

몇 가지 흡착제에 대한 프레온-12와 염화메틸렌의 흡착

강석호 · 이태진 · 배광수 · 안희관* · 김윤갑*

영남대학교 공과대학 화학공학과
*계명전문대학 환경관리과
(1989년 2월 23일 접수, 1989년 6월 20일 채택)

Adsorption of Methylene Chloride and Freon-12 on the Some Adsorbents

Suk Ho Kang, Tae Jin Lee, Kwang Soo Bae, Hee Kwan Ahn*, and Yoon Kap Kim*

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Yeungnam University

**Dept. of Environmental Administration, Keimyung Junior College*

(Received 23 February 1989; accepted 20 June 1989)

요 약

제올라이트계 MS-5A, MS-13X, 활성탄 K-AC, S-AC 및 SiO₂ 등 다섯 종류의 흡착제에 대한 프레온-12와 염화메틸렌의 흡착등온선을 BET 흡착장치와 가압흡착장치에서 측정하였다. 흡착등온선은 BET 상관식을 잘 만족시키며 상수 C 값으로 추산된 흡착열로 흡착강도의 척도인 가역분율의 크기를 잘 설명할 수 있었다. 동일한 평형압력에서 각 흡착제에 대한 두가지 할로젠화 탄화수소의 흡착량 크기는 S-AC > K-AC > MS-13X > SiO₂ > MS-5A 의 순서였다. 흡착량과 흡착강도 등을 비교하면 활성탄이 다른 흡착제보다 최적의 흡착제였다.

Abstract—The adsorption isotherms for halogenated hydrocarbons such as methylene chloride and Freon-12 on five kinds of adsorbents (two activated carbons, two molecular sieves, and SiO₂) were measured with the BET adsorption and the pressurized adsorption apparatus. The BET multilayer model is shown to fit well the experimental adsorption isotherms. The adsorption capacity is in the order of S-AC > K-AC > MS-13X > SiO₂ > MS-5A at the same equilibrium adsorption pressure. Enthalpy of adsorption which is estimated from the constant C of BET multilayer model seems to be related to the reversibility of adsorption and the strength of adsorption. Activated carbons used seems to be the best adsorbent among the other ones, comparing with the terms of the adsorption capacity and the adsorption strength.

1. 서 론

할로젠화 탄화수소는 물리화학적 성질의 장점 때문에 각종 스프레이의 추진제, 냉매, 용매, 세척제 등으로 다양하게 사용되고 있고 그 소비량은 계속 증가추세에 있다[1]. 그러나 이들이 대기 중에 배출되어 오존층을 파괴하여 지구의 온실효과를 가속화하는 등 환경문제에

심각한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[2-5]. 현재 이러한 물질에 대하여 사용금지 또는 규제조치가 있어야 한다는 세계적 여론이 일어나고 있으나 당분간 그 대체기능물질이 발명되지 않는 한, 계속 사용될 것이며 환경오염물질로 남게 된다. 특히 대체물질이 개발될 수 있는 기간이 상당히 걸릴 것으로 예상되므로 현재 각종 생산공정이나 작업장에서 사용 중 증발되어 대기 중에

배출되고 있는 할로겐화 탄화수소를 작업장에서 포집 제거하는 기술의 개발연구가 필요하다. 할로겐화 탄화수소를 사용하는 작업장에서 환기시설을 이용하여 대기 중에 배출하기 전에, 할로겐화 탄화수소를 포집 제거하는 방법으로는 휘발성 증기의 응축법, encapsulation 방법, 기체흡착법 등이 있다[6].

본 연구에서는 작업장 내의 할로겐화 탄화수소를 환기장치로 배출시키기 전에 기체 흡착법에 의하여 제거시키는 연구의 하나로서, 두 가지 할로겐화 탄화수소를 5가지 흡착제에 흡착시켜 흡착등온선을 측정하고 가압 흡착 실험도 실시하였다. 실험에 사용된 할로겐화 탄화수소는 산업공정에서 많이 사용하고 있는 데, 그 증기압이 커서 가압흡착제거도 필요하므로 이러한 실험기술에 적합한 CCl₂F₂ (Freon-12)와 CH₂Cl₂를 피흡착질로 선정하였으며 흡착제로는 2종의 분자체, 2종의 활성탄 및 실리카겔 등 5가지를 사용하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

흡착제로는 제올라이트계의 두 종류[MS-5A (Ca-A), MS-13X (Na-X)], 활성탄의 두 종류 (Kowa 사 제품; K-AC, Sigma 사 제품; S-AC) 및 SiO₂를 사용하였다. Table 1에 흡착제의 물성을 나타내었다.

