

유기 템플레이트 배제하의 ZSM-5 결정화에 따른 영향인자

김 화 중 · 임 창 환 · 이 승 애 · 이 명 철 · 정 찬 이*

건국대학교 공과대학 공업화학과

*한국과학기술연구원 화학분석실

(1993년 6월 5일 접수, 1993년 8월 26일 채택)

Influencing Factors on the Crystallizations of ZSM-5 in the Absence of Organic Template

Wha-Jung Kim, Chang-Wan Lim, Seung-Ae Lee, Myung-Chul Lee, and Chan-Yee Jeong*

Dept. of Ind. Chem., Kon Kuk Univ., Seoul 133-701, Korea

*Chem. Analy. Lab., Korea Inst. of Sci., Seoul 136-130, Korea

(Received June 5, 1993, Accepted August 26, 1993)

요 약 : 유기 템플레이트인 TPA⁺ 이온의 배제 하에 pentasil 계열의 제올라이트인 ZSM-5를 210°C에서 합성하였다. 본 연구에서 얻어진 결론에 의하면 유기 템플레이트가 사용되지 않는 합성조건 하에서는 기존의 방법으로는 합성이 되지 않는 것을 알 수 있었다. 결과에 의하면 유기 템플레이트 배제 하에서 ZSM-5의 결정화 반응에 적합한 조성영역은 매우 좁고 Na₂O/SiO₂ 및 SiO₂/Al₂O₃ 몰비 조절에 세심한 주의를 요해야 하는 것을 보여주고 있다. 이외에도 ZSM-5 결정화 반응에 미치는 혼합방법, 숙성 및 반응시간의 영향이 매우 큰 것을 알 수 있었다.

Abstract: A pentasil zeolite, ZSM-5 was synthesized in the absence of organic template, TPA⁺ ion at 210°C. It was realized that a conventional method can not be applied to the synthesis system where organic templates are not used. The results indicated that the compositional range for the crystallization of ZSM-5 is very narrow, requiring very careful controls in the Na₂O/SiO₂ and SiO₂/Al₂O₃ ratios. In addition, the results showed that the effects of mixing method, aging and reaction time on the crystallization of ZSM-5 were extraordinarily significant.

1. 서 론

1970년대 초 미국의 Mobil사에서 Argauer와 Landolt에 의하여 유기물질인 TPA⁺(tetrapropylammonium ion)를 첨가하여 실리카 함량이 높은 pentasil 제올라이트 계열의 ZSM-5[1]가 합성된 이래 이 물질이 가지고 있는 독특한 촉매 활동도 및 분자체 효과로부터 초래하는 형상 선택도로 인하여 많은 연구가 진행되고 있다[2-14].

특히 저온 저압에서 높은 반응의 선택성을 갖는

ZSM-5는 에너지자원 절약 측면에서 많은 응용기술이 개발되면서 수요량이 매우 빠른 속도로 증가하고 있는 추세이다. 한 예로서 석유의 유동화 분해공정에서 ZSM-5의 사용량은 1988년 910톤에서 1995년에는 약 3,600톤으로 증가될 것으로 전망되는 유망한 촉매이다[15].

그러나 이러한 급속한 수요량의 증가추세에도 불구하고 ZSM-5의 합성에 대한 우리의 자체 기술수준이 매우 빈약한 상태이므로 이에 대한 보다 체계적인 연구가 요구되고 있다.

ZSM-5의 결정화 반응은 silica 함량이 낮은 기존의 alumino-silicate 제올라이트와는 달리 결정화 과정에서 유기물질이 ZSM-5의 독특한 channel 구조를 형성하는 데 결정적인 역할을 하는 templating 작용을 하는 것으로 알려져 있다[16-18].

Templating 역할을 하는 유기물질로는 많은 종류의 유기물질이 보고된 바 있는데[19-39] 이 중에서 특히 TPA⁺이온이 가장 우수한 templating 효과를 하는 것으로 알려져 있다[40]. 그러나 ZSM-5 결정화에서 유기물질이 차지하는 중요한 역할에도 불구하고 최근 몇 년 동안에 유기물질을 사용하지 않은 상태에서 ZSM-5의 합성을 시도한 연구 논문들[41-46]이 보고된 바 있다. 유기물질을 사용하는 기존의 합성방법은 여러 가지 문제를 내포하고 있는데 첫째로 고가의 비용, 둘째로 이 물질들이 갖는 독성을 들 수 있다. 이 외에도 폐수의 오염, 열분해 과정에서 발생하는 폐가스에 의한 대기오염, 유기물질의 불완전 연소에 의한 탄소의 축적에 기인하는 기공의 막힘 등 많은 문제점을 내포하고 있다.

따라서 본 연구에서는 TPA⁺이온을 완전히 배제하여 ZSM-5의 합성을 시도하였고, 결정화과정에서 가장 영향을 크게 미치는 인자들에 대하여 조사하였다.

2. 실험

본 연구는 TPA⁺이온을 사용하지 않고 실리카원과 알칼리, 알루미늄과 물만을 이용하여 ZSM-5의 합성을 시도하였는데 사용된 시료는 다음과 같다.

