Journal of the Korean Chemical Society
1996, *Vol. 40, No. 3*
Printed in the Republic of Korea

탈알루미늄화가 SAPO-11 분자체의 구조 및 산성도에 미치는 영향

朴鍾烈* · 李治憲 · 金秀慶
부산대학교 자연과학대학 화학과
(1996. 2. 10 접수)

The Effect of Dealumination on the Structure and Acidity of SAPO-11 Molecular Sieve

Jong-Yul Park*, Chi-Hun Lee, and Soo-Kyung Kim
Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received February 10, 1996)

요 약. 수열법으로 합성한 SAPO-11 분자체를 H_4EDTA로써 골격내의 알루미늄을 부분적으로 탈알루미늄화시킬 때 24시간 탈알루미늄화까지는 골격이 안전하였으나 48시간 탈알루미늄화에 의해서는 구조가 붕괴되어 variscite($AlPO_4 \cdot 2H_2O$)와 tridymite(SiO_2)로 변하였다. SAPO-11의 탈알루미늄화로 인하여 3607 cm^{-1}과 3453 cm^{-1}에서 하이드록실기에 의한 IR 흡수띠가 각각 관측되었다. 이들 하이드록실기 피크들의 세기는 탈알루미늄화의 정도에 비례하여 증가하였으며 메틸아민의 흡착에 의하여 피크가 사라지는 것으로 보아 이들은 Brφnsted 산 자리임을 알 수 있었다. TPD(Temperature-Programmed Desorption) 및 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 실험 결과 탈알루미늄화된 SAPO-11에 흡착된 메틸아민과 물분자는 탈알루미늄화가 되지 않은 SAPO-11보다 높은 온도에서 그 피크들이 관측되었으며 메틸아민과 물 분자의 탈착 및 탈수 활성화 에너지는 탈알루미늄화의 정도에 비례하여 증가하였다. 이와 같은 현상은 제올라이트 분자체에 있어서와 유사하게 탈알루미늄으로 인하여 SAPO-11 분자체 내에 생성된 구조 하이드록실(structural hydroxyl)기의 Brφnsted 산 자리와 흡착 분자간의 보다 강한 상호작용에 기인되는 것으로 생각되었다.

ABSTRACT. SAPO-11 was synthesized hydrothermally and dealuminated with H_4EDTA. The framework structure of SAPO-11 was maintained safely by 24 hours' dealumination, but further dealumination for 48 hours caused SAPO-11 collapsed and to be changed to variscite($AlPO_4 \cdot 2H_2O$) and tridymite(SiO_2). Dealuminated SAPO-11 showed two structural hydroxyl bands at 3607 cm^{-1} and 3453 cm^{-1} respectively. The intensities of these two bands increased according to the extent of dealumination, and disappeared by the adsorption of methylamine. Dealuminated SAPO-11 showed higher desorption temperatures and greater activation energies in desorption of water and methylamine compared to non-dealuminated SAPO-11. All the phenomena may be due to the stronger interactions of Brφnsted acid sites of structural hydroxyl groups generated by dealumination with adsorbed water and methylamine molecules respecitively.

서 론

지금까지 가장 널리 알려진 분자체 촉매로서는 $M_{x/n}[(AlO_2)_x\ (SiO_2)_y] \cdot wH_2O$의 구조식을 갖고 있는 제올라이트 분자체로서 이온교환제, 흡착제, 탈수제, 물질의 선택적 분리, 촉매제 등 산업적으로 광범하게 사용되어 왔으나 최근 Al과 Si 이외의 원자가 골격에 참여하는 비알루미노실리케이트형의 새로운 분자체가 알려지게 되었다.[1(a)] 즉, 골격이 Al과 P 원자만으로 되어 있는 다공성 알루미노포스페이트($AlPO_4$) 분자체는 1982년 Wilson 등에 의하여 최초로 알려지게

