10^{-10} cm^2/sec and that of *m*-xylene was about one tenth of *o*-xylene. These reaction and adsorption characteristics were interpreted in the light of the shape-selectivity related to the zeolite pore structure and the zeolitic acidity.

서 론

ZSM-5와 ZSM-11으로 대표되는 펜타실 제올라이트는 1976년 모빌의 MTG 공정 발표 이후 *p*-크실렌, 에틸벤젠 합성, dewaxing 등의 공정에 이용되므로서 새로운 형의 고체산 촉매로서 각광을 받게 되었다[1,2]. ZSM-5는 10-산소 고리로 이루어진 서로 교차하는 두 종류의 세공구조를 갖는다. 한 세공은 5.1×5.5 Å으로 (100)면에 나란한 구부러진(sinusoidal) 모양이며, 다른 하나는 5.4×5.6 Å의 (010)면에 나란한 곧바른(straight) 모양이다[3]. 세공 크기가 6 Å에 가깝기 때문에 높은 온도에서는 방향족 화합물도 세공을 통과할 수 있으나, 구부러진 세공 구

조로 인하여 탄소수가 11개 이상인 탄화수소는 생성되기 어렵다. ZSM-5의 전형적인 결정 모양은 판 표면이 (010)면인 육각 판상인 것으로 알려져 있다[4]. 또한 실리콘이 5-산소고리를 안정하게 생성할 수 있기 때문에 Si/Al 비가 20 이상이 되며 알루미늄이 전혀 포함되지 않은 실리카라이트까지 합성될 수 있다. 따라서 ZSM-5는 비교적 균일한 친유성, 소수성 표면 특성을 가지며, 고온에서도 매우 안정하다.

본 연구는 랜타실 제올라이트의 합성, 흡착 및 반응특성에 대한 연구중 대표적인 석유화학 비극성 물질인 방향족 화합물의 흡착 및 반응특성을 ZSM-5의 세공 구조에 기인한 형상 선택성의 관점에서 이해하고자 한다. 분자 형상 선택성은 제올라이트 결정 세공 크기에 분자들의 모양이나 크기가 필적하게 될 때 관찰된다. 결정 내부 세공속에서 반응물이나 생성물의 확산속도가 크게 차이가 날 때, 반응중간체의 구조나 크기가 다를 때 분자 형상 선택성이 나타난다. 형상 선택적 촉매작용이란 말은 CaA 제올라이트를 사용한 실험에서 Weisz와 Frilette가 처음 기술하였고[5], 최근 Weisz와 Csicsery, Derouane 등에 의해 종합 검토되었다[6~8]. Chon 등은 ZSM-5 제올라이트에서 시클로 헥산의 확산특성을[9], 양이온 교환시킨 ZSM-5 및 ZSM-8에서 톨루엔의 에틸화 반응에 의한 파라 선택성을[10,11] 보고한 바 있다. 특히 톨루엔의 동종간 주고 받기 반응에서는 ZSM-5를 Cs^+ 이온 교환이나 마그네슘, 인산화물 등으로 처리하여 *p*-크실렌에 대한 선택성을 90% 이상으로 높일 수 있었다[12]. 본 논문에서는 납작한 판상 구조의 균일한 ZSM-5 결정을 합성하여, 디알킬벤젠 이성질체들의 확산 계수를 결정하였고, 톨루엔의 *n*-프로필알코올에 의한 산촉매 반응을 다양한 ZSM-5 촉매들을 사용하여 조사하였다.

실 험

ZSM-5 제올라이트의 합성. ZSM-5 제올라이트는 수산화 사프로필암모니움(10% TPA OH, Tokyo Kasei), 알루민산 나트륨(35% Al_2O_3, Kanto Chem.), 콜로이달 실리카(29% SiO_2, Snowtex, Nissan Chem.) 등을 사용하여 수열반응으로 합성하였다[13]. 각 촉매 시료에 대한 초기 조성은 반응실험용이 5 $(TPA)_2O$-2$NaAlO_2$-95SiO_2-4000H_2O, 확산계수 측정용이 14$(TPA)_2O$-$NaAlO_2$-200SiO_2-10900H_2O 이었다. 1*l*들이 교반기가 부착된 압력 반응기를 자체 제작하여 촉매 합성에 사용하였고, 격렬한 교반 조건하에서 2일동안 180~200℃ 온도 범위로 결정화시켰다. 반응이 완결된 후, 생성된 시료는 여과, 건조과정을 거쳐 15시간 동안 500℃에서 소성시켰다. X-선 회절기, 주사 전자현미경, 질소 흡착량 등으로 구조를 확인하였으며, *Fig.* 1은 전자현미경 사진을 나타낸다. 촉매반응 실험용은 실리카/알루미나 비가 43이고 지름이 1 μ 정도인 구형의 덩어리(aggretate) 모양으로 얻어졌으며, 흡착실험용은 실리카/알루미나 비가 400이고 두께가 0.8 μ인 납작한 판상의 육각 결정으로 만들어졌다.

양이온 교환된 ZSM-5는 알칼리 및 알칼리토금속 염화물을 사용하여 NH_4-ZSM-5로부터 얻어졌으며, P-Mg-HZSM-5는 NH_4-ZSM-5를 인산(85% H_3PO_4, Junsei Chem.)으로 담지시킨 뒤 초산마그네슘($(CH_3COO)_2$ Mg·$4H_2O$, Junsei Chem.)으로 이온교환시키고 500℃에서 3시간 소성하여 만들었다[14]. P-Mg-HZSM-5의 조성은 인이 9.2%, 마그네슘이 3.0%로 실리카/알루미나 비, 이온교환도 들과 함께 원자흡수분광법 및 습식분석에 의하여 결정하였다. 모더나이트 및 제올라이트 Y 촉매는 Na-Zeolon과 Linde Y(Lot No SK-40)를 수소이온 형태로 바꾸어 실험하였다.

