

제올라이트 베타 상에서 프로펜과 이소프로판올에 의한 벤젠의 알킬화 반응

최고열[†]

서울산업대학교 화학공학과
(1999년 6월 16일 접수, 1999년 9월 14일 채택)

Alkylation of Benzene with Propene and Isopropanol on the β -zeolites

Ko-Yeol Choi[†]

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea
(Received June 16, 1999; accepted September 14, 1999)

요약: 베타 제올라이트 내의 template를 제거하기 위한 소성처리 조건을 달리하고, 암모늄 이온 교환 및 염산 처리 등의 후처리를 통하여 베타 제올라이트의 산특성을 변형시키고, 이들 촉매 상에서 프로펜 및 이소프로판올에 의한 벤젠의 알킬화 반응을 실시하여 산특성이 이 반응에서 큐멘의 선택성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. Deep bed에서 소성시킨 촉매는 shallow bed에서 소성시킨 촉매에 비하여 브뢴스테드 산점(Brønsted acidity, IR 3610 cm^{-1} band)이 크게 감소함을 알 수 있었다. 또한 deep bed 소성 시에는 구조 내의 알루미늄 추출에 의해 산성을 나타내지 않는 extraframework aluminum species가 생성되었다. Deep bed에서 처리한 촉매도 암모늄 용액으로 이온교환 시키면 브뢴스테드 산점이 다시 회복되며, 약한 염산 용액으로 처리하면 약간의 브뢴스테드 산점이 나타났다. 그러나 강한 염산으로 처리하면 브뢴스테드 산점뿐만 아니라 구조내의 알루미늄도 추출되었다. Shallow bed에서 처리한 촉매는 큐멘의 선택성이 약 95%로 높으나 deep bed에서 처리한 촉매는 약 90%로 감소하였다. deep bed에서 소성한 경우에도 암모늄 용액이나 약한 염산으로 후처리하면 산성도가 회복되어 큐멘의 선택성이 93%까지 증가하였다. 알킬화제로는 큐멘의 선택성 면에서 프로펜이 이소프로판올보다 우수하다는 것을 알 수 있었다.

Abstract: The acid characteristics of β -zeolites was modified by the different calcination conditions in order to remove template and the post-treatments such as ammonium ion exchange and HCl treatment. Alkylation of benzene with propene and isopropanol was carried out over the catalysts to investigate the effect of acid characteristics on the selectivity to cumene in this reaction. The Brønsted acidity(IR 3610 cm^{-1} band) of β -zeolite was significantly reduced by a deep bed calcination compared to that of β -zeolite calcined in a shallow bed. Moreover, extraframework aluminum species which did not show acidity were produced by the framework dealumination on the deep bed calcined β -zeolite. Brønsted acidity of deep bed calcined β -zeolite was significantly recovered by ammonium ion exchange, however, it was partially recovered by a weak HCl treatment. It was found that the framework aluminum as well as the extraframework aluminum were extracted by a strong HCl treatment. The selectivity to cumene was shown to be about 95% on the shallow bed calcined β -zeolite, however, it decreased to 90% on the deep bed calcined one. The post-treatment such as ammonium exchange and weak HCl treatment enhanced the selectivity to cumene up to 93% by the partial recovery of Brønsted acidity. Propene was proved to be a good alkylating agent for the selectivity to cumene compared to isopropanol.

Keywords: β -zeolite, acidity modification, alkylation, cumene selectivity

1. 서 론

큐멘은 페놀과 아세톤을 생산하는데 필요한 중요한 중간체로서, 이소프로판올[1-3]이나 프로펜[4,5] 등에 의한 벤젠의 알킬화 반응에 의해서 생산된다. 현재 공업적으로 큐멘을 생산하는 공정에서 사용하는 촉매는 Friedel-Craft 촉매나 solid phosphoric acid 등을 사용하고 있다. 이 공정에서 큐멘의 선택성은 95% 이상으로 아주 높으나, 장치의 부식 및 환경 오염을 야기시키는 등 많은 문제점이 있다. 따라서 이 공정에서 제올라이트를 촉매로 사용하려는 연구가 많이 진행되고 있는데, 이는 제올라이트가 고체산으로 안정하며, 재생이 가능하기 때문이다.

최근에 여러 종류의 제올라이트를 이용하여 이소프로판올 및 프로펜에 의한 벤젠의 알킬화 반응에 관한 논문 및 특허들이 많이 발표되었다[2-6]. EU-1 촉매 상에서 이 반응을 실시한 Pradhan[5]

등에 의하면 알킬화제(alkylating agent)로서 이소프로판올과 프로펜을 각각 사용하였을 때 큐멘의 선택성은 같다고 보고하였으며, 이 촉매 상에서 많은 양의 DIPB(diisopropylbenzene)가 생성되는 이유는 촉매 구조상의 side pocket에 기인한다고 하였다. 한편 HZSM-5 촉매 상에서는 많은 양의 n-프로필벤젠과 뷰틸벤젠의 생성 때문에 큐멘의 선택성이 감소한다고 하였다[7]. Rao[8] 등은 제올라이트 LaHY 및 모더나이트(mordenite)가 벤젠의 알킬화반응에 초기 활성이 좋으며 큐멘의 선택성도 각각 81% 및 83%로 좋으나 활성저하가 일어난다고 하였다. 이와 같은 이유는 LaHY의 경우에는 활성점의 피독 때문이며 모더나이트의 경우에는 DIPB와 같은 커다란 분자에 의한 세공 막힘 현상 때문이라고 하였다. 이 두 제올라이트와는 달리 ZSM-12[9]와 EU-1[4]은 벤젠의 알킬화 반응에서 큐멘의 선택성이 92%로 더 우수하며 보다 안정하다는 결과가 발표되었다. Pradhan[5] 등은 3차원 12-ring large pore system을 갖는 베타 제올라이트가 벤젠의 알킬화 반응의 활성이나 큐멘의 선택성 면에서 HZSM-5나 다른 12-ring 제올라이트인 모더나이트

[†] 주 저자 (e-mail: kychoi@duck.snut.ac.kr)

