

염산 및 불산처리 모더나이트의 흡착특성

한영택 · 하백현

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1991년 3월 28일 접수, 1991년 7월 29일 채택)

Characteristics of Adsorption on Mordenites Treated by Hydrochloric Acid and Hydrofluoric Acid

Young-taek Han and Baik-Hyon Ha

Dept. of Chemical Eng., College of Eng., Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received 28 March 1991; accepted 29 July 1991)

요 약

수소형 모더나이트를 각각 염산과 불산으로 처리하여 일련의 시료를 얻고 질소흡착량에 의한 세공구조, X 선회절에 의한 구조변화, NMR에 의한 알루미늄 제거상태 및 시클로헥산의 흡착특성을 연구하였다. 염산처리의 경우 실리카/알루미나비가 약 30정도이면 이차세공이 형성되었고 알루미늄이 추출되면서 격자수축이 일어났다. 불산처리의 경우도 규소가 동시에 추출되며 이차세공이 형성되었다. 염산처리시는 알루미늄의 추출로 흡착 평형상수는 계속하여 감소하나 초기흡착열은 최소점을 보이고 있다. 그러나 불산처리시는 최대점과 최소점을 보인다. 불산처리에서 최대점을 보이는 것은 세공의 확장 등으로 흡착점의 효율이 증가하기 때문이며, 최소점을 보이는 것은 구조의 심한 침식으로 세공에 큰 변화가 생기고 동시에 새로운 강한 흡착점이 형성되기 때문이라 할 수 있다.

Abstract—A series of aluminum-deficient mordenites were prepared by treating hydrogen mordenites with hydrochloric acid and hydrofluoric acid, respectively. Isotherms of nitrogen adsorption, XRD analysis, silicon NMR, and characteristics of cyclohexane adsorption were studied. Mordenites treated by hydrochloric acid formed secondary pores at more than $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ of 30 and the crystal lattice contracted by removing framework aluminum. Modernites treated by hydrofluoric acid made also secondary pores by extracting framework silicon simultaneously. For the treatment with hydrochloric acid, initial equilibrium constant, k_1 decreased continuously by removing aluminum but initial heat of adsorption, q_1 showed a maximum point and a minimum point. The maximum point would be explained by the improvement of site efficiency due to the enlarged pores. The minimum point could be said by the change of surface property due to the eroded surface of the crystals which revealed new strong adsorption sites.

1. 서 론

제올라이트의 변형중 알루미늄을 제거하는 방법은 a) 열 또는 스팀 처리방법, b) 화학적으로 산에 의해 추출

하는 방법, c) 열 또는 스팀처리와 화학적 처리를 혼합한 처리방법 등이 연구되어 왔다[1]. 제올라이트로부터 알루미늄을 제거할 경우에는 Si/Al의 값이 커지며 상대적으로 규소원자의 증가로 인하여 내열성이 증가한다.

Table 1. Preparation of aluminum-deficient mordenites

Catalyst	Reagent	Conc. (N)	Duration of treatment (h)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Surface area (m ² /g)	Designation
HM	HCl	—	—	9.8	363	HM
		2	3	13	448	MD ₁₃
		4	3	17	446	MD ₁₇
		6	6+6	36	475	MD ₃₆
		6	6+6+6	50	431	MD ₅₀
HM	HF	0.5	24+24	16	437	MD ₍₄₈₎
		0.5	24+24+24	27	474	MD ₍₇₂₎
		0.5	42+51	15	492	MD ₍₉₃₎
		0.5	64+51	13	425	MD ₍₁₁₅₎
		0.5	42+51+48	16	402	MD ₍₁₄₁₎

열처리 방법에는 McDaniel-Maher[2]의 심층처리에 관한 특허가 있으며 그후 Kerr[3], Uytterhoeven[4], 그리고 Ward[5] 등이 모두 열처리시 충전층의 두께에 중점을 두고 검토하고 있다. 화학적 처리에 관하여는 Kerr[6], Barthomeuf[7] 등의 연구로서 유기산으로 알루미늄 원자를 추출하고 특성변화, 즉 산성도, 촉매 활성 및 흡착성질 등을 연구하였다. 특히 염산에 의해 구조알루미늄을 추출하여 제올라이트 결정의 구조변화를 시킨 후 이에 대한 흡착 및 반응에 대한 연구도 많이 있다[8-10]. 그러나 화학적 처리방법중 불산에 의해 구조알루미늄과 구조규소를 추출하여 모더나이트 결정의 조성 및 구조변화와 흡착특성에 관한 연구는 거의 없었다. 따라서 본 연구에서는 불산처리한 모더나이트의 세공변화와 흡착특성 등을 측정하여 염산처리에 의한 경우와 비교하였다.

2. 실험

2-1. 시료의 제조

2-1-1. 수소형 모더나이트 제조

출발시료인 Na-Mordenite는 Norton사 제품인 Zeolon 900(20-50 mesh)을 사용하였다. Na-Mordenite를 2N NH₄Cl 용액속에 넣고 80℃를 유지한 항온수조속에서 이온교환시킨 후 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척하고 건조시켜 NH₄M으로 만들었다. 이온교환된 NH₄M을 500℃의 건조공기중에서 소성시킨 후 이 과정을 3회 반복하여 최종적으로 수소형 모더나이트(HM)를 제조하였다.

