

## 제올라이트 A로 부터 제올라이트 HS로의 전환반응

강태구 · 어용선\* · 김영만\* · 서 곤

전남대학교 공과대학 공업화학과

\*한국과학기술원

(1987년 2월 4일 접수, 1987년 3월 30일 채택)

## Conversion Reaction of Zeolite A to Zeolite HS

Tae-Gu Kang, Young Sun Uh\*, Young Man Kim\* and Gon Seo

Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 505, Korea

\*Korea Advance Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea

(Received 4 February 1987; accepted 30 March 1987)

### 요 약

제올라이트 A로 부터 제올라이트 HS로의 전환반응을 반응온도, 알칼리도 및 제올라이트 A의 결정크기를 달리해가며 조사하였다. 전환반응은 반응온도나 알칼리도가 높아지거나 제올라이트 A의 결정크기가 작아지면 빨리 진행되었으며, 표면반응을 고려한 속도식 ( $Z^{1/3} = K_{app} t$ )로 나타낼 수 있었다. 생성된 제올라이트 HS의 결정크기는 제올라이트 A의 결정크기와 뚜렷한 상관성이 없었다. 전환반응의 속도 결정단계는 제올라이트 A의 용해단계이며, 제올라이트 HS는 용해된 반응물로 부터 액상에서 성장되는 것으로 생각되었다.

**Abstract**—The conversion reaction of zeolite A into zeolite HS was studied at various reaction temperatures and alkalinities. The effect of crystal size of zeolite A on the rate of the conversion reaction was also studied. The rates of conversion increased at elevated reaction temperature and alkalinity and with small size of zeolite A crystal. The changes of zeolite content during the conversion reaction expressed as the equation ( $Z^{1/3} = K_{app} t$ ) based on the surface reaction. The crystal size of zeolite HS produced did not show any relationship with that of zeolite A. The rate determining step of the conversion reaction is the dissolution step of zeolite A and the growth of zeolite HS proceeded at the expense of soluted reactant occurring in liquid phase.

### 1. 서 론

제올라이트 A와 제올라이트 HS(Hydrated Sodalite, Hydroxy Sodalite)는 둘다 모서리가 잘린 정팔면체(truncated octahedral)로 이루어져 있으나, 연결방법이 서로 다른 제올라이트이다. 제올라이트 A는 모서리가 잘린 정팔면체의 사각형면이 겹 사각형고리(double four ring)를 사이에 두고 이어져 있으나, 제

올라이트 HS는 사각형면이 공유되는 형태로 모서리가 잘린 정팔면체가 이어져 있다. 이러한 결정구조로 인하여 제올라이트 HS는 모서리가 잘린 정팔면체가 조밀하게 붙어있는 형태를 이루게 되고, 이들간에 형성되는 빈 공간도 아주 작으며, 빈 공간으로의 세공입구도 물 이외의 분자는 통과하기 어려운 4개의 산소가 이어진 고리(four membered oxygen ring)로 되어 있다 [1].

제올라이트 HS는 제올라이트 A나 X와 같은 조성의 반응물로 부터 합성될 수 있고, 결정화 온도, 조성 및 시간에 따라 이들과 후처리된 생성물이 얻어지기도 한다[2]. 제올라이트 A를 합성할 때에도 알칼리도나 반응 온도가 높거나, 결정화 시간이 길어지면, 제올라이트 HS가 생성되므로, 제올라이트 A로 부터 제올라이트 HS로의 전환반응은 제올라이트 A의 수율과 순도를 최적화하기 위해서도 고려되어야 할 반응이다. 이 전환반응에 영향을 주는 인자들과 속도식은 제시되어 있으나, 반응기구에 대해서는 언급되지 않았다[2].

