

## 티타노알루미노 실리카라이트의 합성 및 특성연구

고용식 · 김상민

신성대학 신소재화학과

### Synthesis and Characterization of Titanoalumino Silicalite

Yong-Sig Ko and Sang-Min Kim

Dept. of Advanced Material Chemistry, Shinsung College

#### ABSTRACT

Titanoalumino silicalite (TAS) was prepared hydrothermally, and the effects of synthesis parameters such as silica/alumina sources, SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ratio, and aging treatment were investigated. The structure, crystal size, and shape were examined by XRD and SEM, and the extent of titanium incorporation into the zeolite framework was examined using UV-vis DRS spectroscopy. For TAS preparation, aging of ca. 24h was essential, and the faster crystallization rates were achieved with Cab-O-Sil than with Ludox or TEOS as a silica source. In addition, the higher crystallinity and faster crystallization rate were obtained using sodium aluminate as an aluminum source.

#### 서 론

석유화학공업에서 적용범위가 크게 증가하고 있는 제올라이트 촉매는 최근에 유기화합물의 합성 측면에서도 대단히 중요한 역할을 담당하고 있다[1]. 제올라이트의 구조 내에 존재하는 실리콘과 알루미늄을 다른 원소들로 치환하는 연구는 제올라이트 합성분야에서 매우 흥미 있는 주제이다. 대부분의 중요한 제올라이트의 촉매적 특성은 강한 산점의 존재와 연관되며, 상당히 많은 공정들이 산성도와 형상선택성이 높은 제올라이트 촉매의 개발로 인해 발전되었다. 알루미노실리카이트 제올라이트 촉매는 고유의 강한 산성도로 인해 높은 활성을 나타내는 특성을 소유하고 있으나 일부 촉매반응에 있어서는 원하지 않는 효과를 나타내기도 한다.

한편, 제올라이트는 양이온을 교환하거나 결정 구조 내에 존재하는 Si<sup>4+</sup> 또는 Al<sup>3+</sup>을 다른 원소로 바꾸어 줌으로써 결정구조의 형태 및 산특성을 조절할 수도 있는데, 이때 치환시킨 원소의 특성에 따라 보다 넓은 범위의 석유화학 공정 및 정밀화학 공정에 응용할 수 있다.

톨루엔과 에탄올의 기상반응으로부터 중요한 화학중간체인 p-ethyl toluene (PET)의 합성을 위하여 순수한 ZSM-5 촉매를 사용하는 경우 강산점에서 toluene disproportionation, hydrodealkylation 및 기타 isomerization 등의 부반응이 일어난다. 이를 억제하기 위하여 ZSM-5 촉매상에 Mg, B, Si, P 등을 함침시켜 촉매를 변형하는 방법이 시도되어 왔고, PET에 대한 선택도를 높이기 위하여 제올라이트 촉매의 산세기 분포를 조절할 필요가 있는 것으로 알려져 왔다[2].

최근의 연구에서는 금속 함침형 촉매가 높은 para 선택도를 보이는 반면 비교적 낮은 활성을 나타내는 단점을 가지고 있으므로 para 선택도의 증가뿐만 아니라 높은 활성을 나타내는 metallo-silicate 촉매를 중심으로 한 연구가 활발하게 진

\*Corresponding author : Yong-Sig Ko, Department of Advanced Material Chemistry, Shinsung College, 49, Duckma-Ri, Jungmi-Myun, Dangjin-Gun, Chungnam, 343-861 Korea

E-mail : <ysko@shinsung.ac.kr.>

행되고 있다[3]. Metallosilicate 촉매는 실리콘과 알루미늄으로 이루어져 있는 제올라이트 촉매의 구성 성분상의 한계를 극복하기 위하여 제올라이트의 구조 내에 Fe, Ga, B, Zr, In, Cr, Ti 등을 도입한 촉매로서 제올라이트 촉매가 가지는 구조적인 장점을 그대로 유지하는 동시에 촉매의 산세기나 산점의 수를 재분산 시킬 수 있는 특징을 가지고 있다. Borade 등[4]은 여러 가지 금속을 도입한 metallosilicate 촉매상에서 톨루엔의 알킬화반응을 수행하였는데, 붕소나 철이 구조 내에 도입된 촉매의 경우 촉매의 산세기 조절에 의해 이성화반응을 억제시킴으로서 순수한 ZSM-5 촉매 보다 높은 para 선택성을 나타냄을 보고하였다.

