

NaY 및 LiY Zeolite로 부터 吸着質의 熱脫着

文世基·柳慶玉·金炯辰

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

(접수 1976. 3. 30)

Thermal Desorption of Adsorbate from NaY and LiY Zeolite

Sei-Ki Moon, Kyung-Ok Yoo and Hyung-Jin Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering

Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received March 30, 1976)

要 約

吸着質-吸着媒間の 相互作用에 관한 정보를 얻기 위하여 NaY 및 LiY로부터 benzene, cyclohexane, methanol 및 ethanol의 熱脫着에 대하여 研究하였다. 여러가지 一定昇溫率로 脫着溫度를 50°C로부터 400°C까지 昇溫시키면서 熱傳導度 cell을 利用하여 吸着質의 脫着曲線을 얻었다. 熱脫着速度는 吸着量에 대하여 1次라 가정하여 脫着曲線으로부터 活性化에너지를 구하였다. 實驗結果로부터 炭化水素는 NaY보다 LiY와 더강력한 吸着을 하고 있으며 benzene은 cyclohexane보다 ethanol은 methanol보다 zeolite에 대한 作用力이 크다는것을 알았다. 또한 吸着量이 減少함에 따라 benzene의 脫着活性化에너지는 比較的 급격히 增加하나 alcohol의 경우에는 완전히 增加함을 알았다.

Abstract

The thermal desorption of benzene, cyclohexane, methanol and ethanol from NaY and LiY zeolites has been studied to obtain information on the adsorbate-adsorbent interaction. The desorption rates of these hydrocarbons were measured with thermal conductivity cell increasing the desorption temperature from 50° to 400°C with various constant heating rates. Activation energy of desorption was determined from the desorption curve, assuming the desorption rate is first order with respect to the surface coverage. The activation energy of benzene increased rapidly but that of alcohol did gradually as the surface coverage decreased. Experimental results showed that these four hydrocarbons were strongly adsorbed on LiY rather than NaY. Data also revealed that the interaction of benzene with zeolites was stronger than that of cyclohexane and the interaction of ethanol was stronger than that of methanol.

1. 緒 論

Zeolite 觸媒에 관한 研究에는 吸着特性^{1~3)} E. S. R에 대한 表面特性⁴⁾, 接觸分解反應에 의한 觸媒의 선택성⁵⁾, 熱安定性^{6,7)} 및 活性點^{8,9)} 등에 관한 研究가 있다. 특히 NaY-benzene, cyclohexane系 吸着의 경우 吸着에너지는 현저한 차이가 있음을 河¹⁰⁾ 등이 發表한 바 있으며 陽 ion交換 zeolite상에서의 cumene의 熱分解反應의 活性化 에너지와 熱脫着活性化에너지 사이에는 비례관계가 있다는 것을 알았다¹¹⁾. 따라서 熱脫着研究는 其他의 여러가지 研究方法와 더불어 觸媒特性을 研究하는데 重要한 역할을 할 것으로 생각된다. 本 研究에서는 NaY 및 NaY의 Na⁺를 Li⁺로 交換시킨 LiY에 대한 benzene, cyclohexane, methanol 및 ethanol의 脫着曲線을 얻고 이로부터 脫着活性化에너지를 구하여 吸着媒-吸着質間의 特性을 比較 檢討하였다.

2. 實驗裝置 및 方法

本 實驗에서 使用한 裝置는 Fig. 1같다.

