

제올라이트 A와 HS의 생성 및 제올라이트 A의 HS로의 전환반응

조민수·한승철·김영만*·정경환**·서 곤**

전남대학교 자연과학대학 화학과

*한국과학기술원 분석실

**전남대학교 공과대학 공업화학과

(1988년 3월 8일 접수, 1988년 5월 4일 채택)

Crystallization of Zeolite A and HS and Conversion of Zeolite A into Zeolite HS

Minsoo Cho, Seungcheol Han, Youngman Kim*, Kyunghwan Jung** and Gon Seo**

Department of Chemistry, Chonnam University

*Korea Advanced Institute of Science and Technology

**Department of Chemical Technology, Chonnam University, Kwangju 500-757, Korea

(Received 8 March 1988; accepted 4 May 1988)

요 약

무정형 고형 반응물에서 제올라이트 A와 HS가 생성되고, 동시에 제올라이트 A가 HS로 전환되는 반응을 조사하였다. 용해된 반응물로부터 제올라이트 A와 HS의 독립적인 생성과 제올라이트 A의 용해 단계를 포함한 반응기구로부터 도출한 속도식으로 이 반응의 실험결과를 잘 모사할 수 있었다. 반응온도와 알칼리도가 높을 때, 제올라이트 HS의 생성속도가 빨라지는 현상을 용해된 반응물의 농도 및 핵심 생성 속도의 증가와 관련지어 검토하였다.

Abstract—The formation of zeolite A and HS from amorphous solid reactant and the conversion of zeolite A into HS were studied. The reactions could be simulated using the rate equations based on the independent formation of zeolite A and HS from dissolved reactant and the dissociation of zeolite A. The increases in the formation rate of zeolite HS at higher temperature and alkaline concentration were explained in terms of increases in the concentration of dissolved reactant and rate of nuclei formation of zeolite HS.

1. 서 론

제올라이트의 결정화 기구나 속도식은 제올라이트가 현탁액 상태에서 수열반응(hydrothermal reaction)을 통해 합성되며, 반응물의 용해, 핵심 생성 및 결정 성장과 경우에 따라서는 제올라이트간의 전환 반응도 같이 진행되므로 아직도 확실하게 규명되지 못하였다[1].

제올라이트의 결정화는 핵심이 생성되어 이로부터 결정이 성장되는 것으로 받아들여지고 있으나, 이 과정이 고체내에서의 변형을 통해 이루어지는지[2], 아니면 용해된 반응물이 핵심에 붙어 성장하는지[3] 여부도 결정화 조건에 따라 달라질 것으로 생각하고 있는 상태이다. 순수한 제올라이트를 합성하기 위해서, 혹은 큰 결정을 합성하려면 반응을 오랫동안 지속시켜야 하므로

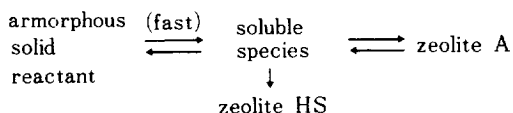
제올라이트간의 전환 반응은 억제되어야 한다.

제올라이트 A의 HS로의 전환 반응은 오래전부터 알려져 있었으며, 제올라이트 X와 Y도, HS로 전환되는 것으로 보고되었다. 제올라이트 A의 결정이 수열반응 조건에서 HS로 전환될 때, 용액 전달 과정을 거치는 것으로 보고되었으나[4], 무정형 고탄 반응물로 부터 제올라이트 A가 생성되고 HS로 전환되는 경우에 대해서는 명확하지 않다. 전환 반응은 반응물의 조성이나 온도에 따라 그 방향이나 속도가 달라지는 것으로 보고되어 있으며[5, 6], 속도론적인 연구는 최근에 부분적으로 이루어지고 있다[4].

무정형 고탄 반응물로 부터 제올라이트 A가 생성되고 이 HS로 전환되는 과정을 조사하였다. 생성 및 전환 반응에 대한 기구를 제시하고 이를 근거로 실험결과를 모사하였으며, 결보기 속도 상수를 결정하여 반응 단계에 대한 속도론적 고찰을 시도하였다.

2. 제올라이트 A와 HS의 생성 및 전환 반응에 대한 이론

무정형 고탄 반응물로부터 제올라이트 A와 HS가 생성되고, 생성된 제올라이트 A가 HS로 전환되는 반응을 용액 전달 기구[1]를 가정하면 Scheme I으로 나타낼 수 있다.

