

화학적 표면처리에 의한 천연 제올라이트의 흡착 및 분자체 특성

*조승래, 심미자, 김상욱

서울시립대학교 화학공학과

*(주)신양 O.C. 연구개발실

Adsorption and Molecular Sieve Properties on the Natural Zeolite with Chemical Surface treatment

*Seung-Rae Cho, Mi-Ja Shim, Sang-Wook Kim

Department of Chemical Engineering, Seoul City University

*Research and Development Dept., Shin Yang O.C. Co., LTD

Abstract

The adsorption and molecular sieve characteristics of water, methanol, ethanol, butanol and benzene on acid-alkali treated natural zeolite from Kampo area were investigated by the Diamond · Kinter method, and it was compared with synthetic zeolite A.

Adsorption amount of water increased with the treatment of acid rather than the treatment of alkali.

Similar tendency was observed in adsorption of alcohols such as methanol, ethanol and butanol, but the amount of adsorption decreased. From the view of the molecular size, adsorption amount of benzene decreased because of surface activity according to the cations species rather than chemical treatment.

And it was almost same value that the amount of adsorption was compared acid treated natural zeolite with synthetic zeolite A.

요 약

경북 감포지역에서 산출되고 있는 천연 제올라이트를 산성용액과 알칼리 용액으로 화학처리하여 H_2O , CH_3OH , C_2H_5OH , C_4H_9OH , C_6H_6 등 비교적 큰 분자들의 흡착 실험을 Diamond · Kinter 방법으로 하여 4A 형 합성 제올라이트와 비교하여 제올라이트의 흡착 및 분자체 특성을 연구하였다.

연구 결과 H_2O 흡착량은 알칼리 처리한 것보다 산 처리한 것이 효과적이고, Alcohol 흡착량은 H_2O 흡착량과 유사한 경향을 보이나 H_2O 보다는 흡착량이 떨어진다. Benzene의 흡착량은 분자 크기로 볼 때 산, 알칼리 처리 효과 보다는 양이온 종에 따른 표면 활성값을 보이고 있다. 또 합성 제올라이트와 비교하여 보면 산처리에 의한 흡착능과 거의 같은 값을 보여주고 있다.

1. 서 론

제올라이트는 Na^+ , Ca^{2+} 등 양이온을 함유하는

Alumino-Silicate 광물이며 규산염 광물의 기본 단위인 $(Si, Al)O_4$ 사면체의 모든 산소들이 또다른 사면체에 의해서 공유되면서 3 차원적으로 연결되는 망상 규산염 광물로서 공동을 형성한다. 이 공동의 크기는 보통 4-12 개의 산소들이 공동 입구에서 이루는 산소 고리의 형상과 개입산소의 숫자에 의해서 결정되고 제올라이트 광물의 종류에 따라서 공동의 크기는 서로 다르게 된다.

보통 산소환의 공경이 3-11Å 정도로 공동을 형성하고 여기에 양이온들이 존재하는 관계로 이 양이온들은 주위의 다른 양이온들에 의해 쉽게 치환되는 성질을 가지며 탈착이 자유로운 수분을 함유하고 있다. 보통 상온에서 제올라이트는 구조상 공동내의 양이온들 주위에 많은 양의 물이 존재하지만 350-400°C로 몇시간 가열하면 쉽게 탈수된다. 이 탈수된 제올라이트는 적합한 크기와 형태의 무기 및 유기 분자들을 선택적으로 흡착하면서 이들 분자들을 선택적으로 분리 할 수 있는 뛰어난 분자체능(Molecular Sieving)의 특성을 갖게된다. 선택적 흡착 특성은 제올라이트 공동의 크기와 형태에 주로

의존되므로 광종에 따라 다른 특성을 보인다. 또한 동일한 제올라이트에서도 공동내의 양이온들의 성격에 따라 세공의 크기가 달라진다.

K⁺ 이온으로 치환된 A형 제올라이트의 세공 크기는 3Å인데 비하여 Na⁺ 이온은 4Å 그리고 Ca²⁺ 이온으로 치환된 것은 5Å의 크기를 갖는다.¹⁻⁶⁾

이외에도 제올라이트의 흡착 및 분자체 특성에 영향을 주는 인자는 제올라이트 결정내 세공의 기하학적 배치와 크기, 양이온의 배치와 구경 및 전하값수, 격자 결합정도, 세공내의 불순물 존재 여부, 흡착분자에 의한 구조변화, 물리 화학적 처리에 의한 구조변화, 결정내 흡착분자의 농도 등 이러한 영향 등이 상호 복합적으로 작용하여 흡착 및 분자체 특성에 영향을 주고 있다고 할 수 있다.⁷⁻¹⁰⁾ 흡착 및 분자체 특성과 관련된 응용 분야는 석유 화학 공업 분야에서 많이 쓰이고 있는데 현재 국내에서는 촉매 및 기체 흡착용 분자체를 다량 수입하고 있는 실정이다.

