

다양한 구조와 양이온을 갖는 제올라이트 분체의 수증기 흡착 거동 연구

송주섭 · Pankaj Sharma · 김범주 · 김민지 · 한문희 · 조철희
충남대학교 에너지과학기술대학원

(2014년 10월 21일 접수, 2014년 12월 5일 수정, 2014년 12월 5일 채택)

Adsorption of water vapor on zeolites of different framework types and alkali ions

Ju-Sub Song · Pankaj Sharma · Beom-Ju Kim · Min-Zi Kim · Moon-Hee Han · Churl-Hee Cho[†]
Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University
(Received 21 October 2014, Revised 5 December 2014, Accepted 5 December 2014)

요 약

본 연구에서는 LTA, FAU, CHA, RHO 제올라이트 분체 9종의 298.15 K에서의 수증기 흡착 특성을 고찰하여 구조, Si/Al 몰 비, 양이온 종류가 제올라이트 분체의 수증기 흡착에 미치는 영향을 고찰하였다. 수증기 흡착량은 RHO < CHA \approx LTA < FAU 제올라이트 분체 순으로 증가하였다. FAU 제올라이트 분체의 경우, Si/Al 몰 비가 작은 NaY 제올라이트 분체가 13X 제올라이트 분체에 비하여 우수한 수증기 흡착량(406 mg/g)을 보였다. LTA 제올라이트 분체의 경우, Ca로 치환 5A 제올라이트 분체가 3A, 4A 제올라이트 분체에 비하여 우수한 수증기 흡착량(282 mg/g)을 보였다. CHA 제올라이트 분체는 Si/Al 몰 비가 2.35으로 LTA 제올라이트 분체의 Si/Al 몰 비보다 컸지만 LTA 제올라이트 분체와 유사한 수증기 흡착량을 보였다. 또한, RHO 제올라이트 분체는 Si/Al 몰 비가 3.56으로 컸지만 (188 mg/g)으로 상당량의 수증기 흡착량을 보였다. 본 연구결과로부터 FAU, LTA 제올라이트 분체뿐만 아니라 Si/Al 몰 비가 커서 화학적 내구성이 우수할 것으로 예상되는 CHA, RHO 제올라이트 분체도 우수한 제습 흡착제임을 확인할 수 있었다.

주요어 : 제올라이트, 수증기 흡착, 결정구조, Si/Al 몰 비, 알칼리 이온

Abstract - In the present study, water vapor adsorption was evaluated at 298.15K for 9 different zeolites having LTA, FAU, CHA, and RHO frameworks, and then effect of framework type, Si/Al molar ratio, and alkali ion type on water up-take was investigated. Zeolites showed water up-takes which were increased in an order of RHO < CHA \approx LTA < FAU frameworks. NaY zeolite having FAU framework showed a water up-take of 406 mg/g at p/po=0.5. The up-take was a little larger than that of 13X zeolite with the same framework. Among LTA zeolites, Ca-type 5A zeolite showed the highest water adsorption (282 mg/g at p/po=0.5) which could be explained by the large pore volume. Both CHA zeolite with a Si/Al molar ratio of 2.35 and RHO zeolite with a Si/Al molar ratio of 3.56 showed considerable water up-takes, even though the Si/Al molar ratio was much larger than that of LTA zeolite. In the present study, it is announced that in addition to FAU and LTA zeolites, CHA and RHO zeolites can be a promising dehumidification adsorbent.

[†]To whom corresponding should be addressed.

Graduate School of Energy Science and Technology,
Chungnam National University, 99 Daehakro, Yuseong-gu,
Daejeon 305-763, Republic of Korea
Tel : 042-821-8606 E-mail : choch@cnu.ac.kr

Key words : zeolite, water vapor adsorption, structure, Si/Al molar ratio, alkali ion

1. 서 론

흡착제를 이용한 제습공정은 건물 건조, 반도체용 가스 제습, 식품·음료 보관가스 제습 등의 고전적인 산업분야뿐만 아니라 흡착 히트펌프(AHP), 원자력 플랜트 중수 회수, 알코올 등의 유기용매 탈수 등의 첨단산업 공정에 적용되고 있다. 또한, 천연가스, 매립지 부생가스, 합성가스, 연소 배가스 등 여러 중요한 가스 흐름 내에는 습기가 다량 존재하므로, 습기가 불순물과 유해물질의 정제, 유용물질로의 전환 공정을 방해하게 되고 따라서 습기 제거가 매우 중요하다[1-4]. 또한, 가스 흐름 내에 습기가 존재할 경우 이송 및 가압 시에 습기가 응축과 부식을 일으키므로 그 제어가 중요하다. 현재까지 대표적으로 산업화된 제습용 흡착제로는 실리카 겔, 알루미늄, 활성탄, 칼슘염, 제올라이트 등이 있으며 대부분의 습기 흡착에 대한 연구가 실리카 겔, 알루미늄, 활성탄에 대하여 이루어져 왔고, 2000년 이후에야 제올라이트에 대한 연구가 진행되어져 왔다[1,5-9].