촉매반응 실험. 톨루엔의 *n*-프로필알코올에 의한 산촉매 반응은 고정상식 연속 흐름 미소 반응기를 사용하여 수행하였다. 반응기는 외경이 1/4인치, 길이가 35 cm인 스테인레스스틸 관으로 만들어졌으며 전기저항 가열기와 비례식 온도 조절 장치가 부착되었다. 반응실험 전에 0.3 g의 분말시료를 500℃에서 2시간 질소기류하에서 소성시켰다. 이때 예열관은 200℃로 유지되었고, 반응온도는 250~600℃ 범위에서 조절되었다. 반응혼합물은 톨루엔 : *n*-프로필알코올을 10 : 1 몰비로 섞어 사용했으며 시간당 3 cc씩 주사기 액체 펌프를 사용하여 분당 5 cc로 질소가 흐르는 촉매층에 주입시켰다. 기체생성물은 바로 연결된 TCD 기체 분석기로 Porapak Q 컬럼을 사용하여 분석되었다. 액체 생성물은 주기적으로 취

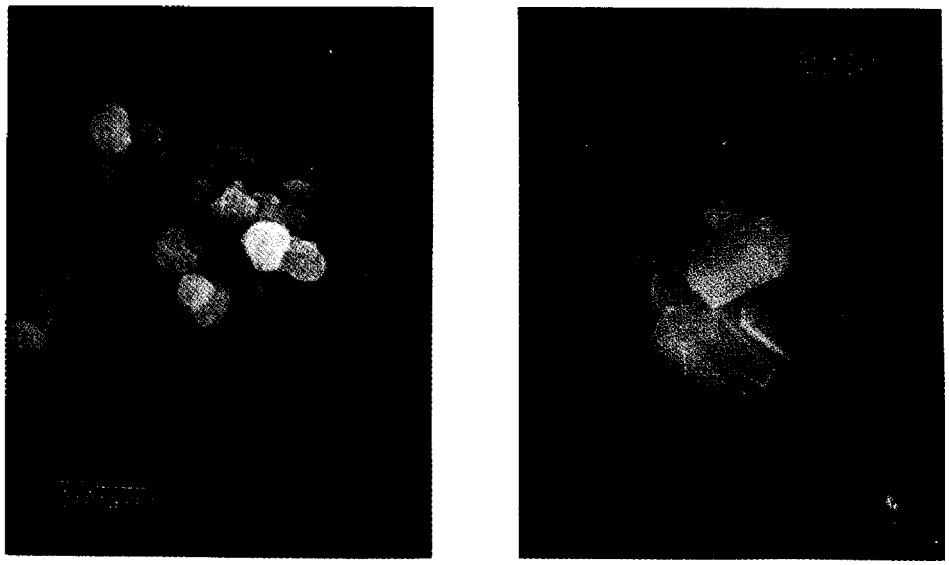

Fig. 1. SEM photos of ZSM-5 zeolite: (A) $5(TPA)_2O$-$2NaAlO_2$-$95SiO_2$-$4000H_2O$; (B) $14(TPA)_2O$-$NaAlO_2$-$200SiO_2$-$10900H_2O$.

합되어 Varian 3300 FID 기체 분석기와 CPSIL5 GC-MS를 사용하여 분석하였다. GC 컬럼은 Chromosorb W(80/100)에 bentone 34와 DNP(dinonylphthalate)를 5 wt%씩 입혀서 만들었다.

흡착실험. 크실렌, 에틸톨루엔, 디에틸벤젠 등의 흡착실험은 납작한 판상의 균일한 ZSM-5 결정을 사용하여 용량법으로 수행하였다. 외부 촉매층의 확산 저항을 줄이고 열전달 속도를 크게 하기 위하여 약 0.05 g의 작은 양이 흡착제로 사용되었다. 디알킬벤젠 흡착질은 Poly Science Co.의 GR급 시약을 그대로 사용하였다. 압력 변화는 Capacitance Manometer System(Datametrics Model 5310, 1173)을 이용하여 측정하였다. 흡착장치는 이전에 발표된 장치와 동일하다[10]. 온도범위는 ±1℃에서 조절되었고, 매 실험전에 시료는 400℃, 10^{-3} torr의 진공조건하에서 3시간 활성화되었다. 초기압력 P/P_0를 0.5로 하고 100℃에서 디알킬벤젠의 흡착량을 시간에 따른 압력변화로 측정하므로서 흡착실험이 수행되었다. 확산계수는 Plane Sheet형 확산 방정식을 사용하여 얻어졌다. 확산되는 분자의 표면농도가 일정하고 확산계수가 상수라면 두께 2 L의 평면판에서 일차원적인 확산은 다음식으로 표현된다[15].

$$Q_t/Q^\infty = 2(Dt/L^2)^{1/2}\{\pi^{-1/2} + 2\sum(-1)^n \text{ ierfc}(nL/\sqrt{Dt})\}$$

여기서 Q^∞는 평형 흡착량, Q_t는 시간 t에서의 흡착량을 나타낸다. Q_t/Q^∞ 값을 시간$^{1/2}$(min$^{1/2}$) 변화에 따라 그래프를 그리므로써 확산계수를 결정하였다.

