

ZSM-5 제올라이트의 결정화 속도에 관한 연구

서 곤 · 정경환 · 박태진*

전남대학교 공과대학 공업화학과

*한국과학기술연구원

(1991년 10월 21일 접수, 1992년 5월 20일 채택)

The Study on the Crystallization Rate of ZSM-5 Zeolite

Gon Seo, Kyeonghwan Chung and Taejin Park*

Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Korea Institute of Science and Technology, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received 21 October 1991; accepted 20 May 1992)

요 약

물은 알칼리성 실리케이트-알루미늄에이트 수용액에서 ZSM-5 제올라이트가 결정화되는 과정을 조사하였다. 150-195°C에서 결정화 곡선과 반응모액의 pH 변화를 조사하고 최종생성물의 결정크기 분포를 비교하였다. 유도기간 중에 생성된 핵심이 일정한 길이 성장속도로 성장하며 고형 반응물이 남아있는 동안에는 용해된 반응물의 농도가 일정하다고 가정하면, 적절한 속도상수를 대입하여 결정화 과정을 잘 묘사할 수 있었다. 길이성장 속도상수는 150°C에서 $0.009 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$, 175°C에서 $0.038 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$, 195°C에서 $0.092 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 로 얻어졌다.

Abstract—Crystallization process of ZSM-5 zeolite from dilute silicate-aluminate solution was studied. Crystallization curves, pH change of reactant, and size distribution of final product were examined at 150-195°C. The crystallization curve can be simulated adopting optimum rate constant for linear growth, if the crystal is growing from nuclei formed during induction period with the constant growth rate and the fraction of soluble species is constant till all amorphous reactant is dissolved. The rate constants for linear growth are determined as $0.009 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ at 150°C, $0.038 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ at 175°C, and $0.092 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ at 195°C.

1. 서 론

ZSM-5 제올라이트는 유기 양이온을 주형물질로 하여 알칼리성 실리케이트-알루미늄에이트 반응모액에서 수열 합성되는 펜타실 제올라이트의 일종으로 메탄올 전환 반응[1-3], 톨루엔의 알킬화반응[4], 크실렌의 이성화 반응[5] 등에 촉매활성이 높다. 합성온도가 높고 시간도 많이 소요되며 생성된 ZSM-5 제올라이트 모양도 다양하여, ZSM-5 제올라이트의 결정화 방법에 대한 연구 보고[6]는 많은데 비해 결정화 속도에 대한 연구보고는

그리 많지 않다[7].

불균일 합성모액에서 제올라이트가 결정화되는 과정이 복잡하고 속도에 영향을 주는 인자가 많아서 결정화 속도식을 도출하기가 쉽지 않다. 제올라이트는 유도기간 중에 핵심이 생성되어 결정으로 성장되는데, 주로 결정모양이 정육각형으로 단순하고 낮은 온도에서 결정이 빨리 결정화되는 제올라이트 A에서 주로 연구되었다. 핵심이 지수함수적으로 생성되고 결정은 일정한 속도로 성장된다고 보거나[8], 결정화 속도를 시간의 지수함수로 나타내는 속도식[9]으로 실험결과를 나타낼 수

있으나, 물리적인 의미를 부여하기가 어렵고 결정화가 마무리되는 영역을 모사하지 못하였다. 물질 수확식을 이용하여 결정화 과정의 전 범위를 모사하려는 시도도 있으나[10], 얻어진 속도상수들의 값을 설명할 수 없었다.

이 연구는 묽은 실리케이트-알루미네이트의 수용액에서 ZSM-5 제올라이트가 결정화되는 과정을 조사하여 결정화 과정을 모사하고 속도상수를 결정한 것이다. 150-195°C 범위에서 결정화 과정, 반응액의 pH 변화, 최종생성물의 결정크기 분포 등으로부터 용액 전달기구 [11]에 근거한 결정화 속도식을 세워 이로부터 결정화 곡선을 모사하였다.

2. 실험 및 방법

콜로이드 실리카(LUDOX HS-40, Du Pont, SiO_2 40 wt%), 수산화나트륨(Tokyo Kogyo, GR 97%), 수산화알루미늄(Fluka, AG 98%), 브롬화 테트라프로필 암모늄(tetrapropyl ammonium bromide, TPABr로 약함, Aldrich 98%)를 사용하여 제조한 $5(\text{TPA})_2\text{O} \cdot 4.5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{SiO}_2 \cdot 3000\text{H}_2\text{O}$ 의 합성 모액으로부터 ZSM-5 제올라이트의 결정화 과정을 조사하였다.

