

Faujasite형 제올라이트의 Dealumination 반응기구에 대한 CNDO/ 2 분자궤도론적 계산

김종택·김명철

경북대학교 공과대학 공업화학과
(1987년 11월 16일 접수, 1988년 1월 14일 채택)

CNDO/2 MO Calculations for Dealumination Mechanism of Faujasite Type Zeolite

Jong Taik Kim and Myung Chul Kim

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received 16 November 1987; accepted 14 January 1988)

요 약

Faujasite내의 T자리를 표현하는 cluster 모델상의 각 원자들에 대한 전하밀도와 wiberg 결합차수 및 전체에너지를 얻기 위해서 CNDO/ 2 계산을 행하였다. Dealumination 반응기구의 고찰을 위해 제안된 모델들의 화학적 안정성은 전체에너지로서 설명하였다.

Cluster 모델들의 전하 밀도와 결합차수는 H^+ 공격에 따라서 현저하게 변하였다. 계산된 결과들은 산 수용액에서의 faujasite의 dealumination 반응이 산 공격에 의한 Al-O 결합의 약화에 기인된 것임을 보여 주었다.

Abstract—The CNDO/2 calculations have been applied on cluster models for the representative T sites in faujasite to get atomic charge densities, wiberg bond orders and total energies. The chemical stabilities of suggested models for the dealumination mechanism were also explained in terms of total energies. The calculated charge densities and bond orders of cluster models have been changed remarkably according to the H^+ attack. The calculated results showed the dealumination of faujasite in acidic solution was caused of Al-O bond weakening by acid attack.

1. 서 론

제올라이트는 석유화학산업에서 촉매와 촉매지지체 등으로 중요하게 이용되고 있으며[1, 2] 촉매능의 향상[3]과 촉매적 안정성의 증가를 목적[4]으로 하여 골격 내의 알루미늄(Al)원자를 뽑아내는 방법이 시행되고 있다. 특히 X형 및 Y형의 제올라이트 구조인 faujasite의 경우 직접 합성시에는 Si/Al의 비율이 2.7이 내에서만 제조가능하므로[5], 합성된 제올라이트를

EDTA[6], 무기산용액[7, 8], $SiCl_4$ [9] 등으로 처리하여 높은 Si/ Al비의 제올라이트를 제조하고 있다. 또한 제올라이트의 산처리 및 양이온 교환반응에서도 산 성분위기에서 dealumination이 일어나고 있다[1, 2].

산에 의한 dealumination의 반응기구와 경로는 아직 명확하지 않아 분자궤도론 등을 이용한 이론적인 연구가 필요하다.

제올라이트의 이론적 연구는 반경험적 분자궤도법인 CNDO/ 2 MO법을 이용하여 최근 Beran[10, 11] 등

이 faujasite내의 양이온자리를 중심으로 전자구조와 결합차수 및 전체에너지 등을 계산하므로써 제올라이트의 물리화학적 특성을 설명한 바 있다. 이러한 이론적인 방법은 그 정량성으로 인해 연구의 응용분야가 더욱 확장될 것으로 기대되고 있다.

본 연구는 분자궤도법을 이용하여 dealumination의 여러 단계에서의 전체에너지의 변화와 제올라이트 골격 내부의 4가 양이온자리(T자리)에서의 전하분포 및 결합의 강도변화 등을 계산하므로써 dealumination의 반응기구를 고찰하였다.

2. 계산 및 모델

분자궤도법에 의한 계산을 위해 사용된 컴퓨터 프로그램은 QCPE(Quantum Chemical Program Ex-

change) No.226 및 No.261이었으며 사용된 컴퓨터는 IBM-PC/XT-16과 CYBER 6000이었다. 프로그램에 사용된 CNDO/2 분자궤도법은 Pople[12]의 표준 CNDO/2 방법이었고 전자에너지의 수렴한계는 1.0×10^{-6} a.u로 했다. 계산에 사용된 전자궤도는 Dubsy[13] 등이 이미 d궤도 포함시와 비교하여 결과의 차이가 없음을 보고한 바 있어 Si원자와 Al원자의 S, P basis만을 사용하였다. 계산을 위한 분자모델은 Fig. 1과 같이 faujasite 골격내의 T자리를 중심으로 이웃하는 T자리의 마지막 산소를 수소로 말단화(termination)시켰다. I에서 V까지의 분자모델은 T자리에서의 Al원자가 dealumination되어 가는 과정에서의 제안된 구조이고 계산을 위하여 각 분자마다 임의로 원자들의 번호를 정하였다.