결 과

톨루엔과 *n*-프로필알코올의 산촉매 반응에 대한 주생성물은 알킬화 반응에 의한 *n*-프로필톨루엔 이성질체와 톨루엔간의 동종간 주고 받기 반응에 의한 벤젠, 크실렌 이성질체들로 예상되고 기타 이차반응에 의한 부생성물들을 생각할 수 있다. 크실렌 이성질체, *n*-프로필톨루엔 이성질체 등의 알킬기가 두 개 치환된 방향족 화합물의 이성질체 분포는 제올라이트 세공의 영향을 받지 않는다면 열역학적 평형조성을 나타낼 것이다[16].

Table 1은 반응온도 변화에 따른 생성물의 분포를 H-ZSM-5 촉매하에서 조사한 것이다. 알코올간의 반응을 억제하기 위하여 톨루엔 : *n*-프로필 알코올의 몰비를 10 : 1로 알코올을 소량 사용했다. 250℃ 이하의 반응온도에서는 *p*-프로필톨루엔, 크실렌, 파라핀 등이 소량 검출되고, 벤젠이 상당량 생성된다.

Table 1. Alkylation of toluene with *n*-propylalcohol over HZSM-5 catalysts[a]

Reaction temperature	250℃	300℃	400℃	500℃	600℃
Toluene conversion(%)	4.9	7.7	9.0	12.0	29.1
Products(mole%)					
C_6^-	0.6	1.4	0.5	0.6	0.2
Benzene	3.9	0.1	1.8	3.4	13.5
Toluene	95.4	95.1	92.1	88.4	71.3
Ethylbenzene	tr[b]	0.1	0.5	0.5	0.3
Xylenes	tr	0.1	1.7	3.1	14.0
Propylbenzenes	–	tr	tr	tr	0.1
Ethyltoluenes	–	0.4	3.5	4.0	0.8
iso-Propyltoluenes	0.4	2.5	0.3	0.1	tr
n-Propyltoluenes	–	3.0	0.7	0.3	0.2

[a]WHSV, 8.6; toluene/*n*-propanol, 10 mol/mol; time-on stream, 1.5 hr. [b]Tr means less than 0.1 mole%.

Table 2. Alkylation of toluene with *n*-propylalcohol over HZSM-5 and modified ZSM-5 catalysts[a]

	HZSM-5	SrHZSM-5	K-HZSM-5	P-Mg-HZSM-5
Toluene conversion(%)	9.4	7.9	6.9	6.3
Products(mole%)				
C_6^-	0.6	0.6	1.3	2.1
Benzene	1.9	1.2	0.8	0.2
Toluene	91.8	93.8	93.1	93.7
Ethylbenzene	0.5	0.3	0.3	0.1
Xylenes	1.8	1.0	0.7	0.2
Propylbenzenes	–	tr[b]	tr	–
Ethyltoluenes	3.5	3.1	2.1	0.6
iso-Propyltoluenes	0.3	0.4	0.5	0.9
n-Propyltoluenes	0.7	1.0	1.5	2.2

[a]WHSV, 8.6; toluene/*n*-propanol, 10 mol/mol; temperature, 400℃; time-on stream, 1.0 hr. [b]Tr means less than 0.1 mole%.

300℃로 온도를 증가시키면 소량의 크실렌, 에틸톨루엔과 함께 상당량의 프로필톨루엔이 검출되는데 *n*-프로필톨루엔과 *iso*-프로필톨루엔이 거의 비슷하게 얻어진다. 이성질체 분포를 보면 대부분이 *p*-이성질체이고 *o*-이성질체는 나타나지 않는다. 400℃ 이상에서는 벤젠 및 크실렌의 생성량은 온도에 따라 괄목할 만하게 증가하는 반면 프로필톨루엔의 생성량은 300℃ 때에 비해 10% 이하까지 급격히 감소한다. 반면에 예상하지 않았던 에틸톨루엔이 400, 500℃에서 상당량 검출된다. 300℃에서 보였던 *p*-선택성도 높은 온도에서는 전혀 관찰되지 않고 주로 *m*-이성질체가 얻어지며 프로필톨루엔에서는 *o*-이성질체가 나타나지 않는다. 본 논문에서는 H-ZSM-5 뿐만 아니라 변형된 ZSM-5에서의 반응활성 및 선택성의 변화를 ZSM-5의 세공구조와 산점의 관점에서 이해하기 위하여 크실렌, 프로필톨루엔, 에틸톨루엔이 모두 상당량 생성되는 400℃로 반응온도를 맞췄다.

Table 2는 NH_4-ZSM-5를 Sr^{2+}, K^+ 등으로 이온교환시키거나, 인산 및 초산마그네슘으로 처리한 Sr-HZSM-5, K-HZSM-5, P-Mg-HZSM-5에서의 반응생성물의 분포를 H-ZSM-5와 비교한 것이다. 실리카 함량이 많은 ZSM-5의 경우에는 알루미늄 함량이 적어 음이온 위치가 상당한 간격을 두고 존재할 것이고, 두 개의 음이온을 필요로 하는 Sr^{2+} 이온은 기하학적으로 전하의 중화가 곤란해 질 수 있다.

