

## 천연 제올라이트의 산특성에 미치는 알칼리 금속이온과 붕소의 영향

이재영, 심미자\*, 김상욱  
서울시립대학교 화학공학과, \*생명과학과

### Effect of Alkali Metal Ion and Boron on the Acid/Base Properties of Natural Zeolite

Jae-Young Lee, Mi-Ja Shim\* and Sang-Wook Kim  
Dept. of Chem. Eng., \* Dept. of Life Sci., Seoul City Univ.

#### 서론

최근 p-xylene 유도체의 수요가 여러 산업분야에서 급증함에 따라 제올라이트 촉매 상에서 xylene 이성질체 중 o-xylene을 p-xylene으로 전환시키려는 많은 공정이 연구되어져 왔다. 초기의 xylene 이성질화 반응은 Friedel-Crafts나 silica-alumina와 같은 산촉매 상에서 이루어졌으나, p-xylene의 선택도가 떨어지고 촉매의 활성이 급격히 감소되는 단점을 가지고 있었다. 이후 제올라이트 촉매가 개발됨으로 인해 p-xylene의 선택도가 크게 향상되었으며, xylene의 이성화 반응이 제올라이트 촉매의 산점의 분포량, 강도와 밀접한 관계가 있다는 사실이 밝혀졌다. 따라서 이러한 특성점을 변화시키려는 많은 연구방법이 보고되어 왔으며, 산 및 알칼리 처리에 의해 결정구조 내의 알루미늄을 제거하거나 또는 세공내의 금속 양이온의 종류를 교환시켜 주는 방법이 많이 이용되고 있다<sup>1-4)</sup>.

본 연구에서는 국내에서 대량으로 산출되고 있는 천연 제올라이트를 개질하여 산특성을 연구함으로써 xylene의 이성화 반응에 적합한 촉매를 제조하고자 한다.

#### 실험

경북 감포지역에서 산출되는 천연 제올라이트를 1 mol-NaCl, KCl, CsCl 용액으로 2시간 동안 이온교환시킨 다음 0.5N 붕산용액으로 100℃에서 10시간 처리한 후 110℃에서 24시간 건조시켜서 시료를 제조하였다. 산도를 측정하기 위하여 probe molecule로 피리딘을 흡착시킨 후 100℃, 200℃에서 1시간씩 탈착시켰다. 이 시료를 KBr과 혼합하여 웨이퍼 형태로 만들어서 FT-IR을 이용하여 분석함으로써 산특성 피크의 증감을 비교하였다.

#### 결과 및 토론

Fig.1은 붕소 첨가에 따른 천연 제올라이트의 산특성 변화를 나타내고 있다. 붕소가 첨가되지 않은 천연 제올라이트의 스펙트럼에서 Brönsted 산점(1540 cm<sup>-1</sup>)과 Lewis산점(1445cm<sup>-1</sup>)이 나타나고 있다. Brönsted 산점은 proton

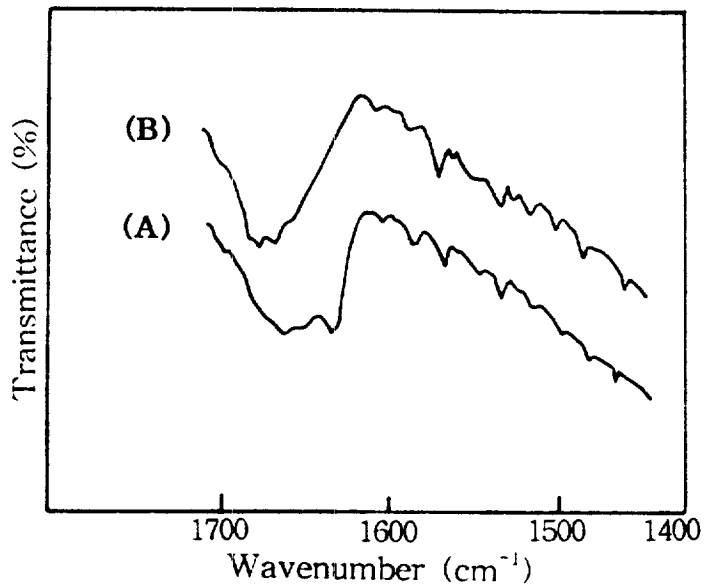


Fig.1. Acid properties of natural zeolite treated with(A) and without(B) boric acid. The samples were desorbed at 100°C for 1hr after adsorption of pyridine.

