

ZSM-5 및 Silicalite-I의 합성(II)

— 結晶化에 미치는 pH의 영향 —

金建中·安和承·趙炳麟·權利默

仁荷大學校 工科大学 化學工學科
(1988년 11월 21일 접수, 1989년 1월 19일 채택)

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

—Effect of pH on Crystallization—

Geon-Joong Kim, Wha-Seung Ahn, Byung-Rin Cho, and Lee-Mook Kwon

Department of Chemical Eng., College of Engineering, Inha Univ., Incheon 402-751, Korea
(Received 21 November 1988; accepted 19 January 1989)

要 約

Zeosil 77과 sodium silicate solution을 silica 原料로 사용하여 ZSM-5와 Silicalite-I을 水熱合成하였으며, 室溫熟成과 水熱反應過程에서의 基質의 pH 변화 및 酸을 添加하여 基質의 pH를 變調하였을 때의 영향을 ZSM-5 結晶核의 生成과 관련하여 검토하였다.

反應基質을 조제하여 熟成하지 않고 ZSM-5를 合成하면 水熱反應의 초기(誘導期間)에 反應系의 pH가 급격히 감소하다가 그 후로는 일정한 값을 유지하였다. 室溫에서 反應基質을 熟成처리하는 과정에도 非熟成 水熱反應의 초기단계와 마찬가지로 pH가 감소하였다. 이 過程에서의 pH의 감소는 OH⁻가 silica 粒子和 반응하여 silanol 또는 각종 silicate 이온을 형성하면서 前驅體 및 核을 이루는 反應에 關여하였기 때문인 것으로 추측된다.

組成이 11.7 Na₂O-Al₂O₃-90 SiO₂-3510 H₂O-10.8 TPABr 인 反應基質(pH: 13.2)에 황산을 첨가하여 pH를 조절한 다음 熟成처리하지 않고 바로 ZSM-5를 合成하였을 때, 基質의 pH를 11.5-11.0으로 한 경우에 가장 좋은 결과를 나타내었다. 또한 反應基質의 Na⁺ 함량과 pH가 높아 순수한 ZSM-5를 얻기에 부적합한 組成인 30.6 Na₂O-Al₂O₃-90 SiO₂-5049 H₂O-9.0 TPAOH에서도, 황산을 첨가하여 基質의 pH를 13.7에서 11.0으로 조절하면 비교적 단시간 내에 고순도의 ZSM-5를 合成할 수 있었다.

Al을 함유하지 않는 Pentasil zeolite인 Silicalite-I의 合成에 있어서는 ZSM-5의 경우보다 빠른 結晶化速度를 나타내었으며, ZSM-5와는 달리 황산을 첨가하여 基質의 pH를 13.1에서 11.0으로 낮추고 합성 처리하였을 때 結晶生成이 억제되었다.

TPA*源으로서 TPABr을 사용한 경우가 等물의 TPAOH를 사용한 때보다 더 빠른 結晶生成速度를 나타내었는데, 이는 TPABr을 사용한 경우가 ZSM-5의 生成에 보다 적합한 pH를 갖기 때문인 것으로 생각된다.

Abstract—ZSM-5 and Silicalite-I were synthesized hydrothermally using Zeosil 77 and sodium silicate solution as silica sources. The variations of pH in the aging step at room temperature and during the hydrothermal reaction period, and the effect of modification of pH with sulfuric acid were investigated in relation to the nucleation process of the zeo-

lites.

Without aging treatment, pH of the substrate was decreased significantly during the induction period, but it approached to a constant value asymptotically after the induction period. The same phenomena have been observed in the aging step, which seem to be a consequence of the nuclei being formed by the reaction of OH^- with silica particles producing silanol or soluble silicates ions.

For the synthesis of ZSM-5 from the substrate composition of $11.7 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-3510 \text{ H}_2\text{O}-10.8 \text{ TPABr}$, by adjusting pH of the substrate with sulfuric acid and without aging, the best result was obtained from the substrate which the pH was adjusted to 11.5-11.0 from 13.2 of originals.

Even from a substrate which has unsuitable composition for ZSM-5 synthesis due to high Na^+ content and pH, i.e. $30.6 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-5049 \text{ H}_2\text{O}-9.0 \text{ TPAOH}$, ZSM-5 in high purity could be obtained by adjusting the pH of the substrate to 11.0 from 13.7 with H_2SO_4 .

The faster crystallization rate was resulted in the synthesis of Silicalite-I than in ZSM-5, and the rate of Silicalite-I crystallization, in contrast to ZSM-5, was inhibited by controlling pH of the substrate from about 13 of original to 11.0. Formation of Silicalite-I, a Al-free Pentasil zeolite, prefers a bit higher pH of the substrate than for ZSM-5.

As the template, the rapid reaction rates were achieved with TPABr than with TPAOH, probably owing to the preferable pH of the substrate by using TPABr.

1. 序 論

ZSM-5型 zeolite는 적합한組成영역 내에서反應基質을 조제하여合成하거나[1-5], 酸性의 gel (pH≈2)을 형성시킨 다음 여기에 NaOH를 첨가하여基質의 pH를 11정도로 조절하고合成하는 방법[2, 6-8]이 보고되어 있다.

