

## 규소산화물이 증착된 HZSM-5촉매와 붕소산화물이 담지된 HZSM-5촉매의 산도와 형상선택성 비교

김문혁 · 김형진 · 문세기

한양대학교 화학공학과  
(1992년 7월 14일 접수, 1993년 2월 6일 채택)

## The Acidity and Shape-selectivity of Silicon Oxide Deposited HZSM-5 Catalysts Compared with Those of Boric Oxide Impregnated HZSM-5 Catalysts

Moon Hyuck Kim, Hyoung Jin Kim and Sei Ki Moon

*Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.*  
(Received 14 July 1992; accepted 6 February 1993)

### 요 약

HZSM-5촉매의 기공크기(pore opening size)의 조절 효과를 비교하기 위하여 실리콘메톡사이드[ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ]의 화학증착(CVD)과 붕산의 담지방법을 이용하였다. 제조된 촉매들의 특성을 적외선 분광분석, 암모니아 승온 탈착실험 및 물, p-xylene, o-xylene 등의 흡착실험을 통해 분석한 결과, 붕산을 이용하여 담지시킨 촉매는 소량의 붕소(boron)가 촉매의 기공 내부로 유입되어 촉매의 내부구조와 산도(acidity)에 미세한 변화를 일으키지만 실리콘이 증착된 촉매는 촉매의 내부구조와 산도의 변화없이 외부표면에만 증착되어 실리콘메톡사이드[ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ]의 증착정도에 따라 기공크기가 미세하게 조절됨을 알 수 있었다. 이와 같은 사실을 톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화 반응과 여러 흡착질의 흡착실험의 결과들로부터 확인할 수 있었다. 톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화 반응시, 규소산화물(silicon oxide)이 증착된 촉매상에서는 규소산화물(silicon oxide)의 증착정도에 따라 m-, o-xylene의 수율과 선택도가 감소하며 p-xylene의 수율과 선택도는 크게 증가하였다. 반면 붕소산화물(boric oxide)이 담지된 촉매상에서는 붕소산화물(boric oxide)의 담지 정도에 따라 규소산화물(silicon oxide)이 증착된 촉매와 같은 경향을 나타내지만 p-xylene의 수율이 감소함을 볼 수 있었다. 담지된 붕소산화물(boric oxide)과 증착된 규소산화물(silicon oxide)은 모두 촉매의 기공크기를 미세하게 조절하여 p-xylene의 선택도를 향상시키는 역할을 하는 것으로 판단되며, 이 중 규소산화물(silicon oxide)의 화학증착에 의한 기공크기의 조절이 구조적으로 안정한 촉매의 제조와 특정 반응 생성물(p-xylene)의 형상 선택성을 향상시키는데 높은 효율성을 나타내는 것으로 생각되었다.

**Abstract**—In order to control the pore-opening size of HZSM-5, boric acid was impregnated on the HZSM-5 catalyst and silicon methoxide was used for Chemical Vapor Deposition(CVD) method. The catalysts were characterized by temperature programmed desorption of ammonia, infrared spectroscopy and adsorption experiments using water, p-xylene and o-xylene as adsorbate. Every result was compared with that of parent HZSM-5 catalyst. It was found that silicon oxide was deposited only on the external surface of the catalysts without changing the internal structure, while in the impregnated catalysts boron oxide was incorporated in the framework of a catalyst and occurred the change of the internal structure of a catalyst. The phenomena of pore-opening size control was tested by the alkylation of toluene with methanol and sorption experiments.

From the results of reaction experiments over a series of silicon oxide deposited sample(SiHZSM-5), the yield and selectivity of p-xylene were increased with the contents of deposited silicon oxide. From the results of reaction experiments over a series of boron impregnated samples(BHZSM-5), the selectivity of p-xylene was increased as the above, but the yield of p-xylene was decreased as the contents of impregnated boron oxide was increased. In the aspect of the structural stability and activity of a catalyst, the CVD(chemical vapor deposition) by silicon methoxide was an more effective method to have control of the pore-opening size of a catalyst than the impregnation method by boric acid.

## 1. 서 론

제올라이트 촉매에서 기공크기의 중요성은 제올라이트 기공을 통과할 수 있는 분자만이 흡착 및 촉매반응에 관여하게 하는 분자체 효과와 촉매 세공의 기하학적 형상에 의하여 촉매반응의 생성물 분포가 달라지게 되는 형상선택적 촉매반응을 들 수 있다.

ZSM-5촉매의 기공은 10개의 산소로 이루어진 8원고리(8 membered ring)로 되어 있는 A형 보다는 크고 12원고리(12 membered ring)로 되어 있는 mordenite와 faujasite형의 기공보다는 작으므로 유기분자를 거르는 데 적합하여 탄화수소의 반응과 흡착에 널리 이용되고 있다. 이런 독특한 성질로 인하여 현재 널리 이용되고는 있으나 특정반응의 선택성을 향상시키기 위하여 ZSM-5 촉매는 본래의 형태로 사용되기 보다는 담지나 화학증착과 같은 여러 조절 방법이 적용되어 사용되어 왔다[1, 2].

