

Microporous TS-1 Zeolite(MFI)의 합성과 특성

강선명, 이희수*, 김익진

한서대학교 재료공학과 무기재료공정연구소, 서산, 356-820
*산업기술시험원, 기술감리본부 재료평가팀, 서울, 152-053
(1999년 5월 4일 접수)

Synthesis and characterization of microporous TS-1 zeolite (MFI)

Seon-Myoung Kang, Hee-Soo Lee* and Ik-Jin Kim

*Institute for Processing and Application of Inorganic Materials, PAIM.
Department of Material Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea
*Material Testing Team, Technical Supervision Division of KTL, Seoul 152-053, Korea
(Received May 4, 1999)*

요 약 새로운 촉매 소자로 각광 받고있는 TS-1 Zeolite를 초기 반응액의 pH를 변화시켜 합성하였다. 반응물의 pH는 10.0에서 11.5까지의 범위를 가지며, pH 10.4에서는 큰 기공(8~10 Å)을 가진 TS-1 Zeolite(ETS-10)가 합성되는 반면 pH가 11.5에서는 작은 기공(3~5 Å)을 갖는 TS-1 Zeolite(ETS-4)가 합성되었다. pH의 범위가 10.4에서 11.5 내에서는 두 가지 물질이 동시에 존재하였다. 합성된 TS-1 Zeolite의 결정화, 물리적 및 화학적 성질은 XRD, XRF, SEM과 FT-IR에 의해 연구되었다.

Abstract A microporous zeolite-type titanosilicate (TS-1), new catalysis elements, was synthesized by differents of the reactant solution pH. The range of reactant solution pH has from 10.0 to 12.4. TS-1 Zeolite (ETS-10), having a large pore (8~10 Å), was synthesized at 10.4 of pH, since TS-1 Zeolite (ETS-4), having a small pore (3~5 Å), was synthesized at 11.5 of pH. Also the two materials simultaneously existed at the intermediate pH. Crystallization, physico chemical characteristics of synthesized TS-1 Zeolite were investigated by XRD, XRF, SEM and FT-IR techniques.

1. 서 론

1950년대 후반, Milton의 연구팀이 천연에서 발견되는 molecular sieve zeolite와 유사한, 균일한 기공과 내부 하전을 갖는 알루미늄실리케이트 시스템을 발견하였다. 하지만 molecular sieve에 기초를 둔 새로운 큰 기공의 알루미늄실리케이트를 발견하려는 노력은 거의 성과가 없었기 때문에, 연구자들은 이에 기초를 둔 유사물질 보다는 새로운 제올라이트 골격구조의 형성이나 질적으로 다른 활성 자리를 형성시키고자 하였다. 그후 합성 알루미늄실리케이트 제올라이트가 갖는 molecular sieve로서의 선택적 흡착/탈착 특성은 상업적으로 중요성을 갖는 촉매, 흡착, 이온교환 응용에 대한 기초를 형성해오고 있다[1, 2].

이러한 연구의 결과로서 1976년 Mobil사가 특이한 구조를 가진 제올라이트 ZSM-5 촉매를 이용하여 메탄올을 가솔린으로 전환시키는 공정을 발표하여 제올라이트 촉매의

새로운 응용 가능성을 열어주었고[3], 1983년 Tarmasso 등이 수열합성에 의해 ZSM-5 제올라이트에 알루미늄 대신 티타늄을 함유한 titanosilicate를 합성하였다[4]. 현재의 titanosilicate에 관한 연구는 촉매분야에서는 여러 가지 template를 사용하여 titanosilicate를 합성하고 있으며, 촉매 분야뿐만 아니라 특정 생체물질에 대한 선택도를 향상시키기 위해 금속원소를 함유하고 있는 titanosilicate를 합성하고 있다[5].

