

Lithium-proton 이온교환 저실리카 X 제올라이트에 의한 선택적 질소흡착

김진배
호서대학교 화학공학과

Selective nitrogen adsorption with Lithium-proton exchanged low silica X-zeolite

Jin-Bae Kim

Department of Chemical Engineering, Hoseo University, Asan, Choongnam 336-795, Korea

서론

PSA 산소제조장치는 산소에 비해 quadrupole moment가 큰 질소가 제올라이트 골격중의 양이온 주위에 선택적으로 흡착되는 성질을 이용한 것으로, PSA(Pressure Swing Adsorption)법에 의해 순도 90%이상의 산소를 비교적 간단한 방법으로 저렴하게 제조할 수 있다. 질소의 흡착량과 선택성은 제올라이트의 결정구조, 골격중의 Al의 수에 의해 변하고, 특히 Al에 대응하는 이온교환사이트에 교환되어 있는 양이온의 영향을 크게 받아 전기음성도가 높을수록 흡착량이 증가한다고 알려져 있다[1, 2]. 1960년대에 PSA 산소제조장치가 보편화된 이후 흡착제로서는 MS-5A (Ca-A) 혹은 13X(Ca-X)가 주로 사용되어왔다. 대기압보다 높은 압력에서 흡착시키고 대기압에서 흡착제를 재생하던 종래의 방법에서 진공펌프를 사용하여 흡착제를 재생시킴으로서 보다 효율을 높인 VPSA(Vacuum Pressure Swing Adsorption)방식의 장치가 사용되기 시작하면서 흡착제의 성능의 차이가 더욱 현저해졌다. 1989년에 UOP社에 의해 Si/Al비가 1.0에 가까운 FAU구조의 저실리카 X제올라이트(Low Silica X-zeolite: LSX) 중의 이온교환사이트의 88% 이상이 Li이온으로 교환된 Li-LSX가 종래의 Ca-A나 Ca-X에 비해 월등히 뛰어난 성능을 나타낸다는 특허[3]가 발표된 이후 관련연구가 활발해졌다. 특히 Li이온이 다른 양이온에 비해 고가이고 이온교환이 어렵기 때문에[4], Li-LSX의 특성을 살리면서 제2의 양이온을 도입하여 Li이온의 함유량을 줄이고 이온교환용액중의 Li이온을 회수하는 등의 개량연구가 많았다[5-10]. 한편, FAU와 유사한 결정구조를 가지는 EMT를 이용한 low silica Li-EMT도 선택적 질소흡착 성능이 높다는 보고도 있다[11-14].

본 연구에서는, 질소 흡착성능이 낮은 Na-K type으로 합성되는 LSX를 Li type으로 이온교환하는 공정에서 일부 암모늄이온을 도입하여 이온교환하고 이를 소성하여 Li^+ 의 일부가 H^+ 로 치환된 Li-H-LSX를 제조하였고, Li^+ 과 H^+ 의 비율의 변화가 질소/산소 흡착특성에 미치는 영향에 관하여 상세히 검토하였다.

실험

흡착제의 제조: LSX결정분말은 NaOH, KOH, sodium silicate, sodium aluminate 등을 원료로 사용하여, $[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.75, (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3=5.7, \text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=0.25, \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=60]$ 의 비율로 각 원료를 혼합하여 얻어진 gel을 실온에서 60°C까지 5시간에 승온하고 60°C에서 15~70시간 유지하여 결정화시켰다. 합성된 시료는 세척액의 pH가 10이하가 될 때까지 세척한 후에 건조하였다. 건조된 LSX결정분말은 colloidal silica를 바인더로 사용하여 pellet 혹은 beads의 형태로 성형하였고, 0.8 M의 sodium aluminate수용액에서 80°C, 10~15시간 처리하여 binderless제올라이트(binder부분까지 제올라이트로 변환된 것)를 만들었다. LSX분말 혹은 binderless화된 beads를 1 M의 LiCl-NH₄Cl수용액을 사용하여 100°C에서 1 h 이온교환하고 이온교환수를 사용하여 세척한 후에 새로운 LiCl-NH₄Cl수용액을 사용하여 같은 조건에서 반복해서 이온교환을 5~10회 행하였다. 이온교환에 사용한 LiCl-NH₄Cl수용액은 LiOH를 약간 첨가하여 pH를 9~10정도로 조절하였다. 성형한 시료의

