

염화제1구리를 함침시킨 활성탄 고정 흡착층의 CO 및 CO₂ 흡착특성

민병무 · 유기풍* · 김성현**

한국에너지기술연구소 에너지환경연구단

*서강대학교 공과대학 화학공학과

**고려대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 8월 2일 접수, 1993년 11월 5일 채택)

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

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

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

**Dept. of Chemical Engineering, Sogang University*

***Dept. of Chemical Engineering, Korea University*

(Received 2 August 1993; accepted 5 November 1993)

요 약

활성탄에 염화제1구리를 함침시킨(37 wt%) 흡착 고정 흡착층에 대하여 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착 거동특성을 실험하였다. 그 결과, 흡착평형량이 작은 이산화탄소의 파과점이 일산화탄소에 비하여 조기에 형성되므로 혼합가스로부터 일산화탄소의 선택적 분리가능성을 확인하였다. 각 성분의 파과거동은 흡착가스의 농도보다는 고정 흡착층의 온도와 흡착기체의 유속에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. FH-VSM 흡착평형 모델식을 근거로 고정 흡착층내 흡착거동 및 파과특성을 계산할 수 있는 방법을 제안하였다. 고정 흡착층 모델의 모사결과 실험으로부터 얻어낸 흡착특성을 비교적 정확히 해석할 수 있었다.

Abstract—Adsorption characteristics of CO and CO₂ gases for a fixed-bed adsorber filled with 37 wt% CuCl-impregnated activated carbon were measured. We found that the amount of equilibrium adsorption of CO₂ is less than that of CO on the adsorbent. Accordingly, the breakthrough point of CO₂ was reached earlier than the case of CO. As a result, we concluded that the adsorbent prepared in this work can possibly be used to selectively separate CO from the mixture of CO and CO₂ gases. Also, the experiment showed that the behavior of breakthroughs mainly depend on bed temperature and gas flowrate rather than the concentration of component to be adsorbed. Finally, a method that can calculate adsorption characteristics of the bed was proposed based on the theory of FH-VSM equilibrium isotherm. The calculated adsorption behaviors agree well with the experiment.

1. 서 론

연소로 및 공업로부터의 배출 가스중에는 통상 다량의 일산화탄소가 포함되어 있다. 대표적인 예로서 제철공정의 전로가스는 일산화탄소의 함량이 약 80%이

상인 것으로 알려지고 있는데 이러한 배가스의 대기 방출은 환경오염방지와 활용가능 자원 재활용이란 관점에서 재고의 필요성이 있다.

배가스중의 일산화탄소를 환경오염방지 또는 자원으로 재활용하기 위해서는 배가스중 일산화탄소를 필수

적으로 분리하여야 하는데 기존의 가스분리법보다 에너지 절약형인 흡착제에 의한 분리공정기술 개발이 근래에 관심의 대상이 되고 있다. 이와 같은 측면에서 본 연구는 배가스중의 일산화탄소를 흡착법으로 회수하기 위한 방법의 하나로 염화제1구리를 함침시킨 활성탄 고정 흡착층의 흡착특성을 규명하여 보고자 하였다.

이를 위하여 본 연구에서는 이미 염화제1구리를 활성탄에 함침시켜 제조된 흡착제(37 wt%)에 대한 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착평형 실험으로부터 제시된 각 성분의 FH-VSM 흡착평형식을 제안한 바 있으며[1], 이를 연장하여 고정 흡착층을 모델링하고, 이로부터 얻어진 전산모사 결과와 각 성분의 고정 흡착층 실험 변수에 의한 실험결과를 비교 검토함으로써 일산화탄소 및 이산화탄소의 혼합가스로부터 각 성분을 분리할 수 있는 공정개발 가능성을 검토하였다.

2. 이 론

2-1. 고정 흡착층의 수학적 모델

고정 흡착층의 수학적 모델은 흡착질과 흡착제의 흡착거동을 예측하여 흡착층을 통과한 흡착가스의 배출농도를 파악하고자 하는 것으로, 이를 위하여 대상으로 삼은 흡착제의 흡착과정을 다음과 같이 가정하였다.

- (1) 흡착층의 압력과 온도는 일정하다.
- (2) 흡착가스의 농도는 희박하며 이상기체 특성을 갖는다.
- (3) 운반기체의 유속은 일정하며 흡착량은 무시한다.
- (4) 흡착층내 반경방향에 대한 흡착가스의 속도 및 농도차는 무시한다.
- (5) 흡착제내 세공에서의 흡착가스 및 운반기체의 축적량은 무시한다.
- (6) 흡착제는 구형으로 가정한다.

위에 도입된 가정을 흡착층에 적용하여 대상성분에 대한 물질수지식을 표현하면 다음의 식 (1)과 같다[3].

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = \frac{-G}{c \cdot \epsilon_{ex}} \frac{\partial y_i}{\partial z} + D_{Li} \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} - \frac{\alpha_p \cdot (1 - \epsilon_{ex})}{\epsilon_{ex}} \cdot k_{eff,i} (y_i - y_i^*) \quad (1)$$

이 식으로부터 흡착제에 흡착질이 흡착되는 속도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = \frac{\alpha_p \cdot (1 - \epsilon_{ex})}{\rho_s} \cdot k_{eff,i} \cdot c \cdot (y_i - y_i^*) \quad (2)$$

위의 두 편미분 방정식에 관계되는 초기 및 경계조건은 다음과 같으며 흡착가스의 평형농도(y_i^*)는 이 흡착제의 흡착평형을 표현한 FH-VSM 흡착평형식[1]으로부터 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} &\text{초기조건}(0 < z < L) \\ &c_i(0, z) = c_{i,0}(z), \quad w_i(0, z) = w_{i,0}(z) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} &\text{경계조건}(z=0, L) \\ &c_i(t, 0) = c_{i,in}(t), \quad \frac{\partial c_i(t, L)}{\partial z} = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

위의 편미분 방정식 (1)과 (2)는 수치 해석법인 MOL (Method of Line)에 의하여 풀 수 있는데 이를 위한 분포치수(spatial dimension)는 2차 중심차분법에 의하여 분할하므로써 상미분화한 후 IMSL(International Mathematics and Statistics Library)의 부프로그램을 이용하여 시간에 대한 흡착가스의 배출농도와 흡착량을 계산하고자 하였다. 식 (1) 및 (2)에서의 총괄 물질전달계수는 다음과 같이 계산될 수 있으며 축방향의 확산계수는 Edward와 Richardson이 제안한 상관식[5]을 사용하였다.

