

## AlPO<sub>4</sub>-5 분자체의 합성 특성

鄭成和\* · 洪錫鳳<sup>†</sup> · 魚勇善<sup>†</sup> · 全學濟<sup>‡</sup>

삼성석유화학(주) 기술연구소

<sup>†</sup>한국과학기술연구원 화학부

<sup>‡</sup>한국과학기술원 화학과

(1993. 3. 12 접수)

## Synthetic Characteristics of AlPO<sub>4</sub>-5 Molecular Sieve

Sung Hwa Jung\*, Suk Bong Hong<sup>†</sup>, Young Sun Uh<sup>†</sup>, and Hakze Chon<sup>‡</sup>

R&D Center, Samsung Petrochemical Co., Ulsan 680-110, Korea

<sup>†</sup>Division of Chemistry, Korea Institute of Science and  
Technology, Seoul 130-650, Korea

<sup>‡</sup>Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science  
and Technology, Daejeon 305-701, Korea

(Received March 12, 1993)

**요약.** 결정화 시간 및 반응 혼합물내의 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 AlPO<sub>4</sub>-5 분자체의 합성에 미치는 영향을 X-선 회절(XRD), 질소흡착실험, 전자현미경(SEM) 그리고 고체상 <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance(NMR)를 사용하여 조사하였다. 반응온도가 150°C일 때 AlPO<sub>4</sub>-5의 결정화 시간에 따른 결정성은 S자형 곡선을 보였으며, 유도기간(induction period)은 1시간 이내인 것으로 나타났다. 반응물에서 생성물, AlPO<sub>4</sub>-5로의 전환을 명확히 관측할 수 있었으며 약 2시간의 결정화 전후 측정된 모든 물성은 큰 변화를 보였다. 반응물내의 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 증가함에 따라 다결정의 AlPO<sub>4</sub>-5는 육각기둥 모양의 단결정으로 변화하였으며 얻어진 결정의 길이/너비의 비는 증가하였다.

**ABSTRACT.** Influences of crystallization time and H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of the reaction mixtures on the synthesis of AlPO<sub>4</sub>-5 molecular sieve have been studied by X-ray powder diffraction, nitrogen adsorption, scanning electron microscope (SEM), and solid state <sup>27</sup>Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) techniques. The degree of crystallinity of AlPO<sub>4</sub>-5 follows a sigmoid pattern as crystallization time increases. The induction period is shorter than 1 h when the crystallization process is carried out at 150°C. The conversion of reactants to product, AlPO<sub>4</sub>-5, can be clearly observed, and all of the determined physical properties change abruptly after about 2 h. It is found that increase in H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of the reaction mixtures not only changes the crystal morphology from aggregates to hexagonal single crystals, but also results in the formation of longer AlPO<sub>4</sub>-5 crystals.

### 서론

1980년대 초반, 알루미늄포스페이트 분자체들 (AlPO<sub>4</sub>-n)이 합성된 이래<sup>1,2</sup> 이들의 구조, 합성, 흡착 그리고 촉매작용들을 이해하기 위하여 많은 연구들이 진행되었다. AlPO<sub>4</sub>-5는 AlPO<sub>4</sub>-n 계열의 분자체들 중 가장 먼저 합성된, 새로운 형태의 구조(IZA code:

AFI)를 갖는 분자체로, 12-ring으로 형성된 약 7.5 Å 크기의 일차원 channel들을 내부에 갖고 있다<sup>3</sup>.

