

구조유도물질 18-crown-6 ether를 이용한 순수한 RHO 제올라이트 수열합성과 작은 가스 흡착 거동

김범주 · Pankaj Sharma · 한문희 · 조철희
충남대학교 에너지과학기술대학원

(2014년 10월 21일 접수, 2014년 12월 2일 수정, 2014년 12월 4일 채택)

Structure direct agent-assisted hydrothermal synthesis and small gases adsorption behavior of pure RHO zeolite

Beom-Ju Kim · Pankaj Sharma · Moon-Hee Han · Churl-Hee Cho[†]

Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University
(Received 21 October 2014, Revised 2 December 2014, Accepted 4 December 2014)

요 약

본 연구에서는 구조유도물질인 18-crown-6 ether를 이용하여 순수한 RHO 제올라이트 입자를 합성하고, N₂, CO₂, H₂, O₂ 등 작은 기체 흡착 거동을 고찰하였다. 순수한 RHO 제올라이트 입자는 세슘이온이 함유된 알루미늄실리케이트 겔로부터 합성되었으며, 직경 100-200 nm 크기의 일차입자로 구성된 약 1.2 μm 크기의 정육면체 모양의 이차입자이었다. 합성된 RHO 제올라이트 입자는 600°C에서 3시간 하소 공정에서도 구조적으로 안정하였으며 수증기 흡착 실험으로부터 비표면적이 483.32 m²/g이고 마이크로 기공직경이 약 4 Å임을 확인할 수 있었다. RHO 제올라이트에 대한 N₂, CO₂, H₂, O₂ 흡착은 50-500 kPa의 압력 범위에서 이루어졌으며, N₂, H₂, O₂에 비하여 CO₂에 강한 흡착거동을 보였다. 특히, CO₂ 흡착은 모든 압력에서 시간 의존적이었으며 이는 기존에 알려진 RHO 제올라이트의 구조 변화로 설명할 수 있었다. 일정 압력에서 약 3시간 동안 유지하여 측정된 CO₂ 흡착량은 50 kPa와 500 kPa에서 각각 1.283 mmol/g과 3.357 mmol/g이었고, 500 kPa에서의 CO₂/H₂ 흡착 선택도는 15.77이었다. 기존 가스 흡착제의 흡착 성능과 비교한 결과, 합성된 RHO 제올라이트는 CO₂/H₂ 분리에 유용할 것으로 판단되었다.

주요어 : RHO 제올라이트, 수열합성, 가스 흡착

Abstract - In the present study, pure RHO zeolite was hydrothermally synthesized by using 18-crown-6 ether as a structure directing agent(SDA), and the small gases adsorption was investigated. Synthesized RHO zeolite was a cube shape particle of which average edge length was around 1.2 μm and composed of primary crystallites having a diameter of around 100 to 200 nm. RHO zeolite structure was stable under 3h calcination at 600°C. Water adsorption data announced that RHO zeolite has a specific surface area of 483.32 m²/g and its micropore diameter was about 4 Å. Gas adsorption was studied in the pressure range of 50 to 500 kPa for CO₂, N₂, O₂ and H₂. It was evident that RHO zeolite showed a strong CO₂ adsorption behavior. Especially, RHO zeolite showed a transient CO₂ adsorption behavior. The 3h CO₂ up-take at 50 kPa and 500 kPa was 1.283 and 3.357 mmol/g, respectively. The CO₂/H₂ selectivity was around 16 at 500 kPa. Compared with gas adsorption data

[†]To whom corresponding should be addressed.

Graduate School of Energy Science and Technology,
Chungnam National University, 99 Daehakro, Yuseong-gu,
Daejeon 305-763, Republic of Korea
Tel : 042-821-8606 E-mail : choch@cnu.ac.kr

for some representative microporous adsorbents, it was certain that RHO zeolite is a beneficial adsorbent for CO₂/H₂ separation.

Key words : RHO zeolite, hydrothermal synthesis, gas adsorption

1. 서 론

RHO 제올라이트는 Robson 등[1]에 의해 처음 합성된 알루미늄실리케이트 산화물로써, 상대적으로 기공크기가 작고(3.6 x 3.6 Å), Si/Al비가 약 2.5 - 4.5 인 물질이다. RHO 제올라이트는 α-cage가 체심입방(bcc)으로 배열되며, α-cage가 double 8-rings(D8R)으로 서로 연결된 구조를 갖는다[2]. 현재, RHO 제올라이트는 ammonia와 methanol로부터 dimethylamine 생산을 위한 촉매[3-7]와 양이온 교환을 통한 수소 저장 물질로 많은 관심을 받고 있다[8, 9].

