

묵힘과정을 거친 제올라이트 A의 결정화 연구

서 곤

전남대학교 공과대학 공업화학과
(1985년 2월 2일 접수, 1985년 5월 21일 채택)

Investigation on the Crystal Growth of Zeolite A with Aging Step

Gon Seo

Department of Industrial Chemistry, Chonnam University

(Received 2 February 1985; accepted 21 May 1985)

요 약

묵힘과정을 거친 반응물로 부터 제올라이트 A의 결정화 과정을 조사하였다. 결정화 시간에 대한 결정 크기의 선형적 증가로 부터, 묵힘과정에서 핵심생성을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 묵힘과정 동안 생성된 핵심의 농도는 10^{10} — 10^{11}cm^{-3} 이었으며, 결정성장 속도 상수는 $0.023\mu\text{m min}^{-1}$ 이었다. 묵힘과정을 거쳐 핵심이 충분히 생성된 경우, 결정성장 속도는 확산제한, 핵심농도, 반응물의 농도 및 반응물내 제올라이트 A의 전체 표면적으로 나타낼 수 있었다. 고형 반응물이 남아 있는 동안, 제올라이트A 생성물의 1/3승 값은 결정화 시간에 대해 직선관계를 보여 주었다.

Abstract — The crystal growth of zeolite A from the reactant having aging step was studied. The nuclei formation in aging step was confirmed with the linear increase of crystal size for the crystallization time. The concentration of nuclei formed during aging step in this experiment was 10^{10} – 10^{11}cm^{-3} and rate constant for crystal growth of zeolite A $0.023\mu\text{m min}^{-1}$. When the sufficient amount of nuclei was formed through the aging step, the crystal growth rate was related with diffusion restriction, concentration of nuclei and the reactant, and the total surface area of zeolite A in the reactant. The cube root of the formation ratio of zeolite A satisfied the linear relationship with crystallization time, when amorphous solid was present.

서 론

제올라이트 A는 결정성 알루미늄 실리케이트로써 촉매, 흡착제, 세제지제제로 쓰이고 있으며 알칼리성 알루미늄에이트와 실리케이트의 혼합액에서 수열(hydrothermal) 합성된다[1]. 이의 결정성장 기구와 속도에 대하여서는 Kerr[2]의 연구를 비롯하여 조성, 결정화온도, seed의 주입, 반응물 상태

등의 영향에 대한 조사[3~6]등이 보고되어 있다. 제올라이트 A의 결정성장은 용액상태에서 결정화하는 경우 반응물 내에서 핵심(nuclei)이 생성되고, 여기에 용해된 반응물이 축합되어 결정으로 성장하며, 성장된 결정면에서도 성장반응이 계속되는 것으로 받아들여지고 있다. 결정성장 속도에 대하여는 무정형 고형물과 용해된 반응물이 평형상태에 있고, 용해된 반응물이 핵심이나 제올라이트 결정

과 반응하여 성장되는 과정을 속도 결정단계로 보고 유도된 Liu[7]의 모델식을 비롯, 지수함수로 나타낸 경우[3], 반응기에 적용한 경우[9] 등이 제시되어 있다. 제올라이트 A와 비슷한 결정기구를 갖는 것으로 생각되는 제올라이트 X나 Y에 대해서도 성장기구 및 속도론적 연구[10, 11]들이 발표되어 있으며 결정성장 속도는 표면적에 비례한다는 점에서 제올라이트 함량의 2/3승에 비례한다고 보이기도 했다. 반응물의 묵힘(aging) 효과에 대해서, 생성된 결정의 균일성, 결정화 소요 시간의 단축[12~14]등을 들어 묵힘 과정에서 핵심이 생성되는 것으로 설명되었다. 이러한 설명들은 제올라이트 결정을 seed로 넣어주었을 때 나타나는 현상이나 묵힘 과정을 거쳤을 때 나타나는 현상이 비슷하다는 점에 근거를 둔 것이다.

