

NaA, NaY, Na-Mordenite 및 ZSM-5의 結晶化反應에 미치는 Silica 根源의 영향

金建中·丁相鎭·金泰駿·權利默

仁荷大學校 工科大学 化學工學科

(1987년 10월 20일 접수, 1988년 3월 30일 채택)

Effects of Different Sources and Properties of Silica Raw Materials on the Crystallization of NaA, NaY, Na-Mordenite and ZSM-5

Geon-Joong Kim, Sang-Jin Jung, Tae-Joon Kim and Lee-Mook Kwon

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received 20 October 1987; accepted 30 March 1988)

要 約

無定形 微粉末인 Zeosil 77과 sodium silicate 溶液을 silica 原料로서 사용하여 NaA, NaY, Na-Mordenite 및 ZSM-5를 水熱合成하였으며, 각 zeolite의 生成에 미치는 出發原料의 영향과 基質의 熟成 및 反應時間의 영향을 검토하였다.

NaA, NaY 및 ZSM-5의 合成에 있어서는 1日 정도의 室溫熟成過程이 필수적이었으나, Na-Mordenite의 경우에는 오히려 역효과를 보였다. A, Y 및 ZSM-5型 zeolite의 合成에 있어서는 室溫熟成過程에서도 그 zeolite의 前驅體 및 核이 형성되는 것으로 믿어지나, Mordenite의 경우에는 室溫에서는 核이 형성되기 어렵고, 보다 온도가 높은 水熱反應過程에서 silica 微粒자를 중심으로 하여 더 용이하게 核이 이루어지는 것으로 해석된다.

Zeolite의 生成에 미치는 固相 silica源의 영향은 合成되는 zeolite의 종류에 따라 다르게 나타났으며, NaY 및 Na-Mordenite의 結晶化에 있어서는 Zeosil만을 silica源으로서 사용한 경우가 sodium silicate 溶液에 Zeosil을 보충하여 사용한 때보다 더 높은 結晶化度를 나타내고 結晶化時間도 단축되었다. ZSM-5型 zeolite의 合成에 있어서는, NaY 및 Na-Mordenite와는 silica源의 영향이 반대로 나타났는데, 이는 TPA 이온이 silica 微粒子보다 silicate 이온 또는 aluminosilicate 이온 등과 더 쉽게 반응하고 보다 효과적으로 구조배향(structure directing)작용을 하기 때문인 것으로 생각된다.

液相과 固相의 silica 原料를 混合하여 사용하였을 때, 反應基質에 존재하는 silica 微粉末의 함량이 증가할수록, 동일한 基質組成과 反應條件하에서 NaA, NaY 및 Na-Mordenite의 生成速度는 더 빠르고 生成率도 더 높았으나, ZSM-5의 生成에 있어서는 위의 zeolite와는 반대의 결과를 나타내었다.

Abstract—NaA, NaY, Na-Mordenite and ZSM-5 type zeolites were synthesized using fine silica powder of Zeosil 77 and sodium silicate solution as the silica sources, and the effects of starting raw materials, aging, and reaction time on the crystallization rates and crystallinities for those zeolites were investigated.

For NaA, NaY and ZSM-5, aging about 1 day at room temperature was essential, but it showed a negative effect for Na-Mordenite synthesis. Whilst these precursors, such as secondary building unit and nuclei of zeolites, were believed

to form in the aging step at room temperature for A, Y and ZSM-5 type zeolite, the nuclei of Na-Mordenite were formed, with silica as core, during hydrothermal reaction at higher temperature.

The effects of silica sources on the crystallization showed different results depending on the zeolite types.

While higher crystallinity and faster reaction rates were obtained using Zeosil alone as the silica source for Na-Mordenite, for ZSM-5 superior crystallization was resulted when sodium silicate solution was used in conjunction with Zeosil. It is believed that TPA^+ reacts more easily with silicate or aluminosilicate ions, and effectively promotes the structure directing role in the crystallization of ZSM-5 than with fine silica particles.

When the Zeosil was added to sodium silicate solution to achieve the necessary silica content of the substrates, the rates of crystallization and crystallinity of NaA, NaY and Na-Mordenite were enhanced with increasing wt. % of Zeosil, but it showed adverse effect on the crystallization of ZSM-5.

1. 序 論

Zeolite의 生成過程은 먼저 核이 형성되고 여기에 zeolite의 構成成分을 가진 反應物이 축합되어 結晶化하며, 그 表面에서 成長이 진행되는 것으로 생각하고 있다. 그러나 이러한 과정들이 液相에서 진행되는 것인지 혹은 固相에서 이루어지는가에 대해서는 해석이 구구하다.

溶液相으로부터 zeolite가 生成된다는 結晶化機構는 Zhdanov[1], Kerr[2] 및 Angel[3] 등에 의하여 논의되었는데, 固相이 존재하지 않는 용액에서도 zeolite의 結晶이 생성되는 사실과, 種結晶을 첨가하여 合成하는 경우에 結晶의 成長率이 선형적이라는 점에 근거를 두고 있다. Zhdanov[1]는 초기 반응물의 性狀과 반응조건이 동일한 여건에서 反應基質을 조절하면, 結晶化過程은 gel의 組成에 의하여 영향을 받는다고 하였으며, aluminosilicate gel이 용해되어 液相中の silicate 및 aluminate 이온의 농도가 증가하면서, zeolite의 生成에 적합한 核이 gel의 液相에서 형성되고 gel의 固相物이 연속적으로 용해되어, 成長하는 結晶表面으로 이동, 공급된다고 제안하였다. 또한 反應基質의 液相과 固相의 組成분포는 사용된 反應原料의 종류와 基質의 調製方法에 따라 다르다고 하였는데, silica sol과 aluminate 溶液으로부터 조제한 反應基質의 液相에서의 silica 농도는 처음에는 매우 낮았으나, gel을 가열하는 과정에서 silica 粒子가 용해되면서 silica 함량이 급격히 증가되었다고 하였다.

