

## Y형 제올라이트의 탈알루미늄과 그의 특성

손종락·류삼곤·최상준\*

경북대학교 공과대학 공업화학과

\*경북대학교 공과대학 화학공학과

(1988년 10월 10일 접수, 1989년 1월 6일 채택)

## The Preparation and Characterization of Dealuminated Y-type Zeolite

Jong Rack Sohn, Sam Gon Ryu, and Sang June Choi\*

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received 10 October 1988; accepted 6 January 1989)

### 요 약

Y형 제올라이트를 높은 온도에서  $\text{SiCl}_4$ , 수증기 및 EDTA로 처리하여 일련의 탈알루미늄화된 제올라이트를 만들었다.  $\text{SiCl}_4$ 로 탈알루미늄화된 제올라이트는 수증기나 EDTA로 탈알루미늄화된 것에 비하여 결정의 파괴없이 완전하였다. 그리고 탈알루미늄화 제법에 관계없이 O-(Si, Al)-O 신축진동에 의한 적외선 흡수 밴드는 단위 세포당의 골격구조의 Al 원자수가 감소함에 따라 높은 파수쪽으로 이동하였다. 높은 파수( $3640\text{ cm}^{-1}$ )에 있는 수산기 밴드는 골격구조의 Si/Al 비가 약 5까지는 Si/Al 비가 증가함에 따라 거의 선형적으로 저파수쪽으로 이동하였으나 Si/Al 비가 5 이상에는 변하지 아니하였다. 탈알루미늄화됨에 따라 제올라이트의 net 정전기적 하전의 감소 때문에 수분을 흡수하는 능력이 감소하였다.

**Abstract**—A series of dealuminated Y-type zeolites was prepared by treating zeolites with  $\text{SiCl}_4$ , steam, and EDTA at elevated temperatures. Y-type zeolites can be dealuminated by reaction with  $\text{SiCl}_4$  without collapse of the crystal structure as compared with the treatment of steam and EDTA. Regardless of preparation method, the infrared absorption bands in frequency of the stretching O-(Si, Al)-O vibrations shifted in a linear manner as number of framework Al atoms per unit cell. The high-frequency hydroxy band ( $3640\text{ cm}^{-1}$ ) decreased in wavenumber almost linearly with an increasing Si/Al ratio of the zeolite, but beyond a ratio close to 5, the frequency remained virtually unchanged. Upon dealumination the ability of the zeolite to absorb water decreased due to the decrease of net electrostatic charge.

### 1. 서 론

제올라이트의 촉매로서의 개발연구는 1960년대 이후 급속도로 진전되어 왔으며 탄화수소의 크래킹[1, 2], 탈수반응[3, 4], 알킬화반응[5, 6], 불균화반응[7], 이성화반응[2, 6] 등에 촉매활성이 큼을 보고하였다. 따라서 많은 종류의 제올라이트가 합성되었고, 기존의 많

은 다른 촉매들을 대신하여 공업적으로 사용하게 되었다[8-11]. 그 중에서도 천연 제올라이트인 faujasite와 동일한 구조를 가진 합성 제올라이트(X형 및 Y형)에 대한 촉매성질 및 구조연구는 어느 다른 제올라이트보다 광범위하게 연구되어 왔다[12-17].

그러나 제올라이트의 촉매성질은 제올라이트의 구조, 화학적인 성분, 전처리 등에 많은 영향을 받는다.

$\text{NH}_4$ -Y 제올라이트로부터 높은 온도에서 탈암모니아시켜 만든 H-Y 제올라이트는 수분, 산, 높은 온도에 약하여 구조가 파괴된다는 것이 알려져 있으며 이 원인은 제올라이트 골격구조내에 있는 알루미늄 성분의 많음에 기인한다. 따라서 많은 연구가들은 제올라이트 골격구조로부터 알루미늄을 제거하여, 수분, 산 및 높은 온도에 안정한 제올라이트를 개발하는 방법을 연구하여 왔다[18-24]. 특히 최근 미국 Mobil사에서는 ZSM-5라고 불리는 시리카 함량이 많은 새로운 제올라이트를 개발하여 제올라이트의 촉매 응용분야에 큰 관심을 끌고 있다[25]. 또한 알루미늄을 제거하여 Si/Al비를 증가시키던 산의 세기와 촉매활성을 증가시킨다는 것이 보고되어 있다. Faujasite에 있어서도 제올라이트-X형이 제올라이트-Y형보다 이론적인 산량은 많지만 촉매활성은 떨어진다는 것이 보고되어 있다[12, 26, 27]. 유사하게 Si/Al비의 증가에 따른 촉매활성의 증가는 cumene의 크래킹[12, 18], *o*-xylene의 이성화[27], gas oil의 크래킹[29], cyclopentane의 이성화반응[30]에서도 보고되어 있다. 이와 같이 제올라이트의 골격구조로부터 알루미늄성분을 제거하여 수분, 산, 열에 안정할 뿐만 아니라 촉매활성도 증가시키는 제올라이트를 제조한다는 것은 학문적 및 공업적으로도 아주 중요한 일이다.