Young 등[3]은 coking을 이용하거나 또는 인(P), 붕소(B) 등을 HZSM-5촉매에 함침시켜 HZSM-5촉매의 산도 및 세공의 입구를 조절함으로써 p-xylene의 선택적 확산에 의하여 높은 p-xylene의 선택도를 얻었다고 보고하고 있다. 또한 Niwa와 Murakami[4] 등은 화학증착법(Chemical Vapor Deposition)을 이용하여 HZSM-5촉매의 기공크기를 조절함으로써 톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화 반응시 상당히 높은 p-xylene의 형상선택도를 얻었다고 보고하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 붕소산화물(boron oxide)이 담지된 촉매(이하: BHZSM-5로 표시)와 규소산화물(silicon oxide)이 증착된 촉매(이하: SiHZSM-5로 표시)의 기공크기 조절효과를 비교 고찰하는 한편 이의 효과를 조사하기 위한 검증반응(probe reaction)으로써 톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화 반응을 행하여 주 생성물인 xylene 이성체 중 kinetic diameter가 가장 작은 p-xylene의 수율과 선택도에 담지 및 증착된 촉매가 어떠한 영향을 미치는지 서로 비교 검토하고자 한다.

## 2. 실 험

### 2-1. 촉매의 제조

2-1-1. 붕소산화물(boric oxide)이 담지된 촉매 제조

붕소의 함량이 각각 1, 2, 3, 4 wt% 되도록 붕산( $H_3BO_3$ : 순도 99.5%)을 취하여 물에 용해시킨 후, 이 용액을 HZSM-5촉매 2g상에 초기 함침법을 이용하여 70°C에서 담지시켰다. 그후 120°C에서 2시간 동안 건조시킨 다음 500°C에서 10시간 동안 소성시켜 붕소산화물이 담지된 촉매(BHZSM-5)를 제조하였다.

2-1-2. 규소산화물(silicon oxide)이 화학증착된 촉매 제조

HZSM-5촉매는 실리콘메톡사이드의 증착전 400°C,  $3 \times 10^{-3}$  torr의 진공하에서 2시간 동안 배기한 후 상온의 실리콘메톡사이드 증기압을 이용하여 300°C에서 증착하였다. 증착된 촉매는 coking에 의하여 회색을 나타내었고 이것을 제거하기 위해 400°C 산소 흐름하에서 16시간 동안 소성하여 최종적으로 규소산화물이 증착된 촉매(SiHZSM-5)를 제조하였다. 증착에 따른 무게 증가는 Cahn microbalance를 사용하여 측정하였다. 제조된 촉매는 증착정도에 따라 SiHZSM-5(wt%)로 표시하였고, wt%는 다음과 같이

$$wt\% = \frac{(\text{Deposited HZSM-5}) - (\text{Parent HZSM-5})}{(\text{Parent HZSM-5})} \times 100$$

으로 정의하였다.

### 2-2. 물성 분석

2-2-1. 적외선 분광분석(IR-Analysis)

HZSM-5, BHZSM-5와 SiHZSM-5의 알루미늄 사면체( $AlO_4$ )와 실리콘 사면체( $SiO_4$ )의 진동에 의한 구조변화를 알아보기 위해 200 mg의 KBr과 1 mg의 촉매를 잘 혼합하여 만든 KBr pellet을 Mid-infrared의 영역인  $1,400 \text{ cm}^{-1}$ - $400 \text{ cm}^{-1}$ 에서 구조변화를 고찰하였다.

2-2-2. 암모니아 승은 탈착법( $NH_3$ -TPD)

담지된 붕소산화물과 화학증착된 규소산화물이 촉매의 산도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 암모니아 승은 탈착법을 사용하였다. 석영관으로 제작된 내경 8 mm, 길이 20 cm의 반응관 내에 촉매를 충전한 후 100°C에서 암모니아를 흡착시킨 다음 1시간 동안 질소를 흘려보내

과잉 또는 물리 흡착된 암모니아를 제거하였다. 그 후 temperature programmer를 사용하여 일정승온율( $\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$ )로 촉매층의 온도를  $550^\circ\text{C}$  까지 상승시켜 탈착곡선을 얻었다.

### 2-2-3. 흡착 실험

흡착은 상온, 진공( $3 \times 10^{-3}$  torr) 하에서 행하였으며 흡착량은 Cahn microbalance를 사용하여 측정하였다. 담지된 촉매와 증착된 촉매의 내부 흡착용량과 기공크기의 조절에 대하여 알아보기 위하여 크기가 서로 다른 kinetic diameter(이하: k.d.로 표시)를 갖는 물(k.d. = 0.265 nm), p-xylene(k.d. = 0.58 nm), o-xylene(k.d. = 0.63 nm)의 흡착을 행하였다.

HZSM-5, BHZSM-5와 SiHZSM-5는 흡착전  $300^\circ\text{C}$  에서 2시간 동안 배기한 후 각 흡착질의 증기압을 이용하여 흡착하였다.

### 2-3. 톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화 반응

실험은 고정층 연속 반응을 사용하여 상압하에서 행하였으며, 톨루엔과 메탄올이 균일하게(톨루엔의 몰수/메탄올의 몰수=2) 혼합된 반응물을 헬륨을 운반기체로( $20\text{ ml}/\text{min}$ ) 하여 항상  $200^\circ\text{C}$  로 유지되는 기화기에서 기화시켜 반응관에 유입시켰다. 반응조건은 온도는  $450^\circ\text{C}$ , 접촉시간(WHSV)은 2.15로 하였다.

