

저온 상압에서 합성된 Na, TPA-ZSM-5의 결정화에 관한 분광학적 고찰

윤영자* · 하재목
*숭실대학교 화학과
국립기술품질원
(1996. 9. 19. 접수)

Spectroscopic Studies on Crystallization of Na, TPA-ZSM-5 synthesized at Low Temperature and Atmospheric pressure

Young Ja Yun*, Jae Mok Ha

*Department of Chemistry, Soongsil University, Seoul 139-742, Korea
National Institute of Technology and Quality, Kwachon 427-010, Korea
(Received Sep. 19, 1996)

요약 : Si/Al비가 130 정도인 Na, TPA-ZSM-5를 저온 상압법으로 합성하였으며, 이들의 결정화 과정을 XRD, XRF, FT-IR, NMR 및 SEM을 이용하여 고찰하였다. 결정의 형성과정은 autoclave법과는 다소 다르게 나타났으나 최종 생성물의 분광학적 특성은 전형적인 ZSM-5 영역에서 나타났다. 또한 반응 도중 생성된 국부결함은 소성에 의해 제거됨을 알 수 있었으며, 저온상압하에서도 반응시간을 48시간 이내로 단축할 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract : Na, TPA-ZSM-5 with Si/Al mole ratio of about 130 was synthesized at low temperature and atmospheric pressure. These intermediate products were characterized by using XRD, XRF, FT-IR, NMR, and SEM. As a result, intermediate product were different from those that synthesized by autoclave method but spectroscopic characteristics of the final products showed to be in the typical ZSM-5 region. The defect sites were observed in the final product and removed by calcination at 540°C. Na, TPA-ZSM-5, aboveall, was synthesized at this condition within 48hr.

Key words : synthesized at low temperature and atmospheric pressure, defect sites.

1. 서론

ZSM-5는 제올라이트의 기본구조를 가지며 실리카 또는 알루미늄이온 주위에 4개의 산소이온이 가교되어 음이온으로 하전된 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 및 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 의 사면체의 균일한 다공성 3차원 골격의 aluminosilicate 결정이다. 이들은 알칼리 또는 알칼리토류의 양이온 금속

에 의해 중성화되어 안정한 구조를 형성하며 각 성분계의 조성 변화에 따라 기공 구조 및 크기를 변화시켜 촉매의 결정성 및 반응성을 조절할 수 있는 형상선택성 촉매의 일종인 분자체이다. ZSM-5는 현재 석유화학공업의 촉매로서 널리 쓰이고 있으며, 이를 이용한 저급 탄화수소로부터 고급 탄화수소로의 전환반응의 응용예를 들면 다음과 같다. 첫째는 메탄으로부터 di-

rect oxidative coupling을 이용한 저급 olefin의 합성에 이은 oligomerization 반응에 의한 가솔린 영역의 옥탄가가 높은 탄화수소로의 전환반응(ARCO process)이며¹², 둘째는 메탄으로부터 합성 가스를 생성하여 메탄올로 전환시킨 후 olefin으로 전환하거나(MTO process) aromatic 또는 gasoline 영역의 탄화수소로 전환시키는 MTG process³(일명 Mobil MTG process), 그리고 합성 가스로부터 등유, 경유 및 가스유 등을 생산하는 SMDS(Shell Middle Distillate Synthesis) 공정을 들 수 있다.⁴ 셋째는 LPG로부터 aromatic계로의 전환반응을 들 수 있다. 예로서 BP와 UOP가 공동 연구로 개발한 CYCLAR process는 C₃-C₅ paraffin 및 olefin 계열의 탄화수소를 aromatic 계열의 탄화수소로 전환하는 공정으로 현재 BP사의 정유 공정에서 부분적으로 상용화되고 있다.⁵ 그러나 단기적으로는 현재의 석유자원의 가격이 경제성 측면에서는 LPG로부터 aromatic계로의 전환보다는 유리하나 향후 LPG 가격이 낮아지고, 수소 공급원의 부족 및 석유화학제품의 원료로서의 aromatic계가 절대적으로 부족하게 되면 제올라이트 촉매를 이용한 LPG의 aromatic화 공정이 절대적으로 각광을 받게 될 전망이다. 최근 환경분야에 있어 디젤 및 가솔린 엔진에서 배출되는 질소산화물(NOx), 황화합물(SOx) 및 휘발성 유기물질(VOC: Volatile Organic Compounds) 등의 제거에도 유용한 것으로 알려져 새로운 용도로서 각광을 받고 있다.

이러한 ZSM-5는 1972년 Mobil사의 Argaure와 Landolt⁶에 의해 autoclave법으로 최초로 합성되었고 1978년 Kokotailo⁷에 의해 구조가 밝혀진 이래 결정화에 관한 연구도 급속도로 진전되어 왔다. 위의 autoclave에 의한 합성은 비교적 고온(160~180℃)이 요구되고 반응기내의 자체 발생 압력하에서 수행되므로 보다 효율적인 합성방법을 모색하게 되었다. 이에 따라 반응온도를 낮추고 압력 발생을 최소화하기 위하여 1984년 Podovan⁸ 등은 3.6Na₂O-6.6TPABr-Al₂O₃-20SiO₂-180H₂O의 조성을 이용하여 120℃에서 유리반응기를 이용하여 자체 발생 압력하에서 576시간 동안 결정화반응을 연구한 결과를 발표한 바 있다. 그에 의하면 반응 초기에는 용액 중에 존재하는(TPA⁺, Na⁺) silicate로부터 생성된 silicate가 서서히 녹으면서 알루미늄이 결정구조 속으로 첨가되어 ZSM-5가 생성되

