

변형된 Zeolite 촉매상에서 o-toluidine의 N-알킬화 반응에 관한 연구

최병렬 · 장원철 · 김기석 · 이태진[†]

영남대학교 응용화학공학부
(1999년 3월 29일 접수, 1999년 11월 22일 채택)

A Study on N-alkylation of o-toluidine over Modified Zeolite Catalysts

Byung-Yul Choi, Won-Chul Chang, Ki-Seok Kim and Tae-Jin Lee[†]

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea
(Received 29 March 1999; accepted 22 November 1999)

요 약

국내의 염료 중간체 제조 분야에서 고체상 촉매를 이용한 반응공정의 연구에 관심이 모아지고 있다. 이런 관점에서 K, Cs, K-Mg, MgO를 각각 사용하여 변형시킨 H/zeolite-X 촉매상에서 ether에 의한 o-toluidine의 N-알킬화 반응 연구를 수행하였다. H/zeolite-X의 경우 300 °C에서, 알칼리금속에 의한 변형으로 인하여 산도가 저하된 촉매들의 경우 K/zeolite-X와 Cs/zeolite-X는 320 °C에서, K-Mg/zeolite-X는 350 °C에서, MgO/zeolite-X는 400 °C의 상대적으로 높은 반응온도에서 각각 최대 전화율을 나타내었다. H/zeolite-X 촉매와 K, Cs, K-Mg가 각각 이온교환된 zeolite-X 촉매들은 300-420 °C의 반응온도 범위에서 온도가 상승함에 따라 N-ethyl-o-toluidine을 생성하는 N-알킬화 반응의 활성이 급속히 감소되고 6-ethyl-o-toluidine을 생성하는 C-알킬화 반응의 활성은 증가되는 경향을 나타내었다. 그 반면에, 이들 촉매보다 더 높은 염기도를 가진 MgO/zeolite-X는 온도 상승에 따른 N-alkylates와 C-alkylates 생성량의 변화정도가 상대적으로 훨씬 작음을 알 수 있었다. 또한, Cs 등의 알칼리금속에 의해 변형된 zeolite-X 촉매는 비록 산도가 낮아졌으나 측쇄 알킬화 반응이 주로 이루어져 N-alkylates가 지배적으로 생성되었다. o-toluidine과 ether간의 반응물질 구성 몰비가 1:4일 때 가장 높은 전화율을 나타내었으며, 알칼리금속으로 이온교환된 촉매들은 산도가 낮아짐에 따라서 반응의 최대활성을 나타내는 온도가 H/zeolite-X에 비해서 상대적으로 높아짐을 알 수 있었다. 한편, Cs/zeolite-X 촉매에서는 Cs 담지량이 1 wt%인 촉매가 가장 높은 전화율을 나타내었다.

Abstract – A study of reaction processes using solid catalysts has drawn attention of domestic dyestuff intermediate manufacturers. From this viewpoint, N-alkylation of o-toluidine with ether was conducted on H/zeolite-X catalysts modified with K, Cs, K-Mg, and MgO, respectively. While H/zeolite-X gave rise to maximum conversion at 300 °C, those zeolite-X catalysts of lowered acidity due to modification by alkali metal exhibited maximum conversions at relatively higher temperatures: 320 °C for K/zeolite-X and Cs/zeolite-X, 350 °C for K-Mg/zeolite-X, 400 °C for MgO/zeolite-X. For H/zeolite-X and zeolites modified by ion exchange with K, Cs, or K-Mg, as the reaction temperature increased in 300-420 °C range, the activity of N-alkylation forming N-ethyl-o-toluidine decreased rapidly whereas the activity of C-alkylation forming 6-ethyl-o-toluidine increased. Meanwhile, for the same temperature increase, MgO/zeolite-X having higher basicity showed relatively much smaller variation of N-alkylates or C-alkylates yield. Those zeolite-X catalysts modified with alkali metals including Cs selectively catalyzed side-chain alkylation producing N-alkylates predominantly. Maximum conversions were brought about at o-toluidine: ether mole ratio of 1 : 4 in the reaction mixture, and lowered acidity of the catalysts modified by ion exchange with alkali metals were responsible for the increase of reaction temperature for maximum activity, relative to H/zeolite-X. In the case of Cs/zeolite-X catalysts, Cs loading of 1 wt% gave rise to the highest conversion of o-toluidine.

Key words: Dyestuff-Intermediate, Zeolite X, o-Toluidine, N-Alkylation

1. 서 론

정밀화학 산업에서 국내의 염료, 안료 중간체 제조기술 수준은 아직 선진국에 비해 많이 뒤떨어져 있다. 국내에서 사용되는 염료, 안

료 중간체중 공정상 제조하기 쉬운 일부를 제외하고는 기술과 생산의 해외 의존도가 80% 이상이 되고, 부가가치가 높은 염료, 안료를 제조하는 특정품목의 중간체는 선진국기술에 대해 절대 의존적이다. 또한 현재 생산되고 있는 염료와 안료의 중간체 제조와 관련한 많은 유기화합물들은 공정상에 많은 액상의 산 혹은 염기를 이용하고 있다. 그러므로 이들은 반응과정에서 장치의 부식, 수질오염 등의 환경

[†]E-mail: tjlee@yu.ac.kr

문제 유발 및 최종 생성물중에 염의 농도증가로 인한 제품의 순도 저하를 초래하고 있다. 그리고 대부분의 경우 반응물의 당량비 만큼에 해당되는 많은 산, 염기용액을 필요로 하는 경우가 많아 고품질의 제품을 얻기 위해서는 최종 제품에 대한 정제공정을 거쳐야 하는 불편이 따른다. 이러한 공정상의 여러 단점을 극복하기 위해서 고체산 촉매나 고체염기 촉매는 위의 문제점들을 해결할 수 있는 대체제조방법이 될 수 있다.

