

염산 및 불산처리 모더나이트의 산특성과 촉매활성

한 영 택 · 하 백 현

한양대학교 공과대학 화학공학과

(1991년 3월 22일 접수)

Acid Property and Catalytic Activity on Mordenites Treated by Hydrochloric Acid and Hydrofluoric Acid

Young-Taek Han and Baik-Hyon Ha

Department of Chemical Eng., Hanyang University

Seoul, 133-791, Korea

(Received March 22, 1991)

요 약

염산 및 불산으로 모더나이트를 처리하여 실리카/알루미나 비가 다른 일련의 시료를 만들었다. 이러한 시료에 대하여 암모니아 TPD와 피리딘 흡착으로 IR을 이용하여 산성도를 측정하고 o-xylene 반응의 활성과 이성화반응에 대한 선택성을 측정하였다. 그 결과 염산처리 시료는 실리카/알루미나 비가 증가할수록 구조알루미나가 추출되어 산량이 감소하였으며 실리카/알루미나 비가 22인 시료가 다른 시료들보다 활성이 좋았다. 불산처리 시료는 불산처리 시 불소가 구조 중 규소원자와 결합하였으며 처리시간이 증가함에 따라 결합된 불소는 증가하였다. 이 경우의 활성은 염산처리와는 달리 알루미늄의 추출과 함께 모더나이트의 수산기가 불소로 치환되어 이로 인하여 산점이 줄어 활성이 감소하나 불산은 규소도 추출하므로 표면을 파괴하여 새로운 면이 노출되어 산점이 형성되고 이 산점은 증가된 결합불소의 영향을 받아 강해지면서 활성이 다소 증가하였다.

Abstract : A series of samples having different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios were prepared by treating hydrogen mordenites with boiling hydrochloric acid and with hydrofluoric acid. The acidities of these samples were measured by TPD of NH_3 and by pyridine adsorption using IR, and the catalytic activities and selectivities of isomerization were measured for the reaction of ortho-xylene. For the samples treated by boiling hydrochloric acid, the acidities decreased with the increasing $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio caused by the extraction of framework aluminum. The sample having the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 22 showed better activity than the others. For the samples treated by hydrofluoric acid, the content of chemically binding fluorine increased with the increasing contact time of hydrofluoric acid solution. The catalytic activities decreased with the hydrofluoric acid treatment due to the decreased acid sites resulted from the extraction of aluminum and silicon as well as the hydroxyl group replacement by the fluoride ion. The slightly increasing catalytic activities, however, came from the newly created acid sites, due to the removal of surface silicon, having enhanced by the inductive effect of binding fluorine with further acid treatment.

1. 서 론

염산으로 모더나이트를 처리하면 구조알루미늄이 추출되어 구조수축에 의한 격자상수의 감소나 구조원자 증가로 인한 내열성의 증가와 산성질의 변화로 산강도가 증가하여 촉매활성이 증가한다[1,2]. 산성질의 변화에 있어서는 알루미늄 추출로 인해 산농도는 감소하나 그 자리에 hydroxyl nests가 형성되어 인근에 있는 Brønsted 산점을 극성화시켜 남아있는 산점의 강도가 강해진다[2]. 따라서 활성이 증가하면서 최대점을 가지나 결국 감소한다. 그리고 활성 최대치의 결과는 산강도의 증가와 산농도의 감소의 절충점에서 나타난 것으로 볼 수 있다. 불산으로 모더나이트를 처리하면 구조알루미늄과 함께 구조규소도 추출되어 이로 인한 격자수축이나 실라놀기 감소에 의한 소수성이 나타난다[3]. 그리고 불소가 모더나이트 구조 중의 산소 또는 수산기 대신에 치환되며 불소의 강한 전기음성도로 인해 남아있는 산점이 강화되어 촉매활성이 증가된다[4]. 그러나 지금까지는 주로 염산처리 촉매에 대한 표면성질과 촉매활성의 연구는 있었으나 불산처리로 인한 산특성이나 활성에 관한 연구는 거의 없었다[5~7].

따라서 본 연구는 모더나이트를 불산으로 처리하여 구조 중의 수산기와 피리딘 흡착으로 산특성을 측정하고 불산처리로 인하여 모더나이트와 결합된 불소가 촉매활성에 미치는 영향과 선택성 등을 고찰하고 이를 염산처리에 의한 것과 비교하였다.

2. 실 험

2. 1. 시료의 제조

2. 1. 1. 수소형 제조

출발시료는 Na-형인 Norton사의 Zeolon 900(20-50 mesh)을 사용하였다. Na-Mordenite를 80°C에서 2N 염화암모늄 용액에 넣어 이온교환을 시킨 후 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척하고 건조시켜 NH_4M 으로 만들었다. 이온교환된 NH_4M 을 500°C의 건조공기 중에서 소성시킨 후 이 과정을 여러번 반복하여 수소형 모더나이트인 HM 으로 만들었다.

