

고중력에서 MFI 형 Zeolite 인 Silicalite 결정의 합성 및 성장에 관한 연구

김 화 중 · 이 준

건국대학교 공과대학 공업화학과
(1990년 11월 13일 접수)

A study on the synthesis and crystal growth of the MFI type zeolite, silicalite under highgravity

Wha-Jung Kim and Joon Lee

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, KonKuk University
(Received November 13, 1990)

요 약

실리카가 많이 함유된 제올라이트 즉 silicalite(end member of ZSM-5)를 2.55 Na₂O-5.0 TPABr-100 SiO₂-2800 H₂O 조성으로 180 °C 에서 7 일간 반응시켜 합성하였다. Silicalite 합성을 위한 최초 반응물들이 담겨진 autoclave 들은 반응기간 중 고중력장을 얻기 위하여 특수제작된 열풍식 항온조 내에서 원심분리되었다. 반응은 1, 30 및 50 G 에서 수행되었다. 30 및 50 G 의 고중력하에서 합성된 silicalite 의 평균 및 최대 결정크기는 동일 조건하의 1 G 에서 합성된 결정들보다 현저하게 증가되었고, 수율도 4 % 에서 55 % 정도까지 약 11 배가 증가되었다. 1 G 에서 얻어진 silicalite 결정의 평균크기는 1 일에서 7 일에 걸친 전 반응기간을 통하여 50-70 μm 에 불과한 반면, 30 및 50 G 에서 얻어진 결정의 평균크기는 160-190 μm 로 2-3 배 증가된 결과가 나타났다. 더욱 특이할만한 현상으로 고중력하에서는 핵심생성과 결정성장이 뚜렷하게 2 단계에 걸쳐 나타남이 관측되었다. 예로써 50 G 하에서는 단지 2 내지 3 일간의 반응 후에 평균 135 μm 정도의 silicalite 결정이 생성되는 비교적 빠른 제 1 성장단계(first growing stage)를 보였고, 이어 5 일에 이르기까지 평균 200 μm 정도의 결정이 되는 매우 빠른 제 2 성장단계(second growing stage)가 관찰되었다. 위의 2 단계 결정성장과정에서 얻어진 최대결정 크기는 각각 190 및 300 μm 이었다. 고중력이 결정핵 생성, 성장, 수율 및 silicalite 결정의 크기에 미치는 영향들에 관하여 자세히 논의하였다.

Abstract : Highly-siliceous dealuminated zeolite, silicalite(end member of ZSM-5) was synthesized from a batch composition of 2.55 Na₂O-5.0 TPABr-100SiO₂-2800H₂O at 180 °C and at times ranging from one to seven days of reaction time. Autoclaves containing the synthesis mixture were centrifuged within the specially-equipped convection oven to provide an elevated gravitational force field like 30 and 50 G. Tests were also conducted at normal gravity. For synthesis performed under elevated gravities, average and maximum crystal sizes were substantially greater than those synthesized under normal gravity and product yields were also found to be

affected by elevated gravity; that is, product yields were substantially enhanced under elevated gravity from 4% to 55% with respect to normal gravity. The average crystal sizes of silicalite synthesized at normal gravity were 50 to 70 μm over an entire range of reaction time, one to seven days while the average crystal sizes synthesized under elevated gravities, 30 and 50 G, were 160 to 190 μm respectively. For the elevated gravity, in particular, two separate nucleations and growths were observed. For examples, at 50 G, large crystals of 200 μm were produced through the second growing stage after 5 days of reaction following the rapid first growing stage where fairly large crystals of 135 μm were produced only in 2 days of reaction. The maximum crystal sizes obtained through the above two growing stages were 190 and 300 μm , respectively. A discussion of how elevated gravity affects nucleation, growth, yield and crystal size of silicalite is presented.

1. 서 론

Pentasil 제올라이트(일명 D5R zeolite)가 1970년대 초에 발견된 이래[1~4] 특히 ZSM-5에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다[5~43]. 이 실리카가 다량 함유된 제올라이트의 용도는 다방면으로 매우 유용한 것으로 알려지고 있다. 한편 ZSM-5와 결정구조가 같고 특성 또한 매우 유사하면서도 격자내에 알루미늄이 함유되어 있지 않은 silicalite[5~6]의 합성 및 특성이 보고된 바 있다. 이와 같이 실리카가 다량 함유된 새로운 형태의 제올라이트가 합성됨에 따라 Si/Al 비가 25인 화학적 조성을 갖는 ZSM-5로부터 Si/Al 비가 무한대에 상당하는 silicalite(aluminum-free end member of ZSM-5)에 이르기까지 다양한 조성을 가질 수 있다. 촉매로 사용되는 대부분의 제올라이트는 직경이 보통 1 μm 정도의 작은 결정체로 촉매 활성도(catalytic activity)는 제올라이트의 결정 구조내의 다공계(pore system) 내에 존재하는 활성점(active site)과 결정체 외부표면에 존재하는 활성점으로부터 생긴다. 따라서, 제올라이트 결정의 크기가 증가하면 내부면적 대 외부면적의 비율이 급격히 증가하여 형상 선택도의 향상을 가져올 것으로 예측되며, 결정의 크기가 200 μm 이상이 되면 별도의 성형과정이 필요없이 직접 유동상반응기(fluidized bed reactor)에 사용 가능하고 성형으로 인해 발생될 수 있는 분석상의 오차를 최소화 할 수 있는 장점이 있으며, 최근에는 300 μm 이상의 큰 제올라이트 결정을 이용하여 분리막을 제조하므로써 막분리에 이용하는 방법도 연구중에 있다. 따라서 양질의 큰 제올라이트 결정을 합성하는 것이 연구의 초점이 되어왔다. 특히 제올라이트 A, P 및 X의 큰 결정 합성에 대한 연구가

