

사문석으로부터 합성된 ZSM-5 제올라이트의 특성분석

김동진 · 정현생 · 이재천 · 김인회* · 이자현*

한국자원연구소 활용연구부

*건양대학교 화학과

Characterization of ZSM-5 Zeolite synthesized from Serpentine

Dong Jin Kim, Hun Saeng Chung, Jae Chun Lee, Inn Hoe Kim* and Ja Hyun Lee*

Minerals Utilization Division, Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejon 305-350

*Department of Chemistry, Konyang University, Nonsan 320-711

(1999년 11월 22일 받음, 2000년 1월 31일 최종수정본 받음)

초 록 마그네슘 함유 규산염인 사문석으로부터 염산침출하여 얻은 다공성의 침출잔사를 실리카원으로 사용하였다. ZSM-5 제올라이트는 사문석 침출잔사와 알루미늄염인 수산화 알루미늄을 각각 수산화나트륨에 혼합 용해하여 고온고압반응기를 사용하여 수열반응에 의하여 합성하였다. 반응온도와 반응시간, 알칼리 농도 및 하소온도 등을 변화시키며 실험을 행하였으며, 반응온도 170°C, 반응시간 24시간, 조성 $11.7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{SiO}_2 \cdot 3510\text{H}_2\text{O} \cdot 10.8(\text{TPA})_2\text{O}$ 그리고 하소온도 600°C, 3시간에서 가장 높은 결정화도를 갖는 ZSM-5 제올라이트를 합성하였다.

Abstract A serpentine mineral was treated in hydrochloric acid solution to obtain amorphous silica residue with high surface area. The highly porous silica with aluminum hydroxide and sodium hydroxide was hydrothermally reacted in an autoclave. A numerous experiments were performed in terms of reaction time, temperature, alkalinity, and calcination temperature. As a result, a ZSM-5 zeolite of the highest crystallinity was produced under such conditions as 170°C of the reaction temperature, 24 hours of the reaction time, and $11.7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{SiO}_2 \cdot 3510\text{H}_2\text{O} \cdot 10.8(\text{TPA})_2\text{O}$ of the composition along with 3 hours of the calcination at 600°C.

Key words : Serpentine, ZSM-5 zeolite, Amorphous silica, Crystallinity

1. 서 론

국내 매장량이 약 75,000천톤인 사문석($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)은 32~38%의 MgO와 35~40%의 SiO_2 가 주성분¹⁾이고 그의 Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 등을 불순물로 일부 함유하고 있는 광물이다. 동질이상인 판석면(Antigorite), 온석면(Chrysotile)으로 분류되는 사문석은 현재 광물가 기준으로 13,000~15,000원/톤의 낮은 가격으로 제철소용 슬래그 형성제로 연간 약 62만톤이 공급되고 있으나 사용량이 점차 감소하는 추세이기 때문에 새로운 용도개발로 수요를 창출하고 부가가치를 높이기 위한 노력이 필요한 시점이다.

결정학적으로 사문석은 SiO_2 와 MgO가 서로 층상구조를 갖고 있어 산으로 MgO와 불순물을 침출할 경우 비표면적이 증가하여 반응성과 흡착기능이 우수한 비정질 실리카를 얻을 수 있기 때문에 규소계 신소재나 제올라이트의 원료로 사용할 수 있다. 캐나다에서는 온석면으로부터 Mg성분을 침출한 후 수열반응에 의하여 A 및 X 형 제올라이트를 합성하여 토지개량제²⁾로 활용하고 있으며 본 연구실에서는 사문석 침출잔사를 실리카원으로 사용하여 제올라이트 A를 합성한 후 물성측정한 결과 현재 시판되고 있는 세제용 제올라이트 A보다 우수한 결정화도와 칼슘이온 교환능력

을 갖고 있음을 확인하였다.

결정성 알루미늄 실리케이트로 정의되는 제올라이트는 결정구조에 따라 여러 종류로 분류되며 열적 안정성 및 결정구조의 특이성으로 인하여 촉매, 흡착제 및 이온교환제 등 다양한 용도³⁾로 활용되고 있다. 미국의 Mobil사에 의하여 1972년에 개발된 ZSM-5 제올라이트는 모두 10-tetrahedron ring으로 구성되어 3차원적 기공을 형성하며 기공크기는 제올라이트 A, X와 Y의 중간 정도가 된다. ZSM-5 제올라이트는 유기 양이온을 주형물질로하여 알칼리성 실리케이트-알루미늄에이트 반응모액에서 수열합성되는 펜타실 제올라이트의 일종으로 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 높아 일반적으로 열적 안정성이 좋고 소수성이 있으며 Lewis 산점이 높아 메탄올 전환반응, 톨루엔의 알킬화반응, 크실렌의 이성화반응 등에 촉매활성이 높은 특징이 있으나 현재는 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다.

일반적으로 ZSM-5 제올라이트 합성시 반응기질의 조성은 $a\text{Na}_2\text{O} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{SiO}_2 \cdot d\text{H}_2\text{O} \cdot e(\text{TPA})_2\text{O}$ ($a/c : 0.02 \sim 0.43$, $c/b : 30 \sim \infty$), 반응온도 150~195°C, 합성시간 24~120hr 범위에서 실시하며 합성조건에 따라 ZSM-5 제올라이트의 형태(morphology)가 매우 다양하게 변하는 것⁴⁾으로 알려져 있다.

