

단 신

Faujasite 제올라이트의 CO₂ 흡착에 대한 양자화학적 연구

박두선·이종렬*·김종택**

대성산소(주) 대성저온연구소

*산업과학기술연구소

**경북대학교 공업화학과

(1989년 4월 24일 접수, 1989년 7월 12일 채택)

Quantum Chemical Study of Interactions of CO₂ Molecules with Faujasite Zeolites

Doo Seon Park, Jong Ryul Lee*, and Jong Taik Kim**

Cryogenic Research Institute Dae Sung San So Co., Ltd.

**Research Institute of Science and Technology*

***Department of Industrial Chemistry, Kyungpook University*

(Received 24 April 1989 ; accepted 12 July 1989)

요 약

여러 가지 양이온이 교환된 faujasite-type 제올라이트에 CO₂가 흡착될 때, 양이온의 종류 및 골격 내의 Si/Al 비에 따라 어떻게 변하는가에 대해 양자화학적 방법의 하나인 CNDO/2 법을 써서 계산하였다.

제올라이트에 교환된 양이온과 CO₂와의 상호작용은 양이온의 정전기적 장의 세기와 깊은 관계가 있었으며, 그 상호작용의 세기는 $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Li^{+} > Na^{+}$ 의 순이었다. 제올라이트에 CO₂가 흡착될 때, CNDO/2 계산으로 얻어진 CO₂의 C-O 결합차수와 IR 진동수를 plot 한 결과 좋은 직선성을 나타내었다.

Abstract—The CNDO/2 method was used to study the interaction of CO₂ molecules with the cations situated in the S_{II} site of faujasite zeolites which have various Si/Al ratios. It was found that correlation between the electrostatic field strength of exchanged cations in the zeolites and interacting CO₂ molecules. The strength of interaction between them has the following order: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Li^{+} > Na^{+}$. When plotting the calculated C-O bond orders of CO₂ interacting with the cations and the asymmetric stretching vibrational frequencies of corresponding CO₂, quite good correlation was obtained.

1. 서 론

제올라이트에 CO₂의 흡착은 알콜의 탈수반응에 대한 촉매활성을 현저히 증가시켜 주는 것으로 알려져 있다 [1]. 또한 제철공정에서 발생하는 부생가스 중 CO와의 선택 흡착분리에도 중요하다[2]. 따라서 제올라이트와 CO₂와의 상호작용에 대하여 이해하는 것은 촉매활성 site를 알 수 있도록 해준다. 제올라이트의 CO₂ 흡

착은 골격 내의 Al의 양과 교환되어있는 양이온의 종류 등과 관계가 깊다.

실온에서 Y-type의 제올라이트에서는 주로 ion-dipole 상호작용으로 직선형으로 흡착되며, 고온 공기 중에서는 “carbonate” type으로 흡착된 CO₂의 흡수띠를 IR로 관찰할 수 있다[3, 4]. 그러나 X-type에서는 직선형의 물리흡착과 carbonate type의 화학흡착이 일어난다. 여기서는 Si/Al의 비가 각각 1, 2일 때

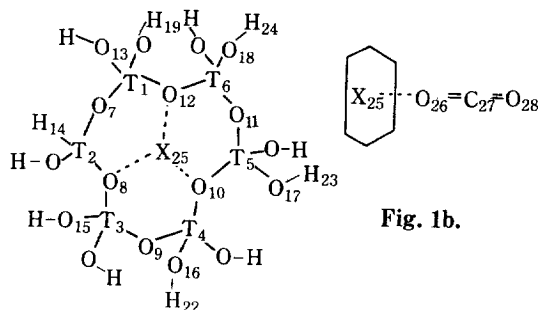


Fig. 1b.

Fig. 1a. Schematic depiction of cluster I with their numbering: X stands for the cations located in the S_{II} cationic site, T stands for Si or Al atoms.

