

Cs 이온교환된 제올라이트 A내 수소 Encapsulation: 모델개발 및 실험과의 비교

김동현[†] · 허남호^{*} · 김종택^{*}

경북대학교 화학공학과, *공업화학과
(1993년 6월 30일 접수, 1993년 12월 30일 채택)

Hydrogen Encapsulation in Cs Ion-Exchanged Zeolite A: Model Development and Comparison with Experiment

Dong Hyun Kim[†], Nam Ho Heo^{*} and Jong Taik Kim^{*}

*Department of Chemical Engineering(*Department of Industrial Chemistry),
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received 30 June 1993; accepted 30 December 1993)*

요 약

Cs 이온교환된 제올라이트 A의 수소 encapsulation에 대한 수식모델을 개발하였다. Encapsulation에 관한 종전의 모델[2]과 비교했을 때 수소분자가 O₆-window를 통하여 인접한 α -cage로부터 β -cage로 들어가게 하였다는 점에서 β -cage encapsulation 과정을 올바르게 고려하고 있다. 이 모델을 승온 decapsulation에 적용하여 보았을 때 모델계산치와 실험치가 매우 잘 일치하는 것을 관찰하였다. 실험범위내에서는 확산계수 및 cage간 물질전달계수에 대한 encapsulation 압력의 영향은 없었다. 또한 α -cage농도 대 β -cage농도의 등온선들은 encapsulation 온도에 영향을 받지 않았고 이는 두 cage에 저장된 수소분자의 에너지가 서로 같다는 것을 의미하고 있다.

Abstract—A mathematical model is developed for hydrogen encapsulation in Cs ion-exchanged zeolite A. In comparison with the previous model[2] on encapsulation, the present model correctly considers the route to β -cage encapsulation in that hydrogen molecules are allowed to enter into a β -cage only from the neighboring α -cage through the O₆-window connecting the two cages. When the model is applied to temperature programmed decapsulation, excellent agreements were observed between the model predictions and the experimental data. In the investigated range, no influence of the encapsulation pressure was found on the diffusivity through α -cages and on the mass transfer coefficient between the two types of cages. Also the encapsulation temperature had no effect on the isotherms of α -cage concentration versus β -cage concentration, indicating that the energy level of the hydrogen molecule is the same in both cages.

1. 서 론

제올라이트-A를 이용한 기체분자들의 저장에 대한 연구가 최근 여러 각도에서 진행되고 있다[1-3]. 제올

라이트에 교환되는 이온을 달리함으로써 제올라이트 결정이 갖고 있는 미세기공의 크기를 조절할 수 있으며 이온반경이 큰 Cs 이온으로 교환된 제올라이트-A(Cs-A)는 기공크기가 크게 줄어 상온에서는 수소분자의

통과조차 일어나지 않는다. 그러나 고온에서는 이온과 결정구조의 열진동 등으로 말미암아 기체분자의 통과가 가능해 지며 이를 이용하여 고온 고압에서 기체를 결정내부공간에 침투시키고 이를 상온으로 냉각하여 기체를 저장하는 것을 encapsulation이라고 한다.

최근에 허 등[1]은 K, Rb, 및 Cs 이온이 교환된 제올라이트-A를 이용한 수소 및 메탄의 encapsulation에 대하여 연구하였다. K 및 Rb 이온이 교환된 제올라이트는 상온에서도 수소의 통과가 일어남을 확인하였고 수소의 저장에는 Cs 이온이 교환된 제올라이트를 사용해야 한다는 것을 실험적으로 확인하였다. 수소보다 분자크기가 큰 메탄의 경우는 Rb 이온교환된 제올라이트도 사용이 가능하다고 하였다. 김 등[2]은 Cs-A내 수소 확산에 대하여 연구하였으며 encapsulation은 α -cage 뿐 아니라 β -cage에서도 일어난다는 것을 실험적으로 확인하였다. 여기서는 α -cage 및 β -cage로의 확산을 서로 독립적으로 진행된다고 가정한 모델을 제시하였으며 확산속도는 α -cage로의 확산이 β -cage로의 확산에 비해 약 100배이상 빠르게 진행된다고 하였다.

