

# H-beta Zeolite를 이용한 5-ortho-tolylpentene에서 1,5-Dimethyltetralin의 제조

이현호 · 길민호 · 최일석\* · 추대현\*\* · 이재성\*\* · 김재창†

경북대학교 화학공학과

\*S-Oil(주)

\*\*포항공과대학교 화학공학과

(2001년 11월 22일 접수, 2002년 2월 28일 채택)

## Preparation of 1,5-Dimethyltetralin from 5-ortho-tolylpentene Using H-beta Zeolite

Hyun Ho Lee, Min Ho Kil, Il Seok Choi\*, Dae Hyun Chu\*\*, Jae Sung Lee\*\* and Jae Chang Kim†

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

\*S-Oil Corporation, R & D Center, 360 Sanam-ri, Onsan-eup, Ulju-kun, Ulsan 689-890, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology(POSTECH), Pohang 790-784, Korea

(Received 22 November 2001; accepted 28 February 2002)

### 요 약

PEN(polyethylene naphthalate) 수지의 전구물질인 2,6-DMN(2,6-dimethylnaphthalene) 제조를 위한 1,5-DMT(1,5-dimethyltetralin) 합성반응, 즉 5-OTP(5-ortho-tolyl-pentene)의 고리화 반응을 H-beta zeolite 촉매를 사용하여 수행하였다. 기존 특허상의 H-USY에 비교해서 향상된 전하율과 선택도를 얻을 수 있었다. 특히 공정에서 불순물로 작용하는 부산물인 기타 DMT 이성체, DMN 이성체 및 여러 고분자 물질들의 생성이 억제되었고, 140 °C 이하의 온도에서 100%의 1,5-DMT 선택도를 얻을 수 있었다. 140 °C보다 높은 고온에서 장시간 반응시에는 1,5-DMT의 이성화 반응이 진행되었으나 1,5-DMT와 동일한 triad에 속하는 1,6-DMT와 2,6-DMT와 같은 유용한 물질 쪽으로 반응이 진행되었다. H-beta zeolite 촉매의 넓은 외부 표면적과 적절한 산점 세기가 우수한 반응성과 선택도를 보이는 원인으로 판단된다.

**Abstract** – To make 2,6-DMN(2,6-dimethylnaphthalene) used as a precursor of PEN(polyethylene naphthalate), the catalytic cyclization reaction of 5-OTP(5-ortho-tolyl-pentene) to 1,5-DMT(1,5-dimethyltetralin) was carried out by using H-beta zeolite. Compared with H-USY mentioned in the several patents, higher activity and selectivity to 1,5-DMT were obtained using H-beta: the side reaction products such as DMTs, DMNs and other polymers, known as impurities in many processes were suppressed. H-beta shows 100% selectivity to 1,5-DMT at lower temperatures below 140 °C. At temperatures above 140 °C, isomerization of 1,5-DMT occurred on H-beta, but the products were 1,6-DMT and 2,6-DMT which were belonging to the same triad of 1,5-DMT and could be used as reactants to make a final product. The high activity and selectivity of H-beta was considered to be originated from the microcrystallite structure of H-beta with large and irregular external surface area, mesopore, and proper acidic strength.

**Key words:** H-beta Zeolite, Cyclization, 5-ortho-tolylpentene, Dimethyltetralin, Dimethylnaphthalene

### 1. 서 론

PEN(polyethylene Naphthalate) 수지는 기존의 PET(polyethylene terephthalate) 수지에 비하여 기계적, 열적, 화학적 안정성 등의 물성이 우수하여 산업용으로 향후 수요가 급증할 것으로 예상되는 새로운 폴리에스테르 물질이다. PEN 수지는 기존의 PET 수지의 벤젠 고리 대신 나프탈렌 고리를 기본 골격으로 하고, 그 원료로서 2,6-NDA(2,6-naphthalenedicarboxylic acid) 혹은 2,6-NDC(dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate)가 사용된다. 한편 2,6-NDA나 2,6-NDC는 2,6-DMN(2,6-dimethylnaphthalene)의 산화에 의해 제조하는 것이 가장 유리한 공정으로 알려져 있다[1, 2].

현재 가장 우수하다고 알려진 Amoco 공정[3-5]은 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 석유화학 원료인 o-xylene과 1,3-butadiene을 시작물질로 하여 alkenylation, cyclization, dehydrogenation, isomerization의 4단계를 거쳐 2,6-DMN(2,6-dimethylnaphthalene)을 제조한 후 산화시켜 NDC를 제조하는 공정이다. 이 공정의 cyclization 반응은 alkenylation 반응을 통해 생성된 알케닐벤젠류(OTP, 5-ortho-tolylpentene)를 시작 물질로 하여 H-USY zeolite 상에서 cyclization 반응을 통해 1,5-DMT(dimethyltetralin)를 제조하게 된다. 이 때, 부산물로 인하여 1,5-DMT 외에도 기타 DMT 이성체, DMN 이성체 및 여러 종류의 고분자 물질들도 함께 생성되며, 특히 고분자 물질은 크래킹 반응을 거쳐야만 다시 고리화

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: kjchang@bh.knu.ac.kr

반응의 원료로 사용할 수 있다. 한편, DMN 이성체는 동일 triad 내에서 만(즉, 1,5-1,6,2,6-내에서, 1,3-,1,4-,2,3-내에서, 1,7-,1,8-,2,7-내에서만) 이성화가 일어나며[6], 다른 triad 간에는 이성화가 매우 어려운 것으로 알려져 있기 때문에 목적하는 2,6-DMN의 수율을 높이고 다른 이성체가 불순물로 남지 않도록 하기 위하여 DMN의 triad가 결정되는 cyclization 반응의 선택도를 최대한 높이는 것이 매우 바람직하다.

