

이온교환된 Faujasite형 제올라이트의 촉매적 안정성에 대한 시차열분석 및 양자화학적 고찰

1. Ni²⁺ -Faujasite계

김 명 철 · 김 종 택*

경북산업대학교 교양과정부

*경북대학교 공업화학과

(1992년 8월 20일 접수, 1992년 11월 9일 채택)

Differential Thermal Analysis and Quantum Chemical Consideration for Catalytic Stability of Ion Exchanged Faujasite Type Zeolite

1. Ni²⁺ -Faujasite계

Myung-Chul Kim and Jong-Taik Kim*

Department of Chemistry, Kyungpook Sanup University, Taegu 701-702, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received August 20, 1992, Accepted October 9, 1992)

요 약 : Ni²⁺-Faujasite의 열화학적 안정성을 시차열분석(DTA), 열중량분석(TGA), X선 회절분석(XRD) 및 양자화학적 계산을 통해 고찰하였다. Ni²⁺-Faujasite의 탈수현상은 373-773 K의 온도 구간에서 나타났다. 골격내 T자리를 표현하는 분자모델을 설정하여 전체 에너지와 Wiberg 결합차수를 CNDO/2 분자궤도법을 통해 계산하였다. 계산된 결과는 제올라이트의 결정성 감소가 골격내 Al-O결합의 약화에 직접적으로 연관되어 있음을 나타내었다.

Abstract: The thermochemical stability of Ni²⁺-faujasite was studied by differential thermal analysis(DTA), thermal gravitational analysis(TGA), X-ray diffraction analysis(XRD) and quantum chemical calculations. Dehydration of Ni²⁺-faujasite was observed at 373-773K. A CNDO/2 calculations have been applied on cluster models for the representative T sites in faujasite to get total energy and wiberg bond orders. It has proved that the decrease of zeolitic crystallinity is directly related to the weakening of Al-O bonds in framework.

1. 서 론

석유화학공업에서 촉매로 이용되고 있는 제올라이트는 여러 가지 금속 양이온을 교환시킴에 따라 크레킹반응[1, 2] 외에도 탈황반응[3], 알코올의 탈수반응등[4, 5] 여러 분야의 유기화학공업에 이용되고 있

으며 미래산업이라 일컬어지는 C₁ 화학에서의 여러 합성반응에서도 우수한 선택적 촉매능을 나타내어 그 이용도가 날로 증대되고 있다.[6, 7]

이와 관련하여 제올라이트내의 L산 자리[8]를 형성하는 양이온의 위치와 거동에 대한 연구가 최근 활발히 행해지고 있으며[9-11] 수 년 전부터는 온도변화에 따른 분자열역학적 특성연구[12-14]가 활발히

추진되고 있다.

이러한 연구들은 수 백도의 고온반응에서 수반되는 제올라이트족매의 족매능 변화를 촉매활성점의 구조와 연관지어 이해하는 방법이며 양자화학을 이용한 제올라이트 구조 연구 또한 이와 관련된 중요한 분야라 할 수 있다.

양자화학이론인 분자궤도법을 이용한 제올라이트의 이론적 연구는 10여 년전 Beran 등[15-16]을 중심으로 시도되기 시작하여 최근에는 여러 분야에 활발히 적용되고 있으며 이론화학의 특수성으로 인해 촉매연구분야에 있어서 그 응용범위가 더욱 확장될 것으로 기대되고 있다.[17]

따라서 본 연구는 향후 열 및 화학적 안정성이 더욱 우수한 faujasite계 촉매제조를 위하여 이미 족매능이 알려진 Ni^{2+} -faujasite계[18-19] 족매의 열적 특성을 분석하고 이들 이온교환 반응시의 구조변화와 함께 촉매활성에 미치는 구조적 영향을 종합적으로 고찰하고자 한다. 또한 Ni^{2+} -faujasite족매의 열화학적 안정성을 골격내 T자리(사면체 자리, tetrahedral site)의 분자모델에 대한 양자화학적 고찰을 통해 이론화학적으로 해석하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료의 제조

본 실험에 사용된 faujasite형 제올라이트는 Union Carbide사의 Linde Molecular Sieves 13X와 SK40로서 조성은 각각 $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 276H_2O$, $Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 264H_2O$ 이며 대표적인 X형 및 Y형 합성제올라이트이다. 이온교환반응에 사용된 시약은 모두 Fisher사의 1급 시약이었다.

