

알루미늄 추출 모더나이트상에 질소 및 탄화수소 흡착

崔在薰 · 李榮燮 · 河白顯

한양대학교 화공과

(1985년 9월 5일 접수, 1985년 11월 7일 채택)

Adsorption of Nitrogen and Hydrocarbons on Aluminum Deficient Mordenite

Jae Hoon Choi, Young Sub Lee and Baik Hyon Ha

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

(Received 5 September 1985; accepted 7 November 1985)

요 약

모더나이트 구조내 알루미늄을 염산으로 추출하여 얻은 일련의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 다른 시료와 이를 수증기 처리한 두 계열의 시료에 대하여 질소흡착과 탄화수소로서 벤젠, 싸이크로헥산 그리고 n-헥산의 흡착등온선을 측정하였다.

이 등온선에 비리알형의 식을 적용하여 헨리상수 그리고 비리알 제 2 계수를 구하였다. 두 계열의 시료에 대하여 이러한 상수들은 알루미늄함량과 함수관계에 있음을 확인하였으며 이런 방법이 알루미늄이 추출된 모더나이트 시료의 흡착특성을 나타내는데 편리함을 알았다.

Abstract—Two different species of mordenites having various aluminum contents were prepared by treatment with hydrochloric acid and with wet-air, respectively. Adsorption isotherms of nitrogen at 78°K, and benzene, cyclohexane, and n-hexane at various temperatures were measured on these solids.

Henry's constants, second virial coefficients of virial type adsorption equation and heat of adsorption extrapolated to zero coverage were obtained on these two series of solids. It leads to the conclusion that these constants vary with aluminum content in mordenite and may be used as parameters describing adsorption characteristics of mordenite having different aluminum content.

서 론

흡착제·촉매로서 사용되는 제올라이트는 세공이 분자크기 정도로 작고 양이온을 교환시키거나 제거함에 의하여, 또는 산추출에 의하여 구조내의 알루

미늄을 일부 제거함으로써 처음 갖고 있던 고체표면의 성질을 변화[1~5]시킬 수 있다. 산추출은 제올라이트 구조중 포함된 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 증가하게 되며 흡착제 및 촉매로서의 성질이 변화된다[6~8]. 알루미늄원자의 제거는 산추출외에도 단순한

열처리 또는 수증기 존재하에서 열처리로도 가능하다. 그러나 아직 계통적으로 산 또는 열처리에 의한 알루미늄원자의 제거시 변화되는 흡착특성에 관한 연구가 별로 없다.

따라서 본 연구에서는 제올라이트중 비교적 연구가 부족한 모더나이트를 산추출하여 여러형의 SiO₂/Al₂O₃ 비가 다른 시료를 만들고 이것을 재차 수증기 처리할 때 변화되는 흡착특성을 벤젠, 싸이크로헥산 그리고 n-헥산의 흡착등온선을 얻어 그의 해석으로 몇개의 열역학 파라미터를 구해서 검토하였다.

실 험

1) 흡착제

출발시료: 모더나이트는 Norton사의 상품명 Zeolon-900 (SiO₂/Al₂O₃ = 10) 을 사용하였다.

알루미늄추출: Zeolon-900은 나트륨 형으로 되어 있다. 이것을 NH₄Cl 수용액으로 여러차례 이온교환하여 나트륨을 암모늄으로 교환하여 NH₄M (여기서 M은 모더나이트)를 만들고 이를 6 N HCl용액중에서 비등시켰다. SiO₂/Al₂O₃ 비의 조절은 산처리시간을 조정하였다. 처리된 시료는 알칼리용용시켜 원자흡광 분석기로 Si와 Al을 정량하여 SiO₂/Al₂O₃ 를 구하였다.

시료의 분석표를 Table 1에 나타내었다. 여기서 하첨자 D는 알루미늄 추출을 의미하며 수치 12, 18 등은 SiO₂/Al₂O₃ 비 값을 나타낸다.

Table 1. SiO₂/Al₂O₃ ratios and BET surface areas of dealuminated mordenites.

Samples	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	Al atom/unit cell	BET Surface area (m ² /g)
HM	10	8.0	459 (421)
HM _D -12	12	6.67	447 (437)
HM _D -18	18	4.44	- - - -
HM _D -22	22	3.64	447 (457)
HM _D -31	31	2.63	- - - -
HM _D -33	33	2.42	420 (433)
HM _D -50	50	1.60	400 (424)

(): surface area of steam-treated mordenites.