2-2. 총괄 물질전달계수

흡착질이 흡착제에 흡착되는 속도는 흡착 메커니즘에서 언급한 바와 같이 흡착제 외부 가스막에서의 물질전달 속도와 흡착제 내부 세공 및 표면에서의 확산 속도에 의존하게 되므로 이들 각 과정의 물질전달 특성이 고려된 총괄 물질전달 계수에 의한 총괄 흡착속도의 표현이 필요하다.

이를 위하여 각 과정의 물질전달 속도가 정의되어야 하는데 가스막에서의 물질전달 속도는 벌크상의 흡착질 농도와 흡착제 표면에서의 농도차에 기인된 기력에 의하여 흡착질이 가스막을 통과하여 흡착제로 이동한다고 가정하였을 때 흡착질 이동속도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$N_{fi} = -k_{fi} \cdot (c_{bi} - c_{si}) \quad (5)$$

가스막에서의 물질전달계수는 흡착제와 접촉하고 있는 가스의 유동특성에 따라서 달라질 수 있는데 본 연구에서는 Petrovic과 Thodos[4]가 제시한 바 있는 관계식을 도입하였다.

$$\frac{2 \cdot k_{fi} \cdot R_p}{D_{im}} = \frac{0.357}{\epsilon} \cdot Re^{0.64} \cdot Sc^{0.33} \quad (3 < Re < 2,000) \quad (6)$$

식 (6)으로부터 가스막에서의 물질전달계수를 계산

하였고 이 식에서의 흡착질 분자확산계수는 Satterfield [7]에 의하여 제시된 다음 식을 사용하였으며 이성분계 확산계수(D_{ij})는 Chapman-Enskog 식[8]을 이용하여 계산하였다.

$$D_{im} = (1 - y_i) \cdot \left(\sum_{j=1} \frac{y_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (7)$$

흡착속도의 지배적인 요소로 작용하는 세공확산 및 표면확산에서 세공확산은 흡착제의 세공크기와 흡착질의 평균 자유경로에 따라 분자확산과 Knudsen확산으로 구분되어 지는데 전자는 세공의 크기가 흡착질의 평균 자유경로보다 큰 경우이며 후자는 그 반대의 경우이다 [2].

본 연구의 흡착대상인 일산화탄소 및 이산화탄소의 평균 자유경로 계산값들은 본 실험범위내에서 각각 349 Å과 282 Å으로 나타났고 또한 실험에 이용된 염화제1구리-활성탄 흡착제의 평균세공의 크기가 66.3 Å인 것으로 측정되었다. 따라서 본 흡착계의 세공흡착은 Knudsen확산이 지배적인 것으로 판단하여 흡착제 세공입구에서의 흡착질 전달속도를 Fick법칙에 근거하여 세공 및 표면확산속도를 표현하면 다음과 같다.

$$N_{fi}|_{r=R_p} = -D_{ki} \frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_{r=R_p} - D_{si} \cdot \rho_p \left(\frac{\partial w_i}{\partial c_i} \right) \frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \quad (8)$$

식 (8)의 Knudsen확산과 표면확산계수를 다음 식 (9)와 같이 정의하여 정리하면 식 (10)과 같다.

$$D_{pe,i} = D_{ki} + D_{si} \cdot \rho_p \left(\frac{\partial w_i}{\partial c_i} \right) \quad (9)$$

$$N_{fi}|_{r=R_p} = -D_{pe,i} \frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \quad (10)$$

위와 같은 흡착계의 총괄 흡착속도를 벌크상의 흡착질 농도와 흡착제내의 흡착질 평균 농도차에 의한 선형구동력(linear driving force)에 따른다고 가정하면 흡착계의 총괄 흡착속도는 다음과 같다.

$$N_{fi} = -k_{eff,i} \cdot (c_{bi} - c_i^*) \quad (11)$$

총괄 물질전달계수($k_{eff,i}$)는 흡착제내의 흡착질 농도가 흡착제의 반경에 따라 포물선형태로 나타난다고 가정하여 흡착제 내부의 흡착질 부피평균농도를 구하여 식 (12)와 같이 나타내었으며 다음에 검토된 고정 흡착층 해석에 활용하였다.

$$\frac{1}{k_{eff,i}} = \frac{1}{k_{fi}} + \frac{R_p}{5 D_{pe,i}} \quad (12)$$

이상의 식들에서 이용한 Knudsen확산계수와 표면확산계수는 Smith[6] 및 Sladek 등[9]에 의하여 각각 다음과 같이 제시된 바 있다.

$$D_{ki} = 9.7 \times 10^{-5} \cdot \frac{r_p}{\tau} \cdot \left(\frac{T}{M_i} \right)^{-1/2} \quad (13)$$

$$D_{si} = D_{so} \cdot \exp \left[\frac{-a \cdot \Delta H}{RT} \right] \quad (14)$$

$$\left(a = 0.45, D_{so} = \frac{1.6 \times 10^{-2}}{\tau} \right)$$

3. 실험

3-1. 실험장치

본 연구에서 이용한 고정층 흡착장치는 내경 2.2 cm

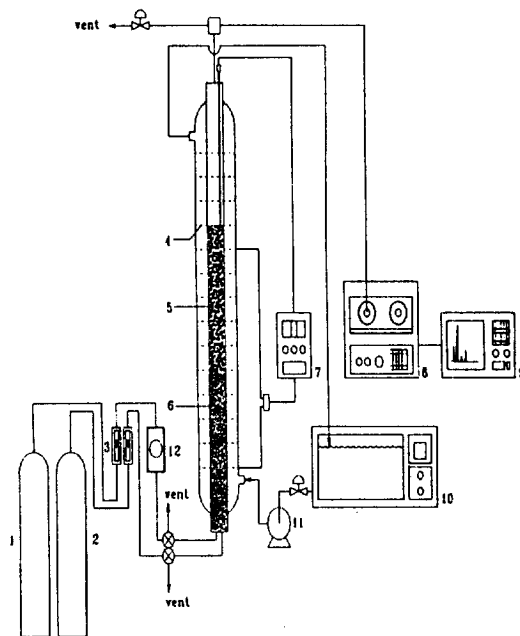


Fig. 1. Schematic diagram of fixed bed adsorption experiment.

