

Microwave Heating을 이용한 Zeolite 분자체의 합성

박찬호 · 안화승[†]

인하대학교 화학공학과
(1998년 9월 25일 접수, 1998년 11월 24일 채택)

Synthesis of Zeolites Molecular Sieves Under Microwave Heating

Chan-Ho Park and Wha-Seung Ahn[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received 25 September 1998; accepted 24 November 1998)

요 약

NaA, NaY, ZSM-5, 그리고 beta 등 총 4가지의 zeolite 분자체를 마이크로파 가열을 이용하여 합성하고 분자체 형성에 있어서 마이크로파 에너지의 기여 가능성을 검토하였다. 마이크로파 합성은 합성온도까지의 승온속도 증가율이 높기 때문에 일반적인 수열합성법에 비해 합성시간이 1/2-1/6까지 단축되었다. ZSM-5나 beta와 같은 zeolite의 경우 마이크로파 가열하에서는 Hofmann degradation의 증가로 template의 붕괴가 촉진된다. 따라서 마이크로파 합성의 경우, 일반적으로 수열합성 때보다 많은 유기 아민기의 증량이 필요하며, 이러한 점은 template의 높은 가격때문에 합성의 단점으로 작용한다. 한편, 시료의 조성은 그대로 유지한 채 H₂O만을 증량시켜주면 물의 높은 유전성질에 의하여 승온속도가 빨라졌으며 ZSM-5의 결정화도도 크게 증가하였다.

Abstract—This report examines the preparation of four types of zeolites(NaA, NaY, ZSM-5, zeolite beta) under microwave heating conditions and discusses the possible contribution of microwave energy to the crystallization of molecular sieves. Preparation of zeolites attempted in this study showed that microwave synthesis technique can reduce the synthesis time to 1/2-1/6 of those required using conventional hydrothermal methods, primarily as a consequence of substantial enhancement in heating rate to synthesis temperature. For ZSM-5 and beta, in which organic amines are necessary as a template to generate a particular pore structure, microwave heating proved to have one undesirable aspect in that it also promotes the Hoffmann degradation of the templates. As a consequence, for microwave synthesis, it was necessary to use the larger amount of organic amines than in conventional heating, which is a significant drawback due to high cost of the organic templates. Increasing the total amount of water, leaving the other substrate mole composition other than water fixed, induced faster heating rate to the synthesis temperature due to its high dielectric property and crystallinity of ZSM-5 was substantially increased.

Key words: Microwave, Zeolite, Synthesis, NaA, NaY, ZSM-5, Zeolite Beta

1. 서 론

Zeolite는 일반적인 오븐에서 수열합성할 경우 혼합물의 조성 및 합성 온도에 따라 수시간에서 수주일간의 긴 합성 시간을 필요로 한다. 또한 원하지 않는 다른 결정들의 생성을 억제하기 위해서 낮은 온도에서 합성할 필요가 있으며, 이 경우 고온합성 때보다 더 긴 반응시간을 필요로 한다[1]. 결정화시간의 단축은 상업용 제올라이트 합성에 있어 가장 중요하게 고려하여야 할 사항 중의 하나이며 최근 마이크로파 가열을 이용한 합성방법으로 결정화시간을 현저하게 단축시킬 수 있다는 연구결과들이 발표되고 있다[2-8]. Zeolite A[2, 3], zeolite Y[4], ZSM-5[4, 5], AIPO₄-5[6], 그리고 CoAPO[7] 등의 제올라이트 분자체 촉매 합성에 마이크로파 가열방법을 이용하여 합성

시간을 크게 단축시키는데 성공하였고 mesoporous MCM-41 역시 마이크로파 가열을 사용함으로써 1시간 이내에 합성할 수 있는 연구결과가 보고되었다[8].

Microwave는 스펙트럼상 원적외선과 라디오파(고주파) 사이에 위치(300 MHz-300 GHz)하는 전자기파의 일종이다. Microwave의 가장 큰 특징은 그 가열방식이 전자기파의 주파수에 해당하는 속도만큼의 분자회전 혹은 재배치에 의한 마찰력을 이용하기 때문에 기존의 열전도식 가열보다 신속한 승온이 가능하다는 것이다. 또한 microwave의 에너지는 화학결합을 손상시키지 않는 낮은 에너지를 가지므로 분자구조를 변형시키거나 파괴하지 않으며, 이러한 빠른 온도 상승과 화학적 안정성때문에 microwave 기술은 이미 여러 화학 분야에서 응용되고 있다. 특히 다양한 무기 및 유기반응에 있어서 microwave heating은 반응시간을 크게 단축시키며 product의 증량 혹은 개선에 큰 효과를 나타내고 있다[4]. Zeolite합성에 있어서 승온

[†]E-mail: Whasahn@dragon.inha.ac.kr

시간의 단축은 합성시간 감소에 직접적인 영향을 미치는 인자이다 [9]. 따라서 화학적으로 안정하며 1 °C/min로 가열하는 기존의 오븐에 비해 2-3 °C/sec의 속도로 가열할 수 있는 microwave의 적용은 합성시간의 대폭적인 단축을 기대할 수 있는 방법이라 하겠다. Microwave를 이용한 합성에서 기대할 수 있는 또 다른 이점은 균일한 결정의 회수가 가능하다는 것이다. Microwave의 가열방식은 외부의 열원에서 시료로 열전도가 일어나는 것이 아닌 시료 내부의 전체적인 발열(Internal and Volumetric Heating)이므로 반응기내 전 영역에서 균일한 가열을 통해 일정한 크기의 결정 회수를 기대할 수 있다[10].

본 연구에서는 이러한 microwave의 특징을 zeolite합성에 응용하여 합성시간의 단축과 결정성의 향상을 검증하고자 하였다. 이러한 목적으로 네 가지 zeolite 분자체(NaA, NaY, ZSM-5, Zeolite beta)를 microwave 가열방법으로 제조하였고 합성시간, 전구체 조성, morphology 등을 일반적인 오븐가열방식의 경우와 비교하였다.

