

Ti-ZSM-5 촉매상에서 Toluene의 알킬화 반응

반한승, 고용식, 안화승
인하대학교 공과대학 화학공학과

Alkylation of Toluene with Ethanol over Ti-ZSM-5 catalyst

Han Seung Pan, Yong Sig Ko, and Wha Seung Ahn
Department of Chemical Engineering, Inha University

1. 서론

최근에 ZSM-5 촉매상에서 toluene과 methanol을 반응시켜 p-xylene을 얻는 공정이 산업적으로 큰 관심을 끌어들였다. Toluene과 ethanol을 알킬화 반응시켜 얻은 p-ethyltoluene(PET)은 탈수소화 공정을 거쳐 p-methylstyrene로 전환되며, 이 물질은 styrene에 비해 여러가지 유리한 물성적 장점을 가지고 있다. 기존의 공정에서는 AlCl₃-HCl 촉매를 사용하였는데 이 촉매는 열역학적 평형치 (p:m:o=34:55:11)에 준하는 생성물 분포를 나타내어, 이성질체의 분리에 많은 비용이 들며 공정상 유독한 물질들이 다량 배출되는 단점을 가지고 있다. 최근에는 shape selectivity 효과를 기대할 수 있는 분자체 촉매를 중심으로 한 연구가 널리 수행되고 있다. Toluene의 알킬화 반응은 large pore zeolites인 X, Y, mordenite 촉매상에서도 가능하나 낮은 선택성과 빠른 활성저하 등으로 인한 단점을 가지고 있어, medium pore zeolite이며 MFI구조를 가지고 있는 ZSM-5 촉매를 중심으로 연구가 수행되어 왔다. ZSM-5 촉매상에서 toluene의 알킬화 반응은 MFI 구조의 특이한 세공구조와 세공 내에서의 이성화반응으로 인하여 초기 생성물로 para-isomer가 주로 생성된다. 그러나 형상 선택적 작용이 없는 촉매 표면에서의 이성화 반응으로 인하여 meta, ortho-isomer가 생성되어 PET의 선택도가 떨어지게 되고 촉매의 강산점에서는 toluene의 불균등화반응, 탈알킬화반응 등의 부반응이 일어나게 되므로, 촉매 변형을 통해 ET과 PET의 수율을 증가시킬 수 있다. Toluene의 알킬화 반응에서 para-isomer의 선택성을 높이기 위해 촉매 변형을 거치며 제올라이트 촉매상에 B, Mg, P 등을 함침시켜 세공크기를 줄이거나 channel 구조를 변형시켜 MET, OET에 비하여 상대적 확산속도가 빠른 PET의 선택성을 향상시킨다. 또한 강한 산점에서 PET의 이성화반응이 일어나므로 산세기 조절을 통해 PET의 선택도를 증가시킬 수 있다.

본 연구에서는 MFI 구조의 ZSM-5 제올라이트에 Al 또는 Si 대신 Ti를 구조 내에 도입한 촉매를 합성하고 물성조사를 수행하였으며, toluene의 알킬화 반응에 적용하여 Ti 함유 ZSM-5 촉매의 산특성과 반응특성을 살펴 보았다.

