

Li-X 제올라이트에서의 CO₂/CO/CH₄/H₂ 단일성분 및 혼합성분의 흡착평형

박주용 · 양세일 · 최도영 · 장성철 · 이창하* · 최대기†

한국과학기술연구원 에너지 환경 연구부

136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

*연세대학교 화학공학과

120-749 서울시 서대문구 신촌동 134

(2007년 8월 29일 접수, 2007년 10월 25일 채택)

Pure and Binary Gases Adsorption Equilibria of CO₂/CO/CH₄/H₂ on Li-X Zeolite

Ju-Yong Park, Se-il Yang, Do-Young Choi, Seong-Cheol Jang, Chang-Ha Lee* 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 Engineering, Yonsei University, 134 Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received 29 August 2007; accepted 25 October 2007)

요 약

흡착제 Li-X 제올라이트(UOP)에서 CO₂, CO, CH₄, H₂에 대한 단일성분 및 혼합성분의 흡착평형 실험을 정적부피법에 의해 수행하였다. 실험 데이터는 압력범위 0~20 bar와 온도범위 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K에서 실시하였다. 각각 등온식의 파라미터들은 단일성분 실험을 통해 결정했고, 결정된 파라미터로 혼합성분의 흡착 평형을 예측하였으며 실험값과 비교하였다. Li-X 제올라이트에서의 H₂/CO₂, H₂/CO, H₂/CH₄ 혼합성분의 흡착평형 실험 결과는 extended langmuir 등온식, extended langmuir-freundlich(L-F) 등온식, dual-site langmuir(DSL) 등온식을 이용해 예측하였으며 실험값과 비교하였다. L-F 등온식은 다른 모델들에 비해 CH₄와 H₂에서 좋은 예측 결과를 보여주었다. 또한 DSL 등온식은 CO₂와 CO에서 좋은 예측 결과를 보여주었다.

Abstract – Adsorption equilibria of the gases CO₂, CO, CH₄ and H₂ and their binary mixtures on Li-X zeolite (UOP) were obtained by static volumetric method in the pressure range of 0 to 20 bar at temperatures of 293.15, 303.15, and 313.15 K. Using the parameter obtained from single-component adsorption isotherm. Multicomponent adsorption equilibria could be predicted and compared with experimental data. Extended Langmuir isotherm, Extended Langmuir-Freundlich isotherm (L-F) and dual-site Langmuir isotherm (DSL) were used to predict the experimental results for binary adsorption equilibria of H₂/CO₂, H₂/CO, and H₂/CH₄ on Li-X Zeolite. Extended Langmuir-Freundlich isotherm predicted equilibria of CH₄ and H₂ better than any other isotherm. One the other hand DSL isotherm predicted equilibria of CO₂ and CO very well.

Key words: Dual-Site Langmuir, Langmuir-Freundlich, Li-X Zeolite, Adsorption

1. 서 론

산업의 발달과 더불어 화석에너지 자원의 고갈과 연소시 공해유발 물질 발생 등 문제의 대안으로 H₂는 연소시 공해유발 물질을 발생시키지 않아 미래의 화석 연료의 대체 에너지로 주목 받고 있다. 수소 제조 방법으로는 현재 메탄이나 천연가스의 수증기 개질법이나 나프타의 개질과 물의 전기분해 방법 등이 있다. 이중 제조원가가 낮고 그 방법이 간단하여 많이 연구 되고 있는 메탄 분해 반응의 주 생성물은 H₂, CO₂, CO, CH₄이며, 고순도 H₂를 얻는 공정의 상업화를 위해서는 분리기술의 개발이 중요한 부분을 차지하고 있다.

지금 까지 알려져 있는 수소의 분리 방법에는 막 분리법, 저온 증류법, 흡착법 등 여러 가지 방법이 있다. 이 중에서 흡착을 이용한 분리 공정에서 수소 분리에 많이 사용하고 있는 PSA 공정이 대표적인 흡착분리 공정이라 할 수 있다. 흡착법을 이용한 분리공정은 비교적 낮은 온도에서 조작이 가능하고, 흡착제가 특정물질에 대해 선택성을 지니고 있으므로 분리 공정시 혼합물 분리에 경쟁력을 지니고 있다. 일반적으로 단일성분 및 혼합성분의 흡착평형 데이터가 흡착 공정의 기초적인 데이터를 제공하고 또한, 흡착분리공정의 설계 및 모사(simulation)를 위해서는 단일성분의 흡착평형 및 혼합성분의 흡착평형 데이터가 필요하다[1]. 그러나 문헌상에는 단일성분의 흡착자료를 일부 찾아 볼 수 있었지만 혼합성분의 흡착 평형은 실험의 복잡성과 실험에 많은 시간을 요구하고, 대부분의 공정 운

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

전시에 사용되는 고압에서의 혼합성분 흡착평형 데이터는 한정적이다. 이와 같은 이유로 비교적 실험이 간단하고 정확한 단일성분의 흡착평형 데이터로부터 실험에 의하지 않고, 혼합성분의 흡착평형을 예측할 수 있는 방법의 개발 및 개선에 많은 연구가 수행되어져 왔다[2-7].

혼합성분계에 대한 흡착평형 데이터는 온도 압력 혼합성분의 조성 그리고 흡착제에 의해 영향을 받기 때문에 많은 시간과 해석을 요하고, 성분의 수가 증가함에 따라 흡착평형의 정확성을 높이기 위해 측정되어야 할 것들이 증가하는 번거로움이 있다[8]. 이러한 이유로 단일성분과 혼합성분의 흡착평형자료간의 상관관계 규명 및 예측을 위한 흡착 등온식이 중요하다[9].

본 연구는 Li-X 제올라이트를 이용하여 CO₂, CO, CH₄, H₂의 단일성분 및 혼합성분에 흡착능에 대해 알아보기 위하여 다양한 온도(293.15, 303.15, 313.15 K) 및 압력(0~20 bar) 조건에서의 흡착평형 실험을 하였다. 단일성분의 흡착평형 자료를 각 흡착 등온식을 이용하여 파라미터를 결정하였고, 결정한 파라미터를 이용하여 extended langmuir, extended L-F, DSL 등온식으로 혼합성분의 흡착평형을 예측 평가하였다.

2. 이 론

2-1. Langmuir 등온식

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

Langmuir 등온식은 다중흡착, 불균일 표면상의 흡착, 해리를 수반하는 흡착을 포함한 일곱가지 경우를 가정하였지만, 일반적으로 많이 사용하는 Langmuir 등온식은 다음의 네가지 가정으로 전개된다. 1) 구조적, 에너지적으로 균일한 표면에서의 흡착을 가정한다. 2) 각 site에 흡착된 흡착질 사이의 상호작용은 존재하지 않는다. 3) 각 site는 한 개의 분자만을 흡착한다. 4) 기상과 흡착상간의 동적 평형을 나타낸다. 위의 네가지 가정에 의해 Langmuir 등온식은 정의 되고 그 형태는 식 (1)과 같다.

$$q = \frac{q_m B P}{1 + B P} \quad (1)$$

여기서 P는 압력을 나타내며, q는 단위 흡착제당 흡착된 몰수를 나타내며, q_m와 B는 매개변수로서 최대 흡착량과 Langmuir 상수를 나타낸다. 또한 흡착실험 데이터와 모델식으로부터 구해진 매개변수를 이용해 혼합 기체의 흡착을 예측하기 위한 모델식으로 식 (2)를 이용해 확장할 수 있다[1, 10].