제올라이트-A 결정구조를 보면 β -cage와 β -cage간에 존재하는 4-ring을 통하여는 분자이동이 일어날 수 없고 β -cage로의 분자이동은 각 β -cage에 인접한 α -cage까지 α -cage들만을 통하여 일어난 다음 α -cage에서 β -cage로 진행된다. 따라서 β -cage로의 분자이동은 α -cage를 통한 분자이동과 독립적이지 아니며 β -cage로의 확산을 독립적으로 가정한 김 등이 제시한 모델은 수정의 필요성이 있다고 보여진다. α -Cage와 β -cage간의 분자이동에 대한 메커니즘은 현재 알려진 바가 없으며 β -cage encapsulation을 규명하기 위해서는 여기에 대한 연구의 필요성도 대두되고 있다. 본 연구에서는 β -cage로의 분자이동경로를 고려한 새로운 모델을 개발하였으며 이를 실험결과와 비교하였다.

2. 실험

Cs 이온이 제올라이트-A 결정의 unit cell 당 3.1개씩 교환된 Linde Molecular Sieve 1/16 inch pellet들을 시료를 사용하였다. 이온교환방법 등은 허 등[1]에 자세히 설명되어 있다. 350°C 및 450°C의 각 온도에서 수소를 고압으로 12시간 이상 유지시켜 결정내에 encapsulation을 충분히 진행시키고 상온으로 냉각한 다음 압력을 상압으로 내리고 질소로 purge하였다. 이때 Cs 이온이 결정내 통로를 막아 버리므로 시료에는 수소가 저장된 채로 남아 있다. 상온으로부터 일정한 속도로 온도를 승온시키면 Cs 이온의 열진동이 활발해지고 따라서 저장된 수소분자들이 결정밖으로 유출되기

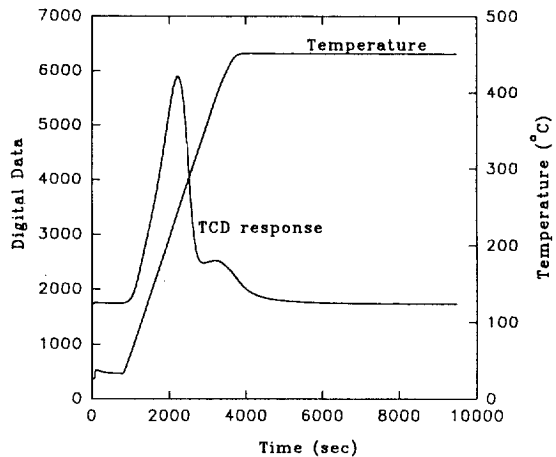


Fig. 1. Experimental results of temperature programmed decapsulation(encapsulation at 350°C, 92 atm).

시작하며 실험에서는 온도에 따른 수소의 유출량을 측정하였으며 운반기체로서 질소를 사용하였다. 운반기체에 포함된 수소는 thermal conductivity detector (TCD)를 사용하여 검출하였다. 검출된 신호의 총 면적은 시료에서 유출된 수소의 총 양에 비례하며 일정 부피의 수소를 검출기에 통과시켰을 때의 면적과 비교하여 정량화하였다. 김 등[2]에 실험장치 및 방법에 대한 자세한 설명이 수록되어 있다.

이러한 승온실험을 temperature programmed decapsulation(TPD)이라 하며 온도의 변화와 수소유출량의 전형적인 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 승온속도는 0.15°C/sec이며 실험장치의 최대허용온도인 450°C에 도달하면 등온으로 유지시켰다. 검출기응답을 보면 두 개의 봉우리가 겹쳐진 것으로 나타나고 있으며 이는 서로 다른 두 개의 유출메커니즘이 있다는 것을 의미한다. 다음절에서 여기에 대해 자세히 살펴보고자 한다.