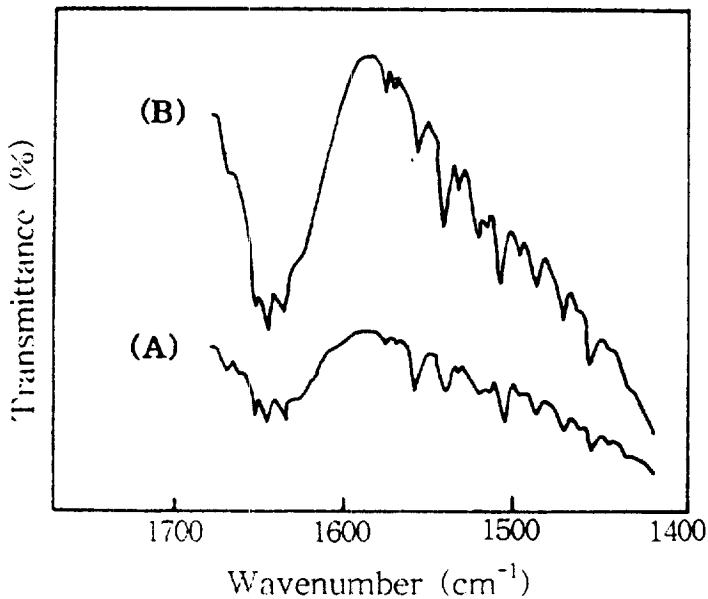


Fig.2. Acid properties of K<sup>+</sup> exchanged zeolite treated with(A) and without(B) boric acid. The samples were desorbed at 100°C for 1hr after adsorption of pyridine.

donor site이고 강산점으로 작용하며, Lewis 산점은 electron pair acceptor site이고 약산점으로 작용하며, 이들 두 점은 제올라이트가 촉매로 사용될 때 촉매 활성점과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 그리고, 붕소가 첨가됨으로 인해 산특성 피크의 강도가 약간 감소하는 것으로 보아 붕소가 산특성을 약화시킨다는 것을 알 수 있다.

Fig.2에서 보면 천연 제올라이트에  $K^+$  이온이 교환되면 Brønsted 산점과 Lewis산점의 강도가 크게 증가하지만 여기에 붕소가 첨가됨으로써 두 산점의 강도가 많이 감소된 것을 볼 수 있다. 이와같이 붕소가 첨가됨으로써 산점이 감소하는 것은 첨가된 붕산이 산화됨으로써  $B_2O_3$  산화물로 전환되어 제올라이트 촉매 표면과 세공내에 존재하게 됨으로써 산점을 피복하게 되고 세공으로의 피리딘 확산을 방해하기 때문에 산점의 강도가 감소하는 것이다.