보다 더 우수하며 선택성은 94%에 이른다고 보고하였다. 그들은 또한 실리카/알루미나 비가 다른 여러 베타 제올라이트에 대해 벤젠의 알킬화 반응의 촉매 성능에 대하여 연구한 결과 산성도의 변화 즉, 구조의 실리카/알루미나의 변화가 활성 및 선택성에 영향을 미친다고 하였다[5]. 그러나 이 반응에서 베타 제올라이트의 산성도가 촉매 특성에 미치는 영향에 대한 연구 결과는 아직 발표되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 베타 제올라이트의 합성시 주형물질(template)로 사용한 tetraethylammonium 이온을 제거하기 위한 소성처리 조건(deep bed calcination 및 shallow bed calcination)을 달리하고, 또 여러 가지 처리에 의해 실리카/알루미나 비가 다른 촉매를 제조하였다. 그리고 이들 촉매 상에서 벤젠의 알킬화 반응을 행하고, 처리 조건의 변화가 반응 활성 및 큐멘의 선택성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

본 연구에 사용한 벤젠과 이소프로판올은 99.9% 이상의 고순도로서 Prolabo사(France)로부터 구입하였다. 베타 제올라이트는 서로 다른 3종류를 사용하였다. 촉매 A와 B는 각각 Chemical Factory of Nankai University(중국 天津)와 No.3 Petroleum Factory(중국 撫順)에서 구입하였으며, 촉매 Cd는 미국의 PQ Corporation에서 제조한 상업용 베타 제올라이트이다.

촉매 A와 B는 Na형 베타 제올라이트로서 tetraethyl-ammonium 이온을 주형물질로 사용하였다. 이들을 0.1 N 염산 용액(촉매 10 g 당 50 mL)을 사용하여 80 °C에서 3시간씩 4회 처리하여 구조 내의 이온교환 자리의 Na⁺ 이온을 제거하고 H형 베타 제올라이트를 제조하였다. 이 촉매로부터 주형물질을 제거하기 위해서 두 가지 방법을 사용하였다. 하나는 100 mg 이내의 소량의 촉매(shallow bed)를 120 mL/min의 유속으로 산소를 통과시키면서 550 °C에서 8시간 동안 처리하였으며, 이와 같이 처리한 A와 B촉매를 각각 As와 Bs로 나타내었다. 다른 하나는 4 g의 B촉매(deep bed)를 550 °C로 유지한 oven 내에서 8시간 동안 처리한 것으로서, 이를 Bd로 나타내었다. 촉매 Cd는 deep bed 조건에서 이미 주형물질이 제거된 H형 베타 제올라이트이다. Bd에 남아있는 Na⁺ 이온 및 deep bed 소성시 생성된 extraframework aluminum을 제거하기 위하여 두 종류의 후처리를 하였다. 하나는 Bd를 5 M의 질산암모늄 용액으로 60 °C에서 15시간 동안 3회 반복 처리하여 암모늄 이온을 교환시킨 것으로서 Bd-NH₄NO₃로 나타내었다. 다른 하나는 0.05 M 및 0.1 M의 HCl 용액으로 60 °C에서 15시간 처리한 것으로서 각각 Bd-0.05M HCl 및 Bd-0.10M HCl로 나타내었다. 후처리한 촉매는 다시 550 °C에서 소성 처리한 후 특성 분석 및 반응 실험에 사용하였다.

2.2. 특성 분석 및 반응

여러 가지 처리에 의하여 변형된 촉매의 산특성을 고찰하기 위하여 FTIR 분석을 행하였다. 고체 상태의 시료로 wafer(10 mg/cm²)를 만들어 석영으로 만든 sample holder에 놓고, 역시 석영으로 제작한 IR cell에 넣은 후, 산소를 120 mL/min로 공급하면서 550 °C에서 16시간 동안 소성시켰다. 같은 온도에서 6시간 동안 진공(2.5×10⁻⁵ torr)으로 처리하고 상온까지 냉각시킨 다음 4000~3300 cm⁻¹의 hydroxyl group vibration 영역의 스펙트럼(spectrum)을 측정하였다(Bruker IFS 66 spectrometer). 촉매의 결정도를 보기 위하여 X-ray powder diffraction pattern(Siemens D500, Cu-K α radiation)을 구하였으며, 원자 흡광 분석(Atomic absorption

spectrometry)에 의하여 각 촉매의 화학 조성을 구하였다. 또한 pore volume은 액체 질소의 온도에서 BET 방법에 의해 구하였으며(Quantasorb Jr., Quanta Chrome Corporation), 주사 전자 현미경(Scanning electron microscopy)을 이용하여 결정의 크기를 측정하였다.

촉매 반응은 내경 10 mm의 고정층 반응기를 이용하여 상업에서 실시하였다. 반응물은 벤젠과 알킬화제인 이소프로판올의 몰 비가 8이 되도록 혼합하여 주사기 펌프(syringe pump)를 이용하여 기화기로 보낸 후, 질소를 운반기체로 사용하여 공급하였다. 프로펜을 알킬화제로 사용할 경우에도 벤젠과 프로펜의 몰 비가 8이 되도록 하여 mass flow controller(Brooks)를 이용하여 공급하였다. 생성물은 자동 시료 주입기가 부착된 gas chromatograph(Delsi IGC 121 FL)를 이용하여 on-line으로 분석하였으며, column 충전 물질로는 5%의 bentone 34와 5%의 diisodecylphthalate를 사용하였다. 반응 실험에 앞서 촉매는 20 mL/min의 산소를 공급하면서 550 °C에서 8시간 동안 소성시켰다. 촉매 A와 B의 경우에는 이 같은 처리(shallow bed calcination)에 의해 주형물질이 제거되어 각각 As와 Bs를 얻을 수 있다. 소성 후 반응기를 210 °C까지 냉각시킨 후, 이 온도에서 반응을 시작하였다. 공간속도(weight hourly space velocity)는 4 h⁻¹이었으며, 반응은 16시간 이상 행하였다. 생성물의 선택성은 모든 생성물의 질량에 대한 각 생성물의 질량 백분율로 정의하였다.

3. 결 과

3.1. 특성 분석

본 연구에 사용한 베타 제올라이트의 물리, 화학적 특성을 구하여 Table 1에 나타내었다. 실리카/알루미나의 비는 염산 처리를 한 촉매를 제외하고 큰 변화를 보이지 않고 있으나, 염산으로 처리한 촉매는 이 비가 크게 증가하였다. XRD 분석으로부터 모든 촉매의 결정성은 잘 유지되고 있으나, 강한 염산으로 처리한 Bd-0.10M HCl의 경우에만 결정성이 약간 감소함을 알 수 있었다. 그러나 이 경우에도 베타 제올라이트의 구조에는 변화가 없었다. 출발 시료의 평균 입자 크기는 B가 A나 C에 비해 더 크다는 것을 알 수 있었다. 시료 A와 B의 pore volume은 각각 0.087 및 0.055 mL/g이었으나, 550 °C에서 소성시키면 각각 0.23 mL/g(As) 및 0.25 mL/g(Bs 및 Bd)로 증가하였다. Cd는 다른 촉매들에 비해 0.32 mL/g로 비교적 큰 값을 나타내었다.

