

ZSM-5 촉매의 제조와 특성분석

禹明佑 · 金萬會 · 李賢九 · 李華榮

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1987년 4월 25일 접수, 1987년 6월 5일 채택)

Synthesis and Characterization of ZSM-5 Zeolite Catalyst

Myung-Wu Woo, Man-Hoe Kim, Hyun-Ku Rhee and Wha Young Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151, Korea
(Received 25 April 1987; accepted 5 June 1987)

요 약

TPAH -Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O 반응계를 이용하여 여러가지 ZSM-5 제올라이트 촉매를 제조하고, ZSM-5 결정의 생성과 성장에 영향을 주는 반응혼합물의 조성과 pH, 반응온도 및 반응시간에 대하여 연구하였다. 생성된 ZSM-5 촉매의 물리, 화학적 특성을 XRD, SEM, TPD, IR, TG, DTA 및 DTG를 사용하여 분석하고 메탄올 전환반응실험을 실시하여 ZSM-5 촉매의 반응성을 조사하였다. 실험결과에 의하면 ZSM-5 촉매는 SiO₂/Al₂O₃의 비가 20 이상으로 되고, pH가 9-10.5의 범위로 유지될 때, 150°C 전후의 반응온도에서 잘 생성되었다. 이와 같은 방법으로 제조된 촉매는 메탄올 전환반응에 대하여 우수한 활성을 나타내었다.

Abstract—Various ZSM-5 zeolite catalysts were prepared by using the reaction mixture TPAH-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O. The composition and pH of the reaction mixture, the reaction temperature, and the reaction time were found to be important factors for the formation and growth of ZSM-5 crystal. The physical and chemical characteristics of the ZSM-5 catalysts were examined by employing the XRD, SEM, XPS, TPD, IR, and TG-DTA-DTG methods, and their activities were tested by conducting the methanol conversion experiment. The ZSM-5 catalyst was obtained favorably when the SiO₂/Al₂O₃ ratio was greater than 20, the pH in the range from 9 to 10.5, and the reaction temperature about 150°C. The catalyst so prepared proved to be very active for the conversion of methanol.

1. 서 론

석탄을 석유로 전환시키려는 연구는 오래전부터 많은 관심을 끌어왔고, 석유파동 이후 연구가 활발하게 진행되어왔다. 석탄을 합성가스를 거쳐 메탄올로 전환시키는 공정은 이미 개발되어 있으나 메탄올을 자동차 연료로 사용할 경우 엔진을 비롯한 부대시설이 많이 필요한 것으로 알려져 있다. 이에 1976년 미국의 Mobil 사에서는 메탄올을 한 단계의 공정에 의하여 가솔린으로 전환시킬 수 있는 소위 MTG 공정을 개발하였다

[1].

석탄으로부터 석유를 만드는 것은 Fischer-Tropsch 공정도 가능하나 이것은 한 단계로 탄화수소를 제조하는 장점에 비해 반응온도가 높으며 여러 종류의 산소화합물이나, 넓은 범위의 탄화수소가 생성되어 분리정제하고 품질을 높이는데 많은 설비가 필요하다[2]. 그러나 Mobil 사의 MTG 공정에 의하면 비교적 낮은 온도에서 메탄올의 높은 전환율로 양질의 가솔린을 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있다.

MTG 공정에서는 ZSM-5라는 합성 제올라이트가

촉매로 사용되는데, 이 촉매는 소수성을 가져 메탄올이나 산소를 포함하는 유기물을 가솔린 범위의 탄화수소로 효과적으로 전환시킬 뿐만 아니라, 다른 여러가지 제올라이트들에 비하여 중간 크기의 기공을 가져 한개의 메틸기가 치환된 탄화수소나, 두개의 메틸기로 치환된 방향족을 통과시키지만, 그 이상의 크기를 가진 유기화합물은 잘 통과시키지 않는다. 또한 ZSM-5 촉매는 Si/Al 원자비가 높아 고온에서도 매우 안정하며, 알루미늄 양의 변화에 따라서 결정성과 반응성이 달라지는데 그 제조방법도 매우 다양하게 보고되고 있다[3, 4].

