HWAHAK KONGHAK Vol. 35, No. 1, February, 1997, pp. 69-76
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

CFC-12/HFC-32 혼합기체의 활성탄소섬유에 대한 흡착평형

이창하† · 양재영 · 김진웅 · 조찬휘* · 이한주

연세대학교 공과대학 화학공학과
*영동공과대학 화학공학과
(1996년 2월 6일 접수, 1996년 8월 27일 채택)

Adsorption Equilibrium of CFC-12/HFC-32 Mixture on Activated Carbon Fiber

Chang-Ha Lee†, Jaeyoung Yang, Chin-woong Kim, Chan-Hwi Cho* and Hanju Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
**Dept. of Chem. Eng., Youngdong Institute of Technology, Chungbuk, Korea*
(Received 6 February 1996; accepted 27 August 1996)

요 약

셀룰로우즈계 활성탄소섬유를 이용하여 CFC-12, HFC-32 순수기체 및 CFC-12/HFC-32 혼합기체에 대한 283-323 K의 온도 범위와 0-1 atm의 압력 범위에서의 흡착평형실험을 행하였다. CFC-12와 HFC-32의 순수 및 혼합물의 흡착평형은 본 연구에서 사용된 활성탄소섬유의 대해 CFC-12가 HFC-32보다 높은 선택성을 나타내었다. CFC-12와 HFC-32 순수기체의 흡착평형의 경우 Langmuir-Freundlich 모델이 Langmuir 모델에 비해 정확한 예측치를 보였다. 혼합물 예측의 경우 IAS와 IH-SPD-NAS 모델이 Extended Langmuir-Freundlich 모델보다 훨씬 잘 예측하였다. IH-SPD-NAS 모델을 사용한 혼합물의 흡착평형 분석에 있어 CFC-12는 Raoult의 법칙으로부터 약간 양의 이탈을 보였으며, HFC-32의 경우 희석농도의 영역에서 ($Y_{CFC} \rightarrow 1.0$) 상대적으로 큰 양의 이탈을 보였다. 그러나 흡착상에서 비이상성의 영향은 본 계의 경우 그 영향이 중요하지 않았다.

Abstract— Adsorption isotherms for CFC-12 and HFC-32 at 0-1 atm, and binary adsorption equilibria of these mixture at 100 mmHg were measured on an activated carbon fiber(ACF) at 283-323 K. In this experimental range, ACF showed better selectivity for CFC-12 in the pure and binary experiments. For pure gas adsorption isotherms, the Langmuir-Freundlich model showed better predictions than the Langmuir model did. In the case of the binary adsorption equilibria, the IAS and IH-SPD-NAS models predicted the isotherms much better than the Extended Langmuir-Freundlich did. The analysis of the IH-SPD-NAS model indicated that the small positive deviations from Raoult's law were generally exhibited in CFC-12, while the moderate positive deviations from Raoult's law occurred in the dilute region of HFC-32($Y_{CFC} \rightarrow 1.0$). However, the nonideality in the adsorbed phase can be negligible under these experimental conditions.

Key words: ACF, CFC-12, HFC-32, IH-SPD-NAS Model, IAS Model

1. 서 론

CFC는 독성이 없는 무색무취의 물질로서, 열적 · 화학적으로 안정하고 부식성이 없기 때문에 냉매, 발포제, 세정제와 분사추진제 등에 많이 사용되어 왔다. 그러나, CFC가 성층권으로 확산되어 오존층을 파괴한다는 Molina와 Rowland의 발표[15]가 있은 1974년 이후 전세계적으로 지구환경에 대한 관심이 고조되었고, 1987년에는 몬트리올 의정서가 확립되었다. 이후 규제가 강화되어 선진국의 경우 1996년 모든 CFC의 사용이 금지되며 HCFC 또한 2030년 이전에 사용이 전면 금지될 것으로 예상된다. 이에 따라 많은 나라에서는 CFC의 회수 및 대체물질인 HFC의 개발이 활발히 진행 중이다. 이 중 수소화 및 탈염소화 등의 CFC 접촉분해연구는 CFC 대체물질 제조반응의 중요경로가 되고 있으며, CFC-12로부터 유망한 대체물질 중의 하나인 HFC-32를 제조하는 연구도 활발히 진행 중이다[31].

이러한 여건 하에서 사용된 CFC의 회수 및 CFC 분해법 후의 비전환된 CFC의 분리회수에 대한 공정기술이 필수적이라 할 수 있으며, 이와 같은 분리회수법으로는 흡착법이 유망한 공정 중에 하나이다. 특히 압력순환흡착공정(Pressure Swing Adsorption Process) 및 열순환흡착공정(Thermal Swing Adsorption Process)이 주목받고 있다[6]. 이러한 공정의 개발을 위해서는 흡착제의 흡착평형 및 동특성에 대한 연구가 선결되어야 한다. 이 중 흡착평형 데이터는 흡착분리공정의 모사와 설계를 위해 필요한 흡착제의 용량 및 선택도를 제공한다. 이러한 이유로 CFC의 흡착평형에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. Kodama 등[10]은 활성탄, 실리카 젤, 제올라이트의 흡착제

에 대한 CFC의 확산 특성에 대해 연구하였다. Hori 등[8]은 활성탄 탑에서 CFC의 열적 탈착 특성을 연구하였고, Kumar[11]는 제올라이트 4A에서 CFC-12의 흡착속도 특성을 연구하였다. Golden과 Sircar[6]는 BPL 활성탄에서 CFC-12의 흡착평형 및 CFC-12가 희석 혼합물의 형태로 존재할 때에 대한 동특성을 연구하였다. 최근 국내에서도 박종호 등[30]은 활성탄에서 CFC-113의 흡착 및 탈착의 동특성을 연구하였다. 흡착평형에 대한 연구로는 임진규 등[33]이 활성탄에 대한 CFC-113의 흡착평형을 측정하였고, 또한 Mahle 등[13]은 활성탄을 이용하여 광범위한 조건하에서 CFC-113, CFC-11, CFC-318, HCFC-22에 대한 순수기체 흡착평형을 측정하였다.

흡착공정은 일반적으로 단일성분 및 다성분 혼합기체의 흡착평형에 관계된 현상을 포함하고 있는데 문헌상에서 CFC의 혼합물에 대한 흡착평형 자료 및 흡착평형 모델에 대한 평가는 보기 힘든 형편이다. 특히 다성분계에 대한 흡착평형자료의 습득은 구성성분의 조성, 온도, 압력 그리고 흡착제의 특성 등에 의존하기 때문에 많은 시간과 해석을 요구한다. 성분의 수가 증가함에 따라 구성계의 흡착평형을 평가하기 위해 측정해야 할 실험조건 조합의 수는 더욱더 증가하는 번거로움이 있기 때문에 단일성분과 혼합물 흡착자료간의 상관관계 규명 및 예측을 위한 흡착평형 모델이 중요하게 된다.