Anderson 등[9]은 ZSM-5의合成에 있어서,反應基質의 pH를 3, 5-4로 유지하여 nucleation過程을 진행시키면, 점도가 비교적 낮은 gel 內에는 monomeric silica가 많이 포함되며, 이후反應基質의 pH를 약 9까지 높임으로써 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 형성되어 zeolite構造 內로 쉽게 침투하게 된다고 하였다.

한편 Gaberica 등[7]은 황산과 NaOH로反應基質의 pH를 조절하여 ZSM-5를合成하였는데, pH값이 6.9인 경우에는 130°C 에서 64시간 이상의 반응시간이 소요되고結晶化도가 30% 정도였으나, pH값을 11.05로 조절하였을 때에는結晶化速度가 증가되고 순수한 ZSM-5를 얻을 수 있었다고 하였다.

誘導期間은基質이 과포화상태에 이르고,核이生成되는데 소요되는 시간으로 해석되며[10, 11], Barrer [12]는基質의 pH가誘導期間의 길이에 큰 영향을 미친다고 하였다. Rollmann[13, 14]은 OH^-/SiO_2 물비가 ZSM-5의核生成速度,結晶化速度 및 얻어진結晶의 형태 등에 영향을 미치는 중요한 인자라고 하였으며, 다른研究報告[15, 16]에 의하면溶解된 hydroxy silicon이나 Al이基質中에 충분한量으로 유지되기 위해서도 적절한 OH^- 농도의 조절이 필요하다고 하였다. 또한基質中의 OH^- 농도가 과다하면 ZSM-5의

核生成 및結晶生成을 방해하는 것으로 보고되어 있다.

本研究에서는 일정한組成의反應基質에 황산을 첨가하여 pH를 조절함으로써 ZSM-5와 Silicalite-I의結晶化에 미치는 알칼리도의 영향을 살펴보고, 아울러室溫熟成過程 및 水熱反應過程中的反應系의 pH변화를 관찰하고 ZSM-5의生成과 관련지어 검토하였다.

2. 實 驗

2-1. 合成 原料

無定形の silica 微粉末인 Zeosil 77(韓佛化學製品; 이하 Zeosil로 略記)과 sodium silicate 溶液(韓佛化學製品)을 silica源으로 사용하고, NaAlO_2 (Junsei, 특급)와 NaOH (Junsei, 특급)를 Al_2O_3 및 Na_2O 源으로 사용하였다. 또한 tetrapropyl ammonium bromide와 tetrapropyl ammonium hydroxide (Fluka, 특급; 이하 각각 TPABr 및 TPAOH로 略記)를 TPA+源으로 써서 ZSM-5 및 Silicalite- I을 水熱合成하였다.

2-2. 熟成 및 水熱反應

前報文[17]에 의거하여,反應基質의組成이 $11.7 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-3510 \text{ H}_2\text{O}-10.8 \text{ TPABr}$ (또는 TPAOH) 및 $30.6 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-5049 \text{ H}_2\text{O}-9.0 \text{ TPAOH}$ 인 시료를 조제하여熟成처리를 하지 않거나, 30°C 에서 1, 2일간熟成한 다음 170°C 에서 1-30시간 동안 반응처리하였다.反應生成物은 계획한 시간 간격으로 채취하여 증류수로 세척, 여과한 다음

120°C에서 24시간 동안 건조하고 X-線廻折分析法으로 檢索 및 定量하였다.

2-3. 反應基質의 pH 측정 및 조절

윗 項과 동일한 組成의 反應基質을 30°C에서 熟成처리하거나, 170°C에서 水熱合成하는 과정에서 변화하는 基質의 pH 값을 각각 측정하였다. 또한 反應基質에 황산을 첨가하여 pH를 조절한 다음 170°C에서 合成처리하였을 때, 각 zeolite의 結晶化에 미치는 pH의 영향을 검토하였다.

2-4. 器 機

X-線廻折分析機(Philips PW-1700), SEM(Hitachi X-650), pH meter(TOA model HM-20E) 등을 사용하였다.

3. 結果 및 考察

ZSM-5 合成을 위한 적합한 反應基質의 組成과 pH의 관계를 재검토하기 위하여 反應基質의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 및 $\text{TPABr}/\text{SiO}_2$ 몰비를 각각 90, 300 및 0.12로 고정하고, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비를 0.05에서 0.3까지 변화시키면서 170°C에서 6시간 또는 8시간 합성처리한 결과를 Fig. 1에 나타내었는데, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰비가 0.09일 때 가장 높은 結晶化도를 나타내었으며, 水熱反應前에 측정된 이 反應基質의 pH 값은 12.80이었다. 일반적으로 zeolite의 형성과정에서 水和된 Na^+ 등은 核生成을 촉진하는 것으로 생각되고 있다. 위의 결과에서 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비가 0.09 이상이 되면 오히려 結晶化도가 감소하는 현상은, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰비가 증가함에 따라 反應基質內的 Na^+ 양이 증가하는 반면에 pH 역시 높아져서 알칼리농도가 ZSM-5의 생성에 적합한 범위를 벗어나게 되고, Na^+ 와 TPA^+ 의 균형이 어긋나게 되기 때문인 것으로 생각된다.