2-2. 흡착장치

파이렉스유리로 제작한 BET 장치와 스테인레스 스틸로 제작한 가압흡착장치를 사용하였다[7, 8]. BET 흡착에서는 500 torr 이하의 압력과 25-50°C 온도범위에서 흡착실험을 행하였다. 흡착제는 300°C의 진공에서 4시간 처리하여 탈착 건조시켰으며 실험온도까지 천

Table 1. Physical properties of adsorbents

Adsorbents used	Specific surface area (m ² /g)	Solid density (g/cm ³)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (Å)	Sources of material
SiO ₂	340	2.11	1.15	140	Junsei
Molecular sieve-5A	380	2.28	0.5	5	Davidson
Molecular sieve-13X	480	1.97	-	10	Linde
Activated carbon	1100	2.1	0.8-0.9	-	Kowa
Activated carbon	1160	2.1	0.9	17	Sigma

천히 냉각한 후, CCl₂F₂와 CH₂Cl₂의 흡착량과 흡착등온선을 측정하였다.

가압흡착에서의 전처리나 실험방법은 BET 흡착에서의 경우와 거의 동일하다. 다만, 먼저 기체를 기체포집관에 저장시킨 후 압력을 측정하고 그 기체를 흡착탑에 유입시키면서 압력변화를 측정하는 순서가 필요하다. 흡착이 진행됨에 따라 압력이 변하므로 완전히 흡착평형에 도달한 후(1시간 정도) 압력변화를 읽으면, 조절된 압력과 평형압력의 차이로부터 흡착용량을 결정할 수 있다. 같은 방법을 되풀이하여 흡착가스의 압력을 점차 변화시키면서 흡착제의 흡착용량을 측정하였다. 가압흡착장치인 고정층의 길이(60 cm)가 길기 때문에 층의 높이에 따른 흡착진행 상태를 알아보기 위하여 15 cm 간격으로 열전대를 설치하여 온도변화도 함께 측정하였다. 흡착압력은 3 atm 까지 변화시켰으며 온도범위는 25-150°C에서 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 프레온 -12의 흡착등온선

BET 장치로 각 흡착제에 대한 프레온 -12의 흡착등온선을 측정하였다.

제올라이트계인 MS-5A와 MS-13X에 대한 실험결과를 Fig.1에 나타내었다. 흡착량은 흡착압력이 증가

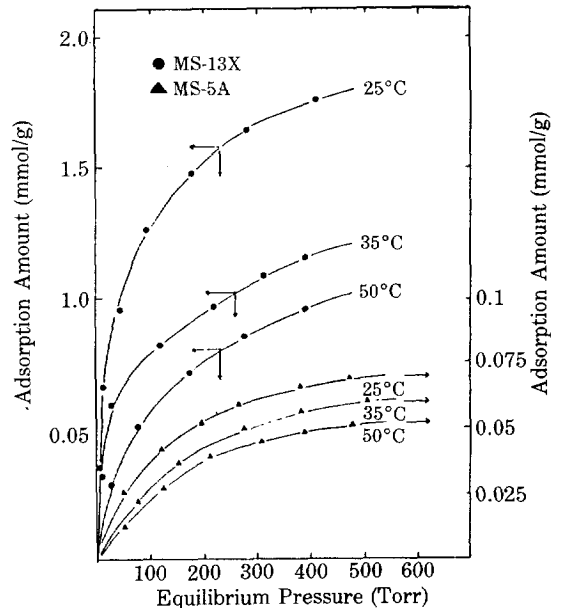


Fig. 1. Adsorption isotherms for Freon -12 (CF₂Cl₂) on molecular sieve.

