

알미늄抽出 Zeolite에 窒素吸着

河白顯

漢陽大學校 工科大學 化工科

(접수 1974. 1. 9)

Adsorption of nitrogen on the aluminium extracted zeolites

Baik-Hyon Ha

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul, Korea

Abstracts

The adsorption isotherms of nitrogen on the aluminium-extracted zeolites containing different aluminium contents in series were obtained at the temperature of liquid nitrogen and analysed by utilizing Langmuir's and Dubinin-Astakhov's equation.

These give rise to the conclusion that there are two types of adsorption site, and effective micropore volume of aluminium-extracted zeolites have a maximum value at about 35 aluminium atoms per unit cell but real volumes of the solids increase linearly with decreasing aluminium atom until the corruption of zeolite crystal structure is reached.

The properties of thermal resistance for some aluminium-extracted zeolites were compared to one another.

要約

일련의 알미늄함량을 달리하는 알미늄抽出 “제오라이트”에 대한 窒素吸着等溫線을 液體 窒素 溫度에서 구하고 “랑그미야” 및 “듀비닌-아스타코부”의식에 의하여 해석하였다. 吸着點에는 두가지 종류가 있으며 알미늄抽出 “제오라이트”的 有効細孔容積은 단위세포당 알미늄원자수가 35 정도에서 극대치를 가지며 그의 實細孔容積은 “제오라이트”의 결정구조가 파괴될때까지 증가한다. 또한 몇가지 알미늄함량의 다른 시료에 대하여 열기행성을 비교하였다.

1. 諸論

Zeolite Y로부터 알미늄을 제거할경우는 Al/Si의 값이 적어지며 규소원자의 증가로 인한 耐熱性이 증가한다¹⁾. 또한 化學的 性質에 있어서도 알미늄의 제거로 인해서 選擇性 및 觸媒活性의 현저한 증가가 있다²⁾.

이 알미늄의 제거방법으로는 热處理에 의한 것과 化

學的方法 즉 酸에 의하여 抽出하는 경우로 나눌수 있다. 热處理에 있어서는 McDaniel-Maher³⁾의 特許가 있으며 研究에 관하여는 Kerr⁴⁾, Uytterhoeven⁴⁾ 그리고 Ward⁵⁾ 等의 논문이 있고 모두 热處理時 充填層의 두께에 중점을 두고 검토하고 있다. 또한 化學的 处理에 관하여서는 Kerr⁶⁾, Barthomeuf⁶⁾, Beaumont⁷⁾ 및 Ha⁸⁾ 등의 연구로서 有機酸으로 알미늄원자를 抽出하고 그의 特性變化 즉 酸性度, 觸媒活性 및 吸着性質等을 檢

討하고 있다.

여기서는 EDTA^(6,7) 용액에 의하여 화학적으로 알미늄을 제거한 zeolite Y에 대하여 處理溫度變化에 대한 吸着表面特性, 細孔容積 특히 有効吸着容積의 변화에 관하여 보고한다.

2. 實 驗

2.1 試料 및 處理條件

使用된 원료 zeolite Y는 Union Carbide 社의 SK-40($(\text{NaAlO}_2)_{56} \cdot (\text{SiO}_2)_{136} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)의 Y型으로서 이를 통상의 方法으로 NH_4Y 로 하고 EDTA로서 "Soxhelt" 장치를 이용하여 알미늄의 함량을 달리하는 6種의 試料를 얻었고 이를 화학분석한 것이 表 1의 첫째와 두째 칼럼이다. 여기서 첫칼럼의 試料명칭에 붙은 수치는 단위 Cell 당 알미늄원자수이다. 또한 두째 칼럼은除去된 나토리튬의 맥분율조성으로서 거이一定하다.

이 試料들에 대한 热處理는 다음 두가지 방법으로 행하였다.

① EDTA 용액으로 처리한 시료를 다른 특정한 热處理없이 그대로 410°C로 가열, 진공중에서 15시간 이를 처리하였다. ② 또 다른 한 방법은 공기중에서 전조공기를 통하여 약 380°C에서 15시간동안 热處理를 행하고 곧이어 550°C로하여 같은 시간동안 처리하였다.

