

펜타실 제올라이트의 합성에 관한 연구

安秉濬*† · 全學濟

한국과학기술원 화학과

*전북대학교 사범대학 화학교육과

(1987. 11. 5 접수)

Synthesis of Pentasil Zeolites

Byoung Joon Ahn*† and Hakze Chon

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science
and Technology, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemistry Education, Chonbuk National University,
Chonju 560-756, Korea

(Received November 5, 1987)

요약. ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11 및 실리카라이트를 포함하는 펜타실 제올라이트들을 여러가지 유기양이온과 실리카졸을 사용하여 합성하고 반응온도, 교반, 숙성시간 등 합성조건을 변화시키므로서 균일한 크기와 모양을 갖는 결정을 얻었다. TEA-OH(수산화 사에틸암모늄), TPA-OH, TBA-OH 및 Choline 이 유기양이온으로 사용되었으며 콜로이달 실리카(Snowtex)를 실리카원으로 사용했다. 합성실험은 2ℓ 압력 반응기(parr 제품)와 자체 제작된 자석식 반응기를 사용하였으며, 반응물 조성(실리카/알루미늄 비), 반응온도 등이 펜타실 제올라이트 합성의 중요한 인자임을 알았다.

ABSTRACT. Pentasil zeolites, including ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11 and silicalites, were synthesized using various organic cations. Synthesis run was carried out in a Parr pressure reactor of 2ℓ capacity and a self-constructed reactor with a magnetic stirring system. The reactant materials used are colloidal silica (Snowtex), sodium aluminate, sodium chloride, TEA, TPA, TBA, Choline and water. The composition of starting materials and the reaction temperature were found to be important factors for the synthesis of uniform pentasil zeolites.

1. 서 론

펜타실 제올라이트는 ZSM-5, ZSM-11 등 잘 알려진 고실리카 함량의 porotectosilicate 를 지칭하기 위하여 Kokotailo와 Meier가 제안한 속명이다¹. 5-산소고리를 기본단위로하여 10-산소고리로 이루어진 특이한 세공구조와 높은 실리카 함량 때문에 구조적으로 극히 안정하고 소수성을 그 특징으로 한다. 공업적으로 MTG 공정, 중질유 분해, 에틸벤젠 합성 및 크실렌 이성화 반응등의 석유 화학공정에 사용되기 때문에 형상 선택적 촉매로 불리기도 한다^{2,3}.

형상 선택적 촉매작용은 반응물이나 생성물의 크기가 제올라이트 세공 입구의 크기와 필적할 때 나타나며 펜타실 제올라이트의 경우에는 10-산소 고리의 세공 크기가 방향족 화합물의 분자 크기를 갖는다⁴. 여기서 반응의 선택성은 제올라이트 세공 내부에서 분자종들의 확산 속도차이 반응 중간생성물의 형태 및 크기 차이에 기인하기 때문에 형상 선택적 촉매작용을 규명하기 위해서는 크기가 균일한 단결정 제올라이트를 우선 합성하여야만 한다.

제올라이트는 수열 과정에 의해서 합성되며 알루미늄 나트륨이나 실리카 원이 겔을 형성하게

하기 위하여 수산화 나트륨과 같은 염기가 첨가된다. 따라서 제올라이트의 합성인자로는 초기 반응물의 물비, 반응온도, 반응시간, 교반속도 및 기타 첨가물 효과 등을 들 수 있다⁵.

ZSM-제열 제올라이트를 합성하기 위해서는 염기로서 수산화 나트륨 뿐만 아니라 다양한 유기질소 화합물들을 필요로 한다. 유기질소 화합물들은 제올라이트의 구조 및 세공 크기를 결정하는데 큰 영향을 미치기 때문에 유기 template라고도 불리며 TMA(사메틸암모늄), TEA, TPA, TBA, $\text{CH}_3^+\text{N}^-\text{=N}$, $(\text{CH}_3-\text{H}^-\text{=N}-\text{CH}_3)^{2+}$, bispyrrolidinium, ethylenediamine 및 pyrrolidine 등을 예로 들 수 있다⁶.

