

Zeolite Na Y 및 Na X 에 대한 二成分液體混合物的 吸着

文世基 · 柳慶玉 · 姜信春

漢陽大學校 工科學科 化學工學科

(접수 1981. 2. 9)

Adsorption from Binary Liquid Mixtures on the Zeolite Na Y and Na X

Sei-Ki Moon, Kyong-Ok Yoo, and Shin-Choon Kang

Department of Chemical Engineering,

College of Engineering, Han Yang University, Seoul 133, Korea.

(Received February 9, 1981)

要 旨

본 논문에서는 액상흡착평형을 熱力學的으로 解析하여 吸着相에서의 物分率과 活動度係數간의 關係를 考察하고자 하였다. 30°C에서 Zeolite Na Y 및 Na X에 對한 벤젠-사이클로헥산系, 톨루엔-사이클로헥산系의 吸着平衡데이터를 실험을 통하여 얻었으며, 흡착평형데이터로부터 계산한 吸着相의 活動度係數는 熱力學的으로 健全하였다. 또한 吸着平衡데이터를 이용하여 選擇吸着되는 成分의 純成分吸着量도 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

The relations between the mole fraction and the activity coefficient in the adsorbed phase were obtained from the thermodynamic analysis on the adsorption equilibrium of liquid mixtures. The adsorption equilibrium data of the liquid mixtures, benzene-cyclohexane and toluene-cyclohexane, on the zeolite Na Y and Na X were measured at 30°C. The activity coefficients in the adsorbed phase, calculated from the adsorption equilibrium data, were thermodynamically consistent. It was found that the amount of preferentially adsorbed molecules could be calculated from the experimental adsorption equilibrium data.

1. 序 論

石油化學工業의 發達로 인하여 우수한 吸着劑 및 觸媒等이 開發됨에 따라 吸着工程을 利用한 物質의 分離, 精製 問題가 관심을 끌고 있다.¹⁾ 이 分野에 關係되는 氣相吸着의 研究는 많 이 되어 왔으나²⁾ 氣相吸着의 理論을 液相吸着에 適用하는 데는 制約이 많으며³⁾ 液相吸着에 대한 研究도 未備한 實情이다.

초기에 提案된 液相吸着等溫式으로는 Freundlich의 式⁴⁾이 있으나 一般의으로는 Gibbs의 吸着相모델이⁵⁾ 많이 適用된다. Everett는^{6,7)} Gibbs의 吸着相모델로부터 吸着相의 活動度係數를 理論의으로 考察하였으나 實際로 實驗데이터를 適用시키기에는 많은 制約이 있다. Sircar와 Myers⁸⁾ 등은 cell model을 設定하여 吸着分子들에 대한 分配函數들을 定義하고 吸着平衡狀態에서의 熱力學的 變數들에 대한 解析을 하였다. Sircar, Novasad 및 Myers⁹⁾ 등은 Gibbs 吸着相모델로부터 過剩函數를 定義하고 이의 溫度依存性을 研究하였다. 또한 Sircar, Myers 및 Molstad¹⁰⁾ 등은 Zeolite를 사용하여 微量吸着하는 物質에 대한 熱力學的 關係를 考察하였다.

이러한 液相吸着에 대한 研究들은 吸着平衡常數, 選擇度, 吸着相의 濃度 및 活動度係數 등에 關心을 두고 있다.

以上的 研究結果를 土臺로, 本研究에서는 Zeolite 吸着劑를 使用하여 벤젠-사이클로헥산系 및 톨루엔-사이클로헥산系의 吸着平衡實驗을 하였 으며, 이 실험데이터를 이용하여 吸着相은 單分子吸着層을 形成하고 非理想的이라는 가정하에 熱力學的인 解析을 하고자 하였다.