제올라이트(zeolite)는 산화규소의 +4가 규소 일부가 +3가 알루미늄으로 치환되고 도입된 알루미늄 근처에 +1가 또는 +2가 양이온이 전기 중성을 유지하기 위하여 위치한 결정질 알루미늄규산광물(aluminosilicate)의 일종이다. 규소 일부를 치환한 알루미늄의 음 전하 또는 산소이온의 음전하와 양이온의 양 전하가 표면에 분포함으로써 쌍극자(dipole)를 만들고 또한 제올라이트 내에 포함된 물 성분이 표면에 수산화 라디칼(hydroxyl ligand)을 형성하기 때문에 제올라이트는 강한 극성 물질로 극성 분자에 친화력을 갖는다 [10-13]. 따라서, 산화규소가 알루미늄으로 치환된 제올라이트는 물과 같은 극성 분자에 대하여 화학적 친화력을 갖는다. 특히, 실리카 겔 및 활성탄과 달리 제올라이트는 미세기공이 결정구조에서 발생하였기 때문에 미세기공 분포가 매우 좁고, 기공율이 높으며 또한 양이온 교환 능력을 갖고 있어 수증기 흡착성과 선택성의 제어가 용이한 소재이다[1,7,14,15].

현재까지 알려진 친수성 제올라이트로는 LTA(Linde type A) 형(3A, 4A, 5A)과 FAU(Faujasite) 형(NaX, NaY) 제올라이트 등이 있으며, 최근 LTA 형과 FAU 형 제올라이트가 물 함량이 매우 큰 경우

또는 산(acid)을 포함하는 경우에 결정구조가 취약해지는 문제점 때문에 CHA(Chabazite) 제올라이트와 같은 새로운 구조의 제올라이트에 대한 습기 흡착 연구가 진행 중에 있다[16,17]. 즉, 제올라이트의 습기 흡착성은 결정구조 즉, 미세기공, Si/Al 몰 비, 양이온에 의하여 결정된다고 할 수 있다. 지금까지 제올라이트의 습기흡착 연구는 Si/Al 몰 비와 양이온의 종류가 제올라이트의 습기 흡착에 미치는 영향에 대하여 많은 연구가 진행되었으나 대부분 LTA 형, FAU 형에 국한되어 진행되었다.[7,12,18].

본 연구에서는 양이온 종류가 K, Na, Ca인 3A, 4A, 5A 제올라이트 분체, 입자 크기가 차이가 있는 2종의 4A 제올라이트 분체, Si/Al 몰 비가 차이가 있는 13X와 NaY 제올라이트 분체, 그리고 실험실에서 합성된 CHA와 RHO(zeolite RHO) 제올라이트 분체의 298.15 K에서의 수증기 흡착 특성을 고찰하여 보았다. 이의 결과로부터 양이온 종류, 입자 크기, Si/Al 몰 비, 그리고 새로운 제올라이트 상이 수증기 흡착에 미치는 영향을 고찰하였고, 4A, 13X, RHO 제올라이트 분체의 운동역학적 수증기 흡착거동도 살펴보았다.

2. 실험 방법

2-1. 시료 및 특성분석

본 연구에서는 상용 제올라이트 분체 3A(Molecular sieves 3A powder, Sigma-Aldrich, USA), 4A(Molecular sieves 4A powder, Sigma-Aldrich, USA), 5A(Molecular sieves 5A powder, Sigma-Aldrich, USA), 13X(Molecular sieves 13X powder, Sigma-Aldrich, USA), NaY(Molecular sieves NaY powder, Sigma-Aldrich, USA) 제올라이트 분체 5종을 사용하였고 각각 3A-C, 4A-C, 5A-C, 13X-C, NaY-C 제올라이트 분체로 명명하였다. 또한 본 연구에서는 실험실에서 합성된 입경이 각각 90, 1500 nm인 2종의 4A 제올라이트 분체와 CHA, RHO 제올라이트 분체 각 1종을 사용하였고 4A-90, 4A-1500, CHA, RHO 제올라이트 분체로 명명하였다. 즉, 본 연구에서 수증기 흡착은 상용 제올라이트 분체 5종, 합성 제올라이트 분체 4종으로 총 9종의 서로 다른 제올라이트 분체에 대하여 연구

되었다.

4A-90 제올라이트 분체는 Al 원료로 Aluminum isopropoxide($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich, USA), Si 원료로 Tetramethylammonium silicate solution(15-20 wt%, $\geq 99.99\%$, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였고 구조유도물질로 Tetramethylammonium hydroxide pentahydrate(98%, Alfa Aesar Co)를 사용하여 85°C에서 1일 동안 수열 합성하여 제조된 직경 80 nm 크기의 NaA 제올라이트 분체이다. 4A-1500 제올라이트 분체는 Al 원료로 sodium aluminate($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 1.1-1.3$, Showa, JAPAN), Si 원료로 sodium silicate($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2.06-2.31$, Wako Pure Chemical, JAPAN)를 사용하였고 100°C에서 3시간 동안 수열 합성하여 제조된 직경 1500 nm인 NaA 제올라이트 분체이다. 90과 1500은 평균입경이 90 nm, 1500 nm임을 의미한다. 또한, CHA 제올라이트 분체는 Al 원료로 aluminum hydroxide(Samchun Chemicals, Republic of KOREA), 칼륨 원료로 potassium hydroxide($\geq 85\%$, Sigma-Aldrich, USA), Si 원료로 colloidal silica solution(LUDOX HS-30, 40 wt% suspension in water, Aldrich, USA)를 사용하였으며 스트론튬 원료로 strontium nitrate(97%, Junsei, JAPAN)를 사용하였고 150°C에서 120시간동안 수열 합성하여 제조된 K-Sr계 CHA 제올라이트 분체였다. RHO 제올라이트 분체는 Al 원료로 sodium aluminate($\text{Al}_2\text{O}_3 : 51-55\%$, $\text{Na}_2\text{O} : 38-42\%$, Showa, JAPAN), 세슘 원료로 cesium hydroxide solution(50 wt%, Aldrich, USA), Si 원료로 colloidal silica solution (LUDOX HS-30, 40 wt% suspension in water, Aldrich, USA)를 사용하였다. 구조유도물질로는 18-crown-6(1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane, Sigma-Aldrich, USA), sodium hydroxide(97% Assay, JUNSEI, JAPAN)를 사용하였고 110°C에서 4일 동안 수열 합성하여 제조된 Na-Cs계 RHO 제올라이트 분체이다.

