

## 陽이온 交換된 제올라이트 A 및 Mordenite 上的 CO 氣體 吸着

金澆澤\* · 金興源 · 金明哲<sup>†</sup> · 李鍾烈<sup>‡</sup>

慶北大學校 工科學 工業化學科

<sup>†</sup>慶北産業大學 教養科程部

<sup>‡</sup>産業科學技術研究所

(1991. 5. 27 접수)

## CO Adsorption on Cation Exchanged Zeolite A and Mordenite

Jong Taik Kim\*, Heung Won Kim, Myung Chul Kim<sup>†</sup>, and Jong Ryl Lee<sup>‡</sup>

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Kyungpook Sanup University

<sup>‡</sup>Research Institute of Science and Technology

(Received May 27, 1991)

**요 약.** 양이온 교환된 천연 제올라이트 K<sub>111</sub>의 CO 기체 흡착특성과 양이온효과를 연구하였다. Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>- 및 Ba<sup>2+</sup>- K<sub>111</sub>의 경우 우수한 CO 흡착능을 가졌으며, 0.4 N BaCl<sub>2</sub> 수용액으로 처리된 것이 가장 큰 CO 흡착능을 나타내었고, 합성 제올라이트 4A, 5A보다 뛰어난 흡착능을 가짐을 알 수 있었다. 양이온의 종류에 따른 흡착경향은 Ba<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>의 순서로 나타났으며 단위격자당 교환된 양이온의 수와 종류 그리고 세공의 크기 등이 CO 기체의 흡착에 있어 주요 인자로 작용함을 알 수 있었다. 그리고 K<sub>111</sub>의 양이온에 따른 흡착경향을 비교하기 위해서 CNDO/2 계산을 행하였다. 계산된 결과 8원환 모델 내의 양이온과 CO 기체와의 상호작용 에너지는 실험결과와 비슷한 경향임을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** The adsorption properties of CO on the cation exchanged natural zeolite, K<sub>111</sub> and cation effects upon the CO adsorption were studied. Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>- and Ba<sup>2+</sup>-K<sub>111</sub> exhibited relatively good CO adsorption capacities and Ba<sup>2+</sup>-K<sub>111</sub> treated by 0.4 N-BaCl<sub>2</sub> solution proved itself as the best adsorbent and superior to the synthetic zeolite 4A and 5A. The observed adsorption tendency due to the cations were in the order of Ba<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>. The cation exchanged number per unit cell as well as the kind of cation which forms bond with CO molecules in different intensities and other mineral factors such as pore size indicated to be important factors to the CO adsorption properties. The CNDO/2 calculations were performed to compare the adsorption tendencies and CO interaction energy of cations in K<sub>111</sub>.

### 서 론

18세기경부터 알려지기 시작한 제올라이트는 그 구조적 특성으로 인하여 많은 연구의 대상이 되어 왔으며, 오늘날 합성된 것이 100여종이며 천연으로 산출되는 것이 약 34종이 있다<sup>1,2</sup>.

이러한 제올라이트는 골격내에 Si<sup>4+</sup> 대신 Al<sup>3+</sup>가 동형치환(isomorphous substitution)되어 있어 전체적인 음하전을 띄게 되며 단위격자내의 Al 원자의 함량에 따라 서로 다른 특성을 나타내게 된다. 이

러한 골격내의 음하전을 보충하기 위해 외부로부터 금속양이온이 도입되어 양이온 자리(cation site)라고 불리는 골격내의 독특한 위치를 차지하게 되며 다른 양이온으로 교환이 가능하게 된다. A형 제올라이트(Na<sub>12</sub>-A)의 경우 12개의 각 Na<sup>+</sup> 이온은 고리형을 이루고 있는 6개, 8개 및 4개의 산소원자로 형성된 창문(window)의 산소 이온과 결합하면서 위치하며 각각 Site I, II, III으로 구분된다<sup>3</sup>. 단위격자내의 8개의 Site I(6원환)에 8개의 Na<sup>+</sup>, 3개의

Site II(8원환)에 3개의  $\text{Na}^-$ , 12번째의  $\text{Na}^+$ 는 8개의 Site III(4원환) 중 한 곳에 위치하게 된다. 이렇게 교환되는 양이온은 일반적으로 6원환 중심 가까이  $\text{C}_3$  회전축상에 위치하며 단위 격자당 8개 이상의 양이온이 교환되고 이온반경이 큰 양이온의 경우는 8원환 중심에서 조금 벗어난 위치에 존재한다고 알려져 있다<sup>5,6</sup>. 이와 같은 제올라이트 골격내의 교환된 양이온들은 기체흡착반응에서 흡착중심이 되므로 이에 대한 많은 연구가 행해져 왔다<sup>3-6</sup>.

특히, 천연 제올라이트의 가스흡착제로서의 개발은 이미 여러 나라에서 시도되고 있으며 Ca-Mordenite를 이용하여 수소가스에서  $\text{N}_2$ 를 제거하거나 Mordenite와 Clinoptilolite를 이용하여  $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{NO}_x$ 를 제거하는데 사용한 보고가 있다<sup>8</sup>.

제올라이트에 의한 CO 흡착에 대한 연구는 CO 기체를 원료로 사용하는 메탄올 합성이나 아세트산 합성 등의  $\text{C}_1$  화학공업, Polyethylene, Polypropylene 중합 등의 고분자중합에 있어서 촉매독의 역할을 하는 CO 가스의 제거시나 제철공업의 부산물인 고로가스로부터 CO 기체 등을 선택흡착분리하는데도 유용하다.

본 연구에서는 천연 제올라이트를 여러 종류의 양이온으로 교환시킨 후 이온교환반응에 따른 제올라이트의 구조와 결정성을 알아보고 교환되는 양이온의 종류와 처리농도에 따른 CO 기체의 흡착능을 비교함으로써 양이온 교환된 천연 제올라이트와 합성 제올라이트의 흡착제로서의 용도를 조사하였다.

아울러 제올라이트 골격내 8원환 모델에 대한 흡착이론을 양자화학적으로 취급한 예는 거의 없으므로 8원환에서의 교환된 여러 양이온종에 대한 CO 기체의 흡착특성을 양자화학적 방법인 분자궤도법을 이용하여 고찰하였다.