Shallow bed 및 deep bed에서 소성시킨 촉매에 대하여 FTIR을 측정하고 4000~3300 cm⁻¹의 hydroxyl group vibration 영역의 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. 모든 촉매의 경우에 3782, 3745, 3610 및 3700~3300 cm⁻¹에 위치한 IR band를 확인할 수 있었다. 3745와 3610 cm⁻¹에 나타나는 IR band는 각각 silanol group 및 제올라이트 골격과 연결된 acidic hydroxyl group(브뢴스테드 산점)으로 알려져 있다[10]. 3700~3300 cm⁻¹에서 나타나는 넓은 band는 제올라이트 구조 내의 framework defect site나 hydroxyl nest와 관련된 Si-OH group이다. 또한 3782 cm⁻¹에 나타나는 약한 band는 산처리 등에 의해 쉽게 추출되어 구조 외에 존재하는 무정형의 Al-O-OH 성분에 기인한 것이다[10]. shallow bed에서 소성한 베타 제올라이트의 IR 스펙트럼(Figure 1a와 1b)을 deep bed에서 소성한 스펙트럼(Figure 1c와 1d)과 비교해 보면 아주 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 먼저 브뢴스테드 산점의 수와 관련이 있는 3610 cm⁻¹ band의 강도(intensity)가 소성조건에 의해 많은 영향을 받는다는 것이다. 예를 들어 shallow bed에서 소성한 촉매 Bs와 상업용 촉매 Cd는 Table 1에서 알 수 있는 것처럼 구조 내의 알루미늄 함량이 비슷한 지라도, Bs의 경우에는 이 band의 강도가 상당

Table 1. Physicochemical Properties of Modified β -Zeolites

Catalyst name	Form	Treatment	Chemical composition			Si/Al ratio	N ₂ Pore volume (mL/g)	Particle size (μ m)
			Na	Si	Al			
A	TEA-beta	parent	0.03	58.7	5.3	11	0.087	< 0.05
As	H-beta	shallow bed					0.23	
B	TEA-beta	parent	0.04	59.7	4.3	13	0.055	0.1~0.5
Bs	H-beta	shallow bed					0.25	
Bd	H-beta	deep bed	0.94	60.2	3.8	15	0.25	
Bd		" (NH ₄ NO ₃)	0.66	60.1	3.2	19		
Bd		" (0.05 M HCl)	1.06	61.3	2.7	23		
Bd		" (0.10 M HCl)	0.95	63.1	0.9	70		
Cd	H-beta	deep bed	0.22	58.8	5.2	11	0.32	< 0.05

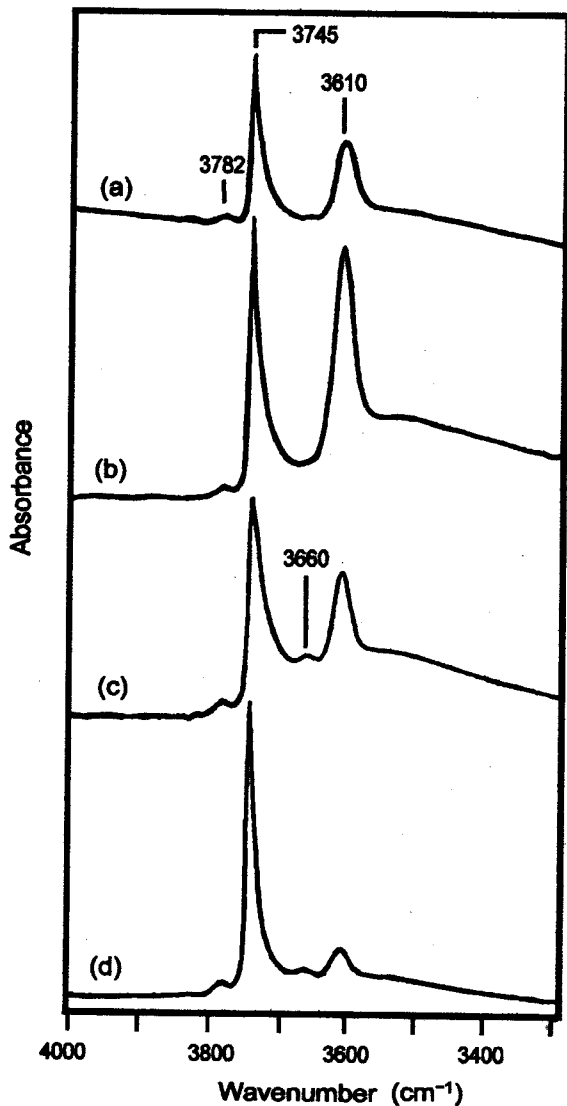


Figure 1. FTIR spectra of hydroxyl group in samples; (a) As, (b) Bs, (c) Bd, and (d) Cd.

히 크지만 Cd의 경우에는 아주 작다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 같은 출발시료 일지라도 서로 다른 처리에 의해서 얻은 Bs와 Bd 에서도 관찰할 수 있었다. 즉, Bs의 경우에는 3610 cm⁻¹ band의 강도가 아주 크나 deep bed 조건에서 소성한 Bd의 경우에는 강도가 약 50% 감소한다. 이와 같은 사실로부터 deep bed 소성에 의해서 베타 제올라이트는 상당한 양의 브뤼네펠트 산점을 잃는다는 것을 알 수 있으며, 따라서 이와 같은 처리에 의해서 framework dealumination이 일어난다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 영향은 As와 Cd에서도 확인할 수 있는데 shallow bed에서 처리한 As에서는 3610 cm⁻¹ band의 강도는 상당히 큰 반면에 deep bed에서 처리한 Cd의 경우에는 아주 약한 크기를 나타낸다.