그리고 이와같이 흡착 및 분자체 특성에 뛰어난 제올라이트는 합성 제올라이트가 각광을 받고있는 것은 사실이지만 최근들어 천연 제올라이트에 대한 연구 개발이 활발히 이루어지면서 천연 제올라이트의 광물학적 특성, 화학적인 표면처리에 의하여 공업적인 이용이 높아 평가되고 있다.^{11,12)} 본 연구에서는 경북 감포지역에서 산출되고 있는 천연 제올라이트를 일반적으로 화학적 표면처리에 많이 사용되는 HCl 용액 및 NaOH 용액을 사용하여 세공 크기의 변화 및 제올라이트 표면에 전하되는 이온종을 H₂O, CH₃OH, C₂H₅OH, C₄H₉OH, C₆H₆ 등 분자 크기가 서로다른 화합물들의 흡착 실험을 통해 제올라이트의 흡착 및 분자체 특성을 본 연구실에서 합성한 4A형 제올라이트^{4,5)}와 비교 연구하였다.

2. 실험

2-1 시 료

경북 감포지역에서 산출되는 천연 제올라이트 및 벤토나이트로부터 합성한 4A형 제올라이트를 74μm 이하로 분쇄하여 증류수로 수회 세척하여 표면분말 및 불순물을 씻어내고 110℃에서 24시간 건조후 분쇄하여 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

2-2 제올라이트의 산 및 알칼리 처리

a. 산 처리

0.5N, 1N, 2N, 5N 농도의 HCl 용액 300ml 에 시료 30g 을 가하고 교반기, 환류 냉각기 및 온도계가 부착된 3구 플라스크에서 100℃, 2시간 가열 처리한 후 서서히 냉각하여 중성이 될때까지 증류수로 수회 세척한 후 110℃ 에서 24시간 건조시

켜 74μm이하의 분말을 얻어 데시케이터에 보관하여 시료로 사용하였다.

b. 알칼리 처리

산처리 때와 같은 방법으로 알칼리 용액에 의한 용출효과를 보기위해 0.5N, 1N, 2N, 5N 농도의 NaOH 용액으로 처리하여 시료를 얻었다.

c. 연속 처리

0.5N-NaOH 용액으로 산처리 때와 같은 방법으로 처리한 후 증류수로 3-4회 세척한 후, 0.5N-HCl 용액으로 연속 처리하여 시료를 얻었다. 또다른 시료도 같은 방법으로 0.5N-HCl 용액으로 처리한 후 연속으로 0.5-NaOH 용액으로 처리하여 시료로 사용하였다.

2-3 제올라이트 흡착

위와같이 산, 알칼리, 연속 처리한 제올라이트 및 4A형 제올라이트의 흡착량 측정을 Diamond Kinter 방법¹³⁾에 의해 H₂O, CH₃OH, C₂H₅OH, C₄H₉OH, C₆H₆에 대한 흡착량을 실험하였다. 실험 방법은 물의 경우, 진공 데시케이터 내에 증류수를 비이커에 넣고, 소수점 4째자리까지 정확히 측정된 시료를 넣은다음 진공감압(23.8 mmHg)시켜 24시간, 25℃로 하여 흡착량을 측정하였다. 모든 실험은 3회 반복 실험하여 평균값으로 하였다.