1967년 Ciric[44]에 의해 최초로 보고된 이래 최근까지 pentasil 제올라이트, ZSM-5 및 silicalite 등에 관한 연구결과들이 많이 발표되고 있다. 지금까지 보고된 가장 큰 ZSM-5/silicalite 결정의 크기는 길이가 400 μm [31, 39]정도이며, 결정의 크기를 극대화하기 위하여 주로 반응물의 조성을 최적화하는 방법이 시도되었고, 그 밖에도 반응온도와 상온에서의 숙성정도 그리고 교반정도 등이 반응의 변수로 적용되어 왔다. 그러나 이와 같은 활발한 연구에도 불구하고 연정(intergrowth)이 배제된 양질의 큰 제올라이트 결정의 합성메카니즘은 합성반응의 복잡성과 반응조건에의 민감성 때문에 완전히 규명되지 못하고 있으며 주로 실험에 의존하고 있는 실정이다. 최근에 결정성장에 미치는 중력의 효과에 대한 연구가 시작되면서, 주로 무중력하에서 제올라이트 이외의 결정에 대하여 활발한 연구가 진행되고 있다[45~48]. 그러나 보고된 논문은 극히 제한되어 있는 실정이고, 특히 제올라이트 결정의 합성에 대한 연구는 보고된 바 없다. Sand 등[49]은 무중력하에서의 제올라이트를 합성할 경우 입자침강 및 대류적 열흐름이 거의 무시되므로, 더 큰 결정이 합성될 수 있는 가능성을 보고하고 있다. 무중력과 마찬가지로 고중력하에서의 제올라이트 합성에 관한 논문도 보고된 바 없다. 고중력을 이용하는 가장 큰 목적은 결정화과정에서 고체 및 액체반응물 사이에 경계층을 형성하여 결정 핵심 생성과 결정의 성장이 균일한 겔상에서 일어나리라는 가설과는 반대로 고체-액체상의 경계층에서 대부분 일어나는 현상[50, 51]을 이용하는 데 있다. 본 연구에서는 반응온도가 일정하게 유지된 항온조 내에서 반응기를 원심분리 시킴으로써 고중력하의 반응을 진행시킬 때, 고중력이 결정성장속도, 결정의 크기 및 형태, 수율

등에 미치는 영향을 실험하고 고찰하였다.

2. 실험

본 연구는 1, 30 및 50 G(G : 중력상수)의 고중력을 이용한 silicalite의 합성에 주안점을 두었으며, silicalite는 순수한 실리카-제올라이트이므로 알루미늄은 초기 반응혼합물에서 제외되었다. 또한 반응물의 조성 및 수열합성에 의해 생성되는 제올라이트 결정의 종류 및 형태간에는 밀접한 관계가 있으므로 본 연구에서는 초기반응물의 종류와 원료를 고정하였다.

2. 1. 반응물의 제조

본 연구에 사용된 반응물질은 실리카원으로 콜로이드질 실리카인 Ludox As-40 (Du Pont), 템플레이트 (structure-directing species)로 특급 시약인 tetrapropyl ammonium bromide(Aldrich Chemical Co.), 50 wt % NaOH(Mallinkrodt Inc.) 및 증류수가 사용되었다. 대부분의 반응에 사용된 반응혼합물의 조성은 2.55 Na₂O-5.0 TPABr-100 SiO₂-2800 H₂O를 기본으로 하였고, 반응 화학종들의 몰비율은 Table 1 과 같다.

Table 1. Molar Ratio of Reacting Species

Species	Ratio
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ *	∞
H ₂ O/SiO ₂	28.0
OH ⁻ /SiO ₂	0.051
Na ⁺ /SiO ₂	0.051
TPA ⁺ /SiO ₂	0.050

* : Al₂O₃는 초기 반응물에서 임의로 제외됨.

2. 2. 실험장치

Fig. 1은 반응장치로서 열풍식 항온조 내에 최대 8개의 15 ml-autoclave를 실을 수 있는 고정장치가 달린 원심분리기가 설치되어 있다. 그리고 가변속도 조절기에 의하여 최대 100 G(G : 중력상수)까지 발생시킬 수 있으며, 본 실험에서는 50 G까지 반응을 수행하였다.

2. 3. 실험절차

Fig. 2에 보여주는 바와 같이 예비실험에 의하여 채택된 조성을 이용하여, 각 화합물을 콜로이드질

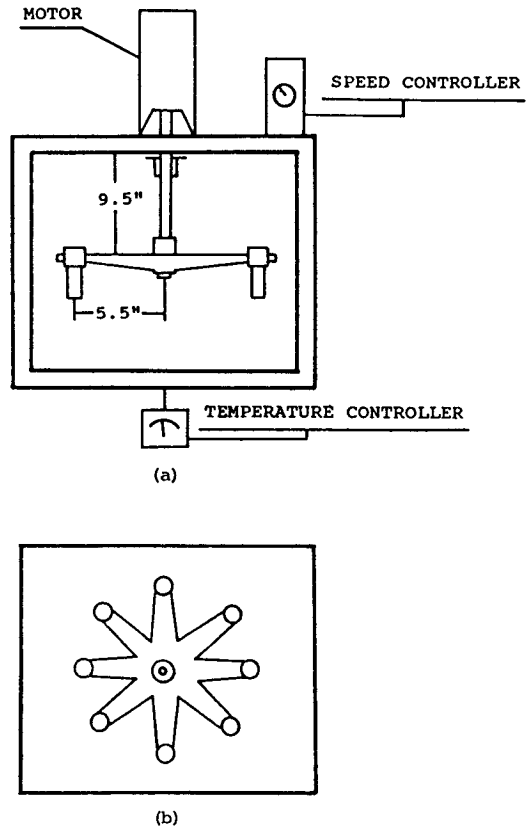


Fig. 1. Schematic partial cross-sectional views of a centrifuge oven from (a) the side and (b) the top.

