

## 보로실리케이트 촉매의 합성 및 물성에 관한 연구

李啓水<sup>†</sup>·趙玟壽·韓鍾洙·金明善·徐 龍<sup>\*</sup>

전남대학교 자연과학대학 화학과

<sup>\*</sup>전남대학교 공과대학 공업화학과

(1988. 11. 18 접수)

## Synthesis and Characterization of Borosilicate Catalyst

Kaesoo Rhee<sup>†</sup>, Minsoo Cho, Chongsoo Han, Myeongseon Kim, and Gon Seo<sup>\*</sup>

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

<sup>\*</sup>Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received November 18, 1988)

**요 약.** 붕소와 실리콘으로 이루어진 보로실리케이트의 합성과정과 합성된 보로실리케이트의 조성, 산성도 및 흡착특성을 조사하였다. 합성속도는 온도와  $\text{Na}_2\text{O}$  농도를 높여주면 빨라졌으나, 그 증진요인은 조건에 따라 달랐다. 합성과정은 용해된 반응물이 핵심이나 결정의 표면에 반응하여 결정이 성장되는 용액전달기구로 모사될 수 있었다. 암모니아와 프로필렌의 승온 탈착실험, 프로필렌과 프로판의 흡착 등은 선으로부터 합성된 보로실리케이트의 흡착특성을 고찰하였다.

**ABSTRACT.** The synthesis of borosilicate consisted of boron and silicon was studied. The composition, acidity and adsorption characteristics of synthesized borosilicate were examined. The synthesis rate increased with temperature and concentration of  $\text{Na}_2\text{O}$ , but the enhancing effects were different according to the reaction conditions. The synthesis process could be simulated by solution transfer mechanism assuming that crystals grow on the surface of crystal or nuclei with dissolved reactant. Adsorption characteristics of synthesized borosilicate was discussed with temperature programmed desorption patterns of ammonia and propylene and adsorption isotherms of propylene and propane.

### 서 론

알루미늄과 실리콘 이외의 원소로서 제올라이트와 같은 방법으로 연결되어 이루어진 결정성 물질을 제올라이트 유사물질(zeolite like material), 또는 규칙적인 세공구조를 강조하여 분자체(molecular sieve)라고 부른다<sup>1,2</sup>. 구성원소가 달라지면 이들의 물리적, 화학적 성질이 변하므로 흡착특성도 달라진다. 촉매로서의 기능도 달라져, 구성원소에 의한 효과와 제올라이트 결정구조에 의한 촉매기능이 결합되어 상승효과를 나타낼 수 있으리라 기대되므로 이들의 합성과 물성에 대한 연구가 활발하다<sup>3,4</sup>. 실리콘 대신 인, 알루미늄 대

신 붕소, 티타늄, 바나듐, 갈륨 등을 대체시킨 여러 종류의 제올라이트 유사물질이 합성되었으며<sup>5-8</sup>, 그 종류는 더욱 많아질 것으로 예상된다.

붕소와 실리콘을 골격원소로 하는 보로실리케이트는 유기 양이온을 주형물질로 하여 ZSM-5 제올라이트와 유사한 방법으로 합성된다. 1978년 붕소 산화물과 실리콘이 들어있는 물질을 수열반응시켜 보로실리케이트를 합성하는 방법이 특허로 발표된<sup>1</sup> 이후, 붕소가 골격을 이루고 있음을 확인하거나, 이의 물성을 측정된 결과들이 발표되었다<sup>9-12</sup>. 붕소와 산소간의 결합길이는 알루미늄과 산소간의 결합길이보다 짧아 붕소의 함량이 많아지면 결정이 수축되므로 골격을 이루는 붕소의 양에는 제한

이 있다. 붕소의 화학적 성질이나 결정화 과정에서의 거동이 알루미늄과 다르므로, 실리콘과 알루미늄으로 이루어진 ZSM-5 제올라이트의 합성과는 차이가 있으리라 생각되나, 이에 대해서는 별로 알려지지 않았다. 보로실리케이트는 메탄올의 전환반응과 크실렌의 이성화반응에 촉매작용이 있다.<sup>2,13,14</sup> 산성도는 HZSM-5에 비해 약하지만,  $\beta$ -크실렌에의 선택성이 높아 크실렌의 이성화반응이나 톨루엔의 알킬화반응 촉매로서 가능성이 높다. 올레핀의 방향족화, 프로필렌의 중합, 에틸벤젠의 알킬기 제거반응의 촉매로 연구된 결과도 보고되어 있다.<sup>14,16</sup>

본 연구에서는 보로실리케이트의 합성에 필요한 기초자료를 얻기 위하여, 온도와 반응모액의  $\text{Na}_2\text{O}$  농도가 합성속도에 미치는 영향을 조사하였다. 또 용해된 반응물을 거치는 보로실리케이트의 결정화기구를 제시하고, 이로부터 얻어지는 속도식을 풀어 실험결과와 일치되도록 결정 성장단계의 걸보기 속도상수를 결정하였다. 이로부터 합성 속도에 미치는 온도와  $\text{Na}_2\text{O}$  농도의 영향을 고찰하였다. 합성된 보로실리케이트의 조성 및 흡착특성도 조사하였다.

