

표면처리된 천연 제올라이트의 액체흡착 특성

이재영, 이흥기*, 이주성*, 심미자**, 김상욱

서울시립대학교 공대 화학공학과

*한양대학교 공대 공업화학과

**서울시립대학교 문리대 생명과학과

Liquid Adsorption Characteristics on Surface-treated Natural Zeolite

Jae-Young Lee, Hong-Ki Lee*, Ju-Seong Lee*, Mi-Ja Shim**,
and Sang-Wook Kim

Dept. of Chemical Engineering, College of Eng., Seoul City University

* Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang University

** Dept. of Life Science, College of Liberal Arts and Natural Science, Seoul City University

Abstract

A series of samples were prepared by treating natural zeolite from Kampo area with HCl and NaOH. And, the adsorption characteristics of some liquid samples were investigated by the Diamond-Kinter method. The adsorption amount of all liquid investigated was more effective in acid treatment than in alkali treatment. In the case of *n*-, iso-C₃H₇OH, the adsorption amount of *n*-form which has smaller molecular size was larger. Similar tendency was observed in *n*-, iso-C₄H₉OH, but the amount was lower than *n*-, iso-C₃H₇OH. In CHCl₃ and CCl₄, that of CHCl₃, which is smaller molecular size and has polarity, was far larger. From the view of the molecular size, adsorption amount of C₆H₅CH₃ and *p*-C₆H₄(CH₃)₂ showed the characteristics of surface activity rather than chemical treatment.

1. 서 론

제올라이트의 흡착특성에 영향을 주는 인자로는 제올라이트 결정내 세공의 기하학적 배치와 크기, 세공내에 존재하는 양이온의 성질, 세공내 불순물의 존재 여부, 세공내 흡착분자의 농도, 격자의 결합정도 등^{1~3)}이 있으며, 이들이 상호복합적으로 작용하여 다음과 같은 흡착성을 나타내게 된다. 첫째는 분자의 여과작용으로 흡착되는 분자크

기의 대소에 따라 세공내로 확산되어 들어갈 수 있는 분자와 들어갈 수 없는 분자를 선택적으로 분리하는 특성을 말한다. 이 특성을 이용해 *n*-탄화수소와 iso-탄화수소를 여과 분리한다. 둘째는 친화성 선택흡착 특성이다. 세공내에 존재하는 양이온과 흡착분자 사이의 친화성 차이에 의해 분리하는 것으로 포화 탄화수소와 불포화 탄화수소의 분리에 이용하고 있다^{4,5)}.

이러한 제올라이트의 흡착 및 분자체 효과물이

용하여 각종 가스의 건조, 천연가스의 정제, 공기 중의 산소 농축, 탄화수소의 분리 등⁶⁻⁷⁾에 응용하고 있다. 현재 국내에서도 석유화학 공업 분야에서 촉매 및 기체 흡착용 분자체를 다량 수입하여 사용하고 있는 실정이다. 이처럼 합성 제올라이트가 널리 쓰이고 있으며, 최근에는 천연 제올라이트의 연구개발이 활발히 이루어지면서 clinoptilolite, mordenite 등이 산출량, 순도, 경제성 측면에서 이용가치가 있는 것으로 주목받고 있다. 그러나 천연 제올라이트는 그 구조가 불완전하고 불순물을 많이 함유하고 있기 때문에 공업적으로 이용하기 위해서는 개질이 필요하다.

그 일환으로써, 본 연구에서는 경북 감포지역에서 산출되는 천연 제올라이트를 표면적과 다공성을 증가시키기 위해 염산 용액과 수산화 나트륨 용액으로 화학처리하여 액체시료에 대한 흡착특성을 살펴 보았다.

2. 실험

경북 감포 지역에서 산출되는 천연 제올라이트를 200 mesh 이하로 분쇄, 수세, 건조 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

산처리 방법은 0.5N, 1.0N, 2.0N, 5.0N HCl 용액 700ml에 천연 제올라이트 70g을 플라스크에 넣고, 교반하면서 100°C, 2시간 동안 가열 처리하였다. 이를 중성이 될 때 까지 수세한 다음 110°C에서 24시간 건조 후 200 mesh 이하로 분쇄하여 흡착시료로 사용하였다.