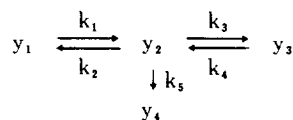


[Scheme I]

이 반응 경로는 Kerr[7]와 그의 여러 연구자[8, 9]가 제시한 제올라이트 A의 결정화 기구에 제올라이트 A의 용해단계와 용해된 반응물로 부터 제올라이트 HS로 결정화되는 단계를 추가한 것이다. 제올라이트 A의 용해단계를 고려한 것은 수열반응 조건에서 제올라이트 A 결정이 HS로 전환될 때 용해된 반응물을 거친다는 보고[4, 10]에 근거한 것이다. 이 반응 경로는 핵심 생성단계를 구체적으로 나타내고 있지는 않으나, 용해된 반응물을 중간 단계로 포함시키고 제올라이트 결정화의 특징인 자기 촉매작용[11]을 고려하므로써 핵심으로 부터 성장을 고려한 과정이 핵심 생성도 같이 나타내도록 하였다. 제올라이트 A의 결정화나 HS로의 전환이 고상에서도 이루어질 수 있으나, 본 실험조건에서는 반응

온도와 알칼리도가 높아 반응물의 용해가 가능하므로, 용해된 반응물을 거치는 반응 경로만을 고려하였다.

반응모액으로 부터 제올라이트 A 및 HS가 생성될 수 있는 전체 양에 대해 무정형 고탄 반응물, 용해된 반응물, 제올라이트 A 및 HS의 분율을 각각 y_1 , y_2 , y_3 및 y_4 라고 정의하면 Scheme I을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



[Scheme II]

k_i 는 각 반응단계에서 결보기 속도 상수이다. 제올라이트는 결정 표면에서 성장하므로 성장 속도는 제올라이트 함량의 2/3승이 되며[12, 13], 자기 촉매효과를 고려하여 다음 속도식들을 얻을 수 있다. 2/3승을 도입한 근거에 대해서는 뒤에서 다시 고찰한다.

$$\frac{dy_1}{dt} = -k_1 y_1 + k_2 y_2 \quad (1)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k_1 y_1 - k_2 y_2 - k_3 y_2^{2/3} + k_4 y_3^{2/3} - k_5 y_2^{2/3} \quad (2)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = k_3 y_2^{2/3} - k_4 y_3^{2/3} \quad (3)$$

$$\frac{dy_4}{dt} = k_5 y_2^{2/3} \quad (4)$$

결정화 초기에는 무정형 고탄 반응물만 존재하므로 $t=0$ 에서는 $y_1=1$, $y_2=y_3=y_4=0$ 이다. 또 $y_1+y_2+y_3+y_4=1$ 이라는 식이 성립하며 y_i 는 모두 1보다 작고 0보다 큰 값을 가진다. 제올라이트 HS는 반응조건에 따라서는 일정한 유도기간(induction period, t_{ind})이 경과된 후에 관찰되기 시작한다. 제올라이트 HS의 생성이 관찰되지 않는 기간에서는($t < t_{ind}$), $y_4=0$ 으로 놓고 계산하였다. (1)-(4)식은 1계 연립 미분 방정식 이어서 semi-implicit Runge-Kutta 방법으로 풀었다. 용해과정이 빠르기 때문[7, 8]에 무정형 고탄 반응물이 존재하면 용해된 반응물의 농도가 일정하다는 점도 계산과정에 반영하였다. 결보기 속도 상수를 설정해 주면, 이 미분 방정식으로 부터 결정화 시간에 따른 각 성분별 분율을 구할 수 있다. 실험에서 얻어진 결과와 비교하여 편차가 적어지도록 결보기 속도 상수를 조절하였다. k_1 은 0.1-100, k_2 는 0.001-1000으로 달리하여도, 제올라이트 A나 HS의 결정화 과정에 대한 기어

정도가 아주 적었다. 이 범위에서 k_3 , k_4 및 k_5 의 세 겹보기 상수를 조절하였다. 200여개의 가능한 속도 상수 조합으로부터 얻어진 계산 결과를 검토하여 실험 결과를 모사할 수 있는 속도 상수들을 정하였다.