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| 1. Standard gas | 7. Temp. controller |
| 2. N ₂ gas | 8. Gas analyser |
| 3. Rota-meter | 9. Recorder |
| 4. Heating tape | 10. Water bath |
| 5. Adsorbent | 11. Pump |
| 6. Glass bead | 12. Mass flow meter |

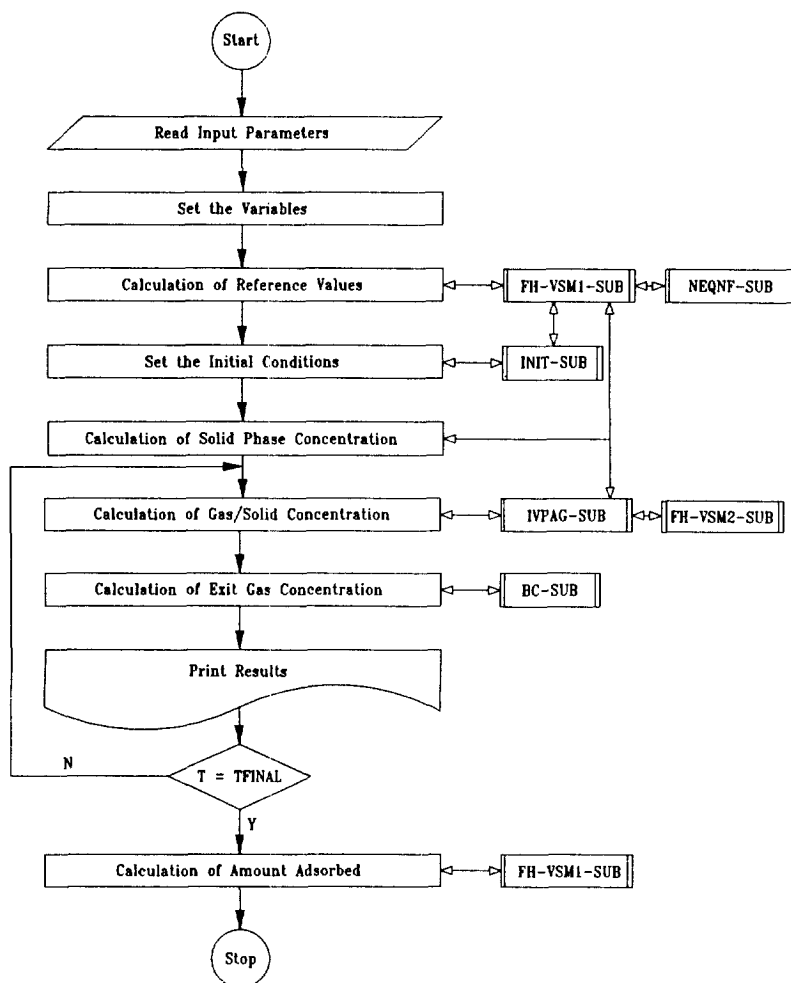


Fig. 2. Flow chart of computational algorithm.

및 5.52 cm인 pyrex유리관으로 길이 200 cm 이중관 컬럼을 제작하여 중심관에는 흡착제를 충전하고 두관 사이의 재킷으로 일정온도의 물을 순환시켜 흡착층의 온도가 일정하게 유지될 수 있도록 제작하였으며 그 개략도는 Fig. 1과 같다.

흡착제가 충전되는 중심관 하부 60 cm는 유리구슬(직경: 3 mm)을 충전하여 유입가스의 온도가 흡착온도와 동일하게 유지되도록 하였으며 컬럼 상 하부는 다듬은 유리 이음쇠(ground joint)로 연결하였다. 또한 흡착층 중심부 온도를 측정하기 위하여 K-형의 열전대(ϕ : 1.5 mm)를 흡착층 상부에 삽입하였으며 흡착이 완료된 흡착제는 컬럼외부의 가열 테이프(400 w) 2개로 흡착제를 가열하여 탈착할 수 있도록 하였다.

흡착가스의 유량은 흡착층 입구에 설치된 로타메타와 디지털 질량유량계에 의하여 조절하였으며, 배출가스의

농도분석은 흡착층 출구에 설치된 일산화탄소 및 이산화탄소 분석기에 의하여 분석하고 분석기의 출력단자를 XY기록계에 연결하여 출구의 가스농도를 연속적으로 기록토록 하였다.

본 실험에 사용된 일산화탄소 분석기는 영국 Kane-May사제(모델명: 9003, 측정범위: 0-2000 ppm)와 일본 Horiba사제(모델명: PIR2000, 측정범위: 0-4%)를 이용하였으며 이산화탄소 분석기는 일본 Bionics Instrument사제(모델명: TG-1300 A, 측정범위: 0-3000 ppm)를 이용하였다. 분석기의 교정용 표준가스(CO: 1510 ppm, CO₂: 1865 ppm N₂ balanced) 및 흡착가스는 한국표준연구원에서 제조하여 사용하였다.

3-2. 실험방법

고정 흡착층 중심관 내부 유리구슬층 윗쪽에 염화제1

Table 1. Input parameters for computer program

Parameters	Value
Diameter of bed(ID)	2.2×10^{-2} m
Length of bed(LEN)	3.05×10^{-1} m
Bulk density of bed(ρ_b)	5.96×10^{-4} kg/m ³
External void fraction of bed(ϵ_{ex})	0.496
Internal void fraction of bed(ϵ_{in})	0.293
Density of adsorbent(ρ_s)	2.83×10^{-3} kg/m ³
Size of adsorbent	$1.0-1.4 \times 10^{-3}$ m
Ratio of geometric surface area to volume(α_p)	4.93×10^{-1} m ⁻¹
Equivalent radius based on external surface area(Ra)	7.47×10^{-4} m
Equivalent radius based on geometric surface area(Rav)	6.5×10^{-4} m

구리가 37 wt% 함침된 활성탄 흡착제[1] 50 g을 정량하여 충전한 후 컬럼 외부의 가열 테이프에 전력을 공급함과 동시에 질소를 분당 1 l의 유속으로 흡착층을 통과시키면서 흡착층을 150°C로 가열하여 약 30분간 흡착층을 탈착시킨다.

탈착이 완료되면 흡착층을 상온으로 냉각시키고 실험온도로 조절되는 수조의 물로써 컬럼 재킷내로 순환시켜 실험온도와 같게 한다. 온도 설정이 완료되면 조성이 알려진 흡착가스를 일정한 유량으로 흡착층에 유입시키면서 흡착층 출구에서 흡착가스의 농도를 가스 분석기로 연속 측정하여 XY기록계에 기록하였으며 흡착이 완료된 고정 흡착층은 위와 같은 방법으로 다시 탈착시켜 반복적으로 다른 조건의 흡착실험을 수행하였다.

