

White Carbon으로 부터 A, Y 및 Mordenite 型 Zeolite의 合成

金建中·丁相鎭·金泰駿·權利默

仁荷大學校 工科大学 化學工學科
(1987년 3월 25일 접수, 1987년 6월 23일 채택)

Synthesis of A,Y and Mordenite Type Zeolite from a White Carbon

Geon-Joong Kim, Sang-Jin Jung, Tae-Joon Kim and Lee-Mook Kwon

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Inha University, Incheon 160, Korea
(Received 25 March 1987; accepted 23 June 1987)

要 約

無定形 silica 粉末인 White carbon(Zeosil 45: 韓佛化學製品)을 사용하여 A, Y 및 Mordenite型 zeolite를 水熱合成하였으며, 反應基質의 組成, 熟成時間, 反應溫度 및 反應時間 등이 각 zeolite 生成에 미치는 영향을 검토하였다.

本 研究에서 위의 zeolite가 生成될 수 있는 反應基質의 組成은 다음과 같았다.

NaA: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.6\sim3.5$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.5\sim2.5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=20\sim40$,

NaY: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.5\sim1.5$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6\sim26$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=30\sim60$,

Na-Mordenite: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.15\sim0.35$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8\sim80$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=100\sim190$.

NaA 및 NaY의 合成에 있어서는 室溫熟成過程이 必須的이나, Na-Mordenite의 合成에는 逆효과를 나타내었다.

NaA와 NaY가 각각 高純度로 生成되는 領域에서도 室溫熟成時間과 生成反應時間이 지나치게 길면, NaA는 Hydroxy sodalite로 NaY는 P型 zeolite로 변화하는 경향이 있었다.

A 및 Faujasite型 zeolite의 生成에 있어서는 室溫熟成過程에서 그 zeolite의 前驅體가 형성되는 것으로 믿어지나, Mordenite의 경우에는 室溫에서는 核이 생성되지 않고 보다 溫度가 높은 水熱反應過程에서 silica 粒子を 中芯으로 하여 核이 이루어지고 結晶이 生成되는 것으로 해석된다.

NaA, NaY 및 Na-Mordenite의 核生成過程 및 結晶化過程에서의 活性化 에너지는 각각 17, 42, 67 KJ/mole 및 34, 42, 57 KJ/mole이었다.

本 實驗에서 사용한 Zeosil은 zeolite 合成을 위한 silica源으로서 活性이 높고 특히 Mordenite나 Pentasil類 등 silica含量이 높은 zeolite의 合成原料로서 적합하다고 생각된다.

Abstract—The A, Y and Mordenite type zeolites were synthesized in high purity and good yield by hydrothermal method with Zeosil 45 (a White carbon) as a silica source. And the effect of the factors such as reactants composition, aging time, reaction temperature and reaction time which can influence on the crystallization of the zeolites were investigated.

In this experiment, the composition of substrates able to produce these zeolites were as follows; for NaA: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.6-3.5$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5-2.5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 20-40$, for NaY: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5-1.5$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-26$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30-60$, for Na-Mordenite: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.15-0.35$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8-80$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 100-190$.

For the synthesis of NaA and NaY, aging at room temperature was an essential step, but it exhibited negative effect on the synthesis of Na-Mordenite. However, even in the borderland of suitable substrate compositions for the synthesis of NaA and NaY, the aging time at room temperature and the time of hydrothermal reaction were prolonged, NaA transformed to Hydroxy-sodalite and NaY to P-type zeolite.

For the crystallization of A and Faujasite type zeolite, it was believed that the precursors of the zeolite were formed in the aging step at room temperature.

But for the nucleation of Na-Mordenite, it was seemed that the nuclei were formed during a hydrothermal reaction at high temperature rather than at room temperature through the formation of precursors with reactive silica particles as core.

The activation energies for the nucleation and the crystal growth step of NaA, NaY and Na-Mordenite were 17, 42, 67 KJ/mole and 34, 42, 57 KJ/mole, respectively.

Zeosil, which was used in this experiment, was very reactive and seemed to be a useful silica raw material particularly for the synthesis of high silica zeolites, such as Mordenite and the Pentasil-family.

1. 序 論

지금까지 알려져 있는 100여 종의 合成 zeolite 가운데서 특히 A型, Faujasite型 및 Mordenite型 zeolite의 合成에 관하여는 Barrer[1-2], Breck[3-4]을 위시하여 많은 研究者[5-12]에 의하여 다각도로 연구되어 매우 많은 보문과 특허가 알려져 있다. 몇가지 보문과 특허에 제시되어 있는 zeolite의 生成基質領域은 原料物質이나 反應條件의 차이에 기인하기도 하겠으나, 예로서 Barrer[2], Breck[3] 및 Kostinko[13] 등의 보문에서 볼 수 있는 바와 같이 서로 일치하지 않은 점이 많았다.

筆者들은 silica 根源物質의 性狀이 zeolite의 合成에 중요한 영향을 미치는 한가지 要因이라고 생각하여, 몇가지 다른 silica 源을 써서 合成實驗을 시도하였으며, 우선 本 研究에서는 國內에서 生産되고 있는 White carbon의 일종인 Zeosil 45를 silica 原料로 사용하여 A, Y 및 Mordenite型 zeolite를 合成할 때의 反應基質의 組成領域과 적합한 合成條件을 檢討하여 기술하였다.

