

## 알칼리이온이 치환된 제올라이트 상에서의 o-Xylene의 알케닐화 반응

김전태 · 조영상 · 설용건\* · 김영대\*\*†

한국과학기술연구원 청정기술연구센터

\*연세대학교 화학공학과

\*\*진남대학교 응용화학부

(2001년 2월 16일 접수, 2001년 5월 10일 채택)

## Alkenylation of o-Xylene with 1,3-Butadiene on Alkali Cation Exchanged Zeolites

Jeon-Tae Kim, Young Sang Cho, Yong Gun Shul\* and Young Dae Kim\*\*†

Clean Technology Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*\*Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received 16 February 2001; accepted 10 May 2001)

### 요 약

알칼리이온이 치환된 제올라이트 X 및 Y를 촉매로 사용하여 PEN수지의 원료인 2,6-NDCA의 전구체인 5-(o-tolyl)-pentene를 제조하기 위한 반응조건을 알아보고 알칼리이온이 치환된 제올라이트 촉매의 염기적인 특성이 o-xylene과 1,3-butadiene 사이의 alkenylation 반응의 반응성 및 5-(o-tolyl)-pentene의 선택도에 미치는 영향을 연구하였다. 이를 위해 알칼리이온이 치환된 제올라이트 촉매 상에서 기상반응을 통해 o-xylene과 1,3-butadiene의 alkenylation 반응을 수행하였다. 알칼리이온이 치환된 촉매의 염기도는 pyrrole의 TPD 실험을 통해 측정하였다. 알칼리이온이 치환된 제올라이트 촉매의 경우 약염기점 및 강염기점의 두 종류의 염기점이 존재하는 것으로 나타났으며, 염기도가 높은 알칼리이온으로 치환될수록 약염기점의 양이 감소한 반면 강염기점의 양이 증가하였다. 약염기점의 양이 증가할수록 alkenylation 반응의 반응성이 증가하는 것으로 나타났고, 강염기점이 증가할수록 5-(o-tolyl)-pentene로의 선택성이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 강염기인 Rb 및 Cs가 치환된 경우에는 광범위한 강염기점의 존재로 인해 o-xylene에 두 개 이상의 1,3-butadiene이 결합된 고분자량 화합물들이 형성되어 오히려 5-(o-tolyl)-pentene의 선택도가 감소하였다.

**Abstract** – The gas phase alkenylation of o-xylene with 1,3-butadiene was studied on the alkali cation exchanged zeolites X and Y. The alkenylation product, 5-(o-tolyl)-pentene, is a major precursor of 2,6-dimethylnaphthalene which is the raw material of polyethylene naphthalate (PEN). The relation between the basicity of the alkali cation exchanged zeolites and the alkenylation activity and selectivity was investigated. It was found by TPD analysis that there were two kinds of basic sites on the alkali cation exchanged zeolites: one was weak and the other was strong. The activity of alkenylation of o-xylene increased with the amount of the weak basic sites, while the selectivity of 5-(o-tolyl)-pentene enhanced with the amount of the strong basic sites on the catalysts.

**Key words:** Alkali Cation Exchanged Zeolite, Alkenylation, 5-(o-tolyl)-pentene, PEN

### 1. 서 론

2,6-Naphthalene dicarboxylic acid(2,6-NDCA)는 polyethylene naphthalate(PEN) 및 액정 고분자 등의 고기능성 엔지니어링 플라스틱 원료로서 사용될 수 있어 최근에 상당한 주목을 받고 있다. 그 중에서도 PEN수지의 원료로서 가장 주목받고 있다[1]. PEN수지는 기존의 polyethylene terephthalate(PET) 수지보다 높은 열안정성, 가스차단성, 기계적 강도, 탄성도 등 우수한 물성을 가지고 있어, 내열성 전선피복재, 엔지니어링

플라스틱, 특수용도의 카메라 필름, 내열성 저장용기, 타이어 코드, 비디오 테이프 등 우리 생활과 산업분야에서 다양하게 사용되어질 수 있다. 그 중에서도 특히 기존의 맥주 캔과 음료수 병을 대체할 수 있는 가능성을 갖고 있다. 따라서 PEN수지에 대한 수요가 증가할수록 2,6-NDCA에 대한 수요는 급증할 전망이다[2, 3].

2,6-NDCA는 방향족 화합물의 alkylation, alkenylation 또는 acylation 반응과 이 반응들에 의해 생성된 알킬화 방향족 화합물의 산화반응에 의해서 얻어진다. 효과적으로 2,6-DMN을 제조하기 위한 많은 연구들이 수행되고 있으며, 방향족 화합물의 alkylation 반응 중에서는 나프탈렌계 화합물의 methylation 반응이, alkenylation 반응 중에서는 메틸

†E-mail: youngdae@chonnam.ac.kr

벤젠류의 alkenylation 반응들이 선호되고 있다. 그 이유는 이들 반응에 의해 생성된 2,6-dimethylnaphthalene(2,6-DMN)이 손쉽게 용이하게 2,6-NDCA로 산화될 수 있기 때문이다. Naphthalene, 2-methylnaphthalene, o-, m- 및 p-xylene과 p-tolyl-sec-butylketone 등이 2,6-DMN 합성을 위한 일반적인 원료 물질이다. 그러나 나프탈렌계 화합물을 이용하는 methylation 반응은 반응이 단순하다는 장점을 지니고 있으나, 원료 물질인 나프탈렌계 화합물의 제한된 공급으로 인해 대규모 생산 공정으로의 전환이 어려워 현재 작은 규모의 공장이 일본에서 가동중인 상태이다[1, 2].

