HWAHAK KONGHAK Vol. 40, No. 2, April, 2002, pp. 139-145

티타늄 함유 ZSM-5 촉매의 에탄올에 의한 톨루엔 알킬화 반응 특성

반한승 · 장수현 · 안화승†

인하대학교 화학공학부

(2001년 7월 10일 접수, 2002년 1월 4일 채택)

Alkylation of Toluene with Ethanol over a Ti-ZSM-5 Catalyst

Han-Seung Ban, Soo-Hyun Chang and Wha-Seung Ahn†

School of Chemical Science and Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Inchon 402-751, Korea

(Received 10 July 2001; accepted 4 January 2002)

요 약

티타늄 함유 ZSM-5(Ti-ZSM-5) 촉매 상에서 톨루엔의 알킬화 반응을 수행하여 촉매의 활성 및 생성물 분포를 이온교환 H-ZSM-5 및 Mg 함침 촉매의 성능과 비교하였고, 촉매 반응에 미치는 제반 인자들의 영향을 살펴보았다. 톨루엔의 에탄올에 의한 알킬화 반응은 약 350 °C의 반응온도에서 ethyltoluene, 그리고 이성체 중에서 *p*-ethyltoluene의 선택도가 가장 높게 나타났으며, 부반응을 억제하기 위해서는 높은 톨루엔/에탄올 몰비와 짧은 접촉시간이 필요하였다. Ludox 실리카를 이용하여 제조한 Ti-ZSM-5(Ti=1%) 촉매는 순수한 ZSM-5 촉매에 비하여 높은 para 선택도를 나타내었으며, 반응이 진행되는 동안 탄소누적에 의한 비활성화가 느리게 진행되었다. NH_3-TPD 분석결과 Ti-ZSM-5 촉매는 산점의 세기와 수가 순수한 ZSM-5에 비하여 현저히 감소하였고, *p*-ethyltoluene의 선택도 향상에 기여하였다고 판단된다.

Abstract – Performances of Ti-ZSM-5 catalysts for toluene alkylation using ethanol were evaluated and compared with those of H-ZSM-5 or Mg-modified ZSM-5. Investigation on the influences of reaction parameters on the alkylation reaction was also conducted. The highest ethyltoluene and p-ethyltoluene, among the isomers, selectivities were obtained ca 350 °C, and higher toluene/ethanol molar ratio and shorter contact time were necessary in order to suppress the side reactions. Ti-ZSM-5(1% Ti) prepared using Ludox silica showed enhanced para-selectivity compared to pure ZSM-5 and more resistant toward deactivation caused by carbonaceous deposit. According to the NH_3-TPD analysis, acid strength and amounts of acid sites of ZSM-5 were significantly reduced by the incorporation of titanium into the zeolite framework, which were responsible for the improved *p*-ethyltoluene yield.

Key words: Alkylation, *p*-Ethyltoluene, Ti-ZSM-5, NH_3-TPD

1. 서 론

톨루엔은 에탄올 또는 에틸렌을 이용한 알킬화 반응을 거쳐서 *p*-ethyltoluene(PET)으로 전환시킬 수 있으며, PET는 탈수소화 공정을 거쳐 *p*-methylstyrene으로 전환된다. *p*-methylstyrene의 중합체는 ethylbenzene으로부터 얻을 수 있는 polystyrene에 비하여 높은 유리전이 온도 등 여러 가지 물성적 장점을 가지고 있으며, 출발물질로 원유 및 개질유에서 발생하는 톨루엔을 사용하기 때문에 벤젠을 알킬화 반응하여 얻는 ethylbenzene에 비하여 공정상의 경제적인 장점을 가지고 있다[1]. 기존의 공정에서는 PET를 얻기 위하여 $AlCl_3$-HCl 촉매를 사용하여 왔는데, 이 공정에서는 열역학적인 평형치(*p*-ethyltoluene(PET): *m*-ethyltoluene (MET): *o*-ethyltoluene(OET)=34 : 55.1 : 10.9)에 준하는 생성물 분포가 얻어져서 이성질체의 분리에 많은 어려움이 있으며, 유독한 부생성물이 생기는 단점을 가지고 있다. 따라서 분자체(molecular sieve)효과를 통하여 PET에 대한 선택성을 높일 수 있는 제올라이트 촉매 상에서의 알킬화 반응이 많은 관심을 끌고 있다.

초기의 톨루엔 알킬화 반응은 알루미늄의 함량이 높고 세공경이 큰 X, Y 제올라이트를 중심으로 연구[2]되었는데 반응 초기의 비교적 높은 활성에 비해 탄소누적으로 인한 활성저하가 빨라 활성이 몇 시간 지속되지 못하는 문제점을 가지고 있다. 한편 X, Y에 비하여 ZSM-5 촉매는 높은 열적 안정성과 낮은 탄소누적으로 비교적 오랜 시간동안 반응 활성을 유지하였고, 독특한 세공구조와 세공입구의 크기에 따른 형상선택성으로 알킬화 반응에서 높은 선택성을 나타내었다. 순수한 ZSM-5 촉매는 hydrodealkylation, transalkylation, disproportionation 및 isomerization 등의 강산점에 의한 부반응이 일어나므로 ZSM-5 촉매 상에 Mg, B, Si, P 등을 함침시키거나 구조 내에 Fe, B, Cr 등의 금속을 도입한 metallosilicate 촉매 등 여러 가지 촉매변형을 통하여 부반응을 억제하고 para-이성체에 대한 선택성을 높이는 연구가 수행되었다[3]. 최근의 연구에서는 금속 함침형 촉매가 높은 para 선택도를 보이는 반면에 낮은 촉매 활성을

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: whasahn@inha.ac.kr

나타내는 단점을 가지고 있으므로, para 선택도의 증가뿐만이 아니라 비교적 높은 활성을 나타내는 metallosilicate 촉매를 중심으로 한 연구가 활발하게 진행되고 있다. Metallosilicate 촉매는 실리콘과 알루미늄으로 이루어져 있는 제올라이트 촉매의 골격에 Fe, Ga, B, Zr, In, Cr, Ti 등을 도입함으로서 제올라이트 촉매가 가지는 구조적인 장점을 그대로 유지하는 동시에 촉매의 산세기나 산점의 분포를 조절할 수 있다.