이 때 반응물의 공급속도는 microfeeder로 조절하였으며, 반응관 내의 촉매의 활성을 높이기 위하여 3시간 동안 헬륨흐름하,  $500^\circ\text{C}$  에서 전처리하였다. 반응기 출구에는 gas sampler를 부착하여 미 반응물과 생성물을 포집할 수 있도록 하여 G.C.로 분석하였다. 이 때 모든 계산은 한정 반응물인 메탄올을 기준으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 물성 특징

#### 3-1-1. IR에 의한 구조분석

모든 제올라이트는 midinfrared 영역인  $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 에서 구조적 특성, 즉 알루미늄 사면체와 실리콘 사면체의 특정진동이 나타난다고 보고되어 있다. Flanigen의 분류에 의하면,  $1300\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ 은 비대칭,  $950\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ 은 대칭,  $650\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ 은 이중고리 및  $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 은 T-O bending bridge진동수로 분류하였다[5-7]. 제올라이트의 진동수는 결정구조에 따라 변하고 띠의 강도(band intensity) 감소는 결정의 파괴를 의미한다.

Fig. 1은 세 촉매 모두 앞서 언급한 특성 띠를 나타내고 있으며, 특히 규소산화물이 증착된 촉매(SiHZSM-5)는 HZSM-5촉매와 같은 스펙트럼을 나타내고 있다. 이것은 증착된 실리온이 촉매의 결정구조에는 아무런 영

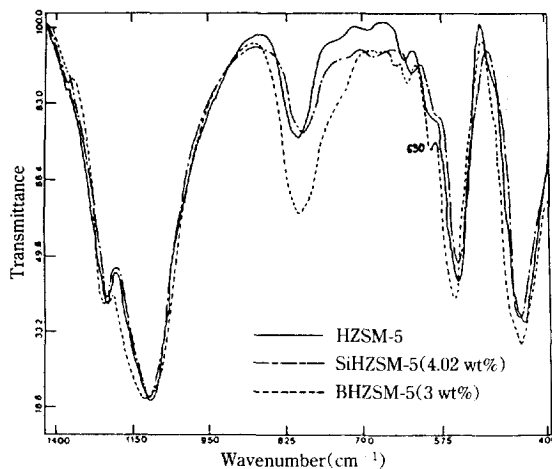


Fig. 1. FT-IR for HZSM-5, SiHZSM-5 and BHZSM-5 catalysts.

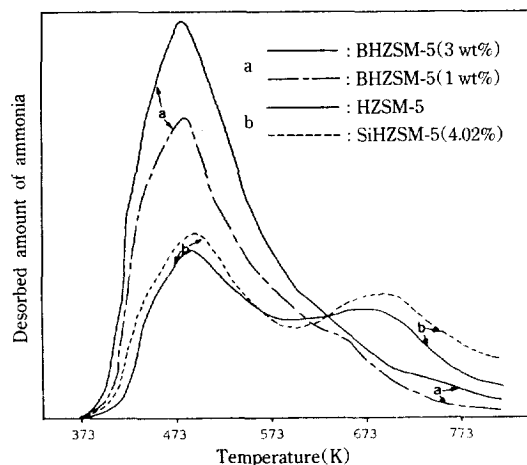


Fig. 2. TPD spectra of ammonia on HZSM-5, SiHZSM-5 and BHZSM-5 catalysts.

향을 주지 않고 외부 표면상에만 증착되었다고 생각할 수 있다. 한편 붕소산화물 담지의 경우  $630\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\equiv\text{Si-O-B}$ 의 구조적 진동수가 나타나고,  $1380\text{ cm}^{-1}$ 에서 삼각의 T-O 신축진동수가 사라지는 것으로 보아 붕소가 제올라이트 골격 내로 incorporation되어 결정구조에 영향을 주는 것으로 생각된다.

#### 3-1-2. 암모니아 승온탈착법( $\text{NH}_3$ -TPD)

암모니아 TPD에 의해 HZSM-5촉매, SiHZSM-5촉매와 BHZSM-5촉매의 산도를 측정하였다.  $100^\circ\text{C}$  에서  $550^\circ\text{C}$  까지 승온하여 암모니아를 탈착시켜 약산점과 강산점인 두 개의 탈착곡선을 얻었다(Fig. 2).  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 의 화학증착의 경우, 산도 및 산세기의 변화가 거의 없음을 볼

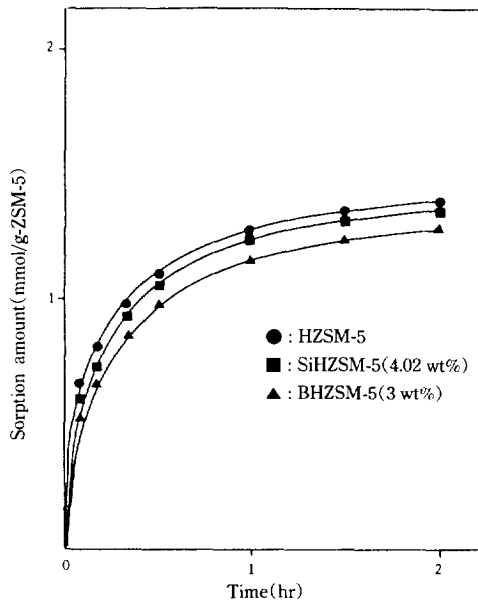


Fig. 3. Adsorption of water on HZSM-5, SiHZSM-5 and BHZSM-5 catalysts at room temperature.

