

## Reaction kinetic of crystal growth in NaX zeolite

Jong Pil Ha, Jong Tack Song\* and Ik Jin Kim

*Institute for Processing and Application of Inorganic Materials(PAIM)*

*Department of Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea*

*\*Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea*

(Received October 16, 2000)

**Abstract** The crystal size was determined as a function of reaction temperature, during the crystallization process of NaX zeolite. The measured rate constants for linear growth were as  $0.0441\mu\text{m/h}$  at  $80^\circ\text{C}$ ,  $0.0595\mu\text{m/h}$  at  $90^\circ\text{C}$  and  $0.0972\mu\text{m/h}$  at  $100^\circ\text{C}$ , respectively. The activation energy calculated from the relation between the linear growth rate and the reaction temperature was  $43.243\text{kJ/mol}$ . The reaction of crystal growth were revealed as 20 days at  $80^\circ\text{C}$ , 16 days at  $90^\circ\text{C}$  and 9 days at  $100^\circ\text{C}$ , respectively. Both the final product crystal size and the crystallization time were decreased with increasing reaction temperature.

## NaX 제올라이트 결정성장의 반응속도

하종필, 송종택\*, 김익진

한서대학교 재료공학과 PAIM연구소, 서산, 356-820

\*단국대학교 재료공학과, 천안, 330-714

(2000년 10월 16일 접수)

**요 약** NaX 제올라이트의 결정화 과정 중 온도에 따른 결정 크기를 측정하였다. 이때 선형결정성장속도 상수는  $80^\circ\text{C}$ ,  $90^\circ\text{C}$ 에 대해서 각각  $0.0441\mu\text{m/h}$ ,  $0.0595\mu\text{m/h}$  그리고  $0.0972\mu\text{m/h}$ 로 얻어졌다. 반응온도와 선형결정성장을 사이의 관계를 이용하여 활성화에너지는  $43.243\text{kJ/mol}$ 로 계산되었다. 결정화 반응의 종료는 각각  $80^\circ\text{C}$ 에서 20일,  $90^\circ\text{C}$ 에서 16일,  $100^\circ\text{C}$ 에서 9일로 각각 나타났다. 반응온도의 증가에 따라서 최종생성물 결정크기는 감소할 뿐만 아니라 결정화 시간도 역시 감소하였다.

### 1. 서 론

제올라이트 NaX는 결정성 알루미늄 실리케이트 합성 무기물로 촉매, 흡착제, 공기분리용 소재로 많이 사용되고 있으며, 강 알카리성 알루미늄네이트와 실리케이트의 수열합성법에 의해서 합성되어진다[1, 2]. 현재까지 제올라이트의 합성에 관한 결정성장 기구와 출발물질 결정화 온도, 숙성 seed 첨가 등의 조건 변화에 따른 연구가 보고되고 있다[3-8].

제올라이트의 결정화 기구는 크게 두 가지로 대별되고 있다. 첫 번째로 액상 수송 기구로 고상이 용해되어 용해된 이온들이 액상에서 중합 반응으로 핵을 형성하고 열수 반응에 의해 핵 주위에서 계속적인 중합 반응에 의해서 결정이 성장한다는 이론이며[9-12], 두 번째는 고상 전환 기구로 고상내에서 핵이 형성되어 핵 주위로 나머지 고상의 재배열에 의해 결정이 성장한다는 이론이다[13-16]. 현재까지 제올라이트에 대한 많은 연구들이 진행되고 있지만 합

성반응의 복잡성과 반응조건의 민감성 때문에 완전히 규명되어지진 못하고 있다.

