

NaY상에서 몇가지 芳香族 炭化水素의 吸着特性

李榮璽 · 朴健裕* · 河白顯

漢陽大學校 化學工學科 *韓國科學技術院

(1984년 10월 31일 접수, 1985년 1월 8일 채택)

Adsorptive Characteristics of Sodium Y Zeolite for Some Aromatic Hydrocarbons

Young Sub Lee, *Kun You Park and Baik Hyon Ha

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

**Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul, Korea*

(Received 31 October 1984; accepted 8 January 1985)

要 約

Sodium Y zeolite와 benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes과 같은 芳香族 炭化水素가 이루는 吸着系에 대한 吸着特性을 溫度範圍 140~280°C에서 Gas chromatography를 使用하여 研究하였다. 또한 cyclohexane, n-pentane 그리고 n-pentene에 대해서도 調査, 比較하였다. Benzene 誘導體에 대한 吸着은 吸着量에 따른 吸着熱이 增加하는 것으로 보아 NaY에서 均一한 吸着系를 갖고 있는 것으로 判斷되며 吸着量과 吸着熱은 알킬기의 置換程度에 따라 增加하였고 이온화 ポテン셜이 增加할수록 初期吸着熱은 減少함을 보였다. 이 吸着系에 細孔의 充填概念을 導入한 Dubinin-Astarkhov式을 適用시켜 본 結果 n-pentane과 cyclohexane系가 比較的 잘 適用되었으며 n-pentene과 benzene 誘導體는 상당한 偏差를 보여주었다. 또 Sodium Y와 같이 細孔이 큰 構造를 갖고 있는 zeolite에서는 吸着分子크기의 영향보다는 π 電子와 알킬기의 영향이 더 큼을 確認하였다.

Abstract—The adsorptive characteristics of sodium Y zeolite for simple aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes were investigated by means of gas chromatography at 140 to 280°C. For comparison, the adsorptive characteristics made from the isotherm curves, previously published, for cyclohexane, n-pentane and n-pentene on NaY zeolite were also checked. Sodium Y zeolite seems to form a homogeneous system for aromatic compounds. The amount adsorbed and the adsorption heat for benzene derivatives increase with the extent of alkyl substitution.

A linear relationship was confirmed between the decrease in the ionization potential of aromatic hydrocarbons and the increase in the initial heat of adsorption.

The Dubinin-Astarkhov's equation based on the Polanyi's theory was also applied on the adsorption system. The Dubinin-Astarkhov's equation was fitted well for cyclohexane and n-pentane but not for benzene derivatives and n-pentene. It was found that the adsorption with regard to the large pore zeolite such as sodium Y was preferably affected by the electrons and the extent of alkyl substitution rather than the kinetic diameter of adsorbate.

1. 緒 論

芳香族 炭化水素의 反應性에 관한 zeolite의 觸媒로서의 効用性은 널리 認定되고 있지만 吸着機構에 대한 研究는 아직도 糾明되지 못한 部分이 많다. 特히 反應과 관련있는 高温의 溫度範圍에서 吸着特性은 觸媒反應速度式이나 mechanism을 說明하는데 도움이 될 수 있다. 그러나 吸着質의 낮은 揮發度 및 吸着床에서의 decomposition 등으로 인해 實驗上 어려움이 있어 이의 研究는 부진한 편이며 이러한 缺點을 본 研究에서는 gas chromatography를 使用하므로써 克服하려고 努力하였다[1, 2]. 즉 본 研究에서는 140~280℃ 溫度範圍에서 芳香族 炭化水素의 吸着에 관한 等溫線을 既存理論으로부터 求하고 吸着率에 따른 吸着熱을 計算하였으며 추가로 윤[3]에 의해 얻어진 cyclohexane과 n-pentane 및 n-pentene에 대한 結果와 본 實驗의 結果를 比較, 檢討하였다.

그리고 古典吸着理論에서 벗어나 分子크기의 細孔構造를 갖고 있는 zeolite와 같은 吸着劑에 空間의 充填(volume of filling)에 概念을 둔 Polanyi 理論에서 出發한 吸着平衡式인 Dubinin-Astarkhov式[4, 5]을 적용시켜 보았다. 이러한 平衡式은 한개의 等溫線으로부터 여러 다른 溫度에 대한 等溫線을 計算으로 구할 수 있기 때문에 吸着條件에 있어서 基本 데이터를 얻는데 매우 有用하다고 할 수 있다. 따라서 본 研究에서는 이러한 式들을 적용시켜 吸着分子와 吸着劑間의 特性을 檢討하였고 앞으로 吸着特性과 觸媒活性에 관한 研究에 도움이 되고자 하였다.