2. 이론[마이크로파의 가열원리]

마이크로파는 전기적 성분과 자기적 성분으로 이루어져 빛의 속도로 전파되는 전자기파의 일종으로 전자기파 스펙트럼상에서는 원적외선과 라디오파(고주파) 사이에 해당하는 주파수 대역을 갖는다. 극초단파 에너지의 크기는 0.0016 eV로 물분자의 수소결합 에너지 (0.21 eV) 크기보다도 훨씬 작다. 따라서 극초단파 에너지의 세기는 물질내 분자구조를 변형시키지키에는 매우 작기 때문에 분자구조의 변형을 유발시키지 못한다. 마이크로파를 이용한 가열은 크게 두 가지 효과에 의해 일어나는데 '쌍극자 회전'과 '이온분극'현상이 그것이다[10]. 우선 쌍극자 회전에 의한 가열원리는 다음과 같다. 극성분자들은 마이크로파의 전기적 성분에 의해 회전을 하게 되는데 이들 극성분자들은 이웃한 다른 분자와 충돌하게 되면 운동에너지를 얻게 되어 온도가 상승하게 된다. 극초단파의 전기적 성질은 단위시간당 해당주파수만큼의 진동을 하기 때문에 극초단파가 지나가는 파로에서 전기장의 영향을 받는 분자들은 해당 주파수 만큼 방향을 바뀌며 회전 또는 진동하게 되고 이웃한 분자들과의 계속된 충돌에 의해 높은 마찰에너지를 얻게 되어 물체의 온도가 신속히 상승하게 된다. 쌍극자 회전에 의한 마이크로파 흡수율은 물질의 점도에 밀접한 관계를 갖는다. 즉 점도가 높을수록 많은 열량을 흡수하며 물질이 가열됨에 따라 점도는 감소하고 마이크로파 흡수율 역시 점차 감소하게 된다. 무기산 같은 액체에는 보통 전류를 흐르게 하는 이온들이 용해되어 있는데 이러한 이온들은 극초단파가 형성하는 전기장에 의해 운동에너지를 얻게 되고 이웃한 분자들과 충돌하여 쌍극자 회전 현상에서와 같이 물체의 온도를 상승시키며 이와 같은 현상을 이온분극 현상이라 한다. 마이크로파 흡수물질내에서는 실제로 극성분자와 이온들이 함께 존재하기 때문에 상기 두 가지 가열원리가 동시에 일어난다. 극초단파의 파장은 액체 시료에 대한 투과거리가 길어 물질 표면뿐만 아니라 시료 내부 전체를 가열한다. 용액의 가열에 영향을 주는 요소들은 용액의 이온상태(농도, 전하, 크기, 운동량)와 물리적 성질(점도, 온도, 편광성)이라고 알려져 있다[11].

3. 실험 및 방법

Zeolite 분자체 합성에 있어 켈리카원으로는 colloidal silica(Ludox HS-40, 40% Dupont), 알루미늄원으로는 sodium aluminate(NaAlO₂, Junsei chemical co.)를, 그리고 무기 양이온에는 sodium hydroxide(덕산이화학)를 사용하였다. 구조배향제로 필요한 유기 양이온으로는 ZSM-5합성에서는 tetrapropyl ammonium bromide(TPABr, 98% Aldrich)를, zeolite beta의 경우에는 tetraethyl ammonium hydroxide(TEAOH, 40

Table 1. Substrate molar compositions of zeolites synthesized

	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TPABr(ZSM-5) (TEA) ₂ O(Zeolite beta)	H ₂ O
NaA	1.7	1.0	1.0	-	130
NaY	6.0	1.0	6.3	-	48
ZSM-5 MW	20.0	1.0	122	40	6000
HT	12	1.0	90	10	3510
Zeolite MW	2.5	1.0	40	9	560
beta HT	1.0	1.0	10	2.46	416

(MW-microwave heating, HT-conventional heating)

% Fluka)를 사용하였다. 합성에 사용된 시약의 조성은 Table 1과 같다.

NaA와 NaY의 합성방법은 다음과 같다. 우선 NaOH 용액에 알루미늄원을 가지고 완전히 용해될 때까지 교반하여 준다. 이렇게 준비된 시약을 교반해 주면서 켈리카원 용액에 서서히 적가하였으며 혼합된 substrate를 일반적인 오븐합성방법(이하 '수열합성')에 따라 teflon으로 표면처리한 autoclave 반응기에 옮긴 후 오븐에 넣어 합성하였다. 마이크로파를 이용한 합성을 할 경우에는 동일한 시료를 전용 teflon반응기에 옮기고 마이크로파를 이용하여 합성하였다. 후자의 경우 합성온도까지 2분 이내에 승온할 수 있도록 마이크로파 기기의 출력을 조정하였다. 합성이 끝난 생성물은 급냉시킨 후 여과하여 침전물을 선별하고 2차 증류수로 pH가 9가 될 때까지 세척한 다음 100 °C에서 12시간 건조하였다. ZSM-5와 Zeolite beta의 경우 두 가지 mixture를 준비하였다. 우선 켈리카원과 유기양이온(ZSM-5: TPABr, Zeolite beta:TEAOH)을 함유한 '용액 1'을 제조하고 NaOH와 NaAlO₂의 '용액 2'를 만든다. 두 시료 모두 1시간 동안 교반하여 완전히 용해시켜준 후 교반과 함께 '용액 2'를 '용액 1'에 서서히 적가하였다 [12, 13]. 균일한 백색 gel로 얻어진 시약 혼합물을 수열합성 반응기 또는 마이크로파 전용반응기에 옮기고 각기 오븐과 마이크로파 기기를 이용하여 합성하였다. 생성물은 여과 세척 건조시킨 후 550 °C에서 12시간 동안 소성하여 준다.