自動溫度프로그램머가 부착된 電氣爐를 使用하여 一定昇溫率로 反應器內의 溫度를 時間에 대하여 直線의으로 上昇시켰으며 反應器(10mmφ×6mm)는 stainless steel로 製作하여 使用하였다. 反應器出口에 T. C. D. (thermal conductivity

detector cell)를 부착하여 溫度上昇에 따른 吸着質의 脫着曲線을 얻을 수 있도록 하였고 溫度測定을 위하여 反應器와 材質이 같은 보호관내에 보정된 열전대를 삽입하여 反應器의 同一한 位置에 놓았다. 헬륨가스를 充分히 乾燥시킨 silica-gel trap을 통과시켜 제습하여 운반기체로 使用하였다. 한편 使用한 吸着質 methanol, ethanol (日本, 林純藥工業株式會社製)과 benzene 및 cyclohexane (Merck製)는 特級試藥이었으며 zeolite 試料은 union carbide의 SK-40으로써 단세포의 構造는 (NaAlO₂)₅₆ (SiO₂)₁₃₆ · xH₂O이다¹²⁾. Li⁺이온交換方法은 前報¹²⁾에서와 같으며 이온 交換率은 約 80% 程度이었다. NaY 및 LiY zeolite를 예비건조한 후 성형하고 다시 30~50 mesh로 분쇄분급하여 헬륨기류중에서 500°C에서 건조시킨 후 100mg을 취해 反應器內에 충전 (10mmφ×3~4mm)하고 다시 운반기체(헬륨)를 통과시키면서 400°C정도에서 5시간 재건조시켰다. 운반기체의 線速을 14cm/sec (反應器基準)로 고정시키고 反應器의 溫度를 50°C로 一定히 유지시킨 다음 micro-syringe를 使用하여 예열기로 100°C정도 가열한 試料注入口에 吸着質 約 10μl를 注入하여 吸着媒에 氣相吸着시키고 흡착여분량을 기록계로 검지하였다. 30分程度 같은 溫度에서 운반기체를 계속 통과시킨 다음 프로그램머를 作動시켜 一定率로 昇溫시키면서 脫着曲線과 昇溫線을 동시에 얻었다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1 理論式

觸媒細孔內의 擴散 및 吸着質의 再吸着을 무시할 수 있다고하면 脫着速度式은

$$-\dot{\theta} = -\frac{d\theta}{dt} = k_d\theta \quad (1)$$

로 주어지며, 다시 정리하면

$$\ln\left(-\frac{\dot{\theta}}{\theta}\right) = -\frac{E_d}{RT} + \ln k_d \quad (2)$$

와 같이 된다. 一定昇溫率로 昇溫시킬 경우

$$T = T_0 + \beta t \quad (3)$$

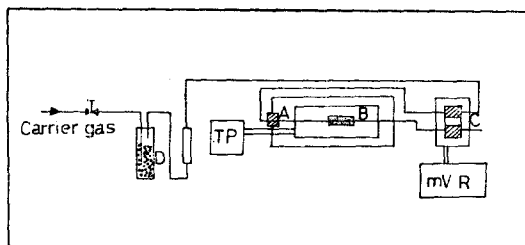


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

A : injection port, C : T. C. D. Cell,
B : reactor, D : dryer
R : recorder, TP : temperature programmer.

이고 식 (1), (3)에서

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{k_d}{\beta} \theta \quad (4)$$

로 쓸 수 있다.

식 (4)에 Arrhenius식을 적용하면

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{k_0 \theta}{\beta} \exp(-E_d/RT) \quad (5)$$

이고 脫着速度가 最大인 點, 즉

$$\frac{d^2\theta}{dT^2} = 0$$

일때의 溫度를 T_m 이라하면 식 (5)로부터

$$k_d(T_m) = \frac{\beta E_d}{RT_m^2} \quad (6)$$

을 얻고 다시정리하면

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = -\frac{E_d}{RT_m} + \ln\left(\frac{E_d}{K_0 R}\right) \quad (7)$$

로된다. 식 (7)에서 보면 昇溫率 β 를 變化시키면서 얻은 脫着曲線의 最大點에 대응하는 溫度 T_m 을 求하여 $\ln(T_m^2/\beta)$ 對 T_m^{-1} 을 plot하고 直線性이 보장될 경우 直線의 기울기와 절편의

로부터 E_d 와 K_0 를 求한다.

