

합성조건이 제올라이트 SUZ-4의 물성에 미치는 영향

김덕규¹ · 김영호² · 황영규 · 장종산* · 박상언^{3*}

한국화학연구원 그린화학촉매연구센터

¹충남대학교 공과대학 정밀공업화학과

²인하대학교 이과대학 화학과

(2004. 10. 4 접수)

Effect of Synthesis Conditions on Physicochemical Properties of Zeolite SUZ-4

Deok-Kyu Kim¹, Young Ho Kim², Young Kyu Hwang, Jong-San Chang*, and Sang-Eon Park^{1,3*}

Research Center for Nanocatalysts, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT),

P.O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea. jschang@kRICT.re.kr

¹Department of Fine Chemicals Engineering & Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

³Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea. separk@inha.ac.kr

(Received October 4, 2004)

요약. 빠른 교반 조건에서 구조주형화합물인 TEOH(Tetraethyl ammonium hydroxide)를 이용하여 제올라이트 SUZ-4를 성공적으로 합성하였다. 교반속도 250 rpm 이상에서 결정성의 제올라이트 SUZ-4를 얻을 수 있었다. 이것은 교반이 재현성있는 합성에 결정적인 역할을 한다는 것을 의미한다. 사용한 물의 양(H_2O/Al_2O_3)의 차이에 의하여 SUZ-4 결정형태 조절이 가능하였다. XRD, BET 및 암모니아 TPD에 의해 SUZ-4의 물리화학적 성질 및 증기처리에 의한 열적 안정성이 조사되었다.

주제어: SUZ-4, Morphology Control, Synthesis, Zeolite

ABSTRACT. Zeolite SUZ-4 was successfully synthesized with TEOH (Tetraethyl ammonium hydroxide) as structure directing agent under a vigorous stirring condition. Well-defined zeolite SUZ-4 structure was only obtained under stirring of 250 rpm or more. The results imply that stirring plays a pivotal role for reproducible synthesis. Morphology of SUZ-4 crystal was controlled by adjustment of water concentrations. The physicochemical characterization of SUZ-4 and its hydrothermal stability using a steam treatment were investigated by using XRD, BET, and NH_3 -TPD.

Keywords: SUZ-4, Morphology Control, Synthesis, Zeolite

서론

알루미늄(Al)과 실리콘(Si)이 산소를 공유하며 사면체골격(tetrahedral)을 형성하고 있는 제올라이트(zeolite)는 1960년대 석유화학공업에 처음으로 촉매로 사용된 이후에 산 특성 및 이온교환능력 등으로 인해 무기재료 분야의 여러 면에서 중요한 역할을 담당하고 있다.¹ 1940년대 Barrer에 의하여 합성 제올라이트가 처음

보고된 이후, 알루미늄실리케이트(aluminosilicate)로 대표되는 제올라이트는 탄화수소의 전환공정, 기체분리, 기체정화, 탈수소 및 흡착공정 등에 널리 적용되어 왔다. 또한 이와 관련된 수많은 제올라이트의 구조, 물리 화학적 성질 등에 관한 연구결과가 보고되었다.^{2,3} 일반적으로 제올라이트는 연결되어 있는 기공 구조(channel structure)와 크기의 차이에 따라 촉매적 특성이 많은 차이를 나타낸다. 특히 제올라이트 구조내의