2-4 분 석

a. 화학조성 분석

천연 제올라이트와 산 알칼리 처리한 제올라이트에 대한 화학조성 분석을 KSL- 3120 방법에 준하여 분석하였다.

b. X-선 회절 분석

제올라이트의 특성 피크를 확인하기 위하여 일정한 건조 조건하에서 시료를 44μm 이하의 크기로 분쇄 한 후 100 mg 을 취하여 일정한 압력 하에서 디스크 형으로 제조하여 분석하였다. 분석에 사용하는 Netherland 제 ENRAF NONIUS FR 590 형이며 조작 조건은 아래와 같다.

c. 주사 전자 현미경 (SEM) 분석

천연 제올라이트 및 산, 알칼리 처리한 제올라이트

Operating condition for XRD measurement

| | |
|------------------|--------------|
| Target | Cu |
| Filter | Ni |
| Vol. Cur. | 30 Kv, 20 mA |
| Range | 5 - 80° |
| Scan speed | 0.02 2 /s |
| Paper feed | 3 cm/min |
| Smoothing factor | 5 |

트의 입자 형태를 분석하기 위하여 실온에서 건조된 시료를 알코올로 분산시킨후 금으로 코팅하여 분석하였다. 사용한 기기는 ISI-SX-1500, Japan 이다.

d. 열 분석

제올라이트의 열적 성질을 알기 위해 SEIKO SSC-5000형, Japan으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 제올라이트의 분석

시료로 사용한 천연 제올라이트는 경북 감포 지역에서 산출되는 것으로 화학조성 분석을 Table 1에 나타냈다. 천연 제올라이트 및 산 알칼리 처리후의 화학조성을 보면 기본 조성에는 큰 차이를 보이지 않고 있으며, Fig.1에 나타난 X-선 회절분석 및 Fig.2의 SEM 사진을 종합 분석하면 이 지역에서 산출되는 천연 제올라이트는 클리놉틸로라이트 회절 피크 및 석영, 장석의 회절 피크가 확인되고 있어

주 구성광물로는 클리놉틸로라이트이고 불순물로 석영, 장석 등이 혼재된 광임을 알 수 있고, 입자 형태를 볼때 무정형에 가까운 것으로 보아 제올라이트 발달이 비교적 늦은 광으로 볼 수 있다.

Fig.3, 4, 5는 산, 알칼리 및 연속 처리한 제올라이트의 SEM 사진으로 여기에서 관찰할 수 있는 것은 천연 제올라이트보다 산, 알칼리 및 연속 처리에 의한 결과로 용출에 의한 pore가 생긴것을 관찰할 수 있다.

3-2 제올라이트의 열 분석

천연 제올라이트의 일반적인 열적 성질은 결정 구조상 세공내에는 양이온 주위에 많은 물을 함유하고 있는데 이들 물이 가역적으로 출입하는 흡착수는 DTA 분석에서 50-70°C 부근의 흡열 피크에 의해 분석되고 결정내에 결합되어 있는 결정수는 500-700°C에서 분석되어진다.

본 연구에 사용된 천연 제올라이트의 열적 성질을

Table 1. Chemical composition of natural zeolite and chemical treated zeolite

| | SiO ₂ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Ig. loss |
|--------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|----------|
| SYZN ¹ | 61.90 | 14.70 | 3.70 | 6.09 | 0.78 | 2.13 | 2.72 | 8.40 |
| SYZH ² | 63.41 | 14.30 | 2.60 | 5.43 | 0.63 | 2.63 | 2.40 | 8.60 |
| SYZNa ³ | 62.58 | 14.63 | 3.20 | 5.74 | 0.81 | 2.40 | 2.53 | 8.20 |

- * 1 : natural zeolite
 2 : 0.5N-HCl treated zeolite
 3 : 0.5N-NaOH treated zeolite