분자들의 입체적인 구조는 faujasite 골격구조의

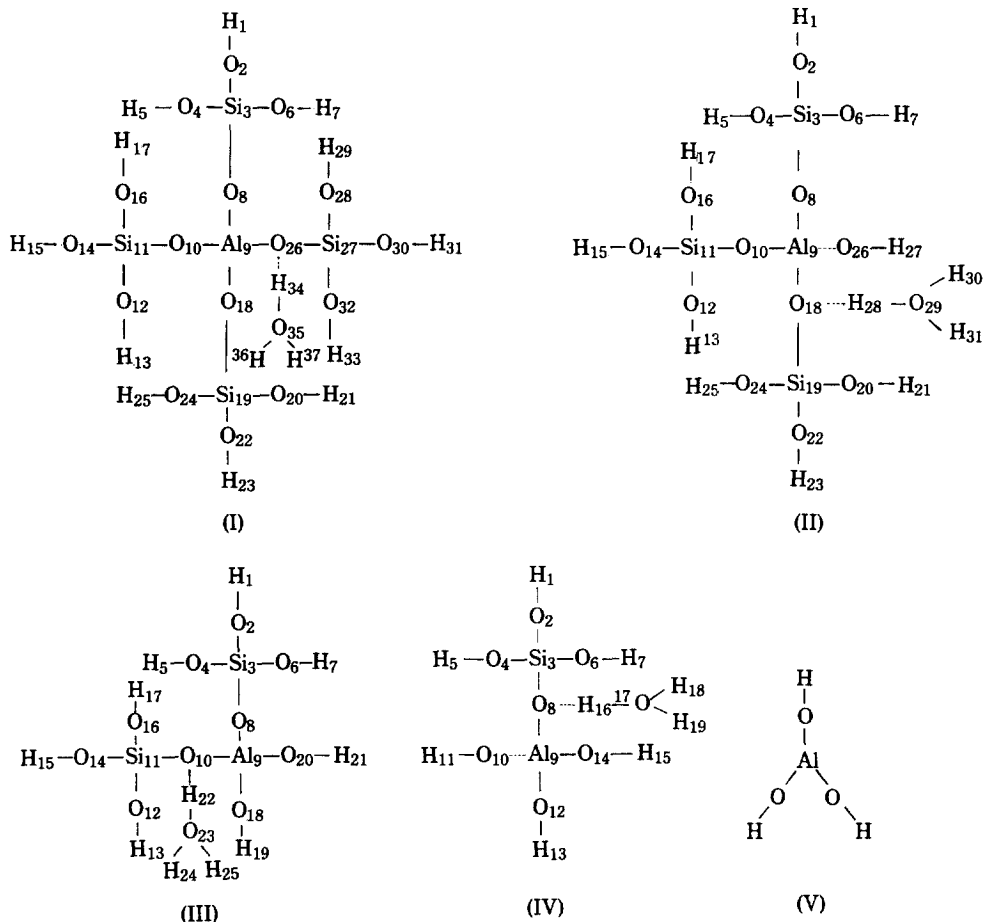


Fig. 1. Schematic depiction of proposed cluster models for quantum-chemical calculations.

X-ray 자료[14]로부터 d_{Si-O} 는 1.61Å, d_{Al-O} 는 1.75Å, d_{O-H} 는 1.025Å, $\angle OTO$ 는 109.47°, $\angle TOT$ 는 137.20°를 얻어서 사용하였다.

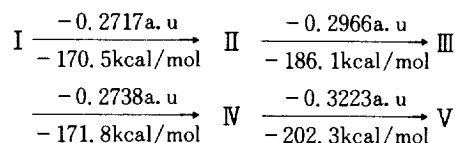
3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 같이 제안된 각 분자모델에 대한 타당성과 안정성을 보기 위하여 각 분자들의 전체에너지(total energy)를 계산하여 Table 1에 나타내었다.

모델 I의 bare-cluster 경우는 33번 수소원자(H_{33})까지, H_3O^+ -cluster는 H_3 까지, H^+ -cluster는 H_3 까지를 분자로 가정하여 계산한 것이며 II에서 IV까지의 분자모델도 이와같은 방법으로 계산되어졌다. 모델 I의 bare-cluster의 경우는 골격내의 T자리에 Si 대신 Al이 들어가므로써 분자의 전체전하가 -1이 되고 전체에너지도 Table 1에서와 같이 -313.7925 a.u이다. 그러나 전체음전하를 보상해 주기 위하여 H_3O^+ 이온이 공격하여 결합되면 -314.4172 a.u로 -0.6247 a.u만큼 안정해지고, 시료 건조시의 탈수반응(dehydration)으로 H^+ 이온만 남았을 때는 -314.4789 a.u로 -0.0617 a.u만큼 더욱 안정해짐을 볼 수 있다. Firor[15]와 Heo[16] 등은 제올라이트내의 양이온에 의한 물의 가수분해작용[17]으로 인해서 H_3O^+ 이온과 OH^- 이온이 생성되고 시료 건조시 탈수로 인한 H^+ 이온의 존재를 보고한 바 있다.

