

상압하에서 MFI 구조를 갖는 제올라이트의 제조에 관한 연구

오형석(정), 한평현(학), 김만회(정)*, 이현구(정)
서울대학교 화학공학과
공군사관학교 교수부 화학과*

A Study on the Synthesis of MFI-type Zeolite under Atmospheric Pressure

Hyung-Seuk Oh, Pyung-Hyun Han, Man-Hoe Kim*, and Hyun-Ku Rhee
Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University
Dept. of Chemistry, Air Force Academy of R. O. K.*

서론

제올라이트는 현재 촉매나 흡착제에 관한 연구분야에서 뿐만아니라 nonlinear optic, chemical sensor, ceramic membrane 등의 연구 분야에서도 관심이 모아지고 있는데[1], 이것은 제올라이트가 가지는 성질, 즉 열적·화학적 안정성 및 균일하고 독특한 기공 구조에서 비롯된 결과라고 할 수 있다. 이와같이 제올라이트가 여러 연구 분야에 폭넓게 적용될 수 있는 것은 제올라이트의 구조와 합성에 관하여 많은 연구가 진행되었기 때문으로 판단되지만 아직까지도 제올라이트가 결정화되는 과정이 명확히 밝혀져 있지 않아 이에 관한 연구가 계속적으로 수행되어야 할 것으로 사료된다.

일반적으로 제올라이트는 Si, Al, 금속 양이온, templating agent 그리고 물로 구성된 혼합용액으로 부터 수열반응에 의하여 알카리성 과포화 용액 상태를 거쳐 고압하에서 합성된다고 알려져 있다. 그러나 본 연구진은 상압하에서 MFI 구조를 가지며 크기가 1μ 인 구형의 제올라이트를 합성하였음을 발표한 바있다[2]. 상압하에서 제올라이트를 합성하는 경우에는 고압하에서 합성할 때보다 긴 유도기간을 갖는 것으로 관찰되었는데 이 긴 유도기간동안 합성모액중의 변화를 관찰한다면 제올라이트의 결정화 과정을 이해하는데 큰 도움이 될 것으로 추측된다.

본 연구에서는 이전의 연구에 계속하여 반응용액의 조성과 반응 원료의 성질을 변화시키면서 상압하에서 제올라이트를 합성하고 합성되는 동안 반응용액의 pH를 측정하면서 결정이 성장되는 현상을 SEM, XRD 그리고 FT-IR 분석을 이용하여 관찰하였다.

실험

(1) 합성에 사용된 원료 및 합성 과정

Si 원료로는 Si의 중합 정도에 따라 단량체 구조를 가지는 액체 상의 tetraethylorthosilicate(TEOS, Fluka)와 colloid 상태의 silica sol, Ludox AS-40(Dupont)을 사용하였다. Derouane 등[3]은 합성에 사용되는 Si 원료 물질의 성질에 따라 단량체에 가까운 Si 원료가 사용될 경우 무정형의 젤상태에서 바로 결정상이 얻어지며, 중합체에 가까운 Si 원료가 사용될 경우에는 액상에서 핵이 형성되고 젤로부터 용해되어 나온 silicate 이온과 반응에 의하여 결정이 성장된다고 보고하였다. Templating agent로는 tetrapropyl ammonium bromide(TPABr, Fluka)와 tetrapropylammonium hydroxide(TPAOH, Fluka)를 사용하였으며 알칼리 양이온의

원료로는 NaOH, 제올라이트의 골격을 이루는 Al의 원료로는 sodium aluminate(NaAlO_2)를 사용하였다.

반응 혼합물은 먼저 NaOH 수용액에 Si 원료를 넣고 교반시키면서 Al 원료와 templating agent를 순서대로 첨가하면서 제조하였고, 혼합물이 균일한 상태가 되도록 상온에서 수시간동안 격렬하게 교반하였다. 이렇게 얻어진 반응 혼합물을 숙성 시켜 냉각기가 연결된 pyrex 반응기에 넣고 $96 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 7일 동안 교반하면서 반응을 수행하였다. 반응이 수행되는 동안 적절한 양의 시료를 피펫으로 취하였고 얻어진 고체 시료는 침전, 건조시켜 분석에 사용하였다.

(2) 생성물의 분석

시료를 취함과 동시에 반응 용액의 pH를 측정하여 용액중의 OH^- 이온의 농도를 측정하였고, 건조하여 얻어진 고체 시료의 결정 구조를 확인하기 위하여 X-ray powder diffraction (XRD, RIGAKU X-ray Diffractometer, D/max II-A) 분석을 수행하였다. 이 분석에서는 Ni filter를 통한 $\text{CuK}\alpha$ X선을 사용하였고 45KV, 30mA의 조건에서 선회절 반사각(2θ)을 4° 에서 50° 까지 변화시키면서 수행하였다. MFI 구조를 갖는 제올라이트의 특성 피크들($2\theta = 7 - 9^\circ$, $22 - 24^\circ$)의 크기변화가 관찰되었는데 이들 특성 피크의 높이로부터 반응시간에 따른 제올라이트의 결정화도를 계산하였다.