되었으며,[2] 18-ring의 큰 세공을 갖는 VPI-5가[3] 합성된 이후 지금까지 20여종 이상의 $AlPO_4$ 계열 분자체가 알려져 있다.[1(b)] 최근에는 $AlPO_4$ 분자체의 PO_4 사면체의 일부가 SiO_4 사면체로 치환되었다고 볼 수 있는 실리코알루미노포스페이트(SAPO) 분자체가 합성되었으며 이들 $AlPO_4$ 또는 SAPO 계열 분자체의 골격에 Fe, Mg, Cr, Mn, Co, Zn, Li, Be, B, Ga, Ge, Sn 및 As 등의 금속 이온이 참여한 MeAPO와 MeAPSO 등의 새로운 분자체가 합성되었다. 일반적으로 분자체는 다른 용매와는 달리 골격이 단단하고 안정하여 구조의 큰 변화없이 골격 성분과 그 조성비를 변화시킬 수 있으므로써 촉매 활성을 비롯한 여러가지 화학 물성의 변화를 통하여 새로운 반응 경로를 유도할 수 있다는 점이 분자체 촉매의 큰 이점이라고 볼 수 있다.[4] 제올라이트 분자체의 경우 골격의 화학적 환경을 변화시켜 물성을 개선하기 위하여 흔히 쓰는 방법 중의 하나는 골격에 참여하고 있는 알루미늄 원자의 일부를 제거시키는 탈알루미늄이다.[5~7] 제올라이트 분자체의 골격 알루미늄을 탈알루미늄화시켜 골격의 조성을 변화시키면 산 촉매 자리의 위치, 수 및 그 세기 등이 달라지는 것으로 알려져 있다. 지금까지 제올라이트 촉매에 대해서는 탈알루미늄화에 의한 산성도 변화에 대한 연구가[8~10] 많이 이루어져 있으나 $AlPO_4$, SAPO 분자체에 대한 탈알루미늄에 의한 분자체의 구조 변화 및 산성도에 관한 연구는 거의 보고된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 SAPO-11 분자체를 합성한 다음 H_4EDTA법으로 탈알루미늄화시켰을 때 탈알루미늄화가 SAPO-11의 골격 구조와 산성도에 어떤 영향을 미치는가를 밝혀 보고자 한다.

실 험

시약 및 기기. SAPO-11 분자체의 합성에 필요한 알루미늄이소프로폭시드($Al(OC_3H_7)_3$), 인산, 디프로필아민(DPA)은 Aldrich사 특급 시약을, 실리카졸은 Du Pont사의 Ludox AS-30 (SiO_2: 30%)을 정제없이 그대로 사용하였으며 테플론 용기(23 mL)가 내장된 Parr acid digestion bomb을 사용하여 분자체를 합성하였다. 본 연구에 사용된 기기로서는 분말 X-선 회절 실험: Rigaku-D/Max 2200 X-선 회절장치 (CuKα), IR실험: Mattson Polrais FTIR, 열분석 실험: Rigaku TAS 100 열분석 장치, 기체크로마토그라피 실험: Hewlett Packard 5890모델, 분자체의 조성 분석: Seiko사제 SPS 1500 ICP 등이 사용되었으며 가열 탈수 및 흡착은 10^{-6} Torr의 진공도가 유지되는 진공 라인내에서 행하였다.

SAPO-11 분자체의 합성. Lok 등의 방법에[11] 따라 SAPO-11을 합성하였다. 즉, 물 14.89 g에 알루미늄이소프로폭시드 7.22 g을 가하여 교반한 다음 85% 인산 4.04 g을 가한다. 여기에 Ludox AS-30을 2.10 g 넣고 1시간 동안 교반한 다음 디프로필아민(DPA) 1.65 g을 가하고 2시간 동안 교반시켜 균일한 겔이 되게 한다. 이 균일 겔을 테플론 용기(23 mL)가 내장된 Parr acid digestion bomb에 넣고 473 K에서 48시간 반응시켜 합성하였다. 생성된 분자체를 여과, 세척하여 건조시킨 다음 산소 기류하, 873 K에서 4시간 동안 구어 템플레이트로 사용된 DPA를 제거하였다. X-선 회절 패턴을[11] 비교하여 순수한 SAPO-11이 합성되었음을 확인하였으며 구은 후의 골격 조성비는 $0.9\ Al_2O_3 1.0\ P_2O_5 : 0.7\ SiO_2 : 0.4\ H_2O$였다.

