

Y-제올라이트계 촉매를 이용한 나프탈렌류의 이소프로필화 반응

강성우 · 양오봉* · 이경희†

포항공과대학 화학공학과

*전북대학교 공과대학 화학공학부

(1995년 9월 12일 접수, 1995년 12월 22일 채택)

Isopropylation of Naphthalenes over Y-zeolite Catalyst

Sung-Woo Kang, O Bong Yang* and Kyung-Hee Lee†

Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

*School of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

(Received 12 September 1995; accepted 22 December 1995)

요 약

2-methylnaphthalene의 6-위치에 선택적으로 이소프로필기를 도입하기 위한 반응에서 Y-제올라이트계 촉매의 특성을 연구하였다. 촉매에 흡착된 암모니아 승온탈착실험과 반응 후 촉매에 생성된 코크의 승온산화실험에 의하여 촉매의 특성을 하였다. 알킬화제로 프로필렌을 사용하였고, 이온교환법에 의하여 제조된 촉매를 사용하여 연속흐름식 미세반응기 및 상압에서 실험을 하였다. NaY-제올라이트는 반응 활성이 거의 없었으며, HY-제올라이트는 반응초기 90% 정도의 전환율을 보였으나 반응시간에 따라 급격한 비활성화를 나타냈다. Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 금속이온이 90% 이상 이온교환된 촉매(Zn/NaY, Co/NaY, Ca/NaY 및 Mg/NaY)는 HY 촉매에 비하여 비활성화가 크게 개선되었다. 이것은 반응 후 촉매에 형성된 코크의 TPO 분석 결과에서 Zn/NaY에 생성된 코크의 양이 현저히 감소한 결과로 잘 설명할 수 있었다. Zn/NaY 촉매에 소량(1 wt% 이하)의 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 증착시키거나 함침시킨 촉매도 비활성화가 약간 개선되었다. 그러나 Zn 등의 양이온 교환이나 TEOS가 처리된 촉매에서 2,6-체로의 선택도 개선은 없었다.

Abstract— Selective catalytic isopropylation of 2-methylnaphthalene(2-MN) to obtain 2,6-dialkylnaphthalene over Y-zeolite catalyst was studied in a continuous flow micro reactor under atmospheric pressure. NaY, HY and cation-exchanged Y-zeolite catalysts were characterized by temperature programmed desorption(TPD) with NH_3 and the used catalysts by temperature programmed oxidation(TPO) of coke. HY-zeolite showed initially a high activity(about 90% conversion) and then was deactivated rapidly with time on stream. The catalysts ion-exchanged by Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} (Zn/NaY, Co/NaY, Ca/NaY and Mg/NaY) offered a remarkably improved stability, which was attribute to less amount of coke formed during reaction as shown in TPO results. The stability of Zn/NaY treated by chemical vapor deposition or impregnation of tetraethyl orthosilicate(TEOS) against deactivation was slightly enhanced. However, the selectivity to 2,6-dialkylnaphthalene was not improved by cation-exchange and TEOS treatment of Y-zeolite.

Key words: Isopropylation of Naphthalene, Y-zeolite, 2,6-Dialkylnaphthalene

1. 서 론

석탄이나 석유로부터 얻어지는 나프탈렌류는 현재 방수제, 방부제, 의약품, 가소제, 농약, 염료 중간체 및 합성수지의 원료로 이용된다. 그러나 최근에는 이러한 나프탈렌류를 좀더 고부가 가치화 하고자 하는 연구가 활발히 진행 중이다. 한 가지 예로써, 2,6-dialkylnaphthalene(2,6-DAN)은 4,4'-dialkyl biphenyl(4,4'-DABP) 등과 함께 polyethylene naphthalate(PEN), liquid crystal polymers(LCP)와 같은 최첨단 고분자물질을 만드는 단량체의 중간체로써 많은 연구가 되고 있다[1]. 2,6-DAN이나 4,4'-DABP 등을 산화시켜 만들어진 단량체들은 공중합을 거쳐 PEN 수지나 VECTRA 수지와 같은 고성능 고분자물질로 만들어지는데 이런 물질들은 선풍적이고 높은 온도에

서 충격강도, 기계적 강도 등이 좋으며 가공성이 우수하다고 알려져 있다. 현재 PEN계 수지의 시장은 작지만 PEN계 수지의 우수한 물성 때문에 현재 비디오테이프, packing재, 전선피복재, 비행기내장재 등에 보편적으로 사용되고 있는 PET(polyethylene terephthalate) 수지보다 더 우수한 제품을 가공할 수 있으므로 더 많은 이용이 예견되고 있다.

위에서 언급된 PEN계 수지를 만드는데 가장 중요한 것은 나프탈렌의 선풍위치인 2,6-위치에 선택적으로 알킬기나 아실기를 도입하는 공정이다. 그러나 아실기를 도입하는 경우 사용하는 아실화제 가격이 고가인 단점이 있어 알킬기를 도입하는 경우보다 경제적으로 불리한 면이 있다. 2,6-위치에 알킬기를 도입하는 방법으로써는 Friedel-Crafts형 촉매($AlCl_3$, $SiCl_4$ 등), 액체 초강산(HF , H_2SO_4) 또는