금속을 원소 골격내에 함유하고 있는 금속 제올라이트는 제올라이트의 특징인 가역적 흡착-탈착, 분자체 효과를 보이며, 제올라이트와 같은 방법으로 이루어진 다공성 결정이라는 점에서 제올라이트라고 보는 편이 타당하다[6]. 또한 금속 고유의 성질과 제올라이트 골격의 상호 작용으로 독특한 촉매 반응 온도에서 가열되는 경우, 사면체 골격으로부터 이탈되어 세공내로 이동하는 단점이 있다. 이와 같이 Si나 Al 이외의 원소를 첨가하기 어려운 이유는 큰 양이온

들인 Al^{3+} 나 Si^{4+} 와는 달리 산소와 사면체보다는 팔면체 형태로 배위하고자 하는 경향이 크기 때문이다[7].

1976년 Young[8]에 의해 알루미늄실리케이트 제올라이트가 형성되는 환경과 비슷한 곳에서 Exchangeable 티타늄 실리케이트가 합성되었다. 이 물질은 티타늄 제올라이트라고 간주되었으나 몇몇 의심적은 X선 회절(XRD) 패턴이상의 증거는 제시되지 못했다. 또한 제시된 X선 회절(XRD) 패턴 또한 너무 조밀하여 molecular sieve는 될 수 없음이 보여졌다.

그후 제올라이트 골격내에 티타늄 이온을 교환시킬 수 있다는 몇 가지의 논문이 제시되기도 했지만 실제로 상당량의 티타늄 이온을 함유한 제올라이트는 1989년 Kuznicki에 의해 처음으로 합성되었다. 이 물질은 각각 3~5 Å, 8~10 Å의 기공크기를 가지며, Na와 K를 함유한 새로운 TS-1 Zeolite로서 각각 ETS-4와 ETS-10으로 명명되었으며 열적으로도 안정성을 보이고 있다[9, 10].

합성된 TS-1 Zeolite(3~5 Å, 8~10 Å)는 극성 기체와 비극성 기체 모두에서 빠르고 가역적인 흡착능력을 지니고 있어 흡착제와 촉매용으로 크게 각광 받고 있다. 또한 팔면체로 배위하고 있는 Ti에 의해 활성점을 갖음으로서 납, 카드뮴 등 중금속의 흡착에 있어 서도 기존의 다른 어떤 물질보다 우수한 능력을 보이고 있다[11].

이로 인해 반도체, 제약, 국방 산업 등 첨단 분야에서 그들의 유용가치는 더욱 커져가고 있으며, 환경 친화적인 미래 산업으로서의 가치 또한 증가되고 있다. TS-1 Zeolite(3~5 Å, 8~10 Å)가 갖는 흡착제로서의 우수한 능력은, 세라믹 하니컴 로타에 증착되어 사용되어지고 있는 대부분의 NaX형 제올라이트가 가지고 있는 상대습도 60% 이상의 고습에서 흡착능력의 감소와 하니컴 로타의 강도 약화, 비극성 기체에 대한 흡착능력의 감소라는 단점을 보완시키고 있다[12]. 또한 결정내 기공 size의 적절한 조절은 molecular sieve zeolite로서의 선택적 흡착에도 우수한 능력을 보이고 있다.

이에 본 연구에서는 Zeolite 결정화에 영향을 미치는 인자로서 반응물의 조성, 반응온도 및 시간에 의해 기공의 크기가 3~5 Å, 8~10 Å인 결정성 TS-1 Zeolite를 합성하고, 초기반응액의 pH 변화에 의한 결정화와 물리적, 화학적 특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

수열 합성에 의한 결정질 TS-1 Zeolite 합성 실험에서 사용된 출발원료는 다음과 같다.