제올라이트의 양이온 교환반응은 금속염화물 수용액을 사용하였으며 1N Ni^{2+} 수용액 30ml에 제올라이트 분말 2g을 넣은 후 항온조내에서 100°C, 3시간 처리하였다.

처리된 각 시료들은 질산은용액을 이용한 염소이온(Cl^-) 검출시험을 통해 모액으로부터의 잔류염소이온이 완전히 제거될 때까지 10여회 세척 후 저온 감압건조시켜 건조기내에 보관한 후 사용하였다.

시료의 열분석에 사용된 기기는 Shimadzu사의 DTG30 모델이었으며 온도상승은 매 분당 20°C의 속도로 증가시켰고 중량측정시의 오차한계는 $5 \times 10^{-4}g$ 이었

다. 결정구조 분석에 사용된 X선 회절분석기는 Rigaku 2125D2 모델이었으며 X선 발생관은 Cu대음극($\lambda_{Cu}=1.52A$), 30kV-15mA의 조건하에서 운용되었다.

2.2 계산 및 분자모델 설정

분자궤도법을 이용한 양자화학적 계산을 위해 사용된 컴퓨터 프로그램은 QCPE(Quantum Chemical Program Exchange) No.261이었고 좌표설정을 위해 No.226이 부프로그램으로 이용되었으며 계산에 사용된 컴퓨터는 80387coprocessor가 지원된 IBM-PC/386DX기종이었다. 프로그램 구성에 사용된 분자궤도법은 Pople의 표준 CNDO/2법[20]이었으며 원자내 s, p, d 궤도가 모두 고려되었고(s, p, d basis) 자기일치장(Self Consistent Field, SCF)[20]을 위한 전자에너지의 수렴한계는 1.0×10^{-6} A.U로 하였다.

계산을 위한 분자모델은 골격내 T자리를 기본단위로 하였으며 연속적인 T원자는 H원자로 말단화시켰다. [21-22] 분자모델의 기하학적 입체구조는 faujasite 골격구조에 대한 X-ray자료[23]로부터 구성했으며 각 모델마다 계산을 위하여 임의로 원자들의 번호를 정하였다.

3. 결과 및 고찰

Faujasite형 제올라이트의 열적 특성을 보기 위하여 X형인 13X와 Y형인 SK40을 이온교환 전후로 구분하여 시차열분석(Differential Thermal Analysis, DTA) 및 열중량분석(Thermal Gravimetric Analysis, TGA)을 행하고 그 결과를 Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4의 시차열분석곡선은 제올라이트의 종류(type)와 이온교환 유무에 무관하게 200°C 부근에서 큰 흡열띠를 나타내고 있다. 이 흡열현상은 시료에 따라 미세한 차이는 있으나 대개 100°C부터 시작하여 300°C 부근까지 걸쳐 있고 같은 온도구간에서 열중량분석곡선상의 심한 중량감소를 동반하고 있음을 볼때에 제올라이트내 여러 형태로 존재하는 결정수들의 탈리과정에 의한 것임을 알 수 있다.

또한 이들 시료의 탈수율은 열중량분석곡선상에서 가열전후의 무게비교를 통해 측정하였고 그 값을 Table 1에 나타내었다.

