

ZSM-5 및 Silicalite-I의 합성(I)

金建中・權利默

仁荷大學校 工科大學 化學工學科
(1987년 10월 20일 접수, 1988년 3월 30일 채택)

Synthesis of ZSM-5 and Silicalite-I (I)

Geon-Joong Kim and Lee-Mook Kwon

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

(Received 20 October 1987; accepted 30 March 1988)

要 約

Zeosil 77과 sodium silicate 용액을 silica源으로 사용하여 ZSM-5 및 Silicalite-I을 水熱合成하였으며, 反應基質의 組成, 熟成時間, 反應溫度 및 反應時間 등이 結晶生成에 미치는 영향을 검토하였다.

ZSM-5는 反應基質의 組成이 酸化物的 物比로서 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.05\sim0.2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30\sim\infty$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=200\sim600$ 및 $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.12$ 인 領域에서 高純度로 生成되었다. ZSM-5型 zeolite의 合成에 있어서는 室溫熟成時間이 2일까지 길어짐에 따라 誘導期間 및 結晶化時間이 단축되고, 生成된 結晶의 크기도 작아짐을 알 수 있었다.

Silica源으로서 微粉末인 Zeosil만을 사용한 경우보다 sodium silicate solution에 Zeosil을 보충한 때가 더욱 빠른 結晶化速度를 나타내었다.

Sodium silicate와 Zeosil을 混用하여 ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=68$)를 合成하였을 때와 Silicalite-I을 合成할 때의 核生成過程 및 結晶化過程에서 요하는 活性化에너지는 각각 54, 22 KJ/mole(ZSM-5) 및 40, 15 KJ/mole(Silicalite-I)이었으며, Zeosil만을 silica源으로 사용했을 경우의 活性化에너지는 각각 60, 38 KJ/mole(ZSM-5) 및 40, 26 KJ/mole(Silicalite-I) 이었다.

Abstract—ZSM-5 and Silicalite-I were synthesized hydrothermally using Zeosil 77 and sodium silicate solution as silica sources, and the effects of reactants composition, aging time, reaction temperature and reaction time on the zeolite crystallization were investigated.

It was established that the oxides molar ratio of substrates resulting ZSM-5 type zeolite in high purity were as follows:

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.05-0.2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30-\infty$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=200-600$, $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.12$.

For the ZSM-5 type zeolites, the induction period, and reaction time and the obtained crystal size were found to decrease progressively as the aging time is increased up to 2 days. At the same time, the higher rates of crystallization were obtained when sodium silicate solution in conjunction with Zeosil was used as the silica source than Zeosil alone.

The activation energies for the nucleation and those for the crystal growth step of ZSM-5 and Silicalite-I were 54, 22 KJ/mole (for ZSM-5) and 40, 15 KJ/mole (for Silicalite-I) when sodium silicate solution blended with Zeosil was used as the silica source. On the other hand, the activation energies using Zeosil as the silica source were 60, 38 KJ/mole (for ZSM-5) and 40, 26 KJ/mole (for Silicalite-I), respectively.

1. 序 論

ZSM-5는 미국의 Mobil社에 의하여 1972년에 개발된[1] 合成 zeolite로서, ZSM-11型和 함께 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 높아 Pentasil zeolite라고 하며[2, 3], 독특한 세공구조에 기인하는 형상선택적 촉매기능이 우수하다. 특히 이 zeolite는 메탄올로부터 직접 옥탄가가 높은 휘발유 유분을 한 공정(MTG process)으로 얻을 수 있고, 가솔린 유분에 대한 선택성이 우수한 것으로 알려져 있다[4].

Zeolite의 結晶生成과 成長過程의 mechanism은 미묘하고 복잡적이어서 분명한 해석을 얻기가 곤란하며, 특히 초기반응과정에서 각 反應物間의 상호작용을 究明하는데 어려움이 있다[5, 6].

일반적으로, zeolite의 형성과정에 있어서 Na^+ 등 양이온은 核生成을 촉진하는 것으로 알려져 있는데[7], TPA 이온은 silicate 이온이나 aluminosilicate 이온 등과 결합하여 complex를 형성하며, ZSM-5 등의 核生成過程에서 structure directing 작용을 하는 template 기능을 가진 것으로 생각되고 있다[8]. ZSM-5는 알칼리금속이온(Li^+ , Na^+ , K^+)과 TPA^+ (tetrapropylammonium)의 존재하에 合成되지만, TEA^+ (tetraethylammonium), alcohol류, amine류 및 기타 유기물을 사용한 예[9]도 보고되어 있으며, 유기 template를 첨가하지 않고 合成한 경우도 있다[10]. 그러나 TPA^+ , TEA^+ 등의 template를 사용하지 않으면 순수한 ZSM-5를 合成하기가 어려운 것으로 알려져 있다.

최근에 ZSM-5의 合成 및 觸媒특성에 관한 研究가 널리 진행되고 있으나, 出發原料나 反應條件의 차이에 기인하여 ZSM-5의 生成過程에 관한 해석이 서로 다른 점도 있고, 合成條件에 대하여도 더 검토할 여지가 있다.

本 研究에서는, silica 根源物質의 性狀과 反應基質의 組成 및 熟成時間이 ZSM-5型 zeolite의 合成에 중요한 영향을 미치리라고 생각하고, Zeosil 77과 sodium silicate 溶液을 silica源으로 사용하여 反應基質의 組成領域과 적합한 合成條件을 검토하였다.

2. 實 驗

2-1. 合成原料

Zeosil 77(韓佛化學製品: 以下 Zeosil로 略記)과

sodium silicate 溶液(韓佛化學製品)을 silica源으로 사용하고, 특급 NaAlO_2 와 NaOH 를 Al_2O_3 및 Na_2O 源으로 하였으며, Fluka 製品의 특급 tetrapropylammonium bromide와 tetrapropylammonium hydroxide(以後 TPABr 및 TPAOH로 略記)를 TPA^+ 源으로 써서 ZSM-5 및 Silicalite-I을 水熱合成하였다.

각각의 反應基質 調製에 필요한 原料의 첨가량은 그들의 化學분석치를 토대로 하여 산출하였다.

2-2. 器機

合成한 ZSM-5와 Silicalite의 檢索 및 結晶化度の 측정에는 X-線廻折分析機(Philips pw-1700, $\text{CuK}\alpha$, 40 KV, 25 mA, Ni-filter)를 사용하였으며, 走査電子顯微鏡(Hitachi X-650)을 사용하여 結晶의 형태 및 크기를 관찰하였다.

2-3. ZSM-5型 zeolite의 生成領域探索

ZSM-5 및 Silicalite-I의 生成領域을 究明하기 위하여, Zeosil을 silica 原料로 하고 酸化物的의 몰비가 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.05\sim0.3$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20\sim\infty$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=150\sim600$ 및 $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.12$ 의 범위에 드는 여러 基質을 調製하여 熟成하지 않고 170°C에서 1~72시간 동안 반응시켰다. 反應生成物은 1시간 간격으로 채취하여 세척, 여과하고 120°C에서 24시간 건조한 후, X-線廻折法으로 檢索 및 定量하였다.