결정화 속도에 대한 연구보고는 불균일 합성 모액에서 제올라이트의 결정화 과정이 복잡하고, 속도에 영향을 주는 인자가 많아서 결정화 속도식을 도출하기가 쉽지 않으며, Kerr, Ciric, Lechert 등의 연구자들에 의해서 여러 가지 방법의 속도식 산출 방법들이 제시되었다. 초기에는 제올라이트 유도기간 중에 핵이 생성되어 결정의 성장이 진행하며, 주로 결정 모양이 정육면체로 단순하고 낮은 온도에서 결정이 빨리 결정화되는 A형 제올라이트에서 주로 연구되었으나, 현재는 X, Y, ZSM-5 등의 여러 가지 제올라이트에서 활성화 에너지가 측정되고 있다[9, 10, 17-20]. 이러한 활성화에너지의 계산이 가능한 것은 제올라이트의 결정 성장의 진행이 같은 온도에서는 결정의 크기에 의존하지 않고 같은 결정화 시간 안에 보여지는 다른 크기의 결정이 같은 선형결정성장율을 가지고 성장한다는 사실에 기인하여

계산이 가능하다[12].

본 연구에서는 수열합성과정에서 온도에 따른 NaX 제올라이트의 결정화 과정을 조사하여 각각의 온도에서 결정된 선형결정성장 속도상수를 구하고, 구하여진 선형결정성장 속도상수를 Arrhenius식에 도입하여 활성화 에너지를 구하였다.

## 2. 실험방법

수열합성법에 의한 NaX 제올라이트의 출발물질로 sodium aluminate(NaAlO<sub>2</sub>, Junsei chemical, co.)와 colloidal silicate(Ludox HS-40, 40 wt%, Dupont) 그리고 sodium hydroxide(NaOH, Junsei chemical co.)를 사용하였으며, 합성 몰비는 4.12Na<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3.5SiO<sub>2</sub> · 593H<sub>2</sub>O를 이용하였다.

반응 용액은 각각의 출발물질을 일정량의 증류수에 녹인 후 수산화 나트륨 용액을 실리카 용액에 혼합한다. 이때 용액의 pH가 발생하므로 약 80°C 범위로 가열하여 수용액 상태로 만든 후 각각의 알루미늄 수용액과 실리카와 수산화나트륨 혼합용액을 glass filter(5 ~ 10 μm)를 이용하여 여과 후 실리카 혼합용액에 알루미늄 수용액을 천천히 적가 시키면서 교반을 진행하여 반응 모액을 합성한다. 합성되어진 반응 모액은 각각 테프론 용기에 넣어 다시 테프론이 코팅된 Autoclave에 넣어 80°C, 90°C, 100°C로 조정된 오븐에서 반응을 진행하였다.

반응시간에 따라 순차적으로 얻어진 생성물은 증류수를 이용하여 pH 9이하가 되도록 세척하였다. 세척과 여과 후 얻어진 생성물을 100°C의 진공 건조기에서 24시간 건조하여 최종생성물을 얻어내었다.

합성된 최종 생성물은 주사전자현미경(SEM, S-2700, Hitachi)을 이용하여 결정의 형상과 결정 크기를 조사하였으며, 이때 결정의 선형결정성장 속도상수는 각각의 시료당 20개의 결정의 한쪽 모서리의 길이를 직접 측정하여 평균값을 이용하여 계산하였다. 결정화도 분석을 위하여 X-선 회절 분석기(XRD, M18SHF, Mac science)를 이용하였으며, 이때 측정조건은 CuKα, Ni filter를 사용하여 2θ 3~40°를 4°/sec로 측정하였으며, 결정화도는 얻어진 회절 피크의 면적을 통해 다음 식 (1)에 의해 계산하였다[21].

$$\%conversion = \frac{\text{peak area of } 2\theta = 5 \sim 6.5^\circ \text{ peaks of solid product}}{\text{peak area of } 2\theta = 5 \sim 6.5^\circ \text{ peaks of reference sample}} \quad (1)$$

이때, 기준시료는 결정화가 완결된 최종 생성물로 선택한다. 제올라이트의 결정 크기 분포도를 확인하기 위하여 입

도분석기(PSA, analysette 22 compact, FRITTSCH)를 이용하여 측정하였다. NaX 제올라이트의 결정성장 속도와 활성화 에너지는 각각 다음의 식 (2)과 식 (3)에 의해서 계산하였다.

$$K = \frac{\Delta l}{\Delta t} [\mu\text{m}/\text{h}] \quad (2)$$

K: 결정성장 속도

Δl: 결정 성장 길이 변화(μm)

