

Cs-Modified Zeolite X촉매상에서의 톨루엔의 측쇄알킬화 반응

박상훈 · 김문혁 · 김형진 · 문세기

한양대학교 화학공학과
(1991년 10월 1일 접수, 1993년 3월 11일 채택)

Side Chain Alkylation of Toluene with Methanol over Cs-Modified Zeolite X Catalysts

Sang Hoon Park, Moon Hyuck Kim, Hyung Jin Kim and Sei Kee Moon

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.
(Received 1 October 1991; accepted 11 March 1993)

요 약

Cs-modified zeolite X촉매상에서 스타이렌을 얻기 위하여 메탄올에 의한 톨루엔의 측쇄알킬화 반응을 행하였다. 세슘 양이온이 교환된 촉매는 Linde 13X(Union Carbide Co.)촉매를 여러 가지 농도의 cesium acetate와 cesium nitrate용액으로 이온 교환하였으며, 붕소(boron)가 첨가된 촉매는 cesium acetate와 cesium nitrate용액에 일정량의 boric acid를 첨가한 용액으로 이온 교환하였다. 반응 생성물로 스타이렌, 에틸벤젠 및 소량의 자일렌 이성체가 생성되며, 이온 교환 용액의 농도가 증가함에 따라 촉매의 산도 및 세기는 감소하고 염기도 및 세기는 조금씩 증가하는 경향을 나타내었다. Boron의 첨가는 촉매의 산도 및 세기를 크게 감소시키는 반면 염기도 및 세기는 약간 증가시키는 경향을 나타내며, boron이 첨가된 촉매상에서의 알킬화 반응시 스타이렌의 수율이 상당히 증가하였다. 따라서 첨가되는 boron은 촉매의 염기특성보다는 산특성에 큰 영향을 미치는 것으로 생각되며, boron의 이러한 산특성 및 염기특성의 조절 효과에 의하여 스타이렌의 생성에 알맞은 분위기가 촉매 내에 제공되어 지는 것으로 생각되었다.

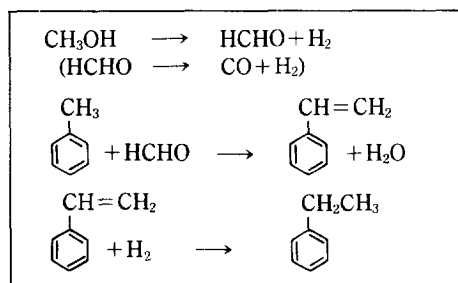
Abstract—Side-chain alkylation of toluene with methanol was studied over cesium-modified zeolite X to produce styrene. Cesium-cation exchanged catalysts were prepared from the parent NaX(commercial Linde 13X) by ion-exchange method with various cesium acetate and nitrate solutions. And boron-added catalysts were modified with boron-added cesium acetate and nitrate solutions. Reaction products were styrene, ethylbenzene and small amount of xylene isomers. And yield and selectivity of styrene were enhanced in proportion to the concentration of the exchanged cesium solution. Acidity and acid strength of a catalyst were decreased, while basicity and base strength of a catalyst were increased slightly as the concentration of ion-exchange solutions was higher. Boron-addition resulted in great increment of styrene yield and selectivity because of considerable decrease of acidity and acid strength and a little increase of basicity and base strength. It was suggested that the increase of styrene yield requires suitable ratio of the acidity and acid strength to the basicity and base strength into the catalyst.

1. 서 론

스타이렌은 polystyrene, ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene), SAN, SBN 등의 플라스틱을 만드는데 사용되고 또한 SBR, NBR 등과 같은 합성고무의 제조원료 등으로 사용되는 공업적으로 중요한 단량체이다.

이러한 스타이렌의 제조공정은 벤젠을 에틸렌으로 알킬화(alkylation)시켜 에틸벤젠으로 만든 후, 다시 탈수소화(dehydrogenation)하여 스타이렌을 얻는 two-step process가 주류를 이루어 왔다. 그러나 1980년대에 이르러 에틸렌의 가격상승으로 인하여 스타이렌제조에 대한 좀 더 경제적인 process에 관심이 집중되어 왔으며, 이러한 목적으로 벤젠보다 가격이 저렴한 메탄올을 이용하여 메탄올에 의한 톨루엔의 측쇄알킬화(side-chain alkylation) 반응에 대한 연구[1-15]가 이루어져 왔다. 한편 여러 연구자들에 의하여 이 반응의 경로는 다음과 같이 제시되어 지고 있다.

Reaction Path



톨루엔의 측쇄알킬화 반응은 알칼리 양이온으로 이온 교환된 제올라이트 X와 Y 뿐만 아니라 염기성을 갖는 금속 산화물 촉매상에서도[2] 진행된다고 보고되어 있으며, 이들 촉매중 금속 산화물 촉매보다는 양이온으로 교환된 제올라이트 X와 Y촉매의 경우가 활성이 좋은 것으로 알려져 있다. Unland[4] 등은 이러한 제올라이트 X와 Y 중에서도 제올라이트 X가 Y보다 톨루엔의 측쇄알킬화 반응에 더 효과적이라고 보고하였으며, Barthomeuf 등[17]은 이와 같은 현상을 제올라이트 X의 $(\text{AlO}_4)^-$ 에서 격자산소의 음전하값이 제올라이트 Y보다 큰 값을 가져, 더 강한 염기성을 나타내기 때문이라고 보고하고 있다. 또한 Yashima 등[1]은 제올라이트 X에 알칼리 양이온으로 이온 교환하는 경우 톨루엔의 측쇄알킬화 반응에 대한 활성이 증가하며, 이러한 증가현상은 양이온의 반경이 증가할수록($\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$) 촉매내 염기도가 증진되어 반응이 활성화되기 때문이라고 보고하므로서, 측쇄알킬화 반응에 있어 염기도의 중요성을 제시하여 주었다. 한편 최근에 Itoh 등[5]은 톨루엔의

측쇄알킬화 반응에는 염기도(basicity) 뿐만 아니라 산도(acidity)도 함께 작용한다는 'cooperative action' 이론을 제시하였으며, 현재 가장 타당성있는 이론으로서 받아들여지고 있다.

