

이온교환한 제올라이트 A의 연료기체분자 저장특성

II. Cs-A 제올라이트내 수소의 확산

김동현 · 허남호* · 김종택*

경북대학교 화학공학과(*공업화학과)
(1991년 7월 15일 접수, 1991년 9월 24일 채택)

Fuel Gas Encapsulation in Ion-Exchanged Zeolite A

II. Hydrogen Diffusion in Cs-A Zeolite

Dong Hyun Kim, Nam Ho Heo* and Jong Taik Kim*

Department of Chem. Eng. (*Department of Industrial Chemistry), Kyungpook National University
(Received 15 July 1991; accepted 24 September 1991)

요 약

승온 decapsulation과정에서 Cs-A 제올라이트 내부의 수소확산을 연구하였다. 확산계수의 측정에 최소자승법에 의한 실험응답의 fitting을 제시하였다. 수학적 처리로서 확산계수의 측정에 잘 알려진 승온탈착에 대한 식과 유사한 식 (14)를 제공하였으나 여기에서 결정된 확산계수로부터 계산된 응답은 실험응답과 상당한 차이를 보였다. Fitting 방법으로 α -cage로의 확산계수와 β -cage로의 확산계수를 동시에 측정할 수 있었으며 α -cage로의 확산계수는 β -cage로의 확산계수보다 100배 이상 컸다.

Abstract—Hydrogen diffusion in Cs-A zeolite during temperature programmed decapsulation is studied. Fitting of experimental responses by the method of least squares is proposed for estimation of the diffusivity. Although a mathematical treatment provided a simple equation[Eq. (14)], which is analogous to the well known equation for temperature programmed desorption, for estimating the diffusivity, responses calculated with the diffusivity from Eq. (14) deviated significantly from experimental responses. The method of fitting allowed simultaneous estimation of the diffusivities into α -cage and β -cage, and the diffusivity of hydrogen into α -cage were more than one hundred times larger than that into β -cage.

1. 서 론

제올라이트(zeolite)는 균일한 기공구조(pore structure)로 이루어져 있고 기공구조내에는 전하의 평형을 유지하기 위하여 양이온들이 존재하게 되는데 존재하는 양이온의 종류 및 위치에 따라 기공의 크기가 달라지고 따라서 침투가능한 분자의 선택범위도 달라진다. Na이온이 치환된 NaA zeolite는 약 4.2 Å의 구경크기를 가

지나 Ca이온이 치환된 CaA zeolite는 약 5 Å 크기의 기공을 갖고 있다. 이밖에도 여러 다른 양이온을 치환시켜 기공의 크기를 조절할 수 있는데 특히 Cs⁺ 이온으로 치환시킨 경우 기공의 크기가 크게 줄어들어 kinetic diameter가 2.9 Å 정도인 수소조차 상온에서는 기공구조내부로 들어갈 수 없으며 내부에 이미 들어있는 수소도 기공구조 밖으로 나올 수 없게 된다.

그러나 온도가 높아지면(대략 200°C 이상) 양이온과

기공의 골격구조의 thermal vibration 등에 의해서 기공의 크기변화가 일어나며 이 때 상온에서는 기공을 통과할 수 없었던 분자들도 기공내부로 침투가 가능하게 된다. 이러한 특성을 이용하면 온도를 높여 분자들을 기공내부에 담아두고 다음 온도를 떨어뜨려 기공을 닫아 분자들을 zeolite내에 저장할 수 있는데 이를 encapsulation이라 한다.

이 때 zeolite결정내의 단위구조(unit cell)는 각각 매우 미세한 고압저장용기와 같은 역할을 한다. 일단 고압과 높은 온도에서 가스를 결정내에 encapsulation 하고 다음 온도를 상온으로 냉각시키면 결정구조내부의 가스가 새어나오지 못하므로 가스를 포함한 zeolite들을 보통용기에 저장할 수 있어서 보관 운반이 용이하고 또 필요시 적절히 가열하여 가스를 결정들로부터 발생시킬 수 있으므로 고압용기를 사용하여야 하거나 극저온에서 액화시켜 저장, 운반하는 방법에 비해 encapsulation방법은 편리한 방법이라 할 수 있다.

이러한 방법은 Sesny와 Shaffer 등[1]이 K-A type zeolite내에 많은 양의 Ar, CH₄ 및 Kr 등을 효과적으로 저장할 수 있음을 처음으로 보고한 이래로 주목받고 있다. 후에 Barrer와 Vaughan[2-4]은 다양한 여러 종류의 zeolite내에 작은 비극성분자들을 저장할 수 있음을 보고하였다. 후에 Fraenkel과 연구자들이 이러한 encapsulation 현상에 대한 체계적인 연구를 수행하였는데 zeolite내부 pore volume과 가스 저장량과의 연구[5]에서 zeolite내부에 저장된 가스상태는 van der Waals 상태방정식으로 나타낼 수 있다고 하였다. 또한 encapsulation과정에서 수분이 미치는 영향에 대해서도 연구하였으며[6], Cs⁺ 이온이 치환된 zeolite내에서 수소의 확산에 대한 연구[7]도 있다.

Zeolite내부로 분자의 확산은 결정내 기공의 크기가 분자크기와 거의 같거나 작아서 보통 다공성고체들 내부의 확산에 비해 매우 느린 속도로 일어나므로 encapsulation현상의 해석에서 확산의 효과는 대단히 중요하다. 앞에서 간단히 언급된 바와 같이 zeolite내에 치환된 이온의 종류 및 치환량에 따라 기공의 유효크기가 달라지며 이로 말미암아 확산속도도 크게 영향을 받는다. 이에 대한 연구사례는 드물고 단지 Fraenkel[5]이 Cs⁺ 이온의 치환 정도에 따른 수소의 확산속도 변화에 대한 연구가 있으나 실험결과 분석방법의 체계적인 확인이 미비하여 결과의 정확도가 결여되고 있다.

본 연구에서는 encapsulation과정에서 확산속도를 측정하는 방법에 대해서 살펴보고 수소에 대한 실험결과로부터 이를 검증해 보고자 한다.

2. 이 론

확산속도는 고온 고압에서 encapsulation된 가스가 고온 저압에서 decapsulation될 때 시간과 조건에 따라 유출되는 가스의 양으로부터 측정할 수 있다.

시료는 보통 성형된 pellet형태로서 결정내부의 기공 구조와 아울러 성형과정에서 생기는 기공구조(macropore structure)를 포함하고 있다. 확산은 이러한 기공 구조들을 통해서 일어나는데 결정내부의 확산속도가 매우 느리므로 결정내부의 확산에 비해 macropore 확산 및 외부 물질전달효과는 무시될 수 있다.