수증기처리: Table 1의 각 시료를 스테인레스관에 넣고 건조공기를 60 ml/min로 보내면서 450°C 까지 8°C/min로 상승시키고 이 온도에서 90% 습윤공기를 5시간 통과시킨 후 다시 건조공기를 보내면서 상온까지 냉각시켰다. 이렇게 얻어진 시료를 하첨자 DS로 나타내었다.

2) 실험방법

질소흡착: Micrometrics사의 Accusorb 2100 E로 액체질소 온도에서 흡착등온선을 구하고 비교적 저압영역에서 Langmuir 식을 이용한 단분자막 흡착량과 B.E.T. 표면적을, 그리고 고압부분에서 포화흡착량을 구하였다. 이중 B.E.T. 표면적을 각 시료에 대해 Table 1에 나타내었다.

단화수소흡착: 40~50 mesh 크기의 촉매를 3 mm 파이렉스관에 넣고 수소가스를 통하여 전처리하고 가스크로마토그래프에 의한 pulse 법으로 액체탄화수소를 주사하여 다이내믹한 방법으로 탈착곡선을 얻어 이를 해석하여 등온선을 구하였다. 이 방법은 비교적 상대압이 낮은 범위에서만 가능하였다.

결과 및 고찰

1) 질소흡착량

액체질소 온도에서 구해진 질소흡착 등온선으로

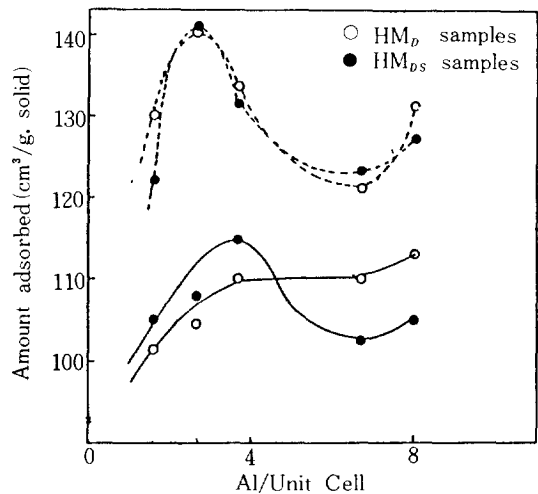


Fig. 1. Adsorbed amount (V₀; —, V_s; ---) of nitrogen obtained at P/P₀=0 and P/P₀=1, respectively, in the plot of Langmuir equation.

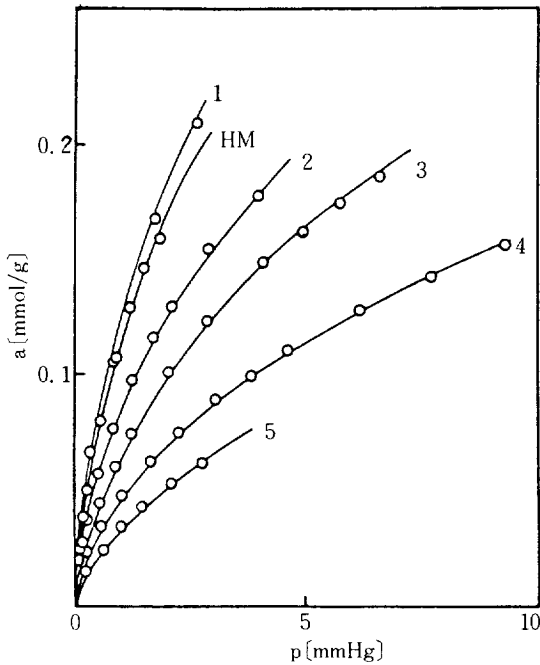


Fig. 2. Adsorption isotherm of benzene on dealuminated mordenite at 160°C.
 1:HM_b-12, 2:HM_b-18, 3:HM_b-22, 4:HM_b-31, 5:HM_b-50.

