

化學處理에 의한 天然 Zeolite의 Gas 分離

任 宏

培材大學校 理工大學 無機材料工學科

Gas Separations of Natural Zeolite by Chemical Treatments

Going Yim

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pai Chai University

結晶性 aluminosilicate 鑛物의 一種인 天然 zeolite는 鑛物學의 特性과 化學的 表面活性으로 인하여 多方面의 工業化學的 利用價値가 매우 높고 鑛物中 특히 가장 높은 陽이온交換能을 가지고 있어 氣體分子에 대한 選擇의 吸着力이 큰 molecular sieve로써 吸着分離劑로는 물론, 乾燥劑, 吸濕劑, 이온交換體, 觸媒, 增量劑, 그리고 廢水處理劑, 硬水의 軟化劑등으로 利用度가 날로 증가하고 있다.

國內產 天然 zeolite를 1N HCl溶液과 NaCl溶液으로 化學處理하여 多孔性을 증가시켜 column 充填劑로 사용한 結果, 混合氣體 Ar, N₂, CO 및 CH₄의 分離特性에 관해서 HCl溶液으로 處理한 mordenite 試料는 活性化溫度가 300°C일 경우, CO와 CH₄의 分離는 畧한하나 350°C에서는 分離가 용이하였고 NaCl溶液으로 處理한 試料는 未處理한 것과 거의 類似하였다. Ar과 N₂와의 分離에는 酸 또는 알칼리로 化學處理한 試料에도 별로 效果가 없었으나 HCl溶液과 NaCl溶液을 連續的으로 處理한 天然 zeolite는 合成 zeolite의 特性에 견줄만한 정도로 氣體分離效果와 HETP값을 보여주었다.

한편 試料의 化學處理에 의한 Ar과 CO의 吸着熱의 變化는 極性氣體인 CO의 경우, 별로 變化가 없지만 無極性氣體인 Ar은 影響을 받기가 용이하였다. 또한 carrier gas He의 流速이 대략 20~30ml/min범위일때 最少의 HETP값을 가지며 column의 效能이 좋았다.

In our country, especially in Yeongil and Wolsung area, abundant authigenic zeolites are found from the tuffaceous sediments and volcanic rocks of Miocene age showing wide variation in their mineralogy and abundance from horizon to horizon. The principal zeolite species identified are clinoptilolite, mordenite, heulandite, ferrierite, and erionite, etc.

Zeolite minerals are widely used in many countries in the following applications: ① in air separation adsorption processes; ② as desiccants; ③ in inorganic building materials; ④ in papermaking; ⑤ in fertilizers; ⑥ as soil conditioners-this application is based upon the ability of the zeolite to ion exchange with soil nutrients; ⑦ in the treatment of radioactive wastes; and ⑧ as adsorbents for toxic gases, etc.

In the present paper, using natural zeolite mordenite treated with 1N hydrochloric acid or 1N sodium chloride solution as column packings, separation characteristics of argon, nitrogen, carbon monoxide, and methane gases have been studied by gas chromatography.

By the use of mordenite treated with hydrochloric acid solution, the tailing peak of methane showed from untreated mordenite was satisfactorily reduced, although it was difficult to separate it from carbon monoxide with a column activated at 300°C. Using a column activated at 350°C, methane could be separated from carbon monoxide easily but only carbon monoxide eluted as a bad defined peak.

Mordenite treated with sodium chloride solution was generally similar to chromatograms obtained by using the untreated mordenite.

Both the above chemical treatments of mordenite had little effect on the separations of argon and nitrogen.

The separations and the HETP values obtained from natural zeolite mordenite treated with continuously hydrochloric acid and sodium chloride solutions were almost identical with those obtained with synthetic molecular sieve 5A zeolite. On the other hand, the efficiency of column was good in the range 20~30ml/min of the carrier helium gas rate.

Keywords : Zeolite Mordenite, Gas Chromatography, Chemical Treatment, Separation Characteristics, Resolution

I. 序 論

Zeolite는 無機·有機化學, 界面·膠質化學, 生化學, 觸媒·吸着工學등에 광범위하게 이용되고 있으며 이에 관한 많은 研究가 활발히 進行되고 있다.

