

톨루엔과 C₉ 방향족 화합물의 트랜스알킬화반응에 관한 연구

박 세 호(화), 이 정 규(정), 이 현 구(정)

서울대학교 화학공학과

A study on the transalkylation of toluene and C₉ aromatics

Se-Ho Park, Jeong-Kyu Lee, and Hyun-Ku Rhee

Dept. of Chemical Engineering., Seoul National University

서론

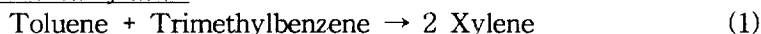
벤젠과 자일렌은 합성섬유, 여러가지 플라스틱 및 resins 등의 생산공정에서 매우 중요한 원료물질로 사용되고 있다. 이들의 주된 상업적인 공급원은 (i) 나프타 개질, (ii) 열분해 가솔린 등인데 이러한 공정에서는 자일렌 뿐만아니라 상당량의 C₇ 및 C₉ 방향족 화합물이 생성된다. 따라서 저 부가가치의 C₇ 및 C₉ 방향족 화합물을 자일렌으로 전환시키고자 하는 연구는 상업적으로 큰 의의가 있다.

ZSM-5 촉매를 사용하여 Mobil사에서 개발한 톨루엔 불균등화반응(disproportionation)에 의하여 톨루엔은 효과적으로 벤젠과 자일렌으로 전환될 수 있으며, 또한 톨루엔에 C₉ 방향족 화합물을 첨가함으로써 트랜스알킬화반응(transalkylation)을 유도하여 자일렌을 얻을 수 있다[1,2,3].

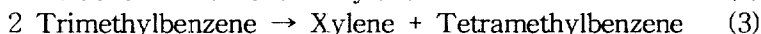
C₉ 방향족 화합물의 대부분은 세가지의 trimethylbenzene(TMB) 이성질체인데, 이 중에서 1,2,4-TMB가 65% 정도를 차지하고 있다. 따라서 본 연구는 반응물로 톨루엔과 1,2,4-trimethylbenzene을 사용하였다.

실험과정에서 자일렌이 생성되는 주요반응들은 다음과 같다[3].

Transalkylation



Disproportionation



실험

(1) 촉매의 제조

본 연구에서는 H-form의 제올라이트 beta (PQ, Corp., SiO₂/Al₂O₃=25, 75)와 mordenite (PQ, Corp., SiO₂/Al₂O₃=45)를 사용하였다. 금속담지촉매는 초기함침법으로 제조하였으며, 백금원으로는 Pt(NH₃)₄Cl₂ (Aldrich, 순도 98%)를 사용하였고, 그 외의 금속들(Ni, Bi, Sb 등)은 nitrate나 chloride form을 사용하여 함침하였다.

금속담지촉매는 제조 후 450°C에서 4시간 소성하였고, 반응실험전에 반응기내에서 *in-situ*로 400°C에서 1시간동안 환원처리하였다.

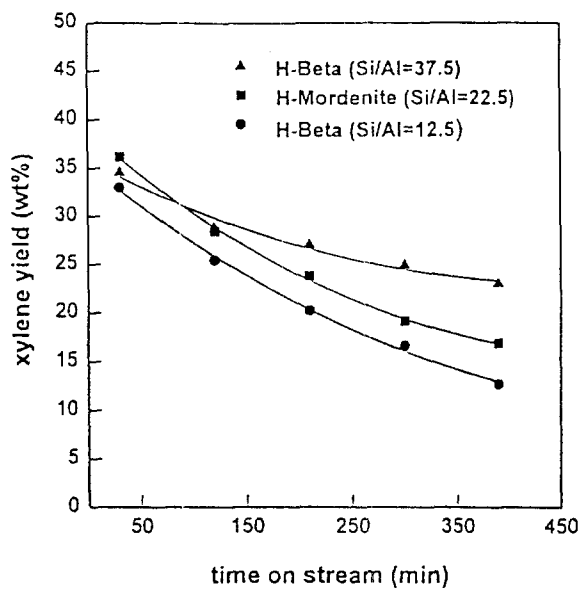


Fig. 1. Xylene yield as a function of the reaction time over H-beta and H-mordenite, respectively.

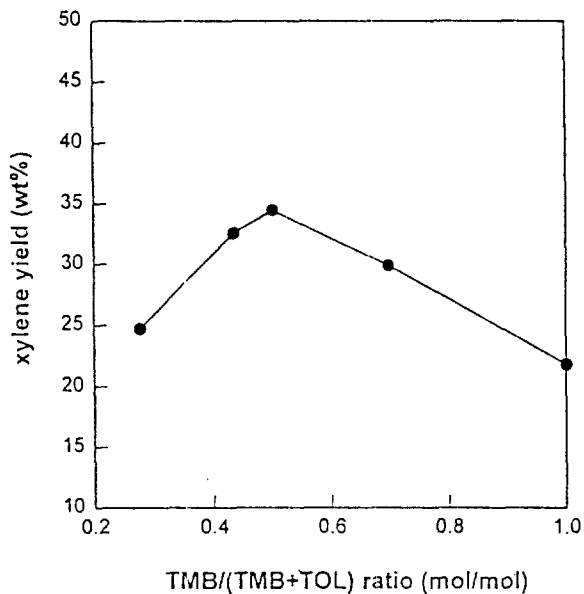


Fig. 2. Xylene yield as a function of the 1,2,4-TMB/(1,2,4-TMB+toluene) molar ratio over H-beta (Si/Al=37.5).

