

**Mesoporous 분자체, MCM-41의 합성 및  
수소화처리촉매계에의 응용가능성 연구**

김충현, 홍석봉\*, 우성일  
한국과학기술원 화학공학과, 한국과학기술연구원 화학부\*

**Studies on the synthesis of the mesoporous molecular sieves, MCM-41  
and its potential applicability to the hydrotreating catalyst system**

C.-H. Kim, S. B. Hong\*, and S. I. Woo  
Dep. of Chem. Eng., KAIST, Division of Chemistry, KIST\*

**서론**

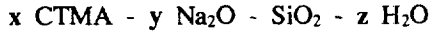
전세계적으로 원유의 중질화 및 석유수요구조의 경질화 등의 이유로 고비점 잔사유의 저비점 유분으로의 전환공정에의 필요성이 대두되어, 이러한 공정 및 촉매의 개발이 최근에 활발히 이루어져 왔다. 이러한 촉매에 요구되는 조건 중의 하나가 소위 "molecular sieve effect"로서, 처리되는 원료의 분자의 크기와 촉매담체의 minimum effective pore diameter(MEPD)가 적절히 조화되어야 한다는 개념이다. 이러한 MEPD는 잔사유에 대하여 mesopore의 영역에 있으므로[1], 기존의 microporous한 zeolites로는 물질확산저항의 문제가 있어 그 한계가 있다.

많은 연구자들이 제올라이트의 결정성과 잘 정의된 기공구조를 mesoporous한 영역까지 옮겨 놓으려고 수많은 시도를 행했지만 최근까지 이러한 시도는 성공적이지 못했다. 그러나, 최근에 Mobil사의 연구자들이 새로운 개념을 사용하여 소위 'MCM-41'이라는 mesoporous molecular sieve를 개발하였다[2]. 이는 M41S family의 일원으로서, 좁은 pore size distribution을 가지고, 기공의 1차원적인 hexagonal arrangement를 갖는 진정한 의미의 분자체이다.

이러한 분자체의 생성에는 liquid-crystal templating mechanism[3]이 제안되고 있으며, 이는 제조시 사용되는 surfactant의 액정구조가 organic templates, 다시말해 void filler의 역할을 수행한다는 것이다. 이러한 물질의 제조는 다양한 출발물질과 다양한 조성범위내에서 가능한 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 하나의 출발물질을 선택, 특히 Mobil사의 특허에서는 언급되지 않은 Si source인, fumed silica인 Cab-O-Sil M5를 선정하여 이러한 계의 제조조건의 영향을 고찰하였고, MCM-41의 수소화처리촉매에의 응용가능성을 타진하기 위하여 본 system의 제조조건의 최적화 및 열적/수열적 안정성 획득을 위한 시도들의 기초 예비결과를 발표한다.

**실험**

출발물질로는 Si source로 fumed silica인 Cab-O-Sil M5를, Surfactants로는 cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr)를, OH source로는 NaOH를, 그리고 deionized water를 사용하여,



$$\text{where, } 0.1 \leq x \leq 1, 0.1 \leq y/2 \leq 0.7, 20 \leq z \leq 100$$

의 조성을 갖는 물질을 만들었다.

제조순서는, NaOH를 녹인 수용액에 Cab-O-Sil M5를 녹여서 약 10분이상 교반한 후, 여기에 CTMABr 용액을 가하였다. 이러한 혼합물을 1시간동안 교반한 후, 상온에서 하루동안 숙성시키고, autoclavable polypropylene bottle에 넣어 100°C steam box에서 3일간 반응시킨 후, 여과, 세척 및 건조단계를 거쳐 540°C에서 1시간동안은 N<sub>2</sub>, 그다음의 6시간동안은 건조된 공기흐름 하에서 소성하여 제조하였다. 이때, 최종적으로 pH를 조절하지 않고, 초기에 넣은 NaOH의 양으로 결과를 고찰하였는데, 이는 출발물질의 MCM-41의 합성에의 영향을 관찰하기 위함이었다.

이렇게 생성된 물질의 열적/수열적 안정성을 향상시키기 위하여 Teraethylorthosilicate (TEOS)로 건조된 생성물의 후처리를 수행하기도 했는데, 이는 Mobil사의 특허방법[4]을 원용하였다.

제조된 촉매의 특성분석은 CuK  $\alpha$  radiation source의 X-ray diffraction을  $1.2^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$  에서 측정하여 고찰하였고, 일단의 시료는 소성된 후 BET 표면적이 측정되었다.

### 결과 및 토론

각각의 제조변수들의 영향을 살펴보기 위하여, 실험부분에서 언급된 CTMA, Na<sub>2</sub>O 및 H<sub>2</sub>O의 계수인 x, y, z를 독립적으로 변화시켜서 시료를 합성하였다. 먼저 OH의 영향을 살펴보기 위해  $x = 0.27$ ,  $z = 100$ 으로 실험변수를 고정시킨 상태에서  $y/2$ 를 0.1에서 0.7까지 변화시켰다. MCM-41에 관한 정보는  $2\theta$ 가  $10^\circ$  이하인 낮은 영역에서 모두 나타나는데,  $y/2 = 0.3$ 인 영역에서 가장 강한 characteristic d-spacing ( $\sim 39 \text{ \AA}$ ) intensity를 갖는 건조된 생성물(as-synthesized material)을 얻을 수 있었다. 이러한 시료에서 나타난 후속 피크로부터, 제조된 시료는 unit cell parameter,  $a_0 \sim 45 \text{ \AA}$ 인 hexagonal indexing을 가지는 MCM-41 물질임을 확인 할 수 있었다. 변수  $y/2$ 가 0.3보다 작거나 클 경우에는 그 characteristic d-spacing intensity가 완전히 결여되거나, 감소하는 경향을 나타내었고, 일단의 시료에는 monoclinic CTMABr의 peak이 나타나기도 했다. 이러한 CTMABr peak은 surfactant가 crystalline monoclinic phase를 형성함으로써 나타나는 것이므로, 일반적으로 제안되고 있는 liquid-crystal templating mechanism을 옳은 것으로 가정한다면 이러한 monoclinic phase 내에서는 MCM-41의 생성이 이루어질 수 없으므로 이러한 peak의 발현은 MCM-41의 생성에 부적절한 조건임을 나타내는 지표로 생각되었다.