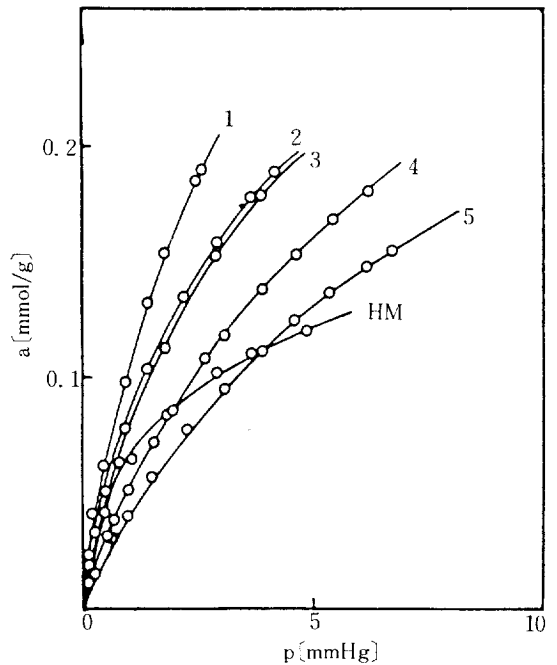


Fig. 3. Adsorption isotherm of cyclohexane on dealuminated mordenite at 160°C.
 1:HM_b-12, 2:HM_b-18, 3:HM_b-22, 4:HM_b-31, 5:HM_b-50.

부터 저압역에 대해서는 Langmuir 식으로부터 단분자 흡착량 V_0 를 구하고 포화역에 대해서는 등온선의 직선부분을 상대압 (P/P_0) 1에 외삽하여 포화흡착량 V_0 를 구하여 Fig. 1에 나타내었다. 산에 의한 알루미늄의 추출은 단분자 흡착량 V_0 의 직선적인 감소를 나타내었다. 이 시료들을 수증기 처리한 경우에는 알루미늄 함량이 큰 영역에서는 V_0 가 감소하고 있으나 Al/U.C.이 4 이하에서는 오히려 큰 값을 나타낸다. 이러한 현상은 Table 1에서 비표면적의 변화와 일치하는 것으로써 알루미늄 감소에 의한 세공입구의 부분적인 확대와 함께 구조의 안정으로 발생하는 것으로 보아진다. 포화흡착량 V_0 는 결정내 실세공용적으로 사용가능한 값이다. 이 값은 Al/U.C.이 감소함에 따라 2.4 정도까지는 증가하고 그다음 감소한다. 이는 2.4 정도까지는 단순한 세공의 확대로 보아지나 그 이상은 모더나이트 구조 자체의 파괴가 일어난다고 볼 수 있다.

2) 탄화수소의 흡착등온선

Fig. 2, 3, 및 4에 160°C의 벤젠, 싸이클로헥산 그리고 n-헥산의 흡착등온선을 비교하여 나타내었다.

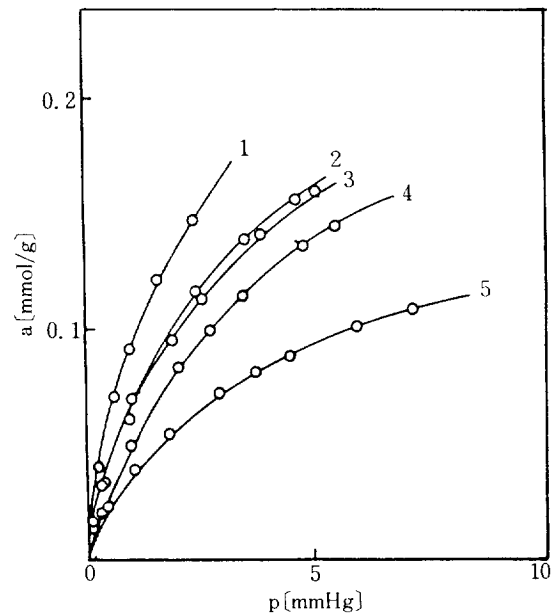


Fig. 4. Adsorption isotherm of n-hexane on dealuminated mordenite at 160°C.
 1:HM_b-12, 2:HM_b-18, 3:HM_b-22, 4:HM_b-31, 5:HM_b-50.

탄화수소의 흡착량은 알루미늄이 감소함에 따라 줄어들고 있다. 그러나 벤젠이 싸이크로헥산과 n-헥산보다 감소폭이 더 크다. 이러한 현상은 비교적 알루미늄의 함량이 모더나이트에 비하여 큰 화우자 사이트의 경우 같은 경향[5]을 나타내는 것으로서 벤젠의 흡착점은 알루미늄과 밀접하게 관련된다고 할 수 있다.

2 - 1. 비리알식

흡착등온식으로는 전보[9]에 나타낸 Bradley[10]와 Wilkins[11]가 사용한 식이 있으나 이보다는 다음과 같이 변형된 식이 편리하다.

$$P = k_1'a + k_2'a^2 + k_3'a^3 + \dots \quad (1)$$

위에서 k_1' , k_2' , k_3' ...는 비리알 상수이며 흡착질의 분압(P, mmHg)이 아주 낮을 때에는 흡착량(a, mmol/g)과의 관계가 헨리의 식($P = k_1'a$)을 만족하게 된다. 그러므로 k_1' 는 헨리상수이고 흡착평형상수 k_1 과는 역수관계에 있다. 여기서는 알루미늄 함량이 다른 일련의 시료에 대하여 k_1 , k_2' 의 값을 Fig. 5, 6에 나타내었다.

