

Polyethylene Glycol로 피복된 실리카 겔에 대한 혼합 증기의 경쟁흡착

김부웅[†] · 구현서* · 이태종**

부산대학교 공과대학 화학공학과

*동명전문대학 공업화학과

**경북대학교 공과대학 화학공학과

(1994년 7월 16일 접수, 1994년 11월 24일 채택)

Competitive Adsorption of Vapor Mixtures on Polyethylene Glycol-Coated Silica Gel

Bu-Ung Kim[†], Heon-Seo Koo* and Tae-Jong Lee**

Dept. of Chemical Engineering, Pusan National University

**Dept. of Industrial Chemistry, Dongmyung Junior College*

***Dept. of Chemical Engineering, Kyungpook National University*

(Received 16 July 1994; accepted 24 November 1994)

요 약

Polyethylene glycol로 피복된 실리카 겔의 흡착특성을 조사하기 위하여 acetone, methanol의 단일성분과 2성분 증기 혼합물에 대한 흡착등온선을 얻었다. 단일 성분의 흡착등온선은 Freundlich 등온식으로, 2성분 흡착등온선은 Freundlich형 2성분 등온식으로 잘 설명되었다. 실리카 겔을 polyethylene glycol로 피복하면 흡착경쟁성이 변화하며 흡착 경쟁성은 Freundlich형 2성분 등온식의 경쟁계수와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

Abstract—To investigate adsorption characteristics of polyethylene glycol-coated silica gel, adsorption isotherms for single components and binary vapor mixtures of acetone and methanol were obtained. Single component isotherms conform to Freundlich isotherm and binary adsorption isotherms are described by Freundlich-type bicomponent isotherm very well. It was found that coating of silica gel with polyethylene glycol affected the adsorption competition of silica gel and the adsorption competition had a close relation to the competition coefficient of Freundlich-type binary isotherm.

1. 서 론

일반적인 흡착제의 하나로 이용되는 실리카 겔은 제조가 용이하며 세공 크기, 표면적 및 표면의 화학적 성질 등은 제조시의 온도, pH 및 중합도 등에 의하여 쉽게 변화되는 특성이 있다. 다공성 흡착제인 실리카 겔은 Kiselev[1]에 의하면 선택적 흡착을 하는 흡착제로 분류되며 화학적 구조는 SiO_2 사면체의 표면 OH기의 상호

배향에 영향을 받는다. 표면 OH기는 free OH기, bonded OH기 및 geminal OH기 등의 4종류이며 이들 중에서 가장 인접한 두 OH기 중에서 한 개의 수소 결합을 갖고 있는 active OH기와 두 개의 수소 결합을 갖는 bonded OH기의 반응성이 크고 active OH기는 다른 OH기에 비하여 안정하다.

흡착제는 3종류로 분류된다[2]. 제1종은 흑연화된 탄소와 같이 관능기를 갖지 않는 흡착제로서 선택성이

없는 흡착제, 제2종은 표면이 양의 성질을 갖고 있어서 선택적 흡착을 하는 흡착제 그리고 제3종은 음의 표면 성질을 갖고 있어서 선택적 흡착을 하는 흡착제이다. 실리카 겔의 표면 OH기는 d-케도의 Si원자의 영향으로 강한 양성을 갖게 되어 제2종 흡착제로 분류된다.

실리카 겔의 혼합증기 흡착특성을 조사한 김 등[3]의 연구에 의하면 흡착평형 실험자료는, Potential 이론[4], Cook-Basmadjian 등온식[5] 및 Freundlich형 다성분 등온식[6]으로 잘 설명되며 흡착질의 흡착 경쟁성 비교에는 Freundlich형 다성분 등온식이 활용될 수 있다고 하였다.

Freundlich형 다성분 등온식[6]은 단일 성분에 대한 등온선이 Freundlich 흡착등온식으로 표시되는 경우에 성립되고 다성분 등온식으로부터 구한 단일 성분에 대한 등온식이 실제의 단일 성분 등온식과 일치하지 않으며 또한 각 성분에 대한 단분자층 흡착량이 같아야만 성립하는 결함을 갖고 있다.