Table 1. Product distribution from transalkylation of toluene and 1,2,4-trimethylbenzene over modified catalysts

	H-beta	Pt 0.5 wt%	Ni 1.0 wt%	Bi 1.0 wt%
<u>product distribution, wt%</u>				
C ₅ ⁻	0.1	0.3	4.9	0.1
benzene	0.6	0.8	5.9	0.6
toluene	33.3	33.2	31.4	32.5
p-xylene	6.2	6.7	5.2	6.3
m-xylene	12.9	14.9	11.8	13.5
o-xylene	5.8	6.5	5.5	6.0
1,3,5-TMB	9.3	8.4	7.9	9.2
1,2,4-TMB	23.8	21.4	20.4	23.5
1,2,3-TMB	3.3	3.3	3.1	3.6
TEMB's	4.7	4.5	3.9	4.7
<u>conversions, wt%</u>				
toluene conversion	23.4	23.4	27.6	25.1
xylene yield	24.9	28.1	22.5	25.8
TMB conversion	58.0	62.1	64.0	58.5

Pt를 함침시킨 경우에 자일렌의 수율이 가장 높게 나타났다. Ni을 함침시킨 경우에는 톨루엔과 1,2,4-TMB의 전환율은 크게 증가하였으나 자일렌의 수율은 함침하지 않은 경우에 비해 오히려 낮게 나타났다. Ni을 함침한 경우에 C₅⁻와 벤젠의 생성량이 크게 증가한 것으로 보아 톨루엔과 TMB 및 생성된 자일렌의 탈알킬화반응(dealkylation)이 상당히 진행되는 것으로 이해된다. 양쪽성 원소인 Bi를 함침시킨 결과는 함침시키지 않은 촉매와 비교해서 뚜렷한 차이를 보이지 않고 있다. 전체적으로 Pt, Ni 등의 전이금속이 도입되더라도 여전히 촉매의 비활성화 정도가 심한 것으로 나타났다. 이들 전이금속외에 전이금속이 담지된 촉매상에 양쪽성 원소인 Sb, 비금속 원소인 As, Te, Se 등의 첨가의 효과를 분석하였다.

감 사

본 연구는 서울대학교 발전기금의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. E.D. Oliver and T. Inoue, *Aromatics BTX SRI Handbook*, No. 30A(1970).
2. I. Wang, T.C. Tsai, and S.T. Huang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2005(1990).
3. D. Jagannath, S.B. Yajnavalkya, and B.H. Anand, *Catalysis Letters*, **23**, 161(1994).

3. 결과 및 고찰

3-1. 펄스 반응실험

이산화탄소에 의한 프로판의 개질반응에 대한 담체의 반응성을 조사하기 위하여 프로판만 사용한 펄스와 프로판과 CO₂의 1:1 혼합물을 사용한 펄스를 번갈아 통과시켜 펄스 반응기에서 실험을 수행하였다.

γ -Al₂O₃에 대한 6번의 펄스 주입 실험결과를 Fig. 1에 나타내었다. 프로판 펄스에서 많은 양의 수소가 발생함을 알 수 있고, (C₃H₈+CO₂) 펄스에서는 수소 발생이 아주 적게 나타났다. 따라서 γ -Al₂O₃에서는 상대적으로 프로판의 크래킹 반응이 활발하게 진행된다고 판단된다. 그리고 (C₃H₈+CO₂) 펄스와 프로판만 존재하는 두 펄스에서의 CO 양의 차가 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 담체로서는 γ -Al₂O₃ 외에도 SiO₂, TiO₂, ZrO₂, MgO 등에 대한 실험을 실시한 결과 γ -Al₂O₃가 가장 좋은 것으로 나타났다.

여러가지 금속산화물 촉매에 대한 반응실험결과를 Table 1에 나타내었는데 Ga₂O₃와 NiO가 본 반응에 비교적 좋은 활성을 보임을 알 수 있었다.

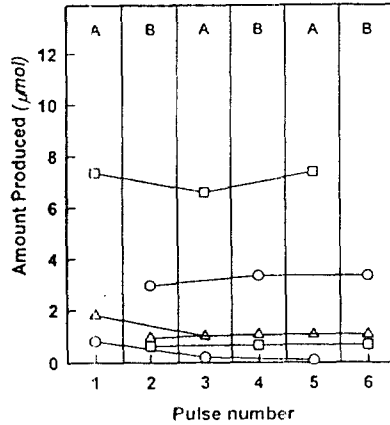


Fig. 1. Pulse reaction of CO₂+C₃H₈ and C₃H₈ on γ -Al₂O₃ catalyst.

A : (C₃H₈)pulse, B : (CO₂+C₃H₈)pulse

Symbols : CO (O), CH₄ (Δ), H₂ (□)

Table 1. Results of support screening for (CO₂+C₃H₈) reaction at 873 K.

Catalyst (Support)	Amount of product (μmol) for CO ₂ +C ₃ H ₈ Reaction				Amount of product (μmol) for C ₃ H ₈ Reaction			
	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂
γ -Al ₂ O ₃	3.2	22.8	1.0	0.7	0.4	0	1.3	7.1
SiO ₂	1.1	27.7	1.3	0.9	0.3	0	1.4	1.5
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0.5	21.3	1.3	0.9	0.2	0	1.4	1.0
MgO	2.3	39.2	2.3	0.8	0.6	0	2.6	1.6
TiO ₂	2.5	26.7	1.1	1.2	2.9	3.0	1.1	1.5
ZrO ₂	4.4	20.7	1.1	2.2	2.0	0	1.0	2.9

Catalyst weight : 0.5g

Pulse size of CO₂ and C₃H₈ : 24.2 μmol each

* Anatase-type