Zeolite의 特性은 結晶性 aluminosilicate로서 특이한 結晶構造와 陽이온交換能을 지니고 있고 多孔性이 매우 우수한 無機材料로 큰 比表面積과 吸着能을 가지고 있으며 微細한 氣孔을 통하여 吸着과 分離作用을 하여 silica gel, 活性炭, 活性 alumina, 活性白土 및 molecular sieve등과 같이 column 充填劑로 널리 利用되고 있다.¹⁻⁶⁾

더우기 化學工業에서 氣體·液體의 吸着分離劑, 吸濕劑로는 물론, 이 zeolite는 unit operation의 乾燥에서 뿐만아니라 混合氣體에 대한 選擇의 吸着, 炭化水素의 混合物 分離, 石油의 接觸分解反應 및 廢水處理등 여러 方面에 사용되고 있다.⁷⁻¹³⁾

한편 天然 zeolite는 構造의 不完全성과 不純物 때문에 使用用도에 따라 많은 制約이 있으나 鑛物學의 特性과 化學的인 表面活性으로 인하여 多方面으로 工業的 利用價値가 높고 評價되고 있다. 특히 合成 zeolite中 5A, 13X molecular sieve는 室溫에서 酸素에 비해 窒素를 많이 吸着하여 酸素 또는 아르곤과 窒素를 分離할 수 있는 吸着分離劑로서 유일한 column 充填劑로 알려져 있다.^{11,13-16)}

Barrer¹³⁾는 天然 zeolite인 clinoptilolite를 酸處理하여 有機物의 吸着研究를 報告하였고 zeolite의 合成觸媒,¹⁷⁾ bentonite의 化學的 處理에 의한 吸着力 改善,¹⁸⁾ 또 天然 zeolite의 化學處理와 吸着能에 관한 研究報告¹⁹⁻²²⁾도 있다.

그러므로 本 研究에서는 天然 zeolite鑛物은 純度 및 產出狀態때문에 용도가 制限되나 價格이 저렴하고 效用可能性등이 크다는 點과 資源活用 및 新素材開發의 側面에서 國內產 天然 zeolite를 化學處理하여 固體 充填劑로 사용하여서 Ar, N₂, CO 및 CH₄氣體의 分離特性을 조사하고, 이를 合成 zeolite molecular sieve 5A(Linde Co., 以下 ZSM-5A)와 비교하여 天然 zeolite에 대한 工業化學的 利用價値의 基礎資料를 얻고자 하였다.

II. 試料 및 方法

1. 原料와 化學處理方法

原料는 慶北 迎日郡과 月城郡一帶에서 產出되는 良質의 zeolite鑛床²³⁻²⁵⁾으로 부터 채취한 zeolite鑛物을 淸洗선택하여 磁器 Ball mill로 微粉碎하여 粒度를 28~60mesh로 調整하였다.

試料의 化學處理方法은 原料 50g과 1N의 鹽酸溶液 200ml를 還流器가 附着된 flask에 취하여 약 2時間동안 還流 加熱하여 끓인 다음, 濾過, 水洗하고, 다시 原料 50g과 1N 鹽化나트륨溶液 500ml로 위와 같은 방법으로 加熱 處理하였다.

또 鹽酸과 鹽化나트륨溶液으로 處理한 것의 試料는 原料 50g을 200ml의 1N 鹽酸溶液 및 1N 鹽化나트륨溶液에 浸漬시켜 室溫으로 약 24時間동안 放置하였다.

이들 試料를 여러번 水洗한 다음, AgNO₃溶液을 사용하여 鹽素이온을 완전히 제거한 후 약 110°C에서 3時間程度 乾燥시켜 固體 充填劑로 사용하였고 本 實驗에 사용된 모든 試藥은 모두 CP級을 이용하였다.

2. 裝置 및 分析方法

X-線回折分析方法은 X-Ray Spectrometer(Rigaku Co.)로 Cu-Kα (Ni Filter), 30kV-15mA의 조건에서, 또 熱分析은 Chyo Balance DTA-TG, CB-1로 α-alumina를 標準物質로 하여 測定하였다.

그리고 Gas Chromatography의 分析은 Varian Aerograph 202 TCD로 column(S.S.製)(0.3×70cm) 3個에 10g의 試料를 充填하고 100ml/min의 流速으로 H₂ 氣體를 흘려보내면서 所定의 溫度로 약 3時間동안 加熱處理한 다음, He를 carrier gas로 사용하였고 Detector 恒溫槽의 溫度를 50°C로 유지, 175mA의 Bridge current에서 測定하였는데, 本 實驗에 이용된 GC裝置의 模型圖는 Fig.1에 圖式하였다.

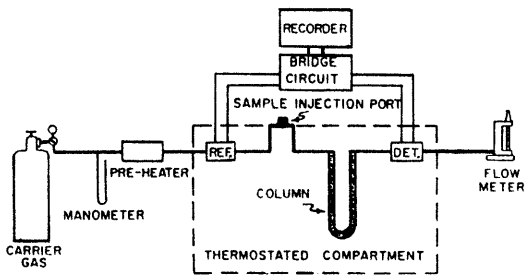


Fig 1. Schematic diagram of gas chromatographic apparatus.

Table 1. Chemical compositions of natural zeolite⁺

Components	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O(+)	H ₂ O(-)
Wt. Per Cent	66.26	13.40	1.45	1.21	2.54	1.33	3.20	Tr.	Tr.	7.12	4.67

⁺ Founded in the tertiary tuffaceous rocks in Yeongil and Wolsung area, etc.