Table 1. Chemical compositions of serpentine sample for leaching (% by weight).

Compo.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	NiO	Cr ₂ O ₃	Ig. loss
sample for leaching	37.14	2.80	36.00	8.06	2.90	0.01	0.06	0.11	0.08	12.95

Table 2. Chemical compositions of serpentine leach residue (% by weight).

Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig. loss
Serpentine leach residue	84.98	1.32	1.52	2.42	3.25	6.50

본 연구에서는 사문석 침출잔사를 실리카원으로 사용하여 ZSM-5 제올라이트의 제조가능성을 확인하기 위하여 반응온도, 반응시간, Na₂O 및 SiO₂농도, TPABr 첨가량, 합성후 하소온도 등을 변화시켰으며 미국 PQ사의 ZSM-5 제올라이트 (VALFOR CBV8020) 를 표준시료로 사용하여 합성된 ZSM-5 제올라이트의 물리·화학적 특성을 비교하였다.

2. 실험방법

사문석은 경북 안동시 풍천면에서 채취하였으며 과쇄, 분쇄, 분급(-200 mesh) 과정을 거친 후 자성물질을 제거하기 위하여 10Koe로 3회에 걸쳐 습식자력선별을 실시하였다.

전처리 공정을 거쳐 준비된 침출용시료의 대표적인 화학 조성은 Table 1에 나타내었으며 표에서 보는 바와 같이 SiO₂ 37.14%, MgO 36.00%, Fe₂O₃ 8.06% 이었으며 입도분석결과 평균입도는 약 20.6 μ m이며 코어입자중 90%가 56.1 μ m 이하의 크기를 갖고 있었다.

불순물을 제거하기 위한 침출실험은 4구 2l 용량의 파이렉스 플라스크에서 염산농도 6N, 반응온도 95 $^{\circ}$ C, 반응시간 1.0hr, 고액농도 100g/l 인 조건에서 실시하였다. 산처리 공정을 거친 사문석 침출잔사의 대표적인 화학조성과 물리적 특성은 Table 2, 3에 나타내었다. Table에서 보듯이 사문석 침출잔사중 SiO₂는 약 84.98%, Al₂O₃는 1.32%, Fe₂O₃는 1.52%를 차지하고 있다. 입도분석결과(LMS-30, SEISHIN) 사문석 침출잔사의 평균입도는 약 13.0 μ m, 그리고 90%가 37.7 μ m 이하의 크기를 갖고 있었으며 비표면적은 126.1m²/gr, 기공크기는 62.6 Å 이었다.

사문석 침출잔사를 실리카원으로하여 ZSM-5 제올라이트 합성시 반응온도, 반응시간, 반응기질의 조성 등을 변화시키면서 최적조건을 도출하고자 하였으며 전체적인 실험 공정도는 Fig. 1에 나타내었다. 알루미늄 원료로는 수산화알루미늄을, 반응기질의 Na₂O 함량을 조절하기 위하여 NaOH를 사용하였으며 100ml 용량의 고온고압용기(Autoclave)에서 합성실험을 실시하였다. 우선 실리카와 수산화알루미늄을 적당한 몰비로 수산화나트륨 용액에 각각 용해시키고 그 두 용액을 혼합한 후 주형물질로 사용되는 TPABr을 첨가하였으며 반응온도 125~185 $^{\circ}$ C, 반응시간 1~48시간, 반응기질의 조성 aNa₂O · bAl₂O₃ · cSiO₂ · d(TPA)₂O · eH₂O (a/c : 0.05-0.42, c/b : 90-150, d/c : 0.08-0.11) 범위에서 실험변수를 변화시켰다.

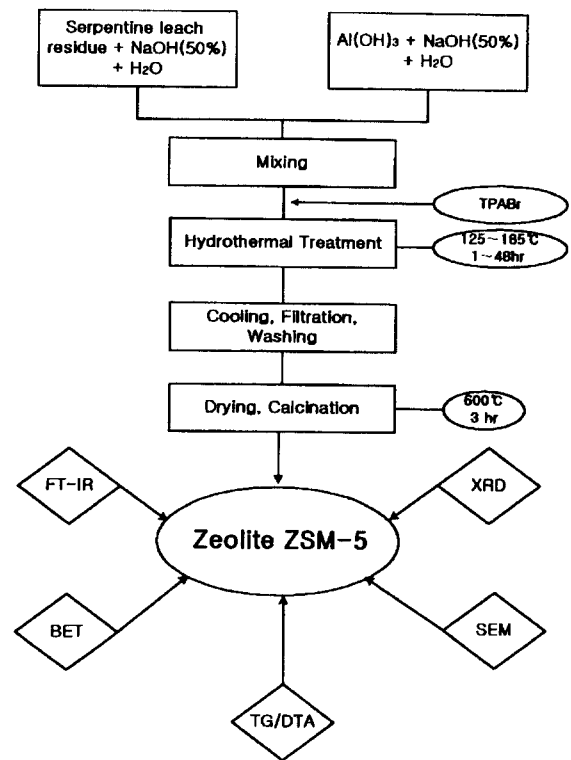


Fig. 1. Experimental procedures.