본 연구에서는 제올라이트의 형상 선택적 촉매 작용 및 확산 현상 등을 연구하기 위한 모델 촉매를 얻기 위하여 크기가 균일하고 모양이 일정한 펜타실 제올라이트 단결정을 합성하고자 하였다.

펜타실 제올라이트 합성에 미치는 온도효과, 반응물 조성 및 실리카/알루미나 비에 의한 영향, 교반 속도 영향 등을 조사 하였으며, 유기 template 및 첨가물이 미치는 영향도 알아 보았다. 합성된 시료는 X-선 회절선에 의해 확인하였으며 전자 현미경 사진으로 모양 및 크기를 조사하였다.

2. 실험 방법 및 재료

펜타실 제올라이트의 합성. 합성에 사용된 장치는 Parr 제품의 교반 장치가 부착된 2ℓ용량의 교압반응기, 자체 제작된 자석식 교반 장치가 갖춰진 300cc 용량의 스테인레스스틸 반응기 및 교반 장치가 없는 50cc 용량의 반응기 등이었으며 내부에 pyrex 및 테프론 라이너를 사용함으로써 반응기벽 표면에서의 반응, 부착 및 결정 성장을 억제하고자 하였다.

합성 방법은 먼저 알루미늄나트륨 용액과 콜로이드 실리카용액을 다른 용기에 만든 다음 반응기에 두 용액을 섞어 충분히 교반 시킨다. 이때 반응조건에 따라 알루미늄나트륨 용액에는 수산화나트륨이나 염화나트륨 등의 무기염이 포함되었으며 실리카 용액에는 유기질소 화합물이

수산화물이나 할로젠화물로 첨가되었다.

반응기에 옮기기까지의 조작은 공기중의 이산화탄소가 흡착되는 것을 최소화시키도록 가능한 한 빨리 진행하였으며 증류수는 끓여서 사용했다.

반응 조건에 따라 합성온도는 110°C에서 180°C까지, 합성 시간은 18시간에서 6일까지 변화시켜 가면서 실험했다.

생성된 고체시료는 상온에서 냉각시켜 증류수로 3회 이상 여과 시켰으며 100°C에서 120°C 온도 범위의 건조 오븐에서 20시간 이상 처리하였다.

촉매 확인 및 시약. 합성된 고체 시료의 확인 및 결정도 분석은 필립스 모델 1410 X-선 분광기로부터 얻은 X-선 회절 패턴으로부터 결정되었다. 니켈로 여과시킨 CuK_α 선을 사용하였으며 2θ Bragg 1° 당 1분의 속도로 기록되었다.

합성 제올라이트의 결정 상태(크기, 모양)는 ETEC Autoscan 전자 현미경으로 조사하였다. 알코올에 분산 시킨 분말 시료를 양면 접착제를 붙인 스테인레스 스틸 peg에 담지시키고 백금 증착막으로 코팅시켜 분석하였다.

실리카원으로 사용된 콜로이드 실리카는 일산 화학의 30Wt% Snowtex 이었으며, 알루미늄나트륨은 화광순약의 1급 시약을 사용했다. TEA-OH, TPA-OH, TBA-OH(수산화 사부틸 암모늄) 및 Choline 등의 유기질소 화합물은 동경화성의 10% (불기준), 30%짜리 G.R.급 시약을 사용했다.

본 론

결 과. 반응조건을 결정하기 위하여 먼저 Argauer 등과 Chu의 방법에 따라 ZSM-5와 ZSM-11을 합성했다^{7,8}. 출발 물질의 물비는 각각 9 $(\text{TPA})_2\text{O}-1.5\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2-450\text{H}_2\text{O}$, 8 $(\text{TBA})_2\text{O}-9\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-80\text{SiO}_2-2000\text{H}_2\text{O}$ 였으며 교반 시키지 않고 150°C에서 6일과 4일 동안 반응시켰다.