제올라이트의 결정화 기구에 대해서는 많은 연구가 이루어져 있다[3]. 제올라이트 A의 경우, 용해된 반응물로 부터 결정이 성장하는 용액 전달기구 (solution transfer mechanism)와 고체상내에서의 변형을 통해 결정이 형성되는 고상 변형기구 (solid transfer mechanism)가 제안되어 있다[4-7]. 제올라이트 A와 HS는 기본 단위가 동일하고 그 구조가 아주 유사하기 때문에, 제올라이트 A로 부터 제올라이트 HS로의 전환은

부분적인 용해-축합에 의한 고상변형을 거치는 전환반응도 예상되며, 용해된 반응물로 부터 결정이 형성되는 용액전달에 의한 결정화도 가능할 것으로 생각된다. NMR을 이용 무정형 반응물로 부터 제올라이트 HS의 생성기구를 연구한 Hayashi 등[8]은 고상변형에 가까운 반응기구를 제시하였고, 식염으로 부터 합성과정을 연구한 Cournoyer 등[9]은 용액을 통한 결정화 기구로 실험결과를 설명하였다.

본 연구에서는 제올라이트 A로 부터 제올라이트 HS가 생성되는 수열반응을 제올라이트 A의 결정 크기, 반응온도 및 알칼리도를 달리해가며 조사하였다. 속도론적 고찰과 생성된 제올라이트 HS의 입도분석 결과로부터 이 전환반응의 반응기구를 검토하였다.

## 2. 실험

NaOH-Water glass-NaAlO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 혼합물로 부터 수열반응을 통하여, 입도분포가 균일한 제올라이트 A

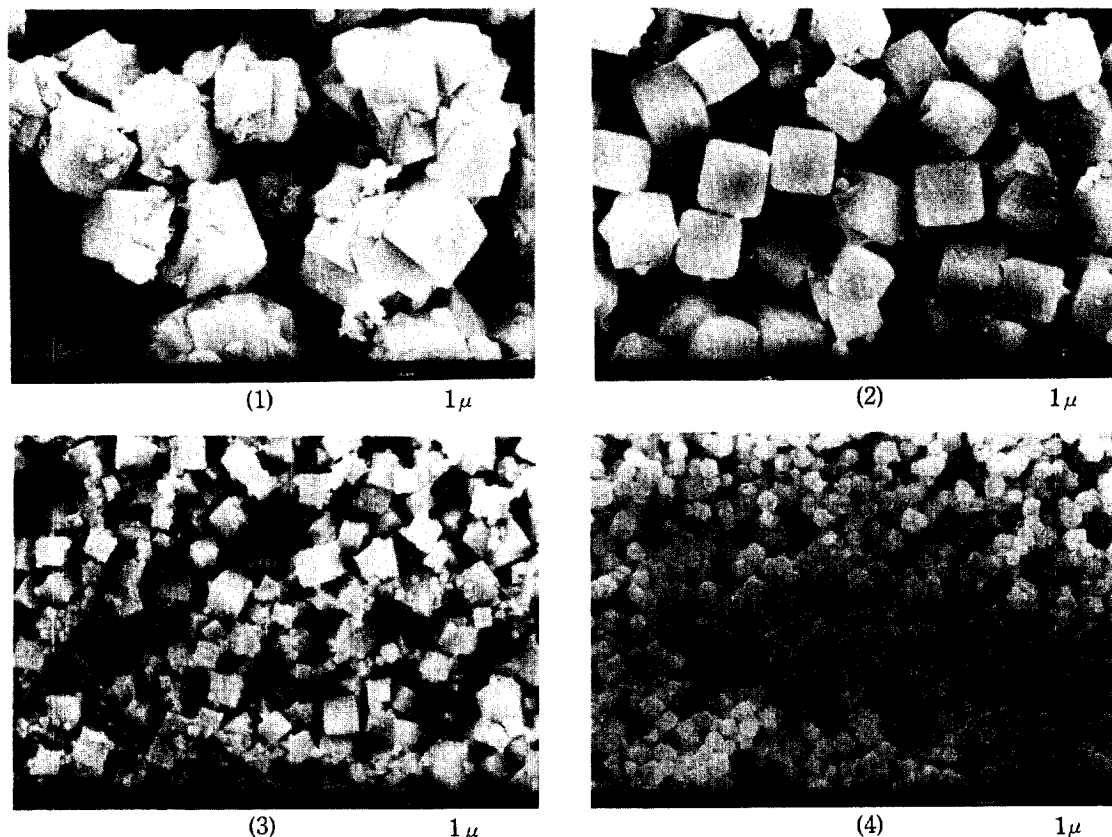


Fig. 1. SEM photos of prepared zeolite A having average crystal size of 11  $\mu$  (1), 4  $\mu$  (2), 1  $\mu$  (3), and 0.4  $\mu$  (4).

