

## 하동 Kaolin으로 부터의 Zeolite 합성 반응 속도

鄭 雨 昌 · 권 이 열 · 金 晁 燮

漢陽大學校 工科學 化學工學科

(접수 1977. 3. 25)

## A Study of the Reaction Kinetics in Zeolite Synthesis from the Hadong Kaolin

Woo-Chang Chung, Ei-Yol Kwon and Myun-Sup Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering

Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received March 25, 1977)

### 요 약

우리나라산 하동 kaolin (halloysite)을 과량의 1N 수산화나트륨 수용액으로 60°C, 80°C 및 100°C 에서 1~50시간 처리하여 생성된 무정형 aluminosilicate, sodium A zeolite, hydroxysodalite를

halloysite  $\xrightarrow{k_1}$  무정형 aluminosilicate  $\xrightarrow{k_2}$  sodium A zeolite  $\xrightarrow{k_3}$  hydroxysodalite  
의 반응기구에 적용시켜 각각의 반응속도 정수를 구하였다. 또한 halloysite로부터 무정형 aluminosilicate로 되는 반응의 activation energy는 10 kcal/mol 이고 무정형 aluminosilicate로부터 sodium A zeolite로 되는 경우는 16 kcal/mol이며 sodium A zeolite로부터 hydroxysodalite로 되는 경우는 7 kcal/mol임을 알았다.

### Abstract

Amorphous aluminosilicate, sodium A zeolite and hydroxysodalite were obtained by treating Hadong-kaolin (halloysite) with 1N aqueous sodium hydroxide solution for one to five hours and with temperature range from 60 to 100°C. The reaction mechanism was observed as first order consecutive reaction as follows:

halloysite  $\xrightarrow{k_1}$  amorphous aluminosilicate  $\xrightarrow{k_2}$  sodium A zeolite  $\xrightarrow{k_3}$  hydroxysodalite  
By applying the above reaction mechanism, rate constants and activation energies were measured. The activation energies of the reactions from halloysite to amorphous aluminosilicate, from amorphous aluminosilicate to sodium A zeolite, and from sodium A zeolite to hydroxysodalite were 10 kcal/mol, 16 kcal/mol, and 7 kcal/mol, respectively.

## 서 론

Kaolin 을 수산화나트륨수용액으로 처리하면 sodium A zeolite 가 생성되며 이 sodium A zeolite는 수산화나트륨수용액의 농도와 처리온도 처리시간등에 따라 다르나 hydroxysodalite로 된다는 것은 잘 알려진 사실이다<sup>1,2,3)</sup>. Zeolite는 1756년 Cronstedt<sup>4)</sup>가 Stilbite를 발견함으로써 처음으로 인식되었다. 그 후 1948년에 Milton등에 의해 Union Carbide Corporation에서 처음으로 공업적인 연구에 성공한 이래 Molecular Sieve<sup>6)</sup>, 촉매<sup>7,8)</sup>, 이온 교환능<sup>9)</sup>, 흡착능<sup>10)</sup>등의 우수한 성질에 더욱 흥미를 가지게 되었다. Zeolite 합성에서는 주로 일정한 압력 및 온도에서 물의 존재하에 알칼리 또는 알칼리토금속의 화합물과 산화규소, 산화알루미늄, aluminosilicate 등을 일정시간 반응시키는 방법을 사용하고 있다. 그러나 이와 같은 수열법에 의한 zeolite 합성반응 기구에 대해서는 아직 명확한 해명이 없다.

따라서 본 연구에서는 우리나라 하동산 kaolin으로 부터의 zeolite 합성 경로를 반응속도론적으로 조사하고 각 과정에서의 활성화 energy를 구하였다.

## 실 험

**시료 :** 고령토는 우리나라 경남 하동산의 백색의 것으로 그의 화학성분은 Table 1과 같으며

X선회절도등으로 보아 주로 halloysite라 생각된다. 이 고령토를 110°C에서 1일간 건조하고 분쇄, 수비하여 다시 건조후 사분법으로 200 mesh 통과분을 110°C에서 1일간 건조하였다.

**시료의 처리 :** 고령토 시료 10 g와 1N수산화나트륨 300 ml를 500 ml round bottom flask에 넣고 heating mantle에 의하여 60, 80, 또는 100°C로 유지시킨후 1~50시간 처리하였다. 이때 환류냉각기를 달고 1분간에 30회의 속도로 교반하여 주었다. 처리물은 원심분리기로 분리하고 씻은액의 pH가 10이 될때까지 씻어 거르기하여 잔사는 110°C에서, 1일간 건조한 다음에 X선회절도를 얻었다.

