

## 염기성 제올라이트상에서 톨루엔의 메탄올에 의한 측쇄 알킬화반응

이태진<sup>†</sup> · 김현덕 · 장원철

영남대학교 화학공학과  
(1994년 1월 8일 접수, 1994년 3월 15일 채택)

## Side-Chain Alkylation of Toluene with Methanol over Basic Zeolites

Tae Jin Lee<sup>†</sup>, Heon Deog Kim and Won Chul Chang

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University  
(Received 8 January 1994; accepted 15 March 1994)

### 요 약

톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화반응을 대기압, 420°C, 2-6의 톨루엔/메탄올 몰비로 흐름반응기에서 수행하였다. 촉매들은 상용의 X형 제올라이트를 알칼리 양이온교환 또는  $\text{NaN}_3$ 의 함침법으로 만들었다. 자일렌 수율은  $\text{NaX} > \text{Na-cluster X} > \text{KX}$  순서로 감소하였으며, 스티렌과 에틸벤젠의 수율은 역순으로 나타났다. 이러한 결과들은 고리 알킬화반응과 측쇄 알킬화반응이 각각 촉매의 산성도와 염기도에 의존함을 시사한다. DSC로 산성도와 염기도의 분포를 아울러 조사하였고 촉매들의 성능과 결부시켰다. 반응과정에서 촉매표면의 산·염기 성질이 중요한 역할을 한다고 판단된다.

**Abstract**—Catalytic alkylation of toluene with methanol was studied at atmospheric pressure, 420°C, and toluene/methanol feed molar ratios of 2-6 in a fixed bed reactor. Catalysts were prepared from the commercial X-type zeolite by ion exchange with alkali cations and/or impregnation of  $\text{NaN}_3$ . The yield of xylenes decreased in the catalyst sequence  $\text{NaX} > \text{Na-cluster X} > \text{KX}$ ; the reverse tendency was found for the yield of styrene and ethylbenzene. These results suggest that benzene ring alkylation and side-chain alkylation depend on the catalyst acidity and basicity, respectively. The distributions of the acidity and basicity were also investigated by differential scanning calorimetry(DSC) and correlated with the performance of the catalysts. It was thought that a surface acid property as well as a surface base property played an important role in the course of the reaction.

### 1. 서 론

산성촉매로서의 제올라이트는 중요한 공업적인 공정에서 사용되므로 깊은 관심을 받아 왔다. 반면에 염기성촉매로서의 제올라이트는 많은 연구가 행하여 지지 않고 있다. 그러나, 최근에 고체염기촉매가 산성촉매와 달리 특이한 반응성을 나타낸다고 밝혀진[1] 이래로 관심이 집중되고 있다.

메탄올에 의한 톨루엔의 알킬화반응은 그 반응의 특이성 때문에 많은 연구가 진행되어 왔다. 산성촉매를 사용하면 고리 알킬화반응(ring alkylation)이 진행되어 자일렌 또는 트리메틸벤젠이 생성되는데 반하여, 염기성촉매를 사용하면 측쇄 알킬화반응(side-chain alkylation)이 진행되어 에틸벤젠 또는 스티렌이 얻어진다. 특히 측쇄 알킬화에 의한 톨루엔과 메탄올로부터 직접적인 스티렌의 제조는 에틸렌에 의한 벤젠의 Friedel-

Crafts 알킬화반응에 비하여 값싼 원료를 사용하고 에너지 소모가 적다는 잇점 때문에 흥미있는 연구로 대두되고 있다.

톨루엔의 측쇄 알킬화반응은 염기성 산화물[2] 혹은 염기성 염[3]이나 알칼리 양이온으로 교환된 X 또는 Y 제올라이트[4-15]와 같은 염기성측매상에서 진행된다. 이전의 연구[16]에서 NaX 제올라이트상에서는 고리 알킬화반응과 측쇄 알킬화반응이 동시에 진행된다는 것을 알았다. 또한, X 제올라이트가 Y 제올라이트에 비해서 활성도에서 더욱 효과적임이 밝혀져 있다[7, 14].