할수록, 또 흡착온도가 감소할수록 증가하는 일반적인 흡착특성에 따름을 알 수 있다. MS-5A는 MS-13X에 비하여 흡착량이 현저히 적다. 이는 프레온-12의 흡착량이 NaX형 제올라이트에는 700 torr의 상온에서 0.36g/g으로 많은 데 비하여 CaA형 제올라이트에는 거의 흡착하지 않는다는 Breck[9]의 결과와 잘 일치한다. 또 MS-5A에 거의 흡착하지 않는 이유는 프레온-12의 분자크기가 4.4Å으로 MS-5A의 세공크기(5Å)가 비슷하기 때문이다. MS-13X의 경우는 세공크기가 10Å으로, 프레온-12의 분자크기보다 크므로 쉽게 흡착할 수 있다. 또한 MS-13X의 흡착량은 온도가 증가하면 급격히 감소하는 경향을 보였다.

활성탄 K-AC와 S-AC 그리고 SiO₂에 대한 프레온-12의 흡착등온선을 Fig. 2에 나타내었으며 Carbolac에 흡착시킨 Carman과 Raal[10]의 결과도 함께 나타내었다. 각 온도에서 S-AC가 K-AC보다 다소 많이 흡착하였다. 이 결과는 S-AC는 시약급이고 K-AC는 실제로 폐수처리용으로 사용되는 공업용이므로 회분 성분도 많고 비표면적도 작기 때문이다.

Fig. 1, 2를 이용하여 각 흡착제에 대한 프레온-12의 흡착량을 평형압력에서 온도별로 비교해 보면,

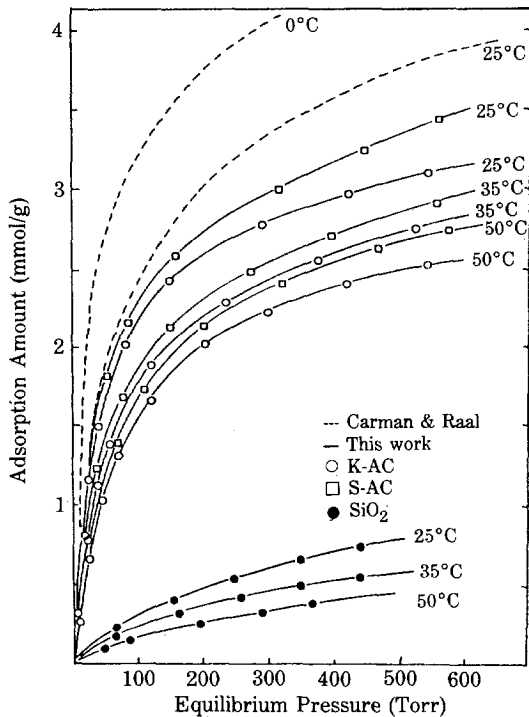


Fig. 2. Adsorption isotherms for Freon - 12 (CF₂Cl₂) on activated carbon and SiO₂.

MS-13X를 제외하고는 활성탄이 제올라이트나 SiO₂에 비하여 프레온-12의 흡착능력이 훨씬 우수함을 알 수 있고 경제적인 측면으로도 활성탄이 적절한 흡착제로 사용될 수 있다.

프레온-12의 흡착강도를 조사하기 위하여 탈착-재흡착 과정을 반복하였다. 즉 각 흡착제에 대하여 프레온-12를 흡착시킨 후 일정한 온도를 유지하면서 진공으로 30분 동안 배기한 후에, 재흡착시킬 때의 흡착량(2차 흡착량)을 측정하여 프레온-12의 가역흡착 정도를 조사하였다. 가역흡착량은 진공도나 처음 흡착실험의 압력범위에 따라서 달라질 것으로 판단되나, 본 실험의 범위 내에서는 프레온-12와 흡착제간의 흡착강도를 정성적으로 추정할 수 있는 수단이 된다. 각 흡착제에 대한 가역흡착량을 분율로 환산하여 Table 2에 나타내었다. 전체적으로 보면, 흡착량이 작은 MS-5A나 SiO₂는 가역분율이 크고 흡착량이 많은 S-AC나 MS-13X는 가역분율이 적다. Carman과 Raal[11]은 SiO₂에 비하여 Carbolac에서 프레온-12의 표면화산계수가 적어서 흡착평형에 도달하는 시간이 훨씬 길고 SiO₂에 대해서는 완전히 가역흡착이라고 발표하였다. 그러나 일반적으로 흡착온도가 높을수록 흡착강도가 약화되므로 가역분율이 많아진다. 이러한 현상은 본 실험에서도 확인되었다. 예외적으로 K-AC는 흡착량도 많지만 가역분율도 상당히 크다. 따라서 흡착강도의 측면에서 보아도 K-AC가 재생이 용이하며 적합한 흡착제라고 생각된다.

