

활성탄에 대한 CO₂-CO-H₂ 혼합기체의 흡착평형

문기호 · 나병기* · 송형근* · 서성섭†

홍익대학교 화학공학과

*한국과학기술연구원 화학공학부

(1995년 4월 6일 접수, 1995년 6월 5일 채택)

Adsorption Equilibria of CO₂-CO-H₂ Mixtures on Activated Carbon

Ki-Ho Moon, Byung-Ki Na*, Hyung-Keun Song* and Sung-Sup Suh†

Dept. of Chem. Eng., Hongik University

*Division of Chem. Eng., Korea Inst. of Sci. and Tech.

(Received 6 April 1995; accepted 5 June 1995)

요 약

단일성분 CO, CO₂, H₂ 및 혼합기체의 활성탄에 대한 흡착실험을 정적부피흡착법으로 수행하였다. 순수한 성분의 흡착실험결과로부터 구한 등온흡착식의 파라미터들을 사용하여 다성분 흡착평형을 예측하였으며 이성분 및 삼성분 혼합기체에 대한 흡착실험결과와 비교해서 검토하였다. Coupled Langmuir isotherm, coupled Langmuir-Freundlich isotherm, ideal adsorbed solution theory(IAST), Flory-Huggins vacancy solution theory(F-H VST) 중에서 coupled Langmuir-Freundlich isotherm이 CO, CO₂ 및 H₂의 이성분 및 삼성분 흡착을 표현할 때 전반적으로 가장 적절한 것으로 나타났다.

Abstract—Adsorption experiments for CO, CO₂, H₂ and their mixtures on activated carbon were performed by static volumetric method. From the parameters obtained from single component adsorption isotherm, multicomponent adsorption equilibria could be predicted and compared with experimental data. Among coupled Langmuir isotherm, coupled Langmuir-Freundlich isotherm, IAST and F-H VST, coupled Langmuir-Freundlich isotherm showed the best agreement with the experimental results for binary and ternary adsorption equilibria of CO, CO₂ and H₂ on activated carbon.

1. 서 론

차세대 대체에너지인 H₂는 연소될 때 물이 생성되므로 공해를 전혀 일으키지 않는 청정연료로 각광을 받고 있으며, 화학공정에서 수소화반응의 주원료로도 사용되고 있다. H₂를 제조하는 방법으로는 LPG 및 나프타의 개질 방법과 물을 전기분해하는 방법 등이 많이 사용되고 있다. 한편, 메탄올을 분해하여 H₂를 제조하는 방법은 간단하고 제조원가가 낮으므로 이에 관한 연구가

활발히 진행되고 있다[1]. 메탄올 분해반응의 주생성물은 H₂, CO₂, CO이며, 상업화를 위해서는 이들 혼합물로부터 고순도의 H₂를 제조하기 위한 분리 공정이 매우 중요한 부분을 차지한다. 또한 메탄올 분해반응의 생성물 중의 CO₂는 지구 온난화의 주범으로 알려져 있어 점차 CO₂의 배출 규제를 강화하고 있고 CO₂ 또한 화학 공장의 주요 원료로 사용될 수 있기 때문에 고순도로 분리 및 회수하면 경쟁력 지닌 부가가치가 있는 상품을 얻을 수 있다. 또한 CO 역시 고순도로 회수할

수 있을 경우 경제적 이익을 얻을 수 있기 때문에 pressure swing adsorption(PSA)을 이용하여 분리가 가능할 경우 추가의 이익을 가져올 수 있다.

PSA 공정을 개발하고 상용화하기 위해서는 분리하고자 하는 원료혼합기체 속 각 기체성분들의 흡착특성을 정량적으로 예측해 줄 수 있어야 한다. 본 연구는 메탄올 개질반응으로부터 생성되는 H_2 , CO_2 , CO 의 혼합가스로부터 향후 청정 에너지로 각광받고 있는 H_2 및 환경규제 대상물질인 CO_2 를 분리수거하는데 적합한 흡착제에 대해서 각 성분의 평형흡착량을 측정 분석하고 혼합기체의 흡착을 나타낼 수 있는 등온흡착식을 구하는 것을 목적으로 하였다. 여기서 얻어진 결과는 PSA 공정설비 기술개발에 필요한 유용한 기초 데이터가 될 것이다.

혼합기체의 흡착 특성을 실험적으로 측정하기에는 많은 실험 변수들을 포함하고 있기 때문에 그 결과를 얻기에는 많은 실험상의 오차들을 감수하여야만 하고 지루한 작업을 반복하여야만 하는 어려움이 있다. 순수한 성분의 흡착실험에 관한 연구 논문보다 혼합기체의 흡착실험에 관한 연구 논문은 상대적으로 보고가 적은 편이다. 특히 삼성분 혼합물의 흡착실험 데이터는 더욱 적은 편이다. 측정된 혼합기체의 흡착데이터로부터 직접 파라미터를 구하는 경우는 드물며 주로 순수기체의 등온흡착식으로부터 얻어진 각각의 파라미터들만으로 혼합기체의 흡착특성을 예측할 수 있는 모델들이 많이 사용되고 있다.

Ideal adsorbed solution theory(IAST)나 Flory-Huggins vacancy solution theory(F-H VST)와 같은 흡착 등온식들을 사용할 경우에는 혼합 흡착기체를 대상으로 하는 PSA공정에서 흡착탑 내에서의 동적 거동을 예측하는 데에 어려움이 따르기도 한다. 이러한 어려움은 평형흡착량 계산에 많은 반복 계산을 필요로 하기 때문에 야기된다. 따라서 PSA공정의 모사에는 혼합물의 흡착 평형을 잘 예측해 줄 수 있는 반면 반복 계산이 필요치 않은 coupled Langmuir isotherm이나 coupled Langmuir-Freundlich isotherm이 주로 사용되고 있다.

본 연구에서는 먼저 순수한 H_2 , CO_2 , CO 의 활성탄에 대한 흡착실험결과로부터 순수한 성분에 대한 등온흡착식을 구한 후, 이를 이용하여 혼합기체의 흡착 성질을 예측할 수 있는 이론식들을 적용하여 이성분 및 삼성분 혼합기체에 대한 흡착 실험결과와 비교하였다. 평형 흡착량을 구하기 위한 방법으로는 정적중량측정법(static gravimetric method), 정적부피흡착법(static volumetric method), 동적과괴실험법(dynamic breakthrough method) 등이 있는데 각각의 방법들은 나름대로의 장단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 저압과 고압의 범

위에 걸쳐 비교적 정확하게 평형 흡착량을 측정할 수 있는 정적 부피 흡착법을 사용하여 흡착량을 측정하였다.

