HWAHAK KONGHAK Vol. 25, No. 6, December 1987, pp. 601-606
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

톨루엔의 메탄올에 의한 側鎖알킬화반응에 미치는 메탄올분해반응의 영향

문세기·김형진·서교택·백승우

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1987년 5월 14일 접수, 1987년 8월 6일 채택)

Influence of Methanol-Decomposition in the Side-Chain Alkylation of Toluene with Methanol

S.K. Moon, H.J. Kim, K.T. Seo and S.W. Paek

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul 133, Korea
(Received 14 May 1987; accepted 6 August 1987)

요 약

톨루엔의 메탄올에 의한 측쇄알킬화반응에 미치는 메탄올분해반응의 영향을 검토하기 위하여, 붕소가 첨가된 또는 첨가되지 않은 알칼리금속으로 이온교환된 제올라이트 X 촉매에서 메탄올분해반응을 수행하였다. 톨루엔의 측쇄알킬화반응에서 true alkylating agent로 작용하는 것으로 알려진 포름알데히드의 수율은 교환된 알칼리 양이온의 이온반경이 증가함에 따라 감소하였으나, 붕소의 첨가에 의해서는 거의 변화가 없었다. 붕소는 생성된 포름알데히드가 일산화탄소로 더 분해되는 과정을 억제하는 역할을 하는 것으로 추측된다. 결론적으로, 알칼리 양이온 교환 제올라이트 X에서의 스타이렌 수율증대는 메탄올분해반응성보다는 톨루엔의 흡착상태에 더 깊은 관련이 있을 것으로 사려된다.

Abstract—In order to investigate the role of methanol-decomposition in the side-chain alkylation of toluene with methanol, methanol-decomposition was carried out on alkali-ion exchanged zeolites X with or without boron. Yield of formaldehyde which has been known as a true alkylating reagent in the side-chain alkylation was decreased with increase of radius of cation exchanged, but seemed to be independent on the presence of boron. It was characteristic that boron led to suppress the further decomposition of formaldehyde to carbon monoxide. According to these results, it was suggested that the increase of styrene-yield on the alkali-ion exchanged zeolites X was mainly influenced by the adsorption configuration of toluene rather than the yield of formaldehyde.

1. 序 論

工業的 効用價値가 큰 單量體인 스타이렌(styrene)은 보편적으로 에틸벤젠의 脫水素工程에 의해 생산되어 왔으나, 최근에는 이러한 공정을 거치지 않고, 값이 저렴하고 대량 생산되고 있는 톨루엔과 메탄올을 이용하여 직접 생산할 수 있는 공정에 관심을 갖게 되었다. 이와같은 톨루엔의 메탄올에 의한 側鎖알킬화반응(side-chain alkylation)은 종래의 공정보다 경제적으로 매우 유리하므로 이에 대한 많은 硏究가 이루어져 오고 있다[1-7]. 이에 대한 연구들에 따르면 톨루엔의 측쇄알킬화반응은 메탄올分解反應(decomposition of

methanol)의 産物인 포름알데히드(FA)가 true-alkylating reagent로 작용하고[1, 8], 톨루엔의 벤젠고리와 측쇄는 각각 觸媒의 酸點과 鹽基點에 吸着 또는 活性化되어야 한다는 이른바 '酸點과 鹽基點의 cooperative action'이 매우 중요한 인자인 것으로 추측 제안되고 있다[4, 6]. 그러나 이러한 提案에 대한 실험적 증거는 아직 불충분한 실정이다. 특히, 대다수의 연구가 톨루엔의 흡착 및 활성화에 미치는 인자추적에 집중되어 있어, 측쇄알킬화반응에서의 메탄올분해반응의 역할에 관한 연구는 등한시 되어온 감이 없지 않다. 전술한 바와 같이, Sidorenko와 Galich가 FA가 true-alkylating reagent로 작용한다는 반응경로를 제안한 후[8], 이를 확인하기 위해 FA를 메탄올대신 starting reagent로 사용했을 때 더 좋은 스타이렌(ST) 수율을 얻었다는 실험결과[1]로 미루어 보아 FA의 역할이 매우 중요하리라 생각된다. 그러므로 본 연구에서는 본 연구실에서 이미 수행된 바 있는 톨루엔의 메탄올에 의한 측쇄알킬화반응에 대한 실험결과[7]를 토대로, 알칼리 양이온(Li^+~Cs^+)이 交換된 제올라이트 X 및 이에 붕소(Boron)가 첨가된 촉매에서 메탄올分解反應의 거동을 조사하여 톨루엔의 측쇄알킬화반응과 메탄올분해반응성간의 연관성을 찾고자 한다.

