

총 설

## 제올라이트 촉매상에서의 알킬 방향족 화합물 전환 반응기구에 대한 최근 연구 동향

민형기 · 홍석봉<sup>†</sup>

포항공과대학교 화학공학과/환경공학부  
경북 포항시 남구 효자동 산 31번지  
(2012년 9월 27일 접수, 2012년 11월 5일 채택)

## Recent Advances in the Mechanistic Studies of Alkylaromatic Conversions over Zeolite Catalysts

Hyung-Ki Min and Suk Bong Hong<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering and School of Environmental Science and Engineering, POSTECH,  
San 31 Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-784, Korea  
(Received 27 September 2012; accepted 5 November 2012)

### 요 약

제올라이트 촉매를 이용한 알킬 방향족 화합물의 전환은 현대 석유화학 산업에서 큰 비중을 차지한다. 본 총설에서는 제올라이트의 구조적·물리화학적 특성에 따른 알킬 방향족 화합물 전환 반응의 기구에 대해 고찰하였다. 제올라이트의 형상선택성은 알킬 방향족 화합물 전환에 있어서 반응중간체의 생성을 조절함으로써 반응 기구 및 생성물 분포에 직접적인 영향을 미친다. 다양한 알킬 방향족 화합물의 전환 반응에 대하여 반응 중간체의 구조 및 역할에 대한 고찰을 통해 지금까지 알려진 반응기구들을 정리하였다. 아울러 제올라이트 촉매를 기초로 하는 향후 석유화학 공정 개발에 대한 전망을 기술하였다.

**Abstract** – The transformation of alkylaromatic hydrocarbons using zeolite catalysts play big part in the current petrochemical industry. Here we review recent advances in the understanding of the reaction mechanisms of various alkylaromatic conversions with respect to the structural and physicochemical properties of zeolite catalysts employed. Indeed, the shape-selective nature of zeolite catalysts determines the type of reaction intermediates and hence the prevailing reaction mechanism together with the product distribution. The prospect of zeolite catalysis in the development of more efficient petrochemical processes is also described.

Key words: Zeolites, Alkylaromatics Transformation, Reaction Mechanism, Shape Selective Catalysis, Transition States

### 1. 서 론

제올라이트는 다양한 석유화학공정에서 촉매로 사용되는 나노 다공성 물질이다. 1960년대 초반 Mobil에 의해 제올라이트 Y가 중질유의 접촉분해 공정에 도입된 이래 제올라이트 촉매를 이용한 개질, 수소화분해, 이성질화, 불균등화, 알킬화 등 다양한 촉매공정이 개발되었다[1-3]. 현재까지 국제 제올라이트 학회(International Zeolite Association; IZA)에 공인된 201종의 제올라이트의 구조 중 18종 이상이 80여 가지 이상의 상용공정에서 촉매 또는 분자체로 사용되고 있다[4].

석유화학 촉매공정에서 제올라이트의 역할은 방향족 화합물 전환 및 올레핀 생산이 주를 이룬다. 이 중 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 및 트리메틸벤젠으로 대표되는 C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 알킬 방향족 화합물은 석유화학 기초물질로서 다양한 화학제품의 원료로 사용된다. 따라서 제올라이트

촉매를 이용한 알킬 방향족 화합물의 이성질화 및 불균등화, 전이알킬화 등이 활발히 연구되어 왔으며 일부는 이미 상용공정이 운전되고 있다[3]. 일례로 0.55 nm의 3차원적 세공을 갖는 MFI 구조의 ZSM-5 제올라이트는 다양한 알킬 방향족 화합물의 전환반응에서 p-이성질체에 대한 선택도가 높은 특성이 있으며, 이를 이용한 m-자일렌 이성질화, 톨루엔 및 에틸벤젠 불균등화 공정이 상용화된 바 있다[3]. 특히, p-자일렌 이성질체는 전체 자일렌 수요의 80%를 차지할 만큼 부가가치가 높아 UOP의 Isomar, ExxonMobil의 XyMax, Axens의 Oparis 등 다양한 상용 자일렌 이성질화 공정들이 개발되었다[1].

제올라이트 촉매를 이용한 알킬 방향족 화합물 전환 공정의 산업적인 중요성에도 불구하고 이들의 반응기구에 대한 심도 있는 연구는 미진한 실정이다. 특히, 제올라이트는 세공의 크기 및 연결구조, 공동(Cages)의 유무 등에 따라 서로 다른 반응특성이 나타나며, 그에 따라 동일한 반응에서도 다양한 반응기구들이 존재할 수 있다. 따라서 제올라이트의 구조적 특성에 따른 알킬 방향족 화합물 전환반응의 반응기구에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 일례로 산업적으로 부가가치가 높은 p-자일렌을 생산하는 상용공정인 m-자일렌의 이

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sbhong@postech.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 전남대학교 서곤 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

성질화에 대해서는 최근까지도 중간 세공 제올라이트에서는 메틸기의 이동에 의한 단분자 반응을 통해, 큰세공 제올라이트에서는 디페닐메탄(Diphenylmethane; DPM)을 경유하는 이분자 반응을 통해 이성질화 반응이 진행된다고 알려져 있었다[5]. 하지만 본 저자들[6]에 의해 이 반응의 반응기구가 세공크기보다 세공연결의 차원 및 내부 공동의 유무에 따라 크게 달라진다는 것을 확인하였다. 또한, 2008년 Huang과 공동연구자들[7]은 IZA가 제올라이트 촉매의 구조 및 산성도를 평가하는 표준반응으로 추천한 에틸벤젠의 불균등화 반응에서 고체 핵자기공명 분광(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; NMR) 분석 결과로부터 에틸 디페닐에탄(Diphenylethane; DPE)을 중간체로 하는 반응기구를 제안한 바 있다. 하지만 최근 본 저자들[8,9]은 가스 크로마토그래피-질량분석기(Gas chromatography-mass spectrometry; GC-MS)를 이용, 이 반응에서 에틸과 디에틸 DPE가 모두 반응중간체로 작용을 하며, 특히 디에틸 DPE에 의한 반응이 우세하다는 것을 새롭게 제조명 한 바 있다. 이렇듯 현재 상용화가 이루어져 있거나 모델반응으로 널리 사용되고 있는 알킬 방향족 화합물의 전환반응에 대해서도 정확한 반응기구가 알려져 있지 않은 경우가 많다.

제올라이트 촉매상에서 알킬 방향족 화합물 전환의 반응기구에 대한 심도 있는 이해는 현 공정의 개선 및 새로운 촉매 개발을 위하여 반드시 선행되어야 한다. 본 총설에서는 석유화학 산업에서 중요한 화합물인 C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 알킬 방향족 화합물의 전환반응에 보다 높은 활성과 선택성을 갖는 새로운 촉매 개발에 대한 지표를 제시하기 위하여 제올라이트 촉매 상에서 이들 반응기구에 대한 최근의 연구 결과들을 종합 정리하였다. 특히, 산업적으로 부가가치가 높은 p-자일렌과 p-디에틸벤젠을 생산하는 공정들에 중점을 두었다. 각각의 알킬 방향족 화합물 전환공정의 개요 및 산업적 중요성에 대해서는 Wang의 총설[1]이 있어 다루지 않았다.

## 2. 반응기구 분석법

제올라이트 촉매상에서 알킬 방향족 화합물 전환의 반응기구를 이해하기 위해서는 반응중간체 및 이들의 안정화에너지에 대한 정보가 필요하다. 이를 위해 동위원소 표지법, 고체 NMR, 적외선 분광법(Infrared spectroscopy; IR), GC-MS, 전산모사(Computer simulation) 등의 분석법들이 주로 사용되고 있다.

동위원소 표지법은 서로 다른 동위원소 조성을 갖는 반응물을 이용하여 촉매반응에서 생성물 내에 존재하는 동위원소의 존재비를 NMR이나 질량분석기를 통해 분석함으로써 해당 반응중간체의 존재를 간접적으로 제안한다. Chang과 공동연구자들[10]은 톨루엔- $\alpha,\alpha\text{-d}_3$ 를 이용한 동위원소 표지법을 통해 ZSM-5 제올라이트상에서의 톨루엔의 불균등화 반응에서 DPM 유도체들에 의한 이분자 반응기구가 존재함을 확인하였다. 또한 Corma 그룹[11]은 p-자일렌과 p-자일렌- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'\text{-d}_6$  혼합물을 이용하여 큰세공 제올라이트 상에서의 이성질화 반응에서 o-자일렌- $\alpha,\alpha,\alpha\text{-d}_3$ 의 생성을 확인함으로써 DPM 유형의 반응중간체를 경유하는 이분자 반응기구가 존재함을 제안하였다. 하지만 동위원소 표지법은 사용할 수 있는 동위원소가 매우 제한적이고 이차반응이 일어날 경우 생성물의 분석이 어려운 단점이 있다.

