

제올라이트 촉매를 이용한 DMN 이성화 반응 연구

신경이, 이철위, 박용기, 김희영, 노항덕*
한국화학연구원, SK 케미칼*

DMN Isomerization over Zeolite Catalyst

Kyung-Yi Shin, Chul-Wee Lee, Yong-Ki Park, Hee-Young Kim, Hang-Duk Roh*
Korea Research Institute of Chemical Technology, SK Chemicals Corp.*

서론

Polyethylene terephthalate(PET) 보다 열적·기계적 안정성 및 기체 차단성 등의 뛰어난 물성을 갖고 있어 음식 및 음료용기, 특수 필름, 전자·전기재료 및 절연소재 등으로 이용될 있는 Polyethylene naphthalate(PEN) 수지 원료인 2,6-Naphthalene dicarboxylate (2,6-NDC) 또는 2,6-Naphthalene dicarboxylic acid(2,6-NDA)의 출발물질인 2,6-Dimethyl naphthalene(2,6-DMN)을 효과적으로 제조할 수 있는 기술의 개발은 매우 중요한 의미를 갖는다.

DMN은 10개의 서로 다른 이성질체가 존재하며, 이 중에서 9개의 이성질체는 메틸기의 위치에 따라 triad라는 3개의 그룹으로 분류할 수 있다; 2,3-triad 그룹(1,4-, 2,3- 및 1,3-DMN), 2,6-triad 그룹(1,5-, 1,6-, 및 2,6-DMN) 및 2,7-triad 그룹(1,8-, 1,7- 및 2,7-DMN) 3그룹으로 나뉘며, 1,2-DMN은 어느 하나에도 속하지 않는다. 이들 10개의 이성질체 중 2,6-DMN만이 PEN 제조의 원료로 쓰이기 때문에 기타의 이성질체를 이성화 반응을 통하여 2,6-DMN으로 전환할 수 있는 기술이 요구되고 있다. 이들 이성질체의 이성화 반응특성을 살펴보면, 같은 triad 내에서는 메틸기의 이동에 있어 α 위치에서 β 위치로 또는 동일고리상의 반대위치로의 이동이 비교적 쉽지만, β 위치에서 β 위치로 또는 α 위치에서 α 위치로의 이동은 제한을 받는 특성을 갖고 있다. 이는 각 triad 내(intra-triad)에서의 이성화 반응은 쉽게 일어나지만 다른 triad 내로의 이성화 반응(inter-triad)은 쉽게 일어나지 않는다[1].

최근들어, 이와 같은 inter-triad 간의 이성화 반응 문제점을 해결하고자, DMN의 한쪽 aromatic ring을 수소화 시켜 tetralin으로 전환한 후 이성화반응을 시켜 2,6-DMN을 제조하는 hydroisomerization에 대한 연구가 보고되고 있으며, 이로써 inter-triad간의 이성화가 용이하게 되었다[1]. ZMS-5, fajausage, BEA 및 modernite 촉매가 DMN을 이성화하여 2,6-DMN을 얻는데 효과적임을 보고한 바 있다[2-4].

본 연구에서는 hydromerization 반응을 통하여 DMN mixture을 2,6-DMN으로 전환하고자 수소화기능을 하는 촉매상에서 DMN mixture를 β - β 위치로의 메틸그룹 이동이 용이하도록 dimethyl tetralin(DMT)으로 전환한 후 전환된 DMT로부터 이성화반응촉매를 사용하여 2,6-DMN로 전환하고자 시도하였다.

실험

촉매 제조

DMN의 hydrogenation을 위하여 Pd 및 Ni가 담지된 Si-MCM-41을 제조하여 사용하였다. Si-MCM-41은 졸-겔 방법을 이용하여 1CTABr:2NaOH:4SiO₂:400H₂O 조성의 용액의 용액으로부터 제조하였다. 콜로이드 실리카인 Ludox HS-40과 1M NaOH 용액을 혼합한 뒤 교반 후 sodium silicate 용액을 준비한 후 CTABr과 물을 혼합한 용액에 서서히 넣어주어 교반한 후, 100°C에서 2일간 유지하고 구조의 안정성을 증가시키기 위해 초산수용액을 사용하여 pH10으로 적정한 후 2일간 반응시키는 과정을 두 번 반복하여 합성하였다. 합성된 용액을 여과, 세척한 후 100°C에서 건조, 550°C에서 10hr 소성하였다[5].