2.1. 원료

본 실험에서 사용한 실리카원으로 콜로이드성 실리카인 Ludox As-40(Dupont Chem. Co.), 알칼리원으로는 NaOH pellet(Junsei Chem. Co.) 특급시약을 10% 용액으로 제조하여 사용하였다. 알루미늄원으로는 sodium aluminate(Junsei Chem. Co.)를 사용하였고, pH 6.5의 증류수를 사용하였다. 반응에 사용된 화합물의 조성은 $x\text{Na}_2\text{O}-70\text{SiO}_2-y\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{H}_2\text{O}$ 로 $7 \leq x \leq 10$, $0.5 \leq y \leq 1.5$, $2000 \leq z \leq 3500$ 범위에서 광범위하게 실험을 수행하였다. 그러나 본 논문에서는 초기 반응물에 있어서 혼합방법, pH 및 숙성 교반이 결정화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 중요한 인자 중의 하나인 Na₂O의 양만 변화시키면서 수행한 결과만 고찰하였다.

2.2. 실험절차

2.1절에서 언급한 조성영역에서 많은 예비실험을 거쳐 적절한 조성을 3가지 선택하여 결정된 물비에 따라 각 성분의 무게를 정확히 잰 후 다음의 3가지 방법으로 혼합을 하여 반응물을 제조하였다. 방법 1은 비이커 2개를 준비하여 실리카원과 10% NaOH 용액을 차례로 첨가한 후 전체 물 요구량의 약 21%를 첨가한 후 비이커 1을 상온에서 5시간 동안 교반하면서 숙성한 후 sodium aluminate와 나머지 물의 혼합용액이 들어 있는 비이커 2를 혼합한 후 각각 12 및 24시간 동안 반응을 수행하였다.

사용된 조성은 예비실험을 통하여 결정된 최적의 조건 하에서 Na₂O의 농도만 7.7에서 9.33까지 변화를 시켰다. 방법 2는 초기 용액의 분산도를 조절하기 위하여 실리카원과 10% NaOH 용액의 혼합용액에 물의 첨가량을 요구량의 약 31.5%를 첨가한 후 나머지 절차는 방법 1과 동일하게 진행하였다. 방법 3은 비이커 I에 실리카원, 10% NaOH 요구량의 70%, 50% 및 30%를 각각 첨가하고 증류수는 요구량의 약 21%를 첨가한 후 상온에서 5시간 숙성 교반하였다. 비이커 II에 알루미늄원, 증류수 및 10% NaOH 잔여량을 혼합하여 상온에서 5시간 동안 숙성 교반한 후 비이커 I의 실리카 용액과 혼합하여 210°C에서 반응을 각각 12시간씩 수행하였다.

얻어진 생성물에 대한 상규명은 X-선 분말 회절장치(Rigaku Model D/Max-IIIa)를 사용하였다. 결정의 크기와 형태를 확인하기 위하여 주사식 전자현미경(Shimazu alpha; SEM)과 광학현미경을 사용하였다. 용액의 pH는 숙성이 끝난 두 비이커의 용액을 충분히 혼합한 후 디지털 pH측정기(Dong Myong Science)로 약 10분 정도 측정후 후 소수점 두 자리가 변하지 않는 시점의 값을 초기용액의 pH로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

TPA⁺이온 배제하에서의 ZSM-5의 결정화 반응을 TPA⁺이온을 사용하는 경우와 비교하면 매우 까다롭고 사용하는 조성영역이 매우 좁아 각 화합물의 조성을 선택하는데 매우 세심한 주의를 요한다. 특히 템플레이트 역할을 하는 TPA⁺이온의 부재로 결정화 과정에서 생성되는 결정들의 물리 화학적 안정성이 매우 낮아 상전이가 용이하게 일어나기 때문에 pH

및 반응시간의 결정에 주의를 해야 한다.