2-4. 熟成時間 및 反應溫度

反應基質의 組成이 각각 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 TPABr(ZSM-5), 0.13 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-52\text{H}_2\text{O}$ -0.12 TPABr(Silicalite-I)인 試料를 조제하여 30°C에서 0, 24 및 48시간 동안 熟成한 다음, 170°C에서 1~12시간 반응시켜 각 zeolite의 結晶生成에 미치는 熟成時間의 영향을 조사하였다. 또한 위와 동일한 組成의 反應基質을 30°C에서 24시간 熟成하고 150, 160 및 170°C에서 1~12시간 처리하여 反應溫度의 영향을 검토하였다.

3. 結果 및 考察

2-3項의 범위내에 드는 여러 反應基質들을 조제한 후, 合成처리하여 얻은 反應生成物을 X-線廻折法으로 분석, 검토한 결과, Fig. 1에 나타난 反應條件과 反應

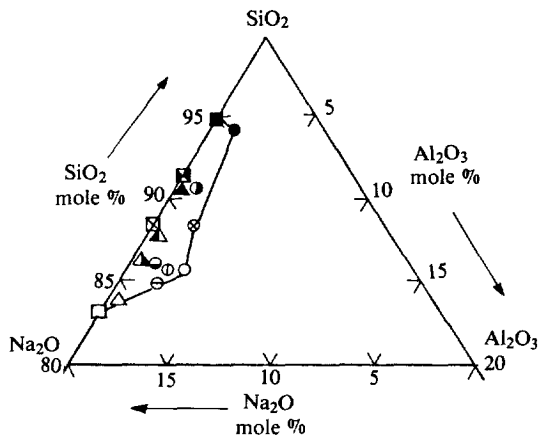


Fig. 1. Experimental substrate compositions for the synthesis of ZSM-5 and Silicalite-I in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{TPA}^+$ system.

Zeosil 77 as silica source, No aging,
Reaction temp.: 170°C , $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.12$,
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=300$ (for ZSM-5), $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=400$
(for Silicalite-I)

- : 3.9 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-30$ SiO_2-1170 $\text{H}_2\text{O}-3.6$ TPA^+
- ⊖: 6.0 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-40$ SiO_2-1800 $\text{H}_2\text{O}-4.8$ TPA^+
- ⊕: 5.2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-40$ SiO_2-1560 $\text{H}_2\text{O}-4.8$ TPA^+
- ⊗: 4.0 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-40$ SiO_2-1200 $\text{H}_2\text{O}-4.8$ TPA^+
- ⊙: 13.5 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90$ SiO_2-4050 $\text{H}_2\text{O}-10.8$ TPA^+
- ⊙: 8.1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90$ SiO_2-2430 $\text{H}_2\text{O}-10.8$ TPA^+
- : 4.5 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90$ SiO_2-1350 $\text{H}_2\text{O}-10.8$ TPA^+
- △: 54 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-300$ $\text{SiO}_2-16200$ $\text{H}_2\text{O}-36$ TPA^+
- ▲: 45 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-300$ $\text{SiO}_2-13500$ $\text{H}_2\text{O}-36$ TPA^+
- ▲: 39 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-300$ $\text{SiO}_2-11700$ $\text{H}_2\text{O}-36$ TPA^+
- ▲: 30 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-300$ SiO_2-9000 $\text{H}_2\text{O}-36$ TPA^+
- : 0.2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-80$ $\text{H}_2\text{O}-0.12$ TPA^+ (Silicalite-I)
- ⊗: 0.13 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-52$ $\text{H}_2\text{O}-0.12$ TPA^+ (Silicalite-I)
- ⊗: 0.09 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-36$ $\text{H}_2\text{O}-0.12$ TPA^+ (Silicalite-I)
- : 0.05 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-20$ $\text{H}_2\text{O}-0.12$ TPA^+ (Silicalite-I)

기질의 영역내에서는 다른 종류의 zeolite가 혼생되지 않고, 오직 ZSM-5 및 Silicalite-I만이 높은純도로 생성되는 것을 알 수 있었다.

反應基質의 Na^+ 와 TPA^+ 의 비가 適合한 범위에서 벗어나면 ZSM-5 이외에 Mordenite나 Analcime이 혼생된다는 研究 보고가 있으며[11], 生成된 結晶의 結晶化度, 純度 및 結晶化速度 등을 고려한다면, ZSM-5의 合成에 적합한 組成領域은 Fig. 1에 나타난 範圍를 크게 벗어나지 않을 것으로 생각된다.

ZSM-5를 合成하는 경우에 反應基質의 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비와 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 및 $\text{TPABr}/\text{SiO}_2$ 몰비를 각각 0.13, 300 및 0.12로 고정하고, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비를 30, 90, 150, 300 및 ∞ 로 변화시키면서 170°C 에서 반응시켰을 때, 각 시간별로 얻은 生成物의 結晶化도를 Fig. 2에 나타내었으며, 특히 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 각각 90, 300, ∞ 일 때의 反應時間에 따른 ZSM-5의 生成도를 Fig. 3에 실었다.

本 研究에서, ZSM-5는 反應基質의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 30 이상으로 하여 合成할 수 있었으며($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=\infty$ 일 때 Silicalite-I이 生成), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 증가함에 따라 反應時間이 현저하게 단축되었

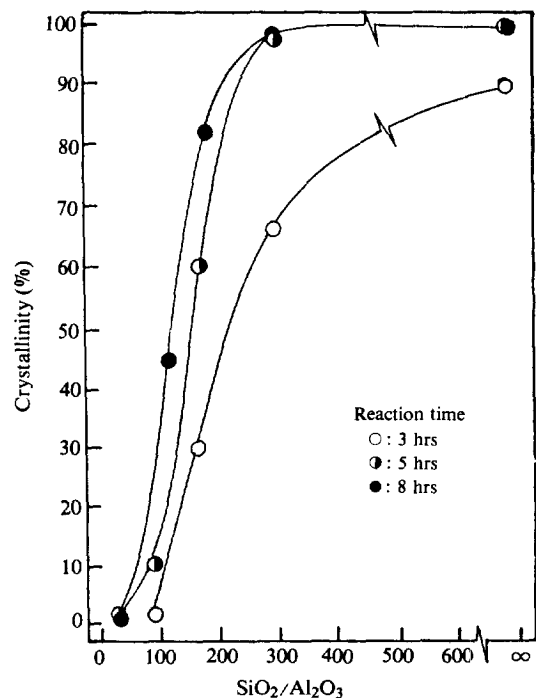


Fig. 2. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on ZSM-5 crystallization.