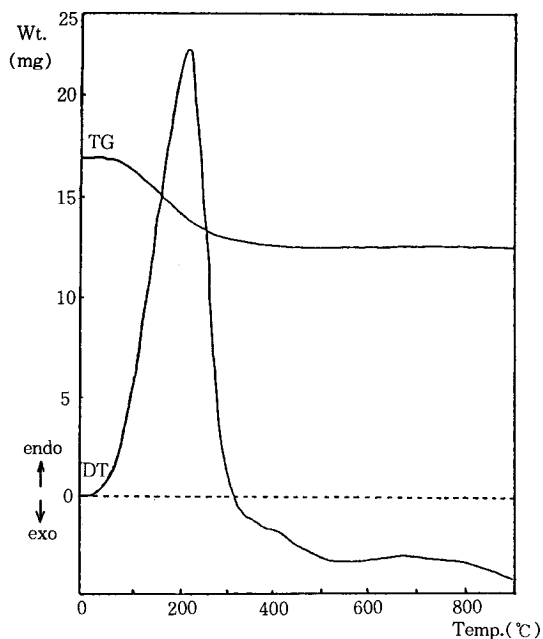


Fig. 1. Diagrams of thermal analyses(DTA, TGA) of 13X.

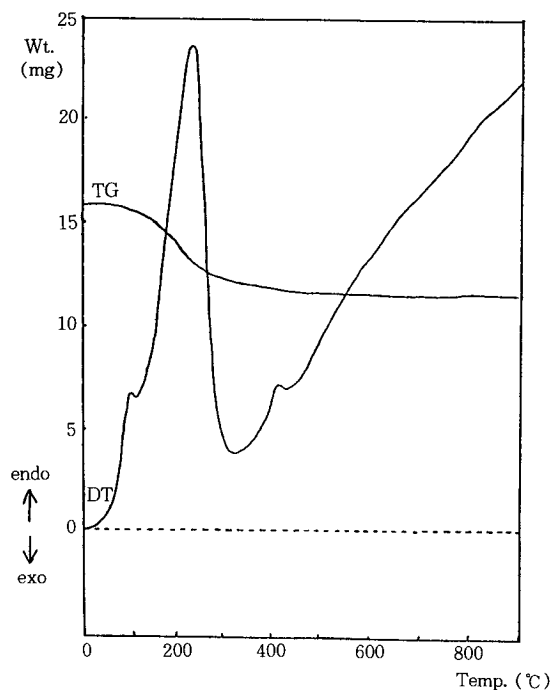


Fig. 2. Diagrams of thermal analyses(DTA, TGA) of Ni²⁺-13X.

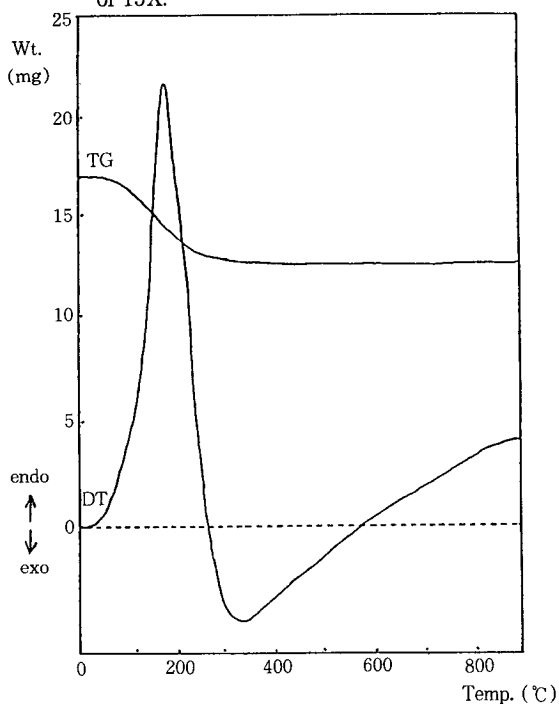


Fig. 3. Diagrams of thermal analyses(DTA, TGA) of SK40.

