

알루미늄 함유 티타늄 실리카라이트-1 촉매의 합성 및 특성연구

고 용 식* · 홍 석 봉** · 김 건 중 · 안 화 승†

*신성전문대학 공업화학과, **한국과학기술연구원 무기화학연구실, 인하대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 2월 23일 접수, 1998년 6월 15일 채택)

Synthesis and Characterization of Al-containing Titanium Silicalite-1 Catalysts

Yong Sig Ko*, Suk Bong Hong**, Geon Joong Kim, and Wha Seung Ahn†

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon, 402-751, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Sinsung College, Dangjin 343-860, Korea

**Division of Inorganic Chemistry, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

(Received February 23, 1998; Accepted June 15, 1998)

요 약: 알루미늄 함유 티타늄 실리카라이트-1 ([Al]-TS-1) 촉매를 수열합성하고 실리카원, 알루미늄원, SiO₂/TiO₂ 몰비, 및 숙성처리와 같은 합성인자들의 영향을 살펴 보았다. 제조한 촉매의 구조, 결정의 크기 및 모양은 X-선 회절분석 및 주사전자 현미경으로 살펴보았으며, UV-vis DRS 분석으로 제올라이트 구조 내로 치환된 티타늄의 상태를 확인하였다. [Al]-TS-1의 합성에 있어서는 약 24시간의 숙성과정이 필수적이었으며, Cab-O-Sil을 실리카원으로 사용한 경우가 Ludox 및 TEOS를 사용한 경우보다 더욱 빠른 결정화 속도를 나타내었다. 알루미늄산나트륨을 알루미늄원으로 사용한 경우가 질산알루미늄을 사용한 경우보다 더 높은 결정화도를 나타내었고 결정화 시간도 단축되었다. 합성한 촉매의 산화/환원 특성은 과산화수소를 산화제로 2-butanol의 액상 산화를 모델 반응으로 선택하여 검토하였다. 산촉매반응으로 톨루엔 알킬화반응을 수행한 결과, [Al]-TS-1의 산세기는 구조 내에 존재하는 티타늄에 기인하여 약해졌으며 para-에틸톨루엔의 선택도는 향상됨을 알 수 있었다.

Abstract: Al-containing titanium silicalite-1 ([Al]-TS-1) catalyst was prepared hydrothermally, and the effects of synthesis parameters such as silica/alumina sources, SiO₂/TiO₂ ratio, and aging treatment were investigated. The structure, crystal size, and shape were examined by XRD and SEM, and the extent of titanium incorporation into the zeolite framework was examined using UV-vis DRS spectroscopy. For [Al]-TS-1 catalyst preparation, aging of ca. 24 h was essential, and the faster crystallization rates were achieved with Cab-O-Sil than with Ludox or TEOS as a silica source. In addition, the higher crystallinity and faster crystallization rate were obtained using sodium aluminate as an aluminum source. 2-butanol oxidation using H₂O₂ as an oxidant was carried out to confirm the redox property of the [Al]-TS-1. Acid sites catalyzed toluene alkylation study indicated that lattice titanium species in [Al]-TS-1 weakened the acid strength, and the para-ethyltoluene selectivity was enhanced as a result.

Key words: [Al]-TS-1, Hydrogen Peroxide, Liquid Oxidation Reaction, Ethyl Toluene

1. 서 론

석유화학공업에서 적용범위가 크게 증가하고 있는 제올라이트 촉매는 최근에 유기화합물의 합성 측면에서도 대단히 중요한 역할을 담당하고 있다[1]. 제올라이트의 구조 내에 존재하는 실리콘과 알루미늄을 다른 원소들로 치환하는 연구는 제올라이트 합성분야에서 매우 흥미있는 주제이다. 대부분의 중요한 제올라이트의 촉매적 특성은 강한 산점의 존재와 연관되며, 상당히 많은 공정들이 산성도와 형상선택성이 높은 제올라이트 촉매의 개발로 인해 발전되었다. 알루미늄실리카라이트 제올라이트 촉매는 고유의 강한 산성도로 인해 높은 활성을 나타내는 특성을 소유하고 있으나 일부 촉매반응에 있어서는 원하지 않는 효과를 나타내기도 한다. 한편, 제올라이트는 양이온을 교환하거나 결정구조 내에 존재하는 Si⁴⁺ 또는 Al³⁺을 다른 원소로 바꾸어 줌으로써 결정구조의 형태 및 산특성을 조절할 수도 있는데, 이때 치환시킨 원소의 특성에 따라 보다 넓은 범위의

석유화학 공정 및 정밀화학 공정에 응용할 수 있다.

톨루엔과 에탄올의 기상반응으로부터 중요한 화학중간체인 p-ethyl toluene (PET)의 합성을 위하여 순수한 ZSM-5 촉매를 사용하는 경우 강산점에서 toluene disproportionation, hydrodealkylation 및 기타 isomerization 등의 부반응이 일어난다. 이를 억제하기 위하여 ZSM-5 촉매상에 Mg, B, Si, P 등을 함침시켜 촉매를 변형하는 방법이 시도되어 왔고, PET에 대한 선택도를 높이기 위하여 제올라이트 촉매의 산세기 분포를 조절할 필요가 있는 것으로 알려져 왔다[2]. 최근의 연구에서는 금속 함침형 촉매가 높은 para 선택도를 보이는 반면 비교적 낮은 활성을 나타내는 단점을 가지고 있으므로 para 선택도의 증가 뿐만 아니라 높은 활성을 나타내는 metallosilicate 촉매를 중심으로 한 연구가 활발하게 진행되고 있다[3]. Metallosilicate 촉매는 실리콘과 알루미늄으로 이루어져 있는 제올라이트 촉매의 구성 성분상의 한계를 극복하기 위하여 제올라이트의 구조 내에 Fe, Ga, B, Zr, In, Cr, Ti 등을 도입한 촉매로서 제올라이트 촉매가 가지는 구조적인 장점을 그대로 유지하는 동시에 촉매의 산세기나 산점의 수를 재분산 시킬 수 있는 특징을 가지고 있다. Borade 등[4]은 여러 가지 금속을 도입한 metallosilicate 촉매상

† 주 저자 (e-mail: whasahn@dragon.inha.ac.kr)

에서 톨루엔의 알킬화반응을 수행하였는데, 붕소나 철이 구조 내에 도입된 촉매의 경우 촉매의 산세기 조절에 의해 이성화반응을 억제 시킴으로서 순수한 ZSM-5 촉매 보다 높은 para 선택성을 나타냄을 보고하였다.

Titanium silicalite-1 (TS-1) 촉매는 MFI 구조의 실리카라이트-1 제올라이트에 실리콘 대신 티타늄을 구조 내에 도입시킨 촉매로서 1983년 Taramasso 등[5]에 의해 합성방법이 처음 발표되었다. 그리고 최근 과산화수소를 산화제로 이용한 여러 가지 유기물질의 선택적 산화반응에서 우수한 성능을 발휘하는 것으로 보고되었다[6-8]. 과산화수소를 산화제로 사용하는 TS-1의 산화반응들의 공통적인 특징은 TS-1의 구조 내에 존재하는 티타늄이 과산화수소와 반응하여 표면에 생성된 peroxy-titanate 중간체를 거쳐서 반응이 진행되는 것으로 믿어지고 있다. Titanium silicalite-1 (TS-1) 촉매 자체적으로 약산성을 나타내는데, Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} 등의 3가 금속이온을 TS-1의 구조 내에 도입시킬 경우 세공크기의 변화와 더불어 산점의 세기분포를 변화시켜줌으로서 강산점에서 주로 진행되는 부반응을 억제시킬 뿐만 아니라 특정 생성물에 대한 선택성을 높일 수 있는 것으로 알려져 있다. 실리카라이트-1의 구조 내에 Si^{4+} 대신 Ti^{4+} 와 Al^{3+} 을 동시에 도입한 알루미늄 함유 티타늄 실리카라이트-1 ([Al]-TS-1)의 합성은 촉매로서 산 촉매 기능을 갖게 될 뿐만 아니라 형상선택성과 온화한 산성도를 조합할 수 있다는 측면에서 이들의 응용범위를 더욱 확장시킬 수 있다. 비록 티타늄과 알루미늄을 모두 함유하는 [Al]-TS-1 촉매의 합성에 대한 몇몇 특허[9]와 논문[10-12]이 보고되었다 하더라도 다양한 합성인자들에 대한 체계적인 연구는 매우 미약한 실정이다.