3-2 結果 및 考察

昇溫率 $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$ 일 때 NaY吸着質系의 대표적인 熱脫着曲線과 昇溫線을 Fig. 2에 도시하였다.

또한 昇溫率 β 를 6, 10, 15, $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 變化시키면서 吸着媒로 NaY 및 LiY를 使用하여 benzene, cyclohexane, methanol 및 ethanol등을 熱脫着시켜 얻은 脫着曲線으로부터 이 曲線의 最大點에 대응하는 溫度 T_m 을 구하여 식 (6)에 의하여 $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ 과 T_m^{-1} 과의 關係를 plot하였다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 비교적 좋은 直線性을 나타내고 있는 것으로 보아 식 (6)이 잘 적용될 수 있음을 알았으며 이 直線의 기울기와 절편으로부터 脫着活性化에너지와 frequency factor (빈도인자)를 구하였다. (Table 1)

한편 吸着溫度를 50°C 로 一定히 維持하면서 얻은 同一한 系의 脫着曲線의 面積은 昇溫率의 變化에 關係없이 거의 一定함을 實驗에 의하여 확인하고 脫着曲線의 各點의 溫度에 대응하는 曲線의 面積을 도식적분에 의하여 구하고 식 (2)에 의하여 $\ln\left(\frac{I}{\phi}\right)$ 과 T^{-1} 과의 關係를 plot하였다.

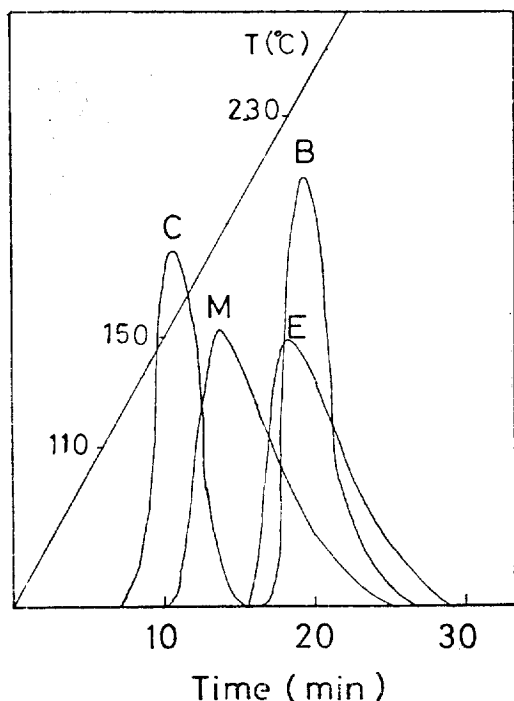


Fig. 2. Typical thermodesorption curves of benzene (B), cyclohexane (C), ethanol (E), methanol (M) on NaY ($\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$, adsorption temperature: 50°C , Chart speed: $3\text{mm}/\text{min}$).

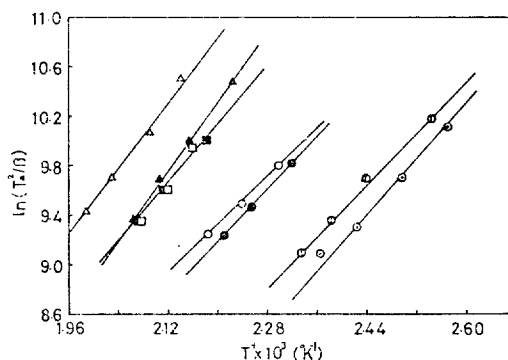


Fig. 3. Plots of $\ln(T_m^2/\beta)$ versus $1/T_m$.

○ : NaY-MtOH, △ : NaY-benzene,
□ : NaY-EtOH, ⊙ : NaY-cyclohexane,
● : LiY-MtOH, ▲ : LiY-EtOH,
■ : LiY-EtOH, ⊙ : LiY-cyclohexane.