NH_4Y 로부터 脱암모니아는 보통 He 氣流中에서는 약 400°C⁽⁹⁾에서 전류암모니야가 완전히 떨어지기 때문에 ①의 경우 410°C는 진공처리를 하였으므로 热處理後는 완전히 HY 의 형태로 되었다고 본다.

2.2 吸着實驗

吸着裝置는 많이 사용되는 容積이一定하고 壓力變化를 읽게 되어있는것을 사용하였으며 壓力變化는 1/10 mm를 읽을 수 있는 "가세트메타"로 测定하였다. 배기진공도는 10^{-3} Torr 이하로 하였다. 吸着溫度는 液體窒素의 溫度 한점에 대하여 相對平衡壓 1.0 근처까지 그사이에서 數點을 취하였고 0~15 Torr 사이에서 비교적 축정점의 간격을 좁게 잡았다.

3. 結果 및 考察

3.1 試料의 重量감소와 X線分析

410°C 및 550°C에서 각각 热處理한것은 대기중에 방치하여 空氣中水分과 平衡狀態로 유지시켜두고 이를 일정량 취하여 진공중에서 약 410°C로 15시간 방치한

후 평량하여 처리전후의 중량감소로부터 吸着水分量을 산출하였다.

Table 1 Chemical compositions of zeolites, moisture contents and crystallinities by X-ray diffraction.

Solids	Decatio-nization, %	Treated at 410°C		Treated at 550°C		X-ray analy-sis
		H_2O g/wet solid	H_2O g/dry solid	H_2O g/wet solid	H_2O g/dry solid	
NaY	0.	0.23	0.31	—	—	G
HY-0.	84.5	0.26	0.36	0.25	0.33	G
HY-44.5	87.	0.26	0.36	0.24	0.32	G
HY-35.	90.	0.24	0.32	0.20	0.26	G
HY-30.5	94.5	0.24	0.32	—	—	G
HY-26.5	92.5	—	—	0.17	0.21	G
HY-17.4	95.5	0.25	0.33	0.25	0.33	F
HY-15.	96.5	0.11	0.24	0.12	0.14	B

G=Good, F=Fair, B=Bad

水分含量으로 볼때는 약 unit cell 당 알미늄원자가 17 정도까지는 변화가 없다. X-線 分析결과를 보드래도 17까지는 결정성이 인정되나 15에서는 무정형 "시리카" 임이 확인되었다. 含水量도 거이 절반으로 떨어진다. 처리온도에 따라서 보면 550°C에서 처리한것은 410°C에서 처리한것보다 상당히 적은 값을 보인다. 따라서 수분이 증축된 포화흡착상태가 아닌한은 어떤 유효흡착점으로 인한 吸着이 일어나며 細孔全體의 充填이 일어나지는 않음을 알 수 있다. 예나하면 550°C에서 처리한것도 결정성이 유지되기 때문에 이 감소는 내부 표면의 흡착점이 감소했다고 볼 수 있기 때문이다.

3.2 吸着等溫線

(A) 吸着量

溫度變化의 문제점 때문에 吸着等溫線은 液體窒素溫度 77.5K에서만 相對壓 $2 \times 10^{-4} \sim 1.0$ 의 범위에 걸쳐 수신집구하여 표시한 것이 그림 1이다.

그림 1-a는 热處面을 550°C에서 행한것으로서 曲線 1은 HY-0, 曲線 2는 HY-35 그리고 曲線 3은 HY-17.4이다. 그리고 그림 1-b는 전처리 410°C의 것으로 曲線 1, 2, 3은 그림 1의 것과 같으며 曲線 4는 NaY이다.

等溫線의 형태로 볼때는 Langmuir 형이며 알미늄원자가 감소함에 따라 多重層吸着에서 볼 수 있는 "吸着型II"의 형태로 되고 있다.