Fig.3은 알칼리 금속이온 교환 천연 제올라이트의 산특성 변화를 나타내고 있

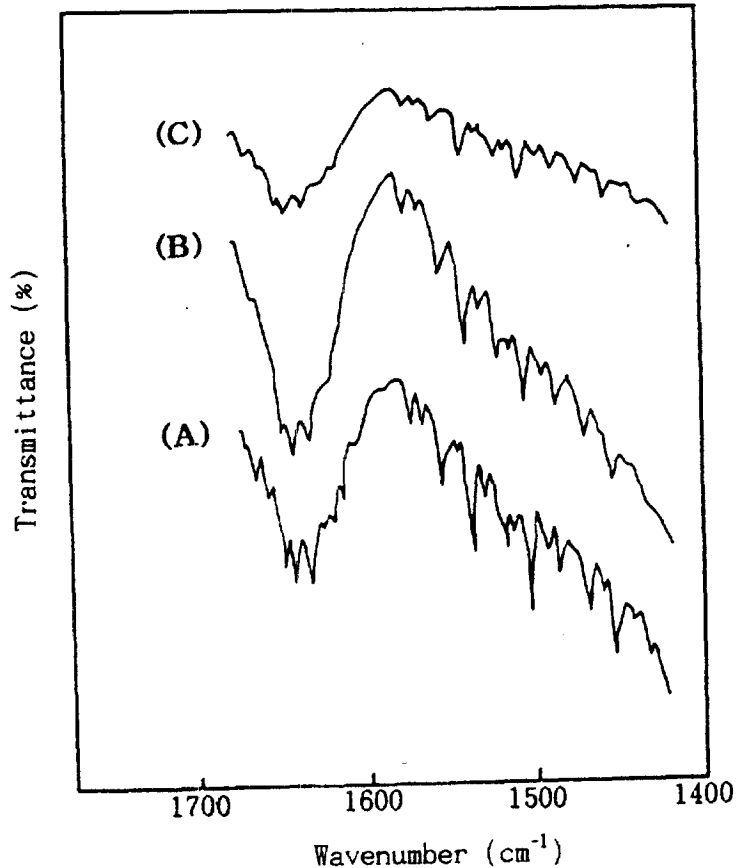


Fig.3. Acid properties of metal ion exchanged zeolite treated.  
(A)  $Na^+$ , (B)  $K^+$ , (C)  $Cs^+$  The samples were desorbed at  $100^\circ C$  for 1hr after adsorption of pyridine.

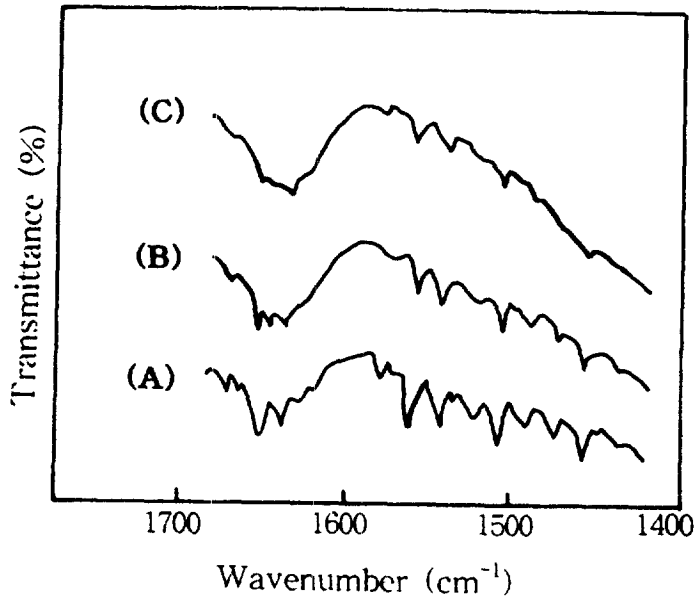


Fig. 4. Acid properties of metal ion exchanged zeolite treated with boric acid. (A) Na<sup>+</sup>B, (B) K<sup>+</sup>B, (C) Cs<sup>+</sup>B The samples were desorbed at 100°C for 1hr after adsorption of pyridine.

다. 금속이온이 교환됨으로써 산특성 피크의 강도가 증가하였으며 이온 반경이 작을수록 피크의 강도가 강함을 알 수 있다. 그러나 Fig. 4에서 보면 금속이온 교환된 제올라이트에 붕소가 첨가되면 산특성 피크가 크게 감소되는 것은 앞의 결과들과 마찬가지로였다. 이온반경이 작을 수록 산특성 세기가 크지만, 붕소가 첨가되지 않은 경우처럼 큰 차이가 나지는 않았다.

#### 참고문헌

1. K. Tsutsumi and H. Takahashi, J. Catal., 24, 1(1972)
2. J. Y. Lee, H. K. Lee, J. S. Lee, M. J. Shim and S. W. Kim, J. Korean Institute of Surf. Eng., 26, 285(1993)
3. J. Y. Lee, M. J. Shim and S. W. Kim, J. Korean Ind. and Eng. Chem., 5, 1024(1994)
4. H. K. Lee, M. J. Shim, and S. W. Kim, J. of Korean. Ind. & Eng. Chem., 6, 49(1995)