Beta zeolite는 1967년에 합성된 이후, 1988년에 가사야 구조가 밝혀졌고[7] 최근 여러 유기화학 분야에서 주요 촉매로 개발 및 적용되고 있다. 실제 성공적으로 적용된 예로는 방향족의 alkylation[8], 방향족의 acylation[9], indole synthesis[10], 방향족의 nitration[11], 그리고 aliphatic alkylation[12] 등이 있다. Beta zeolite의 세공 크기는 0.55-0.7 nm 정도이고 아주 넓은 범위의 Si/Al ratio에서 합성이 이루어지며 이 때 보통 매우 작은(<1  $\mu\text{m}$ ) 결정들이 생성된다[13]. 이와 같은 구조적인 불규칙성은 결정의 morphology에 영향을 주어 아주 거친 표면구조를 갖게 한다. 불규칙한 외부 표면적, 매우 작은 결정들, 그리고 매우 많은 메조포어들의 분포로 인해 외부표면적이 전체 표면적의 약 35%까지 차지하게 된다[14, 15].

본 논문에서는 Amoco사의 2,6-DMN 제조공정(Fig. 1)의 두 번째 반응인 cyclization 반응에서 기존의 H-USY zeolite를 대체한 H-beta zeolite를 사용하여 실험을 수행하였으며, 1,5-DMT를 최대 수율로 얻기 위한 최적 반응 조건의 도출과 기존 촉매와의 비교 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조 및 특성 분석

본 실험에 사용한 촉매는 상업적으로 판매되는 제품을 사용하였으며, 일본 Tosoh사의 beta zeolite(HSZ-930NHA)와 미국 UOP 사의 USY(LZ-

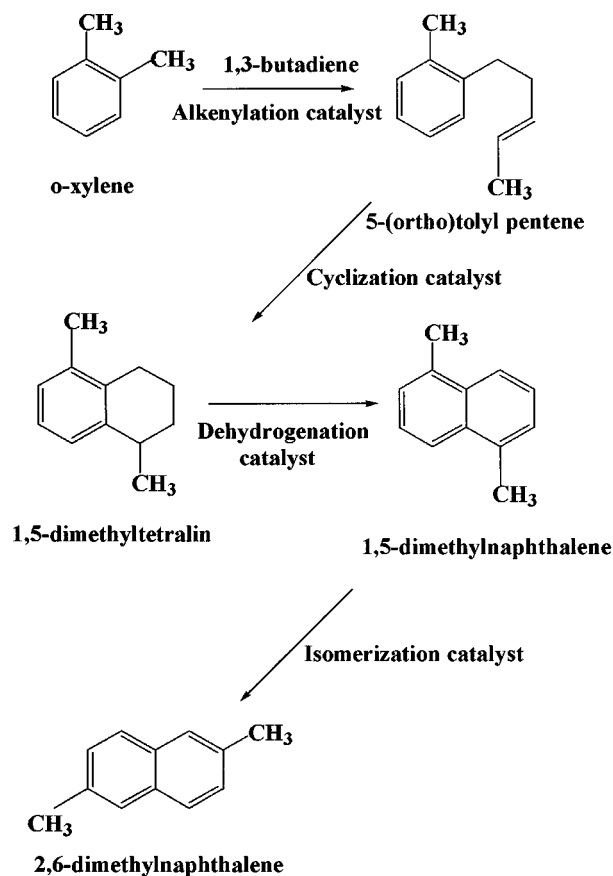


Fig. 1. Synthesis of 2,6-DMN from o-xylene and 1,3-butadiene.

Y74), 그리고 Aldrich사의 Y zeolite를 사용하였다. 구입 당시 beta zeolite는 ammonium form이었고, USY와 Y는  $\text{Na}^+$  형이었으며 이들은 다음과 같이  $\text{H}^+$  형으로 바꾼 후 반응에 사용하였다. 즉 분말상의 zeolite와 1 N 농도의 ammonium chloride(Aldrich chemical사) 수용액을 1 g/ 50 ml의 비율로 상온에서 24 h 동안 교반시키면서 이온교환을 한다. 이 과정에서 zeolite 내의 이온교환이 가능한 위치에 암모늄기( $\text{NH}_4^+$ )가 자리잡게 된다. 이온교환이 끝나면 필터로 촉매와 수용액을 분리하였다. 촉매와 증류수의 비율 1 g/300 ml로 하여 증류수로 충분히 세척한 후, 건조 오븐에서 110  $^{\circ}\text{C}$ , 12 h 동안 건조시키고 공기중에서 500  $^{\circ}\text{C}$ 로 4 h 소성하였다. 소성 과정에서 암모늄기의 암모니아( $\text{NH}_3$ )가 제거되어  $\text{H}^+$ 형으로 변환된다.