반응모액은 수산화나트륨 용액에 수산화알루미늄을 가한 A 용액에 TPABr과 콜로이드 실리카를 녹인 B 용액을 가하여 제조하였다. 스테인레스 스틸로 제작한 1 L 용량의 고압솥에 합성모액을 600 ml 넣고 합성온도로 가열하였다. 반응기 안에는 테프론 비이커를 넣고 밑에는 자석식 교반기를 설치하여 저어주며 결정화시켰다. PID 온도조절기(한양 HY-AT96)로 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이내로 온도를 조절하였다. 적당한 시간 간격으로 20 ml씩 시료를 채취하여 급냉시킨 후 원심분리하여 상층액의 pH를 Fisher pH meter(Model 600)로 측정하였다. 증류수를 가하여 세척하고 원심분리기로 침전시키는 과정을 3회 이상 반복하여 생성물을 채취한 후, 이를 110°C에서 하룻 동안 건조시켰다. 결정화 과정은 150, 175, 195°C에서 조사하였다.

채취한 시료의 X-선 회절패턴은 X-선 회절분석기(Rigaku, Model Geigerflex)로 $\text{CuK}\alpha$, Ni-filter, 35 kV, 15 mA 조건에서 그렸다. 제올라이트 함량은 X-선 회절패턴에서 얻어진 ZSM-5 제올라이트의 특성 회절피크($2\theta = 23-25^\circ$)의 면적을 측정하여 표준시료의 피크면적과 비교하여 결정하였다. 표준시료는 X-선 회절패턴이 문헌 [7]과 일치되고, 전자현미경 사진에서 육각형 판상모양이 뚜렷하며 무정형이나 다른 결정모양이 전혀 나타나지 않는 시료를 택하여 사용하였다. 결정모양이나 무정형 물질의 혼합여부는 주사형 전자현미경(JEOL JSM-35C)

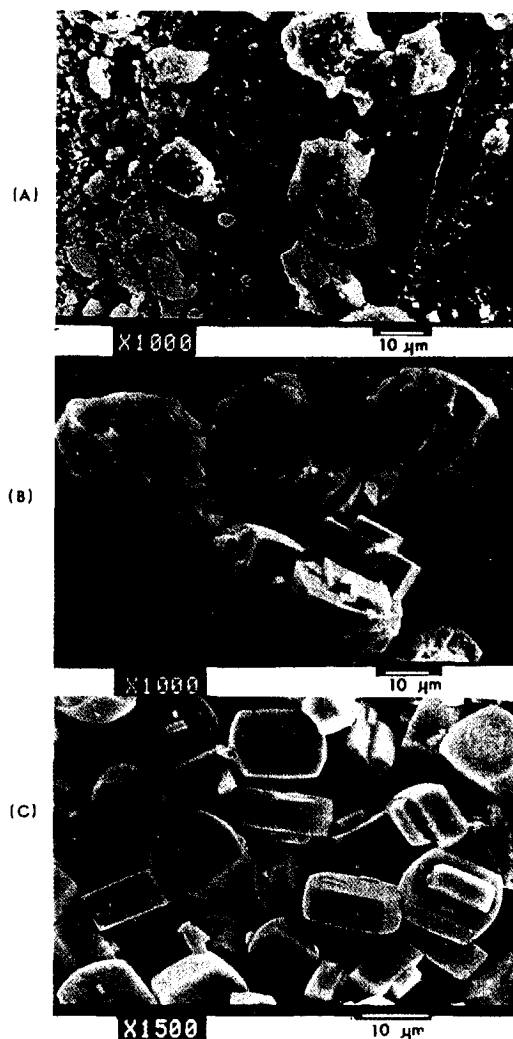


Fig. 1. Crystallization of ZSM-5 zeolite at 175°C followed by SEM photos.

(A) 60 min, (B) 320 min, (C) 420 min

으로 얻은 결정의 사진으로부터 결정하였다. 최종 생성물의 입자크기 분포는 입도분석기(Malvern, Master sizer)로 조사하였다.