2. 實 驗

2-1. 觸 媒

원료 제올라이트로는 화우자사이트형 제올라이트 X로서 Union Carbide社 제품인 Linde 13X를 사용하였다. 이를 이용해 1N알칼리금속 해당금속염 또는 하이드록시드용액으로 이온교환시킨 일련의 알칼리금속 이온교환 제올라이트 X(LiX, NaX, KX, RbX 및 CsX)와 이들 촉매의 일부에 붕소를 첨가한 KBX, RbBX, CsBX를 제조하였다. 이상의 이온교환 방법에 대해서는 前報[7]에 상세히 기술하였다.

2-2. 反應實驗

반응실험은 상압하에서 연속식 소형 고정층반응기를 사용하여 수행하였다[7]. 反應物인 메탄올(1급, TEDIA Chem. Co.)은 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 운반기체로 사용한 질소는 제올라이트(5A)트랩에서 건조시켜 사용하였다. 촉매는 20~80 mesh로서 반응관의 중간부위에 위치한 glass filter위에 200 mg 充塡하였으며, 반응에 사용하기 전에 질소기류(20 ml/min.)중에서 500℃로 3시간 동안 처리하였다. 반응기의 流出가스는 on-line GC에 의해 분석하였으며, 分析컬럼으로서는 porapak N과 molecular sieve 5A 컬럼을 병렬 연결하여 사용하였다.

3. 結果 및 考察

이미 언급한 바와 같이, 본 연구는 톨루엔의 側鎖알킬화반응에 미치는 메탄올분해반응의 역할을 규명하려는데 그 목적이 있다. 따라서 측쇄알킬화반응시 true alkylating reagent로 작용하는[1, 8] 메탄올 分解生成物인 FA의 最大 選擇度를 나타내는 反應溫度 및 接觸時間(contact time)을 알아보기 위하여 반응온도는 360~480℃, 접촉시간은 10~60 g-cat·hr/ mol의 범위에서 변화시켰다. 실험결과의 한 예로, KX(이온교환율 90%)에 대한 반응온도와 접촉시간의 영향을 나타내면 각각 Fig. 1, 2와 같다. 반응온도의 증가에 따라 예상대로 메탄올轉化率은 급격히 증가하였고, 특이하게도 생성물중의 일산화탄소(CO) 선택도가 매우 커지는 반면에 FA의 선택도는 약 420℃ 부근에서 최대

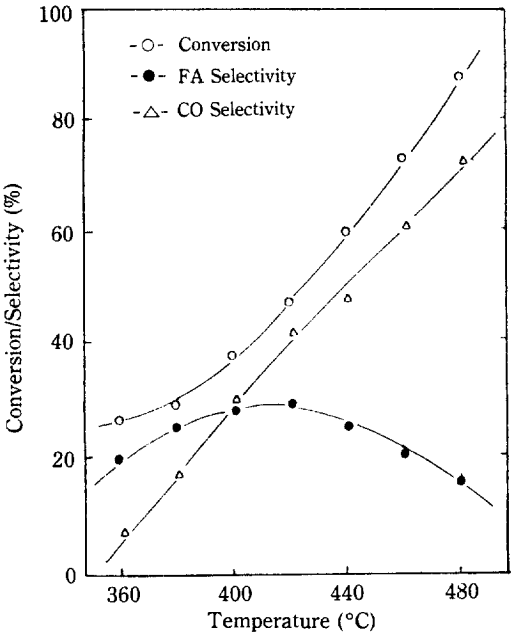

Fig. 1. Effect of reaction temperature on methanol conversion and selectivity of formaldehyde (FA) and carbon monoxide (CO) over KX zeolite: contact time=20g-cat·hr/mol.