2. 吸着現象에 對한 熱力學的 考察

Gibbs의 吸着相모델에 依하면 吸着相에서의 Gibbs 自由에너지는

$$dG^s = -S^s dT + \sigma dA + \sum \mu_i^s dn_i^s \quad (1)$$

로 定義되며,⁵⁾ 等溫吸着인 경우 熱力學的 關係에 依하여 다음 式이 成立된다.

$$dG^s = \sigma dA + \sum \mu_i^s dn_i^s \quad (2)$$

$$A d\sigma + \sum n_i^s d\mu_i^s = 0 \quad (3)$$

本 論文에서는 吸着相은 單分子吸着層을 形成하며 非理想的이라고 假定하고 위의 式들로부터 吸着相의 活動度係數를 理論의으로 考察하여 보고자 한다.

우선 式(2)에 依하면 吸着相에서 成分 i 의 partial molar Gibbs 自由에너지 \bar{G}_i^s 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\bar{G}_i^s = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{\sigma, n_j} = \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{\sigma, n_j} + \mu_i^s \quad (4)$$

이때 $(\partial A / \partial n_i)_{\sigma, n_j}$ 는 成分 i 의 partial molar area a_i 라 할 수 있으므로 式(4)는 아래와 같이 表現된다.

$$\bar{G}_i^s = \sigma a_i + \mu_i^s \quad (5)$$

이때 吸着相에서의 標準狀態를 各成分의 純成分狀態($x_i^s \rightarrow 1$)로 假定하면 위의 式(5)로부터 다음 關係도 만족되기 때문에

$$\bar{G}_i^{s,0} = \sigma_i^0 a_i + \mu_i^{s,0} \quad (6)$$

吸着에 기인하는 Gibbs 自由에너지變化 $\Delta \bar{G}_i^s$ 는 式(5)와 (6)으로부터

$$\Delta \bar{G}_i^s = (\mu_i^s - \mu_i^{s,0}) + (\sigma - \sigma_i^0) a_i \quad (7)$$

와 같이 쓸 수 있다.

한편 吸着相에서 成分 i 의 과잉 Gibbs 自由에너지變化 $(\Delta \bar{G}_i^s)^E$ 는

$$(\Delta \bar{G}_i^s)^E = (\Delta \bar{G}_i^s) - (\Delta \bar{G}_i^s)_{\text{ideal}} \quad (8)$$

라 定義될 수 있으며, 또한 熱力學的 關係에 依하여

$$(\Delta \bar{G}_i^s)^E = RT \ln r_i^s \quad (9)$$

$$(\Delta \bar{G}_i^s)_{\text{ideal}} = RT \ln x_i^s \quad (10)$$

이 成立되므로 吸着相에서 成分 i 에 對한 化學포텐셜은 式(7), (8), (9) 및 (10)의 關係로부터 다음과 같이 定義될 수 있다.

$$\mu_i^s - \mu_i^{s,0} = RT \ln r_i^s x_i^s - (\sigma - \sigma_i^0) a_i \quad (11)$$

이 式은 다시 다음과 같은 化學포텐셜과 퓨게시티와의 關係에 의해서

$$\mu_i^s - \mu_i^{s,0} = RT \ln \frac{f_i^s}{f_i^{s,0}} \quad (12)$$

아래와 같이 변형될 수 있다.

$$\ln \left(\frac{f_i^s}{f_i^{s,0}} \right) = \ln r_i^s x_i^s - \frac{(\sigma - \sigma_i^0) a_i}{RT} \quad (13)$$

또한, bulk 相에서의 푸게시티는 다음과 같이 정의되고

$$f_i = f_i^0 r_i x_i \quad (14)$$

吸着平衡狀態에서는

$$f_i^s = f_i \quad (f_i^{s,0} = f_i^0) \quad (15)$$

의 關係가 만족되므로, 吸着相의 活動度係數는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_i^s x_i^s = r_i x_i \quad \text{Exp} \left\{ \frac{(\sigma - \sigma_i^0) a_i}{RT} \right\} \quad (16)$$

위의 式(16)에 依하면 吸着平衡狀態에서 吸着相의 活動度係數는 bulk 相의 活動度係數 및 吸着相에서의 表面張力和 關係 지워짐을 알 수 있다. 따라서 式(16)의 $(\sigma - \sigma_i^0) a_i / RT$ 項에 對하여 考察해 보고자 한다.