본 연구에서는 MFI 구조를 갖는 실리카라이트-1의 구조 내에 Ti^{4+} 와 Al^{3+} 을 동시에 도입한 [Al]-TS-1 촉매를 수열합성하였으며, 결정화속도에 영향을 미치는 실리카원, 알루미늄원, SiO_2/TiO_2 몰비, 숙성처리 등과 같은 다양한 합성인자들의 영향을 체계적으로 검토하였다. X-선 회절분석, 주사전자현미경, 적외선 분광분석, UV-vis DRS 및 TPD 분석을 이용하여 제조한 [Al]-TS-1 촉매의 물성조사를 수행하였으며, 과산화수소를 산화제로 사용한 2-butanol 산화반응과 에탄올을 이용한 톨루엔의 알킬화반응을 통하여 [Al]-TS-1 촉매 내의 Ti^{4+} 에 기인한 산화반응 특성과 Al^{3+} 의 존재에 기인한 산촉매 반응특성 고찰함으로써, Ti^{4+} 와 Al^{3+} 이온들이 모두 제올라이트 구조 내에 존재함을 확인하였다.

2. 실험

2.1. [Al]-TS-1의 합성

[Al]-TS-1 촉매의 합성에 사용된 재료는 실리카원으로 tetraethylorthosilicate (Aldrich, 98%)와 Ludox AS-40 (Dupont, 40% SiO_2) 및 Fused silica인 Cab-O-Sil을 사용하였고, 알루미늄원으로는 $NaAlO_2$ (Junsei Co., 32.6% Na_2O , 35.7% Al_2O_3)와 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck, 98.5%)을 사용하였으며, 티타늄원으로는 tetraethyl-orthotitanate (Aldrich, ~20% Ti)를 사용하였다. MFI 구조배향제로는 tetrapropylammonium hydroxide (Aldrich, 20%)을 사용하였다. 일정량의 증류수가 담겨 있는 비이커에 titanium ethoxide를 교반하며 적하하여 흰색 젤 형태의 suspension을 얻은 후 5 °C로 냉각시킨다. 미리 5 °C로 냉각시킨 H_2O_2 용액을 적하하여 맑은 오렌지색 용액이 생기면 2시간 교반한 후 tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) 용액을 서서히 주입하며 격렬히 교반한다. 1시간 동안 교반한 후 Ludox colloidal silica sol에 $NaAlO_2$ 를 녹인 용액을 넣고 계속 교반한다. 조제한 합성 혼합물을 70~80 °C에서 교반하여 6시간 정도 수화반응을 진행시키면서 에탄올과 함께 증발되는 물을 3차 증류수로 보충하였다. 제조한 반응모액을 테프론 용

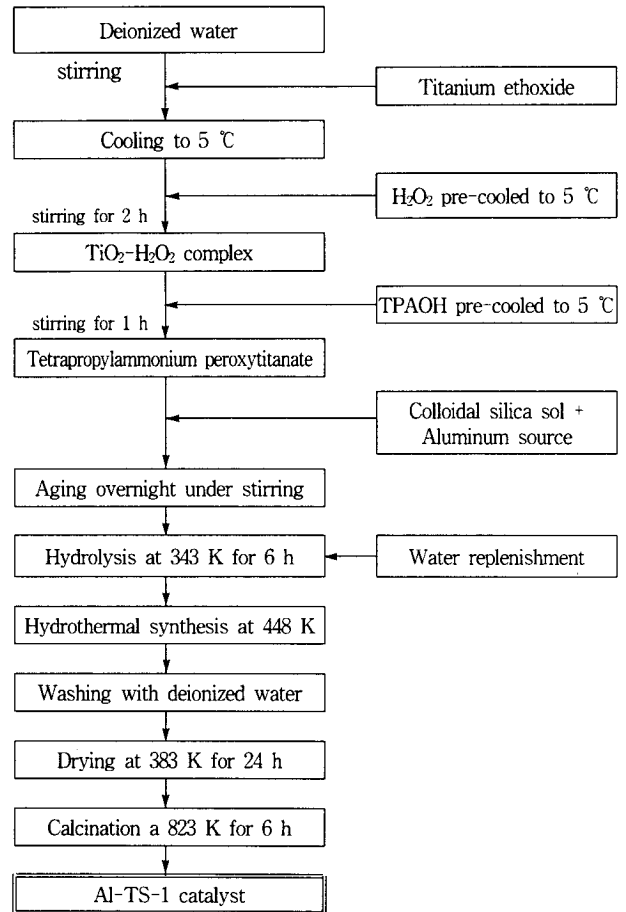


Figure 1. Schematic diagram for the preparation of Al-TS-1 using tetrapropylammonium peroxytitanate as the titanium source.

기에 담아 스테인레스 반응기에 넣어 175 °C에서 5일간 수열합성하였으며, 반응 종료후 증류수로 여러번 세척한 다음 110 °C에서 건조한 후 550 °C에서 6시간 소성하였다. 합성한 Na-[Al]-TS-1 촉매를 1 M의 질산암모늄용액 내에서 3일간 이온교환하여 Na^+ 이온을 NH_4^+ 이온으로 바꾼 후, 110 °C에서 12시간 건조하고 520 °C에서 6시간 소성하여 H-[Al]-TS-1의 촉매를 제조하였다. [Al]-TS-1 촉매의 합성과정에 대한 개략적인 공정도를 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 촉매의 특성분석

제조한 촉매의 X-선 회절분석은 X-ray diffractometer (Phillips, PW 1710, Target : CuK α , Filter : Ni)를 사용하여 수행하였다. 결정의 형태와 크기는 주사전자현미경 (SEM, Hitachi X-650)으로 살펴보고, IR spectrum (Bruker IFS 48)은 시료를 KBr에 압착시킨 wafer를 만들어 400~1400 cm^{-1} 범위에서 투과도를 측정하였다. UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (Varian, Cary-3E)는 200~500 nm의 영역에서 측정하였다. 촉매의 산 특성은 암모니아 TPD (Micromeritics, TPD/TPR 2900)를 이용하여 측정하였다. 고정층 흐름식 석영반응기에서 촉매 0.3 g을 넣고 헬륨 흐름하에서 10 °C/min의 승온속도로 상온에서 550 °C까지 승온시킨 후 2시간 동안 일정한 온도로 유지시키며 촉매에 흡착된 불순물과 수분을 제거하였으며, 다시 상온으로 냉각시켜 상온에서 1시간 유지한 후 암모니아를 30분간 흡착시켰다. 탈착은 헬륨 흐름하에서 상온으로부터

700 °C까지 10 °C/min으로 승온시키면서 행하였고, 탈착되는 암모니아는 TCD 검출기로 측정하였다.

2.3. 2-butanol 산화반응

2-butanol 산화반응은 환류냉각기를 부착시킨 125 mL Pyrex 반응기를 사용하여, 2-butanol (Junsei Co., 99%) 10 cc와 과산화수소 (Junsei Co., 30%) 10 cc에 0.1 g의 촉매를 넣고 50 °C로 예열시킨 sand bath에 고정시킨 다음 온도가 일정하게 유지되는 것을 확인한 후 격렬히 교반시키며 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 반응기를 즉시 냉각시켜 반응을 중지시켰으며, 촉매와 생성물은 고속 원심분리기를 이용하여 분리한 후 25 m capillary column (CBP20-M25-025)이 부착된 GC (FID, Shimadzu model 14A)로 생성물을 분석하였다.