吸着熱은 25ml/min의 carrier gas 流速으로 一定하게 유지하고 30~80°C 범위에서 column 恒溫槽의 溫度를 變化시켜 Ar, N₂, CO 및 CH₄ gas의 各 retention time의 變化에 따라 算出하였다.

試料에 대한 熱分析結果를 Fig. 3에 나타냈다.

III. 結果 및 考察

1. 化學分析

試料에 대한 化學分析²⁶⁾의 結果는 Table 1과 같다.

2. X-線粉末回折分析

試料의 X-線粉末回折圖形을 Fig. 2에 도시하였다.

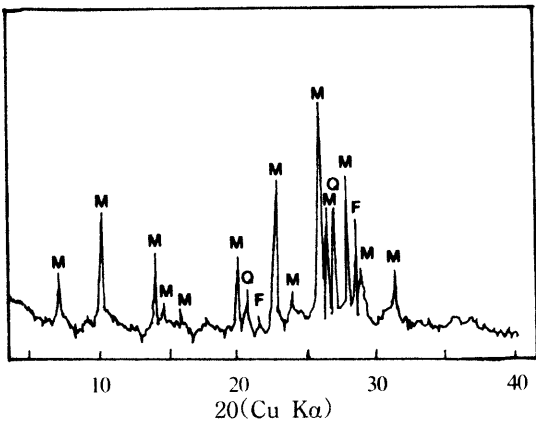


Fig 2. X-ray diffraction pattern of natural zeolite. M: Mordenite, Q: α-Quartz, F: Feldspar

分析結果로 zeolite인 mordenite가 主鑛物成分임을 확인²⁷⁻³²⁾하였고 여기에 少量의 α-quartz³³⁾와 feldspar³⁴⁾가 混在하고 있었다.

3. 熱分析

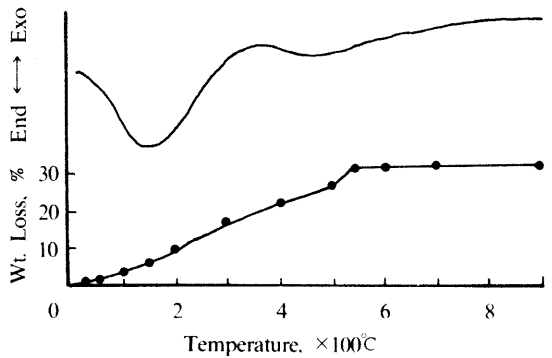


Fig 3. DTA-TGA curves of natural zeolite. Reference: α-Alumina Rate of heating: 10C. min

加熱溫度 25°C~350°C 범위에서 넓은 吸熱피크가 나타나고 있는 DTA曲線은 天然 mordenite의 脫水에 따르는 現象이라고 생각되며 410°C~530°C 부근에서도 작은 脫水吸熱피크가 보이는 것은 凝灰岩中の mordenite鑛物에서 나타나는 특유한 吸熱反應때문이라는 報告³⁵⁾와도 一致하고 있다.

또한 TG曲線을 보면 25°C에서 530°C까지의 溫度範圍에서는 試料가 脫水로 인한 重量이 減少하고 있음을 알 수 있다.

4. 鹽酸 및 鹽化나트륨溶液의 處理에 의한 影響

試料 mordenite를 HCl溶液과 NaCl溶液으로 處理하였을때 Ar, N₂, CO 및 CH₄의 混合氣體의 分離特性에 대한 影響을 조사하였다.

1N HCl溶液속에서 약 24時間동안 室溫에서 化學處理한 mordenite를 充填劑로 하여 加熱處理溫度를 300°C, column(0.3×210cm)의 溫度는 25°C에서 얻어진 混合氣體의 chromatogram을 Fig. 4에 나타냈고, 또 試料의 處理溫度를 350°C, column의 溫度는

50°C로 각을 올렸을때 얻어진 chromatogram을 Fig. 5에 나타냈다.

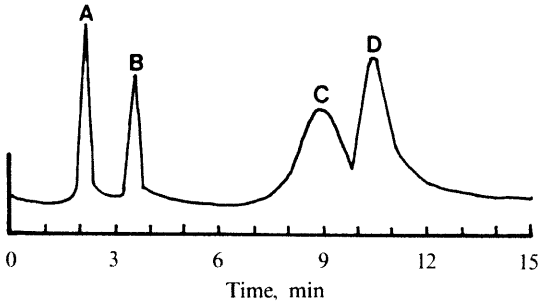


Fig 4. Chromatogram of mixed gases for natural mordenite.
 Column temp.: 25°C
 Activated temp. of sample: 300°C
 A: Argon, B: Nitrogen, C: Methane,
 D: Carbon monoxide.