한편 Polak[4], Culfaz 및 Sand[5]는 zeolite의 結晶化가 진행되는 과정에서 polycondensation 반응이 gel의 液相과 固相계면에서 이루어진다고 하였으며, Breck[6]과 Flanigen[7], Migel 및 Nelyubov[8], McNicol 등[9]은 zeolite의 結晶生成이 固形反應物의 相內再構成에 의하여 이루어진다고 생각하였다. 또한 Khatami와 Flanigen[6, 10]은 zeolite X를 合成하는

과정에서, 유도기간이 거의 끝났을 무렵에 반응물중의 液相성분을 제거한 고형분만을 취하여 반응시킨 결과로부터 zeolite X의 固相內 結晶化를 제안하였다. 이와 같은 견해에 관한 여러가지 근거는 제시되어 있으나, zeolite의 結晶化 mechanism은 매우 복잡적이고, 초기반응과정에서 반응물간의 상호작용을 관찰하는데 제한을 받기 때문에, 모든 zeolite가 어느 한 反應機構에 의해서만 結晶화된다고 단정하기에는 어려움이 있다.

本 研究에서는 出發原料의 性狀이 zeolite의 生成에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 反應基質의 silica源으로서 液相과 固相物質을 단독으로 또는 混合하여 사용하면서, 각각의 첨가량을 다르게 하여 NaA, NaY, Na-Mordenite 및 ZSM-5를 水熱合成하였으며, 이 合成過程에서 液相 및 固相의 silica 根源物質이 zeolite의 形成에 미치는 영향을 비교, 검토하였다.

2. 實 驗

2-1. 合成原料

液相의 silica源으로는 sodium silicate 溶液(韓佛化學製品)을 사용하고, 固相의 silica源으로서 無定形의 Zeosil 77(韓佛化學製品: 以下 Zeosil로 略記) 微粉末을 사용하였다. 固相의 alumina源으로서 특급 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 微粉末을, 液相의 alumina源으로는 특급 NaAlO_2 粉末을 증류수에 용해시켜서 사용하였으며, 反應基質의 Na_2O 함량을 조절하기 위하여 특급 NaOH를 사용하였다. 또한 ZSM-5의 合成을 위하여 특급 tetrapropylammonium bromide(Fluka製品: 以後 TPABr로 略記)를 사용하였다. TPABr 이외의 모든 原料는 화학분석을 실시하여 그 組成을 측정하였으며, 이 분석치를 토대로 하여 각각의 反應基質組成에 합당한 첨가량을 산출하였다.

2-2. 器機 및 定量

生成된 각 zeolite 結晶의 확인 및 結晶化度の 측정에는 X-線廻折分析機(Philips pw-1700, CuK α , 40 KV, 25 mA, Ni-filter)를 사용하였다.

Zeolite의 結晶化度を 측정하는데는 절대적인 방법이 없고 그 절대치를 구하기는 어려우나, 본 연구에서는 기성의 高純度製品(Grace 및 Strem Co.製 등)과 本實驗室에서 合成한 각 zeolite들의 X-RD 特性피크면적을 서로 견주어 total intensity의 합이 가장 큰 것을 結晶化度 100%로 가정하고, 이것을 기준으로 反應生成物의 相對結晶化度を 비교, 결정하였다.

2-3. 反應基質의 調製, 熟成 및 水熱反應

Zeosil 및 sodium silicate 溶液을 silica源으로서 사용하여 反應基質의 組成이 $2.1\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1.5\text{SiO}_2-63\text{H}_2\text{O}$ (NaA), $7\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2-280\text{H}_2\text{O}$ (NaY), $6\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2-780\text{H}_2\text{O}$ (Na-Mordenite) 및 $11.7\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90\text{SiO}_2-3510\text{H}_2\text{O}-10.8\text{TPABr}$ (ZSM-5)가 되도록 調製하고, 熟成처리를 하지 않거나 25°C 또는 30°C에서 각각 1, 2, 3 및 4일간 熟成한 다음, 100°C (NaA, NaY) 및 170°C (Na-Mordenite, ZSM-5)에서 반응시켜 각 zeolite의 結晶生成에 미치는 silica源의 性狀 및 熟成時間의 영향을 검토하였다. 反應生成物은 계획한 여러 시간 간격으로 채취하여 세척, 여과한 다음 120°C에서 24시간 건조하여 X-線廻折法으로 검색 및 定量하였다.

2-4. 固相과 液相混合 silica源으로 부터 反應基質의 조제

각 反應基質이 2-3項과 동일한 組成이 되도록, 필요한 silica 함량을 모두 Zeosil만으로 충당한 경우로 부터, Zeosil은 점차 감량하는 대신 sodium silicate 溶液으로 보충하여, NaA 및 NaY의 경우는 최종에는 sodium silicate 용액만을 silica源으로 하였으며, Na-Mordenite 및 ZSM-5의 경우에는 가능한 한도까지 sodium silicate 용액으로 보충하여 여러 反應基質을 調製한 다음, 각각 水熱合成하여 silica源의 性狀이 zeolite의 生成에 미치는 영향을 검토하였다.

3. 結果 및 考察

Fig. 1과 2는 각각 Zeosil 微粉末과 sodium silicate 溶液을 silica源으로서 사용하여 NaA를 合成한 결과이며, 室溫熟成時間 및 反應時間이 NaA의 結晶化도와 生成速度에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

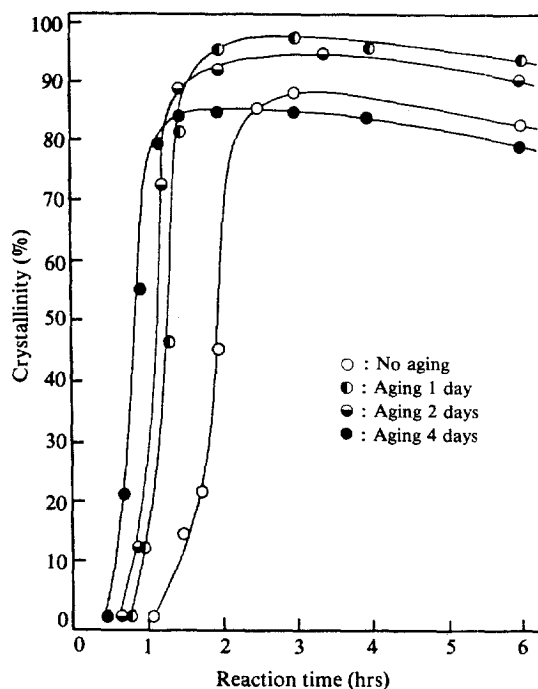


Fig. 1. Effect of aging time on crystallization rates for NaA from the substrate composition of $2.1\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1.5\text{SiO}_2-63\text{H}_2\text{O}$, using Zeosil 77 as silica source.

