

## $\gamma$ -Alumina로부터 吸着質의 熱脫着에 관한 研究

文世基, 金炯辰, 沈竣輔

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

(1983년 8월 8일 접수, 1983년 12월 9일 채택)

## Thermal Desorption Study of Adsorbates from $\gamma$ -Alumina

Sei-Ki Moon, Hyung-Jin Kim and Joon-Bo Shim

*Department of Chemical Engineering, College of  
Engineering, Hanyang University*

(Received 8 August 1983; accepted 9 December 1983)

### 要 約

吸着溫度, 20°C에서 Gas Chromatograph를 利用하여 benzene, Cyclohexane, methylalcohol, ethylalcohol, n-propylalcohol 및 iso-propylalcohol을 各各 吸着시킨  $\gamma$ -alumina 表面에 대하여 熱脫着을 研究하였다. 吸着劑를 一定昇溫率 (5~15°C/min)로 20°C에서부터 350°C까지 昇溫시키면서脫着되는 物質을 T.C.D로 感知하였다. 이때 나타나는 脫着曲線으로부터  $\gamma$ -alumina표면에서의 活性點과 溫度上昇에 의한 脫着相의 變動 및 吸着劑-吸着質間의 相互作用 등에 대하여 調査하였으며, 曲線의 最大點의 溫度 ( $T_m$ )를 利用하여 脫着의 速度論的 因子인 脫着活性化에너지 ( $E_d$ )와 빈도인자 ( $K_o$ )를 구하였다. 알코올類에 대한 脫着曲線으로부터  $\gamma$ -alumina表面에 性質이 다른 2가지의 活性點이 存在함을 確認할 수 있었다.

$\gamma$ -alumina에 대한 Cyclohexane의 化學吸着은 일어나지 않았다. 實驗結果 脫着速度는 피복율 ( $\theta$ )에 대하여 1次라고 볼 수 있었다.

**Abstract**—Thermal desorption has been studied on  $\gamma$ -alumina which adsorbed adsorbates, such as benzene, cyclohexane, methylalcohol, ethylalcohol, n-propylalcohol and iso-propylalcohol, separately at 20°C with Gas Chromatographic apparatus. As the temperature of adsorbent was raised from 20°C to 350°C with the constant heating rates (5-15°C/min), the species on adsorbent surface were desorbed, and thermal conductivity detector was employed to monitor the desorbate in effluent gas. The thermal desorption chromatogram was investigated to obtain the information about the active sites, behavior of desorbed phase with increasing temperature and the adsorbate-adsorbent interaction. By means of the temperature at peak maximum,  $T_m$ , the desorption kinetic parameters, e.g., activation energy of desorption and frequency factor were determined.

It was found that  $\gamma$ -alumina had two kinds of active sites different in their property for alcohols. Experimental results represented that the desorption rate was first order with respect to the surface coverage.

## 1. 緒 論

触媒로서의 活性을 갖고있을 뿐만아니라 觸媒製造時 담체로도 많이 사용되는 알루미늄은 그 製造方法이나 結晶性등에 의하여 여러가지로 分類된다[1]. 그 중에서도  $\eta$ -alumina와  $\gamma$ -alumina는 本質의으로 弱酸性을 나타내며 比較的 表面積이 크고 觸媒反應의 온도범위에서 熱安定性이 크며 처리온도에 의해 酸度가 변화되기도 한다[1, 2]. 固体 觸媒의 表面酸度는 活性의 變化와 關係되며 Peri와 Hall등은 酸點의 形態에 대하여 研究한 바 있다[1~6]. 또한, 매우 純度가 높은 알루미늄은 水素-重水素의 交換, ethylene의 水素化, 異性質化 및 炭化水素의 熱分解反應에 대해 活性을 갖는다[7~11].

生成物의 脫着이 율속단계인 非均一 觸媒反應에서 生成物의 濃度增加를 測定하여 바로 前段階(吸着과 表面反應段階)에 대한 速度論의 情報를 얻는 것은 거의 不可能하다. 그러나 熱脫着을 利用하면 速度論에 대한 報報를 얻을 수도 있으며 活性點이 에너지적으로 不均一할 때 強度에 따라 율속단계의 결정이 가능하다.

초기의 熱脫着研究은 금속표면에  $O_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  등의 간단한 기체를 吸着質로 使用한 flash filament desorption 方法으로 Erlich등[12]의 많은 사람들에 의하여 研究되었는데, 1963년에 Amenomiya와 Cvetanovic[13, 14]등은 酸化物 觸媒表面에 대하여 熱脫着을 처음 도입하였으며 이때 실험조건이 촉매반응에 사용되는 조건과 매우 유사하다. 吸着質의 化學吸着과 脫着速度를 各各 研究하므로써 촉매반응의 율속단계를 결정할 수 있다[15]는 사실과 熱脫着方法이 산화물촉매에 대한 화학흡착과같은 氣固系의 상호작용 및 표면반응을 연구하는데 유효함을 알았다.