Δt: 반응시간의 변화(h)

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \text{Const.} \quad (3)$$

R: 기체상수 [JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>]

T: 절대온도 [K]

E<sub>a</sub>: 활성화 에너지 [kJ/mol]

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 90°C와 100°C에서 반응시간 변화에 따른 X-선 회절 패턴 변화를 보여주고 있다. (a)와 (b)에서 반응 7일의 결과를 비교할 때 90°C와 100°C에서는 결정화 정도에 매우 큰 차이가 나타나는 것이 확인된다. 그러나 (b)의 100°C에서의 반응은 4일에서부터 약간의 NaA 제올라

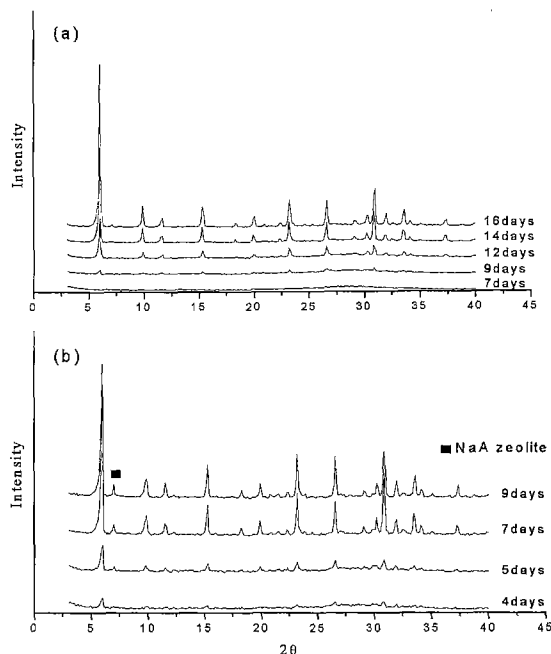


Fig. 1. XRD patterns of NaX zeolite as a function of reaction time with different temperature. (a) at 90°C and (b) at 100°C.

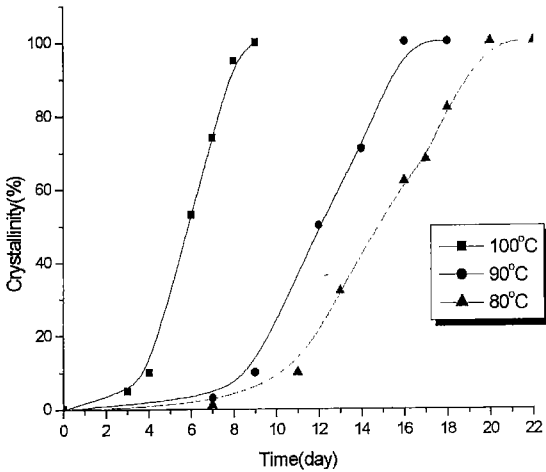


Fig. 2. Crystallization curves of NaX zeolites at various temperatures.

이트 피크가 나타나기 시작하며, NaX 제올라이트와 함께 결정 성장이 진행되고 있음을 알 수 있다. 이것은 반응 초기에 NaA 제올라이트 핵생성이 NaX 제올라이트와 함께 진행했으며, 두 결정상이 반응 조건하에서 NaP 제올라이트와 NaX 제올라이트 사이에 상안정성 차이가 존재했던 것과는 달리 상안정성에 차이가 없으므로 두 결정상 간에는 서로 상전이 관계가 발생하지 않고 있는 것으로 사료된다. X선 회절 결과에서 반응온도의 증가는 NaX 제올라이트 외에 이차상으로 NaA 제올라이트의 생성을 유발하는 것을 확인할 수 있다.

X선 회절 피크로부터 얻어진 반응온도에 따른 결정화도의 변화를 Fig. 2에 보여주고 있다. 이 그림에 의하면 반응의 유도기, 결정성장기, 안정화기가 분명하게 나타나고 있으며, 결정화 속도의 차이를 분명하게 보여주고 있다. 80°C와 90°C에 비하여 100°C에서 결정화 속도가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다.