따라서 본 연구에서는 알칼리 양이온중 톨루엔의 측쇄알킬화 반응에 가장 효과적이라고 알려진 cesium 양이온을 선택하여, 이온 교환되는 세슘염과 세슘용액의 농도를 다양하게 변화시켜 촉매를 제조한 후, 각 촉매상에서 메탄올에 의한 톨루엔의 측쇄알킬화 반응과 산, 염기도 측정의 probe reaction으로 알려진 isopropanol 분해 반응[18-20] 실험과 TPD 및 FT-IR측정을 행하여 촉매의 산특성과 염기특성 및 스타이렌의 수율과 선택도에 이온 교환되는 염 및 농도가 어떠한 영향을 미치는지를 고찰하고자 하며, 또한 생성물중 스타이렌의 수율을 향상시키는 것으로 알려진 붕소(boron)화합물을 첨가하여 붕소의 역할을 조사하고자 한다.

2. 실험

2-1. 세슘(Cs)양이온이 이온 교환된 제올라이트 X

농도가 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 N인 cesium acetate-용액(Aldrich Chem. Co., 1급)과 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 N인 cesium nitrate-용액(Aldrich Chem. Co., 1급)에 Na 형태의 제올라이트인 Linde 13X(Union Carbide Co.)를 각각 10 ml당 0.5 g의 비율로 넣어 80°C 에서 24시간씩 3회 이온 교환하였다. 교환된 촉매는 음, 양이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척하고 건조기에서 10시간 동안 건조한 다음, 공기중에서 500°C 로 3시간 동안 소성한 후 보관하였다. 촉매의 표기는 다음과 같이 하였다.

CsX-Ace-1.0 N

└ 이온 교환액의 농도
└ 세슘염의 종류

2-2. 붕소(boron)가 첨가된 제올라이트 X

농도가 0.7 N과 1.0 N인 cesium acetate 및 cesium nitrate-용액에 일정량의 붕산(Shinyo Chem. Co., first grade)을 첨가한 후, 용액 10 ml당 0.5 g의 비율로 원료 제올라이트 X를 넣고 95°C 에서 24시간 동안 방치한 후 세척하지 않고 여과하여 120°C 의 건조기에서 10시간 동안 건조한 다음, 공기중에서 500°C 로 3시간 동안 소성한 후 보관하였다. 이와 같이 제조된 촉매의 표기는 다음과 같이 하였다.

CsBX-Ace-1.0 N

2-3. 메탄올에 의한 톨루엔의 측쇄알킬화 반응

실험은 연속적인 흐름제를 사용하여 상압하에서 수행하였다. 톨루엔과 메탄올이 균일하게 혼합된 반응물은 헬륨(He) 실린더의 조절기에서 흘러나오는 운반기체와 항상 200°C로 유지되는 기화기에서 혼합되어 반응관으로 유입되었다. 반응물의 유입속도는 microfeeder(Orion Research Inc., model 34A)로 조절하였으며, 제올라이트 트랩(trap)에서 정제된 운반기체의 유속은 needle valve로 조절하여 보정된 rotameter로써 측정하였다.

반응관은 pyrex로 제작하여 소형전기로내에 설치되었으며, 촉매는 반응관의 중간 부분에 위치한 glass filter 위에 분말형태(45-60 mesh)로 200 mg이 충전되었다. 이때 촉매층의 온도는 반응관내에 삽입된 Chromel-Alumel열전쌍을 이용하여 측정하였다.

반응생성물의 분석은 반응기 출구에 설치된 gas sampler에서 미반응물과 생성물들을 포집하여 gas chromatography(Shimadzu GC-4A)를 이용하여 분석하였으며, 분석시 column의 충전물은 25%-Thermon 1000을 사용하였고 온도는 140°C로 유지하였다.

2-4. 이소프로판올 분해반응

IPA(IsoPropyl Alcohol)의 분해반응에 사용된 장치 및 방법은 메탄올에 의한 톨루엔의 측쇄알킬화 반응에 사용된 것과 동일하며, 다만 분석시 column의 충전물로써 PEG 1500을 사용하였고 검출기(TCD)의 온도를 110°C로 유지하였다.

2-5. 암모니아 열탈착실험(TPD) 및 FT-IR 분석

촉매의 산특성을 좀 더 자세하게 측정하기 위하여 암모니아(NH₃)를 흡착질로 이용한 승온열탈착실험(Temperature Programmed Desorption: TPD)을 행하였다. 이후 100°C로 냉각시킨 다음 암모니아 가스를 흡착시켰다. 과잉 및 물리흡착된 암모니아를 제거하기 위하여 1시간 동안 100°C를 유지하며 질소가스를 흘려보낸 다음 temperature-programmer를 이용하여 일정 승온율(=20°C/min)로 500°C까지 상승시키면서 암모니아 탈착곡선을 G.C.를 사용하여 감지하였다. 또한 촉매의 염기성도를 측정하기 위하여 1980년에 Scokart와 Rouxhet[24]가 산화물 촉매에 처음으로 시도하였으며, Barthomeuf[17]에 의하여 제올라이트 상에서 만족할만한 결과를 얻었던 pyrrole흡착을 통한 IR분석을 행하였다. 촉매 wafer를 IR cell에 넣고 400°C에서 밤새도록 evacuation시킨 후 실온으로 냉각시킨 다음, 약 5 torr의 pyrrole증기를 10분 동안 흡착시켰다. 100°C에서 1시간 동안 evacuation한 다음 염기성도의 특성을 나타내는 3800 cm⁻¹-2800 cm⁻¹의 범위에서 IR spectra를 얻어 염기성도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 용어의 정의

본 논문에서 사용된 용어는 다음과 같이 정의하였다.

