

ZSM-5분자채의 합성과 응용

계영, 리지웅

화학공업부문에서 촉매의 주체화를 실현하는것은 주체비료와 비닐론, 기초화학제품 생산을 정상화하고 탄소하나화학공업을 창설하며 우리 나라의 화학공업을 전력소비가 적고 공해가 없는 녹색산업으로 발전시키는데서 중요한 과업으로 제기되고있다.

비석은 독특한 촉매적특성과 우수한 흡착 및 이온교환특성을 가지는것으로 하여 화학공업을 비롯한 인민경제의 여러 분야에 널리 리용되고있으며 각이한 특성의 비석들이 끊임없이 개발되고있다.

우리는 ZSM-5분자채의 구조특성과 대표적인 합성방법 및 그 응용분야에 대하여 서술하였다.

1. ZSM-5분자채의 구조특징

어느 한 회사에서 처음으로 테트라프로필암모늄양이온을 주형제로 하는 펜타실겔의 첫 분자채를 성공적으로 합성하고 ZSM-5로 명명하였는데 ZSM-5의 출현은 분자채의 발전력사에서 중요한 의의를 가진다.

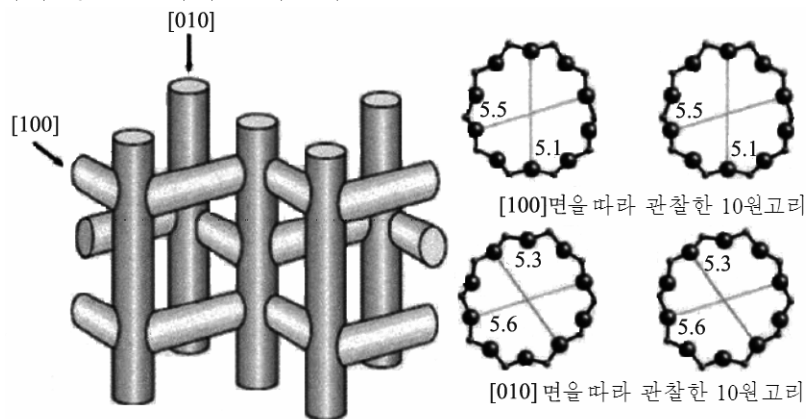


그림 1. ZSM-5분자채의 도관구조모형

ZSM-5분자채의 도관구조는 3차원 10원고리의 직선형과 시누스형의 두가지 도관으로 구성[3]되어있으며 그림 1과 같이 서로 직교되는 10원고리의 갈지자형도관($0.51\text{nm} \times 0.55\text{nm}$)과 직선형타원도관($0.53\text{nm} \times 0.56\text{nm}$)을 가지며 직선형10원고리도관은 b 축에 평행이고 시누스형10원고리도관은 a 축에 평행이다.

ZSM-5분자채에는 독특한 5원고리구조가 들어있는데 이 5원고리는 SiO_4 과 AlO_4 의 4면체들이 산소를 다리로 하여 형성되며 8개의 5원고리가 c 축에 평행인 룽형태로 5원고리 규소사슬을 구성하고 이 규소사슬이 거울상관계를 이루면서 다시금 하나로 결합되어 수많은 박편을 구성하며 이러한 박편이 다시 결합하여 그림 2와 같은 3차원그물구조를 형성한다.

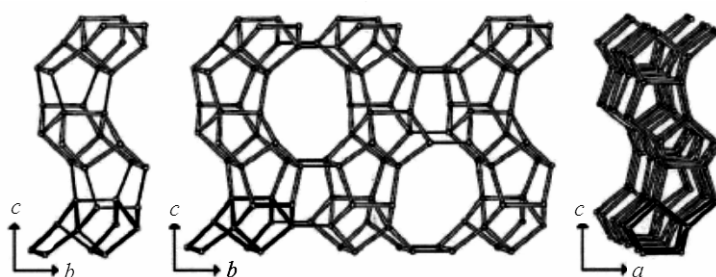


그림 2. ZSM-5분자채의 위상구조단위

ZSM-5분자채는 Si/Al비가 높고 안정한 5원고리로 이루어진것으로 하여 독특한 구조와 열안정성, 불산을 제외한 각종 산에 대한 부식견딜성을 가질뿐아니라 전하밀도가 낮은 표면은 소수성을 띤다.