이러한 관점에서 본 연구에서는 고리 알킬화반응과 측쇄 알킬화반응이 동시에 진행되는 NaX를 선택하여 종래의 알칼리 양이온교환방법을 탈피하고 새로운 방법인  $\text{NaN}_3$ 의 조절된 열분해에 의한 염기성 제올라이트[17-20]를 제조하고 반응특성을 규명하여 이러한 반응에 대한 더 많은 지견을 얻고자 하였다. 또한, DSC를 사용하여 측매들의 산점 또는 염기점의 분포를 조사[21]하고 그 분포와 반응특성의 관련성을 찾고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 측매제조

NaX 제올라이트는 Union Carbide사의 Linde 13X 1/16인치 입자로 사용하기 전에 40-60 mesh 크기로 하였다. Na-cluster X 제올라이트는  $\text{NaN}_3$ 와 NaX로 Jacobs 등[17, 18]이 제안한 방법으로 만들었다. 자세한 방법은 이전의 연구[19, 20, 22]에 기술되어 있으며,  $\text{NaN}_3$ 의 조절된 열분해에 의한 샘플의 IR 피크들이 2186(vs), 2076(s), 2036(m), 1773(w)  $\text{cm}^{-1}$ 인 것으로 보아 Na-cluster X 제올라이트가 성공적으로 만들어 졌음을 확인하였다.

HX 제올라이트는 NaX를 1 N의  $\text{NH}_4\text{Cl}$  수용액으로 80°C에서 12시간 이온교환시킨 뒤에 120°C에서 12시간 건조하고 350°C에서 열분해를 시켜 만들었다. KX 제올라이트는 NaX를  $\text{NH}_4$  형태로 양이온교환시킨 뒤에 1 N의 KOH 수용액으로 80°C에서 12시간 이온교환시켜 제조하였다. 비교를 위하여 자일렌 이성화반응의 상용 촉매인 O-750(Engelhard, Pt/Mordenite)을 아울러 사용하였다.

### 2-2. 측매들의 산점과 염기점의 분포 측정

DSC에 의해 측매들의 산점과 염기점의 분포 측정은 문헌의 방법[21]으로 조사하였다. 산점의 분포 측정에는 트리에틸아민(TEA)을, 염기점 분포의 측정에는 아세트산을 사용하였다. 소성시킨 측매들을 많은 양의 TEA 및 아세트산에 밤새 담가 두었다가, DSC로 측정하기

전에 80°C에서 1시간 건조시켰다. 샘플조(sample cell)의 알루미늄 도가니에 약 10 mg의 염기 또는 산에 처리된 측매를 넣고, 기준조(reference cell)의 알루미늄 도가니에 같은 무게의 처리되지 않은 측매를 채워서 50°C부터 20°C/min의 승온속도로 600°C의 최종온도까지 조사하였다. PL Thermal Sciences사의 DSC-700을 사용하였다.

### 2-3. 실험장치 및 방법

톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화반응을 흐름반응기로 상업에서 수행하였다. 제올라이트 측매들의 5 g을 충전하였고 측매층 중심부에 열전대를 설치하여 처리온도 및 반응온도의 조절을 용이하게 하였다. 메탄올과 톨루엔은 질소를 carrier gas로 하여 포화증기압을 이용하여 반응기로 유입시켰다. 메탄올의 경우는 0°C로 톨루엔은 40°C로 포화기를 유지시켜 질소의 유량으로 원하는 반응물들의 비를 조절하였다. 측매들은 반응전에 500°C의 질소 흐름하에서 3시간 동안 활성화시켰다. 반응기 출구에서는 ice trap으로 생성물들을 응축시켜 주기적으로 분석하였으며 비응축성 가스들은  $\text{CaCl}_2$  trap을 통과하여 on-line GC로 분석하였다.