를 합성하였다. 동일한 조성의 반응물( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.61$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=4.10$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=43.77$ )을 만들고 이의 핵심농도를 달리하여 평균 결정크기가 11, 4, 1, 0.4  $\mu$ 인 제올라이트 A를 얻었다[10]. JEOL JSM-35C 전자현미경으로 찍은 이들의 사진과 Micro-metric Sedigraph 5000ET로 측정한 입도분석 결과를 Fig. 1과 2에 보였다. 평균 결정크기가 11  $\mu$ 인 경우 결정복합체였으나, 이보다 작은 제올라이트 A들은 정육각형이 뚜렷한 결정이었다. Rigagu X-ray diffractometer로 얻은 회절패턴으로는 다른 형태의 결정이 확인되지 않았다. Si는 중량법으로, Al은 원자 흡광법으로 분석하여 얻은 Si/Al의 비는  $1.00 \pm 0.17$ 이었다. 전자현미경 사진에 의하면, 소량의 다른 형태의 결정이 묻어 있는 경우도 있고, 결정 복합체가 보이는 경우도 있어 결정성이 완벽하게 동일하다고 보기는 어려웠다.

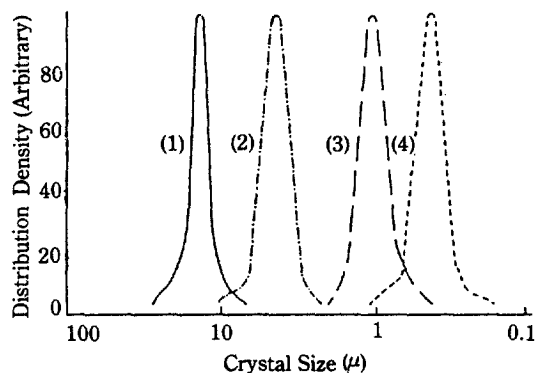


Fig. 2. Sedimental analysis results of prepared zeolite A having average crystal size of 11  $\mu$ (1), 4  $\mu$ (2), 1  $\mu$ (3), and 0.4  $\mu$ (4).

제올라이트 A로 부터 제올라이트 HS로의 전환반응은 고압반응술 (Bench Scale Equipment Model NB 1085)을 이용하여 조사하였다. 제올라이트 A 20g을 NaOH 수용액 1000 ml에 혼합하여 반응온도까지 승온되어 있는 반응기에 넣고, 200 rpm으로 교반하면서 반응을 진행시켰다. 반응온도는 110-150°C였으며, 적당한 시간간격으로 채취된 시료는 증류수를 가하여 냉각, 세척하여 원심분리기로 고형성분을 분리하여 건조시켰다. 표준 제올라이트시료의 X-선 회절패턴과 비교하여 고형시료내의 제올라이트 A와 HS의 함량을 계산하였다.

### 3. 결 과

제올라이트 A로 부터 제올라이트 HS로의 전환반응의 진행정도는 반응온도에 따라 크게 달라진다. Fig. 3은 3N의 NaOH 수용액에서 평균 결정크기가 4  $\mu$ 인 제올라이트 A의 HS로의 전환반응에서 여러 반응온도에서 반응시간에 따라 각 제올라이트의 함량을 나타낸 것이다. 150°C에서 40분까지는 순수한 제올라이트 A 그대로였으나, 이후 20분내에 제올라이트 A는 모두 제올라이트 HS로 전환되었다. 130°C에서는 이보다 진행정도가 느려서 120분대에서 전환이 시작되며 200분대에서 종료되었다. 110°C에서는 300분 이후에야 변화가 관찰되었으며 460분 경과후에 전환이 완결되었다. 제올라이트 A로 부터 제올라이트 HS로의 전환반응에서는 제올라이트의 결정화 과정에서 관찰되는[11, 12] 유도기간이 나타나며, 전환단계에서는 S자형의 생성곡선을 보이는 자기촉매현상이 관찰되었다. 유도기간과 전환에 소요되는 시간은, 반응온도가 높아지면 크게 단축되었다.