SiO₂ 사면체 중앙의 Si⁴⁺ 대신에 Al³⁺로 치환할 경우에 구조의 불안정성이 야기된다.⁴ 그럼으로 인해서 상업적으로는 Si/Al 비가 1~30인 제올라이트가 주로 이용된다.^{5,6} 특히 Si/Al 비가 낮은 제올라이트는 강한 산점 및 이를 이용한 촉매반응에 응용성이 기대되고 있다. 최근 이와 관련하여, ten-membered ring의 입구를 가지면서 3차원 세공구조를 가지며 기공의 크기가 4.5×5.2 Å이고 Si/Al의 비가 6.2인 SUZ-4가 보고된 바 있다.⁷ 이와 같은 제올라이트 SUZ-4는 n-butene으로부터 iso-butene으로의 이성질체화 반응,⁸ 1-butene의 이성질체화 반응,⁹ ethylene 중합반응,¹⁰ 그리고 고온에서의 DeNOx 반응등에 높은 촉매 활성을 갖고 있음이 보고되었다.¹¹ 이외에도 최근 본 연구그룹에서는 HK-SUZ-4를 이용하여 청정 에너지원으로 이용 가능한 DME(di-methyl ether) 합성공정에 적용하여, methanol으로부터 DME(di-methyl ether)로의 탈수소화(dehydration) 반응에서 높은 전환율과 99% 이상의 DME 선택성을 확인하였다.¹² 이와 같이 HK-SUZ-4는 다양한 촉매 반응으로의 응용성이 기대되고 있지만 아직까지는 합성 방법의 재현성 문제 및 합성에 있어서 주형물질로 TEOH(tetraethylammonium hydroxide) 이외에 N', N', N', N', N'-hexaethylpentanediammonium bromide 등의 비싼 quaternary ammonium염을 사용하는 단점이 있었다.^{10,13} 본 연구에서는 가격이 비싼 quaternary ammonium을 사용하지 않고 가격이 싼 TEOH를 사용하여 합성에 성공함으로써 인해서 SUZ-4의 합성에 필요한 예산을 줄일 수 있었다. 이로 인해서 더 경제적인 합성이 가능하게 되었다. 따라서 본 연구를 통하여 TEOH를 사용하여 SUZ-4의 재현성 있는 합성 방법 및 제올라이트 SUZ-4 결정 형태의 조절 방법을 제시하고자 한다. 또한 X-ray Diffraction(XRD), Scanning Electron Microscopy(SEM), NH₃-Temperature Program Desorption(NH₃-TPD) 및 N₂-흡·탈착(N₂-adsorption and desorption)을 통하여 SUZ-4의 구조 및 물성에 관하여 연구하였다.

실 험

SUZ-4 합성. SUZ-4의 합성에 주형물질(template)로 TEOH(35 wt% in water, Aldrich), 칼륨의 공급원으로는 KOH(Aldrich, 99%), Al의 공급원으로는 Al foil(Aesar, 99.99%)을 사용하였고, SiO₂의 출발물질로

는 Ludox-AS40(Aldrich, 40 wt% SiO₂)을 사용하였다. 제올라이트 SUZ-4는 다음과 같이 합성하였다. 3.29 g의 KOH을 H₂O 50 ml에 완전히 녹인 후 위의 용액에 Al foil 0.4 g을 넣고 상온에서 Al이 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 이때 용해를 빠르게 하기 위하여 Al foil을 조각 내어 넣었다. Al을 녹인 용액에 TEOH 7.93 g을 넣고 한 시간 동안 교반하였다. 이 용액에 Ludox-AS40 18.23 g을 넣고 투명한 용액이 될 때까지 교반하였다. 최종 사용된 물질의 화학양론적 몰비는 16.21 SiO₂ : Al₂O₃ : 7.92 KOH : 1.83 TEOH : 506.39 H₂O였다. 수열반응을 위해 반응 모액 100 ml를 Teflon Autoclave에 넣고 165 °C에서 500 rpm으로 교반하면서 제올라이트를 합성하였다. 반응 후 생성물을 탈이온수를 이용하여 필터 후 100 °C에서 12시간 동안 건조하였다. 건조된 제올라이트를 550 °C에서 6시간 소성하여 SUZ-4를 얻었다. 또한 예비실험 결과에 의하여 낮은 pH 조건(11<pH<14) 하에서는 무정형의 powder 만을 얻었다. 따라서 모든 반응물은 pH=14에서 합성을 진행하였다.