특히 Na₂O/SiO₂의 비율에 따라 α- 및 β-quartz가 생성되는 것을 알 수 있었고 SiO₂/Al₂O₃의 비율과 반응시간에 따라 Quartz 및 mordenite로의 상전이가 일어난다는 것을 알 수 있다. 이외에도 발표된 논문들 [45-46]에 의하면 실리카원이 결정화에 미치는 영향이 매우 높은 것으로 보고된 바 있으나 본 연구에서 사용한 실리카원인 Ludox As-40는 전혀 사용된 바가 없었다. 본 연구에서 사용한 Ludox As-40는 실리카 입자의 표면전하가 NH₄⁺로 이루어진 22nm의 입자경을 갖는 물질이다. 그러나 실리카 입자표면이 TPA⁺이온이 담당하는 템플레이트 역할을 하는 것으로 추측되는 Na⁺ 대신 NH₄⁺로 하전되어 있기 때문에 초기 반응물의 상태에 따라 결정화도에 매우 큰 영향을 받는 것으로 사료된다. 따라서 2.2절에서 언급한 대로 일반적인 방법으로는 TPA⁺이온의 부재 하에서 ZSM-5의 결정화 반응이 전혀 일어나지 않는 것을 실험을 통하여 확인하였다. 이것은 Ludox As-40 중의 실리카 입자표면에 하전되어 있는 양이온이 템플레이트 역할을 하는 것으로 기대되는 Na⁺가 없기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 반응성이 낮은 콜로이드성 실리카 입자를 NaOH용액으로 용해시켜 반응성을 높여주고 NH₄⁺ 대신 Na⁺로 하전시키면 반응성이 높은 실리카 입자표면이 양이온으로 하전되어 주위에 [OH⁻]에 의하여 이중층이 형성된다. 이렇게 형성된 [OH⁻]에 의한 이중층을 갖는 실리카 입자들은 서로 반발력에 의하여 잘 분산되는 효과(peptization effect) [47-48]를 가져온다. 그러나 peptization현상은 용액 중의 pH와 매우 밀접한 관계가 있는데 sodium aluminate용액을 첨가하면 알루미늄 양이온에 의하여 실리카 입자 주위에 형성된 OH⁻가 탈리되면서 pH가 내려가고 겔화현상이 일어나게 된다. 겔화현상이 일어나는 과정이 제올라이트 결정화 반응에 매우 중요한 것으로 사료된다. OH⁻탈리에 의한 이중층의 소멸에 따라 입자와 입자가 서로 접근하는 과정에서 입자표면에 하전되어 있는 Na⁺의 양에 따라 결정화에 미치는 영향이 매우 크다. 따라서 초기의 콜로이드성 실리카 입자 표면에 하전된 Na⁺의 양과 pH가 결정화에 직접적인 영향을 주는 것으로 사료되어 초기 반응물의 제조에 NaOH의 첨가량을 여러 가지로 달리하여 실험을 수행하였다.

방법 1

반응을 시킨 결과 아래의 Table 1에서 보여 주는

Table 1. % Crystallization and Initial pH of the Products Obtained from Scheme I

| Composition | pH | % Crystallization | |
|--|-------|---------------------|------|
| | | Reaction Time(hrs.) | |
| | | 12 | 24 |
| 7.70Na ₂ O-70SiO ₂ -0.9655Al ₂ O ₃ -3216.8H ₂ O | 11.63 | 3.5 | 4.7 |
| 8.75Na ₂ O-70SiO ₂ -0.9655Al ₂ O ₃ -3216.8H ₂ O | 11.55 | 18.5 | 6.7 |
| 9.33Na ₂ O-70SiO ₂ -0.9655Al ₂ O ₃ -3216.8H ₂ O | 11.81 | 18.3 | 24.4 |

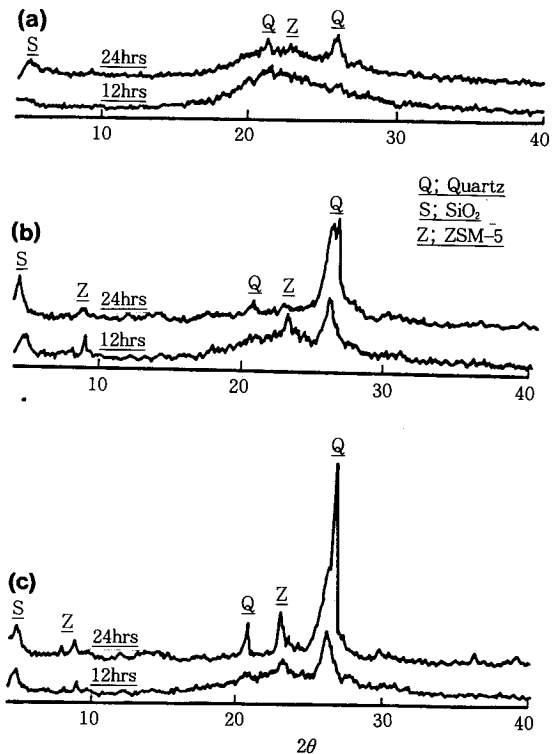
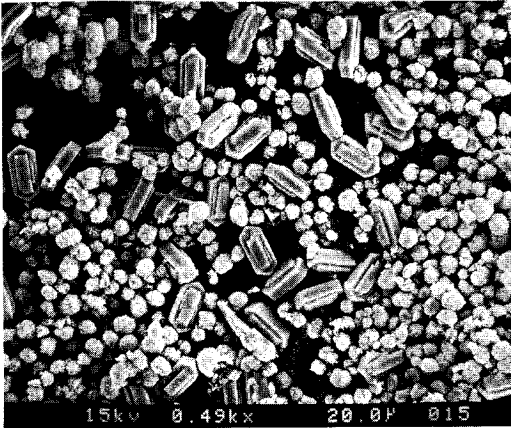


Fig. 1. XRD patterns of products obtained from scheme I : (a) Na₂O : 7.7moles (b) Na₂O : 8.75moles and (c) Na₂O : 9.33moles.