실리카용액, 증류수, NaOH 및 TPABr의 순으로 혼합하여 균일상의 겔이 될 때까지 교반하였다. 이어서 15 ml들이 테플론 용기가 들어있는 8개의 autoclave에 각각 같은 양을 부은 후에 밀봉하고 180 °C로 고정된 열풍식 항온조에서 반응을 수행하였다.

반응을 마친 autoclave는 냉각조에서 일정한 온도로 급냉한 후, 모액의 pH를 측정하였다. 고체 반응 생성물은 Buchner 깔때기를 이용하여 최소한 3회 여과 세척한 후, 110 °C에서 약 10시간 동안 건조하였다.

수율을 얻기 위하여 일정량의 0.1 N NaOH 용액으로 약 100 °C에서 30분간 가열하여 무정형 겔을 용해시킨 후 제올라이트 결정들을 침전분리하였다.

pH는 반응전의 초기용액과 반응 후의 모액들에 대하여 측정하였다.

2. 4. 분석방법

생성된 결정의 상규명을 위하여 X-선 분말회절장치 (Philips Model PW 1730)가 사용되었다. 즉, 얻어진 결정물에 대한 Fig. 3의 측정된 X-선 회절 패턴을 보면, silicalite 결정의 특성피크가 2θ로 19°에서 26° 사이에 명확하게 나타남을 확인할 수 있다. 그리고 결정들의 크기와 형태를 확인하기 위하여 주사전자현미경 (AMRay Model 1200B microscope)과 광학현미경이 사용되었다.

Silicalite 결정들의 입자크기 분포는 영상분석장치 (Traco Northern 8502 Image Analysis System)에 의하여 측정되었다. 입자크기 분포의 정확도를 기하기 위하여 시료마다 1회에 약 40개의 결정들에 대한 크기분포 측정을 3회씩 반복하여 총 120여개에 상당하는 결정들의 크기 측정결과로부터 입자크기 분포를 얻었다.

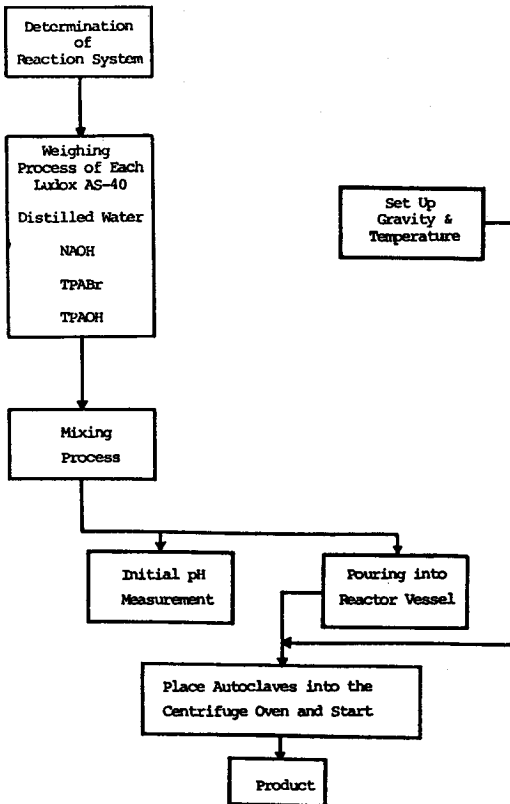


Fig. 2. Schematic diagram of overall experimental procedure.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 결정크기

본 연구에서 사용된 반응물은 Fig. 3에서 보여주는 바와 같이 silicalite 만을 생성하는 것으로 확인되었다. 결정화 반응은 1, 30, 50 G 하에서 수행되었고 각 반응기들은 24 시간 마다 원심분리형 항온조에서 제거되어 평균 결정크기, 수율 및 모액의 pH가 측정되었다. 이 결과들은 Fig. 4, 5, 6 및 7에 나타냈다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 1G 하에서는 반응초기(1-3일)를 제외하고는 전반응기간을 통하여 평균 50 μm의 작은 결정들만이 생성되었다. 그러나 초기에는, 특히 1일간의 반응후에 100 μm 정도의 비교적 큰 결정들이 반응기벽에 응집된 형태로 형성되었다. 이러한 응집된 형태의 결정들은 촉매로써의 효용가치가 매우 낮으므로 중요하지 않다. 반응이 진행되어 감에 따라 silicalite 결정들은 겔 상에서 평균 50 μm 정도의 작은 결정들이 소량 결정화되는 것이 관찰되었다.

그러나 1G에서는 반응도가 반응시간에 따라 거의 일정하였고, 모액은 7일간의 반응 후에도 초기 용액과 거의 비슷한 불투명한 용액으로 존재하는 것이 관찰되었다.

1G와 달리 30 및 50 G에서 진행된 반응에서는 평균 결정크기가 현저하게 증가되는 것이 관찰되었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 고중력하(30 및 50 G)에서는 평균크기에 있어서 최대 185 및 195 μm의 매우 큰 결정들이 형성되었다. 또한, 제 1 성장단계로 사료되는 2-3일간의 짧은 반응을 통하여 비교적 큰 결정(약 150 μm)들이 다량으로 생성되고, 뒤따라

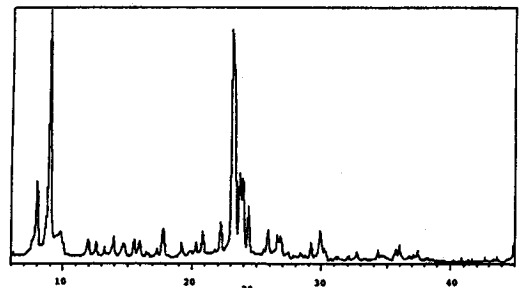


Fig. 3. Powder X-ray pattern of silicalite produced at 30 G after 5 days of reaction.