## 실 험

### 시료 제조

본 실험에서 사용한 제올라이트는 이미 얻어진 예비실험 결과에 따라 우수한 흡착능의 천연 제올라이트인 구룡포 111 광구의 천연 제올라이트,  $\text{K}_{111}$ 이었으며 합성 제올라이트로는 미국 Union Carbide사의 Linde Molecular Sieve 4A와 일본 Wako사의 Molecular Sieve 5A이었다.

시료는 먼저 100 mesh로 분쇄한  $\text{K}_{111}$  천연 제올라이트를 0.5 N-HCl과 0.5 N-NaOH 수용액으로 전처리하여 다공성을 증대시킨 후 증류수로 충분히 세척한 다음 건조시켜 제조하였다.

시료로 사용한 제올라이트  $\text{K}_{111}$ 의 양이온 교환능은  $\text{Ca}^{2+}$  이온을 교환한 뒤 X선 형광분석법으로 측정된 결과 128 meq/100 g이었으며, 산, 알칼리 처리 시에는 200 meq/100 g으로 증가되었다.

이온교환 반응은 시료 제올라이트 5g에 같은 농도의 NaCl, KCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  수용액으로 98°C, 1시간 수열처리하였으며 양이온 교환시 사용된 Cation chloride는 모두 1급 시약이었다.

양이온 교환된 시료는 표면상에 남아 있는 염소 이온이 다 제거될 때까지 증류수로 충분히 세척한 후 80°C, 24시간 건조시켜  $\text{CaCl}_2$  건조제 데시케이터내에 보관 사용하였다.

### 실험방법 및 기기

**CO 흡착.** 제조된 시료들의 CO 기체 흡착량은 Fig. 1과 같이 개량된 BET 흡착장치를 사용하여 측정하였다.

0.20 g의 시료 제올라이트를 흡착 cell, R에 넣고 서서히 탈기시키면서 온도조절기에 연결된 관상전기로 H를 사용하여 300°C에서 1시간 동안 활성화(activation)를 시킨다. 활성화가 끝난 시료를 실온으로 냉각한 후 가스 정제기를 통해 CO 가스를 1 기압으로 일정하게 주입한 다음 흡착실험을 수행하

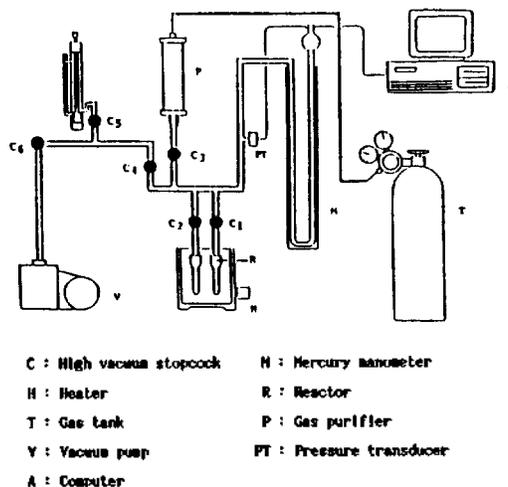


Fig. 1. Diagram of CO adsorption apparatus.

었다. 시간에 따른 압력변화를 측정하여 이를 기체 상태방정식을 사용하여 CO 기체의 평형흡착량을 측정하였다.

**측정기기.** 시료 제올라이트의 성분분석에 사용된 기기는 Rigaku 3063p 모델의 X선 형광분석기였으며, 시료의 결정성은 X선 회절분석기로 조사하였고 사용한 기기는 Rigaku 2125D2 모델이었다.

이론적 고찰을 위해 사용한 분자궤도법 프로그램은 QCPE No. 226 및 No. 261이었으며, Pople의 표준 CNDO/2법<sup>9</sup>이었다. 계산에 사용한 컴퓨터로는 8087 coprocessor를 부착시킨 IBM-PC/XT 16 bit였으며, 계산을 위한 모델은 X선 결정학적 자료<sup>10,11</sup>로부터 구하여 설정하였다.

**결과 및 고찰**

**시료의 분석**

**X선 회절분석.** 실험에 사용한 천연 제올라이트, K<sub>111</sub> 시료를 X선 회절분석기로 구조분석하여 얻은 diffractogram을 Fig. 2에 나타내었다. Mordenite의 전형적인 구조를 나타내는 면간거리가 9.03, 5.7, 4.51, 3.98, 3.47, 3.41, 3.39, 3.22 Å인 회절 peak들을 볼 수 있으며 이로써 K<sub>111</sub>광이 mordenite계임을 확인할

수 있었다.

이온교환된 제올라이트의 결정성(crystallinity)을 살펴 보기 위해 시료들을 X선 회절분석하고 그 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

Fig. 3은 천연 제올라이트의 양이온 교환된 시료의 X선 회절 패턴(pattern)을 나타낸 것으로 Ba<sup>2+</sup>이 교환된 시료를 제외하고는 흡수띠의 세기변화가 거의 나타나지 않았으며, Ba<sup>2+</sup>의 교환이 골격구조의 손상을 동반함을 볼 수 있다.

BaCl<sub>2</sub> 용액의 처리농도에 따른 합성 제올라이트와 천연 제올라이트의 X선 회절도를 Fig. 4와 5에 비교하였다.

여기서 보면 천연 제올라이트에 비해 합성 제올라이트 A가 결정성의 감소 경향이 심한 것을 볼 수

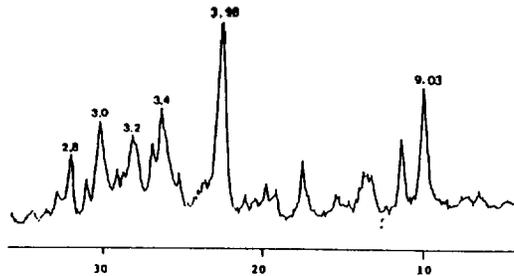


Fig. 2. X-ray diffractogram of natural zeolite, K<sub>111</sub>.