Beta zeolite 촉매의 표면 입자들의 분포와 모양을 알아보기 위해 Hitachi(Japan)사의 S-4200 FE-SEM을 이용하여 만배의 배율에서 SEM 사진을 얻을 수 있었으며, Micrometrics사의 ASAP 2010C 흡착 장치를 이용하여 액체 질소 온도(77 K)에서 질소 흡착 및 탈착 등온선을 얻었고 BET 표면적과 외부 표면적이 계산되었다.

### 2-2. 실험장치 및 실험방법

OTP의 cyclization과 OTP 합성반응은 모두 액상에서 batch 반응으로 수행하였다.

상업적으로 OTP를 판매하지 않기 때문에 본 실험에서는 직접 OTP를 합성하여 이를 반응물로 사용하였다. 이전의 논문[16]에서 자세하고 정확한 OTP 합성반응이 보고 되었지만 본 실험에서는 고압반응기(Parr instrument사, parr 4561)에서 과량의 촉매를 사용하여 OTP를 대량으로 합성하였다. 반응기에 o-xylene 100 g과 Na 0.5 g, K 0.5 g을 넣고 질소를 충분히 흘려 반응기내의 공기를 제거한 후, 반응온도에서의 액상을 보장하기 위해 질소로 30 psia의 압력을 주입한다. 185  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 1 h 동안 전처리한 후, 135  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1,3-butadiene과 3 h 동안 반응시킨다. 반응 종료 후 촉매를 분리하고 감압 증류하여 OTP를 얻었다.

본 반응인 OTP의 cyclization 반응은 150 ml의 3구 플라스크 상압 반응 장치로 실험을 수행하였다. 반응절차를 살펴보면, 우선 본 반응 전에 zeolite는 250  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 h 동안 공기분위기 하에서 전처리과정을 통해 zeolite내의 수분을 제거한 후 반응기로 유입시킨다. 반응기에 반응물과 전처리를 거친 촉매를 주입한 후에 질소를 충분히 통과시켜 반응기의 공기를 제거한 후 반응온도까지 승온하여 반응을 수행하였다.

모든 생성물의 정량분석은 도남시스템사의 gas chromatography(DS 6200)를 사용하였고 HP-1 capillary column(hewlett packard)를 사용하였으며 생성물인 1,5-DMT의 정확한 정성분석은 GC-MS와  $^1\text{H}$ -NMR을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 1,5-DMT의 정량 및 정성 분석

OTP의 GC 분석 결과를 보면 5-ortho-tolyl-1-pentene과 5-ortho-tolyl-2-pentene의 2가지로 나타나는데 표준시약을 구할 수 없었고, 분리하기도 상당히 어려워 정확히 피크를 구분할 수 없었다. 그러나 이중결합의 위치와는 상관없이 cyclization의 반응물로 유입하기 때문에 더 이상의 확인작업은 하지 않았다. 이 반응에서 전화율은 반응기에 공급한 OTP중에서 소비된 OTP의 양으로 계산하였다. 소비된 OTP의 양은 4-tert-butyltoluene(Aldrich chemical사)을 내부표준물질로 하여 GC의 면적비와 무게비의 보정곡선을 작성하여 정량분석하였다. 선택도는 전체 반응생성물인 DMT 이성체, DMN 이성체, 기타 부산물 중에서 1,5-DMT의 GC 면적비로 계산하였다. 반응 생성물인 1,5-DMT의 정성분석은 GC-MS와  $^1\text{H}$ -NMR을 통해 이루어졌다.

Fig 2는 1,5-DMT의 GC-MS 분석 결과이다. VG(U.K.)사의 (QUATTRO II) GC-MS spectroscopy를 사용하여 생성물로부터 정제한 1,5-DMT를

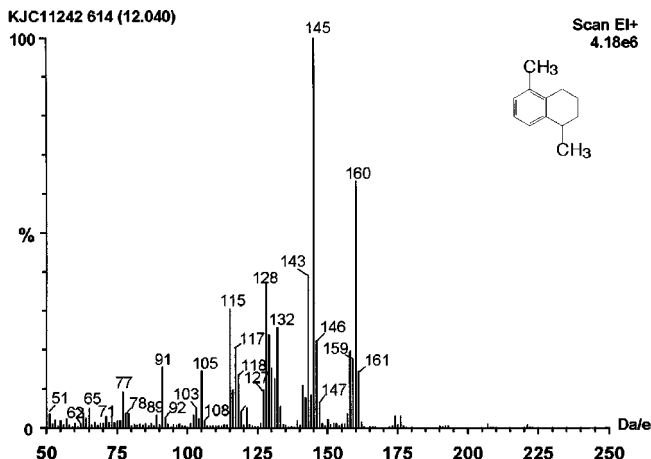


Fig. 2. GC-MS spectrum of 1,5-DMT.