2-1-2. 염산처리 모더나이트 제조

HM을 환류냉각기가 부착된 플라스크에 넣고 여기에 6N의 염산용액을 첨가하여 비등처리한 후 세척 및 건

조과정을 거친 다음 500℃의 건조공기중에서 소성시킴으로써 알루미늄 추출 모더나이트를 제조하였다. 이 때 모더나이트의 실리카/알루미나비를 조절하기 위해 염산용액의 농도와 처리시간을 달리하였다.

2-1-3. 불산처리 모더나이트 제조

불산용액을 0.5N으로 일정하게 하여 처리시간과 반복횟수를 조절하여 처리한 후 이를 증류수로 24시간 세척하고 120℃로 건조시켰다. 불산으로 처리하는 경우는 알루미늄과 함께 규소도 제거되므로 처리된 정도를 실리카/알루미나비로 나타낼 수 없다. 그러므로 처리시간과 반복횟수로 처리정도를 나타냈다. 이를 (24+24) hr 또는 (24+24+24) hr 등으로 표시하였다. 전자는 불산으로 24시간 처리하고 수세건조 후 다시 불산으로 24시간 처리한 것을 나타내며 후자는 불산으로 24시간 처리하고 수세건조한 후 이를 3회 반복한 것을 의미한다.

염산 및 불산처리 시료의 처리조건과 표시방법을 Table 1에 나타내었다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 질소흡착 등온선

액체질소 온도인 77.5°K에서 질소 흡·탈착 등온선을 얻기 위해 Accusorb 2100E(Micromeritics Co.) BET 장치를 사용하였다.

2-2-2. IR 실험

분말시료 5 mg을 KBr 100 mg과 혼합하여 13 mm의 디스크를 만들었다. 이를 FTIR(Nicolet 5DX)을 이용하여 400-1400 cm⁻¹ 사이의 범위에서 스펙트럼을 구하였다.

2-2-3. NMR 분석

모더나이트의 알루미늄 추출상태를 보기 위하여 tet-

ramethyl silane(TMS)을 기준물질로 하여 59.6 MHz에서 ^{29}Si NMR(Bruker Ac-300) 스펙트럼을 구하였다.

2-2-4. XRD

분말시료로 Rigaku Geigerlex D-Max 3A를 이용하여 X선 회절 스펙트럼을 구하였다. 2θ 의 5-35° 범위에서 모더나이트 특성 회절 피크중 (110), (111), (201), (221), (330), (420)면을 선택하여 [11, 12] unit cell 상수 a, b, c를 구하였다.

2-2-5. SEM에 의한 모더나이트 결정의 관찰

염산과 불산으로 처리한 모더나이트 표면과 결정성의 손상여부를 보기 위하여 금으로 시료를 coating하고 배율을 3000-5000배로 하여 Jeol-35CF를 이용, SEM사진을 얻었다.

2-2-6. 시클로헥산 흡착실험

시클로헥산의 흡착등온선은 가스크로마토그래피법에 의하여 구하였다. 시료 100 mg(60-80 mesh)을 내경 4 mm의 pyrex tube에 채워 GC에 연결하고 헬륨을 사용하여 500°C로 15시간 전처리하였다. 장치는 GC-4PT (Schimadzu)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 질소흡착

염산과 불산처리로 인한 모더나이트의 알루미늄 추출이 세공구조에 미치는 영향을 보기 위하여 질소흡착 등온선을 구하여 Fig. 1에 나타내었다.

염산처리 시료는 알루미늄 추출이 없는 HM의 경우 type I 형태의 등온선으로 이는 단분자층 흡착이라기 보다는 세공을 채우는 데 필요한 흡착량이라 할 수 있다. 실리카/알루미나비가 17인 MD₁₇까지는 type I의 형태를 유지하고 있으며 흡착량이 HM보다 약간 증가하고 있다. 이는 염산처리에 의한 약간의 알루미늄 추출로 세공구조가 다소 확장되기 때문이라 생각할 수 있다. 그러나 실리카/알루미나비가 증가하면서 점차 type II 형태를 이루며 MD₃₆에서 흡착량이 최대가 되었다가 MD₅₀에서 감소하고 있다. 이로부터 MD₃₆까지는 결정구조가 유지되면서 점차 세공이 불규칙하게 넓어져 흡착량이 증가하며 MD₃₆이상에서는 부분적으로 표면구조의 붕괴가 일어날 수 있기 때문으로 추측된다. 또한 알루미늄 추출로 인하여 고실리카가 되면서 이차세공에 의한 히스테리시스 현상이 MD₃₆보다 MD₅₀에서 더욱 뚜렷하게 나타나고 있다.