Extended Langmuir 등온식

$$q_i = \frac{q_{m,i} B_i P_i}{1 + \sum_j B_j P_j} \quad (2)$$

2-2. Langmuir Freundlich 등온식

Langmuir Freundlich 등온식은 그 형태는 Freundlich 등온식과 유사하지만 한계 흡착점을 갖는다는 차이점을 가지고 있다[11].

$$q = \frac{q_m B P^n}{1 + B P^n} \quad (3)$$

Table 1. Characteristics of adsorbent

Li-X Zeolite (UOP)	Value	Unit
Type	Sphere, VSA-10	
Nominal pellet size	8~12	mesh
Bulk density	0.592	g/cm ³
Pellet density	1.30	g/cm ³
Specific surface area	563.03	m ² /g
Micro pore volume	227.584	m ³ /kg
Average pore diameter	2.25	nm

Extended langmuir freundlich 등온식

$$q_i = \frac{q_{m,i} B_i P_i^{\frac{1}{n_i}}}{1 + \sum_j B_j P_j^{\frac{1}{n_j}}} \quad (4)$$

여기서 P는 압력을 나타내며, q_m, B, n은 매개변수이다. 여기서 q_i/q_{m,i}를 loading ratio라고 하며 각각의 매개변수는 온도에 대한 영향을 고려한 파라미터로 나타낼 수 있고, 식 (4)를 LRC(loading ratio correlation)라 한다. 각각의 파라미터는 Table 2에 나타내었다.

2-3. Dual-site langmuir 등온식

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

Dual-site langmuir 등온식

$$q_i = \frac{q_{m,1} B_{i1} P y_i}{1 + \sum_j (B_{j1} P y_j)} + \frac{q_{m,2} B_{i2} P y_i}{1 + \sum_j (B_{j2} P y_j)} \quad (5)$$

$$q_{m1} = k_1 \quad (6)$$

$$B_1 = k_2 \exp(k_3/T) \quad (7)$$

$$q_{m2} = k_4 \quad (8)$$

$$B_2 = k_5 \exp(k_6/T) \quad (9)$$

위 식은 기존의 균일한 표면 에너지를 가지고 있다고 가정한 Langmuir 등온식과 비슷한 형태를 띄고 있으나, DSL은 비 균일한

Table 2. Langmuir isotherm parameter of pure component on Li-X Zeolite

Component	Temperature [K]	q _m [mol/g]	B [1/bar]	ARD [%]
CO ₂	293.15	6.17E-03	2.96E+00	9.11
	303.15	5.98E-03	2.36E+00	4.57
	313.15	5.80E-03	1.91E+00	3.61
CO	293.15	3.26E-03	2.48E-01	2.06
	303.15	3.00E-03	2.30E-01	7.97
	313.15	2.77E-03	2.15E-01	3.87
CH ₄	293.15	4.04E-03	9.81E-02	8.01
	303.15	3.97E-03	7.28E-02	5.40
	313.15	3.51E-03	7.06E-02	3.77
H ₂	293.15	3.90E-04	3.14E-02	5.59
	303.15	2.84E-04	3.45E-02	2.98
	313.15	2.93E-04	2.31E-02	3.72

표면 에너지를 가지고 있고, 이러한 성질이 흡착에 영향을 준다고 가정하였다. 우변의 두 개의 항은 각각의 흡착 site에 의한 영향을 나타내고, 각 항은 흡착량을 나타낸다[12]. 이에 대해 Paul M. Mathias 등은 DSL 등온식에 대해 좀 더 자세한 이론을 제시했는데, DSL에서의 $q_{m,1}$ 과 $q_{m,2}$ 은 각각의 site에 대한 최대 흡착량을 나타내고 B_1 과 B_2 은 각 site의 친화도를 나타내는 파라미터이고, 온도에 대한 영향을 고려하여 식 (8)과 (9)로 나타내었다[13].

Langmuir, L-F 등온식은 이론적 결여에도 불구하고 흡착탑 및 주기적 기체 분리공정 모사와 설계에 많이 사용하여 왔다. DSL은 흡착이론에 근거를 둔 Myers와 Prausnitz의 이상용액 흡착 이론(ideal adsorbed solution theory)[2], Suwanayeeun과 Danner의 빈자리 용액 모델(vacancy solution model)[7] 모델과 같이 매개변수는 많지만, 그 형태가 langmuir, L-F 등온식과 유사하여 수식이 복잡하지 않고 예측이 쉬워 혼합물에 대한 예측이 많이 기대되는 등온식이다[14].

3. 실험

3-1. 흡착제 및 흡착질

흡착제는 UOP사에서 생산된 Li-X 제올라이트(8×12 mesh)를 사용하였고, 흡착제의 특성은 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용되는 흡착제는 593.15 K의 furnace에서 24 h동안 건조한 후 473.15 K의 driving vacuum oven에서 보관해 사용하였다. 또한 공급 가스는 고순도의 CO₂(99.99%)와 CO(99.99%), CH₄(99.99%), H₂(99.99%)를 사용하였다.

3-2. 실험장치

Li-X 제올라이트에 대한 단일성분 및 혼합성분 흡착 평형 실험은 정적부피법을 이용한 실험 장치를 사용하여 실험하였고, 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 장치의 연결 라인과 밸브는 사각 용적을 최소화 하기 위해 1/8 inch stainless steel tube와 1/8 inch ball valve를 사용하였다. 장치내의 온도와 압력을 측정하기 위해서 K-type thermocouple과 pressure transducer(Sensys Co.)를 통해 측정하였고, 일정시간 간격으로 데이터를 저장하기 위해 recorder(MV100,

Yokogawa Co.)를 사용하여 저장하였다. 밸브와 연결라인을 포함한 실험장치는 항온조(SWB-20, jeio tech.)와 냉각기(RBC-11, Jeio tech.)를 사용하여 등온상태를 유지하였다. Loading cell과 adsorption cell의 부피는 각각 522.735 ml, 521.615 ml이며 헬륨을 사용하여 부피를 측정했다. 혼합성분의 실험을 하기 위해 1/16 inch tube와 6-Port injection valve가 추가되었다. 기체 조성은 TCD가 장착된 GC(gas chromatograph, Agilent-4890D)로 측정하였고, 칼럼은 Carbonsphere 80/100으로 충전된 60 cm Column을 사용하였다. 실험시 가스 손실로 생길 수 있는 오차를 줄이기 위해 소량의 시료만 채취하여 분석하였다.

