

흡착질의 증기압이 흡착에 미치는 영향

김상원 · 권준호 · 강정화 · 송승구

부산대학교 응용화학공학부

(2007년 8월 24일 접수; 2007년 12월 24일 채택)

Effect of Vapor Pressure of Adsorbate on Adsorption Phenomena

Sang-Won Kim, Jun-Ho Kwon, Jeong-Hwa Kang and Seung-Koo Song

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Manuscript received 24 August, 2007; accepted 24 December, 2007)

Abstract

Adsorption process is largely influenced by pore structures of adsorbents and physical properties of adsorbates and adsorbents. The previous studies of this laboratory was focused on the role of pore structures of adsorbents. And we found some pores of adsorbates which have larger pore diameters than the diameter of adsorbate are filled with easily. In this study the effects of physical and chemical properties of adsorbates and adsorbents, such as pore size distribution, vapor pressure on adsorption were investigated more thoroughly at the concentration of adsorbate of 1000 ppm. The adsorption in the pore ranges of 2~4 times of adsorbates's diameter could be explained by space filling concept. But there was some condensation phenomena at larger pore ranges. The errors between the adsorbed amount of non-polar adsorbates and the calculated amounts by considering factors were found to be 44.46%, positively, and -142%, negatively. When vapor pressure is considered, the errors between the adsorbed amount of non-polar adsorbates and the calculated amounts were in the range of 1.69%~32.25% positively, and negatively -1.08%~-63.10%.

Key Words : Adsorption factor, Pore size distribution, Non-polar adsorbents, Vapor pressure

1. 서 론

본 실험실에서는 산업체에서 발생하는 휘발성 유기 화합물(VOCs)을 효율적으로 제거하고, 재활용하기 위한 연구의 일환으로 benzene, toluene, acetone, MEK(methyl ethyl ketone)를 비교적 높은 농도(약 5000 ppm)에서의 흡·탈착을 연구하였다. 일반적으로 흡착은 흡착제의 비표면적이 크면 흡착량이 많

다고 알려져 있다^{1,2)}. 그러나 실험을 통해 흡착량은 단순히 흡착제의 세공크기만의 영향을 받지 않는다는 것을 알게 되었다³⁾. Kwon⁴⁾은 실험을 통해 흡착질의 크기와 특성에 따라서 흡착제의 특성과 흡착질의 특성이 상이할 경우는 흡착질의 크기보다 Knudsen diffusion의 범위를 고려한 세공크기가 발달한 흡착제를 사용하는 것이 좋으며, 흡착제와 흡착질의 특성이 동일한 경우에는 Knudsen diffusion 이상의 세공크기가 발달한 흡착제를 사용하는 것이 좋은 것으로 사료되었다. Kang⁵⁾은 흡착질을 비극성 물질과 극성물질로 나누어 흡착량을 비교하였는데,

Corresponding Author : Seung-Koo Song, Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
Phone: +82-051-510-2398
E-mail: sksong@pnu.ac.kr

이때 비극성 물질의 흡착량이 극성물질의 흡착량보다 상대적으로 많았다. 이는 흡착제가 약간의 (-) charge를 띠기 때문에 그 영향으로 인해 비극성 물질의 흡착량이 조금 더 많았다고 사료되었다. 비극성 물질에서는 toluene의 흡착량이 benzene의 흡착량보다 상대적으로 작았다. 이는 benzene의 분자크기와 분자량이 toluene보다 조금 작아 확산이 용이하며 탈착이 더 쉽게 일어난 것으로 사료되었다. 극성 물질에서는 비극성 물질의 경우와 대조적으로, 분자량과 분자크기가 작은 acetone의 흡착량이 MEK보다 작았다. 이는 acetone이 MEK보다 상온에서 휘발성이 더 강한 물질이기 때문에 그 특성이 반영되었다고 사료되었다.

흡착제의 표면적이 클수록 흡착질의 흡착량이 증가하는 것은 일반적인 사실이다. 그러나 실제 흡착량은 흡착질의 분자크기에 따른 흡착제의 세공크기 분포에 영향을 받으며, 흡착질의 물리화학적 인자에 의해서도 영향을 받는 것으로 사료된다. 흡착제로 사용되는 상업용 활성탄 중 ACT(takeda), ACA(cargon60), ACC(cargon70) 활성탄에 benzene의 흡착량의 변화를 고찰하였다. 그 결과 흡착제의 비표면적이 큰 차이가 나는대도 불구하고 benzene의 흡착량에는 차이가 없다는 것을 알 수 있었다. 즉, 활성탄의 흡착량은 흡착질분자크기 이하의 세공영역의 비표면적에는 흡착되지 않고 분자크기보다 큰 세공에 흡착되거나 세공크기에 따라 흡착정도가 달라지므로 활성탄과 흡착질 간의 분자크기, 2차 결합 및 증기압 등의 물리화학적 성질에 흡착이 어떻게 영향을 받는지 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