며 반응시간이 증가함에 따라 산도가 증가한다고 보고하고 있다. 또한, 기존의 방법과는 달리 100℃ 이하의 저온 및 대기압하에서 ZSM-5를 합성하는 연구결과가 보고된^{9,10} 이래 저온상압에서도 ZSM-5의 합성이 가능하다는 사실이 알려지면서 90℃에서 동일한 방법으로 ZSM-5의 합성 및 메카니즘에 대한 연구 결과가 보고된 바 있다.¹¹ 그러나 이들의 연구 결과에 의하면 결정화반응이 매우 느린 단점이 있다. 전자의 경우 반응시간이 6일 전에는 ZSM-5 결정이 전혀 생성되지 않았고 8일이 경과했을 때 100%의 결정화도를 나타내었으며 후자의 경우 약 11일이 경과되었을 때 100%의 결정화도를 나타내어 반응시간이 길다는 단점이 있었다. 이와 같이 반응시간이 길어지는 경우 고온고압반응에 의한 기존의 합성법과 비교하였을 때 경제적인 이점으로 부각될 수 없었다. 또한 Fegan¹² 등은 저온에서의 ZSM-5 합성반응에 대한 연구논문을 발표하였는데, 이는 95℃에서 알루미늄이 배제된 ZSM-5와 결정구조가 동일한 silicalite의 결정화반응에 있어 알칼리도가 미치는 영향에 관한 연구로서 xNa₂O-2TPABr-20SiO₂-100H₂O의 묽은 용액으로부터 [OH]⁻의 농도를 다양하게 변화시키면서 반응을 수행하였다. 이 논문에 의하면 알칼리 농도에 따라 결정의 크기와 100%의 결정화도를 얻는 데 필요한 반응시간에 있어서 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. 100% 결정화도를 얻기 위해서는 최적의 알칼리 농도가 존재하며 위의 반응계에서 x가 3.5 및 5.0일 때 유도기간(induction period)이 짧아지면서 약 4일의 반응시간을 거쳐 거의 100%에 이르는 결정화도가 가능하다는 보고를 하고 있다. 한편, Jianquan¹³ 등은 물을 첨가하지 않은 매우 진한 반응계로부터 100℃에서 220℃의 반응 온도 범위에서 ZSM-5의 합성을 시도하였다. 흥미 있는 점은 기존의 ZSM-5의 수열합성방법에는 180℃ 및 200℃의 높은 온도가 ZSM-5의 결정화반응에 매우 유리하였으나 물을 첨가하지 않은 진한 반응계에서는 오히려 낮은 온도가 더 바람직한 결과를 얻었다는 점이다. 그러나 이 경우에도 100%의 결정화도를 얻는 데는 약 13일의 반응시간이 필요하다는 것이 단점으로 지적되고 있다.

결정화에 관한 연구에 대해서도 현재까지 다방면의 기기분석을 통하여 이루어져 왔으나 이들 모두는 autoclave에 의해 합성된 ZSM-5에 대하여 수행된 것들이며, 저온상압법에 의한 연구는 아직 미비한 상태이며

연구보고가 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 위의 방법들과는 다른 반응조성 및 장치를 이용하여 저온상압(100℃ 이하, 대기압) 하에서 Si/Al의 몰비가 130 정도 되는 Na, TPA-ZSM-5를 합성하면서 시간 변화에 따른 결정화과정을 기존의 방법과 비교하여 초기반응 용액 중에 첨가한 결정성장의 템플레이트인 TPA⁺를 소성하여 제거한 후 소성에 따른 스펙트라의 변화를 XRD, FT-IR,²⁷Al 및 ²⁹Si NMR 등을 이용하여 고찰하였으며 초기 반응물로부터 각 반응단계에서 생성되는 생성물의 성분 조성비의 확인에는 XRF를, 반응시간 경과에 따른 결정의 형태, 크기 및 분포의 변화과정의 확인은 SEM을 이용하였다.

2. 실험

2.1. 시약

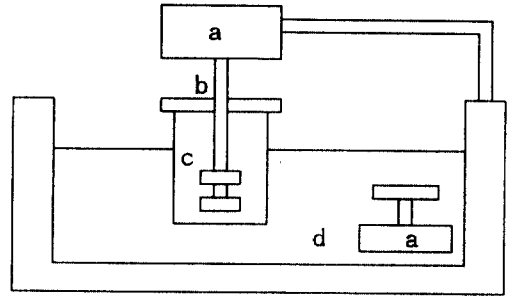
반응물질들의 반응조건과 조성은 수열합성에서 생성될 제올라이트 결정의 기기적 특성, 촉매적 활성 및 형태에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 이들의 영향을 최소화하기 위하여 본 실험에서 사용된 출발 원료들은 동일한 시약들을 사용하였다. 실리카원은 콜로이드성 실리카 Ludo-As-40(40wt%, Du Pont Chem. Co.)를, 알루미늄아원은 알루미늄산나트륨(GR, Junsei Chem. Co.)을 알칼리원은 수산화나트륨(GR, Junsei Chem. Co.)을 50wt% 용액으로 제조하였고 유기 템플레이트로는 tetrapropyl ammonium bromide [GR, 동경화성(주)]를, 물은 1차 증류수를 사용하였다.

2.2. 장치

수열합성은 1L 부피의 테플론 반응기를 oil bath 내에 장착하여 반응을 수행하였다. 온도의 분포를 동일하게 하기 위해 열 매체로는 실리콘 오일을 사용하였고 반응이 균일하게 일어날 수 있도록 회전속도를 조절할 수 있는 모터를 oil bath 상단에 설치하고 임펠러를 연결하여 동일한 속도로 반응기를 교반하였다. Fig. 1에 본 실험에서 사용된 반응기의 개략도를 나타내었다.

2.3. 기기

결정화 과정의 고찰과 성분 조성비 및 결정의 형태



a: motor b: stirrer c: Teflon reactor d: silicon oil
Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Analytical lines and background

Element	Analytical line			Background
	Line	Wavelength (Å)	Peak (2θ)	
Si	K ₂	7.126	109.04	107.05
Al	K ₂	8.340	144.61	143.58
Na	K ₂	11.810	17.29	18.75

등을 확인해 보기 위해 사용된 기기들과 측정조건은 다음과 같다.

파장분산형 X-ray 형광분석은 Rigaku 3270 X-ray Fluorescence를 사용하였으며 Rh-target과 50KV-50mA 조건에서 측정하였다. 표준시료와 분석시료는 glass bead로 만들어 일정 시간 동안(40sec) X-선 세기를 측정하였으며, 이 때 사용한 회절각과 세기를 측정하기 위한 조건은 Table 1에 나타내었다. 실험에서 표준시료 제조에 사용된 시약들은 Na₂CO₃, SiO₂, Al₂O₃들로 모두 99.99% 이상의 순도인 Johnson Matthey Co.제를 사용하였으며 회석 용제로는 무수 Li₂B₄O₇(Claisse Inc.)를 450℃ 전기로에서 3시간 가열한 후 사용하였다. X-선 세기는 glass bead로 만들어진 시편들을 직경 25mm의 Ti mask가 부착된 sample holder에 넣어 40초 동안 측정하였다.

Powder X-ray 회절분석은 Rigaku Model D/Max-IIIa X-ray Diffractometer로 하였으며 monochromatic CuK_α상으로 2θ, 5°~55°까지 분당 5도로 측정하였다.

Single scan transmittance infrared spectra는 Nicolet Model Impact 400 Fourier Transform-Infrared

Spectrometer를 이용하여 KBr wafer상으로 측정하였다. 그리고 시료와 KBr은 1:200의 무게비로 혼합하여 사용하였다.

Solid state ^{27}Al 및 ^{29}Si MAS NMR spectra(Spinning Frequency 3.5~4.5KHz)는 Varian UNITYplus-300 FT-NMR spectrometer를 사용하여 각각 78.2와 59.6MHz에서 측정하였다. 실온에서 zircornia rotor를 사용하였고 화학적 이동의 변화는 외부 표준 물질로 TMS(Tetramethylsilane)와 $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$ 에 대하여 ppm으로 나타내었다. ^{27}Al spectra는 반복시간 1.05초로 90° 단일 펄스(duration 5 μs)로 여기시켰고 ^{29}Si spectra는 반복시간 30초 90° 단일 펄스(duration 6 μs)로 여기시켜 측정하였다.

