

ZSM-5비석촉매의 다공성프락탈구조모형화방법

조원군, 김진성

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《자연과학부문에서는 식량문제, 에네르기문제를 비롯하여 인민경제발전과 국방력강화에서 절박하게 나서는 과학기술적문제들을 푸는데 적극 이바지하며 기초과학과 첨단과학기술부문에서 세계적인 경쟁력을 가진 연구성과들을 내놓아야 합니다.》

최근에 촉매 및 흡착제의 프락탈구조연구는 촉매반응과 흡착과정의 모의에 널리 리용되고있다. 현재 촉매 및 흡착제의 프락탈차원수를 결정하는 방법에는 여러가지가 있는데 그 중에서도 FHH(Frenkel-Halsey-Hill)법은 측정방법이 간단하고 전체 비압구간에서 측정가능하며 하나의 탈흡착곡선만을 리용하므로 프락탈차원수를 구하는 가장 대표적인 방법으로 되고있다.[1]

우리는 전체 비압구간에서 하나의 프락탈차원수만을 구하던 종전의 FHH법과는 달리 낮은 비압구간과 높은 비압구간에서 각각 프락탈차원수를 구하고 그것의 의미를 해석하며 프락탈차원수와 촉매의 구조관계를 해명하는데 목적을 두고 다공성프락탈구조모형화를 진행하였다.

1. FHH법에 의한 ZSM-5비석촉매의 프락탈차원수결정

FHH리론은 다층흡착등임현상을 서술하는 모형으로서 모세관응축이 일어나는 경우 FHH 방정식은 다음과 같다.[1]

$$\ln \frac{a}{a_m} = C + A \left[\ln \left(\ln \frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (1)$$

식 (1)을 프락탈FHH방정식이라고 한다.

여기서 C 는 상수, a 는 평형압력에서의 흡착량, a_m 은 포화흡착량, P 는 평형압력, $A = D - 3$, D 는 프락탈차원수, P_0 은 흡착질기체의 포화압력이다.

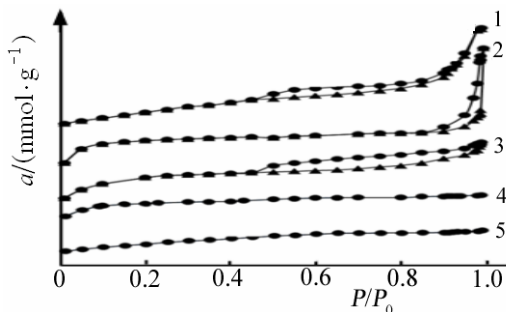


그림 1. ZSM-5비석촉매의 흡착등온선

1-메소-ZSM-5비석촉매, 2-0.1 μm ZSM-5비석촉매, 3-0.65 μm ZSM-5비석촉매,
4-1.5 μm ZSM-5비석촉매, 5-공업용 ZSM-5비석촉매

그러므로 $\ln a - \ln(\ln(P/P_0))$ 곡선에서 선형그라프부분의 직선경사로부터 A 값을 구하고 그로부터 프락탈차원수 D 를 구할수 있다. 그림 1에 ZSM-5비석촉매들의 흡착등온선들을 보여주었다.[2, 3]

그림 1에 보여준 ZSM-5비석촉매들의 흡착등온선자료로부터 $\ln a - \ln(\ln(P/P_0))$ 그래프를 얻고 비압이 낮은 부분(0.01~0.5)과 높은 부분(0.5~0.99)에서 직선의 경사 A 값으로부터 프락탈차원수를 따로 구하면 표 1과 같다. 표 1에 ZSM-5비석촉매들의 기공특성값으로서 비체적과 평균기공크기, 비표면적자료도 함께 주었다.[2, 3]

표 1. ZSM-5비석촉매들의 기공특성과 프락탈차원수

비석촉매종류	비체적 $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	평균기공크기 $/nm$	비표면적 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	프락탈차원수	
				$0.01 < P/P_0 < 0.5$	$0.5 < P/P_0 < 0.99$
1.5 μm ZSM-5[2]	0.17	1.94	351	2.74	2.99
0.65 μm ZSM-5[2]	0.19	1.97	386	2.75	2.96
공업용 ZSM-5[3]	0.20	2.30	348	2.72	2.93
0.1 μm ZSM-5[2]	0.38	3.28	464	2.86	2.87
메소-ZSM-5[3]	0.46	4.66	395	2.78	2.86

총기공체적, 평균기공크기, 비표면적과 낮은 비압과 높은 비압구간에서의 프락탈차원수의 상관결수를 구하면 표 2와 같다.

