

금속염화물로 수식된 L 제올라이트 촉매에서 액상 염소화 반응에 의한 파라 이염화벤젠의 선택적 제조

유중환, 이상호, 장중산, 박상연
한국화학연구소 촉매연구부

Selective Preparation of para-Dichlorobenzene via Liquid-Phase Chlorination over Metal Chlorides Modified Zeolite L Catalysts

J. - W. Yoo, S. H. Lee, J. - S. Chang, and S. - E. Park
Catalytic Research Division, KRICT, Taejeon 305-606, Korea

1. 서론

이염화벤젠은 정밀화학 제품이나 엔지니어링 플라스틱과 같은 분야의 원료 또는 중간체로 사용되고 있다. 그동안 이염화벤젠은 주로 루이스 산인 $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_3$ 를 이용하여 벤젠이나 벤젠 유도체를 액상에서 염소화시켜 제조하여 왔으나, 이 경우 루이스 산 촉매와 반응액과의 분리가 어렵고, 공업적으로 수요가 높은 파라 - 이염화벤젠의 선택성이 낮게 얻어지는 단점을 갖고있다(1). 따라서 액상 염소화 반응에서 촉매 분리를 용이하게 하고 이염화벤젠중 파라 - 이염화벤젠을 선택적으로 제조하기 위해 고체산 촉매인 제올라이트의 응용연구가 최근에 광범위하게 시도되고 있다(2). van Bekkum 등은 제올라이트 ZSM - 5, ZSM - 11, L, Y, 모더나이트 등을 이용한 벤젠의 염소화 반응을 실시한 결과 L 제올라이트가 독특한 세공구조로 인해 파라 - 이염화벤젠의 선택성이 매우 크다고 보고하고 있다(3). Sekizawa 등은 제올라이트 산세기와 염소기체 편극성의 관련성이 파라 선택성에 영향을 미친다고 추측하고 있다(4). 본 연구에서는 고상반응법으로 철과 란타넘 화합물을 제올라이트 L에 담지한 촉매상에서 일염화벤젠 (Monochlorobenzene, MCB)의 액상 염소화 반응에 담지금속의 종류 및 담지량에 따른 촉매의 활성과 파라 - 이염화벤젠 선택성과의 관련성을 조사 하였다.

2. 실험

철과 란타넘을 담지한 제올라이트 KL 촉매는 0.5 - 10 중량 퍼센트 범위에서 $FeCl_3$ 또는 $LaCl_3$ 의 금속성분과 KL 제올라이트 ($SiO_2/Al_2O_3 = 6.1$)를 고상 반응법을 이용하여 제조하고, 823 K에서 6시간동안 소성하였다. 일염화벤젠의 액상 염소화 반응은 figure 1에 나타난 바와 같이 기체 주입기, 환류 냉각기, 시료 채취부가 부착된 3구 회분식 반응기에 일염화벤젠과 573 K에서 3시간동안 건조된 촉매를 넣고, 질소기체를 30분간 흘려 주면서 서서히 반응온도까지 가열한다. 반응기의 온도는 오일중탕의 항온조에서 온도조

절 장치에 의해 일정하게 유지하였으며, 373 K의 반응온도에서 탈수된 염소 기체를 흘려주면서 30분 간격으로 반응 혼합물을 채취하여 분석하였다. 반응 기를 통과한 미반응 염소기체 및 반응에 의해 생성된 염산기체는 포집기속의 수산화나트륨 수용액에 의해 중화되어 처리되었고, 채취한 반응생성물은 수산화칼륨으로 중화하여 여과한 후 FID - 기체 크로마토그래피로 분석하였다.

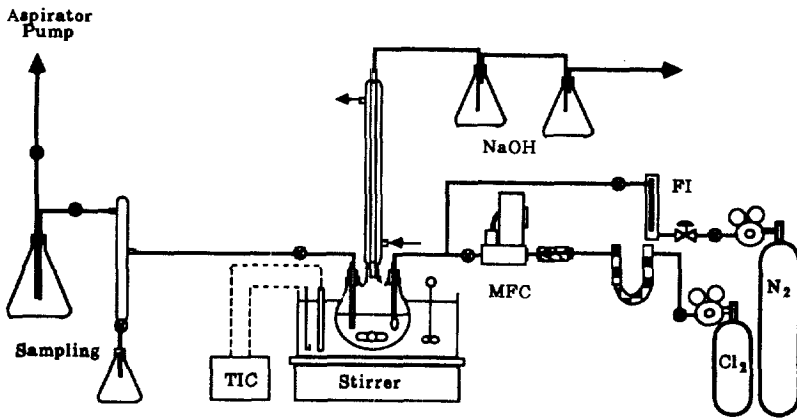


Figure 1. Experimental apparatus of liquid-phase chlorination

본 연구에서 사용된 수식 변형한 제올라이트 촉매의 산세기 및 산량을 측정하기 위해 NH_3 - TPD (Temperature Programmed Desorption) 및 피리딘 흡착실험에 의한 FT - IR 분석을 수행하였다. NH_3 - TPD 분석은 고정층 촉매 반응기에 200mg의 촉매를 넣고 탈수시키기 위해 573 K에서 30분간 질소기류 하에서 전처리한 후 상온으로 냉각하여 일정량의 암모니아 기체를 촉매에 흡착시킨 후 분당 10 K의 속도로 질소를 50mL/min 속도로 흘리면서 373 K부터 823 K까지의 온도범위에서 탈착된 암모니아를 TC detector를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토론

철과 란타넘을 담지한 KL 촉매상에서 일염화벤젠의 액상 염소화 반응 결과는 Table 1에 제시된 바와 같다. 기존에 공업적으로 사용되는 FeCl_3 에 비해 KL 제올라이트는 높은 파라 선택성을 보이거나 촉매의 활성은 저조하다. 반면에 HL 제올라이트는 활성은 높으나 파라 선택성이 작게 나타났다.