RHO 제올라이트에 대한 연구는 순수한 RHO 제올라이트를 합성하기 어렵기 때문에 큰 진전을 보지 못하였다. 일반적으로 RHO 제올라이트 합성을 위한 수열합성 시간은 수십 일로 매우 길며, 또한 RHO 제올라이트 외에 CHA, LTA, FAU 제올라이트 등의 불순물을 포함하는 것으로 알려져 있다. 이러한 불순물 형성은 순수한 RHO 제올라이트 합성을 어렵게 하여 생산성을 낮출 뿐만 아니라, 촉매 및 흡착제로서 응용 시에 선택성을 저하시키는 요인으로 작용한다. Merz 등[10]은 수열합성 용액의 조성을 엄격히 조절하여 순수한 RHO 제올라이트를 합성하고자 하였으나 아직도 상당량의 불순물이 동시에 형성된다고 보고하였다. 또한, Chatelain 등[11]은 구조 유도물질로 18-crown-6 ether(1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane)를 사용하여 순수한 RHO 제올라이트를 합성하였고 결정화 시간도 단축하였다고 보고하였다. Araki 등[12]도 Chatelain 등과 유사한 결과를 보고하였다. 즉, 구조유도물질을 이용하여 순수한 RHO 제올라이트 합성하게 되었다.

최근 들어 순수한 RHO 제올라이트를 합성 할 수 있게 됨에 따라서 RHO 제올라이트의 CO₂, N₂, CH₄ 등의 기체 흡착 거동에 관한 연구가 종종 보고되고 있다[13-15]. Araki 등[13]은 구조유도물질인 18-crown-6의 양을 조절하여 RHO 제올라이트를 합성하고 구조유도물질이 제올라이트 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 그들은 BET 장치로 100 kPa까지 CO₂, N₂ 흡착거동을 살펴보았는데, 100 kPa에서 CO₂ 평형 흡착

량은 최대 3.42 mmol/g이었고 질소에 대한 선택도는 51.4이라고 보고하였다. 즉, RHO 제올라이트는 기존의 흡착제에 비하여 CO₂ 흡착량은 다소 적으나 높은 CO₂/N₂ 선택도를 가졌다. Palomino 등[14]은 18-crown-6를 구조 유도물질로 이용하여 순수한 RHO 제올라이트를 합성한 후에 자석식부유저울(Magnetic Suspension Balance, MSB) 장치를 이용하여 약 1000 kPa까지 CO₂, CH₄ 흡착 거동을 고찰하였다. RHO 제올라이트는 CO₂에 대하여 우수한 흡착성과 선택성을 보였으며 CO₂/CH₄ 선택도는 압력이 증가함에 따라서 급격히 감소하였으며 이는 구조적 변화에 기인된 것이라 설명하였다. 최근 Lozinska 등[15]은 RHO 제올라이트 내의 일가 양이온이 CO₂ 흡착에 있어 trapdoor 현상을 일으킨다고 보고하였다. 이는 CO₂에 의해 RHO 제올라이트 내의 일가 양이온의 자리 옮김 현상에 의하여 CO₂ 흡착량이 변화하게 되는 현상이다. 그러나, 현재까지도 순수한 RHO 제올라이트의 이산화탄소 흡착 특성에 관한 연구는 시작 단계에 있다. 현재까지 RHO 제올라이트에 대한 기체 흡착연구는 위에서 언급한 문헌이 전부이고, CO₂, CH₄, N₂에 국한되어 있다. 일부, Langmi 등[9]에 의하여 H₂ 흡착량이 수소 저장의 관점에서 평가된 바가 있을 뿐이다.

따라서 본 연구에서는 구조유도물질로 18-crown-6 ether를 사용하여 순수한 RHO 제올라이트를 합성하고 합성된 RHO 제올라이트의 CO₂, N₂ 흡착거동뿐만 아니라 H₂, O₂의 흡착 거동을 살펴보았다. 특히, 본 연구에서는 단일 가스 흡착거동 실험을 통해 기존에 보고되지 않은 CO₂/H₂ 흡착거동을 고찰하였으며, 이로 부터 RHO 제올라이트는 우수한 CO₂/H₂ 분리 성능을 보임을 확인할 수 있었다.

2. 실험

RHO 제올라이트 합성을 위한 수열용액은 다음과 같은 과정에 따라 준비되었다. 폴리프로필렌 용기에 증류수 7.1 ml, 구조 유도 물질 18-crown-6(1, 4, 7, 10, 13, 16-Hexaoxacyclooctadecane, Aldrich, USA)