낮은 반응온도에서 유도기간이 길고 높은 반응온도에서는 유도기간이 짧게 나타나는 것은 핵생성 속도의 주요 지배 인자인 온도, 과포화도, 표면장력 중 실험 변화 인자인 온도의 영향으로 온도가 낮아지면 임계핵 반경이 증가하게 되어 핵생성을 위한 에너지가 증가하게 된다. 그러므로 낮은 반응온도에서는 핵생성 속도가 감소하고, 생성되는 핵의 숫자도 감소하게 된다. 핵의 숫자 감소는 Fig. 3에 보여지는 반응 용기 내에서 제올라이트의 액상 전달 반응기구에 의한 고행겔로부터 용해된 반응물이 핵으로 이동하는 운반 거리가 상대적으로 멀어져 운반 시간이 증가하고[12, 19], 수열합성에서 반응물의 수송기구인 확산과 대류 속도도 온도감소에 따라서 감소하므로 겔보기 결정 성장이 늦어지게 된다. 이러한 현상에 의해서 반응온도에 따른 유도기간의 차이와 결정화 속도의 차이가 발생하게 된다.

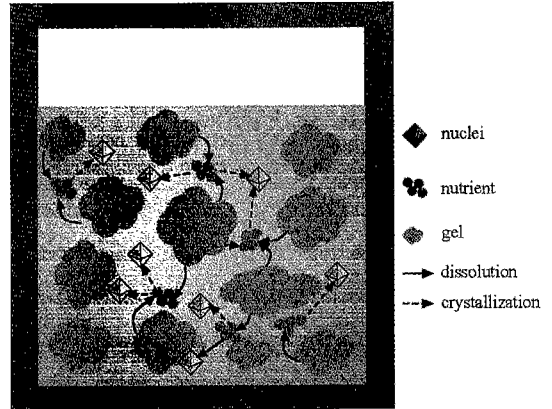


Fig. 3. Solution crystallization mechanism model of zeolite in the reaction vessel.

Fig. 4는 각각 80°C와 100°C에서 결정화 시간에 따른 결정의 성장 모습을 비교하여 보여주고 있는 SEM 사진이다. 결정성장기에는 두 온도 범위에서 모두 결정질의 팔면체 결정과 비정질상이 공존함을 알 수 있으며, (a)의 80°C 반응 7일과 (e)의 100°C 반응 7일을 비교할 때 반응 온도에 따라서 결정화도와 결정성장속도에 매우 큰 차이가 나타난다. 이 결과는 X선 회절 결과에서 나타난 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 100°C에서는 반응 9일에 비정질상이 존재하지 않는 완벽한 결정상만이 존재한다. 그러나 80°C에서는 반응 20일에도 아직 약간의 비정질상이 공존하고 있음이 확인된다. 반응온도 증가에 따라서 핵생성량과 결정성장속도가 증가한 것을 확인할 수 있으며, 따라서 동일 반응량의 결정화 종료시간이 단축되어진다. 하지만 반응 온도에 따른 최종생성물의 결정 크기는 80°C에서는 약 22 μm 정도를 나타내고 있으며, 100°C에서는 약 15 μm를 나타내어 결정의 크기는 반응온도가 낮을 때 같은 반응량에서 소수의 결정이 성장하기 때문에 최종 생성물의 결정 크기가 크게 된다고 생각된다.

Fig. 5는 각각의 반응 온도에 따른 결정의 크기를 비교하여 나타낸 SEM 사진이다. 반응 온도가 높을수록 결정의 크기는 작아지고 결정의 균일도는 증가한 것을 확인할 수 있다. 그러나 결정의 형상은 반응온도가 낮을수록 뚜렷한 단일 결정상으로 나타나고 있으며, 반응 온도가 높을수록 쌍정과 이차상인 NaA 제올라이트 결정 및 결정간의 intergrowth 현상도 나타나고 있다. 또한 X선 회절 분석에서는 나타나지 않았던 NaP 제올라이트의 결정이 보이고 있어 NaX 제올라이트의 상전이가 진행되기 시작한 것을 알 수 있다. 그러나 80°C의 생성물에서는 NaA 제올라이트상의 존재가 나타나지 않고 있다. 이러한 SEM의 결과는 X선 회절 분석의 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 6는 합성된 NaX 제올라이트의 입도분석결과를 나