묵힘과정을 거치면 핵심이 생성될 것이라는 설명을 뒷받침하는 핵심으로부터의 제올라이트 성장과정에 대해서는 정량적으로 조사된 바 없고, 이에 대한 속도론적 연구도 미흡한 것으로 생각된다. 본 연구에서는 묵힘과정을 거친 반응물로부터 제올라이트 A가 성장되는 과정을 조사하고 이를 검토하여, 묵힘과정에서 핵심이 생성됨을 확인하고 이들로부터 성장에 대한 속도론적 표현을 얻고자 하였다.

실험

제올라이트 A는 수산화 알루미늄, 물유리, 수산화나트륨으로부터 수열 합성하였다. 수산화 알루미늄을 수산화나트륨과 함께 미리 증류수에 녹인 후 물유리를 가하여 교반하였다. 이를 냉각기, 온도계, 교반기가 달린 삼구 플라스크에 넣고 온도조절이 가능한 기름욕탕에 넣어 200rpm 이상으로 교반하면서 결정화시켰다. 반응물 조성은 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.65$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.08$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 45$ 로 조절하였고, 결정화 온도는 $85 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다. 묵힘과정을 거치는 경우는 준비된 반응물을 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 조절된 항온조(Haake FK2)에 넣어 65시간 유지시켰다. 묵힘효과는 처리온도와 시간에 따라 달라지나, 25°C 에서 묵히는 경우 65시간 이상 처리하여도 의미 있는 차이를 볼 수 없었다. 반응물은 가능한한 빨리(5분 이내) 85°C 까지 승온하여 결정화하였다. 적절한 시간 간격으로 시료를 채취하고, 원심분리

기를 이용하여 분리세척 과정을 거쳐 건조시켰다. X-선 회절분석기(Rigaku X-ray Diffractometer, 35KV, 15mA, Ni-filter) 및 전자현미경(JEOL JSM-350)을 이용하여 제올라이트 A의 성분함량, 결정크기를 조사하였다. 결정크기 분석은 한 시료당 4장 이상의 전자현미경 사진을 얻어 여기에 나타난 입방체 결정의 한변의 길이(100개 이상)를 모두 측정하였다. 부피를 고려하기 위하여 측정된 길이를 3승하여 더한 후 이를 전체 결정갯수로 나누고 이를 1/3승하여 부피를 고려한 결정크기를 계산하였고, 크기별 분포도도 작성하였다. 묵힘과정을 거친 후 생성된 반응물내 핵심의 농도를 추정하기 위하여 결정화가 종료된 후 10ml 씩 시료를 취하였다. 이를 분리, 세척하여 건조 후 얻어진 제올라이트 A의 무게를 측정하였다. 전자현미경 사진에서 얻은 평균 결정크기로 부터 한 결정당 부피를 구하고 밀도 1.99gcm^{-3} [15]를 이용하여 무게로 환산하여 이로부터 반응물 부피당 결정갯수를 계산하였다.

결과

반응물을 혼합하여 바로 85°C 로 승온시켜 결정화 시간에 따라 얻어진 시료의 X-선 회절 패턴을 Fig. 1에 보였다. 초기에는 제올라이트 A의 회절피크가 전혀 관찰되지 않았으며, 120분 이후부터는 결정생

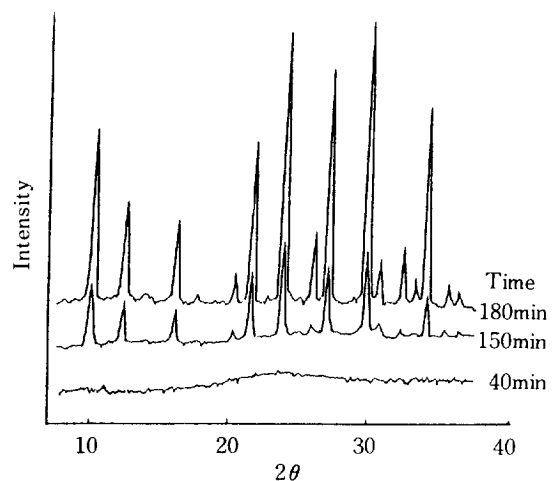


Fig. 1. Crystallization of zeolite A without aging step as followed by x-ray diffraction patterns.