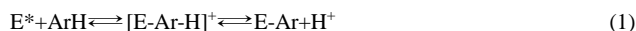
최근 고체산 촉매인 ZSM-5 등의 zeolite를 사용하여 *p*-ethyltoluene의 제조에 관한 연구에서 ZSM-5에 boric acid, phosphoric acid를 첨가하여 함침법으로 제조된 촉매로 합성했을 때 액상촉매인 AlCl_3 촉매를 사용한 것 보다 불필요한 이성질체의 함량이 아주 적으며 수율이 높은 것으로 나타났다[1, 2]. 그리고 styrene monomer의 전구체로 많이 이용되는 ethylbenzene은 고체산 촉매인 ZSM-5를 사용하여 높은 수율을 얻은 내용이 보고된 바 있다[3, 4]. 또한 고체염기성 촉매인 Na/zeolite-X, Na-cluster를 사용한 톨루엔의 메탄올에 의한 촉매 알킬화 반응 및 고리 알킬화 반응에 관한 연구에서도 산, 염기의 고체촉매의 역할과 특성이 주장되었으며[5], 초염기성고체 촉매인 $\text{K}(\text{NH}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KNH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 5-vinyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene을 5-ethylidene bicyclo[2.2.1]hept-2-ene으로의 Z 혹은 E형의 이성화에 관한 연구결과도 발표된 바 있다[6].

따라서 본 연구는 ether에 의한 o-toluidine의 N-알킬화 반응에 대해 액상이 아닌 고체촉매로 H/zeolite-X와 상대적으로 알칼리금속이 이온교환되어 산강도가 저하된 K/zeolite-X, Cs/zeolite-X, KMg/zeolite-X, MgO/zeolite-X 촉매를 제조함으로써 염료중간체 제조 및 반응특성에 대한 연구를 수행하였다. 그러므로 본 연구의 시도는 o-toluidine의 알킬화 반응에서 o-toluidine의 1차 아민에 새로운 알킬기를 도입하여 만든 염료중간체를 사용하여 염, 안료를 합성하였을 때 알킬기가 섬유 또는 기타의 피염물에 대한 견뢰도에 많은 영향을 끼칠 수 있기 때문에 새로운 고체촉매 사용으로 알킬기를 도입하는 반응효과와 수율 향상을 기대할 수 있다. 또한 고체촉매를 사용한 본 반응에 대한 연구는 액상촉매보다 공정상에서 효율적인 측면을 많이 가지고 있기 때문에 적절한 촉매의 선택은 기존의 회분식 공정으로부터 연속식 반응기로 전환될 수 있을 뿐만 아니라 촉매의 재활용면에서도 많은 장점을 가진다.

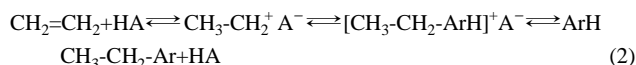
이런 관점에서 본 연구는 o-toluidine의 N-알킬화 반응에 대해서 zeolite-X를 담체로 사용하여 알칼리금속을 이온교환시키는 등 다양한 형태로 만든 다음 각 촉매의 반응온도 및 금속의 이온교환비에 따라 실험을 행하였고, 고리알킬화 생성물인 6-ethyl-o-toluidine, 4, 6-diethyl-o-toluidine 이성질체 및 촉매 알킬화 생성물인 N-ethyl-o-toluidine, NN-diethyl-o-toluidine에 대한 선택도 경향을 파악하여 반응수율에 대한 최적조건을 찾고자 하였다. 그리고 고체촉매에 대한 반응특성과 촉매의 산점 분포에 따른 C-알킬화 및 N-알킬화된 생성물의 생성 경향에 관해서 조사하였다.

2. 이 론

일반적으로 산성촉매하에서의 알킬화 반응은 친전자체 형태로 활성화된 E*산촉매와 알킬화 시약의 상호작용이 첫 번째 일어난다. 그리고 친핵체로 행동하는 방향족 화합물이 가해짐에 따라 수소제거반응이 일어난다.



또한 Bronsted acid 촉매 HA와 함께 ethylene에 의한 benzene의 알킬화 반응의 경우 아래와 같이 진행된다[7].



대부분의 경우 기저상태에서 활성화된 carbonium ion은 이온쌍으로 존재하고 carbonium ion과 anion사이에는 공유결합을 이루고 있다. 또한 anion의 성질은 알킬화 물질의 반응성과 선택도에 많은 영향을 미친다. 이 반응은 주로 방향족고리에서 일어나고 C-알킬화라고도 칭한다. 그러나 염기성 촉매하에서 방향족 화합물들의 알킬화 반응의 경우, alkylbenzene, alkyl-naphthalene, alkylpyridine 등에 대해서 산촉매의 지배적인 고리 알킬화 반응과 다르게 촉매 알킬화 반응이 주로 나타난다. 이러한 원리를 토대로 zeolite에 담지된 알칼리금속은 금속 특성상 전자를 주려는 성질이 강하며 알칼리금속 산화물형태는 산소 원자들을 가지고 있기 때문에 산소가 가지고 있는 풍부한 비공유 전자쌍들이 반응물의 양성자를 공격함으로써 반응이 진행된다[8]. 그리고 촉매들의 종류들은 단일성분 산화물, 알칼리금속이 첨가된 zeolite, 실리카알루미나에 담지된 알칼리금속, 알루미나에 담지된 KF, KNH_2 등이 있다[9-12]. 여기서 단일성분의 산화물은 MgO, CaO, CsO와 같이 알칼리금속 또는 알칼리 토금속을 말하며, 이들 산화물들은 금속만 담지된 촉매보다 더 강한 염기도를 나타낸다. 이들 고체 염기성촉매를 활성화시키기 위해서는 촉매표면에 존재하는 H_2O , CO_2 등을 완전히 제거시켜 주어야 한다. 표면에 잔류하고 있는 물이나 CO_2 는 또 다른 염기로 작용하거나 촉매의 활성을 저하시키는 물질로 촉매를 변형시킨다. 그러므로 염기성 촉매의 전처리과정을 고온(723 K) 이상에서 불순물들을 제거해 주어야 하며 지지체의 종류에 따라서 더 높은 온도가 요구될 때도 있다[13].

