

염화제1구리를 함침시킨 활성탄 흡착제의 CO 및 CO₂ 흡착평형

민병무 · 손현식* · 김성현 · 유기풍*

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

*서강대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 4월 27일 접수, 1993년 7월 22일 채택)

Adsorption Equilibrium of CO and CO₂ on Activated Carbon Impregnated with Cuprous Chloride

Byoung Moo Min, Hyun Sik Shon*, Sung Hyun Kim and Ki Pung Yoo*

Energy & Environment Research Dept., Korea Institute of Energy Research

*Dept. of Chem. Eng., Sogang University

(Received 27 April 1993; accepted 22 July 1993)

요 약

일산화탄소를 분리하기 위하여 제조한 염화제1구리-활성탄 흡착제에 대한 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착평형 실험을 수행하여 일산화탄소 및 이산화탄소의 각 성분에 대한 흡착평형 등온식을 얻었으며, 실험결과로 계산된 매개변수를 이용하여 각 흡착제를 FH-VSM 흡착식으로 표현할 수 있었다. 또한 염화제1구리의 함침농도가 37%까지 증가함에 따라 일산화탄소의 흡착량이 증가하였으나 그 이상의 함침농도에서는 일산화탄소 흡착량이 감소하는 것으로 나타났으며, 이들 흡착제는 가열에 의한 탈착으로 반복사용이 가능하고 흡착 재현성이 우수하므로 TSA 공정용으로의 이용 가능성이 확인되었다.

Abstract—Activated carbons impregnated with cuprous chloride were prepared to separate carbon monoxide from gas mixture. Adsorption equilibrium experiments were performed for carbon monoxide and carbon dioxide. From these experimental results, adsorption equilibrium isotherms were obtained for each adsorption system. Each adsorption systems can be represented by FH-VSM adsorption equations with the parameters obtained from the experimental result. Amount of carbon monoxide adsorbed on adsorbents increased with impregnation concentration of cuprous chloride on activated carbon up to 37 wt%, but decreased above impregnation concentration of 37%. These adsorbents which show good reappearance of adsorption in recycling experiments could be used for a TSA process.

1. 서 론

연소로 및 공업로에서 배출되는 가스중에는 많은 양의 일산화탄소가 포함되는 경우가 있다. 대표적인 예로서 제철공정의 전로가스는 일산화탄소의 함량이 약 80% 이상인 것으로 알려지고 있는데 이러한 배가스의 대기

방출은 환경오염방지와 활용가능 자원이란 관점에서 재고의 필요성이 있다.

배가스중의 일산화탄소를 환경오염방지 또는 자원으로 재활용하기 위해 배가스중 일산화탄소의 분리가 필수적으로 수행되어야 하는데 기존의 가스분리법인 심냉 분리법과 흡수액법은 에너지 이용의 효율성이 문제시

되어 최근 일본에서는 흡착제에 의한 분리공정기술 개발이 진행되고 있다[1].

이러한 상황에서 본 연구는 이미 일산화탄소의 흡수액으로 사용되는 염화제1구리를 활성탄에 함침시켜 제조된 흡착제에 대한 흡착특성을 규명하는데 목적이 있으며 이를 위하여 일산화탄소 뿐만 아니라 일산화탄소와 혼합의 가능성이 항상 높은 이산화탄소에 대한 흡착평형을 측정하였다.

아울러 기존의 흡착모델중 온도 의존성이 고려되고 단일성분의 흡착특성으로부터 혼합기체의 흡착특성을 예측할 수 있는 FH-VSM 흡착식을 적용하여 각각의 단일성분 기체의 흡착평형식을 제시하고자 하며 또한 제조된 흡착제에 대하여 흡착 재현성과 가스 분리공정인 TSA 공정용으로서의 이용가능성을 검토하였다.

2. 이 론

2-1. FH-VSM(Flory-Huggins Vacancy solution model) 흡착식

흡착에서의 빈자리 용액 이론은 단일 성분의 흡착등온으로부터 혼합성분의 흡착평형을 예측하기 위하여 도입된 이론중 하나로서 흡착계를 2개의 용액으로 가정하여 혼합성분의 비이상성을 해석하는 것이 특징인데 이 이론은 Dubinin, Lucassen-Reynders[2] 등에 의하여 1970년대에 정립된 것으로 1980년대 초 Suwanayuen과 Danner[3, 4]가 이 이론에 활동도계수의 개념을 도입하여 가스흡착평형을 해석하므로써 본격적으로 가스흡착계에 적용되게 되었다.

