

MFI형 구조를 갖는 티타늄 및 지르코늄 실리케이트의 선택적 촉매기능

김 건 중 · 김 광 호 · 고 완 석 · 조 동 수* · 김 중 호**

인하공업전문대학 공업화학과

*인하대학교 공과대학 무기재료공학과

**일본 鳥取대학교 공학부 물질공학과

(1994년 4월 11일 접수, 1994년 6월 7일 채택)

Selective Catalytic Properties of MFI Type Titanium and Zirconium Silicate

Geon-Joong Kim, Kwang-Ho Kim, Wan-Suk Ko,
Dong-Su Cho*, and Jong-Ho Kim**

Dept. of Industrial Chemistry, Inha Technical Junior College, Incheon 402-752, Korea

*Dept. of Inorganic Material, Inha Univ. Incheon 402-751, Korea

**Dept. of Material engineering, Totori Univ., Totori 680 Japan

(Received April 11, 1994, Accepted June 7, 1994)

요 약 : 수열법으로 티타늄과 지르코늄이 함유된 MFI형 제올라이트를 조제하고, X선 회절법, FT-IR 및 ^{29}Si MAS NMR 분석을 수행하여 티타늄 및 지르코늄의 제올라이트 격자구조 내로의 도입을 검토하였다. 또한 벤젠 수산화반응과 n-hexane 산화반응을 촉매의 특성 검토를 위한 시험반응으로 이용하였다. 순수한 티타니아와 지르코니아 분말은 이들 반응에 대하여 전혀 활성을 나타내지 못하였으나, 티타늄 및 지르코늄 함유 제올라이트 촉매는 두 반응에 대하여 공히 높은 활성을 보였다. 이들 촉매의 활성은 사용한 용매의 종류에 의해 크게 영향을 받았으며, 전환율은 제올라이트 중의 티타늄과 지르코늄 함량의 증가와 더불어 증가하였다.

Abstract: Titanium and zirconium-containing MFI type zeolites have been prepared hydrothermally. Incorporation of titanium or zirconium into the framework of zeolite has been demonstrated by XRD, FT-IR, ^{29}Si MAS NMR analysis, and the catalytic benzene hydroxylation or n-hexane oxidation was used for checking the properties of catalysts. Pure titania and zirconia powder showed no catalytic activity at all for these reactions, but Ti and Zr modified zeolite had the high activities in both reactions. The catalytic activity strongly depended on the kind of solvents, and the conversion of benzene or n-hexane increased with the increasing content of Ti and Zr in zeolites.

1. 서 론

일반적으로 포화탄화수소의 산화반응은 높은 반응 온도와 강한 산화제를 사용해야 하는 격한 반응조건

이 요구된다. 온화한 반응조건에서 포화탄화수소의 산화반응을 진행시킬 수 있는 촉매는 대부분 전이금속 착체인 것으로 보고되고 있다[1-3]. 근래들어 Taramasso와 Notari[4]가 실리카라이트 구조의 제

올라이트에 티타늄이 함유된 Ti-Silicate를 처음으로 합성한 이후, 이들 Ti-Silicate 촉매는 불포화탄화수소의 에폭시화반응[5], 방향족 탄화수소의 수산화반응[6,7] 및 포화탄화수소와 알코올의 산화반응[8] 등에서 독특한 촉매기능을 보이고 있다. 이들 촉매 중의 티타늄의 특성은 기기분석과 시험반응을 통해 얻은 결과를 기초로 하여 고찰되고 있으나, 연구자에 따라 서로 다른 티타늄종의 존재를 제안하고 있고 또한 산화반응 메커니즘의 해석도 일치되지 못하는 실정이다. Ti-Silicate의 합성에 관한 연구에 있어서는, 티타늄이 산화물 상태로 존재하지 않고 대부분 구조 내로 들어가 있는지를 확인하는데 연구의 초점이 맞추어져 왔고, 또 현재까지 TS-1을 촉매로 사용하여 연구, 발표된 보문은 대개 이들의 선택적 산화능력을 검토하는 쪽으로 한정되어 있었기에, 알루미늄이 함께 존재할 때의 산촉매 기능은 잘 알려져 있지 않다. 제올라이트의 구조 중에 티타늄과 알루미늄이 같이 공존하는 경우에는 티타늄에 의한 산화능력과 알루미늄에 따른 산촉매 기능을 갖게 될 뿐만 아니라, 산강도의 변화에 기인하는 선택적 촉매기능도 기대할 수 있을 것이다. 아울러 주기율표 상에서 티타늄과 동일한 족에 위치하는 지르코늄을 ZSM-5형 구조의 제올라이트에 도입시키려는 시도와 이때 얻은 결정의 촉매특성은 거의 알려져 있지 않으므로, 본 연구에서는 티타늄과 지르코늄이 구조중에 각각 도입된 ZSM-5형 제올라이트를 합성하여, 벤젠 및 n-hexane의 산화반응에 적용하고, 또 알루미늄이 공존하는 촉매의 경우에는 톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화반응에 각각 적용하여 이들의 선택적인 촉매기능을 살펴 보았다. 특히 수열합성과정 중에 티타늄 등이 제올라이트 골격 중으로 도입되지 못하고 산화물상태로 존재할 가능성이 있으므로, 위의 반응에 대한 촉매활성과 기기 분석을 통하여 얻은 결과를 전하여 ZSM-5의 격자구조 내에 티타늄과 지르코늄이 존재하는지의 여부를 검토하였다.

