

HZSM-5비석촉매의 합성과 활성화에 대한 연구

량은경, 최철호

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《전략수행기간 석탄가스화에 의한 탄소하나화학공업을 창설하고 갈탄을 리용하는 석탄건류공정을 꾸리며 회망초를 출발원료로 하는 탄산소다공업을 완비하여 메타놀과 합성 연유, 합성수지를 비롯한 화학제품생산의 주체화를 높은 수준에서 실현하여야 합니다.》

합성연유생산의 주체화를 실현하는데서 메타놀로부터 합성휘발유를 생산하는 MTG공정의 확립이 중요하며 여기서도 그 공정의 촉매인 HZSM-5비석을 개발하는것이 중요한 문제로 제기된다.[1]

이로부터 우리는 활성과 선택성이 높은 HZSM-5비석을 개발하기 위하여 과열증기처리법으로 탈알루미늄화를 진행하였으며 제조한 시료들의 촉매활성과 선택성을 검토하였다.

실험 방법

HZSM-5비석합성을 위한 ZSM-5의 변성은 암모니움이온교환과 과열증기처리법으로 진행하였다.

이온교환은 1mol/L NH_4NO_3 용액을 리용하여 진행하는데 고체 : 액체=1 : 25의 비로 취하여 80℃에서 4h동안 진행하였다. 이온교환을 진행한 후 500℃에서 2h 소성하여 HZSM-5형의 비석시료를 얻었다.[2] 이어 600℃에서 수증기처리하여 각이한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비의 HZSM-5형의 비석시료들을 얻었다.

실험결과 및 해석

각이한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 가진 HZSM-5비석의 XRD도형은 그림 1과 같다. 그림에서 HZSM-5뒤에 붙은 숫자들은 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 의미한다.

그림 1에서 보는바와 같이 각이한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 가진 HZSM-5시료들의 XRD도형에서 MFI형구조의 특징적인 회절선들이 그대로 나타났다. 이것은 탈알루미늄화에 의한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비의 변화과정에 골격이 무너지지 않는다는것을 보여준다.

각이한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 가진 HZSM-5시료들의 물성변화는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 각이한 탈알루미늄시료들에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 증가함에 따라 비표면적은 증

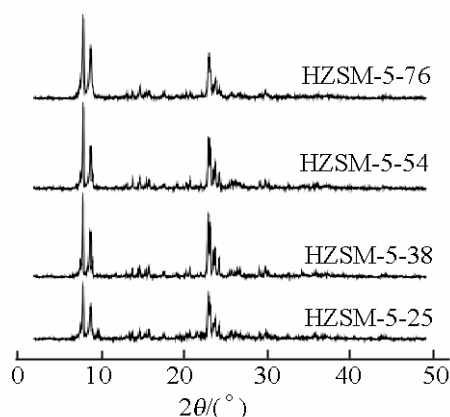


그림 1. 과열증기처리에 의하여 얻어진 HZSM-5의 XRD도형

가하다가 감소한다.

표. 각이한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 가진 HZSM-5비석들의 물성변화

비석촉매	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	미세기공률/%	중간기공률/%
HZSM-5-25	346.0	57.7	42.3
HZSM-5-38	361.3	47.5	52.5
HZSM-5-54	354.9	42.8	57.2
HZSM-5-76	338.7	36.7	63.3

또한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 증가함에 따라 중간기공이 많아지고 미세기공은 적어진다. 이것은 탈알루미니움화에 의하여 기공벽이 터지면서 미세기공들이 중간기공으로 넘어가며 중간기공률이 커지는데 따라 기공이 열리면서 비표면적값이 커지지만 일정하게 커지면 오히려 비표면적이 큰 미세기공들이 적어지는것과 관련된다고 본다.[3]

각이한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 가진 HZSM-5의 NH_3 -TPD곡선은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 NaZSM-5-25시료에서는 약산성중심과 중정도 및 센산성중심이 다 존재하고 산량도 비교적 많다. 이에 비하여 HZSM-5-25시료에서는 산분포가 예리해지고 센산중심에 해당하는 산량이 증가한다. 그러나 탈알루미니움화가 진행됨에 따라 산량과 산세기는 다같이 감소하는데 특히 HZSM-5-76시료에서는 센산중심에 해당하는 산량이 대단히 적어진다.

각이한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 가진 HZSM-5촉매에서 메타놀의 변화율은 그림 3과 같다.

