

단 신

마이크로파 가열을 이용한 HZSM-5 제올라이트의 합성

김태환^{†,‡} · 황진수^{*,‡} · 김영호[‡] · 황영규[‡] · 정성화[‡] · 장종산[†] · 박상언^{**}

[†]한국화학연구원, 분자활성공학연구센터

[‡]충남대학교 공과대학 정밀공업화학과

[‡]인하대학교 이과대학 화학과

(2003. 10. 2 접수)

Rapid Synthesis of HZSM-5 Zeolite by Microwave Radiation

Tai Huan Jin^{†,‡}, Jin-Soo Hwang^{*,‡}, Young Ho Kim[‡], Young Kyu Hwang[‡], Sung Hwa Jung[†],
Jong-San Chang[‡], and Sang-Eon Park^{**}

[†]Catalysis Center for Molecular Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

[‡]Department of Fine Chemicals Engineering & Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

^{**}Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received October 2, 2003)

주제어: 마이크로파 가열, 제올라이트, HZSM-5

Keywords: Microwave Radiation, Zeolite, HZSM-5

서 론

알루미늄과 실리콘이 산소를 공유하며 골격을 이룬 제올라이트는 1960년대 석유화학공업에 처음으로 촉매로 사용된 이후에 산 특성 및 이온교환능력 등으로 인해 무기재료 분야의 여러 면에서 중요한 역할을 담당하고 있다.¹ 그 중에서도 HZSM-5는 뛰어난 열적 안정성, 강한 산점 및 형상 선택성 등으로 인해 촉매로 많이 적용되고 있으며 현재까지도 계속 연구 결과가 발표되는 등 많은 관심을 보이고 있다. HZSM-5는 고유의 강한 산성도를 가지고 있을 뿐만 아니라 다른 금속이온으로 치환되면 다양한 기능을 가지게 된다. 즉 금속이온은 탈수산화/산화 반응의 활성점으로, 산 점은 알킬화, 이성화, 올리고머화, 고리화 등의 활성 점으로 작용한다.^{2,3}

일반적으로 대부분의 HZSM-5는 수열 반응으로 합성된 NaZSM-5를 암모늄염으로 이온교환 한 후 고온의 소성을 통해 얻어진다. 이온교환은 평형 공정이므로 2-3회의 반응이 필요하며 이온교환 후 필요한 소성 공정은 약 500 °C의 고온이 필요한 등 비교적 복잡한 단점이다.⁴ 또한, 이온 교환 없이 직접 수열결정화반응

을 통해 HZSM-5를 얻을 수 있으나 결정시간이 너무 긴 단점이 있다.⁵ 즉, 수열반응에 의한 HZSM-5 합성은 170 °C의 반응 온도에서, 알루미늄원에 따라 3일 내지 10일간의 반응 시간이 요구된다. 따라서 공업적으로 중요한 HZSM-5를 짧은 시간의 결정화를 통해 일단계로 합성하는 것은 상업적으로 중요한 의미를 갖는다.

ZSM-5 제올라이트 분자체를 합성할 때 주형물질(template)로 쓰이는 tetrapropyl ammonium hydroxide (TPAOH)는 매우 비싼 화합물이다. 이에 많은 논문들이 TPAOH 대신에 TPABr를 사용하여 분자체의 합성원가를 절감할 수 있는 결과들을 보고한 바 있으나 HZSM-5의 일단계 합성에 TPABr를 사용하는 경우는 지금까지 보고된 바 없다.⁶ TEOS(tetraethyl orthosilicate)는 가수분해 속도가 적당한 단량 체이기 때문에 지금까지는 TEOS를 실리카 원료로 주로 사용하였다. 그러나 비싼 가격으로 인해 제올라이트의 합성 원가도 따라서 증가하게 되고 공업적으로 적용하는 데에는 한계가 있었다. 반면에 에틸실리케이트(ES)는 TEOS에 비해 가격이 크게 저렴하므로 ES를 이용하여 TS-1 제올라이트 분자체를 합성한 결과도 보고된 바 있다.⁷