실제로 ZSM-5에서 이가양이온의 이온교환은 20~30%를 초과할 수 없음이 보고된 바 있고[17], Sr-HZSM-5에서도 20% 정도만 교환이 이루어졌다. 따라서 총괄 산점의 양이 약간 감소될 수는 있지만 산점의 분포는 H-ZSM-5와 거의 비슷함이 암모니아 승온탈착 실험에서 확인된 바 있고[17], *Table* 2의 반응실험 결과도 톨루엔의 전환율 및 벤젠, 크실렌의 생성량이 약간 감소한 것을 제외하고는 H-ZSM-5와 큰 차이가 없다. 1가 양이온인 K^+가 교환되는 경우에는 이온교환 정도에 따라 톨루엔의 전환율이 급격히 감소한다. 이온 교환이 100%에 가까와지는 경우, 반응 활성이 전혀 나타나지 않음이 Na-ZSM-5 및 K-ZSM-5에서 관찰되었다. 1가 양이온이 교환되는 정도에 따라 암모니아 승온탈착곡선의 강산점이 감소하는 것과 반응활성이 관계되는 것으로 보인다. ZSM-5 제올라이트내에서 양이온은 두 세공이 서로 교차하는 위치에 존재하는 것으로 주장되고 있다[18]. 따라서 비교적 이온반경이 큰 K^+ 이온의 크기에 따른 선택성의 변화를 보기 위하여 70% 교환된 K-HZSM-5에서의 반응 생성물을 H-ZSM-5와 비교하였다. 벤젠, 크실렌, 에틸톨루엔의 생성량은 H-ZSM-5에 비하여 감소하였지만 프로필 톨루엔의 생성량은 오히려 증가했다. 또한 *Table* 7에 보이는 것처럼 *n*-프로필톨루엔의 경우를 제외하고는 모두 디알킬벤젠의 *p*-선택성이 증가했다. H-ZSM-5 제올라이트 촉매에 인을 담지시키면 촉매성질이 달라져서, 메탄올 전환반응에서는 저급 올레핀의 선택성이 높아지고[19], 크실렌 이성화 반응에서는 *p*-선택성이 크게 높아지는 것으로[14] 보고되었다. 인 담지효과는 주로 강산점의 중화 또는 산세기의 약화로 설명된다. 본 논문에서 사용한 P-Mg-HZSM-5는 인이 약 9%, 마그네슘이 3% 함유되었으며 Chu의 제조방법을 따랐다[14]. 디알킬벤젠의 *p*-선택성은 모두 80% 이상으로 크게 증가했으며 *iso*-프로필톨루엔에서는 *p*-이성질체만이 관찰되었다. 또한 벤젠, 크실렌, 에틸톨루엔이 크게 줄고 프로필톨루엔의 생성량은 3% 이상으로 크게 증가했다. 모든 촉매에서 프로필벤젠은 거의 생성되지 않는 반면 에틸벤젠은 소량 생성되었다. 에틸벤젠은 톨루엔의 동종간 주고 받기 반응에서는 생성되지 않으므로[12] 톨루엔과 *n*-프로필알코올의 부반응에 의한 것으로 보인다.

ZSM-5는 세공입구가 8개의 산소로 이루어진 제올라이트 A와 12개인 제올라이트 Y의 중간 크기를 갖는 10개의 산소로 된 약 6 Å의 세공구조를 하고 있다. 따라서 메탄올 전환반응에서 방향족 화합물은 C_{10}까지만 생성되는 것으로 알려져 있고 폴리 메틸벤젠이 대부분 생성된다[20]. 만일 에틸톨루엔 크기까지만 ZSM-5 세공속에서 자유롭게 생성될 수 있다면 12-산소고리의 제올라이트 Y나 모더나이트 속에서는 프로필톨루엔까지도 자유로울 수 있는 것으로 생각되어 *Table* 3, 4에 이들 제올라이트에서의 반응생성물의 분포를 요약했다. *Table* 3은 H-Y에서의 시간에 따른 톨루엔과 *n*-프로필알코올의 반응생성물의 변화를 보이고 있다. H-ZSM-5에서와는 달리

Table 3. Alkylation of toluene with *n*-propylalcohol over H-Y zeolite catalysts[a]

Time-on stream(hr)	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5	2.0
Toluene conversion(%)	11.3	10.8	9.5	8.9	9.2	7.7
Products(mole%)						
C_6^-	0.4	0.5	0.3	0.2	0.4	0.4
Benzene	1.6	1.1	0.9	0.7	0.5	0.4
Toluene	88.8	89.7	91.0	93.4	92.3	92.1
Ethylbenzene	0.2	0.1	0.1	0.1	tr	tr
Xylenes	4.9	3.3	2.6	1.9	1.7	1.3
Propylbenzenes	0.3	0.2	0.1	tr[b]	tr	–
Ethyltoluenes	1.0	0.8	0.6	0.9	0.3	0.2
iso-Propyltoluenes	2.0	3.3	3.9	3.8	5.0	5.2
n-Propyltoluenes	1.2	1.5	1.0	1.2	1.2	0.2

[a]WHSV, 8.6; toluene/*n*-propanol, 10 mol/mol; temperature, 400℃. [b]Tr means less than 0.1 mole%.

Table 4. Alkylation of toluene with *n*-propylalcohol over H-mordenite catalysts[a]

Time-on stream(hr)	0.25	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0
Toluene conversion(%)	14.5	5.2	4.2	3.3	3.2	2.7
Products(mole%)						
C_6^-	0.7	0.4	0.6	0.3	0.3	0.2
Benzene	4.0	0.4	0.1	0.1	tr[b]	tr
Toluene	86.3	95.4	96.5	96.8	96.8	97.3
Ethylbenzene	0.2	tr	tr	tr	tr	tr
Xylenes	5.8	0.5	tr	tr	tr	–
Propylbenzenes	tr	–	–	–	–	–
Ethyltoluenes	0.1	–	–	–	–	–
iso-Propyltoluenes	3.0	3.5	3.1	2.7	2.5	2.3
n-Propyltoluenes	0.6	0.4	0.4	0.2	0.3	0.2

[a]WHSV, 8.6; toluene/*n*-propanol, 10 mol/mol; temperature, 400℃. [b]Tr means less than 0.1 mole%.

