

적외분광법과 크로마토 측정기법을 이용한 초임계 이산화탄소 중에 희석시킨 유기용매의 흡착특성

진도원·김영일*·박동원**

오사카대학 대학원 기초공학연구과 화학계 화학공학분야, *동서대학교 화학공학과,

**동아대학교 공과대학 화학공학과

(1997년 8월 28일 접수, 1997년 11월 27일 채택)

Adsorption Characteristics on Organic Solvents Diluted in Supercritical Carbondioxide Measured by Chromatography and IR Spectroscopy

Do-Won Jin, Young-Il Kim*, and Dong-Won Park**

Division of Chem. Eng., Dept. of Chem. Sci. and Eng., Grad. School of Eng. Sci., Osaka Univ., Osaka 560, Japan

*Dept. of Chem. Eng. of Dong Seo Univ., Pusan 617-716, Korea

**Dept. of Chem. Eng. of Dong-A Univ., Pusan 604-714, Korea

(Received August 28, 1997, Accepted November 27, 1997)

요약 : 초임계 CO₂중에 미량 희석된 아세톤의 실리카겔(SG800, 세공경 80 nm, 입자경 10 μm)표면에서의 물리적인 흡착현상을 FTIR 측정 기법에 의해 측정하여, 그 결과를 크로마토그래피 측정기법을 이용해 얻어진 흡착현상과 비교하였다. 크로마토 측정기법에 의해 얻어진 흡착등온선(온도 313 K, 압력 1 MPa~15 MPa)은 CO₂의 임계압력(7.28MPa) 보다 낮은 압력에서 최대값을 가지며, 압력이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여준다. 이 결과는 아세톤과의 수소결합 형성에 의해 적색변위(red-shift, 흡착피크가 낮은 파수 영역으로 이동하는 현상)한 실리카겔 표면 OH기의 IA(Integral Absorbance, 적분강도)의 압력의존성과 정성적으로 일치한다. 그러나 초임계유체 영역에서의 크로마토 측정기법에 의한 흡착등온선의 압력증가에 따른 감소비가 FTIR 측정기법에 의한 IA 곡선의 압력증가에 따른 감소비에 비해 조금 크게 감소하는 경향을 보여준다. 이 결과는 비교적 약한 상호작용을 가지는 van der Waals 결합력과 상대적으로 강한 흡착력을 가지는 수소결합력이 실리카겔 표면에서의 아세톤의 흡착에 동시에 영향을 미치고 있다는 것을 나타낸다. 초임계 CO₂와 N₂ 가스중에 미량 희석된 트리에틸아민의 FTIR 실험결과로부터 실리카겔 표면에 흡착된 아민류 유기용매의 독특한 분광학적 흡착특성, 흡착띠(band)가 1300 cm⁻¹ 부근까지 적색변위하는 특성을 발견할 수 있었다.

Abstract : Physical adsorption on a silica gel(pore size of 80 nm, particle size of 10 μm) has been studied for binary mixture of acetone diluted in CO₂ by use of a FTIR transmission technique and we have compared the result of FTIR transmission technique with that of a chromatographic technique. Measurements were made at 313.2 K and under pressures up to 15 MPa. As the pressure increases from 0.1 MPa, the IA(Integral Absorbance) of the hydrogen-bonded OH groups interacting with acetone and adsorbed amount by use of a chromatographic technique increases at first, and reaches a maximum at a pressure below the critical pressure of CO₂, and then the intensities decrease gradually with increasing pressure. It is found that the pressure dependency of the chromatographic isotherm is a little larger than that of spectroscopic isotherm in the supercritical fluid region. This difference might be attributable to the weaker van der Waals force and relatively stronger hydrogen-bonding force influencing the adsorption of acetone on the silica gel. The unique spectroscopic characteristics of amine group which vibrational frequencies of hydroxyl groups on the silica gel surface shift downward to about 1300 cm⁻¹ were measured from experimental result of triethylamine diluted in CO₂ or N₂.