## 실 험

$\text{NaOH-SiO}_2\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-TPABr-H}_2\text{O}$  혼합물을  $150\sim 165^\circ\text{C}$ 에서 수열반응시켜 보로실리케이트를 합성하였다. Boric acid(Yakuri Pure Chemical, GR)의 용액에 Du Pont Ludox HS-40을 가하여 두 시간 동안 강하게 교반한 후, 수산화나트륨(Yakuri Pure Chemical, GR)과 tetrapropyl ammonium bromide(Aldrich Chemical)를 가하여 반응모액을 준비하였다. 반응모액의 조성은  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=9.11$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3=460$ 으로 일정하게 하고,  $\text{Na}_2\text{O}$  농도의 영향을 조사하기 위하여  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 의 몰비를 0.0019, 0.00208, 0.00226으로 달리하였다. 반응조건은 합성이 500 분 이내에 완결될 수 있고 시료채취가 가능하여 결정의 성장속도 측정이 가능한 범위로 선정된 것이다. 반응물을  $25^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 순환 항온조에 넣어 목혀 미리 승온되어 있는 반응기에 넣고, 반응물의 충분리가 일어나지 않아 균일한 시료를

얻어지도록 교반하면서 합성하였다. 적절한 시간 간격으로 채취된 시료에 증류수를 가하여 냉각 세척한 후 여과하여 건조하였다.

X-선 회절분석기(Rigaku X-ray diffractometer)로  $\text{CuK}\alpha$ , 35 kV, 15 mA 조건에서 합성된 보로실리케이트의 X-선 회절패턴을 얻고 전자현미경(Jeol JSM-35C)으로 결정모양을 관찰하였다. 시간에 따라 채취한 시료에서 측정된  $d$  값이 11.20, 10.00, 6.00, 3.83, 3.70, 3.63, 2.97, 1.99 Å인 특성피크의 면적합을, 표준시료와 colloidal silica를 변량혼합 후 소성하여 얻은 시료로부터 구한 함량 대 면적합의 점량선과 비교하여 보로실리케이트 함량을 결정하였다. 표준시료로는  $160^\circ\text{C}$ 에서 3일간 반응시켜 X-선 회절패턴이 문헌에 발표된 결과와<sup>11,12</sup> 일치하고, 보로실리케이트 이외의 다른 결정모양이 전자현미경으로 관찰되지 않는 시료를 선택하였다. 결정성분의 함량을 결정하는 데에는 적외선 흡수스펙트럼의 비교도 같이 시도하였으나, X-선 회절패턴을 비교하는 방법이 보다 용이하여 이를 이용하였다. 시료와 브롬화 칼륨을 혼합하여 웨이퍼로 만들어 Jasco-A302 적외선 분광기로 적외선 흡수스펙트럼을 그렸다.

합성된 보로실리케이트는  $540^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 소성시킨 후, ammonium nitrate(Junsei Chemical, GR) 1 M 용액에  $40^\circ\text{C}$ 에서 3일간 담궈두어 암모늄 이온으로 교환시켰다.  $550^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소성하여 H-형 보로실리케이트를 얻었다. 실리콘과 붕소의 함량은 습식방법으로 구하였으며,  $300^\circ\text{C}$ 에서 2시간 배기한 후 액체질소 온도에서 얻은 질소의 흡착등온선으로부터 BET 표면적을 결정하였다. 프로필렌과 프로판의 흡착등온선은  $300^\circ\text{C}$ 에서 2시간 배기한 후  $25^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다. 흡착온도는 순환항온조에 연결시켜 일정하게 유지시켰다. 암모니아와 프로필렌의 승온탈착 실험으로 이들의 흡착세기를 비교하였다.  $550^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 헬륨기류 중에서 배기한 후, 암모니아는  $80^\circ\text{C}$ 에서, 프로필렌은  $40^\circ\text{C}$ 에서 포화되도록 흡착시켰다. 같은 온도에서 헬륨의 유량은  $250\text{ cm}^3/\text{min}$ 으로 높여 충분히 배기한 후,  $9^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온시키면서 탈착곡선을 얻었다. 암모니아의 배기

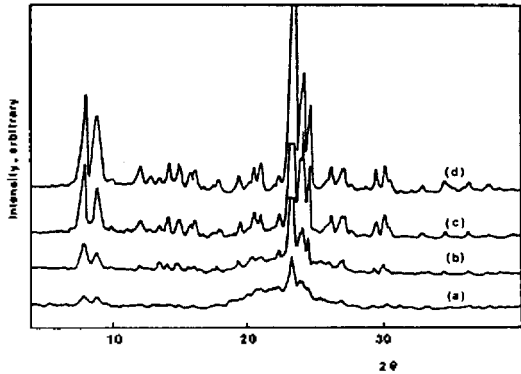


Fig. 1. Crystallization of borosilicate at 160 °C as followed by X-ray diffraction patterns. (a) 220 min, (b) 250 min, (c) 280 min, (d) 320 min. reactant composition:  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 9.11$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.00208$ .

온도를 프로필렌에서보다 높게 설정한 것은 약하게 흡착된 암모니아를 제거하여 재현성 있는 결과를 얻기 위해서였다.