2. 1. 2. 모더나이트의 염산처리

HM 을 6N의 염산용액으로 환류냉각기가 부착된 삼각플라스크에 넣고 비등처리하여 알루미늄을 추출하였으며 추출정도는 염산용액의 농도와 처리시간으로 조절하였다. 알루미늄이 추출된 모더나이트는 질산은 용액으로 염소이온이 검출되지 않을 때까지 충분히 세척하고 120°C에서 건조하였다.

2. 1. 3. 모더나이트의 불산처리

불산으로 처리하는 경우는 알루미늄뿐만 아니라 규소도 제거되므로 처리된 정도를 실리카/알루미늄 비로 나타낼 수 없다. 따라서 여기서는 처리시간과 반복횟수로 나타내기 위해 (42+51)hr 또는 (24+24+24)hr 등으로 표시하고 있는데 전자는 42시간 불산

Table 1. Characteristics of Mordenites Treated by HCl and HF

Catalyst	Reagent	Conc.(N)	Duration of Treatment(h)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Surface Area(m ² /g)	Crytallinity	Sample
HM	HCl	—	—	9.8	363	100	HM
		2	3	13	448	94	MD ₁₃
		4	3	17	466	92	MD ₁₇
		6	6+6	36	475	91	MD ₃₆
		6	6+6+6	50	431	88	MD ₅₀
HM	HF	0.5	24+24	16	437	96	MD ₍₄₈₎
		0.5	24+24+24	27	474	90	MD ₍₇₂₎
		0.5	42+51	15	492	92	MD ₍₉₃₎
		0.5	64+51	13	425	89	MD ₍₁₁₅₎
		0.5	42+51+48	16	402	93	MD ₍₁₄₁₎

으로 처리하고 증류수로 세척한 뒤 다시 불산으로 51 시간 처리하였다는 것을 말하며 후자는 24시간 불산으로 처리하고 증류수로 세척한 후 이를 3회 반복하였다는 것을 말한다. 그리고 염산 및 불산처리 시료의 처리조건과 표시방법등을 Table 1 에 나타내었다.

2. 2. 실험 방법

2. 2. 1. 비표면적 측정

액체질소 온도인 77.5°K 에서 질소 흡착등온선을 얻기 위하여 Accrsorb 2100E(Micromeritics Co.) BET 장치를 사용하였다. 이 등온선의 저압영역에 대하여 BET 식을 이용하여 비표면적을 구하였다.

2. 2. 2. 원소분석

습식분석에 의하여 각 원소의 중량비(wt%)로 염산 및 불산처리 시료의 실리카/알루미나 비를 구하였다.

2. 2. 3. 결정화도 측정

분말시료로 Rigaku Geigerlex D-Max 3A 를 이용하여 X 선회절 스펙트럼을 구하였다. 2θ의 19-31° 범위에서 모더나이트 특성 회절피크 중 (330), (150), (202), (350), (402) 인 5 개의 결정면을 선택하여 피크 높이의 합을 비교함으로써[8] 결정화도를 구하였다.

2. 2. 4. XPS 분석

15 mg 정도의 시료를 400kg/cm² 압력을 가해 직경 10mm 의 wafer 로 만들었다. 5×10⁻⁸ torr 진공하에서 Al Kα X-ray 를 이용하여 PHI-558(Perkin-Elmer Co.) 로 F(1s) 궤도의 스펙트럼을 얻었다. 여기서 excitation source는 200w 이고 pass energy 로는 100ev 를 사용하였다.

2. 2. 5. 암모니아 TPD

60-80 mesh 의 시료 100 mg 을 석영반응기에 넣고 질소 기류하에서 15 °C/min 로 650 °C 까지 승온시켜 5 시간 정도 처리하고 상온까지 천천히 냉각시켰다. 다음 암모니아를 흡착시키고 3 시간 정도 그대로 방치한 후 헬륨으로 1 시간 정도 퍼지시켰다. 다시 이를 10 °C/min 로 승온시키면서 암모니아 탈착스펙트럼을 얻었다.

2. 2. 6. IR 분석

2. 2. 6. 1. 수산기 측정

약 6 mg 의 시료를 600 kg/cm² 의 압력을 가해 직경 18 mm 의 wafer 로 만들었다. 이를 석영판이 부착된 IR CELL 에 넣고 500 °C 로 15 시간 전처리한 다음 상온까지 천천히 냉각시키고 4000-3000 cm⁻¹ 사이에서 수산기 흡수스펙트럼을 얻었다.

2. 2. 6. 2. 피리딘 흡착

수산기 측정에서 사용한 시료를 피리딘 30 torr 하에서 12 시간 방치시켰다. 다음 1 시간 정도 100 °C 에서 처리하고 천천히 냉각시킨 후 상온에서 피리딘의 NH 진동스펙트럼을 IR-440(Schmadzu)을 이용하여 얻었다.