따라서 본연구에서는 觸媒活性이 있는  $\gamma$ -alumina에 benzene, Cyclohexane, methylalcohol, ethylalcohol, n-propylalcohe 및 iso-propylalcohol을 흡착시키고 熱脫着을 행하여 얻은 脫着曲線으로부터 脫着活性化에너지( $E_d$ )와 빈도인자( $K_0$ )를 구하여 吸着劑-吸着質間의 상호작용과  $\gamma$ -alumina 표면위의 活性點 및 온도상승에 의한 脫着相이 저동등을 考察하였다. 또한 그 表面特性으로 인하여 촉매로

많이 사용되는 Molecular Sieve 13X를 사용하여  $\gamma$ -alumina에서 얻은 結果와 比較 檢討하였다.

## 2. 理 論

固体 吸着劑 表面에 흡착된 吸着質의 脫着速度를 측정하여 결정할 수 있다. 흡착제 표면위를 점유하고 있는 피복율( $\theta$ )은 승온하여 탈착시킬 경우 시간과 온도에 의존하여 변화하므로  $\theta = \theta(t, T)$ 로 놓을 수 있다. 吸着劑 細孔內의 擴散을 무시하고 탈착은 피복율에 대하여 1차일 경우 脫着相에서의 物質収支[14]는

$$-V_m \frac{d\theta}{dt} = V_m K_d \theta - K_a C(1 - \theta) \quad (1)$$

$$FC = V_s V_m K_d \theta - V_s K_a C(1 - \theta) \quad (2)$$

으로 된다. 一定昇溫率,  $\beta$ ( $^{\circ}C/min$ )을 사용하여 열탈착시킬 경우 吸着劑의 온도는 시간에 따라 線型的으로 증가하므로

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

로 관계지을 수 있다. 식(3)에서

$$dT = \beta dt \quad (4)$$

가 되고 식(4)와 식(1)로부터

$$-V_m \beta \frac{d\theta}{dT} = V_m K_d \theta - K_a C(1 - \theta) \quad (5)$$

이 식(5)를 식(2)에 대입하면

$$C = -\frac{V_s V_m \beta d\theta}{F \frac{dT}{dT}} \quad (6)$$

이 된다. 식(6)은 脫着時 동반기체내의 흡착질의 농도는 脫着速度에 비례함을 보여준다. 식(2)와 식(5)에서 우변에 있는 둘째項은 脫着時와 再吸着을 고려한 항이다. 본 실험에서 사용한 흡착제의 量은 30mg이며 반응기의 직경을 고려할 때 吸着劑중의 두께는 매우 작으므로( $\cong 2mm$ ) 脫着時의 再吸着을 무시하면 식(5)는 다음과 같이 간단히 표시된다.

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{K_a}{\beta} \cdot \theta \quad (7)$$

여기서, 탈착의 속도상수( $K_d$ )는 온도만의 函數이므로 Arrhenius식에 의하여

$$K_a = K_0 \exp(-E_d/RT) \quad (8)$$

로 주어지며 따라서 식(7)은

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{K_0 \theta}{\beta} \exp(-E_d/RT) \quad (9)$$

으로 된다. 실험에서 얻은 탈착곡선에서 최대점은

동반기체내에서 탈착된 吸着質의 농도가 최대일 때 즉 脱着温度가 최대일 때이므로  $\frac{dC}{dT} = 0$ , 또는  $\frac{d^2\theta}{dT^2} = 0$ 의 관계를 적용할 수 있으며 최대점에서의 온도를  $T_m$ 이라 하면 식(9)는 다음과 같이 된다.

$$(Kd)_m = K_0 \exp(-Ed/RT_m) = \beta Ed/RT_m^2 \dots\dots\dots (10)$$

식(10)의 양변을 自然对数로 取하면

$$\ln(T_m^2/\beta) = \frac{Ed}{RT_m} + \ln(Ed/K_0R) \dots\dots\dots (11)$$

의 結果式이 얻어진다. 실험에서 상온을 변화시키고, 이때 나타나는  $T_m$ 으로부터  $\ln(T_m^2/\beta)$  對  $1/T_m$ 을 도식하여  $Ed$ 를 결정할 수 있으며  $K_0$ 도 推定可能하다.

### 3. 实 験

본 실험에 사용된 装置를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에서 選定한 吸着質은 芳香族 化合物인 benzene(日本, 紙正化学製) Cyclohexane(日本, 化学純藥工業製) 一級試薬과 알코올類로는 methylalcohol(日本, 林純工業製, 特級), ethylalcohol(日本, 島久藥品製), n-propylalcohol(日本, 関東化学製) isopropylalcohol(日本, 化光純藥工業製) 一級 試薬