반응종료 후 상온까지 냉각하고 증류수로 수회 세척한 후 110 $^{\circ}$ C에서 24시간 이상 건조하였으며 전기로에서 하소하여 유기물을 제거하였다. 합성된 ZSM-5 제올라이트의 결정화도 및 결정구조의 변화를 규명하기 위하여 XRD 및 FT-IR 분석을 실시하였으며 SEM을 통해 제올라이트 결정의 형상을 확인하였다. 또한 TG/DTA, BET 및 입도분석을 실시하였다. 이때 ZSM-5 제올라이트의 결정화도는 미국 PQ사의 표준시료를 기준으로 하여 주피크($2\theta = 22 \sim 25^{\circ}$) 면적으로부터 계산(식 1 참고)하였다.

$$\text{Crystallinity (\%)} = \frac{\text{Peak area between } 2\theta = 22 \sim 25^{\circ} \text{ of the product}}{\text{Peak area between } 2\theta = 22 \sim 25^{\circ} \text{ of the PQ standard sample}} \quad (1)$$

Table 3. Physical properties of serpentine leach residue.

Properties	Sample	Serpentine leach residue
Mean particle size (d_{50} , μm)		13.0
BET (m^2/gr)		126.1
Pore size (\AA)		62.6

3. 실험결과 및 고찰

3-1 하소온도변화

합성시 ZSM-5 제올라이트 구조결정기능을 부여하고 결정생성 후 상전이를 방지할 목적으로 첨가한 TPAOH나 TPABr 등 유기아민계인 유도체 (template) 는 제올라이트 내부의 3차원 채널을 채우고 있다. ZSM-5 결정을 합성한 후 하소처리를 통하여 유도체를 완전히 제거하여야만 결정화도가 높고 채널형태의 열린 기공을 갖는 ZSM-5 제올라이트가 생성된다.⁵⁾

Fig. 2는 조성 $11.7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{SiO}_2 \cdot 7.9(\text{TPA})_2\text{O} \cdot 3510\text{H}_2\text{O}$, 반응온도 170°C , 반응시간 24hr인 조건에서 합성된 ZSM-5 제올라이트를 $300 \sim 900^\circ\text{C}$ 범위에서 3시간 하소처리한 산물에 대한 XRD 분석결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 600°C 이하에서는 하소온도에 관계없이 ZSM-5 제올라이트가 생성되었으며 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 범위에서는 하소온도가 높아짐에 따라 ZSM-5 제올라이트의 피크강도가 증가하고 있다. 그러나 하소온도 700°C 에서는 제올라이트의 피크강도가 감소하고 있으며 800°C 에서는 일부의 ZSM-5 제올라이트가 cristobalite (SiO_2) 로 분해되어 약한 ZSM-5 제올라이트 회절피크와 공존하며, 900°C 의 하소온도에서는 cristobalite 피크만 존재하고 있음을 볼 수 있다. Fig. 3은 900°C 에서 3시간 하소한 산물의 SEM 사진으로 ZSM-5의 결정이 파괴되었음을 보여주고 있다.

다음은 하소처리전 ZSM-5 제올라이트의 기공채널을 채우고 있는 유도체인 TPA^- 이 제거되는 적당한 온도를 결정하기 위해 ZSM-5 제올라이트에 대한 TG-DTA 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 그림에 나타난 바와 같이 상온 $\sim 377^\circ\text{C}$ 범위에서는 수분제거로 인하여 약 8.2%의 무게감소가 일어났으며 387°C 부근에서 2차 무게감량이 일어남과 동시에 412°C 와 475°C 에서 발열 피크가 존재하는 것은 이 온도 범위에서 TPA^- 과 유기물들이 산화 제거되는 것으로 판단된다.

이상의 실험결과로부터 ZSM-5 제올라이트 결정에서 TPABr을 완전히 제거하기 위하여 적당한 하소온도는 600°C 임을 알 수 있었다. 따라서 합성된 ZSM-5 제올라이트 시료는 600°C 에서 3시간 하소처리를 실시하므로써 유도체인 TPA^- 를 완전히 제거한 후 여러 가지 물리적 특성을 측정하였다.

3-2 반응시간의 영향

ZSM-5 제올라이트 합성시 반응시간 변화에 따른 합성산물의 물리, 화학적 특성을 조사하기 위하여 반응온도 170°C , 조성 $11.7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{SiO}_2 \cdot 10.8(\text{TPA})_2\text{O}$

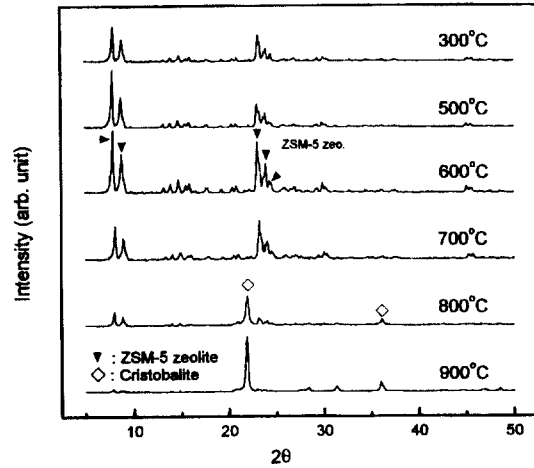


Fig. 2. XRD patterns of reaction product at various calcined temperatures.