2. 實 驗

本 實驗에서 使用된 zeolite는 Union Carbide의 SK-40 [$(\text{NaAlO}_2)_{56} \cdot (\text{SiO}_2)_{136} \cdot x\text{H}_2\text{O}$]인 Y型이며 試料는 內徑 3mm Pyrex tube에 42~60mesh 크기로 一定量을 채우고 16時間동안 300℃에서 水素로 前處理한 것을 使用하였다. 實驗裝置는 Gas Chromatography (GC-4C, Shimadzu)를 그대로 使用하여 한쪽 column에 前處理한 試料가 채워진 Pyrex tube를 設置하였고 精密注射器에 의해 注入되는 一定量의 吸着質을 同伴氣體로 使用한 水素와 함께 混

合·氣化되어 試料에 吸着되도록 하였다. 氣體狀態의 吸着質이 通過하는 길이와 時間을 試料의 斷面積에서 一定하게 하기 위하여 試料 兩斷面을 유리 솜으로 固定시켰으며 試料管의 溫度를 20℃씩 變化시켜 가면서 吸着質을 注入하여 吸着된 狀態를 나타내 주는 各 溫度의 elution curve를 얻었고 이를 解析하여 平衡値로 부터 吸着等溫線을 구하였다[2]. 使用된 吸着質은 o-xylene, p-xylene, ethylbenzene, toluene, benzene이며 이들은 모두 特級試藥으로서 金屬나트륨으로 處理한 것을 使用하였다.

3. 結果 및 檢討

3-1. 吸着 等溫線

Sodium Y상에서 芳香族 炭化水素에 대한 等溫線의 形態는 보통 Type I으로 分類되는 吸着等溫曲線이었으며 實驗結果 代表的인 것으로서 Fig. 1에 p-xylene의 吸着等溫線을 나타내었고 Fig. 2에 220℃에서 모든 benzene誘導體에 대한 吸着等溫線을 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 benzene誘導體에 있어서 알킬기의 置換程度에 따라 吸着量에 큰 影響을 주고 있음을 알 수 있다. Bartho-

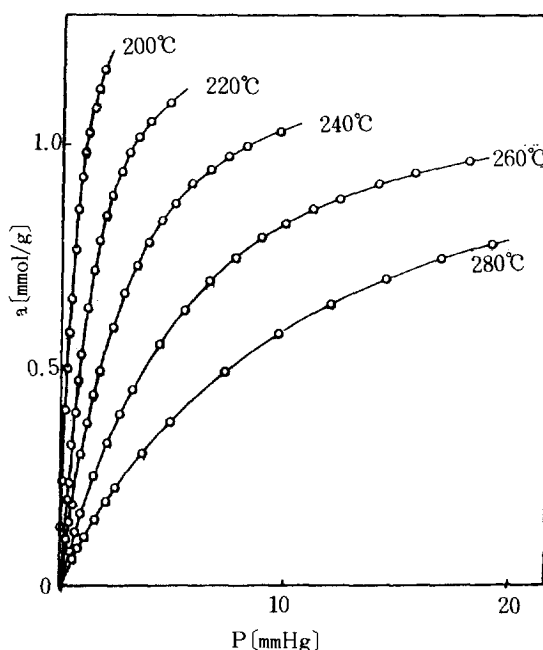


Fig. 1. Adsorption isotherms of p-xylene on NaY.