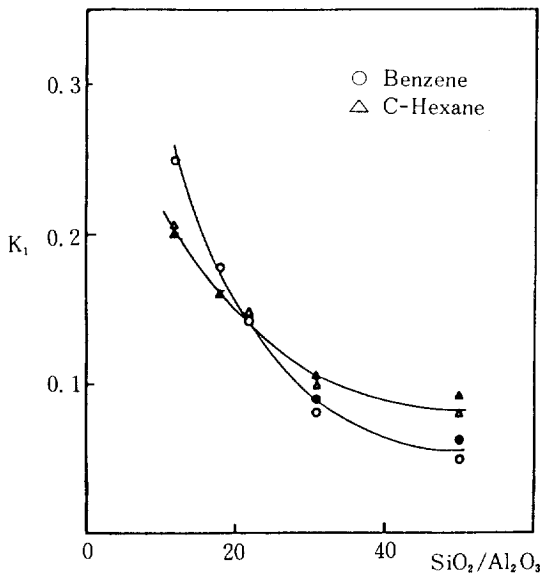


Fig. 5. Equilibrium constant of adsorption K_1 as a function of SiO_2/Al_2O_3 ratio ($T=160^\circ C$).

open key: HCl treated mordenite
closed key: HCl and steam treated mordenite

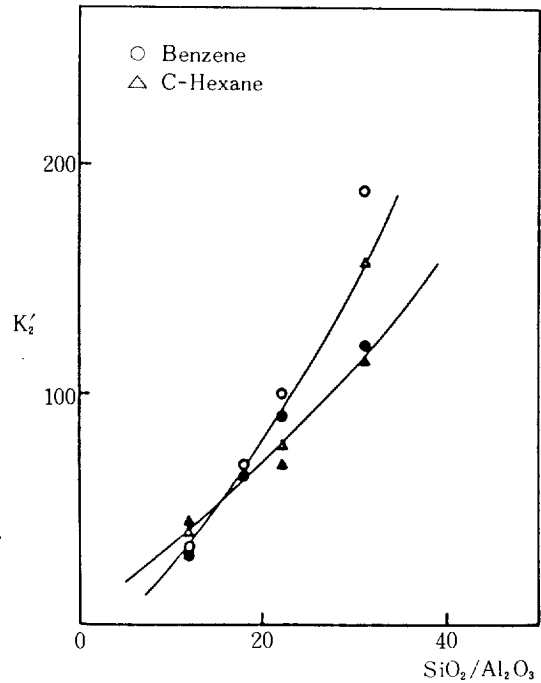


Fig. 6. Change in virial coefficient K_2' as a function of SiO_2/Al_2O_3 ratio ($T=160^\circ C$).
open key: HCl treated mordenite
closed key: HCl and steam treated mordenite

k_1 값: 평형상수인 k_1 은 알루미늄함량에 따라 정비례적으로 감소한다. SiO_2/Al_2O_3 비가 30 정도까지 급격히 감소하는 곡선의 형태로 보아서 염산에 의하여 제거되는 알루미늄은 이 영역에서 흡착작용과 밀접한 관련이 있지만 그 이상은 큰 변화가 없으며 이것은 세공입구에서 먼 곳에 있는 알루미늄의 영향은 거의 없는 것으로서 이로부터 알루미늄 제거는 흡착특성에서 볼 때 SiO_2/Al_2O_3 비가 30 정도까지가 충분하다고 할 수 있다.

k_2' 값: k_2' 값은 흡착분자간의 상호작용의 관계[5]로 사용할 수 있다고 본다면 k_1 값이 커지면 반대로 k_2' 는 감소해야 한다. 따라서 SiO_2/Al_2O_3 가 증가함에 따라 크게 증가한다.

3. 탄화수소의 흡착열

등온흡착열 q^{st} 는 Clausius-Clapeyron의 식

$$q^{st} = RT^2 (\partial \ln P / \partial T)_a \quad (3)$$

에 식(1)을 대입하여 다음 식으로부터 구해진다.

$$q^{st} = q_1 + q_2 a + q_3 a^2 + \dots \text{ [kcal/mol]} \quad (4)$$

Table 2. q_1 and q_2 on dealuminated mordenites and steam-treated ones.

