

지올라이트 NaY 에 대한 벤젠-사이클로헥산 혼합물 흡착의 온도 의존성

文世基 · 金炯辰 · 姜信春 · 兪學道

한양대학교 공과대학 화학공학과

(1982년 2월 15일 접수)

Temperature Dependence in Adsorption of Benzene-Cyclohexane Mixtures on NaY Zeolite

Sei-Ki Moon, Hyung-Jin Kim, Shin-Choon Kang and Hak-Do Yoo

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

(Received; February 15, 1982)

要 約

지올라이트 NaY에 대한 벤젠-사이클로헥산 혼합물의 액상흡착을 20°C, 25°C, 30°C 및 35°C에서調査하였다. 吸着이 잘 되지 않은 吸着質, 사이클로헥산을 吸着平衡이 이루어진 溶液에 微量 添加하여 液相의 濃度を 약간 變化시켰을 때 吸着相의 物數와 組成은 變하지 않는다고 假定하여 各 成分의 吸着等溫線을 求하였다.

벤젠이 지올라이트 NaY에 選擇吸着되었으며 各 成分의 吸着等溫線은 Langmuir 形態를 나타내었다. 吸着平衡에 到達되는 時間은 吸着溫度가 낮을수록 오래 걸렸으며 Surface excess와 各 成分의 吸着量은 溫度가 增加함에 따라 減小하였으나 벤젠의 吸着 選擇度는 增加하였다.

ABSTRACT

Adsorption of binary liquid mixtures of benzene and cyclohexane on NaY zeolite has been studied at 20°C, 25°C, 30°C and 35°C. In this work, the individual adsorption isotherms were obtained on the assumption that the number of moles and the compositions of the adsorbed phase did not change when a little amount of cyclohexane, which is a poor-adsorption adsorbate, was added to the solution in the adsorption equilibrium.

Benzene was preferentially adsorbed on NaY zeolite, and the individual adsorption isotherms

showed the Langmuir type. A long period of time was required for the adsorption equilibrium to be established at lower temperatures. With temperature increase, surface excess and the amounts of adsorption for each component were decreased but the adsorption selectivity of benzene was increased.

1. 緒 論

液體混合물의分離·精製 工程設計를 爲하여 지금까지 液相吸着에 對한 많은 基礎研究가 進行되어 왔으나,¹⁻⁴⁾ 氣相吸着理論을 直接 液相吸着에 適用할 수 없음을 알고 있다.⁵⁾ 大部分의 液相吸着研究는 實驗的으로 測定可能한 Surface excess를 利用하여 液相과 吸着相에 對한 界面性質을 考察하였다.⁶⁻¹³⁾ Schay, Nagy 등의 單分子吸着層모델,⁶⁻⁸⁾ Sircar와 Myers 등의 Cell 모델^{9), 10), 11)} 등은 吸着相에서 各 成分의 物分率 및 物數를 吸着劑의 比表面積과 吸着相에서 吸着質한 分子가 차지하는 面積으로부터 計算하였으며, Everett의 吸着相모델에서는^{12), 13)} 吸着等溫式을 변형하여 기울기와 절편으로부터 吸着相의 物數 및 物分率을 計算하였다.

本 研究에서는 2成分 液體混合物中 比較的 吸着이 잘 되지 않는 成分을 吸着平衡이 이루어진 溶液에 微量 添加시켜서 各 成分의 吸着物數와 吸着相의 物分率을 直接 求하였으며 이 微量添加 方法으로 얻은 結果를 既知의 理論에서 求한 값과 比較하였다. 實驗에 使用된 液體 混合物로는 벤젠과 사이클로헥산을 擇하였으며, 吸着劑로는 지올라이트 NaY를 使用하였다.

2. 吸着平衡

2成分 液體 混合物 吸着에서 吸着이 이루어지기 前, 液體 混合물의 總持物數는 各 成分의 初期 物數의 合

$$N^0 = N_1^0 + N_2^0 \quad (1)$$

으로 주어지고 吸着平衡이 이루어진 後에 各 成分들은 吸着相과 液相으로 分離된다고 假定하면,

$$N_i^0 = N_i^s + N_i^l \quad (i = 1, 2) \quad (2)$$

이다. 이때 s 는 吸着相을, l 은 液相을 나타낸다.