최근, 마이크로파 가열을 이용한 제올라이트 합성에서 결정화 시간을 현저하게 단축시킨 연구 결과들이 발표되었고 연속식으로 제올라이트를 합성할 가능성마저 제시되고 있다.⁸⁻¹⁰ 본 연구실에서도 TS-1, NaZSM-5, AlPO₄-5, VSB-1, VSB-5 및 베타 등 제올라이트 및 분자체 촉매합성에 마이크로파 가열방법을 이용하여 합성시간을 크게 단축시키는데 성공하였고 MCM-41과 SBA-16 등의 메조 세공 물질들도 역시 마이크로파 가열을 사용함으로써 1시간 이내에 합성할 수 있었다.¹¹⁻¹⁴ 또한 마이크로파를 이용하여 분자체의 형상을 쉽게 조절하는 기술도 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 마이크로파의 빠른 가열반응, 균일한 결정화 그리고 원하지 않는 물질의 생성을 줄이는 등의 특징을 HZSM-5의 합성에 응용하여 합성시간의 단축과 아울러 공정과정을 간략화 함으로써 향상된 HZSM-5 합성공정을 개발하고자 하였다. 이러한 목적으로 HZSM-5 분자체를 마이크로파 가열방법으로 제조하였고 합성시간과 전구체 조성, 형상 및 산점 등을 일반적인 오븐가열방법으로 제조한 HZSM-5의 경우와 비교하였다.

실험 방법

HZSM-5 제올라이트 분자체 합성에 있어서 실리카원은 ES(96%, Showa), 알루미늄원은 Al(NO₃)₃·9H₂O (Junsei)를, 무기 양이온으로는 암모니아수(NH₃·H₂O), 그리고 주형물질로는 잘 알려진 TPAOH 대신에 저렴한 TPABr(98% Aldrich)를 사용하였다. 합성에 사용된 반응물의 조성은 SiO₂: 0.2TPABr: 0.033Al₂O₃: 55.6H₂O였으며 자세한 합성방법은 다음과 같다. 1.12 g의 Al(NO₃)₃·9H₂O를 10 ml의 증류수에 용해 시킨 후 여기에 15 ml의 ES를 천천히 넣으면서 15분 동안 교반하였다. 40 ml의 증류수로 용해 시킨 TPABr를 이 용액에 가한 후 7.02 ml의 NH₃·H₂O를 가하였다. 이렇게 혼합된 전구체를 두 개로 나누어 하나는 마이크로파 전용 테프론 반응기에 옮기고 마이크로파를 이용하여 165 °C에서 정해진 시간 동안 합성하였고 다른 하나는 오븐수열반응기로 같은 온도에서 교반을 하지 않고 합성하였다. 합성이 끝난 생성물들은 실온으로 냉각시킨 후 여과하여 침전물을 분리하고 2차 증류수로 pH가 9가 될 때까지 세척한 다음 100 °C에서 충분히 건조하였다. HZSM-5의 합성에 사용한 마이크로파 기기는 온도와 압력이 제어 가능하고 최대 출력이 1200 W(주파수

2450 MHz)인 CEM사의 Microwave Digestion System (MARS-5 CEM Corp., Matthews, NC, USA) 이었다. 제조한 촉매의 결정의 형태와 크기는 주사전자현미경 (JEOL Scanning Electron Microscope(model JSM-840))으로 관측하였고 결정성분의 X선 회절 형태는 Rigaku사의 XRD 회절 분석기(D MAX III VC, Ni-filtered Cu K(radiation($\lambda=1.5404 \text{ \AA}$)))을 사용하여 30 kV, 40 mA 조건에서 분석하였다. 촉매의 산 특성은 암모니아 TPD(Micromeritics, TPD/TPR 2900)를 이용하여 측정하였다. TPD전처리는 고정층 흐름식 석영반응기에서 촉매 0.1 g을 넣고 헬륨을 흘려주면서 10 °C/min의 승온 속도로 550 °C까지 승온시킨후 2시간 동안 일정한 온도로 유지시키며 촉매에 흡착된 불순물과 수분을 제거 하였다. 이를 다시 상온으로 냉각시켜 상온에서 1시간 유지한 후 암모니아를 5분간 흡착시켰다. 탈착은 헬륨 흐름하에서 80 °C로부터 600 °C까지 10 °C/min으로 승온시키면서 행하였고, 탈착되는 암모니아를 TCD 검출기로 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 마이크로파를 이용해 165 °C에서 10분간 가열하여 얻어진 ZSM-5 및 일반적인 수열 반응(165 °C에서 72시간)으로 얻어진 ZSM-5의 XRD 형태를 보여주고 있다. 마이크로파 가열방법으로 얻어진 시료의 XRD의 d 값과 h, k, l 값은 이전에 ZSM-5 제올라이트로부터 보고된 값과 잘 일치하고 있다.¹⁵ 이 두 시료는