2. 혼합기체의 등온흡착 이론

2-1. Coupled Langmuir Isotherm

기체 혼합물의 흡착에 대해서 일반적으로 많이 사용되는 coupled Langmuir isotherm[2, 3]의 형태는 다음과 같다.

$$q_i = \frac{q_{max,i} b_i P_i}{M + \sum_i b_i P_i} \quad (1)$$

여기서 M은 기체성분이고 각 파라미터들은 순수기체의 흡착 데이터를 Langmuir isotherm에 맞추어서 얻어질 수 있다. P_i 는 각 기체들의 분압이다.

2-2. Coupled Langmuir-Freundlich Isotherm

Coupled Langmuir-Freundlich isotherm[2, 3]의 형태는 다음과 같다.

$$q_i = \frac{q_{max,i} b_i P_i^{1/n_i}}{M + \sum_i b_i P_i^{1/n_i}} \quad (2)$$

각 파라미터들은 순수기체의 흡착을 Langmuir-Freundlich isotherm으로 표현해서 구해진다. 일반적으로 coupled Langmuir isotherm보다 실제 혼합기체의 실험 데이터에 더 잘 맞는 것으로 알려져 있다. 이들 흡착 등온식은 이론적인 토대가 빈약하지만 수학적인 단순성때문에 흡착공정해석에 많이 사용되고 있다.

2-3. Ideal Adsorbed Solution Theory(IAST)

Myers와 Prausnitz에 의해 제안된 IAST[4]에서는 혼합된 흡착질을 기상과 평형에 있는 용액으로 취급하여 전통적인 표면열역학을 이용하였다. 등온에서 혼합물의 흡착평형은 이성분계인 경우에 다음 방법에 의해 구하였다.

Step 1. 단일성분의 흡착등온식을 선정하고 이 흡착 등온식을 이용하여 spreading pressure를 구한다. 단일 Langmuir isotherm과 같이 비교적 간단한 형태의 등온식인 경우는 식 (3)에 대입하였을 때 쉽게 적분이 가능하여 직접 spreading pressure를 구할 수 있다.

$$\frac{nA}{RT} = \Psi = \int_0^P \frac{n(P)}{P} dP \quad (3)$$

그러나 Langmuir-Freundlich isotherm은 쉽게 적분이 되지 않으므로 수치적분을 수행하여야 하는 번거로움이 있으나 IAST에서는 어떠한 형태의 등온흡착식이라도 사용할 수 있다. 순수한 기체에 대해서 좀더 정확히 잘 맞는 등온식을 IAST에 적용시키면 혼합 기체의 흡착평형도 더 잘 예측되는 것으로 알려져 있다[4, 5].

단일 성분의 흡착등온식을 $n=n(P)$ 함수 형태로 표현하여 식 (3)에 대입한 후 적분구간을 0에서 P_i 까지 계산함으로써 각 성분의 Ψ_i 를 구한다.

$$\Psi_1 = \Psi_1(P_1) \quad (4)$$

$$\Psi_2 = \Psi_2(P_2) \quad (5)$$

Step 2. 기상과 고상에서의 평형관계식을 전개하면 다음과 같다.

$$P y_1 = P_1^s x_1 \quad (6)$$

$$P y_2 = P_2^s x_2 \quad (7)$$

Step 3. 동일한 Ψ 에서 다음의 식을 적용한다.

$$\Psi_1 = \Psi_2 \quad (8)$$

Step 4. 또한 다음의 식을 만족하는 범위에 적용시킨다.

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (9)$$

$$y_1 + y_2 = 1 \quad (10)$$

여기서 9개의 미지의 변수인 Ψ_1 , Ψ_2 , P_1 , P_2 , P , x_1 , x_2 , y_1 및 y_2 를 구하기 위하여 식 (4)에서 (10)까지 7개의 독립적인 식을 이용하여 두 개의 독립 변수를 고정시켜 주면 9개의 모든 변수들을 구할 수 있다. 독립 변수로는 전압 P 와 y_1 을 고정시키고 나머지 7개의 변수를 구한다.

Step 5. 전체 흡착량은 다음의 식에서부터 구할 수 있다.

$$\frac{1}{n_t} = \frac{x_1}{n_1^s} + \frac{x_2}{n_2^s} \quad (11)$$

삼성분계의 흡착평형계산은 이성분계인 경우의 계산 방법을 확장시켜서 수행하였다.

2-4. Flory-Huggins Vacancy Solution Theory(F-H VST)

순수기체의 흡착제에 Flory와 Huggins의 활동도계수 개념을 도입한 흡착등온식[6-8]인 식 (12)로부터 얻어진 파라미터들 b_i , n_i^s , α_{iv} 를 이용하여 혼합기체의 흡착량을 구한다.

$$P = \frac{n_i^s \theta}{b_i(1-\theta)} \exp\left(\frac{\alpha_{iv}^s \theta}{1+\alpha_{iv} \theta}\right) \quad (12)$$

여기서 $\theta = n_i/n_i^s$ 이고 n_i 는 1성분의 흡착량이며 n_i^s 는 1성분의 제한적 흡착량이다. α_{iv} 는 $\alpha_{iv} = (\alpha_i/\alpha_v) - 1$ 로 나타낼 수 있고, α_i 와 α_v 는 각각 흡착제에서 차지하는 흡착물질과 vacancy의 몰면적이다.

F-H VST의 파라미터들은 온도의존성을 고려하면 다음과 같은 5개의 조정변수로 함수 형태를 표현할 수 있다.

$$n_i^s = n_{i0}^s \exp\left(\frac{r_i}{T}\right) \quad (13)$$

$$b_i = b_{i0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (14)$$

$$\alpha_{iv} = m_i n_i^s - 1 \quad (15)$$

F-H VST를 이용하여 등온에서 혼합물의 흡착평형을 다음 방법에 의해 구하였다.

Step 1. 식 (13)을 이용하여 i 성분과 j 성분 사이의 상호작용에 대한 파라미터인 α_{ij} 를 구한다. 순수성분 사이의 상호작용에 대한 파라미터인 α_{ii} 와 α_{jj} 는 0이다.

$$\alpha_{ij} = \frac{\alpha_{iv} + 1}{\alpha_{jv} + 1} - 1 \quad (16)$$

Step 2. 흡착된 물질의 조성 x_i 을 선택하고 전압 P 를 선택한다.

Step 3. 식 (14)를 이용하여 혼합 기체의 한계 흡착량 n_m^s 을 구한다.

$$n_m^s = \sum_{i=1}^M x_i n_i^s \quad (17)$$

Step 4. 식 (15)를 이용하여 각 성분들의 흡착 상에서의 활동도계수들과 vacancy의 활동도계수를 구한다.

$$\ln \gamma_i^s = -\ln \sum_{j=1}^{M+1} \frac{x_j^s}{\alpha_{ij} + 1} + \left[1 - \left(\sum_{j=1}^{M+1} \frac{x_j^s}{\alpha_{ij} + 1} \right)^{-1} \right] \quad (18)$$

여기서 x_i^s 는 아래와 같다.

$$x_i^s = \frac{x_i n_m}{n_m^s} \quad (19)$$

$$x_{M+1}^s = 1 - \sum_{i=1}^M x_i^s \quad (20)$$

Step 5. 평형식인 식 (18)를 이용하여 기상의 조성인 y_i 와 n_m 을 반복계산법에 의해서 구한다.

