Journal of the Korean Chemical Society
1994, *Vol. 38, No. 9*
Printed in the Republic of Korea

알칼리 금속 이온이 교환된 ZSM-23 제올라이트 내에서 톨루엔 메틸화반응의 형상선택성

朴棟虎* · 金泰錫 · 李基雄 · 崔相俊
仁濟大學校 自然科學大學 化學科

(1994. 4. 19 접수)

The Shape Selectivity of Toluene Methylation over Alkali Metal Exchanged ZSM-23 Zeolites

Dong Ho Park*, Tae Seok Kim, Ki Woong Lee, and Sang Joon Choe
Department of Chemistry, Inje University, Kim Hai 621-749, Korea

(Received April 19, 1994)

요 약. 초기 혼합물의 농도비를 $59SiO_2$-Al_2O_3-$1.6Na_2O$-17.9pyrrolidine-$584H_2O$로 하여 ZSM-23 제올라이트를 합성하였다. 합성된 ZSM-23을 알칼리 금속 이온으로 교환시키고 톨루엔 메틸화반응의 형상선택성을 조사하였다. 교환된 Na^+의 농도가 증가하면 촉매활성은 감소하지만 *p*-선택성은 증가하는 것으로 나타났다. Cs^+이 교환되면 *o*-크실렌과 *p*-크실렌의 비율이 증가한다. Cs^+의 교환량이 증가하면 *o*-크실렌의 비율이 높아진다. 이것은 유효세공 크기의 감소로, 산촉매 반응이 억제되고 크실렌 이성화반응이 어려워지며 염기점이 관여하는 반응이 진행되기 때문일 것이다. diquat-7 dibromide 염을 사용하였을 때에 판상의 결정이 합성되었다. 이 결정에서 측정된 확산속도는 ZSM-5에서 보다 느렸고, 벤젠의 확산계수는 1.1×10^{-12} cm^2/s, 톨루엔은 8.5×10^{-13} cm^2/s 그리고 *p*-크실렌은 1.6×10^{-12} cm^2/s이었다.

ABSTRACT. ZSM-23 zeolite was synthesized from a sol which had the initial composition of $59SiO_2$-Al_2O_3-$1.6Na_2O$-17.9pyrrolidine-$584H_2O$ and then was ion-exchanged by the conventional method. The zeolite samples were used for the methylation of toluene by methanol and the molecular shape selectivity with varying the degree of exchange of alkali metal cation was investigated. The enhancement of para-selectivity and depression of catalytic activity was shown with the degree of exchanged Na^+ cation. The yield of *o*-xylene was increased on Cs^+ exchanged ZSM-23. This might be due to that the secondary isomerization of initially formed xylenes was depressed and that the side-chain alkylation of toluene on the basic sites was preferred in highly Cs^+ exchanged sample having the smaller pore. Plate-shaped crystallites were synthesized using diquat-7 dibromide salt as a templating agent, and the diffusion coefficients of benzene, toluene, and *p*-xylene in this crystallite were 1.1×10^{-12} cm^2/s, 8.5×10^{-13} cm^2/s, and 1.6×10^{-12} cm^2/s, respectively.

서 론

제올라이트는 세공의 형태에 따라 반응물 혹은 생성물의 확산을 제한하거나 반응중간체의 형성을 금지시키는 경우가 있으며, 이로 인해 분자형상선택성이 관찰된다.[1,2] 분자형상선택성은 반응물 선택성, 생성물 선택성 그리고 전이상태 선택성 등이 있다.[3] Weisz와 Frilette[4]가 처음 CaA 제올라이트 내의 형상선택성을 보고하였고, Weisz,[5] Csicsery,[6] 그리고 Derouane[7] 등은 각각 제올라이트 내에서의 분자형상선택성을 정리 발표하였다.

메탄올에 의한 톨루엔의 메틸화반응은 X, Y 제올라이트와[8~10] ZSM-5 제올라이트[11,12] 내에서 주로 연구되었다. 톨루엔 메틸화반응의 기구와 산점 및 염기점의 영향 등이 보고된 바 있다. 산촉매 하에서

이 반응은 ortho-와 para-크실렌이 주생성물인 첫 번째 단계를 거쳐 크실렌 이성질화반응에 의해 크실렌 이성질체의 열역학적 평형비율에 접근한다.[8] 염기촉매 하에서는 곁사슬 알킬화반응에 의해 에틸벤젠과 스티렌이 주생성물이 된다.[9] ZSM-5의 경우, 반응물 중 *p*-크실렌 이성질체의 비율을 높이는 데에 주안점을 두었었다.[11]

지금까지 주연구 대상이었던 ZSM-5와 같이 10-고리 세공으로 채널이 이루어진 ZSM-23 제올라이트는 1차원의 세공 구조를 가짐으로써 ZSM-5와는 다른 반응 특성을 보이며 세공의 크기가 약간 작기 때문에 형상선택성에 영향을 줄 것으로 보인다. ZSM-23의 구조는 단위 세포 당 24 T-원자가 포함되며, 5-, 6-, 10-고리가 존재한다. 10-고리 세공은 a-축에 평행한 상호 비교차 직선 채널이며 눈물방울 모양으로 되어 있다. ZSM-23의 10-고리 세공의 크기는 4.5×5.6 Å이고 밀도는 2.0 g/cm^{3}이다.[13]