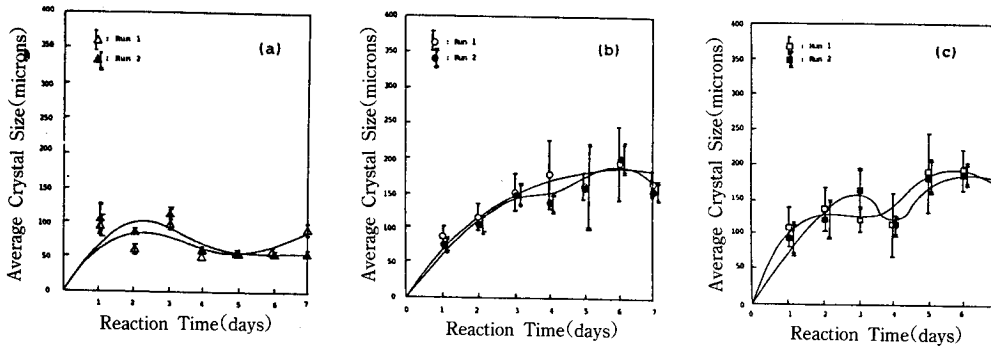


Fig. 4. Average crystal size vs. reaction time for silicalite produced from the duplication at (a) 1, (b) 30 and (c) 50 G.

- Scanning Electronic Micrograph of Silicalite obtained after 6 Days at 30 G
- Scanning Electronic Micrograph of silicalite obtained after 6 Days at 50 G

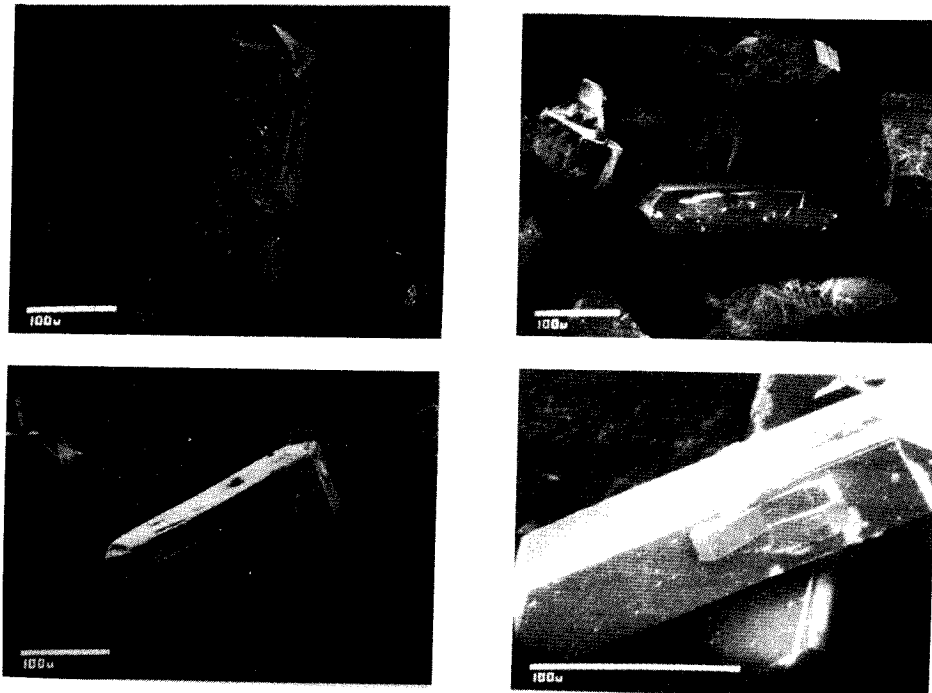


Fig. 5. Scanning electron micrographs of silicalite obtained after 6 days of reaction at 30 and 50 G.

일어나는 제 2 성장단계를 통하여 $300\ \mu\text{m}$ 이상으로 계속 성장하는 것을 보여 주고 있다. 이와 같이 30 및 50 G에서는 7 일간의 반응 후에도 크기가 균일하고 형태가 매우 우수한 결정들이 생성되었다. 이때 일

어난 결정들의 평균크기는 30 G에서는 $160\ \mu\text{m}$, 50 G에서는 $180\ \mu\text{m}$ 이었다. 주목할 만한 점은 제 2 결정 성장단계에 해당하는 5 일에서 6 일간의 반응기간에 얻어진 결정들은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 상당한

연정화 현상을 나타냈는데, Fig. 4 에서 보여주는 바와 같이 표준편차가 크다는 점이 연정화 정도가 심한 결정들은 재용해된다는 점을 뒷받침해주고 있다. 이러한 현상은 재용해에 따른 pH의 변화를 관찰하면 보다 확실하게 알 수 있는바 이점은 3.3 절의 pH 향에서 고찰하고자 한다. 결과적으로 이러한 결정화의 진행에 따라 형태가 불완전한 결정들이 재용해되는 과정을 통하여 생존하는 양질의 결정들이 계속 성장하는데 필요한 영양염류를 유지하므로써 양질의 큰 silicalite 결정들이 성장하게 됨을 알 수 있다.

이 외에도 큰 순서대로 10%의 결정들에 대한 평균

결정크기가 크기 분포자료로 부터 계산되었다. Fig. 6 에서 보는 바와 같이 30 및 50 G 에서 얻어진 평균 결정크기는 최대 300 μm 정도에 이른다. 지금까지 1 G 와 고중력 하에서 생성된 silicalite 결정크기의 차이에 대하여 논의하면서 고중력이 5 배 이상의 크기향상을 가져옴을 알 수 있었다. 그러나 보다 명백하게 고중력의 효과를 확인하기 위하여 동일한 초기 반응물을 1 G 와 30 G 에서 5 일간 반응시킨 후에 얻어진 silicalite 결정들에 대한 광학현미경 사진을 Fig. 7 에 나타내었다. 이 사진들을 통하여 비교할 때 결정크기에 현저한 차이가 있음을 확인할 수 있다.