액체 샘플의 분석에는 Chromosorb W에 5% Benton-34와 5% DNP를 입힌 컬럼이 사용되었으며 비응축성 가스들의 분석에는 Porapak Q 컬럼이 사용되었다. Carrier gas로는 수소를 사용하였고 TCD로 분석을 수행하였다. 생성물들의 수율은 다음과 같이 구하였다.

$$\text{Yield}(\%) = (\text{moles of products} / \text{moles of methanol fed}) \times 100$$

### 2-4. 반응 조건

톨루엔의 메탄올에 의한 측쇄 알킬화반응을 수행한 다른 연구자들의 실험조건을 요약하여 Table 1에 나타내었다. 반응은 모두 상업에서 수행되었고 반응온도는 420°C가 최적으로 관찰되었다. 메탄올 분해반응(포름알데히드 생성반응)이 흡열반응이고 에틸벤젠이나 스티렌의 생성반응이 발열반응이므로 열역학적 평형에 제약을 받아 최적온도가 존재하는 것으로 사료된다. 420°C 이상의 온도에서는 바람직하지 못한 포름알데히드의 더 많은 분해에 의해서 활성도가 저하된다고 설명하고 있다[5, 8, 11, 14]. 420°C, 1 atm에서 톨루엔/메탄올의 몰 비에 따른 평형전환율을 계산하면 몰 비가 6 이상일 때는 거의 변화가 없거나 오히려 다소 감소한다. 따라서 본 연구에서는 반응온도를 420°C, 측매량을 5 g, 메탄올의 유량을  $4.02 \times 10^{-3}$  mol/h로 고정하고 톨루엔/메탄올의 비를 2-6으로 변화시켜 반응성과 선택도를 조사하였다.

Table 1. Experimental conditions

Temperature (°C)	Reaction conditions			Reference
	Toluene/methanol (molar ratio)	Space velocity (mol/gr·hr)	Optimum T. (°C)	
350-500	0.5-7	0.008-0.04	425	5
425	6	0.025		8
410-450	5.2	950 <sup>a</sup> hr <sup>-1</sup>		23
350-450	2-10	0.025-0.1	420	14
330-580	5	4 <sup>b</sup> hr <sup>-1</sup>	425	11
420	4	0.045		12
425	5	0.006		13
420	2-6	0.0024-0.0056		This work

<sup>a</sup>GHSV, <sup>b</sup>LHSV

Table 2. Peak temperatures and DSC enthalpies for the from effects obtained for TEA desorption from the acid sites of the catalysts

Catalyst	Peak 1		Peak 2		Peak 3	
	Peak temp. (°C)	ΔH (cal/g)	Peak temp. (°C)	ΔH (cal/g)	Peak temp. (°C)	ΔH (cal/g)
HX	180	12.6	294	160.4	523	16.2
NaX	184	7.4	301	129.0	515	2.3
Na-cluster X	173	9.6	316	96.2	514	0.8
KX	—	—	313	26.3	451	13.1

### 3. 결과 및 검토

촉매들의 산점 및 염기점의 분포에 사용된 DSC 방법은 통상의 TPD 방법과 유사하지만 TPD 방법에 비하여 여러 가지 장점을 가진다고 밝혀져 있다[21]. Fig. 1은 DSC에서 촉매들의 산점으로부터 TEA의 탈착 변화곡선을 나타내고 있다. 탈착곡선으로부터 모든 촉매들은 강도가 다른 세 가지 산점들(three DSC effects)을 가짐을 알 수 있다. 산점의 강도에 따라 약한, 중간, 강한 산점으로 구별하기로 한다. 모든 탈착곡선은 발열을 나타내므로 화학흡착된 것만이 탈착하는 것으로 여겨져 DSC 측정하기 전의 열처리 단계가 만족스럽다고 판단 된다[21].

촉매들의 산강도는 일반적으로 TEA의 흡착강도와 연관되어 질 수 있다. 따라서 DSC 피크의 가장 높은 온도는 촉매들의 산강도를 비교하는 좋은 척도가 될 수 있다. Fig. 1로부터 분명히 HX 촉매가 가장 강한 산점을 가지고(최대온도 523°C), KX 촉매가 가장 약한 산점을 가짐을(최대온도 451°C) 알 수 있다. NaX와 Na-cluster X 촉매에서는 피크의 최대온도가 515°C로 유사하고 아주 작았으며 중간세기의 산점의 양(피크의 면적, ΔH와 관련됨; Table 2 참조)은 NaX 촉매가 더 많음을 알 수 있다.