고체산 촉매(zeolite, borosilicate 등)를 사용하는 방법 등이 있다. 그러나, $AlCl_3$ 나 $SiO_2-Al_2O_3$ 와 같은 촉매상에서 알킬화를 시킬 경우 부산물인 2,7-체와 주생산물인 2,6-체와의 비가 열역학적인 물비를 넘지 못하여 실제 공정상 분리비용이 많이 들뿐 아니라 많은 양의 tri-와 tetra-알킬나프탈렌이 생성되어 회수되거나 제거되어야 한다. 또 반응에 사용된 $AlCl_3$ 촉매는 재생되지 않고 독성화학 폐기물로 버려지게 되어 환경문제로 야기시킨다. 그래서 최근에는 독성이 없는 점, 계속 반복하여 재생하여 사용할 수 있는 점, 고체이기 때문에 생성물과 손쉽게 분리할 수 있는 점 등의 우수한 특성이 알려진 제올라이트 촉매를 이용한 알킬화반응 연구에 초점이 맞추어지고 있다[2]. 이렇게 제조된 2,6-dialkyl-naphthalene(2,6-DAN)은 Co-Mn 촉매계에서 산화시켜 2,6-naphthalenedicarboxylic acid(2,6-NDCA)를 제조하여 PEN계 수지의 단량체로 사용한다.

알킬화제로는 주로 프로필렌을 사용하게 되는데, 부틸렌과 같이 분자 크기가 큰 물질을 사용하면 알킬화 때 2,6-체의 선택성은 우수하나 산화반응 때 큰 발열반응 때문에 제어가 불가능하게 되므로 상업적으로 공정이 어렵다. 에틸렌과 같은 작은 물질을 사용할 경우는 산화반응시 발열반응은 거의 없지만 알킬화 때 2,6-체로의 선택성이 낮고 2,7-체 등의 이성체와의 분리문제에 어려운 점이 있다. 따라서 알킬화 때의 선택성과 산화반응시의 발열문제를 고려하여 프로필렌을 알킬화제로 사용하는 것이 적절하다고 알려져 있다. Fig. 1에 나프탈렌이나 2-methylnaphthalene(2-MN)으로부터 2,6-위치에 선택적으로 이소프로필기를 도입하는 알킬화반응과 이것을 산화시켜 2,6-NDCA를 제조하는 개략적인 단계를 보여주고 있다.

본 연구에서는 2-methylnaphthalene의 6-위치에 선택적으로 이소프로필기를 도입하기 위한 촉매로 Y-제올라이트를 사용하였다. 제올라이트 촉매 중 선택적 이소프로필화촉매로서 모더나이트 촉매가 선택도가 가장 높은 것으로 알려져 있으나[3], 모더나이트 촉매는 2-차원 구조를 하고 있기 때문에 반응시간에 따른 촉매의 비활성화 문제가 있다. 그러나 Y-제올라이트는 3-차원 구조를 하고 있기 때문에 비활성화 문제는 어느 정도 극복이 가능하리라 사료된다. 따라서 본 연구에서는 나프탈렌의 이소프로필화 촉매로서 Y-제올라이트의 반응특성과 촉매 특성화 연구를 진행하였다. Y-제올라이트에 금속의 양이온 교환과 tetraethylorthosilicate(TEOS)를 화학증착(CVD) 방법으로 처리한 촉매의 반응 특성을 조사하였으며, 촉매의 산도를 측정하기 위한 암모니아 승온탈착실험과 비활성화된 촉매에 생성된 코크의 정량을 위한 승온산화(연소) 실험을 통한 촉매의 특성화도 병행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

수소형 Y-제올라이트(HY)는 암모늄형 Y-제올라이트(NH_4Y , Strem Chem. Co.) 15g을 잘 건조한 다음 500°C에서 2시간 산소 흐름(100 ml/min) 하에서 소성시켜 제조하였다.

나트륨형 Y-제올라이트(NaY, Strem Chem. Co.)에 Ca, Mg, Zn, Ba 및 Cs 금속을 담지한 촉매(Ca/NaY, Mg/NaY, Zn/NaY, Ba/NaY, Co/NaY 및 Cs/NaY라 표시함)는 NaY 1g당 각각의 금속염 1N 수용액 10 ml와 잘 혼합하여, 80°C에서 12시간 이온교환 후 증류수로 충분히 세척한다. 이온교환된 시료는 110°C에서 12시간 동안 건조시키고, 500°C에서 산소(100 ml/min)로 소성시켜 제조하였다. 이온교환을 위한 금속염으로 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $BaCl_2$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CsNO_3$ 를 각각 사용하였다. 화학성분 분석에 의하여 이온교환점의 90% 이상이 이온교환되었음을 확인하

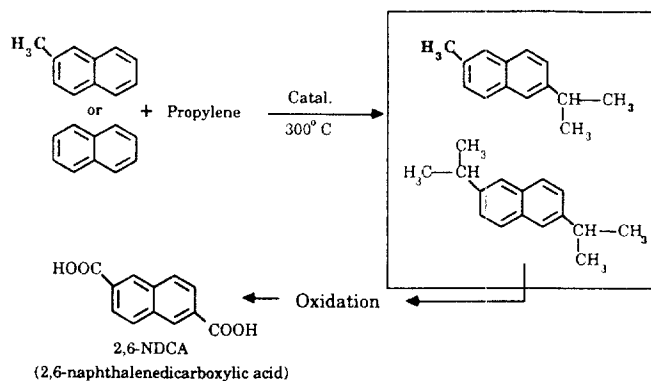


Fig. 1. Overall pathway for 2,6-NDCA from naphthalenes.

였다.

