

Zeolite 5A에서의 H₂/CO/CO₂ 단성분 및 혼합성분의 흡착평형

안의섭 · 장성철 · 최도영 · 김성현* · 최대기†

한국과학기술연구원 환경공정연구부
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

*고려대학교 화공생명공학과
136-709 서울시 성북구 안암동 5가 1
(2006년 2월 23일 접수, 2006년 7월 20일 채택)

Pure Gas Adsorption Equilibrium for H₂/CO/CO₂ and Their Binary Mixture on Zeolite 5A

Eui-Sub Ahn, Seong-Cheol Jang, Do-Young Choi, Sung-Hyun Kim* and Dae-Ki Choi†

Environment & Process Technology Division, Korea Institute of Science and Technology, 39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 1, 5-ga, Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

(Received 23 February 2006, accepted 20 July 2006)

요 약

Zeolite 5A 촉매에서 H₂, CO, CO₂에 대한 단성분 및 혼합성분의 흡착평형 실험을 정적부피법에 의해 수행하였다. 실험 데이터는 온도범위 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K이고, 압력범위는 25 atm까지로 하여 얻었다. 각각의 파라미터들은 단성분 실험을 통해 얻었고, 이를 통해 혼합성분의 흡착 평형을 예측하였으며 실험결과와 비교하였다. Zeolite 5A에서의 H₂/CO₂, CO/CO₂ 혼합가스의 흡착평형 실험 결과는 Langmuir isotherm, Langmuir-Freundlich isotherm and Dual-Site Langmuir isotherm을 이용해 예측하였다. 그 결과 Dual-Site Langmuir isotherm 모델이 가장 유사한 예측을 하는 것으로 나타났다.

Abstract – Adsorption experiments for H₂, CO₂, CO, and their binary mixtures on zeolite 5A were performed by static volumetric method. Experimental data were obtained at temperatures of 293.15, 303.15 and 313.15 K and at pressures to 25 atm. The parameters obtained from single component adsorption isotherm. Multicomponent adsorption equilibria could be predicted and compared with experimental data. Langmuir isotherm, Langmuir-Freundlich isotherm and Dual-Site Langmuir isotherm be used to predict the experimental results for binary adsorption equilibria of CO₂/CO and H₂/CO₂ on zeolite 5A. Dual-Site Langmuir isotherm showed the best agreement with the experimental results.

Key words: Dual-Site Langmuir, Langmuir-Freundlich, Zeolite 5A, Adsorption

1. 서 론

청정연료로서 각광을 받고 있는 H₂는 연소할 때 물이 생성되므로 공해를 일으키지 않아 여러 분야의 화학공정에 사용되고 있다. H₂를 제조하는 방법으로는 나프타의 개질과 물을 전기분해 하는 방법 및 LPG를 개질하는 방법 등이 있다. 또한, 메탄올을 분해하여 H₂를 얻는 방법은 제조 원가가 낮고 그 방법이 간단하여 많이 연구되고 있다. 메탄올 분해반응의 주 생성물은 H₂, CO, CO₂이며, 고순도 H₂를 얻는 공정의 상업화를 위해서는 메탄올 분해반응의 생산물인 위 가스로부터 고순도 H₂를 제조하는 분리 기술의 개발이 매우 중요한 부분을 차지한다고 할 수 있다. H₂를 제외한 다른 두 원소(CO/

CO₂)는 비록 불순물로 보이지만 이들을 따로 분리하여 정제하면 각자 유용한 화학 원료로 사용된다. 따라서 pressure swing adsorption (PSA)을 사용하여 분리 할 경우 추가 이익을 기대할 수가 있다.

고체-기체의 흡착 특성을 이용한 PSA 공정은 분리 공정 중 매우 경제적이고 효율적인 단위조작으로서 혼합물의 분리 및 정제, 공해 물질의 제거 그리고 불균일 촉매 반응기의 설계 등 많은 분야에 있어서 매우 중요시되고 있다. 이에 단성분 및 혼합성분의 흡착평형 데이터는 흡착분리 공정의 기초적인 데이터를 제공한다. 이러한 설계 응용에 있어서 그 거동을 관찰하기 위해서 단성분의 흡착평형 데이터 보다 혼합성분의 흡착평형 데이터가 더 필요하지만 순수성분에 대한 등온흡착 측정은 비교적 쉽고 정확하여 많은 양의 데이터가 존재하고 혼합성분의 흡착측정은 좀 더 복잡하고 많은 시간이 요구되어 그 양이 많지 않다[1].

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dkchoi@kist.re.kr

단일성분의 흡착 평형량은 실험을 통하여 쉽게 측정될 수 있으며 기존의 흡착 등온식을 이용하여 간단하게 나타낼 수 있다. 사용하는 흡착 등온식의 형태에 따라 다소의 차이는 있겠지만 흡착 계산을 수행하는 과정에서 어려움은 없다. 그러나 많은 흡착질이 공존하는 다성분계의 해석을 위하여 흡착제 및 흡착질의 특성과 상호 작용 등에 따라 등온식의 형태를 선택하는 것이 바람직하다. 다성분 흡착계의 경우 존재하는 성분의 수가 많아지면 각각의 흡착량을 구하는 것이 매우 어렵고 시간이 오래 걸리며 큰 오차를 보이는 경향이 있다. 따라서 많은 연구자들은 적은 양의 실험 데이터로부터 다양한 조건하에서의 흡착 평형 데이터를 예측할 수 있는 방법과 단일기체 흡착등온선으로부터 실험에 의하지 않고 혼합기체 흡착 데이터를 예측할 수 있는 방법의 개발에 상당한 관심을 갖게 되었다[2-7].

단일성분 기체 흡착을 예측하는 데는 Langmuir와 Langmuir-Freundlich 모델이 가장 널리 사용되고 있다. 하지만, 이 모델들은 어떤 특정 흡착계에 적용시킨 결과만을 가지고 각자 모델의 정확성과 일반성을 주장하고 있으나 아직까지 확실한 적용 범위조차 규명되어 있지 않을뿐더러 이들의 일반성을 평가하기에 적합한 혼합기체 데이터들도 문헌상에 충분하지 않다. 따라서 본 실험은 Dual-Site Langmuir 모델의 예측결과를 확인해보기 위해 단성분 및 혼합성분의 흡착평형 실험을 불균일 흡착제인 제올라이트 5A 사용하여 수행하였다. 실험을 통해 얻은 값을 통해 Langmuir 및 Langmuir-Freundlich(L-F) 흡착 모델의 각 파라미터를 얻었고, 그 값을 토대로 Dual-Site Langmuir 모델의 파라미터를 얻었다. 이렇게 얻은 값을 Langmuir 및 Langmuir-Freundlich(L-F), Dual-Site Langmuir(DSL) 모델을 이용하여 단성분 및 혼합성분의 흡착 평형 실험값과 예측 비교하였다.