1. 서론

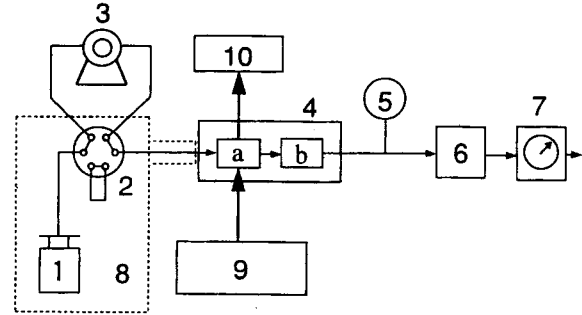
초임계 유체는 적합한 용해력을 가지고 있으며 확산계수가

크고 점성이 낮다고 하는 특징을 가지고 있다. 또, 온도와 압력을 조금 제어함에 따라 이러한 물성을 크게 변화시킬 수 있다는 특성을 보여준다. 이러한 특성을 활용하여 초임계 유체에

의한 추출 또는 크로마토그래피의 용리액으로서의 이용이 제안되어 일부는 이미 공업화, 실용화되어 있다. 특히 최근, 초임계 유체의 용매특성과 흡착현상을 이용한 분리 프로세스가 제안되어 최적분리 프로세스를 구성하기 위해 초임계 유체상의 흡착특성을 제어하는 방법들이 연구되고 있다. 그러나 초임계 유체중의 흡착특성에 대한 실험데이터가 아직은 부족한 실정이며, 그런 중에서도 주목할 만한 실험 결과들이 일부 발표되어 왔다. Lochmuller and Mink[1]에 의하면 에틸아세테이트의 농도가 일정할 때, 초임계 CO₂중의 실리카겔에 대한 에틸아세테이트의 흡착은 압력의 증가에 따라 감소하는 결과를 보여준다. Tan and Liou[2]에 의한 초임계 CO₂중의 톨루엔에 대한 실험 결과에서도 유사한 흡착특성을 보여준다. Shojibara 등[3]은 활성탄에 대한 CO₂중 회색시킨 벤젠의 흡착특성을 12 MPa까지의 압력범위 내에서 측정하여 보고하였다. 그 결과 벤젠의 물분율이 0.2 mol%일 때, 흡착등온선이 1 MPa보다 낮은 압력에서 최대값을 가진다는 것을 보여주었으며, 높은 압력영역에서는 압력이 증가함에 따라 흡착등온선이 감소함을 보여주었다. 또 다른 흥미있는 분야가 컴퓨터 시뮬레이션 분야이다. 최근 Nitta and Yoneya[4]와 Shigeta 등[5]은 Monte Carlo 기법을 이용해서 초임계 유체상의 흡착특성에 관한 연구결과를 보고하였다. 후자의 slit pore에서 CO₂와 벤젠 사이의 상호작용을 Lennard-Jones potential 모델을 이용해서 나타내었다. 이 시뮬레이션 결과에서도 Shojibara 등[3]의 실험결과와 유사한 결과를 얻었다.

최근에는 Fulton 등[6]과 Gupta 등[7], 여러 연구자들에 의해 초임계 유체중에 회색시킨 혼합물의 분자상태를 이해하는데 적외분광기가 사용되고 있다. 적외분광법은 고체의 표면구조나 흡착분자의 구조를 알 수 있는 유력한 수단이며 다른 분광법에 비해 비교적 조작이 간편하며 얻을 수 있는 정보가 많기 때문에 다방면으로 널리 이용되고 있다. 또, 실리카겔에서의 흡착에 대한 적외분광기법의 실험결과 등, 축적된 정보의 이용이 가능한 많은 문헌들[8, 9, 10]을 쉽게 접할 수도 있다. 배기시킨(표면의 불순물을 모두 탈리시킨) 실리카겔 표면은 여러 종류의 OH기를 가지고 있는 것으로 알려져 왔다. 실리카겔 표면은 자유 silanol기(SiOH)에 의해 3740 cm⁻¹ 부근에 좁고 가는 IR 띠를 가지고 있으며, 3500 cm⁻¹ 부근에서는 실리카겔 표면에서의 수소결합에 기인한 넓고 두터운 띠를 가지고 있다. 이러한 표면 OH기는 물, 알코올, 에테르, 암모니아 등과의 수소결합에 의해 적색변위해서 나타난다. 그 적색변위의 크기는 수소결합의 강도에 의해 결정되어지고, 유기용매와의 수소결합형성에 의한 실리카겔 표면 OH 스펙트럼의 IA는 수소결합을 통해 OH기에 흡착된 유기용매의 양에 따라 결정되어질 것이다. 이러한 개념에 기초하여 초임계 유체상의 분광학적 데이터를 얻었다.

본 연구에서는 초임계유체 중의 실리카겔 표면에서 아세톤 흡착량의 압력 의존성을 결정하는데 적외분광기(FTR)법과 크로마토 측정법을 이용하였다. 적외분광법에 의한 흡착량은 실리카겔 표면과의 수소결합에 의한 양만을 규정할 수밖에 없다는 점이 있으므로 크로마토 실험 결과와의 연계가 필요하였다. 또, CO₂에 회색시킨 트리에틸아민의 실리카겔 표면에 대한 분광학적 특성도 아울러 측정하였다.