불산처리 시료에서 48시간 처리한 MD₍₄₈₎은 type I 형태를 그대로 유지하고 있으며 질소흡착량만 약간 증가하고 있다. 이는 불산처리의 초기에는 Table 1에서 보는 바와 같이 실리카/알루미나비가 증가하는 영역으로 상

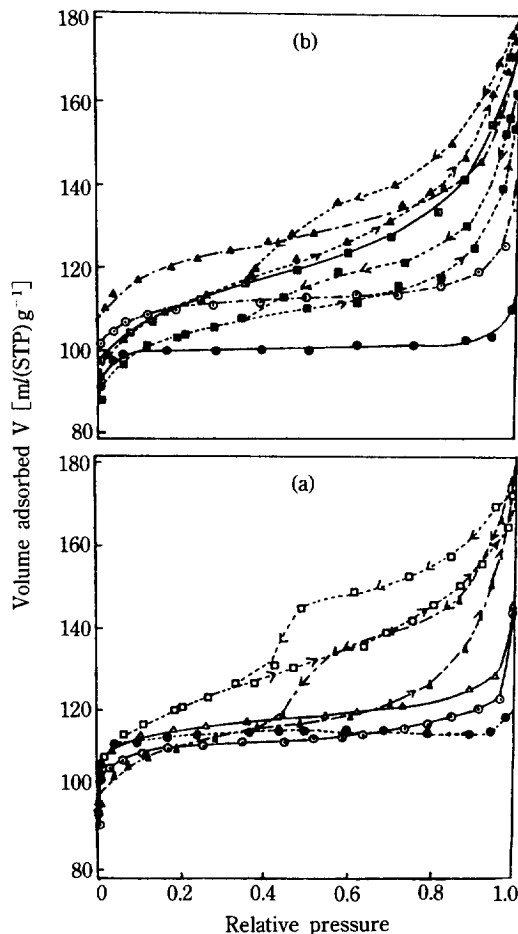


Fig. 1. Adsorption isotherms of nitrogen at 77.5°K from samples treated by HCl: (a), and samples treated by HF: (b).

(a); ○: HM, ●: MD₁₃, △: MD₁₇, □: MD₃₆, ▲: MD₅₀
(b); ●: HM, ○: MD₍₄₈₎, —▲—: MD₍₇₂₎, ···▲···: MD₍₉₃₎, □: MD₍₁₁₅₎, ■: MD₍₁₄₁₎

대적으로 규소의 제거가 적은 곳이다. 그러므로 구조의 침식이 적고 세공이 확장되어 흡착량이 증가된다고 할 수 있다. 그러나 처리시간이 증가할수록 점차 type II 형태로 변하고 있으며 질소흡착량은 MD₍₇₂₎까지는 증가하나 그 이상의 처리시간에서는 감소하고 있다. 따라서 구조알루미늄과 규소의 추출에 의하여 MD₍₇₂₎까지는 결정구조를 유지한다고 볼 수 있다. 그러나 계속되는 불산과의 접촉으로 다음의 SEM 결과에서 보듯이 표면부터 결정구조의 손상이 일어난다. 이로 인하여 세공이 더욱 확장되어 MD₍₉₃₎부터는 점차 구조의 부분적인 파괴가 일어나는 것으로 추측된다.

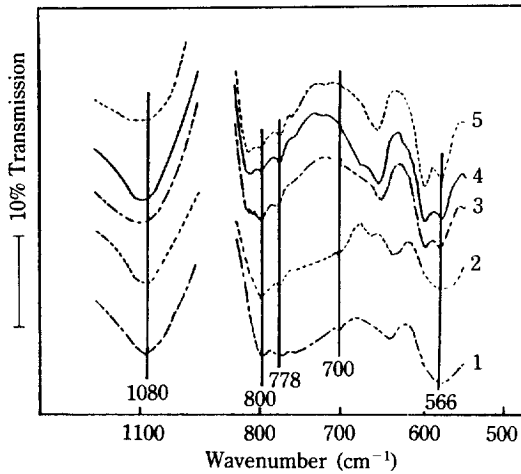


Fig. 2. Infrared spectra from samples treated by HCl.

1: HM, 2: MD₁₂, 3: MD₂₂, 4: MD₃₃, 5: MD₅₀

3-2. IR 스펙트럼 분석

염산 및 불산처리로 인하여 변형된 모더나이트의 구조변화를 보기 위하여 400-1400 cm⁻¹ 사이의 적외선 스펙트럼을 측정하였다.

Fig. 2는 염산처리 시료의 IR 스펙트럼을 나타낸 것으로 염산처리 시료에서 540-630 cm⁻¹ 밴드는 모더나이트 결정격자에 있는 TO₄ 사면체의 진동을 나타낸다[13]. 실리카/알루미나비가 12인 MD₁₂까지는 거의 변화를 보이지 않으나 MD₂₂이상에서는 590 cm⁻¹ 근처에 새로운 피크가 생기며 실리카/알루미나비가 증가함에 따라 피크강도가 점차 증가하고 있다. 또한 비대칭 신축진동을 나타내는 950-1250 cm⁻¹ 밴드[14]도 더 높은 진동수로 이동하고 있다. 이것은 염산처리로 알루미늄 추출에 의하여 세공내에서 빠져나온 알루미늄 자리에 새로운 결합이 생기면서 구조적인 안정화가 이뤄지고 있는 것을 의미한다. 그리고 이러한 새로운 밴드의 형성과 함께 AlO₄ 사면체의 신축진동을 나타내는 710 cm⁻¹ 밴드[15]는 실리카/알루미나비가 증가함에 따라 감소하고 있는데 이는 구조알루미늄 함량이 감소하기 때문이라고 생각된다. 770-820 cm⁻¹ 밴드는 대칭 Si-O 신축진동으로[16] 실리카/알루미나비가 22에서부터는 590 cm⁻¹와 함께 820 cm⁻¹의 새로운 피크를 볼 수 있다.