TS-1은 MFI 구조의 ZSM-5 제올라이트 골격에 알루미늄을 완전히 배제시키고 2% 이하의 티타늄을 구조 내로 도입시킨 촉매로 최근 과산화수소를 이용한 선택적 액상 산화 반응에 우수한 기능을 발휘하는 것으로 알려져 있다. 티타늄 자체의 루이스산 특성이 있지만 브뢴스테드 산점을 발생하는 알루미늄이 존재하지 않으므로 TS-1의 산촉매 기능에 대한 연구는 큰 관심의 대상이 되지 않았다. 본 연구에서는 ZSM-5 촉매의 알루미늄과 티타늄이 구조 내 함께 존재하는 Ti-ZSM-5 촉매를 합성하여 톨루엔의 알킬화 반응에 적용하였다. 물성 분석을 통해 티타늄의 제올라이트 구조 내 도입여부를 확인하였으며, 톨루엔의 알킬화 반응에 대한 Ti-ZSM-5 촉매의 산특성을 살펴보고자 생성물 분포에 초점을 맞추어 여러 가지 반응인자들의 영향을 검토하였다.

2. 실 험

2-1. 촉매제조

Ti-ZSM-5 촉매는 시료의 조성 SiO_2/TiO_2=50-100, SiO_2/Al_2O_3=150, TPA^+/SiO_2=0.89, H_2O/SiO_2=41.7의 범위에서 문헌[4]과 특허[5]에 보고된 방법을 참조하여 제조하였다. 일정량의 증류수가 담겨 있는 비커에 titanium ethoxide(TEOT, Aldrich)를 교반하며 적하하여 흰색 젤 형태의 suspension을 얻은 후 5 °C로 냉각시킨다. 미리 5 °C로 냉각시킨 H_2O_2 용액을 적하하여 맑은 오렌지색 용액이 생기면 2시간 교반한 후 tetrapropyl ammonium hydroxide(TPAOH, Aldrich 20% 수용액)를 서서히 주입하며 격렬히 교반한다. 1시간 동안 교반한 후 Ludox colloidal silica(40 wt%)에 $NaAlO_2$를 녹인 용액을 넣고 계속 교반한다. 생성된 tetrapropyl ammonium peroxytitanate와 Ludox, $NaAlO_2$ 혼합물을 70-80 °C에서 교반하여 6시간 정도 수화반응을 진행시키고 에탄올과 함께 증발되는 물은 3차 증류수로 보충하였다. 제조한 반응 모액을 테프론 용기에 담아 스테인레스 반응기에 넣어 175 °C에서 5일간 수열합성하였으며, 반응 종료 후 증류수로 여러 번 세척한 다음 110 °C에서 건조하고 550 °C에서 6시간 소성하였다. 제조한 Na^+형 Ti-ZSM-5 촉매를 1 M의 ammonium nitrate 용액 내에서 3일간 이온 교환하여 Na^+이온을 NH_4^+이온으로 바꾼 후 110 °C에서 12시간 건조하고 520 °C에서 6시간 소성하여 H^+형의 촉매를 제조하였다.

비교목적으로 Mg^{2+}을 함침 또는 이온 교환시킨 ZSM-5 촉매도 제조하였다. 우선 Mg^{2+}을 이온 교환시킨 촉매는 ZSM-5 제올라이트 분말을 0.1 M의 $Mg(NO_3)_2$ 수용액에서 70 °C에서 3일간 이온 교환한 후 건조, 소성하였다. 금속 함침형 촉매의 제조는 마그네슘염을 함침시킬 H-ZSM-5 촉매의 양에 상응하는 수용액을 제조하여 ZSM-5 분자체와 접촉시킨 후 하루동안 방치하여 금속성분이 세공내부까지 확산할 수 있도록 하였으며, 110 °C에서 12시간 건조한 후 500 °C에서 6시간 동안 소성하여 금속이 함침된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매의 X선 회절분석은 X-ray diffractometer(Phillips, PW 1710, Target: CuKα, Filter: Ni)를 사용하여 수행하였다. 결정의 형태와 크기는 주사전자현미경(SEM, Hitachi X-650)으로 살펴보았고, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy(Varian Cary-3E)는 500-200 nm의 영역에서 측정하였다. 촉매의 산점 특성을 고찰하기 위하여 Micromeritics 사의 TPD/TPR 2900을 사용하였으며 고정층 흐름식 석영 반응기에서 탈착된 암모니아를 TCD 검출기로 분석하였다. 0.3 g의 촉매를 550 °C의 He 흐름 하에서 약 3시간 동안 처리하여 촉매에 흡착된 불순물과 수분을 제거하였으며 다시 상온으로 냉각시킨 후 50 ml/min의 유속으로 암모니아를 흡착시켰다. 암모니아가 흡착된 촉매는 100 °C에서 한 시간 동안 물리 흡착된 암모니아를 제거하였으며 50 °C에서 650 °C까지 20 °C/min의 승온속도로 분석하였다. 촉매에 누적된 탄소의 양은 TG로 분석하였으며 공기 분위기에서 상온에서 750 °C까지 승온속도 10 °C/min으로 분석을 수행하였다.