實驗的으로 測定可能한 Surface excess n_i^s 는

$$n_i^s = \frac{N_i^0}{n_i^l} (x_1^0 - x_1^l) \quad (3)$$

이고 이는 式(1)과 (2)의 關係를 利用하여 吸着相의 變數로 表現할 수 있다.

$$n_i^s = n^s (x_1^s - x_1^l) \quad (4)$$

여기서 n^s 는 吸着劑 단위 g 당 吸着量이다. 成分 2를 吸着이 잘 되지 않는 物質로 定하고 吸着平衡이 이루어진 溶液에 成分 2를 N_2^* 만큼 微量 添加시켰을 때 吸着相의 物數와 組成이 變하지 않는다고 假定하면 液相의 物分率은

$$x_1^{l,*} = \frac{N_1^l}{N_1^l + N_2^l + N_2^*} \quad (5)$$

$$x_2^{l,*} = \frac{N_2^l + N_2^*}{N_1^l + N_2^l + N_2^*} \quad (6)$$

로 變化되고 成分 2를 添加하기 前 各成分의 物分率 關係를 考慮하면 成分 2의 液相物數와 吸着相物數는

$$N_2^l = \frac{x_2^l x_1^{l,*}}{x_1^l - x_2^{l,*}} N_2^* \quad (7)$$

$$N_2^s = N_1^0 - N_2^l \quad (8)$$

로 주어지며 成分 1의 液相物數와 吸着相物數는 式(2)의 關係로부터 求할 수 있으며, 吸着相에서 成分 1의 純成分吸着量은 다음과 같다.

$$N_1^{s,*} = N_1^0 - \frac{x_1^{l,*}}{x_2^{l,*}} N_2^* \quad (9)$$

한편 Langmuir 形態의 吸着을 할 때 Everett의 完全舉動 모델¹²⁾에 따르면 吸着相物數 n^s 는

$$\frac{x_1^l x_2^l}{n_i^s} = \frac{1}{n^s} x_1^l + \frac{1}{n^s(K-1)} \quad (10)$$

의 關係를 圖示하므로써, 또한 吸着平衡常數 $K (= x_1^s x_2^l / x_1^l x_2^s)$ 는

$$\frac{x_1^l n_1^e}{x_2^l} = n^e \frac{K-1}{K} x_1^l - \frac{n_1^e}{K} \quad (11)$$

의 關係를 x_1^l 에 對하여 圖示하므로서 기울기로 부터 求할 수 있으며, 吸着相의 物分率은

$$x_1^e = \frac{K x_1^l}{1 + (K-1)x_1^l} \quad (12)$$

또는

$$x_1^e = x_1^l + \frac{n_1^e}{n^e} \quad (13)$$

로부터 求할 수 있다. Everett 모델의 重要한 假定은 吸着相의 總括 物數 n^e 와 吸着平衡常數 K 가 液相의 濃度變化에 關係없이 一定하다고 보는 것이다.

또한 Schay와 Nagy⁶⁻⁸⁾의 單分子 吸着層 모델에 依하면 吸着劑의 比表面積 S 가 各 成分의 吸着占有面積 a_i 와 다음과 같은 關係를 갖는다고 假定하였다.

$$S = n_1^e a_1 + n_2^e a_2 \quad (14)$$

이때 $a_i = v_i^{\frac{2}{3}} A^{\frac{1}{3}}$ 로 表示되며 式(4)로 表示된 Surface excess n_i^e 는

$$n_1^e = n_1^e x_2^l - n_2^e x_1^l \quad (15)$$

로 變型할 수 있고 式(14)와 (15)로부터 各 成分의 吸着相 物數는 아래의 같으므로

$$n_1^e = \frac{S x_1^l + n_1^e a_2}{a_2 + (a_1 - a_2) x_1^l} \quad (16)$$

$$n_2^e = \frac{S x_2^l - n_1^e a_1}{a_2 + (a_1 - a_2) x_1^l} \quad (17)$$

成分 1의 吸着相 物分率 x_1^e 는

$$x_1^e = \frac{S x_1^l + n_1^e a_2}{S + (a_2 - a_1) n_1^e} \quad (18)$$

에서 計算할 수 있다.

