

Zeolite 고체산을 이용한 Etherification 반응에 관한 연구

김진원, 한재욱, 김대중, 김지만*, 이재의
아주대학교 화학생명공학부, *아주대학교 분자과학기술학과

Studies on the Etherification using Zeolite Solid Acid

Jin-Won Kim, Jae-Uk Han, Dae-Jung Kim, Ji-Man Kim*, Jae-Eui Yie

Chemical Engineering and Biotechnology, *Molecular Science and Technology Ajou University

서론

2-naphthol의 alkyl ether는 정밀화학 제품 제조를 위한 중간체로서 중요하며 관심의 대상이 되어 오고 있다. 그 중에서 간단한 ether로 제약이나 향료의 중간체로 사용되는 2-methoxynaphthalene(nerolin)과 2-ethoxynaphthalene(nerolin-Ⅱ)는 일반적인 alcohol etherification 공정으로 제조된다. 특히, 2-methoxynaphthalene은 소염, 진통, 항생제로 사용되는 naphroxen(6-methoxy- α -methyl-2-naphthalene acetic acid)의 출발물질로 사용된다.[1]

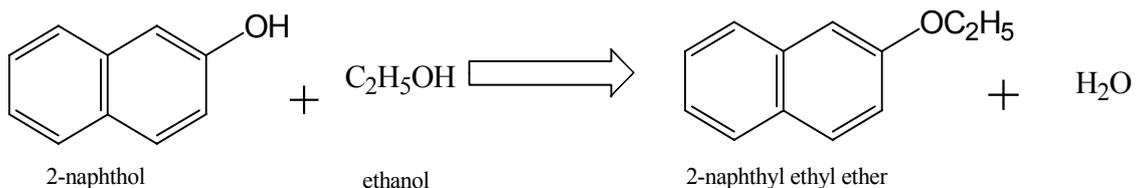
산업적으로 ether 제조를 위한 기존의 촉매로는 액상의 균일계 산촉매가 사용되고 있다. 그러나 액체산 촉매는 장치의 부식, 취급 및 분리정제의 어려움 그리고 많은 폐기물의 방출과 같은 단점을 지니고 있다. 화학공업에서 환경친화적 공정의 요구와 함께 액체산 촉매의 단점을 극복하기 위한 대안으로 고체산 촉매를 이용한 공정개발 연구가 증대되고 있다.

Yadav등은[1] 2-naphthol과 메탄올을 이용한 etherification반응에서 sulfated zirconia와 clay 촉매등을 실험한 결과를 보고하였는데, K-10 clay에 dodecatungstophosphoric acid를 담지시킨 촉매가 가장 활성이 좋았다. 또한 aliphatic alcohol의 종류에 따른 활성이 150℃에서 다음과 같음을 보고하였다.(n-BuOH > 2-PrOH > MeOH > EtOH > n-PrOH).

Li-Wen Chen등은[2] sulfated된 메조포러스 물질을 이용하여 2-naphthyl methyl ether를 제조하는 실험결과를 보고하였는데 활성의 순서가 다음과 같았다. sulfated Al-MCM-41 = USY > H₂SO₄ > Al-MCM-41 > Silica-Alumina > H-ZSM-5 > γ -Alumina. 위와 같은 활성순서는 ZSM-5의 경우를 제외하고는 촉매의 산세기와 비슷한 경향을 보이는 것으로 나타났다. 또한 Al-MCM-41을 황산으로 처리한 경우 촉매의 acidity와 촉매활성이 증가되었다.

이전에 문헌에 보고된 2-naphthol을 이용한 실험들은 고체산 촉매를 사용하기는 하였지만 batch reactor를 이용하여 실험을 실시하였다. 이런 경우 실험 후 사용한 고체산 촉매를 분리하는 문제점이 있다. 본 연구에서는 2-naphthol과 Ethanol을 이용하여 2-naphthyl ethyl ether를 합성하는데 있어 zeolite 고체산 촉매를 이용하여 down flow fixed-bed reactor를 사용하였다.

2-naphthol과 Ethanol을 이용한 etherification 반응의 Scheme을 나타내었다.