먼저 bulk 相의 Gibbs-Duhem 式은

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (17)$$

와 같이 定義되고 吸着平衡狀態에서는

$$d\mu_i^s = d\mu_i \quad (\text{for } i = 1, 2) \quad (18)$$

가 成立해야 하므로, 앞서의 式(3)과 式(17), (18)의 關係로부터 다음과 같은 式을 얻을 수 있다.

$$Ad\sigma = - \frac{(n_1^s - n^s x_1)}{x_2} d\mu_1 \quad (19)$$

한편 실험적으로 測定 가능한 액상吸着 平衡데이타인 surface excess n_1^E 는

$$n_1^E = n^t(x_1^t - x_1) = n^s(x_1^s - x_1) \quad (20)$$

로 정의되므로 式(19)에 式(20)을 代入하고 bulk 相의 化學포텐셜과 푸게시티의 關係를 고려하면 다음 式이 成立된다.

$$\frac{Ad\sigma}{RT} = - \frac{n_1^E}{x_2} d \ln x_1 r_1 \quad (21)$$

한편 純成分의 吸着量을 $n_i^{s,0}$ 라 하면 吸着劑의 비표면적 A 는

$$A = a_i n_i^{s,0} \quad (22)$$

이므로 式(16)으로부터 아래와 같은 結果式을 얻을 수 있다.

$$\frac{(\sigma - \sigma_1^0) a_1}{RT} = - \frac{1}{n_1^{s,0}} \int_{x_1=1}^{x_1} \frac{n_1^E}{x_2} d \ln x_1 r_1 \quad (23)$$

$$\frac{(\sigma - \sigma_2^0) a_2}{RT} = - \frac{1}{n_2^{s,0}} \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{n_1^E}{x_2} d \ln x_1 r_1 \quad (24)$$

또한 本 論文에서는 單分子吸着層을 가정하였으므로

$$A = n_1^s a_1 + n_2^s a_2 \quad (25)$$

이 成立되고¹²⁾이 式과 式(20), (22)의 關係를 利用하면 흡착상의 物분율은

$$x_1^s = \frac{n_1^{s,0}(n_1^E + n_2^{s,0} x_1)}{n_1^{s,0} n_2^{s,0} + n_1^E(n_1^{s,0} - n_2^{s,0})} \quad (26)$$

로 表示될 수 있다.

이상의 結果를 綜合하면 x_1 에 對한 液相吸着 平衡데이타 n_1^E 와 bulk 相의 活動度係數로부터 $(\sigma - \sigma_i^0) a_i / RT$ 와 흡착상의 物分率 x_i^s 를 얻을 수 있으며 이들 結果를 式(16)에 代入하면 x_i^s 에 對한 吸着相의 活動度係數 r_i^s 도 구할 수 있게 된다.

3. 實驗 方法

本研究에 使用된 吸着劑는 Union Carbide 社의 Zeolite SK 40(NaY) 및 13X(NaX) 粉粒體 (200 mesh 通過分)이다. 液體混合物로는 벤젠 (1)-사이클로헥산(2) 系 및 톨루엔 (1)-사이클로헥산(2) 系를 擇하였다. 吸着劑 約 2.5 g을 550°C의 電氣爐에서 2시간 동안 加熱시켜 300°C의 氣槽속에 있는 試料瓶으로 옮긴 후 減壓乾燥 (80 mmHg) 하고 건조한 질소가스를 넣었다. 約 6.5 g의 液混合物를 시료병에 주입하고 30±0.1°C의 水槽內에서 24~28時間동안 吸着시켰다. 吸着後 bulk 液의 物분율은 이미 보정된 屈折計로 측정하였다.