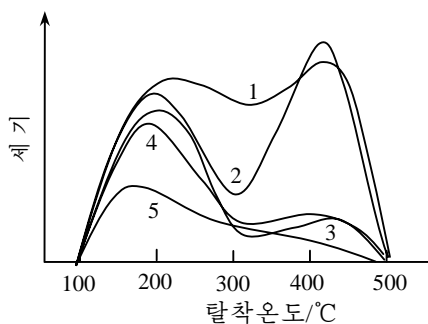


그림 2. 각이한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 가진 HZSM-5의 NH_3 -TPD곡선

1-NaZSM-5-25, 2-HZSM-5-25,
3-HZSM-5-38, 4-HZSM-5-54,
5-HZSM-5-76

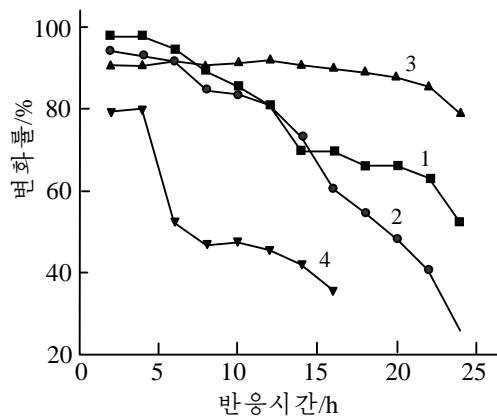


그림 3. 각이한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비의 HZSM-5촉매에서 메타놀변화율
1-HZSM-5-25, 2-HZSM-5-38,
3-HZSM-5-54, 4-HZSM-5-76

그림 3에서 보는바와 같이 메타놀의 변화율은 반응초기에 HZSM-5-25에서 거의 100%로서 제일 크며 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 증가함에 따라 감소하는데 HZSM-5-76에서는 겨우 80%정도 밖에 안된다.

반응시간이 증가하면 촉매는 점차 활성을 잃는데 HZSM-5-54시료에서는 반응시간이 20h 지나도 메타놀변화율을 90%로 유지하지만 다른 시료들은 반응시간이 15h 지나면 80% 아래로 떨어진다. 특히 HZSM-5-76시료에서는 반응시간 8h에서 메타놀변화율이 거의 45%밖에 되지 않는다.

반응시간이 6h일 때 각이한 탈알루미늄시료들의 생성물선택성분포는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보논바와 같이 HZSM-5-38, HZSM-5-54에서 액체생성물중 C_{5+} 와 방향족화합물의 총거둑률은 거의 20~40%에 달한다. 또한 SiO_2/Al_2O_3 비가 54로 증가함에 따라 C_{5+} 의 선택성은 점차 감소하며 방향족화합물의 선택성은 증가한다.

맺는 말

과열증기처리법으로 ZSM-5비석을 변성하여 각이한 SiO_2/Al_2O_3 비를 가진 HZSM-5비석촉매를 제조하였다. 제조한 HZSM-5비석촉매들의 결정구조, 기공구조를 XRD, BET흡착법으로 고찰하였으며 SiO_2/Al_2O_3 비가 54인 시료의 촉매활성과 선택성이 제일 좋다는것을 확인하였다.

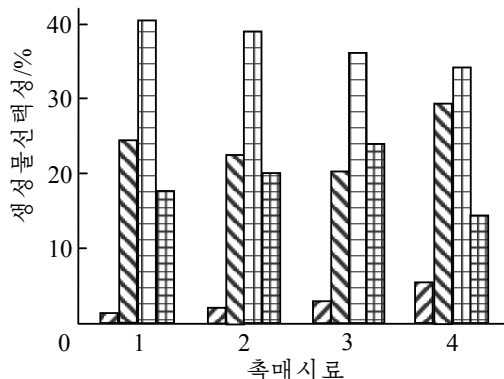


그림 4. 각이한 탈알루미늄시료들의 생성물선택성분포

1-HZSM-5-25, 2-HZSM-5-38,

3-HZSM-5-54, 4-HZSM-5-76

▨-CH₄, ▩-LPG, ▤-C₅₊, ▥-방향족화합물

참고 문헌

- [1] F. Pan et al.; Materials Letters, 115, 5, 2014.
- [2] X. Lu et al.; Microporous and Mesoporous Materials, 184, 134, 2014.
- [3] D. Han et al.; Energy Conversion and Management, 93, 259, 2015.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

On the Synthesis and Activity of HZSM-5 Zeolite Catalyst

Ryang Un Gyong, Choe Chol Ho

We synthesized HZSM-5 zeolite with various SiO_2/Al_2O_3 ratios by superheated steam treatment. We confirmed the crystal structure and pore structure of synthesized HZSM-5 samples by various analysis methods such as XRD and BET, and examined the catalytic activity and selectivity.

Key words: superheated steam treatment, zeolite