

FT-IR과 열중량 분석에 의한 화학처리 천연 제올라이트의 산특성 연구

이재영, 심미자*, 김상욱
서울시립대학교 화학공학과, *생명과학과

Acid Property of Chemical-treated Natural Zeolite by FT-IR and Thermo-gravimetry

Jae-Young Lee, Mi-Ja Shim* and Sang-Wook Kim
Dept. of Chem. Eng., * Dept. of Life Sci., Seoul City Univ.

서론

제올라이트의 산점 농도 및 산점의 강도는 촉매 활성점과 깊은 관련이 있으며, 제올라이트의 구조, 세공 내에 존재하는 양이온의 성격과 구조상의 위치, Si/Al의 함량비 등 여러 요인들에 의해 다양하게 영향을 받는다. 따라서 공정에 부합되는 촉매를 제조하기 위하여 세공내에 존재하는 양이온의 종류를 교환하거나 산이나 알칼리 또는 수열처리에 의해 알루미늄을 제거함으로써 산특성을 다양하게 변화시킬 수 있다¹⁻⁴⁾. Faujasite에서 알루미늄이 제거되면 산의 세기가 증가하고 촉매활성도 증가한다는 보고가 있다. 또한 알루미늄의 추출로 인해 cumene의 크래킹, xylene의 이성화 및 cyclopentane의 이성화 반응 등에서도 촉매활성이 증가된 것으로 보고되고 있다. 이와같은 제올라이트의 촉매특성을 이용하여 고옥탄의 개솔린을 얻기 위한 나프타의 개질공정, 석유의 집축분해 공정, MTG(methanol to gasoline) 공정, 에틸벤젠의 합성 공정 및 자일렌의 이성질화 공정 등 석유화학 공업에서 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 국내에서 대량으로 산출되는 clinoptilolite 형 천연 제올라이트를 이용하여 HCl 및 NaOH 용액에 의해 알루미늄을 추출함으로써 산특성을 변화시켰으며, FT-IR과 열중량 분석에 의해 산특성을 연구하였다.

실험

경북 감포지역에서 산출되는 천연 제올라이트를 염산 및 수산화나트륨 용액에 넣고 100℃에서 2시간 가열처리하였다.

산특성을 분석하기 위해 제올라이트:KBr = 1:25의 비율로 혼합시킨 후 8톤 압력으로 10분간 압착하여 웨이퍼 형태로 만들었다. 이것을 500℃에서 5시간 소성시켜 활성처리한 후 probe 분자를 30분간 흡착시켰다. 이때 사용된 probe 분자는 pyridine이었다. 그리고, 100℃에서 1시간 pyridine을 탈착시킨 후 FT-IR을 분석하였고, 200℃에서 1시간 탈착시킨 후 FT-IR을 분석하여 산의 강도를 비교하였다.

또한 천연제올라이트에 NH₃를 흡착시킨 후 열중량분석기에 의해 실온에서 부터 800℃ 까지 NH₃를 탈착시킴으로써 산의 분포 및 산의 강도를 측정하였다.

결과 및 토론

1N 염산용액을 처리한 천연제올라이트에 pyridine을 흡착시킨 후 각기 다른 온도에서 탈착시킨 후 FT-IR 분석결과를 Fig.1에 나타내었다. 1540 cm⁻¹에서 Brönsted 산점(B산점)이 나타나고 있으며, Lewis산점(L산점)이 1445cm⁻¹에서 나타나고 있다. 또한 탈착온도가 증가함에 따라 강도가 약간 감소하지만 두 산점