3. 실험

NaOH-water glass-NaAlO₂-H₂O계를 90-100°C에서 수열 반응시켜 제올라이트 A와 HS의 생성 및 A의 HS로의 전환 반응을 조사하였다. 반응물의 조성은 SiO₂/Al₂O₃=1.65, Na₂O/Al₂O₃=5.08로 일정하게 하고, 알칼리도의 영향을 조사하기 위하여 Na₂O/H₂O의 비는 0.038에서 0.050까지 달리하였다. 반응물을 조제하여 바로 반응온도로 예열되어 있는 3구 플라스크로 옮겼다. 온도계, 냉각기가 설치된 3구 플라스크를 온도가 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 내로 조절되는 기름욕탕(항온 교반조; Haake FK2)에 넣어 반응을 진행시켰다. 자석식 교반기로 교반하면서 적절한 시간 간격으로 얻은 시료에 증류수를 가하여 냉각 세척하고, 원심분리기로 분리하여 건조하였다. 제올라이트의 함량은 Rigaku X-선 회절분석기로 얻은 회절 피크의 면적으로부터 결정하였다. 표준 제올라이트 A로는 Linde A(Lot. # 4910023)를 사용하였고, d값이 8.71, 4.11, 3.34, 3.00 Å인 피크의 면적을 계산하였다. 제올라이트 HS의 표준 시료로는 130°C에서 고압 반응기로 24시간 반응시켜 얻은 시료를 사용하였다. 이 시료에서는 다른 결정에 의한 회절 피크가 나타나지 않았으며, 구형인 제올라이트 HS의 다른 결정은 전자현미경(JEOL JSM-35C) 사진에서 확인되지 않았다. 제올라이트 HS의 함량은 d값이 6.28, 3.63, 2.81, 2.56 Å인 회절피크에서 계산하였다. 최종 생성물로 얻은 제올라이트 HS의 결정크기 분포는 Micrometric Sedigraph 5000 ET로 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 SiO₂/Al₂O₃=1.65, Na₂O/Al₂O₃=5.08, Na₂O/H₂O=0.043인 반응물의 90, 95 및 100°C에서의 반응 과정을 나타내었다. 반응온도가 높아질수록 제올라이트 A와 HS의 생성속도가 빨라졌으며, 생성된 제올라이트 A의 감소 속도도 빨라진다. 90°C에서는 순수한 제올라이트 A가 생성된 후 HS로 전환되었으나, 100°C에서는 HS의 생성이 빨라져 순수한 제

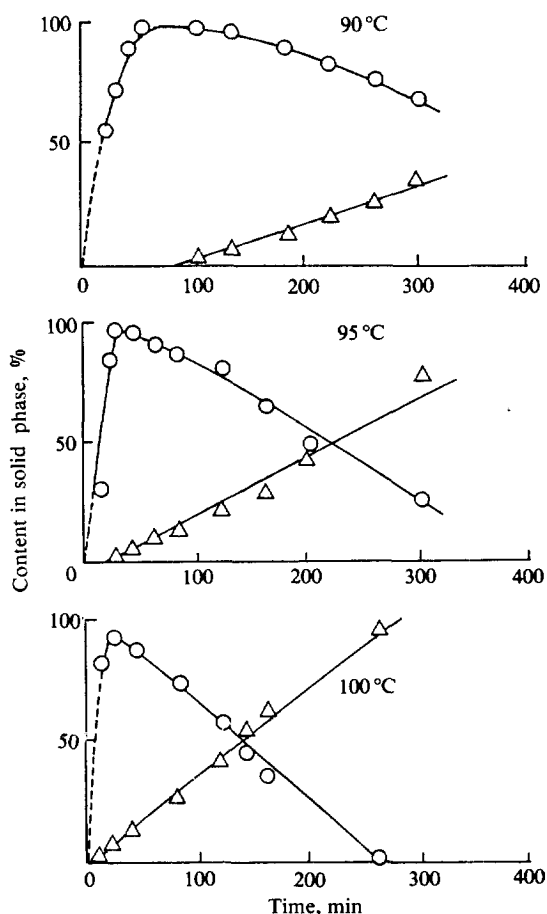


Fig. 1. Experimentally measured contents in solid phase vs. time at various temperatures. Na₂O/H₂O = 0.043, ○ : zeolite A, △ : zeolite HS

올라이트 A가 없어지지 않았다. 어느 온도에서나 제올라이트 A와 HS의 함량 변화는 역으로 대응하는 것처럼 보여졌다. 제올라이트 HS의 생성 유도기간은 반응온도가 높아지면 현저히 짧아졌다. Fig. 2에는 여러 알칼리도에서의 반응과정을 나타내었다. 알칼리도가 높아지면 반응온도가 높아졌을 때와 같이 제올라이트 HS의 생성 유도기간이 단축되었으며, 제올라이트 A와 HS의 생성 및 감소 속도도 빨라졌다.