Van Deventer[7]는 활성탄의 금과 은의 시안 화합물의 혼합물 흡착 등온선에 Freundlich형 2성분 등온식을 적용하였으며 Susarla 등[8]은 phenol이 포함된 2종류의 제초제 혼합물에 대한 토양의 흡착 등온선을 Freundlich형 2성분 등온식으로 표시하고 2성분 사이의 흡착 경쟁성을 비교한 바 있다.

흡착제를 피복하면 피복 물질은 흡착제의 활성점을 막거나 전자의 공여 또는 수용체로서의 전하이동의 크기와 성질에 영향을 미칠 수 있으며 표면 구조를 변화시키거나 활성점의 배열에도 영향을 주게 된다[9].

본 연구에서는 ether형 산소 원자를 갖고 있는 polyethylene glycol(PEG)로 피복한 실리카 겔의 혼합증기 흡착 평형에 Freundlich형 다성분 등온식의 적용 가능성을 알아보고 아울러 흡착 경쟁성의 변화를 조사하려고 한다.

2. Freundlich형 다성분 등온식

Freundlich형 다성분 등온식은 Sheindorf 등[6]에 의하여 Freundlich 등온식을 기초로 하여 유도된 것으로 다성분 흡착에서 각 성분의 흡착 에너지가 지수 분포를 가지며 각 에너지 수준에서 각 흡착질의 피복율이 Langmuir 등온식과 같은 모양으로 표시된다고 가정하여 얻은 다성분 흡착 등온식이다.

계수 K_i 와 n_i 를 i 성분에 대한 Freundlich 등온식인 식 (1)로 구할 경우,

$$q_i = K_i C_i^{n_i} \quad (1)$$

다성분 등온식은 다음과 같이 표현된다.

$$q_i = K_i C_i \left\{ \sum_{j=1}^m B_{ij} C_j \right\}^{n_i - 1} \quad (2)$$

여기서 B_{ij} 는 경쟁계수로 정의된다.

식 (2)를 2성분계에 적용하면 다음과 같이 된다.

$$q_1 = K_1 C_1 \{C_1 + B_{12} C_2\}^{n_1 - 1} \quad (3)$$

$$q_2 = K_2 C_2 \{C_2 + B_{21} C_1\}^{n_2 - 1} \quad (4)$$

식 (3), (4)를 변형하여 다음 식을 얻을 수 있다.

$$f(C_1) = \left[\left\{ \frac{K_1 C_1}{q_1} \right\}^{1/(1-n_1)} - C_1 \right] = B_{12} C_2 \quad (5)$$

$$f(C_2) = \left[\left\{ \frac{K_2 C_2}{q_2} \right\}^{1/(1-n_2)} - C_2 \right] = B_{21} C_1 \quad (6)$$

C_1 과 C_2 에 대하여 $f(C_2)$ 와 $f(C_1)$ 을 각각 접할 때 원점을 지나는 직선이 얻어지면 실험결과는 Freundlich형 다성분 등온식을 만족하게 되고 직선의 기울기로부터 경쟁계수 B_{12} 와 B_{21} 를 구할 수 있게 된다.

3. 실험

실험장치는 비표면적 측정에 이용되는 BET 측정 장치(Micromeritics, Accusorb 2100E)를 변형시킨 것으로 시료 채취가 가능하도록 다기관 한 하부에 GC 시료 주입구와 같이 septum이 삽입된 부분을 연결하여 사용하였다.

흡착실험은 체적법으로 하였다. 흡착에 따른 압력의 변화를 측정하고 이로부터 흡착량을 계산하였다. 실험 장치, 실험방법 및 흡착량 계산법은 김[10]의 논문에서 자세히 소개되어 있다.

흡착제로 사용된 실리카 겔은 평균반경 60 Å, 표면적 480 m²/g인 Aldrich사의 Davisil 실리카 겔이다. 흡착질로 사용된 methanol은 James Burrough사의 특급시약이며 acetone은 Junsei사의 특급시약이다.

Kiselev의 분류[1]에 따르면 acetone은 음전하 집중 부분이 있는 B그룹에 속하며 methanol은 한 쪽의 말단이 양전하를 갖는 D그룹에 속하는 흡착질이다.

피복 물질로 사용된 polyethylene glycol(PEG)은 분자량이 400정도이며 GC의 고정상 액체로 최고 사용온도가 270°C 인 Union Carbide사의 Carbowax 400이다.