이었다. 또한 吸着劑인  $\gamma$ -alumina는 住友化学工業(日本)製品이며 Molecular Sieve 13X는 Union Carbide社의 faujasite type zeolite로서 입자형인 시료를 전기로에서 예비건조한 뒤 분쇄하여 40~60mesh 통과분을 취하고 다시 400℃로 8시간 동안 前處理한 다음 이를 30mg평량하여 Pyrex 유리로 제작한 U자형의 반응기에 충전시키고(10mm $\phi$  × 2mm) 350℃로 2시간 동안 가열하여 活性化시켰다. 이때 zeolite trap을 지나 水分이 제거된 헬륨기체를 10ml/min로 통과시켜 흡착제 표면의 수분이나 기타 불순물을 제거하였다. 활성화과정이 끝난 뒤 헬륨기체의 유속을 30ml/min로 고정시키고 20℃에서 各 吸着質을 micro-syringe로 3  $\mu$ l 取하여 100℃로 가열한 시료 주입구에 주입하면 액상인 흡착질은 기화된 다음 동반기체에 운반되어 吸着劑表面에 気相吸着된다. 흡착후 일정 시간이 경과한 뒤 일정승온율( $\beta = 5 \sim 15^\circ\text{C}/\text{min}$ )로 350℃까지 가열하여 탈착시키고, Gas-Chromatograph(Gow-Mac., model 69-550)를 이용하여 脱着曲線을 얻었다. 이때 컬럼은 空 컬럼을 사용하였다. 반응기 吸着劑器에 C-A열전대를 附着하여 온도를 측정하였다.

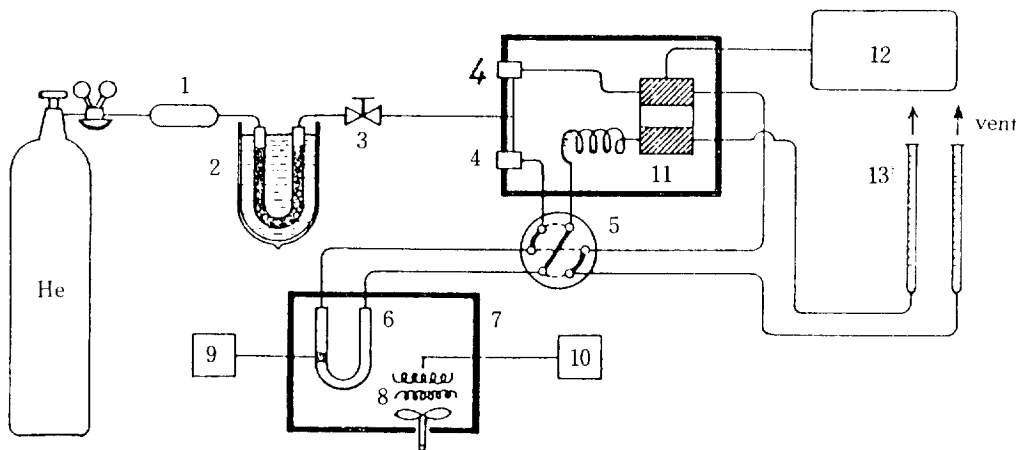


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for thermal desorption

- |                         |                            |                                   |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 1. Molecular sieve trap | 6. Reactor                 | 11. Thermal conductivity detector |
| 2. Liquid nitrogen trap | 7. Furnace                 | 12. Recorder                      |
| 3. Needle valve         | 8. Heater                  | 13. Soap-film flowmeter           |
| 4. Injection ports      | 9. Thermocouple            |                                   |
| 5. Sampling valve       | 10. Temperature programmer |                                   |

#### 4. 結果 및 考察

본 연구에서 행한  $\gamma$ -alumina 및 Molecular Sieve 13X에 대한 芳香族 炭化水素인 벤젠과 Cyclohexane, -OH基를 갖는 알코올類의 熱脫着曲線의 대표적인 형태를 Fig. 2~Fig. 4에 나타내었다. 각 그림은 온도상승에 의해 탈착된 흡착질의 농도 즉 탈착속도이다. 상온율이 5, 8, 12 및 15°C/min로 증가함에 따라 탈착곡선의 최대점이 높은 온도영역으로 이동하므로 昇溫率에 依存함을 알 수 있다. 이 결과를 Table 1과 Table 2에 수록하였다. 또한 곡선의 형태도 탈착속도가 승온율의 영향을 받아 승온율이 클수록 曲線의 幅이 좁고 날카로운 형태가 된다. 이때 탈착곡선의 면적은 탈착되는 量 즉 吸着量에 해당되며 실험결과 동일조건하에서 승온율에 관계없이 일정하다.

Fig. 2와 Table 1에서 보는 바와 같이 벤젠은 70°C~93°C 사이에서 최대점을 갖는 單一曲線으로 나타난 반면 Cyclohexane의 탈착곡선이 나타나지 않는 것으로 보아 실험범위내에서 Cyclohexane은  $\gamma$ -alumina표면에 化学吸着하지 않음을 알 수 있다. 이들 탈착곡선의 결과로부터 명확히 구분되는 벤젠과 Cyclohexane의 吸着特性의 차이는  $\pi$ -結合을 하고 있는 벤젠이 Alumina표면위의 OH群과 벤젠의  $\pi$ 궤도내의 電子와의 상호작용에 의하여 結合을 형성하므로써 흡착되기 때문이다[16, 17]. 한편,  $\gamma$ -alumina에 대한 알코올류의 탈착곡선은 최대점이 2개인 형태를 갖는다. 이때 저온영역의 곡선을 peak I, 그보다 높은 온도영역의 곡선을 peak II라

