

천연 제올라이트의 질소 및 산소흡착 특성

서 곤·김기문·문 희·박홍철

전남대학교 화학공학과

(접수 1981. 9. 30)

Adsorption Characteristics of Nitrogen and Oxygen on Natural Zeolite

Gon Seo, Kimoon Kim, Hee Moon and Heungchul Park

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chonnam National University, Kwangju 500, Korea

(Received September 30, 1981)

요 약

산처리 하거나 양이온을 교환한 국내산 mordenite 형 천연 제올라이트에 대한 질소와 산소의 흡착특성을 10°C 및 20°C, 50~700 torr 범위에서 조사하였다. 산처리하면 세공내 용적은 증가되었으나 질소의 흡착량은 감소되었다. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 이온으로 제올라이트의 양이온을 교환하면 이온 크기가 커지는 순으로 질소가 많이 흡착되었다. Li^{+} , Na^{+} 이온을 교환시켰을 때에도 이온 크기가 큰 Na^{+} 이온이 교환된 시료의 질소 흡착량이 컸으나 K^{+} 이온이 교환되었을 때에는 질소의 흡착량이 오히려 적어졌는데, 이는 양이온 교환에 의해 세공내 용적이 적어진 데 기인하는 것으로 생각되었다. Na^{+} 이온 교환시 분리정수가 8.9, 질소 흡착량 7.4ml/g($P_{N_2} = 610$ torr)으로서 질소를 흡착 제거하는 산소 농축제로서 가장 좋은 특성을 보여 주었다.

ABSTRACT

The adsorption characteristics of nitrogen and oxygen on acid-treated and cation-exchanged Korean natural zeolite(mordenite type) was investigated. Pore volume of natural zeolite increased, whereas adsorption amount of nitrogen decreased with the treatment of acid. When metal ion of natural zeolite was exchanged with Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} , the adsorption amount of nitrogen increased with increasing cation size. Although a similar tendency was observed in alkali metal ion exchange, i.e., the Na^{+} -exchanged natural zeolite adsorbed more nitrogen than the Li^{+} -exchanged, the K^{+} -exchanged resulted in decrease of nitrogen

adsorption due to large decrease in pore volume. With a separation factor of 8.9 and adsorption amount of 7.4 ml/g nitrogen (at $P_{N_2} = 610$ torr), the Na^+ -exchanged natural zeolite brought a good result as an adsorbent to be used in separation of nitrogen and oxygen.

I. 서 론

합성 제올라이트(Zeolite) 중 Ca^{2+} 이온이 교환된 CaA 합성 제올라이트는 실온에서 질소를 산소에 비해 많이 흡착하므로 공기중의 질소를 흡착시켜서, 질소와 산소를 분리하는 흡착분리제로서 연구되어 왔다.^{1~4)} 이 방법은 공기의 액화과정을 거치는 대규모의 산소, 질소 분리법에 비해 시설투자가 적고, 소규모생산체제가 가능하여 주목되는 방법이기도 하다.

천연에서 산출되는 제올라이트는 구조가 불완전하고, 불순물을 포함하고 있어 공업적으로 이용되는데는 문제점이 많다. Mordenite 형 천연 제올라이트는 비교적 높은 순도로 산출되고 있으며, CaA 제올라이트처럼 산소에 비해 질소를 많이 흡착하여, 산소의 농축제로 이용될 수 있음이 보고되어 있다.^{5~6)}

산소 농축을 위한 흡착분리제는 질소의 흡착량은 많고 산소의 흡착량은 적어야 하며, 탈착에 의한 재생이 용이해야 한다. 즉, 산소에 대한 질소의 흡착량 비가 크면서 동시에 질소의 흡착량이 많아야 한다.

본 연구에서는 양이온을 알칼리 및 알칼리토 금속이온으로 교환한 국내산 천연 제올라이트에 대한 산소 및 질소의 흡착특성을 조사하였다. 산소 및 질소의 흡착에 있어 금속이온의 역할을 알아보려 했다. 산처리로 금속이온을 제거하여 천연 제올라이트의 세공내 용적(pore volume)의 변화와 실온에서 질소 흡착량의 변화를 관련지어 검토하였으며, 산소농축에 적합한 흡착제를 얻기 위한 처리방법도 조사하였다.