흡착과정은 대부분 발열을 수반하므로 흡착 중에 온도가 상승하여 등온을 유지하기가 어렵다. 흡착열은 Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 구할 수 있는데 본 실험에서는 흡착등온선이 온도에 따라 너무 민감하여 정확한 값을 구할 수가 없었다. 그러나 낮은 압력범위에서 상대적인 값을 비교할 수 있는데 K-AC의 경우

Table 2. The proportion of reversible adsorption to total adsorption of Freon-12 (CF₂Cl₂) at 300 torr

adsorbents	reversible portion (2nd adsorption/ 1st adsorption)		
	25°C	35°C	50°C
SiO ₂	≈ 1	≈ 1	≈ 1
MS-13X	0.45	0.55	0.68
MS-5A	0.90	0.93	≈ 1
K-AC	0.64	0.75	0.84
S-AC	0.48	0.63	0.78

가 SiO₂의 경우보다 흡착열이 크다는 것을 알 수 있었다. 이러한 사실은 흡착제 Carbolac에 대한 흡착열이 SiO₂의 흡착열에 비하여 더 크다는 Carman과 Raal [10, 11]의 연구결과와 잘 일치한다. 흡착열과 흡착강도의 관계는 다음과 같은 상관관계로 주어진다[12].

$$E_a = Q + E_d$$

여기에서 Q는 흡착열, E_d는 흡착의 활성화에너지, E_a는 탈착의 활성화에너지를 나타낸다.

통상적으로 물리흡착은 비활성흡착(E_a=0)이므로 흡착열과 탈착의 활성화에너지는 같은 값을 갖게 된다. 따라서 흡착열이 크다는 사실은 탈착하기 어렵다는 것을 의미하므로, 흡착열이 작은 흡착제에서 가역분율이 크게 나타난 실험결과를 잘 뒷받침한다.

3-2. 염화메틸렌의 흡착등온선

염화메틸렌은 상온에서 액체이므로 일정한 온도에서 포화증기압에 해당하는 증발기체를 흡착장치에 도입하여 흡착등온선을 구하였다. BET 흡착장치 전체를 항온으로 유지시키기 곤란하므로 상온 이외의 온도에서는 실험을 할 수가 없었다. 상온에서의 각 흡착제에 대한 염화메틸렌의 흡착등온선을 Fig. 3에 나타내었다. SiO₂나 제올라이트에는 흡착량이 아주 작은 데 비하여 활성탄에는 많은 양이 흡착됨을 알 수 있다. 제올라이트에 대하여 흡착량이 작은 것은 염소화탄화수소와 같은 용매의 탈수건조에 제올라이트가 사용되고 있는 이유와 일치한다. 즉, 비극성분자인 염소화탄화수소 용매들은 제올라이트에 흡착되지 않기 때문이다[13].

활성탄에 대한 염화메틸렌의 흡착량이 큰 것은 폐수 중의 염소화탄화수소의 흡착제에 비극성 흡착제인 활성탄을 많이 사용하는 이유[14]와 잘 부합된다. 염화메틸렌은 프레온-12와 비교하면, 흡착량도 다소 작으며, 탈착 후 재흡착시켰을 때 거의 같은 양이 흡착되므로 가역흡착이 진행되며, 동시에 염화메틸렌과 흡착제간의 흡착강도가 강하지 않음을 판단할 수가 있다.

3-3. BET 상관식

흡착등온선을 나타내는 상관식은 여러 종류가 있지만 본 연구에서는 다중층 물리흡착에 이용되는 BET 상관식으로 실험결과를 설명하고자 한다. BET 상관식은 다음과 같다.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