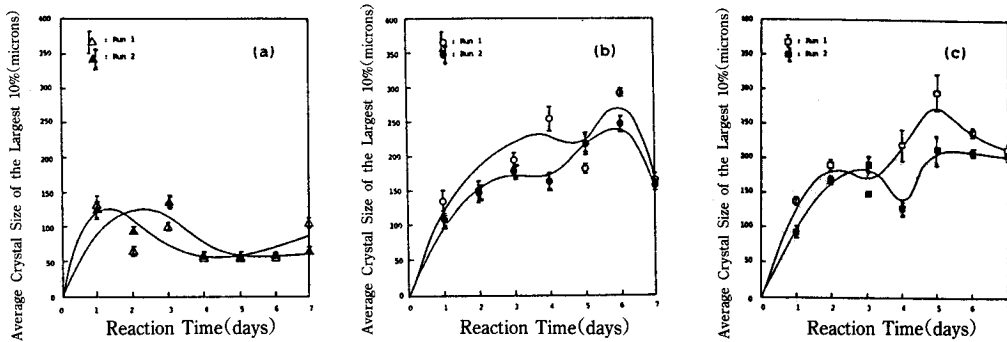
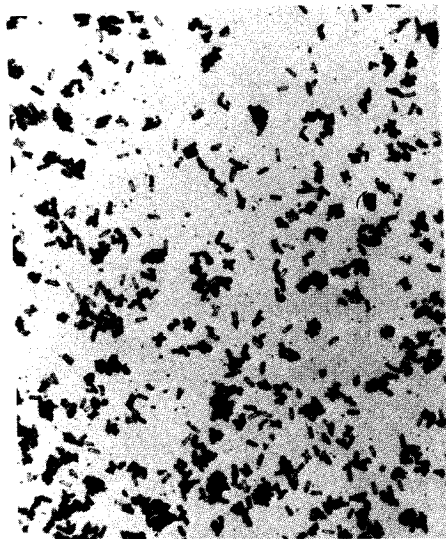


Fig. 6. Average crystal sizes of the largest 10% vs. reaction time for silicalite produced from the duplication for (a) 1, (b) 30 and (c) 50 G.

1G



30G

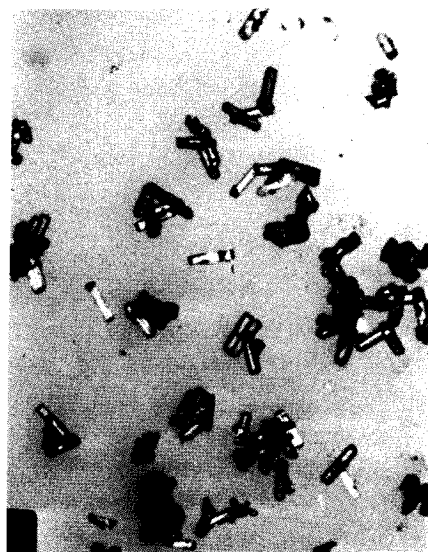


Fig. 7. Optical micrograph of silicalite produced after 5 days of reaction at 1 and 30 G. (Mag. 50 X)

3. 2. 수 율

고중력의 효과는 silicalite 결정크기의 향상 이외에 수율의 증가에도 영향을 미침을 본 연구를 통하여 확인할 수 있었다. 수율은 다음식으로 계산하였다.

$$\text{수율(\%)} = \frac{\text{생성된 순수한 silicalite 결정의 무게}}{\text{초기 반응물에 첨가된 silica의 무게}} \times 100$$

Fig. 8에서 보는 바와 같이 1G에서 합성한 결과의 수율은 6%를 넘지 못하였다. 이미 논의된 바와 같이 1G에서 초기의 결정화는 모액과 테플론 용기벽 사이의 불균일 반응에 거의 의존하였음을 알 수 있다. 이미 알려진 바와 같이, 결정핵심 생성반응을 용이하게 해주는 여러가지 요인들 중에 대표적으로 용액중의 불순물이나 용기내벽을 들 수 있는데, 용기벽에 규산염의 음이온들이 용이하게 달라붙어 핵의 형성이 용이하게 된다. 결과적으로, 1G에서 결정핵심 생성반응은 용기벽이 모액중의 영양염류와의

불균일 반응이 일어날 수 있는 장소로 제공되고 표면을 따라 계속 확산되어 용기벽 전체에 얇은 결정막을 형성하게 된다. 그러나, 고중력하에서는 규산염의 음이온들이 빠른 시간내에 하부로 분리 축적되기 때문에 불균일 반응이 일어날 수 있는 확률이 현저하게 감소하게 되어 영양물의 소모를 막아 결정의 크기와 수율의 증가를 가져올 수 있다.

한편, 첫번째 실험(Run 1로 규정) 결과를 확인하기 위하여 동일한 조건으로 반복 실험(Run 2로 규정)을 시행하였다. Fig. 8에서 1G의 경우 반복 실험결과 Run 1과 Run 2의 결과는 거의 일치함을 알 수 있었다. 반면에 30G 및 50G의 고중력에서 얻어진 수율은 Run 1과 Run 2의 결과를 기준으로 할 때 평균값이 최고 54 및 58.5%로 나타났다. 고중력을 적용한 경우 Run 1 및 Run 2로 부터 얻어진 결과를 보면, 전반적인 경향이 매우 일치하는 것을 알 수 있고 고중력의 효과가 대단히 크다는 것을 알 수 있다.