反應基質의 다른 성분의 함량은 일정하게 하고 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 몰비를 증감하면 ZSM-5의 結晶化에 미치는 pH의 영향을 살펴 볼 수 있다. $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{TPABr}/\text{SiO}_2$ 몰비를 각각 0.13, 90 및 0.12로 하고 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 몰비를 200, 300, 400 및 500으로 변화시켜 합성처리한 경우에는, Fig. 2에 나타난 바와 같이 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 400인 경우에 가장 높은 結晶化도를 보였으며, 이때의 反應基質의 pH

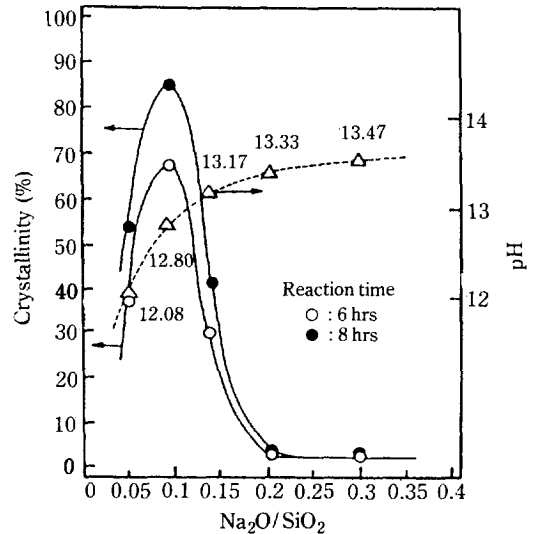


Fig. 1. Effects of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio and pH of substrates on ZSM-5 crystallization.

Zeosil 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

는 13.04이었다. 알칼리농도가 증가하면 반응물의 용해도가 높아져서, 그의 공급속도가 빨라지고 과포화에 도달하는 시간이 단축되어 核生成이 촉진되는 것으로 알려져 있으나, ZSM-5의 합성에 있어서는 적절한 OH^- 농도가 유지되어야 하며, 지나친 알칼리도는

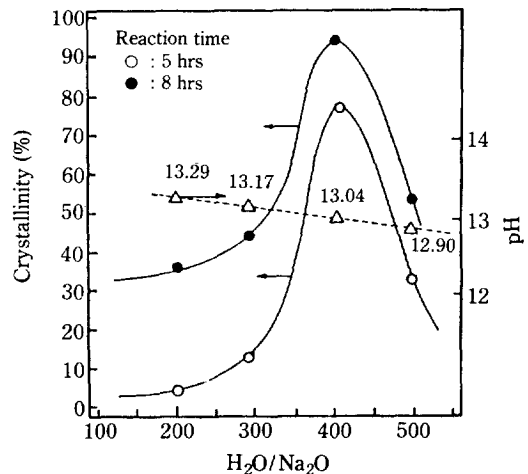


Fig. 2. Effects of $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio and pH of substrates on ZSM-5 crystallization.

Zeosil as silica source, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.13$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$, $\text{TPABr}/\text{SiO}_2 = 0.12$, No aging, Reaction temp.: 170 °C

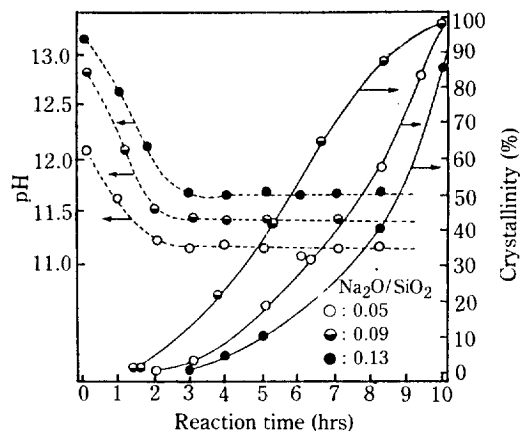


Fig. 3. Variation of pH during hydrothermal reaction for ZSM-5 under the different $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios.

Zeosil 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

Kulkarni 등[16]이 지정한 바와 같이 ZSM-5의 생성에 오히려 유해함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 Zeosil을 silica源으로 사용하여 反應基質의 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 물비가 각각 0.05, 0.09 및 0.13인 시료를 조제한 후, 熟成처리를 하지 않고 바로 ZSM-5를 합성한 결과인데, 反應時間에 따른 基質의 pH 변화와 ZSM-5의 結晶化度를 함께 나타낸 것이다. 이 결과에 따르면 反應基質의 허용되는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 물비 內에서는 水熱反應의 초기, 즉 誘導期間中에는 pH가 급격히 감소하다가 結晶의 生成이 진행되는 과정에서는 거의 일정한 값을 유지한다고 할 수 있다. 이와 같이 反應基質을 熟成처리하지 않고 水熱處理로 結晶化시켰을 때, 基質의 pH가 誘導期間中에 현저하게 떨어지는 현상은 核形成過程과 밀접한 관계가 있는 것으로 추측된다. 基質 gel이 OH^- 에 의하여 해중합되면서 溶解된 aluminosilicate를 이루고, 이들이 다시 결합하여 규칙적인 구조를 갖는 核이 형성된다고 Breck[18]이 제안한 바와 같이, 誘導期間中에 silica 微粒子是 OH^- 와 작용하여 그 表面에는 silanol이 형성되고, 일부는 더욱 반응하고 용해되어 液相으로 이동하면서 反應基質의 pH가 떨어지는 것으로 해석된다. 또한 이 기간중에 TPA^+ 와 Na^+ 의 silicate 또는 aluminosilicate 음이온에 대한 배향작용으로 ZSM-5의 生成에 적합한 D5R (double 5 ring) 등의 subunit가 형성되고, 表面에 존재하는 silanol기들이 서로 축합하거나[19], 溶液에서 확산되어 오는 반응성분이 결합하여 더 큰 building