본 연구에서는 여러가지 조건, 즉 반응물의 조성, 반응온도, pH, 반응시간 등을 다양하게 변화시켜 ZSM-5 촉매를 제조하여, X-선 회절분석, 전자현미경 관찰, 비표면적 측정, XPS 분석, TPD 및 IR 분석, 열분석, 그리고 메탄올 전환반응실험을 통하여 그 특성을 분석하고, ZSM-5가 생성될 수 있는 조건을 규명하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

ZSM-5 촉매를 제조하기 위하여 Si의 원료로 sodium silicate 또는 SiO_2 를, Al의 원료로서는 sodium aluminate 또는 Al_2O_3 를, 그리고 유기 양이온으로 TPAH(Tetrapropyl ammonium hydroxide)를 각각 사용하였다.

용액의 pH를 조절하기 위하여 황산용액과 가성소다 용액을 사용하였으며, SiO_2 와 Al_2O_3 를 사용한 경우에는 이 물질들의 용해를 돕기 위하여 반응혼합물을 응축기가 설치된 플라스크 속에 넣고 95°C로 가열하면서 12시간 정도 방치하였다. Sodium aluminate와 sodium silicate를 사용한 경우에는 TPAH 수용액에 위의 원료를 넣고, 60°C 정도로 가열하면서 교반하여 완전히 용해시키고 pH를 조절한 다음 교압반응기내에서 결정을 성장시켰다. 결정성장시 120-180°C 범위에서 온도를 일정하게 유지하며 실험을 행하였는데, 이 때의 압력은 자체 발생 증기압으로 10-20 기압까지 상승하였다.

반응혼합물의 조성을 여러가지로 달리하여 실험을 행하였고, 결정성장 시간도 18시간에서 15일 정도의 범위에서 변화시켜 촉매를 제조하였다. 생성된 결정은 증류수로 씻고, 120°C 정도에서 건조시키고, NH_4Cl 용액 속에서 70-80°C로 유지하여 3시간 정도 교반하면서

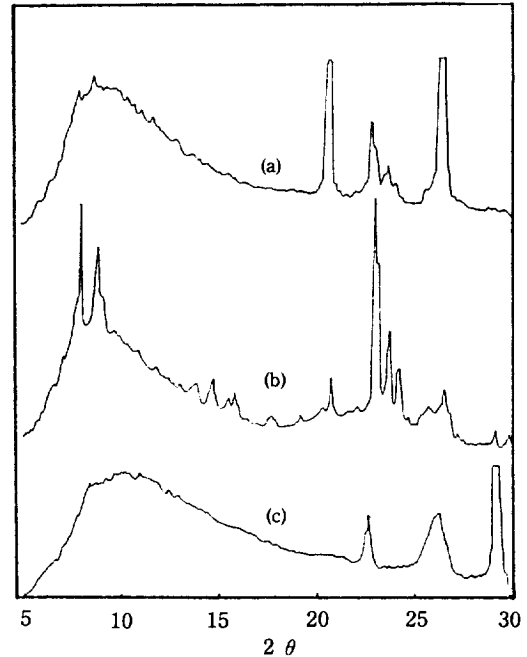


Fig. 1. XRD patterns of zeolites formed at different temperatures.

(a) 180°C or above, (b) 150°C, (c) 120°C or below.

이온교환한 후 120°C의 온도에서 건조시키고, 550°C 공기중에서 2시간 동안 소성하였다.

2-2. 촉매의 특성분석 실험

제조된 촉매에 함유된 Si와 Al의 양은 X-선 형광분석으로 측정하였다. 또한 XPS 분석에 의하여 Si, Al, O 및 C의 존재상태도 분석하였으며, 생성된 분말이 제올라이트 구조를 갖는지를 XRD 분석법으로 확인하였고, 생성된 결정의 모양과 크기는 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 또 제조된 촉매에 대한 열분석을 실시하였으며, NH_3 를 이용한 승온탈착실험과 피리딘흡착에 의한 IR 실험을 행하는 한편 비표면적도 측정하였다. 제조된 촉매의 반응성을 조사하기 위하여 고정층 촉매 반응기를 이용하여 메탄올 전환반응실험을 실시하였다.