- | | |
|------------------------|-----------------------------|
| 1. sample cylinder | 6. pressure controller |
| 2. six-way valve | 7. flowmeter |
| 3. pump | 8. air thermostat |
| 4. photodiode | 9. Michelson interferometer |
| 5. pressure transducer | 10. photodetector |

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

2. 실험

본 연구에 사용한 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 먼저, 실린더 1의 샘플가스를, 개방한 광학 셀(a, b)에 흘렸다. 광학 셀의 몸체는 스테인레스 스틸로 구성되어 있으며, 그 안에는 두께 8 mm, 직경 14 mm의 CaF₂ window가 들어 있다. a에는 실리카겔 펠렛(흡착제)을 넣고, b에는 흡착제를 넣지 않았다(빈 cell). 두 개의 window 사이는 1.0 mm 정도 떨어져 있다. Michelson 간섭계 9를 통과한 빛은 셀(a, b)을 통과한 후 검출기로 연결되어 진다. 실험장치로서는 Shimadzu의 FTIR 모델 8600이 사용되었다. 셀의 압력은 압력조절기 6에 의해 조절되었으며, 압력은 디지털로 표시되어 진다. 샘플가스 실린더의 압력이 7.5 MPa 정도이므로 이보다 높은 압력은 액화펌프 3에 의해 조절되었다. 샘플가스 실린더는 313.2 K로 고정된 공기향온조 안에 설치되었으며 積算 횟수는 100 scan으로 하였다. 흡착제는 큰 세공경을 가지는 실리카겔(세공경 80 nm, 입자경 10 μm)로서, 직경 10 mm 정도의 얇은 펠렛의 형태로 사용하였다. 실험에 들어가기 전 전처리로서, 423 K의 온도 하에 2시간 정도 건조공기를 흘려 수분을 탈착시켰다. 샘플가스 실린더는 six-way valve 2와 액화펌프 3에 의해 중량법으로 제작하였다. CO₂는 순도 99.99%(Sumitomo Fine Chem. Co., Ltd)의 것을 사용하였다. 아세톤과 트리에틸아민(Wako Chem. Co., Ltd)은 정제 없이 그대로 사용하였다. 가압에 의해 실험을 한 후 감압하에서도 실험을 하였다. 이력(hysteresis)현상은 발생하지 않았지만, 0.1 MPa 부근에서 감압할 때의 값이 가압할 때의 값과 조금은 차이가 있었다. 본 연구에서는 가압할 때의 값을 사용하였다.

본 연구에 사용된 크로마토 장치는 Nitta[11]등이 사용했던 장치와 유사한 장치를 이용하였다. 칼럼出口的 아세톤 농도(C₂)는 파장 280 nm에서 UV흡광도로부터 구하였다. 흡광계수는 Lambert Beer의 법칙을 기초로 하여 CO₂중 회색된 기지농도의 아세톤 흡광도로부터 계산하였다. FTIR의 실험에 사용된 흡착제와 동일한 흡착제(SG800)가 사용되었다. 압력에 따른 아세톤의 체류시간을 측정하기 위해 2종류의 칼럼(①직경

4.46 mm × 길이 50 mm, ②직경 4.60 mm × 길이 250 mm)을 사용하였다. 아세톤은 실리카겔 표면에서 주입량의 변화에 따라 피크 뒷부분의 확산면이 일치하는 용리 거동을 보여주므로 아세톤의 흡착량(q_2)은 ECP(Elution by Characteristic Point)법으로 결정하였다[12]. ECP법에서 흡착량은 다음 식에 의해 결정된다.

$$V_N = V_R - V_0 = m \left(\frac{\partial q_2}{\partial C_2} \right)_{P=P_{crit}} \quad (1)$$

$$q_2 = \int_0^{C_2} \left(\frac{\partial q_2}{\partial C_2} \right) dC_2 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. FTIR의 실험결과