ZSM-23에 대한 반응 연구는 증류액 원료의 탈왁스반응이 보고되었고,[14] PtZSM-23 내에서 노르말-도데칸 이성화반응과 수소첨가 분해반응의 형상선택성을 PtZSM-22와 비교 연구하였으며,[15] Kumar 등은 크실렌 이성화반응과 톨루엔 메틸화반응에 대해 HZSM-5, HZSM-22, HZSM-23의 반응특성을 조사하였다.[16]

본 실험에서는 제올라이트의 촉매능과 내부표면의 성질을 수정, 조절하기 위하여 이온 교환법을 이용하였다. ZSM-23 세공 내에 알칼리 금속 이온을 도입하여 톨루엔의 메틸화반응에서 치환된 이온의 영향을 조사하고 형상선택성 변화를 연구하였다. 제올라이트 촉매를 이용한 촉매반응시 나타나는 형상선택성은 반응물이나 생성물의 확산 속도에 의해 큰 영향을 받게 된다. 특히 10-고리 세공 제올라이트를 방향족 화합물의 반응에 이용할 경우에 생성물 중 *o*-, *m*-, *p*-이성질체의 확산 속도의 차이는 형상선택성의 주된 요인이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 volumetric adsorption system[17,18]을 이용하여 ZSM-23 내에서 크실렌 이성질체의 흡착 및 확산 특성을 조사하였다.

실 험

ZSM-23 제올라이트의 제조. 알루민산 나트륨(관동화학, Al_2O_3 35%, Na_2O 30%). 수용액과 수산화나트륨 수용액을 혼합한 후 균일한 상태가 되도록 30분 동안 잘 저어준다. 이 균일용액에 피롤리딘(Sigma사, 99%)을 천천히 가하면서 균일한 상태가 되도록 3시간 동안 잘 저어준다. 이 용액에 콜로이드상 실리카(상품명 Snowtex, 일산화학, SiO_2 29%, H_2O 71%)를 용액이 굳지 않도록 천천히 가하며 4시간 동안 잘 저어주어 균일한 겔 상태의 혼합물을 얻었다. 초기 혼합물의 농도비는 $59SiO_2$-Al_2O_3-$1.6Na_2O$-17.9 pyrrolidine-$584H_2O$이었다. 겔 상태의 혼합물을 압력 반응기에 넣은 후 천천히 온도를 165℃까지 올리고, 이 온도에서 7일간 수열 반응시켜 ZSM-23을 제조하였다.[19] 합성된 미세결정의 X-선 회절 스펙트럼을 이용하여 결정성과 결정구조를 알아보고 전자현미경에 의하여 결정의 모양과 크기를 확인했다. 확산특성 연구를 위해 판상 결정모양의 ZSM-23을 합성하였다. 이 경우 피롤리딘 대신에 1,7-dibromoheptane(Fluka, >98%)과 trimethylamine(순정화학, 30% 수용액)을 반응시켜 제조한 Diquat-7-dibromide($Br^-(CH_3)_3N^+(CH_2)_7N^+(CH_3)_3Br^-$)염을 templating agent로 사용하였다.[20] 초기 혼합물의 농도비는 $375SiO_2$-$0.1Al_2O_3$-$20Na_2O$-13Diquat-$4330H_2O$이었다.

이온 교환. 합성한 ZSM-23 촉매의 이온 교환에 의한 선택성과 반응 활성의 변화를 조사하기 위해 H^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+을 이온 교환시켰다. 합성한 ZSM-23을 500℃에서 24시간 소결시켜 templating agent를 완전히 날려보냈다. 1 *M*의 NH_4NO_3 용액을 이용하여 소결시킨 ZSM-23 6 g을 이온교환시킨 다음, 여과 후 100℃에서 2시간 건조하여 NH_4ZSM-23을 얻었다. NH_4ZSM-23 0.3 g을 취해서 450℃에서 12시간 동안 암모니아를 탈기체화시켜 HZSM-23을 얻었다. NH_4ZSM-23을 0.3 g씩을 H_2O 15 m*l*와 1 *M*-NaCl, KCl, RbCl, CsCl을 1 m*l*부터 20 m*l* 정도의 부피를 취하여 혼합한 다른 농도의 용액에 넣고 40℃에서 6시간 동안 이온교환시킨다. 위 혼합물을 여과, 건조 후 450℃에서 소결하여 NaHZSM-23, KHZSM-23, RbHZSM-23, CsHZSM-23를 얻었다. Na(A)HZSM-23과 Na(B)HZSM-23은 증류수 15 m*l*에 각각 NaCl 용액 5 m*l*와 20 m*l*를 섞어서 이온교환시켜 제조하였다. Cs(A)HZSM-23, Cs(B)