Adsorbates	Benzene		Cyclohexane		n-Hexane	
	q_1	q_2	q_1	q_2	q_1	q_2
HM _D -12	15.5	+	15.3	+	16.2	+
HM _{DS} -12	15.5	+	15.5	+	16.2	+
HM _D -18	15.5	+	11.0	+	15.4	+
HM _{DS} -18	15.6	+	16.4	+	16.5	+
HM _D -22	14.8	+	14.5	+	14.8	+
HM _{DS} -22	16.0	+	15.8	+	16.0	+
HM _D -31	13.9	+	14.7	+	15.7	+
HM _{DS} -31	15.2	+	15.0	+	15.4	+
HM _D -50	13.0	+	15.3	+	16.5	+
HM _{DS} -50	15.0	+	15.6	+	15.5	+

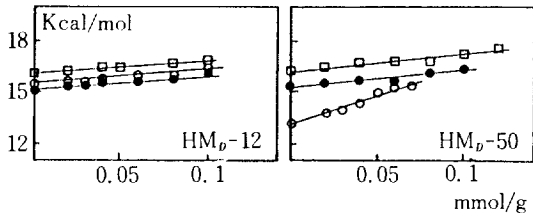


Fig. 7. Isosteric heat of adsorption q^{st} as a function of amount adsorbed on dealuminated mordenites:

○; benzene, ●; cyclohexane, □; n-hexane.

여기서 $q_1 = (dc_1/dT)RT^2$, $q_2 = (dc_2/dT)RT^2 \dots$ 이다. q_1 은 고체와 흡착분자간의 흡착열이고 q_2 는 분자상호작용에서 오는 흡착열이다. 따라서 분자상호작용이 없는 균일계 흡착에서는 q_2 는 거의 영의 값을 나타낸다. 분자간에 인력이 있을 때는 양(+)의 값을, 그리고 흡착점이 불균일할 때는 음(-)의 값을 나타내게 된다. Table 2에 HM_D 계열과 HM_{DS} 계열의 q_1 , q_2 값을 나타내었고 Fig. 7에 HM_D-12, 50에 대해 흡착량의 변화에 따른 q^{st} 를

나타내었다. q_1 값은 벤젠의 경우 SiO₂/Al₂O₃ 비의 증가에 따라 다소 감소하고 있으나 그외는 거의 변하지 않고 있다. q_2 값은 모두 양(+)의 값을 가지는 것으로 보아 여기서 사용된 흡착분자가 비교적 크고 양이온을 포함하고 있지 않아 균일한 성능을 나타낸다고 보아진다.

결론적으로 질소흡착에서 알루미늄을 추출한 수소형 모더나이트는 계속된 수증기 처리로 구조가 부분적으로 손상되어 세공용적이 SiO₂/Al₂O₃ 비가 클수록 증가하다가 30 이상에서는 구조자체가 상당부분 파괴된다. 한편 벤젠, 싸이크로헥산, 그리고 n-헥산의 흡착에서 헨리상수 k_1 과 비리알계수 k'_2 을 구하면 이것으로 알루미늄의 추출상태를 추적할 수 있음을 알았다.

REFERENCES

1. Bierenbaum, H.S. et. al.: *J. Catal.*, **23**, 61 (1971).
2. Eberly, P.E. Jr.: *US Patent* 3506400 (1970).
3. Beaumont, R. and Barthomeuf, D.: *J. Catal.*, **26**, 218 (1972).
4. Ha, B.H.: *J. KICHe*, **12(2)**, 75 (1972).
5. Ha, B.H., and Barthomeuf, D.: *JCS Faraday Trans. I*, **75**, 1245 (1979).
6. Beaumont, R., Ha, B.H., and Barthomeuf, D.: *J. Catal.*, **40**, 160 (1975).
7. Ha, B.H., Barthomeuf, D., and Tranbonze, Y.: *J. de Chimie Physique*, No. 3, 463 (1973).
8. Ha, B.H., and Barthomeuf, D.: *Bull. de la Soc. Chimique de France*, No. 6, 1869 (1973).
9. Ha, B.H., Lee, Y.S., and Park, K.Y.: *Hwahak Konghak*, **23(2)**, 109 (1985).
10. Bradley, R.S.: *Phil. Mag.*, **11**, 690 (1931).
11. Wilkins, F.J.: *Proc. Roy. Soc. A*, **164**, 496 (1938).