빈자리 용액 모델(VSM)에 의하여 가상되는 빈자리를 포함한 각 성분에 대한 가스상과 흡착상에서 이루어지는 각 성분의 화학포텐셜은 흡착평형시 동일한[5] 것에 근거한 흡착계의 평형에 대한 상태방정식으로부터 Flory-Huggins의 활동도계수식을 도입하여 정리하면 다음의 식 (1)과 같은 FH-VSM 흡착식이 유도된다[6].

$$p = \left(\frac{n_1^{s,\infty}}{b_1} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \right) \cdot \exp \left(\frac{\alpha_{1v}^2 \cdot \theta}{1 + \alpha_{1v} \cdot \theta} \right) \quad (1)$$

2-2. FH-VSM 흡착식의 적용

식 (1)에서 3개 조정 매개변수($n_1^{s,\infty}$, b_1 , α_{1v})는 온도의 의존성이 고려되지 않은 상태이므로 흡착평형실험 또는 실제적용에 제한성이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 Cochran 등[7]은 이들 조정 매개변수의 온도 의존성을 다음과 같이 제시하였는데 이 중에서 b_1 는 Henry의 이론에 근거하였으며 $n_1^{s,\infty}$, α_{1v} 는 경험적인 식으로 제시하였다.

Table 1. Physical properties of activated carbon

Specific	673.5(BET)
surface area(m ² /g)	
Size(cm)	0.1-0.14
Apparent density(g/cm ³)	2.12
Bulk density(g/cm ³)	0.31
Mean pore size(Å)	31.1
Pore volume(ml/g)	0.72
(Pores less than 2749.9Å)	

$$b_1 = b_{01} \cdot \exp \left(\frac{-\Delta H}{RT} \right) \quad (2)$$

$$n_1^{s,\infty} = n_{01}^{s,\infty} \cdot \exp \left(\frac{r_1}{T} \right) \quad (3)$$

$$\alpha_{1v} = m_1 \cdot n_1^{s,\infty} - 1 \quad (4)$$

위의 같은 매개변수들의 온도 의존성을 고려하므로써 FH-VSM 흡착식은 5개의 조정 매개변수(b_{01} , ΔH , $n_{01}^{s,\infty}$, r_1 , m_1)로 표현되며 이들은 흡착평형 실험의 결과로부터 계산될 수 있다. 이러한 경우의 예로서 Huang과 Fair[8]은 활성탄과 프로판 및 부탄에 대한 흡착평형을 해석하여 각 매개변수의 값을 제시하였으며 위의 식들에서 이용하고 있는 흡착층의 피복율(coverage, θ)은 일반적인 경우와 같이 다음의 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\theta = \frac{n_1^s}{n_1^{s,\infty}} \quad (5)$$

위의 같은 이론적 근거로 본 연구에서는 온도의 의존성이 고려된 FH-VSM 흡착식의 조정매개변수를 흡착평형 실험으로 계산하여 이 가스흡착계의 흡착평형식을 제시하고자 한다.

3. 흡착제 제조 및 실험

3-1. 흡착제의 제조

본 연구에 사용된 활성탄은 미국 Aldrich Chemical사의 제품(lignite base)으로 세가름과 세척과정으로 처리된 활성탄의 특성은 Table 1과 같다.

전처리된 활성탄에 염화제1구리를 함침시키기 위하여 23% 염산 수용액에 염화제1구리(CuCl , MW=99, 일본 Shinyo Pure Chemical Co.제)를 질소 분위기하에서 용해시켜 20%의 염화제1구리 염산액을 제조하여 갈색병에 보관시켰다.

전처리된 활성탄 100g을 둥근플라스크에 넣고 가열 맨틀을 이용하여 150°C로 가열하면서 약 2시간 동안

Table 2. Physical properties of adsorbents

Impregnated CuCl concentration(%)	18.0	22.0	37.0
BET specific surface area(m ² /g)	397.7	341.3	295.8
Apparent density (g/cm ³)	2.15	2.72	3.38
Bulk density(g/cm ³)	-	-	0.44
Mean pore size(Å)	49.9	60.8	66.3
Pore volume(ml/g)	0.49	0.52	0.49
	(<1983.8Å)	(<1734.5Å)	(<2867.5Å)

아스피레이터로써 감압 건조시키고 제조된 20% 염화제1구리 염산용액 250 ml를 주입하여 1일밤 방치한다.