그러나 지금까지 알루미늄을 제거하는 여러가지 방법이 위에서 말한 바와 같이 보고되어 있으나 다음과 같은 단점을 가지고 있다. McDaniel과 Maher가  $\text{NH}_4$ -Y 제올라이트를 500°C 이상의 높은 온도에서 수증기를 통과시켜 어느 정도 탈알루미늄화된 제올라이트는 수분과 열에 매우 안정하여 초안정 제올라이트 (ultrastable zeolite)라고 불리워졌다[18]. 그러나 이 방법으로 탈알루미늄화된 제올라이트는 Si/Al비가 약 5 정도까지로 극히 제한되어 있으며 그 이상으로 알루미늄을 제거하면 결정성이 나빠진다. 그리고 이때 골격구조로부터 제거된 알루미늄종은 완전히 제올라이트로부터 제거되지 않고 제올라이트의 cage나 channel에 비골격구조의 알루미늄종으로 존재한다고 보고되어 있다[31-35]. Kerr는 EDTA와 같은 chelating agent를 사용하여 골격구조내의 알루미늄을 착화합물로 만들어 제거하는 방법을 보고하였다[20]. Beaumont 등은 acetylacetone 등과 같은 것으로 알루미늄을 추출하는 방법을 보고하였다[36-38]. Tartaric acid로 알루미늄을 제거하는 방법도 보고되어 있다[39]. 이와 같은 방법 역시 골격구조내의 알루미늄의 50% 이상 제거하면 결정성이 나빠짐이 보고되어 있다[31]. Beyer 등은 최근 Y-제올라이트를 높

은 온도에서  $\text{SiCl}_4$  증기로 반응시켜 탈알루미늄화하는 방법을 보고하였다[40].

위와 같이 여러 연구자들이 여러가지 방법으로 제올라이트를 탈알루미늄화하는 방법을 연구하였으나 이들 여러 방법으로 탈알루미늄화된 제올라이트의 특성을 제조방법에 따라 비교 연구한 것은 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 극히 최근에 보고된  $\text{SiCl}_4$  방법[40]을 사용하여 Y-제올라이트를 탈알루미늄화하여 골격구조의 Si/Al비가 광범위한 제올라이트를 제조하고, 기존의 수열처리 방법과 EDTA 처리방법으로도 탈알루미늄화된 Y-제올라이트를 제조하여 이들 탈알루미늄화된 Y-제올라이트의 특성을 비교 검토하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. $\text{SiCl}_4$ 에 의한 탈알루미늄

본 연구에서 사용된 제올라이트는 Linde  $\text{NH}_4\text{NaY}$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  함량: 2%)였다.  $\text{SiCl}_4$ 는 수분과 격렬한 반응을 일으키기 때문에 우선 제올라이트에 흡착되어 있는 수분을 제거하여야 한다. 이렇게 하기 위하여 우선 약 2g 정도의  $\text{NH}_4\text{NaY}$  제올라이트를 Fig. 1의 석영반응관에 넣은 다음 건조된 질소가스를 통과시키면서 온도

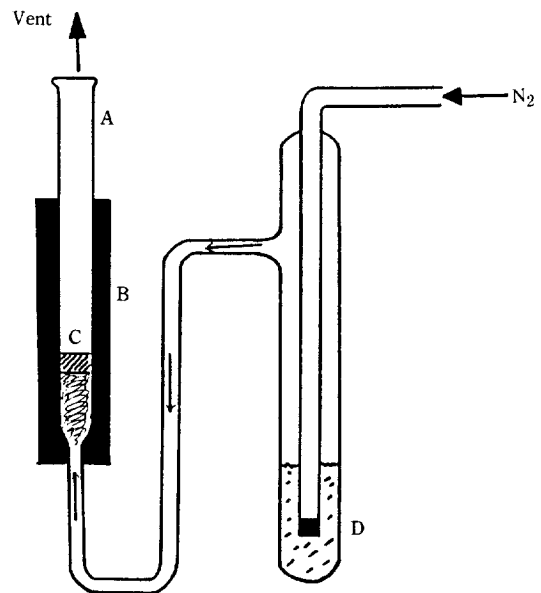


Fig. 1. Apparatus for the dealumination of Y-type zeolite by reacting with  $\text{SiCl}_4$ .

A: Quartz reactor, B: Electric furnace, C: Zeolite sample, D: Liquid  $\text{SiCl}_4$ .

를 4°C/분으로 서서히 상승시켜 400°C에서 2시간 동안 유지시켰다. 수분을 완전히 제거한 후에 다시 실온까지 냉각시킨 후 제올라이트층을 질소가스로 희석된 SiCl<sub>4</sub> 증기를 통과시키면서 반응온도를 4°C/분의 속도로 상승시켜 최종온도가 400-600°C 범위가 되도록 하였다. 탈알미늄화되는 정도는, 반응온도, 통과된 SiCl<sub>4</sub>의 양, 최종반응온도에서의 반응시간 등에 따라 다르다. 탈알미늄화되는 반응은 다음과 같으며 400°C 이상에서 생성되는 AlCl<sub>3</sub>의 흰 연기로서 반응이 일어남을 확인할 수 있다.  $M_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] + nSiCl_4 = nMCl + M_{56-n}[(AlO_2)_{56-n}(SiO_2)_{136+n}] + nAlCl_3$ . SiCl<sub>4</sub> 증기를 통과시킨 후 미반응의 SiCl<sub>4</sub> 및 생성된 AlCl<sub>3</sub>를 제거하기 위하여 최종 반응온도에서 순수한 질소가스만을 AlCl<sub>3</sub> 증기가 보이지 않을 때까지 통과시켰다. 실온으로 냉각시킨 후 70°C 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 용액으로 3번 처리하여 남아 있는 Na<sup>+</sup>이온을 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이온으로 교환시켰다. 이렇게 제조된 제올라이트를 DY로 표시하였다.