바와 같이 조성 및 반응시간에 따라 매우 민감한 것을 알 수 있고 결정화도는 최고 25.3%에 머무는 것을 알 수 있었다. 먼저 비커 1에 실리카원과 10% NaOH 용액 요구량을 전량 혼합한 용액에 요구되는 물의 약 21%를 첨가한 경우 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 Na₂O의 농도가 높을수록 quartz의 생성율이

12hrs



24hrs

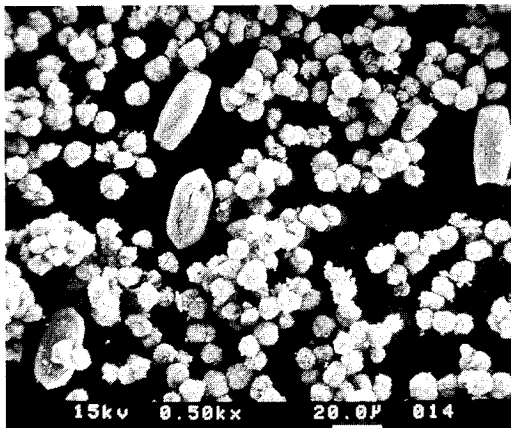


Fig. 2. SEM of the products obtained from scheme I with 8.75moles of Na_2O after 12 and 24hrs. of reaction times.

증가하고 반응시간이 길어지면 ZSM-5의 결정화도와 quartz의 생성률이 동시에 증가하는 것을 알 수 있다. 반면에 Na_2O 의 농도가 낮을수록 결정화도 및 Quartz의 생성이 매우 둔화되는 것을 알 수 있고 Fig. 1의 (b)에서 볼 수 있듯이 Na_2O 의 몰수가 8.75인 경우 반응시간이 증가하면 ZSM-5로부터 α - 및 β -quartz로의 급격한 상전이가 일어나는 것을 알 수 있었다. 결정체의 상전이 현상은 Fig. 2의 SEM을 보면 명확히 알 수 있다. 즉, 생성된 결정체들의 표면 상태가 반응시간이 길어짐에 따라 심하게 분열되어진 것을 보여주고 있는데 이러한 현상은 이미 언급한 대로 TPA⁺이온의 부재에 따른 ZSM-5결정의 meta-

stable한 상태에 기인하는 것으로 사료되며 이와 관련된 논문들이 보고된 바 있다[45].

초기 반응물의 pH는 11.55에서 11.81의 범위를 나타내는데 이 값은 TPA⁺이온을 첨가하는 경우의 ZSM-5 합성조건 하에서의 pH의 범위에 해당한다. 상전이가 일어나는 것은 TPA⁺이온의 배제에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, 핵심 생성 및 결정화과정에서 TPA⁺이온들은 ZSM-5의 직선 및 zig-zag channel이 만나면서 이루는 동공에 존재함으로써 템플레이트 및 안정화 역할[16-18]을 한다는 것은 이미 널리 알려져 있고 unit cell당 약 4개의 TPA⁺[49]가 존재하는 것으로 보고된 바 있다. 그러나 TPA⁺이온을 배제하는 경우 구조를 지지할 수 있는 템플레이트 역할을 Na⁺가 대신해야 되는데 Na⁺는 용액 중의 pH와 매우 밀접한 관계가 있다. 결과적으로 결정화 과정에서 템플레이트 역할을 할 수 있는 Na⁺가 부족하게 되면 구조의 불안정을 초래하여 metastable 하게 되고 상전이가 일어나게 된다. 또한 용액의 pH는 반응성이 낮은 polymeric 실리카 입자를 용해시킴으로써 용액 중에 반응성이 큰 실리카 입자의 분산도를 조절하는 중요한 역할을 한다. 그러나 알루미늄원을 물에 용해시키는 경우 $\text{Al}[\text{OH}]_x^y$ ($x=4, 2, 1, y=-1, +1, +2$)이 많이 생성되지 않으므로 이 용액을 실리카 용액에 넣으면 실리카 입자 주위에 이중층을 이루고 있는 $[\text{OH}^-]$ 를 많이 취하여 이중층의 소멸을 가져온다. 이것은 직접적으로 pH의 감소를 초래하는데 방법 3에서 논의 하기로 한다. 이중층이 소멸함에 따라 겔화 반응이 급속히 진행하여 결정화 반응이 매우 둔화하게 된다. 따라서 TPA⁺이온의 배제하에서는 결정화 반응이 초기 반응물의 분산도(degree of peptization)에 의하여 직접적으로 영향을 받게 된다.