흡착제는 석탄, 목재 등의 원료로 제조된 세공분포가 다른 4종류의 활성탄, ACT, ACA, ACC 그리고 ACI를 입수하여, 사용 전에 충분히 건조하여 실험

에 사용하였다. BET 측정기(Micromeritics, ASAP-2010)로 측정된 활성탄의 특성치는 Table 1과 같다. 사용한 4종류의 활성탄은 3,156~4,101 m²/g 범위의 BJH(Barrett, Joyner and Halendar) 누적표면적을 가지고 있으며, 석탄계 ACC활성탄이 제일 큰 누적표면적(4,101 m²/g)을 가지고 있으며 ACA활성탄이 적은 값(3156 m²/g)을 나타낸다. 흡착질은 비극성 물질로 hexane, heptane, octane의 알칸족과 benzene, toluene, p-xylene의 방향족을 사용하였다. 흡착질의 물성을 Table 2에 나타내었다. 흡착질의 분자크기(molecular diameter)는 Nist Chemistry WebBook에 실려진 분자의 형태와 분자 구조분석 프로그램 Chem3D를 사용하여 구하였다⁶⁾.

2.2. 실험방법

본 실험에 사용한 장치는 KS활성탄 시험방법 M1802-1993과 동일하다. 흡착질을 담은 병 속으로 일정량의 공기를 보내 기포를 발생시킴으로써 가스 상태의 증기를 발생시켰으며, 이때 흡착질을 담은 병으로 공급되는 공기량과 carrier가스의 공기량을 조절하여 일정농도의 흡착질 증기를 얻었다. 흡착관의 출구에서 유출농도(C)가 유입농도(C₀)와 거의 같은 수준(C/C₀≃1)이 되었을 때를 흡착평형으로 간주하고 흡착실험을 종료하였다. 흡착온도는 25°C, 유입농도는 1,000 ppm이다. 흡착질의 농도는 GC(HP 5890)로 분석했으며, BET비표면측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 77K에서 질소(N₂) 흡착에

Table 2. Selected physical properties of non-polar adsorbates

Adsorbate	Molecular weight	Molecular diameter (Å)	Vapor pressure (mmHg)
Hexane	86.18	4.51	158.0
Heptane	100.20	5.39	46.6
Octane	114.23	5.74	29.6
Benzene	78.11	4.39	96.0
Toluene	92.13	4.87	30.0
P-xylene	106.18	5.49	9.1

Table 1. Characteristics of activated carbons

	Activated carbon	Maker	S _{BET} (m ² /g)	S _{BJH} (m ² /g)	D _p (Å)
1	ACT	Takeda	1,323	4,094	18.80
2	ACA	Calgon	1,007	3,156	19.12
3	ACC	Calgon	1,242	4,101	19.75
4	ACI	China	1,123	3,484	18.60

의해 활성탄의 BET 비표면적(specific surface area, S_{BET}), 누적표면적(cumulative surface area, S_{BM})을 측정하였다. 흡착량은 흡착 전후의 무게차를 digital balance(Shimadzu, BL2200H)로 측정하여 계산하였다.

2.3. 분석방법

활성탄의 세공영역을 흡착질의 분자크기의 1배 ~2배, 2배~4배, 4배~6배 및 6배 이상으로 나누어 각 세공영역별 흡착량을 고찰하였다. 흡착질 분자크기이하의 세공영역에는 흡착질이 들어갈 수 없으므로 흡착에 영향을 미치지 않는다고 생각하고, 활성탄의 세공영역별 세공의 표면에 흡착질의 분자가 단층으로 조밀하게 흡착되는 것을 factor는 1로 정의하였다. 흡착질을 구, 활성탄 세공을 원통이라고 가정하고 각 평균지름에 대한 계산식으로 각 세공별 흡착 가능한 흡착질의 분자 개수를 구하고 이를 아보가드로 숫자로 나누어 주어 흡착량을 계산하였다. 실제 측정된 실험 흡착량과 계산된 흡착량과의 오차가 최소로 되는 factor를 각 세공영역별로 시행 오차법으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비극성물질의 흡착량 비교

비극성물질의 흡착능을 고찰하기 위해 주어진 실험조건에서 hexane, heptane, octane과 benzene, toluene, p-xylene의 각 활성탄에 대한 흡착량을 Table 3에 실었다. 각 활성탄에 흡착되는 hexane, heptane, octane, benzene, toluene 및 p-xylene의 흡착량은 각 흡착제의 표면적이 증가함에 따라 증가 되었다. 그러나 hexane, heptane, octane순으로 탄소수가 증가되고 분자량이 증가될수록 흡착량이 감소 될 것으로

사료 되었으나, heptane의 흡착량이 hexane의 흡착량보다 많았다. 방향족인 benzene, toluene, p-xylene도 탄소수가 증가될수록 흡착되는 경향을 벗어나, benzene의 흡착량이 toluene과 p-xylene의 흡착량보다 적은 경우가 많았다. 이와 같이 분자량이 증가하면 흡착량이 감소하는 것이 일반적인 경향으로 사료되나 hexane과 benzene은 동족계열에서 벗어난 경향을 나타내고 있었다. 또한 방향족의 흡착이 알칸계보다 많은 것은 비슷한 분자량을 가지나 분자적 경이 상대적으로 적어 세공에 더 깊숙이 흡착되는 것으로 생각되었다.