2.4. 톨루엔의 알킬화 반응

톨루엔의 알킬화 반응은 고정층 연속 흐름반응기를 이용하여 상압하에서 수행하였다. 반응기는 촉매를 충전할 수 있도록 필터를 부착한 외경 11 mm pyrex 반응기를 사용하였으며, 촉매는 pyrex 반응기의 glass wool 위에 충전하였고 균일한 열전달을 위해 inert ceramic bead로 촉매층의 위, 아래를 충전하였다. 반응물인 toluene (Aldrich, 99.5%)과 ethanol (Aldrich, 99.5%)은 2:1 몰비로 균일하게 혼합하여 syringe pump를 사용하여 증발장치로 주입하였으며, 증발된 반응물은 carrier gas (H₂, 40 ml/min)에 의해 촉매층에 전달되었다. 반응물과 생성물이 흐르는 모든 line은 기체상의 응축을 막기위해 200 °C로 유지하였으며, 생성물의 분석은 on-line으로 연결된 sampling valve 통해 FID가 장착된 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 분석용 컬럼으로는 Uniport B (80-100 mesh)에 bentone 34 (5%)와 DIDP (5%)를 입혀 채운 길이 4.5 m의 스테인레스 컬럼을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. [Al]-TS-1 합성인자의 영향

Figure 2는 실리카원으로 각각 Cab-O-Sil, Ludox, TEOS를 사용하여 합성한 [Al]-TS-1의 결정화 곡선이다. 실리카원으로 Cab-O-Sil을 사용한 경우에 반응시간이 가장 단축되었으며, Ludox 및 TEOS를 사용한 경우에는 보다 느린 결정화 속도를 나타내었다. 무정형 실리카 분말인 Cab-O-Sil을 사용한 경우에 결정화 속도가 보다 빠른 것은 수화 또는 수산화 될 것으로 여겨지는 실리카 미립자를 중심으로 하여 제올라이트의 전구체가 보다 빠르게 생성되는 것으로 생각된다. 그러나 실리카 졸인 Ludox를 사용한 경우에는 고흡수 실리카가 없으므로 반응기질 전체가 일단 무정형 겔이 된 후에 이 겔을 모체로 하여 제올라이트의 전구체 및 핵이 생성되므로 결정화가 보다 느리게 진행되는 것으로 생각된다. Cab-O-Sil, Ludox 및 TEOS를 각각 실리카원으로 사용하여 합성한 [Al]-TS-1 촉매의 주사전자현미경 사진을 Figure 3에 나타내었다. TEOS를 실리카원으로 하여 제조한 [Al]-TS-1의 결정은 약 0.45 μm의 매우 작은 cuboid 형태를 나타내었으며, Ludox를 사용한 경우에는 약 1.23 μm 크기의 spherulitic agglomerate 형태를 나타내었고, Cab-O-Sil을 사용하여 제조한 [Al]-TS-1의 결정은 약 4.7 μm의 길쭉한 육각 판상입자가 엉겨 붙은 형태를 나타내었다. Figure 4는 [Al]-TS-1 촉매의 합성시, 반응기질 내의 SiO₂/Al₂O₃, TPA⁺/SiO₂, H₂O/SiO₂ 몰비를 각각 150, 0.89, 41.7로 고정하고 SiO₂/TiO₂의 몰비를 50, 100, 200으로 변화시켜 175 °C에서 합성한 시료의 결정화 곡선을 나타낸 것이다. 제올라이트 합성모액 중의 SiO₂/TiO₂의 몰비가 증가함에 따라 반응시간이 현저하게 단축되었다. [Al]-TS-1 촉매의 결

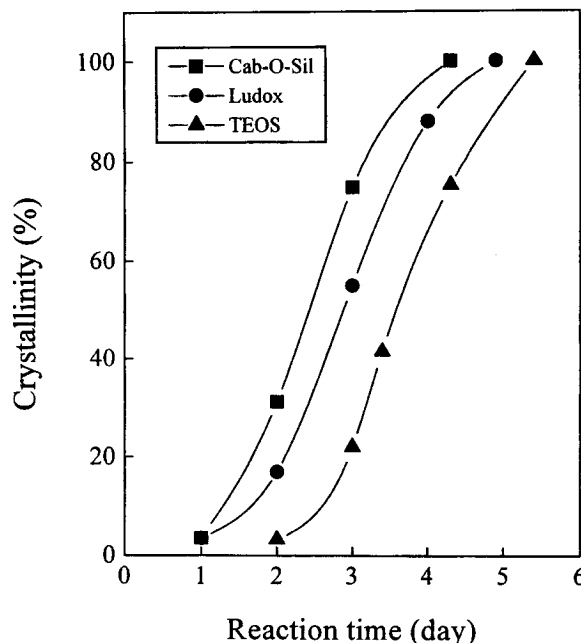


Figure 2. Effect of silica source on the crystallization rates of Al-TS-1. SiO₂/TiO₂ = 99, SiO₂/Al₂O₃ = 150, TPA⁺/SiO₂ = 0.89, H₂O/SiO₂ = 41.7.

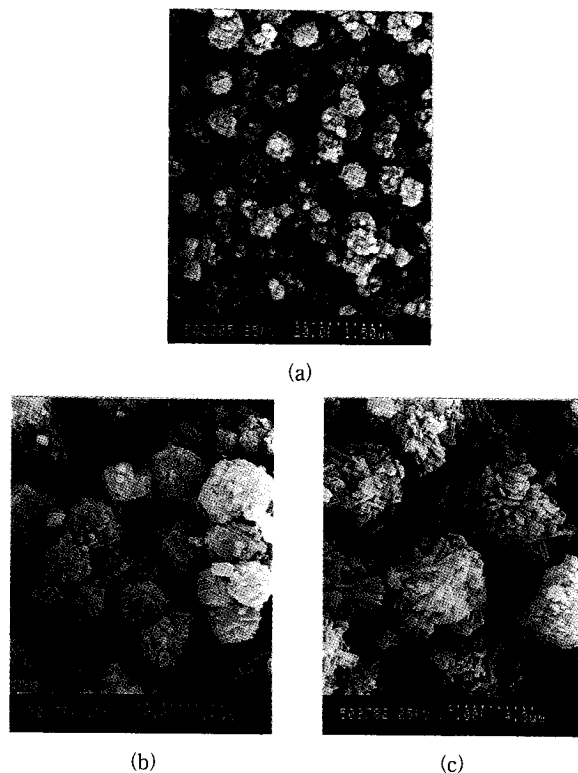


Figure 3. SEM photographs of Al-TS-1 synthesized with different silica source : (a) TEOS, (b) Ludox AS-40, and (c) Cab-O-Sil.

정화 과정에서는 같은 MFI 구조를 갖는 ZSM-5 촉매의 경우 1일 정도에 합성되는데 반해서 구조내 티타늄이 치환된 경우에는 합성

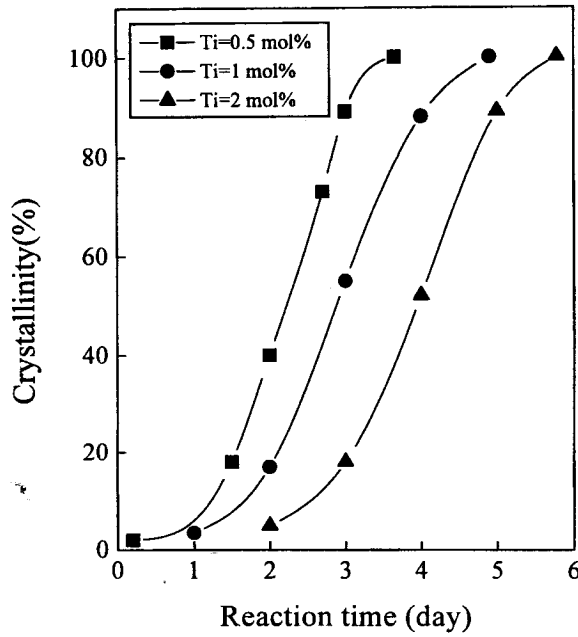


Figure 4. Effect of SiO₂/TiO₂ on the crystallization rates of Al-TS-1. SiO₂/Al₂O₃ = 150, TPA⁺/SiO₂ = 0.89, H₂O/SiO₂ = 41.7.