## 2-2. 수열처리에 의한 탈알미늄

Ward의 방법[41]에 따라 높은 온도에서 수증기로 제올라이트를 처리하여 알미늄을 골격구조로부터 제거하였다. NH<sub>4</sub>NaY 제올라이트 약 3g을 반응관에 넣은 후 수증기 발생장치로부터 수증기를 질소가스를 이용하여 제올라이트층을 통과시켰다. 이때 반응온도는 5°C/분 속도로 상승시켜 최종반응온도 600°C에서 1-1.5시간 동안 수증기를 처리하였다. 이후 70°C 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 용액으로 3번 처리하여 남아 있는 Na<sup>+</sup>이온을 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이온으로 교환시켰다. 이렇게 제조된 제올라이트를 SDY로 표시하였다.

## 2-3. EDTA에 의한 탈알미늄

EDTA에 의한 탈알미늄은 Kerr의 방법[20]에 따라 수행되었다. 즉 Na-Y 제올라이트 10g을 soxhlet 추출기에 넣고 20ml의 물을 넣어 끓인다. 이 현탁액에 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)를 서서히 넣어 24시간 반응시켰다. 탈알미늄화된 제올라이트는 70°C 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 용액으로 3번 처리하여 남아 있는 Na<sup>+</sup>이온을 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이온으로 교환시켰다. 이렇게 제조된 제올라이트를 EDY로 표시하였다.

## 2-4. 수분흡착량과 산 세기의 측정

제올라이트를 110°C에서 4시간 건조기에서 건조시킨 후 감소된 H<sub>2</sub>O 양을 제올라이트의 수분흡착량으로 하

였다. 각 시료의 산 세기는 Table 3에 있는 pKa 값이 다른 일련의 Hammett 지시약을 사용하여 정성적으로 측정되었다. 측정방법은 시료를 유리관속에 넣어 400°C에서 1.5시간 진공가열한 후 실온까지 냉각시킨 뒤 이들 시료를 건조된 질소기류하에서 무수벤젠에 용해된 지시약을 떨어뜨려 시료에 흡착된 지시약의 변색을 관찰함으로 산의 세기를 측정하였다.

## 2-5. 기기 및 분석

적외선 스펙트라는 Perkin-Elmer 580-B Spectrophotometer로 얻었다. 적외선 1400-400 cm<sup>-1</sup> 영역에서는 각 시료와 브롬화카리와의 비를 1:300으로 혼합하여 얇은 wafer를 만들어 적외선 스펙트라를 얻었으며, 4000-3000 cm<sup>-1</sup> 영역에서는 제올라이트 시료를 8 mg/cm<sup>2</sup> 정도의 얇은 wafer를 만들어 고온에서 진공할 수 있는 적외선 cell속에 넣은 다음 2시간 동안 400°C에서 진공한 후 실온으로 냉각시켜 스펙트라를 얻었다. 이때 파수는 polystyrene film의 907 cm<sup>-1</sup>의 밴드로 보정하였다.

시료의 결정성 및 단위세포 크기는 Schimadzu VD-1 X-ray diffractometer로 측정되었다. 이때 내부 표준물질로는 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (a<sub>0</sub>=7.8568 Å)를 사용하였으며, 30 kV에서 Ni filter와 Cu target를 사용하였다. 제올라이트의 성분분석은 시료를 teflon 용기속에서 분해시켜 원자흡수분광기를 이용하여 수행되었다. 원자흡수분광기는 Shimadzu model AA-610이었다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3-1. 시료의 제조

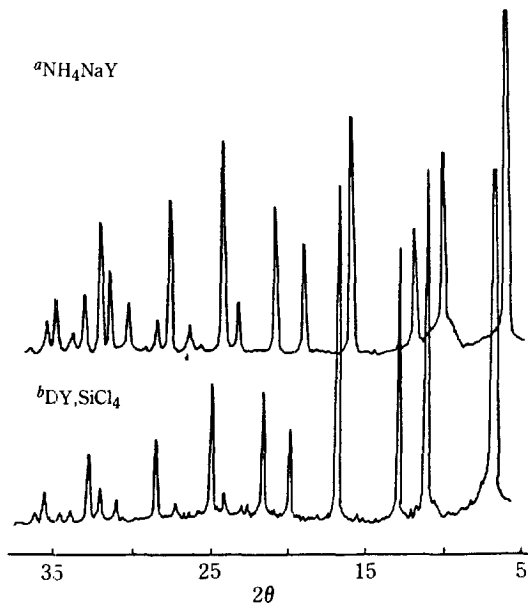
3가지 방법으로 탈알미늄화된 여러 제올라이트의 특성값을 Table 1에 나타내었다. 여기서 골격구조의 알미늄양(N<sub>Al</sub>: 단위세포당의 Al 원자수)은 X-ray 회절로부터 얻은 단위세포 상수(a<sub>0</sub>)을 이용하여 Sohn 등[42]이 보고한 다음식에 의하여 계산되었다. N<sub>Al</sub>=107.1(a<sub>0</sub>-24.239). 그리고 단위세포당의 전체의 알미늄량은 원자흡수분광법으로 정량되었다. SiCl<sub>4</sub>로 탈알미늄화된 제올라이트는 골격구조의 Si/Al비가 4, 8에서 무한대의 값을 가졌다. 탈알미늄화됨에 따라 제올라이트 전체의 Al량과 골격구조의 Al량이 일반적으로 평행하게 감소하고 있으나 알미늄량이 골격구조외에 상당히 남아 있음을 알 수 있다. SiCl<sub>4</sub>로 처리된 제올라이트 시료는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 결정성이 좋았으나 제올라이트층이 5cm 이상으로 두꺼워 H<sub>2</sub>O가 완전히