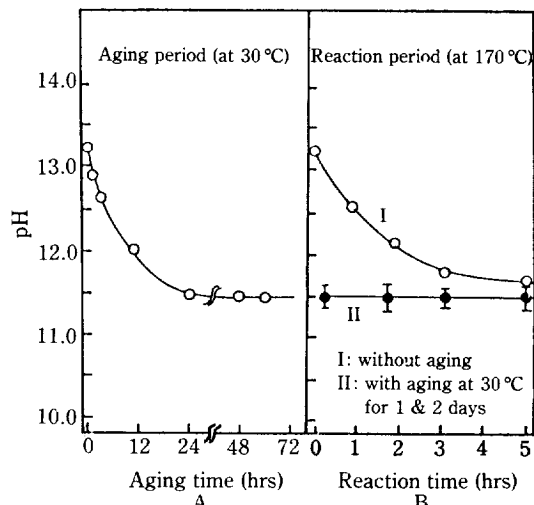


Fig. 4. Variation of substrates pH during the aging, and the hydrothermal periods.

Zeosil as the silica source, Substrate composition: $11.7 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-3510 \text{ H}_2\text{O}-10.8 \text{ TPABr}$

unit로 성장하면서, 점차 평형에 도달하여 基質의 pH 값이 일정해지는 것으로 추측된다.

Fig. 4A는 室溫에서 反應基質을 熟成할 때, 시간에 따른 基質의 pH변화를 나타낸 것이며, Fig. 4B는 熟成처리를 하지 않거나, 1, 2일간 室溫에서 熟成한 다음 170°C 에서 結晶化시켰을 경우에 水熱反應時間別로 측정 한 反應基質의 pH 값을 함께 실은 것이다.

Fig. 4A에서 보는 바와 같이, Zeosil 만을 silica源으로 사용하여 조제한, 組成이 $11.7 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-3510 \text{ H}_2\text{O}-10.8 \text{ TPABr}$ 인 基質의 시초의 pH는 13.17 이었으나, 室溫熟成過程이 진행됨에 따라 점차 pH가 감소하였으며 1일의 熟成처리 이후에는 약 11.5로 일정하게 되었다. 또한 sodium silicate에 Zeosil을 혼합하여 사용한 경우에도 마찬가지로 熟成過程에 pH가 감소하는 현상을 관찰할 수 있었으나, 이때에는 Zeosil 微粉末만을 사용한 경우에 비하여 熟成前後의 pH 변화가 적었다.

한편 Fig. 4B에서 알 수 있는 바와 같이, 熟成過程을 거친 反應基質을 結晶化하는 水熱反應過程에서는 基質의 pH변화를 관찰할 수 없었다. 이는 熟成처리 과정에 silica와 OH^- 가 충분히 반응하고 다른 성분들과 더불어 ZSM-5의 生成에 적합한 前驅體가 이미 형성되었음을 의미하는 것으로 해석할 수 있다.

熟成處理를 한 경우에 ZSM-5의 結晶化速度가 보다 빠르고 結晶化度가 높은 것도 이를 뒷받침하는 것이다.

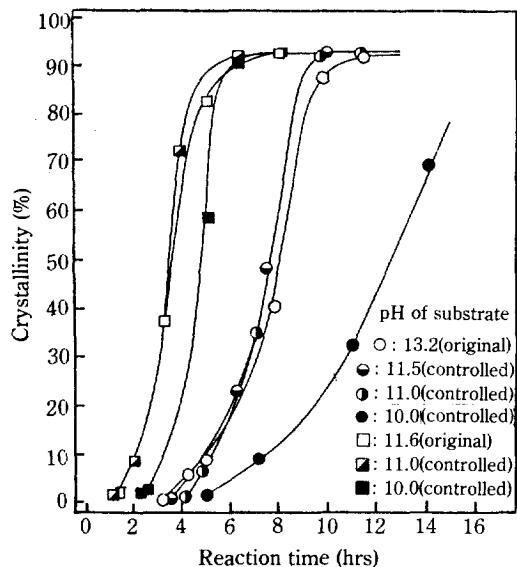


Fig. 5. Effect of different silica source and pH on ZSM-5 crystallization from the substrate composition of $11.7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90 \text{ SiO}_2 \cdot 3510 \text{ H}_2\text{O} \cdot 10.8 \text{ TPABr}$, using Zeosil only (\circ \bullet \circ \bullet) and sodium silicate solution in conjunction with Zeosil (\square \blacksquare) as silica source.