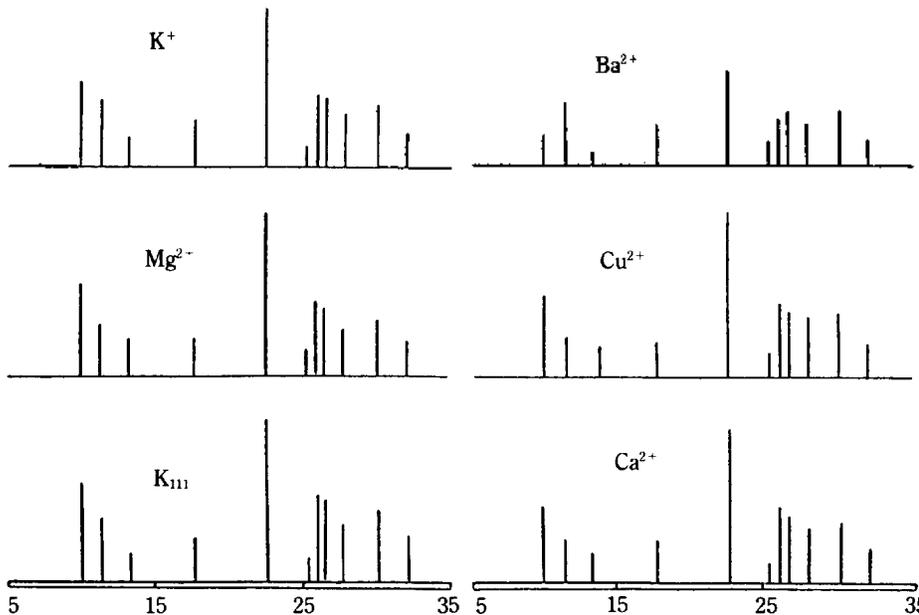


Fig. 3. X-ray diffractograms of cation exchanged natural zeolite treated with 0.5 N metal chloride solutions.

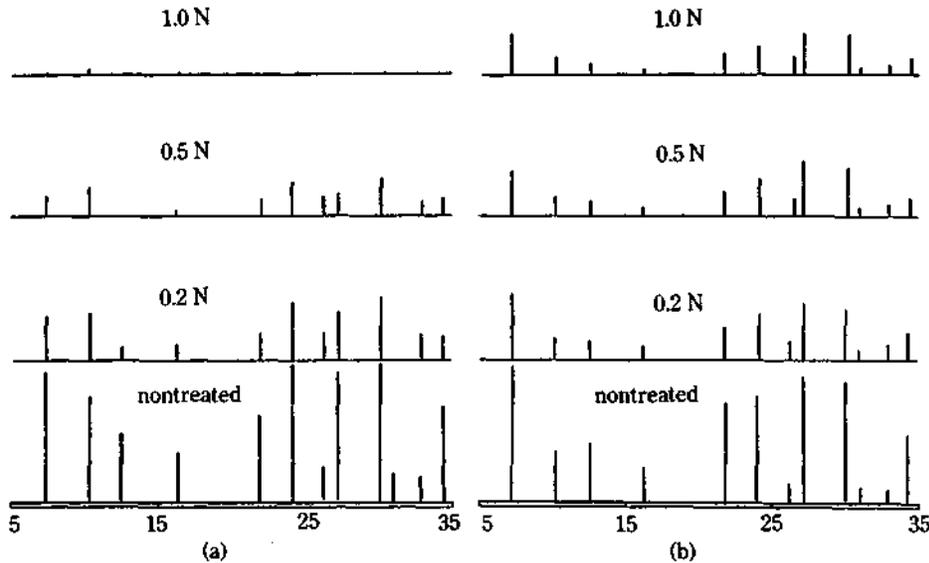


Fig. 4. X-ray diffractograms of zeolite 4A (a) and 5A (b) treated with various concentrations of  $\text{BaCl}_2$  solution.

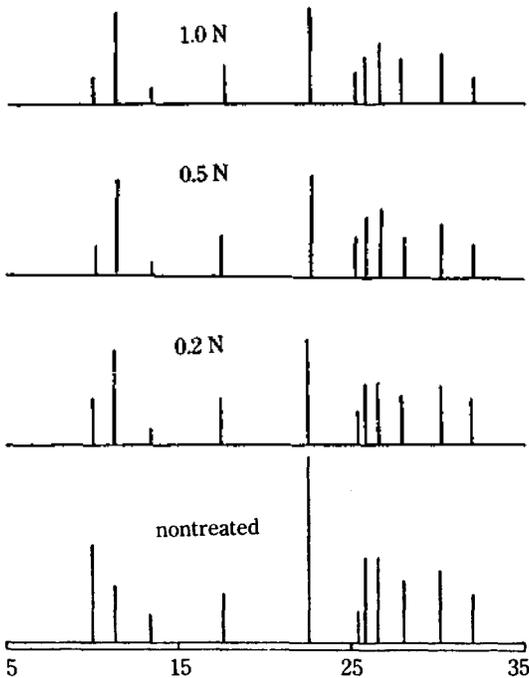


Fig. 5. X-ray diffractograms of natural zeolite treated with various concentrations of  $\text{BaCl}_2$  solution.

있으며, 5A보다 4A 시료의 경우, 처리농도가 클수록 결정성의 감소 경향이 더욱 심한 것을 알 수 있다. 이것은  $\text{Ba}^{2+}$  이온 교환시 A형 제올라이트에서

골격구조의 손상이 동반된다는 보고<sup>12</sup>와도 일치하고 있다. 또한 천연 제올라이트  $\text{K}_{\text{III}}$ 이 구조적으로 보다 안정하다는 것을 볼 수 있는데 이것은 이론적인 mordenite 광의 Si/Al의 비가 5로서 그 비가 1인 A형 제올라이트보다 화학적으로 안정한 구조를 지니고 있기 때문이다. 그리고 이온반경이  $1.34 \text{ \AA}$  정도로 2가 양이온 중  $\text{Ra}^{2+}$ 을 제외하고는 가장 큰  $\text{Ba}^{2+}$ 의 이온교환반응시  $\text{Ba}^{2+}$ 의 자리선택성이 다르기 때문으로 여겨진다. Nitta 등<sup>13</sup>은  $\text{Ba}^{2+}$  이온이 6원환자리보다 8원환자리에서 에너지적으로 유리하다고 보고하였다. 그러므로 주세공이 12원환과 8원환으로 구성되어진 mordenite가 구조적으로 유리하다고 여겨진다. 그리고  $\text{Na}^+$ 형 4A보다  $\text{Ca}^{2+}$ 형 5A가 유효세공크기(effective pore size)면에서 보다 적합하다는 것을 알 수 있으며 12개의  $\text{Na}^+$ 이 교환된 4A에 비해 6개의  $\text{Ca}^{2+}$ 이 교환되어 양이온 갯수가 적어진 5A에 대한  $\text{Ba}^{2+}$ 의 교환이 이온교환면에서 구조적으로 보다 유리함을 나타낸다.