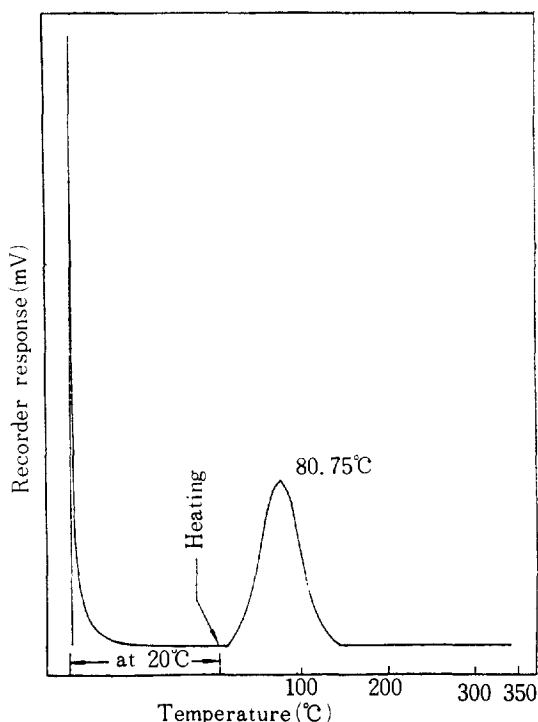


Fig. 2. Thermal-desorption chromatogram of benzene on  $\gamma$ -Alumina (30mg) at  $T_{ad}$ =20°C. Heating rate,  $\beta$ =8°C/min, Range : 4

고 표시하면, Peak I의 최대점은 4개의 알코올모두가 승온율에 따라 70°C~100°C 사이에서 나타났으며, Peak II는 서로 다르게 나타났다. 또한 Peak의 크기는 Peak I이 거의 일정한 반면에 methyl-, ethyl-, n-propyl-, isopropyl alcohol의 順으로 Peak II의 크기가 증가하였다. 이와같이 알코올類

Table 1. Dependence of  $T_m$ (K) upon various heating rate for  $\gamma$ -Alumina

Adsorbates		Heating rate, $\beta$ (°C/min)			
		$\beta_1=5$	$\beta_2=8$	$\beta_3=12$	$\beta_4=15$
Benzene		342.55	353.75	362.20	366
Methylalcohol	peak I	355.31	368.33	376.62	380.30
	peak II	427.31	443.33	456.62	463.30
Ethylalcohol	peak I	344.73	352.33	360.27	363.67
	peak II	519.73	537.33	542.27	553.67
n-propylalcohol	peak I	344.33	361.63	369.30	377.50
	peak II	494.33	506.63	514.30	522.50
iso-propylalcohol	peak I	355.26	363.25	366.52	370.18
	peak II	440.26	458.25	466.52	472.18

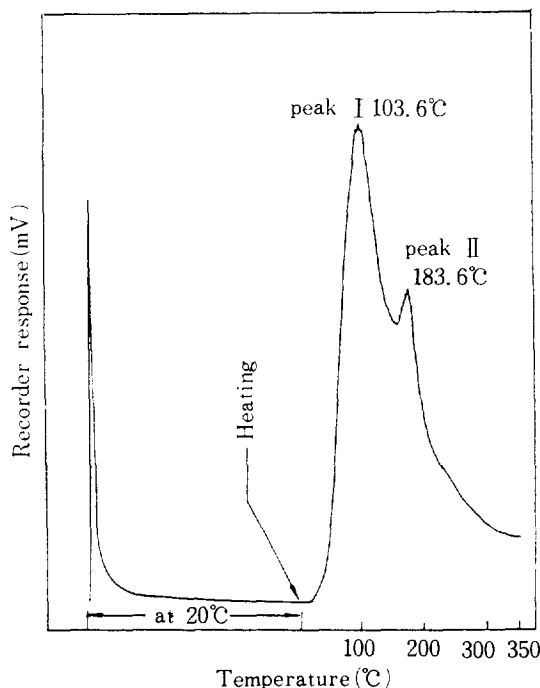


Fig. 3. Thermal-desorption chromatogram of MeOH on  $\gamma$ -Alumina (30mg) at  $T_{ad}=20^{\circ}\text{C}$ . Heating rate,  $\beta=12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , Range: 4