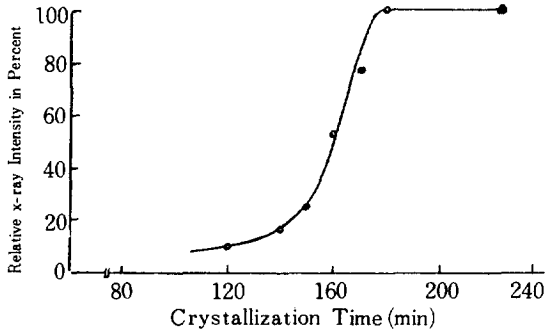


Fig. 2. Percent zeolite A in solid phase versus time without aging step.

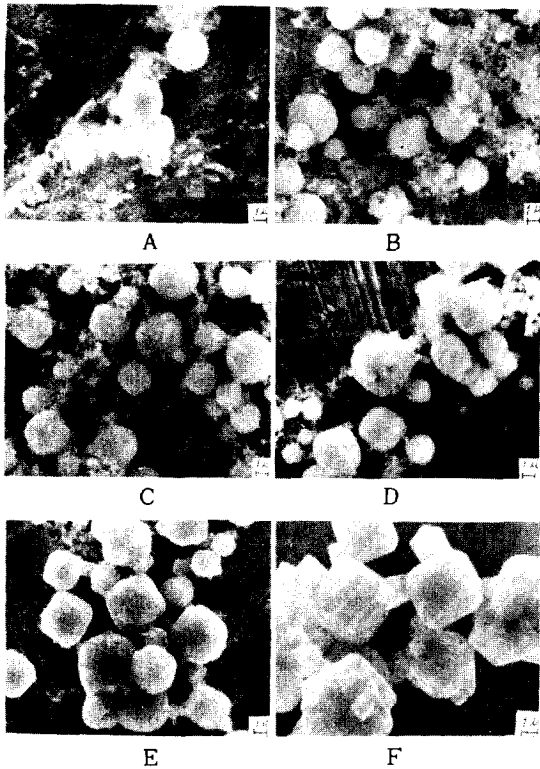


Fig. 3. Crystallization of zeolite A from gels without aging step as followed by an electron microscope.

- | | |
|-------------------|-------------------|
| A. after 120min., | B. after 150min., |
| C. after 160min., | D. after 170min., |
| E. after 180min., | F. after 230min. |

성이 관찰되고 170분에서는 Union Carbide Linde A (Lot #4910023)와 일치하는 회절패턴을 얻을 수 있었다. Fig. 2는 이 경우 결정화 시간에 따라 회절 피크의 면적비로부터 구한 고풍물 중의 제올라이트

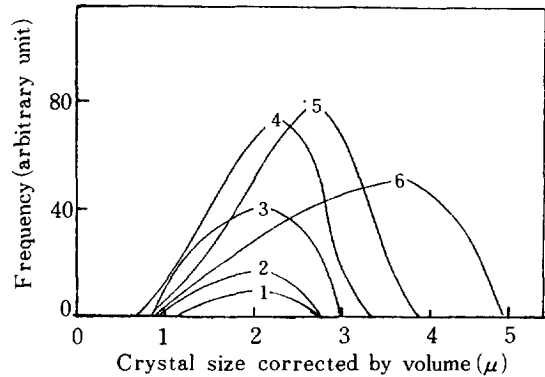


Fig. 4. Crystal size distribution of zeolite A without aging step.