Fig. 1은 합성된 고체 시료의 X-선 회절 패턴을 나타내며 문헌에 보고된 ZSM-5, ZSM-11과 잘 일치한다⁹. ZSM-11의 경우, 2θ 값이 9.16,

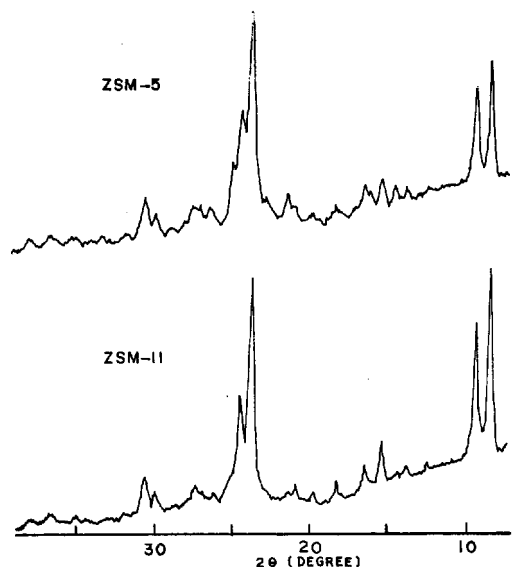


Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of ZSM-5 and ZSM-11 synthesized from the $(\text{TPA})_2\text{O}-1.5\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2-450\text{H}_2\text{O}$ system and the $8(\text{TBA})_2\text{O}-9\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-80\text{SiO}_2-2000\text{H}_2\text{O}$ system, respectively.

13.9, 16.5, 20.8, 22.1, 24.4, 27.0에서 피크 크기가 나타나지 않으며 14.8, 17.6, 23.9, 29.9에서는 이중선으로 나타나는 ZSM-5와는 달리 단일선으로 나타난다. Fig. 2에 보이는 것처럼 ZSM-5의 전자 현미경 사진은 작은 결정들이 무수히 둘러 붙은 1μ 내외의 전형적인 구형 덩어리 모양을 하고 있다.

ZSM-5는 주로 TPA 양이온을 주형(template)으로 하여 합성되며 ZSM-11은 TBA 또는 TBP(사부틸포스포늄) 양이온으로 부터 얻어진다. TEA를 유기 양이온으로 사용하면 ZSM-8이 합

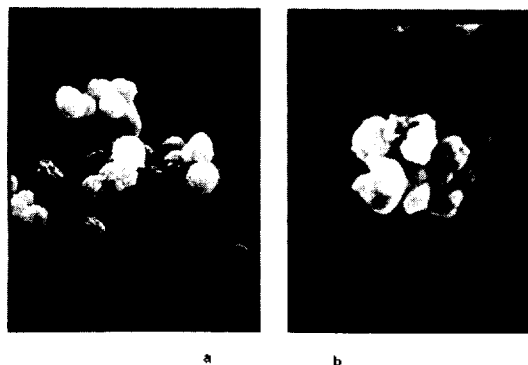


Fig. 2. Scanning electron micrographs for synthesized pentasil zeolites: (a) ZSM-5 ($9(\text{TPA})_2\text{O}-1.5\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2-450\text{H}_2\text{O}$ system); (b) ZSM-11 ($8(\text{TBA})_2\text{O}-9\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-80\text{SiO}_2-1000\text{H}_2\text{O}$ system).

성되는 것으로 보고 되고 있는데 구조 및 촉매 특성은 ZSM-5와 유사한 것으로 밝혀졌다¹⁰. 또 TPA와 TBA를 주형으로 사용하되 반응 출발 물질에 알루미늄을 포함시키지 않는 경우, 실리콘과 산소만으로 이루어진 ZSM-5와 ZSM-11구조의 제올라이트가 합성되는데 각각 실리카라이트 -1, -2라고 명명한다^{9,11}.

본 연구에서는 유기주형으로 TEA, TPA, TBA를 사용하였으며, 반응초기 혼합물의 알루미늄 함량이 합성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 실리카/알루미나 비를 14에서 ∞ 까지 변화시켰으며, 합성온도 및 합성 시간의 효과도 조사하였다.