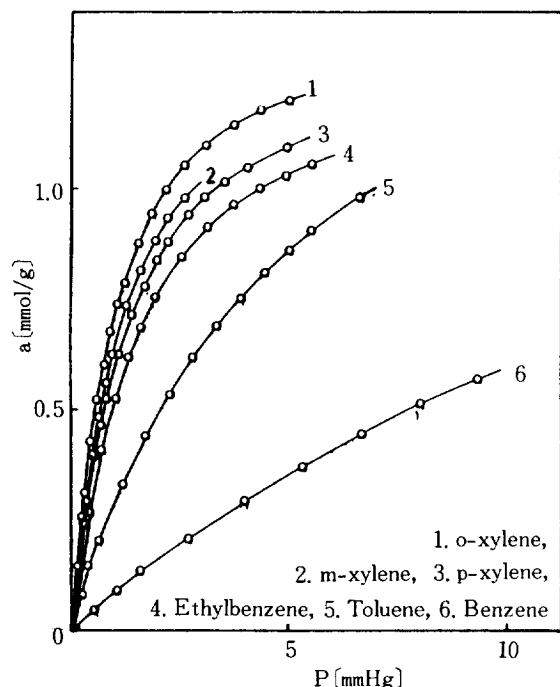


Fig. 2. Comparison of adsorption isotherms for various adsorbates on NaY ($T=220^{\circ}\text{C}$).

meuf와 Ha [6]의 화우자사이트형 제올라이트상에서 벤젠흡착에 관한 연구에 의하면 분자構造內 π 電子와 吸着劑 表面이 特異한 相互作用을 하는 것으로 解析하였고 또한 윤[3]의 연구에 의하면 cyclohexane과 n-pentane보다는 benzene과 n-pentene이 각각 더 큰 吸着量을 보여 주고 있으며 이것은 π 電子가 吸着에너지를 增加시키고 吸着平衡을 變化시키는 要因이라고 指摘하였으며 本 研究에서의 벤젠誘導體에서는 π 電子뿐만 아니라 알킬기 置換程度도 吸着에 영향을 준다고 할 수 있다.

3-2. Virial 常数

Bradly [7]와 Wilkins [8]의 Virial 式을 利用하여

virial 常数를 決定하므로써 吸着特性을 알 수 있다.

$$P = a \cdot \exp(C_1 + C_2 a + C_3 a^2 + \dots) \quad (1)$$

여기서 P 는 平衡壓이고 a 는 吸着量이다. 低壓과 低吸着領域에서 (1)式은 Kiselev [9, 10]의 Virial 式으로 變形시킬 수 있다.

$$P = K'_1 a + K'_2 a^2 + K'_3 a^3 + \dots \quad (2)$$

여기서 $C_1, C_2, C_3 \dots, K'_1, K'_2, K'_3 \dots$ 는 Virial 常数이며 線形等溫線 領域에서는 $P = K'_1 a$ 를 만족하므로 $1/K'_1$ 은 Henry 常数에 해당한다. 따라서 低吸着領域에서 (1)式과 (2)式을 比較하면 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$C_1 = \ln K'_1 = -\ln K_1 \quad (3)$$

$$K'_2 = C_2 \cdot \exp C_1 \quad (4)$$

여기서 K_1 은 純粹한 吸着分子와 吸着劑사이의 相互作用만을 고려한 吸着平衡常数이며 K'_2 은 吸着質과 吸着質사이의 相互作用에 관한 特性을 나타내는 常数이다 [9]. 低吸着領域에서 平衡吸着等溫線으로 부터 계산한 K_1, K'_2 중 代表的인 것을 Table 1에 나타내었다. 윤[3]에 의하면 benzene과 cyclohexane 그리고 n-pentene과 n-pentane에 대한 平衡常数에 있어서 π 電子가 포함되어 있는 benzene과 n-pentene의 K_1 값은 cyclohexane과 n-pentane보다 크며 K'_2 은 반대로 작다고 하였다. 즉 K_1 이 클수록 吸着分子와 吸着劑間의 相互作用이 더 크므로 吸着量이 많음을 알 수 있으며 반대로 cyclohexane이나 n-pentane은 K'_2 값이 크기 때문에 吸着量이 훨씬 적음을 알 수 있다. 그리고 Table 1에 의하면 benzene誘導體중에서는 알킬기의 置換程度에 따라 K_1 값이 增加하고 K'_2 값은 減少하며 吸着量의 變化를 볼 때 같은 현상을 볼 수 있다. 따라서 π 電子뿐만 아니라 알킬기도 吸着에 큰 영향을 주고 있음을 確認할 수 있다.

Table 1. Virial coefficients K_1, K'_2 of aromatic hydrocarbons.