Fig. 3은 불산처리 시료의 IR 스펙트럼으로서 불산처리 시료에서 540-630 cm⁻¹ 밴드는 처리시간이 48시간인 MD₍₄₈₎에서는 변화가 없다가 MD₍₇₂₎와 MD₍₉₃₎에서는 590 cm⁻¹과 820 cm⁻¹에 새로운 피크가 생기나 처리 시간이 증가한 MD₍₁₁₅₎와 MD₍₁₄₁₎에서는 새로 생긴 이러한 두 피크의 강도가 거의 사라지고 있다. 이는 염산처리시와는 현저히 다른 점이다.

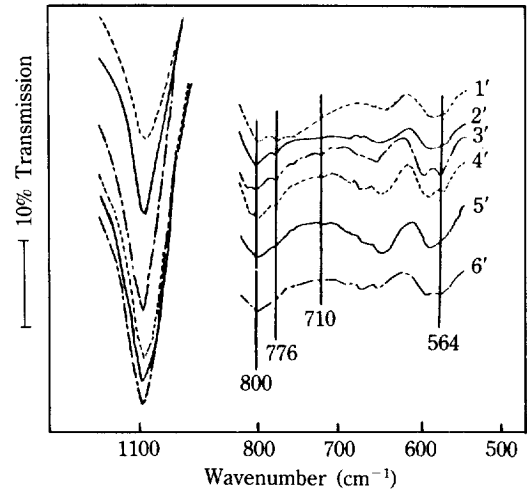


Fig. 3. Infrared spectra from samples treated by HF.

1': HM, 2': MD₍₄₈₎, 3': MD₍₇₂₎, 4': MD₍₉₃₎, 5': MD₍₁₁₅₎, 6': MD₍₁₄₁₎

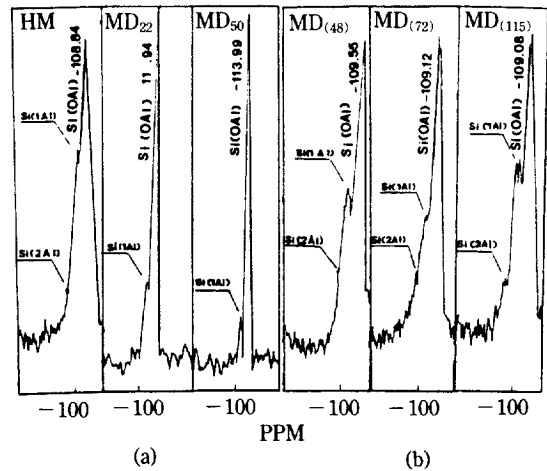


Fig. 4. ²⁹Si-NMR spectra from samples treated by HCl:

(a); HM; MD₂₂; MD₅₀, and samples treated by HF: (b); MD₍₄₈₎; MD₍₇₂₎; MD₍₁₁₅₎.

또한 Al-O 신축진동을 나타내는 680-780 cm⁻¹ 밴드도 MD₍₄₈₎와 MD₍₇₂₎에 알루미늄의 추출을 나타내는 작은 피크들이 보인다. 그러나 MD₍₉₃₎부터는 이 피크들이 사라진다. 이는 알루미늄이 추출된 결정표면의 상당한 부분이 침식으로 떨어져 나가 실리카/알루미나의 비가 큰 부분이 없어지기 때문이다.

3-3. NMR 분석

Fig. 4는 ²⁹Si-NMR Spectra를 나타낸 것이다. 실리카

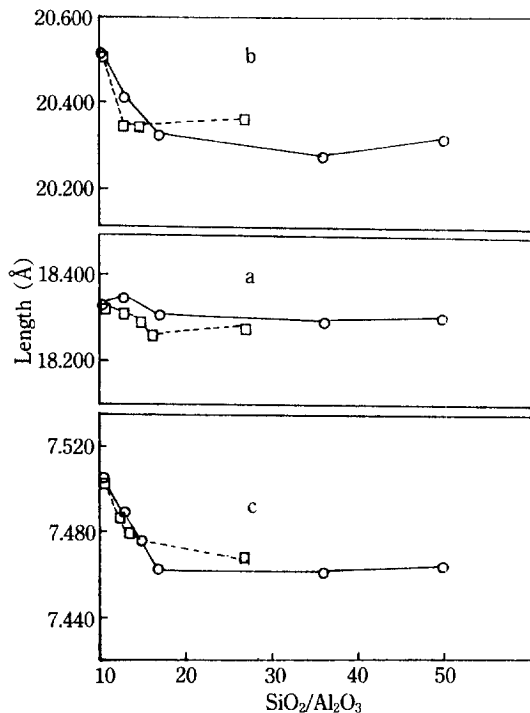


Fig. 5. Unit cell constants a, b, c from samples treated by HCl: (○), and samples treated by HF: (□).