Davisil 실리카 겔 무게의 0.5%에 상당하는 Carbowax 400을 용제인 ether에 녹인 용액과 미리 용제 증기를 흡착시킨 실리카 겔을 혼합한 후에 용제의 비점 부근의 온도에서 용제를 증발시켜 PEG 피복 실리카 겔을 만들었다. 흡착실험 전에 진공 속에서 장시간 용제를 탈

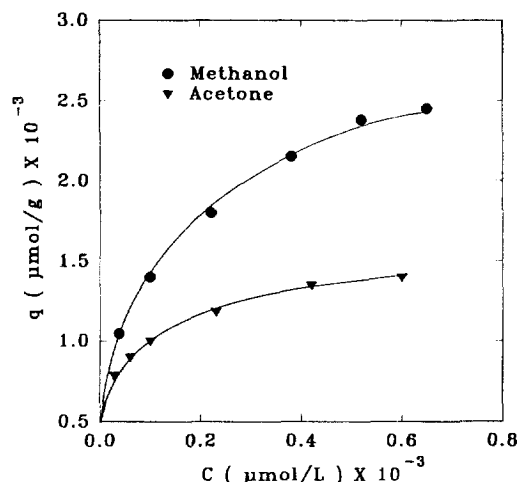


Fig. 1. Single component adsorption isotherms on 0.5% PEG-coated Davisil silica gel at 30°C.

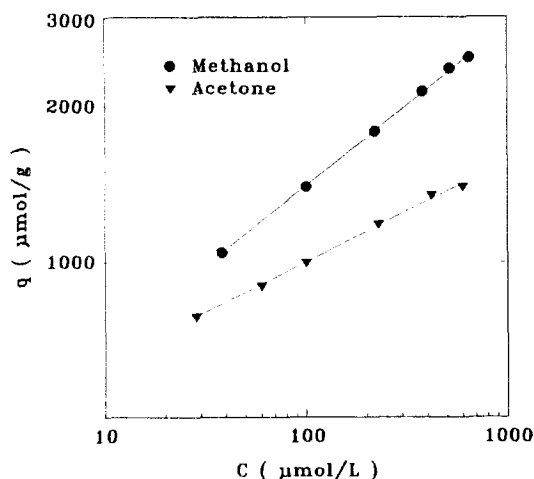


Fig. 2. Single component adsorption isotherms on 0.5% PEG-coated Davisil silica gel at 30°C.

리시켰다.

2성분 혼합증기에 대한 분석은 가스 크로마토그래프로 하였다. Porapak Q를 충전한 내경 2 mm, 길이 1 m인 스테인레스 강 컬럼을 사용하였다. 컬럼과 검출기의 온도를 각각 160과 200°C로 하였으며 FID 검출기로 분석하였다.

2성분 혼합증기에 대한 흡착평형 실험은 먼저 일정한 조성의 혼합증기를 만들고 이 혼합 증기가 흡착평형에 도달한 후에 시료를 채취하여 각 성분의 평형 상태에서의 조성을 구하고 이 값으로부터 흡착량을 계산하였다.

Table 1. Freundlich isotherm parameters for 0.5% PEG-coated Davisil silica gel at 30°C

Solute	K_f	n_f
Methanol	324.21	0.31
Acetone	414.05	0.21

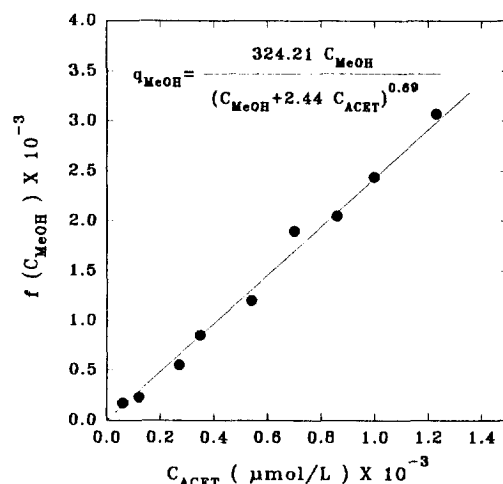


Fig. 3. Competitive adsorption of methanol and acetone on 0.5% PEG-coated Davisil silica gel: estimation of the competition coefficient $B_{MeOH, ACET}$.