**결과 및 고찰**

**보로실리케이트의 합성.** Fig. 1에는 보로실리케이트 합성 중 시간별로 얻어진 시료들의 X-선 회절패턴을 보였다. 220분이 경과된 시료에서부터 보로실리케이트의 회절피크가 관찰되었다. 회절피크는 320분까지는 점차 커지나, 이후에는 더 이상 커지지 않았다. 성장이 끝난 시료의 X-선 회절패턴에서 주요 피크의  $d$  값과 세기를 문헌에<sup>1,12</sup> 보고된 보로실리케이트의 결과와 Table 1에 비교하였다. 얻어진 회절패턴이 문헌값과 잘 일치되어 합성된 물질이 보로실리케이트로 생각되었다. Fig. 2는 합성 중에 얻어진 시료의 적외선 스펙트럼이다. 시간이 경과함에 따라 1210, 1090, 785, 545 및  $440\text{ cm}^{-1}$  흡수밴드가 뚜렷해진다.  $\text{SiO}_4$ 와  $\text{BO}_3$  사면체의 내부진동으로 알려진 1090, 785,  $440\text{ cm}^{-1}$  흡수밴드, 보로실리케이트의 5-원자 고리가 보이는 신축진동에 의한 1210과 B-O 고리의 deformation 진동에 의한  $545\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수밴드로서 이들은 보로실리케이트의 특성 흡수밴드로 알려져 있다<sup>2,4,11,17</sup>. 적외선 흡수스펙트럼으로부터도 보로실리케이트의 함량을 추정할 수 있으나, 흡수밴드가 서로 중첩되어 정량적인 계산이 용이하지

Table 1. X-ray diffraction lines and intensities of synthesized borosilicates

This experiment		Literature <sup>a</sup>	
$d, \text{Å}$	$I/I$	$d, \text{Å}$	Assigned strength
11.20	30	$11.2 \pm 0.2$	W-VS
10.00	22	$10.0 \pm 0.2$	W-MS
6.00	8	$5.97 \pm 0.07$	W-M
3.83	100	$3.82 \pm 0.05$	VS
3.70	42	$3.70 \pm 0.05$	MS
3.63	27	$3.62 \pm 0.05$	M-MS
2.97	12	$2.97 \pm 0.02$	W-M
1.99	8	$1.99 \pm 0.02$	VW-M

<sup>a</sup>Ref. 1.

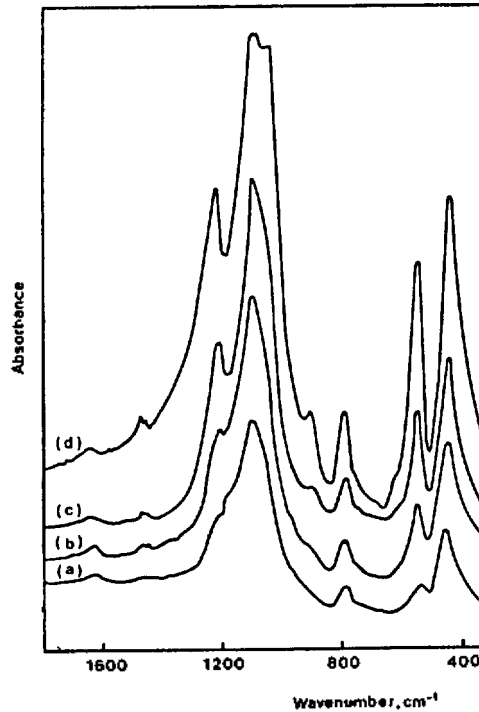


Fig. 2. Crystallization of borosilicate at 160 °C as followed by IR spectra. (a) 220 min, (b) 250 min, (c) 280 min, (d) 320 min. reactant composition:  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 9.11$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.00208$ .

않았다. 150°C에서 합성하면서 얻은 시료의 전자현미경 사진을 Fig. 3에 보였다. 결정화 초기에는 무정형 물질만 보이나, 280분이 경과되면 보로실리케이트 결정이 관찰된다. 결정이 관찰된 이후부터는 결정성장이 급속히 진행되어 무정형 물질이

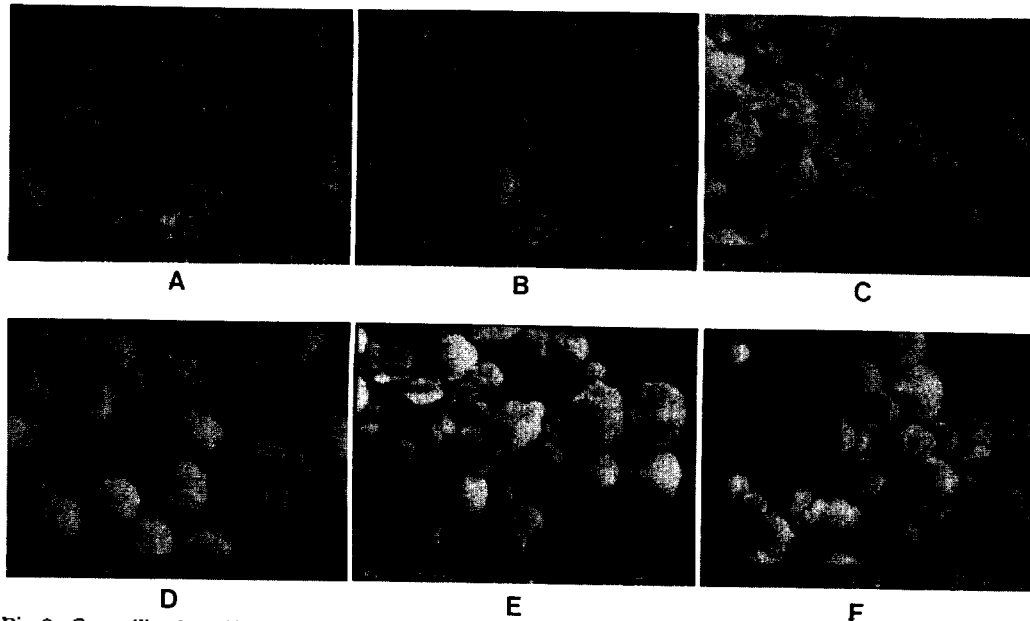


Fig. 3. Crystallization of borosilicate at 150°C as followed by SEM photos. A: 280 min, B: 300 min, C: 320 min, D: 360 min, E: 380 min, F: 600 min reactant composition:  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 9.11$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.00208$ .