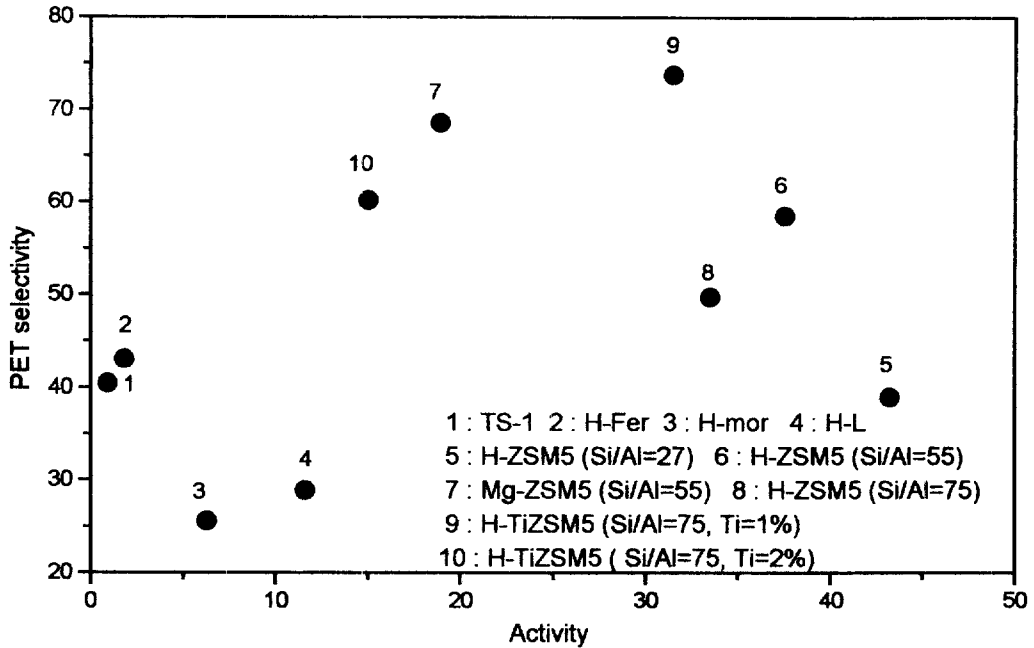


Fig. 1 Activity vs PET selectivity in alkylation of toluene with ethanol over various catalysts

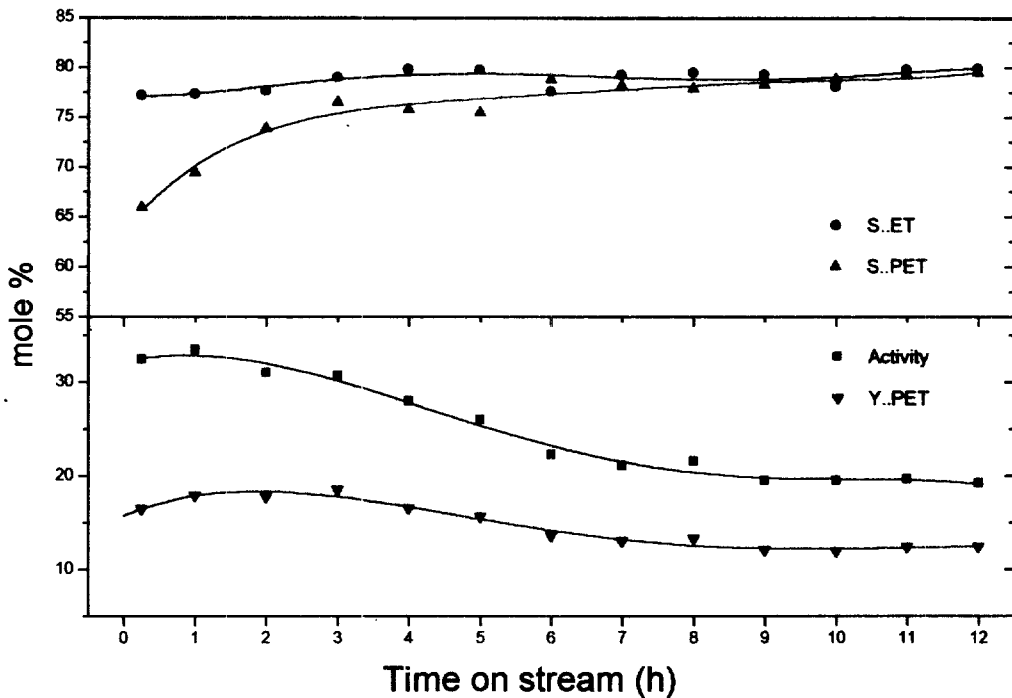


Fig. 2 Effect of time-on-stream on the alkylation of toluene with ethanol over Ti-ZSM-5

참고문헌

1. Warren, W., Kaeding, L., Brewster, Y., and Chin, C.C., *J of Catal.*, 89, 267, (1984)
2. Lonyi, F., Engelhardt, J., and Kallo, D., *Zeolites*, 11, 169, (1991)