2. ZSM-5분자채의 합성

ZSM-5분자채는 독특한 촉매성능과 형태, 모양을 나타내는것으로 하여 연구자들의 관심속에 부단히 발전하여왔다. 여러가지 유기주형제를 리용하여 결정화도가 높은 ZSM-5를 합성하였는데 그중에서 테트라프로필암모늄양이온(TPA^+)이 가장 유효한 주형제로 인정되었으며 공업적규모에서 응용되었다.[4-6] 그런데 일반적인 방법으로 합성한 ZSM-5분자채는 대체로 μm 급의 단결정으로서 결정체내부에서 반응물분자의 확산경로가 비교적 긴것으로 하여 분자채의 촉매활성과 흡착성능을 더 높일수가 없었다. 그리하여 TPA^+ 을 주형제로 하여 나노급크기의 ZSM-5분자채를 합성하기 위한 연구들이 진행되었다. 분자채합성모액[7]을 무정형기질에 부어넣고 TPA^+ 을 주형제로 하여 립자크기가 8nm이하인 ZSM-5를 성공적으로 합성하였다. TPA^+ 을 주형제[8]로 하고 재결정화의 방식으로 중간기공 MCM-41의 기공을 가지는 3nm이하의 ZSM-5분자채를 얻었다. 25°C의 낮은 온도에서 수열합성법으로 20~30nm크기의 ZSM-5분자채를 합성하였는데 분자채내부에 30nm정도의 결정사이기공이 형성되면서 결정화도가 60%정도로서 낮았다.[9]

비록 TPA^+ 을 주형제로 하여 ZSM-5를 합성하기 위한 연구에서 큰 성과가 이룩되었지만 TPA^+ 은 가격이 비싸고 독성이 있으며 분자채의 합성과정 또는 주형제를 소성제거하는 과정에 다량의 오수와 폐가스가 배출되어 엄중한 환경오염을 일으키게 된다. 그리하여 많은 연구자들이 에틸아민, 에틸렌디아민, n -부틸아민과 같은 저분자유기아민들과 알콜을 리용하여 서로 다른 형태의 ZSM-5분자채를 합성[1, 2, 10]하였으나 이러한 방법으로는 유기주형제에 의해 생기는 오염문제를 해결하지 못하였다. 그리하여 암모니아수[11]를 주형제로 하여 142~177°C에서 결정화도가 높은 ZSM-5분자채를 합성하는 방법을 확립하고 결정화시간과 합성온도사이의 관계를 상세히 연구하였다. 또한 무기수산화암모니움[12]으로 결정화도가 높은 ZSM-5를 합성하고 그 성능이 TPA^+ 을 주형제로 하여 합성한 분자채와 비슷하다는것을 확인하였다.

많은 연구자들이 유기주형제를 쓰지 않는 조건에서 결정화도가 높은 ZSM-5분자채를 합성하기 위한 연구를 진행하였다.

어떤 연구자들은 처음으로 주형제를 쓰지 않고 합성모액에 활성결정종[14-17]을 첨가하고 200°C에서 68~72h 결정화하여 ZSM-5분자채를 성공적으로 합성하였으며 주형제가 없는 조건에서 합성모액을 180°C에서 24h 결정화하여 15nm정도의 ZSM-5분자채를 얻었다.