**X선회절도에 의한 정량 :** 시료에 내부표준물로써  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 10% 가해서 얻은 X선회절도의 각 결정의 특성 peak의 넓이로부터 점량선에 의하여 각 결정의 무게분율을 구하였다. 무정형 aluminosilicate의 무게분율은 1에서 모든 결정의 무게분율을 뺀 것으로 하였다. 특성 peak의 d(Å) 값으로는 halloysite는 4.41, sodium A zeolite는 12.3, hydroxysodalite는 3.63으로 취하였다. 기타 실험은 전보에<sup>2,11)</sup> 준하였다.

## 결과 및 고찰

예비실험의 결과 kaolin을 1N수산화나트륨으로 처리하는 것이 가장 적합함을 알았으므로 본 보문에서는 과량의 1N수산화나트륨으로 처리한 결과만을 보고 한다. 본 실험의 처리조건에서는

Table 1. Chemical composition of products.

No.	Treating condition		Chemical composition						Crystalline composition			
	Temp (°C)	Time (hr)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	RO (%)	R <sub>2</sub> O (%)	Ig. Loss (%)	K* (%)	A* (%)	Z* (%)	S* (%)
1.	Original	Original	43.2	37.1	0.1	2.0	4.2	14.3	49	51		
2.	80	6	41.1	35.2	0.1	1.9	6.1	15.1	32	56	12	
3.	100	26	35.8	31.7	—	1.7	13.2	16.2		10	60	30
4.	100	52	36.2	33.2	—	0.5	15.6	15.8		2	49	49

K\*: Halloysite, A\*: Amorphous aluminosilicate, Z\*: Sodium A zeolite, S\*: Hydroxysodalite.

X선 회절도를 조사한 결과, 결정으로는 halloysite, sodium A zeolite, hydroxysodalite만이 확인되었다. 우리나라 하동산 백색 kaolin을 1N 수산화나트륨으로 60°C, 80°C, 100°C에서 처리한 결과는 Fig. 1, 2, 3 과 같다.

처리시간이 길어짐에 따라 halloysite의 결정은 감소하며 무정형 aluminosilicate의 양은 증가하였다가 감소함을 알 수 있었다. Fig. 3에서는 무정형 aluminosilicate가 감소함에 따라 sodium A zeolite가 증가하나 일정시간 이후는 다시 감소하는데 이에 따라 hydroxysodalite의 양이 증가함을 현저하게 볼 수 있었다. 이와 같은 경향으로 보아 다음과 같은 추차 반응기구를 가정하였다.

halloysite(K)  $\xrightarrow{k_1}$  무정형 aluminosilicate(A)  $\xrightarrow{k_2}$  sodium A zeolite(Z)  $\xrightarrow{k_3}$  hydroxysodalite(S)  
 $k_1, k_2$  및  $k_3$ 는 각각의 반응속도정수이다.

본 실험조건으로는 halloysite로 부터 생성된 무정형 aluminosilicate가 다시 halloysite로 는 되지 않았다. 또 대부분의 zeolite 합성반응을 비평형조건에서 이루어 진다<sup>12)</sup>는 사실이 알려져 있고 Kerr<sup>13)</sup>은 수산화나트륨수용액 중에서 무정형 sodium aluminosilicate로 부터 zeolite A의 합성에서는 sodium aluminosilicate에 관하여 1차반응이라고 하고 있다.

경계조건은  $t=0$ 에서  $K=K_0, A=A_0, Z=0, S=0$ 이다. 여기에서  $t$ 는 시간(hr)이고,  $K, A, Z, S$ 는 각각 halloysite, 무정형 aluminosilicate, sodium A zeolite 및 hydroxysodalite의 무게분