3. 결과 및 고찰

3.1. Ti-ZSM-5 촉매의 특성분석

제조한 Ti-ZSM-5 촉매의 X선 회절패턴은 ZSM-5 촉매와 거의 유사한 MFI 구조를 가지는 것으로 확인되었다. Ti-ZSM-5 촉매는 i. r. spectrum의 960cm^{-1} 에서 특성밴드를 나타내었는데 이로부터 Ti^{+4} 이온이 Tetrahedral framework에 도입 되었음을 알 수 있었다. TPDA를 수행하여 합성한 Ti 함유 촉매(Si/Al=75, Si/Ti=50,100)와 순수한 ZSM-5(Si/Al=27,55) 촉매의 산점특성을 살펴보았는데, Ti의 도입으로 인해 강산점이 소멸되었으며 중간산점의 peak도 낮은 온도쪽으로 이동한 것으로 보아 Ti을 도입함으로써 촉매의 산세기를 약화시킬 수 있음을 알 수 있었으며, Al을 함유하고 있지 않은 순수한 TS-1 촉매는 산특성을 나타내지 않았다.

3.2 Activity vs p-selectivity

동일한 반응조건(350°C WHSV=10gf/gcat, TOS=2h)에서 여러가지 촉매에 대한 반응활성과 para 선택도를 Fig. 1에 나타내었다. 산점이 거의 없는 TS-1 촉매는 알킬화 반응에서 거의 활성을 나타내지 않았으며 약한 산세기에 비해 비교적 낮은 형상선택성을 나타내었는데 이는 TS-1 촉매의 결정크기가 매우 작기 때문에 상대적인 표면적의 증가로 인해 알킬화 반응 보다 이성화 반응이 우월하기 때문인 것으로 생각된다. Ferrierite 촉매도 TS-1 촉매와 같이 낮은 활성을 나타냈는데 이는 ferrierite의 세공크기가 매우 작아 반응물인 toluene 조차도 세공 내로 확산되지 못하기 때문인 것으로 판단되며 알킬화 반응의 활성점이 세공 내부에 있음을 알 수 있다. Large pore 제올라이트인 mordenite나 L 제올라이트는 pore 구조가 1차원인 직선 channel 구조를 가지고 있어 반응 초기에는 비교적 강한 활성을 나타내었으나 빠른 활성저하로 인하여 2시간 반응후에는 낮은 활성을 나타내었고 MFI구조를 가지는 촉매들에 비하여 낮은 형상선택성을 나타내었다. ZSM-5(Si/Al=23) 촉매의 활성은 이론전환율에 근접하는 높은 활성을 나타내었으며 다른 MFI 구조의 촉매들도 비교적 높은 활성을 나타내었다. ZSM-5 구조 내에 티타늄이 도입된 촉매는 동일한 Al 함량을 가지고 있는 순수한 ZSM-5(Si/Al=75) 촉매에 비해 매우 높은 para 선택성을 나타내었으며 비교적 높은 활성을 유지하였다. 이는 Ti의 도입으로 촉매의 산세기를 변화시켜 강한 산점에서 유발되는 para-isomer의 이성화 반응을 억제시키기 때문인 것으로 생각된다.

3.3 Time on stream의 영향

Ti-ZSM-5 (Si/Al=75, Si/Ti=100) 촉매를 사용하여 반응시간에 따른 반응 활성과 ET 및 PET의 선택도와 PET의 수율을 Fig. 2에 나타내었다. 반응활성은 반응초기에 일정하게 유지되다가 다소 완만하게 감소되었으며 그 후 일정한 활성을 유지하였다. ET의 선택도는 일정하게 유지되었으며, PET의 선택도는 65%-79%까지 꾸준히 증가하였는데 이는 coke가 촉매에 누적되면서 산세기를 약화시키고 para-isomer에 대한 선택적 확산효과를 증대시키기 때문이다. Ti-ZSM-5 촉매상에서는 poly alkylated aromatics의 생성으로 인한 세공막힘 현상은 관찰되지 않았으며 비교적 짧은 접촉시간에 비하여 일정한 활성을 유지하였다.

결과 및 고찰

등은 질소 흡-탈착 (BET)에 의해 얻어진 KL제올라이트의 물리적인 값을 표 1에 나타내었다. 모든 측정치에 대해 KL-H 시료가 KL-C 보다 크며, 특히 외부표면적에 대해서는 3배 정도인데 이는 KL-H 시료가 그 결정의 표면에 매우 많은 주름을 가지고 있음을 의미한다.