4. 흡착특성 모사

4-1. 모사 프로그래밍

앞의 2절에서 검토된 모델을 토대로 고정 흡착층의 흡착특성을 계산하기 위한 알고리즘의 개략은 Fig. 2에 나타낸 바와 같다. 계산에 이용된 컴퓨터는 시스템공학연구소의 CRAY2S를 이용하였으며 상미분방정식은 위에서 언급한 IMSL중 IVPAG 부프로그램을 이용하여 해를 구하였다.

4-2. 입력매개변수

고정 흡착층의 흡착특성을 예측하기 위한 전산모사에 필요한 입력매개변수를 본 실험의 고정 흡착층 및 흡착제의 기하학적 특성으로부터 산출한 결과는 Table 1에 보인 바와 같다.

한편 본 실험에서 대상으로 삼고 있는 염화제1구리-활성탄 흡착제(함침농도 37 wt%)에 대한 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착평형은 식 (15)와 같은 FH-VSM 흡착평형식을 적용하였고 이 식의 조정매개변수들은 각 성분에 대한 흡착평형실험으로부터 계산하였으며 그 값들은 Table 2와 같다[1].

$$p = \left[\frac{n_1^{s,\infty}}{b_1} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \right] \cdot \exp \left[\frac{\alpha_{1v} \cdot \theta}{1 + \alpha_{1v} \cdot \theta} \right] \quad (15)$$

$$\text{여기서, } n_1^{s,\infty} = n_{o1}^{s,\infty} \cdot \exp \left(\frac{r_1}{T} \right)$$

$$b_1 = b_{o1} \cdot \exp \left(\frac{-\Delta H}{RT} \right)$$

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

$$\theta = \frac{n_1^s}{n_1^{s,\infty}}$$

5. 결과 및 고찰

5-1. 조정매개변수의 영향

본 실험의 결과를 해석하기 위한 모델 변수중 고정 흡착층 및 흡착제의 기하학적 특성과 흡착실험 조건으로 결정되는 변수 외 중요한 변수는 앞에서 언급한 바와 같은 식 (13)과 (14)의 Knudsen 및 표면확산계수이다.

본 실험에 이용한 흡착제의 세공 크기와 굴곡인자 및 온도를 각각 66.3 Å, 5 및 18°C로 하여 식 (13)으로부터 Knudsen확산계수를 계산한 결과 일산화탄소 및 이산화탄소의 Knudsen확산계수는 각각 4.15×10^{-7} 및 3.32×10^{-7} m²/sec이다.

식 (13)에 나타낸 바와 같이 Knudsen확산계수는 온도의 함수이므로 온도에 따라 계산되어야 하는데 18°C에서 계산된 Knudsen확산계수가 본 실험의 온도 범위인 12-40°C에 대하여 4%내의 오차를 나타내고 있어 본 모델의 해석에서는 18°C에서의 Knudsen확산계수를

Table 2. Calculated values of parameters for FH-VSM adsorption equation

	$n_{o1}^{s,\infty}$ (kmol/kg)	r_1 (K)	b_{o1} (kmol/kg/kPa)	$-\Delta H$ (J/kmol)	m_1 (kg/kmol)
CO	4.681×10^{-3}	1.038×10^3	2.184×10^{-14}	5.836×10^7	1.948×10^3
CO ₂	4.015×10^{-1}	4.781×10^2	2.078×10^{-9}	2.25×10^7	2.848×10^2

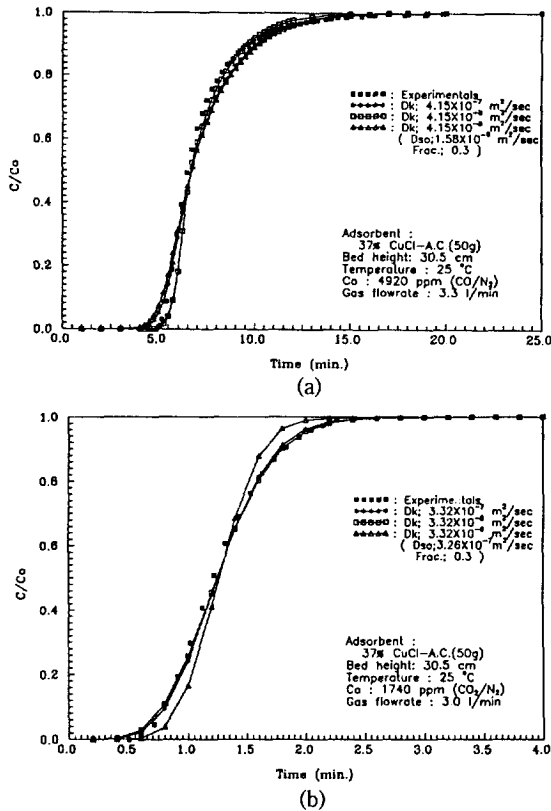


Fig. 3. The effect of Knudsen diffusivities on breakthrough of CO and CO₂.

(a): CO, (b): CO₂

적용하였다.

일산화탄소 및 이산화탄소의 표면확산계수 지수알자리인수와 흡착열에 대한 흡착 활성화에너지의 분율상수를 각각 $1.58 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$, 0.3 및 $3.26 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$, 0.3으로 고정하고, 계산된 일산화탄소 및 이산화탄소의 Knudsen확산계수인 $4.15 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$ 및 $3.32 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$ 를 중심으로 변화시켰을 때 일산화탄소 및 이산화탄소의 파과특성에 대한 영향은 Fig. 3에 나타난 바와 같다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 Knudsen확산계수의 변화가 지수승으로 변화하여도 실제 파과 특성에는 크게 영향을 주지 않고 있는 것으로 나타났으며 그 중에서 식 (13)으로 계산된 Knudsen확산계수가 임의로 변화시킨 다른 Knudsen확산계수에 비하여 실험결과에 가장 근접하고 있음을 알 수 있었다. 또한 일산화탄소 및 이산화탄소의 Knudsen확산계수가 계산된 값보다 작은 경우에는 파과곡선에 영향이 크지 않는 것으로 나타나고 있다.