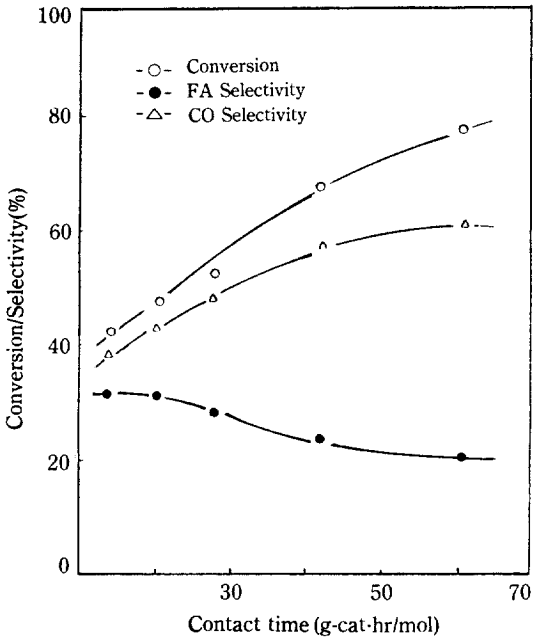

Fig. 2. Effect of contact time on methanol conversion and selectivity of formaldehyde (FA) and carbon monoxide (CO) over KX zeolite; reaction temp. =420°C.

를 나타내었다가 그 이후에서 감소하였다(Fig. 1). 이러한 生成物分布는 반응온도의 증가에 따라 생성된 FA가 더 분해되어 CO로 轉換되는데[8] 기인하는 것으로 볼 수 있다. 또한 접촉시간에 따라서도 전화율과 CO 선택도는 완만한 증가를 보이지만, 위와 유사한 경향을 나타내고 있으며 FA선택도는 약 20g-cat·hr/ mol 이후에서는 약간씩 감소하는 경향을 나타내고 있다 (Fig. 2). 이와같은 반응온도와 접촉시간에 의한 영향은 거의 모든 촉매에서 동일하게 나타났으므로, 이후의 반응은 반응온도 420℃, 접촉시간 20g-cat·hr/ mol로 고정시켜 수행하였다.

알칼리 양이온이 교환된 일련의 제올라이트 X(Li$^+$ ~ CsX)상에서 메탄올분해반응의 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 교환된 양이온의 종류에 따라 전반적으로 전화율의 변화는 그리 심하지 않으나, 生成物分布는 많은 변화를 보이고 있다. LiX와 NaX에서는 Dimethyl ether(DME)가 가장 많이 생성되었으나 FA와 메탄도 다량 생성되었다. 또한 특이한 것은 CO가 생성되지 않았다는 점이다. 한편, KX, RbX 및 CsX와 같이 양이온 반경이 비교적 큰 이온이 교환된 촉매에서는 DME와 메탄이 거의 나타나지 않은 반면에 CO의 급격한 증가를 보였다. FA는 KX에서 예외적으로 약간 증가를 보였지만 Rb- 및 Cs X에서는 큰 폭으로 감소하였다. 양이온반경의 측면에서 보면, 이온반경의 증가에 따라 전반적으로 FA는 감소하였고 CO는 큰 폭으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 알칼리 양이온의 交換에 의한 촉매의 酸度 및 鹽基度變化에 기인하는 것으로 사려된다. 이는 제올라이트에 교환된 알칼리금속의 이온반경이 커짐에 따라 산도가 급격히 감소한다는 IR연구[9-11]와 2-propanol 分解反應時 Li- 및 NaX에서는 酸觸媒反應인 脫水反應(dehydration)이 주로 일어나며 K-, Rb- 및 CsX에서는 촉매의 酸 및 鹽基點에 의한 'concerted mechanism'으로 반응이 진행되는 脫水素反應(dehydrogenation)이 선택적으로 진행된다는 결과[12~14]에 의해 뒷받침되는 것이다. 부언하면, LiX 및 NaX와 같은 산성촉매에서는 메탄올의 탈수반응이 선택적으로 진행되어 DME가 생성되고 이 DME가 더 분해되어 FA와 메탄이 생성되는 반면에, K-, Rb- 및 CsX에서는 양이온 반경이 커질수록 酸度가 감소하는 대신 鹽基度가 증가하여 메탄올의 탈수소로 FA가 생성된 후, 촉매의 增進된 염기도에 의해 혹은 기존의 산점과 증진된 염기도의 조합으로 더 분해되어 CO의 생성이 촉진되는 것으로 생각된다.