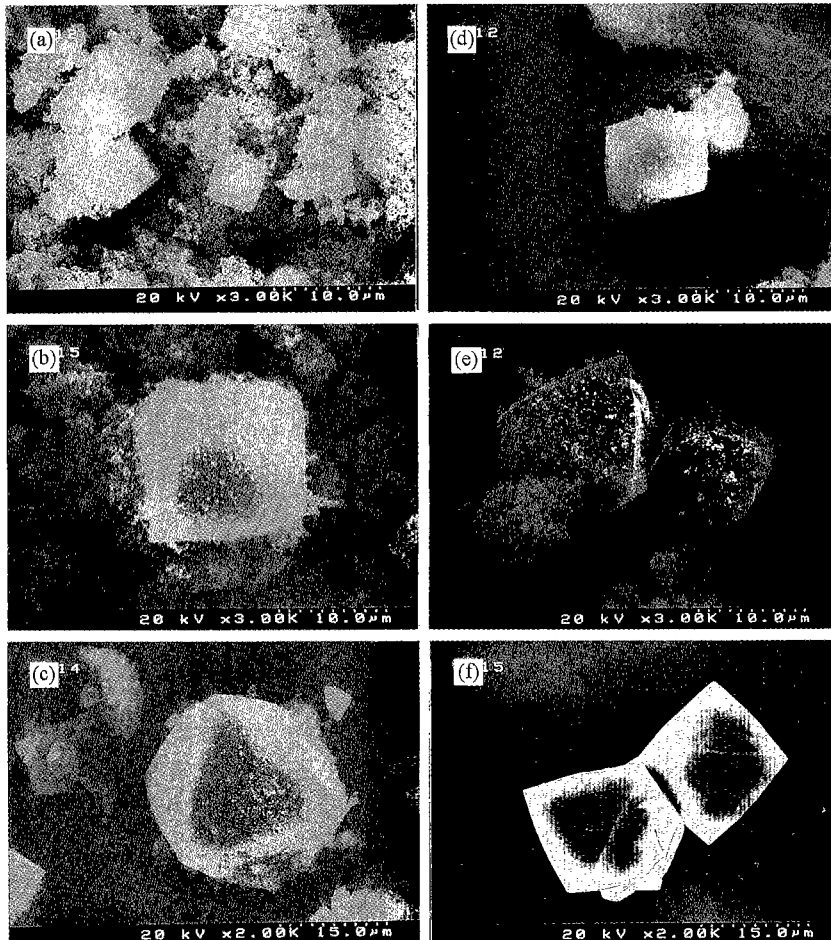


Fig. 4 SEM of NaX zeolite as a function of reaction time. (a) 7 days at 80°C, (b) 13 days at 80°C, (c) 20 days at 80°C (d) 3 days at 100°C, (e) 7 days at 100°C and (f) 9 days at 100°C.

타내고 있는 것으로 결정의 균일도를 확인할 수 있다. 합성온도가 높아질수록 분포도의 폭이 좁아지고 있으며, 결정의 크기가 균일하다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 핵생성 시간을 포함한 전체 반응시간이 80°C나 90°C에서의 보다 100°C에서 매우 짧기 때문이며, 반응 온도의 증가에 따라 분포도가 좌측으로 이동한 것은 결정의 크기가 감소함을 보여준다. 그러나 NaX 제올라이트 결정의 평균 크기는 SEM을 이용한 측정은 결정의 한쪽 모서리의 길이를 측정하여 나타낸 것이고, 입도분석기의 결과는 기하학적 형태의 결정 입자 전체의 크기를 측정한 것이기 때문에 결과의 차이를 보이고 있다.