직선형의 CO_2 흡착에 대하여 CNDO/2 법으로 계산하고, 그 결과를 문헌으로부터 얻어진 IR 데이터[5, 6]와 비교하였다.

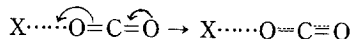
2. 모델 및 계산

계산에 사용된 제올라이트의 모델 및 계산 방법은 앞의 연구와 동일하였고[7, 8], CO_2 흡착은 Fig. 1b와 같이 직선형에 대하여 계산하였다. CO_2 의 C-O 결합길이는 CNDO/2 계산으로 최적화된 값인 1.23Å를 사용하였으며 다른 파라미터는 모두 전보[7, 8]에서 사용한 것과 동일하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전자밀도 및 결합차수

제올라이트의 Si/Al의 비가 각각 1, 2일 때, 여러 가지 양이온상에 CO_2 의 흡착에 대한 전자밀도와 결합차수를 Table 1-4에 나타내었다. CO_2 가 양이온과 상호작용하면 양이온과 CO_2 의 전자밀도는 변한다. 전자의 이동은 다음과 같이 CO_2 로부터 양이온 쪽으로 흐른다.



즉 양이온과 결합하지 않은 CO_2 의 O 원자의 비결합전자가 양이온 쪽으로 이동하므로 양이온의 전자밀도와 양이온과 직접 결합하고 있는 O 원자의 전자밀도는 증가한다. 동시에 양이온과 결합하고 있지 않은 쪽의 C-O 간 결합차수는 증가한다. 이것은 Table 3, 4에서 보아도 알 수 있듯이 자유로운 CO_2 의 C-O 결합차수는 1.896인 데 비해 양이온과 상호작용하고 있는 CO_2 의

Table 1. CNDO/2 atomic charges, q, for interaction of CO_2 molecules with cluster I(Si/Al ratio is 2)

	LiCO ₂	-NaO ₂	-MgCO ₂	-CaCO ₂	CO ₂
q(1)	1.643	1.592	1.646	1.571	
q(2)	1.647	1.592	1.638	1.568	
q(3)	1.371	1.333	1.316	1.313	
q(4)	1.588	1.577	1.556	1.555	
q(5)	1.591	1.579	1.562	1.557	
q(6)	1.362	1.323	1.303	1.304	
q(7)	-.724	-.704	-.706	-.794	
q(8)	-.684	-.761	-.816	-.722	
q(9)	-.666	-.729	-.564	-.707	
q(10)	-.734	-.719	-.900	-.787	
q(11)	-.666	-.729	-.564	-.707	
q(12)	-.682	-.753	-.820	-.719	
q(13)	-.595	-.596	-.587	-.597	
q(14)	-.596	-.596	-.588	-.598	
q(15)	-.595	-.586	-.587	-.595	
q(16)	-.597	-.597	-.589	-.599	
q(17)	-.597	-.597	-.589	-.599	
q(18)	-.596	-.597	-.587	-.595	
q(19)	.123	.114	.152	.130	
q(20)	.121	.112	.149	.127	
q(21)	.039	.037	.068	.055	
q(22)	.111	.111	.145	.127	
q(23)	.111	.111	.146	.127	
q(24)	.039	.037	.069	.054	
q(25)	-.085	.460	.922	1.484	
q(26)	-.262	-.272	-.373	-.316	-.260
q(27)	.546	.527	.535	.530	.520
q(28)	-.188	-.244	-.134	-.205	-.260

경우는 모두 1.900 이상으로 높아졌음을 알 수 있다. 양이온과 결합하고 있지 않은 쪽의 C-O 결합의 세기는 양이온의 종류에 따라 $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Li^+ > Na^+$ 의 순서였고, 양이온과 결합하고 있는 쪽은 그와 반대인 $Na^+ > Li^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 이었다.