#### CO 흡착특성

**양이온 효과.** 양이온 교환시 단위격자(unit cell)당 교환된 양이온의 갯수를 X선 형광분석기를 사용하여 정량한 결과를 Table 1에 나타내었다.

1가 양이온인  $\text{K}^+$ 의 양이온 교환율은 단위격자당 8개의 이온이 교환될 때 100% 이온교환이 이루어

Table 1. The No. of cation exchanged per unit cell of mordenite

Cation <i>x</i>	Ba <sup>2+</sup> 25.8		Cu <sup>2+</sup> 28.2		Ca <sup>2+</sup> 26.1		K <sup>+</sup> 23.9	
	<i>W<sub>obs</sub></i>	<i>Y<sub>i</sub></i>	<i>W<sub>obs</sub></i>	<i>Y<sub>i</sub></i>	<i>W<sub>obs</sub></i>	<i>Y<sub>i</sub></i>	<i>W<sub>obs</sub></i>	<i>Y<sub>i</sub></i>
Conc. of treated soln.								
0.2 N-metal chloride soln.	13.17	3.70	4.30	2.30	2.03	1.78	5.70	5.21
0.5 N-metal chloride soln.	14.20	4.02	5.58	3.18	2.17	1.92	6.20	5.67
1.0 N-metal chloride soln.	15.98	4.59	6.58	3.76	2.46	2.16	6.33	5.80
2.0 N-metal chloride soln.	17.21	4.98	6.91	3.95	2.97	2.60	6.70	6.16

$W_{obs} = \frac{mY_i}{mY_i + (8-nY_i)22.99 + 2875.28 + 18x}$ . *W<sub>obs</sub>*: wt% of cation, *m*; atomic weight, *n*; oxidation no., *Y<sub>i</sub>*; no. of cation calculated per unit cell of mordenite, *x*; no. of water calculated per unit cell of mordenite, Mordenite;  $M_{Y_i}Na_{(8-nY_i)}Al_6Si_{40}O_{96} \cdot xH_2O$ .

졌다고 볼 때, 처리 수용액의 농도가 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 N인 경우 각각 65, 71, 73, 77%의 이온교환이 이루어졌음을 볼 수 있다.

2가 양이온의 경우, 처리 수용액의 농도가 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 N일 때 Cu<sup>2+</sup>는 각각 58, 80, 94, 99% 이온교환이 이루어졌으며, Ca<sup>2+</sup>는 각각 45, 48, 54, 65%로 다소 이온교환율이 낮음을 볼 수 있다. Ba<sup>2+</sup>의 경우, 이온교환이 보다 우세함을 볼 수 있으며, 처리수용액의 농도가 0.2 N일 때 93%의 이온교환율을 보였으나 0.5 N 이상에서는 4개 이상의 Ba<sup>2+</sup>이 교환되어 있음을 알 수 있다. 이것은 K<sub>111</sub> 시료가 완전한 mordenite로 이루어지지 않은 천연 제올라이트의 특이성에 기인하는 것으로 여겨진다.

천연 제올라이트 K<sub>111</sub>의 교환되는 양이온종에 따른 효과를 보기 위해 0.2 N에서 2.0 N의 농도 범위에서 몇 가지 양이온을 택하여 흡착실험을 한 결과를 Table 2에 나타내었다.

K<sub>111</sub>의 양이온종에 따른 CO 기체 흡착량은 1가 양이온에서는 Na<sup>+</sup>가 K<sup>+</sup>보다 컸으며 2가 양이온의 경우, Ca<sup>2+</sup>보다는 Mg<sup>2+</sup>가, Mg<sup>2+</sup>보다는 Cu<sup>2+</sup>와 Ba<sup>2+</sup>가 컸다.

Barrer와 Brook<sup>14</sup> 양이온 교환된 mordenite에서 Kr, Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 기체의 확산계수(diffusion coefficient)가 분자 크기가 작을수록 증가함을 보고하였으며, 또한 양이온종에 따른 확산경향이 Ca<sup>2+</sup> < K<sup>+</sup> < Ba<sup>2+</sup> < Na<sup>+</sup> < Li<sup>+</sup>의 순으로 증가됨을 보고하였다. 이것은 Table 1에서 각 양이온종에 따른 최대흡착량과도 비슷한 경향임을 알 수 있다.

Ba<sup>2+</sup>과 Cu<sup>2+</sup>를 취하여 여러 처리농도에서 CO

Table 2. Amounts of CO adsorbed ( $\times 10^{-2}$  g/g) at 25°C on K<sub>111</sub> zeolite treated by different cation solutions

Treating sol'n	Concentration (N)			
	0.2	0.5	1.0	2.0
NaCl	2.317	2.398	2.419	2.375
KCl	2.216	2.227	2.283	2.231
CaCl <sub>2</sub>	1.754	1.683	1.665	1.618
MgCl <sub>2</sub>	2.090	2.039	2.006	1.979
CuCl <sub>2</sub>	2.529	2.264	2.230	2.020
BaCl <sub>2</sub>	2.465	2.475	2.462	2.289

흡착량을 측정하여 Fig. 6과 10에 나타내었다.

Fig. 6은 Ba<sup>2+</sup> 교환된 시료의 흡착등온선을 나타낸 것으로 처리용액의 농도가 증가함에 따라 흡착량이 점차 증가하다가 0.4 N BaCl<sub>2</sub> 수용액을 처리했을 때 시료 자체중량의 3.2%에 상당하는 최대흡착량에 이를 수 있다. 하지만 0.5 N부터는 오히려 처리용액의 농도가 클수록 CO 흡착량이 감소하게 되는 경향을 나타내었다.