모델 I의 Al원자 주위에 있는 4개의 Al-O 결합중에서 산의 공격을 받은 쪽의 결합이 절단되어 생긴 모델 II의 전체에너지는 -314.7506 a.u이고 절단전의 -314.4789 a.u보다도 -0.2717 a.u만큼 더욱 안정해졌으므로 dealumination의 단계가 I에서 II로 진행되는 것이 가능하다고 볼 수 있다. 그러나 모델 II의 분자전하가 중성이므로 양전하의 H_3O^+ 이온의 공격은 전체에너지가 증가하여 더욱 불안정해지므로 불가능하다. 그러므로 Table 1에서 용액중의 OH^- 이온이 먼저 공격한 후에

H_3O^+ 이온공격이 이루어질 경우에만 에너지적으로 더욱 안정해짐을 볼 수 있다. 즉 전체에너지가 -314.8639 a.u로서 처음보다 -0.1133 a.u만큼 안정해지고 건조 탈수시에는 더욱 안정해지는 것을 볼 수 있다. 그러나 모델 III과 모델 IV에서는 OH^- 이온과 H_3O^+ 이온이 동시에 공격하는 것만이 에너지적으로 가능하다는 것을 보여주고 있다. 이와같은 결과는 각 단계의 분자에 대하여 H_3O^+ 이온의 공격과 탈수반응이 쉽게 일어날 수 있음을 보여주고 있다. 즉 산의 공격이나 탈수반응이 에너지적으로 분자를 안정화시켜주므로써 골격내 T자리의 Al이 이루고 있는 4개의 Al-O 결합이 산의 공격에 의해 절단되고, 절단 후의 분자상태가 더욱 안정해지는 것을 말하며 I에서 II로 진행시의 분자전체에너지의 차이는 -314.7506 a.u와 -314.4789 a.u 차이인 -0.2717 a.u가 된다. 이를 각 단계별로 나타내 보면 다음과 같다.



즉 I상태의 분자에서 V상태의 분자에 이르는 dealumination 과정은 분자들을 연속적으로 안정하게 해주고 있으며 IV에서 V로 진행되는 과정이 에너지적으로 가장 용이하며 II에서 III은 중간 정도이고 I에서 II 및 III에서 IV로의 과정은 상대적으로 가장 작은 안정화에너지를 가지고 있음을 알 수 있다.

제올라이트 골격내의 T자리에 대한 H_3O^+ 이온 및 H^+ 이온들의 공격위치와 Al-O 결합의 약해짐을 보기 위해서 분자궤도법을 이용하여 각 원자들의 전하밀도와 원자상호간의 결합차수를 계산하였다. 모델 I에 대한 전하밀도와 Wiberg 결합차수를 각각 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

분자모델 설정시의 기하학적 오차에 따른 미세한 차

Table 1. The computed total energies for the clusters at each models.

(unit: a.u)

model \ cluster	I	II	III	IV	V
bare-cluster	-313.7925	-314.7506	-315.4587	-316.1587	-316.8942
H_3O^+ -cluster	-314.4172	-314.0247	-315.0911	-315.7649	—
H^+ -cluster	-314.4789	-314.4282	-315.1585	-315.8371	—
OH^- -cluster	—	-314.8325	-315.1804	-315.8686	—
$H_3O^+(OH^-)$ -cluster	—	-314.8639	-315.8119	-316.4793	—
$H^+(OH^-)$ -cluster	—	-315.1621	-315.8849	-316.5719	—

Table 2. CNDO/2 formal charge densities(q) for cluster model I.

c.d.	model	I	I(H ₃ O) ⁺	I(H) ⁺
q ₁		0.0790	0.1060	0.1050
q ₂		-0.5394	-0.5338	-0.5331
q ₃		1.5031	1.5144	1.5330
q ₄		-0.5476	-0.5419	-0.5489
q ₅		0.0805	0.1060	0.1028
q ₆		-0.5480	-0.5835	-0.5669
q ₇		0.0793	0.1024	0.0978
q ₈		-0.6879	-0.7001	-0.6934
q ₉		1.3337	1.2865	1.2771
q ₁₀		-0.6902	-0.6975	-0.7044
q ₁₁		1.5030	1.5490	1.5560
q ₁₂		-0.5491	-0.5522	-0.5494
q ₁₃		0.0788	0.1006	0.1041
q ₁₄		-0.5468	-0.5529	-0.5539
q ₁₅		0.0786	0.0992	0.1018
q ₁₆		-0.5393	-0.5431	-0.5424
q ₁₇		0.0791	0.1018	0.1041
q ₁₈		-0.6877	-0.6779	-0.6943
q ₁₉		1.5029	1.5183	1.5365
q ₂₀		-0.5479	-0.5545	-0.5478
q ₂₁		0.0784	0.0983	0.1024
q ₂₂		-0.5395	-0.5318	-0.5337
q ₂₃		0.0795	0.1050	0.1058
q ₂₄		-0.5475	-0.5704	-0.5657
q ₂₅		0.0793	0.0948	0.0977
q ₂₆		-0.6906	-0.6864	-0.5055
q ₂₇		1.5039	1.6294	1.6717
q ₂₈		-0.5481	-0.5380	-0.5343
q ₂₉		0.0791	0.1381	0.1574
q ₃₀		-0.5400	-0.5493	-0.5388
q ₃₁		0.0794	0.1363	0.1532
q ₃₂		-0.5471	-0.5371	-0.5327
q ₃₃		0.0790	0.1378	0.1572
q ₃₄		—	0.3285	0.1823
q ₃₅		—	-0.2855	—
q ₃₆		—	0.2548	—
q ₃₇		—	0.2283	—