/알루미나비가 낮은 화우자사이트형 제올라이트에서는 4개의 피크가 명료하게 나타난다[1]. 그러나 모더나이트와 같은 고실리카 제올라이트에서는 Si(4Al)과 Si(3Al)에 해당하는 피크는 존재하지 않는다[1]. 그리고 Si(2Al)은 -100 ppm, Si(1Al)은 -106 ppm, Si(OAl)은 -112 ppm에 나타난다[17]. 염산처리 시료에서 알루미늄 추출에 의하여 Si(2Al)에 해당하는 피크가 먼저 없어지며 실리카/알루미나비가 50인 MD₅₀이 MD₃₆보다 Si(1Al)의 피크 강도가 감소하여 실리카/알루미나비가 증가할수록 알루미늄 추출이 더욱 심해지는 것을 보이고 있다. 이는 앞에서 언급한 IR 분석에서 590 cm⁻¹과 820 cm⁻¹의 새로운 밴드 생성과 일치한다.

불산처리 시료에서는 염산처리 시료와는 현저히 다른 형태를 보이고 있다. 즉 Si(2Al)의 피크는 점차 감소하며 Si(1Al)의 피크는 MD₍₇₂₎까지는 감소하나 MD₍₁₁₅₎에서 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 MD₍₇₂₎까지는 주로 알루미늄 추출이 일어났으나 그 이상의 처리시간에서는 규소도 추출된다는 것을 의미하며 IR 분석결과와 일치한다.

3-4. XRD와 SEM

염산 및 불산처리 모더나이트 결정의 격자상수 a, b,

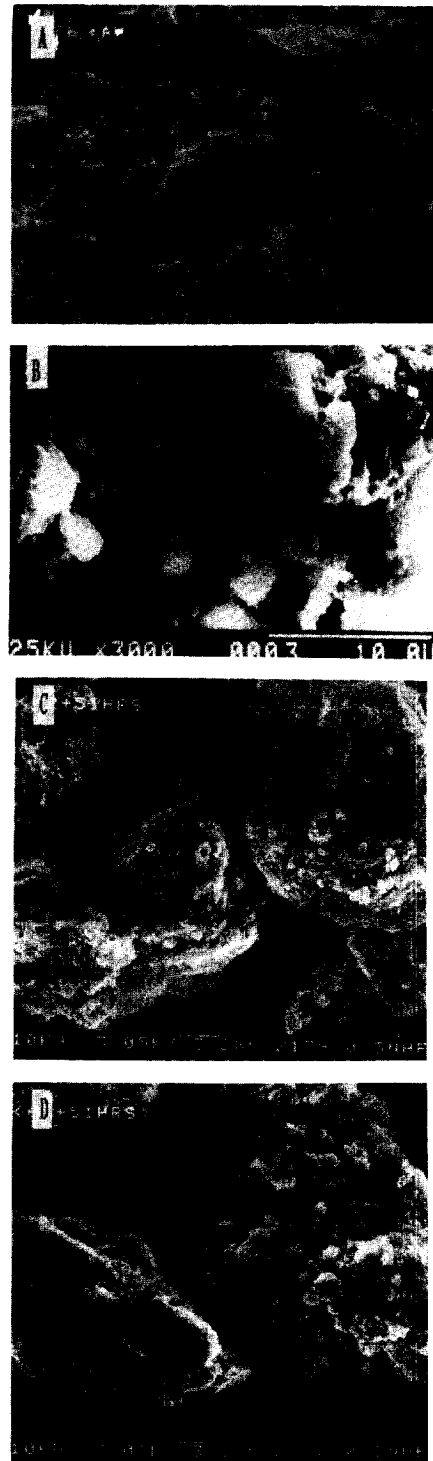


Fig. 6. Scanning electron micrographs from samples treated by HCl: (A); NaM, (B); MD₅₀, and samples treated by HF: (C); MD₍₉₃₎, (D); MD₍₁₁₅₎.

c를 구하고 Fig. 5에 나타내었다. 염산처리 시료에서 격자상수 a는 거의 변화가 없으나 b와 c에서는 감소한다. 불산처리 시료에서는 a가 약간 감소하며 b와 c에서도 염산처리 시료보다 대체적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 언급한 NMR이나 IR 결과와 일치하는 것으로 불산처리시 알루미늄과 함께 동시에 규소도 추출된다는 것을 의미한다. 산에 의한 알루미늄 추출은 모더나이트 격자알루미늄의 75%를 차지하며 주세공인 12원환에 있는 site 1과 site 2에서 일어난다. 특히 가장 짧은 결합길이를 가진 site 2는 2차 결합단위구조의 성질이며 산추출에 의해 우선적으로 이 위치에 있는 알루미늄이 추출되어 격자 상수 a, b, c중에서 b를 최대로 a를 최소로 변화시킨다. 이러한 결과로 볼 때 염산처리나 불산처리 모두 site 1과 site 2에서 알루미늄 추출이 주로 일어난다고 할 수 있으나 불산은 구조규소도 추출하므로 a도 다소 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 처리하지 않은 HM과 염산으로 처리하여 실리카/알루미나비가 50인 MD₅₀과 불산으로 93시간과 115시간 처리한 MD₍₉₃₎와 MD₍₁₁₅₎의 외형을 SEM사진으로 나타낸 것이다. 염산처리 시료의 외형은 HM과 별다른 변화를 발견할 수 없으나 불산처리 시료는 결정표면에서 심한 침식현상과 균열이 일어나고 있어 위의 결과들을 뒷받침해 주고 있다.