지금까지 보고된 AlPO<sub>4</sub>-5의 합성에 관한 연구는 주로 반응 혼합물의 조성과 structure-directing agent가 결정화 과정에 미치는 영향을 이해하기 위하여 이루어졌다<sup>4-6</sup>. Weyda와 Lechert는 여러 알루

미노포스페이트와 실리코알루미노포스페이트 분자체(SAPO)의 합성에 관한 연구에서 조성, 온도, structure-directing agent가 합성에 미치는 영향을 분석했으며 분자체의 결정화는 structure-directing agent 및 Al 원(source)에 매우 크게 의존함을 밝혔다<sup>5,6</sup>. Komarnenij 등은 알루미늄노포스페이트 분자체의 합성에서 structure-directing agent는 분자체의 구조를 결정할 뿐만 아니라 pH의 조절로 미세 새공이 없는 phase의 형성을 지연시켜 알루미늄노포스페이트 분자체가 생성되게 한다고도 하였다<sup>8</sup>. AlPO<sub>4</sub>-5의 결정들의 크기와 모양은 반응 혼합물의 조성, 반응 온도 그리고 사용한 structure-directing agent의 종류에 따라 영향을 받는데 일반적으로 작은 결정들이 모여 전체적으로는 육각형 기둥의 형태를 띠고 있다. 그러나 Wilson 등은 AlPO<sub>4</sub>-5의 합성에 있어서 tetra-*n*-propyl ammonium hydroxide를 structure-directing agent로 사용하였을 때 150 μm 정도의 길이를 갖는 AlPO<sub>4</sub>-5 결정을 합성하였으며 Müller 등은 tri-*n*-propylamine(Pr<sub>3</sub>N)을 사용하여 반응 혼합물내의 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비가 300으로 조절되었을 때 500 μm의 길이를 갖는 육각형 기둥 모양의 AlPO<sub>4</sub>-5 결정들이 얻어진다고 보고한 바 있다<sup>7,9</sup>.

본 연구에서는 X-선 회절, 흡착 실험, 전자현미경, 그리고 고체상 <sup>27</sup>Al NMR 측정 등을 통하여 AlPO<sub>4</sub>-5 분자체의 결정화에 따라 반응 생성물들의 물성 변화를 조사하였으며, 특히 반응물에서 생성물, AlPO<sub>4</sub>-5로의 전환을 추적하였다. 또한 반응 혼합물내의 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비의 변화가 생성된 AlPO<sub>4</sub>-5 결정의 모양과 크기에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

## 실 험

**시료 합성.** AlPO<sub>4</sub>-5 분자체는 문헌에 보고된 방법<sup>27</sup>으로 합성하였다. 먼저 증류수로 묽힌 인산(85%, Kanto) 수용액에 pseudoboehmite(74.2 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Conoco)를 가하고 균일할 때까지 저어준 후 structure-directing agent로서 tri-*n*-propyl amine(Pr<sub>3</sub>N, 98%, Aldrich)을 가한 다음 상온에서 혼합하였다. 얻어진 반응물은 데프론 반응기가 장치된 여러 개의 압력 반응기에 나누어 넣은 후 일정한 온도로 유지된 전기 오븐에서 일정한 시간 동안 결정화시켰다.

결정화 속도를 조사하기 위한 반응 혼합물의 조성은 Pr<sub>3</sub>N : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 40H<sub>2</sub>O로 고정하여 150°C에서 1시간~14일간 반응하였으며, 반응 혼합물내의 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 AlPO<sub>4</sub>-5 결정화에 미치는 영향을 조사하기 위한 반응 혼합물은 결정화 속도를 조사하기 위한 반응 혼합물에 잉여의 증류수를 가하여 얻었다. 이들 반응 혼합물의 조성은 Pr<sub>3</sub>N : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : (x+40)H<sub>2</sub>O (x=0, 40, 120, 200, 320, 440)로 변화시켰으며, 165°C에서 7일간 결정화하였다. 결정화 후 압력 반응기는 냉각수로 급냉시키고 여과 후 증류수로 세척하고 건조하여 특성을 분석하였다. 흡착 실험을 위해서는 생성물을 530°C의 전기로에서 10시간 소성하여 유기물을 제거하였다.