**Table 1. XRD data and aluminium contents for dealuminated zeolites**

sample	Unit cell* constant (Å)	Framework Al per unit cell	Total Al** per unit cell	Framework Si/Al ratios
NH <sub>4</sub> NaY (2.5)	24.746	54.2	54.2	2.5
SDY(4.7)	24.556	34.1	54.1	4.7
SDY(5.1)	24.536	31.5	54.6	5.1
DY(4.8)	24.554	33.2	46.6	4.8
DY(12.9)	24.367	13.4	45.8	12.9
DY(16.0)	24.344	11.0	38.2	16.0
DY(24.6)	24.303	7.5	25.5	24.6
DY(38.2)	24.288	4.9	21.9	38.2
DY(48.2)	24.278	3.9	30.0	48.2
DY(173.5)	24.254	1.1	4.2	173.5
DY(∞)	24.241	0	7.4	∞
EDY(2.6)	24.735	53.1	53.1	2.6
EDY(2.9)	24.696	48.9	49.0	2.9
EDY(3.4)	24.652	44.2	44.6	3.4
EDY(4.9)	24.542	32.4	32.4	4.9
EDY(5.9)	24.498	27.7	27.8	5.9
EDY(8.3)	24.431	20.6	20.8	8.3

\*Determined from X-ray diffraction data.

\*\*Determined from atomic absorption.

**Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of: (a) NH<sub>4</sub>NaY, unit cell parameter of 24.746 Å and (b) DY(173.5), unit cell parameter of 24.254 Å.**

제거되지 않으면, SiCl<sub>4</sub>가 H<sub>2</sub>O와 반응하여 HCl이 생성되고 생성된 HCl이 제올라이트를 공격하여 결정성을 잃게 하였다. 제올라이트 골격구조내에 있는 알루미늄을 제거하면 빈 Al 원자 자리에 Si 원자가 들어가 단위세포의 크기가 감소하게 된다[40]. 이것은 Si-O 결합길이 Al-O 결합길이보다 짧기 때문이다. 이 결과로 Fig. 2에서 보는 바와 같이 X-ray 회절 peak들이 높은 2θ값으로 이동하였다.

수열처리된 제올라이트(SDY)의 경우에는 골격구조의 Si/Al비가 5 이상이면 결정성이 좋지 않으므로 Si/Al비가 약 5 정도 되도록 조절하여 탈알루미늄화시켰다. Table 1에 보는 바와 같이 SDY 경우에는 골격구조로부터는 알루미늄이 제거되었지만 제거된 대부분의 알루미늄이 제올라이트 결정표면에 비골격(nonframework) Al 종으로 존재하고 있음을 말하여 준다. SDY의 비골격 Al 종으로는 Al<sup>3+</sup>, AlO(OH), Al(OH)<sup>2+</sup>, Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 존재한다고 보고되어 있다[43, 44].

EDTA로 탈알루미늄화된 제올라이트(EDY)는 DY나 SDY에 비하여 비골격 Al종은 거의 존재하지 아니하였다. Kerr[20]의 보고에 의하면 EDTA와 알루미늄은 화학양론적으로 반응하며 Si-O-Al bond의 가수분해가 일어난 다음, 골격구조로부터 추출된 비골격 Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>종과 EDTA와의 수용성 착화합물 형성으로 알루미늄이 제거된다.

### 3-2. 수산기의 적외선 스펙트라

골격구조의 Al 원자수가 감소하면 제올라이트의 수산기의 농도가 감소할 것으로 예상된다. Fig. 3에 400°C에서 2시간 동안 진공한 후 몇가지 DY 시료의 OH 신축진동의 적외선 흡수 밴드를 나타내었다. 3800-3400 cm<sup>-1</sup> 사이에 나타나는 수산기의 흡수피크는 제올라이트의 산의 양 및 산의 세기와 관련이 있을 뿐만 아니라 탈알루미늄의 정도에 따라 흡수피크의 이동도 나타난다. 3740 cm<sup>-1</sup>에 나타난 흡수밴드는 terminal silanol group 혹은 무정형 시리카에 의한 것으로[14, 45], 탈알루미늄화 될수록 커진다. 이 흡수밴드는 산의 성질과 관계가 없는 것으로 알려져 있고 탈알루미늄과 함께 강도가 증가하는 것은 탈알루미늄 과정에서 구조결함이나 무정형 시리카의 생성에 의한 것으로 생각된다. NH<sub>4</sub>Y를 400°C에서 2시간 가열한 후에는 3640과 3548 cm<sup>-1</sup>에 흡수밴드가 나타났으며 탈알루미늄과 더불어 강도가 감소하였으며 3640 cm<sup>-1</sup>에 있는 흡수밴드는 3630 cm<sup>-1</sup>로 이동하였다. 이 이동은 제올라이트의 산의 세기와 관계가 있으며 저파수쪽으로 이동할수록 산