XRD분석에서는 미세한 핵의 형성 과정을 관찰할 수 없는 단점이 있기 때문에 핵의 형성 과정을 포함한 제올라이트의 결정화 과정을 관찰하기 위하여는 infrared spectrometer 기법이 이용된다. 본 연구에서는 시료를 KBr과 혼합(시료: KBr = 1 : 100)하여 pellet을 만들고 FT-IR(MIDAC FT-IR)로 시료의 특성 피크를 관찰하였다.

또한 반응시간에 따른 결정의 형태 및 크기를 관찰하기 위하여 scanning electron microscope(SEM, JEOL, JSM-T200 SCANNING MICROSCOPE) 분석을 수행하였다.

결과 및 검토

반응물의 초기 젤조성은 $1.0\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2(\text{TPA})_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 340\text{H}_2\text{O}$ 로 넣어 준 Al 원료의 양을 변화($x = 0.25, 0.05$)시키며 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 값이 200과 40인 ZSM-5를 제조하였다. Fig. 1에는 반응이 진행되는 동안 관찰된 반응 용액의 pH 변화를 나타내었다. 반응 용액의 pH 변화는 제올라이트의 결정화와 밀접한 관계가 있으며 반응이 진행되는 동안 silicate 이온의 제올라이트 격자내 도입이 진행되는 과정에서 pH가 자발적으로 증가된다고 보고되어 있다[4]. 본 연구의 결과 또한 이와 동일한 원인에 의하여 pH의 증가가 관찰된 것으로 판단된다. 그리고 pH가 낮은 영역과 pH가 높은 영역에서 얻어진 시료의 양과 형태를 서로 비교하면 동일한 양의 시료를 취하였을때 높은 pH 영역에서 얻어진 고체의 부피가 낮은 pH 영역에서 얻어진 고체의 부피에 비하여 상당히 감소하였고 pH가 급격히 변화된 이후 고체의 색깔이 ZSM-5 제올라이트와 동일하게 흰색을 나타내었다.

또한 반응 혼합용액중 Al의 함량이 적을 수록 빠른 pH 변화가 관찰되었는데 이는 Si/Al의 비가 낮은 경우에 비하여 Si/Al의 비가 높은 경우 ZSM-5 제올라이트의 결정화가 빠르게 진행된다는 연구 결과[5]와 일치한다.

Fig. 2와 Fig.3에는 $1.0\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2(\text{TPA})_2\text{O} \cdot 0.25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 340\text{H}_2\text{O}$ 의 조성으로 합성한 ZSM-5의 XRD 특성 peak의 변화로부터 계산된 결정화도 곡선과 550cm^{-1} 에서 관찰되는 제올라이트 lattice vibration peak의 변화[6]를 나타내었다. Fig. 2의 결정화도 곡선을 Fig. 1의 pH 변화 곡선과 비교하여 본다면 XRD로부터 얻은 결

정화도 곡선이 pH의 변화 곡선보다 비교적 완만한 형태를 이루고 있는 것이 관찰된다. 이 결과로부터 핵이 형성되고 이 핵으로부터 결정이 성장된 이후 SiO_2 의 도입이 매우 빠르게 진행되는 단계가 존재할 것으로 추측된다. 그리고 Fig. 3의 IR 결과에 의하면 반응 개시후 2일이 경과된 이후 부터 핵이 형성되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 $1.0\text{Na}_2\text{O}-0.2(\text{TPA})_2\text{O}-0.25\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2-340\text{H}_2\text{O}$ 의 조성으로 합성한 ZSM-5의 결정 형태를 SEM으로 관찰한 사진이다. 상압하에서 7일동안 합성하여 얻어진 결정을 고압하에서 얻어진 결정과 비교하면 결정의 모양은 두경우 모두 동일한 형태를 갖으며 결정의 크기는 고압하에서 합성된 경우(약 $5\mu\text{m}$)보다 상압하에서 합성된 경우가 상당히 작은 것으로 관찰된다. 이러한 결정크기 차이는 silicate 이온의 도입이 축합반응이기 때문에 나타나는 결과로 압력이 큰 경우에 큰 결정이 얻어진 것이라고 판단된다. 또한 반응 시간이 경과 함에 따라 결정의 크기가 커지다가 어느 임계 크기 이상에서는 더이상의 성장이 관찰되지 않고 다만 결정의 수가 증가되고 있으며 젤 표면에서 먼저 결정의 형태가 나타나는 것으로 관찰된다. 이는 젤이 용해될때 silicate 이온 농도가 다른 부분에서보다 젤 표면에서 높게되기 때문에 여기에서 생성된 핵과 결합하여 결정화가 진행되는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. A.J. Burggraag, K. Keizer, R.S.A. de Lange, Z.A.E.P. Vroon, and V.T. Zaspalis : "Proceedings of the 9th International Zeolite Conference, Montreal", R. von Ballmoos, J.B. Higgins, and M.M.J. Treacy, eds., Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA, 47(1992).
2. 오형석, 김만희, 이현구 : "1994년도 한국화학공학회 춘계 학술발표회 논문 초록집," 431(1994).
2. E.G. Derouane, E. Detremmerie, Z. Gabelica, and N. Blom : *Appl. Catal.*, 1, 201(1981).
3. R. Szostak : "Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification," Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, N. Y., 71(1989).
4. in Ref. 5., p.61.
5. P.A. Jacobs and J. A. Martens : "Synthesis of High Silica Aluminosilicate Zeolites," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 33, Elsevier, Amsterdam, 39(1987).