3. ZSM-5 촉매의 제조 조건

3-1. 반응 온도

ZSM-5의 결정핵 생성과 결정성장에 대한 결보기 활성화에너지는 각각 25.57 Kcal/gmol과 19.41 Kcal/

gmol로 알려져 있다[5]. 따라서 온도가 높을수록 결정 핵의 생성이나 결정의 성장이 빠르게 진행된다. 반응온도에 따른 촉매의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타냈는데, 120°C 전후에서는 결정이 잘 생성되지 않고, 150°C 전후에서 생성된 결정이 ZSM-5 제올라이트의 특성 (7.8°와 8.8° 그리고 23.1°, 23.7° 및 24.3°에서 나타나는 피크들)을 잘 보여주고 있으며, 180°C 이상의 온도에서는 20.8° 및 26.5°에서 석영피크가 주로 관찰되는데, ZSM-5의 피크도 부분적으로 관찰된다. 이로 부터 ZSM-5 촉매를 제조하기 위한 적절한 온도는 150°C 전후인 것으로 판단된다. 이 경우의 X-선 회절분석결과는 Mobil사의 MTG 공정촉매의 그것과 잘 일치하는 것을 확인하였다.

3-2. 반응혼합물의 조성

반응혼합물은 sodium silicate, sodium aluminate, TPAH 및 물의 혼합물로 이 중에서 결정의 생성이나 결정의 크기에 큰 영향을 주는 것은 Al 이온과 TPAH의 양으로 보여진다[9]. Sodium silicate와 sodium aluminate의 비가 100-200 범위인 혼합물(TPAH와 물을 포함)로 제올라이트의 제조를 시도한 결과 Si 대 Al의 비가 5.3-165 범위의 조성을 가지는 결정이 생성되었다.

Table 1에 여러가지 조성의 반응혼합물로부터 제조된 결정들의 특성을 분석한 결과를 나타내었다. 생성된 결정에 포함된 알루미늄의 양이 증가할수록 비표면적이 감소하고, 같은 조건에서도 반응시간이 길어짐에 따라 비표면적이 증가함을 관찰할 수 있다.

생성된 결정중에 함유된 알루미늄의 양이 다른 3가지 시료의 X-선 회절분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 알루미늄의 함량이 11 wt% 및 16 wt%로 높을 때는 ZSM-5가 아닌 다른 물질이 생성되며 Al의 양이 적을

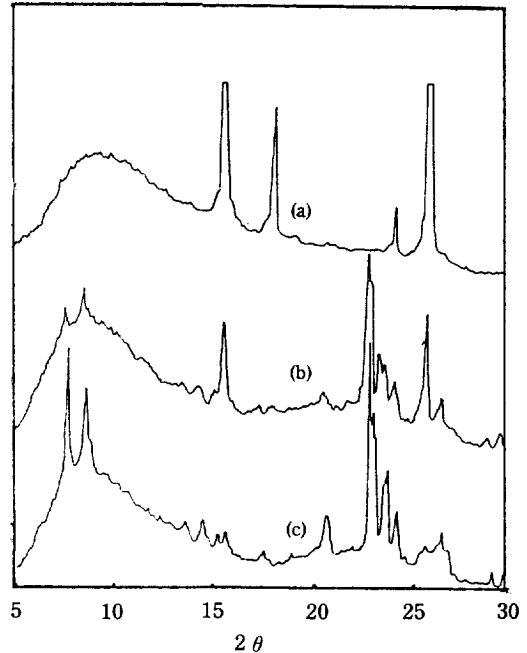


Fig. 2. XRD patterns of zeolites obtained from mixtures of different compositions.

- (a) Sample containing 16.0 wt% Al_2O_3 ,
(b) Sample containing 11.0 wt% Al_2O_3 ,
(c) Sample containing 2.3 wt% Al_2O_3 .

수록 ZSM-5의 결정성이 좋은 것으로 관찰된다.

3-3. 수소이온 농도(pH)

결정형성에 참여하는 원료가 이온의 형태로 존재하기 때문에 pH에 따라 반응물의 성질은 크게 달라진다[6]. pH가 높거나 낮은 경우에는 용질이 용액이 되지만 pH가 6-8의 범위에서는 용질이 염의 형태로 석출되어 점성이 거의 없어진다. pH가 높을수록 수산기가 반응혼합물을 용해시키고 안정시키는 경향이 크며, 중성에 가까울수록 용액이 불안정하여 염이나 불용성 물질로 석출된다. ZSM-5 촉매 제조에 있어서 반응에 참여하는 Si나 Al이 tetrahedra의 구조로 바뀐 다음 결정이 형성되기 때문에, 처음엔 pH 11 이상에서 완전히 용해시켜 기본구조를 형성하게 한 뒤에 pH를 9-10.5로 조절하여 축합중합반응으로 ZSM-5 결정을 성장시키면 유리한 것으로 평가된다.