Methylation 반응의 제약 조건인 원료문제를 해결하기 위해 xylene의 alkenylation 반응이 개발되었다. Xylene의 alkenylation 반응에 의한 2,6-NDCA 제조는 o-xylene과 1,3-butadiene을 반응물로 알칼리 금속을 촉매로 사용하여 액상에서 alkenylation 반응에 의해 5-(o-tolyl)-pentene(OTP)을 생성하고, OTP의 cyclization과 dehydrogenation에 의해 2,6-DMN을 생성한 후 산화반응에 의해 2,6-NDCA를 생산하는 것으로, 미국의 AMOCO사에서 상용화되어 있다. 현재 AMOCO사에서는 연간 6천만 파운드의 2,6-NDCA를 생산해 내고 있고 향후 약 8천5백만 내지 1억천만 파운드까지 그 생산량을 증가시킬 계획이다. Methylation에 의한 2,6-NDCA 제조 공정은 일본의 미쓰비시 가스케미칼에서 연간 2백만 파운드의 2,6-NDCA를 생산해내고 있으나 원료인 2-methylnaphthalene의 부족으로 증산이 어려운 실정이다[4].

o-Xylene으로부터 2,6-DMN을 제조하는 현재의 공정은 알칼리 금속을 촉매로 액상 반응을 수행하고 있어, 사용된 촉매의 회수 및 재사용이 불가능하여, 사용된 촉매의 폐기시 발생하는 환경오염 문제를 지니고 있다. 이와 같은 문제점들을 해결하기 위해 기상 반응을 수행하는 것이 요구되었으며, 이 방안으로 알칼리 금속을 담지한 촉매를 사용하려는 노력이 있었으나[5], 알칼리 금속 담지 촉매를 기상반응에 활용한 결과 담지된 알칼리 금속이 기상 반응조건에서 급격하게 손실되는 문제점을 보였다. 따라서 환경적 측면과 촉매의 재사용면을 고려하여 안정된 기상 반응 촉매를 개발할 필요성이 대두되었다.

염기성 제올라이트의 side-chain alkylation 반응 촉매로서의 작용은 1970년대부터 보고되어지고 있다. 방향족 화합물의 alkylation 반응은 산성촉매를 사용할 경우 벤젠고리의 위치에서 일어나게 되는 반면, 염기성 촉매를 사용하게 되면 side-chain alkylation 반응이 일어난다고 보고되어지고 있다[6]. Yahima 등[7]은 알칼리이온이 치환된 X, Y 타입의 제올라이트를 촉매로 톨루엔의 side-chain alkylation 반응을 보고한 바 있다. 이 반응은 전형적인 염기성 촉매 반응 중의 하나로, 선택되어지는 제올라이트의 종류와 치환되어지는 알칼리이온의 종류에 따라 촉매활성이 다양하게 변화되며 촉매활성이 염기적인 특성을 조절함에 의해 조절할 수 있다고 보고하였다. 또한, Itoh 등[7, 8]은 촉매상의 산점은 톨루엔 고리의 탄소원자와의 상호작용으로 벤젠고리를 안정화시키는 반면, 염기점은 톨루엔의 알킬기의 탄소와의 상호작용으로 알킬기의 탄소원자의 에너지를 안정화 시켜준다고 보고하였다. 톨루엔과 메탄올의 반응을 중심으로 연구되고 있는 side-chain alkylation은 촉매의 염기도가 증가할 경우 톨루엔의 알킬기로의 선택적인 반응이 일어나게 되어 styrene이나 ethylbenzene 같은 생성물이 생성되며, 산성촉매를 사용하게 되면 벤젠고리의 ring alkylation이 일어나게 되어 xylene 같은 화합물이 생성되는 것으로 보고되어 있다.

본 연구에서는 알칼리이온이 치환된 제올라이트 X 및 Y를 촉매로 사용하여 o-xylene과 1,3-butadiene의 alkenylation 반응에 대해 연구를 수행하였다. 다양한 알칼리이온이 치환된 제올라이트를 사용하여 기상반응을 통해 2,6-DMN 제조를 위한 중간체인 OTP를 제조하기 위한 반응의 활성과 OTP 선택성이 치환된 알칼리 금속이온의 염기도에 따라 어떤 변화를 보이는지 조사하였다. Alkenylation 반응의 반응성 및 OTP 선택성은 치환된 알칼리 금속이온의 염기도에 영향을 받는 것으로 나

타났으며, 염기점의 세기 및 양에 따라 alkenylation의 반응성과 OTP 선택성이 서로 다른 경향을 나타내는 것으로 관찰되었다.