티타늄 산화물의 출발원료는 titanium trichloride (Kanto Chem. Co. 20%)를 사용하였으며, 실리카 출발원료로는

sodium silicate solution(Junsei Chem. Co)을 사용하였다. 알칼리와 칼륨원료로는 각각 sodium hydroxide pellet (TEDIA)와 Potassium fluoride(BDH)를 사용하였다. 반응액의 pH 조절에 사용된 산은 hydrochloric acid(Junsei Chem. Co)를 이용하여 본 실험실에서 농도를 20%로 조절하여 사용하였다. 실험에 사용된 기본적인 물 조성은 $5.7SiO_2 : TiO_2 : 4.4Na_2O : 1.9KF : 250H_2O$ 로 하였으며, 반응은 테프론이 내장된 고압반응기를 이용하여 175°C에서 교반없이 5일간 수행하였다. 반응이 끝난 모액은 탈 이온수로 2회 세척하였고 100°C에서 건조되었다. 합성은 2개의 비이커를 이용하여 한 쪽에는 sodium silicate solution과 증류수를 혼합하여 균일한 용액이 될 때까지 충분히 교반시키고, 다른 한 쪽은 sodium hydroxide pellet과 증류수를 넣고 충분히 교반시킨다. 교반이 끝난 두 용액을 함께 섞어 충분히 교반시킨 후 titanium trichloride 용액을 증류수와 함께 적가하면서 교반하였다. 이 용액을 충분히 교반시킨 후 증류수에 용해시킨 potassium fluoride를 첨가하였다. 이렇게 얻어진 균일상의 용액을 동일한 양으로 나누는 뒤 20% HCl을 첨가하여 pH를 조절하였다. 합성된 TS-1 Zeolite는 열적 안정성의 실험을 위하여 전기로에서 2시간 동안 500°C로 열처리하였다.

생성물의 확인과 결정상을 확인하기 위하여 위해 Cu K α target, Ni filter를 이용한 X선 회절분석(XRD)을 행하였으며, 생성물의 형상은 SEM을 이용하여 확인하였다. 골격구조내의 Si-O 및 Ti-O의 결합 거동을 살피기 위해 FT-IR을 이용하였으며, 반응물과 생성물의 조성 차이를 확인하기 위하여 XRF 성분 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

초기 반응액을 동일한 양으로 나누는 후 20% HCl을 각각 첨가하여 10.0으로부터 11.5까지 7가지의 군으로 분류한 뒤 결정화 반응이 끝난 최종 생성물의 X선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 초기 반응액의 pH가 10.0인 경우 결정화는 이루어지지 않았으며, 대부분 비정질을 나타내며 2 θ 값이 21.54°(d = 4.1211)에서 약한 결정피크를 나타낸다. 반응액의 pH가 10.4인 경우는 2 θ 값이 5.93, 12.18, 20.17, 24.01, 25.86°에서 각각 d 값이 14.88, 7.26, 4.39, 3.60°와 3.45°로 8~10 Å의 기공 size를 갖는 순수한 ETS-10이 합성되는 반면, 반응물의 pH가 10.9인 경우는 2 θ 값이 7.54, 12.67, 29.04°에서 3~5 Å의 기공 size를 갖는 ETS-4 결정의 주피크를 나타내고 있다. 11.5인 경우 주피크의 d 값이 3.071, 2.996, 3.628, 6.988°로 3~5 Å의 기공 size를 갖는 순수한 ETS-4의 특성 peak를 보이고 있다. 또한 pH의 범위가 11.5에서 10.4 범위