고체 NMR을 이용한 실시간(in situ) 분석은 촉매반응에서 제올라이트의 표면에 생성되는 반응중간체를 직접 관찰할 수 있는 장점이

있다. Huang 등[7]은 큰세공 제올라이트인 H-Y 상에서의 에틸벤젠 불균등화 반응에서 <sup>13</sup>C MAS NMR을 이용하여 에틸 DPE이 반응중간체임을 제안하였다. 하지만 고체 핵자기공명 분석법은 낮은 분해능으로 인해 복잡한 구조를 갖는 반응중간체를 규명하는데 정확성에 한계가 있다.

In situ IR은 제올라이트의 산점 및 이에 흡착한 분자 그리고 반응물과 촉매의 상호작용 등을 이해하는 손쉬우면서도 감도 높은 분석 기술이다. 또한 극저온부터 상용 공정의 온도(300 °C 이상)에 이르기까지 매우 넓은 온도 범위에서 적용이 가능한 장점이 있다. Lercher 그룹[12]은 in situ IR을 이용하여 알칼리금속이 이온교환된 X 제올라이트상에서의 톨루엔 메틸화에서 포름알데하이드와 포르메이트를 경유하는 반응기구를 제안하였다.

GC-MS를 이용한 반응중간체 분석은 반응 후 제올라이트 표면에 생성된 유기물을 추출하여 분석하며, 반응중간체를 직접 확인할 수 있는 장점이 있다. 본 저자들[8]은 GC-MS를 이용하여 La이 이온교환된 Na-Y에서 에틸벤젠의 불균등화가 기존에 알려진 바와 달리 에틸과 디에틸 DPE를 모두 반응중간체로 하여 진행됨을 확인하였다. 또한 Svelle 등[13]은 ZSM-5 제올라이트를 이용한 톨루엔의 불균등화 반응에서 DPM 유도체들이 생성되어 반응중간체로 역할을 함을 실험적으로 확인한 바 있다. 이와같이 GC-MS를 이용한 반응중간체의 분석은 높은 분해능으로 인해 정확한 분석이 가능한 장점이 있으나, 반응중간체가 매우 불안정하여 존재시간이 짧은 경우에는 적용할 수 없다.

양자역학과 분자역학을 이용한 전산모사는 제올라이트의 촉매 반응에서 정확한 활성화에너지를 계산하고 반응기구를 예측하기 위해 자주 사용된다[14]. 따라서 수많은 반복과 시간을 요구하는 촉매 스크린 테스트를 피할 수 있고, 특정 반응에 적합한 촉매의 개발을 촉진할 수 있다. Sauer 그룹과 공동연구자들[15]은 전산모사를 통해 m-자일렌의 이성질화반응에서 메톡시와 DPM을 경유하는 반응기구의 활성화에너지를 비교하였다. 이를 바탕으로 Faujasite에서는 DPM을 중간체로 하는 반응기구가 선호되며 중간 세공 제올라이트와 같이 내부 공동의 크기가 작은 경우에는 메톡시를 통한 반응이 지배적이라 제안하였다.

## 3. 알킬 방향족 화합물 전환의 반응기구

### 3-1. m-자일렌 이성질화반응

m-자일렌 이성질화반응은 산업적으로 부가가치가 높은 p-자일렌을 생산하는 대표적인 석유화학 촉매공정이다. 학문적인 측면에서도 이성질화 반응은 제올라이트 촉매의 산성도와 기공크기를 분석하는 모델 반응으로 잘 알려져 있다[16]. 초창기 연구들에서는 m-자일렌의 이성질화와 불균등화가 경쟁반응이며 반응 생성물 분포가 촉매 조성보다 제올라이트의 골격구조에 더 영향을 받는다고 알려져 있다[17]. 이는 불균등화 반응의 주생성물인 트리메틸벤젠(Trimethylbenzene; TMB) 이성질체들이 DPM 유형의 반응중간체들을 통해 생성되므로, 이들이 생성될 수 있는 제올라이트의 공동 크기가 이성질화/불균등화(I/D) 반응 비율에 직접적인 영향을 미치기 때문이다. Babu 등[18]은 m-자일렌의 이성질화 반응에서 이성질화/불균등화 반응 속도 비율이 제올라이트 촉매의 공동 크기와 세공 연결의 차원에 따라 Beta > ZSM-50 > ZSM-5 > ZSM-48 > ZSM-23 > ZSM-22 순으로 증가한다고 보고하였다. 본 저자들의 최근 연구[6]에서도 산소 원자 12개

로 이루어진 공동을 갖는 중간 세공 제올라이트(TNU-9, MCM-22, NU-87, EU-1)의 경우, 반응 초기에 I/D 반응의 비율이 큰 세공 제올라이트와 유사하게 나타나는 것을 관찰한 바 있다. 또한, 산소 원자 10개와 8개로 이루어진 세공이 교차하는 중간 세공 제올라이트인 TNU-10과 ZSM-57에서 매우 높은 *p*-자일렌 선택도 및 I/D 비율이 나타난다. 이 외에도 KZ-1, offretite, CIT-1, SSZ-33, SSZ-26, SSZ-24, ZSM-12, L 등 다양한 구조의 제올라이트가 연구된 바 있다[19-23]. 비록 이와 같은 일련의 연구들이 서로 다른 반응조건에서 수행되었으나 제올라이트의 구조적 특징들이 생성물 분포, 특히 I/D 비율과 자일렌 이성질체의 분포에 영향을 미치는 것은 공통적이다. 따라서 전체 반응의 속도와 생성물의 분포는 제올라이트 세공구조에 의한 전이상태 형상선택성(Transition-state shape selectivity)과 자일렌 이성질체들의 확산속도 차이에 의한 생성물 형상선택성(Product shape selectivity)에 의해 영향을 받는다고 할 수 있다[24]. 중간세공 제올라이트를 이용하여 비활성조건(100 °C, 1 mbar)에서 수행한 흡착실험 결과 분자 직경이 5.8 Å으로 작은 *p*-자일렌의 확산계수( $D=6 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/sec)가 6.8 Å인 *o*-자일렌( $D=6 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/sec)과 *m*-자일렌( $D=7 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/sec) 보다 각각 100배와 1,000배 정도 높은 것으로 확인되었다[25].

신축매 상에서 자일렌 이성질화 반응의 기구로 단분자와 이분자 반응기구가 제안되어 있다. 단분자 반응기구는 Fig. 1a와 같이 제올라이트의 브룬스테드 산점에 의해 생성된 벤젠니움(Benzenium) 이온을 반응중간체로 하여 메틸기 이동(1,2-Methyl shift)을 통해 반응이 진행된다. 따라서 *p*-자일렌에서 *o*-자일렌으로의 직접 전환은 일어날 수 없다. 반면, 이분자 반응기구는 다음과 같이 불균등화와 전이알킬화의 두 단계 반응을 통해 진행된다.



첫 번째 단계의 불균등화 반응(1)에서는 두 분자의 자일렌( $X_R$ )이 DPM유형의 반응중간체를 통해 톨루엔(T)과 TMB으로 전환된다. Fig. 1b에서 보듯이 이 반응은 *m*-자일렌의 메틸기에서 하이드라이드

드(Hydride; H<sup>-</sup>)가 떨어져 나와 톨메틸리움(Tolylmethylium) 이온(F)을 생성함으로써 시작된다. 이때 하이드라이드의 추출이 브룬스테드 또는 루이스 산점에 의한 것인지는 아직까지 논란이 많다. 생성된 카베늄(Carbenium) 이온이 다른 *m*-자일렌에 양전하를 주며 트리메틸 DPM 형태의 카베늄 이온(G)을 형성한다. 이어 양성자가 원래 *m*-자일렌의 고리로 이동한 후(G→I) 베타-분리(β-scission)에 의해 두 개의 고리를 연결하는 메틸렌 사슬이 깨져 톨루엔(K)과 TMB 카베늄 이온(J)이 생성된다. 불균등화 반응(1)의 순환주기는 이 TMB 카베늄 이온(J)이 새로운 *m*-자일렌(A)으로부터 하이드라이드를 받아 TMB를 생성(J→F)하며 완성된다. 하지만 이 하이드라이드 이동의 활성화에너지가 높아 TMB 카베늄 이온(J)이 TMB으로 생성되지 못하고 일부가 다른 *m*-자일렌(A)에 양전하를 주며 테트라메틸 DPM 형태의 카베늄 이온(M)을 형성한다. 이어 두 개의 고리를 연결하는 메틸렌 사슬이 깨져 자일렌 이성질체(E)가 생성되고 TMB 카베늄 이온(J)이 재생됨으로써 전이알킬화(2)의 순환주기가 완성된다. 특히 TMB 카베늄 이온(J)이 생성되면 전이알킬화반응(2)은 *m*-자일렌 불균등화반응(1)과 독립적으로 진행될 수 있다. 따라서 낮은 전환율에서 이분자 반응에 의한 자일렌 이성질체들의 생성은 반응(2)가 반응(1)보다 빠를 때에만 가능하다. 이는 Faujasite 제올라이트 상에서 순수한 자일렌과 TMB, 그리고 자일렌(>95 mol%)과 TMB 혼합물의 전환반응 속도와 생성물 분포를 비교하여 확인할 수 있다[26]. 따라서 자일렌 불균등화(1)가 이분자 반응기구의 속도를 결정하는 율속단계라 할 수 있다.