Zeolite결정을 구형으로 가정하면 다음의 확산방정식을 유도할 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D(t)}{R_0^2} \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

이 방정식의 초기조건과 경계조건들은 다음과 같다.

$$t=0 \quad C(x, 0)=1 \quad (2)$$

$$t>0 \quad C(1, t)=0 \quad (3)$$

$$x=0 \quad \partial C / \partial x = 0 \quad (4)$$

여기서 식 (3)은 decapsulation이 진행되는 동안 zeolite입자주위의 수소농도는 0이라는 것을 의미한다. 온도를 시간에 대한 임의의 함수 T(t)로 두면 시간에 따른 확산계수의 변화는 다음으로 주어진다[7].

$$D(t) = D_0 \exp[-E/RT(t)] \quad (5)$$

여기서 E는 확산의 활성화에너지이다.

무차원시간 τ 를 다음과 같이 정의한다.

$$\tau = \int_0^t \frac{D_0}{R_0^2} \exp\left(\frac{-E/R}{T(t)}\right) dt \quad (6)$$

이 때 확산방정식 (1)은 다음으로 주어지며

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (7)$$

주어진 조건 (2)-(4)에 따른 식 (7)의 해는 다음으로 주어진다[8].

$$C(x, \tau) = \frac{2}{x} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \frac{\sin n \pi x}{n \pi} \quad (8)$$

Zeolite입자 단위부피당 decapsulation 속도 g(t)는

$$g(t) = -3 \frac{D(t)}{R_0^2} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=1} = 6 \frac{D(t)}{R_0^2} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \pi^2 \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (9)$$

온도가 등온일 때 확산계수 D(t)는 상수이며 g(t)는 단조감소(monotone decreasing)의 형태를 보인다. 그

러나 온도를 낮은 곳에서부터 시작하여 일정한 속도로 승온시키는 경우 $g(t)$ 는 최대점을 갖는 봉우리 형태가 된다.

여기서 실험적인 면을 잠깐 살펴보면 실험장치가 고압장치로 열용량이 크기 때문에 온도를 급격히 변화시키는 것이 대단히 어렵다. 등온 decapsulation 실험에서는 encapsulation 후 실험온도로 급격히 온도를 바꾼 다음 일정한 온도에서 측정되는 $g(t)$ 로서 확산계수를 결정하게 되는데 온도를 변화하는 과정에서 상당량의 가스가 유출됨으로 말미암아 실험의 정확성이 결여되는 단점이 있다. 반면에 승온실험에서는 온도를 서서히 변화시키고 온도가 변화하는 과정에서 유출되는 가수량으로서 확산계수를 결정하게 되어 등온실험에 비해서 실험치의 해석이 복잡하기는 하나 실험의 정확성은 우수하다. 이 연구에서도 승온실험법을 택하여 사용하였다.

승온실험에서 많은 경우 $g(t)$ 가 최대가 되는 온도를 승온속도와 관련지워 확산 속도를 결정하고 있다. $g(t)$ 의 최대점에서 도함수의 값이 0이 되므로 먼저 도함수를 구해보면

$$\frac{dg(t)}{dt} = 6 \frac{d}{dt} \left(\frac{D(t)}{R_o^2} \right) \sum e^{-n^2 \pi^2 \tau} + 6 C_o \frac{D(t)}{R_o^2} \sum (-n^2 \pi^2) e^{-n^2 \pi^2 \tau} \frac{D(t)}{R_o^2} \quad (10)$$

여기서

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{D(t)}{R_o^2} \right) = \frac{D(t)}{R_o^2} \frac{E}{R} \frac{T'(t)}{[T(t)]^2} \quad (11)$$

최대점에서 온도 및 승온속도를 T_M , $\alpha (=dT/dt)$ 라 각각 두면 다음의 관계가 주어진다.

$$\frac{\alpha}{T_M^2} = \frac{\pi^2}{(E/R)} \frac{D_o}{R_o^2} \exp \left(\frac{-E}{R T_M} \right) \quad (12)$$

여기서

$$A = \frac{\sum n^2 e^{-n^2 \pi^2 \tau}}{\sum e^{-n^2 \pi^2 \tau}} \quad (13)$$

로그형태(logarithmic form)로 표현하면

$$\ln \alpha - 2 \ln T_M = \ln \frac{\pi^2 D_o R}{R_o^2 E} + \ln A(\tau) - \frac{E}{R T_M} \quad (14)$$

여기서 τ 가 커서 식 (13)의 series들의 첫째항이 나머지를 훨씬 초과하면 $\ln A = 0$ 이고 식 (14)는 일반적으로 승온탈착(temperature programmed desorption)에서 사용되는 식과 같아진다[7, 9-11]. 이 때 $\ln \alpha - \ln$

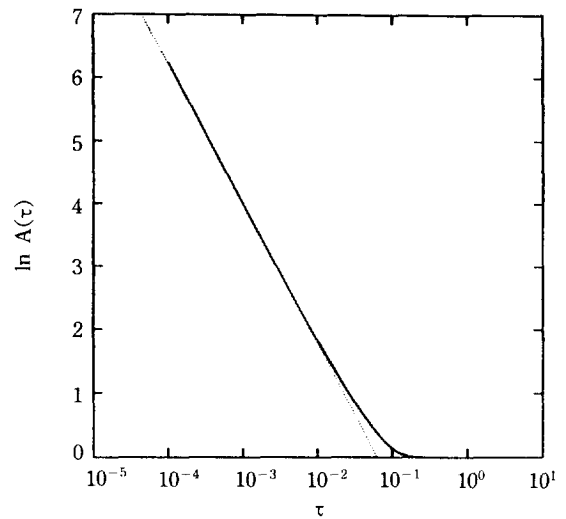


Fig. 1. $\ln A$ versus τ . [— A , Eq. (15)].

T_M 은 $1/T_M$ 에 대해서 직선이 되고 그 기울기로부터 확산의 활성화에너지 E 를 결정할 수 있고 절편으로부터 D_o/R_o^2 를 계산할 수 있다.

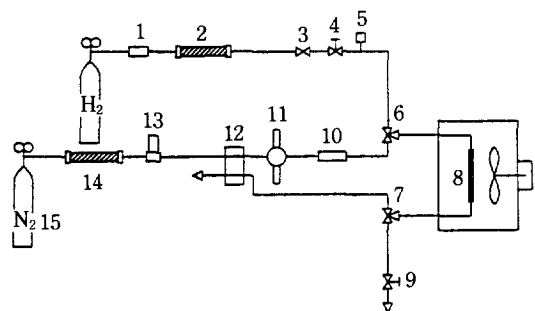
또한 지금까지의 이론은 일정한 승온속도를 유지하는 즉, $T'(t) = \alpha$ (상수)인 경우에 대해서 유도되어 있으나 본 연구에서는 시간에 따른 온도변화에 대해 아무런 제약이 없고 임의온도변화에 대해서 이론을 전개하였으므로 식 (14)는 지금까지의 승온법에 대한 확장이라고 할 수 있다.