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1. after 120min., | 2. after 150min., |
| 3. after 160min., | 4. after 170min., |
| 5. after 180min., | 6. after 230min. |

A의 함량을 나타내었다. 결정생성이 확인될 때 까지의 유도 시간과 급격히 결정성장이 진행되는 시간과 완만하게 결정성장이 끝나가는 시간으로 이루어져 있으며 Thompson과 Huber(5)가 보고한 경우와 비슷하였다. Fig. 3에는 이 과정의 전자현미경 사진이 정리되어 있다. 120분부터 적은 수의 결정이 관찰되기 시작하였고, 결정화 시간에 따라 무정형 물질은 줄어들고, 결정갯수도 많아지고 큰 결정의 상대적 빈도수도 증가되었다. 실험에 서술된 방법으로 계산한 결정크기 분포도를 Fig. 4에 실었다. 이 분포도는 부피를 고려하여 계산되었으며 분포곡선 밑의 면적은 제올라이트 A의 생성율을 나타내도록 보정되었다. 결정화 시간에 따라 결정크기 분포 폭이 넓어져가고 있으며, 결정화가 끝난 시간에서도 작은 결정이 관찰되고 있다.

25℃에서 65시간 묵힘과정을 거쳐 85℃에서 결정화한 경우 시간에 대한 고풍물내 제올라이트 A의 함량을 Fig. 5에 나타내었다. 묵힘과정을 거치면 결정화 소요시간이 현저히 줄어들어 40분에서 순수한 제올라이트 A가 얻어졌다. Fig. 6에 보인 전자현미경 사진에서 보면, 묵힘과정을 거치지 않은 Fig. 3에서와는 달리, 결정크기가 작으면서도 균일하게 결정화 시간에 따라 커져가고 있음을 알 수 있다. 묵힘과정을 거친 경우의 결정크기 분포도(Fig. 7)에서 시간이 경과함에 따라 결정크기가 증가되었으나, 결정크기의 분포폭은 넓어지지 않았다. Fig. 4

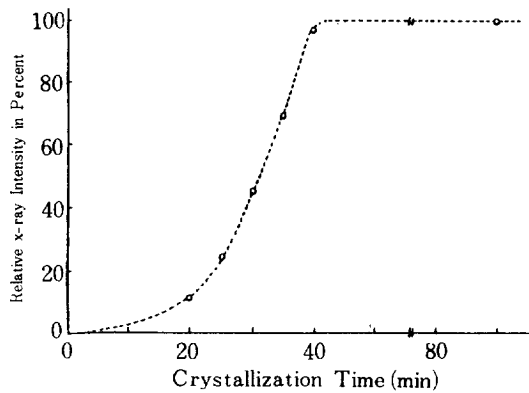


Fig. 5. Percent zeolite A in solid phase versus time with aging at 25°C for 65hr.

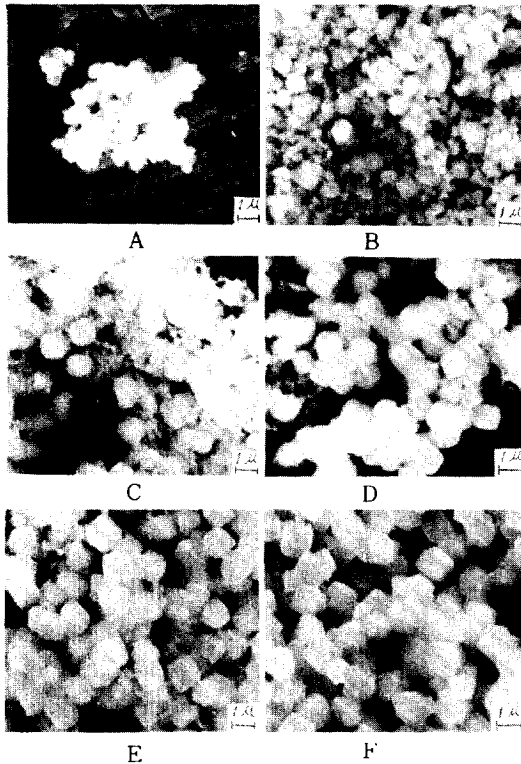


Fig. 6. Crystallization of zeolite A from gels with aging as followed by an electron microscope.