에틸톨루엔의 생성량이 감소하고 프로필톨루엔이 증가하는 것을 볼 수 있다. 프로필 톨루엔도 *iso*-이성질체가 *n*-이성질체보다 선택적으로 생성된다. 생성물의 분포가 거의 변하지 않는 H-ZSM-5와는 대조적으로 H-Y에서는 시간이 경과함에 따라 톨루엔의 총괄 전환율 및 벤젠, 크실렌 등의 생성량이 감소한다. 반면에 프로필톨루엔들의 생성량은 줄지 않고 거의 일정함을 볼 수 있다. 또한 ZSM-5에서 검출되지 않았던 *o*-프로필톨루엔이 나타나며, 다른 디알킬벤젠들도 *m*-이성질체가 주로 생성되고 *p* 및 *o*-이성질체가 비슷하게 생성되는 열역학적 평형조성에 접근함을 볼 수 있다. *Table* 4는 H-모더나이트에서의 생성물의 변화를 보이는데 반응시간이 경과함에 따라 톨루엔의 전환율이 급격히 감소하고 크실렌, 벤젠의 생성량도 1시간 이내에 거의 사라짐을 알 수 있다. 모더나이트 세공은 1차원적인 작선구조를 하고 있기 때문에 시간에 따른 활성저하가 큰 것으로 많은 문헌에 보고되어 있다[21]. 에틸톨루엔이 거의 생성되지 않은 것은 H-Y와 비슷하며 프로필톨루엔은 반응시간이 2시간 이상 경과해도 2% 이상 남아 있다. ZSM-5에서와는 달리 주로 *iso*-프로필톨루엔이 생성되며, H-Y에서 처럼 *o*-이성질체가 검출된다.

H-ZSM-5에서 디알킬벤젠 이성질체들의 분포를 보면 크실렌의 경우 *o*-이성질체가 19%, 에틸톨루엔에서는 3% 그리고 프로필톨루엔에서는 *o*-이성질체가 검출되지도 않는다. 이들 디알킬벤젠 이성질체들의 선택적인 생성에 대한 원인을 찾기 위하여 다양한 디알킬벤젠에 대한 흡착실험을 가능한 한 높은 온도인 100℃에서 수행하였고, *Table* 5에 확산계수를 정리했다. 확산계수 측정을 위해서는 납작한 판상의 ZSM-5 결정을 균일하게 합성하였다. 반응실험에 사용된 H-ZSM-5는 알루미늄 함량이 크기 때문에 균일한 판상의 결정을 얻기가 어려워 흡착실험용으로는 실리카/알루미나 비가 매우 큰 실리카라이트에 가까운 결정이 사용되었다. *p*-크실렌, *p*-에틸톨루엔, *p*-디에틸벤젠은 알킬기의 크기에 무관하게 약 1×10^{-10} cm^2/sec의 일정한 확산계수 값을 보였다. 반면에 *o*-이성질체는 메틸기가 하나씩 증가함에 따라 약 10^{-1}배씩 확산계수가 감소하였다. *m*-크실렌의 확산계수 값은 9.6×10^{-16} cm^2/sec로서 *o*-크실렌 보다 10배 이상 낮은 값을 나타낸다. 반

Table 5. Diffusion coefficients of dialkylaromatics in HZSM-5 zeolites at 100℃

Adsorbate	Diff. coeff. (cm^2/sec)	Adsorption capacity (Q^∞, mg/g cat.)
p-Xylene	ca. 1×10^{-10}	104
p-Ethyltoluene	ca. 1×10^{-10}	103
p-Diethylbenzene	ca. 1×10^{-10}	92
o-Xylene	2.2×10^{-14}	72
o-Ethyltoluene[a]	2.4×10^{-15}	–
o-Diethylbenzene[a]	3.8×10^{-16}	–
m-Xylene	9.6×10^{-16}	15

[a]Q^∞ was assumed as 72 mg/g cat.

응생성물 중 *m*-이성질체가 항상 *o*-이성질체 보다 많이 생성되고, 알킬기가 증가함에 따라 *o*-이성질체가 거의 생성되지 않는 것과 비교할 때 *o*-이성질체의 확산계수가 *m*-이성질체보다 10배 이상 크다는 것은 이들 디알킬벤젠 이성질체의 선택성이 생성물의 확산속도에만 기인하는 것은 아니라는 것을 보여준다.