방치된 활성탄-염화제1구리액 혼합 슬러리를 여과하고 회전식 진공 증발기(rotary vacuum evaporator)를 이용 건조하여 초기 활성탄 무게와의 차이로부터 함침 농도를 계산한 뒤 진공 건조기내에 보관하였다.

염화제1구리의 함침농도 변화는 활성탄과 20% 염화제1구리 염산액 양의 조절에 의하여었으며 제조된 흡착제의 염화제1구리 함침농도는 각각 18%, 22%, 26%, 31%, 37% 및 47%인 6개 종이였다.

3-2. 흡착제의 물리적 특성

제조된 흡착제중에서 본 실험에 주로 이용된 흡착제(함침농도 : 37%)와 2개의 흡착제에 대한 물리적 특성을 측정된 결과는 Table 2와 같다.

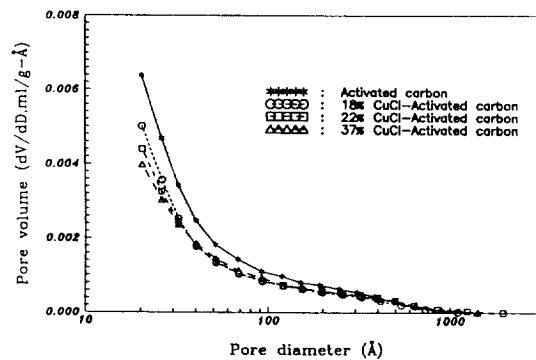
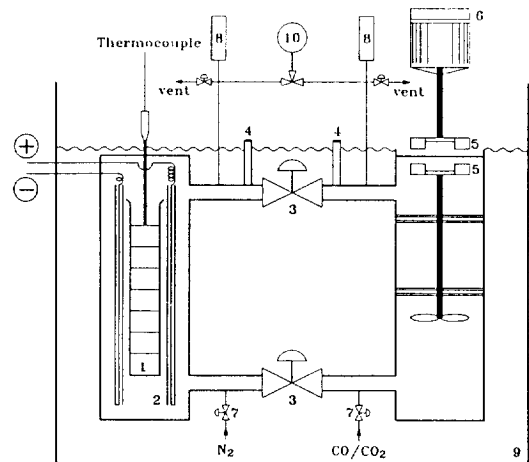
Table 2에서 볼 수 있듯이 염화제1구리가 활성탄에 함침되므로써 흡착제 비표면적이 감소하고 동시에 평균 기공의 크기가 증가하고 있는데 이는 활성탄의 미세기공을 염화제1구리가 막는 현상에 기인된 것으로 판단된다.

이러한 현상은 Fig. 1에 도시한 바와 같은데 측정 결과에 의하면 기공의 크기가 100Å 이하에서 염화제1구리를 함침하지 않은 활성탄에 비하여 염화제1구리를 함침한 활성탄의 기공부피가 크게 감소하고 있으며 또한 염화제1구리를 함침한 활성탄의 경우도 함침농도가 증가할수록 기공부피는 감소하고 있는데 특히 기공의 크기가 30Å 이하에서 이러한 현상이 뚜렷하다.

3-3. 실험장치

3-3-1. 흡착평형실험장치

본 실험은 앞에서 언급한 바와 같이 TSA(temperature swing adsorption)공정에 부합되는 흡착제의 흡착평형을 측정하기 위한 것이므로 흡착제를 가열할 수 있는 부분과 흡착평형시간의 단축을 위한 흡착가스 순


Fig. 1. Variation of pore volume with cuprous chloride impregnation concentration.

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for adsorption equilibrium.

1. Adsorbent holder
2. Heating tape
3. Ball valve
4. Sampling port
5. Permanent magnetics
6. Motor
7. Needle valves
8. Pressure transducers
9. Water bath
10. Pressure gauge

환장치를 내부에 설치한 것이 특징이며, 2 kg/cm² 이하의 압력에서 사용할 수 있도록 스테인레스강으로 제작하였다.

이와 같은 특징으로 제작된 흡착평형실험장치는 Fig. 2와 같은데 이 그림에서 보는 바와 같이 흡착제 및 흡착가스를 충전시킬 수 있는 원통형(내경 : 7 cm, 길이 : 25 cm) 밀폐공간을 2개의 관(외경 : 2.2 cm)으로 연결하였으며, 이 연결관에는 2개의 볼밸브를 달아 각각을 격리시켰고 상하 연결관에는 질소와 흡착가스가 유입 또는 배출될 수 있도록 needle valve를 설치하였다.

