HWAHAK KONGHAK Vol. 24, No. 4, August 1986, pp. 299 - 304
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)



# NaA, CaA 및 Alumina상에서 Dichlorodifluoromethane 中의 水分의 吸着分離 特性

李榮燮 · 朴健裕* · 河白顯

漢陽大學校 化學工學科
*韓國科學技術院

(1986년 3월 4일 접수, 1986년 4월 25일 채택)

# Adsorptive Separation Characteristics of Water from Dichlorodifluoromethane on NaA, CaA and Alumina

**Young Sub Lee, *Kun You Park and Baik Hyon Ha**

*Department of Chem. Eng., Hanyang University*
**Korea Advanced Institute of Science & Technology, Seoul, Korea*

(Received 4 March 1986; accepted 25 April 1986)

## 要 約

Dichlorodifluoromethane中에 含有되어 있는 微量의 水分을 選擇 吸着하는데 效果的인 吸着劑를 검토하기 위해 제올라이트 A와 活性알루미나상에서 물의 吸着 및 脫着特性과 破過曲線을 測定·研究하였다. 가스크로마토그라프에 의해 低壓領域에서 吸着等溫線과 昇溫 熱脫着曲線을 구하였으며 이로부터 구한 破過曲線으로부터 分子濾過作用을 하는 제올라이트 A가 活性알루미나보다 dichlorodifluoromethane중에 함유된 水分의 分離效果가 좋음을 알았다. CaA가 NaA보다 吸着容量은 컸으며 脫着에서는 NaA가 더 容易한 것을 확인하였다.

**Abstract**—The adsorption and desorption properties of water and breakthrough curves of dichlorodifluoromethane-water system were measured on zeolite NaA, CaA, and activated alumina to see the adsorption characteristics, which are effective for the separation of water from dichlorodifluoromethane-water mixture gas. The adsorption isotherms at low equilibrium pressure and the temperature programmed desorption curves of water were measured by gas chromatography. The separation of water from dichlorodifluoromethane on molecular sieving zeolite A has been found to be more effective than on activated alumina by comparing breakthrough curves which were determined from the measured isotherms. It may be ascertained that NaA is the most effective adsorbent from a standpoint of the regeneration by desorption process, although CaA adsorbs water more than NaA.

## 1. 緖 論

無定型 실리카알루미나의 表面은 히드록실기를 가지고 있으며 이러한 표면의 성질이 水分과의 親水 相互作用으로 吸着이 잘 일어난다[1]. 또 한 $(Si \cdot Al)O_4$ 四面体의 3次元 配列을 하고 있는 제올라이트도 유사한 親水性의 성질을 갖고 있다[2]. 그러나 알루미나와는 달리 제올라이트는 均一한 微細孔으로 이루어져 있어 분자 여과작용을 할 뿐만 아니라 水分과 강력한 親和力을 나타내어 極微量의 水分을 除去하는데 우수한 건조제로 사용될 수 있다. 특히 제올라이트A는 有効細孔徑이 CaA의 경우 5Å, NaA인 경우 4Å 그리고 KA인 경우 3Å 등 被乾燥物質의 特性에 따라 적절하게 선정 사용할 수 있다. 본 研究에서는 冷媒로서 사용되고 있는 dichlorodifluoromethane中에 微量으로 存在하는 水分을 除去하는데 제올라이트A의 吸着 및 脫着特性을 糾明하는 基礎研究를 수행하는데 重点을 두었다. 즉 dichlorodifluoromethane과 물의 活動分子半徑은 각각 4.4Å 및 2.65Å으로 알려져 있으므로[3] 分子 濾過作用이 가능한 CaA, NaA 그리고 細孔徑이 큰 活性알루미나를 사용하여 물의 吸着等温線 및 脫着特性曲線 그리고 破過曲線을 얻고 比較 検討하였다.

## 2. 実 験

### 2 - 1. 吸着剤 選定 및 前処理

사용한 제올라이트는 미국 Union Carbide 사의 Molecular Sieve 5A (CaA, PLTS, 1/8 inch pellet)를 출발물질로 사용하였다. NaA는 CaA 100g을 1 N NaCl 용액 1000m*l*로 80℃에서 4회 반복이온交換처리하고 증류수로 염소이온이 검출되지 않을 때까지 충분히 세척한 후 건조하여 제조하였다. 吸着剤는 実験目的에 따라 吸着 및 脫着実験에는 80/100 mesh, 破過曲線 測定実験에는 20/30 mesh로 粒度를 調節하였고 実験 직전 질소 분위기하에서 300℃, 16시간 前処理를 실시하였다.

