

경남산 고령토를 이용한 ZSM-5의 합성에 관한 연구

A study on the synthesis of the ZSM-5 using the Koryung clay from Kyungnam province

임 경 천* 구 경 완** 황 재 효** 신 동 현**
Im Kyung-Cheun Koo Kyung-Wan Hwang Jae-Hyo Shin Dong-Hyun

* 일본 우츠노미야대학 공학부 (Faculty of Engineering, Utsunomiya Univ.)

** 영동대학교 전자공학부 (Faculty of Electronics Engineering, Youngdong Univ.)

요약

본 논문에서는 경남산 고령토를 이용하여 고 실리카 제올라이트인 ZSM-5를 조제하는 방법에 대하여 검토한다. KOH를 알칼리 종으로 하여 ZSM-5를 합성하였다. 또한 수열합성을 위한 장치를 제작하여 회전속도 및 반응온도를 제어하였다. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비와 $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰비에 따른 결정생성물의 영역을 밝혔다. 또한, 생성된 ZSM-5를 SEM 및 X선 회절장치로 확인하였다. 또한, 반응시간에 따른 고체 회수율 및 ZSM-5의 피크강도를 관찰하였다. 또한, ZSM-5의 생성을 위한 반응시간을 알았고, ZSM-5가 소멸되기 시작하는 시간을 알았다. 또한 ZSM-5는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비의 증가 및 반응시간의 증가에 의해 α -Quartz로 전환되어짐을 알았다.

Key Words : 고 실리카, 제올라이트, ZSM-5, 수열합성, KOH

1. 서론

현재, 제올라이트는 이온교환 능력이나 흡착 능력이 뛰어나 많은 응용이 연구되고 있다. 특히, 고 실리카 제올라이트인 ZSM-5는 메탄올을 휘발유로 변환시키는 촉매로서 뛰어난 성능을 가지는 것으로 보고되고 있다^[1]. 이것을 계기로 최근 제올라이트를 비롯한 많은 종류의 다공체가 합성되어 촉매재료 혹은 흡착 재료로서의 특성이 조사되고 있다. 또한 그것들의 이용분야에 대해서도 가스의 흡착, 분리, 건조 등에서부터 석유의 접촉분해용 촉매, 이온교환작용을 이용한 세제용 빌더, 배수처리, 사료, 비료 등에까지 다양화되고 있다^[2,3]. 본 논문에서는 경남산 고령토를 이용하여 고 실리카 제올라이트인 ZSM-5

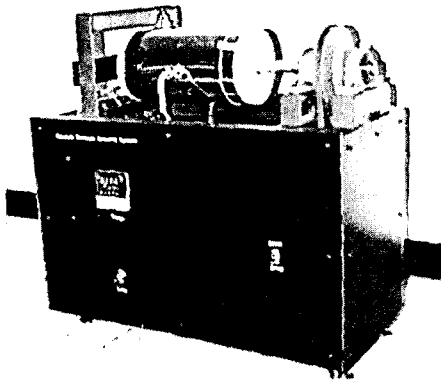
의 합성방법에 대해서 논한다. 경남산 고령토 등 카오린 광물은 결정성에 의한 제올라이트 조제가 어렵다는 단점을 가지고 있지만 원료가 다량으로 존재하고 가격이 싸다고 하는 장점을 가지고 있다^[4,5]. 합성을 위해 제작한 회전식 반응장치에 대해서 논한다. 또한, 합성된 제올라이트를 X선 회절장치로 결정성을 분석한 결과에 대해 논한다.