흡착제가 충전되어 있는 부분은 가장자리에 스테인레스망으로 제작된 접시 7개를 세로, 등간격으로 고정시켜 흡착제 약 20 g 정도를 담을 수 있는 받침대를 설치하였으며, 이 받침대 외부는 pyrex 유리관으로 보호하고 바깥쪽으로 가열 테이프를 감아 흡착제를 가열할 수 있도록 설치하였다.

흡착제의 온도를 감지하기 위하여 K-형 열전대를 흡착제 받침대 상부에 설치하였으며, 흡착제 및 흡착가스가 충전될 밀폐공간의 부피는 각각 848 ml 및 898 ml이며 내부에는 흡착가스의 순환을 돕기 위하여 영구자석이 부착되어 있는 임펠러를 설치, 밀폐공간 외부 전동기구동력으로 임펠러를 회전시킬 수 있도록 하였다.

흡착장치 내부의 압력변화는 최고 사용압력이 2 kg/cm²인 압력변환기와 압력계에 의하여 연속적으로 측정, XY 기록계에 의하여 기록되도록 하였고 흡착가스의 조성분석을 위한 시료채취구 2개를 상단 연결관에 설치하였으며 등온흡착실험을 위하여 본 장치는 온도조절이 가능한 수조내에 설치하였다.

3-3-2. 흡착제 재현성 및 흡착량 비교 실험장치

제조된 흡착제의 재현성과 함침농도에 따른 흡착가스의 흡착량을 측정하기 위하여 흡착평형실험장치와는 달리 고정흡착층을 제작, 이용하였다. 이 장치는 내경 2.2 cm 및 5.52 cm인 pyrex 유리관으로 이중관 컬럼(길이: 200 cm)을 제작하여 중심관에는 흡착제를 충전할 수 있고 두 관 사이로 일정온도의 물을 순환시킬 수 있는 재킷을 만들어 흡착온도를 일정하게 유지할 수 있도록 제작하였다.

중심관 하부 60 cm는 유리구슬(직경: 3 mm)을 충전하여 유입가스의 온도가 흡착온도와 동일하게 되도록 하였으며 흡착층의 온도를 측정하기 위하여 K-형의 열전대를 흡착층의 상부에 삽입하였으며 흡착이 완료된 흡착제의 탈착을 위하여 컬럼외부에 400 w 가열 테이프 2개를 설치하여 흡착제를 가열할 수 있도록 하였다.

흡착가스의 유량조절을 위하여 로타미터를, 배출가스의 농도분석을 위하여 일산화탄소 분석기를 각각 유입구 및 배출구에 설치하여 유량조절 및 배출농도의 변화를 XY 기록계에 기록토록 설치하였다.

3-4. 실험방법

3-4-1. 흡착평형실험

진공건조기에 보관중이던 흡착제를 정량하여 흡착가스와 격리된 평형실험장치의 흡착제 받침대에 충전시킨 후 흡착제 받침대 외부에 설치되어 있는 가열체에 전력을 공급함과 동시에 하단 연결관의 질소유입구로 질소를 유입시켜 150°C 까지 흡착제를 가열하여 탈착시키면서

Table 3. Operation conditions for gas chromatography

Column	Carboxen(60/80 mesh) 15 ft×1/8" S.S.
Detector	TCD
Column temp.	66.3 50°C (min)→225°C, Heating rate: 20°C/min
Injection port temp.	145°C
Detector temp.	250°C
Carrier gas	He (28 ml/min)
Sample volume	1 ml

30분 정도 유지한 뒤 흡착온도로 냉각시킨다.

격리된 흡착가스 충전공간에 한국표준연구원서 제조한 일산화탄소 표준가스(14.7%, N₂ balance)와 고순도 질소를 흡착가스 유입밸브를 통하여 적정농도와 압력의 흡착가스를 충전시키면서 내부의 임펠러를 구동시킨다. 충전된 흡착가스의 농도는 가스크로마토그래피(HP5890A)를 이용하여 분석하였으며 사용된 컬럼과 분석조건은 Table 3과 같다.

