

## Zeolite上的 吸着에서 Polanyi 理論의 適用方法

河 白 顯

漢陽大學校 工科學 化學工學科

(접수 1976. 3. 25)

## A Method of Applying Polanyi's Theory to Adsorption on Zeolites

Baik-Hyon Ha

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering  
 Hanyang University, Seoul 133, Korea*

(Received March 25, 1976)

### 요 약

포라니의 포텐셜이론에 근거를 둔 듀비닌-아스탈코부의 吸着等溫式을 많은 제올라이트 吸着系에 適用하였으나 모든 제올라이트 吸着系에 대하여는 성립되지가 않았다. 따라서 많은 吸着系에 대하여 적합한 새로운식을 코엥-키자로부의 식으로부터 구해지는 吸着에너지의 분포함수를 일반화하여 다음과 같이 구했다.

$$\theta = \frac{1}{\left(1 + \exp\left[-\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{A}\right]\right)^m}$$

여기서  $m$ ,  $\varepsilon_m$  및  $A$ 는 吸着系の 特性을 나타내는 常數이다.  $m$ 는 분자가 클수록 값이 크며  $\varepsilon_m$ 는 듀비닌-아스탈코부식의 特性에너지에 상당하고  $A$ 는 吸着質의 蒸發잠열과 같은 물리화학적 성질에 관계 있는 듯 싶다.

### Abstract

Dubinin-Astarkhov's adsorption isotherm equations based on Polanyi's adsorption potential theory

have been applied to a number of adsorption systems using zeolite. However, these cannot consistently explain all the adsorption systems using zeolite. Thus, a new equation suitable for many adsorption systems has been developed by modifying Cohen-Kisarov's equation, in which the distribution function of adsorption energy is generalized as

$$\theta = \frac{1}{\left(1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{A}\right)\right)^m}$$

where  $m$ ,  $\varepsilon_m$  and  $A$  are constants that are characteristic to adsorption system. It appears that  $m$  assumes large values for bigger molecules,  $\varepsilon_m$  is equivalent to characteristic energy of Dubinin-Astarkhov's equation, and  $A$  is correlated to the physicochemical properties of adsorbate such as heat of vaporization.

## 1. 緒 論

吸着의 平衡關係를 나타내는데는 여러식이 제안되어 있으나 Zeolite나 molecular Sieving Carbon 등과같이 分子크기의 細孔을 가진 吸着系에 대하여서는 空間의 充填에 개념을 둔 Polanyi의 Potential理論에서 출발하여 구해진 平衡式이 타당하며 이러한 식은 한개의 等溫線으로 여러 다른 溫度의 等溫線을 계산으로 구할 수 있기 때문에 化學工學의 吸着操作의 基本데이터를 얻는데서 대단히 중요하다.

이러한 포텐셜理論에 基礎를 둔 平衡式은 지금까지 Dubinin-Radushkevich式<sup>1)</sup>, Dubinin-Astarkhov式<sup>2,3)</sup> 및 Cohen-Kisarov式<sup>4,5)</sup> 등이 알려져 있으며 吸着系의 性質에 따라 각각 성립한다.

그러나 위의 세식이 얻어지는데는 그의 출발점이 각각 다르며 일반적으로 성립되지 않는 경우

가 많이 있는 것을 저자는 발견하였다.

따라서 본연구에서는 기왕의 平衡式인 Dubinin-Astarkhov의 식과 Cohen-Kisarov의 식을 서로 비교하여 체계화하고 보다 일반적으로 적용될 수 있는 Potential함수로 표시된 새로운 吸着平衡式을 얻고 이중에 포함된 상수들을 검토하고자 한다.

## 2. 實 驗

### 2.1) 試料 및 前處理

본실험에서 사용된 Zeolite는 Union Carbide의 SK-40[(NaAlO<sub>2</sub>)<sub>56</sub> · (SiO<sub>2</sub>)<sub>136</sub> · xH<sub>2</sub>O]인 Y형과 13×[(NaAlO<sub>2</sub>)<sub>86</sub> · (SiO<sub>2</sub>)<sub>106</sub> · yH<sub>2</sub>O]인 X형의 Faujasite이다. 이들을 탈양이온 및 알미늄抽出에 의하여 변형시켰으며 그의 물성치는 Table 1과 같다.