3. 결 과

175°C의 결정화 과정에서 채취한 시료의 전자현미경 사진을 Fig. 1에 보였다. 반응시간이 길어지면 무정형 물질은 줄어들고 ZSM-5 제올라이트의 결정이 많아지며, 420분이 지나면 무정형 물질은 관찰되지 않았다.

150, 175, 195°C에서 얻은 결정화 곡선을 Fig. 2에 보

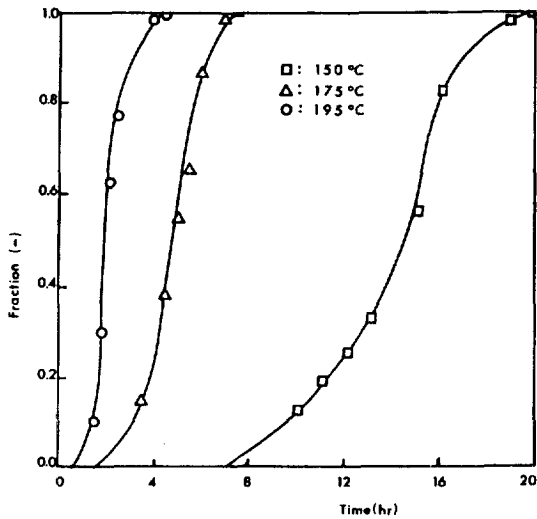


Fig. 2. Crystallization curves of ZSM-5 zeolite at various temperatures.

였다. 150°C에서는 600분 후에 제올라이트 생성이 X-선 회절패턴에서 확인되었으며, 1200분이 경과한 후에는 순수한 ZSM-5 제올라이트가 얻어졌다. 이에 비해 175°C에서는 420분 후에, 195°C에서는 200분 후 순수한 제올라이트가 얻어졌다. 195°C에서는 50분 후 제올라이트가 성장되나, 150°C에서는 420분 정도 경과된 후 제올라이트가 성장되기 시작하였다.

Fig. 3은 합성한 ZSM-5 제올라이트의 전자현미경 사진이다. 195°C와 175°C에서는 깨끗한 육각형 모양이나 150°C에서는 육각형이 양쪽에서 자란 모양이며, 합성온도가 높아질수록 결정크기가 작아지고 균일하였다. Fig. 4에는 ZSM-5 제올라이트의 입자크기 분포를 나타내었다. 합성온도가 높아질수록 입자크기 분포폭이 좁아져 결정의 크기분포가 균일해졌으며, 평균 결정크기는 점차 작아졌다.

결정화 과정에서 합성모액의 상태변화를 조사하기 위하여 시료를 채취하여 상층액의 pH를 측정하였다. 결정화 과정에 따른 합성모액의 pH 변화와 결정화 진행정도를 Fig. 5에 보였다. 제올라이트 생성이 확인되지 않을 때에는 시간이 경과함에 따라 pH가 점차로 낮아지나, 제올라이트가 성장하는 기간에는 pH가 다시 증가된다. 결정화가 종료되는 부분에서는 pH가 변하지 않았다.