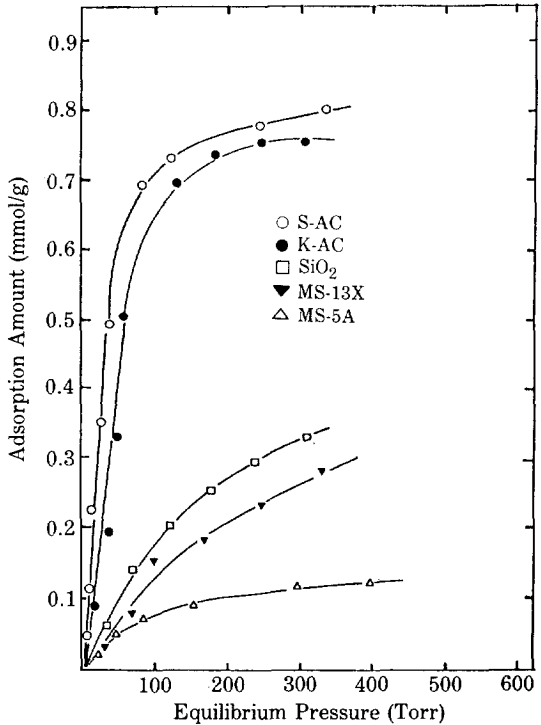


Fig. 3. Adsorption isotherms for methylene chloride (CH₂Cl₂) on various adsorbents at 25°C.

여기에서 P는 평형압력, P₀는 증기압, V는 흡착량, V_m은 단분자층 용량, C는 상수이다.

P/V(P₀-P)와 P/P₀의 관계가 직선이 되는 것으로부터 V_m과 C를 구할 수 있다. 프레온-12와 염화메틸렌이 모두 직선관계를 보였으며 각 흡착제에 대한 V_m과 C는 Table 3에 나타내었다.

흡착제에 상관없이 흡착온도가 증가하면 V_m이 감소하는 것으로 보아 비활성흡착임을 알 수 있다. 상수 C의 값은 흡착열의 지수함수에 비례하므로 [즉, C_∞exp(Q/RT)], 상수 C의 값이 크면 흡착열이 크게 된다[12]. 앞에서 고찰한 바와 같이 흡착열이 크면 흡착제와 흡착질간의 흡착강도가 강하며 탈착하기가 어렵다. 따라서 상수 C 값이 크면 가역분율이 적게 됨에 상할 수 있다. 프레온-12의 경우 SiO₂, MS-5A, K-AC 등에서는 가역분율이 크며 S-AC, MS-13X 등에서는 가역분율이 작은 사실은 Table 2의 결과와 잘 일치한다. 또한 염화메틸렌의 경우에는 흡착제에 상관없이 상수 C의 값이 아주 작아서 흡착이 가역으로 진행되는 실험결과와 잘 부합된다. 따라서 프레온-12

Table 3. Correlation of the BET multilayer model

adsorbates	adsorbents	adsorption temperature (°C)	v_m (ml/g)	C
Freon-12 (CF ₂ Cl ₂)	SiO ₂	25	108.04	132.18
		35	85.95	178.42
		50	63.14	147.65
	MS-13X	25	2251.24	35004.94
		35	778.75	12452.69
		50	334.79	996.70
	MS-5A	25	43.49	3399.42
		35	23.47	1524.40
		50	8.31	695.88
	K-AC	25	1246.11	1622.50
		35	953.29	1781.26
		50	813.01	976.97
	S-AC	25	5112.27	24940.44
		35	3812.85	21012.87
		50	3251.46	37708.21
Methylene Chloride (CH ₂ Cl ₂)	SiO ₂	25	51.39	21.93
	MS-13X	25	33.78	74.52
	MS-5A	25	35.70	29.39
	K-AC	25	364.56	11.13
	S-AC	25	874.89	160.28

와 염화메틸렌의 흡착은 BET 상관식을 잘 만족시키고 있다.

3-4. 가압흡착 실험

저압흡착 실험인 BET 실험으로 조사된 흡착성능을 확인하고, 실제의 흡착장치를 설계하는 기초자료를 얻기 위해서 고정층 흡착탑을 이용하여 가압흡착 실험을 행하였다. 이때의 가압이란 용어는 상압보다도 약간 높은 뿐으로 감압에 대한 상대적 용어로 편의상 사용했다. 흡착제에 따른 프레온-12의 흡착량을 1000 torr의 평형압력에서 측정하여 Table 4에 나타내었다. 프레온-12의 흡착량은 MS-5A에서 가장 적고 활성탄에서 가장 많아서 저압흡착 실험결과와 잘 일치하고 있다.