마이크로파 기기는 fiber optic temperature probe controller와 pressure controller를 사용하고 power 출력(maximum 950 W at 2450 MHz) 조절이 가능한 CEM사의 Microwave Digestion System MDS-2100을 사용하였으며 microwave system의 구성을 Fig. 1에 나타내었다. 반응기로는 Advanced Composition Vessel-polytetrafluoroethylene(PTFE)-전용반응기를 사용하였다. 제조한 분자체 sample들은 XRD와 SEM

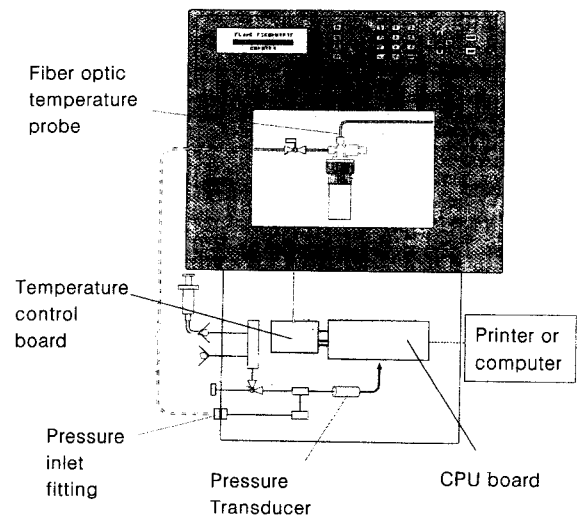


Fig. 1. Microwave system schematic.

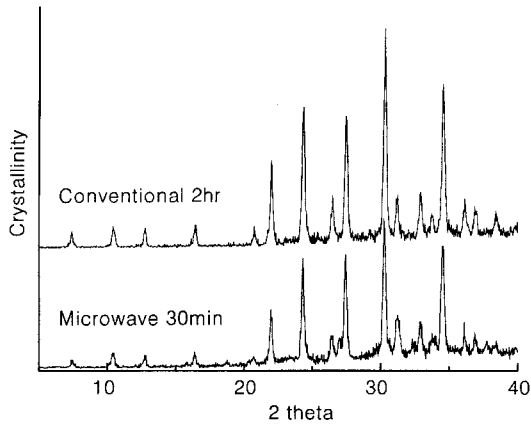
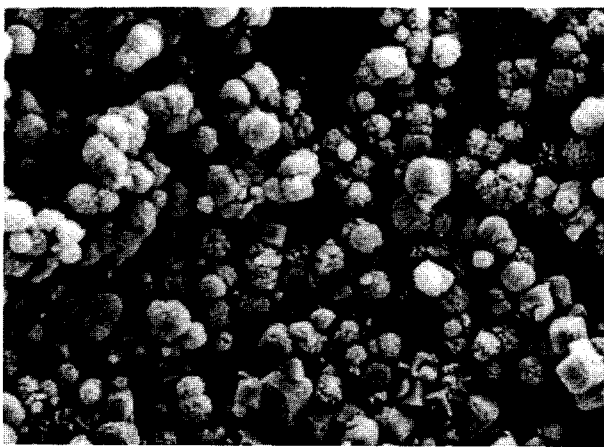
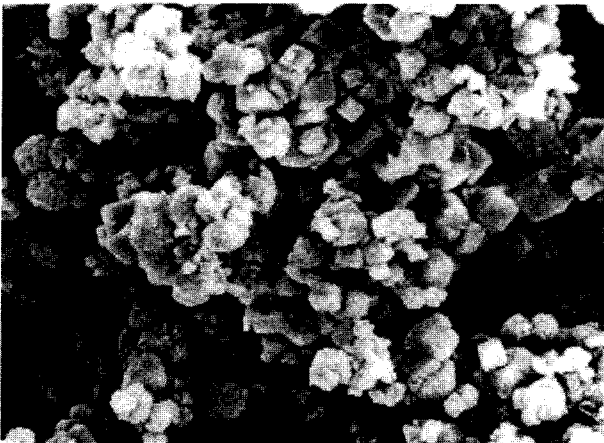


Fig. 2. XRD patterns of NaA synthesized at 100 °C under microwave heating and conventional heating.



(a) Conventional Heating 2hr



(b) Microwave Heating 30min

Fig. 3. SEM photographs of NaA prepared conventional and microwave heating.

으로 결정성과 morphology를 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. NaA

백색 gel상태의 반응기질을 수열합성과 마이크로파 합성 두 가지

방법으로 처리하여 제올라이트 A의 결정을 얻었으며 각 경우에 해당하는 XRD분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 수열합성 제조에서는 polypropylene반응기에 시료를 넣고 밀폐한 후 100 °C 오븐에서 가열하였으며, 합성시간이 지날수록 백색 gel 상태에서 맑은 여액과 고형 침전층으로 분리되었다. 2시간이 경과한 후 생성물을 회수하여 여과시킨 후 pH값이 9로 떨어질 때까지 세척하였고 이 결정물을 100 °C에서 12시간 동안 건조하였다. 생성물은 백색 분말상태로 XRD분석결과 NaA의 특성피크를 관찰할 수 있었다. 마이크로파 합성에서 사용된 시료 역시 위의 수열합성과 동일한 조성으로 준비하였다. 합성온도는 수열합성과 같은 100 °C였으며 합성시작 단계에서는 950 W 출력으로 2분 이내에 승온시켰다. 합성온도에 도달한 후에는 200 W로 출력을 감소하여 해당온도를 유지시켰다. 이와 같은 출력의 변화는 온도조절에 반드시 필요한 단계이다. 출력과 승온시간은 반비례하는 관계가 있으므로 반응 초기단계에서는 최대출력을 이용하여 승온단계를 최소화하고 합성온도 유지단계에서는 그 온도를 지속시킬 수 있는 최소 출력만을 공급하였다. 만일 합성온도 유지단계에서 출력을 과잉공급할 경우 결과적으로 기준값 보다 온도가 상승하게 되어 이성상(other phase)을 얻을 수도 있으므로 해당 온도에 맞는 적절한 출력을 선택하여 공급하는 것이 중요하였다.

마이크로파 합성의 경우 수열합성의 경우와 같이 백색 gel상태의 시료는 시간이 갈수록 맑은 여액과 백색 침전층으로 분리되었다. 30분이 경과했을 때 생성물을 회수하여 여과, 세척, 건조하였다. XRD 분석 결과 마이크로파 가열방법으로 30분처리하여 얻은 NaA의 시료가 2시간의 수열합성으로 생성된 NaA의 결정화도와 거의 동일한 특성피크를 나타냄을 확인하였다.