4. 고 찰

4-1. 결정화 기구와 속도식

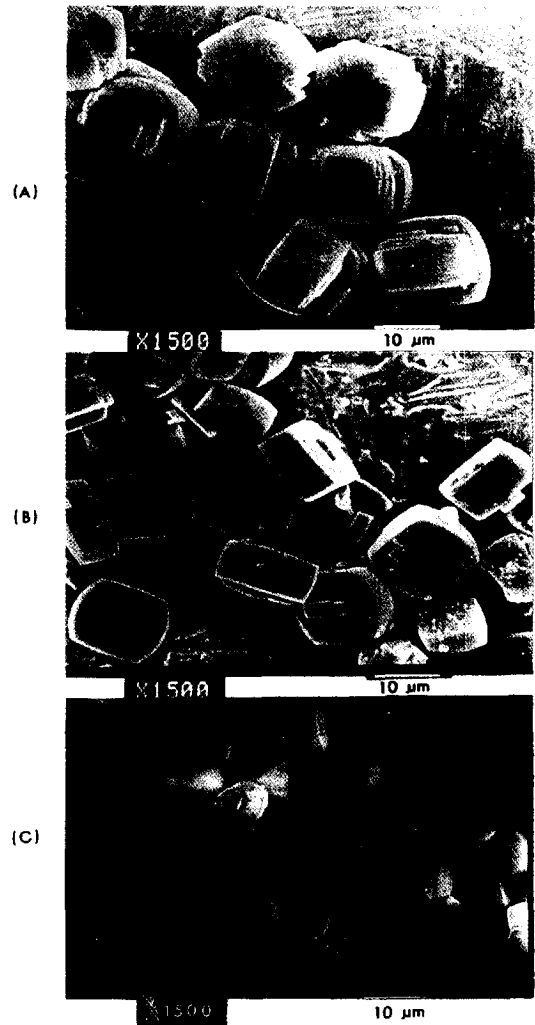


Fig. 3. SEM photos of ZSM-5 zeolites (final product) obtained at various temperatures.

(A) 150°C, (B) 175°C, (C) 195°C

물은 반응모액에서 제올라이트가 액상전달기구를 거쳐 결정화되면, 결정화 과정은 핵심이 생성되는 단계와 핵심이나 성장된 제올라이트 결정의 표면에서 성장이 진행되는 단계로 나눌 수 있다. 용해된 반응물의 표면과 반응하여 결정이 성장되므로 제올라이트의 표면적에 따라 성장속도가 달라진다. 제올라이트 결정의 표면적은 함량의 2/3승 값에 비례하므로, 성장속도는 용해된 반응물과 제올라이트 함량의 2/3승 값의 곱에 비례하는 것으로 나타낼 수 있다. 이를 적분하면 제올라이트 함량의 1/3승 값은 결정화 시간에 대해 선형관계가 얻어진다[12]. Fig. 6은 결정화 과정(Fig. 2)을 결정화 시간에

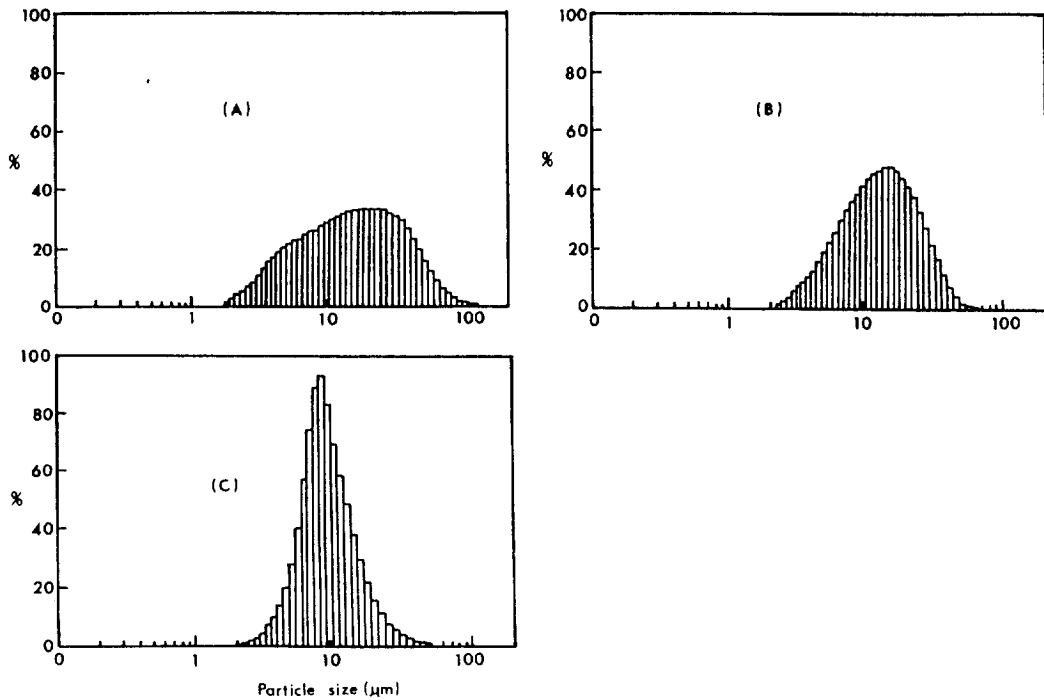


Fig. 4. Particle size distribution of ZSM-5 zeolites (final product) obtained at various temperatures.