2. 실험

2.1. TS-1 및 ZrS-1의 수열합성

티타늄 및 지르코늄 함유 MFI형 제올라이트(이후 TS-1과 ZrS-1으로 표기)를 합성하기 위하여 선정된 반응기질의 조성은 SiO_2 -(0.004~0.03) MeO_2 -52 H_2O -1.95 TPAOH 몰비를 선택하였다(Me는 Ti 혹은

Zr). 티타늄과 지르코늄이 알루미늄과 공존하는 ZSM-5형 제올라이트(이후 Al-TS-1과 Al-ZrS-1으로 표기)는 반응기질의 조성이 1.3 Na_2O - Al_2O_3 -30 SiO_2 -0.7 TiO_2 (0.7 ZrO_2)-3510 H_2O -32.4 TPAOH 인 반응혼합물로부터 수열합성하였다. 티타늄원과 지르코늄원 및 알루미늄원으로는 titanium tetrabutoxide (Aldrich), zirconium isopropoxide(Aldrich) 및 sodium aluminate(Junsei)를 각각 사용하였다. 반응물의 혼합은 우선 콜로이달 실리카(HS-40, 40wt% SiO_2)에 tetrapropyl ammonium hydroxide(TPAOH) 용액을 넣어 10분간 교반시키고, 여기에 금속 알콕사이드 용액을 각각 서서히 첨가하면서 60분 동안 교반시키는 순서로 행하였다. 반응기질은 테프론관이 코팅된 스테인레스 반응기 안에 넣어 443K에서 수일간 수열반응시켰다. 각 시간별로 채취한 생성물은 증류수로 세척, 여과한 다음 393K에서 12시간 건조하고 873K에서 6시간 소성처리하였다. 촉매반응에 사용할 시료는 353K의 3 N NH_4Cl 용액으로 2일간 처리하고 다시 873K에서 4시간 동안 소성시켰다.

2.2. 특성 분석

티타늄과 지르코늄이 ZSM-5의 구조중에 존재하는지의 증거를 제시하고자 X-선회절분석(philips, PW-1700), IR 분석(BIO RAD, FTS-40), UV-Vis 흡광 분석 및 ^{29}Si MAS NMR(Bruker MSL-200, 4.5 T, TMS 기준)분석을 행하였다. 얻어진 결정의 결정화도는 X-선회절기로, 결정모양은 주사전자현미경(SEM, Hitachi X-650)으로 각각 조사하였다.

2.3. 촉매 활성 측정

n-hexane 및 벤젠과 과산화수소수(35%)의 액상 반응은 콘덴서가 부착된 3구 반응기 내에서 353K 온도로 진행되었다. 메탄올에 의한 톨루엔의 알킬화 반응은 상압 유통식 반응장치에서 623~723K의 반응온도로 수행하였다. 반응물 및 생성물들의 분석에는 기체 크로마토그래피(Shimadzu 14-A, FID, Porapak Q, OV-1, CBP-1 및 CBP-20 캐필러리 칼럼)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

조성이 SiO_2 -(0.004~0.03) TiO_2 혹은 ZrO_2 -52 H_2O -

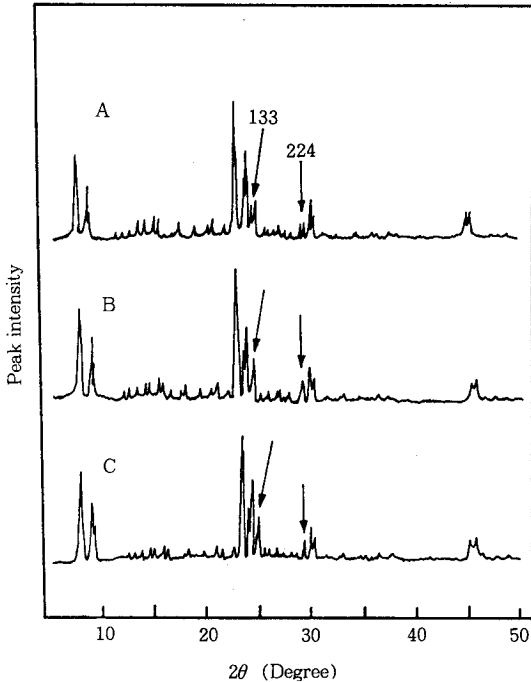


Fig. 1. X-ray diffractogram of hydrothermally synthesized Silicalite-1 (A), TS-1 (B) and ZrS-1 (C). substrate composition
 Silicalite-1 : 0.13 Na₂O-SiO₂-52 H₂O-0.13 TPAOH
 TS-1 : SiO₂-0.03 TiO₂-52H₂O-1.95 TPAOH
 ZrS-1 : SiO₂-0.03 ZrO₂-52H₂O-1.95 TPAOH