흡착제와 흡착가스의 온도가 실험온도와 동일하게 되었을 때 연결관의 볼밸브 2개를 동시에 열고, 압력변화를 XY 기록계로 기록하면서 흡착가스가 흡착되도록 한다. 압력변화가 거의 없을 때 2개의 볼밸브를 잠근 후 흡착실험을 완료하고 시료채취구를 통하여 채취된 시료로 가스상의 농도를 분석하여 흡착제의 가스 흡착량을 이상기체 상태방정식에 의하여 몰수로 계산하였다.

3-4-2. 흡착제 재현성 및 흡착량 비교 실험방법

고정흡착층 중심관 내부 유리구슬 상부에 흡착제 약 50 g을 정량하여 충전한 후 하부로 질소를 유입시키면서 컬럼 외부의 가열 테이프로 흡착층을 150°C 로 가열하여 약 30분간 흡착제를 탈착시킨다.

탈착이 완료되면 상온으로 냉각시켜 일정온도로 유지되는 수조의 물로써 흡착층을 실험온도인 20°C 로 맞춘다. 온도 설정이 완료되면 조성이 알려진 흡착가스를 일정한 유량으로 흡착층에 유입시키면서 배출가스 출구의 일산화탄소 농도를 일산화탄소분석기로 연속 측정하여 XY 기록계에 기록한다.

흡착제의 재현성 실험은 흡착과 가온 탈착의 반복실험으로 진행되었고 흡착량 비교 실험은 제조된 흡착제의 교환으로 진행되었으며, 반복실험인 경우는 흡착가스 중의 일산화탄소 농도와 흡착온도를 변화하여 실험하였다.

본 실험에 사용된 일산화탄소분석기는 영국 Kane-May사제(모델명: 9003, 측정범위: 0-2000 ppm)와 일본 Horiba사제(모델명: PIR2000, 측정범위: 0-4%)를 이용하였으며 흡착량 계산은 XY 기록계에 의하여 기록된

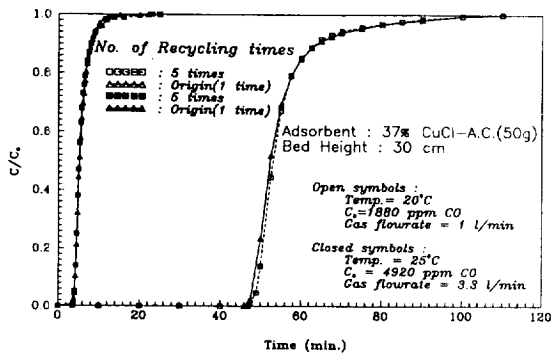


Fig. 3. Reproducibilities of carbon monoxide adsorption characteristics on CuCl-activated carbon adsorbent.

흡착곡선의 면적으로 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 흡착제 흡착 재현성

제조된 흡착제의 반복사용에 따른 흡착특성에 대한 재현성을 확인하기 위하여 앞의 고정층 흡착 실험방법에 의하여 염화제1구리 함침농도가 37%인 흡착제로 일산화탄소 흡착가스에 대한 흡착실험을 실시하였는데 결과는 Fig. 3과 같다.

이 그림에서 보는 바와 같이 5회의 흡착과 탈착과정이 반복된 흡착제 흡착특성이 첫회 사용된 흡착제의 흡착특성과 차이가 없는 것으로 나타나 흡착제의 흡착 재현성이 양호함을 확인하였다. 따라서 본 흡착제는 저온 흡착, 가열 탈착에 의한 반복사용이 가능하여 TSA 공정용 흡착제로 활용될 수 있음을 알 수 있었다.

이 실험의 흡착온도는 20°C이며 흡착층의 높이가 30 cm(흡착제의 무게: 50 g)이고 흡착가스 유입량이 1 l/min일 때의 결과이며, 흡착가스의 일산화탄소 농도는 1880 ppm이다. 또한 흡착조건의 변화에 따른 흡착특성의 재현성을 확인하기 위하여 흡착온도와 흡착가스의 일산화탄소 농도 및 유입량을 각각 25°C, 4920 ppm 및 3.3 l/min로 변화시켜 흡·탈착을 반복하였을 경우에도 흡착제의 흡착 재현성이 매우 양호한 것으로 나타났다.

이와 같은 뚜렷한 흡착 재현성과 본문에서 제시하지 않았지만 흡착시 확인된 흡착층의 온도상승 현상은 일반적인 물리흡착 특성에 부합되므로 이 흡착제는 정성적으로 물리흡착인 것으로 판단되어진다.