3.2. 각 활성탄에서의 비극성물질의 흡착능 비교

BJH방법으로 측정된 ACT, ACA, ACC, 및 ACI활성탄의 세공영역을 hexane, heptane, octane, benzene, toluene, 및 p-xylene의 분자크기에 따라 나눈 값을 분류하여 나타내고, 이들 활성탄에 흡착한 각 흡착질의 흡착량을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내어 비교하였다. 흡착질은 그 분자크기보다 큰 세공의 표면적의 증감에 따라 흡착되는 양상을 나타내었다.

3.3. 흡착제의 세공영역별에 공통된 흡착인자의 적용

흡착되는 흡착질의 양이 Fig. 1의 흡착제의 표면에 비례하는 양상으로 나타나지 않으므로 흡착제 세공의 크기에 따라 흡착양상이 다를 것으로 생각하고 각 세공영역별로 흡착되는 정도를 factor를 구하여 비교하고자 하였다. 고찰한 비극성 물질의 흡착을 동시에 만족하면서 오차를 적게 하는 세공영역별 factor를 산출하여 Table 4에 나타내었다. 실험 흡착량으로부터 구한 factor는 흡착질 분자크기를 기준으로 세공이 분자크기의 1~2배 영역에서는 그

Table 3. Adsorption amounts of non-polar adsorbates on each adsorbent (mmol/g) at the concentration of 1000 ppm and 25°C

Adsorbate (mmol/g)	Adsorbent	ACT	ACA	ACC	ACI
	Specific surface area	4094.24 m ² /g	3156.88 m ² /g	4101.33 m ² /g	3194.67 m ² /g
Hexane		2.59	1.97	2.78	1.82
Heptane		2.66	2.30	2.83	2.40
Octane		2.45	2.39	2.68	2.10
Benzene		3.37	2.36	3.33	2.39
Toluene		3.43	3.25	3.76	3.12
p-Xylene		3.19	2.78	3.50	2.81