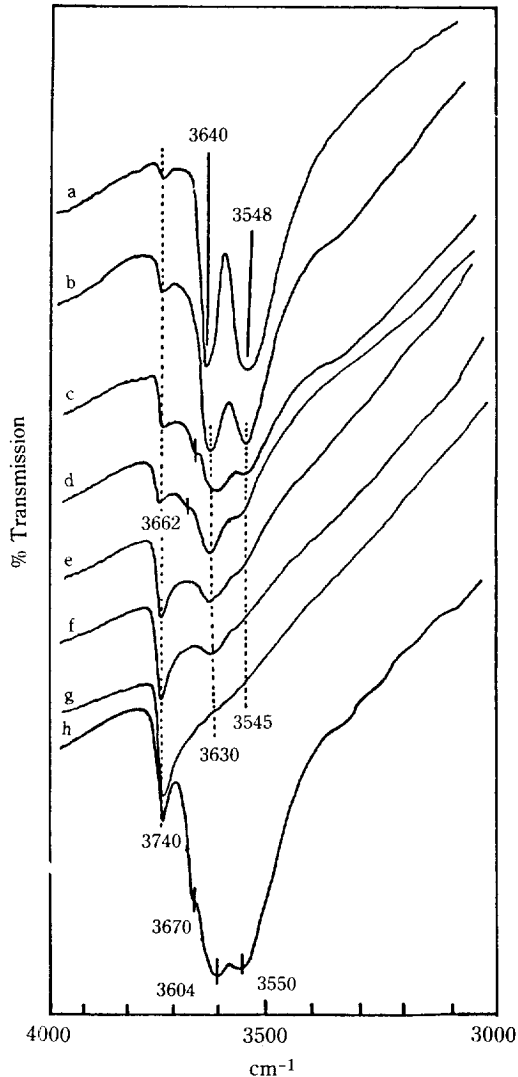


Fig. 3. Infrared spectra of H-Y and dealuminated zeolites in the OH stretching region: (a)  $\text{NH}_4\text{Y}(2.5)$ , (b)  $\text{DY}(4.8)$ , (c)  $\text{DY}(12.9)$ , (d)  $\text{DY}(16.0)$ , (e)  $\text{DY}(38.2)$ , (f)  $\text{DY}(48.2)$ , (g)  $\text{DY}(173.5)$ , and (h)  $\text{SDY}(5.1)$ .

의 세기가 강함을 의미한다[11]. Barthomeuf[46]는 Si/Al비의 증가에 따른 저파수로의 이동은 탈알루미늄으로 말미암아  $\text{AlO}_4$  사면체사이의 상호작용이 감소하여 수산기의 force constant 값을 감소시키기 때문이라고 보고하였다. 그러나 Fig. 4에서 보는 바와 같이 Si/Al비가 5 이상에서는 더 이동하지 않았다. 즉 Si/Al비가 5 이상의 시료에는 산의 세기가 거의 일정함을 예상할 수 있다.  $3662\text{ cm}^{-1}$ 에 나타난 약한 피크는 완전히 제

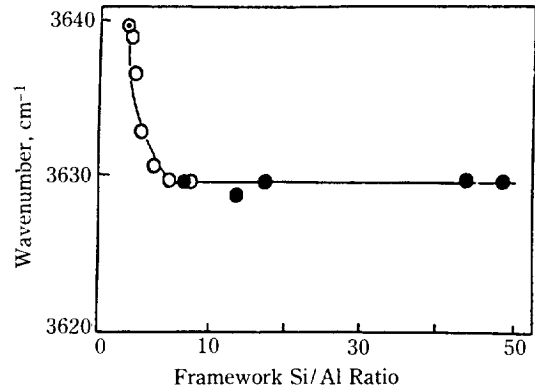


Fig. 4. Dependence of high frequency hydroxyl vibration in HY and dealuminated Y zeolites on framework Si/Al ratio:  $\odot$ , HY;  $\circ$ , EDY series, and  $\bullet$ , DY series.

거되지 않은  $\text{AlCl}_3$ 의 가수분해에 의하여 생성된 비골격구조의 Al 종, 즉  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  및  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 의 OH 흡수밴드로 생각된다. Ward[16]는  $3670\text{ cm}^{-1}$  부근의 밴드를 Al-OH group에 의한 것으로, 그리고 Peri[47]는  $3700\text{ cm}^{-1}$ 의 밴드를  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 종에 의한 것으로 assign하였다.

수열처리로 만들어진 SDY 시료의 경우에는  $3740$  및  $3550\text{ cm}^{-1}$ 에 DY의 경우와 유사하게 흡수밴드가 나타났으나 새로운 피크가  $3670$  및  $3604\text{ cm}^{-1}$ 에 나타났다. 이것은 탈알루미늄의 메커니즘이 다르고 따라서 제올라이트의 구조의 변화가 일어났음을 말하여 준다.  $3670\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 비골격구조의 Al 종에 의한 것으로 생각되며  $3604\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 골격구조에 결합된 수산기에 의한 흡수밴드로 생각된다.

EDTA로 탈알루미늄화된 EDY 시료의 수산기의 적외선 흡수밴드를 Fig. 5에 나타내었다. EDY의 특이점은 DY나 SDY와는 달리 비골격구조의 Al종이 없다는 것이다. Table 1에서도 골격구조의 Al량이나 전체 Al량이 거의 같음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 5의 적외선 spectra에서도 비골격구조의 Al종에 의한 흡수밴드가  $3670\text{ cm}^{-1}$  부근에 전혀 나타나지 않았다. 그러나 EDY 역시 탈알루미늄화됨에 따라  $3740\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는 terminal silanol group의 흡수밴드는 증가하였고 산 촉매와 관련이 있는  $3640\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수밴드는 DY의 경우와 마찬가지로 골격구조의 Si/Al비가 약 5까지 저파수쪽으로 이동하였으며 (Fig. 4), 강도는 점차 감소하였다.