(Figs. 4~7) 여기서 I 는 주어진 온도 T 에 대응하는 곡선의 기선으로부터의 높이이며 이것은 脫着速度 ($-\dot{\theta}$) 에 비례하는 값이다. (Fig. 8)

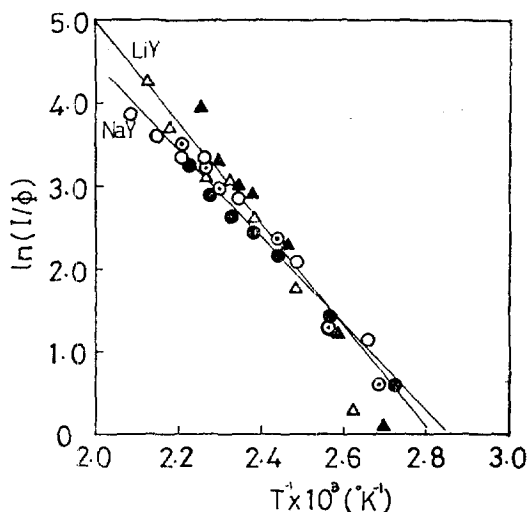


Fig. 4. Plots of $\ln(I/\phi)$ versus $1/T$ from heating rate variations for thermal desorption of cyclohexane on NaY and LiY.

NaY : \circ —($\beta=20$), \odot —($\beta=15$),
 \bullet —($\beta=10$).
 LiY : \triangle —($\beta=20$), \blacktriangle —($\beta=15^\circ\text{C/min.}$).

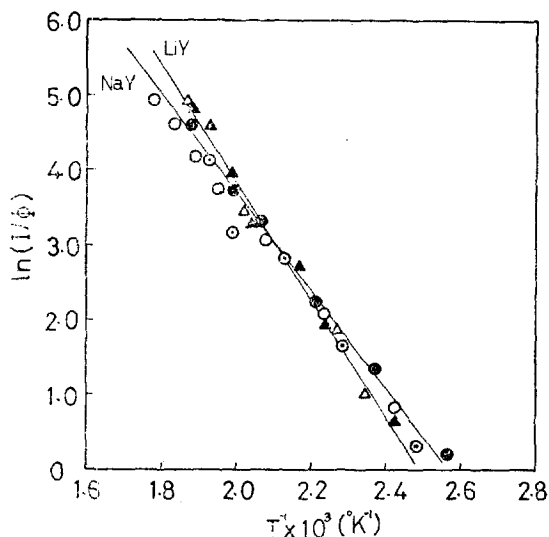


Fig. 5. Plots of $\ln(I/\phi)$ versus $1/T$ from heating rate variations for thermal desorption of benzene on NaY and LiY.

NaY : \circ —($\beta=20$), \odot —($\beta=15$),
 \bullet —($\beta=10$).
 LiY : \triangle —($\beta=20$), \blacktriangle —($\beta=15^\circ\text{C/min.}$).

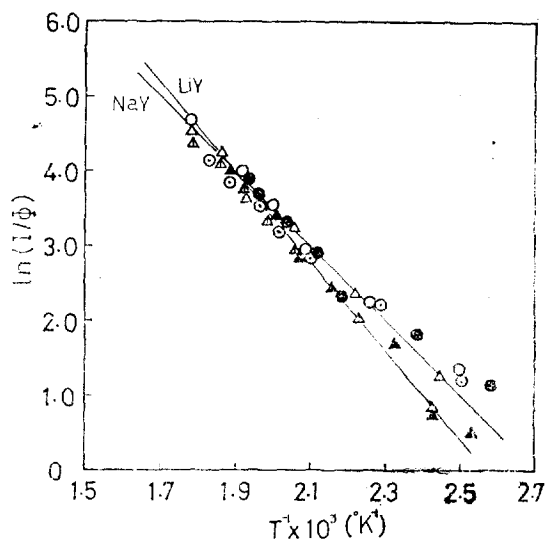


Fig. 6. Plots of $\ln(I/\phi)$ versus $1/T$ from heating rate variations for thermal desorption of ethanol on NaY and LiY.