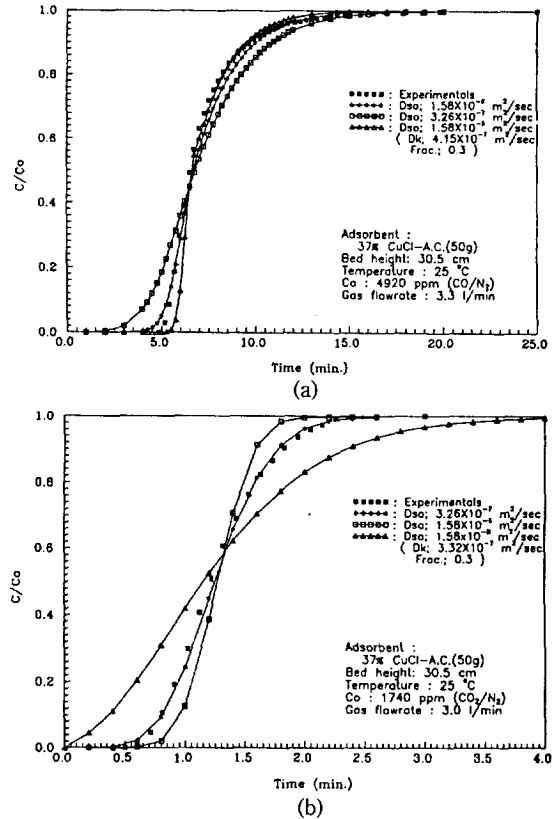


Fig. 4. The effect of surface diffusivities on breakthrough of CO and CO₂.

(a): CO, (b): CO₂

한편 표면확산계수는 실험변수 및 흡착평형으로부터 계산된 대개변수인 온도와 흡착열 외 두개의 조정대개변수인 지수알자리인자(D_{so})와 흡착열에 대한 흡착 활성화에너지의 분율상수(a)를 이용, 식 (14)에 의하여 계산될 수 있다.

지수알자리인자는 앞에서 주어진 식에 의하여 계산될 수 있으며 흡착열에 대한 흡착 활성화에너지의 분율상수는 대개의 경우 물리흡착열의 0.45 정도인 것으로 알려지고 있으나 실제 흡착계에서는 검토의 필요성이 있다. 따라서 본 연구에서는 Knudsen 및 표면확산계수의 지수알자리인수를 앞에서 제시한 식으로부터 계산하고, 흡착열에 대한 흡착 활성화에너지의 분율상수를 변화시키면서 전산모사의 결과를 실험결과와 비교한 결과 흡착 활성화에너지의 분율상수계산이 0.3일 때 실험결과와 가장 근접함을 알 수 있었다.

위와 같이 고려된 일산화탄소 및 이산화탄소의 Knudsen확산계수 및 흡착열에 대한 흡착 활성화에너지 분율상수를 각각 $4.15 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$, 0.3 및 $3.32 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$, 0.3으로

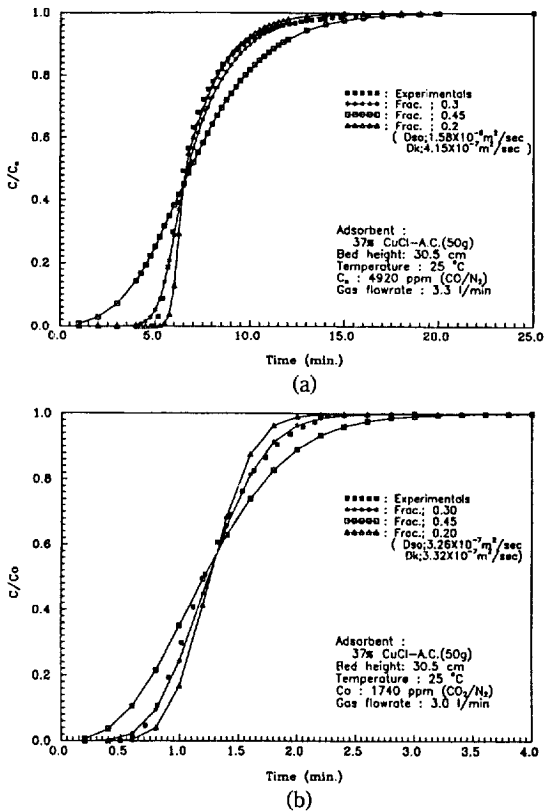


Fig. 5. The effect of fraction constants for adsorption activation energy on breakthrough of CO and CO₂.
(a): CO, (b): CO₂

/sec, 0.3으로 고정하고 식 (14)로부터 계산된 지수앞 자리인수인 $3.26 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$ 를 중심으로 지수승으로 변화시켰을 때 표면확산계수에 대한 일산화탄소 및 이산화탄소의 파과특성에 대한 영향은 Fig. 4에 나타낸 바와 같다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 일산화탄소 및 이산화탄소의 파과특성에 대한 영향은 Knudsen확산계수보다 표면확산계수의 지수앞자리인수 변화에 영향이 큰 것으로 나타나 일반적인 흡착에서와 같이 본 흡착계도 표면확산에 의한 흡착특성을 갖는 것으로 판단된다.

또한 표면확산계수의 지수앞자리인수 변화에 대하여 일산화탄소와 이산화탄소의 파과특성은 서로 다른 결과를 나타내고 있다. 즉, 이산화탄소의 실험결과는 식 (14)로 계산된 지수앞자리인수의 값으로 전산모사 결과와 일치하는 반면 일산화탄소는 식 (14)로 계산된 값보다 촉매반응에서의 실험결과로부터 도출하여 Satterfield[10]가 제시한 표면확산계수의 지수앞자리인수인 $1.58 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 에서 실험결과와 근접함을 나타내

Table 3. Best adjusted values of parameters for predicting the characteristics of breakthroughs

Adsorbate	Preexponential factors for surface diffusivity(m^2/sec)	Knudsen diffusivity(m^2/sec)	Fraction constant
CO	1.58×10^{-6}	4.15×10^{-7}	0.3
CO ₂	3.26×10^{-7}	3.32×10^{-7}	0.3

고 있다. 이와 같은 현상은 활성탄에 함침된 염화제1구리와 일산화탄소와의 화학적 친화력이 미약하나마 작용하여 촉매반응에서 고려되는 활성자리현상에 기인된 것으로 분석된다.