Table 1. Activities of alkali-cation exchanged zeolite X on methanol-decomposition*.

Catalysts	Conversion (%)	Product yield (%)				
		FA	CO	DME	Methane	Unknowns
LiX	58	14	0	21	7	16
NaX	42	10	0	15	5	12
KX	48	15	20	—**	0	13
RbX	52	7	34	—	0	11
CsX	57	4	42	—	0	11

*data at time-on-stream of 4 hour, reaction temp. =420°C, contact time = g-cat·hr/mol.
**nearly zero

알칼리 양이온 교환 제올라이트 X중에서도 특히 측쇄 알킬화반응에 活性을 갖고 있는[7] KX, RbX 및 CsX에서의 메탄올분해반응과 측쇄알킬화반응의 결과를 비교하기 위해 Fig. 3에 메탄올분해반응으로 생성되는 FA와 측쇄알킬화반응시 생성되는 ST의 수율변화[7]를 함께 도시하였다. 전술한 바와 같이, FA의 수율은 K>Rb>Cs 순으로 감소하였고, ST는 K>Cs>Rb의 순서로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이로부터 KX, RbX 및 CsX상에서 메탄올분해반응으로 생성되는 FA의 수율과 측쇄알킬화반응의 ST 수율간에는 일차적인 함수관계는 성립되지 않음을 알 수 있다. 이는 FA생성외의 또 다른 인자가 있음을 말해주는 것이다. 이러한 인자로서는 제올라이트내의 酸 및 鹽基度의 세기 및 적절한 configuration의 영향이 클 것으로 기대된다. 즉, 측쇄알킬화반응에 활성이 없는 LiX 및 NaX[7]에서도 K-, Rb- 및 CsX에서 보아 결코 적지 않은 FA가 생성된 본 실험결과(Table 1)가 그것을 단적으로 보여주는 것이다.

알칼리 양이온 교환 제올라이트에 붕소를 첨가하면 측쇄알킬화반응시 ST의 수율 및 선택도가 크게 향상되는 것으로 알려져 있다[7, 15-17]. 그러므로 첨가된 붕소의 작용을 살펴보기 위하여, 붕소가 첨가된 KBX, RbBX 및 CsBX 경우의 메탄올분해반응결과(FA와 CO)와 측쇄알킬화반응결과(ST)를 붕소가 첨가되지 않은 경우(KX, RbX 및 CsX)와 비교하여 Fig. 4-6에

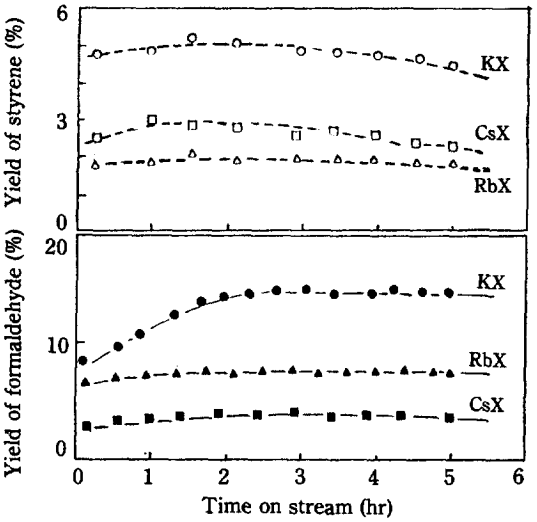

Fig. 3. Yield of styrene (ref. 7) and formaldehyde on alkali ion exchanged zeolites; reaction temp. =420°C, contact time=20 g-cat·hr/mol.