3. 모 델

Fig. 2는 제올라이트 결정내부를 간략히 나타낸 것인데 이온교환된 Cs 이온은 α -cage를 연결하는 O_6 -window에 위치하여 α -cage간의 분자이동을 제어하고 있다. 또한 β -cage 상호간에는 O_4 -window가 있는데 이 window의 구경이 매우 작아 분자의 통과는 불가능하며 α -cage와 β -cage간의 O_6 -window를 통하여 α -cage로부터 β -cage로의 분자이동은 가능하다.

Fig. 1에서 나타난 겹쳐진 두 봉우리는 각기 α -cage 및 β -cage에 저장된 수소의 유출에 의한 것으로 해석할 수 있다. 여기서 먼저 나타나는 봉우리는 α -cage로부

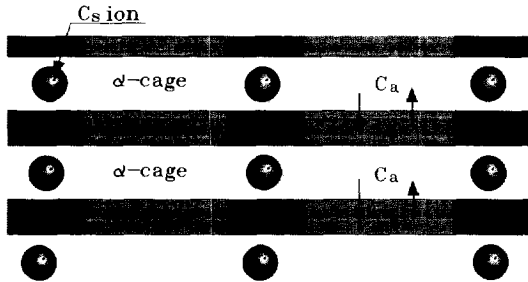


Fig. 2. Schematic representation of the crystal structure of Cs ion-exchanged zeolite A.

터의 유출이며 뒤에 겹쳐서 나타나는 봉우리는 β-cage 유출로 해석된다. 최근에 김 등[2]은 이러한 현상을 설명하는 모델을 제시하였고 여기서는 β-cage로부터의 유출이 α-cage로부터의 유출과 무관한 독립적인 과정이라고 가정하였으며 하나의 확산방정식으로 표현하였다. 그러나 Fig. 2에 나타낸 것처럼 β-cage로의 분자 이동은 먼저 분자들이 인접한 α-cage로 이동하고 다음 O₆-window를 거쳐 일어나므로 분자들이 β-cage에서 나온 다음 α-cage의 유출과정을 같이 거치므로 서로 무관하지 않으며 또한 하나의 확산방정식으로만 표현하는 것은 옳지 못하다. 따라서 김 등의 모델은 실험결과를 맞추기 위한 일차적 시도의 경험적 모델이라고 볼 수 있다.

Fig. 2에 나타난 분자이동경로를 고려한 α-cage와 β-cage에 대한 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = \frac{D_a}{R_0^2} \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial c_a}{\partial x} \right) - q_{ab} \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_b}{\partial t} = q_{ab} \quad (2)$$

여기서 q_{ab} 는 α-cage에서 β-cage로의 분자침투속도이며 다음으로 표현하였다.

$$q_{ab} = k_{ab}c_a - k_{ba}c_b \quad (3)$$

즉 α-cage에서 β-cage로 이동하는 속도는 α-cage의 농도에 비례하고 β-cage에서 α-cage로 분자들이 이동하는 속도 역시 β-cage 농도에 비례한다고 보았다.

이 모델식들의 초기조건과 경계조건들은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} c_a(x, 0) &= c_{a0}, & c_b(x, 0) &= c_{b0} \\ c_a(1, t) &= c_0, & \frac{\partial c_a}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

이 모델을 temperature programmed decapsulation (TPD)에 적용하는 경우에는 온도에 따른 확산계수와

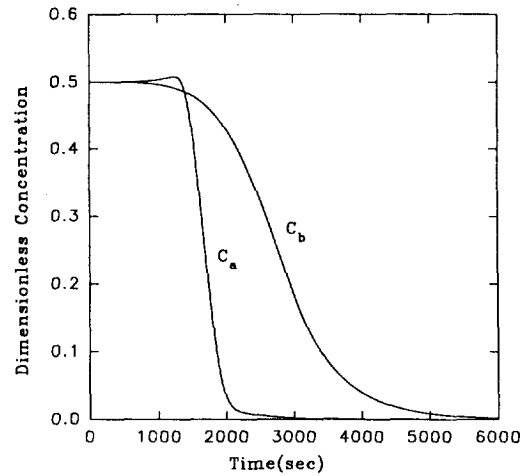


Fig. 3. Variation of concentrations at center of a crystal [$D_a/R_0^2 = 300 \exp(-14000/RT)$, $k_{ba} = 0.4 \exp(-8000/RT)$, $f = 0.5$].