제올라이트의 생성과 감소가 표면에서의 성장과 용해에 의해 진행된다면, 생성이나 감소 속도는 제올라이트 함량(Z)에 대해 2/3차로 나타내어지며, 시간(t)에 대한 $Z^{1/3}$ 의 그래프에서 직선관계를 보이게 된다[12]. 제올라이트 A의 감소와 HS의 생성과정(Fig. 1과 2)을

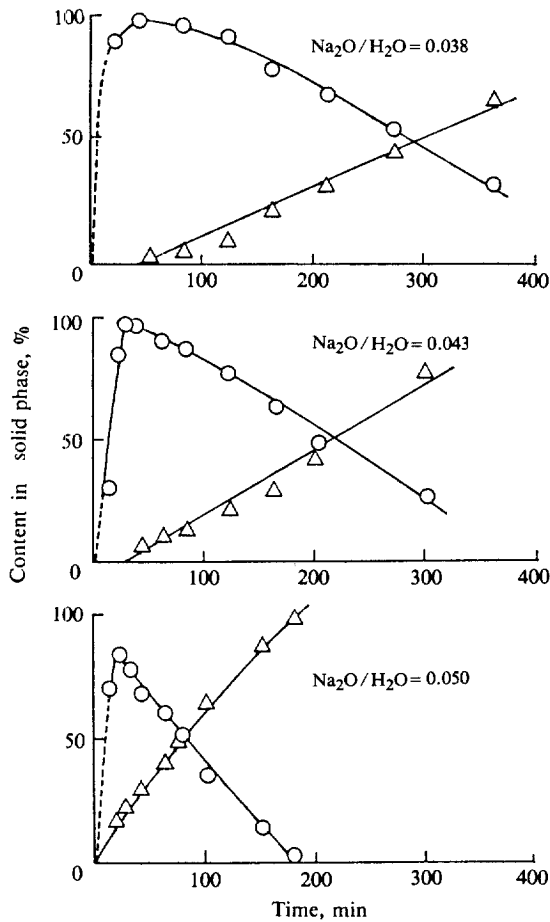


Fig. 2. Experimentally measured contents in solid phase vs. time in the reaction with various alkaline concentrations at 95°C.

○ : zeolite A, △ : zeolite HS

$t-Z^{1/3}$ 그래프로 Fig. 3과 4에 보였다. 반응온도와 알칼리도가 달라져도 제올라이트 A의 감소나 HS의 생성과 정은 모두 선형관계를 만족하므로, 이 전환 반응은 제올라이트 결정이나 핵심으로 부터 표면에서 용해되거나 성장하는 2/3차 반응으로 가정할 수 있었다. 이를 고려하여 (1)-(4)의 속도식에서 제올라이트 A와 HS의 성장이나 용해에 2/3승을 도입하였다.

반응온도를 달리하여 얻은 반응시간에 따른 제올라이트 A 및 HS의 분율과 이론에서 제시된 속도식을 계산하여 얻어진 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 함량은 고체 시료내의 조성을 나타내지만, 분율은 반응물 전체에 대한 값이다. 따라서 제올라이트 A 및 HS의 분율은 각 시간에 채취하여 건조한 고체 시료를 분석하여 얻은 함량에, 계산으로 얻어진 그 반응시간에서의 용해된 반