3-3. 실험방법

3-3-1. 단일성분 흡착평형

흡착제를 483 K의 온도로 유지되는 driving vacuum oven에서 24 시간 이상 불순물을 제거한 후 사용하였다. 흡착제를 adsorption cell에 넣은 뒤 vacuum pump로 cell 내의 불순물을 제거 하였다. Water bath의 온도를 일정하게 유지시키고, 측정하고자 하는 단일성분 기체를 loading cell에 넣는다. 가스의 유입으로 loading cell의 온도가 상승하였기 때문에 adsorption cell과 온도가 같아지도록 하기 위해 일정시간이 지난 뒤, adsorption cell과 loading cell의 사이의 밸브를 열어 기체가 흡착이 일어나게 하였다. 흡착 평형이 되는 시점은 온도와 압력의 변화가 더 이상 일어나지 않을 때 평형으로 판단하였다. 흡착 평형 전과 흡착 이후의 압력과 온도를 측정하고 기압을 시키면서 실험하였다.

3-3-2. 혼합성분 흡착 평형

혼합성분의 흡착 실험은 순수성분의 흡착 실험과 달리 흡착 전과 후의 가스의 조성을 알기 위해 GC로 분석하는 것을 제외하면 순수성분의 흡착 평형 실험과 유사하다. 혼합성분을 제조하기 위하여, loading cell에 순수성분의 두 기체를 차례로 주입하였다. 그 후 loading cell의 혼합기체의 성분을 알기 위해 GC로 분석 하였다. loading cell과 adsorption cell 사이의 밸브를 열어 기체가 흡착이 일어나게 하였다. 흡착 평형이 되는 시점은 순수성분의 흡착 평형 실험

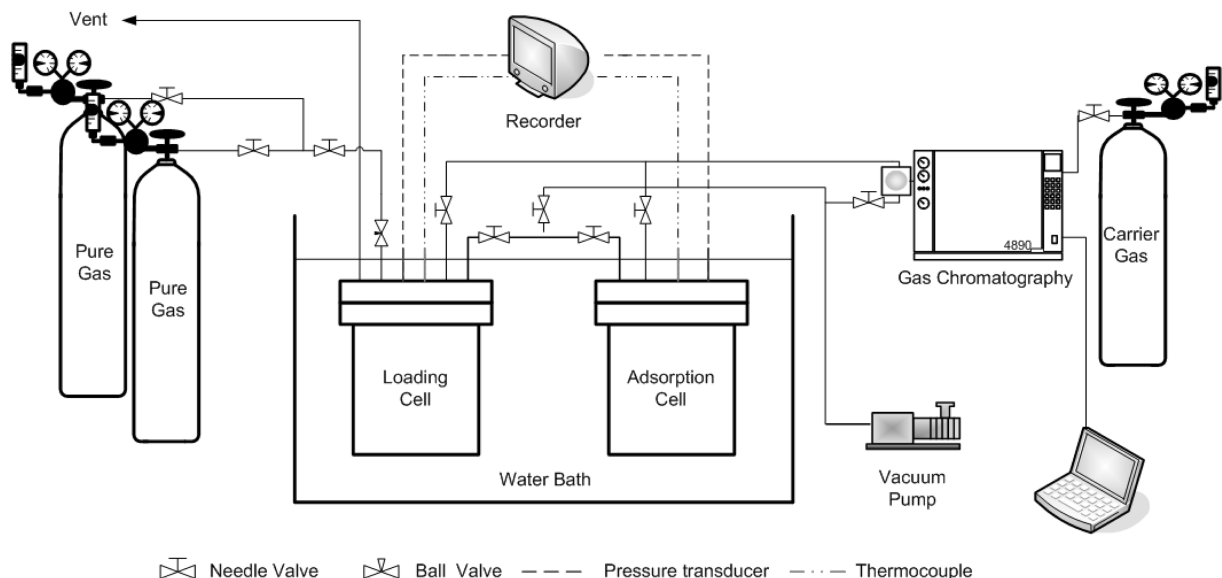


Fig. 1. Schematic diagram for mixture gas-adsorption equilibrium system.

험과 같이 온도와 압력의 변화가 더 이상 일어나지 않을 때 평형으로 판단하였다. 흡착평형 전과 흡착 이후의 압력과 온도를 측정하였다. 흡착이 일어난 이후의 loading cell과 adsorption cell의 조성을 알기 위해 GC를 이용하여 분석하였고, 가스의 조성을 달리 하여 실험을 실시하였다.

4. 실험결과 및 고찰

실험한 데이터를 이용해 흡착 평형량을 계산하기 위해서는 식 (10)과 같은 물질 수지식이 필요하고 이 물질 수지에서는 이상기체와 실제기체간의 차이를 보정해주기 위해 압축인자 Z를 사용하였고, fugacity 계수는 여러 상태방정식을 이용할 수 있지만 증기 혼합물에 유리하다고 알려진 virial 상태 방정식을 사용하였다[14-16]. 흡착량은 이 물질 수지 식을 이용하여 압력, 온도를 통해 계산 하였다. 흡착 평형 전과 후의 상태를 l_1, a_1, l_2, a_2 로 표시하였다. 여기서 l 과 a 는 loading cell과 adsorption cell을 의미하며, 1과 2는 흡착전과 후를 나타낸다.

$$\frac{PV}{ZRT}l_1 + \frac{PV}{ZRT}a_1 = \frac{PV}{ZRT}l_2 + \frac{PV}{ZRT}a_2 + qM \tag{10}$$

Z는 압축인자를 나타내고 다음과 같다.

$$Z = 1 + (B_0 + wB_1)\frac{P_r}{T_r} \tag{11}$$

w는 편심인자(acentric factor)이다. 또한 식 (11)에서의 B_0 과 B_1 은 온도의 함수임을 알 수 있고, 식 (12)과 (13)로 표현 된다.

$$B_0 = 0.083 - 0.422/T_r^{1.6} \tag{12}$$

$$B_1 = 0.139 - 0.172/T_r^{4.2} \tag{13}$$

4-1. 단일성분 흡착평형

Li-X 제올라이트에 대한 H₂, CO₂, CO, CH₄의 흡착평형 실험은

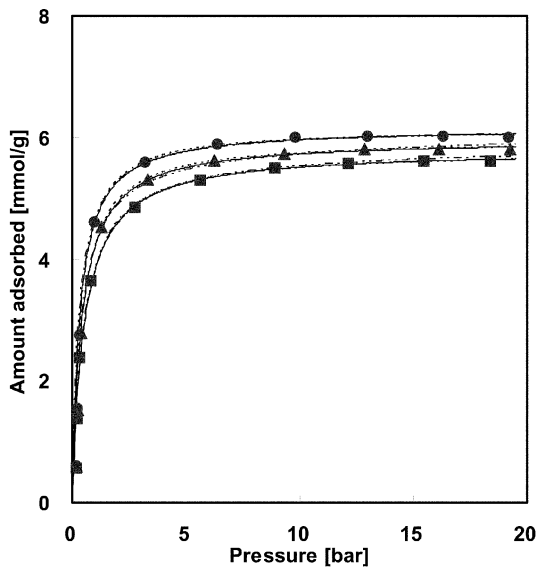


Fig. 2. Adsorption isotherm of CO₂ on Li-X zeolite, ● 293.15 K, ▲ 303.15 K, ■ 313.15 K, - langmuir ... langmuir-freundlich, --- dual-site langmuir.

