

## 변형된 ZSM-5 촉매상에서의 p- 자일렌 선택도

### I. 촉매특성과 선택도

김진도·최낙만\*·이현구

서울대학교 공과대학 화학공학과  
(1989년 4월 6일 접수, 1989년 7월 4일 채택)

## The p-Xylene Selectivity over Modified ZSM-5 Catalysts

### I. Characteristics of Catalysts and Selectivity

Jin-Do Kim, Nak-Mann Choi\*, and Hyun-Ku Rhee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received 6 April 1989; accepted 4 July 1989)

### 요 약

HZSM-5, HFerrosilicate 및 HBorosilicate를 합성하고 이들 촉매에 몇 가지 금속성분을 각각 함침시켜 변형된 촉매들을 제조하였다. 이들 촉매의 구조, 표면특성 및 산특성을 분석하는 한편 톨루엔의 알킬화 반응 및 불균등화 반응에 적용하여 p-자일렌 선택도의 향상에 관한 연구를 수행하였다.

이들 고체산 촉매상에는 강산점과 약산점이 존재하는 데 이들은 각각 B 산 및 L 산과 관계되는 것으로 판단된다. 이 중에서 특히 강산점은 금속함침에 의하여 또는 금속함침량이 증가함에 따라서 그 양이 작아지고 세기가 약화되었다.

두 반응에 대하여 공통적으로 HFerrosilicate가 다른 두 촉매에 비하여 높은 p-자일렌 선택도를 나타내었다. 세 종류의 촉매상에서 p-자일렌 선택도는 금속함침에 의하여 현저하게 향상되었는데 그 정도는 HZSM-5 촉매의 경우에 더욱 뚜렷하였다. 이와 같은 p-자일렌 선택도의 향상은 금속함침에 의한 강산점의 약화와 기공막힘 현상에서 연유되는 것으로 추정된다.

**Abstract**—HZSM-5, HFerrosilicate and HBorosilicate were prepared and then modified by impregnating each of several metallic components. These catalysts were examined for their crystal structure, surface characteristics, and acidic properties and also applied for two reactions, alkylation and disproportionation of toluene. The objective here is to make a study of the selectivity enhancement for p-xylene from both reactions.

These solid acid catalysts turned out to have one strong and one weak acid sites, which appear to be related to the Brönsted and Lewis acids, respectively. In particular, the strong acid was lowered in its amount and weakened in its strength by metal impregnation as well as by the increase of metal loading.

For both reactions the p-xylene selectivity was observed higher over HFerrosilicate than over the other two catalysts. For the three catalysts of H-form, the p-xylene selectivity was markedly enhanced by metal impregnation, the degree being most distinguished over HZSM-5 catalyst. Such enhancement in the p-xylene selectivity may be attributed to weakening of the strong acid and pore-blocking caused by metal impregnation.

\*현주소: 단국대학교 공과대학 화학공학과

## 1. 서 론

1970년대 초의 석유파동을 겪은 후 점증하는 석유자원의 고갈에 대한 위기의식이 전 세계적으로 확산되었고 이러한 인식변화가 산업계에 미친 여파는  $C_1$  화학에 의한 석유대체자원의 개발에 박차를 가하게 하였다. 그 일환으로 1976년 Mobil사에서 ZSM-5를 촉매로 사용하여 메탄올로부터 한 단계의 공정에 의하여 고옥탄가의 가솔린을 합성하는 MTG 공정을 개발하였다[1].

p-자일렌 생성공정의 경우 polyester fiber의 생산에 필요한 고순도의 p-자일렌을 얻기 위해 복잡한 과정의 분리공정과 여러번의 자일렌 이성질화 반응을 거쳐야 하기 때문에 설비투자자가 과다한 단점이 상존해 왔다. 한편 1970년 Yashima 등[2-4]이 여러가지 금속이온교환된 Y 제올라이트 촉매상에서 톨루엔 알킬화 반응에 의해 50%의 p-자일렌 선택도를 얻을 수 있음을 발표하였는데 이것이 최종생산물 중의 p-자일렌 선택도를 높이기 위한 새로운 형상 선택성 촉매의 개발에 많은 관심을 불러 일으키는 계기가 되었다. ZSM-5 촉매를 이용한 p-자일렌 생성 반응에 대한 연구도 활발히 진행되어 HZSM-5와 이온교환된 ZSM-5 및 금속함침된 ZSM-5 촉매상에서의 p-자일렌 선택도 변화에 대한 결과들이 보고되었다[5-7].

Metallosilicate에 관한 연구는 제올라이트가 지닌 결정구조상의 장점을 최대한 살리면서 기존의 제올라이트가 지녔던 구성 성분상의 제한을 넘어 여러가지 성분을 제올라이트의 구조내에 도입할 수 있다는 의미에서 촉매설계의 선택범위가 기존의 제올라이트에 비해 상당히 확장되었다. 이들에 관해서는 여러가지 조건에서의 합성, 물리화학적 변형에 의한 특성변화 및 그에 따른 반응활성의 변화 등에 관해 세분화된 연구가 활발히 진행되고 있다[8-10].