**방 법.** XRD는 Rigaku RU-200B X-Ray analyzer로 얻었으며, 반정량적인 crystallinity는 AlPO<sub>4</sub>-5의 (2 1 1) 회절의 peak 강도로써 측정되었고 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 내부 표준물질로 활용하였다. AlPO<sub>4</sub>-5 결정들의 크기와 모양은 Hitachi S-800 SEM으로 관측하였으며 흡착 실험은 일반적인 용량 흡착장치(volumetric adsorption unit)로 액체 질소 온도에서 수행하였다. <sup>27</sup>Al MAS NMR은 표준의 MAS probe가 장착되고 4.7 Tesla에서 운전되는 Bruker AM-200 고분해능의 고체상 NMR spectrometer로 52.148 MHz의 spectrometer frequency에서 얻었으며 화학 이동(chemical shift)은 Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>+3</sup>로부터 측정되었다.

## 결과 및 고찰

Fig. 1은 150°C에서 결정화 시간에 따른 AlPO<sub>4</sub>-5의 합성된 상태의 (as-synthesized) XRD pattern의 변화를 보여주고 있다. 1시간의 결정화 후 AlPO<sub>4</sub>-5에 해당하는 XRD 피크들이 나타나기 시작하였으며, 4시간 이후 14일까지는 결정화 시간에 따라 XRD 피크들의 모양과 강도는 크게 변하지 않았다. 결정화 시간이 AlPO<sub>4</sub>-5의 XRD 강도[(2 1 1) 회절], BET 표면적 및 생성물 겔의 pH 등에 미치는 영향이 Fig. 2에 나타나 있다. 제올라이트 A, 제올라이트 X, mordenite<sup>10</sup>, ZSM-5, ZSM-11<sup>11</sup>, ZSM-23<sup>12</sup> 등의 결정성(% crystallinity)은 결정화 시간에 따라 S자형을 보이고 결정화를 위해 유도기간(induction period)이

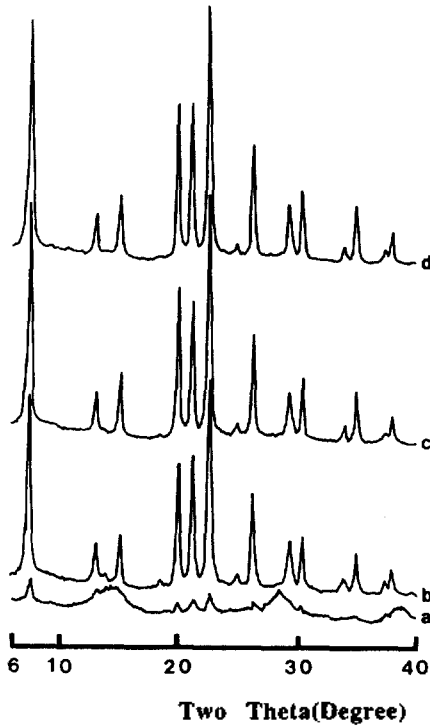


Fig. 1. XRD patterns of synthesized AlPO<sub>4</sub>-5 samples with the periods of crystallization time of 1 h (a), 2 h (b), 4 h (c) and 6.5 h (d). Reaction temperature is 150 °C.

필요한 것으로 잘 알려져 있다. AlPO<sub>4</sub>-5의 결정성도 이들 제올라이트와 유사하게 결정화 시간에 따라 S자형을 보임을 알 수 있다. AlPO<sub>4</sub>-5의 합성은 이들 제올라이트와 유사하게 유도기간이 존재함을 알 수 있으나, 유도기간은 150°C에서 1시간 이내로 비교적 짧음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 결정화 시간에 따른 AlPO<sub>4</sub>-5의 결정의 모양의 변화를 보여주고 있다. 1시간 동안 합성된 시료는 불규칙한 모양의 무정형 입자를 보이고 있으나, 2시간 이후부터는 결정성을 갖는 입자의 생성이 관찰되고 있다. 결정화 시간이 4시간으로 증가되면 결정은 뭉쳐진 육각기둥 모양으로 됨을 알 수 있었고, 결정화 시간이 14일까지 증가하여도 결정 모양에는 큰 변화가 없었다. 4시간 이상의 결정화로 얻어진 결정을 구성하는 작은 결정들은 AlPO<sub>4</sub>-5의 결정 구조와 일치하게 대부분 육각기둥의 모양을 가짐을 알 수 있었다.