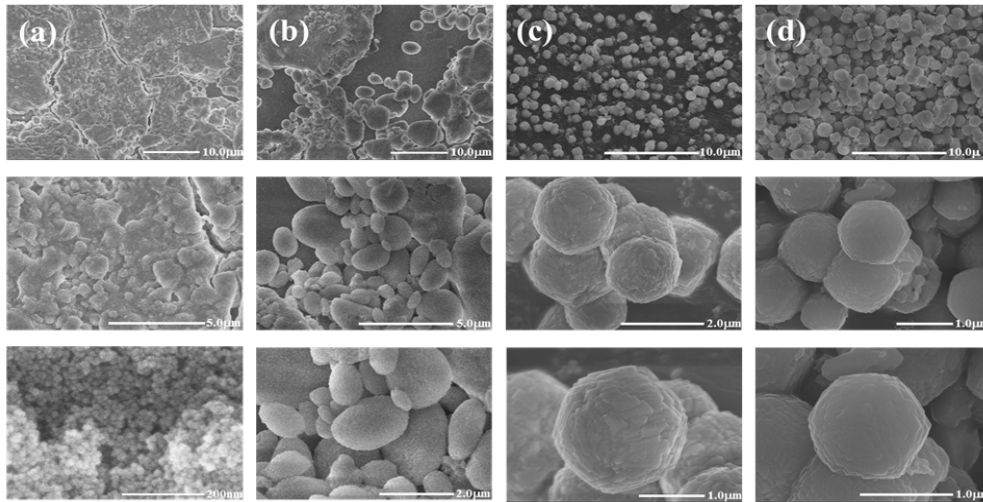


Fig. 1. SEM images of gel particles (a) before and (b) after 24h aging at room temperature, and crystalline particles (c) before and (d) after 3h calcination at 600°C.

3.3 g, sodium hydroxide(97 % Assay, JUNSEI, Japan) 1.15 g을 첨가하고 10분 동안 자석 교반기를 이용하여 혼합하였다. Al 원료로 sodium aluminate(Al_2O_3 : 51-55%, Na_2O : 38-42%, SHOWA, Japan) 4.8 g, 세슘 원료로 cesium hydroxide solution(50 wt%, Aldrich, USA) 2.61 ml를 위에서 제조된 혼합용액에 첨가한 후 30분간 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 혼합용액에 Si 원료인 colloidal silica solution(LUDOX HS-30, 40 wt% suspension in water, Aldrich, USA)를 1.5 mL/min의 속도로 43.38 ml을 넣어주면서 교반하여 최종 약 50 ml 수열용액을 제조하였다. 최종적으로 얻어진 수열용액의 조성은 Al_2O_3 : 10 SiO_2 : 1.8 Na_2O : 0.3 Cs_2O : 0.5 18-crown-6 : 100 H_2O 이었으며, 수열용액의 상태는 겔이 분산된 용액이었고 상온에서 하루 동안 숙성되었다.

숙성된 수열용액은 용적 200 ml인 테플론 용기가 장착된 mini autoclave에 넣은 후 밀봉하여 110°C에서 4일 동안 수열처리 되었다. 수열처리 후 얻어진 시편의 여액은 분리되었고 테플론 용기 바닥에 형성된 백색 분체는 회수되었으며, pH 7에 이를 때까지 2차 증류수로 세척되었다. 회수된 백색 분체는 60°C에서 12시간 건조하였고, 건조된 분체는 유기물질 및 불순물을 제거하기 위하여 600°C에서 3시간 동안 하소하였다.

제조된 분체의 형상과 조성을 분석하기 위하여 EDS가 장착된 주사전자현미경 (JSM-7000F, JEOL)

을 이용하였으며 결정상을 확인하기 위하여 분말 X-선 회절분석(40 KV, 40 mA, D8 ADVANCE, Bruker AXS)을 수행하였다. X-선 회절분석에서 사용된 X-선은 Cu K α 선이었고, 5-50° 범위에서 평가되었다. 합성된 RHO 제올라이트의 수증기 흡착 실험은 298 K에서 BET(Bel-sorp max, JAPAN)을 이용하여 수행하였다. 또한 CO_2 , H_2 등 작은 가스에 대한 흡착 실험은 298 K에서, 50-500 kPa까지 50 kPa씩 증가시키면서 MSB(magnetic suspension balance, RUBOTHERM, Germany)를 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. RHO zeolite 입자 합성

Fig. 1은 수열합성 전의 겔과 수열합성 후 얻어진 시편의 주사전자현미경 사진이다. Fig. 1(a)는 수열합성 전의 숙성되지 않은 겔의 SEM 사진을 나타내었으며, 숙성전의 겔은 수 nm의 1차 입자로 이루어져 있고 심하게 응집되어져 있었다. 24시간 상온에서 숙성된 겔의 SEM 사진을 Fig. 1(b)에 나타내었고, 숙성된 겔은 1차 입자들이 응집된 타원형 모양의 2차 입자이었다. 2차 겔 입자의 경우 그 크기는 약 500 nm 부터 약 2 μm 크기의 분포를 가졌다. Fig. 1(c)는 수열 합성 후 얻어진 입자의 SEM 사진으로, 형성된 입자는 평면적으로 육각형 모양이나 입체적으로는 정육면체 즉, 큐브(cube)형태이었고 그 크기는 약 1.2 μm 이었다. 또한, 큐브형 입자간 응집 현상은 관찰되지

않았으며, 큐브 이외의 입자 또한 관찰되지 않았으므로 상대적으로 매우 순도가 높은 물질로 판단되었다. Fig. 1(d)에 나타낸 600°C 에서 3시간 하소된 입자의 경우, 하소 전 시편인 Fig. 1(c)와 비교하였을 때에 큐브 형태 변화는 없었으며, 입자 크기 또한 유지되었다. 그러나 상대적으로 입자표면은 더욱 더 매끄러워졌다. Fig. 1(d)에서 볼 수 있듯이, 합성 후 하소된 RHO 제올라이트 입자는 약 100-200 nm 크기의 작은 일차입자로 구성된 이차입자이었다.