위와 같이 고려된 표면확산계수의 지수앞자리인수와 Knudsen확산계수에 대한 흡착 활성화에너지 분율상수를 0.2-0.45까지 변화시켰을 때 일산화탄소 및 이산화탄소의 파과특성 모사 결과는 Fig. 5에 나타냈으며 앞에서 언급한 바와 같이 흡착 활성화에너지 분율상수가 0.3에서의 전산모사 결과와 실험결과가 가장 근접함을 알 수 있었다.

위와 같은 고찰을 통하여 본 흡착계에 적용 가능한 표면확산계수 지수앞자리인자와 Knudsen확산계수 및 흡착열에 대한 흡착 활성화에너지 분율상수를 확인한 결과는 Table 3과 같으며 이들을 근거로 다음의 각 실험변수에 대한 일산화탄소 및 이산화탄소의 파과특성을 전산모사하여 실험결과와 비교하였다.

5-2. 흡착온도의 영향

흡착온도에 대한 일산화탄소 및 이산화탄소의 파과특성을 고찰하기 위하여 흡착온도를 25-37.5°C 범위에서 흡착실험을 수행한 결과와 흡착층의 전산모사 결과를 Fig. 6에 나타내었는데 일반적인 물리흡착의 경우와 같이 흡착온도가 상승함에 따라 흡착질의 유출점(throughput point)이 초기에 형성되고 있다.

특히, 흡착온도가 파과특성에 미치는 영향이 이산화탄소에 비하여 일산화탄소가 큰 것으로 나타나고 있는데 이것은 일산화탄소가 이산화탄소보다 염화제1구리-활성탄 흡착제에 더 많이 흡착하고 흡착온도에 따른 흡착량의 변화폭이 이산화탄소에 비하여 일산화탄소가 큰 흡착평형 특성[1]에 의한 것으로 판단된다.

이와 같은 흡착온도에 대한 실험의 결과를 앞에서 제시한 고정 흡착층 모델로 전산모사한 결과와 비교하였을 때 두 결과가 비교적 잘 근접하고 있다. 이는 본 연구에서 제시한 고정 흡착층 모델과 FH-VSM 흡착평형식을 본 흡착계에 적용 가능함을 확인할 수 있으며 특히 식 (15)에 제시한 바와 같이 온도 의존성을 고려한 매개변수로 표현한 FH-VSM 흡착평형식에 대한 신뢰

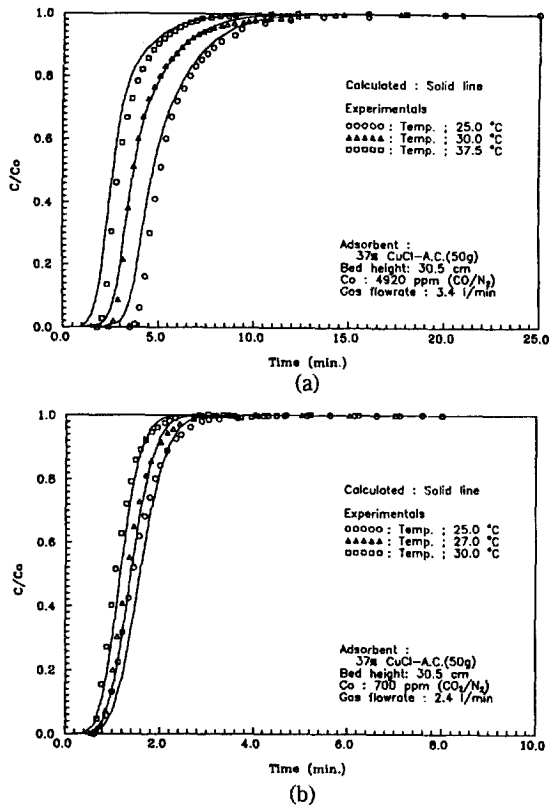


Fig. 6. The effects of adsorption temperature on breakthrough of CO and CO₂.

(a): CO, (b): CO₂

도를 확인할 수 있었다.

본 고정층 흡착모델 계산에서 온도의 영향을 받는 주요 입력 매개변수중에서 가스의 비열, 점도는 일반적인 온도 상관식을 이용하였고 축방향의 확산계수와 분자 확산계수는 각각 앞에서 언급한 Edwards와 Richardson 상관식 및 Chapman Enskog식을 이용하여 온도 변화에 대한 영향을 고려하였다.

5-3. 흡착가스 유속의 영향

고정 흡착층내에서의 유체 흐름특성은 흡착가스의 유속에 의하여 영향을 받게 된다. 흡착제 외부에 형성된 가스막에서의 물질전달계수는 앞에서 제시한 식 (6)과 같이 흡착가스의 유속으로부터 계산되는 Reynolds 수와 일정한 범위내에서 함수관계가 있다.

본 실험의 흡착가스 유속변화 영역인 1.9-4.4 l/min에서의 Reynolds 수는 13-31이며 이 값은 식 (6)을 적용하기에 적절한 범위이다. 이 영역에서의 가스막 물질전달계수는 Reynolds 수에 비례하므로 흡착속도는

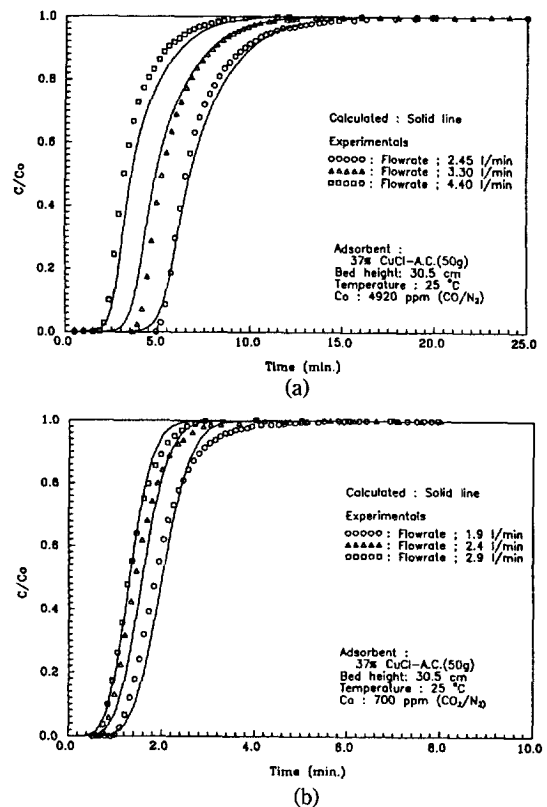


Fig. 7. The effects of gas flowrate on breakthrough of CO and CO₂.