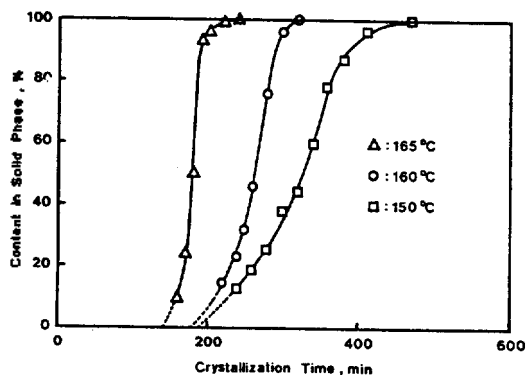


Fig. 4. Percent of borosilicate in solid phase versus crystallization time at various temperatures. reactant composition:  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 9.11$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.00208$ .

없어지고 보로실리케이트의 결정만 얻어졌다.

온도를 달리하여 얻은 보로실리케이트의 결정화 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 보로실리케이트의 함량은 실험부분에서 언급된대로 X-선 회절피크들의 면적합을 비교하여 결정하였다. 점선으로 나타낸 부분에서는 피크가 작아 X-선 회절패턴에서 함량을 결정하기 곤란하였으나, 결정이 관찰될 때까지의 소요시간을 결정하기 위해 외삽한 것이다. 이를 핵심이 생성되고 관찰가능한 크기의 결

정으로 성장하는데 소요되는 시간으로 보아 유도기간(induction period)으로 나타내었다. 유도기간은 150°C에서는 190분이고 165°C에서는 140분으로 온도를 높여주면 단축된다. 결정이 관찰되기 시작하여 결정화가 소요되는 시간은 온도가 높아지면 크게 단축된다. 150°C에서는 보로실리케이트의 결정이 관찰된 후 결정의 함량이 95%가 되기까지 160분이 소요되었다. 이에 비하여, 165°C에서는 160분에서 보로실리케이트의 함량이 10%였으나, 95%가 되는데 소요된 시간은 180분으로 20분 사이에 대부분의 결정성장이 이루어졌다. 온도를 높여주면 결정성장에 소요되는 시간이 크게 단축되어, 보로실리케이트의 결정성장은 온도가 높아지면 크게 촉진됨을 보여준다.

합성속도는 반응모액의  $\text{Na}_2\text{O}$  농도에 따라서도 달라진다. Fig. 5에는 반응모액의  $\text{Na}_2\text{O}$  농도를 달리하여 얻은 결정화곡선을 보였다. 반응모액의  $\text{Na}_2\text{O}$  농도가 높아질수록 결정이 관찰되기 시작하는 시간은 짧아지고 결정이 성장하는데 소요되는 시간도 단축되었다.  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 를 0.00208에서 0.00190으로 8% 정도 낮추면 이 시간이 180분에서 280분으로 현저히 길어진다. 이에 대해  $\text{Na}_2\text{O}$

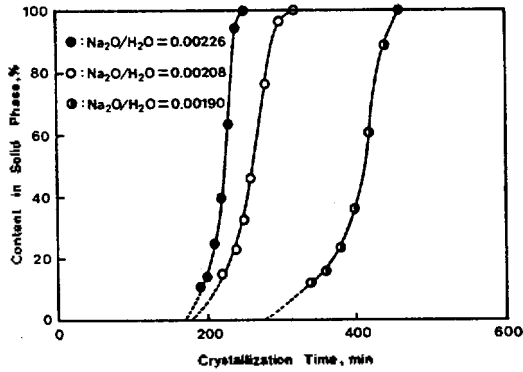
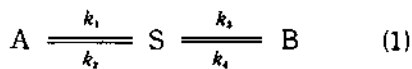


Fig. 5. Percent of borosilicate in solid phase versus crystallization time with different alkaline concentration at 160 °C. reactant composition:  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 9.11$ .

농도를 약 8% 정도 높여주어도 170분에서야 결정이 관찰되어 별로 단축되지 않는다. 이러한 결과로부터 핵심이 생성되기 위해서는 어느 정도의  $\text{Na}_2\text{O}$  농도가 필요하지만, 이보다 더 높으면 핵심이 용해되는 반응도 같이 진행되므로 결정이 관찰되기 시작하는데 소요되는 시간이 단축되지 않는 것으로 생각된다. ZSM-5의 합성에서  $\text{Na}_2\text{O}$  농도를 증가시켜도 어느 농도 이상이 되면 촉진효과가 없다는 보고나<sup>18</sup> 제올라이트 A의 합성에서 결정의 성장단계에는  $\text{Na}_2\text{O}$  농도의 영향이 적다는 보고와도<sup>19</sup> 일치되는 결과이다.

보로실리케이트의 결정화에 소요되는 시간은 온도나  $\text{Na}_2\text{O}$  농도를 높여주면 단축되지만, 결정성장과 유도기간에 미치는 영향은 같지 않았다. 이를 정량적으로 검토하기 위하여 결정화기구를 제시하고 결정의 성장단계의 결보기 속도상수를 구하였다. 용해된 반응물이 핵심이나 결정의 표면에 부착되어 성장이 이루어진다고 보면<sup>19-21</sup> 실리콘과 붕소의 무정형 고형 반응물로부터 용해된 반응물이 생성되고 이들이 보로실리케이트로 성장한다고 볼 수 있다.