2. 實 驗

2-1. 合成 原料

Zeosil 45를 SiO_2 源으로 하고, 특급 NaAlO_2 및 NaOH 를 Al_2O_3 및 Na_2O 源으로 사용하여 zeolite를 水熱合成하였다.

Zeosil 45는 平均粒도가 $20\text{ m}\mu$ 인 微細한 無定形粉

末로서, 그 크기는 Coulter counter(Coulter electronics社 TA-2)를 사용하여 측정하였다.

2-2. 器 機

生成된 각 zeolite의 확인 및 結晶化度の 측정에는 X線廻折分析機(Philips社 PW-1700, 40 KV, 25 mA, Ni-filter)를 사용하였으며, 走査電子顯微鏡(Hitachi X-650)을 사용하여 結晶의 形態 및 크기를 관찰하였다.

2-3. NaA, NaY 및 Na-Mordenite의 生成基質組成領域 探查

각 zeolite의 生成領域을 구명하기 위하여 酸化物의 물 比로서 아래에 기술한 범위에 드는 150여 종의 基質을 調製하였다. 각 基質의 혼합순서는 NaOH 수용액에 NaAlO_2 粉末을 첨가하여 용해시키고, 최종적으로 Zeosil을 넣어 30분간 교반하였으며, 직경 2.5 cm, 길이 15 cm 크기의 스테인레스 시험관에 밀봉하여 25°C 에서 24시간 熟成하고 NaA 및 NaY는 90°C 에서 1~72시간 반응시켰으며, Na-Mordenite는 150°C 에서 2~120시간 동안 반응시켰다.

NaA: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.3 \sim 4.0$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3 \sim 3.0$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 20 \sim 40$,

NaY: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.4 \sim 1.6$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 30$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30 \sim 70$,

Na-Mordenite: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.1 \sim 0.4$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7 \sim 90$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 100 \sim 190$.

合成한 反應生成物은 NaA는 15분, NaY는 60분, Na-Mordenite는 180분 간격으로 채취하여 세척 여과

한 후, 110°C에서 24시간 건조하여 X線廻折法으로 檢索 및 定量하였다.

2-4. 熟成 時間

基質의 組成이 각각 $1.52 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9 \text{ SiO}_2 \cdot 38 \text{ H}_2\text{O}$ (NaA), $7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ SiO}_2 \cdot 280 \text{ H}_2\text{O}$ (NaY), $6 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30 \text{ SiO}_2 \cdot 780 \text{ H}_2\text{O}$ (Na-Mordenite)인 試料를 調製하여 25°C에서 0, 12, 24, 36, 48 및 72시간 熟成한 후 반응시켜, 각 zeolite의 結晶生成에 미치는 熟成時間의 影響을 조사하였다. 위의 基質組成들은 NaA, NaY 및 Na-Mordenite의 生成領域을 探索하는 과정에서 각 zeolite의 合成에 가장 적합하다고 필자들이 判정한 것이며, 차후의 合成實驗도 主로 이 組成에 따라 시행하였다.

2-5. 反應溫度

2-4項과 동일한 組成의 基質을 각각 調製하여 NaA 및 NaY는 25°C에서 24시간 熟成한 다음 80, 90, 100°C에서, Na-Mordenite는 숙성하지 않고 140, 150, 160 및 170°C에서 처리하여 反應溫度의 影響을 검토하였다.

3. 結果 및 考察

2-3項의 範圍內에 드는 基質들을 조제하여 合成처리한 反應生成物을 X線廻折法으로 分析 檢討한 결과, NaA는 反應基質의 物 比가 $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 0.6 \sim 3.5$, $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 2.5$, $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 20 \sim 40$ 인 영역에서, NaY는 $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 0.5 \sim 1.5$, $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 6 \sim 26$, $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 30 \sim 60$ 인 영역에서, Na-Mordenite는 $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 0.15 \sim 0.35$, $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 8 \sim 80$, $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 100 \sim 190$ 의 영역내에서 높은 純度로 生成되는 것을 알 수 있었으며, 각 zeolite의 生成領域을 다음의 Fig. 1에 나타내었다.

각 zeolite를 合成할 수 있는 反應基質의 組成領域을 꽤 넓게 査定할 수 있는 것으로 생각할 수 있으나, 結晶化度, 結晶生成速度 및 純度 등을 고려한다면 適合한 영역은 좁은 범위에 한정된다.

Kostinko[13]는 논문과 특허에 기술되어 있는 A, X 및 Y型 zeolite의 生成領域을 검토하고 비교 실험을 하였으나 많은 차이를 보이고 있다.

NaA를 合成하는 경우에 反應基質의 $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ 物 比와 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 物 比를 각각 25와 1.9로 고정

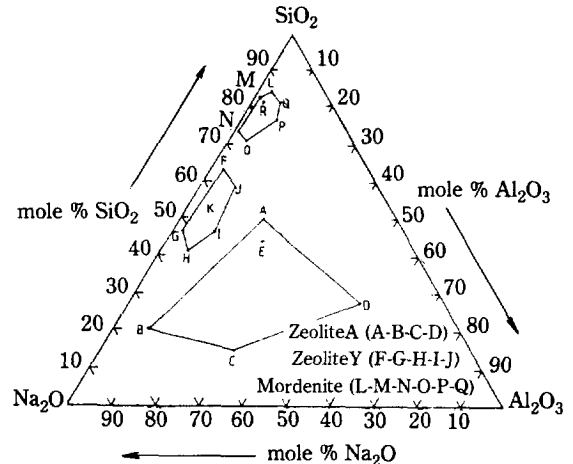


Fig. 1. Experimental substrate compositions for the synthesis of NaA, NaY and Na-Mordenite in the $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system. (Zeosil 45 as SiO_2 source, NaAlO_2 powder (Junsei) as Al_2O_3 source).