Zn/NaY 촉매에 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 thermal 화학증착 (chemical vapor deposition, CVD)시킨 촉매의 제조는 Zn/NaY 촉매 0.2g을 흐름식 반응기에 채운 후 500°C에서 4시간 동안 산소를 100 ml/min로 흘리면서 수분을 완전히 제거한 후 500°C에서 TEOS를 thermal CVD시킨다. 이 때 TEOS는 10 ml/min의 산소와 10 ml/min의 He 혼합가스가 40°C로 유지되는 TEOS 포화기(saturator)에 유입되어 포화된 TEOS를 물고 반응기로 들어가 thermal CVD가 이루어진다. Thermal CVD 시간은 1시간, 2시간, 4시간, 6시간 및 8시간으로 변화시켰다. 이렇게 제조된 촉매는 Zn/NaY-xh TEOS로 표시되었으며 x는 thermal CVD 시간을 나타낸다.

2-2. 암모니아 승온탈착실험

NaY, HY 및 Zn/NaY 시료를 석영관에 넣고 헬륨을 100 ml/min로 흘리면서 1시간에 500°C로 온도를 상승시킨 후 500°C에서 90분간 유지하면서 불순물과 수분을 제거하였고 곧바로 헬륨존재하에서 100°C로 냉각하여 그 온도에서 암모니아를 40 ml/min로 흘리면서 45분간 암모니아를 흡착시켰다. 100°C에서 1시간 동안 헬륨흐름(100 ml/min) 하에서 물리흡착된 암모니아를 제거한 다음 헬륨을 carrier 가스로 사용하여 2.5°C/min의 승온속도로 800°C까지 상승시키면서 탈착되는 암모니아를 on-line된 thermal conductivity detector(TCD)와 computer interfaced mass spectrometer(VG Quadrupoles Model: MMPC 3000D)로 측정하였다.

2-3. 이소프로필화 반응 실험

이소프로필화 반응을 위한 흐름식 반응장치를 Fig. 2에 나타냈다. 반응기는 직경이 2cm인 stainless steel을 사용하였으며 400 mesh의 stainless steel망을 사용하여 촉매를 지지하였다. 촉매 0.5g을 반응기에 채운 후 헬륨흐름 하에서 300°C에서 2시간 정도 활성화시킨 후 반응을 시작하였다. 반응물인 2-methylnaphthalene(2-MN)은 143-150°C로 유지되고 있는 포화기에서 30 ml/min로 흐르는 헬륨가스에 포화되어(이 때 2-MN양은 2.5 ml/min) 반응기로 유입되었다. 반응 조건은 $C_3H_8/2-MN$ 의 물비가 1이고 반응온도는 300°C, 공간속도(gas hourly space velocity, GHSV)=21000 h⁻¹이다. 반응기를 나오는 생성물과 미반응물은 on-line된 G.C.(HP5890A)의 flame ionization detector(FID)와 40 m의 DB-1 capillary column을 사용하여 분석하였다.

2-4. 코크 분석 실험

0.5g의 촉매로 3-5시간 동안 반응시킨 촉매 후 *in situ* 상태로 헬륨 흐름 하에서 상온으로 냉각시킨 다음 반응시 생성된 코크의 승온산

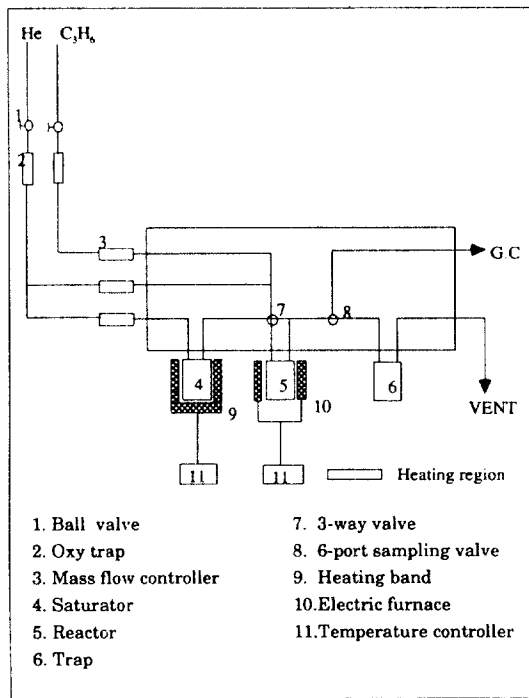


Fig. 2. Reaction apparatus for isopropylation of naphthalene.

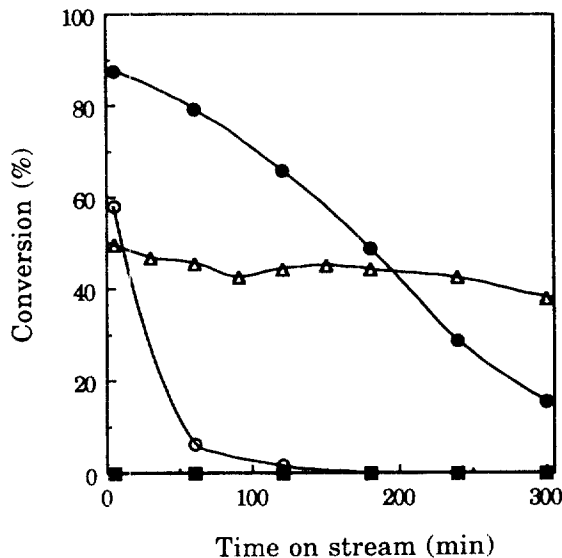


Fig. 3. Catalytic activity as a function of time on stream over HM (○), HY (●), NaM (□), NaY (■) and HZSM-5 (△).