(1) 접촉시간(contact time)

$$\frac{W}{F} = \frac{\text{촉매의 양}}{\text{단위시간당 공급된 반응물의 총 몰 수}}$$

(2) 총 전환율(total conversion)

$$X = \frac{\text{생성물로 전환된 methanol의 몰 수}}{\text{공급된 methanol의 몰 수}} \times 100(\text{mol}\%)$$

(3) 특정 생성물의 수율(yield)

$$Y = \frac{\text{생성된 특정물질의 몰 수}}{\text{공급된 methanol의 몰 수}} \times 100(\text{mol}\%)$$

(4) 특정 생성물의 선택도(selectivity)

$$S = \frac{\text{생성된 특정물질의 몰 수}}{\text{생성물로 전환된 methanol의 몰 수}} \times 100(\text{mol}\%)$$

3-2. 세슘양이온이 이온 교환된 제올라이트 X

예비실험을 통하여 최적 반응조건을 설정하였으며 이때의 조건은 접촉시간 19.5 gcat-hr/gmol, 반응온도 425°C, 반응물의 몰비는 5(톨루엔의 몰 수/메탄올의 몰 수)이었다. 이후 모든 반응실험은 이의 조건에서 실행하였다.

Fig. 1은 여러 농도의 cesium acetate용액으로 이온 교환된 제올라이트 X 촉매상에서의 시간 경과에 따른 스타이렌의 수율변화를 나타낸 것이다. 이온 교환 용액의 농도에 따라 수율의 차이를 나타내고는 있으나, 모두 비슷한 경향을 보이고 있으며 반응개시후 2-3시간 정도에서 최대의 활성을 나타내었다. 이는 반응초기에는 촉매 내 강한 활성점의 영향으로 메탄올의 분해반응이 급격히 진행되어 alkylating reagent인 formaldehyde가 CO와 H₂로 분해되기 때문이라고 생각되며, 2-3시간 이후의 활성 저하는 탄화수소 전환반응에서 불가피한 탄소질축적에 의한 코킹(coking)으로 인하여 촉매능이 저하되기 때문이라고 생각된다.

이온 교환 용액의 농도에 따른 스타이렌의 수율과 선택도를 나타낸 결과(Fig. 2)는 대체적으로 농도가 증가함에 따라 스타이렌의 수율과 선택도가 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 특히 0.7 N의 농도로 이온 교환된 촉매 상에서 최대의 활성을 나타내는 것을 볼 수 있다.

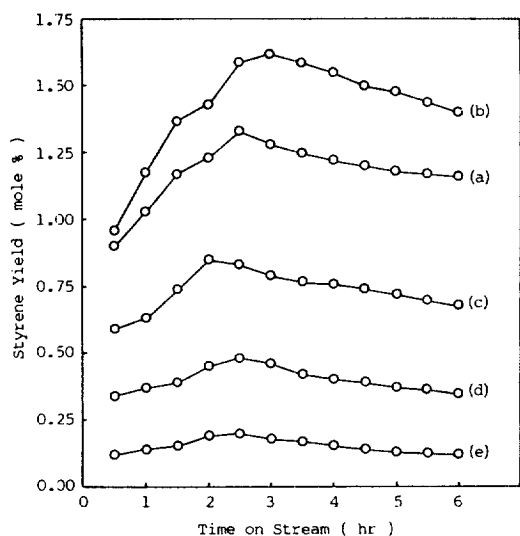


Fig. 1. Yield change of styrene with time-on-stream in the alkylation over a series of Cs-acetate solution-modified catalysts.

(a) CsX-Ace-1.0 N, (b) CsX-Ace-0.7 N, (c) CsX-Ace-0.5 N, (d) CsX-Ace-0.3 N, (e) CsX-Ace-0.1 N

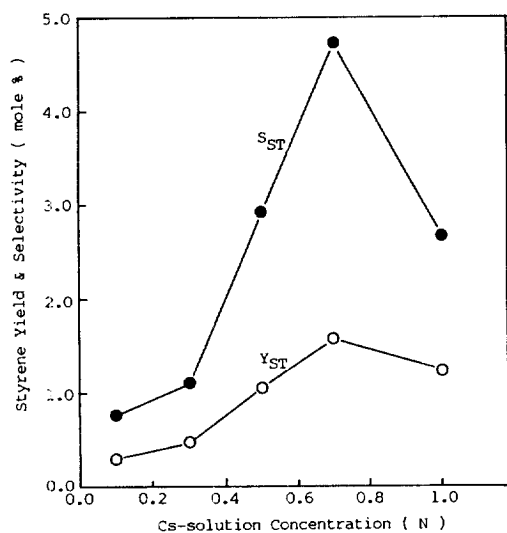


Fig. 2. Yield and selectivity changes of styrene with concentrations of cesium acetate solution in the alkylation.