2. 실험방법

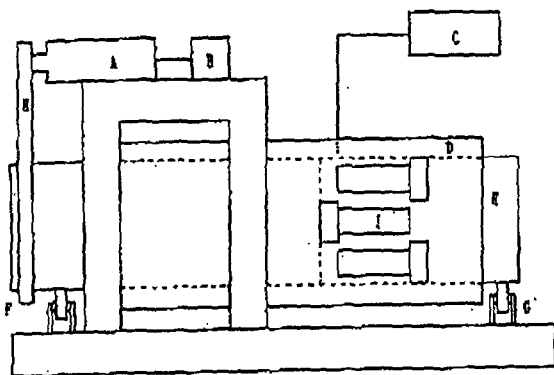
제올라이트를 합성할 때 출발 재료로 경남산 고령토를 사용하였다. 알칼리 종으로는 KOH를 사용하였고, 수분함량을 조절하기 위하여 증류수를 사용하였다. 또한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 조절하기 위하여

침강성 이산화 규소를 사용하였다.

그림 1에 합성을 위해 제작된 회전식 반응장치의 실물사진 및 블록 도를 나타낸다.



(a)



A : Motor
 C : Temperature Controller
 E : Belt
 G : Caster
 L : Autoclave
 B : Rotation Controller
 D : Electric Furnace
 F : Pulley
 H : Reactor

(b)

그림 1. 합성 반응 장치의 사진 및 블록도
 Fig. 1. Experimental Apparatus for Synthesis Reactor
 (a) Picture, (b) Schematic diagram

합성은 회전식 반응장치 안에 재질 SUS-314이고 내용량이 약 24ml인 오토클레이브에 넣어 합성온도 175°C, 회전수 200rpm의 조건에서 교반용 모터를 가동시켜 소정시간 수열합성을 행하였다. 이렇게 하여 합성된 ZSM-5는, 여액의 pH가 9이하가 될 때까지 증류수로 생성물을 세정하였다. 그리고, 고형물은 120°C에서 2시간 건조한 후 칭량하였다. 이러한 실험방법으로 SiO₂/Al₂O₃ 몰비를 2.54-160까지 변화시킬 때의 생성물의 변화를 조사하였다. 또한 합성 시간변화에 의한 결정화도의 영향을 조사하였다. 얻어진 생성물은 X선 회절장치를 사용하여 결정을 측정하였고 생성물의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비 조성은 형광 X선 분석장치를 사용하여 측정하였다. 그리고 결정화까지의 과정 등을 조사하기 위하여 여액의 분석을 원자흡광 분석장치를 사용하여 측정하였다. 그리고 결정형의 측정은 SEM에 의해 행하였다.

3. 결과 및 고찰

경남산 고령토에 비정질실리카를 첨가시켜 원료 혼합물중의 SiO₂/Al₂O₃의 몰비 및 K₂O/SiO₂의 몰비를 변화시켰다. 합성조건은 24시간, 합성온도 175°C, 회전수 200rpm, 수분함량 95%에서 실험을 행하였다. KOH수열처리에서 얻어진 생성물이 합성되는 영역을 그림2에 나타낸다.

생성된 물질은 비정질, ZSM-5, ZSM-35, α-Quartz, Linde type-L 그리고 지금까지 밝혀지지 않은 물질인 U-1, U-2, U-3, U-4 와 그 혼합물들이 생성되었다. ZSM-5 및 ZSM-35의 생성 영역은 SiO₂/Al₂O₃의 몰비와 K₂O/SiO₂의 몰비가 낮고 좁은 범위에서 생성되었다. 또한 ZSM-5와 ZSM-35는 SiO₂/Al₂O₃의 몰비의 증가에 의해 α-Quartz로 전환되어짐을 알 수 있다. U-3와 U-4는 비정질영역을 경유하여 생성되었고, 그 혼재 영역을 포함시키면 꽤 넓은 범위에 걸쳐 생성됨을 알 수 있다. 또한 U-1과 U-2는 KOH농도가 높고, SiO₂/Al₂O₃의 몰비보다 K₂O/SiO₂의 몰비가 크게 영향을 줄 수 있었다. U-2를 제외하고는 모든 결정생성물의 생성 영역도 횡으로 긴 형태로 되어 있음을 알 수 있는데, 이것은 SiO₂/Al₂O₃몰비가 생성영역에 영향을 주는 것이 아니라, K₂O/SiO₂몰비가 결정생성물의 생성 영역에 크게 영향을 끼치기 때문이라 생각된다.