화(temperature programmed oxidation, TPO) 실험을 하였다. TPO 실험은 헬륨속에 1% O_2 가 포함된 혼합가스를 60 ml/min로 흘리면서 25°C에서 600°C까지 8°C/min 상승시키고 600°C에서 1시간 유지시켜 발생하는 CO_2 , CO 및 H_2O 를 on-line된 computer interfaced mass spectrometer(VG Quadruples Model: MMPC 300D)와 G.C.의 thermal conductivity detector(TCD)로 검출하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3과 Table 1에 HY, NaY, 수소형 모더나이트(HM), 나트륨형 모더나이트(NaM) 및 수소형 ZSM-5(HZSM-5) 촉매의 이소프로필화

Table 1. Product distributions of various zeolite catalysts at 1 h time on stream

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity(%)			
		DAN	PAN	Iso.	2,6-DAN/DAN
HM	19	99.8	0.2	0	0.82
HY	79.29	72.48	23.02	1.48	0.73
NaM	0	—	—	—	—
NaY	0	—	—	—	—
HZSM-5	45.6	7.8	—	92.2	0.74

Iso: isomers of 2-methylnaphthalene. DAN: dialkyl naphthalene. PAN: tri- and tetra-alkyl naphthalene.

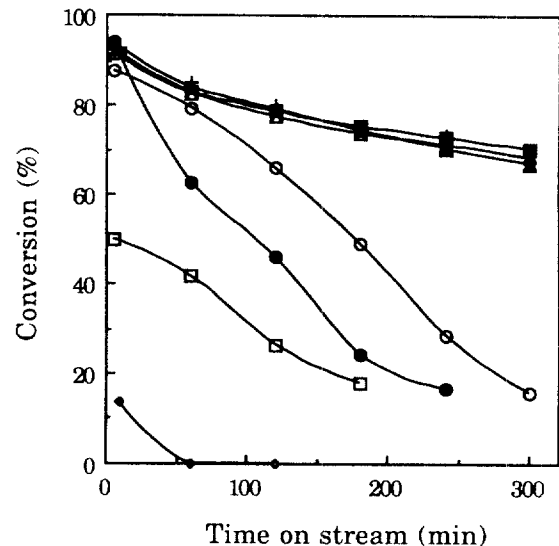


Fig. 4. Catalytic activity as a function of time on stream over ion exchanged Y-zeolite catalyst.

Zn/NaY(+), Co/NaY(■), Ca/NaY(△), Mg/NaY(▲), HY(○), Ba/HY(●), Ba/NaY(□), Cs/NaY(◇).

화 반응시간에 따른 활성(Fig. 3)과 생성물분포(Table 1)를 나타냈다. NaY와 NaM 촉매는 반응 초기부터 촉매의 활성이 거의 없었다. HZSM-5 촉매는 반응시간이 경과하여도 비활성화가 거의 없었다. 그러나 HM과 HY는 반응초기에 각각 60%와 90% 정도의 전환율을 보였으나 반응시간 경과에 따라 급격한 비활성화가 진행되어 HM 촉매는 반응시간 120분 경과 후에는 거의 촉매활성을 나타내지 않았고 HY 촉매는 300분 후에 전환율이 20% 이하로 떨어졌다. HZSM-5 촉매는 비활성화가 거의 없는 안정한 촉매이나 생성물의 90% 이상이 1-NM 등의 이성질체이고 알킬화반응에 대한 선택도가 10% 이하로 매우 낮아 우리가 원하는 알킬화 촉매로서 적합하지 않은 촉매임을 알 수 있다. HM 촉매는 가장 심한 비활성화를 나타냈으나, 생성물의 대부분이 dialkyl naphthalene(DAN)이며 특히 우리가 원하는 생성물인 2,6-체의 비율이 DAN 중 80% 이상을 나타내 선택도는 가장 우수하였다. HY 촉매는 부산물인 tri- and tetra-alkyl naphthalene 등의 poly-alkyl naphthalene(PAN)이 20% 이상 생성되었으며, DAN 중 2,6-체의 비율이 70% 정도로 HM 촉매와 비교하여 2,6-체에 대한 선택도가 높지 않았다.

Fig. 4와 Table 2는 HY 촉매와 NaY에 1A와 2A족 양이온교환한 촉매들의 활성 및 생성물 분포를 각각 나타냈다. NaY 촉매는 거의 활성을 나타내지 않았으나 Na 대신 다른 양이온을 교환함으로써 촉매의 활성이 크게 증가하였다. 특히 Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 금속이온을 교환한 촉매는 초기의 활성이 90% 이상이었으며 반응시간이

Table 2. Product distributions of cation exchanged Y-zeolite catalysts at 1 h time on stream

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity(%)			2,6-DAN/DAN
		DAN	PAN	1-MN.	
HY	79.29	72.48	23.02	2.94	0.73
Ba/HY	62.56	74.83	19.81	4.73	0.73
Ba/NaY	41.56	70.86	29.07	0	0.57
Zn/NaY	82.89	62.58	32.06	2.89	0.8
Ca/NaY	82.51	62.05	33.39	1.13	0.83
Co/NaY	83.95	61.08	34.20	2.61	0.79
Mg/NaY	85.28	63.71	31.73	2.46	0.74
Cs/NaY	0

경과해도 촉매의 비활성화가 심하지 않아 300분 후의 전환율이 70% 정도를 나타냈다. Zn 등의 양이온교환에 의하여 HY 촉매의 비활성화를 크게 개선할 수 있었으나 부산물인 PAN의 선택도가 HY 촉매보다 10% 정도 증가하였으며 DAN 중 2,6-체로의 선택도는 거의 같아 선택도의 분명한 개선은 볼 수 없었다. Ba²⁺와 Cs⁺를 이온교환한 Ba/NaY와 Ba/HY 촉매와 Cs/NaY 촉매는 반응시간에 따라 촉매활성이 HY 촉매보다 더 급격히 감소하는데 이것은 이온교환된 Cs⁺와 Ba²⁺ 금속이온이 크기 때문에 제올라이트의 세공을 축소시켜 반응 생성물이 세공속에서 빠져 나오지 못하고 코크 전구체로 생각되는 polyalkylaromatics로 변화되어 비활성화가 심한 것으로 사료된다. 이러한 현상은 Gabelica 등[4]이 주장하고 있는 코크 생성 원인으로도 잘 설명될 수 있겠다.