2. 2. 7. 반응실험

100 mg 의 시료(60-80 mesh)를 내경 5 mm 의 소형 반응기에 넣고 15 cc/min 로 질소를/ 보내면서 450°C 에서 15 시간 활성화시켰다. 반응물은 o-xylene 을 질소에 40 %로 희석시켜 사용하였으며 유속(WHSV) 은 6.6 hr⁻¹ 로 하였다. 그리고 3 m 의 Benton-34(5 %)와 DNP(5%) 로 충전된 칼럼을 사용하여 GC-3BT (Schmadzu)로 생성물을 분석하였다. 활성표시는 전환백분율(반응한 o-xylene mole 수/공급한 o-xylene mole 수 × 100)로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. TPD 에 의한 산량측정

염산 및 불산처리 시료의 암모니아 TPD 를 Fig. 1 에 나타내었다. 염산처리 시료의 피크를 보면 250 °C 근처에서 첫번째 피크가, 550 °C 근처에서 두번째 피크가, 750 °C 근처에서 세번째 피크가 나타난다. 세번째 피크는 dehydroxylation 에 의해 구조에 있던 (OH⁻)가 (H⁺)와 합쳐져서 물이 되어 탈착된 피크이다[9]. 세번째 피크는 산점에 의한 암모니아 탈착과 무관한 피크이므로 본 연구에서는 첫번째와 두번째 피크만을 취급하였다. Murakami 등은 저온역을 탈착암모니아와 고온역의 탈착암모니아를 각각 l-peak 와 h-peak 로 나타냈다[9]. 그러므로 여기서는 250 °C 근처의 첫번째 피크를 l-peak 로 550 °C 근처의 두

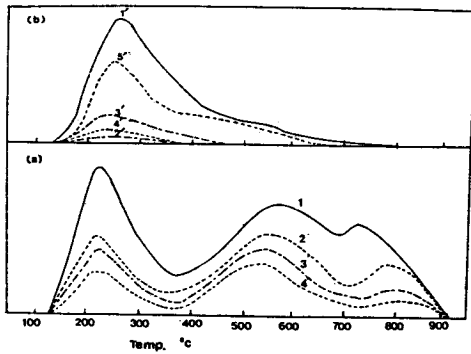


Fig. 1. TPD spectra of NH₃ for samples treated by HCl: (a), and samples treated by HF: (b).
 (a); 1: HM, 2: MD₁₇, 3: MD₂₅, 4: MD₃₃
 (b); 1': MD₍₄₈₎, 2': MD₍₇₂₎, 3': MD₍₉₃₎, 4': MD₍₁₁₅₎, 5': MD₍₁₄₁₎

번째 피크를 h-peak로 하였다. 그림에서 보는 바와 같이 염산처리 시료에서는 l-peak와 h-peak가 나타나며 실리카/알루미나 비가 증가함에 따라 이 두 피크가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이는 모더나이트를 염산처리하면 구조알루미늄 중 site 2의 위치에 있는 알루미늄이 추출되는데[8] 이에 따라 산량이 감소하기 때문이다.

불산처리 시료들은 250 °C 근처에 l-peak만 나타나고 있으며 염산처리와는 다른 것을 알 수 있는데 이는 불산처리로 구조알루미늄과 규소를 추출하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 l-peak가 불산처리 시간이 72 시간까지는 감소하나 그 이상의 처리시간에서는 대체로 처리시간이 증가함에 따라 l-peak가 증가하는 것을 볼 수 있다. 기왕의 연구에서도[10] 불산처리 모더나이트에서 규소추출에 앞서 우선적으로 알루미늄이 추출된다고 하였다. 따라서 불산으로 72 시간 처리한 MD₍₇₂₎까지는 주로 표면근처의 알루미늄 추출과 뒤에서 언급하는 바와같이 불소가 모더나이트의 수산기를 치환하므로 산성의 수산기는 감소한다. 그러나 그 이상의 처리시간에서는 규소도 함께 추출되므로 이로인한 새로운 표면층의 산점증가로 l-peak가 증가한다고 생각된다.

3. 2. XPS 분석

불산처리로 인한 불소는 모더나이트의 구조알루미

늄을 추출하여 형성되는 Si-OH 결합에서의 수산기를 치환하여 Si-F 결합을 만든다[3, 4, 11]. 그리고 불소를 담지한 모더나이트 촉매에서 불소가 산소 또는 수산기와 치환되며 치환된 불소의 영향으로 산강도가 증가한다고 하였다[4, 11]. Fig. 2는 불산처리 시 불소가 모더나이트와 결합된 것을 확인하기 위하여 XPS로 불소와 규소의 결합에너지를 측정하는 것을 나타냈다. 여기서 XPS 스펙트럼의 F(1s) signal은 690 eV이다. 그리고 피크면적은 불소량에 비례하는 것으로 모더나이트와 결합된 불소량을 구할 수 있으며 이를 Table 2에 표시하였다.