결정의 모양, 크기, 분포 및 결정화 과정을 관찰하기 위해 사용된 Scanning Electron Microscopy는 Shimadzu제 Model alpha 25a로 분말상의 시료를 분산시켜 금으로 코팅하여 가속전압 15KV로 10,000 배율로 측정하였다.

2.4. Na, TPA-ZSM-5의 합성

본 연구의 궁극적인 목표는 합성시간의 단축이므로 이를 위하여 초기 원료 물질들의 혼합을 일정하게 함으로써 균일한 겔을 제조하고, 또한 핵심생성반응의 유도기간을 최소화하기 위하여 원료물질들은 단계적으로 첨가하였다. 먼저 비커 1에는 Ludox, NaOH (1/2) 및 H_2O (1/2)을, 비커 2에는 NaOH(1/2), H_2O (1/2) 및 NaAlO_2 를 각각 넣은 후 용액이 균일하게 될 때까지 혼합하였다. 그 후 비커 1의 내용물을 비커 2에 서서히 첨가하고 용액이 엉키지 않게 교반하면서 TPABr을 첨가하고 겔이 균일하게 되면 테프론 용기에 옮긴 후 미리 100°C 로 조절된 oil bath에 장착하였다. 일정 시간 반응 후 용기를 oil bath에서 분리하고, 거른 다음 여러 번 씻은 후 60°C 에서 건조하였다. 그리고 최종 생성물을 540°C , 공기 분위기에서 소성하였으며 이렇게 얻어진 생성물의 결정화 과정을 고찰하기 위하여 기기분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

반응시간의 경과에 따른 Na, TPA-ZSM-5의 결정화 과정과 소성에 의한 스펙트라의 변화를 고찰하기 위하

여 FT-IR, solid state ^{27}Al 및 ^{29}Si MAS NMR을 사용하였다. 그리고 초기 반응물로부터 각 반응단계에서 생성된 생성물의 조성비의 확인은 XRF를, 결정의 형성과정과 외형 확인은 SEM을 각각 이용하였다.

FT-IR과 NMR 스펙트라는 XRD와 함께 제올라이트의 구조 확인과 규명에 매우 유용한 방법으로 FT-IR 스펙트라는 산성도성질(acid characteristics)과 동형치환(substitution of other elements) 등을 이용하여 서로 다른 구조를 갖는 제올라이트의 정보를 얻는 데 이용되며 NMR 스펙트라는 화학적 이동[chemical shift(δppm)]과 피크의 세기(line intensities) 등이 주요 인자로, 이들 인자들은 실리콘과 알루미늄의 배열순서, 알루미늄의 배위, 결정학적 당량적 T site의 수 및 제올라이트 골격내의 Si/Al비를 결정하는 데 필요한 정보를 제공해 준다.

고찰에 앞서 XRF를 이용하여 각 반응 단계에서 생성된 생성물의 성분 조성비를 확인해 보았다. 분석을 수행하기 전 합성 표준시료를 Table 2와 같은 비율로 혼합한 산화물 1.000g을 회석 용제인 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 15,000g과 섞어 균일하게 혼합한 후 glass bead를 만들어 표준 검량선을 작성하였다. 분석 시료 역시 합성 표준시료와 같은 방법으로 전처리하여 측정하였다. 분석 결과는 Table 3에 나타난 바와 같이 모든 반응 단계에서 측정된 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 같은 비율로 나타나고 있는 것을 볼 수 있다.

본 연구에서 합성된 시료의 구조를 확인하기 위해

Table 2. Composition of the synthetic standard

(unit : wt%)

Standard \ Element	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O
A-1	90.0	5.0	5.0
A-2	92.0	4.0	4.0
A-3	94.0	3.0	3.0
A-4	96.0	2.0	2.0
A-5	98.0	1.0	1.0
A-6	99.0	0.5	0.5

Table 3. Initial mole ratio and chemical analysis of solid products(all calcined)

Initial mole ratio of reactants					Reaction time (hr.)	content in weight % (accuracy ± 0.3)			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	TPABr	H ₂ O		SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mole ratio
100	0.77	48	200	2,300	0	96.40	1.22	1.84	133.8
					8	96.37	1.35	2.20	123.5
					16	95.77	1.32	2.40	122.8
					24	97.40	1.29	1.08	124.8
					32	97.47	1.26	1.10	135.4
					40	97.26	1.27	0.95	135.1
					48	97.38	1.24	0.98	135.3

SiO₂/Al₂O₃ = 130
 SiO₂/Na₂O = 2.08
 Na₂O/Al₂O₃ = 62.3
 TPA₂O/Al₂O₃ = 129.9

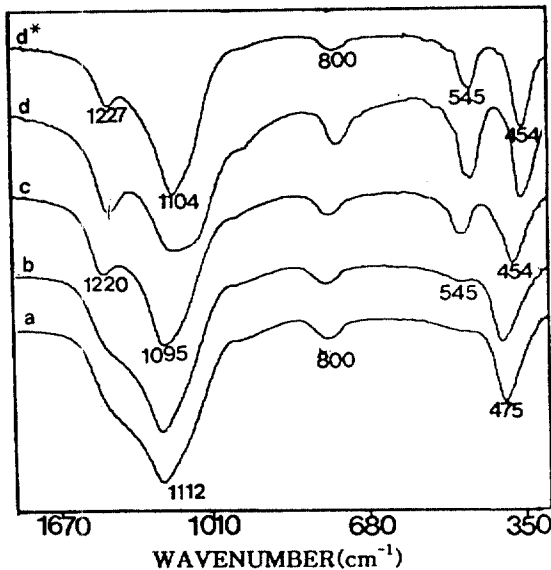


Fig. 2. FT-IR spectra of the samples.

(Reaction time: a: 8, b: 16, c: 24, d: 48, d*: 48 calcined)

FT-IR, solid state ²⁷Al NMR 및 ²⁹Si MAS NMR 스펙트라를 측정하고 그 결과를 각각 Fig. 2, 3 및 4에 나타내었다.