3-4. 반응 시간

반응혼합물을 고압반응기에 넣고 150°C로 반응시키면서 시간이 경과함에 따라 결정의 일부를 채취하여 그

Table 1. Synthesis conditions and characteristics of various zeolite samples.

Sample Number	Temp. (°C)	Period (day)	wt % of Al	Surface area(m ² /g)	Structure
1	130	7	15.5		ZSM-5 & other zeolite
2	145	1	4.7	198	ZSM-5
3	145	10	3.7	257	ZSM-5
4	145	11	2.6	479	ZSM-5
5	140	7	2.3		ZSM-5
6	145	5	1.2	273	ZSM-5

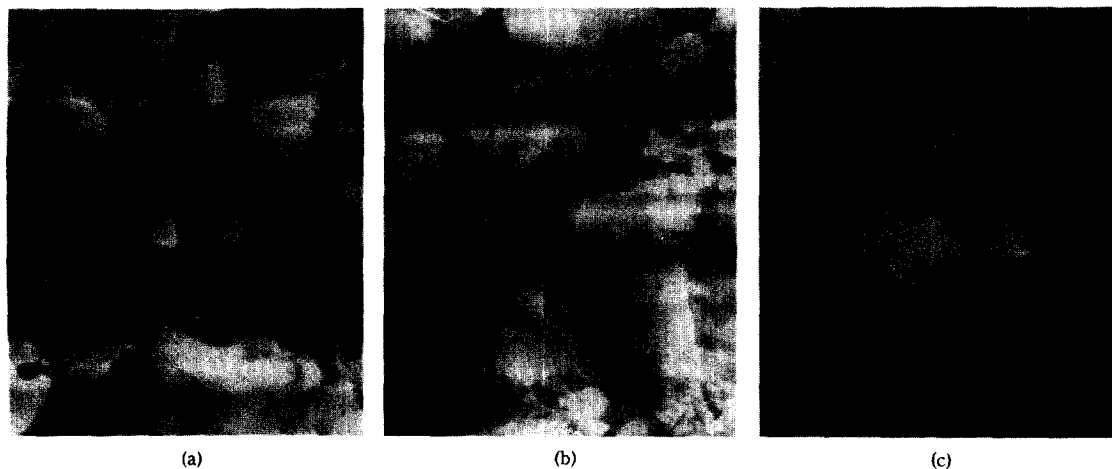


Fig. 3. SEM micrographs of samples taken out after various reaction periods ($\times 6000$).
(a) 18 hours, (b) 5 days, (c) 13 days.

특성을 분석하였는데 3가지 다른 시료의 SEM micrograph를 Fig. 3에 나타내었다. 18시간이 경과되었을 때는 무정형의 작은 덩어리로 존재하였으며, 시간이 경과하면서 무정형의 작은 덩어리가 직육면체의 ZSM-5 결정으로 변하여 13일 정도에서는 ZSM-5의 결정으로 성장하였음을 관찰할 수 있다.

4. 촉매의 특성분석

4-1. 전자현미경 관찰

여러가지 조건에서 촉매를 제조하여 전자현미경으로 촬영한 것을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 (a)와 (b)는 촉매생성 초기(2일 이내)의 모양으로 육면체 ZSM-5 결정 주위에 작은 무정형의 덩어리들이 보이는데, 이것을 더 반응시키면 무정형의 작은 덩어리들이 없어지면서 더 큰 결정으로 성장되는 것을 관찰할 수 있다. (c)와 (d)는 온도가 비교적 높고 Si/Al 비가 큰 경우로 큰 결정이 생성되었음을 알 수 있다. (e)의 경우는 결정의 모양은 관찰되지 않았지만 X-선 회절분석결과 무정형의 ZSM-5가 생성된 것을 알 수 있는데, TPAH의 양이 매우 적고 pH가 비교적 높은 경우에 해당된다. (f)는 온도가 너무 높아 α -quartz가 형성된 경우이며, (g)는 Al의 양이 많아 ZSM-5의 구조를 형성하지 못하고 다른 형태의 제올라이트가 형성된 것을 나타내고 있다.