3-2. CO_2 의 IR 스펙트라와 C-O 결합차수

제올라이트의 양이온과 직선적으로 ion-dipole 상호작용하는 CO_2 의 적외선 흡수스펙트럼에서 2349-2374 cm^{-1} 영역의 흡수띠는 CO_2 의 비대칭(asymmetric) 신축진동인 ν_3 이다. 이 ν_3 는 양이온의 종류와 제올라이트 골격 내의 Si/Al의 비에 따라 각각 다음과 같다 [5, 6].

X-type $Na^+ : 2357, Ca^{2+} : 2367, Mg^{2+} : 2374$
 cm^{-1}

Table 2. CNDO/2 atomic charges, *q*, for interaction of CO₂ molecules with cluster I (Si/Al ratio is 1)

	ILiCO ₂	-NaCO ₂	-MgCO ₂	-CaCO ₂
q(1)	1.552	1.516	1.569	1.501
q(2)	1.353	1.313	1.317	1.303
q(3)	1.542	1.516	1.569	1.503
q(4)	1.354	1.313	1.314	1.301
q(5)	1.564	1.517	1.566	1.504
q(6)	1.327	1.313	1.278	1.300
q(7)	-.724	-.734	-.781	-.726
q(8)	-.681	-.688	-.686	-.773
q(9)	-.725	-.733	-.778	-.726
q(10)	-.650	-.688	-.687	-.773
q(11)	-.725	-.735	-.779	-.727
q(12)	-.643	-.688	-.679	-.776
q(13)	-.599	-.600	-.596	-.596
q(14)	-.599	-.597	-.595	-.592
q(15)	-.600	-.602	-.596	-.597
q(16)	-.599	-.597	-.596	-.592
q(17)	-.598	-.600	-.598	-.597
q(18)	-.598	-.597	-.598	-.592
q(19)	.085	.081	.118	.097
q(20)	.016	.015	.045	.032
q(21)	.084	.082	.117	.097
q(22)	.016	.015	.045	.032
q(23)	.087	.082	.117	.097
q(24)	.016	.014	.041	.033
q(25)	-.103	.399	.888	1.431
q(26)	-.182	-.232	-.386	-.273
q(27)	.548	.523	.493	.501
q(28)	-.261	-.268	-.184	-.246

Table 4. Wiberg bond orders, *p*, for interaction of CO₂ molecules with cluster I (Si/Al ratio is 1)

	ILiCO ₂	-NaCO ₂	-MgCO ₂	-CaCO ₂
p(1- 7)	.968	.927	.905	.937
p(1-12)	.843	.916	.824	.896
p(1-13)	.653	.652	.693	.663
p(2- 7)	.583	.588	.560	.602
p(2- 8)	.583	.615	.550	.580
p(2-14)	.626	.627	.662	.643
p(3- 8)	.890	.927	.827	.896
p(3- 9)	.949	.917	.902	.937
p(3-15)	.657	.653	.693	.669
p(4- 9)	.612	.611	.620	.604
p(4-10)	.545	.620	.558	.579
p(4-16)	.624	.653	.552	.642
p(5-10)	.852	.928	.666	.897

Table 3. Wiberg bond orders, *p*, for interaction of CO₂ molecules with cluster I (Si/Al ratio is 2)