2. 이 론

2-1. Langmuir isotherm

Langmuir형 흡착 등온식은 기상과 흡착상 간의 흡착속도와 탈착속도가 같은 동적 평형 상태에서의 속도론적 평형상태를 가정한다.

Langmuir isotherm은 다음의 가정에 의해 전개된다. (1) 구조적, 에너지적으로 균일한 표면에서의 흡착을 가정한다. (2) 흡착질간의 상호작용이 존재하지 않는다. (3) 단층흡착만을 가정한다. (4) 기상과 흡착상간의 동적 평형을 나타낸다. 위의 네 가지 가정에 의해 Langmuir 등온식은 정의되고 그 형태는 아래와 같다.

Langmuir isotherm

$$q = \frac{q_m BP}{1 + BP} \tag{1}$$

여기서 q는 단위 흡착제당 흡착된 물수를 나타내며, q_m은 매개변수로서 최대 흡착량을 나타낸다. 또한, 혼합기체의 흡착을 예측하기 위한 모델식으로서의 확장은 여기서 구해진 매개변수를 이용해 이루어질 수 있다[8, 9].

Extended Langmuir isotherm

$$q_i = \frac{q_{m_i} B_i P_i}{1 + \sum_j^N B_j P_j} \tag{2}$$

2-2. Langmuir Freundlich isotherm

Langmuir Freundlich 모델은 그 형태는 Freundlich 모델과 유사하지만 한계 흡착점을 갖는다는 차이점을 가지고 있다[11].

Langmuir Freundlich isotherm

$$q = \frac{q_m B P^{\frac{1}{n}}}{1 + B P^{\frac{1}{n}}} \tag{3}$$

Extended Langmuir Freundlich isotherm

$$q_i = \frac{q_{m_i} B_i P_i^{\frac{1}{n_i}}}{1 + \sum_j^N B_j P_j^{\frac{1}{n_j}}} \tag{4}$$

여기서 P는 압력을 나타내며, q_m, B, n은 매개변수이다. 여기서 q_i/q_{m_i}를 loading ratio라고 하며 (4)식을 LRC(loading ratio correlation)라 하며 각각의 매개변수는 온도 파라미터로 나타낼 수 있다. 각각의 파라미터는 Table 2에 나타내었다.

2-3. Dual-site Langmuir isotherm

Krishna와 Paschek 등이 사용한 dual site Langmuir 모델(이하 DSL)은 모든 경우에 적용되는 것으로 알려졌다. DSL 모델에서의 흡착된 양은 단위 흡착제당 흡착된 분자량으로 고려되며 아래와 같이 표현된다.

Dual-site Langmuir isotherm

$$q_i = \frac{q_{m_1} B_{i1} P y_i}{1 + \sum_k (B_{k1} P y_k)} + \frac{q_{m_2} B_{i2} P y_i}{1 + \sum_k (B_{k2} P y_k)} \tag{5}$$

$$q_{m_1} = k_1$$

$$B_1 = k_2 \exp(k_3/T)$$

$$q_{m_2} = k_4$$

$$B_2 = k_5 \exp(k_6/T)$$

위 식은 단성분 흡착등온선을 매우 잘 예측하였다. 그리고 우변 두 개의 항은 동일한 흡착면에서의 서로 다른 흡착용량과 흡착력을 갖는 두 개의 흡착 site에 의한 영향을 나타내며, 각각은 흡착량을 나타낸다[12]. 이에 대해 Mathias 등은 DSL 모델식에 대한 좀더 자세한 이론을 제시했는데, DSL에서 q_{m_i}와 B_{i_i}은 첫 번째 흡착 site에 흡착하는 포화용량과 강한 친화력을 나타내는 파라미터이고, q_{m₂}과 B₂은 두 번째 흡착 site에 흡착되는 부분으로 첫 번째 흡착 site와는 유사한 형태를 보이나 그 친화력은 첫 번째 항보다는 작다

Table 1. Characteristics of Adsorbent

Zeolite 5A (W. R. Grace & Davison Co.)	Value	Unit
Type	Sphere, MS 521	
Nominal pellet size	4 ~ 8	mesh
Average pellet size	1.57	mm
Pellet density	1.16	g/cm ³
Bulk density	0.764	g/cm ³
Heat capacity	0.22	cal/gK
Bed porosity	0.36	-
Total void fraction	0.77	-

고 설명하고 있다[15].

이렇듯 흡착평형을 예측하기 위해 흔히 사용되는 Langmuir, L-F isotherm은 그 이론상의 문제에도 불구하고 그식이 간단하고 예측성이 우수하여 파라미터가 많고 식이 복잡한 IAST 모델이나 VSM 모델보다 더 많이 사용되어지고 있다. DSL 또한 IAST 모델이나 VSM 모델과 같이 많은 수의 파라미터를 가지고 있지만 그 형태가 기존의 Langmuir와 유사하여 수식이 복잡하지 않고 예측이 쉬워 평형 흡착을 예측하는데 더 많은 활용이 기대되는 모델이다.

3. 실험

3-1. 흡착질 및 흡착제

이 실험에서 사용한 흡착질은 각각 H₂(99.999%), CO(99.9%), CO₂(99.9%)의 순도 99.9% 이상인 순수 기체를 사용하였다. 흡착제는 W. R. Grace & Co.에서 생산된 Zeolite 5A(4-8 mesh)를 사용하였다. 실험에 사용되는 흡착제 Zeolite 5A는 593.15 K의 furnace에서 22시간 동안 건조를 한 후 drying vacuum oven에서 보관해 사용하였다. 흡착제의 특성은 Table 1에 나타내었다.

3-2. 실험 장치

Fig. 1에 정적 부피법을 이용한 흡착평형 실험 장치를 나타내었다. 이 장치를 이용하여 단성분 및 혼합성분의 흡착평형 실험을 실시하였다. Loading cell과 adsorption cell의 부피는 각각 522.735 ml, 521.615 ml이며 헬륨으로 부피를 측정했다. 연결 라인과 밸브는 1/8 in stainless steel tube와 1/8 in ball valve를 사용하여 사각용적을 최소화하였다. 장치내 온도와 압력은 K-type thermocouple과 pressure transducer(Sensys Co.)를 통해 측정하였다. 또한, Mobile Recorder(MV100, Yokogawa Co.)를 사용하여 일정시간 간격으로 데이터를 저장하였다. 밸브와 연결라인을 포함한 실험장치는 항온조(SWB-20, Jeio tech.)와 냉각기(RBC-11, Jeio tech.)를 사용하여 등온상태가 유지되도록 하였다. 혼합성분 실험시 기체조성은 TCD가 장착된 GC (Gas Chromatograph, HP4890D)로 측정하였다.