A는 고형반응물, S는 용해된 반응물, B는 합성된 보로실리케이트를 나타내며,  $k_i$ 는 각 단계에서의 결보기 속도상수이다. 각 단계를 가역과정으로 본 것은 고형 반응물의 용해가 빠라<sup>20-23</sup> 고형 반응

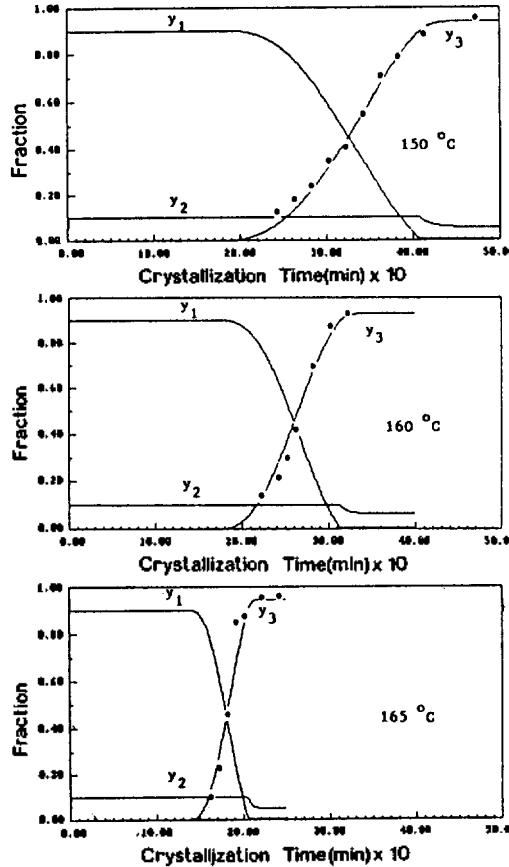


Fig. 6. Fraction of borosilicate at various temperatures: data and simulated results. reactant composition:  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 9.11$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.00208$ .

물이 남아 있는 한 용해된 반응물간에는 평형이 유지되며, 반응물 중 보로실리케이트로 전환되는 양은 95% 정도로 소량의 용해된 반응물이 결정화가 끝난 때에도 남아 있기 때문이었다. 고형 반응물이 남아 있을 때 용해된 반응물의 농도는 일정하다고 보면, 반응계에 존재하는 고형 반응물, 용해된 반응물 및 합성된 보로실리케이트의 분율  $y_1, y_2, y_3$ 를 다음 식들로 나타낼 수 있다.

$$dy_1/dt = k_3 y_2 y_3^{2/3} - k_4 y_1^{2/3} \quad (2)$$

$$dy_2/dt = 0 \quad (y_2 = s \text{ when } y_1 > 0) \quad (3)$$

$$dy_3/dt = -k_1 y_2 y_3^{2/3} + k_2 y_1^{2/3} \quad (\text{when } y_1 = 0) \quad (4)$$

$$y_1 = 1 - y_2 - y_3 \quad (5)$$

Table 2. Parameters used on simulation for crystallization curves of borosilicates

Temperature, °C	Reaction condition					
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} \times 10^3$	150	160	165	160	160
$k_{app}$	0.055	0.120	0.230	0.075	0.120	0.180
$t_{ind}^a$ , min	190	180	140	280	180	170

<sup>a</sup>determined from the experimental crystallization curves.

s는 무정형 반응물이 남아 있을 때 용해된 반응물의 분율을 나타내나 실제 반응조건에서 측정은 어렵다. 결정성장이 진행되는 시간대의 전자현미경 사진에서 (Fig. 3) 무정형 반응물이 같이 남아 있었으므로 이 기간에서는 일정하다고 볼 수 있다.  $k_s$ 를 결정성장의 겉보기 속도상수로 정의하고 결정성장기의 결정화곡선으로부터 적절한  $k_{app}$  값을 결정할 수 있다. Fig. 6에는  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 가 0.00208인 반응물에서 온도를 달리하여 얻은 결정화곡선에 근사하도록 선정된  $k_{app}$ 를 넣어 (2)~(5)식을 semi implicit Runge-Kutta 방법으로<sup>24</sup> 풀어 나타낸 결과와 실험으로 얻은 결과를 비교하였다.  $y_3$ 의 실험값은 반응모액으로부터 합성 가능한 보로실리케이트에 대한 분율이므로, X-선 회절패턴에서 결정된 고체내 보로실리케이트 함량에 계산으로 얻어진 용해된 반응물의 양을 보정한 것이다. 보로실리케이트의 결정생성이 확인되는 시간부터 결정화가 종료되는 시간까지의 결정화 과정이  $k_{app}$ 만 적절히 선정하면 잘 모사되었다. 결정화곡선에 미치는  $k_s$ 의 영향은  $k_0$ 에 비해 적었다. s 값은 온도와  $\text{Na}_2\text{O}$  농도에 따라 달라지나 달라지는 정도는 측정할 수 없어 0.1로 어느 조건에서나 같게 놓았으므로 용해된 반응물과 무정형 반응물의 분율은 개략적인 모사과정을 나타낼 뿐 절대값은 의미를 갖지 않는다. 따라서  $k_s$ 로 나타내어지는  $k_{app}$ 가 온도와  $\text{Na}_2\text{O}$ 에 따라 달라지는 데에는 용해도의 변화에 의한 기여도 포함되어 있다. Fig. 7은 160°C에서  $\text{Na}_2\text{O}$  농도를 달리하면서 얻은 결정화곡선을 모사한 것이다. 이 역시 보로실리케이트의 성장과정에 대해서  $k_{app}$ 를 적절히 선택하면 실험결과와 잘 일치되는 모사곡선이 얻어졌다.