For NaA: $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 25$, Aging 1 day at 25°C, Reaction temp.: 90°C, Composition of E: $1.52 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9 \text{ SiO}_2 \cdot 38 \text{ H}_2\text{O}$.

For NaY: $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 40$, Aging 1 day at 25°C, Reaction temp.: 90°C, Composition of K: $7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ SiO}_2 \cdot 280 \text{ H}_2\text{O}$.

For Na-Mordenite:

$\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 130$, Aging 1 day at 25°C, Reaction temp.: 150°C, Composition of R: $6 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30 \text{ SiO}_2 \cdot 780 \text{ H}_2\text{O}$.

하고, $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ 物 比를 0.5~1.3으로 변화시키면서 90°C에서 3시간 반응시켰을 때, $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ 物 比가 0.5에서 0.8로 증가함에 따라 NaA의 結晶生成율은 현저하게 증가하고 반응시간도 단축되었으나, 그 이상에서는 오히려 감소하였다. 또한 반응기질의 조성에서 $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ 物 比와 $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ 의 物 比를 25와 0.8로 하고 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 物 比를 1.5에서 2.3까지 변화시키면서 合成한 경우에는, $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 物 比가 1.9까지는 NaA의 生成率이 증가하였으나 그 이상으로 증가되면 NaX의 混生으로 불순하게 되었으며, 이 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다.

NaY를 合成하는 實驗에 있어서 $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ 物 比와 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 物 比를 각각 40과 10으로 고정하고 $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ 物 比를 0.5~1.2로 변화시키거나, $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ 物 比와 $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ 物 比를 각각 40과 0.7로

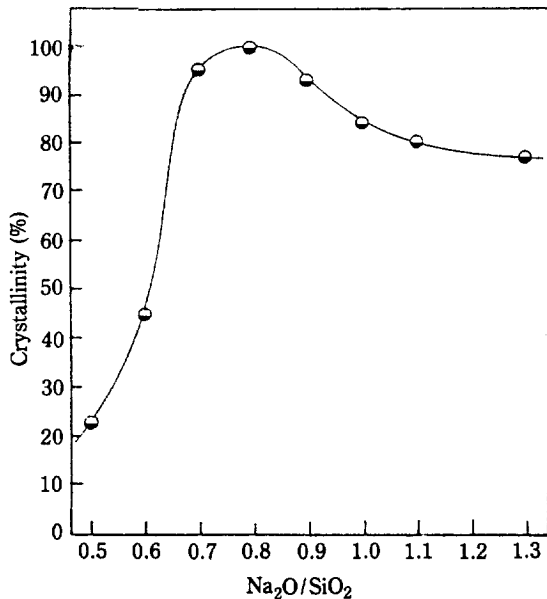


Fig. 2. Effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio on NaA crystallization at 100°C for 3 hrs.
(Aging 1 day at 25°C , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.9$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=25$)

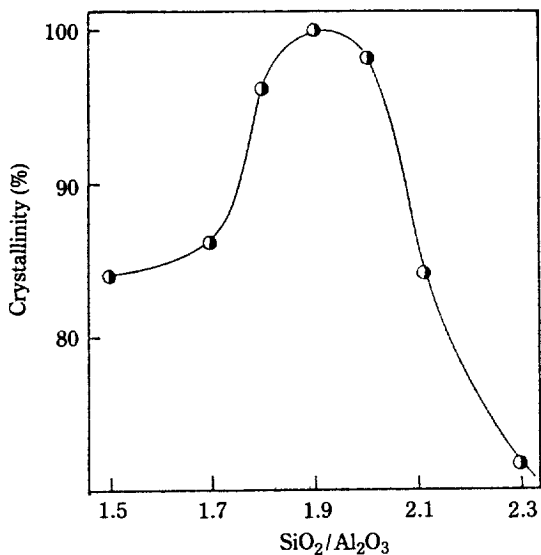


Fig. 3. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on NaA crystallization at 100°C for 3 hrs.
(Aging 1 day at 25°C , $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.8$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=25$)

고정하여 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비를 6에서 18까지 변화시키면서 90°C 에서 6~8시간 合成反應한 경우에도 위의 NaA 合成에서의 유사한 결과를 관찰할 수 있었으

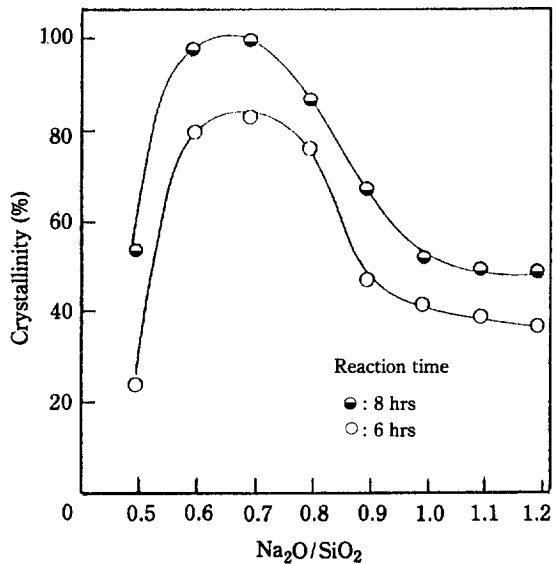


Fig. 4. Effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio on NaY crystallization at 90°C .
(Aging 1 day at 25°C , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=40$)