4. 實驗結果 및 考察

30°C에서 벤젠 (1)-사이클로헥산(2)-Na Y, 벤젠 (1)-사이클로헥산(2)-Na X, 톨루엔 (1)-사이클로헥산(2)-Na Y 및 톨루엔 (1)-사이클로헥산(2)-Na X 系들에 對하여 實驗을 행하였으며, 실험으로부터 얻은 液相吸着平衡데이타를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보면 벤젠과 톨루엔이 두吸着劑에 對하여 各各 選擇吸着됨을 알 수 있으며, 벤젠과 톨루엔은 π -結合에 依하여 極性を 나타내서 선택흡착된다고 생각된다. 또

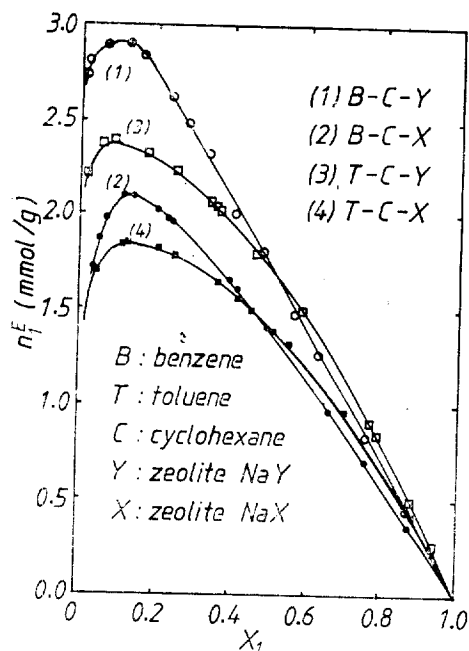


Fig. 1. Adsorption isotherm for binary liquid adsorbent system at 30°C. point, experimental data; line, calculated value.

한 Zeolite Na Y 는 Na X 보다 吸着能이 良好한 것으로 나타나는데 이는 Zeolite Na Y 가 Na X 보다 양 ion field 가 더 크기 때문인 것으로 생각된다. 한편 bulk 相의 활동도계수는 Wilson 式¹⁵⁾

$$\ln r_i = -\ln \left(\frac{\sum_{j=1}^n x_j A_{ij}}{\sum_{j=1}^n x_j A_{ji}} \right) + 1 - \frac{\sum_{j=1}^n x_j A_{ji}}{\sum_{j=1}^n x_j A_{ij}} \quad (27)$$

$$A_{ij} = \left(\frac{v_j}{v_i} \right) \text{Exp} \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right)$$

을 이용하여 구하였으며 v_i 및 $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ 는 Table 1 과 Table 2 에 나타내었다.

순성분의 吸着量 $n_i^{\sigma,0}$ (monolayer capacity) 는 B.E.T. 式을 이용하여 實驗的으로 구하는 것이 一般的인 方法이나, Zeolite NaY 및 NaX 는 吸着可能한 void 가 β -cage 및 Supercage (26-hedron) 로 나뉘어져 있어서 흡착되는 分子에 따라 吸着能이 다르다.¹⁴⁾ 따라서 本研究에서는 다음과 같은 가정 아래 實驗的으로 測定可能한 液相 吸着平衡 데이터 n_i^E 로부터 $n_i^{\sigma,0}$ 를 구하였다.