SEM 분석을 통해 수열합성 및 마이크로파 합성으로 얻은 각 결정의 외형을 Fig. 3에 나타내었다. 수열합성으로 얻은 결정은 대체적으로 크기 분산도가 크지 않고 외형은 둥근 타원형과 육방체가 혼재되어 있었다. 그에 반해 마이크로파 합성으로 얻어진 결정은 크기분산이 비교적 균일하고 외형도 정육방체형으로 개선되는 모습을 관찰할 수 있었다. 결정의 크기는 수열합성이 적경 0.6 μm, 마이크로파 합성은 육방체 결정의 각 변이 0.8 μm로 마이크로파 합성 결정의 크기가 성장한 것을 볼 수 있으며 이러한 결과는 Jansen[3]의 실험결과와 잘 일치하고 있다. 마이크로파를 이용한 합성이 균일한 크기의 결정을 얻게 되는 것은 그 가열방식에서 원인을 찾을 수 있다. 마이크로파는 외부의 열원에서 열을 전달하는 방식과 달리 시료 내부로부터 전체적으로 발열을 유도하여 온도구배 및 열흐름의 방향을 반대로 이끈다[10]. 또한 반응기 내부 시료 전영역에 균일한 전자기장을 형성하므로 전체적으로 일정한 가열이 가능하게 된다. 따라서 온도차 없이 시료 전체가 동시에 핵화 및 결정성장이 일어나게 되므로 비교적 균일한 크기의 결정회수를 가능하게 하리라고 생각된다.

4-2. NaY

NaY의 경우도 수열합성과 마이크로파 가열에 있어 동일한 조성의 시료를 사용하였다. 밀폐된 polypropylene반응기에 시료를 넣고 오븐에서 100 °C로 가열하여 수열합성을 행하였다. NaA의 경우와 같이 시간이 지남에 따라 백색 gel상태에서 여액층과 고형 침전물로 분리되기 시작하였다. 6시간이 지난 후 생성물을 회수하여 여과, 세척, 건조 및 분석하였다. 마이크로파 합성의 경우 위의 시료를 마이크로파 전용 용기에 옮기고 950 W 출력으로 100 °C까지 2분 이내에 승온시킨 후 2시간 동안 200 W의 출력을 유지하여 해당 온도를 지속하였다. 시료는 점차 점도높은 gel상태에서 맑은 여액층과 백색 고형침전물로 분리되었고 침전물을 회수하여 여과, 세척, 건조하였다. Fig. 4에 각각의 XRD분석 결과를 정리하였는데 2시간 microwave에서 처리한 시료와 6시간 수열합성한 시료는 거의 대등한 결정화

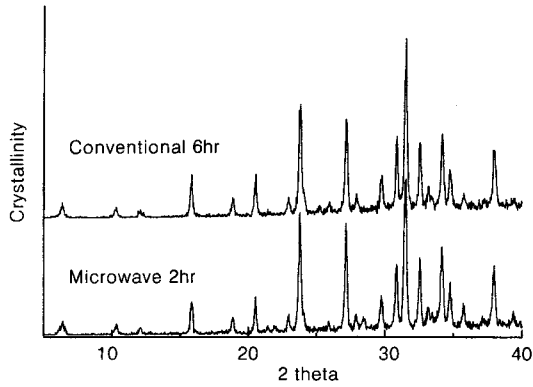
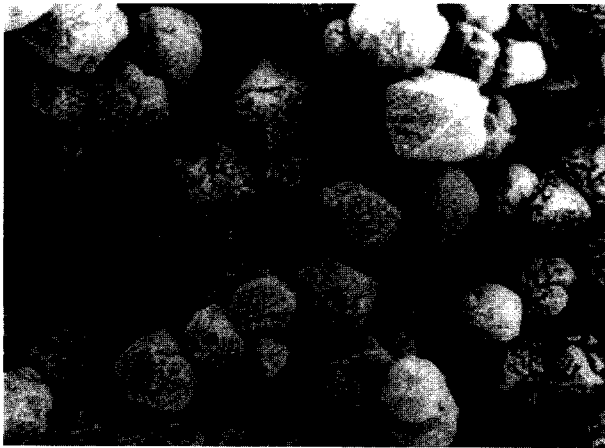
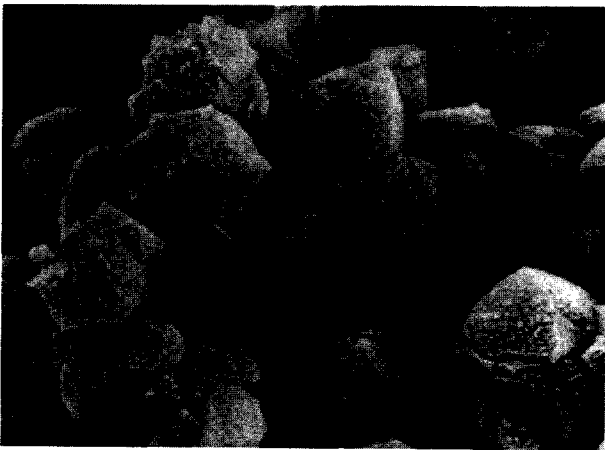


Fig. 4. XRD patterns of NaY synthesized at 100 °C under microwave heating and conventional heating.



(a) Conventional Heating 6hr



(b) Microwave Heating 3hr

Fig. 5. SEM photographs of NaY prepared conventional and microwave heating.

도를 나타내었다. Fig.5의 SEM 사진에서 알 수 있듯이 수열합성으로 생성된 결정의 크기는 약 0.6 μm이었으나 마이크로파 합성의 것은 0.8 μm로 30% 증가하였다. 그러나 NaA와 같은 결정의 외형적 변화는 관찰되지 않았다.