제올라이트의 결정성장인 결정이나 핵심의 표면에서만 진행된다고 가정하면, 결정화 속도는 반응물내 제올라이트 함량(Z)의 2/3승에 비례한다[13-15]. 결정화 속도에 영향을 줄 수 있는 알칼리도, 반응온도의 영향을 일정하다고 보면 표면이 관여하는 성장이나 분해반응에 대해 (1)식을 세울 수 있으며, 적분하여 (2)식을 얻을 수 있다.

$$dZ/dt = k_{app}Z^{2/3} \quad (1)$$

$$Z^{1/3} = k_{app}t \quad (2)$$

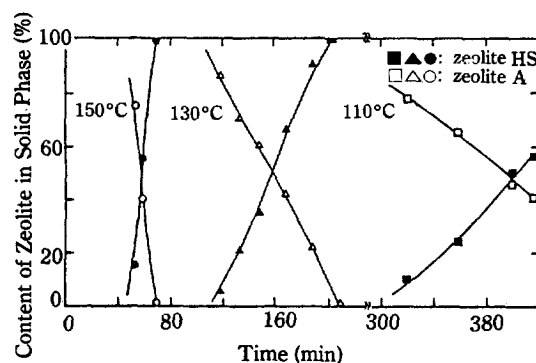
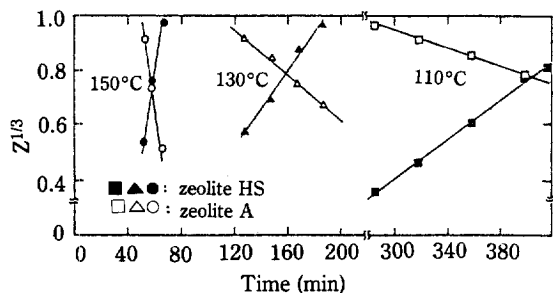


Fig. 3. Changes of zeolite contents with reaction time in the conversion reaction of zeolite A to HS at various temperatures. initial concentration of NaOH: 3 N average crystal size of zeolite A: 4  $\mu$



**Fig. 4. Plots of  $Z^{1/3}$  of zeolite A and HS in the conversion reaction of zeolite A to HS at various reaction temperatures.**

initial concentration of NaOH: 3 N  
average crystal size of zeolite A:  $4 \mu$

$k_{app}$ 는 결정화 속도 상수 뿐 아니라 알칼리도 및 반응물 상태의 기여를 포함한 겉보기 속도상수로서 생성반응에 대해서는 양으로, 분해반응에 대해서는 음으로 나타내어 진다. 제올라이트 A의 결정화 과정에서 일정한 핵심의 표면으로 부터 결정이 성장하는 경우에는 반응시간( $t$ )에 따른 반응물내 제올라이트 A의 함량( $Z$ )의  $1/3$ 승 값이 선형적인 관계를 보이게 된다[13]. 전환반응이 진행되는 동안 제올라이트 A와 용해된 반응물간에는 평형을 이루는 것으로 알려져 있어[4, 11], 용해된 반응물의 양을 일정하다고 볼 수 있다. 또 그 양이 적기 때문에, 반응물내 제올라이트 함량( $Z$ )을 고형물중의 제올라이트 함량으로 근사할 수 있다.

Fig. 4는 여러 반응온도에서 제올라이트 A로 부터 제올라이트 HS로의 전환과정 자료(Fig. 3)를 반응시간에 대해 감소하는 제올라이트 A(open)와 증가되는 제올라이트 HS(full)의 함량의  $1/3$ 승 값으로 나타낸 것이다. 유도기간과 전환반응이 완결되는 때를 제외하면, 어느 온도에서도 제올라이트 A의 분해단계와 제올라이트 HS의 생성단계가 이 그래프에서 직선적인 관계를 보이고 있다. 유도기간은 핵심이 생성되고 있는 때이며, 전환반응이 완결되는 때에는 고형 반응물이 다 소모되어 용해된 반응물의 농도가 감소되고 있으므로, (1)식의 가정을 만족하지 않아 선형관계를 보이지 않는 것으로 생각된다. 제올라이트의 분해나 생성단계가 직선으로 나타내어 진다는 사실은, 결정이나 핵심의 표면에서 제올라이트가 성장하거나 분해되어 가는 단계가 이 전환반응의 속도결정 단계와 연관되어 있음을 보여 준다. 반응시간에 대한 반응물내 제올라이트의 함량의  $1/3$ 승의 그래프로 부터 겉보기 결정화 상수,  $k_{app}$ 를 구할 수 있다. Table 1에 정리한 반응온도에 따른 겉보기 속도상수 값은 반응온도에 따른 증가를 보여주고 있