방법 2

이 경우에도 초기의 pH는 방법 1과 거의 비슷한 범위에 있었고 Table 2와 Fig. 3에서 보여 주는 바와 같이 결정화도는 최대 33.9%로 방법 1보다 약간 향상되었다. 그러나 방법 1과는 대조적으로 Na_2O 의 농도가 9.33몰인 경우에 결정화도가 가장 작은 것을 알 수 있었다. 한편 결정화도가 가장 좋은 8.75몰의 Na_2O 가 사용된 Fig. 3의 (b)를 보면 반응시간이 길어지면 결정화도와 quartz의 생성률이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이런 경우에는 생성된 결정들이 매우 불안정하여 상전이가 매우 현저한 것을 Fig. 4의

Table 2. % Crystallization and Initial pH of the Products Obtained from Scheme II

| Composition | pH | % Crystallization | |
|--|-------|---------------------|------|
| | | Reaction time(hrs.) | |
| | | 12 | 24 |
| 7.70Na ₂ O-70SiO ₂ - 0.9655Al ₂ O ₃ -3216.8H ₂ O | 11.65 | 4.3 | 23.2 |
| 8.75Na ₂ O-70SiO ₂ - 0.9655Al ₂ O ₃ -3216.8H ₂ O | 11.54 | 4.8 | 33.9 |
| 9.33Na ₂ O-70SiO ₂ - 0.9655Al ₂ O ₃ -3216.8H ₂ O | 11.60 | 4.6 | 7.4 |

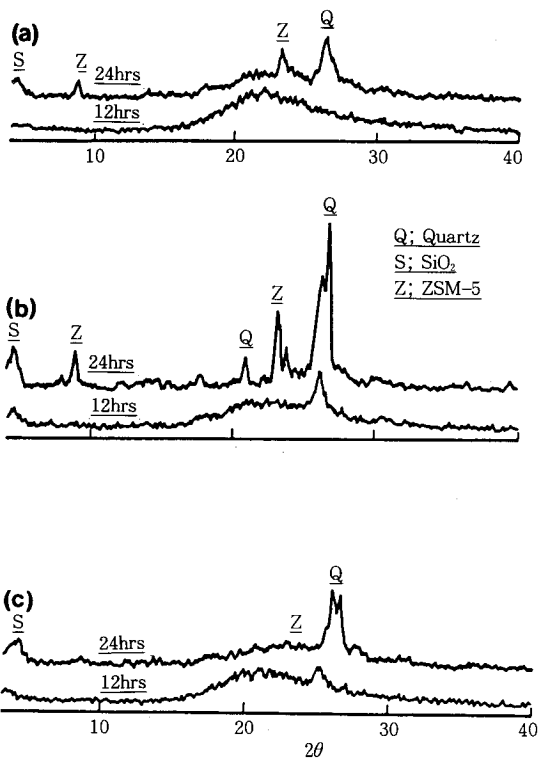
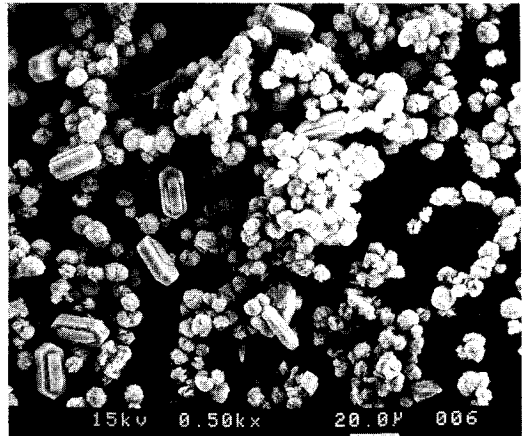


Fig. 3. XRD patterns of products obtained from scheme II : (a) Na₂O : 7.7moles (b) Na₂O : 8.75moles and (c) Na₂O : 9.33moles.

SEM으로부터 확인할 수 있다.

결론적으로 초기 반응물 제조에서 혼합방법이 다른 완전히 다른 경로의 메카니즘을 따른다는 것을 알 수 있었고 이것은 초기의 실리카 용액의 알칼리 용액에 의한 분산도 및 알루미늄 용액의 첨가시 동반하는 겔화 반응도의 차이로부터 초래하는 것으로 사료된다.

12hrs



24hrs

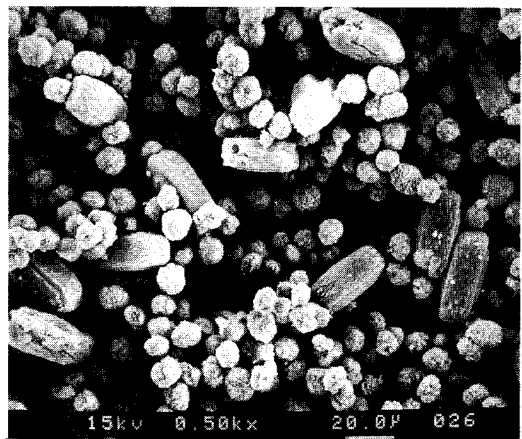


Fig. 4. SEM of the products obtained from scheme II with 8.75 Na₂O after 12 and 24hrs. of reaction times.