각각의 유기양이온과 반응 출발물질의 조성에 따른 합성 결과를 Table 1~3에 요약 정리했다. Table 1은 TPA를 사용한 제올라이트 합성 결

Table 1. Morphology of the ZSM-5 crystals obtained from various starting compositions

Composition	Crytal morphology
p1 $(\text{TPA})_2\text{O}-20\text{SiO}_2-800\text{H}_2\text{O}$	(i) $1.8 \times 1.2 \times 0.5\mu$ (ii) $2.7 \times 1.6 \times 0.8\mu$
p2 $7(\text{TPA})_2\text{O}-1.5\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-140\text{SiO}_2-5700\text{H}_2\text{O}$	$0.9 \times 0.5\mu$
p3 $5(\text{TPA})_2\text{O}-1.5\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-95\text{SiO}_2-4000\text{H}_2\text{O}$	$\approx 0.5\mu$, elliptica
p4 $5(\text{TPA})_2\text{O}-4\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-95\text{SiO}_2-4000\text{H}_2\text{O}$	$\approx 0.4\mu$, elliptical
p5 $3(\text{TPA})_2\text{O}-9\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2-2500\text{H}_2\text{O}$	$0.5-1.0\mu$, irregular aggregate
p6 $9(\text{TPA})_2\text{O}-1.5\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2-450\text{H}_2\text{O}$	1.5μ , spheroidal aggregate
p7 $(\text{TPA})_2\text{O}-6\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2-1000\text{H}_2\text{O}$	(mordenite major)

* Tetrapropyl ammonium.

Table 2. Morphology of the ZSM-8 crystals obtained from various starting compositions

	Composition	Crystal Morphology
E1	(TEA) ₂ O-20SiO ₂ -800H ₂ O	1.5μ
E2	6.5(TEA) ₂ O-1.5Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -150SiO ₂ -5000H ₂ O	3.5×1.3×0.8μ
E3	10(TEA) ₂ O-4Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -150SiO ₂ -550H ₂ O	2.5×1.3×0.9μ
E4	4(TEA) ₂ O-11Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -55SiO ₂ -3000H ₂ O	8×5.0μ, twin
E5	4(TEA) ₂ O-1.5Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -40SiO ₂ -1600H ₂ O	2.7×2.6μ, platelet(aggregate)
E6	2(TEA) ₂ O-6Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -30SiO ₂ -1600H ₂ O	0.4-0.2μ, irregular, spherulitic
E7	6(TEA) ₂ O-1.5Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -20SiO ₂ -500H ₂ O	(50% crystalline, 50% amorphous gel)
E8 ^a	4(TEA) ₂ O-1.5Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -14SiO ₂ -800H ₂ O	(i) 3-4μ, irregular aggregate (ii) 0.2-0.3μ, irregular

^a Tetraethylammonium. ^b Ferrierite-type phase coexists with minor other phases.

Table 3. Morphology of the pentasil zeolites obtained from various starting compositions

Composition	Temperature	Morphology	Phase
B ₁ (TBA) ₂ O-20SiO ₂ -800H ₂ O	140°C	Ovate	ZSM-11
B ₂ (TBA) ₂ O-Na ₂ O-20SiO ₂ -800H ₂ O	170°C	6×1μ, lath-shape	ZSM-5
B ₃ 20(TBA) ₂ O-25Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -350SiO ₂ -6000H ₂ O	160°C	1μ×0.5μ, platelet	ZSM-5
B ₄ 20(TBA) ₂ O-25Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -350SiO ₂ -6000H ₂ O	150°C	1.5μ×0.5μ	ZSM-5/ZSM-11
B ₅ 20(TBA) ₂ O-25Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -350SiO ₂ -6000H ₂ O	130°C	ovate	ZSM-11
B ₆ 5(TBA) ₂ O-9Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -150SiO ₂ -1000H ₂ O	170°C	3.5×1μ, twin	ZSM-5
B ₇ 14(TBA) ₂ O-20Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -150SiO ₂ -5100H ₂ O	170°C	4.5×1.3×1.3μ, twin	ZSM-5
B ₈ 2(TBA) ₂ O-7Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -70SiO ₂ -1300H ₂ O	180°C	5μ, sphere (aggregate)	ZSM-5

^a Tetrabutylammonium.