고 찰

Table 1 및 2의 반응생성물 분포를 보면 반응온도나 촉매 종류에 관계없이 항상 크실렌과 벤젠의 생성 몰수는 일치함을 알 수 있다. 따라서 크실렌 이성질체는 대부분이 톨루엔의 동종간 주고 받기 반응에 의한 것으로 생각된다. *n*-프로필톨루엔과 *iso*-프로필톨루엔은 톨루엔의 *n*-프로필알코올에 의한 알킬화 생성물로 예상된 화합물이다. 기타 2차 반응생성물로 에틸벤젠이 소량 생성되고 에틸톨루엔이 상당량 검출되었다. 에틸톨루엔은 반응온도나 촉매 종류에 따라 생성량에 큰 차이를 보이는데 400, 500 ℃의 H-ZSM-5 촉매에서는 주생성물이고 Sr-HZSM-5, K-HZSM-5, P-Mg-HZSM-5로 갈수록 생성량이 감소한다. 에틸톨루엔의 생성경로는 우선 알킬화 생성물인 프로필 톨루엔의 탈메틸화에 의한 분해반응과 *n*-프로필알코올간의 여러 단계를 거치는 반응 등을 생각할 수 있는데 처음 반응물의 조성에서 가능한한 프로필알코올 간의 반응을 배제하기 위하여 몰비를 톨루엔의 1/10로 하였으며, 반응생성물 중에서 프로필톨루엔과 에틸톨루엔을 합하면 반응온도나 촉매 종류에 무관하게 거의 4~5%로 일정함을 고려하면 프로필톨루엔의 메틸기 이탈반응이 보다 가능한 것으로 생각된다. 제올라이트 Y의 큐멘 분해반응에 의하면 산성도가 강해지면 주생성물인 벤젠과 더불어 상당량의 톨루엔과 에틸벤젠이 생성된다고 보고되었다[22]. 즉 큐멘에서 곁가지 메틸기 이탈반응이 가능함을 알 수 있다. 따라서 본 논문에서도 에틸톨루엔은 프로필톨루엔의 탈메틸화에 의한 것으로 가정되었다. 톨루엔과 *n*-프로필알코올의 반응 메카니즘을 보다 쉽게 이해하기 위하여 반응온도에 따른 생성물의 분포를 *Fig.* 2에 나타내었다. 톨루엔의 동종간 주고 받기 생성물인 벤젠과 크실렌을 함께 나타냈으며, 알킬화 반응 생성물은

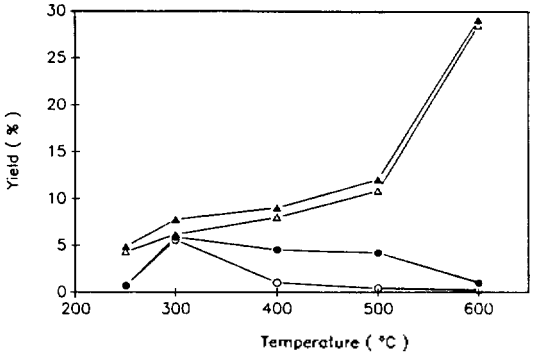

Fig. 2. Variation of product yield over H-ZSM-5 catalyst in toluene alkylation with *n*-propylalcohol at various temperature: ○, propyltoluenes; ●, ethyltoluenes; △, xylenes+benzene; ▲, others.

1차 반응인 프로필톨루엔과 2차 반응인 에틸톨루엔으로 나누어 표시했다. 톨루엔의 총괄 전환율은 반응온도에 따라 증가하며 특히 500℃에서 600℃로 반응온도가 상승할 때 급격한 변화를 나타낸다. 톨루엔 총괄 전환율의 증가는 대부분 톨루엔의 동종간 주고 받기 반응에 기인하며 알킬화 생성물은 300 ℃에서 500℃까지는 비슷하다가 600℃에서는 오히려 크게 떨어진다. 400℃나 500℃에서는 프로필톨루엔이 대부분 에틸톨루엔으로 분해됨을 알 수 있는데 이를 ZSM-5의 세공구조와 산점의 관점에서 검토해 보기로 한다. 메탄올 전환반응에서 방향족 화합물은 탄소수가 10개까지만 생성되며 이성질체 분포를 보면 테트라메틸벤젠이 주로 생성되고 디에틸벤젠, 디메틸에틸벤젠이 소량 생성된다[20]. 탄소수가 10개 이상이 생성되지 않는 이유는 ZSM-5의 서로 교차하는 세공구조의 특이성 및 10-산소고리의 중간 세공크기에 기인하는 것으로 알려져 있다. 디메틸에틸벤젠의 길이는 에틸톨루엔과 일치하므로 만일 ZSM-5 세공속에서 에틸톨루엔까지가 자유롭게 확산할 수 있다면 12-산소고리의 제올라이트 Y나 모더나이트에서는 이러한 제약이 없어질 것이다. 예상대로 모더나이트나 Y에서는 알킬화 생성물로 주로 프로필톨루엔이 얻어졌다(*Table* 3, 4). 따라서 ZSM-5 세공내에서 형성된 프로필톨루엔은 가능하면 에틸톨루엔으로 분해하려는 경향이 있는 것으로 생각된다.

산점의 영향을 고려하기 위하여 여러 가지 제올

Table 6. Comparison of product yields on reaction of toluene with *n*-propylalcohol over various zeolite catalysts[a]

	Toluene Conversion(%)	Yield(%)		*iso*-propyltoluene
		Benzene+Xylenes	Ethyltoluenes+Propyltoluenes	*n*-propyltoluene
Catalysts				
HZSM-5	9.4	3.7	4.5	0.43
Sr-HZSM-5	7.9	2.2	4.5	0.40
K-HZSM-5	6.9	1.5	4.1	0.33
P-Mg-HZSM-5	6.3	0.4	3.7	0.41
H-Y[b]	11.3	6.5	4.2	2.0
H-mordenite[c]	14.5	9.8	3.6	5.0

[a]WHSV, 8.6; toluene/*n*-propanol, 10 mol/mol; temperature, 400℃; time-on stream, 1.0 hr. [b]Time-on stream, 0.5 hr. [c]Time-on stream, 0.25 hr.