3. 실험방법

3-1. 촉매제조

본 실험에 사용된 촉매는 기존의 연구에서 사용된 제조방법들을 응용하였으며[14], 변형된 촉매제조는 대부분은 H/zeolite-X보다 산도가 저하된 촉매를 제조하는데 관점이 두어졌다. 촉매제조는 방법으로는 양이온교환법과 함침법을 이용하였으며 촉매제조를 위한 특급시약은 상용적인 것을 구입하여 사용하였다.

H/zeolite-X의 제조는 zeolite-X를 1N- NH_4Cl 수용액으로 80 °C에서 12시간 이온교환시킨 다음 증류수로 세척하여 NH_4^+ /zeolite-X로 만들었다. 그후 120 °C에서 12시간 건조시키고 350 °C에서 소성하여 NH_3 가스형태로 제거시킴으로써 최종적인 H/zeolite-X형 촉매를 제조하였다.

Cs/zeolite-X, K/zeolite-X, KMg/zeolite-X 제조는 H/zeolite-X와 동일하게 NH_4^+ /zeolite-X형태로 양이온교환시킨 후 위의 방법과 같이 증류수 세척 및 120 °C에서 12시간 건조시킨 후 CH_3COOCs , KOH, KCl과 MgNO_3 수용액으로 80 °C에서 12시간 이온교환하였다. 이렇게 제조된 촉매들은 다시 120 °C에서 12시간 건조시킨 후, 반응 전 650 °C에서 H_2O , CO_2 를 제거시킨 후 사용하였다.

알칼리 토금속 산화물 촉매인 MgO/zeolite-X의 제조는 분말상의 MgO와 0.1 N-HCl수용액을 사용하였다. 먼저 MgO를 증류수에 분산시킨 다음 소량의 0.1 N-HCl을 사용하여 용해시킨다. MgO가 녹아 있는 수용액에 zeolite-X를 투입하여 80 °C에서 12시간 동안 함침시킨다. 이렇게 제조된 MgO/zeolite-X를 120 °C 건조기에 12시간 건조시킨 후 650 °C에서 12시간 동안 공기소성을 시켜 최종적인 MgO/zeolite-X를 제조하였다.

H/zeolite-X로부터 변형된 촉매들의 산도분석을 위해 DSC에 의한 측정방법을 수행되었다. DSC에 의한 촉매의 산도 조사[15]는 제조된 촉매들을 트리에틸아민(TEA)에 밤새 담가두었다가 DSC로 측정하기 전에 80 °C에서 1시간 건조시켰다. 그리고 sample cell의 알루미늄 도가니에 같은 무게의 처리되지 않은 촉매를 채워 50 °C부터 550 °C 최종온도 범위까지 20 °C/min의 승온 속도로 조사하였다. 이로부터 DSC 피크 면적의 비교로 산점의 세기순서를 확인하여 이를 각 촉매의 반응성

Table 1. Operating conditions of gas chromatography

Analysis conditions	
Helium carrier	45 cc/min
Packed column	10% Carboxwax 20 M on Chromosorb
Detector	FID
Injection temperature	180 °C
Column temperature	220 °C
Detector temperature	250 °C

과 비교 검토함으로써 본 반응에 대한 연관성을 파악하고자 하였다.

3-2. 반응실험

o-toluidine의 ether에 의한 N-알킬화 반응은 고정층 흐름 반응기로 상압 하에서 수행되었다. 반응기는 1/2 in stainless 316튜브를 사용하여 반응기 중심부에 제조한 촉매를 충전시키고 촉매층 중심부에 온도조절기와 연결된 열전대를 설치하여 반응온도조절을 용이하게 하였다. o-toluidine과 ether의 혼합물은 syringe pump를 이용하여 반응기로 공급하며 질소를 동반가스로 하여 반응기 내부로 주입시켰다.

o-toluidine과 ether의 반응물의 mole비는 1 : 1-1 : 5(o-toluidine : ether)의 조건에서 수행되었으며 반응온도는 여러 결과를 참고하여 250-450 °C의 범위에서 이루어졌다[15]. 촉매를 활성화시키기 위해서 반응실험을 하기 전에 650 °C의 질소흐름을 유지시켰으며, 반응기 출구를 통해 나오는 생성물들인 N-ethyl-o-toluidine, NN'-diethyl-o-toluidine과 C-알킬화의 이성체 4,5,6-ethyl-o-toluidine 등은 G.C-FID를 통하여 분석되어졌다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 반응온도변화에 따른 반응성