과를 나타내며 결정 크기 및 모양은 Fig. 3에 보이는 것처럼 반응 혼합물의 조성에 따라 달라지는 것을 알 수 있다. 실리카/알루미나 비가 100 이상으로 높거나 실리카라이트-1의 경우에는 모양과 크기가 균일한 ZSM-5 단결정이 얻어진다. 그러나 실리카 함량이 감소하면 결정 모양도 점차 균일하지 않게 되고 결정크기도 다양하게 나타난다. 특히 알루미늄 함량이 높은(TP-A)₂O-6Na₂O-Al₂O₃-15SiO₂-1000H₂O 계에서는 ZSM-5 뿐만 아니라 모더나이트가 함께 생성된다. Table 4는 X-선 회절선으로부터 계산된 d-spacing 과 그 세기를 나타낸다.

TEA를 주형으로 사용하여 ZSM-8을 합성하는 경우에도 ZSM-5 합성에서와 비슷한 경향을 나타낸다. Fig. 4에 보이는 것처럼 실리카/알루미나 비가 50 이상일때 균일한 단결정이 얻어졌고 염화나트륨과 같은 무기염을 과량 첨가하는 경우 이중 구조(twin structure)를 갖는 5×8μ의

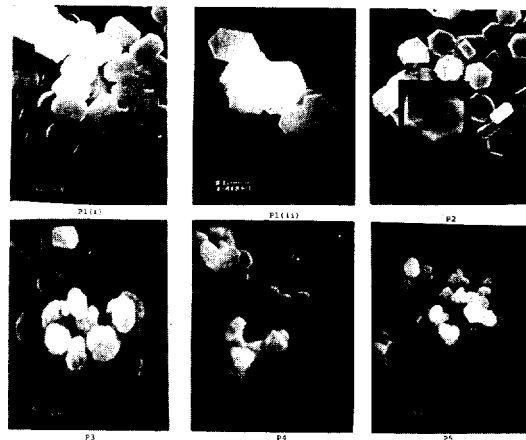


Fig. 3. Scanning electron micrographs of synthesized ZSM-5 zeolites.

큰 결정을 만들 수 있었다. Fig. 5는 ZSM-5와 ZSM-8의 X-선 회절 패턴을 보인 것이고 Table 5는 실리카/알루미나 비가 14일때 주로 생성되

Table 4. *d*-Spacings and intensities for the "mordenite-like" phase obtained by P7 system[(TPA)₂O-6 Na₂O-Al₂O₃-15SiO₂-1000H₂O]

<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
11.22 ^a	26	3.75	28
10.16 ^a	30	3.66 ^a	12
9.05	77	3.46	100
6.57	48	3.37	50
6.37	30	3.22	46
6.04	14	3.14	7
5.80	17	2.88	25
5.11 ^a	9	2.51	15
5.03 ^a	9	2.45	8
4.50	42	2.43	6
4.24 ^a	9	2.04	17
4.13	10	2.00	11
3.98	75	1.94	10
3.82	39	1.87	12

^a May be due to coexisting ZSM-5 phase.

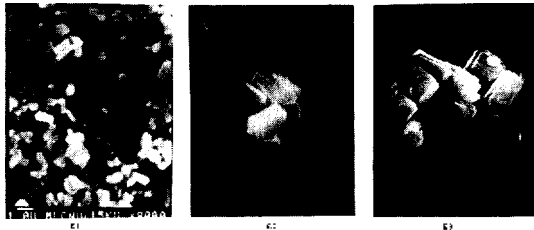


Fig. 4. Scanning electron micrographs of synthesized ZSM-8 zeolites.