3.1.1. 아세톤의 분광학적 특성

Fig. 2는 313.2 K, 0.1 MPa에서 측정된 서로 다른 3개의 스펙트럼을 나타내고 있다. 파수(wavenumber)의 범위는 2000~4000 cm^{-1} 이다. a는 0.2 mol% 아세톤 + CO_2 /SG800, b는 건조 공기/SG800 그리고 c는 0.2 mol% 아세톤 + CO_2 의 스펙트럼을 각각 나타낸다. 스펙트럼 c에서 2349, 3716, 3613 cm^{-1} 의 세개의 띠는 CO_2 의 비대칭 신축진동 띠와 배진동(overtone)결합 띠를 나타낸다[13]. 고압 영역에서는 아세톤의 특성 띠를 볼 수 있지만, 0.1 MPa의 기상 스펙트럼에서는 아세톤의 특성 띠는 발견되지 않았다. 스펙트럼 a는 파수 2630~3550 cm^{-1} 에서 폭이 큰 띠를 가지고 있다. 이것은 실리카겔 표면의 수소 결합된 OH기들의 신축진동에 기인한 것이다[9]. 3740 cm^{-1} 의 작은 띠는 자유 OH기의 신축진동에 기인한 것이다. 본 연구에서는 여러 가지 유기용매의 실험에 사용한 실리카겔 펠렛을 건조공기 중, 425 K의 온도 하에서 재생하여 사용했다. 재생 흡착제임을 알 수 있는 증거가 스펙트럼 b의 2968 cm^{-1} 에서의 작은 띠이다. 이것은 메탄올 흡착 후에 형성되어진 메톡시기(SiOCH_3)에 의한 띠[14]로서, 425 K의 고온에서도 탈리되지 않는 강한 흡착력을 보여준다. Fig. 2의 결과로부터 스펙트럼 a에서 스펙트럼 b, c를 뺀 값인 시차 스펙트럼(difference spectrum)을 구하였다. 유체상의 흡광도(스펙트럼 c)가 충분히 작을 때 그 값은 실제 적용에 문제가 없다고 생각된다. 그러나 스펙트럼 a에서 스펙트럼 b를 뺀 특성 띠의 흡광도 값이, 유체상의 흡광도(스펙트럼 c)가 거의 비슷할 때는, 흡착 펠렛이 들어 있는 셀과 흡착 펠렛이 들어 있지 않은 셀의 미미한 광학 거리 차이를 계산에 포함시켜야 하는 어려움이 있다. 본 연구에서는 전체 압력영역에서 시차 스펙트럼을 확인하여 광학거리 차이를 포함해서 실험 데이터를 해석하였다. 그러나 본 연구에서 유체상의 흡광도가 큰 경우는, 시차 스펙트럼의 정량적인 결과가 다소간의 실험 오차를 포함한다고 생각된다.

Fig. 3은 0.1, 2, 5, 7.5, 10 MPa의 압력에서 0.2 mol% 아세톤 + CO_2 /SG800 계의 시차 스펙트럼을 나타낸 것이다. 시차 스펙트럼은 2 MPa 부근에서 최대값을 가지며 압력이 증가함에 따라 조금씩 그 면적이 감소하는 경향을 보이고 있다. 3015, 2974, 2932 cm^{-1} 의 띠들은 아세톤의 메틸기 진동에 기인한 띠들이다. Fig. 3의 스펙트럼에서 사선 부분의 면적(IA, Integral

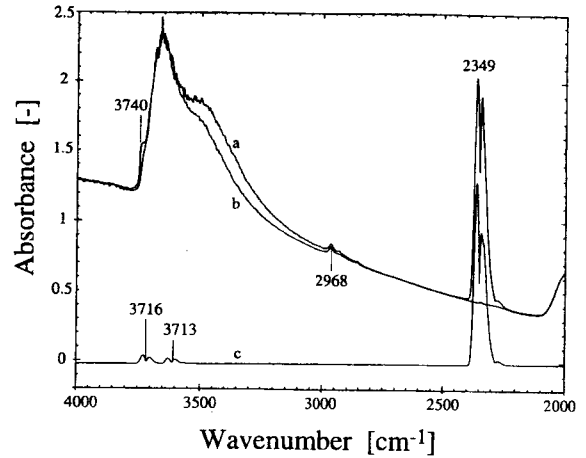


Fig. 2. IR spectra of 0.2 mol% acetone in CO_2 and SG800 at 313.2 K and 0.1 MPa : (a) acetone + CO_2 /SG800, (b) SG800 in dry air, (c) acetone + CO_2 in gas phase.

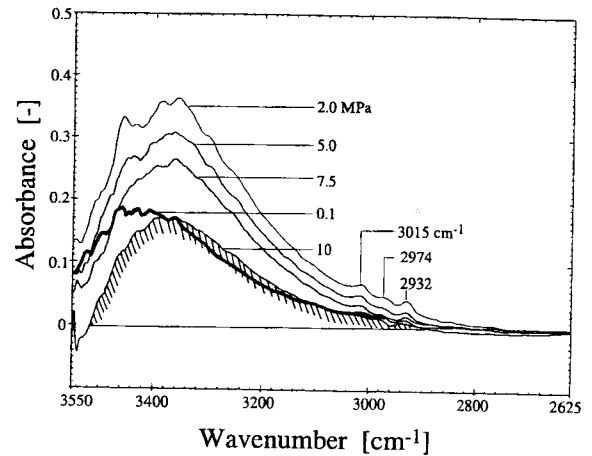


Fig. 3. Spectra difference for acetone(0.2 mol% in CO_2) on SG800 at 313.2 K and pressures of 0.1, 2.0, 5.0, 7.5 and 10 MPa ; hatched area, shown for spectrum at 10 MPa, corresponds to hydrogen-bonded OH stretch band.