4. 결과 및 고찰

4-1. 단일 성분의 흡착 등온선

30°C 에서 농도를 0.65 mmol/L까지 변화시킨 조건에서의 acetone과 methanol 흡착등온선은 Fig. 1과 같다. 동일한 평형 압력에서의 methanol 흡착량은 acetone의 흡착량보다 많다. 이 결과는 피복하지 않는 Davisil 실리카 겔에 대한 결과[3]와 거의 일치하고 있다.

이들 흡착 등온선이 Freundlich 등온식을 만족하는지 알아보기 위하여 흡착량의 대수 값을 농도의 대수 값에 대하여 점철한 결과는 Fig. 2와 같이 모두 직선이다. 이 결과는 흡착등온선이 Freundlich 등온선으로 잘 표현됨을 보여준다. 직선의 기울기와 절편은 각각 Freundlich 등온식의 n_f 와 K_f 의 값이 된다. n_f 와 K_f 의 값을 Table 1에 실었다.

4-2. 혼합증기의 흡착평형

단일 성분에 대한 실험에서와 같은 온도, 압력 범위에서 methanol-acetone 혼합증기에 대한 흡착평형 실험결과를 Freundlich형 다성분 등온식에 적용하여 Fig. 3, 4를 얻었다.

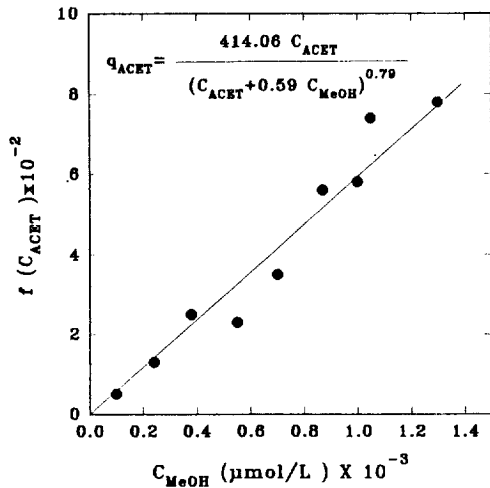


Fig. 4. Competitive adsorption of methanol and acetone on 0.5% PEG-coated Davisil silica gel: estimation of the competition coefficient $B_{ACET, MeOH}$.

2성분 혼합물에 대한 실험결과는 표준편차 12% 범위 안에서 직선으로 나타났다. 이들 결과는 2성분 혼합물에 대한 흡착평형 실험결과가 Freundlich형 2성분 등온식으로 잘 설명됨을 보여준다.

2성분 혼합물중기에 대한 흡착 등온식은 Freundlich형 다성분 등온식으로부터 구해진다. 식 (5)에서 q_1 을 methanol 흡착량, C_1 을 methanol 농도 그리고 C_2 를 acetone 농도라고 하면 Freundlich형 2성분 등온식은 식 (7)과 같게 된다.

$$f(C_{MeOH}) = \left[\frac{K_{MeOH} C_{MeOH}}{q_{MeOH}} \right]^{1/(1-n_{MeOH})} - C_{MeOH} \\ = B_{MeOH,ACET} C_{ACET} \quad (7)$$

식 (7)을 q_{MeOH} 에 관하여 풀면 식 (8)이 된다.

$$q_{MeOH} = \frac{K_{MeOH} C_{MeOH}}{(C_{MeOH} + B_{MeOH,ACET} C_{ACET})^{1-n_{MeOH}}} \quad (8)$$

Table 1의 methanol에 대한 Freundlich 상수값인 K , 와 n , 그리고 구하여진 B 값을 식 (8)에 대입하면 methanol-acetone 혼합물중기에 대한 Freundlich형 2성분 등온식은 식 (9)와 (10)으로 표시된다.

$$q_{MeOH} = \frac{324.21 C_{MeOH}}{(C_{MeOH} + 2.44 C_{ACET})^{0.69}} \quad (9)$$

$$q_{ACET} = \frac{414.06 C_{ACET}}{(C_{ACET} + 0.59 C_{MeOH})^{0.79}} \quad (10)$$

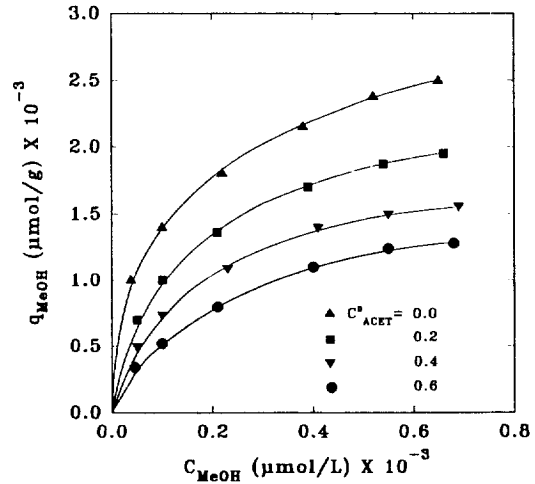


Fig. 5. Adsorption isotherms for methanol in the presence of acetone on 0.5% PEG-coated Davisil silica gel at 30°C.