본 연구에서는 이러한 점을 고려하여 HZSM-5, HFerrosilicate 및 HBorosilicate 촉매를 합성하고 이들 촉매에 여러가지 금속을 함침시켜 변형된 촉매를 제조하였다. 이들 촉매 각각을 톨루엔의 알킬화 및 불균등화 반응에 적용하여 그 반응성과 p-자일렌 선택도를 조사하고 그 결과를 서로 비교, 검토하였다. 또한 TPD 및 IR 분석을 통한 여러 촉매의 산특성조사를 비롯하여 촉매의 물리화학적 특성을 조사하고 특히 촉매의 산특성이 p-자일렌 선택도에 미치는 영향을 규명하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

ZSM-5 촉매를 제조하기 위하여 Si의 원료로 sodium silicate를, Al의 원료로 sodium aluminate를, 그리고 유기 양이온으로 TPAH(Tetrapropyl Ammonium Hydroxide)를 각각 사용하였다.

용액의 pH를 조절하기 위하여 황산을 사용하는 데 용액에 황산이 떨어지는 순간 gel이 형성되는 데 이 gel을 깨뜨려 용해속도를 높여 주었다. 이렇게하여 용액 중의 고체상이 모두 녹으면 autoclave에 넣고 150°C의 온도에서 pH를 10으로 유지하면서 강하게 교반시켰다. 3일 후에 pH를 10으로 재조정 한 후 다시 autoclave에 넣고 150°C의 온도에서 교반을 약하게 하면서 약 10일 정도 결정을 성장시켰다. 결정을 분리하여 증류수로 세척하고 건조시킨 후 550°C에서 5-6시간 소성시켰다.  $NH_4Cl$  1M 용액으로 ZSM-5 촉매 구조내에 존재하는  $Na^+$  이온을 이온교환시켰다. 건조 후에 다시 소성시켜 HZSM-5 촉매를 얻었다.

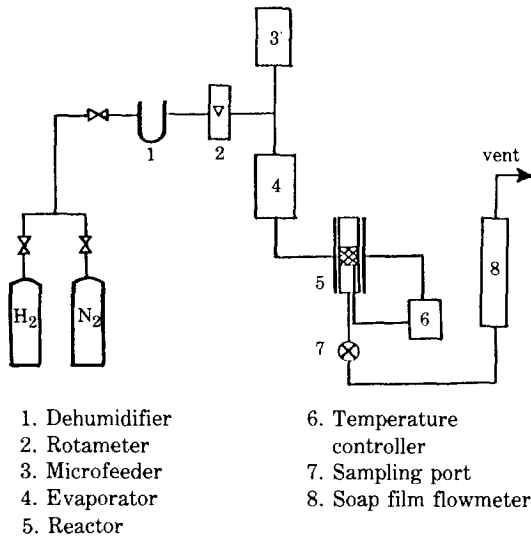
금속함침된 ZSM-5 촉매를 제조하기 위하여 원하는 금속성분의 염을 함침시킬 HZSM-5 촉매의 양에 상응하는 수용액으로 만들어 촉매와 충분히 접촉시켰다. 건조 후에 550°C의 온도로 4-5시간 소성하여 함침된 촉매를 만들었다.

Ferrosilicate 및 Borosilicate 촉매를 제조하기 위하여 ZSM-5 촉매의 제조와 동일한 과정을 거쳐 ZSM-5 촉매 구조내의 T site에 Al 대신 Fe(III)와 B(III)가 들어가도록 하였다. 이때 ferric nitrate와 boric acid를 각각 Fe 및 B 원료로 사용하였다.

### 2-2. 촉매반응 실험

본 연구에서 사용된 반응장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 고온에도 견딜 수 있고 촉매의 충전상태와 비활성화 상태를 육안으로 관찰할 수 있도록 외경 8mm의 석영관을 이용하여 제작하였으며 반응기 전체가 일정한 온도로 유지되도록 furnace 안에 설치하였다. 반응온도는 C.A. 열전대를 사용하여 측정하였다. 온도제어기를 사용하여 촉매층의 온도를  $\pm 2^\circ C$ 의 오차범위에서 일정하게 유지하였다. 비활성화된 촉매의 재생실험과 함침된 촉매의 환원실험을 수행하기 위하여 공기와  $H_2$ 를 연결하였다.

건조된 촉매 100mg을 석면솜을 이용하여 반응기에



**Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.**

충전한 다음 매 반응실험 전에 질소를 흘려 보내면서 550°C에서 2시간 동안 활성화시켰다. 반응시작 후 매 30분마다 생성물의 시료를 취하여 분석하였다. 톨루엔 알킬화 반응에 있어서 반응물인 메탄올과 톨루엔의 물비는 0.5, 1, 2 및 4로 혼입하고 반응온도는 350-550°C 범위에서 50°C 간격으로 온도를 올려가면서 전환 및 선택도의 변화를 조사하였다. 접촉시간에 따른 변화는 운반기체의 유량을 5-20 ml/min 사이에서 5 ml/min 간격으로 변화시켜 가면서 그에 따른 반응성의 변화를 조사하였다. 톨루엔 불균등화 반응에 있어서도 유사한 방법으로 p- 자일렌 선택도의 변화를 조사하였다.

반응생성물의 조성은 FID가 장치된 Gas Chromatograph(Yanaco, G-80)를 사용하여 분석하였다. 이때 분석용 column으로는 Chromosorb W에 Bentone 34(7%)와 DNP(7%)를 입혀 채운 길이 5 m의 stainless steel tube를 사용하였다.

### 3. 촉매의 특성 분석

#### 3-1. 결정구조 및 표면 분석

제조된 촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 제조된 ZSM-5 촉매와 Mobil사에서 제공받은 ZSM-5 촉매의 X-선 회절분석 결과를 대비하여 두 시료의 특성피크들의 위치가 일치하는 것을 확인하였으며 이로써 제조된 촉매가 ZSM-5의 결

정구조를 갖는 것을 알 수 있었다. 제조된 촉매의 결정 입자를 외형적으로 관찰하기 위하여 SEM 분석을 수행한 결과 결정크기가 각각 1.5, 2.3 및 3.5  $\mu\text{m}$ 인 ZSM-5, Ferrosilicate 및 Borosilicate가 제조된 것으로 나타났다.