시간이 길어진다. 이것은 금속치환 실리케이트 촉매 합성의 일반적 경향이기도 하다[13]. 제올라이트 구조 내에 존재하는 실리콘/알루미늄 대신 원자크기 및 결합특성이 매우 다른 heteroatom이 도입되면 최종 생성물의 precursor가 되는 핵 생성시간이 증가되어 합성 시간이 길어진다고 생각할 수 있다. Figure 5는 반응모액 내의 티타늄 함량에 따른 [Al]-TS-1 결정의 형태 및 크기를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 이들 사진으로부터 알 수 있는 바와 같이 합성모액 중의 티타늄 함량이 증가함에 따라 결정의 크기는 점진적으로 작아졌다. Inui 등[14]은 Fe-ZSM-5 촉매의 합성과정에서 매우 적은 양의 Fe³⁺ 이온이 Fe-ZSM-5 결정 성장시 결정핵의 역할을 하기때문에 결정의 형태 및 크기를 크게 변화시킬 수 있다고 보고 하였다.

Figure 6과 Figure 7에 알루미늄원으로서 각각 알루미늄나트륨과 질산알루미늄을 사용하여 합성한 [Al]-TS-1의 결정화 곡선과 그들의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 알루미늄원으로서 알루미늄나트륨을 사용하여 [Al]-TS-1 촉매를 합성한 경우, 질산알루미늄을 사용한 경우 보다 결정 생성속도가 더 빠르고 보다 높은 결정화도를 나타내었다. 이는 앞의 Figure 1에서 설명한 합성모액 제조과정에서 알루미늄나트륨을 알루미늄원으로 사용한 경우, 균일한 합성모액이 얻어진 반면, 질산알루미늄을 사용한 경우에는 합성모액이 부분적으로 불균일한 용액이 형성되는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 질산알루미늄이 합성모액 내에서 완전히 용해되지 않아 불균일한 용액이 형성된 경우 최종 생성물의 precursor가 되는 균일한 알루미늄실리케이트 핵이 액상으로부터 생성되는데 불리하므로 결정 생성속도가 느리고 결정화도도 낮은 것으로 생각된다. 일반적으로, 제올라이트 합성과정에서 반응기질의 초기 혼합에 결정화에 영향을 미치는 또 하나의 변수로 알려져 있으며, 합성모액이 불균일한 경우 원하지 않는 상이 생성될 수도 있다[15]. Snel[16]은 TPA⁺ 이온이 알루미늄실리케이트 음이온들과 작용하여 구조배향 작용에 의해 ZSM-5의 SBU 또는 핵을 형성하는데 이 과정에서 Na⁺ 이온도 TPA⁺ 이온과 더불어 핵 형성과 결정화를 촉진한다고 보고

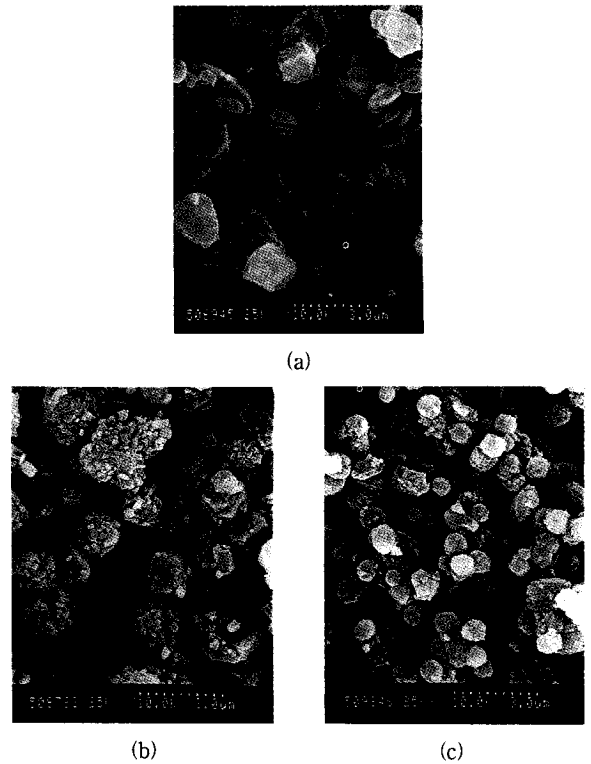


Figure 5. SEM photographs of Al-TS-1 synthesized with different SiO₂/TiO₂ molar ratios : (a) SiO₂/TiO₂=198, (b) SiO₂/TiO₂=99, and (c) SiO₂/TiO₂=49.

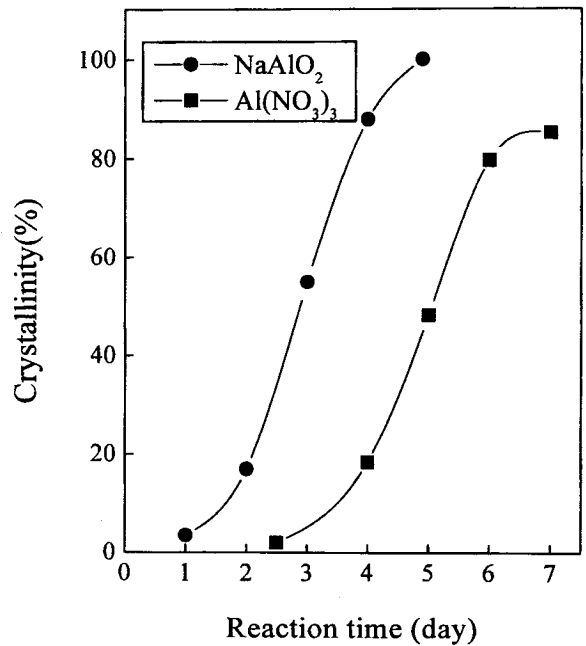


Figure 6. Effect of aluminum source on the crystallization rates of Al-TS-1. SiO₂/TiO₂ = 99, SiO₂/Al₂O₃ = 150, TPA⁺/SiO₂ = 0.89, H₂O/SiO₂ = 41.7.

하였다. Barrer[17]는 제올라이트 합성모액 내의 무기 양이온의 존재가 제올라이트의 구조를 결정하는 중요한 인자가 되며, 이들은

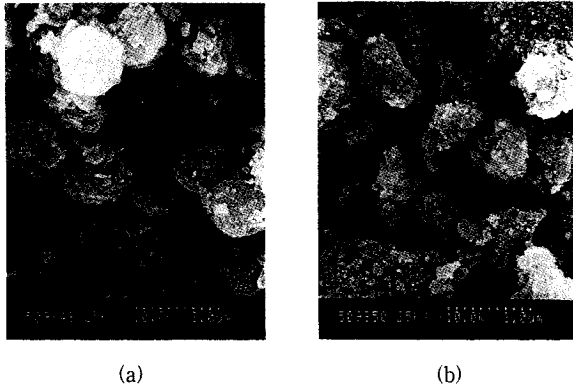


Figure 7. SEM photographs of Al-TS-1 synthesized with different aluminum source : (a) sodium aluminate and (b) aluminum nitrate.