Araki 등[12]은 구조유도물질 18-crown-6를 이용하여 순수한 RHO 제올라이트를 합성한 바 있으며, 합성된 RHO 제올라이트 형상은 모서리가 둥근 정육면체라고 보고하였다. 그들의 연구결과와 동일하게 Fig. 1(c)와 (d)에서 볼 수 있듯이, 합성된 입자의 형태가 큐브 모양인 것으로 비추어 볼 때 순수한 RHO 제올라이트가 합성된 것으로 판단되어 진다.

Fig. 2는 수열합성 전의 겔과 수열합성 후 얻어진 시편의 X-선 회절 무늬를 나타낸 그림이다. 수열합성 이전의 숙성되기 전후 겔의 X-선 회절무늬를 나타낸 Fig. 2(a)와 (b)로 부터, 겔 입자는 비정질임을 확인할 수 있었다. Fig. 2(c)와 (d)는 수열합성이 완료된 하소 전후 입자의 X-선 회절 무늬를 나타낸 그림이다. 두 시편에서 RHO 고유의 110, 211, 310, 411, 420, 510, 521, 600면 피크들이 각각 8.36, 14.47, 18.69, 25.14, 26.52, 30.31, 32.61, 35.82°의 2θ에서 나타났으며 그 이외의 회절 피크는 관찰되지 않았다. 이로 부터 합성된 입자는 순수한 RHO 제올라이트임을 확인할 수 있었다. 또한, 600°C에서 3시간 하소한 Fig. 2(d)의 경우, RHO 형상과 결정상이 유지되는 것으로 보아 RHO 제올라이트는 600°C에서도 안정한 결정상을 확인할 수 있었다.

Table 1에 합성된 RHO 제올라이트의 하소 전 후의 EDS 조성분석 결과를 나타내었다. 합성된 RHO 제올라이트는 약 3.5의 Si/Al 비를 가짐을 확인할 수 있다. 일반적으로 RHO 제올라이트의 Si/Al 비는 2.5-4.5 정도의 값을 보인다고 알려져 있으며[11, 13, 14, 16], 본 연구에서 합성된 RHO 제올라이트의 Si/Al 비는 기존 문헌에서 보고되는 값과 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 3에 합성된 RHO 제올라이트의 298 K에서의 수증기 흡착 등온선과 이를 이용한 기공분포도를 각각 Fig. 3(a)와 (b)에 나타내었다. Fig. 3(a)로 부터 합성된 RHO 제올라이트는 p/p₀가 거의 0인 지점에

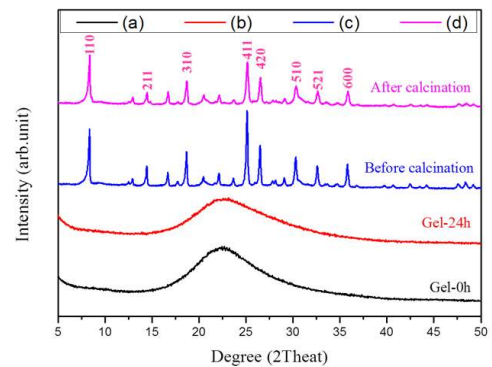


Fig. 2. XRD patterns of gel particles (a) before and (b) after 24h aging at room temperature, and crystalline particles (c) before and (d) after 3h calcination at 600°C.

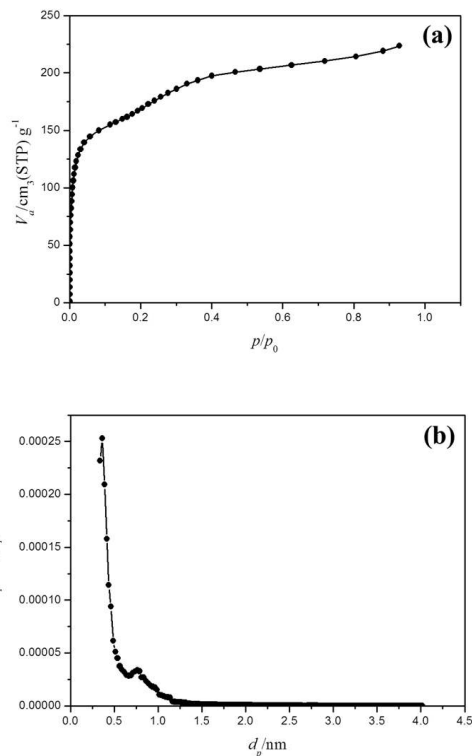


Fig. 3. Plots of (a) 298 K water vapor adsorption isotherm and (b) HK pore size distribution of synthesized RHO zeolite.