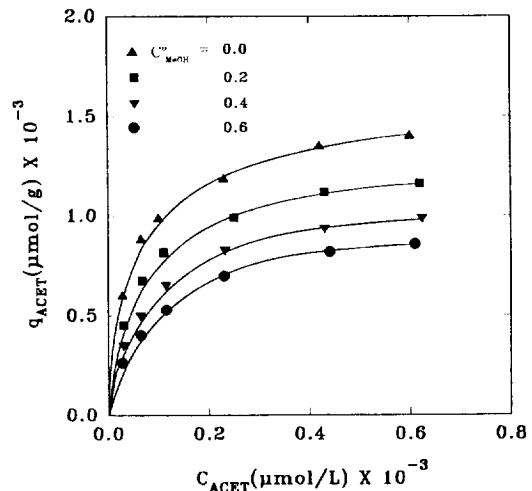


Fig. 6. Adsorption isotherms for acetone in the presence of methanol on 0.5% PEG-coated Davisil silica gel at 30°C.

4-3. 경쟁 흡착

혼합 흡착질의 흡착에서는 흡착질의 동시 흡착이 이루어지므로 한 성분의 흡착 거동은 다른 성분의 흡착에 영향을 미치게 된다.

2성분 혼합물의 흡착에서 흡착의 경쟁성을 조사하기 위하여 한 성분의 초기농도 변화에 따른 다른 성분의 흡착 등온선을 구하였다.

Fig. 5, 6은 acetone-methanol 혼합물중기에 대한 실험

결과로서 Fig. 5는 acetone의 초기농도를 0, 0.2, 0.4, 0.6 mmol/l로 변화시킬 때의 methanol의 흡착 등온선이며 Fig. 6은 methanol의 초기농도를 변화시킬 때의 acetone 흡착 등온선이다. Fig. 5에서 methanol의 흡착량은 acetone의 영향으로 20% 이내의 흡착량 감소를 나타내고 있다. 한편, Fig. 6에서 acetone 흡착량은 methanol의 영향으로 15% 정도의 흡착량 감소를 보여주고 있다. 이 결과는 polyethylene glycol로 피복된 Davisil 실리카 겔의 acetone-methanol 혼합증기 흡착에서는 acetone의 경쟁성이 큼을 보여준다. 한편 흡착 등온식(9), (10)에서 methanol 흡착에 대한 acetone의 영향을 나타내는 경쟁계수 값과 acetone 흡착에 영향을 미치는 methanol 경쟁계수 값은 각각 2.44과 0.59으로서 acetone 경쟁계수 값이 크다.

피복하지 않는 Davisil 실리카 겔과 PEG로 피복된 Davisil 실리카 겔의 흡착 특성을 경쟁계수 값으로써 비교하려면 피복하지 않는 Davisil 실리카 겔에 대한 경쟁계수 값이 필요하게 된다.

김 등[3]은 피복하지 않는 Davisil 실리카 겔의 acetone-methanol 혼합증기 흡착등온선을 Freundlich형 2 성분 등온식으로 나타내었다. 따라서 흡착특성의 변화는 경쟁계수 값으로서 다음과 같이 설명할 수 있다. 피복하지 않는 Davisil 실리카 겔에서 methanol과 acetone의 영향을 나타내는 경쟁계수의 값은 각각 2.83과 1.99로서 methanol의 경쟁이 더 크나 PEG로 피복된 Davisil 실리카 겔에서는 methanol과 acetone의 영향을 나타내는 경쟁계수 값이 각각 0.59와 2.44로서 acetone의 경쟁성이 더 크다.