No aging, Reaction temp.: 170°C , pH were adjusted to 11.5, 11.0 and 10.0 by addition of H_2SO_4

Fig. 5는 Fig. 4와 동일한 組成의 反應基質에 황산을 첨가하여 pH를 각각 11.5, 11.0 및 10.0으로 조절한 다음, 熟成처리를 하지 않고 170°C 에서 ZSM-5를 合成한 결과이다.

反應基質의 pH를 11.5-11.0으로 조절한 경우에는 結晶化速度가 약간 촉진되었으나, 基質의 pH를 10.0으로 한 때에는 ZSM-5의 結晶生成이 억제되었다. 이러한 결과들로부터, 反應基質의 pH가 11부근일 때 gel의 형성이 용이하게 되고 OH^- 농도가 ZSM-5의 核형성에 적합하여 結晶化를 촉진하지만, 더 낮은 pH下에서는 silica 微粒子の 용해 및 silicate 이온이나 aluminosilicate 이온들의 배향과정이 억제되어 ZSM-5의 生成을 더디게 하는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 Fig. 5의 실험과정에서 얻어진 각 結晶의 형태 및 크기를 走査電子顯微鏡으로 관찰한 결과이다. 이들 사진으로부터 알 수 있는 바와 같이, Zeosil을 사용하고 基質의 pH를 11.0으로 조절한 경우에는 얻어진 結晶들이 미세하였지만 (Fig. 6B), 10.0으로 한 경우에는 황산을 첨가하지 않았을 때보다 큰 結晶이 얻어

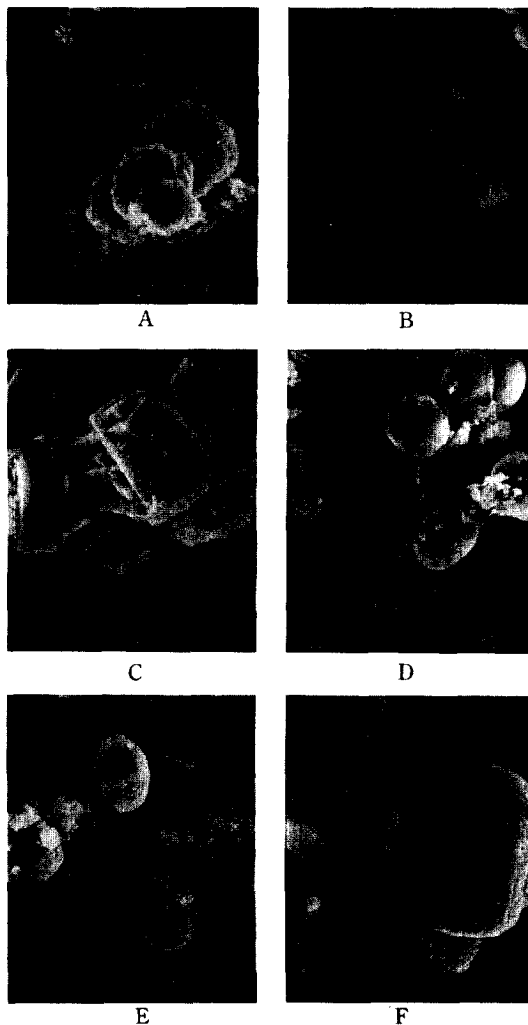


Fig. 6. Scanning electron micrographs of ZSM-5 crystals obtained from the same substrate composition of $11.7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90 \text{ SiO}_2 \cdot 3510 \text{ H}_2\text{O} \cdot 10.8 \text{ TPABr}$ with or without pH control.

A,B,C: Zeosil as silica source

D,E,F: sodium silicate solution in conjunction with Zeosil as silica source

No aging, Reaction temp.: 170°C , Reaction time: 11 hrs, pH control: A,D (original); B,E (pH 11); C,F (pH 10)

졌다 (Fig. 6C). 이와 같은 현상은 silica 源으로서 sodium silicate 溶液에 Zeosil을 混合하여 사용한 때에도 마찬가지로 관찰되었다 (Fig. 6E 및 6F). pH를 11.0으로 조절한 경우에 生成된 ZSM-5 結晶의 크기가 작아지는 것은 이 조건하에서 많은 核이 生成되었기 때