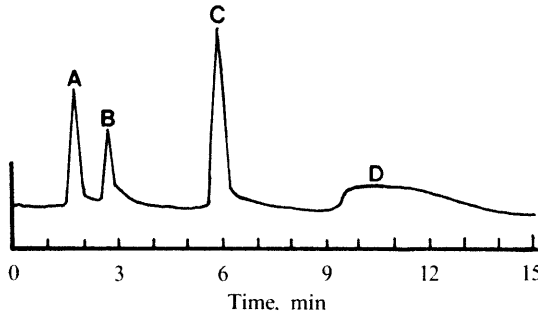


Fig 5. Chromatogram of mixed gases for natural mordenite.
 Column temp.: 50°C
 Activated temp. of sample: 350°C
 A: Argon, B: Nitrogen, C: Methane,
 D: Carbon monoxide.

化學處理하지 않은 mordenite에 관한 報告³⁶⁾에서 확인된 CH₄의 broad한 peak는 HCl溶液으로 處理함으로써 peak가 예민하게 나타났다. 이것은 mordenite가 水素이온交換에 의한 細孔徑의 擴張에 基因한 것으로 생각되는데 Frilette가 報告³⁷⁾한 바와 一致한다.

그러나 試料의 含水率이 높은 경우에는 Fig. 4에서와 같이 CH₄의 溶離 peak는 CO의 peak와

重複되기 쉽다. 또한 加熱處理溫度를 높여 試料의 含水率을 낮게 하면 Fig. 5에 나타난 바와같이 CO는 CH₄과 용이하게 분리되지만 CO의 溶離 peak는 broad한 tailing이 나타나며, Ar과 N₂와의 分離에는 별로 影響을 주지 않았다.

그리고 化學處理時間을 단축하기 위하여 試料를 1N HCl溶液으로 室溫에서 약 2時間동안 가열하여 끓인 경우에서도 위와같은 경향을 보여주었다.

한편, Fig. 6은 試料의 加熱處理溫度를 250°C로 하고, column의 溫度가 30°C일때, 室溫에서 1N NaCl溶液으로 處理한 mordenite에 대한 混合氣體의 chromatogram으로서, 未處理한 試料와 比較한 結果, 대체로 거의 類似한 경향을 보였다.

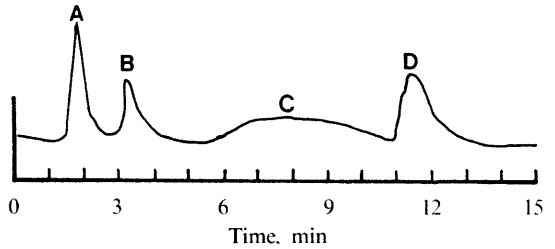


Fig 6. Chromatogram of mixed gases for natural mordenite.
 Column temp.: 30°C
 Activated temp. of sample: 250°C
 A: Argon, B: Nitrogen, C: Methane,
 D: Carbon monoxide.

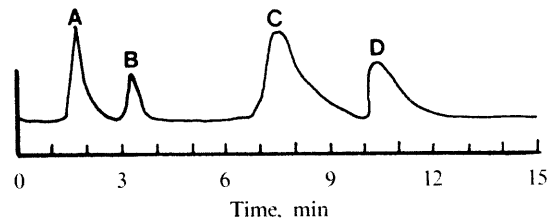


Fig 7. Chromatogram of mixed gases for natural mordenite.
 Column temp.: 45°C
 Activated temp. of sample: 250°C
 A: Argon, B: Nitrogen, C: Methane,
 D: Carbon monoxide.

또 Fig. 7은 1N HCl溶液으로 處理한 다음, 다시

Table 2. Retention time of various gases for chemical treatment on natural mordenite

Samples	Chem. treat. of sample	Act. temp. of sample, °C	Water content, %	Retention time, min			
				Argon	Nitrogen	Methane	Carbon monoxide
Natural mordenite	Original	200	3.7	1.18	2.74	6.67	9.35
	Treated IN HCl	200	3.4	1.06	1.64	5.58	5.20
		250	2.3	1.21	2.17	7.32	8.01
		300	1.5	1.32	2.41	7.43	8.39
		350	1.0	1.28	2.73	8.72	L ₁
	Treated IN NaCl	200	3.8	1.20	2.89	6.78	10.11
		250	2.4	1.25	3.02	6.71	11.32
		300	1.3	1.73	5.69	L ₁	25.36
		Treated IN HCl, IN NaCl	150	5.3	0.80	1.05	3.12
	200		3.9	1.08	2.20	5.70	6.72
250	2.3		1.57	4.45	9.93	17.30	
300	1.2		1.76	5.42	12.23	24.05	
Synthetic ZSM-5A	Original	300	-	1.24	5.23	7.36	35.08

The symbol L₁ signifies the impossible measurement due to the long tailing curve, i.e., tailing peak.

1N NaCl溶液으로 약 2時間동안 加熱處理하고 試料의 處理溫度를 250°C, column의 溫度는 45°C로 한 mordenite를 固體 充填劑로 사용하였을 때 混合氣體의 chromatogram이다.