Column은 Carbonsphere 80/100으로 충전된 60 cm Column을 사용했으며, 시료 채취는 6-Port injection valve를 설치하고, 흡착장치와 1/16 inch tube로 연결하여 소량의 시료만을 채취하여 분석하였다.

3-3. 실험 방법

H₂, CO, CO₂의 경우 각각의 단성분 및 혼합성분의 실험 방법은 다음과 같다. 단성분 흡착 평형 실험의 경우 먼저 진공 펌프를 이용해 loading cell과 adsorption cell 및 장치 내부를 진공상태로 유지하였다. 일정시간이 흐른 후 밸브를 열어 loading cell에 일정압력의 단성분 기체를 채우고 평형에 도달한 후 밸브를 열어 loading cell의 단성분 기체가 adsorption cell로 이동 하도록 하고, 평형에 도달할 때까지 기다린다. Loading cell과 adsorption cell이 평형에 도달하면 다시 밸브를 닫고 loading cell에 일정 압력의 순수 기체를 채워 평형압력이 25 atm이 될 때까지 실험을 반복 수행하였다.

혼합성분 흡착 평형 실험은 각 cell에서의 조성을 알아보기 위하여 GC(gas chromatography)를 사용했으며 시료 채취는 6-Port injection valve를 통해 이루어졌다. 실험방법은 단성분 기체와 유사한 방법으로 진행했으며, 기체의 혼합은 loading cell에서 직접 이루어지도록 했다.

흡착량을 계산하기 위해서 아래와 같은 물질 수지식을 이용해서 계산하였다. 흡착전과 후의 상태는 각각 아래첨자 1, a₁, 2, a₂로 표시하였다. 여기서 1과 a는 각각 loading cell과 adsorption cell의 의미이며, 2는 각각 흡착전과 후를 나타낸다.

$$\frac{PV}{ZRT}l_1 + \frac{PV}{ZRT}a_1 = \frac{PV}{ZRT}l_2 + \frac{PV}{ZRT}a_2 + qM \tag{6}$$

이 식에서 Z는 다음과 같다.

$$Z = 1 + (B_0 + wB_1)P_r/T_r \tag{7}$$

여기서 w는 편심인자(acentric factor)이다. 또한, B₀과 B₁은 온도만의 함수임을 알 수 있고, (8)식과 (9)식으로 표현된다.

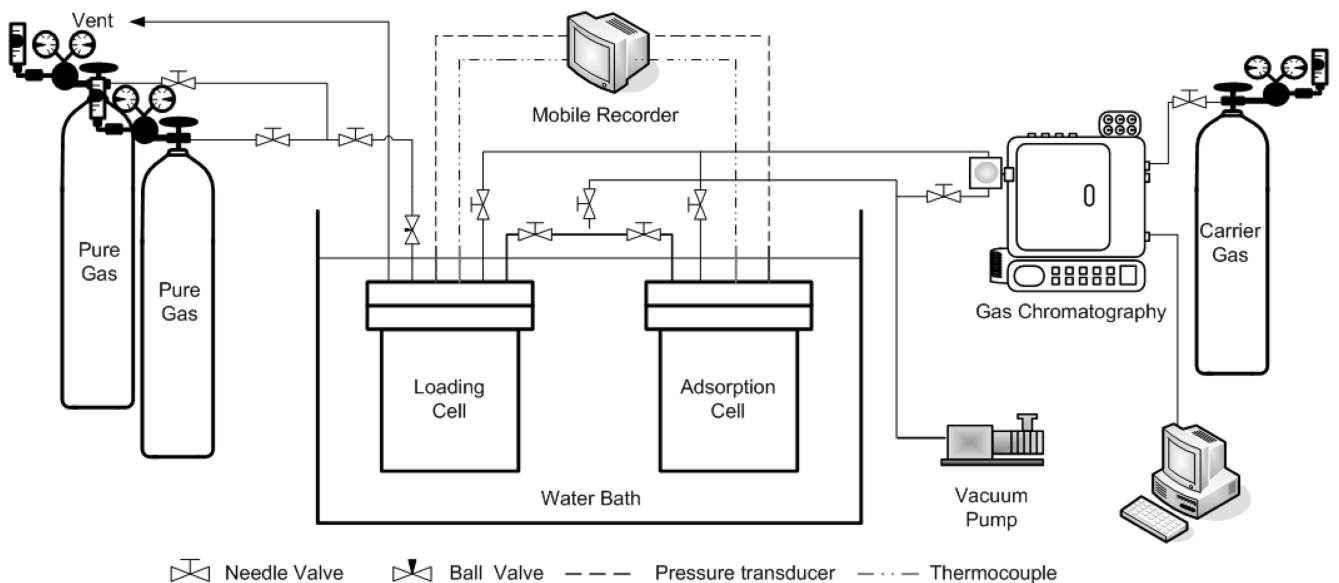


Fig. 1. Schematic diagram for Mixture gas-Adsorption equilibrium system.

$$B_0 = 0.083 - 0.422/T_r^{1.6} \quad (8)$$

$$B_1 = 0.139 - 0.172/T_r^{4.2} \quad (9)$$

4. 실험결과 및 고찰

흡착평형량을 계산하기 위해서는 (6)식과 같은 물질 수지식이 필요하다. 이 물질 수지식에서의 이상기체와 실제기체 간의 차이를 보정해주기 위해 압축인자와 fugacity계수는 virial 상태방정식으로 구하였다[13].