반응온도의 변화가 ether에 의한 o-toluidine의 알킬화 반응에 미치는 영향을 알아보기 위해 알킬화 반응의 사전예비실험을 통해 확인된 일정한 반응온도 범위 300-420 °C를 정하고 그 범위 안에서 정해진 반응실험을 수행하였다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이 산 촉매인 H/zeolite-X의 경우는 300 °C에서 가장 좋은 활성을 나타내었고, 300 °C이상의 반응온도에서는 반응온도가 증가됨에 따라서 전화율이 저하되는 경향을 보였다. 알칼리금속을 사용하여 산 강도를 저하시킨 촉매들은 상대적으로 높은 온도인 K/zeolite-X 320 °C, Cs/zeolite-X 320 °C, KMg/zeolite-X 350 °C, MgO/zeolite-X 400 °C에서 각각 최대 전화율을 나타내었다. 이런 결과로부

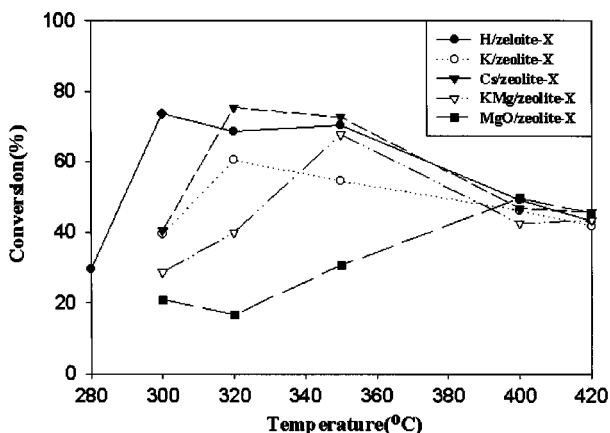


Fig. 1. Change in the conversion for increasing the reaction temperature of various catalysts.

Condition: mole ratio 1 : 3, LHSV⁻¹=1

터 K, Cs의 단일성분 알칼리금속으로 이온교환된 촉매는 비교적 낮은 온도에서 최대활성을 나타내고, K와 Mg의 두 종류의 알칼리금속으로 이온교환된 촉매는 단일성분의 촉매에 비해서 높은 온도에서 최대활성을 나타냄을 알 수 있었다. 그리고 알칼리 토금속 산화물 촉매인 MgO/zeolite-X 경우에도 상대적으로 가장 높은 온도에서 최대활성이 나타났다. 이러한 이유는 촉매상에서 알칼리금속, 알칼리 토금속의 고유 성질에 따라 각기 반응에서 최대 활성을 나타내는 온도가 다르기 때문이라고 여겨졌다. 특히, 알칼리금속이 담지된 촉매들에 비해서 알칼리 토금속인 MgO의 경우는 촉매상에서 산화물 형태로 존재하여 보다 안정하게 됨으로써 최대활성을 얻기 위해서는 더 높은 온도를 필요로 하게 되는 것으로 판단되었다.

Fig. 2, 3의 생성물의 선택도 비교에서는 H/zeolite-X 촉매와 K, Cs, K-Mg의 알칼리금속으로 이온교환시킨 촉매는 반응온도가 상승함에 따라 N-ethyl-o-toluidine을 생성하는 N-알킬화가 급속히 감소된 반면, 한편으로는 6-ethyl-o-toluidine을 생성하는 C-알킬화가 증가되는 경향을 나타내었다. 그러나 H/zeolite-X 촉매와 알칼리금속으로 이온교환된 촉매보다 염기도가 커진 알칼리 토금속 산화물 촉매인 MgO/zeolite-X는 온도 상승에 따른 N-alkylates와 C-alkylates의 생성량의 변화정도가 상대적으로 훨씬 작음을 알 수 있었다. 이러한 사실은 일반적으로 산촉매상에서는 C-alkylates가 주로 생성되는 고리 알킬화 반응이 일어나고 알칼리 촉매에서는 N-alkylates가 주로 생성되는 측쇄 알킬화 반응이 지배적이라는 다른 연구자의 연구 결과[7]는 370 °C이하의 반응온도에서 이루어

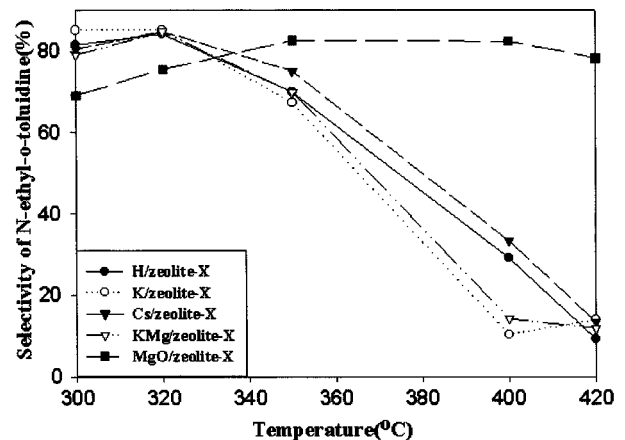


Fig. 2. Change of selectivity of N-alkylated o-toluidine on various temperature.

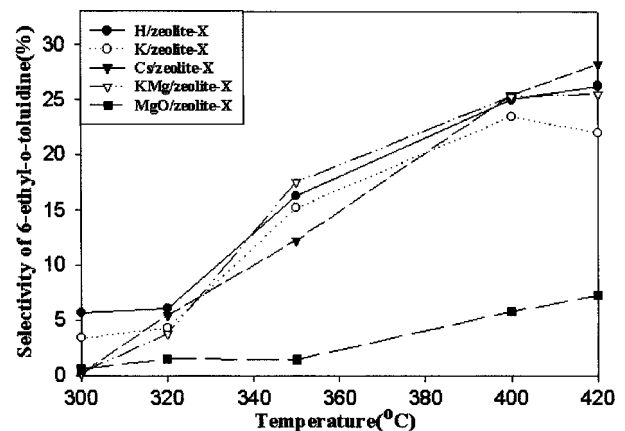


Fig. 3. Change of selectivity of C-alkylated o-toluidine on various temperature.