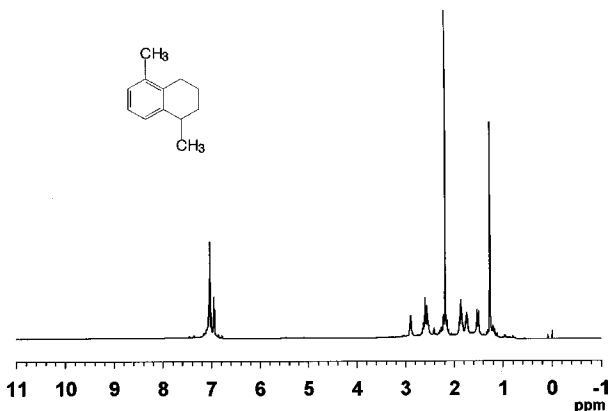


Fig. 3. FT-NMR spectrum of 1,5-DMT.

분석하였다. 1,5-DMT의 M+인 160과 alkyl기가 분리된 흔적인 145에서 주피크가 보이고, 또한 mass reference에서 1,5-DMT임을 확인하였다.

Fig. 3은 1,5-DMT의  $^1\text{H}$ -NMR 분석 결과이다. Varian(USA)사의 (varian unity plus 300, 300 MHz) FT-NMR spectroscopy를 사용하여 생성물로부터 정제된 1,5-DMT를 분석하였다. 7 ppm 근처에서 방향족의 전형적인 피크가 보이고, 2.21 ppm에서 방향족에 붙은  $\text{CH}_3$ 의 수소와 1.23 ppm에서 aliphatic에 붙은  $\text{CH}_3$ 의 수소 피크가 관찰되며 aliphatic에 직접 붙은 수소들은 1.30-2.92 ppm 사이에서 관찰된다.

### 3-2. Cyclization 반응

Cyclization 반응은 Amoco 공정의 2번째 단계에 해당하는 것으로 OTP를 반응물로 사용하여 1,5-DMT를 얻어내는 반응이다. 전환율은 반응한 OTP의 양으로, 선택도는 생성된 물질 중 1,5-DMT의 분율로 계산하였다. Amoco 공정에 따르면 acid Y형 zeolite 촉매를 이용하여 120-350 °C의 온도범위에서 2-6 h 동안 반응이 이루어지며, 이때 사용되는 촉매량은 OTP 무게 기준으로 1-3 wt%이다. 이 반응에서 1,5-DMT 뿐만 아니라 여러 DMT 이성체들이 생성되는데 이들은 이후의 공정에서 불순물로 작용하여 PEN 수지의 품질을 저하시키므로 높은 수율과 선택성을 얻는 것이 중요하다[17-20].

#### 3-2-1. 촉매에 따른 반응성

기존의 Amoco사가 보유하고 있는 특허에서 사용한 USY(UOP, LZ-Y74) zeolite와 일반적인 Y zeolite, 그리고 beta zeolite(tosoh)를 사용하여 각 촉매의 반응성을 비교하였다. 반응조건은 상압에서 2 wt% catalyst(g)/total OTP(g)의 촉매량을 사용하였다. Fig. 4는 각 촉매상에서

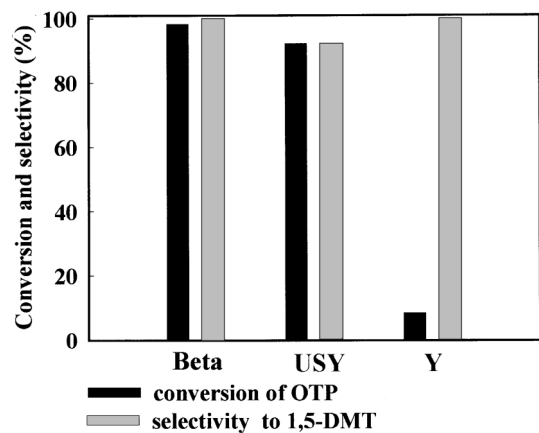


Fig. 4. Conversions and selectivities of various zeolites in OTP cyclization reaction at 140 °C after 4 hours.

의 반응성을 알아보기 위하여 140 °C에서 4 h 동안 OTP의 cyclization 반응을 수행한 결과이다. H-beta zeolite에서 98.2%의 가장 높은 전환율을 보이고 H-USY의 경우에는 92.2%의 비교적 높은 전환율을 보이지만 1,5-DMT의 선택도는 92.0%로써 1,5-DMT만이 생성되는 H-beta에 비해 떨어진다. H-USY에서는 1,5-DMT 외에도 같은 triad에 속한 1,6-DMT와 2,6-DMT가 주로 부반응 생성물로 나타나는데, 이는 반응초기에 생성된 1,5-DMT가 이성화 반응이 진행됨에 따라 생성되는 것으로서 H-beta의 고온 반응 결과에서도 유사하게 나타나게 된다. Y의 경우에는 전환율이 8.5%로써 상당히 반응성이 낮음을 볼 수 있고 이성화 반응은 진행되지 않아 1,5-DMT만이 생성된다. 이하의 실험 결과들은 높은 촉매활성을 보이는 두 촉매, 즉 Amoco 특허의 H-USY와 훨씬 우수한 수율을 얻는데 성공한 H-beta의 비교 실험 결과들을 나타내었다.