Zeosil 77 as silica source, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.13$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=300$, $\text{TPABr}/\text{SiO}_2=0.12$, No aging, Reaction temp.: 170°C

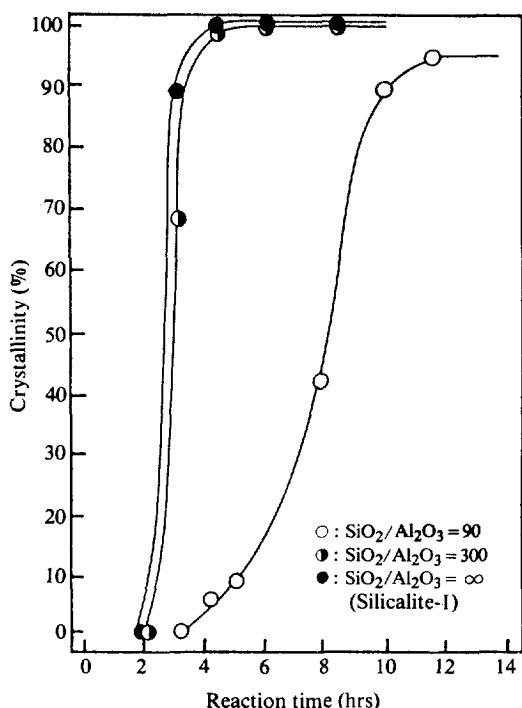


Fig. 3. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on ZSM-5 crystallization.

Zeosil 77 as silica source, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.13$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 300$, $\text{TPABr}/\text{SiO}_2 = 0.12$, No aging, Reaction temp.: 170°C

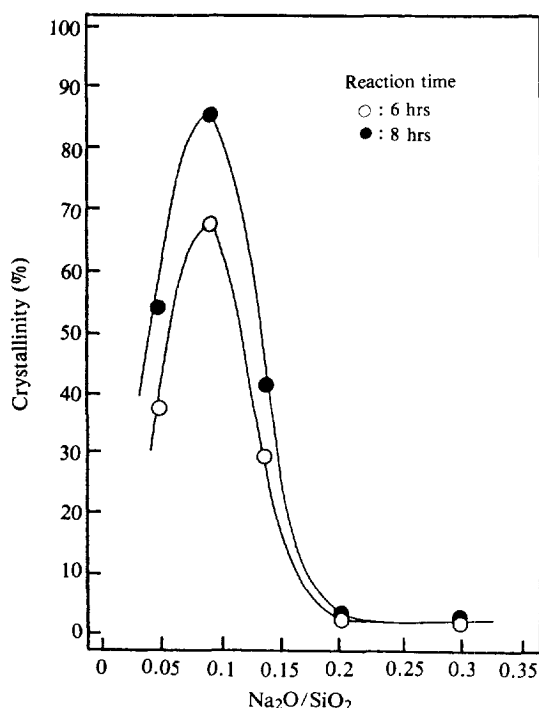


Fig. 4. Effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio on ZSM-5 crystallization.

Zeosil 77 as silica source, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 300$, $\text{TPABr}/\text{SiO}_2 = 0.12$, No aging, Reaction temp.: 170°C

다. 위의 결과를 Romannikov 등[12]이 얻은 실험결과와 비교하여 보면, 反應基質의 組成이나 反應溫度 및 反應時間의 차이가 있음에도 불구하고 서로 잘 부합함을 알 수 있었다.

Padovan[5]과 Boxhoorn 등[13]은 ZSM-5의 골격構造가 형성되는 과정에서, 우선적으로 Silicalite가 만들어지고 나서 Al원자가 침투해 들어간다고 해석하였으며, Kerr 등[14]은 ZSM-5와 ZSM-11에 직접 AlCl_3 처리를 하여 zeolite의 Al/Si 비를 증가시키기도 하였다.

反應基質의 組成에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 및 $\text{TPABr}/\text{SiO}_2$ 물비를 각각 90, 300 및 0.12로 하고 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 물비를 0.05에서 0.3까지 변화시키면서 6, 8시간 合成처리한 경우에는, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 물비가 0.09일 때 가장 높은 結晶化도를 나타내었다. 또한 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 물비와 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{TPABr}/\text{SiO}_2$ 물비를 각각 0.13, 90 및 0.12로 고정시키고 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 의 물비를 200, 300, 400 및 500으로 변

화시키면서 반응하였을 때에는, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 의 물비가 400인 경우가 동일한 反應時間에 대하여 가장 높은 結晶化도를 나타내었으며, 이 결과들을 Fig. 4와 5에 각각 제시하였다.

한편 Silicalite를 合成한 경우에 있어서는 Fig. 6에 나타난 바와 같이, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 물비와 $\text{TPABr}/\text{SiO}_2$ 물비를 각각 400과 0.12로 고정하고 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 물비를 0.05~0.3으로 변화시키며 170°C 에서 合成하였던 바, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 물비가 0.05에서 0.13까지는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 물비가 증가함에 따라 Silicalite의 生成速度와 生成率이 높아지는 것을 알 수 있었다. 같은 조건하에서, 그 이상으로 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 물비를 증가시키면 초기 生成時間은 단축되었으나, 反應時間이 경과함에 따라 結晶化도는 급속히 떨어지고, α -Quartz가 生成되는 결과를 보였다. 또한 Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 물비를 600에서 200까지 감소시키면 Silicalite의 結晶化速度는 점차 증가하였다.

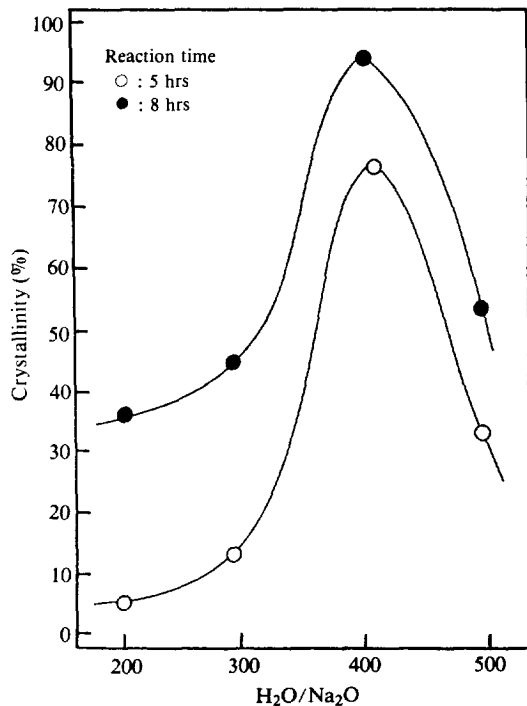


Fig. 5. Effect of H_2O/Na_2O ratio on ZSM-5 crystallization.

Zeosil 77 as silica source, $Na_2O/SiO_2=0.13$, $SiO_2/Al_2O_3=90$, $TPABr/SiO_2=0.12$, No aging, Reaction temp.: $170^\circ C$

Fig. 4~7을 종합하여 보면, Silicalite의 합성에 있어서는 Na_2O/SiO_2 몰비 및 H_2O/Na_2O 몰비가 각각 0.13과 200이 적합하고, ZSM-5의 경우 (zeolite의 $SiO_2/Al_2O_3=68$)에는 Na_2O/SiO_2 몰비와 H_2O/Na_2O 몰비가 각각 0.09~0.13 및 300~400이 적합하다고 할 수 있다. 反應基質의 Na_2O/SiO_2 몰비가 증가하거나, H_2O/Na_2O 몰비가 감소하면 반응모액의 알칼리도가 증가하게 되며, silica 함량이 높은 ZSM-5를 합성하고자 할 때에는 알칼리도를 적절하게 높여주는 것이 효과적이라고 생각된다. 그러나 Na_2O/SiO_2 몰비를 증감시키면 Na^+ 함량이 달라지고, Na^+ 와 TPA^+ 의 균형이 어긋날 수 있으므로 필연적으로 제한이 따르게 된다.

