

## LSX 제올라이트의 합성 및 질소 흡착 특성

홍승태 · 이정운 · 홍형표\* · 유승준\*\* · 임종성 · 유기풍 · 박형상†

서강대학교 화학생명공학과  
121-742 서울시 마포구 신수동 1  
\*동우 화인켐 주식회사 기술연구소  
570-140 전북 익산시 신흥동 802-8  
\*\*서남대학교 화학공학과  
590-711 전북 남원시 광치동 742  
(2006년 8월 25일 접수, 2006년 11월 23일 채택)

## Synthesis of LSX Zeolite and Characterization for Nitrogen Adsorption

Seung Tae Hong, Jung-Woon Lee, Hyung Phyo Hong\*, Seung-Joon Yoo\*\*, Jong Sung Lim, Ki-Pung Yoo and Hyung Sang Park†

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Sogang University, 1, Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

\*Technical R & D Center, DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD, 802-8, Shin heung-dong, Iksan, Jeonbuk 570-140, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Seonam University, 720, Kwangchi-dong, namwon, Jeonbuk 590-711, Korea

(Received 25 August 2006; accepted 23 November 2006)

### 요 약

Low Silica X (LSX) 제올라이트를 합성하여 질소 흡착 반응에 적용하였으며, 기존의 상용화된 질소흡착용 제올라이트와 질소 흡착 성능 및 그 특성을 비교하였다. LSX 제올라이트의 제조 변수로 겔 상태에서의  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  비와 결정화 시간을 고려하였다.  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  비가 0.75일 때 LSX 제올라이트가 합성됨을 XRD, SEM 분석으로부터 확인하였다. 합성된 LSX 제올라이트는 같은 faujasite 구조를 갖는 NaY나 NaX 제올라이트보다 Si/Al 비가 작고 거의 1에 수렴함을 XRF와 FT-IR 결과로부터 확인하였다. 1A(Li, Na, K), 2A(Mg, Ca, Ba) 족 양이온으로 교환된 LSX 제올라이트에 대해 질소 흡착 테스트를 수행한 결과, 양이온의 전하밀도가 증가할수록 질소 흡착량이 증가하였으며, LiLSX의 경우 질소 흡착량이 가장 많았다. LiLSX의  $\text{Li}^+$  이온 함량을 변화시켜 가며 질소 흡착량을 측정한 결과 Li/Al 비가 0.65 이상일 때, 질소 흡착량이 급격히 증가하였다.  $\text{Li}^+$  이온은 제올라이트 세공 내의 supercage(site III, III')에 위치할 때, 질소 흡착점의 역할을 하였다. LiLSX 제올라이트에  $\text{Ca}^{2+}$  이온을 이온교환시킨 결과 질소 흡착 성능이 더 향상되었는데, Ca/Al의 비가 0.26일 때 질소 흡착 성능이 가장 좋았다. LiCaLSX(Ca/Al=0.26) 제올라이트는 기존의 상용 NaX 제올라이트보다 질소 흡착 성능이 우수하였다.

**Abstract** – The synthesis and the characterization of Low Silica X (LSX) zeolite for nitrogen adsorption have been studied. The performance of LSX zeolite for nitrogen adsorption was compared to that of the commercial zeolite. The  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  ratio in the gel and the crystallization time were fixed as the synthetic factor. The LSX zeolite was formed at the  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  ratio of 0.75. The formation of LSX zeolite was confirmed by XRD and SEM. The Si/Al ratio was investigated by using XRF and FT-IR. The synthesized LSX zeolite showed a lower Si/Al ratio than the NaY and NaX zeolites although they have a same faujasite structure. The Si/Al ratio of the LSX zeolite converged close to 1. 1A (Li, Na, K) and 2A (Mg, Ca, Ba) group elements were ion-exchanged to the LSX zeolite. As the charge density of cation rises, the amount of nitrogen adsorbed increased.  $\text{Li}^+$  ion-exchanged LSX zeolite showed the highest nitrogen adsorption weight. When the Li/Al ratio was over 0.65, nitrogen adsorption increased remarkably.  $\text{Li}^+$  ions located on the supercage (site III, III') in the LSX zeolite played a role as nitrogen adsorption sites. When the  $\text{Ca}^{2+}$  ions were added to the LiLSX zeolite by ion-exchange method, the performance for nitrogen adsorption increased more. The performance for the nitrogen adsorption was the highest at the Ca/Al ratio of 0.26. Nitrogen adsorption capacity of LiCaLSX (Ca/Al=0.26) zeolite was superior to the commercial NaX zeolite.