cage 이동전달계수의 변화를 고려하여야 하며 그 변화는 다음으로 주어진다.

$$\frac{D_a}{R_0^2} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

$$k_{ba} = k_0 \exp\left(\frac{-E_k}{RT}\right) \quad (6)$$

또한 시간에 따른 온도의 변화는 시간의 함수 $T(t)$ 로 주어지며 TPD 실험의 경우 이 함수의 변화는 실온으로부터 시작하여 일정한 속도로 증가하다가 온도가 실험장치의 허용최대온도(본 실험의 경우 450°C)에 도달하면 등온으로 유지된다.

이러한 TPD 실험의 경우 decapsulation은 먼저 α-cage로부터 진행되고 다음 β-cage decapsulation이 진행되는데 D_a/R_0^2 가 k_{ba} 보다 보통 큰 값을 나타내므로 β-cage decapsulation이 진행될 때 이미 α-cage의 농도는 매우 작은 값으로 줄어 α-cage에서 β-cage로의 분자이동을 무시할 수 있다. 따라서 이 경우에는

$$q_{ab} = -k_{ba}c_b \quad (7)$$

으로 식 (3)을 간략화 할 수 있다.

식 (3)대신에 식 (7)을 사용한 모델을 사용하여 결정중심에서의 각 cage의 농도를 계산한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 Fig. 1의 경우와 같이 승온속도 0.15 °C/sec이며 온도가 450°C에 도달하면 등온으로 유지되는 온도함수를 사용하였으며 모델파라미터의 값들은 실험결과로부터 추정된 값들을 사용하였다. 또한 각

cage의 초기 저장농도는 같다고 하여 계산하였고 이로 인해 그림에서 초기 출발농도가 무차원농도로 각각 0.5의 값을 나타내고 있다. 가정한 바와 같이 α -cage 농도가 먼저 감소하고 다음 β -cage 농도가 감소하며 β -cage 농도가 감소하기 시작할 때는 이미 α -cage 농도는 거의 무시할 만하다는 것을 잘 보여주고 있다.

온도의존항들로 말미암아 TPD 실험에 본 모델을 적용할 때 해석하는 불가능하고 수치적 방법으로 그 해를 계산해 볼 수 있으며 본 연구에서는 유한차분법(finite difference method)을 사용하여 모델의 수치해를 구하였다.

4. 모델 파라미터의 계산

모델을 계산함에 있어서 필요한 자료를 보면 먼저 초기농도 즉 C_{a0} , C_{b0} 및 C_0 들이 있고 또 온도변화에 따른 확산계수 및 cage간의 전달계수들을 계산하기 위한 식 (6)과 (7)에 나타난 A , E_a , k_0 , E_k 들이 있다. TPD 실험에서 zeolite내에 저장된 총 양 즉 $(C_{a0} + C_{b0})$ 은 TPD 응답의 면적으로부터 바로 계산할 수 있으며 유출량에 비해 운반기체 유량이 매우 크므로 결정주위 및 결정 표면의 농도 C_0 는 0으로 둘 수 있다. 여기서 단위부피당 저장된 총 양을 M 이라 두고 총 양중 β -cage 저장량의 분율을 f 라 두면 $C_{a0} = M(1-f)$, $C_{b0} = fM$ 이 된다. 따라서 모델계산치와 실험결과와의 비교에 의해서 결정해야 하는 파라미터들은 A , E_a , k_0 , E_k 및 f 등 5개가 된다.