4-2. TPD 분석

제조된 촉매의 산점을 조사하기 위해 NH_3 를 이용한

승온탈착 실험을 행하였다. 촉매는 10^{-5} torr, 350-400°C에서 전처리하고 상온에서 NH_3 를 충분히 흡착시킨 다음 다시 10^{-5} torr로 배기하였다. Fig. 5에 나타낸 HZSM-5 촉매의 TPD 결과를 보면 약산점(α), 중산점(β) 및 강산점(γ)의 피크가 각각 373K, 518K 및 729K 부근에서 나타났다. 그리고 비활성화된 촉매의 경우에 β 피크와 γ 피크가 감소하는 것으로 알려져 있는데[10, 11], 이로부터 α 피크는 주로 물리 흡착된 NH_3 에 의한 것으로 추정되고, 실제로 반응에 참여하는 것은 β 피크와 γ 피크를 나타내는 산점으로 추정된다.

4-3. 열분석

소성하지 않은 상태의 ZSM-5 촉매를 공기중에서 T-TG-DTG-DTA 분석하여 Fig. 6의 결과를 얻었다. 170-220°C 구간에서 암모니아와 물이 이탈하면서 흡열 곡선을 나타냈으며, 전체적으로 무게가 약 15mg(시료의 무게 100mg) 정도 감소하였다. 그리고 385°C 전후에서 큰 발열을 보이면서 결정속의 TPA 이온이 탈착하여 약 8mg 무게가 감소하는 현상을 나타내었다. 한편 Fig. 7로부터 제조시간에 따른 TPA^+ 이온의 탈착 경향을 관찰할 수 있는데 TPA^+ 이온은 ZSM-5 제올라이트 구조의 형성에 주된 역할을 하며, 두 가지의 서로 다른 상태로 기공내에 존재함을 알 수 있다. 그리고 제조시간에 따라 380°C 부근의 낮은 온도에서의 탈착 피크가 400°C 정도의 고온쪽으로 이동하는 것을 보아 ZSM-5 결정이 생성됨에 따라 TPA^+ 이온은 보다 안정화된 상태로 변해감을 알 수 있다.