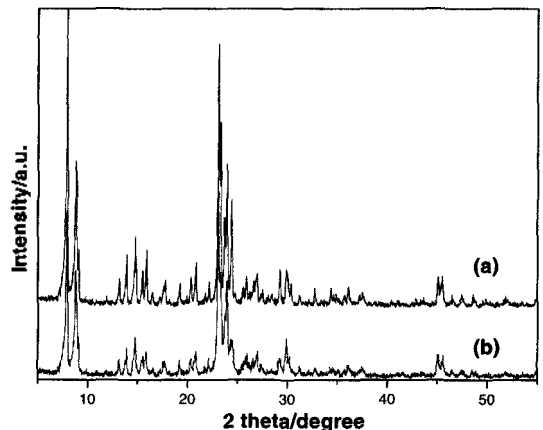


Fig. 1. XRD patterns for HZSM-5 zeolite synthesized at 165 °C by (a) microwave heating for 10 min and (b) conventional heating for 72 h.

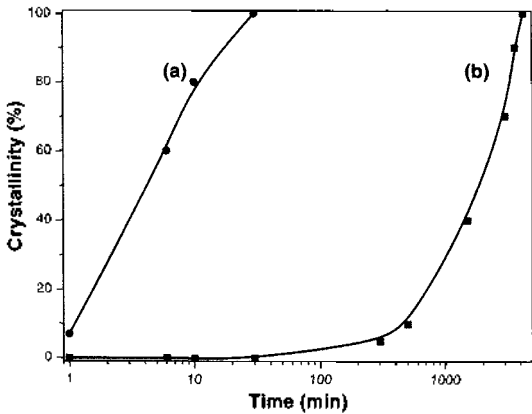


Fig. 2. Crystallization kinetic curves of HZSM-5 zeolite synthesized at 165 °C by (a) microwave heating and (b) conventional heating.

대체적으로 비슷한 결정도를 가지고 있고 모두 사방정계의 공간그룹의 MFI 구조특징을 나타내고 있다. 165 °C에서의 마이크로파 가열과 수열합성의 합성시간에 따른 결정화곡선을 Fig. 2에 도시하였다. 마이크로파를 이용한 경우에는 165 °C에서 6분 동안에 60%의 결정성을 보였고 10분만에 80-90%의 결정성을 보여주어 매우 빠른 결정화가 일어남을 알 수 있었다. 두 합성 방법의 시간에 따른 결정화 도를 비교하였을 때 일반적인 수열 결정화에 비해 마이크로파 가열방법에 의하면 합성시간이 크게 단축될 수 있음을 알 수 있었다. Fig. 3은 얻어진 결정의 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 보여주는 것이다. 마이크로파 가열방법으로 합성된 결정입자 크기는 230-260 nm로 아주 균일한 타원체형이지만 수열방법으로 얻어진 결정은 입원체형이고 표면이 거칠다. 마이크로파 가열방법과 수열방법으로 얻어진 결정 모양이 왜 서로 다른지는 아직 알 수 없다. 다만, 마이크로파 가열시스템에서 고르고 빠른 가열이 일어나므로 빠른 핵화가 진행되고 따라서 균일한 결정이 얻어

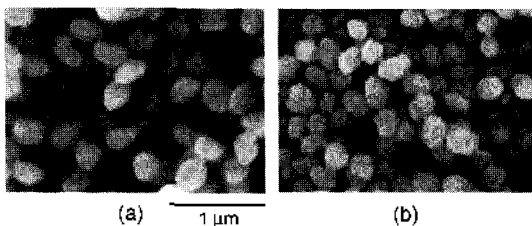


Fig. 3. SEM images for HZSM-5 zeolite synthesized at 165 °C by (a) microwave heating for 10 min and (b) conventional heating for 72 h.

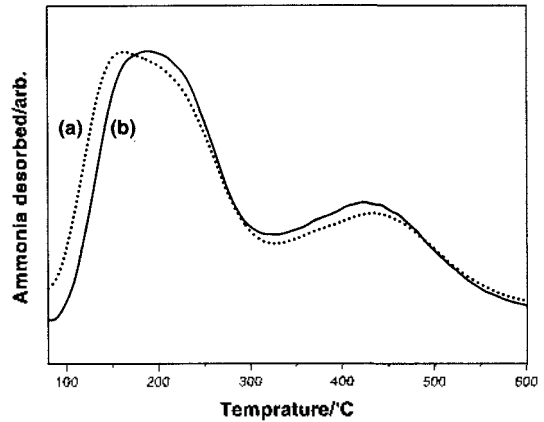


Fig. 4. TPD spectra of HZSM-5 zeolite synthesized at 165 °C by (a) microwave heating for 10 min and (b) conventional heating for 72 h.