## 2. 실험

반응에 사용된 1,3-butadiene(SeeTec, 99.98%)은 중합방지제가 들어있지 않은 것을 사용하였으며, 시약급의 o-xylene(Aldrich)을 사용하였다. 촉매는 Na이온이 교환되어져 있는 X타입 제올라이트(Aldrich, pellet, 1/16")와 Y타입 제올라이트(Strem Chem., pellet, 1/16")를 사용하였고 Li, K, Rb 그리고 Cs 이온이 치환되어진 제올라이트 촉매는 일반적인 이온 교환 방법으로 NaX 또는 NaY 1.0 g당 각각의 알칼리 금속염 0.5-1.0 N의 수용액 10 ml와 잘 혼합하여 80 °C에서 12시간 이온 교환한 후 탈이온된 증류수로 충분히 세척한 후 120 °C에서 12시간 건조하였고 이러한 이온 교환과정을 3번 반복하였다. 제조된 촉매는 반응전 500 °C에서 3시간 소성하였다. 또한 제조되어진 촉매는 원자흡수 분광법을 사용하여 알칼리 금속이온이 치환되어진 정도를 확인하였다.

o-Xylene과 1,3-butadiene의 기상반응 alkenylation 수행을 위해 사용된 장치는 상압 고정층 관형 연속흐름 반응장치(Fig. 1)로서 반응가스인 1,3-butadiene은 50 °C로 유지되어있는 예열 루프를 거치면서 충분히 예열되고 건조기를 거쳐 유량계(mass flow controller)를 통과하여 일정한 유속으로 반응기로 유입되었다. 이때 1,3-butadiene의 경우 중합방지제가 들어있지 않으므로 별도의 중합방지제 제거기는 설치하지 않았다. o-Xylene은 증탕기에서 기화시켜 운반가스인 질소 가스에 의해 일정유량으로 운반되어 반응기로 유입되었다. 이때 o-xylene과 1,3-butadiene은 몰비 조절은 1,3-butadiene의 유량과 o-xylene 운반가스인 질소 가스의 유량 조절에 의해 수행되었으며, 원하는 몰비로 조절된 1,3-butadiene과 o-xylene의 혼합물은 예열기에서 충분히 예열된 다음 6.0 g의 촉매가 채워진 내경 20 mm의 선형 quartz 반응기 내로 유입되게 된다. 반응기의 온도는 온도 조절기에 의해 원하는 반응 온도로 유지되며, 반응기를 거쳐 나온 반응생성물은 냉각기에서 액상으로 냉각되어 일정 시간 간격으로 채취되어 분석하였다.

반응생성물은 내경 0.2 mm, 길이 50 m인 ULBON PLC(Shinwa Chemical Industries, LTD.) capillary column을 장착한 가스 크로마토그래피(5890 series II, Hewlett Packard Co.)로 분석하였다. 30 psi의 헬륨을 이용한 FID를 사용하였으며, 컬럼의 온도는 150 °C, 검출기는 250 °C, 그리고 injector 부분은 230 °C로 유지하였다. 또한 생성물의 분자량 확인을 위해 Mass Selective Detector(5970 series, Hewlett Packard Co.)를 사용하였다.

모든 반응에 있어서 o-xylene이 1,3-butadiene에 비해 과량으로 사용되어, 반응의 전환율과 OTP선택도를 1,3-butadiene을 기준으로 계산하였다.

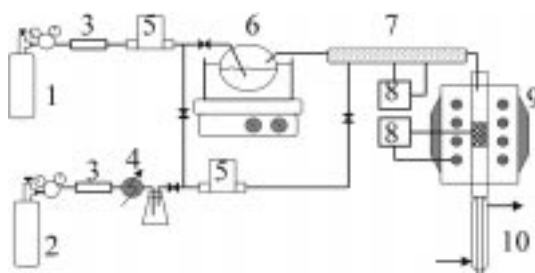


Fig. 1. Schematic diagram of the gas phase reaction apparatus.

- |                            |                           |
|----------------------------|---------------------------|
| 1. N <sub>2</sub> cylinder | 6. Vaporizer              |
| 2. 1,3-butadiene cylinder  | 7. Preheater              |
| 3. Moisture trap           | 8. Temperature controller |
| 4. 1,3-butadiene preheater | 9. Gas phase reactor      |
| 5. Mass flow meter         | 10. Condenser             |

알칼리 금속이온이 치환된 제올라이트 촉매내의 염기점 분포와 세기를 측정하기 위해 TPD 실험을 수행하였다. 염기점 측정용 probe로는 pyrrole을 사용하였다. 각각의 알칼리 금속이온이 치환된 촉매를 120 °C, N<sub>2</sub> 분위기에서 12시간 건조한 후, 1.0 g의 촉매에 pyrrole 0.2 ml를 가하여 1 시간 동안 실온에서 흡착시켰다. Pyrrole이 흡착되어진 촉매를 40 °C, 20 mmHg의 진공 건조오븐에서 2시간 동안 건조시켜 촉매 표면에 물리적으로 흡착되어진 pyrrole을 탈착시켜 화학 흡착된 부분만 촉매 상에 존재하도록 하였다. 화학 흡착된 촉매 22-24 mg을 취하여 10 °C/min의 승온속도로 N<sub>2</sub>를 50 ml/min으로 흘려주며 중량감소 곡선을 얻은 후 이를 미분한 곡선을 얻어 염기점의 분포와 세기를 측정하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3-1. 반응조건

사용된 NaX와 NaY의 물리적 성질을 조사하기 위해 BET 장치를 이용하여 비표면적 등을 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. NaX와 NaY촉매의 비표면적은 각각 617 m<sup>2</sup>/g 그리고 705 m<sup>2</sup>/g으로 표면적이 비교적 넓은 편이었고 미세기공의 직경은 7.4 Å, 촉매의 평균 기공의 직경은 19.75 Å와 19.37 Å로 비슷하게 나타났다.

NaX 및 NaY 제올라이트에 1A족 알칼리 금속이온을 치환하여 얻은 촉매 중의 알칼리 금속이온의 양을 측정하기 위해 원자흡수 분광법을 사용하여 분석하였으며, 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 이온교환하기 전에 제올라이트의 단위격자 내에 존재하는 Na이온의 몰 수를 100%로 정한 후 치환된 이온의 양을 계산하였다. Na이온보다 염기도가 강한 이온으로 치환될수록 치환율이 감소하였는데 이것은 이온반경이 상대적으로 큰 K, Rb 그리고 Cs이온이 제올라이트 X, Y의 핵사고날 프레임 구조의 내부까지의 접근이 어렵기 때문인 것으로 사료된다.