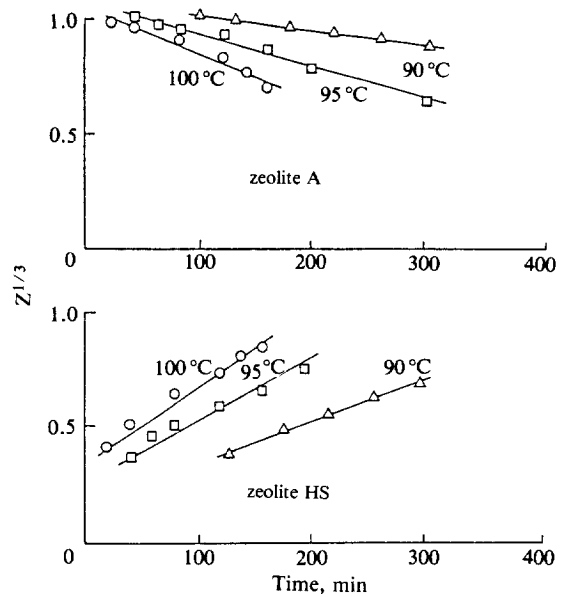


Fig. 3. Plots of $Z^{1/3}$ of zeolite A and HS vs. time at various temperatures.

$\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.043$

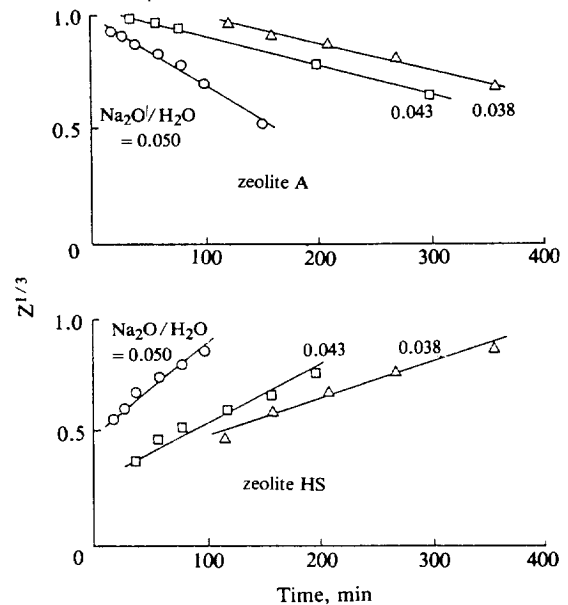


Fig. 4. Plots of $Z^{1/3}$ of zeolite A and HS vs. time in the reaction with various alkaline concentrations at 95°C.

응물의 분율을 보정하여 얻었다. 제올라이트 A가 생성될 때부터 HS로 전환되기까지의 전 구간에서, 계산된 제올라이트 A와 HS의 분율은 실험결과와 잘 일치되었

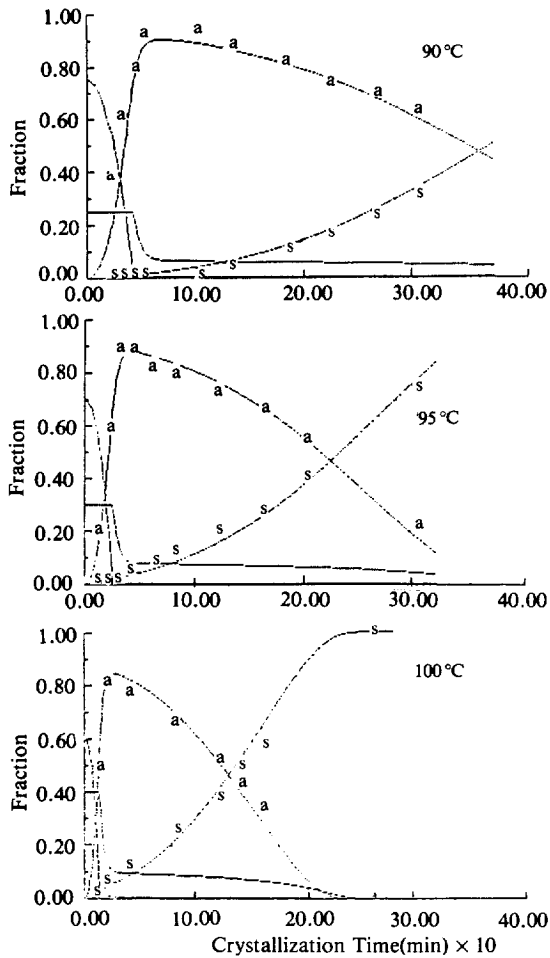


Fig. 5. Fraction of zeolite A and HS at various temperatures: data(zeolite A: a, HS: s) and simulated results.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.65$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.08$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.043$

다. 반응온도가 높아지면, 제올라이트 HS의 유도기간이 단축되고 생성속도가 빨라지는 경향과 제올라이트 A의 HS로의 전환과정도 잘 묘사되었다.

