

Sodium-Free Media에서의 Ferrierite 합성

김태진, 안화승, 홍석봉*, 어용선*
인하대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원*

Synthesis of Ferrierite in the Absence of Na Ions

Tae Jin Kim, Wha Seung Ahn, Suk Bong Hong*, Young Sun Uh*
Department of Chemical Engineering, Inha University
and Korea Institute of Science and Technology*

서론

Ferrierite(FER topology)는 10-ring ($4.3 \times 5.5 \text{ \AA}$) channel과 8-ring ($3.4 \times 4.8 \text{ \AA}$) channel이 수직 교차하는 세공 구조를 가지고 있으며[1,2], 내산성과 열적 안정성이 높은 것으로 알려져 있다[1]. 또한, Ferrierite는 C_6 이하의 n-paraffin cracking, xylene 과 ethylbenzene 이성화 반응 등에 높은 반응 활성을 가진다[3,4]. 특히, Co, Ni, Fe 등이 이온 교환된 ferrierite는 반응온도 500°C 이상에서 기존의 Co-ZSM-5보다 높은 NO_x 환원 반응 활성을 보여 환경 촉매로서 높은 관심을 모으고 있다[5].

Ferrierite는 Na, K 등의 무기 양이온을 포함하는 반응 혼합물에서 만들어 질 수 있다[2,6]. 다른 zeolite들에 비하여 ferrierite의 합성 조건 및 특성에 관한 연구는 많지 않은 편이며, 현재까지 알려진 대부분의 합성방법들은 Na와 organic structure-directing agent (유기 구조유도분자, R)를 함께 사용하므로[7-10], H-ferrierite 형태를 얻기 위해서는 반복적인 이온교환과 소성이 필요하다. 본 연구에서는 ferrierite의 촉매 활성을 조사하기 위한 예비 단계로서 Na를 포함하지 않는 media에서의 ferrierite 합성하고자 하였다. 세가지 종류의 아민을 유기 구조유도분자를 선정, 혼합물 조성 중 유기 아민과 Si의 양을 변화시켜가며 합성, 비교함으로써 최적 합성 조건을 구하고, 아울러 이들 조건에서 합성된 ferrierite의 물리화학적 특성을 여러가지 분석 방법을 통하여 규명하고자 하였다.

실험

최종 반응 혼합물 조성은 $xR\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ySiO}_2\text{-370H}_2\text{O}$ (R: 유기 아민, $x=10\sim 90$, $y=15\sim 60$)로 조절하였으며, Si source로 Ludox HS-40를, Al source로는 Aluminium isopropoxide를 사용하였다. 유기 구조유도분자로는 diamine인 diaminobutane(DB)과 ethylenediamine(ED), 그리고 monoamine인 pyrrolidine(Py)를 사용하였다. 반응 혼합물은 스테인레스 스틸 반응기에 넣어 175°C 오븐에서 교반없이 10~15일 동안 반응시켰으며 필요한 경우, 반응시간을 50일 까지 연장하였다. 또 사용된 아민의 몰수, 반응 혼합물의 Si/Al 비를 변화시키며 최적 반응 조건을 검토하였다.

결과 및 고찰

그림 1은 DB, ED 그리고 Py를 유기 구조유도분자로 사용하여 90R-

$Al_2O_3-30SiO_2-370H_2O$ 의 조성을 갖는 반응혼합물을 175°C에서 합성한 생성물의 XRD 결과를 보여주고 있다. DB, ED를 사용한 경우는 11일 간의 반응으로 순도 높은 ferrierite가 합성되었으나, pyrrolidine을 사용했을 때는 11일 간 반응 했을때 상당량의 무정형 불순물이 존재하였다. 따라서, Py를 사용할 경우 고순도의 ferrierite를 얻기 위해서는 15일 이상의 반응시간이 필요하였으며, 이는 diamine을 사용한 경우의 ferrierite 생성 속도가 monoamine을 사용했을 때보다 빠르기 때문인 것으로 생각된다. 아울러, 위의 결과로 부터 유기 구조유도분자의 크기와 전하량이 ferrierite 결정화 속도에 영향을 주는 것을 알 수 있다.