본 연구에서 제올라이트 분체의 미세구조는 SEM(JSM-7000F, JEOL)으로 분석하였으며, SEM 분석 중에 장착된 EDS로 조성분석을 수행하였다. 각 제올라이트 분체의 결정상은 40 kV, 40 mA에서 XRD(D8 ADVANCE, Bruker AXS)분석을 통해 이루어졌다. 제올라이트 분체의 비표면적과 기공 부피는 수증기 흡착 시에 BET 흡착 등온식을 이용하여 평가되었다.

2-2. 수증기 흡착

제올라이트 분체의 수증기 흡착 거동은 BET장치(Bel-sorp max, JAPAN)를 사용하여 진공상태로부터 상압에 이르는 압력 범위와 298.15 K의 일정한 온도에서 평가되었다. 또한 제올라이트 분체들의 흡착이 이루어지는 속도를 고찰하기 위하여 LDF(Linear driving force)식을 이용하여 수증기 흡착에서의 속도를 측정하였다. 모든 제올라이트 분체는 수증기 흡착 특성 평가 전에 400°C, 진공에서 전처리 과정을 거쳤다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 제올라이트 분체 특성 분석

Fig. 1은 본 연구에 사용된 3A-C, 4A-C, 5A-C, 4A-90, 4A-1500, 13X-C, NaY-C, CHA, RHO 제올라이트 분체의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. LTA 구조를 갖는 3A-C, 4A-C, 5A-C, 4A-90, 4A-1500 제올라이트 분체는 정육면체(cube) 모양의 입자임을 알 수 있다. 상용 LTA 제올라이트 분체인 3A-C, 4A-C, 5A-C의 입자크기는 3-5 μm 인 큰 입자들과 약 1 μm 이하의 부스러지거나 큰 입자에 달라 붙어 있는 작은 입자들로 이루어져 있음을 알 수 있다. 반면에 실험실에서 합성한 LTA 구조를 갖는 4A-90 제올라이트 분체는 평균입경이 90 nm이며 매우 균일한 크기를 갖고 있는 분체였고, 4A-1500 제올라이트 분체는 큰 입자의 경우 약 1.5 μm 를 갖고 작은 입자의 경우 약 500-1000 nm 범위의 크기를 갖고 있음을 알 수 있다. FAU 구조를 갖는 상업용 13X-C 제올라이트 분체는 1 μm 이하의 썩브마이크론(submicron) 크기의 작은 입자들이 응집되어 약 2-3 μm 응집체 구조를 갖고 있으며, NaY-C 제올라이트 분체는 3 μm 의 큰 입자가 대부분이나 1 μm 부근의 작은 입자도 존재함을 확인할 수 있다. NaY-C 제올라이트 분체는 13X-C 제올라이트 분체에 비하여 상대적으로 입자 크기가 컸다. 실험실에서 합성된 CHA 제올라이트 분체는 수 μm 의 실타래 모양의 구형 입자임을 알 수 있으며 구형 입자는 수십 나노 크기의 일차입자로 구성됨을 확인할 수 있었다. 또한 실험실에서 합성된 RHO 제올라이트 분체의 경우에도 약 1.2 μm 크기의 정육면체 모양의 입자이었고 정육면체 입자는 수백 nm의 작은 일차입자로 이루어짐을