Titanium silicalite-1 (TS-1) 촉매는 MFI 구조의 실리카라이트-1 제올라이트에 실리콘 대신 티타늄을 구조 내에 도입시킨 촉매로서 1983년 Taramasso 등[5]에 의해 합성방법이 처음 발표되었다. 그리고 최근 과산화수소를 산화제로 이용한 여러 가지 유기물질의 선택적 산화반응에서 우수한 성능을 발휘하는 것으로 보고되었다[6-8]. 과산화수소를 산화제로 사용하는 TS-1의 산화반응들의 공통적인 특징은 TS-1의 구조 내에 존재하는 티타늄이 과산화수소와 반응하여 표면에 생성된 peroxy-titanate 중간체를 거쳐서 반응이 진행되는 것으로 믿어지고 있다.

Titanium silicalite-1 (TS-1) 촉매 자체적으로 약산성을 나타내는데,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  등의 3가 금속이온을 TS-1의 구조 내에 도입시킬 경우 세공크기의 변화와 더불어 산점의 세기분포를 변화시켜줌으로서 강산점에서 주로 진행되는 부반응을 억제시킬 뿐만 아니라 특정 생성물에 대한 선택성을 높일 수 있는 것으로 알려져 있다. 실리카라이트-1의 구조 내에  $Si^{4+}$  대신  $Ti^{4+}$ 와  $Al^{3+}$ 을 동시에 도입한 티타노알루미노 실리카라이트 (TAS)의 합성은 산 촉매 기능을 갖게 될 뿐만 아니라 형상선택성과 온화한 산성도를 조합할 수 있다는 측면에서 이들의 응용범위를 더욱 확장시킬 수 있다. 비록 티타늄과 알루미늄을 모두 함유하는 TAS의 합성에 대한 몇몇 특허[9]와 논문[10-12]이 보고되었다 하더라도 다양한 합성인자들에 대한 체계적인 연구는 매우 미약한 실정이다.

본 연구에서는 MFI 구조를 갖는 실리카라이트-1의 구조 내에  $Ti^{4+}$ 와  $Al^{3+}$ 을 동시에 도입한 TAS를 수열합성 하였으며, 결정화속도에 영향을

미치는 실리카인, 알루미늄원,  $SiO_2/TiO_2$  몰비, 숙성처리 등과 같은 다양한 합성인자들의 영향을 체계적으로 검토하였다. X-선 회절분석, 주사전자현미경, 적외선 분광분석, UV-vis DRS 및 TPD 분석을 이용하여 제조한 TAS 촉매의 물성 조사를 수행함으로써,  $Ti^{4+}$ 와  $Al^{3+}$  이온들이 모두 제올라이트 구조 내에 존재함을 확인하였다.

## 실 험

### 1. TAS의 합성

TAS 촉매의 합성에 사용된 재료는 실리카원으로 tetraethylorthosilicate (Aldrich, 98%)와 Ludox AS-40 (Dupont, 40%  $SiO_2$ ) 및 Fused silica인 Cab-O-Sil을 사용하였고, 알루미늄원으로는  $NaAlO_2$  (Junsei Co., 32.6%  $Na_2O$ , 35.7%  $Al_2O_3$ )와  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Merck, 98.5%)을 사용하였다. 티타늄원으로는 tetraethylortho titanate (Aldrich, ~20% Ti)를 사용하였다. MFI 구조배향제로는 tetrapropylammonium hydroxide (Aldrich, 20%)을 사용하였다. 일정량의 증류수가 담겨 있는 비이커에 titanium ethoxide를 교반하며 적하하여 흰색 젤 형태의 suspension을 얻은 후 5°C로 냉각시킨다.