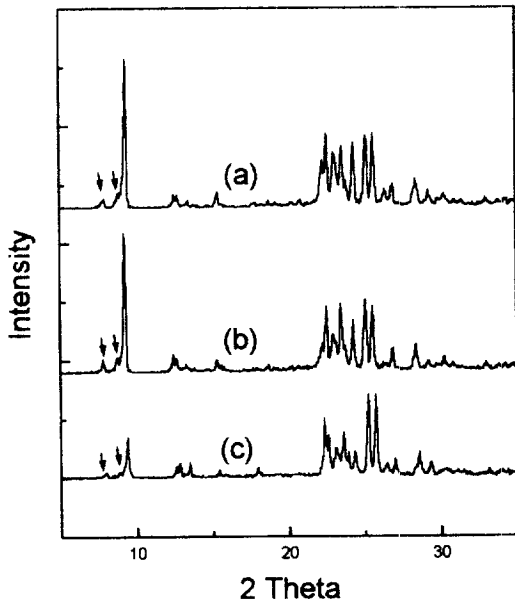


그림 1. XRD patterns of ferrierites synthesized with diaminobutane (a), ethylenediamine (b) and pyrrolidine(c).

한편, 그림 1에 화살표로 peak들은 ZSM-5로 부터 기인하는 것으로 생각되며 XRD와 IR분석 결과 불순물로 존재하는 ZSM-5의 양은 10%미만으로 나타났다. 각 경우에 합성된 ferrierite의 SEM 분석 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1. Morphology of ferrierites synthesized with different organic amines.

sample	morphology	size, μm
FER(DB)	package of rectangular sheets	45-55
FER(ED)	rectangular plate	30
FER(Py)	irregular	--

각 아민의 경우에 대하여 上記한 혼합물 조성에서 Si/Al 비를 7.5, 10, 15, 20, 25, 30으로 변화시키며 합성을 시도하였다. 그 결과 세가지 아민 모두 Si/Al 비 7.5와 10 조성에서는 30일 이상 합성하여도 결정이 얻어지지 않았다. 한편, Na와 amine을 동시에 포함하는 반응계로 부터는 Si/Al비가 7.5 또는 10일 때에도 순수한 ferrierite가 합성되었다. 이러한 결과는 반응 혼합물내의 Si/Al비와

사용된 유기 아민 분자의 크기가 ferrierite의 결정화에 중요한 변수로 작용한다는 것을 보여주고 있다. ED와 DB의 경우 Si/Al=20 이상인 조성에서는 ferrierite와 함께 ZSM-5가 major phase로 생성되었으나, Py의 경우 Si/Al=20 조성에서도 ferrierite가 합성되었다(그림 2(c)). Si/Al=25 조성 하에서 반응 시간을 변화시켜 결정화를 조사한 결과, 합성 시간이나 혼합물의 조성에 따라 ZSM-5와 ferrierite간에 상전이(相轉移)가 일어나는 것이 아니라, ZSM-5와 ferrierite의 두 phase가 경쟁적으로 결정화됨을 알 수 있었다. 또한, 90R-Al₂O₃-ySiO₂-370H₂O 조성에서 ferrierite 합성이 가능한 Si/Al 비의 범위는 매우 좁으며, monoamine을 사용하면 결정화 속도는 느리지만, 반응 혼합물의 Si/Al 비가 높을 때에도 ferrierite가 합성가능하다는 것을 알 수 있었다.

반응 혼합물 중 아민의 양이 합성에 미치는 영향을 검토하기 위하여, Si/Al 비를 15로 고정시키고 (혼합물 조성 xR-Al₂O₃-30SiO₂-370H₂O) 반응 혼합물 중 아민의 몰 수(x)를 90 몰에서 10 몰까지 변화시키며 diamine은 11일 간, monoamine은 15일 간 반응시켰다. 얻어진 ferrierite의 XRD 결과를 그림 2에 나타내었고 ZSM-5 불순물은 화살표로 표시하였다.

