

Gas Chromatography 에 의한 比表面積測定

南宮寔* · 河白顯* · 裴孝廣* · 高茂松*

The Measurement of Specific Surface Area by Gas Chromatography

Shik Nam Koong, Baik Hyon Ha, Hyo Kwang Bae, Moo Song Ko

Specific surface areas of various catalysts were measured by B. E. T. method and by gas chromatography of acetone desorption-curve method and discussed about their measuring methods and results.

The results of both B. E. T. method and gas chromatography show good agreement.

It was also found that there was proportionality between A. A. I. and specific surface area, but that it is impossible to use A. A. I. as a index of surface area for the range of small specific surface area.

1. 緒 論

觸媒, 吸着劑 등의 比表面積을 測定하는 方法으로 B. E. T. 法이 가장 좋은 結果를 주는 것으로 알려져있다.

그러나 Neisen 과 Eggertson¹⁾ 등이 1958 년 gas chromatography 를 利用한 比表面積測定法을 最初로 보고한 이래 液體질소를 使用한 질소의 低溫吸着, *n*-butane 등의 比較的 低沸點 物質의 吸着法이 使用되어 왔다. 그후 荒川²⁾ 등이 比較的 高沸點인 acetone 및 benzene

을 吸着시켜 液體질소를 使用하지 않고 몇개의 粉體에 對하여 그 測定值를 B. E. T 法과 比較하여 보고 하였으나 比較를 위한 data 로는 다소 부족한 點이 있다.

本研究에서는 高沸點物質中에서 가장 좋은 結果를 주는 acetone 을 吸着시켜 脫着曲線法에 의하여 여러 觸媒의 比表面積을 測定하고 B. E. T. 法으로 測定한 것과 比較檢討하였다.

또한 各試料의 A. A. I. (Aromatic Adsorption Index) 을 各各 測定하여 比表面積과의 關係를 그 方法等과 더

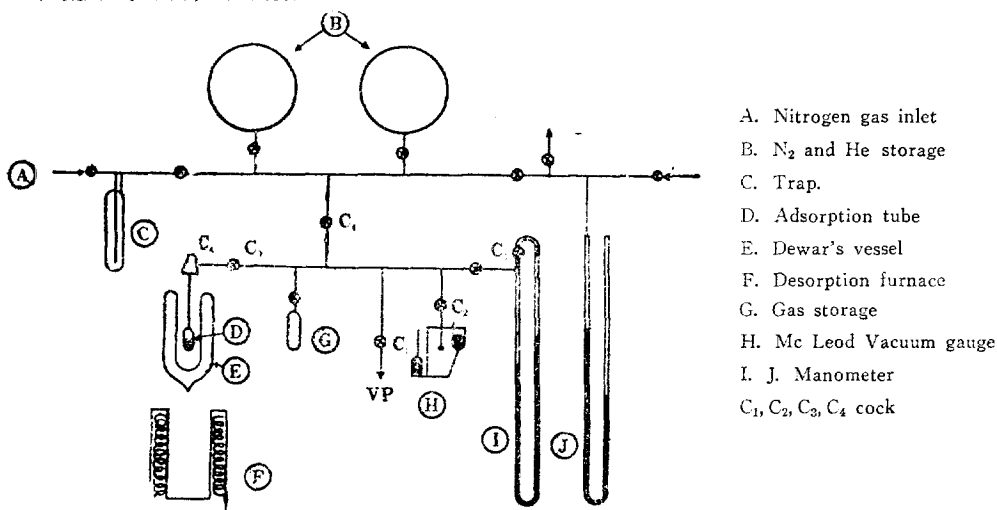


Fig. 1. B. E. T. Apparatus

* 漢陽大學校 工大 化工科

붙어 再檢討하였다.