Deep bed에서 처리한 경우에는 앞에서 언급한 OH band의 변화 뿐만 아니라, 새로이 3660 cm⁻¹ band가 형성되며 또한 3782 cm⁻¹ band의 크기도 증가한다. 3660 cm⁻¹ band의 형성은 아직도 연구자들 사이에 논란의 대상이 되고 있다. 그러나 일반적으로 이는 산성도를 나타내지 않는 extraframework aluminum species라고 보는 견해가 많다[11-14]. 최근에는 이를 구조에 부분적으로 연결된 AlO₄⁻ 사면체의 음전하를 보상하기 위한 acidic proton이거나 또는 silanol group이라는 주장도 제기되고 있다[14]. 더욱이 이 band는 hydration에 의해 많은 영향을 받는다[15]. 3660 cm⁻¹ band의 생성 및 3782 cm⁻¹ band(extraframework aluminum species)의 증가는 제올라이트가 deep bed에서 소성될 때 구조 내에서 탈알루미늄이 일어난다는 것을 입증해준다. 3745 cm⁻¹ band와 3700~3300 cm⁻¹ 영역에 넓게 걸쳐 형성되는 band는 처리조건이 변해도 크게 변하지 않는다.

Figure 2에는 Bd를 후처리한 촉매들의 hydroxyl group 영역의 IR 스펙트럼을 나타내었다. 암모늄 이온 교환시킨 촉매의 스펙트럼 (b)의 3610 cm⁻¹ band의 강도는 Bd의 스펙트럼 (a)의 이 band보다 강도가 증가하였음을 알 수 있다. 화학 분석 결과를 보면 암모늄 이온 교환 시킨 경우에는 알루미늄의 추출이 일어났으며, 또 Na 이온의 양이 감소하였음을 알 수 있다. 따라서 암모늄 이온 교환에 의해서 일어나는 탈알루미늄은 Na 이온이 암모늄에 의해서 교환됨으로써 새로이 생성되는 3610 cm⁻¹ band의 강도(hydroxyl group)보다 적은 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 그러나 암모늄 이온 교환에 의해서 다른 band에는 아무런 영향을 받지 않는다. 0.05 M의 염산 용액으로 처리한 스펙트럼 (c)에서는 3610 cm⁻¹ band의 강도는 Bd와 비슷하나 3660 cm⁻¹에서 나타났던 band는 없어졌다. 화학분석 결과로부터 이 촉매에서는 탈알루미늄이 일어났

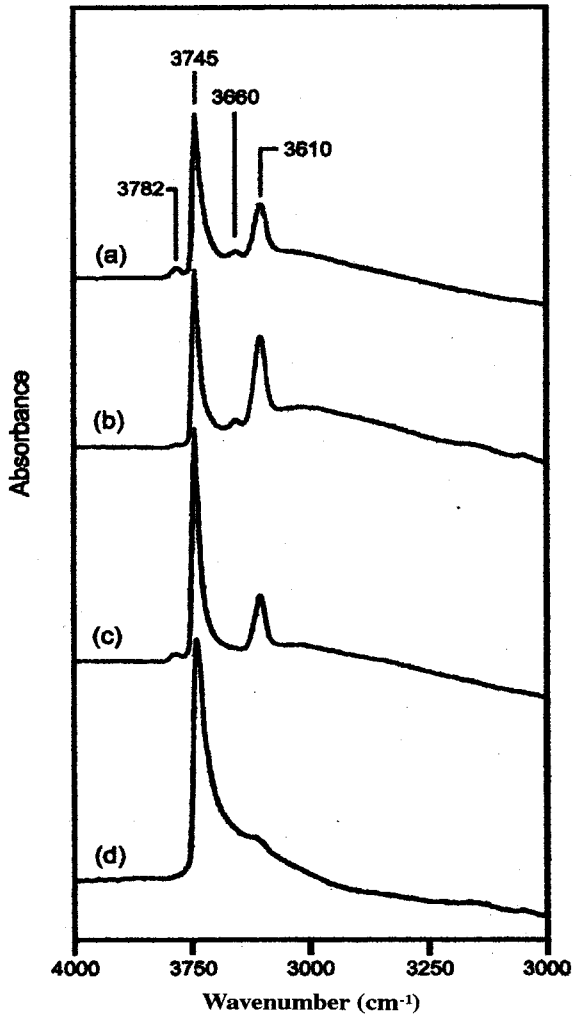


Figure 2. FTIR spectra of hydroxyl group in samples; (a) Bd, (b) Bd-NH₄NO₃, (c) Bd-0.05 M HCl, and (d) Bd-0.1 M HCl.

다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 약한 염산 처리에 의해서는 구조로부터의 탈알루미늄이 더 이상 일어나지 않으나, 부분적으로 구조에 결합되어 있던 알루미늄이 제거된다는 것을 알 수

있다. 그러나 0.10 M 염산 용액으로 처리한 촉매의 스펙트럼인 (d)를 보면 많은 변화가 있다. 가장 두드러진 변화는 브뢴스테드 산점의 커다란 감소와 silanol group의 증가이다. 더우기 3782 및 3660 cm⁻¹ band가 소멸되었으며 또한 실리카/알루미나의 비가 크게 증가하였다. 이와 같은 사실로부터 강한 염산 처리에 의해서는 구조 내의 알루미늄이 추출될 뿐만 아니라 구조 외의 알루미늄, 부분적으로 구조와 결합된 알루미늄이 모두 제거된다는 것을 알 수 있다.

3.2. 벤젠의 알킬화 반응

3.2.1. 소성 조건의 영향

Shallow bed에서 소성시킨 As와 Bs 및 deep bed에서 소성시킨 Bd와 Cd에 대하여 이소프로판올 또는 프로펜을 알킬화제로 사용하여 벤젠의 알킬화 반응을 행하였다. 이소프로판올을 알킬화제로 사용하였을 때는 이소프로판올의 전환율은 99% 이상이였으며, 반응 생성물은 이미 발표된 연구 결과들과 같다[4,5,8,9]. Table 2에는 반응 16시간 후의 큐멘과 큐멘 + DIPB의 선택성 및 생성물 분포(각 생성물의 선택성을 wt %로 나타냄)를 나타내었다. Shallow bed에서 소성시킨 촉매는 둘 다 미반응 벤젠의 양이 약 3시간 후에는 일정하게 되는데, 이는 두 촉매가 이 반응에 안정하다는 것을 나타낸다. Deep bed에서 소성한 Bd와 Cd에서는 약간의 활성저하가 일어나며, Cd의 경우가 활성저하 속도가 약간 더 크다. 큐멘의 선택성도 비슷한 경향을 보여준다. 즉, shallow bed에서 소성시킨 시료는 큐멘의 선택성이 반응 3시간 후에는 거의 일정하게 되며, 반응 16시간 후의 선택성은 91%로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. Deep bed에서 소성한 촉매에서의 큐멘의 선택성도 활성과 유사한 경향으로 시간에 따라 서서히 감소하여 반응 16시간 후에는 Bd와 Cd에서의 선택성은 각각 83% 및 79%가 된다. 이 값들은 shallow bed에서 소성한 촉매의 경우 보다 훨씬 낮다.