1.95 TPAOH인 반응기질을 443K에서 수열처리하여 얻은 티타늄 함유 제올라이트는 X-선회절분석 결과, 다른 결정상의 혼재없이 순수한 상태로 얻어졌으며, ZSM-5와 동일한 골격구조를 갖는 것을 알 수 있었다. Fig. 1은 위의 한 조성으로부터 수열합성한 티타늄 및 지르코늄 함유 제올라이트의 X선 회절분석 결과로써, 실리카라이트-1의 X선회절도와 비교하여 나타난 것이다. 티타늄이 실리카라이트의 구조 내로 도입되면 결정의 단위세포의 길이나 용적이 증가하는 것으로 알려져 있다[9]. 또한 실리카라이트-1의 결정은 Fig. 1의 X선 회절도 상에서 보는 바와 같이 [133, 224] 면에 해당하는 피크가 둘로 갈라지는 monoclinic symmetry를 갖지만, TS-1(Fig. 1-B)은 이들 피크가 단일 피크로 나타나는 orthorhombic symmetry를 보이고 있다. 마찬가지로 ZrS-1의 경우

Table 1. Unit Cell Parameters of Silicalite-1, Titanium Silicates and Zirconium Silicates

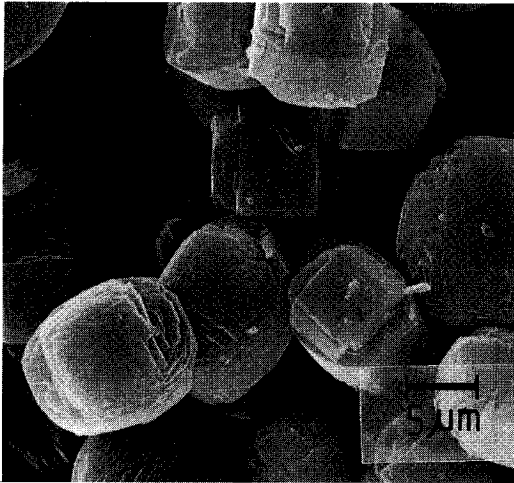
Sample	Si/Al	Si/Me (Me=Ti, Zr)	Unit Cell Parameter(nm)		
			a	b	c
Silicalite-1	>1000	∞	2.007	1.988	1.338
ZSM-5	20	∞	2.012	2.001	1.349
TS-1	∞	27	2.010	1.997	1.347
TS-1	∞	78	2.008	1.992	1.341
Al-TS-1	29	61	2.010	2.002	1.348
ZrS-1	∞	32	2.009	1.995	1.346

에도 TS-1과 동일한 골격 구조를 갖는 것을 알 수 있었다. Reddy 등[10]은 Ti-Silicalite-2(TS-2)를 수열합성하는 과정에서 티타늄이 구조골격 중에 존재하는 한 가지 증거로 X-선회절분석 결과를 들었다. 이들은 실리카라이트-2와 TS-2의 회절도 차이를 비교하고, TS-2의 단위세포정수(unit cell parameter)가 실리카라이트의 것보다 커진 것은 구조 중에 티타늄이 존재하기 때문이라고 하였다. 수열합성으로 얻은 티타늄 및 지르코늄 함유 제올라이트 결정들의 단위세포정수의 변화를 Table 1에 비교하여 나타내었다. Ti-O와 Zr-O결합길이는 Si-O길이보다 길기 때문에, 티타늄족 금속 함유 제올라이트의 단위세포정수가 실리카라이트에 비하여 증가된 현상은 결국 티타늄이나 지르코늄이 구조 내로 도입되는데 기인한 것으로 볼 수 있다.

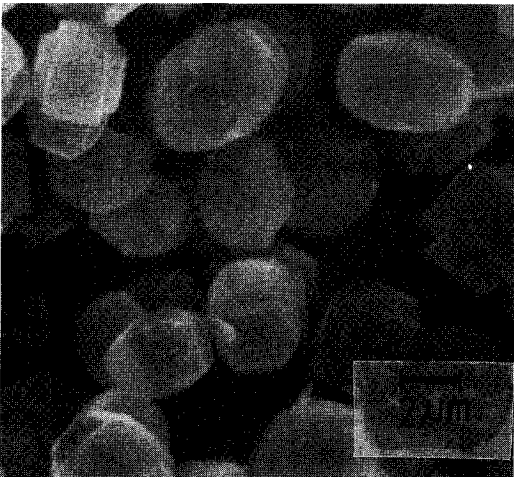
Fig. 2는 SiO₂-0.03 TiO₂(혹은 ZrO₂)-52H₂O-1.95 TPAOH의 조성으로부터 합성한 각 결정의 형태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 이들 결정의 형태는 앞서 보고[11]한 바 있는 알루미늄 함유 ZSM-5결정과 매우 유사하였다.