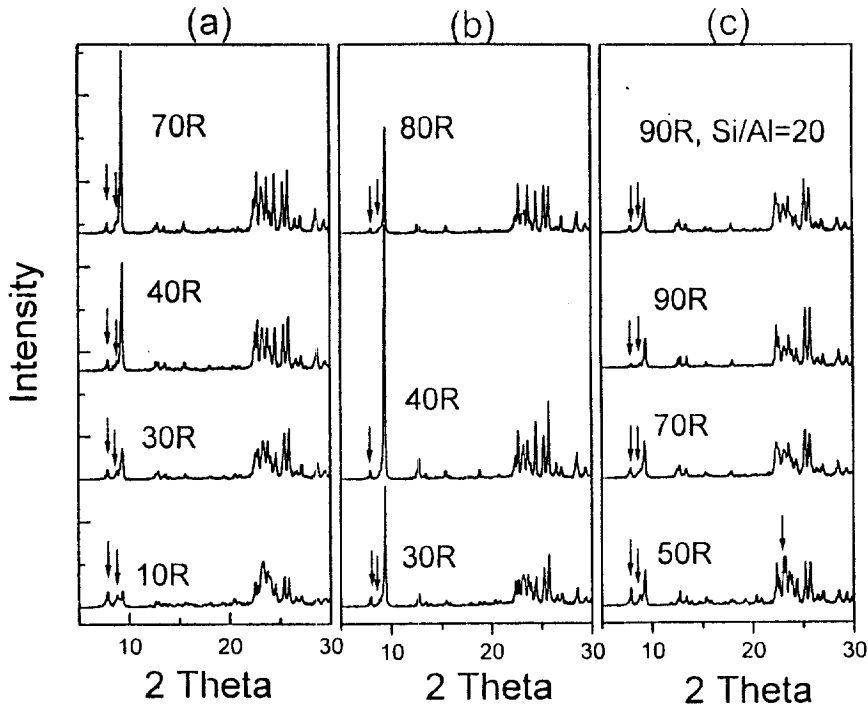


그림 2. XRD patterns of ferrierites synthesized with different amine contents. The amines used are DB (a), ED (b) and Py (c), respectively. Numbers represent the mole number of the amine used.

ED를 사용하였을 경우는 40R인 조성에서 합성하였을 때의 결정화도가 가장 좋았으며 20R 이하에서는 순수한 ferrierite의 합성이 이루어지지 않았다. Py를 사용했을 때는 아민이 90 몰에서 감소할 수록 불순물인 ZSM-5 peak가 커지기 시작하여 아민 50 몰의 조성에서는 ZSM-5가 상당량 존재함을 알 수 있었다. DB의 경우는 70 몰의 조성에서 반응하였을 때의 결정화도가 가장 좋았고 불순물도 상대적으로 가장 적었다. Diaminobutane의 경우 반응 혼합물중의 아민 변화에

따른 모든 조성에서 ZSM-5가 불순물로 같이 얻어졌으나(10 % 미만) 40 몰 이상에서는 아민량이 변화해도 ZSM-5의 양이 변화하지 않고 일정하였고 30 몰 이하에서는 ferriete와 함께 ZSM-5와 무정형 물질 등 불순물들이 상대적으로 많이 얻어졌다. 사용된 아민의 양이 ferrierite의 결정화 속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 DB 10 몰의 조건에서 40일 까지 반응시켜 보았으나, 생성된 ferrierite의 결정화 정도는 10일 간 반응했을 때와 큰 차이가 없이 여전히 무정형 물질이 남아있었다.

무기 양이온없이 ferrierite를 합성하기위한 혼합물 조성에서 organic template의 양에는 특정한 최적값이 존재하며 그 값은 사용하는 organic template의 종류에 따라 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 그리고, DB를 90 몰 사용하였을 때와 40 몰 사용하였을 때 합성된 ferrierite unit cell당 들어있는 아민 몰수는 일정하였던 것으로 보아 반응 혼합물에 첨가된 모든 아민이 결정 형성과정에 참여하는 것이 아니고 일정량의 아민이 결정화에 참여하여 결정의 크기와 모양과 같은 성질에 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) Kibby, C. L., Perrotta, A. J. and Massoth, F. E.: *J. Catal.*, **35**, 256(1974).
- 2) Winquist, B. H. C.: U.S. Patent, 3,933,974(1976).
- 3) Whyte, T. E. and Dalla Betta, R. A.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **24**, 567(1982).
- 4) Jin, Y. S., Auroux, A. and Vedrine, J. C.: *Appl. Catal.*, **37**, 1(1988).
- 5) Li Yuejin and Armor, J. N.: *Appl. Catal. B*, **3**, L1(1993).
- 6) Vaughan, D. E. W. and Edwards, G. C.: U.S. Patent, 3,966,883(1976).
- 7) Jacobs, P. A. and Martens, J. A.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **33**, 221(1987).
- 8) Plank, C. J., Rosinski, E. J. and Rubin, M. K.: U.S. Patent, 4,016,245 (1977).
- 9) Kaduk, J. A.: U.S. Patent, 4,323,481(1982).
- 10) Sulikowski, B. and klinowski, J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1289 (1989).