본 연구에서는 현재 광범위하게 사용된 CFC-12와 이를 수소화 반응하여 제조되는 HFC-32의 흡착평형을 뛰어난 흡착능으로 인해 최근 각광받고 있는 활성탄소섬유에 대해 연구하였다. 그러므로 본 실험에서는 순수 CFC-12와 HCF-32의 흡착평형 및 CFC-12/HFC-32 혼합물의 흡착평형을 활성탄소섬유상에서 실험을 통하여 구하고, 향후 흡착분리공정의 설계와 모사를 위한 최적의 흡착평형 모델을 선정할 수 있도록 하기 위하여 기존의 Extended Langmuir[32], Extended Langmuir-Freundlich[32] 모델과 열역학적 모델인 IAS(Ideal Adsorbed Solution)[8], IH-SPD-NAS(Isosteric Heat Spreading Pressure-Dependent Nonideal Solution)[3, 25, 26] 모델로 평가한 결과를 도출하였다. 이를 통하여 열역학적 일관성에 대한 평가와 함께 Raoult의 법칙으로부터 이탈 정도를 평가하였고, 각 흡착평형 모델의 장단점을 살펴보았다. 또한 등량흡착열은 등량흡착 등온선으로부터 Clausius-Clapeyron 식을 사용하여 구하였으며, 이 결과는 흡착분리공정시 흡착탑의 에너지 수지에 필요한 데이터 제공에 기여할 것이다.

2. 이론적 배경

2-1. Langmuir형 등온식

본 연구에서 사용된 흡착평형 모델은 크게 두 가지의 group으로 나뉘어진다. 첫번째 group으로는 Langmuir 모델과 Langmuir-Freundlich 모델로 열역학적 일관성을 가지고 있지 못하다. 그럼에도 불구하고 흡착탑의 동적 거동을 모형화할 때 수학적 단순성과 흡착량에 대한 양함수형태를 띠고 있기 때문에 Langmuir 식과 Langmuir-Freundlich 식은 흡착탑 및 주기적 기체 분리공정의 모형화와 설계시에 계산 시간을 크게 절약할 수 있어 널리 사용되고 있다[29]. 또한 오직 순수성분의 데이터만으로도 혼합기체의 흡착평형을 예측할 수 있는 장점을 가지고 있다.

Langmuir 모델은 다음과 같이 표현된다.

$$\theta\left(=\frac{n}{n_m}\right)=\frac{BP}{1+BP} \tag{1}$$

또한 n 성분에 대해 단순확대하면 다음과 같이 표현된다.

$$\theta_i=\frac{B_iP_i}{1+\sum_{j=1}^{n}B_jP_j} \tag{2}$$

혼합물에 대한 확대 Langmuir 식과 마찬가지로 혼성 Langmuir-Freundlich 식도 또한 다성분 혼합물로 확대될 수 있으며, 다음 식으로 표현된다.

$$n_i=\frac{n_{mi}B_iP_i^{\frac{1}{n_i}}}{1+\sum_{j=1}^{n}B_jP_j^{\frac{1}{n_j}}} \tag{3}$$

2-2. 흡착용액이론에 의한 모델

본 연구에 사용된 두번째 흡착평형모델의 group으로서 흡착용액이론에 근거한 모델은 열역학적 이론에 근거한 모델이나, 흡착탑의 동적 특성을 모델하기에는 번거로운 점이 있다. 그러나 이로부터 혼합기체의 흡착특성에 대한 이론적 이해를 얻을 수 있다. 이러한 흡착용액이론은 흡착상을 기상과 평형에 있는 용액으로 간주하는 것으로 액체에 대한 기본열역학방정식들이 흡착상에 적용된다고 가정한다[19]. 즉 흡착상의 총 내부에너지 U 및 총 Gibbs 자유에너지 G는 다음 식들로 주어진다.

$$dU=TdS-\pi dA+\sum\mu_i dn_i \tag{4}$$

$$dG=-SdT+Ad\pi+\sum\mu_i dn_i \tag{5}$$

여기에서 π 및 A는 각각 3차원의 변수인 P 및 V를 대신하며, A는 흡착상의 표면적을, π는 전개압을 나타낸다. π는 흡착에 따른 기-액 계면에서의 표면장력저하를 정의해 주며, 식 (6)으로 정의된다.

$$\pi=-\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{s,n_i} \tag{6}$$

식 (5)로부터 Gibbs흡착등온식은

$$Ad\pi=\sum n_i d\mu_i \tag{7}$$

이며, 순수기체흡착에 대하여 이상기체거동을 가정함으로써 순수기체 등온곡선으로부터 전개압을 계산하는데 사용할 수 있는 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\pi A}{RT}=\int_0^P n\,d\ln p \tag{8}$$

Myers 및 Prausnitz[19]는 혼합흡착질에 대한 활동도계수를 용액에 대한 것과 같은 방식으로 정의할 것을 제안하였다. 따라서 일정한 T 및 π에서 흡착질을 혼합시키기 위한 몰 Gibbs 자유에너지는

$$g^m(T,\pi,X_i)=RT\sum X_i\ln(\gamma_iX_i) \tag{9}$$

이며, 흡착상의 각 성분에 대한 화학포텐셜은 기상과 동일하다는 평형기준을 사용하여 다음식을 유도하였다.

$$PY_i=P_i^0(\pi)X_i\gamma_i \tag{10}$$

여기에서 P_i^0는 혼합흡착물과 동일한 전개압 π 및 T에서 순수성분 i 흡착에 대한 평형증기압이다. 그리고 식 (9)에 기초한 같은 제안을 사용할 경우 혼합흡착질의 몰면적은 다음과 같다.

$$\frac{1}{n_t}=\sum\frac{X_i}{n_i^o}+\frac{RT}{A}\sum X_i\left(\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial\pi}\right)_{X_i} \tag{11}$$

여기에서 n_t는 혼합물의 총 흡착량이고, n_i^o는 흡착혼합물과 같은 π 및 T에서 순수기체로부터 흡착되었을 때의 순수성분 i의 흡착량이다.

한편 흡착상에 각 성분의 활동도계수가 1인 이상용액으로 간주할 경우 식 (10)은 다음과 같이 간단화된다.

$$PY_i = P_i^0(\pi)\, X_i \tag{12}$$

혼합흡착질의 몰면적을 나타내는 식 (11)은 Lewis 관계식과 같아진다.

$$\frac{1}{n_t} = \sum \frac{X_i}{n_i^0} \tag{13}$$

위 세 식 (8), (12), (13)과 흡착된 각 성분의 몰수를 계산하는 식 (14)가

$$n_i = n_t X_i \tag{14}$$

IAS 모델을 형성하며, 이 식들을 이용하여 혼합기체흡착을 예측할 수 있다.

