

제올라이트 구조를 갖는 메조포러스 물질의 제조 및 특성연구

윤지원, 이석희, 우희철 *
부경대학교 화학공학과

Characterization and preparation of mesoporous zeolitic materials

Jee Won Yun, Seok Hee Lee, Hee Chul Woo
Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

서론

Mobil사가 발표한 MCM-41과 같은 메조포러스 물질(mesoporous material)은 주형물질로 계면활성제를 사용하여 합성되며, 제올라이트에 비해 20~100Å 정도의 큰 세공이 규칙적으로 발달되어 있어, 큰 분자의 반응이나 물질전달 제한이 심한 반응에서 촉매나 촉매지지체로서 응용 가능성이 높다[1]. 그러나 이런 메조포러스한 물질들은 일반적으로 무정형의 물질로써 산점과 열적 안정성이 상대적으로 낮아 산업적인 응용에 제약이 되고 있다. Triblock copolymer를 사용해서 두꺼운 벽을 가진 메조포러스 합성, silylation에 의해 silanol 그룹을 제거, cotemplation을 사용, 합성후 후처리등 여러 가지 성공적인 stabilizing aluminosilicate mesostructure들의 합성에도 불구하고 microporous aluminosilicate zeolite에 비해 상대적으로 열적안정성과 산점이 낮았다. microporous aluminosilicate zeolite는 매우 안정하고 세공구조를 가지고 있는 고체산 촉매로써 원유정제 및 석유화학등 산업적으로 널리 사용되고있다.. 5-ring의 building unit의 구조를 갖는 MFI타입과 Beta zeolite는 높은 산점과 열적인 안정성을 갖는다. 특히 ZSM-5는 메탄올로부터 가솔린으로 전환하는 MTG(methanol to gasoline)공정에 쓰이는 촉매로서 잘알려져 있다. 또한 중유의 분해 또는 수소첨가 분해반응이나 방향족 화합물의 알킬화와 같은 일부 석유화학공업에서 상업적인 촉매로 쓰이고있으며 그 외 다른 석유공업 분야에서도 우수한 촉매로써 각광을 받고있다.

최근에 메조포러스 물질의 열적안정성과 산점을 증가시키기 위해서 zeolitic aluminosilicate nanocluster(zeolite seed)를 골격형성의 precursor 로 사용하여 Al-MCM-41 메조포러스 물질을 합성하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 첫 번째 시도로 faujastic zeolite seeds(FAU)를 이용하여 hexagonal MCM-41의 구조를 가진 안정된 aluminosilicate 메조포러스 물질이 합성되었다[2]. 더욱이 최근에는 ZSM-5(MFI), zeolite beta(BEA) seed를 사용하여 이런 pentasil zeolite의 5-ring의 subunit을 가진 steam-stable 한 Al-MCM-41의 유도체들이 합성되었다.[3~4]

본 연구에서는 zeolite의 pore wall을 갖는 메조포러스 물질을 zeolite nanocluster (zeolite seed)를 사용하여 두가지 단계로 합성한후 여러 가지 특성분석을 행하였다.

실험

mesoporous zeolitic materials은 두가지 단계의 합성과정을 통해서 합성되어졌다.

(1)zeolite nanocluster의 제조

첫 번째 단계로 zeolite nanocluster를 tetrapropylammonium hydroxide(TPAOH)를 구조배양제로 사용하여 합성하였다. 사용된 시약은 tetraethylorthosilicate(TEOS), aluminum sulfate ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)이다. Aluminum sulfate 940 μ mol를 1M의 20g Tetrapropylammonium hydroxide 용액에 가한후 교반한다. 그리고 혼합물을 0 $^{\circ}C$ 에서 투명한 용액이 되도록 30분 정도 교반시킨후 tetraethylorthosilicate($SiO_2/Al_2O_3 = 60$ molar ration)를 첨가한다. tetraethylorthosilicate 를 가수분해하기 위해서 혼합용액을 상온에서 40시간 동안 교반시킨후 알콜과 물을 제거하기 위해서 80 $^{\circ}C$ 에서 가열한다. 마지막으로 농축된 용액을 teflon-lined stainless-steel autoclave에 옮긴후 170 $^{\circ}C$ 에서 8시간 수열합성한다. 제올라이트의 물조성은 $1Al_2O_3:60SiO_2:21.4TPAOH:650H_2O$ 이다.

(2)mesoporous zeolitic material의 합성

합성된 제올라이트 nanocluster에 Cethyltrimethylammoniumbromide(CTAB)와 증류수를 넣고 교반후 teflon-lined stainless-steel autoclave에 옮긴후 150 $^{\circ}C$ 에서 24시간 수열합성한다. 수열합성후 고체 생성물을 여과한후 증류수와 에탄올로 충분히 세척후 100 $^{\circ}C$ 에서 12시간 건조하였다. 건조후 얻은 생성물은 TPAOH와 CTAB를 제거하기 위해서 500 $^{\circ}C$ 에서 6시간 소성하였다.