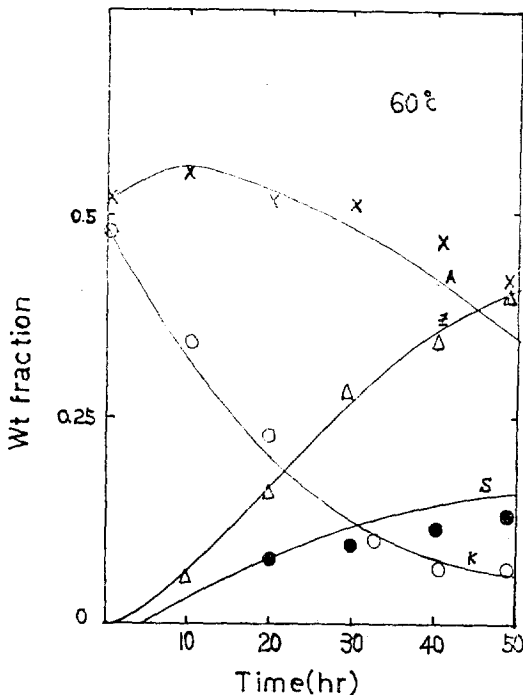


Fig. 1. Effect of reaction time on weight fraction of products treated with 1N NaOH solution at 60°C.

○ halloysite, △ sodium A zeolite  
 × amorphous aluminosilicate,  
 ● hydroxysodalite.

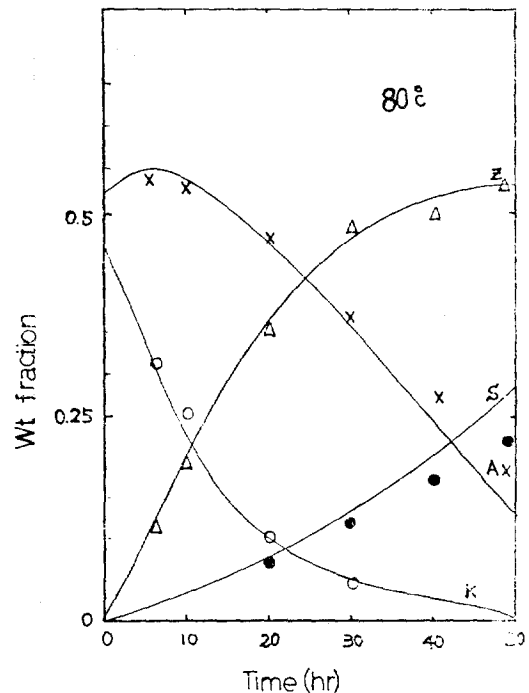


Fig. 2. Effect of reaction time on weight fraction of products treated with 1N NaOH solution at 80°C.

○ halloysite, △ sodium A zeolite,  
 ● amorphous aluminosilicate,  
 × hydroxysodalite.

울이고,  $K_0$ ,  $A_0$ 는 halloysite와 무정형 aluminosilicate의 초기무게분율이다.

반응속도식은

$$\frac{dK}{dt} = -k_1 K \quad (1)$$

$$\frac{dA}{dt} = k_1 K - k_2 A \quad (2)$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_2 A - k_3 Z \quad (3)$$

$$\frac{dS}{dt} = k_3 Z \quad (4)$$

$$\text{이며 } A = K_0 + A_0 - K - Z - S \quad (5)$$

이다. 이것들을 풀면

$$K = K_0 \exp(-k_1 t) \quad (6)$$

$$A = \frac{k_1 K_0}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t)] + A_0 \exp(-k_2 t) \quad (7)$$

$$Z = k_1 k_2 K_0 \left[ \frac{\exp(-k_1 t)}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{\exp(-k_2 t)}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} + \frac{\exp(-k_3 t)}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right] + \frac{k_2 A_0}{k_2 - k_3} [\exp(-k_3 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (8)$$

$$S = K_0 \left[ 1 + \frac{k_2 k_3 \exp(-k_1 t)}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_1)} + \frac{k_1 k_3 \exp(-k_2 t)}{(k_1 - k_2)(k_2 - k_3)} + \frac{k_1 k_2 \exp(-k_3 t)}{(k_1 - k_3)(k_3 - k_2)} \right] + A_0 \left[ 1 + \frac{k_3 \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_3} + \frac{k_2}{k_3 - k_2} \exp(-k_3 t) \right] \quad (9)$$

와 같다.

(6)에 의하여  $\log K_0/K$  대 시간을 plot 한 결과가 Fig. 4이다. 이 그림의 기울기로 부터 구한 각 온도에서의  $k_1$  값은 Table 2와 같다.

