

SAPO-5 분자체의 흡착 및 양이온 자리

鄭成和* · 全學濟†

삼성석유화학(주) 기술연구소

†한국과학기술원 화학과

(1993. 3. 12 접수)

Adsorption and Cation Sites of SAPO-5 Molecular Sieve

Sung Hwa Jung* and Hakze Chon†

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

†Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and
Technology, Daejeon 305-701, Korea

(Received March 12, 1993)

실리코알루미노포스페이트(silicoaluminophosphate, SAPO)와 금속알루미노포스페이트(metal aluminophosphate, MeAPO)를 포함한 알루미노포스페이트(aluminophosphate, AIPO) 분자체가 합성된¹⁻³ 이후 이들 분자체들의 합성, 촉매작용, 골격의 개조(modification) 등의 특징들을 이해하기 위한 많은 연구가 진행되어 오고 있다^{4,5}. SAPO의 Si의 치환 mechanism과^{2,4} 촉매활성⁵ 같은 여러 연구가 수행되었으나 SAPO-5의 흡착 및 양이온 자리의 특성에 관한 연구는 거의 없었다.

본 연구에서는 SAPO-5 분자체의 흡착 및 양이온 자리의 특성을 electron paramagnetic resonance (EPR)법으로 연구하였다. 이산화황 기체를 고온에서 진공 처리된(vacuum evacuated) HSAPO-5 및 HZSM-5에 흡착시켰으며 형성된 radical들의 EPR 스펙트럼을 비교하여 SAPO-5의 흡착 자리를 ZSM-5의 흡착 자리와 비교하였다. 또한 SAPO-5와 ZSM-5의 양이온 자리로 탈수된 CuSAPO-5와 CuZSM-5의 EPR 스펙트럼을 분석하여 서로 비교하였다.

실 험

SAPO-5와 ZSM-5는 일반적인 수열결정화(hydrothermal crystallization)로 합성하였다. 즉 SAPO-5는 colloidal silica, pseudoboehmite, 인산, tri-*n*-propy-

lamine 등으로부터 얻어진 반응물 겔을 170°C의 압력 반응기에서 24시간 결정화하여 합성하였으며 ZSM-5는 colloidal silica, sodium aluminate, tetra-*n*-propyl ammonium hydroxide 등으로부터 얻어진 반응물 겔을 165°C의 압력 반응기에서 48시간 결정화하여 합성하였다. 얻어진 SAPO-5와 ZSM-5의 조성은 각각 $Si_{0.03}Al_{0.51}P_{0.46}O_2$ 와 $Al_{0.03}Si_{0.97}O_2$ 였다. HSAPO-5와 HZSM-5는 과량의 0.1 N NH_4NO_3 수용액으로 3회 이온 교환한 후 500°C에서 6시간 소성하여 얻었고 CuSAPO-5와 CuZSM-5는 과량의 0.1 N $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ 수용액으로 3회 이온 교환하여 얻었다. HSAPO-5와 HZSM-5는 400~700°C에서 진공처리 하였으며 상온으로 식힌 후 이산화황 기체를 주입하여 20 torr가 되게 하였다. 흡착 온도를 200~400°C로 승온하여 유지하였으며 적당한 시간 간격으로 시료를 상온으로 냉각하여 EPR 스펙트럼을 얻었다. 형성된 라디칼들의 열적 안정성을 비교하기 위해서는 처리가 완료되어 SO_2^- 라디칼이 생성된 시료를 200~400°C에서 진공처리하여 EPR 스펙트럼을 얻었다. 시료의 탈수, 흡착, 열처리, 스펙트럼의 기록 등은 진공 라인에 직접 연결된 석영의 시료관을 이용하여 *in-situ*로 진행하였다.