미리 5°C로 냉각시킨  $H_2O_2$  용액을 적하하여 맑은 오렌지색 용액이 생기면 2시간 교반한 후 tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) 용액을 서서히 주입하며 격렬히 교반한다. 1시간 동안 교반한 후 Ludox colloidal silica sol에  $NaAlO_2$ 를 녹인 용액을 넣고 계속 교반한다. 조제한 합성 혼합물을 70~80°C에서 교반하여 6시간 정도 수화반응을 진행시키면서 에탄올과 함께 증발되는 물을 3차 증류수로 보충하였다.

제조한 반응모액을 테프론 용기에 담아 스테인레스 반응기에 넣어 175°C에서 5일간 수열합성하였으며, 반응 종료후 증류수로 여러번 세척한 다음 110°C에서 건조한 후 550°C에서 6시간 소성하였다. 합성한 Na-TAS 촉매를 1M의 질산암모늄용액 내에서 3일간 이온교환하여  $Na^+$ 이온을  $NH_4^+$ 이온으로 바꾼 후, 110°C에서 12시간 건조하고 520°C에서 6시간 소성하여 H-TAS의 촉매를 제조하였다.

## 2. 촉매의 특성분석

제조한 촉매의 X-선 회절분석은 X-ray diffractometer (Phillips, PW 1710, Target : CuK $\alpha$ , Filter :Ni)를 사용하여 수행하였다. 결정의 형태와 크기는 주사전자현미경 (SEM, Hitachi X-650)으로 살펴보고, IR spectrum (Bruker IFS 48)은 시료를 KBr에 압착시킨 wafer를 만들어 400~1400  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 투과도를 측정하였다. UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (Varian, Cary-3E)는 200~500nm의 영역에서 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. TAS 합성인자의 영향

Fig. 1은 실리카원으로 각각 Cab-O-Sil, Ludox, TEOS를 사용하여 합성한 TAS의 결정화 곡선이다. 실리카원으로 Cab-O-Sil을 사용한 경우에 반응시간이 가장 단축되었으며, Ludox 및 TEOS를 사용한 경우에는 보다 느린 결정화 속도를 나타내었다.

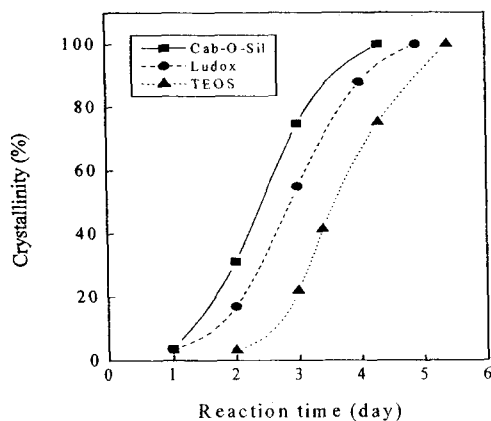


Fig. 1. Effect of silica source on the crystallization rates of TAS.  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=99$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=150$ ,  $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.89$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=41.7$ .

무정형 실리카 분말인 Cab-O-Sil을 사용한 경우에 결정화 속도가 보다 빠른 것은 수화 또는 수산화 될 것으로 여겨지는 실리카 미립자를 중심으로 하여 제올라이트의 전구체가 보다 빠르게

생성되는 것으로 생각된다. 그러나 실리카 졸인 Ludox를 사용한 경우에는 고품 실리카가 없으므로 반응기질 전체가 일단 무정형 겔이 된 후에 이 겔을 모체로 하여 제올라이트의 전구체 및 핵이 생성되므로 결정화가 보다 느리게 진행되는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 TAS 촉매의 합성시, 반응기질 내의  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  몰비를 각각 150, 0.89, 41.7로 고정하고  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 의 몰비를 50, 100, 200으로 변화시켜 175°C에서 합성한 시료의 결정화 곡선을 나타낸 것이다. 제올라이트 합성모액 중의  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 의 몰비가 증가함에 따라 반응시간이 현저하게 단축되었다. TAS 촉매의 결정화 과정에서 같은 MFI 구조를 갖는 ZSM-5 촉매의 경우 1일 정도에 합성되는데 반해서 구조내 티타늄이 치환된 경우에는 합성시간이 길어진다. 이것은 금속치환 실리카이트 촉매 합성의 일반적 경향이기도 하다[13]. 제올라이트 구조내에 존재하는 실리콘/알루미늄 대신 원자크기 및 결합특성이 매우 다른 heteroatom이 도입되면 최종 생성물의 precursor가 되는 핵 생성시간이 증가되어 합성시간이 길어진다고 생각할 수 있다.

