

## 갈로실리케이트(Ga-MFI)의 합성 및 ZSM-5와의 비교

김영국 · 황재영 · 김명수 · 박홍수 · 함현식<sup>†</sup>

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(2004년 6월 21일 접수 ; 2004년 8월 24일 채택)

### Synthesis of Gallosilicate(Ga-MFI) and Its Comparison with ZSM-5

Young-Kook Kim · Jae-Young Hwang · Myung-Soo Kim  
Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

<sup>†</sup>e-mail : hahm@mju.ac.kr

(Received June 21, 2004 ; Accepted August 24, 2004)

**Abstract** : Ga-MFI was synthesized by a hydrothermal process at atmospheric pressure. The effect of mole ratios of reactants on crystallization was also investigated thoroughly. The characteristics of synthesized Ga-MFI was compared with ZSM-5. The synthesis of Ga-MFI was carried out with five different mole-compositions of  $a$  SiO<sub>2</sub> -  $b$  Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -  $c$  Na<sub>2</sub>O -  $d$  TPA<sub>2</sub>O -  $e$  H<sub>2</sub>O. The synthesized Ga-MFI and ZSM-5 were characterized by XRD and FT-IR. The inorganic cation (Na<sup>+</sup>) and water played an important role in crystallinity and the organic cation (TPA<sup>+</sup>) as a template played a great influence on yields. With the increase in the amount of Ga<sup>3+</sup>, crystallization time was increased. With a fixed SiO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of 400, the optimum reaction condition was obtained at H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 30~35, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 0.5~0.6, and TPA<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 1~1.25. In these cases, the crystallinity and yield were more than 95% and 90%, respectively. By comparing IR spectrum of Ga-MFI with those of ZSM-5 and silicalite, it was found that Ga-MFI showed a unique peak at 970 cm<sup>-1</sup>, which may be used to identify Ga-MFI from ZSM-5 and silicalite.

**Keywords** : Ga-MFI, ZSM-5, silicalite, Ga-MFI crystallinity, Ga-MFI unique spectrum.

### 1. 서 론

Ga-MFI는 MFI형의 대표적 제올라이트인 ZSM-5 합성에서 합성초기 반응물질로 알루미늄 대신에 갈륨을 사용하여 격자구조 중의 AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>를 GaO<sub>4</sub><sup>-</sup>로 대체한 것이다. 따라서 기존의 Ga-MFI 합성은 ZSM-5 합성법을 그대로 이용하고 있다. ZSM-5는 1972년 Mobil사에서 오토 크레이브를 사용하여 처음으로 합성하였으며[1]

현재까지 MFI형 제올라이트의 합성 시 모체로서 이용되고 있다. 그러나 이 합성법은 160~180℃의 온도에서 조업되어 넓은 범위의 반응조성 물 비에서 합성을 할 수 있는 장점이 있는 반면, 반응기의 내부에 자체발생 압력이 발생함에 따라 반응기의 크기를 상용화 시켰을 때 반응물의 혼합이나 생성된 증기의 배기를 막기 위한 봉합 등 공정상의 어려움이 있을 뿐만 아니라 이들에 대한 장치비가 많이 드는 단점이 있

다. 따라서 상용화 시 공정 관리측면에서 낮은 온도에서의 합성은 큰 관심의 대상이 되어왔다. 이러한 기대를 바탕으로 1984년 Padovan등[2]은  $3.6\text{Na}_2\text{O}-6.6\text{TPABr}-\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{SiO}_2-180\text{H}_2\text{O}$ 의 조성으로  $120^\circ\text{C}$ 에서 유리 반응기를 이용하여 자체발생 압력 하에서 576시간 동안 결정화 반응을 연구한 결과를 발표한 바 있다. 이 연구에 의하면 반응 초기에 용액 중에 존재하는  $\text{TPA}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , 규산염으로부터 생성된 실리카라이트가 서서히 용해하면서 알루미늄이 결정구조 속으로 첨가되어 ZSM-5가 생성되며 반응시간 증가에 따라 산도가 증가한다고 보고하였다.