만일 $T = T_M$ 에서 식 (6)에 의해 계산되는 τ 값이 충분히 크지 않다면 $\ln A(\tau)$ 는 무시될 수 없게 된다. Fig. 1에 τ 에 따른 A 의 변화를 나타내었다. τ 가 증가함에 따라 A 는 급격히 감소하고 있으므로 τ 가 0.1 이상에서는 A 를 1이라고 볼 수 있다. 그러나 τ 가 0.01보다 적을 때는 다음식으로 A 를 계산할 수 있다.

$$\ln A(\tau) = -2.67 - 2.22 \log_{10} \tau \quad (15)$$

τ 가 적은 경우 식 (14)에서 A 의 효과를 고려하지 않으면 계산되는 D_o 값은 실제값보다 항상 크게 계산된다. 그러나 활성화에너지 E 는 대부분의 경우 A 의 효과에 대한 영향이 거의 없으므로 A 를 1로 두고 계산해도 무방하다.

식 (14)를 사용하여 확산계수를 결정하려면 $A=1$ 로 두고 D_o 와 E 를 구하고 이를 사용하여 식 (6)으로부터 τ 를 계산한다. 다음 식 (15) 또는 식 (13)에서 A 를 계산하여 식 (14)에 대입하고 다시 D_o 와 E 를 계산한다. 다시 새로이 계산된 값들로서 τ 를 계산하고 A 를 구한 다음 식 (14)를 사용하여 D_o 와 E 를 계산한다. 이 과정을 반복하면



- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1. Pressure snubber | 10. Peak broadening column |
| 2. High-pressure dryer | 11. Multiloop part |
| 3. Shut-off valve | 12. Thermal conductivity |
| 4. Metering valve | 13. Mass flow controller |
| 5. Pressure transducer | 14. Low-pressure dryer |
| 6, 7. Three-way ball valve | 15. Cylinder regulator |
| 8. Zeolite | |

Fig. 2. Experimental apparatus.

계산된 값들이 서로 수렴하게 되고 이 때 얻어지는 값들로서 D_0 와 E 를 결정한다.

이상의 승온속도와 T_M 으로부터 확산계수를 결정하는 방법은 수식적으로 간편하지만 실험결과의 일부분만 이용하므로 전체결과를 설명하는데는 미흡하다고 보여지며 뒤에서 다시 논의하고자 한다.

3. 실험

사용된 zeolite Na-A는 Union Caride Linde Division에서 제조된 1/16 inch pellet이었으며 이를 CsCl용액을 사용하여 zeolite의 Na^+ 이온을 Cs^+ 이온으로 교환시켰다. 이온교환방법 및 교환된 zeolite의 분석은 허 등 [12]에 자세히 설명되어 있다. Cs^+ -A zeolite 시료는 1/8" 316 stainless steel tube내에 충전한 다음 convection oven내에 설치하였다. 이들 zeolite pellet에는 무게분율로 20%의 binder(kaolin)를 함유하고 있으며 binder를 제외한 zeolite에는 이론적으로 무게비 22%의 수분을 흡착할 수 있다. 따라서 수분을 제거하기 위하여 처음에는 시료를 350°C N_2 흐름하에서 48시간 활성화시켰다.

실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 연결라인은 1/8" 316 stainless steel tube로 만들었다. Cylinder 수소를 사용하여 encapsulation을 수행하였으므로 최대 encapsulation압력은 공급된 수소의 cylinder압력(1500 psig)이었고, 구성된 장치의 최대허용압력은 3000 psig이었다. 사용가스에 미량 포함된 수분을 제거하기 위하여 활성화된 zeolite로 충전된 건조컬럼을 설치하였다.

시료의 온도조절에는 강제송풍을 일으켜 온도를 균일

하게 조절할 수 있는 convection oven을 사용하였다. 재질 등으로 말미암아 oven의 최고 내열온도는 500°C이었으며 oven내 위치에 따른 온도차는 0.2°C 이내이었다. 시료의 온도는 승온시 1/8" tube를 통한 열전달속도로 말미암아 oven의 온도와는 다소간 차이가 예상되어 oven내에 1/8" thermowell을 설치하고 이 내부의 온도를 시료의 온도로 간접적으로 측정하였다. 이는 시료를 충전한 관의 구경이 매우 작아 시료층에 열전대를 또다시 설치하기가 어려웠기 때문이었다.

Encapsulation은 수분이 충분히 제거된 시료를 350°C로 가열하여 유사시킨 다음 수소로서 압력을 가하여 일정시간 진행하였으며 다음 압력을 낮추기 전에 시료를 급격히 상온으로 냉각시켜 일단 zeolite 결정내에 encapsulation된 수소는 유출되지 않게 하였다. Encapsulation시간은 대부분의 경우 12시간 이상으로 하여 수소가 zeolite내부에 균일하게 저장되게 하였다. 상온으로 냉각된 시료는 질소흐름으로 purge하였다.

Temperature programmed decapsulation(TPD) 실험은 질소를 carrier gas로 사용하여 일정한 속도로 온도를 승온시키면서 수행하였다. 승온속도는 3-18°C/분으로 광범위하게 조절하였으며 질소의 유량은 질량유량조절기를 사용하여 30 ml/분으로 일정하게 조절하였다. Decapsulation에 의해 유출되는 수소의 양은 thermal conductivity detector로서 측정하였다. TCD response의 보정에는 수소가 채워진 0.1 ml와 0.25 ml loop가 달린 8-port injector valve를 사용하였다. 보정시 수소 peak의 강도를 TCD응답의 선형범위(linear range)내로 낮추기 위하여 외경 1/2", 내경 0.95 cm, 길이 20 cm의 빈 컬럼을 injector valve 다음에 설치하여 수소 peak의 강도를 약하게 함과 동시에 peak의 폭을 확장시켰다. 이 때 주입된 loop의 부피에 비례하는 보정 peak들이 얻어졌고 이를 이용하여 decapsulation실험에서 얻어진 TCD 응답을 정량하였다. 시료로부터 TCD까지의 dead volume은 0.5 ml 이하였으며 이는 1초미만의 지연효과를 가지므로 실험결과와 해석에서 dead volume의 효과는 무시하였다.

시간에 따른 시료의 온도와 TCD응답의 전기신호들은 적분형 A/D converter(자릿수: 4 1/2)를 사용하여 일정 시간(0.5-1.0초)마다 디지털신호로 바꾼 다음 컴퓨터(IBM PC-AT)를 사용하여 읽어들었다.