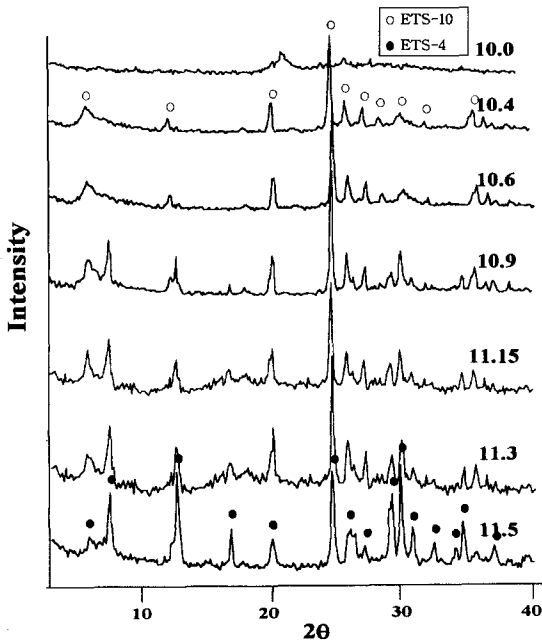


Fig. 1. XRD patterns of TS-1 Zeolite, ETS-4 and ETS-10 by different pH condition.

내에서는 2가지 물질이 동시에 존재하고 있으며, pH의 증가에 따라 Fig. 1과 같이 각각의 특성 peak 또한 감소와 증가를 동시에 나타내고 있다.

이는 초기 반응액의 pH 변화에 의한 최종생성물의 변화는 실리카의 OH 용해도와 관련이 깊다고 생각된다. 초기 반응액의 pH가 높은 경우 OH에 의해 실리카가 용해되어 치환정도가 높아짐에 따라 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 의 형성이 원활해지고 이에 따라 SiO_2 에 의한 작은 ring이 형성된다. 반면 초기 반응물의 pH가 낮은 경우 상대적으로 용해도가 낮아져 실리카의 길이가 증가되면서 보다 큰 ring이 생성되기 때문이다[12, 13]. 그러므로 TS-1 Zeolite 합성시 초기반응용액의 pH는 최종 결정상에 미치는 영향이 크므로 정밀한 pH값의 조절이 필요하다.

Table 1은 반응물비를 고정시켜 놓은 상태에서 pH 조건에 따라 합성된 TS-1 zeolite의 XRF결과이다. Titanium silicate의 산화물 몰비는 $1.0 \pm 0.25 \text{ M}_{1n} : \text{TiO}_2 : y\text{SiO}_2 : z\text{H}_2\text{O}$ 로 가장 좋은 것은 M이 알카리금속 양이온, 특히 나트륨 칼륨 혼합물이고 y는 적어도 2.5에서 5까지의 범위에 들어야하며, 또한 특허에 출현된 TS-1의 XRF결과는 $\text{Si}/\text{Ti} = 2.6$, $\text{Na}+\text{K}/\text{Ti} = 1.5\sim 2$ 범위에 들어있다[14]. $\text{Si}/\text{Ti} = 5.7$, $\text{Na}+\text{K}/\text{Ti} = 6.3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 44$ 인 기본 반응물비에서 pH = 10.4와 10.9는 각각 $\text{Si}/\text{Ti} = 4.19$ 와 4.29, $\text{Na}+\text{K}/\text{Ti} = 1.42$ 와 1.24로 Si/Ti 의 몰비를 비교해 볼 때 Ti의 치환율이 적어 상대적으로 $\text{Na}+\text{K}/\text{Ti}$ 의 몰비는 적게 나타난다. pH =

Table 1

Observed product Mol ratio (Ti) in XRF as a function of reaction pH

pH	Product Mol Ratio (Ti)				Na+K/Ti Mol ratio
	oxide	atom			
10.4	$\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	0.37	Na/Ti	0.74	1.42
	$\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	0.24	K/Ti	0.48	
	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	4.19	Si/Ti	4.19	
10.9	$\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	0.34	Na/Ti	0.68	1.24
	$\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	0.28	K/Ti	0.56	
	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	4.29	Si/Ti	4.29	
11.5	$\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	0.45	Na/Ti	0.90	1.32
	$\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	0.21	K/Ti	0.42	
	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	3.22	Si/Ti	3.22	