Temp., $^{\circ}\text{C}$	200			220			240		
Adsorbate Coeff.	Bz	Tol	o-Xy	Bz	Tol	o-Xy	Bz	Tol	o-Xy
K_1	.215	.947	3.347	.104	.466	1.428	.056	.233	.645
K'_2	7.288	1.102	.256	14.02	2.784	.823	29.37	6.463	2.870

Bz = Benzene, Tol = Toluene, o-Xy = o-Xylene.

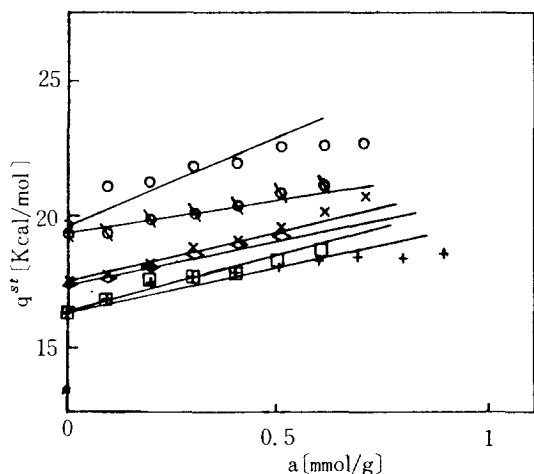


Fig. 3. Isothermic heat of adsorption q^{st} as a function of amount adsorbed. The straight lines represent the calculated virial equations. o-xylene; \circ : m-xylene; \times : p-xylene; \diamond : ethylbenzene; \diamond : toluene; \square : benzene; +.

3-3. 吸着熱

等容吸着熱 q^{st} (isosteric heat of adsorption) 는 다음의 Clausius-Clapeyron式에 의해 等溫線으로부터 구할 수 있다.

$$q^{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_a \quad (5)$$

이 式에 (1)式을 代入하면 다음式이 얻어진다.

$$q^{st} = q_1 + q_2 a + q_3 a^2 + \dots \quad (6)$$

여기서

$$q_i = RT^2 \left(\frac{dC_i}{dT} \right), \quad i=1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

이며 q_1 은 純粹한 吸着分子가 吸着劑에만 吸着된 순간의 吸着熱로서 吸着率이 zero일 때 즉 初期吸着熱을 의미한다. 또 q_2 는 吸着分子와 分子間의 相互引力으로 인한 吸着熱이다. 따라서 zeolite表面이 均一한 系(homogeneous system)이면 吸着量이 增加함에 따라 分子間에 引力이 커져서 q_2 는 陽(+)의 값을 나타낸다. 그리고 q_2 가 陰(-)의 값을 갖는다는 것은 表面에 存在하는 吸着質의 不均質性으로 인해 강한 吸着點부터 順序대로 吸着이 이루어짐을 의미한다. q^{st} 는 實驗을 통하여 얻은 isotherm으로부터 (5)式을 使用하여 구하는 方法과 (6), (7)式을 이용하여 구하는 方法이 있다. 이 두 가지 方法에 의해 구한 實驗値와 理論値는 Fig. 3

Table 2. Initial adsorption heat q_1 and q_2 .

Adsorbate	Kcal/mol	
	q_1	q_2
o-Xylene	19.6	+
m-Xylene	17.5	+
p-Xylene	19.2	+
Ethylbenzene	17.3	+
Toluene	16.2	+
Benzene	16.3	+

에서 보는 바와 같이 低吸着 領域에서 比較的 一致함을 알 수 있다. 윤(3)에 의하면 benzene 과 n-pentene이 各各 cyclohexane과 n-pentane보다 더 큰 吸着熱을 갖고 있다고 하였다. Fig. 3에서 NaY 상에서의 benzene誘導體의 吸着은 q_2 가 陽(+)의 값을 가지며 그 이유는 이 吸着系가 均一한 吸着系이므로 吸着이 이루어짐에 따라 分子間의 引力이 커지기 때문이다. q_1 은 (6)式을 外插하거나 (7)式($i=1$ 인 경우)의 기울기로 부터 구할 수 있다. 後者の 경우를 利用하여 計算한 q_1 을 Table 2에 나타내었다. Benzene誘導體의 알킬기 置換程度에 따라 吸着熱이 增加하는 것은 알킬기의 電子移動으로