세슘이온 교환 용액의 농도가 증가함에 따라 촉매내 산도와 산의 세기는 감소하는 경향을 나타내며(Fig. 5), 특히 0.7 N과 1.0 N로 이온 교환된 촉매의 경우 두 촉매 사이에 산도에는 거의 변화가 없는 반면 산의 세기에 있어서 1.0 N로 이온 교환된 촉매가 약하게 나타나고 있다.

Table 1. Acetone and water yield in the IPA decomposition (reaction temp. = 425°C, W/F = 15.4 gcat-hr/gmol)

	Acetone yield(mole%)	Water yield(mole%)
CsX-Ace-0.7 N	2.40	45.31
CsX-Ace-1.0 N	2.00	51.34
CsX-Nit-0.8 N	2.26	52.75
CsX-Nit-1.0 N	2.33	49.76
CsBX-Ace-0.7 N	4.81	34.44
CsBX-Ace-1.0 N	5.21	33.41
CsBX-Nit-0.7 N	6.93	29.11
CsBX-Nit-1.0 N	7.53	8.61

IR을 이용한 pyrrole 흡착실험의 경우(Fig. 6) 염기도를 나타내는 2850 cm^{-1} 과 2950 cm^{-1} 의 band intensity, 3000 cm^{-1} -3300 cm^{-1} 의 무게중심이 이온 교환 용액의 농도가 증가함에 따라 증가하다 0.7 N에서 1.0 N로 변하는 경우 감소하는 현상을 볼 수 있다. 또한 IPA분해반응시 산도(acidity)를 예측할 수 있는 물의 수율(Table 1)이 이온 교환 용액의 농도가 증가함에 따라 감소하다 1.0 N의 경우 갑자기 증가하고, 반면 염기도(basicity)를 나타내는 아세톤의 수율(Table 1)이 이온 교환 용액의 농도가 0.7 N에서 1.0 N로 변하는 경우 급격히 감소하고 있다. 이상의 결과로부터 세슘이온 교환 용액의 농도가 증가함에 따라 감소현상을 나타내는 산도 및 세기와 증가현상을 나타내는 염기도 및 세기가 교환 용액의 농도가 0.7 N에서 1.0 N으로 변환에 따라 촉매 내 염기도의 감소를 초래하며 이로 인하여 상대적으로 강한 산도를 띄게 되므로 염기성 촉매로써의 활성이 저하되어 일어나는 것으로 추측된다. 따라서 스타이렌의 생성에 있어 촉매 내 염기도가 중요한 역할을 하는 것으로 생각되며, 이는 앞서의 연구결과들[1, 4, 5, 17]의 경향과 일치한다고 볼 수 있다.

Cesium nitrate용액으로 이온 교환된 촉매상에서의 결과(Fig. 3, 4)도 cesium acetate용액으로 이온 교환된 촉매상에서의 결과와 유사한 경향을 나타내며, 다만 cesium acetate용액으로 이온 교환된 촉매와는 달리 높은 농도(1.0 N)에서도 스타이렌의 수율이 계속 증가하는 것을 볼 수가 있다. 이러한 결과는 스타이렌의 생성에 있어 중요한 역할을 하는 것으로 생각되는 촉매의 염기도(Fig. 8)가 cesium acetate용액과는 달리 높은 이온 교환 용액 농도에서도 계속 증가하는 한편 산도 및 산의 세기가 감소하므로써(Fig. 7) 염기성 촉매상에서 활성을 나타내는 스타이렌의 생성이 촉진되는 것으로 생각된다. 이상의 결과들로 미루어 이온 교환 용액의 농도가 증가함에 따라 촉매내 산도(acidity) 및 염기도(basicity)가

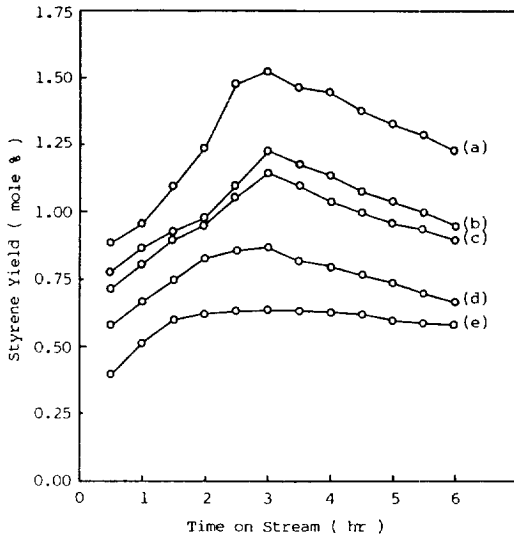


Fig. 3. Yield change of styrene with time-on-stream in the alkylation over a series of Cs-nitrate solution-modified catalysts.

(a) CsX-Nit-1.0 N, (b) CsX-Nit-0.8 N, (c) CsX-Nit-0.6 N, (d) CsX-Nit-0.4 N, (e) CsX-Nit-0.2 N

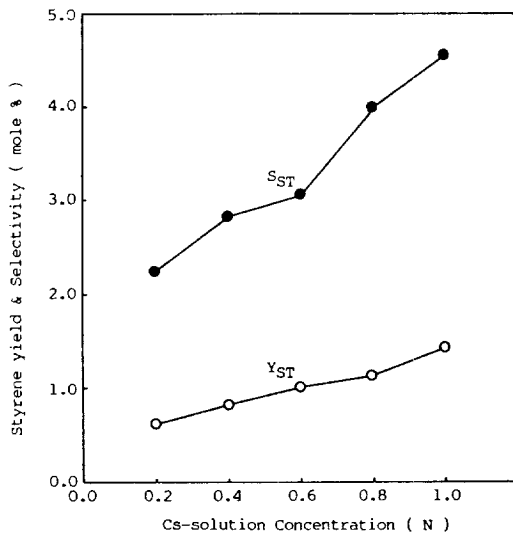


Fig. 4. Yield and selectivity changes of styrene with concentrations of cesium nitrate solution in the alkylation.