Etherification Scheme

위의 etherification 반응은 황산촉매를 이용하여 제조하는 공정이 상업화 되어 있다. 본 연구에서는 기존의 액체산 촉매 대신 고체산 촉매로 zeolite를 이용하여 위의 반응을 진행시키고, 활성이 우수한 촉매를 찾고자 하였다.

본론

1. 촉매의 준비

Beta(Tosoh, ammonium form)와 zeolite Y(Aldrich, ammonium form)는 550°C에서 4시간 동안 열처리를 통해 H-form으로 전환시켰다. Mordenite(Tosoh, H form)은 더 이상의 전처리 없이 그대로 사용하였다. ZSM-5(Na form)은 NH₄Cl 처리를 통해 ammonium form으로 바꾼 후 열처리를 통해 H-form으로 전환시켜 사용하였다. Si/Al 비를 변화시키기 위해 dealumination은 1M의 oxalic acid를 이용하여 실시하였고, alumination에 의한 Si/Al 비의 변화는 AlCl₃를 이용하여 변화시켰다.

2. 반응실험

2-naphthol과 Ethanol의 etherification은 down flow fixed-bed reactor를 이용하여 상압에서 실시하였다. 촉매 0.5g을 반응기에 충전하여 반응온도를 140-220°C까지 변화시키면서 시간에 따른 활성을 측정하였다. 또한 반응물의 몰비 2-naphthol:Ethanol=1:5 - 1:20까지 변화시키면서 활성을 측정하였다. 생성물은 Ethanol로 희석하여 G.C.를 이용하여 분석하였다. 분석에 사용한 column은 HP-5 capillary column을 이용하였다.

3. 특성화

반응에 사용한 시료를 이용하여 다음과 같은 분석을 실시하였다. 질소흡착을 이용한 표면적과 pore size 측정, XRD에 의한 구조분석, ICP를 이용한 Al의 함량분석, ²⁷Al 및 ²⁹Si MAS NMR을 이용한 구조해석, 암모니아 승온탈착실험을 이용한 산점과 산세기분석, 산 종류 분석을 위한 피리딘흡착 실험, FT-IR등의 특성분석을 실시하여 반응성과의 상관관계를 알아보려고 하였다.

결론

그림 1에는 4종류의 zeolite를 이용하여 180°C에서 시간에 따른 반응활성을 측정한 결과를 나타내었다. 기존의 실험결과를 토대로 반응온도와 몰비를 결정하여 실험을 모두 180°C에서 실시하고 몰비는 1:10(2-naphthol:Ethanol)조건에서 실시하였다. zeolite Beta의 반응 활성이 가장 우수하였으며, Mordenite, Y, ZSM-5 순서로 활성이 감소함을 보였다. Yadav 등이[1] 2-naphthol과 alcohol을 이용하여 etherification 반응을 실시한 결과를 보면, clay나 zeolite를 사용하여 실험한 결과 X, Y Mordenite, raw clay 그리고 ZSM-5등은 아무런 활성을 보이지 않았다고 보고하면서, ZSM-5의 경우에는 pore size가 너무 작아 반응물과 생성물의 확산이 이루어지지 않아 활성이 낮은 것으로 보고하였다. 또한 etherification은 본질적으로 kinetically controlled reaction이라고 보고하였다. 4종류의 zeolite를 이용하여 NH₃ TPD를 측정한 결과, Beta의 경우 반응실험을 실시하는 저온부분의 peak가 Y나 Mordenite 보다는 상대적으로 많이 존재하는 것을 알 수가 있었다. Y의 경우는 저온부분 peak보다 고온부분의 peak가 더 많이 관찰이 되어졌고, Mordenite의 경우에는 저온부분의 peak가 고온부분의 peak보다 상대적으로 많이 존재하는 것으로 보이지만 Beta와 비교해 볼 때 양은 적은 것을 알 수가 있었다. Collignon등은[3,4] Methanol과 Isobutene을 이용하여 MTBE를 합성하는 실험에서, 여러 가지 종류의 zeolite를 사용하였는데 그중에 Beta의 활성이 상업용으로 판매되는 Amberlyst-15촉매와 동등한 활성을 나타냄을 보고하였다. 그들은 Beta가