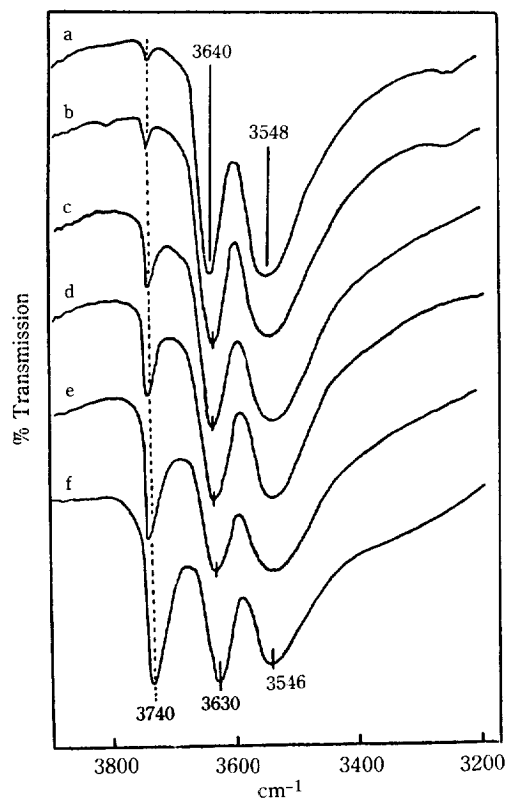


Fig. 5. Infrared spectra of H-Y and zeolites dealuminated with EDTA in the OH stretching region: (a)  $\text{NH}_4\text{Y}$ (2.5), (b) EDY (2.6), (c) EDY(2.9), (d) EDY(3.4), (e) EDY(4.9), and (f) EDY(8.3).

### 3-3. 격자진동의 적외선 스펙트라

탈알루미늄화된 제올라이트의 격자진동을  $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  영역에서 조사하였다. 각 시료와 브롬화칼륨과의 비를 1 : 300으로 혼합하여 얇은 wafer를 만들어 적외선 스펙트라를 측정하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 T-O(T=Si or Al) 신축진동 파수가 제올라이트 골격 구조내의 알루미늄의 수가 감소함에 따라 높은 파수쪽으로 규칙적으로 이동함을 알 수 있다. 알루미늄의 수가 감소할수록 신축진동이 높은 파수쪽으로 이동하는 것은 Al-O 결합보다 Si-O 결합이 더 강하고 Si-O 결합길이 Al-O의 것보다 짧기 때문이다[43]. 그리고 탈알루미늄화될수록 흡수밴드가 더 예리하여 졌으며 이는 탈알루미늄화가 될수록 질서도(degree of ordering) 및 isotropic character가 더 크게 되기 때문이다[40]. Fig. 7에 T-O 비대칭 및 대칭 신축파수를 단위세포당의 알루미늄의 수의 함수로 나타내었다. 이때 단위세포당

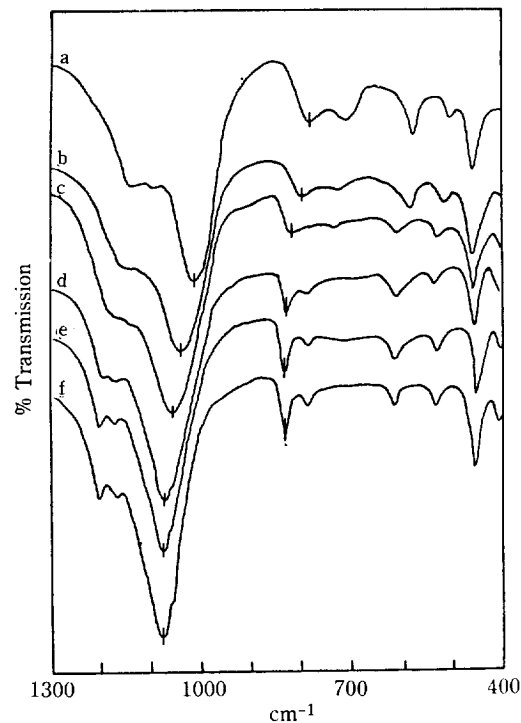


Fig. 6. Infrared spectra of dealuminated zeolites. Framework Si/Al ratios are: (a) 2.5, (b) 5.1, (c) 12.9, (d) 24.6, (e) 38.2, and (f)  $\infty$ .

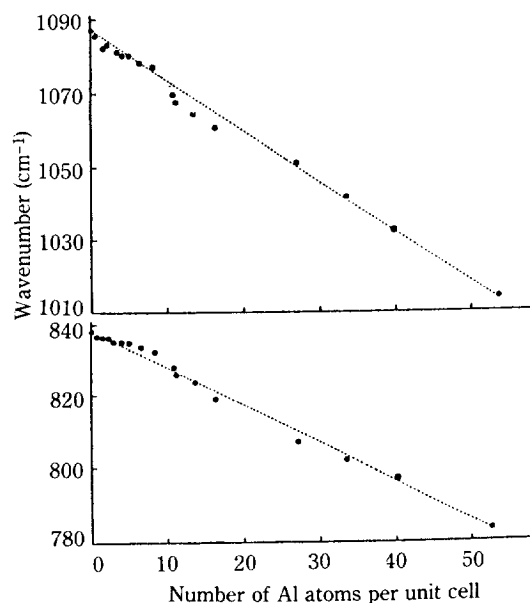


Fig. 7. Frequencies of O-T-O stretch as a function of framework Al atoms per unit cell.