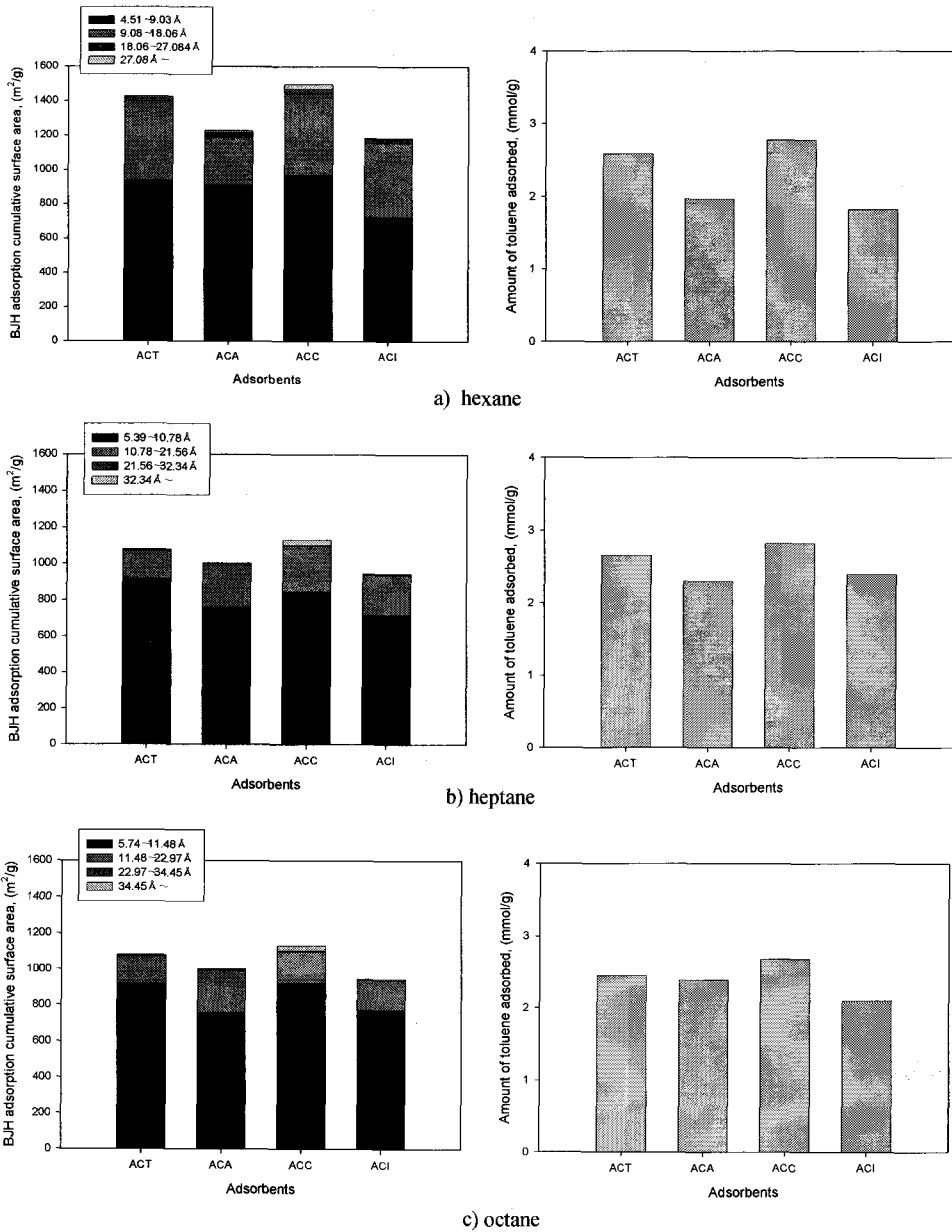


Fig. 1. Cumulative surface areas of various activated carbons according to pore sizes calculated by BJH method and adsorbed amounts of hexane, heptane, and octane on each adsorbents by dynamic method.

값이 0.56, 2배~4배 영역에서는 0.70, 4배~6배 영역에서는 1.17, 그리고 6배 영역 이상에서는 7.50이 얻어졌다. Fig. 3에 hexane, heptane, octane, benzene, toluene, p-xylene에서 구한 factor를 적용한 계산 흡착량과 실험 흡착량과의 비교를 나타내었다.

Hexane, heptane 및 benzene에서 계산 흡착량이 실험 흡착량보다 크게 나왔으며 octane, toluene 및 p-xylene에서는 실험 흡착량 값이 더 높았다. 이들 물질에 대한 실험 흡착량과 계산 흡착량의 차이를 Table 5에 나타내었다. 실험흡착량과 계산흡착량