알칼리 금속이온이 치환된 제올라이트 촉매를 사용한 경우 기상에서 o-xylene과 1,3-butadiene의 alkenylation 반응이 진행되는 것이 관찰되었다. Alkenylation 반응에 있어서 촉매의 반응성 및 OTP선택도가 반응시간에 따라 변화하는 것이 관찰되었다(Fig. 2). NaX를 촉매로 사용한 경우에 비해 NaY를 촉매로 사용한 경우에 반응시간에 따른 반응성의 감소가 더욱 심한 것으로 나타났다. 이와 같은 반응성 및 선택성의 반응시간에 따른 변화는 촉매의 계속적인 비활성화와 alkenylation 반응과

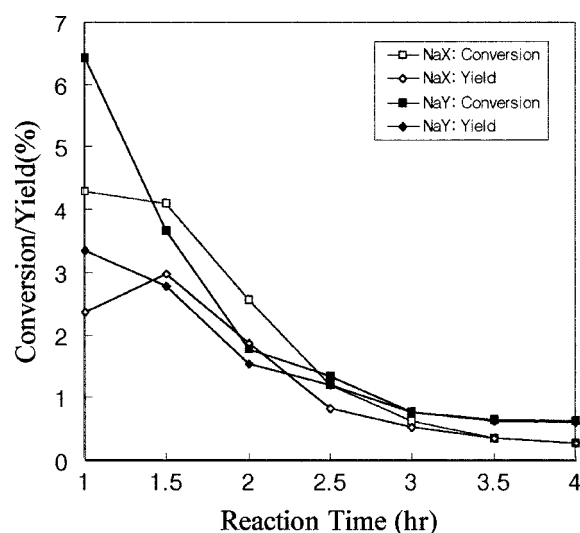


Fig. 2. Activity and OTP yield changes with the reaction time in the alkenylation of o-xylene with 1,3-butadiene on NaX and NaY (W/F=166 g · hr/mol, temp.=225 °C, o-xylene/1,3-butadiene=1).

병행하여 진행되는 1,3-butadiene의 Diels-Alder 반응에 의한 것으로 판단되며, 반응시간이 3시간이 지나면서부터는 반응의 활성도가 일정하게 유지되는 것이 관찰되었다. 특히 반응 초기에 1,3-butadiene의 Diels-Alder 반응이 상대적으로 많이 진행하여 OTP 선택성이 낮은 것으로 관찰되었으며, 반응 시간이 충분히 흐른 경우(3 hr 이상)에는 OTP 선택성이 거의 100%에 도달하였다. 최대 반응성은 1-2시간 정도에 나타나는 것으로 관찰되었다. 또한 NaX에 비해 NaY의 경우에 반응성의 감소가 더욱 심한 것은 NaY가 NaX에 비해 산도가 강하여 촉매의 비활성화가 더 빨리 진행되어 발생하는 것으로 사료된다.

실험이 모든 경우 o-xylene이 1,3-butadiene에 대해 과량 사용되는 조건에서 수행되었기 때문에 conversion은 1,3-butadiene을 기준으로, yield는 다음과 같이 계산되었다.

$$\text{yield} = \frac{\text{moles of OTP}}{\text{moles of fed 1,3-butadiene}} \times 100 (\text{mole} \%)$$

반응온도가 1,3-butadiene의 전환율과 OTP로의 선택도에 미치는 영향을 조사하기 위해 NaX를 촉매로 사용하여 반응온도를 변화시키면서 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. NaX촉매는 반응 전에 질소 분위기에서 500 °C에서 3시간 소성시킨 후 반응온도로 냉각시켜 반응을 시작하였다. 이때 반응조건은 o-xylene과 1,3-butadiene의 몰비는 1 : 1, 그리고 접촉시간(W/F)은 166 g · hr/mol로 하여 170-350 °C 까지 반응온도를 변화시켰다. 반응온도가 상승할수록 전환율은 증가하였으나 300 °C이상의 온도에서는 전환율이 오히려 감소하는 것이 관찰되었다. 이것은 300 °C 이상에서 촉매의 비활성화가 가속되어 발생하는 것으로 사료된다. 반응온도 변화에 따른 OTP 선택도 변화를 살펴보면, 반응온도가 225 °C까지는 거의 100% 가까운 선택도를 나타내었으나 그 이상의 온도에서 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 온도가 증가할수록 선택도의 감소 정도는 증가하는 것으로 나타났다. 반응온도가 높은 경우 1,3-butadiene의 Diels-Alder 반응에 의한 부산물 증가뿐만 아니라, o-xylene에 1,3-butadiene이 두 개 이상 결합된 고분자 화합물이 생성되어 선택도가 급격하게 감소하는 것으로 나타났다.

접촉시간에 따른 반응성 및 OTP 선택성 변화를 관찰하기 위해 반응온도를 225 °C로 고정하고 접촉시간(W/F)을 변화시켜가며 촉매의 활성 및 OTP선택도 변화를 조사하여, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 접촉시간은 다음과 같이 정의되었다.