11.5에서는 $\text{Si}/\text{Ti} = 3.22$ 와 $\text{Na}+\text{K}/\text{Ti} = 1.32$ 를 나타낸다. 위와 같이 pH가 10.4로 낮을수록 세공의 크기가 큰 ETS-10의 생성이 원활해지는 것은 polymeric 실리카가 OH에 의하여 용해되면서 치환되어 실리케이트를 형성할 때 치환되는 정도가 낮아 실리카 사슬, $\langle \text{Si-O} \rangle = 1.623 \text{ \AA}$: $\langle \text{Si-O-Si} \rangle = 145 \text{ \AA}$: $\langle \text{O-Si-O} \rangle = 109.4 \text{ \AA}$ 의 길이가 증가하기 때문이다[15].

반응물의 XRD 분석 결과에서 얻어진 특성 peak를 이용하여 내부표준법에 의해서 계산되어진 pH 변화에 의한 각각의 수율 변화를 계산하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서와 같이 pH의 변화에 의해 특정생성물들의 증감을 알 수 있다. 이처럼 TS-1 Zeolite는 초기반응물의 pH에 따라 세공의 직경차를 나타내므로 molecular sieve zeolite로서 세공차이에 의한 선택적 흡착[16]에 중요한 영향을 미친다고 볼 수 있으며, pH의 중간 범위에서 동시에 두

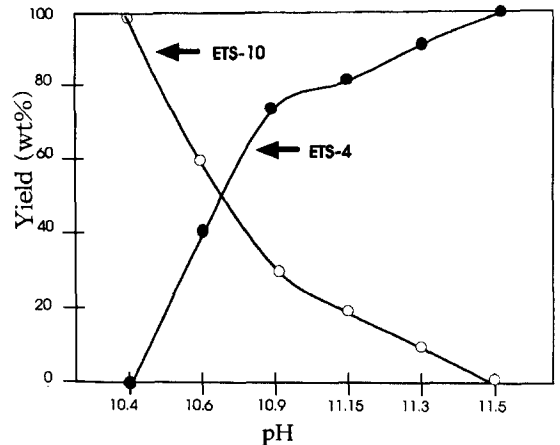


Fig. 2. Yield curves of TS-1 Zeolite, ETS-4 and ETS-10 by different pH condition.