서 급격한 수증기 흡착을 보임을 확인할 수 있다. 일반적으로 이러한 거동은 미세기공(micropore)을 포함하는 소재에서 나타나는 현상이다. 또한, Fig. 3(a)로 부터 합성된 RHO 제올라이트는 p/p₀가 약 0.2인 부근에서 2번째의 수증기 흡착 거동을 보임을 확인할

Table 1. EDS results of synthesized RHO zeolite obtained after 600°C calcination.

Sample	Composition (Atomic %)				
	O	Na	Al	Si	Cs
Before calcination	68.96	4.54	5.62	19.19	1.68
After calcination	64.74	4.21	6.15	23.08	1.83

Table 2. BET and HK plots results of synthesized RHO zeolite.

RHO zeolite	BET plots		HK plots
	Vm (cm ³ /gSTP)	Specific surface area (m ² /g)	pore diameter (nm)
	214.30	483.32	0.36

수 있다. 이는 수증기가 미세기공 이외의 다른 기공에 의하여 일어남을 의미한다. 즉, 일차 입자들 사이의 간극에 수증기가 흡착 및 응축함으로써 발생한 것으로 판단된다. 합성된 RHO 제올라이트의 기공구조를 명확히 알아보기 위하여 수증기 흡착 자료를 HK 법(Horváth-Kawazoe Method)으로 분석하여 Fig. 3(b)에 나타내었다. 합성된 RHO 제올라이트는 3.6 Å 크기의 마이크로기공을 가졌으며 또한 7.7 Å의 마이크로기공을 가졌다. 직경 3.6 Å 마이크로기공은 합성된 RHO 제올라이트 고유의 마이크로 기공 즉, 일차 입자 내의 결정질 마이크로기공이었고, 7.7 Å 마이크로기공은 일차 입자들 사이의 간극의 직경으로 해석되었다.

Table 2에 수증기 흡착 실험을 통해 측정된 RHO 제올라이트의 단분자층 흡착량, 비표면적, 마이크로기공 크기를 나타내었다. 합성된 RHO 제올라이트의 단분자층 흡착량, 비표면적, 기공 크기는 각각 214.30 cm³/g, 483.32 m²/g, 3.6 Å이었다. 또한 Fig. 3(a)로부터 합성된 RHO 제올라이트는 p/p₀가 0.8일 때의 평형 흡착량은 214.30 cm³/g 이었으며, 이로부터 우수한 습기 흡착제임을 알 수 있다.

3-2. RHO zeolite 입자의 흡착거동

Fig. 4(a)에 MSB를 통해 298 K에서 측정된 RHO 제올라이트의 시간에 따른 압력변화와 CO₂ 흡착량의 변화를 나타내었다. 전처리된 RHO 제올라이트가 50 kPa 압력의 CO₂에 4시간 동안 유지되었을 경우, CO₂ 흡착량은 초기에 급격히 증가하였으나 시간에 따라서 서서히 지속적으로 증가하였다. 또한, CO₂ 압력을 200 kPa로 증가시키고 1일 동안 유지한 경우, CO₂ 흡착량은 초기의 급격한 흡착량 증가 없이 시간에 따라서 서서히 증가하였다. RHO 제올라이트의 CO₂ 흡착량은 50-500 kPa 압력 범위에서 시간에

따라서 증가하는 현상을 보였다. Fig. 4(b)에 나타낸 바와 같이 RHO 제올라이트가 흡착 시간에 따라 변화하는 흡착량을 갖기 때문에 일정 압력에서 평형 흡착량을 구하는 것이 어렵다. 따라서, 각 압력에서 약 3시간을 유지 하면서 CO₂ 흡착량을 측정하여 Fig. 4(b)에 나타내었다. 3시간 유지하여 얻어진 경우에도 CO₂ 흡착량은 시간에 매우 의존적인 거동을 보임을 알 수 있다.

최근 Lozinska 등[15, 17]은 다양한 RHO 제올라이트의 0-900 kPa 그리고 10-100 kPa 까지의 CO₂ 흡착량을 보고한 바가 있으며, 압력이 증가함에 따라서 일가 양이온의 자리 옮김 현상을 통한 구조변화가 발생한다고 보고하였다. 특히, 압력이 약 50 kPa에서 구조변화가 발생한다고 하였다. 따라서, Fig. 4에서 나타난 시간에 따라서 CO₂ 흡착 거동이 지속적으로 일어나는 현상은 일가 양이온 자리 옮김과 깊은 관련성을 가질 것으로 예측되어 지나, 추후 상세한 보완 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 5에 합성된 RHO 제올라이트의 298 K에서의 CO₂, N₂, O₂, H₂의 흡착 등온선과 CO₂/N₂, CO₂/O₂, CO₂/H₂ 선택도를 나타내었다. RHO 제올라이트는 50 kPa부터 급격한 CO₂ 흡착량을 보였으며 500 kPa의 압력에서는 3.357 mmol/g의 CO₂ 흡착량을 보였다. 또한 O₂, N₂, H₂의 흡착 거동은 순차적인 압력 상승에 따라 흡착량은 증가 하였지만, 상대적으로 CO₂보다 매우 낮은 흡착 거동을 보였다. 다른 작은 가스과 달리 CO₂는 극성을 갖고 있기 때문에 합성된 RHO 제올라이트에 대해 높은 선택적 흡착 거동을 보인다. Fig. 5(b)는 측정된 단일 가스간의 흡착 선택도를 보여준다. 50 kPa에서의 CO₂/N₂, CO₂/O₂와 CO₂/H₂에 대한 선택도는 각각 18.97, 34.98, 48.27의 선택도를 보였다. CO₂/N₂의 선택도는 압력이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 이후 500