또한, 알칼리 처리에 의한 액체 흡착 특성을 살펴보기 위해 0.5N, 1N, 2N, 5N NaOH 용액을 산처리와 같은 방법으로 처리하였다. 연속처리 방법은 먼저 0.5N HCl 용액으로 처리한 후 0.5N NaOH 용액으로 연속처리하였고, 같은 방법으로 0.5N NaOH 처리 후 0.5N HCl로 연속처리 하였다.

산, 알칼리 및 연속처리한 제올라이트의 흡착특성을 살펴보기 위해 Diamond-Kinter 법⁸⁾에 준하여 n-, iso-C₃H₇OH, n-, iso-C₄H₉OH, CHCl₃, CCl₄, C₆H₅CH₃, p-C₆H₄(CH₃)₂에 대한 흡착량을 측정하였다. 실험방법은 제올라이트 시료를 600°C에서 1시간 동안 소성시켜 수분을 제거한 다음,

소수점 넷째자리 까지 무게를 평량하여 진공 데시케이터에 넣고, 액체 시료를 비이커에 담아 데시케이터에 넣은 다음 23.8mmHg, 15°C에서 24시간 동안 흡착시킨 뒤, 무게를 평량하여 흡착량을 측정하였다.

화학조성 분석은 KSL-3120 방법에 의해 분석하였고, X-선 회절 분석, SEM 분석, IR 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 사용한 천연 제올라이트는 X-선 회절 패턴(Fig. 1)에서 보듯이 feldspar, quartz 등을 함유하고 있는 clinoptilolite형 제올라이트임을 알 수 있다. 또한 Table 1에 천연 제올라이트의 화학 조성비를 나타내었다. Silica/alumina의 원자비가 3.7정도이며, Ca²⁺, Na⁺, K⁺ 등, 양이온을 함유하고 있다. 순수한 clinoptilolite일 경우

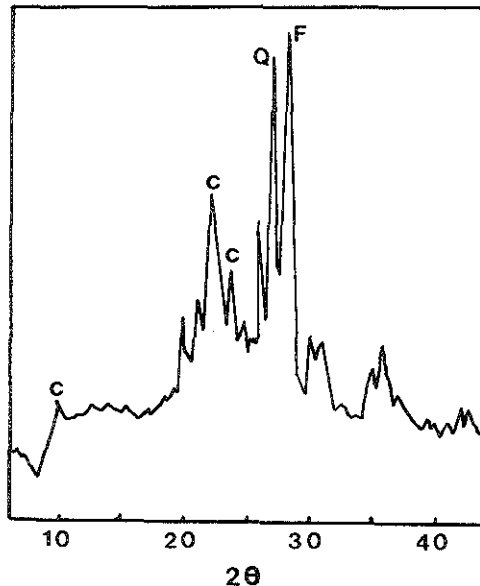


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of natural zeolite.

Table 1. Chemical composition of natural zeolite (Wt%)

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Ig. loss |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|----------|
| 61.70 | 14.65 | 3.75 | 6.19 | 0.76 | 2.15 | 2.69 | 8.11 |

silica/alumina의 비가 4.0 이상인데 비해 이 천연 제올라이트는 이 값에 약간 못미치고 있다. 이는 X-선 분석에서 보듯이 feldspar, quartz 등이 함유되어 있기 때문이다.

Fig. 2는 처리하지 않은 시료와 화학처리한 시료의 SEM 사진이다. 처리하지 않은 시료, A에서 여러가지 모양의 결정형태가 혼재해 있는 것을 볼 수 있다. 이는 천연 제올라이트는 주종을 이루는 광물 외에도 여러가지 종류의 광물들이 혼재해 있기 때문이다. 처리하지 않은 것에 비해 산, 알칼리 및 연속처리에 의한 결과로 인해 표면의 다공성이 증가된 것을 볼 수 있다.

T-O(T=Si or Al)의 신축진동 파수는 제올라

이트 골격구조 내의 알루미늄의 수가 감소함에 따라 높은 파수 쪽으로 이동한다⁹⁾. 이를 확인하기 위해 IR을 측정한 결과, Fig. 3에서 보듯이 A-스펙트럼 보다 화학처리한 B, C, D, E-스펙트럼이 고주파수 쪽으로 이동한 것으로 보아 알루미늄이 추출된 것을 알 수 있다. 알루미늄이 추출될수록 신축진동이 고주파수 쪽으로 이동하는 것은 Al-O 결합 보다 Si-O 결합이 더 강하고 결합 길이가 더 짧기 때문이다¹⁰⁾.