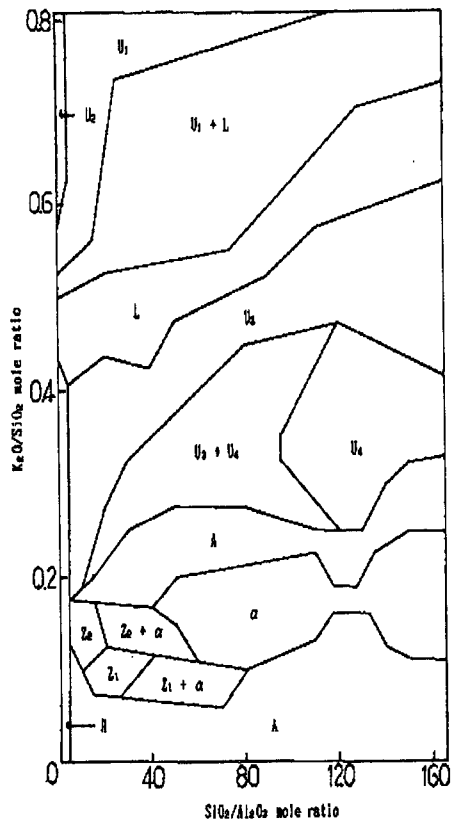


그림 2. 경남산 고령토와 비정질 실리카의 KOH 수열처리로부터 얻어진 결정생성물의 생성영역

Fig 2. Formation areas of crystals formed from complex kaolin and silica in KOH solution

Treatment condition
 reaction time:24hrs, temperature:175°C
 reaction speed : 200rpm,
 water content:95%
 Z₁:ZSM-5, Z₂:ZSM-35, L:Line type-L
 α: α-Quartz, A:Amorphous, H:Hadong Kaolin, U₁, U₂, U₃, U₄:Unknown products

그림 3에는 경남산 고령토로부터 합성된 ZSM-5의 SEM 사진 및 X선 회절장치로 측정된 결정피크를 나타낸다. 결정의 크기는 1μm 정도임을 알 수 있다.

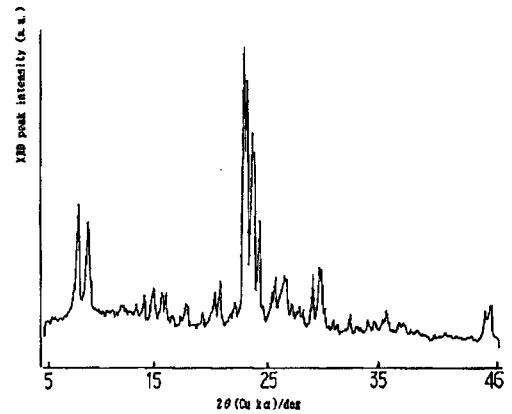


그림 3. 경남산 고령토로부터 합성된 ZSM-5의 SEM 사진 및 X선 회절도

Fig 3 .Scanning electron micrograph and X-ray diffractogram of ZSM-5
 Treatment condition
 :2K₂O-20SiO₂-Al₂O₃-437H₂O(water content:95%), reaction time:24hrs, temperature:175°C, rotation speed:200 rpm

합성가능영역에서 얻어진 대표적인 결정생성물중에 결정화도가 가장 좋은 원료조성을 선택하여 합성시간을 140시간까지 변화시켜 수열처리한 합성시간변화에 따른 X선 회절 피크강도, 고체 회수율의 변화에 대하여 검토했다.

그림 4는 조성을 2K₂O-20SiO₂-Al₂O₃-437H₂O로 조정 한 뒤 합성온도 175°C, 수분함량 95%의 조건에서 수열처리의 시간에 따른 결정화도의 변화 및 고체 회수율의 변화를 나타낸다.