불산처리로 인하여 모더나이트와 결합된 불소량은 불산처리 시간에 증가함에 따라 증가하며 48시간 처

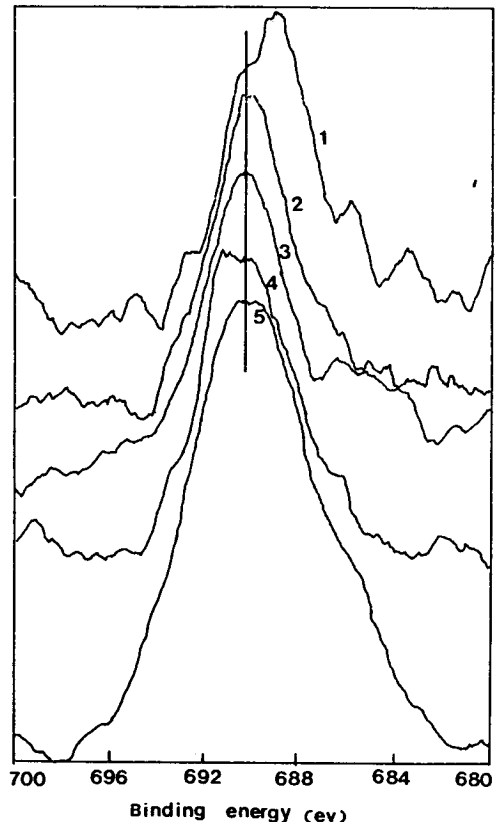


Fig. 2. XPS spectra of F(1s) signal for samples treated by HF.

1: MD₍₄₈₎, 2: MD₍₇₂₎, 3: MD₍₉₃₎, 4: MD₍₁₁₅₎, 5: MD₍₁₄₁₎

Table 2. Relative Signal Area of F(1s) for Samples Treated by HF

Sample	Signal Area	Relative Ratio
MD ₍₄₈₎	3620	1
MD ₍₇₂₎	4374	1.2
MD ₍₉₃₎	5507	1.5
MD ₍₁₁₅₎	6619	1.8
MD ₍₁₄₁₎	13669	3.8

** Relative Ratio : ratio of signal areas of samples treated by HF to that of MD₍₄₈₎.

리한 MD₍₄₈₎와 141 시간 처리한 MD₍₁₄₁₎의 것을 비교하여 보면 MD₍₁₄₁₎의 결합된 불소량이 약 4배 정도 증가한 것을 알 수 있다.

3. 3. IR 에 의한 산특성 측정

3. 3. 1. 수산기

Fig. 3 은 염산 및 불산처리 시료의 수산기를 나타낸 것이다. 염산처리 시료는 실리카/알루미나 비가 증가함에 따라 3600 cm⁻¹ 밴드는 감소하는 반면 새로운 3700 cm⁻¹ 밴드와 3650cm⁻¹ 밴드가 나타난다. 3700 cm⁻¹ 밴드는 알루미늄 추출시 생긴 실리카의 수산기가 열처리 시 새로이 생성되는 수산기이다[12]. 이 밴드는 Brønsted 산점과 실라놀기에 의한 수산기와 관련이 있다고 하였다.[13] 그림에서 보면 알루미늄이 추출될수록 3600cm⁻¹ 밴드는 감소하는데 비해 3700 cm⁻¹ 밴드는 증가하고 있어 실리카/알루미나 비가 증가할수록 새로운 산점이 형성되고 있음을 의미한다.

불산처리 시료는 처리시간이 48시간에서는 염산처리 시와는 달리 3620cm⁻¹에서 수산기 밴드가 나타난다. 그러나 처리시간이 72 시간과 93 시간인 MD₍₇₂₎와 MD₍₉₃₎에서는 수산기 밴드가 거의 보이지 않는다. 이는 알루미늄 추출과 함께 수산기를 불소가 치환하기 때문이다[11]. 그러나 그 이상의 처리시간인 MD₍₁₁₅₎와 MD₍₁₄₁₎에서는 3620cm⁻¹ 밴드와 3720cm⁻¹ 밴드가 나타나며 MD₍₁₁₅₎ 보다 MD₍₁₄₁₎에서 3720cm⁻¹ 밴드가 약간 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 역시 불산처리시 알루미늄과 규소의 추출로 결정표면의 상층부가 제거되며 새로운 층에 의해 산점이 증가되고 또한 이 증가된 산점이 모더나이트와 결합된 불소의 영향으로