Table 1. Physicochemical properties of Samples.

Samples	Decationization [%]	number of aluminium atoms/unit cell	number of Na <sup>+</sup> /unit cell	Adsorption capacity of Nitrogen [cm <sup>3</sup> (STP)/g-solid]	Crystallinity by x-ray diffraction
HY <sub>D</sub> -44.5	87	44.5	7.3	181	good
NaHX <sub>D</sub> -65.5	59.2	65.5	35.1	165	"
Nax	0	86	86	180	"
HY	84.5	56	8.7	140	"

여기서 Decationization은 통상의 방법인 암모늄이온으로 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 의하여) 교환하고 가열에 의하여 암모늄을 제거하였다. 알미늄抽出은 EDTA에 의하여 행하였다. 이들 시료는 前處理 과정에서 파괴를 염려하여 X-線回折에 의하여 검토했으나 결정의 파괴를 구별할 수가 없었다. 이렇게 얻어진 시료는 일단  $410^\circ\text{C}$ 에서 일차 5 시간정도 가열하고  $550^\circ\text{C}$ 로 온도를 올리서 10시간 건조공기를 통하여 처리하여 사용하였다. H-charbazite ( $\text{H}_{3.33}[\text{Al}_{3.35}\text{Si}_{8.65}\text{O}_{24}]\cdot 9.26\text{H}_2\text{O}$ )와 H-L (erionite와 offretite가 미량포함된 Linde Co제품)의 吸着系는 기왕의 결과<sup>6,7)</sup>를 인용하였다.

벤젠과 싸이크로헥산을 吸着質로 使用하였으며 이들은 모두 특급시약으로 금속나토륨으로 처리하였다.

## 2.2) 實驗方法

吸着等溫線은 gas chromatography에 의하여 통상의 方法으로 elution curve를 얻고 이를 해석하여 平衡値를 계산하였다. 이렇게 얻어진 평형치로부터 特性曲線을 구하고 이를 외삽하여 포화흡착량을 얻었다.

## 3. 理 論

溫度  $T$ 에서 吸着質의 포화증기압을  $P_s$ 라하면 一定한 溫度에서 氣相으로부터 吸着質 1몰이 平衡壓  $P$ 인 吸着狀態로 되는데 Gibbs의 自由에너지 변화  $\varepsilon$ 는

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_s}{P} \quad (1)$$

로 表示된다.

지금 이 平衡壓  $P$ 에서의 吸着量을  $a$  [mole/g-solid] 그리고 그 吸着相의 物密度를  $\rho_M^*$  [mole/cm<sup>3</sup>]라 하면 吸着相이 차지하는 容積  $W$  [cm<sup>3</sup>/g-solid]는 다음과 같이 表示된다.

$$W = a / \rho_M^* \quad (2)$$

Polanyi의 理論은  $\varepsilon$ 를 포텐셜에너지라하여 이 와  $W$ 의 관계를 말하며 이를 좌표에서 나타낸曲線이 特性曲線(characteristic curve)이다.

### 3.1) 吸着에너지의 分布函數

i) Dubinin-Astarkhov식에 의한 分布函數 Dubinin-Astarkhov의 吸着平衡式<sup>2)</sup>은 다음과 같다.

$$\theta = \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon}{E_0} \right)^n \right] \quad (3)$$

여기서  $n$ ,  $E_0$ 는 吸着系에 따라 정해지는 常數로서  $E_0$ 를 特性에너지라하여

$$\theta = \frac{1}{e}$$

일때의 포텐셜에너지에 해당한다.