HZSM-23, 그리고 Cs(C)HZSM-23은 증류수 15 ml에 각각 CsCl 용액 1 ml, 10 ml 그리고 15 ml를 섞어서 이온교환시켜 제조하였다. KHZSM-23, RbHZSM-23, 그리고 ZSM-5의 경우는 증류수 15 ml와 각 10 ml의 용액을 섞어서 이온교환시켜 제조하였다. 알칼리금속 이온의 교환정도는 시료 pellet을 만들어 EDAX(EDAX사, PV9900)을 이용하여 측정하였다. Na(A)HZSM-23과 Na(B)HZSM-23의 Na^+ 교환량은 각각 28%와 72%이었다. Cs(A)HZSM-23, Cs(B)HZSM-23, 그리고 Cs(C)HZSM-23의 Cs^+ 교환량은 각각 5.4%, 44%, 56%이었다. KHZSM-23과 RbHZSM-23의 이온교환량은 각각 65%와 52%이었다. NaHZSM-5와 CsHZSM-5의 경우에는 각각 60%와 49% 교환되었다.

촉매반응실험. 합성한 제올라이트 촉매의 반응성을 알아보기 위해서 고정상식 연속흐름 미소반응기를 이용하였다. 반응로 혹은 GC로 주입되는 각 기체(태산가스)의 양은 일단계로 기체 실린더에 장치한 기체 조절기(Crown사)로 조절되었고, 밸브(Whitey사)와 rotameter(Supelco사)로 정밀하게 조절되었다. 반응물 주입 부분은 액체 반응물의 일정량을 주입하기 위해 syringe pump(Keun A Mechatronics사)를 사용했다. 반응물 운반 기체로는 He을 사용하였고, bubble flowmeter로 기체량을 측정하였다. 반응로(Therm Craft사)의 온도는 온도 조절기(한영전자)를 사용하여 ±1℃로 조절되었고, 나머지 부분의 온도는 ±2℃로 조절되었다. 생성물은 반응기에 연결된 6-port 밸브(Valco Instrument사)를 통해 기체크로마토그래프(Varian사)에 주입되었다. capillary column은 SuperoxII(Hewlett Packard사)를 사용하였다. 반응실험전에 0.2 g의 분말시료를 외경 1/4인치 스테인레스스틸관에 넣고 400℃에서 5시간 질소 기류 하에서 활성화시켰다. 반응물 주입부분은 200℃, 6-port는 300℃로 유지하였다. 반응온도로 반응로의 온도를 조절한 다음, 반응물을 운반기체와 함께 주입시키면서, 일정시간 간격으로 생성물을 분석하였다.

흡착 및 확산실험. 확산계수는 흡착등온선을 측정하고 다음의 확산 방정식[21]으로부터 구한 계산치와 비교하여 얻을 수 있다. 이 식은 Fick의 확산 방정식으로부터 유도되었는데, 확산물질의 표면농도가 일정하고 확산계수가 시간에 따라 변하지 않으며 초기농도가 0인 조건에서 일차원적 확산을 할 경우에 적용될 수 있다.

$$Q_t/Q_\infty = 2(Dt/L^2)^{1/2}\{\pi^{-1/2} + 2\Sigma(-1)^n ierfc(nL/\sqrt{Dt})\} \quad (1)$$

여기서 Q_t는 t시간(s) 동안에 흡착된 양이고, Q_∞는 평형에 도달한 시간에 흡착된 양이다. D는 확산계수(cm^2/s)이며, 본 실험에서는 판상의 제올라이트 미세결정의 두께(cm)를 $2L$로 하고 윗 식을 적용하였다. 이 식은 판상의 결정 모양을 가지고 결정 크기가 고른 제올라이트에 적용되며 무정형의 불순물의 영향을 최소화하기 위해서는 결정성이 아주 좋은 제올라이트를 합성해야 한다.

제올라이트 내 흡착 및 확산특성을 조사하기 위해서 일정한 온도와 부피를 유지하면서 시간에 따른 압력 변화를 측정하여 흡착등온선을 얻는다. 외부표면 확산저항과 열전이 저항을 줄이기 위하여 약 0.05 g 정도로 작은 양의 제올라이트를 사용하였다. 제올라이트를 흡착장치에 넣은 후 400℃, 진공(약 10^{-4} torr)에서 탈기체화시키고 흡착제(제올라이트) 부분의 밸브를 잠근다. 흡착장치를 확산실험 온도까지 올린 다음 흡착물질(크실렌, 톨루엔 그리고 벤젠)을 주입한다. 이때 흡착물질의 초기압력은 30~50 torr로 한다. 흡착제 부분의 밸브를 열면서 기록계를 동시에 작동시켜서 시간에 따른 흡착량을 측정한다. 흡착량은 Barocel pressure sensor(5310)가 연결되어 있는 capacitance manometer(1173)로 측정된 압력변화로써 계산된다.