Absorbance)을 구하여 각각의 압력에 대해 도시한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4는 CO_2 중에 0.2 mol%, 1.0 mol%로 희석시킨 아세톤의 IA에 대한 압력의존성의 결과를 나타내고 있다. CO_2 의 임계압력보다 낮은 압력영역에서 IA는 최대값을 가지며 압력이 증가함에 따라 그 값이 감소하는 경향을 보여준다. 이 결과는 시뮬레이션의 결과와도 거의 동일하다[4, 5]. 압력이 증가하면 초임계 유체의 용해력이 증가하며 또한, 압력 증가에 따라 CO_2 의 흡착량이 증가하여 그에 따른 아세톤과 CO_2 의 경쟁흡착이 IA 값의 감소 원인으로 작용한다. 또 아세톤의 물분율이 증가함에 따라 IA의 최대값을 가지는 압력이 다소 높은 압력 영역으로 이동하는 경향을 보여준다.

Fig. 5는 아세톤이 실리카겔에 흡착함에 따른, 1700 cm^{-1} 부근에서 아세톤의 카르보닐기 진동 스펙트럼의 변화를 나타낸

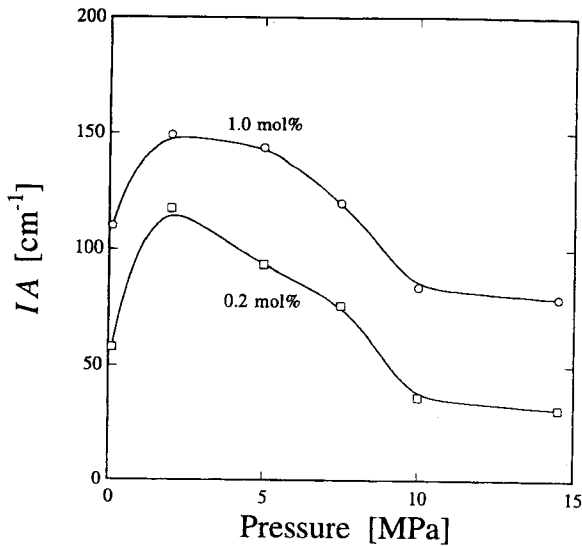


Fig. 4. Integral absorbance vs. pressure for hydrogen-bonded OH stretch bands on SG800(12mg) for acetone(0.2 and 1.0 mol%) diluted in CO₂ at 313.2 K.

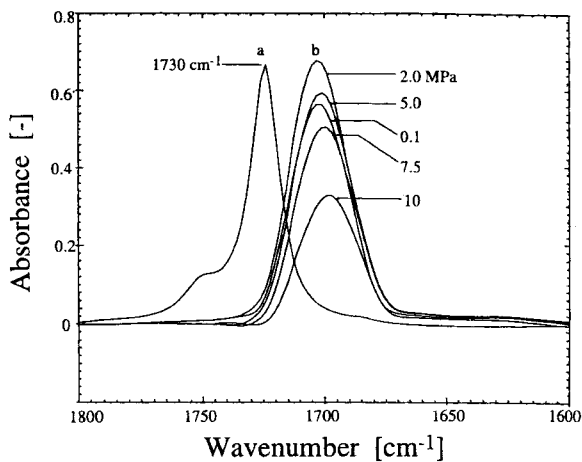


Fig. 5. IR spectra of C=O stretch band of 0.2 mol% acetone in CO₂ : (a) acetone in CO₂ at 10 MPa (fluid phase), (b) difference spectra for C=O adsorbed on SG800 at pressures of 0.1, 2.0, 5.0, 7.5 and 10 MPa.