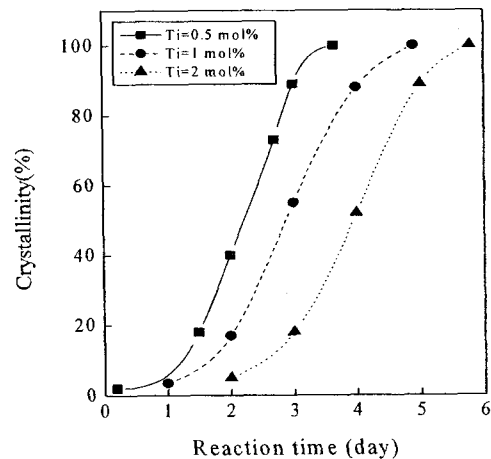


Fig. 2. Effect of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  on the crystallization rates of TAS.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=150$ ,  $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.89$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=41.7$ .

Fig. 3에 알루미늄원으로서 각각 알루미늄나트륨과 질산알루미늄을 사용하여 합성한 TAS의 결정화 곡선을 나타내었다. 알루미늄원으로서 알루미늄나트륨을 사용하여 TAS 촉매를 합성한

경우, 질산알루미늄을 사용한 경우 보다 결정 생성속도가 더 빠르고 보다 높은 결정화도를 나타내었다. 이는 앞에서 설명한 합성모액 제조과정에서 알루미늄나트륨을 알루미늄원으로 사용한 경우, 균일한 합성모액이 얻어진 반면, 질산알루미늄을 사용한 경우에는 합성모액이 부분적으로 불균일한 용액이 형성되는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

질산알루미늄이 합성모액 내에서 완전히 용해되지 않아 불균일한 용액이 형성된 경우 최종 생성물의 precursor가 되는 균일한 알루미늄실리케이트 핵이 액상으로부터 생성되는데 불리하므로 결정 생성속도가 느리고 결정화도도 낮은 것으로 생각된다. 일반적으로, 제올라이트 합성과정에서 반응기질의 초기 혼합은 결정화에 영향을 미치는 또 하나의 변수로 알려져 있으며, 합성모액이 불균일한 경우 원하지 않는 상이 생성될 수도 있다[14].

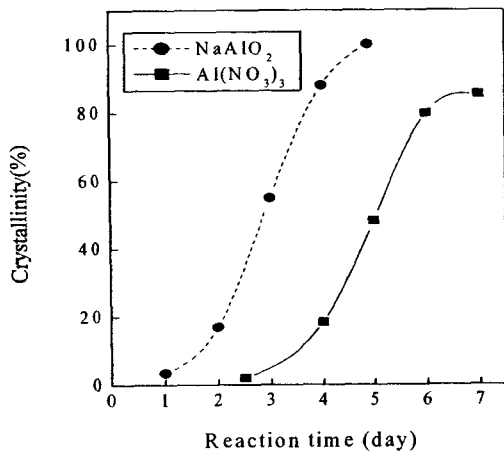


Fig. 3. Effect of aluminum source on the crystallization rates of TAS.  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=99$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=150$ ,  $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.89$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=41.7$ .

Snel[15]은  $\text{TPA}^+$  이온이 알루미늄실리케이트 음이온들과 작용하여 구조배향 작용에 의해 ZSM-5의 SBU 또는 핵을 형성하는데 이 과정에서  $\text{Na}^+$  이온도  $\text{TPA}^+$  이온과 더불어 핵 형성과 결정화를 촉진한다고 보고하였다. Barrer[16]는 제올라이트 합성모액 내의 무기 양이온의 존재가 제올라이트의 구조를 결정하는 중요한 인자가 되며, 이들은 결정의 형상, 결정화도 및 수율에 영향을 미칠 수 있다고 보고하였다.