4. 실험결과 분석 및 고찰

4-1. Temperature Programmed Decapsulation의 특징

승온법(TPD)에서 중요변수는 승온속도이며 승온속도 변화에 따른 실험결과와 분석으로서 간편하게 확산계수를

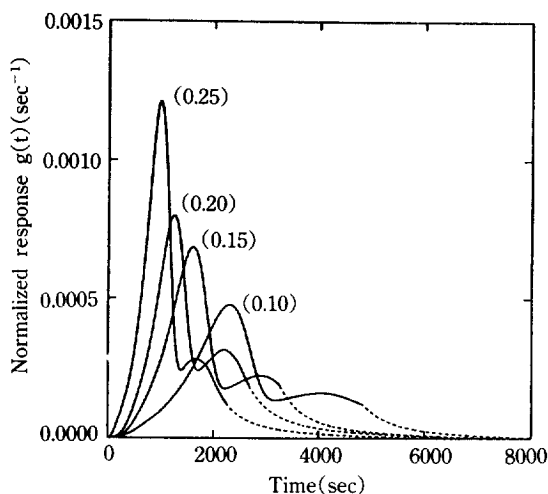


Fig. 3. T.P.D. responses. Numbers denote heating rate ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$).

결정할 수 있다[식 (14) 참조]. Zeolite결정의 unit cell 당 3.7개의 Cs^- 이온이 치환된 시료 0.507 g를 사용하여 여러 다른 승온속도에서 얻은 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 TPD응답은 전체면적이 1이 되도록 정규화(normalization)하여 식 (9)의 $g(t)$ 와 같은 의미를 갖도록 하였다. 또한 그림에서 점선으로 표시한 부분은 상온에서부터 승온하여 온도가 실험장치의 최대허용온도인 500°C 에 도달하여 계속 그 온도에서 등온으로 유지되고 있는 상태에서 얻어진 결과를 나타내고 실선부분은 승온상태의 결과를 나타낸다.

Fig. 3의 TPD응답은 모두 두 개의 봉우리(peak)를 보여주고 있다. 승온속도가 낮아질수록 두번째 봉우리가 평탄해지고 있으며 또한 승온속도가 증가함에 따라 두번째 봉우리는 점점 첫번째 봉우리에 가까워지고 있다. 승온법에 의해 흡착된 물질을 탈착시키는 경우 여러 개의 봉우리는 서로 다른 흡착상태가 존재함을 나타내고 있다 [11]. 또한 앞의 승온법이론에 의하면 하나의 encapsulation 상태에 대해 예측되는 응답의 형태는 하나의 봉우리로 나타나야 하며 두 개의 봉우리는 zeolite내 서로 다른 두 가지의 encapsulation상태가 있음을 의미한다. Zeolite결정에는 α -cage 및 β -cage 두 종류의 동공이 존재하고 있으며 두 개의 봉우리는 이러한 두 종류의 동공에 수소가 동시에 encapsulation할 수 있음을 잘 보여주고 있다.

Zeolite-A의 결정구조자료[13]에 의하면 α -cage와 β -cage의 부피는 각각 775 \AA^3 와 151 \AA^3 로서 α -cage가 β -cage보다 훨씬 크므로 Fig. 3에서 먼저 나타나는 큰 봉우리는 α -cage에 encapsulation된 수소에 의한 것으로 다음 나타나는 작은 봉우리는 β -cage에 저장된 수소에

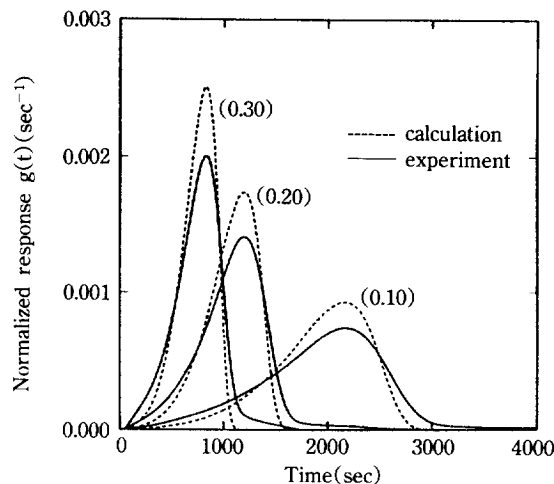


Fig. 4. Comparison of experiment and calculation with diffusivity estimated from Eq. (14). Numbers denote heating rate ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$). α -cage decapsulation.

의한 것으로 구분할 수 있다. 또한 봉우리의 나타나는 순서는 α -cage로의 수소의 출입이 β -cage의 경우 보다 훨씬 용이하다는 것을 의미하고 있다. α -cage로의 통로는 O_8 -window이고 이 통로를 통하여 α -cage들이 서로 연결되어 있다. Cs^- 이온이 이 통로에 위치하지 않는 경우 이 통로는 직경 4.2 \AA 으로서 수소($\sigma=2.89 \text{ \AA}$)가 자유롭게 통과할 수 있다. 그러나 Cs 이온교환된 경우 이 통로는 온도에 따라 다르나 직경 $2.5\text{--}2.9 \text{ \AA}$ 로서 상온에서는 수소가 통과할 수 없으나 온도가 증가하면 이온의 열진동 등으로 말미암아 수소의 출입이 가능해진다. β -cage는 O_6 -window로서 α -cage와 연결되어 있고 이 window의 크기는 2.2 \AA 이다. β -cage와 β -cage 사이는 O_4 -window로서 연결되어 있으나 이 통로는 분자들이 통과하기에는 너무나 좁아 단절되어 있다고 봐도 무방하다.

따라서 α -cage로의 수소출입은 O_8 -window를 통한 연결된 α -cage들을 통과하여 일어나고 β -cage로는 접하고 있는 α -cage를 통해서만 수소출입이 일어난다고 볼 수 있다. 또한 순서를 보면 α -cage encapsulation이 먼저 진행되고 다음 β -cage encapsulation이 천천히 진행될 것이다.

4-2. α -Cage Temperature Programmed Decapsulation

앞에서 논의된 바와 같이 α -cage encapsulation이 β -cage encapsulation에 비해 먼저 일어나고 빨리 진행되므로 encapsulation시간을 짧게 하면 α -cage encapsulation만 주로 일어나게 할 수 있다. 이를 위해 350°C 로

Table 1. Heating rate α vs. temperature at response maximum T_M

$\alpha(^{\circ}\text{C}/\text{sec})$	$T_M(^{\circ}\text{C})$	τ	A
0.05	220.8	0.0619	1.46
0.1	240	0.0677	1.39
0.1	239.5	0.0664	1.40
0.15	248.2	0.0620	1.46
0.20	255.7	0.0617	1.47
0.20	255.5	0.0613	1.47
0.25	264.4	0.0678	1.39
0.30	265.9	0.0596	1.50

가열된 시료에 수소압력을 100기압으로 급격히 가하고 다음 100초동안 encapsulation을 진행시킨 다음 급격히 상온으로 냉각하여 TPD실험을 수행하였다. 압력을 높이는 과정에서 약 30초 내외가 소요되었고 냉각하여 온도가 350°C에서 100°C미만으로 떨어지는 과정은 60초 내외가 소요되었다. Fig. 4는 이러한 TPD결과를 나타내고 있다.