제올라이트 촉매상에서 단분자 반응과 이분자 반응을 통해 일어나는 *m*-자일렌 이성질화 반응을 구별하기 위해 Corma와 Sastre[11]는 *p*-자일렌과 메틸기에 중수소가 치환된 *p*-자일렌- $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'-d_6$  혼합물을 Faujasite, Beta, Mordenite 제올라이트상에서 반응시켜 이성질화 생성물의 분자량 분포를 비교하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 분자량 109를 갖는 자일렌- $\alpha,\alpha,\alpha-d_3$ 는 DPM 반응중간체를 통한 이분자 반응을 통해서만 생성될 수 있다. 따라서 GC-MS를 이용하여 반응 생성물내 자일렌- $\alpha,\alpha,\alpha-d_3$ 의 비율을 측정하면 전체 반응에서 이분자 반응의 기여도를 계산할 수 있다. 연구 결과 내부에 큰 통지름을 갖는 Faujasite의 경우에는 이분자 반응이 쉽게 일어나며, 각각 3차원과 1차원 채널로 이루어진 Beta와 Mordenite의 경우에는 이분자

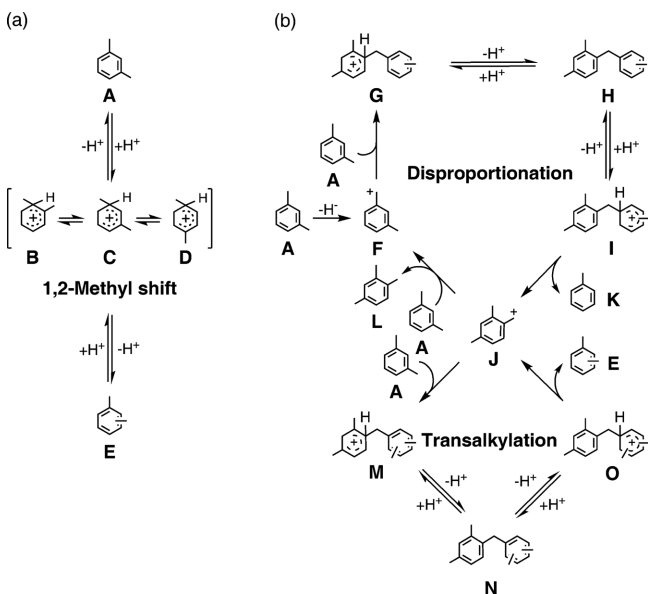


Fig. 1. Zeolite-catalyzed *m*-xylene isomerization via (a) monomolecular and (b) bimolecular mechanisms [6].

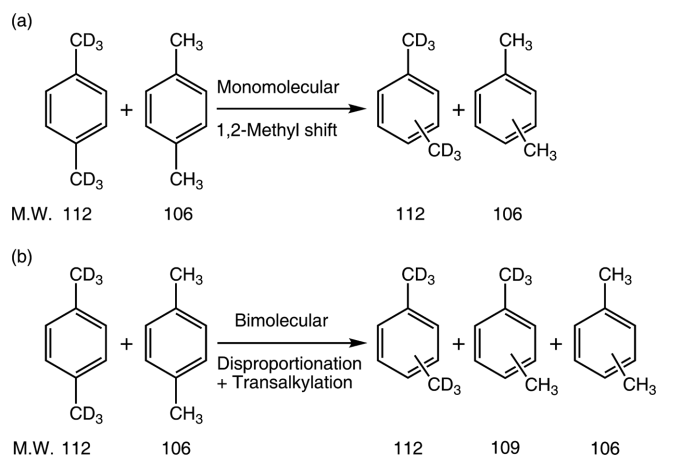


Fig. 2. Possible isotopical xylene isomers produced via the (a) monomolecular and (b) bimolecular reaction pathways of the isomerization of an equimolar mixture of hexadeuterated and normal *p*-xylene [11].

반응이 매우 제한적이었다. 이는 이분자 반응을 통한 자일렌의 이성질화 반응이 전이상태에 의한 형성선택성에 영향을 받음을 의미한다.

본 저자들[6]은 GC-MS 분석을 통해 산소 원자 12개로 이루어진 등지를 갖는 중간 세공 제올라이트상에서의 m-자일렌 이성질화 반응에서 불균등화 반응과 전이알킬화 반응의 중간체인 3개와 4개의 메틸기를 갖는 DPM의 생성을 실험적으로 확인하였다. 또한, 동위원소 표지법을 이용하여 큰 세공 제올라이트에서 전체 반응에 대한 이분자 반응의 기여도가 내부 공동의 크기 및 세공연결의 차원에 따라 Faujasite (82%) > Beta (45%) > Mordenite (17%) 순으로 감소하며, 중간 세공 제올라이트의 경우에도 내부에 트리과 테트라메틸 DPM이 생성될 수 있는 등지를 갖는 경우 이분자 반응이 부분적으로 일어날 수 있음을 증명하였다.

Morin 등[26]은 이소알칸(Isoalkane)이 Fig. 1b의 벤질릭 카르보카티온(Benzylic carbocation) 중간체(F, J)와 반응하여 단분자 반응에는 영향을 주지 않고 이분자 반응(불균등화, 전이알킬화)만을 억제시킨다는 점에 착안하여 제올라이트, 실리카-알루미나 및 메조 세공(Mesoporous) 물질에서 단분자와 이분자 반응의 기여도를 계산하였다. 연구 결과 육방형 faujasite, Beta, 실리카-알루미나 촉매상에서는 메틸시클로헥산(Methylcyclohexane)의 첨가가 이성질화 반응에는 영향을 주지 않으며, 불균등화 반응만을 억제하는 것으로 계산되었고, 이를 통해 이들 촉매상에서는 단분자 반응만이 일어날 수 있음을 확인하였다. 반면 30 Å의 세공을 갖는 MCM-41에서는 이분자 반응만이 존재하며, 정육면체 faujasite에서는 단분자와 이분자 반응이 동시에 존재하는 것으로 계산되었다. 특히, 단분자 반응에서의 p/o-자일렌 비율(1.18)이 이분자 반응(0.27)보다 매우 높으며, 따라서 p/o-비율을 통해 각각 반응의 기여도를 추산할 수 있음을 제안하였다.

요약하면, m-자일렌 이성질화 반응기구는 단분자와 이분자 기구가 존재하며, 촉매 반응에서 각 반응기구의 기여도는 제올라이트의 구조에 따라 크게 달라진다. 이는 반응 시 제올라이트 세공 벽에 의해서 분자 크기가 큰 이분자 반응의 중간체에 가해지는 구조적인 제약이 제올라이트 구조에 따라 다르기 때문이다(전이상태에 의한 형성선택성). 따라서 내부 공동의 크기가 작은 중간 세공 제올라이트에서는 단분자 반응이 주로 일어나며, 3개와 4개의 메틸기를 갖는 DPM 반응중간체를 생성할 수 있는 큰 세공 제올라이트에서는 이분자 반응이 주로 일어난다. 또한, 중간 세공 제올라이트라도 내부에 산소 원자 12개 이상으로 이루어진 큰 공동을 갖는 경우에는 DPM 반응중간체가 생성될 수 있어 이분자 반응이 부분적으로 일어난다.

### 3-2. 톨루엔 불균등화반응

톨루엔 불균등화반응은 나프타의 개질을 통해 여분으로 산출되는 톨루엔을 부가가치가 높은 벤젠과 자일렌으로 전환한다[1]. 이전의 연구에서는 톨루엔을 벤젠과 메탄으로 전환하는 수첨탈알킬화(Hydrodealkylation)가 주를 이루었으나 자일렌 수요의 증가에 따라 새로운 톨루엔 불균등화 기술의 개발이 대두되고 있다. 초창기에는 Friedel-Craft, HF-BF<sub>3</sub>, 실리카-알루미나 등의 촉매가 주로 사용되어 열역학적 평형(o- : m- : p-자일렌 = 22:54:24)에 가까운 자일렌 혼합물을 생산하였으나, 현재에는 제올라이트 촉매가 생성물 분포 조절의 용이성과 친환경적인 이점 등으로 인해 주로 사용된다[27]. 현재까지 연구된 제올라이트 촉매들(Faujasite, Mordenite, Beta, Pentasil) 중 ZSM-5가 독특한 산특성 및 형성선택성으로 인해 불균등화에 대한 높은 선택성과 긴 촉매 수명을 갖는다. 또한, ZSM-5는 좁은 세공

으로 인해 분자크기가 큰 반응중간체를 통해 생성되는 C<sub>9</sub> 방향족 화합물의 선택도를 획기적으로 낮출 수 있다. 따라서 실리카 및 코크 침적 등으로 외부 산점이 제거된 ZSM-5 제올라이트가 Exxonmobil의 PxMax, UOP의 Px-Plus, FINA의 T2BX 등의 상용 공정에서 주로 사용되며, 순도 90% 이상의 p-자일렌을 생산한다[28]. Olson과 Haag [17]에 의하면 높은 p-자일렌의 선택도를 얻기 위해서는 다음과 같은 조건들이 충족되어야 한다: i) 톨루엔 불균등화의 반응 속도가 분자 확산에 제약을 받지 말아야 한다; ii) 제올라이트 세공 내에서 p-자일렌의 확산 속도가 o- 및 m-자일렌에 비해 월등히 높아야 한다; iii) o- 및 m-자일렌의 p-자일렌으로의 이성질화 반응 속도가 자일렌 이성질체들의 확산 속도보다 빨라야 한다. 이러한 조건들은 외부 산점이 제거된 큰 결정의 ZSM-5를 사용함으로써 충족될 수 있다. 반면, 큰 세공 제올라이트 또는 내부에 큰 공동을 갖는 중간세공 제올라이트(TNU-9, MCM-22)의 경우에는 높은 전환율이 나타나지만 코크의 생성으로 촉매 비활성화가 빠르다[29].