Key words: LSX Zeolite, Low Silica, Ion-Exchange, Nitrogen Adsorption

† To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hspark@ccs.sogeu.ac.kr

## 1. 서 론

산소는 공업 및 의료용으로 많이 사용되고 있으며, 지난 30여 년 간 공기로부터 산소를 농축하기 위한 기술에 관하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 고농축 산소를 생산하는 방법으로는 크게 극저온 방법(cryogenic method)과 비극저온 방법(noncryogenic method)이 있다. 초기의 고농축 산소 생산 기술은 극저온 방법을 사용하였지만, 전력 소비량이 많은 단점이 있었다. 최근에는 PSA(pressure swing adsorption)나 VSA(vacuum swing adsorption) 공정을 이용한 비극저온 방법이 주로 사용되고 있다[1-2]. 이들 공정의 충전물로 질소 흡착제가 사용되고 있는데, 전체적인 공정의 효율성을 향상시키기 위해서는 질소 흡착 성능이 뛰어난 흡착제의 개발이 필수적이다. 이러한 질소 흡착제로는 주로 제올라이트가 사용되어져 왔다[3-7].

제올라이트는 이온교환된 양이온에 의해 정전기장이 형성되어 흡착질과 강한 상호인력이 작용하게 된다. 제올라이트는 양이온 교환이 용이하여 분리하고자 하는 기체 혼합물에 따라 적절한 양이온을 선택하여 적용할 수 있는 장점이 있다[8]. 질소 흡착제용 제올라이트의 흡착 능력에 미치는 변수로는 제올라이트 격자 내의 실리카와 알루미늄의 몰비, 이온교환된 양이온의 종류 및 위치 등이 있다. 질소 흡착제용 제올라이트의 성능을 향상시키기 위한 필수적인 요건으로는 Si/Al 몰비가 1로 수립될수록 그리고 양이온의 전하밀도가 증가할수록 질소 흡착 능력이 향상된다고 알려져 있다[3].

현재 질소 흡착제로 많이 사용되고 있는 NaX(Si/Al 비: 1.2~1.5)보다 실리카의 몰비가 낮은 low silica X(LSX) 제올라이트(Si/Al 비 1.0)의 개발은 산소 농축 공정의 효율성 향상을 위하여 매우 중요하다.

본 연구에서는 LSX 제올라이트가 최고의 질소 흡착 성능을 가질 수 있는 조건을 제올라이트 합성 단계에서부터 양이온의 선정 및 이온교환 과정을 통해 검토하였다.

## 2. 실 험

### 2-1. LSX 제올라이트의 합성 및 양이온 교환

LSX 제올라이트 합성을 위한 실리카 원으로는 sodium silicate (27% SiO<sub>2</sub>, 14% NaOH, Aldrich) 용액을, 알루미늄 원으로는 aluminum hydroxide(Al(OH)<sub>3</sub>, 54~58% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Junsei)를 사용하였다. 젤 조성비를 7.6(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2.04SiO<sub>2</sub>·126.8H<sub>2</sub>O로 하여 LSX 제올라이트를 합성하였다[9-11]. Faujasite 구조를 가지며 결정성이 뛰어난 LSX 제올라이트를 제조하기 위하여 젤 조성 내의 Na<sub>2</sub>O/(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) 비를 0.1~1.0까지 변화시켜 가며 제조하였다. LSX 제올라이트의 합성 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 질량비 50%의 NaOH 용액으로 Al(OH)<sub>3</sub>를 녹여 용액 1을 만든다. 탈이온 증류수에 KOH를 넣어 용해시킨 후 50% NaOH 용액을 첨가시켜 용액 2를 만든다. 용액 1을 용액 2에 서서히 첨가시켜 용액 3을 만든 후, sodium silicate 용액을 탈이온 증류수에 희석시켜 만든 용액 4에 서서히 교반하면서 첨가하여 젤 용액을 만들었다. 젤을 상온에서 숙성시킨 후 기압 용기(autoclave)에 넣고 75 °C에서 반응시간을 조절하여 가며 수열 반응을 시켰다. 생성된 제올라이트는 탈이온 증류수로 세척하였고 하루 동안 100 °C에서 건조하였다.

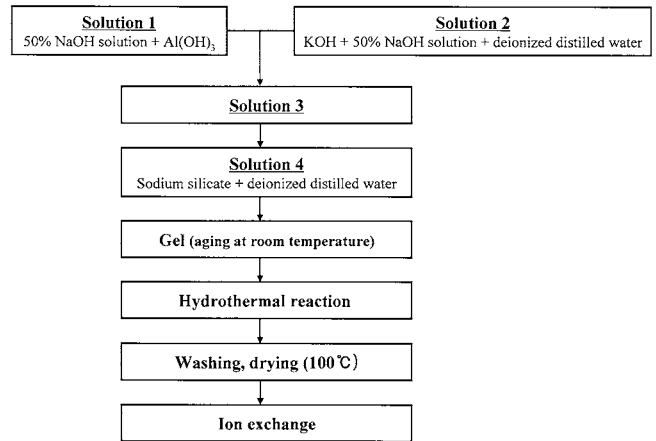


Fig. 1. Schematic diagram for the synthesis of LSX zeolites.