CuSAPO-5와 CuZSM-5의 EPR 스펙트럼은 600°C 공기중에서 2시간 가열 후 5분간 진공처리하여 실온에서 얻었다. EPR 스펙트럼은 Varian E-4 spect-

rometer에 의해 얻었으며 정확한 g 값을 측정하기 위해서는 DPPH($g=2.0036$) 및 Varian Pitch($g=2.0028$)를 표준물질로 이용하였다.

결과 및 토의

Fig. 1에 진공 처리된 HSAPO-5와 HZSM-5에 이산화황을 흡착하여 얻은 전형적인 EPR 스펙트럼이 나타나 있다. 이 스펙트럼은 600°C에서 4시간 진공 처리한 후 실온으로 냉각된 HSAPO-5와 HZSM-5에 이산화황을 주입하여 20 torr가 되게 하고 300°C에서 12시간 유지한 후 실온에서 얻은 것이다. 진공탈수된 시료는 어떤 검지 가능한 스펙트럼을 보이지 않았다. 여러 산화물이나 제올라이트 등은 적절히 처리하여 이산화황을 주입하면 어떤 조건에서 이산화황 음이온 라디칼(SO_2^- radical)이 쉽게 생성됨이 잘 알려져 있다⁶⁻¹⁰. Fig. 1의 g 값과 여러 산화물과 제올라이트에서 형성된 g 값을 비교해 보면 Fig. 1의 EPR 스펙트럼은 이산화황 음이온 라디칼에 의한 것임을 쉽게 알 수 있다. HSAPO-5에 형성된 SO_2^- 라디칼의 EPR 스펙트럼은 HZSM-5에서 형성된 SO_2^- 라디칼의 EPR 스펙트럼에 비해 매우 단순함을 알 수 있다. 한편 조성이 다른 HSAPO-5와 HZSM-5에 형성된 SO_2^- 라디칼의 EPR 스펙트럼의 모양도 Fig. 1과 큰 차이가 없었다.

여러 종류의 산화물과 제올라이트에서 형성된 SO_2^- 라디칼의 EPR 스펙트럼은 상당히 복잡하며 여러 종류의 흡착 자리로써 설명될 수 있었다⁶⁻⁹. 특히 제올라이트 Y의 흡착 자리의 특성을 조사하기 위해 흡착시간의 변화에 따른 EPR 스펙트럼의 변화는 물론 형성된 SO_2^- 의 열적 안정성을 진공 처리하여 비교하였으며 supercage 및 sodalite에 흡착하는 2종류의 흡착 자리로 설명하였다⁸. HZSM-5에서 형성된 SO_2^- 라디칼들의 열적 안정성을 비교하기 위해 비슷하게 흡착시간의 경과 및 진공처리하면서 스펙트럼의 변화를 조사하였다. 흡착시 SO_2^- 종들은 $g_1=2.024$, $g_2=2.018$, $g_3=2.010$ 순서로 생성되었으며, 진공처리에 의해서는 $g_1=2.010$, $g_2=2.018$, $g_3=2.024$ 순서로 소멸되었다. 흡착 및 탈착 실험에서 HZSM-5에 형성된 SO_2^- 종들의 열안정성은 $g_1=2.010 > g_2=2.018 > g_3=2.024$ 순서이고 SO_2^- 라디칼

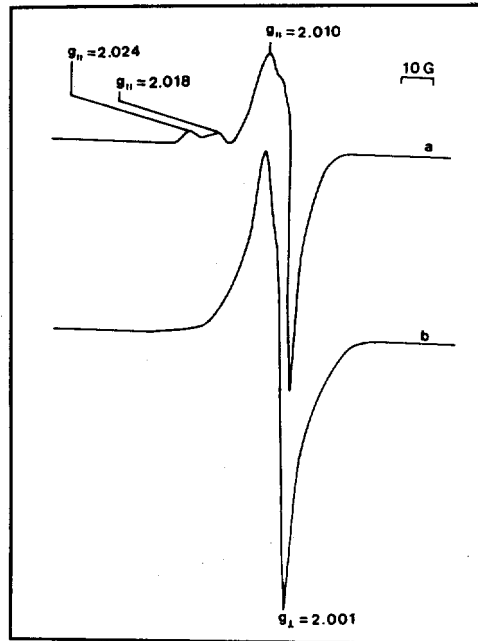


Fig. 1. EPR spectra of SO_2^- radicals formed on HZSM-5 (a) and HSAPO-5 (b).