- | | |
|------------------|------------------|
| A. after 20min., | B. after 25min., |
| C. after 30min., | D. after 35min., |
| E. after 40min., | F. after 90min. |

와 비교할 때 결정크기는 작았으나 분포폭이 적어 균일한 결정으로 성장했음을 알 수 있었고, 결정화

가 끝난 시간에서는 작은 결정이 관찰되지 않았다.

결정이 성장하는 과정에서 알카리도의 영향을 비교하였다. 묵힘과정이 없는 경우 결정화 시작 시간에서 진한 수산화나트륨 용액을 가하여 $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 의 비를 2.8×10^{-2} 으로 높였다. $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 의 비가 2.2×10^{-2} 인 Fig. 2의 경우는 결정화 종료시간이 180분이었으나, $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 의 비가 2.8×10^{-2} 으로 높인 경우 60분부터 결정이 관찰되고 100분에서 결정화가 종료되었다. 이에 비해 묵힘과정을 거친 경우 $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 의 비를 3.3×10^{-2} 까지 높여 보았으나 결정성장곡선은 달라지지 않았다. 즉 묵힘과정이 없는 경우는 알카리도의 영향이 컸으나 묵힘과정을 거친 경우 본 실험조건에서는 알카리도의 영향이 관찰되지 않았다.

고 찰

묵힘과정에서 핵심의 생성

묵힘과정을 거치면 핵심이 생성될 것이라는 설명들은 [10, 12, 13], 묵힘과정을 거쳐 합성된 제올라이트의 결정크기 감소, 결정화 시간의 단축, 생성된 결정크기의 균일성에 근거를 두고 있다. Fig. 3과 6의 전자현미경 사진에서 Fig. 4와 7의 결정크기 분포에서 묵힘과정을 거쳐 결정화하였을 때, 결정크기가 감소했고, 균일해졌음을 볼 수 있다. Fig. 2

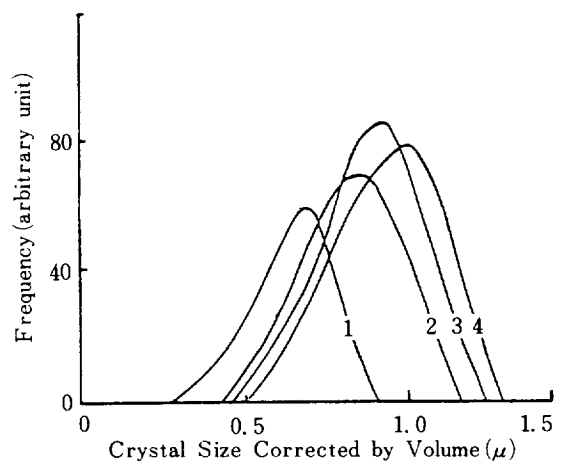


Fig. 7. Crystal size distribution of zeolite A with aging.

- | | |
|------------------|------------------|
| 1. after 30min., | 2. after 35min., |
| 3. after 40min., | 4. after 90min. |

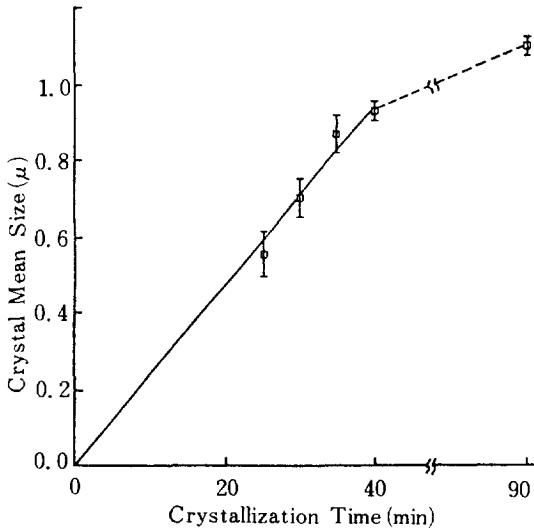


Fig. 8. Growth of crystal mean size versus time with aging.