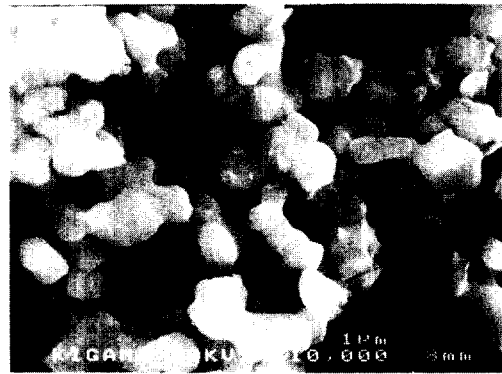


Fig. 3. SEM photographs of calcined ZSM-5 zeolite sample at 900°C .

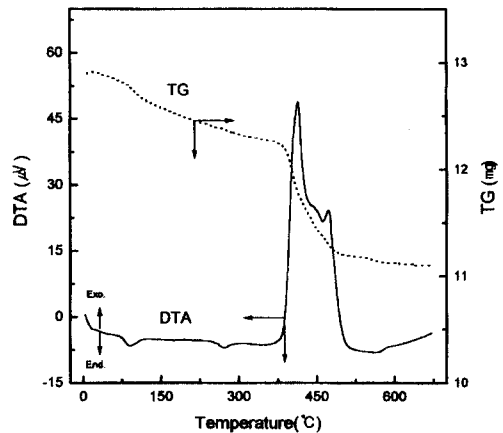


Fig. 4. TG/DTA curves of non-calcined ZSM-5 zeolite sample.

$\cdot 3510\text{H}_2\text{O}$ 인 조건에서 반응시간을 $1 \sim 48$ 시간 범위에서 변화시켰다.

Fig. 5는 합성산물에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것으로 1시간 반응시에는 ZSM-5 제올라이트 결정피크가 전혀 나타나지 않고 있으며 3시간에서는 피크의 강도는 작지

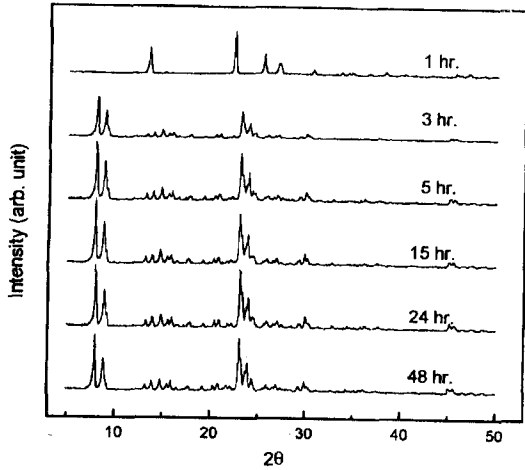


Fig. 5. XRD patterns of reaction product at various reaction times.

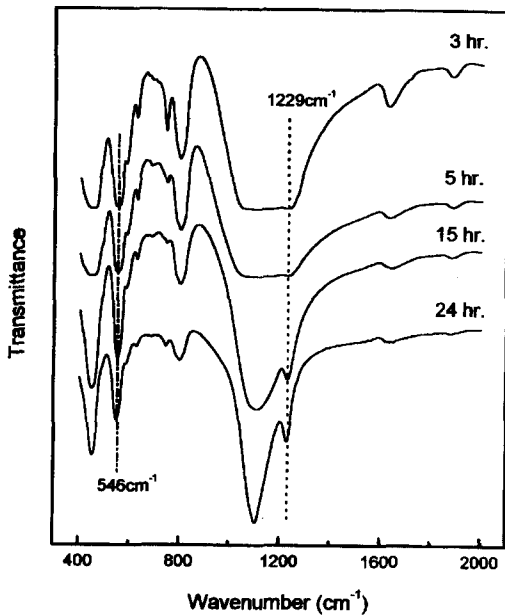


Fig. 6. FT-IR spectrums of reaction product at various reaction times.

만 순수한 ZSM-5 제올라이트의 피크가 뚜렷이 관찰되고 있다. 또한 5시간 이상의 반응시간에서는 거의 비슷한 강도를 갖는 순수한 ZSM-5 제올라이트 피크를 볼 수 있다.

Fig. 6은 반응시간 변화시 합성된 ZSM-5 제올라이트에 대한 FT-IR 분석결과로 내부결정구조의 특성을 표시하고 있다. 반응시간 3~5hr에서는 TO₄ 사면체들이 결합되어 형성되는 D₅R (double 5 ring)의 존재를 의미하는 546cm⁻¹ 부근의 흡수밴드가 존재하고 있으나 3차원 채널형태의 기공구조를 갖는 ZSM-5 제올라이트 결정이 생성되었음을 확인해 주는 1229cm⁻¹ 흡수밴드는 매우 미약하게 관찰되고 있다. 즉 제올라이트 결정이 일부 생성되는 단계이지만 완벽한 기공이 형성되지 않은 것으로 사료된다. 그러나 15~24시간 반응시에는 3차원 채널형태의 기공존재를 의미하는 1229cm⁻¹ 흡수밴드뿐만 아니라 ZSM-5 제올라이트의