탈알루미늄화. 비골격 알루미늄 화학종이 생성되지 않게 하기 위하여 H_4EDTA를 탈알루미늄제로 사용하는 Kerr법으로[12] 12시간, 24시간, 48시간 동안 각각 탈알루미늄시켰다. 즉, H_4EDTA를 Soxhlet 장치의 원통 여과지속에 넣고 일정량의 물과 SAPO-11을 Soxhlet 장치의 둥근 바닥 플라스크에 넣은 다음 가열시 응축된 물이 원통 여과지 속의 H_4EDTA를 용출시켜 연속적으로 그리고 서서히 탈알루미늄 되도록 하였다. 탈알루미늄된 각 시료의 X-선 회절 실험과 IR 실험 결과를 *Fig.* 1~3에 각각 나타내었다.

탈수 및 Methylamine의 탈착에 관한 활성화 에너지. 24시간 탈알루미늄화된 SAPO-11과 탈알루미늄화되지 않은 SAPO-11의 탈수에 관한 DSC 그림을 *Fig.* 4에 나타내었다. 탈알루미늄화로 인하여 SAPO-11의 탈수 활성화 에너지 및 메틸아민의 탈착 활성화 에너지가 어떻게 달라지는가를 알아보기 위하여 Ozawa법[13]으로 활성화 에너지를 구한 다음 비교하였다. 탈수에 관한 활성화 에너지를 *Table* 1에, 그리고 메틸아민의 탈착 활성화 에너지를 *Table* 2에 각각 나타내었다.

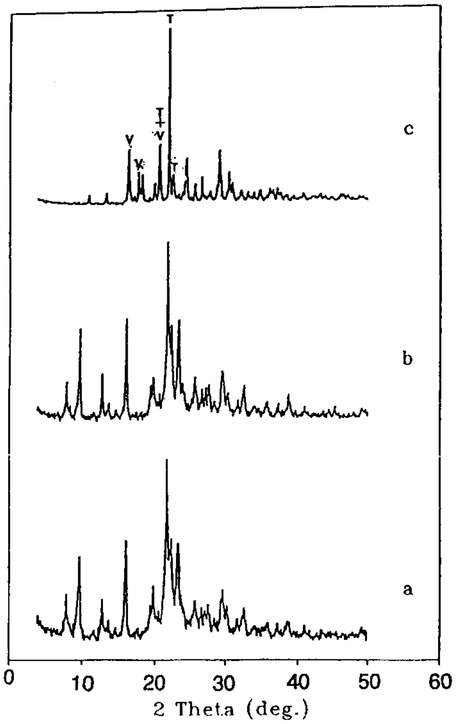

Fig. 1. The X-ray diffractograms of dealuminated SAPO-11. a: SAPO-11, b: 24h-dealuminated SAPO-11, c: 48h-dealuminated SAPO-11, T: tridymite, V: variscite.

$\log\phi + 0.4567\ E_a/(RT_m) = \text{const.}$ Ozawa's equation

ϕ는 승온 속도, T_m는 DSC 피크의 최대 편향온도(K), E_a는 탈착 활성화 에너지, 그리고 R는 기체 상수이다.

메틸아민의 TPD 실험. 부분적으로 탈알루미늄화된 SAPO-11의 산성도를 알아보기 위하여 메틸아민을 탐측자 분자로 하여 TPD 실험을 행하였다. 즉, SAPO-11 시료를 진공 라인 속에 넣고 623 K, 10^{-6} Torr에서 3시간 동안 탈수시킨 다음 실온까지 냉각시킨 후 메틸아민을(150 Torr) 흡착시켰다. 이 시료를 TPD 실험장치 속에 넣고 5 K/min의 승온 속도로 TPD 실험을 행하였으며 그 결과를 *Fig.* 5에 나타내었다.

결과 및 고찰

탈알루미늄화에 의한 SAPO-11의 구조 변화. ICP로써 조성을 분석한 결과, 골격 알루미늄은 12시간, 24시간, 48시간 탈알루미늄화에 의하여 최초