Table 3. CNDO/2 Wiberg bond orders(P) for cluster model I.

b.o.	model	I	I(H ₃ O) ⁺	I(H) ⁺
P (1-2)		0.9759	0.9702	0.9701
P (2-3)		0.7550	0.7882	0.7872
P (3-4)		0.7449	0.7770	0.7655
P (3-6)		0.7431	0.7091	0.7398
P (3-8)		1.0392	1.0101	0.9850
P (4-5)		0.9763	0.9709	0.9716
P (6-7)		0.9765	0.9727	0.9731
P (8-9)		0.6115	0.6564	0.7071
P (9-10)		0.6020	0.7144	0.7251
P (9-18)		0.6076	0.6875	0.7104
P (9-26)		0.6059	0.3979	0.3231
P(10-11)		1.0390	0.9804	0.9671
P(11-12)		0.7415	0.7597	0.7660
P(11-14)		0.7439	0.7575	0.7587
P(11-16)		0.7554	0.7731	0.7759
P(12-13)		0.9766	0.9719	0.9710
P(14-15)		0.9766	0.9723	0.9716
P(16-17)		0.9760	0.9708	0.9701
P(18-19)		1.0389	1.0071	0.9818
P(19-20)		0.7424	0.7547	0.7662
P(19-22)		0.7556	0.7891	0.7873
P(19-24)		0.7437	0.7326	0.7411
P(20-21)		0.9766	0.9728	0.9716
P(22-23)		0.9759	0.9703	0.9699
P(24-25)		0.9765	0.9738	0.9730
P(26-27)		1.0389	0.7803	0.6581
P(26-34)		—	0.5968	0.9310
P(27-28)		0.7429	0.8116	0.8336
P(27-30)		0.7549	0.8040	0.8329
P(27-32)		0.7440	0.8123	0.8349
P(28-29)		0.9765	0.9602	0.9520
P(30-31)		0.9759	0.9613	0.9547
P(32-33)		0.9765	0.9602	0.9520
P(34-35)		—	0.2713	—
P(35-36)		—	0.9091	—
P(35-37)		—	0.9418	—

이는 있으나 Al원자에 붙어있는 4개의 산소원자들(O₈, O₁₀, O₁₈, O₂₈)의 전하는 거의 같고 그 가운데서도 O₂₆이 -0.6906으로 미세하나마 상대적으로 큰 음전하를 나타내므로써 양전하인 H₃O⁺이온의 공격 자리가 된다고 볼 수 있다. 특히 H₃O⁺이온 공격의 경우에 각 원자들의 전하는 변화가 거의 없었으나 H⁺이온만이 남은 경우에는 H⁺이온이 붙은 산소의 전하가 +0.18 정도 증가하였다. 이는 산소의 외곽 전자궤도의 전자들

이 H⁺이온과의 새로운 결합에 참여하므로써 전자밀도가 더욱 양성을 띄게 된 것으로 볼 수 있다. Table 3에 나타난 결합차수의 변화는 H₃O⁺이온의 공격에 의해 심하게 약화되고 있고 또한 H⁺이온의 경우에는 더욱 심한 것을 보여준다. 특히 산공격 자리가 된 O₂₆과 Al₃과의 결합은 H₃O⁺이온의 공격 전후를 통하여 결합차수의 변화가 0.21 정도 약화되었고 H⁺이온의 경우는 0.28 정도로서 더욱 큰 차이를 나타내었다. 이것은