Si-MCM-41에 Pd 및 Ni를 담지하기 위하여 Pd(NO₃)₂·2H₂O 및 Ni(NO₃)₂·6H₂O 금속용액을 가지고 이온교환 한 후 여과, 세척, 320°C 건조, 2시간 소성하였다.

DMN의 hydrogenation을 위하여 Pd가 담지된 H-BEA 및 Na-BEA 촉매를 제조하였다. Na-BEA 촉매에 Pd를 담지하기 위하여 NH₄ form BEA을 NaCl로 이온교환 한 후 Pd을 담지하여 500°C에서 5시간 소성하였다.

반응실험

DMN 이성화반응을 위하여, SK corp.에서 생산되는 Kocosol로부터 분별증류를 하여 얻어진 DMN Mixture를 반응물로 사용하였다. DMN의 hydrogenation 및 hydroisomerization 반응을 위하여 trickle bed 반응장치를 이용하였다. 내경 3/8", 길이 45cm stainless steel 관형 반응기에 촉매 0.5-g을 채운 후 300°C에서 2시간 5% H₂/He을 흘려주어 촉매를 환원한 후, 원하는 온도에서 H₂ 40ml/min을 흘려주면서 100 psig 압력에서 mesitylene과 DMN이 1:1 (wt%)로 혼합된 반응물을 액체 펌프로 주입하면서 반응하였다.

반응에서 얻어진 생성물은 매 시간당 sampling 하여 AT35(90m) 컬럼이 장착된 GC(YOUNGLIN 6200D)를 이용하여 분석하였다.

또한, hydroisomerization 위하여 hydrogenation 촉매와 isomerization 촉매를 직렬의 dual-stage로 충전하여 hydrogenation과 isomerization이 연속적으로 일어나게 하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 반응물인 DMN mixture와 Pd가 담지된 Si-MCM-41 촉매상에서 DMN mixture를 hydrogenation 시킨 후 얻어진 생성물의 GC chromatogram을 나타낸다. 반응물이 매우 다양한 종류의 DMN 이성질체로 이루어져 있으며, hydrogenation 후 생성된 생성물은 DMN이 전환되어 DMT로 전환됨을 알 수 있다. 이들 각각의 이성질체들은 GC-MS의 분석결과를 통하여 assign하였다.

Fig. 2는 여러 종류의 수소화 촉매를 사용하여 DMN mixture를 수소화한 반응결과를 나타내고 있다. 여러 촉매중 0.5wt%의 Pd가 담지된 Si-MCM-41 촉매가 가장 높은 수소화 활성을 나타내어 DMN의 75% 이상을 DMT로 전환함을 알 수 있으며, 촉매의 안정성이 높아 반응시간에 따라 활성이 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 반면, Pd가 담지된 Na-BEA, H-BEA 등은 반응활성이 낮아 DMN의 DMT로의 전환율이 50% 미만이 됨을 알 수 있으며, 특히, 산도를 갖는 H-BEA에 Pd가 담지된 경우는 비활성화가 심하여 활성이 시간에 따라 급격히 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 수소화 경향은 Park 등이 나프탈렌의 수소화를 통한 tetralin 전환실험에서의 결과와도 같은 경향을 나타내었다[5,6].

Fig. 3은 가장 높은 DMN 수소화 활성을 갖는 Pd(0.5)/Si-MCM-41 촉매의 반응온도에 따른 영향을 나타낸다. 반응온도에 따라 전환율에 있어 큰 차이를 나타내는데, 반응온도가 높아짐에 따라 전환율이 증가하며, 250°C에서도 반응시간 2시간 이후부터는 90% 이상 DMT로 전환이 가능함을 알 수 있으며, 300°C가 되어도 부반응이 없이 95% 이상을 DMT로 전환할 수 있음을 알 수 있다.