실리카 겔은 표면의 OH기가 양의 성질을 갖고 있어서 음의 전하를 갖는 흡착질과 선택적 흡착을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 실리카 겔의 methanol 선택적 흡착은 수소 결합에 의한 것으로 생각된다. 그러나 실리카 겔을 2개의 자유전자쌍을 갖는 ether형 산소 원자로 구성되어 있는 polyethylene glycol로 피복하면 표면의 양의 성질이 줄게 되어 고립전자쌍을 갖는 acetone과의 친화력이 증가하는 것으로 판단된다.

흡착의 경쟁성을 Freundlich형 다성분 등온식의 경쟁계수인 B_i 값의 크기로서 비교하려는 연구는 Susarla 등[8]과 김[11]에 의하여 이미 보고된 바 있다. Susarla 등[8]은 제초제인 2,4-dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D)와 2-methyl-4-chlorophenoxy acetic acid(MCPA) 2 성분 흡착질에 대한 토양 흡착에서 흡착 경쟁성 비교하였다. 즉, MCPA가 공존할 때 2,4-D의 흡착량은 11% 감소하는데에 반하여 2,4-D의 존재시 MCPA의 흡착량 감소는 31%에 달하였으며 경쟁성의 차이는 경쟁계수 값과 관계가 있음을 보였으며 김[10]은 paraffin으로

피복된 실리카 겔과 피복하지 않은 실리카 겔의 흡착 특성 변화를 비교하여 액체 파라핀으로 피복된 Davisil 실리카 겔에서는 비극성 흡착질에 대한 친화력은 증가하나 극성 흡착질에 대한 친화력은 감소하며 흡착 경쟁성은 경쟁계수 값과 밀접한 관계가 있다고 보고한 바 있다.

5. 결 론

흡착제 무게 기준으로 0.5%의 polyethylene glycol로 피복된 Davisil 실리카 겔의 흡착특성을 조사하였다. Acetone과 methanol의 단일 성분과 2성분 증기 혼합물에 대한 흡착 등온선으로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

- (1) 단일 성분의 흡착 등온선은 Freundlich 등온식으로, 2성분 흡착 등온선은 Freundlich형 2성분 등온식으로 잘 설명된다.
- (2) 실리카 겔을 polyethylene glycol로 피복하면 acetone의 경쟁성이 methanol의 경쟁성보다 커진다.
- (3) 흡착 경쟁성의 차이는 Freundlich형 2성분 등온식의 경쟁계수 값의 크기 비교로서 설명된다.

감 사

본 연구는 부산대학교의 학술 연구 조성비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사한다.

사용기호

- B_{ij} : competition coefficient for i component in the presence of j component
 C^0 : initial concentration [mmol/l]
 C_i : equilibrium concentration of i component [$\mu\text{mol/l}$]
 $f(c_1)$: defined in eq. (5)
 $f(c_2)$: defined in eq. (6)
 K_i : preexponential coverage coefficient for i component
 n_i : exponent of Freundlich isotherm for i component
 q_i : adsorbed quantity of i component [$\mu\text{mol/g adsorbent}$]

참고문헌

1. Kiselev, A. V.: *Disc. Faraday Sci.*, **40**, 205(1965).
2. Oscik, J. and Cooper, I. L.: "Adsorption", pp.183-

- 185, John Wiley & Sons, New York(1982).
3. 김부웅, 김영환, 류화열 : 연구보고(부산대학교 공과대학), **36**, 61(1988).
4. Eucken, A.: *Verh. Deutsch. Phys. Ges.*, **16**, 345 (1974).
5. Cook, W. H. and Basmadjian, D.: *Can. J. Chem. Eng.*, April, 78(1965).
6. Sheindorf, C. H., Rebhun, M. and Sheintuch, M.: *J. Colloid and Interface Science*, **79**(1), 136(1981).
7. Van Deventer, J. S. J.: *Sep. Sci. & Tech.*, **21**(10), 1025(1986).
8. Susarla, S., Bhaskar, G. V. and Rao Bhamidimarri, S. M.: *Wat. Sci. Tech.*, **26**(9-11), 2121(1992).
9. Somorjai, G. A.: "Chemistry in Two Dimensions: Surface", p. 306, Cornell University Press(1981).
10. 김부웅 : 연구보고(부산대학교 공과대학), **31**, 177 (1986).
11. 김부웅 : 연구보고(부산대학교 공과대학), **45**, 131 (1993).