앞의 Fig. 3의 경우와 달리 하나의 봉우리만 나타나고 있으나 봉우리의 말미에 긴 꼬리가 늘어지고 있다. 긴 꼬리는 encapsulation과정에서 α -cage encapsulation이 주로 일어나긴 하지만 소량의 β -cage encapsulation도 동시에 진행되었다는 것을 의미한다고 보여진다. 위의 encapsulation조건에 각 cage에서 일어난 encapsulation 진행 정도는 각 cage로의 확산계수를 계산한 다음 다시 검토해 보기로 한다. 그러나 꼬리부분을 제외하고는 β -cage encapsulation에 의한 효과는 무시할 수 있다고 보여진다.

Table 1에 승온속도 α 와 응답최대치의 온도 T_M 을 정리하였다. 식 (14)를 사용하여 확산계수를 결정하는데 있어서 먼저 지금까지 T.P.D.해석에 사용되었던 것과 마찬가지로 식 (13)에 정의된 A를 1로 두고 계산해 보면

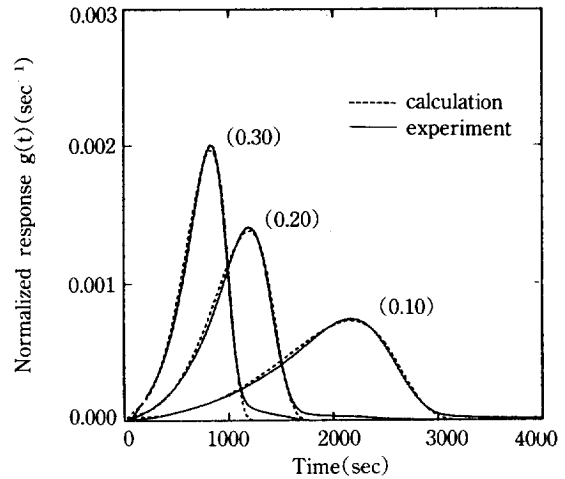
$$D_a/R_o^2 = 3.67 \times 10^4 \exp(-18.7 \text{ Kcal}/RT) \quad (16)$$

로 α -cage에 대한 확산속도가 얻어진다. 이 확산계수를 사용하여 식 (7)에 의해 τ 를 계산하고 이를 식 (13)에 대입하여 A를 계산한 다음 이를 식 (15)에 대입하고 다시 확산계수를 구하는 방법으로 계산된 확산계수가 수렴할 때까지 반복해보면 확산계수는 다음으로 얻어진다.

$$D_a/R_o^2 = 2.18 \times 10^4 \exp(-18.6 \text{ Kcal}/RT) \quad (17)$$

이 방법에서 계산된 확산의 활성화에너지 18.6 Kcal/mol은 Fraenkel[7]이 Cs_{3.4}-A에 대해서 구한 19.4 Kcal/mol과 잘 일치하고 있다.

식 (17)로서 식 (9)에 의해 계산되는 TPD응답과 실험치를 Fig. 4에서 비교하였다. 상당한 차이를 보이고 있

**Fig. 5.** Comparison of experiment and calculation with diffusivity estimated from fitting. Numbers denote heating rate ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$). α -cage decapsulation.

으며 이는 식 (14)에 의한 확산계수의 결정이 부적절함을 의미하고 있다고 보여진다. 식 (14)에 의한 방법이 이론적 타당성에도 불구하고 오류가 발생하는 원인에 대해서는 구체적인 연구를 통하여 밝혀질 수도 있을 것이나 우선 보기에는 승온속도와 T_M 만으로는 TPD응답의 전체특성을 대표하는데 미흡하다고 판단되고 따라서 응답결과중 다른 부분도 해석에서 고려되어야 한다고 여겨진다.

실험전구간의 자료를 이용하는 방법으로 최소자승법에 의한 fitting이 있으며 여기서는 이론적으로 계산되는 $g(t)$ 와 실험치를 다음의 목적함수에 의해서 비교한다.

$$I = \int_0^{t_{max}} \left\{ g(t)_{exp} - g\left(t; \frac{D_a}{R_o^2}, E_a \right) \right\}^2 dt \quad (18)$$

이 목적함수를 최소로 하는 D_a/R_o^2 및 E_a 를 결정하며 최소점은 Nelder algorithm[14]을 사용하여 찾았다. 여기서 t_{max} 는 fitting이 수행되는 시간구간의 최대치를 나타냈다. α -cage에 의한 효과만을 보기 위해 꼬리부분은 fitting에서 제외시켰다. Fig. 5에 fitting의 결과를 나타내었다. 계산치와 실험치가 봉우리의 꼬리부분을 제외하고는 Fig. 4의 경우와는 달리 잘 일치하고 있으며 이는 사용한 모델식이 타당하다는 것을 입증하고 있다고 볼 수 있다. 각 fitting에서 찾아진 확산계수의 값들은 Table 2에 정리하였다. 구해진 확산계수는 승온속도에 무관하게 잘 일치하고 있으며, 모든 실험결과에 대한 fitting에서 결정되는 확산계수는 다음으로 얻어진다.

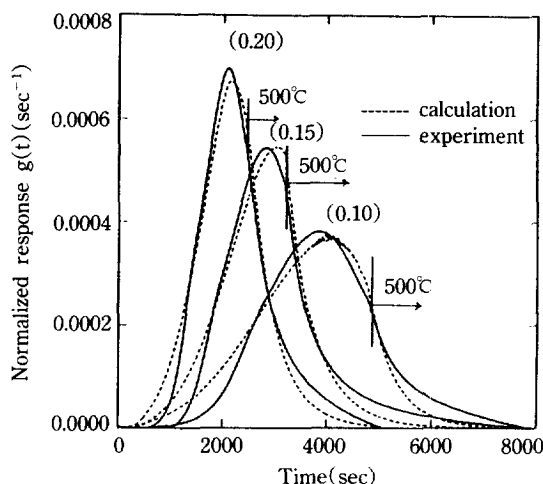
$$D_a/R_o^2 = 286 \exp(-14.38 \text{ Kcal}/RT) \quad (19)$$

Table 2. α -cage diffusivity determined from fitting

α (°C/sec)	D_{α}/R_0^2 (sec ⁻¹)	E_a (kcal/mole)
0.3	296	14.31
0.2	339	14.54
0.1	230	14.27

Table 3. β -cage diffusivity determined from fitting

α (°C/sec)	D_{β}/R_0^2 (sec ⁻¹)	E_b (kcal/mole)
0.1	0.963	13.00
0.15	2.85	14.89
0.2	3.30	14.85

Fig. 6. Comparison of experiment and calculation with diffusivity determined from fitting. Numbers denote heating rate (°C/sec). β -cage decapsulation.