4-1. 단성분 흡착평형

Zeolite 5A에 대한 H₂, CO₂, CO의 흡착평형 실험은 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K의 온도 범위와 0~25 atm 압력범위에서 수행하였다. 순수기체의 흡착등온곡선은 Fig. 2~4에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 흡착량이 줄어드는 것을 확인할 수 있었으며, 압력이 증가할수록 흡착량이 커짐을 알 수 있었다. H₂를 제외한 CO와

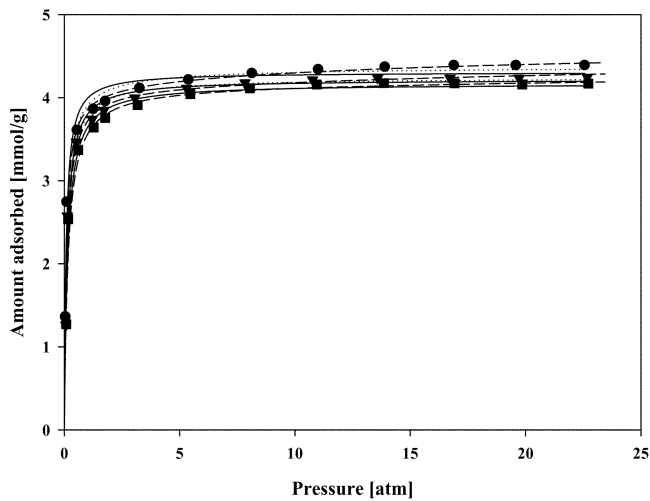


Fig. 2. Adsorption of pure CO₂ on Zeolite 5A, ● 293.15 K, ▼ 303.15 K, ■ 313.15 K, - Langmuir model, ... L-F model, --- DSL model.

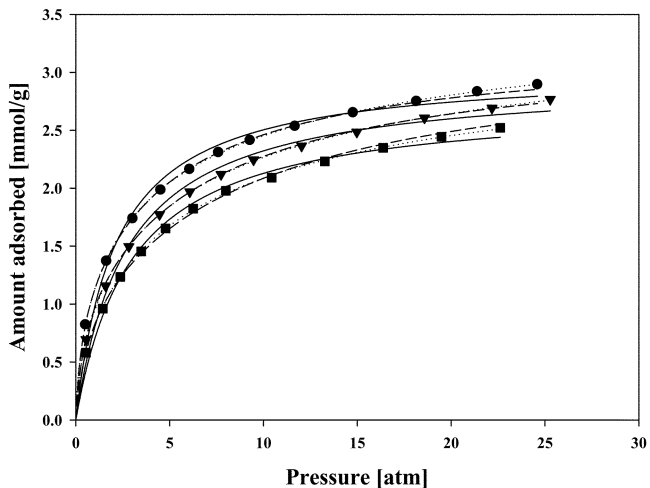


Fig. 3. Adsorption of pure CO on Zeolite 5A, ● 293.15 K, ▼ 303.15 K, ■ 313.15 K, - Langmuir model, ... L-F model, --- DSL model.

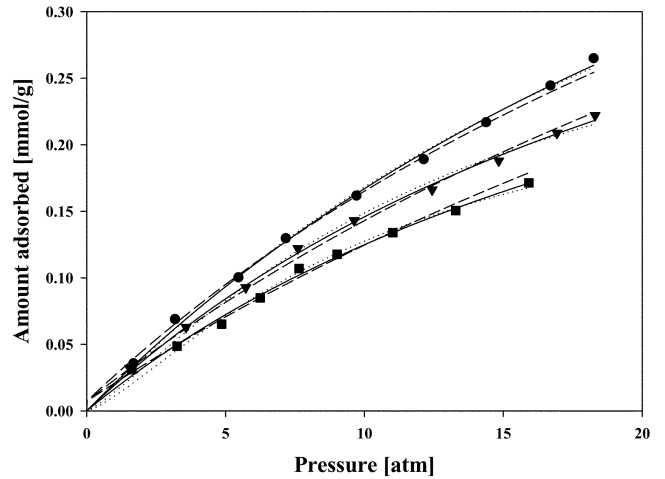


Fig. 4. Adsorption of pure H₂ on Zeolite 5A, ● 293.15 K, ▼ 303.15 K, ■ 313.15 K, - Langmuir model, ... L-F model, --- DSL model.

CO₂가스의 흡착곡선은 비선형성을 보임을 확인할 수 있었으며, 특히 CO₂의 경우 2 atm 까지 급격한 흡착량의 증가를 보이고 있으며 그 이상의 압력에서는 흡착량이 일정함을 알 수 있었다. 이를 통해 CO₂의 흡착 속도가 낮은 압력에서 다른 성분에 비해 매우 빠름을 알 수 있었다. 예측선은 실험을 통해 얻은 데이터로부터 Langmuir, L-F, DSL의 각 파라미터를 얻어 그린 것이다. 각각의 파라미터와 오차값을 Table 2~4에 나타내었고, (10)식을 통해 평균상대오차를 구하여 비교하였다.

$$\text{Average Relative Deviation}(\%) = \frac{100}{N} \sum_j \left| \frac{V_j^{obsd} - V_j^{calcd}}{V_j^{obsd}} \right| \quad (10)$$

Langmuir형 모델은 이론상의 문제에도 불구하고 실제 기체의 흡착 실험결과를 잘 예측하고 있으며 식이 간단하여 광범위하게 사용되고 있다. 그 중 DSL 모델식은 binary layer 흡착을 가정하는 식으로 Langmuir나 L-F 모델식과 유사한 형태를 보인다. 하지만, 물리 흡착의 경우 monolayer 흡착을 가정한 Langmuir, L-F 모델이 단성분 흡착 평형시 우수한 예측을 보이므로 binary 흡착을 가정한 DSL 모델식은 실질적인 활용에 있어 Langmuir나 L-F에 비해 많은 사용 예를 찾아보기는 힘들었다. Table 2~4에서 알 수 있듯이 기존의 Langmuir나 L-F 모델들 보다 DSL 모델이 0.004~3% 정도로 작은 평균오차범위 내에서 단성분 흡착 평형 곡선을 가장 잘 예측하는 것을 알 수 있었다. 또한, Fig. 5~7를 통해 L-F model과 DSL model의 예측 오차를 알아본 결과 CO₂가 293.15 K 온도의 저압영역에서 약 3%의 오차를 보이는 것을 제외하고는 CO와 H₂에서는 상당히 근사한 예측을 보임을 다시 확인할 수 있었다.