는 Ferrierite 형 제올라이트의 *d*-spacing 과 세기를 나타낼 것이다.

유기 염기로 TBA 가 사용되는 경우에는 Table 3 에 보이는 것처럼 반응 조건에 따라 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-5/ZSM-11 중간체가 생성된다.

Fig. 6 에 보이는 것처럼 160°C 이상에서는 긴 외모양의 ZSM-5 가 주로 생성되며, 130°C 정도에서는 달걀모양의 ZSM-11 결정이 만들어진다. 한편 중간 온도 범위에서는 ZSM-5/ZSM-11 구조가 서로 섞여 나타났다. Fig. 7 은 Choline 이 유기 양이온으로 사용되는 경우에는 결정성이 매우 떨어짐을 보이고 있다.

고 찰. 제올라이트 결정의 크기 및 모양을 조절하려는 노력이 제올라이트 합성에 관여하는 많

Table 5. *D*-Spacings and intensities for the "Ferrierite-like" phases obtained by E-8 systems [4(TEA)₂O-1.5Na₂O-Al₂O₃-14SiO₂-800H₂O]

E-8(i)		E-8(ii)	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
11.55 ^a	29	11.55 ^a	17
10.28 ^a	32	10.27 ^a	45
9.66	45	9.69	69
8.59	21	8.61	42
7.19	24	7.20	30
7.08 ^a	19	7.00 ^a	26
6.70	29	6.71	50
6.42 ^m	58	6.34	83
5.79 ^m	23	5.79 ^m	32
5.68	10	5.71	26
5.48	4		
4.54 ^m	15	4.55 ^m	31
		4.40	38
4.32	29	4.31	47
4.11	32	4.13	100
4.01	43	4.04	79
3.90	86	3.89	99
3.80 ^a	47	3.80 ^a	61
3.76	36		
3.67	46	3.68	40
3.57	61	3.56	79
3.50	51	3.50	67
3.38	100	3.37	68
3.15	24	3.15	18
3.06	18	3.06	18
3.01	12		
2.96	13		
2.91	10	2.91	13
2.83	5	2.81	7
2.72	3	2.71	4
2.59	5		
2.48	8	2.52	13
2.00	9	2.00	9

^{a,m} May be due to the coexisting ZSM-5 and mordenite phase, respectively.

은 사람들에 의하여 경주되어 왔다. 제올라이트를 석유화학 공업의 촉매로 이용하려는 사람들에게는 가능한 한 작은 결정으로 합성하므로써 외부 표면적을 증가시키고 제올라이트 세공 내부에서의 확산 현상이 율속단계가 되는 것을 최

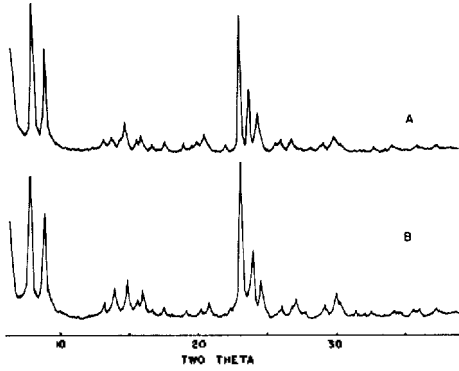


Fig. 5. X-Ray diffraction patterns of synthesized ZSM-5 and ZSM-8: (A) ZSM-8 synthesized by 10(TEA)₂O-4Na₂O-Al₂O₃-15SiO₂-5500H₂O system; (B) ZSM-5 synthesized by 3(TPA)₂O-9Na₂O-Al₂O₃-44SiO₂-2500H₂O system.