제조된 촉매의 표면상태를 조사하기 위하여 XPS 분석을 수행하였는데 ZSM-5 촉매에 대하여 wide scan한 결과 촉매표면에 산소와 규소가 존재하며 이들은 모두  $\text{SiO}_2$ 의 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 한편 X-선 형광분석으로 ZSM-5 촉매의 Si/Al 비를 측정된 결과 33으로 나타났으며 Ferrosilicate와 Borosilicate 촉매의 Si/Fe 및 Si/B는 각각 48과 39로 측정되었다. 그리고 BET 법에 의한 표면적을 조사한 결과 HZSM-5, HFerrosilicate 및 HBorosilicate의 경우 각각 384, 368 및 428  $\text{m}^2/\text{g}$ 이며 4 wt% 붕소함침 촉매의 경우 각각 356, 342 및 397  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 관찰되었으므로 이들 H형 촉매의 비표면적은 금속함침에 의하여 감소하는 경향을 나타내었다[11].

#### 3-2. 산특성 분석

제올라이트의 산성도에 대한 연구방법으로서 지시약을 사용한 화학적정법, 열적 및 분광학적 방법들이 이용되고 있으며 특히 암모니아, 피리딘, 피페리딘 등의 염기성 물질들을 사용하는 승온탈착기법이나 적외선 분광법이 많이 이용되고 있다.

제조된 각 촉매의 표면에 분포하는 산점의 특성을 조사하기 위하여 비교적 쉽게 촉매의 기공내로 들어갈 수 있는 암모니아를 흡착염기로 사용하여 TPD cell에 100 mg 정도의 촉매를 넣은 후 촉매의 표면에 흡착되어 있는 수분과 기타의 불순물을 제거하기 위하여 촉매층의 온도를 23°C/min로 450°C까지 상승시킨 후 30분간 이 온도를 유지시키면서 불순물을 제거한 다음 50°C로 낮추고 암모니아를 흡착시켰다. 이 온도에서 He의 유량을 30 ml/min로 하여 30분 동안 흘려 여분의 암모니아를 제거한 다음 승온율을 18°C/min로 하여 700°C까지 탈착실험을 행하였다.

Fig. 2에 HZSM-5 촉매와 이 촉매에 몇 가지 금속들을 각각 함침시켜 변형된 촉매들에 대하여 TPD 분석실험을 실시한 결과를 나타내었다. HZSM-5 촉매의 경우에는 220°C 부근에서 약산점이, 그리고 530°C 부근에서 강산점이 관찰되었으며 또한 금속함침에 의해 HZSM-5 촉매의 강산점의 세기가 약화되면서 그 양도 감소되는 것을 알 수 있다. Co의 경우 새로운 강산점이 나타났는데 이는 금속 고유성질에 연유된 것으로

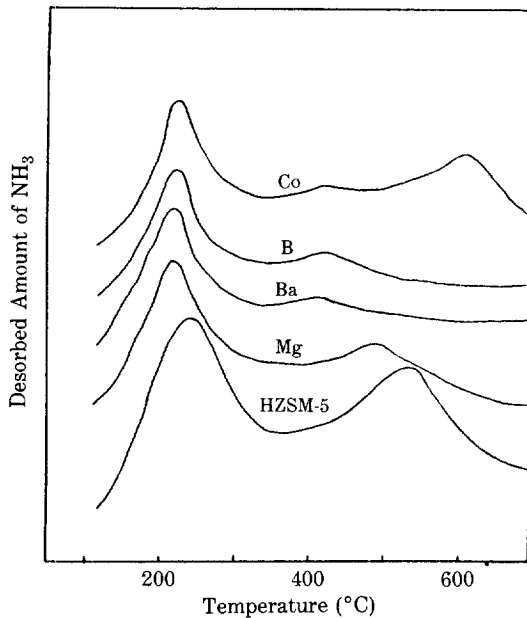


Fig. 2. TPD profiles of  $\text{NH}_3$  from various metal-impregnated HZSM-5 catalysts.

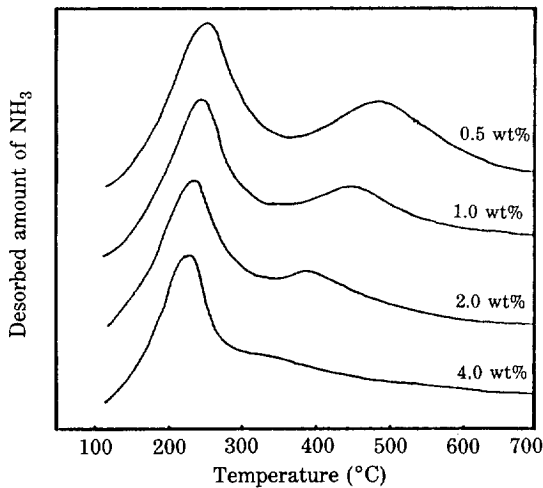


Fig. 3. TPD profiles of  $\text{NH}_3$  from B/HZSM-5 catalysts with different metal loadings.