Silica 根源物質의 性狀이 ZSM-5型 zeolite의 生成에 미치는 영향을 알아보기 위하여, Zeosil微粉末을 단독으로 사용하거나, Zeosil과 sodium silicate 溶液의 混合 비율을 여러가지로 달리하여 組成이 $11.7Na_2O-Al_2O_3-90SiO_2-3510H_2O-10.8TPABr$ (또는 $-10.8TPAOH$)인 여러 反應基質을 조제하고, $170^\circ C$ 에서 각

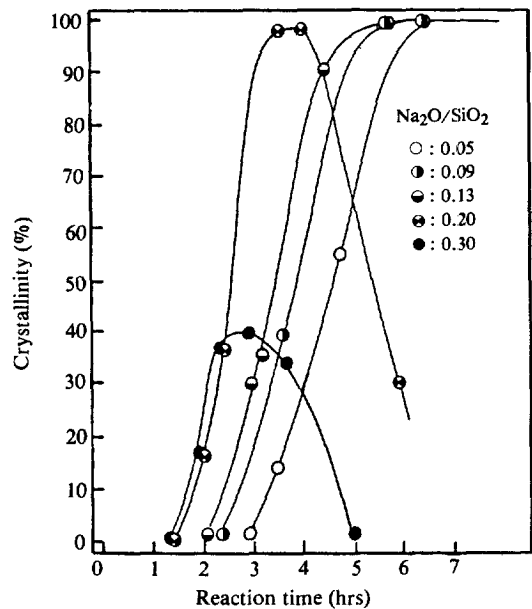


Fig. 6. Effect of Na_2O/SiO_2 ratio on Silicalite-I crystallization.

Zeosil 77 as silica source, $SiO_2/Al_2O_3=\infty$, $H_2O/Na_2O=400$, $TPABr/SiO_2=0.12$, No aging, Reaction temp.: $170^\circ C$

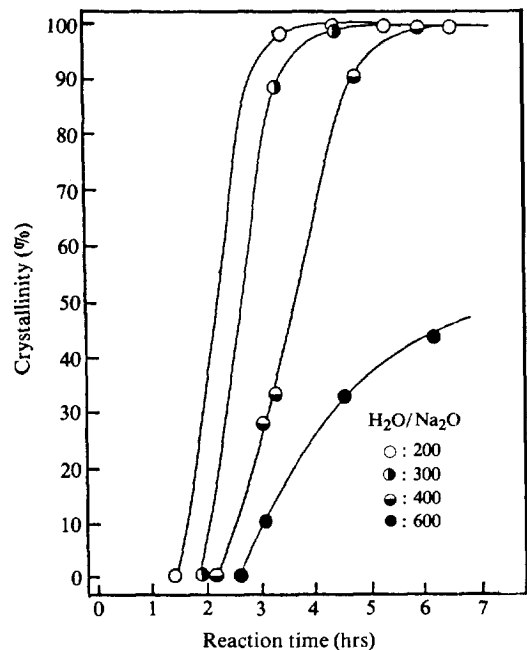


Fig. 7. Effect of H_2O/Na_2O ratio on Silicalite-I crystallization

Zeosil 77 as silica source, $Na_2O/SiO_2=0.13$, $SiO_2/Al_2O_3=\infty$, $TPABr/SiO_2=0.12$, No aging, Reaction temp.: $170^\circ C$

각 합성實驗을 하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

이 그림에서 보는 바와 같이, 反應基質中에 固相의 silica (Zeosil) 함량이 적을수록 유도기간과 결정화시간이 짧았으며 결정화도가 높았다. 그러나 反應時間을 16시간으로 충분히 길게하면 結晶化度에는 큰 차이가 없었다. 그러므로 ZSM-5의 합성에 있어서는 液相의 silica源을 사용하는 것이 초기의 核形成過程에 유리하게 작용하는 것으로 생각된다.

Derouane 등[15, 16]은 液相이나 固相의 silica 原料로부터 ZSM-5의 生成이 가능하다고 하였고, Rollmann[17]은 ZSM-5를 합성하기 위해서는 초기 反應基質의 $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2$ 물비가 0.05 이상이 되어야 한다고 하였다.

ZSM-5 結晶의 unit cell 중에는 4개의 TPA 이온이 각각 세공이 교차하는 곳에 그 중심부를 두고, 각 propyl기가 세공內에 뻗어 있는 것으로 알려져 있다 [18].

Fig. 9는 silica源으로서 Zeosil과 sodium silicate 溶液을 함께 사용하거나, Zeosil만을 단독으로 사용하여 反應基質을 조제하고, 熟成처리를 하지 않은 것과

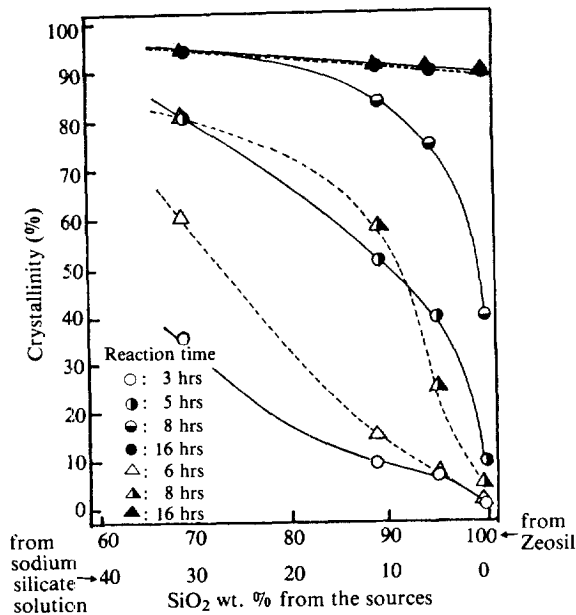


Fig. 8. Influence of different silica source on ZSM-5 crystallization.