또한 무정형 aluminosilicate의 양이 최고로되는 처리시간을  $t_{A, \max}$ 라 하고 이 때의 무게분율을  $A_{\max}$ 라 하면 (6)식으로 부터

$$A_{\max} = \frac{k_1 K_0}{k_1 - k_2} \left[ \left( \frac{k_2}{k_1} + \frac{A_0 k_2}{K_0 k_1} - \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^2 \left( \frac{A_0}{K_0} \right) \right)^{-k_2/(k_2 - k_1)} - \left( \frac{k_2}{k_1} + \frac{k_2 A_0}{k_1 K_0} - \frac{k_2}{k_1} \left( \frac{A_0}{K_0} \right) \right)^{-k_1/(k_2 - k_1)} \right] + A_0 \left( \frac{k_2}{k_1} \right)$$

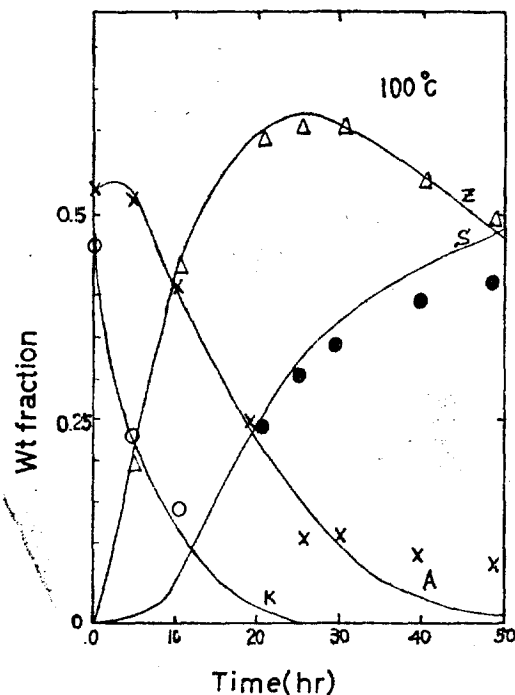


Fig. 3. Effect of reaction time on weight fraction of products treated with 1N NaOH solution at 100°C.

○ halloysite, △ sodium A zeolite,  
× amorphous aluminosilicate.  
● hydroxysodalite

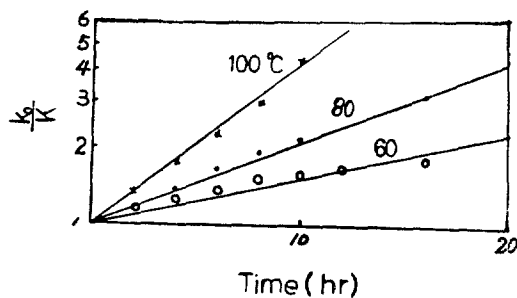


Fig. 4. Plots of  $K_0/K$  vs. time.

Table 2. Reaction rate constants

Temp (°C)	$k_1$	$k_2$	$k_3$
60	0.041	0.019	0.008
80	0.074	0.041	0.015
100	0.143	0.100	0.025

$$+ \frac{k_2}{k_1} \frac{A_0}{K_0} - \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^2 \frac{A_0}{K_0} \right)^{-k_2/(k_2-k_1)} \quad (10)$$

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left[ \frac{k_2}{k_1} + \frac{A_0}{k_2} \frac{K_0}{k_1} - \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^2 \left( \frac{A_0}{K_0} \right) \right] \quad (11)$$

이다. (11)에 실험값을 대입하여  $k_2$ 를 구하였고 (8)식에 의하여  $k_3$ 를 구하였다. 이들  $k_2$ 와  $k_3$ 의 구한 값은 Table 2와 같다. 이상에서 구한  $k$ 의 값들로 부터 이론적으로 구한 처리시간에 따르는 무게분율의 변화는 Fig. 1, 2, 3에서의 곡선이고 실험 값은 점들로 표시되어 있다. 이론적으로 계산한 값들과 실험값이 거의 일치한다는 사실은 반응기구의 가정이 거의 타당하며 구한  $k$ 의 값들이 거의 맞는다는 것을 뜻한다고 생각된다. 그러나 hydroxysodalite의 양은 실험값에 비하여 오차가 많다. 이것은 sodium A zeolite가 hydroxysodalite로 될 중간단계로 어떤 형의 무정형 물질이 존재하지 않는가 생각되는데 이의 규명은 못하였다.  $k$  값들로 부터 그런 Arrhenius plot가 Fig. 5이다. 이것에서 halloysite로 부터 무정형 aluminosilicate로 변하는 activation energy는 10 kcal/mol이고, 무정형 alu-

inosilicate로 부터 sodium A zeolite로 변하는 경우는 16 kcal/mol이며 sodium A zeolite로 부터 hydroxysodalite로 변하는 경우는 7 kcal/mol임을 알았다.