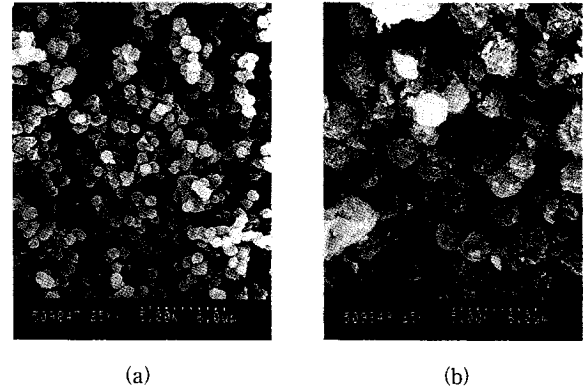


Figure 9. SEM photographs of Al-TS-1 synthesized with/without aging treatment : (a) 1 day aging and (b) no aging.

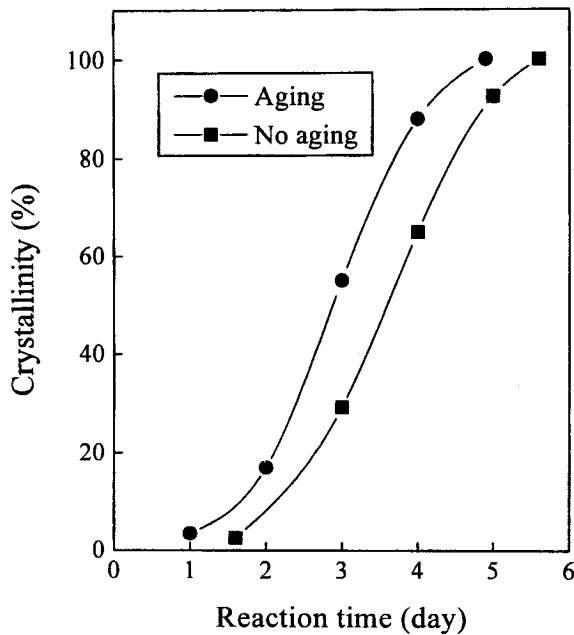


Figure 8. Effect of aging treatment on the crystallization rates of Al-TS-1. $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 99$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$, $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2 = 0.89$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 41.7$.

결정의 형상, 결정화도 및 수율에 영향을 미칠 수 있다고 보고하였다. Figure 8은 실리카원으로서 Ludox, 알루미늄원으로는 알루미늄산 나트륨을 사용하여 반응기질을 조절하고, 숙성처리를 하지않은 것과 상온에서 24시간 숙성처리한 반응모액을 175 °C의 온도에서 결정화시킨 결과이다. 숙성처리를 한 경우에는 하지 않은 경우에 비하여 유도기간 및 결정화 시간이 단축되었다. 동일한 조성의 반응기질을 각각 조절하여 숙성처리 여부에 따른 주사전자현미경 사진을 Figure 9에 나타내었다. 반응모액을 24시간 숙성한 경우 생성된 결정의 크기가 작아짐을 알 수 있었으며, 이는 숙성과정에서 [Al]-TS-1 촉매의 생성에 적합한 보다 많은 핵이 생성되기 때문인 것으로 생각된다. 숙성처리한 경우, 핵 형성과정에서 생성되는 핵의 수가 증가한다면 결정성장을 위해 반응기질로부터 공급될 기질의 양은 한정되어 있으므로 결국 얻으려는 결정의 크기는 작아질 것으로 여겨진다. 숙성과정을 거치면 핵이 생성될 것이라는 설명[17]은 숙

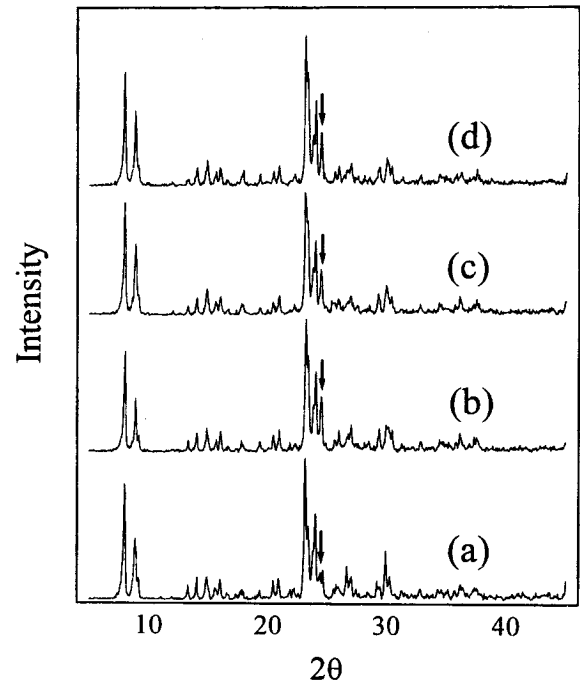


Figure 10. XRD patterns of (a) silicalite-1, (b) ZSM-5, (c) TS-1, and (d) Al-TS-1.

성과정을 거쳐 합성된 제올라이트의 결정화 시간의 단축, 결정 크기의 감소, 생성된 결정 크기의 균일성에 근거를 두고 있다. 본 실험에서도 숙성처리 후 결정화 시간이 단축되고 결정 크기가 감소되어 앞에서 서술한 핵 형성의 근거를 확인 할 수 있었다.

3.2. [Al]-TS-1의 특성분석

Figure 10에 수열합성한 [Al]-TS-1과 TS-1, 실리카라이트-1 및 ZSM-5 촉매의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. [Al]-TS-1의 X-선 회절패턴은 TS-1 및 ZSM-5와 흡사하며 2θ 값이 약 25.5°와 29.2°에서 single reflection을 나타내는 orthorhombic 구조를 이루고 있고, 동일한 2θ 값에서 double reflection을 나타내는 monoclinic 구조의 실리카라이트-1과는 미세한 차이가 존재한다. 이러한 X선 회절분석 결과는 [Al]-TS-1 촉매의 제조에서 사용한 실리카원 및 알루미늄원에 관계없이 동일하게 얻어졌다.

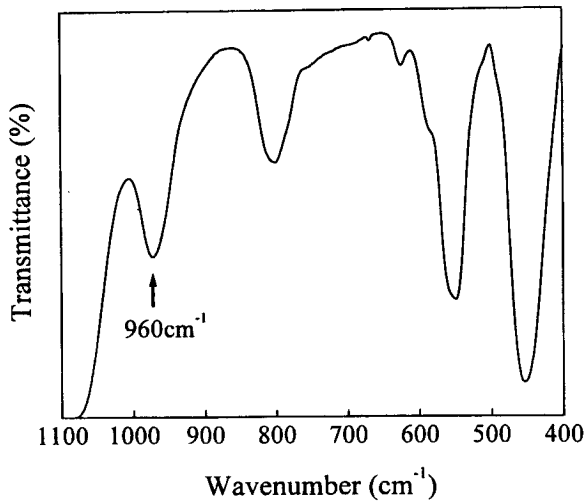


Figure 11. Infrared spectrum of Al-TS-1.

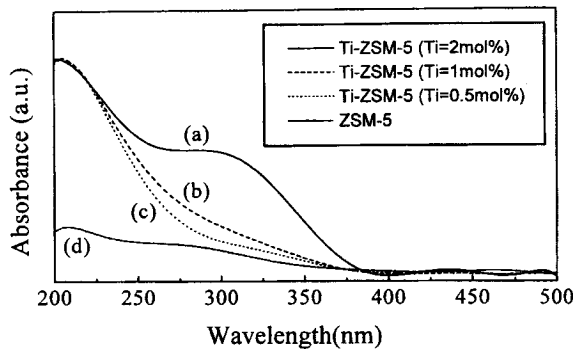


Figure 12. UV-vis diffuse reflectance spectra of Al-TS-1 synthesized with different titanium content in the mixture : (a) Al-TS-1 (Ti = 2 mol %), (b) Al-TS-1 (Ti = 1 mol %), (c) Al-TS-1 (Ti = 0.5 mol %), and (d) ZSM-5.