Table 1. Physical properties of activated carbon

Apparent density(g/ml)	0.4
Mesh size	20×30
BET surface area(m ² /g)	1400
Total pore volume(ml/g)	0.71

$$y_i \phi_i P = \gamma_i^s x_i \frac{n_m}{n_m^\infty} \frac{n_i^\infty}{b_i} \left(\frac{\exp \alpha_{iv}}{1 + \alpha_{iv}} \right) \exp \left[\left(\frac{n_i^\infty - n_m^\infty}{n_m} \right) - 1 \right] \ln(\gamma_i^s x_i^s) \quad (21)$$

여기서 fugacity 계수 ϕ_i 는 보통의 압력 하에서는 1로 가정하여 풀어도 무방하다. 평형관계를 나타내는 식 (18)을 각 성분에 대해서 전개한 후 모두 더하면 y_i 를 소거할 수 있으므로 n_m 에 대한 함수 형태의 식으로 표현된다.

Step 6. 다른 흡착상의 조성 and 전압 P를 선택하고 step 3에서부터 다시 계산을 반복하여 수행한다.

3. 실험

3-1. 실험재료

실험에 사용한 흡착제로는 국내회사인 삼천리(주)에서 코코넛을 원료로 생산하는 활성탄(SGT 100)을 사용하였다. 활성탄의 물성은 직접 측정하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. BET 표면적과 총 세공부피는 Micrometrics사의 ASAP 2000으로 측정하였다. 흡착질이 되는 원료기체로는 순도 99.99%의 H₂, CO₂ 및 CO를 사용하였다. 혼합기체는 순수기체로부터 직접 만들었다.

3-2. 실험장치

흡착량의 측정은 정적부피흡착법으로 수행되었다. 활성탄 시료에서의 흡착이 이루어지는 흡착용기와 흡착용기로 기체를 아는 양만큼 공급해 주기 위한 기체공급용기로 실험장치가 이루어져 있다. 흡착용기는 스테인레스 스틸로 제작하였으며, 두경과 본체의 밀봉을 위하여 테프론 가스켓을 중간에 넣고 볼트로 조여 주었다. 기체공급용기도 비슷한 방법으로 제작하였으며 각 용기의 부피는 헬륨을 이용해서 직접 측정하였다.

각 용기 내의 압력은 압력변환기(Data Instruments 사, 모델 SA형)로써 측정하였으며, 측정을 정확히 하기 위하여 0-100 psia 사이의 저압부분과 0-1000 psia 사이의 고압부분에서 사용할 수 있는 것을 각각 따로 사용하였다. 흡착이 일어나는 순간의 온도를 측정하기 위하여 K-type 열전대의 끝이 흡착체에 묻히도록 설계하

였다. 흡착실험을 원하는 온도에서 수행하기 위해서 흡착용기를 항온조로 냉각 또는 가열시켜서 실험을 하였다. 모든 실험은 흡착단계로 들어가기 이전에 활성탄이 들어 있는 흡착용기를 423 K 온도로 가열하면서 진공펌프로 탈착을 시키면서 5시간 정도 전처리하였다.

이성분 또는 삼성분의 흡착실험에서는 기상의 조성을 분석하기 위하여 TCD가 장착된 가스크로마토그래프(Varian사, 모델 3700)를 사용하였다. 6-Port injection valve(Valco instrument사)를 가스크로마토그래프에 설치하고 흡착용기에 1/16 inch tube를 연결하여 소량의 시료를 채취하였다.

3-3. 순수기체의 실험방법

흡착제의 양은 CO₂와 CO의 흡착시에는 15 g, H₂의 흡착시에는 40 g을 사용하였다. 전처리가 끝난 후 진공 상태에 있는 흡착용기 내부의 온도를 원하는 흡착온도로 유지시키며 기체공급용기에는 흡착기체를 충전시켰다. 흡착용기와 기체공급용기의 초기 압력과 온도를 각각 기록하고 순간적으로 밸브를 개폐하여 기체공급용기로부터 흡착용기로 흡착기체를 공급하였다. 항온조 내에서 흡착용기의 압력과 온도가 정상 상태에 도달하면 그때의 압력과 온도를 기록하였다. 다시 기체공급용기의 밸브를 개폐하여 흡착용기에 기체를 일정량 공급하였다. 원하는 평형압력에 도달할 때까지 단계적으로 압력을 높여가며 반복하여 실시하였다.

3-4. 혼합기체의 실험방법

혼합기체의 흡착량을 알기 위해서는 추가로 알아야 할 실험변수로서 기체공급용기 및 흡착용기 안에 있는 각 기체성분의 물분율을 필요로 한다. 흡착용기에서의 과다한 시료의 채취는 흡착되어 있는 기체의 탈착을 유발하므로 가능한한 소량의 시료를 채취하여야 한다. 혼합기체의 흡착실험은 두 가지 방법으로 수행하였다.

첫번째 방법은 원하는 조성의 혼합기체를 제조하여 흡착용기에 공급하는 방법이다. 원하는 조성의 혼합기체를 제조하여 흡착용기에 일정량 공급하고 온도와 압력이 평형에 도달할 때까지 기다린 후 흡착용기 내 기상의 시료를 소량 채취하여 조성을 분석하였다. 이와 같은 방법으로 원료혼합기체를 원하는 압력까지 단계적으로 흡착용기에 주입하여 실험을 수행하였다.

두번째 방법은 CO₂나 H₂ 등의 순수한 기체를 먼저 일정량 흡착시키고 평형에 도달한 후에 처음과 다른 성분의 순수한 기체를 다시 기체공급용기로부터 공급하는 방법이다. 온도와 압력이 평형이 된 후에 흡착용기의 기상의 조성을 분석하여 각 기체의 흡착량을 구하였다. 다시 순수기체를 공급하여 평형에 도달한 후에

기상의 조성을 분석하고 흡착량을 계산하였다. 이와 같은 과정을 반복하여 수행하였다. 이러한 방법은 기체공급용기의 조성이 단일 성분만으로 유지가 되기 때문에 공급기체의 조성을 분석하지 않아도 되는 장점이 있다.

삼성분계의 흡착실험은 원료 혼합기체의 제조 및 흡착과정을 이성분계와 같은 방법으로 수행하였다.