NaY : \circ —($\beta=20$), \odot —($\beta=15$),
 \bullet —($\beta=10^\circ\text{C/min.}$).
 LiY : \triangle —($\beta=20$), \blacktriangle —($\beta=15^\circ\text{C/min.}$).

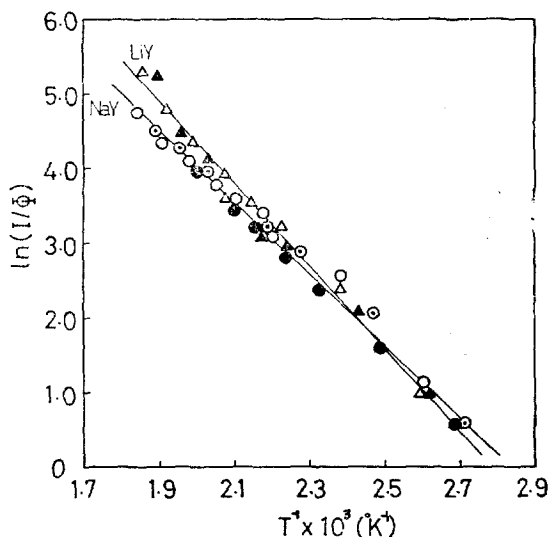


Fig. 7. Plots of $\ln(I/\phi)$ versus $1/T$ from heating rate variations for thermal desorption of methanol on NaY and LiY.

NaY : \circ —($\beta=20$), \odot —($\beta=15$),
 \bullet —($\beta=10$).
 LiY : \triangle —($\beta=20$), \blacktriangle —($\beta=15^\circ\text{C/min.}$).

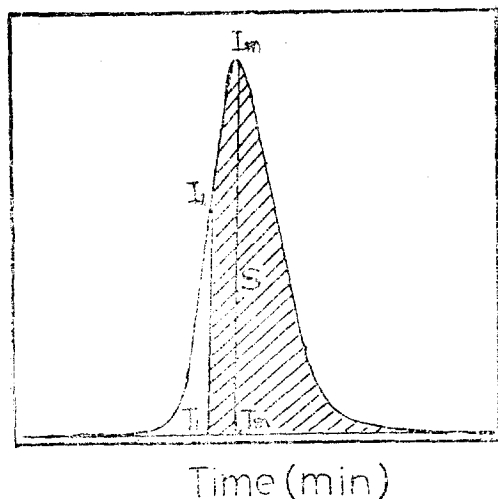


Fig. 8. Thermal description curve.

I_m : maximum peak height,

I : peak height at temperature $T(t_1)$

S_1 : peak area ($= \int_{t_1}^{\infty} I(t) dt$).

또한 Fig. 8의 曲線의 全面積을 S_T , 사선부분의 面積을 S 라할때 $\phi = \frac{S}{S_T}$ 이며 이값은 吸着率 (θ)에 비례한다. 즉 面積 S 는 임의時間 t 에서 吸着劑에 吸着되어 있는 吸着質의 量에 비례하는 값을 나타낸다.

Fig. 4에서 Fig. 7까지는 NaY 및 LiY에 대한 benzene, cyclohexane, methanol 및 ethanol의 各 昇溫率에 따른 脫着曲線으로부터 얻은 결과

Table 1. Activation energies of desorption (Adsorption temperature, $T_{ad} = 50^\circ\text{C}$).

System	E_d (kcal/mol)	
	form Eq. (2)	from Eq. (7)
NaY-cyclohexane	10.5	10.4
LiY-cyclohexane	12.3	11.2
NaY-benzene	13.2	13.0
LiY-benzene	14.2	15.6
NaY-ethanol	10.0	11.4
LiY-ethanol	12.1	13.1
NaY-methanol	9.5	9.9
LiY-methanol	11.1	10.6

를 식 (2)에 의하여 도출한 것이다. 同一系의 경우 昇溫率 β 에 關係없이 거의 같은 直線 위에 있음을 알 수 있었다. 이 直線의 기울기로부터 식 (2)에 의하여 脫着活性化에너지를 구하였으며 식 (6)에 의하여 얻은 결과와 함께 Table 1에 표시하였다.