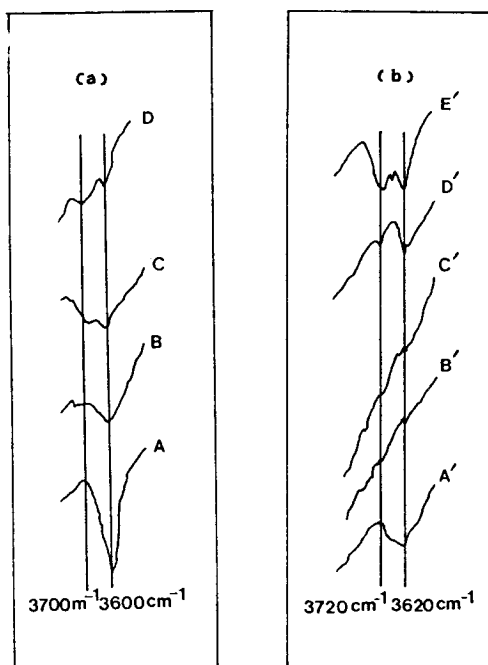


Fig. 3. IR spectra of hydroxyl groups for samples treated by HCl : (a), and samples treated by HF : (b).

(a) ; A : HM, B : MD₂₂, C : MD₃₃, D : MD₅₀

(b) ; A' : MD₍₄₈₎, B' : MD₍₇₂₎, C' : MD₍₉₃₎, D' : MD₍₁₁₅₎ E' : MD₍₁₄₁₎

산강도가 증가하기 때문이다. 이러한 결과들은 대체로 앞에서 언급한 암모니아 TPD의 연구에서 불산처리 시간이 증가함에 따라 산량이 감소하다가 증가하는 것과 잘 일치하고 있다.

3. 3. 2. 피리딘흡착

Fig. 4 와 Fig. 5 는 각각 염산 및 불산처리 시료에 피리딘을 흡착시킨 다음 탈기온도를 100 °C 와 350 °C 로 하여 얻은 IR 스펙트럼을 표시하였다. 여기서 1540cm⁻¹ 밴드는 Brønsted 산점이고 1450cm⁻¹은 Lewis 산점을 나타낸다[10].

Fig. 4 의 염산처리 시료에서 H-mordenite 인 HM 과 실리카/알루미나 비가 33 인 MD₃₃ 의 100 °C 와 350 °C 의 1540cm⁻¹ 밴드를 보면 100 °C 에서는 HM 과 MD₃₃ 의 밴드 크기는 비슷하나 350 °C 에서는 HM 이 MD₃₃ 보다 밴드가 감소한 것을 볼 수 있다. 앞에서

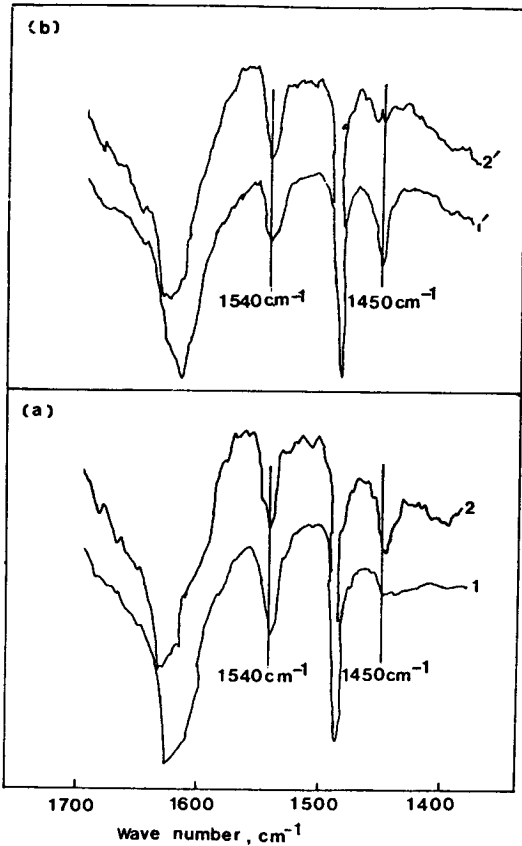


Fig. 4. Infrared spectra of pyridine adsorbed at 100 °C and 350 °C for samples treated by HCl.
 (a); 1: HM at 100 °C, 2: MD₃₃ at 100 °C
 (b); 1': HM at 350 °C, 2': MD₃₃ at 350 °C

연급한 수산기에서 실리카/알루미나 비가 증가함에 따라 3600cm^{-1} 밴드는 감소하나 알루미늄 추출에 의해 새로이 형성되는 3700cm^{-1} 밴드는 증가하였다. 이러한 결과들을 볼 때 모더나이트의 알루미늄이 추출되어짐에 따라 Brønsted 산점의 농도가 감소되어지며 이로인해 남아있는 산점의 강도는 실리카/알루미나 비가 증가할수록 커진다고 할 수 있다.