방법 3

초기의 실리카 용액 중에 첨가되는 NaOH의 양이 매우 중요하다. 또한 알루미늄원으로부터 제올라이트의 생성반응은 Al[OH]₄⁻음이온이 존재할 경우 가장 활발히 진행하고 Al[OH]₄⁻는 용액의 pH에 따라 Al[OH]₂⁺ 및 Al[OH]₂²⁺와 평형상태를 이루고 알루미늄 용액의 pH, 온도 및 속성정도와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고된 바 있다[50]. 초기 반응물의 제조방법과 혼합순서를 달리하여 반응을 진행시킨 이유는 첫번째는 실리카 용액에 대한 NaOH 용액의 첨가량을 달리하여 Na⁺로 하전되는 실리카 입자의 해교

Table 3. Comparisons of Initial pH Values of the Products Obtained from Scheme III

| Composition | pH | | |
|--|-------|-------|-------|
| | 70% | 50% | 30% |
| 7.70Na ₂ O-70SiO ₂ - 0.9655Al ₂ O ₃ -3216.8H ₂ O | 12.54 | 12.70 | 12.80 |
| 8.75Na ₂ O-70SiO ₂ - 0.9655Al ₂ O ₃ -3216.8H ₂ O | 12.41 | 12.66 | 12.99 |
| 9.33Na ₂ O-70SiO ₂ - 0.9655Al ₂ O ₃ -3216.8H ₂ O | 12.33 | 12.50 | 12.80 |

작용을 향상시키기 위함이다. 둘째로는 알루미늄 용액에 적정량의 NaOH 용액을 첨가함으로써 Al[OH]₄⁻의 평형농도를 적정수준으로 유지시키기 위한 것이다. Al[OH]₄⁻의 농도를 측정하지 않았으나 아래의 Table 3의 pH 데이터를 보면 쉽게 이해할 수 있다.

방법 1, 2와 3의 초기 pH를 보면 실리카 용액에 첨가된 NaOH 용액의 양에 관계없이 방법 3의 경우 전체적으로 방법 1 및 2와 비교하여 pH값이 현저히 높은 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 peptization 및 겔화 반응으로부터 설명할 수 있다. 실리카 용액에 NaOH 전체 요구량을 첨가하는 경우 pH가 높아 분산이 잘 되거나 sodium aluminate와 물만의 혼합용액은 이 용액 중에 Al[OH]₄⁻가 거의 존재하지 않기 때문에 실리카 용액에 혼합되면 Na⁺로 하전된 실리카 입자 주위에 형성된 이중층의 [OH⁻]를 Al³⁺가 다량 취하면서 pH를 감소시킨다. pH가 감소하면 이중층의 소멸로 겔화현상이 결정화 조건에 도달되기 전에 급속도로 진행되어 결정화 반응이 진행되지 않는다. Table 3에서 보여주는 바와 같이 방법 3의 pH가 높은 이유는 방법 3에서는 비이커 2에 sodium aluminate와 전체 물요구량의 79% 혼합용액에 10% NaOH 용액 전체 요구량의 잔여분인 30, 50 및 70%를 각각 첨가하여 상온에서 5시간 동안 숙성교반시킬 때 Al[OH]₄⁻(x=4, 2, 1, y=-1, +1, +2)가 생성되기 때문에 비이커 1의 실리카 용액에 혼합하는 경우 용액 중에 있는 실리카 입자 표면의 이중층으로부터 [OH⁻]를 적게 소모하게 된다. 따라서 혼합용액의 초기 pH를 12.3~12.99에서 높게 유지하고 초기에 겔화 반응을 억제하여 결정화 반응을 촉진시키게 된다.

그러나 Table 4 및 Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼

Table 4. Percentage Crystallization of the Products Obtained from Scheme III

| Composition | % wt. of NaOH solution added to silica solution in beaker 1 | | |
|--|---|------|------|
| | 70% | 50% | 30% |
| 7.70Na ₂ O-70SiO ₂ - 0.9655Al ₂ O ₃ -3216.8H ₂ O | 44.6 | 23.7 | 5.0 |
| 8.75Na ₂ O-70SiO ₂ - 0.9655Al ₂ O ₃ -3216.8H ₂ O | 85.5 | 14.7 | 11.7 |
| 9.33Na ₂ O-70SiO ₂ - 0.9655Al ₂ O ₃ -3216.8H ₂ O | 28.2 | 8.4 | 18.0 |

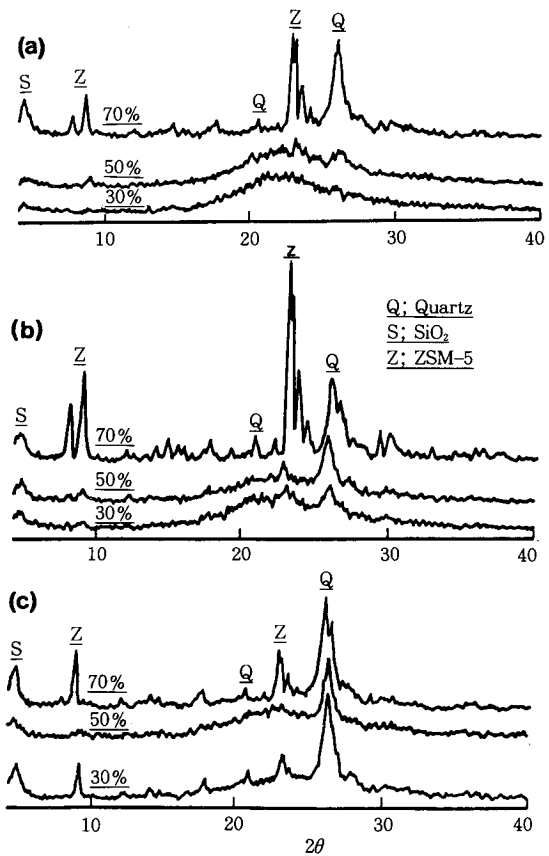


Fig. 5. XRD patterns of products obtained from scheme III : (a) Na₂O:7.7moles (b) Na₂O:8.75moles and (c) Na₂O:9.33moles.