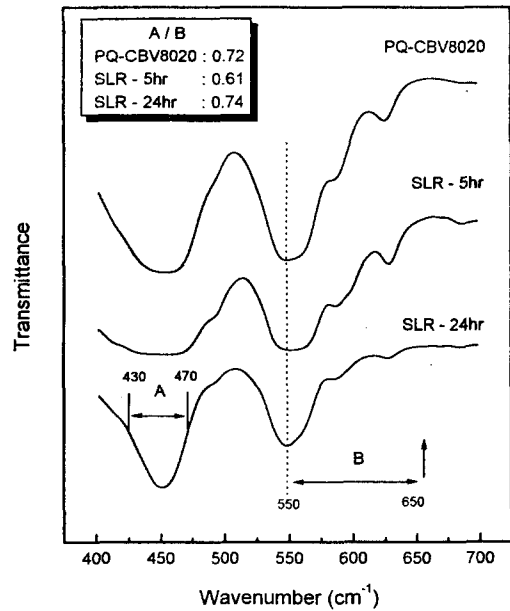


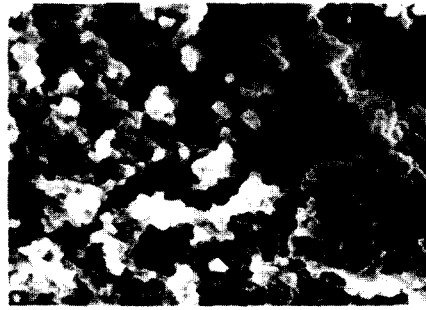
Fig. 7. Optical density ratio of reaction product.

특성을 나타내는 447cm⁻¹, 546cm⁻¹, 798cm⁻¹ 흡수밴드가 정확히 나타나고 있음을 볼 수 있다.

한편 Flanigen의 연구결과⁶⁾에 의하면 Si, AlO₄ 사면체의 내부진동에 기인하는 450cm⁻¹ 흡수밴드는 실리카나 석영에서도 나타나지만 결정구조내에 D₅R (double 5 ring)이 존재하고 있음을 의미하는 550cm⁻¹ 흡수밴드는 실리카에서는 존재하지 않고 제올라이트 조직에서만 나타나는 것으로 알려져 있다. 또한 산물의 입자크기가 매우 미세하여 XRD 분석결과가 정확하지 않은 경우에는 FT-IR 분석결과로부터 계산한 450cm⁻¹, 550cm⁻¹ 흡수밴드의 면적비 즉 광학밀도비 (optical density ratio, A/B)로부터 제올라이트 조직의 생성여부를 판단할 수 있으며 ZSM-5 제올라이트가 완벽하게 합성되었을 때 광학밀도는 약 0.72 정도라고 보고된 바⁷⁾ 있다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 사문석 침출잔사를 실리카원으로 사용하여 반응시간 5, 24hr에서 합성한 ZSM-5 제올라이트의 450cm⁻¹ 흡수밴드면적 A와 546cm⁻¹ 흡수밴드면적 B로부터 광학밀도비를 계산한 결과 반응시간 5hr에서는 0.61 인 반면 반응시간 24hr에서는 0.74를 나타내었다.

Fig. 8은 반응시간 변화시 반응산물의 형태를 관찰한 SEM 사진결과를 나타낸 것이다. 그림으로부터 반응시간 1hr에서는 ZSM-5 결정이 전혀 생성되지 않았고 다만 겔 상태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 반응시간 5hr에서는 일부 무정형과 구형 그리고 육면체의 ZSM-5 결정이 동시에 관찰되고 있으며 15hr에서는 구형에서 육면체로 점차 ZSM-5 결정의 형태가 변하고 있음을 알 수 있다. 24시간 반응시 약 0.8~1.5μm 크기를 갖는 ZSM-5 결정이 뚜렷이 나타났으며 반응시간을 장시간 유지할 경우 ZSM-5의 결정크기는 증가하여 48시간 반응시 약 1.5~2.0μm 이었다.

이상의 결과로부터 사문석 침출잔사를 실리카원으로 사



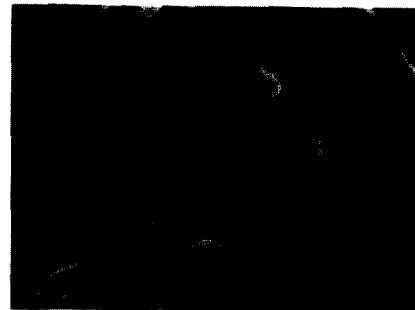
(1 hr)



(5 hr)



(10 hr)



(24 hr)



(48 hr)

Fig. 8. SEM photographs of reaction product at various reaction times.

용한 본 실험조건에서 24시간 반응시 결정화도가 높고 3차원 채널 형태의 기공구조를 갖는 ZSM-5 제올라이트가 생성되었음을 알 수 있었다.

3-3 반응온도변화

ZSM-5 제올라이트 합성시 온도변화가 반응산물의 물리·화학적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응기질의 조성 $11.7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{SiO}_2 \cdot 10.8(\text{TPA})_2\text{O} \cdot 3510\text{H}_2\text{O}$, 반응시간 24hr에서 125°C 부터 185°C 까지 15°C 간격으로 온도를 변화시켰다.

Fig. 9는 반응온도 변화에 따른 생성물의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. ZSM-5 제올라이트의 생성 및 결정화도는 미국 PQ사의 ZSM-5 제올라이트 (VALFOR CBV8020)를 표준시료로 하여 주요 피크의 강도와 면적을

비교함으로써 확인하였다. 그림에서 보듯이 반응온도에 관계없이 순수한 ZSM-5 제올라이트의 특성피크는 나타나지만 140°C 이하의 온도에서는 피크강도가 약간 떨어지고 있다. 또한 $155\sim 170^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 피크강도가 가장 컸으며 185°C 에서는 ZSM-5 제올라이트의 피크강도가 오히려 감소함을 볼 수 있다.