Substrate composition: $11.7 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-3510 \text{ H}_2\text{O}-10.8 \text{ TPA}^+$, TPABr (○●●●), TPAOH (△▲▲), No aging, Reaction temp.: 170°C

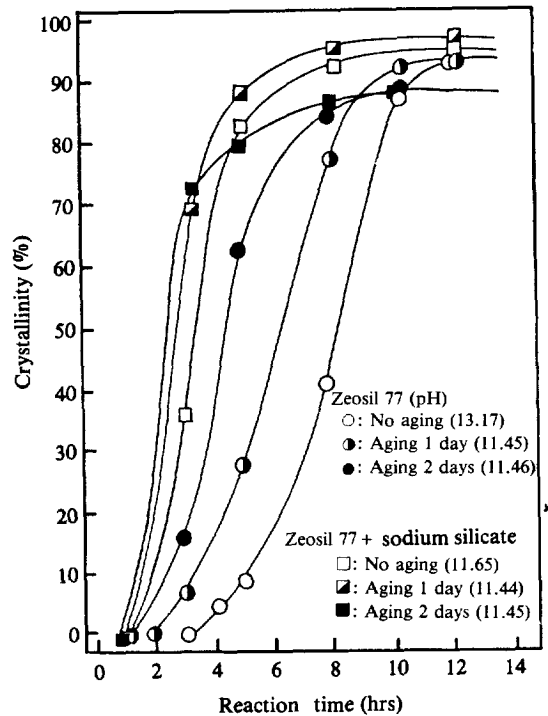


Fig. 9. Influence of aging time and different silica source on crystallization of ZSM-5 from the substrate composition of $11.7 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-3510 \text{ H}_2\text{O}-10.8 \text{ TPABr}$, using Zeosil only (○●●) and sodium silicate solution (32% of silica) in conjunction with Zeosil (68% of silica) (□■●) as silica source.

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

30°C 에서 24 및 48시간 熟成한 것을 각각 170°C 에서 結晶化시킨 결과이다. 이때 sodium silicate 溶液만을 silica源으로 사용하면 위의 組成에 相當한 基質을 調製할 수 없기 때문에, 液相의 silica源을 最大로 사용할 수 있을 때까지 sodium silicate 溶液을 쓰고 부족한 silica함량은 Zeosil로 보충하여 실험하였다. 이 실험에서 室溫熟成처리를 한 경우가 하지 않은 경우에 비하여 誘導期間 및 反應時間이 단축되었으며, silica源의 영향은 液相의 sodium silicate 용액을 함께 사용한 때가, 固相인 Zeosil만을 silica源으로 사용한 경우보다 結晶化速度가 빠르고 최종 結晶化度도 약간 높았다. Zeosil만을 silica源으로 사용하면 室溫熟成을 하기前, 즉 基質을 조제한 직후에는 pH가 13.17이었으나, 1日 熟成後에는 11.45로 되고 그 후에는 일정해 졌는데, 이는 OH^- 가 silica粒子和 작용하여 silanol 또는

silicate이온을 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 Zeosil과 sodium silicate를 함께 사용한 경우에는 熟成前後의 pH변화가 크지 않은데, 이 경우에는 유리 OH⁻가 감소되는 반응이 많이 일어나지 않기 때문인 것으로 생각된다. 그러므로 TPA⁺를 template로 사용하는 ZSM-5의 합성에 있어서는, TPA⁺와 silicate이온 및 aluminosilicate이온 사이의 반응과 이들 음이온에 대한 TPA⁺의 配向作用으로 前驅體들과 核이 보다 용이하게 형성되는 것으로 추측된다.

Fig. 10은 TPA⁺源으로서 TPABr대신 TPAOH를 사용하여 Fig. 9와 동일한 反應條件 하에서 合成實驗한 결과를 나타낸 것인데, silica源의 영향과 熟成時間의 변화에 따른 영향이 Fig. 9와 유사하나, 초기의 結晶生成速度는 Fig. 8에도 나타낸 바와 같이 TPABr을 사용한 경우가 빨랐다. 反應基質의 알칼리농도는 TPAOH를 사용한 경우가 等물의 TPABr을 사용한 때보다 약간 높으며, ZSM-5를 合成할 때에는 反應基質의 적절한 pH 조절이 진요하다[19, 20].

Silicalite-I을 合成하기 위하여, 組成이 0.13 Na₂O-SiO₂-52 H₂O-0.12 TPABr인 反應基質을 앞의

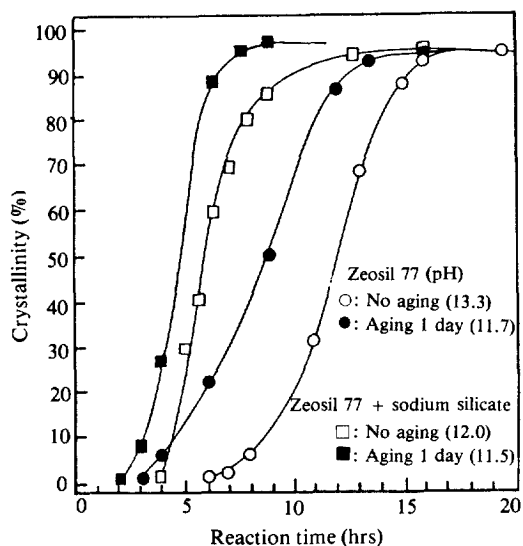


Fig. 10. Influence of aging time and different silica source on crystallization of ZSM-5 from the substrate composition of 11.7 Na₂O-Al₂O₃-90 SiO₂-3510 H₂O-10.8 TPAOH, using Zeosil only (○●) and sodium silicate solution (32% of silica) in conjunction with Zeosil (68% of silica) (□■) as silica source.

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

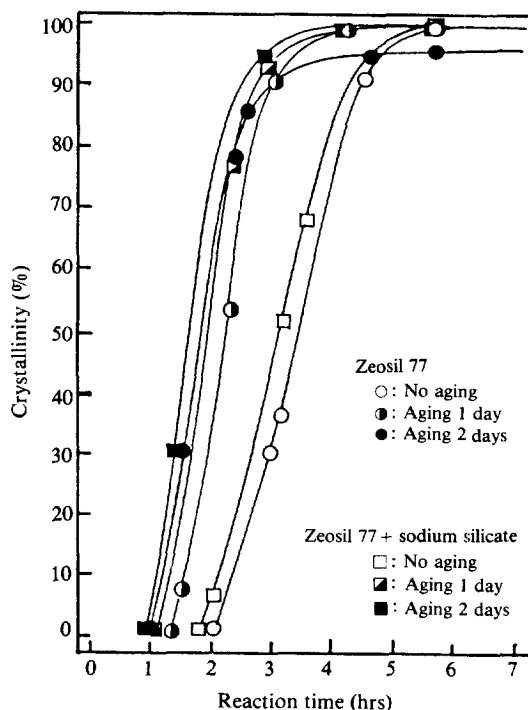


Fig. 11. Influence of aging time and different silica source on Silicalite-I crystallization from the substrate composition of 0.13 Na₂O-SiO₂-52 H₂O-0.12 TPABr, using Zeosil only (○●●) and sodium silicate solution (35% of silica) in conjunction with Zeosil (65% of silica) (□■■) as silica source. Aging temp.: 30°C, Reaction temp.: 170°C

Fig. 9에서와 동일한 방법으로 조제하고 合成처리를 하여, silica原料의 차이와 熟成時間의 변화가 Silicalite의 生成에 미치는 영향을 검토하여 Fig. 11에 나타내었다. ZSM-5의 경우와 마찬가지로 室溫熟成時間이 2일까지 길어짐에 따라 Silicalite의 生成速度는 빨라졌으며, 또 sodium silicate 溶液에 Zeosil을 보충하여 silica源으로 사용한 때의 結晶化速度가 Zeosil만을 silica源으로 한 경우보다 빨랐다.