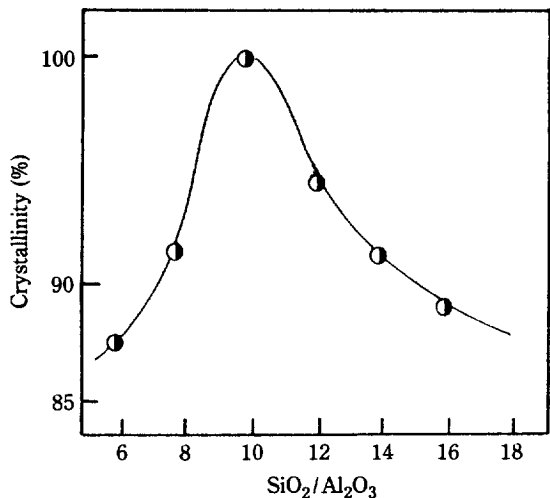


Fig. 5. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on NaY crystallization at 90°C for 8 hrs.
(Aging 1 day at 25°C , $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.7$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=40$)

며, 이를 Fig. 4와 Fig. 5에 圖示하였다. $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰 비와 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰 비를 각각 0.7과 10 이상으로 증가시키면 反應시간이 짧아지는 대신에 P型 zeolite가 生成되어 NaY의 生成率은 감소하고, 아울러 異型 zeolite의 混入으로 不純하게 되었다.

Na-Mordenite를 合成할 때에도 위와 유사한 경향을 나타내었으며, 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 실었다.

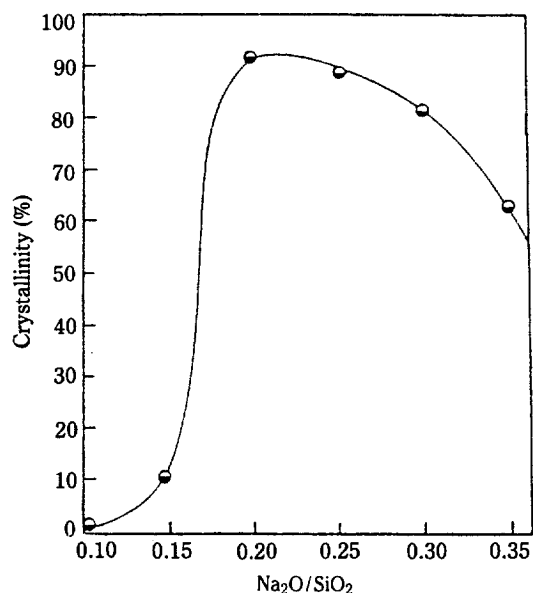


Fig. 6. Effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio on Na-Mordenite crystallization at 150°C for 60 hrs. (Aging 1 day at 25°C , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 130$)

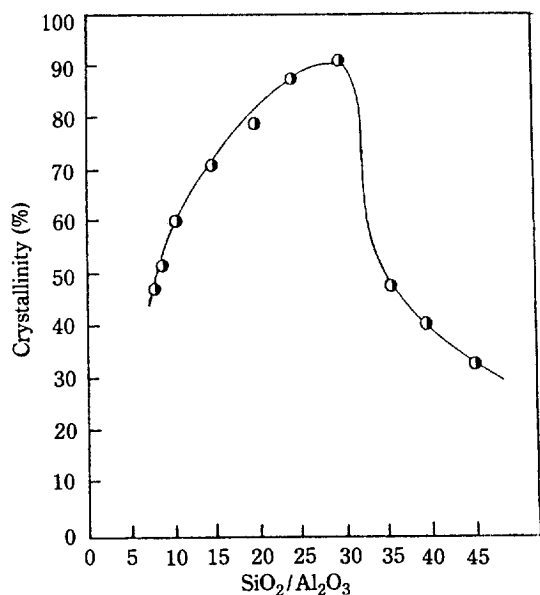


Fig. 7. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on Na-Mordenite crystallization at 150°C for 60 hrs. (Aging 1 day at 25°C , $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 130$)

일반적으로 반응모액의 알칼리濃도를 높여 주면 zeolite의 結晶化速度는 빨라지지만, 알칼리도는 生成되는 zeolite의 種類와 純度에 큰 영향을 미치므로 必然적으로 制限이 있다. Cournoyer 등[14]은 알칼리濃도가 증가함에 따라 結晶化 速度가 증가하는 이유를 反應基質 內에서 반응물의 溶解度가 높아지게 되어 그의 공급속도가 빨라지고, 과포화상태에 도달하는 시간이 단축되어 核生成이 촉진되는 것으로 생각하였다. 일정한 반응온도 하에서 각 zeolite를 合成하는 경우, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 의 물 비가 감소하면 結晶化에 필요한 반응시간이 단축되었다. 따라서 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 물 비가 NaA는 11~15, NaY는 17~25, Na-Mordenite는 67~85 범위 내에 들도록 반응기질의 알칼리도를 조절하고, 적절한 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 물 비 및 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 물 비(Fig. 2-Fig. 7 참조)가 되도록 하면 결정화 시간을 어느 정도 제어할 수 있을 것이다.