화학처리에 의한 제올라이트 세공의 확대효과와 흡착분자의 크기, 형상에 따른 제올라이트의 흡착특성을 살펴보기 위해 n-, iso-C₃H₇OH, n-, iso-C₄H₉OH의 흡착량을 Table 2에 나타내었다.

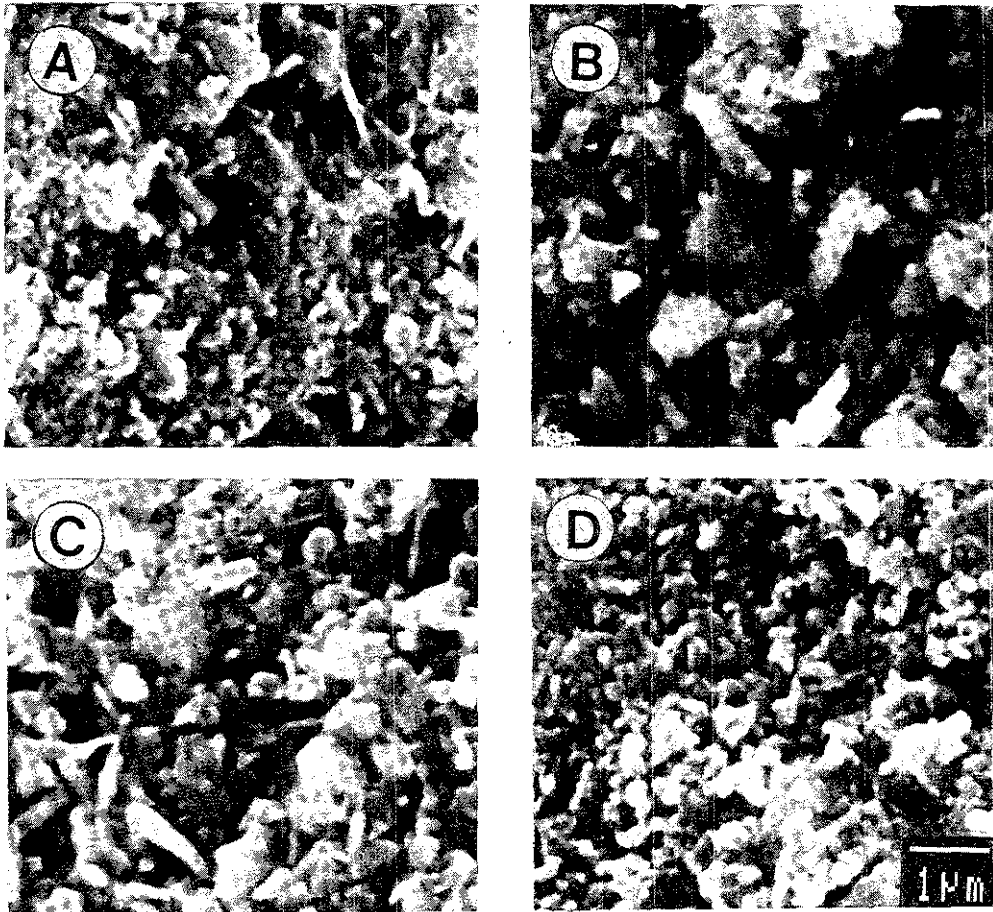


Fig. 2. Scanning electron micrograph of chemical treated zeolites.

A. nontreated B. 0.5N HCl
C. 0.5N NaOH D. 0.5N NaOH/HCl

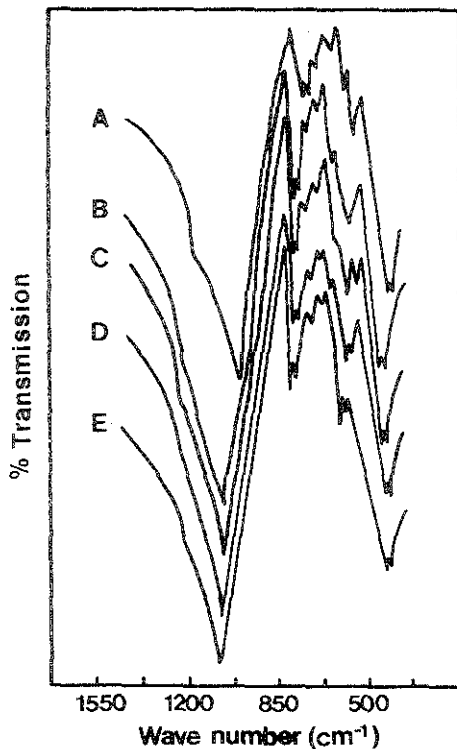


Fig. 3. Infrared spectra of chemical treated zeolites.