3. 實 驗

本 研究에서 使用한 吸着劑는 Union Carbide Co의 지올라이트 SK 40(NaY) 粉粒體(200 mesh 통과분)이고 吸着質로는 벤젠(特級試藥, 日本, 純正化學)과 사이클로헥산(一級試藥, 日本, 純正化學)을 使用하였다.

吸着劑를 電氣爐에서 400°C로 3時間동안 加熱하여 預備脫水한 다음 이를 約 2 gr. 정도 取하여 100 ml의 메스플라스크에 넣은 後 減壓乾

燥器에 연결하여 500°C, 5 mmHg로 12時間동안 減壓乾燥시켰다. 이를 減壓下에서 常溫으로 冷却시키고 吸濕劑를 통과한 N_2 가스를 注入시켜 常壓이 되도록 한後 乾試料의 무게를 求하였다. 組成을 알고 있는 液體混合物를 約 20 gr. 정도 取하여 乾試料가 들어있는 試料瓶에 넣고 大氣壓, 恒溫下에서 하룻밤동안 吸着시켰으며 實驗溫度는 20°C, 25°C, 30°C 및 35°C이었다. 吸着後 液相의 物分率을 가스크로마토그래프(U.S.A., Gow Mac Co. T.C.D. Type)로 分析

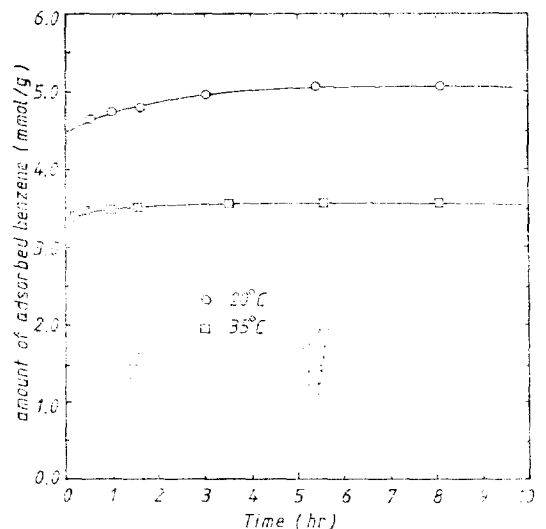


Fig. 1. Dynamic adsorption of benzene

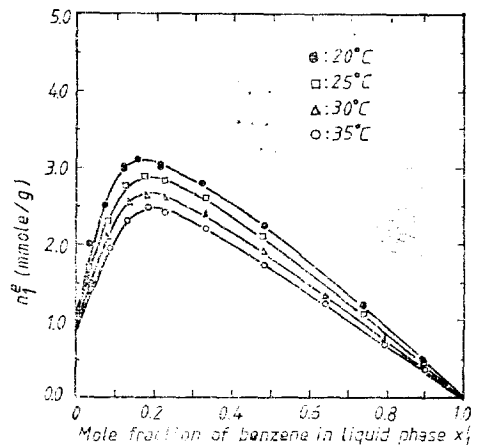


Fig. 2. Surface excess of benzene for NaY zeolite-benzene-cyclohexane system at various temperatures.

하고 여기에 흡착이 잘 되지않는 사이클로헥산을 初期溶液의 1~2 wt% 정도添加시키고 흔들 어준 後 다시 液相의 組成을 求하였다.

4. 結果 및 考察

흡착時間과 흡착량과의 關係를 Fig. 1에 圖示하였다. 흡착溫度가 높을경우 흡착량은 적고 平衡到達時間은 빠름을 알 수 있었다. 흡착溫度가 낮으면 흡착량은 많고 平衡到達時間은 길어 지나 約 5時間이 지나면 一定한 값들을 나타내었다.