지금 吸着率  $\theta$ 를 全吸着點에 대한 平均値  $\bar{\theta}$ 로 나타내 보자. 그러면

$$\bar{\theta} = \int_{\varepsilon_L}^{\varepsilon_M} f(\varepsilon) \theta(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4)$$

여기서  $f(\varepsilon)$ 는 에너지分布함수이며  $\varepsilon_M$ ,  $\varepsilon_L$ 은 최고 및 최저 포텐셜에너지이다.

Roginskii<sup>8)</sup>는 근사적으로 식(4)를  $\theta(\varepsilon) \approx 1$ 로 하여

$$\bar{\theta} \approx \int_{\varepsilon_L}^{\varepsilon_M} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (5)$$

로 表示했다. 지금 식(3)에 식(5)를 대입하고 분포함수  $f(\varepsilon)$ 를 구해 보면

$$f(\varepsilon) = g \frac{\varepsilon^{n-1}}{E_0^n} \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon}{E_0} \right)^n \right] \quad (6)$$

이 된다. 지금 이 分布函數에서  $n=1$ 인 경우를 보자. 그러면

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{E_0} \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon}{E_0} \right) \right] \quad (7)$$

의 지수分布函數가 되며 이를 식(5)에 대입하여 하한을  $\varepsilon$ , 상한을  $\infty$ 로하여 積分하면 ( $\bar{\theta} = \theta$ 로 한다.)

$$\ln \theta = - \frac{\varepsilon}{E_0} = - \frac{RT}{E_0} \ln \frac{P}{P_s} \quad (8)$$

이되며 이식은 Freundlich의 吸着式이다.  $n=2$ 이면

$$f(\varepsilon) = \frac{2\varepsilon}{E_0^2} \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon}{E_0} \right)^2 \right] \quad (9)$$

로서 2차분포함수가 되며 식(5)에 대입하면

$$\theta = \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon}{E_0} \right)^2 \right] \quad (10)$$

가 되며 Dubinin-Rodushkevich식이 된다.

따라서 Dubinin-Astarkhov식은 식(6)의 分布

函數형태의 일반식이다. 즉 吸着에너지의 分布函數의 모양에 따라  $n$ 값이 달라진다.  $n$ 값이 크면 지수함수형의 감소가 급격해지며 分布가 좁은 형태가 된다.

그런데 Fig. 1에서 보는 바와 같이 많은 Zeolite 吸着系에서 비교적 큰분자의 경우는 식 3의 直線形인  $\ln \ln (W_0/W) \propto \ln \epsilon$ 가 直線이 되지 않으며 따라서 Dubinin-Astarkhov식이 성립하지 않는다.

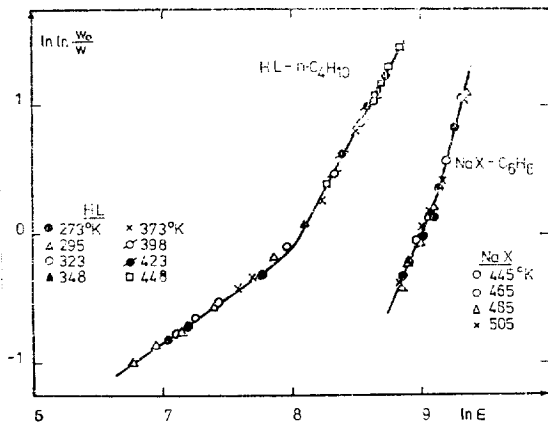


Fig. 1. Plot of Eq. (3) for various zeolites.

Fig. 1에서는 거의 直線으로 보이는 두部分으로 구별된다. 이런 경우는 에너지의 연속된 두 分布를 생각할 수도 있겠으나 그렇다면 오히려  $\text{NaX-C}_6\text{H}_6$ 에서 현저하게 나뉘어져야 한다. 왜냐하면 吸着點은 구조내의 양이온과 구조자체의 吸着點을 생각할 수 있기 때문이다. 그리고 Zeolite NaHY에서 양이온의 함량을 변화시키며 Dubinin-Astarkhov의식을 適用하여 보았으나 炭化水素이고 비교적 큰 分子의 경우는 양이온등으로 인한 현저한 分布의 分離를 발견하지 못했다. 즉 이러한 경우는 식(6)의 分布를 따르지 않는다고 보아야 할 것이다. 따라서 다음과 같은 Cohen-Kisarov의 吸着等溫式에서 출발한 分布函數의 형태를 생각한다.