양이온교환된 제올라이트의 건조시 dealumination에 의한 구조 파괴가 현저하다는 최근의 실험적 보고[18, 19]들과도 일치하며 그 정도를 정량적으로 설명해 주고 있다. 또한 H_3O^+ 이온의 3개의 O-H 결합($O_{23}-H_{22}$, $O_{23}-H_{24}$, $O_{23}-H_{25}$)중 $O_{23}-H_{22}$ 의 결합차수가 0.2713 으로서 나머지 두개의 결합차수인 0.9191과 0.9418에 비하여 매우 작은 값을 볼 수 있다. 이는 $O_{23}-H_{22}$ 결합이 깨어지므로써 탈수반응이 쉽게 진행될 수 있음을 나타내 주고 있다. 산공격 자리가 된 O_{26} 과 Si_{27} 와의 결합도 H_3O^+ 이온의 공격을 통하여 처음보다 결합차수가 약 0.26 정도 작아지고 탈수에 의한 H^+ 이온의 경우도 0.38 정도의 약화를 수반하고 있으나 최종적인 결합차수가 0.6581로서 Al-O의 0.3231보다 거의 2배

정도 강하므로 산의 공격에 의해서 절단되는 결합은 $Si_{27}-O_{26}$ 가 아니고 Al_9-O_{26} 임을 알 수 있다. 이와같은 가능한 반응들을 통하여 모델 I의 분자내 4개의 Al-O 결합중에서 1개가 끊어져 모델 II의 분자형으로 변하고 이 모델 II에 대한 원자들의 전하밀도와 결합차수를 Table 4와 Table 5에 나타내었다.

모델 I에서와 마찬가지로 모델 II에서도 산공격 전후를 통하여 각 원자들의 전하밀도는 거의 변하지 않았으며 다만 산공격 자리가 된 O_{18} 의 전하밀도가 H^+ 이온만 남았을 때에 -0.4770으로서 H_3O^+ 이온 공격시보다 +0.2 정도 증가하였다. 이것은 Table 5의 P(18-28)에서 보듯이 0.92 정도의 결합차수를 가진 H^+ 이온의 경우가, 0.55 정도인 H_3O^+ 이온의 경우보다 0.37 정도 강하게 결합을 형성하고 있는 것과 일치한다. 즉 O_{18} 의

Table 4. CNDO/2 formal charge densities(q) for cluster model II.

model c.d	II	II(OH) ⁻	II(OH)-H ₃ O ⁺	II(OH)-H ⁺
q ₁	0.1134	0.0758	0.1052	0.1024
q ₂	-0.5359	-0.5418	-0.5448	-0.5436
q ₃	1.5691	1.4967	1.5596	1.5590
q ₄	-0.5514	-0.5490	-0.5506	-0.5510
q ₅	0.1116	0.0766	0.1074	0.1023
q ₆	-0.5640	-0.5473	-0.5456	-0.5487
q ₇	0.1080	0.0755	0.1052	0.1006
q ₈	-0.6650	-0.6482	-0.7449	-0.7170
q ₉	1.2398	1.3238	1.3093	1.2760
q ₁₀	-0.6797	-0.6768	-0.7188	-0.7004
q ₁₁	1.5840	1.4929	1.5229	1.5292
q ₁₂	-0.5530	-0.5485	-0.5561	-0.5540
q ₁₃	0.1099	0.0762	0.0980	0.0986
q ₁₄	-0.5547	-0.5477	-0.5557	-0.5610
q ₁₅	0.1090	0.0756	0.0958	0.0956
q ₁₆	-0.5430	-0.5430	-0.5293	-0.5309
q ₁₇	0.1118	0.0762	0.1038	0.1041
q ₁₈	-0.6627	-0.6792	-0.6755	-0.4770
q ₁₉	1.5698	1.4926	1.6085	1.6687
q ₂₀	-0.5506	-0.5482	-0.5657	-0.5407
q ₂₁	0.1113	0.0751	0.1642	0.1556
q ₂₂	-0.5366	-0.5430	-0.5361	-0.5387
q ₂₃	0.1144	0.0757	0.1642	0.1556
q ₂₄	-0.5636	-0.5474	-0.5295	-0.5298
q ₂₅	0.1082	0.0750	0.1368	0.1564
q ₂₆	—	-0.5678	-0.5414	-0.5306
q ₂₇	—	0.0305	0.0644	0.0649
q ₂₈	—	—	0.3652	0.1582
q ₂₉	—	—	-0.4600	—
q ₃₀	—	—	0.2734	—
q ₃₁	—	—	0.2923	—

Table 5. CNDO/2 Wiberg bond orders(P) for cluster model II.