반응의 부 생성물 중에는 벤젠의 알킬화 반응에 의하여 생성된 큐멘이 이소프로판올 또는 프로펜과 반응하여 생성되는 1,3-DIPB 및 1,4-DIPB가 가장 많은데, 생성량은 반응 시간에 따라 증가하나 1,3-DIPB/1,4-DIPB의 비는 약 2.5 정도로 일정하게 유지된다. 반응 도중 생성되는 aliphatics는 shallow bed에서 소성한 촉매의 경우에는 반응 시간에 따라 변화가 없으나 deep bed에서 소성한 촉매에서는 점점 증가한다. Table 2에서 보면 DIPB의 생성량은 shallow bed에서 처리한 촉매보다 deep bed에서 처리한 촉매에서 훨씬 많이 생성됨을 알 수 있다. 즉, DIPB의 선택성은 As와 Bs에서 각각 5.0%와 6.6%이나, Bd와 Cd에서는 각각 11.0%와 8.4%로 높다. 촉매의 산점에서 이소프로판올의 탈수에 의해서 생성되는 프

Table 2. Product Selectivity(wt %) and Conversion of Benzene in the Alkylation of Benzene (Benzene to Alkylating Agent Molar Ratio: 8, WHSV: 4 h⁻¹, Reaction Temperature: 210 °C, 16 hours-on-stream)

Sample	As		Bs		Bd		Cd	
	isopropanol	propene	isopropanol	propene	isopropanol	propene	isopropanol	propene
Alkylating agent	isopropanol	propene	isopropanol	propene	isopropanol	propene	isopropanol	propene
Cumene	91.2	94.0	91.0	94.0	83.1	90.3	79.0	92.5
Cumene + Diisopropylbenzene	96.2	97.0	97.6	97.0	94.1	96.4	87.4	96.9
Aliphatics	0.2	-	0.1	-	0.2	-	0.7	0.1
Propene	1.4	0.5	0.9	0.5	4.3	0.8	9.5	0.6
Toluene + Ethylbenzene	1.2	1.1	0.7	1.1	0.7	1.2	1.4	1.0
n-Propylbenzene	0.7	0.9	0.4	0.9	0.4	0.9	0.7	0.7
>C ₁₀ Aromatics	0.3	0.4	0.3	0.4	0.3	0.7	0.3	0.7
1,3-Diisopropylbenzene	3.8	2.1	4.7	2.1	7.8	4.2	6.0	3.0
1,4-Diisopropylbenzene	1.2	0.9	1.9	0.9	3.2	1.9	2.4	1.4
Conversion of Benzene (%)	23.1	20.9	23.3	20.9	25.2	23.7	26.0	22.8

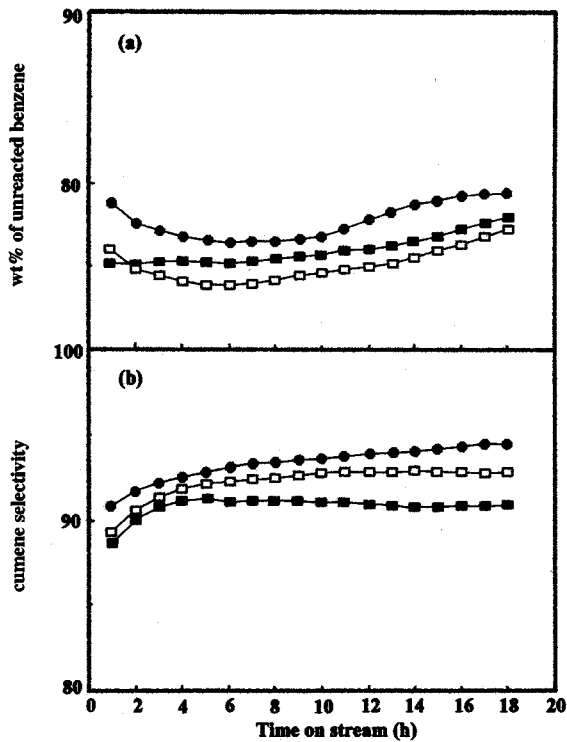


Figure 3. Activity and cumene selectivity in the alkylation of benzene with propene (●: Bs, □: Bd, and ■: Cd).

로펜의 선택성은 shallow bed에서 소성한 경우 1.5% 이하로 낮은 값을 보이나, deep bed에서 처리한 Bd와 Cd에서는 각각 4.3%와 9.5%로 아주 많이 생성됨을 알 수 있다. n-프로필벤젠이나 톨루엔, 에틸벤젠 및 C₁₀ 방향족 화합물의 선택성은 소성 조건에는 영향을 받지 않는 것으로 보인다.

3.3.2. 알킬화제의 영향

Figure 3에는 프로펜을 알킬화제로 사용하였을 때 반응 활성 및 큐멘의 선택성을 나타내었으며, 다른 생성물의 선택성은 Table 2에 나타내었다. 이 경우 프로펜은 생성물은 아니지만 두 알킬화제의 영향을 비교하기 위하여 Table 2에 같이 나타내었다. 촉매 Bs와 Bd 상에서 미반응 벤젠의 양은 반응 초기에는 비슷한 경향을 보여주고 있다. 즉, 처음에는 감소하다가 약 8시간 후부터는 서서히 증가한다. 반응 시간이 증가함에 따라 shallow bed에서 처리한 촉매에서는 미반응 벤젠의 양은 일정하게 되어 촉매가 안정함을 보여주나, deep bed에서 처리한 촉매에서는 약간의 활성 저하가 일어남을 알 수 있다. 그러나 Cd에서는 반응 초기부터 활성 저하 현상을 관찰할 수 있다. 벤젠의 전환율은 이소프로판올을 사용하였을 때가 항상 크다. Shallow bed에서 처리한 Bs에서 큐멘의 선택성은 반응시간이 증가함에 따라 점점 증가하여 16시간 후에는 94%에 도달한다. 그러나 deep bed에서 처리한 촉매인 Bd와 Cd에서는 약 3시간 후에는 일정하게 되며 각각 90%와 92%에 도달한다(Table 2). 큐멘의 선택성은 이소프로판올을 알킬화제로 사용하였을 때보다 프로펜을 사용하였을 때가 모든 촉매 상에서 항상 크다는 것을 알 수 있다.