톨루엔 불균등화반응의 반응기구는 메틸기 이동(Methyl transfer)을 통한 단분자 기구와 DPM 유형의 반응중간체를 통한 이분자 기구로 나누어진다[10]. Xiong 등[10]은 동위원소가 치환된 톨루엔- $\alpha,\alpha,\alpha$ -d<sub>3</sub>을 이용하여 ZSM-5 제올라이트상에서 DPM 유형의 반응중간체를 경유하는 이분자 반응기구가 존재함을 제안하였다. 톨루엔 불균등화 반응이 단분자 반응기구(Fig. 3a)를 따를 경우 톨루엔- $\alpha,\alpha,\alpha$ -d<sub>3</sub>의 CD<sub>3</sub>가 변하지 않으나 이분자 반응기구(Fig. 3b)를 따를 경우 하이드라이드 이동에 의해 메틸기의 중수소가 수소로 일부 치환되게 된다. 또한, 반응물에 DPM을 소량 첨가하면 반응속도의 급격한 증가가 나타난다. 따라서 ZSM-5 제올라이트 상에서 이분자 반응을 통한 불균등화가 단분자 반응보다 우세하게 나타난다. Svelle 등[13]은 ZSM-5 촉매 상에서의 톨루엔 불균등화 반응에서 GC-MS를 이용하여 메틸 DPM과 디메틸 DPM이 생성되며, 이들이 반응중간체로 작용함을 실험적으로 증명하였다. Fig. 3b에서 나타낸 바와 같이 메틸 DPM 카베늄 이온(H)은 톨루엔(A)의 메틸기에서 하이드라이드가 떨어져 나와 생성된 페닐메틸리움(Phenylmethylium) 이온(G)이 다른 톨루엔(A)의 고리에 양전하를 주며 결합하여 생성된다. 이어 베타-분리에 의해 두 개의 고리를 연결하는 메틸렌 사슬이 깨져 벤젠(C)과 톨리메틸리움 이온(K)이 만들어지고 하이드라이드의 이동(K→G)을 통해 자일렌이 생성된다. 하지만 이 단계의 활성화에너지가 높아 일부가 자일렌으로 전환되지 못하고 디메틸 DPM 형태의 카베늄 이온(L)을 형성한다. 이어 두 개의 고리를 연결하는 메틸렌 사슬이 깨져 자일렌 이성질체(F)가 생성되고 페닐메틸리움 이온(G)이 재생되며 순

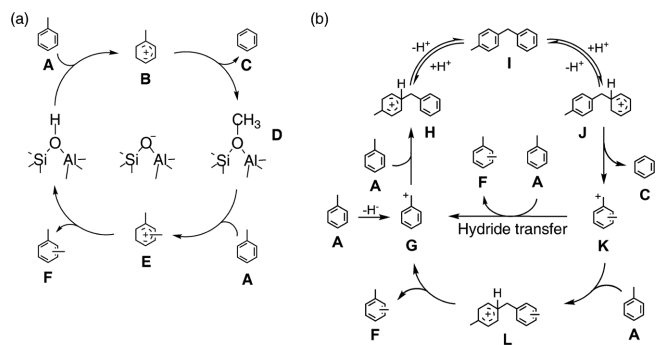


Fig. 3. Zeolite-catalyzed toluene disproportionation via (a) monomolecular and (b) bimolecular mechanisms [10].

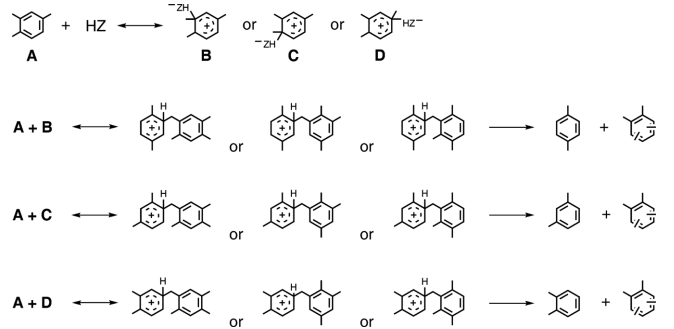
환주기가 완성된다. 따라서 이분자 반응기구에서는 활성화에너지가 낮은 디메틸 DPM을 통한 불균등화가 우세하게 일어난다.

톨루엔 불균등화반응에서 p-자일렌 선택도는 제올라이트 세공 크기에 따른 자일렌 이성질체들의 확산 속도 차이에 의해 결정된다(생성물 형상선택성). 또한, 단분자와 이분자 반응기구를 통한 톨루엔의 불균등화가 모두 가능하며, 제올라이트의 세공 구조에 따라 각 반응기구의 기여도가 결정된다(전이상태 형상선택성). 이분자 반응에서는 메틸과 디메틸 DPM이 반응중간체로 역할을 하며, 활성화에너지가 낮은 디메틸 DPM을 통한 톨루엔 불균등화반응이 주를 이룬다.

**3-3. 1,2,4-트리메틸벤젠 불균등화반응**

트리메틸벤젠(Trimethylbenzene; TMB)을 포함하는 C<sub>9</sub> 방향족 화합물은 자일렌을 생산하는 원료로 사용된다. 이 중 1,2,4-이성질체는 전체 TMB의 65% 이상을 차지할 만큼 풍부하며, 분자 직경(6.8 Å)이 m-자일렌과 같아 제올라이트를 이용한 불균등화 반응을 통해 자일렌과 테트라메틸벤젠(Tetramethylbenzene; TeMB)으로 전환할 수 있다[30]. 이 반응의 촉매로는 반응물, 생성물 및 반응중간체에 대한 공간적 제약이 적은 Y, Beta, Mordenite 등의 큰 세공 제올라이트가 사용되나 코크 생성에 의해 촉매 비활성화가 빠른 단점이 있다[31]. 또한, ZSM-5, MCM-22, NU-87과 같은 중간 세공 제올라이트가 연구된 바 있으나 작은 세공 크기에 따른 분자 확산의 제약을 극복하기 위해 높은 반응온도가 요구된다[32,33]. 특히, ZSM-5는 내부 세공에서 공간적 제약으로 인해 반응이 극히 제한적이며 주로 외부표면의 산점에서 불균등화 반응이 일어난다. ZSM-5 세공 내에서 TMB 이성질체 중 분자크기가 가장 큰 1,3,5-TMB의 확산계수가 315 °C에서 D=1×10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup>/sec인 것으로 보아 TMB 이성질체의 세공 내 확산은 가능하나 불균등화 반응의 생성물인 TeMB은 분자가 커 세공 밖으로의 확산이 제한된다[30]. 따라서 1,2,4-TMB의 전환 반응은 외부표면이 개질된 ZSM-5 외부 산점의 활성을 평가하는 테스트 반응으로 주로 이용된다. Cějka 그룹[34]에 따르면, 큰 세공 제올라이트에서 반응물의 확산에 대한 제약이 적어 동일한 반응조건에서 중간세공 제올라이트에 비해 이분자 반응인 불균등화가 쉽게 일어난다. 따라서 TMB 및 생성물인 TeMB의 세공내 확산이 TMB 불균등화 반응의 전체 속도를 결정하는 율속 단계라 할 수 있다. Park 등[33]에 의하면 산소원자 12개로 이루어진 내부의 등지를 갖는 중간 세공 제올라이트인 NU-87에서는 1,2,4-TMB의 불균등화가 세공내에서 일어나는 반면에 분자크기가 상대적으로 큰 1,2,3- 및 1,3,5-TMB으로의 이성질화는 외부표면에서 일어난다. 따라서 반응을 통해 얻어지는 1,3,5-TMB의 생성속도는 중간 세공 제올라이트 외부 산점의 활성과 관계된다. Chao와 Leu[35]에 따르면 NaH-Y 제올라이트 상에서 1,2,4-TMB의 불균등화와 이성질화의 반응의 속도는 촉매의 산성도와 반응온도에 영향을 받는다. TMB 불균등화의 최적 반응 온도는 400 °C이며, 강한 산점에서는 TMB의 탈알킬화가 일어난다. Matsuda 등[36]은 1,2,4-TMB의 이성질화는 오직 브룬스테드 산점에서 진행되나 불균등화에는 브룬스테드와 루이스 산점이 모두 필요한 것으로 보고한 바 있다.