결과 및 고찰

ZSM-23 제올라이트의 합성. 톨루엔 메틸화반응에 사용된 SiO_2/Al_2O_3가 46인 ZSM-23을 합성하였다. 합성된 제올라이트의 구조를 확인하기 위해서 XRD pattern을 얻었다. 2θ값이 22.8일 때 최대 peak를 보이고 peak의 위치와 상대적인 세기가 문헌과[13] 잘 일치하였으므로 ZSM-23 결정이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또 합성된 제올라이트의 입자와 모양, 결정성을 확인하기 위해서 *Fig.* 1(a)에서 보는 바와 같은 전자현미경 사진을 찍었다. 피

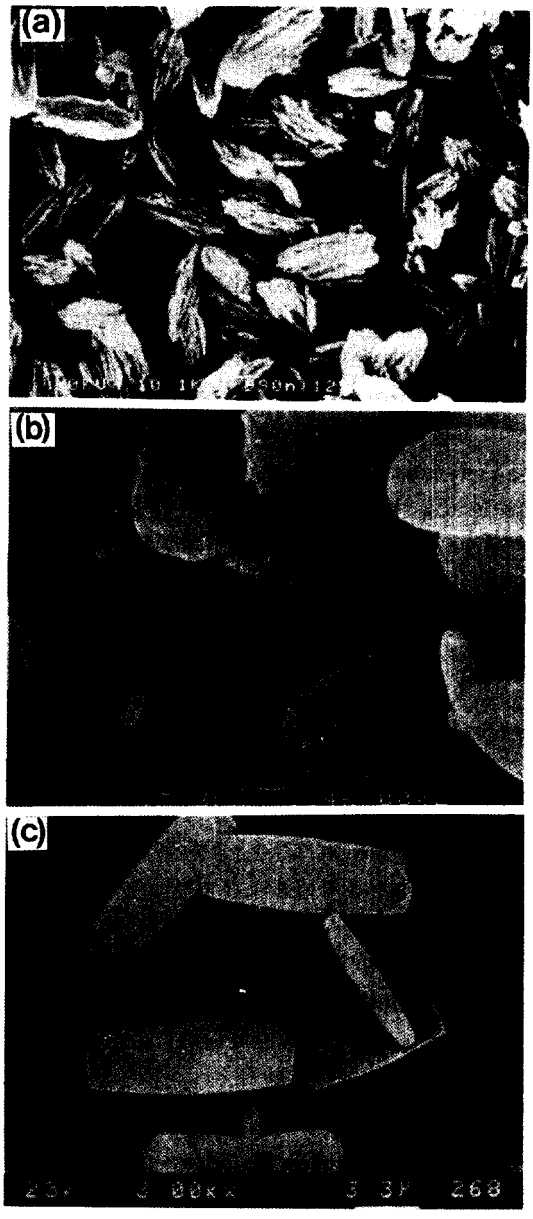

Fig. 1. Scanning electron micrographs of ZSM-23 zeolites synthesized from the initial gel compositions of (a) $59SiO_2$-Al_2O_3-$1.6Na_2O$-17.9pyrrolidine-$584H_2O$, (b) $88SiO_2$-$0.5Al_2O_3$-$12Na_2O$-6Diquat-$2920H_2O$, and (c) $375SiO_2$-$0.1Al_2O_3$-$20Na_2O$-13Diquat-$4330H_2O$.

틀리딘을 templating agent로 사용하여 합성한 ZSM-23은 바늘을 뭉쳐놓은 모양을 보여준다.

확산특성 연구를 위하여 판상의 ZSM-23을 합성하였다. Diquat-7 dibromide 염을 templating agent로 사용하고 SiO_2/Al_2O_3의 비율이 낮은 경우에는 타원형 원판 모양의 미세결정이 합성되었다. 그러나 이 결정은 더 작은 미세결정이 뭉쳐 있다는 것이 전자현미경 사진을 통하여 확인되었다(*Fig.* 1 (b)). 확산실험에 이용하기 위해서 SiO_2/Al_2O_3비를 크게 하여 *Fig.* 1(c)에서 보는 바와 같은 판상의 미세 단결정을 합성하였다. SEM으로 측정한 결정의 평균 두께는 1.4 μm이었다. XRD pattern을 분석한 결과 pyrrolidine을 templating agent로 사용한 것보다 결정성이 우수하였다.

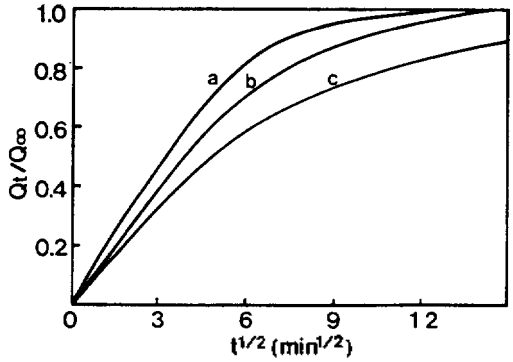

Fig. 2. Sorption kinetics of (a) *p*-xylene, (b) benzene, and (c) toluene in 1.4 μm-NaZSM-23 zeolite.