3-5. 흡착량 계산

흡착제에 흡착된 양은 기체상태방정식을 이용한 물질수지식을 이용하여 계산하였다. 각 성분에 대해 이상기체와 실제기체 간의 차이를 보정해 주기 위해 압축인자 z 를 계산하여 사용하였다.

$$\frac{P_{L0}V_{L0}}{z_{L0}RT_{L0}} = \frac{P_{L1}V_{L1}}{z_{L1}RT_{L1}} + \frac{P_A V_A}{z_A RT_A} + n \quad (22)$$

하첨자 L과 A는 각각 기체공급용기와 흡착용기를 나타내고 0과 1은 기체공급용기에 흡착기체를 공급하기 전후의 상태를 나타낸다. 이 식에서 z 는 다음과 같다.

$$z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c} \right) \frac{P_r}{T_r} \quad (23)$$

각 기체 성분에 대해서 B는 온도만의 함수이므로, B는 환산온도에만 관계가 되고 환산압력에는 무관하다. 무차원함수인 BP_c/RT_c 는 식 (21)로 표현된다.

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \quad (24)$$

B⁰와 B¹은 역시 환산온도만의 함수이고 식 (25)와 (26)으로 표현된다.

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (25)$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (26)$$

4. 결과 및 토의

4-1. 순수한 CO₂, CO 및 H₂의 흡착

Fig. 1은 압력의 변화에 따른 순수한 CO₂의 흡착량 변화를 여러 온도에 대해서 도시한 것이다. 온도가 증가함에 따라 흡착량이 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이론 흡착등온식의 파라미터들은 GAMS(General Algebraic Modeling System)의 비선형 최적화 알고리즘인 MINOS5를 사용하여 최적의 값들을 구하였다. Fig. 1에서 도형으로 표시된 점들은 실험으로 구한 값이다.

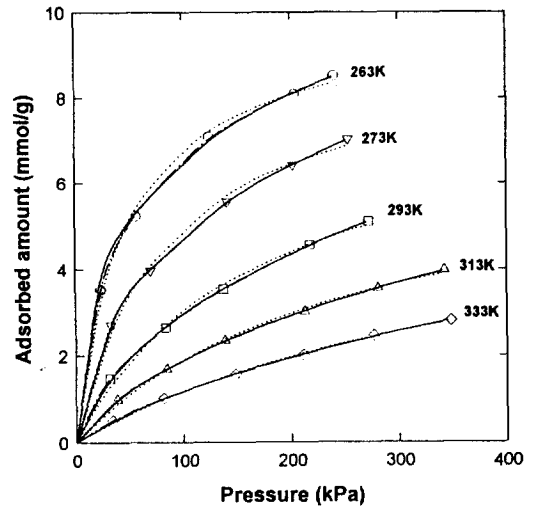


Fig. 1. Adsorption isotherms for CO₂ on activated carbon.
... Langmuir isotherm
--- Langmuir-Freundlich isotherm
— Flory-Huggins vacancy solution theory

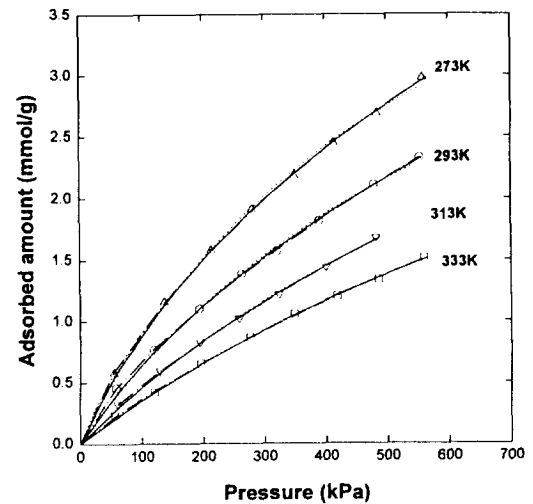


Fig. 2. Adsorption isotherms CO on activated carbon.
... Langmuir isotherm
--- Langmuir-Freundlich isotherm
— Flory-Huggins vacancy solution theory

점선, 일점쇄선 및 실선은 각각 Langmuir isotherm, Langmuir-Freundlich isotherm 및 Flory-Huggins vacancy solution theory(F-H VST)를 사용하여 파라미터들을 정한 흡착등온식에 의해 그려진 것이다.

세 가지 이론식 모두 CO₂의 흡착평형을 잘 예측하고 있으며 그 중에서도 Langmuir-Freundlich isotherm이

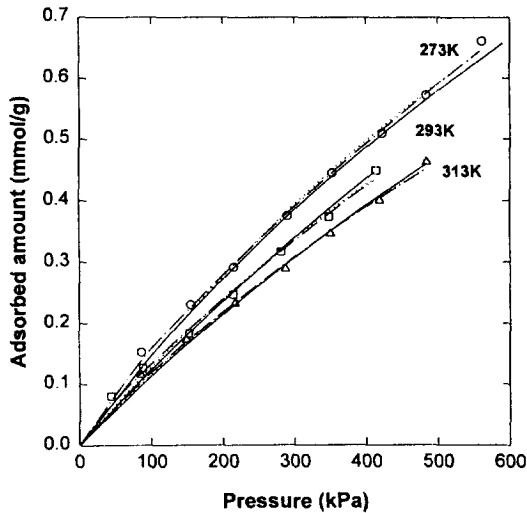


Fig. 3. Adsorption isotherms for H_2 on activated carbon.
 ... Langmuir isotherm
 --- Langmuir-Freundlich isotherm
 — Flory-Huggins vacancy solution theory

실험 데이터에 가장 잘 맞는 것으로 관찰되었다. Langmuir isotherm은 이론상의 결점에도 불구하고 실제 기체의 흡착 실험결과를 비교적 잘 예측해 주고 식 자체가 간단하게 표현되므로 광범위하게 사용되고 있다.

CO의 등온흡착곡선은 Fig. 2에 도시하였다. CO의 흡착량은 CO_2 에 비해서는 적지만 H_2 보다는 상당히 많은 양이 흡착한다. 메탄올 개질반응에서 나오는 주생성물은 대부분이 CO_2 와 H_2 이고 CO는 생성량이 일반적으로 매우 적으며 반응조건을 조절하면 CO의 생성이 무시되게 할 수도 있다. CO_2 에 비해서 CO는 세가지 등온식이 더욱 잘 맞는 것으로 나타났다. 그리고 이 경우에도 차이는 매우 근소하지만 Langmuir-Freundlich isotherm이 가장 잘 적용되었다.