라이트에서의 생성물의 경향을 *Table* 6에 요약했다. H-ZSM-5에서 Sr^{2+}, K^+ 및 인과 마그네슘이 처리됨에 따라 톨루엔 총괄 전환율과 동종간 주고 받기 생성물은 모두 감소한다. 그러나 알킬화 생성물은 큰 변화가 없고 다만 프로필톨루엔이 에틸톨루엔으로 분해되는 양만 감소함을 볼 수 있다. H-ZSM-5에서 Sr^{2+}, K^+ 및 인과 마그네슘으로 처리함에 따라 약한 산점은 큰 변화가 없는 반면 H-ZSM-5의 강산점은 소멸되거나 약해지는 것으로 보고되고 있다[17]. 따라서 톨루엔의 동종간 주고 받기 반응이나 프로필톨루엔의 에틸톨루엔으로의 분해반응은 ZSM-5의 강산점의 영향을 크게 받는 것으로 생각된다. 반면에 변형된 ZSM-5에서나 제올라이트 Y 및 모더나이트의 시간에 따른 변화에서 알킬화 생성물의 합이 거의 일정한 것을 보면 알킬화 반응은 제올라이트의 비교적 약한 산점에서도 가능하다는 것을 보여준다. 결국 프로필톨루엔이 에틸톨루엔으로 분해되기 위해서는 H-ZSM-5와 같은 10-산소고리의 교차하는 세공구조 및 강산점을 필요로 함을 알 수 있다. P-Mg-HZSM-5의 산점에 관해서는 Butter, Kaeding이 인이 담지되면 산점의 양은 많아지지만 세기는 약해진다고 하였는데[23], 이는 담지된 인이 세공입구 또는 제올라이트 외부 표면의 강한 산점을 피독시키거나 산점을 이루는 알루미늄과 반응하여 강산점을 약산점으로 변화시킨 것으로 해석되었다[24]. 암모니아 승온탈착 실험과 피리딘의 적외선흡수 스펙트럼에서도 인이 담지되면 강한 산점이 줄어든다고 보고되었다. 따라서 P-Mg-HZSM-5에서의 톨루엔의 동종간 주고 받기 생성물과 에틸톨루엔의 감소는 강산점의 감소 또는 약화에 기인한 것으로 해석된다.

톨루엔과 *n*-프로필알코올의 반응에서는 크실렌, 에틸톨루엔, *iso*-, *n*-프로필톨루엔 등 알킬기의 크기가 조금씩 다른 디알킬벤젠들이 생성된다. 이들 각각의 이성질체들에 대한 선택성 조절은 제올라이트의 형상 선택성 연구에서 매우 흥미있는 분야이다. *Table* 7은 다양한 제올라이트 촉매들에서의 파라 선택성을 요약해서 보여주고 있다. 변형시키기 전의 H-ZSM-5 촉매는 파라 선택성을 나타내지 않는다. Sr-HZSM-5나 K-HZSM-5에서는 교환된 양이온이 산점에 영향을 미칠뿐만 아니라 세공교차점에 위치하므로서 반응생성물의 선택성 및 생성물의 확산속도에 영향을 줄 것으로 예상할 수 있다. 톨루엔의 동종간 주고 받기 반응에서 Cs^+ 이온과 같은 큰 양이온을 교환시키면 *p*-크실렌이 90% 이상 얻어진다고 보고된 바 있다[12]. 본 논문에서도 크실렌과 에틸톨루엔의 파라 선택성이 30%에서 50%까지 증가한다. 특히 *iso*-프로필톨루엔의 파라 선택성은 70%까지 증가한다. 한편 ZSM-5에서 *o*-프로필톨루엔은 검출되지 않는다. *o*-이성질체의 확산속도가 *m*-이성질체보다 10배 이상 빠르기 때문에 생성물의 확산속도 차이에 의해 *o*-이성질체가 관찰되지 않는다고는 볼 수 없다. 즉 *o*-프로필톨루엔은 생성물에 의한 형상 선택성이 아니라 반응 중간체의 생성이 어려운 형상 선택성 때문에 생성되지 않는 것으로 생각할 수 있다. 먼저 ZSM-5 세공내에서 톨루엔과 *n*-프로

Table 7. *p*-Selectivities on alkylation of toluene with *n*-propylalcohol over HZSM-5 and modified ZSM-5 catalysts[a]

	HZSM-5	SrHZSM-5	K-HZSM-5	P-Mg-HZSM-5
Xylenes(%)				
para	32	33	51	91
meta	49	49	37	9
ortho	19	18	12	–
Ethyltoluenes(%)				
para	33	34	49	88
meta	64	64	51	12
ortho	3	2	–	–
iso-Propyltoluenes(%)				
para	20	20	70	100
meta	80	80	30	0
ortho	–	–	–	–
n-Propyltoluenes(%)				
para	30	20	30	80
meta	70	80	70	20
ortho	–	–	–	–

[a]WHSV, 8.6; toluene/*n*-propanol, 10 mol/mol; temperature, 400℃; time-on stream, 1 hr.