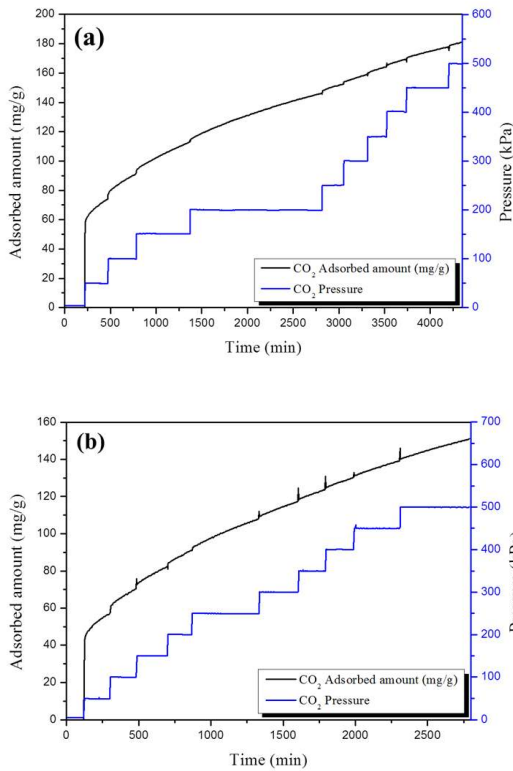


Fig. 4. Transient CO₂ adsorption behaviors of synthesized RHO zeolite at 298 K.

kPa의 압력에서는 11.47이었다. CO₂/O₂의 선택도는 200 kPa 까지 큰 폭으로 감소하였으며, 500 kPa까지는 서서히 감소하는 경향을 보였다. CO₂/H₂의 경우에는 200 kPa까지 매우 큰 선택도의 감소를 보였으며, 이후 500 kPa의 압력에서 15.77의 선택도를 보였다. RHO 제올라이트에 대해 각 작은 가스간의 선택도 비교를 통해 CO₂/H₂의 선택도가 가장 높았다.

Table 3에 대표적인 미세기공 흡착제들의 CO₂, H₂ 단일 가스 흡착량과 CO₂/H₂ 선택도를 종합적으로 나타내었다. 합성된 RHO 제올라이트에 대한 CO₂ 단일 가스 흡착량은 흡착제들과 비교하였을 때 다소 적은 흡착량을 보였지만, H₂의 경우 그 흡착량이 다른 소재와 비교하였을 때 적어 상대적으로 우수한 선택도를 보였다. 이로 부터 RHO 제올라이트는 CO₂/H₂ 분리에 유리한 흡착제임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 구조유도물질인 18-crown-6 ether

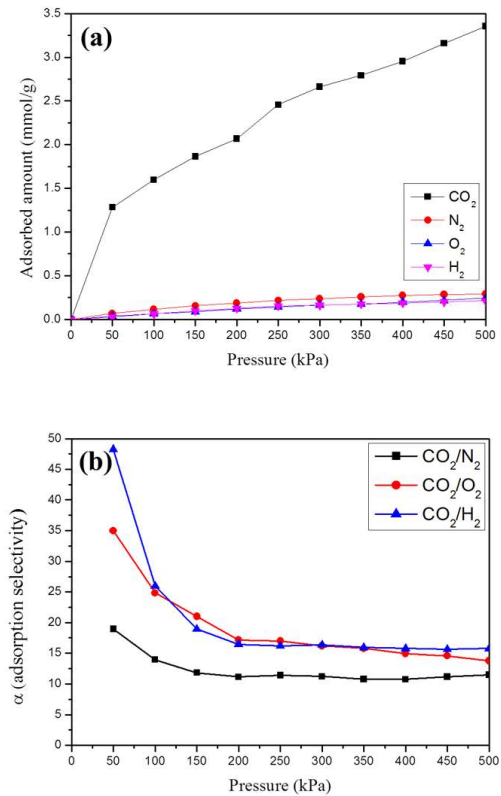


Fig. 5. Adsorption isotherms (a) and selectivities (b) of synthesized RHO zeolite at 298 K.