3-5. 흡착특성

3-5-1. 시클로헥산의 흡착

Fig. 7은 염산 및 불산처리 시료에 대하여 180°C에서 시클로헥산의 흡착등온선을 나타낸 것이다. 여기서 보는 바와 같이 염산처리 시료는 HM보다 MD₁₂에서 흡착량이 현저히 증가하다가 실리카/알루미나비가 증가할수록 점차 감소하는 것을 보이고 있다. 기왕의 연구에 의하면 [18] 알루미늄과 양이온이 추출된 제올라이트 Y에서 시클로헥산의 흡착은 주로 양이온과 관계가 있다고 하였다. 따라서 MD₁₂에서 현저한 흡착량의 증가는 염산처리에 의하여 세공속의 불순물이 제거되며 확산저항이 줄고 흡착점의 효율이 증가했기 때문이라고 할 수 있다 [19]. 그러나 그 이상의 실리카/알루미나비에서 흡착량이 감소하는 것은 알루미늄의 감소로 인한 것이다.

불산처리 시료에서 초기에는 처리시간이 증가함에 따라 시클로헥산의 흡착량이 증가하다가 감소한다. 그러나 141시간 처리한 MD₍₁₄₁₎에서 다시 증가하고 있다. 초기의 흡착량의 증가는 불산에 의하여 알루미늄이 추출되면서 세공이 확장되는 것으로 염산처리 시료에서 초기에 알루미늄이 추출되는 현상과 같다고 할 수 있다. 그러나 그 이상의 처리시간에서 흡착량이 감소하는 것은 세공이 확장된 상태에서 알루미늄과 동시에 규소도 제거되고

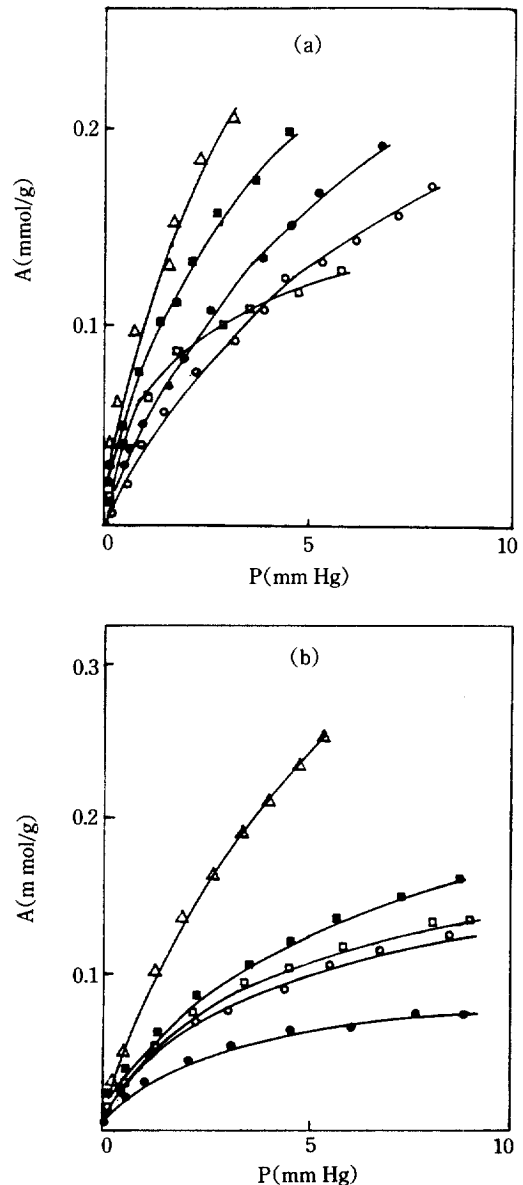


Fig. 7. Amounts of cyclohexane adsorbed at 180°C from samples treated by HCl: (a), and samples treated by HF: (b).

(a); (□): HM, (△): MD₁₂, (■): MD₂₂, (●): MD₃₁, (○): MD₅₀
(b); (□): HM, (△): MD₍₄₈₎, (○): MD₍₉₃₎, (●): MD₍₁₁₅₎, (■): MD₍₁₄₁₎.