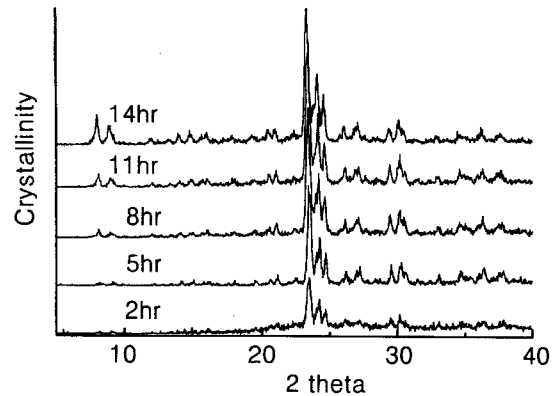
이러한 결과를 바탕으로 시간과 온도를 변화시키며 마이크로파를 이용한 NaY의 합성실험을 추가로 실행하였다. 합성시간을 수열합성과 동일한 6시간까지 연장시킨 경우 결정화도는 2시간 합성의 결

과와 거의 동일하게 확인되었으며 quartz와 같은 이성상의 혼재 역시 발견되지 않았다. 한편 합성온도를 130 °C(250 W)로 올려 2시간 반응 후에 회수한 결과 결정화도가 5%정도 증가하였고 150 °C(300 W)로 합성한 시료에서는 대부분 quartz가 형성되었으며, NaY의 결정은 얻을 수 없었다. 합성온도를 변화시키는 과정에서는 합성온도의 증가에 관계없이 모든 경우 2분 정도의 승온시간이 필요하였다.

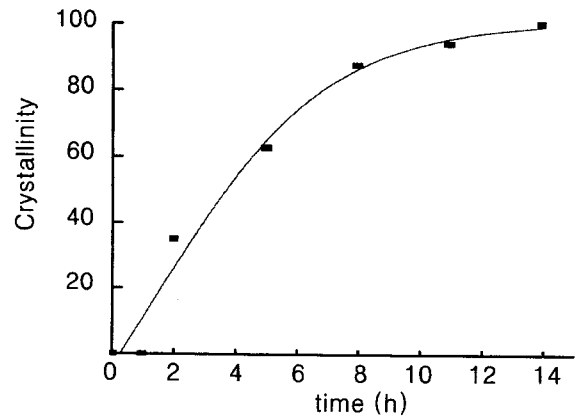
4-3. ZSM-5

앞의 Table 1의 조성대로 반응기질을 준비하여 기존의 수열합성 방법으로 ZSM-5의 결정을 얻었다. 실험방법에서 기술한 바와 같이 용액 1(Silica source+Template)에 용액 2(Al source+Na source)를 교반과 함께 서서히 적가하여 주었으며, 용액 2가 가해지면서 시료는 곧 점도높은 백색 gel로 변화하였고 균일한 용액이 될 때까지 격렬히 교반하여 주었다. 균일하게 혼합된 시료는 teflon으로 표면처리한 stainless steel autoclave에 옮긴 후 강제순환식 오븐으로 175 °C에서 수열합성하였다. 시간에 따른 결정화를 알아보기 위하여 2시간이 경과한 후부터 3시간 간격으로 생성물을 회수하여 결정의 성장을 확인하였고 백색의 생성 침전물은 여과한 후 pH값이 9가 될 때까지 이차 증류수로 세척한 후 100 °C에서 12시간 동안 건조한 다음 분쇄하여 550 °C에서 12시간 동안 소성하였다. 생성물의 XRD분석을 통하여 ZSM-5의 전형적인 특성피크를 확인하였다. 분석결과 2시간 후부터 결정의 성장이 이루어졌고 14시간이 경과하면서 100% 결정화를 이루었는데 얻어진 XRD diffractogram과 결정화곡선을 Fig. 6에 나타내었다.

첫 번째 마이크로파 합성은 수열합성과 동일한 조성의 시료를 이



(a) XRD patterns of ZSM-5



(b) Effect of reaction time

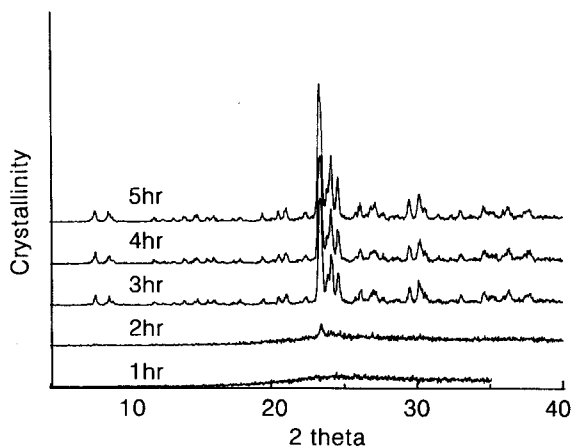
Fig. 6. XRD patterns and effect of synthesis time on the crystallization of ZSM-5 at 175 °C under conventional heating.

용하였다. 950 W로 2분 이내에 175 °C까지 승온시킨후 500 W의 출력으로 그 온도를 유지한 결과 이전의 NaA나 NaY의 경우와 같이 점도높은 백색 gel은 점차 맑은 여액과 백색 고형질로 분리되었으나 회수된 결과물에서는 결정의 생성이 전혀 이루어지지 않았다. 또한 합성시간을 10시간까지 연장하여도 결정은 전혀 검출되지 않았다. 두 번째 실험에서는 template의 몰비만을 2배 증가시켜 5시간 동안 합성하였고 그 결과 ZSM-5의 특성피크가 매우 작게 성장한 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 합성시간을 연장하여도 결정화도는 더 이상 성장하지 않았다. 세 번째 실험에서는 반응속도를 높이기 위해 Si/Al 비를 122로 향상시키고 template의 몰비는 4배 증가시켜 시료를 준비한 후 위와 같은 방법으로 합성실험을 수행하였다. 그 결과 5시간 만에 수열합성에서 얻은 결정보다 높은 결정화도를 갖는 ZSM-5를 회수할 수 있었다. 이와 같이 template의 양에 따라 결정 합성여부가 결정되는 것은 Hofmann degradation의 때문으로 생각된다. Hofmann degradation은 TPA와 같은 유기양이온(template)이 수열합성 온도의 알칼리 분위기하에서 반응시간이 지나면서 그 구조가 붕괴되는 현상을 말하며[3,4] 마이크로파 사용시 그 효과가 증가하는 경향이 있다[3]. 따라서 마이크로파를 이용한 ZSM-5합성의 경우 핵화가 끝나기 전에 상당수의 유기양이온이 붕괴되어 구조생성을 제대로 이루지 못하므로 수열합성과 같은 조성에서는 결정을 얻지 못한 것으로 판단되었다. 이러한 특성으로 인해 마이크로파를 이용한 합성에서는 수열합성에서보다 과량의 유기구조배향제를 반응기질에 투입하는 것

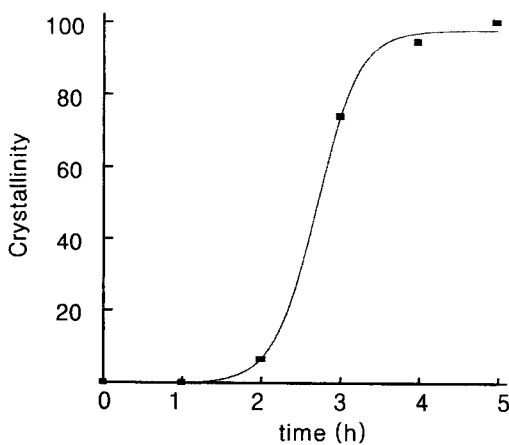
이 필요하다. 이같은 조성의 변화는 다음에 언급할 zeolite beta의 경우에서도 관찰되었다.