그림에 나타난 바와 같이 HCl 및 NaCl溶液으로 處理한 試料는 單獨處理에 의한 경우의 中間의 分離特性을 보여주고 있다.

5. Retention time 및 吸着熱

化學處理한 mordenite를 固體 充填劑로 하여 column(0.3×210cm)의 溫度는 30°C, carrier gas He의 流速은 25ml/min에서 測定한 各 氣體의 retention time의 값을 Table 2에 나타내었다. 여기에 이들과 性能을 比較檢討하기위해서 未處理한 mordenite와 合成 ZSM-5A의 값을 添加하였다.

HCl溶液으로 處理한 mordenite에서는 含水率이 높은 경우, CH₄과 CO의 溶離되는 順序가 反對로 되는 것을 알 수 있다.

한편 1N HCl溶液 및 1N NaCl溶液으로 2 時間 동안 加熱處理한 試料를 250°C로 處理하였을 때 column의 溫度와 各 氣體의 retention time과의 關係를 Fig. 8에 나타내었다.

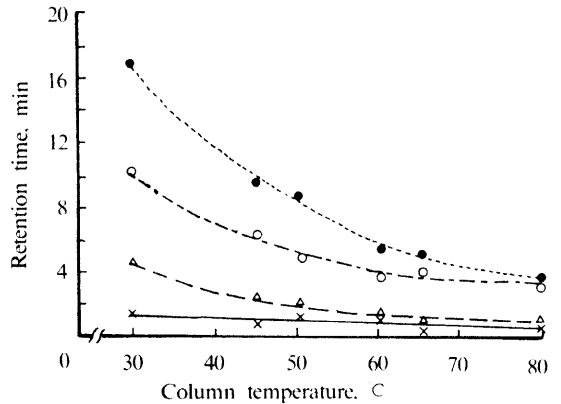


Fig. 8. Relation between retention time vs column temperature. Activated temp. of sample: 250°C Carbon monoxide(●), Methane(○), Nitrogen (△), Argon(×)

column 溫度가 증가함에 따라 retention time이 짧아지고 있음을 알 수 있다. HCl溶液으로 처리한 mordenite를 充填劑로 사용한 경우에는 높은 含水率인 것이 column溫도의 變化에 따라 CH₄과 CO의

溶離되는 順序가 바뀌어지고 있음을 알 수 있다.

또 Fig. 9와 10은 試料의 化學處理에 의한 Ar과 CO의 吸着熱이 變化함에 따른 關係를 圖示하였다.

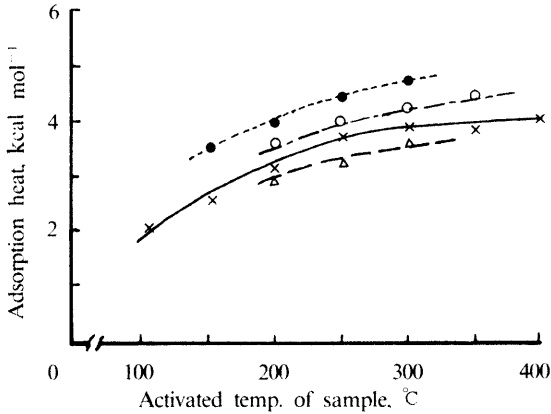


Fig 9. Changes in adsorption heat of argon by chemical treatment of sample. Original(x). Treated with HCl(o), Treated with NaCl(Δ), Treated with NaCl·NaCl(●)

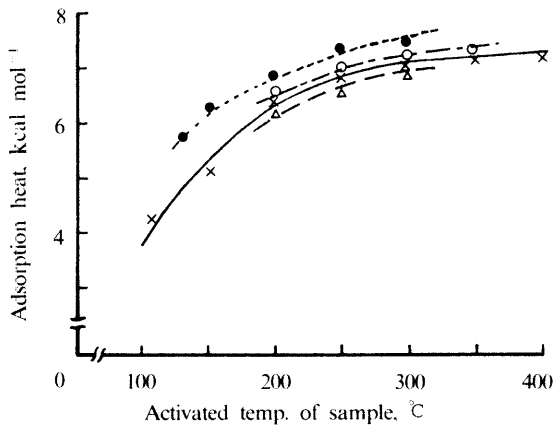


Fig 10. Changes in adsorption heat of carbon monoxide by chemical treatment of sample. Original(x). Treated with HCl(o), Treated with NaCl(Δ), Treated with HCl·NaCl(●)

Ar과 CO氣體의 吸着熱의 變化는 無極性 氣體인 Ar의 경우 試料의 化學處理에 따른 影響을 대체로 받기 쉬우나 極性 氣體인 CO는 별로 影響을 받지 않아 큰 變化가 없다.

한편 含水率의 變化에 따른 retention time 및 吸着熱과의 關係에 대해서는 著者が 報告³⁶⁾한 바 있다.