메탈로실리케이트의 합성에서 알루미늄 대신에 갈륨을 대체한 MFI형 갈로실리케이트는 1984년 BP사에서 처음으로 합성하여 알킬화, 이성화 및 방향족화 반응 등에 촉매로 이용한 바 있다. 지금까지 발표된 특허 및 문헌에 따르면 Ga-MFI의 합성은 오토크레이브를 이용하였고 반응온도는 주로  $150^\circ\text{C}$  이상이 선호되었다. 또한 ZSM-5와는 달리 Ga-MFI에 대하여 촉매 응용에 관한 문헌들은 많이 발표되어 있지만 전반적으로 합성에 관한 것은 거의 찾아볼 수 없으며 더욱이 상압 하에서의 합성에 관한 연구는 없는 실정이다. 또한 상압 하  $100^\circ\text{C}$  이하에서도 공업화 규모의 반응기 크기에서 ZSM-5를 합성할 수 있는 점으로 볼 때 Ga-MFI의 합성도 가능할 것으로 예상되며 상압 하에서 합성 시 합성장치비의 절감 및 합성 공정상 보다 쉽게 상용화를 할 수 있을 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는  $a\text{SiO}_2-b\text{Ga}_2\text{O}_3-c\text{Na}_2\text{O}-d\text{TPA}_2\text{O}-e\text{H}_2\text{O}$ 의 5성분계를 출발물 조성으로 하여 상압 수열반응으로 Ga-MFI를 합성하고자 한다. 이때 합성에 미치는 여러 합성인자 중 반응조성물 비인  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  및  $\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 가 결정화도에 미치는 영향을 살펴보았다. 아울러 합성한 Ga-MFI와 ZSM-5의 상호 비교를 통하여 Ga의 도입에 따른 특성 변화를 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. Ga-MFI의 합성

#### 2.1.1. 반응물질

본 실험에 사용한 출발조성 물질은 합성에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 동일한 시약

을 사용하였다. 실리카 원료로 40wt%의 콜로이드 실리카 Ludox-AS40 (Du Pont Chem. Co.)을, 갈리아 원료로 질산갈륨(Aldrich Chem. Co. 99.9%)을, 알칼리 및 무기양이온 원료로 수산화나트륨 펠릿(GR, Junsei Chem. Co.)을 50wt% 수용액으로 제조하여 사용하였고, 유기템플레이트 원료로 Tetra-n-propylammonium bromide (동경화성)를 사용하였다.

#### 2.1.2. 합성장치

Fig. 1은 Ga-MFI의 합성장치의 개략도이다. 반응용기는 증발물질의 환류를 위하여 응축기를 부착할 수 있는 1.5 L 테프론라이너를 사용하였으며, 수열반응에 필요한 열은 실리콘 오일조를 사용하였고 균일하게 반응이 진행되도록 회전속도를 조절할 수 있는 교반기를 반응기 상단에 설치하여 동일한 속도로 교반하였다. 실리콘 오일조에는 오일이 순환할 수 있도록 교반기와 온도조절기가 부착되어 있다.

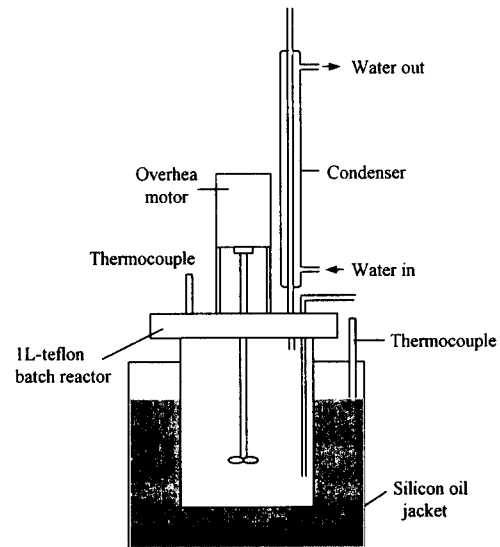


Fig. 1. Apparatus for the synthesis of Ga-MFI.