마이크로파를 이용한 ZSM-5의 합성에서 시간에 따른 XRD diffractogram과 결정화곡선을 Fig. 7에 표시하였다. 2시간부터 결정성장이 시작되고 3시간이 경과하면서 급격한 결정화도의 증가를 볼 수 있었으며, 5시간에 이르러 100% 결정화를 이루었는데 수열합성 결정화도 곡선과 비교하였을 때 합성시간이 크게 단축되었음을 확인하였다. 또한 마이크로파 합성의 경우 전체 반응시간에 대한 핵화 진행시간이 약 50%에 달하여 수열합성의 핵화 진행시간보다 현격하게 많은 비중을 차지하고 있는데 이처럼 마이크로파 합성의 핵화 시간이 상대적으로 긴 것은 A, Y의 합성에서도 관찰되었다[1,3].

결정화를 개선시키기 위해 높은 유전성질로 인해 가열속도를 증가시키는 H₂O 양을 증량시켜 ZSM-5 합성을 시도하였다. H₂O의 양이 적을 때는 균일한 침전층이 아닌 하나의 고형질로 결정이 생성되거나 H₂O/(TPA)₂ 비가 200 이상으로 증가하면 점차 경도가 낮아지기 시작하여 매우 작은 입자상의 침전으로 변화하였다. 또한 H₂O의 양이 증가함에 따라 결정화도는 점차 증가하게 되었는데 Fig. 8에서 보는 바와 같이 H₂O/(TPA)₂ 비가 300일 때 최대값을 나타내고 그 이상의 영역에서는 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 마이크로파 가열과 수열합성의 중요한 차이점은 마이크로파 에너지가 Brownian motion과 물분자의 회전운동을 증가시킨다는 것이다. 이러한 물분자 회전 운동량 증가는 더 많은 물분자간의 수소결합을 파괴하는데 이런 역할을 하는 회전물분자를 'active water molecules'라 한다. Active water molecules는 hydrogen-bonded water에 비해 높은 potential을 가짐으로써 lone pairs와 OH group의 gel bonding을 공격할 수 있기 때문에 gel의 용해를 더욱 가속화시킨다. Gel의 빠른 용해는 제올라이트 분자체 물질의 합성시간을 단축시키는 요인으로[3,4] 유전체적 성질이 가장 강한 H₂O[11]를 증량시켜주면 더 빠른 발열현상을 유도하게 되어 gel을 신속히 용해시키고 핵화단계를 단축하면서 동시간내에 한층 증가된 열량의 흡수가 가능케하므로 결정화도 역시 향상될 수 있다. 이러한 현상을 증폭시키는 또 다른 요인 중 하나는 온도상승으로 인한 부피팽창에 따른 분극능력의 확대이다. 온도가 상승되면서 물질의 부피가 팽창하며 회전하던 극성분자들이 좀 더 쉽게 운동할 수 있게 되므로 운동량이 증가하게 된다. 분극능력의 확대는 곧 승온을 가속화하고 반응성을 높이는데 크게 기여한다. 이와 같은 성질때문에 일반적으로 반응초기 완만한 증가율을 보이던 승온속도는 임계온도에 도달하면서 급격히 증가하게 되고 시료는 마이크로파를 더욱 효율적으로 흡수하게 되므로 온도상승을 가속화하게 되며 이 온도상승은 다시 승온의 요인이 되어 지수함수 형태의 급격한 증가를 보인다(thermal runaway effect)[10]. 한편 H₂O/(TPA)₂의 비가 300을 넘어서게 되면 ZSM-5의 합성조성 영역에서 벗



(a) XRD patterns of ZSM-5



(b) Effect of reaction time

Fig. 7. XRD patterns and effect of synthesis time on the crystallization of ZSM-5 at 175 °C under microwave heating.

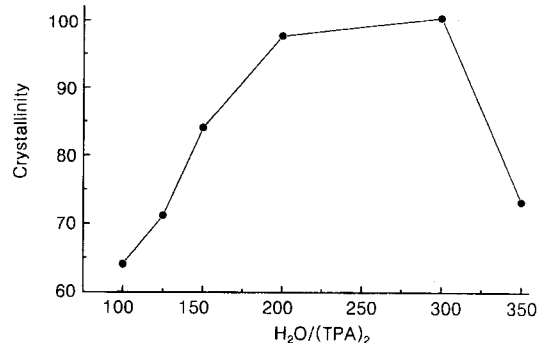


Fig. 8. Effect of H₂O/(TPA)₂ ratio on the crystallization of ZSM-5 at 175 °C under microwave heating.

어나게 되므로, 결정화도가 급격히 감소되었다고 판단된다.