먼저, 이들 그림에서 초기 반응겔부터 최종 생성물까지 모든 스펙트라에서 나타나는 공통적인 현상들을

살펴보면 Fig. 2의 FT-IR 스펙트라에서 모든 시간대에서 TO₄ 사면체구조를 갖는 대부분의 제올라이트에서 공통적으로 나타나는 450(s), 800(w) 및 1,100(s) cm⁻¹의 흡수를 볼 수 있다.¹⁴ 그리고 Fig. 3의 ²⁷Al NMR 스펙트라내의 모든 스펙트라에서 전형적인 AlO₄ 사면체 구조가 공명하는 70~50ppm의 영역에서 화학적 이동이 나타나는^{15,16} 반면 팔면체 구조의 알루미늄 공명위치인 0ppm에서는 피크가 관찰되지 않고 있다.^{17,18} 또한 Fig. 4는 ²⁹Si NMR 스펙트라로서 모든 피크가 Si(OAl) 및 Q¹의 피크가 -105~-120ppm에서 공명하는 것을 볼 수 있으며¹⁹ Fig. 3과 Fig. 4에서 시간의 경과에 따라 피크의 선 너비가 좁아지고 예민해지는 것을 볼 수 있다. 위의 공통적인 결과들로부터 알 수 있는 것은 반응 초기에는 무질서상태인 겔 속의 실리카가 비정질의 non-zeolite siliceous로 존재하고 있으며 반응이 진행됨에 따라 주변 환경의 변화로 인하여 무질서의 실리카가 구조를 형성하게 되고 겔 속의 알루미늄이 산소원자가 배워된 사면체의 알루미늄으로 전이되어 제올라이트의 구조 속으로 배향되고 있음을 알 수 있다. 이는 결정이 형성되고 있는 것으로 Si-rich겔에서 Si-rich 결정으로의 전이를 의미한다.²⁰ 그리고 알루미늄이 산 촉매로서 역할을 하기 위해서는 pore system 내에 형성된 알루미늄의 구조가 사면체의 골격을 가져야만 Brønsted acid site로 작용을 하

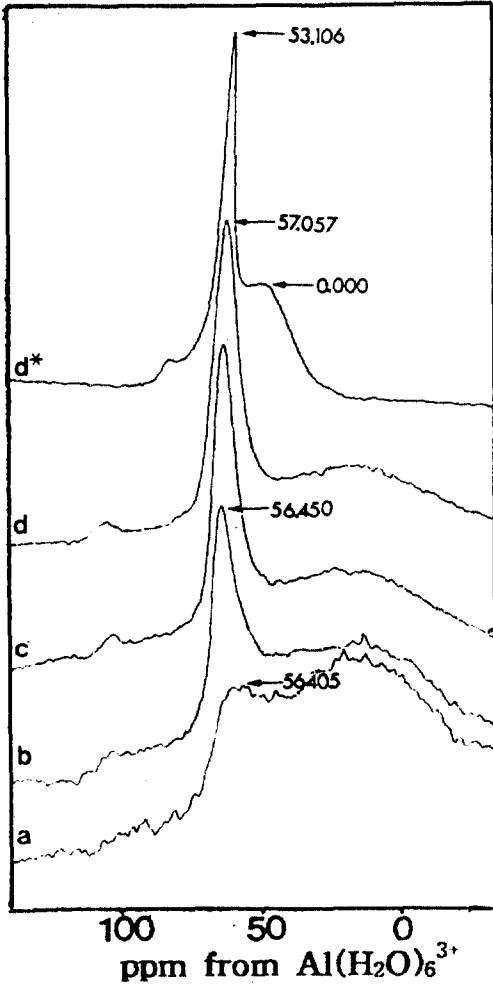


Fig. 3. Solid state ²⁷Al MAS NMR spectra at 79.8 MHz of the samples.

(Reaction time: a: 8, b: 24, c: 32, d: 48, d*: 48 calcined)

며 팔면체의 골격을 가지면 Lewis acid site로 작용하여 산 촉매로서의 역할을 할 수 없다. 따라서 Fig. 3에서 사면체구조의 화학적 이동만 나타나는 것으로 보아 초기 반응부터 산 촉매의 기능을 가진 제올라이트로 반응이 진행되는 것을 알 수 있다.

다음으로, 시간이 경과함에 따른 스펙트라의 변화를 살펴보면 Fig. 2에서는 16시간부터 545cm⁻¹의 흡수가 서서히 나타나고 24시간을 경유하면서 1,220cm⁻¹의 흡수가 커지고 있는 것을 볼 수 있다. 이들 두 개의 진동흡수는 제올라이트 종을 구분하는 데 응용되는 것으

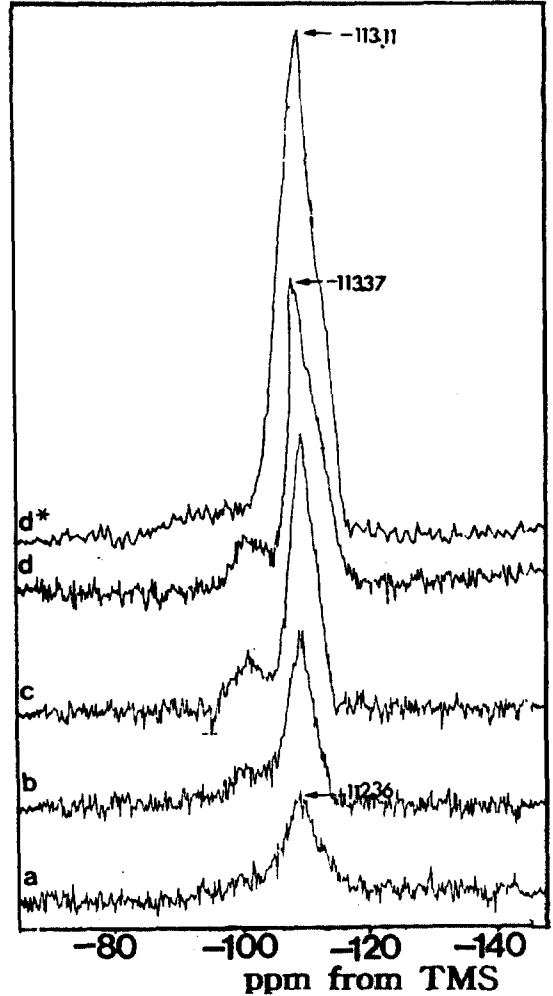


Fig. 4. Solid state ²⁹Si MAS NMR spectra at 59.6 MHz of the samples.

(Reaction time: a: 8, b: 24, c: 32, d: 48, d*: 48 calcined)

로 pentasil 그룹인 D5R을 확인할 수 있으므로 ZSM-5 구조 확인에 매우 유용하다.²¹ 또한 545cm⁻¹ 부근 흡수는 D5R block을 1,220cm⁻¹ 부근의 흡수는 TO₄ 사면체구조가 이중 나사선축 주변에 배열된 4개의 D5R의 흡수 스펙트럼을 나타낸다.²² 따라서 1,220cm⁻¹의 흡수가 없으면 D5R이 없는 제올라이트이고 Pseudo D5R은 1,220cm⁻¹보다 낮은 흡수를 나타내며, 545cm⁻¹ 부근의 흡수가 없으면 Fig. 5의 D5R block들 중 (A)와 (B)형의 D5R block을 포함하지 않는 제올라이트이며 ZSM-5는 (A)와 (B)형의 D5R block들

Table 4. Infrared spectral data for zeolites and prepared samples

Internal Tetrahedra Vibration	Zeolite (cm ⁻¹)	uncalcine sample (cm ⁻¹)	calcined sample (cm ⁻¹)
Asymmetric stretching	1,250~950	1,095(vs)	1,104
Symmetric stretching	720~650	—	—
T-O bend	500~420	454(s)	454
<i>External linkages Vibration</i>			
Asymmetric stretching	1,050~1,150	1,220(s)	1,227
Symmetric stretching	820~750	800(m)	800
double ring	650~500	545(s) 620(sh)	545 586 626
pore opening	420~300	—	—