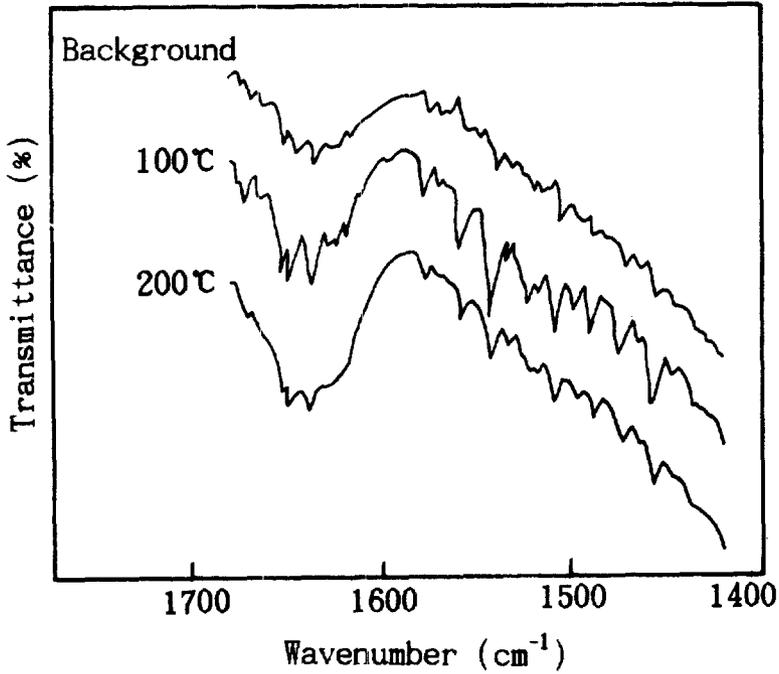


Fig. 1. FT-IR spectra of 1N-HCl treated zeolite adsorbed with pyridine after desorption at different temperatures for 1hr.

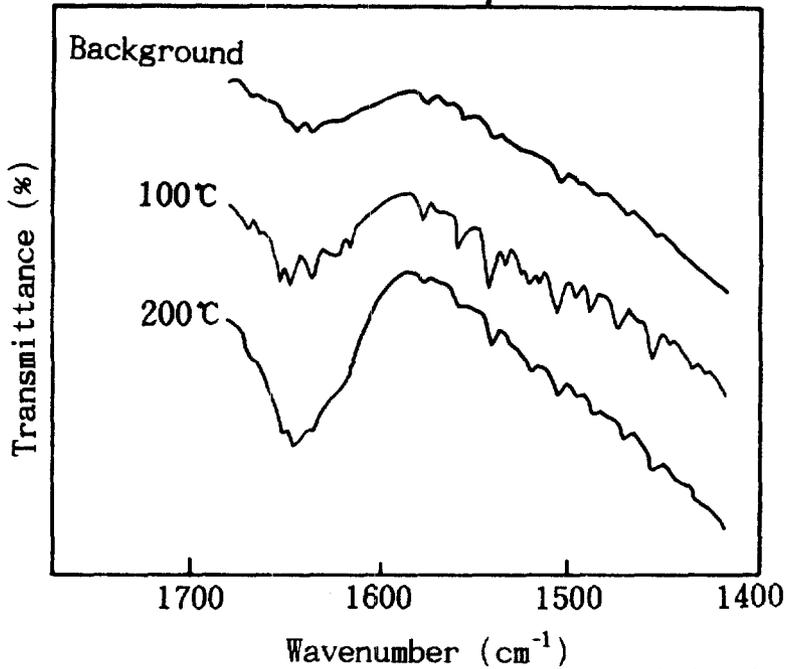


Fig. 2. FT-IR spectra of 1N-NaOH treated zeolite adsorbed with pyridine after desorption at different temperatures for 1hr.

이 모두 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이로부터 산처리한 시료의 산의 강도가 다소 강함을 알 수 있다. Brönsted 산점은 proton donor site로 작용하며, Lewis 산점은 electron pair acceptor site로 작용하는 곳이다.

Fig. 2는 1N 수산화나트륨으로 처리한 천연제올라이트의 흡착특성을 나타내고 있다. 이 경우에도 B산점과 L산점이 같이 나타나고 있으며, 탈착온도 증가에 따라 두 산점의 강도가 크게 감소된 것을 볼 수 있다. 이는 알칼리 처리한 시료의 경우 산처리한 시료에 비해 산의 강도가 다소 약함을 보여주고 있다.

Fig. 3는 처리하지 않은 시료와 산 및 알칼리로 처리한 시료의 산특성을 나타내고 있다. 처리하지 않은 시료에서도 B산점과 L산점이 같이 나타나지만, L산점은 거의 사라진 것을 알 수 있으며, B산점도 산 및 알칼리 처리한 시료의 산의 강도에 비해 더 작아진 것을 볼 수 있다. 그리고, 산처리 효과가 알칼리 처리보다 우세함을 알 수 있다. 이와같은 결과는 제올라이트의 결정구조에 있는 실리카와 알루미늄 중 산 및 알칼리의 공격에 의해 알루미늄 성분이 녹아나오게 되며 이로인해 산의 농도는 감소하나 그 강도는 증가하게 되는 것이다. 이 결과는 Faujasite의 알루미늄 추출에 의한 산의 강도 증가와도 잘 일치된다.

이것은 열중량분석기를 통해 온도증가에 따른 제올라이트 촉매상에 흡착된 NH_3 의 탈착량을 비교함에 의해서 확인될 수 있다. Fig. 4에서 보면 처리하지 않은 시료의 탈착량이 화학처리한 시료에 비해 전체 질량은 더 큼을 볼 수 있다. 그러나 탈착온도가 증가함에 따라 처리하지 않은 시료의 경우는 대부분 낮은 온도 영역에서 탈착되나, 화학처리한 시료에서는 고온 영역에서도 탈착이 계속되는 것을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 3에서 살펴보았듯이 화학처리에 의해 산의 농도는 감소하나 그 강도는 증가하기 때문이다.