방향족 화합물의 확산특성. 합성된 판상의 ZSM-23에서 벤젠, 톨루엔, 그리고 *p*-크실렌의 흡착량과 확산계수를 측정하였다. *Fig.* 2는 1.4 μm-NaZSM-23 내 각 흡착물들의 $t^{1/2}$에 대한 Q_t/Q_∞를 나타내고 있다. 이 흡착등온선으로부터 구한 확산계수는 *Table* 1에서 보는 바와 같이 벤젠은 1.1×10^{-12} cm^2/s, 톨루엔은 8.5×10^{-13} cm^2/s 그리고 *p*-크실렌은 1.6×10^{-12} cm^2/s이다. *o*-크실렌과 *m*-크실렌은 이 온도에서 거의 흡착이 일어나지 않았다. 톨루엔과 *p*-크실렌 분자들의 kinetic diameter는 모두 5.8 Å인 벤젠과 동일하다. 톨루엔의 확산속도가 벤젠이나 *p*-크실렌보다 느린 이유는 ZSM-23의 세공 내부의 Al 자리 및 이온에 의한 전기장과 확산분자 사이의 상호작용에 의해서 확산이 지연되기 때문이다. 즉 벤젠과 *p*-크실렌은 쌍극자 모멘트가 없기 때문에 쌍극자와 표면 전기장 사이의 상호작용을 무시할 수 있지만 톨루엔은 쌍극자 모멘트가 존재하므로 표면과의 인력이 상대적으로 크기 때문에 채널 내에서의 이동속도가 느려지는 것으로 해석된다. *p*-크실렌의 확

Table 1. Diffusion coefficients of aromatic compounds in ZSM-23 and ZSM-5 zeolites

Adsorbent	Adsobate	Temp. (℃)	Diffusion coefficient (cm^2/s)	Thickness (μm)
HZSM-5	*p*-Xylene	100	ca. 1×10^{-10}	0.8
HZSM-5	*o*-Xylene	100	4.6×10^{-14}	0.3
HZSM-5	*m*-Xylene	100	9.6×10^{-16}	0.3
NaZSM-23	Benzene	106	1.1×10^{-12}	1.4
NaZSM-23	Toluene	106	8.5×10^{-13}	1.4
NaZSM-23	*p*-Xylene	106	1.6×10^{-12}	1.4
NaZSM-23	*o*-Xylene	106	not adsorbed	1.4
NaZSM-23	*m*-Xylene	106	not adsorbed	1.4

산속도가 벤젠보다도 빠른 이유는 ZSM-23 세공 내 *p*-크실렌이 채널 방향으로 평행하게 배향되어 있고 이로 인해 메틸기 사이의 인력이 작용하기 때문일 것이다. 그 증거로써 첫째, ZSM-23 내에서 *p*-에틸톨루엔의 확산계수가 *n*-프로필벤젠보다 크고,[22] 둘째 ZSM-5 내에서 *trans*-1,4-이메틸시클로헥산의 확산계수가 에틸시클로헥산보다 크고,[17] 셋째 *p*-크실렌의 흡착량이 0.38 mmol/g인데 비해 벤젠은 0.18 mmol/g에 불과하다는 것이다. 톨루엔의 흡착량은 0.35 mmol/g이었다.

육각판상의 ZSM-5형의 제올라이트 내에서 *o*-, *m*-, *p*-크실렌 이성질체의 확산특성은 발표된 바와 같이,[18] 각각 4.6×10^{-14} cm^2/s, 9.6×10^{-16} cm^2/s, 1×10^{-10} cm^2/s으로써 *p*-이성질체의 확산계수가 가장 크고 *m*-이성질체가 가장 작다. 이것은 각 이성질체의 kinetic diameter 차이와 확산 배향에 기인하며, kinetic diameter가 클수록 5.6 Å 정도인 세공 내부로의 확산이 더욱 지연되기 때문일 것이다.

10-고리 세공의 ZSM-23과 ZSM-5 내에서 크실렌 이성질체들의 확산특성의 차이는 세공 구조가 다르고 ZSM-23의 세공 크기가 약간 더 작기 때문이다.

톨루엔 메틸화반응. 산촉매 제올라이트 내에서 톨루엔 메틸화반응은 반응 중간체가 더 안정한 *o*-크실렌과 *p*-크실렌이 우선적으로 생성된다. 생성된 크실렌은 산점에 의해 이성화반응이 진행되어 크실렌 이성질체들의 열역학적 평형비율에 접근한다.[8] 그러나 제올라이트 세공 내에서 평형상태에 도달된다고 할지라도 세공 외부로 생성물이 확산되는 속도에 따라서 얻어지는 이성질체 비율이 달아진다.

Table 2. Alkylation of toluene with methanol over Na^+-exchanged ZSM-23 zeolites at 400℃

Product (mole%)	Catalyst		
	HZSM-23	Na(A) HZSM-23	Na(B) HZSM-23
Methanol	3.30	2.95	4.04
Toluene	76.9	81.8	83.1
p-Xylene	3.99	3.28	5.35
m-xylene	9.64	7.69	3.66
o-xylene	3.94	3.33	2.20
TMB[a] and others	0.91	0.96	1.65
Toluene conversion	18.9	15.7	13.4
Xylene selectivity	95.0	93.7	87.2
para-	22.7	22.9	47.7
meta-	54.9	53.8	32.6
ortho-	22.4	23.3	19.6

Feed rate, 0.2 ml/hr; Toluene/Methanol, 4 mol/mol; Time on stream, 2.0 hr; Catalyst, 0.2 g; He flow rate, 2 ml/hr; [a]Trimethylbenzene.