1,2,4-TMB 불균등화반응의 반응기구에 대해서는 Fig. 4와 같이 제올라이트 산점에 의해 생성된 벤질릭 카르보카티온(B-D)이 다른 1,2,4-TMB(A)에 양전하를 주어 펜타메틸 DPM 형태의 반응중간체를 생성하며 반응이 진행되는 이분자 반응기구가 알려져 있다. 이때 생성 가능한 펜타메틸 DPM 중간체는 Fig. 4에서와 같이 9가지가 있



**Fig. 4. Possible reaction intermediates for the zeolite-catalyzed 1,2,4-TMB disproportionation [37].**

다[37]. Guisnet[26]에 따르면 구조적 제약이 없을 경우 제올라이트의 산점에 의해서 벤질릭 카르보카티온 B, C, D가 생성될 확률은 각각 13, 42, 45%이다. 이는 1,2,4-TMB 불균등화에 의해 p-, m-, o-자일렌이 생성될 확률과 일치한다. 하지만 실제 촉매반응에서는 제올라이트 골격구조에 의한 공간적 제약으로 인해 생성될 수 있는 반응중간체의 형태가 달라지며, 이에 따라 반응생성물의 분포가 결정된다(전이상태 형상선택성). 일례로, Mordenite를 이용한 1,2,4-TMB의 불균등화에서는 1,2,4,5-TeMB와 o-자일렌이 주생성물로 얻어진다. 이는 산소원자 12개로 구성된 1차원의 세공을 갖고 있는 Mordenite에서 상대적으로 폭이 좁은 1-(3,4-dimethylbenzyl)-2,4,5-TMB이 주 반응중간체로 생성되기 때문이다[38].

요약하면, 이분자 반응인 1,2,4-TMB의 불균등화 반응은 펜타메틸 DPM 반응중간체를 통해 진행된다. 따라서 반응 생성물의 분포는 제올라이트의 세공 크기 보다는 내부에 생성된 펜타메틸 DPM의 형태에 의존한다(전이상태 형상선택성). 하지만 아직까지 이들 펜타메틸 DPM 반응중간체의 존재 및 동역학적 거동에 대한 확실한 실험적 증거는 보고된 바가 없다.

**3-4. 톨루엔-트리메틸벤젠 전이알킬화반응**

앞서 기술한 바와 같이 톨루엔 및 TMB의 불균등화를 통해 자일렌을 생산할 수 있지만 각각 벤젠과 TeMB의 생성으로 인해 높은 자일렌 선택도를 얻는데 한계가 있다. 전이알킬화반응은 TMB의 메틸기 하나를 톨루엔으로 전이시킴으로써 두 분자의 자일렌을 생성할 수 있다[39]. 현재 실리카-알루미나 또는 제올라이트 계열의 촉매를 이용해 Xylene-Plus (ARCO-IFP), Tatoray (UOP), TransPlus (Mobil-CPC) 등의 상용공정이 운전되고 있다[1,37]. 제올라이트 촉매로는 큰 분자의 방향족 탄화수소가 반응물로 사용되기 때문에 Faujasite, Beta, Mordenite, Omega, L, SAPO-5 등의 큰 세공 분자체 촉매가 양성자형(H<sup>+</sup>)이나 귀금속/전이금속이 담지된 형태로 사용된다[40-44]. Wang 등[37]은 Beta 제올라이트가 톨루엔-TMB 전이알킬화 반응에서 매우 높은 활성과 선택도를 갖는 것을 보고하였으며, Das 등[31]은 동일 촉매를 이용한 동일 반응에서 400 °C와 톨루엔/TMB 몰비=1에서 가장 높은 자일렌의 수율을 얻었다. Dumitriu 등[45]에 의하면 골격에 다양한 금속이 동형치환된 AlPO<sub>4</sub>-5 분자체촉매상에서 전이알킬화반응은 강산점에서 일어나고 자일렌 및 TMB의 이성질화는 약산점에서 진행된다. ZSM-5와 같은 중간 세공 제올라이트의 경우에는 외부표면의 산점에서 전이알킬화 반응이 진행된다. 한편 강한 산점을 갖는 제올라이트의 경우에는 자일렌의 선택도가 낮으며 코크 생성으로 촉

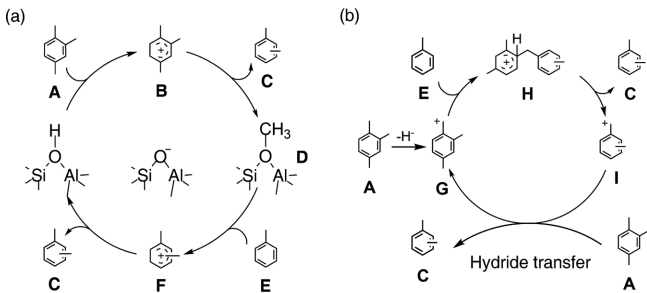


Fig. 5. Zeolite-catalyzed 1,2,4-trimethylbenzene transalkylation with toluene via (a) monomolecular methyl transfer and (b) bimolecular mechanisms [40].

매 비활성화가 빠르게 일어난다.

톨루엔-TMB의 전이알킬화반응에서는 불균등화 및 이성질화반응과 같이 다양한 부반응들이 일어난다. 문헌에 의하면 불균등화와 전이알킬화반응은 이성질화 반응보다 강한 산세기와 높은 산점 밀도를 필요로 한다[45]. 따라서 1,2,4-TMB 및 생성물인 자일렌의 이성질화가 ZnAPO, NiAPSO, CoAPO 등 약산점을 갖는 촉매에서 주로 일어난다. 또한, 1,3,5-TMB가 1,2,4-이성질체보다 쉽게 이성질화되어 400 °C에서 1,2,3- : 1,3,5- : 1,2,4-TMB 비가 8:25:67인 열역학적 평형을 나타낸다[45]. 생성물인 자일렌의 이성질화 역시 부반응으로 일어나며 큰 세공 제올라이트에서는 세공크기에 의한 생성물의 형상선택성이 나타나지 않으므로 열역학적 평형(o- : m- : p-자일렌=22:54:24)에 가까운 이성질체의 분포를 보인다.

톨루엔-TMB 전이알킬화반응의 기구에 대해서는 자세히 알려진 바가 없다. Dumitriu 등[40,45]은 Fig. 5와 같이 메틸기 이동을 통한 단분자 반응기구와 트리메틸 DPM을 반응중간체로 하는 이분자 반응기구를 제안하였다. 단분자 반응은 분리된 메틸기가 톨루엔 고리에 친전자성 공격(Electrophilic attack)을 하여 진행되며, 따라서 1차 생성물(Primary products)로 o-와 p-자일렌이 만들어진다. 하지만 2차반응(Secondary reaction)인 이성질화가 빠르게 진행되어 이들이 m-자일렌으로 전환된다. 이분자 반응기구에서는 제올라이트의 산점에서 생성된 1,2,4-TMB 카베늄 이온이(G) 톨루엔(E)에 양전하를 주며 트리메틸 DPM 형태의 반응중간체(H)를 형성한다. 이어 베타-분리에 의해 두 개의 고리를 연결하는 메틸렌 사슬이 깨져 자일렌(C)이 생성되며 토릴메틸리움 이온(I)이 만들어진다. 그리고 새로운 1,2,4-TMB로부터 하이드라이드의 이동(I → G)을 통해 자일렌(C)과 1,2,4-TMB 카베늄 이온이(G) 생성됨으로써 순환주기가 완성된다.

제올라이트를 이용한 톨루엔-1,2,4-TMB 전이알킬화반응에서는 메틸기의 이동을 통한 단분자 반응기구와 트리메틸 DPM을 통한 이분자 반응기구가 제안되어 있다. 하지만, 이들 트리메틸 DPM의 존재에 대한 실험적인 증거 및 제올라이트 세공 내에서의 동역학적 거동에 대한 연구는 수행된 바가 없어 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

### 3-5. 에틸벤젠 이성질화반응

증기분해(Steam cracking)와 나프타의 개질을 통해 얻어지는 C<sub>8</sub> 방향족 유분은 열역학적 평형 상태의 자일렌과 10~60%의 에틸벤젠(Ethylbenzene; EB)으로 이루어진다[46,47]. p-자일렌의 수요 증가와 함께 에틸벤젠을 자일렌으로 전환하는 이성질화에 대한 연구가 지속적으로 주목을 받고 있다. 위에 기술한 바와 같이 자일렌 이성질화는 산촉매 반응을 통해 진행되나 에틸벤젠을 전환하기 위해서는 수소화

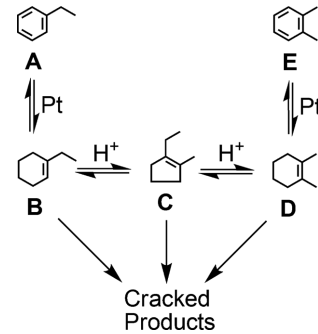


Fig. 6. Reaction scheme for the isomerization of ethylbenzene over Pt/zeolite [49].