와 5의 결정성장곡선도 묵힘과정을 거치면 결정화 시간이 단축되어 앞에 서술한 핵심 생성의 근거들을 본 실험에서도 확인할 수 있었다. 그러나 묵힘과정에서 핵심이 생성됨을 확실하게 하기 위해서는, 생성된 핵심과 이들로부터 성장된 결정표면에서 결정 성장이 일정한 속도로 진행되고 있음을 보여야 한다. Fig. 8은 묵힘과정을 거쳐 결정화한 경우의 결정크기 분포(Fig. 7)로부터 구한 평균 결정크기를 시간에 대해 나타낸 것이다. 오차범위는 표준편차를 평균값으로 나누어 나타내었으며, 결정화가 낮고 무정형 혼재량이 많은 시간에서 오차범위가 컸다.

묵힘과정을 거친 반응물에서 제올라이트 A의 회절피크가 전혀 관찰되지 않았고, 전자현미경으로도 결정이 관찰되지 않았으며, seed로서 결정을 가하지 않았기 때문에 결정화 시작 시간에서 결정은 없다고 보는 것이 타당한 것으로 생각된다. 전자현미경 사진에서 결정크기 측정이 가능한 25, 30, 35 및 40분의 시료의 평균 결정크기는 시간에 대해 원점을 지나는 직선관계를 갖는다고 볼 수 있었다. 이러한 사실은 묵힘과정을 거친 반응물에 일정량의 핵심이 생성되고 이들이 일정한 속도로 커져가고 있다는 설명을 확실하게 해준다. Fig. 7에서 결정화 시간에 따라 평균 결정크기가 증가했으나, 분포폭이 커지지 않았다는 점도 이러한 설명을 뒷받침해 준다.

묵힘과정을 거쳐 결정화한 경우, 시간에 대해 결정크기가 선형적인 관계를 보이므로 묵힘과정에서 생성된 핵심의 갯수는 결정화 종료시 얻어진 제올라이트 A의 결정갯수와 같다고 볼 수 있다. 전자현미경으로 결정성장이 끝난 것이 확인되는 90분에서 평균 결정크기는 $1.1\mu\text{m}$ 이었고, 이때 10cm^3 의 시료에서 얻은 제올라이트 A는 $0.80 \pm 0.02\text{g}$ 이었다. 실험에서 언급된 방법으로 계산한 결정갯수는 합성모액 1cm^3 당 3×10^{10} 이었다. 이 값은 평균 결정크기에 $\pm 0.1\mu\text{m}$ 의 오차가 있으면 약 50% 정도의 오차가 나타난다. 이로부터 본 실험 조건으로 묵힘 경우, 합성모액 1cm^3 당 $10^{10} - 10^{11}$ 개의 핵심이 생성된다고 추정할 수 있다.

Fig. 8의 기울기는 제올라이트 A의 결정 성장속도상수(길이/시간)를 나타내며 그 값은 $0.025\mu\text{m min}^{-1}$ 로 얻어졌다. 제올라이트 Y에 seed를 가하여 구한 성장속도상수가 $\sim 10^{-2}\mu\text{m hr}^{-1}$ 로 알려진 데에 [11] 비하면 60배 정도 크다. 이는 A형 성장이 Y형에 비해 용이하다는 점에 기인될 수도 있으나, 결정구조가 상이하고, 반응물 조성 역시 크게 달라 직접 비교는 곤란하다.