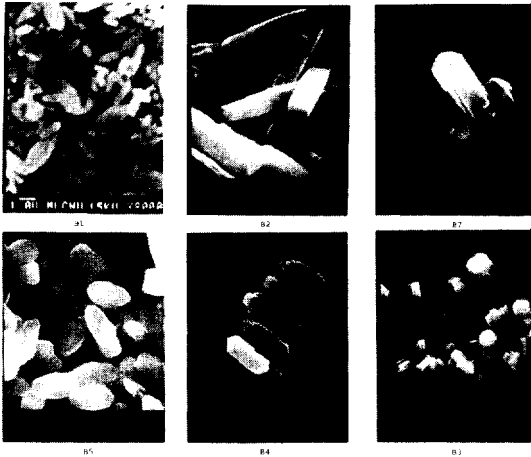


Fig. 6. Scanning electron micrographs of pentasil zeolites synthesized using TBA.

소화 하고자 했다. 한편, 실험실에서 결정 구조나 제올라이트 세공 내부의 확산현상에 의한 형상선택성 등을 연구하는 사람들에게 있어서는 크기가 균일하고 모양이 일정한 비교적 큰 단결정을 깨끗이 합성하는 것이 주관심사였다.

펜타실 제올라이트 합성에 대한 본 연구 목적은 후자의 관심에서 출발했으며 연구 결과에 따르면 초기 반응 혼합물의 실리카 함량이 높을 때, 즉 알루미늄이 적게 포함될 때 비교적 균일한 결정이 얻어짐을 알 수 있었다. 따라서 알루미늄이 전혀 포함되지 않은 실리카라이트 합성의 경

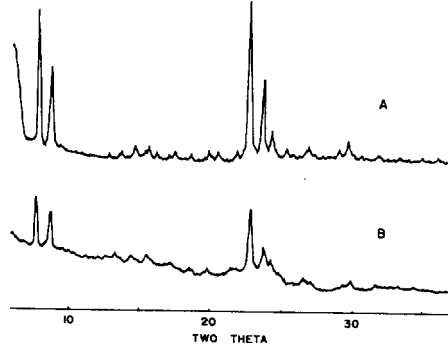


Fig. 7. X-Ray diffraction patterns of the pentasil zeolites using (A) 5(TBA)₂O-9Na₂O-Al₂O₃-150SiO₂-10000H₂O system; (B) 4[HOCH₂CH₂N(CH₃)₃]₂O-1.5Na₂O-Al₂O₃-95SiO₂-1800H₂O system.

우에는 합성 시간은 약간 증가하지만 제올라이트는 항상 균일한 단결정으로 나타났다.

알루미늄 함량이 증가하면 결정 상태는 이중구조(twin structure)나 덩어리상(aggregate)으로 깨끗하지 않게 되며 결정 크기도 다양한 분포를 하게 된다. 실리카/알루미나 비가 20 이하로 감소하게 되면 유기질소 화합물 존재하에서도 펜타실 제올라이트가 아닌 모더나이트족의 다른 제올라이트가 주로 합성되며 TEA가 주형으로 사용된 경우에는 Ferrierite가 TPA의 경우에는 모더나이트가 지배적으로 생성되었다. 따라서 펜타실 제올라이트 합성에서 알루미늄 함량은 제올라이트의 결정상태 뿐만 아니라 결정구조에도 영향을 미침을 알 수 있다.

제올라이트 합성에 대한 일반적인 메카니즘은 다음과 같이 제안 할 수 있다¹². 가용성 알루미늄 산 음이온과 규산(또는 다규산 음이온)을 섞어 형성된 겔은 용액내의 수산화 나트륨이나 유기 염기와 같은 강 염기에 의해 용해과정이 촉진되고 그 결과로 Al(OH)₃ 등이 생성된다. 용해된 규산이나 알루미늄 산 음이온은 중합 반응에 의해 알루미늄 실리케이트나 다규산 이온이 되며, 이들이 수화된 양이온 주위에 제배열하여 불안정한 핵심을 형성하게 된다. 이들 불안정한 핵심 중 일부가 성장하여 안정한 핵심이 되고 여기에 자발적인 침전과정이 일어나 큰 결정으로 성장하게 된다. 알루미늄 산 음이온은 Al(OH)₃을 생