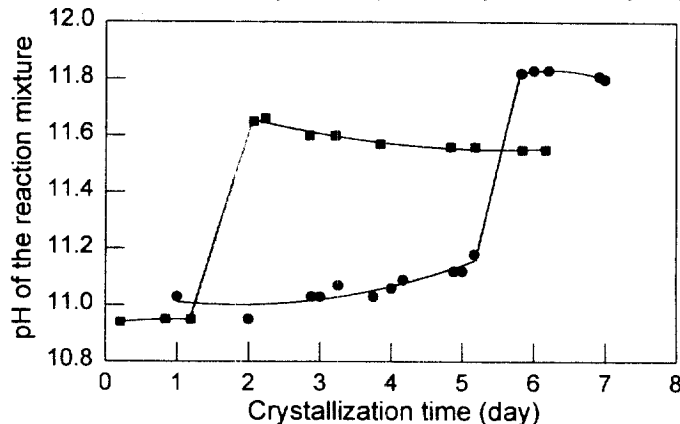


Figure 1. Variation in pH during ZSM-5 zeolite formation under the atmospheric pressure(■: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$, ●: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$).

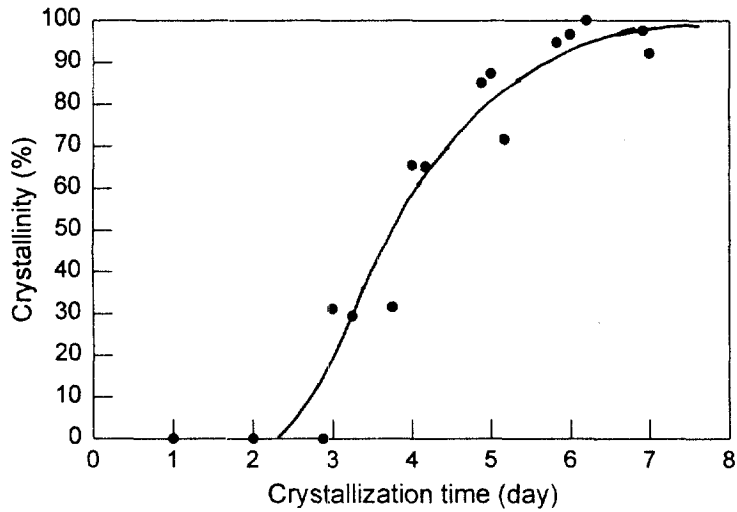


Figure 2. Changes in X-ray crystallinity during ZSM-5 zeolite formation under the atmospheric pressure.

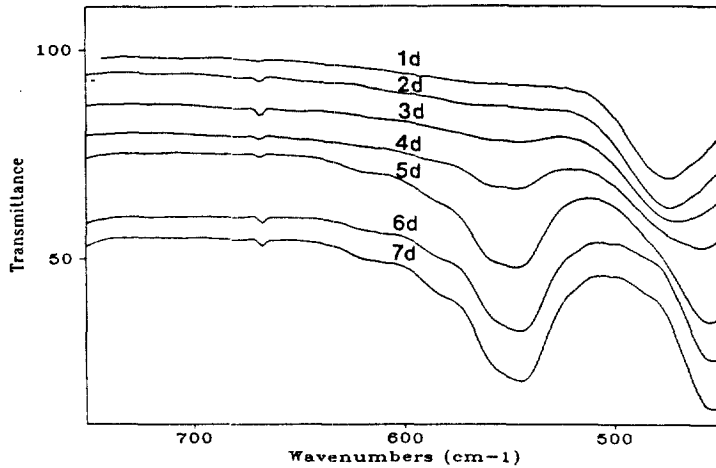


Figure 3. Time evolution of the IR spectrum during the formation of ZSM-5 zeolite under the atmospheric pressure.

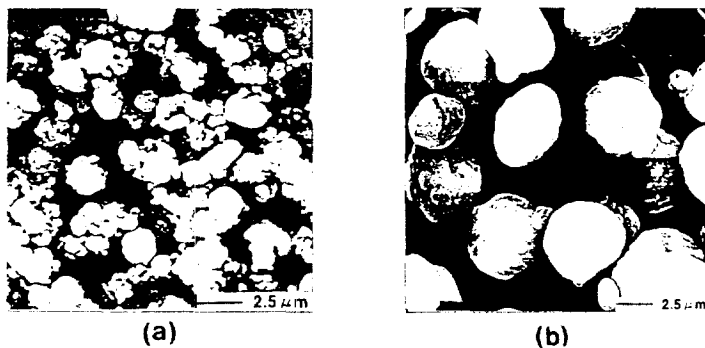


Figure 4. Scanning electron micrographs of ZSM-5 zeolite synthesized (a) under 1 atm and (b) in the autoclave reactor.