표 2. ZSM-5비석촉매들의 기공특성과 프락탈차원수와의 상관결수

비압구간	프락탈차원수와의 상관결수		
	총기공체적	평균기공크기	비표면적
$0.01 < P/P_0 < 0.5$	0.72	0.54	0.98
$0.5 < P/P_0 < 0.99$	-0.93	-0.89	-0.67

표 2에서 보는바와 같이 두 프락탈차원수의 경향성은 서로 차이난다. 실지로 표 2의 상관결수를 보면 낮은 비압구간에서 구한 프락탈차원수와 비표면적과의 상관결수(0.98)는 크지만 반대로 높은 비압구간에서 구한 프락탈차원수와 비표면적과의 상관결수(-0.67)는 작고 총기공체적(-0.93), 평균기공크기(-0.89)와의 상관이 크다. 표 1에서 보면 낮은 비압구간에서의 프락탈차원수는 비표면적이 클수록 크며 높은 비압구간에서의 프락탈차원수는 비체적, 평균기공크기가 클수록 작아진다. 따라서 낮은 비압구간에서의 프락탈차원수는 촉매의 결면을 특징짓는 비표면적과 관계되므로 표면프락탈차원수, 높은 비압구간에서의 프락탈차원수는 촉매의 기공구조를 반영하는것으로 하여 구조프락탈차원수라고 부를수 있다.

2. ZSM-5비석촉매의 프락탈해면체구조모형화

구멍이 없는 유클리드고체로부터 다공성프락탈고체를 만들기 위하여 고체를 3차원공간의 매 축방향에서 N 개의 똑같은 부분으로 분할한다. 그러면 N^3 개의 작은 고체들이 생기게 된다.

여기서 N_1 개의 작은 고체들을 빼낸다. 우와 똑같은 조작을 작은 고체부분들에

대해서 축소하여 적용한다. 이런 조작을 계속 반복하면 다공성프락탈해면체가 얻어지게 되는데 이것을 그림 2에 보여주었다. 이때 프락탈차원수 D 는 다음식에 의하여 계산할수 있다.[4]

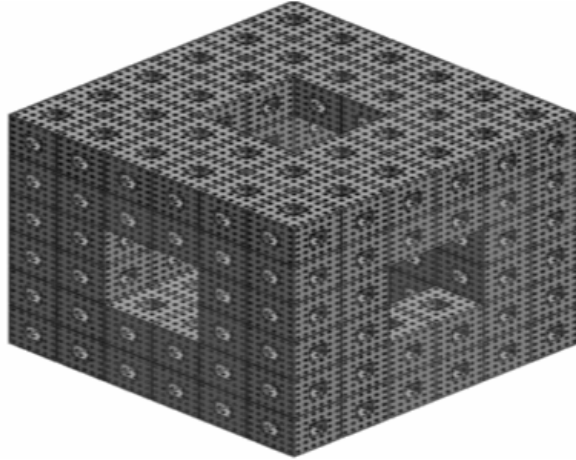


그림 2. 다공성프락탈해면체

$$D = \frac{\ln(N^3 - N_1)}{\ln N} \quad (2)$$

D 는 다공성프락탈해면체의 프락탈차원수이다.

다공성고체의 기공률은 다음과 같다.

$$\varepsilon_F = \frac{V_0}{V_T} \quad (3)$$

여기서 V_0 은 다공성고체의 기공체적, V_T 는 고체의 총체적이다. 프락탈구조에서 기공체적은 다음식에 의해 계산된다.

$$V_0 = \left(1 - \left(\frac{N^3 - N_1}{N^3} \right)^i \right) V_T \quad (4)$$

여기서 i 는 반복회수이다. 그러므로 프락탈고체의 기공률은 다음식과 같다.

$$\varepsilon_F = 1 - \left(\frac{N^3 - N_1}{N^3} \right)^i \quad (5)$$

식 (2)와 (5)로부터

$$1 - \varepsilon_F = N^{(D-3)i} \quad (6)$$

를 얻을수 있다.

식 (6)은 다공성고체의 프락탈차원수와 기공률사이의 관계식이다.

식 (6)을 다시 변형하면

$$\lg(1 - \varepsilon_F) = i(D - 3) \lg N \quad (7)$$

을 얻는다.

윗식에서 보는바와 같이 일정한 조건에서 프락탈차원수와 기공률사이에는 거꿀관계가 존재한다.

표 1의 ZSM-5비석촉매들의 구조프락탈차원수에 기초하여 ZSM-5비석촉매들을 다공성프락탈해면체로 모형화하였다.