293.15 K, 303.15 K, 313.15 K의 온도 범위와 0~20 bar의 압력범위로 수행하였다. 순수기체의 흡착 등온선은 Fig. 2~6에 나타내었다. 이 등온선은 온도가 증가함에 따라 흡착량은 감소하고 압력이 증가할수록 흡착량이 증가하는 전형적인 물리흡착의 특징을 보임을 알 수 있다. H₂를 제외한 CO₂, CO, CH₄는 비선형성을 확인할 수 있었고, 흡착 등온선은 Brunauer 등이 분류한 5가지 type 중에 langmuir형 흡착 등온선인 Type-I 형태를 띄고 있다[17]. CO₂의 경우 3 bar 까지 급격한 흡착량의 증가를 보였고 3 bar 이상의 압력에서는 흡착량이 일정하였다. 이를 통해 CO₂는 다른 성분에 비해 저압의 영역에서 한계 흡착량에 빨리 도달함을 알 수 있었다. 단일성분의 흡착 평형 실험으로 얻어진 데이터를 이용해 흡착 등온식의 매개 변수를 구할 수 있다. 구해진 매개 변수를 이용해 혼합성분의 흡착 평형을 예측 할 수 있다. 이 매개변수는 비선형 최소 자승법(nonlinear

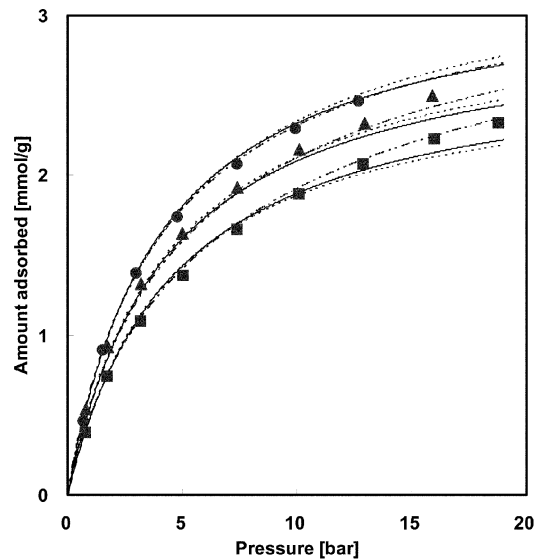


Fig. 3. Adsorption isotherm of CO on Li-X zeolite, ● 293.15 K, ▲ 303.15 K, ■ 313.15 K, - langmuir ... langmuir-freundlich, --- dual-site langmuir.

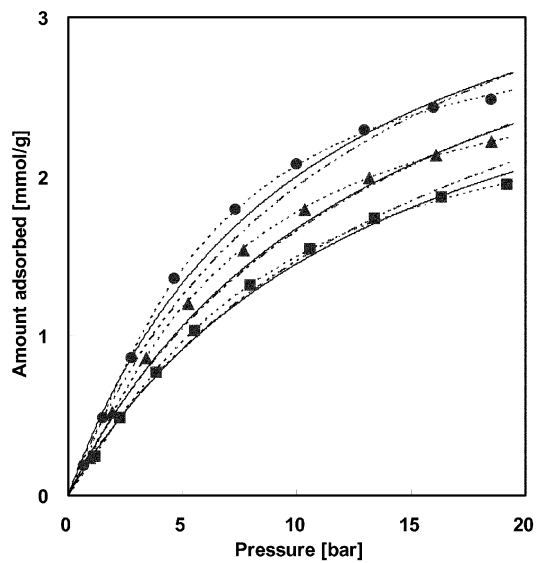


Fig. 4. Adsorption isotherm of CH₄ on Li-X zeolite, ● 293.15 K, ▲ 303.15 K, ■ 313.15 K, - langmuir ... langmuir-freundlich, --- dual-site langmuir.

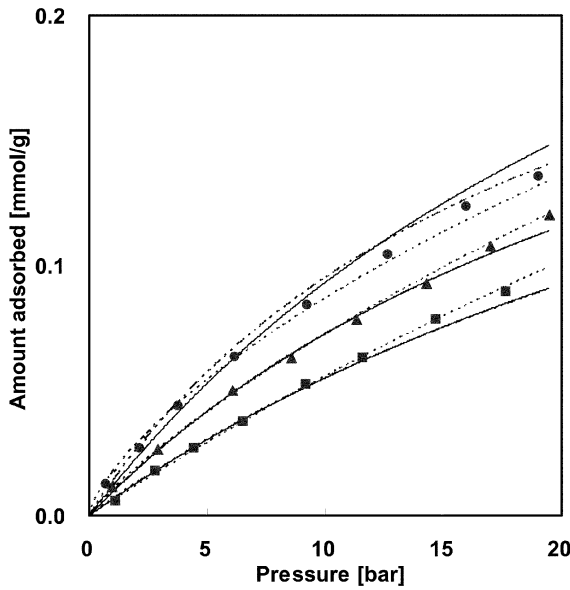


Fig. 5. Adsorption isotherm of H₂ on Li-X zeolite, ● 293.15K, ▲ 303.15 K, ■ 313.15 K, - langmuir ... langmuir-freundlich, --- dual-site langmuir.

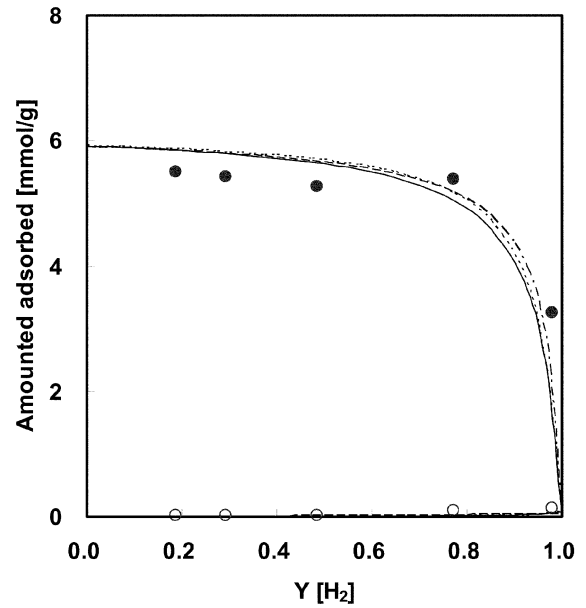


Fig. 6. Adsorption isotherm of H₂/CO₂ on Li-X zeolite at 293.15 K, ● 8 bar, closed symbol: CO₂, open symbol: H₂, - langmuir ... langmuir-freundlich, --- dual-site langmuir.

least square method) 사용하여 구하였다. 본 연구에서 사용되는 흡착 등온식들의 매개변수는 Table 2~4에 나타내었고, 식 (14)를 사용하여 각 모델식이 가지는 평균 상대 오차를 비교하였다.

$$\text{average relative deviation(\%)} = \frac{100}{N} \sum_j \left| \frac{V_j^{\text{obsd}} - V_j^{\text{caled}}}{V_j^{\text{obsd}}} \right| \quad (14)$$

Table 3. Langmuir-Freundlich isotherm parameter of Pure component on Li-X Zeolite