## 2. TAS의 특성분석

Fig. 4에 수열합성한 TAS와 TS-1, 실리카라이트-1 및 ZSM-5 촉매의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. TAS의 X-선 회절패턴은 TS-1 및 ZSM-5와 흡사하며  $2\theta$  값이 약  $25.5^\circ$ 와  $29.2^\circ$ 에서 single reflection을 나타내는 orthorhombic 구조를 이루고 있고, 동일한  $2\theta$  값에서 double reflection을 나타내는 monoclinic 구조의 실리카라이트-1과는 미세한 차이가 존재한다.

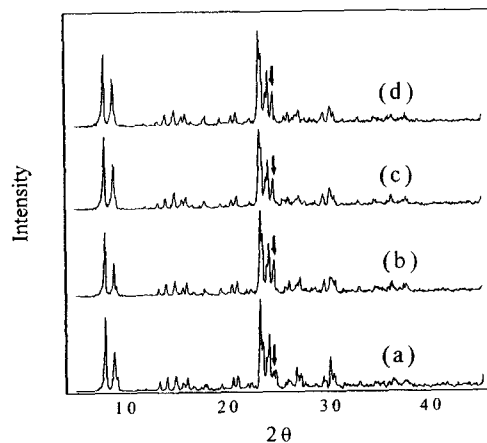


Fig. 4. XRD patterns of (a) silicalite-1, (b) ZSM-5, (c) TS-1, and (d) TAS.

이러한 X선 회절분석 결과는 TAS 촉매의 제조에서 사용한 실리카원 및 알루미늄원에 관계없이 동일하게 얻어졌다.

Fig. 5는 합성한 TAS 촉매의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. Pantasil형 제올라이트의 특징적인 밴드가  $1100$ ,  $800$ ,  $550\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되며, TS-1의 특징으로져 있는 구조 내 티타늄의 존재에 의한  $960\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 잘 나타나 있다. 이 특성 피크는 ZSM-5나 실리카라이트-1 또는  $\text{TiO}_2$ 에서는 관찰되지 않았다.  $960\text{cm}^{-1}$ 의 TS-1 특성피크는 촉매 표면의  $\text{Ti}=\text{O}$  또는  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ 의 asymmetric stretching 때문으로 알려져 있으며, 구조 내 티타늄의 함량에 따라 상대적인 크기가 변화한다고 보고되었다[17].

티타노알루미늄 실리카라이트의 UV-vis diffuse reflectance 스펙트럼에서는  $210\text{nm}$ 의 파장에서 TS-1의 구조내에서 사면체 배위를 갖는  $\text{TiO}_4$ 에

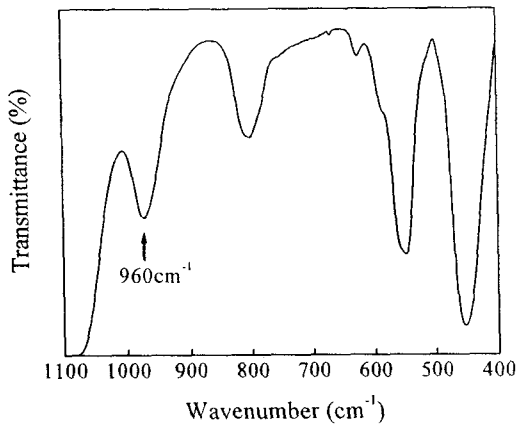


Fig. 5. Infrared spectrum of TAS.

기인한 밴드가 나타난다. 한편 anatase 또는 rutile과 같은 TiO<sub>2</sub>가 존재하면 250~340nm에서 넓은 흡수 밴드가 나타난다고 알려져 있다[18].

TS-1 시료에 수분이 흡착되었거나 수화되었을 경우에는 210nm의 특성밴드는 보다 높은 파장쪽으로 이동하며 밴드의 크기도 증가하는 것으로 보고되고 있다[19].