또한 處理溫度에 따라서는 吸着量의 절대치가 550°C

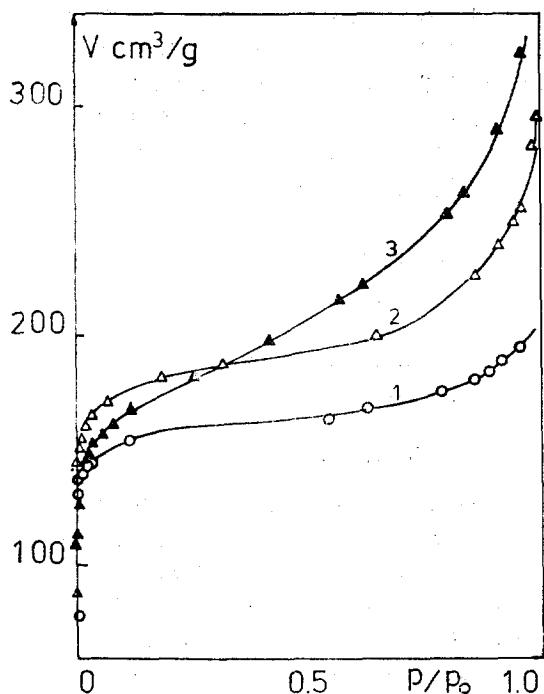


Fig. 1-a Adsorption isotherms of nitrogen at the temperature of liquid nitrogen on the zeolites: HY-0 (curve 1), HY-35 (curve 2) and HY-17, 4 (curve 3) which were pretreated at 550°C.

에서 처리한 것이 떠러지나 그의 等溫線의 형태에는 변화가 없다.

이 等溫線으로부터 低壓力(0.1~15 Torr)의 범위에
대하에 Langmuir식을 이용하여 p/V 对 p 의 plot를
한 결과는 좋은 直線이 된다. 그런데 zeolite系는 보통
細孔이 큰 吸着劑와는 달라서 그 내부의 空洞에 분자
가 群을 이루워 드리간 상태로 보아야 하며 따라서 이
空洞을 한개의 site로 생각하며 溫度에 따라서 흡착상
팽창에 기인되어 감소하는 흡착양보다도 현저히 이 site
에 수용되는 분자수는 온도상승에 따라 감소한다. 따라
서 이 Langmuir식으로 얻어지는 단분자막 吸着에 필
요한 양은 결보기포화흡착량으로 보아야 한다. 지금 액
체질소 온도에서 (1)式의 plot로부터 결보기포화 吸着
量 V_0 를 구하여 그림 2에 나타내었다.

여기서 K 는 吸着平衡定數이다.

NaY의 경우를 보면 吸着量이 $200 \text{ cm}^3/\text{g}$ (건조고체)로서 이를 比表面積으로 환산하면 約 $880 \text{ m}^2/\text{g}$ (건조고체)

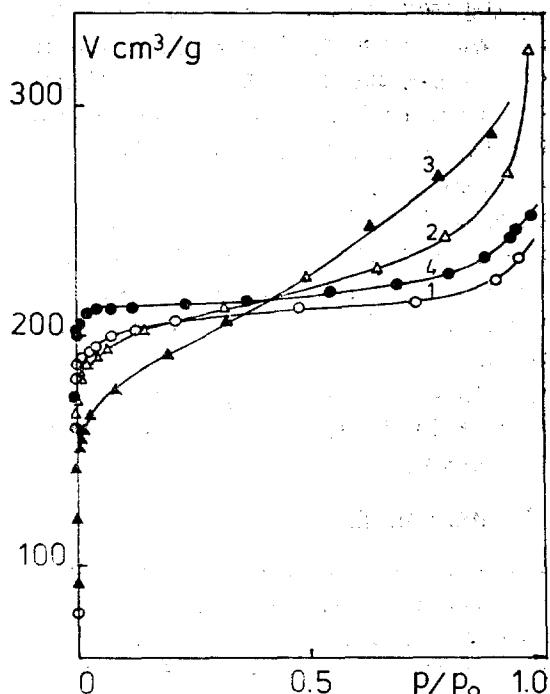


Fig. 1-b Adsorption isotherms of nitrogen at the temperature of liquid nitrogen on the zeolites HY-0 (curve 1), HY-35 (curve 2), HY-17.4 (curve 3) and NaY (curve 4) which were pretreated at 410°C.