질 수 있으리라 생각된다.

합성된 HZSM-5가 양이온 교환을 하지 않아도 기대한 산점을 가지는지 확인하기 위해 시료의 산성도를 암모니아-TPD로 분석하였다. 마이크로파로 합성한 시료와 수열 방법으로 합성한 시료 모두 유사한 탈착 스펙트럼을 보여주고 있고 특히 약 450 °C에서 탈착 하는 암모니아로부터 두 가지 시료 모두 강한 산점을 가짐을 알 수 있었다. 이로부터 마이크로파 가열 방법에 의해 10분만에 제조된 HZSM-5는 수열합성 방법에 의해 제조된 HZSM-5와 유사하게 강한 산점(약 450 °C)과 약한 산 점(약 200 °C)이 서로 비슷하게 존재함을 알 수 있었다. 즉, 마이크로파를 이용하여 매우 짧은 시간에 일단계로 합성한 HZSM-5는 이온교환을 하지 않아도 매우 강한 산 특성을 갖으므로 산 촉매로 여러 가지의 반응에 사용될 수 있으며 특히 사용한 원료(TPABr 및 ethylsilicate)의 가격이 저렴하므로 공업적으로 적용될 가능성이 매우 높다.

결 론

주형물질 TPABr와 실리카원 ES를 사용하여 수열 결정화를 통해 1단계의 단일공정에 의해 HZSM-5를 합성하였다. 마이크로파를 이용하여 합성된 제올라이트는 일반적인 수열합성 방법으로 합성된 제올라이트와 매우 유사한 결정성 및 산 특성을 보였다. 이러한 1단계로 합성된 제올라이트는 뛰어난 결정성과 강한 산점을 가져 여러 종류의 산 촉매반응에 적용될 수 있을 것이

며 원료 물질의 가격을 고려할 때 상업적으로 적용될 가능성이 매우 높다. 마이크로파에 의해 165 °C에서 10 분 간 합성된 제올라이트는 일반적인 수열 합성법으로 72시간동안 합성된 HZSM-5와 비슷한 결정성을 보여 마이크로파에 의한 합성은 일반적인 수열 합성법에 비해 100배 이상의 매우 빠른 결정화 특성을 보임을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves*; Wiley-Interscience: New York, U.S.A., 1974; p 771.
2. Franke, M.E.; Simon, U. *Solid State Ionics*, 1999, 118, 311.
3. Hu, Z. S.; Shi, Y. G.; Peng, S. Y. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, 25, 201.
4. Gábová, V.; Dědeček, J.; Čejka, J. *Chem. Commun.*, 2003, 1196.
5. Kumar, N.; Nieminee, V.; Laine, E. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, 235, 113.
6. Sabde, D. P.; Hegde, S. G.; Dongare, M. K. *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 1365.
7. Wang, X.S., Guo, X.W., Li G. *Catal.Today*, 2002, 74, 65.
8. Arafat, A.; Jansen, J. C.; Ebaid, A. R.; Bekkum, H. van. *Zeolites*, 1993, 13, 162.
9. Park, S.-E.; Kim, D.S.; Chang, J.-S.; Kim, J. M. Korea Pat. 2002-0034745, 2002.
10. Uguina, M.A.; Serrano, D. P.; Sanz, R.; Castillo, E. *12th I.Z.C.*, 1999, 1917.
11. Jhung, S. H.; Chang, J.-S.; Hwang, J.S.; Park, S.-E. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 64, 33.
12. Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.; Kwon, Y.-U.; Park, S.-E. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2003, 146, 101.
13. Park, S.-E.; Chang, J. S.; Hwang, Y. K.; Kim, D. S.; Jhung, S. H.; Hwang, J. S. *Catal. Survey Asia*, 2003, accepted.
14. Park, S.- E.; Kim, D. S.; Chang, J.- S.; Kim, W. Y. *Catal. Today*, 1998, 44, 301.
15. Barlocher, Ch. in *Collection of simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*; Ballmoos, R. V., Ed.; Butterworths: UK, 1984; p 74.