한 연구집단은 주형제가 없이 190~200°C의 온도에서 핵형성반응을 일으키고 150~170°C의 온도에서 결정을 성장시키는 수열합성방법으로 합성모액을 교반하는 조건에서 짧은 시간내에 5~6 μ m의 ZSM-5분자채를 합성하였다.[13] 비록 무주형제법으로 ZSM-5분자채를 합성하기 위한 연구에서 일정한 성과를 거두었지만 얻어진 결과들을 보면 분자채의 결정화도가 낮거나 결정크기가 비교적 큰 문제점들은 아직 해결하지 못하고있다.

나노급의 미소립자로 이루어진 ZSM-5분자채에도 일련의 결합이 존재하는데 그것은 수열안정성이 좋지 못한것이다.

분자확산정로를 줄이고 분자채의 촉매활성 및 흡착성능을 높이기 위하여 립자크기가 작은 ZSM-5분자채를 합성하는 방법외에 일반 합성모액에 굳은 주형제 또는 분자가 큰 무른 주형제를 첨가하여 여러 기공구조의 ZSM-5분자채를 합성하기 위한 연구들이 널리 진행되고있다.[16-18]

3. ZSM-5분자채의 응용

접촉분해 세계적으로 약 70%의 휘발유는 접촉분해과정에 나오며 Y형분자채중에 ZSM-5분자채를 조촉매로 첨가하여 옥탄가를 높이면서 프로필렌을 생성하는데 관심이 돌려지고있다. FCC촉매가운데서 Si/Al비가 높은 ZSM-5분자채를 리용하면 C₆~C₁₂의 가지사슬알칸 또는 올레핀을 선택적으로 이성화할수 있으며 Si/Al비가 낮은 ZSM-5분자채를 리용하면 C₆~C₁₂의 가지사슬탄화수소를 분해시키거나 방향화하여 휘발유의 옥탄가를 높이는 동시에 프로필렌을 생성할수 있으며 디젤유 및 마른가스의 생성에는 영향을 미치지 않는다.[20]

ZSM-5분자채를 린으로 처리하여 활성화시키면 B산점을 유효하게 증가시키고 L산점을 감소시켜 사슬상탄화수소의 분해와 이성화능력을 증가시키고 올레핀거듭률을 높이는 동시에 휘발유에서 방향족 및 가지사슬탄화수소의 거듭률을 높여 휘발유의 옥탄가를 높일수 있다.[21, 22]

수첨류동점강하 어느 한 나라에서는 디젤유를 생산하면서 류출기름에 대한 탈랍처리를 진행하는 새로운 수첨류동점강하기술을 개발하였다. ZSM-5분자채의 기공직경은 0.5~0.6nm사이에 있으며 큰 분자인 방향족탄화수소 및 가지사슬이 많은 이소알칸은 도판에 들어갈수 없고 단지 *n*-알칸과 가지사슬이 비교적 적은 이소알칸만이 분자채의 도판에 들어갈수 있다. 또한 수소의 압력이 낮은 조건에서 산중심의 촉매작용으로 분자량이 작은 이소알칸 또는 C₃, C₄기체들이 얻어지므로 디젤유의 응고점을 낮출수 있는데 랫합량이 많고 응고점이 높은 원유인 경우에 수첨류동점강화기술의 개발은 중요한 문제로 제기되고있다.[22, 23]

세계적으로 1974년에 처음으로 수첨류동점강하기술을 공업시험에서 성공시키고 1978년에 첫 류동점강하장치가 가동하였다.[24] 어느 한 나라에서는 ZSM-5분자채를 고온수열처리 및 산처리하고 니켈을 담지시켜 활성중심을 형성시킴으로써 가격이 낮고 성능이 안정한 FDW-1촉매를 합성하였는데 이 촉매를 다량적으로 리용하여 디젤유의 총거듭률은 98.5%로 보장하면서 응고점은 1°C로부터 -55°C까지 낮추었다고 한다. 2004년에 성능이 전세대보다 우월하고 윤활유의 촉매적탈랍에 리용할수 있는 제3세대 FDW-3촉매를 개발하고 2005년에 어느 한 석유회사에 도입하였는데 장치의 처리능력은 200kt/y이라고 한다.[25]