Surface excess는 溫度가 增加함에 따라 減小하였고(Fig. 2), 이 값이 最大가 되는 液相의 物分率에서 液相 物分率이 1이 될때까지는 좋은 直線性을 보여 흡착等溫線은 Nagy가 提案한 第2模型을 나타내었다.⁷⁾ 또한 各 成分의 흡착等溫線은 Langmuir 形態이므로(Fig. 3) Everett 모델을 適用할 수 있다. 各 成分의 흡착物數는 溫度가 增加함에 따라 減小하였으나 Surface excess가 最大가 되는 濃度 이상에서는 各 溫度에 따라 거의 一定한 값을 나타내었다. 이는 溫

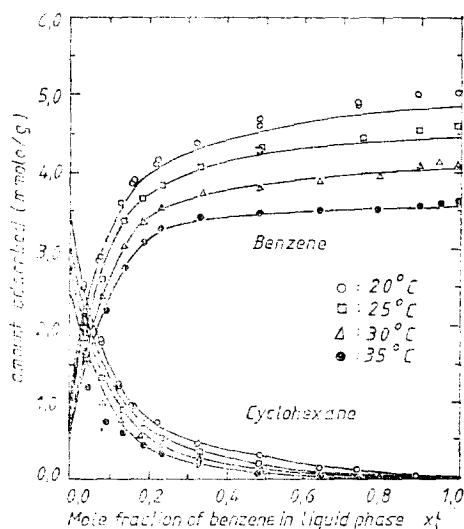


Fig. 3. The amounts of adsorbed molecules for NaY zeolite-benzene-cyclohexane system at various temperatures. point: experimental data, line: Schay and Nagy model value

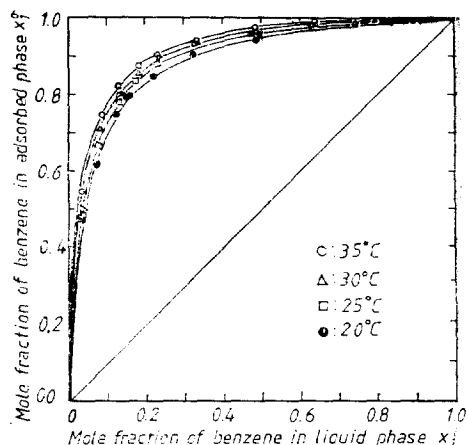


Fig. 4. Mole fraction of adsorption equilibria for NaY zeolite-benzene-cyclohexane system at various temperatures

도가 增加함에 따라 흡착質과 흡착劑間的 引力이 弱해져서 흡착량이 減小되며 벤젠의 濃度가 增加함에 따라 吸着相에는 거의 벤젠分子들만이 吸着되기 때문이라고 생각할 수 있다.

흡착選擇度는 芳香族化合物인 벤젠의 π 結合과 지올라이트의 이온格子 사이의 相互作用으로 인하여 벤젠이 사이클로헥산보다 더 클것으로 豫想되며, π 結合과 이온格子 사이의 相互作用이 σ 結合과 이온格子 사이의 相互作用보다 溫度增加에 따른 減小率이 적기 때문에¹⁵⁾ 벤젠의 흡착選擇度는 溫度가 增加함에 따라 增加할 것으로 期待되는데 Fig. 4는 이를 잘 나타내고 있다.

Table 1과 2의 데이터를 利用하여 Schay와 Nagy의 모델에서 求한 各 成分의 흡착相物數와 本 實驗에서 測定한 實驗값을 Fig. 3에 나타내었다. 벤젠의 液相 物分率이 높은 領域에서는 20°C와 25°C의 벤젠의 흡착량이 약간 差異가 있고, 벤젠의 液相物分率이 낮은 領域에서는 30°C와 35°C의 사이클로헥산 흡착량이 조금 差異가 있으나 전체적으로 잘 근사함을 보여준다.

Everett의 모델로부터 總括 흡착량과 相變化平衡常數를 求하기 爲하여 $x_1^l x_2^l / n_1^e$ 의 값과 $x_1^l n_1^l / x_2^l$ 의 값을 x_1^l 에 대하여 Fig. 5와 6에 圖示하였다. 벤젠의 液相 物分率이 0.7까지는 좋은 直線性을 보여주었으나 그 이상의 液相 物分

Table 1. Properties of liquids and adsorbent at various temperatures

Temp. (°C)	molar volume of benzene 16) (cc/g-mole)	molar volume of cyclohexane 16) (cc/g-mole)	occupied area of benzene 16) (Å ² /molecule)	occupied area of cyclohexane 16) (Å ² /molecule)	surface area of NaY zeolite (m ² /g)
20	88.8797	108.1060	27.9250	31.8193	804.6
25	89.4238	108.7550	28.0388	31.9465	745.0
30	89.9757	109.4172	28.1541	32.0761	683.0
35	90.5365	110.0924	28.2708	32.2079	607.2

*: Experimental value with BET(N₂) method.