Cu<sup>2+</sup> 역시 처리용액의 농도가 0.2 N까지는 CO 흡착량이 증가하지만 그 이상에서는 감소하는 경향을 볼 수 있다.

일반적으로 이온교환 용액의 이온농도가 클수록 골격내 양이온의 개수 또한 증가되어 흡착량 역시 증가될 것이나 Table 1과 Fig. 6과 7에 나타난 결과에서는 어느 농도 이상에서 흡착량의 증가가 더 이상 나타나지 않음을 알 수 있다. 이러한 현상은 흡착제 세공 구조의 형태와 흡착질 분자인 CO 기체의 특성으로 설명할 수 있다. 흡착질 분자가 π 전자를 가지거나 극성을 띠게 되면 제올라이트 세

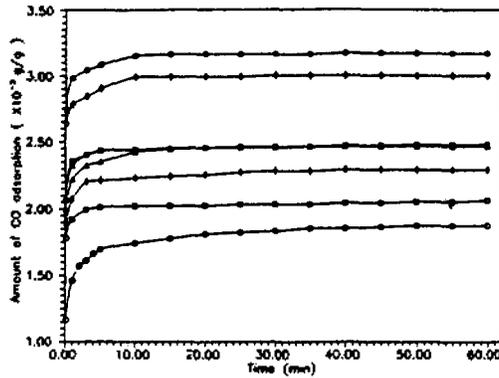


Fig. 6. Amounts of CO adsorbed (g/g) on the natural zeolites (K-111, O) treated by various  $\text{BaCl}_2$  solutions ( $\square=0.1\text{ N}$ ,  $\triangle=0.2\text{ N}$ ,  $\diamond=0.3\text{ N}$ ,  $\bullet=0.4\text{ N}$ ,  $\blacksquare=0.5\text{ N}$ ,  $\blacktriangle=1.0\text{ N}$ ,  $\blacklozenge=2.0\text{ N}$ ).

공내의 양이온과 더욱 강하게 흡착하게 되지만 제올라이트 cage내의 공간이 상대적으로 좁은 경우 2개의 이상의 극성분자가 들어가면 한쪽 극은 금속이온으로 향하고 다른 한 쪽 극은 흡착된 분자 상호간에 같은 극끼리 마주치게 될 것이고 흡착된 분자 상호간의 반발력이 강하게 작용할 것이라 생각된다. 그러므로 세공내의 충분한 공간을 확보할 수 없는 경우에는 흡착질 분자 상호간의 반발력으로 흡착이 상대적으로 어렵게 될 것이다. 본 실험에서 사용된 mordenite는 (001)면 방향으로  $6.5\text{ \AA} \times 7.0\text{ \AA}$  크기의 12원환이 발달된 터널 형태의 구조를 가지므로<sup>15</sup> A형 제올라이트 3차원적으로 연결된  $\alpha$ -cage ( $11.4\text{ \AA}$ )에 비해 상대적으로 좁은 세공구조를 가지게 된다. 또한 흡착질 CO 분자는  $2.8\text{ \AA} \times 5.2\text{ \AA}$ 의 크기를 가지므로<sup>16</sup> mordenite의 작은 세공인  $2.6\text{ \AA} \times 5.7\text{ \AA}$  크기의 8원환은 CO 분자와 비슷한 크기임을 알 수 있다. Ma와 Mancel<sup>17</sup>을  $\text{H}^+$ 와  $\text{Na}^+$ 형 mordenite의  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 그리고  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  등의 탄화수소의 흡착에 대한 연구에서  $\text{H}^+$ 형 mordenite가 흡착량이 큰 것으로 나타났으며 이것은  $\text{Na}^+$ 형에 비해  $\text{H}^+$ 형이 channel의 실요공간크기가 큼에 기인한다고 보고하였다. 그러므로 CO 분자와 같이 극성을 띠는 분자가 흡착될 경우 양이온종에 따른 영향 뿐 아니라 세공 크기에도 영향을 받게 될 것이다. 따라서 처리이온의 농도가 클수록 이온의 교환율도 커지나 그만큼 세공내의 공간은 감소하게 될 것이

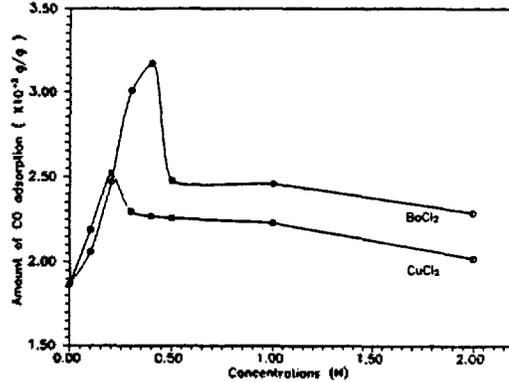


Fig. 7. Correlation between CO adsorption and concentration of treating  $\text{BaCl}_2$  and  $\text{CuCl}_2$  solutions.

므로 흡착량의 증가가 계속적으로 일어나지 못하는 것을 짐작할 수 있다.

$\text{Ba}^{2+}$ 의 경우, Fig. 4와 6의 X선 회절분석 결과에 나타난 골격 구조의 손상이 동반됨에도 불구하고 CO 가스의 최대흡착량이 가장 큰 것은  $\text{Ba}^{2+}$  이온과의 상호작용이 가장 크기 때문으로 생각한다. 하지만 처리용액의 농도가 0.5 N 이상에서는 세공크기의 감소 외에도 골격구조의 손상으로 인해 CO 분자가 쉽게 확산되어 들어올 수 있으나 마찬가지로 빠져나가기도 용이하게 될 수 있으며 또한 활성화 단계에서 탈수(dehydration)됨에 따른  $\text{Ba}^{2+}$  이온의 불안정성에<sup>18,19</sup> 기인된 것으로 생각된다.