불소가 표면에 결합되기 때문이라고 할 수 있다[20, 21]. 그리고 MD₍₁₄₁₎에서 다시 흡착량이 증가하는 것은 앞에서 언급한 것과 같이 불산처리에 의하여 결정의 실

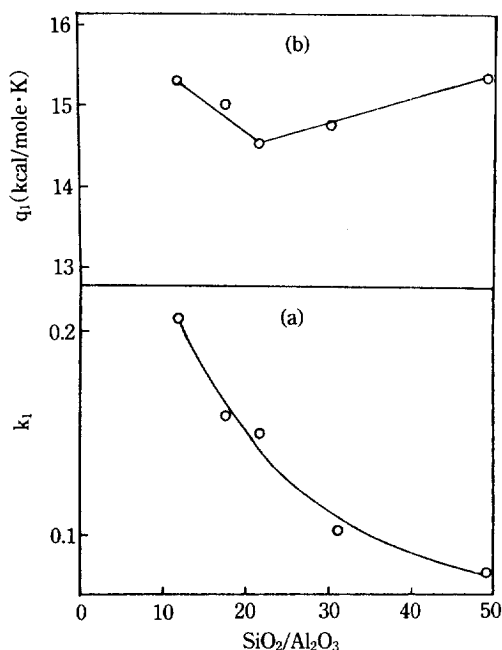


Fig. 8. Initial equilibrium constants of adsorption: (a), and initial isosteric heats of adsorption: (b), from samples treated by HCl.

리카/알루미나비가 큰 표면층이 침식으로 제거되어 새로운 흡착면을 생성하기 때문이다.

3-5-2. 흡착평형 상수와 흡착열

일반적으로 흡착등온선을 다음 Bradley[22]와 Wilkins[23]의 virial 식 (1)과 Clausius-Clapeyron 식 (4)로 나타내면 흡착분자와 흡착제인 모더나이트 사이의 상호작용만을 고려한 흡착 평형상수와 흡착열을 구할 수 있다.

$$P = a \exp(c_1 + c_2 a + c_3 a^2 + \dots) \quad (1)$$

여기서 P 는 평형압이고 a 는 흡착량이다.

저압과 저흡착 영역에서 (1)식은 Kiselev[24, 25]의 virial식으로 쓸 수 있다.

$$p = k_1' a + k_2' a^2 + k_3' a^3 + \dots \quad (2)$$

여기서 $c_1, c_2, \dots, k_1', k_2', \dots$ 는 virial 상수이며 등온선의 직선부분인 저흡착 영역에서 $p = k_1' a$ 를 만족하므로 k_1' 는 Henry 상수에 해당한다. 또한 c_1, c_2 값과 관련된 k_1', k_2' 값은 (1)식과 (2)식에서 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$c_1 = \ln k_1' = -\ln k_1, \quad k_2 = c_2 \exp c_1 \quad (3)$$

그러므로 헨리상수인 k_1' 는 흡착 평형상수인 k_1 과는 역

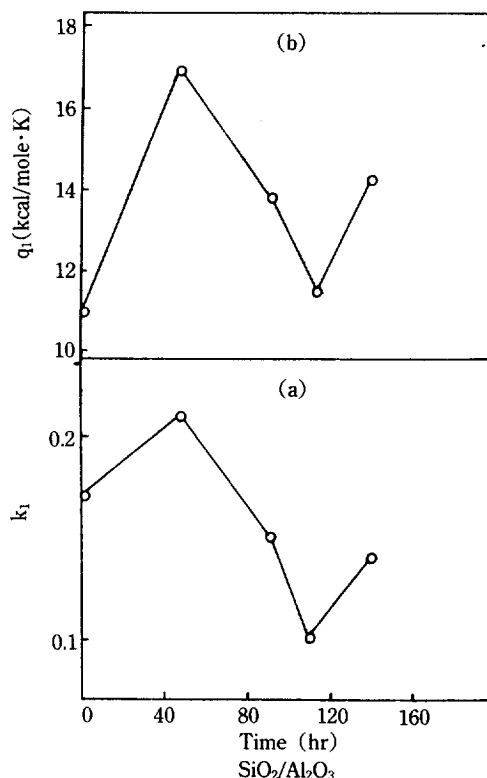


Fig. 9. Initial equilibrium constants of adsorption: (a), and initial isosteric heats of adsorption: (b), from samples treated by HF.

수관계에 있다.

등온흡착열 q'' 는 Clausius-Clapeyron 식으로부터

$$q'' = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln T} \right)_a \quad (4)$$

따라서 (4)식에 (1)식을 대입하면 다음과 같은 식이 된다.

$$q'' = q_1 + q_2 a + q_3 a^2 + \dots \quad (5)$$

여기서 $q_1 = (dc_1/dT)RT^2$, $q_2 = (dc_2/dT)RT^2 \dots$ 이다.

(1)식과 (5)식으로부터 평형압을 영으로 외삽하여 k_1 과 q_1 을 구할 수 있다.

염산과 불산으로 처리한 모더나이트의 k_1 과 q_1 을 실리카/알루미나비와 불산의 처리시간으로 각각 나타냈다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 염산처리 시료에서 k_1 은 알루미늄이 추출되는 것에 비례하여 감소하고 있다. 그리고 실리카/알루미나비가 30 근처까지는 급격히 감소하나, 그 이상에서는 완만한 감소를 보이고 있다. 따라서 염산처리에 의해 제거되는 알루미늄이 MD₃₆까지는 흡착점과 밀접한 관련이 있으나 그 이상은 큰 변화가 없

음을 알 수 있다. 이는 염산처리에 의하여 세공입구와 가까운 위치에 있는 site 1과 site 2에서의 알루미늄 추출이 흡착점과 밀접한 관계가 있다고 할 수 있다. q_1 은 실리카/알루미나비가 20근처까지는 감소하다가 그 이상에서는 다시 증가하고 있는데 이는 알루미늄이 추출되면서 흡착점의 성질이 변하기 때문이다[26].