은 3종류로 구성되어 있음을 알 수 있었으며 아마도 ZSM-5에는 3종류의 흡착 자리가 있는 것으로 사료된다. 또한 ZSM-5의 3개의 흡착 자리는 ZSM-5의 복잡한 결정구조와 관련이 있을 것이다. 반면 HSAPO-5에 형성된 SO_2^- 라디칼의 EPR 스펙트럼은 매우 단순하며 evacuation 및 열처리에 의해서 강도는 감소했으나 모양은 거의 변화하지 않았다. HZSM-5와 비교하여 HSAPO-5에 형성된 SO_2^- 라디칼의 매우 단순한 EPR 스펙트럼은 ZSM-5에 비해 매우 단순한 SAPO-5의 골격 구조에 기인한다고 설명할 수 있다. 즉 EPR 스펙트럼으로부터 SAPO-5의 흡착자리는 1종류, 다시 말하면 흡착 자리는 동등하다(equivalent)고 생각할 수 있다. HSAPO-5와 HZSM-5의 전처리 조건에 따른 스핀 농도의 의존성도 조사하였으며 이들 분자체의 환원능(reduction ability)은 다른 제올라이트와 유사하게 evacuation 온도가 550~600°C일 때 가장 강하였다. 즉 HSAPO-5와 HZSM-5의 환원능은 HY, HL 등의 다른 제올라이트와 유사하게 dehydroxylation에 기인한다고 설명될 수 있었다.

Fig. 2는 600°C에서 evacuate된 CuZSM-5와 Cu-

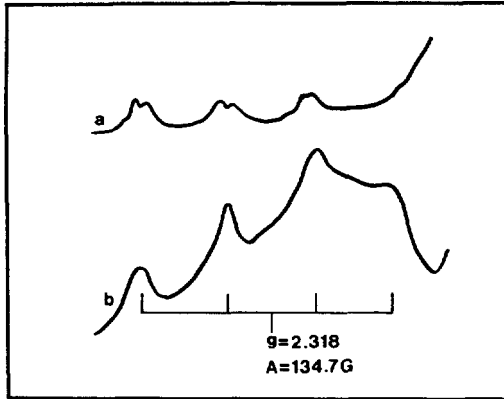


Fig. 2. The parallel part of EPR spectra of CuZSM-5 (a) and CuSAPO-5 (b).

SAPO-5의 Cu^{2+} 의 EPR 스펙트럼의 평행 부분(parallel part)이며, CuSAPO-5에 비해 CuZSM-5의 EPR 스펙트럼은 상당히 복잡함을 알 수 있다. 또한 CuZSM-5 및 CuSAPO-5의 EPR 스펙트럼의 모양은 각각의 분자체의 조성에 거의 의존하지 않았다. EPR 연구 결과 CuZSM-5 및 CuY 제올라이트내의 Cu^{2+} 이온은 각각 3(혹은 2)^{11,12} 및 2자리^{13,14}에 위치함이 알려져 있다. 본 연구에서도 CuZSM-5의 경우 비슷한 결과를 보였으며 Cu^{2+} 는 3종류의 자리에 위치하는 것으로 생각되었다. 반면, CuSAPO-5는 CuZSM-5에 비해 매우 단순한 EPR 스펙트럼을 보였다. 따라서 SAPO-5의 양이온 자리도 흡착 자리와 매우 유사하게 동등하다고 말할 수 있다.