를 이용하여 순수한 RHO 제올라이트 입자를 합성하고, N₂, CO₂, H₂, O₂ 등 작은 기체 흡착 거동을 고찰하여 다음과 같은 사실을 알 수 있었다. 합성된 RHO 제올라이트는 600℃에서 3시간 동안 하소 공정을 거쳤음에도 불구하고 구조적 변화가 없었으며, 높은 열적 안정성을 보였다. 합성된 RHO 제올라이트는 수증기 흡착 실험을 통해 측정된 단분자층 흡착량과 비표면적은 각각 214.30 cm³/g과 483.32 m²/g의 값을 보였으며 우수한 수증기 흡착 소재로 확인 되었다. 또한 HK 법(Horváth-Kawazoe Method)으로 분석된 RHO 제올라이트의 일차 입자 내 결정질 마이크로기공크기는 3.6 Å으로 확인 되었으며, 일차 입자들 사이의 간극 직경은 약 7.7 Å의 값을 가졌다. 합성된 RHO 제올라이트는 50-500 kPa의 압력 범위에서 강한 시간 의존적 CO₂ 흡착 거동을 보였으며, CO₂ 흡착 시간에 따라 흡착량의 변화를 확인 하였다. 이러한 시간 의존적 흡착 거동은 CO₂ 흡착 시간과 압력 변화에 기인한 구조변화로 판단되었다. 각 압력에서 약 3시간을 유지 하면서 측정된 CO₂ 흡착량은 50과

Table 3. A summary of gas adsorption properties of various microporous materials.

Adsorbent	method	P (kPa)	T (K)	Adsorption amount (CO ₂ mmol/g)	Adsorption amount (H ₂ mmol/g)	Selectivities (CO ₂ /H ₂)	Ref.
RHO zeolite	MSB	500	298	3.36	0.213	15.77	This work
USO-2-Ni MOF	MSB	2000	298	10.95	0.04	273.75	[18]
NaX pellets	MSB	1000	303	6.07	0.376	16.14	[19]
GIS-NaP1 zeolite	MSB	100	303	0.03	2.29	0.013	[20]
Norit R1 extrac	MSB	1000	298	7.84	0.673	11.65	[21]
ZMS 13X	MSB	1000	298	6.64	0.35	18.97	[21]
ZSM-5	BET	98	77	-	3.02	-	[22]
ZSM-5-I ^a	BET	98	77	-	1.80	-	[22]
NaA	IGA	1500	77	-	7.7	-	[9]
NaX	IGA	1500	77	-	8.95	-	[9]
NaY	IGA	1500	77	-	9.05	-	[9]
H-MOR zeolite	Volumetrically	660	77	-	6.00	-	[23]
MOF-177	Gravimetrically	100	77	-	6.25	-	[24]
IRMOF-18	Gravimetrically	100	77	-	4.45	-	[24]
PC ^b	IGA	100	77	3.97 (at 298 K)	12.15	-	[25]

500 kPa에서 각 각 1.28과 3.36 mmol/g이었으며, CO₂/H₂ 흡착 선택도는 약 16이었다. 위의 결과를 통해 RHO 제올라이트는 우수한 CO₂/H₂ 분리 성능을 낼 수 있는 흡착소재로 기대된다.

감 사

이 연구는 2012년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음에 감사드립니다.

References

1. ROBSON, H. E.; SHOEMAKER, D. P.; OGILVIE, R. A.; MANOR, P. C. Synthesis and crystal structure of zeolite rho-a new zeolite related to linde type A, 1973
2. Parise, J. B.; Prince, E. The structure of cesium-exchanged zeolite-RhO at 293K and 493K determined from high resolution neutron powder data, *Materials Research Bulletin* 1983, 18 (7), 841-852
3. Abrams, L.; Corbin, D. R.; Keane Jr, M. Synthesis of dimethylamine by zeolite Rho: A rational basis for selectivity, *Journal of Catalysis* 1990, 126 (2), 610-618
4. Corbin, D. R.; Schwarz, S.; Sonnichsen, G. C. Methylamines synthesis: A review, *Catalysis today* 1997, 37 (2), 71-102
5. Callanan, L. H.; vanSteen, E.; O'Connor, C. T. Improved selectivity to lower substituted methylamines using hydrothermally treated zeolite Rho, *Catalysis today* 1999, 49 (1), 229-235
6. Callanan, L. H.; O'Connor, C. T.; van Steen, E. The effect of the adsorption properties of steamed zeolite rho on its methanol amination activity, *Microporous and Mesoporous Materials* 2000, 35, 163-172
7. Jeon, H.-Y.; Shin, C.-H.; Jung, H.J.; Hong, S. B. Catalytic evaluation of small-pore molecular sieves with different framework topologies for the synthesis of methylamines, *Applied Catalysis A: General* 2006, 305 (1), 70-78
8. Krishnan, V. V.; Suib, S. L.; Corbin, D. R.; Schwarz, S.; Jones, G. E. Encapsulation