A형 제올라이트에  $\text{Ba}^{2+}$  이온을 치환시켜 CO 흡착실험을 한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

4A의 경우는  $\text{BaCl}_2$  처리용액의 농도가 0.2 N일 때는 흡착능의 향상을 보이지만 0.5 N 이상의 경우는 오히려  $\text{Ba}^{2+}$  이온의 교환이 흡착에 도움이 되지 못함을 알 수 있다. 5A의 경우 0.2 N, 0.5 N 처리시 흡착능의 향상을 보여주고 있으나 1.0 N 이상에서는 원 제올라이트보다 흡착능이 떨어지는 결과를 나타내었다. 이러한 현상은 앞의 X선 회절분석 결과에서 알 수 있듯이 약 60%의 결정성 감소가 일어나도 흡착능은 향상되나 그 이상의 경우는 골격구조의 파괴로 인해 상당한 흡착능의 감소를 나타냄을 볼 수 있다.

그리고 천연 제올라이트  $\text{K}_{111}$ 의 CO 흡착량과 비교해 보면 천연 제올라이트가 합성 제올라이트에 비해 그 흡착능이 결코 떨어지지 않음을 알 수 있

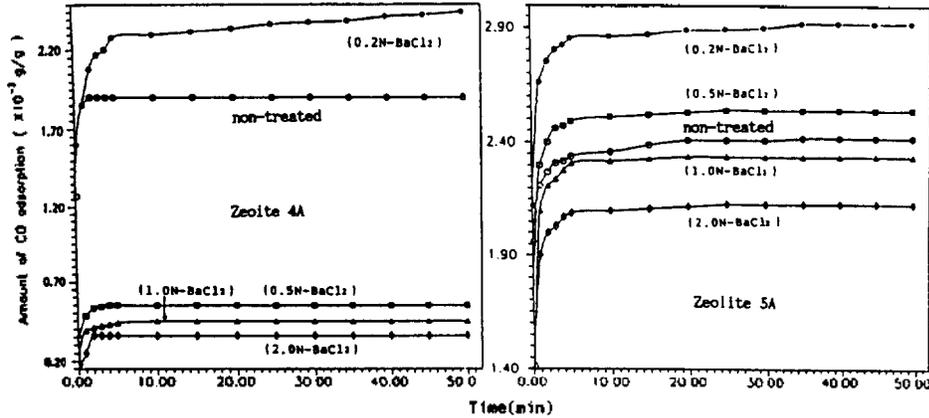


Fig. 8. Amounts of CO adsorbed on zeolite 4A and 5A treated by BaCl<sub>2</sub> solution.

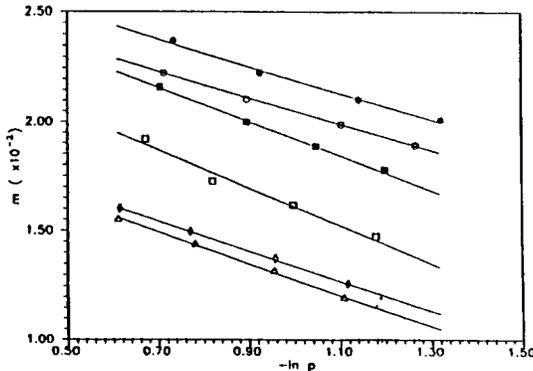


Fig. 9. CO adsorption isotherm at 25°C on cation-exchanged natural zeolite. (○; Na<sup>+</sup>, □; K<sup>+</sup>, △; Mg<sup>2+</sup>, ◇; Ca<sup>2+</sup>, ■, CU<sup>2+</sup>, ●; Ba<sup>2+</sup>)

으며, 특히 BaCl<sub>2</sub>의 처리농도가 0.4 N인 것은 오히려 합성제올라이트보다 우수한 CO 기체 흡착능을 가짐을 알 수 있다.

**흡착열.** 양이온 교환된 천연제올라이트 K<sub>III</sub>의 양이온종에 따른 CO 기체의 흡착열을 구하기 위해 도입 CO 압력을 각각 0.5, 0.8, 1.0, 1.5 기압으로 하여 흡착실험을 하였다.

Fig. 9는 압력변화에 따른 CO 기체의 평형흡착량을 측정하여 이를 Temkin의 식<sup>20</sup>에 도입하여 CO 흡착등온선을 그린 것이다.

$$\text{Temkin's equation; } m = \frac{RT}{Q_0 \alpha} \ln p + c$$

*m*; amount of adsorption, *Q*<sub>0</sub>; heat of adsorp-

Table 3. Heat of adsorption of cation exchanged zeolite K<sub>III</sub>

Cations	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
<i>Q</i> <sub>0</sub> α (kcal/mole)	91.38	61.64	81.41	85.56	66.06	95.76

Table 4. Equilibrium distances between the cation and the closet oxygen, and the C atom of CO molecule (unit; Å)

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
M-O	3.289	3.463	3.440
M-C	3.090	4.601	4.290

tion, α and *c*; constants

흡착은 Temkin의 식을 잘 만족시켰으며, Fig. 9의 *m*과 *ln p*간의 기울기를 구하여 흡착열(*Q*<sub>0</sub>α)을 계산하고 이를 Table 3에 나타내었다.

흡착반응시 근본적으로 발생하는 발열량의 크기는 흡착에너지와 흡착자리에 대한 흡착질 분자의 결합력에 비례하는데 Table 4에서 흡착열의 크기가 1가 양이온의 경우 Na<sup>+</sup>가 K<sup>+</sup>보다 크고, 2가인 경우 Ba<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>의 순서임을 볼 수 있다. 이와 같은 결과를 이해하기 위해 분자궤도법을 이용하여 이론적으로 흡착분자의 결합력과 결합에너지를 계산하고 이를 Table 7을 통해 살펴보고자 한다.

**MO 계산**

앞에서 구한 흡착열의 결과를 이해하고 교환된

양이온의 종류에 따른 흡착특성을 알기 위해 CNDO/2 분자궤도법을 이용하여 제올라이트의 8원환에서의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  이온종과 CO 분자간의 결합력과 결합에너지를 계산하였다.