Table 1. Properties of liquids

liquid	molar volume ¹³⁾ (cc/g-mole)	occupied area (Å ² /1-molecule)	molecular weight (g/mol.)	density (g/cc)
Benzene	89.9757	28.154	78.11	0.878
Toluene	107.4150	31.650	92.13	0.865
Cyclohexane	109.4171	32.076	84.16	0.779

Table 2. Characteristics of the binary liquid with adsorbent

system	$\lambda_1 - \lambda_{11}$ (cal/g-mol)	$\lambda_{12} - \lambda_{22}$ (cal/g-mol)	adsorbent	$n_i^{\sigma,0}$ (mmol/g)
Benzene(1) - Cyclohexane(2)	187.23	80.02	NaY	3.5362
			NaX	3.3463
Toluene(1) - Cyclohexane(2)	909.36	-414.63	NaY	4.6906
			NaX	4.1480

即 選擇吸着되는 成分 1 의 濃度가 큰 區間에서
는 成分 1 만 吸着된다고 하면 式(20)은

$$n_1^E \cong n^{\sigma} (1 - x_1) \quad (28)$$

로 근사시킬 수 있다. 따라서 양변을 $x_1 x_2 r_1$ 로

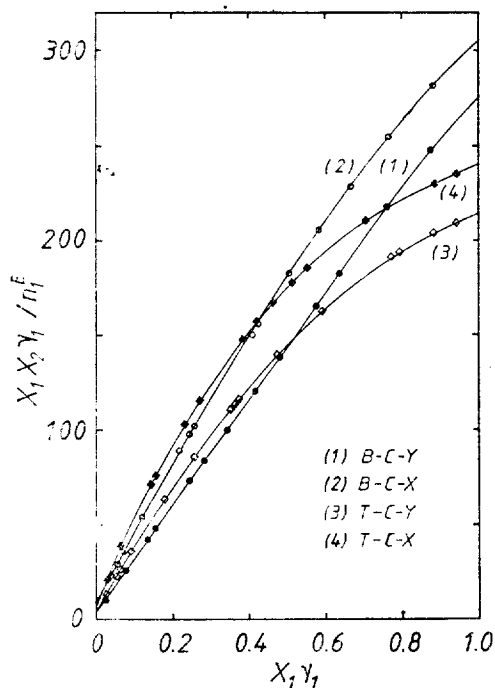


Fig. 2. Relationships between $x_1 x_2 r_1 / n_1^E$ and $x_1 r_1$. point, experimental data; line, calculated value.

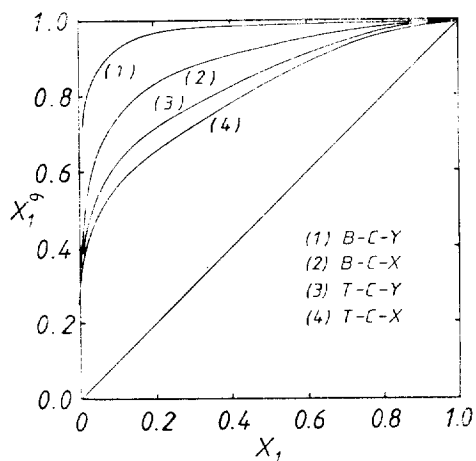


Fig. 3. Mole fraction of component 1 in adsorbed phase for bulk phase mole fraction.

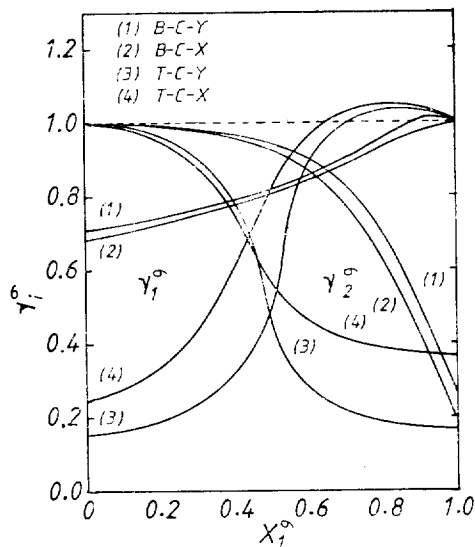


Fig. 4. Activity coefficients in adsorbed phase for binary liquid-adsorbent system at 30°C.