것이다. a는 10MPa의 압력에서 CO₂중에 회석된 0.2 mol% 아세톤의 카르보닐기 진동 스펙트럼이다. b는 실리카겔 표면 OH와 수소결합에 의해 흡착된 아세톤의 카르보닐기 시차 스펙트럼의 압력에 따른 변화를 보여준다. 각각의 압력에 대한 카르보닐기의 시차 스펙트럼 파수는, 각각 2MPa이 1703 cm⁻¹, 5 MPa은 1701 cm⁻¹, 7.5 MPa은 1699 cm⁻¹, 10 MPa은 1698 cm⁻¹이다. 실리카겔 표면 OH와 수소결합에 의해 흡착된 아세톤의 카르보닐기는 압력이 증가함에 따라 점점 저주파수 영역으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이것은 아세톤의 표면 농도가 감소함에도 불구하고 표면에 많이 존재하는 CO₂ 분자와의 경쟁 흡착에 의해 아세톤이 점점 더 안정된 흡착 위치로 이동하려는 힘이 압력증가와 더불어 강해지고 있음을 보여준다. 그 면

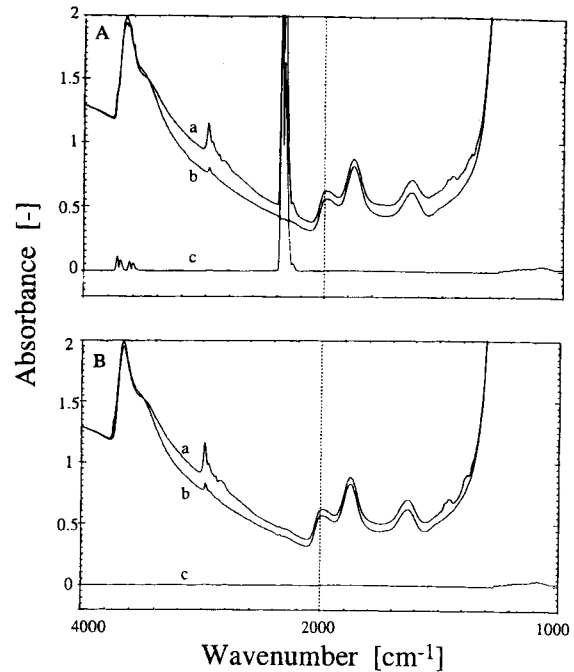


Fig. 6. IR spectra of 0.2 mol% triethylamine in CO₂(A) and in N₂(B), and SG800 at 313.2 K and 0.1 MPa : (a) triethylamine + CO₂ or N₂/SG800, (b) SG800 in dry air, (c) triethylamine + CO₂ or N₂ in gas phase.

적의 적분값은 Fig. 3의 OH기 진동에 의한 IA의 값과 마찬가지로 2 MPa 부근에서 최대값을 가지며 압력이 증가함에 따라 그 값은 감소함을 보여준다.

3.1.2. 트리에틸아민의 분광학적 특성

Fig. 6은 CO₂와 N₂ 가스중에 회석시킨 0.2 mol%의 트리에틸아민의 분광학적 흡착특성을 보여준다. 사용된 흡착제는 실리카겔(SG800)이며 실험온도 313.2 K, 실험압력 0.1 MPa에서의 결과이다. Fig. 6-A는 CO₂, Fig. 6-B는 N₂ 가스상에서의 실험 결과이다. Fig. 6-A, Fig. 6-B에서 실리카겔에 대한 트리에틸아민의 흡착 스펙트럼이 아세톤과는 달리 파수 1300 cm⁻¹ 부근까지 적색변위하여, 긴 띠와 같은 형태로 나타난다. 이 결과는 Vycor porous silica glass에서의 NH₃의 흡착에 대한 IR의 결과[15]와도 유사하다. 그러나 NH₃가 실리카겔 표면에 흡착한 경우에는 파수 3000 cm⁻¹ 부근에서 N-H기의 신축진동에 기인한 폭이 큰 띠, 실리카 표면 O-H기와와의 복잡한 수소결합에 의한 띠를 보여주는데 트리에틸아민의 경우 그러한 결과는 얻어지지 않았다. 또 본 연구에서는 나타내어져 있지 않지만 실리카겔에 대한 디에틸아민의 흡착 스펙트럼도 1300 cm⁻¹ 부근까지 적색변위하는 동일한 결과를 얻었다. 본 연구에서 아세톤과 직접적인 상호관련성이 부족한 트리에틸아민의 실험결과를 발표하는 것은 본 논문이 아민류 유기용매의 분광학적 흡착특성에 대한 실험치침서로서의 역할을 기대하기 때문이다.