2-4頁과 동일한 組成의 試料를 각각 調製하여 속성처리를 하지 않고, 170°C에서 結晶化시켜 얻은 ZSM-5 및 Silicalite-I의 反應時間에 따른 走査電子顯微鏡 사진을 Fig. 12에 나타내었으며, 또한 각각의 熟成處理時間에 따라 얻어진 結晶의 크기 변화를 관찰하고, 이들의 走査電子顯微鏡 사진을 Fig. 13에 실었다.

이들 사진들로부터 알 수 있는 바와 같이 2일까지 熟成時間이 길어짐에 따라 점차 균일하고 미세한 結晶이

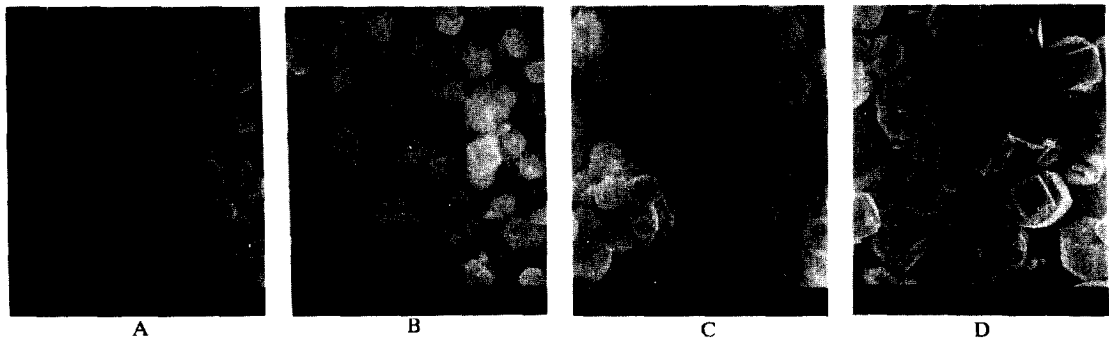


Fig. 12. Scanning electron micrographs of ZSM-5 and Silicalite-I crystals with different reaction time.

Zeosil 77 as silica source, Substrates composition: $11.7 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-3510 \text{ H}_2\text{O}-10.8 \text{ TPABr}$ for ZSM-5 and $0.13 \text{ Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-52 \text{ H}_2\text{O}-0.12 \text{ TPABr}$ for Silicalite-I

No aging, Reaction temp.: 170°C , A: 10hrs (ZSM-5), B: 24 hrs (ZSM-5), C: 3.5 hrs (Silicalite), D: 15 hrs (Silicalite)

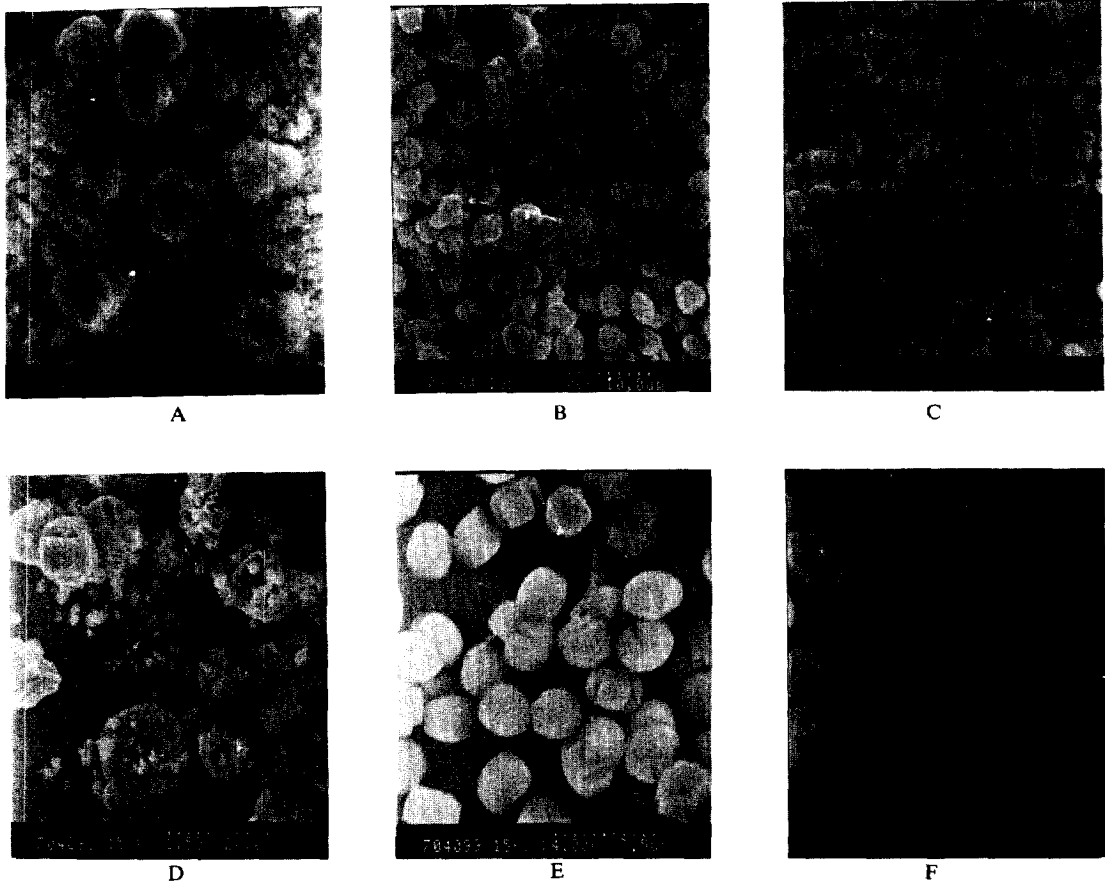


Fig. 13. Scanning electron micrographs of ZSM-5 crystals (A,B,C) obtained from the same composition of $11.7 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-3510 \text{ H}_2\text{O}-10.8 \text{ TPABr}$, and Silicalite-I crystals (D,E,F) from $0.13 \text{ Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-52 \text{ H}_2\text{O}-0.12 \text{ TPABr}$ with different aging time.

Zeosil as silica source, Reaction temp.: 170°C , Reaction time: A,B,C (8hrs); D(4.5hrs); E,F(6hrs), A, D: No aging, B, E: Aging 1 day at 30°C , C, F: Aging 2 days at 30°C

얻어졌는데, 熟成처리를 한 경우에 生成된 ZSM-5 및 Silicalite의 結晶 크기가 작아지는 것은 熟成時間이 길어짐에 따라 보다 많은 核이 이 과정에서 生成되기 때문인 것으로 생각된다. 核形成過程에서 熟成時間에 상응하여 生成되는 核의 數가 증가한다면, 結晶成長을 위해 反應基質로부터 공급될 物量은 한정되어 있으므로 總體적으로 얻어지는 結晶의 크기는 작아질 것으로 여겨진다. 이와같이 室溫熟成 처리시간이 연장됨에 따라 얻어진 結晶의 크기가 균일하게 작아지는 현상은, silica源으로서 sodium silicate 溶液에 Zeosil을 혼합하여 사용한 경우에도 관찰되었다.