2-2. 반응실험

톨루엔의 알킬화 반응을 고정층 연속 흐름 반응기를 이용하여 상압하에서 수행하였다. 반응기는 촉매를 충진할 수 있도록 필터를 부착한 외경 11 mm pyrex 관을 사용하였으며 촉매는 pyrex 반응기의 유리섬유 위에 충전하였고 정확한 열전달을 위해 세라믹 구슬로 촉매층의 위, 아래를 충전하였다. 반응온도는 열전쌍을 촉매층에 접촉하여 ±1 °C 범위에서 조절하였다. 반응물인 톨루엔(Aldrich 99.5%)과 에탄올(Aldrich 99.5%)은 2 : 1의 몰비로 균일하게 혼합하여 주사기 펌프를 사용하여 증발장치로 주입하였으며, 증발된 반응물은 운반가스(H_2, 40 ml/min)에 의해 촉매층에 전달되었다. 반응물과 생성물이 흐르는 모든 배선은 기체상의 응축을 막기 위해 200 °C로 유지하였으며, 생성물의 분석은 on-line으로 연결된 10 port 샘플 밸브를 통해 FID가 장착된 크로마토그래피로 분석하였다. 분석용 칼럼으로는 Uniport B(80-100 mesh)에 bentone 34(5%)와 DIDP(5%)를 코팅하여 채운 길이 4.5 m의 스테인레스 칼럼을 사용하였고 칼럼 온도 96 °C에서 분석을 수행하였다. 반응실험은 촉매 0.1-1 g을 반응기에 충진한 후 반응을 수행하기 전에 500 °C, H_2(100 ml/min) 흐름 하에서 2시간 동안 촉매를 활성화시켰다. 반응 온도에서 반응물을 주입하면서 일정한 시간 간격으로 생성물의 분석을 수행하였으며 톨루엔의 알킬화 반응에서 촉매의 종류, 반응온도, 톨루엔/에탄올 몰비, 접촉시간 및 반응시간에 따른 생성물 분포를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Ti-ZSM-5의 산점특성

Ti-ZSM-5 촉매에 대한 XRD, SEM, UV-Vis spectroscopy 분석 및 액상 산화반응 특성은 본 연구실에서 이미 발표한 바 있다[6]. 제조한 촉매들의 산 특성을 분석하기 위해 수행한 TPD 실험결과를 Fig. 1에 나

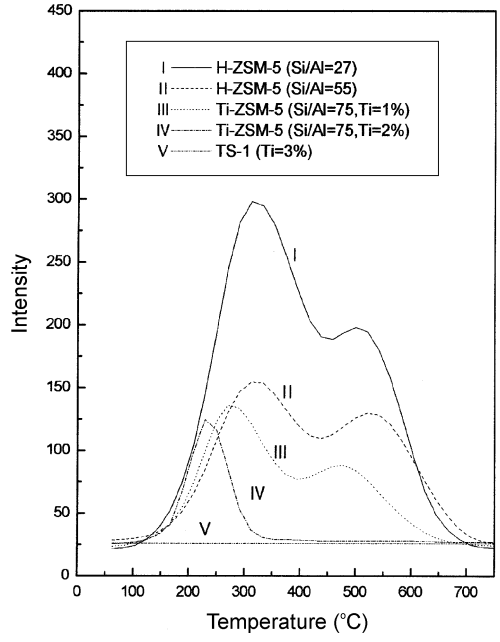

Fig. 1. NH_3-TPD profiles of H-ZSM-5, TS-1 and Ti-ZSM-5 catalysts.

타내었다. 흡착시킨 염기로는 세공 내부까지 쉽게 흡착될 수 있는 암모니아를 사용하였다. Topsoe 등[7]은 H-ZSM-5 촉매 상에서 TPD 실험을 수행할 경우 α, β, γ의 세 가지 산점이 존재한다고 보고하였으나, 상온에서부터 탈착되어 나오는 α산점은 실제 반응에는 별다른 영향을 미치지 못하므로 150 °C이상에서 탈착되는 암모니아를 이용하여 산점 세기 및 분포를 분석하였다. Si/Al 비가 27인 H-ZSM-5 촉매는 암모니아 탈착에 의한 321 °C의 약한 산점과 514 °C 부근에서의 강한 산점이 뚜렷하게 나타났으며, Si/Al 비가 다소 높은 H-ZSM-5(Si/Al=55) 촉매는 산점의 양이 크게 감소하였고 약산점이 다소 낮은 쪽으로 이동함을 알 수 있었다. 브뢴스테드 산점을 생성할 수 없는 TS-1 촉매는 산점이 관찰되지 않았고, Ti-ZSM-5(Ti=1 mol%) 촉매는 강한 산점의 양이 크게 감소하였으며 약한 산점과 강한 산점이 모두 낮은 온도 쪽으로 이동하였는데, 이는 Chen 등[8]의 티타늄 함유 분자체 촉매의 암모니아 TPD 실험결과와 일치하였다. 티타늄 함량이 2%인 촉매는 강한 산점이 완전히 소멸하였고 약한 산점도 낮은 온도 쪽으로 이동한 것을 관찰할 수 있었으며, 이로부터 ZSM-5 촉매의 구조에 티타늄을 도입할 경우 산점의 양이 크게 감소하며 산점의 세기가 상대적으로 약한 산점 분포로 집중되는 경향을 뚜렷하게 관찰할 수 있었다.