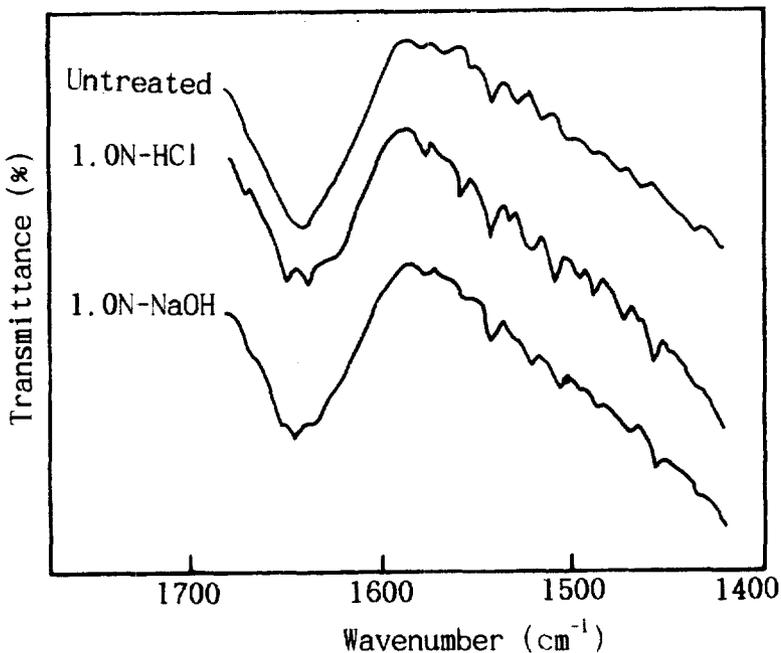


Fig. 3. FT-IR spectra of natural zeolite adsorbed with pyridine after desorption at 200°C for 1hr.

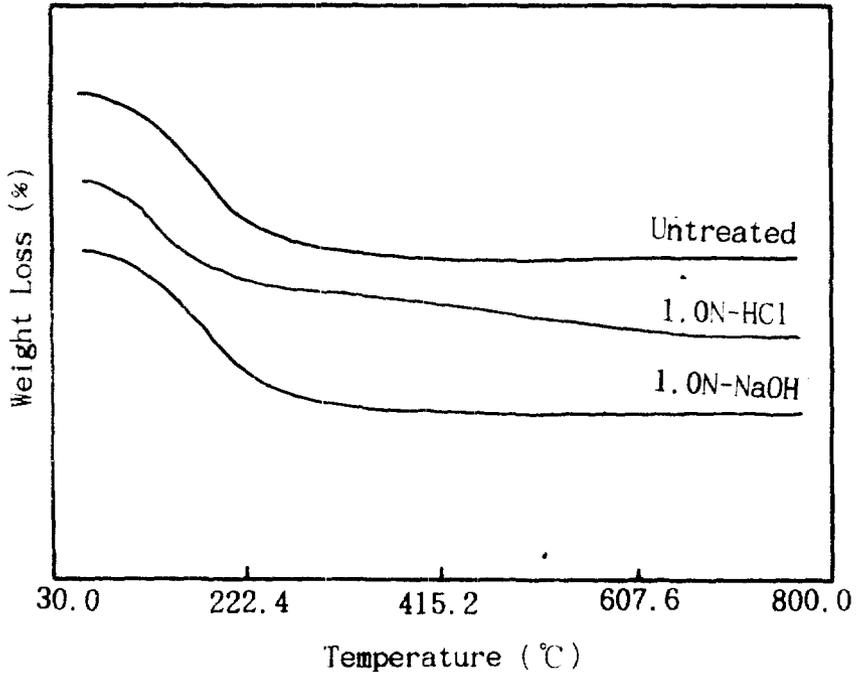


Fig. 4. Thermo-gravimetric curve for zeolite after adsorption of NH₃.

참고문헌

1. K. Tsutsumi and H. Takahashi, J. Catal., 24, 1(1972)
2. J. Y. Lee, H. K. Lee, J. S. Lee, M. J. Shim and S. W. Kim, J. Korean Institute of Surf. Eng., 26, 285(1993)
3. B. Subhash, "Zeolite Catalysis : Principles and Applications", 164, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida(1990)
4. T. Inui, H. Matsuda, O. Yamase, H. Nagata, K. Fukuda, T. Ukawa and A. Mitamoto, J. Catal., 98, 491(1986)