10% NaOH 용액을 실리카 용액(비이커 1)에 첨가하는 양에 따라 결정화도에 현격한 차이를 보이고 있다. 3가지 조성의 초기 평균 pH는 70% 첨가시 12.43,

12hrs

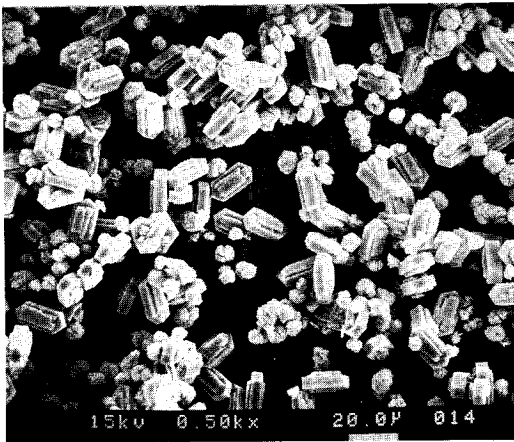


Fig. 6. SEM of ZSM-5 obtained from 8.75moles of Na_2O in scheme III after 12hrs. of reaction time.

50% 첨가시 12.62, 30% 첨가시 12.86으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 이미 설명한대로 비이커 2의 알루미늄 용액에 첨가되는 10% NaOH의 양을 증가시키면 $\text{Al}[\text{OH}]_3$ 의 농도가 증가하게 되어 비이커 1의 실리카 용액과 혼합할 경우 pH의 감소를 둔화시키기 때문이다. 그러나 결정화도는 pH가 증가할수록 구성에 관계없이 현저히 감소하며 비이커 1에 10% NaOH 용액을 전체 요구량의 70% 첨가시에 가장 좋은 것을 알 수 있다. Fig. 6은 비이커 1에 10% NaOH 전체 요구량의 70%를 첨가하여 합성한 ZSM-5 결정에 대한 SEM으로 매우 뚜렷한 결정 형태를 보여주고 있다. 결론적으로 pH의 증가에 따른 결정화도의 현격한 감소는 유기 템플레이트의 부재로 반응 도중에 생성된 결정의 안정화도가 매우 낮아 metastable하기 때문에 생성된 작은 결정들이 강알칼리성 분위기에서 재용해되어 quartz로의 상전이 일어난다는 것으로 사료된다[45].

4. 결 론

연구결과 몇 가지 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. 유기성 템플레이트를 사용하지 않는 경우에는 초기 반응물의 pH가 매우 중요하고 높은 결정화도를

얻으려면 초기의 pH가 약 12.43 정도로 유지되어야 한다.

2. pH가 너무 낮으면 결정화 조건에 도달하기 전에 실리카 입자들의 겔화 반응이 진행되어 결정화 반응이 둔화된다.

3. 결정화과정에서 생성된 ZSM-5 결정체들은 metastable하여 상전이가 일어나므로 최적의 반응시간의 선택이 매우 중요하다.

4. 결정화 반응이 진행되기 전에 겔화 반응을 억제하기 위하여 적절한 초기 반응물의 숙성시간 및 온도, 실리카 용액과 알루미늄 용액의 제조 및 혼합방법이 매우 중요한 인자이다.

감 사

본 연구는 산학 협동재단의 연구비에 의하여 수행되었습니다. 연구비를 제공하여 주신 산학 협동 재단에 감사사를 드립니다.

참고문헌

1. R. J. Argauer and G. R. Landolt, US Pat. 3,702, 886 (1972).
2. R. W. Grose and E. M. Flanigen, US Pat. 4,061, 724 (1977).
3. E. M. Flanigen, J. M. Bennet, R. W. Grose, J. P. Cohon, R. L. Patton, R. M. Kirchner, and J. V. Rand Smith, *Nature*, **271**, 512 (1978).
4. B. P. Perline, US Pat. 4,100, 262 (1978).
5. A. Erdem and L. B. Sand, *J. Catal.*, **60**, 241 (1979).
6. L. B. Sand, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2105 (1980).
7. E. G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, and N. Blom, *Appl. Catal.*, **1**, 202 (1981).
8. R. M. Barrer, *Zeolites*, **1**, 130 (1981).
9. M. Nakamoto and H. Takahasi, *Chem. Lett.*, 169 (1981).
10. H. Hagawara, Y. Kiyozumi, M. Kurita, H. Shimada, K. Suzuki, S. Shi, A. Nishijima, and S. Todo, *Chem. Lett.*, 1653 (1981).
11. R. V. Ballmoos, *Nature*, **289**, 782 (1981).