의 열탈착곡선이 2개의 최대점을 갖는 현상은  $\gamma$ -alumina 표면에 에너지적으로 다른 2종의 활성점이 존재하는 것으로 생각된다. 또한 탈착의 활성화에너지  $E_d$ 가  $\theta$ 의 함수로 변화하는 경우에도 열탈착 곡선이 2개의 Peak를 가질 수 있으나 [36] 본 연구의 경우에는 해당되지 않는 것으로理解된다. 이미 低炭素 올레핀의  $\gamma$ -alumina 상에서의 열탈착實驗 [18]에 의해  $\gamma$ -alumina에는 두가지 형태의 흡착 활성점이 존재하는 것으로 알려져 있다. 또한 Greenler [19]와 Jeziorwski [20] 및 Lorenzelli 등에 [21, 22]의 한  $\gamma$ -alumina와 hematite 표면에서의 알코올의 흡착狀態에 대한 IR結果도 고체표면의 주위분위기에 의해 표면활성점의 변화가능성을 뒷받침해 주고 있다. 이러한 다른 種의 활성점은 흡着劑 表面의 酸度和 밀접한 관계가 있으리라 예상된다. 실제로 불균일촉매에서 균일 Site의 分布는 FT-IR/PAS 및 NMR에 의해 확인된다 [23, 24]. alumina에는 Lewis 酸点과 Brönsted 酸点이 1:1로 존재하며 [25] 이에 대응하는 Base Site가 존재하나 [26] 표면에 존재하는 Lewis산점의 약 1/2에 해당하는 Site와 Br-

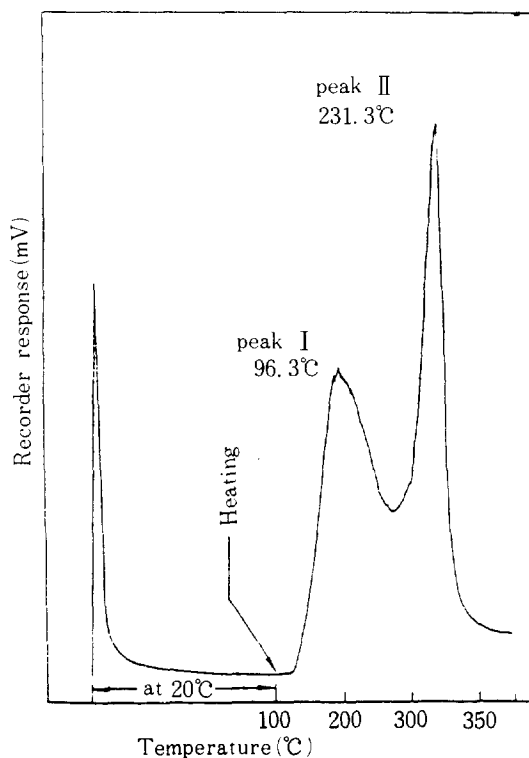
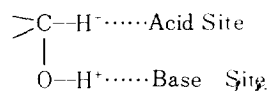


Fig. 4. Thermal-desorption chromatogram of n-propylOH on  $\gamma$ -Alumina (30mg) at  $T_{ad}=20^{\circ}\text{C}$ . Heating rate,  $\beta=12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , Range: 8

önsted산점은 약간 감지될 정도로 미미한 것인바 [25] alumina 표면에 대해서는 대표적으로 Lewis산점과 Base Site의 두종류의 Site가 1:1로 존재한다고 볼 수 있다. 특히 alumina 상에서의 알코올의 흡着狀態는



로 표시할 수 있으며 알코올의 脱水反應은 Acid Site 흡착에 기인하며 脱水素反應은 Base Site에 기인함을 알 수 있다 [27].

한편, Molecular Sieve 13X에 대한 벤젠, Cyclohexane 및 알코올류의 탈착곡선은 1개의 최대점을 갖는 단일곡선으로 나타난다. 실제로 faujasite type Zeolite에는 대표적으로 세종류의 Site가 존재하는 것으로 알려져 있으나 [1] 본 실험결과로는 Site I에 선택적으로 흡착된다는 사실을 확인해 주는 것으로 볼 수 있다. 또한 동일한 흡착질의  $\gamma$ -al-

Table 2. Dependence of  $T_m$  (K) upon various heating rate for Molecular sieve 13X.

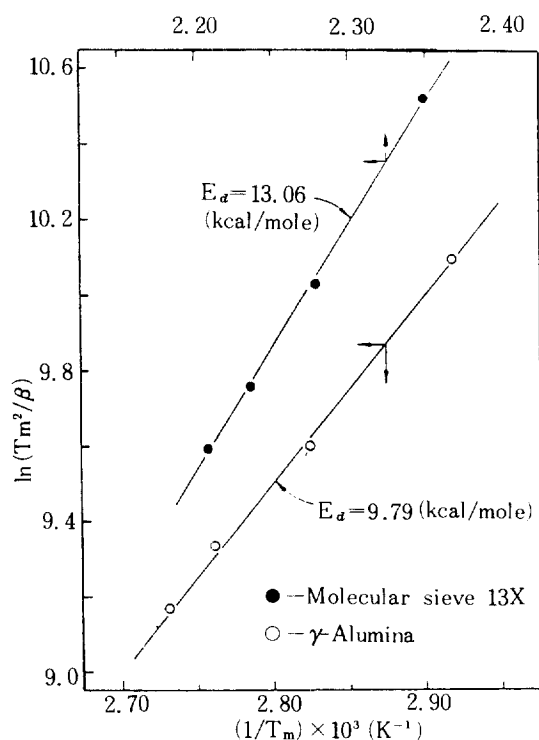
Adsorbates	Heating rate, $\beta$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )			
	$\beta_1 = 5$	$\beta_2 = 8$	$\beta_3 = 12$	$\beta_4 = 15$
Benzene	425.55	438.75	447.20	453
Cyclohexane	380.55	394.75	401.20	406
Methylalcohol	408.06	423.90	436.04	442.60
Ethylalcohol	428.73	445.33	454.27	461.67
n-propylalcohol	479.53	506.98	521.78	532.08
iso-propylalcohol	479.14	497.04	510.23	519.83