3-2. 톨루엔 알킬화 반응

3-2-1. ZSM-5 분자체 촉매의 처리 방법에 따른 알킬화 반응 활성 비교

동일한 반응조건(350 °C, WHSV=10 g feed/g cat., TOS=2 h)에서 여러 가지 MFI구조를 갖는 ZSM-5계 제올라이트 촉매의 반응 활성과 para-이성체에 대한 선택도를 Table 1-2에 나타내었다. 알킬화 반응은 산 촉매반응으로서 TPD 실험결과로부터 알 수 있듯이 산점이 거의 존재하지 않는 TS-1 촉매는 톨루엔의 알킬화 반응에서 거의 활성을 나타내지 않았으며 비교적 낮은 형상선택성을 나타내었다. H-ZSM-5(Si/Al=27)는 톨루엔의 최대 이론 전환율 50%(톨루엔/에탄올=2)에 근접하는 높은 활성을 나타내었다. TPD 실험결과로부터 알 수 있듯이 순수한 H-ZSM-5 촉매에는 비교적 많은 양의 강한 산점이 분포하고 있으며 이 강산점에서 일어나는 PET의 이성화 반응으로 인하여 낮은 para 선택성을 나타내었다. Mg^{2+}을 이온 교환한 Mg-ZSM-5 촉매(Si/Al=55)와 Mg을 촉매의 표면과 세공내부에 함침시킨 Mg-ZSM-5 촉매(Si/Al=27)는 같은 Al 함량을 가진 각각의 H-ZSM-5 촉매에 비하여 높은 para 선택성을 나타내었으나 촉매 변형을 거치지 않은 H-ZSM-5 촉매에 비하여 매우 낮은 촉매 활성을 나타내었다. Mg-ZSM-5 촉매의 경우 H-ZSM-5 촉매의 세공이 Mg의 함침에 의해 좁혀지므로 생성된 이성질체간의 확산속도 차이에 의한 생성물 규제의 형상 선택성이 나타나기 때문에 para-이성체에 대한 선택성이 증가한 것으로 생각된다[9, 10]. 한편 Mg을 함침(Si/Al=27)시킬 경우 부분적으로 제올라이트 세공의 막힘 현상이 일어나므로 일부 반응물이 촉매활성점과 접촉할 수 없기 때문에 촉매의 활성은 크게 저하되었다. 촉매의 구조 내에 티타늄이 도입된 Ti-ZSM-5 촉매(Ludox, Ti=1%)는 동일한 Si/Al 비(Si/Al=75)의 순수한 H-ZSM-5 촉매에 비하여 매우 높은 para 선택도를 나타내었으며 비교적 높은 활성을 유지하였다. 촉매의 선택성 차이는 동일한 전환율을 기준으로 비교함이 원칙이지만, Ti-ZSM-5(Ludox, Ti=1%) 촉매가 Mg 함침 ZSM-5 촉매들

Table 1. Product distributions of toluene alkylation with ethanol over various modified ZSM-5 catalysts

Catalysts	TS-1(Ti=2%)	H-ZSM-5(Si/Al=27)	H-ZSM-5(Si/Al=55)	H-ZSM-5(Si/Al=75)	Mg-ZSM-5(Si/Al=55)	Mg-ZSM-5(Si/Al=27)
Conversion(%)	1.1	44.2	34.5	36.6	18.5	10.3
Product distributions(mol%)						
Benzene+C6	2.3	5.1	4.2	3.6	3.1	0.3
Ethylbenzene	3.8	2.2	2.2	1.1	1.7	1.8
Xylene	10.1	16.7	10.3	9.7	16.1	15.4
Ethyltoluene	78.2	72.9	76.6	74.5	74.2	80.2
Trimethyl benzene	3.0	2.2	2.7	5.9	2.3	0.8
Diethylbenzene	2.7	1.5	4.0	5.2	2.7	1.6
Normalized ethyltoluene isomer selectivity(mol%)						
p-ethyltoluene	40.5	44.0	60.8	49.6	68.7	80.8
m-ethyltoluene	52.5	52.4	37.6	47.0	30.1	19.2
o-ethyltoluene	7.0	3.6	1.6	3.4	1.2	0.0

Table 2. Product distributions of toluene alkylation with ethanol over various Ti-ZSM-5 catalysts

Catalysts	H-Ti-ZSM-5 Si=TEOS (Si/Al=75, Ti=2%)	H-Ti-ZSM-5 Si=Ludox (Si/Al=75, Ti=0.5%)	H-Ti-ZSM-5 Si=Ludox (Si/Al=75, Ti=1%)	H-Ti-ZSM-5 Si=Ludox (Si/Al=75, Ti=2%)	H-Ti-ZSM-5 Si=cabosil (Si/Al=75, Ti=2%)
Conversion(%)	36.6	31.5	30.4	16.7	27.2
Product distributions(mol%)					
Benzene+C6	0.4	2.1	1.3	1.0	2.9
Ethyl benzene	1.6	1.8	1.7	0.6	2.9
Xylene	6.6	9.5	14.3	8.1	7.1
Ethyltoluene	88.1	77.5	78.1	88.3	77.3
Trimethylbenzene	2.3	4.9	1.9	0.6	5.4
Diethylbenzene	1.1	4.3	2.7	1.3	4.5
Normalized ethyltoluene isomer selectivity(mol%)					
p-ethyltoluene	29.8	62.8	73.8	69.1	64.3
m-ethyltoluene	64.7	36.0	26.2	30.0	34.6
o-ethyltoluene	5.5	1.3	0.0	0.9	1.1

과 비교하여 촉매활성을 높은 수준으로 유지하며 동시에 PET에 대한 선택성도 우수한 점을 주목할 수 있다. 이는 티타늄의 도입으로 촉매의 산세기를 변화시켜 강한 산점에서 유발되는 para 이성질체의 이성화반응을 억제하기 때문인 것으로 생각된다[11]. 티타늄 함량이 각각 0.5 mol%, 1 mol% 및 2 mol%인 Ti-ZSM-5 촉매(Ludox)를 수열 합성하여 톨루엔의 알킬화 반응을 수행한 결과 티타늄의 함량이 1 mol%인 Ti-ZSM-5 촉매의 경우 OET가 전혀 생성되지 않았으며 1 mol%까지는 티타늄 함량이 증가함에 따라 para 선택도가 증가하였으나, 티타늄 함량이 2 mol%인 촉매에서는 다소 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 티타늄 함량 증가에 따른 결정 크기의 감소로 인해 PET에 대한 선택도가 감소한 것으로 생각된다. 실리카 원으로 Ludox 대신 tetraethylorthosilicate (TEOS)를 사용하여 합성한 촉매의 경우에는 높은 활성을 나타냈지만 매우 낮은 para 선택성을 나타내었다. 이는 단분자 실리카 화합물인 TEOS로 제조한 촉매의 결정크기가 0.5-1 μm정도로 매우 작아 형상선택성을 가지고 있지 않은 외부 표면적의 상대적인 증가로 인해 초기 생성물인 PET의 이성화반응이 우세하게 진행되었기 때문이다[9].