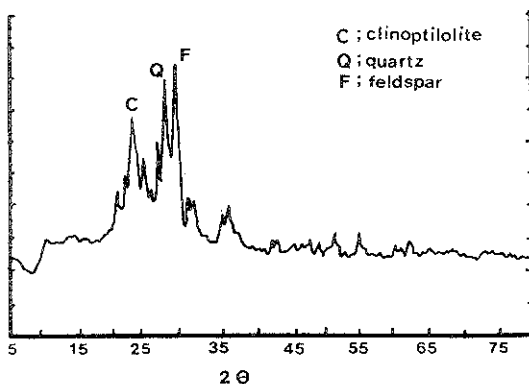


Fig. 1 X-Ray diffraction pattern of natural zeolite

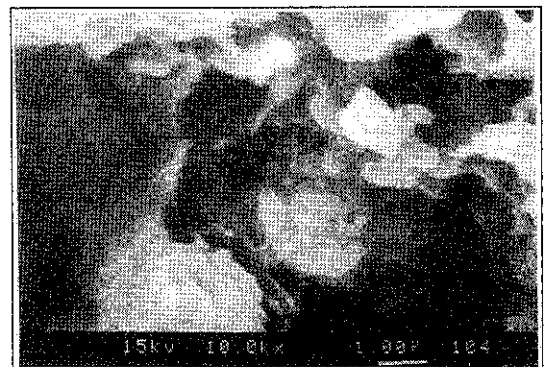


Fig. 2 Scanning Electron Micrograph of natural zeolite



Fig. 3 Scanning Electron Micrograph of 0.5N-HCl treated zeolite

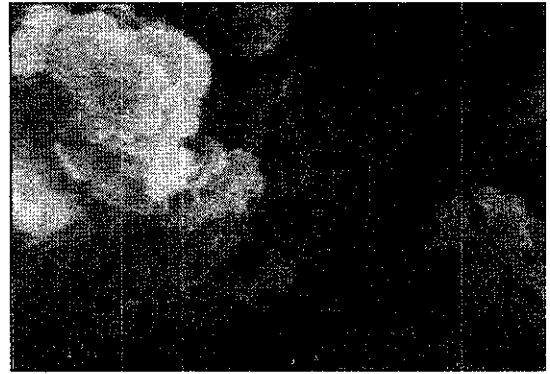


Fig. 4 Scanning Electron Micrograph of 0.5N-NaOH treated zeolite

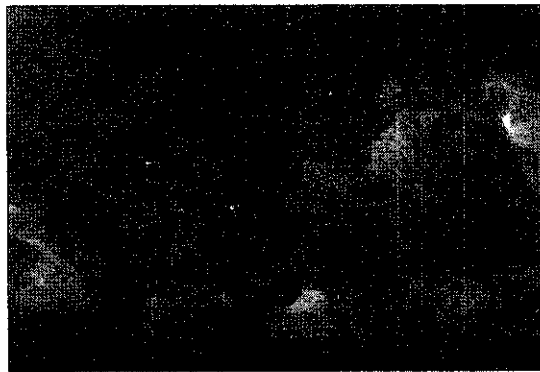


Fig. 5 Scanning Electron Micrograph of 0.5N- HCl/ NaOH treated zeolite

TG/ DTA

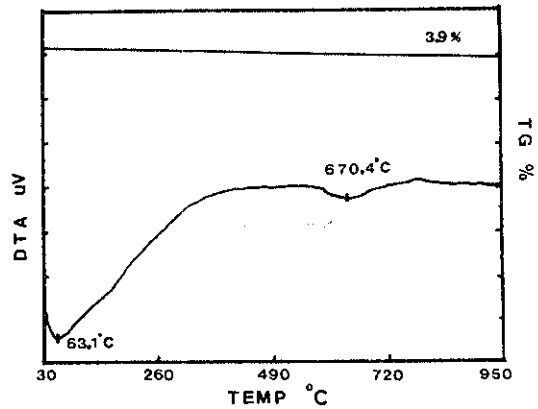


Fig. 6 TG and DTA curve of natural zeolite

알아보기 위해 10℃/min의 승온 속도로 실온에서부터 1000℃까지 측정된 결과를 Fig. 6에 나타냈다. DTA 분석에서 63.1℃의 흡열피크에서 증간수가 증발됨을 보이고 결정수가 탈리되는 온도는 670.4℃에서 나타남을 알 수 있었다. TGA 분석에서 증량감소는 3.9%를 나타냈다.

3-3 제올라이트의 흡착 특성

Silicate 광물의 흡착력은 세공의 크기에만 좌우되는 것이 아니고 양이온들이 배치되는 곳, 크기, 전하수 등에 따라서도 달라진다. 그외에도 제올라이트 결정 격자의 결합정도, 세공내에 존재할 수 있는 불

순물 등이 있고 본 실험에서 연구하고자 하는 화학적 처리에 의한 구조변화, 흡착분자에 의한 구조변화 및 흡착 분자종의 농도에 의해서도 흡착 특성은 달라진다. 7-10) 합성 제올라이트로서 분자체 특성을 지닌 3A, 4A, 5A형 제올라이트가 공업적으로 많이 쓰이고 있으며 3A는 세공 크기가 약 3Å, 4A는 약 4Å로 매우 균일한 세공 크기¹⁾를 가지고 있어 각종 가스의 탈수 목적을 위한 건조제, 특정 가스(N₂, O₂)의 발생장치 및 불순 가스의 제거, 파라핀류의 탄화수소 추출 등에 이용되고 있다. 그러므로 본실험에서와 같이 천연 제올라이트를 적절한 농도로 산처리 및 알칼리처리를 하면 세공크기가 확대