#### 2.1.3. 합성방법

Ga-MFI의 합성은  $a\text{SiO}_2-b\text{Ga}_2\text{O}_3-c\text{Na}_2\text{O}-d\text{TPA}_2\text{O}-e\text{H}_2\text{O}$ 의 5성분계를 출발조성으로 하여  $\text{SiO}_2$ 를 기준으로 조성물 비를 결정성한 후 각 성분의 무게를 측정하여 비이커 1에는 Ludox-AS40과 50wt% NaOH 수용액 및 증류수를, 비이커 2에는 증류수와 50wt% NaOH 수용액 및

Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 순서대로 넣고 혼합하였다. 그 후 비이커 2의 용액을 비이커 1에 부으면서 세차계 교반시켜 균일하게 한 후 TPABr을 첨가하고 테프론 용기에 부은 후 100℃로 가열된 실리콘 오일조에 장착하여 반응시켰다. 반응 후 막필터로 여과하면서 여과액이 중성이 될 때까지 증류수로 세척하고 80℃에서 1차 건조시킨 후 120℃에서 2차 건조시켜 기기분석을 하였다.

## 2.2. Ga-MFI의 결정화 고찰

Ga-MFI의 결정 형성 과정을 살펴보기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 출발조성 물 비는 SiO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=100, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0.11, TPA<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O=1, 그리고 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=35로 하였다. 반응온도는 98±0.5℃, 교반속도는 300 rpm으로 고정하여 반응시켰다. 일정시간동안 반응시킨 후 반응의 진행을 막기 위하여 상온의 흐르는 물로 냉각시켰다. 그 후 막으로 거르면서 여과액이 중성이 될 때까지 세척하고 얻은 고체 시료는 80℃에서 1차 건조, 120℃에서 2차 건조시킨 후 보관하였다.

## 2.3. ZSM-5 및 실리카라이트의 합성

Ga-MFI와 비교하기 위하여 동형인 ZSM-5 (Si/Al<sub>2</sub>=110)와 실리카라이트를 동일 반응조건하에서 특허[3]에 준하여 합성하였다. 합성할 때 결정화속도를 비교하기 위하여 ZSM-5는 일정 시간에 따라 반응시켰고 실리카라이트는 최종 생성물만을 합성하였다.

## 2.4. 기기 분석

### 2.4.1. X-선 회절분석 (X-ray diffraction)

각 반응으로부터 얻은 생성물의 결정구조 확인 및 결정화도를 구하기 위하여 동일한 무게로 X-선 회절분석을 하였다. 기기는 Siemens D5005를 이용하였고, 분석조건은 2 KW의 에너지로 발생시킨 Ni 필터를 통과한

CuKα X-ray를 이용하여 2θ가 6~55°범위에서 0.01°간격으로 60 min 동안 측정하였다. 일반적으로 MFI형 제올라이트의 주 특성 봉우리는 2θ가 7~10° 및 22~25°에서 나타나며 이들 봉우리의 세기나 면적으로 시료의 결정화도를 구한다[4]. 결정화도는 측정된 표준시료의 측정봉우리의 크기의 합에 대하여 생성시료의 봉우리 크기의 합으로 계산하였다.

$$\%결정화도 = \frac{\text{생성시료의 특성 봉우리의 높이의 합}}{\text{표준시료의 특성 봉우리의 높이의 합}} \times 100$$

## 2.4.2. FT-IR 분석

제올라이트의 FT-IR 분석은 빠른 시간에 구조 확인을 할 수 있으며 구조의 미세한 차이도 확인할 수 있어 많이 이용된다. 기기는 Nicolet Impact 400을 이용하였으며 분석은 KBr 대 시료의 무게 비를 약 200으로 하여 웨이퍼로 만들어 400~4000 cm<sup>-1</sup>의 영역에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 반응물의 조성변화가 Ga-MFI의 합성에 미치는 영향

반응물의 조성변화가 Ga-MFI의 결정화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 및 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, TPA<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 및 TPA<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>의 몰 비를 변화시키며 Ga-MFI를 합성하였다.