변화되고 특히 측쇄알킬화 반응에서 중요한 역할을 하는 염기도가 증진되므로써 스타이렌의 생성이 촉진되어 스타이렌의 수율과 선택도가 증가하는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 이온 교환 용액의 농도 및 염의 종류에 따른 측쇄알킬화 반응의 변화에 대하여 좀 더 명확한 결론을

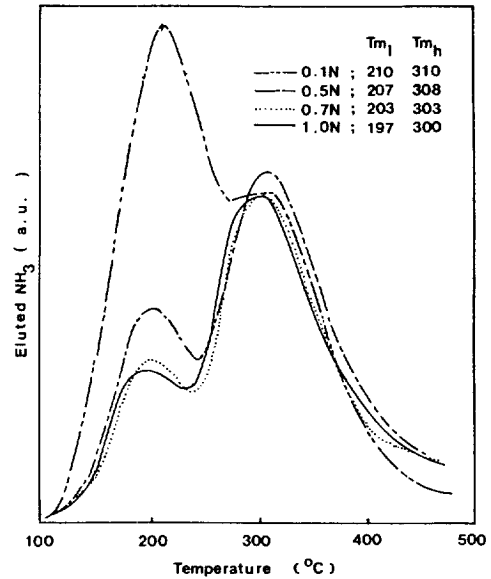


Fig. 5. TPD($\beta=20$) spectra of ammonia on CsX-Ace-catalysts.

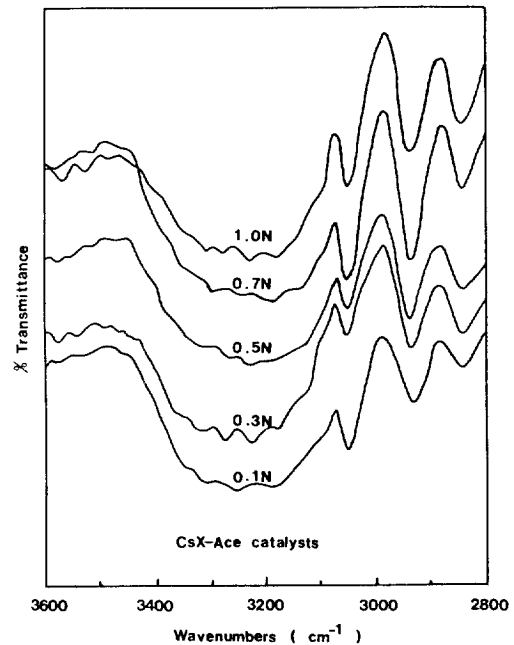


Fig. 6. IR spectra of pyrrole adsorbed on CsX-Ace-catalysts.

이끌어 내기 위하여는 이에 대한 자세한 연구는 더 행해져야 할 것으로 생각된다.

한편 에틸벤젠의 수율과 선택도의 결과(Fig. 9, 10)는

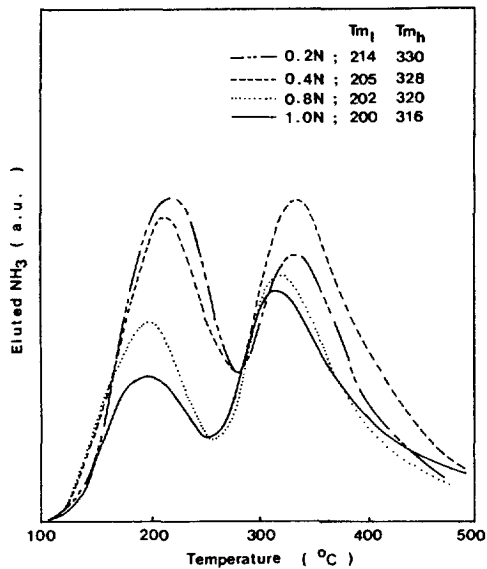


Fig. 7. TPD($\beta=20$) spectra of ammonia on CsX-Nit-catalysts.

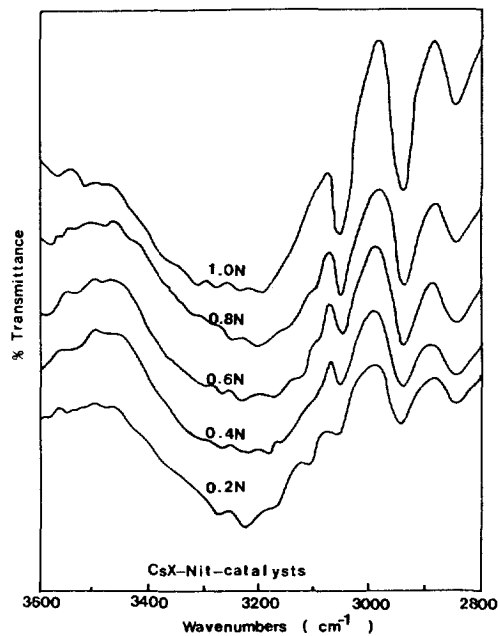


Fig. 8. IR spectra of pyrrole adsorbed on CsX-Nit-catalysts.