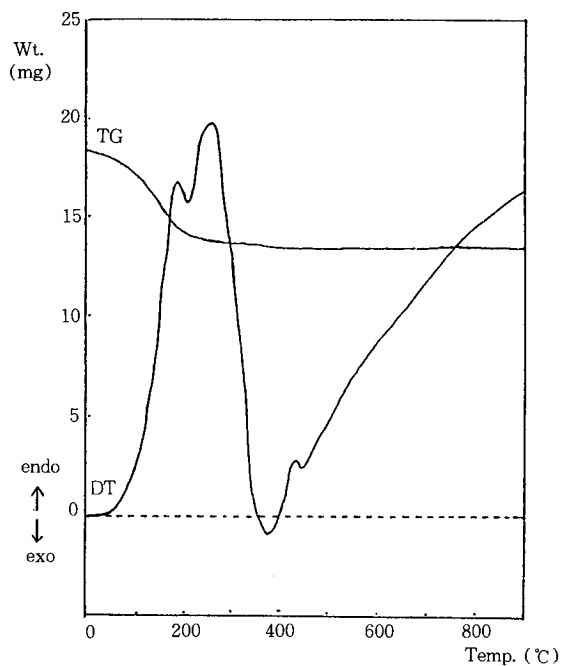


Fig. 4. Diagrams of thermal analyses(DTA, TGA) of Ni²⁺-SK40.

Table 1. Weights(mg) of Samples at r. t and 900°C

sample temp.	13X	Ni ²⁺ -13X	SK40	Ni ²⁺ -SK40
room temp.	17.0	16.0	17.0	18.5
900°C	12.5 (26.5)	11.5 (28.2)	12.5 (26.5)	13.5 (27.3)

(): % loss of weight.

13X의 분자식이 $\text{Na}_{8.6}[(\text{AlO}_2)_{8.6}(\text{SiO}_2)_{1.06}] \cdot 276\text{H}_2\text{O}$ 이며 SK40의 분자식이 $\text{Na}_{5.6}[(\text{AlO}_2)_{5.6}(\text{SiO}_2)_{1.36}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ 이므로 분자량에 대한 물의 무게백분율은 각각 27.0%와 27.1%가 되고 Table 1에 나타난 시료들의 실제적인 무게감소는 공통적으로 탈수에 의한 것임을 알 수 있다.

그러나 이 흡열띠도 Fig. 2에서는 100°C 부근에서 양이온 교환전과는 다른 작은 흡열띠를 볼 수 있으며 Fig. 4의 경우에도 이온교환전의 200°C 부근의 최대 흡열띠가 190°C와 240°C의 온도에서 분리됨을 볼 수 있다. 이러한 현상은 제올라이트 골격내 양이온 자리

에 교환된 니켈 양이온이 물분자를 보다 강하게 흡착 시키므로써 이온교환전에 비해 상대적으로 높은 탈리 온도를 나타내게 함에 기인되었다고 생각할 수 있다. 또한 약간의 차이는 있으나 X형 및 Y형 공히 Ni²⁺ 교환된 시료에서는 탈수현상이 끝나는 400°C로부터 시작하여 900°C에 이르기까지 온도가 상승할수록 시차열분석곡선상의 기준선(base line)이 이온교환전에 비해 상대적으로 심하게 흡열쪽으로 올라가면서 연속적인 흡열현상을 나타내고 있고, 420°C 부근에서는 새로운 작은 흡열띠 또한 볼 수 있다. 이것은 열중량 분석곡선상의 아무런 변화가 없음을 고려할때에 제올라이트 내부의 골격구조 변화에 의한 것으로 여겨지며 흡열반응을 나타내고 있어서 골격분자내 원자간의 결합붕괴에 기인된 것으로 생각할 수 있다. 이에 대한 faujasite시료의 결정성을 알아보기 위하여 X형 및 Y형 시료를 각각 이온교환전후와 600°C 및 900°C 가열후로 구분하여 X선회절분석하고 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 5와 Fig. 6에서 이온교환전의 시료들은 X형