H_2 가 흡착할 경우의 등온흡착곡선은 Fig. 3에 나타났다. H_2 는 CO_2 나 CO에 비해서 흡착량이 매우 작았으며, 온도의 변화에 따른 흡착량의 변화 또한 매우 작음을 알 수 있었다. 흡착된 H_2 분자들 간에 상호작용이 적고 이상상태에 가깝게 흡착되기 때문에 이론식들을 적용할

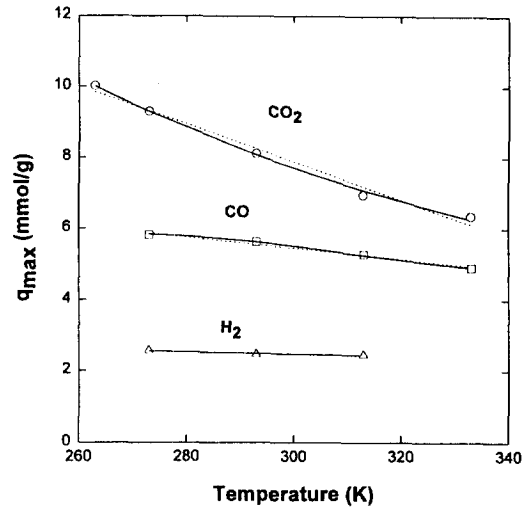


Fig. 4. Temperature dependency of Langmuir parameter q_{max} for CO_2 , CO, and H_2 adsorption on activated carbon.
 — Exponential function
 ... Linear function

경우에 Langmuir isotherm, Langmuir-Freundlich isotherm, F-H VST 모두 잘 맞는 것으로 나타났다.

Langmuir isotherm에서 변수 q_{max} 가 온도에 따라 변하는 것을 Fig. 4에 도시하였다. 한계흡착물수 q_{max} 가 온도 T의 증가에 따라 감소하는 형태는 일반적으로 온도의 지수함수 형태 또는 선형함수의 형태로 나타난다 [2, 3]. CO_2 , CO 및 H_2 에 대해서 q_{max} 를 표현해 주는 각 함수의 형태를 Table 2에 나타내었다. CO_2 와 CO는 q_{max} 의 온도에 따른 의존성이 실험한 온도범위에서 선형함수보다 지수함수로 더 잘 나타내어졌다. 넓은 온도범위에서 사용할 때에는 지수함수 형태를 쓰는 것이 더 정확하리라 판단되며 작은 온도범위에서는 선형함수 형태를 사용해도 큰 오차는 생기지 않을 것이다. 한편 H_2 경우에는 q_{max} 의 온도에 따른 변화가 워낙 작기 때문에 선형함수와 지수함수가 모두 다 잘 맞는 것으로 나타났다.

Fig. 5는 Langmuir isotherm의 변수 b가 온도에 따라

Table 2. Langmuir parameter q_{max} and b as a function of temperature(K)

Component	q_{max} (mmol/g)		b(1/kPa)
	Exponential	Linear	Linear
CO_2	$638410/T^{1.986}$	$23.50-0.05324 \cdot T$	$1.062 \times 10^{-7} \exp(3195/T)$
CO	$1496/T^{0.9953}$	$10.56-0.01866 \cdot T$	$2.324 \times 10^{-5} \exp(1172/T)$
H_2	$15.96/T^{0.1269}$	$3.321-0.0023 \cdot T$	$7.898 \times 10^{-5} \exp(558.1/T)$

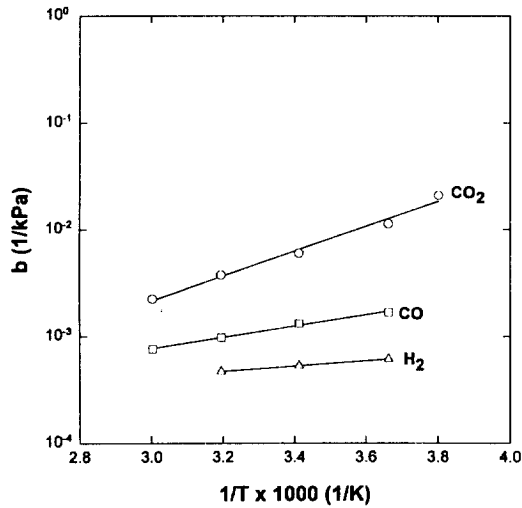


Fig. 5. Temperature dependency of Langmuir parameter b for CO₂, CO, and H₂ adsorption on activated carbon.

변하는 것을 보여 주고 있다. CO₂, CO 및 H₂에 대해서 b 를 온도의 함수로 표현한 것을 Table 2에 정리하여 나타내었다. Langmuir isotherm을 유도하는 과정에서 b 는 Henry 상수에 해당된다. b 는 온도의 함수로서 $b = b_0 \exp(Q/RT)$ 로 표현되고 여기서 $Q(= -\Delta H)$ 는 흡착열이다. b 를 상용 log좌표에 $1/T$ 에 대해 그린 직선의 기울기가 Q/R 이므로, 활성탄에서 각 기체들의 흡착은 발열을 수반하며, 기울기로부터 구한 CO₂, CO 및 H₂의 흡착열은 각각 6.35 kcal/mol, 2.33 kcal/mol 및 1.11 kcal/mol이다. 일정한 온도와 압력에서 b 의 값이 클수록 기체가 많은 활성점에 흡착할 수 있으며 흡착곡선의 비선형성이 증가한다.

Langmuir-Freundlich isotherm 파라미터들의 온도에 관한 함수 형태를 Table 3에 나타내었다. 식 (13)-(15)

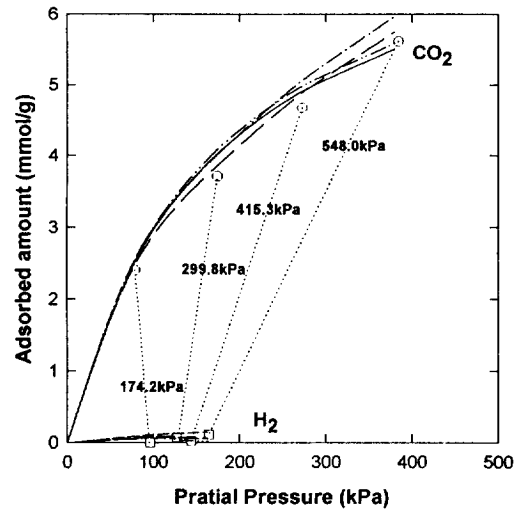


Fig. 6. Adsorption equilibria for CO₂-H₂ binary mixture on activated carbon at 293 K.

- Coupled Langmuir isotherm
- Coupled Langmuir-Freundlich isotherm
- ... Flory-Huggins vacancy solution theory
- .- Ideal adsorbed solution theory

에 표현된 F-H VST의 파라미터들의 온도에 관한 함수 형태를 Table 4에 나타내어 각 성분에 대한 값들을 비교하였다.