(a): CO, (b): CO₂

증가되고 흡착질의 유출점은 흡착가스의 유속이 증가할수록 빨라지게 된다.

본 연구에서 제시한 흡착모델의 전산모사 결과와 측정된 파과특성이 비교적 잘 일치하고 있었으며 이들 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 일산화탄소의 경우 3.3 l/min의 유속에 대한 전산모사의 결과가 2.45 또는 4.4 l/min에 비하여 약간 다른 형태로 나타나고 있는데 이는 본 실험장치에서 이용한 질량 유속측정장치의 측정오차에 기인된 것으로 판단된다.

일산화탄소에 비하여 평형흡착량이 낮은 이산화탄소에 대한 실험은 흡착가스의 유속을 일산화탄소보다 낮은 영역에서 수행하였다. 이 경우 반경방향의 확산에 의한 영향을 고려하여야 한다. 그러나, 본 연구에서 적용한 고정층의 흡착모델에서는 반경방향의 확산을 무시하였으므로 흡착가스의 유속이 낮은 부분에서는 실험결과와 전산모사 결과와 차이가 있을 것으로 예상된다.

이와 같은 예상이 이산화탄소 파과특성에서 약간 나타나고 있는데 흡착가스의 유속이 각각 1.9 및 2.4 l/min

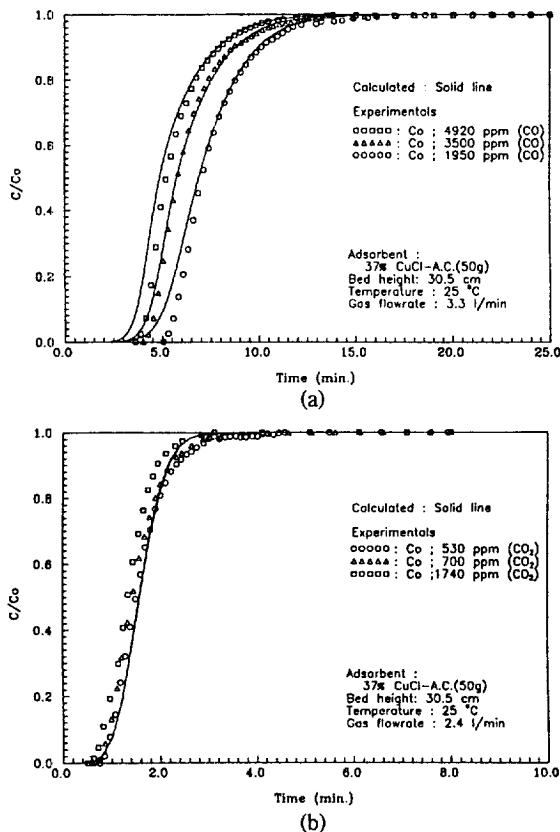


Fig. 8. The effect of adsorbate concentration in feed gas on breakthrough of CO and CO₂.

(a): CO, (b): CO₂

min인 경우의 전산모사 결과와 실험결과와의 차이는 유속이 2.9 l/min인 경우보다 약간 증가됨을 알 수 있으며 특히 유속이 1.9 l/min인 경우 고정 흡착층이 포화되는 부분에서 더욱 뚜렷함을 알 수 있다. 따라서 본

실험에서 이용한 고정 흡착층의 경우 흡착가스의 유속이 개략적으로 3.0 l/min 이상이 되어야 할 것으로 이들 실험결과로부터 알 수 있다.

5-4. 흡착가스 농도의 영향

고정 흡착층 파괴특성은 동일한 유속일 때 흡착질의 유출점은 흡착가스의 농도가 높을수록 빨라진다. 본 실험의 경우도 이와 같은 현상이 측정되었으며 비교적 흡착가스 농도차가 1000 ppm 이상인 일산화탄소는 그 영향이 크게 나타났으나 흡착가스의 농도 및 농도차가 작은 이산화탄소는 그 영향이 미미하게 나타나고 있다.

이들 실험결과에 대한 전산모사 결과는 일산화탄소에 대하여서는 비교적 양호한 결과를 나타내고 있으나 이산화탄소는 농도변화에 대한 전산모사 결과 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 이들 실험결과와 전산모사 결과는 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 유출가스의 흡착질 농도가 유입가스 흡착질 농도의 절반이 되는 양론 파괴시간(stoichiometric breakthrough time)은 일산화탄소가 5분에서 7분 사이에 형성되는 반면 흡착평형량이 매우 작은 이산화탄소인 경우는 1.5분대에서 각각 형성되는 것으로 나타나고 있다. 이와 같은 결과로부터 일산화탄소 및 이산화탄소의 선택적 분리공정용으로서의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

또한 흡착층 틈새에 존재하는 흡착질을 포함하여 고정 흡착층 흡착용량(양론 파괴시간까지의 고정층 흡착량)을 흡착가스 농도별로 계산하면 일산화탄소 및 이산화탄소가 각각 $1.58\text{--}3.24 \times 10^{-6}$ kmol 및 $0.70\text{--}2.00 \times 10^{-7}$ kmol인 것으로 나타나 두 경우 약 15-20배의 차이를 보이고 있다. 이는 흡착 평형실험에서 나타난 바와 같이 동일한 흡착가스 농도에서 일산화탄소의 평형 흡착량이 이산화탄소에 비하여 약 3배 정도 큰 결과[1]와 본 고정층 실험에서 일산화탄소 흡착가스 농도가 이산

Table 4. Adsorption characteristics of fixed bed at 25°C

	CO				CO ₂	
Concentration(ppm)	4920	3500	1950	1740	700	530
Gas flowrate(l/min)	3.3	3.3	3.3	2.4	2.4	2.4
Stoichiometric breakthrough time(min)	5.15	5.77	7.00	1.34	1.43	1.49
Bed capacity(kmole)	3.24×10^{-6}	2.89×10^{-6}	1.58×10^{-6}	2.00×10^{-7}	0.87×10^{-7}	0.70×10^{-7}
Amount adsorbed per adsorbent (kmole/kg)	6.49×10^{-5}	5.78×10^{-5}	3.16×10^{-5}	3.99×10^{-6}	1.74×10^{-6}	1.40×10^{-6}
Equilibrium capacity*(kmole/kg)	7.64×10^{-5}	6.64×10^{-5}	3.62×10^{-5}	4.73×10^{-6}	2.10×10^{-6}	1.70×10^{-6}
Calculated amount adsorbed with FH-VSM(kmole/kg)	1.06×10^{-4}	8.44×10^{-5}	5.48×10^{-5}	3.22×10^{-6}	1.30×10^{-6}	9.80×10^{-7}

*고정 흡착층 흡착실험 파괴곡선으로부터 계산

화탄소에 비하여 약 3-5배 큰 결과에 의하여 일산화탄소 흡착량이 증대한 것이다. 이와 같은 내용을 토대로 본 연구에서 사용한 고정 흡착층의 흡착특성을 정리하면 Table 4에 제시한 바와 같다.