경우는, stainless제 반응탑에 충전하고 가열된 이온교환용액을 흘려보내는 방법을 취하기도 했다. 이온교환이 완료된 후에는 이온교환수를 사용하여 충분히 세척한 후에 100℃에서 하룻밤 건조하고, 건조공기를 흘려보내면서 2 h에 걸쳐 실온부터 400℃까지 가열하고 400℃에서 1 h 유지한 후에 실온까지 냉각하여, Li-H-LSX로 만들었다. Li⁺와 H⁺의 비율은 이온교환용액중의 LiCl과 NH₄Cl의 비율로 조절하였다. 물성측정: 제올라이트는 X선회절 분석으로 결정상태를 확인하였고, ICP-AES와 ²⁹Si NMR분석으로 재료중의 원소분석과 결정골격중의 Si/Al비를 확인하였다. 질소와 산소의 흡착등온선은 BELSORP 28SA를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1에 분말상태의 LSX를 이용하여 Li만으로 이온교환 한 Li-LSX의 20℃에서의 질소흡착등온선을 Ca-LSX와 비교하여 나타냈다. 상업적으로 쉽게 사용하기 어려운 저압에서는 Ca-LSX의 질소흡착량이 많았지만, 약500 Torr 부근에서부터 Li-LSX의 질소흡착량이 더 많아졌다. PSA(특히 VPSA)에서의 압력변동영역에서 유효하게 흡/탈착되는 질소의 양으로 비교하면 Li-LSX의 성능이 월등히 높다는 것을 알 수 있었다. 문헌[1, 2]에 의하면 제올라이트에 교환되어있는 양이온의 전기음성도가 높을수록 극성분자의 흡착량이 많아진다. Ca이 Li에 비해 전기음성도가 높으므로, 저압에서의 질소흡착성능은 Ca-LSX가 높다. 그러나, alkaline earth metal인 Ca은 이온교환사이트 두 곳에 한 개가 배치되고, 이온교환사이트와 1:1로 대응하는 alkali metal은 그에 비해 흡착사이트가 2배가되기 때문에, 고압으로 갈수록 흡착사이트가 많은 Li-LSX가 유리해진다고 생각할 수 있다. 또한, Li-LSX가 Ca-LSX에 비해 산소의 흡착량이 반 이하로 적은 것도 질소/산소의 분리에 큰 효과를 얻을 수 있는 요인으로 생각된다. Li이온교환 된 X제올라이트의 이러한 특징은 1959년의 문헌[15]에도 시사되어있지만, 당시에 사용된 X제올라이트는 Si/Al비가 높았기 때문에 두드러진 효과는 없었다. LSX가 상업화되고 가격이 저렴해지면서 Ca-A대신에 세공이 커서 공간적인 제약이 적은 Ca-LSX가 PSA산소제조장치에 널리 사용되었으며, PSA장치의 VPSA로의 전환은 흡착제의 성능의 차이를 더욱 뚜렷하게 하였고, Li-LSX를 사용하는 장점을 더욱 높이는 효과를 가져왔다고 할 수 있다.

Na-LSX에서 Na의 일부를 Li으로 교환할 경우, Li이온이 2/3정도까지는 Na-LSX에 비해 질소흡착성능이 거의 변화하지 않고 2/3이상에서 급격히 흡착량이 많아지는 특징이 있다[6, 16]. 문헌[16]에 의하면 Li이온은 FAU구조중의 사이트I'와 II에 우선적으로 채워진 후에 사이트III에 도입되고, Li이온이 사이트 III에 도입되어야 흡착성능이 높아지는 것으로 해석되고 있다. 즉, Li 이온은 상당히 높은 비율로 교환되어야 그 성

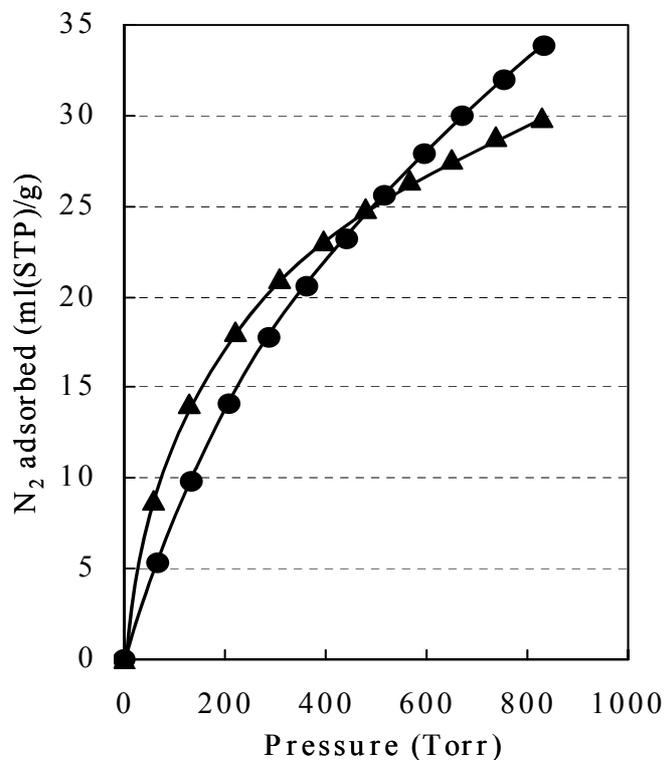


Fig. 1. N₂ adsorption isotherms at 20°C.