실험 결과의 묘사에서 얻어진 결보기 속도 상수를 Table 1에 정리하였다. 제올라이트 A의 결정화에 관련된 k_3 가 제올라이트 HS의 결정화에 관련된 k_5 보다 2-3배 컸다. 90°C에서 제올라이트 HS는 제올라이트 A가 생성된 후에 생성되기 시작한다. 제올라이트 HS는 최종 생성물로서 얻어지므로 열역학적으로 보면 제올라이트 A보다 안정하고, 속도 상수도 아주 작지 않으면서도 제올라이트 A에 비해 매우 느리게 생성된다. 제올라이트의 결정화 속도는 핵심의 생성속도와 결정의

Table 1. Rate constants and induction times at various temperatures determined from the simulated curves.

temperature, °C	k_3	k_4	k_5	t_{ind}
90	0.20	0.013	0.09	20 min
95	0.29	0.024	0.10	5 min
100	0.40	0.040	0.13	0 min

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.65$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.08$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.043$.

길이 성장속도에 의해 정해진다. Fig. 6에 각 온도에서 최종 생성물로 얻어진 제올라이트 HS의 결정 크기 분포를 보였다. 반응온도에 따라 약간 차이가 있지만, 결정 크기가 0.5-5 μ 의 범위에 분포되어 있었다. 제올라이트 HS의 결정 크기 분포가 넓고 큰 결정이 생성되므로, 생성된 핵심으로부터 성장이 진행되는 중에도 새로운 핵심이 계속 생성된다고 볼 수 있다. 반응온도가 높아질수록 최대 빈도의 결정 크기가 작아지는 것은, 제올라이트 HS의 핵심 생성이 빨라 핵심 농도가 커지므로 결정 개수는 많아지나 용해된 반응물의 소멸도 빨라 큰 결정으로 성장되지 못하기 때문으로 생각된다. 반응온도가 높아져도 제올라이트 HS의 결보기 속도 상수는 크게 증가되지 않으나, 유도기간은 짧아지고 생성속도도 빨라진다. 이러한 사실로부터 제올라이트 HS는 길이 성장속도가 느려서 보다, 핵심 생성이 느려 제올라이트 A보다 늦게 생성된다고 유추된다. 100°C에서는 유도기간이 없이 바로 생성되는 것도 결정 크기 분포로부터 핵심 생성이 빨라지는데 기인하는 것으로 설명될 수 있다.

얻어진 결보기 속도 상수의 온도 의존성을 비교하기

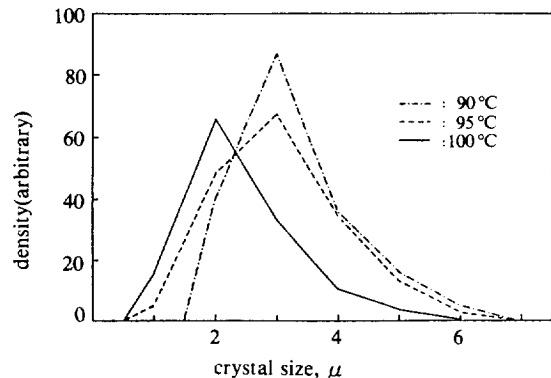


Fig. 6. Particle size distribution of zeolite HS.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.65$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.08$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.043$

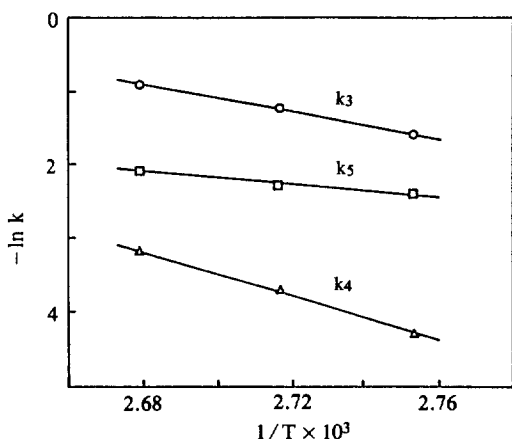


Fig. 7. Arrhenius plots for crystallization (k_3) and dissolution (k_4) of zeolite A and crystallization of zeolite HS (k_5).