Fig. 3은 TS-1과 ZrS-1을 합성하는 경우에, 반응기질의 TPAOH/SiO₂ 몰비와 H₂O/SiO₂ 몰비를 각각 1.95와 52로 고정하고 SiO₂/TiO₂의 몰비를 30, 100, 200으로 변화시키면서 443K에서 반응시켰을 때, 각 시간별로 얻은 생성물의 결정화도를 나타낸 것이다. TS-1은 SiO₂/TiO₂ 몰비를 30 이상으로 하여 합성할 수 있었으며, SiO₂/TiO₂의 몰비가 증가함에 따라 반응시간이 현저하게 단축되었다. 한편 TS-1의 경우와 동일한 반응물의 조성하에서 ZrS-1을 합성할 때에는 반응시간이 조금 더 연장되었다.

제올라이트 구조중의 알루미늄 대신에 다른 전이금속이 골격 내로 치환된 증거로써 문헌에는 흔히 적의



(A)



(B)

Fig. 2. Scanning electron microscope photograph of hydrothermally synthesized TS-1 (A) and ZrS-1 (B).

선분광분석과 고체 핵자기공명분석 결과가 제시된다 [9, 12, 13]. 티타늄이 MFI형 구조골격중에 존재할 가능성에 대한 정보를 얻기 위하여, FT-IR분석과 ^{29}Si -MAS NMR 분석을 병행하였다. Fig. 4에는 실리카라이트-1과 TS-1 및 ZrS-1의 적외선분광분석 결과를 각각 나타내었다. TS-1과 ZrS-1의 스펙트럼 상에서 800cm^{-1} 부근의 흡수띠는 실리카라이트-1에 비하여 보다 낮은 주파수영역으로 이동하였다. 또한,

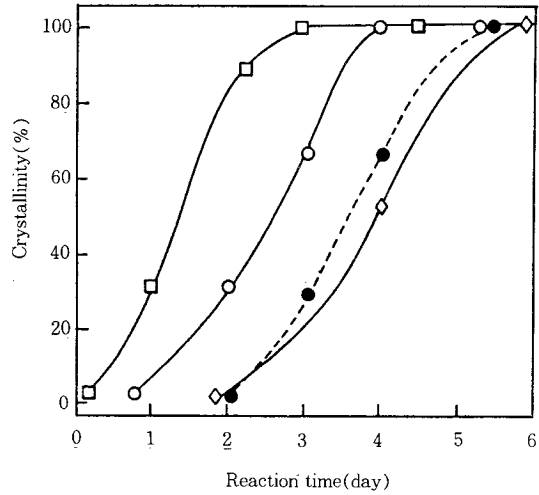


Fig. 3. Effect of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ on TS-1 crystallization. Substrate composition; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=52$, $\text{TPA-OH}/\text{SiO}_2=1.95$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=30$ (◇), 100 (○), 200 (□), $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2=100$ (●).

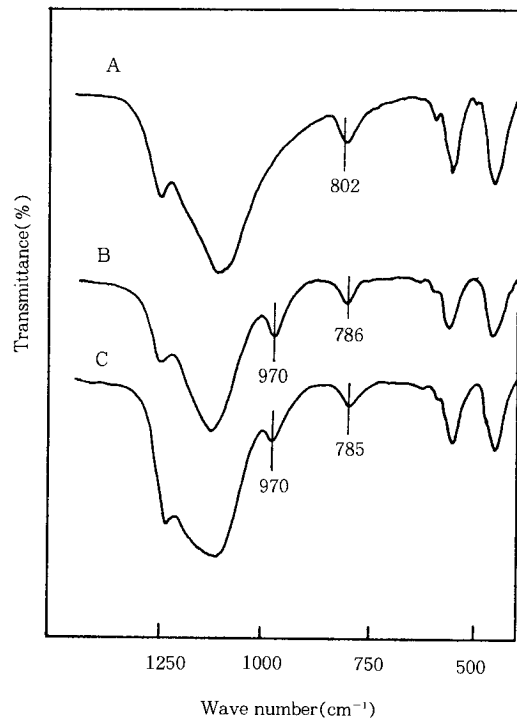


Fig. 4. FT-IR spectra of Silicalite-1 (A), TS-1 (B) and ZrS-1 (C).