계산에 사용된 모델은 Fig. 10과 같으며, 8원환 구조를 가지면서 계산상의 편의를 위해 8원환 외부의 2개의 T-O 결합을 T=O로 두어 계산을 하였

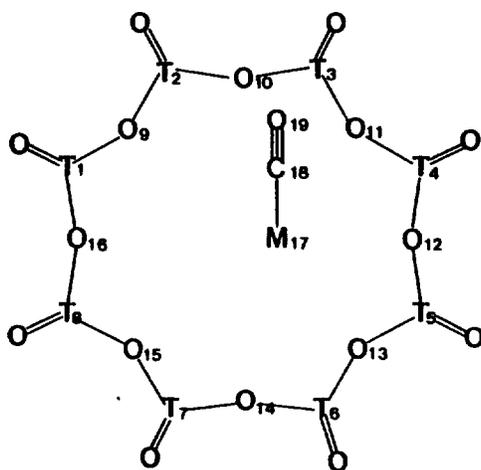


Fig. 10. Schematic depiction of 8-ring cluster with their numbering: M stands for the cation,  $T_{1,3,5,7}$  for Si and  $T_{2,4,6,8}$  for Al.

으며, 말단을 H로 한 2개의 T-O-H일 때의 결합차수 (Al-O; 0.64, Si-O.98)와 8원환을 이루고 있는 T-O 간의 결합차수(Al-O; 0.60, Si-O; 0.91)가 큰 차이가 없음을 확인하였다.

또한, 제올라이트에 교환된 양이온종의 위치와 CO가 흡착할 때의 평형흡착거리를 Table 4에 나타내었다.

양이온의 크기가 클수록 8원환내의 산소와의 거리도 멀어짐을 볼 수 있으며 CO 분자간의 거리 또한 양이온의 크기와 같은 순서임을 알 수 있다.

양이온이 교환된 cluster와 CO가 흡착된 cluster의 각 원자에 대한 전자밀도와 원자간의 결합차수를 Table 5와 6에 나타내었다.

Cluster내 T 자리의 전하밀도는 Al 원자(1, 3, 5, 7)가 그 값이 0.7400, 0.7434, 0.7370, 0.7381로 나타났으며, Si 원자(2, 4, 6, 8)는 1.1920, 1.1902, 1.191, 1.1945로 나타났다. 이와 같은 차이는 4배위 자리에 있는 Al이 3가이므로 4가인 Si에 비해 보다 음성적으로 되기 때문이다. 이온교환반응시 양이온과 상호작용을 하리라 여겨지는 cluster내의 가교 산소원자(9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16)의 전하밀도는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ 의 경우, 반응 전후를 통해 큰 차이를 보

Table 5. CNDO/2 atomic charge,  $q$ , for interaction of CO molecules with cluster

	Cluster	Na	NaCO	K	KCO	Ca	CaCO
$q(1)$	.7400	.6529	.6741	.6769	.6862	1.0078	1.0059
$q(2)$	1.1920	1.2288	1.2312	1.2267	1.2277	1.2415	1.2417
$q(3)$	.7434	.6401	.6653	.6815	.6908	1.0097	1.0074
$q(4)$	1.1902	1.2298	1.2333	1.2246	1.2256	1.2396	1.2397
$q(5)$	.7370	.6241	.6515	.6745	.6839	1.0059	1.0035
$q(6)$	1.1951	1.2326	1.2359	1.2296	1.2307	1.2433	1.2435
$q(7)$	.7381	.6440	.6668	.6756	.6850	1.0050	1.0029
$q(8)$	1.1945	.2294	1.2316	1.2292	1.2302	1.2429	1.2431
$q(9)$	-.8206	-.8995	-.8797	-.8833	-.8735	-.5471	-.5651
$q(10)$	-.8266	-.8908	-.8749	-.8712	-.8640	-.5794	-.5921
$q(11)$	-.8193	-.9106	-.8865	-.8814	-.8717	-.5481	-.5655
$q(12)$	-.8274	-.8939	-.8759	-.8724	-.8653	-.5774	-.5898
$q(13)$	-.8210	-.9216	-.8960	-.8827	-.8729	-.5458	-.5628
$q(14)$	-.8268	-.8787	-.8645	-.8725	-.8654	-.5784	-.5914
$q(15)$	-.8207	-.9073	-.8863	-.8827	-.8727	-.5463	-.5640
$q(16)$	-.8277	-.8803	-.8671	-.8734	-.8662	-.5776	-.5909
$q(17)$		.4227	.3494	.4511	.4326	1.1970	1.1739
$q(18)$			.2503		.2203		0.0010
$q(19)$			-.1541		-.1928		-.0305

Table 6. CNDO/2 bond order, p, for the interaction of CO molecules with cluster

Cluster	Na	NaCO	K	KCO	Ca	CaCO	
p(1-9)	.6023	.5158	.5275	.5357	.5412	.7667	.7550
p(1-16)	.5972	.5335	.5420	.5367	.5409	.7540	.7449
p(2-9)	.9021	.8304	.8422	.8370	.8423	.9371	.9317
p(2-10)	.9128	.8330	.8429	.8688	.8631	.9391	.9348
p(3-10)	.5976	.5322	.5419	.5369	.5410	.7516	.7428
p(3-11)	.6020	.4968	.5104	.5368	.5425	.7054	.7533
p(4-11)	.9038	.8104	.8249	.8400	.8456	.9394	.9337
p(4-12)	.9115	.8275	.8384	.8574	.8615	.9391	.9348
p(5-12)	.5974	.5112	.5222	.5385	.5428	.7487	.7453
p(5-13)	.6028	.5068	.5208	.5357	.5410	.7668	.7555
p(6-13)	.9026	.7931	.8089	.8402	.8461	.9410	.9350
p(6-14)	.9119	.8537	.8621	.8558	.8596	.9367	.9329
p(7-14)	.5983	.5163	.5258	.5398	.5443	.7555	.7456
p(7-15)	.6030	.5262	.5380	.5348	.5400	.7658	.7549
p(8-15)	.9022	.8159	.8286	.8387	.8443	.9389	.9331
p(8-16)	.9120	.8548	.8627	.8607	.8599	.9375	.9337
p(17-11)	.0975	.0968	.0481	.0481	.0483	.1253	.1232
p(17-12)	.0852	.0844	.0470	.0470	.0470	.1085	.1078
p(17-13)	.0978	.0973	.0480	.0480	.0481	.1253	.1234
p(17-18)		.1743			.0602		.0570
p(18-19)		2.5168			2.4900		2.6603