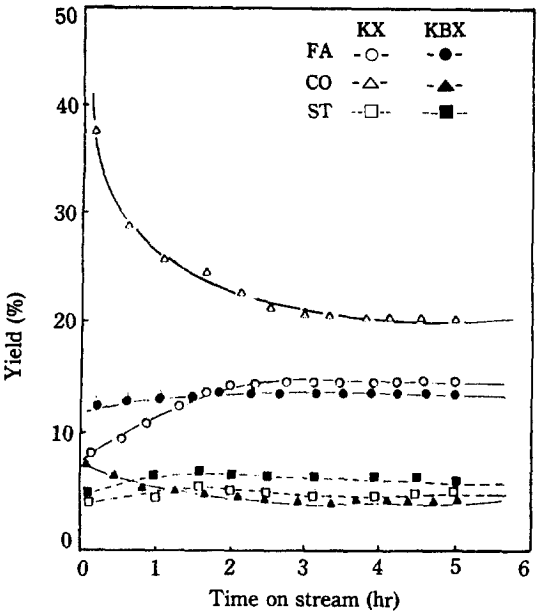

Fig. 4. Effect of boron-addition on the yield of styrene (ref. 7) and that of formaldehyde and carbon monoxide: catalyst, KX and KBX; reaction temp. =420°C, contact time=20 g-cat hr/mol.

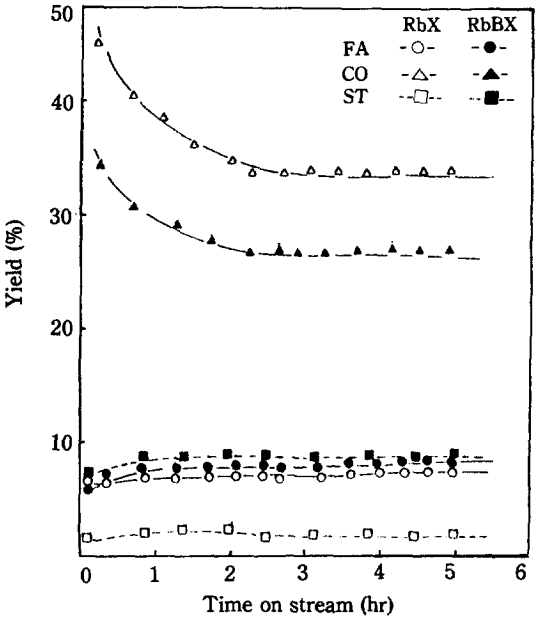

Fig. 5. Effect of boron-addition on the yield of styrene (ref. 7) and that of formaldehyde and carbon monoxide: catalyst, RbX and RbBX; reaction temp.=420°C, contact time=20 g-cat·hr/mol.