Aging temp.: 25°C, Reaction temp.: 100°C

이 경우 모두 室溫熟成時間이 4일까지 점차 길어짐에 따라 유도시간과 결정화시간은 단축되었으나, 3시간 반응 후의 結晶化도는 Zeosil만을 silica源으로 사용한 경우가 sodium silicate 溶液만을 같은 목적으로 사용한 경우보다 낮았다.

Zeosil을 사용한 경우인 Fig. 1에서, 水熱反應 3시간 이후부터는 NaA의 結晶化도가 감소하는데 비하여, sodium silicate를 silica源으로 사용한 경우인 Fig. 2에서는 6시간 후까지도 生成된 NaA의 結晶化도가 감소되지 않고 각각 거의 일정한 최대결정화도를 유지하고 있다. 또한 室溫熟成처리를 하지 않은 경우와 4일간 熟成하였을 때, Zeosil을 사용한 경우에는 NaA의 結晶化도는 낮고, 反應時間이 길어지면 hydroxy sodalite가 生成되었다. 그러나 sodium silicate를 사용한 경우에는 Fig. 2에 나타나 있는 바와 같이 이미 生成된 NaA의 급격한 經時減退는 일어나지 않았다. 無定形粉末인 Zeosil을 사용한 경우에, 結晶化速度가 보다 빠른 것은 水和 또는 水酸化될 것으로 여겨지는 silica 微粒자를 中心으로 하여 NaA의 前驅體가 보다 빠르게 生成되는 것으로 생각된다. 그러나 sodium

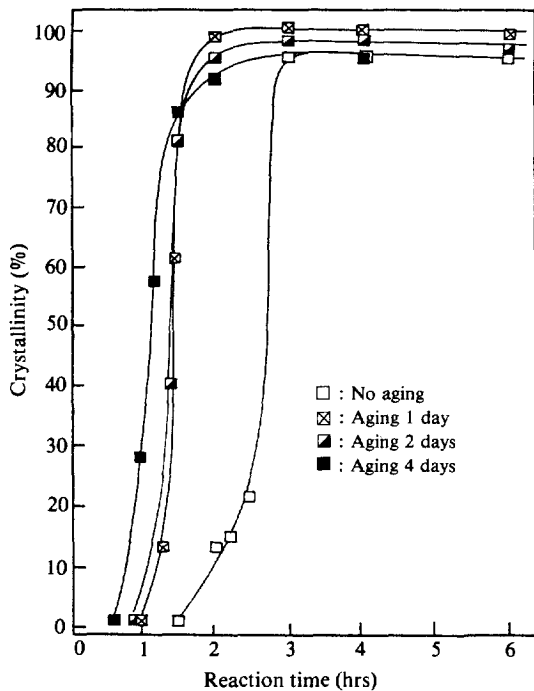


Fig. 2. Effect of aging time on crystallization rates for NaA from the substrate composition of $2.1 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1.5 \text{ SiO}_2-63 \text{ H}_2\text{O}$, using sodium silicate solution as silica source. Aging temp.: 25°C , Reaction temp.: 100°C

silicate 용액의 경우에는 시초에 固形 silica가 없고, 反應基質 전체가 일단 無定形 gel이 된 후에 이 gel을 모체로 하여 보다 느리게 NaA의 前驅體 및 核이 생기고, hydroxy sodalite의 동반없이 주로 NaA만의 結晶이 生成되는 것으로 해석된다.

Barrer[11]는 結晶들의 크기분포에 근거하여, zeolite의 核形成은 水熱反應의 초기, 즉 유도기간중에 이루어지는 것으로 해석하였다. 그러나 室溫熟成時間이 길어짐에 따라 유도기간 및 결정화시간이 단축된 本研究의 結果로 미루어 보아, NaA의 合成에 있어서는 熟成過程을 거치지 않으면 水熱反應過程에서 점차 核이 형성되면서 結晶化하지만, 室溫熟成처리를 하면 이 기간에도 NaA의 生成에 적합한 前驅體와 核이 생기고, 시간이 경과됨에 따라 그 수효가 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 熟成時間이 지나치게 길어지면 hydroxy sodalite 등 다른 물질을 生成되게 하는 후속변화가 일어나는 것으로 추측된다[12].

反應基質의 組成이 $2.1\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1.5\text{SiO}_2-63\text{H}_2\text{O}$ 인 試料을 2-4項의 방법으로 調製하여, 基質內에

존재하는 固相 및 液相 silica源의 含量변화에 따른 NaA 結晶의 生成率을 비교하였으며, 25°C 에서 1일간 熟成하여 100°C 에서 반응시킨 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

그림에 나타나 있는 바와 같이 반응시간이 충분하지 않을 때 (1.5시간 이내)는, 基質內에 Zeosil의 含量이 증가할수록 동일한 반응조건하에서 더 높은 NaA의 生成率을 나타내고 있어, silica 微粒子가 核의 형성에 우선적으로 작용하는 것을 알 수 있다. 그러나 NaA 生成反應이 종결된 3시간 후에는 더 많은 sodium silicate 용액을 silica源으로서 사용하였을 때가 약간 높은 結晶化率을 나타내고 있다. 이 현상은 Fig. 1에도 나타나 있는 바와 같이, Zeosil로 부터 合成된 NaA는 sodium silicate로 부터 合成한 것보다 같은 反應條件 하에서도 hydroxy sodalite로 쉽게 변화하기 때문이라고 생각된다.

液相의 silica 原料로 부터 얻은 反應基質은 비유동성의 gel을 이루지만, Zeosil 微粉末을 silica源으로서 사용하면 suspension 상태를 유지하므로써 서로 뚜렷한 차이를 보였다. 또한, Zeosil을 사용하고 熟成을 하지 않은 경우에는 反應基質의 유동성이 매우 크나, 熟成時間이 길어지면서 비유동화되는 것으로 보아 基質의 높은 鹽基性에 의하여 silica 미립자의 일부가 용해되고 새로운 silicate 및 aluminosilicate 結합을 이루는 것으로 생각된다.