Fig. 5의 불산처리 시료에서 48시간 처리한 MD₍₄₈₎ 과 141시간 처리한 MD₍₁₄₁₎의 100 °C와 350 °C의 1540cm^{-1} 밴드를 보면 MD₍₁₄₁₎의 밴드 크기의 차이가 적은 것을 알 수 있다. 그리고 72시간 처리한 MD₍₇₂₎의 1540cm^{-1} 밴드는 100 °C와 350 °C에서 나타나지 않고 있다. 이는 수산기 밴드에서 불산처리 시간의

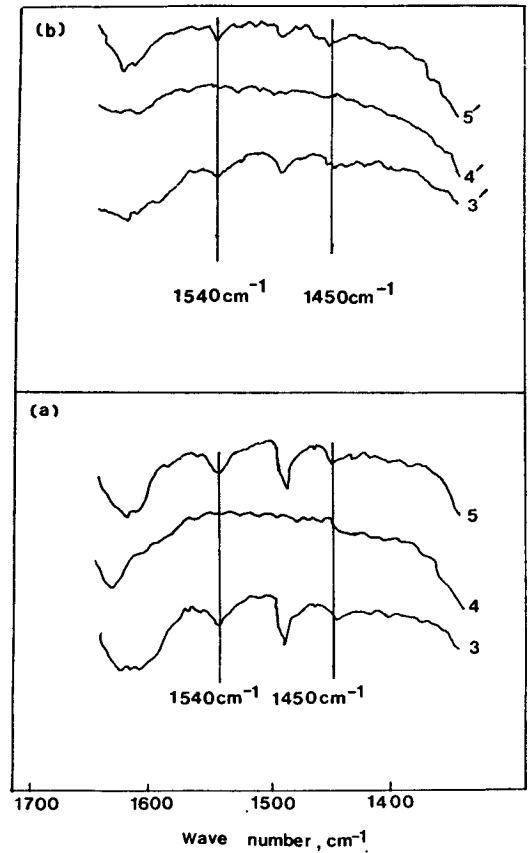


Fig. 5. Infrared spectra of pyridine adsorbed at 100 °C, and 350 °C for samples treated by HF.
 (a); 3: MD₍₄₈₎ at 100 °C, 4: MD₍₇₂₎ at 100 °C, 5: MD₍₁₄₁₎ at 100 °C
 (b); 3': MD₍₄₈₎ at 350 °C, 4': MD₍₇₂₎ at 350 °C, 5': MD₍₁₄₁₎ at 350 °C

증가에 따른 3620cm^{-1} 및 3720cm^{-1} 의 결과와 일치하고 있음을 알 수 있다.

3. 4. o-xylene 전환반응

o-xylene 전환반응은 meta와 para 이성질체를 생성하는 이성화반응과 동시에 TMB(trimethyl benzene)를 생성하는 불균화반응이 주로 일어난다.

지금까지의 연구로는 이러한 두 반응에 관여하는 산점은 서로 성질이 다른 것으로 알려져 있다[14]. 즉 이성화반응은 주로 Brønsted 산점에 의해 반응이 진행되나[15] biomolecular mechanism이 적용되는

불균화반응은 한쌍의 산점이 요구되어 더욱 성질이 강한 산점에서 반응이 진행된다[16]. 그리하여 불균화반응은 중간물질로 두 분자가 결합되어야 하므로 세공의 크기도 중요한 요인이 될 수 있다.

3. 4. 1. 활성

Fig. 6 과 Fig. 7 은 각각 염산 및 불산처리 시료의 o-xylene 전환반응에서 반응시간에 따른 이성화반응으로의 전환율을 나타낸 것이다. 1차원 세공구조를 가진 모더나이트에서는 세공입구에서 반응이 심하게 일어나면 여기에서 생성되는 탄소가 세공입구를 막아 급격한 활성저하를 가져올 수 있으므로 활성은 반응중에 생성되는 탄소에 의해 표면의 산점이 피독되어 세공이 막히는 현상이 일어나기 전의 초기활성으로 비교하는 것이 타당하다고 생각한다.

3. 4. 1. 1. 염산처리 시료

Fig. 6 의 염산처리 시료에서 은 실리카/알루미나 비가 22 인 MD₂₂ 의 초기활성은 다른 염산처리 시료들보다 다소 높은 것으로 나타났다. 이는 알루미늄 추출로 표면의 산점부터 제거되더라도 세공이 확대되어 분자확산이 쉬워지고 Brønsted 산점의 효율이 증가되었기 때문이라 생각된다. 그러므로 실리카/알루미나 비가 22 에서 산점의 분포와 세공의 크기가

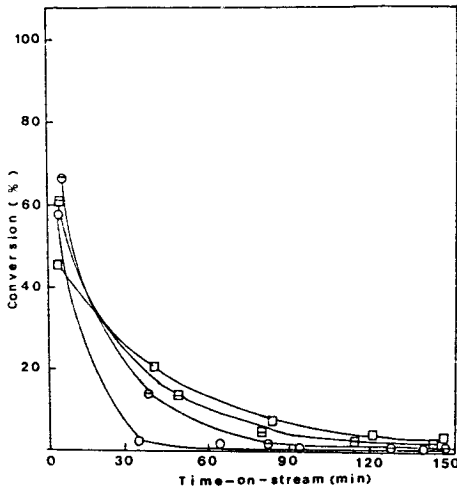


Fig. 6. O-xylene conversion with time-on-stream for samples treated by HCl.