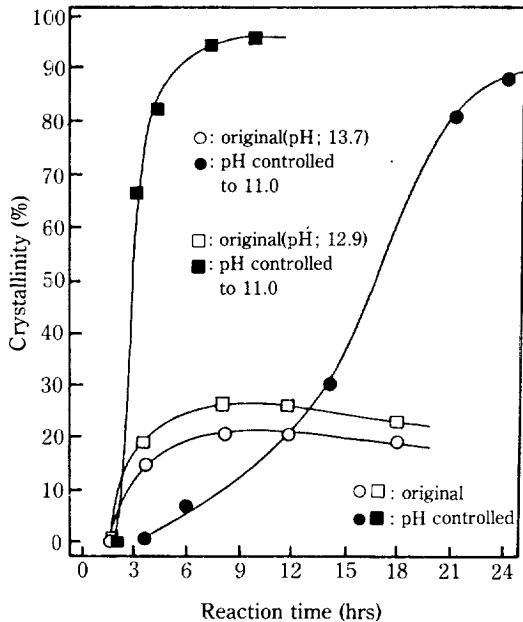


Fig. 7. Effect of different silica source and pH on ZSM-5 crystallization from the substrate composition of $30.6 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-5049 \text{ H}_2\text{O}-9.0 \text{ TPAOH}$, using Zeosil only ($\circ \bullet$) and sodium silicate solution in conjunction with Zeosil ($\square \blacksquare$) as silica source. No aging, Reaction temp.: 170°C , pH is adjusted to 11.0 by addition of H_2SO_4

문으로 해석된다. 반면에 반응기질의 pH를 10.0으로 낮춘 경우에는 ZSM-5의 생성에 적합한 前驅體 및 핵이 상대적으로 적게 형성되고 結晶化速度는 보다 느리지만, 소수의 結晶이 크게 成長한 것으로 생각된다.

Fig. 7은 組成이 $30.6 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-5049 \text{ H}_2\text{O}-9.0 \text{ TPAOH}$ 인 反應基質에 황산을 첨가하여 基質의 pH를 11.0으로 조절하거나, 황산을 첨가하지 않고 그대로 ZSM-5를 합성한 결과들을 나타낸 것이다. 이 基質組成은 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비 및 pH가 높아 그대로는 ZSM-5의 생성에 부적합하며, 황산을 첨가하여 基質의 pH를 낮추지 않으면 순수한 ZSM-5를 얻을 수 없었다. 그러나 Na^+ 함량 및 pH값이 높아 ZSM-5의 합성에 적합한 조성범위를 다소 벗어나더라도 황산으로 유리 OH^- 의 농도를 적절히 조절하면 비교적 짧은 시간내에 고순도의 ZSM-5를 얻을 수 있었으며, 가급적 Na^+ 의 함량은 높이고 과잉된 OH^- 를 산으로 처리하여 hydrogel이 쉽게 형성되도록 하면 ZSM-5를 合成하는데 유리하리라고 생각된다.

Fig. 8은 위의 Fig. 7의 實驗에서 Zeosil을 silica源

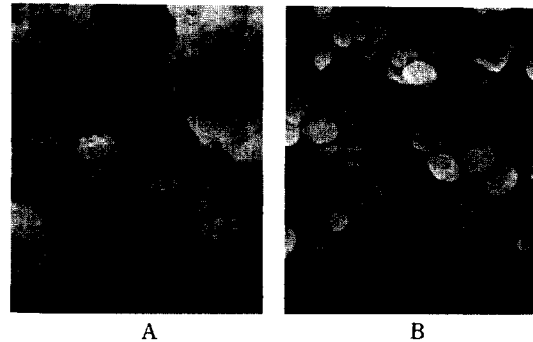


Fig. 8. Scanning electron micrographs of ZSM-5 crystals obtained from the composition of $30.6 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-90 \text{ SiO}_2-5049 \text{ H}_2\text{O}-9.0 \text{ TPAOH}$ with or without H_2SO_4 addition.

Zeosil as silica source, No aging, Reaction temp.: 170°C , Reaction time: 24 hrs, pH: A (original, 13.7); B(controlled to 11.0)

으로 사용하고 合成처리하였을 때 얻어진 ZSM-5의 走査電子顯微鏡사진이다.

위의 基質組成에서 황산을 첨가하지 않고 合成하였을 경우에는 적은 수의 ZSM-5 結晶이 無定形物質에 섞여 있는 것이 관찰되었으나(Fig. 8A), 황산을 첨가하여 基質의 pH를 조절하였을 때에는 작고 순수한 ZSM-5 結晶만이 얻어졌다(Fig. 8B).

Fig. 9는 Silicalite-I의 結晶化도에 미치는 熟成처리와 pH의 영향을 나타낸 것이며, 이 경우에 反應基質의 組成은 $0.13 \text{ Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-52 \text{ H}_2\text{O}-0.12 \text{ TPABr}$ 이다. 前報[17]에서 언급한 바와 같이 ZSM-5型 zeolite의 合成에 있어서는 基質의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 증가함에 따라 反應時間이 현저하게 단축되었으며, Silicalite-I은 ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=68$)에 비하여 合成에 적합한 反應基質의 알칼리농도가 높았다. 또한 silica 함율이 높은 기질조성(Silicalite-I 포함)에서는 크고 균일한 結晶이 얻어졌으나, 基質의 알루미늄 함량이 증가하면 작고 서로 接合된 複結晶이 얻어졌다. 이와 같은 현상은 Romannikov 등[20]이 보고한 研究結果와 부합된다. 無 Al zeolite인 Silicalite-I의 核生成은 silicate나 polysilicate 이온만의 배열로 이루어질 수 있으나, ZSM-5의 경우에는 基質內에서 一部는 aluminosilicate로 되어 核形成에 참여하여야 하므로 結晶生成이 ZSM-5보다 용이한 것으로 추측된다.