Table 1에서 보면 식 (2)와 식 (6)에 의하여 얻은 脫着活性化에너지가 거의 일치하는 값을 나타내고 있는데 이것은 昇溫率 β 를 여러가지로 變化시킬 수 없는 경우 식 (2)에 의하여 비교적 쉽게 活性化에너지를 구할 수 있음을 의미한다. 한편 NaY와 LiY를 比較하면 모든 吸着質의 경우 LiY쪽이 脫着活性化에너지가 컸으며 同一한 吸着媒의 경우 benzene쪽이 cyclohexane에 比하여 脫着活性化에너지가 더 큰것은 거의 같은 편극율을 갖고 있음에도 불구하고 양이온에 대한 benzen의 π 結合에 의한 電場의 영향이 cyclohexane보다 큰결과인 것으로 생각된다. 또한 methanol과 ethanol의 경우에는 radical이 긴쪽이 hydroxyl基쪽으로 電子를 밀어주는 경향이 커서 ethanol이 methanol에 比하여 비교적 강하게 작용하는 것으로 생각된다.

한편 吸着率과 脫着活性化에너지와의 關係를 찾아보기 위하여 吸着溫度를 $50^\circ\text{C} \sim 135^\circ\text{C}$ 까지 變化시키면서 吸着質을 注入하여 氣相吸着시키고 30分정도 운반기체를 통과시킨 후 냉각시켜 50°C 로 一定시킨 다음 $\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 昇溫率로 昇溫시키면서 脫着曲線을 얻었다. 역시 일정한 吸着溫度에서의 脫着曲線의 面積은 거의 일정하였고 脫着曲線의 面積과 注入 吸着質量과의 關係로부터 檢량선을 얻어 이로부터 吸着媒에 吸着된 吸着質의 量을 구하였으며 吸着溫度變化에 따른 脫着曲線으로부터 식 (2)에 의하여 구한 脫着活性化에너지와 吸着媒 단위질량당 吸着된 吸着質의 質量과의 關係를 Fig. 9에 plot하였다.

benzene-zeolite系の 경우는 吸着量이 감소함에 따라 급격히 活性化에너지가 증가하는 경향을 보이고 있으며 alcohol-zeolite系の 경우는 吸着率에 따라 비교적 완전한 變化를 나타내고 있다. 이러한 결과는 Fig. 4~7에서 보는 바와같이 吸着媒에 남아있는 吸着質의 量이 적은 領域, 즉

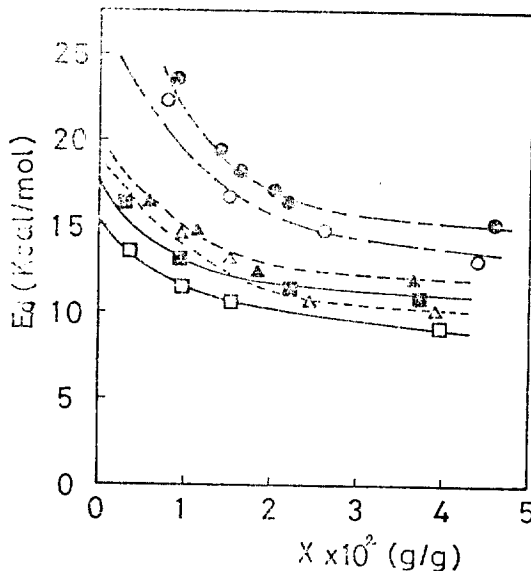


Fig. 9. Activation energies of desorption for benzene (○ : NaY, ● : LiY), ethanol (△ : NaY, ▲ : LiY) and methanol (□ : NaY, ■ : LiY).