Table 1. Ion-exchange conditions

Salt used	Concentration (M)	Temperature (°C)	No. Repetitions
LiCl	1.0~2.2	100	1~5
NaCl	1.0	100	3
KCl	1.0	100	3
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1	100	3
CaCl <sub>2</sub>	0.1~1.0	100	1~3
BaCl <sub>2</sub>	0.5	100	3

합성한 제올라이트에 1A(Li, Na, K), 2A(Mg, Ca, Ba) 족 양이온들을 각각 이온교환 시켰다. 이온교환되는 양을 최대한으로 늘리기 위하여 Table 1에 나타난 방법으로 각 양이온들을 이온교환 시켰다[12-13]. 그 밖에 LSX 제올라이트에 Li/Al 비 및 Ca/Al 비를 변화시켜 가며 이온교환시켰다.

### 2-2. LSX 제올라이트의 특성 분석

제올라이트의 결정 구조를 확인하기 위해 X선 회절 분석기(XRD, Rigaku, CuK $\alpha$ , Ni filter/30 kV, 20 mA)를 이용하였다. 주사 전자 현미경(SEM, JSM 840-A Model, 25 kV)을 통해 제올라이트의 결정 모양과 크기를 확인하였다. X선 형광 분석기(XRF, Philips/PW 1480)를 통해 제올라이트 내의 산화물(K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)들의 함량을 측정하였고, Si/Al 비도 확인하였다. FT-IR(Bomem PA 8.12, 50~25,000 cm<sup>-1</sup>)을 이용하여 제올라이트의 Si/Al 비를 간접적으로 확인하는데 사용하였다.

### 2-3. 질소 흡착 실험

질소 흡착 성능 테스트는 열무게 측정 장치(thermogravimetric analysis, DuPont 9900 TGA)를 이용하였다. 샘플에 흡착되어 있는 수분을 제거하기 위해서 400 °C에서 1시간 동안 6-8 ml/min 유량의 질소(99.999%)를 샘플에 흘려주었다. 이어서 상온에서 질소가 더 이상 흡착되지 않을 때까지 50 ml/min의 유량으로 질소를 흘려주었다. 질소가 흡착된 제올라이트를 10 °C/min의 승온 속도로 850 °C까지 승온시켜 가며 탈착되는 질소의 양을 micro-balance를 이용하여 측정하였다. 산소 흡착의 경우 질소와 같은 방법으로 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. LSX 제올라이트 합성

Fig. 2는  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  비가 증가함에 따라 합성되는 제올라이트의 결정 구조에 대한 XRD 패턴을 나타내고 있다.  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  비가 0.3일 경우 피크가 가장 미약하게 나타났는데, 이는 구조를 깨는 특성을 가진  $\text{K}^+$  이온의 함량이 많기 때문이다.  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  비가 0.75일 때는, faujasite 구조를 나타내는 제올라이트 X의 피크( $2\theta \approx 6$ )가 나타났다.  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  비가 0.9까지 증가하게 되면 faujasite 구조를 나타내는 피크가 약해지고 LTA 구조를 가지는 제올라이트 A의 피크( $2\theta \approx 7$ )가 나타났으며,  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  비가 1이 되었을 때는 faujasite 구조가 완전히 없어지고 제올라이트 A만 생성되었다. 따라서, LSX 제올라이트를 합성하기 위해서  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  비를 0.75로 고정하였다.  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  비를 0.75로 하여 합성한 제올라이트가 실제로 LSX 제올라이트인지 확인하기 위해서 Si/Al 비를 XRF를 이용하여 측정하였는데, Si/Al 비가 0.97로 거의 1에 수렴하였다. XRF 결과로부터 LSX 제올라이트가 합성되었음을 확인할 수 있었다.  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  비가 0.75일 때,  $\text{Na}^+$  이온들은 제올라이트의 외각 구조로서의 역할 뿐만 아니라, 구조 형성 양이온으로서의 역할을 하여 faujasite 구조를 형성하였다. 또한  $\text{Na}^+$  이온에 비해 그 수화물의 크기가 작은 25%의  $\text{K}^+$  이온은 제올라이트의 구조 내로 들어가 Si/Al 비를 낮추는 역할을 한 것으로 사료된다. 제올라이트의 외각 구조의 역할을 하는 수화된 양이온들은 그 크기가  $\text{K}^+$  이온이  $\text{Na}^+$  이온보다 작기 때문에  $\text{K}^+$  이온이 제올라이트 골격 내로 들어가는 수가 많아지게 된다. 이 때 골격 내의 양이온과 전기적 중성화를 이루려는  $\text{AlO}_4^-$ 의 함량도 증가하기 때문에 보다 많은 Al들이 제올라이트 골격을 구성하게 되어 Si/Al 비가 거의 1까지 낮아진다고 보고된 바 있다[9].