그러나 흡착상의 비이상성을 고려해야 하는 경우에는 활동도계수를 산정하여야 한다. 이에 Costa 및 동료들[5]은 일부기체의 혼합흡착실험을 통해 역산한 활동도 계수와 액상의 parameter를 이용한 Wilson 식[28]과 UNIQUAC 방정식[1]을 이용한 활동도 계수가 잘 일치함을 보였다. Talu 등[25, 26]과 Chen[3] 등은 다음의 수정된 Wilson 식을 이용하여 비이상흡착용액이론에 전개압 의존항을 도입하였다.

$$\ln\gamma_i = -q_i \ln\left(\sum_{j=1}^{N} \beta_j \tau_{ji}\right) + q_i + q_i \sum_{j=1}^{N} \frac{\beta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{N} \beta_k \tau_{kj}} \tag{15}$$

$$\beta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_{k=1}^{N} q_k X_k} \tag{16}$$

Talu 및 Zwiebel은 energy parameter τ_{ij}의 전개압 의존성을 표현하기 위하여 다음 식들을 제안하였다.

$$\tau_{ij} = \exp\left[\frac{E_i - E_{ij}}{RT}\right] \tag{17}$$

$$E_i = [Q_i(\pi^* = \pi^*_m) - Q_i(\pi^* = 0)]/q_i \tag{18}$$

$$E_{ij} = E_{ji} = (E_i E_j)^{0.5}(1 - c_{ij}) \tag{19}$$

여기서 $Q_i(\pi)$는 전개압 π하에서의 등량흡착열을 나타낸다.

등량흡착열을 이용한 이 모델은 IH-SPD-NAS라 불리며 세 개의 압력 및 온도에 의존하는 adjustable parameter(q_1, q_2, c_{12})를 가지고 있다. 이 parameter들은 순수성분과 이성분흡착평형 실험데이터를 이용하여 비선형회귀법에 의해 구할 수 있으며, 이들 parameter들은 삼성분 이상의 흡착평형예측에 확장하여 사용될 수 있다. 이 모델은 상대적으로 복잡하나 흡착질과 흡착질간의 상호작용의 영향을 설명할 수 있을 뿐만 아니라, 흡착상의 활동도 계수와 함께 흡착제 표면의 비균등성의 영향을 실험적으로 설명할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 흡착제 및 흡착질

본 실험에서 흡착제(adsorbent)로 사용한 활성탄소섬유(KF-1500)는 레이온 비스코스섬유로 된 셀룰로우즈계로서 일본 동양방적에서 제조한 것을 이용하였다. 본 활성탄소섬유는 XRD 분석결과 무정형의 구조였으며, 1400-1500 m^2/g 정도의 비표면적과 약 10 Å 근처의 미세기공만을 가지고 있다. 흡착제는 매 실험마다 150 ℃에서 3시간 동안 진공상태에서 재활성화시켰다.

흡착질(adsorbate)은 순수성분에 대한 실험의 경우, 순도 99 % 이상의 CFC-12와 HFC-32를 사용하였다. 그리고 이들 기체는 CFC-12의 경우 1기압에서 243.3 K, HFC-32는 220.0 K의 끓는점을 가지므로 전 실험범위에서 기체상태로 존재한다.

흡착제의 특성과 기체의 물성은 Table 1과 2에 나타내었다.

3-2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 B.E.T. 실험장치를 사용하여 순수 및 혼합물에 대한 흡착평형을 측정하였으며, 장치는 Fig. 1의 V 부분이다. 혼합물에

Table 1. Characteristics of activated carbon fiber

ACF diameter(μ)	17-18
ACF strength(kg/mm^2)	7
Specific surface area(m^2/g)	1400-1450
Surface area(m^2/g)	0.3-0.7
Gravity(g/m^3)	180-220
Packing density(g/m^3)	0.045
Pore volume(m^3/g)	0.3-0.7
pH	7.9
Adsorption amount(mg/g)	1550
Adsorption capacity(wt%)	45

Table 2. Properties of CFC-12 and HFC-32

	CFC-12	HFC-32
Critical properties		
T_c[K]	385.0	351.6
P_c[bar]	41.4	58.3
V_c[cm^3/mol]	216.7	120.8
Z_c	0.280	0.241
Acentric factor, ω	0.204	0.271
Saturated liquid volume at T_n[cm^3/mol]	81.30	43.41
T_{nbp}[K]	243.2	220.0
Debye No.	0.5	2.0

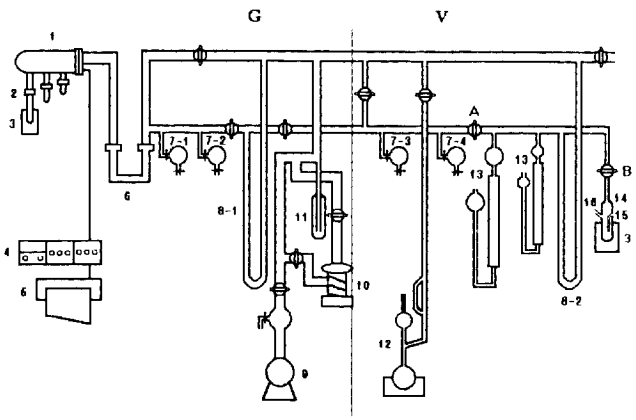

Fig. 1. Schematic diagram of experimental adsorption system.

1. Cahn electro-microbalance
2. Hangdown tube
3. Constant temperature bat
4. Cahn balance console
5. Recorder
6. Ball joint
7. Gas storage cell
8. Mercury manometer
9. Oil rotary vacuum pump
10. Oil diffusion pump
11. Cold trap
12. McLeod vacuum gauge
13. Gas buret
14. Sample cell
15. Thermocouple
16. Sample port

대한 실험은 실험장치의 gas storage cell을 이용하여 혼합함으로써 여러 조성의 혼합기체에 대해서 실험을 행하였다. 실험하고자 하는 계(system)는 oil rotary vacuum pump와 diffusion pump를 사용하여 10^{-4} mmHg 이하로 진공시켰으며, 그 진공도는 McLeod gauge를 사용하여 측정하였다. 흡착질의 압력을 측정하기 위해 수은 manometer를 설치하였고, 흡착과정 중 등온 조건을 유지하기 위하여 온도 controller가 연결된 순환항온조를 설치하였다.

실험장치의 부피와 공극률은 활성탄소섬유 흡착제를 넣은 후, He 기체를 주입하여 측정하였다.

기체는 storage cell을 거쳐서 adsorption part로 유입되어 흡착이 일어나게 되며, 이때 storage cell은 adsorption cell로 유입되기 전에 기체를 안정화시키고, 혼합기체에 대한 실험에서는 mixing tank로서의 기능을 하게 된다. 흡착평형을 판정하는 기준은 온도와 압력의 변화가 없고, 기상의 조성이 변하지 않는 상태를 평형상태로 하였다.