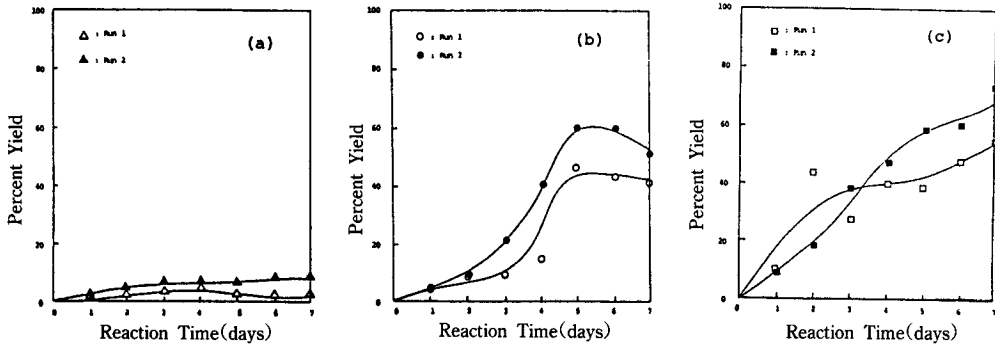


Fig. 8. Percent yields vs. reaction time calculated from the duplication of the synthesis of silica lite at (a) 1, (b) 30 and (c) 50 g.

3. 3. pH

pH는 제올라이트의 결정화 과정에서 매우 중요한 역할을 하는 것으로 이미 알려진 바 있다. 즉, 반응 과정에서의 pH의 변화는 규산염의 음이온들이 제올라이트 구조내에 결합됨에 따라 나타나는 것으로 보고된 바 있다[52]. Fig. 9에서 보는 바와 같이 적용된 중력에 관계없이 반응 개시전의 pH 값이 11.85-11.92인 초기반응물로 부터 결정화 반응이 진행됨에 따라 1G에서는 9.71, 고중력(30G 및 50G)하에서는 6일간의 반응 후 각각 9.94 및 9.82까지 감소되었다가 다시 10.4 정도로 증가되는 것을 알 수 있다. 1G에

서는 1일간의 반응 후에 pH가 고중력에 비하여 현저하게 감소한 것이 관찰되었는데, 이것은 3.1절에서 언급한대로 초기에 모액과 테플론 내장벽사이의 불균일 반응에 기인한 것으로 사료된다. 그러나 더 이상의 현저한 반응은 일어나지 않았다는 것을 알 수 있는데, 그것은 1일 이후에는 pH가 완만하게 감소하고 5-6일 후에도 요동이 없으며, 결정의 크기 및 수율도 거의 일정하다는 사실이 이를 뒷받침하고 있다.

1G에서와는 달리 고중력하에서는 6일간의 반응 후에 최저치를 나타내는 것을 Fig. 9에서 알 수 있

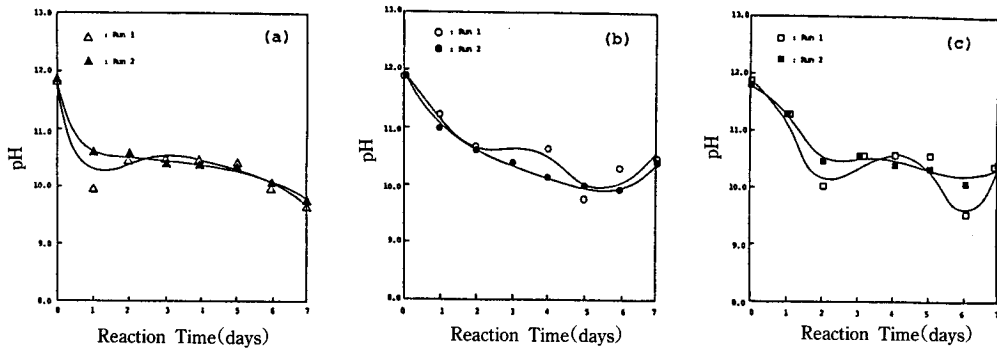


Fig. 9. pH vs. reaction time measured from the duplication of the synthesis of silicalite at (a) 1, (b) 30 and (c) 50 G.

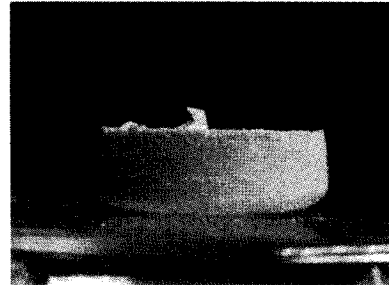
는데, 이것은 결정크기와 수율이 최대인 점과 일치하고 있다. 이러한 결과는 제 2 성장단계와 같은 급속한 결정화를 통하여 OH⁻를 다량 소모하기 때문에 pH가 최저를 나타내는 것으로 사료된다.

그러나 7일의 반응 후에는 30 및 50 G 두 경우 모두 pH의 증가를 나타내었다. 이것은 3.1 절에서 언급된 바 있는 형태가 불완전한 큰 결정들의 재용해에 기인하는 것으로 사료된다. 왜냐하면 pH의 감소는 좀더 구체적으로는 OH⁻가 제올라이트 결정구조 내의 TPA⁺를 중성화하는 데 소모되므로[53~54] 일어난다. 이와는 반대로, 생성된 결정들이 재용해하면 결정구조로부터 OH⁻가 빠져 나오므로써, pH의 재증가에 기여하게 된다.

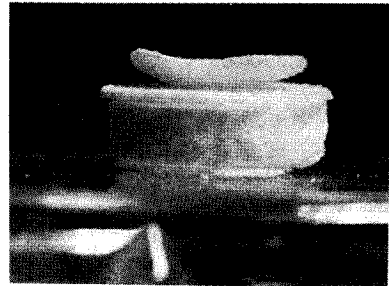
고중력하에서 silicalite 결정의 합성에 대한 우수한 효과를 예측할 수 있다. Silicalite 결정 합성에 고중력을 적용할 때, 이러한 효과가 존재하는 원인은 먼저 템플레이트(TPA⁺)와 알칼리를 함유하는 액상으로부터 콜로이드 상태의 실리카를 빠른 시간내에 하부로 분리 축적시킨다는 점을 들 수 있다. 따라서 결정핵심 생성, 결정화 반응 및 용해가 반응기 하부에 축적 분리된 고형의 실리카와 알칼리 용액간의 경계층에 국한된다. 결과적으로 제한된 경계층은 결정핵의 생성을 제한하므로써, 반응에 따라 결정들이 성장할 때 필요한 영양염류를 충분히 공급받을 수 있기 때문에 큰 결정으로의 성장이 가능한 것으로 사료된다.