수 있다. Murakami 등의 연구결과[8]들을 고려하여 볼 때 이는 화학증착된 규소산화물이 촉매의 내부로 유입되지 않고 외부 표면에만 증착되어 촉매 내부 산도에 영향을 주지 않는 것으로 생각된다[9-11].

한편 BHZSM-5촉매의 경우에는 강산점은 감소하고 약산점은 증가하는 경향을 볼 수 있으며, 이는 소량의 붕소가 촉매의 골격 내로 incorporation되어 나타나는 구조적 변화에 의한 것으로 생각된다. Aurox 및 Vedrine 등의 연구결과[12]와 연관지어 고찰하여 보면, 붕소의 incorporation에 의하여 골격 내 알루미늄과 관련된 강한 산도가 붕소의 첨가에 의하여 약한 산도로 전환되어 나타나는 것으로 생각할 수 있다.

### 3-2. 흡착 실험

화학증착 및 담지에 의한 기공크기의 조절 여부를 알아보기 위하여 kinetic diameter가 서로 다른 분자들의 흡착 실험을 행한 결과로서 먼저 각 촉매상에서 시간에 따른 물의 흡착 실험을 Fig. 3에 나타내었다. 물 흡착의 경우 HZSM-5촉매와 증착 및 담지 촉매상에서 흡착량에 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 이로부터 규소산화물의 증착 및 붕소의 담지에 의해서도 제올라이트의 내부표면은 유지되며 따라서 내부흡착 용량에는 변화를 주지 않는 것으로 생각된다. Fig. 4는 물보다 큰 kinetic diameter를 갖는 p-xylene의 흡착곡선을 나타낸 것이다. 모든 촉매상에서 p-xylene의 흡착이 빠른 시간내에 평형

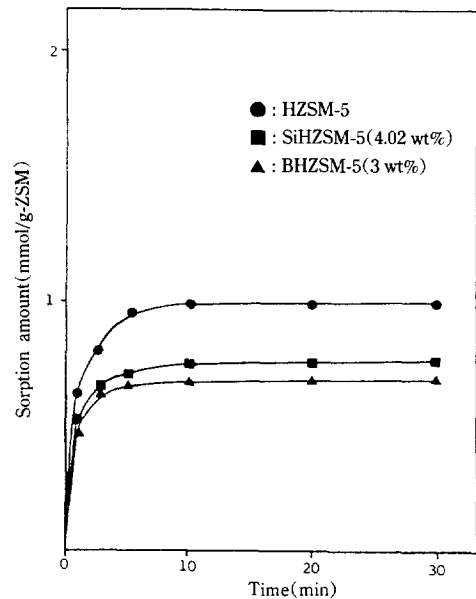


Fig. 4. Adsorption of p-xylene on HZSM-5, SiHZSM-5 and BHZSM-5 catalysts at room temperature.

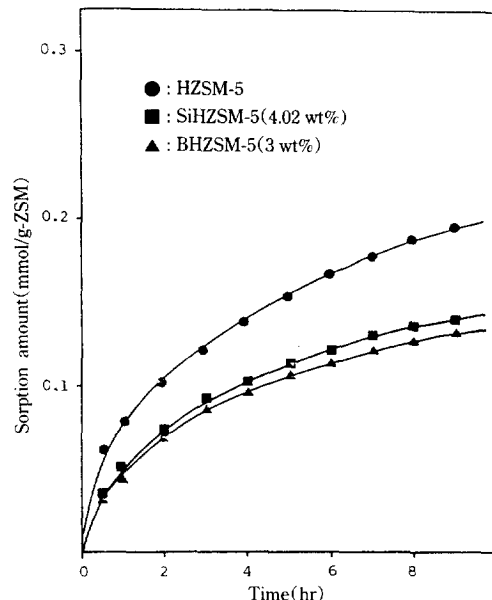


Fig. 5. Adsorption of o-xylene on HZSM-5, SiHZSM-5 and BHZSM-5 catalysts at room temperature.

흡착 상태에 도달하는 것을 볼 수 있다. 반면 o-xylene의 흡착경우(Fig. 5), SiHZSM-5와 BHZSM-5촉매는 HZSM-5촉매에 비하여 o-xylene 흡착이 상당히 제한을 받고 있는 것을 볼 수 있으며, 평형 흡착에 도달하기 위하여 상

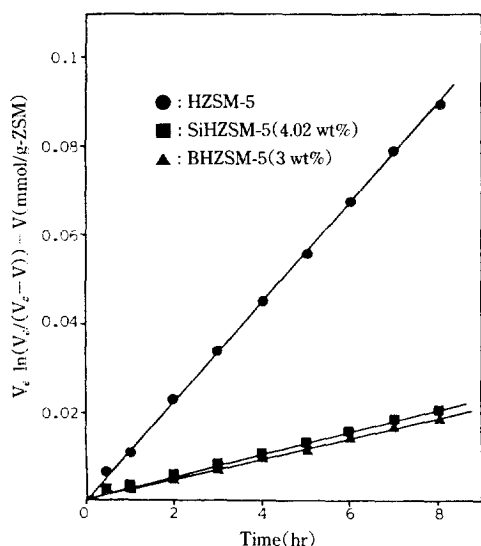


Fig. 6. Plot for adsorption of o-xylene. Kinetical equation used is  $V_e \ln[V_e/(V_e - V)] - V = kt$ , where  $V$  and  $V_e$  show amount of sorbed o-xylene at time  $t$  and equilibrium respectively.