2. 實驗裝置 및 測定法

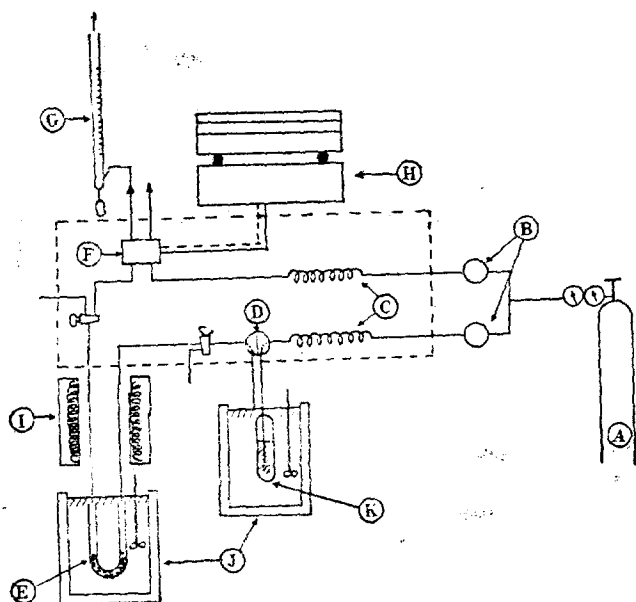
a. 實驗裝置

i) B. E. T 裝置 : 本實驗에 使用된 裝置의 概要는 Fig. 1 과 같다. 吸着에 使用된 질소는 Pd-asbestos 에 通하여 酸素를 제거하고 ㉔의 液體질소 trap 에서 水分을 完全 제거 導入使用하였다. 진공도를 보기 위한 진공계는 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg 를 읽을 수 있는 回轉 McLeod 진

공계를 使用하였으며 rotary 진공 pump 를 使用하여 10^{-3} mm Hg 는 쉽게 얻을 수 있었다.

ii) Gas chromatograph: 分析用 gas chromatograph 를 表面積測定에 쓸 수 있도록 Fig. 2 와 같이 다소 개조 하였다.

Acetone 蒸發器와 吸着管에는 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 범위로 조절되는 thermostat 를 使用하였고 蒸發된 acetone 이 通하는 流路에는 heater 를 감아 응축이 일어나지 않도록 하였다.



- A. He bomb
- B. Control valve
- C. Press. balancing column.
- D. 4 way cock
- E. Adsorption tube
- F. Detector cell
- G. Soap film flow Meter
- H. mV reactor
- I. Desorption heater
- J. Thermostat
- K. Acetone vaporizer

Fig. 2. Gas Chromatography 에 의한 比表面積測定장치

b. 試料 및 처리

試料은 Girdler 製(G-)와 日輝製(N-)로 30~50 mesh 로 분쇄하여 使用하였다. Gas chromatography 用은 試料에 吸着水分을 제거 하기 위하여 350°C 에서 約 1시간 乾燥하고 30 分間 He gas 를 通하면서 完全 진조하였다.

B. E. T. 法에서는 試料을 吸着管에 넣고 眞空을 유지시키면서 350°C 에서 約 1시간 乾燥하여 진공도의 변화가 없을 때까지 하였다.

c. Gas chromatography 에 의한 測定法

操作條件...Carrier gas; He

Flow rate of Carrier gas; 20~25 ml/min

Detector temperature; 50°C

Chart speed; 25 mm/min

Span voltage; 64 mV

Temperature of acetone vaporizer; 30°C

Adsorption temperature; 60°C

Cock D 를 切換해서 試料層에 carrier gas 만 通하게 하

면 記錄紙에는 Fig. 3 의 HB 와 같은 直線이 되며 直線이 安定化되면 cock D 를 切換해서 30°C 에서 一定한 蒸氣壓으로 유지된 acetone 氣化器로부터 蒸氣를 試料에 導入한다.

B 點에서부터 試料에 吸着이 일어나 C 點에서 포화되고 그이상 吸着은 일어나지 않고 記錄計의 지시는 蒸氣壓에 해당하는 높이 D 點까지 올라가 一定하게 된다.

다음 다시 cock D 를 切換해서 E 點에서 carrier gas 만 通하면 I 點에서 吸着된 acetone 은 carrier gas 에 의하여 회색되어 脫着되며 기록은 G 點으로 떨어진다.

여기서 ABCD 의 面積은 吸着量이며 EGF 의 脫着面積과 같다.

EF 의 높이는 吸着氣體의 蒸氣壓이며 IabcG 는 壓力에 對한 吸着量의 變化를 表示하는 脫着曲線으로 aa'GF 의 面積은 壓力 P_1 에서의 吸着量이다.

脫着曲線은 tailing 을 이루며 完全脫着이 일어나지 않

기 때문에 P_1 에서의 吸着量, $aa'GF$ 의 面積은 $ABCD$ 의 面積으로부터 $Elaa'$ 의 面積을 빼줌으로서 구한다.

Chart 面積으로부터 acetone의 吸着量은 절대 檢量線에 의하여 구하였다.

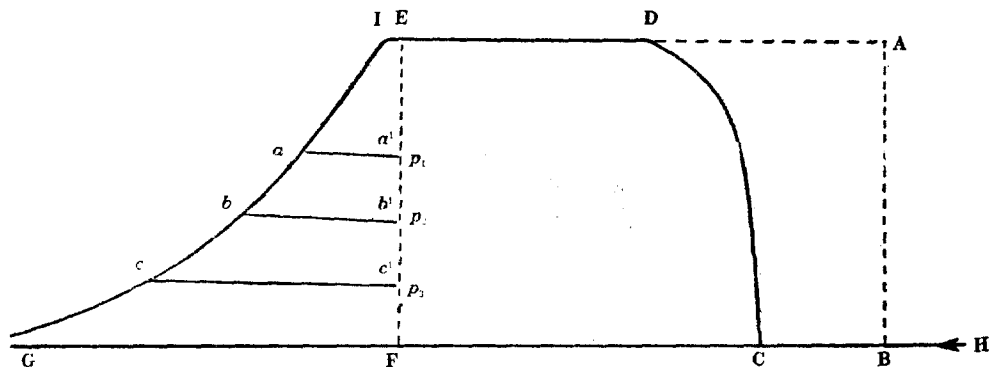


Fig. 3. Elution Curve by Desorption Curve Method

이와같이 얻은 결과를 B. E. T plot 한 것이 Fig. 4이다.