Table 1. Catalytic Chlorination of MCB over Metal-Loaded Zeolites^a

Catalyst	MCB Conversion (%)	P/O ratio
FeCB	61.8	1.5
HL	75.6	5.0
KL	64.7	6.2
Fe/KL (0.5)	85.6	7.3
Fe/KL (1.0)	78.1	8.4
La/KL (1.0)	74.3	7.2
La/KL (5.0)	74.4	8.1
La/KL (10.0)	79.0	7.9

a Reaction condition : Charge of MCB in a batch, 25mL; weight of catalyst, 0.25g; reaction temperature, 373 K; Cl₂ flowrate, 35.5 mL/min; reaction time, 2hrs. Parentheses indicate the weight percentage of trivalent metals.

철과 란타넘으로 수식된 KL 제올라이트는 FeCl₃ 및 KL 그 자체에 비해 촉매활성과 파라 - 선택성이 모두 현저히 증가하였으며, 이러한 촉매활성 및 파라 - 선택성 증가요인을 찾기위해 NH₃ - TPD 및 FT - IR 분석에 의한 산점조사가 병행되었다.

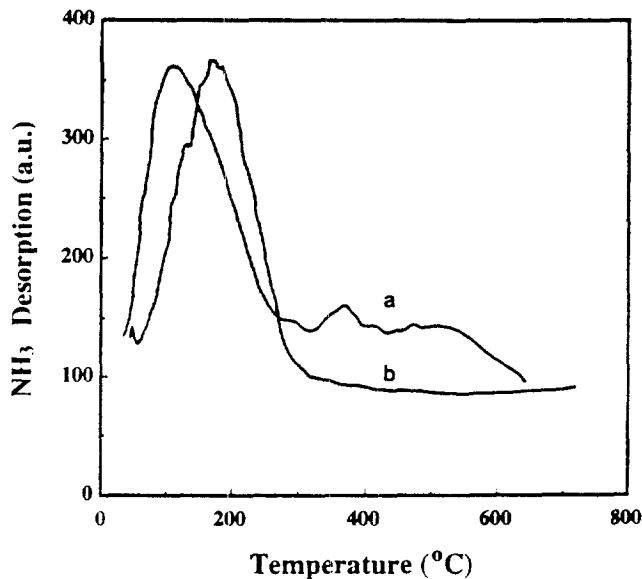
Figure 2. NH₃ TPD spectra of HL (a) and KL (b) zeolite

Figure 2에서 보여주듯이 L 제올라이트의 산점 연구를 위한 NH_3 - TPD 분석에서 KL은 393 K에서 하나의 탈착피크를 보이는 반면 HL은 강한 산점으로 인해 고온인 623 K에서 탈착피크가 하나 더 관찰되었다. 철과 란타넘으로 수식 변형한 KL 제올라이트의 NH_3 - TPD는 KL보다 493 K와 573 K에서 두개의 피크가 더 관찰되었는데 이는 염화금속이 산점을 변화시켜 좀 더 강한 산점이 고체산 제올라이트에 형성된 증거이다. NH_3 - TPD에 의한 산점연구와 파라 선택성과의 연관성은 Sekizawa에 의해 잘 설명되고 있다. 수식 변형시킨 KL 제올라이트를 염소화 반응에 적용한 결과 촉매의 활성과 파라 - 이염화벤젠에 대한 선택성이 증가하였는데 그 이유는 금속이 제올라이트 세공을 적절히 조절해 파라 선택성뿐만 아니라 NH_3 - TPD의 결과에서 나타난 것처럼 산세기를 변형시켜 활성을 증가시켰으리라 추측된다. 본 연구의 액상 염소화 반응에서 철과 란타넘의 수식에 의한 높은 활성과 선택성 향상은 담지시킨 금속성분이 KL 제올라이트의 산세기와 세공을 적절히 수식했기 때문으로 여겨졌다.

4. 참고문헌

- 1) Olah, G. A., Kuhn, S. J. and Hardie, B. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1055(1964).
- 2) Wortel, Th. M. , Oudijn, O., Vleugel, C. J. , Roelofsen, D. P. and van Bekkum, H. ,: *J. Catal.*, **60**, 110(1979).
- 3) Huizinga, T. J., Scholten, J. F., Wortel, Th. M. and van Bekkum, H. : *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3809 (1980).
- 4) Sekizawa, K., Miyake, T., Nakano, M., Hironaka, S., Fujii, and Kikuchi, M. : *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **44**, 203 (1989)