model b.o	II	II(OH) ⁻	II(OH)-H ₃ O ⁺	II(OH)-H ⁺
P (1-2)	0.9675	0.9766	0.9701	0.9707
P (2-3)	0.7919	0.7493	0.7752	0.7720
P (3-4)	0.7714	0.7394	0.7686	0.7626
P (3-6)	0.7533	0.7401	0.7711	0.7632
P (3-8)	0.9380	1.0533	0.9471	0.9692
P (4-5)	0.9691	0.9770	0.9702	0.9714
P (6-7)	0.9704	0.9771	0.9705	0.9717
P (8-9)	0.8339	0.6007	0.5960	0.7206
P (9-10)	0.8382	0.5939	0.6639	0.6910
P (9-18)	0.8415	0.5875	0.3748	0.3152
P (9-26)	—	0.6958	0.7655	0.7805
P(10-11)	0.9321	1.0540	0.9917	0.9905
P(11-12)	0.7673	0.7396	0.7523	0.7553
P(11-14)	0.7649	0.7398	0.7502	0.7441
P(11-16)	0.7827	0.7483	0.7901	0.7886
P(12-13)	0.9690	0.9771	0.9729	0.9726
P(14-15)	0.9695	0.9772	0.9733	0.9734
P(16-17)	0.9677	0.9766	0.9704	0.9703
P(18-19)	0.9386	1.0561	0.8338	0.6471
P(18-28)	—	—	0.5512	0.9187
P(19-20)	0.7718	0.7387	0.6800	0.8270
P(19-22)	0.7921	0.7479	0.8245	0.8311
P(19-24)	0.7539	0.7397	0.8173	0.8365
P(20-21)	0.9691	0.9772	0.9465	0.9538
P(22-23)	0.9673	0.9767	0.9604	0.9548
P(24-25)	0.9703	0.7772	0.9618	0.9524
P(26-27)	—	0.9850	0.9803	0.9817
P(28-29)	—	—	0.2885	—
P(29-30)	—	—	0.7909	—
P(29-31)	—	—	0.7414	—

2P레도 전자들이 결합레도에 참여하게 되어 O_{18} 자체의 전하는 더욱 양성을 나타내고 있다. 또한 모델 II에서의 산공격 자리인 O_{18} 과의 결합인 Al_9-O_{18} 및 $Si_{19}-O_{18}$ 의 결합력은 최종적인 H^+ 이온의 기준에서 볼 때 각각 0.3152 및 0.6471로서 Al-O 결합이 상대적으로 약함을 알 수 있고, 모델 II의 처음 상태에 대해서도 각각 0.53 및 0.30 정도의 결합력 약화를 볼 수 있는데 특히 Al-O 결합이 심하게 약해짐을 알 수 있다. 이러한 Al-O 결합의 약화는 공격해 들어가는 OH^- 와 H_3O^+ 이온의 두가지 이온중에서 H_3O^+ 이온에 의해 결정적으로 영향을 받는 것을, OH^- 이온만이 공격했을 때의 결합차수와 비교해 보면 잘 알 수 있다. 또한 모델 I에서와 마찬가지로 P(28-29)의 값이 0.2885로서 다른 O-H 결합보다 현저하게 약하고, 이는 탈수반응의 용이성을 보여주고 있다.

산공격 자리를 제외한 나머지 원자들의 전하밀도나 원자간 결합력에는 별다른 변화가 없으며 전체적인 결합은 모델 I의 상태와 유사함을 알 수 있다. 모델 II에서

의 $O_{18}-H_{28}$ 결합의 절단으로 생겨난 모델 III에서의 전하밀도와 결합차수를 Table 6과 Table 7에 나타내었다.

모델 III에서는 O_{10} 의 전하밀도가 가장 큰 음의 값을 나타내므로 이 산소가 산의 공격 자리가 되었고 분자 크기가 작으므로 공격해오는 산의 양전하에 의한 영향이 모델 I이나 모델 II에 비하여 상대적으로 크게 영향을 받게 되어 전체적으로 각 원자의 전하밀도가 미세하나마 보다 양성적임을 보여주고 있다.

산공격 자리인 O_{10} 을 중심으로한 Al_9-O_{10} 과 $Si_{11}-O_{10}$ 의 결합차수도 각각 0.3245와 0.6677로서 Al-O 결합이 보다 약하며 처음에 비해 약화된 정도도 결합차수 값이 각각 0.51과 0.27 정도로 감소하여 산공격에 의한 T-O 결합의 파괴는 모델 I, II에서와 같이 Al-O 결합의 약화에 기인된 것임을 알 수 있다. 또한 OH^- 이온만의 공격이 모델 III의 경우에는 에너지적으로 불가능하나 $(OH)^-H_3O^+$ 의 경우와 비교해 보면 역시 H_3O^+ 이온의 산공격을 Al-O 결합력 약화의 주된 원인을 알 수 있다.