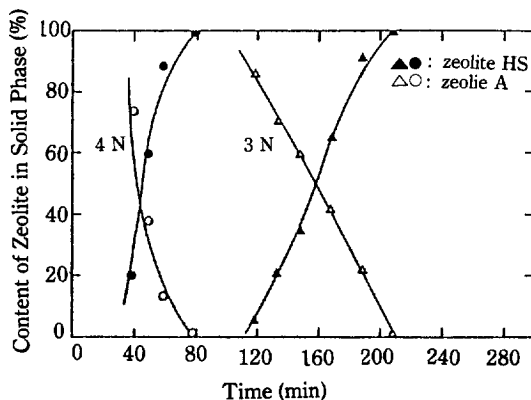
**Table 1. Apparent rate constants ( $k_{app}$ ) for decomposition of zeolite A and formation of zeolite HS at various reaction temperatures.**

initial concentration of NaOH: 3 N  
average crystal size of zeolite A:  $4 \mu$

temperature, °C	zeolite	$k_{app} \times 10^{-3}$ $\text{mol}^{1/3} \text{s}^{-1}$
150	A	-47
	HS	57
130	A	-5
	HS	7
110	A	-2
	HS	3

으나, 이의 지수값은 온도의 역수에 대해 선형적인 관계를 보이지는 않았다.

Fig. 5는 평균 결정크기가  $4 \mu$ 인 제올라이트 A의 전환반응을  $130^\circ\text{C}$ 에서 알칼리도를 달리하여 비교한 것이다. 알칼리도가 높아지면 유도기간과 전환반응에 소요되는 시간이 모두 단축되었다. 반응시간에 대한 반응물내 제올라이트 A 함량의  $1/3$ 승 값은 전환반응이 진행되는 시간대에서는 알칼리도에 따라 기울기는 달라지지만 직선적인 관계를 나타내었다. Table 2에는 4 N NaOH 용액에서 결정크기가 다른 제올라이트 A로 부터 제올라이트 HS로의 전환반응에서 구한  $k_{app}$ 의 값을 비교하였다. 겉보기 속도상수는 평균 결정크기가 작아지면 커졌으며, 어느 경우에서나 제올라이트 A의 분



**Fig. 5. Changes of zeolite contents with reaction time in the conversion reaction of zeolite A to HS at different alkaline concentration of initial mixture at  $130^\circ\text{C}$ .**

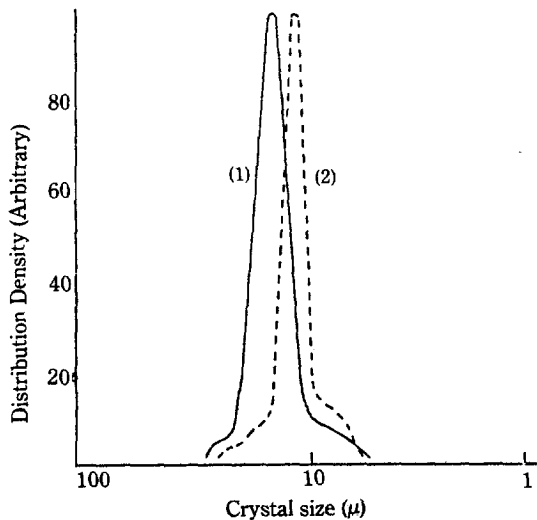
average crystal size of zeolite A:  $4 \mu$ .