Fig. 10은 반응온도 변화에 따른 FT-IR 분석결과로 ZSM-5 제올라이트의 내부결정구조를 표시하고 있다. 반응온도 125°C 에서는 $\text{TO}_4(\text{T} : \text{Si}, \text{Al})$ 사면체들이 결합되어 형성된 D₅R (double 5 ring)의 존재를 의미하는 546cm^{-1} 흡수밴드가 약하게 나타나고 있으나 447cm^{-1} , 1229cm^{-1} 흡수밴드는 관찰되지 않았다. 그러나 140°C 이상의 온도에서는 ZSM-5 제올라이트의 특성을 나타내는 흡수밴드

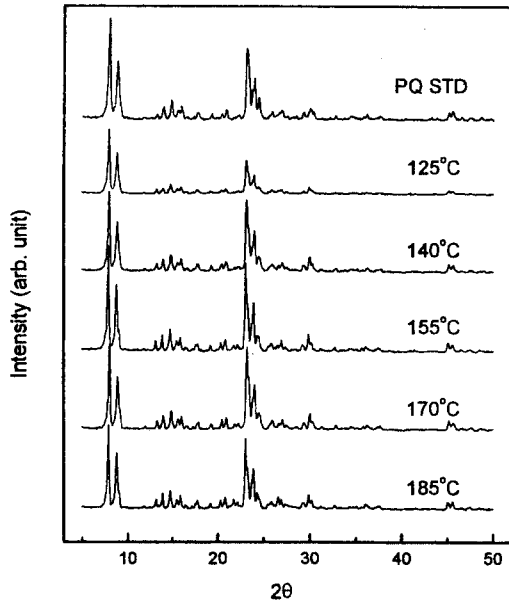


Fig. 9. XRD patterns of reaction product at various reaction temperatures.

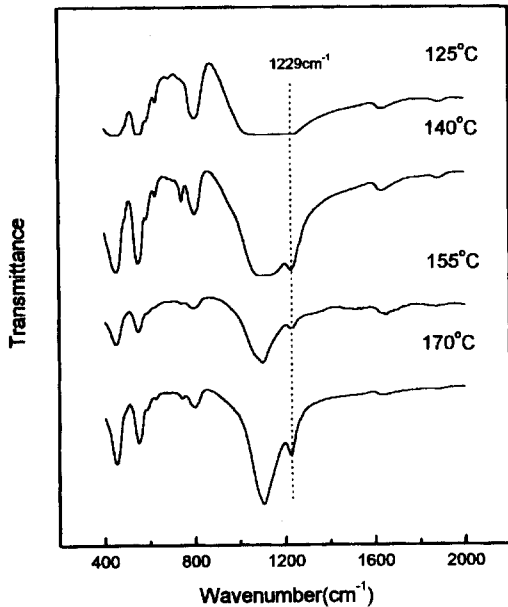


Fig. 10. FT-IR spectra of reaction product at various reaction temperatures.

(447 cm^{-1} , 546 cm^{-1} , 798 cm^{-1} , 1229 cm^{-1})가 나타나고 있으며 특히 3차원 채널형태의 기공구조를 갖는 ZSM-5 제올라이트 결정이 생성되었음을 확인해 주고 있는 1229 cm^{-1} 부근의 흡수밴드는 170 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가장 뚜렷하였다.

이상의 결과로부터 반응기질의 조성 11.7 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{SiO}_2 \cdot 10.8(\text{TPA})_2\text{O} \cdot 3510\text{H}_2\text{O}$, 반응시간 24hr인 조건에서 사문석 침출잔사로부터 ZSM-5 제올라이트 합성시 적합한 반응온도는 170 $^{\circ}\text{C}$ 임을 알 수 있었다.

3-4 조성변화

A, Y형 제올라이트와는 달리 120~180 $^{\circ}\text{C}$ 의 비교적 높은 온도의 증기압하에서 합성하는 ZSM-5 제올라이트는

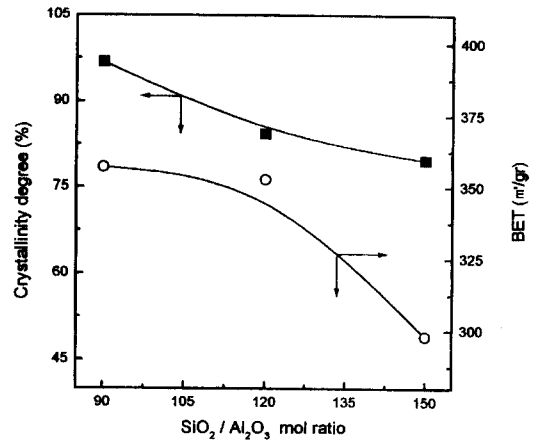


Fig. 11. Crystallinity and BET of reaction product at various $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol ratios.

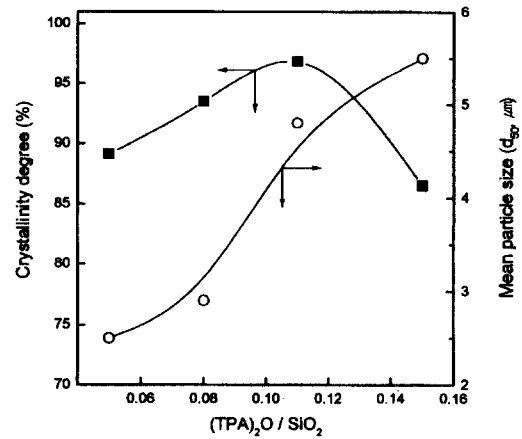


Fig. 12. Crystallinity and mean particle size of reaction product at various $(\text{TPA})_2\text{O}/\text{SiO}_2$ mol ratios.