Fig. 10은 50 G에서 1, 3 및 5일 간의 반응을 거쳐 얻어진 실리카겔과 silicalite 결정들이 침전되어 이루어진 결정침전층이 형성되는 과정을 보여주는 사진이고, Fig. 11은 반응 개시전, Fig. 10의 사진 및 반응시간별 얻어진 모액의 상태를 기초로 작성된 모

1 Day



3 Days



5 Days

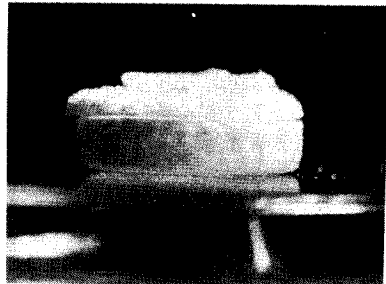


Fig. 10. Photographs of the variations of thicknesses for crystal and amorphous gel in vessel with the reaction time up to 5 days at 50 G.

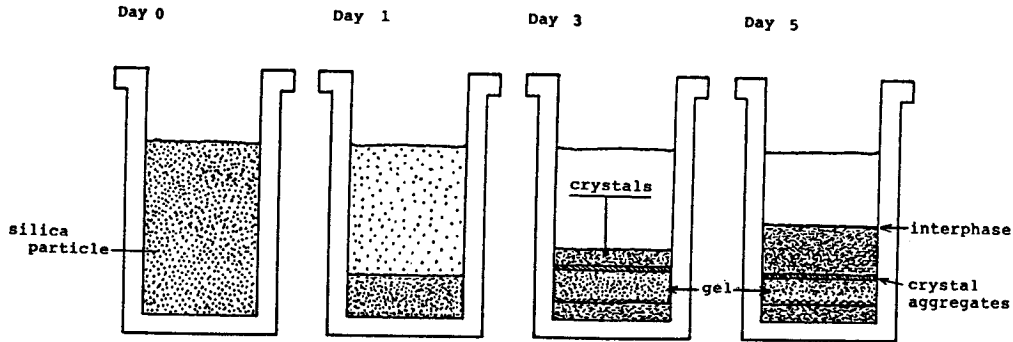


Fig. 11. Schematic diagram of segregation of colloidal silica gel with reaction time.

형적 그림이다. 첫번째, 반응 개시전의 초기 반응물의 상태는 Fig. 11에 보여주는 바와 같이 콜로이드 상태의 실리카 입자들이(점으로 표시됨) 거의 균일하게 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 두번째, 1일 간의 반응후의 상태는 Fig. 10에서 보는 바와 같이 실리카겔이 하부로 분리 축적되는 과정에서 뚜렷한 결정 침전층의 형성이 나타나지는 않지만 Fig. 11에 보여주는 바와 같이 모액과 축적분리된 겔 사이의 경계면과 반응기 내벽을 따라 약간의 silicalite 결정들(막대모양)이 생성된 것이 확인되었다. 그러나 3일 후의 결과는 매우 다른 형태를 보여주고 있다. 즉, 뚜렷한 silicalite 결정 침전층의 형성을 확인할 수 있다. Fig. 10 및 Fig. 11에서 보는 바와 같이 축적분리된 실리카겔(점으로 표시된 부분) 상부와 하부에 뚜렷한 결정 침전층들이 형성된 것을 알 수 있다. 반응이 더욱 진행되어 5일 후의 결과를 보면 실리카겔 층은 점점 얇아지는 반면 상부와 하부의 결정 침전층이 점점 증가하는 것을 볼 수 있다. 이미 언급된 바와 같이 이러한 결과는 결정핵심 생성 및 결정화 반응이 고-액간의 상 경계층에 국한된다는 것을 보여 주고 있다. 그러나 겔 하부의 결정층의 형성은 반응 초기의 중력에 의하여 하부로 분리 축적되는 과정에서 반응기 하부에 갇히게 되는 한정된 영양염류에 크게 의존하는 것으로 예측되며, 이러한 한정된 영양염류들이 결정화가 진행됨에 따라 고갈되면 더 이상의 결정화 과정은 일어나지 않는 것으로 사료된다.

4. 결 론

이상의 연구결과에서 silicalite 결정의 합성에 있어

서 고중력이 미치는 효과에 대하여 몇가지 결론을 나열하면 다음과 같다.

1. 고중력을 적용함으로써 결정크기가 현저하게 향상되었다.
2. 수율에 있어서도 대폭적인 증가를 가져왔다.
3. 고중력 하에서는 최대결정크기 및 높은 수율이 얻어지는 반응시점에 모액의 pH는 최소가 됨을 확인하였다.
4. 짧은 반응기간을 통하여 고수율의 양질의 silicalite의 합성이 가능하며 공업적으로 대량생산에로의 응용이 기대되어진다.

감사의 말

본 연구수행에 있어서 많은 도움과 조언을 주신 미국 오하이오주 Cleveland State University, Chemical Engineering Department의 Dr. David T. Hayhurst에게 진심으로 감사드리며 본 논문의 typing을 도와준 대학원생 이영규군 및 박상우군에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Argauer and R. Landolt, US Pat., **3, 702, 886** (1972).
2. P. Chu, US Pat., **3, 709, 979**(1973).
3. G. Kokotailo, S. Lawton, D. Olson and W. Meier, Nature, **275**, 120(1978).
4. G. Kokotailo, S. Lawton, D. Olson and W. Meier, Nature, **272**, 437(1978).