Fig. 3에  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  비가 0.75일 때 생성된 LSX 제올라이트와 0.90일 때 생성된 제올라이트 A의 SEM 사진을 나타내었다. 0.75인 경우에는 LSX 제올라이트의 균일한 입자들을 확인할 수 있었다[14]. XRD 결과와 마찬가지로  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  비가 0.9일 때는 대부분이 제올라이트 A이였으며, 소량의 제올라이트 X가 존

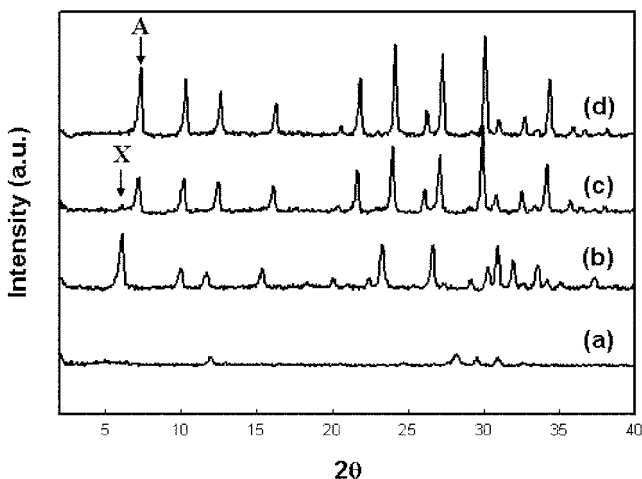
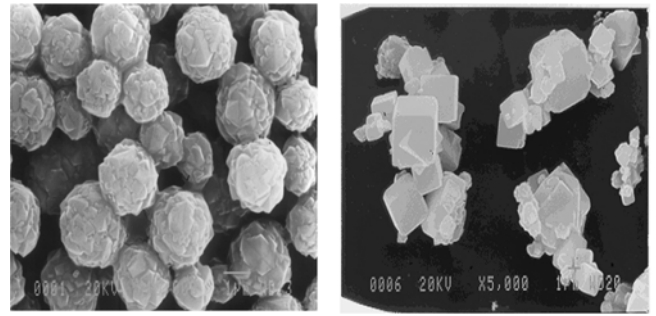


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the synthesized zeolites with an increase in the  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  ratio: (a) 0.30 (b) 0.75 (c) 0.75 (d) 1.00.



LSX [ $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=0.75$ ] Zeolite A [ $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=0.90$ ]

Fig. 3. SEM photographs of LSX and zeolite A.

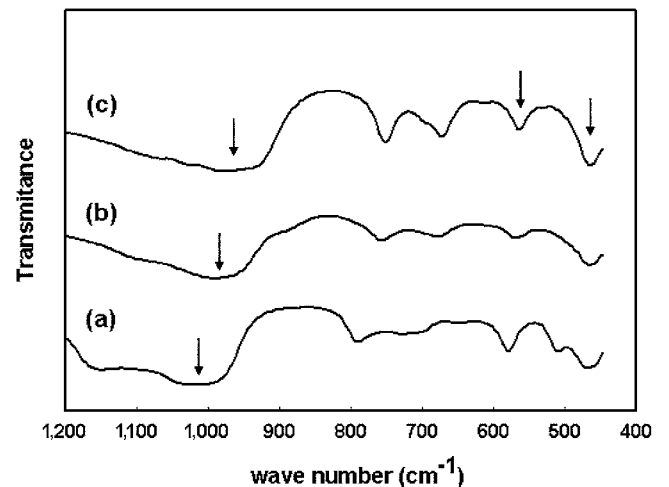


Fig. 4. FT-IR spectra of the zeolites. All the samples were pretreated in  $\text{N}_2$  flow at  $400^\circ\text{C}$  for 1 h. (a) NaY (b) NaX (c) LSX.

재함을 확인할 수 있었다.

Faujasite 구조를 갖는 제올라이트들의 Si/Al 비에 대한 특성을 확인하기 위해 NaX, NaY, LSX 제올라이트를 FT-IR로 분석하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 제올라이트에서 일반적으로 나타나는  $950\sim 1,250\text{ cm}^{-1}$  부근의 비대칭 신축밴드,  $420\sim 500\text{ cm}^{-1}$  부근의 T-O 결합(T=Si, Al)에 의한 bending mode, 그리고 제올라이트 내의 double ring을 의미하는  $500\sim 650\text{ cm}^{-1}$  부근의 피크가 모든 제올라이트에서 나타났다. Faujasite 구조를 갖는 제올라이트의 Si/Al 비는  $980\sim 1,100\text{ cm}^{-1}$  부근에 존재하는 비대칭 신축밴드를 통해 간접적으로 구별할 수 있는데, Fig. 4에 의하면 NaY, NaX, LSX 순으로 단파장으로 이동(blue shift)됨을 볼 수 있다. 이는 제올라이트 구조 내의  $\text{AlO}_4^-$ 의 비율이 증가함에 따라 단파장 쪽으로 이동하는 것으로 알려져 있다[15]. 따라서  $\text{NaY} > \text{NaX} > \text{LSX}$  제올라이트 순으로 Si/Al의 비가 작아짐을 알 수 있다.