- A. nontreated B. 0.5N HCl
 C. 0.5N NaOH D. 0.5N NaOH/HCl
 E. 0.5N HCl/NaOH

C_3H_7OH 의 흡착량을 보면, 산처리한 것은 처리하지 않은 것에 비해 개선된 반면, 알칼리 처리한 것은 흡착량이 개선되지 못했으며, 고농도에서 처리한 것은 오히려 처리하지 않은 것 보다 감소했음을 알 수 있다. 연속처리한 경우, 알칼리 처리 후 산으로 연속처리한 것은 단독 산처리한 것과 비슷한 흡착량을 나타내며, 산처리 후 알칼리 처리한 시료는 단독 알칼리 처리한 것과 비슷한 값을 가진다.

C_4H_9OH 의 흡착특성도 산처리가 알칼리 처리보다 유리하였고, 그 흡착량은 C_3H_7OH 에 비해 떨어짐을 알 수 있다. 또한 단독처리와 비교하여 연속처리의 효과는 없었다.

이처럼 화학처리 방법에 따라 흡착량이 크게 변하는 이유는 세공내에 존재하는 양이온이 교환되기 때문이다. 양이온의 교환은 제올라이트 세공의

Table 2. Adsorption capacity of n-, iso- C_3H_7OH , n-, iso- C_4H_9OH on chemical treated zeolites at 15°C, 23.8 torr

| Sample | Adsorption amount (mmol/10 g -zeolite) | | | |
|---------------|--|--------------------|------------------|--------------------|
| | n- C_3H_7OH | iso- C_3H_7OH | n- C_4H_9OH | iso- C_4H_9OH |
| nontreated | 2.53 | 1.83 | 2.08 | 1.06 |
| 0.5N HCl | 2.46 | 3.13 | 3.26 | 1.69 |
| 1.0N HCl | 3.56 | 3.38 | 2.67 | 1.85 |
| 2.0N HCl | 3.99 | 3.39 | 3.10 | 2.05 |
| 5.0N HCl | 4.46 | 2.89 | 3.18 | 1.94 |
| 0.5N NaOH | 1.99 | 1.95 | 1.40 | 0.86 |
| 1.0N NaOH | 1.93 | 1.95 | 1.33 | 0.55 |
| 2.0N NaOH | 0.41 | 0.27 | 0.56 | 0.34 |
| 5.0N NaOH | 0.53 | 0.49 | 1.22 | 0.98 |
| 0.5N NaOH/HCl | 4.21 | 3.38 | 3.13 | 1.55 |
| 0.5N HCl/NaOH | 2.44 | 1.84 | 1.99 | 0.26 |

크기를 변화시킬뿐만 아니라, 세공에 존재하는 양이온과 흡착분자 사이의 친화성에도 영향을 미치기 때문이다. 본 실험에서 사용한 clinoptilolite형 천연 제올라이트는 세공 내에 Ca^{2+} , Na^+ , K^+ 등의 양이온을 함유하고 있으며, Ca형 clinoptilolite의 세공의 크기는 3.8-4.0Å 정도이며, Na형 clinoptilolite는 4.0-5.0Å 정도의 세공 크기를 갖는다¹¹⁻¹²⁾. 이 천연 제올라이트를 HCl로 처리하면 산에 의해 세공내 금속 양이온이 용출되면서 표면의 양이온이 주로 H^+ 으로 교환된다. 또한 알칼리 처리 후 산으로 연속처리한 경우도 표면의 이온종이 주로 H^+ 으로 교환된다. 세공내 양이온이 H^+ 으로 교환됨으로써 세공의 크기는 교환 전 보다 더 커지게 된다. 그러나, NaOH로 알칼리 처리한 것과, 산처리 후 알칼리 처리한 것은 표면의 이온이 주로 Na^+ 로 교환되므로 세공크기의 증대 효과가 적다. 더구나 화학처리에 의해 알루미늄이 추출되면 세공의 크기가 더 감소하기 때문에 알칼리 처리 효과는 오히려 불리한 결과를 나타내게 된다.