Table 1. Physical properties of NaX and NaY

	NaX	NaY
Surface area(BET)	617 m <sup>2</sup> /g	705 m <sup>2</sup> /g
Specific pore volume	0.40 cc/g	0.45 cc/g
Average pore diameter	19.75 Å	19.37 Å
Cavity diameter	7.4 Å	7.4 Å

Table 2. Exchanged amount of alkali cations in zeolite X and Y

Catalyst	Exchanged amount(wt%)					Si/Al ratio	Exchanged %
	Li	Na	K	Rb	Cs		
LiX	1.24	5.69				1.5	36.46
NaX		11.3				1.5	100
KX		2.95	11.7			1.5	60.9
RbX		3.61		19.9		1.5	47.41
CsX		3.95			24.5	1.5	37.47
LiY	1.03	3.57				2.3	47.11
NaY		7.23				2.3	100
KY		0.91	21.7			2.3	89.33
RbY		2.22		14.7		2.3	54.60
CsY		2.16			19.1	2.3	45.62

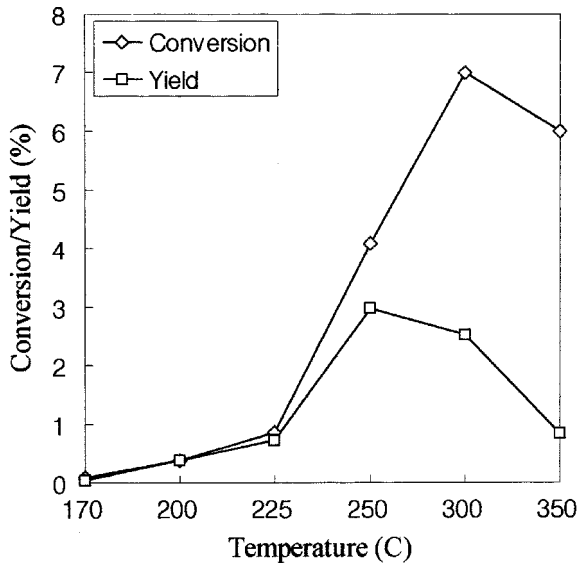


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the activity and OTP yield in the alkenylation of o-xylene on NaX(W/F=166 g·hr/mol, o-xylene/1,3-butadiene=1).

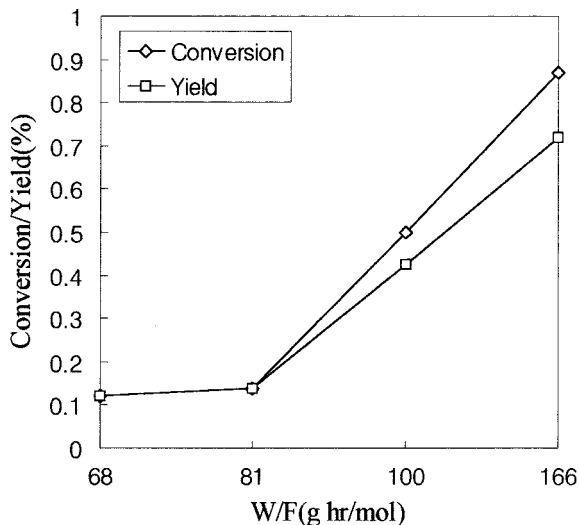


Fig. 4. Effect of contact time on the activity and OTP yield in the alkenylation of o-xylene on NaX(W/F=166 g·hr/mol, temp.=225 °C, o-xylene/1,3-butadiene=1).

$$W/F = \frac{\text{catalyst wt. (g)}}{\text{feed rate of reactants (mole/hr)}}$$

Fig. 4에 나타났듯이 반응물과 촉매와의 접촉시간이 증가할수록 전환율은 증가하는 경향을 나타냈다. 접촉시간이 증가할수록 반응시간 변화에 따른 촉매 활성의 변화가 상대적으로 작았으나, 접촉시간이 감소할수록 촉매활성이 반응시간에 따라 급격히 감소하여 3.5시간이 경과한 후엔 반응이 더 이상 진행되지 않았다. OTP로의 선택도는 접촉시간이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다.

o-Xylene과 1,3-butadiene의 몰 비에 따른 반응성 및 OTP선택도 변화를 관찰하기 위해 1,3-butadiene의 유입량은 고정시키고 o-xylene 양의 조절을 통해 반응몰비를 변화시켜가며 실험하였다. 이때 비교를 위해 모든 경우 W/F=166 g·hr/mol로 고정시켜 실험을 수행하였다. o-Xylene과 1,3-butadiene의 반응몰비는 1:1, 2:1, 4:1, 6:1로 변화시켜 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 전환율 및 OTP yield 모

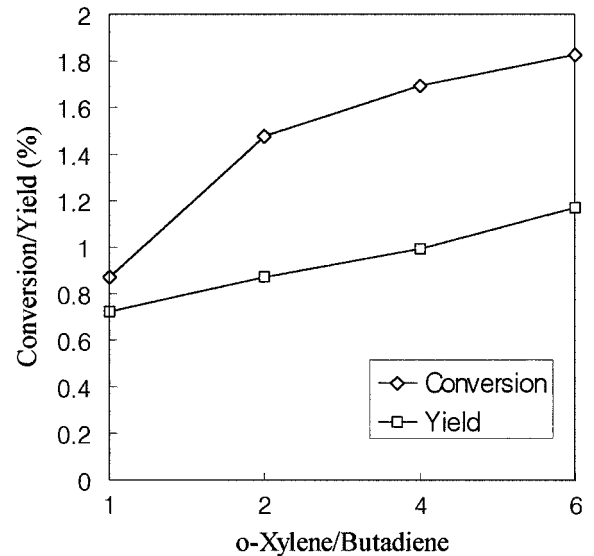


Fig. 5. Effect of molar ratio of o-xylene and 1,3-butadiene on the activity and OTP yield in the alkenylation on NaX(W/F=166 g·hr/mol, temp.=225 °C).