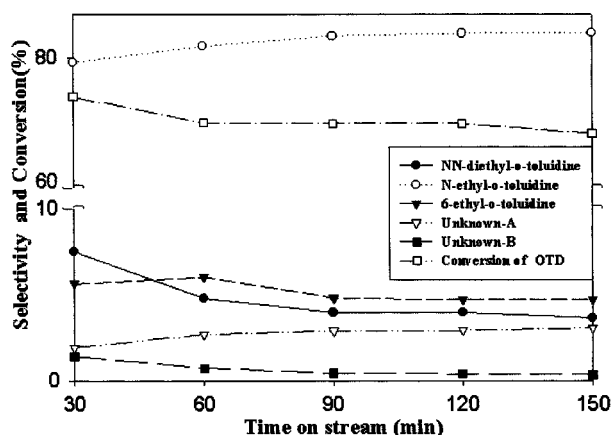


Fig. 4. Change in the selectivity and conversion of N-alkylated o-toluidine over H/zeolite with time on stream at 300 °C.

지는 현상과는 상반되는 결과이지만, 본 반응에서는 370 °C 이상의 반응 온도에서 위의 연구결과와 같은 경향을 나타내었다.

4.2. 반응시간에 따른 생성물 선택도

Fig. 4의 H/zeolite-X 촉매의 85% 정도의 최대전환율을 나타내는 300 °C에서 반응시간 경과에 따른 생성물의 선택도 비교에서는 N-ethyl-o-toluidine의 선택도가 지배적이었으며, 시간이 지남에 따라 선택도가 조금 증가하였지만 반응후 2시간 이후에는 거의 일정하게 생성·유지되는 경향을 보였다. 그리고 또다른 N-알킬화 생성물인 NN'-diethyl-o-toluidine은 상대적으로 아주 낮은 선택도를 나타내었으며, 반응후 선택도가 조금씩 감소하였지만 90분 이후에는 선택도가 거의 변화되지 않았다. 한편, 대표적 C-알킬화생성물인 6-ethyl-o-toluidine과 그 이외의 C-alkylates(Unknown A,B)들은 N-alkylates 생성량에 비해 전체생성량이 10%정도로 적고 반응시간 경과에 따른 각각의 C-alkylates의 선택도가 일정하게 유지되었다. 또한, Fig. 5의 Cs/zeolite-X 촉매의 경우도 85% 정도의 최대전환율을 나타내는 320 °C의 반응온도에서 H/zeolite-X의 반응생성물 선택도와 거의 같은 경향을 보였다. 그리고 Fig. 6에서 다른 촉매들에 비해 염기도가 강한 MgO/zeolite-X는 400 °C에서 가장 높은 50% 정도의 최대 전환율을 나타내지만, H/zeolite-X나 Cs 등의 알칼리금속으로 이온교환된 촉매에 비해서 전환율이 현저하게 떨어지는 현상을 발견하였다. 그러나 N-ethyl-o-toluidine과 NN'-diethyl-o-toluidine의 N-alkylates와 6-ethyl-o-toluidine과 Unknown-A,B의 C-al-

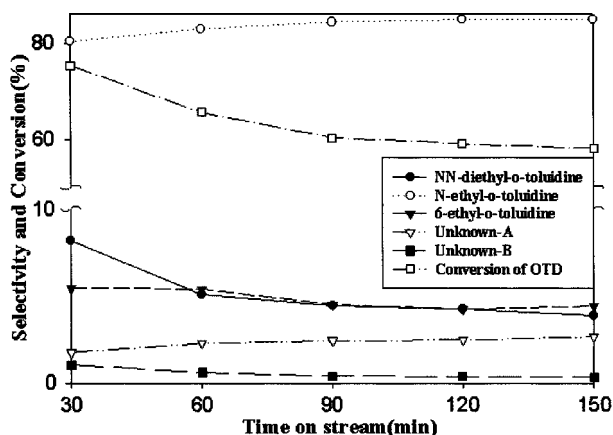


Fig. 5. Change in the selectivity and conversion of N-alkylated o-toluidine over Cs/zeolite with time on stream at 320 °C.

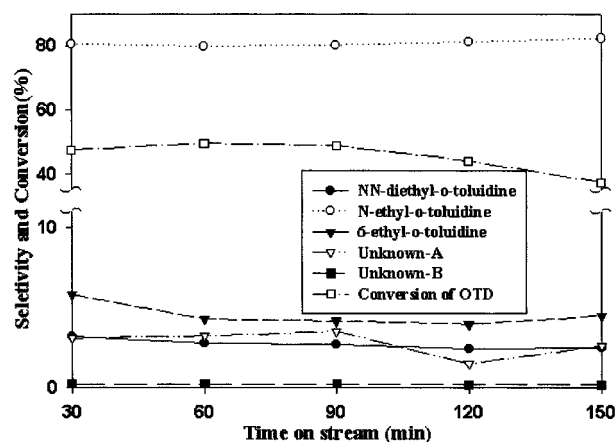


Fig. 6. Change in the selectivity and conversion of N-alkylated o-toluidine over MgO/zeolite with time on stream at 420 °C.

ylates의 생성에 대한 선택도는 H/zeolite-X, Cs/zeolite-X 촉매와 거의 같은 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. 그러므로 이로부터 H/zeolite-X를 비롯하여 H/zeolite-X를 이용하여 알칼리금속으로 변형된 촉매는 비록 산강도가 어느 정도 낮추어졌으나 여전히 촉매 알킬화 반응이 이루어져 생성물로 N-alkylates가 지배적으로 생성된다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이런 사실은 앞의 4-1절의 끝부분에서 논의된 370 °C 이하의 반응온도에서 촉매 알킬화 반응으로 N-alkylates가 주로 생성되는 결과와 같은 맥락으로 판단되었다.