일반적으로 주형 (template) 을 첨가하며 반응기질중 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비는 30~ ∞ 까지 변화시킬 수 있다. 더구나 사용된 원료물질과 합성조건에 따라 ZSM-5 제올라이트의 결정형태 (crystal morphology) 가 달라지며 TPABr을 주형으로 사용한 경우 조성 17.1 $(\text{TPA})_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 27.7\text{SiO}_2 \cdot 453\text{H}_2\text{O}$, 반응온도 125 $^{\circ}\text{C}$ 에서 132시간 반응시 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 약 45인 ZSM-5가 합성되는 것으로 알려져 있다. 최근에는 주형 (template) 없이 ZSM-5 제올라이트를 제조하는 공정이 개발되었는데 이 경우 콜로이달 실리카를 실리카원으로 사용하여 190 $^{\circ}\text{C}$ 에서 40시간 반응시 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 40인 ZSM-5 제올라이트가 생성되었다8).

일반적으로 ZSM-5 제올라이트의 결정화속도는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비, 그리고 반응물중 H_2O , $(\text{TPA})_2\text{O}$ 함량의 영향을 크게 받으며 특히 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 클수록 유도기는 길어지고 핵 형성속도는 느려진다고 알려져 있다. 따라서 사문석의 침출잔사를 실리카원으로 사용한 본 실험에서 SiO_2 , TPABr, Na_2O 등의 조성변화가 합성된 ZSM-5 제올라이트의 물리적 특성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

가. SiO₂ 농도변화

반응기질의 조성 11.7Na₂O · Al₂O₃ · xSiO₂ · 10.8 (TPA)₂O · 3510H₂O, 반응온도 170℃, 반응시간 24hr에서 SiO₂/Al₂O₃의 몰비를 90~150 범위에서 변화시켰을 때 합성된 ZSM-5 제올라이트의 특성변화를 관찰하였다.

SiO₂/Al₂O₃ 몰비 변화시 반응산물의 결정화도와 비표면적 측정결과를 Fig. 11에 도시하였다. ZSM-5 제올라이트의 주피크 면적으로부터 결정화도를 계산한 결과 SiO₂/Al₂O₃ 몰비 90에서 96.8%로 가장 높았으며 SiO₂/Al₂O₃의 몰비 120 이상에서는 약 79.7~84.3%로 다소 감소하였다. 한편 SiO₂/Al₂O₃ 몰비 변화시 반응산물의 비표면적을 측정한 결과 SiO₂/Al₂O₃의 몰비 120 이하인 실험조건에서는 353~357m²/g의 비표면적을 갖는 ZSM-5 제올라이트를 얻었으나 SiO₂/Al₂O₃의 몰비 150에서는 비표면적은 298 m²/g 이었다.

나. TPABr 농도변화

Ghamami⁹⁾ 등의 연구결과에 의하면 TPABr을 주형으로 사용하여 합성한 ZSM-5 제올라이트가 TPAOH를 사용한 것보다 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 크고 결정성이 양호하였으며, 김면섭¹⁰⁾ 등의 연구결과에 의하면 TPABr을 사용한 조건에서 같은 몰의 TPAOH를 사용한 경우보다 더 빠른 결정생성속도를 나타낸다고 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 TPABr을 주형으로 사용하였으며 주형의 첨가량 변화에 따른 ZSM-5 제올라이트의 물성변화를 조사하기 위하여 조성 11.7Na₂O · Al₂O₃ · 90SiO₂ · x (TPA)₂O · 3510H₂O, 반응온도 170℃, 반응시간 24hr인 조건에서 (TPA)₂O/SiO₂ 몰비를 0.05에서 0.15까지 변화시켰다.

ZSM-5 제올라이트의 주피크 면적으로부터 계산한 결정화도를 Fig. 12에 나타내었다. (TPA)₂O/SiO₂ 몰비 0.05에서 결정화도는 약 89.1%이었으며 (TPA)₂O/SiO₂ 몰비가 커짐에 따라 결정화도가 지속적으로 증가하여 (TPA)₂O/SiO₂ 몰비 0.08에서는 93.5% 그리고 (TPA)₂O/SiO₂ 몰비 0.11에서는 96.8%로 가장 높은 결정화도를 나타내었다. 그러나 (TPA)₂O/SiO₂ 몰비 0.15에서는 결정화도가 86.5%로 감소하였다. 한편 반응산물에 대한 평균입도 (d₅₀) 분석결과 (TPA)₂O/SiO₂ 몰비 0.05에서는 약 2.5μm 이었으나 (TPA)₂O/SiO₂ 몰비가 증가함에 따라 산물의 평균입도도 점차 커져 (TPA)₂O/SiO₂ 몰비 0.15에서는 약 5.5 μm을 나타내었다.

다. Na₂O/SiO₂ 몰비 변화

조성 xNa₂O · Al₂O₃ · 90SiO₂ · 10.8(TPA)₂O · 3510H₂O, 반응온도 170℃에서 24시간 반응시 Na₂O/SiO₂ 몰비를 0.05에서 0.42까지 변화시켰을 때 ZSM-5 제올라이트의 내부결정 구조변화를 FT-IR로 분석하였으며 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다.