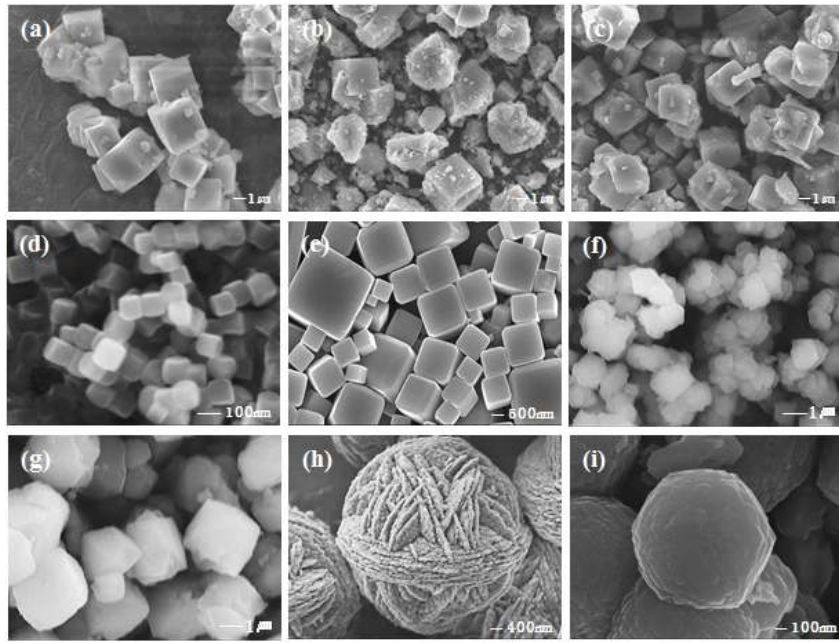


Fig. 1. SEM images of (a) 3A-C, (b) 4A-C, (c) 5A-C, (d) 4A-90, (e) 4A-1500, (f) 13X-C, (g) NaY-C, (h) CHA and (i) RHO zeolites.

확인할 수 있다. 즉, 3A-C, 4A-C, 5A-C, 4A-90, 4A-1500, 13X-C, NaY-C 제올라이트 분체는 단결정 입자에 가까운 반면 CHA, RHO 제올라이트 분체는 나노크기의 일차입자로 구성된 이차입자이었다.

Table 1에 3A-C, 4A-C, 5A-C, 4A-90, 4A-1500, 13X-C, NaY-C, CHA, RHO 제올라이트 분체의 금속 성분 에 대한 EDS 조성분석 결과를 나타내었다. LTA형 구조를 갖는 3A-C, 4A-C, 5A-C, 4A-90, 4A-1500 제올라이트 분체의 Si/Al 몰 비는 거의 1에 가까웠으며 Si/Al 몰 비가 1에 가까운 것은 NaA 제올라이트 분체의 이론적 조성($\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) 조성 과 잘 일치하였다. 3A-C의 경우 K/Na 몰 비가 0.63이었으므로 4A의 Na 이온의 약 39%가 K 이온으로 치환된 LTA 제올라이트 분체임을 알 수 있었다. 5A-C 제올라이트 분체의 경우 Ca/Na 몰 비가 1.13으로 2개의 Na 이온이 1개의 Ca 이온과 치환됨을 고려할 때에 4A의 Na 이온의 약 69%가 +2가인 Ca 이온으로 치환된 구조이었다. FAU 구조를 갖는 13X-C, NaY-C 제올라이트 분체의 경우 13X-C는 Si/Al 몰 비가 2.78인 반면 NaY-C 제올라이트 분체의 경우 1.31을 가졌다. 즉, NaY-C 제올라이트 분체가 13X-C 제올라이트 분체에 비하여 보다 친수성이며 극성임을 알 수 있다. 또한 CHA 제올라이트 분체의 경우 Si/Al 몰 비가 2.35이었으며, 양이온 자리는

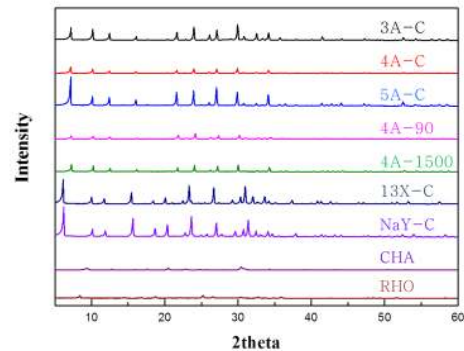


Fig. 2. XRD patterns of (a) 3A-C, (b) 4A-C, (c) 5A-C, (d) 4A-90, (e) 4A-1500, (f) 13X-C, (g) NaY-C, (h) CHA and (i) RHO zeolites.

대부분 K 이온에 의해 자리 잡고 있었고 일부 Sr이 자리함을 알 수 있다. RHO 제올라이트 분체의 경우 Si/Al 몰 비가 3.56이었으며, 양이온은 Na와 Cs으로 구성되어 있었다.

Fig. 2는 3A-C, 4A-C, 5A-C, 4A-90, 4A-1500, 13X-C, NaY-C, CHA, RHO 제올라이트 분체의 X-선 회절 무늬를 나타낸 그림이다. 3A-C, 4A-C, 5A-C, 4A-90, 4A-1500 제올라이트 분체는 전형적인 LTA 제올라이트의 X-선 회절무늬를 갖고 있었고 회절 피크의 위치도 잘 일치하였다. 또한 FAU 구조를

Table 1. EDS analysis results for zeolites applied in the present study.

Sample	Composition (Atomic %)							Si/Al
	Si	Al	K	Na	Ca	Sr	Cs	
3A-C	35.28	32.34	12.50	19.87	-	-	-	1.09
4A-C	35.35	32.84	-	31.81	-	-	-	1.07
5A-C	39.48	36.55	-	11.23	12.74	-	-	1.08
4A-90	35.98	32.32	-	31.70	-	-	-	1.11
4A-1500	36.11	34.47	-	29.31	-	-	-	1.04
13X-C	65.91	23.68	-	10.41	-	-	-	2.78
NaY-C	48.25	36.60	-	15.14	-	-	-	1.31
CHA	56.87	24.14	17.42	-	-	1.57	-	2.35
RHO	62.62	17.57	-	14.21	-	-	5.60	3.56

Table 2. Micropore characteristics of zeolites applied in the present study.