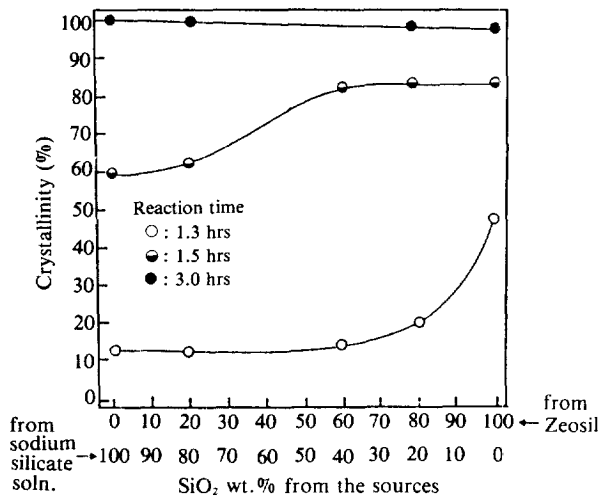


Fig. 3. Influence of different silica source on NaA crystallization.

Substrate composition: $2.1 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1.5 \text{ SiO}_2-63 \text{ H}_2\text{O}$, Aging 1 day at 25°C , Reaction temp.: 100°C

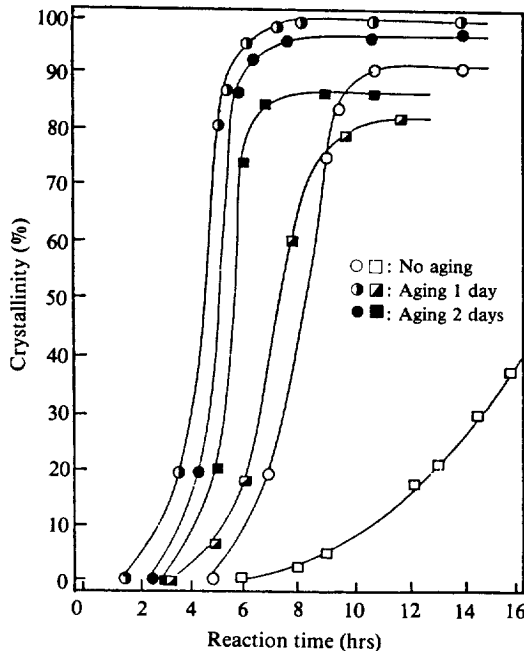


Fig. 4. Effect of aging time on crystallization for NaY from the substrate composition of 7 Na₂O-Al₂O₃-10 SiO₂-280 H₂O, using Zeosil 77 (○ ● ●) and sodium silicate solution (□ ■ ■) as silica source. Aging temp.: 30 °C, Reaction temp.: 100 °C

Fig. 4는 silica源으로서 Zeosil과 sodium silicate 용액을 각각 사용하여 NaY를 합성한 결과이며, silica源의性状과熟成時間이 NaY의生成速度와結晶化度에 미치는 영향을 비교하여 나타낸 것이다.

Zeosil을 사용하여 NaY를 합성하는 경우에는 1일간의室溫熟成이 최적이었다. 반면에 sodium silicate 용액을 silica源으로 사용하면 熟成時間을 2일까지 연장할수록 結晶의 생성율이 높아지고 결정화시간도 단축되었으나, 結晶生成速度와 結晶化도는 Zeosil을 사용한 경우보다 현저하게 낮았다. 따라서 sodium silicate는 Zeosil보다 NaY의生成에 적합한前驅體 및 核을 형성하기 어렵고, 긴誘導期間과 結晶化時間을 요하는 반면 最高結晶化도는 90% 정도였다. NaY의生成에서도 固體와 液體로 된 불균일한 gel 내부에서 고상재배열과 액상의 이온이동에 의하여 核이 형성될 수 있을 것이나, 다수의 silica 微粒子를 중심으로 하여 sub-unit 등 前驅體가 형성되는 반응이 더 효과적으로 일어나는 것으로 생각된다.

Breck[6]은 silica源으로서 sodium silicate 용액을

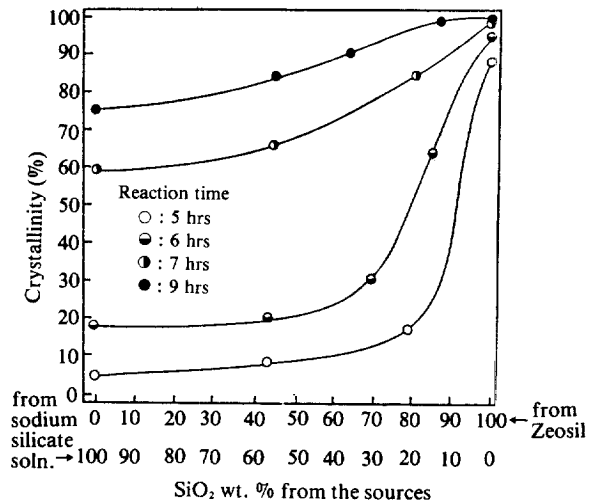


Fig. 5. Influence of different silica source on NaY crystallization.

Substrate composition: 7 Na₂O-Al₂O₃-10 SiO₂-280 H₂O, Aging 1 day at 30 °C, Reaction temp.: 100 °C

사용하여 zeolite Y를 합성하면 zeolite P의生成을 유발하는 수가 있다고 하였으며, amorphous silica를 사용하는 경우에 더 쉽게 zeolite Y가 생성된다고 하였다.

Fig. 5는 組成이 7Na₂O-Al₂O₃-10SiO₂-280H₂O가 되도록 하여, Fig. 3의 경우와 같은 방법으로 基質을 조제하고 NaY를 합성한 결과인데, 같은反應時間에 있어서는 基質의 Zeosil 함율이 높은 경우에 結晶化도가 보다 높게 나타났으며, Fig. 4에도 나타나 있는 바와 같이 14時間反應後까지는 NaY의退化가 일어나지 않았다.

또한 alumina源으로서 固相과 液相의 原料物質이 NaY의生成에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, Zeosil과 sodium silicate 溶液을 각각 silica源으로서 사용하고, Al(OH)₃粉末과 NaAlO₂용액의配合量을 서로 달리하여, 전체 alumina量이 설정한 量이 되도록 여러反應基質을 조제한 다음 NaY를 합성하였으며, 그 결과를 Fig. 6 및 7에 나타내었다.