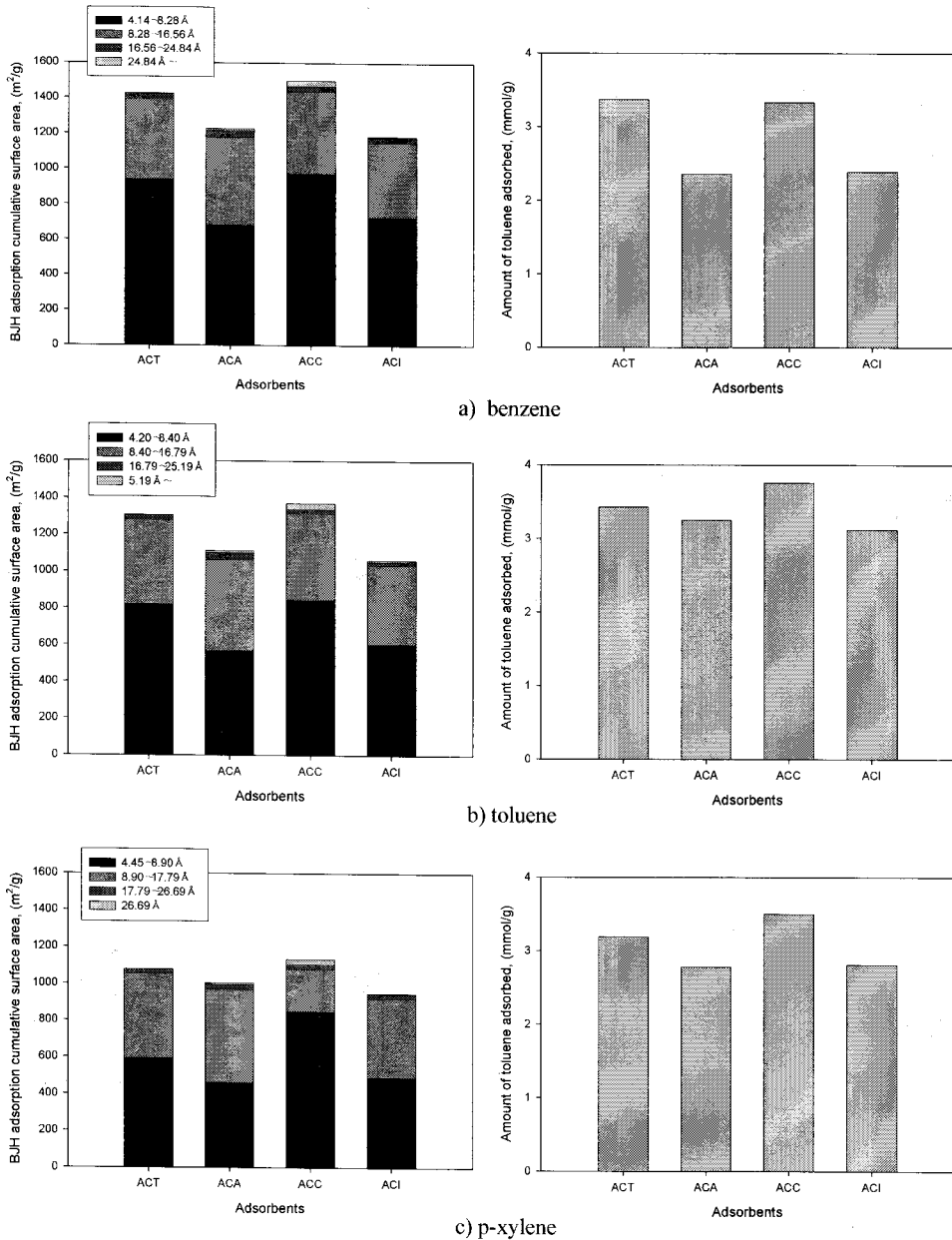


Fig. 2. Cumulative surface areas of various activated carbons according to pore sizes calculated by BJH method and adsorbed amounts of benzene, toluene, p-xylene and octane on each adsorbents by dynamic method.

의 차이가 hexane이 ACC에 흡착할 때 크기는 44.46%에서 p-xylene이 ACT에 흡착할 때 작게는 -142%로 나타났다.

이러한 결과는 세공의 물리적인 형상이 본 연구에서 가정한 매끄러운 원통형이 아닌 것에 기인할

수도 있지만 분자의 유동성차이에 따라 쉽게 흡착되기도 하고 또한 쉽게 탈착이 되는 것에 기인할 것으로 생각하고 유동성에 따른 흡착변화를 고찰하였다.

Table 4. Factors according to pore ranges of non-polar adsorbates under experiment

Adsorbate	Adsorbate's molecular diameter ~ 2 times	2 ~ 4 times	4 ~ 6 times	6 times more ~
Hexane	4.51~9.03 Å	9.08~18.06 Å	18.06~27.08 Å	27.08 Å ~
Heptane	5.39~10.78 Å	10.78~21.56 Å	21.56~32.34 Å	32.34 Å ~
Octane	5.74~11.48 Å	11.48~22.97 Å	22.97~34.45 Å	34.45 Å ~
Benzene	4.14~8.28 Å	8.28~16.56 Å	16.56~24.84 Å	24.84 Å ~
Toluene	4.20~8.40 Å	8.40~16.79 Å	16.79~25.19 Å	25.19 Å ~
p-Xylene	4.45~8.90 Å	8.90~17.79 Å	17.79~26.69 Å	26.69 Å ~
Factor	0.56	0.70	1.17	7.50

Table 5. Comparison between errors on ACT, ACA, ACC and ACI activated carbons in case of non-polar adsorbate adsorption

	ACT	ACA	ACC	ACI
Hexane	19.74	38.96	44.46	37.95
Heptane	-3.13	22.08	35.03	-4.26
Octane	-75.24	-50.82	-5.80	-57.87
Benzene	6.17	36.21	38.08	24.53
Toluene	-50.52	-38.68	2.39	-51.47
p-Xylene	-142.83	-91.33	-40.24	-114.15

3.4. 흡착에 영향을 미치는 흡착질의 증기압

앞 절의 고찰에서 나타난 바와 같이 흡착질의 흡착을 단순히 흡착제의 비표면적과 세공 분포에만 영향을 받는다고 가정한 계산 흡착량은 실험 흡착량을 예측할 수 있는 하나의 지표가 될 수는 있지만, 많은 실험에서 많게는 100%이상의 오차를 나타내었다. 이러한 오차는 흡착이 흡착제와 흡착질의 다른 성질에도 영향을 받는다는 것으로 사료 되었다. 여기서는 흡착질의 흡착과 탈착의 용이성이 흡착에 영향을 미칠 것으로 생각하고 흡착질의 유동성을 고려하고자 흡착질의 휘발도, 즉 증기압의 영향을 고찰하였다.

3.5. 분자의 유동성

분자의 유동성은 여러 가지 물성에 연유된 물리적 성질인데, 일반적으로 증기압이 높다는 것은 분자간의 인력이 적어서 분자의 유동성이 증가하여 기화가 잘 된다는 의미다. 즉 증기압이 높으면 응축이 잘 일어나지 않는다. 증기압은 물질 고유의 성질로 분자량이 작은 물질이 일반적으로 증기압이 높으나, 분자 구조에 따라 다르기도 하다. 실험에 사용된 물질의 증기압을 Table 2에 나타내었다. 앞의 결

과에 따르면 각각의 흡착질 중에서 분자량이 적고 분자크기가 작은 물질들은 실험 흡착량이 계산 흡착량보다 적었고, 큰 분자량을 가진 물질들은 실험 흡착량이 계산 흡착량보다 많았다.

즉, 분자량이 적고 증기압이 높은 물질은 탈착이 쉬울 것이므로 흡착량이 적을 것이다. 이 영향을 수치적으로 환산하여 계산 흡착량과 실험 흡착량을 비교해 보았다.