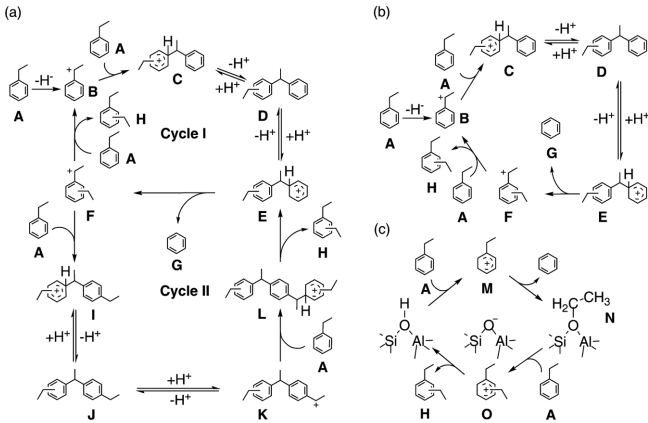
탈수소화 기능과 산특성을 동시에 갖는 이관능(Bifunctional) 촉매가 필요하다[48]. 이들 촉매상에서 에틸벤젠은 자일렌으로 이성질화되거나 벤젠과 에틸렌으로 분리된다. 다양한 제올라이트 촉매 중 1차원의 큰 세공을 갖는 Mordenite는 에틸벤젠의 이성질화를, 3차원의 중간 세공을 갖는 ZSM-5는 탈알킬화를 주로 유도한다.

이관능 제올라이트상에서의 에틸벤젠 이성질화 반응기구는 Fig. 6와 같이 수소화/탈수소화와 이성질화로 구성된다[49]. 백금이 담지된 Mordenite에서 이성질화는 에틸벤젠(A)이 백금에 의해 수소화되어 에틸시클로헥센(Ethylcyclohexene; ECHE, B) 중간체를 생성하며 시작된다. 이어, 제올라이트의 산점에서 반응성이 매우 높은 ECHE(B)이 1-에틸-2-메틸시클로펜텐(1-ethyl-2-methylcyclopentene; C)을 통해 디메틸시클로헥센(Dimethylcyclohexene; DMCHE, D)으로 이성질화된다. 에틸벤젠의 이성질화는 DMCHE(D)이 백금 촉매상에서 탈수소화되어 자일렌(E)을 생성하며 마무리 된다.

요약하면, 에틸벤젠 이성질화반응은 귀금속 또는 전이금속 촉매상에서의 수소화/탈수소화와 산촉매(제올라이트)상에서의 이성질화를 통해 진행된다. 따라서 촉매의 산점과 금속점 사이의 적절한 균형이 에틸벤젠의 이성질화에 있어서 필수적이다.

### 3-6. 에틸벤젠 불균등화반응

에틸벤젠 불균등화를 통한 디에틸벤젠(Diethylbenzene; DEB)과 벤젠으로의 전환은 산촉매 반응으로 다양한 제올라이트 촉매가 연구된 바 있다. 이 반응의 주 생성물인 p-DEB은 UOP의 Parex와 IFP의 Eluxyl 등 상용 p-자일렌 흡착분리 공정에서 탈착제로 사용되며, p-자일렌 보다 높은 부가가치를 갖는다[1]. 현재 이 반응은 실리콘 화학 기상 증착법(Chemical vapor deposition; CVD)을 통해 표면이 개질된 ZSM-5를 이용하여 99% 이상의 고순도 p-DEB를 생산하는 상용공정이 대만의 TSMC에서 운전되고 있다[1]. 낮은 반응온도(< 260 °C)에서 에틸벤젠은 불균등화를 통해 동량의 DEB와 벤젠으로 전환되지만 고온에서는 에틸렌을 생성하는 탈알킬화가 부반응으로 일어난다[50]. 또한, 이 반응에서 제올라이트 촉매의 반응 활성은 Brønsted 산점의 밀도에 비례하며, 반응 유도기간(Induction period)의 길이, 반응속도, 생성물 수율 및 DEB 이성질체 분포 등 세부적인 반응 특성은 제올라이트의 세공구조에 크게 영향을 받는다[51-53]. 예를 들어, 큰 세공 제올라이트의 경우 반응초기에 시간에 따라 반응속도가 증가하는 유도기간이 나타나며 산점의 세기 및 밀도가 증가함에 따라 유도기간이 짧아진다. 이 유도기간은 내부에 큰 공동을 갖는 중간 세공 제올라이트에서도 관찰되며 유도기간에는 DEB의 수율이 벤



**Fig. 7. Zeolite-catalyzed ethylbenzene disproportionation via (a) dual-cycle DPE-mediated, (b) bimolecular DPE-mediated, and (c) monomolecular ethyl transfer mechanisms [9].**

젠의 수율에 비해 현저히 낮다. 이러한 이유로 이 반응은 제올라이트 촉매의 산성도뿐만 아니라 새로운 제올라이트의 구조를 분석하는 모델반응으로 IZA에 의해 추천되고 있다[54].

에틸벤젠 불균등화의 반응기구는 대부분 액상의 Friedel-Crafts 또는 초강산 촉매상에서 연구되었다[55]. 현재까지 제안된 반응기구는 DPE를 반응중간체로 하는 다분자 기구(Fig. 7a,b)와 에틸기의 전이를 통한 단분자 기구(Fig. 7c)가 있다[8,9]. Amelse[56]는 <sup>13</sup>C이 치환된 에틸벤젠을 반응물로 사용한 연구로부터 큰 세공 제올라이트에서는 이분자 반응이, 그리고 중간 세공 제올라이트에서는 단분자 반응이 일어난다고 제안하였다. Huang 등[7]은 <sup>13</sup>C 고체 핵자기공명 분광법을 이용하여 큰 세공 제올라이트(Faujasite)에서 에틸벤젠 불균등화의 반응중간체로 에틸 DPE가 생성되는 것을 실험적으로 증명하여 Fig. 7b와 같은 이분자 반응기구를 제안하였다. 또한, 중간 세공(ZSM-5) 제올라이트에서는 DPE 유도체들이 생성되지 않으며, 에틸기의 전이에 의한 반응이 진행되는 것을 제안하였다. 하지만 본 저자들[8,9]은 GC-MS를 이용해 LaNa-Y에서 에틸과 디에틸 DPE가 모두 에틸벤젠의 불균등화에 반응중간체로 역할을 하는 것을 확인하였으며, 이를 바탕으로 Fig. 7a와 같이 두 개의 순환주기(Dual-cycle)를 갖는 새로운 반응기구를 제안하였다. 이 반응기구는 에틸벤젠의 에틸기에서 하이드라이드가 떨어져 나와 벤질릭 카르보카티온(B)을 생성함으로써 시작된다. 생성된 카베늄 이온이 다른 에틸벤젠에 양전하를 주며 결합하여 에틸 DPE 형태의 카베늄 이온(C)을 형성한다. 이어 양전하가 원래 에틸벤젠의 고리로 이동한 후(C→E) 베타-분리에 의해 벤젠(G)과 DEB 카베늄(F) 이온이 생성된다. 첫번째 불균등화반응의 순환주기(Cycle I)는 이 DEB 카베늄(F) 이온이 새로운 에틸벤젠(A)으로부터 하이드라이드를 받아 DEB를 생성(F→B)하며 완성된다. 하지만 이 하이드라이드 이동의 활성화에너지가 높아 DEB 카베늄(F)이 DEB으로 생성되지 못하고 일부가 다른 에틸벤젠(A)에 양전하를 주며 디에틸 DPE 형태의 카베늄 이온(I)을 형성한다. 이어 양전하 이동에 의해 디에틸 DPE 카베늄(K) 이온이 생성되고 새로운 에틸벤젠(A)에 양전하를 주며 가장 분자크기가 큰 반응중간체(L)가 생성된다. 그리고 베타-분리에 의해 DEB가 생성되고 에틸 DPE 카베늄(E) 이온이 재생되며 두 번째 순환주기(Cycle II)가 마무리 된다. 특히, Cycle I에서 에틸 DPE 카베늄(E)이 생성되면 Cycle II는 독립적으로 진행될 수 있다.

또한, 중간 세공 제올라이트일지라도 내부에 산소원자 12개로 이루어진 공동(TNU-9, MCM-22, NU-87, EU-1 등) 또는 산소원자 10개로 구성된 서로 교차하는 세공 교차점(ZSM-5, IM-5)을 갖는 경우에는 Fig. 7a와 같은 반응기구에 의해 에틸벤젠의 불균등화가 진행되는 것으로 규명되었다[9]. 반면 ZSM-57 제올라이트와 같이 산소원자 10개와 8개로 이루어진 세공들이 서로 교차하는 경우에는 내부 공동의 크기가 작아 상대적으로 반응중간체의 크기가 작은 Fig. 7b와 같은 이분자 반응기구를 통해 반응이 진행된다. 그리고 산소원자 10개로 구성된 1차원적 세공구조(ZSM-22, ZSM-23)를 갖는 경우에는 심한 공간적 제약으로 인해 DPE 반응중간체가 생성되지 못하고 에틸기 이동에 의한 단분자 반응기구(Fig. 7c)를 통해 반응이 진행된다. 이 경우에는 에틸벤젠으로부터 에틸기의 해리에 대한 활성화에너지가 높아 반응활성이 매우 낮으며, 해리된 에틸기의 탈착으로 인해 에틸벤젠에 대한 선택도가 매우 높다. 이는 제올라이트의 세공구조가 반응중간체의 생성을 억제하여 반응기구 및 생성물 분포를 통제하는 전이상태 형성선택성을 실험적으로 증명한 예라 할 수 있다.