수열합성으로 제조한 티타늄 및 지르코늄 함유 세울

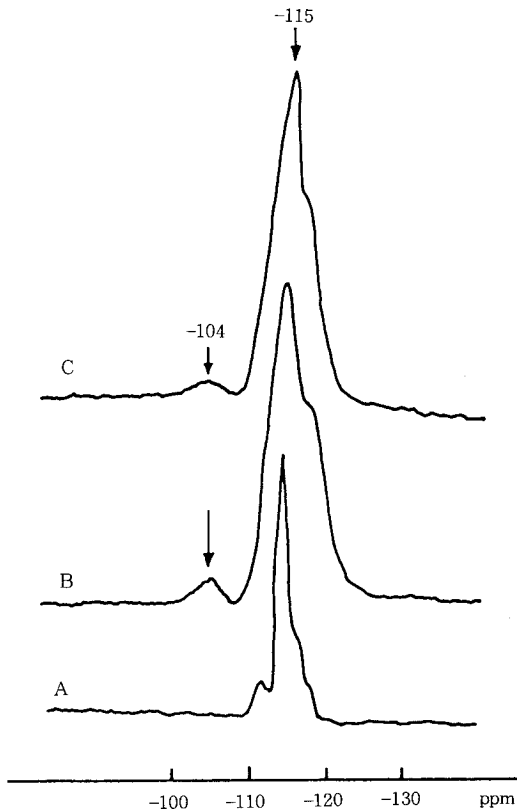


Fig. 5. ^{29}Si MAS NMR spectra of calcined Silicalite-1 (A), ZrS-1 (B) and TS-1 (C).

라이트는 모두 970cm^{-1} 부근에서 새로운 피크를 나타내고 있다. 반면에 TiO_2 분말과 ZrO_2 분말상에서는 이 피크가 전혀 관찰되지 않았다. 문헌에 보고된 여러 연구자의 연구결과에 따르면, TS-1 또는 TS-2 공허 970cm^{-1} 부근에서 특징적인 IR 흡수피크를 갖으며[10, 12, 13], 이 피크는 제올라이트 구조중에서의 $=\text{Ti}=\text{O}$ 그룹 혹은 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 결합에 기인한다고 해석하였다. 또한 이 피크는 실리카라이트나 티타니아 상에서는 전혀 관찰되지 않으며, 피크의 상대적인 강도는 골격 내의 티타늄 함량이 증가함에 따라 커진다고 보고되었다. 따라서 970cm^{-1} 부근에서 새로운 피크가 나타나는 현상은 티타늄과 지르코늄이 제올라이트의 구조 내에 존재할 가능성을 의미한다.

Fig. 5는 실리카라이트-1과 TS-1 및 ZrS-1 시료의 ^{29}Si magic angle spinning 핵자기공명 스펙트럼을 각각 나타낸 것이다. 이 그림에서 TS-1과 ZrS-1

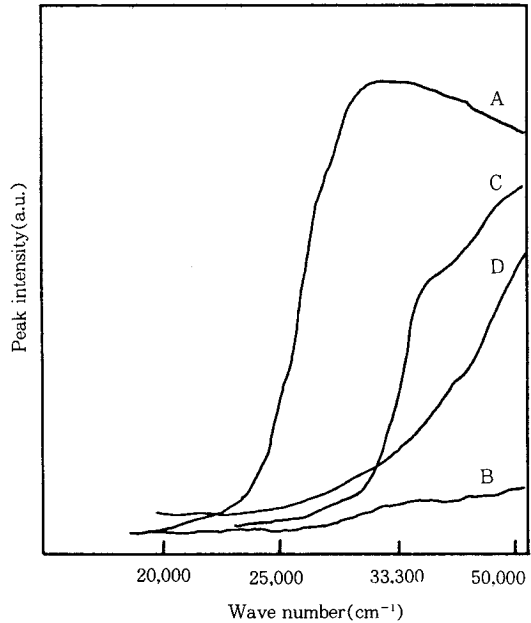


Fig. 6. UV-Vis diffuse reflectance spectra of Titania (A), Silicalite-1 (B), ZrS-1 (C) and TS-1 (D).

의 경우에는 실리카라이트-1 상에서 나타나지 않았던 -117ppm 부근의 shoulder 피크가 관찰되었다. 이 피크는 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 결합중에서 비틀린 정사면체 위치에 있는 Si의 존재에 의해 나타난다고 해석되고 있으며[14], Thangaraj 등[9]은 이 피크의 강도가 TS-1의 경우에 티타늄 함량의 증가와 더불어 커진다고 보고한 바 있다. 특히 제올라이트의 골격 중에 들어간 티타늄의 양이 증가할수록 $-110\sim-120\text{ppm}$ 사이의 피크 폭이 어느 정도까지 넓어지는 것으로 알려져 있다. Fig. 5에서도 TS-1과 ZrS-1는 실리카라이트보다 더 넓은 폭의 피크를 보이고 있다.

Fig. 6에는 실리카라이트와 TS-1 및 ZrS-1의 UV-Vis 흡광분석 결과를 실었다. UV-Vis 스펙트럼 상에서 wave number 20000cm^{-1} 이상의 흡수밴드는 Ti^{4+} 의 빈 d-오비탈과 oxide 이온 사이의 전하이동에 기인하는 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 순수한 티타니아 분말이나 티타니아가 제올라이트 상에 담지된 경우에는 35000cm^{-1} 부근에서 강한 흡수밴드를 나타내는 것으로 보고되고 있다[15].