성하므로써 용액중의 수산 이온을 소모시키며, 겔의 분해 과정에 이용되는 수산이온의 양을 변화시킨다. 또한 안정한 핵심으로 성장하기 위해서는 알루미늄 실리케이트 상태로 양이온 주위에 재배열하는 것이 순수한 실리케이트일 때 보다는 핵심형성 에너지면에서 안정한 듯이 생각된다. 따라서 비교적 실리카/알루미나 비가 높은 펜타실 제올라이트의 합성에서는 알루미늄 함량이 핵심의 수에 관계한다고 생각할 수 있다. 즉, 알루미늄 함량이 작을 때에는 핵심의 수가 줄어들어 결정 크기가 증가하는 것으로 예상할 수 있고, 알루미늄 함량이 커지면 많은 핵심이 생기므로 결정 크기는 감소한다고 볼 수 있다.

본 연구 결과에서 실리카/알루미나 비가 100 이상일 때 크고 균일한 결정이 얻어지고 알루미늄 함량이 증가할 때 작은 결정이나, 미세 결정들의 덩어리 구조가 얻어지는 것은 본 논의를 뒷받침해 준다. 그러나 실리카/알루미나 비가 20 이하로 되면 더 이상 펜타실 제올라이트는 생성되지 않으며, 이 조건에서는 다른 5-산소 고리의 안정한 제올라이트인 모더나이트나 Ferriecite가 생성된다.

알루미늄이 포함되지 않은 실리카라이트의 경우에는 순수한 실리케이트 상태의 음이온만이 양이온 주위에 재배열하여 안정한 핵심을 이루어야하므로 알루미늄이 포함된 경우와 비교하여 핵심으로 성장하기가 용이하지 못할 것으로 기대되고 따라서 안정한 핵심의 수도 감소할 것이다.

실험결과에 따르면 실리카라이트의 경우 합성 시간이 더 길고 결정크기가 크게 나타나는 것은 본 논의를 뒷받침해 준다. 특히 TEA를 주형으로 하는 실리카라이트의 경우에는 합성시간이 24시간 이상 더 걸린다.

알루미늄이 전혀 포함되지 않은 실리카라이트가 생성될 수 있다는 사실과 함께 위 결과는 펜타실 제올라이트 구조가 알루미늄 보다는 실리

콘 사면체로 부터 안정하게 만들어질 수 있다는 것을 암시한다. 즉, 펜타실 제올라이트 내에 실리콘 대신 알루미늄이 증가하게 되면 더이상 펜타실 구조를 유지할 수 없는 것으로 생각된다.

감 사. 본 연구를 위하여 연구비를 지원해 준 한국과학재단에 감사할 드립니다.

인 용 문 헌

1. G. T. Kokotailo and W. M. Meier, "The Properties and Application of Zeolite" (R. P. Townsend, Ed.), P. 133, The Chemical Society, London, 1979.
2. S. L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechthaler and P. B. Weisz, *Chem. Technol.*, **6**, 86 (1976).
3. C. D. Chang and A. J. Silvestri, *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
4. S. M. Csicsery, *Shape Selective Catalysis, Zeolite Chemistry and Catalysis*, Ed. Jule A. Rabo (A. C. S. Monograph, 1976), Vol. 171, P. 680.
5. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw Hill, New York, N. Y., 1980, P. 696.
6. B. M. Lok, T. R. Cannan and C. A. Messina, *Zeolites*, **3**, 282 (1983).
7. R. J. Argauer and G. R. Landolt, 1972, *U. S. Patent*, **3**, 702, 886.
8. P. Chu, 1973, *U. S. Patent*, **3**, 709, 979.
9. D. M. Bibby, N. B. Milestone and L. P. Aldridge, *Nature*, **280**, 664 (1979).
10. H. Chon, B. J. Ahn, and S. E. Park, in "Proceedings, 8th ICC, Berlin, West Germany, July 1984", Vol IV, P. 555, DECHEMA, Berlin, 1984.
11. E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, T. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, and J. V. Smith, *Nature*, **271**, 512 (1978).
12. R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, London, 1982.