암모니아 TPD 실험과 반응 후 촉매에 생성된 코크 분석 실험을 통하여 촉매를 특성화한 결과를 각각 Fig. 5와 6에 나타냈다. TPD 스펙트라는 저온피크(*l*-peak), 중간온도피크(*m*-peak) 및 고온피크(*h*-peak)로 나눌 수 있다. 각 피크들을 다시 몇 개의 피크로 구별하여 최고온도(*T_m*)를 살펴보면 176°C(*l*₁-peak), 251°C(*l*₂-peak), 336°C(*m*₁-peak), 442°C(*m*₂-peak), 548-567°C(*h*-peak)로 나눌 수 있었다. *l*₁-peak와 *l*₂-peak는 약산점, *m*₁-peak와 *m*₂-peak는 중산점, 550°C 부근의 *h*-peak는 강산점에서 기인하는 것으로 분류할 수 있다. Zn/NaY에서는 HY 촉매와 다르게 *l*₂-peak가 3-4배 증가했고, *m*₂-peak가 사라졌으며 *h*-peak가 낮은 온도로 약간 이동하였다. *l*₁-peak와 *m*₁-peak의 위치는 변화가 없었다. HY 촉매는 골격의 알루미늄에 의해 유도된 산점을 가지고 있으며 Zn/NaY의 경우 이온교환된 Zn²⁺ 이온에 의해 유도된 산점이 많기 때문에 직접적인 비교는 쉽지 않으나, HY 및 Zn/NaY 촉매에 동시에 존재하는 *l*₁-peak와 *m*₁-peak는 Y-제올라이트에 존재하는 고유의 산점이라 할 수 있으며, Zn을 이온교환하면서 크게 증가하는 *l*₂-peak는 이온교환된 Zn²⁺ 이온이 물을 해리하여 만드는 Brönsted 산점이라 할 수 있다[5]. 또한 Meyers 등[6]이 주장한 것처럼 Brönsted 산점의 탈수화 반응에 의해 생성된 Lewis 강산점(*h*-peak)는 HY와 Zn/NaY 촉매에서 공통적으로 관찰되었다. HY와 Zn/NaY에서 탈착된 총 암모니아량은 각각 0.63 mmol/g과 1.33 mmol/g으로 Zn/NaY 촉매의 산점이 HY보다 2배 정도 많았다. 금속이 이온교환된 촉매가 HY 촉매보다 약간 활성이 높은 것은 활성점인 산점의 증가로 설명할 수 있다.

2-MN의 이소프로필화 반응을 Zn/NaY 촉매는 5시간과 HY 촉매는 3시간 동안 진행시킨 후 *in situ* 상태에서 승온산화(TPO) 때 발생하는 CO₂를 관찰하여 형성된 코크의 양을 정량하고 코크의 특성을 파악하였다(Fig. 6). TPO 스펙트라는 480°C 근처의 저온피크인 *P_L*와 580°C 근처의 고온피크인 *P_H*로 구분할 수 있다. HY 촉매에서 *P_L*의 양은 1.93×10^{-1} mmol/g, *P_H*의 양은 0.75×10^{-1} mmol/g, *P_L*과 *P_H*를 합한 총 CO₂ 양은 2.68×10^{-1} mmol/g이었다. Zn/NaY 촉매에서 *P_L*의

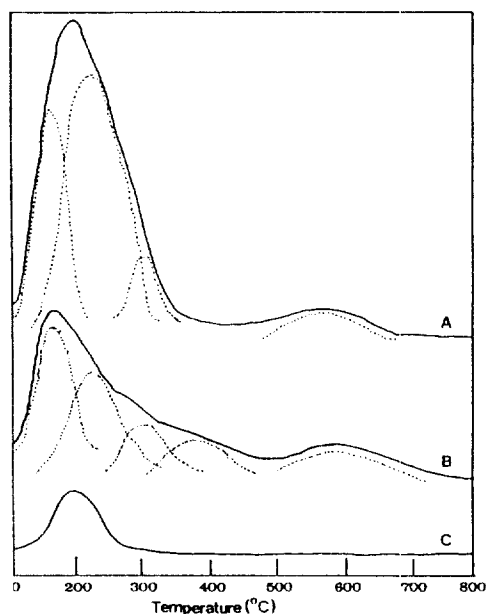


Fig. 5. NH₃-TPD spectra of Zn/NaY(A), HY(B) and NaY(C).