3-2-2. 반응 온도의 영향

300-500 °C 범위의 반응온도에서 Ti-ZSM-5 촉매(Ludox, Ti=1 mol%) 상에서 톨루엔의 알킬화 반응을 수행하여 반응 온도에 따른 톨루엔의 전화율과 ethyltoluene(ET) 및 이성체들 중에서 PET에 대한 선택도를 Fig. 2에 나타내었다. 에탄올에 의한 톨루엔의 알킬화 반응은 300 °C에서 400 °C까지의 반응온도에서는 톨루엔 전화율이 꾸준히 증가하였으며, 400 °C 이상의 온도에서는 전화율이 감소하는 경향을 나타내었다. 400 °C 이상의 온도에서는 alkylating 시료인 에탄올이 알킬화반응에 참여하지 않고 분해되어 버리기 때문이며[12], 또한 톨루엔의 알킬화 반응은 가역, 발열반응이므로 400 °C 이상의 온도에서는 알킬화 반응보다는 역반응인 수첨 탈알킬화 반응이 우세하게 일어나기 때문으로 생각된다. ET에 대한 선택도는 350 °C에서 최대값을 나타내었으며 그 이상의 온도에서는 여러 가지 부반응이 우세하여 ET의 선택도가 감소하였다. 혼합시킨 반응물의 운반 가스로 수소를 사용하여 촉매상의 탄소누적을 억제시키고자 하였으나, 온도의 증가와 더불어 수소기체의 존재가 부생성물의 형성에 기여했을 가능성을 배제할 수 없었다. PET에 대한 선택도는 350 °C에서 최대이며 온도가 증가함에 따라 선택도가 감소하였다. 알킬화 반응에서 para 선택도에 영향을 미치는 요인들로는 촉매의 세공구조에 기인하는 생성물의 확산속도차이, 고체산 촉매의 산세기 및 분포, 탄소누적으로 인한 선택도의 변화 등이 있다. Young 등[13]는 P, Mg, B 등을 ZSM-5 촉매에 함침시켜 톨루엔의 메틸화 반응과 xylene의 이성화 반응을 수행하여 두 반응의 특성을 비교 분석하였는데, 변형하지 않은 H-ZSM-5 촉매의 경우에는 400 °C에서 톨루엔의 알킬화 반응속도에 비하여 *p*-xylene의 이성화 반응속도가 10-15 배정도 빠르며, 최종적으로는 열역학적 평형치에 해당되는 이성질체의 분포를 나타내었고, P를 담지한 촉매의 경우에는 알킬화 반응속도가 이성화 반응속도보다 3 배정도 빠른 속도를 나타내었다. 톨루엔의 알킬화 반응에서는 동시에 여러 가지 부반응을 동반하는 복잡한 현상이 나타나는데, 생성물의 para 선택도에 가장 큰 영향을 미치는 것은 초기 생성물인 para 이성질체의 이성화 정도에 크게 의존한다고 알려져 있다[13, 14]. 비교적 온화한 반응온도에서는 알킬화 반응이 우세하게 일어나며, 반응온도를 증가시키면 para 이성질체의 이성화 반응을 촉진시켜 낮은 para 선택도를 나타내었다. Kaeding 등[15] 은 P, B를 함침시킨 촉매 상에서 톨루엔의 알킬화 반응을 수행한 결과 분자 크기가 상대적으로 작은 para 이성질체의 확산속도가 다른 이성질체에 비하여 1,000 배정도 빠른 확산속도 차이에 의해 높은 para 선택도를 나타내며, 온도가 증가할수록 para 선택도가 증가함을 주장하였으나, 본 결과에서는 확산효과에 의한 생성물 선택성 증가 효과보다는 산세기에 의한 para 선택도 의존성이 강하게 나타났다. Fig. 3에 반응온도에 따른 부생성물의 분포를 나타내었다. 300 °C의 비교적 낮은 온도에서는 TMB, DEB 등이 많이 생성되며 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 400 °C 이상의 높은 온도에서는 톨루엔 2분자에 의한 불균등화반응(disproportionation)이 우세하여 benzene과 xylene의 생성량이 증가하며, 그 이상의 온도에서는 xylene의 탈알킬화 반응으로 인하여 benzene의 생성량이 증가하였다.

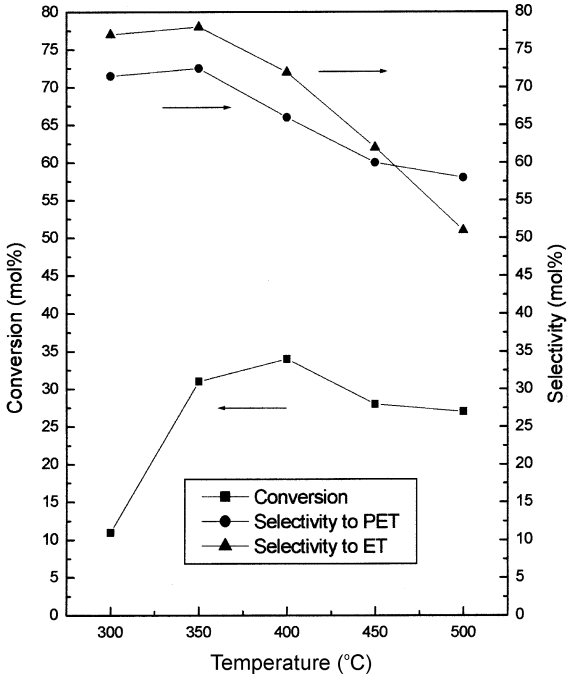

Fig. 2. Effect of temperature on the conversion of toluene and selectivities to ET and PET over Ti-ZSM-5 catalyst(toluene/ethanol=2, WHSV=10 g feed/g cat.).