일반적으로 zeolite의 結晶化過程에서는 誘導期間이 관찰되는데 NaA의 合成에 있어서는 室溫熟成時間이 3일까지 점차 증가함에 따라 誘導期間 및 結晶化 時間이 단축되지만 2일 이상 숙성한 경우에는 結晶化度가 감소

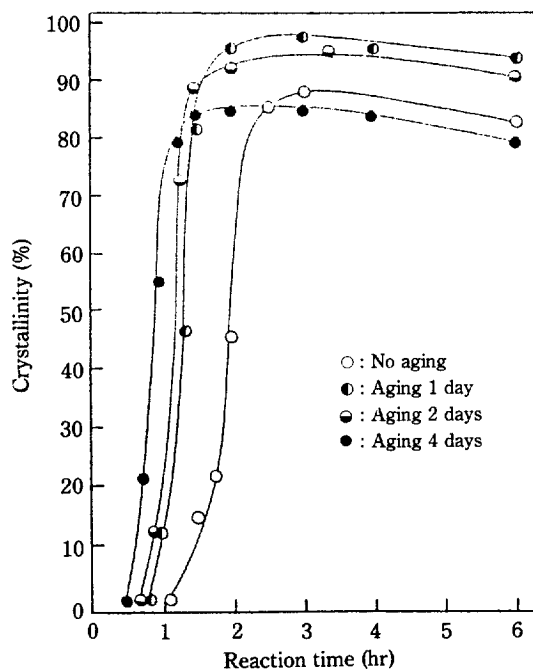


Fig. 8. Effect of aging time on crystallization rates for NaA from a substrate composition of $2.1 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1.5 \text{ SiO}_2-63 \text{ H}_2\text{O}$ at 100°C (Aging temp.: 25°C).

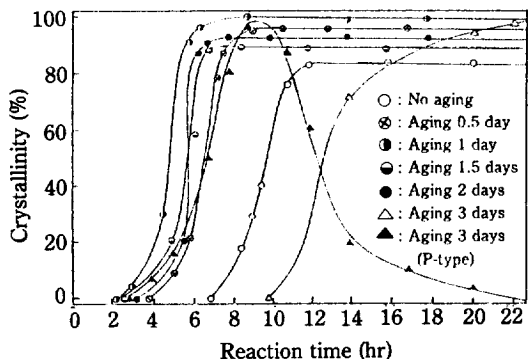


Fig. 9. Effect of aging time on crystallization rates for NaY from a substrate composition of $7 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-10 \text{ SiO}_2-280 \text{ H}_2\text{O}$ at 90°C (Aging temp.: 25°C).

되는 것을 Fig. 8에서 알 수 있다. NaY의 합성에 있어서는 24시간의 室溫熟成過程을 거친 反應基質이 가장 짧은 誘導期間과 結晶化時間을 요하고, 또한 가장 높은 結晶化도를 나타내었다. 반면에 熟成時間을 72시간으로 연장하면 반응시간이 9시간을 초과하면서 부터 NaY가 P型 zeolite로 급속히 변화되는 것을 관찰할 수 있으며, 이 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

生成反應時間이 지나치게 길어지면 NaY는 그 여건에서 더 안정한 P型 zeolite로 쉽게 전환될 수 있는 것으로 알려져 있으며[3], 본 실험의 결과로 부터 P型 zeolite는 독립적으로 NaY와 병행하여 生成되기도 하고, 反應母液 내에서 NaY 結晶이 소모되면서 P型

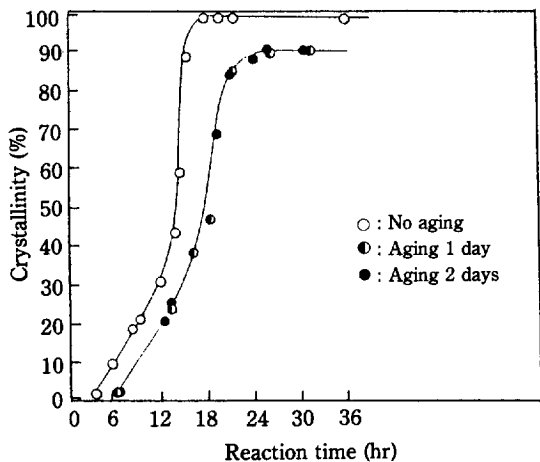


Fig. 10. Effect of aging time on crystallization rates for Na-Mordenite from a substrate composition of $6 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-30 \text{ SiO}_2-780 \text{ H}_2\text{O}$ at 170°C (Aging temp.: 25°C).

zeolite로 변화하는 것을 알 수 있었다. 그러나 Na-Mordenite의 結晶化過程에 있어서는 Fig. 10에 나타나 있는 바와 같이, 室溫熟成을 함에 따라 誘導期間 및 結晶化時間이 증가하고 結晶化度も 감소하였다. 이러한 결과로 부터 室溫熟成은 NaA 및 NaY의 합성에 있어서는 필수적인 과정이며, 이 기간 중에 形成되는 secondary building unit 및 核 등 zeolite 前驅體가 生成될 zeolite의 種類와 結晶化도에 중요한 영향을 미치는 因子인 것으로 생각된다. 그러나 Na-Mordenite의 합성에 있어서는 室溫에서는 核이 生成되지 않고 보다 溫度가 높은 水熱反應過程에서 silica 粒子