umina와 Molecular Sieve 13X에 대한 탈착곡선의 면적을 비교하면 Molecular Sieve 13X가 훨씬 큰 값을 알 수 있다. 이는 결정성인 zeolite가 alumina보다 구조상의 독특한 성질에 의하여 흡착질을 받아들일 수 있는 활성점이 많이 존재하기 때문이다[28, 29] 그리고  $\gamma$ -alumina에서는 볼 수 없었던 Cyclohexane의 탈착곡선이 나타난다[Table 2]

위와같이 탈착곡선에 대한解析과 아울러 본 연구에서는 곡선의 최대점온도와 그때의 각 상온을 이용하여 식(11)의 관계로부터 탈착의 속도론의 인자인 탈착활성화에너지( $E_d$ )와 빈도인자( $K_0$ )를 구하고자 하였다. 탈착활성화에너지는 흡착된 물질의 에너지 상태로 보아야 하며 본 연구에서는  $E_d$ 값을 비교하여 흡착제-흡착질간의 상호작용을 고찰하였다. 한편, 非均一 触媒反應의 속도론의 해석을 위하여 TGA를 이용한 연구[30]와 촉매의 酸도와 活性化에너지의 관계[31] 및 活性化에너지와 탈착량에 의한 酸点的 분포 및 強度를 조사한 연구[32]도 있다.

Fig. 5는  $\gamma$ -alumina와 Molecular Sieve 13X에 대한 벤젠의 탈착곡선으로부터 식(11)에 의하여  $\ln(T_m^2/\beta)$  對  $1/T_m$ 의 관계를 圖示한 것으로 비교적 좋은 직선성을 나타내며 피복을 변화에 따른 탈착곡선 최대점의 온도변화가 없었으므로 ( $\Delta T_m = 0$ ) 탈착속도는 피복율에 대해 1차로 볼 수 있었다[33] 뿐만아니라 앞의 탈착곡선들은  $T_m$ 을 기준으로 저온영역으로 비대칭 분포되어 있어 속도식에서 가정한 1차와 잘 일치한다[34].

본 실험에서 사용한 각 吸着質을  $\gamma$ -alumina(Fig. 6)와 Molecular Sieve 13X(Fig. 7)에 대하여 식(11)의 관계를 도식하고, 이로부터 얻은 活性化에너지

Fig. 5. Plots of  $\ln(T_m^2/\beta)$  vs  $1/T_m$  for benzene on  $\gamma$ -Alumina and Molecular sieve 13X.

와 빈도인자의 값을 Table 3에 수록하였다.

또한, Molecular Sieve 13X에 대한  $E_d$ 값을 비교하기 위하여 이미 발표된 NaY zeolite를 사용하여 얻은  $E_d$ 값[35]도 함께 실었다. 이들 結果로 볼때 吸着溫度,  $20^{\circ}\text{C}$ 에서 벤젠이  $\gamma$ -alumina보다는 Molecular Sieve 13X에 더 강하게 化學吸着됨을 알 수 있다. 알코올류의 경우에는  $\gamma$ -alumina와 더 작용력이 크게 나타났으며 13X에서는 NaY에 대한  $E_d$ 값과 거의 유사하였으며 경향도 一致하였다. 결론