위하여 Arrhenius 그래프를 Fig. 7에 보였다. 기울기로부터 얻어진 겔보기 활성화에너지는 제올라이트 A의 결정화 단계에서 19 kcal mol^{-1} , 용해에 대해 30 kcal mol^{-1} , 제올라이트 HS의 결정화 단계에서는 10 kcal mol^{-1} 이었다. 겔보기 속도 상수의 정의가 다르고 반응조건에 따라 속도 결정단계가 다르기 때문에, 문헌에 보고된 겔보기 활성화에너지를 비교한다는 것은 의미 없을 수도 있다. 제올라이트 A의 합성에 대해 활성화에너지는 11 kcal mol^{-1} [14]로, 석영으로 제올라이트 HS가 생성되는 반응에서는 $21.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ [15]로 보고되었다. 제올라이트 A의 용해 과정의 활성화에너지가 제올라이트 A나 HS의 생성단계에 비해 크다는 점은 제올라이트 A가 낮은 온도에서는 안정하여 쉽게 전환되지 않는 것을 반영하고 있다고 볼 수 있다.

반응온도가 높아지면 제올라이트 HS의 생성속도가 빨라져 (Fig. 1), 제올라이트 HS의 생성단계의 활성화에너지가 높을 것으로 예상된다. 그러나 제올라이트 A의 용해 단계의 활성화에너지가 가장 크고, 제올라이트 HS의 성장 단계에 대해서는 작다. 반응온도가 높아지면 용해된 반응물의 분율, y_2 가 높아지며 (Fig. 5), 생성된 제올라이트 HS의 결정크기도 작은 쪽으로 옮겨감으로 (Fig. 6), 제올라이트 HS의 생성속도 증가는 HS의 결정 성장 속도의 증가보다 용해된 반응물의 공급 촉진에 의한 것으로 본다. 용해된 반응물의 농도가 커지면 핵심의 생성속도가 커져서 제올라이트 HS의 생성이 빨라진다고 생각된다. Tassopoulos와 Thompson [16]은 제올라이트 합성물질 (Si, Al, Na)의 물에

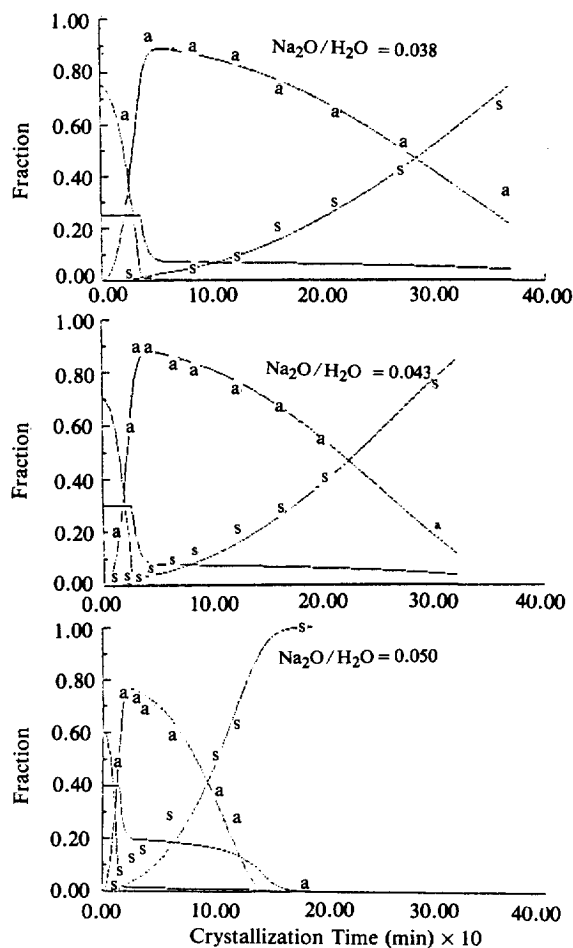


Fig. 8. Fraction of zeolite A and HS with different alkaline concentrations at 95°C : data (zeolite A: a, HS: s) and simulated results. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.65$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.08$

대한 함량비가 커지면 제올라이트 HS의 생성속도가 증진된다고 보고하였다. 합성물질의 농도가 크면 용해된 반응물의 농도도 커질 것이므로, 제올라이트 A의 용해속도가 커져 제올라이트 HS의 성장 속도가 커진다는 설명을 뒷받침하는 것으로 생각된다.