DMN의 hydroisomerization을 위하여 수소화 반응활성이 가장 좋은 Pd(0.5)/Si-MCM-41

촉매와 산점을 갖고 있는 BEA 촉매를 직렬로 배치한 이원촉매를 사용하여 반응을 하였으며, 그 반응결과를 Fig. 4에 나타내었다. 수소화 촉매인 Pd(0.5)/Si-MCM-41 촉매와는 달리, BEA촉매를 직렬로 연결한 경우에는 DMT로의 전환율 및 2,6-DMN의 선택도에 있어서 매우 큰 차이를 나타내었다. 수소화 촉매 후단에 설치한 BEA 촉매의 산도가 증가함에 따라 DMT로의 전환율은 감소하나, 2,6-DMN으로 선택도는 증가함을 알 수 있다. H-BEA(75)인 경우 2,6-DMN의 분율이 10%인 반응물이 반응후 32%로 크게 증가함을 알 수 있다. 즉, 수소화 촉매와 산촉매를 직렬로 배열하여 hydroisomerization을 시킬 경우, DMT로의 수소화 활성은 떨어지나, 이성화 반응이 촉진되어 2,6-DMN의 선택도가 높아짐을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 후단에 설치한 산촉매의 산도에 크게 영향을 받음을 알 수 있으며, 따라서, 이로써 2,6-DMN 선택도를 높이기 위한 산도의 조절이 필요함을 알 수 있다.

참고문헌

1. Donald S. Santilli, Cong-Yan Chen, US Patent 6,015,930 (2000).
2. Maki, T., Masuyama, T., Asahi, Y., Japan Patent 59,88433(1984).
3. I. Ferino, R. Monact, L. Pedditzi, E. Rombi, V. Solinas, React.Kinet.Catal. Lett. 58,2(1996)
4. S. B. Pu, T. Inui, Zeolites 17(1996).
5. K. C. Park, S. K. Ihm, Theories and Applications of Chem. Eng. 6, 2(2000).
6. Armor, J. N., Appl. Catal. 112, N21 (1994).

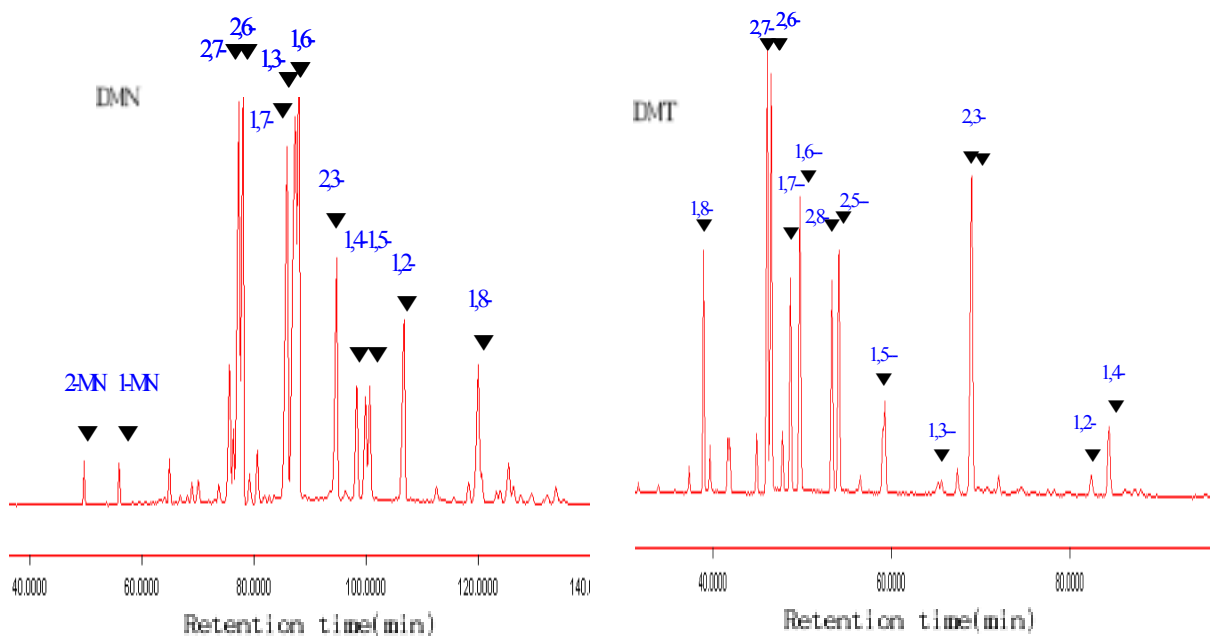


Fig. 1. GC chromatogram of the DMN reactant and the product after hydrogenation (GC column: AT35(90m), split ratio= 100:1).