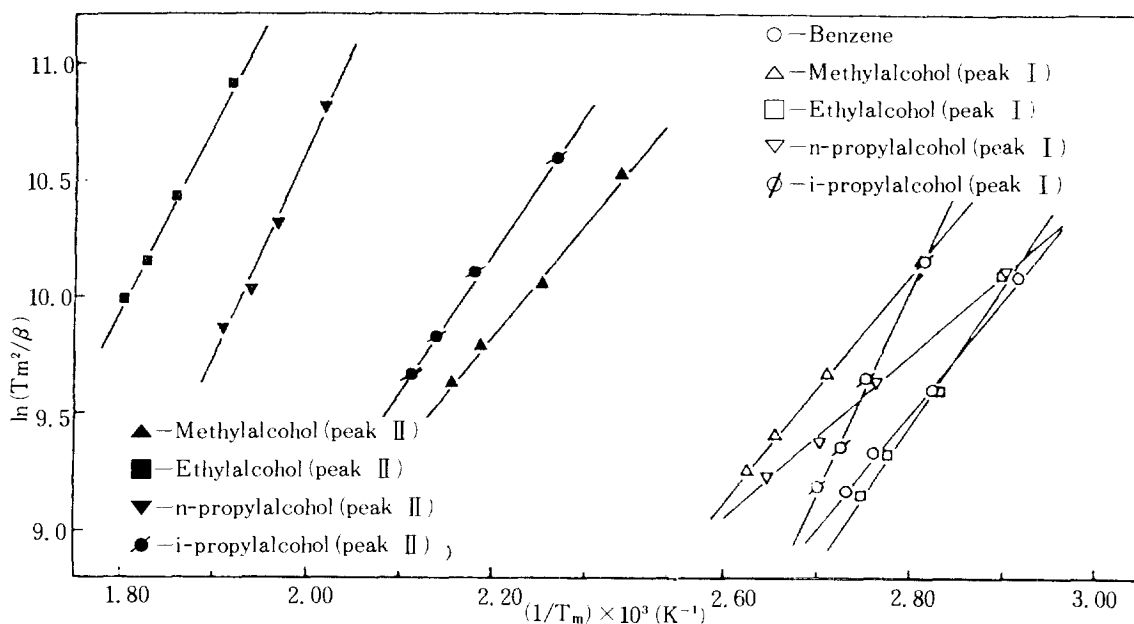


Fig. 6. Plots of  $\ln(T_m^2/\beta)$  versus  $1/T_m$  for adsorbates on  $\gamma$ -Alumina (30mg)

Table 3. Activation energy of desorption,  $E_d$  and frequency factor,  $k_o$  ( $T_{ad} = 20^\circ\text{C}$ )

Adsorbents	Adsorbates	$E_d$ (kcal/mole)	$k_o$ (sec <sup>-1</sup> )	$E_d^*$ (kcal/mole)
$\gamma$ -Alumina	Benzene	9.79	$3.6 \times 10^5$	
	Cyclohexane	-----	-----	
	MeOH peak I	9.60	$1.5 \times 10^5$	
	peak II	9.56	$1.0 \times 10^4$	
	EtOH peak I	12.26	$1.5 \times 10^7$	
	peak II	15.96	$6.9 \times 10^5$	
	n-pro peak I	6.83	$3.1 \times 10^3$	
	peak II	17.49	$9.7 \times 10^6$	
	iso-propylOH peak I	16.84	$7.5 \times 10^9$	
	peak II	11.56	$7.9 \times 10^4$	
Molecular sieve 13X	Benzene	13.06	$9.2 \times 10^5$	11.0
	Cyclohexane	11.30	$5.7 \times 10^5$	10.4
	MeOH	9.12	$1.0 \times 10^4$	9.9
	EtOH	10.92	$5.5 \times 10^4$	11.4
	n-propylOH	8.05	$4.0 \times 10^2$	-----
	iso-propylOH	11.24	$1.6 \times 10^4$	-----

\* Values obtained by S.K.Moon et al. on Sodium Y type Zeolite,  $T_{ad} = 50^\circ\text{C}$

으로부터 구한  $k_o$ 의 값은  $10^4 \sim 10^9$  사이에 존재하며  $C_6H_6$ ,  $C_6H_{12}$ , 및  $C_3H_8$  등에 대하여 얻은 값 [14]과 거의 일치하였다.

## 結 論

이들 결과로부터 本研究에서는 다음과 같은 結

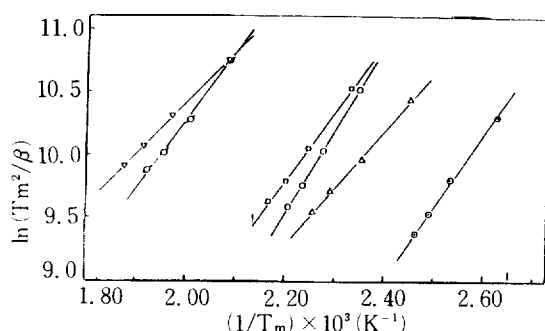


Fig. 7. Plots of  $\ln(T_m^2/\beta)$  versus  $1/T_m$  for adsorbates on Molecular sieve 11X

○ — Benzene      ⊙ — Cyclohexane  
 △ — Methylalcohol      □ — Ethylalcohol  
 ▽ — n-propylalcohol      ∅ — iso-propylalcohol

R : Gas constant (cal/mole · K)  
 t : Time (sec)  
 T : Temperature (K)  
 T<sub>m</sub> : Temperature at peak maximum (K)  
 T<sub>0</sub> : Temperature before heating (K)  
 V<sub>m</sub> : The amount of adsorbate adsorbed per unit volume of the solid phase when  $\theta = 1$  (mole/cm<sup>3</sup>)  
 V<sub>s</sub> : The volume of the solid phase in the adsorbent bed (cm<sup>3</sup>)  
 $\theta$  : Surface coverage (—)  
 $\beta$  : Constant heating rate (°C/sec)

論을 얻었다.

1. 一定量の吸着質을吸着시킨 후一定昇温率에 의해熱脱着을 행함으로써脱着의速度論의因子 및觸媒의表面特性에 대한情報을 얻는데有用함을 알았다.

2. 吸着温度, 20°C에서 벤젠은  $\gamma$ -alumina보다 Molecular Sieve 13X에 더 강하게化學吸着되고 알코올類는  $\gamma$ -alumina와 더 작용력이 큰을 알았다. 또한  $\gamma$ -alumina에 대한 Cyclohexane의化學吸着은 일어나지 않았다.