#### 3-2. 질소 흡착 특성

일반적으로 faujasite 구조를 갖는 제올라이트들은 Si/Al의 비가 낮을수록 흡착 성능이 우수한데, 실제로 측정해본 결과,  $\text{NaY}$  (16.1%) <  $\text{NaX}$  (20.7%) <  $\text{LSX}$  (22.0%) 순으로 질소 흡착량이 증가하였다. 이것은 제올라이트 골격 내의 양이온의 수와 위치로 설명이 가능하다. Fig. 5에 faujasite(X or Y)의 구조를 나타내었다. 질소의 흡착은 제올라이트 표면의 양이온에서 일어나는데, Si/Al 비가

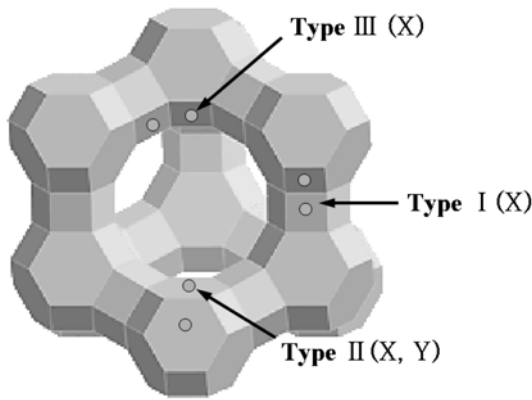


Fig. 5. Structure of faujasite (X or Y).

감소할수록 양이온의 수는 증가하므로 질소 흡착량이 증가하게 된다. 양이온은 제올라이트 내의 site I(I'), II(II'), III(III') 등에 위치하게 되는데, 산소와 질소 같은 이원자 분자가 제올라이트 X에 흡착될 때는 입체 효과로 인해 대개 site II와 III에 위치한 양이온에서 이루어지며 site I(I')에서는 이루어지지 않는다. 이는 site I이 faujasite 구조를 이루는 각 sodalite의 연결고리가 되는 hexagonal prism 내에 존재하여 이원자 분자가 들어갈 수 있는 공간이 좁아지게 되므로 site I에 존재하는 양이온과 흡착질이 상호작용할 수 없기 때문이다[16]. NaY 제올라이트는 NaX에 비해 양이온의 수가 적을 뿐만 아니라 양이온의 위치도 세공의 크기가 작은 site I과 II에만 국한되기 때문에 질소와 양이온간 상호 인력이 작용하기가 어렵다[3]. LSX가 NaX보다 질소 흡착량이 많은 것도 표면 양이온의 수가 많기 때문이기도 하지만, 그 외에 제올라이트 세공 내에서의 양이온의 위치에도 차이가 있을 것으로 사료된다.

양이온의 전하밀도와 질소 흡착량과의 관계를 알아보기 위해 1A (Li, Na, K), 2A(Mg, Ca, Ba)족 원소들을 각각 LSX 제올라이트에 이온교환 시켰다. 전하밀도는 전하량에 비례하고 이온 반경에는 반비례하므로 주기율표상에서 왼쪽으로 그리고 위로 갈수록 커진다. Fig. 6에 양이온의 종류에 따른 질소 흡착량을 나타내었다. 1A족 원소의 경우  $K^+ < Na^+ < Li^+$  이온의 순으로 2A족 원소의 경우  $Ba^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+}$  이온의 순으로 질소 흡착량이 증가하였으며,  $Li^+$  이온

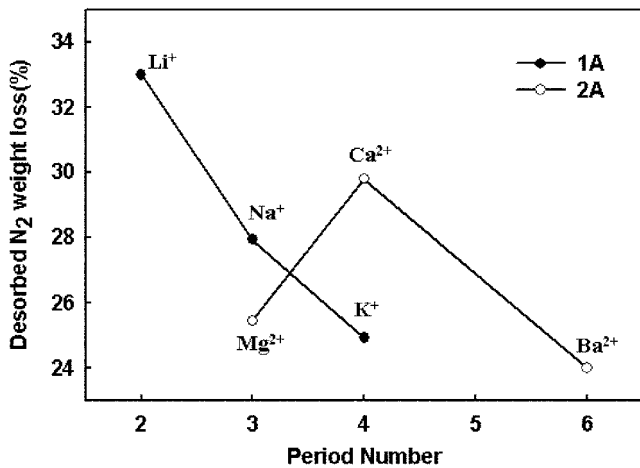


Fig. 6. Weight loss of N<sub>2</sub> desorbed from the LSX zeolites ion-exchanged by 1A and 2A group elements.