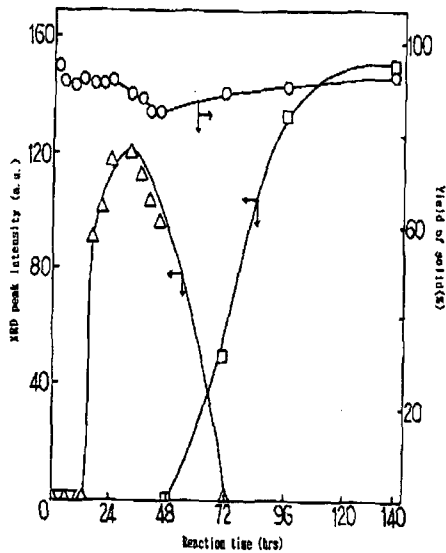


그림 4. 반응시간에 따른 결정화도 및 고체 회수율의 변화

Fig 4. Crystallization curves and yield of products of ZSM-5 formed from KOH solution

Treatment condition

:2K₂O-20SiO₂-Al₂O₃-437H₂O

water content:95%, temperature:175°C

rotation speed:200rpm, ▽:Amorphous

○:Yield of solid(%),△:ZSM-5

(Zθ=22.9), □:α-Quartz(Zθ=20.4)

그림에서 ○표는 반응 시간에 따른 고체 회수율을 나타내고, △표는 반응 시간에 따른 ZSM-5의 X선 회절도 22.9°에서의 피크강도의 변화를 나타낸다. 또한, □표는 반응 시간에 따른 α-Quartz의 X선 회절도 26.4°에서의 피크강도의 변화를 나타낸다. 고체 회수율은 28시간까지는 거의 일정하지만 그 후 조금씩 감소해감을 알 수 있다. 그러나, 반응시간 48시간부터 α-Quartz가 생성되기 시작되어 짐에 따라 다시 증가함을 알 수 있다. ZSM-5는 시간변화와 함께 α-Quartz로 변화되어 갔다. 또한 ZSM-5가 생성되기 위해 필요한 유도기간은 약 12시간이었고 그 후 ZSM-5가 생성되기 시작하여 24시간 부근에서

최대강도를 나타내었다. 그러나 합성시간이 72시간을 넘으면 ZSM-5는 합성되지 않음을 알 수 있다. 그러나 α-Quartz는 ZSM-5의 피크강도가 감소하면서 생성되기 시작해 합성시간 72 시간부터는 피크강도가 점점 강하게 됨을 알 수 있다. 이러한 결과를 볼 때, ZSM-5는 α-Quartz로 진행되는 과정에서 생성되는 결정으로 추측된다.

4. 결론

본 논문에서는 경남산 고령토를 이용하여 고 실리카 제올라이트인 ZSM-5를 조제하는 방법에 대하여 검토하였다. ZSM-5를 합성하기 위해 필요한 알칼리 종은 KOH를 선택하였다. 또한 수열합성을 위한 장치를 제작하여 수열 합성한 결과, ZSM-5는 12시간 이상의 수열합성에 의해 생성되나 합성시간이 72시간을 경과하면 생성되지 않음을 알았다. ZSM-5의 생성 영역은 SiO₂/Al₂O₃의 몰비와 K₂O/SiO₂의 몰비가 낮은 범위에서 생성되며, 또한 ZSM-5는 SiO₂/Al₂O₃의 몰비의 증가에 의해 α-Quartz로 전환되어 짐을 알았다.

참고문헌

- [1] S. L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechthaler, P. B. Weisz, Chemtech, Vol.6, No.86, 1993
- [2] J. A. Rabo, P. E. Picket, D. N. Stomires, J. E. Boyle, 2nd Intern. Congr. Catal., No. 2055, 1960
- [3] P. B. Weisz, V. J. Frilette, J. Phys. Chem., Vol. 64, No. 382, 1960
- [4] J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey, 7th International Conference on Zeolites, Elsevier, Tokyo, 121, 1986
- [5] F. E. Imbert, C. Moreno, A. Montero, Zeolites, Vol.14, No.374, 1994

본 연구는 영동대학교 교내 연구비지원에 의하여 수행되었음.