4-2. 혼합성분 흡착평형

단성분 흡착 데이터로부터 혼합성분의 예측은 흡착공정의 응용과 직결되기 때문에 혼합성분의 흡착 실험 및 해석은 흡착 공정을 이해하는 중요한 과정임을 알 수 있다. 흡착 공정이 이루어지는 계에서는 대부분의 가스가 혼합가스이므로 압력, 온도 등의 공정 조건이 동일한 상태에서의 흡착 평형 실험을 수행하여 그 경향성을 파악하고 해석하는 일이 무엇보다도 중요하다고 할 수 있다[14]. 단성

Table 2. Pure component parameter for Langmuir model on Zeolite 5A

Component	Temperature [K]	q_m [mmol/g]	B [1/atm]	ARD [%]
CO ₂	293.15 K	4.30733	12.56815	4.0963
	303.15 K	4.21826	9.02783	3.64254
	313.15 K	4.17013	6.85502	3.56558
CO	293.15 K	3.03406	0.4722	4.71761
	303.15 K	2.95327	0.36797	4.7912
	313.15 K	2.75952	0.3372	4.48051
H ₂	293.15 K	0.79481	0.02659	2.55067
	303.15 K	0.54464	0.03656	2.37304
	313.15 K	0.45723	0.03756	3.966

Table 3. Pure component parameter for Langmuir - Freundlich model on Zeolite 5A

Component	Temperature [K]	q_m [mmol/g]	B [1/atm]	1/n	ARD [%]
CO ₂	293.15 K	4.38345	7.96137	0.8328	3.72695
	303.15 K	4.24466	7.94235	0.95176	3.56853
	313.15 K	4.20604	5.88915	0.93919	3.49256
CO	293.15 K	3.77267	0.42404	0.64101	0.32351
	303.15 K	3.70819	0.3397	0.6647	0.40794
	313.15 K	3.40275	0.31147	0.70649	0.72999
H ₂	293.15 K	0.69627	0.02963	1.03012	2.87216
	303.15 K	0.44963	0.04022	1.0817	3.19762
	313.15 K	0.30114	0.04462	1.21089	5.35532

Table 4. Pure component parameter for Dual Site Langmuir model on Zeolite 5A

Component	Temperature [K]	Site 1		Site 2		ARD(%)
		q_{m1} [mmol/g]	B_1 [1/atm]	q_{m2} [mmol/g]	B_2 [1/atm]	
CO ₂	293.15 K	4.145	11.9625	0.492	0.0615	3.2202
	303.15 K	4.145	8.3397	0.492	0.0207	0.9820
	313.15 K	4.145	5.9496	0.492	0.0075	0.3143
CO	293.15 K	2.294	0.2021	0.954	3.3279	0.0042
	303.15 K	2.294	0.1454	0.954	2.3309	0.0059
	313.15 K	2.294	0.1069	0.954	1.6702	0.0194
H ₂	293.15 K	0.784	0.0252	0.00716	5.1537E + 17	0.1789
	303.15 K	0.784	0.0209	0.00716	1.1211E + 17	0.0728
	313.15 K	0.784	0.0176	0.00716	2.6882E + 16	0.1772

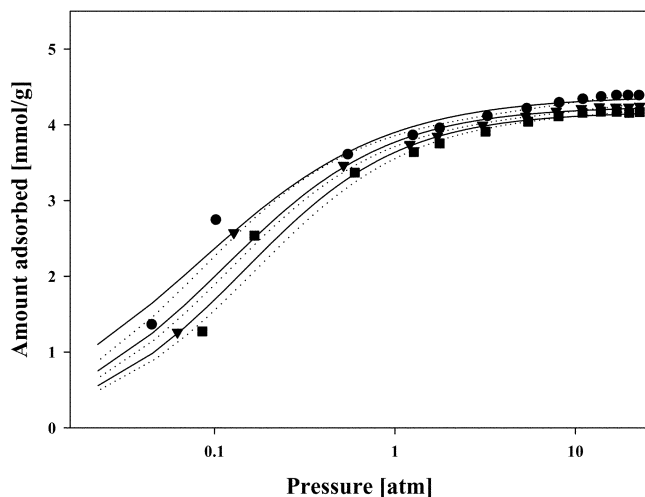
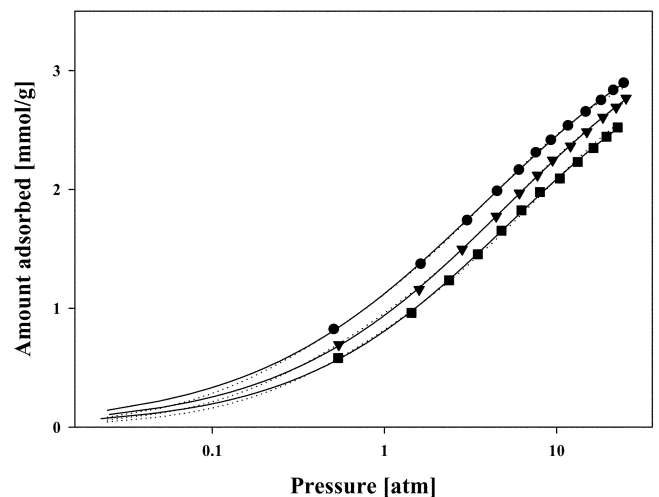
Fig. 5. Adsorption of pure CO₂ on Zeolite 5A, ● 293.15 K, ▼ 303.15 K, ■ 313.15 K, - L-F model, --- DSL model.

Fig. 6. Adsorption of pure CO on Zeolite 5A, ● 293.15 K, ▼ 303.15 K, ■ 313.15 K, - L-F model, --- DSL model.

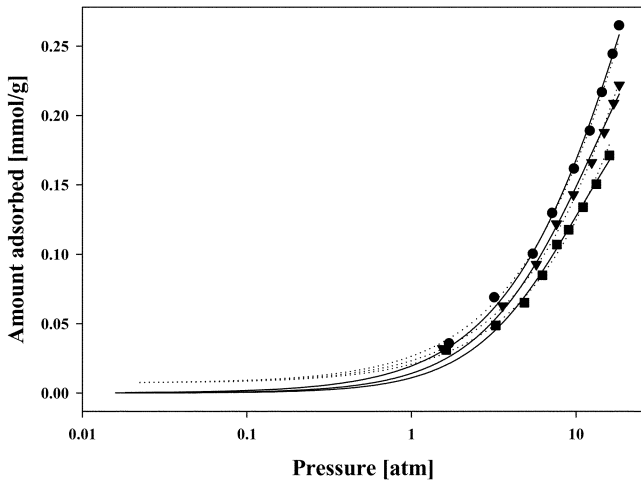


Fig. 7. Adsorption of pure H₂ on Zeolite 5A, ● 293.15 K, ▼ 303.15 K, ■ 313.15 K, - L-F model, --- DSL model.