II. 실험

한두교역에서 제공한 경북 영일군 양북면에서

채취된 천연 제올라이트를 분쇄하여(18~20mesh) 시료로 사용하였다. 합성 제올라이트 A형은 Linde 제품(Lot. # 491023)을 사용하였다.

천연 제올라이트의 양이온 교환은 알칼리 및 알칼리토 금속이온 용액을 천연 제올라이트와 함께 넣고 2시간 환류가열한 후, 여과, 수세, 건조의 과정을 거쳐 교환시켰으며, 포화 염화암모늄용액이 담긴 항증조에 하룻밤 방치한 후 사용하였다. 양이온 교환시 K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온은 질산염을 Na^+ , Ba^{2+} , Li^+ 이온은 염산염을 썼다. 0.2, 1, 3N의 염산용액을 천연 제올라이트와 함께 넣고 2시간 환류가열하여 산처리하였고, CaA 형 제올라이트는 Linde A를 $Ca(NO_3)_2$ 용액으로 반복 이온교환하여 준비하였다. 천연 제올라이트의 실리카 함량은 중량법으로 알루미늄 함량은 EDTA로 적정하여 결정하였다. 양이온 분석은 Hitachi Atomic Absorption Spectrometer를 이용하였다.

X-선 회절패턴은 Rigaku X-ray Spectrometer로 Cu-Ka(Ni filter), 35 KV, 15 mA의 조건에서 얻었다. 흡착량은 보편적인 흡착장치로 부피 측정법에 의하여 측정하였다. 시료를 250°C에서 2시간 진공으로 배기하고, Haake constant temperature circulator를 이용, $\pm 0.2^\circ C$ 내로 측정온도(10°C 및 20°C)를 조절하여 50~700 torr 범위에서 산소와 질소의 흡착 등온선을 구하였다. 흡착량은 모두 표준상태에서의 부피(ml/g)로 환산하였고, 질량은 수화된 상태를 기준으로 삼았다. 제올라이트의(mordenite의 경우) 세공의 직경은 10Å 이하이므로 단분자층 흡착량이 세공을 채우는데, 필요한 질소의 흡착량으로 볼 수 있어, 이 값으로부터 세공내 용적을 구할 수 있다. 단분자층 흡착량은 액체질소 온도에서 측정된 질소의 흡착 등온선으로부터 BET식을 이용하여 구하였으며 세공내 용적은 다음식에 의해 계산하였다.

세공내 용적 (ml) =

$$\frac{\text{단분자층 흡착량} \times 28}{22400 \times 0.808 (\text{액체 질소 밀도})} \text{ at } 0^\circ\text{C, latm}$$

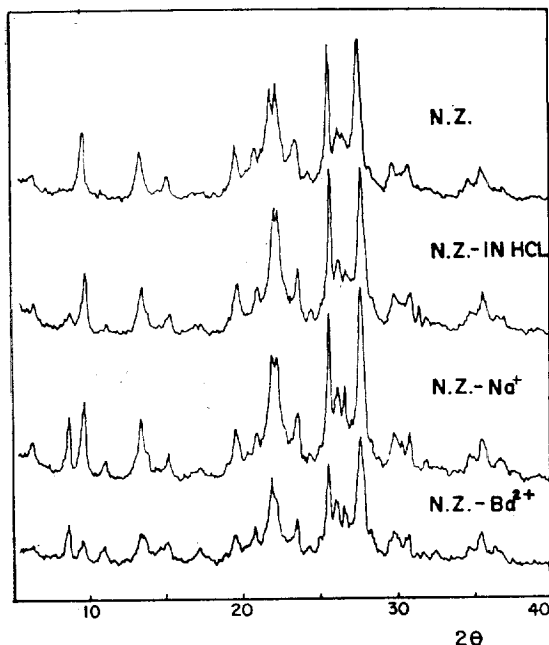


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of acid-treated and cation-exchanged zeolite