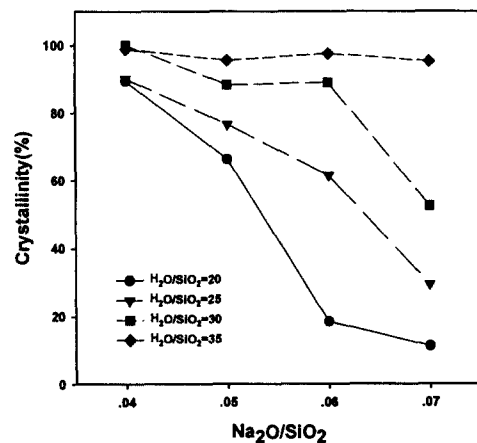


Fig. 2. Effect of Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ratios on the crystallinity; The mole ratios of SiO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 400 and TPA<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 0.015; Reaction temperature = 97℃; Stirring rate = 300 rpm; Reaction time = 60 hrs.

Fig. 2는 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 및 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>가 Ga-MFI의 결정화에 미치는 영향을 나타낸 것으로 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>의 비를 20~35 범위에서 변화시켰을

때  $H_2O/SiO_2$ 의 비가 증가함에 따라 결정화도가 향상되는 것으로 나타났다. 또한,  $Na_2O/SiO_2$ 의 비를 0.4~0.7의 범위로 변화시킨 결과  $H_2O/SiO_2$ 의 비가 30까지는  $Na_2O/SiO_2$ 의 비가 증가함에 따라 결정화도가 감소하는 경향을 나타내었으나  $H_2O/SiO_2$ 의 비가 보다 높은 35인 경우에는  $Na_2O/SiO_2$ 의 변화에 따라 Ga-MFI의 결정화도에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이 결과로부터 Ga-MFI의 합성에서 결정화도에 미치는  $Na^+$ 이온과  $H_2O$ 의 상호 영향이 큰 것을 알 수 있었으며 특히  $Na^+$ 의 양이 증가할수록 영향은 크게 나타났다. 이는 소수성의 규산 또는 규산갈륨의 안정성을 떨어뜨려 겔화 및 덩어리로 침전시키는  $Na^+$ 이온이 증가함에 따라 이들은 과잉으로 생성되고 이들의 분해를 위하여 용매로 작용하는 물이 보다 많이 필요하기 때문인 것으로 추정된다. 또한  $H_2O/SiO_2$ 의 비가 35인 경우  $Na_2O/SiO_2$  비의 실험 범위에서는 겔 및 덩어리가 과잉으로 존재하지 않아 결정화도가 모든 범위에서 높게 나온 것으로 생각된다.

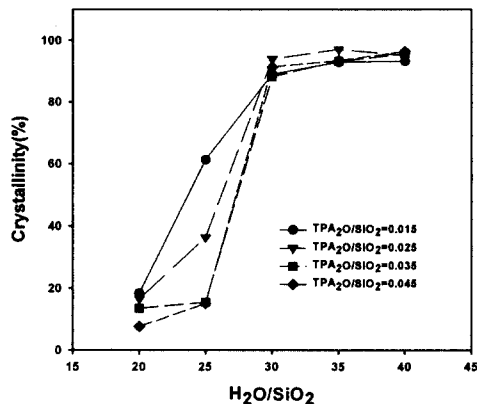


Fig. 3. Effect of  $H_2O/SiO_2$  and  $TPA_2O/SiO_2$  ratios on the crystallinity; The mole ratios of  $SiO_2/Ga_2O_3 = 400$  and  $Na_2O/SiO_2 = 0.015$ ; Reaction temperature =  $97^\circ C$ ; Stirring rate = 300 rpm; Reaction time = 60 hrs.

Fig. 3은 Ga-MFI의 결정화도에 미치는  $TPA_2O/SiO_2$  및  $H_2O/SiO_2$  비의 영향을 나타낸 것이다.  $TPA_2O/SiO_2$ 의 비를 0.015~0.045 범위에서 변화시켜 실험한 결과  $H_2O/SiO_2$ 의 비가

30이하인 경우  $TPA_2O/SiO_2$ 의 비가 감소함에 따라 결정화도가 증가하는 경향을 나타내었으며 30이상에서는  $TPA_2O/SiO_2$ 의 비가 결정화도에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