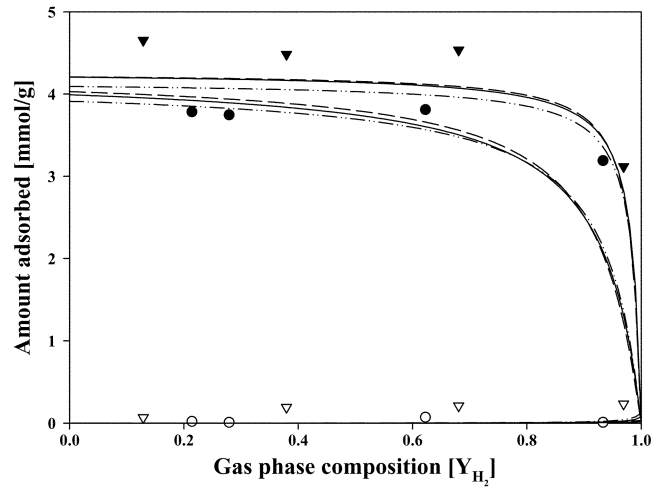


Fig. 9. Adsorption of H₂/CO₂ Mixture gas on Zeolite 5A at 303.15 K, ● 2 atm, ▼ 9 atm, Closed symbol: CO₂ Open symbol: H₂ - Extended Langmuir model, -- Extended L-F model, --- DSL model.

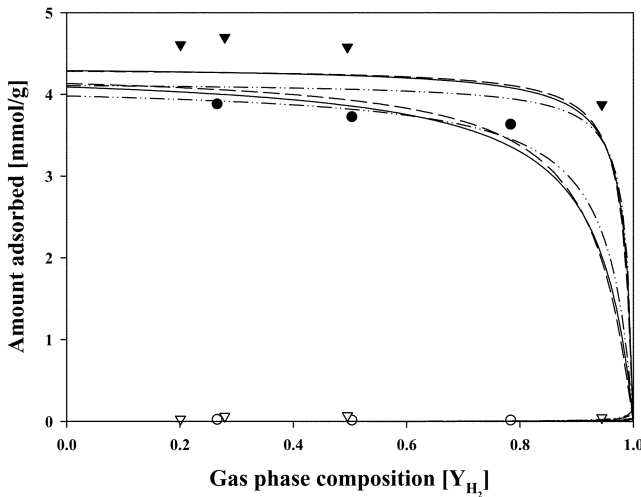


Fig. 8. Adsorption of H₂/CO₂ Mixture gas on Zeolite 5A at 293.15 K, ● 2 atm, ▼ 9 atm, Closed symbol: CO₂ Open symbol: H₂ - Extended Langmuir model, --- Extended L-F model, --- DSL model.

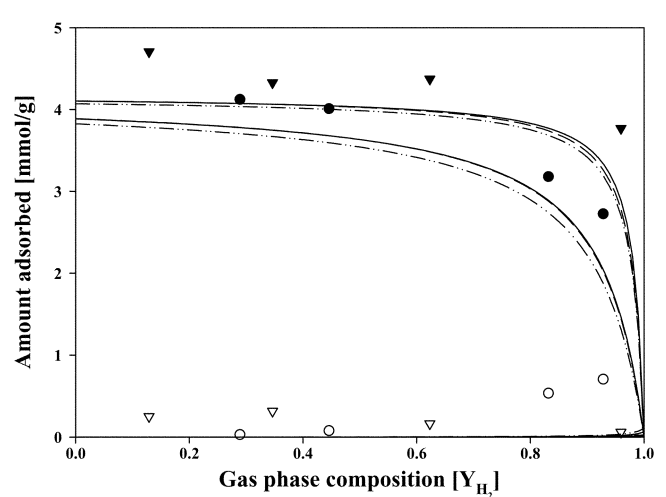


Fig. 10. Adsorption of H₂/CO₂ Mixture gas on Zeolite 5A at 313.15 K, ● 2 atm, ▼ 9 atm, Closed symbol: CO₂ Open symbol: H₂ - Extended Langmuir model, --- Extended L-F model, --- DSL model.

본 흡착 실험으로부터 얻은 매개변수를 가지고 혼합기체의 흡착 평형 곡선을 예측하였다. Langmuir형 모델식은 흡착 모델 중 많은 문헌을 통해서 그 우수성이 나타나 있다. Langmuir, L-F, DSL 모델은 간단한 식의 특성으로 simulation에 적용하기 용이하고, 그 예측 결과 또한 이론상 문제에도 불구하고 잘 맞는 것을 볼 수 있었다. 단 성분 매개변수를 이용한 혼합성분의 예측선과 실험값을 Fig. 8~13에 나타내었다. 각 그래프는 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K의 온도 조건에서 압력을 달리한 조성변화에 따른 결과이다. 혼합성분의 흡착평형 실험결과를 예측하기 위해서는 정확한 단성분 흡착평형 실험의 매개변수가 필요하며, 혼합 성분을 예측하기 위해 사용된 Langmuir, L-F, DSL 모델식은 단성분 실험값과의 예측오차가 0.004~3%에 불과하였다.

H₂/CO₂와 CO/CO₂의 혼합성분 흡착 평형 실험은 일정한 온도 (293.15 K, 303.15 K, 313.15 K)와 압력(2 atm, 9 atm)에서 실험 데이

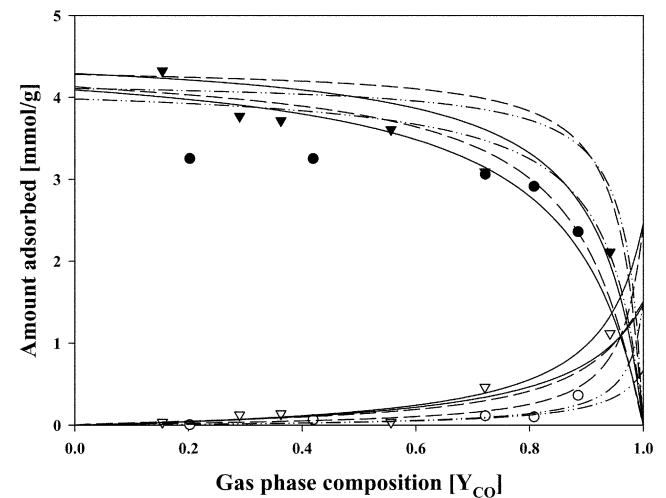


Fig. 11. Adsorption of CO/CO₂ Mixture gas on Zeolite 5A at 293.15 K, ● 2 atm, ▼ 9 atm, Closed symbol: CO₂ Open symbol: CO - Extended Langmuir, --- Extended L-F, --- DSL.