SAPO-5에 흡착된 SO_2^- 라디칼 및 양이온 교환된 Cu^{2+} 이온의 EPR 스펙트럼의 연구로부터 SAPO-5의 흡착 및 양이온 자리 특성이 조사되었다. SAPO-5에 흡착되어 형성된 SO_2^- 라디칼 및 이온교환된 Cu^{2+} 이온의 EPR 스펙트럼은 ZSM-5와 Y 등의 다른 제올라이트에서의 EPR 스펙트럼에 비해 매우 단순하였고 하나의 라디칼 종에 의해 구성되어 있다는, 흡착 및 양이온 자리의 동등함으로 설명되었다. 이

흡착 자리 및 양이온 자리의 동등함은 ZSM-5나 Y 등의 제올라이트의 구조와 비교하여 SAPO-5의 1차원적인 단순한 골격 구조와 관련이 있는 듯하다.

인용문헌

1. S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *ACS Symp. Ser.*, **218**, 79 (1983).
2. E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, and S. T. Wilson, "Proceedings of the 7th international zeolite conference", p. 103, Y. Murakami, A. Iijima, and J. W. Ward, Eds., Kodansha, Tokyo, 1986.
3. S. T. Wilson and E. M. Flanigen, *ACS Symp. Ser.*, **398**, 329 (1989).
4. E. M. Flanigen, R. L. Patton, and S. T. Wilson, *Stud. Sur. Sci. Catal.*, **37**, 13 (1988).
5. R. J. Pellet, P. K. Coughlin, E. S. Shamsoum, and J. A. Rabo, *ACS Symp. Ser.*, **368**, 512 (1988).
6. R. A. Schoonheydt and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **76**, 323 (1972).
7. K. V. S. Rao and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **78**, 649 (1974).
8. Y. Ono, H. Tokunaga, and T. Keii, *J. Phys. Chem.*, **79**, 752 (1975).
9. Y. Ono, K. Suzuki, and T. Keii, *J. Phys. Chem.*, **78**, 218 (1974).
10. Y. Ono, M. Kaneko, K. Kogo, H. Takayanagi, and T. Keii, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, **72**, 2150 (1976).
11. A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, D. A. Kondrat'ev, T. N. Bondarenko, A. M. Rubinstein, and Kh. M. Minachev, *Zeolites*, **5**, 320 (1985).
12. Y. Sendoda, and Y. Ono, *Zeolites*, **6**, 209 (1986).
13. R. G. Herman and D. R. Flentge, *J. Phys. Chem.*, **82**, 720 (1978).
14. H. Chon, G. Seo, and B. J. Ahn, *J. Catal.*, **80**, 90 (1983).

〈정정 (Correction)〉

권수 및 면수 (Vol. No.)	오 (Error)	정 (Correct)
37(9), 826 (1993)	Jung Gyun Kim	Jack C. Kim

이 학회지는 한국과학기술단체총연합회의 일부 재정지원(한국과학재단 출연금)에 의하여 발간되었습니다.

대한화학회지

JKCSEZ 37(11) 921~984(1993)

ISSN 1017-2548

제 37 권, 제 11 호

1993년 11월 20일

이론 및 물리화학

$Sr_{1+x}Ho_{1-x}FeO_{4-y}$ 계의 비화학량론적 조성과 그 물성에 관한 연구 柳光善·柳匡鉉·盧權善·呂鐵鉉 923

무기 및 분석화학

1,2,3,4-테트라하이드로카바졸 및 그 유도체들과 클로라닐의 전하이동 착물에 관한 연구 文星培·文正大 929

NH₄⁺ 정량을 위한 Amperometric Enzyme Electrode

徐戊龍·金載祥·李心星·裴俊雄·李興洛·朴泰明 937

네모파 산화전극 벅김 전압전류법을 이용한 게르마늄의 미량분석

金日光·千賢子·鄭昇溢·朴營雨·柳在薰 943

수용액에서 Hg²⁺에 의한 *trans*-[Co(3,2,3-tet)X₂]⁺(3,2,3-tet=4,7-diazadecane-1,10-diamine, X₂=Cl₂,