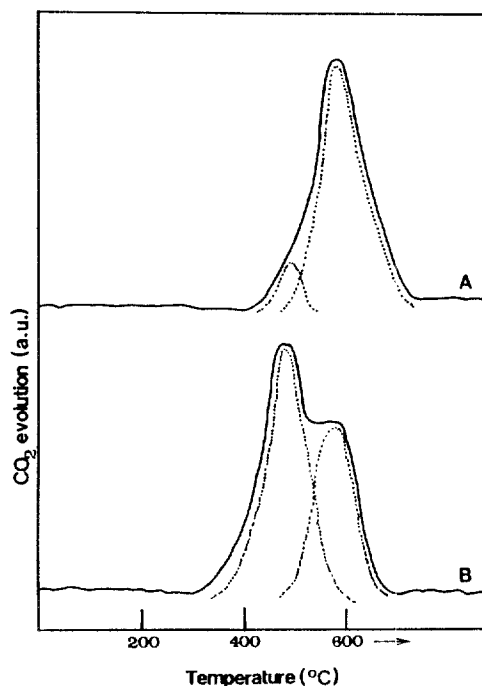


Fig. 6. CO₂ evolution during TPO of Zn/NaY(A) and HY(B) used in the isopropylation of 2-MN at 300°C for 5 h and 3 h, respectively.

양은 0.15×10^{-1} mmol/g이었으며, *P_H*의 양은 1.29×10^{-1} mmol/g, *P_L*과 *P_H*를 합한 총 CO₂ 양은 1.44×10^{-1} mmol/g이었다. 반응시간이 짧음에도 불구하고 HY 촉매의 *P_L*이 Zn/NaY 촉매의 *P_L*보다 10배 이상 크게 증가하였다. HY 촉매와 Zn/NaY 촉매의 *P_H* 비 0.075/0.129=0.58는 반응시간비 3/5=0.6과 거의 유사한 것으로 보아 *P_H* 코크는 촉매의 종류와 상관없이 단순히 반응시간에 비례하여 생성되는 코크로 생각할 수 있다. 따라서 HY 촉매가 Zn/NaY 촉매보다 반응시간 경과에 따라 더욱 심한 비활성화를 보이는 이유는 생성되는 코크의 총량이 3배 $[(2.68/1.44) \times (5 \text{ h}/3 \text{ h}) \approx 3]$ 정도 많기 때문으로 설명할 수

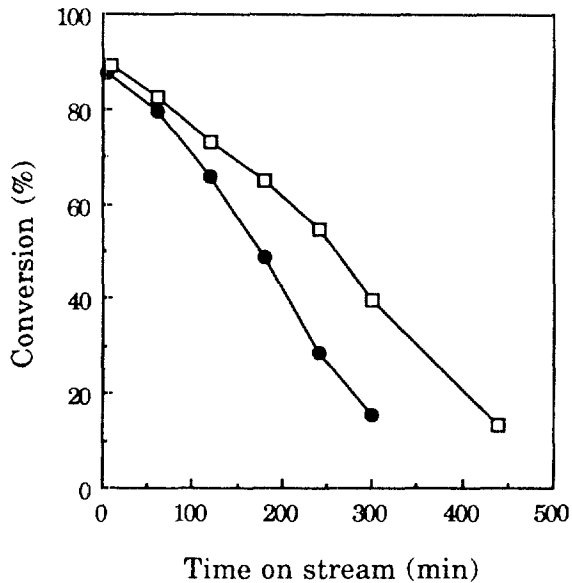


Fig. 7. Catalytic activity as a function of time on stream over HY (●) and HY modified by thermal CVD of TEOS for 1 h (□).

Table 3. Product distributions of HY and HY modified by thermal CVD of TEOS for 1 h at 1 h time on stream

Catalyst	Conversion(%)	Selectivity(%)			2,6-Di.
		Di.	Poly.	1-MN.	
HY	79.29	72.48	23.02	2.94	0.73
1 hr CVD	82.28	63.29	32.16	3.68	0.77

있겠다. 특히 저온의 P_i 에 해당되는 코크가 촉매의 비활성화와 직접 연관이 있고, 고온의 P_H 에 해당되는 코크는 촉매의 비활성화와 직접적인 관련이 없는 것으로 사료된다. 촉매의 비활성화와 직접 연관이 있는 것으로 생각되는 저온코크 P_i 이 HY 촉매에서 매우 크고 m_2 -peak가 HY 촉매에 상당히 많은 것을 고려하면 중산점인 m_2 -peak가 촉매의 비활성화와 관련이 큰 것으로 판단된다. 또한 Zn/NaY 촉매에서 Zn 금속의 이온교환에 의하여 생성되는 i_2 -peak(Brönsted 산점)가 상대적으로 크게 증가함에도 불구하고 촉매의 비활성화와 직접 관련된 P_i 피크가 상당히 적게 생기는 것을 보면 약산점인 i_2 -peak는 촉매를 비활성화시키는 코크(P_i -peak) 생성과 큰 관련이 없는 반응 활성점으로 Zn/NaY 촉매의 안정성의 근거를 제공하는 활성점으로 생각된다.