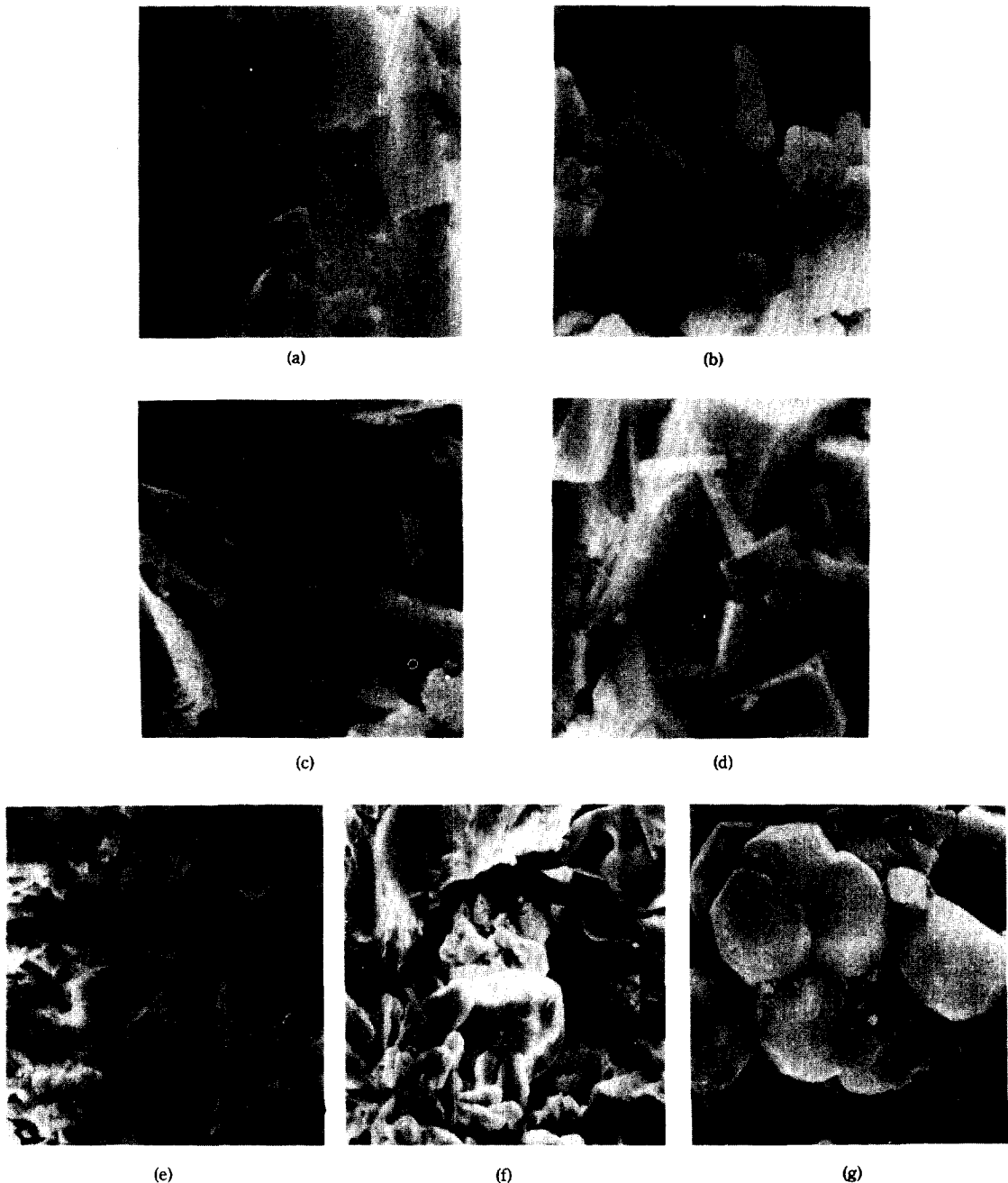


Fig. 4. SEM micrographs of zeolites formed under various conditions ($\times 6000$).

4-4. IR 분석

TPD 분석과 병행하여 산점의 분포를 조사하고자 피리딘 흡착에 의한 IR 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이것은 550°C에서 소성한 HZSM-5 촉매에 대한 결과인데 L 산에 비하여 B 산의 양이 상

당히 많이 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 피리딘 흡착 시 B 산점에서는 pyridinium ion을 형성하면서 1550 cm^{-1} 부근에서 특성피크가 나타났고, L 산점의 특성 피크는 1450-1460 cm^{-1} 부근에서 미약하게 나타났다. B 산에 비하여 L 산이 상당히 적게 나타난 것은 소성

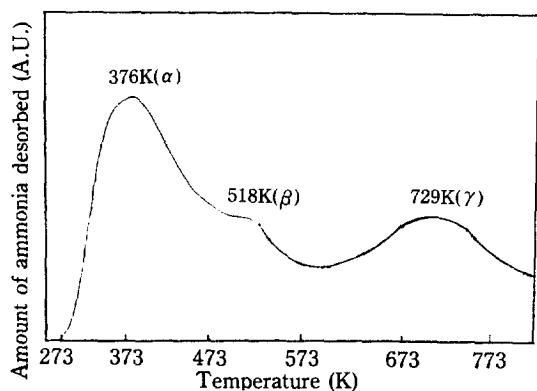


Fig. 5. Temperature programmed desorption profile of NH_3 from HZSM-5.

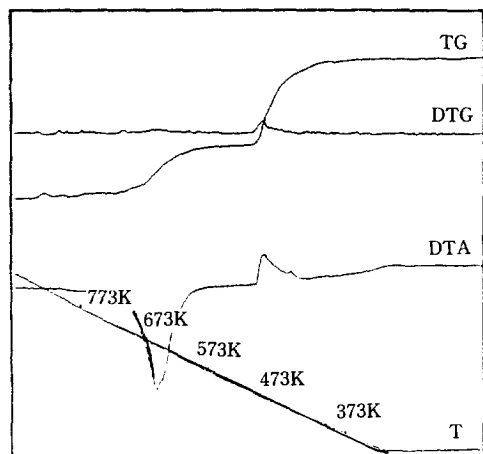


Fig. 6. T-TG-DTG-DTA graphs for the uncalcined ZSM-5 catalyst.

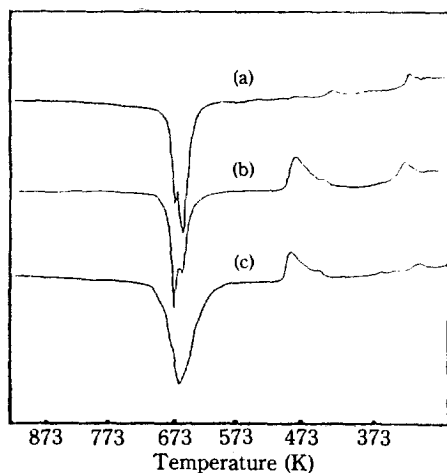


Fig. 7. DTA graphs of ZSM-5 catalysts obtained after different reaction periods.