○ : MD₁₂, ⊖ : MD₂₂, □ : MD₃₃, □ : MD₅₀

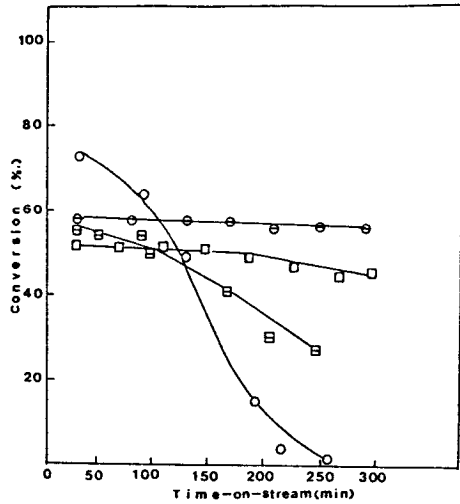


Fig. 7. O-xylene conversion with time-on-stream for samples treated by HF.

○ : HM, ⊖ : MD₍₄₈₎, □ : MD₍₁₄₁₎

최적으로 나타난다고 할 수 있다. 실리카/알루미나의 비가 계속 증가되면서 활성이 감소하는 것은 세공이 확대된 상태에서 산점도 충분히 제거되었기 때문이라고 추측된다.

암모니아 TPD 에서도 실리카/알루미나 비가 증가할수록 알루미늄 추출에 의해 산점이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 IR 에 의한 수산기밴드에서 실리카/알루미나 비가 증가할수록 Brønsted 산점을 나타내는 3600cm⁻¹ 밴드가 감소하고 알루미늄 추출에 의해 생기는 새로운 산점은 3700cm⁻¹ 밴드가 점차 증가하여 이 밴드에 의한 산강도의 증가와 관련이 있는 것으로 생각된다. 기왕의 연구에 의하면[2] 염산처리한 제올라이트에서 실리카/알루미나 비가 증가할수록 산강도가 증가하여 활성이 증가한다고 하였다. 또한 활성의 경시변화 속도에서 보면 실리카/알루미나의 비가 커질수록 적게 나타나는데 이는 3600 cm⁻¹ 밴드가 제거되면서 일어나는 현상이며 이 밴드는 탄소석출과 관련이 있다[17].

3. 4. 1. 2. 불산처리 시료

Fig. 7 의 불산처리 시료에서 초기활성은 처리시간이 증가할수록 감소하고 있으나 141 시간 처리한 MD₍₁₄₁₎ 이 MD₍₉₃₎ 보다 약간 높은 것으로 보인다. 이는 앞에서

언급한 바와같이 불산처리로 우선적으로 알루미늄이 추출되면서 산점이 줄어들어 활성이 감소하나 일정한 처리시간이 지난 다음에는 규소도 추출되어 역시 새로운 표면층이 생기는 것과 관련이 있는 것으로 추측된다. 산점이 줄었다가 증가하는 것은 암모니아 TPD 에서도 알 수 있었다. 따라서 불산으로 141 시간 처리한 MD₍₁₄₁₎에서 활성이 다소 증가하는 것은 규소의 제거로 인해 생기는 새로운 표면층에 의한 산점의 증가와 함께 앞의 XPS 결과에서 보듯이 모더나이트와 결합된 불소량도 증가하므로 이 두가지 요인에 의하여 활성이 증가한다고 생각된다. 이러한 결과들은 IR 에 의한 수산기 밴드에서 Brønsted 산점을 나타내는 3620 cm⁻¹ 밴드와 알루미늄 추출로 인해 생기는 실라놀기에 의한 수산기와 관련이 있는 3720cm⁻¹ 밴드가 또한 불산처리 시간이 증가함에 따라 거의 없어졌다가 다시 나타나며 모더나이트와 결합된 불소량이 많아짐에 따라 이 두 밴드가 점차 커지는 것으로 알 수 있었다.

3. 4. 2. 선택성

o-xylene 전환반응에서 이성화선택성을 전화율에 대한 meta 와 para-xylene 으로의 전화율로 계산하여 Table. 3 에 나타내었다.

염산처리 시료에서 이성화선택성은 실리카/알루미늄 비가 증가함에 따라 점차 증가하고 있다. 이는

Table 3. Selectivity (meta+para conversion/total conversion) for o-xylene Conversion at 450°C

Sample	Conversion to		Selectivity
	Total	meta + para	
MD ₁₂	0.58	0.44	0.76
MD ₂₂	0.66	0.52	0.79
MD ₃₃	0.61	0.57	0.93
MD ₅₀	0.45	0.42	0.93
HM	0.73	0.64	0.88
MD ₍₄₈₎	0.52	0.44	0.85
MD ₍₉₃₎	0.39	0.35	0.90
MD ₍₁₄₁₎	0.44	0.33	0.75

* Total : reacted o-xylene(mol)/feed of o-xylene (mol).