#### 3-2-2. H-beta와 H-USY의 촉매 활성 비교

Table 1과 Fig. 5는 140 °C에서의 H-beta와 H-USY의 반응 수행 결과를 보여주고 있다. OTP는 5-ortho-tolyl-pent-1-ene과 5-ortho-tolyl-pent-2-ene을 합친 무게 %이며, 기타 DMTs는 triad에 속한 1,6-DMT와 2,6-DMT를 제외한 DMT 이성질체, DMN 이성질체와 그 외에 생성되는 고분자 물질들의 합을 나타낸다.

H-beta의 경우에 반응시작 초기에 거의 반응이 다 진행되어 전환율의 경우에는 1 h에서 24 h까지 큰 차이가 없다. 즉, 140 °C에서는 1 h 이전에 이미 OTP의 cyclization 반응은 거의 다 진행되게 된다. 또한 cyclization 반응으로 생성되는 생성물로는 1,5-DMT만이 생성되며 생성된 1,5-DMT는 24 h 후에도 이성화 반응이 진행되지 않아 선택도가 100%로 유지된다. H-USY는 H-beta에 비해 반응속도는 느리지만 장시간 반응 시에 그 전환율은 H-Beta와 거의 비슷한 결과를 보여주고 있다. 그러나 선택도에 있어서는 상당한 차이를 보여주게 된다. 반응시간 1.5 h에서 이미 1,6-

Table 1. Cyclization product distribution of H-beta &amp; H-USY at 140 °C

Catalyst	H-beta			H-USY		
	1 h	4 h	24 h	1.5 h	4 h	24 h
Reaction time	Product(wt%)			Product(wt%)		
OTP	2.8	2.5	1.8	38.8	7.8	2.7
1,5-DMT	97.3	97.5	98.2	58.9	84.8	69.0
1,6-DMT	0	0	0	1.6	4.0	14.6
2,6-DMT	0	0	0	0.7	2.1	7.8
Other DMTs, DMNs	0	0	0	0	1.2	5.8
Conversion(%)	97.3	97.5	98.2	61.2	92.2	97.3
Selectivity(%)	100	100	100	96.2	92.0	71.3
Yield(%)	97.3	97.5	98.2	58.9	84.8	69.4

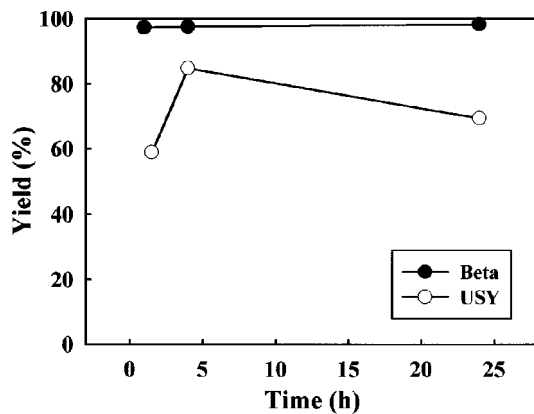


Fig. 5. Overall yield of 1,5-DMT using zeolite H-beta and H-USY in OTP cyclization reaction at 140 °C as a function of reaction time.

DMT와 2,6-DMT가 생성되고, 4 h에서 전화율은 92.2%로 높아지지만 1,6-, 2,6-DMT로의 이성화 반응 뿐만 아니라 다른 DMTs 까지도 생성되고 있음을 볼 수 있다. 반응시간 24 h에서는 이성화 반응의 진행이 계속되어 1,6-, 2,6-DMT가 약 22.4%에 이르며 DMTs 외에도 다른 고분자 물질도 생성된다. 이러한 이성화 반응으로 인한 부반응 생성물들로 인해 H-USY의 선택도는 반응시작 초기에서부터 계속 감소한다. 전화율이 92.2%인 4 h 이후에는 이러한 선택도의 지속적인 감소로 인해 24 h에서의 전체 수율은 4 h에서의 얻은 것 보다 오히려 낮아지게 된다.

잘 알려진 바와 같이 H-USY를 제조할 때 비록 산점의 개수는 감소하지만 Y zeolite의 탈 알루미늄 공정에 의해서 산점의 세기는 강해지는 것으로 보고되고 있으며[21], 이때 생성된 강산점에서 1,5-DMT의 이성화 반응이 진행되고, 반면에 H-beta에는 이성화 반응이 일어날 만한 강산점이 존재하지 않음을 알 수 있다.

H-beta와 H-USY의 140 °C 실험결과를 보면 그 반응성이 H-beta가 훨씬 뛰어나 약 1 h 이전에 모든 반응이 진행된다. 특히 반응이 진행됨에 따라 이성화 반응이 일어나 선택도가 감소하게 되는 H-USY와는 다르게, H-beta에서는 생성된 1,5-DMT의 이성화 반응이 진행되지 않아서 그 선택도를 그대로 유지하게 된다.