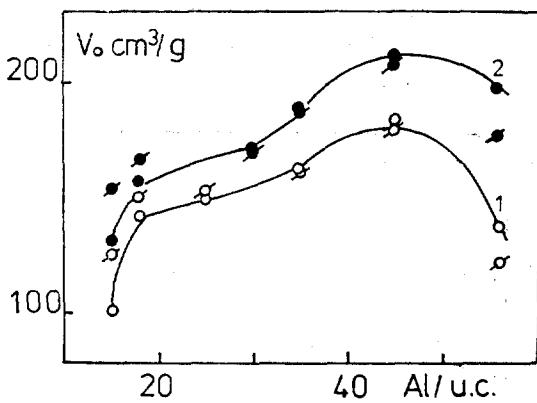


Fig. 2 Apparent saturated adsorption quantities of nitrogen obtained from low pressure region of the plots of Langmuir equation on the aluminium extracted zeolites.

체)이며 기왕^{10, 11)}의 값과 일치한다. 즉 실험적으로 결정된 결보기포화 흡착량 V_0 가 表面에 단분자흡착층을 이루는데 필요한 양과 같다는 것이 중요한 의미를 갖

는다. 한편 550°C에서 처리한 것이 410°C에서 한 것 보다 吸着量이 적으며 알미늄원자의 감소에 따라 그 차이가 줄어든다. 그럼 2에서 點에 가지가 붙지 않은 것은 전조시료 1g 당 吸着量을 의미하며 불은 것은 unit cell 당 吸着量이다. 이 결과는 시료의 함수율의 결과와 유사한 경향이 있다.

겉보기 포화吸着量 V_0 는 결정성에 따라 변화하는 것
이기 때문에 이 값으로 세공상태를 생각하면 처리온도
가 상승함에 따라 결정성이 감소함이 명백하다. 또한
알미늄원자수가 적어지면 吸着量은 감소하나 내열성은
증가한다.

알미늄원자의 제거에 따라서 吸着量이 증가하는데는 최대점이 있기 때문에 이 알미늄 抽出時는 최적치가 있음을 알 수 있다.

(B) 吸着平衡定數

Langmuir 式을 피복율, θ 를 사용하여 $p = \theta/K(1-\theta)$ 의 형태로하고 低壓 범위에 대하여 p 對 $\theta/(1-\theta)$ 를 plot 하여 그의 경사로부터 K 값을 구하였다.

그림 3은 吸着平衡定數로서 이 값을 구할 때 경사에 대한 오차범위를 잡아서 plot 한 것으로 unit cell 당 알미늄원자수를 변수로하여 표시하였다. 여기서 open point는 550°C 에서 열처리한 것이며 black point는 410°C 의 것이다. 일반적으로 보와 K 값이 처리온도에는 무관하여 알미늄함량의 감소에 따라 일반적으로 감소 한다. 平衡定數는 空洞의 특성에 따라 변하는 상수이며 空洞이 알미늄함량에 따라 그의 성질이 변한다면 그림에서 알 수 있는 것은 알미늄함량이 35 Al/u. c. 까

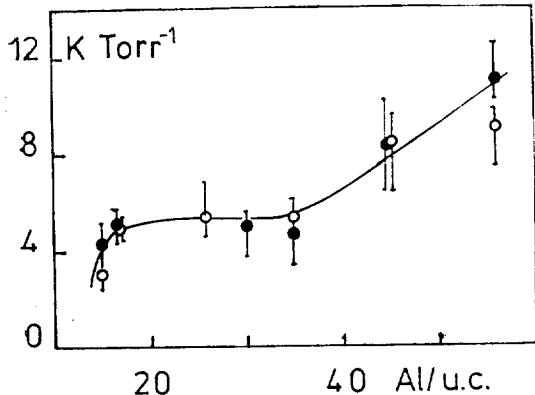


Fig. 3 Adsorption equilibrium constants of nitrogen which were obtained from the Langmuir equation at low pressure region on the aluminium extracted zeolites pretreated at 410°C (●) and 550°C (○).