TPD 응답에서 단위시간당 유출량이 얻어지고 이는 모델에서 계산되는 $-S(\partial C_a / \partial x)|_{x=1}$ 과 같다. 여기서 S 는 결정단위부피당 외부표면적이다. 또한 정규화된 응답곡선을 다음과 같이 정의한다.

$$g(t) = \frac{-S \frac{\partial C_a}{\partial x} \Big|_{x=1}}{M} \quad (8)$$

모델로부터 $g(t)$ 를 계산하는데는 앞에서 언급한 바와 같이 A , E_a , k_0 , E_k 및 f 등의 파라미터에 대한 값들이 필요하며 이 값들의 변화에 따라 계산된 $g(t)$ 의 모양이 달라진다. 모델에서 계산된 $g(t)$ 와 실험에서 얻어진 정규화된 응답곡선과의 비교에서 5개 파라미터값들을 결정할 수 있다. 비교과정은 다음에 정의되는 목적함수

$$I = \int_0^{\infty} [g_{\text{exp}}(t) - g_{\text{model}}(t; f, A, E_a, k_0, E_k)]^2 dt \quad (9)$$

를 최소화하는 파라미터값들을 찾는 것이며 이 과정에서는 Nelder-Mead 알고리즘[4]을 사용하였다.

김 등[2]에 의하면 식 (9)를 사용하여 모델파라미

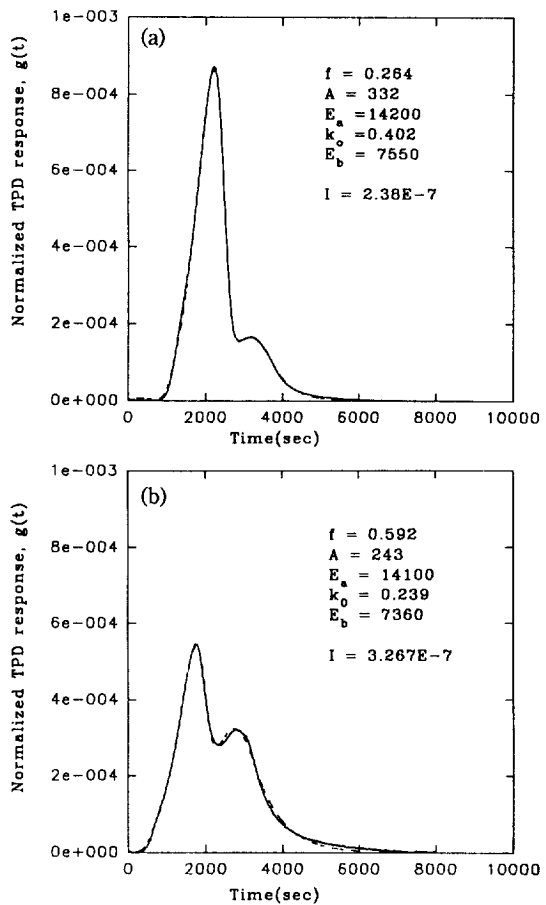


Fig. 4. Fitting of experimental results by the model [encapsulation condition: (a) 350°C, 92 atm; (b) 350°C, 10.5 atm]. (— Experimental Data; --- Model Calculation).

터를 계산하는 것이 가장 타당하며 계산된 모델파라미터의 값들은 실험시 승온속도와 무관하다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 승온시 승온속도를 0.15°C/sec로 고정시켰다.

5. 실험결과 및 고찰

앞에서 설명된 방법으로 찾아진 파라미터값들을 모델에 대입하여 계산된 $g_{\text{model}}(t)$ 와 실험에서 얻어진 $g_{\text{exp}}(t)$ 를 Fig. 4에서 비교하였다. Encapsulation 조건이 크게 다름에도 불구하고 실험치와 모델치는 거의 완벽하게 일치하고 있다. 찾아진 파라미터값들을 보면 E_a , E_k 에 대해서는 서로 잘 일치하고 있으나 preexponential factor들인 A 및 k_0 는 encapsulation 조건에 따라 서로 상

이하게 나타나는 것으로 판단될 수 있다. 그러나 이러한 preexponential factor들은 각기 활성화에너지의 조그마한 변화에도 매우 민감하게 변하며 파라미터값들을 식 (6), (7)에 대입하여 계산된 계수값으로서 비교해 보면 두 경우 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. Encapsulation 압력이 증가할수록 zeolite내 저장농도 즉 decapsulation 실험에서의 초기농도는 증가한다. 저장농도의 큰 차이에도 불구하고 찾아진 계수값들이 잘 일치한다는 것은 확산 및 두 cage간의 이동현상을 선형식들로서 묘사한 모델식이 타당하다는 것을 입증한다고 볼 수 있다.