을 가진다. 따라서 Fig. 2에서 나타나는 545cm⁻¹와 1,220cm⁻¹의 순차적인 흡수는 초기반응 겔 중의 실리카와 알루미늄이 [SiO₄]⁴⁻와 [AlO₄]⁵⁻의 사면체 3차원 골격의 제올라이트 기본단위인 PBU(primary building unit)를 형성하고, 이들이 제올라이트 결정구조를 이루는 SBU(secondary building unit)를 형성한다. 이들 SBU는 Fig. 6의 경로²³와 같이 용액내의 알루미늄이 모두 소비될 때까지 계속적인 축합반응을 통해 생성된다. 생성된 SBU 5R 고리들이 서로 연결되어 D5R block을 형성하고 다시 ring-open과 중합반응을 통하여 D5R chain을 형성하는 일련의 과정으로 결정구조의 형성을 매우 잘 뒷받침해 주고 있다. 또한 Fig. 4에서는 24시간 이후부터 국부결합의 화학적 이동인 -100~-105ppm의 Si(1Al), Q³(0Al) 및 silanol¹⁹ 그룹의 피크가 서서히 나타나기 시작하고 있음을 볼 수 있다. 이들에 대해서는 뒷부분에서 논하기로 한다.

다음으로, 결정화 과정 중 스펙트럼의 이동이 나타나는데, 이들을 살펴보면 Fig. 2에서 반응 초기부터 16시간까지의 흡수 중 1,114cm⁻¹와 475cm⁻¹의 두 흡수가 24시간이 경과한 이후부터 1,095cm⁻¹와 454cm⁻¹로 이동된 것을 볼 수 있다. 이는 반응 초기 겔내에 산재된 TO₄ 사면체구조의 T-O 결합이 D5R의 block과 chain이 형성되는 과정에서 내부자리(internal site)로 배향되어 안정된 구조를 형성함으로써 에너지의 흡수가 감소하여 장파장쪽으로 이동된 것이라 생각된다. Fig. 3과 4에서는 반응 초기의 생성물과 최종 생성물

간의 화학적 이동의 변화를 볼 수 있다. Fig. 2의 ²⁷Al의 경우에는 약 0.6ppm과 Fig. 4의 ²⁹Si의 경우에는 약 0.01ppm으로 이동의 변화가 거의 없는 같은 영역에서 피크가 관찰되고 있다. 이는 기존의 autoclave법과 비교할 때 다르게 나타나는 현상 중의 하나로 알루미늄과 실리카의 Al(Si)_n(n=1~4) 관계에서 볼 때 알루미늄 주변에 Si의 양이 증가하면 낮은 장에서 높은 장 쪽으로 화학적 이동이 일어난다. 그리고 초기부터 최종 생성물까지 반응이 진행됨에 따라 반응겔 속의 실리카 주변에 알루미늄이 결합할 확률보다는 실리카가 결합할 확률이 높으며 먼저 결합된 실리카 자리에 알루미늄이 치환되는 과정을 동반한다. 따라서 초기부터 최종 생성물까지 반응이 진행되는 과정 중 점차적으로 실리카 대 알루미늄의 몰비가 변하므로 피크의 이동 범위가 커지고 반응 시간이 다소 길어지는 것으로 알려져 있다.²⁰ 그러나 본 연구에서는 화학적 이동의 변화가 거의 없는 것으로 나타났는데, 반응 초기에 생성된 결정구조의 실리카 대 알루미늄의 몰비가 최종 생성물에서도 그대로 유지되면서 반응이 진행되는 것을 알 수 있다. 이는 Table 3의 XRF의 분석 결과에서도 확인할 수 있는 바와 같이 초기 반응물부터 최종 생성물까지 실리카 대 알루미늄의 몰비가 거의 일정하게 검출되고 있어 겔의 재배열시간이 단축되어 결정화시간도 짧아진 것이라 생각되며, 반응 초기에 결정구조내에 결합된 실리카대 알루미늄의 몰비가 최종 생성물에서도 그대로 유지되면서 반응이 진행되는 것을 다시

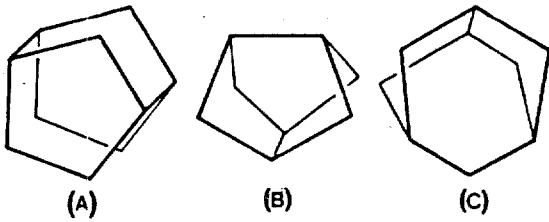


Fig. 5. Type of 5-membered ring blocks.
(A) 5-5 block (B) 5-3 block (C) 5-3-1 block

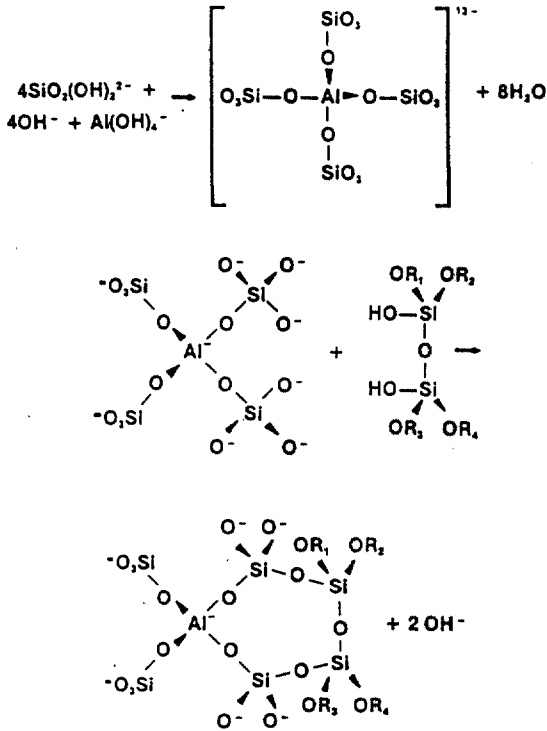


Fig. 6. The mechanism of ring formation.

한 번 확인할 수 있다.