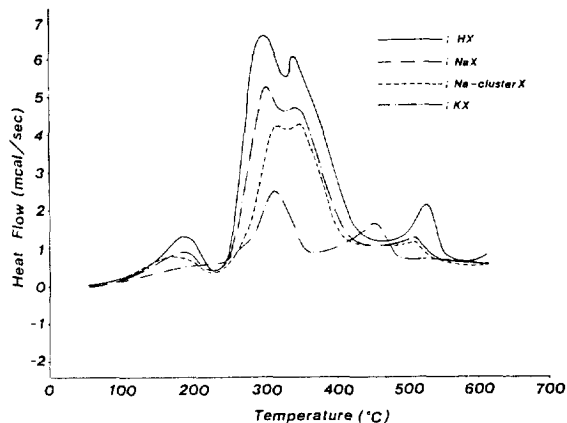


Fig. 1. DSC thermograms for TEA desorption from the acid sites of the catalysts.

아세트산을 이용하여 촉매들의 염기점 분포를 DSC로 측정한 결과를 Table 3에 나타내었다. 세 가지 산점들의 최대온도에서의 ΔH의 크기 순서는 KX>Na-cluster X>NaX>HX 순으로 나타났다. 이러한 일련의 실험을 통하여 산점의 세기 순서는 HX>NaX>Na-cluster X>KX로 염기점의 세기 순서와 반대임을 알 수 있다. 이러한 순서는 피리딘 및 암모니아의 TPD나 IR을 사용한

**Table 3. Peak temperatures and DSC enthalpies for the effects obtained for acetic acid desorption from the base sites of the catalysts**

Catalyst	Peak 1		Peak 2		Peak 3	
	Peak temp. (°C)	$\Delta H$ (cal/g)	Peak temp. (°C)	$\Delta H$ (cal/g)	Peak temp. (°C)	$\Delta H$ (cal/g)
HX	169	30.5	304	1.5	450	0.7
NaX	186	45.3	302	2.8	441	26.1
Na-cluster X	184	61.0	301	7.2	458	39.8
KX	180	66.6	309	33.3	469	60.2

**Table 4. Xylene product composition with different catalysts**

Catalyst	Xylene	Toluene/Methanol ratio	
		3	6
HX	Ortho	24.37	31.38
	Meta	36.09	31.14
	Para	39.54	37.48
NaX	Ortho	60.19	60.93
	Meta	16.67	14.88
	Para	23.14	24.19
Na-cluster X	Ortho	80.63	100
	Meta	15.65	0
	Para	3.72	0
O-750	Ortho	25.40	—
	Meta	51.04	—
	Para	23.06	—

Equilibrium: Ortho(22.03), Meta(56.17), Para(21.80)

**Table 5. Catalytic performance of various catalysts**

Catalyst	Yield(%)				
	xylene	EB	SM	BZ	TMB
O-750	40.1	0	0	9.1	2.1
HX	53.9	0	0	0.5	3.6
NaX	15.0	0.8	0	0	0
Na-cluster X	4.5	6.4	0	0	0
KX	0	3.8	4.7	0	0

 Reaction conditions: 420°C, Toluene/Methanol=3, S.V.= $3.21 \times 10^{-3}$  mol/h/g

다른 연구결과들[2-15]과 잘 일치한다. 또한, 염기성이 강한 담체일수록 IR 실험에서 iridium carbonyl bands가 낮은 wavenumber쪽으로 이동한다는 연구결과[24]와도 잘 부합된다.

촉매의 종류에 따른 생성 자일렌의 조성을 Table 4에 나타내었다. 자일렌 이성화 촉매인 O-750만이 열역학적인 평형조성에 가깝게 나타나고 X 제올라이트의 변형체인 다른 촉매들은 평형에서 벗어나는 정도가 심하였다. NaX 제올라이트에서 생성되는 오르도/메타/파라

이성체의 비는 발표된 결과들[5, 12]과 일치하였다. 전반적으로 X 제올라이트의 변형체들은 오르도와 파라 자일렌의 선택도가 높게 나타났다. 특히 산점의 세기가 약해질수록(HX→NaX→Na-cluster X) 오르도 자일렌의 선택도가 급격히 높아지는 특징을 보였다. 접촉시간이 작을 때 파라 자일렌의 수율이 증가하는 것은 파라 자일렌의 빠른 확산에 기인한다[25]. 자일렌 이성화반응에서는 통상적으로 용도가 별로 없는 메타 자일렌의 수율이 높게 나타나는데 반하여 염기성 제올라이트에서 오르도의 선택도가 높은 것은 경제적으로도 가치있는 결과이다. 특히 자일렌 수율이 낮을 때는 100% 오르도 자일렌이 얻어졌다. 이러한 결과는 톨루엔의 알킬화반응에서 염기점의 존재는 오르도 자일렌을 일차적으로 생성한다는 것을 시사한다. 일반적으로 자일렌 이성화반응의 속도가 톨루엔의 알킬화속도 보다 크면 평형에 도달하지만 약한 산점의 존재는 알킬화속도를 이성화속도 보다 빠르게[26]하여 오르도 자일렌의 수율을 크게 한다.