그림 1의 SEM 사진은 KL-C 시료는 그 결정도가 매우 좋은 반면 주로 그 결정의 크기가 1.3 및 0.6 μm 인 2종류로 구성되어 있음을 보여준다. 이에 비하여 KL-H 시료는 매우 큰 결정으로 성장되었으나 일정한 크기를 보이지 않고 매우 거친 표면을 갖고 있음을 알 수 있다.

그림 2에 XRD 결과를 보였는데, 2종류의 시료 모두 참고문헌[5]과 큰 차이를 보이지 않고 있었다. 그러나 2시료를 서로 비교해 볼 때, KL-H의 경우 KL-C 보다 XRD 기준선이 높고 피크의 세기가 전체적으로 낮은 것으로 나타난 것은 KL-C 시료의 결정성이 더 크기 때문이다.

그림 3에 KL-C 시료에 대해 OMTS를 혼합한 전, 후에 580 Torr, 실온에서 얻은 핵자기 공명 분광을 행한 결과를 보였다. OMTS를 혼합한 후에 보다 높은 자기영역의 피크가 사라진 반면, 190 ppm에서 액체 OMTS에 용해된 크세논 기체의 피크가 생성되었다.

그림 4에는 2종류의 KL 시료에 대해 실온의 Xe-129 핵자기 공명분광시 화학적 이동값을 크세논의 압력에 따라 그림으로 나타내었다. 모든 시료가 크세논의 압력이 증가함에 따라 그 화학적 이동값이 증가하고 있었으며, KL-H 시료의 경우 하나의 피크만을 보이고 있으나 KL-C 시료의 경우 2개의 피크가 거의 모든 실험구간에서 관찰된다. 이러한 2개의 피크는 크세논의 압력이 증가함에 따라 그 간격도 커지고 있었다. 또, 크세논의 압력이 큰 영역에서는 KL-C 시료의 높은 쪽 피크가 KL-H의 피크와 거의 같은 값을 보이고 있음을 알 수 있다.

잘 제조된 제올라이트 L의 구조는 5개의 six-member 및 6개의 four-member 고리로 구성된 hexagonal symmetry 형태를 가지며 따라서 단일방향의 구멍구조를 보이며, 이 구멍의 입구는 twelve-member의 산소고리로 그 직경은 7.1Å이다. 이러한 구조를 크세논-129 핵자기 공명 분광법으로 관찰할 경우 KL-H 시료처럼 단지 하나의 피크만을 나타낸다[6]. 그러나 이러한 일반적인 경향과는 다르게 KL-C 시료의 경우 2개의 피크를 보인 것은 다음과 같은 경우를 생각해 볼 수 있다.

- 1) 제올라이트의 결정이 제올라이트 Rho나 Ferrierite 처럼 2개의 서로 다른 크기의 세공을 가지는 경우[6]
- 2) 사용된 시료가 서로 다른 2종류의 제올라이트의 혼합일 경우[3]
- 3) 불순물, 수분 또는 다른 양이온이 세공안에 존재할 경우[7]

이러한 3가지의 경우중 첫번째는 그림 2의 XRD 패턴을 감안하면 제외될 수 있으며, 세번째 역시 시료의 전처리 과정에서 충분히 배제될 수 있다. 상업적으로 제조되는 제올라이트의 경우 많은 양의 배치를 한꺼번에 제조하므로 제조시간 및 용기에서의 위치에 따라 그 결정크기가 서로 상이한 제품으로 만들어질 수 있으며, 이러한 가정은 그림 1의 SEM 사진에서 나타난 극단적인 2종류의 크기만을 보이는 것과도 관련이 있는 것으로 보인다.

대략 8Å크기의 OMTS로 결정간의 확산을 차단한 후 KL-C 시료의 고 자기영역의 피크가 사라진 반면, 저 자기영역의 피크는 변화가 없음을 발견할 수 있는데 이러한 상태는 OMTS혼합 후 3일 이상이 경과하여도 같은 결과를 얻을 수