여기서 식 (19)의 확산계수로서 실험조건에서 α -cage encapsulation 정도를 계산해 볼 수 있다. 350°C에서 D_a/R_0^2 는 0.00258 sec⁻¹이고 이를 식 (9)에 사용하여 계산해 보면 100초 동안 encapsulation으로 평형상태의 95% 이상에 도달한다는 것을 알 수 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 실험자료중 한 점의 결과를 이용하는 식 (14)에 의한 확산계수의 결정은 실험결과를 잘 설명하지 못하였으므로 실험자료 전부를 이용하는 fitting에 의하여 확산계수를 결정하는 것이 보다 타당하다고 판단할 수 있다. 또한 식 (14)의 방법은 여러 승온속도에서의 실험자료가 필요한 반면 fitting방법은 하나의 실험결과 만으로도 확산계수를 충분히 정확하게 결정할 수 있으므로 오히려 간편한 방법이라 할 수 있다.

4-3. β -cage Temperature Programmed Decapsulation

α -cage의 확산속도가 β -cage의 확산속도에 비해 매우 크다면 α -cage에 저장된 수소가 decapsulation되는 동안 β -cage에 저장된 수소의 유출은 거의 일어나지 않는다고 볼 수 있다. 시료를 350°C, 수소 100기압에서 12시간 이상 encapsulation시킨 다음 냉각하지 아니하고 바로 압력을

상압으로 낮추고 질소로 purge하였다. 350°C에서 90초동안 질소흐름하에 둔다음 상온으로 냉각시켰다. 압력의 저하에 약 30초가 소요되었고 온도의 냉각에 약 60초가 소요되었다. 이러한 실험과정에서 decapsulation은 약 120초간 350°C에서 진행되었다고 볼 수 있으며 식 (9)와 (19)를 이용하여 계산해 보면 α -cage decapsulation은 97% 정도 진행된다.

Fig. 6에 실험결과를 나타내었다. β -Cage 실험의 경우 500°C까지의 승온에서 일부분만 decapsulation되었고 온도가 500°C에 도달하면 등온조건에서 실험을 수행하였으며 이 영역은 그림에 표시되어 있다. 실험치와 fitting에 의한 결과는 α -cage의 경우와는 달리 차이를 나타내고 있다. Table 3에 fitting에 의해서 결정된 확산계수를 정리하였으며 각 실험의 결과를 종합해서 확산계수를 결정해 보면 다음과 같다.

$$D_{\beta}/R_0^2 = 1.65 \exp(-13.93 \text{ Kcal}/RT) \quad (20)$$

활성화에너지의 값은 α -cage의 경우(14.38 Kcal/mole)에 비해 큰 차이는 보이지 않고 있다. 350°C에서 식 (20)의 확산계수는 2.15×10^{-5} 이고 120초간 350°C에서 decapsulation을 일으킬 때 β -cage에서 유출되는 양은 전체의 16%에 해당된다. 그러나 실험결과해석은 α -cage는 비어 있고 β -cage는 100% encapsulation 상태를 가정하여 수행하므로 Fig. 6에서 계산치와 실험치간에 차이가 발생한 것으로 보여진다.

4-4. α -cage 및 β -cage Temperature Programmed Decapsulation

두 종류의 cage에 모두 수소를 encapsulation하고 이를 승온실험에 의해 encapsulation할 때의 결과는 Fig. 3에서 살펴보았다. 여기에서 나타난 응답을 두 개의 봉우리의 합으로 본다면 각각의 봉우리를 분리할 수 있고 이 각각의 봉우리를 α -cage 및 β -cage decapsulation에 의한 것으로 계산해 볼 수 있다. 이를 위해 비록 확산계수는 다르지만 두 cage 모두 같은 모델식에 의해 decapsulation현상을 설명할 수 있다고 가정하면 각각의 봉우리는 식 (9)에 의해 다음으로 주어진다.