Sampling port에서 채취한 이성분 혼합기체의 성분 분석은 Porapak-Q를 장착하여 T.C.D.(Thermal Conductivity Detector)가 연결되어 있는 gas chromatography(영인 680D)를 사용하였다.

본 실험은 순수기체의 경우 283-323 K의 온도범위와 0-1 atm의 압력범위에서, 그리고 혼합기체의 경우에는 순수기체와 같은 온도범위의 100 mmHg 압력에서 흡착평형 실험을 행하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 순수기체의 흡착평형

CFC-12와 HFC-32의 순수성분에 대한 흡착평형곡선은 활성탄소섬유에 대해 283, 303, 323 K의 실험조건에서 측정하였다. 순수성분에 대한 흡착평형 실험결과와 각 모델에 의한 예측은 Fig. 2-3에 나타내었다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 CFC-12 성분에 대한 흡착평형은 저압에서 압력의 증가에 따른 흡착량이 급격히 증가하고, 고압 부분에서의 흡착량 증가는 압력의 증가에 따라 완만한 증가 경향을 보였다. HFC-32기체에 대한 흡착평형 결과는 Fig. 3에 나타내었다. HFC-32 흡착평형에 대한 개형은 저압에서의 흡착량 증가가 고압에 비해 다소 많으나, CFC-12 기체에 비교할 때 저압에서의 증가율이 크지 않았다. 그리고 HFC-32 순수성분에 대한 평형흡착량은 CFC-12 순수기체보다 적은 흡착능을 보였으며, 특히 저압부분에서 흡착능의 차이가 컸다.

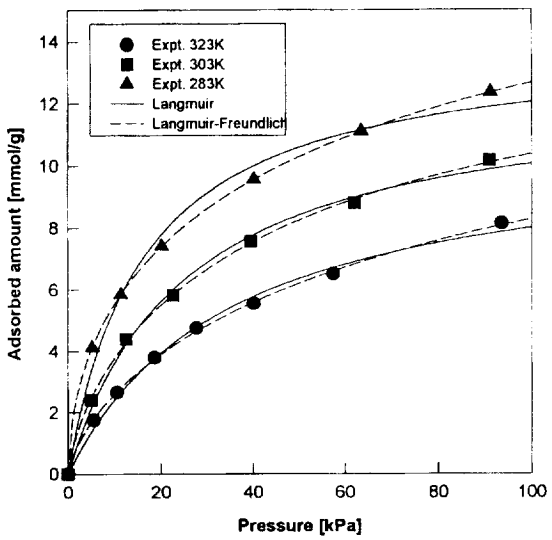

Fig. 2. Adsorption isotherms of pure CFC-12.

단일성분 흡착데이터로부터 혼합물의 흡착평형 데이터를 예측하기 위해 기존모델식들 중 일반적으로 널리 알려진 Extended Langmuir, Extended Langmuir-Freundlich, IAS, 그리고 IH-SPD-NAS 모델을 사용하였으며, 혼합물의 흡착평형 데이터의 정확한 예측을 위해서는 우선 단일성분에 대한 흡착등온선의 정확한 표현이 중요하다. 따라서 혼합물의 흡착평형 데이터를 예측하기 위해서는 각 모델식을 단일성분 실험 데이터와 일치시켜 정확한 매개변수를 구해야 한다. 본 연구에서는 Langmuir model과 Langmuir-Freundlich model의 매개변수들을 IMSL(International Mathematical and Statistical Library)[9]의 비선형회귀법을 사용하여 순수성분 흡착데이터를 가장 잘 일치시켜 줄 때의 값으로 선택하였다. 이렇게 얻어진 각 모델의 매개변수들은 Table 3에 나타내었다. 순수 성분의 각 모델식들에 의한 예측결과를 실험치와 비교할 때, Langmuir 모델은 대체적으로 저

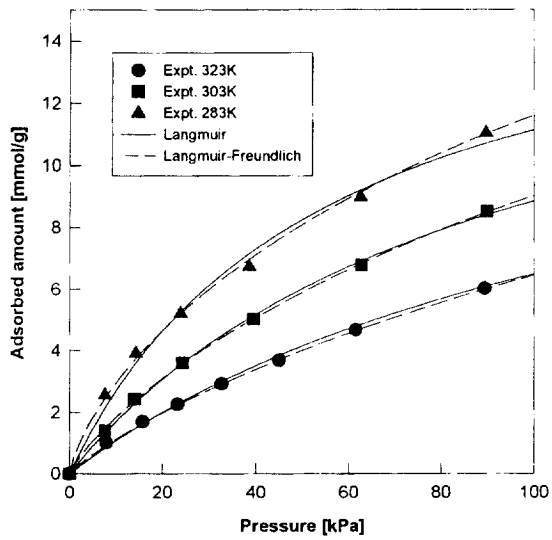

Fig. 3. Adsorption isotherms of pure HFC-32.

Table 3. Related parameters of equilibrium models

Langmuir			
Component	Temperature[K]	n_m[mmol/g]	B[1/kPa]
CFC-12	283	13.9598	0.0628
	303	12.5411	0.0407
	323	10.7710	0.0289
HFC-32	283	17.0508	0.0188
	303	16.6263	0.0114
	323	14.7956	0.0078

Langmuir-Freundlich				
Component	Temperature[K]	n_m[mmol/g]	B[1/kPa]	n[-]
CFC-12	283	24.7060	0.0793	1.7811
	303	16.7854	0.0524	1.3423
	323	17.2302	0.0342	1.3965
HFC-32	283	31.9081	0.0182	1.3362
	303	27.9089	0.0104	1.2022
	323	23.7180	0.0066	1.2917

IH-SPD-NAS			
Temperature[K]	c_{12}	q_1	q_2
283	3.75E-3	1.002E-2	1.115E-1
303	3.95E-3	8.025E-3	7.950E-2
323	4.04E-2	1.008E-3	1.062E-2

압과 고압 영역에서는 실험치보다 적은 예측치를, 중간 범위에서는 실험치보다 많은 예측치를 보였다. 전 범위에서 파라미터의 수가 두 개인 Langmuir 모델이 파라미터 수가 세 개인 Langmuir-Freundlich 모델에 비해 정확도가 떨어짐을 확인할 수 있었다.