**Table 2. The amount of water adsorbed on dealuminated zeolites**

zeolite sample	amount of water(%)	zeolite sample	amount of water(%)
NH <sub>4</sub> Y(2.5)	20.0	DY(16.8)	18
EDY(2.8)	18.4	DY(22.1)	13.4
EDY(3.4)	16.7	DY(28.0)	13.0
EDY(5.9)	15.9	DY(78.5)	10.4
EDY(8.3)	14.5	DY(445.5)	8.8
DY(4.8)	20.0		

의 알미늄의 수는 X-선 회절로부터 계산한 값이다. 진동수와 알미늄의 수 사이에 좋은 상관관계가 성립함을 알 수 있다. SiCl<sub>4</sub>법, 수열법 및 EDTA법에 관계없이 T-O의 신축진동은 골격구조내의 알미늄 함량에만 관계가 있음을 알 수 있다.

### 3-4. 탈알미늄화된 제올라이트의 소수성

제올라이트의 골격구조는 사면체의 Al의 존재로 net 음의 하전을 가지고 있어서 물이나 암모니아와 같은 극성분자를 강하게 흡착한다. 그러나 탈알미늄화됨에 따라 제올라이트의 net 정전기적인 하전이 감소하고 Fig. 3의 적외선 스펙트럼에서 볼 수 있는 바와 같이 물과 수소결합할 수 있는 수산기의 흡수밴드가 감소하므로 제올라이트는 소수성 성질이 증가하게 된다. 탈알미늄화된 제올라이트의 수분에 대한 흡착량을 110°C에서 4시간 동안 건조한 후 감소된 H<sub>2</sub>O 량으로 구한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 탈알미늄화가 될수록 수분의 흡착량이 감소되었다.

### 3-5. 탈알미늄화됨에 따른 산 세기의 변화

탈알미늄화됨에 따라 제올라이트의 전체의 산의 양은 Fig. 3에서 3640 및 3548 cm<sup>-1</sup>에 나타나는 수산기(OH기)의 흡수밴드가 탈알미늄화됨에 따라 점점 감소하는 것으로부터 감소한다는 것을 알 수 있다. 탈알미늄화된 제올라이트의 산의 세기는 Table 3에 있는 일련의 Hammett 지시약을 사용하여 흡착된 지시약의 색변화를 관찰함으로써 측정되었다. 제올라이트 시료를 먼저 400°C에서 2시간 진공한 후 실온까지 냉각시켜 질소 기류하에서 무수 벤젠 용액에서 지시약을 흡착시켜 산의 세기를 측정하였으며 그 결과는 Table 3과 같다. 여기서 각 시료열의 괄호속의 값은 골격구조의 Si/Al 비이고 +는 색의 변화를 나타낸다. 탈알미늄화되지

**Table 3. Measurement of the acid strength of zeolites**

Hammett indicator	pKa value of indicator	HY (2.5)	SDY (5.1)	EDY (5.0)	DY (16.5)
Dcinamalacetone	-3.0	+	+	+	+
Benzalacetophenone	-5.6	+	+	+	+
Antraquinone	-8.2	+	+	+	+
Nitrobenzene	-12.4	~	+	+	+
2,4-Dinitrofluorobenzene	-14.5	-	+	+	+

않은 HY 제올라이트는 anthraquinone의 지시약에 색의 변화가 나타났으므로 산의 세기가 H<sub>0</sub> ≤ -8.2로 표시할 수 있다. 그외 수증기(SDY), EDTA(EDY), SiCl<sub>4</sub>(DY)로 탈알미늄화된 제올라이트는 모든 사용한 지시약에 색의 변화가 나타났으므로 H<sub>0</sub> ≤ -14.5의 산의 세기를 가졌다. 즉 탈알미늄화된 제올라이트가 제법에 관계없이 탈알미늄화되지 않은 제올라이트(HY)보다 산의 세기가 강해졌음을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 4의 3640 cm<sup>-1</sup>의 OH 피크가 탈알미늄화되므로 3630 cm<sup>-1</sup>로 이동된 사실과 잘 일치한다. 즉 산의 세기가 셀수록 수산기의 흡수밴드는 저파수쪽으로 이동된다. 그러나 Fig. 4에서 보는 바와 같이 Si/Al비가 약 5 이상에서는 더 이상의 피크의 이동이 없으므로 Si/Al비가 5 이상인 모든 제올라이트 산의 세기가 거의 균일함을 알 수 있다.

## 4. 결 론

Y형의 제올라이트를 SiCl<sub>4</sub>, 수열 및 EDTA로 처리하여 탈알미늄화시켰으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제올라이트를 SiCl<sub>4</sub>로 처리하여 탈알미늄화된 제올라이트는 수열처리나 EDTA로 탈알미늄화된 제올라이트에 비하여 전연 결정의 파괴없이 제조될 수 있었으며 골격구조의 Al을 거의 100%까지 제거할 수 있었다.

2. SiCl<sub>4</sub> 및 수열처리로 제조된 제올라이트는 골격구조로부터 제거된 Al이 channel이나 cage 등의 비골격구조에 많이 존재하였다. 그러나 EDTA로 제조된 제올라이트의 경우에는 Al이 비골격구조에 존재하지 아니하였다.

3. 탈알미늄화될수록 산의 양은 감소하였으며 산의 세기는 탈알미늄화가 일어나면 세어졌으나 Si/Al비가 약 5 이상인 경우에는 거의 동일하였다.

4. 적외선 스펙트라에서 O-Si(혹은 Al)-O 신축진동은 탈알미늄화 제법에 관계없이 골격구조의 알미늄원자수에 반비례하여 높은 파수쪽으로 이동하였다.

5. 세가지 제법에 관계없이 탈알미늄화가 많이 일어날수록 무정형 실리카의 양이 많아졌다.