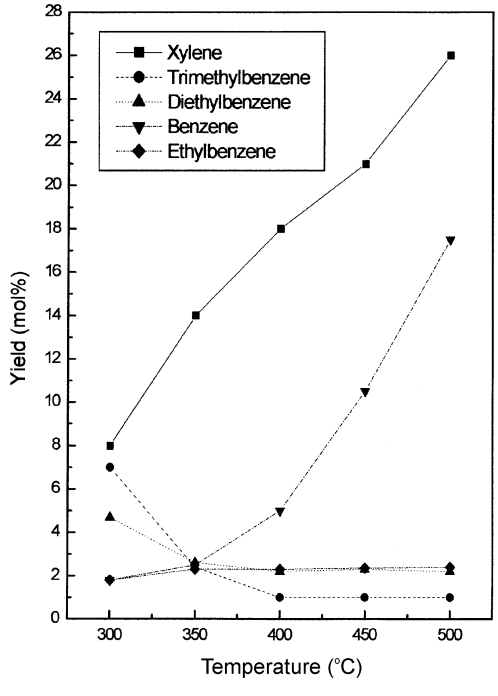

Fig. 3. Effect of temperature on the by-product distributions over Ti-ZSM-5 catalyst(toluene/ethanol=2, WHSV=10 g feed/g cat.).

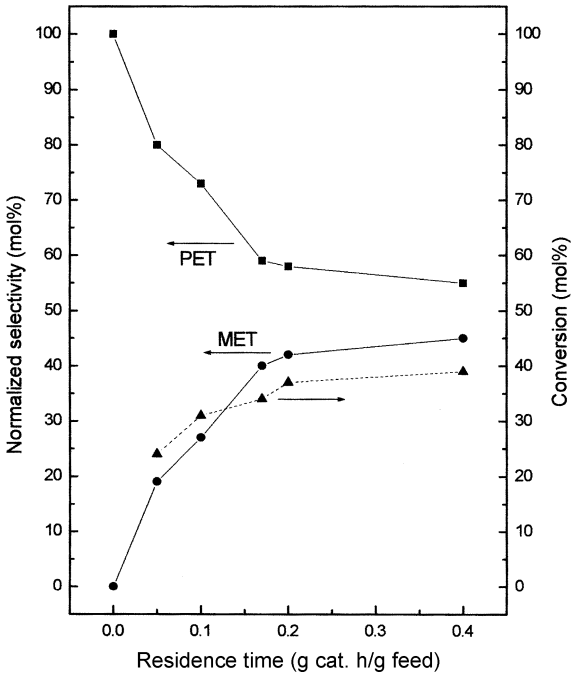

Fig. 4. Effect of residence time on the conversion of toluene and selectivities to PET and MET over Ti-ZSM-5 catalyst(toluene/ethanol=2, reaction temp.=350 °C).

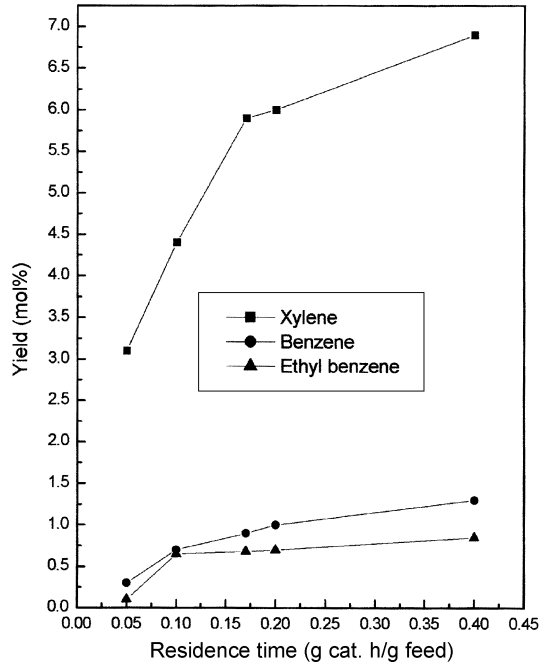

Fig. 5. Effect of residence time on by-product distributions over Ti-ZSM-5 catalyst(toluene/ethanol=2, reaction temp.=350 °C).

3-2-3. 접촉시간의 영향

접촉시간에 따른 ET 이성체간의 분포에서 PET와 MET에 대한 선택도를 Fig. 4에 나타내었다. 짧은 접촉시간에서는 이미 알려진 바와 같이 높은 분율의 PET와 낮은 분율의 MET가 생성되었으며, 이로부터 톨루엔의 알킬화 반응에 대한 초기 생성물은 PET임을 알 수 있었다[14, 16]. 짧은 접촉시간에서는 OET가 거의 생성되지 않았는데 이는 MFI 구조를 가지고 있는 ZSM-5 촉매에서는 전이상태 형상선택성 효과로 인하여 분자의 크기가 비교적 큰 OET는 세공 내부에서 직접 생성되기 어렵기 때문인 것으로 생각된다. 접촉시간을 증가시킨 경우에는 PET의 선택도는 감소한 반면 MET 및 OET의 선택도는 증가하였다. 이는 접촉시간이 증가함에 따라 초기 생성물인 PET의 이성화 반응이 진행되기 때문인 것으로 생각되며, 이성화 반응은 단분자 반응 메커니즘이기 때문에 세공 내에서 쉽게 MET와 OET로 전환될 수 있다[15]. 생성된 PET와 MET 및 OET는 세공 밖으로 확산되어 나오면서 이성화 반응을 거치게 되며, PET의 이성화 반응 속도가 다른 이성체에 비하여 훨씬 빠르기 때문에 접촉시간이 길어짐에 따라 PET의 선택도가 감소하게 된다. 생성된 PET는 형상선택성이 없는 촉매 표면에서의 이성화 반응에 의하여 MET와 OET로 전환되는 것으로 생각되고 있다[17, 18]. Fig. 5에 접촉시간에 따른 부반응물의 생성량을 나타내었다. 접촉시간이 증가함에 따라 여러 가지 부반응의 진행이 촉진되어 xylene, benzene 및 ethylbenzene의 수율이 증가함을 알 수 있다.