Samples	Theoretical window diameter (Å)	BET plots	
		Specific surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)
3A-C	3	819.43	0.2472
4A-C	4	763.97	0.2301
5A-C	5	818.76	0.2546
4A-90	4	848.01	0.2753
4A-1500	4	880.38	0.2569
13X-C	7.4	1050.3	0.3217
NaY-C	7.4	1259.1	0.3298
CHA	3.8	814.46	0.2552
RHO	3.6	511.48	0.1858

갖는 13X-C, NaY-C 제올라이트 분체는 FAU 제올라이트에 대한 일반적인 회절 무늬를 가졌으며 회절 피크의 2θ 값은 7.8° , 10.0° , 11.78° , 15.48° , 21.14° , 24.38° , 26.74° , 30.31° , 34.41° , 41.06° , 44.6° 등으로 잘 일치하였다. 합성된 CHA 제올라이트 분체는 보고된 CHA 제올라이트의 X-선 회절무늬와 일치하는 회절 무늬를 갖고 있었으며, RHO 제올라이트 분체의 경우에도 RHO 제올라이트에서 보고된 회절 각(2θ) 즉, 8.36° , 14.47° , 18.69° , 25.14° , 26.52° , 30.31° , 32.61° , 35.82° 에서 회절 피크가 관찰되었다.

Table 2에서는 3A-C, 4A-C, 5A-C, 4A-90, 4A-1500, 13X-C, NaY-C, CHA, RHO 제올라이트 분체의 이론적 미세기공의 창 직경(window diameter)과 수증기 흡착에 의하여 평가된 비표면적 및 기공부피를 나타내었다. BET장치로 분석된 제올라이트 분체들의 비표면적 값은 NaY-C > 13X-C > 4A-1500 > 4A-90 > 3A-C > 5A-C > CHA > 4A-C > RHO 제올라이트 분체의 순서로 감소하였으며 기공 부피는 NaY-C > 13X-C > 4A-90 > 4A-1500 > CHA > 5A-C > 3A-C > 4A-C > RHO 제올라이트

분체의 순서로 감소됨을 확인 할 수 있다. 즉, FAU 구조를 갖는 제올라이트 분체가 LTA, CHA, RHO 구조를 갖는 제올라이트 분체보다 비표면적과 기공부피가 컸다. 또한 CHA 제올라이트 분체의 비표면적과 기공 부피는 LTA 제올라이트 분체와 유사하였으며, RHO 제올라이트 분체는 LTA 제올라이트 분체보다 적은 비표면적과 기공부피 값을 보였다.

3-2. 제올라이트 분체의 수증기 흡착 거동

3A-C, 4A-C, 5A-C, 4A-90, 4A-1500, 13X-C, NaY-C, CHA, RHO 제올라이트 분체들의 수증기 흡착등온선을 Fig. 3(a)에 나타내었다. 모든 제올라이트 분체는 낮은 상대 수증기 압력(p/p_0)에서 급격한 수증기 흡착을 보이고 상대 수증기 압력이 증가할 경우 완만한 흡착량 증가를 보이는 Langmuir 흡착등온선을 가졌다. 낮은 상대 수증기 압력에서 급격한 수증기 흡착을 보이는 것은 제올라이트 분체 내의 미세기공(micropore)에 의한 수증기 흡착으로 설명되었다. 즉, 제올라이트의 알칼리 및 알칼리회토류 금속 이온에 의해 발생된 극성은 극성분자인 물에 대하여 강한

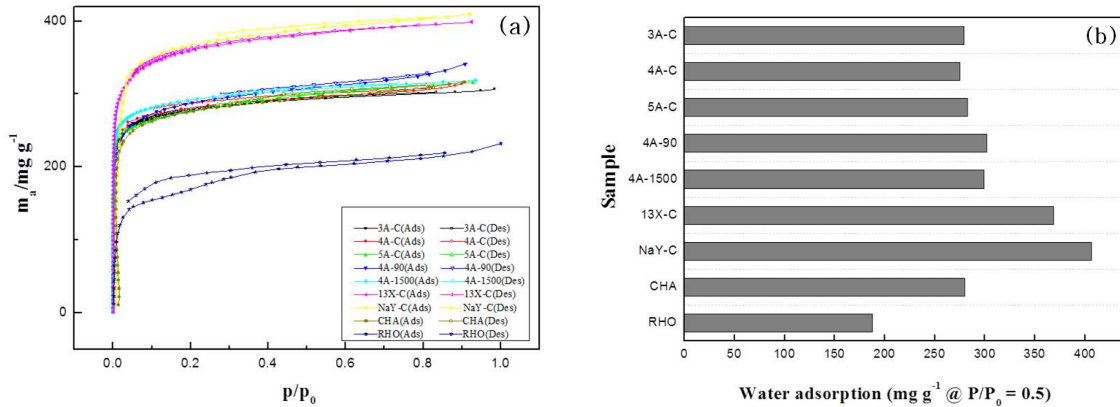


Fig. 3. Plots for (a) water vapor isotherms at 298.15 K and (b) water up-takes at $p/p_0=0.5$ of zeolites applied in this study.