흡착이 진행되면 흡착과정이 발열을 수반하므로 온도가 상승하게 된다. 프레온-12를 흡착탑의 상부로 유입시켰을 때 흡착온도에 따라 흡착탑 상부의 온도 변화폭의 최대치를 Table 5에 나타내었다. 흡착온도가 높을수록 온도 변화폭이 작게 나타났는데, 이것은 흡착량이 적어서 발열량도 적기 때문이다. 가역흡착(2차 흡착)에서는 결합세기가 강한 부분에는 흡착질이 이미 점유되어 있는 부분이 많으므로 온도 변화폭이 1차 흡착 때보다 작다. 이러한 사실로 미루어 보아 흡착열은 흡

Table 4. Adsorption amount of Freon-12 (CF₂Cl₂) at 1000 torr

adsorbents	adsorption temperature (°C)	adsorption amount (mmol/g)
SiO ₂	25	1.17
	50	0.75
	100	0.42
K-AC	150	0.21
	25	3.24
	50	2.81
MS-5A	100	1.97
	150	1.34
	25	.075
	50	.056
	100	.028
	150	.018

Table 5. Maximum variation of temperature in the adsorption bed

adsorbent	adsorption temperature (°C)	maximum variation of temperature	
		1st adsorption	2nd adsorption
K-AC	25	11°C	5°C
	50	7	4
	100	5	3
	150	2	2

착강도와 관련이 있으며 흡착강도가 약하면 발열량이 적고 온도 변화가 크지 않게 된다.

4. 결 론

두 가지 할로겐화 탄화수소를 각각 다섯 종류의 흡착제에 대하여 기상흡착 실험결과, 다음의 결론을 얻었다.

1. 프레온-12와 염화메틸렌의 흡착은 제올라이트나 SiO₂의 흡착제보다는 활성탄의 경우가 더 우수하였다.
2. 흡착등온선은 BET 상관식을 잘 만족시키며 상수 C 값으로 추산된 흡착열로써 흡착강도의 척도인 가역분율의 크기를 비교할 수 있다.

감 사

본 논문은 1989년 8월에 정년퇴임하시는 서울대학교 화학공학과 이재성 교수님의 퇴임을 기념하는 뜻으로

집필되었다. 아울러 이 논문에 포함된 연구내용의 일부는 한국학술진흥재단 연구비(1988년도)의 지원에 의하여 이루어진 것임을 밝혀둔다.

NOMENCLATURE

- C : constant in equation (1), [-]
- E_a : activation energy at adsorption, [kcal/mole]
- E_d : activation energy at desorption, [kcal/mole]
- P : pressure at adsorption equilibrium, [mmHg]
- P_o : saturation pressure, [mmHg]
- Q : heat of adsorption, [kcal/mole]
- V_m : monolayer adsorption amount, [m//g]
- V : adsorption amount, [m//g]

REFERENCES

1. Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 1, Vol. 5, Vol. 16, Vol. 20, Vol. 24, John Wiley & Sons, New York, 1981.
2. Sax, N.I.: "Dangerous Properties of Industrial Materials", 4th ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1975.
3. Molina, M.J. and Rowland, F.S.: *Nature(London)*, **249**, 810 (1974).
4. Ramanathan, V.: *Science*, **190**, 50 (1970).
5. Halocarbons: Effects on Stratospheric Ozone, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1976.; Stratospheric Ozone Depletion by Halocarbons, Chemistry and Transport, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1979.
6. 강석호: "할로젠화 탄화수소 화합물", 환경보전, **9**(152), 2(1987).
7. 강석호 등: "할로젠화 탄화수소의 흡착제거기술", 환경연구(영남대학교 환경문제연구소), **8**(2), 3(1989).
8. 강석호 등: "할로젠화 탄화수소의 흡착제거기술에 관한 연구", 한국학술진흥재단 연구보고서, 1988.
9. Breck, D.W., Eversole, W.G., Milton, R.M., Reed, T.B., and Thomas, T.L.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956).
10. Carman, P.C. and Raal, F.A.: *Proc. Roy. Soc. A.*, **209**, 38 (1951).
11. Carman, P.C. and Raal, F.A.: *Proc. Roy. Soc. A.*, **209**, 59 (1951).
12. Thomas, J.M. and Thomas, W.J.: "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, New York, 1967.
13. Collins, J.J.: *Chem. Eng. Prog.*, **64**, 66 (1968).
14. Slejko, F.L.: "Adsorption Technology", Marcel Dekker, New York, 1985.