알칼리도를 달리하여 얻은 제올라이트 A와 HS의 생성 및 전환과정과 계산으로 얻은 결과를 Fig. 8에 보였다. 알칼리도가 달라져도 같은 반응기구로 모사할 수 있었다. Table 2에는 모사 과정에서 얻어진 겔보기 속도 상수를 정리하였다. 알칼리도가 높아지면 제올라이트 A의 생성 및 용해에 관련되는 k_3 및 k_4 는 증가되었으나, 제올라이트 HS의 생성에 관련된 k_5 는 거의 증가되지 않았다. 제올라이트 HS의 생성속도는 HS의

Table 2. Rate constants and induction times at different alkaline concentration determined from the simulated curves.

Na ₂ O/H ₂ O	k ₃	k ₄	k ₅	t _{ind} , min
0.038	0.25	0.019	0.09	10
0.043	0.29	0.024	0.10	5
0.050	0.50	0.100	0.10	0

SiO₂/Al₂O₃ = 1.65, Na₂O/Al₂O₃ = 5.08, temperature = 95°C.

알칼리도가 높아지면 현저히 증가되는데도, k₅가 증가되지 않는 점이 반응온도가 높아졌을 때와 유사하다. 따라서 알칼리도가 높을 때 제올라이트 HS의 생성 및 A로부터 전환속도가 증가되는 것도, 반응온도가 높아졌을 때와 마찬가지로, 용해된 반응물의 분율이 높아져 핵심의 생성이 촉진되기 때문으로 설명될 수 있다.

5. 결 론

무정형 고형 반응물로 부터 제올라이트 A 및 HS가 생성되고 제올라이트 A가 HS로 전환되는 반응은 용해된 반응물로 부터 제올라이트 A 및 HS가 독립적으로 생성되고 제올라이트 A의 용해를 고려한 반응기구로부터 도출된 속도식으로 만족스럽게 묘사될 수 있었다. 제올라이트 A가 HS로 전환되는 반응이 온도와 알칼리도가 높은 조건에서 빨라지는 현상은 제올라이트 HS의 결정 성장 속도의 촉진보다 용해된 반응물의 농도가 증가되어 제올라이트 HS의 핵심 생성이 빨라지는데 기인한다고 생각되었다. 본 실험에서 열역학적으로 안정한

제올라이트 HS가 제올라이트 A보다 늦게 생성되는 것은, 용해된 반응물의 농도가 낮은 반응 조건에서 제올라이트 A의 핵심이 제올라이트 HS의 핵심보다 빨리 형성되기 때문으로 설명되었다.

REFERENCES

1. Zhdanov, S.P.: Adv. Chem. Ser., **101**, 20 (1971).
2. Angell, C.L. and Flank, W.H.: ACS Symp. Ser., **40**, 194 (1977).
3. McNicol, B.D., Pott, G.T. and Loss, K.R.: J. Phys. Chem., **76**, 23 (1972).
4. 강태구, 어용선, 김영만, 서 곤: 화학공학, **25**, 313(1987).
5. Kostinko, J.A.: ACS Symp. Ser., **218**, 3 (1983).
6. Barrer, R.M.: "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, P239, (1982).
7. Kerr, G.T.: J. Phys. Chem., **70**, 1047 (1966).
8. Ciric, J.: J. Colloid and Interface Sci., **28**, 315 (1968).
9. Liu, S.L.: Chem. Eng. Sci., **24**, 57 (1969).
10. Subotic, B., Skrtic, D., Smit, I. and Sekovanic, L.: J. Crystal Growth, **50**, 498 (1980).
11. Thompson, R.W. and Huber, M.J.: J. Crystal Growth, **56**, 711 (1982).
12. 서 곤: 화학공학, **23**, 295(1985).
13. Kacirek, H. and Lechert, H.: J. Phys. Chem., **80**, 1291 (1976).
14. Breck, D.W. and Flanigen, E.M.: "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London P47, (1968).
15. Cournoyer, R.A., Kranich, W.L. and Sand, L.B.: J. Phys. Chem., **79**, 1578 (1975).
16. Tassopoulos, M. and Thompson, R.W.: Zeolites, **7**, 243 (1987).