다음으로, 최종 생성물의 FT-IR 흡수와 NMR의 화학적 이동을 살펴보면 Fig. 2에서는 ZSM-5의 특성 피크들 모두가 그들의 고유 영역인 Mid-infrared (400~1,300cm⁻¹)에서 관찰되고 있음을 볼 수 있다¹⁴. 제올라이트의 고유 흡수영역과 제조된 시료의 측정 결과를 Table 4에 나타내었다. 그리고 Fig. 3의 경우²⁷Al의 화학적 이동은 약 57.1ppm에서 나타나고 있다. 이는 autoclave법과 비교할 때 나타나는 다른 현상 중의 하나로, 일반적인 Na, TPA-ZSM-5의 화학적 이동은

전하균형과 밀접한 관계를²⁴ 가지는데, TPA⁺는 테플레이트로서 Si/Al의 몰비가 23 이상으로 낮은 경우에는 알루미늄 주변의 TPA⁺가 AlO₄⁻와 균형을 이룬 후 여분의 음전하가 존재하면 이를 중화하기 위해 Na⁺가 필요하게 되어 알루미늄 주변에 Na⁺가 위치하여 60ppm에서 피크가 나타나며 Si/Al의 몰비가 높은 경우 TPA⁺가 AlO₄⁻와 충분히 반응하면 여분의 음전하를 필요치 않게 되므로 알루미늄 주변에 TPA⁺가 위치하여 53.5ppm에서 피크가 나타난다.¹⁹ 여기서 TPA⁺는 전하균형을 유지하는 데 그 역할을 하였다고 보여지나 Fig. 3의 경우는 다르게 나타났다. 그 이유는 반응 원료물질과 합성방법이 다르기 때문이라 생각된다. 그러나 Si/Al의 비가 130임에도 불구하고 57.1에서 화학적 이동이 나타난 것은 TPA⁺와 Na⁺ 모두 전하균형을 유지하는 데 동시에 그 역할을 하였기 때문에 나타나는 현상이라 생각되며, 향후 계속적으로 연구해야 할 부분이라 사료된다.

다음으로, 소성에 의한 스펙트라의 변화를 살펴보면 Fig. 2에서 최종 생성물의 1,227cm⁻¹와 545cm⁻¹의 두 피크 세기가 감소되고 1,220cm⁻¹의 흡수가 1,227cm⁻¹로 이동한 것을 볼 수 있다. 그리고 Fig. 3과 4의 경우 약 4ppm과 1ppm 정도 높은 자기장쪽으로 화학적 이동이 일어난 것을 볼 수 있으며, Fig. 4의 경우 -100~-105ppm의 피크가 사라진 것을 볼 수 있다. 1,227cm⁻¹와 545cm⁻¹의 두 피크는 이미 밝혀진 바와 같이 D5R block과 chain의 형성에 기인하는 것으로 24시간 이후부터 명확하게 나타나는 피크이며, Fig. 3에서도 전술한 바와 같이 24시간 이후부터 -100~-105ppm에서 피크가 나오는 것으로 미루어 보아 D5R block과 chain이 만들어지는 과정에서 국부결함도 동시에 형성된다는 것을 확인할 수 있다. 그리고 피크의 이동에 대하여 1,230cm⁻¹ 부근의 진동수 이동은 실리카비의 변화와 D5R chain의 존재와 상호관계가 있는 것으로, 이들 실리카의 비가 높아질수록 높은 진동수로 이동하는 것으로 알려져 있다.²⁵ 또한, Na, TPA-ZSM-5의 열처리에는 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼의 개선을 가져오는데, 이는 구조내에 존재하는 국부결함이 제거되었기 때문이며, 화학적 이동의 변화도 구조내의 유기물이 제거되면서 Si 주변 환경의 변화로 인한 것이라 설명되고 있다.²⁶ 그리고 결정 격자내의 결합위치인 SiOR(R = H⁺, Na⁺, TPA⁺), SiOH 및 silanol 그룹들은 소성 후 제거됨에 따라 Si-O-Si 결합이

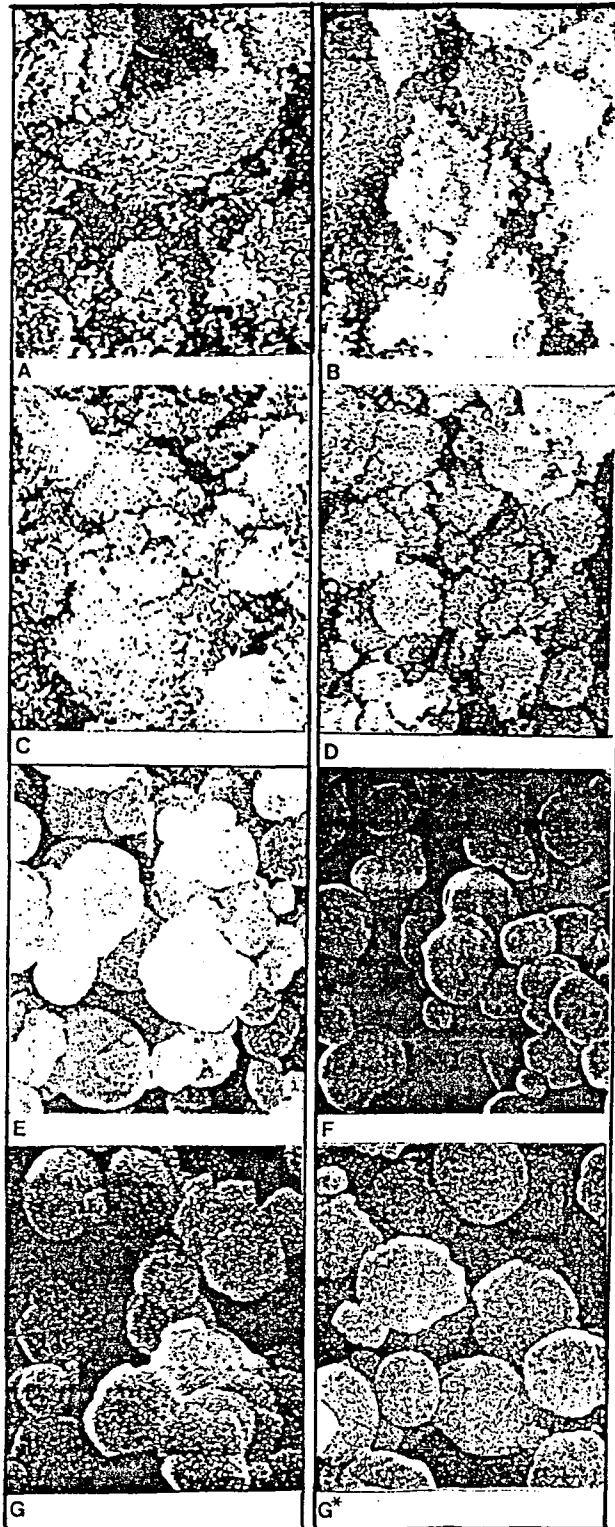


Fig. 7. SEM of the samples.