3.6. 증기압계수 계산

앞 절에서 고찰한 흡착질의 분자 크기와 흡착제의 세공크기에 따른 계산 흡착량에 증기압의 인자를 적용함으로써 계산 흡착량이 실험 흡착량에 어느 정도 접근하는가를 고찰하였다. 각 흡착제에 흡착되는 특정물질의 실험 흡착량과 계산 흡착량과의 오차 평균값을 구하고 그때의 증기압을 구하여 흡착하고자 하는 흡착질의 증기압으로 나눈 다음 이를 지수함수화 하여 앞의 계산 흡착량을 보정하였다.

$$X_{vap} = X_{pore} * \left(\frac{P_{ave}}{P_{vap}}\right)^{\alpha} \quad (1)$$

X_{vap} = calculated adsorption amount effected by vapor pressure

X_{pore} = calculated adsorption amount effected by pore area

P_{ave} = average vapor pressure

P_{vap} = vapor pressure of adsorbates

α = factor of vapor pressure

앞에서 구한 계산 흡착량에 증기압의 영향을 고려 해 구한 새로운 계산 흡착량과 실험 흡착량의 오차를 Table 6에 나타내었다.

비극성물질의 경우 양의 오차의 범위가 1.69%에

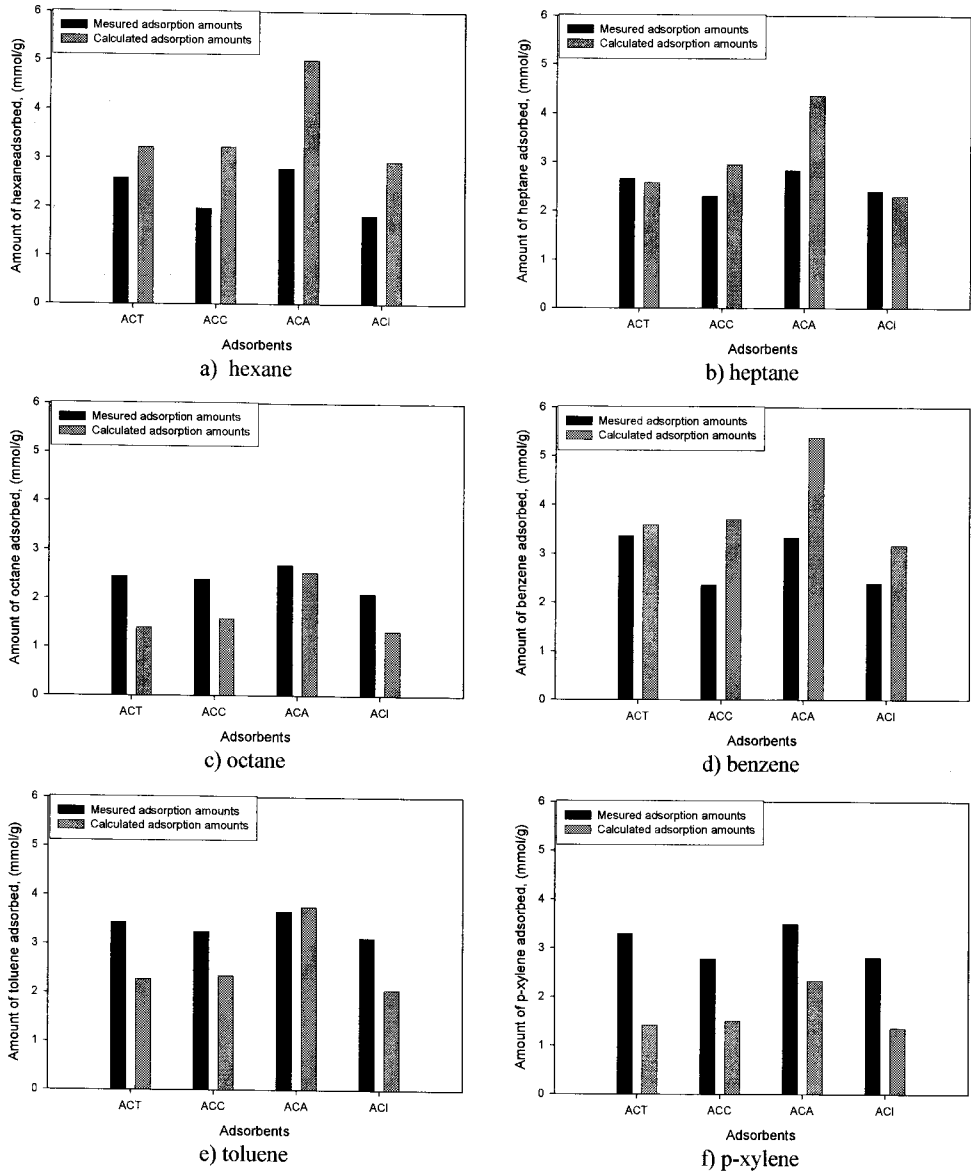


Fig. 3. Comparison between measured and calculated amounts of adsorption on ACT, ACA, ACC and ACI activated carbons using combined factor.