Component	Temperature [K]	q _m [mol/g]	B [1/bar]	1/n	ARD [%]
CO ₂	293.15	6.12E-03	3.00E+00	1.11E+00	6.81
	303.15	5.95E-03	2.40E+00	1.06E+00	3.69
	313.15	5.78E-03	1.95E+00	1.02E+00	3.44
CO	293.15	3.46E-03	2.31E-01	9.54E-01	6.11
	303.15	3.07E-03	2.26E-01	9.86E-01	7.11
	313.15	2.68E-03	2.22E-01	1.02E+00	4.19
CH ₄	293.15	3.06E-03	1.09E-01	1.28E+00	1.43
	303.15	2.82E-03	9.51E-02	1.25E+00	0.947
	313.15	2.67E-03	8.39E-02	1.18E+00	0.913
H ₂	293.15	9.50E-04	1.86E-02	7.32E-01	3.78
	303.15	7.46E-04	1.43E-02	8.76E-01	1.52
	313.15	5.41E-04	1.12E-02	1.01E+00	1.95

Table 4. Dual-Site Langmuir isotherm parameter of Pure component on Li-X Zeolite

Component	Temperature [K]	Site 1		Site 2		ARD [%]
		q _{m1} [mol/g]	B ₁ [1/bar]	q _{m2} [mol/g]	B ₂ [1/bar]	
CO ₂	293.15	5.79E-03	3.48E+00	3.76E-04	6.36E-01	2.8
	303.15	5.79E-03	2.56E+00	3.76E-04	6.73E-02	5.45
	313.15	5.79E-03	1.92E+00	3.76E-04	8.23E-03	3.84
CO	293.15	2.00E-03	1.58E-01	1.36E-03	3.94E-01	1.81
	303.15	2.00E-03	1.07E-01	1.36E-03	3.71E-01	7.06
	313.15	2.00E-03	7.50E-02	1.36E-03	3.50E-01	2.47
CH ₄	293.15	1.02E-03	5.26E-02	3.37E-03	8.85E-02	7.98
	303.15	1.02E-03	2.15E-02	3.37E-03	7.81E-02	5.96
	313.15	1.02E-03	9.27E-03	3.37E-03	6.94E-02	4.40
H ₂	293.15	2.83E-04	5.07E-02	1.55E-06	2.25E-33	3.88
	303.15	2.83E-04	3.46E-02	1.55E-06	9.79E-34	3.03
	313.15	2.83E-04	2.42E-02	1.55E-06	4.57E-34	4.07

Table 2~4에 나타난 바와 같이 CH₄와 H₂의 경우 extended L-F 등온식이 각각 약 1.1%와 2.4%로 평균 오차로 가장 적었으며 CO₂와 CO의 경우 DSL 모델식이 각각 약 4.0%와 3.7%로 평균 오차가 가장 적었다. CO₂, CO, CH₄, H₂에 대해 Li-X 제올라이트의 단일성분 흡착평형은 extended L-F, DSL 등온식이 실험결과를 잘 예측하였다. Langmuir의 모델 형태와 유사한 extended L-F, DSL 등온식이 더 좋은 예측 결과를 보인다. 매개 변수가 두개인 langmuir 등온식은 포화압력까지의 예측 할 수 없다는 단점과 에너지적으로 균일성을 가정하였기 때문에 매개변수가 세 개인 extended L-F 등온식이 더 좋은 예측 결과를 보였고, DSL 등온식은 langmuir 등온식에

비해 binary layer 흡착을 가정하고 Li-X 제올라이트가 에너지적으로 비 균일성(energetic heterogeneity)이 있어 DSL 등온식이 보다 좋은 결과를 보여주고 있다. 수소의 경우 흡착량이 선형적인 이유로 langmuir 등온식이 더 좋은 예측 결과를 가져오는 것으로 알려져 있지만 Li-X 제올라이트의 H₂ 흡착의 경우에는 근소한 차이로 extended L-F 등온식이 더 좋은 예측결과를 보였다[15].

4.2. 혼합성분 흡착평형

흡착분리공정은 흡착탑을 설계하고 모사하기 위해서 단일성분과

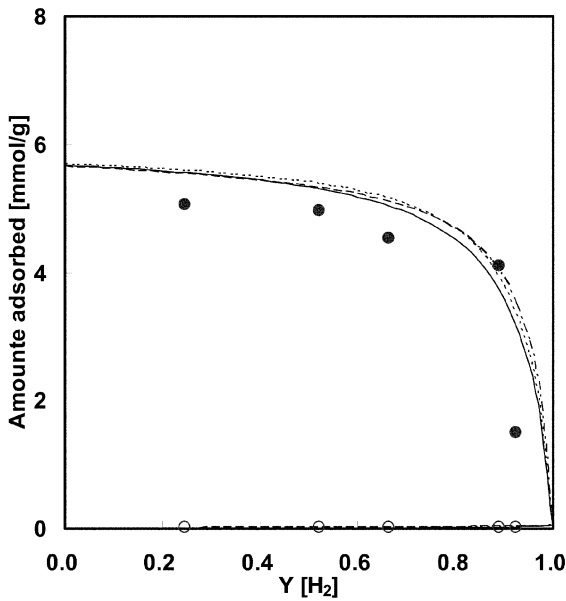


Fig. 7. Adsorption isotherm of H₂/CO₂ on Li-X zeolite at 303.15 K, ● 8 bar, closed symbol: CO₂, open symbol: H₂, - langmuir ... langmuir-freundlich, -- dual-site langmuir.

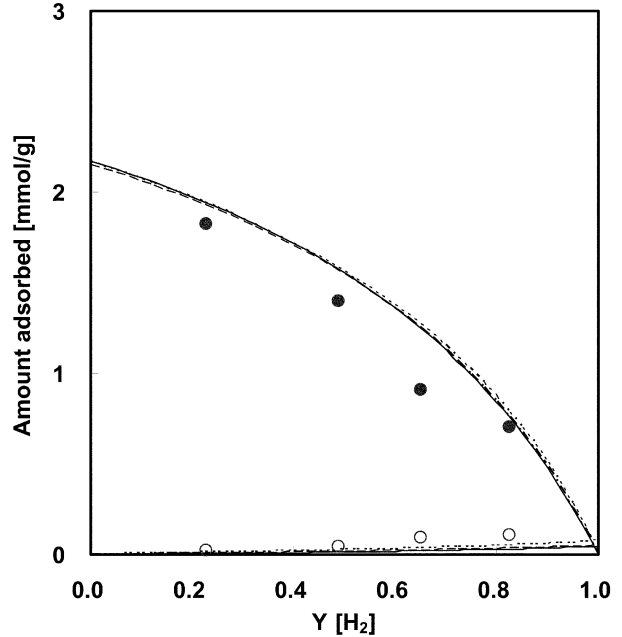


Fig. 9. Adsorption isotherm of H₂/CO on Li-X zeolite at 293.15 K, ● 8 bar, closed symbol: CO, open symbol: H₂, - langmuir ... langmuir-freundlich, -- dual-site langmuir.