특성분석. 합성된 제올라이트는 XRD(X-ray diffractometer, Rigaku Miniflx) 분석을 통하여 구조를 확인하였다. 또한, 합성된 SUZ-4의 결정형태를 관측하기 위하여 SEM(scanning electron microscopy, Jeol)을 사용하였다. 소성한 SUZ-4의 표면적 측정을 위하여 N₂-adsorption-desorption isotherms를 실행하였다.

HK-SUZ-4의 NH₃-TPD. 합성된 SUZ-4 0.1 g을 550 °C 2시간 동안 소성하였다. 소성한 제올라이트를 NH₃ 이온교환을 실시하여 K의 양을 최소한으로 줄이기 위하여 2M의 NH₄Cl 200 ml를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 이온교환을 실시하였다. 이온 교환된 HK-SUZ-4을 여과하고 탈이온수를 이용하여 중성이 될 때까지 세척하였다. 그리고 550 °C에서 2시간 동안 소성하고 이온 교환된 HK-SUZ-4 0.1 g을 500 °C에서 2시간 동안 Air 분위기에서 전처리 한 후 50 °C에서 NH₃를 흡착시켰다. NH₃를 흡착 한 후 50 °C에서 800 °C까지 10 °C/min으로 온도를 상승시키면서 탈착 하였다.

결과 및 고찰

반응시간 및 교반 속도에 따른 결정성의 변화. Fig. 1은 교반속도 500 rpm, 반응온도 165 °C의 수열 반응 조건에서 반응 시간의 증가에 따른 XRD pattern의 변

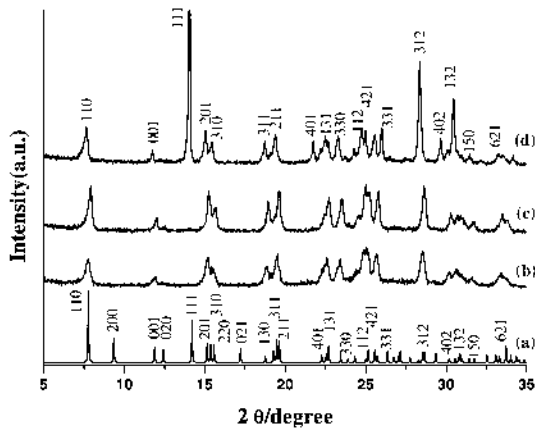


Fig. 1. XRD patterns of zeolite SUZ-4 crystals prepared at 165 °C with 500 rpm for a different reaction times: (a) calculated, (b) 24 h, (c) 48 h, and (d) 72 h.

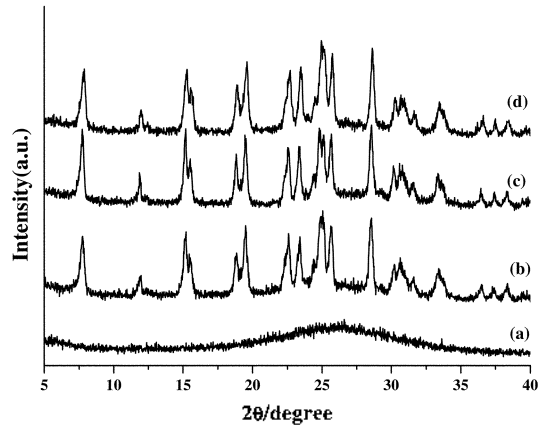


Fig. 2. XRD patterns of zeolite SUZ-4 crystals prepared at 165 °C for 48 h with different stirring speed: (a) 50 rpm, (b) 250 rpm (c) 500 rpm and (d) 750 rpm.