주로 표면에 존재하는 L 산으로 추정된다[12]. HFerrosilicate의 경우에는  $530^\circ\text{C}$  부근의 강산점은 거의 존재하지 않고  $430^\circ\text{C}$  근처에 약간의 산점분포를 보이며, HBorosilicate의 산점분포는 HZSM-5 보다 강도는 약하지만 더 많은 양의 강산점 분포가 특징이다[11].

붕소를 함침시켜 변형된 B/HZSM-5 촉매에 대하여 붕소함침량의 변화에 따른 TPD 분석결과를 Fig. 3에

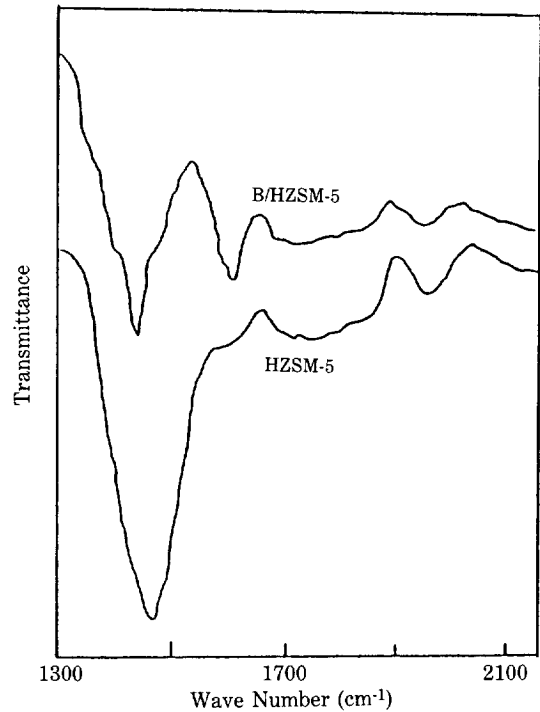


Fig. 4. Infrared spectra of  $\text{NH}_3$  chemisorbed on HZSM-5 and B/HZSM-5 at  $150^\circ\text{C}$ .

나타내었다. HZSM-5 촉매에 비하여 약산점의 변화는 거의 없었으나 강산점은 함침량의 증가에 따라 현저히 감소하였으며 4 wt% 함침시켰을 경우 강산점이 거의 존재하지 않았다.

촉매표면에 존재하는 산점들의 성질을 조사하고 이를 TPD 실험결과와 비교 분석하고자 암모니아를 흡착염기로 사용하여 FT-IR 실험을 행하였다.

흡착가스의 전처리하는 TPD 실험에서와 동일하고, sample wafer는 molder에 powder 시료 10mg을 얇게 펴서 가압하여 성형제조하였다. IR cell에 sample wafer를 넣은 후  $450^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 He로 배기시키고 난 다음 다시 30분 동안 진공 배기시켰다. 진공상태( $10^{-3}$  Torr)에서 냉각시킨 후 실온에서 He과 함께 암모니아를 10분 동안 cell 내부에 주입시킴으로써 wafer 표면에 포화 흡착시켰다. 흡착이 끝난 후에는 다시 진공 배기시키면서 과흡착된 암모니아를 제거한 후  $150^\circ\text{C}$ 에서 스펙트럼을 관찰하였다.

HZSM-5와 B/HZSM-5 촉매에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었는데  $1450\text{ cm}^{-1}$ 과  $1620\text{ cm}^{-1}$ 에서 암모니아의 흡수스펙트럼을 관찰할 수 있다. HZSM-5 촉매의 경우  $1450\text{ cm}^{-1}$ 에서 B 산에 해당하는 밴드를 보이

며 B/HZSM-5 촉매의 경우에는 HZSM-5 촉매와 비교하여  $1450\text{ cm}^{-1}$  근처의 밴드는 줄어들었으나 L 산에 해당하는  $1620\text{ cm}^{-1}$  근처의 밴드가 증가하였다. 한편, Fig. 2의 TPD 분석결과를 검토하면 금속함침에 의하여 강산점의 양과 세기가 작아지는 것으로 나타났는데 이것을 Fig. 4의 결과와 비교하여 볼 때 강산점은 주로 B 산으로 구성됨을 알 수 있으며 약산점은 L 산과 관련이 있는 것으로 판단된다. 이로부터 HZSM-5 촉매를 금속함침으로 변형시키면 강산점을 구성하는 B 산의 양과 세기가 작아지는 것으로 이해된다.

#### 4. p-자일렌 선택도

##### 4-1. 톨루엔 알킬화 반응

반응물 중의 메탄올과 톨루엔의 몰비 변화에 따른 p-자일렌 선택도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 조사한 모든 온도에서 메탄올/톨루엔 비가 증가함에 따라 선택도가 감소하나 메탄올의 상대적 양이 2배 이상으로 되면 대체로 선택도가 일정하게 유지되는 경향을 보이므로 메탄올이 먼저 촉매산점에 흡착된 후 톨루엔과의 반응이 일어나는 것으로 추정된다. 이러한 관찰은 실험적으로 입증된 바 있다[16].