### 2 - 2. 吸着 및 脫着実験

여러가지 温度에 대한 吸着等温線과 脫着曲線은 가스크로마토그라프를 사용하여 測定하였다[4, 10].

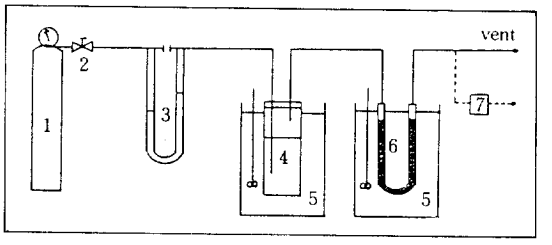


**Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for adsorption breakthrough curve experiment**
1. Freon-12 cylinder 2. Needle valve
3. Flow meter
4. Water vapor saturator
5. Constant thermal bath
6. Adsorption bed 7. Gas chromatography

吸着温度는 80~220℃ 범위에서 試料의 量은 0.14~0.2g, 同伴気体의 流速은 23~30m*l*/min로 하였다. 脫着実験은 40℃에서 300℃까지 昇温率 6~20℃/min 범위에서 試料의 量 0.05~0.1g, 同伴気体의 流速을 15m*l*/min로 하여 実施하였다.

### 2 - 3. 破過曲線 測定

純度 99.9%의 dichlorodifluoromethane을 Fig. 1과 같은 装置를 利用하여 一定한 分壓의 水分을 含有하는 water-dichlorodifluoromethane의 가스 混合物을 만들어 吸着管에 導入하였다. 吸着管은 内径이 3.7mm이고 길이는 13.9cm인 U字型 Pyrex 管을 사용하였다. 吸着管 出口가스의 組成은 一定時間마다 gas chromatograph로 分析하였다.

## 3. 結果 및 検討

### 3 - 1. 吸着等温線

여러가지 吸着剤에 대하여 130℃에서 測定된 물의 吸着等温線은 Fig. 2a와 같으며 Fig. 2b에는 平衡壓 10mmHg에 대한 等壓線을 나타내었다. 活性알루미나에 비해 제올라이트 A가 同一한 平衡壓에서 큰 吸着量을 갖고 있음을 보여 주고 있다. CaA는 총 陽이온 密度(陽이온數/unit cell)가 NaA 에 비해 50%가 적고 반면 細孔容積이 增加되어 있다[3]. 또 2価 陽이온이 가지는 静電気場이 1価 陽이온보다 크므로[5, 6] 吸着容量은 CaA가 NaA 보다 有利하다고 할 수 있다. 그러나 Fig. 2b의 等壓線에서 볼 수 있듯이 温度가 增加할수록 吸着量의

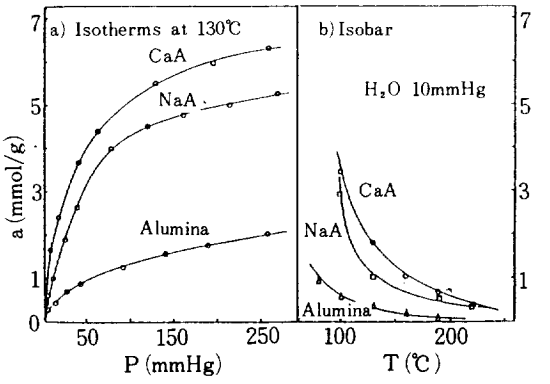


**Fig. 2. Adsorptions of water on NaA, CaA and activated alumina.**

減少率이 NaA편이 CaA보다 더 크다는 것은 水分의 吸着分離乾燥作用으로는 NaA가 有利함을 알 수 있다.

### 3 - 2. 昇温 熱脫着

吸着剤의 再生性을 検討하기 위하여 물의 熱脫着曲線을 구하여 보았다. 熱脫着은 温度上昇에 대해 脫着된 기체의 分壓変化를 分壓 対 時間, 혹은 分壓 対 温度로서 脫着曲線을 얻는 것이다. 이러한 曲線을 얻는데 장애요인은 주로 再吸着, 反応 및 管壁의 吸着等이 있을 수 있다. 그러나 이들의 영향을 무시할 수 있다면 被覆率 $\theta$의 脫着速度에 관한 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다[7].

$$-d\theta/dt = k_d \cdot \theta^n = A \cdot \exp(-Ed/RT) \cdot \theta^n \quad (1)$$