(A) 150°C, (B) 175°C, (C) 195°C

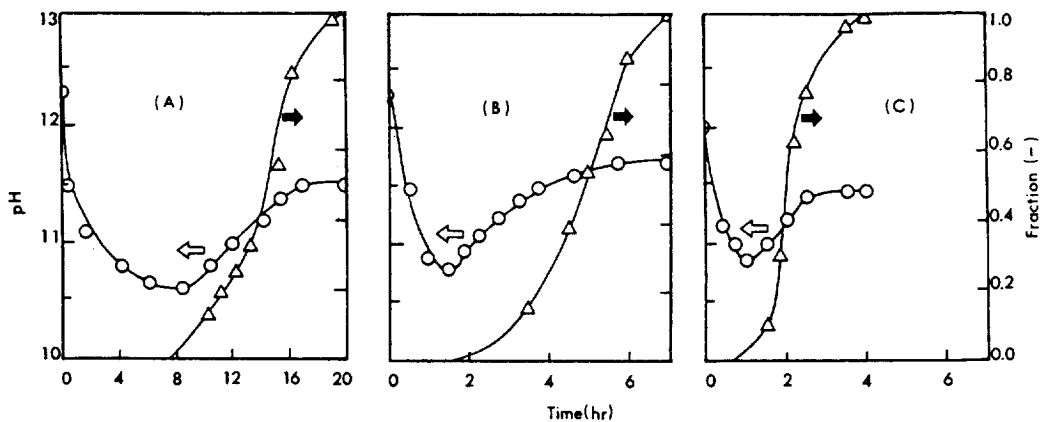


Fig. 5. pH changes and crystallization curves of ZSM-5 zeolites at various temperatures.

(A) 150°C, (B) 175°C, (C) 195°C

대한 $Z^{1/3}$ 그래프에 나타난 것이다. 어느 온도에서나 직선이 얻어지므로, 제올라이트는 일정한 길이 성장속도 상수로 표면에서 성장한다고 가정할 수 있다. 제올라이트 A[11], 제올라이트 X, L, 실리카라이트 I[13] 등에서도 길이성장 속도상수가 일정하다고 보고되어 있다.

제올라이트의 핵심은 반응초기에 생성된다. 생성된 핵심의 일부는 용해되겠지만, 일부는 성장하여 제올라이트 결정이 된다. 과포화 반응모액에서 핵심이 생성되는 유도기간과 제올라이트가 성장하는 기간에 반응물의 거동은 다르다. 제올라이트 결정이 검출되기 전, 즉 유도기간에는 반응물의 pH가 점차 감소하나, 제올라이트

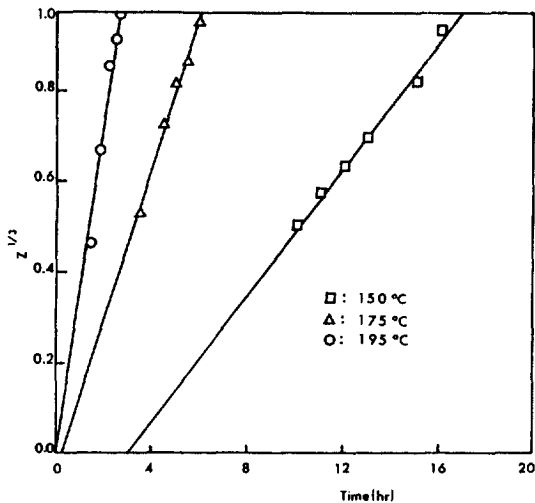


Fig. 6. The plot of $Z^{1/3}$ vs. crystallization time of ZSM-5 zeolites at various temperatures.