Fig. 6에서 TS-1과 ZrS-1 시료에서는 $26000\sim$

35000cm⁻¹의 피크가 나타나지 않았으며, 이들 시료 상에서 관찰되는 48000cm⁻¹ 부근의 피크는 Si-O 혹은 Si-OH 그룹과 결합된 Ti⁴⁺ 상태를 나타내는 것으로 해석된다. 이 강한 흡수띠는 티타니아와 실리카라이트에서는 관찰되지 않는다. 따라서 40000cm⁻¹보다 높은 wave number에서 볼 수 있는 흡수띠는 티타늄이 세공중에 산화물 상태로 존재하고 있지 않음을 나타낸다고 하겠다. Huybrechts 등[15]은 이 영역의 피크가 고분산되거나 혹은 독립된 티타늄 원자로서, 적외선분광 스펙트라 상의 960cm⁻¹ 부근에서 피크를 나타내는 종류와 관계된다고 추측하였다.

벤젠과 과산화수소 또는 페놀과 과산화수소의 액상 반응은 티타늄이 제올라이트의 골격 위치에 존재하는지 아니면 단순히 티타니아처럼 산화물로 존재하는지의 여부를 확인하는 시험반응으로 흔히 채택되고 있다. 그 이유는 골격외 티타니아가 소량만 존재하여도 이 반응에 대한 촉매활성과 생성물의 선택도가 크게 바뀌기 때문이며, 반응물인 탄화수소는 거의 산화물로 전환되지 않고 타르 성분만 생성된다고 알려져 있다[12]. 다음에는 TS-1과 ZrS-1들을 위 반응의 촉매로 적용하여 그 특성을 검토하고, 아울러 제올라이트 구조 내에 티타늄 및 지르코늄이 존재하는지의 여부를 확인하고자 하였다. 벤젠과 과산화수소의 반응 및 n-hexane과 과산화수소의 반응을 실리카라이트-1, Na형과 H형 ZSM-5 촉매 및 TS-1과 ZrS-1 촉매상에서 각각 수행하고, 그 결과를 Table 2에 정리하여 나타내었다. 표에서 보듯이 Na형 제올라이트는 이들 두 반응에 대하여 전혀 활성을 나타내지 못하였으며, 실리카라이트-1과 티타니아 분말 및 SiO₂에 티타니아를 담지한 촉매도 역시 같은 결과를 나타내었다. 반면에 TS-1과 ZrS-1 촉매는 이 두 반응에 대하여 공히 활성을 보였다. 벤젠과 과산화수소의 반응을 산촉매 상에서 수행하면 생성물 중의 페놀에 대한 선택도는 거의 100%에 이르렀지만, 티타늄 함유 TS-1상에서는 페놀 선택도가 약 74%에 불과하였다. 산점이 거의 존재하지 않는 Na형 제올라이트의 경우, 벤젠의 페놀로의 전환반응이 전혀 진행되지 않는 점도 역시 산점이 하나의 활성점임을 보여준다. TS-1을 n-hexane의 산화반응촉매로 적용한 경우에, 얻어진 생성물의 선택도는 각각 2-hexanol 33.1%, 3-hexanol 51.4%, 2-hexanone 11.7% 및 3-hexanone 3.7% 이었으며, 이 촉매상에서 1-hexanol과 1-hexanal은 생성되지 않았다.

Table 2. Benzene Hydroxylation and n-Hexane Oxidation with Hydrogen Peroxide over Various Catalysts

Catalyst	Conversion(%)	
	Benzene ^(a)	n-hexane ^(b)
H-ZSM-5(Si/Al=21)	4.5	n. r.
Na-ZSM-5(Si/Al=21)	n. r.	n. r.
Silicalite(Si/Al>10000)	n. r.	n. r.
TiO ₂ (JRC-TiO-5)	n. r.	n. r.
ZrO ₂	n. r.	n. r.
TS-1(Si/Ti=27)	19.1 ^(c)	15.3 ^(d)
TS-1(Si/Ti=128)	4.8 ^(c)	4.2 ^(d)
ZrS-1(Si/Zr=32)	10.7 ^(c)	9.1 ^(d)
ZrS-1(Si/Zr=110)	4.0 ^(c)	3.1 ^(d)

n. r. : no reaction

Reaction conditions

(a) Benzene/H₂O₂ mole ratio=1/3, temperature=313K, no solvent, 0.07mole H₂O₂/g-zeolite

(b) n-hexane/H₂O₂ mole ratio=1, temperature=323K, no solvent, 0.07mole n-hexane/g-zeolite

(c) Benzene/H₂O₂ mole ratio=5, temperature=333K, methanol solvent, 0.07mole benzene/g-zeolite, solvent concnt; 70v/v%

(d) n-hexane/H₂O₂ mole ratio=1, temperature=333K, methanol solvent, 0.07mole n-hexane/g-zeolite, solvent concnt; 70v/v%

