

ZSM-5분자채합성에 미치는 부타놀과 물의 영향

박철만, 한은철, 리종과

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《화학공업부문에서 탄소하나화학공업창설을 다그치고 촉매생산기지와 린비료공장건설을 계획대로 추진하며 회망초를 출발원료로 하는 탄산소다생산공정을 개건완비하여야 합니다.》

ZSM-5분자채는 메타놀로부터 저급올레핀과 휘발유, 방향족탄화수소를 합성하는 반응의 촉매로 널리 리용되고있다.[1] 일반적으로 ZSM-5분자채합성에서는 값비싼 유기아민들을 결정화제로 리용하고있다.[2, 3]

우리는 부타놀을 결정화제로 리용한 ZSM-5분자채합성에 미치는 부타놀과 물의 영향을 고찰하였다.

실험 방법

시약으로는 실리카졸(SiO_2 , 20%), 물유리($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 1/3), 부타놀(95%), 수산화알루미늄을 리용하였다.

먼저 증류수에 수산화알루미늄을 풀고 방온도에서 1h동안 교반하였다. 여기에 물유리, 실리카졸을 넣고 30min동안 교반한 다음 부타놀(BuOH)을 첨가하고 24h동안 교반하였다. 얻어진 겔(결정화혼합물)의 물질량조성은 $3\text{Na}_2\text{O} : 100\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{BuOH} : y\text{H}_2\text{O}$ 이다. 얻어진 결정화혼합물용액을 수열반응기에 넣고 180°C 에서 48h동안 수열합성하였다. 생성물의 pH가 중성이 될 때까지 려과세척하고 120°C 에서 10h동안 건조시켰다. 다음 550°C 에서 5h동안 공기소성하여 분자채에 존재하는 결정화제를 열분해시켰다.

합성한 분자채들의 구조는 X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로 분석하였다.

실험결과 및 고찰

일반적으로 결정화혼합물에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (물질량비)은 20~100으로 조절하는것이 좋다. 물질량비가 20이하이면 광비석형구조가 형성되면서 순수한 ZSM-5분자채를 합성하기 어렵다. 한편 물질량비가 100이상이면 ZSM-5분자채의 결정씨가 형성되지 않으며(그림 1) 따라서 순수한 ZSM-5분자채를 합성할수 없다.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (물질량비)이 29이상이고 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (물질량비)이 0.09~0.14일 때 순수한 ZSM-5분자채를 합성할수 있다.[4] 이로부터 우리는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (물질량비) 60, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (물질량비) 0.1로 고정하고 부타놀과 물의 물질량비를 변화시켰다.

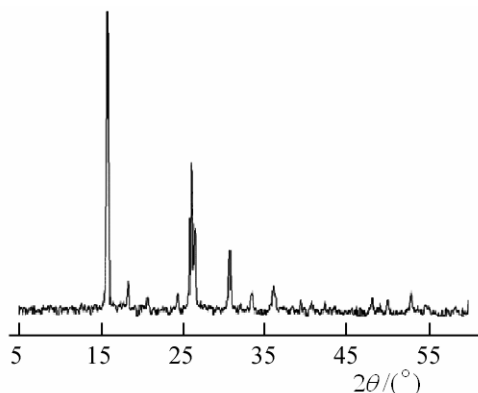


그림 1. 결정화혼합물용액의 물질량조성이 $3\text{Na}_2\text{O} : 120\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 100\text{BuOH} : 3\text{000H}_2\text{O}$ 인 분자채의 XRD도형

결정화혼합물용액에서 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$ (물질량비)를 6 : 60 : 1 : 1 500으로 고정하였을 때 부타놀의 물질량비에 따르는 분자채들의 XRD도형은 그림 2와 같다.

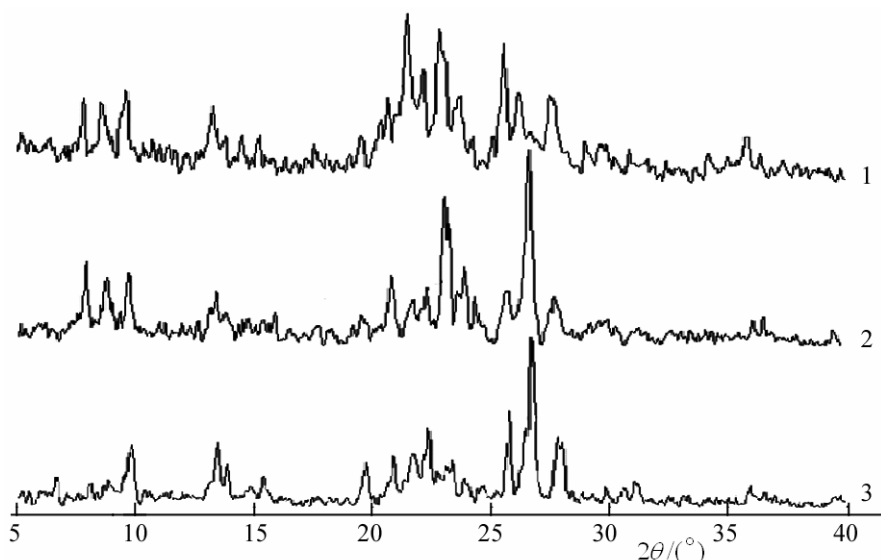


그림 2. 부타놀의 물질량비에 따르는 분자채들의 XRD도형
1-3은 부타놀의 물질량비가 각각 60, 30, 15인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 부타놀의 물질량비가 60, 15일 때 합성한 분자채들은 광비석상만을 가지며 30일 때에는 광비석과 ZSM-5분자채의 상을 함께 가진다. 이것은 부타놀의 물질량비가 30일 때 물의 양을 변화시켜 목적하는 분자채를 제조할수 있다는것을 보여준다. 즉 결정화제의 함량은 ZSM-5분자채의 합성에 영향을 미치며 나아가서 촉매활성에도 영향을 미친다는것을 알수 있다.