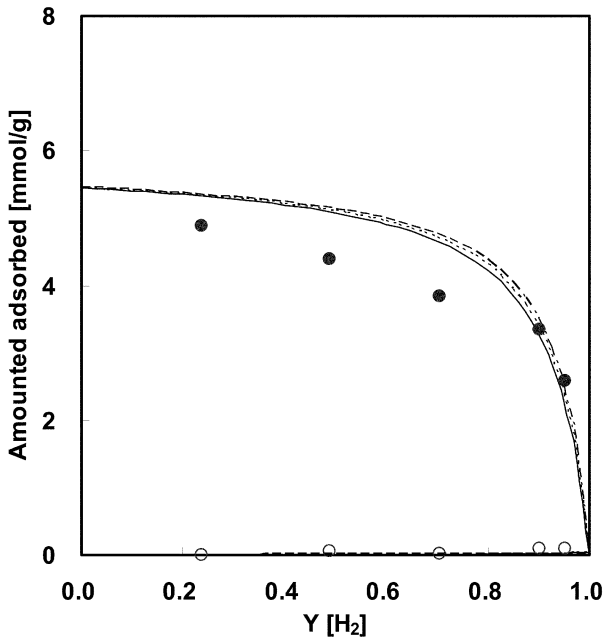


Fig. 8. Adsorption isotherm of H₂/CO₂ on Li-X zeolite at 313.15 K, ● 8 bar, closed symbol: CO₂, open symbol: H₂, - langmuir ... langmuir-freundlich, -- dual-site langmuir.

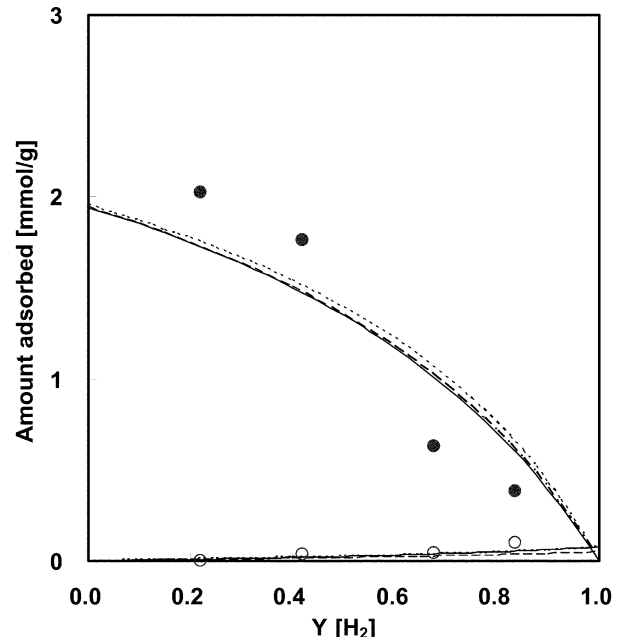


Fig. 10. Adsorption isotherm of H₂/CO on Li-X zeolite at 303.15 K, ● 8 bar, closed symbol: CO, open symbol: H₂, - langmuir ... langmuir-freundlich, -- dual-site langmuir.

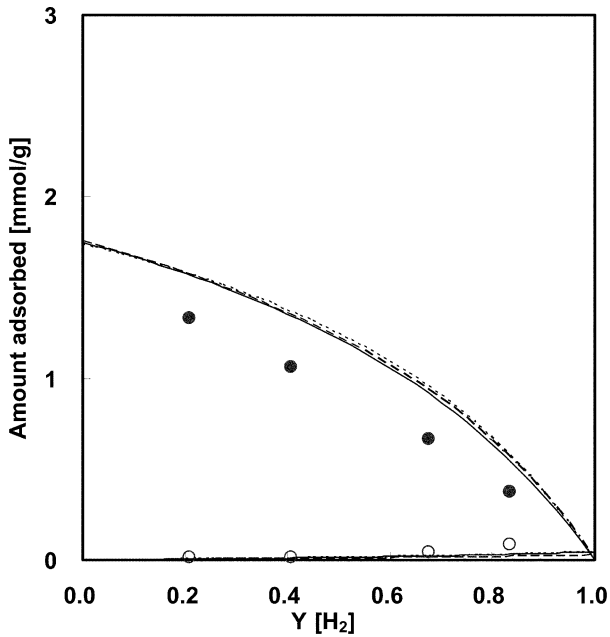


Fig. 11. Adsorption isotherm of H₂/CO on Li-X zeolite at 313.15 K, ● 8 bar, closed symbol: CO, open symbol: H₂, - langmuir
 ... langmuir-freundlich, -- dual-site langmuir.

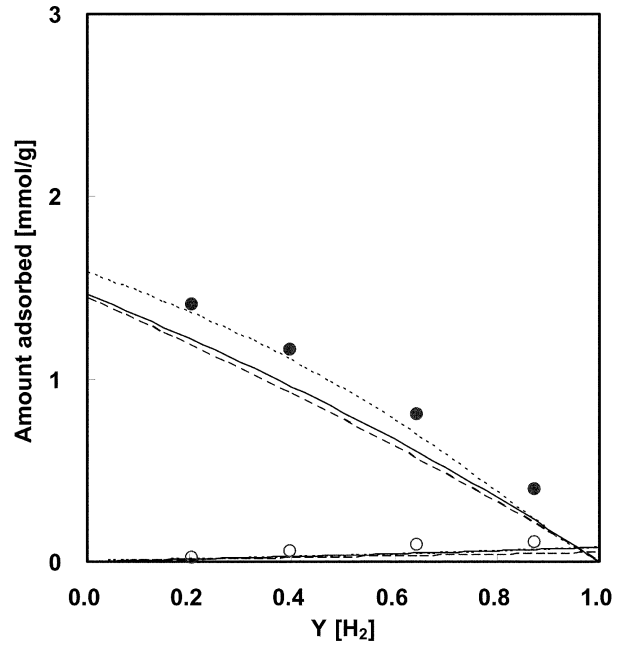


Fig. 13. Adsorption isotherm of H₂/CH₄ on Li-X zeolite at 303.15 K, ● 8 bar, closed symbol: CH₄, open symbol: H₂, - langmuir
 ... langmuir-freundlich, -- dual-site langmuir.

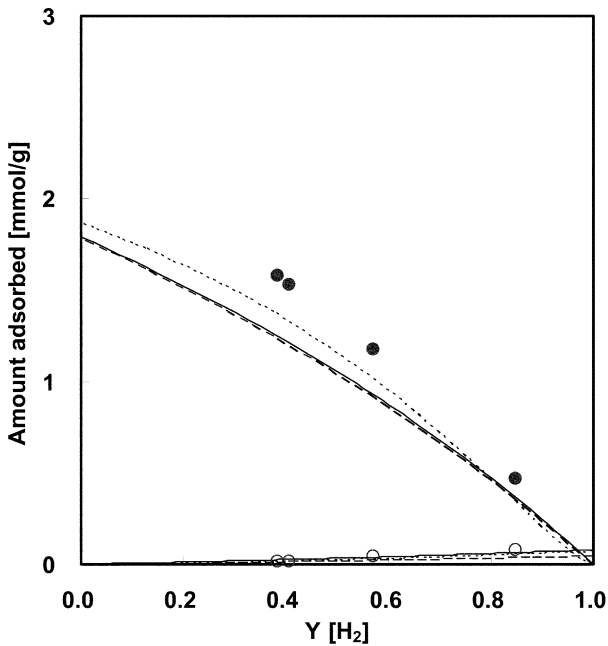


Fig. 12. Adsorption isotherm of H₂/CH₄ on Li-X zeolite at 293.15 K, ● 8 bar, closed symbol: CH₄, open symbol: H₂, - langmuir
 ... langmuir-freundlich, -- dual-site langmuir.