3.2. 크로마토 실험결과

Fig. 7은 313.2 K의 온도에서 초임계 CO₂중의 실리카겔 표면

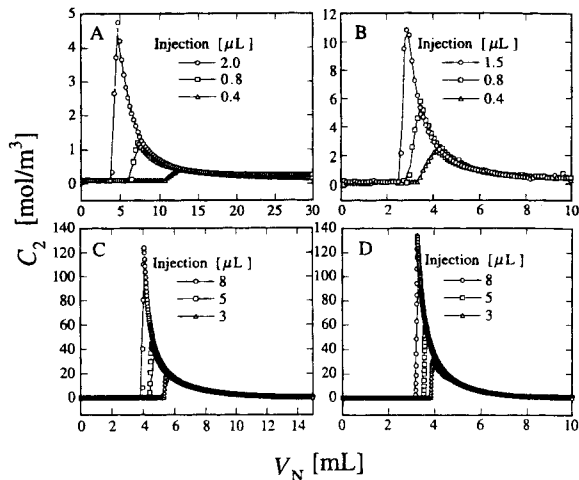


Fig. 7. Elution behavior of acetone adsorbed on SG800/CO₂ at 313.2 K : (A) 2.2 MPa, (B) 5.6 MPa, (C) 10.0 MPa and (D) 15.0 MPa.

에서 아세톤 주입량의 변화에 따른 용리거동의 변화를 보여준다. 각각 A는 2.2, B는 5.6, C는 10, D는 15 MPa에서의 결과이다. Fig. 7은 실리카겔 표면에 흡착한 아세톤 용리곡선 뒷부분의 확산면이 아세톤 주입량의 변화에 따라 겹쳐지고 있음 (coincident diffuse boundaries)을 보여준다. 이와 같이 확산면이 일치하는 현상은 실리카겔 표면이 아세톤의 흡착에 대해 큰 에너지 분포를 가진다는 것을 잘 나타내 준다. 즉, 실리카겔의 표면에는 여러 종류의 에너지를 가진 흡착 위치가 존재하며 아세톤 주입량이 감소할수록 강흡착 위치로부터 표면이 포화되어 감을 나타낸다. 이러한 현상은 Cremer와 Huber[16]에 의해 최초로 측정되었다. 그래서 본 연구에서는 아세톤의 흡착량을 ECP법에 의해 결정하였다. 그리고 유체의 밀도가 상당히 증가한 10 MPa과 15 MPa에서도 이러한 현상이 발견되고 있다는 것은 아세톤이 고압 영역으로 갈수록 CO₂ 분자와의 경쟁흡착에 의해 점점 더 안정된 흡착 위치로 이동하려는 힘이 강해진다는, 즉 강흡착위치로의 흡착비율이 증가한다는 Fig. 5의 FTIR 실험결과와도 일치한다.

Fig. 8은 313.2 K에서 ECP법에 의해 결정된 아세톤 흡착량의 압력의존성을, FTIR에서 IA의 압력의존성과 비교하였다. 점선은 FTIR의 결과로서 실리카겔 표면의 수소결합된 OH기의 IA를 나타내며, 실선은 크로마토 실험에 의한 흡착량을 나타낸 것이다. 크로마토 흡착량의 결과는 2.0~6.0 MPa의 압력 범위에서 최대값을 가지며 압력이 15 MPa까지 증가함에 따라 흡착량은 감소함을 보여준다. 초임계 CO₂중의 벤젠의 흡착특성에 대하여, 이와 유사한 실험적 결과와 시뮬레이션 결과가 알려져 있다[3-5]. 분자 시뮬레이션 결과에서는 고압에서 흡착량이 감소하는 이유가 초임계 유체의 증강된 용해력과 CO₂ 분자와의 경쟁흡착에 의한 결과라고 보고하고 있다. 그리고 용액의 몰분율 y_2 가 증가함에 따라 흡착량의 최대값을 가지는 압력이 높은 압력 영역으로 이동하는 결과를 보여준다. 이것은 FTIR의 실험 결과와도 일치한다. FTIR과 크로마토 실험결과에 의한 아세톤의 흡착특성은 정성적으로 거의 일치함을 보여

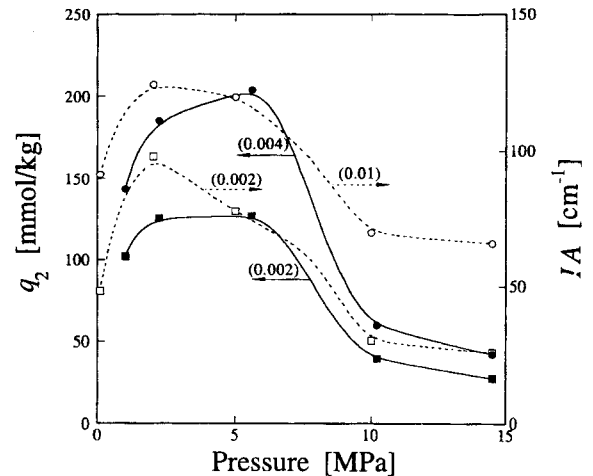


Fig. 8. Adsorbed amount and integral absorbance of acetone on SG800/CO₂ at 313.2 K ; The numbers in parenthesis indicate mole fraction of acetone in a fluid, y_2 ; solid lines and broken lines represent the chromatographic adsorption and integral absorbance, respectively.