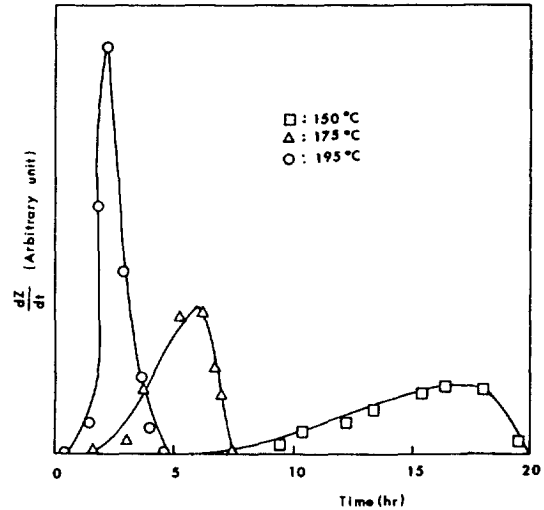
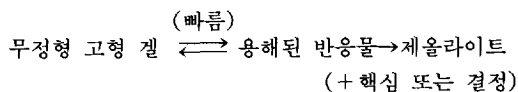


Fig. 7. The plot of dZ/dt vs. crystallization time of ZSM-5 zeolites at various temperatures.

가 성장하면서 pH가 증가한다(Fig. 5). 이러한 pH의 변화는 SAPO-34 분자체의 결정화 과정에서도 관찰된 [14] 것으로, 유도기간 중에는 반응모액의 실리케이트와 알루미늄이 결정화 겔(crystallizing gel)을 형성 [11]하므로 나트륨 이온이 가리워져 pH가 낮아진다고 설명된다. 그러나 제올라이트가 성장하면서 결정화 겔이 용해되므로 pH가 높아진다. pH가 가장 낮아지는 시간과 결정화 곡선의 시간축 절편이 일치하는 점이 이러한 설명을 뒷받침하며, 가로축 절편에 해당되는 시간을 유도기간으로 결정할 수 있다. 유도기간은 150°C에서는 420분, 175°C에서는 100분, 195°C에서는 40분이었다.

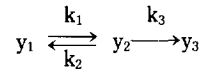
낮은 온도에서는 유도기간이 길고 최종 생성물의 분포가 넓은 반면, 높은 온도에서는 유도기간이 짧고 결정 크기가 작으며 균일하다(Fig. 4). 이러한 현상은 온도가 높아지면 핵심이 생성되는 속도나 결정성장속도 모두 빨라지므로, 많이 생성된 핵심이 일제히 성장하기 때문으로 설명할 수 있다.

용액전달 기구에서는 무정형 고형 겔에서 용해된 반응물을 거쳐 제올라이트가 성장한다. 무정형 고형 겔과 용해된 반응물간에는 평형이 이루어지며[15] 제올라이트의 결정화 과정이 자기촉매반응[16]임을 고려하면, 결정화과정을 아래처럼 나타낼 수 있다.



전체 반응물에 대한 무정형 고형 겔, 용해된 반응물, 제올라이트 각각의 분율을 y_1 , y_2 , y_3 로 정의하면 다음과

같이 나타내어진다.



k_i 는 각 반응단계에서 겔보기 속도상수를 나타낸다.

● 제올라이트는 표면에서 성장되므로, 생성속도는 제올라이트의 함량에 대해 2/3차로 나타내어진다. 결정화 시간에 따른 각 성분의 분율 변화는 아래식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dy_1}{dt} = -k_1 y_1 + k_2 y_2 \quad (1)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k_1 y_1 - k_2 y_2 - k_3 y_2 y_3^{2/3} \quad (2)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = k_3 y_2 y_3^{2/3} \quad (3)$$

세 연립 미분 방정식은 세 개의 속도상수만 결정되면 수치해석적인 방법으로 계산할 수 있다. 그러나 무정형 고형 겔은 용해된 반응물과 평형상태에 있어 k_1 과 k_2 는 k_3 에 비해 크고, 무정형 고형 겔이 남아있는 한 용해된 반응물의 분율은 일정하므로, 결정화 곡선에 미치는 영향이 적다. 무정형 고형 겔이 모두 녹아버리는 시간 t_0 와 용해된 반응물의 분율 s 를 구하여 계산하여야 결정화 곡선을 계산할 수 있다. 즉 $0 < t < t_0$ 에는 $y_2 = s$ 라는 조건을 넣어 계산하여야 결정화 과정에 대한 물리적 의미를 살릴 수 있다.