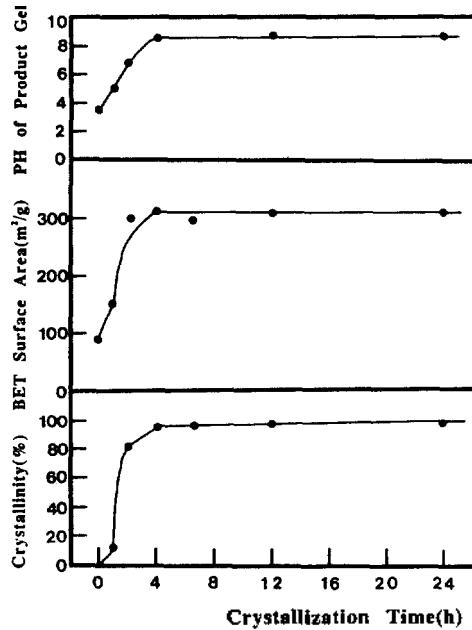


Fig. 2. Crystallinity, BET surface area and pH of product gel of AlPO<sub>4</sub>-5 with crystallization time.

결정화 시간이 질소 흡착 등온선에 미치는 영향은 Fig. 4에 나타내었다. 1, 2 그리고 4시간의 결정화로 얻어진 AlPO<sub>4</sub>-5의 질소 흡착 등온선은 각각 S자형 (sigmoid, type II), type IV, Langmuir (type I) 흡착 등온선을 보인다. 이 결과는 1시간 정도의 초기 합성 단계의 시료에서는 질소가 주로 macropore 혹은 결정 입자 사이에 흡착되어 다층으로 쌓일 수 있는 구조로 존재하고 4시간 이후로 결정화되면 Langmuir 흡착만이 가능한 AlPO<sub>4</sub>-5 분자체가 형성됨을 보여준다. 2시간 동안 합성된 시료는 micropore 및 macropore를 동시에 갖는 것으로 생각된다. AlPO<sub>4</sub>-5의 흡착 등온선은 결정화 시간이 4시간 이후 14일까지 증가하여도 큰 변화를 보이지 않았다.

Fig. 5는 출발물질인 pseudoboehmite와 결정화 시간에 따른 AlPO<sub>4</sub>-5의 <sup>27</sup>Al MAS NMR 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. Pseudoboehmite와 1시간 합성한 시료내의 Al은 팔면체(octahedral) 구조(화학전이: 약 4 ppm)로 존재하나, 2시간 결정화한 시료내의 Al은 팔면체에서 사면체(tetrahedral) 구조(화학전이: 약 38 ppm)로 급격히 변화함을 알 수 있다. 4시간 결정화 후 합성된 AlPO<sub>4</sub>-5의 <sup>27</sup>Al NMR