Silicalite-I은 ZSM-5의 경우와는 달리, 室溫熟成을 하지 않고 황산을 첨가하여 基質의 pH를 13.1에서 11.0으로 낮추었을 때 結晶化가 오히려 억제되었다. 또

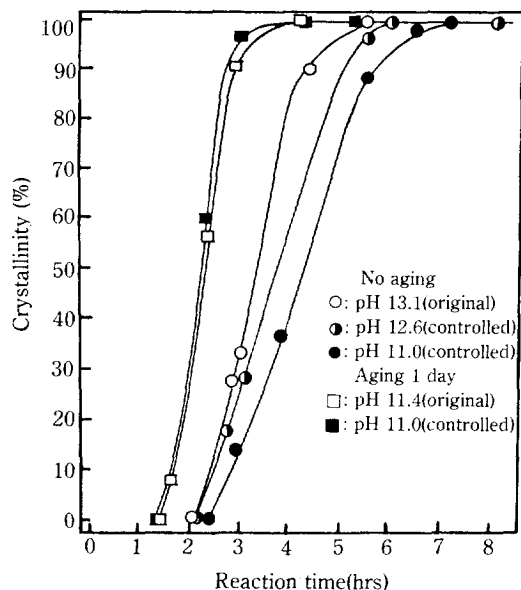


Fig. 9. Influence of pH and aging time on the crystallization of Silicalite-I from the substrate composition of 0.13 Na₂O-SiO₂-52 H₂O-0.12 TPABr.

Zeosil as silica source, Reaction temp.: 170°C, pH was adjusted to 12.6 and 11.0 by addition of H₂SO₄

한 1일의 室溫熟成 後에는 基質의 pH가 11.4로 낮아졌으며, 이 基質의 pH를 11.0으로 조절하여 각각 170°C에서 水熱處理한 결과 거의 비슷한 結晶化速度와 結晶化度를 나타내었다. ZSM-5의 경우보다 基質의 OH⁻ 농도가 다소 높은 경우가 結晶化에 유리한 Silicalite-I의 合成에 있어서는, 酸을 첨가하여 基質의 pH를 낮추는 것은 結晶生成에 도움이 되지 않은 것으로 생각된다.

Fig. 10은 TPA+源으로서 TPABr과 TPAOH를 각각 사용하여 동일한 反應條件下에서 ZSM-5를 合成한 결과이다. TPABr을 사용한 경우에 熟成처리 전의 反應基質의 pH 값은 13.2였으나, 1일의 室溫熟成 後에는 11.4로 감소하였다. 또한 TPAOH를 사용하였을 때에도 基質의 pH가 熟成 前의 13.4에서 1일의 熟成處理 後에 11.7로 낮아졌다. 反應基質의 알칼리농도는 TPAOH를 이용한 경우가 等물의 TPABr을 사용한 때보다 약간 높은 것을 알 수 있다. 室溫熟成처리 後에 基質의 pH가 떨어지며, ZSM-5의 生成速度가 빨라지는 현상은 TPAOH나 TPABr을 사용한 경우 모두 관찰되었지만, 초기의 結晶生成速度는 TPABr을 사용한

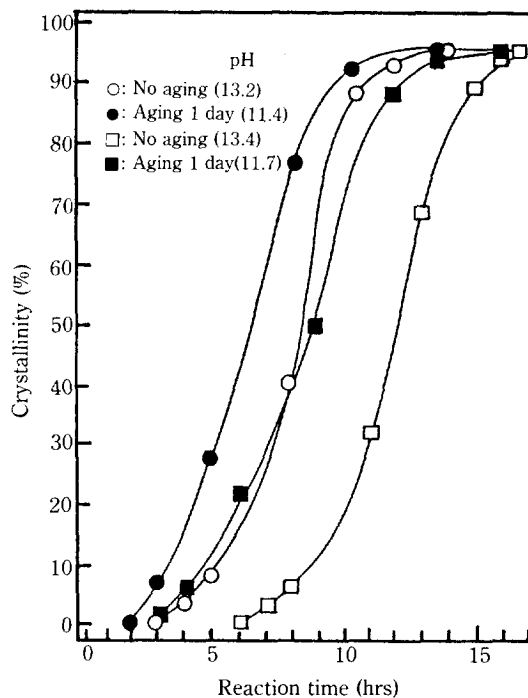


Fig. 10. Influence of TPA source and aging time on ZSM-5 crystallization from the substrate composition of 11.7 Na₂O-Al₂O₃-90 SiO₂-3510 H₂O-10.8 TPABr(or -10.8 TPAOH).

Zeosil as silica source, TPABr(○●) or TPAOH(□■) as TPA + source, Aging temp.: 30°C, Reaction temp.: 170°C

경우가 TPAOH를 사용하였을 때보다 빨랐다. 이와 같은 현상은 Sand 등[4]의 研究結果와도 잘 일치하였다. 두 template의 TPA 이온이 ZSM-5의 核生成過程에 미치는 구조배향작용은 같을 것이므로, 그 機能의 차이는 음이온의 영향을 배제할 수는 없으나 주로 反應基質의 pH 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

4. 結 論

ZSM-5의 合成에 있어서, Zeosil을 silica源으로 사용한 경우에는 反應基質의 pH를 13 정도로 하고 1일 室溫熟成 後에 合成처리하는 것이 효과적이었다.