(Reaction time:a: 0, b: 8, c: 16, d: 24, e: 32, f: 40, g: 48, g*: 48 calcined)

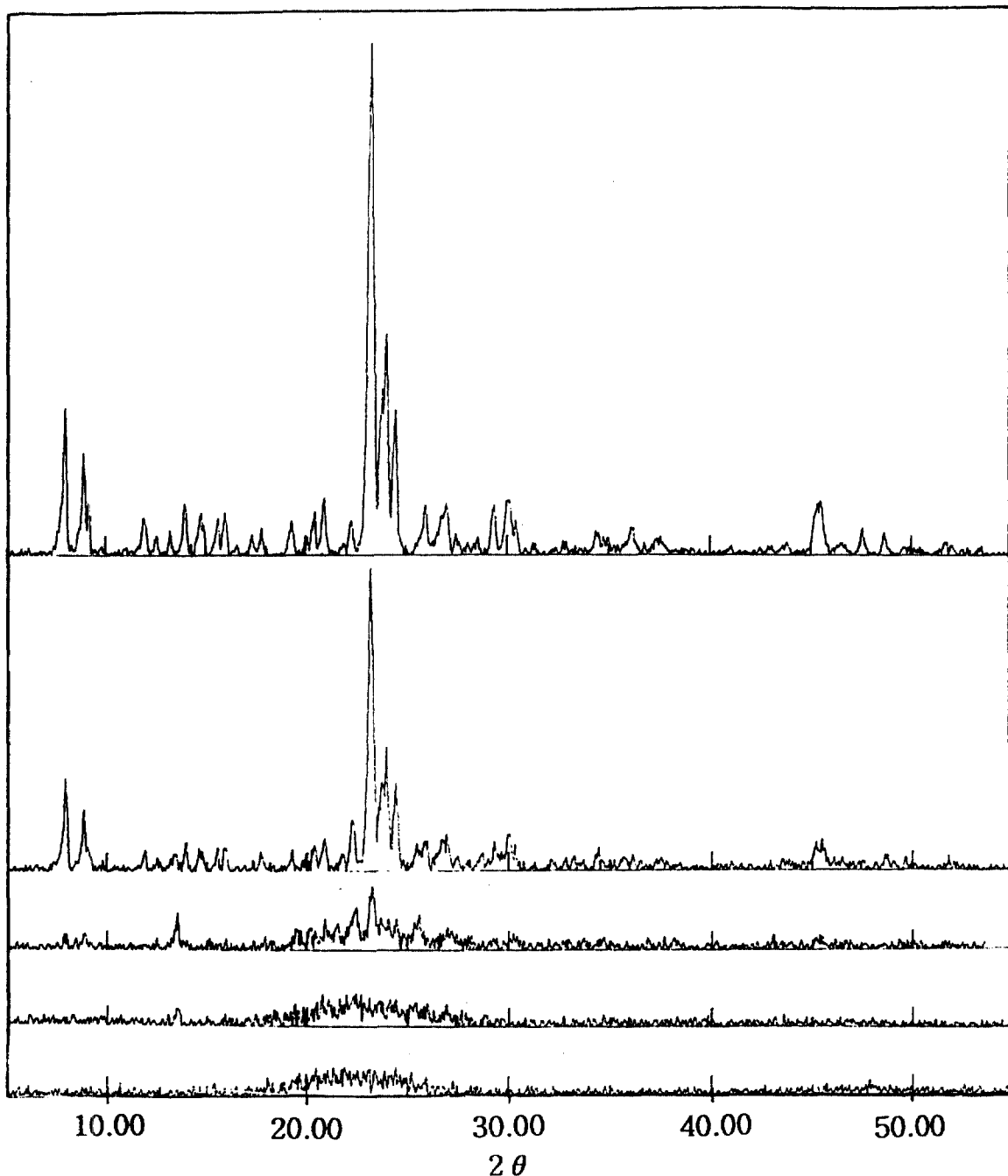


Fig. 8. XRD patterns of the samples.(uncalcined).
(Reaction time : a: 16, b: 24, c: 32, d: 48)

증가되어 구조내가 더 안정된 균일 상태의 스펙트럼을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.²⁷ 따라서 본 연구에서도 화학적 이동의 변화, 피크 강도의 약화, 피크의

이동 및 소멸은 소성으로 인한 탈알루미늄과 격자내의 극부결함이 제거되어 나타나는 현상이라 생각된다.

다음으로, SEM을 통하여 제조된 촉매의 반응시간

경과에 따른 결정의 형태, 크기 및 분포의 변화과정을 고찰하였다. 그리고 결정화도를 확인해 보기 위해 XRD를 측정하였다. ZSM-5의 형태는 제조 조건에 따라 여러 형태로 나타나며, 초기반응 용액으로부터 촉매의 형태를 예견한다는 것은 쉽지 않다. 일반적으로 알려진 ZSM-5의 형태는 응집된 구형체, 육각 입방체, 둥근 판형 및 육각 기둥형 등 크게 4가지로 구분되고 있다.²⁸⁻³¹ 촉매의 형태에 영향을 주는 가장 큰 인자로는 실리카원의 종류를 들 수 있고, 다음으로 반응용액을 구성하는 알루미늄원, 반응물의 염기도, 유기 및 무기 양이온의 종류 등을 들 수 있다. 특히, 사용되는 실리카원의 종류에 따라 반응 메카니즘이 달라진다. 그리고 결정의 크기는 메카니즘에 좌우되기보다는 합성 모액의 조건에 큰 영향을 받으며 반응의 형상 선택성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.³² 입자의 분포면에 있어서도 nucleation-via-gel mechanism과 nucleation-from-solution mechanism에 의해 생성된 결정들이 다르게 나타나는데, 전자는 일정 형태가 없는 응집된 덩어리로 분포되고 후자는 전체적으로 균일한 형태의 입자분포를 가진다.^{33,34}

Fig. 7의 SEM 결과를 살펴보면 초기부터 16시간 반응까지는 Fig. 2, 3 및 4의 초기반응에서 고찰된 바와 같이 non-zeolite siliceous로서 비정질의 미반응 물질들이 덩어리를 이루고 산재해 있는 것을 볼 수 있으며, 0시간에서 16시간까지 반응이 진행되면서 비정질들이 서로 엮히는 듯한 형태로 변해 가고 있는데, SEM상으로는 아직 결정의 형태를 갖추고 있지 않은 것으로 보여진다. 이는 Fig. 8의 XRD 결과의 a에서도 확인할 수 있다. 반응이 24시간으로 진행되는 과정에서 초기 반응에서 나타났던 비정질의 polymer가 알칼리 환경의 영향으로 깨어지면서 재배열에 의해 결정을 형성해 나가는 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 2, 3 및 4의 FT-IR 및 NMR의 고찰에서 확인된 바와 같이 D5R의 block과 고리들이 형성되는 핵심생성 반응단계로 보여지나 Fig. 8의 c에서 보여 주는 바와 같이 결정화도가 낮은 상임을 알 수 있다. 32시간부터 SEM상에는 결정의 모

양이 확연하게 들어나는데, 이는 결정화가 급격히 일어나는 단계로 볼 수 있다. 이 때의 입자의 크기는 약 0.2~1.3 μm 로 불균일하게 분포되어 있는 것으로 볼 수 있는데, 이는 결정이 계속적으로 성장하고 있는 것으로, 결정화도가 다소 낮은 상임을 알 수 있으며, Fig. 8의 결정화도도 낮게 나타났다. 40시간 이상이 되면 입자의 크기가 약 1.5~1.7 μm 로 커지면서 미반응 물질들이 SEM상에 거의 나타나지 않으며 입자가 고르게 분포되는 것은 결정화도의 증가를 나타내는 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 7의 g*는 g를 소성한 것으로 외관상으로는 소성 전과 별다른 변화를 관찰할 수 없으며, 결정의 형태와 크기가 거의 균일한 둥근 판형임을 알 수 있다. 이는 본 연구에서 사용된 실리카원을 동일한 Ludox-AS40을 사용하였으므로 결정의 형태, 크기 및 분포에 영향을 미친 것은 반응 용액의 조성비에 관련된 것이라 생각되며, nucleation-from-solution mechanism에 의해 반응이 진행된 것으로 보여진다. Fig. 8의 d는 48시간 반응 생성물로 결정화도가 100%로 나타났으며, 피크 또한 ZSM-5의 특성 영역인 2θ 23~25 및 8~9°에서 나타나고 있음을 확인할 수 있다. Table 5에 시간의 경과에 따른 XRD의 결정화도를 나타내었다.