메타놀로부터 올레핀의 합성(MTO) 에틸렌과 프로필렌은 화학공업의 중요한 원료인데 현재 올레핀의 생산은 원유가공에 의거하고있으며 프로필렌에 대한 세계적인 수요는 해

마다 6%의 속도로 증가하여 생산과 수요의 불균형이 조성됨으로써 탄소하나화학에 기초한 올레핀의 생산이 중시되고있다. 우리 나라에는 석탄자원이 풍부하므로 먼저 석탄을 가스화하여 메타놀을 생산하고 다시 올레핀제품으로 전환시키는 탄소하나화학공업의 창설이 중요한 정책적과업으로 제기되고있다.

현재 메타놀로 올레핀을 합성하는 촉매로는 주로 SAPO-34와 ZSM-5분자채촉매들이 많이 쓰이는데 우리 나라에서는 메타놀로부터 에틸렌을 생성하는데 유리한 SAPO-34촉매를 중시하고있다. 세계적으로는 ZSM-5분자채촉매가 프로필렌거듭률이 높은것으로 하여 연구자들의 관심을 끌고있다. 한 연구자는 Si/Al비가 반응에 미치는 영향을 연구[26]하고 분자채의 Si/Al비가 증가함에 따라 프로필렌거듭률이 증가하는데 Si/Al비가 360일 때 프로필렌거듭률이 51.5%에 달한다는것을 확인하였다. 다른 연구자는 작은 립자의 ZSM-5가 올레핀거듭률을 높이는데 유리하며 확산경로가 짧은것으로 하여 방향족탄화수소 및 침적탄소의 형성을 감소시킨다는것을 확인하였다.[27] 후에 많은 연구자들이 ZSM-5분자채의 후처리에 연구를 집중하였는데 목적은 ZSM-5분자채의 산세기를 낮추고 분자확산경로를 단축하는데 있었다. 처리방법에는 분자채에 대한 린의 수식[26, 28, 29] 또는 마그네시움, 칼시움, 몰리브덴, 니켈 등 금속처리를 통하여 분자채의 산성을 개선[30]하거나 은 또는 란타이온을 분자채도판에 인입하여 분자채의 기공체적을 줄이며[31] ZSM-5분자채에 대한 규소용출처리후 중간기공을 인입하여 분자확산경로를 단축하는 방법 등이 있다.[32]

메타놀로부터 휘발유의 합성(MTG) MTG기술은 메타놀을 원료로 ZSM-5분자채의 작용하에 질 좋은 휘발유를 합성하는 과정이다.[33] 공정흐름이 짧고 제품선택성이 높으며(휘발유선택성이 80%이상) 부산물의 가치가 높고 생성물성능이 우수한 특징이 있다.[34]

MTG공정은 수소첨가궤질, 폐가스처리 등의 복잡한 과정이 없고 간단한 고정상반응기를 리용하므로 반응기의 확대와 축소가 쉽고 공업적규모에서 석탄으로 휘발유를 생산하는데 적합하다. 휘발유의 질이 높고 옥탄가가 90~95이며 원료속에 류황, 연, 염소 등의 원소가 없으므로 깨끗한 휘발유합성기술로 인정되고있다.