화를 보여주고 있다. 24 hr 이후에 결정성의 SUZ-4를 합성할 수 있었다(Fig. 1b). 합성시간이 24 hr 이하에서는 부정형의 분말을 얻었다. 이에 비해 합성시간을 24-48 hr 사이로 조절했을 경우에는 제올라이트 SUZ-4 결정이 상대적으로 [110] 방향으로 성장한다는 것을 확인하였다. 그러나 합성시간을 72 hr 이상으로 조절했을 경우에는 [111] 방향으로 우선 배향된(preferred orientation) 제올라이트 결정을 얻을 수 있었다. 그리고 제올라이트 성장이 [111] 방향 이외에도 [312] 및 [132] 방향으로의 우선 성장함을 확인하였다. 이는 용해되어 있는 KOH의 높은 pH 유발로 인하여 반응시간이 증가함에 따라서 제올라이트 결정이 녹은 후 재결정되는 과정의 반복인 ostward ripening에 의하여 결정의 우선 배향이 바뀌는 것으로 생각된다. 이외에도 SUZ-4 결정의 합성에 있어서 Al의 공급원이 중요한 것으로 알려져 있다. 일반적으로 Al의 source로써 NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 및 Al을 사용하여 제올라이트 SUZ-4 합성한 예가 보고되었다.¹⁴ 본 연구에서는 Al의 공급원으로써 Al foil을 사용함으로써 제올라이트 SUZ-4의 형성에 직접적으로 참여하지 않는 알칼리금속이온(Na^+)의 영향을 제기하였고, 이로 인해서 순수한 제올라이트 결정을 합성할 수 있었다.

결정성에 영향을 주는 또 다른 인자로는 교반 속도를 들 수 있다. Fig. 2에 교반 속도에 따른 결정성의 변화를 나타내었다. 이 반응으로 인하여 일반적으로 교반 속도가 낮으면 반응물이 만날 수 있는 확률이

적으며, 따라서 교반 속도를 높여 줄 경우 제올라이트 결정 핵의 형성을 위한 반응물들의 조합 과정이 활성화되게 된다. 따라서 Fig. 2a에서와 같이 반응시간 24 hr, 반응온도 165 °C의 수열 반응 조건에서도 100 rpm 이하의 낮은 교반 속도에서는 부정형의 분말을 얻었고, 반응시간을 7일로 늘렸을 경우에만 멍처진 상태의 낮은 결정성 SUZ-4를 합성할 수 있었다. 하지만 교반 속도가 250 rpm 이상에서는 24 hr의 반응 시간만으로 결정성이 발달된 제올라이트 SUZ-4를 합성할 수 있었다(Fig. 2b-d). 그러나 교반속도를 500-750 rpm으로 증가시키더라도 결정성에 변화가 없음을 XRD를 통하여 확인하였다. 이는 특정 교반 속도 이상에서는 SUZ-4의 결정성에 영향이 없다는 것을 의미한다. 교반 속도에 따른 결정성 차이 이외에, SEM을 통하여 교반 속도에 따른 제올라이트 결정 형태의 변화를 관찰하였다(Fig. 3). 교반속도가 250 rpm 이하에서는 SUZ-4 결정들이 1-2 μm 크기로 멍처있는 것을 확인 할 수 있다. 따라서 잘 분산된 needle 형태의 좋은 SUZ-4 결정을 얻기 위해서는 500 rpm 이상이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

H₂O/Al₂O₃의 비에 따른 형태 변화. Fig. 4는 합성된 제올라이트 SUZ-4의 전자현미경 사진으로 H₂O/Al₂O₃ 비의 변화를 통해 SUZ-4 결정의 형태를 조절할 수 있음을 보여준다. H₂O/Al₂O₃가 700 일 때는 500 nm 크기에 발달되지 않은 얇은 양파껍질 같은 모양의 제올라이트 결정이 합성되었다. 이에 비해 H₂O/Al₂O₃가