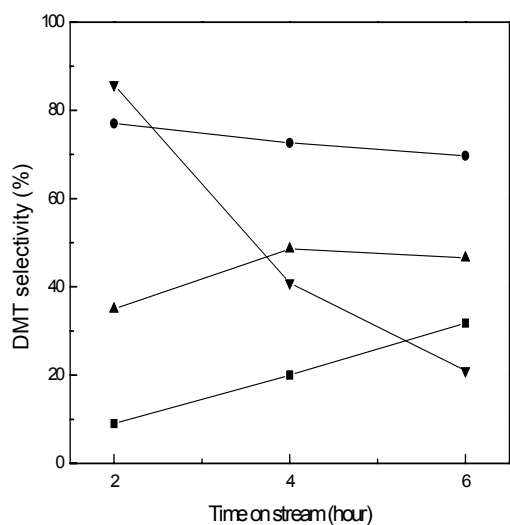


Fig. 2. DMT selectivity in hydrogenation (Reactant: mesitylene:DMN=1:1 (wt%), LHSV=2h⁻¹, T=200°C, P=100psig): (●)Pd(0.5)/Si-MCM-41, (▲)Pd(0.5)/Na-BEA (▼)Pd(0.5)/H-BEA(25), (■)Ni(5)/Si-MCM-41.

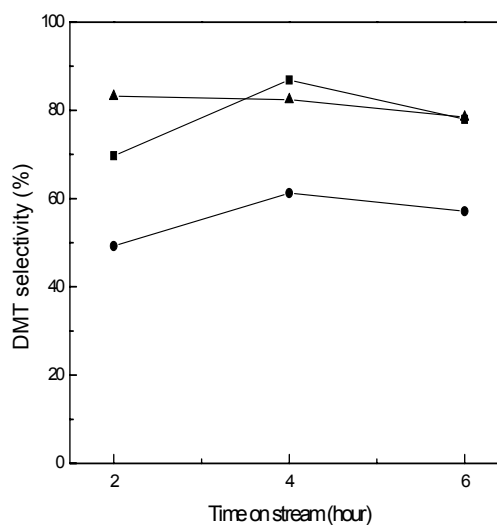


Fig.3. DMT selectivity depending on reaction temperature over Pd(0.5)/Si-MCM-41 catalysts (Reactant: mesitylene:DMN=1:1 (wt%), LHSV= 6h⁻¹, P= 100 psig): (●)200°C, (▲)250°C, (■)300°C.

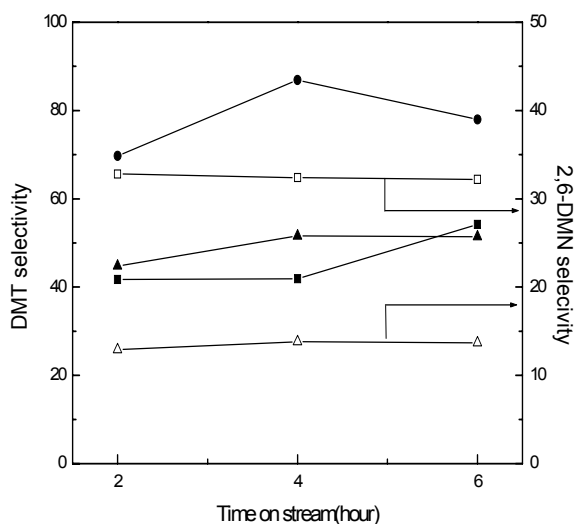


Fig.4. DMT and 2,6-DMN selectivity in hydroisomerization (Reactant: mesitylene:DMN=1:1 (wt%); LHSV=6h⁻¹; T=300°C, P=100psig): solid: DMT selectivity open: 2,6-DMN selectivity (●)Pd(0.5)/Si-MCM-41 (▲)Pd(0.5)/Si-MCM-41 + NH₄BEA(25) (■)Pd(0.5)/Si-MCM-41 + HBEA(75).