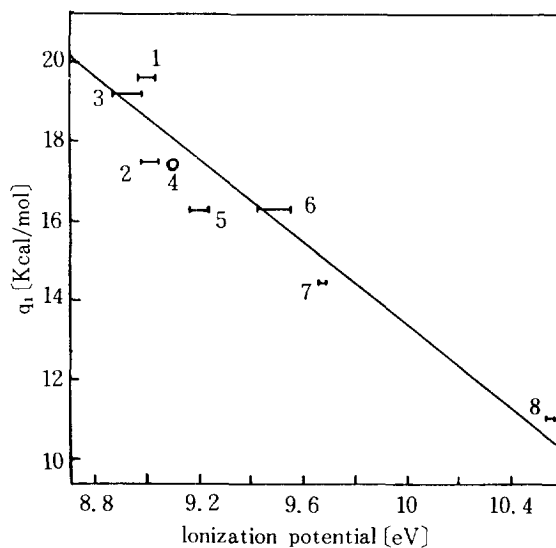


Fig. 4. Relation between the initial adsorption heat and the ionization potential.

- 1) oxylene, 2) m-xylene, 3) p-xylene, 4) ethylbenzene, 5) toluene, 6) benzene, 7) n-pentene, 8) n-pentane.

benzene 고리의 電子密度가 增加하게 되고 또한 benzene誘導體의 π 電子와 電子親和性, 吸着点사이의 charge transfer에 의한 相互作用때문인 것으로 볼 수 있다. 즉 알킬기의 電子가 benzene 고리로 移動하여 그의 電子密度를 增加시켜 주기 때문에 tricoordinated aluminum原子나 陽이온(Na^+)과 같은 吸着点에 敏感한 相互作用이 일어난다고 볼 수 있다. 이것은 ionization potential과 定量的으로 比較해 보면 더 確實히 알 수 있다. 多原子分子의 ionization potential은 bond strength, bond length 및 分子內 電荷量分布등을 決定하는 因子이며 통상 chemical reactivity와 관계가 있다[13]. Fig. 4는 q_1 과 ionization potential과를 圖示한 것으로 ionization potential은 基元文헌[13-16]에 있는 것 중 election impaction method에 의하여 얻은 data를 선택하여 참고하였다. 알킬기의 電子移動으로 電子密度가 커진 benzene核은 zeolite의 tricoordinated aluminum과 같은 構造自體의 吸着点이나 構造內 陽이온(Na^+)과 作用하기 때문에 알킬기 置換程度가 吸着熱과 比例關係에 있으며 定量的으로는 Fig. 4와 같이 ionization potential이 적을수록 吸着熱은 增加하게 된다.

3-4. Polanyi의 포텐셜理論

Polanyi [17]는 等 potential 에너지面(equi-potential energy plane)을 갖고 있는 均一한 固体表面에서 potential energy ϵ 는 다음과 같이 나타내었다.

$$\epsilon = RT \ln(P_s/P) \quad (8)$$

여기서 ϵ 는 potential energy이며 吸着床容積 W [$\text{cm}^3/\text{g-solid}$]와의 關係를 特性曲線이라 하고 이 曲線은 溫度에 무관하다고 하였다. 그러나 Bering [18, 19]등에 의하면 ϵ 을 potential energy라고 하는 것은 物理的으로 細孔內의 吸着質의 平衡壓과 飽和蒸氣壓이 같아지는 equi-potential surface가 있다는 의미이므로 올바른 表現이 아니며 氣相의 吸着質 1 mol이 固体表面에 等溫 可逆的으로 移動하여 생긴 Gibbs의 自由에너지 變化量으로 보는 것이 타당하다고 하였다. 이러한 理論에 근거를 둔 平衡式은 지금까지 Dubinin-Astarkhov式[4, 5], Cohen-Kisarov式[20, 21] 및 하[22]에 의해 變形된 Cohen-Kisarov式등이 있으며 吸着系의 性質에 따라 各各 다른 식을 선택할 수 있다. 이 중에서 기

Table 3. Constants of equation(9).

Adsorbate	W_0	n	E_0
o-Xylene	.37	2.2/3.5	8.33
m-Xylene	.30	2.2/3.65	8.24
p-Xylene	.33	1.8/3.4	8.05
Ethylbenzene	.35	2/3.9	8.52
Toluene	.33	1.6/3.5	8.72
Benzene	.32	2.6/3.3	6.34
Cyclohexane	.31	2.73	4.34
n-Pentene	.31	2.2/3.5	5.72
n-Pentane	.27	3.15	4.69

본적인 Dubinin-Astarkhov식은 다음과 같다.

$$\theta = \frac{W}{W_0} = \exp \left[- \left(\frac{\epsilon}{E_0} \right)^n \right] \quad (9)$$

여기서 n , E_0 는 각각 吸着系에 따라 決定되어 지는 單位質量當 吸着할 수 있는 空間으로 吸着床 飽和容積이라 한다. 따라서 W/W_0 는 吸着率 θ 를 의미한다.