나누고 그 역수를 다음과 같은 多項式으로 나타내면

$$\frac{x_1 r_1}{n^s} \approx \frac{x_1 x_2 r_1}{n_1^E} = \sum_{k=1}^6 C_k (x_1 r_1)^{k-1} \quad (29)$$

$x_1 r_1 \rightarrow 1$ 일 때 $x_1 x_2 r_1 / n_1^E$ 의 극한값을 $1/n_1^{s,0}$ 라 할 수 있다. Fig. 2에 $x_1 x_2 r_1 / n_1^E$ 와 $x_1 r_1$ 의 關係를 圖示하였으며 이 그림으로부터 $x_1 r_1 \rightarrow 1$ 일때의 극한값 $1/n_1^{s,0}$ 를 구하였다. 벤젠-사이클로헥산, 톨루엔-사이클로헥산系는 各 吸着劑에 對하여 벤젠과 톨루엔이 선택흡착하므로 Fig. 2로부터 구한 벤젠과 톨루엔의 $n_1^{s,0}$ 값은 Table 2와 같다. 한편 사이클로헥산의 흡착량 $n_2^{s,0}$ 는 式(22)의 關係로부터 計算하였으며 이 때 a_i 값은 單分子 吸着層의 가정이 만족될 때

$$a_i = v_i^{-\frac{2}{3}} Z_0^{-\frac{2}{3}} \quad (30)$$

로 계산할 수 있다.⁵⁾

純成分吸着量 $n_i^{s,0}$ 와 液相吸着平衡데이타를 式(26)에 代入하여 구한 吸着相의 物分率 x_1^s 를 Fig. 3에 도시하였고, 흡착상의 物분율에 따른 活動度係數 r_i^s 는 式(27), (26) 및 (23)을 式(16)에 代入하므로써 얻어지며 이를 Fig. 4에 나타내었다. 本研究에 使用된 모든 系는 r_i^s 가 1 보

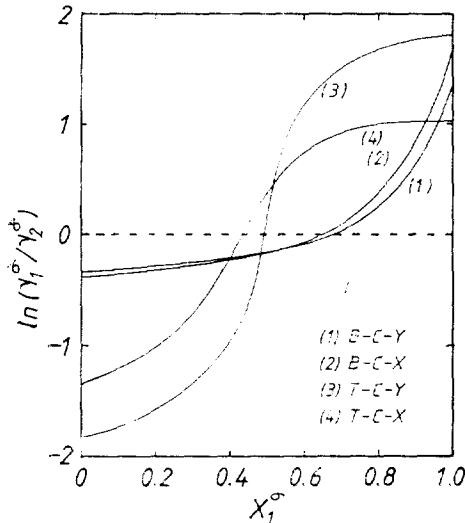


Fig. 5. Activity coefficient ratio in adsorbed phase for binary liquid-adsorbent system

다 작으므로 Raoult의 법칙에 대하여陰의偏差(negative deviation)를 나타낸다. 벤젠-사이클로헥산系는各吸着劑에 대하여 비교적陰의偏差가 심하지 않으나 톨루엔-사이클로헥산系는陰의偏差가 크다. 이러한現象은吸着相의分子들이自由롭게 움직이지 못하고 거동이 제한됨으로 나타난다고 생각되며, 톨루엔分子는 벤젠分子의 크기보다 더 커서一定한氣孔(limited hole size)의 Zeolite 내부로 쉽게 들어가거나 빠져나오지 못하여陰의偏差가 더 커진다고 생각된다.