지는 어떤 특정한 알미늄이 계속 감소함을 의미한다.
그리고 약 35 Al/u.c.에서부터 거이 일정해지며 15 Al/u.c.에서 결정성의 급격한 약화로 K 값이 급격히 떠러진다. 따라서 吸着에서 중요한 것은 알미늄이고 이 알미늄에는 두가지 강도의 것이 있으며 산에 의한 그의 제거는 계단적으로 강알미늄부터 제거됨을 알 수 있다.

이는 물의 吸着結果¹²⁾ 및 산성접강도측정⁶⁾에서 얻은 결과와 일치하다.

3. 3 Dubinin-Astakhov 式에 의한 細孔容積 과 特性에너지

a 有效細孔容積

Dubinin은 zeolite와 같은 micro 徑의 吸着劑에 대하여서는 分子가 表面에 한層을 이룬다는 것보다는 細孔에 分자가 充填될 수 있기 때문에 Langmuir式이나 B. E. T. 式의 平面上의 吸着개념은 적용되지 않는다는 것이다. 이와 같은 充填의 개념을 가지고 얻은 식이 Dubinin의 式이며 이는 비교적 分자크기에 비하여 세공이 클 경우, 예를 들면 활성탄과 같은 경우에 잘 적용된다.

따라서 Dubinin의 式을 어떠한 계에 대하여서도 적용시키기 위하여 일반화시킨 것이 다음의 Dubinin-Astakhov의 式¹³⁾이다.

$$A = RT \ln(p_0/p) \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

여기서 W 는 吸着相容積 [cm³/g], W_0 는 吸着相空間의 限界容積 [cm³/g]으로 有効細孔容積이다. A 는 液相을 기준으로한 吸着相의 自由에너지의 감소량 [cal/mole], a 는 溫度 T [°K], 相對壓 p/p_0 에서의 吸着量 [g/g·solid]이고 ρ^* 는 吸着相密度 [g/cm³]이다. 또한 E 및 n 는 吸着系에 따라 정해지는 상수로서 E 는 “特性에너지”라 한다. 식 (2)에 log를 취하고 log W 對 A 를 $n=2$ 일 때와 $n=3$ 인 것에 대하여 그림 4에 점칠하였다. Dubinin-Astakhov에 의하면 細孔과 吸着分子의 크기가 근접할 때는 $n=3$ 이 잘 적용되며, $n=2$ 일 때는 Dubinin의 식으로 細孔의 크기와 分子의 크기의 差가 클 때 잘 적용된다. 그림 4는 한점의 온도에 대하여 질소의 吸着相密度를 비점의 것 ($\rho_0^*=0.808$)을 사용하여 점칠한 것으로 여기서 open point는 $n=3$ 에 대하여 black point는 $n=2$ 에 대한 것이다. 한온도에 대한 것이기 때문에 實驗值가 적어서 $n=2$ 와 $n=3$ 의 차이가 잘 구별되지 않는다. HY-17.5에 대하여는 A 가 적어지면 吸着相容積이 직선으로부터 벗어나서 증가한다.

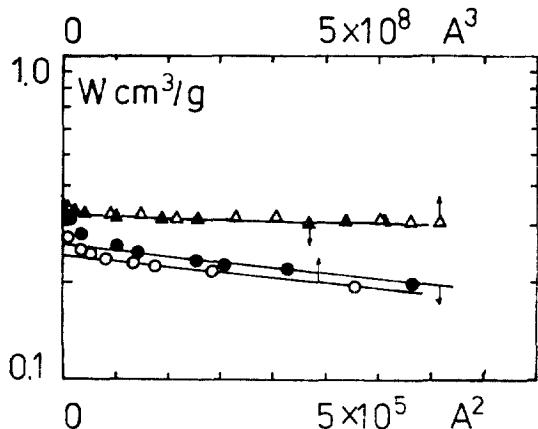


Fig. 4 Plots of Dubinin-Astakhov equation for $n=2$ and $n=3$ on the zeolites NaY(\triangle , \blacktriangle), HY-17.5(\circ , \bullet).

이는 알미늄원자가 격자로부터 떠나거나에서 細孔은 이미 불균일하게 변형을 이루었음을 의미한다.