사용된 촉매에 따른 생성물들의 수율을 Table 5에 나타내었다. 산점이 강한 촉매들(O-750, HX)에서는 고리 알킬화반응에 의한 자일렌 뿐만 아니라 반응물과 생성물들의 탈알킬화나 불균등화반응에 의한 벤젠(BZ)과 트리메틸벤젠(TMB)도 생성되었다. 그러나, 촉매 알킬화반응으로 기대되는 에틸벤젠(EB)이나 스티렌(SM)은 전혀 생성되지 않았다. O-750 촉매는 시간에 따라 급격한 비활성화를 나타내는데 반하여 X 제올라이트의 변형체들은 비활성화의 정도가 심하지 않았다. 이러한 이유는 DSC의 실험결과에서 알 수 있듯이 상대적으로 강한 산점의 양이 매우 작기 때문이라 판단된다.

처리하지 않은 NaX 촉매에 비하여 Na<sub>3</sub>로 처리하여 염기성 제올라이트로 만든 Na-cluster X 촉매에서는 전체 활성은 다소 감소하였지만 자일렌 수율이 감소하는 반면 EB의 수율이 급격히 증가하였다. 이러한 결과는 염기점이 촉매 알킬화반응을 일으킨다는 다른 연구자들의 보고[2-15]와 잘 부합된다. 실제로 KOH로 이온 교환하여 만든 KX 제올라이트에서는 자일렌이 전혀

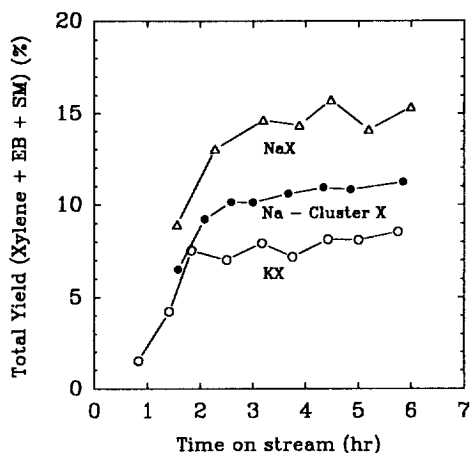


Fig. 2. Activity change with time on stream over various catalysts.

Conditions: 420°C, Toluene/Methanol=3, S.V.= $3.21 \times 10^{-3}$  mol/h/g

생성되지 않고 오히려 SM이 생성되는 결과는 위의 사실을 입증한다. 이러한 특이성은 Engelhardt 등[13]의 연구결과와 잘 부합된다. Table 5와 Fig. 2에서 보면 자일렌의 수율(고리 알킬화반응)은  $\text{NaX} > \text{Na-cluster X} > \text{KX}$  순서이고 EB와 SM의 수율(측쇄 알킬화반응)은  $\text{KX} > \text{Na-cluster X} > \text{NaX}$  순서이다. 고리 알킬화반응의 감소가 측쇄 알킬화반응의 증가에 비하여 현저하므로 생성물의 전체 수율은  $\text{NaX} > \text{Na-cluster X} > \text{KX}$  순서로 나타났다. 측쇄에 따른 이러한 활성도와 선택도의 차이는 Engelhardt 등[13]의 연구결과와 일치하였으며, DSC의 실험결과인 산점 및 용기점의 분포특성과 잘 부합된다.