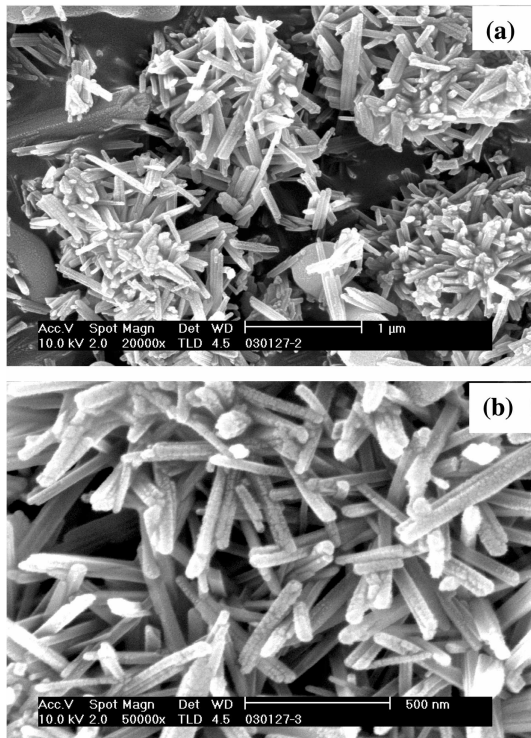


Fig. 3. SEM images of SUZ-4 crystals prepared at 165 °C for 48 h with different stirring speed: (a) 250 rpm and (d) 500 rpm.

500 이하에서는 같은 길이에서 넓이가 넓어진, 즉 aspect ratio가 줄어든 평평한 옥수수형태의 분현과 유사한 크기의 발달된 결정성 제올라이트 SUZ-4가 합성되었다.¹⁰ 이것은 H_2O/Al_2O_3 의 비가 700~500 사이에서는 물의 양이 줄어들어, 상대적으로 반응물들끼리의 접촉이 용이하여, 제올라이트 핵 형성이 용이해졌기 때문으로 추측된다. 그러나 H_2O/Al_2O_3 의 비가 500 이하에서는 결정들의 재배열이 용이하고, 고농도에서 열역학적으로 유리한 성장 방향인 [111] 방향으로 우선 배향을 하고, 따라서 aspect ratio가 훨씬 작아진 막대형의 600 nm 크기의 SUZ-4 결정을 얻었다. 결정성과 달리 제올라이트 결정의 표면적은 H_2O/Al_2O_3 비가 500 이하에서는 감소함을 알 수 있었다. 이는 물의 양이 적어짐으로 인해서 급격히 핵 형성이 되고, 형성된 결정 핵이 잘 분산되지 못하고 핵끼리 성장을 방해해서 일정한 길이로 결정들이 성장한 것과 그렇지 못한 무정형(amorphous)의 분말들로 인하여, 물의 양이 줄어들면서 표면적이 상대적으로 줄어드는 것으로 추측된다. 이상에서와 같이 Fig. 4와 Table 1을 통해서 H_2O/Al_2O_3 의 비에 의해서 결정의 크기와 구조에도 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 또한 SUZ-4 결정 형태에 따른 물리·화학적 성질의 이해에 내