그림 5는 그림 1-a 및 1-b에서 等溫線의 直線部分에 접선을 그어 $p/p_0=1$ 축에서 절편값을 얻은 다음 질소의 吸着相密度를 비접의 값을 사용하여 吸着相容積을 계산하고 unit cell 당 알미늄원자수를 변수로 하여 표시한 것이다. 吸着相容量은 550°C에서 처리한 것이 410°C의 것보다 적다. 그러나 그 차이는 알미늄원자가 적어질수록 작아진다. 이 값은 그림 2의 單分子層에 필요한 吸着量 및 그림 6의 Dubinin-Astakhov의 式으로부터 구한 細孔容積과 비교할 때는 알미늄함량의 감소에 따라 처리온도차에 기인된 吸着量 및 吸着相容積의 差가 감소하는 경향은 같으나 그림 5와 비교할 때 吸着量의 절대치의 변화는 반대이다. 따라서

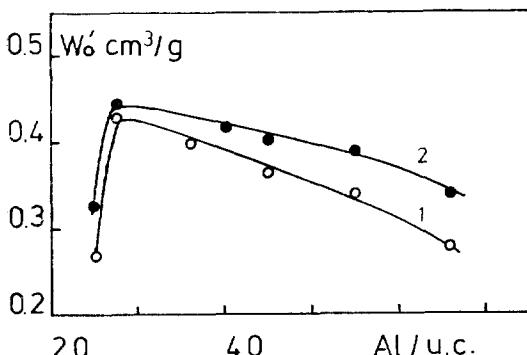


Fig. 5 Micropore volumes obtained from the intercepts taken at $P/P_0=1$ by extrapolation of the linear parts of isotherms of the zeolites pretreated at 410°C(2) and 550°C(1)

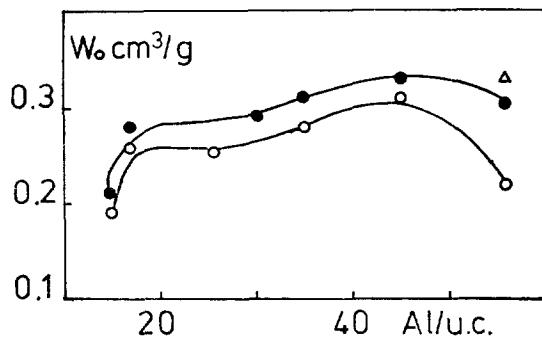


Fig. 6 Effective micropore volumes obtained from the Dubinin-Astakhov equation on the aluminium extracted zeolites pretreated at 410°C(\bullet) and 550°C(\circ)

W_0 와 V_0 의 변화가 같다는 것은 Dubinin-Astakhov에 의하여 얻어지는 吸着相容積 W_0 는 유효세공용적이며 zeolite의 입자내 全空間이 아닌 것이다. 그러나 NaY와 같이 금속양이 온을 갖고 있는 경우는 그림 1에서처럼 등온선의 직선부분이 수평이며 그림 4에서처럼 A가 영인근처에서 W 가 직선으로부터 편기가 일어나지 않는다. 따라서 Dubinin-Astakhov 式이 의하여 zeolite의 細孔容積을 测定할 때는 이점을 주의할 필요가 있음을 알 수 있다.

그림 5와 6의 W'_0 및 W_0 는 실제 NaY에서만 보드라도 세공용적이 기하학적구조로부터 계산했을 경우 0.28¹⁴⁾ 정도래야 하는데 이보다 상당히 큰값을 갖는다 따라서 실제 吸着相밀도는 0.808보다 큼을 알 수 있다.

그림 5에서 알미늄원자가 17Al/u.c. 보다 작으면 W'_0 가 급격히 감소하는 것으로 보아 17 Al/u.c. 이상은 전체로서의 결정구조를 유지하면서 内部結晶의 결합이 일어나서 細孔용적이 증가하다가 이점에서 완전히 구조가 무너짐을 알 수 있다.

(b) 特性에너지

式 (2)의 plot의 경사로부터 구한 特性에너지의 그림 7에 나타내었다. 알미늄 함량에 따라 特性에너지는 거의 직선에 가까운 형태로 감소한다. 이는 기왕의 물의 吸着¹²⁾의 결과와 일치하며 알미늄원자가 중요한 흡착원이며 그의 계단적 제거가 세공내의 전체적場의 세기를 감소시키고 있다.