예측치와 실험치의 평균상대오차(ARD)를 다음과 같은 (20)식을 통해 구해 본 결과 CFC는 Langmuir 모델의 경우에는 4.78 %, Langmuir-Freundlich 모델은 0.96 %의 평균 오차를 나타내었고, HFC-32는 Langmuir 모델이 5.30 %, Langmuir-Freundlich 모델은 2.13 %의 평균오차를 나타내었다.

$$\text{Average Relative Deviation(ARD)} = \frac{100}{N_d}\sum_{j=1}^{N_c}\frac{|n_{j,expt.}-n_{j,pred.}|}{n_{j,expt.}} \quad (20)$$

한편, 박종호 등[30]은 Norit B4 활성탄을 사용하여 CFC-113의 흡착평형을 측정하여 Langmuir 모델의 parameter를 온도의 함수로 제시하였다. 이 연구에서 얻은 303 K에서의 한계흡착량(n_m)은 3.033 mmol/g이었고, Mahle 등[13]이 BPL 활성탄에 대하여 측정한 CFC-113의 흡착평형보다 약간 낮게 나왔다. 본 연구의 경우 활성탄소섬유에 대해 CFC-12와 HFC-32의 한계흡착량은 각각이 12.541과 16.626 mmol/g로서 훨씬 높았다. 그러나, 5.3 kPa의 저압 영역에서는 CFC-113, CFC-12, HFC-32의 흡착량이 3.0, 2.5, 0.95 mmol/g으로 활성탄에서 CFC-113의 흡착량이 많았고, 이는 Langmuir Henry 상수(B)의 값으로도 확인되었다. 또한 임진규 등[33]은 ACF(KF-1500)를 사용하여 CFC-113의 흡착평형을 측정하였는데 1.6 kPa, 323 K의 조건에서 4.11 mmol/g의 흡착량을 보여 Norit B4 활성탄보다 약 2배의 흡착능을 보여주었다. 이와 같이 활성탄소섬유와 입상활성탄의 흡착능의 차이는 흡착제의 세공경과 흡착질의 분자경과의 비와 상관관계가 있음이 문헌에 설명되어 있다[29, 33]. 약 3-5 Å의 분자경을 가지고 있는 CFC-12와 HFC-32에 대해 약 10 Å의 일정한 세공경을 가지고 있는 활성탄소섬유의 경우 이 비가 입상 활성탄에 비해 적으며, 보다 높은 선택성을 보여주고 있다. 순수 흡착평형 결과인 Fig. 2와 3 그리고 Table 3에서 볼 수 있듯이 흡착등온곡선의 Langmuir Henry 상수값은 CFC-12가 HFC-32보다 크나, 한계흡착량 값은 그 반대의 경향을 보이고 있다. 그러므로 저압에서의 흡착량은 분자의 크기가 더 큰 CFC-12가 더 많으므로 보다 높은 선택성을 보이고 있다. 그러나 한계흡착량의 관점에서 저압이 아닌 고압에서는 선택성에 있어서 역전될 가능성이 존재하나, 흡착량이 많을수록 흡착질간의 상호작용에 의한 영향을 고려해야 하고 실험범위 밖의 외삽에 의한 예측은 무리가 따르므로 azeotrope점의 존재는 속단하기 어렵다.

4-2. 등량 흡착열

등량 흡착열($-\Delta H_s$)을 구하는 방법으로 등량흡착 등온선으로부터 Clausius-Clapeyron식을 사용하였다.

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_n = -\frac{(-\Delta H_s)}{RT^2} \quad (21)$$

만일 흡착상과 기체상에서 흡착질의 열용량 차이를 무시한다면 흡착열은 온도에 무관하게 되고 상기의 식은 적분할 수 있게 된다[2].

$$\ln P = \text{상수} - \frac{\Delta H_s}{RT} \quad (22)$$

위 식에 의하면 순수성분 흡착데이터를 이용하여 lnP와 1/T을 작도하면 기울기로부터 흡착열을 구할 수 있게 된다.

온도를 달리한 흡착평형 실험결과를 통해 구한 등량 흡착열($-\Delta H_s$, isosteric heat of adsorption)은 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 흡착량에 따라 차이를 보였으며 CFC-12의 경우 그 값은 5.1-6.3 kcal/mol이었고, HFC-32의 경우 4.4-5.8 kcal/mol이었다.

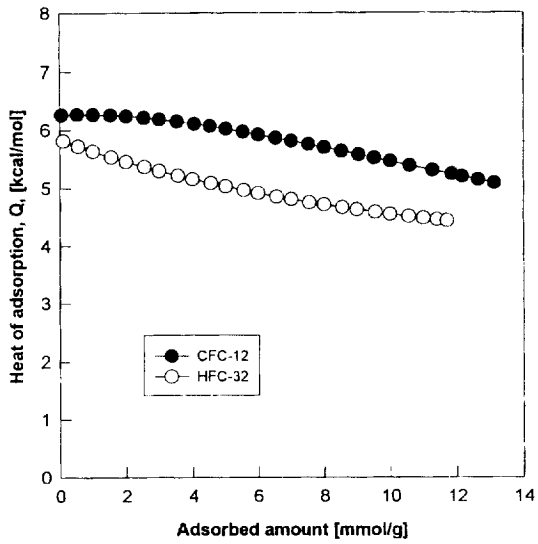

Fig. 4. Isosteric heats of adsorption on activated carbon fiber.

이상적인 Langmuir 모델에 의하면 흡착열은 점유율(coverage)에 따라 변하지 않는다. 그러나 실제 흡착계에서는 일정하지 않은데, 이는 표면의 에너지 불균일성(surface heterogeneity)과 흡착질간 상호작용의 영향이 상당히 크기 때문이다[2, 4, 21, 23, 27].

그러므로 점유율에 따른 흡착열의 크기와 변화에 대한 정보는 흡착표면과 흡착상의 특성에 관한 유용한 정보를 제공해 준다. 일반적으로 균일흡착표면에 대한 비극성분자 흡착의 경우 흡착열은 적은 흡착량일 때 점유율에 무관하고, 포화흡착 영역에 접근함에 따라 약간 증가하게 된다. 그러나 Ross와 Olivier[20]는 흡착량이 증가함에 따라 에너지 불균일성은 흡착열을 감소시키는 반면, 흡착질간의 상호작용은 흡착열을 증가시킨다고 하였다. 그러므로 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 활성탄소섬유에 대한 CFC-12 및 HFC-32 기체의 저압 흡착에서 흡착열은 에너지 불균일성이 흡착질간의 상호작용(van der Waals 힘, 즉 dispersion-repulsion과 분극작용)[12]에 의한 영향보다 더 크다는 것을 알 수 있다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 등량 흡착열의 기울기는 HFC-32가 CFC-12보다 큰 반면 한계 흡착열은 그 반대의 결과를 보여주고 있다. 이는 활성탄소섬유의 에너지 불균일성이 흡착질의 성질과 관계가 있음을 보여주고 있다. CFC-12의 경우 분자가 크고 거의 비극성으로 활성탄소섬유의 에너지 불균일성에 의한 영향이 작은 반면, HFC-32는 분자가 크며 물리적 성질이 CFC-12와 비슷하여도 쌍극자 모멘트에 의한 영향이 상대적으로 크다 할 수 있다.