이온 교환 용액의 농도가 0.3 N 이하의 경우, 앞서의 스타이렌의 수율이 낮아도 불구하고 에틸벤젠의 수율이 높게 나타나고 있다. 이는 Sidirenko 등[23]이 제안한 에틸벤젠의 생성경로 이외의 경로, 즉 메탄올과 톨루엔의

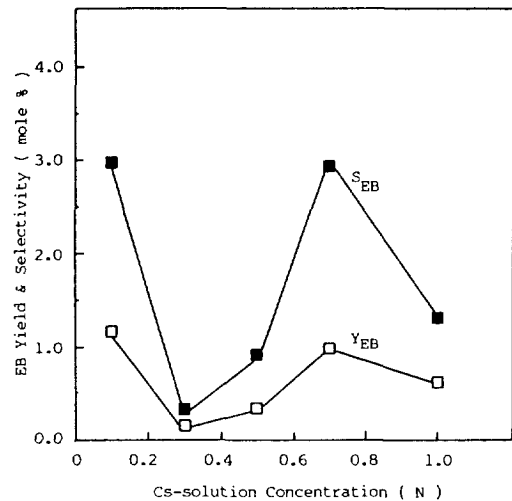


Fig. 9. Yield and selectivity changes of ethylbenzene with concentrations of the ion-exchanged Cs-acetate solution.

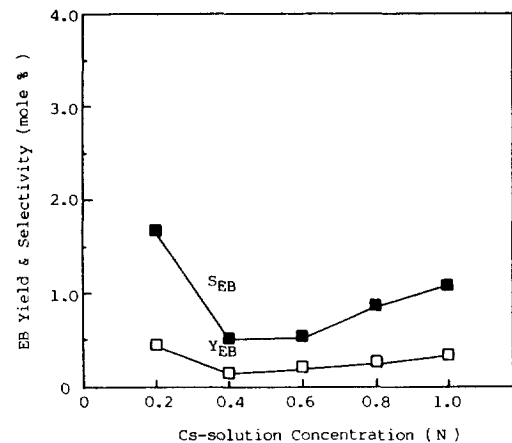


Fig. 10. Yield and selectivity changes of ethylbenzene with concentrations of the ion-exchanged Cs-nitrate solution.

direct dehydrocondensation[1]에 의한 에틸벤젠의 생성에 의한 것으로 생각되어지며, 앞서의 결과들과 연관지어 볼 때 이러한 dehydrocondensation은 촉매내 산도(acidity)가 중요한 역할을 하는 것으로 추측된다.

3-3. 붕소(boron)가 첨가된 제올라이트 CsX

붕소에 대한 이전의 연구에 대하여 살펴보면 Unland와 Barker[21]는 제올라이트의 이온 교환과 동시에, 즉 이온 교환 용액에 붕산(boric acid)을 동시에 혼합하여 붕소를 첨가할 때 붕소첨가 효과가 가장 컸음을 보고하고

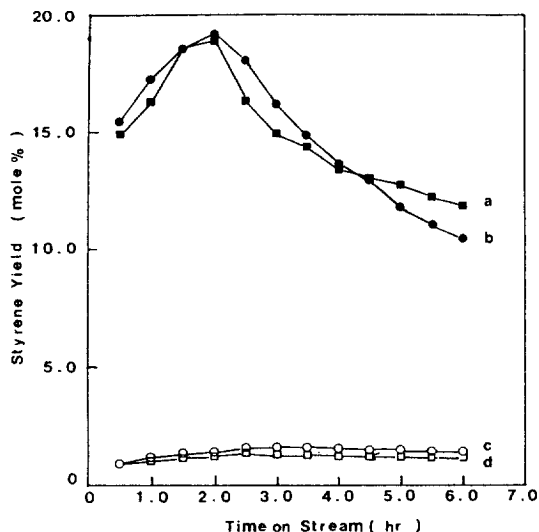


Fig. 11. Comparison of styrene yield with time-on-stream in the alkylation over a series of Cs-acetate solution-modified and boron-added catalysts.

(a) CsBX-Ace-0.7 N, (b) CsBX-Ace-1.0 N, (c) CsX-Ace-0.7 N, (d) CsX-Ace-1.0 N

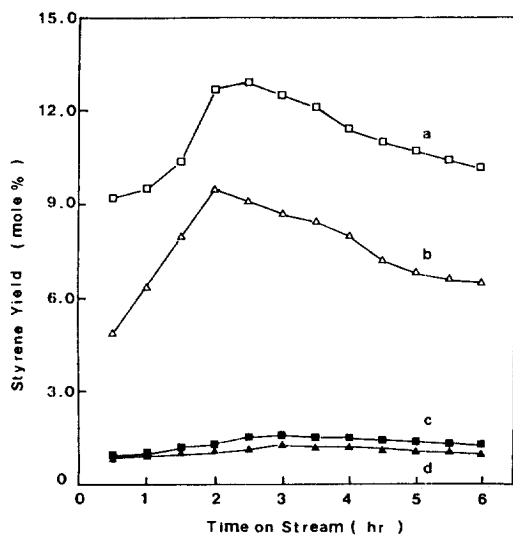


Fig. 12. Comparison of styrene yield with time-on-stream in the alkylation over a series of Cs-nitrate solution-modified and boron-added catalysts.