ZSM-23의 경우, 100℃ 에서 *p*-크실렌은 확산이 일어나지만 *o*-크실렌과 *m*-크실렌은 확산이 일어나지 않았다. 그러나 반응온도인 400℃ 에서 *p*-크실렌 뿐만 아니라 *o*-크실렌과 *m*-크실렌도 생성되는 것으로 미루어 볼 때, ZSM-23 세공 내에서의 확산이 가능하고, *o*-크실렌의 확산속도가 *m*-크실렌보다 더 빠를 것으로 예측된다. 왜냐하면 확산실험 결과에서 보는 바와 같이, ZSM-5의 경우에 *p*-크실렌의 확산속도는 *o*-크실렌보다 약 10^4배 정도, *m*-크실렌보다 약 10^5배 정도 더 빠른데, 같은 10-고리 세공인 ZSM-23에서도 비슷한 경향을 보일 것이기 때문이다. 이러한 확산속도의 차이는 톨루엔 메틸화반응의 주생성물인 크실렌 이성질체들 간의 생성비율에 영향을 준다.

Table 2는 HZSM-23와 Na^+가 치환된 ZSM-23 내에서의 메탄올에 의한 톨루엔 메틸화반응의 결과이다. 메탄올 간의 반응을 줄이기 위해 톨루엔/메탄올 비율을 4로 하였고 반응온도를 400℃로 하였다. 전이상태의 활성화물이 ZSM-23의 세공보다 더 큰 톨루엔 불균등화반응은 세공 내에서 일어날 수 없으므로 벤젠이 거의 생성되지 않았다. HZSM-23을 촉매로 사용하였을 경우, 톨루엔 전환율이 19% 정도였고, 생성물 중 크실렌의 비율을 나타내는 크실렌 선택성은 95%로 나타났다. 크실렌 이성질체들은 열역학적 평형비율과 비슷하게 생성되었다. 제올라이

트의 결정이 작을수록 *p*-선택성이 감소하는 것으로 보고된 바 있는데,[1] HZSM-23 시료의 경우에는 미세한 결정이 사용되었기 때문에 확산속도의 차이로 인하여 예측되었던 *p*-크실렌 선택성은 거의 나타나지 않았다. 적은 양의 Na^+가 치환된 촉매를 사용한 경우에는 HZSM-23과 유사한 크실렌 이성질체 비율을 보이며, 톨루엔 전환율은 감소하고 크실렌 선택성은 비슷하였다. 교환된 Na^+의 농도가 증가하면 촉매활성은 감소하지만 *p*-선택성은 48% 정도로 증가하는 것으로 나타났다. Na^+ 농도가 증가하면 유효세공 크기가 감소하여 상대적으로 *o*-크실렌과 *m*-크실렌의 확산저항이 커지면서 *p*-선택성이 증가할 것이다. *Table* 4에 있는 HZSM-5와 비교해 보면, HZSM-23는 HZSM-5보다 산촉매 활성은 약하지만 크실렌 선택성은 더 높은 것으로 나타났다. 즉 ZSM-5보다 세공지름이 적고 상호교차 공간이 존재하지 않는 ZSM-23 세공 내에서는 삼메틸벤젠 등과 같이 큰 분자의 형성이 제한되는 것으로 보인다. 또한 ZSM-23 내에서 벤젠, 톨루엔 그리고 *p*-크실렌의 확산속도가 ZSM-5에서의 확산속도보다 훨씬 느리기 때문에 반응활성을 저하시킨다.

Table 3은 Cs^+이 교환된 ZSM-23 내에서 메탄올에 의한 톨루엔 메틸화반응의 결과이다. Cs(A) HZSM-23 경우 교환된 Cs^+ 양이 아주 작지만, *m*-크실렌의 비율은 HZSM-23에서 보다 줄어든 반면, *p*-크실렌과 *o*-크실렌의 비율은 동시에 증가하다. 그 이유는 산촉매 하에서 톨루엔 메틸화반응의 첫번째 단계는 반응중간체가 더 안정한 *o*-와 *p*-크실렌이 생성되고 연이어서 크실렌 이성화반응이 진행되어 열역학적으로 안정한 *m*-크실렌의 비율이 평형비율에 접근하는 것으로 알려져 있는데, 큰 Cs^+이 유효세공을 줄임으로써 좁은 세공 공간에서 이성화반응의 중간체의 형성이 어려워 크실렌 이성화반응이 억제되기 때문으로 여겨진다. NaZSM-23보다 Cs-ZSM-23의 경우에 톨루엔 전환율은 감소하였고, 크실렌 선택성은 97% 이상으로 향상되었다. 이러한 결과는 Na^+(1.2 Å)보다 더 큰 Cs(1.8 Å)이 ZSM-23의 직선 채널을 더 효과적으로 줄여줌으로써 반응물과 생성물의 확산을 어렵게 할 뿐만 아니라, 크실렌보다 더 큰 생성물들의 형성을 제한하기 때문일 것이다. Cs^+의 농도가 증가할 수록 반응 활성이 떨어진다. 교환된 Cs^+은 산점을 줄일 뿐만 아니라 세공 내 반응물과 생성물의 확산을 억제시키므로 반응 활성을 급격히 감소시킨다. Cs^+의 교환양이 증가하면 *o*-크실렌의 선택성이 우수함을 보여준다. *Table* 4에 있는 CsHZSM-5의 경우에도 *o*-크실렌의 비율이 증가하는 것으로 나타났다. 세공 크기의 감소로 인해