두 몰비가 증가함에 따라 증가하는 것이 관찰되었다.

### 3-2. 촉매 활성도

알칼리 금속이온이 치환된 제올라이트 촉매들의 염기점의 분포와 세기를 측정하기 위한 probe로서 산성물질인 pyrrole을 사용하여 TPD를 이용하여 얻은 결과를 알칼리이온이 치환된 제올라이트 X와 제올라이트 Y에 대해 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 TPD에서 염기점 측정에 사용되어지는 CO<sub>2</sub>가스보다는 반응 물질로 사용된 o-xylene과 유사한 크기를 갖는 pyrrole을 사용하였다. Pyrrole을 사용한 이유는 pyrrole이 CO<sub>2</sub>보다는 반응에 참여하는 o-xylene과 좀 더 유사한 염기적 활성점에서 흡착 특성을 보일 것으로 기대되어 사용하였다.

알칼리 금속이온이 치환된 제올라이트 촉매들의 표면적 및 기공 분포를 측정한 결과 알칼리 금속이온의 치환에 의한 제올라이트 표면적의 변화는 크지 않은 것으로 나타났다. 또한 알칼리 금속이온 치환에 따른 기공 분포 변화와 반응성 사이에도 뚜렷한 상관관계가 없어 알칼리 금속 이온 치환에 의한 표면적 변화와 기공분포 변화가 반응성에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 6(a)에서와 같이 제올라이트 X의 경우 두 가지 종류의 염기점들이 존재하는 것으로 관찰되었다. 즉 100-250 °C에 사이에 걸쳐 분포하는 약염기점과 250 °C 이상에 분포하는 강염기점의 두 종류이다. 약염기점의 양은 LiX > NaX > KX의 순으로 알칼리 금속이온의 염기도가 작을수록 증가하는 것으로 나타났다. 반면 강염기점의 양은 KX > NaX > LiX의 순으로 알칼리 금속이온의 염기도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 NaX와 비교할 때 전체적인 염기점의 면적은 염기도가 낮은 Li이온의 경우 약염기점의 면적은 증가하고 강염기점의 면적은 감소한 반면, 염기도가 높은 K이온의 경우 약염기점의 면적은 감소하고 강염기점의 면적은 증가하였다. 이러한 강염기점의 감소(증가)는 Na이온보다 상대적으로 낮은(높은) 염기도를 가진 Li(K)이온이 치환되어 생성된 것으로 사료된다.

한편, Fig. 6(b)에는 LiY, NaY 및 RbY촉매에서의 pyrrole의 탈착곡선을 나타내었다. Zeolite X와 유사하게 강염기점과 약염기점이 존재하는 것으로 나타났으나, 약염기점 및 강염기점이 나타나는 온도가 약간 낮은 쪽(50 °C 정도)으로 전이되어 나타났다. 약염기점은 50-200 °C 사이에 분포하는 반면 강염기점은 200 °C 이상에서 분포하는 것을 보였다.

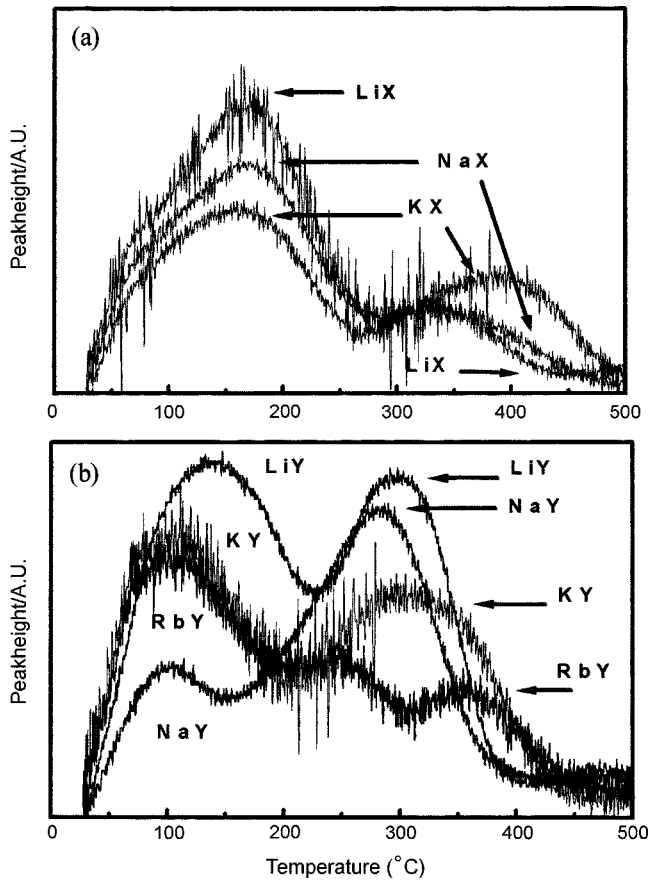


Fig. 6. TPD desorption profiles of pyrrole from various alkali cation exchanged zeolites X and zeolites Y.