4-3. CFC-12/HFC-32 혼합기체의 흡착평형 및 예측

4-3-1. Langmuir Type 흡착평형 모델

혼합기체(CFC-12/HFC-32)에 대한 흡착평형 실험을 위하여, 283 K, 303 K, 그리고 323 K의 온도와, 100 mmHg의 압력조건에서 조성을 달리하여 활성탄소섬유(KF-1500)의 흡착능을 살펴보았다.

전 실험 영역에서 활성탄소섬유에 대해 CFC-12가 HFC-32보다 큰 선택성을 보였으며, 선택도에 대한 온도의 영향은 미비했다. 323 K에서 혼합기체에 대한 흡착평형 결과는 Fig. 5에 나타내었으며, 각 온도에서 기상의 CFC-12 조성이 증가함에 따라서 흡착량이 증가함을 알 수 있다. 또한 Fig. 6을 통하여 활성탄소섬유는 CFC-12 성분에 대해 HFC-32보다 상당한 선택성을 가지는 것을 알 수 있다.

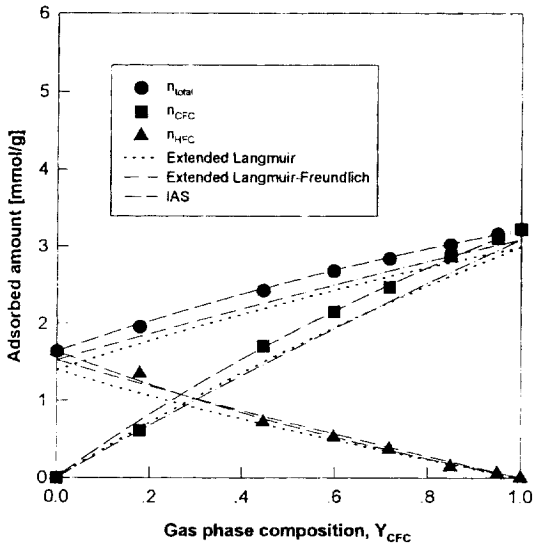

Fig. 5. Adsorbed amount of each component in CFC-12/HFC-32 mixture at 323 K and 100 mmHg.

Fig. 5와 6에서 볼 수 있듯이 Extended Langmuir 모델에 의한 예측결과는 기상 조성에 따른 흡착상 조성의 실험결과와 비교적 잘 일치하고 있으나, 총 흡착량의 경우에는 전체적으로 실험치에 비해 일정하게 낮은 예측치를 보였다. 이는 순수성분 Langmuir 모델의 예측을 보여주는 Fig. 2와 3에서 볼 수 있듯이 낮은 압력범위에서 Langmuir 등온선이 실험치에 비해 낮게 예측되었기 때문이다. 실험치와 예측치의 상대오차에 있어 총 흡착량의 오차는 6.0 %이었으며, 기상 조성에 따른 흡착상 조성의 오차는 2.9 %를 나타내었다.

Extended Langmuir-Freundlich 모델은 순수성분의 예측결과와 같이 총 흡착량의 경우는 Langmuir 모델에 비해 개선되었으나, 실험치에 비해 일정하게 낮은 예측치를 보이는 Langmuir 모델과 비슷한 개형을 보였다. 그러나 기상조성에 따른 흡착상 조성의 예측은 Langmuir 모델에 비해 나쁜 결과를 나타내었다. 실험치와 예측치에 대한 전체흡착량의 오차는 4.9 %이었으며, 기상 조성에 따른 흡착상 조성의 오차는 6.1 %를 나타내었다.

4-3-2. Solution Model Type 흡착평형 모델

IAS 모델의 경우는 식 (8)을 적분하기 위해서 가장 간단한 모델인 Langmuir 모델식을 사용하였으며 이 경우 전개압은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\pi A}{RT} = n_{mi} \ln(1 + BP) \tag{23}$$

IAS 모델은 본 연구에서 사용된 모델 중에서 전체적으로 가장 정확한 예측치를 보였으며, 전체 흡착량 오차 0.9 %와 기상조성에 따른 흡착상 조성 오차는 3.7 %를 나타내었다.

IH-SPD-NAS 이론은 전개압을 계산하기 위하여 IAS 이론과 마찬가지로 Langmuir 모델식을 이용하였으며, 혼합성분의 데이터를 이용하여 흡착상 조성을 가장 잘 예측하는 활동도 계수의 세 개 parameters를 (q_1, q_2, c_{12}) IMSL의 비선형회귀법[6]으로 구하여 Table 3에 나타내었다. 그리고 Fig. 6에 IH-SPD-NAS 모델로부터 조성에 대한 결과를 나타내었고, 이에 따른 활동도 계수를 흡착상 조성에 따라 Fig. 7에 나타내었다.

본 연구에서는 순수성분과 이성분 흡착평형 결과의 열역학적 일관성을 관찰하기 위하여 기상의 몰 분율 함수로서 흡착량을 Fig. 6에서 살펴보았다. 이는 Talu와 Myers[24]가 지적했듯이 일정온도와 압

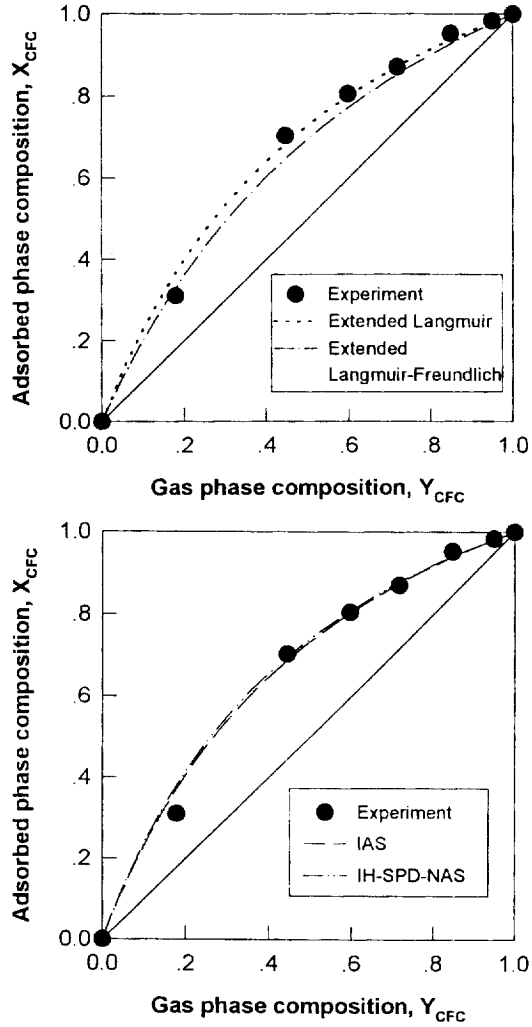

Fig. 6. Equilibrium curves of CFC-12/HFC-32 mixture at 323 K and 100 mmHg.