基質을 조제하여 熟成하지 않고 바로 ZSM-5를 合成하면 誘導期間中에 反應生成物의 pH가 급격히 감소하다가 그 후로는 일정한 값을 유지하였으며, 室溫에서 反應基質을 熟成처리하는 경우에도 水熱反應이 진행되

는 도중과 마찬가지로 pH가 감소하는 현상이 관찰되었다. 이와 같이 pH가 감소하는 것은 OH⁻가 silica 微粒子和 반응하여 silanol 또는 silicate 이온을 형성하면서 前驅體 및 核을 형성하기 때문인 것으로 추측된다.

組成이 11.7 Na₂O-Al₂O₃-90 SiO₂-3510 H₂O-10.8 TPABr인 反應基質에 황산을 첨가하여 각각의 pH를 11.5, 11.0 및 10.0으로 조절한 다음 熟成시키지 않고 ZSM-5를 合成하였을 때 基質의 pH를 11.5-11.0으로 조절한 경우가 가장 좋은 결과를 나타내었다. 또한 組成이 30.6 Na₂O-Al₂O₃-90 SiO₂-5049 H₂O-9.0 TPAOH인 반응기질은 Na₂O/SiO₂ 몰비 및 pH가 높아 순수한 ZSM-5를 얻기에 부적합하였으나, 황산으로 基質의 pH를 11.0으로 조절하면 고순도의 ZSM-5를 合成할 수 있었다. 그러므로 ZSM-5의 合成에 있어서는 基質內的 Na⁺ 함량과 알칼리농도 및 TPA⁺의 균형이 맞는 조성을 선택하여 合成처리하거나, Na₂O의 함량은 높이고 황산을 첨가하여 基質의 pH를 11 정도로 조절하는 것이 좋으리라고 생각된다.

Silicalite-I의 합성에 있어서는 ZSM-5의 경우보다 빠른 結晶化速度를 나타내었으며, ZSM-5와는 달리 황산을 첨가하여 基質의 pH를 낮추고 合成처리하였을 때 結晶生成이 억제되었다.

TPA⁺源으로서 TPABr을 사용한 경우가 等물의 TPAOH를 사용한 때보다 반응기질의 pH가 낮으며 상대적으로 빠른 結晶化速度를 나타내었다.

REFERENCES

1. Argauer, R.J., Kensington, Md., Landolt, G.R., and Audubon, N.J.: U.S. Pat., 3702886 (1972).
2. Chen, N.Y., Miale, J.N., and Reagan, N.J.: U.S.

- Pat., 4112056 (1978).
3. Derouane, E.G., Detremmerie, S., Gaberica, Z., and Blom, N.: *Appl. Catal.*, **1**, 101 (1981).
4. Mostowicz, K. and Sand, L.B.: *Zeolites*, **2**, 143 (1982).
5. 안병준, 전학제; 대한화학회, **32**(2), 149 (1988).
6. Plank, C.J., Rosinski, E.J., Rubin, M.K., and Bala Cynwyd, P.: U.S. Pat., 4199556 (1980).
7. Gaberica, Z., Derouane, E.G., and Blom, N.: "Catalytic Materials: Relationship between Structure and Reactivity", *ACS Sym. Ser.*, **248**, 219 (1984).
8. Gaberica, Z., Blom, N., and Derouane, E.G.: *Appl. Catal.*, **5**, 227 (1983).
9. Anderson, K.R., Dent Glasser, L.S., and Smith, D.N.: *ACS Sym. Ser.*, **194**, 115 (1982).
10. Zhdanov, S.P.: *Adv. Chem. Ser.*, **101**, 20 (1971).
11. Zhdanov, S.P. and Samulevich, N.N.: "Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites", London, 75 (1980).
12. Barrer, R.M.: "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, 133 (1982).
13. Rollmann, L.D. and Valyocsik, E.W.: Eur. Pat., 21674 & 21675 (1981).
14. Rollmann, L.D.: "Zeolites; Science and Technology", Den Haag, 109 (1983).
15. Chao, K.J., Tasi, T.C., Chen, M.S., and Wang, I.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **77**, 547 (1981).
16. Kulkarni, S.B., Shiralkar, V.P., Kotasthane, A.N., Borade, R.B., and Ratnasamy, P.: *Zeolites*, **2**, 313 (1982).
17. 김건중, 권이복; 화학공학, **26**(3), 261 (1988).
18. Breck, D.W.: "Zeolites, Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, 333 (1974).
19. Groenen, E.J.J., Kortbeek, A.G.T.G., Mackay, M., and Sudmeijer, O.: *Zeolites*, **6**, 403 (1986).
20. Romannikov, V.N., Mastikhin, V.M., Hocevar, S., and Drzaj, B.: *Zeolites*, **3**, 311 (1983).