6. 混合氣體의 分離能

column 溫度 30°C, carrier gas He의 流速 25ml/min에서 Ar과 N₂, N₂와 CH₄, 그리고 CH₄과 CO 氣體사이의 分離能에 대해서 Table 3에 나타내었다.

여기서 分離能(resolution)은 氣體의 分離된 程度를 定量的으로 나타낸 값으로서 한 成分의 peak가 완전히 基準線(base line)까지 내려온 후 다른 成分의 peak가 생긴 경우에 $\alpha=2(T_D/P_S)$ 式으로 부터 計算하였다.³⁸⁾

Ar과 N₂, 그리고 N₂와 CH₄의 分離는 매우 良好하며 또 試料의 加熱處理溫度가 낮은 경우, 즉 含水率이 높은 경우에는 CH₄보다 CO가 먼저 溶離되나 分離效果는 매우 좋지 않았고, 加熱處理溫度가 250°C와 350°C의 試料에 있어서는 CH₄과 CO는 完全하게 分離하였다.

7. Column의 效能

column의 效能은 보통 理論段數, 즉 理論段에 해당하는 column의 높이를 나타내는 HETP값을 尺度^{39,41)}로 이용하는데, 이들 값에 대한 column의 效能을 Table 4에 나타냈다.

여기서 HETP값은 $\bar{H} = L/N$, $N = 16(T_R/P_W)^2$ 式으로 부터 算出하였다.^{38,40)}

CH₄을 제외한 Ar, N₂, CO에서는 加熱處理溫度가 높아지는 경우, 즉 含水率이 낮아짐에 따라 化學處理한 試料에 있어서 HETP값이 작아지고 있어 column의 效能이 좋아지고 있음을 알 수 있다.^{40,41)} 그러나 NaCl溶液으로 處理한 mordenite의 column效能은 未處理한 試料의 것보다도 오히려 좋지 않았다.

한편 HCl溶液處理와 NaCl溶液處理한 試料에 있어서 HETP값을 合成 zeolite의 값과 比較하여 보면 CH₄의 값이 약간 떨어지는 것을 제외하면 다른 氣體들의 HETP값은 대체로 비슷하여 유사한 性能을 가지고 있음을 알 수 있다.

또 column의 最適 性能을 檢討하기 위하여 HCl 및 NaCl溶液으로 2時間동안 加熱處理하고 column溫度 30°C, 試料의 處理溫度가 250°C인 경우에 있어서 carrier gas의 流速을 變化시켜 各 氣體의

Table 3. Resolutions of various gases for chemical treatment on natural mordenite

Samples	Chem. treat. of sample	Act. temp. of sample, °C	Resolutions, α			
			Air (Oxygen-Nitrogen)	Argon-Nitrogen	Nitrogen-Methane	Methane-Carbon monoxide
Natural mordenite	Original	200	4.52	4.35	5.27	1.19
	Treated NaCl	200	—	3.64	2.28	0.87
	Treated HCl·NaCl	150	—	1.18	3.20 ^a	1.21 ^b
		200	4.38	3.79	5.18	0.68
		250	7.57	7.45	5.89	3.07
300		8.50	8.79	8.02	3.35	
Synthetic ZMS-5A	Original	300	9.51	9.51	3.06	12.14

Air volume : 0.05ml, Gas volume : 0.025ml(each gas), Column temp : 30°C

The symbol a and b indicate the separation of N₂-CO and CO-CH₄, respectively.

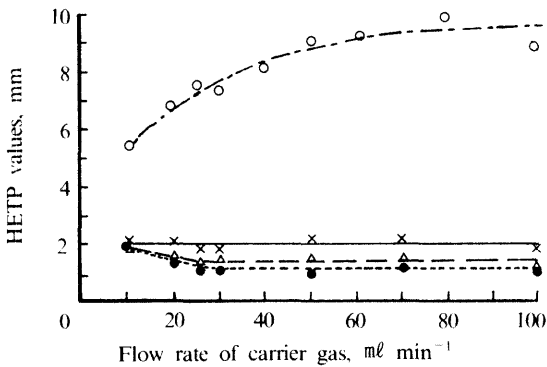


Fig 11. Relation between HETP values vs flow rate of carrier gas for various gases.

Column temp.: 30°C

Activated temp. of sample: 250°C

Gas volumn: 0.025ml

Methane(○), Argon(×), Nitrogen(△), Carbon monoxide(●)

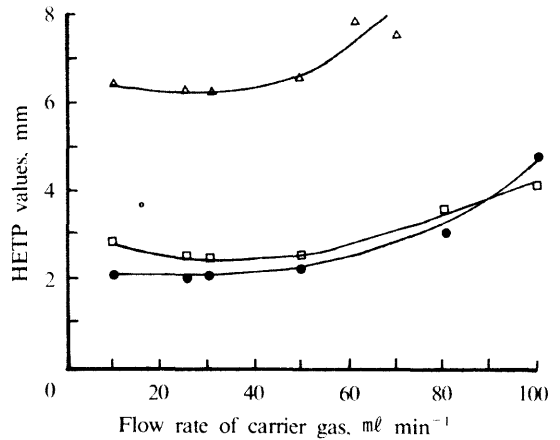


Fig 12. Relation between HETP values vs flow rate of carrier gas for argon.