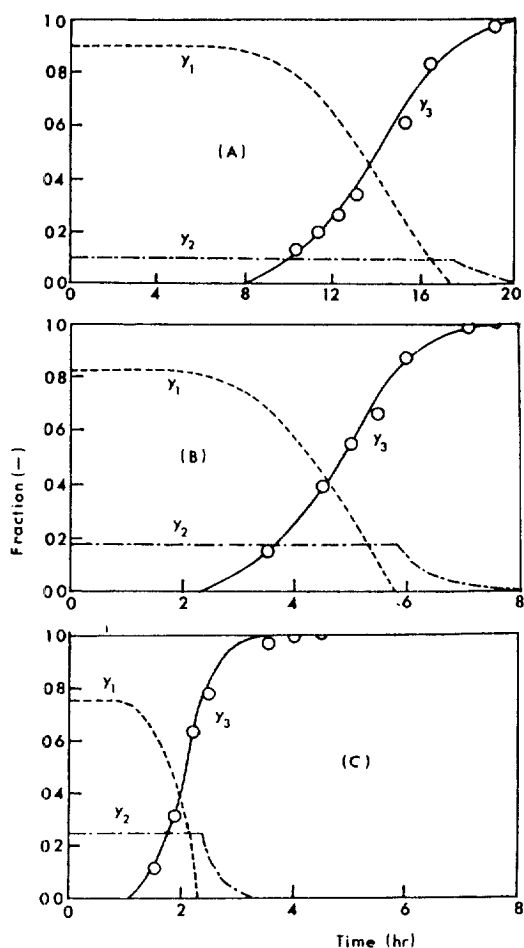


Fig. 8. Comparison of crystallization curves at various temperatures (line: calculated curve, point: experimental data).

(A) 150°C, (B) 175°C, (C) 195°C

4-2. 결정화 과정의 모사

제올라이트 결정화 속도는 용해된 반응물의 농도가 일정하면 일정한 길이성장속도로 성장한다. 그러나 무정형 고형 젤이 모두 녹아 버리면 결정화에 따라 용해된 반응물의 농도가 낮아져 성장속도가 줄어들게 된다. 무정형 고형 반응물이 모두 녹아 버리는 시간과 용해된 반응물의 분율은 반응온도에 따른 무정형 고형 반응물의 용해도에 따라 달라진다. 반응조건에서 용해도를 측정하기는 어렵지만, 결정화 곡선에서 유추할 수 있다. 시간변화에 대한 결정화도의 미분값이 감소되는 시간들, 무정형 고형 젤이 모두 녹아서 결정화가 진행됨에 따라 용해된 반응물의 분율이 감소되는 시간으로 보는 것이다. 보다 엄밀하게는 $t-Z^{1/3}$ 도표의 기울기 변화에서 t_0 를

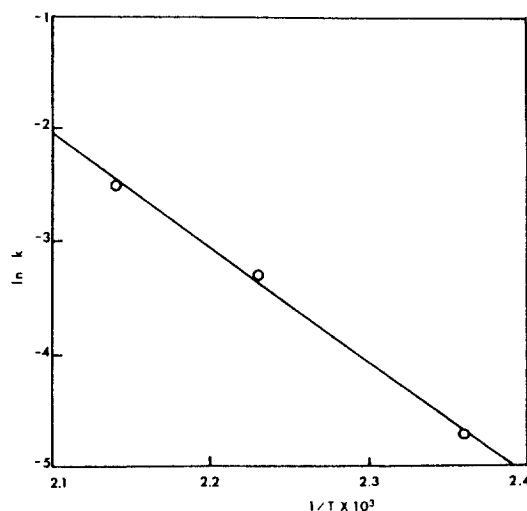


Fig. 9. Temperature dependence of the rate constants for linear growing of ZSM-5 zeolite.

구할 수 있다고 보나, 1/3승으로 인해 Z값 차이가 적어 판별이 곤란했다. 이 시간에서는 무정형 고형 젤이 없기 때문에, 제올라이트 함량이 결정되면 용해된 반응물의 분율도 계산된다.

Fig. 7에는 각 반응온도에 대한 결정화 곡선의 미분 결과를 나타내었다. 최대점으로부터 무정형 고형 젤이 모두 녹은 시간과, 용해된 반응물의 분율을 결정하였다. 용해된 반응물의 분율은 150°C에서 0.10, 175°C에서 0.18, 195°C에서 0.25이었고, 무정형 고형 젤이 모두 녹아 버리는 시간은 150°C에서 1075분, 175°C에서 350분, 195°C에서 110분으로 얻어졌다. 온도가 낮으면 용해된 반응물 분율이 낮으며, 결정성장속도도 느려서 t_0 가 길다.