에틸벤젠의 불균등화 반응은 제올라이트의 세공구조에 따라 에틸 및 디에틸 DPE를 통한 이중 순환 반응기구와, 에틸 DPE만이 반응중간체로 작용하는 이분자 반응기구, 그리고 에틸기의 이동을 통한 단분자 반응기구로 나누어진다. 또한, 다분자 반응기구를 통한 EB의 불균등화가 단분자 반응기구에 비해 활성화에너지가 낮아 높은 반응활성이 나타난다.

#### 4. 전 망

제올라이트는 현대 화학공업 역사의 일부로서 정유 및 석유화학 발전에 큰 기여를 해왔다. 특히, 제올라이트의 형상선택성을 이용한 알킬 방향족 화합물의 전환은 높은 산업적 수요 및 학문적인 중요성으로 인해 많은 연구가 진행되었다. 또한, 이를 이용한 이성질화반응, 불균등화반응, 전이알킬화반응 등의 석유화학 상용공정의 개발은 경제적으로 막대한 부가가치를 창출하고 있다. 하지만 미래 정유 및 석유화학 산업은 다음과 같은 새로운 도전과제에 직면해 있다.

- 에너지 효율이 높으며 이산화탄소 배출이 적은 공정 개발
- 새로운 사양의 제품 및 공정 개발
- 에혼합 압축착화(HCCI) 및 제어자발화(CAI) 등과 같은 차세대 엔진 기술에 적합한 새로운 연료 및 유희율 개발
- 석탄, 천연가스, 바이오매스 오일 등과 같이 다양한 공급 원료의 처리기술 개발

이러한 당면 과제들에 대한 근원적 해결을 위하여 제올라이트 촉매가 대안으로 인식되고 있다. 제올라이트의 형상선택성은 석유화학 공정에서 부산물의 생성을 최소화하여 공정효율을 증가시키고 오염물질의 배출을 최소화할 수 있다. 또한, 제올라이트의 촉매 반응기구에 대한 이해가 깊어지면 새로운 촉매 및 상용공정의 개발이 용이해진다. 일례로, 수많은 연구가 진행되었으나 상용화가 진행되지 못한 TMB의 불균등화를 통한 자일렌 생산은 도전해 볼 만한 과제이다[30]. 또한 내열성 및 강도가 우수한 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthalate; PEN) 수지의 원료로서 높은 부가가치를 갖지만 복잡한 합성공정이 필요한 2,6-디메틸나프탈렌(2,6-Dimethylnaphthalene; 2,6-DMN)[57]의 합성에도 제올라이트 촉매의 형상선택성을 적용할 수 있을 것으로 예상된다. 특히, Fig. 8과 같이 1차원적 세공 구조를 갖는 Mordenite 등의 제올라이트를 이용하여 2-메틸나프탈렌(2-

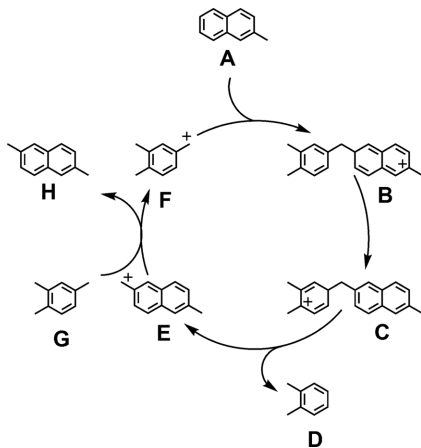


Fig. 8. Proposed reaction mechanism for the transalkylation of 2-MN with 1,2,4-TMB [58].

Methylphthalene; 2-MN)과 1,2,4-TMB의 전이알킬화반응에서 반응중간체(B, C)의 형태를 효과적으로 조절할 수 있다면 2,6-DMN의 선택적 합성을 기대할 수 있다[58]. 이러한 연구 결과들을 바탕으로 반응기구에 대한 지식이 축적되면 목적하는 공정에 적합한 제올라이트의 구조, 산성도, 결정크기 등의 인자들의 예측이 가능할 것으로 예상된다. 이를 통해 국내에서도 독자적인 석유화학 촉매 및 공정의 개발이 이루어지길 기대해 본다.

## 감 사

이 논문은 2012년도 교육과학기술부의 재원으로 지원되는 한국과학기술원의 창의적연구지원사업(2012R1A3A2048833)과 지식경제부의 재원으로 지원되는 (재)울산테크노파크의 광역경제권 연계협력사업(R0000654)의 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Tsai, T.-C., Liu, S.-B. and Wang, I., "Disproportionation and Transalkylation of Alkylbenzenes over Zeolite Catalyst," *Appl. Catal. A*, **181**, 355-398(1999).
2. Das, J. and Halgeri, A. B., "Design and Development of Zeolite-Based Catalytic Processes for Aromatic Production," *Catal. Surv. Asia*, **7**(1), 3-9(2003).
3. Vermeiren, W. and Gilson, J.-P., "Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry," *Top. Catal.*, **52**, 1131-1161(2009).
4. Baerlocher, C. and McCusker, L. B., "Database of Zeolite Structure, <http://www.iza-structure.org/data-bases/>."
5. Al-Khattaf, S., Akhtar, M. N., Odedairo, T., Aitani, A., Tukur, N. M., Kubů, M., Musilová-Pavlačková, Z. and Čejka, J., "Catalytic Transformation of Methyl Benzenes over Zeolite Catalysts," *Appl. Catal. A*, **394**, 176-190(2011).
6. Min, H.-K., Cha, S. H. and Hong, S. B., "Mechanistic Insights into the Zeolite-Catalyzed Isomerization and Disproportionation of *m*-Xylene," *ACS Catal.*, **2**, 971-981(2012).
7. Huang, J., Jiang, Y., Marthala, V. R. R. and Hunger, M., "Insight into the Mechanisms of the Ethylbenzene Disproportionation: Tran-

- sition State Shape Selectivity on Zeolites," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12642-12644(2008).
8. Min, H.-K., Chidambaram, V. and Hong, S. B., "Diethylated Diphenylethane Species: Main Reaction Intermediates of Ethylbenzene Disproportionation over Large-Pore Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, **114**, 1190-1193(2010).
9. Min, H.-K. and Hong, S. B., "Mechanistic Investigations of Ethylbenzene Disproportionation over Medium-Pore Zeolites with Different Framework Topologies," *J. Phys. Chem. C*, **115**, 16124-16133(2011).
10. Xiong, Y., Rodewald, P. G. and Chang, C. D., "On the Mechanism of Toluene Disproportionation in a Zeolite Environment," *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9427-9431(1995).
11. Corma, A. and Sastre, E., "Evidence for the Presence of a Bimolecular Pathway in the Isomerization of Xylene on Some Large-Pore Zeolites," *J. Catal.*, **129**, 177-185(1991).
12. Palomares, A. E., Eder-Mirth, G. and Lercher, J. A., "Selective Alkylation of Toluene over Basic Zeolites: An In Situ Infrared Spectroscopic Investigation," *J. Catal.*, **168**, 442-449(1997).
13. Svelle, S., Olsbye, U., Lillerud, K.-P., Kolboe, S. and Bjørger, M., "Diphenylmethane-Mediated Transmethylation of Methylbenzenes over H-Zeolites," *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5618-5619(2006).
14. Millini, R. and Perego, C., "The Role of Molecular Mechanics and Dynamics Methods in the Development of Zeolite Catalytic Processes," *Top. Catal.*, **52**, 42-66(2009).
15. Clark, L. A., Sierka, M. and Sauer, J., "Computational Elucidation of the Transition State Shape Selectivity Phenomenon," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 936-947(2004).
16. Weitkamp, J. and Ernst, S., "Catalytic Test Reactions for Probing the Pore Width of Large and Super-Large Pore Molecular Sieves," *Catal. Today*, **19**, 107-150(1994).
17. Olson, D. H. and Haag, W. O., "Structure-Selectivity Relationship in Xylene Isomerization and Selective Toluene Disproportionation," *ACS Symp. Ser.*, **248**, 275-307(1984).
18. Babu, G. P., Santra, M., Shiralkar, V. P. and Ratnasamy, P. J., "Catalytic Transformation of C<sub>8</sub> Aromatics over ZSM-5 Zeolites," *J. Catal.*, **100**, 458-465(1986).
19. Rane, S. J. and Chakrabarty, D. K., "Shape Selective Catalysis by Zeolite KZ-1 Synthesis, Characterization and Isomerization of *m*-Xylene," *Appl. Catal.*, **75**, 281-288(1991).
20. Sastre, E., Corma, A., Jajula, F., Figueras, F. and Perez-Pariente, J., "Isomerization of Meta-Xylene over Offertite Catalysts," *J. Catal.*, **126**, 457-464(1990).
21. Adair, B., Chen, C.-Y., Wan, K.-T. and Davis, M. E., "Reactions of Meta-Xylene on Zeolites with Intersecting Medium and Large Pores I. Basic Studies," *Micropor. Mater.*, **7**, 261-270(1996).
22. Jones, C. W., Zones, S. I. and Davis, M. E., "Reactions of *m*-Xylene on Zeolites with Intersecting Medium and Large Pores Part 2: Aluminum Population in Structures with CON Topology," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **28**, 471-481(1999).
23. Jones, C. W., Zones, S. I. and Davis, M. E., "*m*-Xylene Reactions over Zeolites with Unidimensional Pore Systems," *Appl. Catal. A*, **181**, 289-303(1999).
24. Degnan, T. F., "The Implications of the Fundamentals of Shape Selectivity for the Development of Catalysts for the Petroleum and Petrochemical Industries," *J. Catal.*, **216**, 32-46(2003).
25. Wei, J. J., "A Mathematical Theory of Enhanced Para-Xylene Selec-