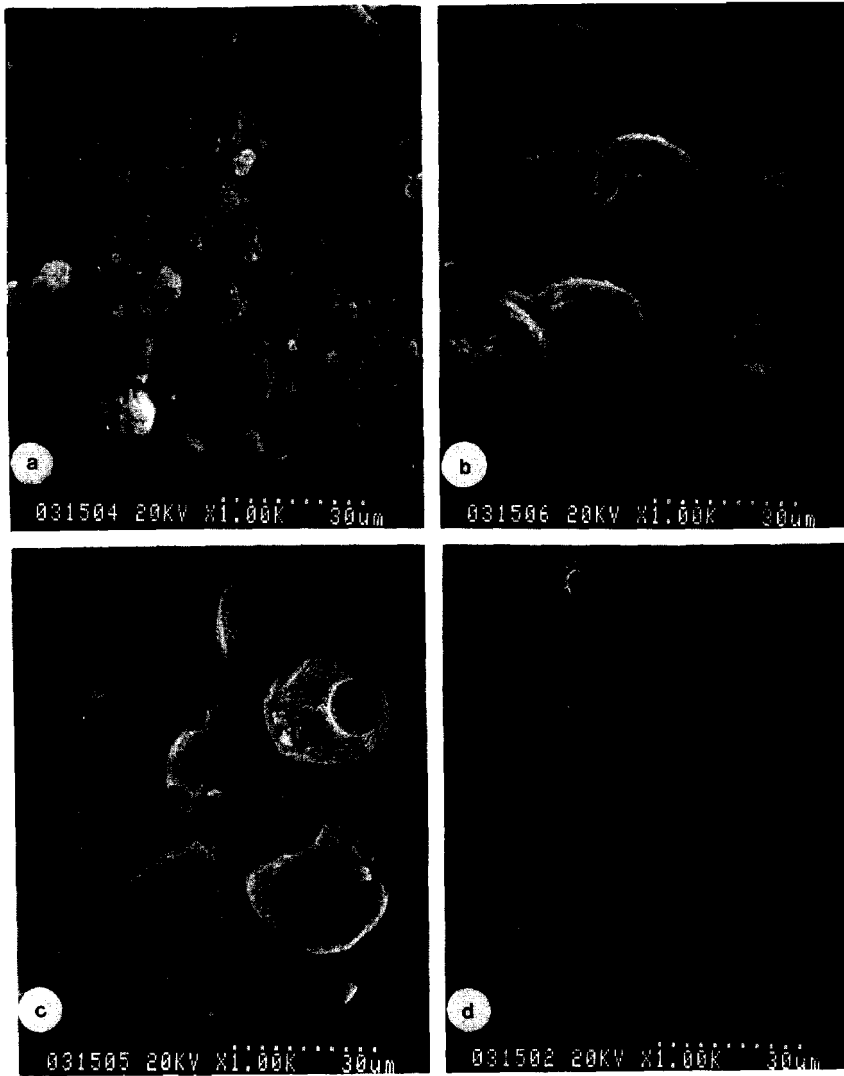


Fig. 3. SEM pictures of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  samples. The periods of crystallization time are the same as those given in Fig. 1.

스펙트럼은  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 의 전형적인 스펙트럼<sup>13,14</sup>과 일치하였으며 14일까지의 결정화 시간에 따라 거의 변화하지 않음을 알 수 있었다.

이상의 Fig. 1~5에서 보인 결과는  $150^\circ\text{C}$ 에서  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 의 합성은 4시간 이내에 실질적으로 완료되며, 14일간 유지하여도  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 는 안정함을 보여주고 있다. 결정화 속도는 S자형의 모양을 보였고 유도 기간은  $150^\circ\text{C}$ 에서 1시간 이내로 매우 짧았다. XRD,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, 흡착실험, SEM 등의 결과는 반

응물에서 생성물, 즉  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 로의 전환을 명확히 보여주고 있다.

Fig. 6은 반응물내의  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  비율 증가시켜 결정화한  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 의 XRD pattern을 보여주고 있다. 반응물내의 물의 함량이 높아지면 비록 소량의  $\text{AlPO}_4\text{-H3}$ 에 의한 불순물 peak들이 보이기도 하나<sup>15,16</sup>  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 480인 반응물에서도  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 가 결정화됨을 보여주고 있다. 또한  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 증가함에 따라  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 의 XRD peak들의 상대적인