n-형과 iso-형의 흡착량을 비교하면 n-형이 많이 흡착했음을 알 수 있다. 이것은 제올라이트

의 형상 선택성¹³⁾에 의해 설명이 가능하다. 형상 선택성은 제올라이트 세공 속으로 확산되어 들어갈 수 있는 분자만이 반응에 참여하는 반응물 선택성, 세공 속에서 생성된 여러가지 생성물 중에서 세공을 빠져나올 수 있는 크기의 분자만이 최종 생성물로 나타나는 생성물 선택성으로 구분되며, n-형과 iso-형 탄화수소의 분리 외에도 xylene이 성체의 분리 등에 이용하고 있다. 제올라이트의 선택성으로 인해 n-형은 세공 내부로 쉽게 확산되어 들어갈 수 있는 반면, 가지가 달린 iso-형은 세공 내부로의 확산이 어렵기 때문에 외부에 많이 흡착하게 된다. Na⁺로 교환된 제올라이트는 n-형과 iso-형에 관계없이 흡착량이 매우 적다. 이는 세공의 크기가 작아서 분자크기가 가장 작은 n-C₃H₇OH조차도 세공내부로 확산되어 들어가기 어렵기 때문이라 생각된다. Barrer⁴⁾에 의하면 제올라이트 세공의 크기가 5Å 이하 정도이면 흡착되는 분자의 대소에 따라 n-형 탄화수소와 iso-형 탄화수소의 여과분리가 가능하다고 하였으며, 본 실험에서도 산처리한 시료의 경우, 같은 결과를 얻을 수 있었다. 특히, 5.0N 산처리 시료의 경우 n-C₃H₇OH가 iso-C₃H₇OH 보다 1.5배 정도 많이 흡착하며, 0.5N 산처리 시료의 경우 n-C₄H₉OH/iso-C₄H₉OH의 비가 1.9정도로써 n-형과 iso-형 알코올의 선택적 분리에 사용할 수 있다.

Table 3은 CHCl₃, CCl₄, C₆H₅CH₃, p-C₆H₄(CH₃)₂의 흡착특성을 나타내고 있다. 이 경우에도 산처리가 알칼리 처리 보다 유리하였으며, 단독처리에 대한 연속처리 효과는 없었다. CHCl₃와 CCl₄의 흡착량에서 CHCl₃의 값이 훨씬 큰 것을 알 수 있는데, 이것은 CHCl₃의 분자크기가 CCl₄ 보다 작은 것 외에도, CHCl₃가 극성을 띠기 때문이다. 분자 크기가 비슷한 경우에도 극성을 띠는 물질이 무극성 물질에 비해 훨씬 많이 흡착된다. 그 예로써, n-pentene이 n-pentane 보다 NaY형 제올라이트에서 2.6배 정도, benzene이 cyclohexane 보다 13.8배 정도 많이 흡착된다¹⁴⁾. 이처럼 제올라이트가 극성분자를 더 많이 흡착하는 이유는 제올라이트의 골격구조내 알루미늄 존재로 net 음의 하전을 가지기 때문이다. 따라서 제올라이트가 대기 중에 노출되어 있을 때에 세공 내에 물분자가

Table 3. Adsorption capacity of CHCl₃, C₆H₅CH₃, CCl₄, and p-C₆H₄(CH₃)₂ on chemical treated zeolites at 15°C, 23.8 torr

| Sample | Adsorption amount (mmol/10 g -zeolite) | | | |
|---------------|--|------------------|---|---|
| | CHCl ₃ | CCl ₄ | C ₆ H ₅ CH ₃ | C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ |
| nontreated | 2.43 | 1.21 | 1.65 | 0.64 |
| 0.5N HCl | 4.21 | 1.39 | 2.03 | 1.34 |
| 1.0N HCl | 3.94 | 1.76 | 1.96 | 1.25 |
| 2.0N HCl | 3.15 | 1.73 | 1.69 | 1.21 |
| 5.0N HCl | 3.03 | 1.67 | 1.45 | 1.01 |
| 0.5N NaOH | 1.84 | 1.10 | 1.30 | 0.55 |
| 1.0N NaOH | 0.95 | 1.08 | 1.04 | 0.44 |
| 2.0N NaOH | 0.44 | 0.23 | 0.85 | 0.17 |
| 5.0N NaOH | 0.88 | 0.52 | 0.25 | 0.06 |
| 0.5N NaOH/HCl | 3.34 | 1.33 | 1.74 | 1.54 |
| 0.5N HCl/NaOH | 1.46 | 0.78 | 1.30 | 0.40 |