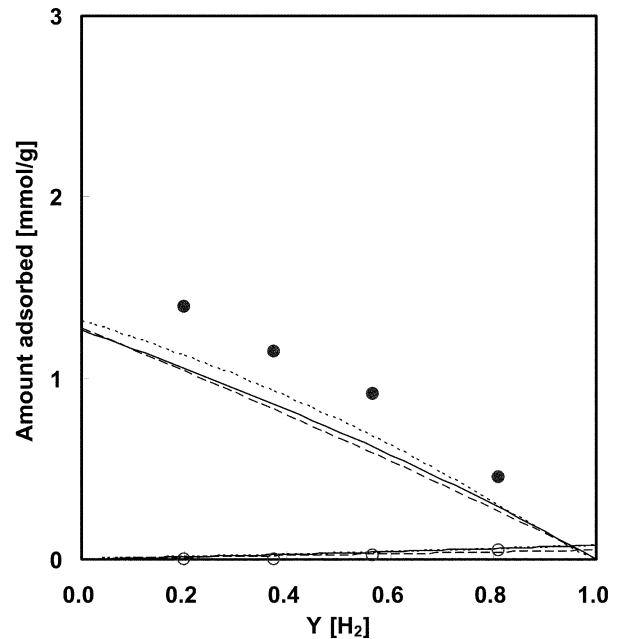


Fig. 14. Adsorption isotherm of H₂/CH₄ on Li-X zeolite at 313.15 K, ● 8 bar, closed symbol: CH₄, open symbol: H₂, - langmuir
 ... langmuir-freundlich, -- dual-site langmuir.

혼합성분의 평형 데이터가 필요하다. 또한, 흡착분리 공정을 구성하는 계는 혼합물 형태로 존재하기 때문에 실제 공정에서는 혼합성분의 흡착평형의 실험과 해석이 중요하게 작용한다. 혼합성분의 흡착평형 실험은 단일성분의 흡착평형 데이터로부터 얻어진 파라미터를 이용해 혼합성분의 흡착평형에 적용하여 예측하였다. Extended langmuir, extended L-F, DSL 등온식은 이론상의 문제에도 불구하고 식이 간단하여 모사(simulation)에 적용이 용이하고 예측성이 우수한 것으로 알려져있다.

이성분계 혼합성분의 단일성분 매개변수를 이용한 혼합성분의 예측선과 실험값은 Fig. 5~14에 나타내었다. 각 그래프는 H₂의 조성을 달리 하여 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K의 온도에서 이성분계 혼합성분 흡착평형 실험을 실시하였다. Extended langmuir, extended L-F, DSL의 혼합성분의 예측은 비교적 비슷한 경향성을 나타내었다. H₂/CO₂의 실험에서 CO₂는 H₂에 비해 흡착량이 크게 나타났고, 그 영향으로 전체 흡착량 결정에 오차를 발생시켰을 것으로 판단된다. 또한, H₂/CO, H₂/CH₄의 경우에서도 H₂에 비해 CO, CH₄의 흡

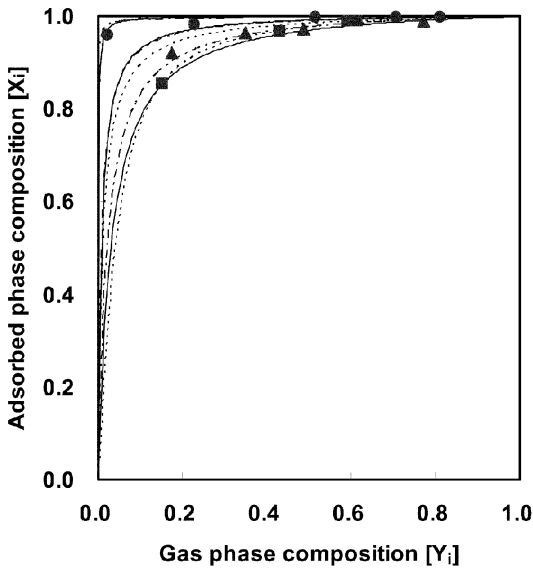


Fig. 15. Adsorption of mixture gas on Li-X zeolite at 293.15 K and 8 bar, ● CO₂, ▲ CO, ■ CH₄, - langmuir ... langmuir-freundlich, --- dual-site langmuir.

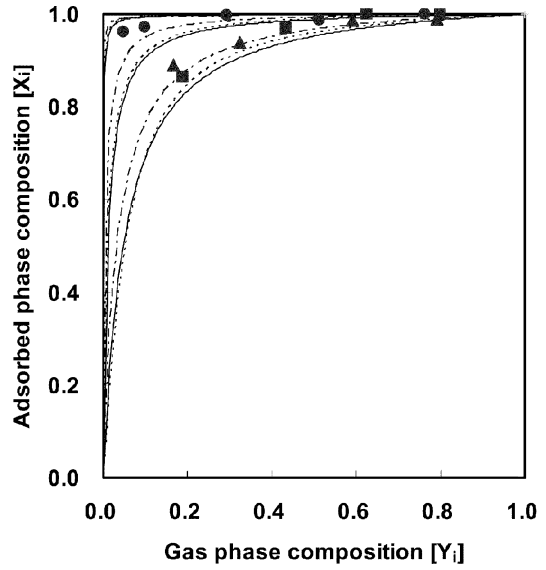


Fig. 17. Adsorption of mixture gas on Li-X zeolite at 313.15 K and 8 bar, ● CO₂, ▲ CO, ■ CH₄, - langmuir ... langmuir-freundlich, --- dual-site langmuir.

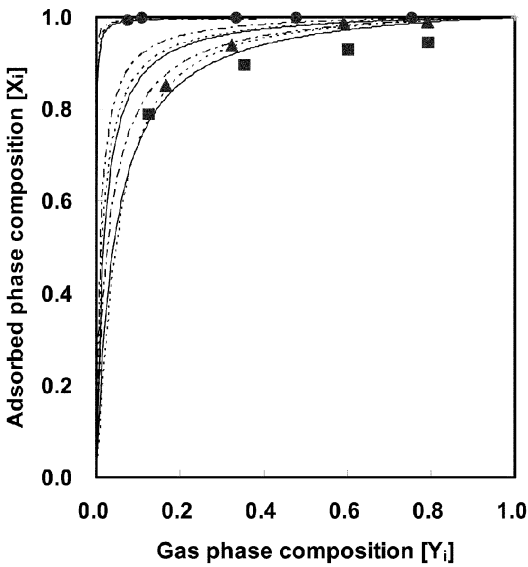


Fig. 16. Adsorption of mixture gas on Li-X zeolite at 303.15 K and 8 bar, ● CO₂, ▲ CO, ■ CH₄, - langmuir ... langmuir-freundlich, --- dual-site langmuir.