Table 6. CNDO/2 formal charge densities(q) for cluster model III.

model c.d	III	III(OH) ⁻	III(OH)-H ₃ O ⁺	III(OH)-H ⁺
q ₁	0.1129	0.0721	0.1003	0.1015
q ₂	-0.5374	-0.5440	-0.5342	-0.5348
q ₃	1.5650	1.4824	1.5047	1.5347
q ₄	-0.5507	-0.5473	-0.5709	-0.5637
q ₅	0.1104	0.0728	0.0902	0.0942
q ₆	-0.5642	-0.5467	-0.5533	-0.5438
q ₇	0.1071	0.0717	0.0944	0.0989
q ₈	-0.6597	-0.6706	-0.6672	-0.7120
q ₉	1.2575	1.3163	1.2898	1.2872
q ₁₀	-0.6800	-0.6742	-0.6753	-0.4980
q ₁₁	1.5822	1.4849	1.6296	1.6752
q ₁₂	-0.5529	-0.5477	-0.5366	-0.5346
q ₁₃	0.1086	0.0718	0.1358	0.1551
q ₁₄	-0.5544	-0.5461	-0.5357	-0.5314
q ₁₅	0.1078	0.0710	0.1353	0.1542
q ₁₆	-0.5438	-0.5439	-0.5519	-0.5418
q ₁₇	0.1104	0.0720	0.1336	0.1504
q ₁₈	-0.5072	-0.5680	-0.5546	-0.5533
q ₁₉	0.0882	0.0210	0.0668	0.0732
q ₂₀	—	-0.5682	-0.5583	-0.5415
q ₂₁	—	0.0204	0.0303	0.0500
q ₂₂	—	—	0.3246	0.1802
q ₂₃	—	—	-0.2717	—
q ₂₄	—	—	0.2384	—
q ₂₅	—	—	0.2359	—

Table 7. CNDO/2 Wiberg bond orders(P) for cluster model III.

model b.o	III	III(OH) ⁻	III(OH)-H ₃ O ⁺	III(OH)-H ⁺
P (1-2)	0.9678	0.9774	0.9716	0.9709
P (2-3)	0.7898	0.7432	0.7820	0.7818
P (3-4)	0.7709	0.7375	0.7273	0.7394
P (3-6)	0.7520	0.7370	0.7522	0.7669
P (3-8)	0.9446	1.0669	1.0275	0.9919
P (4-5)	0.9694	0.9776	0.9748	0.9737
P (6-7)	0.9707	0.9778	0.9737	0.9722
P (8-9)	0.8369	0.5798	0.6742	0.6887
P (9-10)	0.8362	0.5762	0.3907	0.3245
P (9-18)	0.8719	0.6860	0.7545	0.7610
P (9-20)	—	0.6848	0.7085	0.7555
P(10-11)	0.9373	1.0657	0.7882	0.6677
P(10-22)	—	—	0.6099	0.9325
P(11-12)	0.7661	0.7362	0.8111	0.8317
P(11-14)	0.7643	0.7372	0.8115	0.8340
P(11-16)	0.7806	0.7434	0.7988	0.8275
P(12-13)	0.9694	0.9778	0.9609	0.9529
P(14-15)	0.9698	0.9779	0.9610	0.9531
P(16-17)	0.9681	0.9774	0.9623	0.9558
P(18-19)	0.9797	0.9858	0.9777	0.9743
P(20-21)	—	0.9854	0.9840	0.9823
P(22-23)	—	—	0.2604	—
P(23-24)	—	—	0.9368	—
P(23-25)	—	—	0.9384	—

Table 8. CNDO/2 formal charge densities(q) for cluster model IV.

model c.d	IV	IV(OH)-	IV(OH)-H ₃ O ⁺	IV(OH)-H ⁺
q ₁	0.1119	0.0676	0.1324	0.1492
q ₂	-0.5386	-0.5439	-0.5527	-0.5397
q ₃	1.5625	1.4834	1.6175	1.6735
q ₄	-0.5485	-0.5496	-0.5422	-0.5504
q ₅	0.1094	0.0674	0.1343	0.1513
q ₆	-0.5647	-0.5422	-0.5254	-0.5278
q ₇	0.1059	0.0673	0.1359	0.1546
q ₈	-0.6564	-0.6917	-0.6614	-0.4891
q ₉	1.2853	1.3056	1.2823	1.2723
q ₁₀	-0.5383	-0.5674	-0.5611	-0.5529
q ₁₁	0.0933	0.0103	0.0382	0.0551
q ₁₂	-0.5041	-0.5636	-0.5551	-0.5442
q ₁₃	0.0833	0.0087	0.0429	0.0509
q ₁₄	—	-0.5712	-0.5550	-0.5556
q ₁₅	—	0.0117	0.0576	0.0663
q ₁₆	—	—	0.3215	0.1734
q ₁₇	—	—	-0.2656	—
q ₁₈	—	—	0.2354	—
q ₁₉	—	—	0.2287	—

Table 9. CNDO/2 Wiberg bond orders(P) for cluster model IV.