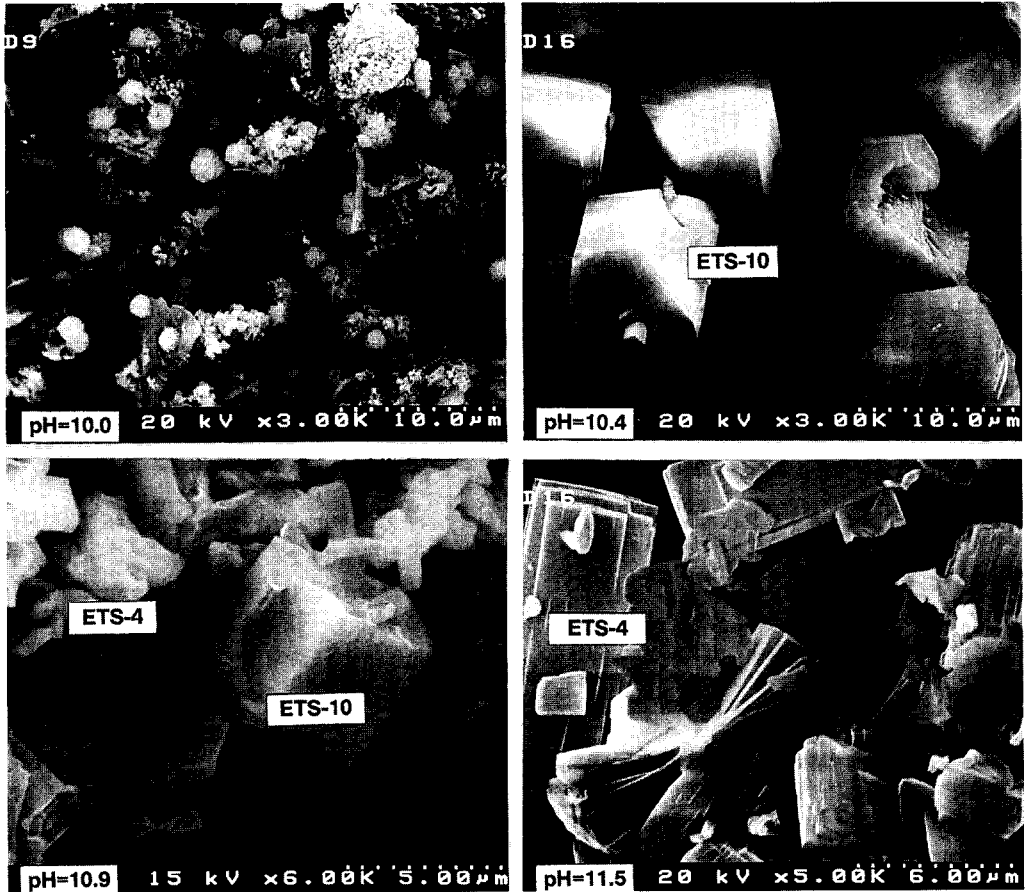


Fig. 3. SEM of TS-1 Zeolite obtained from the solution with different pH.

가지 물질의 존재는 다성분 gas에서의 분자 직경에 따라 선택적 흡착이 가능하리라 생각된다.

합성된 최종생성물의 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 반응물의 pH가 10.0인 경우 XRD 결과와 마찬가지로 비정질의 무정형 형태를 보여지고 있다. XRD 분석결과 순수한 ETS-10(8~10 Å)의 특성 피크를 보여주었던 10.4의 경우에는 8~10 μm 이상의 균일한 정팔면체의 정점이 잘린 형상의 결정들이 보여지고 있다. 한편 초기 반응물의 pH가 증가할수록 결정의 크기는 좀더 작아짐과 동시에 판상형의 결정들이 부분적으로 발달되고 있다. 이런 결정들이 정 팔면체 결정들과 서로 혼재하고 있는 것이 보여지고 있으며, 이는 pH의 증가에 의해 점차 ETS-4의 결정들이 생성되어지고 있는 것을 알 수 있다. XRD 분석에서 ETS-4의 특성 피크를 보여주었던 11.5의 경우에는 빗살무늬의 판상형 ETS-4가 형성되고 있다.

Fig. 1의 결과를 바탕으로 하여 합성된 생성물 골격내의 Ti-O와 Si-O의 거동을 살피기 위하여 FT-IR 스펙트럼을

조사하여 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었으며, ETS-4와 ETS-10의 특성피크와 이에 따른 vibration type을 Table 2에 비교 분석 하였다. Fig. 4와 같이 ETS-4 zeolite는 Si-O와 Ti-O의 기본적인 구조로 형성되어있다. ETS-4 내에서 Si-O의 결합은 정사면체의 SiO₄ 8 memberd ring을 형성하고 있으며, Ti-O의 결합은 피라미드 형태의 TiO₅와 팔면체의 TiO₆ dimer로 나타난다. 한편 ETS-10은 사면체의 5 memberd ring의 SiO₄와 팔면체의 TiO₆ dimer로 이루어져 있다[17]. Fig. 4와 같이 800 cm⁻¹ 이상의 고진동 영역에서 생성되는 피크는 Si-O의 신축진동에 기인한다. 다만 반응용액의 pH가 11.5에서 합성된 ETS-4의 경우에는 988 cm⁻¹에서 특성 피크를 보이는 반면 반응용액의 pH가 10.4에서 합성된 ETS-10의 경우에는 1068 cm⁻¹에서 특성 피크를 보이고 있다. 이러한 특성 밴드의 차이는 ETS-4와 ETS-10의 구조적 차이에 기인한다. 8 memberd ring의 SiO₄ 정사면체와 TiO₅ 피라미드 및 팔면체 배위의 TiO₆ dimer로 구성된 ETS-4에서는 8