실리카 비율이 높은 제올라이트(ZSM-5 등)에 생성된 코크의 분석 결과를 보면 코크함량이 낮을 때는 400°C에서 코크 함량이 높을 때는 600°C까지 CO₂의 유출 온도가 상승한다고 보고된 바 있다[7, 8]. ZSM-5 촉매에서 코크 형성은 먼저 내부산점에서 코크가 형성되며 나중에 외부산점에서 코크가 형성된다고 보고되었다[8]. Fig. 6의 TPO 스펙트라에서 P_i 과 P_H 로 구분되는데 그 이유를 TPO 실험에서 반응가스인 산소와 생성가스인 CO₂의 확산의 용이성 측면에서 해석할 수 있다. 세공입구는 산소와 CO₂의 확산이 용이하기 때문에 세공입구에 있는 코크는 상대적으로 세공속에 있는 코크보다 연소가 용이하여 저온에서 연소될 수 있다. 따라서 저온피크인 P_i 는 Y-제올라이트의 세공 입구부근에 형성된 코크가 연소되는 피크이고, 고온피크인 P_H 는 세공 안쪽에 형성된 코크연소시 피크로 해석할 수 있다. 앞에서 언급한 것과 같이 P_i 이 촉매의 비활성화와 깊은 연관이 있는 것은 P_i 이 세공의 입구에 형성되는 코크이기 때문에 세공이 막혀 비활성화가 되는 것이며, 상대적으로 세공속 안에 형성된 코크(P_H)는

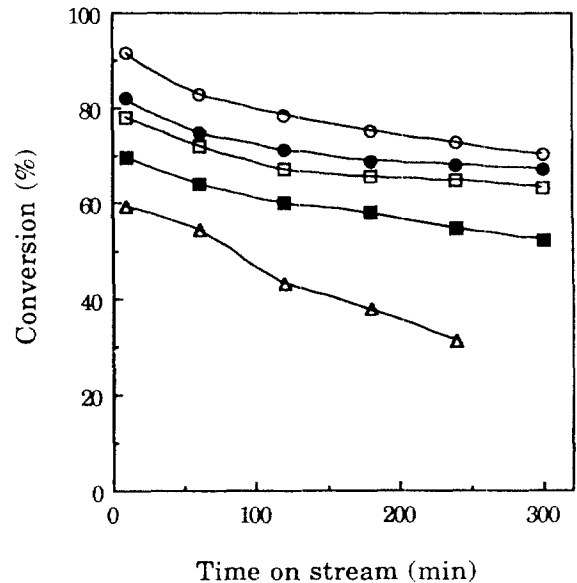


Fig. 8. Catalytic activity as a function of time on stream over Zn/NaY and Zn/NaY modified by thermal CVD of TEOS for various times.

Zn/NaY(○), Zn/NaY-1 hr TEOS(●), Zn/NaY-2 hr TEOS(□), Zn/NaY-4 hr TEOS(■) and Zn/NaY-6 hr TEOS(△).

Table 4. Product distributions of Zn/NaY and Zn/NaY modified by thermal CVD of TEOS for various times at 1 h time on stream

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity(%)			2,6-DAN/DAN
		DAN	PAN	1-MN.	
No CVD	82.89	62.58	32.06	2.89	0.80
1 h CVD	74.98	58.36	36.42	3.02	0.78
2 h CVD	72.19	61.06	32.60	3.47	0.78
4 h CVD	64.05	60.37	31.18	4.94	0.78
6 h CVD	54.36	0.56	50.23	0.00	0.73

세공입구보다 막힘 효과가 덜하기 때문에 촉매의 비활성화와 직접적인 연관이 없는 것으로 설명할 수 있다.

모디나이트와 Y-제올라이트 촉매를 이용한 나프탈렌류의 선택적 알킬화 반응에서 제올라이트에 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 증착시켰을 경우 제올라이트의 외부산점에서 일어나는 부반응을 억제하여 PAN의 감소와 2,6-체로의 선택성이 증가한다고 문헌에 보고된 바 있다[9-11]. HY 촉매에 TEOS를 1시간 동안 thermal CVD시킨 촉매(HY-1 hr TEOS)는 반응시간에 따른 비활성화가 감소하여 촉매의 안정성은 약간 개선되었으나(Fig. 7), 부산물인 PAN은 HY보다 오히려 10% 정도 증가하였으며 2,6-체로의 선택도는 개선되지 않았다(Table 3). Fig. 8과 Table 4에는 Zn/NaY 촉매에 TEOS를 1, 2, 4 및 6시간 동안 thermal CVD시킨 촉매들의 활성도 및 선택도를 나타냈다. CVD시간을 증가시키면 따라 반응활성이 약간씩 감소하다가 TEOS를 4시간 이상 증착시키면 반응활성이 크게 감소할 뿐 아니라 반응시간에 따른 비활성화가 더욱 심하게 되었다. 그러나 TEOS를 1-2시간 적절하게 증착시키면 증착시키지 않은 촉매인 Zn/NaY보다 촉매의 비활성화가 약간 개선되었다. Zn/NaY 촉매에 TEOS를 증착 대신 함침(impregnation) 처리한 촉매들의 활성과 생성물 분포를 Fig. 9와 Table 5에 각각 나타냈다. TEOS를 함침시킴으로써 활성이 약간 증가하였으나, 2,6-체에 대한 선택성은 개선되지 않고 거의 같은 수준을 유지하였으며 PAN 형태의 부산물이 오히려 10% 정도 증가하

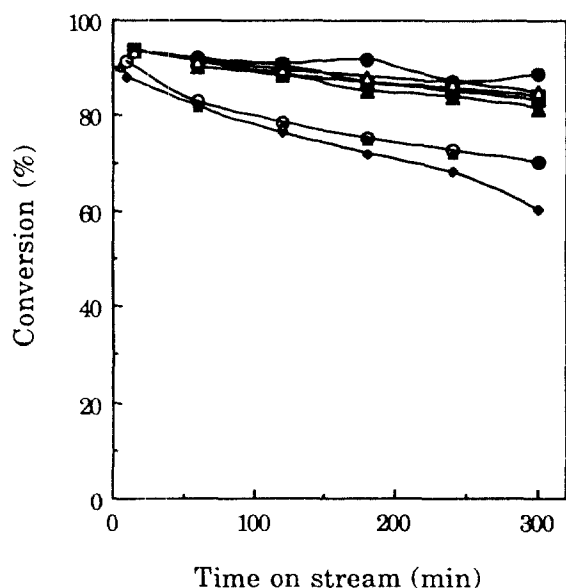


Fig. 9. Catalytic activity as a function of time on stream over Zn/NaY and Zn/NaY modified by impregnation of TEOS as much as various weight percentage based on Si. Zn/NaY(○), Zn/NaY-0.1 wt% Si(●), Zn/NaY-0.2 wt% Si(△), Zn/NaY-0.3 wt% Si(□), Zn/NaY-0.4 wt% Si(■), Zn/NaY-1 wt% Si(▲), Zn/NaY-50 wt% Si(◇).