Breck<sup>14)</sup>는 무정형 sodium aluminosilicate로 부터 sodium A zeolite 생성 activation energy는 11 kcal/mol로 기술하고 있는데 이 값이 본 실험에서의 값보다 작은 것은 출발물질이 다르기 때문이라 생각된다.

## 결론

우리나라 하동산의 kaolin을 1N수산화나트륨 수용액으로 처리한 시료 중의 무정형 aluminosilicate와 sodium A zeolite, hydroxysodalite의 양을 반응속도론적으로 고찰한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. Halloysite  $\xrightarrow{k_1}$  무정형 aluminosilicate  $\xrightarrow{k_2}$  sodium A zeolite  $\xrightarrow{k_3}$  hydroxysodalite의 반응기구를 가진 1차추차반응에 가장 가까운 반응이다.
2. Halloysite, 무정형 aluminosilicate, sodium A zeolite, hydroxysodalite 이외의 다른 결정은 생기지 않았다.
3. 반응속도정수들은 Table 2와 같다.
4. Halloysite가 무정형 aluminosilicate로 되는 반응의 activation energy는 10 kcal/mol이고, sodium A zeolite 생성에서는 16 kcal/mol이고, hydroxysodalite 생성에서는 7 kcal/mol임을 알았다.

## 인용 문헌

1. D. W. Brack, *J. Chem. Educ.*, **41** (1964), 678.
2. 권이열, 김면섭, "대한화학회지," **16** (1972), 249.
3. E. P. Flint, W. F. Clarke, E. S. Newman, L. Shartsis, D. L. Bishop and L. S. Wells, *T. Res. Nat. Bur. Stand.*, **36** (1946), 63.
4. A. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm*,

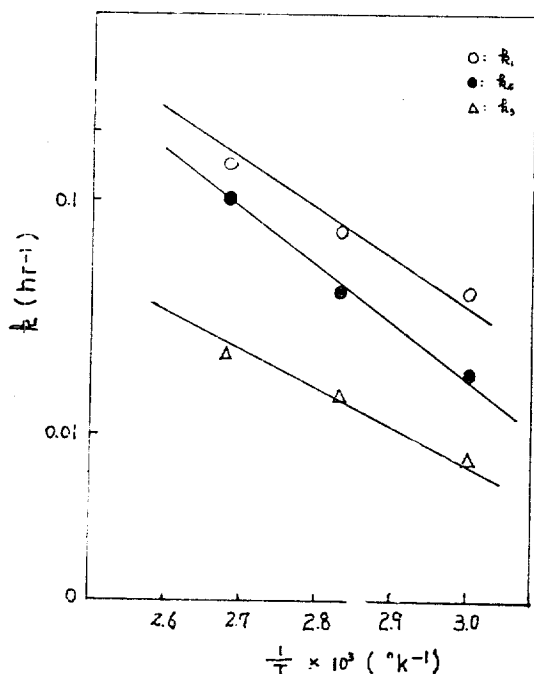


Fig. 5. Arrhenius plots.

- 18 (1956), 120.
5. R. M. Milton, "Molecular Sieves," Society of Chem. Ind., London, 1968, p. 199.
  6. R. M. Barrer, *J. Soc. Chem. Ind.*, **64** (1945), 130.
  7. S. C. Eastwood, R. D. Drew, and F. D. Hartzell, *Oil Gas J.*, **60** (1962), 152.
  8. K. M. Elliott and S. C. Eastwood, *Oil Gas J.*, **60** (1962), 142.
  9. M. Eichhorn, Poggendorf, *Ann. Phys. Chem.*, **105** (1858), 126.
  10. A. Damour, *Ann. Mines*, **17** (1840), 191.
  11. 김면섭, "대한화학회지", **17** (1973), 47.
  12. L. B. Sand, R. Roy and E. F. Osbrn, *Econ. Geol.*, **52** (1957), 169.
  13. G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, **70** (1966), 1047.
  14. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves," John Wiley & Sons, New York, 1974, p. 333.