(a) CsBX-Nit-0.7 N, (b) CsBX-Nit-1.0 N, (c) CsX-Nit-1.0 N, (d) CsX-Nit-0.7 N

있으며, IR연구[16]로부터는 첨가된 붕산이 반응온도와 같은 비교적 고온에서 B_2O_3 와 같은 산화물로 변화되어 제올라이트의 supercage 내에 존재함으로써 산성도(acid-

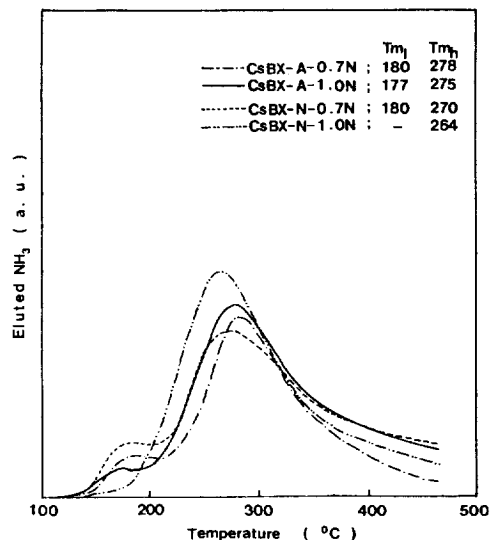


Fig. 13. TPD($\beta=20$) spectra of ammonia on CsBX-Ace and CsBX-Nit-catalysts.

ity)가 조절되어 메탄을 분해반응에 영향을 미치는 것으로 제안되고 있다. 또한 Laser-Raman분광기를 이용한 실험[12] 역시, 붕소산화물이 톨루엔의 흡착 및 활성화에 영향을 미치지 못하고 오직 메탄올의 분해반응에만 관여하는 것으로 보고하고 있다. 한편 ESR 및 동위원소를 이용한 연구[22]에서는 supercage내에 존재하는 붕소가 촉매의 코킹(coking)속도를 저하하는 동시에 제올라이트 supercage내의 강염기점을 약화시켜 메탄올의 분해반응의 양상을 변화시킬 것이라는 제안을 하고 있다. 최근에 Moon 등[13]은 메탄을 분해반응 실험을 통하여, 첨가된 붕소가 메탄을 분해반응의 생성물인 formaldehyde의 further decomposition을 억제하나, 이 기능이 스타이렌의 선택도 증진과는 직접적인 관계가 없음을 피력하고 있다. 이상의 살펴본 바에 의하면 붕소의 역할이 매우 다양함을 알 수 있으며, 그 중에서도 촉매의 산 특성 또는 염기특성에 미치는 영향이 적지 않을 것으로 생각되는 바이다.

Fig 11, 12는 CsX촉매와 CsBX촉매에서의 시간경과에 따른 스타이렌의 수율변화를 나타낸 것으로 붕소의 첨가영향을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 붕소의 첨가에 의하여 스타이렌의 수율이 급격히 향상되는 것을 알 수 있다. IPA 분해반응의 결과(Table 1)와 TPD의 결과(Fig. 13)로 볼 때 이는 붕소의 첨가가 측쇄알킬화 반응의 저해요인으로 알려지고 있는 촉매의 산도(acidity)를 급격히 감소시키고 상대적으로 촉매의 염기도를 증가시켜 측쇄알킬화 반응을 촉진시키므로써 스타이렌의 생성이 증가하는 것으로 생각할 수 있다.

Table 2. Alkylation activity of various Cs-modified zeolite catalysts

(Unit : mole%)

	Styrene		Ethylbenzene		p-, m-Xylenes		o-Xylene	
	yield	selec.	yield	selec.	yield	selec.	yield	selec.
CsX-Ace-0.1 N	0.30	0.77	1.16	2.97	0.06	0.15	1.34	3.43
CsX-Ace-0.3 N	0.48	1.12	0.14	0.32	0.12	0.27	0.21	0.47
CsX-Ace-0.5 N	1.06	2.94	0.33	0.91	0.25	0.70	0.09	0.26
CsX-Ace-0.7 N	1.58	4.74	0.97	2.93	0.58	1.74	0.10	0.29
CsX-Ace-1.0 N	1.24	2.68	0.60	1.30	0.34	0.73	0.11	0.23
CsX-Nit-0.2 N	0.62	2.25	0.44	1.67	0.10	0.36	0.30	1.09
CsX-Nit-0.4 N	0.83	2.84	0.15	0.52	0.17	0.59	0.15	0.50
CsX-Nit-0.6 N	1.07	3.06	0.19	0.54	0.19	0.54	0.11	0.30
CsX-Nit-0.8 N	1.14	4.01	0.25	0.87	0.20	0.72	0.08	0.33
CsX-Nit-1.0 N	1.44	4.57	0.34	1.09	0.24	0.78	0.07	0.22
CsBX-Ace-0.7 N	16.01	58.35	2.18	2.89	0.16	0.58	0.00	0.00
CsBX-Ace-1.0 N	16.31	52.19	4.91	15.72	0.19	0.60	0.00	0.00
CsBX-Nit-0.7 N	11.42	41.06	7.36	26.69	0.29	1.06	0.00	0.00
CsBX-Nit-1.0 N	7.50	15.80	19.60	41.20	0.62	1.29	0.00	0.00

앞서의 연구결과들과 본 결과를 비교하여 볼 때 첨가되는 붕소는 촉매의 산도 및 염기도 모두에 영향을 주기는 하나, 특히 Table 1 및 Fig. 13에서 볼 수 있듯이 촉매의 염기도보다는 산도를 감소시키는 역할을 하는 것으로 생각된다.