또한 B. E. T. 法으로부터 吸着量을 구하고 B. E. T. plot 한 것이 Fig. 5이다.

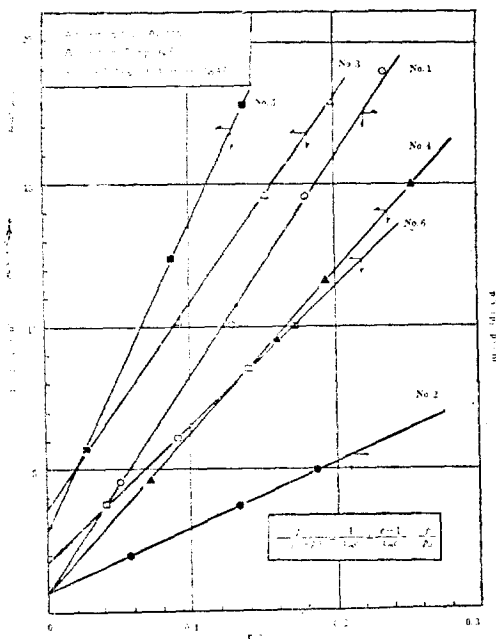


Fig. 4. B. E. T. Plots of Gas Chro. Method.

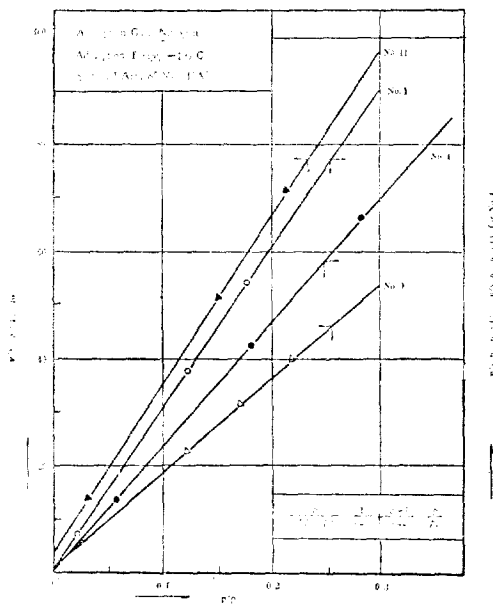


Fig. 5. B. E. T. Plots by B. E. T. Method

3. 實驗 結果 및 考察

B. E. T. 法 및 gas chromatography에 依하여 求한 各觸媒等試料의 比表面積值를 Table 1에 表示하였다.

A. A. I와 比表面積사이의 關係를 보기 위하여 B. E. T 法에 의한 값과 gas chromatography에 의한 값을 A. A. I에 對하여 plot 한것이 Fig. 6 및 Fig. 7.이다.

여기서 A. A. I와 比表面積사이에는 直線의 比例關係가 성립하는 것은 Fig. 6에서나 Fig. 7에서 水谷氏等의 結果와 一致하나 比表面積이 적은 범위에서는 直線으로 부터의 deviation 이크다.

이는 refractormeter가 소수점이하 넷째자리는 눈으로 적당히 읽어야 함으로 이로 인한 오차 때문인 것으로 생각 된다.

Table 1 Results of Experiment

Sample Number	Composition	Specific Surface Area (m ² /gr)		A. A. I.
		Gas Chromatography	B. E. T.	
1	Active Carbon (G 32 E)	677	698	73
2	NiO-celite N-134	22.5	—	4
3	H ₃ PO ₄ -celite N-501	70.7	—	5
4	Ni-celite N-111	90.5	92.3	17
5	N-711 (methanol合成用)	47.7	72.8	13
6	Ni-Refract. oxid. (G-33)	101	107	14
7	NiO-Refract. oxid. (N-174)	15.3	8	4
8	N-801 (黄酸製造用)	12.2	5.8	4
9	Cu-Cr ₂ O ₃ (G-13)	26.6	24.6	5
10	Pd-Refract. oxid. G-63"A"	50.5	—	5
11	NiO-celite (G-56)	55	68	9
12	Carbonized rice hull	320	—	25
A	Active Carbon	718	730	75
B	"	1135	1260	96
C	"	1185	1185	104
D	"	1128	1200	94
E	"	1000	1110	100