## 감 사

본 연구는 1986년도 한국과학재단 연구비의 지원을 받아 이루어진 일부입니다. 당 재단에 감사를 드립니다.

## REFERENCES

1. Turkevich, J. and Ono, Y.: *Advan. Catal.*, **20**, 135 (1969).
2. 전학제, 홍용기: 대한화학회지, **21**, 89 (1977).
3. Bryant, D.E. and Kranich, W. L.: *J. Catal.*, **8**, 8 (1967).
4. 박상언, 전학제: 대한화학회지, **25**, 979 (1981).
5. Venuto, P.B., Hamilton, L.A., Landis, P.S., and Wise, J.J.: *J. Catal.*, **5**, 81 (1966).
6. Venuto, P.B., Hamilton, L.A., and Landis, P.S.: *J. Catal.*, **5**, 484 (1966).
7. Csicsery, S.M.: *J. Catal.*, **19**, 394 (1970); **23**, 124 (1971).
8. Breck, D.W.: "Zeolite molecular sieves", John Wiley & Sons, New York (1974).
9. 原伸宜, 高橋浩: "ゼオライト(基礎と應用)", 講談社 (1968).
10. ゼオライトとその利用編輯委員會: "ゼオライトとその利用", 技報堂 (1967).
11. Jacobs, P.A.: "Carboniogenic Activity of Zeolites", Elsevier, Amsterdam, p. 58 (1977).
12. Tsutsumi, K. and Takahashi, H.: *J. Catal.*, **24**, 1 (1972).
13. Beaumont, R., Barthomeuf, D., and Trombouze, Y.: "Molecular Sieve Zeolite II", Adv. in Chem. Series 102, Am. Chem. Society p. 327 (1971).
14. Uytterhoeven, J.B., Christner, L.G., and Hall, W.K.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 2117 (1965).
15. Lohse, V.U., Alsdorf, E., and Starch, H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **447**, 64 (1978).
16. Ward, J.W.: *J. Catal.*, **18**, 348 (1970).
17. Topchieva, K.V. and Thuang, H.S.: *Kinet. Catal.*, **11**, 406 (1970).
18. McDaniel, C.V. and Maher, P.K.: *Soc. Chem. Ind. (London)* 186 (1968).
19. Maher, P.K. and McDaniel, C.V.: U.S. Pat., 3, 293, 192 (1966).
20. Kerr, G.T.: *J. Phys. Chem.*, **72**, 2594 (1968).
21. Chen, N.Y. and Smith, F.A.: *Inorg. Chem.*, **15**, 295 (1976).
22. Scherzer, J.: *J. Catal.*, **54**, 285 (1978).
23. Kerr, G.T.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 4155 (1967).
24. Fejies, P., Hannus, I., and Kiricsi, I.: *Zeolites*, **4**, 73 (1984).
25. Argauer, R.J. and Landolt, G.R.: U.S. Pat., 3, 702 886 (1972).
26. Topchieva, K.V., Romanovsky, B.V., Pigusova, L.I., Thuoang, H.S., and Birzreh, Y.W.: Fourth Inter. Congr. Catal., Moscow, 57 (1963).
27. Ward, J.W.: *J. Catal.*, **17**, 355 (1970).
28. Topchieva, K.V. and Thuang, H.S.: *Kin. Katal.*, **12**, 1203 (1971).
29. Pickert, P.E.: Amer. Petroleum Institute, 33rd Mid Year Meeting, Philadelphia, 26 (1968).
30. Abbas, S.H.: "Catalysis by Zeolites", Elsevier, Amsterdam, 127 (1980).
31. Scherzer, J.: "Catalytic Materials", *Amer. Chem. Soc.*, 157 (1984).
32. Sohn, J.R. and Lunsford, J.H.: *J. Mol. Catal.*, **32**, 325 (1985).
33. Dwyer, J., Fitch, F.R., Machado, F., Qin, G., Smyth, S.M., and Vickerman, J.C.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 422 (1981).
34. Dwyer, J., Fitch, F.R., Quin, G., and Vickerman, J.C.: *J. Phys. Chem.*, **86**, 4574 (1982).
35. Ward, M.B. and Lunsford, J.H.: *J. Catal.*, **87**, 524 (1984).
36. Beaumont, R. and Barthomeuf, D.: *J. Catal.*, **26**, 218 (1972).
37. Beaumont, R. and Barthomeuf, D.: *J. Catal.*, **27**, 45 (1973).
38. Beaumont, R. and Barthomeuf, D.: *J. Catal.*, **30**, 288 (1973).
39. Wiecznikowski, A. and Rzepa, B.: *Rocz. Chem.*, **51**, 1955 (1971).
40. Beyer, H.K. and Belenykaya, K.: "Catalysis by Zeolites", Ed. B. Emelik et al. Elsevier, Amsterdam, 203 (1980).
41. Ward, J.W.: U.S. Pat., 3, 929, 672 (1975).
42. Sohn, J.R., DeCanio, S.J., Lunsford, J.H., and O'Donnell, D.J.: *Zeolites*, **6**, 225 (1986).
43. Maher, P.K., Hunter, F.D., and Scherzer, J.: *Adv. Chem. Ser.*, **101**, 266 (1971).
44. Barrer, R.M. and Klinowski, J.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, 690 (1975).
45. Ward, J.W.: *J. Catal.*, **9**, 225 (1967).
46. Barthomeuf, D.: "Catalysis by Zeolites", Elsevier, Amsterdam, 55 (1980).
47. Peri, J.B.: "Proceedings of the 5th Int. Congress of Catalysis", Miami Beach, Florida (1972).