Table 4에서 보는 바와 같이 양론 파괴시간까지 본 실험의 고정 흡착층에서 단위 흡착제가 흡착질을 흡착한 양(amount adsorbed per adsorbent)을 고정 흡착층이 포화되었을 경우의 단위 흡착제가 흡착한 양인 평형용량(equilibrium capacity)에 비교하였을 때 일산화탄소 및 이산화탄소 모두 약 82-87% 수준으로 나타났다.

또한, 앞에서 제시한 FH-VSM 흡착평형식으로 위의 실험조건에 해당하는 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착평형량을 계산하여 고정층에서 산출된 평형용량(equilibrium capacity)과 비교하였을 때 약 20-70%의 오차를 보이고 있는데 이와 같은 경향은 특히 흡착가스 농도가 낮은 이산화탄소의 경우 심하였다.

이와 같은 현상은 본 실험에서 이용한 흡착가스의 농도가 흡착평형실험 측정시 사용하였던 농도(0.4%)이하인 점에서 비롯한 오차와 XY기록계에 기록된 파괴곡선 기록지의 무게로부터 고정층 흡착량 계산할 때 파괴곡선 용지 무게측정상의 오차에 기인된 것으로 판단된다.

특히 이산화탄소의 경우 농도변화에 대한 고정층의 파괴곡선 전산모사 결과 3종류의 농도변화에 대한 파괴특성예측이 매우 근사하고 다른 실험변수 변화에 대한 실험결과와 전산모사 결과의 오차가 큰 것도 이와 같은 원인에 의한 것으로 판단된다.

6. 결 론

(1) 염화제1구리를 함침시킨 고정 흡착층에 대한 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착실험결과 흡착평형량이 작은 이산화탄소의 유출점은 일산화탄소에 비하여 본 실험 영역에서는 약 5분 이상 조기에 형성되므로 일산화탄소 및 이산화탄소의 혼합가스로부터 일산화탄소를 선택적으로 분리할 수 있는 가능성을 확인하였다.

(2) 본 실험영역내에서 고정 흡착층의 파괴특성은 흡착가스의 유속과 흡착온도에 영향을 많이 받는 반면 흡착가스의 농도에 대한 영향은 상대적으로 작았다. 이 중에서 흡착가스의 유속에 대한 영향이 가장 큰 것으로 나타났다.

(3) 염화제1구리를 함침시킨 활성탄 흡착제에 대한 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착평형을 각각 나타낸 FH-VSM 흡착평형식과 이를 근거로 한 고정 흡착층의 모델링으로 고정 흡착층에 대한 각 흡착질의 파괴특성을 전산모사한 결과, 비교적 양호하게 실험결과와 일치함을

확인하였다.

(4) 일산화탄소에 대한 표면확산계수 계산에 필요한 지수앞자리인수는 염화제1구리의 함침에 따라 일반적인 흡착제의 지수앞자리인수 계산식보다 촉매반응에서 적용하는 지수앞자리인수를 이용하는 것이 실험결과와 더 일치함을 알 수 있었다.

사용기호

- a : fraction constant for adsorption activation energy in Eq. (14)
- b : Henry's constant of i component [kmol/kg/kPa]
- b₀₁ : temperature independent constant characterizing each adsorption system [kmol/kg/kPa]
- c : gas phase concentration [kmol/m³]
- D : mutual diffusion coefficient [m²/sec]
- D_k : Knudsen diffusion coefficient [m²/sec]
- D_L : axial diffusion coefficient [m²/sec]
- D_{pe} : effective diffusion coefficient in porous media [m²/sec]
- D_s : surface diffusion coefficient [m²/sec]
- D_{so} : preexponential factor for surface diffusivity [m²/sec]
- G : superficial molar gas flowrate [kmol/m sec]
- ΔH : heat of adsorption [J/kmol]
- k_{eff} : effective mass transfer coefficient [m/sec]
- k_f : gas film mass transfer coefficient [m/sec]
- M : molecular weight [kg/kmol]
- m₁ : temperature independent constant characterizing each adsorption system [kg/kmol]
- N_f : molar flux [kmol/m² sec]
- n_i : number of moles adsorbed on adsorbent [kmol/kg]
- n₀₁ : temperature independent constant characterizing each adsorption system [kmol/kg]
- p : equilibrium pressure [kPa]
- R_p, r : radius of particle or adsorbent [m]
- r_e : mean pore radius [Å]
- r_i : temperature independent constant characterizing each adsorption system [K]
- T : temperature [K]
- t : time [min]
- w : amount adsorbed of adsorbate [kmol/kg]
- y : mole fraction of gas phase
- z : axial position in bed [m]

그리스 문자

α_{1r} : parameter of FH-VSM as defined Eq. (15)
 α_p : geometric surface area of adsorbent [m^{-1}]
 ϵ_{ex} : external bed void fraction
 θ : coverage
 ρ_p : particle density [kg/m^3]
 τ : tortuosity factor

상첨자

* : gas phase in equilibrium with solid phase

하첨자

b : bulk phase
 i, j : i or j component
 s : surface

참고문헌

- 민병무, 손현식, 김성현, 유기봉 : 화학공학, **31**, 693 (1993).
- Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Process", Butterworth Publishers, Stoneham, MA (1987).
- Huang, C. C. and Fair, J. R.: *AIChE J.*, **11**, 510 (1988).
- Petrovic, L. J. and Thodos, G.: *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **7**, 274(1968).
- Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Process", John Wiley & Sons, Inc., New York, NY(1984).
- Smith, J. M.: "Chemical Engineering Kinetics", 3rd ed., McGraw-Hill, Inc., New York, NY(1981).
- Satterfield, C. N.: "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", The Massachusetts Institute of Technology(1970).
- Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N.: "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, Inc., New York, NY(1960).
- Sladek, K. J., Gilliland, E. R. and Baddour, R. F.: *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **13**, 100(1974).
- Satterfield, C. N.: "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill, Inc., New York, NY(1980).