여기서 $k_d$는 脫着速度常数이고 A는 빈도인자, Ed는 脫着 活性化에너지이다. 윗 式에서 脫着速度는 温度에 따라 増加하지만 그에 따라 被覆率은 減少하게 된다. 그 結果 脫着速度는 어느 温度(Tm) 에서 最大値를 나타내게 된다. 여러가지 吸着剤에 대하여 昇温率 $\beta = 6$ ℃/min에서 얻어진 脫着曲線을 Fig. 3 에 나타내었다. 活性알루미나의 경우 두 개의 peak를 갖는 완만한 탈착곡선에 tailing 현상을 갖고 있다. 반면 제올라이트A의 탈착곡선은 대략 세 개의 peak로 된 非対稱곡선으로 되어 있다. 첫째 peak는 細孔内 非特性吸着의 脫着에 기인하고 둘째 peak는 陽이온과 같은 吸着点과 相互作用을 갖고 있던 水分이며 세째 peak는 表面擴散에 의한 水分에 기인하는 peak로 보여진다.

式(1)에서 脫着速度의 次数를 "1"이라고 가정하

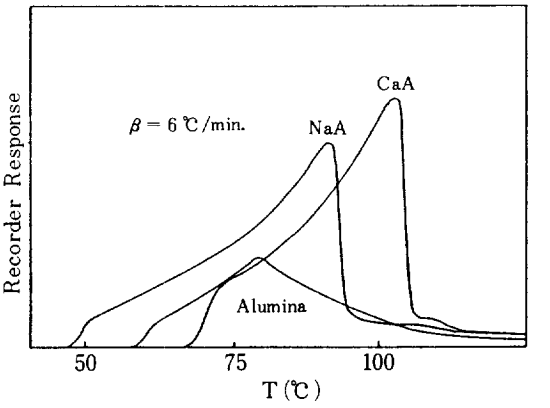


**Fig. 3. TPD curves for NaA, CaA and activated alumina.**

고 $T = T_0 + \beta t$의 一定昇温率 下에서 $d^2\theta/dt^2 = 0$으로부터 Tm에 관한 式을 유도하면 다음과 같다.

$$\frac{Ed}{RTm^2} = \frac{A}{\beta} \exp(-Ed/RTm) \quad (2)$$

물의 注入量을 달리하여 구한 脫着曲線으로부터 最大 脫着速度가 일어나는 温度(Tm)를 구하고 Fig. 4와 같이 表示하였을 때 直線관계를 보여 주므로서 n=1이라고 가정하여 만든 (2)式은 이 吸着系를 잘 表現할 수 있는 式으로 인정된다. Fig. 4의 기울기와 截片으로부터 脫着活性化에너지(Ed)와 빈도인자(A)를 구하여 Table 1에 정리하였다. CaA와 NaA를 비교하여 보면 1가와 2가에 따른 脫着活性化에너지에는 별로 차이가 없는 반면 빈도인자

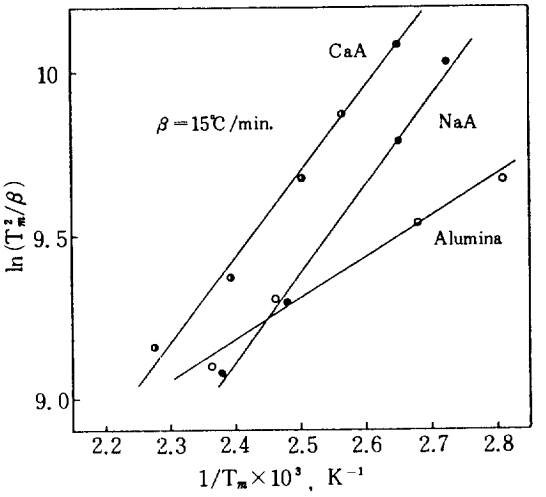


**Fig. 4. Plots of $\ln(T_m^2/\beta)$ vs. $1/T_m \times 10^3$**

**Table 1. Frequency factor and activation energy for desorption when n=1.**

| Adsorbent | A (1/sec) | $E_d$ (kcal/mole) |
|---|---|---|
| NaA | 255.4 | 5.5 |
| CaA | 83.6 | 5.0 |
| Activated alumina | 2.5 | 2.4 |

에서의 차이는 CaA가 물에 대하여 吸着性能이 더 크기 때문인 것으로 보여진다.