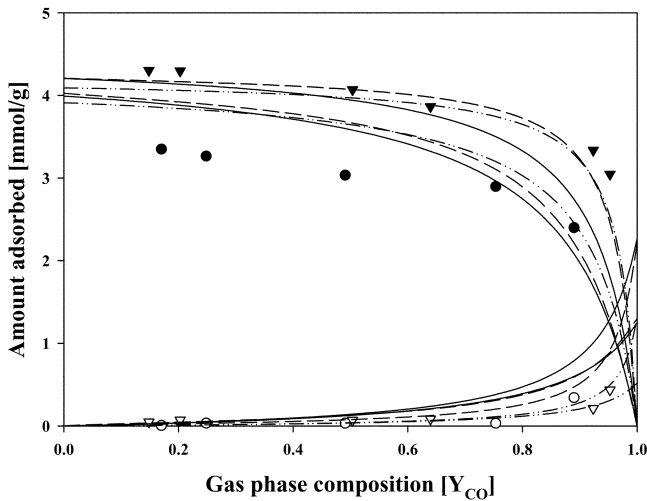


Fig. 12. Adsorption of CO/CO₂ Mixture gas on Zeolite 5A at 303.15 K, ● 2 atm, ▼ 9 atm, Closed symbol: CO₂ Open symbol: CO - Extended Langmuir, --- Extended L-F, ---- DSL.

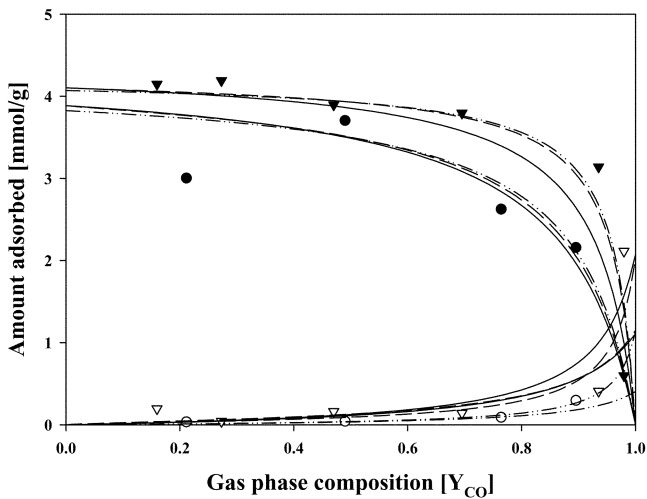


Fig. 13. Adsorption of CO/CO₂ Mixture gas on Zeolite 5A at 313.15 K, ● 2 atm, ▼ 9 atm, Closed symbol: CO₂ Open symbol: CO - Extended Langmuir, --- Extended L-F, ---- DSL.

터를 얻었다. 두 성분의 흡착량을 Fig. 8~13에 나타내었다. 대부분이 15% 내외에서 Langmuir, L-F, DSL 모델식에 의해 유사한 경향을 보이며 예측되는 것을 볼 수 있다. H₂의 경우 상당히 적은 양이 흡착되기 때문에 상대적으로 흡착량이 많은 CO₂의 영향으로 전체 흡착량을 결정하는데 상당한 오차를 발생시켰을 것으로 판단된다. 또한, H₂/CO₂에서의 9 atm의 각조성별 흡착상과 기상에서의 조성을 Fig. 14-16에 나타내었으며, 예측선은 Langmuir, L-F model, DSL 모델식을 사용하여 예측하였다. 여기서도 CO₂ 성분이 H₂ 성분에게 대해 매우 큰 선택성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. L-F 모델이나 DSL 모델이 Langmuir 모델에 비해 유사한 예측을 하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 H₂/CO₂의 경우 전반적으로 실험값과 예측값은 유사한 형태를 보이며 나타났다. 하지만, CO/CO₂의 경우는 실험값과 예측값이 상당한 차이를 보이고 있는 것을 알 수 있는데 이는 두 분자간 상호작용이 고려되지 않은 예측 모델을 사용했기 때문으로 판단된다.

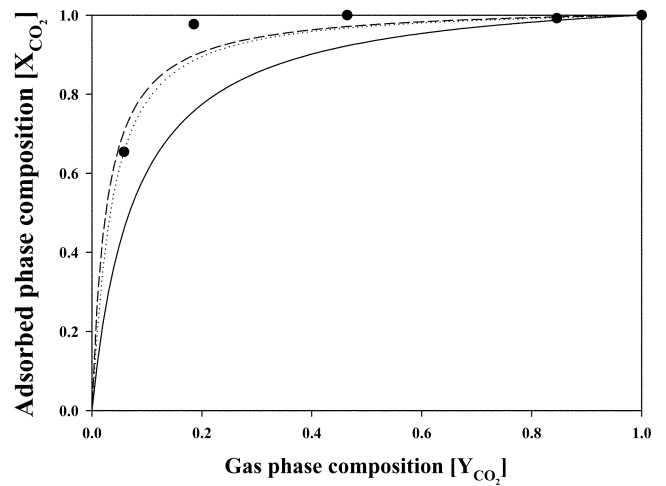


Fig. 14. Adsorption of H₂/CO₂ Mixture gas on Zeolite 5A at 293.15 K, ● 9 atm, - Extended Langmuir, --- Extended L-F, ---- DSL.

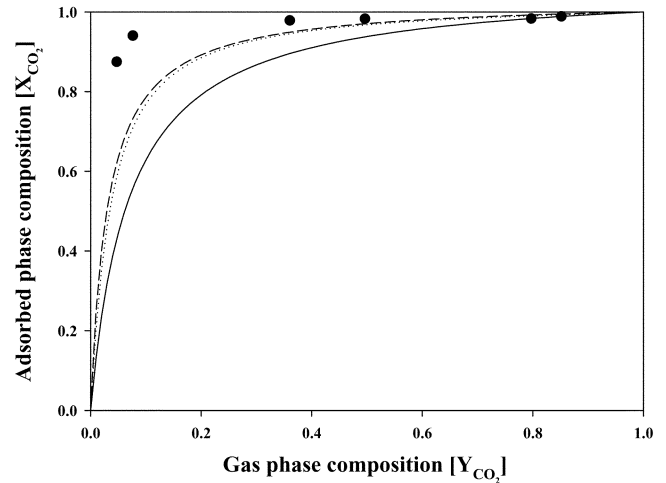


Fig. 15. Adsorption of H₂/CO₂ Mixture gas on Zeolite 5A at 303.15 K, ● 9 atm, - Extended Langmuir model, --- Extended L-F model, ---- DSL model.