Fig. 7은 SEM으로 측정한 결정 크기의 평균값의 결과를 나타낸 것으로 각 온도에서의 결정화 진행시 결정의 입자 크기가 반응시간에 따라서 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 각각의 선형결정성장 속도상수는 (2)의 식에 의해서

계산되어졌으며, (2)의 식에 의해서 구해진 값은 80°C 반응에서 0.0441  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 90°C 반응에서 0.0595  $\mu\text{m}/\text{h}$  그리고 100°C 반응에서는 0.0972  $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 각각 계산되어졌다. 이와 같은 방법으로 각각의 온도에서의 결정 성장률과 온도에 대한 Arrhenius plot을 한 결과를 Fig. 8에 나타내었으며, 활성화 에너지는 식 (3)에 의해서 계산되어졌다. 식 (3)에 의해서 계산되어진 제올라이트의 결정 성장에 대한 활성화 에너지는 43.243 kJ/mol로 Zhdanov의 70°C와 100°C 사이에서 NaX 제올라이트를 합성하여 결정성장 활성화 에너지를 구한 값 62.5 kJ/mol보다 작게 나타났다[12].

#### 4. 결 론

NaX zeolite의 결정 성장 반응에서 반응온도의 증가는

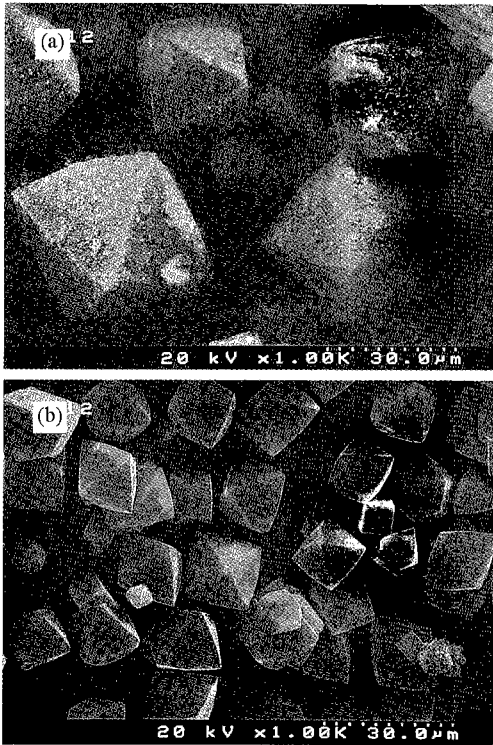


Fig. 5. SEM of NaX zeolite as a function of reaction temperature. (a) 80°C(20 days) and (b) 100°C(9 days).

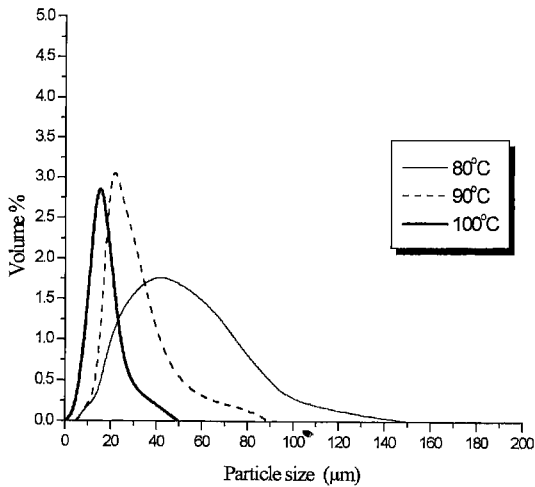


Fig. 6. Particle size distribution of NaX zeolite obtained at various temperatures.

핵생성 속도와 결정 성장 속도를 증가시키며 반응 시간은 감소시킨다. 하지만 반응온도의 증가는 NaX 제올라이트 외에 NaA 제올라이트의 핵생성을 일으켜 최종생성물의 순도가 낮아진다. 따라서 반응온도와 결정의 크기 및 순도는

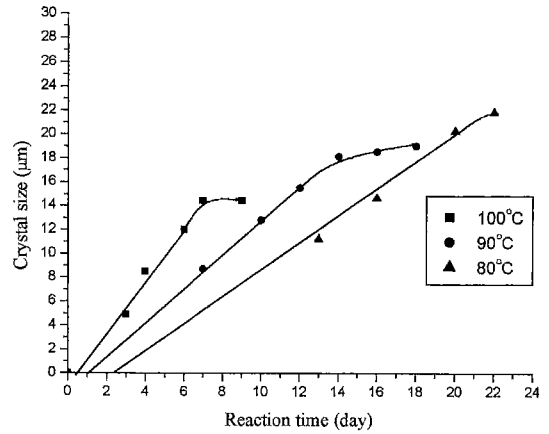


Fig. 7. Crystal growth curves of NaX zeolites at various temperatures.