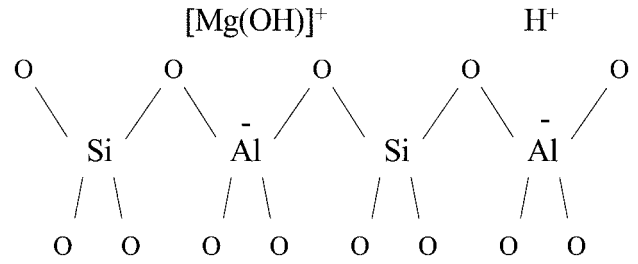


Fig. 7. The framework of zeolite X ion-exchanged by Mg<sup>2+</sup> cation.

의 질소 흡착 성능이 가장 뛰어났다. Fig. 6에 의하면 Mg<sup>2+</sup>를 제외한 나머지 양이온들의 질소 흡착량은 양이온의 전하밀도와 비례 관계에 있음을 알 수 있다. 양이온의 전하밀도가 클 경우 양이온에 배위되는 물분자의 수가 많아지므로 수화물 형태의 양이온의 크기가 커지게 되어 faujasite 구조의 제올라이트 세공 안으로 들어가지 못하게 된다. 수화물 형태의 Li<sup>+</sup> 이온은 faujasite 세공보다 크지만, 이온교환시 온도를 높여주면 제올라이트 골격과 Li<sup>+</sup> 수화물이 동시에 진동하게 되어 세공 내로의 진입이 가능하게 된다. 이후 물을 완전히 제거하면 Li<sup>+</sup> 이온이 제올라이트 세공 내에 자리 잡게 된다. 하지만 Ca<sup>2+</sup> 이온보다 전하밀도가 큰 Mg<sup>2+</sup> 이온의 경우 수분 친화도가 매우 강하여 활성화 과정을 거처도 Mg<sup>2+</sup>가 아닌 Fig. 7에서 보는 바와 같이 [Mg(OH)]<sup>+</sup>와 H<sup>+</sup>이온으로 존재하게 되어 Mg<sup>2+</sup> 양이온으로 존재하기가 어렵고 흡착질을 당기는 힘도 약해진다[17]. 이러한 이유로 MgLSX의 질소 흡착 성능이 CaLSX 보다 좋지 않았던 것으로 사료된다.

가장 우수한 질소 흡착 성능을 나타낸 Li<sup>+</sup> 이온에 대해 Li<sup>+</sup> 이온의 이온교환도에 따른 질소 흡착량을 측정하여 제올라이트 세공 내의 양이온 위치와 질소 흡착과의 관계를 알아보았다. Fig. 8에 LiLSX 제올라이트의 Li<sup>+</sup> 함량에 따른 질소 흡착량을 나타내었다. Li/Al 비가 0.65까지는 질소 흡착량에 큰 차이가 없지만 그 이상이 되면 급격히 증가하였다. Smudde 등[18]의 DRIFTS와 Raman 분석에 의하면 Li<sup>+</sup>이온이 67%까지는 제올라이트 내의 site I(I), II(II)에 위치하지만 그 이상이 되면 site III(III)에 위치하게 된다고 하였다. 따라서 site III(III)에 위치한 Li<sup>+</sup> 이온이 질소 흡착점으로써 중요한 역할을 했음을 알 수 있다. 실제로 site III(III)은 세공이 커서 양이온과 질소 분자와의 상호인력이 용이하게 일어날 수 있을 것으로 사료된다.

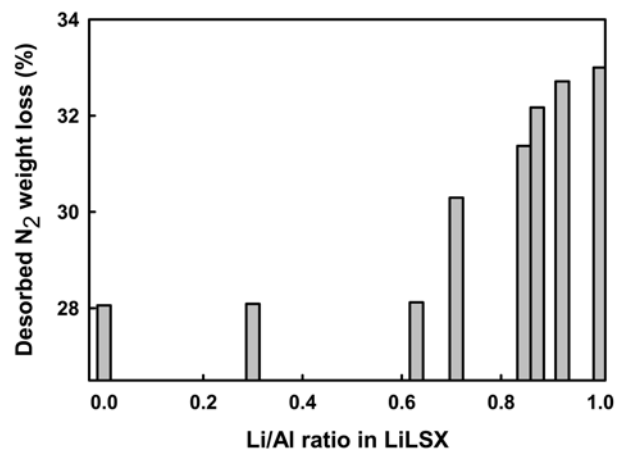


Fig. 8. Weight loss of N<sub>2</sub> desorbed from the LiLSX zeolite with an increase in the Li/Al ratio.

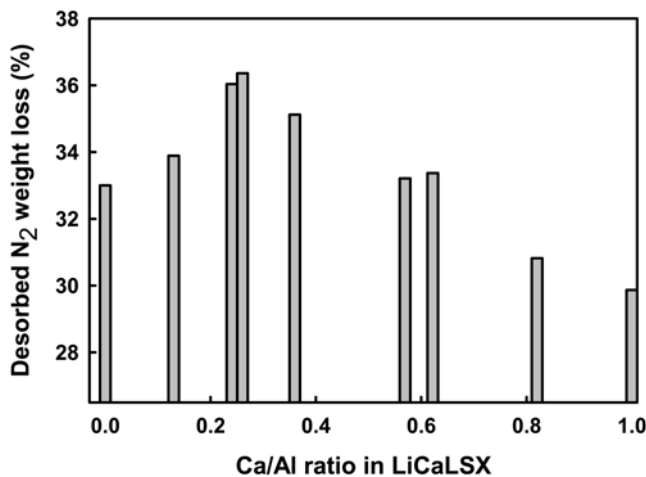


Fig. 9. Weight loss of N<sub>2</sub> desorbed from the LiCaLSX zeolite with an increase in the Ca/Al ratio.