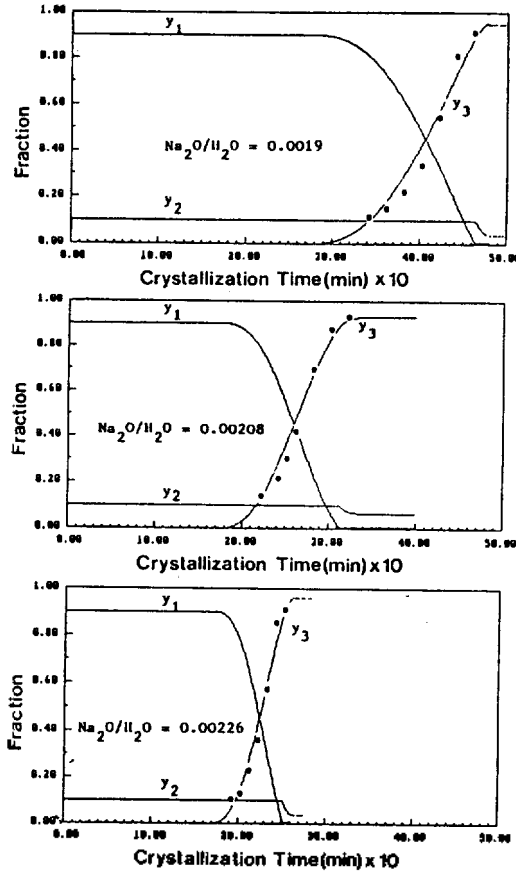


Fig. 7. Fraction of borosilicate with different alkaline concentration at 160 °C.  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 9.11$ .

Table 2에는 결정화곡선에서 결정된 유도기간과 Fig. 6과 7의 모사과정에서 사용된  $k_{app}$  값을 정리 하였다.  $k_{app}$ 는 결정의 성장속도를, 유도기간은 핵심의 생성과 이의 성장속도를 나타내준다. 핵심의 상태 및 이의 성장에 대한 실험자료가 없기 때문에, 이에 대한 온도와  $\text{Na}_2\text{O}$  농도의 영향을 구별하여 고찰하는 것은 불가능하다. 본 실험에서 얻은 결과로부터 어느 정도의 합성속도를 보이는 조건에서 얻은 결정화곡선으로부터 온도를 높여주면 결정성장이 대단히 촉진되지만 성장속도에 대한  $\text{Na}_2\text{O}$  농도의 영향은 적음을 볼 수 있다. 그러나 온도를 낮추었을 때 유도기간이 길어지는 정도에 비해,  $\text{Na}_2\text{O}$  농도를 낮추었을 때 길어지는 정도가 커서  $\text{Na}_2\text{O}$  농도가 핵심의 생성이나 성장에 미치는 영향이 큼을 보여준다. 또 보로실리케이트의 합성에 오랜 시간이 소요되는 이유도 결정이 성장

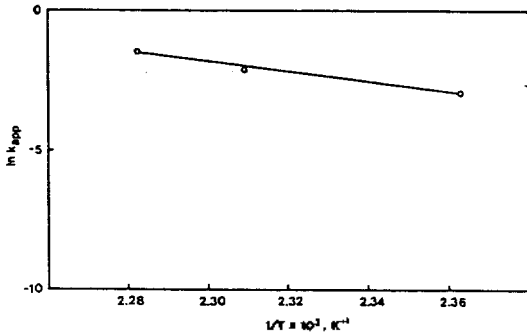


Fig. 8. Arrhenius plot of crystallization step ( $k_{app}$ ) of borosilicate.

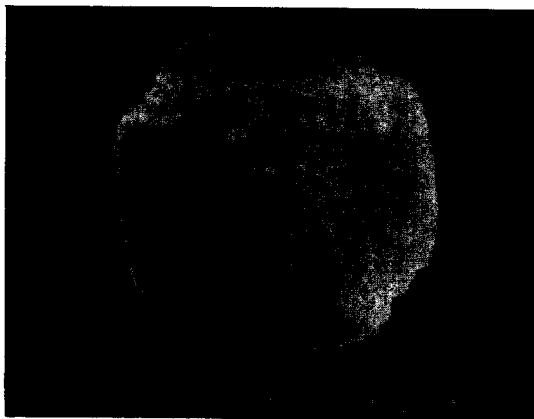


Fig. 9. SEM photo of synthesized borosilicate.

하는 속도가 느려서보다 핵심이 생성되고 이들이 관찰될 수 있는 크기까지 성장되는데 시간이 많이 걸리기 때문으로 설명된다. Fig. 8에 보인  $k_{app}$ 의 아레니우스그래프에서 결정성장의 겉보기 활성화 에너지를 구할 수 있다.  $k_{app}$ 에는 결정성장속도와 함께 반응물의 용해도 효과도 포함되어 있다. 용해와 결정성장에 미치는 온도의 영향이 다르기 때문에 약간 벗어난 직선이 얻어진 것으로 생각된다. 대략적인 기율기로부터 얻어진 겉보기 활성화 에너지도 35 kcal/mol 로써 제올라이트 A 의 11.2 kcal/mol 이나<sup>25</sup>, ZSM-5의 6-7 kcal/mol 과<sup>18</sup> 비교할 때 큰 값이었다. 결정성장 과정의 활성화 에너지는 ZSM-5나 보로실리케이트에서 비슷할 것으로 생각되나 이처럼 크게 얻어지는 것은 보로실리케이트가 pH가 10.3으로 아주 낮은 조건에서 합성되기 때문에 붕소와 실리콘 화합물의 용해도가 온도에 따라 크게 증가되는데 원인이 있지 않나 생