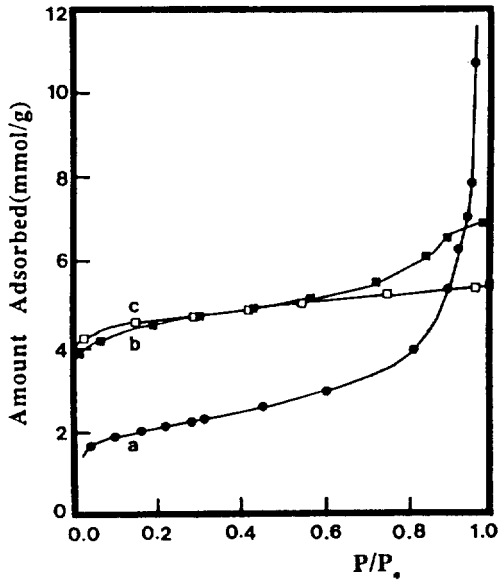


Fig. 4. Nitrogen adsorption isotherms of AlPO<sub>4</sub>-5 samples. Crystallization time: 1 h (a), 2 h (b) and 4 h (c).

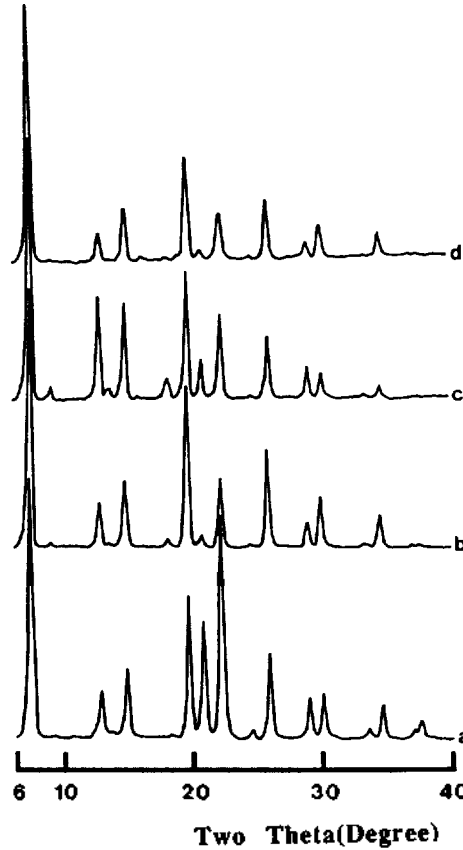


Fig. 6. XRD patterns of AlPO<sub>4</sub>-5 samples prepared from the reaction mixtures with H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios of 80 (a), 240 (b), 360 (c) and 480 (d).

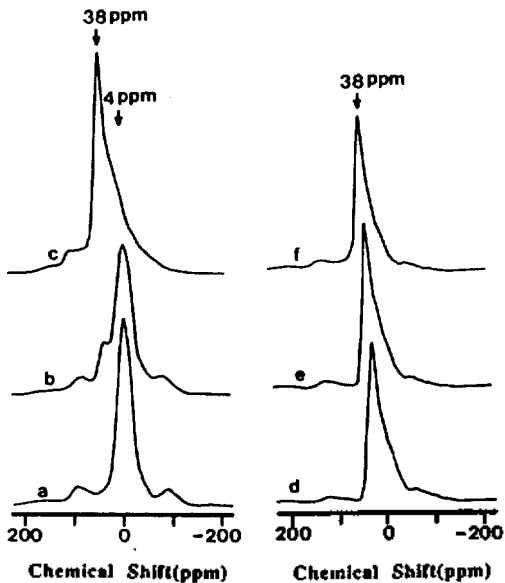


Fig. 5. <sup>27</sup>Al MAS NMR spectra of pseudoboehmite (a) and AlPO<sub>4</sub>-5 samples with the periods of crystallization time of 1 h (b), 2 h (c), 4 h (d), 6.5 h (e) and 24 h (f).