Table 1. Rate constant,  $k$ , and adsorption amount at equilibrium,  $V_e$ , for adsorption of o-xylene on HZSM-5, SiHZSM-5 and BHZSM-5 catalysts

Adsorbent	$10^4 k$	$V_e$
	mmol/min gZSM	mmol/gZSM(after 40 hrs)
HZSM-5	1.9	0.413
SiHZSM-5 (4.02 wt%)	0.42	0.384
BHZSM-5 (3 wt%)	0.41	0.382

당한 시간이 필요함을 보여 주고 있다. 흡착에 제한을 받는 o-xylene의 흡착곡선을 정량적으로 분석하기 위하여 Niwa[13] 등에 의하여 제안된 흡착속도식을 적용하였다. 흡착속도식은 다음과 같다.

$$dV/dt = k(V_e - V)/V \quad (1)$$

여기서  $V$ 와  $V_e$ 는 각각 시간  $t$ 와 평형시의 흡착량,  $k$ 는 흡착속도상수를 나타낸다. (1)식을 시간에 대해 적분하면 다음과 같다.

$$V_e \ln[V_e/(V_e - V)] - V = kt \quad (2)$$

여기에서 흡착속도상수( $k$ )는 식 (2)를 plotting하여 나타나는 직선(Fig. 6)의 기울기로부터 결정된다. 이의 결과를 Table 1에 나타내었다. 화학증착과 담지 촉매의 경

Table 2. Diffusion coefficients on HZSM-5, SiHZSM-5 and BHZSM-5 catalysts( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )

Adsorbent	p-xylene	o-xylene	$D_p/D_o$
HZSM-5	$4.07 \times 10^{-11}$	$9.17 \times 10^{-14}$	444
SiHZSM-5(4.02 wt%)	$4.42 \times 10^{-11}$	$2.21 \times 10^{-14}$	2000
BHZSM-5(3 wt%)	$5.27 \times 10^{-11}$	$2.17 \times 10^{-14}$	2429

우 흡착속도상수가 HZSM-5촉매에 비하여 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서 촉매 외부표면상에 규소산화물의 화학증착과 붕소산화물의 담지에 의하여 촉매의 기공크기가 미세하게 조절되었음을 시사하여 주고 있다.

또한 HZSM-5, BHZSM-5와 SiHZSM-5촉매상에서 p-xylene과 o-xylene의 확산계수를 비교 고찰하기 위하여 아래의 Crank식을 이용하여 확산계수를 결정하였다[14].

$$M_t/M = 6/R(Dt/\pi)^{1/2} \quad (3)$$

여기서  $M_t$ 와  $M$ 은 시간  $t$ 와 평형시의 흡착량,  $R$ 은 제올라이트 결정의 반경,  $D$ 는 확산계수를 나타낸다. 앞서의 결과로부터 구한 흡착속도상수와 Crank식을 이용하여 구한 p-xylene과 o-xylene의 확산계수( $D_p$ ,  $D_o$ ) 및 확산계수비( $D_p/D_o$ )를 나타낸 결과를 Table 2에 나타내었다. Table에서 보여주는 바와 같이 화학증착 및 담지의 경우 흡착속도상수가 크게 감소하는 것을 볼 수 있으며, p-xylene의 확산계수( $D_p$ )는 거의 변화가 없는 반면 o-xylene의 확산계수( $D_o$ )는 상당히 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 SiHZSM-5와 BHZSM-5촉매상에서 p-xylene 대 o-xylene의 확산계수비( $D_p/D_o$ )가 크게 증가되는 것을 볼 수 있다.

이러한 결과들로부터  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 의 화학증착 및 붕산의 담지에 의하여 촉매의 기공크기가 조절될 수 있다고 생각되며, 특히 IR과 TPD 결과로 미루어 볼 때 촉매의 산도와 내부구조 변화를 수반하는 담지 방법보다 화학증착에 의한 방법이 내부구조 및 산도의 변화없이 기공크기를 조절하여 특정 선택성을 얻는데 더 효율적이라 생각된다.

### 3-3. 톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화 반응

ZSM-5촉매상에서는 톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화 반응시 물, xylenes과 부 생성물인 trimethyl benzene 등이 생성되며, 80% 이상의 xylene isomer가 생성된다[16-20]. 또한 톨루엔의 자체반응으로 두 분자의 톨루엔이 반응해서 한 분자의 벤젠과 한 분자의 xylene을 생성하는 불균등화 반응과 xylene의 이성질화 반응 등이 HZSM-5촉매상에서 일어난다[21, 22].