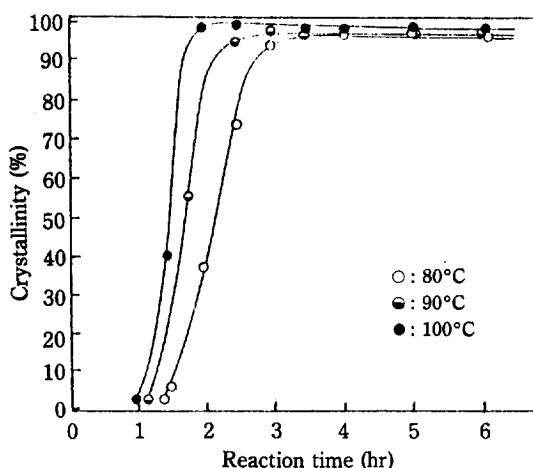


Fig. 11. Effect of reaction temperature on crystallization rates for NaA from a substrate composition of $1.52 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1.9 \text{ SiO}_2-38 \text{ H}_2\text{O}$ (Aging 1 day at 25°C).

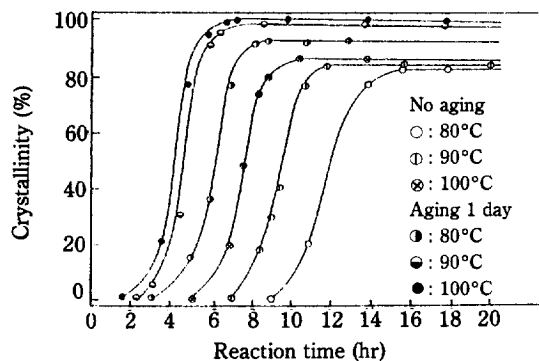


Fig. 12. Effect of reaction temperature on crystallization rates for NaY from a substrate composition of $7 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-10 \text{ SiO}_2-280 \text{ H}_2\text{O}$.

를 중심으로 하여 핵이 이루어지고結晶이生成되는 것으로 해석된다.

각 zeolite의結晶化에 미치는反應溫도의 영향을 Fig. 11-Fig. 13에 도시하였다.反應溫도 zeolite의結晶化速度에 영향을 미치는 중요한因子로서, 반응온도가 증가할수록 zeolite의 생성반응속도는 빨라지며,誘導期間 역시 단축되나, 적절한 온도 범위를 초과하면 경우에 따라서는 다른種類의 zeolite나 Hydroxy sodalite가 생길 수 있다.

Fig. 14와 Fig. 15는 24시간의室溫熟成過程을 거치고 90°C에서 반응시킨 경우, 반응시간에 따라 생성, 변

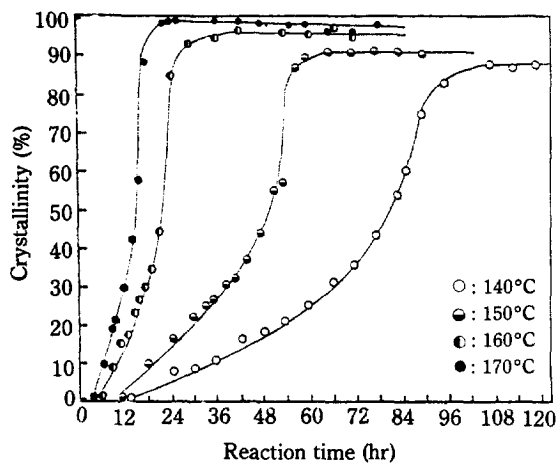


Fig. 13. Effect of reaction temperature on crystallization rates for Na-Mordenite from a substrate composition of $6 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30 \text{ SiO}_2 \cdot 780 \text{ H}_2\text{O}$ (No aging).

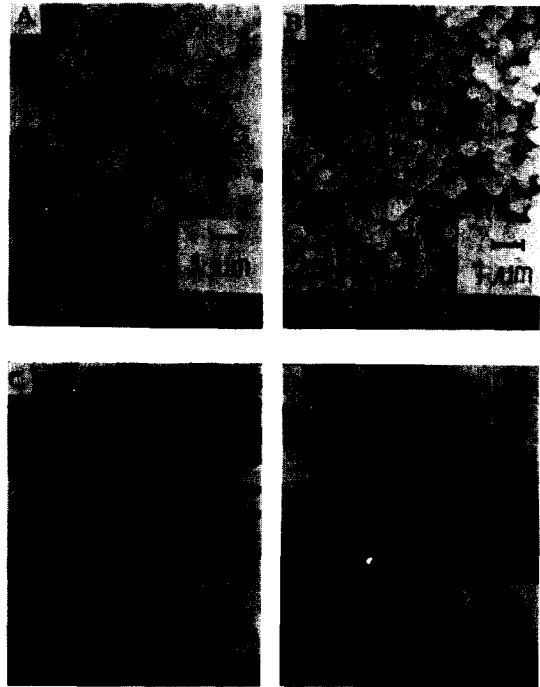


Fig. 14. Scanning electron micrographs of NaA crystals obtained with different reaction time (410.000).