강도의 비가 변함을 관찰할 수 있는데, 이는 AlPO<sub>4</sub>-5의 결정이 물의 함량에 따라 특정한 방향으로 성

장하여(Fig.7 참조) XRD 측정시 특정한 면에 대한 X-선 강도가 증가 혹은 감소하는데 기인한 것으로 해석된다. 이와 비슷한 현상은 ZSM-5의 결정화에 서도 보고된 바 있다<sup>17</sup>.

Fig.7은 반응 혼합물내의 물 함량이 형성된 AlPO<sub>4</sub>-5의 결정 크기와 모양에 미치는 영향을 보여주고 있다. 물의 함량이 증가함에 따라 다결정(polycrystal)의 AlPO<sub>4</sub>-5 결정은 단결정(single crystal)으로 변화하였으며 결정의 길이/너비의 비도 증가함을 알 수 있다. 또한 Fig.8에서 보듯이 반응 혼합물내의 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 480일 때 길이가 약 250 μm이고 너비가 20 μm인 AlPO<sub>4</sub>-5 단결정들이 얻어짐을 보여주고 있다. Müller 등도 AlPO<sub>4</sub>-5의 결정의 크기가 반응물의 물 함량에 따라 증가함을 보고한 바 있다<sup>7</sup>.

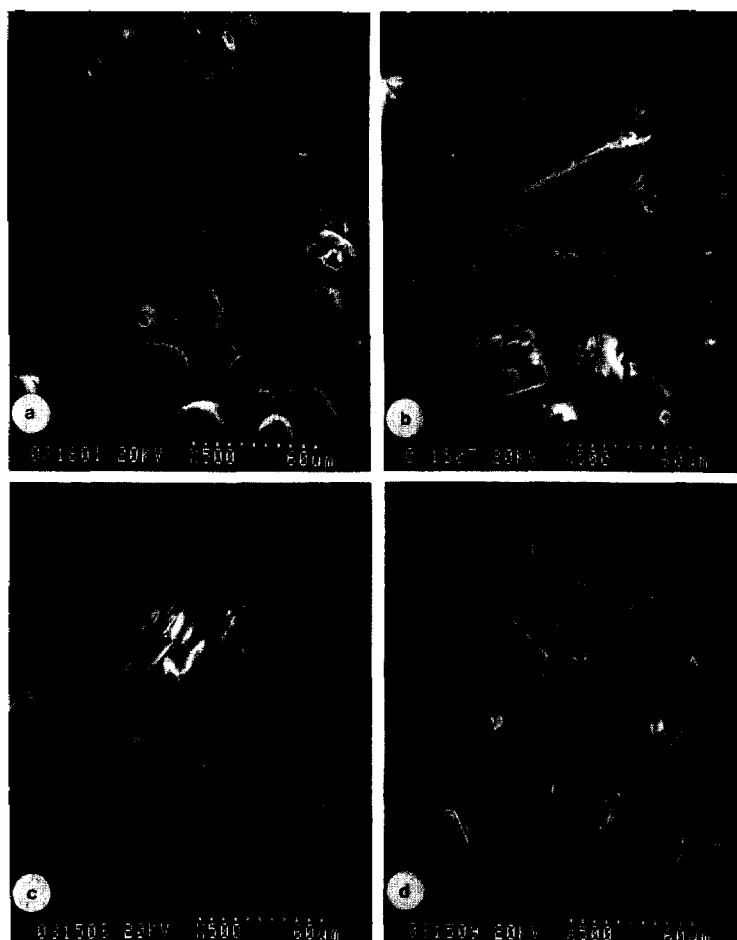


Fig. 7. SEM pictures of AlPO<sub>4</sub>-5 samples. The H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios of reaction mixtures are 80 (a), 240 (b), 360 (c) and 480 (d).