낮은 전화율에서의 촉매 반응 특성을 관찰하기 위해서 반응온도를 120 °C로 낮추고 반응시간을 줄여서 실험을 진행하였다. Table 2는 120 °C에서의 H-beta와 H-USY의 반응수행 결과를 나타내고 있다. H-beta의 경우 반응시작 약 30분에서 83.8%의 높은 전화율을 보이고 역시 이 온도에서도 1,5-DMT의 선택도는 100%이며 생성된 1,5-DMT의 이성화 반응은 진행되지 않는다. 반면 H-USY는 140 °C에 비해 그 반응성이 상당히 낮아서 반응시작 5 h에서의 전화율이 32.3%, 17 h에서의 전화율은 70.0%를 나타내고 있다. 또한 1,5-DMT의 선택도에 있어서는 반응초기

의 낮은 전화율에서는 1,5-DMT 만이 생성되지만 반응 전화율이 70%에 이르면 이성화 반응이 진행되어 1,5-DMT의 선택도가 낮아지고 있음을 볼 수 있다. 이 때 이성화 반응은 1,5-DMT에서 1,6-DMT로 우선적으로 일어나게 되며 이성화 반응이 더 진행됨에 따라 1,6-DMT 외에도 2,6-DMT가 생성되며, 이어서 DMTs, DMNs, others 등이 생성되는 경향을 보인다. 이와 같이 H-beta는 기존 특허상의 H-USY보다 훨씬 높은 활성을 가지며, 특히 1,5-DMT의 이성화 반응이 진행되지 않아 높은 수율을 얻을 수 있다.

Table 3은 H-beta의 온도 변화에 따른 cyclization 반응 결과를 나타내고 있다. H-beta의 경우에도 160 °C에서는 1,5-DMT의 이성화 반응이 진행되고 있음을 볼 수 있다. 180 °C의 고온에서 24 h의 장시간 반응 후에는 상당한 1,5-DMT의 이성화 반응이 진행되어 1,5-DMT의 선택도가 많이 낮아짐을 볼 수 있다. 그러나 140 °C 이하의 온도에서는 시간에 따른 전화율의 차이는 있지만 장시간 반응 시에도 1,5-DMT의 선택도는 줄어들지 않음을 볼 수 있다. 즉, 100-140 °C 범위에서 H-beta는 높은

Table 3. Cyclization of OTP on the H-beta at various temperatures

Reaction temperature(°C)	Reaction time(h)	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)
100	4	82.6	100	82.6
120	6	97.2	100	97.2
140	24	97.6	100	97.6
160	9	97.1	98.4	95.5
180	24	98.5	67.3	66.3

Table 4. Cyclization product distribution of H-beta & H-USY at high temperatures

Catalyst	H-beta		H-USY	
Reaction temperature	180 °C		160 °C	
Reaction time	1 h	24 h	1 h	6 h
	Product(wt%)		Product(wt%)	
OTP	1.5	1.9	5.3	5.2
1,5-DMT	97.5	66.1	68.7	52.0
1,6-DMT	1.0	15.9	11.2	16.9
2,6-DMT	0	14.3	4.5	10.2
DMTs	0	1.9	6.2	10.6
DMNs	0	0	3.0	1.7
Others	0	0	1.0	3.2
o-xylene	0	0	0.1	0.2
Conversion(%)	98.5	98.5	94.2	94.3
Selectivity(%)	99.0	67.3	73.4	56.9
Yield(%)	97.5	66.3	69.1	53.7

Table 2. Cyclization product distribution of H-beta & H-USY at 120 °C

Catalyst	H-beta				H-USY			
Reaction time	10 min	30 min	2 h	6 h	10 min	1 h	5 h	17 h
	Product(wt%)				Product(wt%)			
OTP	40.7	15.5	1.9	1.0	96.0	84.5	69.4	33.7
1,5-DMT	59.3	83.9	96.8	99.1	4.0	15.5	30.6	64.5
1,6-DMT	0	0	0	0	0	0	0	1.8
2,6-DMT	0	0	0	0	0	0	0	0
Other DMTs, DMNs	0	0	0	0	0	0	0	0
Conversion(%)	58.8	83.8	97.3	98.2	4.2	16.4	32.3	70.0
Selectivity(%)	100	100	100	100	100	100	100	97.3
Yield(%)	58.8	83.8	97.3	98.2	4.2	16.4	32.3	68.1

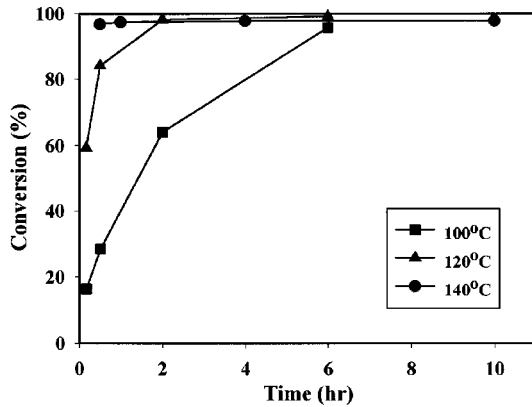


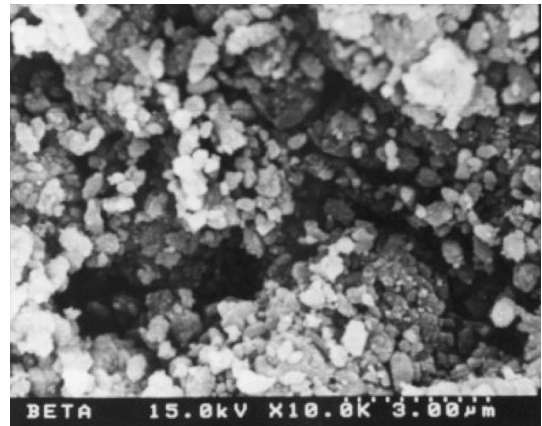
Fig. 6. Activity of zeolite H-beta at various temperatures as a function of reaction time.