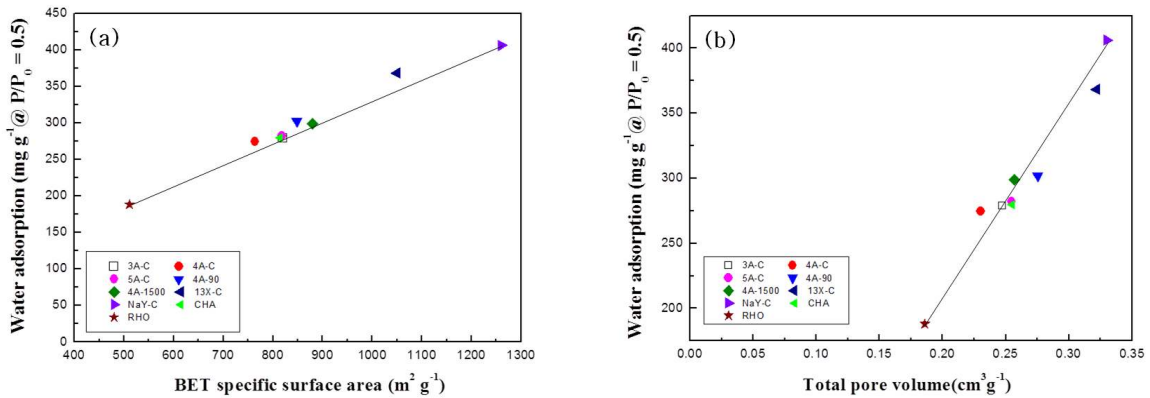


Fig. 4. Plots of water up-takes at $p/p_0=0.5$ as a function of (a) specific surface area and (b) total pore volume.

화학적 친화력을 가지므로 마치 화학적 결합과 같이 강한 흡착성을 가진 것이다. 다른 분체와 달리 RHO 제올라이트 분체의 경우 상대 수증기 압력이 0.2 부근에서 2번째의 수증기 흡착 거동을 보였다. 또한, RHO 제올라이트 분체의 수증기 흡탈착 이력 (hysteresis loop)을 고려할 때에 RHO 제올라이트 분체에는 메조기공(mesopore)이 존재함을 의미하였고 상대 수증기 압력이 0.2 부근에서 2차 수증기 흡착 거동을 보이는 것은 메조기공에 의한 것으로 판단되었다. Fig. 1(i)에서 볼 수 있듯이 정육면체의 RHO 제올라이트 분체는 수백 nm의 작은 일차 입자로 이루어져 있으며, 따라서 RHO 제올라이트 분체의 메조기공은 일차입자 사이의 입자간 계면에 의해 발생된 것으로 판단되었다. Fig. 3(a)의 LTA, FAU, CHA, RHO 제올라이트 분체의 흡착등온선으로부터 수증기

흡착량을 결정하는 대표적인 물성은 결정구조임을 확인할 수 있다. 즉, $RHO < CHA \approx LTA < FAU$ 제올라이트 분체 순서로 수증기 흡착량은 증가하였다.

Fig. 3(a)의 흡착등온선으로부터 상대 수증기 압력이 0.5인 경우($p/p_0=0.5$)의 수증기 흡착량을 Fig. 3(b)에 나타내었다. 가장 높은 수증기 흡착량을 보인 FAU 구조를 갖는 13X-C, NaY-C 제올라이트 분체의 수증기 흡착량은 368, 406 mg/g 이었다. Table 1로부터 13X-C 제올라이트 분체와 NaY-C 제올라이트 분체의 Si/Al 몰 비는 2.78, 1.31이었고 알칼리 Na 이온의 조성은 10.41과 15.14 atomic %로 NaY-C 제올라이트 분체가 13X-C 제올라이트 분체보다 컸다. 따라서 NaY-C 제올라이트 분체의 수증기 흡착량이 13X-C 제올라이트 분체의 수증기 흡착량보다 큰 것은 알칼리 Na 이온의 함량이 증가하여 제올라이트