약염기점에서의 염기의 양은  $\text{LiY} > \text{RbY} > \text{NaY}$ 로 나타났으며, 강염기점의 경우는  $\text{LiY}$ 와  $\text{NaY}$ 가 200-350 °C 사이의 범위의 강염기점을 보이며 염기의 양은 서로 비슷한 반면  $\text{RbY}$ 의 경우 200-450 °C에 걸쳐 폭넓게 분포하고 있음을 보여주고 있다. 즉  $\text{RbY}$ 의 경우  $\text{Rb}$ 의 강한 염기성으로 인해 상당히 강한 세기의 염기점이 존재하고 있음을 보여주고 있다.

$\text{NaX}$ 에 여러 종류의 알칼리 금속이온으로 치환된 제올라이트 X를 촉매로 사용하여 o-xylene과 1,3-butadiene의 기상 alkenylation 반응의 반응성과 OTP로의 선택성에 대해 조사하였다. 반응 조건은 비교를 위해 모두 같은 조건(225 °C,  $\text{W/F} = 166 \text{ g} \cdot \text{hr/mol}$ , o-xylene/1,3-butadiene=1:1)에서 수행하였으며, 그 결과가 Table 3에 요약되어 있다. Table 3에 나타난 바와 같이 제올라이트 X의 경우 치환된 알칼리 금속이온의 염기도가 증가할수록 alkenylation의 반응성이 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 알칼리 금속이온이 치환된 제올라이트 X의 염기도 측정 결과[Fig. 6(a)]와 비교할 때, 촉매 상에 존재하는 약염기점의 양과 상관관계가 있는 것으로 사료된다. 약염기점의 양은 Fig. 6(a)에 나타난 바와 같이  $\text{LiX} > \text{NaX} > \text{KX}$ 의 순서로 alkenylation의 반응성과 같은 경향을 보이고 있어 약염기점이 반응성에 영향을 미치는 것으로 보인다. 반면, OTP로의 선택성을 보면 Table 3에 나타난 바와 같이 선택도가  $\text{KX} > \text{NaX} > \text{LiX}$ 의 순서로 증가하는 것을 보여 주고 있으며, 이것은 Fig. 6(a)에 나타난 바와 같이 강염기점의 양과 상관관계가 있는 것으로 보인다. 즉 강염기점의 양이 많을수록 OTP로의 반응의 선택성이 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 약염기점은 반응의 활성도와 관련이 있고 강염기점은 반응의 선택성과 관련이 있는 것으로 보인다. 그러나, 치환된 알칼리 금속이온의 염기도가 더욱 증가하는 경우 OTP로의 선택성은 오히려 나빠지는 것으로 나타나는 데( $\text{CsX} < \text{RbX} < \text{KX}$ ), 이것은 Fig. 6(b)의  $\text{RbY}$ 의

Table 3. Activity of alkali cation exchanged zeolites X

Catalyst	% Exchanged	Conversion (mol%)	OTP yield (mol%)	OTP selectivity (mol%)
LiX	36.5	2.64	2.15	81.7
NaX	-	0.86	0.74	86.5
KX	60.9	0.10	0.10	100
RbX	47.4	0.12	0.09	72.9
CsX	37.5	0.11	0.03	32.0

염기도 분포에서 나타난 바와 같이  $\text{Rb}$  및  $\text{Cs}$ 이 치환된 경우 강염기점이 넓은 범위에 걸쳐 분포하고 있어서 반응의 선택성이 감소하는 것으로 보인다. 실제로 GC-MS로 분석해 본 결과  $\text{LiX}$ ,  $\text{NaX}$  및  $\text{KX}$ 의 경우에는 반응의 부산물이 주로 1,3-butadiene의 Diels-Alder 반응의 생성물들인 반면,  $\text{RbX}$  및  $\text{CsX}$ 의 경우에는 반응의 부산물이 o-xylene에 1,3-butadiene이 두 개 이상 결합된 분자량이 큰 물질들이므로 관찰되었다. 즉 강염기점의 존재가 o-xylene의 알킬기를 활성화시켜 alkenylation에 의해 OTP로의 선택성을 증가시키지만 더욱 강한 염기점들의 존재는 o-xylene의 알킬기들을 상대적으로 강하게 활성화시켜 두 개의 알킬기 모두에 1,3-butadiene이 반응하는 가능성을 증가시켜 OTP로의 선택성이 감소하는 것으로 사료된다. 따라서 약염기점은 o-xylene의 흡착을 활성화시켜 반응의 활성도를 증가시키고, 강염기점은 o-xylene의 알킬기를 활성화시켜 OTP의 선택도에 영향을 주는 것으로 보인다.

제올라이트 Y를 촉매로 사용하여 앞에서 실시한 제올라이트 X의 실험에서 결정된 조건과 동일한 반응조건으로 하여 반응을 실시하였다. 제올라이트 X와 제올라이트 Y는 똑같은 구조로 구성되어있고 세공경도 7.4 Å로 유사하다. 그러나 X타입보다는 Y타입의 제올라이트가 산성도가 조금 더 높다고 알려져 있어 알칼리이온에 의한 염기도와 제올라이트 Y와의 상호 작용은 제올라이트 X와의 경우와는 다를 것으로 예상되었다[10].