벤젠의 전환율은 deep bed에서 처리한 시료가 항상 크며 그 순서는 Bd > Cd > Bs로서 큐멘의 선택성과는 역순이고, DIPB 및 톨루엔, 에틸벤젠, C₁₀ 방향족 등과 같은 다른 부생성물의 생성량과 같은 순서이다. 촉매 Bs와 Bd의 부 생성물 분포를 보여주는 Figure

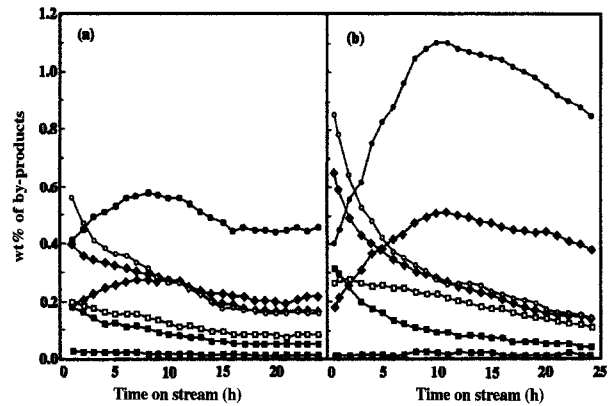


Figure 4. By-product distribution in the alkylation of benzene with propene on (a) shallow bed calcined-beta(Bs) and (b) deep bed calcined-beta(Bd) (●: 1,3-diisopropylbenzene, ◆: 1,4-diisopropylbenzene, ○: ethylbenzene, ◇: n-propylbenzene, ⊠: >C₁₀ aromatics, □: toluene, ■: aliphatics).

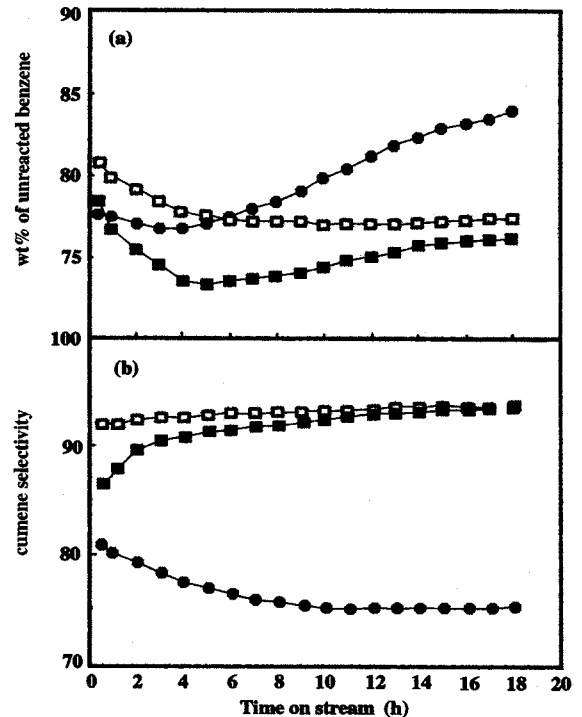


Figure 5. Effect of post-treatment of Bd on activity and cumene selectivity in the alkylation of benzene with propene (□: Bd-NH₄NO₃, ■: Bd-0.05 M HCl, ●: Bd-0.1 M HCl).

4로부터 모든 부 생성물의 양은 Bs에서 보다 Bd에서가 항상 크다는 것을 알 수 있다. 그러므로 deep bed에서 소성한 촉매에서 벤젠의 전환율이 크다할 지라도, 이 촉매에서는 많은 양의 벤젠이 부 반응에 의해서 소모된다는 것을 알 수 있다. 다른 부 생성물들은 반응 시간이 경과함에 따라 감소한다. 그러나 DIPB는 반응 시간에 따라 증가하다가 다시 감소하여 Bs상에서는 약 15시간 후에는 일정하게 되나, Bd상에서는 24시간이 지난 후에도 계속 감소한다.

3.3.3. 이온 교환 및 염산 처리의 영향

이온 교환 및 염산 처리한 촉매에서 프로펜을 알킬화제로 사용

Table 3. Product Selectivity(wt %) and Conversion of Benzene in the Alkylation of Benzene (Benzene to Propene Molar Ratio: 8, WHSV: 4 h⁻¹, Reaction temperature: 210 °C, 16 hours-on-stream)

Sample	Bd	Bd-NH ₄ NO ₃	Bd-0.05M HCl	Bd-0.10M HCl
Cumene	90.3	92.9	93.3	72.3
Cumene + Diisopropylbenzene	96.4	96.7	97.2	94.2
Aliphatics	-	0.2	-	0.4
Propene	0.8	0.5	0.5	4.3
Toluene + Ethylbenzene	1.2	1.1	1.0	0.2
n-Propylbenzene	0.9	0.9	0.8	0.2
> C ₁₀ Aromatics	0.7	0.6	0.5	0.7
1,3-Diisopropylbenzene	4.2	2.6	2.7	14.7
1,4-Diisopropylbenzene	1.9	1.2	1.2	7.1
Conversion of Benzene (%)	23.7	22.8	23.9	17.0

하였을 때의 반응 활성 및 큐멘의 선택성을 Figure 5에 나타내었다. 또한 생성물에 대한 선택성은 Table 3에 나타내었다. 0.1 M의 염산으로 처리한 Bd-0.10M HCl 촉매 상에서는 초기에 벤젠의 전환율이 약간 증가하나, 반응 4시간 후에는 계속 감소한다. 즉, 이 촉매 상에서 빠른 활성 저하가 일어나고 있는데, 이는 Table 4에 나타난 것처럼 미반응 프로펜이 가장 많다는 사실로부터 알 수 있다. Bd-0.05M HCl 촉매 상에서는 벤젠의 전환율이 훨씬 크며 반응 15시간이 지난 후에도 안정하다. 또한 큐멘의 선택성은 반응 시간에 따라 점점 증가하여 93%까지 도달하는데, 이 값은 shallow bed에서 처리한 Bs 촉매를 프로펜을 사용하여 반응시켰을 때의 선택성과 비슷한 값이다.