●Li-LSX, ▲Ca-LSX

능을 발휘할 수 있는데, 가격이 비싸고 이온교환이 어렵기 때문에 Li의 일부를 다른 양이온으로 대체하는 방법을 검토하였다. 본 연구에서는 암모늄이온을 도입하여 이온교환하였고, 흡착수를 제거하기 위해 400°C 정도로 가열하는 과정에서 암모니아가 제거되므로, 이 시료를 Li-H-LSX로 표기하였으며, 그 질소흡착성능을 Li⁺-Na⁺계와 비교하여 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에서는 pellet 형태로 성형하여 binderless화한 시료를 사용하여, LSX분말을 사용한 Fig. 1의 시료에 비해 약간 낮은 질소흡착량을 나타내었다. 이것은 binderless화가 부족하거나 혹은 일부 A제올라이트가 생성되었기 때문으로 생각된다. Li⁺-H⁺계에서는 Li⁺-Na⁺계와는 달리 Li이온의 비율이 증가함에 따라 거의 직선적으로 질소흡착량이 증가하는 경향을 나타냈고, Li이온의 비율이 50%이하의 영역에서는 질소흡착량이 급격히 저하되었다. LSX는 같은 FAU 구조를 가지는 Y제올라이트와는 달리 결정구조의 안정성이 낮고, H⁺ type의 경우는 특히 결정구조가 불안정하여 proton type의 LSX에 관한 문헌은 거의 찾아볼 수가 없었다. 본 연구에서도 Li⁺-H⁺계에서 H⁺이 약 40% 이상으로 늘어나면서 XRD 피크강도가 낮아지기 시작했으며 H⁺의 비가 85% 정도인 시료는 FAU 결정구조에 기인하는 피크가 거의 소멸되었다. 한편, Li⁺-Na⁺계의 Li이온 비율 90% 정도의 흡착성능을 Li⁺-H⁺계에서는 약 70% 정도면 얻을 수 있었다. Fig. 3에는 질소와 산소의 흡착등온선에서 계산된 질소/산소의 separation factor를 나타냈다. Separation factor는 다음의 식으로 정의하여 계산하였다. [N₂/O₂ separation factor = (N_{N₂} × Y_{O₂}) / (N_{O₂} × Y_{N₂})] 여기서, N_{N₂}는 공기중의 질

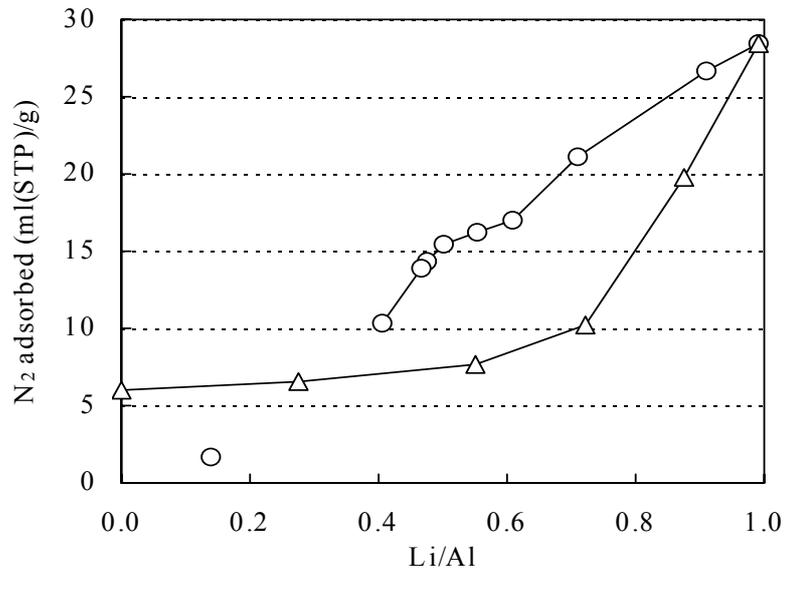


Fig. 2. Effect of Li ion-exchange ratio on N₂ adsorption of Li-Na-LSX(Δ) and Li-H-LSX(○).
Measurement conditions: 20°C, 760 Torr