4-2. CO₂-H₂ 이성분계 혼합기체의 흡착

이성분계인 CO₂-H₂ 혼합기체의 흡착평형 실험결과들을 순수한 기체의 흡착 실험으로부터 얻어진 파라미터들을 이용해서 coupled Langmuir isotherm과 coupled Langmuir-Freundlich isotherm, F-H VST 및 IA-ST에 의해 예측한 결과와 비교하여 Fig. 6에서 Fig. 8까지 나타내었다. IA-ST를 적용하였을 때에 spreading pres-

Table 3. Langmuir-Freundlich parameter q_{max} , b and n as a function of temperature(K)

Component	$q_{max}(\text{mmol/g})$	$b(1/\text{kPa})^n$	$1/n$
CO ₂	$42.22/T^{0.1688}$	$9.916 \times 10^{-10} \exp(18210/T)$	$1.3199-179.0/T$
CO	$1.129 \times 10^6/T^{2.010}$	$3.822 \times 10^{-6} \exp(6727/T)$	$1.4833-199.1/T$
H ₂	$84.62/T^{0.2041}$	$3.204 \times 10^{-6} \exp(3949/T)$	$1.1428-83.28/T$

Table 4. F-H VST parameters as a function of temperature(K)

Component	$n_s(\text{mmol/g})$	$r_i(\text{K})$	$b_i(\text{kPa})$	$-\Delta H(\text{cal/mol})$	$m_i(\text{mmol/g})$
CO ₂	18.81	2.573×10^{-6}	1.52×10^{-12}	14040	0.1831
CO	15.74	110.2	2.40×10^{-5}	3370	0.1534
H ₂	11.34	1.333×10^{-6}	1.51×10^{-4}	1275	0.2792

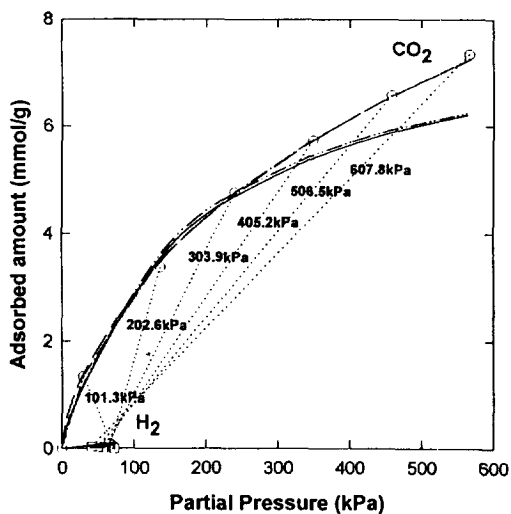


Fig. 7. Adsorption equilibria for CO₂-H₂ binary mixture on activated carbon at 293 K.

- Coupled Langmuir isotherm
- Coupled Langmuir-Freundlich isotherm
- ... Flory-Huggins vacancy solution theory
- .- Ideal adsorbed solution theory

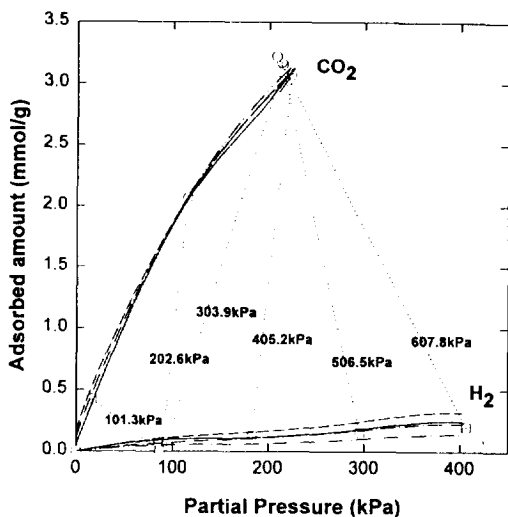


Fig. 8. Adsorption equilibria for CO₂-H₂ binary mixture on activated carbon at 313 K.

- Coupled Langmuir isotherm
- Coupled Langmuir-Freundlich isotherm
- ... Flory-Huggins vacancy solution theory
- .- Ideal adsorbed solution theory

sure의 계산은 Langmuir isotherm을 사용하였다.

Fig. 6은 293 K에서 CO₂-H₂ 혼합기체를 각 성분의

Table 5. Average percent error for adsorption models

Component Model	Binary mixture		Ternary mixture		
	CO ₂	H ₂	CO ₂	CO	H ₂
Coupled Langmuir	7.0	31.4	28.9	9.0	13.8
Coupled Langmuir-Freundlich	4.2	48.9	11.6	14.3	9.9
F-H VST	4.4	24.7	12.4	5.6	20.5
IAST	6.2	38.4	23.1	9.2	23.1

물조성이 88%와 12%가 되게 제조하여 일정량을 흡착 용기에 단계적으로 주입하여 평형압력을 높여가면서 실험한 경우이다. Fig. 7은 293 K에서 순수한 H₂를 먼저 흡착시킨 후 이어서 순수한 CO₂를 단계적으로 공급해 주어 압력을 높여 가면서 흡착시킨 결과이다. Fig. 8은 313 K에서 먼저 순수한 H₂를 101.3k Pa미만으로 흡착시킨 후 303.9 kPa까지는 순수한 CO₂를 주입하여 흡착시킨 후에 607.8 kPa까지는 다시 순수한 H₂를 주입하여 흡착시킨 결과이다.

식 (27)에 의해 계산한 실험값과 이론값 사이의 오차를 Table 5에 나타내었다.

Average percent error =

$$\frac{1}{\text{No. of data}} \frac{|n_{cal} - n_{exp}|}{n_{exp}} \times 100 \quad (27)$$

CO₂에 대해서는 근소한 차이지만 coupled Langmuir isotherm보다는 coupled Langmuir-Freundlich isotherm이 잘 맞는 것으로 나타났다. 즉, 순수한 성분에 대해서 잘 맞았던 등온흡착식 형태를 이용했을 때 혼합 성분에 대해서도 잘 맞는다는 결과이다. Coupled Langmuir isotherm과 IAST는 CO₂의 분압이 높아짐에 따라 오차가 커지는 경향을 보여주었다. 한편, 계산과정에서 Langmuir isotherm을 사용한 IAST가 coupled Langmuir isotherm과 비슷한 예측정확도를 보여주었기 때문에 반복계산법에 의한 IAST를 사용할 필요성이 발견되지 않았다. F-H VST는 coupled Langmuir-Freundlich isotherm과 비슷한 예측 정확도를 보여주었다. F-H VST를 사용하여 혼합기체의 흡착이 일어나는 흡착탑 내의 거동을 예측하는 수치모사를 하려면 계산과정이 복잡해지기 때문에 반복계산이 필요없는 coupled Langmuir-Freundlich isotherm이 가장 적절할 것으로 사료된다.