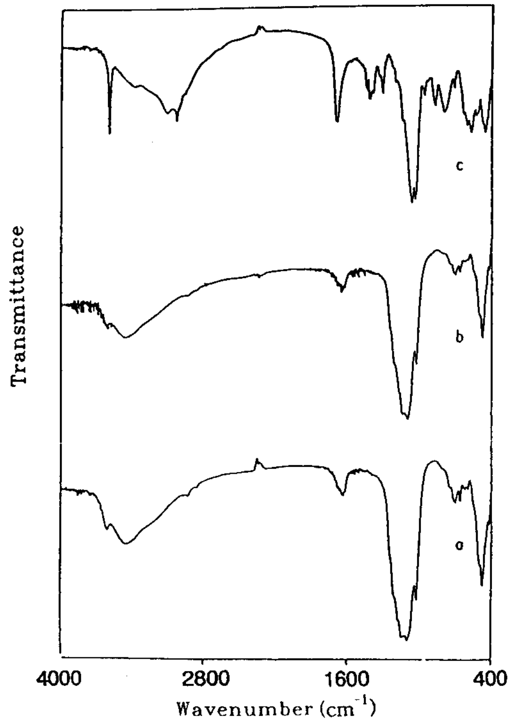

Fig. 2. The IR spectra of dealuminated SAPO-11. a: SAPO-11, b: 24h-dealuminated SAPO-11, c: 48h-dealuminated SAPO-11.

알루미늄 함량의 11%, 18% 및 37%로 각각 감소하였다. 탈알루미늄화되지 않은 SAPO-11과 H_4EDTA로써 24시간, 48시간 탈알루미늄화시킨 SAPO-11에 대한 X-선 회절 실험 결과(*Fig.* 1)에서 보는 바와 같이 SAPO-11을 24시간 탈알루미늄화시켜 알루미늄을 18% 정도 제거했을 때까지는 SAPO-11의 골격이 그대로 유지되었으나 48시간 탈알루미늄화로써 37% 정도의 Al을 제거시킬 때는 SAPO-11의 구조가 완전히 변하는 것을 볼 수 있다. 탈알루미늄화에 의한 SAPO-11의 구조 변화는 IR실험으로서도 확인할 수 있었다. 즉, *Fig.* 2에서와 같이 24시간까지의 탈알루미늄화로서는 SAPO-11의 특성 피크들, 즉 1122 cm^{-1} 부근의 T-O 비대칭 신축 진동과, 470 cm^{-1} 부근의 T-O 굽힘 진동과 540 cm^{-1} 부근의 이중 고리 진동 등의 흡수띠들이 그 대로 나타나고 있어 SAPO-11의 골격 구조가 안전하게 유지되는 것을 알 수 있으나, 48시간 탈알루미늄화에 의해서는 이들 흡수띠들이 사라지거나 새로운 흡수띠들이 나타나는 것으로 보아 SAPO-11의 구조가 붕괴되어 다른 물

질로 변한 것을 알 수 있다. X-선 회절 실험과 IR 실험 결과를 종합한 결과, 48시간 탈알루미늄 시켰을 때 SAPO-11의 구조는 붕괴되어 결정성이 낮고 보다 치밀한 구조를 갖는 바리사이트(variscite, $AlPO_4 \cdot 2H_2O$)와 트리디마이트(tridymite, SiO_2)로 변하는 것을 알 수 있었다. 제올라이트 A 및 Y의 경우 약 50% 정도의 탈알루미늄에 의해서도 그들의 구조가 유지는 되는 것에 비하면 SAPO-11의 탈알루미늄화에 대한 안정성은 제올라이트 분자체보다 낮은 것을 알 수 있다. $AlPO_4$ 및 SAPO 분자체의 골격 구조가 제올라이트보다 약한 것은 이들을 구울 때 주의 깊게 굽지 않으면 구조가 쉽게 파괴된다든지 뜨거운 수용액과의 접촉에 의해서 결정성이 감소되는 현상을 보아서도 알 수 있다.