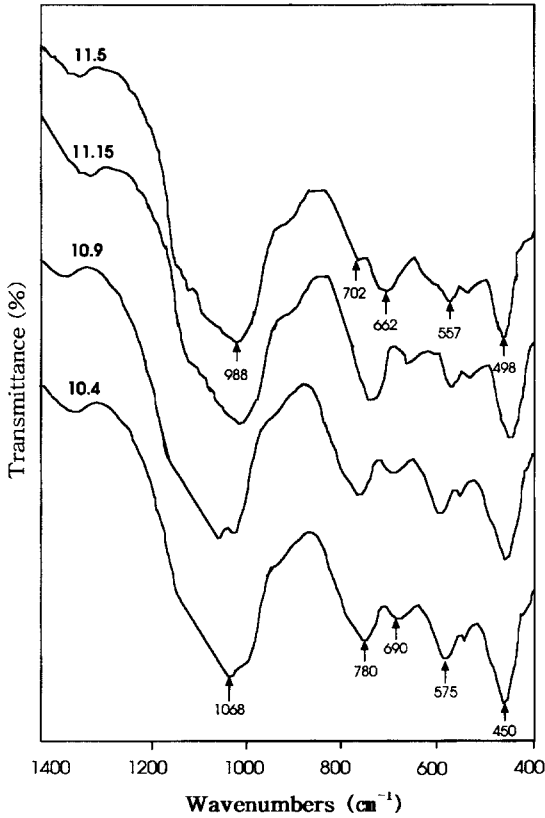


Fig. 4. IR spectra of TS-1 Zeolite, ETS-4 and ETS-10 by different pH condition.

membered ring에 의해 진동이 일어나는 반면 ETS-10은 main pore를 구성하는 12 membered ring 주위의 SiO₄ 정사면체 5 membered ring에 의해 진동이 일어나게 된다. 따라서 5 membered ring에 의해 진동이 일어나는 ETS-10 보다는 8 membered ring에 진동이 일어나는 ETS-4가 낮은 에너지에서 Si-O의 신축진동이 일어난다. 400~800 cm⁻¹의 mid frequency 영역에서 나타나는 피크들은 Ti-O와 Si-O의 신축 및 굽힘진동에 의해 나타나는 특성 밴드이다. Table 2와 같이 반응액의 pH가 11.5에서 합성된 ETS-4에서 나타나는 662 cm⁻¹의 특성 피크는 O-Ti-O 및 Ti-O-Ti의 굽힘진동으로서 ETS-4에서만 나타나는 특성 피크이다. 또한 반응액의 pH가 10.9의 고진동 영역에서 shoulder 형태의 두 특성피크는 두 가지 물질이 동시에 존재하고 있는 것을 보여준다[18].

4. 결 론

초기 반응액의 pH가 10.4인 경우 8~10 Å의 기공 size

Table 2

Observed peak position in FT-IR absorption spectra of ETS-4, ETS-10 and type of vibration generating the peaks

Vibration spectrum and observed peak position (cm ⁻¹)	Type of vibration	
	ETS-10	ETS-4
1068	Si-O str	
988		Si-O str
780	Ti-O str	
702		Ti-O str
690	Ti-O str	
662		Octahedral O-Ti-O and Ti-O-Ti band
575	Si-O rck, O-Ti-O bnd	
557		O-Ti-O bnd and Ti-O rck, O-Si-O and Si-O-Si bnd
498		O-Si-O bnd and Si-O-Si bnd, Ti-O str and O-Ti-O bnd
450	O-Si-O bnd, O-Ti-O and Ti-O rck	

str: bond stretching, bnd: bond bending, rck: bond rocking.