Fig. 9에서 보는 바와 같이 불산처리 시료에서 k_1 과 q_1 은 48시간 처리한 MD₍₄₈₎에서 최대가 되었다가 그 이상의 처리시간에서는 감소한다. 그리고 115시간 처리한 MD₍₁₁₅₎에서 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 불산처리시에 처리시간이 증가할수록 모더나이트와 결합되는 불소량이 많아져 흡착점의 성질이 변하기 때문이다.

4. 결 론

모더나이트를 염산처리하여 알루미늄을 추출할 경우 실리카/알루미나비가 증가할수록 시클로헥산의 흡착량은 감소한다. 실리카/알루미나비가 증가함에 따라 초기 흡착열 q_1 은 실리카/알루미나비가 22에서 최소값으로 나타났다. 불산처리시는 초기에는 주로 알루미늄이 추출되어 실리카/알루미나의 비가 증가하나 처리시간이 72시간 이상부터는 규소도 함께 추출된다. 그리하여 결정표면에 심한 침식과 균열현상을 보인다. 따라서 초기의 알루미늄 추출로 시클로헥산의 k_1 과 q_1 은 증가하나 처리시간이 증가함에 따라 불산처리시에 모더나이트와 결합되는 불소량이 많아지고 흡착점의 성질이 동시에 변하여 흡착량이 감소하였다. 그러나 계속된 불산의 접촉으로 침식이 일어나 새로운 흡착점이 형성되고 k_1 은 다시 증가한다.

REFERENCES

1. Derouane, E. G.: "Catalytic Materials", ACS, Washington D.C., 157(1984).
2. McDaniel, C. V. and Maher, P. K.: "Molecular Sieve", Soc. of Chem. Ind., London, 186(1968).
3. Kerr, G. T.: *J. of Cat.*, **15**, 200(1969).
4. Jacobs, P. and Uytterhoven, J. B.: *J. of Cat.*, **22**, 193 (1971).
5. Ward, J. W.: *J. of Cat.*, **21**, 157(1972).
6. Kerr, G. T.: *J. of Phys. Chem.*, **71**, 4156(1967).
7. Beaumont, B. and Barthomeuf, D.: *C.R. Acad. S. C. Paris*, **272**, 363(1971).
8. Corma, A., et al.: *J. of Cat.*, **107**, 288(1987).
9. Gallezot, P., Beaumont, B. and Barthomeuf, D.: *J. of Phys. Chem.*, **78**, 15, 1550(1974).
10. Arribas, J., et al.: *J. of Cat.*, **108**, 135(1987).
11. Breck, D. W.: "Zeolite Molecular Sieves", J. Wiley and Sons, N. Y. (1973).
12. Sand, M. L., Coblenz, W. S. and Sand, L. B.: "Molecular Sieve Zeolites", Adv. Chem. Ser. 101, ACS, Washington D.C., 127(1971).
13. Wolf, F., Fuertig, H. and Knoll, H.: *Chem. Tech. (Leipzig)*, **23**, 368(1971).
14. Flanigen, E. M., Khatami, H. and Szymanski, H. A.: "Molecular Sieve Zeolites", ACS, Washington D. C., 201(1971).
15. Ha, B. H., Guidot, J. and Barthomeuf, D.: *J. of Chem. Soc., Fara. Trans. I*, **75**, 1245(1979).
16. Shikunov, B. I., Lafer, L. I. and Yakerson, V. I., et al.: *Acad. Sci. USSR. Bull. Div. Chem. Sci.*, **21**, 201 (1972).
17. Meyers, B. L. and Fleisch, T. H.: *J. of Cat.*, **110**, 82(1988).
18. Ha, B. H., and Barthomeuf, D.: *J. of Chem. Soc. Fara. Trans. I*, **69**, 2147(1983).
19. Murakami, Y., et al.: "New Developments in Zeolite Science and Technology", Kodansha Elsevier, 547(1986).
20. Stucky, G. D. and Dwyer, F. G.: "Intrazeolite Chemistry", ACS, Washington D.C., 41(1983).
21. Manness, J. A., Jr. and Dooley, K. M.: *J. of Cat.*, **117**, 322(1989).
22. Bradley, R. S.: *Phil. Mag.*, **11**, 690(1931).
23. Wilkins, F. J.: *Proc. Roy. Soc. A*, **164**, 496(1938).
24. Kiselev, A. V.: *Adv. Chem. Ser.*, **102**, 37(1971).
25. Kiselev, A. V. and Bezus, A. G.: *Trans. Para. Soc.*, **67**, 468(1971).
26. Corma, A., Faraldos, M. and Mispud, A.: *Applied Cat.*, **47**, 125(1989).