결정성장 속도식

묵힘과정을 거치면 핵심이 생성되고 이에 용해된 반응물이 축합되어 결정이 성장하므로 결정성장속도는 반응물내의 제올라이트 성분의 표면적, 용해된 반응물, 알카리도, 결정면에서의 물질전달 제한인자의 함수로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dV}{dt} = kD[\text{OH}]^n[\text{S}]^m \left\{ 6N \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{2}{3}} \right\} \quad (1)$$

V는 생성된 제올라이트 A의 부피, k는 결정성장속도 상수, D는 Ciric [4]이 제안한 물질전달 제한효과를 나타내는 인자, S는 용해되어 있는 반응물의 비율, N은 결정갯수, n과 m은 상수이다. 괄호안은 제올라이트 A의 전 표면적을 나타낸다.

결과에서 언급한대로 결정성장과정에서 알카리도 영향이 거의 없었으므로 $n=0$ 으로 가정한다. 용해된 반응물은 고형물과 평형을 이루고 있으며, 이 과정은 빠르기 때문에 [5], 무정형 고형물이 남아있는 한 일정한 값을 유지하고 있고 [4], 알카리도에 따라 용해도가 현저히 변할 것으로 예상되었으나, 알카리도의 영향이 없다는 점 등을 들어 $m=0$ 으로

가정한다. 용해된 반응물의 영향을 고려치 않은 경우[11]도 실험결과를 잘 모사할 수 있었다는 점에서 가정의 타당성을 찾아볼 수 있다. 그러나 이 가정은 고형의 무정형 물질이 소모되면 용해된 반응물 농도가 급격히 감소하고 이로 인해 결정화가 끝나는 영역에서는 의미없다.

결정화가 끝났을 때 얻게 되는 제올라이트 A의 부피(V_m)에 대해 임의시간에서 얻어진 부피(V) 분율을 생성율(Z)로 정의한다. (1)식의 양변을 V_m 으로 나누어 정리하면 (2)식이, 결정화가 끝났을 때 결정크기를 l_m 이라고 $V_m = N_x l_m^3$ 의 관계를 도입하면 (3)식이 얻어진다.

$$\frac{dZ}{dt} = 6 kD \left(\frac{N}{V_m} \right)^{\frac{1}{3}} Z^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

$$\frac{dZ}{dt} = 6 kD l_m^{-1} Z^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

결정화 초기에는 반응물내 핵심만 있고 제올라이트 A결정은 확인되지 않았으므로, $t=0$ 에서 $Z=0$ 라는 경계조건을 주고 적분하면 (4)식이 되며 결정성장속도상수, 평균결정크기(90분)의 값을 대입하면 (5)식이 얻어진다.

$$Z^{\frac{1}{3}} = 2 kD l_m^{-1} t \quad (4)$$

$$Z^{\frac{1}{3}} = 0.055Dt \quad (5)$$

이 속도식은 충분한 농도의 핵심이 생성되어 있는 반응물의 결정화 과정을, 무정형 고형물이 남아있는 시간대까지 나타낼 수 있다.

묵힘과정을 거쳐 결정화한 경우(Fig. 5) 40분에서 얻은 시료는 순수한 제올라이트 A였으나, 90분에서는 결정크기가 약간 증가되었다. 이 증가량은 용해되어 있는 반응물에 의한 결정성장으로, 두 시간대에서의 결정크기, 결정개수 및 90분에서의 제올라이트 A양을 이용하여 용해되어 있는 반응물의 분율(S)을 계산하면 0.25가 된다. X-선 회절에 의한 함량 분석은 용해된 반응물을 고려치 않고 있으므로, 묵힘과정을 얻어진 함량에(1-S)를 곱하면 생성율을 얻게 된다. Fig. 9는 Fig. 5의 자료를 생성율로 변환하여 시간에 대해 Z 및 $Z^{\frac{1}{3}}$ 의 관계를 나타낸 것이다. $Z^{\frac{1}{3}}$ 은 시간에 대해 고형분이 다 소모되는 40분까지는 좋은 직선관계를 보여주었으며 그 기울기는 0.023였다. 이 값으로부터 모사한 시간에 대한 Z 곡선도 실험치와 40분이내에서는 잘