알루미늄이 추출되면서 생긴 새로운 산점분포에 의한 영향이라고 생각된다.

불산처리 시료에서 이성화선택성은 MD₍₉₃₎까지는 거의 비슷하나 불산으로 141시간 처리한 MD₍₁₄₁₎에서 현저히 감소하고 있다. 이것은 결합된 불소와 이로 인한 산강도의 변화가 불균화반응을 촉진한다고 생각할 수 있다. 그 이유는 활성의 경시변화에서 보면 MD₍₉₃₎ 보다 활성저하가 MD₍₁₄₁₎에서 현저히 일어나는 것으로 알 수 있다. 이는 결국 규소의 제거로 인해 결정표면의 상층부가 제거되며 새로운 층에 의한 산점과 결합된 불소의 영향으로 산강도가 증가되어 이것이 탄소의 생성을 촉진시키며 동시에 불균화반응의 선택성을 증가시킨다고 생각된다.

4. 결 론

염산처리 시료에서는 실리카/알루미늄 비가 증가함에 따라 3600cm⁻¹ 밴드는 감소하는 반면 3700cm⁻¹ 밴드가 증가하였다. 불산처리 시료에서는 우선적으로 알루미늄이 추출되어 처음에는 산량이 감소하나 나중에는 규소도 추출되므로 새로운 표면층에 의한 산점의 증가로 산량이 다시 증가한다. 수산기 밴드는 3620cm⁻¹에서 나타났으나 MD₍₇₂₎와 MD₍₉₃₎에서는 3620cm⁻¹ 밴드는 거의 없어졌다. 그러나 그 이상의 처리시간에서는 다시 3620cm⁻¹ 밴드와 함께 3720cm⁻¹ 밴드가 나타나서 이 두 밴드 크기가 처리시간이 증가할수록 점차 커짐을 알 수 있었다. 또한 염산처리 시료에서는 산점의 분포와 세공의 크기가 최적인 MD₂₂에서의 활성이 다른 실리카/알루미늄 비를 가진 시료들보다 다소 높다. 그리고 실리카/알루미늄 비가 증가할수록 이성화선택성이 증가하였다.

불산처리 시료에서 처리시간의 초기에는 알루미늄 추출에 의한 산점의 감소로 활성이 감소하나 어느 정도의 처리시간이 지나면 규소의 추출로 인해 생기는 새로운 표면층에 의한 산점이 형성되고 이것이 결합된 불소의 영향으로 강도가 증가하여 MD₍₉₃₎ 보다 MD₍₁₄₁₎에서 활성이 증가하였다. 그리고 이성화선택성은 줄어들었는데 이 새로이 형성된 산점에 의하여 불균화반응이 보다 많이 일어났기 때문이다.

참고문헌

1. B. H. Ha, *Hwahak konghak*, **12(2)**, 75(1974).
2. E. G. Derouane, "Catalytic Materials", ACS, Washington D. C., 157(1984).
3. G. D. Stucky and F. G. Dwyer, "Intrazeolite Chemistry", ACS, Washington D. C., 41(1983).
4. J. A. Mannes, JR., and K. M. Dooley, *J. Catal.*, **117**, 322(1989).
5. V. Bosacek, W. Schirmer, and H. Thamm, et al., *J. Catal.*, **61**, 435(1980).
6. B. L. Meyers, T. H. Fleisch, and J. B. Hall, et al., *J. Catal.*, **110**, 82(1988).
7. P. E. Eberly, Jr., and C. N. Kimberlin, J. r., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **9(3)**, 335(1970).
8. R. W. Olsson and L. D. Rollmann, *Inorg. Chem.*, **16(3)**, 651(1977).
9. C. V. Hidalgo, Hirofumi Itoh, and Yuichi Murakami, et al., *J. Catal.*, **85**, 362(1984).
10. A. K. Ghosh and R. A. Kydd, *J. Catal.*, **103**, 399 (1987).
11. V. R. Choudhary, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **16(1)**, 12(1977).
12. B. H. Ha., J. Guidot., and D. Barthomeuf, *JCS, Fara. Trans. I*, **75**, 1245(1979).
13. J. A. Rabo, "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS, Washington D. C., 118(1976).
14. P. Ratnasamy, S. Sivasankar, and S. Vishnoi, *J. Catal.*, **69**, 428(1981).
15. R. C. Hansford and J. W. Ward, *J. Catal.*, **13**, 316 (1969).
16. S. M. Csicsery and D. A. Hickson, *J. Catal.*, **19**, 386(1970).
17. C. Miradatos, B. H. Ha, and D. Barthomeuf, Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite, Naple, 383(1980).