(a) 18 hours, (b) 8 days, (c) 13 days.

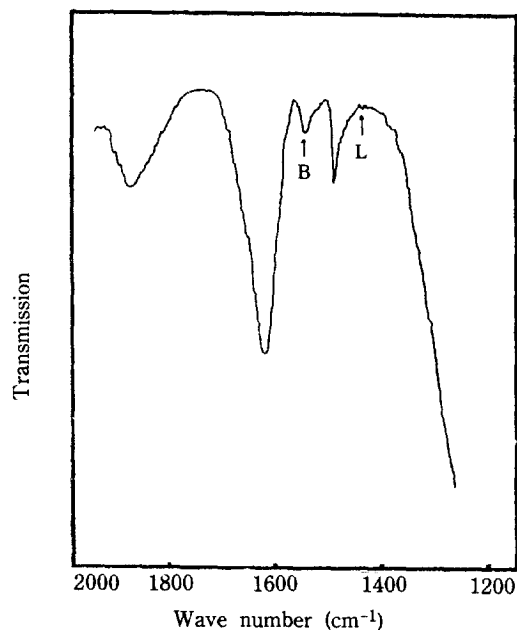


Fig. 8. Infrared spectrum of pyridine chemisorbed on HZSM-5.

온도가 낮아 600°C 이상의 고온에서 주로 발생하는 것으로 알려진 silanol group(Si-OH)에서의 탈수에 의한 B 산에서 L 산으로의 비가역적 변화가 일어나지 않은 결과로 생각된다[7].

4-5. XPS 분석

제조된 촉매의 표면상태를 조사하기 위하여 5.0×10^{-8} torr의 압력하의 상온에서 XPS 분석을 수행하였다. Fig. 9는 시료에 대하여 wide scan한 결과로 산소, 규

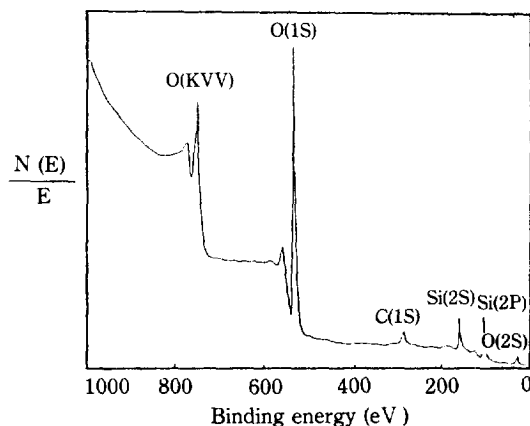


Fig. 9. XPS spectrum of the HZSM-5 (X-ray source; Mg, X-ray voltage = 12kV, reference source energy 1253.6 eV).

소 및 탄소가 존재함을 보여주고 있다. 여기에서 탄소는 시료부착용 tape 때문에 나타난 것으로 보여진다. 한편 Al은 극히 미량이어서 관찰되지 않았다. Fig. 9로부터 산소와 규소는 주로 SiO_2 의 상태로 존재함을 알 수 있다[8]. 한편 비활성화된 촉매에 대한 분석결과를 Fig. 10에 보였는데 탄소피크가 증가한 것을 관찰할 수 있으며, 탄소의 존재형태는 graphite 상태로서 촉매의 활성저하는 탄소침적에 의한 것임을 암시한다고 하겠다.

4-6. 반응성 분석

제조된 촉매를 사용하여 350°C 와 400°C 에서 메탄을 전환반응을 실시한 결과 주로 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 범위의 탄화수소를 얻을 수 있었다. 대표적인 생성물 시료의 크로마토그램을 Fig. 11에 나타내었다. 촉매의 활성이 좋은 경우에 메탄올은 완전히 탄화수소와 물로 전환되며 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 범위의 탄화수소가 전체의 70-90% 정도를 차지하는 것을 관찰할 수 있었다. 3시간 정도 계속 반응시키면 촉매의 활성이 저하되어 미반응 메탄올과 dimethyl ether가 관찰되며 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 범위의 탄화수소가 많이 생성되었다. 위의 결과로부터 제조된 촉매의 메탄을 전환 반응성이 양호하며, 가솔린 범위의 탄화수소가 잘 생성됨을 알 수 있다.