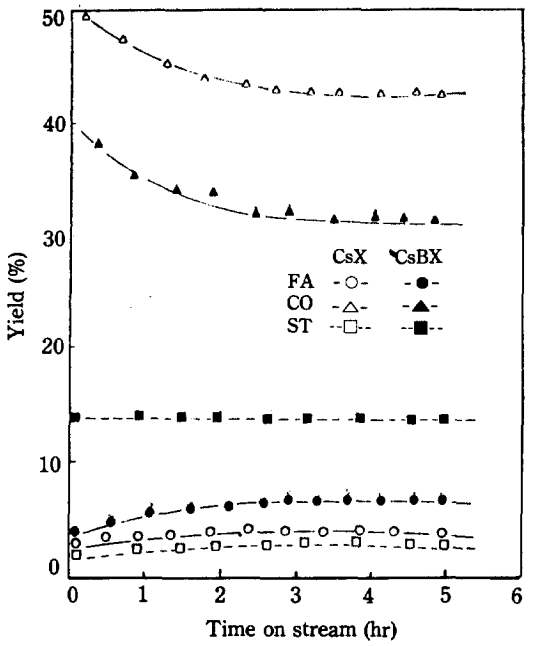

Fig. 6. Effect of boron-addition on the yield of styrene (ref. 7) and that of formaldehyde and carbon monoxide: catalyst, CsX and CsBX; reaction temp. =420°C, contact time=20 g-cat·hr/mol.

각각 나타내었다. FA의 경우 각 촉매에 붕소가 첨가됨에 따라 수율변화가 거의 없었으나, CO는 감소하고 ST는 증가하였다. 이러한 CO 수율의 감소와 ST의 증가폭은 이온반경이 커짐에 따라 매우 커짐을 알 수 있다. 이는 첨가된 붕소가 FA의 further decomposition과정을 억제함은 물론 톨루엔의 적절한 吸着狀態를 제공한다는 추측을 가능케 하는 것이다. 실제로 붕소는 촉매처리시 제올라이트내에서 boric oxide로 전환되어

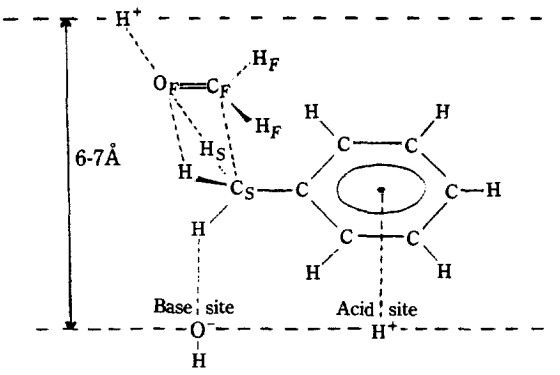

Fig. 7. Configuration of acidic and basic sites on the catalyst in the reaction of toluene and formaldehyde (ref. 4); subscripts 'S' and 'F' refer to 'side chain' and 'formaldehyde,' respectively.

[18] 강한 염기점의 일부를 약화시키므로써 FA의 분해를 억제하여 측쇄알킬화반응에 기여하는 것으로 제안되어 왔다[19]. 그러나 최근에 본 연구실에서 수행된 金의 IR결과[11]에 의하면, 붕소첨가에 의해 酸度가 감소되는 반면에 鹽基度에는 어떠한 영향도 미치지 못하는 것으로 확인된 바 있다. 따라서 FA의 further decomposition을 억제하는 붕소의 역할은, 앞의 제안[19]에서와 같이, 염기성의 약화에 있는 것이 아니라 오히려 촉매 산도의 약화에 기인하는 것으로 수정되어야 할 것으로 사려되며 또한 이러한 산도의 약화가 상대적으로 톨루엔 측쇄의 活性化에 기여하는 것으로 기대된다(Fig. 7 참조). 즉, 붕소는 Itoh 등[4]이 제시한 Fig. 7과 같은 量子化學的 계산에 의한 configuration model에 적합한 configuration을 조성하는 역할

Table 2. Activities for the alkylation of toluene and the methanol-decomposition.

Catalysts	Yield(%)						
	Methanol-decomposition				Toluene-alkylation*		
	FA	CO	DME	Methane	Styrene	Ethylbenzene	Xylene
LiX	14	0	21	7	0	0	12
NaX	10	0	15	5	0	0	5
KX	15	20	—**	0	5	4	—
KBX	14	4	—	0	6	2	—
RbX	7	34	—	0	2	10	—
RbBX	8	27	—	0	9	5	—
CsX	4	42	—	0	3	7	—
CsBX	7	31	—	0	14	6	—