Fig. 6은 각각 0.5, 1, 2 mol%의 티타늄이 함유된 반응모액으로부터 제조한 TAS의 UV-vis diffuse reflectance 스펙트럼을 나타낸다. 티타늄 함량이 0.5, 1 mol%인 경우에는 210nm에서 나타나는 강한 흡수로 보아 대부분의 티타늄이 제올라이트 구조 내에 존재하는 것으로 생각되며, 티타늄을 2 mol%까지 증가시킨 경우에는 250~340nm에서 넓은 흡수 밴드가 관찰되므로 구조외 티타늄이 존재하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 숙성처리에 따른 TAS 촉매의 UV-vis diffuse reflectance 스펙트럼을 나타낸 것이다. 숙성 처리한 시료는 제올라이트 구조 내에서 사면체 배위를 갖는 TiO<sub>4</sub>에 기인한 210nm의 특성밴드를 나타낸 반면, 숙성처리를 하지 않고 합성한 시료는 구조외 티타늄의 존재에 의한 250~340nm에서 넓은 흡수 밴드를 나타내었다. TAS 촉매는 수열합성 전에 합성모액을 24시간 숙성처리 하는 것이 앞에서 언급한 바와 같이 결정화 시간이 단축되고 제올라이트 구조 내에 보다 많은 양의 티타늄을 도입하기에 용이하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 Cab-O-Sil, Ludox, TEOS를 각각 실

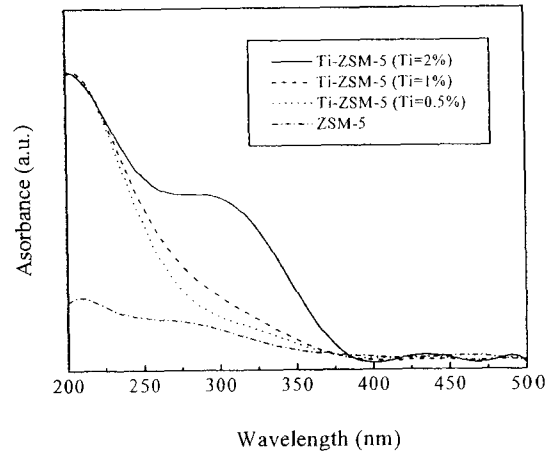


Fig. 6. UV-vis diffuse reflectance spectra of TAS synthesized with different titanium content in the mixture : (a) Ti=2mol%, (b) Ti=1mol%, (c) TS-1 (Ti=0.5mol%), and (d) ZSM-5.

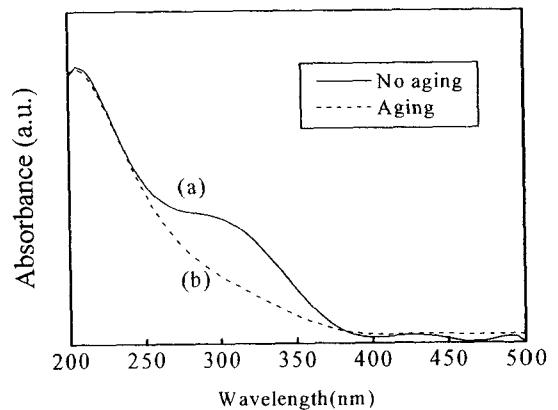


Fig. 7. UV-vis diffuse reflectance spectra of TAS synthesized with/without aging treatment : (a) no aging and (b)aging.

리카원으로 사용하여 합성한 TAS 촉매의 UV-vis diffuse reflectance 스펙트럼을 나타낸다.

TAS 촉매의 합성에 있어서는 실리카원으로 Cab-O-Sil이나 Ludox를 사용하는 것이 TEOS를 실리카원으로 사용하는 것 보다 제올라이트 구조 내에 티타늄을 도입하기에 용이함을 알 수 있었다. Davis 등[19]은 TEOS를 실리카원으로 사용할 경우 합성모액 중의 알칼리 이온이 구조 내 티타늄의 치환을 저해한다고 보고하였다.