4-2. 염화제1구리 함침농도에 따른 일산화탄소 흡착량 비교

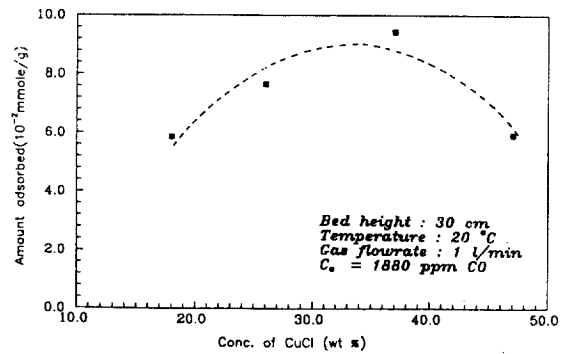


Fig. 4. Variation of the amount adsorbed carbon monoxide with CuCl impregnation concentration.

일산화탄소와 친화력이 있는 염화제1구리가 활성탄에 함침되는 양과 흡착가스와 접촉할 수 있는 흡착제의 표면적이 증가함에 따라 일산화탄소 흡착량은 증대될 것이나 앞에서 본 바와 같이 염화제1구리 함침농도가 증가할수록 흡착제 표면적이 감소되고 있으므로 상반된 이들의 영향에 의하여 제조된 흡착제의 일산화탄소 흡착량이 최대인 염화제1구리 함침농도가 존재할 것이다.

위와 같은 개념으로 볼 때 염화제1구리의 최소단위 입자가 활성탄 표면에 균일한 상태로 함침되어 활성탄 표면에 단층으로 형성된다면 이 경우가 흡착제의 일산화탄소 흡착량이 최대가 될 수 있는 조건이 될 것이다. 이처럼 일산화탄소 흡착량이 최대인 흡착제의 염화제1구리 함침량을 이론적으로 계산하기 위하여 (1) 활성탄 표면에 함침되는 염화제1구리가 형성하는 단층의 최소단위는 기공이 없는 염화제1구리 분자이며, (2) 염화제1구리 분자는 정방형 구조로 한 분자의 차지면적은 분자의 투영면적과 같고, (3) 활성탄 기공구조는 원통형으로 가정하여 다음과 같이 염화제1구리 함침량을 계산하였다.

앞의 Table 1에서 제시된 활성탄의 표면적과 염화제1구리 물부피[9]로부터 산출된 염화제1구리의 투영면적 및 원형인 활성탄 기공의 기하학적 특성을 고려하여 함침될 수 있는 염화제1구리의 총 분자수를 계산하고, 단층으로 활성탄에 함침된 염화제1구리의 물수를 아보가드로 상수로 계산, 질량농도로 환산한 결과 일산화탄소 흡착량이 최대가 될 수 있는 흡착제의 염화제1구리 함침농도는 41.5%이다.

한편 염화제1구리 함침농도가 서로 다른 흡착제에 대한 일산화탄소 흡착량을 고정층에서 측정한 결과는 Fig. 4와 같은데 이 그림에서 보는 바와 같이 일산화탄소의 최대 흡착량을 나타내는 함침농도는 이론적으로 예측한 41.5%보다 약 6% 낮은 35% 정도이다.

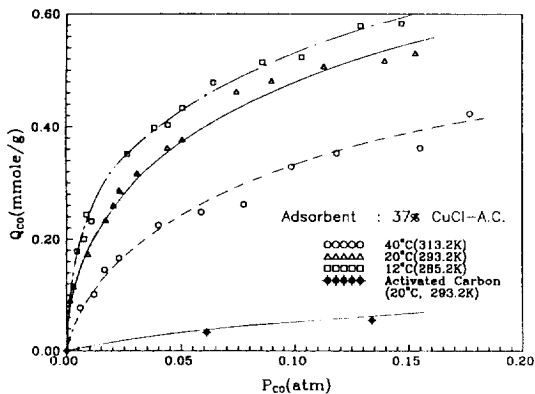


Fig. 5. Adsorption isotherms of carbon monoxide on 37% CuCl-A.C. adsorbent.

이와 같은 차이의 원인은 염화제1구리가 활성탄에 함침함에 따라 활성탄 기공의 파괴, 다층의 형성 등과 같은 현상에 의하여 발생될 수 있는 흡착제 표면적 감소에 기인된 것으로 예측될 수 있는데 전체적으로는 이론적 고찰 내용과 유사한 경향을 나타내고 있다.