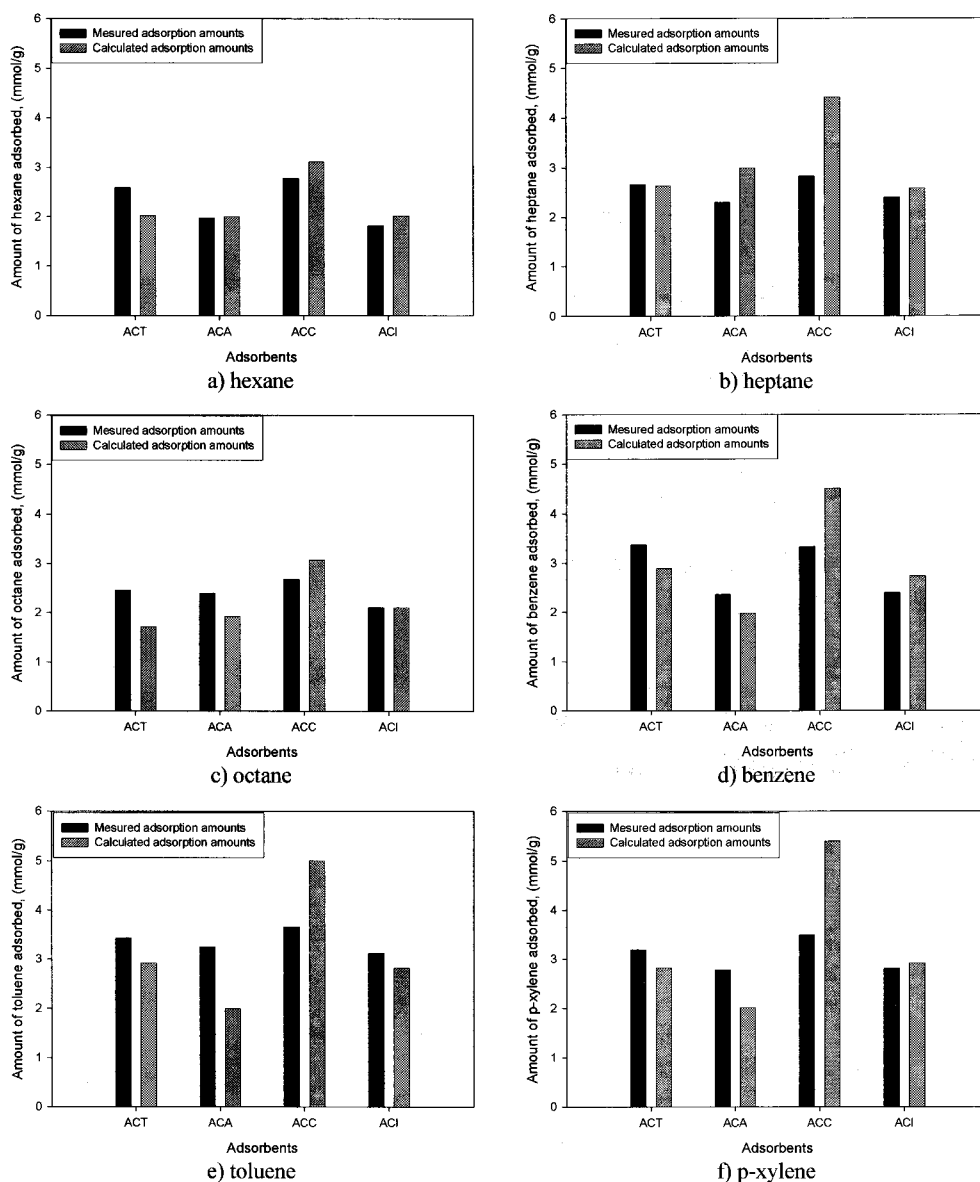
서 35.25%며 음의 오차는 -1.08%에서 -63.10%로 계산 흡착량이 실험 흡착량보다 큰 경우와 적은 경우가 적절히 섞여 있었다. 이를 앞 질의 Table 5와 비교하면 증기압을 고려하였을 때 훨씬 실험 흡착량에 가깝게 예측할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 비극성물질의 실험 흡착량과 증기압의 영향을 고려한 계산 흡착량과의 관계를 나타낸 것

이고, Fig. 5a에는 비극성물질의 실험흡착량과 흡착질의 분자크기에 따른 흡착제의 세공분포만을 고려한 factor를 적용한 계산 흡착량과의 오차를 나타낸 것이며, Fig. 5b는 비극성물질의 실험흡착량과 증기압 factor를 고려한 계산 흡착량과의 오차를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 관찰 할 수 있는 바와 같이 계산 흡착량과 실험흡착량과의 오차범위가 줄어든 것을

Table 6. Comparison between errors in ACT, ACA, ACC and ACI activated carbons in case of non-polar adsorbate adsorption including vapor pressure factor

	ACT	ACA	ACC	ACI
Hexane	-28.20	1.69	10.50	9.79
Heptane	-1.08	22.99	35.80	6.99
Octane	-43.23	-24.29	12.80	-17.45
Benzene	-16.49	-19.46	26.20	12.32
Toluene	-17.36	-63.10	26.94	-10.50
P-xylene	-12.95	-38.54	35.23	3.81

**Fig. 4.** Comparison between measured and calculated amounts of non-polar adsorbates adsorption on ACT, ACA, ACC and ACI activated carbons using vapor pressure factor.