$$g_a(t) = V_a g(t; D_a/R_0^2, E_a) \quad (21)$$

$$g_b(t) = (1 - V_a) g(t; D_b/R_0^2, E_b) \quad (22)$$

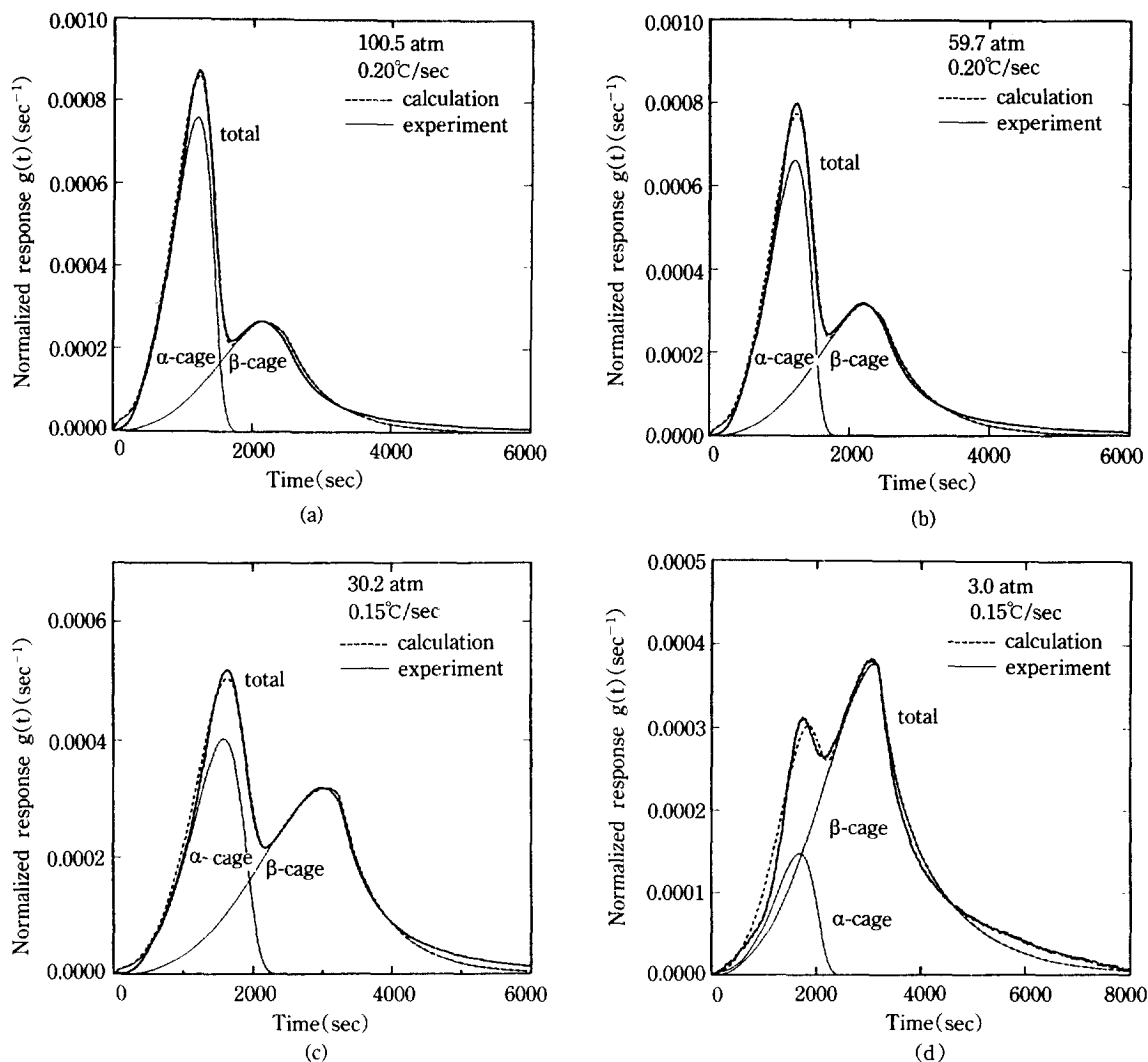


Fig. 7. Fitting of simultaneous decapsulation of α -cage and β -cage.

여기서, $g_\alpha(t)$, $g_\beta(t)$ 는 각각 α -cage, β -cage decapsulation을 나타내고 V_a 는 전체 저장된 수소량에 대한 α -cage에 저장된 수소의 분율을 나타낸다. Zeolite 구조에서 결정되는 unit cell당 각 cage의 부피는 775 \AA^3 (α -cage), 151 \AA^3 (β -cage)이며 만일 두 cage내의 수소의 저장상태가 동일하다면 V_a 는 0.837로 결정된다.

Fitting에서 사용한 목적함수는 다음과 같다.

$$I = \int_0^\infty \{g(t)_{exp} - g_\alpha(t) - g_\beta(t)\}^2 dt \quad (23)$$

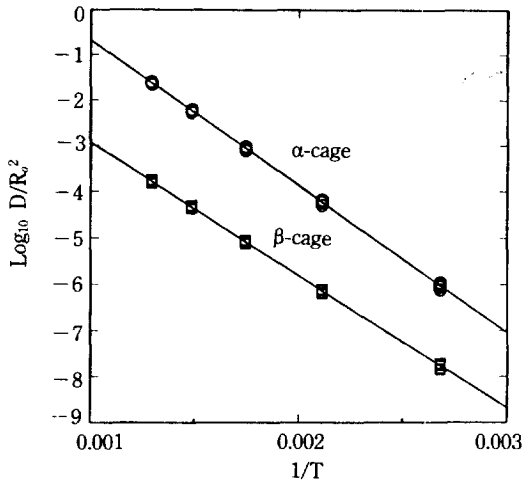
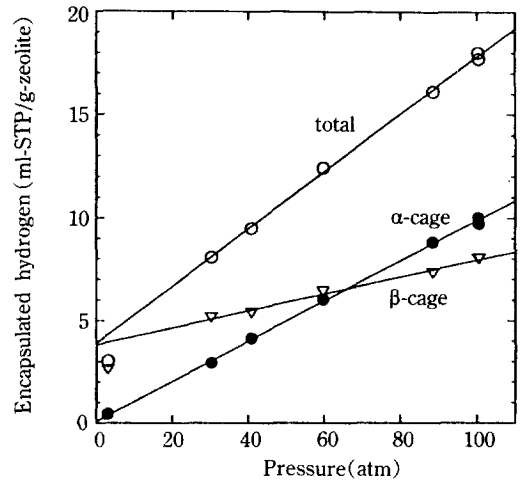
이 목적함수를 최소화하는 5개의 변수, 즉 D_{α}/R_o^2 , E_α , D_{β}/R_o^2 , E_β , V_a 는 앞에서와 마찬가지로 Nelder algorithm [14]을 사용하여 찾았다. 대표적인 결과를 Fig. 7에 나타

내었다. 다양한 encapsulation 압력범위에서 실험치와 계산치가 잘 일치함을 보이고 있으며 여기에서 얻어진 결과를 정리해 보면 Table 4와 같다. V_a 값은 모두 각 cage의 부피비에서 계산되는 0.837보다는 적게 계산되며 압력이 낮을수록 감소하고 있다. 이는 각 cage내에 수소가 저장될 때 저장상태가 같지 않다는 것을 의미한다고 보여진다. 수소 분자가 제한된 cage공간내에 위치할 때 분자는 공간의 골격을 이루는 원자의 영향안에 놓이게 되고 따라서 보통 기체상태와는 다른 상태에서 저장될 것으로 예측되고 있다.

Encapsulation 압력 3 atm의 결과를 제외하고는 서로 간에 잘 일치하고 있으며 이는 Fig. 8에 나타내었다. 3

Table 4. α - and β -cage diffusivities and α -cage encapsulation fractions

Pressure (atm)	α ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$)	V_a	D_{α}/R_o^2 (sec^{-1})	E_b (kcal/mole)	D_{β}/R_o^2 (sec^{-1})	E_b (kcal/mole)
100.5	0.15	0.548	367	14.71	0.983	13.23
100.3	0.20	0.555	287	14.36	0.793	12.99
88.5	0.10	0.546	306	14.67	0.961	13.18
59.7	0.20	0.485	295	14.46	0.962	13.37
40.9	0.15	0.435	303	14.51	0.897	13.27
30.2	0.15	0.362	305	14.55	1.448	13.99
3.0	0.15	0.146	279	15.18	0.466	13.15

Fig. 8. Arrhenius plot of diffusivities into α -cage and β -cage.Fig. 9. Encapsulation capacity versus encapsulation pressure at 350°C .

atm의 경우를 제외한 나머지 결과는 다음의 식으로 잘 정리되고 있다.

$$D_{\alpha}/R_o^2 = 309 \exp(-14.54 \text{ Kcal}/RT) \quad (24)$$

$$D_{\beta}/R_o^2 = 0.857 \exp(-13.14 \text{ Kcal}/RT) \quad (25)$$

또한 이상의 결과는 각 cage만에 대해서 얻어진 식 (19), (20)과 잘 일치하고 있다.