전화율과 함께 1,5-DMT만의 선택도를 얻을 수가 있다.

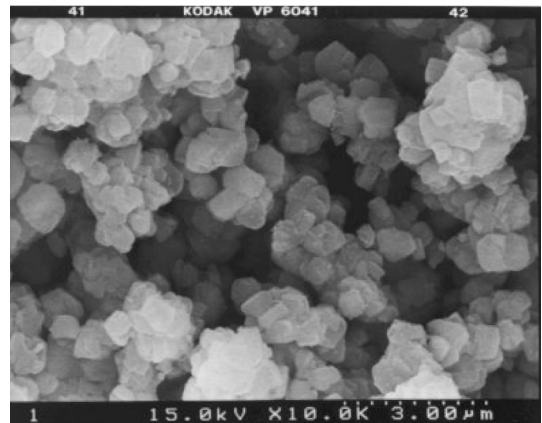
Table 4에서는 고온에서 진행된 H-beta와 H-USY 촉매의 1,5-DMT로의 이성화 반응결과를 비교하였다. H-beta의 경우 180°C의 고온에서도 1,5-DMT의 이성화 반응시에는 주로 1,6-DMT와 2,6-DMT로 반응이 진행된다. 1,5-DMT, 1,6-DMT, 2,6-DMT, 이 세 가지 물질은 같은 triad에 속하고 이후의 공정에서 모두 유용한 반응물로 사용될 수 있다. 즉, H-beta에서 고온 반응시에 이성화 반응이 진행될 때에는 그 생성물이 유용한 DMT 쪽으로 진행되며 이후 크래킹 공정이 필요하게 되는 고분자량의 물질 생성도 없다. 그러나 H-USY의 경우에는 H-beta보다 낮은 온도(160°C)와 짧은 반응시간(6 h)에도 불구하고 1,6-DMT와 2,6-DMT 외에도 여러 DMT 이성질체와 DMN 이성질체를 비롯한 여러 가지 고분자 물질의 생성이 관찰된다. 즉, H-USY는 H-beta에 비해 낮은 온도, 짧은 반응시간에서도 1,5-DMT의 선택도가 떨어져 수율이 낮아지게 된다.

기존 특허의 H-USY보다 높은 반응성과 선택도를 얻는데 성공한 H-beta의 온도에 따른 시간별 반응성을 Fig. 6에 나타내었다. 2 wt%의 촉매를 사용하여 100, 120, 140°C에서 cyclization 반응을 수행한 결과이다. 앞에서 언급한 것처럼 140°C에서는 초기 30분 이내에 이미 거의 모든 반응이 진행되어 96.7%의 전화율을 보이고 10 h까지 반응이 계속 되어도 선택도가 변하지 않기 때문에 높은 수율을 유지하게 된다. 120°C의 결과를 보면 반응시간 30분에서는 84.1%, 2 h에서는 98.1%의 전화율을 나타내어 거의 동일한 반응성을 보인다고 할 수 있다. 100°C에서는 반응속도가 상당히 떨어져서 약 6 h 정도의 반응시간이 지나서야 95.7%의 전화율을 보였다. 그러나 세 온도 모두 6 h 이내에서 95% 이상의 높은 1,5-DMT의 수율을 얻을 수 있다.

Fig. 7은 cyclization 반응에서 좋은 반응성을 보이는 H-beta와 H-USY의 1만배 FE-SEM 사진이다. 이들의 사진을 비교해보면 H-beta의 입자 크기가 H-USY에 비해 작고 불규칙적임을 알 수 있다. H-USY는 비교적 일정한 크기의 입자들이 규칙적으로 배열되어 있는데 반해, H-beta는 그 크기가 여러 형태인 수많은 입자들이 퍼져 있는 형태임을 알 수 있다. 또한 입자들의 형태도 H-beta가 H-USY에 비해 매우 거칠고 불규칙적임을 관찰할 수 있다. H-beta의 독특한 특징으로서 구조적인 불규칙성은 결정의 morphology에 영향을 주어 아주 거친 표면 구조를 갖게 한다. 즉, H-beta는 불규칙한 외부 형상, 매우 작은 결정들(microcrystallites), 그리고 매우 많은 mesopore들의 분포로 인해 넓은 외부 표면적(external surface area)을 가지게 되고 이 외부 표면적은 전체 표면적의 약 35%까지 차지하게 된다고 알려져 있으며 [22] 실제로 본 연구에서 사용된 beta zeolite의 BET 표면적과 외부 표면적은 각각 630 m<sup>2</sup>/g과 280 m<sup>2</sup>/g으로 측정되었다. 특히 beta zeolite 세공크기(5.7-7.5Å)[23]와 반응물 및 생성물 크기(6-10Å)를 고려해 보면 cyclization 반응의 주된 활성점은 내



(a)



(b)

Fig. 7. FE-SEM micrographs of (a) H-beta and (b) H-USY.