MTG기술은 비원유자원에 기초하여 고옥탄가휘발유의 생산을 실현하는것으로 하여 출현하자마자 과학계와 경제계의 주목을 모았다. 어느 한 나라에서는 일생산능력이 2 000t인 공업용장치를 건설하고 10년간 성공적으로 운영하였다.[35]

최근에 한 연구집단에서는 ZSM-5(MFI)와 ZSM-22(TON)를 원료로 ZSM-5/ZSM-22복합촉매를 합성하고 혼합비가 복합촉매의 구조성질 및 촉매의 MTG반응에 미치는 영향을 검토하였다.[36] 여러가지 분석수단을 리용하여 ZSM-5/ZSM-22복합촉매의 결정상조성, 골격구조, 기공구조 및 표면산성에 대하여 분석하였다. 결과는 서로 다른 혼합비율이 ZSM-5/ZSM-22복합촉매의 물리화학적성질과 MTG반응에 큰 영향을 미친다는것을 보여 주었다. 혼합비율이 1:2일 때 촉매는 쉽게 활성이 떨어지며 휘발유거듭률이 25.98%로 낮다. ZSM-5분자채함량이 증가함에 따라 휘발유거듭률과 방향족선택성이 증가한다.

혼합비율이 2:1일 때 ZSM-5/ZSM-22복합촉매는 상대적으로 큰 비표면적($227\text{m}^2/\text{g}$)을 가지며 상압, 380°C 의 반응온도, 질소류속 $10\text{mL}/\text{min}$, 원료공속 2h^{-1} 인 반응조건에서 메타놀전화율과 휘발유거듭률이 각각 96.31, 41%인데 방향족선택성은 39.98%로서 복합촉매가 방향족탄화수소의 생성을 억제한다는것을 보여준다.

메타놀로부터 방향족화합물의 합성(MTA) MTA는 고온메타놀방향화반응에 기초한 방향족탄화수소생산기술이다. 고온방향화반응은 주로 상대적으로 높은 반응온도($>400^\circ\text{C}$)에서 진행한다. 최근에 어느 한 나라에서는 금속산화물로 활성화시킨 ZSM-5촉매를 리용하여

순환류동층메타놀방향족화(FMTA)공정을 개발하였다.[37] FMTA의 전형적인 반응조건은 450~500°C, 0.1MPa, 메타놀공속 3 000h⁻¹인 조건에서 단행정으로 72%의 방향족거둬물을 얻을 수 있는데 그중에서 벤졸, 톨루올, 크실롤(BTX)선택성은 55%이상이다. 어느 한 나라의 연구소에서는 Ga, Zn 또는 Mo 등으로 활성화시킨 ZSM-5분자채 촉매를 리용하여 고정상메타놀1단법에 의한 방향족화합물의 합성공정을 개발하였다. 반응온도 380~420°C, 압력 0.1MPa, 메타놀공속 1.0h⁻¹인 조건에서 메타놀전화률이 99%이상, 기름생성물선택성이 33%를 초과하는데 방향족거둬물이 60%를 넘으며 촉매단행정수명은 20d이상이다. 그 밖에 어느 한 석유회사에서는 금속으로 활성화시킨 ZSM-5촉매와 고정상반응기를 리용하여 반응온도 370~450°C의 조건에서 단행정으로 50%의 방향족거둬물과 80%이상의 BTX선택성을 실현하였으며 현재 중간시험단계에 있다.[38]

기타 응용 ZSM-5분자채는 석유화학공업에 널리 응용되고있을뿐아니라 기타 반응과정에도 응용할 수 있다. 실례로 이온교환법으로 동이온을 ZSM-5분자채에 인입하면 NO_x를 환원하는 촉매로서 디젤유배기가스의 탈질화에 응용가치가 있다.[39] Fe-ZSM-5촉매는 수증기가 존재하는 조건에서 NO_x의 촉매분해 또는 암모니아에 의한 NO의 선택적환원을 실현할 수 있다.[40] Co-ZSM-5촉매는 산소의 존재하에서 메탄에 의한 NO의 선택적환원을 실현한다.[41] Mo-ZSM-5촉매는 산소가 없는 조건에서도 메탄의 방향화에 의한 벤졸합성을 실현할 수 있다.

맺 는 말

ZSM-5분자채의 구조특성과 대표적인 합성방법, 응용분야에 대하여 서술하였다.