4-4. Zeolite beta

Beta의 수열합성 조성은 앞의 Table 1에 나타낸 것과 같으며, 시약의 준비는 '용액 1'(silica source+template)에 '용액 2'(Al source+Na source)를 격렬한 교반과 함께 서서히 적가하여 주었다. 용액 2가 가해지면서 시료는 ZSM-5보다 점도높은 백색 gel로 변화하는데 균일한 용액이 될 때까지 교반하여 주었다. 완성된 시료는 stainless steel autoclave에 옮긴 후 165 °C에서 합성하였으며 생성물을 회수하여 여과한 후 pH값이 9가 될 때까지 2차 증류수로 세척하고 100 °C에서 12시간 동안 건조하였다. 얻어진 백색분말은 분쇄하여 550 °C에서 12시간 동안 소성하였고 zeolite beta의 특성파악을 확인하였다. 수열합성의 경우 48시간부터 결정 생성이 이루어졌으며 168시간이 경과하였을 때 100% 결정화를 이루었다. 마이크로파 합성은 시약을 전용 반응기에 옮기고 950 W로 2분 이내에 165 °C까지 승온시킨 후 500 W의 출력으로 24시간 동안 유지하였다. 이전의 실험 과정처럼 점도높은 백색 gel은 점차 맑은 여액과 백색 고형질로 분리되었다. 이 생성물을 회수하여 여과한 후 pH값이 9가 될 때까지 이차증류수로 세척하고 100 °C에서 12시간 동안 건조, 550 °C에서 12시간 동안 소성한 후 분쇄하여 XRD분석을 행하였다.

첫 번째 마이크로파 합성 실험은 수열합성의 시료조성을 그대로 사용하여 시도하였다. 이 경우 24시간 후에도 결정생성이 전혀 이루어지지 않았으며 합성시간을 36시간까지 연장하여도 결정화가 이루어지지 않았다. 따라서 ZSM-5의 결과를 고려하여 template의 양을 3.5배 증량하여 실험하였는데 24시간 만에 수열합성한 시료 결정화도의 약 80%에 해당하는 zeolite beta의 결정을 얻었다. 합성시간이 비교적 오래 소요되는 zeolite beta를 비롯한 위의 실험들에서도 수열합성과 동일한 온도에서 실험하였을 때 목적하는 결과물 외의 이성상은 발견되지 않았다. 이 역시 승온시간의 단축에 따른 결과로 짧은 시간 안에 합성온도까지 도달하게 되면 induction period가 현격히 줄어들게 되어 이성상의 혼재 가능성을 배제시킬 수 있기 때문이다[9]. 12시간 이하의 합성시간에서는 결정화가 이루어지지 않고 18시간 이후부터 beta의 특성파악의 모습이 보이기 시작하였다. 이 조성에서 이미 H₂O의 몰비가 합성 가능한 조성영역의 최대치에 도달하였기 때문에 ZSM-5의 경우와 같이 H₂O의 양을 증량시켜 H₂O의 함량에 따른 변화를 관찰할 수는 없었다. 이러한 결과를 바탕으로 두 가지 추가실험을 수행하였다.

Zeolite beta를 마이크로파로 합성한 기존의 문헌이 seed를 사용한 것[1]을 고려하여 seed 효과를 알아보는 실험을 행하였다. 단, seed만의 영향을 알아보기 위해 문헌과 같은 aging, preheating은 생략했

다. 수열합성으로 준비한 seed(Si함량의 4%)를 이용하여 24시간 반응한 결과 합성시간이 18시간 이하일 때는 결정성장이 제대로 이루어지지 않았으며, Fig. 9에 보인 바와 같이 합성시간, 결정화도 모두 seed를 첨가하지 않고 합성한 결과와 차이가 없어 seed 사용에 따른 이점은 없는 것으로 나타났다. 다음은 마이크로파로 12시간까지 가열한 후 반응기를 꺼내어 강제순환식 오븐에 넣고 수열합성으로 반응하였다. 이 경우 합성 완료까지는 24시간이 소요되었다. 오븐에서 12시간 이하 반응시킬 경우 결정의 성장이 매우 더딘 것을 관찰할 수 있었는데 이는 일반 오븐에서의 열량 흡수율이 마이크로파를 이

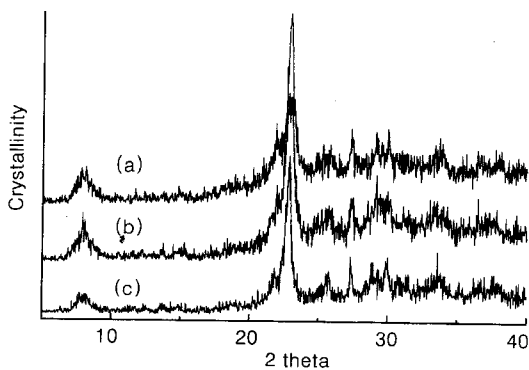
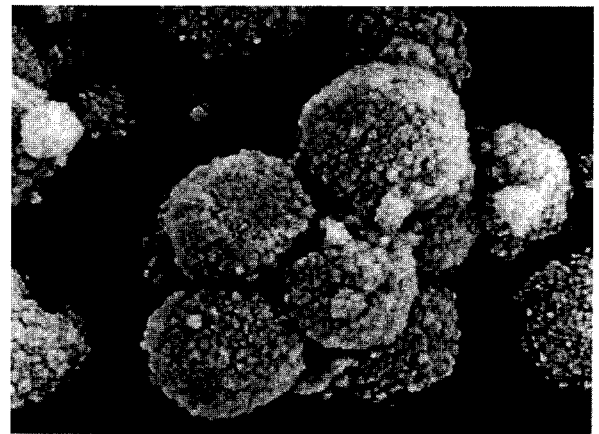
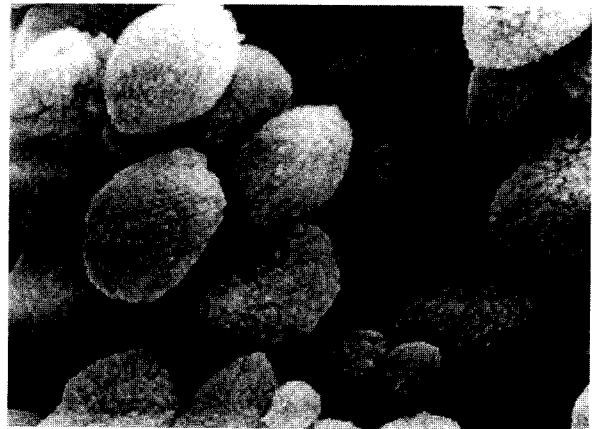


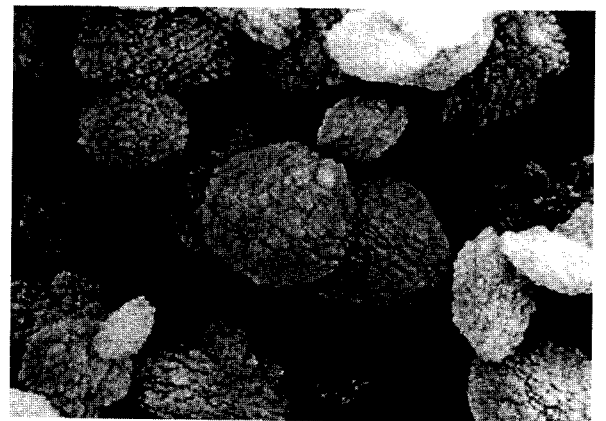
Fig. 9. Three types of zeolite beta synthesized at 165 °C under microwave heating.