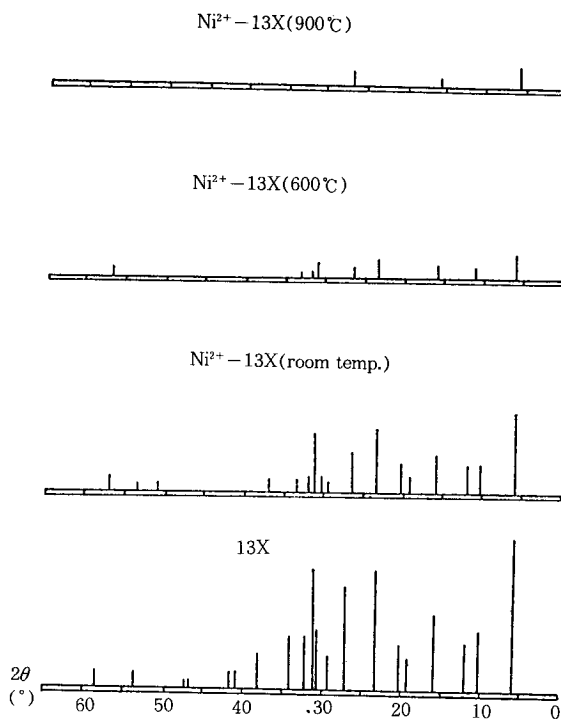


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of 13X, Ni²⁺-13X (r. t), Ni²⁺-13X(600°C) and Ni²⁺-13X(900°C).

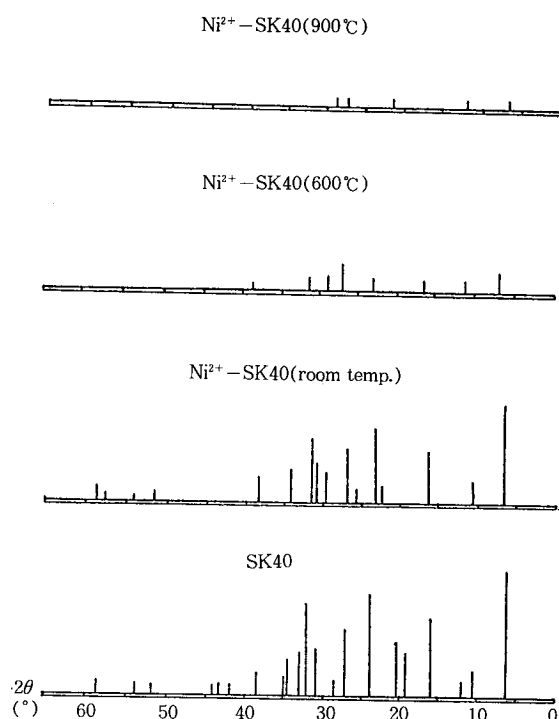


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of SK40, Ni²⁺-SK40(r. t), Ni²⁺-SK40(600°C) and Ni²⁺-SK40(900°C).

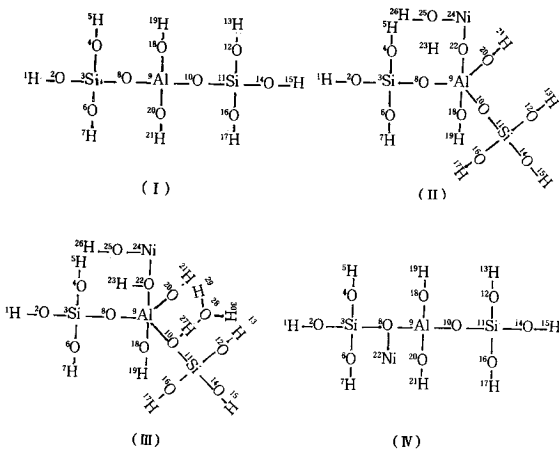


Fig. 7. Schematic depiction of proposed cluster models for quantum chemical calculation.

Table 2. Computed Total Energies(Et) for Cluster Models (A.U)

Model	I	II	III	IV
Et	-192.6918	-199.5006	-199.8879	-199.6997

및 Y형의 형태에 따른 미세한 차이에도 불구하고 전형적인 faujasite구조[24]를 나타내고 있으며 Ni⁺ 교환 후에는 약간의 결정성 감소를 볼 수 있다. 그러나 고온으로 가열된 시료들은 현저한 결정성의 감소를 수반하고 있으며 900°C로 가열후의 시료들은 구조적으로 결정영역이 거의 파괴되었음을 나타내고 있어서 열분석상의 결과와 유사함을 알 수 있다.