4-3. 일산화탄소 및 이산화탄소 흡착평형

함침농도가 37%인 흡착제를 이용하여 일산화탄소 및 이산화탄소에 대한 흡착평형실험결과를 Fig. 5, 6과 같다. 일산화탄소에 대한 흡착은 염화제1구리를 함침시킴으로 월등히 향상되고 있는데 Fig. 5에서 보는 바와 같이 흡착온도가 20°C 인 경우 활성탄이 흡착한 일산화탄소량에 비하여 흡착제가 흡착한 양은 약 10배 정도 큰 것으로 나타나 일산화탄소와 염화제1구리와의 친화력이 존재함을 알 수 있다.

특히 Ritter와 Yang[10]은 활성탄(PCB, Calgon Co.)에 대하여 23°C 에서 일산화탄소 및 이산화탄소 흡착량을 각각 1.1×10^{-3} kmole/kg(압력: 2.28 atm) 및 2.7×10^{-3} kmole/kg(압력: 1.1 atm)로 보고하고 있는데 이에 의하면 일산화탄소보다 이산화탄소를 2배 이상 더 흡착하는 결과가 된다. 반면 Fig. 6에서 보는 바와 같이 본 실험에 사용한 흡착제에 대하여 이산화탄소 흡착량은 일산화탄소에 비하여 약 2배 정도 감소한 것으로 나타나고 있는데 이 결과는 앞에서 언급한 Ritter와 Yang의 결과인 활성탄 경우와 상반된 결과이다.

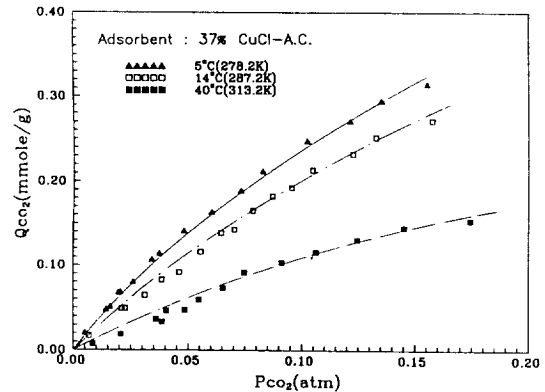


Fig. 6. Adsorption isotherms of carbon dioxide on 37% CuCl-A.C. adsorbent.

이와 같은 현상은 활성탄에 함침시킨 염화제1구리에 의하여 일산화탄소에 대한 흡착력은 상승시킨 반면 흡착제 구조 변화 즉 표면적 또는 기공을 감소시켜 이산화탄소에 대한 흡착력을 저하시키는 원인에 의한 것으로 판단되어 진다.

4-4. FH-VSM 흡착식 매개변수 계산

제조된 흡착제에 대한 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착평형실험결과로부터 FH-VSM 흡착식의 조정 매개변수(b_{01} , ΔH , n_{01}^{∞} , r_1 , m_1)를 최소자승법에 의하여 계산하였으며 그 계산결과는 Table 4와 같다.

Table 4의 계산을 위하여 이용한 전산 프로그램은 Gabriele와 Ragsdell[11]에 의하여 제안된 것으로 이는 Powell의 교차탐색법(conjugate direction method)에 근거를 두고 있으며 본 최적화 계산에서 일산화탄소 및 이산화탄소에 대한 상관계수는 각각 0.9931과 0.9944이고, 다음의 식 (6)과 같이 정의되는 백분율 평균편차(average percent deviation: APD)는 각각 11.4%와 7.3%로 일산화탄소에 비하여 이산화탄소가 비교적 양호한 계산의 결과를 나타내고 있는데 이들 관계는 Fig. 7과 같다.

$$APD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \left[\frac{(Y_{i,cal} - Y_{i,exp})}{Y_{i,exp}} \right] \right| \cdot 100 \quad (6)$$

Table 4. Calculated values of parameters for FH-VSM adsorption equation

	n_{01}^{∞} (kmole/kg)	r_1 (K)	b_{01} (kmole/kg/mmHg)	$-\Delta H$ (kcal/kmole)	m_1 (kg/kmole)
CO	4.681×10^{-3}	1.038×10^3	2.911×10^{-15}	1.394×10^4	1.948×10^2
CO ₂	4.015×10^{-1}	4.781×10^2	2.770×10^{-10}	5.375×10^3	2.848×10