Table 2. The amounts of adsorbed molecules for NaY zeolite benzene(1)-cyclohexane(2) system at various temperatures

temp. °C	(n ₁ ^{exp} ●) _{exp} mmoles/g	(n ₂ ^{exp} ●) _{exp} mmoles/g	(n ₁ ^{SN} ●) _{SN} mmoles/g	(n ₂ ^{SN} ●) _{SN} mmoles/g	(n ^E) _E mmoles/g
20	5.1	3.6	4.8	3.5	4.7
25	4.6	3.1	4.4	3.1	4.5
30	4.1	2.6	4.1	2.9	4.0
35	3.6	2.2	3.6	2.6	3.6

Subscript

exp : experimental value.

SN : Schay and Nagy model

E : Everett model.

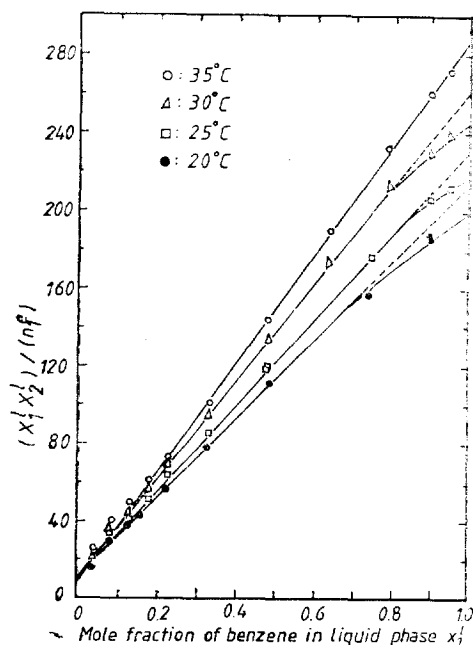


Fig. 5. Adsorption equilibria for NaY zeolite-benzene-cyclohexane at various temperatures

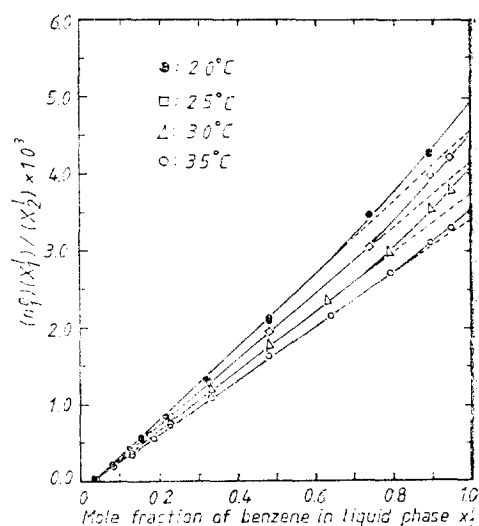


Fig. 6. Adsorption equilibria for NaY zeolite-benzene-cyclohexane at various temperatures.