Table 3.  $SiO_2/B_2O_3$  ratios of synthesized borosilicates

Temperature, °C $Na_2O/H_2O \times 10^3$	Reaction condition					
		150	160	165	160	160
	2.08	2.08	2.08	1.90	2.08	2.26
$SiO_2/B_2O_3$	75.3	67.9	67.7	61.8	67.7	95.1

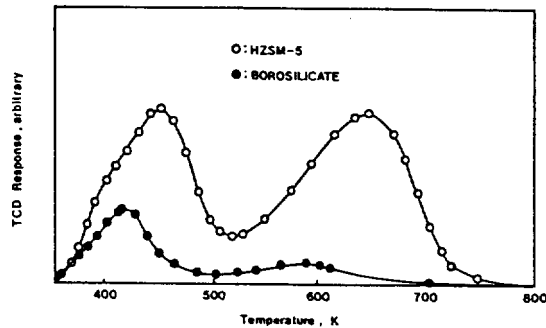


Fig. 10. TPD curves of ammonia from HZSM-5 and borosilicate.

각된다.

**보로실리케이트의 물성.** Fig. 9에는 160°C,  $Na_2O/H_2O$ 가 0.00208인 조건에서 합성된 보로실리케이트의 전자현미경 사진을 보였다. 높은 온도에서 합성하면, 결정모양은 구형에 가깝다. 온도와  $Na_2O$  농도를 달리하여 합성한 보로실리케이트의  $SiO_2/B_2O_3$ 의 비율 Table 3에 정리하였다. 온도가 높아지면 생성된 보로실리케이트의 실리카 함량은 약간 감소하지만,  $Na_2O$  농도를 높여 합성하면 실리카의 함량이 증가되었다. 온도에 따른 영향은 미미하나  $Na_2O$  농도가 높아지면 보로실리케이트내의 실리카 함량이 많아지는 것은 실리카의 용해도 증가에 기인한 것으로 생각된다. 합성된 보로실리케이트의 소성 후 표면적은 300~400  $m^2/g$ 으로 문헌에 보고된 값<sup>12</sup>과 같은 범위에 있었다.

보로실리케이트의 촉매나 흡착제로서의 가능성을 검토하기 위하여 산성도 및 프로펠렌과 프로판의 흡착특성을 조사하였다. Fig. 10에는 보로실리케이트( $SiO_2/B_2O_3=67.9$ )와 HZSM-5 제올라이트( $SiO_2/Al_2O_3=47$ )의 암모니아 승온탈착곡선을 보였다. 3가 이온 하나당 산점이 한개씩 생성된다고 보면 산점수는 HZSM-5에서 보로실리케이트보

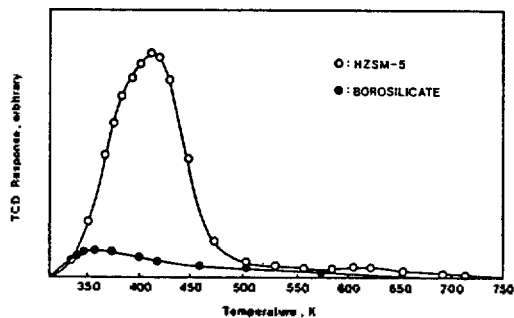


Fig. 11. TPD curves of propylene from HZSM-5 and borosilicate.

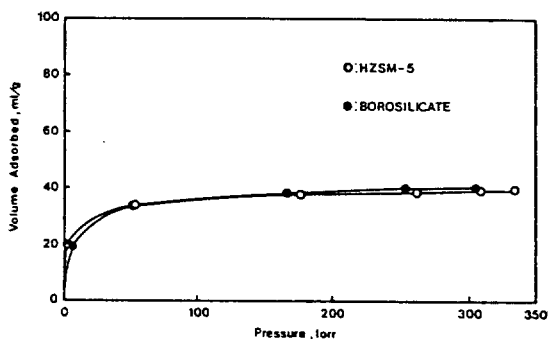


Fig. 12. Adsorption isotherms of propane on HZSM-5 and borosilicate at 25°C.

다 두배 정도 많으나, 승온탈착곡선에서 얻어진 암모니아의 탈착량은 HZSM-5에서 10배 이상 많다. 또 보로실리케이트에서 탈착되는 암모니아의 대부분이 낮은 온도에서 탈착되어, 골격에 존재하는 붕소에 의해 생성되는 산점은 HZSM-5의 산점보다 매우 약함을 보여준다. 이는 골격원소의 전기음성도가 낮아 산점의 세기가 낮아진 것으로 설명될 수 있다. Fig. 11에는 보로실리케이트의 프로필렌의 승온탈착곡선을 HZSM-5에서 얻은 결과와 비교하였다. 40°C에서 배기한 후 보로실리케이트에 흡착된 프로필렌이 매우 적어 프로필렌과 보로실리케이트간의 상호작용도 약함을 보여주었다. Fig. 12와 13에는 프로판과 프로필렌의 흡착등온선을 보였다. 보로실리케이트에서나 HZSM-5에서 프로판의 흡착등온선은 거의 일치되지만, 보로실리케이트의 프로필렌 흡착등온선은 HZSM-5에 비해 현저히 낮았다. 200 torr에서 HZSM-5 제올라이트나 보로실리케이트에 대한 프로판의 흡착량은 보로실리케이트에 대한 프로필렌의 흡착량과

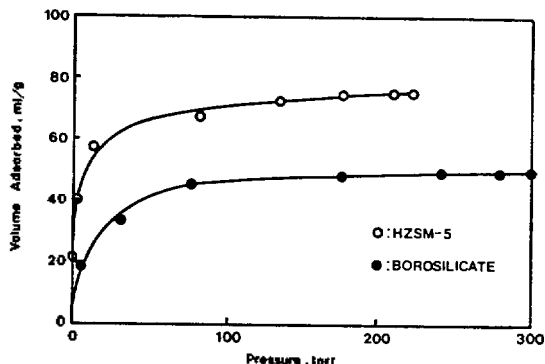


Fig. 13. Adsorption isotherms of propylene on HZSM-5 and borosilicate at 25°C.