Fig. 4의 결과 및 여러 다른 encapsulation 조건을 사용한 실험결과를 종합하여 얻어진 확산계수와 β -cage에서 α -cage로의 전달계수는 다음으로 정리할 수 있었다.

$$\frac{D_a}{R_0^2} = 315 \exp\left(\frac{-14100}{RT}\right) [\text{sec}^{-1}] \quad (10)$$

$$k_{ba} = 0.376 \exp\left(\frac{-7500}{RT}\right) [\text{sec}^{-1}] \quad (11)$$

여기서 활성화에너지들은 cal/mol의 단위를 갖고 있다. Zeolite내 확산의 활성화에너지와 확산분자의 크기는 밀접한 관계가 있다. 확산분자의 크기가 결정기공의 크기에 다가감에 따라 활성화에너지는 급격히 증가하게 된다. 교환되는 이온에 따라 zeolite A의 기공크기가 변하게 되는데 주 통로인 8-ring window를 막지 않는 Ca 이온이 교환된 경우 확산의 활성화에너지는 주통로를 부분적으로 막는 다른 이온들(Na, K, Rb 및 Cs)이 교환된 경우에 비해 확산의 활성화에너지는 적게 나타난다. 주통로를 부분적으로 막는 이온들도 이온의 크기에 따라 활성화에너지가 크게 변하고 있다. 수소확산의 경우 Ca-A, Na-A에서는 확산이 매우 빠르고 확산의 활성화에너지는 무시될 수 있을 정도의 적은 값을 나타내며 K-A에서는 9900 cal/mol의 값을 보이고 있다[5]. K 이온보다 큰 Cs 이온이 주통로를 막고 있다면 활성화에너지는 보다 증가할 것이고 따라서 14100 cal/mol의 활성화에너지는 이러한 경향을 잘 반영하고 있다.

Fig. 4에서 f 값은 encapsulation 압력에 따라 많은 변화를 보이고 있다. 저장압력에 따른 α -cage 및 β -cage에 저장된 양의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 각 cage에 저장된 양은 실험압력범위내에서는 압력에 따라 선형적으로 증가하고 있으며 그 관계식은 다음으로 정리되었다.

$$\alpha\text{-cage [ml STP/cc crystal]} : 0.408 + 0.179 P [\text{atm}] \quad (12)$$

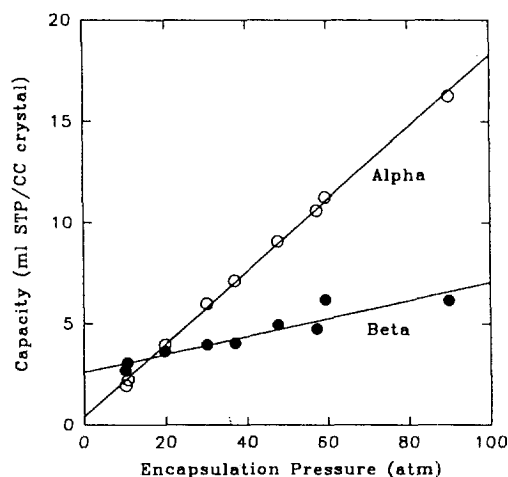


Fig. 5. Encapsulation amount in α -cage and in β -cage versus encapsulation pressure at 350°C.

$$\beta\text{-cage [ml STP/cc crystal]} : 2.572 + 0.0448 P [\text{atm}] \quad (13)$$

진공에서는 저장이 이루어지지 않으므로 절편은 마땅히 사라져야 하나 α -cage의 경우 0.408, β -cage 경우 2.57이 얻어지고 있다. α -Cage 저장량의 절편은 실험 오차의 영향으로 보이나 β -cage 저장량이 나타내는 큰 절편은 β -cage 저장량이 압력이 10기압 보다 낮은 영역에서 급격히 증가하고 이보다 높은 압력의 증가에서는 선형적으로 증가하기 때문인 것으로 해석된다.