분체 표면의 극성이 증진되었기 때문에 판단되었다. LTA 구조를 갖는 3A-C, 4A-C, 5A-C, 4A-90, 4A-1500 제올라이트 분체의 수증기 흡착량은 각각 279, 275, 282, 302, 299 mg/g이었으며 4A-C < 3A-C < 5A-C < 4A-1500 < 4A-90 순서로 증가하였다. 실험실에서 합성된 4A-1500, 4A-90 제올라이트 분체가 상업용 4A-C, 3A-C, 5A-C 제올라이트 분체보다 우수한 수증기 흡착을 보였다. 알칼리 양이온이 Na인 4A-90, 4A-1500, 4A-C 제올라이트 분체의 수증기 흡착량을 비교하면 입자크기가 작을수록 수증기 흡착량은 증가하였다. 평형 수증기 흡착량에 입자크기 차이에 의한 흡착속도 차이가 일부 관여되는 것으로 판단되었고 이에 대한 연구는 보다 진행되어야 할 것으로 판단되었다. 상업용 LTA 제올라이트 분체인 3A-C, 4A-C, 5A-C의 수증기 흡착량을 비교하면 4A-C < 3A-C < 5A-C 제올라이트 분체의 순서로 증가하였으나 그 차이는 거의 없었다. 위에서 언급하였지만 3A-C 제올라이트 분체는 4A-C 제올라이트 분체의 Na 이온 39%가 K이온으로 치환된 분체이고, 5A-C는 4A-C의 Na 이온의 69%가 Ca 이온으로 치환된 제올라이트 분체이다. 기공의 관점에서 고려하면 3A < 4A < 5A 제올라이트 분체 순서로 수증기 흡착량은 증가하여야 한다. 5A-C 제올라이트 분체가 가장 큰 수증기 흡착량을 보이는 것은 큰 기공경 즉, 기공부피에 기인한 것으로 판단되었다. CHA 제올라이트 분체는 상대 수증기 압력이 0.5인 경우 ($p/p_0=0.5$) 280 mg/g의 수증기 흡착량을 가졌으며 RHO 제올라이트 분체는 188 mg/g의 수증기 흡착량을 가졌다. CHA 제올라이트 분체는 Si/Al 몰 비가 2.35이지만 LTA 제올라이트 분체와 유사한 수증기 흡착량을 가지는 반면 RHO 제올라이트 분체는 LTA 제올라이트 분체보다 낮은 수증기 흡착량을 보였다. RHO 제올라이트 분체의 경우 Si/Al 함량이 3.56으로 크다. 즉, 알칼리 금속이온의 농도가 작아서 LTA 제올라이트 분체보다 낮은 수증기 흡착량을 보이는 것으로 판단되었다.

상대 수증기 압력이 0.5인 경우($p/p_0=0.5$)의 수증기 흡착량을 BET 비표면적과 기공부피의 함수로 나타낸 그림을 Fig. 4(a)와 4(b)에 나타내었다. 수증기 흡착량은 비표면적과 기공부피에 직선적으로 증가함을 확인할 수 있다. 따라서, 수증기 흡착량을 결정하는 가장 중요한 인자는 비표면적과 미세기공 부피임을 확인할 수 있다.

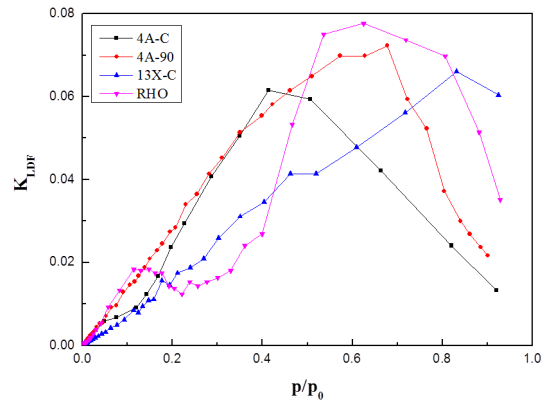


Fig. 5. Mass transfer coefficients as a function of relative water vapor pressure(p/p_0).

수증기 흡착에 있어서 흡착제 내부로 확산되어 들어가는 속도가 중요하므로 식(1)에 나타낸 LDF(Linear driving force) 흡착속도 방정식을 이용하여 4A-C, 4A-90, 13X-C, RHO 제올라이트 분체의 물질이동상수(K_{LDF} , mass transfer coefficient, 1/sec) 즉, 흡착제 내부로 확산되어 들어가는 속도를 구하여 Fig. 5에 나타내었다[19-23].

$$\frac{dq}{dt} = K_{LDF}(q^* - q) \text{ -----(1)}$$

여기서 q 는 흡착량(cm^3/g), t 는 시간(sec), q^* 는 평형 흡착량(cm^3/g)을 나타낸다.

Fig. 5에 나타낸 바와 같이, 4A-C, 4A-90, 13X-C, RHO 제올라이트 분체의 수증기 흡착에 대한 물질이동상수는 p/p_0 가 증가함에 따라서 증가하다가 다시 감소하였다. 이는 낮은 p/p_0 에서 주로 미세기공(micropore)에 의하여 수증기 흡착이 주로 일어나기 때문에 낮은 p/p_0 에서 평형 흡착량에 도달하는 시간은 증가된다. 즉, p/p_0 가 초기에 증가함에 따라서 평형 흡착량에 도달하는 시간은 감소하게 되고 따라서 물질이동상수는 증가하게 된다. 반면 p/p_0 가 0.5 이상인 경우, 수증기의 다층(multi-layer) 흡착이 발생하기 시작하여 평형 흡착량에 도달하는 시간이 다시 증가하게 되고 따라서 물질이동상수는 감소하는 것이다. RHO 제올라이트 분체의 경우 물질이동상수가 p/p_0 가 증가함에 따라서 두 번의 최대점을 보이는 것은 RHO 제올라이트 분체에 메조기공(mesopore)를 포함하고 있기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 LTA, FAU, CHA, RHO 제올라이트 분체의 298.15K에서의 수증기 흡착 특성을 고찰하였다. 그 결과 수증기 흡착량은 $RHO < CHA \approx LTA < FAU$ 제올라이트 분체 순서로 증가하였고 이는 FAU 제올라이트 분체의 높은 비표면적과 기공부피에 기인한 것으로 판단되었다. FAU 제올라이트 분체의 경우 Si/Al 몰 비가 작은 NaY 제올라이트 분체가 13X 제올라이트 분체에 비하여 우수한 수증기 흡착량을 보였는데 이는 알칼리 양이온인 Na 이온 농도가 증가하였기 때문에 나타나는 것으로 판단된다. LTA 제올라이트 분체의 경우, Ca로 치환 5A 제올라이트 분체가 3A, 4A 제올라이트 분체에 비하여 우수한 수증기 흡착량을 보였는데 이는 5A 제올라이트 분체가 큰 기공부피를 가졌기 때문으로 설명되었다. Si/Al 몰 비가 각각 2.35와 3.56인 CHA와 RHO 제올라이트 분체는 Si/Al 몰 비가 1인 LTA 제올라이트 분체의 것과 유사하거나 약간 작은 수증기 흡착량을 보였다. 이러한 결과로부터, 본 연구에서 FAU, LTA 제올라이트 분체뿐만 아니라 Si/Al 몰 비가 커서 화학적 내구성이 우수할 것으로 예상되는 CHA, RHO 제올라이트 분체도 우수한 제습 흡수제임을 확인할 수 있었다.