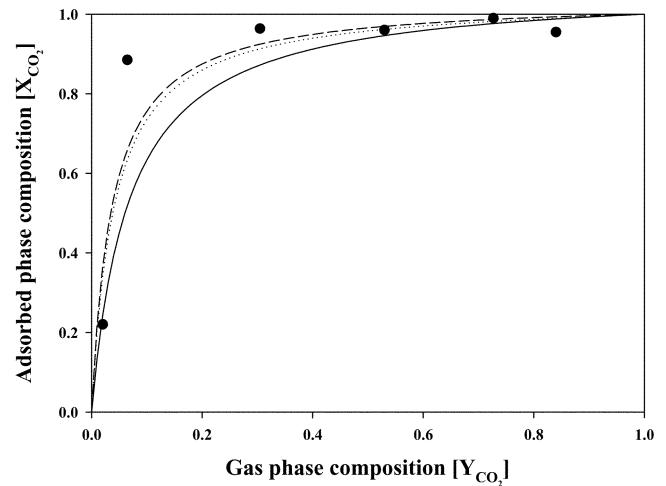


Fig. 16. Adsorption of H₂/CO₂ Mixture gas on Zeolite 5A at 313.15 K, ● 9 atm, - Extended Langmuir, --- Extended L-F, ---- DSL.

5. 결 론

이번 실험에서는 Zeolite 5A 흡착제를 가지고 H₂, CO, CO₂에 대한 단성분 및 혼합성분 흡착평형 실험을 수행하였다. 각각의 단성분들은 Langmuir model, L-F model, DSL model을 사용하여 예측하였다. 그리고 각 모델에 대해 산술평균오차를 적용하여 예측오차를 계산해본 결과 DSL model을 사용하여 예측한 것이 더 우수한 예측 결과를 보였으며, 또한, 혼합성분 H₂/CO₂에서는 비이상성이 적은 거동을 보이며, CO/CO₂는 상대적으로 강한 상호작용이 존재함을 확인할 수 있었다. 평균 오차를 통해 예측오차를 비교해 본 결과 DSL model이 흡착 공정에 관계된 파과 및 PSA공정 모사에 필요한 흡착량을 계산하는데 있어서 다른 모델들 보다 상당한 장점을 갖는 것으로 평가되었다.

감 사

본 연구는 산업자원부 수소연료전지사업단과 (주)SK의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

A	: surface area of adsorbent, [m ² /g]
B	: Langmuir and Langmuir-Freundlich constants, [1/atm]
B ₀	: virial coefficient
B ₁	: virial coefficient
C	: concentration of adsorbate, [mol/g]
k ₁ ~k ₆	: dual-site Langmuir isotherm model parameter
M	: molecule weight
n	: Langmuir-Freundlich constants
N	: number of component
P	: total pressure [atm]
P _r	: reduced pressure
q	: equilibrium moles adsorbed [mmol/g]
q _m	: maximum equilibrium moles adsorbed and total moles adsorbed of mixture [mmol/g]
R	: universal gas constant [kcal/mol·K]
t	: time [s]
T	: temperature [K]
T _r	: reduced temperature [K]
V ^{caled}	: amount adsorbed calculated [mmo/g]
V ^{obsd}	: experimental amount adsorbed [mmol/g]
X	: adsorbed phase mole fraction of component [i]
y	: mole fraction of gas phase
Y	: gas phase mole fraction of component [i]
Z	: compressibility factor

그리스 문자

α _{ij}	: parameter describing nonideality in adsorbed phase induced by interaction between species i and j
ω	: acentric factor

아래첨자

a, l	: adsorption cell, loading cell
i, j	: component i, j
m	: mixture

참고문헌

1. Cho, C. H. and Lee, H. J., "The Prediction of Binary Gas Mixture Adsorption Equilibria from Single Component Adsorption Isotherm", *HWAHAK KONGHAK*, **29**(6), 709-716(1991).
2. Myers, A. L. and Prausnitz, J. M., "Thermodynamics of Mixed-gas Adsorption", *AIChE Journal*, **11**(1), 121-127(1965).
3. Suwanayuen, S. and Danner, R. P., "A Gas Adsorption Isotherm Equation Based on Vacancy Solution Theory", *AIChE Journal*, **26**(1), 68-76(1980).
4. Reich, R., Ziegler, W. T. and Rogers, K. A., "Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene Gases and Their Binary and Ternary Mixtures and Carbon Dioxide on Activated Carbon at 212-301 K and Pressures to 35 Atmospheres", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **19**(3), 336-344(1980).
5. Crant, R. J. and Manes, M., "Adsorption of Binary Hydrocarbon Gas Mixtures on Activated Carbon", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**(4), 490-498(1966).
6. Moon, H. and Tien, C., "Further Work on the Prediction of Gas-mixture Adsorption Equilibrium Using the Potential Theory", **3**(161), 161-167(1993).
7. Markham, E. C. and Benton, A. F., "The Adsorption of Gas Mixtures by Silica", *J. Am. Chem. Soc.*, **53**(2), 497-507(1931).
8. Yang, R. T., "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworth, Boston, MA(1987).
9. Rutheven, D. M., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", Wiley, New York(1984).
10. Kaul, B. K., "Correlation and Prediction of Adsorption Isotherm Data for Pure and Mixed Gases", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **23**(4), 711-716(1984).
11. Lee, J. S., Kim, J. H., Kim, J. T., Suh, J. K., Lee, J. M. and Lee, C. H., "Adsorption Equilibria of CO₂ on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite", *J. Chem. Eng. Data*, **47**(5), 1237-1242(2002).
12. Krishna, R. and Paschek, D., "Separation of Hydrocarbon Mixtures using Zeolite Membranes : A Modelling Approach Combining Molecular Simulations with The Maxwell-Stefan Theory", *Sep. Puri. Technol.*, **21**(2), 111-136(2000).
13. Jeong, B. M., Kang, S. H., Choi, H. W., Lee, C. H., Lee, B. K. and Choi, D. K., "Pure and Binary Mixture Gases Adsorption Equilibria of Hydrogen/Methane/Ethylene on Activated Carbon", *Korea Chem. Eng. Res.*, **43**(3), 371-379(2005).
14. Han, S. S. and Lee, H. J., "A Study on Adsorption Equilibrium of H₂/CO Mixture at Elevated Pressure", *HWAHAK KONGHAK* **33**(6), 720-733(1995).
15. Mathias, P. M., Kumar, R., Jr. Moyer, J. D., Schork, J. M., Srinivasan, S. R., Avuil, S. R. and Talu, O., "Correlation of Multi-component Gas Adsorption by the Dual-Site Langmuir Model. Application to Nitrogen / Oxygen Adsorption on 5A-Zeolite", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(7), 2477-2483(1996).