되어 분자체 특성을 지닌 합성 제올라이트와 비슷한 특성을 지닐수 있으리라고 생각된다. 산, 알칼리 처리시 NaOH 용액으로 처리한 제올라이트는 표면 또는 세공의 이온종이 주로 Na⁺이온이 되고 HCl 용액으로 처리한 것은 H⁺이온이 된다. 연속 처리한 제올라이트는 NaOH 용액에 의해 여러 금속이온이 용출되어 나오고 표면 및 세공은 Na⁺ 이온으로 포화되나 HCl 용액으로 처리에 의해 다시 H⁺ 이온으로 교환되며, HCl 용액으로 산처리 후 NaOH 용액으로 처리한 것은 먼저 H⁺ 이온으로 포화된 제올라

이트가 알칼리 용액에 의해 Na⁺ 이온으로 교환된다. 따라서 이들 이온종의 크기가 세공의 유효 내경에 변화를 줄 뿐만아니라 이온과 흡착 분자들 간의 작용에 변화를 주게된다.

Table 2 는 산, 알칼리 및 연속 처리한 시료와 4A 형 제올라이트에 대한 H₂O 의 흡착 특성을 나타내고 있는데 산처리한 것이 알칼리 처리에 의한 것보다 흡착능이 뛰어난 값을 보이고 산처리에 의한 흡착량이 합성 제올라이트의 흡착량과 거의 같은 값을 보이고 있다. 특히 연속 처리한 것이 각각 산,

Table 2. Adsorption capacity of zeolite for H₂O at room temp.

| Sample | Adsorption capacity(g/100g) |
|-----------------|-----------------------------|
| natural zeolite | 1.04 |
| 4A zeolite | 3.53 |
| 0.5N-HCl | 3.23 |
| 1N-HCl | 3.49 |
| 2N-HCl | 2.79 |
| 5N-HCl | 3.44 |
| 0.5N-NaOH | 1.41 |
| 1N-NaOH | 1.63 |
| 2N-NaOH | 2.08 |
| 5N-NaOH | 1.89 |
| 0.5N-HCl/NaOH | 7.51 |
| 0.5N-NaOH/HCl | 5.11 |

Table 3. Adsorption capacity of zeolite for CH₃OH at room temp.

| Sample | Adsorption capacity(g/100g) |
|-----------------|-----------------------------|
| natural zeolite | 0.98 |
| 0.5N-HCl | 2.97 |
| 1N-HCl | 2.63 |
| 2N-HCl | 2.37 |
| 5N-HCl | 2.45 |
| 0.5N-NaOH | 1.42 |
| 1N-NaOH | 1.22 |
| 2N-NaOH | 1.19 |
| 5N-NaOH | 0.89 |
| 0.5N-HCl/NaOH | 0.89 |
| 0.5N-NaOH/HCl | 2.06 |

Table 4. Adsorption capacity of zeolite for C₂H₅OH at room temp.

| Sample | Adsorption capacity(g/100g) |
|-----------------|-----------------------------|
| natural zeolite | 0.55 |
| 4A zeolite | 2.01 |
| 0.5N-HCl | 2.65 |
| 1N-HCl | 2.11 |
| 2N-HCl | 2.01 |
| 5N-HCl | 1.53 |
| 0.5N-NaOH | 0.50 |
| 1N-NaOH | 0.43 |
| 2N-NaOH | 1.05 |
| 5N-NaOH | 0.67 |
| 0.5N-HCl/NaOH | 0.03 |
| 0.5N-NaOH/HCl | 1.15 |

Table 5. Adsorption capacity of zeolite for C₄H₉OH at room temp.

| Sample | Adsorption capacity(g/100g) |
|-----------------|-----------------------------|
| natural zeolite | 0.50 |
| 0.5N-HCl | 2.32 |
| 1N-HCl | 2.01 |
| 2N-HCl | 1.95 |
| 5N-HCl | 1.45 |
| 0.5N-NaOH | 0.50 |
| 1N-NaOH | 0.41 |
| 2N-NaOH | 0.85 |
| 5N-NaOH | 0.36 |
| 0.5N-HCl/NaOH | 0.08 |
| 0.5N-NaOH/HCl | 0.98 |

알칼리 처리한 것보다 월등히 뛰어난 값을 보여주고 있다. 이와같이 산이 알칼리보다 용출력이 큰 것을 알 수 있고 세공 확대에도 기여하고 있음을 알 수 있다.