Bd-NH₄NO₃ 촉매에서는 반응 활성이 초기에는 약간 증가하나, 본 연구에서 사용한 모든 촉매 중에서 가장 안정한 활성을 보인다. 더

우기 큐멘의 선택성은 이 그림에 나타내지는 않았지만 반응 24시간 후에도 아주 높으며 안정하다. 그러므로 Bd-NH₄NO₃와 Bd-0.05M HCl이 이 반응에서 큐멘의 선택적인 생성에 가장 좋은 촉매이며, 특히 프로펜을 알킬화제로 사용하였을 때 큐멘의 선택성이 더욱 증가한다. 또한 두 촉매 모두 DIPB를 포함한 부 생성물의 생성량이 후처리를 하지 않은 Bd에 비해 적다. 그러나 Bd-0.10M HCl 촉매는 이 반응에 좋지 않은데, 이는 비록 다른 부 생성물이 적을 지라도 DIPB의 선택성이 너무 커서 큐멘의 선택성이 감소하기 때문이다.

4. 고 찰

이소프로판올이나 프로펜을 사용하여 벤젠의 알킬화 반응에 의해서 큐멘을 생성하는 반응에서 베타 제올라이트를 촉매로 사용하였을 때, 촉매의 안정성이나, 큐멘의 선택성, 부 생성물의 생성량 등은 촉매 제조 후 주형물질을 제거하기 위한 소성 조건, 사용하는 알킬화제 및 베타 제올라이트의 산특성을 변화시키기 위한 염산 처리나 암모늄 이온교환 등 후처리에 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

알킬화제로 이소프로판올을 사용하였을 때 deep bed에서 소성한 촉매(Bd와 Cd)는 반응 시간에 따라 활성 저하가 일어나며 큐멘의 선택성도 감소한다. 반면에 shallow bed에서 처리한 촉매는 매우 안정하며 큐멘의 선택성도 크다. 본 연구에서 사용한 베타 제올라이트에서 큐멘의 선택성은 Cd < Bd < As ≤ Bs의 순서로 증가한다. 그러나 앞에서 언급한 것처럼 같은 촉매의 경우 큐멘의 선택성은 프로펜을 사용하면 이소프로판올을 사용할 때보다 증가하였다. 이소프로판올을 사용하였을 때는 반응 도중 제올라이트의 산점에 의해 이소프로판올의 탈수 반응이 일어나고, 이때 생성되는 물에 의해 탈알루미늄이 일어남으로써 촉매의 산강도가 더욱 증가하기 때문으로 추측된다[15]. 그러나 프로펜을 사용할 때는 반응 도중에 이와 같은 변화는 일어나지 않고, 원래의 산점을 그대로 유지하고 있으며, 이 산점들은 큐멘의 알킬화 반응보다는 벤젠의 알킬화 반응에 더욱 유리하게 작용한다. 그러므로 프로펜에 의한 벤젠의 알킬화 반응에서 높은 큐멘의 선택성을 얻기 위해서는 벤젠의 알킬화 반응(큐멘의 생성)에 유리하고, 큐멘의 알킬화 반응(DIPB의 생

Table 4. Acidity and Catalytic Characteristics of Catalysts

Catalyst name	Main IR band (cm ⁻¹)	Intensity of IR band at 3610 cm ⁻¹	Selectivity to cumene			Particle size (μm)	Catalyst stability
			Cumene	n-PB	DIPB		
As	3782, 3745 3610	intense	91.2	0.7	5.0	< 0.05	stable
Bs	3782, 3745 3610	intense	91.0 (94.0)	0.4 (0.9)	6.6 (3.0)	0.1~0.5	stable
Bd	3782, 3745 3660, 3610	significantly reduced	83.1 (90.3)	0.4 (0.9)	11.0 (6.1)	0.1~0.5	deactivation
Bd-NH ₄ NO ₃	3782, 3745 3660, 3610	recovered	(92.9)	(0.9)	(3.8)		stable
Bd-0.05M HCl	3782, 3745 3609	partially recovered	(93.0)	(0.8)	(3.9)		stable
Bd-0.10M HCl	3745, 3610	very weak	(72.3)	(0.2)	(21.8)		deactivation
Cd	3782, 3745 3660, 3610	significantly reduced	79.0 (92.5)	0.7 (0.7)	8.4 (4.4)	< 0.05	deactivation

* Values in the parentheses were obtained when propene was used as an alkylating agent. DIPB and n-PB represent diisopropylbenzene and n-propylbenzene, respectively.

성)에는 적합하지 않은 산점(mild acidity)이 많은 촉매이어야 한다는 것을 알 수 있다. 암모늄 이온 교환과 약한 염산 처리에 의해서 큐멘의 선택성은 증가하고 DIPB의 선택성은 감소하나, 다른 부 생성물의 분포에는 커다란 변화를 주지 않는다. 그러나 강한 염산 처리에 의해서는 강한 산점이 생성되고, 이 산점에서는 큐멘의 알킬화 반응이 일어나기 때문에 큐멘의 선택성이 감소할 뿐만 아니라, 활성저하에 의해 미반응 프로펜도 크게 증가한다.

이상과 같은 반응 결과는 FTIR 분석에서 얻어진 산특성 결과와 잘 일치한다. 본 연구에서 사용한 촉매들의 전형적인 산특성과 촉매의 특성을 Table 4에 나타내었다. 이 Table에서 알 수 있는 것처럼 베타 제올라이트에서 주형물질을 제거하기 위해 소성 시킬 때 제올라이트 구조가 잘 유지된 경우에는 촉매의 활성이 안정하며 큐멘의 선택성이 아주 좋다. 구조가 유지된다는 것은 framework acidic OH(3660 cm^{-1} band)가 잘 보존되며 탈알루미늄(3660 cm^{-1} band의 소멸)이 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 반면에 deep bed에서 소성시키면 구조 외의 양이온성 알루미늄(extra-framework cationic aluminum species)과 구조에 부분적으로 연결된 알루미늄(3610 cm^{-1} band의 감소 및 3660 cm^{-1} band의 생성) 등이 생성되면 촉매는 반응 도중 활성이 저하되며, 또 분해 반응이 증가하게 된다. 이와 같은 효과는 Cd에서 현저하게 나타나는데, 이 촉매에서는 3610 cm^{-1} band가 많이 감소한다. DIPB의 생성도 deep bed에서 처리한 촉매에서 더 증가하는데 이는 큐멘의 알킬화 반응도 강산점에서 잘 일어나기 때문이다[7]. 이처럼 deep bed에서 처리한 촉매에서 형성된 강산점에 의해 부 생성물의 양이 증가하게 되면 결국 큐멘의 선택성이 감소하게 된다. 이와 같은 결과로부터 베타 제올라이트의 주형물질을 제거하기 위한 소성 조건의 변화는 산성도의 변화를 가져오게 되며, 따라서 벤젠의 알킬화 반응의 촉매 활성에 커다란 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 그러나 톨루엔, 에틸벤젠 및 C_{10} 방향족 화합물과 같은 다른 부 생성물 등은 촉매의 처리 조건에 큰 영향을 받지 않는다.