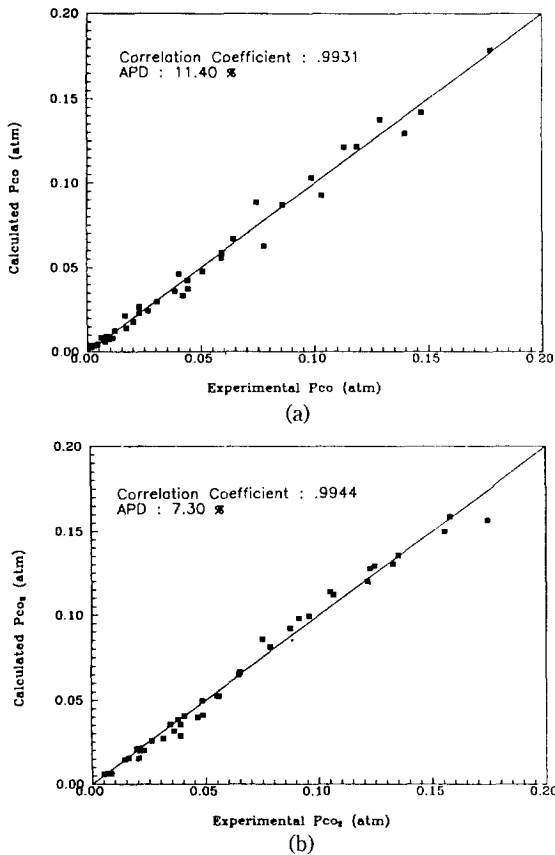


Fig. 7. Comparison of calculation results with experimental data.

(a): CO, (b): CO₂

5. 결 론

(1) 활성탄에 염화제1구리를 함침시킨 흡착제의 일산화탄소 흡착량은 활성탄에 비하여 약 10배 정도 향상되었으며, 가열(150°C)에 의한 탈착후 흡착의 재현성이 양호하여 반복사용이 가능함과 동시에 TSA 공정용 흡착제로서의 이용 가능성을 확인할 수 있었다.

(2) 염화제1구리의 함침농도가 증가함에 따라 일산화탄소의 흡착량이 증가하고 있으나 염화제1구리의 함침농도가 37%인 흡착제에서 최대치를 나타내고 있었으며 그 이상의 함침농도에서는 일산화탄소의 흡착량이 감소하고 있었다.

(3) 함침농도가 37%인 흡착제에 대한 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착평형실험결과로 이들 흡착제의 흡착등온성을 구할 수 있었으며 이로부터 FH-VSM의 조정매개변수를 계산하여 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착

평형에 각각 잘 일치하는 FH-VSM 흡착식으로 표현할 수 있었다.

사용기호

- b_i : Henry's constant of i component [kmole/kg/mmHg]
- $b_{0,i}$: temperature independent constant characterizing each adsorption system [kmole/kg/mmHg]
- ΔH : heat of adsorption [kcal/kmole]
- m_i : temperature independent constant characterizing each adsorption system [kg/kmole]
- n_i : number of moles adsorbed on adsorbent [kmole/kg]
- $n_{0,i}$: temperature independent constant characterizing each adsorption system [kmole/kg]
- p : equilibrium pressure [mmHg]
- r_i : temperature independent constant characterizing each adsorption system [K]
- T : temperature [K]

그리스 문자

- α_{lr} : parameter of FH-VSM as defined Eq. (4)
- θ : coverage

상첨자

- s : adsorbed phase
- ∞ : maximum adsorbed state

하첨자

- v : vacancy

참고문헌

1. 北川浩, 結城伸治: 公害, **20**, 47(1985).
2. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Process", John Wiley & Sons, Inc., New York, NY(1984).
3. Suwanayuen, S. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **26**, 68(1980).
4. Suwanayuen, S. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **26**, 76(1980).
5. Cochran, T. W., Kabel, R. L. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **31**, 268(1985).
6. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Process", Butterworth Publishers, Stoneham, MA (1987).

7. Cochran, T. W., Kabel, R. L. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **31**, 2075(1985).
8. Huang, C. C. and Fair, J. R.: *AIChE J.*, **34**, 1861 (1988).
9. Weast, R. C., Astle, M. J. and Beyer, W. H.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 67th ed., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida(1986).
10. Ritter, J. A. and Yang, R. T.: *Ind Eng. Chem. Res.*, **26**, 1679(1987).
11. Gabriele, G. A. and Ragsdell, K. M.: "Optlib: An Optimization Program Library", Purdue Research Foundation, West Lafayette, Indiana(1979).