이들 두 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 동일한條件과反應時間에 대하여 alumina源으로서 NaAlO₂용액을 사용한 경우가 Al(OH)₃분말을 사용한 때보다 더 높은生成率을 나타내었다. 그러나 silica源의 영향은 앞서서도 본 바와 같이 Zeosil을 사용한 경우(Fig. 6)가 sodium silicate 용액을 사용한 경우(Fig. 7)보다

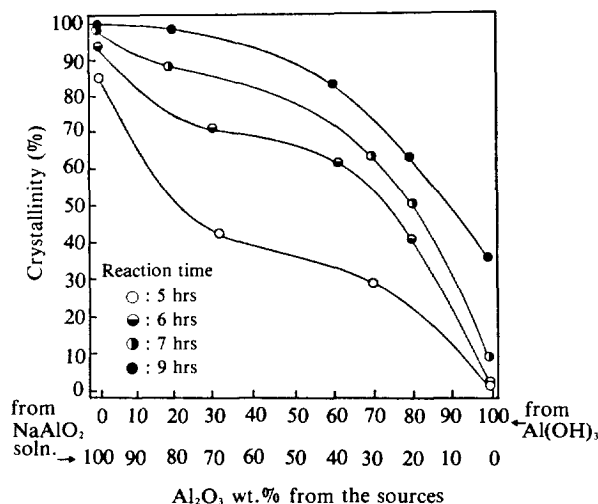


Fig. 6. Influence of different alumina source on NaY crystallization.

Zeosil 77 as silica source, Substrate composition: $7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ SiO}_2 \cdot 280 \text{ H}_2\text{O}$, Aging 1 day at 30°C , Reaction temp.: 100°C

높은 NaY의 결정화도를 보이고 있다. 이러한 현상은 NaY의 생성에 있어서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 보다 aluminate 이온이, 또한 silicate 이온보다는 silica 미립자가 보다 더 효과적으로 반응에 참여하는 것을 의미하는 것이다.

Barrer[11]는 알칼리매질내에서 aluminate와 sili-

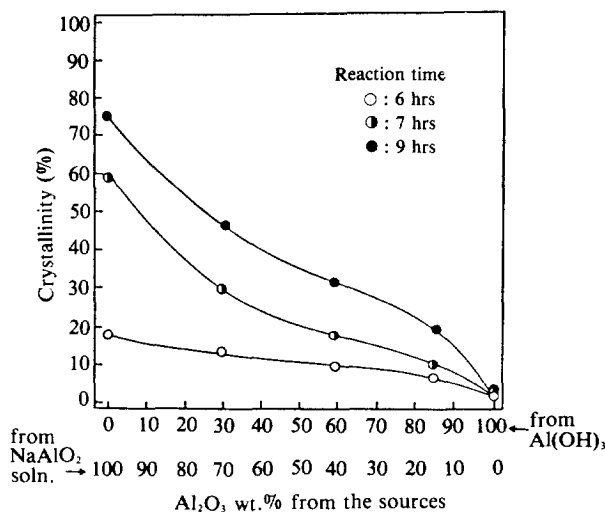


Fig. 7. Influence of different alumina source on NaY crystallization.

Sodium silicate solution as silica source, Substrate composition: $7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ SiO}_2 \cdot 280 \text{ H}_2\text{O}$, Aging 1 day at 30°C , Reaction temp.: 100°C

cate 용액의 특성을 연구하고, silicate 용액중에는 많은 종류의 음이온들이 포함되었으나, aluminate 용액에서는 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 와 AlO_2^- 이온이 주로 존재하는 음이온이라고 하였다. 또한 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 는 silicate 이온과 축합하여 zeolite와 같은 3차원적 구조를 이룰 수 있다고 하였다. 본 연구에서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末을 사용한 경우에는 이 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 용해되기 전에는 NaY의 생성에 관여하지 못하는 것으로 추측된다. NaY의 합성을 위한 반응기질內에서는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 용해가 느리므로, 시간이 경과함에 따라 점차로 용해되어 AlO_2^- 또는 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 이 생성됨으로써 비로소 NaY의 결정화에 참여하는 것으로 생각되며, 이 현상은 silica 미분末인 Zeosil의 거동과는 아주 대조적이다.

Na-Mordenite를 합성하는 경우에는, Na_2O 와 SiO_2 의 相對量的 관계로 sodium silicate만으로는 필요한 전 silica를 공급할 수 없기 때문에, 허용되는 최대량의 sodium silicate에 Zeosil을 첨가하여 기질을 조제하거나, 오직 Zeosil만을 silica源으로 사용하여 기질을 조제하였으며, 각각의 합성實驗結果를 일괄하여 Fig. 8에 나타내었다.

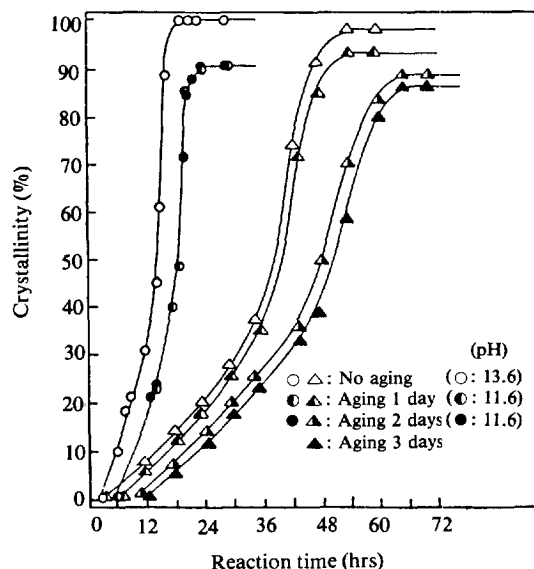


Fig. 8. Effect of aging time on crystallization rates for Na-Mordenite from the substrate composition of $6 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30 \text{ SiO}_2 \cdot 780 \text{ H}_2\text{O}$, using Zeosil only ($\circ \bullet \blacktriangle$) and sodium silicate solution (34% of silica) in conjunction with Zeosil (66% of silica) ($\triangle \blacktriangle \blacktriangle$) as silica source.

Aging temp.: 25°C , Reaction temp.: 170°C

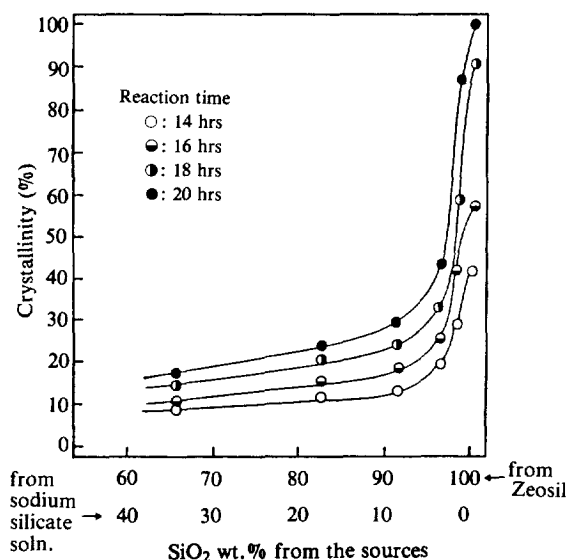


Fig. 9. Influence of different silica source on Na-Mordenite crystallization.