	ILiCO ₂	-NaCO ₂	-MgCO ₂	-CaCO ₂	CO ₂
p(1- 7)	.801	.806	.811	.765	
p(1-12)	.871	.916	.782	.947	
p(1-13)	.710	.700	.752	.711	
p(2- 7)	.807	.813	.806	.774	
p(2- 8)	.873	.924	.803	.957	
p(2-14)	.706	.696	.748	.706	
p(3- 8)	.488	.547	.454	.566	
p(3- 9)	.579	.562	.568	.567	
p(3-15)	.656	.663	.699	.663	
p(4- 9)	.985	.949	.976	.968	
p(4-10)	.713	.781	.604	.759	
p(4-16)	.699	.699	.743	.708	
p(5-10)	.714	.783	.612	.759	
p(5-11)	.983	.947	.963	.967	
p(5-17)	.699	.699	.742	.707	
p(6-11)	.583	.566	.572	.571	
p(6-12)	.489	.548	.452	.564	
p(6-18)	.654	.661	.695	.661	
p(13-19)	.949	.951	.938	.947	
p(14-10)	.949	.952	.939	.947	
p(15-21)	.974	.978	.972	.975	
p(16-22)	.952	.952	.941	.948	
p(17-23)	.952	.952	.940	.948	
p(18-24)	.978	.978	.971	.975	
p(8-25)	.397	.119	.349	.089	
p(10-25)	.273	.085	.268	.053	
p(12-25)	.390	.116	.364	.085	
p(25-26)	.160	.042	.109	.036	
p(26-27)	1.836	1.867	1.758	1.837	1.896
p(27-28)	1.955	1.922	1.984	1.955	1.896

p(5-11)	.945	.915	.825	.937
p(5-17)	.657	.653	.909	.669
p(6-11)	.571	.612	.691	.601
p(6-12)	.562	.614	.550	.581
p(6-18)	.640	.656	.679	.645
p(13-19)	.959	.959	.950	.955
p(14-10)	.981	.981	.977	.976
p(15-21)	.958	.959	.950	.955
p(16-22)	.981	.981	.957	.978
p(17-23)	.284	.959	.951	.955
p(18-24)	.981	.980	.978	.978
p(8-25)	.284	.127	.376	.085
p(10-25)	.400	.126	.376	.085
p(12-25)	.407	.127	.376	.085
p(25-26)	.172	.033	.113	.033
p(26-27)	1.818	1.840	1.795	1.837
p(27-28)	1.937	1.902	1.961	1.943

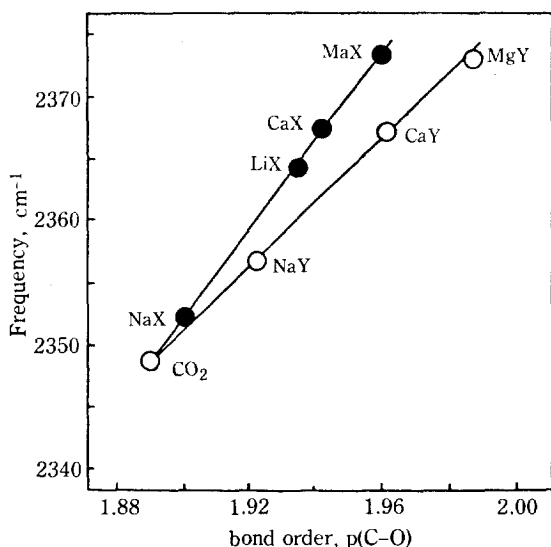


Fig. 2. Correlation between the vibrational frequencies $\nu_{\text{C=O}}$ of CO_2 interacting with the cations located in the zeolites and the bond orders calculated for corresponding CO, $p(\text{C-O})$.

Y-type Na^+ : 2351, Li^+ : 2365, Ca^{2+} : 2367, Mg^{2+} : 2374 cm^{-1}

이들 흡수대의 위치는 양이온의 정전기적 장의 세기와 관계가 깊으며, CNDO/2 계산으로 얻어진 결합차수의 크기와 같은 순서이었다. X- 및 Y- 제올라이트에 흡착된 CO_2 의 ν_3 와 Si/Al의 비가 1, 2일 때의 CNDO/2 계산으로 얻어진 결합하지 않은 쪽의 C-O 결합차수를 plot 하여 Fig. 2에 나타내었다. 이들 C-O frequency와 계산으로 얻어진 결합차수간에는 좋은 직선성을 보여주었다.