### 3.2) Cohen-Kisarov식으로부터의 分布函數

Cohen-Kisarov의식<sup>5)</sup>은 다음과 같다.

$$\theta = \frac{1}{1 + \exp[E - E_m]} \quad (11)$$

여기서  $E = \epsilon/A$ ,  $E_m = \epsilon_m/A$ 이며  $\epsilon_m, A$ 는 吸着系에 따라 정해지는 常數이다. 이 식은 Sips의식<sup>9)</sup>

$$\theta = \frac{KP^n}{1 + KP^n} \text{에서 } n = RT/A, K = \exp\left[\frac{\epsilon_m - RT \ln p_s}{A}\right]$$

로 가정하여 구한 식이다.

지금식 (11)을 식 (5)에 대입하여 이의 分布函數를 구해 보면

$$f(\epsilon) = \frac{e^{E-E_m}}{A(1 + e^{E-E_m})^2} \quad (12)$$

이 된다. 지금 이러한 형태의 分布函數式에서 보다 일반적인 형태의 함수를 얻기 위하여 감소하는 분모항의 지수를 임의의 정수  $m+1$ 로 놓고

$$f(\epsilon) = \frac{me^{E-E_m}}{A(1 + e^{E-E_m})^{m+1}} \quad m=1, 2, 3, \quad (13)$$

로 나타내는 새로운 分布函數를 가정한다.

그러면 식 (13)으로부터 식 (5)에 의하여 平衡式은

$$\theta = \frac{1}{(1 + \exp[E - E_m])^m} \quad (14)$$

가 된다. 이 식에서  $m=1$ 일때가 Cohen-Kisarov의 식이다.  $m=2$ 이면 식 (14)는

$$\ln \frac{\sqrt{\theta}}{1 - \sqrt{\theta}} = \frac{\epsilon_m}{A} - \frac{\epsilon}{A} \quad (15)$$

가 되며  $\ln(\sqrt{\theta}/1 - \sqrt{\theta}) \propto \epsilon$ 의 plot가 直線을 나타내야 한다.  $m$ 이 커지면 分布式的 분모항이 커져서 分布는 좁아지며  $m$ 이 작으면 넓은 分布가 된다. 따라서 Cohen-Kisarov식은 일반적인 식 (14)의 특수한 경우로 보는 것이 좋을 것 같다.

지금 分布函數式 (13)을 다시 미분하여 分布의 최대치에서의 에너지  $E_{\max}$ 를 구하면

$$E_{\max} = \ln \frac{1}{m} + E_m \quad (16)$$

가 되며 최대분포에서의 에너지는  $m$ 와  $E_m$ 에 따라 결정된다.  $m=1$ 인 Cohen-Kisarov의 식에서는  $\epsilon_{\max} = \epsilon_m$ 가 된다.

## 4. 實驗結果 및 考察

Table 2 및 3에 Dubinin-Astarkhov의 식에서  $n, E, W_0$  그리고 식 (14)에서  $\epsilon_m/A, \epsilon_m, A$  및  $m$ 의 값을 몇 개의 Zeolite 吸着系에 대하여서만 나

타내었다. 우선 Table 1에 Dubinin-Astarkhov 식의 直線 plot에서 얻어진 曲線을 直線部分으로 분할하고 그 각각의 기울기로부터  $n$ 를 구하

여 나타내었다. 여기서 보면 이푸룻트가 두개내지 세개의 直線部分으로 나뉘며 성립하지 않는다.

Table 2. Constants of Dubinin-Astarkhov equation.