Substrate composition: $6 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30 \text{ SiO}_2 \cdot 780 \text{ H}_2\text{O}$, No aging, Reaction temp.: 170°C

Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이, 어느 경우나 室温熟成을 함에 따라 유도기간 및 결정화시간이 길어지고 結晶化度는 감소하였는데, NaA와 NaY를 合成할 때의 숙성효과와는 정반대되는 것으로써 매우 흥미있는 현상이다. 그러나 Zeosil만을 silica源으로서 사용한 경우가 더 높은 結晶化度를 나타내고, 反應時間도 단축되는 것은 NaY의 경우와 같은 경향이였다. 이러한 결과는, Mordenite型 zeolite의 生成에 적합한 核은 室温熟成過程에서는 形成되기 어렵고, 보다 온도가 높은 水熱反應過程에서 silica 微粒子를 중심으로 하여 核이 이루어져서 結晶이 生成되는 과정보다 훨씬 우월한 것을 의미한다. 또 Fig. 8에 나타난 바와 같이, 基質의 pH가 시초의 13.6에서 1일의 室温熟成過程後에는 11.6으로 떨어져서 일정한 값을 가지는 것으로 미루어 보아, 熟成過程에서 silica 微粒子和 유리 OH^- 가 작용하여 silica 粒子表面에는 silanol기가 形成되며, silica의 일부는 용해되어 液相으로 이동하여 Mordenite 生成反應에는 粒狀 silica보다 더디게 關係하는 것으로 해석된다.

Fig. 9는 反應基質의 組成이 $6\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SiO}_2 \cdot 780\text{H}_2\text{O}$ 인 Na-Mordenite 合成基質에 대하여, Zeosil과 sodium silicate를 silica源으로 하고 NaA 및 NaY의 경우와 같은 방법 (Fig. 3 및 5 참조)으로

실험하여 얻은 결과이다.

Fig. 9의 Mordenite 生成 양상은 Fig. 3 및 5에서 본 NaA 및 NaY의 生成에 미치는 Zeosil의 기능보다 더욱 현저하며, Mordenite의 生成에 있어서는 silica 微粒子가 結晶형성의 중추적 역할을 하는 것으로 생각된다. 또한 zeolite의 결정구조內의 원자배열에서 Al-O-Al결합은 形成될 수 없다고 한 Lowenstein's avoidance rule[11]을 고려한다면, 미세한 silica 粒子는 核形成의 중심적 역할을 수행할 수 있어도, Al_2O_3 나 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 등은 核形成에 있어서 結合의 중심물질로서 작용하기는 어려우며, 다만 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, AlO_2^- 등 용해된 이온상태로 水酸化된 silica 微粒子 또는 silicate 이온과 축합반응하여 核을 形成하고 結晶으로 성장하는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 silica源으로서 Zeosil을 단독으로 사용하거나, sodium silicate 溶液과 Zeosil을 混用하여 組成이 $11.7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{SiO}_2 \cdot 3510\text{H}_2\text{O} \cdot 10.8\text{TPABr}$ 인 反應基質을 調製하고, 각각 室温熟成처리를 하지 않거나 30°C 에서 1, 2일간 熟成하여 ZSM-5를 合成한 결과이다. Zeosil만을 사용한 경우나, sodium silicate

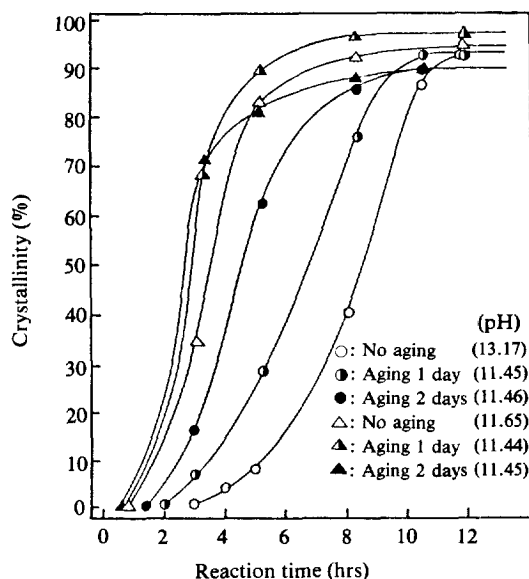


Fig. 10. Influence of aging time on crystallization of ZSM-5 from the substrate composition of $11.7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90 \text{ SiO}_2 \cdot 3510 \text{ H}_2\text{O} \cdot 10.8 \text{ TPABr}$, using Zeosil only ($\circ \bullet$) and sodium silicate solution (32% of silica) in conjunction with Zeosil (68% of silica) ($\triangle \blacktriangle$) as silica source.

Aging temp.: 30°C , Reaction temp.: 170°C .

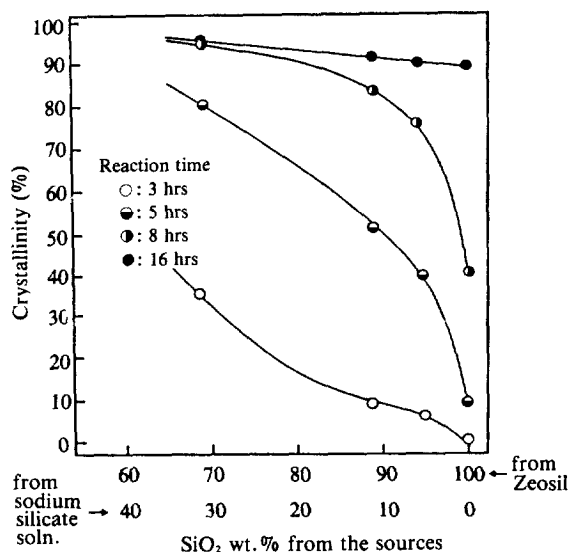


Fig. 11. Influence of different silica source on ZSM-5 crystallization.