부 세공 보다는 확산 저항을 받지 않는 외부 표면에 노출된 산점이라고 판단될 수 있다. 결론적으로 beta zeolite의 우수한 반응성은 넓은 외부 표면적에 의해서 또한 우수한 1,5-DMT로의 선택성은 앞에서 언급한 바와 같이 적절한 세기의 산점에 기인한다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

H-beta를 사용하여 OTP의 cyclization 반응을 수행하여 기존 특허상의 H-USY보다 높은 전화율과 1,5-DMT로의 선택도를 얻을 수 있었다. 특히 기존의 공정에서 문제시 되던 기타 DMT 이성체, DMN 이성체 및 여러 고분자 물질들의 불순물 생성 없이 140°C 이하의 온도에서 100%의 1,5-DMT 선택도를 얻었다. 140°C보다 높은 고온에서의 장시간 반응시에는 1,5-DMT의 이성화 반응이 진행되었으나, 이때의 이성화 반응의 경향은 1,5-DMT와 동일한 triad에 속하는 1,6-DMT와 2,6-DMT와 같은 유용한 물질 쪽으로 이루어졌다. 반응의 최적 조건은 상압에서 140°C의 온도가 최적 조건으로 생각된다. 이러한 높은 촉매활성과 H-beta가 가지는 OTP의 선택적인 1,5-DMT의 수율은 beta zeolite의 넓은 외부 표면적(external surface area)과 H-USY보다 약한 beta의 적절한 산점 세기에 기인한다고 판단된다.

#### 감 사

본 연구는 S-Oil(주)의 연구지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Harper, J. J., Kulmann, G. E., Lamb, K. D., McMahon, R. F. and Sanchez, P. A.: U.S. Patent 5,183,933(1993).
2. Iwane, H., Sugawara, T., Kujira, K., Suzuki, N. and Sakata, T.: U.S. Patent 5,442,103(1995).
3. Lillwitz, L. D. and Karachewski, A. M.: U.S. Patent 5,198,594(1993).
4. Sikkenga, D. L., Zaenger, I. C. and Williams, G. S.: U.S. Patent 5,030,781 (1991).
5. Sikkenga, D. L., Zaenger, I. C. and Williams, G. S.: U.S. Patent 5,118,892 (1992).
6. Chu, S. J. and Chen, Y. W.: *Applied catalysis A, General*, **123**, 51(1995).
7. Haggin, J.: "Structure of Zeolite Beta Determined," Chemical & Engineering News, **June** 20, 23(1988).
8. Bellusi, G., Pazzuconi, G., Perego, C., Girotti, G. and Terzoni, G.: *J. Catal.*, **157**, 227(1995).
9. Hoefnagel, A. J. and van Bekkum, H.: *Appl. Catal. A*, **97**, 87(1993).
10. Rigutto, M. S., de Vries, H. J. A., Magill, S. R., Hoefnagel, A. J. and van Bekkum, H.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **78**, 661(1993).
11. Dagade, S. P., Waghmode, S. B., Kadam, V. S. and Dongare, M. K.: *Appl. Catal. A, General*, **5843**, 1(2001).
12. de Jong, K. P., Mesters, D. M. A. M., Peferoen, D. G. R., van Brugge, P. T. M. and de Groot, D.: *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2053(1996).
13. Cambor, M. A. and Perez-Pariente, J.: *Zeolites*, **11**, 202(1991).
14. Higgins, J. B., Lapierre, R. B., Schlenker, J. L., Rohman, A. C., Wood, J. D., Kerr, G. T. and Rohrbaugh, W. J.: *Zeolites*, **8**, 446(1988).
15. Kokotalio, G. T. and Ciric, J.: *Adv. Chem. Ser.*, **101**, 109(1971).
16. Kil, M. H.: MS Dissertation, Kyungpook National Univ., Daegu, Korea (1998).
17. Sikkenga, D. L., Zaenger, I. C. and Williams, G. S.: U.S. Patent 4,962,260 (1990).
18. Sikkenga, D. L., Lamb, J. D., Zaenger, I. C. and Williams, G. S.: U.S. Patent. 5,073,670(1991).
19. Ozawa, S., Takagawa, M. and Dnamasa, K.: U.S. Patent 5,396,008(1995).
20. Sikkenga, D. L., Zaenger, I. C., Lamb, J. D. and Williams, G. S.: U.S. Patent 5,401,892(1995).
21. Imelik, B., Naccache, C., Coudurier, G., Ben Taarit, Y. and Vedrine, J. C.: "Catalysis by Acids and Bases," Elsevier, New York(1985).
22. Harvey, G., Binder, G. and Prins, R.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 397(1995).
23. Jansen, J. C., Creyghton, E. J., Njo, S. L., Van Koningsveld, H. and van Bekkum, H.: *Catalysis Today*, **38**, 205(1997).