III. 결 과

사용한 천연 제올라이트와 1N 염산으로 산처리한 그리고 Na^+ 및 Ba^{2+} 이온으로 양이온을 교환한 천연 제올라이트의 X-선 회절패턴을 Fig. 1에 보였다. 천연 제올라이트의 X-선 회절패턴은 천연 mordenite의 결과와 잘 일치되어⁸⁾ 시료는 mordenite형 천연 제올라이트로 생각되었다. 1N 염산으로 처리하거나, Na^+ 이온으로 양이온을 교환처리한 경우에는 X-선 회절패턴에 뚜렷한 변화가 없었다. 양이온 교환시료 중 Ba^{2+} 이온이 교환된 경우에는 회절피크의 감소가 관찰되었다. 화학분석으로 정한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비는 9.0이었으며 양이온 교환용량은 130meq/100g이었다.

Fig. 2에는 천연제올라이트와 CaA제올라이트에 대한 10°C 및 20°C 에서의 질소와 산소의 흡착 등온선을 보였다. 천연 제올라이트의 산소

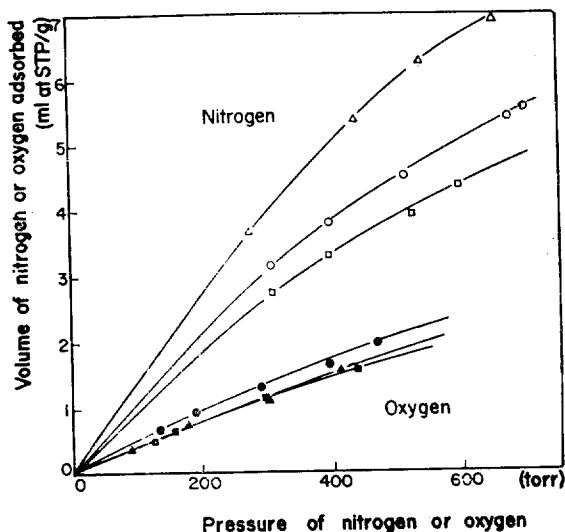


Fig. 2. Comparison of adsorption isotherms for nitrogen(open) and oxygen(filled) on natural zeolite and those on zeolite CaA: \triangle , \blacktriangle : CaA at 10°C , \circ , \bullet : natural zeolite at 10°C , \square , \blacksquare : natural zeolite at 20°C .

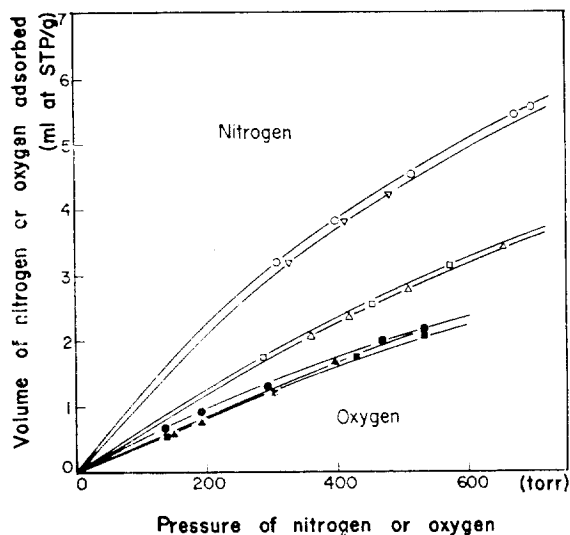


Fig. 3. Adsorption isotherms at 10°C for nitrogen (open) and oxygen(filled) on acid-treated natural zeolites: \circ , \bullet : nontreated, ∇ , \blacktriangledown : 0.2N HCl, \triangle , \blacktriangle : 1N HCl, \square , \blacksquare : 3N HCl.