4.3. 반응물의 구성 몰비 변화에 따른 반응성과 선택도

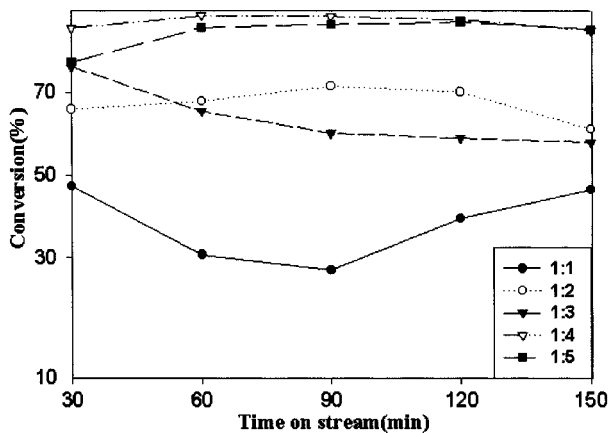
o-toluidine의 알킬화 반응에 있어서 반응물의 몰비를 1:1-1:5(o-toluidine : ether)로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 이 반응에서 반응물 구성 몰비 변화에 따른 실험결과는 Table 2와 Fig. 7에 나타난 결과와 같이 1:1일 때 가장 낮은 전환율을 나타냈다. 그리고 ether의 양이 증가할수록 o-toluidine의 전환율이 증가하는 것으로 나타났으며, 몰비가 1:4일 때 가장 높은 전환율을 나타내었다. 몰비 1:1과 1:4일 때 각각의 선택도를 Table 2에서 비교하면 ether 양이 증가됨에 따라 1차 아민의 촉매 알킬화 생성물인 N-ethyl-o-toluidine 선택도는 저하되는 경향을 보인 반면, 2차 아민의 촉매 알킬화 생성물인 NN'-diethyl-o-toluidine은 증가되는 경향을 보였다. 또한 반응물 구성 몰비 변화는 C-alkylates를 생성하는 고리 알킬화 반응에는 거의 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 한편, 반응물 구성 몰비에서 ether 양이 증가됨에 따라 N-ethyl-o-toluidine의 생성량이 다소 적어짐에 따라 상대적으로 NN'-diethyl-o-toluidine의 생성량이 많이 변화하지 않는 것은 반응물 o-toluidine이 가지고 있는 CH_3 기가 NH_2 기에 인접하여 위치하고 있기 때문에 또다른 반응물인 ether가 o-toluidine의 N기에 들어가지 못하는 입체장애가 유발시켜 N-ethyl-o-toluidine의 생성이 어느 정도 감소된 것으로 여겨진다. 그러나 반응물 구성 몰비에서 상대적으로 ether의 양이 증가되더라도 여전히 촉매 알킬화 반응으로 N-alkylates가 지배적으로 형성되어지고 그 가운데서도 N-ethyl-o-toluidine의 선택도가 상대적으로 큰 본 반응의 주된 관점과 별다른 차이점이 없는 것으로 판단되었다.

그리고 1:5에서는 전환율이 1:4에 비해 다소 떨어지는 현상을 관찰할 수 있었는데, 이는 o-toluidine에 대하여 ether의 양이 상대적으로 많아지는 1:5에서부터는 Table 2의 ethanol 생성량 비교에서 ether의 분해로 인해 ethanol의 생성량이 급격하게 증가되어 전환율이 더 이상 높아지지 않고 감소되는 것으로 여겨졌다.

4.4. 변형된 촉매의 염기도와 Cs의 담지량에 따른 영향

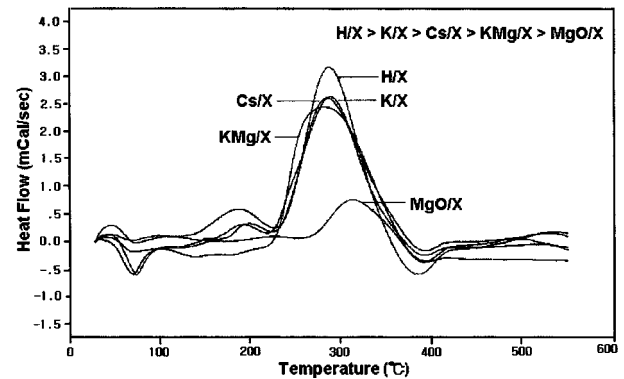
Table 2. The conversion and selectivity for mole ratio of o-toluidine to ether over Cs/zeolite-X

Mole ratio of OTD to ether	Conv.(%)	Selectivity(%)					
		N-ethyl-OTD	NN-diethyl-OTD	6-ethyl-OTD	Unknown A	Unknown B	EtOH
1 : 1	47.13	80.32	3.40	4.18	4.25	0.56	1.51
1 : 2	71.30	83.09	5.66	3.79	1.73	0.64	1.30
1 : 3	75.38	80.29	5.04	4.75	2.81	0.64	0.46
1 : 4	84.34	77.60	10.28	4.16	1.06	0.79	0.38
1 : 5	83.35	78.75	8.77	4.18	1.22	0.92	2.36

Condition: reaction temp.: 320 °C, LHSV: 1.2 hr⁻¹ 60 min**Fig. 7. Change of conversion for mole ratio 1 : 1-5 (o-toluidine : ether) with time on stream.**