반응물의 몰비가 생성물분포에 미치는 영향을 조사하였다. Na-cluster X 제올라이트 측쇄에서는 톨루엔/메탄올의 비가 클수록 고리 알킬화반응에 비하여 측쇄 알킬화반응이 더 지배적임을 알 수 있다(Fig. 3). 고리 알킬화반응에 의한 자일렌의 수율은 톨루엔/메탄올의 비가 증가할수록 단조감소하는 반면에 측쇄 알킬화반응에 의한 EB의 수율은 최대치를 나타내어 전체 수율도 톨루엔/메탄올의 비가 5에서 최대치를 가졌다. 이는 톨루엔의 메탄올에 의한 측쇄 알킬화반응을 연구한 대부분의 연구자들이 톨루엔/메탄올의 비가 4-6 정도에서 수행하고 있는 사실(Table 1)과 잘 부합된다. 처리되지 않은 NaX 측쇄에서도 같은 추세로 작은 양이지만 EB가 생성되고 톨루엔/메탄올의 비가 증가할수록 측쇄 알킬화반응이 많이 일어나지만 자일렌의 양보다는 훨씬 적었다.

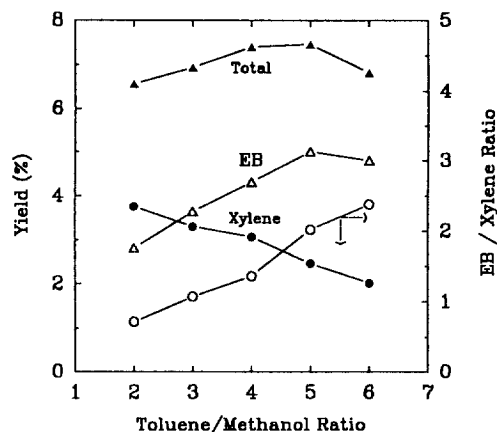


Fig. 3. Selectivity change with molar ratio of reactants over Na-cluster X.

Conditions: 420°C, flow rate of methanol= $4.02 \times 10^{-3}$  mol/h, catalyst loading=5 g

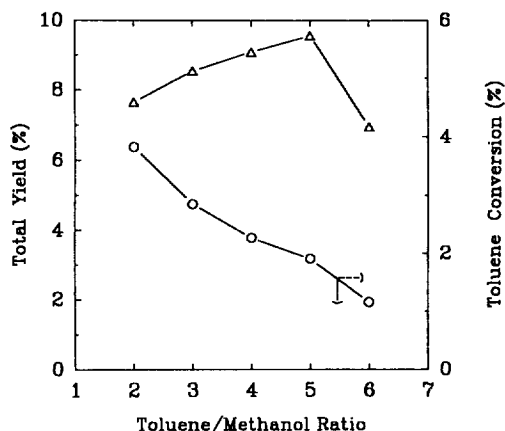


Fig. 4. Activity change with molar ratio of reactants over KX.

Conditions: 420°C, flow rate of methanol= $4.02 \times 10^{-3}$  mol/h, catalyst loading=5 g

HX 제올라이트 측쇄에서는 EB가 생성되지 않는 반면에 탈알킬화나 불균등화반응에 의한 BZ와 TMB가 생성되었다. BZ는 톨루엔에서 생성되고 TMB는 자일렌에서 생성된다. 따라서 톨루엔/메탄올의 비가 클수록 아주 작은 양이지만 BZ/자일렌의 비가 증가하였다. 생성된 자일렌의 불균등화반응에 의해서 TMB와 반응물인 톨루엔이 다시 생성되므로 톨루엔/메탄올의 비가 증가하면 이러한 불균등화반응은 저해된다. 또한 TMB는 생성된 자일렌의 고리 알킬화반응에 의해서도 생성될 것이므로 상대적으로 메탄올의 양이 많을 때(톨루엔/

Table 6. Selectivity variation of KX zeolite

Run number	Toluene/Methanol ratio	Yield(%)				SM/EB ratio
		EB	SM	Ortho-X	Total	
1	3	3.83	4.70	0	8.53	1.23
2	6	3.53	2.76	0	6.29	0.78
3	4	5.90	3.18	0	9.08	0.54
4	5	7.32	3.06	0	10.38	0.42
5	2	5.85	1.24	0.56	7.65	0.21
6	3	7.29	1.49	0.74	9.52	0.20
7	6	6.35	1.23	0	7.58	0.19
8	5	7.39	1.14	0	8.53	0.15
9	3	6.98	0	0.86	7.84	0

Reaction conditions: 420°C, flow rate of methanol=4.02×10<sup>-3</sup> mol/h, catalyst loading=5 g

메탄올의 비가 작을 때) TMB의 생성량이 많게 된다. TMB의 생성은 매우 강한 산점을 요구하고 코크형성을 동반하므로 톨루엔/메탄올의 비가 작을 때 심한 비활성화가 관찰되었다. 톨루엔/메탄올의 비가 증가할수록 전체수율은 감소하였지만 중간체인 자일렌은 최대치를 나타내었다.