### 3-3. 破過曲線

固定層 吸着塔에 微量의 水分을 함유하는 dichlorodifluoromethane 가스를 통과시켜 吸着劑에 따른 破過曲線을 구하였다. 破過曲線은 비교적 낮은 分壓條件에서 Langmuir형 等温吸着式을 적용할 수 있다는 가정하에 다음의 物質收支式과 吸着速度式으로부터 吸着塔 出口濃度 (C)와 経過時間 (t) 간의 관계식을 導出할 수 있다[8].

(1) 物質收支

$$\epsilon\frac{\partial c}{\partial t}+\rho_s\frac{\partial a}{\partial t}+\epsilon v\frac{\partial c}{\partial x}=0 \qquad (3)$$

$$\rho_s\frac{\partial a}{\partial t}=k\alpha\,(c-c^*) \qquad (4)$$

(2) 操作線

$$c/c_o=a/a_o \qquad (5)$$

(3) Langmuir 吸着等温線

$$c^*/c_o=(a/a_o)/[1+K_A P_o(1-a/a_o)] \qquad (7)$$

(3)~(7)式으로부터

$$\frac{1}{K_A P_o}\ln\left(\frac{c}{c_o-c}\right)+\ln\left(\frac{2c}{c_o}\right)=\frac{k\alpha c_o}{\rho_B a_o}(\hat{t}-\hat{t}_{1/2}) \qquad (8)$$

여기서 $\hat{t}=t-x/u$이고 $c=c_o/2$에서 $\hat{t}=\hat{t}_{1/2}$이다. 물에 대한 40℃에서의 Langmuir 吸着等温式(주1)은 앞서 測定한 高温에서의 吸着等温線 資料를 Polanyi 理論[11]에서 出発한 Dubinin-Astarkov式[12]에 적용시켜 구하였다. 이 式을 이용하면 한개의 等温線 data로부터 여러 다른 温度에 대한 吸着等温線 을 구할 수 있다[4]. Fig. 5에서와 같이 低壓영역에서 40℃로 換算된 実験値는 Langmuir isotherm 으로

(주1) : Langmuir isotherm; $\frac{P}{V}=\frac{1}{V_o K_A}+\frac{1}{V_o}P$

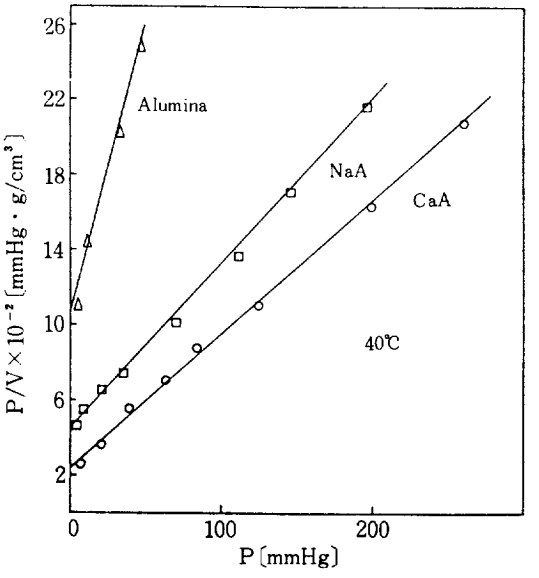


**Fig. 5. Langmuir plots for NaA, CaA and activated alumina at 40℃.**

잘 表現됨을 보여주고 있다. Fig. 6은 2.6%의 水分을 함유하는 dichlorodifluoromethane의 CaA와 活性알루미나에 대한 破過曲線이다. 実線은 (8) 식을 이용하여 計算된 값이고 点은 実験値이다. 飽和状態에서 計算値는 実験値와 약간의 오차가 있으나 비교적 낮은 分壓에서는 Langmuir 吸着式이 이 系에도 잘 적용됨을 알 수 있다. 일반적으로 CaA는 420 K 이하에서는 4.4 Å보다 큰 分子는 거의 吸着이 이루어지지 않는다[13]. Dichloro-

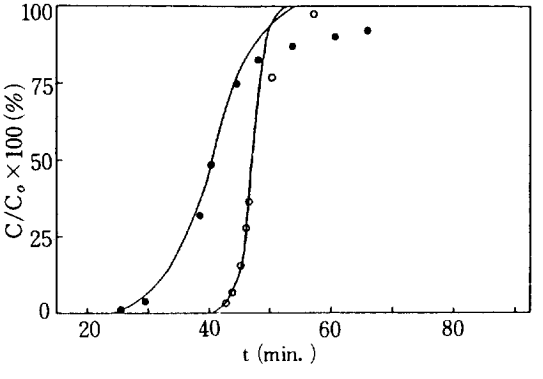


**Fig. 6. Adsorption breakthrough curves for water vapor on CaA (○) and activated alumina (●) at 40℃, $P_o$=19.76mmHg and carrier gas flowrate is 100ml/min.**

difluoromethane의 分子크기는 4.4Å이므로 적어도 420 K 이상의 온도가 되어야 吸着이 可能하며 이로 미루어 NaA에는 dichlorodifluoromethane은 吸着이 거의 不可能하다고 생각된다. 또 破過曲線에서 CaA의 水分 吸着 分離能으로부터 제올라이트 NaA 가 dichlorodifluoromethane으로부터 水分을 除去하는데 보다 有用할 것임을 予測할 수 있다.