12. R. Mostowicz and L. B. Sand, *Zeolites*, **3**, 57 (1982).
13. K. J. Avell, A. F. Masters, and K. G. Wilshier, *Zeolites*, **2**, 299 (1982).
14. E. G. Derouane, J. B. Nagy, Z. Gabelica, and N. Blom, *Zeolites*, **2**, 299 (1982).
15. 과학신문 제 517호, 3월호 (1993).
16. E. M. Flanigen, *Adv. Chem. Soc.*, **121**, 119 (1973).
17. L. D. Rollmann, in "Inorganic Compounds with Unusual Properties", Eds. R. B. King, Vol II, 387, ACS, New York(1979).
18. Z. Gabelica, E. G. Derouane, and N. Blom, *Appl. Catal.*, **5**, 109 (1983).
19. R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, and E. J. Rosinski, US Pat. 3,308,069 (1967).
20. R. M. Barrer and P. J. Denny, *J. Chem. Soc.*, 971 (1961).
21. R. M. Barrer, P. J. Denny, and E. M. Flanigen, US Pat. 3,306,922 (1967).
22. Y. N. Dwyer and E. E. Jenkins, US Pat. 3, 941, 871 (1976).
23. Y. N. Chen, N. J. Miale, and J. W. Readan, US Pat. 4,112,156 (1978).
24. P. Chu and N. J. Woodbury, US Pat. 3, 709, 979 (1973).
25. S. B. Kalkarmi, V. B. Shitalkar, A. N. Katasthane, R. B. Borade, and P. Datunasamg, *Zeolites*, **2**, 133 (1982).
26. R. B. Borade, A. J. Chandrankar, S. B. Kulkarni, *Indian, J. Technol.*, **21**, 358 (1983).
27. M. K. Rubin, E. J. Rosinski and C. P. Plank, US Pat. 4,151,189 (1979).
28. L. D. Rollmann and E. W. Valyocsik, US Pat. 4, 108, 881 (1978).
29. L. D. Rollmann and E. W. Valyocsik, US Pat. 4, 139, 600 (1979).
30. L. Marosi, M. Schwarzmann, and J. Stabenow, Eur. Pat. Appl., 49, 386 (1982).
31. T. V. Whittam, Eur. Pat. Appl., 54, 886 (1982).
32. J. L. Casci, B. M. Lowe, and T. V. Whittam, Eur. Pat. Appl., 42, 225 (1981).
33. C. J. Plank, E. J. Rosinski, and M. K. Rubin, US Pat. 4, 175, 114 (1979).
34. M. F. M. Postand, and J. M. Nanne, UK Pat. Appl., 2,018, 232 (1979).
35. L. Marosi and H. Schlimper, Eur. Pat. Appl., 41, 621 (1981).
36. K. Iwayama, T. Kamano, K. Tada, and T. Inoue, Eur. Pat. Appl., 57, 016 (1982).
37. A. Araya and B. M. Lowe, *Zeolites*, **6**, 111 (1986).
38. E. W. Valyocsik and L. D. Rollmann, *Zeolites*, **5**, 123 (1985).
39. A. Araya and B. M. Lowe, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1455 (1987).
40. N. Y. Chen, S. J. Lucki, and W. E. Garwood, US Pat. 3, 700, 585 (1972).
41. R. W. Grose and E. M. Flanigen, US Pat. 4, 257, 885 (1981).
42. A. Nastro, C. Colella, and R. Aiello, in "Studies in Surface Science and Catalysis 24-Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application", 39-46, Elsevier, Amsterdam (1985).
43. J. M. Berak and R. Mostowics, in "Studies in Surface Science and Catalysis 24-Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application", 47-54, Elsevier, Amsterdam (1985).
44. P. A. Jacobs and Martens, "Synthesis of High-Silica Alumino-silicate Zeolite, Stud. Surf. Sci. Catal.", 33, Elsevier, Amsterdam (1987).
45. F. Y. Dai, M. Suzuki, H. Takahashi, and Y. Saito, in "Zeolite Synthesis", Eds. M. L. Occelli and H. E. Robson, No. 398, Chapter 18, ACS Symp. Ser. (1989).
46. W. Schwieger, K. H. Bergk, D. Freude, M. Hunger, and H. Pfeifer, in "Zeolite Synthesis", Eds. M. L. Occelli and H. E. Robson, No. 398, Chapter 18, ACS Symp. Ser. (1989).
47. T. Sato and R. Ruch, "Stabilization of Colloidal Dispersion", Academic Press, New York

- (1983).
48. D. H. Napper, "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion", Academic Press, New York (1983).
49. S. Tianyou, X. Ruren, L. Liyun, and Y. Zhaohui, "The Templating Effect during the Formation of ZSM-5 Type Zeolite", Seventh Int'l. Conf. on Zeolites, Tokyo, 201 (1986).
50. R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", P108, Academic Press, London (1982).