Substrate composition: 11.7 Na₂O-Al₂O₃-90 SiO₂-3510 H₂O-10.8 TPABr, No aging, Reaction temp.: 170 °C

에 Zeosil을 혼합하여 사용한 경우 모두 室温熟成을 하면 誘導期間 및 結晶化時間이 단축되었으나, silica源의 영향은 A, Y 및 Mordenite型 zeolite의 경우와는 반대로 液相의 silica源을 보충한 때가 더 빠른 結晶化速度와 더 높은 結晶化度を 보였다.

Fig. 11은 液相으로 공급되는 silica가 0~32 wt.%이고, Zeosil로부터 공급되는 silica는 68~100 wt.%인 범위에서 組成이 11.7Na₂O-Al₂O₃-90SiO₂-3510 H₂O-10.8TPABr인 반응기질을 준비한 다음, 熟成하지 않고 곧바로 반응시간을 달리하여 ZSM-5를 합성한 결과이다.

이 경우에도 silica源으로서 Zeosil만을 사용한 경우보다, sodium silicate에 Zeosil을 혼합하여 사용한 때가 結晶生成速度가 더 빠르고, 또 보다 높은 結晶化도를 나타내고 있다.

ZSM-5의 生成에 관하여는 사용한 silica原料의 種類에 따라 2가지 mechanism이 제안되어 있다[13]. Gaberica와 Derouane[13]은 silica源으로서 固相의 silica를 사용한 경우에는 中心部에 silica 함량이 높은 ZSM-5結晶集團의 生成이 용이하고, 형성된 核의 수효가 적은 대신 큰 結晶이 얻어진다고 하였으며, 液相의 silica를 사용하고 酸으로 pH를 9~9.5로 조절한 경우에는 급속하게 hydrogel이 형성되며, 그 gel의 내부에

균일하게 분포하는 TPA 이온을 중심으로 많은 核이 이루어져서 다수의 작은 結晶이 生成된다고 하였다.

本 研究에 있어서, ZSM-5의 生成 경향은 A, Y 및 Mordenite型 zeolite의 경우와는 큰 차이가 있었다. ZSM-5의 生成에 있어서는 反應基質內에 공존하는 TPA 이온이 silicate 및 aluminate 등을 ZSM-5의 構造로 配向되게 하는데 있어, 固相과 液相의 界面反應에 의하여 이루어지기 보다는, 이들이 移動하기 쉬운 이온狀態로 溶解되어 있는 경우에 반응이 보다 용이하고 효과적인 것이며, 따라서 이 경로의 반응이 주로 일어난 것으로 해석된다.

알칼리금속이온과 같은 양이온은 어떤 SBU(secondary building unit)의 生成에 중심 역할을 하며[14, 15], 水和된 Na이온은 D4R(double 4 ring), D6R(double 6 ring) 및 sodalite cage를 형성되게 하는 것으로 알려져 있다[16, 17].

Snel[18]은 TPA 양이온이 aluminosilicate 음이온들과 작용하여 structure directing作用으로 ZSM-5의 SBU 또는 核을 형성하는 과정에서, Na 이온도 TPA 이온과 더불어 核形成을 촉진한다고 하였으며, TPA 이온은 silicate나 aluminosilicate 이온 등과 결합하여 complex를 형성하는 것으로 생각하고 있다[19]. ZSM-11을 合成하는 경우에는 template로서 주로 TBA⁺(tetrabutylammonium)를 사용하는 것으로 알려져 있으나, TPA를 사용한 반응기질로부터 ZSM-5를 합성할 때 ZSM-11이 함께 생성되는 경우가 있는 것으로 미루어 보아, 유기 template의 종류가 ZSM-5나 ZSM-11의 구조를 좌우하는 결정적인 요소는 아니라고 하였다[20]. Groenen 등[21]은 tetraalkylammonium hydroxide/Si의 변화와 pH 및 온도변화에 따른 D3R, D4R 및 D5R 등의 double ring silicate의 생성관계를 관찰하고, TEA⁺, TPA⁺, TBA⁺ 어느 경우에서도 적절한 OH⁻/Si 몰비 범위에서는 D5R이 존재함을 확인하였다. 따라서 이들은 pentasil zeolite가 서로 다른 tetraalkylammonium 이온을 사용한 경우에도 生成되는 점을 들어, Pentasil zeolite의 生成에 합당한 precursor는 D5R이라고 제안하였다.

Fig. 10에 첨부하여 기록한 바와 같이, ZSM-5의 合成에 있어서도 Zeosil만을 silica源으로 사용하던 熟成過程이 진행됨에 따라 pH가 낮아지며, 1일 이후부터는 일정하게 되었다. 이것은 앞에서도 설명한 바와 같이, silica 粒子가 OH⁻와 반응한 결과일 것이며, 熟成後의 結晶生成速度가 보다 빠르고, 結晶化도가 높은 것

으로 미루어 보아 Zeosil 자체보다 OH⁻와의 반응생성물이 ZSM-5의 생성에 더 효과적임을 알 수 있다. 이와같은 室溫熟成過程에서 液相에 용해되어 존재하는 silicate, aluminate 및 aluminosilicate 이온 등이 Na 및 TPA 이온과 작용하여 前驅體와 核을 형성하거나, 粒子表面의 silanol기와 용액內에서 확산되어 오는 TPA 이온이 반응하여 ZSM-5의 생성에 적합한 核을 이루는 것으로 추측된다. 반면에 液相의 silica源을 사용하여 反應基質을 조제하였을 때는 곧 hydrogel이 형성되고, 숙성 전후에 pH의 변화가 거의 없었으며, 結晶化速度가 매우 빠르다. 이 경우에는 gel의 내부에 고루 분포된 TPA 이온을 중심으로 주변의 aluminate 및 silicate 이온 등이 결합하거나, 固相內 재배치과정을 통해 前驅體와 核이 빠르게 형성되고 결정으로 성장하는 것으로 생각된다.

이상의 여러 결과들을 종합하여 보면, A, Y, Mordenite 및 ZSM-5型 zeolite의 結晶化過程이 오직 液相에서의 이온輸送機構 또는 固相變形機構에 따라 각각 독립적으로 구분되어 진행된다고 단정하기는 어려우며, zeolite의 種類나 反應物質의 性狀과 反應條件에 따라 그 기여도에 차이는 있으나, 液相 및 固相物質이 다함께 상호보완적으로 反應에 관여하여 液相內 및 界面反應과 固相內變形 등이 복합적으로 일어나서 結晶이 생성되고 성장하는 것으로 생각된다.