제올라이트 X와 Y에 있어서는 구조 하이드록실기의 진동과 관련된 IR 흡수띠가 세 곳에서 관측되는데 그 중 하나는 3740 cm^{-1}에서 관측되면서 가열 탈수 후에도 사라지지 않는 것으로서 이것은 제올라이트 표면에 있는 하이드록실기 또는 무정형 실리카 불순물에 기인되는 것으로 알려져 있다.[14] 보다 높은 파수인 3740 cm^{-1}과 그 보다 낮은 3540 cm^{-1}에서 관측되는 두 피크는 골격 산소 O(1)(이중육각고리의 4-ring과 슈퍼케이지의 12-ring에 참여하고 있는 산소원자)과 O(3)(이중육각고리의 4-ring과 소다라이트 구조의 4-ring에 참여하고 있는 산소원자)에 각각 결합된 양성자(H^+)에 기인하는 것으로 밝혀져 있으며 이들 하이드록실기들은 흡착된 분자와 상호작용을 하게 되므로 흡착 및 여러 가지 탄화수소 전환 반응의 촉매 활성에 있어서 대단히 중요한 역할을 하게 된다.[14] 제올라이트 분자체에 있어서 Brφnsted 산 자리에 해당하는 이들 하이드록실기가 피리딘과 반응하여 피리디니움($C_5NH_6^+$) 이온을 생성할 때는 이 이온에 의한 흡수띠가 1545 cm^{-1}에서 나타나게 되고 피리딘이 3배위만을 하고 있는 Al원자의 Lewis 산 자리 또는 양이온과 결합하게 될 때는 1440~1450 cm^{-1}에서 흡수가 일어나게 된다.[14] 그러므로 1545 cm^{-1}에서의 흡수띠가 나타나는 것은 Brφnsted 산 자리인 하이드록실기의 존재를 확인해 주는 것이 된다.[14] 한편 Kubelková, L. 등은[15] 하이드록실기를 산성도에 따라 두 가지로 분류한 바 있다. 그 하나는 결함 구조나 무정형 또는 비골격 화학종에 존재하면서 산성도가 약하거나 산성을 나타내지 않는 실란올(Si-OH)의 하이드록실기(3745 cm^{-1})와 비골격 Al에 결합해 있는 하이드록실기(3700~3690 cm^{-1}) 등이고 다른 하나는 골격에 결합되어 있는 하이드록실기로서 그들은 강한 산성을 띠며 3670~3600 cm^{-1}과 3580~3545 cm^{-1}에서 흡수띠를 각각 나타내는 것으로 알려져 있다.

Jia 등은[16] 탈알루미늄화된 HY에서 수퍼케이지에 분포되어 있는 하이드록실기에 의한 흡수띠(3625 cm^{-1})와 소다라이트 구조 또는 육각 프리즘내에 존재하는 하이드록실기에 의한 흡수띠(3540 cm^{-1})의 경우, 피리딘의 흡착으로 인하여 3625 cm^{-1}에서의 흡수띠는 그 세기가 감소되면서 3610 cm^{-1}로 이동하고, 3540 cm^{-1}에서 나타나는 흡수띠는 완전히 사라짐과 동시에 피리디늄이온에 의한 새로운 흡수띠가 1540 cm^{-1}에서 나타남을 관측한 바 있다. 이것은 이들 하이드록실기가 모두 산성을 띠는 하이드록실기로서 흡착된 피리딘과 반응하기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있다.

SAPO-11 분자체는 제올라이트와 그 구성 성분과 조성 그리고 구조가 다르므로 SAPO-11에서 관측되는 구조 하이드록실기의 IR 흡수띠가 제올라이트의 그것과 일치할 수는 없으나 SAPO-11 분자체에서도 제올라이트와 유사하게 구조 하이드록실기에 의한 IR 흡수띠가 3607 cm^{-1}와 3453 cm^{-1}에서 나타남을 확인하였다. *Fig.* 3에서 볼 수 있는 바와 같이 탈알루미늄화가 많이 될수록 이들 두 피크의 세기는 점점 증가함과 동시에 그들의 흡수띠는 약간 낮은 파수로 이동하는 현상을 보였다. 즉, 12시간, 24시간 탈알루미늄화됨에 따라 3607 cm^{-1}에서 나타나는 흡수띠는 각각 3597 cm^{-1}과 3596 cm^{-1}에로, 그리고 3453 cm^{-1}에서 나타나는 흡수띠는 3450 cm^{-1}과 3448 cm^{-1}에로 이동하였다. 이것은 탈알루미늄화가 보다 많이 될수록 구조 하이드록실기의 수가 증가함과 동시에 Si/Al의 비가 증가함에 따라 보다 강한 Brφnsted 산 자리가 생성되기 때문으로 생각된다. 본 실험에서와 유사하게 탈알루미늄화된 제올라이트 Y에 있어서도 Si/Al의 비가 증가함에 따라 보다 높은 파수에 나타나는 흡수띠가 조금씩 낮은 위치로 이동하는 현상이 관측된 바 있다.[17] *Fig.* 3의 d에서 볼 수 있는 바와 같이 이들 구조 하이드록실기 피크는