(a) Microwave Heating 24h



(b) Conventional Heating 24h after Microwave Heating 12h



(c) Conventional Heating 7day

Fig. 10. SEM photographs of zeolite beta.

용한 가열일 때보다 낮기 때문으로 보인다. 결정화도와 특성피크의 모습은 위의 두 실험결과와 유사하였다. 앞서 언급한 바와 같이 마이크로파를 이용한 합성에서는 전체 반응시간의 약 50%가 지날 때 핵화단계가 완료되고 결정성장 단계로 진행되기 시작한다. 따라서 마이크로파를 이용하여 12시간 합성을 한 시료는 핵화과정이 끝난 것으로 볼 수 있으며 핵화를 이룬 이 시료를 일반 오븐에서 가열할 경우 결정화단계만이 진행된다고 생각할 수 있다. 실험결과 전체 반응에 소요된 시간은 36시간으로 마이크로파만을 이용한 방법보다 합성시간이 50% 늘어났으나 일반적인 수열합성의 경우보다 반응시간을 1/4로 줄일 수 있었다. SEM 분석에 따라 합성 방법에 따른 결정의 외형을 비교하여 Fig. 10에 나타내었다. 마이크로파 가열로 합성한 결정의 크기는 수열합성의 것에 비해 균등한 크기분포를 가졌고, 입자크기에는 큰 차이가 없었다. 마이크로파를 12시간 가열하고 수열합성으로 24시간 반응한 두 번째 실험 생성물은 나머지 두 결정들의 중간크기를 가지고 결정 크기분포는 수열합성한 시료보다 균등한 편이었다. 결정 표면에 있어서는 수열합성의 결과가 가장 매끄럽게 나타났으며 마이크로파와 수열합성을 동시에 이용한 결과는 약간 거친 표면을, 마이크로파만으로 합성한 결정은 매우 거친 표면을 보여 결정 표면의 특성이 다른 것으로 확인되었다. 마이크로파를 이용한 상기 세 가지 zeolite beta 합성 실험 모두 승온시간은 2분 이내, 합성온도는 165°C였으며 반응시간은 수열합성에 비교하여 1/6-1/4로 단축되었다.

5. 결 론

(1) 마이크로파를 이용하여 zeolite A, Y, ZSM-5 및 beta를 합성하였으며, 일반적인 오븐에서의 수열합성에 비하여 반응시간을 최소 2배, 최대 6배 단축하여 얻을 수 있었다.

(2) 제올라이트의 합성시간 단축은 마이크로파 합성을 통한 승온시간의 대폭적인 감소에 기인하며, 이와 같은 빠른 승온은 핵화과정을 촉진시키고 동시에 결정성장단계에 있어서도 합성시간의 단축을 유발한다. 또한 induction period를 제거하여 이성상의 혼재를 차단하는 효과를 얻을 수 있었다.

(3) 마이크로파를 이용한 NaA와 NaY 합성의 경우 수열합성의 결과와 동일한 결정화도를 보이며 외형이 균일하게 개선되고 그 크기는 30%가량 증가하였다. 마이크로파 합성 ZSM-5, zeolite beta에 있어서는 결정의 크기가 수열합성의 결과와 동일하거나 감소하는 모습을 볼 수 있었다.

(4) ZSM-5나 zeolite beta와 같이 유기양이온을 사용하는 합성에 있어서는 Hofmann degradation에 의한 template 분해가 촉진되어 반응기질에서 그 비율을 증량시켜 주어야 하므로 시약조성이 수열합성의 경우와 동일하지 않을 수 있다. 마이크로파 합성에 있어서 높은 활성의 유전체인 H₂O의 양이 증가할수록 결정화도가 증가한다. 따라서 template와 H₂O의 비율을 조절하여 사용된 template의 절대량을 줄이고 결정화도가 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

감 사

본 연구는 산학협동재단의 연구비지원(1997.6-1998.5)으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Gabriel, C., Gabriel, S., Grant, E. H. and Halstead, S. J.: *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 213(1998).
2. Arafat, A., Jansen, J. C. and van Bekkum, H.: *Zeolites*, **3**, March, 162(1993).
3. Chu, P., Dwyer, F. G. and Vartuli, J. C.: US patent 4,778,666 (1988).
4. Jansen, J. C., Arafat, A. and van Bekkum, H.: in *Synthesis of Microporous Materials*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1**, 507 (1992).
5. Zhao, J. P., Cundy, C. and Dwyer, J.: *Studies in Surface Science and Catalysis*, **105**, 181(1997).
6. Meng, X., Xu, W. and Pang, W.: *Chin. Chem. Lett.*, **3**, 69(1992).
7. Girnus, I., Jancke, K. and Caro, J.: *Zeolites*, **15**, 33(1995).
8. Lohse, U., Bertram, R. and Schreier, E.: *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, **91**, 1163(1995).
9. Wu, C. G. and Bein, T. J.: *Chem. Soc. Chem. Comm.*, 925(1996).
10. Inui, T.: "Mechanism of Rapid Zeolite Crystallizations and Its Applications to Catalyst Synthesis", *Zeolite Synthesis*, ACS, 479 (1989).
11. Bai, K., Yang, J. H. and Kim, S. K.: *Energy R&D*, **18**(1,2)(1996).
12. Kim, K. J.: "Studies on the Synthesis of A, Y, Modernite, Pentasil & Modified Pentasil Zeolite, Their Physical Properties and Catalytic Performance", Inha. Univ.(1990).
13. Leu, L. J., Hou, L. Y. and Wu, J. C.: *Appl. Catal.*, **69**, 49(1991).