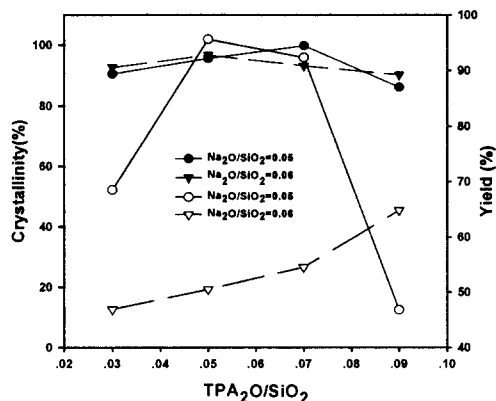


Fig. 4. Effect of  $TPA_2O/SiO_2$  and  $Na_2O/SiO_2$  ratios on the crystallinity and yield; The mole ratios of  $SiO_2/Ga_2O_3 = 400$   $H_2O/SiO_2 = 35$ ; Reaction temperature =  $97^\circ C$ ; Stirring rate = 300 rpm; Reaction time = 60 hrs.

Fig. 4는  $Na_2O/SiO_2$  및  $TPA_2O/SiO_2$ 의 비가 Ga-MFI의 결정화 및 수율에 미치는 영향을 나타낸 것이다.  $Na_2O/SiO_2$ 의 비를 0.05로 일정하게 유지하고  $TPA_2O/SiO_2$ 의 비를 0.03~0.09로 변화시킨 결과  $TPA_2O/SiO_2$ 의 비가 0.07까지 증가함에 따라 결정화도가 점진적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 이보다 높은 0.09의 경우에는 결정화도가 감소하였다.  $TPA_2O/SiO_2$ 의 비가 0.05인 경우 수율이 93%로 가장 높게 나타났다. 또한,  $Na_2O/SiO_2$ 의 비를 0.06으로 일정하게 고정하고  $TPA_2O/SiO_2$ 의 비를 변화시킨 결과 수율은  $TPA_2O/SiO_2$  비의 증가에 따라 점진적으로 증가하는 경향을 보여주었다. Fig. 2와 3의 결과로부터  $TPA_2O/SiO_2$ 의 비에 따라 일부  $H_2O/SiO_2$ 의 범위에서 결정화도는 영향을 받으나  $Na_2O/SiO_2$  보다는 상대적으로 작았으며,  $TPA_2O/SiO_2$ 가 수율에 미치는 영향은 큰 것으로 나타났다. 이는  $TPA^+$ 이온이 템플레이트 역할 뿐 아니라 용액 내에서 강염기로 작용하여  $OH^-$ 이온을 계에 보다 많이 제공하여 알칼리도와 실리카의 용해도를 증가시켜 한계적으로 핵

생성 및 결정화 속도를 증가시키는 것으로 알려져 있지만[5], 한계이상의 TPA<sup>+</sup>이온의 증가는 과잉의 OH<sup>-</sup>이온을 계에 제공하게 되고 그 결과 알칼리도가 증가하여 계속적으로 핵생성만 진행되며 결정성장은 방해를 받기 때문인 것으로 생각되었다. 이상에서 살펴본 결과 규산갈륨의 겔화에 필요한 무기 양이온(Na<sup>+</sup>)과 형성된 겔의 분해에 용매로 작용하는 물은 결정화도에, 템플레이트로 작용하는 유기 양이온(TPA<sup>+</sup>)은 수율에 영향을 주는 것으로 나타났으며, SiO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=400일 때 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=30~35, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>= 0.5~0.6 그리고 TPA<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=1~1.25의 범위에서 결정화도 및 수율이 각각 95%와 90%이상을 보여주었다.

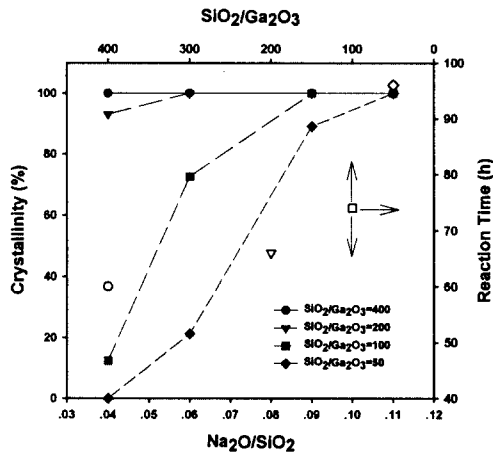


Fig. 5. Effect of Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios on the crystallinity (- • -) and reaction time (- o -); The mole ratio of H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 35 and TPA<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O=1.25; Reaction temperature = 97 °C; Stirring rate = 300 rpm.