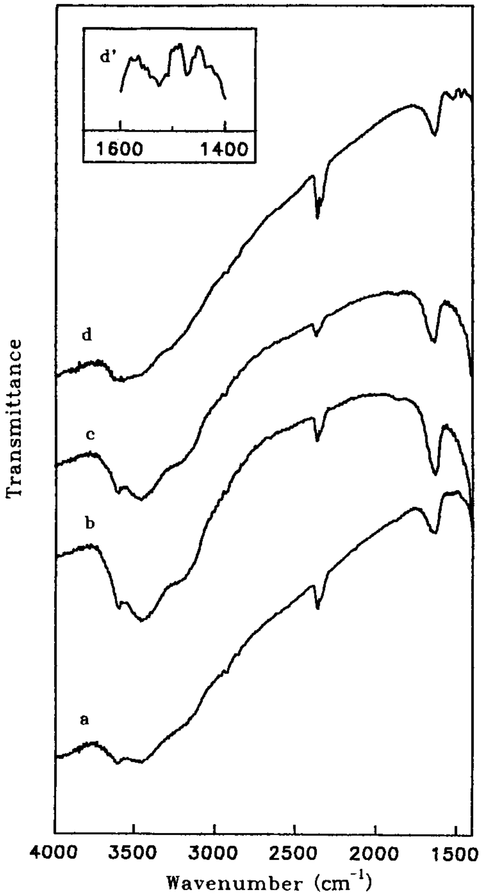

Fig. 3. The IR spectra of dealuminated SAPO-11. a: SAPO-11, b: 12h-dealuminated SAPO-11, c: 24h-dealuminated SAPO-11, d: 24h-dealuminated SAPO-11 after methylamine adsorption.

메틸아민의 흡착에 의하여 거의 사라졌으며 동시에 탈알루미늄화 되지 않은 SAPO-11에서는 관측되지 않던 새로운 피크가 1518 cm^{-1}과 1471 cm^{-1}에서 각각 나타났다(*Fig.* 3의 d, d'(d의 부분확대)). 앞에서 언급한 바와 같이 1518 cm^{-1}에서 관측된 흡수띠는 Brϕnsted 산 자리에 메틸아민이 흡착되어 생성된 메틸암모늄 이온에 의한 것으로 생각되고 1471 cm^{-1}에서의 것은 메틸아민이 골격내의 Lewis 산 자리에 흡착될 때 나타나는 것으로 생각된다.

탈알루미늄화가 SAPO-11 골격내의 물분자들의 탈수에 어떤 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 행한 DSC 실험 결과를 *Fig.* 4에, 그리고 Ozawa법으로 구한 탈수 활성화 에너지를 *Table* 1에 나타내

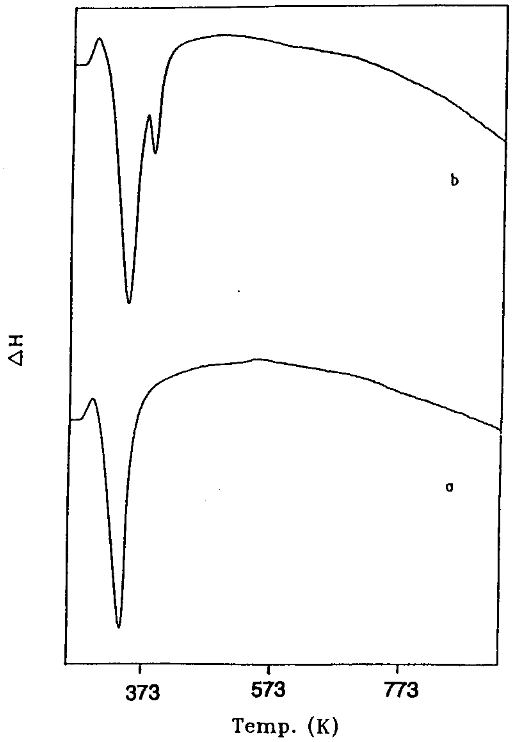

Fig. 4. The DSC thermograms of dealuminated SAPO-11. a: SAPO-11, b: 24h-dealuminated SAPO-11.

었다.