Table 3. Alkylation of toluene with methanol over Cs^+-exchanged ZSM-23 zeolites at 400℃

Product (mole%)	Catalyst		
	Cs(A) HZSM-23	Cs(B) HZSM-23	Cs(C) HZSM-23
Methanol	3.19	2.73	2.46
Toluene	85.6	92.0	95.8
p-Xylene	3.76	1.19	–
m-xylene	3.44	1.23	–
o-xylene	3.76	2.88	1.73
TMB[a] and others	0.29	–	–
Toluene conversion	11.6	5.45	1.77
Xylene selectivity	97.4	100	100
para-	34.3	22.5	–
meta-	31.4	23.2	–
ortho-	34.3	54.3	100

Feed rate, 0.2 ml/hr; Toluene/Methanol, 4 mol/mol; Time on stream, 2.0 hr; Catalyst, 0.2 g; He flow rate, 2 ml/hr; [a]Trimethylbenzene.

Table 4. Alkylation of toluene with methanol over ZSM-5 zeolites at 400℃

Product (mole%)	Catalyst		
	HZSM-5	NaHZSM-5	CsHZSM-5
Methanol	2.95	1.66	2.01
Toluene	70.1	86.0	97.1
p-Xylene	4.58	3.09	0.20
m-xylene	11.0	7.02	0.22
o-xylene	4.79	2.11	0.40
TMB[a] and others	6.61	0.11	0.06
Toluene conversion	27.8	12.5	0.90
Xylene selectivity	75.5	99.1	93.2
para-	22.5	25.3	24.4
meta-	54.0	57.4	26.8
ortho-	23.5	17.3	48.8

Feed rate, 0.2 ml/hr; Toluene/Methanol, 4 mol/mol; Time on stream, 2.0 hr; Catalyst, 0.2 g; He flow rate, 2 ml/hr; [a]Trimethylbenzene.

Table 5. Methylation of toluene and transalkylation of ethylbenzene over cation exchanged ZSM-23 zeolites at 400℃

Toluene methylation		
	Catalyst	
Product (mole%)	KHZSM-23	RbHZSM-23
Methyl ether	13.2	14.0
Methanol	4.31	3.46
Toluene	82.1	81.6
p-Xylene	0.13	0.28
m-xylene	0.12	0.24
o-xylene	0.16	0.39
TMB[a] and others	–	0.04
Toluene conversion	0.50	1.15
Xylene selectivity	3.07	6.04
para-	31.7	30.7
meta-	29.3	26.4
ortho-	39.0	42.9

Feed rate, 2.0 ml/hr; Toluene/Methanol, 4 mol/mol; Time on stream, 2.0 hr; Catalyst, 0.2 g; He flow rate, 2 ml/hr; [a]Trimethylbenzene.

Ethylbenzene transalkylation	
Catalyst	
Product (mole%)	Cs(B)HZSM-23
Ethylbenzene	99.7
p-Xylene	–
m-xylene	–
o-xylene	0.35
Toluene conversion	
Xylene selectivity	100
para-	–
meta-	–
ortho-	100

The same reaction condition except of the reactant, ethylbenzene.