H₂ 경우에는 CO₂에 비해서 오차가 상당히 크게 발생하였다. CO₂에서와는 달리 H₂에 대한 오차는 coupled Langmuir-Freundlich isotherm 보다 coupled Langmuir isotherm을 사용했을 때 더 적게 나타났다. 가장 적은 오차를 발생시킨 것은 F-H VST였다. 이상에서 살펴본

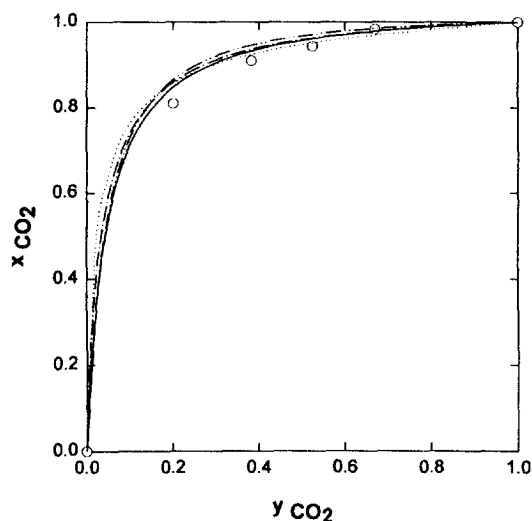


Fig. 9. Comparison of predicted models with experimental data for CO₂-H₂ binary mixtures on activated carbon at 333 K (P=202.6 kPa).

- Coupled Langmuir isotherm
- Coupled Langmuir-Freundlich isotherm
- .- Flory-Huggins vacancy solution theory
- ... Ideal adsorbed solution theory

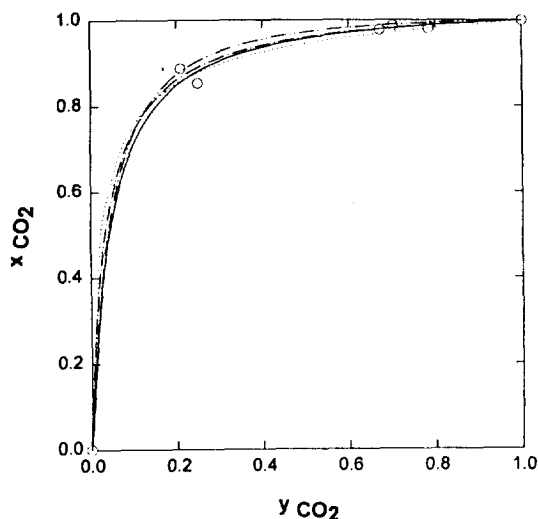


Fig. 10. Comparison of predicted models with experimental data for CO₂-H₂ binary mixtures on activated carbon at 333 K (P=303.9 kPa).

- Coupled Langmuir isotherm
- Coupled Langmuir-Freundlich isotherm
- .- Flory-Huggins vacancy solution theory
- ... Ideal adsorbed solution theory

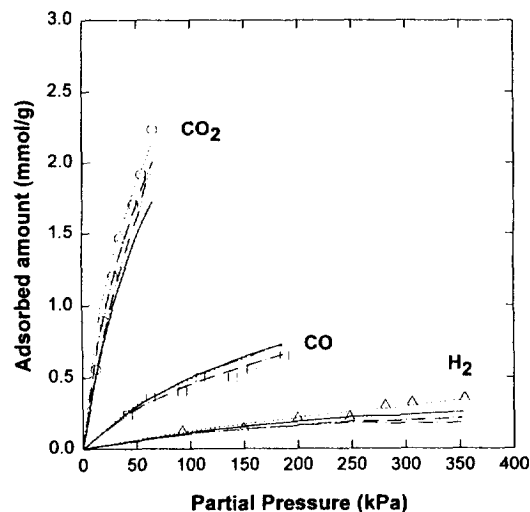


Fig. 11. Adsorption equilibria for CO₂-CO-H₂ ternary mixture on activated carbon at 293 K.

- Coupled Langmuir isotherm
- Coupled Langmuir-Freundlich isotherm
- .- Flory-Huggins vacancy solution theory
- ... Ideal adsorbed solution theory

것처럼 이성분이 동시에 존재하는 시스템에서 특정 등온흡착 모델을 사용하여 각 성분의 흡착량을 예측할 때의 정확도가 성분에 따라서 달라짐을 알 수 있었다.

Fig. 9와 10은 각각 202.6 kPa와 303.9 kPa에서의 상평형도를 나타낸 것이다. 상평형도를 얻기 위한 실험에서는 흡착용기 전체의 압력을 정확하게 유지하면서 기상과 고상에서의 조성을 변화시켜야만 한다. 본 실험에서는 $\pm 2\%$ 의 오차범위 내에서 압력을 유지시키면서 실험 데이터를 구하였다. CO₂와 H₂의 흡착능력의 차이가 매우 크기 때문에 상평형실험에서 오차가 수반되었으나 전반적으로 네 가지 이론에 잘 부합되는 것으로 보여졌다.

4-3. CO₂-CO-H₂ 삼성분계 혼합기체의 흡착

Fig. 11과 12는 293 K에서의 CO₂-CO-H₂ 삼성분계의 흡착평형을 나타낸 것이다. Fig. 11은 원료기체의 조성을 CO₂ : CO : H₂ = 25 : 32 : 43으로 제조하여 흡착용기에 단계적으로 주입시켜 압력을 높여가며 실험한 결과이고, Fig. 12는 CO₂ : CO : H₂ = 14 : 18 : 68의 조성비율 갖는 원료기체를 흡착용기에 공급하며 실험한 결과이다. 삼성분 흡착평형일 경우 이성분 흡착평형과 마찬가지로 네 가지 이론식들에 의해 실험결과가 비교적 잘 예측된 것으로 나타났다.

실험적으로 측정된 CO₂의 흡착량을 흡착모델에 의한

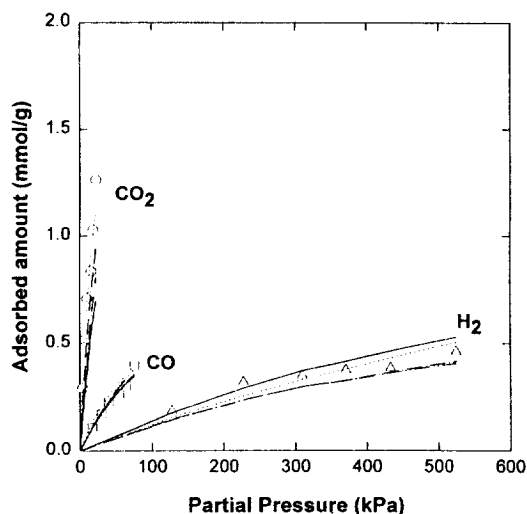


Fig. 12. Adsorption equilibria for CO_2 -CO- H_2 ternary mixture on activated carbon at 293 K.