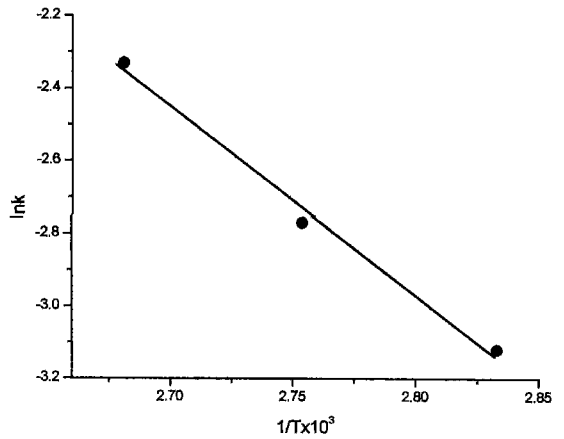


Fig. 8. Temperature dependence on the rate constants for linear growing of NaX zeolite.

반비례 관계를 가진다. 결정성장반응에서 선형 결정성장 속도 상수는 결정의 크기에 의존하지 않고 반응온도에 의존하여 결정되며, 선형결정성장 속도상수는 80°C, 90°C 그리고 100°C에서 각각 0.0441 μm/h, 0.0595 μm/h 그리고 0.0972 μm/h로 얻어졌다. 이를 이용해 얻어진 활성화에너지는 43.243 kJ/mol이다.

참 고 문 헌

[ 1 ] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves (John Wiley & Sons, New York, 1974).  
 [ 2 ] R.M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolite (Academic Process, London, 1982).  
 [ 3 ] 하종필, 김익진, J. Korean Ceramic Society Vol. 36, No. 10 (1999) 1048.

- [ 4 ] C.S. Cundy, M.S. Henty and R.J. Plaisted, *Zeolites*, 15 (1995) 353.
- [ 5 ] T. Antonic, B. Subotic, N. Stubicar, *Zeolites*, 18(1997) 291.
- [ 6 ] C.G. Pope, *Microporous and Mesoporous Materials*, 21 (1998) 333.
- [ 7 ] K.E. Hamilton, E.N. Coker, A.G. Dixon and R.W. Thompson, *Zeolites*, 13 (1993) 645.
- [ 8 ] L. Gora and R.W. Thompson, *Zeolites*, 15 (1995) 526.
- [ 9 ] G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 1047.
- [10] J. Ciric, *J. Colloid Interface Sci.*, 28 (1968) 315.
- [11] F. Roozeboom, H.E. Robson and S.S. Chan, *NATO ASI Ser., E*. 80 (1984) 127.
- [12] S.P. Zhdanov, *Advan. Chem. Ser.*, 20 (1971) 101.
- [13] F. Polak, A. Cichocki, *Advan. Chem. Ser.*, 121 (1973) 209.
- [14] E.M. Flanigen, *Advan. Chem. Ser.*, 121 (1973) 119.
- [15] S.L. Liu, *Chem. Eng. Sci.*, 24 (1967) 57.
- [16] B.N. McNicol, G.T. Pott and K.R. Loos, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 3388.
- [17] T. Linder and H. Lechert, *Zeolites*, 16 (1996) 196.
- [18] H. Kacirek and H. Lechert, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 1589.
- [19] C.L. Angell and W.H. Flank, *ACS Symp. Ser.*, 40 (1977) 194.
- [20] 서 곤, 정경환, 박태진, *화학공학*, 30 (1992) 285.
- [21] B. Roland, Butter worth and Co. LTD.