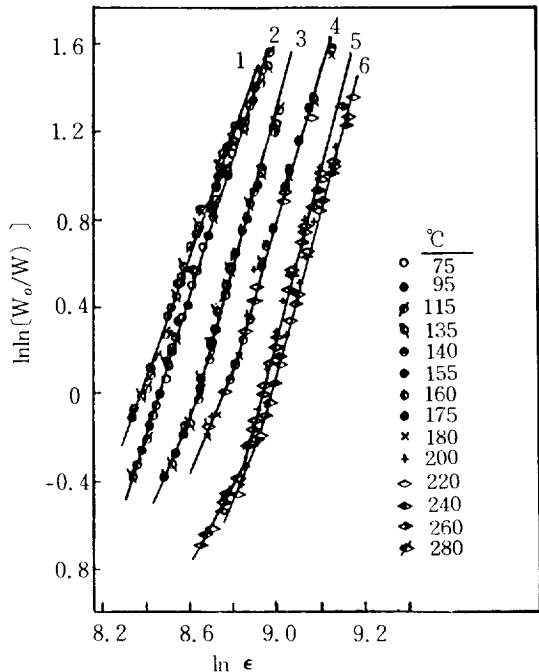


Fig. 5. Linear plot test of the Dubinin-Astarkhov's equation for various adsorbates on NaY.

1) Cyclohexane, 2) n-Pentane, 3) n-Pentene, 4) Benzene, 5) Toluene, 6) o-Xylene.

Table 3 에는 benzene 誘導體와 윤[3]에 의한 cyclohexane, n-pentane 및 n-pentene의 平衡吸着에 관한 data를 Dubinin-Astarkhov식에 적용시키기 위해 拡大解析하여 얻은 W_0 , n , E_0 값을 나타내었다. 또 Fig. 5는 Dubinin-Astarkhov식을 $\ln(\ln(W/W_0))$ 와 $\ln \epsilon$ 에 대해 plot한 것으로 cyclohexane과 n-pentane은 直線型으로 잘 一致함을 보였으나 n-pentene과 benzene 誘導體는 모두 두개의 直線으로 나뉘어져 있었다. 이러한 現象은 zeolite를 細孔構造 側面에서 볼 때 크게 形狀 選擇性 zeolite(例, Erionite, Offretite, ...)와 large pore zeolite(例, Faujasite, X, Y, ...)등으로 나눌 수 있는데 吸着質의 kinetic diameter보다 훨씬 큰 細孔을 갖고 있는 NaY에서의 吸着은 吸着質이 갖고 있는 π 電子와 알킬기와 같은 分子構造의 特徵이 吸着에 영향을 주어 Dubinin-Astarkhov식에 적용되지 않는 것으로 解析된다. 그러므로 形狀 選擇性 zeolite와는 달리 分子크기의 영향보다는 分子構造가 갖고 있는 特徵이 吸着에 더 큰 영향을 주는 것이며 이것은 吸着熱과 ionization potential과의 관계에서도 알 수 있었다.

4. 結 論

Sodium Y zeolite 상에서 平衡吸着은 芳香族炭化水素의 吸着量에 따라 吸着熱은 增加하였으며 이로부터 均一한 吸着系임을 確認하였다. 그리고 benzene의 알킬기 置換程度에 따라 吸着量과 吸着熱은 增加하였다. 또한 吸着熱은 ionization potential과 定量的인 관계에 있었으며 이 吸着系에 Dubinin-Astarkhov식을 적용시켜 본 結果 cyclohexane과 n-pentane은 Dubinin-Astarkhov식이 成立되지만 n-pentene과 benzene 誘導體는 連續된 두 部分의 에너지 分布를 보이고 있으며 이것은 吸着點을 構造內 陽이온과 tricoordinated aluminum과 같은 吸着點으로 나누어 볼 때 π 電子와 각각 서로 다른 作用을 하기 때문이며 이에 따라 이 π 電子가 初期의 吸着熱에 영향을 주며 또 알킬기의 電子가 benzene 고리로 移動하여 局部的 電子密度가 달라지기 때문에 알킬기의 置換程度도 吸着에 영향을 주는 主要 變數라는 것을 알 수 있었다. 그러나 본 研究에서는 Sodium Y에서만 吸着特性을 調査한 것이므로 일반적으로 陽이온과 같은 吸着點이 benz-