력에서 다음식을 만족하여야 한다.

$$\lim_{Y_i \to 1} n_i = n_i^o \tag{24}$$

이는 순수 및 혼합성분 결과 사이의 실험적 불일치성 뿐만 아니라, 식 (8)의 정확한 적분이 필요한 IAS 모델로부터 얻어진 결과의 일관성도 나타낼 수 있다. Fig. 5는 식 (24)에 따라 이성분 결과와 IAS 모델의 결과를 보여준다. 그림으로부터 $Y_i \to 1.0$에서 IAS 모델의 예측치와 순수성분 결과가 거의 완벽하게 일치함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 다른 온도의 실험 조건하에서도 일치하였다.

순수 흡착평형 결과로부터 혼합물의 흡착평형을 예측하는 Extended Langmuir, Extended Langmuir-Freundlich, IAS 모델의 결과를 Table 4와 Fig. 5, 6에 나타내었다. IAS 모델이 가장 정확하게 예측을 하였으며, 전 실험 구간에 대해 큰 오류를 보이지 않았다. 이는 순수기체 실험에서 밝혀졌듯이, 본 실험의 계가 흡착제의 균일성과 흡착질의 유사성 및 실험조건의 이상성으로 인한 흡착질간의 상호작용이 무시할 만하기 때문인 것으로 사려된다. 그러나 본 연구에서는 비이상용액 이론에 기초한 모델을 적용하여 본 계가 IAS 모델로 잘 해석되었는지와 활동도 계수의 경향을 살펴보았다.

IAS 모델이 흡착 성분의 총 흡착량을 적게 예측할 경우에는 비이상용액이론은 Raoult의 법칙으로부터 음의 이탈($\gamma_i < 1.0$)을 보이고,

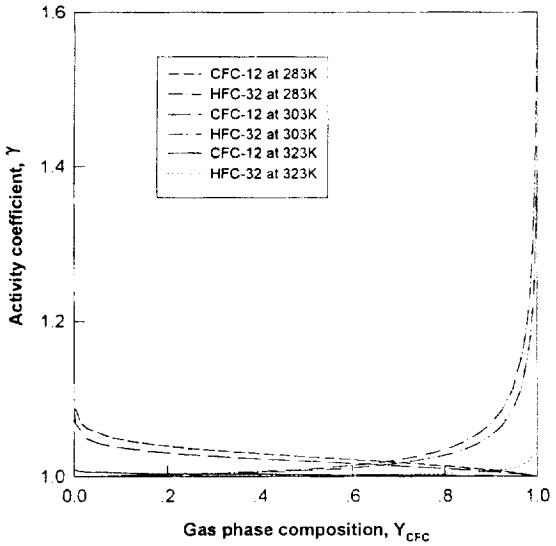

Fig. 7. Activity coefficients of adsorbed phase predicted by IH-SPD-NAS.

그 반대의 경우에는 양의 이탈을 보이며, 선택도가 IAS 모델에 의해 적게 예측될 경우에는 Raoult의 법칙으로부터 양의 이탈($\gamma_i > 1.0$)을 보이는 것으로 지적되었다[16, 18]. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 본 연구의 모든 온도 조건에서 CFC-12/HFC-32 혼합물의 총 흡착량은 IAS 모델에 의해 약간 많게 예측되었으며, 이는 Raoult의 법칙으로부터 약간의 양의 이탈을 의미하고 있다. 이러한 양의 이탈은 많이 흡착되는 제나 균일 흡착제에 대해 보고되어 있다[14, 22].

본 연구의 결과는 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 X_1이 1인 경우 γ_1이 1, X_2가 1인 경우 γ_2가 1로 계산되어 열역학적 일관성을 보였으며, 조성의 전범위에 걸쳐 Raoult의 법칙에 대해 양의 이탈을 보였다. 또한 온도가 증가함에 따라 활동도계수가 1에 접근하여 이상적인 성향을 보였다. 일반적으로 혼합흡착질은 Raoult의 법칙으로부터 음의 이탈을 보이고 있으나, Myers[17]는 불균일표면을 고려할 경우에 양의 이탈 형태를 띨 가능성을 보고하고 있다. 전체적으로는 활동도계수가 1에서 그다지 크게 변화하지 않았으므로 예측결과에서 알 수 있듯이 IH-SPD-NAS 이론은 이상용액이론의 예측치와 비슷한 예측결과를 나타내었다. 이는 Abrams과 Prausnitz[1]가 지적했듯이 일반적으로 유사한 형태의 분자들이 흡착질인 경우 그 반대의 경우에 비해 흡착표면에서의 평균 에너지에 대한 보정이 그다지 중요하지 않게 된다. 흡착계의 유사성 및 비유사성은 등량 흡착열 곡선에 기준하여 판단할 수 있으며, 본 연구의 계는 Fig. 1에서 흡착계의 유사성을 명확히 보여주고 있다. 또한 일반적으로 IH-SPD-NAS 모델에서 얻어진 흡착량은 Raoult의 법칙에서 양 또는 음의 이탈이 작은 경우 덜 민감한 것으로 보고되었다[3]. 이러한 이유로 본 연구의 계의 경우 IAS와 IH-SPD-NAS의 결과가 별다른 차이가 없이 나타났다.

또한 c_{12}는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였고, q_1, q_2는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 그러나 그 차이는 극히 미미하였으며, Talu와 Zwiebel[25]이 제시한 바와 같이 온도, 압력, 조성에 독립적인 변수도출의 가능성을 보여주고 있다. 이러한 결과는 IH-SPD-NAS 모델이 근거한 이론의 타당성을 뒷받침해 주고 있다. IH-SPD-NAS 이론을 통해 구한 흡착상 조성의 오차는 IAS 이론에 의한 오차보다 작은 3.4%였으며, 여기서 구한 활동도계수 parameter(q_1, q_2, c_{12}) 값들은 다성분 확장의 가능성을 보였다.

Table 4. Average relative deviations of CFC-12/HFC-32 mixture by multicomponent adsorption models at 100 mmHg

Model	ARD(%)	283 K	303 K	323 K	Overall ARD(%)
Extended Langmuir	n_{total}	4.9	4.5	8.7	6.0
	n_{CFC}	5.5	3.6	8.5	5.9
	X_{CFC}	1.2	3.5	3.9	2.9
Extended	n_{total}	5.8	3.2	5.6	4.9
Langmuir-Freundlich	n_{CFC}	16.5	5.2	7.3	9.7
	X_{CFC}	11.4	3.0	4.0	6.1
IAS	n_{total}	0.6	1.3	0.9	0.9
	n_{CFC}	1.6	6.1	4.2	4.0
	X_{CFC}	1.5	5.6	4.0	3.7
IH-SPD-NAS	X_{CFC}	1.1	5.1	4.0	3.4

5. 결 론

활성탄소섬유(KF-1500) 흡착제를 이용하여 283-323 K, 0-1 atm에서 CFC-12 및 HFC-32 순수기체 그리고 이들로 이루어진 이성분 혼합물에 대한 흡착평형 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

순수성분 흡착평형 데이터로부터 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 구한 CFC-12와 HFC-32 성분의 등량 흡착열($-\Delta H_s$)은 각각 5.1-6.3 kcal/mol과 4.4-5.8 kcal/mol이며, 흡착량의 증가에 비해 완만하게 감소하는 경향을 보였다. 이는 활성탄소섬유의 에너지 불균일성으로 인한 영향이 흡착질간의 상호작용으로 인한 영향보다 큼을 알 수 있었다.