Fig. 7은 벤젠으로부터 페놀을 합성하는 액상반응을 TS-1 촉매상에서 수행하고, 제올라이트 중의 티타늄 함량 증가에 따른 벤젠 전환율의 변화를 나타낸 결과이다. 티타늄이나 지르코늄의 함량이 증가할수록 벤젠의 페놀로의 전환율도 점차 증가하는 것을 살펴볼 수 있다. TS-1의 경우가 ZrS-1보다 높은 벤젠 전환율을 나타내는 것으로 미루어 보아, 동일한 수열합성 조건 하에서도 지르코늄은 티타늄의 경우보다 제올라이트의 골격내로 도입되기 어렵고 일부가 미세한 산화물로 존재하는 것으로 생각된다. 티타니아 분말 자체나 실리카 및 H형 ZSM-5 상에 티타늄을 담지하고 소성시킨 촉매들은 위와 같은 산화반응에 전혀 활성을 나타내지 않는 것으로 보아, Fig. 7의 결과는 티타늄이 제올라이트의 구조중에 존재한다고 여겨지는 또 다른 증거로 생각된다.

Fig. 8은 티타늄이 알루미늄과 함께 공존할 때의 산특성을 HZSM-5와 비교하기 위해 피리딘 승온탈착 실험을 수행하여 얻은 결과이다. 실리카라이트나 티타니아 분말의 TPD 곡선상에서는 피리딘 탈착에

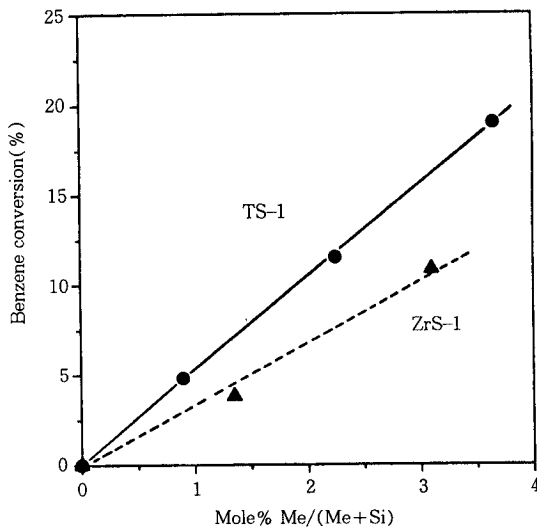


Fig. 7. Benzene conversion after 4 h vs. Ti or Zr content in zeolite catalyst. Same reaction conditions as shown in Table 2-c.

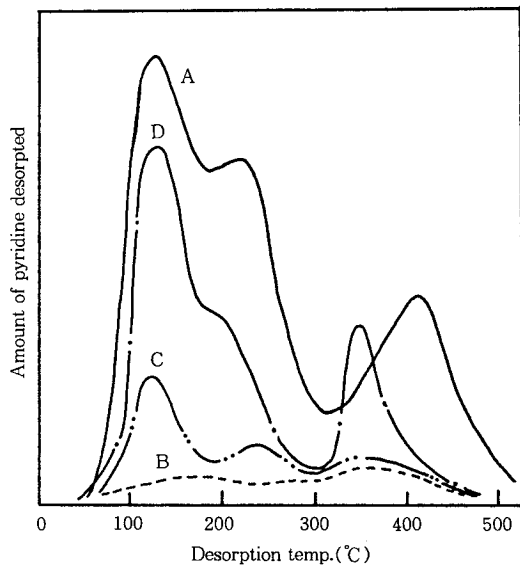


Fig. 8. Temperature programmed desorption of pyridine from HZSM-5 (A, Si/Al=20), Silicalite-1 (B), TS-1 (C, Si/Ti=27) and Al-TS-1 (D, Si/Al=29, Si/Ti=61).

의한 피크가 관찰되지 않았다. 알루미늄이 존재하지 않는 TS-1의 경우에 100°C 부근에서 보이는 피크는

Table 3. Conversions of Toluene in the Reaction with Methanol over Al-TS-1 and Al-ZrS-1 Catalyst

Catalyst (Si/Al, Si/Me)	Reaction temp. (K)	Toluene conversion (%)	p-xylene selectivity (%)
Al-TS-1(29, 61)	623	28	47
	723	36	43
Al-ZrS-1(25, 93)	623	29	40
	723	38	33
HZSM-5(20, ∞)	623	35	35
	723	44	29

toluene/methanol=2, WHSV=8.7h⁻¹, Data at a process time of 1 h

단순히 제올라이트에 물리흡착되었던 종류에 기인하고, 고온측에 나타나는 넓고 강도가 낮은 피크는 불순물로 도입된 알루미늄 때문에 나타나는 것으로 추측된다. 한편 HZSM-5에 비교하면 TS-1은 300°C~500°C 사이에서 보이는 강산점의 피크가 보다 낮은 온도 쪽으로 이동하여 나타났다. 결국 4가인 티타늄이 실리콘과 연결되면 산점은 발현되지 않을 것이며, 티타늄이 산소를 사이에 두고 골격중의 알루미늄 이온과 연결되면 Si-O-Al 결합과는 다른 산 특성을 기대할 수 있을 것이다.