Fig. 5는 Ga-MFI의 합성에서 SiO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>의 비가 생성물의 결정화도와 합성시간에 미치는 영향을 나타낸 것이다. SiO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 비교적 높은 200 및 400의 경우 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>의 변화에 관계없이 100%에 가까운 높은 결정화도를 나타내었으며 SiO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 낮은 50 및 100인 경우에는 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>의 비가 증가함에 따라 결정화도가 높아지는 경향을 보여주고 있다. 이는 Ga<sup>3+</sup>이온의 양이 증가함에 따라 제올라이트의 골격전하의 반대이온으로 작

용하며 과포화도의 증가와 핵생성에 영향을 주는 Na<sup>+</sup>를 보다 많이 필요로 하기 때문인 것으로 추정된다. 또한, SiO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비의 변화에 따른 합성시간의 영향을 살펴본 결과 SiO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 감소함에 따라 Ga-MFI의 합성에 필요한 시간이 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 금속치환 제올라이트의 합성에서 일반적인 결과로 알려져 있으며[6], 본 실험에서도 유사하게 나타났다. 이는 계 내에 갈륨이온이 증가할수록 Ga(OH)<sup>-</sup>를 형성하기 위하여 보다 많은 OH<sup>-</sup>가 소비됨에 따라 계 내에 OH<sup>-</sup>는 부족하여 과포화된 겔을 분해하는데 보다 많은 시간이 소요된 것으로 판단된다.

### 3.2. ZSM-5와 실리카라이트 및 Ga-MFI의 상호 비교

MFI형을 갖는 ZSM-5 및 실리카라이트를 상압 하에서 동일 조건으로 합성하여 Ga-MFI와 상호 비교하였다. Fig. 6은 이들에 대한 XRD 패턴이다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 구조적으로 모두 동일한 것을 알 수 있으며 실리카라이트의 경우 monoclinic의 결정계를 갖는 2θ=24.35, 24.61 및 2θ=29.22, 29.46에서 봉우리가 갈라진 패턴을 가지며 ZSM-5와 Ga-MFI는 이들 2θ 값에서 봉우리가 갈라지지 않는 orthorhombic의 결정계임을 알 수 있었다. 실리카라이트와 ZSM-5 및 Ga-MFI에 대하여 XRD 분석 결과로부터 계산한 단위포(unit cell)의 부피를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 단위포의 부피는 Ga-MFI > ZSM-5 > Silicalite의 순으로 나타났으며 이는 Si-O(1.61), Al-O(1.76), Ga-O(1.83)의 결합길이의 차이에 기인하는 것으로 보인다. Fig. 7은 이들의 IR 스펙트라이다. 실리카라이트와 ZSM-5 IR 스펙트라에서 TO<sub>4</sub> 구조의 비대칭 신축운동이 일어나는 1,110cm<sup>-1</sup> 영역에서 ZSM-5와 Ga-MFI가 실리카라이트 보다 장파장 쪽으로 이동하며 Ga-MFI 경우 970cm<sup>-1</sup> 영역에서 새로운 봉우리가 생기고 585cm<sup>-1</sup> 영역에서 봉우리가 사라지는 현상을 확인 할 수 있었다. 이는 Ga<sup>3+</sup>이온이 제올라이트 구조내로 도입됨에 따라 단위포체적의 증가와 함께 나타나는 현상으로 이와 같은 결과는 ferrisilicate [4]에서 보고되고 있다. 한편, Ga-MFI의 경우 실리카라이트 및 ZSM-5에는 존재하지 않은 970cm<sup>-1</sup>에서 특성 피크가 나타나는 데 이는 Si와 Ga의 질량차이에 기인하는

것으로 생각되며 이 또한,  $Ga^{3+}$ 이 제올라이트 구조 내에 존재하는 간접적 증거로 생각된다.