앞에서도 언급하였듯이 KX 제올라이트 촉매에서는 EB 뿐만 아니라 SM도 생성되었다. 그러나, 톨루엔/메탄올의 비에 따른 EB와 SM의 선택도의 일관성을 찾을 수 없었다. 단지 Fig. 4에서 보듯이 톨루엔/메탄올의 비가 증가할수록 톨루엔의 전화율은 단조감소하고 Na-cluster X 촉매(Fig. 3)에서와 마찬가지로 전체수율이 5에서 최대임을 관찰하였다. SM의 선택도가 일관성이 없이 나타나는 이유를 규명하기 위하여 일련의 실험을 행하여 Table 6에 나타내었다. 각각의 실험사이에는 500°C의 질소 흐름하에서 5시간 동안 촉매를 열처리하였다. 같은 실험조건들(run # 1, 6, 9와 run # 2, 7과 run # 4, 8)을 비교하면 전체수율은 거의 비슷하여 활성 유지도는 우수한 것으로 판명되나 SM의 선택도는 실험조건에 상관없이 실험순서에 따라 일률적으로 감소하였다. 이는 KOH로 이온교환되어 생성된 염기점들이 열처리에 의해서 다소 변화됨을 시사한다. 분명한 것은 초기에는 메탄올의 분해에 의한 포름알데히드와 톨루엔의 반응이 빠르고 열처리를 받음에 따라 SM의 수소화가 점차 빨라지기 때문이다. 촉매 제조방법의 차이[13], CO<sub>2</sub>의 첨가[11, 12], 산소에 의한 재생[13], 염기성이나 산성시약의 처리[5, 14, 27, 28]에 따라 선택도의 변화가 나타난다고 보고되어 있지만 실험횟수에 따른 열처리에 의한 선택도의 변화는 보고된 바가 없다. SM수율의 감소에 동반하여 오르도 자일렌이 생성된다는 것은 열처리에 의해서 염기점이 다소 약해진다는 것을 시사한다. 반응기구적인 연구의 뒷받침이 없는 현재의 상황에서는 더이상의 자세한 이유는 거론할 수 없다.

톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화반응에서 응축되지 않는 가스 성분들은 CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HCHO, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> 등으로 분석되었다. 이 중에서 수소는 carrier gas로 사용되었으므로 실제로는 검출되지 않았으나 필수적으로 나타나게 된다. 이러한 가스 성분들중에서 고리 알킬화반응만 일으키는 산성촉매들(HX, O-750)에서는 포름알데히드가 거의 생성되지 않고 메탄, 이산화탄소, 디메틸에테르가 관찰되었으며 촉매 알킬화반응만 일으키는 KX에서는 디메틸에테르가 거의 나타나지 않고 일산화탄소와 포름알데히드가 관찰되었다. 또한, 고리 알킬화반응과 촉매 알킬화반응 모두에 활성이 있는 촉매들(NaX, Na-cluster X)에서는 포름알데히드와 디메틸에테르 둘 다 관찰되었다. 이러한 결과로 촉매 알킬화반응이 메탄올의 분해에 의한 포름알데히드와 톨루엔의 반응에 의해서 진행된다[4, 8, 15]는 반응기구의 타당성을 입증할 수 있다.

## 4. 결 론

DSC의 탈착곡선에 의한 산점 및 염기점의 분포특성과 반응특성이 잘 부합되었다. 특히 고리 알킬화반응에는 중간세기의 산점이 요구된다는 것을 알 수 있다. HX 촉매에서는 고리 알킬화반응만 일어나고 KX 촉매에서는 촉매 알킬화반응만 진행되며 NaX나 Na-cluster X 촉매에서는 양쪽반응이 모두 일어났다. DSC의 실험결과로 판단하여 고리 알킬화반응은 산점에서 촉매 알킬화반응은 염기점에서 일어난다고 볼 수 있다. 산점의 세기가 약해질수록 고리 알킬화반응의 감소가 촉매 알킬화반응의 증가에 비하여 현저하므로 전체 수율은 감소하였다. 특히 염기성 제올라이트들의 활성유지도는 우수하였다.