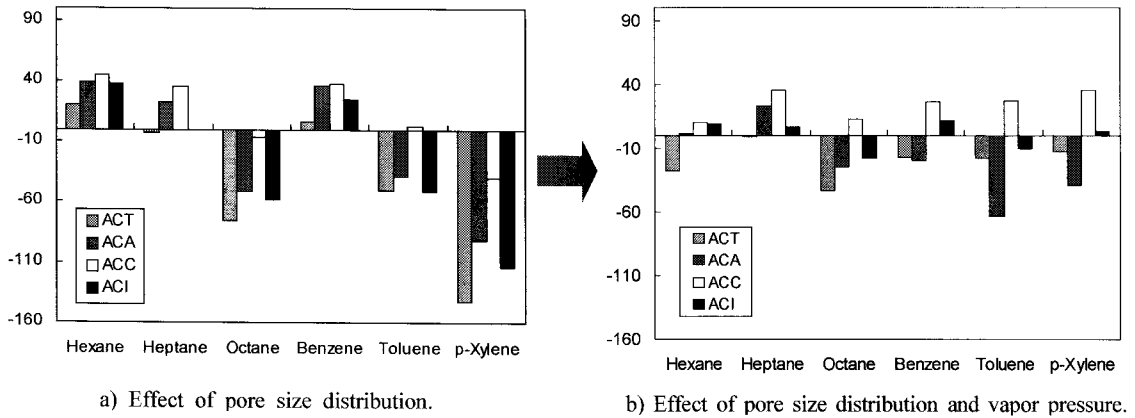


Fig. 5. Errors between measured and calculated amounts of non-polar adsorbates adsorption on ACT, ACA ACC and ACI activated carbons by considering pore size distribution and vapor pressure.

알 수 있다.

4. 결 론

흡착이 흡착제의 표면적에 비례 하지만, 세공의 크기에 따라 흡착의 정도가 달라진다. 또 비극성 흡착질에서 분자량이 증가하면 흡착량이 감소하는 것이 일반적인 경향으로 사료되나 알칸족인 hexane, heptane, octane의 흡착실험결과 hexane의 흡착량이 heptane의 흡착량보다 작았다. 방향족에서도 같은 현상으로, toluene의 흡착량이 benzene보다 많았다. 방향족의 흡착이 알칸계보다 많은 것은 비슷한 분자량을 가지나 분자직경이 상대적으로 작아 흡착이 더 용이하였을 것으로 사료되었다.

실험에 사용된 비극성 흡착질의 흡착량을 세공영역별로 분류하여, 세공비표면적에 factor를 적용하여 계산 흡착량을 구하였다.

Hexane, heptane 및 benzene에서 계산 흡착량이 실험 흡착량보다 크게 나왔으며 octane, toluene 및 p-xylene에서는 실험 흡착량 값이 더 높았다. hexane이 ACC에 흡착할 때 오차가 44.46%에서 p-xylene이 ACT에 흡착할 때 -142%로 나타났다.

흡착에 증기압이 영향을 미칠 것으로 생각하고 factor에 고려하였다. 비극성물질의 경우 양의 오차의 범위가 1.69%에서 35.25%며 음의 오차는 -1.08%에서 -63.10%로 계산 흡착량이 실험 흡착량보다 큰 경우와 적은 경우가 적절히 섞여있다. 이를 앞 절의

세공영역에 따른 계산 흡착량은 증기압을 고려하였을 때 훨씬 실험 흡착량에 가깝게 예측할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유 과제 학술연구비(2년)에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) Jack W., 1997, Chemical engineering thermodynamics, Appendix III, John Wiley & Sons, Inc, 55-57, 152-154.
- 2) Ruthven D. M., 1984, Principles of adsorption and adsorption process, Wiley, New York, 10-90.
- 3) Lee S. W., Bae S. K., Kwon J. H., Na Y. S., An C. D., Yoon Y. S., Song S. K., 2005, Adsorption characteristics of toluene vapor according to pore structures of zeolite 5A modified with hydrochloric acid, J. of KSEE, 27(8), 807-812.
- 4) Kwon J. H., 2006, Adsorption and desorption characteristics of VOCs on activated carbon according to pore areas, Thesis, Dept. of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan.
- 5) Kang J. H., 2007, The effect on adsorption caused by relation between pore sizes of activated carbons and physical properties of adsorbates, Thesis, Dept. of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan.
- 6) Kwon J. H., Kang J. H., Kim S. W., Song S. K., 2007, Effect on adsorption caused by relationship between pore sizes of activated carbons and physical properties of non-polar adsorbates, J. Environ Sci., 1(3), 377-383.