착량이 상대적으로 크기 때문에 전체 흡착량에 영향을 주었을 것으로 판단된다. 이를 통해 CO₂, CO, CH₄와 H₂의 혼합성분은 흡착량 차이로 인한 비이상성의 흡착 거동이 보임을 알 수 있다.

Li-X 제올라이트에서의 H₂와 다른 성분 간의 선택성을 알아보기 위해 압력 8 bar, 온도 293.15, 303.15, 313.15 K에서의 각 조성별 흡착상과 기상에서의 흡착질의 조성을 Fig. 15~17에 나타내었고, 예측선은 Langmuir, L-F, DSL 등온식을 사용하여 예측하였다. 선택성은 온도가 낮을수록 증가하는 경향을 띄고 있다. CO₂, CO, CH₄성분에 대한 각 흡착상조성의 각 등온식에 의한 예측결과는 모두 높게 나타났다. 선택도는 H₂/CO₂의 이성분계 혼합성분의 실험에서 H₂의 조성피는 상관없이 큰 선택성을 띄는 것을 확인할 수 있다. 단일성분의 흡착평형 결과에서 CO₂는 3 bar까지 흡착량이 급격하게 증

가하고 3 bar 이상의 압력에서는 흡착량이 일정하였다. 혼합성분이 8 bar에서 흡착평형이 이루어 졌기 때문에 CO₂는 한계 흡착량에 도달하였음을 알 수 있다. 이 같은 이유로 8 bar에서의 혼합성분의 흡착평형에서 CO₂의 흡착량은 H₂의 흡착량에 비해 크기 때문에 CO₂가 큰 선택성을 띄는 것으로 판단된다. CO와 CH₄의 경우도 H₂에 비해 흡착량이 크기 때문에 H₂에 비해 선택도가 큰 것으로 판단된다.

5. 결 론

Li-X 제올라이트 흡착제를 이용하여 CO₂, CO, CH₄, H₂에 대한 단일성분 및 혼합성분 흡착평형을 수행하였고, 각각의 단일성분은 langmuir, L-F, DSL 등온식을 사용하여 예측하였으며, 각 모델의 단일성분 파라미터로 이성분 흡착을 예측하였다. 또, 각 모델에 대한 산술평균오차를 적용하여 예측오차를 계산하였다. 오차를 계산해 본 결과 단일성분의 흡착평형의 경우 CH₄, H₂성분에서는 extended L-F 등온식이 우수한 결과를 나타내었고, CO₂, CO성분은 DSL 등온식이 우수한 결과를 나타내었다. 또한 혼합성분의 흡착평형 실험에서는 흡착량의 차이로 인해서 비이상성의 거동이 작용한 것으로 보인다. 또한 이성분의 혼합성분 흡착시 H₂흡착량은 작고 이와는 반대로 CO₂, CO, CH₄는 흡착량이 크다. 이로 인해 H₂에 비해 CO₂, CO, CH₄는 Li-X 제올라이트에서 선택성이 크다고 평가되었다. 단일성분, 혼합성분의 흡착평형실험의 결과에서 알 수 있듯이 Li-X 제올라이트에서 CO₂, CO, CH₄는 H₂에 비해 흡착량과 선택성이 크다. 위와 같은 이유로 PSA와 같은 흡착제의 선택성에 의한 기체 흡착분리공정에서의 수소분리공정에 이용이 기대된다[18-20].

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
k ₁ ~k ₆	: Dual-site Langmuir isotherm model parameter
M	: molecule weight
n	: Langmuir-Freundlich constants
N	: number of component
P	: total pressure [bar]
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/mmol·K]
T	: temperature [K]
T _r	: reduced temperature [K]
V ^{caled}	: amount adsorbed calculated [mmol/g]
V ^{absd}	: 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

하첨자

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

참고문헌

- Yang, R. T., "Gas Separation by Adsorption Processes," Butterworth, Boston, MA(1987).
- Myers, A. L. and Prausnitz, J. M., "Thermodynamics of Mixed-gas Adsorption," *AIChE Journal* **11**(1), 121-127(1965).
- Markham, E. C. and Benton, A. F., "The Adsorption of Gas Mixtures by Silica," *J. Am. Chem. Soc.*, **53**(2), 497-507(1931).
- 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).
- Grant, R. J. and Manes, M., "Adsorption of Binary Hydrocarbon Gas Mixtures on Activated Carbon," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**(4), 490-498(1966).
- Moon, H. and Tien, C., "Further Work on the Prediction of Gas-mixture Adsorption Equilibrium Using the Potential Theory," *AIChE Journal* **3**(161), 161-167(1993).
- Suwanayuen, S. and Danner, R. P., "A Gas Adsorption Isotherm Equation Based on Vacancy Solution Theory," *AIChE Journal* **26**(1), 68-76(1980).
- Kaul, Bal K., "Correlation and Prediction of Adsorption Isotherm Data for Pure and Mixed Gases," *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **23**(4) 711-716(1984).
- Han, S. S. and Lee, H. J., "A Study on Adsorption Equilibrium of H₂/CO Mixture at Elevated Pressure," *Korean Chem. Eng. Res.*, **33**(6), 720-733(1995).
- Rutheven, D. M., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes," Wiley, New York(1984).
- 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).
- 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**(1/2), 111-136(2000).
- Paul, M. Mathias, Ravi Kumar, J. Douglas Moyer, Jr., Joan M. Schork, Sree R. Srinivasan, Steven R. Auvil, and Orhan Talu, "Correlation of Multicomponent 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).
- Ahn, E. S., Jang, S. C., Choi, D. Y., Kim, S. H. and Choi, D. K., "Pure Gas Adsorption Equilibrium for H₂/CO/CO₂ and Their Binary Mixture on Zeolite 5A," *Korea Chem. Eng. Res.*, **44**(5), 460-467(2006).
- 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).
- Elliott, J. R. and Lira, C. T., "Introductory Chemical Engineering Thermodynamics," Prentice-Hall PTR.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. and Teller, E. J., "On Theory of The Van Der Waals Adsorption Gases," *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1726-1723(1940).
- Nam, G. M., Jeong, B. M., Kang, S. H., Lee, C. H., Lee, B. K. and Choi, D. K., "Experiment and Simulation of 2-bed PSA for Hydrogen Separation from H₂/CH₄ Gas Mixture," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(2), 249-258(2005).
- Hawang, D. J., Oh, M. and Moon, I., "Combined Continuous/Discrete Variable Rigorous Dynamic Simulation of H₂/CO Separation PSA Process," *Korea Chem. Eng. Res.*, **36**(2), 151-158(1998).
- Kim, W. G., Yang, J. Y., Han, S. S., Cho, C. H., Lee, C. H. and Lee, H. J., "Experimental and Theoretical Study on H₂/CO₂ Separation by a Five-Step One Column PSA Process," *Korean J. Chem. Eng.*, **12**(5) 503-511(1995).