결정화혼합물용액에서 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{BuOH}$ (물질량비)를 6 : 60 : 1 : 30으로 고정하였을 때 물의 물질량비에 따르는 분자채들의 XRD도형은 그림 3과 같다.

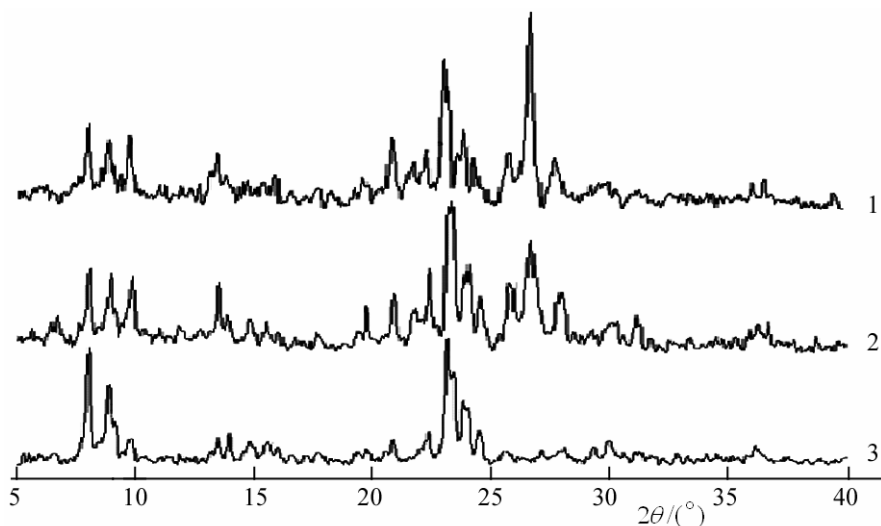


그림 3. 물의 물질량비에 따르는 분자채들의 XRD도형
1-3은 물의 물질량비가 각각 1 500, 2 000, 2 500인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 물의 물질량비가 1 500, 2 000일 때 광비석과 ZSM-5분자채의 상이 같이 나타난다. 그러나 물의 물질량비가 2 500일 때에는 ZSM-5분자채의 상만 나타난다.

이로부터 결정화혼합물용액의 물질량조성이 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{BuOH} : \text{H}_2\text{O} = 6 : 60 : 1 : 30 : 2\,500$ 일 때 ZSM-5분자채를 합성할수 있다는것을 보여준다.

물의 물질량비에 따르는 ZSM-5분자채($2\theta\ 23.1^\circ$)와 광비석($2\theta\ 26.60^\circ$)의 특성봉우리세기변화는 그림 4와 같다.

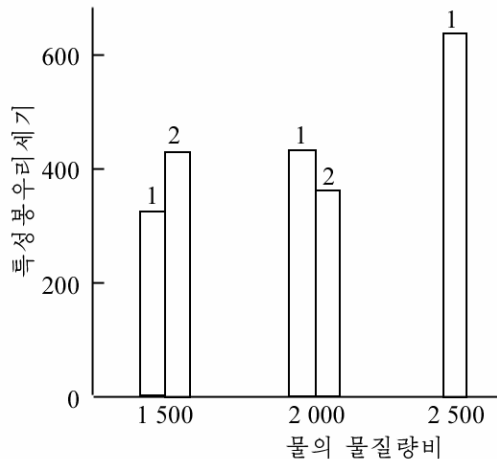


그림 4. 물의 물질량비에 따르는 특성봉우리의 세기변화
1-ZSM-5분자채, 2-광비석

그림 4에서 보는바와 같이 물의 물질량비가 1 500, 2 000일 때 ZSM-5분자채와 광비석특성봉우리세기는 각각 330, 430, 431, 361로서 ZSM-5분자채의 특성봉우리세기는 세지고 광비석의 특성봉우리세기는 약해진다.

물의 물질량비가 2 500일 때에는 ZSM-5분자채의 특성봉우리세기가 매우 세지며 광비석의 특성봉우리는 나타나지 않는다.

맺 는 말

ZSM-5분자채합성에서 부타놀과 물은 중요한 역할을 하며 결정화혼합물용액조성이 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{BuOH} : \text{H}_2\text{O}$ (물질량비)=6 : 60 : 1 : 30 : 2 500일 때 순수한 ZSM-5분자채를 합성할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] Lingzhi Yang et al.; Chin. J. Catal., 38, 683, 2017.
- [2] Xianjun Niu et al.; Micropor. Mesopor. Mater., 197, 252, 2014.
- [3] Long Lin et al.; Catalysts, 9, 100, 2019.
- [4] 黄先亮 等; Chin. J. Catal., 32, 1702, 2011.

Effects of Butanol and Water on the Synthesis of ZSM-5 Molecular Sieve

Pak Chol Man, Han Un Chol and Ri Jong Gwa

We synthesized the ZSM-5 molecular sieve using the butanol as the template. In this procedure butanol and water play the important role. The ZSM-5 molecular sieve can be synthesized when the composition of the crystallization mixture liquid is $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{BuOH} : \text{H}_2\text{O} = 6 : 60 : 1 : 30 : 2500$.

Keywords: ZSM-5 molecular sieve, template, butanol