Fig. 6에 나타낸 바와 같이 반응물이 촉매층과의 접촉시간을 운반기체의 유량으로 조절하면서 톨루엔의 전환율과 p-자일렌 선택도를 조사하였는데 접촉시간이 길어짐에 따라 각 온도에서 톨루엔의 전환율은 증가하

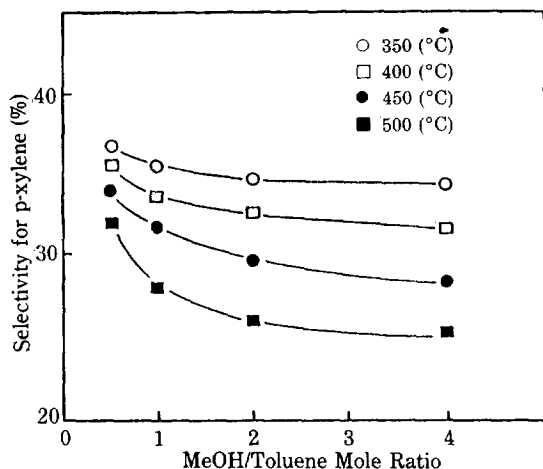


Fig. 5. Selectivity for p-xylene from toluene alkylation over HZSM-5 catalyst as a function of the MeOH/Toluene ratio (WHSV = 1.4 g/hr-g-cat).

나 p-자일렌의 선택도는 급격히 감소하여 열역학적인 평형치에 수렴하는 것으로 관찰되었다.

HZSM-5 촉매에 여러가지 금속성분을 함침하여 변형시킨 촉매상에서 온도에 따른 p-자일렌 선택도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 금속함침에 의하여 변형된 촉매상에서 선정된 모든 금속성분에 대하여 p-자일렌

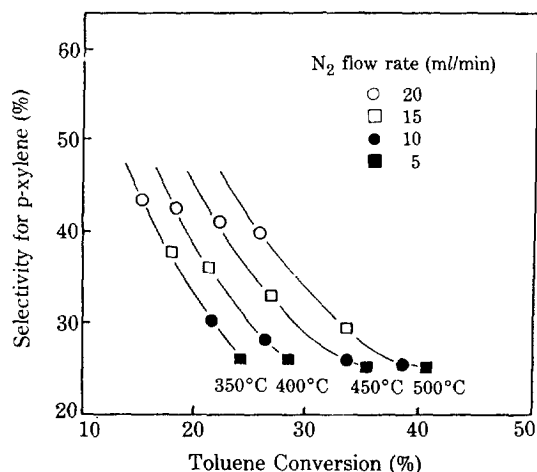


Fig. 6. Relationship between selectivity for p-xylene and toluene conversion from toluene alkylation over HZSM-5 catalyst at various temperatures (MeOH/Toluene = 0.5).

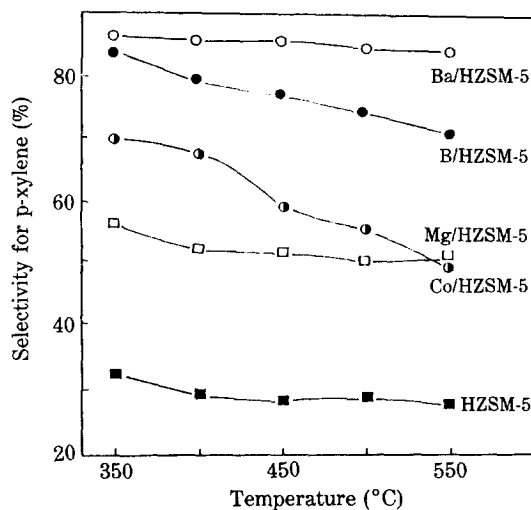


Fig. 7. Selectivity for p-xylene from toluene alkylation over HZSM-5 and various metal-impregnated HZSM-5 catalysts (WHSV = 1.4 g/hr-g-cat, MeOH/Toluene = 0.5).

선택도가 현저하게 향상된 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 관찰을 Fig. 2의 TPD 분석결과와 비교하면 자일렌의 이성질화 반응은 촉매산의 강산점(즉 B 산점)과 관계가 있음을 알 수 있다.

한편 McIntosh와 Seddon[13]은 Mg, Zn 등으로 함침된 ZSM-5 촉매의 경우 금속이온들은 촉매표면에서 산화물상태로 얇은 막을 형성한다고 보고하였는데 이를 금속함침에 의해 HZSM-5 촉매의 표면적이 감소하는 현상과 결부시키면 금속함침촉매의 경우 큰 결정의 산화물 형성으로 기공막힘(pore blocking) 현상이 발생하는 것으로 추정된다.

종합적으로 검토하면 금속함침촉매의 경우 B 산점의 양과 세기가 줄어 자일렌의 이성질화 반응이 억제되면서 기공막힘현상으로 p-자일렌이 상대적으로 더 용이하게 촉매외부로 빠져나갈 수 있기 때문에 결국 p-자일렌의 선택도가 향상되는 것으로 이해된다. 바륨의 경우 선택도가 높게 나타나는 것은 이온반경의 크기로 보아 기공막힘의 정도가 크기 때문인 것으로 보이며 붕소의 경우에는 B 산의 구조가 HZSM-5나 다른 금속함침촉매의 경우와 상이하기 때문에 높은 선택도를 보이는 것으로 설명할 수 있다[14]. 또한 바륨이나 마그네슘 함침촉매의 경우 온도변화에 대하여 선택도는 거의 영향을 받지 않는 것으로 관찰되었다.

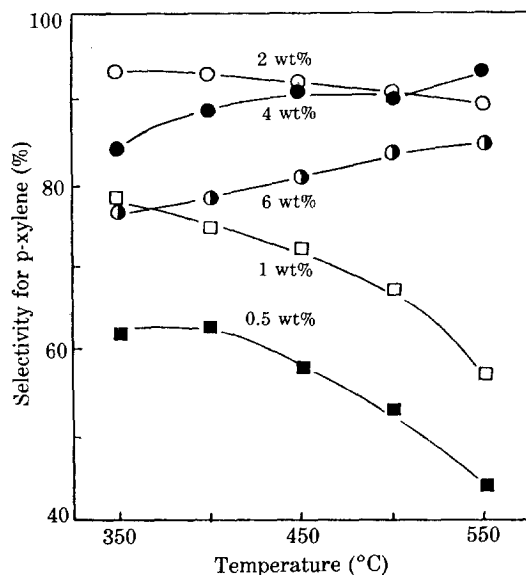


Fig. 8. Selectivity for p-xylene from toluene alkylation over B/HZSM-5 catalysts with different metal loadings (WHSV = 1.2 g/hr·g-cat, MeOH/Toluene = 2).