Adsorbent	Adsorbates	$W_0$	$n$	$E_0$	$\Delta H_v$
H-Chabazite	O <sub>2</sub>	0.2	2.5/1.5	1.635	1.726
	CO <sub>2</sub>	0.2	3.1/1.7	3.670	5.54
H-L	Kr	0.11	2.2/1.8	1.772	2.46
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.16	2/0.8	3.100	5.801
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.13	1.4/2.2/1.5	2.000	4.697
HY-44.5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.3	2.8/3	5.220	10.254
NaHX <sub>D</sub> -35.5	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.16	3/4	5.324	7.83
NaX	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.3	3/2.5	8.100	10.254
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.31	3.5/1.5	6.438	7.83
HY	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.13	3/2.4	6.000	10.254

Table 3. Constant of equation(14).

Adsorbents	Adsorbates	$E_m/A$	$A$	$E_m$	$m$	$E_m/E_0$
H-chabazite	C <sub>2</sub>	4.4	0.350	1.540	1	0.94
	CO <sub>2</sub>	3.96	1.045	4.138	2	1.12
H-L	Kr	3.15	0.469	1.447	1	0.81
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.3	1.676	3.854	2	1.24
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.31	0.700	1.620	1	1.23
HY-44.5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3.4	1.710	5.840	2	1.11
NaHX <sub>D</sub> -35.5	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	5.4	1.176	5.820	2	1.09
NaX	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4.54	2.000	9.080	2	1.12
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	5.23	1.212	6.350	2	0.98
HY	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4.35	1.538	6.680	2	1.11

그러나 Fig. 2, 3의 HL-n-butane 및 NaX-benzene계에 대한  $m=2$  일때 즉 식 (15)의 plot는 좋은 直線이 되어 잘 적용되며 분자가 비교적 클때  $m$ 값이 커지는것 같다. 에너지 分布曲線은  $m$ 값이 증가하면 그의 分布가 협소해지는 것을 생각하면 分子의 크기가 細孔의 크기에 접근할때 그 값이 커진다고 생각된다.

$\epsilon_m$ 와  $E_0$ 의 관계 : Cohen-Kisarov식이 성립할 때는  $\theta = \frac{1}{2}$  일때  $\epsilon = \epsilon_m$ 가 되며 分布의 최대치 에너지이다. 그런데 Dubinin-Astarkhov식에서는  $\theta = 0.368$ 일때 分布의 최대치에너지를 가지며  $\epsilon = E_0$ 가 되는 것을 생각하면  $\epsilon_m$ 는 特性에너지라고 말할 수 있다. Table 3에서 보면  $\epsilon_m$ 와  $E_0$ 의 비,  $\epsilon_m/E_0$ 가 1에 가까운 값을 갖는다. 그러나

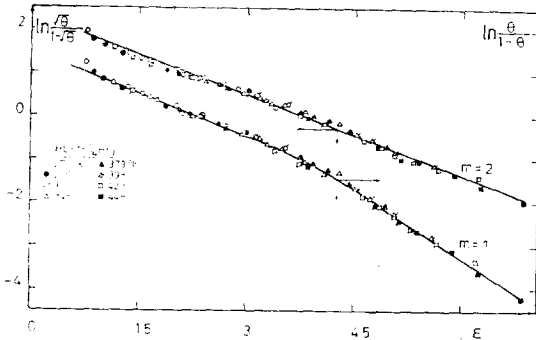


Fig. 2. Plots of Eq. (14) ( $m=2$ ) and Cohen-Kislov equation for the adsorption of *n*-butane on zeolite HL.

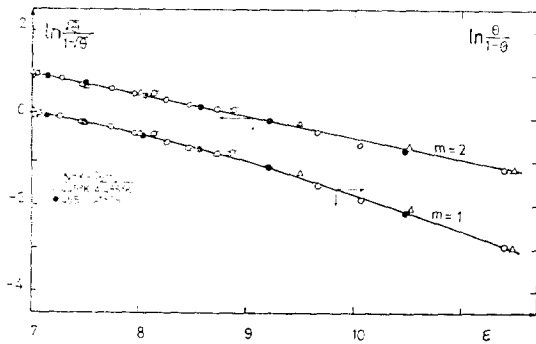


Fig. 3. Plots of Eq. (14) ( $m=2$ ) and Cohen-Kislov equation for the adsorption of benzene on zeolite NaX.