흡착량은 CaA 제올라이트와 비슷했으나, 질소의 흡착량은 상당히 적었다. 산소나 질소의 흡착량은 10°C 에서 보다 20°C 일 때 적었다. 이 현상은 대부분의 시료에서 관찰되었으며, 감소

Table 1. Pore Volumes of Acid-Treated and Cation-Exchanged Natural Zeolites

Treatment	Non-treated	Acid-treated		cation-exchanged				
		1N	2N	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Pore volume(x10 ² ml/g)	4.3	9.1	7.7	3.6	6.5	4.5	3.2	1.9

정도는 시료에 따라 약간씩 달랐다.

분리효과를 비교하기 위해 공기의 조성에 준하는 질소 및 산소의 분압에서 흡착량의 비를 분리정수(S)로 정의하였다.

$$S = \frac{N_2 \text{의 흡착량}(P_{N_2} = 610 \text{ torr})}{O_2 \text{의 흡착량}(P_{O_2} = 150 \text{ torr})}$$

천연 제올라이트의 분리정수는 10°C에서 6.8, 20°C에서 6.9로 온도에 따라 큰 변화는 없었다. CaA 제올라이트의 분리정수는 10°C에서 11.8로 천연 제올라이트에 비해 컸다.

산처리한 천연 제올라이트의 질소 및 산소의 흡착 등온선을 Fig. 3에 정리하였다. 0.2N 염산 용액으로 처리한 시료는 처리하지 않은 시료와 흡착 등온선에 차이가 없었으나, 1N이나 3N

용액으로 처리한 시료에서는 질소의 흡착량이 현저히 감소되었다. 그러나 산소의 흡착량은 산처리에 의해 큰 차이가 나타나지 않았다.

Table 1에는 액체질소 온도에서 질소의 흡착 등온선으로 부터 구한 세공내 용적을 정리하였다. 산처리한 제올라이트에서는 2배 정도 증가되었다. 양이온을 교환한 경우, Ba²⁺ 이온 교환시는 세공내 용적이 커졌으나, Na⁺ 이온 교환시는 약간, K⁺ 이온 교환시는 1/2 이하로 감소되었다.

Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ 로 양이온을 교환한 천연 제올라이트의 질소 및 산소의 흡착 등온선(10°C)을 Fig. 4에 나타내었다. 질소의 흡착량은 Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ 순으로 커졌으며,

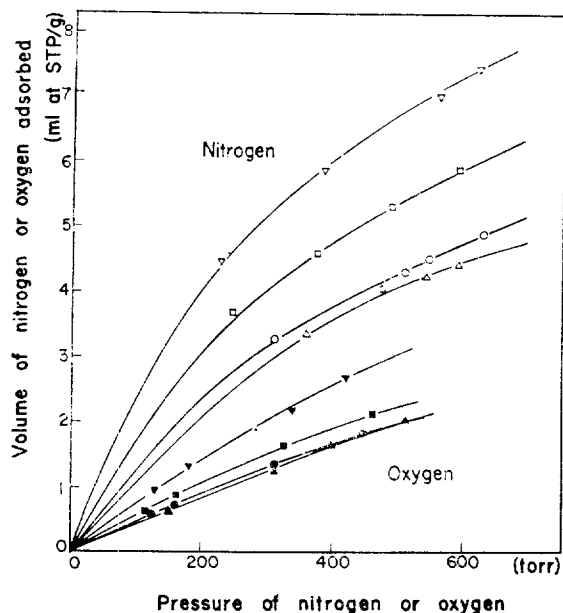


Fig. 4. Adsorption isotherms at 10°C for nitrogen (open) and oxygen (filled) on divalent cation-exchanged natural zeolites; Δ , \blacktriangle : Mg²⁺, \circ , \bullet : Ca²⁺, \square , \blacksquare : Sr²⁺, ∇ , \blacktriangledown : Ba²⁺.