그림 2는 $i=3$, $N=6$, $N_1=48$ 일 때의 프락탈해면체구조이다. 이 값들을 식 (2)에 대입하면 $D=2.859 \sim 2.86$ 으로서 메소-ZSM-5비석촉매의 구조프락탈차원수 2.86과 근사하다. 따라서 메소-ZSM-5비석촉매는 그림 2와 같은 프락탈구조를 가진다고 볼수 있다. 마찬가지로 적용회수 i 를 3으로 고정하고 N 과 N_1 을 달리하면서 리론구조프락탈차원수를 구하면 표 3과 같다. (D_1 , D_2 는 흡착등온선과 프락탈모형으로부터 구한 구조프락탈차원수)

그러나 $D=3$ 이면 $N_1=0$ 이어야 한다. $N_1=0$ 이라는것은 기공이 하나도 없다는것을 의미한다. $2.99 \sim 3.0$ 이므로 만일 프락탈차원수가 2.99인 ZSM-5비석촉매에 기공이 거의 없다고 보면 모세관응축이 진행되기 시작하는 최소기공크기는 대략 2.00nm로서 이 기공보다 큰 기공은 존재하지 않으며 따라서 프락탈차원수가 2.99인 ZSM-5비석촉매의 기공크기는 2.00nm로 볼수 있다.

이에 기초하여 프락탈모형구조로부터 립자크기에 비한 상대기공크기를 얻을수 있으며 촉매립자를 보여주는 립방체크기도 결정할수 있다. 모든 ZSM-5비석촉매들에 대하여 프락탈구조모형의 전체 립방체크기가 다 같다고 가정하면 기공크기 d 를 구할수 있다.

표 3에 ZSM-5비석촉매의 프락탈모형파라미터들을 주었다.

표 3. ZSM-5비석촉매의 프락탈모형파라미터

비석촉매의 종류	D_1	D_2	ε	N	N_1	d/nm	
1.5 μm ZSM-5	2.99	2.990	9 \approx 2.99	0.05	7	6	2.00
0.65 μm ZSM-5	2.96	2.962	6 \approx 2.96	0.17	6	14	2.15
공업용 ZSM-5	2.93	2.934	2 \approx 2.93	0.30	6	24	2.10
0.1 μm ZSM-5	2.87	2.872	9 \approx 2.87	0.50	6	44	2.79
메소-ZSM-5	2.86	2.859	7 \approx 2.86	0.53	6	48	3.00

프락탈모형에서 결정되는 기공크기 d 는 프락탈구조모형의 프락탈차원수와 기공률에 따라서 달라질것이다. 표 3에서 보는바와 같이 프락탈구조모형에서는 기공크기가 커짐에 따라 프락탈차원수는 작아진다. 이것은 흡착실험등온선으로부터 계산한 기공크기자료와 경향성이 일치한다. 또한 기공체적이 커지면 기공률은 커지고 반대로 식 (7)로부터 구조프락탈차원수는 작아지게 되는데 프락탈모형으로부터 구한 리론기공률을 보면 표 3에서 볼수 있는바와 같이 프락탈차원수와 거꾸로관계를 가진다. 이러한 결과들은 우리가 제기한 프락탈구조모형이 정확하다는것을 말해준다.

앞으로 촉매 및 흡착제의 프락탈구조모형은 열 및 물질이동 나아가서 촉매반응성능을 모형화하기 위한 중요한 기초로 될것이다.

맺 는 말

1) 구조프락탈차원수에 기초하여 촉매의 프락탈해면체모형을 작성하고 그 정확성을 검토하였다. 결과 FHH법으로 구한 프락탈차원수를 가지고 촉매의 구조를 반영하는 프락탈해면체모형을 작성할수 있다는것을 알수 있다.

2) ZSM-5비석촉매의 구조프락탈차원수는 2.86 \sim 2.99사이에서 변하며 기공률과 평균기공크기가 커지는데 따라 작아진다. 그러나 비표면적과는 경향성이 일치하지 않았다.

참 고 문 헌

- [1] F. Rouquerol et al.; Adsorption by Powders & Porous Solids, Academic Press, 102~185, 1999.
- [2] S. Zhang et al.; Journal of Natural Gas Science and Engineering, 21, 929, 2014.
- [3] A. A. Rownaghi et al.; Microporous and Mesoporous Materials, 151, 26, 2012.
- [4] S. J. Huang et al.; Physica, A 274, 419, 1999.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

Porous Fractal Structural Model Method of ZSM-5 Zeolite Catalyst

Jo Won Gun, Kim Jin Song

We determined the fractal dimension of ZSM-5 zeolite catalyst using FHH theory and simulated the structure of catalyst as fractal sponge model.

Keywords: fractal, fractal dimension, FHH theory