4-1절의 Fig. 1의 내용에서 시사되어진 각 촉매의 온도에 따른 반응성과 변형된 H/zeolite-X들의 산도 변화에 따른 연관성을 보다 자세하게 관찰하기 위해서 DSC를 이용한 방법으로 각 촉매들의 산점 분포를 확인하여 촉매의 산, 염기도의 정도가 본 반응에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 8의 DSC 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 각 촉매의 산점의 세기 및 분포 순서가 H/zeolite-X > K/zeolite-X > Cs/zeolite-X > KMg/zeolite-X > MgO/zeolite-X 순으로 나타났다. 이런 결과들은 4.1절의 Fig. 1의 각 촉매에서 최대전환율을 형성하게 되는 반응온도가 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로 인해 높아진 촉매의 염기도, 즉 촉매의 산도가 낮아진 결과와 어느 정도 연관성이 있으리라고 판단되었다. 즉, 높은 산도를 가진 H/zeolite-X와 알칼리금속으로 이온교환되어 변형된 촉매들은 H/zeolite-X로부터 산도가 낮아짐에 따라 H/zeolite-X 300 °C < K/zeolite-X ≤ Cs/zeolite-X 320 °C < KMg/zeolite-X 350 °C < MgO/zeolite-X 400 °C로 반응의 최대활성을 나타내는 온도가 상대적으로 높아짐을 도시된 데이터로부터 확인할 수 있었다.

H/zeolite-X에 대한 Cs의 담지량을 1, 2, 6, 9 wt%로 변화시켜 이에 따른 반응성 영향을 조사하였다. 즉, 산도가 가장 큰 형태인 H/zeolite-X 산촉매를 CH₃COOCs를 이용하여 Cs의 담지량을 조절함으로써 촉

**Fig. 8. DSC thermograms for TEA desorption.**

매의 산도를 낮추어 이에 따른 전화를, 선택도를 확인하고자 하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 담지량이 변화된 4가지 촉매 가운데 Cs이 1 wt%로 담지되었을 때가 가장 좋은 전환율을 보였고, 1 wt%이상의 Cs이 담지된 나머지 3개의 촉매에 대해서는 Cs의 담지량이 많아짐에 따라 촉매의 활성, 즉, 전환율이 감소되어짐을 알 수 있었다.

또한 Cs의 담지량 증가에 대한 Cs/zeolite-X 촉매상의 N-alkylates와 C-alkylates 생성물들의 선택도 변화 경향을 조사하여 Fig. 9에 도시하였다. o-toluidine의 N-알킬화 반응에서 Cs 담지량 증가에 따른 전환율 감소로 선택도 변화를 어느 정도 예측해 보았지만, Table 3의 결과와 마찬가지로 주 반응생성물인 N-alkylates와 미량 생성물인 C-alkylates의 선택도 변화는 극히 작아 별다른 경향을 찾아낼 수는 없었다. 이런 사실은 한편으로 1 wt% 이상의 Cs이 담지된 Cs/zeolite-X에 대하여서는 촉매상에서 더 이상의 산도의 변화가 있을 수 없다는 것으로 여겨졌으며, 이로 인해 생성물의 선택도 변화도 거의 일어나지 않는 것으로 여겨졌다.

4-5. 기타(Space Velocity의 변화에 따른 영향)

o-toluidine의 N-alkylation에 대한 반응조건 중에서 공간속도에 대한 영향을 확인하기 위해 공간속도를 0.5-1.5 hr⁻¹의 범위에서 1 wt%

Table 3. The conversion and selectivity for ion-exchange ratio of Cs on zeolite-X

Cs wt% 0.2	Conv. (%)	Selectivity(%)				
		N-ethyl-OTD	NN-diethyl-OTD	6-ethyl-OTD	Unknown A	Unknown B
H/X	68.52	79.28	7.49	5.16	1.93	1.40
1	75.38	80.35	8.20	5.48	1.76	1.01
2	72.30	78.76	7.62	4.62	1.19	0.98
6	64.69	80.29	5.04	4.75	1.81	0.64
9	55.56	76.16	3.80	4.31	3.52	0.51

Condition: reaction temp.: 320 °C, LHSV: 1.2hr⁻¹ 60 min

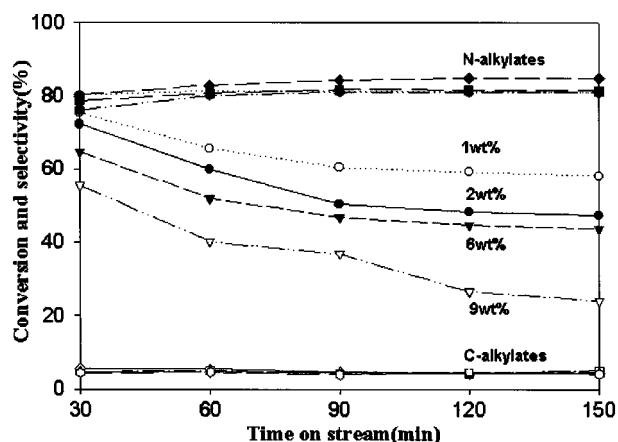


Fig. 9. Change of conversion and selectivity by increasing Cs loading ratio of 1 wt%, 2 wt%, 6 wt% and 9 wt%.