감 사

이 연구는 산업자원통상부 한국에너지기술평가원 2013년도 신재생에너지융합원천기술개발사업의 일환으로 수행한 결과입니다(과제번호 20133030090850).

References

1. Ng, E.-P.; Mintova, S. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 114 (1), 1-26
2. Gandhidasan, P.; Al-Farayedhi, A. A.; Al-Mubarak, A. A. Dehydration of natural gas using solid desiccants. *Energy* 2001, 26 (9), 855-868
3. Srivastava, N.; Eames, I. A review of adsorbents and adsorbates in solid-vapour adsorption heat pump systems. *Applied Thermal Engineering* 1998, 18 (9), 707-714
4. Cappell, R.; Hammerschmidt, E.; Deschner, W. Dehydration of commercial gases by solid adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry* 1944, 36 (9), 779-784
5. Davis, M. E.; Lobo, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials* 1992, 4 (4), 756-768
6. Yamamoto, T.; Kim, Y. H.; Kim, B. C.; Endo, A.; Thongprachan, N.; Ohmori, T. Adsorption characteristics of zeolites for dehydration of ethanol: Evaluation of diffusivity of water in porous structure. *Chemical Engineering Journal* 2012, 181, 443-448
7. Moise, J.; Bellat, J.; Methivier, A. Adsorption of water vapor on X and Y zeolites exchanged with barium. *Microporous and mesoporous materials* 2001, 43 (1), 91-101
8. Jung, K.-H.; Kim, J.-H.; Seo, G. Improvement of Hydrothermal and Mechanical Stabilities of MCM-41 and KIT-1 Mesoporous Material by Silane Modification. *JOURNAL-KOREAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS* 1997, 35, 895-899
9. Zhao, D.; Sun, J.; Li, Q.; Stucky, G. D. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. *Chemistry of Materials* 2000, 12 (2), 275-279
10. 서근. 제올라이트 첫걸음. 전남대학교 출판부 2005
11. Chapman, P. D.; Oliveira, T.; Livingston, A. G.; Li, K. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. *Journal of Membrane Science* 2008, 318 (1), 5-37
12. Meier, W. M.; Olson, D. H. Atlas of zeolite structure types. Butterworths London etc: 1987; Vol. 26
13. Breck, D. W. Zeolite molecular sieves. Krieger: 1984
14. Sherry, H. S. The ion-exchange properties of zeolites. I. Univalent ion exchange in synthetic faujasite. *The Journal of Physical*

- Chemistry 1966, 70 (4), 1158-1168
15. Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. Atlas of zeolite framework types. Elsevier: 2007
 16. Guo, S.; Yu, C.; Gu, X.; Jin, W.; Zhong, J.; Chen, C.-I. Simulation of adsorption, diffusion, and permeability of water and ethanol in NaA zeolite membranes. Journal of Membrane Science 2011, 376 (1), 40-49
 17. Hasegawa, Y.; Hotta, H.; Sato, K.; Nagase, T.; Mizukami, F. Preparation of novel chabazite (CHA)-type zeolite layer on porous α -Al₂O₃ tube using template-free solution. Journal of Membrane Science 2010, 347 (1), 193-196
 18. Lalik, E.; Mirek, R.; Rakoczy, J.; Groszek, A. Microcalorimetric study of sorption of water and ethanol in zeolites 3A and 5A. Catalysis today 2006, 114 (2), 242-247
 19. Ryu, Y. K.; Lee, S. J.; Kim, J. W.; Leef, C.-H. Adsorption equilibrium and kinetics of H₂O on zeolite 13X. Korean Journal of Chemical Engineering 2001, 18 (4), 525-530
 20. Gorbach, A.; Stegmaier, M.; Eigenberger, G. Measurement and modeling of water vapor adsorption on zeolite 4A-Equilibria and kinetics. Adsorption 2004, 10 (1), 29-46
 21. Sircar, S.; Hufton, J. Why does the linear driving force model for adsorption kinetics work? Adsorption 2000, 6 (2), 137-147
 22. Alpay, E.; Scott, D. The linear driving force model for fast-cycle adsorption and desorption in a spherical particle. Chemical engineering science 1992, 47 (2), 499-502
 23. Carta, G. The linear driving force approximation for cyclic mass transfer in spherical particles. Chemical engineering science 1993, 48 (3), 622-625