Table 7. Interaction energies, E(kcal/mole) for interaction of CO molecules with the cation in zeolite

Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
44.806	36.397	29.055

이지 않으나 Ca<sup>2+</sup>의 경우는 약 0.24에서 0.27만큼 보다 양성적으로 됨을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>보다 상대적으로 양전하를 띠는 Ca<sup>2+</sup>의 특성에 기인한 것으로 여겨진다. Table 7에서 금속 이온과 CO 간의 결합차수(P<sub>17-18</sub>)를 볼 때 K<sup>+</sup>과 Ca<sup>2+</sup> 경우보다 Na<sup>+</sup>가 상대적으로 강한 결합을 하고 있음을 볼 수 있으며, 이같은 현상은 전하밀도에서도 볼 수 있다. Na<sup>+</sup>의 경우, 전하밀도가 0.4227에서 0.3494로 0.08 정도 변화하였으나 K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 경우 각각 0.02 정도로 그 변화가 작았다. 이것은 금속 이온과 CO의 결합이 강해짐에 따라 리간드로서의 CO로부터 전자가 이동된 것으로 여겨진다.

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 이온종과 CO 분자간의 상호작용 에너지를 계산하여 Table 7에 나타내었다.

Table 7에서 볼 수 있듯이 8원환에서의 흡착에

너지의 값은 Na<sup>+</sup>가 가장 크고, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 순으로 나타났으며, 이는 Table 6에서 본 바와 같이 교환된 금속이온과 흡착질 CO 분자 사이의 결합력 세기가 Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>였음과도 잘 일치하고 있다. 또한 Table 2에서의 CO 기체 흡착량 실험치와도 같은 경향임을 알 수 있다.

Kim<sup>21</sup> 등은 제올라이트 6원환에서의 양이온종에 따른 CO 흡착에 대한 양자화학적 연구에서 H<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Be<sup>2+</sup>의 순으로 에너지적으로 유리하다는 보고를 한 바 있으며, Table 7의 결과로 보아 mordenite의 주 흡착자리가 8원환임을 생각할 수 있다.

### 결 론

천연제올라이트 K<sub>111</sub>은 주성분이 mordenite로서 치환되는 양이온종과 처리농도에 따라 CO 흡착 성질이 달라졌다. 그리고 양이온 교환시 구조적으로 안정하였으나 Ba<sup>2+</sup> 이온의 경우, 결정성 감소가 일어났다.

K<sub>111</sub>의 양이온종에 따른 최대 흡착량은 Ba<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>

$>Na^+>K^+>Mg^{2+}>Ca^{2+}$ 의 순서로 나타났으며 합성 제올라이트 Molecular sieve 4A와 5A보다 뛰어난 흡착력을 보였다. 특히, 0.4 N-BaCl<sub>2</sub> 수용액을 처리한 경우, CO 흡착이 시료 자체중량의 3.2%에 이르렀다. 그리고 교환되는 양이온의 양이 클수록 흡착량의 증가가 수반되지 않았으며 CO 기체의 흡착이 mordenite의 세공 크기와 양이온의 종류에 따라 달라짐을 알 수 있었다.

합성 제올라이트 A의 Ba<sup>2+</sup> 이온의 교환은 처리 용액의 농도가 증가됨에 따라 결정구조의 파괴 현상이 심하여 CO 흡착은 급격히 감소하였다.

CO 흡착에 대한 CNDO/2 분자궤도법에 의한 계산 결과 8원환에서의 CO 분자와 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 양이온간의 흡착에너지는 Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup> 순이었다. 이것은 천연 제올라이트의 흡착량과 같은 경향을 보였으며, mordenite의 주된 흡착자리가 8원환이라는 것을 알 수 있었다.

#### 인 용 문 헌

1. D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, pp. 379~527 (1974).
2. A. V. Kiselev, V. I. Lygin, Infrared spectra of surface compounds, Wiley, New York, pp. 288~362 (1975).
3. M. Nitta, K. Ogawa, and K. Aomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1939 (1975).
4. Y. Kim and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1071 (1978).
5. K. Seff and D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.*, **22**, 162 (1967).
6. L. V. C. Rees and T. A. Berry, "Molecular sieves", Society of Chemical Industry, London, p. 149, 1968.
7. K. Igawa, K. Itabashi, K. Murai, K. Murai, and H. Wada, *JPN Kokai Tokkyo Koho JP. 661, 209, 902* (86, 209, 902)(1986).
8. *JPN Kokai Tokkyo Koho JP. 59, 198, 359* (84, 198, 395)(1984).
9. J. A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw Hill, New York, pp. 57~84 (1970).
10. V. Gramlich, W. M. Meier, *Z. Kristallogr.*, **133** (1971) pp. 134~149.
11. Y. Russell, Yanagida, A. Allen, Amaro, and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **77**, 805 (1973).
12. A. Dyer, W. Z. Celler, M. Shute, *Adv. Chem. Ser.* **101**, 436 (1971).
13. K. Ogawa, M. Nitta, K. Aomura, *J. Phys. Chem.*, **82**, 14, 1655 (1978).
14. R. M. Barrer, D. W. Book, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 10449 (1953).
15. W. M. Meier and D. H. Olson, Atlas of zeolite structure types, structure commission of international zeolite Assco, p. 102 (1987).
16. R. M. Barrer, *Zeolite and Clay Minerals as Adsorbents and Molecular Siever*, Academic press, p. 102 (1978).
17. Y. H. Ma, C. Mancel, "Molecular Sieves", *Adv. Chem. Ser.*, **121**, 392 (1973).
18. H. S. Sherry, H. F. Walton, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1457 (1967).
19. A. Dyer, W. Z. Celler, M. Shute, *Adv. Chem. Ser.*, **101**, 436 (1971).
20. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surface*, p. 652 (1967).
21. 김종택, 박두선, 이종렬, *화학공학*, **27**, 5 (1989).