실험에 사용된 모든 촉매에서의 톨루엔의 측쇄알킬화 반응의 결과를 Table 2에 나타내었다. Table에서 볼 수 있듯이 CsX-Nit촉매상에서의 스타이렌의 수율이 CsX-Ace촉매의 경우보다 약간 더 높으며, 붕소가 첨가된 경우에 있어서는 CsBX-Ace촉매가 CsBX-Nit촉매보다 훨씬 높은 스타이렌수율을 나타내고 있다. 특히 CsBX-Nit-1.0 N촉매에서의 스타이렌수율의 상당한 감소와 에틸벤젠수율의 현저한 증가는 이소프로판올 분해반응결과에서의 물의 수율의 현격한 감소로써 나타나는 산도(acidity)의 급격한 감소, 특히 TPD 결과(Fig. 13)로부터 볼 수 있듯이 산도중 약한 산도의 급격한 감소와 깊은 관련이 있는 것으로 생각되며, 이러한 산도(acidity)의 감소가 스타이렌의 에틸벤젠으로의 수소화반응에 중요한 인자로써 작용하는 것으로 생각되는 바이다.

이상의 결과에서 측쇄알킬화 반응은 촉매의 염기도에 더 의존하고 있는 것으로 보이며, 특히 스타이렌의 수율을 높이기 위하여는 산도(acidity), 특히 약한 산도 및 염기도(basicity)가 촉매 내에 일정 비율로 제공되어야 한다고 생각된다. 이는 Itoh 등[3,5]에 의하여 제안된 cooperative action으로 측쇄알킬화 반응이 진행된다고 하는 견해와 맥락을 같이 하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 측쇄알킬화 반응에 대한 메카니즘과 스타이렌의 생성을 촉진시키는 붕소의 역할 및 산, 염기특성에 대하여 좀 더

자세한 연구가 행해져야 할 것으로 생각되는 바이다.

4. 결 론

이상의 실험결과들로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) CsX-Ace촉매와 CsX-Nit촉매상에서 이온 교환 용액의 농도가 증가함에 따라 스타이렌의 수율과 선택도가 증가하였다.

(2) 이소프로판올 분해반응의 결과로부터 이온 교환 용액의 농도가 증가함에 따라 산도(acidity)는 감소하고 염기도(basicity)는 증가하며, 스타이렌의 생성은 이러한 산도(acidity) 및 염기도(basicity)의 변화와 깊은 관련이 있다.

(3) CsX-촉매에 붕소의 첨가는 촉매의 산도(acidity)를 상당히 감소시키는 반면 염기도(basicity)를 증가시켜 스타이렌의 수율을 현저하게 증가시켰다.

(4) CsX-Nit촉매에서의 스타이렌 수율은 CsX-Ace촉매에서 보다 약간 더 높으며 붕소첨가의 경우에는 CsBX-Ace촉매가 CsBX-Nit촉매보다 훨씬 높은 수율을 나타내었다.

(5) 이상으로부터 측쇄알킬화 반응은 촉매의 염기도가 증진됨에 따라 촉진되는 것으로 생각되며, 특히 스타이렌의 생성에는 촉매 내의 산도(acidity) 및 염기도(basicity)가 모두 작용하는 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Yashima, T., Sato, K., Hayasaka, T. and Hara, W.: J.

- Catal.*, **26**, 303(1972).
2. Tanabe, K., Takahashi, O. and Hattori, H.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **7**, 347(1977).
 3. Itoh, H., Miyamoto, A. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **64**, 284(1988).
 4. Unland, M. L. and Barker, G. E.: in "Catalysts of Organic Reactions" (Moser, W. R., ed), p. 51, Dekker, New York(1981).
 5. Itoh, H., Hattori, T., Suzuki, K. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **79**, 21(1983).
 6. Yamaguchi, N., Kobayashi, A., Sodesawa, T. and Nozaki, F.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **25**(1, 2), 11 (1984).
 7. Moon, S. K., Kang, S. C., Seo, K. T. and Chang, Y. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **24**, 9(1986).
 8. Engelhardt, J., Szanyi, J. and Valyon, J.: *J. Catal.*, **107**, 296(1987).
 9. King, S. T. and Garces, J. M.: *J. Catal.*, **104**, 59(1987).
 10. Garces, J. M., Vrieland, G. E., Bates, S. I. and Scheidt, F. M.: in "Catalysis by Acids and Bases" (Imelik, B., et al., eds.), Elsevier, Amsterdam, Vol. 20, p. 67(1985).
 11. Zheng, S., Cai, J. and Liu, D.: in "Catalysts: Theory to Practice: Proceeding of the 9th International Congress on Catalysis, Calgary, Canada" (Phillips, M. J. and Ternan, M.), (1988).
 12. Freeman, J. J. and Unland, M. L.: *J. Catal.*, **54**, 183 (1978).
 13. Moon, S. K., Kim, H. J., Seo, K. T. and Pack, S. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **25**, 601(1987).
 14. Moon, S. K., Kim, H. J. and Seo, K. T.: *HWAHAK KONGHAK*, **27**, 422(1989).
 15. Hathaway, P. E. and Davis, M. E.: *J. Catal.*, **119**, 497 (1989).
 16. Unland, M. L.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 580(1978).
 17. Barthomeuf, D.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 42(1984).
 18. Jacobs, P. A. and Uytterhoeven, J. B.: *J. Catal.*, **50**, 109(1977).
 19. Hathaway, P. E. and Davis, M. E.: *J. Catal.*, **116**, 263 (1989).
 20. Hathaway, P. E. and Davis, M. E.: *J. Catal.*, **116**, 279 (1989).
 21. Unland, M. L. and Barker, G. E.: U.S. Patent, 4,115, 424(1978).
 22. Unland, M. L. and Freeman, J. J.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 1036(1978).
 23. Sidorenko, Y. N. and Galich, P. N.: *Ukt. Khim. Zh.*, **36**, 1234(1970).
 24. Scokart, P. O. and Rouxhet, P. G.: *Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **76**, 1476(1980).