존재하는 것이다. CHCl₃의 흡착에서 화학처리 농도가 증가할 수록 흡착량이 감소하는데, 이는 화학처리 농도가 증가하면 알루미늄이 많이 추출되며, 이로 인해 net 정전기적 하전이 감소하며, 세공의 크기가 더 작아지기 때문이다¹⁴⁾. 0.5N로 산처리한 경우 CHCl₃가 CCl₄보다 3배 정도 많이 흡착된다. CCl₄의 흡착은 세공크기 증대효과 보다는 표면의 양이온 종에 따른 친화성의 특성을 보여주고 있다. 산처리한 시료의 흡착량이 알칼리 처리보다 다소 높은 이유는 CCl₄와 H⁺의 친화력이 Na⁺보다 더 크기 때문이라 생각된다.

C₆H₅CH₃와 p-C₆H₄(CH₃)₂도 결합에 의한 극성을 갖지만, 흡착량은 CHCl₃ 보다 훨씬 적다. 이는 두 액체시료의 분자크기가 6Å 이상으로 제올라이트 세공의 크기 보다 크기 때문에 세공 내부로의 확산에 의한 흡착 보다는 표면의 양이온 종류에 따른 표면활성의 값을 보이고 있다. CCl₄와 마찬가지로 H⁺과의 친화력이 Na⁺보다 더 큼을 알 수 있다. 또한 이들 시료에 대해서도 화학처리 농도가 증가할 수록 흡착량이 감소했다. 이는 net 정전기적 하전이 감소하기 때문이라 생각된다.

4. 결 론

경북 감포 지역에서 산출되는 천연 제올라이트는 장석, 석영 등을 함유하는 clinoptilolite형 광임을 알 수 있었다.

처리하지 않은 시료와 화학처리한 시료의 C_3H_7OH 와 C_4H_9OH 의 흡착에서 산처리 효과가 알칼리 처리 보다 유리하였고, 형상 선택성 측면에서는 n-형이 iso-형 보다 흡착량이 더 컸다. 또한 분자크기가 작은 C_3H_7OH 가 C_4H_9OH 보다 많이 흡착됐다. $CHCl_3$ 와 CCl_4 의 흡착에서도 산처리 효과가 유리하였고, 극성을 띄면서 분자크기가 작은 $CHCl_3$ 가 CCl_4 보다 훨씬 큰 흡착량을 나타내었다. 분자크기가 6Å 이상인 $C_6H_5CH_3$ 와 $p-C_6H_4(CH_3)_2$ 의 흡착량은 산, 알칼리 처리에 의한 세공의 크기 확대 보다는 표면 양이온 종류에 따른 친화성 흡착 특성을 보이고 있다. 산처리한 시료의 경우 표면 확대 및 H^+ 이온교환에 의한 세공 확대로 n-형과 iso-형의 알콜과 $CHCl_3$ 와 CCl_4 를 선택적으로 여과 분리할 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. Szostak : Molecular Sieves—Principles of Synthesis and Identification, VNR Company, (1989)

2. A. Dyer : Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, (1988)
3. W. M. Meier and D. H. Olson : Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworths, (1989)
4. R. M. Barrer et al : Proc. Symp. Colston Res. Soc., 10 (1958) 6
5. B. H. Ha : Chem. Indus. and Tech., 3 (1985) 287
6. R. S. Atkins : Hydrocarbon Proc., 49 (1970) 132
7. G. Seo, K. M. Kim, H. Moon, and H. C. Park : Hwahak Konghak, 19 (1981) 349
8. E. B. Kinter and S. D. Diamond : Clay and Clay Min., 7 (1958) 125
9. J. R. Sohn, S. G. Ryu, and S. J. Choi : Hwahak Konghak, 27 (1989) 168
10. P. K. Maher, F. D. Hunter, and Scherzer : J. Adv. Chem. Ser., 101 (1971) 266
11. R. F. Gould : Molecular Sieve Zeolites II, Amer. Chem. Soc., (1971) 220
12. R. M. Barrer : J. Chem. Phys., 47 (1950) 82
13. S. M. Csicsery : Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS Washington D.C., (1976) 680
14. F. L. Slejko : Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York, (1985)