Fig. 4와 *Table* 1에서와 같이 탈알루미늄화되지 않은 SAPO-11은 345.8 K에서 단 한 개의 탈수 피크가 나타났으나 24시간 탈알루미늄화된 것은 350.5 K와 377 K 두 곳에서 탈수에 의한 흡열피크가 관측되었다. 24시간 탈알루미늄화된 SAPO-11에 있어서 보다 높은 온도인 377 K에서 다른 또 하나의 탈수 피크가 나타나는 것은 탈알루미늄화로 인하여 생성된 Brϕnsted 산 자리에 보다 강하게 결합되어 있는 물분자가 존재하기 때문으로 생각된다. 탈알루미늄화에 의한 Brϕnsted 산의 생성은 SAPO-11의 탈수 활성화 에너지에도 큰 영향을 미쳤다. *Table* 1에서와 같이 탈알루미늄화되지 않은 SAPO-11의 탈수 활성화 에너지가 95.6 kJ/mol인데 비하여 24시간 탈수된 것의 첫번째 탈수의 탈수 활성화 에너지는 99.2 kJ/mol로서 탈알루미늄화되지 않은 것에 비하여 보다 높은 것은 물론 두번째 탈수의 탈수 활성화 에너지는 128.2 kJ/mol로서 첫번째 탈수 활성화 에너

Table 1. Activation energies for dehydration of dealuminated SAPO-11

Sample	Peaks	T_m(K)	E_a(kJ/mol)
SAPO-11	1st. endo. peak	345.8	95.6
24h-deal-SAPO-11	1st. endo. peak	350.5	99.2
	2nd. endo. peak	377.0	128.2

T_m: DSC 피크의 최대 편향온도.

Table 2. The activation energies for desorption of methylamine absorbed in SAPO-11

Sample	Peaks	T_m(K)	E_a(kJ/mol)
$MeNH_2$-SAPO-11	1st. endo. peak	359.6	70.5
	2nd. endo. peak	397.3	80.6
$MeNH_2$-24h-deal-SAPO-11	1st. endo. peak	363.0	73.1
	2nd. endo. peak	404.0	84.5

지보다 상당히 큰 값을 나타내었다. 이 역시 앞에서 언급한 바와 같이 탈알루미늄화에 의하여 생성된 Brφnsted 산 자리와 물분자간의 보다 강한 상호작용에 기인하는 것으로 보아진다.

흡착된 메틸아민의 탈착에 관한 DSC실험에 의하면(*Table* 2) 승온 속도를 10 K/min으로 했을 때 탈알루미늄화되지 않은 SAPO-11에서는 359.6 K와 397.3 K 두 온도에서 메틸아민의 탈착이 일어났으나 24시간 탈알루미늄화시킨 SAPO-11에서는 이 보다 높은 온도인 363 K와 404 K에서 탈착이 각각 일어났다. 탈알루미늄화되지 않은 SAPO-11에 있어서 메틸아민의 두 탈착 활성화 에너지는 첫번째 탈착의 경우 70.5 kJ/mol, 두번째 탈착의 것은 80.1 kJ/mol 이었다. 24시간 탈알루미늄화된 SAPO-11에서의 그들은 각각 73.1 kJ/mol과 84.5 kJ/mol로서 탈알루미늄화된 쪽의 탈착 활성화 에너지가 보다 높았다. 이것 역시 탈수 때와 마찬가지로 탈알미늄화로 인하여 생성된 구조 하이드록실기에 의한 Brφnsted 산 자리와 메틸아민과의 보다 강한 상호작용 때문으로 생각된다.

메틸아민의 TPD 실험. *Fig.* 5는 623 K, 10^{-6} Torr에서 3시간 동안 탈수시킨 SAPO-11과 24시간 탈알루미늄화 시킨 SAPO-11에 흡착된 메틸아민에 대하여 5 K/min의 승온 속도로 가열할 때의 TPD 실험 결과이다. 탈알루미늄화시키지 않은 SAPO-11의 경우는 353 K와 387 K에서 완만한 두개의 탈착 피크가 중첩되어 나타났으나 24시간 탈알루미늄화된 SAPO-11은 353 K와 395 K에서 각각 탈착 피크를 보였다. 두 시료의 첫번째 탈착 피크는 거의 같은 온도(353 K)에서 나타나지만 두번째의 탈착은 24시간 탈알루미늄화된 SAPO-11이 탈알루미늄화되지 않은 쪽보다 8 K 정도 높은 온도에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 또한 탈알루미늄화에 의하여 생성된 SAPO-11 골격내의 구조 하이드록실기에 의한 Brφnsted 산 자리의 생성에 기인하는 것으로 생각된다.