(Substrate composition: $1.52 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9 \text{ SiO}_2 \cdot 38 \text{ H}_2\text{O}$, Aging 1 day at 25°C , Reaction temp.: 90°C , A: 1.5 hrs, B: 2 hrs, C: 6 hrs, D: 10 hrs (Hydroxy Sodalite))

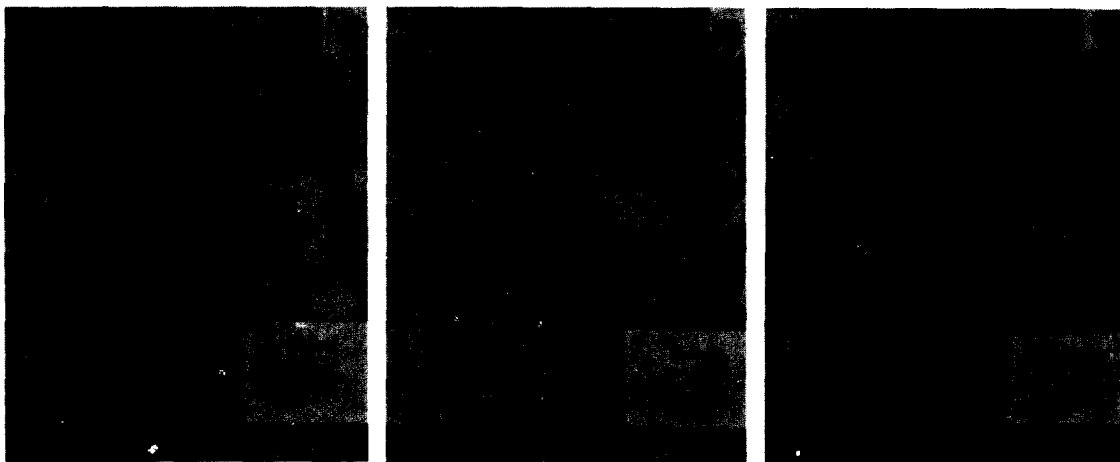


Fig. 15. Scanning electron micrographs of NaY crystals obtained with different reaction time ($\times 10,000$). (Substrate composition: $7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ SiO}_2 \cdot 280 \text{ H}_2\text{O}$, Aging 1 day at 25°C , Reaction temp.: 90°C , A: 3 hrs, B: 5 hrs, C: 8 hrs)

화된 NaA 및 NaY 結晶의 주사전자현미경 사진이며, Fig. 16은 150°C에서 반응시켰을 때 生成된 Na-Mordenite 結晶의 주사전자현미경 사진이다.

Culfaz 등[15]의 방법으로 核生成段階 및 結晶化段階를 각각 구분하여 NaA, NaY 및 Na-Mordenite를 合成할 때의 活性化에너지를 계산하였다. 核生成의 活性化에너지(E_n)는 다음의 식으로 부터 구할 수 있다.

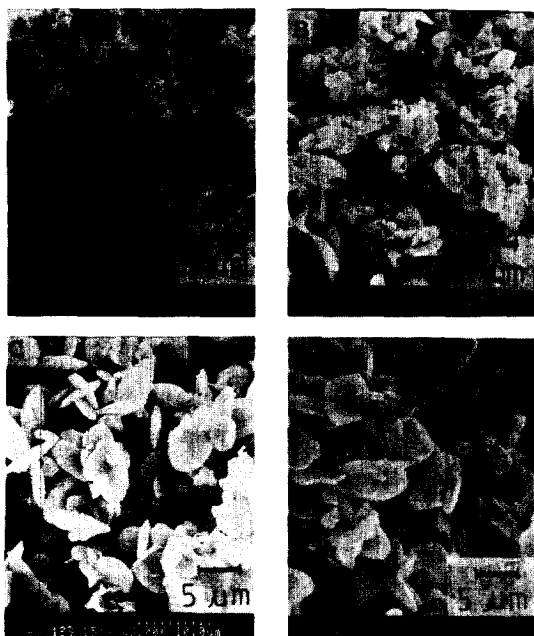


Fig. 16. Scanning electron micrographs of Na-Mordenite crystals obtained with different reaction time ($\times 3,000$).

(Substrate composition: 6 Na₂O-Al₂O₃-30 SiO₂-780 H₂O, Reaction at 170°C without aging, A: 6 hrs, B: 12 hrs, C: 16 hrs, D: 96 hrs)

$$\frac{d \ln(1/\theta)}{d(1/T)} = \frac{E_n}{R}$$

아울러 結晶成長段階에 대한 活性化에너지의 계산도 동일한 방법으로 할 수 있으며, 총 생성율이 50% 부근에서의 시간당 zeolite의 生成率값(생성곡선의 기울기)을 윗 식의 $1/\theta$ 대신에 대입하여 얻을 수 있다. 1일간의 室溫熟性을 거쳐 合成한 경우의 NaA, NaY 및 숙성을 거치지 않고 合成한 Na-Mordenite의 核生成段階에서는 그 活性化에너지가 각각 17, 42, 67 KJ/mole 이었으며, 結晶成長段階에서는 각각 34, 42 및 57 KJ/mole이었다. 본 실험에서 구한 活性化에너지값을 Table 1에 정리하였으며, $1/\theta$ 및 시간당 zeolite로 转化되는 생성율과 $1/T$ 과의 관계를 plot하여 Fig. 17에 나타내었다.

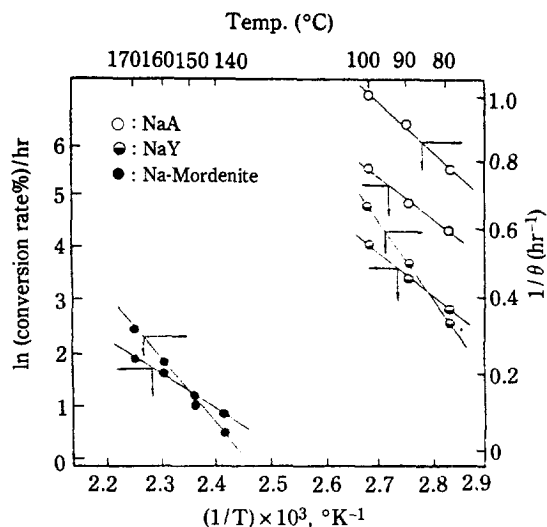


Fig. 17. Dependence of conversion rate and induction period on reaction temperatures for NaA, NaY and Na-Mordenite.