다음으로 surfactant의 영향을 알아보기 위하여  $y/2 = 0.3$ ,  $z = 100$ 으로 고정시킨 상태에서  $x$ 를 0.1에서 1까지 변화시켰다. 모든 영역에 걸쳐서 MCM-41의 특성 피크를 확인할 수 있었지만 surfactant의 몰비가  $x = 0.27$ 보다 더 커질 경우에는 monoclinic CTMABr peak이 사라지기 시작하면서 MCM-41에 대응하는 피크들은

급격히 감소했으며, 이러한 CTMABr peak은  $x = 1$ 에서 가장 잘 발달하였다. 이러한 상황은 surfactant가 반응 혼합물 내에서 silicates와 접촉할 기회가 없음으로 인해 localization되어서 야기된 것으로 추정되며, 이의 이유는 두가지로 생각될 수 있는데, 그 첫번째는 OH/Si 그리고/또는 surfactant/Si의 비에 따라서 반응가능한 silicates 그리고/또는 surfactant micelle의 상대적인 양이 변화하였기 때문이라고 생각될 수 있으며, 두번째는 물질의 제조과정 중에 숙성기간과 반응기간 중에 교탄되지 않고 정적인 상태로 유지됨으로 말미암아 surfactant가 반응 혼합물 내에서 침강했을 가능성도 있을 수 있을 것이다. 이러한 결과들과 더불어  $x = 0.1 \sim 0.3$ 의 영역에서 더 자세한 최적화가 요구된다.

다음의 변수는 물의 양이었다.  $x = 0.27$ ,  $y/2 = 0.3$ 으로 고정시킨 상태에서  $z$ 를 20에서 100까지 변화시켰다. 이렇게 제조된 물질들을 소성하여 BET 표면적을 측정 한 결과로부터 얻을 수 있는 결론은, 물의 양은 MCM-41의 합성과정에서 결정적인 역할을 하지 않는다는 것이었다. 단지,  $z = 20$  과 30의 시료에서는 제조시에 혼합물이 너무 경화되어 완전한 혼합이 불가능했었다는 것이 특이점이었다.

시료의 열적/수열적 안정성을 향상시킬 목적으로 TEOS 후처리를  $x = 0.27$ ,  $y/2 = 0.3$  및  $z = 100$ 인 시료에 적용하였다. TEOS 후처리를 한 물질과 건조된 생성물을 각기 소성한 결과, TEOS 후처리를 한 시료는  $540^\circ\text{C}$ 에서 소성시 lattice contraction (unit cell parameter의 감소분)이 약  $1.5 \text{ \AA}$ 이었으나, 후처리를 하지 않은 시료는 약  $5 \text{ \AA}$ 의 lattice contraction을 나타내었다. 이로부터 TEOS 후처리는 MCM-41의 열적 안정성의 향상에 기여하는 바가 크다고 할 수 있다. TEOS 후처리의 수열적 안정성의 효과를 고찰하기 위하여 TEOS 처리된 시료와 처리되지 않은 시료의 소성된 물질을 100%  $\text{H}_2\text{O}$  흐름 하에서  $700^\circ\text{C}$ 로 2시간동안 steaming 처리하여보았다. 그 결과, 처리되지 않은 시료는 상당한 intensity의 감소와 함께 peak broadening 현상을 보임으로써 구조 중의 상당부분이 파괴된 것으로 추정될 수 있었다. 그러나, TEOS 후처리된 시료는 steaming 이전의 시료의 XRD 패턴을 거의 유지하는 것으로 관찰되었다. 이로부터 TEOS 후처리에 의해서 시료의 수열적 안정성 또한 향상시킬 수 있는 것으로 고려되었다. 최종적으로 이렇게 제조된 MCM-41은 hydrotreating function component가 도입되어, 전술한 hydrotreating 촉매계의 담체로서의 가능성이 타진되었다.

### 결론

- Cab-O-Sil M-5 - CTMABr - NaOH -  $\text{H}_2\text{O}$  system을 MCM-41 synthesis system에 적용하여, 합성에 요구되는 적절한 조건을 얻었다.
- MCM-41의 합성에서, 반응혼합물의 초기 pH 값과 surfactant에 대한 Si의 비가 결정적인 제조변수였다.
- MCM-41의 수열적 안정성을 향상시키기 위해, TEOS 후처리법이 성공적으로 적용되었다.

참고문헌

1. Dai, P.-S.E., and Bartley, B.H. : " *New Frontiers in Catalysis* ", Guzzi, L. et al. (Editors), Proc. 10th Int'l Congr. Catal., 2543 (1993).
2. Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., and Beck, J.S. : *Nature*, **359**, 710 (1992).
3. Chen, C.Y., Burkett, S.L., Li, H.X., Davis, M.E. : *Micoporous Mater.* **2**, 27 (1993).
4. McCullen, S. B., Vartuli, J. C. : USP 5,156,829 (1992).