처리온도에 따라서는 흡착점자체의 성질의 변화가 없기 때문에 무관하다.

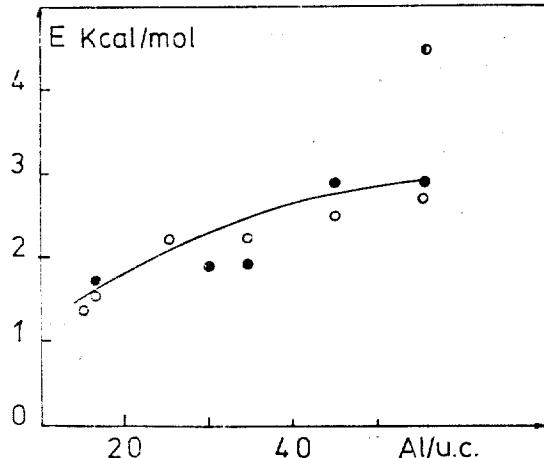


Fig. 7 Characteristic energies of nitrogen adsorption on the aluminium extracted zeolites pretreated at 410°C (●) and 550°C (○).

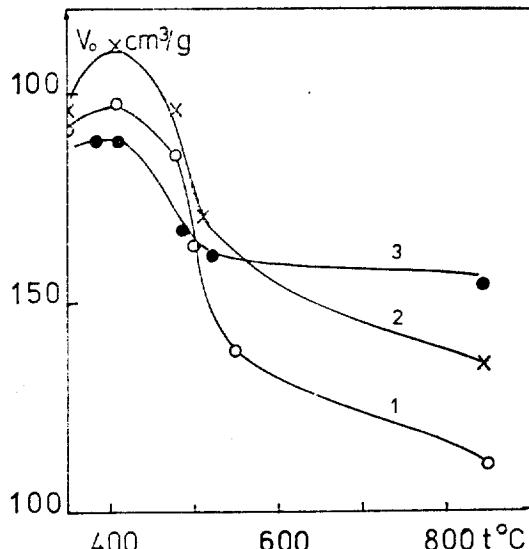


Fig. 8 Adsorption quantities of nitrogen for the temperature variation of pretreatment on the zeolites HY-0 (curve 1), HY-44.5 (curve 2) and HY-35 (curve 3).

(3.4) 耐熱性

그림 8은 400~850°C 사이에서 HY-0, HY-44.5 및 HY-35에 대하여 주워진 온도에서 5시간 방치하고 냉각하고 얻은 시료에 대하여 처리온도에 따른 결보기포화 吸着量을 测定하여 도시할 것이다. 약 500°C 까지는 차이가 없으나 850°C에서는 알미늄의 량이 적을수록 耐熱성이 증가함을 알 수 있다.

따라서 종합적으로 결토해볼때 酸에 의하여 알미늄

원자가 제거되면 규소원자의 함량의 증가와 함께 耐熱性은 일반적으로 증가된다.

근래 Uytterhoeven⁴⁾等은 ultrastable zeolite를 만들기 위해서는 deep bed calcination이 반드시 필요하다고 하는 반면에 Kerr³⁾, Ward⁵⁾ 等은 shallow bed 이드래도 處理분위기 즉 水蒸氣의 효과가 安定型 zeolite가 얻어지는데는 필요하다고 주장하고 있다.

본연구에서는 화학적으로 알미늄원자를 제거하고 410°C에서 热處理한것과 550°C에서 乾燥空氣로 热處理한것을 비교해 볼 때 후자의 것은 吸着點의 결합이 일어나 表面積이 감소하고 있으므로 乾燥空氣에 의한 热處理로는 热에 대하여 安定한 ultrastable型이 얻어지지 않고 있다.