4. 結 論

NaA, NaY 및 ZSM-5를 합성하는 경우에, 室溫熟成처리를 하면 誘導期間이 단축되고 結晶化速度는 증가하였는데, 이는 室溫熟成過程에서 각 zeolite의 생성에 적합한 前驅體 및 核이 형성되기 때문인 것으로 추측된다. 반면에 Na-Mordenite의 結晶化過程에서는 室溫熟成時間이 길어짐에 따라 유도기간과 반응시간이 길어지고 結晶化度는 감소하였다. Mordenite型 zeolite의 생성에 적합한 核은 室溫熟成過程에서는 형성되기 어렵고, 보다 온도가 높은 水熱反應過程에서 silica 微粒子를 중심으로 하여 前驅體 및 核이 이루어져서 結晶이 생성되는 과정이, 액상의 silicate 이온으로부터 생성되는 과정보다 훨씬 우월한 것으로 생각된다.

室溫熟成過程에서 基質의 pH가 점차 낮아지다가 일정한 값을 가지는 것으로 미루어 보아, 熟成過程에서 silica 微粒子和 유리 OH⁻가 작용하여 silica 粒子表面에는 silanol기가 형성되며, silica의 일부는 용해되어 액상으로 이동하는 것으로 여겨진다. 또한 미세한

silica 粒子는 核形成의 중심적 역할을 수행할 수 있어도, Al₂O₃나 Al(OH)₃ 등 固形 alumina源은 核形成에 있어서 結合의 중심물질로서 작용하기는 어려우며, 단지 Al(OH)₄⁻, AlO₂⁻ 등 용해된 이온상태로 silicate 이온 또는 水酸化된 silica 微粒子的 表面에서 축합반응하여 核을 형성하고 결정으로 성장하는 것으로 생각된다.

Zeolite의 생성에 미치는 固形 silica源의 영향은 合成되는 zeolite의 종류에 따라 다르게 나타났으며, NaA의 合成에 있어서 silica源으로서 Zeosil을 사용하면 sodium silicate 溶液을 사용한 경우보다 結晶化速度는 빨랐으나, 100°C에서의 水熱反應時間이 3시간 이후부터는 NaA의 結晶化度가 감소하였다. 반면에 sodium silicate 溶液을 silica源으로 사용하면, 100°C에서 6시간의 水熱反應 이후까지도 생성된 NaA의 結晶化度가 감소되지 않고 거의 일정한 최대결정화도를 유지하였다.

NaY를 合成하는 경우에, sodium silicate 溶液을 silica源으로 사용하면 熟成時間을 2일까지 연장할수록 結晶生成率이 높아지고 結晶化時間도 점차로 단축되었으나, 結晶化度는 Zeosil을 사용한 때보다 현저하게 낮았으며, 結晶化速度도 느렸다.

Na-Mordenite의 結晶化에 있어서는 Zeosil만을 silica源으로서 사용한 경우가 sodium silicate 溶液에 Zeosil을 보충하여 사용한 때보다 더 높은 結晶化度를 나타내었으며 結晶化時間도 단축되었다.

ZSM-5型 zeolite의 合成에 있어서는, NaY 및 Na-Mordenite와는 silica源의 영향이 반대로 나타났는데, 이는 TPA 이온의 구조배향에 기여하는 작용(template effect)에 따른 生成反應機構의 차이 때문인 것 같다.

NaA, NaY 및 Na-Mordenite의 合成에 있어서는 동일한 反應條件에 대하여 反應基質中에 존재하는 固形 silica 微粉末의 함량이 증가할수록 더 높은 結晶生成率을 나타내었으나, ZSM-5의 경우에는 반대의 현상을 보였다.

A, Y, Mordenite 및 ZSM-5型 zeolite의 生成反應은 液相에서의 核形成反應機構 또는 固相內變形機構에 따라 각각 독립적으로 이루어진다고 단정하기 보다는, 각 zeolite의 종류에 따라서 液相內, 相間界面 혹은 固相內에서 진행되는 核生成速度에 차이는 있으나, 固相과 液相이 다함께 상호보완적으로 反應에 관여하여 前驅體 및 核이 형성되고, 結晶이 생성되는 것으로 생각된다.

감 사

本 研究를 위하여 각종 silica 原料를 제공하여 주신
韓佛化學의 최형섭 부장에게 감사드립니다.

REFERENCES

1. Zhdanov, S.P.: Adv. Chem. Ser., **101**, 20(1971).
2. Kerr, G.T.: J. Phys. Chem., **70**, 1047 (1966).
3. Angell, C.L.: J. Phys. Chem., **69**, 3463 (1965).
4. Polak, F.: Prezem. Chem., **50**, 83 (1971).
5. Culfaz, A. and Sand, L.B.: Adv. Chem. Ser., **121**, 140(1973).
6. Breck, D.W.: "Zeolite, Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, p. 333 (1974).
7. Flanigen, E.M. and Breck, D.W.: Molecular Sieve (London), 47 (1968).
8. Migel, I's. K. and Nelyubov, S.V.: Sb. Nauch. Statei, Kishinev. Gos. Univ., Estestv. Mat. Nauk., 105(1969).
9. McNicol, B.D., Pott, G.T. and Loos, K.R.: J. Phys. Chem., **76**, 3388(1972).
10. Khatami, H. and Flanigen, E.M.: Union Carbide Corp., Unpublished Results.
11. Barrer, R.M.: "Hydrothermal Chemistry of Zeolite", A.P., pp. 145-151 (1982).
12. 김건중, 정상진, 김태준, 권이목: 화학공학, **25** (5), 477(1987).
13. Gaberica, Z. and Derouane, E.G.: ACS Sym. Ser., **248**, 219 (1984).
14. Meier, W.M.: "Molecular Sieves", Society of the Chemical Industry, London, p. 10 (1968).
15. Barrer, R.M.: Chem. Ind. London, 1203 (1968).
16. Flanigen, E.M.: Adv. Chem. Ser., **121**, 119 (1973).
17. Barrer, R.M.: Zeolites, **1**, 130 (1981).
18. Snel, R.: Appl. Catal., **11**, 271 (1984).
19. Derouane, E.G., Nagy, B., Gabelica, Z. and Blom, N.: Zeolites, **2**, 299 (1982).
20. Jablonski, G.A., Sand, L.B. and Gard, J.A.: Zeolites, **6**, 396 (1986).
21. Groenen, E.J.J., Kortbeek, A.G.T.G., Mackay, M. and Sudmeijer, O.: Zeolites, **6**, 403 (1986).