Figure 11은 합성한 [Al]-TS-1 촉매의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. Pantasil형 제올라이트의 특징적인 밴드가 1100, 800, 550 cm^{-1} 에서 관찰되며, TS-1의 특징으로져 있는 구조 내 티타늄의 존재에 의한 960 cm^{-1} 의 피크가 잘 나타나 있다. 이 특성 피크는 ZSM-5나 실리카라이트-1 또는 TiO_2 에서는 관찰되지 않았다. 960 cm^{-1} 의 TS-1 특성피크는 촉매 표면의 Ti = O 또는 $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ 의 asymmetric stretching 때문으로 알려져 있으며, 구조 내 티타늄의 함량에 따라 상대적인 크기가 변화한다고 보고되었다[18].

티타늄 실리카라이트-1의 UV-vis diffuse reflectance 스펙트럼에서는 210 nm의 파장에서 TS-1의 구조내에서 사면체 배위를 갖는 TiO_4 에 기인한 밴드가 나타난다. 한편 anatase 또는 rutile과 같은 TiO_2 가 존재하면 250~340 nm에서 넓은 흡수 밴드가 나타난다고 알려져 있다[19]. TS-1 시료에 수분이 흡착되었거나 수화되었을 경우에는 210 nm의 특성밴드는 보다 높은 파장쪽으로 이동하며 밴드의 크기도 증가하는 것으로 보고되고 있다[20]. Figure 12은 각각 0.5, 1, 2 mol %의 티타늄이 함유된 반응모액으로부터 제조한 [Al]-TS-1의 UV-vis diffuse reflectance 스펙트럼을 나타낸다. 티타늄 함량이 0.5, 1 mol %인 경우에는 210 nm에서 나타나는 강한 흡수로 보아 대부분의 티타늄이 제올라이트 구조 내에 존재하는 것으로 생각되며, 티타늄을 2 mol %까지 증가시킨 경우에는 250~340 nm에서 넓은 흡수 밴드가 관찰되므로 구조의 티타늄이 존재하는 것

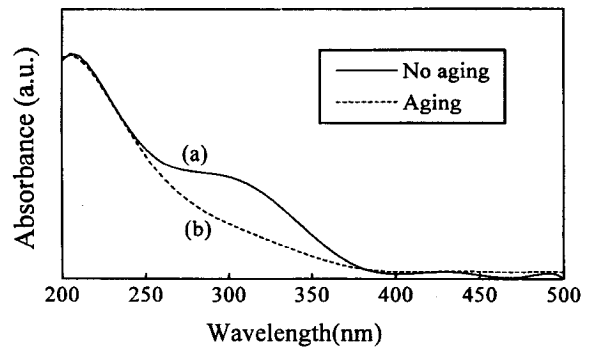


Figure 13. UV-vis diffuse reflectance spectra of Al-TS-1 synthesized with/without aging treatment : (a) no aging and (b) aging.

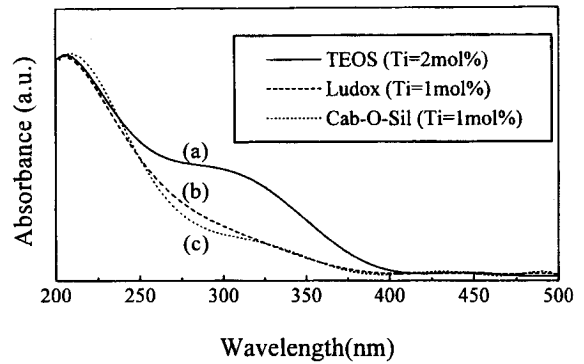


Figure 14. UV-vis diffuse reflectance spectra of Al-TS-1 synthesized with different silica source : (a) TEOS, (b) Ludox AS-40, and (c) Cab-O-Sil.

로 생각된다.

Figure 13는 숙성처리에 따른 [Al]-TS-1 촉매의 UV-vis diffuse reflectance 스펙트럼을 나타낸 것이다. 숙성처리한 시료는 제올라이트 구조 내에서 사면체 배위를 갖는 TiO_4 에 기인한 210 nm의 특성밴드를 나타낸 반면, 숙성처리를 하지않고 합성한 시료는 구조의 티타늄의 존재에 의한 250~340 nm에서 넓은 흡수 밴드를 나타내었다. [Al]-TS-1 촉매는 수열합성 전에 합성모액을 24시간 숙성처리 하는 것이 앞의 Figure 8에 나타낸 바와 같이 결정화 시간이 단축되고 제올라이트 구조내에 보다 많은 양의 티타늄을 도입하기에 용이하다는 것을 알 수 있다.

Figure 14는 Cab-O-Sil, Ludox, TEOS를 각각 실리카원으로 사용하여 합성한 [Al]-TS-1 촉매의 UV-vis diffuse reflectance 스펙트럼을 나타낸다. [Al]-TS-1 촉매의 합성에 있어서는 실리카원으로 Cab-O-Sil이나 Ludox를 사용하는 것이 TEOS를 실리카원으로 사용하는 것보다 제올라이트 구조 내에 티타늄을 도입하기에 용이함을 알 수 있었다. Davis 등[21]은 TEOS를 실리카원으로 사용할 경우 합성모액 중의 알칼리 이온이 구조내 티타늄의 치환을 저해한다고 보고하였다. 실리카원으로 TEOS를 사용하고 티타늄을 2 mol %까지 도입시킨 경우에는 Figure 14에 나타난 바와 같이 다소 많은 양의 티타늄이 구조밖에 존재하는 것을 알 수 있다.

Figure 15은 알루미늄원으로 알루미늄산나트륨과 질산알루미늄을 사용하여 제조한 [Al]-TS-1 촉매의 UV-vis diffuse reflectance 스펙트럼을 나타낸다. 앞의 Figure 6에 나타낸 바와 같이 알루미늄원으로 알루미늄산나트륨을 사용할 경우 질산알루미늄의 경우보다 높은

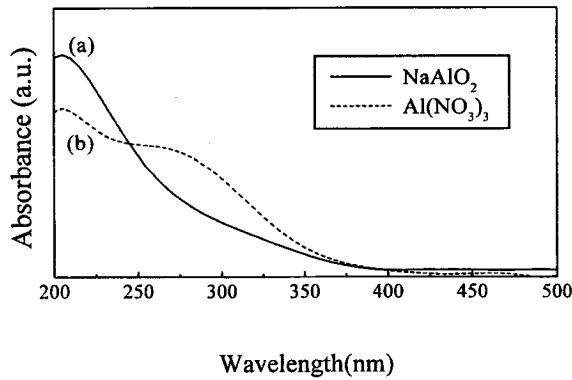


Figure 15. UV-vis diffuse reflectance spectra of Al-TS-1 synthesized with different aluminum source : (a) sodium aluminate and (b) aluminum nitrate.

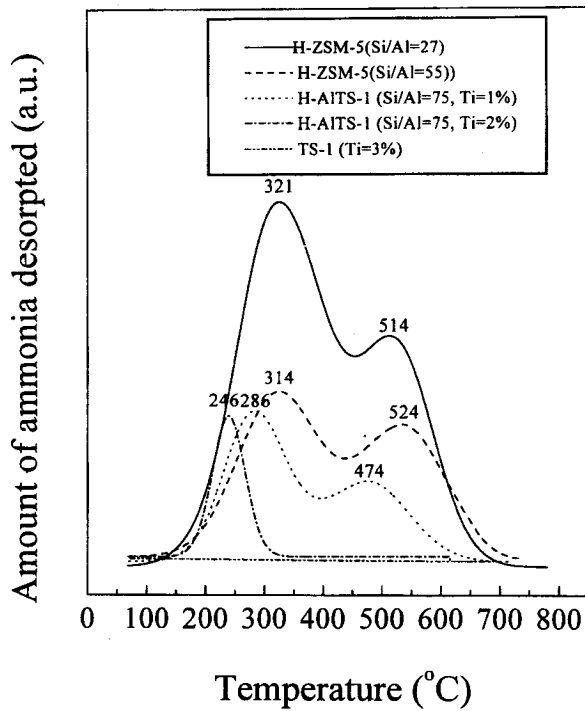


Figure 16. Ammonia-TPD profiles as a function of temperatures for various catalysts.