질소 흡착에 영향을 미치지 못하는 site I(I'), II(II')에 위치한 Li<sup>+</sup> 이온 대신에 그 역할을 할 수 있는 다른 양이온을 이온교환시킨다면 질소 흡착 성능이 개선될 것으로 사료되어, Ca<sup>2+</sup> 이온을 선정하여 LiLSX 제올라이트에 이온교환시킨 후, 질소 흡착 테스트를 수행하였고, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Choudary 등[16]은 NaCaX 제올라이트의 Ca<sup>2+</sup> ion 함량을 변화시킨 결과, 50%까지 이온교환되었을 때는 Ca<sup>2+</sup> 이온이 site II에 위치한 Na<sup>+</sup> 이온과 교환되며, 더 증가하면 site I에 위치한 Na<sup>+</sup> 이온들까지 Ca<sup>2+</sup> 이온들에 의해 교환되어 site II와 III에 Ca<sup>2+</sup> 이온들이 위치하게 된다고 하였다. 이러한 Ca<sup>2+</sup> 이온들은 질소 흡착점으로 작용할 수가 있다. Fig. 9에 의하면 LiCaLSX 제올라이트의 경우 Ca/Al 비가 0.26일 때 36.4%로 질소 흡착 성능이 가장 좋았다. 이는 LiLSX(33.0%)나 CaLSX(29.8%)보다 질소 흡착 성능이 더 개선된 것이다. 이 결과로부터 site I(I'), II(II')에 위치한 Li<sup>+</sup> 이온들은 질소 흡착점으로 작용하기 어렵지만, Ca<sup>2+</sup> 이온으로 대체될 경우 새로운 질소 흡착점으로 작용함을 알 수 있다.

Fig. 10은 가장 많은 질소 흡착량을 보인 LiCaLSX (Ca/Al = 0.26) 제올라이트와 질소 흡착제로 쓰이는 상용 NaX 제올라이트의 질소,

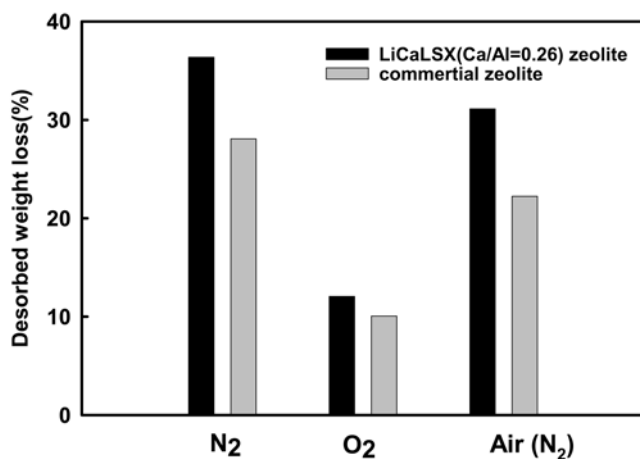


Fig. 10. Weight loss of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and air (N<sub>2</sub>) desorbed from the LiCaLSX (Ca/Al=0.26) and commercial zeolites.

산소, 공기의 흡착량을 비교한 결과이다. LiCaLSX (Ca/Al = 0.26) 제올라이트의 질소 흡착량이 상용 제올라이트보다 8.3% 많았다. 산소에 대한 흡착성능은 두 제올라이트 모두 질소에 비해 상당히 떨어짐을 알 수 있다. 산소보다 질소의 흡착량이 많은 것은 질소의 사극자에 의한 전기장의 세기가 산소보다 커서 질소와 양이온과의 상호작용의 세기가 더 강하기 때문이다. 이러한 질소에 대한 높은 선택성으로 인해 공기를 흡착제로 하였을 때에도 LiCaLSX(Ca/Al = 0.26) 제올라이트의 질소 흡착량은 상용제올라이트에 비해 높게 나타났다.

## 5. 결 론

제올라이트의 제조 변수인 젤 조성 및 결정화 시간을 변화시켜 LSX 제올라이트를 합성할 수 있었다. Na<sub>2</sub>O/(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) 비를 0.75로 하여 합성한 제올라이트는 격자 내의 Si/Al 비가 거의 1에 수렴됨을 XRF로 확인하였다. 합성된 LSX 제올라이트는 NaY, NaX 제올라이트보다 Si/Al 비가 작아서 질소 흡착 성능이 떨어졌다. 이는 Si/Al의 비가 작을수록 질소 흡착점이 되는 양이온의 수가 증가하기 때문이다.