Na₂O/SiO₂ 몰비 0.05에서는 TO₄ 사면체들이 결합되어 형성된 D_{3R}의 존재를 의미하는 550cm⁻¹ 부근의 흡수밴드가 존재하고 있으나, 3차원 채널형태의 기공구조를 갖는 ZSM-5 제올라이트 결정이 생성되었음을 확인해 주는 1229cm⁻¹ 흡수밴드는 매우 미약하게 관찰되는 것으로 보아

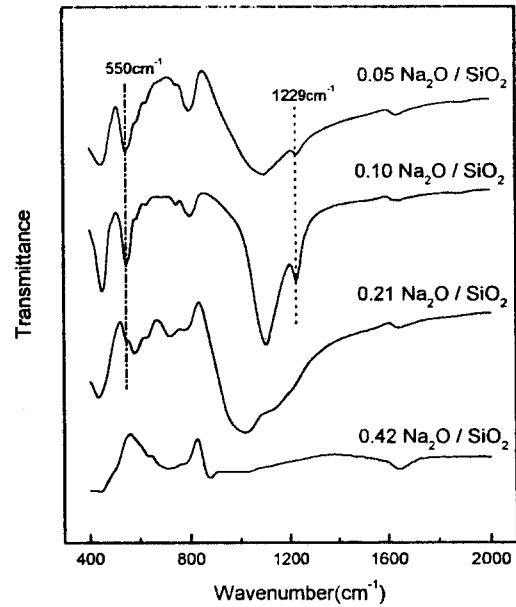


Fig. 13. FT-IR spectrums of reaction product at various Na₂O/SiO₂ mol ratios.

ZSM-5 제올라이트 결정이 일부 생성되는 단계이지만 완벽한 기공이 형성되지는 않은 것으로 사료된다. 그러나 Na₂O/SiO₂ 몰비 0.1에서는 ZSM-5 제올라이트의 특성을 나타내는 흡수밴드가 450cm⁻¹, 550cm⁻¹, 798cm⁻¹, 1228cm⁻¹에서 정확히 나타나고 있다. 또한 Na₂O/SiO₂ 몰비 0.21 이상의 조건에서는 550cm⁻¹ 부근의 흡수밴드와 1229cm⁻¹ 흡수밴드가 소멸되었음을 볼 수 있다.

Na₂O/SiO₂ 몰비 0.21 이상에서 결정화도가 떨어지는 것은 Na₂O/SiO₂ 몰비가 증가함에 따라 반응기질내의 Na⁻ 양이 증가하며 pH 역시 높아져서 알카리농도가 ZSM-5 제올라이트의 생성에 적합한 범위를 벗어나게 되고, 따라서 Na⁺와 TPA⁻의 균형이 어긋나기 때문으로 알려져 있다.¹¹⁾

4. 결 론

본 연구에서는 국내산 사문석의 침출산사인 다공성 비정질 실리카를 사용하여 ZSM-5 제올라이트 합성에 관한 실험을 실시하였으며 주요 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 주형으로 첨가한 TPABr을 제거하기에 가장 적합한 하소온도는 600℃ 이었으며 800℃ 이상의 하소온도에서는 cristobalite의 생성으로 인하여 결정화도가 급격히 감소하였다.
- 2) XRD 분석결과 뿐만아니라 FT-IR 분석결과, 즉 450cm⁻¹(A)와 546cm⁻¹(B) 흡수밴드 면적을 비교함으로써 ZSM-5 제올라이트의 생성 여부를 확인할 수 있었다.
- 3) 반응시간 15~24hr에서는 1229cm⁻¹ 흡수밴드뿐만 아니라 ZSM-5 제올라이트의 특성을 나타내는 447cm⁻¹, 546cm⁻¹, 798cm⁻¹ 흡수밴드가 정확히 나타나고 있으며 90.0~96.8%의 결정화도를 얻을 수 있었다.
- 4) 반응시간 24hr에서 실리카농도 변화실험을 행한 결과 SiO₂/Al₂O₃ 몰비 90에서 가장 높은 96.8%의 결정화도

를 얻을 수 있었으며 이때 제올라이트의 비표면적은 $357\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

5) 본 실험조건에서 ZSM-5 제올라이트를 합성시 최적 조건은 반응온도 170°C , 반응시간 24hr, 반응기질의 조성 $11.7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{SiO}_2 \cdot 10.8(\text{TPA})_2\text{O} \cdot 3510\text{H}_2\text{O}$ 이었다.

참 고 문 헌

1. 金洙鎭, 한국의 광물종, (1986).
2. K. Kosuge, 資源·素材學會誌, **108**, 6, 443 (1992).
3. E. Roland, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **A28**, 475 (1996).
4. V. N. Romannikov, Zeolites, **3**, 311 (1983).
5. 현상훈, 대한요업학회지, **33**, 9, 1064 (1996).
6. E. M. Flanigen, Adv. Chem. Ser., **101**, 201 (1971).
7. G. Coudurier, J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN., 1413 (1982).
8. V. P. Shiralkar, Zeolites, **9**, 363 (1989).
9. M. Ghamami, Zeolites, **3**, 155 (1983).
10. 김면섭, 신공정 개발에 관한 연구, 62 (1989).
11. S. B. Kulkarni, Zeolites, **2**, 313 (1982).