비선형회귀법을 통해 구한 매개변수를 각 모델식에 적용하여 예측한 CFC-12와 HFC-32 순수기체의 예측에서 Langmuir 모델보다 Langmuir-Freundlich 모델이 비교적 정확하게 예측함을 알 수 있었다.

CFC-12/HFC-32 혼합기체의 경우 활성탄소섬유(KF-1500)는 CFC-12에 대해서 저압영역에서 다소 큰 선택성을 나타내었다. CFC-12/HFC-32 혼합기체의 흡착평형에 대한 각 모델들의 예측 상대오차는 Extended Langmuir 모델이 총 흡착량에 대해서 6.0%, 기상의 CFC-12 조성에 대한 흡착상의 조성에 대해서 2.9%를 나타내었으며, 각각에 대해 Extended Langmuir-Freundlich 모델이 4.9%와 6.1%, IAS 모델이 0.9%와 3.7%, 그리고 IH-SPD-NAS 모델이 흡착상 조성에 대해 3.4%의 오차를 보였다. 흡착질의 유사성 및 실험조건의 이상성으로 인해 IH-SPD-NAS 모델은 전체적으로 IAS 이론과 큰 차이가 없는 예측치를 보였으나, 이를 통해 흡착제 및 흡착질간의 상호작용으로 인한 영향을 볼 수 있었다.

IH-SPD-NAS 모델에서 구한 활동도계수는 Raoult의 법칙으로부터 약간 양의 이탈형태를 보였다. 또한 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였고 1에 가까운 값이었으며, 예측치는 열역학적 일관성을 잘 나타내 주고 있다.

감 사

본 연구에 사용된 HFC-32를 제공해 주신 KIST의 CFC 센터와 연세대학교 학술연구비 지원에 감사드립니다.

사용기호

A : surface area of adsorbent [m^2/g]

B : Langmuir constant [1/kPa]

c_{ij} : coefficient in Eq. (19)
E : energy parameter defined by Eq. (18) or (19)
g : Gibbs free energy
$-\Delta H_s$: isosteric heat of adsorption [kcal/mol]
n : adsorbed amount [mol/g]
n_i^0 : adsorbed amount of i component from pure gas at the same total pressure [mol/g]
n_m : monolayer adsorbed amount [mol/g]
n_t : total adsorbed amount [mol/g]
P : pressure of gas phase [kPa]
P_{si} : saturation vapor pressure [kPa]
$P_i^0(\pi)$: equilibrium pressure for pure component i corresponding to spreading pressure π [kPa]
q : structural parameter in Eq. (15)
R : universal gas constant [kcal/mol K]
T : temperature of adsorption system [K]
X_i : mole fraction of component i in adsorbed phase [-]
Y_i : mole fraction of component i in vapor phase [-]

그리이스 문자

γ_i : activity coefficient in adsorbed phase [-]
θ : fractional coverage [-]
μ_i : chemical potential [KJ/mol]
π : surface spreading [N/m]
τ : energy parameter defined by Eq. (17)

참고문헌

1. Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 116(1975).
2. Breck, D. W.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York(1974).
3. Chen, Y. D., Ritter, J. A. and Yang, R. T.: *AIChE J.*, **45**, 2877 (1990).
4. Cochran, T. W., Kabel, R. L. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **31**, 268(1985).
5. Costa, E., Sotelo, J. L., Calleja, G. and Marron, C.: *AIChE J.*, **27**, 5(1981).
6. Golden, T. C. and Sircar, S.: *AIChE J.*, **40**, 935(1994).
7. Hoory, S. E. and Prausnitz, J. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1025 (1967).
8. Hori, H., Tanaka, I. and Akiyama, T.: *J. Chem. Soc.*, **9**, 1241 (1986).
9. IMSL MATH/LIBRARY, FORTRAN subroutine for mathematical applications ver. 1.1 User's Manual, IMSL Inc.(1989).
10. Kodama, K. S., Kaguei, S. and Wakao, N.: *Can. J. Chem. Eng.*, **70**, 244(1992).
11. Kumar, R.: *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 577(1982).
12. Loughlin, K. F., Hasanain, M. A. and Abdul-Rehman, H. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1535(1990).
13. Mahle, J. J., Buettner, L. C. and Friday, D. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 346(1994).
14. Miller, G. W., Knaebel, K. S. and Ikels, K. G.: *AIChE J.*, **33**, 194(1987).
15. Molina, M. J. and Rowland, F. S.: *Nature*, **249**, 810(1974).
16. Myers, A. L.: "Adsorption of Pure Gases and Their Mixture on Heterogeneous Surfaces", Fundamentals of Adsorption(Myers, A. L. and Belfort, G. Ed.), Eng. Foundation, New York, 365(1984).
17. Myers, A. L.: *AIChE J.*, **29**, 691(1983).
18. Myers, A. L.: "Theories of Adsorption in Micropores", Proc. Nato ASI: Adsorption Science and Technology, Portugal(1988).
19. Myers, A. L. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **11**, 121(1965).
20. Ross, S. and Olivier, J. P.: "On Physical Adsorption", Interscience, New York(1964).
21. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption & Adsorption Processes", John Wiley & Sons, New York(1984).
22. Sloan, E. D. and Mullins, J. C.: *Ind. Engng. Chem. Fundam.*, **14**, 347(1975).
23. Suwanayuen, S. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **31**, 2075(1980).
24. Talu, O. and Myers, A. L.: *AIChE J.*, **34**, 1887(1988).
25. Talu, O. and Zwiebel, I.: *AIChE J.*, **32**, 1263(1986).
26. Talu, O., Li, J. and Myers, A. L.: *Adsorption*, **1**, 103(1995).
27. Valenzuela, D. P. and Myers, A. L.: *AIChE J.*, **34**(3), 397(1988).
28. Wilson, G. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
29. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths, Boston(1987).
30. 박종호, 전재호, 황계순, 이원국 : 화학공학, **33**, 301(1995).
31. 안병성, 이상철, 박건유 : 화학공업과 기술, **12**, 255(1994).
32. 이한주 : "기체분리를 위한 흡착공정", 지구문화사(1993).
33. 임진규, 장원철, 이태진, 심재진, 최대기, 이윤용 : 화학공학, **32**, 341(1994).