이상과 같이 熟成처리를 거치면 반응모액의 pH가 떨어지고, 誘導期間 및 結晶化時間이 단축되며 또한 얻어진 結晶의 크기가 작아지는 점 등을 미루어 볼 때, 주로 室溫熟成過程에서 ZSM-5 및 Silicalite의 生成에 적합한 前驅體 및 核이 형성되는 것으로 추측된다.

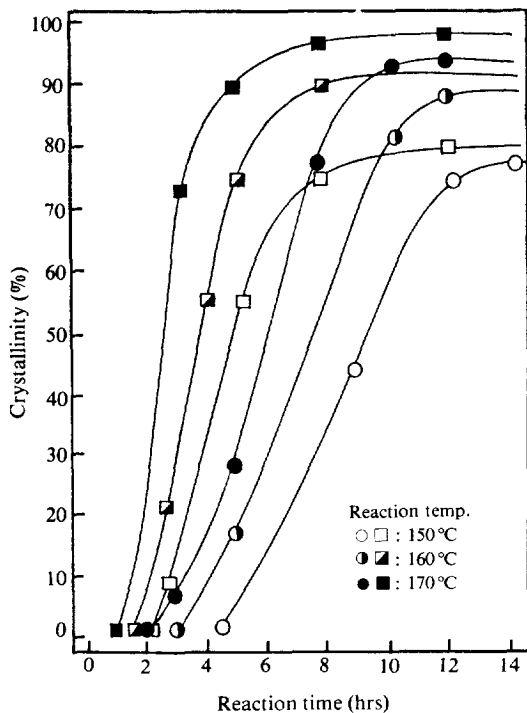


Fig. 14. Effect of reaction temperature on crystallization rates for ZSM-5 from the substrate composition of $11.7 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-3510 \text{ H}_2\text{O}-10.8 \text{ TPABr}$, using Zeosil only ($\circ \square \bullet$) and sodium silicate solution (32% of silica) in conjunction with Zeosil (68% of silica) ($\blacksquare \blacksquare \blacksquare$) as silica source. Aging 1 day at 30°C

Fig. 14와 15는 2-4項과 같은 방법으로 試料를 준비하고, 30°C 에서 1일간 室溫熟成하여 각각 150, 160 및 170°C 에서 ZSM-5 및 Silicalite를 結晶化시켜 얻은 결과를 反應溫度에 따른 結晶生成率의 經時變化 곡선으로서 나타낸 것인데, 어느 경우나 170°C 까지는 反應溫度가 높아질수록 結晶化時間이 단축되고, 結晶化度가 증가함을 알 수 있다.

ZSM-5와 Silicalite의 核生成단계 및 結晶化단계를 구분하여, 각각의 活性化에너지를 前報[21]에 보고한 방법으로 계산하였다.

Silica源으로서 sodium silicate와 Zeosil을 混用하여, 組成이 $11.7 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-3510 \text{ H}_2\text{O}-10.8 \text{ TPABr}$ (ZSM-5) 및 $0.13 \text{ Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-52 \text{ H}_2\text{O}-0.12 \text{ TPABr}$ (Silicalite-I)인 反應基質을 調製하고, 室溫에서 1일간 熟成하여 合成하였을 때의 核生成過程 및 結晶化過程에 요하는 活性化에너지는 각각 54, 22 KJ/

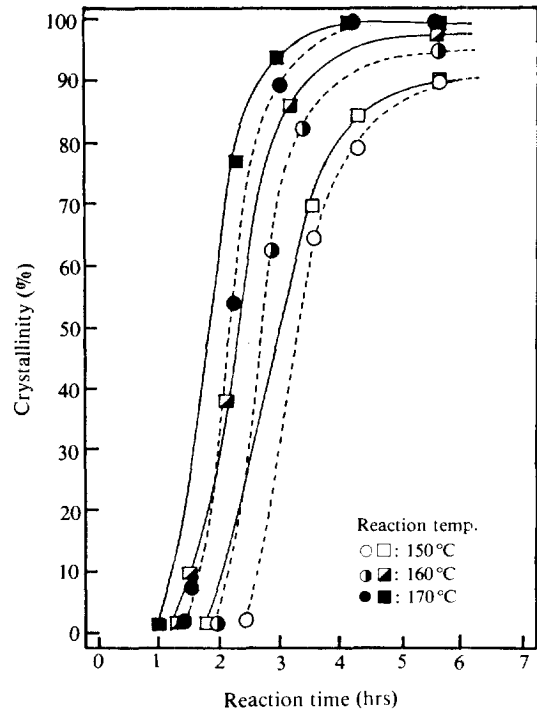


Fig. 15. Effect of reaction temperature on crystallization rates for Silicalite-I from the substrate composition of $0.13 \text{ Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-52 \text{ H}_2\text{O}-0.12 \text{ TPABr}$, using Zeosil only ($\circ \square \bullet$) and sodium silicate solution (35% of silica) in conjunction with Zeosil (65% of silica) ($\blacksquare \blacksquare \blacksquare$) as silica source. Aging 1 day at 30°C

Table 1. Apparent activation energies for nucleation (E_n) and crystallization (E_c) of ZSM-5 and Silicalite-I.

Zeolite	Substrate composition	Temperature range (°C)	Silica source	This experiment		References	
				$E_n \left(\frac{\text{KJ}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}} \right)$	$E_c \left(\frac{\text{KJ}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}} \right)$	$E_n \left(\frac{\text{KJ}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}} \right)$	$E_c \left(\frac{\text{KJ}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}} \right)$
ZSM-5	11.7 Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -90 SiO ₂ -3510 H ₂ O-10.8TPABr	150~170	sodium silicate + Zeosil 77	54	22	199.5(ref. 19)	238.6(ref. 19)
			solution			25(ref. 22)	29(ref. 22)
		150~170	Zeosil 77	60	38	36(ref. 23)	84(ref. 23)
Silicalite-I	0.13 Na ₂ O-SiO ₂ -52 H ₂ O-0.12 TPABr	150~170	sodium silicate + Zeosil 77	40	15		
			solution			38(ref. 22)	46(ref. 22)
		150~170	Zeosil 77	40	26		

mole(ZSM-5) 및 40, 15 KJ/ mole(Silicalite-I)이었으며, Zeosil만을 silica源으로 사용하여 동일한 基質의 組成 및 反應條件 하에서 각 zeolite를 合成하였을 때의 活性化에너지는 각각 60, 38 KJ/ mole(ZSM-5) 및 40, 26 KJ/ mole(Silicalite-I)이었다. 이 결과는 Fig. 16과 Table 1에 일괄하여 나타내었다.