3-3. C-O 결합에 대한 양이온의 정전기적 장의 영향

X- 및 Y- 제올라이트에 CO와 CO_2 가 흡착될 때 C-O 결합차수와 IR frequency 간에는 좋은 직선성을 나타내고 있다. 그런데 X-, Y-type 간에는 골격 내의 Al의 양이 다르므로 제올라이트 전체의 전하분포가 다르다. 즉 정전기적 장의 영향이 달라지게 된다. 그러나 CNDO/2 계산에서는 제올라이트 골격의 지극히 한정된 부분에 대하여 계산이 수행되므로 전체 골격의 정전기적 장의 영향이 완전히 고려되지 않는다. 따라서 계산에서 얻어진 CO 및 CO_2 의 C-O 결합차수와 $\nu_{\text{C=O}}$ 관계에 있어서 양이온의 정전기적 장의 세기가 클수록 CNDO/2 계산으로 얻어진 X-, Y-type 간의 C-O 결

합차수의 차가 커진다. 제올라이트에 흡착된 CO 및 CO_2 의 $\nu_{\text{C=O}}$ 는 제올라이트 골격에 교환된 양이온의 정전기적 장의 세기에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다[9]. Fig. 2 및 ref. 9의 Fig. 2, ref. 4의 Fig. 3에서도 알 수 있듯이 양이온의 정전기적 장의 세기가 클수록 X-, Y-type 간의 C-O 간 결합차수 및 양이온의 정전기적 장에 의한 영향의 격차가 커진다. 그러나 양이온의 정전기적 장의 세기가 클수록 X-, Y-type 간의 $\nu_{\text{C=O}}$ 의 스펙트럼의 위치는 그 차가 적어진다. 이것은 양이온의 정전기적 장의 세기가 클수록 제올라이트의 type, 즉 제올라이트 골격 자체에 의한 정전기적 장의 영향은 상대적으로 작아지기 때문이다. 이것은 $\nu_{\text{C=O}}$ 에 영향을 크게 미치는 것은 제올라이트 골격의 전하분포가 아니라 CO 또는 CO_2 와 직접 상호작용하고 있는 양이온임을 말해준다. 그러나 역시 양이온의 정전기적 장의 세기가 클수록 ν_3 는 높은 파수에서 나타난다. 만일 CNDO/2 계산에서, 정전기적 장의 영향이 동일한 조건하에서라면 C-O의 결합차수와 $\nu_{\text{C=O}}$ 간에는 Fig. 2에서처럼 X-, Y-type에 따라 두 개의 직선을 만족하는 것이 아니라 하나의 직선관계를 만족할 것으로 예측된다.

4. 결 론

여러 가지 양이온이 교환된 제올라이트에 CO_2 가 흡착될 때, 양이온의 종류 및 Si/Al의 비에 따른 상호작용을 CNDO/2 방법으로 계산한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

제올라이트에 교환된 양이온과 CO_2 와의 상호작용은 양이온의 정전기적 장의 세기와 깊은 관계가 있었으며, 그 상호작용의 세기는 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$ 의 순이었다.

제올라이트에 CO_2 가 흡착될 때, CNDO/2 계산으로 얻어진 CO_2 의 C-O 결합차수와 IR 진동수를 plot 한 결과 좋은 직선성을 나타내었다.

REFERENCES

1. Frilette, V.J. and Muns, G.W.: *J. Catal.*, **4**, 504 (1965).
2. 加藤 順, 小林博行, 村田義夫: "C₁ 化學工業技術集成", Science Forum, p. 161, 1981.
3. Jacobs, P.A., van Cauwelaert, F.H., Vansant, E.F., and Uytterhoven, J.B.: *J. C. S. Faraday I*, **69**, 1056

- (1973).
4. *ibid.*, **69**, 2130 (1973).
 5. Ward, J.W. and Habgood: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1178 (1966).
 6. *ibid.*, **67**, 1621 (1963).
 7. 박두선, 김종택: 대한화학회지 **31**, 14 (1987).
 8. 박두선, 이종렬, 김종택: 화학공학, **27**(5), (1989).
 9. Angell, C.L.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 2420 (1966).