결정구조 연구에서 얻어진 각 cage가 갖는 저장공간의 부피를 보면 단위 cell당 α -cage는 775 \AA^3 β -cage는 151 \AA^3 이다. 또한 결정 1 ml당 5.51×10^{20} 개의 unit cell이 있으므로 결정 1 ml당 α -cage는 0.427 ml β -cage는 0.0832 ml로서 α -cage의 저장공간이 β -cage에 비해 약 5배가 된다. 따라서 동일한 밀도로 저장된다면 α -cage의 저장량이 β -cage에 비해서 5배이상 되어야 하나 실험결과는 압력이 적은 경우에는 오히려 β -cage 저장량이 α -cage 보다 많은 것으로 나타나고 있다. 또한 압력에 따른 기울기만 보더라도 α -cage 저장량 기울기는 β -cage 저장량 기울기에 비해 단지 4배에 그치고 있다. 따라서 β -cage 저장밀도는 α -cage 저장밀도에 비해서 크며 이를 규명하는 데는 각 cage에 저장되는 분자들의 상태에 대한 연구가 필요하다고 보여진다.

0.427 ml의 부피에 350°C에서 수소를 이상기체로 저장시킨다면 압력에 따른 저장량은 절편 0, 기울기 0.187인 직선으로 나타나게 된다. 만일 α -cage의 저장상태를 이상기체라 보면 저장량 기울기로부터 α -cage 부피를 계산해 볼 수 있으며 이 때 cage 부피는 0.408 ml로

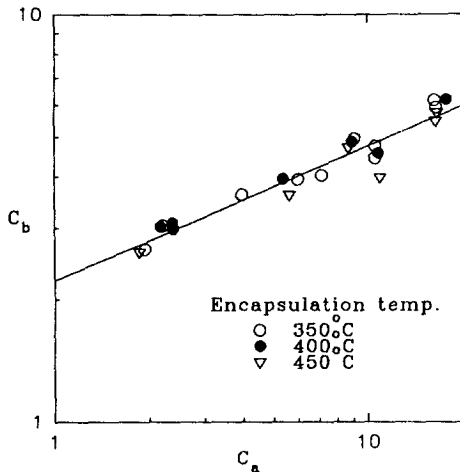


Fig. 6. Encapsulation amount in α -cage versus encapsulation amount in β -cage. Effect of encapsulation temperature.

계산된다. Zeolite 결정 내부 공간을 여러 다른 기체분자들을 사용하여 측정한 결과를 보면 내부공간의 부피는 사용기체에 따라 달리 측정되고 기체분자의 크기가 증가함에 따라 그 부피는 적게 측정되고 있다[6].

β -Cage 저장에 α -cage에 저장된 분자들이 β -cage로 이동함으로써 일어나므로 β -cage 저장농도는 α -cage 저장농도와 직접적인 관계를 가진다고 보여진다. Fig. 6에서 이를 나타내었는데 log-log scale에서 직선적인 관계를 보이고 있다. 이 관계는 저장온도의 변화에 무관하게 나타나고 있다. 여기서 만일 β -cage 저장을 α -cage로부터의 흡착이라고 본다면 이 관계는 흡착등온선에 해당되고 흡착등온선이 온도에 따라 변하지 않는다는 것은 흡착열이 없다는 것을 의미한다. 흡착열은 흡착된 상태의 분자가 갖는 에너지와 흡착되지 않은 상태의 분자가 갖는 에너지의 차이에서 발생하며 여기에 견주어 볼 때 Fig. 6의 결과는 α -cage 및 β -cage에 저장된 수소분자들의 에너지상태가 같다는 것을 의미한다고 보여진다. 그러나 Fig. 5에서 나타난 관계를 보면 α -cage 저장상태는 이상기체상태로 볼 수 있는 반면 β -cage 저장상태는 비이상기체상태로 나타나고 따라서 저장상태가 서로 다를 것을 보이고 있다. 일반적인 경우 상태의 차이가 곧 분자들이 갖는 에너지의 차이를 의미한다고 볼 수도 있다. α -Cage에 비해 β -cage가 갖는 공간은 약 1/5이고 따라서 β -cage에 저장된 분자들은 α -cage에 존재하는 분자들보다 cage를 구성하는 원자들이 형성하는 force field의 영향을 더 크게 받는다. 이러한 영향이 저장된 상태가 서로 다름에도 불구하고 같은 에너지상태를 나타내는 원인으로 보여진다.