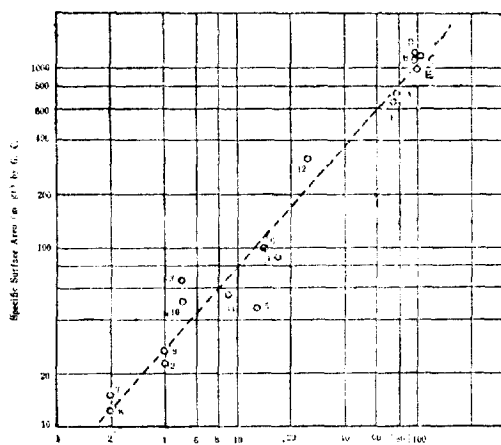


Fig. 6. A. A. I. vs Specific Surface Area by G. C. Method

따라서 A. A. I. 자체를 比表面積尺度로 使用하기에는 무리함을 알 수 있다.

또한 B. E. T 法으로 測定한 값과 gas chro. 로 測定한 것을 plot 한 것이 Fig. 8 이다.

여기서 보면 두 方法의 結果가 잘 일치함을 보여준다. 약간의 deviation 이 있는 試料은 實驗오차인 것으로 생각된다.

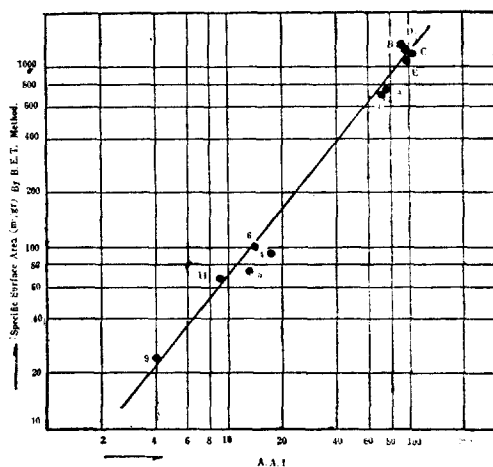


Fig. 7. A. A. I. vs Specific Surface Area by B. E. T. Method

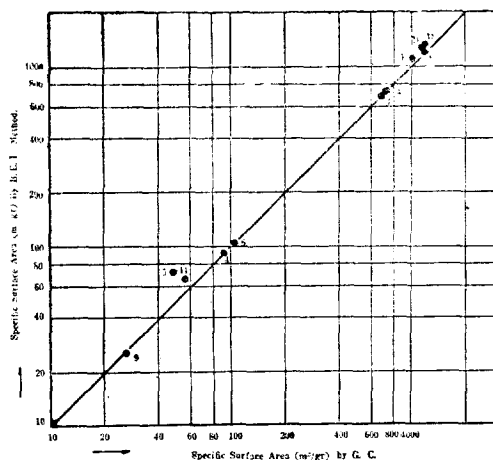


Fig. 8. Specific Surface Area of B. E. T. Method vs G. C. Method

比表面積이 적은 試料에 對하여 B. E. T 法은 脫着操作 및 吸着時 吸着管의 液體 질소에 잠긴 一定한 깊이 등에 관해서 세심한 주의를 하지 않으면 큰 오차가 생기기 쉬움을 알 수 있었다.

4. 結 論

Acetone 을 吸着氣體로 使用한 gas chromatography 에 의한 比表面積 測定値는 B. E. T 法으로 求한 것과 잘 일치한다.

操作에 있어서 B. E. T 보다 간편하고 實驗에 의한 그 誤差가 적고 짧은 시간에 B. E. T. 法보다 많은 試料을 測定할 수가 있음을 알 수 있었다.

또한 低溫吸着이 아니므로 液體질소나 dry ice 등을 필요로 하지 않기 때문에 편리함을 알 수 있다.

A. A. I는 그 값이 크지 않는 한 比表面積의 尺度로 使用하기에는 無理하다.

記 號 說 明

P_s ; acetone의 60°C에서의 蒸氣壓[cm Hg]

P_N ; Nitrogen의 -195°C에서의 蒸氣壓[cm Hg]

V ; 分壓 P 에서의 吸着容積(ml, at 0°C 1 atm)

P ; acetone 및 Nitrogen의 分壓[cm Hg]

V_m ; 單分子에 必要한 容積(0°C 1 atm) [ml]

C ; Const.

文 獻

- ① E. M. Nelsen, F. T. Eggertsen; Anal. Chem., 30, 1387 (1958)
- ② 荒川正文; 粉體工學研究會誌, Vol. 1 No. 1 (1964)
- ③ 日本化學會編; 實驗化學講座 9, Gas Chromatography