1A, 2A족 양이온으로 이온교환된 LSX 제올라이트에 대해 질소 흡착 테스트를 수행한 결과 양이온의 전하밀도가 증가할수록 질소 흡착량이 증가하였다. LiLSX 제올라이트의 경우 질소 흡착 성능이 가장 뛰어났는데, 특히 Li/Al 비가 0.65 이상일 때 질소 흡착량이 급격히 증가하였다. Li<sup>+</sup> 이온은 제올라이트 세공 내의 supercage(site III, III')에 위치할 때, 질소 흡착점의 역할을 하였다. LiLSX 제올라이트에 Ca<sup>2+</sup> 이온을 이온교환시킨 결과 질소 흡착 성능이 더 향상되었는데, Ca/Al의 비가 0.26일 때 질소 흡착 성능이 가장 좋았다. LiCaLSX(Ca/Al = 0.26) 제올라이트는 기존의 상용 NaX 제올라이트보다 질소 흡착 성능이 우수하였다.

## 감 사

본 연구는 서강대학교 산업기술연구소의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Ruthven, D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Process, John Wiley and Sons, New York(1984).
- Coe, C. G., Gaffrey, T. R., Srinivasan, R. and Naheiri, T., in E. C. Vansant(Ed.), Separation Technology, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1994).
- Ogawa, N., Hirano, S. and Habashi, K., "Adsorbent for Air Separation, Production Method Thereof, and Air-separation Method Using It," U.S. Patent No. 5,868,818(1999).
- Lennartz, J. W., Hayhurst, D. T. and Huang, J. T., "Nitrogen Adsorption in Mordenite Using a Novel High Pressure Adsorption Balance," *Zeolites*, **2**, 121-124(1982).
- Coe, C. G. and Kuznicki, S. M., "Nitrogen Adsorption Process," U.S. Patent No. 4,544,378(1985).
- Baksh, M. S. A., Kikkinides, E. S. and Yang, R. T., "Lithium Type X Zeolite as a Superior Sorbent for Air Separation," *Sep. Sci. Tech.*, **27**(3), 277-294(1992).

7. Bajusz, I. G. and Goodwin Jr, J. G., " $N_2$  Adsorption in LiX zeolite: Isotopic Transient Analysis," *Langmuir*, **13**, 6550-6554(1997).
8. Jeon, H. J., *Catalysis an Introduction*, Hanlimwon(1995).
9. Kühn, G. H., "Crystallization of Low-Silica Faujasite ( $SiO_2/Al_2O_3 \sim 2.0$ )," *Zeolites*, **7**, 451-457(1987).
10. Butter, S. A. and Kuznicki, S. M., "Synthesis of Maximum Aluminum X Zeolites;" U.S. Patent No. 4,606,899(1986).
11. Basaldella, E. I. and Tara, J. C., "Synthesis of LSX Zeolite in the Na/K System: Influence of the Na/K Ratio;" *Zeolites*, **15**, 243-246 (1995).
12. Plevert, J., Renzo, F. D., Fajula, F. and Chiari, G., "Structure of Dehydrated Zeolite Li-LSX by Neutron Diffraction: Evidence for a Low Temperature Orthorhombic Faujasite;" *J. Phys. Chem. B*, **101**(49), 10340-10346(1997).
13. Godber, J., Baker, M. D. and Ozin, G. A., "Far-IR Spectroscopy of Alkali-Metal and Alkaline-Earth Cations in Faujasite Zeolites;" *J. Phys. Chem.* **93**, 1409-1421(1989).
14. Lechert, H., *Zeolites: Science and Technology*, edited by Ribeiro, F. R., Rodrigues, A. E., Rollmann, L. D. and Naccache, C., NATO ASI Series E: Applied Science-No. 80, Martinus Nijhoff Publishers, Hague 151-192(1984).
15. Dyer, A., *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, New York(1989).
16. Choudary, N. V., Jassa, R. V., and Bhat, S. G. T., *Zeolites and related microporous materials: state of the art 1994*, edited by Weitkamp, J., Karge, H. G., Pfeifer, H., Hölderich, W., 84 part B, Elsevier, 1247-1254(1994).
17. Sherman, J. D., *Zeolites: Science and Technology*, edited by Ribeiro, F. R., Rodrigues, A. E., Rollmann, L. D. and Naccache, C., NATO ASI Series E: Applied Science-No. 80, Martinus Nijhoff Publishers, Hague 583-623(1984).
18. Smudde, G. H., Slager, T. L., Coe, C. G., MacDougall, J. E. and Weigel, S. J., "DRIFTS and Raman Investigation of  $N_2$  and  $O_2$  Adsorption on Zeolites at Ambient Temperature;" *Applied Spectroscopy*, **49**(12), 1747-1755(1995).