Column temp.: 30°C

Gas volume: 0.025ml argon

Treated NaCl(activated at 200°C)(△)

Treated HCl·NaCl(activated at 300°C)(●)

Untreated(activated ZSM-5A at 300°C)(□)

HETP값과의 關係를 Fig. 11에 나타냈다.

Ar, N₂ 및 CO의 HETP값은 carrier gas의 流速이 커짐에 따라 거의 一定하게 작은 값을 유지하고 있으나 CH₄의 HETP값이 점차로 증가하고 있는 것은 carrier gas의 流速에 關係되고 있음을 보여 주고 있다.

한편 化學處理한 天然 zeolite와 合成 zeolite에 대한 column의 效果를 比較檢討하기 위하여 Fig.

11에서와 같이 同一한 處理條件에서 carrier gas의 流速變化에 따르는 Ar 및 N₂의 HETP와의 關係를 Fig. 12, 13에 各各 표시하였다.

Fig. 12와 13을 살펴보면 전반적으로 carrier gas의 流速이 증가함에 따라 HETP값은 流速 20~30ml/min의 前後에서 감소하다가 나중에는 점차로 증

Table 4. Column efficiency for HETP values of various gases

Samples	Chem. treat. of sample	Act. temp. of sample, °C	HETP values, mm			
			Argon	Nitrogen	Methane	Carbon monoxide
Natural mordenite	Original	200	3.05	2.31	16.04	1.43
	Treated NaCl	200	6.33	3.46	58.75	1.76
	Treated HCl · NaCl	150	5.32	3.94	7.60	2.97
		200	3.42	2.11	8.39	1.60
		250	2.02	1.64	7.65	1.23
300	2.14	1.25	9.10	1.02		
Synthetic ZSM-5A	Original	300	2.33	1.45	1.43	1.58

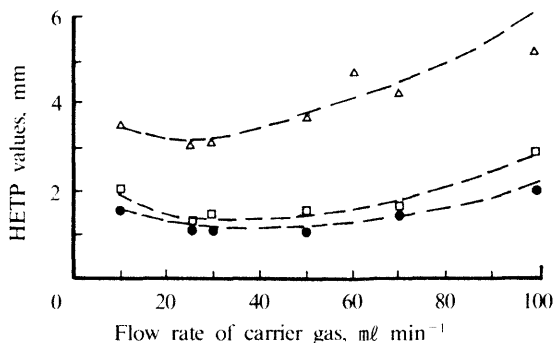


Fig 13. Relation between HETP values vs flow rate of carrier gas for nitrogen.

Column temp.: 30°C

Gas volume: 0.025ml nitrogen

Treated NaCl(activated at 200°C)(△)

Treated HCl · NaCl(activated at 300°C)(●)

Untreated(activated ZSM-5A at 300°C)(□)

가되고 있으며, 試料를 NaCl溶液으로 單獨處理하였을 경우에는 carrier gas의 流速이 증가함에 따라 HETP값이 상당히 커지고 있으나, HCl 및 NaCl溶液으로 試料를 連續處理하였을 때는 carrier gas의 流速과는 별로 관계없이 合成 zeolite의 HETP값과 거의 비슷한 傾向을 보여주고 있다.

또 carrier gas의 流速이 대략 20~30ml/min사이에서는 HETP값이 最小가 되어 最適의 流速을 維持하므로 이 最小值를 가지는 carrier gas 25 ml/min의 流速이 column에 대한 最適條件이라고 판

단되며 이때 column의 效能이 좋다고 생각된다.

IV. 結 論

國內 天然資源을 개발하여 無機工業材料로 活用하고자 zeolite鑛物을 化學적으로 處理하여 column充塡劑로서 混合氣體 Ar, N₂, CO 및 CH₄의 分離特性을 조사한 結果, 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 1N HCl溶液으로 處理한 mordenite를 column充塡劑로 사용한 結果, 未處理한 試料의 column으로 확인된 CH₄의 tailing을 막을수 있으나 300°C의 溫度로 活性化한 試料의 것은 CO와의 分離가 곤란하였고 350°C로 加熱한 경우는 CO와 용이하게 分離되지만 CO의 예민한 peak는 얻을 수 없었다. 또한 1N NaCl溶液으로 處理한 mordenite의 column은 未處理한 試料와 대체로 同一한 chromatogram을 얻었다.