**Table 2. Apparent rate constant ( $k_{app}$ ) of decomposition of zeolite A and formation of zeolite HS in the conversion reaction of zeolite A having different crystal size to zeolite HS at 130°C.**  
initial concentration of NaOH: 4 N

average crystal size of zeolite A, $\mu$	zeolite	$k_{app} \times 10^{-3}$ , $\text{mol}^{1/3} \text{s}^{-1}$
11	A	-9
	HS	10
4	A	-20
	HS	20
1	A	-21
	HS	22
0.4	A	-39
	HS	42

해단계에서나, 제올라이트 HS의 생성단계에서 얻어진 값들은 거의 유사하였다. 결정크기의 영향은 반응온도가 낮거나 알칼리도가 낮아 전환반응의 속도가 느린 경우에는, 그 값들이 너무 작아서 정량적인 비교가 어려웠다.

평균 결정크기가 0.4와 11  $\mu$ 인 제올라이트 A로 부터 생성된 제올라이트 HS의 입도분석 결과를 Fig. 6에 보였다. 평균 결정크기가 0.4  $\mu$ 인 제올라이트 A에서

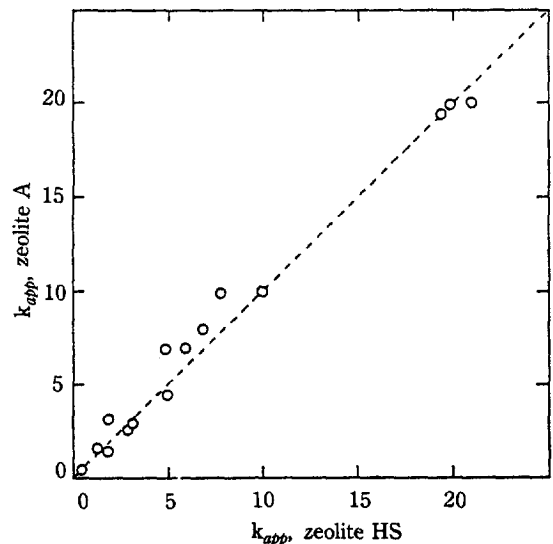


**Fig. 6. Sedimental analysis results of produced zeolite HS from zeolite A having average crystal size of 11  $\mu$ (1) and 0.4  $\mu$ (2).**

는 11  $\mu$ 인 제올라이트 HS가, 11  $\mu$ 인 제올라이트 A에서는 12  $\mu$ 의 제올라이트 HS가 얻어졌다. 1  $\mu$ 와 4  $\mu$ 의 제올라이트 A에서도 같은 크기의 제올라이트 HS 결정들이 얻어져, 반응물로 사용된 제올라이트 A의 결정크기와 생성된 제올라이트 HS의 결정크기와는 의미있는 관련성이 없었다.

#### 4. 고 찰

제올라이트 A로 부터의 전환반응이기 때문에, 제올라이트 A가 분해되어서 제올라이트 HS가 생성되므로, 이 두 속도간에는 상관관계가 있을 수도 있다. Fig. 7에는 이 전환반응에서 구한 제올라이트 A와 HS의 겉보기 속도상수간의 상관관계를 보이고 있는데 어느 경우에도 거의 같았다. 제올라이트 A와 HS의 겉보기 속도상수의 절대값이 서로 같다는 것은 제올라이트 A의 분해속도와 제올라이트 HS의 생성속도가 같다는 뜻으로, 제올라이트 A의 분해단계가 이 전환반응의 속도 결정단계이며, 제올라이트 HS의 생성속도는 분해속도에 비해 빠르다는 것을 보여준다. 이러한 현상은 석영으로 부터 제올라이트 HS의 합성에 관해 조사한 Cournoyer 등[9]의 석영의 용해속도가 결정화 속도를 지배한다는 결과와도 같은 경향이다. HS의 생성속도가 제올라이트 A의 분해속도보다 클 수는 없으나, 약



**Fig. 7. Plot of  $k_{app}$  for the decomposition of zeolite A vs.  $k_{app}$  for the formation of zeolite HS in the conversion reaction of zeolite A to HS.**

간 크게 얻어지는 것은 유도기간중 제올라이트 A가 분해되어 용해된 반응물이 축적된 데 기인하는 것으로 생각된다.