o-크실렌과 *m*-크실렌의 확산 속도가 저하되고 *p*-크실렌 비율이 더 높아질 것으로 예상하였으나, 이온이 커지고 이온교환 정도가 증가할수록 *o*-크실렌의 비율이 높아지고, Cs(C)HZSM-23의 경우에는 *o*-크실렌만이 검출되었다. 이것은 세공 크기의 감소가 이성화반응을 억제할 뿐만 아니라, 산점에 의한 톨루엔 메틸화반응 조차도 진행이 어려워지고 오히려 염기점에 의해 *o*-크실렌이 생성되기 때문일 것이다. 확산 실험 결과에서 보는 바와 같이, ZSM-23 채널 내에서는 *p*-크실렌조차 아주 느리게 확산이 진행되므로 많은 양의 Cs^+이 치환된 경우에는 산점에 의한 톨루엔 메틸화반응과 크실렌 이성화반응의 반응중간체의 형성은 불가능할 것으로 여겨진다. 알칼리 금속 이온이 치환된 X 제올라이트에서 톨루엔은 메틸기의 알킬화반응이 진행되어 에틸벤젠이 생성된 후 공존하는 산점에 의해 더 안정한 *o*-크실렌으로 알킬기 교환반응이 일어나고[23] 특히 Cs^+인 경우에 상대적으로 강한 염기점으로 작용하는 것으로 알려져 있다.[24] *o*-크실렌은 이성화반응을 통해 *m*-크실렌이 되고 단계적으로 *p*-크실렌이 된다고 보고되었다.[25] 그러나 ZSM-23과 같이 적은 세공에서는 염기점에서 결사슬 알킬화반응에 의해 생성된 에틸벤젠이 알킬기 교환반응에 의해 *o*-크실렌으로 전환될 수는 있지만, *m*-크실렌으로의 이성화반응이 제한되므로, *m*-크실렌의 이성화반응에 의해 생성될 *p*-크실렌 역시 생성이 어려울 것이다. *Table* 5에서처럼 에틸벤젠의 알킬기 교환반응에서 *o*-크실렌만이 검출되었다는 것은 염기점의 영향과 이성화반응의 억제효과에 의해 *o*-크실렌 비율이 증가한 사실에 대한 간접적인 증거가 된다. *Table* 5의 톨루엔 메틸화반응에서 메틸에테르가 많이 생성된 것은 반응물 주입속도가 빠르기 때문이다. *Table* 5에서 보는 바와 같이 치환된 이온의 크기가 증가할수록 *o*-크실렌과 *p*-크실렌의 비율이 높아진다는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 교환된 이온이 커질수록 크실렌 이성화반응이 억제된다는 것을 뒷받침한다.

이 논문은 1992년 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학 육성)과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Chen, N. Y.; Weisz, P. B. *Eng. Progr. Symp. Ser.* **1976**, *63*, 86.
2. Chen, N. Y.; Lucki, S. J.; Mower, E. B. *J. Catal.* **1969**, *13*, 329.
3. Derouane, E. G. *Catalysis by Zeolite*, Studies in Surface Science and Catalysis 5; Elsevier: Amsterdam, 1980; p 5.
4. Weisz, P. B.; Frilette, V. J.; Maatman, R. W.; Mo-

wer, E. B. *J. Catal.* **1962**, *1*, 307.
5. Weisz, P. B. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2091.
6. Csicsery, S. M. *Zeolites* **1984**, *4*, 202.
7. Derouane, E. G. *Zeolite: Science and Technology*, NATO ASI Series No. 80; Martinus Nijhoff Publishers: The Hague, 1984; p 347.
8. Yashima, T.; Ahmad, H.; Yamazaki, K.; Katsuta, M.; Hara, N. *J. Catal.* **1970**, *16*, 273.
9. Itoh, H.; Miyamoto, A.; Murakami, Y. *J. Catal.* **1980**, *64*, 284.
10. Yashima, T.; Sato, K.; Hayasaka, T.; Hara, N. *J. Catal.* **1972**, *26*, 303.
11. Chen, N. Y.; Kaeding, W. W.; Dwyer, F. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6783.
12. Kaeding, W. W. *J. Catal.* **1985**, *95*, 512.
13. Rohrman, Jr., A. C.; La Pierre, R. B.; Schlenker, J. L.; Wood, J. D.; Valyocsik, E. W.; Rubin, M. K.; Higgins, J. B.; Rohrbaugh, W. J. *Zeolite* **1985**, *5*, 352.
14. Bendoraitis, J. G.; Chester, A. W.; Dwyer, F. G.; Garwood, W. E. *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Proc. 7th Intern. Zeolite Conf. Kodansha; Tokyo and Elsevier: Amsterdam, 1986; p 669~675.
15. Ernst, S.; Kokotailo, G. T.; Kumar, R.; Weitkamp, J. *Catalysis: Theory to Practice*; Proc. 9th Intern Congress on Catalysis The Chemical Institute of Canda: Ottawa, 1988; p 388~395.
16. Kumar, R.; Ratnasamy, P. *J. Catal.* **1989**, *116*, 440.
17. Park, D. H.; Chon, H. *J. Catal.* **1988**, *114*, 1.
18. Park, D. H.; Chon, H.; Lee, K. Y.; Ahn, B. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1991**, *12*, 625.
19. Plank, C. J.; Rosinski, E. J.; Rubin, M. K. *U. S. Pat.* 4, 016, 842 **1978**.
20. Valyocsik, E. W. *U. S. Pat.* 4, 490, 342 **1984**.
21. Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Ed.; Clarendon Press: Oxford, 1975; p 48.
22. Park, D. H.; Chon, H. Unpublished data.
23. Leglise, J.; Chevreau, Th.; Cornet, D. *Catalysis by Zeolite*, Studies in Surface Science and Catalysis 5; Elsevier: Amsterdam, 1980, p 201.
24. Hathaway, P. E.; Davis, M. E. *J. Catal.* **1989**, *116*, 263.
25. Hansen, K. L.; Engel, A. J. *A. I. Ch. E. J.* **1946**, *13*, 95.