3-2-4. 톨루엔에 대한 에탄올의 몰비 영향

동일한 반응조건(350 °C, WHSV=10 g feed/g cat.)에서 톨루엔에 대한 에탄올 몰비의 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 톨루엔에 대한 에탄올의 몰비가 증가할수록 톨루엔의 전환율이 증가하였으며 동시에 ET에 대한 선택도는 감소하였는데, 이는 과량으로 주입된 에탄올에 의한 여러 가지 부반응이 일어나기 때문이다. 한편 톨루엔에 대한 에탄올의 몰비가 증가함에 따라 PET에 대한 선택도는 완만하게 증가하였다. Kaeding 등[15]은 P를 담지한 H-ZSM-5 촉매 상에서 톨루엔에 대한 메탄올의 몰비를 1/1에서 8/1까지 증가시킴에 따라 para 선택도가 급격하게 증가함을

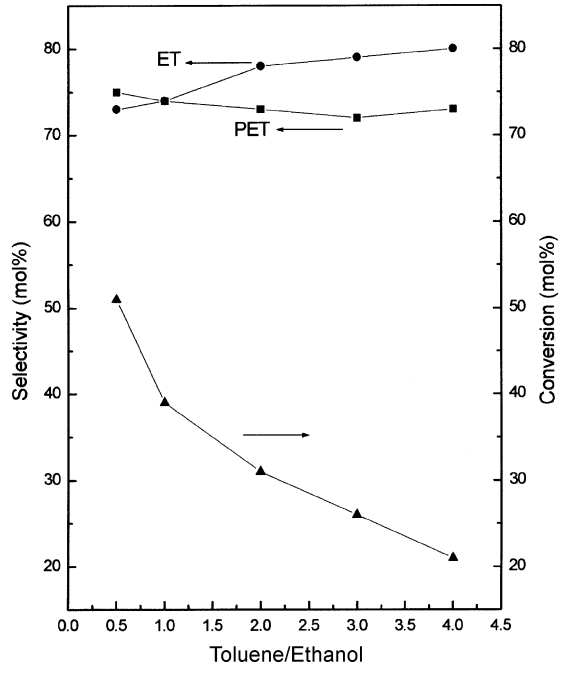

Fig. 6. Effect of toluene/ethanol ratio on the conversion of toluene and selectivities to ET and PET over Ti-ZSM-5 catalyst(reaction temp. =350 °C).

관찰하였으며, MFI 구조의 촉매 상에서 alkylating 시료인 메탄올 또는 에탄올 등의 흡착이 para 선택도에 중요한 영향을 미친다고 보고하였다.

3-2-5. 반응시간에 대한 영향

순수한 H-ZSM-5(Si/Al=75) 촉매와 티타늄을 구조 내로 도입시킨 Ti-ZSM-5(Si/Al=75, Ti=1%) 촉매 상에서 반응시간에 따른 반응활성과 ET 및 ET 이성체 중 PET에 대한 선택도를 Fig. 7에 나타내었다. 반응활성은 반응초기에 일정하게 유지되다가 2시간 후부터 완만하게 감소하였

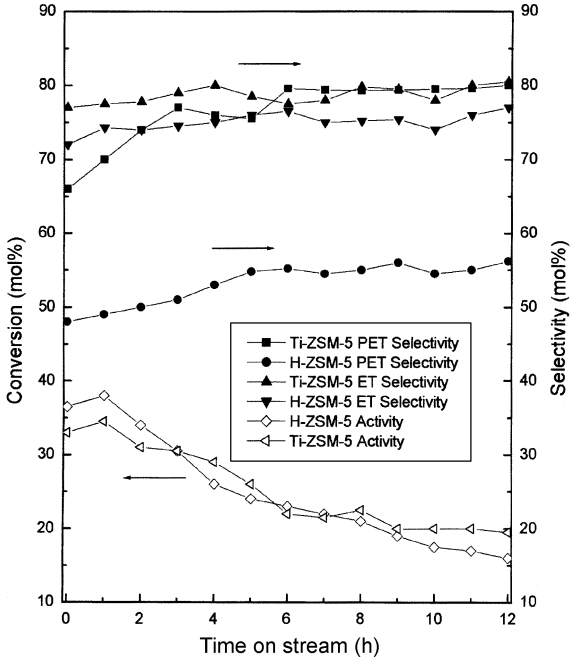

Fig. 7. Effect of time on stream on the conversion of toluene and selectivities to ET and PET over Ti-ZSM-5 and H-ZSM-5 catalysts(toluene/ethanol=2, reaction temp.=350 °C, WHSV=10 g feed/g cat.).

다. 티타늄이 도입된 Ti-ZSM-5 촉매는 H-ZSM-5 촉매에 비하여 탄소 누적에 의한 비활성화가 상대적으로 느리게 진행되었으며, 반응 후 9시간부터는 일정한 활성을 유지하였고, 이는 문헌들의 결과와 일치하는 경향을 나타내었다[12, 19].