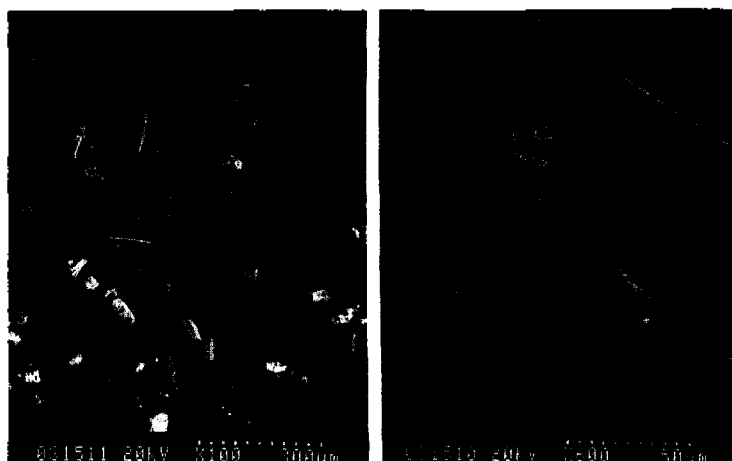


Fig. 8. SEM pictures of a large hexagonal AlPO<sub>4</sub>-5 prepared from reaction mixture with H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=480.

## 결 론

AlPO<sub>4</sub>-5의 결정화 속도는 S자형의 모양을 보였으며 150°C의 결정화 온도에서는 유도기간이 1시간 이내로 짧았다. 150°C에서 결정화는 실제적으로 4시간 이내에 완료되며 14일간 유지하여도 AlPO<sub>4</sub>-5는 안정함을 알 수 있었다. 반응물에서 AlPO<sub>4</sub>-5로의 전환을 <sup>27</sup>Al MAS NMR, 흡착실험, XRD, SEM 등으로 명확히 관측할 수 있었으며, 약 2시간의 결정화 전후 측정된 모든 물성들은 큰 차이를 보였다. 반응 혼합물의 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 증가함에 따라 다결정의 AlPO<sub>4</sub>-5는 단결정으로 전환하였고 합성된 AlPO<sub>4</sub>-5의 길이/너비의 비도 증가하였다.

## 인 용 문 헌

1. S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
2. S. T. Wilson, B. M. Lok, and E. M. Flanigen, *U. S. Pat.*, 4, 310, 440 (1982).
3. J. M. Bennet, J. P. Cohen, E. M. Flanigen, J. J. Pluth, and J. V. Smith, *ACS Symp. Ser.*, **218**, 110 (1983).
4. E. M. Flanigen, R. L. Patton, and S. T. Wilson, *Stud. Sur. Sci. Catal.*, **37**, 13 (1987).
5. H. Weyda, and H. Lechert, *Stud. Sur. Sci. Catal.*, **49A**, 169 (1989).
6. H. Weyda and H. Lechert, *Zeolites*, **10**, 251 (1990).
7. U. Müller, A. Brenner, A. Reich, and K. K. Unger, *ACS Symp. Ser.*, **398**, 346 (1989).
8. X. Ren, S. Komarnenij, and D. M. Roy, *Zeolites*, **11**, 142 (1991).
9. S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *ACS Symp. Ser.*, **218**, 79 (1983).
10. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieve", p. 333, John Wiley & Sons, New York, 1974.
11. L. Y. Hou and L. B. Sand, "Proceedings of the 6th International Zeolite Conference", p. 887, D. Olson, and A. Bisio, Eds., Butterworths, Guildford, 1984.
12. S. Ernst, R. Kumar, and J. Weitkamp, *ACS Symp. Ser.*, **398**, 560 (1989).
13. C. S. Blackwell and R. L. Patton, *J. Phys. Chem.*, **88**, 6135 (1984).
14. D. Müller, E. Jahn, B. Fahlke, G. Ladwig, and U. Haubenreisser, *Zeolites*, **5**, 53 (1985).
15. F. d'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1762 (1962).
16. J. J. Pluth and J. V. Smith, *Nature*, **318**, 165 (1985).
17. A. Nastro and L. B. Sand, *Zeolites*, **3**, 57 (1983).