실험결과에서 구한 유도기간, 무정형 고형 반응물이 모두 녹는 시간, 용해된 반응물의 분율 등을 대입하면 (1)-(3) 식의 속도식에서 수치해석 방법으로 결정화도를 계산할 수 있다. k_1 과 k_2 는 s 로 나타내어지기 때문에 길이성장속도상수만을 적절히 조절하면 Fig. 8에 보인 것처럼 실험결과와 잘 일치되는 결정화 곡선을 얻을 수 있다. 결정화 과정의 모사를 통해 얻어진 길이성장 속도상수 k_3 는 150°C에서 $0.009 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$, 175°C에서 $0.038 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$, 195°C에서는 $0.092 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 로 얻어졌다. 85°C에서 제올라이트 A[12]의 속도상수 $0.025 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 과는 온도가 달라 직접 비교하기 어려우나 비슷한 범위에 있다.

Fig. 9에는 결정된 길이성장 속도상수의 아레니우스 도표를 보였다. 기울기로부터 구한 결보기 활성화에너

지는 $84.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로서, 제올라이트 A[17]의 $46.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 보다 컸다. ZSM-5 제올라이트는 실리카 함량이 높고 제올라이트 A에 비해 높은 온도에서 결정화되기 때문에 활성화에너지가 큰 것으로 생각된다.

5. 결 론

물은 알칼리성 실리케이트-알루미늄에이트 반응모액에서 ZSM-5 제올라이트의 결정화 과정을 결정화 곡선으로부터 구한 유도시간, 용해된 반응물의 평형분율, 무정형 고형 겔이 모두 용해되는 시간을 대입한 용액전달기구로 모사될 수 있었다. 길이성장 속도상수는 150°C 에서 $0.009 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$, 175°C 에서 $0.038 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$, 195°C 에서는 $0.092 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 로 얻어졌으며, 길이성장 과정에 대한 활성화에너지는 $84.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로 얻어졌다.

감 사

이 논문은 1990년도 교육부 지원 한국 학술진흥재단의 지방대 육성 학술연구조성비에 의하여 연구된 결과입니다. 지원에 감사드립니다.

사용기호

- k_r : rate constant
 s : equilibrated fraction of soluble species
 t : crystallization time
 t_d : time for all amorphous solid gel dissolved
 y_1 : fraction of amorphous solid gel
 y_2 : fraction of soluble species
 y_3 : fraction of zeolite

Z : fraction of zeolite(experimentally determined)

참고문헌

1. Chang, C. D. and Silvestri, A. J.: *J. Catal.*, **56**, 169 (1979).
2. Kaeding, W. W. and Butter, S. A.: *J. Catal.*, **61**, 155 (1980).
3. Meisel, S. L., McCullough, J. P., Lechthater, C. H. and Weise, P. B.: *CHEMTECH*, Feb., 86(1976).
4. Kaeding, W. W., Chu, C. C., Young, S. B., Weistern, B. and Butter, S. A.: *J. Catal.*, **67**, 159(1981).
5. Morrison, R. A.: U.S. Patent 3 856 872(1974).
6. Layman, P. L.: *Chem. Eng. News*, 17(Jan. 23, 1984).
7. Chao, K. J., Tsai, T. C. and Chen, M. S.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **77**, 547(1981).
8. Meise, W. and Schwochow, F. E.: *Adv. Chem. Ser.*, **121**, 169(1972).
9. Ciric, J.: *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 315(1968).
10. Thompson, R. W. and Huber, M. J.: *J. Crystal Growth*, **56**, 711(1982).
11. Zhdanov, S. P.: *Adv. Chem. Ser.*, **101**, 20(1970).
12. 서 곤: *화학공학*, **23**, 295(1985).
13. Feoktistova, N. N. and Zhdanov, S. P.: *Zeolites*, **9**, 136(1989).
14. Young, D. and Davis, M. E.: *Zeolites*, **11**, 277(1991).
15. Kerr, G. T.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1047(1966).
16. Barrer, R. M.: *Zeolites*, **1**, 130(1981).
17. Breck, D. W. and Flanigen, E. M.: "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, p. 47 (1968).