를 갖는 순수한 ETS-10이 합성되는 반면, pH가 11.5인 경우 3~5 Å의 기공 size를 갖는 순수한 ETS-4의 특성 peak를 나타낸다. pH의 범위가 11.5에서 10.4 범위 내에서는 2가지 물질이 동시에 존재하며, pH의 증감에 따라 각각의 특성 peak 또한 감소와 증가를 동시에 나타내고 있다.

pH = 10.4와 10.9는 Si/Ti = 4.19와 4.29, Na+K/Ti = 1.42와 1.24의 몰비로 Si/Ti의 몰비를 비교해 볼 때 Ti의 치환율이 적어 상대적으로 Na+K/Ti의 몰비는 적게 나타나며, pH = 11.5에서는 Si/Ti = 3.22와 Na+K/Ti = 1.32를 나타낸다.

pH가 10.4의 경우 8~10 μm 이상의 narrow size한 정팔면체의 정점이 잘린 형상의 결정을 나타내며, pH가 11.5의 경우는 빗살무늬의 판상형 ETS-4가 형성되고 있다.

ETS-10은 main pore를 구성하는 12 membered ring 주위의 SiO₄ 정사면체 5 membered ring에 의해 진동이 일어나는 반면, ETS-4는 8 membered ring의 SiO₄ 정사면체와 TiO₅ 피라미드 및 팔면체 배위의 TiO₆ dimer로 구성된 8 membered ring에 의해 진동이 일어난다. 따라서 5membered ring에 의해 진동이 일어나는 ETS-10 보다는 8 membered ring에 진동이 일어나는 ETS-4가 낮은 에너지에서 Si-O의 신축진동이 일어난다. 즉 ETS-10의 경우에는 1068 cm⁻¹에서 특성 피크를 보이고 있으며, pH가 11.5에서 합성된 ETS-4의 경우에는 988 cm⁻¹

에서 특성 피크를 보인다.

참 고 문 헌

- [1] M.A. Aformowitz, P.S. Yeh and S. Yee, J. Appl. Phys., 50 (1979) 4330.
- [2] N.T. Tam, R.P. Cooney and G. Curthoys, J. Coolide interface, Sci., 51 (1979) 340.
- [3] E.A. Cotton, D.M.L. Goodgame and M. Goodgame, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 4690.
- [4] M. Taramasso, G. Perego and B. Notari, U. S. Pat., 4 (1983) 410,501.
- [5] G.L. Schrader and C.P. Cheng, J. Catal, 85 (1984) 488.
- [6] 진학제 “촉매 개론” 360, 한림원 (1988).
- [7] B. Notari, G. perego and M. Tarramasso, Proc. Fifth Intl, Conf, on Zeol., Rees, L. V. C. (ed), 40-48 (1980).
- [8] R. Szostak and T.L. Thomas, J. Catal., 100 (1986) 555.
- [9] N.J. Engelhard Cororation, Edison, U. S. Pat, No. 4, 938 (1990) 939.
- [10] N.J. Engelhard Cororation, Edison, U. S. Pat, No. 4, 853 (1990) 202.
- [11] Munters Corporation, Ft. Myers, Fla: No. 5, 505 (1996) 769.
- [12] K.H. Yi and S.K. Ihm, Microporpos Material, 1 (1993) 115.
- [13] M. Beghi, P. Chiurlo, L. Costa, M. Pilladino and M.F. Prini, J, Non-Cryst. Solids, 145 (1992) 175.
- [14] U.S. pat. No. 4,938,939.
- [15] U.S. pat. No. 4,853,202.
- [16] A. Thangarj, R. Kumer and P. Ratnasamy, Appl. Catal., L-1 (1990).
- [17] Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao and Misono, J. Non-Cryst. Solids, 104 (1988) 164.
- [18] B. Mihailova, V. Valtchev, S. Mintova and L. Konstantinov, Zeolites, 16 (1996) 22.