본 연구에서는 HZSM-5촉매에 붕산을 담지시킨 촉매

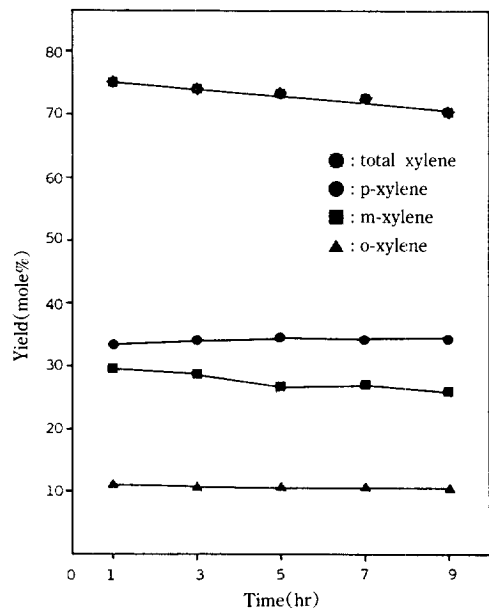


Fig. 7. Change of xylenes yield with time on stream over HZSM-5 catalyst at 450°C.

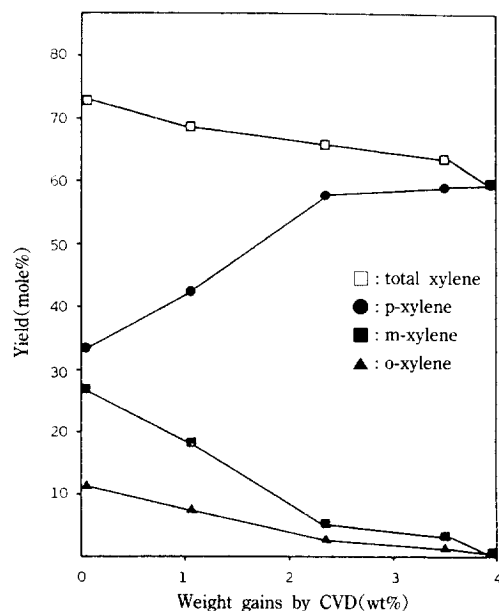


Fig. 9. Change of xylenes yield with increasing silicon oxide deposits over SiHZSM-5 catalysts.

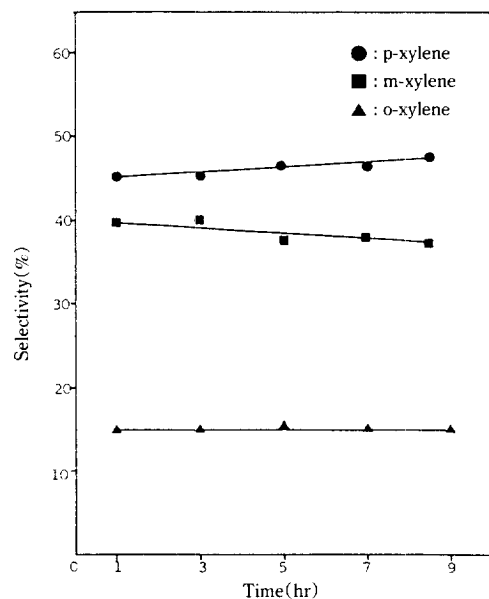


Fig. 8. Change of xylenes selectivity with time of stream over HZSM-5 catalyst.

와 실리콘 메톡사이드를 화학증착시켜 제조한 촉매상에서 비교적 간단하고 실용적인 톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화 반응을 행하여 p-xylene의 수율과 선택도에 어떠한 영향을 미치는지 서로 비교 고찰하였다.

Fig. 7, 8은 반응 경과시간에 대하여 HZSM-5촉매의 활성을 나타낸 것으로 xylene의 전체 수율과 각각 xylene 이성질체의 수율과 선택도를 나타내었다. 반응시간이 경과함에 따라 xylene의 전체 수율은 거의 변화가 없을 정도로 약간씩 감소하고 있어 HZSM-5의 높은 활성을 보여주고 있다. 이것은 제올라이트 X형, Y형에 존재하는 super cage가 HZSM-5촉매에는 존재하지 않아 세공 내에서의 탄소질축적에 의한 비활성화 정도가 매우 낮아 높은 활성을 나타내는 것으로 알려져 있으며 또한 역확산이 존재하지 않는 molecular traffic control 현상에 근거하기도 한다[23]. 그리고 반응시간이 경과함에 따라 p-xylene의 수율은 증가하는 경향을 보이는 반면 m-xylene은 감소하는 경향을 보이고 있는데 이것은 점진적인 coke축적으로 인하여 기공크기가 감소하여 기공 내의 확산 영역이 감소함에 따라 가장 작은 kinetic diameter를 갖는 p-xylene으로의 수율과 선택도가 높아지게 되는 것으로 생각된다[14]. Fig. 9, 10은 실리콘 증착량의 증가에 따른 각각의 xylene의 수율과 선택도를 나타내고 있다. 증착량이 증가함에 따라 p-xylene의 수율은 증가하고, m, o-xylene의 수율은 감소하고 있다. 이는 앞서의 흡착실험의 결과로부터 규소산화물이 화학증착됨에 따라 기공크기가 미세하게 조절되어 xylene isomer 중 kinetic diameter가 가장 작은 p-xylene으로의 생성이 증가되는 것으로 생각된다. 또한 증착량의 증가에 따른 기공크기의 감소로 인해 p-xylene의 선택도는