즉 수용액중에서의 이온교환반응은 교환되는 양이온의 가수분해작용에 의해 생성된 H₃O⁺의 공격[25]과 교환되는 Ni²⁺의 결합으로 인해 생성된 5배워된 Al원자[26]를 통해 기존 골격내의 T-O결합을 약화시키게 되어 이온교환전에 비해 낮은 결정성을 가지게 한다고 생각할 수 있다. 또한 400°C 이상이던 거의 100% 탈수되고 분자내 열진동이 가능하여 결합이 파괴되므로 결정성이 크게 낮아진다고 여겨진다.

지금까지 언급한 이러한 열적 특성 및 이온교환반응에 의한 영향을 이론화학적으로 해석하기 위하여 T자리를 중심으로한 전체적인 반응기구를 설정하고 각 단계의 분자모델에 대한 양자화학적 계산을 수행하였다.

이온교환반응과 탈수과정을 Fig. 7과 같이 네 단계

의 반응기구로 구성하였으며 I의 상태는 이온교환전의 T자리를 중심으로한 기본구조이고, II의 상태는 Ni²⁺가 Al원자에 5배워된 것을 나타내며, III은 II의 상태에서 수용액중의 H₃O⁺가 T자리를 공격한 상태이고, IV 역시 결정학적으로 그 존재가 확인된 것으로서[26] III의 상태가 온도상승에 따라 가열건조된 것을 나타낸다.

먼저 Fig. 7의 각 단계별 분자모델의 타당성과 안정성을 보기 위하여 각각의 전체에너지(total energy, Et)를 계산하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 I로부터 IV에 이르는 각 과정은 에너지적으로 분자들을 안정하게 하고 있으며, I에서 II로 진행되는 과정이 -6.8088 A.U의 전체에너지상의 차이를 나타내어 에너지적으로 가장 용이함을 알 수 있다. 그 다음이 -0.3873 A.U만큼 안정해지는 II에서 III으로의 과정이며, III에서 IV으로의 과정은 -0.0818 A.U의 가장 작은 안정화에너지를 나타내었다. 이 같은 사실은 faujasite의 이온교환시 첫번째 과정인 이온교환과정과 물분자의 해리반응이 전체과정중 가장 용이하게 진행됨을 의미한다. 물분자의 해리과정으로 인해 생성된 H₃O⁺가 T자리를 공격하는 과정은 안정화에너지값의 비율로만 볼 때에, 그 용이함이 첫 번째 과정에 비해 약 1/18(-0.3873/-6.8088) 정도였다. H₃O⁺의 공격으로 인해 약해진 Al-O의 일부가 파괴되고, 탈수작용을 통해 물분자들이 제거되는 과정인 세번째 단계의 반응용이성은 두번째 단계에 비해 약 1/5(-0.0818/-0.3873) 정도이었다.

그러므로 이와 같은 각 단계의 분자들에 대한 골격내 구성원자간의 결합력을 알아보기 위하여 각 모델 분자내 원자간 결합차수를 계산하고 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

먼저 상태 I에서 Si-O의 경우, ³¹Si-¹⁶O 및 ¹⁰O¹⁸Si의 결합차수가 분자모델 설정시의 기하학적 오차에 따른 미세한 차이는 있으나, 그 값이 각각 1.5468과 1.5218로서 거의 유사하다. 또한 Al-O의 경우 ¹⁶O-¹³Al 및 ⁹Al-¹⁶O의 결합차수값이 0.9639와 0.9643을 나타내고 있다. 그러나 상태 II에서 Si-O의 경우에는 그 결합차수가 1.5425 및 1.6000으로서 상태 I과 거의 유사하나, Al-O의 경우에는 0.8225와 0.7956으로서 상태 I에 비해 약 0.14 및 0.17 정도 각각 작아졌다. 이같은 사실은 5배워된 Al원자의 생성이 전체적인 Al-O의 결합력을 약화시켰기 때문으로 여겨진다.