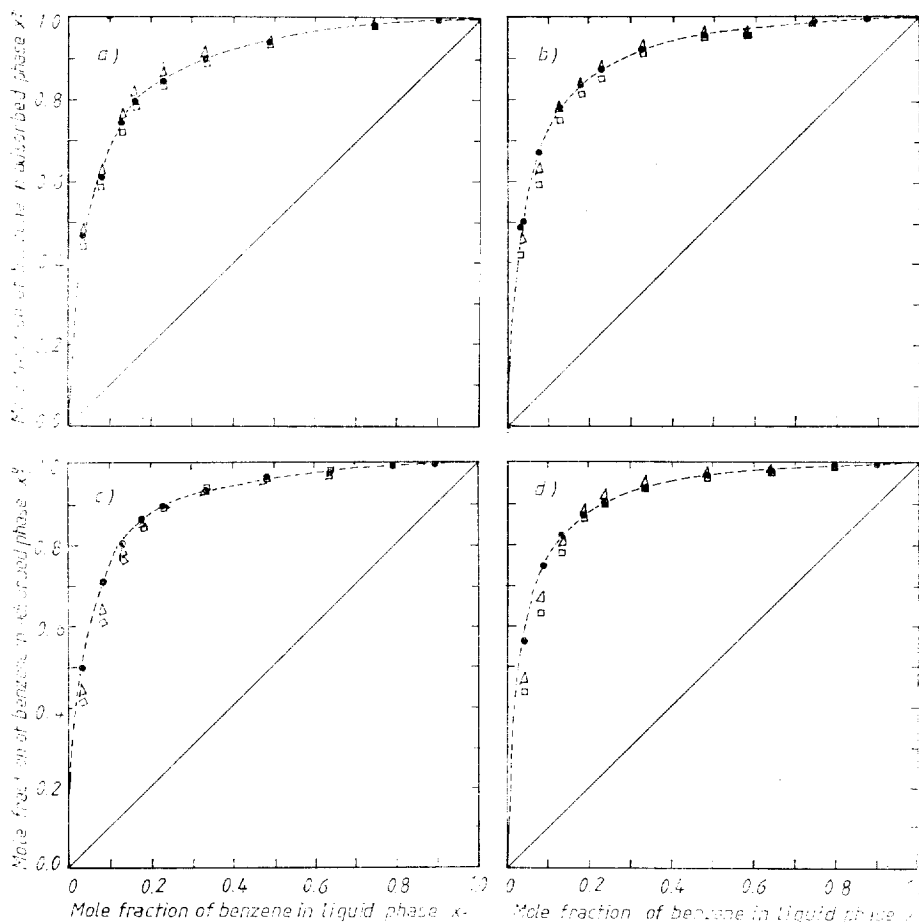


Fig. 7. Mole fraction of adsorption equilibria for NaY zeolite-benzene-cyclohexane system in various cases at a) 20°C, b) 25°C c) 30°C and d) 35°C. o: experimental data; ---: Everett model of eq. (12); □: Everett model of eq. (13); △: Schay and Nagy model

率에서는 直線으로부터 약간의 偏倚가 일어났으며, 溫度가 增加할수록 작아져서 높은 溫度에서는 거의 直線을 나타내었다. 이는 吸着相의 總括物數를 全濃度範圍에 대하여 一定하다고 假定하였으나 실제로는 吸着相의 總括物數가 液相 物分率이 0.7 이상에서 약간 增加하기 때문이라고 생각된다.

Everett 모델과 Schay와 Nagy 모델에서 求한 벤젠의 吸着相 物分率과 實驗值를 Fig. 7에 나타내었다. Everett 모델의 相變化 平衡常數 K 를 利用하여 求한 벤젠의 吸着相 物分率は 全濃度 範圍에서 잘 一致한다. 따라서 相變化 平衡常數 K 의 값은 全濃度 範圍에서 거의 一定하다

고 생각할 수 있다. 전체 吸着量을 利用한 Everett 모델과 單分子 吸着層을 假定한 Schay와 Nagy의 모델에서 求한 벤젠의 吸着相 物分率は Surface excess가 最大值를 나타내는 液相의 物分率 0.3 이하에서는 實驗值보다 약간 낮게 나타나고 그 이상의 濃度範圍에서는 實驗值와 잘 一致하였다. 낮은 濃度 範圍에서 差異가 생기는 것은 Everett 모델에서는 吸着相의 總括 物數를 一定하다고 보았으나 실제로 液相의 物分率 0.2 이하에서는 吸着相의 總括 物數가 작기 때문이며 Schay와 Nagy 모델은 各 成分의 分層面積 a_i 와 吸着劑의 比表面積 S 를 一定하다고 假定하였으나 실제로 벤젠의 濃度가 낮은 範圍에서

는 벤젠의 吸着이 充分하지 못하여 比表面積이 실제로 적어진다고 생각할 수 있다.