뛰어난 활성을 보이는 이유를 비표면적과 표면 silanol group과 bridging hydroxyl의 농도에 의한 것이라고 설명하였다. 일반적으로 Beta의 경우 defect site가 많이 존재하여 다른 zeolite 촉매들보다 7-8배 정도의 silanol group이 존재한다고 알려져 있다. 다른 촉매들에 비해 beta의 활성이 우수한 것도 이것에 기인하는 것으로 주장하였다. 그림 2에 zeolite를 이용하여 반응물중의 하나인 Ethanol을 흡착시켰을때의 peak 변화중에 silanol group이 나타나는 부분을 확대하여 나타낸 것이다. Ethanol이 흡착되면서 표면에 존재하던 silanol group이 결합에 참여하면서 해당 peak가 점점 더 감소하여 아래쪽으로 peak가 생성됨을 볼 수가 있다. Y나 Mordenite와 비교해보면 Beta의 경우, 3740cm^{-1} 부근에서 나타나는 silanol group이 훨씬 크게 나타남을 알 수가 있었다. Hunger와 Horvath는[5] MTBE 합성과 정에서 bridging OH보다 silanol group에 Methanol 분자가 더 약하게 결합되어, 70%의 Methanol 분자가 silanol group에 약한 수소결합을 이루면서 흡착된다고 보고하였다.

그림 3에는 반응후의 sample을 이용하여 측정한 TGA결과에서 150°C 이하의 온도에서는 수분이나 Ethanol등이 모두 제거될 것이라고 가정하고, 이후에 감소되는 시료의 무게는 반응물이나 생성물이 흡착되어 있는 것으로 생각하여 150°C - 400°C 구간에 감소되는 분량을 계산한 결과 Beta < Mordenite < Y < ZSM-5의 순서로 나타났다. 이것은 반응물이나 생성물의 흡착되어 있는 양이 많다는 것을 의미하기 때문에 반응과정에서 흡.탈착이 용이하지 않기 때문에 활성이 낮은 것으로 생각되어진다.

그림 4에는 앞의 실험결과에서 활성이 가장 우수한 zeolite beta를 이용하여 1M oxalic acid를 이용하여 4시간 동안 dealumination 시킨 후 AlCl_3 를 이용하여 alumination 시료의 실험결과를 나타낸 것이다. 시료내에 존재하는 Al의 함량이 낮아질수록 반응활성이 감소하는 것으로 나타났다. fresh sample에 비해 Si/Al=10인 sample은 초기활성은 높지만 시간이 지날수록 deactivation되는 정도가 급격하게 나타났다. 다른 시료들은 Al의 함량이 감소함에 따라 반응활성도 감소하는 경향을 보여주었다.

그림 5에 1M oxalic acid dealumination처리를 한 시료와 이를 다시 AlCl_3 를 이용하여 alumination 시킨 Beta 시료의 NH_3 -TPD결과를 나타내었다. 시료중에 존재하는 Al의 함량이 감소함에 따라 산점의 양과 세기가 모두 감소하는 경향을 보여주었다. 또한 산점의 양이 감소하면서 최대 peak가 나타나는 온도도 점점 더 낮아지는 경향을 보였다.

이상과 같이 2-naphthol과 Ethanol을 이용한 etherification 반응에서 여러 가지 zeolite를 이용하여 실험을 실시해본 결과 Beta가 가장 활성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 Beta의 저온부분의 산점의 양이 가장 많은것과 표면의 silanol group의 양이 많은 것으로 설명할 수가 있겠다. 활성이 우수한 Beta를 이용하여 dealumination과 alumination을 시켜 실험한 결과 Al 함량이 적어질수록 활성이 감소하는 것으로 나타났다. 이것으로 보아 2-naphthol을 이용한 etherification 반응은 산점과 함께 표면의 silanol group도 반응활성에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Yadav G.D. and Krishnan M. S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3358(1998)
2. Li-Wen Chen, Chih-Yu Chou, An-Nan Ko, *App. Catal. A:General*, **178**, L1(1999)
3. Collignon F., Mariani M., Morono S., Remy M., and Poncelet G., *J. Catal.*, **166**, 53 (1997)
4. Collignon F., Loenders R., Martens J. A., Jacobs P. A., and Poncelet G., *J. Catal.*, **182**, 302 (1999)
5. Hunger M., and Horvath T., *Catal Lett.*, **49**, 95 (1997)