3. 알코올類의脱着으로부터  $\gamma$ -alumina표면에는 에너지적으로 다른 2種의活性点이存在함을 알 수 있었다.

## 감 사

本研究의遂行을 위하여 신진정착연구비를 지원해 준韓國科學財團에 감사를 드립니다.

## \* Nomenclature \*

C : Concentration of the adsorbate in the carrier gas (mole/cm<sup>3</sup>)  
 E<sub>d</sub> : Activation energy of desorption(kcal/mole)  
 F : Carrier gas flow rate (ml/sec)  
 K<sub>a</sub> : Rate constant of adsorption(sec<sup>-1</sup>)  
 K<sub>d</sub> : Rate constant of desorption(sec<sup>-1</sup>)  
 k<sub>o</sub> : Frequency factor (sec<sup>-1</sup>)

## \* Reference \*

1. Gates, B. C. Katzer, J. R. and Schuit, G. C. A. : "Chemistry of Catalytic Processes," McGraw-Hill, New York, 1979.
2. Satterfield, C. N. : "Heterogeneous Catalysis in Practice," McGraw-Hill, New York, 1980.
3. Peri, J. : J. Phys. Chem., 69 (1965), 211, 220, 231.
4. Peri, J. : J. Catal., 41 (1976), 227.
5. Hall, W. K., Leftin, H. P., Cheselske, F. J. and O'Reilly, D. E. : J. Catal., 2 (1963), 506.
6. Anderson, J. R. : "Structure of Metallic Catalysis," Academic, New York, 1975. p. 52.
7. Hindin, S. G. and Weller, S. W. : J. Phys. Chem., 60 (1956), 1501.
8. Holm, V. C. F. and Blue, R. W. : Ind. Eng. Chem., 43 (1951), 501.
9. Weller, S. W. and Hindin, S. G. : J. Phys. Chem., 60 (1956), 1506.
10. Gerderich, H. R. and Hall, W. K. : J. Catal., 5 (1966), 99.
11. Hall, W. K., Lutinski, F. W. and Gerberich, H. R. : J. Catal., 3 (1964), 512.
12. Erlich, G. : Advan. Catalysis, 14 (1963), 256.
13. Amenomiya, Y. and Cvetanovic, R. J. : J. Phys. Chem., 67 (1963), 144, 2705, 2046.
14. Cvetanovic, R. J. and Amenomiya, Y. : Advan.



- Calysis, 17 (1967), 103.
15. Carberry, J. J. : "Chemical and Catalytic Reaction Engineering" McGraw-Hill, New York, 1976.
16. Galkin, G. A. Kiselev, A. V. and Lygin, V. I. : Trans. Faraday Soc., 60 (1964), 431.
17. Haaland, David M. : Surface Science, 102 (1981), 405.
18. Amenomiya, Y. Chenier, J. H. B. and Cvetanovic, R. J. : J. Catal., 9 (1967), 28.
19. Greenler, R. G. : J. Chem. Phys., 37 (1962), 2094.
20. Jeziorowski, H., Knözinger, H., Meye, W. and Muller, H. D. : J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 69 (1973), 1744.
21. Lorenzelli, V., Busca, G., and Sherppard, N. : J. Catal., 66 (1980), 28.
22. Busca, G. and Lorenzelli, V. : J. Catal., 66 (1980), 155.
23. McClelland, J. F. : Anal. Chem. 55 (1983), 90A.
24. Riseman, Stephen M. Bandyopadhyay, Saibal Mussoth, F. E. and Eyring, Edward M. : Submitted. J. Catal., July, 1983.
25. Kiviat, F. E. and Petrakis, Leonidas : J. Phys. Chem., 77 (1973), 1232.
26. Benfisi, H. A. and Winkvist, B. H. C. : Advances in Catalysis vol. 27, p. 97, Academic Press.
27. Tanabe, K. : Catalysis vol. 2, p. 97, Springer-verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1981.
28. Gates, B. C. Katzer, J. R. and Schuit, G. C. A. : "Chemistry of Catalytic Processes," McGraw-Hill, New York, 1979, p. 49.
29. Breck, D. W. : "Zeolite Molecular Sieve," Wiley, New York, 1974.
30. Moon, S. K. Yoo, K. O. and H. Kim J. : HWAHAK KONGHAK. 13 (1975), 73.
31. Lee, D. K. Ha, B. H. and Moon, S. K. : HWAHAK KONGHAK. 8 (1970), 231.
32. Kubokawa, Y. : J. Phys. Chem., 67 (1963), 769.
33. Ibok, E. E. and Olliss, D. F. : J. Catal., 66 (1980), 391.
34. Chan, C. M. Aris, R. and Weinberg, W. H. : Appl. Surf. Sci., 1 (1978), 360.
35. Moon, S. K. Yoo, K. O. and Kim, H. J. : HWAHAK KONGHAK. 15 (1977), 107.
36. Tokoro, Y. Uchijima, T. and Yoneda, Y. : J. Catalysis, 56 (1979), 110.