model b.o	IV	IV(OH)-	IV(OH)-H ₃ O ⁺	IV(OH)-H ⁺
P (1-2)	0.9681	0.9781	0.9627	0.9559
P (2-3)	0.7877	0.7385	0.7955	0.8273
P (3-4)	0.7711	0.7376	0.7963	0.8276
P (3-6)	0.7502	0.7373	0.8227	0.8380
P (3-8)	0.9492	1.0705	0.8050	0.6664
P (4-5)	0.9696	0.9784	0.9622	0.9550
P (6-7)	0.9710	0.9784	0.9608	0.9528
P (8-9)	0.8414	0.5490	0.3643	0.3113
P (8-16)	—	—	0.6150	0.9199
P (9-10)	0.8295	0.6782	0.7197	0.7511
P (9-12)	0.8771	0.6803	0.7341	0.7586
P (9-14)	—	0.6729	0.7471	0.7552
P(10-11)	0.9665	0.9870	0.9849	0.9828
P(12-13)	0.9806	0.9869	0.9844	0.9836
P(14-15)	—	0.9857	0.9796	0.9773
P(16-17)	—	—	0.2478	—
P(17-18)	—	—	0.9377	—
P(17-19)	—	—	0.9414	—

모델 IV에 대한 원자들의 전하밀도 및 결합차수를 Table 8과 Table 9에 나타내었다.

각 원자들의 전하밀도는 앞의 모델들에 대해서 거의

변화가 없으며 산공격 이후에도 큰 변화가 없다. H⁺이온의 공격이후 Al₃-O₈와 Si₃-O₈ 결합의 결합차수가 산공격 이전의 상태에 비하여 약 0.28 및 0.53 정도씩 약해져서 각각 0.3113과 0.6664의 결합차수 값을 보여 주는데, 이것은 Si-O 결합보다는 Al-O 결합이 더욱 약해져서 깨어지기 쉽다는 것을 보여주고 있다.

또한 Table 9에서의 P(16-17)의 값이 0.2478인 것을 보아서 앞의 모델에서와 같이 가열시 탈수반응이 용이하게 일어날 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

모델 I, II, III, IV로 제안된 각 분자형태는 수용액상에서의 H₃O⁺이온의 공격에 따라 모델 I에서부터 모델 IV의 상태로 진행되어 모델 V와 같은 형태로 dealumination이 일어난다. 이러한 과정은 에너지적으로도 분자를 안정하게 하므로써 쉽게 진행될 수 있으며 특히 모델 II에서 모델 III으로의 과정과 모델 IV에서부터 모델 V으로의 과정이 모델 I에서 모델 II으로와 모델 III에서 모델 IV으로의 과정보다 안정화되는 에너지의 양이 크다.

결핵내의 Al-O 결합의 파괴는 용액중의 OH⁻이온과 H₃O⁺이온의 동시 공격에 의해서 일어나는데 그 중에서도 H₃O⁺이온의 영향이 지배적이다. 각 단계에서의 H⁺이온의 공격시에는 Al-O 결합력이 처음 상태에 비해 약 70% 정도 약화되고 이는 H₃O⁺이온의 경우인 60% 정도에 비하여 더욱 커서 제올라이트의 산처리반응이나 양이온 교환반응이후 건조시 나타나는 구조파괴나 심한 dealumination 현상을 잘 설명해주고 있다.

REFERENCES

1. Breck, D.W.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York (1974).
2. Rabo, J.A.: "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171, Washington, D.C. (1976).
3. Barthomeuf, D.: *J. Phys. Chem.*, **83**, 249 (1979).
4. Beaumont, R. and Barthomeuf, D.: *J. Catal.*, **26**, 218 (1972).
5. Melchoir, M.T., Vaughan, D.E.W. and Jacobson, A.T.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 4859 (1982).
6. Yoshida A., et al.: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **55**, 581 (1982).
7. Kasai, P.H. and Bishop, R.J.: *J. Phys. Chem.*, **77**, 2308 (1973).
8. Lunsford, J.H.: *Catal. Rev.*, **12**, 137 (1975).

9. Decanio, S.H., et al.: *J. Catal.*, **101**, 132 (1986).
10. Beran, S.: *J. Phys. Chem.*, **87**, 55 (1983).
11. Beran, S.: *J. Phys. Chem.*, **89**, 5586 (1985).
12. Pople, J.A. and Beveridge: "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw Hill, New York (1970).
13. Dubsky, J. and Beran, S.: *J. Phys. Chem.*, **83**, 2538 (1979).
14. Olson, D.H.: *J. Phys. Chem.*, **74**, 2758 (1970).
15. Firor, R.L. and Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 1650 (1978).
16. Heo, N.H., Patalinghug, W.C. and Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 3931 (1986).
17. Huheey, J.E.: "Inorganic Chemistry", 3rd ed., Happer & Row, New York (1983).
18. Leung, P.C.W., Kunz, K.B. and Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **79**, 2157 (1975).
19. McCusker, L.B. and Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **85**, 405 (1981).