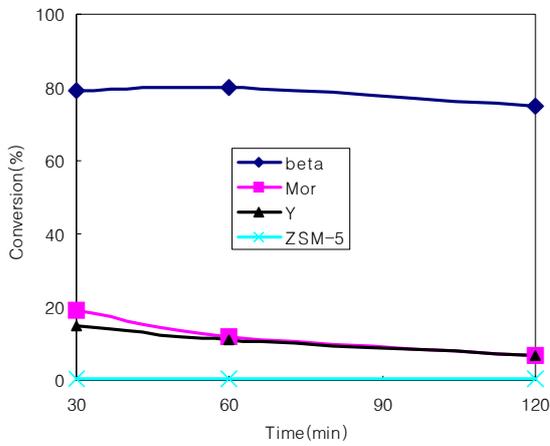


그림 1. 여러 가지 Zeolite를 이용한 Etherification 반응실험 결과

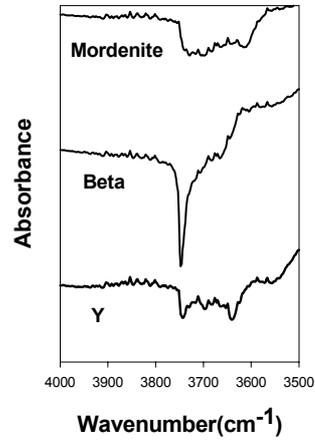


그림 2. Zeolite를 이용한 Ethanol 흡착실험결과

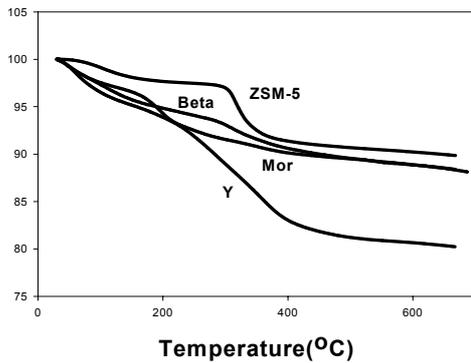


그림 3. 반응실험후 시료를 이용한 TGA 측정결과

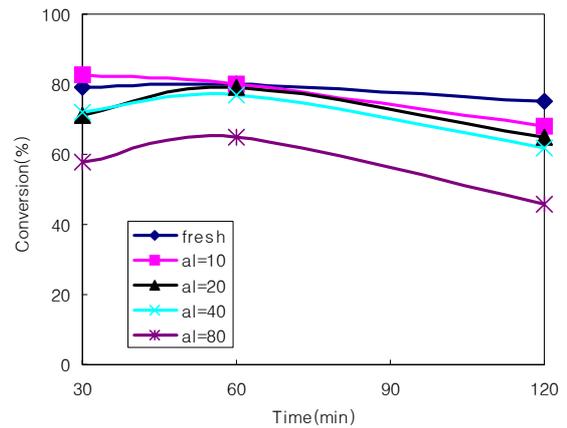


그림 4. Si/Al ratio 변화에 따른 반응실험 결과

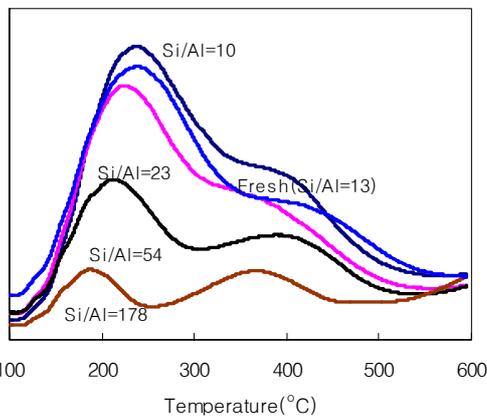


그림 5. Si/Al ratio에 따른 NH₃ TPD 결과