2) HCl溶液 또는 NaCl溶液으로 處理한 mordenite는 Ar과 N₂와의 分離에는 별로 影響이 미치지 않았다.

3) HCl溶液으로 處理한 다음, NaCl溶液으로 連續 處理한 mordenite는 合成 zeolite에 比較할 만한 정도로 分離能과 HETP값을 나타냈다.

4) 試料의 化學處理에 의한 氣體의 吸着熱의 變化는 無極性 氣體인 Ar이 影響을 받기 쉬우나 極性 氣體인 CO는 별로 變化가 없었다.

5) carrier gas He의 流速이 대략 20~30ml/min

범위일때 대체로 HETP가 最小値를 가지며 column의 效能이 좋았다.

Notation

- \bar{H} : Average height equivalent to a theoretical plate in a column
 L : Length of column
 N : Number of theoretical plate
 P_s : Sum of peak width of elution
 P_w : Peak width measured between the intersection with the base line of tangents drawn through the inflection points of the peak
 T_D : Difference in retention time
 T_R : Distance to the peak maximum from the point of injection, i. e., retention time
 α : Resolution of gases.

參考文獻

1. Brack, D. W., Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, Inc., New York (1974), p. 664.
2. Mantell, C. L., Adsorptions, McGraw-Hill, 1951.
3. Barrer, R. M., Hydrothermal Chemistry of Zeolite, Academic Press, London, 1982.
4. Barrer, R. M., Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London, 1978.
5. 湊秀雄, 제올라이트의 應用資源とその利用, 세라믹스, 10, 941(1975).
6. 慶伊富長, 吸着, 共立全書, 東京, 1965.
7. 高橋浩, 粘土科學, 2, 153 (1963).
8. 淺賀贊, 山崎拓, 日工化, 72, 661 (1969).
9. Hedge, J. A., *Advan. Chem. Ser.*, 102, 1238 (1971).
10. Satterfield, C. N. and Cheng, C.S., *AIChE J.*, 18, 720 (1972).
11. Holmes, E. S., Molecular Sieves II, ed. Katzer, J. R., *ACS Symp. Ser.*, 40 (1977).
12. 任宏, 韓國水質保全學會誌, 6(2), 19 (1990).
13. Barrer, R. M. and Makki, M. B., *Can. J. Chem.*, 42, 1481 (1964).
14. Kyriacos, G. and Boord, C. E., *Anal. Chem.*, 29, 53 (1962).
15. 任宏, 梁重植, 慶熙大學校 論文集, 16, 573 (1987).
16. 原伸宣, 化學の領域, 增刊, 49號(1962), p.53.
17. 南宮寔, 河白顯, 化學工學, 7, 8 (1969).
18. 金冕變, 大韓化學會誌, 16, 241 (1972).
19. 金浣澤, 孫宗洛, 崔遠馨, 金海源, 化學工學, 17, 331 (1979).
20. 金鳳杰, 任宏, 慶熙大學校 產業科學技術研究所 論文集, 12, 1 (1986).
21. 宮田康夫, 工化, 73, 2090 (1970).
22. 高橋浩, 粘土科學, 2, 39 (1963).
23. 韓國動力資源研究所, 非金屬鑛床研究報告書, (1984), P. 5.
24. 韓國動力資源研究所, 調查研究報告書, 2, 50 (1983).
25. 韓國動力資源研究所, 調查研究報告書, 4, 25 (1984).
26. KS L-3120, KS E-3066.
27. Harris, F. G. and Brindley, G. W., *Amer. Mineral.*, 39, 819 (1954).
28. Hay, R. L., Zeolites and Zeolitic Reactions in Sedimentary Rocks. Spec. Paper No. 85, Geological Society of America, New York, 1966.
29. Sheppard, R. A. and Gude, A. T., *Amer. Mineral.*, 54, 875 (1969).
30. ASTM, File No. 6-0239.
31. Mumpton, F. A., Natural Zeolite Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press, New York, (1978), p. 3.
32. 湊秀雄, 제올라이트とその利用, 技報堂, 東京 (1967), p. 62.
33. ASTM, File No. 5-0490.
34. ASTM, File No. 12-301, 20-554.
35. 鳥居一雄, 他, 東北工業技術試驗所報告, 1(3), 25 (1972).
36. 梁重植, 任宏, 慶熙大學校 產業環境研究所 論文集, 3, 121 (1987).
37. Frilette, V. J. and Rubin, M. K., *J. Catal.*, 4, 310 (1965).
38. KS M-0018.
39. Ettre, L. S. and Purcell, J. E., Advances in Chromatography, Vol. 10, Giddings, J. C. and Keller, R. A., eds., Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
40. Deemter, J. J. V., Zuiderweg, F. J., and Klinkenberg, A., *Chem. Eng. Sci.*, 5, 271 (1956).
41. Keulemans, A. I. M., Gas Chromatography, 2nd ed., Reinhold Publishing Co., New York, 1959.