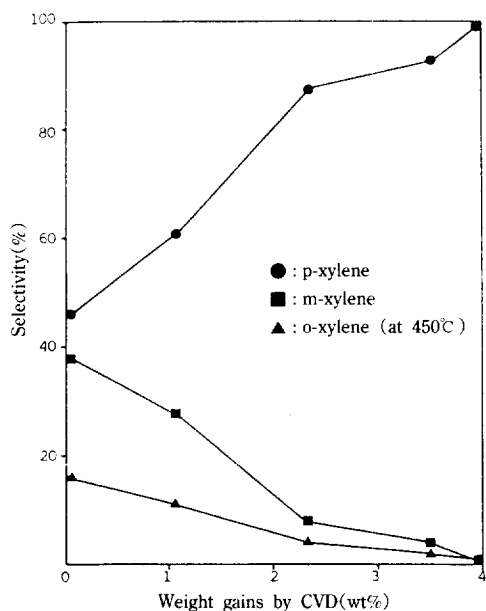


Fig. 10. Change of xylenes selectivity with increasing silicon oxide deposits over SiHZSM-5 catalysts.

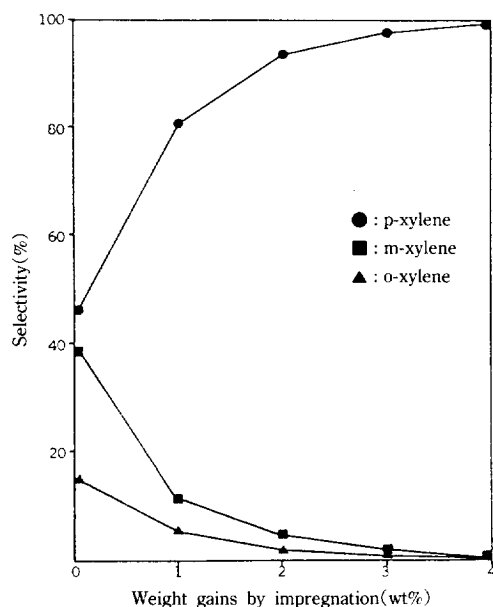


Fig. 12. Change of xylenes selectivity with weight gains by boric oxide impregnation over BHZSM-5 catalysts.

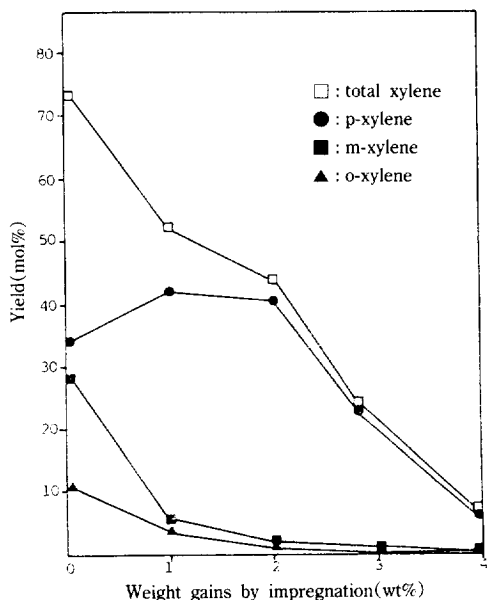


Fig. 11. Change of xylenes yield with weight gains by boric oxide impregnation over BHZSM-5 catalysts.

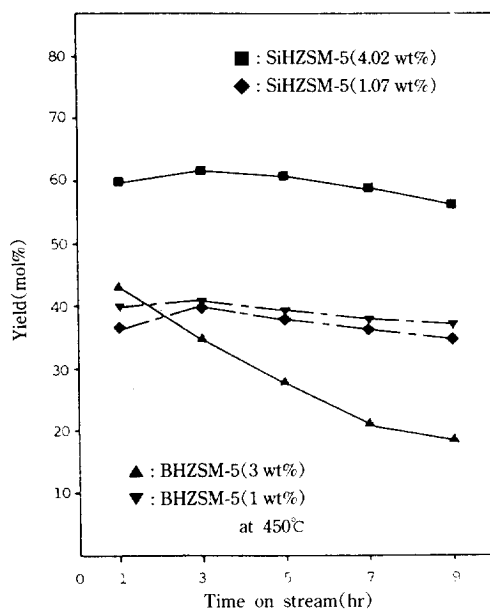


Fig. 13. Comparison of p-xylene yield with time on stream over SiHZSM-5 and BHZSM-5 catalysts.

크게 증가하며 4.02 wt%의 증착량에서는 거의 100%에 가까운 p-xylene의 선택도를 나타내고, m-, o-xylene은 거의 생성되지 않음을 알 수 있다.

붕소산화물 담지량의 증가에 따른 각각의 xylene의

수율과 선택도를 Fig. 11, 12에 나타내었다. 담지량이 증가함에 따라 촉매의 활성이 급격히 감소하고 p-xylene의 수율은 약간 증가하다 감소하는 동시에 m-, o-xylene의

수율은 계속 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 앞서의 IR 및 TPD결과로부터 담지시 일어나는 촉매 내부로의 붕소의 incorporation에 의하여 야기되는 내부구조의 변화 및 강산점의 감소와 약산점의 증가로 인한 산도의 변화에 의하여 일어나는 것으로 생각된다. 또한 촉매 활성의 급격한 감소는 톨루엔의 알킬화 반응시 중요한 역할을 하는 강산점의 감소로 인하여 일어나는 것으로 추측된다. 담지량의 증가에 따라 p-xylene의 선택도는 크게 증가하며 3 wt%의 붕소산화물이 담지되었을 경우 p-xylene의 선택도는 거의 98%에 가까운 높은 선택도를 보여주지만 활성의 급격한 저하로 활성면에서 규소산화물이 증착된 촉매에 비하여 훨씬 떨어짐을 알 수 있다.