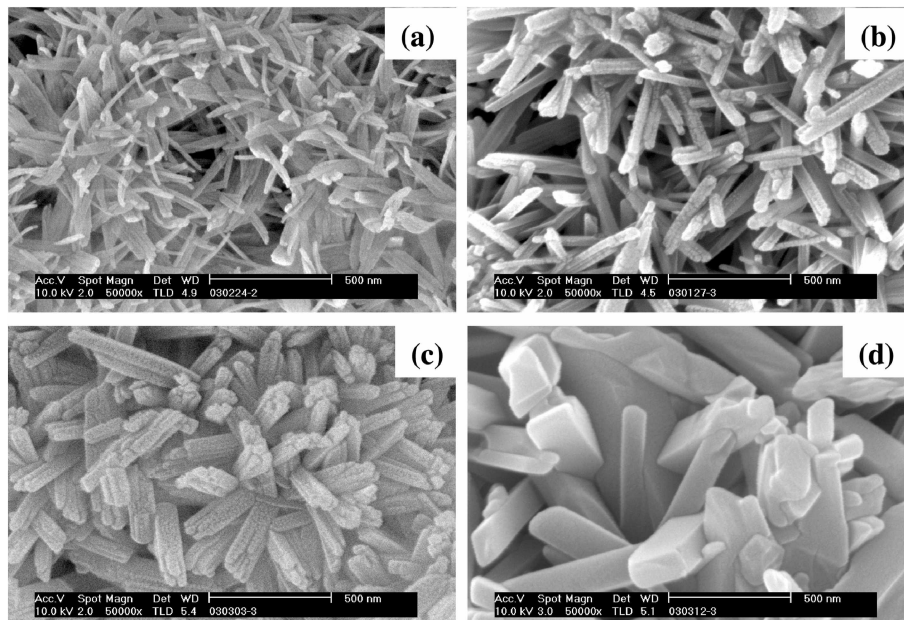


Fig. 4. SEM images of SUZ-4 crystals prepared at 165 °C for 48 h with a 250 rpm under different H_2O/Al_2O_3 ratio: (a) 750, (b) 500, (c) 250, and (d) 165.

Table 1. BET Surface area and pore volume of SUZ-4 zeolites at a different H₂O/Al₂O₃ ratio

H ₂ O/Al ₂ O ₃	Surface area		Pore volume cc/g
	(m ² /g)		
750	113.3	60.6	0.26
500	379.7	307.7	0.45
250	216.0	189.7	0.16
165	158.1	139.2	0.08

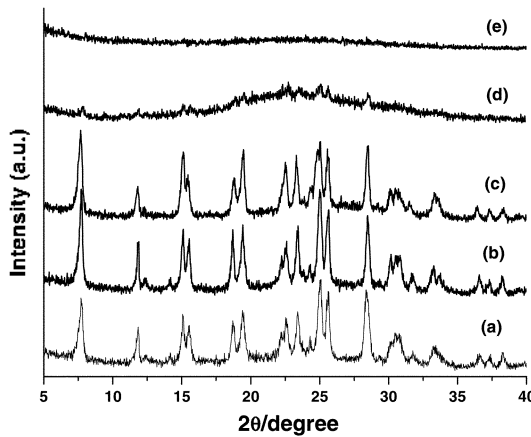


Fig. 5. Thermal stability test for zeolite SUZ-4 crystal at different temperature under 10 cc/min of H₂O flow.

한 연구는 앞으로 진행할 예정이다.

구조의 열적 안정성 및 산점 변화 SUZ-4의 열적 안정성을 확인하기 위하여 500 °C에서부터 800 °C까지, 20 cc/min의 수증기하에서 10 °C 간격으로 온도를 상승시키면서 24시간 동안 SUZ-4의 안정성을 실험하였다. 수증기 하에서의 열적 안정성에 대한 구조의 안정성 결과를 Fig. 5에 나타내었다. XRD분석 결과 700 °C까지는 SUZ-4의 결정구조를 유지한다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 750 °C 이상의 온도에서는 수증기에 의해서 Al이 제올라이트의 framework으로부터 빠져 나와 상대적으로 제올라이트 SUZ-4의 구조가 붕괴되어 무정형의 분말로 바뀌는 것으로 이해될 수 있다.

산점의 세기를 측정하기 위해 비교적 높은 온도에서 강한 산점을 갖는 것으로 알려진 H-ZSM-5와 양이온 교환된 제올라이트 HK-SUZ-4(unit cell 당 K⁺ 1.2 포함, H₃₈K_{1.2}Al₃Si₃₇O₃₉)을 500 °C에서 수증기 처리한 샘플을 사용하여 NH₃-TPD를 실시하였다(Fig. 6). 측정결과 HK-SUZ-4는 180 °C와 553 °C에서 두개의 탈

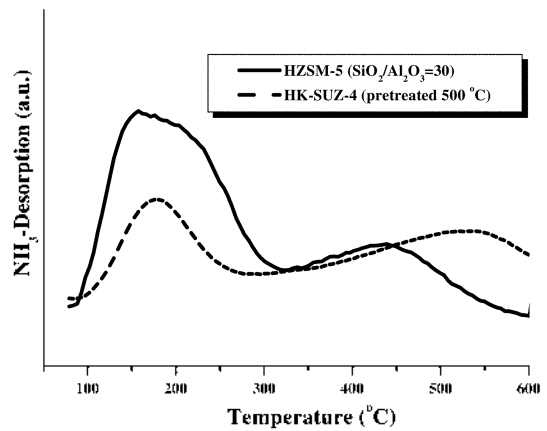


Fig. 6. Ammonium desorption spectra of HK-SUZ-4 zeolite compared with HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=30) pretreated at 500 °C.