Table 1에 인용한 여러 研究者들의 活性化에너지값과 本 研究에서 얻은 값이 서로 다른 것은 出發根源物

質의 性狀과 反應基質의 組成 및 熱成 등의 차이에 기인하기 때문인 것으로 추측된다.

4. 結 論

本 研究에서 ZSM-5型 zeolite는 反應基質의 組成이 酸化物的의 物比로서 Na₂O/ SiO₂=0.05~0.2, SiO₂/ Al₂O₃=30~∞, H₂O/ Na₂O=200~600 및 TPA⁺/ SiO₂=0.12인 영역에서 高純度로 生成되었으며, SiO₂/ Al₂O₃의 物比가 증가함에 따라 反應時間이 단축되고 結晶化度는 증가하였다. ZSM-5의 合成에 있어서, 反應基質의 SiO₂/ Al₂O₃ 物比가 90인 경우에는 Na₂O/ SiO₂ 物比와 H₂O/ Na₂O 物比가 각각 0.09~0.13 및 300~400이 적합하였으며, Silicalite-I의 合成에 있어서는 Na₂O/ SiO₂ 및 H₂O/ Na₂O 物比가 각각 0.13과 200이 最適임을 알 수 있었다.

ZSM-5 및 Silicalite-I의 合成에 있어서, 室溫熱成 時間이 2일까지 길어짐에 따라 誘導期間 및 結晶化時間이 단축되고, 또 얻어진 結晶의 크기도 작아졌는데, 이는 室溫熱成過程에서 ZSM-5型 zeolite의 生成에 적합한 前驅體 및 核이 형성되기 때문인 것으로 추측된다.

Silica源으로서 微粉末인 Zeosil 77만을 단독으로 사용한 경우보다 sodium silicate 溶液을 Zeosil과 함께 사용한 때가 結晶化速度가 빠르고 結晶化度는 약간 높았으며, ZSM-5型 zeolite의 合成에 있어서는 固相 silica보다 液相의 silicate이온이 보다 반응하기 쉬운 silica源이었다.

동일한 反應條件 하에서 ZSM-5型 zeolite를 合成할 때 TPA⁺源으로서 TPABr을 사용한 경우가 等물의 TPAOH를 사용한 때보다 結晶化時間이 단축되었다.

Silica源으로서 sodium silicate 溶液에 Zeosil을 혼합하여 사용하고 ZSM-5와 Silicalite-I을 合成할 때의

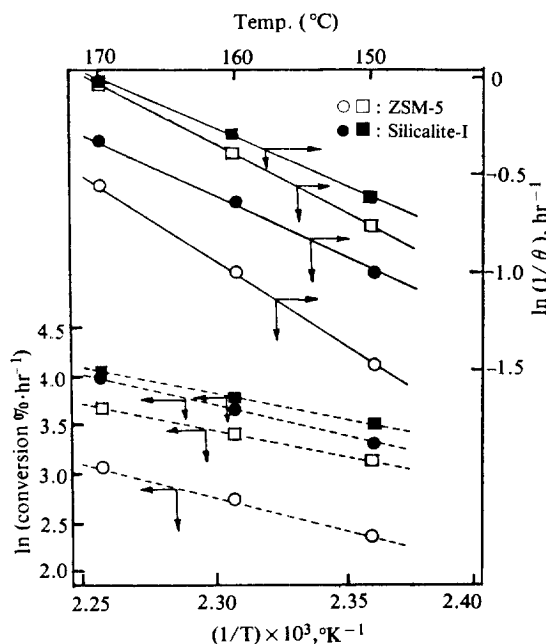


Fig. 16. Dependence of induction period and crystallization rate on reaction temperature for ZSM-5 and Silicalite-I.

Zeosil only (○●) and sodium silicate solution in conjunction with Zeosil (□■) as the silica source

活性化에너지는 核生成過程에서 각각 54 및 40 KJ/mole 이었으며, 結晶化過程에서는 22 및 15 KJ/mole 이었다. 또한 Zeosil만을 사용하여 각 zeolite를 合成한 경우의 活性化에너지는 核生成過程에서 각각 60 및 40 KJ/mole 이었고, 結晶化過程에서는 38 및 26 KJ/mole 이었다.

後 記

本 研究를 위하여 1987年度 仁荷大學校 産業科學研究所의 研究費를 지급하여 주신 學校當局에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Argauer, R.J. and Landolt, G.R.: U.S. Pat. 3702886 (1972).
2. Kokotailo, G.T. and Meier, W.M.: *Chem. Soc. Special Publ.*, **33**, 133 (1979).
3. Jacobs, P.A., Beyer, H.K. and Valyon, J.: *Zeolites*, **1**, 161 (1981).
4. Meisel, S.L., McCullough, J.P. and Lechthaler, C.H.: *CHEMTECH*, Feb., pp. 86-89 (1976).
5. Padovan, M., Leofanti, G., Solari, M. and Moretti, E.: *Zeolites*, **4**, 295 (1984).
6. Sand, L.B.: *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2105 (1980).
7. Breck, D.W.: "Zeolite, Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, Chap. 4 (1974).
8. Flanigen, E.M., Bennett, J.M., Grose, R.W., Cohen, J.P., Patton, R.L. and Kirchner, R.M.: *Nature*, **271**, 512 (1978).
9. Lok, B.M., Cannan, T.R. and Messina, C.A.: *Zeolites*, **3**, 282 (1983).
10. Kellchi, S., Noboru, Y. and Taljiro, O.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 507 (1985).
11. Erdem, A. and Sand, L.B.: *J. of Catal.*, **60**, 241 (1979).
12. Romannikov, V.N., Mastikhin, V.M., Hovevar, S. and Drzaj, B.: *Zeolites*, **3**, 311 (1983).
13. Boxhoorn, G., Sudmeijer, O. and Van Kasteren, P.H.G.: *J. of Chem. Soc. Chem. Comm.*, pp. 1416-1418 (1983).
14. Dessau, R.M. and Kerr, G.T.: *Zeolites*, **4**, 315 (1984).
15. Derouane, E.G., Detremmerie, S., Gabelica, Z. and Blom, N.: *Appl. Catal.*, **1**, 201 (1981).
16. Gabelica, Z., Blom, N. and Derouane, E.G.: *Appl. Catal.*, **5**, 227 (1983).
17. Rollmann, L.D. and Valyocsik, E.W.: Eur. Pat. 21674 and 21675 (1981).
18. Derouane, E.G., Nagy, B., Gabelica, Z. and Blom, N.: *Zeolites*, **2**, 299 (1982).
19. Kulkarni, S.B., Shiralkar, V.P., Kotasthane, A.N. and Borade, R.B.: *Zeolites*, **2**, 313 (1982).
20. 우명우, 김만희, 이현구, 이화영: *화학공학*, **25** (4), 427 (1987).
21. 김건중, 정상진, 김태준, 권이묵: *화학공학*, **25** (5), 477 (1987).
22. Chao, K.J., Tasi, T.C. and Chen, M.S.: *Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 77, pp. 547-555 (1981).
23. Mostowicz, R. and Sand, L.B.: *Zeolites*, **2**, 143 (1982).