식 (11)에 나타난 것처럼 β -cage에서 α -cage로의 분자이동에서 7500 cal/mol의 활성화에너지가 필요하였다. 두 cage간의 분자이동은 가역적이고 또한 저장된 분자들의 에너지가 같다고 볼 때 α -cage에서 β -cage로의 분자이동에서도 같은 활성화에너지값을 나타낼 것으로 추정된다.

6. 결 론

Cs 이온교환된 제올라이트 A를 이용한 수소 encapsulation에 대한 모델을 개발하였다. 이 모델에서는 β -cage로의 분자이동을 결정구조와 관련하여 실제적으로 고려하였으며 이 모델을 temperature programmed decapsulation(TPD)에 적용하여 보았을 때 모델계산치는 실험치와 잘 일치하였다. α -Cage로의 수소확산계수는 식 (10)으로 표현되었으며 또한 저장농도에 무관하였다. TPD 실험으로부터는 두 종류의 cage간의 물질전달계수들중 β -cage에서 α -cage로의 물질전달계수만 계산할 수 있었고 이는 식 (11)로 잘 정리되었으며 저장농도에 무관하였다.

α -Cage 저장농도와 β -cage 저장농도의 관계는 저장온도에 무관하게 나타났다. β -Cage 저장을 α -cage로부터의 흡착으로 해석해 본다면 이는 흡착열이 없다는 것을 의미하고 따라서 저장된 수소분자가 갖는 에너지는 저장 cage의 종류에 따라 달라지지 않는 것으로 해석되었다.

감 사

본 연구는 과학재단의 목적기초연구비(KOSEF 89-0601)를 지원받아 수행한 것입니다. 연구비지원에 감사합니다.

사용기호

- A : preexponential factor, defined in Eq. (6) [sec^{-1}]
- c_α : α -cage concentration [mol/cc crystal]
- c_β : β -cage concentration [mol/cc crystal]
- D_α : α -cage diffusivity [cm^2/sec]
- E_α : activation energy for α -cage diffusion [cal/mol]
- E_k : activation energy for mass transfer from β -cage to α -cage [cal/mol]
- f : fraction of hydrogen encapsulation in β -cage
- $g(t)$: normalized decapsulation rate, defined in Eq. (8) [sec^{-1}]
- k_{ab} : coefficient for mass transfer from α -cage to β -cage [sec^{-1}]

- $k_{\beta\alpha}$: coefficient for mass transfer from β -cage to α -cage [sec^{-1}]
 k_0 : preexponential factor, defined in Eq. (7) [sec^{-1}]
 P : encapsulation pressure [atm]
 $q_{\beta\alpha}$: mass transfer rate from α -cage to β -cage [mol/cc crystal sec]
 R_0 : zeolite crystal radius [cm]
 r : radial variable in zeolite crystal [cm]
 t : time [sec]
 x : dimensionless radial variable in zeolite crystal ($=r/R_0$)

- (1991).
 2. 김동현, 허남호, 김종택 : 화학공학, **29**, 717(1991).
 3. 이종렬, 허남호, 김동현, 김종택 : 화학공학, **30**, 710 (1992).
 4. Kuester, J. and Mize, J.: "Optimization Techniques with Fortran", McGraw-Hill, New York, NY(1973).
 5. Barrer, R.M.: "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", Academic Press, New York, NY(1978).
 6. Breck, D.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, New York, NY(1974).

참고문헌

1. 허남호, 노병율, 김동현, 김종택 : 화학공학, **29**, 407