4. 결론

반응시간을 단축하고 합성조건을 간단하게 하기 위해 저온상압하에서 Na, TPA-ZSM-5를 합성하고 이들의 결정화과정을 고찰한 결과는 다음과 같다.

전체 반응의 핵심 생성단계는 전구체가 형성되고 나서 16시간 전후 시기이며, 이후부터는 결정화가 급격히 일어나는 것을 알 수 있었다. 그리고 반응 도중 생성된 국부결함은 소성에 의해 제거되었다. Autoclave 법과 다른 반응조건 및 조성비로 반응이 진행되므로 결정화과정 중에 나타나는 분광학적 특성은 다소 다르게 나타났으나 최종 생성물의 특성 피크는 이 고유 영역에서 관찰되고 있으며, Si/Al의 몰비가 130인 경우

Table 5. Crystallinity of samples in time variation

Reaction time(hrs.)	0	8	16(a)	24(b)	32(c)	40	48(d)
Crystallinity(%)	Amorphous	Amorphous	13.4	55.8	93.5	96.6	100

인 본 연구에서의 반응들은 nucleation-from-solution mechanism에 의한 것으로 생각된다.

참고문헌

1. S. L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechthaler and P. B. Weisz, *Chem. Tech.*, **9**, 86(1976).
2. C. D. Chang and A. J. Silvestri, *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
3. J. Cattanaach, *Australian Pat.*, No. 484, 974(1973).
4. J. R. Anderson, K. Foger, T. Mole, R. A. Rajadhyaksa and J. V. Sanders, *J. Catal.*, **58**, 114 (1979).
5. J. Biswas and I. E. Maxwell, *Appl. Catal.*, **58**, 1 (1990).
6. *U. S. Pat.* 3-702-886(1972).
7. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson and W. M. Meiser, *Nature(London)*, **272**, 437(1978).
8. M. Podovan, O. Leofanti, M. Solar and E. Moretti, *Zeolites*, **4**, 295(1984).
9. K. Suzuki, Y. Kiyozumi, K. Matsuzaki and S. Shin, *Appl. Catal.*, **58**, 114(1979).
10. Y. Kiyozumi, K. Suzuki, S. Shin, H. Okado and K. Noguchi, *U. S. Pat.* 4-579-994(1986).
11. K. H. Yi and S. K. Ihm, *Microporous materials*, **1**, 115(1993).
12. S. G. Fegan and B. M. Lowe, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, **82**, 785(1986).
13. L. Jianquan, L. Guanghuan, D. Jinxiang, D. Tao and T. Inui, "Zeolites and related microporous materials: State of the Art 1994", J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer and W. Holderich(Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis Vol.*, **84**, 195(1994).
14. D. B. Shukla and V. P. Pandya, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **44**, 147-154(1989).
15. A. P. M. Kentgens, K. F. M. G. J. Scholle and W. S. Veeman, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4357(1983).
16. D. Mueller, D. Hoebbel and W. Gessner, *Chem. Phys. Lett.*, **84**, 25(1981).
17. C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. S. Hartman, J. Klinowski and J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1247(1982).
18. V. M. Mastikhin, O. P. Krivoruchko, B. P. Zolotovskii and R. A. Buyanov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **18**, 117(1981).
19. K. F. M. G. J. Scholle, W. S. Veeman, P. Freken and G. P. M. van der Velden, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3395(1987).
20. A. Araya and B. M. Lowe, *J. Chem. Res.*, 192 (1985).
21. J. C. Jansen, F. T. Vander Gaag and H. Van Vekum, *Zeolite*, **4**, 369(1984).
22. Szostak, "Molecular sieve principles of synthesis and identification", 323-336(1989).
23. F. Ramoa Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. Deane Röllmann and Calude Naccache, "Zeolites: Science and Technology", p. 143, Cooperation with NATO Scientific Affairs Division, Netherland, 1984.
24. G. Engelhardt and D. Michel, "High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites", p. 296, 1985.
25. G. Coudurier, C. Naccache and J. C. Vedrine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1413(1989).
26. G. Boxhoorn, A. G. T. G. Kortbeek, G. R. Hays and N. C. M. Alim, *Zeolite*, **4**, 15(1984).
27. K. F. M. G. J. Scholle, W. S. Veeman, P. Freken and G. P. M. van der Velden, *Appl. Catal.*, **17**, 233(1985).
28. P. A. Jacobs, H. K. Beyer and J. Valyon, "Properties of the end members in the Pentasil-family zeolites: Characterization as adsorbents", *Zeolites*, **1**, 161(1981).
29. R. Mostowicz and L. B. Sand, "Crystallization of ZSM-5 with relatively high $[Me_{2/n}]_2O/[TPA]_2O$ reactant ratios", *Zeolites*, **2**, 143(1982).
30. A. Nastro and L. B. Sand, "Growth of larger crystals of ZSM-5 in the system $4(TPA)_2O \cdot 38(NH_4)_2O \cdot x(Li, Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 59SiO_2 \cdot 75OH_2O$ ", *Zeolites*, **3**, 57(1983).
31. M. Ghamami and L. B. Sand, "Synthesis and crystal growth of zeolite $[NH_4, TPA]-ZSM-5$ ", *Zeolites*, **3**, 155(1983).
32. J. V. Sanders, K. Foger and D. Sedden, "Channel Arrangement and Activity of some ZSM zeolites", *Zeolites*, **4**, 337(1984).
33. P. A. Jacobs and R. A. van Santen eds, "Zeolites: Facts, Figure, Future", (J. C. Jansen, R. de Ruiter, E. Biron and H. vna Bekkum, "Isomorphous Substitution of Si Zeolite Single Crystals, Part II. on the Boron Distribution and Coordination in $[B]-ZSM-5$ "), Elsevier Science Publis

- hers, Amsterdam, 679(1989).
34. M. L. Occelli and H. E. Robson, "Zeolite Synthesis"(J. C. Jansen, C. W. R. Engelen and van Bekkum, *Crystal Growth Regulation and Morphology of Zeolite Single Crystal of the MFI Type*), *ACS Symp. Ser.*, **398**, 258(1989).