$\text{NaY}$ 를 다른 알칼리 금속이온으로 치환된 제올라이트 Y 촉매를 사용하여 alkenylation 반응의 반응성 및 OTP 선택성을 조사하였으며, 그 결과를 Table 4에 요약하였다. Y타입 제올라이트에서는  $\text{LiY}$ ,  $\text{NaY}$  그리고  $\text{RbY}$ 에서 높은 촉매활성을 나타내었으나  $\text{KY}$  및  $\text{CsX}$  경우는 거의 촉매활성을 나타내지 않았다. Table 4에 나타난 바와 같이 반응성은  $\text{LiY} > \text{RbY} > \text{NaY}$ 의 순서를 보이며, 이것은 Fig. 6(b)에 나타난 바와 같이 약염기점의 양과 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 즉 제올라이트 X의 경우와 같이 제올라이트 Y 경우도 약염기점의 양과 반응의 활성도가 비례관계에 있음을 보여주고 있다. 제올라이트 Y 경우 반응의 활성이 제올라이트 X에 비해 반응성이 높은 것은 제올라이트 Y가 제올라이트 X보다 산성도가 약간 높다는 점 때문이 아닌가 사료된다. OTP 선택성은  $\text{LiY}$  및  $\text{NaY}$ 는 상대적으로 높은 선택성을 보이나,  $\text{RbY}$ 의 경우 광범위한 염기점의 존재로 o-xylene에 1,3-butadiene이 두 개 결합된 화합물의 생성으로 낮은 OTP 선택성을 보이는 것으로 보인다.  $\text{KY}$  경우의 낮은 반응성을 보이는 원인에 대해서는 추후 연구가 계속 진행되어야 할 것으로 생각된다.

제올라이트 촉매 내에 존재하는 산점은 벤젠 고리를 흡착시키고 안정

Table 4. Activity of alkali cation exchanged zeolites Y

Catalyst	% Exchanged	Conversion (mol%)	OTP yield (mol%)	OTP selectivity (mol%)
LiY	47.1	3.80	2.66	70
NaY	-	1.77	1.54	87
KY	89.3	0.05	-	-
RbY	54.6	1.98	1.02	51.5
CsY	45.6	0.05	-	-

화시켜 o-xylene의 alkylation 반응을 진행시킬 수 있을 것으로 생각되었다. 알칼리 금속이온에 의해 이온 교환되어진 제올라이트 X, Y의 경우 촉매 내에 고유 산점이 존재하고 또한 열처리과정에서 탈수과정에 의해 산점이 생성되나, NaX를 사용하여 벤젠과 1,3-butadiene을 반응시켰을 때 ring-alkylation에 의한 생성물이 검출되지 않았음을 관찰하였다. 따라서 여기에서 사용된 제올라이트 X 및 Y의 산점들은 ring alkylation을 일으킬 만큼 강하지는 않은 것으로 확인되었다.

#### 4. 결 론

o-Xylene으로부터 2,6-DMN을 제조하기 위해 상용되는 현재 공정은 알칼리 금속을 촉매로 액상 반응으로 수행되고 있어, 사용된 촉매의 회수 및 재사용이 불가능하며, 사용된 촉매의 폐기시 발생하는 환경오염 문제를 지니고 있다. 이와 같은 문제점들을 해결하기 위해 알칼리 금속 이온이 치환된 제올라이트 촉매를 사용하여 o-xylene과 1,3-butadiene의 기상 alkenylation 반응을 수행하였다. 여기서는 알칼리이온이 치환된 제올라이트 X 및 Y를 촉매로 사용하여 PEN수지의 원료인 2,6-NDCA의 전구체인 5-(o-tolyl)-pentene를 제조하기 위한 반응조건을 알아보고 알칼리이온이 치환되어진 제올라이트 촉매의 염기적인 특성이 o-xylene과 1,3-butadiene사이의 alkenylation 반응의 반응성 및 5-(o-tolyl)-pentene의 선택도에 미치는 영향을 연구하였다. 알칼리이온이 치환된 촉매의 염기도는 pyrrole의 TPD 실험을 통해 측정하였다. 알칼리이온이 치환된 제올라이트 촉매의 경우 약염기점 및 강염기점의 두 종류의 염기점이 존재하는 것으로 나타났으며, 염기도가 높은 알칼리이온으로 치환될수록 약

염기점의 양이 감소한 반면 강염기점의 양이 증가하였다. 약염기점의 양이 증가할수록 alkenylation 반응의 반응성이 증가하는 것으로 나타났고, 강염기점이 증가할수록 5-(o-tolyl)-pentene로의 선택성이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 강염기인 Rb 및 Cs가 치환된 경우에는 광범위한 강염기점의 존재로 인해 o-xylene에 두 개 이상의 1,3-butadiene이 결합된 고분자량 화합물들이 형성되어 오히려 5-(o-tolyl)-pentene의 선택도가 감소하였다.

#### 참고문헌

1. Kansai Research Institute: "Japanese R&D Trend Analysis," phase VII(No. 2), 201(1995).
2. Chem Systems: "2,6-Naphthalene Dicarboxylic Acid Precursors," (1993).
3. Iwai, Y., Uehida, H., Mori, Y., Higashi, H., Matuski, T., Furuya, T. and Arai, Y.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**(9), 2197(1994).
4. Morse, P. M.: *C & EN*, Mar.(1996).
5. Sikkenga, D. L.: U.S. Patent, 4, 990, 717(1991).
6. Hattoric, H.: *Chem. Rev.*, **95**, 543(1995).
7. Yashima, T., Sato, K., Hayasaka, T. and Hara, N.: *J. Catal.*, **26**, 303(1972).
8. Itoh, H., Hattori, T., Suzuki, K. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **79**, 21(1983).
9. Itoh, H., Miyamoto, A. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **64**, 284(1980).
10. Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y. and Hattori, H.: "New Solid Acids and Bases," Kodansha, Tokyo(1989).