필알코올이 *o*-프로필톨루엔을 생성할 수 있는 반응중간체를 만들 수 없다는 가정을 생각할 수 있고 다음에는 톨루엔의 오르토 위치에 프로필기가 치환되기 위해서는 *m*-, *p*-이성질체와는 달리 입체장애 효과가 큰데 기인해서 *o*-이성질체가 안생긴다는 가정을 할 수 있다. 입체장애 때문이라면 세공 크기가 큰 제올라이트 Y에서도 *o*-에틸톨루엔이 관찰되지 않아야 한다. 그러나 H-Y나 모더나이트에서는 *o*-이성질체가 관찰되는 것으로 미루어 ZSM-5의 세공내부 공간이 *o*-이성질체의 반응중간체 생성에 제약을 주는 것으로 보인다. 다른 한 가지 해석은 약 1×10^{-10} cm^2/sec의 큰 확산계수를 갖는 파라 이성질체가 먼저 생성되고, *m*-이성질체는 *p*-이성질체의 이성화반응에 의해서, 마찬가지로 *o*-이성질체는 *m*-이성질체의 이성화반응에 의하여 생성된다는 것이다[25]. 즉, 방향족 화합물의 이성화 반응이 파라→메타→오르토의 단계를 거친다는 것이다. ZSM-5의 세공속에서 알킬 벤젠이 하나씩 꼬리를 물고 확산해 들어가는 것을 가정하면 먼저 파라 이성질체가 생성된다는 것도 일리가 있다. 그러나 방향족 화합물의 이성화 반응이 위에서 처럼 단계적으로 일어나는지, 아니면 상호 전환에 의해 파라 이성질체가 메타 또는 오르토로 같은 확률로 일어나는지에 대해서는 아직 결론이 나와 있지 않은 상태이다. 같은 12-산소고리 세공입구이지만 내부에 큰 동공을 함유한 H-Y에서는 프로필톨루엔의 세 가지 이성질체가 모두 생성되지만 1차원 세공구조인 H-모더나이트에서는 *n*-프로필톨루엔의 *o*-이성질체는 관찰되지 않는다. 또한 생성된 *iso*-프로필톨루엔과 *n*-프로필 톨루엔의 비율을 보면 10-산소고리의 ZSM-5의 경우에는 항상 보다 크기가 작은 *n*-프로필톨루엔의 양이 많으며 H-Y나 H-모더나이트에서는 *iso*-프로필톨루엔의 양이 앞선다. 열역학적 안정성이 *n*-형 보다는 *iso*-형이 높다는 것을 고려하면 ZSM-5에서는 열역학적 안정성보다는 세공내에서의 자유로움이 우선하는 것으로 해석된다. 에틸톨루엔과 프로필톨루엔의 작은 차이도 ZSM-5 세공속에서는 크게 작용할 수 있다. 마지막으로 P-Mg-HZSM-5에서는 *p*-선택성이 90% 이상 관찰되며 *iso*-프로필톨루엔의 경우에는 *p*-이성질체만 100% 생성된다. 이는 인 담지효과가 강한 산점을 피독 또는 약화시키되 주로 외부 표면에 있는 강산점에 반응한다는 주장을 뒷받침해 준다[24]. 따라서 외부 표면의 산점이 제거되면 반응은 주로 세공내부에서 일어나게 되고 확산속도 차이 때문에

파라 선택성을 증가할 것이다.

본 연구는 학술진흥재단의 1991년도 자유공모과제 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. J. A. Rabo, R. D. Bezman, and M. L. Poutsma, *Acta Phys. Chem.*, **24**, 39 (1978).
2. N. Y. Chen and W. E. Garwood, *J. Catalysis*, **52**, 453 (1978).
3. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, and W. M. Meier, *Nature (London)*, **272**, 437 (1978).
4. W. O. Haag, R. M. Lago, and P. B. Weisz, in M. C. R. Symons, *et al.* (eds.), "Faraday Discussion of the Chemical Society", No. 72, The Royal Society of Chemistry, London, p. 320 (1982).
5. P. B. Weisz and V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, **64**, 382 (1960).
6. P. B. Weisz, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2091 (1980).
7. S. M. Csicsery, *Zeolites*, **4**, 202 (1984).
8. E. G. Derouane, in F. R. Ribeiro, *et al.* (eds.), "Zeolite: Science and Technology", NATO ASI Series No. 80, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, p. 347 (1984).
9. H. Chon and D. H. Park, *J. Catalysis*, **114**, 1 (1988).
10. B. J. Ahn, H. Chon, and S.-E. Park, *Proc. 8th Intern. Congr. Catalysis.*, IV, p. 555 (1984).
11. S.-E. Park, and H. Chon, *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 137 (1985).
12. J. S. Yoo, B. J. Ahn, and H. Chon, *J. Korean Chem. Soc.*, **27**, 127 (1983).
13. R. J. Argauer and G. R. Landolt, *U. S. Patent*, 3,702,886 (1972).
14. C. Chu, *U. S. Patent*, 4,001,276 (1977).
15. J. Crank, "The Mathmatics of Diffusion", 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, p. 48 (1975).
16. S. H. Hasting and D. E. Nicholson, *J. Chem. and Eng. Data*, **6**, 1 (1961).
17. B. J. Ahn, J. R. Park, and H. Chon, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 177 (1989).
18. P. Wu and Y. H. Ma, *Proc. 6th Intern. Zeolite Conf.*, p. 251 (1983).
19. S. A. Butter and W. W. Kaeding, *J. Catalysis*, **61**, 155 (1980).
20. C. D. Chang and A. J. Silvestri, *ibid.*, **47**, 249 (1977).
21. D. E. Walsh and L. D. Rollman, *ibid.*, **49**, 369 (1977).
22. A. Corma and B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24**, 1 (1982).
23. W. W. Kaeding, C. T-W. Chu, L. B. Young, B. Weinstein, and S. A. Butter, *J. Catalysis*, **67**, 159 (1981).
24. J. Nunan, J. Cronin, and J. Cunningham, *ibid.*, **87**, 77 (1984).
25. A. Cortes and A. Corma, *ibid.*, **51**, 338 (1978).