붕소를 함침시킨 B/HZSM-5 촉매에 대하여 붕소의 함침량에 따른 p-자일렌 선택도의 변화를 살펴보면 Fig. 8과 같다. 함침량이 증가함에 따라 p-자일렌 선택도는 증가하다가 함침량이 2wt% 이상으로 되면 오히려 감소하는 현상을 보였다. Fig. 3의 TPD 분석결과와 비교, 검토하면 함침량이 2wt%까지 증가할 때에는 B 산점의 약화와 기공막힘현상으로 p-자일렌 선택도가 향상되지만 그 이상으로 함침량이 증가하면 B 산점의 소멸로 반응성이 저하되고 지나친 기공막힘현상으로 인하여 반응물이 기공내부로 확산되는 것은 물론 p-자일렌이 외부로 나오는 것도 억제되어 전반적으로 선택도가 감소하는 것으로 추정된다. 2wt% 이상에서 온도가 증가함에 따라 p-자일렌 선택도가 증가하는 것은 붕소함침에 의한 강산점 소멸로 인하여 p-자일렌의 이성질화 반응이 억제되며 기공막힘현상이 한층 심화되는 데 온도가 증가됨에 따라서 분자진동으로 인하여 촉매기공이 약간씩 확장되어 p-자일렌이 보다 쉽게 기공을 빠져나오기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 경향은 P/HZSM-5 촉매의 경우에도 유사하여 함침량이 2.5 wt% 이상으로 되면 선택도가 감소하는 현상이 나타났 다[15].

Ferrosilicate 촉매상에서 톨루엔 알킬화 반응을 일으킬 때 반응온도의 변화에 따른 p-자일렌 선택도의

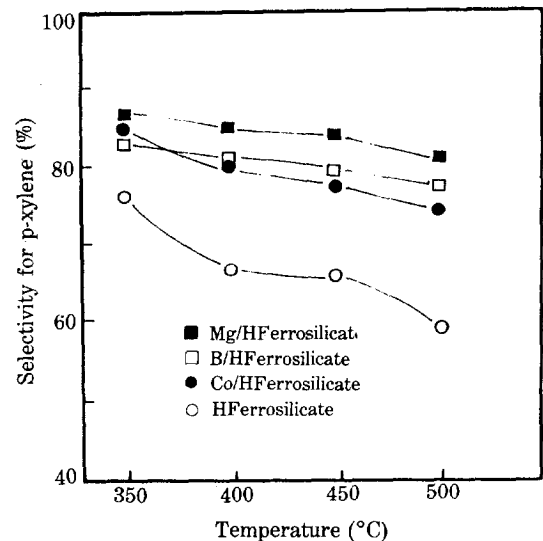


Fig. 9. Selectivity for p-xylene from toluene alkylation over HFerrosilicate and various metal-impregnated HFerrosilicates (WHSV = 1.4 g/hr·g-cat, MeOH/Toluene = 0.5).

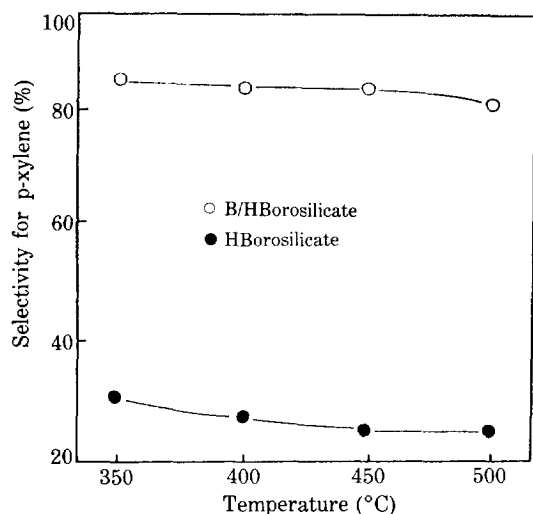


Fig. 10. Selectivity for p-xylene from toluene alkylation over HBorosilicate and B/HBorosilicate (WHSV = 1.4 g/hr·g-cat, MeOH/Toluene = 0.5).

변화를 Fig. 9에 나타내었다. HFerrosilicate 촉매상에서 70% 내외의 높은 p-자일렌 선택도를 얻을 수 있었는데 이는 Borade 등[10]의 실험연구에서 보고된 결과보다 더 우수한 것이다. 이러한 결과는 HFerrosilicate에 대한 TPD 분석결과가 금속함침으로 변형된 HZSM-5 촉매의 경우와 유사하게 나타나는 점으로 설명될 수 있다[11].

Fig. 9에 보인 바와 같이 HFerrosilicate의 경우에도 금속함침으로 촉매를 변형시키면 더 높은 p-자일렌 선택도를 얻을 수 있다. HFerrosilicate 촉매의 경우 반응온도가 높아짐에 따라 선택도의 감소현상이 심하게 나타났으나 금속함침촉매의 경우 그러한 현상이 현저히 감소하였다.