준다. 그러나 압력증가에 따른 크로마토그래피 실험에 의한 흡착량의 감소비가, FTIR의 실험결과에 의한 IA의 감소비에 비해 비교적 크게 감소하고 있음을 보여준다. 이는, 크로마토그래피 실험에 의한 흡착량의 결과에는 아세톤의 카르보닐기와 실리카겔 표면 SiOH기 사이의 수소결합에 의한 흡착량과 비교적 약한 van der Waals 결합력에 의한 흡착량이 전부 작용하고 있음을 보여주는 결과라 보여진다. 즉, 비교적 약한 van der Waals결합력에 의한 흡착량은 압력증가에 따라 유체의 용해도가 증가하면 탈착속도가 빨라진다는 것을 의미한다. 따라서 SCF영역에서는 van der Waals 결합력에 의한 흡착량의 상대공헌도가 작아진다.

4. 결 론

313.2 K에서 FTIR과 크로마토 장치를 이용하여 초임계 CO₂ 중의 아세톤의 실리카겔에 대한 흡착특성을 대기압에서 15 MPa까지의 압력범위 내에서 측정, 비교하였다. 아울러 트리에틸아민의 분광학적 흡착특성에 대해서도 검토하였다. 먼저, FTIR과 크로마토 장치를 이용하여 측정한 아세톤의 흡착량은 CO₂의 임계압력보다 낮은 압력에서 최대값을 가지며 압력이 증가함에 따라 흡착량이 감소함을 알 수 있었다. 이것은 압력증가에 따른 초임계유체의 용해력 증가와 CO₂ 분자와의 경쟁흡착에 기인한다. 그리고 크로마토 측정에서 압력증가에 따른 흡착량의 감소비가 FTIR 측정기법에 의한 흡착량의 감소비보다 크다는 것을 알았다. 이것은 약한 van der Waals 결합력이 아세톤의 실리카겔에 대한 흡착에 영향을 미치고 있음을 의미한다. 그리고 크로마토 그래피의 실험결과로부터 얻은 아세톤의 용리거동은 실리카겔의 표면 에너지 분포가 상당히 크다는 것을 보여준다.

트리에틸아민의 경우 실리카겔 표면에서의 흡착 스펙트럼이

파수 1300 cm^{-1} 부근까지 적색변위하는 독특한 분광학적 특성을 보여준다. 이것은 아민류의 실리카겔 표면에 대한 독특한 분광학적 흡착특성이라 여겨진다.

사 용 기 호

- C_2 = concentration of solute in fluid phase [mol/m^3]
 F_V = volume flow rate [m^3/s]
 m = mass of adsorbent [kg]
 P = pressure [Pa]
 P_{col} = column pressure [Pa]
 q_2 = amount of solute adsorbed per unit mass of adsorbent [mol/kg]
 V_N = net retention volume [m^3]
 V_R = retention volume [m^3]
 V_0 = dead volume of a packed column [m^3]

참 고 문 헌

1. C. H. Lochmuller and L. P. Mink, *J. Chromatography*, **409**, 55(1987).
2. C.-S. Tan and D.-C. Liou, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1412(1990).
3. H. Shojibara, Y. Sato, S. Takishima and H. Masuoka, *J. Chem. Eng. Japan*, **28**, 245(1995).
4. T. Nitta and J. Yonera, *J. Chem. Eng. Japan*, **28**, 31 (1995).
5. T. Shigeta, J. Yonera and T. Nitta, *Molecular Simulation*, **16**, 291(1996).
6. J. L. Fulton, G. G. Yee and R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8327(1991).
7. R. B. Gupta, J. R. Combes and K. P. Johnston, *J. Phys. Chem.*, **97**, 707(1993).
8. L. H. Little, "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, New York(1966).
9. M. L. Hair, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker, New York(1967).
10. M. W. Urban, "Vibrational spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surfaces", John Wiley & Sons, New York(1993).
11. T. Nitta, Y. Yakushijin, T. Kametani and T. Yakushijin, T. Kametani and T. Katayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1365(1990).
12. J. R. Conder and C. L. Young, "Physicochemical Measurement by Gas Chromatography", Chapter 9, New York, USA(1979).
13. G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure, vol II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold(1945).
14. A. G. Pelmenschiko, G. Morosi, A. Gamba, A. Zecchina, S. Bordiga and E. A. Paukshtis, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1979(1993).
15. N. W. Cant and L. H. Little, *Can. J. Chem.*, **42**, 802(1964).
16. E. Cremer and H. Huber, *Angew. Chem.*, **73**, 461(1961).