제올라이트 A에서 제올라이트 HS로의 전환반응이  $t^{-2/3}$  그래프에서 선형 관계를 보이므로 (1)식의 기본 가정, 전환반응의 속도 결정단계가 제올라이트의 표면에서 진행된다는 설명이 가능하다고 본다. 제올라이트 A의 분해과정이 속도 결정단계이므로, 제올라이트 A는 표면에서부터 용해되어 간다고 생각된다. Table 2에서 결정크기가 작아지면 전환반응이 빨라진다는 사실도 결정크기가 작아지면, 용액에 노출된 표면적이 커지기 때문이라는 정성적인 설명이 가능하다. 표면적 효과를 고려하여 전환반응의 속도증가를 예측할 수도 있겠으나, 출발물질로 사용한 제올라이트 A의 결정성이 동일하다고 보기 어렵고, 혼재되어 있으나 검출되지 않는 소량의 다른 제올라이트의 영향을 우려하여 이를 시도하지 않았다. 평균 결정크기가  $0.4\mu$ 와  $11\mu$ 으로 크게 다른 제올라이트 A로 부터 거의 동일한 크기의 제올라이트 HS 결정이 생성되었다는 것은 전환반응이 제올라이트 A의 고체상내에서 진행되지 않고, 용해된 상태를 거쳐서 진행되고 있음을 보여준다. 제올라이트 HS의 생성에 유도기간이 관찰되는 것은 용해된 반응물로부터 HS핵심이 생성되는데 소요되는 시간으로 설명될 수 있으며, 출발물질인 제올라이트 A의 결정크기가 커지면 유도기간이 길어진다는 점도, 제올라이트 A의 용해 단계가 있어야 함을 보여주는 것이다. 반응온도와 알카리도의 증가에 의한 전환반응의 촉진효과도 이러한 용해과정의 촉진에 있는 것으로 생각된다. 겉보기 속도상수의 지수값이 반응온도의 역수에 대해 선형관계를 보이지 않는다. 이는 반응온도가 높아지면 결정의 용해속도도 증가되지만, 용해된 반응물의 농도 역시 증가되고, 이들의 온도에 따른 증진정도가 서로 다르기 때문이라고 설명된다.

제올라이트 HS는 제올라이트 A와 구조적인 유사성 때문에 고체상내에서 부분적인 분해와 축합으로 전환이 가능할 것으로 예상될 수 있으나, 본 실험결과는 제올라이트 A가 먼저 용해되어 용해된 반응물이 생성되고, 이로 부터 제올라이트 HS의 결정이 생성되며, 제올라이트 HS의 결정화 속도는 제올라이트 A의 분해속도에 비해서는 빠르다는 것을 보여주고, 제올라이트 A의 용해속도가 전환반응의 속도결정단계임을 보여준다.

## REFERENCES

1. Breck, D.W.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York (1974).
2. Kostinko, J.A.: ACS Symp. Ser., **218**, 3 (1983).
3. 서곤, 어용선: 화학과 공업의 진보, **26**, 416 (1986).
4. Zhdanov, S.P.: Adv. Chem. Ser., **101**, 20 (1970).
5. Angell, C.L. and Flank, W.H.: ACS Symp. Ser., **40**, 194 (1977).
6. Breck, D.W. and Flanigen, E.M.: Molecular Sieves (London), 47 (1968).
7. McNicol, B.D., Pott, G.T. and Loss, K.R.: J. Phys. Chem., **76**, 23 (1972).
8. Hayash, S., Suzuki, K., Shin, S., Hayamizu, K. and Yamamoto, O.: Chem. Phys. Lett., **110**, 54 (1984).
9. Cournoyer, R.A., Kranich, W.L. and Sand, L.B.: J. Phys. Chem., **79**, 15 (1975).
10. 서곤, 어용선: unpublished.
11. Kerr, G.T.: J. Phys. Chem., **70**, 4 (1966).
12. Meise, W. and Schwochow, F.E.: Adv. Chem. Ser., **121**, 169 (1972).
13. 서곤, 화학공학, **23**, 245 (1985).
14. Kacirek, H. and Lechert, H.: J. Phys. Chem., **79**, 1598 (1975).
15. Kacirek, H. and Lechert, H.: J. Phys. Chem., **80**, 1291 (1976).