Borosilicate 촉매상에서 반응온도의 변화에 따른 p-자일렌 선택도의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. HBorosilicate 촉매는 HZSM-5 촉매보다 더 낮은 p-자일렌 선택도를 보였다. 여기에 붕소를 함침시켜 변형한 결과 85% 정도의 높은 선택도를 얻었으며 온도에 따른 선택도의 감소현상도 줄어들었다. HZSM-5 촉매와 비교해 볼 때 Borosilicate 촉매상에서 함침에 의한 선택도의 증가효과가 더 작게 나타나고 있음을 알 수 있다.

#### 4-2. 톨루엔 불균등화 반응

HZSM-5 촉매는 톨루엔 알킬화 반응에 비하여 톨루

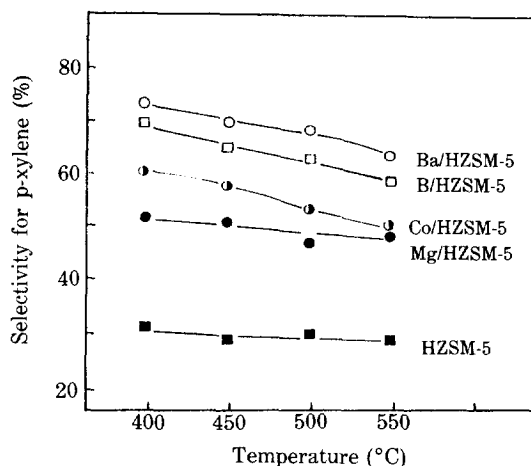


Fig. 11. Selectivity for p-xylene from toluene disproportionation over HZSM-5 and metal-impregnated ZSM-5 catalysts (WHSV = 1.4 g/hr·g-cat).

엔 불균등화 반응에 대한 활성이 낮으나 p-자일렌 선택도는 알킬화 반응의 경우와 거의 같게 나타났다. 여러 가지 금속을 함침시켜 변형된 HZSM-5 촉매상에서 온도변화에 따른 p-자일렌의 선택도 변화를 Fig. 11에 나타내었는데 여기에서도 금속함침의 효과로 p-자일렌 선택도가 상당히 증가하는 현상을 관찰할 수 있다. 함침금속의 종류에 따른 경향은 톨루엔 알킬화 반응의 경우와 유사하나 전체적인 선택도 증가의 정도는 상대적으로 낮았다. 이 경우에도 역시 온도에 따라서 선택도가 감소하는 경향이 나타나고 있다.

HFerrosilicate 촉매상에서 톨루엔 불균등화 반응이 진행될 때 p-자일렌 선택도는 HZSM-5 촉매상에서 보다 높게 나타나며 온도변화에 따른 p-자일렌 선택도의 변화는 톨루엔 알킬화 반응의 경우에 비하여 영향을 덜 받는 것으로 관찰된다. HFerrosilicate 촉매들에 대한 결과를 Fig. 12에 나타내었는데 금속함침에 의한 효과를 살펴보면 p-자일렌 선택도가 증가하는 현상은 알킬화 반응에 대한 Fig. 9의 결과와 유사하며 온도에 따른 선택도의 변화정도가 둔화되는 것을 알 수 있다. 한편 HZSM-5 촉매상에서 관찰된 Fig. 11의 결과와 비교하면 p-자일렌 선택도는 전반적으로 HFerrosilicate 촉매상에서 더 높게 나타나는 것으로 관찰된다.

HBorosilicate 촉매상에서 톨루엔의 불균등화 반응이 진행될 때 반응온도의 변화에 따른 p-자일렌 선택도의 변화를 Fig. 13에 나타내었다. HBorosilicate의

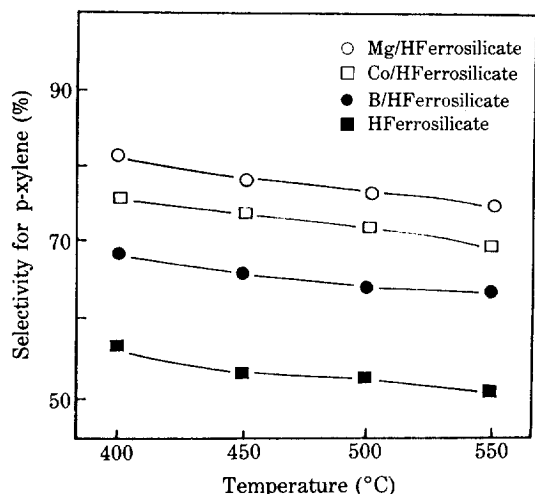


Fig. 12. Selectivity for p-xylene from toluene disproportionation over HFerrosilicate and various metal-impregnated HFerrosilicates (WHSV = 1.4 g/hr·g-cat).

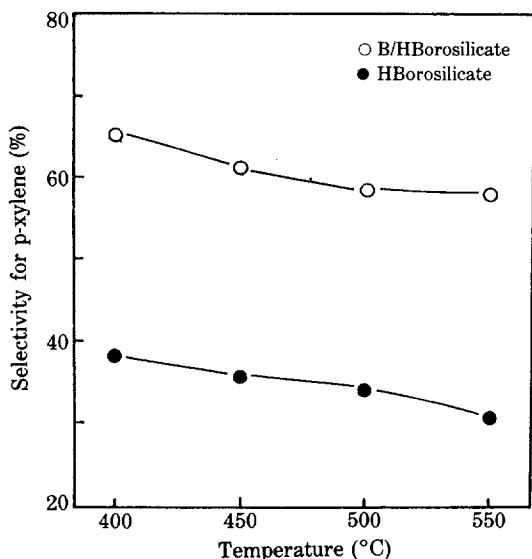


Fig. 13. Selectivity for p-xylene from toluene disproportionation over HBorasilicate and B/HBorasilicate (WHSV = 1.4 g/hr·g-cat).