- studies of hydrogen on cadmium exchanged zeolite rho at atmospheric pressure, *Catalysis today* 1996, 31 (3), 199-205
9. Langmi, H.; Walton, A.; Al-Mamouri, M.; Johnson, S.; Book, D.; Speight, J.; Edwards, P.; Gameson, I.; Anderson, P.; Harris, I. Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO, *Journal of alloys and compounds* 2003, 356, 710-715
 10. Merz, C.; Fetting, F. Synthese des Zeoliths RHO, *Chemie Ingenieur Technik* 1994, 66 (5), 730-732
 11. Chatelain, T.; Patarin, J.; Fousson, E.; Soulard, M.; Guth, J.; Schulz, P. Synthesis and characterization of high-silica zeolite RHO prepared in the presence of 18-crown-6 ether as organic template, *Microporous Materials* 1995, 4 (2), 231-238
 12. Araki, S.; Kiyohara, Y.; Tanaka, S.; Miyake, Y. Crystallization process of zeolite rho prepared by hydrothermal synthesis using 18-crown-6 ether as organic template, *Journal of colloid and interface science* 2012, 376 (1), 28-33
 13. Araki, S.; Kiyohara, Y.; Tanaka, S.; Miyake, Y. Adsorption of carbon dioxide and nitrogen on zeolite rho prepared by hydrothermal synthesis using 18-crown-6 ether, *Journal of colloid and interface science* 2012, 388 (1), 185-190
 14. Palomino, M.; Corma, A.; Jorda, J. L.; Rey, F.; Valencia, S. Zeolite Rho: a highly selective adsorbent for CO₂/CH₄ separation induced by a structural phase modification, *Chemical Communications* 2012, 48 (2), 215-217
 15. Lozinska, M. M.; Mowat, J. P.; Wright, P. A.; Thompson, S. P.; Jorda, J. L.; Palomino, M.; Valencia, S.; Rey, F. Cation Gating and Relocation during the Highly Selective "Trapdoor" Adsorption of CO₂ on Univalent Cation Forms of Zeolite Rho, *Chemistry of Materials* 2014, 26 (6), 2052-2061
 16. Masih, D.; Imai, H.; Yokoi, T.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T. Methanol conversion to lower olefins over RHO type zeolite, *Catalysis Communications* 2013, 37, 1-4
 17. Lozinska, M. M.; Mangano, E.; Mowat, J. P.; Shepherd, A. M.; Howe, R. F.; Thompson, S. P.; Parker, J. E.; Brandani, S.; Wright, P. A. Understanding Carbon Dioxide Adsorption on Univalent Cation Forms of the Flexible Zeolite Rho at Conditions Relevant to Carbon Capture from Flue Gases, *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134 (42), 17628-17642
 18. Schell, J.; Casas, N.; Blom, R.; Spjelkavik, A. I.; Andersen, A.; Cavka, J. H.; Mazzotti, M. MCM-41, MOF and UiO-67/MCM-41 adsorbents for pre-combustion CO₂ capture by PSA: adsorption equilibria, *Adsorption* 2012, 18 (3-4), 213-227
 19. Belmabkhout, Y.; Pirngruber, G.; Jolimaite, E.; Methivier, A. A complete experimental approach for synthesis gas separation studies using static gravimetric and column breakthrough experiments, *Adsorption* 2007, 13 (3-4), 341-349
 20. Sharma, P.; Yeo, J.-g.; Han, M. H.; Cho, C. H. Knobby surfaced, mesoporous, single-phase GIS-NaP1 zeolite microsphere synthesis and characterization for H₂ gas adsorption, *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1 (7), 2602-2612
 21. Rother, J.; Fieback, T. Multicomponent adsorption measurements on activated carbon, zeolite molecular sieve and metal-organic framework, *Adsorption* 2013, 19 (5), 1065-1074
 22. Fujiwara, M.; Fujio, Y.; Sakurai, H.; Senoh, H.; Kiyobayashi, T. Storage of molecular hydrogen into ZSM-5 zeolite in the ambient atmosphere by the sealing of the micropore outlet, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2014, 79, 1-6
 23. Makarova, M. A.; Zholobenko, V. L.; Al-Ghefaily, K. M.; Thompson, N. E.; Dewing, J.; Dwyer, J. Brønsted acid sites in

- zeolites. FTIR study of molecular hydrogen as a probe for acidity testing, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1994, 90 (7), 1047-1054
24. Rowsell, J. L.; Millward, A. R.; Park, K. S.; Yaghi, O. M. Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks, *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126 (18), 5666-5667
25. Cai, J.; Qi, J.; Yang, C.; Zhao, X. Poly (vinylidene chloride)-Based Carbon with Ultrahigh Microporosity and Outstanding Performance for CH₄ and H₂ Storage and CO₂ Capture, *ACS applied materials & interfaces* 2014, 6 (5), 3703-3711