결과 및 고찰

8시간 수열합성된 제올라이트 nanocluster의 일부를 회수하여 원심분리기를 이용해서 여과와 세척한후 Transmission electron microscopy(TEM)과 X-ray powder diffraction을 조사하였다. 제올라이트 nanocluster은 약 10~20nm 정도의 입자크기를 가지고 있으며, 결정성이 없는 것으로 나타났다. 여기에 CTAB을 첨가하여 mesoporous를 합성한후 500 $^{\circ}C$ 에서 소성된 sample의 X-ray powder diffraction과 small-angle X-ray scattering (SAXS)을 figure 1. 에 나타내었다.

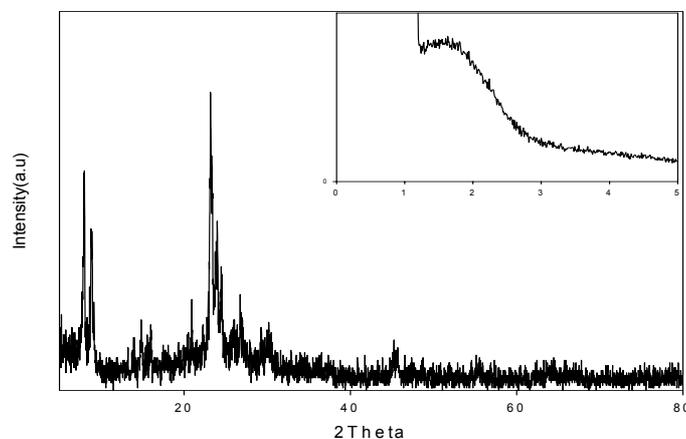


Figure 1. XRD patterns of zeolitic mesoporous

XRD분석결과 은 전형적인 ZSM-5의 결정구조를 나타내었고, small-angle X-ray scattering (SAXS)의 결과에서는 2theta가 값이 약 1.8° 부근에서 브로드한 peak가 나타났으며, d-spacing값은 은 49\AA 였다.

Figure 2.는 소성한 sample의 FT-IR 의 결과이며, 전형적인 ZSM-5의 결정을 보여주는 450cm^{-1} , 550cm^{-1} 흡수밴드를 관찰할 수 있었다. 550cm^{-1} 흡수밴드는 ZSM-5에서 보여주는 5-ring의 building unit의 구조를 나타내었다.

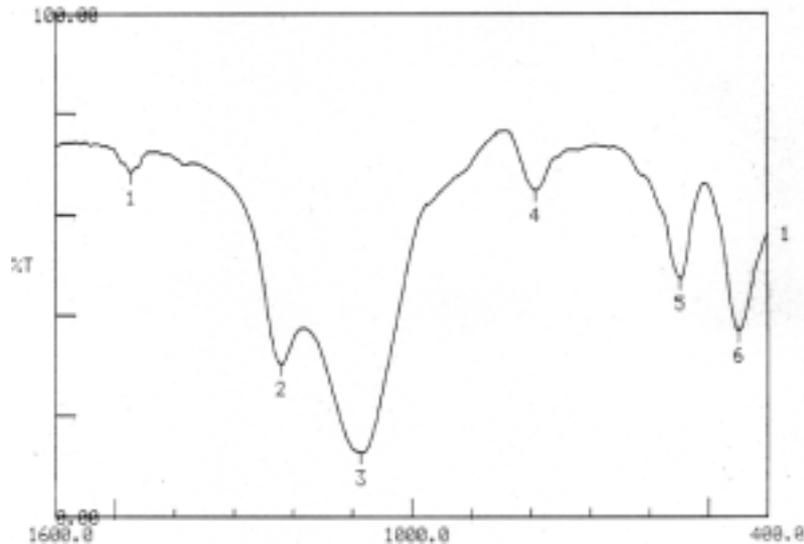


Figure 2. FT-IR of zeolitic mesoporous

XRF를 이용하여 합성된 sample 의 원소분석 결과 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비는 55.8로 나타났으며 이는 합성하고자한 몰비와 비슷한 결과를 보여주었다. TEM 분석결과를 Figure 3.에 나타내었다.



Figure 3. TEM image of zeolitic mesoporous

무질서한 pore를 가지고 있으며, 약 20Å 정도 pore가 관찰되었으며, 약 30Å 정도의 pore wall을 갖는 것으로 나타났다. 이는 SAXS 분석결과와도 일치하는 것으로 여겨진다.

결론

수열합성방법으로 약 10~20nm의 zeolite nanocluster를 이용해서 합성된 mesoporous 물질은 ZSM-5의 구조와 mesoporous 한 pore구조를 가진 동시에 가진 Zeolitic mesoporous 한 물질을 합성할 수 있었다.

참고문헌

- [1] Liu, Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 8791
- [2] R. Van Gieken et al. *Microporous and Mesoporous materials* 39, 2000, 135-147
- [3] Zhang, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 5014
- [4] Han, Y. et al. *J. Phy. Chem, B* 2001, 105, 7963