결정화도를 나타내며, Figure 15에서 보는바와 같이 210 nm의 파장에서 나타나는 특성밴드로 보아 제올라이트 구조 내에 티타늄의 도입이 용이한 것으로 생각되며, [Al]-TS-1 촉매의 합성에는 알루미늄 산 나트륨이 보다 적합한 알루미늄원으로 생각된다.

제조한 촉매들의 산 특성을 고찰하기 위한 TPD 분석 결과를 Figure 16에 나타내었다. 흡착시킨 염기로는 세공 내부까지 쉽게 흡착될 수 있는 암모니아를 사용하였다. Topsoe 등[22]은 H-ZSM-5 촉매 상에서 TPD 실험을 수행할 경우 α , β , γ 의 세가지 산점이 존재한다고 보고하였으나, 상온에서부터 탈착되어 나오는 α 산점은 실제 반응에는 별다른 영향을 미치지 못함으로 100 °C에서 물리흡착된 암모니아를 탈착시킨후 분석하였다. Si/Al 비가 27인 H-ZSM-5 촉매는 암모니아 탈착에 의한 321 °C의 약한 산점과 514 °C 부근에서의 강한 산점이 뚜렷하게 나타났으며, Si/Al 비가 다소 높은

Table 1. Oxidation of 2-butanol with Hydrogen Peroxide over Various Catalysts

Samples	Component in reaction mixture	Conversion (%)
H-ZSM-5	Si/Al=75	No reaction
TS-1 (TEOS)	Ti/(Si+Ti)=2 mol %	30.2
Al-TS-1 (TEOS)	Si/Al=75, Ti=2 mol %	13.8
Al-TS-1 (Ludox)	Si/Al=75, Ti=0.5 mol %	6.2
Al-TS-1 (Ludox)	Si/Al=75, Ti=1 mol %	11.2
Al-TS-1 (Ludox)	Si/Al=75, Ti=2 mol %	12.5
Al-TS-1 (Cabosil)	Si/Al=75, Ti=1 mol %	4.5
^a Al-TS-1 (Ludox)	Si/Al=75, Ti=1 mol %	3.3

Reaction conditions : 2-butanol : 10 mL; H₂O₂ : 10 mL; catalyst: 0.1 g
 reaction temp. : 50 °C; reaction time : 3 hours
^a : no aging

H-ZSM-5(Si/Al=55) 촉매는 산점의 양이 크게 감소하였으며, 약산점이 다소 낮은쪽으로 이동함을 알 수 있었다. Bronsted 산점을 생성할 수 없는 TS-1 촉매는 산점이 전혀 관찰되지 않았고, [Al]-TS-1 (Ti = 1 mol %) 촉매는 강한 산점의 양이 크게 감소하였으며 약한 산점과 강한 산점이 모두 낮은 온도 쪽으로 이동하였는데, 이는 Chen 등[23]에 의해 연구된 티타늄 함유 촉매의 암모니아 TPD 분석 결과와 일치한다. 티타늄 함량이 2 mol %인 촉매는 강한 산점이 완전히 소멸되었고, 약한 산점도 낮은 온도쪽으로 이동한 것을 관찰할 수 있었으며, 이로부터 실리카라이트-1에 티타늄과 알루미늄을 모두 도입할 경우 산점의 양이 감소하며 산점이 재분산되는 것을 뚜렷하게 관찰할 수 있었다.

3.3. 2-butanol 산화반응 특성

동일한 반응조건 (50 °C, 3 h)에서 과산화수소를 산화제로 사용하여 2-butanol의 산화반응 결과를 Table 1에 나타내었다. H-ZSM-5 촉매는 2-butanol의 산화반응에서 전혀 활성을 나타내지 못했으나 티타늄이 제올라이트 구조 내로 도입된 촉매들은 2-butanol의 산화반응에서 활성을 나타내었다. [Al]-TS-1 촉매는 알루미늄을 함유하고 있지 않은 TS-1 촉매에 비하여 비교적 낮은 활성을 나타내었는데, 이는 [Al]-TS-1 촉매의 Bronsted 산점에서 과산화수소의 분해가 일어나기 때문으로 생각된다[10]. TEOS를 실리카원으로 사용하여 합성한 [Al]-TS-1 촉매는 Ludox나 Cab-O-Sil을 사용하여 합성한 촉매에 비하여 높은 활성을 나타내었다. 이는 TEOS를 실리카원으로 사용할 경우 앞에서 언급한 바와 같이 결정화시간이 상대적으로 길고 구조 내로 도입시킬 수 있는 티타늄의 양도 제한을 받으나, 액상 반응에서는 반응물이 촉매의 세공 내부에 존재하는 활성점까지의 확산이 반응속도에 중요한 영향을 미치므로, 결정의 크기가 작은 [Al]-TS-1(TEOS) 촉매가 높은 전환율을 나타낸 것으로 생각된다. Ludox를 실리카원으로 사용하여 제조한 촉매는 티타늄 함량이 1 mol %까지는 전환율이 선형적으로 증가하였으나, 2 mol %인 경우에는 전환율이 1 mol %인 경우와 유사하였다. 이는 티타늄이 2 mol %까지 도입된 촉매는 UV-vis DRS 분석 결과에서도 나타난 바와 같이 구조 외에 존재하는 TiO₂가 과산화수소를 분해하기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같은 결과로 미루어 [Al]-TS-1 촉매의 구조 내로 도입될 수 있는 티타늄의 최대량은 약 1 mol %임을 알 수 있었다. [Al]-TS-1 촉매는 TS-1 촉매와는 달리 실리카

Table 2. Activity for the Alkylation of Toluene with Ethanol

Catalyst	TS-1 (Ti = 2%)	H-ZSM-5 (Si/Al = 75)	H-Al-TS-1 (Si/Al = 75, Ti = 1%)
Conversion (mol %)	1.13	36.55	30.42
Product distribution (mol %)			
benzene + C ₆	2.3	3.61	1.25
ethyl benzene	3.81	1.13	1.74
xylene	10.08	9.66	14.28
ethyl toluene	78.19	74.46	78.08
trimethylbenzene	2.97	5.91	1.91
diethylbenzene	2.65	5.23	2.74
Ethyltoluene isomer selectivity (mol %)			
<i>ortho</i>	7.01	3.37	0
<i>meta</i>	52.53	47.03	26.17
<i>para</i>	40.46	49.58	73.83

Reaction conditions : temp.: 623 K, WHSV = 10, toluene/ethanol = 2, TOS 2 h.

라이트-1의 구조 내에 티타늄과 알루미늄을 동시에 도입시킨 촉매로서, 두 성분이 구조 내로 도입되는 과정에서 서로 경쟁적인 관계에 있다. 따라서 [Al]-TS-1 촉매의 경우 티타늄이 구조 내로 도입될 수 있는 최대량은 순수한 TS-1 촉매 보다 상당히 적다고 보고되었는데[10], 이것은 본 연구의 실험결과와 잘 일치한다. 한편 [Al]-TS-1의 합성과정중 숙성처리를 한 경우에 비하여 숙성을 하지 않은 촉매는 매우 낮은 전환율을 나타내었는데, 이는 UV-vis DRS 스펙트럼에서도 확인하였듯이 구조 외에 존재하는 TiO₂에 의해 과산화수소가 분해되기 때문이며, 따라서 [Al]-TS-1의 합성에서는 반응모액의 숙성처리가 필수적임을 알 수 있었다.