*reference 7
**nearly zero

을 담당하는 것으로 볼 수 있다. 다시 말해서, 酸點은 톨루엔의 벤젠고리를 吸着하고 鹽基點은 톨루엔의 측쇄를 活性化시키는데, 이때 鹽基度가 酸度보다 상대적으로 강하면 벤젠고리보다는 측쇄의 활성화가 촉진되므로, ring alkylation보다는 side-chain alkylation이 選擇的으로 진행될 수 있을 것이다. 이러한 맥락에서 볼 때, LiX 및 NaX에서 측쇄알킬화보다는 ring alkylation이 일어나 Xylene이 주로 생성되었다는 것(Table 2 참조)은 매우 자연스러운 일이다. 앞의 모든 실험결과를 종합하여 도표화하여 보면(Table 2) 앞의 論議가 合理的임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 얻은 結果를 종합하면 다음과 같다.

1. 메탄올분해반응시 포름알데히드는 모든 알칼리금속 교환 제올라이트 X에서 생성되었으나, 디메틸에테르는 NaX 및 LiX, 일산화탄소는 이온반경이 큰 알칼리금속이 교환된 KX, RbX 및 CsX에서 생성되었다.

2. KX, RbX 및 CsX에서는 양이온의 반경이 커질수록 포름알데히드의 수율은 감소하는 반면에 일산화탄소는 증가하였다.

3. 첨가된 붕소는 포름알데히드의 수율에는 거의 변화를 주지 못하였으나, 일산화탄소의 수율을 큰 폭으로 감소시켰다.

4. 이상의 결과로부터 미루어보아, 측쇄알킬화반응의 활성에는 메탄올분해반응성보다는 톨루엔의 吸着狀態가 더 중요한 인자인 것으로 추측된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비에 의하여 이루어진 것입니다. 연구를 지원하여주신 한국과학재단에 심심한 사의를 표합니다.

REFERENCES

1. Yashima, T., Sato, K., Hayasaka, T. and Hara, N.: *J. Catal.*, **26,** 303 (1972).
2. Tanabe, K., Takashi, O. and Hattori, H.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **7**(3), 347 (1977).
3. Sodesawa, T., Kimura, I. and Nozaki, F.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**(8), 2431 (1979).
4. Itoh, H., Miyamoto, A. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **64,** 284 (1980).
5. Itoh, H., Hattori, T., Suzuki, K. and Miyamoto, A.: *J. Catal.*, **72,** 170 (1982).
6. Itoh, H., Hattori, T., Suzuki, K. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **79,** 21 (1983).
7. Moon, S.K., Kang, S.C., Seo, K.T. and Chang, Y.W.: *HWAHAK KONGHAK*, **24,** 9 (1986).
8. Sidorenko, Y.N. and Galich, P.N.: *Ukr. Khim. Zh.*, **36,** 1234 (1970).
9. Hattori, H. and Shiba, T.: *J. Catal.*, **12,** 111 (1968).
10. Ward, J.W.: *J. Catal.*, **14,** 365 (1969).
11. Kim, I.K.: M.S. Thesis, Hanyang Univ., Seoul, Korea (1987).
12. Yashima, T., Suzuki, H. and Hara, N.: *J. Catal.*, **33,** 486 (1974).
13. Jacobs, P.A. and Uytterhoven, J.B.: *J. Catal.*, **50,** 109 (1977).
14. Jacobs, P.A. Tielen, M. and Uytterhoven, J.B.: *J. Catal.*, **50,** 98(1977).
15. Unland, M.L.: U.S. patent, 4, 115, 424 (1978).
16. Freeman, J.J. and Unland, M.L.: *J. Catal.*, **54,** 183 (1978).
17. Sefcik, M.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**(8), 2164 (1979).
18. Cotton, F.A. and Wilkinson, G.: "Advanced Inorganic Chemistry", 2nd ed., Interscience Publishers, New York, NY (1966).
19. Unland, M.L. and Barker, G.E.: "Catalysis of Organic Reactions", Marcel Dekker, New York, NY (1981).