Table 3. CNDO/2 Wiberg Bond Orders(P) for Cluster Models

model	I	II	III	IV
P(1-2)	0.9438	0.9486	0.9441	0.9357
P(2-3)	1.2439	1.2288	1.2326	1.2142
P(3-4)	1.2466	1.2592	1.2416	1.2915
P(3-6)	1.2465	1.2353	1.2318	1.2911
P(3-8)	1.5468	1.5325	1.5723	1.5044
P(4-5)	0.9446	0.9476	0.9445	0.9336
P(6-7)	0.9446	0.9487	0.9443	0.9337
P(8-9)	0.9639	0.8225	0.9690	0.8892
P(8-22)	—	—	—	0.0490
P(9-10)	0.9654	0.7956	0.5836	0.8836
P(9-18)	1.1399	0.9976	0.9811	1.1917
P(9-20)	1.1399	1.0110	1.0405	1.1917
P(9-22)	—	0.7780	0.8218	—
P(10-11)	1.5218	1.6000	1.2338	1.4142
P(10-27)	—	—	0.4790	—
P(11-12)	1.2533	1.2259	1.3301	1.1318
P(11-14)	1.2468	1.2216	1.2562	1.3247
P(11-16)	1.2533	1.2666	1.3221	1.1320
P(12-13)	0.9440	0.9483	0.9288	0.9082
P(14-15)	0.9433	0.9479	0.9325	0.9323
P(16-17)	0.9440	0.9457	0.9289	0.9081
P(18-19)	0.9555	0.9639	0.9643	0.9504
P(20-21)	0.9555	0.9596	0.9552	0.9504
P(22-23)	—	0.9042	0.9033	—
P(22-24)	—	0.1223	0.0936	—
P(24-25)	—	0.5358	0.6764	—
P(25-26)	—	0.9404	0.9510	—
P(27-28)	—	—	0.2685	—
P(28-29)	—	—	0.9236	—
P(28-30)	—	—	0.9479	—

이러한 결합력 감소현상은 H_3O^+ 가 T자리를 공격하는 상태인 III의 경우에도 역시 나타났으며, $^{11}Si-^{16}O$ 역시 그 결합차수가 1.2338로서 상태 II에 비해 0.37 정도 작아졌다. $^9Al-^{16}O$ 또한 그 값이 0.5836으로서 상태 II에 비해서도 0.21정도가 작아지게 되어 결합이 심하게 약해졌음을 알 수 있다. 이상적인 단일결합의 결합차수가 1인 것을 감안한다면 양론적으로도 상태 III의 경우는 40% 이상의 Al-O 결합이 파괴되었다고 볼 수 있다. 물론 H_3O^+ 가 공격하는 반

대쪽의 $^3Si-^8O$ 및 $^9Al-^8O$ 는 그 결합차수가 각각 1.5723과 0.9690을 나타내어 상태 I이나 상태 II보다도 오히려 조금씩 증가했음을 볼 수 있다. 그러나 이 점은 H_3O^+ 가 공격한 쪽의 T-O 결합력이 약해졌음에 기인된 것으로서 약해진 결합에 참여했던 원자가 전자들이 반대쪽으로 이동했기 때문으로 생각된다. 그러나 상태 IV에서는 Ni가 결합된 쪽의 가장 약한 T-O 결합도 그 결합차수가 Si-O의 경우 1.5044, Al-O의 경우도 0.8892를 나타내고 있어서 상태 III에 비해 결합이 더욱 강해지고 안정해졌음을 볼 수 있다. 또한 상태 III에서 T자리를 공격한 H_3O^+ 의 경우, H_3O^+ 를 이루는 3개의 O-H 중 골격내 가교산소와의 결합을 이루는 $^{27}H-^{28}O$ 의 결합차수가 0.2685를 나타내었다. 이는 0.9236과 0.9479의 값을 가지는 나머지 두 개의 O-H에 비해 그 결합력이 심하게 약함을 나타내고 있어서, 가열시 탈수작용이 쉽게 일어난다는 것을 알 수 있다.