착 봉우리를 보였다. 이것은 문헌의 값과 잘 일치한다는 것을 알 수 있다.⁹ 위와 같이 비슷한 기공의 크기를 가지는 HZSM-5와의 NH₃-TPD 측정결과 약산점에서는 HZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=30)가 더 많은 양의 약한 산점을 나타냈지만, 강산점의 경우에는 HK-SUZ-4의 경우에 더 강한 산점을 나타내었다. 이것은 상대적으로 HZSM-5에 비해서 강한 산점들이 존재한다는 것을 의미하며, 강산점을 필요로 하는 촉매반응에 많은 활용이 가능할 것이다.

결론

본 연구를 통하여, 제올라이트 HK-SUZ-4를 재현성 있게 합성하는데 있어서 기계적 교반(mechanical stirring)이 결정적인 역할을 함을 확인하였으며, 높은 가격의 quaternary ammonium를 사용하지 않고 가격이 낮은 TEAOH를 사용하여 합성하여 경제적인 합성이 가능하였다. 또한 H₂O/Al₂O₃비의 변화를 통하여 핵형성 과정에서 반응물들의 재배열을 용이하게 조절하여 양파껍질, 평평한 옥수수 및 박대 등의 다양한 형태를 갖는 SUZ-4를 합성하였다. 이외에도 고온 수증기 분위기에서도 제올라이트 결정의 열적 안정성을 확인하였다. 또한 NH₃-TPD 실험을 통하여 530 °C의 높은 온도에서 강산점을 갖는 것을 확인하였다. 이러한 성질을 이용하면 강한 산점이 필요한 촉매반응으로의 응용이 크게 기대된다.

본 연구는 과학기술부의 나노핵심 프로그램중의 나노 촉매사업과 한국화학연구원 기본연구사업에 의해 수행되었습니다. 이 연구를 위해 도움을 주신 한국화학연구원 그린화학촉매연구센터의 박사님들과 동료들에게 감사 드립니다.

인용문헌

- Hunger, M.; Ernst, S.; Weitkamp, J. *Zeolite* **1995**, *15*, 188.
- Coma, A. *J. Catal.* **2003**, *216*, 298.
- Kim, D. J.; Chung, H. S. *Appl. Clay Soc.* **2003**, *24*, 69.
- Sato, K.; Nishimura, Y.; Matsubayashi, N.; Imamura, M.; Shimada, H. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *59*, 133.
- Stave, M. S.; Nicholas, J. B. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15046.
- Lee, S. H.; Shin, C. H.; Hong, S. B. *J. Catal.* **2004**, *223*, 200.
- (a) Bari, S. A. I. US Pat. 5118483. **1992** (b) Bari, S. A. I., EP Pat. 0353915. **1991**.
- Dimitri B.; Lukyanov.; Vladimir, L.; Zholobenko.; John D.; Sami A. I.; Barri.; Warren J. S. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 197.
- Asensi, M. A.; Cambor M. A.; Martinez, A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *28*, 427.
- Choo H.; Hong, S. B.; Kevan, L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7730.
- Subbiah, A.; Cho, B. K.; Blint, R. J.; Gujar, A.; Price, G. L.; Yie, J. E. *Appl. Catal B* **2003**, *42*, 155.
- Jiang, S.; Hwang, Y. K.; Jhung, S. H.; Chang, J. S.; Hwang, J. S.; Cai, T.; Park, S. E. *Chem. Letter* **2004**, *33*, 1048.
- Paik, W. C.; Shin, C. H.; Hong, S. B. *Chem. Commun.* **2000**, 1609.
- Amit, C.; Gujar, Geoffrey, L. P. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, *54*, 201.