Fig. 13은 SiHZSM-5와 BHZSM-5촉매의 p-xylene의 수율을 반응시간 경과에 따라 비교한 것으로 촉매의 내부구조와 산도의 변화를 수반하지 않는 화학증착된 촉매는 담지된 촉매와는 달리 증착량이 증가함에 따라 높은 활성을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이상의 결과들로부터 화학증착에 의한 기공크기의 조절이 촉매의 활성을 유지하면서 특정 생성물의 선택성을 향상시키는데 매우 효과적인 방법이라고 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

HZSM-5에 붕소으로 담지시킨 촉매(BHZSM-5)와 실리콘메톡사이드로 화학증착시킨 촉매(SiHZSM-5)들에 대한 적외선 분광분석, 암모니아 승온탈착실험, 흡착실험과 톨루엔의 메탄올에 의한 알킬화 반응 등의 일련의 실험결과들로부터 촉매의 구조적인 변화, 산특성 그리고 기공크기의 조절에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 암모니아 승온탈착실험과 적외선 분광분석 결과 규소산화물이 화학증착된 촉매의 경우와는 달리 붕소산화물이 담지된 촉매는 내부 산도 및 구조의 변화를 동반하였다.

(2) 흡착실험결과 규소산화물이 화학증착됨과 붕소산화물이 담지됨에 따라 촉매의 기공크기가 미세하게 조절되었다.

(3) 규소산화물이 화학증착됨에 따라 p-xylene의 수율과 선택도는 증가하지만, 붕소산화물이 담지됨에 따라 p-xylene의 선택도는 증가하는 반면 수율은 감소하였다.

(4) 위의 결과로부터 비록 규소산화물이 증착된 촉매와 붕소산화물이 담지된 촉매의 기공크기가 미세하게 조절되지만 증착된 촉매가 담지된 촉매보다 구조적 안정성과 활성면에서 더 뛰어난 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Frillete, V. J., Weisz, P. B. and Golder, R. L.: *J. Ca-*

- tal.*, **1**, 301(1962).
2. Weise, P. B.: *Proc. Int. Congr. Catal.*, 7th, 57(1981).
3. Young, L. B., Butter, S. A. and Kaeding, W. W.: *J. Catal.*, **26**, 303(1972).
4. Niwa, M. and Murakami, Y.: *J. Phys. Solids*, **50**(5), 487(1989).
5. Flanigen, E. M., Katami, H. and Szymanski, H. A.: "Molecular Sieve Zeolite", *Adv. Chem. Ser.*, **101**, ACS, Washington D. C.(1971).
6. Kiselev, A. V. and Lygin, V. I.: "Infrared Spectra of Surface Compounds", John Wiley Sons, Inc., New York(1974).
7. Rabo, J. A.: "Zeolite Chemistry and Catalyst", ACS, Washington D. C.(1976).
8. Niwa, N., Kato, S., Hattori, T. and Murakami, Y.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **80**, 3135(1984).
9. Anderson, J. R., Fogar, K., Kole, T., Rajadhyasha, R. A. and Sanders, J. V.: *J. Catal.*, **58**, 114(1979).
10. Chen, N. Y. and Garwood, W. E.: *J. Catal.*, **52**, 453(1978).
11. Hidalgo, C. V., Itho, H., Hattori, T., Niwa, M. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **85**, 362(1984).
12. Vadrine, J. C., Aurox, A., Dejaifve, P., Ducarme, V., Hoser, H. and Zhou, S.: *J. Catal.*, **73**, 147(1982).
13. Niwa, M., Kato, S., Hattori, T. and Murakami, Y.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 6222(1986).
14. Barrer, R. M. and Brook, D. W.: *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1049(1953).
15. Yashima, T., Ahmad, H., Yamazaki, K. and Hara, N.: *J. Catal.*, **17**, 151(1971).
16. Kaeding, W. W., Chu, C., Neistern, B., Young, L. B. and Butter, S. A.: *J. Catal.*, **67**, 159(1981).
17. Yashima, T., Ahmad, H., Yamazaki, K., Katsuta, M. and Hara, N.: *J. Catal.*, **16**, 272(1970).
18. Itoh, H., Hattori, T., Suzuki, K., Miyazaki, Y. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **72**, 170(1980).
19. Freeman, J. J. and Vnland, M. L.: *J. Catal.*, **54**, 183(1978).
20. Chen, N. Y., Kaeding, W. W. and Dwyer, F. G.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 6783(1979).
21. Haag, W. O. and Olson, D. H.: U.S. Patent 3,856,871(1974).
22. Morrison, R. A.: U.S. Patent 3,856,872(1974).
23. Derouane, E. G. and Cabelica, Z.: *J. Catal.*, **65**, 486(1980).