동일한 반응조건(toluene/ethanol=2, WHSV=10 g feed/g cat., reaction temp.=350 °C, TOS=2 h)에서 반응한 촉매 상에 누적된 코크의 양을 알아보기 위해 TGA 분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

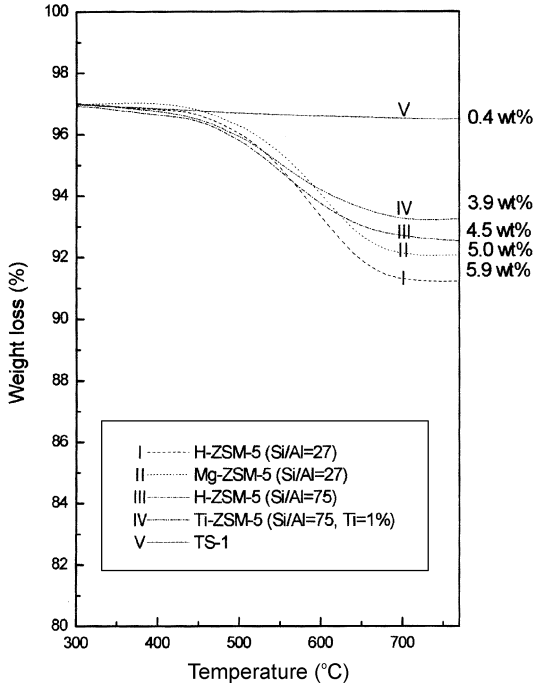

Fig. 8. TGA profiles of coke deposition on the various catalysts(toluene/ethanol=2, reaction temp.=350 °C, time on stream=2 h).

Sotelo 등[20]은 반응시간에 따라 탄소 누적에 의한 촉매의 비활성화가 생성물의 para 선택도에 영향을 미친다고 하였으며 탄소의 누적을 두 가지 종류로 분류하였다. 반응 초기에는 alkylating 시료로부터 촉매의 세공 내부에 탄소누적이 생기므로 생성물간의 확산효과를 증대시켜 para 선택도를 높이는 결과를 나타내지만 일정시간 후에는 poly-alkylated 방향족 물질에 의한 세공 내 탄소누적이 촉매의 세공을 부분적으로 막음으로써 확산거리를 짧게 하여 para 선택도가 감소하는 경향을 나타낸다고 주장하였다. Si/Al 비가 감소함에 따라 누적된 코크의 양이 증가함을 알 수 있었으며 티타늄이 구조 내로 도입된 촉매는 같은 Si/Al 비를 가지는 순수한 H-ZSM-5 촉매에 비하여 코크의 누적이 적음을 알 수 있었다.

4. 결 론

NH_3-TPD 분석결과 H-ZSM-5 촉매에 비하여 Ti-ZSM-5 촉매는 강산점의 세기가 크게 약화되었으며, 티타늄의 도입으로 산점의 농도가 상당량 감소함을 관찰하였다. Ti-ZSM-5 촉매 상에서 톨루엔의 알킬화 반응에서는 MFI구조 제올라이트의 세공 구조특성으로 인하여 초기 생성물로 PET가 우선적으로 생성됨을 확인할 수 있었으며, 강산점에서 일어나는 이성화 반응을 억제하여 높은 para 선택성을 나타내었다. 톨루엔의 알킬화 반응에서는 약 350 °C의 반응온도에서 가장 높은 ET 및 PET의 선택도를 나타내었으며 부반응을 억제하기 위해서는 높은 톨루엔/에탄올 몰비와 짧은 접촉시간이 반응에 적합하였다. Ludox를 실리카 전구체로 사용하여 1%의 티타늄을 도입시킨 Ti-ZSM-5 촉매는 순수한 H-ZSM-5 촉매에 비하여 높은 para 선택도를 나타내었으며 반응이 진행되는 동안 탄소 누적에 의한 비활성화가 상대적으로 느리게 진행되었다.

참고문헌

1. Kaeding, W. W., Young, L. B. and Prapas, A. G.: *Chemtech.*, **12**, 556(1982).
2. Yashima, T., Ahmad, H., Yamazaki, K., Katsuta, M. and Hara, N.: *J. Catal.*, **16**, 151(1970).
3. Niwa, M., Kunieda, T. and Kim, J. H.: "Shape-selective Catalysis," ACS Symposium Series 738, American Chemical Society, 181(2000).
4. Bellussi, G., Carati, A., Clerici, M. G. and Esposito, A.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **31**, 421(1991).
5. Taramasso, M., Perego, G. and Notari, B.: U.S. patent, 4, 410, 501 (1983).
6. Ahn, W. S., Ko, Y. S., Hong, S. B. and Kim, G. J.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**(5), 639(1998).
7. Topsoe, N. Y., Pedersen, K. and Derouane, E. G.: *J. Catal.*, **70**, 41(1981).
8. Chen, M. C., Chu, S. J., Chang, N. S., Chen, P. Y., Chuang, T. K. and Chen, L. Y.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **38**, 253(1987).
9. Sotelo, J. L., Uguina, M. A., Valverde, J. L. and Serrano, D. P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2548(1993).
10. Derewinski, M., Haber, J., Ptaszynski, J., Shiralkar, V. P. and Dzwigaj, S.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **18**, 209(1984).
11. Chen, L. Z. and Feng, Y. Q.: *Zeolites*, **12**, 347(1992).
12. Thangaraj, A., Kumar, R. and Silcasanker, S.: *Zeolites*, **12**, 135(1992).
13. Young, L. B., Butter, S. A. and Kaeding, W. W.: *J. Catal.*, **76**, 418(1982).
14. Lonyi, F., Engelhardt, J. and Kallo, D.: *Zeolites*, **11**, 169(1991).
15. Kaeding, W. W., Chu, C., Young, L. B., Weinstein, B. and Butter, S. A.: *J. Catal.*, **67**, 159(1981).

16. Paparatto, G., Moretti, E., Leofanti, G. and Gatti, F.: *J. Catal.*, **105**, 227(1987).
17. Fraenkel, D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1814(1990).
18. Wang, I., Ag, C., Lee, B. J. and Chen, M. H.: *Appl. Catal.*, **54**, 257(1989).
19. Reddy, J. S., Kumar, R. and Csicsery, S. M.: *J. Catal.*, **145**, 73(1994).
20. Sotelo, J. L., Uguina, M. A., Valverde, J. L. and Serrano, D. P.: *Appl. Catal., A: General*, **114**, 273(1994).