따라서 Ward等이 주장하는 바와 같이 處理분위기 즉 水蒸氣의 效果가 이 安定型 zeolite가 얻어지는데는 중요하다고 생각된다. 乾燥空氣에 의하여 처리할때는 化學的으로 제거된 알미늄 site에 생긴 4개의 수산기가 본래의 결정격자의 결합을 생성하며 非可逆의으로 脱水가 이루어지기 때문이다. 즉 脱水反應時 水蒸氣의 分壓이 클 경우는 逆反應에 의한 平衡이 이루워져서 결정구조를 유지한대로 酸素의 bridge가 형성되어 "Ultrastable"형이 된다고 볼 수 있다. 즉 "Ultrastable"형의 zeolite를 얻기 위한 방법에서 Kerr³⁾등이 제안한 deep bed calcination은 시료중에 포함된 물의作用에 의하여 이루워지는 것이기 때문에 shallow bed에서도 水蒸氣와 함께 처리하며는 안정형이 얻어지리라고 생각된다.

따라서 단순히 화학적인 알미늄원자의 제거는 제거하지 않는 것보다는 열에 대한 안정이 커거나 ultrastable 형은 얻어지지 않으며 이를 얻기 위하여는 반드시 적절한 분위기를 고려한 热處理를 해야 함을 알 수 있다.

4. 結論

HY 형의 zeolite로부터 산처리에 의하여 알미늄원자를 제거해 나가면 細孔容積의 實容積은 계속 증가하나 有効細孔容積은 45 Al/u.c.에서 일정한 극대치를 갖인 후 감소한다. 또한 처리온도가 증가하면 제거된 알미늄자리에 결합이 일어나서 吸着容積은 적어진다. 그러나 이러한 결합은 알미늄원자가 적어질수록 감소한다. 즉 耐熱性은 Si/Al이 를수록 증가한다. 알미늄원자가 17 Al/u.c. 이하로 되면 結晶성을 상실하면서 무정형이 된다. 중요한 흡착원은 알미늄원자이며 에너지적으로 2種이 있고 화학적으로 제거할때는 센 흡착점부터 제

거된다.

文 獻

- 1) McDaniel C. V., Maher P. K., "Molecular Sieve"
Soc. of Chem. Ind., London, 186(1968)
- 2) Kerr G. T., *J. phys. chem.* 71, 4156(1967)
- 3) Kerr G. T., *J. Cat.* 15, 200(1969)
- 4) Jacobs P. and Uytterhoeven J. B., *J. Cat.* 22, 193(1971)
- 5) Ward J. W. *J. Cat.* 21, 157(1972)
- 6) Beaumont R. and Barthomeuf D., *C. R. Acad. Sc. Paris*, 272, 363(1971)
- 7) Beaumont R. *Thesis(Lyon)* (1971)
- 8) Ha B. H., Barthomeuf D. and Trambouze Y. *J. de Chim. Phys.* 3, 463(1973)
- 9) Word J. W. *J. Cat.*, 9, 225(1967)
- 10) Ward J. W. and Hansford R. C., *J. Cat.*, 13, 364 (1969)
- 11) Ha B. H., Barthomeuf D. and Trambouze Y., *C. R. Acad. Sc. Paris* 274, 1017(1972)
- 12) Ha B. H. and Barthomeuf D., *Bull. de Soc.* *Chim. de France*, 6, 1869(1973)

- 13) Dubinin M. M. and Astakhov V. A., "Molecular Sieve" Zeolite (1970)
- 14) Ginoux. J. L. and Bonnetain L., *C. R. Acad. Sc. Paris*, 272, 879(1971)

使 用 記 號

- A* : 液相을 기준으로 한 吸着相의 自由에너지의 감소량
[Kcal/mole]
- E* : 特性에너지 [Kcal/mole]
- K* : 吸着平衡定數 [1/torr]
- W* : 吸着相의 容積 [$\text{cm}^3/\text{g solid}$]
- W₀* : 吸着相空間의 限界容積 [$\text{cm}^3/\text{g solid}$]
- V* : 平衡吸着量 [$\text{cm}^3/\text{g. solid}$]
- a* : 溫度 $T(^{\circ}\text{K})$, 相對壓, p/p_0 , 에서의 吸着量
[g/g. solid]
- P* : 吸着平衡壓 [Torr]
- P₀* : $T(^{\circ}\text{K})$ 에서 포화압 [Torr]
- ρ** : 吸着相密度 [g/cm^3]