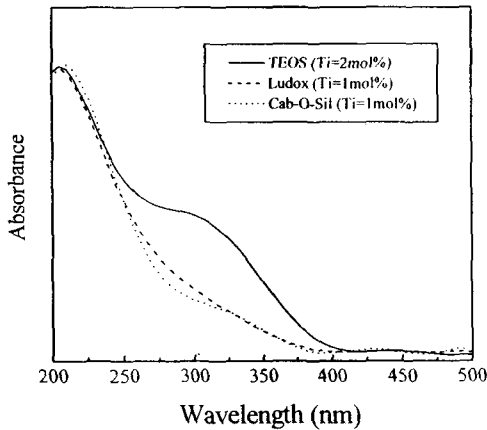


Fig. 8. UV-vis diffuse reflectance spectra of TAS synthesized with different silica source : (a) TEOS, (b) Ludox AS-40 and (c) Cab-O-Sil.

## 결 론

TAS의 합성에 있어서 Cab-O-Sil을 실리카원으로 사용한 경우가 Ludox 및 TEOS를 사용한 경우보다 빠른 결정화 속도를 나타내었으며, 알루미늄산나트륨을 알루미늄원으로 사용한 경우가 질산알루미늄을 사용한 경우보다 높은 결정화도와 짧은 결정화 시간을 나타내었다.

24시간 동안 숙성처리를 한 경우 결정화도가 높고 크기가 작은 결정을 얻을 수 있었으며, TEOS를 사용하여 합성한 경우 cuboid 형태의 작은 결정이 얻어졌으며, Ludox 및 Cab-O-Sil을 사용한 경우에는 보다 큰 결정이 생성되었다.

UV-vis DRS 분석을 수행한 결과, TAS 촉매의 합성에 있어 제올라이트 구조 내로 도입될 수 있는 티타늄의 최대량은 약 1 mol% 임을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. W. F. Hoelderich, "Zeolites : Facts, Figures, Futures", P. A. Jacobs & R. A. van Santen (Eds.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 69 (1989).
2. W. W. Kaeding, L. B. Young and C. C. Chu, J. of Catal., 89, 267 (1984).
3. J. H. Kim, S. Namba and T. Yashima, Zeolites, 11, 59 (1991).
4. R. B. Borade, A. B. Malgeri and T. S. R. Paasada Rao, "New Development in Zeolite Science and Technology", Proc. 7th Int. Zeolite Conf., Tokyo, 851 (1986).
5. M. Taramasso, G. Perego and B. Notari, U.S. Pat., 4, 410, 501 (1983).
6. D. R. C. Huybrechts, P. L. Buskens and P. A. Jacobs, "New Development in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysts", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 21 (1992).
7. Z. Tvaruzkova, M. Petras, K. Habersberger and P. Jiru, Catalysis Letters, 13, 117 (1992).
8. A. Thangaraj, S. Sivasanker & P. Ratnasamy, J. of Catal., 131, 294 (1991).
9. L. T. Nemeth, E. M. Hyatt and T. P. Malloy, U.S. Pat., 5, 233, 097 (1993).
10. G. Bellussi, A. Carati, M. G. Clerici and A. Esposito, "Preparation of Catalysts V", Elsevier Science Pub., Amsterdam, 421 (1991).
11. A. Thangaraj, R. Kumar & S. Sivasanker, Zeolites, 12, 135 (1992).
12. J. S. Reddy, R. Kumar & S. M. Csicsery, J. of Catal., 145, 73 (1994).
13. R. Szostak, "Molecular Sieves : Principles of Synthesis and Identification", Van Nostrand Reinhold, New York, 206 (1989).
14. R. Szostak, "Molecular Sieves : Principles of Synthesis and Identification", Van Nostrand Reinhold, New York, 119 (1989).
15. R. Snel, Applied Catal., 11, 271 (1984).
16. D. R. C. Huybrechts, P. L. Buskens and P. A. Jacobs, J. of Mol. Catalysis, 71, 128 (1992).
17. A. Zecchina, A. Spoto, G. Bordiga, S. Ferrero, A. Petrini, G. Leofanti and M. Padovan, "Zeolite chemistry and catalysis", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 251 (1991).
18. M. R. Boccuti, K. M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti and G. Petrini, Stud. Surf. Sci. Catal., 48, 133 (1989).
19. C. B. Khouw and M. E. Davis, J. Catal., 151, 77 (1995).