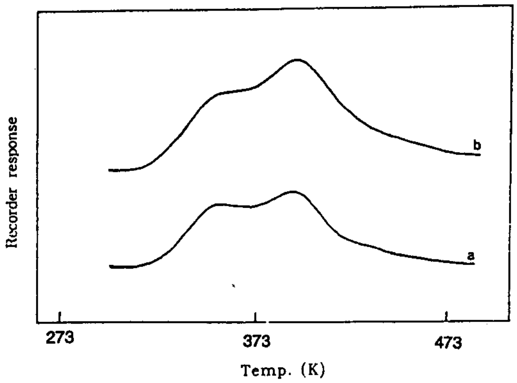

Fig. 5. The TPD thermograms of methylamine adsorbed in dealuminated SAPO-11. a: SAPO-11, b: 24h-dealuminated SAPO-11.

결 론

SAPO-11 분자체를 H_4EDTA로써 48시간 탈알루미늄시켜 최초 Al 원자 함량의 37% 정도가 탈알루미늄 되면 SAPO-11 구조는 variscite($AlPO_4 \cdot 2H_2O$)와 tridymite(SiO_2)로 변하였다. 제올라이트에서처럼 SAPO-11에 있어서도 탈알루미늄화에 의하여 Brφnsted 산 자리의 원인이 되는 구조 하이드록실기가 생성하는 것을 IR 실험과 메틸아민에 대한 TPD 실험을 통하여 알 수 있었으며 SAPO-11의 구조가 붕괴되지 않는 범위내에서 이들 산 자리의 수와 세기는 탈알루미늄화 정도에 비례하여 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 제올라이트 분자체에서와 유사하게 탈알루미늄화로 인하여 생성되는 이들 Brφnsted산 자리와 흡착된 물 분자 또는 메틸아민 분자간의 보다 강한 상호작용에 기인하는 것으로 생각되었다.

이 연구는 1994년도 교육부 기초과학연구소 학술연구 조성비(BSRI-94-3409)와 부산대학교 기성회재원 연구비(1995~1999) 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. (a) Szostak, R. *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*; Van Nostrand Reinhold: 1989; p 205. (b) *ibid*. p 208.
2. Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messia, C. A.; Connan, T. R.; Flanigen, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
3. Davis, M. E.; Montes, C.; Hathaway, P. E.; Arhancet, J. P.; Hasha, D. L.; Garces, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3919.
4. Incavo, J. A.; Dutta, P. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3075.
5. Sulikowski, B; Borbely, G.; Beyer, H. K.; Karge, H. G.; Mishin, I. W. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3240.
6. Wang, Q. L.; Giannetto, G.; Torrealba, M.; Perot, G.; Kappenstein, C. *J. Catal.* **1991**, *140*, 459.
7. Brotas de Carvalho, M.; Carvalho, A. P.; Ramôa Ribeiro, F.; Florentino, A.; Gnep, N. S.; Guisnet, M. *Zeolites* **1994**, *14*, 217.
8. Karge, H. G.; Dondur, V.; Weitkamp, J. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 283.
9. Beyerlein, R. A.; McVicker, G. B.; Yacullo, L. N.; Zienmiak, J. J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1967.
10. Corma, A.; Fornes, V.; Rey, F. *Zeolites* **1993**, *13*, 56.
11. Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannab, T. R.; Flanigen, E. M. *United States Patent* **1984**, 440871.
12. Kerr, T. *Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2594.
13. Ozawa, T. *J. Therm. Anal.* **1973**, *5*, 563.
14. Breck, D. W. *Zeolite, Molecular Sieves*; Wiley-Interscience: 1974; pp 460~471.
15. Kubelková, L.; Beran, S.; Malecka, A.; Mastikhin, V. M. *Zeolites* **1989**, *9*, 12.
16. Jia, M.; Lechert, H.; Förster, H. *Zeolites* **1992**, *12*, 32.
17. Lohse, U.; Löffler, E.; Hunger, M.; Stöckner, J.; Patzelová, V. *Zelites* **1987**, *7*, 11.