참 고 문 헌

- [1] 윤혁 등; 조선민주주의인민공화국과학원통보, 6, 46, 주체100(2011).
- [2] 김철식 등; 화학과 화학공학, 2, 40, 1990.
- [3] G. T. Kokotailo et al.; Nature, 272, 437, 1978.
- [4] D. T. Hawhurst et al.; Stud. Surf. Sci. Catal., 105, 157, 1997.
- [5] Y. Yokomori and Idaka; Micro. Meso. Mater., 28, 405, 1999.
- [6] N. Kumar et al.; Appl. Catal., A 235, 113, 2002.
- [7] C. P. Nicolaides et al.; Catal. Today, 71, 429, 2002.
- [8] M. J. Verhoef et al.; Chem. Mater., 13, 683, 2001.
- [9] K. S. Triantafyllidis et al.; Micro. Meso. Mater., 75, 89, 2004.
- [10] S. Sang et al.; Catal. Today, 93, 729, 2004.
- [11] R. W. Grose and et al.; US Patent 4257885, 1981.
- [12] Y. Cheng et al.; Mater. Lett., 59, 3427, 2005.
- [13] S. H. Noh et al.; Micro. Meso. Mater., 72, 185, 2004.
- [14] A. G. Machoke et al.; Adv. Mater., 27, 1066, 2015.
- [15] B. Li et al.; Chem. Sci., 5, 1565, 2014.
- [16] D. Xu et al.; Nature Commun., 5, 4262, 2014.
- [17] A. Iayat et al.; Chem. Commun., 51, 279, 2015.

- [18] S. J. Yanik et al.; Oil Gas J., **83**, 108, 1985.
- [19] J. Liu et al.; Catal. Commun., **10**, 1506, 2009.
- [20] D. Prinz et al.; Appl. Catal., **37**, 139, 1988.
- [21] J. C. Fedrine et al.; J. Catal., **73**, 147, 1982.
- [22] W. J. H. Dehertog et al.; Appl. Catal., **71**, 153, 1991.
- [23] B. Valle et al.; Catal. Today, **106**, 118, 2005.
- [24] A. M. Al-Jarallah et al.; Appl. Catal., **154**, 117, 1997.
- [25] C. Mei et al.; J. Catal., **258**, 243, 2008.
- [26] A. A. Rownaghi; Industrial & Engineering Chemistry Research, **50**, 21, 11872, 2011.
- [27] M. Stöcker; Microporous and Mesoporous Materials, **29**, 1–2, 3, 1999.
- [28] H. Y. Chen et al.; Catal. Today, **42**, 73, 1998.
- [29] Y. Lif et al.; J. Appl. Catal., **5**, 257, 1995.
- [30] 陈丙义 等; 郑州大学学报(自然科学版), **33**, 70, 2001.
- [31] 王清遐 等; 催化学报, **3**, 284, 1982.
- [32] 苏建明 等; 石油炼制与化工, **35**, 18, 2004.
- [33] 余德忠; 南炼科技, **5**, 8, 1998.
- [34] 刘丽芝; 石化技术与应用, **18**, 148, 2004.
- [35] 庞桂赐 等; 石油炼制, **7**, 33, 1987.
- [36] 张宝香 等; 工业催化, **8**, 23, 2006.
- [37] 常江伟 等; 无机化学学报, **31**, 11, 2119, 2015.
- [38] 郭淑霞 等; 应用化工, **46**, 1251, 2017.
- [39] 蹇伟中 等; CN 101244969 A, 2008.
- [40] 陈庆龄 等; 催化学报, **1**, 217, 2013.
- [41] 王辉 等; 石油化工, **29**, 401, 2000.

주체109(2020)년 1월 5일 원고접수

Preparation and Application of ZSM-5 Molecule Sieve

Kye Yong, Ri Ji Ung

We generalized the framework characteristics, the typical preparing method and the applicable field of ZSM-5 molecule sieve.

Keywords: ZSM-5, structure, manufacture, application