5. R. W. Grose and E. M. Flanigen, US Pat. **4, 061, 724**(1977).
6. E. M. Flanigen, J. M. Bennet, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner and J. V. Rand Smith, *Nature*, **271**, 512(1978).
7. B. P. Perline, US Pat. **4, 100, 262**(1978).
8. A. Erdem and L. B. Sand, *J. Catal.*, **60**, 241(1979).
9. L. B. Sand, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2105(1980).
10. E. G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica and N. Blom, *Appl. Catal.*, **1**, 202(1981).
11. R. M. Barrer, *Zeolites*, **1**, 130(1981).
12. M. Nakamoto and H. Takahasi, *Chem. Lett.*, **169** (1981).
13. H. Hagaware, Y. Kiyozumi, M. Kurita, T. Sato, H. Shimada, K. Suzuki, S. Shin, A. Nishijima and S. Todo, *Chem. Lett.*, **1653**(1981).
14. R. V. Ballmoos, *Nature*, **289**, 782(1981).
15. R. Mostowicz and L. B. Sand, *Zeolites*, **3**, 57(1982).
16. K. J. Avell, A. F. Masters and K. G. Wilshier, *Zeolites*, **2**, 229(1982).
17. E. G. Derouane, J. B. Nagy, Z. Gabelica and N. Blom, *Zeolites*, **2**, 299(1982).
18. J. B. Nahy, Z. Gabelica and E. G. Derouane, *Zeolites*, **3**, 43(1983).
19. A. Nastro and L. B. Sand, *Zeolites*, **3**, 57(1983).
20. M. Ghamami and L. B. Sand, *Zeolites*, **3**, 155(1983).
21. R. Mostowicz and L. B. Sand, *Zeolites*, **3**, 219 (1983).
22. B. M. Lok, T. R. Cannan and C. A. Messina, *Zeolites*, **3**, 282(1983).
23. V. N. Romannikov and V. M. Mastikhin, *Zeolite*, **3**, 155(1983).
24. Z. Gabelica, E. G. Derouane and N. Blom, *Appl. Catal.*, **5**, 109(1983).
25. Z. Gabelica, N. Blom, and E. G. Derouane, *Appl. Catal.*, **5**, 227(1983).
26. R. V. Ballmoos, R. Busber and W. M. Meier, Proc. Sixth Int'l. Conf. on *Zeolites*, 803(1983).
27. Z. Gabelica, E. G. Derouane and N. Blom, ACS Symp. Ser. No. **248**, Washington D.C., 219(1984).
28. E. W. Valyocik and L. D. Rollman, *Zeolites*, **5**, 123 (1985).
29. Z. Gabelica, M. Cavez-Bierman, P. Bodart, A. Gourgue, and B. J. Nagy, *J. Stud. Surf. Sci. Catal.*, **24**, 55(1985).
30. R. Mostowicz and J. M. Berek, "Zeolites-Synthesis, Structure, Technology, and Application, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 73(1985).
31. D. T. Hayhurst and J. C. Lee, Proc. Seventh Int'l. Conf. on *Zeolites*, Tokyo, 113(1986).
32. H. Lermer, M. Graeger, J. Steffen and K. K. Unger, *Zeolites*, **5**, 131(1985).
33. K. J. Chao, J. C. Lin, Y. Wang and G. H. Leem, *Zeolites*, **6**, 35(1986).
34. E. J. J. Groenan, A. G. T. G. Kortbeck, M. Mackey and O. Sudmeijer, *Zeolites*, **6**, 404(1986).
35. J. L. Guth, H. Kessler and R. Wey, Proc. Seventh Int'l. Conf. on *Zeolites*, Tokyo, 121(1986).
36. L. Y. Hou, L. B. Sand and R. W. Thompson, Proc. Seventh Int'l. Conf. on *Zeolites*, Tokyo, 239(1986).
37. S. G. Fegan and B. M. Lowe, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* **1, 82**, 785(1986).
38. D. T. Hayhurst and J. C. Lee, *Chem. Lett., Chem. Soc. of Japan*, 7(1986).
39. J. Kornatowski, *Zeolites*, **8**, 77(1988).
40. S. Z. Chen, K. Huddersman, D. Keir and L. V. C. Rees, *Zeolites*, **8**, 106(1988).
41. U. Mueller and K. K. Unger, *Zeolites*, **8**, 154(1988).
42. D. T. Hayhurst, A. Nastro, R. Aiello, F. Crea and G. Giordano, *Zeolites*, **8**, 416(1988).
43. D. T. Hayhurst, R. Aiello, J. B. Nagy, F. Crea, G. Giordano, A. Nastro, J. C. Lee, ACS Symp. Ser. **368**, 277(1988).
44. J. Ciric, *Science*, **155**, 373(1969).
45. A. G. Aniken, A. F. Tal'drink, (USSR). *Vestn. Mosk. Univ.*, Ser. 2 : *Khim* **20(6)**, 587(1978).
46. E. H. Zetterlund and E. Fredricsson, *Material Letters*, **1**, 127(1982).
47. W. Littke and C. John, *Science*, **225**, 203(1984).
48. H. Rodot, L. L. Regel, G. V. Sarafanov, M. Hamidi, I. V. Videskii and A. M. Turtchaninov, *J. Crystal Growth*, **79**, 77(1986).
49. L. B. Sand, A. Saco Jr., R. W. Thompson and A.

- G. Dixon, *Zeolites*, **7**, 390(1987).
50. Wha Jung, Kim, D. T. Hayhurst and P. J. Melling, US. Pat. Application No. **233287**(1988).
51. W. J. Kim, D. T. Hayhurst, P. J. Melling and W. Bibbey, ACS Symp. Ser. **398**(Ed. Occelli, M. L. and Robson, M. E.), 233, Los Angeles, 1988.
52. J. L. Casci and B. M. Lowe, *Zeolite*, **3**, 186(1983).
53. S. G. Fegan and B. M. Lowe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1*, **82**, 802, 1986.
54. K. R. Franklin and B. M. Lowe, *Zeolites*, **7**, 135, 1987.