$\ln\left(\frac{I}{\phi}\right)$ 의 값이 큰領域에서는 T^{-1} 이 감소함에 따라 $\ln\left(\frac{I}{\phi}\right)$ 의 구배가 비교적 커지는 경향을 나타내고 있는 것과 일치하는 것으로 생각된다. 脫着曲線의 最大點에 對應하는 溫度 T_m 은 Fig. 4~7에서의 直線의 中間領域에 存在하는 값이고 이근방에서는 吸着率의 變化에도 불구하고 直線性이 대단히 좋은 것으로 보아 Fig. 3에서는 吸着率變化에 의한 영향이 나타나지 않는 것으로 생각된다.

또한 NaY-benzene系에서 吸着率이 근사적으로 0일때 活性化에너지는 25kcal/mol정도이고 이때의 微分吸着熱 17kcal/mol¹³⁾과 비교하면 約 7 kcal/mol 정도 크며 脫着活性化에너지가 吸着에너지보다 크다는 것을 意味한다. 또한 吸着率이 대단히 적은 범위에서 ethanol의 脫水反應 活性化에너지 22kcal/mol¹⁴⁾과 Fig. 9에서의 19kcal/mol과 비교하면 거의 脫水反應 活性化에너지와 같음을 알수 있다.

4. 結 論

1. 本 實驗에서 使用한 모든 吸着質에 대한 熱 脫着活性化에너지는 LiY쪽이 NaY쪽에 비하여 크다.
2. 同一한 吸着媒에 대하여 π 結合을하고있는 benzene이 cyclohexane에 비하여 脫着活性化에너지가 컸으며 radical이 긴 ethanol쪽이 methanol에 비하여 비교적 강력하게 作用하고 있는 것으로 생각된다.
3. zeolite-benzene系의 경우에는 吸着率이 감소함에 따라 脫着活性化에너지가 급격히 증가하나 alcohol의 경우에는 비교적 완만한 증가를 나타내고 있음을 알았다.

Nomenclature

- E_d activation energy of desorption(kcal/mole)
 I peak height(cm)
 k_d rate constant of desorption(sec⁻¹)
 S peak area(cm²)
 S_T total peak area(cm²)
 t time(sec)
 T_m temperature at the maximum peak (°K)
 X amount adsorbed(g/g)
 β constant heating rate(°C/sec)
 θ surface coverage(-)
 ϕ S/S_T (-)

References

1. Y. Y. Huang, *J. Catal.*, **30**(1973), 187.
2. Y. Y. Huang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **25**(1973), 6636.
3. J. S. Orden, *Chem. commun.*, (1971), 978.
4. N. N. T. Khomirave, I. V. Nikolaeva and K. V. Topchieva, *J. Catal.*, **29**(1973), 105.

5. Kazuo Tsutsumi, Shigeo Fuji and Hirshi Takahashi, *J. Catal*, **24**(1972), 146.
6. S. Matsumoto, M. Nitta, K. Ogawa and K. Aomura, *Bulletin. Chem. Soc.*, (Japan) **48**(4) (1975), 1169.
7. M. Nitta, K. Ogawa and K. Aomura, *Bulletin Chem. Soc.* (Japan), **48**(6) (1975), 1939.
8. Kenneth A. Windhorst and Jack H. Lunsford, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**(1975), 1407.
9. W. Burton Williamson, Dennis R. Flentge and Jack H. Lunsford, *J. Catal.*, **37** (1975), 258.
10. Denise Barthomeuf and Baik-Hyon Ha, *Trans. Faraday Soc.*, **69**(1973), 2147.
11. 服部忠, 久保田裕, 觸媒 **17**(1975), 48.
12. 이두점, 하백현, 문세기, "화학공학", **8** (1970), 231.
13. W. B. Donald, "Zeolite molecular sieves," John Wiley, N. Y. (1974), 656.
14. E. B. Sevtlanov and R. M. Flid, *Zh. Fiz. Khim.* **40**(1966), 3055.