그러므로 전체에너지를 통한 고찰에서도 언급한 바와 같이 상태 I에서 출발한 제올라이트가 진행되는 용이함이 서로 다른 II와 III의 상태를 거치는 과정에서 Al-O의 약화까지 수반하게 되어 결국 상태 IV로 진행되는 것은 극소수 분자들임을 알 수 있다.

이 같은 사실은 Fig. 5와 Fig. 6의 X선회절분석 결과에서도 확인된 바 있으며, 5배워된 Al원자와 H_3O^+ 의 공격이 T자리의 Al-O 결합력을 약화시킬 것이라는 예측과도 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

Faujasite형 제올라이트는 100-400°C의 온도구간에서 탈수작용이 진행되며 400°C 이상에서는 거의 100%의 탈수율을 보였다. Ni^{2+} 교환된 faujasite의 경우에도 탈수현상은 교환전과 유사했으며 X형 및 Y형의 종류와도 무관하였다. 다만 Ni^{2+} 교환된 faujasite는 온도상승에 따라 골격내 결정영역이 심하게 붕괴되었으며 골격구조의 파괴는 이온교환반응에 의한 영향과 열적인 영향의 두 가지 요소에 의해 지배되었다. 반응기구를 위해 제시된 분자모델들은 골격내 Al-O 결합의 약화가 결정구조붕괴의 주된 원인을 보여주었으며 이것은 교환되는 Ni^{2+} 가 형성시킨 5배워된 Al원자와 수용액중의 H_3O^+ 에 의한 것이었다.

감 사

본 논문은 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제(지방대학육성과제) 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. A. Rabo, "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171, Washington D. C. (1976).
2. Y. Murakami, "New Developments in Zeolite Science and Technology", Kodansa. Tokyo, pp. 725-732 (1986).
3. Y. Murakami, "New Developments in Zeolite Science and Technology", Kodansa. Tolyo, pp. 811-818 (1986).
4. J. Arribas, *J. Catal.*, **104**, 135 (1987).
5. L. M. Aparicio, *J. Catal.*, **104**, 381 (1987).
6. C. D. Chang, "Hydrocarbons from Methanol", Marcel Dekker Inc., New York, pp. 4-35 (1983).
7. Y. Murakami, "New Developments in Zeolite Science and Technology", Kodansa. Tolyo, pp. 875-882 (1986).
8. Garbowski, *J. Phys. Chem.*, **86**, 98 (1988).
9. J. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1801 (1988).
10. J. Godber, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1409 (1989).
11. S. L. T. Andersson, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4913 (1989).
12. J. V. D. Jozef, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6740 (1988).
13. J. V. D. Jozef, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6747 (1988).
14. H. G. Karge, *J. Phys. Chem.*, **94**, 765 (1990).
15. S. Beran, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5586 (1985).
16. S. Beran, *J. Phys. Chem.*, **94**, 335 (1990).
17. K. T. No, J. S. Kim, Y. Y. Huh, W. K. Kim and M. S. Jhon, *J. Phys. Chem.*, **91**, 740 (1987).
18. B. Coughlam and M. A. Keane, *Zeolites*, **11**, 12 (1991).
19. B. Subhash, "Zeolite Catalysis Principles and Applications", CRC Press, Boca Raton (1990).
20. J. A. Pople and Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw Hill, New York (1970).
21. S. Beran, *J. Phys. Chem.*, **86**, 111 (1982).
22. J. O. Padraig and J. Dwyer, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3005 (1988).
23. D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2758 (1970).
24. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, 369 (1974).
25. J. T. Kim, M. C. Kim, Y. Okamoto and T. Imanaka, *J. Catal.*, **115**, 319 (1989).
26. N. H. Heo, W. C. Patalinghug and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3931 (1986).