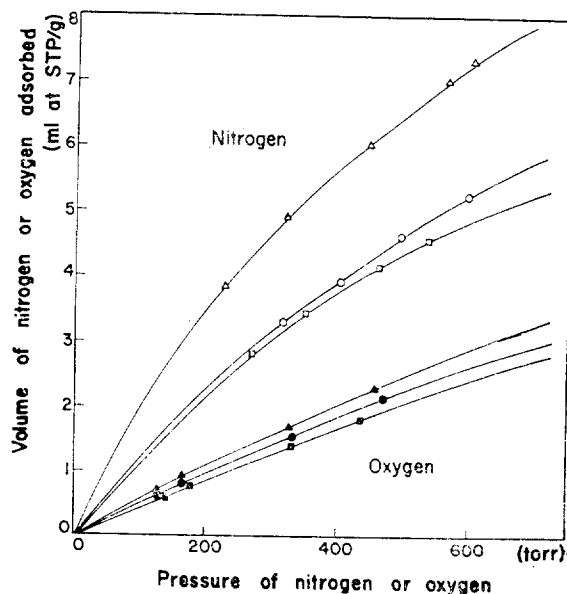


Fig. 5. Adsorption isotherms at 10°C for nitrogen (open) and oxygen (filled) on univalent cation-exchanged natural zeolites: \square , \blacksquare : Li⁺, Δ , \blacktriangle : Na⁺, \circ , \bullet : K⁺.

Table 2. Separation Factors and Adsorption Amounts of Nitrogen for Cation-exchanged Natural Zeolites

Exchanged cation	None	CaA	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Separation factor (S)	6.8	11.8	7.6	8.9	7.1	6.9	7.1	7.2	7.1
Adsorption amount of 5.1 Nitrogen* (ml/g)		7.0	5.0	7.4	4.5	4.5	5.0	6.0	7.4

* $P_{N_2}=610$ torr

Ba²⁺ 이온이 교환된 시료에서는 교환전에 비해 질소 흡착량이 50% 이상 증가되었다($P_{N_2}=610$ torr).

Li⁺, Na⁺, K⁺ 등 알칼리 금속이온이 교환된 천연 제올라이트의 질소와 산소의 흡착 등온선을 보면 (Fig. 5), Li⁺ 이온이 교환된 경우, 질소 흡착량이 감소되었고, Na⁺ 이온 교환시 교환전에 비해 50% 정도 증가되었다($P_{N_2}=610$ torr). 그러나 K⁺ 이온이 교환되었을 때는 교환전에 비해 큰 증가가 나타나지 않았다.

Table 2에는 이온교환한 제올라이트 시료들의 분리정수와 질소 흡착량을 정리하였다. Na⁺ 이온이 교환되었을 때 분리정수가 8.9로서 가장 컸으며, 질소의 흡착량은 Na⁺ 및 Ba²⁺ 이온 교환시 7.4ml/g 으로 가장 많았다.

IV. 고 찰

본 연구에 사용한 mordenite 형 천연 제올라이트의 SiO₂/Al₂O₃의 물비가 9.0으로 순수한 mordenite의 10에는 못 미치나, 根岸의 양이온 교환용량법에 의해 비교해보면⁹⁾ 60~70%의 mordenite 분을 함유하고 있는 것으로 생각된다. 산처리나 양이온 교환시에도 X-선 회절패턴에 큰 변화가 없는 것은 이러한 처리에도 제올라이트 구조는 그대로 유지되고 있음을 보여주는 것이다. Ba²⁺ 교환시에 회절피이크의 높이는 줄었으나, 세공내 용적은 약간 커졌다. Ba²⁺ 교환으로 새로운 세공이 생성되었다기 보다, 내부 세공에도 질소가 흡착될 수 있게 되었고, 피이크 높이의 감소는 부분적으로 short range order의 감소에 기인하는 것이 아닌가 생각되었다.¹⁰⁾

10°C에서 산소나 질소의 흡착량은 세공내 용적의 값에 비하면 상당히 적다. 천연 제올라이트의 경우 질소의 단분자층 흡착량은 28ml/g이었으나, 10°C의 질소 흡착량은 5.1ml/g에 불과하다. 따라서 질소는 제올라이트의 전 표면에 흡착되는 것이 아니라 표면의 일부 흡착점에만 흡착되는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 산처리한 제올라이트에서 세공내 용적은 증가되었으나, 질소의 흡착량은 줄어든다는 현상에서도 볼 수 있다. 불순물이 제거되고 세공입구가 변형되어 흡착가능한 세공내 용적은 커졌으나, 질소의 흡착량이 줄어든다는 것은, 산처리로 제거된 금속이온이 흡착과 관련됨을 보여주는 것이다.