수소의 저장량은 실험시 TPD에서 얻어지는 TCD 응답의 면적과 표준 부피를 주입했을 때의 TCD 면적의 비교로부터 계산된다. 또한 앞서 얻어진 V_a 를 이용하여 각 cage에 저장된 양을 계산할 수 있으며 이를 Fig. 9에 나타내었다. 여기서 저장량은 zeolite 시료 1g에 저장되는 수소의 양을 표준조건(0°C , 1기압)으로 환산하여 나타내었다. 3기압의 경우를 제외하고는 다음과 같이 직선으로 잘 표현되고 있다.

$$\begin{aligned} \alpha\text{-cage 저장량(ml STP/g-zeolite)}: \\ 0.065 + 0.0979 P(\text{atm}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta\text{-cage 저장량(ml STP/g-zeolite)}: \\ 3.82 + 0.04116 P(\text{atm}) \end{aligned}$$

α -cage 저장량의 경우 압력이 0으로 접근함에 따라 저장량 역시 0으로 접근하고 3기압의 실험치도 다른 고압에서 얻어진 실험치와 잘 일치하고 있다. 그러나 β -cage 저장량은 이와 달리 고압에서 얻어진 자료만 보면 압력이 0으로 접근하더라도 일정량(3.82 ml)을 저장할 수 있다는 특이한 형태를 나타내고 있다. 한편 3기압의 경우를 보면 β -cage 저장량은 그 직선에서 벗어나며 압력이 낮아짐에 따라 역시 0으로 접근한다는 것을 알 수 있다. 압력 60기압 이하에서는 β -cage 저장량이 α -cage 저장량 보다 많아진다는 것 또한 특이한 결과이다. 이는 수소분자의 저장상태에 대한 연구를 통하여 설명될 수 있으리라 여겨진다.

5. 결 론

승온법에서 자주 사용되는 승온속도 α 와 유출량 최

대접에서의 온도 T_M 의 관계식[식 (14)]를 사용하여 확산계수를 결정하는 방법은 부적절한 것으로 나타났으며 이 방법에서 계산되는 확산계수는 실제 실험결과를 잘 설명하지 못하였다. 이는 실험자료중 극히 일부분만을 해석함으로써 나타나는 오류로 판단되고 있으며 따라서 실험자료전반을 분석하는 fitting법을 도입하였다. Fitting법에 의한 실험결과해석은 실험결과를 잘 설명하였으며 여러 다른 조건의 실험결과와 해석에서 얻어지는 확산계수들이 잘 일치하였다. 따라서 fitting법은 단 한번의 실험으로도 충분히 정확한 확산계수를 결정할 수 있었으며 이는 지금까지 자주 사용되어오는 식 (14)에 의한 방법이 여러 승온속도의 실험자료가 필요한 것에 비하여 매우 간편하고 신뢰성있는 방법이라고 판단된다.

승온법실험에서는 등온법에서 단지 추측만되었던 β -cage encapsulation현상이 뚜렷하게 나타났다. α -cage encapsulation속도가 β -cage encapsulation속도에 비하여 적어도 100배 이상 빠르게 진행되었으며 encapsulation시간을 적절히 조절하여 α -cage에만 encapsulation이 일어날 수 있게 할 수도 있었다. 또한 충분히 두 종류의 cage에 encapsulation을 진행시킨 후 고온에서 짧은 시간동안 decapsulation을 수행하여 α -cage decapsulation만 일어나게 하여 α -cage는 비우는 대신에 β -cage에만 수소가 저장된 상태에 있게 할 수도 있었다. 이러한 두 가지 종류의 실험을 통하여 각 cage로의 수소확산계수를 독립적으로 결정할 수 있었다. 또한 두 종류의 cage에 encapsulation시켜 수행한 실험에서 각 cage로의 확산계수를 동시에 결정할 수도 있었고 이들 결과는 독립적으로 구한 각 cage의 확산계수와 잘 일치하였다.

각 cage에 저장되는 수소의 양을 측정하였으며 이 양들의 비는 zeolite 결정구조에서 얻어지는 비와는 차이를 나타내었다. β -cage에 저장되는 양의 분율이 각 cage의 부피비로 계산되는 분율보다 항상 크게 측정되었고 이는 각 cage에 저장된 수소의 상태가 서로 상이함을 나타낸다고 판단되었다. 각 cage내에서 수소분자는 cage를 구성하는 원자들의 force field내에 놓이게 되고 따라서 보통 기체와는 각기 서로 다른 상태에 존재할 것으로 보여지며 계속되는 연구에서 규명해 보고자 한다.

감 사

본 연구는 과학재단의 목적기초연구비를 지원받아 수행한 것입니다. 연구비 지원에 감사합니다.

NOMENCLATURE

A	: defined in Eq. (13)
C	: dimensionless concentration (c/c_0)
D	: diffusivity [cm^2/sec]
D_0	: preexponential factor of diffusivity [cm^2/sec]
E	: activation energy of diffusion [cal/mole]
$g(t)$: normalized decapsulation rate [sec^{-1}]
P	: pressure [atm]
R	: gas constant [$1.987 \text{ cal}/\text{mole}^\circ\text{K}$]
R_0	: radius of zeolite crystal [cm]
T	: temperature [$^\circ\text{K}$]
T_M	: temperature at maximum $g(t)$ [$^\circ\text{K}$]
V_a	: volume fraction of gas encapsulated in α -cage

Subscripts

a	: α -cage
b	: β -cage

REFERENCES

- Sesny, W. J. and Shaffer, L. H.: U.S. Pat., 3,316,691 (1967).
- Barrer, R. M. and Vaughan, D. E. W.: *Surface Sci.*, **14**, 77(1969).
- Barrer, R. M. and Vaughan, D. E. W.: *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2129(1971).
- Barrer, R. M. and Vaughan, D. E. W.: *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 731(1971).
- Fraenkel, D.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **77**, 2041(1981).
- Fraenkel, D., Ittah, B. and Levy, M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1391(1984).
- Fraenkel, D.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **77**, 2029(1981).
- Kim, D. H.: *AIChE J.*, **35**, 343(1989).
- Cvetanovic, R. J. and Anemomiya, Y.: *Catal. Rev.*, **6**, 21(1972).
- Chan, Y. and Anderson, R. B.: *J. of Catal.*, **50**, 319 (1977).
- Paryczak, T.: "Gas Chromatography in Adsorption and Catalysis", John Wiley and Sons, p.186-199 (1986).
- 허남호, 노병률, 김동현, 김종택: *화학공학*, **29**, 407 (1991).
- Breck, D.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, New York, NY(1974).
- Kuester, J. and Mize, J.: "Optimization Techniques with Fortran", McGraw-Hill(1973).