吸着相의活動度係數가熱力學的으로 타당한가를檢討하기爲하여 Redlich-Kister의方法을使用하였다.^{15),16)} 즉, Fig. 4의 데이터로부터 구한 $\ln(r_1^σ/r_2^σ)$ 를 $x_1^σ$ 에 대하여 Fig. 5에 도시한結果 다음式

$$\int_0^1 \ln(r_1^σ/r_2^σ) dx_1^σ = 0 \quad (31)$$

의關係를 잘 만족하고 있으므로實驗에使用된系에 대하여 구한吸着相의活動度係數는熱力學的으로健全함을 알 수 있었다. 아울러實驗으로부터測定된液相吸着平衡데이터에依하여推算한選擇吸着하는成分(벤젠 및 톨루엔)의純

成分吸着量 $n_i^{σ,0}$ 도 타당성 있는 값으로 생각되어 진다.

5. 結 論

等溫吸着平衡에對한熱力學的解析으로부터吸着相의물分率과活動度係數와의關係를 구할 수 있었으며, 벤젠-사이클로헥산-Na Y, 벤젠-사이클로헥산-Na X, 톨루엔-사이클로헥산-Na Y 및 톨루엔-사이클로헥산-Na X 들에對한吸着相의活動度係數를 30°C에서 구하였고,吸着相의活動度係數는熱力學的으로健全함을 알 수 있었다. 또한實驗적으로測定되는液相吸着平衡데이터 n_i^B 로부터選擇吸着하는成分의純成分吸着量도 추정할 수 있었다.

Nomenclature

- A specific surface area per unit mass of adsorbent (cm²/g)
- a partial molar area (cm²/mole)
- C constant of equation (30)
- f fugacity (dyne/cm²)
- G Gibbs free energy per unit mass of adsorbent (erg/g)
- n number of moles per unit mass of adsorbent (mole/g)
- P pressure (dyne/cm²)
- R gas constant (erg/mole°K)
- S entropy (erg/g°K)
- T temperature (°K)
- V molar volume (cm³/mole)
- x mole fraction
- Z Avogadro number (1/mole)

Greek letters

- r activity coefficient
- Λ Wilson parameter
- λ energies of interaction in Wilson equation (cal/mole)
- μ chemical potential (erg/mole g)

σ surface tension(erg/cm²)

Superscript

E excess function

o pure component, standard state

t properties before adsorption

σ adsorbed phase

Subscript

i, j component i, j

k number of coefficients in equation(30)

1 component 1

2 component 2

References

1. V. Ponec, Z. Knor and S. Černý, "Adsorption on Solids," Butterworths, London, 1974.
2. J.M. Thomas and W.J. Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis," Academic Press, New York, 1967.
3. S. Sircar and A.L. Myers, A.I.Ch.E. J., **17**(1971), 186.
4. H. Freundlich, "Colloid and Capillary Chemistry," Methuen, London, 1926.
5. A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surface," 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1976.
6. D.H. Everett, Trans. Faraday Soc., **60**(1964), 1803.
7. D.H. Everett, Trans. Faraday Soc., **61**(1965), 2478.
8. S. Sircar and A.L. Myers, J. of Phys. Chem., **74**(1970), 2828.
9. S.Sircar, J.Novosad and A.L. Myers, I. & E.C. Fundam., **11**(1972), 249.
10. S. Sircar, A.L. Myers and M.C. Molstad, Trans. Faraday Soc., **65**(1969), 2354.
11. J.J. Kipling, "Adsorption from Solutions of Non-electrolytes," Academic press, New York, 1965.
12. G. Schay, L.Gy. Nagy and T. Szekrenyey, Periodica Polytechnica, **6**(1962), 91. L.Gy. Nagy, Periodica Polytechnica, **7**(1963), 75.
13. M.J. Holmes and M. van Winkle, I. & E. C., **62**(1970), 21.
14. D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves," Wiley-Inter. Pub., New York, 1974, p. 429.
15. J.M. Prausnitz, "Molecular Thermodynamics of Liquid Phase Equilibria," Englewood Chiffs, New York, 1969, p. 213.
16. O. Redlich and A.T. Kister, I. & E.C., **40**(1948), 345. E.F.G. Herington, Nature, **160**(1947), 610.