Fig. 4에 보면, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ 순으로 즉, 교환된 이온의 크기가 증가하는 순으로 질소 흡착량이 커진다. 이러한 경향은 Li⁺나 Na⁺의 일가이온 교환시에도 나타난다. 이 사실로부터 질소 흡착량이 교환된 양이온의 이온 크기와 관계 있음을 알 수 있으나, 산소 흡착량과 이들의 관계는 명확하지 않다. 제올라이트에 질소가 산소에 비해 많이 흡착되는 것을 질소의 영구 사중극자 모멘트(permanent quadrupole moment)로 설명한 바 있다.¹¹⁾ 산처리한 시료에서 산소흡착량이 거의 변하지 않아서 위 설명에 부합되나, 알칼리토 금속이온을 교환한 경우 산소 흡착량이 교환된 양이온의 크기가 증가하는 순으로 커지는 현상을 설명하지 못한다.

K⁺ 이온을 교환했을 때 K⁺ 이온의 크기가 큰데도 질소 흡착량은 적었다. Table 1에 보인 세공내 용적 측정치를 보면 K⁺ 이온이 교환되었을 때 현저히 감소된 것을 보여주고 있다. 따라서 질소 흡착량이 적었던 것은, K⁺ 이온이 일가이

온이어 제올라이트 단위 부피당 교환되어 존재하는 K^+ 이온의 양이 Ba^{2+} 이온등의 2가이온에 비해 두배가 되고, 이온반경이 커서, 세공내로의 확산이 억제되기 때문으로 생각한다.

Na^+ 및 Ba^{2+} 이온으로 교환한 시료에서 질소의 흡착량이 컸으며, 분리정수는 Na^+ 이온 교환시에 컸다. 세공내에 존재하는 양이온의 양과 그 특성이 흡착량 및 분리정수에 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있으나, 이는 흡착점이나 에너지 등이 조사된 후에야 설명될 수 있으리라 생각된다.

천연 제올라이트 그대로는 CaA 제올라이트에 비해 질소 흡착량은 적고, 도리어 산소 흡착량이 커서 산소 농축제로서 부적당하였다. 그러나 양이온을 Na^+ 이온으로 교환하면 산소의 농축에 적합한, 즉, 분리정수도 크고 질소 흡착량도 큰 흡착제를 얻을 수 있었다. 천연 mordenite의 순도가 90% 정도만 되면, Na^+ 이온으로 교환처리했을 때, CaA 합성 제올라이트보다 산소 농축에 더 유리한 특성을 보이게 될 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 80년도 문교부 학술 연구 조성비에

의해 이루어진 것으로 이에 사의를 표합니다.

참고 문헌

1. S.P. Nandi and P.L. Walker, Jr., Sep. Sci., **11**, 441(1976).
2. H. W. McRobbie, U.S.P. 3, 140, 931(1964. 7. 14).
3. 筋原一彦, 特開昭 52—72373(1977. 6. 16).
4. 筋原一彦, 特開昭 52—52890(1977. 4. 28).
5. 萩原善次, 特開昭 49—54288(1974. 5. 27).
6. 萩原善次, 特開昭 49—54289(1974. 5. 27).
7. Y. Uh and H. Chon, J. Korean Chem. Soc., **23**, 88(1979).
8. 湊秀雄, “ビオライドとその利用,” p. 82, 技報堂(1967).
9. 根岸敏雄, 粘土科學 **12**, 23(1972).
10. M.F.L. Johnson, J. Catalysis, **52**, 425(1978).
11. R.M. Barrer, J. Colloid Interface Sci., **21**, 415(1966).