5. 결 론

ZSM-5의 결정성장은 150°C 전후의 온도에서 가능한 한 Al의 양이 적고, pH가 9-10.5의 범위일 때, 14일 정도 반응시키면 잘 이루어진다. 결정성장시

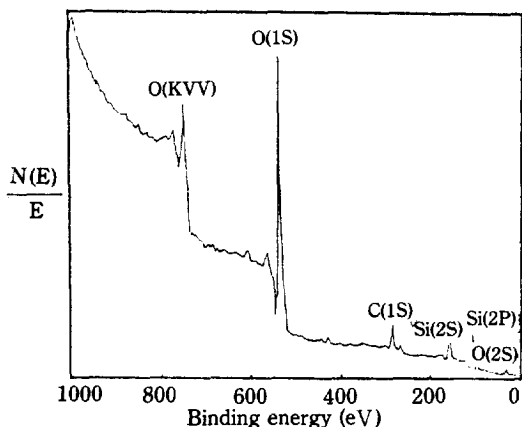


Fig. 10. XPS spectrum of the deactivated HZSM-5.

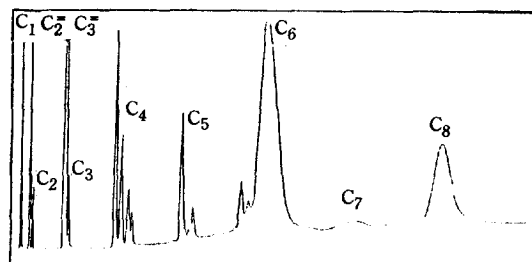


Fig. 11. Chromatogram for the product sample from methanol conversion over HZSM-5 catalyst (Si/Al ratio=44); reaction temperature= 350°C .

TPA^+ 이온은 alumino-silicate 음이온과 작용하여 반응혼합물을 무정형의 gel 상태로 만드는데, 시간이 경과하면서 이 반응혼합물이 축합중합반응하여 ZSM-5 결정으로 성장하는 것으로 추정된다. 또 TPA^+ 이온은 ZSM-5 결정구조와 상호작용하여 구조를 안정화시키며, 두 가지의 다른 상태로 결정속에 존재하는 것을 관찰하였다.

제조된 HZSM-5 촉매의 경우 TPD 분석결과 약산점, 중산점 및 강산점의 3종류의 산점이 존재하며 L 산에 비하여 B 산의 양이 상당히 많은 것을 IR 분석으로 관찰하였다. XPS 분석결과 규소와 산소는 주로 SiO_2 의 상태로 존재함을 알 수 있었다.

HZSM-5 촉매상에서 메탄을 전환반응실험을 실시한 결과 활성이 높을 때에는 주로 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 범위의 탄화수소가 많이 생성되었으며, 활성이 낮아지면 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 범위의 탄화수소가 많이 생성되었다. XPS분석 결과 활성 저하는 탄소침적에 의한 것이며, 침적된 탄소는 graphite 형태로 존재한다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원하여 준 주식회사 油公에 깊은 감사를 드리며 아울러, 시료의 TPD 및 IR 분석실험을 도와준 鄭淳憲군에게 심심한 감사의 뜻을 포함합니다.

REFERENCES

1. Meisel, S.L., McCullough, J.P., Lechthaler, C.H. and Weisz, P.B.: *CHEMTECH*, Feb., 86-89 (1976).
2. Reed, T.B. and Lerner, R.M.: *Science*, **182** (4119), 1299-1304 (1973).
3. Argauer, R.J. and Landolt, G.R.: U.S. Patent 3,702

- 886 (1972).
4. Van der Gaag, F.G., Jansen, J.C. and Van Bekum: *Appl. Catal.*, **17**, 261-271 (1985).
 5. Erdem, A. and Sand, L.B.: *J. Catal.*, **60**, 241-265 (1979).
 6. Gabelica, Z., Blom, N. and Derouane, E. G.: *Appl. Catal.*, **5**, 227-248 (1983).
 7. Leach, B.E. ed.: "Applied Industrial Catalysis," Vol. 3, Academic Press Inc., N.Y. (1984).
 8. Wagner, C.D., Rlrrs, W.M., Davis, L.E. and Moulder, J.F.: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," Eden Prairie, Minnesota (1979).
 9. Post, J.G. and van Hooff, J.H.C.: *Zeolites*, **4**, 9-14 (1984).
 10. McLellan, G.D. and Howe, R.F.: *J. of Catal.*, **99**, 486-491 (1986).
 11. Jeong, J.H.: M.E. Thesis, Seoul National Univ., (1986).