- tivity in Molecular Sieve Catalysts,” *J. Catal.*, **76**, 433-439(1982).
26. Morin, S., Gnep, N. S. and Guisnet, M., “A Simple Method for Determining the Relative Significance of the Unimolecular and Bimolecular Pathways of Xylene Isomerization over HY Zeolites,” *J. Catal.*, **159**, 296-304(1996).
  27. Guisnet, M., Gnep, N. S. and Morin, S., “Mechanisms of Xylene Isomerization over Acidic Solid Catalysts,” *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35-36**, 47-59(2000).
  28. Chen, N. Y., Kaeding, W. W. and Dwyer, F. G., “Para-Directed Aromatic Reactions over Shape-Selective Molecular Sieve Zeolite Catalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6783-6784(1979).
  29. Hong, S. B., Min, H.-K., Shin, C.-H., Cox, P. A., Warrender, S. J. and Wright, P. A., “Synthesis, Crystal Structure, Characterization, and Catalytic Properties of TNU-9,” *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10870-10885(2007).
  30. Röger, H. P., Möller, K. P. and O’Connor, C. T., “The Transformation of 1,2,4-Trimethylbenzene A Probe Reaction to Monitor External Surface Modifications of HZSM-5,” *Micropor. Mater.*, **8**, 151-157(1997).
  31. Das, J., Bhat, Y. S. and Halgeri, A. B., “Transalkylation and Disproportionation of Toluene and C<sub>9</sub> Aromatics over Zeolite Beta,” *Catal. Lett.*, **23**, 161-168(1994).
  32. Röger, H. P., Möller, K. P. and O’Connor, C. T., “The Reaction Network in the Conversion of 1,2,4-Trimethylbenzene over HZSM-5,” *J. Catal.*, **176**, 68-75(1998).
  33. Park, S.-H., Lee, J.-H. and Rhee, H.-K., “Disproportionation of 1,2,4-Trimethylbenzene over Zeolite NU-87,” *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(2), 198-204(2000).
  34. Čejka, J., Kotrla, J. and Krejčí, A., “Disproportionation of Trimethyl Benzenes over Large Pore Zeolites: Catalytic and Adsorption Study,” *Appl. Catal. A*, **277**, 191-199(2004).
  35. Chao, K.-J. and Leu, L.-J., “Conversion of Toluene and Trimethylbenzene over NaHY Zeolites,” *Zeolites*, **9**, 193-196(1989).
  36. Matsuda, T., Asanuma, M. and Kikuchi, E., “Effect of High-Temperature Treatment on the Activity of Montmorillonite Pillared by Alumina in the Conversion of 1,2,4-Trimethylbenzene,” *Appl. Catal.*, **38**, 289-299(1988).
  37. Wang, I., Tsai, T.-S. and Huang, S.-T., “Disproportionation of Toluene and of Trimethylbenzene and Their Transalkylation over Zeolite Beta,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2005-2012(1990).
  38. Cartraoul, P., Cointot, A., Gnep, N. S., Guisnet, M., Joly, G. and Tejada, J., “m-Xylene and 1,2,4-Trimethylbenzene Transformation on Mordenites. Influence of the Exchange by Various Cations,” *Appl. Catal.*, **21**, 85-96(1986).
  39. Čejka, J. and Wichterlová, B., “Acid-Catalyzed Synthesis of Mono- and Dialkyl Benzenes over Zeolites: Active Sites, Zeolite topology, and Reaction Mechanisms,” *Catal. Rev.* **44**(3), 375-421(2002).
  40. Dumitriu, E., Hulea, V., Kaliaguine, S. and Huang, M. M., “Transalkylation of the Alkylaromatic Hydrocarbons in the Presence of Ultrastable Y Zeolites Transalkylation of Toluene with Trimethylbenzenes,” *Appl. Catal. A*, **135**, 57-81(1996).
  41. Krejčí, A., Al-Khattaf, S., Ali, M. A., Bejblová, M. and Čejka, J., “Transalkylation of Toluene with Trimethylbenzenes over Large-Pore Zeolites,” *Appl. Catal. A*, **377**, 99-106(2010).
  42. Lee, Y.-K., Park, S.-H. and Rhee, H.-K., “Transalkylation of Toluene and 1,2,4-Trimethylbenzene over Large Pore Zeolites,” *Catal. Today*, **44**, 223-233(1998).
  43. Halgeri, A. B. and Prasada Rao, T. S. R., “Transalkylation of Toluene with Trimethyl Benzenes over Nickel Supported Type L-Zeolite Catalyst,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **24**, 667-673(1985).
  44. Hulea, V., Bilba, B., Lupascu, M., Dumitriu, E., Nibou, D., Lebailli, S. and Kessler, H., “Study of the Transalkylation of Aromatic Hydrocarbons over SAPO-5 Catalysts,” *Micropor. Mater.*, **8**, 201-206(1997).
  45. Dumitriu, E., Guimon, C., Hulea, V., Lutic, D. and Fecete, I., “Transalkylation of Toluene with Trimethylbenzenes Catalyzed by Various AFI Catalysts,” *Appl. Catal. A*, **237**, 211-221(2002).
  46. Fernandes, L. D., Monteiro, J. L. F., Sousa-Aguiar, E. F., Martinez, A. and Corma, A., “Ethylbenzene Hydroisomerization over Bifunctional Zeolite Based Catalysts: The Influence of Framework and Extraframework Composition and Zeolite Structure,” *J. Catal.*, **177**, 363-377(1998).
  47. Moreau, F., Bernard, S., Gnep, N. S., Lacombe, S., Merlen, E. and Guisnet, M., “Ethylbenzene Isomerization on Bifunctional Platinum Alumina-Mordenite Catalysts,” *J. Catal.*, **202**, 402-412(2001).
  48. Moreau, F., Moreau, P., Gnep, N. S., Magnoux, P., Lacombe, S. and Guisnet, M., “Ethylbenzene Isomerization over Bifunctional Platinum Alumina-EUO Catalysts: Location of the Active Sites,” *Micropor. Mesopor. Mater.*, **90**, 327-338(2006).
  49. Robschlagel, K.-H. and Christoffel, E. G., “Reaction Mechanism of Ethylbenzene Isomerization,” *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **18**(4), 347-352(1979).
  50. Arsenova, N., Haag, W. O. and Karge, H. G., “Kinetics Study of Ethylbenzene Disproportionation as a Test Reaction for Acidic Microporous Catalysts,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 441-448(1995).
  51. Weiß, U., Weihe, M., Hunger, M., Karge, H. G. and Weitkamp, J., “The Induction Period in Ethylbenzene Disproportionation over Large Pore Zeolites,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 973-980(1997).
  52. Arsenova-Härtel, N., Bludau, H., Haag, W. O. and Karge, H. G., “Influence of the Zeolite Pore Structure on the Kinetics of the Disproportionation of Ethylbenzene,” *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35-36**, 113-119(2000).
  53. Huang, J., Jiang, Y., Marthala, V. R. R., Bressel, A., Frey, J. and Hunger, M., “Effect of Pore Size and Acidity on the Coke Formation during Ethylbenzene Conversion on Zeolite Catalysts,” *J. Catal.*, **263**, 277-283(2009).
  54. De Vos, D. E., Ernst, S., Perego, C., O’Connor, C. T. and Stöcker, M., “Standard Reaction of the International Zeolite Association for Acidity Characterization: Ethylbenzene Disproportionation over LaNaY,” *Micropor. Mesopor. Mater.*, **56**, 185-192(2002).
  55. Streitwieser, A. and Reif, L., “Mechanism of Transalkylation of Ethylbenzene,” *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5003-5005(1960).
  56. Amelse, J. A., “A Shape Selective Shift in the Mechanism of Transethylation and Its Effect on the Ability to Hydroethylate Ethylbenzene,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **38**, 165-176(1988).
  57. Kim, B. H., Lee, J. G., Yim, T., Kim, H.-J., Lee, H. Y. and Kim, Y. G., “Highly Efficient Two-Step Selective Synthesis of 2,6-Dimethylnaphthalene,” *Tetrahedron Lett.*, **47**, 7727-7730(2006).
  58. Millini, R., Frigerio, F., Bellussi, G., Pazzuconi, G., Perego, C., Pollesel, P. and Romano, U., “A Priori Selection of Shape-selective Zeolite Catalysts for the Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene,” *J. Catal.*, **217**, 298-309(2003).