경우 p-자일렌 선택도는 알킬화 반응에 대한 결과와 유사한 변화를 보이면서 약간 높은 값을 나타내고 있다. 붕소 함침촉매의 경우에 p-자일렌의 선택도가 상당히 향상된 것을 볼 수 있으나 그 정도는 알킬화 반응에 대한 결과에 훨씬 미달하는 것으로 관찰된다. 특기할 사항은 붕소를 함침시킨 B/HZSM-5, B/HFer-

rosilicate 및 B/HBorasilicate 촉매상에서 p-자일렌 선택도는 거의 같은 값을 가지면서 유사한 변화를 나타낸다는 점이다.

## 5. 결 론

HZSM-5, HFerrosilicate 및 HBorasilicate를 합성하고 이들 촉매에 몇 가지 금속들을 각각 함침시켜 변형된 촉매들을 제조하였으며, 이 촉매들의 특성을 분석하는 한편 톨루엔의 알킬화 반응 및 불균등화 반응에 적용하여 p-자일렌 선택도에 관한 연구를 수행함으로써 다음의 결론을 얻었다.

TPD 및 IR 분석결과에 따르면 HZSM-5 촉매상에는 강산점과 약산점이 존재하며 전자는 주로 B 산으로 구성되고 후자는 L 산에 관련되는 것으로 이해된다. HZSM-5 촉매상의 강산점은 금속함침에 의하여 그 양이 작아지고 세기가 약화되며 또한 금속의 함침량이 증가할 때에도 같은 현상이 나타난다.

HZSM-5 촉매상에서 톨루엔 알킬화 반응을 진행시킬 때 p-자일렌 선택도는 금속함침에 의하여 현저하게 향상되는데 이는 강산점의 약화로 인하여 자일렌 이성질화 반응이 억제되고 동시에 기공막힘으로 인하여 p-자일렌이 상대적으로 더 쉽게 기공밖으로 나올 수 있기 때문에 나타나는 현상으로 추정된다. 붕소나 바륨으로 함침시킨 촉매가 특히 높은 선택도를 보이는 것은 각각 B 산의 구조가 특이한 점 또는 이온반경이 큰 점에서 연유되는 것으로 이해된다.

HFerrosilicate와 HBorasilicate의 경우에도 대체로 유사한 경향이 관찰된다. 전반적으로 보아 HFerrosilicate 촉매상에서의 p-자일렌 선택도가 HZSM-5나 HBorasilicate 상에서의 선택도보다 높게 나타나는데 이것은 HFerrosilicate의 TPD 분석결과가 금속함침된 HZSM-5의 경우와 유사한 점으로부터 예측될 수 있다.

톨루엔 불균등화 반응에 있어서의 p-자일렌 선택도는 알킬화 반응의 경우에 비하여 낮게 나타나는 데 이 점을 제외하면 전반적인 양상이 알킬화 반응의 경우와 거의 일치하였다.

## 감 사

본 연구는 주식회사 유공과 한국과학재단의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 저자들은 양 기관에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다.



## REFERENCES

1. Meisel, S.L., McCullough, J.P., Lechthaler, C.H., and Weisz, P.B.: *CHEMTECH*, **6**, 86 (1976).
2. Yashima, T., Ahmad, H., Yamazaki, K., Katsuta, M., and Hara, N.: *J. Catal.*, **16**, 273 (1970).
3. Yashima, T., Yamazaki, K., Ahmad, H., Katsuta, M., and Hara, N.: *J. Catal.*, **17**, 151 (1970).
4. Yashima, T., Sato, K., Hayasaka, T., and Hara, N.: *J. Catal.*, **26**, 303 (1972).
5. Chen, N.Y., Kaeding, W.W., and Dwyer, F.G.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 6783 (1979).
6. Kaeding, W.W., Chu, C., Young, L.B., Weinstein, B., and Butter, S.A.: *J. Catal.*, **67**, 159 (1981).
7. Young, L.B., Butter, S.A., and Kaeding, W.W.: *J. Catal.*, **76**, 418 (1982).
8. Marosi, L., Stabenow, J., and Schwerzmann, M.: *Ger. Pat.* 1,831,630 (1980).
9. Inui, T., Matsuda, H., Yamase, O., Nagata, H., Fukuda, K., Ukawa, T., and Mitamoto, A.: *J. Catal.*, **98**, 491 (1986).
10. Borade, R.B., Malgeri, A.B., and Paasada Rao, T.S.R.: Proc. 7th Int. Zeolite Conf., Tokyo, 851 (1986).
11. Kim, J.D.: M.S. Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea (1988).
12. Stencel, J.M., Rao, V.U.S., Diehl, J.R., Rhee, K.H., Dhere, A.G., and Deangelis, R.J.: *J. Catal.*, **84**, 109 (1983).
13. McIntosh, R.J. and Seddon, D.: *Appl. Catal.*, **6**, 307 (1983).
14. Sayed, M.B. and Vedrine, J.C.: *J. Catal.*, **101**, 43 (1986).
15. Choi, N.M.: Ph.D. Dissertation, Seoul National University, Seoul, Korea (1989).
16. Choudhary, V.R. and Singh, A.P.: *Zeolites*, **6**, 206 (1986).