Table 1. Activation energies for nucleation and crystal growth of NaA, NaY and Na-Mordenite.

Substrate composition	Temp. range (°C)	Zeolite type	Activation Energy			
			This experiment		Reference	
			Nucleation	Crystal growth	Nucleation	Crystal growth
1.52 Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -1.9 SiO ₂ -38H ₂ O	80-100	NaA	17 KJ/mole	34 KJ/mole	50 KJ/mole (ref.15)	79 KJ/mole (ref.15)
						44 KJ/mole (ref.16)
						45 KJ/mole (ref.17)
7 Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -10 SiO ₂ -280H ₂ O	80-100	NaY	42 KJ/mole	42 KJ/mole	—	59 KJ/mole (ref.17)
6 Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -30 SiO ₂ -780H ₂ O	140-170	Na-Mordenite	67 KJ/mole	57 KJ/mole	100 KJ/mole (ref.15)	63 KJ/mole (ref.15)

별도로 필자들이 다른 종류의 silica, alumina 原料 및 Kaolinite 등을 사용하여 동일한 기질 조성과 반응 조건 하에서 각 zeolite를 합성하였을 때 서로 다른 활성화에너지 값을 나타내었으며, Culfaz 등[15]은 sodium silicate solution과 Colloidal silica sol을, Zhdanov[16]는 silicate solution과 silica sol을, Kacirek 등[17]은 water glass를 사용하였는데, 본 실험에서 합성한 zeolite의 활성화에너지가 이들 문헌치와 다른 것은 반응조건 및 출발물질이 다르기 때문이라고 생각된다.

4. 結 論

Zeosil 45를 silica 原料로 사용하여 NaA, NaY 및 Na-Mordenite를 합성한 결과, 다음의 結論을 얻었다.

NaA 및 NaY의 합성을 위해서는 각각 24시간의 室溫熟成이 가장 좋으나 Na-Mordenite의 結晶化에서는 熟成을 거치지 않는 것이 좋았다.

A 및 Faujasite型 zeolite의 生成에 있어서는 室溫熟成過程에서 그 zeolite의 前驅體가 형성되는 것으로 믿어지나, Mordenite의 경우에는 室溫에서는 核이 생성되지 않고 보다 온도가 높은 水熱反應過程에서 silica 粒자를 中芯으로 하여 核이 이루어지고 結晶이 生成되는 것으로 해석된다.

NaA, NaY 및 Na-Mordenite를 合成할 때, 核生成段階와 結晶成長段階의 活性化에너지는 각각 17, 42, 67 KJ/mole 및 34, 42, 57 KJ/mole이었다.

본 實驗에서 사용한 Zeosil은 zeolite 合成을 위한 silica源으로서 活性이 높고, 특히 Mordenite나 Pentasil類 등 silica 含量이 높은 zeolite의 合成原料로서 적합하다고 생각된다.

감 사

本 研究를 위하여 1986年度 仁荷大學校 産業科學研

究所의 研究助成費를 支給하여 주신 學校 當局에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

- E_n : Apparent activation energy for nucleation (KJ/mole)
 θ : Induction time (hr)
 T : Reaction temperature ($^{\circ}$ K)
 R : Ideal gas constant (KJ/mole \cdot $^{\circ}$ K)

REFERENCES

1. Barrer, R.M., Baynham, J.W., Bultitude, F.W. and Meier, W.M.: *J. Chem. Soc.*, 195 (1959).
2. Barrer, R.M.: "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, pp. 196-198 (1982).
3. Breck, D.W.: "Zeolite, Molecular sieves", John Wiley & Sons, New York, pp. 268-279 (1974).
4. Breck, D.W.: *Journal of Chemical Education*, **41**(12), 678 (1964).
5. Ciric, J.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **28**, 315 (1968).
6. Kerr, G.T.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1047 (1966).
7. Howell, R.A.: U.S.Pat., 3,349,958 (1968).
8. Bajpai, P.K. and Rao, M.S.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 721 (1981).
9. McNicol, B.D., Pott, G.T. and Loos, K.R.: *J. Phys. Chem.*, **76**, 3388 (1972).
10. 김면섭 : 화학공학, **15**(2), 101 (1977).
11. 이한주, 맹원기, 이양환 : 1984년 춘계 화학공학회 발표논문 초록 p. 31.
12. 서 곤 : 화학공학, **23**(5), 295 (1985).
13. Kostinko, J.A.: ACS Symp., 218, pp. 3-19 (1983).
14. Cournoyer, R.A., Kranich, W.L. and Sand, L.B.: *J. Phys. Chem.*, **79**, 15 (1975).
15. Culfaz, A. and Sand, L.B.: *Adv. Chem. Ser.*, Vol. 121, 140 (1973).
16. Zhdanov, S.P.: *Adv. Chem. Ser.*, Vol. 101, 20 (1971).
17. Kacirek, H. and Lechert, H.: *J. Phys. Chem.*, **80**, 1291 (1976).