## 4. 結 論

昇温熱脫着에서 脫着速度常数의 크기는 NaA > CaA > Alumina 順으로 減少하였으며 그 값은 다음과 같다.

$k_d(NaA) = 255.4 \exp(-5.5/RT)$

$k_d(CaA) = 83.6 \exp(-5.0/RT)$

$k_d(Alumina) = 2.5 \exp(-2.4/RT)$

또 dichlorodifluoromethane으로부터 微量의 水分을 除去하는데에도 分離能은 제올라이트 A가 alumina 보다 훨씬 우수하고 그 中에서도 NaA가 적합함을 알 수 있었다.

## 감 사

本 研究의 遂行을 위하여 研究費를 支援하여 주신 科学技術処 및 蔚山化学(株)과 論文作成 過程에서 많은 助言을 주신 KAIST의 魚勇善 博士께 感謝드립니다.

## NOMENCLATURE

A : frequency factor
a : solid-phase concentration of adsorbate, mmol/g
$a_o$ : value of "a" at equilibrium with feed concentration $C_o$
C : concentration in fluid, mole/cm$^3$
$C_o$ : feed concentration, mole/cm$^3$
$C^*$ : adsorbate concentration on the solid surface, mole/cm$^3$
$E_d$ : activation energy for desorption, kcal/mole
$K_A$ : adsorption equilibrium constant
k : mass transfer coefficient, cm/sec in Eq.(4)
$k_d$ : rate constant for desorption
n : order of desorption process
P : partial pressure of the adsorbate, mmHg
$P_o$ : partial pressure of adsorbate at inlet of the column, mmHg
R : gas constant, 1.987 cal/mol. K
T : temperature, K
$T_m$ : maximum temperature, K
$T_o$ : initial temperature, K
t : time, sec
$\hat{t}$ : time following the arrival of a fluid particle, equal to $t-(x/u)$ sec
u : velocity at which the pattern moves along the bed, cm/sec
$v$ : average fluid velocity in the interstices between the particles; note that $\epsilon v$ is superficial fluid velocity, cm/sec
V : gas volume adsorbed, cm$^3$/g of adsorbent
x : axial distance along the bed, cm
$\alpha$ : interfacial area of solid phase per volume of bed, cm$^2$/cm$^3$
$\beta$ : heating rate °C/min
$\epsilon$ : fraction void space in packed bed
$\theta$ : coverage
$\rho_B$ : bulk density, g/cm$^3$

## REFERENCES

1. Young, G.J. : *J. Colloid Sci.*, **13**, 67 (1958).
2. Chen, N.Y. : *J. Phys. Chem.*, **80**(1), 60 (1976).
3. Breck, D.W. : "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York (1974).
4. Lee, Y.S., Park, K.Y. and Ha, B.H. : *HWAHAK KONGHAK*, 23(2), 109 (1985).
5. Rabo, J.A., Angell, C.L., Kasai, P.H. and Shomaker, V. : *Disc. Faraday Soc.*, **41**, 328 (1966).
6. Venuto, P.B. and Landis, P.S. : *Adv. Catal.*, **18**, 261 (1968).
7. Dawson, P.T. and Walker, P.C. : "Experimental methods in catalytic research", Vol. III, AP, P211 (1976).
8. Sherwood, T.K., Pigford, R.L. and Wilke, C. R. : "Mass transfer", McGraw-Hill (1975).
9. Garg, D.G. and Ruthven, D.M. : *Chem. Eng.*

*Sci.*, **29**, 571 (1974).
10. Kiselev, A.V. and Yashin, Y.I. :"Gas Adsorption Chromatography" Plenum Press, N.Y. (1969).
11. Polanyi, M. : *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 316 (1933).
12. Kowazoe, K., Kawai, T., Eguchi, Y. and Itoga, K. : *J. of Chem. Eng. Japan*, **7**, 158 (1974).