(NO₂Cl, Br₂, (NO₂)Br, (NO₃)₂) 착물의 아쿠아 반응 尹斗千·吳昌彥·都命基 951

고전(古錢)내 귀금속 원소의 중성자 방사화 분석에 관한 연구

全權秀·李 澈·蔡命俊·李鍾斗·鄭求珣 961

유기 및 생화학

루테늄 착물 촉매를 이용한 디올 및 트리올과 아민과의 반응

沈相諾·尹永炷·李宰旭·李東燁·沈在球·金周姬·許根泰 967

단 신

光化學反應 微分照射熱量法에 의한 L- α -Lecithin으로 재구성된 Bacteriorhodopsin Vesicle계에서

Methylene Blue의 회합효과에 의한 상전이 연구 李 弘·李厚尚 974

파라-페닐칼릭스[4]아렌의 개선된 합성 盧光鉉·黃京蘭 978

1-Phenylindole Ester류의 합성과 반응성 연구 鄭大一·金俞瑛·俞丙國·李龍均·權舜圭 982

발 행

大韓化學會

서울특별시 성북구 안암동 5가 35번지

Journal of the Korean Chemical Society

JKCSEZ 37(11) 921~984(1993)

ISSN 1017-2548

Vol. 37, No. 11

November 20, 1993

THEORETICAL AND PHYSICAL CHEMISTRY

Study of Nonstoichiometric Composition and Physical Properties of $Sr_{1+x}Ho_{1-x}FeO_{4-y}$ System

Kwang Sun Ryu, Kwang Hyun Ryu, Kwon Sun Roh, and Chul Hyun Yo 923

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

A Study on Charge Transfer Complexes of 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazole and Some Derivatives
with Chloranil

Seong-Bae Moon and Jung-Dae Moon 929

Amperometric Enzyme Electrode for the Determination of NH_4^+

Moo Lyong Seo, Jae Sang Kim, Shim Sung Lee, Zun Ung Bae, Heung Lark Lee,
and Tae Myung Park 937

Determination of Trace Level Germanium(IV) by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry

Il Kwang Kim, Hyun Ja Chun, Seung Il Jeong, Sung Woo Park, and Jae Hoon You 943

Hg^{2+} -induced Aquation of $trans-[Co(3,2,3-tet)X_2]^+$ (3,2,3-tet = 4,7-diazadecane-1,10-diamine, $X_2 = Cl_2$,
(NO_2)Cl, Br_2 , (NO_2)Br, and (NO_2)₂) Complexes in Aqueous Solution

Doo Cheon Yoon, Chang Eon Oh, and Myung Ki Doh 951

A Study on the Neutron Activation Analysis of Noble Metals in the Ancient Coin

Kwon Soo Chun, Chul Lee, Myung-Zoon Czae, Jong Du Lee, and Koo Soon Chung 961

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

Ruthenium Complex Catalyzed Reaction of Diols or Triol with Amines

Sang Chul Shim, Young Zoo Youn, Jae Wook Lee, Dong Yeob Lee, Jae Goo Shim,
Ju Hee Kim, and Keun Tae Huh 967

NOTE

A Study on the Phase Transition by the Association of Methylene Blue in Bacteriorhodopsin-
Incorporated L- α -Lecithin Vesicle System using Photochemical Reaction Differential

Scanning Calorimetry Hong Lee and Hoo-Seol Lee 974

Improved Synthesis of *p*-Phenylcalix[4]arene

Kwanghyun No and Kyung Lan Hwang 978

Studies on the Synthesis and Reactivity of 1-Phenylindole Esters

Dai-II Jung, Yun-Young Kim, Byoung-Guk Yoo, Young-Gyun Lee, and Soon-Kyu Choi 982

Published by

THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY

35, 5-Ka, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-075, Korea