Al-TS-1과 Al-ZrS-1의 산촉매기능을 살펴 보기 위하여 메탄올에 의한 톨루엔의 알킬화 반응을 수행하고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 이 반응은 촉매의 산 강도 차이를 비교하기 위한 실험으로 흔히 이용되고 있다. Al-TS-1은 HZSM-5에 비하여 낮은 톨루엔 전환율을 보였지만, para-xylene에 대한 선택성은 증가하는 현상을 나타내고 있다. 김 등[16, 17]의 연구 보고에 따르면, 메탄올에 의한 톨루엔의 알킬화반응이나 에탄올에 의한 에틸벤젠의 알킬화반응에서, 생성물 중 para-위치 화합물에 대한 선택도는 ZSM-5촉매의 강한 산점의 수가 감소함으로써 증가한다고 하였다. 톨루엔 전환율의 감소는 구조중에도 도입된 알루미늄 양이 적어 Brönsted산점의 수가 적어졌기 때문이며, Al-TS-1의 산의 강도가 HZSM-5보다 약해지면서 para-xylene에 대한 선택도의 증가를 보인 것으로 생각된다.

4. 결 론

티타늄 및 지르코늄 함유 MFI형 제올라이트를 수

열합성하여 기기분석과 시험반응을 통해 특성을 검토하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

수열법으로 합성한 ZrS-1은 TS-1과 유사한 촉매 기능을 가지는 것을 알 수 있었다. 티타늄과 지르코늄이 구조중에 존재하는 제올라이트는 적외선분광 스펙트럼 상에서 특징적인 970cm^{-1} 의 피크를 나타내고, -117ppm 부근의 ^{29}Si MAS NMR 피크를 나타내었으며, 이는 티타늄 등이 구조격자 내에 도입되는 데 기인한 것으로 생각된다. 실리카라이트와 티타니아 및 지르코니아는 벤젠 및 n-hexane의 과산화수소에 의한 산화반응에 대하여 전혀 활성을 나타내지 못하였지만, TS-1과 ZrS-1은 두 반응에 대하여 공히 높은 활성을 보였다. 벤젠으로부터 페놀을 합성하는 액상반응을 이들 촉매 상에서 수행하였을 때, 벤젠의 전환율은 첨가한 용매의 종류에 따라 크게 달랐으며, 가장 높은 벤젠 전환율은 메탄올을 첨가한 경우에 얻어졌다. 벤젠과 n-hexane의 산화물로의 전환율은 제올라이트 내의 티타늄 및 지르코늄의 함량에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있었다. 제올라이트 구조중에 티타늄과 알루미늄 및 실리콘이 공존하면 산점의 강도는 HZSM-5보다 약화되었으며, 메탄올에 의한 톨루엔의 알킬화반응에 촉매로 적용하였을 경우에 para-xylene에 대한 선택도가 향상되었다.

감 사

본 연구는 1994년도 인하학원 발전기금에 의하여 수행되었으며, 연구조성비를 지급하여 주심에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. T. Groves and T. E. Nemo, *J. of Am. Chem. Soc.*, **105**, 6243(1985).
2. B. R. Cook, T. J. Reinert, and K. S. Suslick, *J. of Am. Chem. Soc.*, **108**, 7281(1986).
3. N. Herron and C. A. Tolman, *J. of Am. Chem. Soc.*, **109**, 2837(1987).
4. M. Taramasso and B. Notari, U. S. Pat. 4410501(1983).
5. C. Neri, B. Anfossi, A. Esposito, and F. Buonomo, Eur. Pat. 0100119(1984).
6. A. Thangaraj, R. Kumar, and P. Ratnasamy, *Applied Catalysis*, **57**, L1(1990).
7. B. Kraushaar and J. H. C. Van Hooff, *Catalysis Letters*, **2**, 43(1989).
8. M. Clerici, *Applied Catalysis*, **68**, 249(1991).
9. A. Thangaraj, R. Kumar, S. P. Mirajkar, and P. Ratnasamy, *J. of Catal.*, **130**, 1(1991).
10. J. S. Reddy, R. Kumar, and P. Ratnasamy, *Applied Catalysis*, **58**, L1(1990).
11. 김건중, 권이목, *화학공학*, **26**, 261(1988).
12. B. Kraushaar and J. H. C. Van Hooff, *Catalysis Letters*, **1**, 81(1988).
13. G. Perego, G. Bellussi, C. Corus, and M. Taramasso, F. Buonomo, and A. Esposito, "New Developments in Zeolite Science and Technology", Kodansha and Elsevier, Tokyo, p. 129(1986).
14. A. Thangaraj, R. Kumar, and S. Sivasanker, *ZEOLITES*, **12**, 135(1992).
15. D. R. C. Huybrechts, P. L. Buskens, and P. A. Jacobs, *J. of Molecular Catal.* **71**, 129(1992).
16. J. H. Kim, S. Namba, and T. Yashima, "Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders", Elsevier, Amsterdam, Vol. 46, 71(1989).
17. J. H. Kim, S. Namba, and T. Yashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1051(1988).