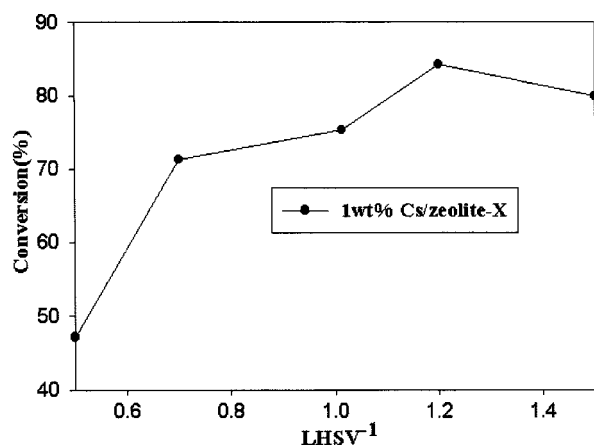


Fig. 10. Change in the conversion of N-ethyl-o-toluidine with increasing LHSV⁻¹ over Cs/zeolite-X.

Cs/Zeolite X 촉매상에서 수행하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 전환율은 1.2 hr^{-1} 부근에서 가장 좋은 것으로 나타났으며, LHSV가 o-toluidine의 반응 전환율에 영향을 주는 것으로 나타났다. 그러므로 LHSV를 1.2 hr^{-1} 로 고정시켜 본 반응실험을 행하였다.

5. 결 론

o-toluidine의 ether에 의한 N-알킬화 반응을 변형된 zeolite-X 촉매 상에서 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 본 반응에 대하여 H/zeolite-X은 300°C 에서, 알칼리금속을 사용하여 산도를 저하시킨 촉매들은 상대적으로 높은 K/zeolite-X 320°C , Cs/zeolite-X 320°C , KMg/zeolite-X 350°C , MgO/zeolite-X 400°C 에서 각각 최대 전환율을 나타내었다.

(2) H/zeolite-X 촉매와 K, Cs, K-Mg의 알칼리금속으로 이온교환시킨 촉매는 $300\text{--}420^\circ\text{C}$ 의 반응온도 범위에서 온도가 상승함에 따라 N-

ethyl-o-toluidine을 생성하는 N-알킬화가 급속히 감소되어지고 6-ethyl-o-toluidine을 생성하는 C-알킬화는 증가되는 경향을 나타내었다. 그리고, H/zeolite-X 촉매와 알칼리금속으로 이온교환된 촉매보다 염기도가 보다 커진 MgO/zeolite-X는 온도 상승에 따른 N-alkylates와 C-alkylates의 생성량의 변화정도가 상대적으로 훨씬 작음을 알 수 있었다.

(3) H/zeolite-X를 비롯하여 H/zeolite-X를 이용하여 Cs 등의 알칼리금속으로 변형된 촉매는 비록 산도가 어느 정도 낮추어졌으나 여전히 촉매 알킬화 반응이 주로 이루어져 생성물로 N-alkylates가 지배적으로 생성된다는 것을 확인할 수 있었다.

(4) 반응물의 구성 몰비가 1:4일 때 가장 좋은 전환율을 나타내었다. 그리고 반응물에서 ether 양이 증가됨에 따라 1차 아민의 촉매 알킬화 생성물인 N-ethyl-o-toluidine 선택도는 감소되었으며, 2차 아민의 촉매 알킬화 생성물인 NN'-diethyl-o-toluidine은 증가되는 경향을 나타내었다.

(5) H/zeolite-X와 알칼리금속으로 이온교환되어 변형된 촉매들은 산도가 낮아짐에 따라 반응의 최대활성을 나타내는 온도가 상대적으로 높아짐을 확인할 수 있었다.

(6) Cs/zeolite X 촉매에서 Cs의 담지량을 변화시켰을 때, 1 wt%로 담지된 촉매가 가장 높은 전환율을 나타내었다.

감 사

본 연구는 촉매기술연구센터의 지원(과제번호: 97K-1002-05-02-3)에 의해 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Kaeding, W. W., Young, L. B. and Chu, C. T.-W.: *J. Catal.*, **89**, 267(1984).
2. Kaeding, W. W., Chu, C. T.-W., Young, L. B., Weinstein, B. and Butler, S. A.: *J. Catal.*, **67**, 159(1981).
3. Colg, R. R., Welch, V. A., Ram, S. and Singhin, J.: *Ullmann's Encyclopedia. Ind. Chem.*, **10**, 35, 5th ed., VCH Weinheim(1987).
4. Gote, H. W.: *Oil Gas J.*, **73**, 569(1958).
5. Lee, T. J., Kim, H. D. and Chang, W.-C.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 3(1994).
6. Baba, T., Handa, H. and Ono, Y.: *J. Chem. SOC, Faraday Trans.*, **90**, 187(1995).
7. Ertl, G., Knozinger, H. and Weitkamp, J.: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, **15**, 2124(1997).
8. Hattori, H.: *Chem. Rev.*, **95**, 537(1995).
9. Clark, J. H.: *Chem. Rev.*, **80**, 429(1980).
10. Bergbreter, D. E. and Lalonde, J. J.: *J. Org. Chem.*, **52**, 1601(1987).
11. Baba, T., Handa, H. and Ono, Y.: *J. Chem. SOC, Faraday Trans.*, **90**, 187(1994).
12. Handa, H., Baba, T., Yamada, H., Takahashi, T. and Ono, Y.: *Catal. Lett.*, **44**, 119(1997).
13. Kim, J. C.: *Catalysis*, **14**, 97(1998).
14. Tsuji, H., Yagi, F., Hattori, H. and Kita, H.: *Proc. of 10th Int. Zeolite Conference, Buda Pest*, 19(1993).
15. Aboul-gheit, A. K. and Summan, A. M.: *Hydrotreating Catalysts* (Occelli, M. L. and Anthony, R. G., ed.), Amsterdam, 181(1989).