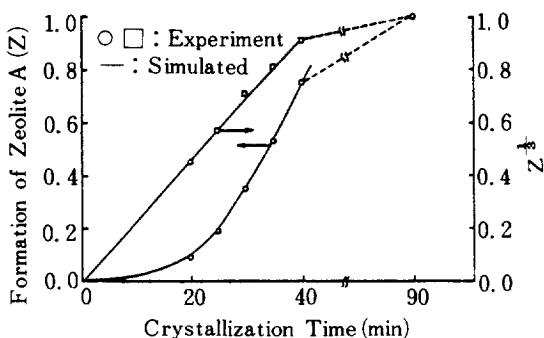


Fig. 9. Formation of zeolite A(Z) and $Z^{\frac{1}{3}}$ versus time with aging.

일치되고 있다. 이러한 결과는 묵힘과정을 거치는 경우 충분한 량의 핵심이 생성되며 이들로부터 결정이 성장한다는 전제아래 유도된 속도식이 타당함을 보여주는 것이다. $t-Z^{\frac{1}{3}}$ 그래프의 기울기와 성장속도 상수로부터 (5)식의 D 값은 0.41으로 결정성장에 확산제한이 있음을 뜻한다. Culfaz와 Sand[16]는 제올라이트 A의 성장 속도 결정단계는 결정성장과 확산과정의 복합이라고 결론지었고, Ciric[4]도 확산과정에 의한 성장 속도 제어인자를 고려했다는 점에서 이 값은 타당하다고 생각되며, 합성모액의 점성이 크기 때문에 200rpm으로 교반하면서 결정화한 본 실험에서도 확산제한이 나타나는 것으로 이해된다.

결론

묵힘과정을 거치는 동안 반응물 중에 핵심이 생성됨을 이들의 성장과정으로 부터 확인할 수 있었다. 본 실험에서는 핵심의 개수는 1 cm^3 당 $10^{10} - 10^{11}$ 개였으며, 제올라이트 A의 성장속도상수는 $0.025 \mu\text{m min}^{-1}$ 였다.

묵힘과정을 거쳐 충분한 핵심이 생성되는 경우(1)-(3)의 결정성장 속도식으로 고형의 무정형 물질이 남아있는 시간까지는 결정화과정이 표현되며, 결정성장속도는 확산저항, 핵심의 농도, 반응물의 량과 반응물내 제올라이트 A의 표면적의 함수로 나타낼 수 있었다.

REFERENCES

1. Breck., D.W.: "Zeolite, Molecular Sieves";

- John Wiley & Sons, New York (1974).
2. Kerr, G.T.: J. Phys. Chem., **70**, 1047 (1966).
3. Angel, C.L. and Flank, W.H.: ACS Symp. Ser., **40**, 194 (1977).
4. Ciric, J.: J. Colloid and Interface Sci., **28**, 315 (1968).
5. Thompson, R.W. and Huber, M.J.: J. Crystal Growth, **56**, 711 (1982).
6. Zhdanov, S.P.: Adv. Chem. Ser., **101**, 20 (1971).
7. Liu, S.L.: Chem. Eng. Sci., **24**, 57 (1969).
8. Meise, W. and Schowchow, F.E.: Adv. Chem. Ser., **121**, 169 (1973).
9. Culfaz, A. and Orbey, P.: ACS. Symp. Ser., **40**, 708 (1977).
10. Freund, F.E.: J. Crystal Growth, **34**, 11 (1976).
11. Kacirek, H. and Lechert, H.: J. Phys. Chem. **79**, 1589 (1975).
12. 심종섭, 제 9 회 대학생 학술논문대회 (1984. 10. 30).
13. 이한주, 맹원기, 이양환, 1984년 춘계 화학공학회 발표논문초록 p.31.
14. Breck, D.W.: US Patent No. 3130 007 (1964).
15. Ref. 1 p. 339.
16. Culfaz, A. and Sand, L.B.: Adv. Chem. Ser., **121**, 140 (1973).