ene 誘導體에 미치는 영향, 分析은 未洽한 편이며 現在 構造內 吸着狀態와 陽이온 舉動에 관한 追加의 研究가 進行中에 있다.

NOMENCLATURE

a	: Amount adsorbed [m mol/g-solid]
C_i	: Virial coefficients, $i = 1, 2, 3, \dots$
E_0	: Characteristic energy
K_1	: Equilibrium constant
K'_i	: Virial coefficients, $i = 1, 2, 3, \dots$
n	: Experimental constant
P	: Vapor pressure [mmHg]
Ps	: Saturated pressure [mmHg]
q_i	: Heat of adsorption [Kcal/mol], $i = 1, 2, 3, \dots$
q^{st}	: Isosteric heat of adsorption [Kcal/mol]
R	: Gas constant
T	: Temperature [K]
W	: Volume occupied by the adsorbed phase [$\text{cm}^3/\text{g-solid}$]
W_0	: Limiting value of W obtained at saturation of the adsorbent [$\text{cm}^3/\text{g-solid}$]
ϵ	: Change of free energy
θ	: Coverage W/W_0

REFERENCES

1. Gluckauf, E: Discussion Faraday Soc., 1, 199 (1949).
2. Kiselev, A. V. and Yashin, Y. I.: "Gas-Adsorption Chromatography" Plenum Press, NY. (1969).
3. 윤여각: 한양대학교 석사학위논문(1982).
4. Kowazoe, K., Astarkhov, V. A., Kawai, T. and Eguchi, Y.: Kagaku Kogaku, 35, 1006 (1971).
5. Kowazoe, K., Kawai, T., Eguchi, Y. and Itoga, K.: J. of Chem. Eng. Japan, 7, 158 (1974).
6. Barthomeuf, D. and B. H. Ha: J. of Chem.

- Soc. Faraday Trans. 2, 69 (1973).
7. Bradley, R. S.: Phil. Mag., **11**, 690 (1931).
 8. Wilkins, F. J.: Proc. Roy. Soc. A, **164**, 496 (1938).
 9. Kiselev, A. V.: Adv. Chem. Ser., **102**, 3 (1971).
 10. Bezus, A. G., Kiselev, A. V., Sledacek, Z. and Du, P. Q.: Trans. Faraday Soc., **67**, 468 (1971).
 11. B. H. Ha and Barthomeuf, D.: J. of Chem. Soc. Faraday Trans., **1**, 69 (1973).
 12. Honig, R. E.: J. Chem. Phys., **16**, 105 (1948).
 13. Morrison, J. D. and Nicholson, A. J. C.: ibid., **20**, 1021 (1952).
 14. Field, F. H. and Franklin, J. L.: ibid, **22**, 1895 (1954).
 15. Omura, I., Baba, H. and Higashi, K.: J. Phys. Soc. Japan, **10**, 317 (1955).
 16. Crable, G. F. and Kearns, G. L.: J. Phys. Chem., **66**, 436 (1962).
 17. Polanyi, M.: Trans, Faraday. Soc., **29**, 316 (1933).
 18. Bering, B. P., Dubinin, M. M. and Serpinsky, V. V.: J. of Colloid Interface Sci., **21**, 378 (1966).
 19. Bering, B. P., Dubinin, M. M. and Serpinsky, V. V.: J. of Colloid Interface Sci., **38**(1), 185 (1972).
 20. Ginoux, J. L. and Bonnetain, L.: C. R. Acad. Sc. Paris., t 272 series, 879 (1971).
 21. Ginoux, J. L., Bonnetain, L. and Lang, J. C.: "Molecular Sieves", Advances in Chem. Ser. 121, ACS, 382 (1973).
 22. Ha B. H.: Hwahak Konghak, J. of the Korean Inst., Chem. Engrs, **14**, 289 (1976).