Table 4의 괄호 안에 나타낸 것처럼 프로펜을 사용한 경우에도 비슷한 결과를 얻을 수 있다. 큐멘의 선택성에 대한 소성 조건의 영향은 이소프로판올을 사용하였을 때에 비하여 그렇게 크지는 않으나 강한 3610 cm^{-1} band를 갖는 촉매인 Bs의 경우에는 deep bed에서 처리한 Bd나 Cd에 비해 DIPB의 선택성은 작은 반면 큐멘의 선택성은 큰 값을 보여주고 있다. 이소프로판올을 사용한 경우와 마찬가지로 다른 부 생성물은 소성 조건에 영향을 받지 않는다. 이 반응에서 브린스테드 산점(3610 cm^{-1} band)의 영향은 Bd-NH₄NO₃나 Bd-0.05M HCl 촉매의 결과에서도 확인할 수가 있다. 이 두 촉매의 FTIR 스펙트럼에서는 3610 cm^{-1} band가 Bd에 비해 크게 증가되었는데, 역시 큐멘의 선택성이 증가하였다. 반면에 브린스테드 산점을 갖지 않은 Bd-0.10M HCl 촉매는 본 연구에서 사용한 모든 촉매 중에서 큐멘의 선택성은 가장 낮으며, 강산점 때문에 DIPB는 가장 많이 생성되었다. n-프로필벤젠의 선택성은 이 반응에서 아주 중요한데, 이는 큐멘으로부터 분리시키기도 어려우며 또한 큐멘으로 전화시키기도 어렵기 때문이다. 본 연구 결과 같은 출발 촉매인 Bs와 Bd(Bd-0.10M HCl 제외)의 경우 As나 Cd와는 달리 같은 알킬화제를 사용하면 n-프로필벤젠의 선택성은 비슷한 결과를 나타내지만, 촉매 결정의 크기가 더 작은 As와 Cd에서 더 큰 선택성을 보여주고 있다. 따라서 n-프로필벤젠 선택성은 촉매의 산성도뿐만 아니라, 사용한 알킬화제 및 촉매의 morphology에 의해서도 영향을 받을 것으로 사료된다.

5. 결 론

베타 제올라이트는 이소프로판올에 의한 벤젠의 알킬화 반응에서 우수한 활성을 보이며 큐멘의 선택성도 뛰어나다. 프로펜을 알킬화제로 사용하면 더 좋은 활성과 선택성을 얻을 수 있다. 합성한 베타 제올라이트로부터 주형물질을 제거하기 위한 소성조건이 촉매의 안정성과 큐멘의 선택성에 많은 영향을 미친다. shallow bed에서 처리한 촉매가 가장 안정하며 큐멘의 선택성도 아주 높았다. 그러나 deep bed에서 처리하면 활성과 선택성이 감소하며 활성저하 현상도 관찰되었다. 이와 같은 이유는 deep bed 소성에 의하여 탈알루미늄에 의해 양이온성의 extraframework aluminum species (IR 3660 cm^{-1} band)가 생성되며, 브린스테드 산점(IR 3610 cm^{-1} band)이 감소하는데, 이에 의해 촉매의 산성이 강해져서 벤젠보다 큐멘의 알킬화 반응이 더 잘 일어나기 때문이다. 그러나 deep bed에서 처리한 촉매도 암모늄 용액이나 약한 염산 용액으로 처리하면, extraframework aluminum이 제거되고 브린스테드 산점이 회복되므로 shallow bed에서 처리한 촉매만큼 활성이 회복된다. 그러나 강산으로 처리하였을 경우에는 탈알루미늄에 의하여 대부분의 브린스테드 산점이 제거됨으로서 큐멘의 선택성이 감소할 뿐만 아니라 심한 활성저하가 일어난다는 것을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 서울산업대학교 교내 학술연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. K. Jones and D. D. Dettner, *U.S. Patent* 2,860,173 (1958).
2. R. C. Canfield and T. L. Unruh, *Chem. Eng.*, **32**, 21 (1983).
3. W. W. Kaeding and R. F. Holland, *J. Catal.*, **109**, 212 (1988).
4. A. R. Pradhan, A. N. Kotasthane, and B. S. Rao, *Appl. Catal.*, **72**, 311 (1991).
5. K. S. N. Reddy, B. S. Rao, and V. P. Shiralkar, *Appl. Catal. A: General*, **95**, 53 (1993).
6. H. Miki, *U.S. Patent* 4,347,393 (1982).
7. N. R. Meshram, S. B. Kulkarni, and P. Ratnasamy, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **34A**, 119 (1984).
8. A. R. Pradhan and B. S. Rao, *J. Catal.*, **132**, 79 (1991).
9. A. R. Pradhan, B. S. Rao, and V. P. Shiralkra, "Catalysis and adsorption by zeolites", Elsevier, Amsterdam, 347 (1991).
10. C. J. Jia, P. Massiani, and D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 3659 (1993).
11. S. G. Hedge, R. Kumar, R. N. Bhat, and P. Ratnasamy, *Zeolites*, **9**, 231 (1989).
12. A. Corma, V. Fornes, F. Melo, and J. Perez-Pariente, in Div. Pet. Chem. Inc., ACS meeting, New Orleans, 632 (1987).
13. B. Borade and A. Clearfield, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6729 (1992).
14. E. Loeffler, U. Lohse, C. Peuker, G. Oehlmann, L. M. Kustov, V. L. Zholobenko, and V. B. Kazansky, *Zeolites*, **10**, 766 (1990).
15. M. Maache, A. Janin, J. C. Lavalley, J. F. Joly, and E. Benazzi, *Zeolites*, **13**, 419 (1993).