Table 5. Product distributions of Zn/NaY and Zn/NaY modified by impregnation of TEOS as much as various weight percentage based on Si at 1 h time on stream

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity(%)			2,6-DAN/DAN
		DAN	PAN	1-MN.	
No Si	82.89	62.58	32.06	2.89	0.80
0.1 wt%Si	91.96	52.23	45.53	2.00	0.78
0.2 wt%Si	91.27	55.41	42.46	1.00	0.80
0.3 wt%Si	91.21	52.86	43.93	1.24	0.79
0.4 wt%Si	91.41	51.77	44.50	1.80	0.78
1 wt%Si	90.10	59.42	36.87	1.89	0.75
50 wt%Si	81.97	68.78	28.16	2.02	0.77
5 wt%Si*	81.67	63.61	31.93	2.53	0.80

*Denotes that treated by silicon acetate.

였다. 그러나 50% 정도로 다량의 TEOS를 함침시키면 오히려 활성이 감소하였다. 이러한 결과는 TEOS를 증착시키거나 함침시켜 약 0.8 nm인 Y-제올라이트의 세공을 조절함으로써 2,6-체(분자크기: 0.65 × 1.32 nm)로의 형상 선택성을 증가시키지 못하였음을 보여주고 있다. 1% 이하의 TEOS를 증착 또는 함침시킴으로써 촉매의 비활성화가 약간 개선되었는데 이것은 비활성화를 촉진하는 산점을 감소시키기 때문으로 추측된다.

4. 결 론

NaY-제올라이트 촉매는 2-methylnaphthalene(2-MN)의 6-위치에

선택적으로 이소프로필기를 도입하는 반응에 활성이 거의 없었으며, HY-제올라이트는 반응초기 90% 정도의 전환율을 보였으나 반응시간에 따라 급격한 비활성화를 나타내 300분 후에는 20% 이하로 떨어졌다. NaY-제올라이트에 Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 금속이온이 90% 이상 이온교환된 촉매(Zn/NaY, Co/NaY, Ca/NaY 및 Mg/NaY)는 HY 촉매와 비교하여 활성이 약간 상승하였으며, 비활성화가 크게 개선되어 반응시간 300분 후에도 70% 정도의 전환율을 나타냈다. 그러나 2A족 양이온이 교환된 촉매에서 2,6-체의 수율(yield)은 약 50% 정도로 HY 촉매의 수율과 거의 유사하여 확실한 개선점을 발견할 수 없었다. 암모니아 TPD 실험에 의하면 Zn/NaY 촉매가 HY 촉매보다 산성점이 2배 이상이었다. 반응 후 촉매에 형성된 코크의 TPO 분석에 의하면 HY 촉매가 Zn/NaY 촉매보다 3배 이상의 코크가 생성되었다. Zn/NaY 촉매의 안정성은 반응에서 코크가 적게 생기기 때문이며 특히 촉매의 비활성화와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되는 저온코크(480°C 근처에서 산화되는 코크)가 거의 생기지 않기 때문으로 결론지을 수 있었다. 이 저온코크는 제올라이트의 세공입구에 형성되어 막힘 현상을 가중시켜 비활성화를 심화시키는 것으로 사료되며, 이 저온코크의 생성은 442°C 부근에서 암모니아가 탈착되는 중산점(m_2 -peak)과 관련이 있는 것으로 판단된다. Zn/NaY 촉매에 소량(1 wt% 이하)의 tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 증착시키거나 함침시키면 비활성화가 약간 개선되나 2,6-체의 선택도는 오히려 약간 감소하였다.

참고문헌

- Song, C., Schobert, H.H.: *Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem. Prep.*, **37**(2), 524(1992).
- Katayama, A., Toba, M., Takeuchi, G., Mizukami, F., Niwa, S. and Mitamura, S.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 39(1991).
- Cusumano, J. A.: *Chemtech.*, **August**, 482(1992).
- Gabelica, Z., Nagy, J. B., Bogart, P. and Debras, G.: *Chem. Lett.*, 1059(1984).
- Hegedus, P. L.: "Catalysis Design", Wiley, New York, p. 177 (1987).
- Meyers, B. L., Fleisch, T. H., Ray, G. J., Miller, J. T. and Hall, J. B.: *J. Catal.*, **110**, 82(1988).
- McLellan, G. D., Howe, R. F. and Bibby, D. M.: "Methane Conversion", Elsevier, Amsterdam, p. 633(1988).
- Bibby, D. M., Howe, R. F. and McLellan, G. D.: *Appl. Catal. A: General*, **93**, 1(1992).
- Niwa, M., Kato, S., Hattori, T. and Murakami, Y.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **80**, 3135(1984).
- Niwa, M., Kato, S., Hattori, T. and Murakami, Y.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 6233(1986).
- Hibino, T., Niwa, M. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **128**, 511 (1991).