3.4. 톨루엔 알킬화반응 특성

동일한 반응조건 (350 °C, WHSV = 10 gfeed/gcat, TOS = 2 h)에서 TS-1, H-ZSM-5 및 H-[Al]-TS-1 촉매에 대한 톨루엔의 알킬화반응 활성과 *para* 이성질체에 대한 선택도를 Table 2에 나타내었다. TPD 분석 결과로부터 알 수 있듯이 산점이 거의 존재하지 않는 TS-1 촉매는 톨루엔의 알킬화반응에서 거의 활성을 나타내지 않았다. H-ZSM-5 (Si/Al = 75) 촉매는 약 37%의 높은 활성을 나타내었으며, TPD 분석 결과로부터 알 수 있듯이 순수한 H-ZSM-5 촉매에는 비교적 많은 양의 강한 산점이 분포하고 있으므로, 강산점에서 일어나는 PET의 이성화 반응으로 인하여 약 50%의 비교적 낮은 *para* 선택성을 나타내었다. 실리카라이트-1의 구조 내에 티타늄과 알루미늄이 함께 도입된 [Al]-TS-1 촉매는 동일한 Si/Al비 (Si/Al = 75)의 순수한 H-ZSM-5 촉매에 비하여 매우 높은 *para* 선택도 (약 74%)를 나타내었으며, 비교적 높은 활성을 유지하였다. 이는 구조 내에 티타늄의 도입으로 촉매의 산세기를 변화시켜 강한 산점에서 유발되는 *para* 이성질체의 이성화 반응을 억제하기 때문인 것으로 생각된다.

Figure 17은 동일한 반응조건에서 반응한 촉매상에 누적된 코크의 양을 살펴보기 위해 수행한 TGA 분석결과를 나타낸다. TS-1 촉매는 Figure 16의 TPD 결과로부터 예측할 수 있듯이 산점이 거의 존재하지 않으므로 촉매상에 코크의 누적은 거의 없었다. 티타늄이 제올라이트 구조 내로 도입된 [Al]-TS-1 촉매는 같은 Si/Al비를 가지는 순수한 H-ZSM-5 촉매에 비하여 코크의 누적이 의한 질량감소가 보다 작음을 알 수 있었다. TGA 분석결과와 앞의 TPD

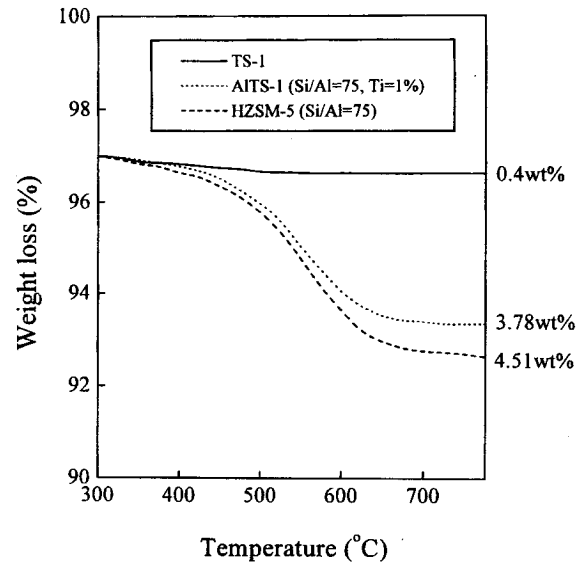


Figure 17. TGA profiles of coke deposited catalysts.

분석과 톨루엔 알킬화 반응결과와 함께 제올라이트 구조 내에 티타늄의 도입으로 촉매의 산세기가 변화되었다는 간접적인 증거로 생각할 수 있다.

4. 결 론

[Al]-TS-1의 합성에 있어서 Cab-O-Sil을 실리카원으로 사용한 경우가 Ludox 및 TEOS를 사용한 경우보다 빠른 결정화 속도를 나타내었으며, 알루미늄산나트륨을 알루미늄원으로 사용한 경우가 질산알루미늄을 사용한 경우보다 높은 결정화도와 짧은 결정화 시간을 나타내었다. 24시간 동안 숙성처리를 한 경우 결정화도가 높고 크기가 작은 결정을 얻을 수 있었으며, TEOS를 사용하여 합성한 경우 cuboid 형태의 작은 결정이 얻어졌으며, Ludox 및 Cab-O-Sil을 사용한 경우에는 보다 큰 결정이 생성되었다. UV-vis DRS 분석과 H₂O₂를 산화제로 사용하여 2-butanol의 산화반응을 수행한 결과, [Al]-TS-1 촉매의 합성에 있어 제올라이트 구조 내로 도입될 수 있는 티타늄의 최대량은 약 1 mol %임을 알 수 있었다. 톨루엔 알킬화반응을 수행한 결과, [Al]-TS-1의 구조 내에 존재하는 티타늄에 기인하여 산세기는 약해지고, *para* 에틸톨루엔의 선택도는 향상됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. W. F. Hoelderich, "Zeolites: Facts, Figures, Futures", P. A. Jacobs and R. A. van Santen (Eds.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 69(1989).
2. W. W. Kaeding, L. B. Young and C. C. Chu, *J. of Catal.*, **89**, 267(1984).
3. J. H. Kim, S. Namba and T. Yashima, *Zeolites*, **11**, 59(1991).
4. R. B. Borade, A. B. Malgeri and T. S. R. Paasada Rao, "New Development in Zeolite Science and Technology", Proc. 7th Int. Zeolite Conf., Tokyo, 851(1986).
5. M. Taramasso, G. Perego and B. Notari, *U. S. Pat.*, **4**, 410, 501(1983).
6. D. R. C. Huybrechts, P. L. Buskens and P. A. Jacobs, "New

- Development in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysts", P. Ruiz and B. Delmon (Eds.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 21(1992).
7. Z. Tvaruzkova, M. Petras, K. Habersberger and P. Jiru, *Catalysis Letters*, **13**, 117(1992).
 8. A. Thangaraj, S. Sivasanker and P. Ratnasamy, *J. of Catal.*, **131**, 294(1991).
 9. L. T. Nemeth, E. M. Hyatt and T. P. Malloy, U.S. Pat., **5**, 233, 097(1993).
 10. G. Bellussi, A. Carati, M. G. Clerici and A. Esposito, "Preparation of Catalysts V", G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange and B. Delmon (Eds.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 421(1991).
 11. A. Thangaraj, R. Kumar and S. Sivasanker, *Zeolites*, **12**, 135 (1992).
 12. J. S. Reddy, R. Kumar and S. M. Csicsery, *J. of Catal.*, **145**, 73(1994).
 13. R. Szostak, "Molecular Sieves : Principles of Synthesis and Identification", Van Nostrand Reinhold, New York, 206(1989).
 14. H. Inui, O. Yamase, H. Nagata, K. Fukuda, T. Ukawa and A. Mayamito and W. M. Meier, "Molecular sieves", Society of the Chemical Industries, London, 10(1968).
 15. R. Szostak, "Molecular Sieves : Principles of Synthesis and Identification", Van Nostrand Reinhold, New York, 119(1989).
 16. R. Snel, *Applied Catal.*, **11**, 271(1984).
 17. R. M. Barrer, *Chem. Ind.* London, 1203(1968).
 18. D. R. C. Huybrechts, P. L. Buskens and P. A. Jacobs, *J. of Mol. Catalysis*, **71**, 128(1992).
 19. A. Zecchina, A. Spoto, G. Bordiga, S. Ferrero, A. Petrini, G. Leofanti and M. Padovan, "Zeolite chemistry and catalysis", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 251(1991).
 20. M. R. Boccuti, K. M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti and G. Petrini, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **48**, 133(1989).
 21. C. B. Khouw and M. E. Davis, *J. Catal.*, **151**, 77(1995).
 22. N. Y. Topsoe, K. Pederson and E. G. Deroune, *J. of Catal.*, **70**, 41(1981).
 23. N. C. Chen, S. J. Chu, N. S. Chang, P. Y. Chen, T. K. Chung and L. Y. Chen, "Catalysis", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 253(1987).