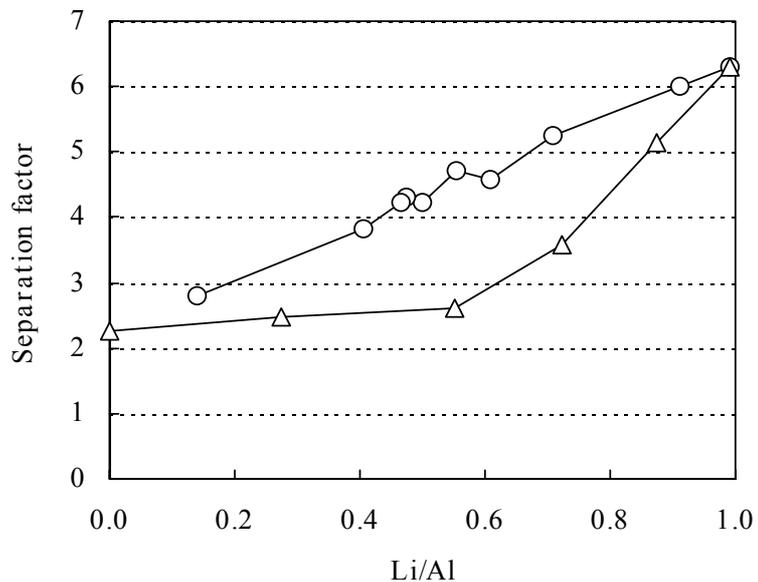


Fig. 3. Effect of Li ion-exchange ratio on N₂/O₂ separation factor of Li-Na-LSX(Δ) and Li-H-LSX(○).
Measurement conditions: 20°C, 760 Torr

소의 분압 (608 Torr)에서 흡착된 N_2 의 흡착량, N_{O_2} 는 공기중의 산소의 분압 (152 Torr)에서 흡착된 O_2 의 흡착량, Y_{N_2} 는 공기중의 질소의 몰분율 (0.8), Y_{O_2} 는 공기중의 산소의 몰분율 (0.2)을 나타낸다. 분리계수도 Fig. 2의 질소흡착량과 유사한 경향을 보여, Li^+Na^+ 계에서는 Li 이온이 약 2/3이상 교환되어야 높아지기 시작했지만, Li^+H^+ 계에서는 Li이온교환율과 비례하여 거의 직선적으로 증가했다.

결론

PSA산소제조장치에 사용되는 흡착제로서 탁월한 성능을 보이는 높은 이온교환율의 Li-LSX에 대체할 수 있는 새로운 흡착제를 개발하기 위하여, Li이온의 일부를 암모늄이온으로 대체하여 이온교환하고 소성하여 Li^+H^+ 이온의 형태로 Lithium-proton 이온교환 LSX (Li-H-LSX)를 제조하였다. 본 연구에서 제조된 Li-H-LSX는 Li이온교환율이 비교적 낮은 범위에서도 높은 질소/산소 분리성능을 나타냈고, 이 결과로 흡착제의 제조에 필요한 비용절감효과가 기대된다.

감사

이 논문의 일부는 2002년도 호서대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Minato, H. and Watanabe M., Sci. Pap. Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo, 28, 135(1978).
2. Minato, H. and Watanabe M., Sci. Pap. Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo, 28, 215(1978).
3. Chao C. C., U.S. Patent 4,859,217 (1989).
4. Sherry H. S., J. Phys. Chem., 70, 1158(1966).
5. Coe C. G., Kirner J. F., Pierantozz R. and White T. R., U.S. Patent 5,152,813 (1992).
6. Kirner J. F., U.S. Patent 5,268,023 (1993).
7. Leavitt F. W., U.S. Patent 5,451,383 (1995).
8. Leavitt F. W., U.S. Patent 5,681,477 (1997).
9. Leavitt F. W., U.S. Patent 5,604,169 (1997).
10. 小川, 特開平10-128106 (1998).
11. Coe C. G., Gaffney T. R., Li H.-X., Xiong Y., Martens J. A. and Jacobs P. A., U.S. Patent 5,562,756 (1996).
12. Coe C. G., Gaffney T. R., Li H.-X., Xiong Y., Martens J. A. and Jacobs P. A., U.S. Patent 5,567,407 (1996).
13. Li H.-X., Coe C. G., Gaffney T. R., Xiong Y., Martens J. A. and Jacobs P. A., U.S. Patent 5,573,745 (1996).
14. Li H.-X., Coe C. G., Gaffney T. R., Xiong Y., Martens J. A. and Jacobs P. A., U.S. Patent 5,584,912 (1996).
15. Milton R. M., U.S. Patent 2,882,244 (1959).
16. Yoshida S., Kamioka K., Hirano S. and Mouri T., 第13回zeolite研究發表會, 145(1997).