Table 3, 4, 5 는 methanol, ethanol 및 butanol 에 대한 흡착 특성을 나타내고 있는데 H₂O 흡착 특성과 비슷한 경향을 보이고 있으나 분자 크기로 보면 H₂O 는 약 2.8Å으로 이에 비해 ethanol 은 분자 크기가 배이상 되므로 화학적 처리에 의한 세공확대 효과가 충분하지 못했다는 것을 알 수 있고 산 처리에 의한 흡착량은 합성 제올라이트의 흡착량과 거의 같은 값을 보이고 있음을 알 수 있다.

Table 6 은 H₂O, C₂H₅OH 보다 상대적으로 분자 크기가 큰 C₆H₆ 에 대한 흡착 특성을 나타내고 있다. 흡착량은 아주 적은 값을 보이고 있는데 이것은 산, 알칼리 처리에 의한 세공크기가 증대되어 흡착이 이루어진 것 보다는 주로 표면 활성 즉 양이온 종에 의해서 흡착이 이루어진 것으로 보인다. 산처리가 알칼리 처리에 의한 값보다 다소 높은 값을 보이는 것은 산 처리에 의한 여러 금속이온 용출 효과가 큰 것에 따른 결과로 보여진다.

Table 6. Adsorption capacity of zeolite for C₆H₆ at room temp.

| Sample | Adsorption capacity (g/100g) |
|-----------------|------------------------------|
| natural zeolite | ---- |
| 0.5N-HCl | 2.03 |
| 1N-HCl | 1.52 |
| 2N-HCl | 1.60 |
| 5N-HCl | 1.52 |
| 0.5N-NaOH | 0.45 |
| 1N-NaOH | 0.22 |
| 2N-NaOH | 0.51 |
| 5N-NaOH | 0.08 |
| 0.5N-HCl/NaOH | ---- |
| 0.5N-NaOH/HCl | 0.38 |

4. 결 론

합성 제올라이트로서 분자체 특성을 지닌 3A, 4A, 5A 등이 공업적으로 많이 이용되고 있으나, 본 실험에서는 천연 제올라이트로서 화학적인 처리를 함으로서 세공 크기 확대 및 표면 활성으로 인한 흡착능을 증가시켜 4A형 합성 제올라이트와 비교

하여 공업적 이용 가치를 검토한 연구 결과를 요약 하면 아래와 같다.

1. H₂O 흡착에서 산처리 효과가 알칼리 처리보다 우수하고 산 알칼리로 연속 처리한 시료가 뛰어난 값을 보이고 있다.
2. CH₃OH, C₂H₅OH, C₄H₉OH 흡착에서는 H₂O 흡착과 같은 경향을 보이고 있으나 H₂O 흡착량 보다는 적은 값을 보인다. 연속 처리한 시료에서는 별 효과가 없었다.
3. C₆H₆ 흡착은 분자 크기로 미루어 보아 산 알칼리 처리에 의한 세공 확대 보다는 표면 활성에 의한 값을 보이고 있다.
4. 4A 형 제올라이트의 흡착량과 비교하여 불태 산 처리에 의한 세공 크기는 4Å 정도로 다공성이 증가 했다고 할 수 있다.

참고문헌

1. Meier Olson, Atlas of Zeolites Structure Types, Butterworths(1987)
2. Szostak, Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification, Van Nostrand Reinhold (1989)
3. Alan Dyer, Zeolite Molecular Sieve, John Wiley & Sons (1988)
4. 富永博夫, Zeolite의 科學과 應用, 講談社 (1987)
5. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., 15, Wiley-Interscience (1981) 638
6. P. J. Grobet, W. J. Mortier, E.F.Vansant and G. Schulz-Ekloff, Innovation in Zeolite Materials Science, Elsevier (1988)
7. 富永博夫, 化學工業, 11 (1983) 25
8. 堤和男, 化學工業, 11 (1983) 32
9. 堤和男, 化學工業, 2 (1990) 28
10. 八 嶋建明, 化學工業, 11 (1983) 54
11. 秦秀雄, 化學工業, 11 (1983) 39
12. 서곤, 김기문, 문희, 박홍철, 화학공학, 19, 5 (1981) 349
13. E.B. Kinter and S.D. Diamond, Clay and Clay Min., 7 (1958) 125