비슷하다. 따라서 HZSM-5 제올라이트에서 프로필렌의 흡착량이 보로실리케이트에서보다 커진 것으로 보는 것이 합리적이다. 프로판의 흡착량은 비슷하나, 프로필렌은 강한 산점이 있는 HZSM-5에 더 많이 흡착된다는 뜻이다. 보로실리케이트에는 프로필렌이 강하게 흡착될 수 있는 흡착점이 적은데 기인하며, Fig. 11에 보인 프로필렌의 승온탈착 결과도 이를 뒷받침한다. 보로실리케이트는 메탄올의 전환반응에서 활성은 낮으나 올레핀으로의 선택도가 우수하다<sup>13,14</sup>. 강한 산점이 없기 때문에 활성도 낮으며, 추가반응도 어려워 올레핀으로의 선택도가 높다고 설명되고 있다. 보로실리케이트에 프로필렌의 흡착이 무척 약하기 때문에 반응하기 위해 흡착되는 올레핀이 적어 추가반응의 진행이 어려운 점도 올레핀의 선택도가 높은 원인의 하나로 유추될 수 있다.

## 결 론

1. 보로실리케이트의 합성과정은 용해된 반응물을 거쳐 핵심이나 결정표면에서 결정이 성장되는 것으로 보는 결정화기구로 묘사될 수 있었다. 온도와  $\text{Na}_2\text{O}$  농도를 높여주면 합성속도는 빨라졌으나, 온도를 낮추면 결정의 성장속도가 느려지고  $\text{Na}_2\text{O}$  농도를 낮추면 결정이 관찰되는데 소요되는 시간이 길어지는 등 중진요인은 서로 다른 점도 있었다.

2. 보로실리케이트의 산점세기는 매우 약하였다. 프로판의 흡착등온선은 HZSM-5 제올라이트에서와 비슷하였으나, 프로필렌의 흡착량은 강한



산점이 있는 HZSM-5에 비해 적었고 그 흡착세기도 매우 약하였다.

본 연구는 문교부 기초과학 육성연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. M. R. Klotz and S. R. Ely, *U.S. Pat.* 4,285,919 (1981. 4. 21).
2. R. B. Borade, A. B. Halgeri, and T. S. R. Prasada Rao, *Proc. of 7th Intern. Zeolite Conf.*, 851 (1986).
3. C. T.-W. Chu and C. D. Chang, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1569 (1985).
4. H. Kessler, J. M. Chezeau, J. L. Guth, and H. Strub, *Zeolites*, **7**, 360 (1987).
5. J. M. Thomas and X. S. Liu, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4843 (1986).
6. B. Notari, "Innovation in Zeolite Materials Science", D. J. Grobet *et al.* Ed., Elsevier, p.413, 1988.
7. E. M. Flanigen, R. C. Patton, and S. T. Wilson, *ibid.*, p.13.
8. H.-X. Li, J. A. Martens, P. A. Jacobs, S. Schubert, F. Schmidt, M. Ziethen, and A. X. Trantwein, *ibid.*, p.75.
9. M. G. Howden, *Zeolites*, **5**, 334 (1985).
10. Z. Gabelica, G. Debras, and J. B. Nagy, in *Catalysis on the Energy Scene*, S. Kailguine, and Manhay Ed., Elsevier, p.113, 1984.
11. W. Guo, J. Liang, H. Li, M. Ying, and J. Hu, "Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application", B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik Ed., Elsevier, p.279, 1985.
12. M. Taramasso, G. Perego and B. Notari, *Proc. 5th Intern., Conf. on Molecular Sieves*, 40 (1980).
13. K. G. Ione, L. A. Vostrikova, and V. M. Mastikhin, *J. Mol. Catal.*, **31**, 355 (1985).
14. W. Holderich, H. Eichhorn, R. Lehnert, L. Marosi, W. Mross, R. Reinke, W. Ruppel, and H. Schlimper, *Proc. 6th Intern., Zeolite Conf.*, 545 (1984).
15. V. Heinze and H. J. Haupt, *Zeolites*, **5**, 359 (1985).
16. H. K. Beyer and G. Borbely, *Proc. 7th Intern. Zeolite Conf.*, 859 (1986).
17. G. Coudurier and J. C. Verdine, *Proc. 7th Intern., Zeolite Conf.*, 643 (1986).
18. K.-J. Chao, T. C. Tsai, and M.-S. Chen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **77**, 547 (1981).
19. 서 곤, *화학공학*, **23**, 245 (1985).
20. G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1047 (1966).
21. S. P. Zhdanov, *Adv. Chem. Ser.*, **101**, 20 (1971).
22. J. Ciric, *J. Colloid and Interface Sci.*, **28**, 315 (1968).
23. S. L. Liu, *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 57 (1969).
24. 조민수, 한승철, 김영만, 정경환, 서 곤, *화학공학*, **26**, 323 (1988).
25. D. W. Breck and E. M. Flanigen, "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, p.43, 1968.