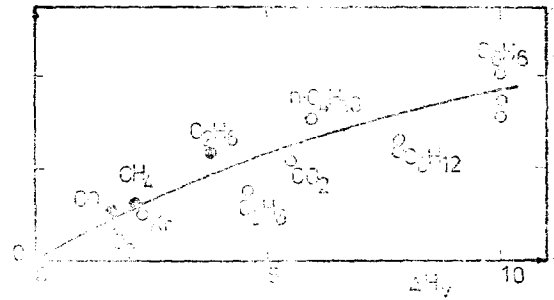


Fig. 4. Correlation between parameter  $A$  of Eq. (14) and heat of vaporization of adsorbates.

때는 Dubinin-Astarkhov의 식을 따르지 않으며 Cohen-Kislov식에서 변형시킨 吸着等溫式:

$$\theta = \frac{1}{\left(1 + \exp\left\{-\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{A}\right\}\right)^m}$$

를 따른다. 이 식에서 상수  $\varepsilon_m$ 는 Dubinin-Astarkhov의 상수  $E_0$ 와 상사한 특성에너지이다. 또한 상수  $A$ 는 근사적으로 吸着分子의 物理化學의 性質에 의존하는 상수로 생각되며 그의 蒸發 잠열과 함수관계가 있는듯 싶다.

## 謝 意

本研究論文을 위하여 研究費를 支給해주신 產學協同財團에 대하여 感謝를 드린다.

## 使用 記號

- $A$ ; 式(14)에서 常數
- $E, E_0, E_m, E_{\max}; \varepsilon/A$ , 特性에너지.  $\varepsilon_m/A, \varepsilon/A$ 의 최대치
- $K$ ; Sips의 吸着等溫式의 常數
- $P, P_s$ ; 吸着平衡壓, 蒸氣壓 [mmHg]
- $R$ ; 氣體常數
- $T$ ; 絕對溫度 [ $^{\circ}K$ ]
- $W, W_0$ ; 吸着相容積, 吸着相飽和容積 [ $\text{cm}^3/\text{gr-solid}$ ]
- $a$ ; 吸着量 [mole/gr·solid]

## 5. 結 論

벤젠 및 싸이크로헥산과 같이 分子의 크기가 Zeolite 細孔의 크기에 가까우면 이들이 吸着할

$m, n$ ; 吸着系에 따라 정해지는 常數  
 $\varepsilon, \varepsilon_m, \varepsilon_L, \varepsilon_M$ ; 포텐셜에너지, 상수, 吸着時최소, 최대한계에너지 [Kcal/mole]  
 $\theta$ ; 吸着率 [—]  
 $\rho^*$ ; 吸着相 密度 [gr/cm<sup>3</sup>]

## 文 獻

1. M. M. Dubinin and L. V. Radushkevich, *Dokl. Akad. Nauk*, **55**, (1947) 331.
2. K. Kowazoe, V. A. Astarkhov, T. Kawai and Y. Eguchi, *Kagaku Kōgaku*, (1971) **35**, 1006.
3. K. Kowazoe, T. Kawai, Y. Eguchi and K. Itoga, *J. of Chem. Eng. Japan*, **7**, (1974) 158.
4. J. L. Ginoux and L. Bonnetain, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t272 Series, (1971) 879.
5. J. L. Ginoux, L. Bonnetain and J. C. Lang, "Molecular Sieves," *Advances in Chem. Ser.* 121, American Chemical Soc. (1973) 382.
- 6) R. M. Barrer and J. A. Davies, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A320**(1970), 289.
- 7) R. M. Barrer and J. A. Davies, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A322**(1971), 1.
- 8) S. Z. Roginskii "Adsorption and catalysis on non uniform surface" Russ, Acad, Pub (1949).
- 9) D. M. Young and A. D. Crowell, "Physical adsorption of gases" p238 Butterworth London, 1962.