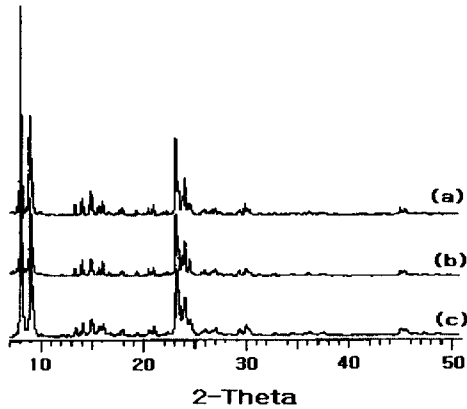


Fig. 6. XRD patterns of (a) Silicalite, (b) Na-ZSM-5 and (c) Na-Ga-MFI.

Table 1. Unit Cell Parameters of Synthesized ZSM-5 and Ga-MFI

Sample	Unit cell parameters (Å)			Unit cell volumes (Å <sup>3</sup> )
	a	b	c	
Silicalite	20.06	18.80	13.36	5249.12
ZSM-5 (Si/Al <sub>2</sub> = 112)	20.03	19.83	13.38	5314.47
Ga-MFI (Si/Ga <sub>2</sub> = 105)	20.13	19.89	13.38	5357.16

\* calculated by "Cell Ver. 5.0"(Copyright 1986 by K. Dwight)

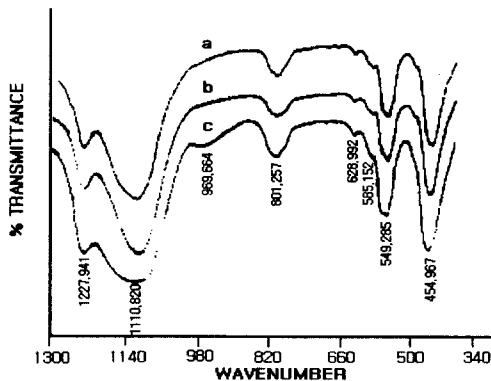


Fig. 7. FT-IR spectra of (a) silicalite, (b) H-ZSM-5 and (c) H-Ga-MFI.

## 4. 결론

Ga-MFI를 상압 수열반응에 의하여 합성하였으며, 반응물 조성비가 촉매 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 아울러 합성된 Ga-MFI를 ZSM-5와 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

무기 양이온( $Na^+$ )과 물은 결정화도에 유기 양이온( $TPA^+$ )은 수열에 미치는 영향이 상대적으로 각각 크게 나타났으며, 금속( $Ga^{3+}$ )의 양이 증가하면 무기 양이온 및 유기 양이온도 증가하여야 하며 합성시간이 늘어남을 알 수 있었고,  $SiO_2/Ga_2O_3 = 400$ 일 때  $H_2O/SiO_2=30\sim35$ ,  $Na_2O/SiO_2=0.5\sim0.6$ , 그리고  $TPA_2O/Na_2O=1\sim1.25$ 에서 결정화도 및 수율이 각각 95%와 90% 이상으로 나타나 본 연구의 반응조건에서는 최적범위임을 알 수 있었다. IR 스펙트럼에서  $970cm^{-1}$  영역에서 동형이종인 실리카라이트와 ZSM-5에서는 나타나지 않는 피크가 Ga-MFI에서는 나타나 이들을 구별할 수 있는 하나의 특성으로 볼 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. R. J. Argauer and G. R. Landolt, Molecular Sieves, U. S. Patent 3,702,886 (1972).
2. M. Padovan, G. Leofanti, M. Solari, and E. Moretti, Studies on the ZSM-5 Zeolite Formation, Zeolites, 4, 295 (1984).
3. 김조웅, 박영선, 하재목, 김화중, 이명철, ZSM-5의 합성, 대한민국특허 제173439호, (1997).
4. R. Szostak, Molecular Sieve : Principles of Synthesis and Identification, Applied Organometallic Chemistry, 13(3), 209 (1999).
5. P. A. Jacobs and J. A. Martens, "Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites", p.

- 61, Elsevier, Amsterdam (1987).
6. M. A. Cambor, J. Perez-Pariente, and V. Fornes, Synthesis and Characterization of Gallosilicates and Galloaluminosilicates Isomorphous to Zeolite Beta, *J. Zeolites*, 12(3), 280 (1992).