이상의 考察로부터 Everett 모델은 液相의 全濃度 範圍에서 吸着相의 總括 物數를 一定하게 보고 解析하기 때문에 全體吸着量이 적어지는 낮은 濃度範圍에서는 實際吸着량과 많은 差異를 가져와 各 成分의 吸着相 物分率이 不正確하며 또한 各 成分의 吸着物數를 구할 수 없다. 그리고 Schay 와 Nagy 모델은 單分子吸着層의 假定을 사용하므로 比表面積을 다른 方法으로 따로 測定하여야 하며 選擇吸着되는 成分의 物分率은 낮은 範圍에서는 吸着이 充分히 일어나지 않아 전表面을 液體 分子들이 充分히 피복하지 못하여 實際 吸着量보다 크게 나타남을 피할 수 없게 된다. 그러나 本 研究에서 行한 바와같이 吸着平衡이 이루어진 溶液에 吸着이 比較의 잘 안되는 物質을 微量添加하는 方法은 吸着形態에 관계없이 各 成分의 吸着相 物數를 求할 수 있게 된다.

5. 結 論

液體 混合物이 固體에 吸着할 경우 絶對吸着量은 Surface excess 나 氣相吸着데이터를 利用하여 推定하는 方法이 一般的으로 使用되나 本 研究에서는 吸着平衡이 이루어진 溶液에 吸着이 잘 되지 않는 成分을 微量 添加하였을때 吸着相의 組成과 物數가 變하지 않는다는 假定에서 各 成分의 吸着量을 液相 物分率에 대한 實驗的 變數로 求하였다.

吸着平衡이 이루어지는 時間은 實驗溫度가 높을수록 빨리 이루어졌으며 吸着等溫線은 Langmuir 形態를 나타내고 지올라이트 NaY 는 벤젠에 대하여 좋은 選擇性を 보였다.

Surface excess 와 各 成分의 吸着量 및 總括 吸着量은 溫度가 增加함에 따라 減少하였으나 벤젠의 吸着選擇도는 溫度가 增加 할수록 增加하였다. 이로부터 사이클로헥산이 벤젠보다 溫度의 영향을 더 많이 받는다는 것을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 1981년도 문교부 대학배정 학술연

구비에 의하여 수행되었으며 문교부에 감사드립니다.

Nomenclature

- A Avogadro's number(1/mole)
- a Partial molar area(m²/mole)
- K The equilibrium constant of the phase change
- m Weights of adsorbent(g)
- N Number of moles(mole)
- n Number of moles per unit mass of adsorbent(mole/g)
- S Specific surface area of the adsorbent (m²/g)
- v Molar volume(m³/mole)
- x Mole fraction(—)

Superscripts

- e Excess function
- l Liquid phase
- o Properties before adsorption
- Pure component
- σ Adsorbed phase
- * Properties after addition

Subscripts

- i Component i
- 1 Component 1(benzene)
- 2 Component 2(cyclohexane)

Reference

1. J.J. Kipling, "Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes," Academic Press, New York, 1965.
2. V. Ponec, Z. Knor and S. Cerny, "Adsorption on Solids," Butterworths, London, 1974.
3. S.K. Suri and V. Ramakrishna, Trans. Faraday Soc., **65**(1969), 1960.
4. Ramk. Gupta, D. Kunzru and D.H. Sarsf,

- J. Chem. Eng. Data, **25**(1980), 14.
5. S. Sircar and A.L. Myers, A.I.Ch.E. J., **17**(1971), 186.
 6. L.G. Nagy and G. Schay, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **39**(1963), 365.
 7. G. Schay, Adsorption of solutions of non-electrolytes, in "Surface and Colloid Science," vol. 2, Interscience, New York, 1969, 179.
 8. S.K. Suri, S.A. Bara and L.D. Ahuja, J. Colloid Interface Sci. **69**(1979), 347.
 9. S. Sircar and A.L. Myers, J. Phys. Chem., **74**(1970), 2828.
 10. S. Sircar, J. Novosad and A.L. Myers, Ind. Eng. Fundam., **11**(1972), 249.
 11. E.H.M. Wright, Trans. Faraday Soc., **62**(1966), 1275. *ibid.* **63**(1967), 3026.
 12. D.H. Everett, Trans. Faraday Soc., **60**(1964), 1803.
 13. D.H. Everett, Trans. Faraday Soc., **51**(1965), 2478.
 14. A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surface," 3rd. Ed., John Wiley & Sons, New York, 1976.
 15. D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves," Wiley-Inter. Pub., New York, 1974.
 16. M.J. Holmes and M. van Winkel, I. & E. C., **62**(1970), 21.