고리 알킬화반응이 일어나는 촉매에서는 디메틸에테르가, 촉매 알킬화반응이 일어나는 촉매에서는 포름알

데히드가 관찰되었다. 이로부터 측쇄 알킬화반응은 메탄올의 분해에 의한 포름알데히드와 톨루엔의 반응과 생성된 스티렌의 수소화단계로 구성된다고 주장할 수 있다.

### 참고문헌

1. Tanabe, K.: "Catalysis by Acids and Bases" (Imelik, B. et al., Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 1-14 (1985).
2. Tanabe, K., Takahashi, O. and Hattori, H.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **7**, 347(1977).
3. Sodesawa, T., Kimura, I. and Nozaki, F.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2431(1979).
4. Sidorenko, Y. N., Galich, P. N., Gutryra, V. S., Ilin, V. G. and Neimark, I. E.: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **173**, 132(1967).
5. Yashima, T., Sato, K., Hayasaka, T. and Hara, N.: *J. Catal.*, **26**, 303(1972).
6. Sefcik, M. D.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 2164(1979).
7. Unland, M. L. and Barker, G. E.: "Catalysis of Organic Reactions" (Moser, W. R., Ed.), Dekker, New York(1981).
8. Itoh, H., Miyamoto, A. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **64**, 284(1980).
9. Itoh, H., Hattori, T., Suzuki, K., Miyamoto, A. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **72**, 170(1981).
10. Itoh, H., Hattori, T., Suzuki, K. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **79**, 21(1983).
11. Garces, J. M., Vrieland, G. E., Bates, S. I. and Scheidt, F. M.: "Catalysis by Acids and Bases" (Imelik, B. et al., Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 67-74(1985).
12. King, S. T. and Garces, J. M.: *J. Catal.*, **104**, 59 (1987).
13. Engelhardt, J., Szanyi, J. and Valyon, J.: *J. Catal.*, **107**, 296(1987).
14. 문세기, 강신춘, 서교택, 장영욱: 화학공학, **24**, 9 (1986).
15. 문세기, 김형진, 서교택, 백승우: 화학공학, **25**, 601 (1987).
16. Lee, T. J. and Kim, Y. K.: The 4th Japan-Korea Symposium on Catalysis, pp. 65-66, Tokyo(1993).
17. Martens, L. R. M., Grobet, P. J. and Jacobs, P. A.: *Nature*, **315**, 568(1985).
18. Martens, L. R. M., Grobet, P. J., Vermeiren, W. J. M. and Jacobs, P. A.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 935(1986).
19. Lee, T. J. and Gates, B. C.: *Catalysis Letters*, **8**, 15 (1991).
20. Lee, T. J. and Gates, B. C.: *J. Mol. Catal.*, **71**, 335 (1992).
21. Aboul-Gheit, A. K. and Summan, A. M.: "Hydro-treating Catalysts" (Occelli, M. L. and Anthony, R. G., Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 181-186(1989).
22. 이태진, 김장희, 김윤갑: 화학공학, **29**, 701(1991).
23. Freeman, J. J. and Unland, M. L.: *J. Catal.*, **54**, 183 (1978).
24. 이태진, 김장희, 장원철, 이동조, 김윤갑: 화학공학, **31**, 593(1993).
25. Borade, R. B., Halgeri, A. B. and Prasada Rao, T. S. R.: Proc. 7th Int. Zeolite Conference, 851(1986).
26. Ball, W. J., Barri, S. A. I., Cartledge, S., Maunders, B. M. and Walker, D. W.: Proc. 7th Int. Zeolite Conference, 951(1986).
27. Archier, D., Coudurier, G. and Naccache, C.: Proc. 9th Int. Zeolite Conference, Vol. 2, 525(1992).
28. 박상훈, 김문혁, 김형진, 문세기: 화학공학, **31**, 369 (1993).