- Coupled Langmuir isotherm
- Coupled Langmuir-Freundlich isotherm
- ... Flory-Huggins vacancy solution theory
- - - Ideal adsorbed solution theory

예측치와 비교해 보면 coupled Langmuir isotherm은 28.9%의 오차를 나타내었고 coupled Langmuir-Freundlich isotherm은 11.6%, F-H VST는 12.4%, IAST는 23.1%의 예측 오차를 나타내었다. 이러한 결과를 통해 coupled Langmuir-Freundlich isotherm이 혼합기체 중 CO_2 의 흡착량을 가장 잘 예측해 주는 모델인 것으로 판단된다. Langmuir isotherm을 기반으로 한 IAST는 coupled Langmuir isotherm에 비해서 더 좋아진 예측치를 나타내었다. 이를 토대로 보면 IAST에 Langmuir-Freundlich isotherm을 적용시킬 경우에는 좀더 정확한 예측치를 나타낼 것으로 추정된다. 그러나 coupled Langmuir-Freundlich isotherm은 반복계산을 하지 않고도 비교적 정확히 평형흡착량을 예측할 수 있으므로 반복계산이 필요한 IAST보다는 더 적합한 모델로 판단된다.

삼성분 혼합기체의 흡착실험 데이터 중 CO의 흡착량을 흡착 예측치와 비교해 보면 coupled Langmuir isotherm은 9.0%의 오차를 보였고 coupled Langmuir-Freundlich isotherm은 14.3%, F-H VST는 5.6%, IAST는 9.2% 오차를 나타냄으로써 F-H VST가 가장 정확한 예측도를 나타낸 것으로 관찰되었다. CO_2 경우와는 달리 IAST와 coupled Langmuir isotherm이 예측 정확도가 거의 비슷하게 나타났다. 한편 혼합기체 상에서 CO_2 및 H_2 흡착의 경우와는 달리 CO에 있어서는 coupled Lang-

muir-Freundlich isotherm이 오히려 다른 이론보다는 큰 오차를 나타내었다. 이는 순수한 CO의 흡착이 Langmuir-Freundlich isotherm과 Langmuir isotherm, 그리고 F-H VST에 똑같이 잘 적용이 되었기 때문에 굳이 복잡한 형태의 등온식을 사용하지 않아도 순수성분의 흡착평형을 정확히 묘사해 줄 수 있는 식이면 혼합기체의 흡착평형도 정확히 예측할 수 있는 것으로 사료되었다. CO/H_2 흡착시스템에 비해서 CO_2/H_2 흡착시스템은 비이상성이 더 크기 때문에 단순한 흡착모델식을 적용시킬 때에 더 큰 오차를 가져올 수 있다.

삼성분 중 흡착능력이 제일 작은 H_2 의 경우에는 coupled Langmuir isotherm이 13.8%의 오차를 보였고 coupled Langmuir-Freundlich isotherm이 9.9%, F-H VST는 20.5%, 그리고 IAST는 약 23.1%의 예측 오차를 나타내었다. 이 경우에도 CO_2 에서처럼 coupled Langmuir-Freundlich isotherm의 오차가 가장 적게 나타났다. IAST가 coupled Langmuir isotherm보다 오히려 오차가 더 크며 다른 이론들에 비해서 전반적으로 흡착량을 가장 적게 예측한 것으로 나타났다. H_2 의 흡착량이 상당히 작기 때문에 함께 존재하는 훨씬 더 강한 흡착성분인 CO_2 및 CO의 분자들이 점유하는 단층흡착분율이 커짐에 따라 비이상성이 증가하여 H_2 의 흡착량이 작게 예측될 수 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 CO_2 -CO- H_2 삼성분 혼합기체에서는 CO_2 와 H_2 의 흡착은 coupled Langmuir-Freundlich isotherm이 가장 잘 실험 데이터를 예측해 주었으며 CO의 흡착은 F-H VST가 가장 잘 예측해 주었다. CO의 경우에는 CO_2 와 H_2 의 실험 데이터를 잘 예측해 주었던 coupled Langmuir-Freundlich isotherm보다는 오히려 coupled Langmuir isotherm과 IAST가 오히려 더 정확한 결과를 보여 주었다. 따라서 어느 한 특정한 흡착등온식이 삼성분계 각 기체성분의 흡착평형 모두를 가장 잘 예측해 주지를 못하였다. Langmuir isotherm을 기반으로 한 IAST는 강한 흡착성분에서는 coupled Langmuir isotherm보다 잘 맞았지만 가장 약한 흡착성분에서는 이론값에 비해 실험값이 더욱 작게 나왔다.

혼합기체의 흡착평형 예측결과를 실험 데이터와 비교할 때 성분에 따라서 네 가지 등온흡착식들의 비교가 달라지지만 그들 사이의 차이는 작은 것으로 나타났다. 각 성분에 대한 오차들을 동시에 고려하고 사용의 편리성을 감안한다면 coupled Langmuir-Freundlich isotherm이 삼성분을 동시에 포함하는 흡착공정을 묘사할 때에 적절한 등온식인 것으로 판단된다.

5. 결 론

메탄을 분해반응의 주생성물인 H₂, CO₂, CO 혼합물의 분리를 위해서 필요한 이들 성분의 흡착특성을 조사하였다. 활성탄에 대한 순수기체와 혼합기체의 흡착실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 흡착량 크기 순서가 CO₂, CO, H₂ 순서이며 각 기체의 흡착량은 온도가 증가할수록 감소하고 등온흡착곡선의 기울기가 선형에 가까워짐을 알 수 있었다. 이론 흡착등온식 속의 파라미터들이 온도의 함수로 적절히 구해졌다.

(2) 순수성분의 흡착을 표현해 주기 위한 식으로써 Langmuir isotherm, Langmuir-Freundlich isotherm 및 Flory-Huggins vacancy solution theory(F-H VST)를 사용하였으며 세 식 모두 흡착실험 데이터에 잘 맞았으나, 그 중에서도 F-H VST와 Langmuir-Freundlich isotherm이 가장 잘 맞는 것으로 나타났다.

(3) 순수기체의 흡착 데이터로부터 얻어진 파라미터들만을 가지고 이성분계의 흡착평형의 예측이 비교적 잘 이루어지는 것으로 나타났다. H₂의 흡착량은 CO₂에 비해 상대적으로 매우 적은 양이 흡착되었기 때문에 실험에 의한 오차가 비교적 크게 발생하였다. 혼합기체의 흡착량을 예측하기 위해 사용한 식 중에서 실험 데이터와 일치하는 정도가 CO₂에 대해서는 coupled Langmuir-Freundlich isotherm이 가장 우수했으며 H₂에 대해서는 F-H VST가 가장 우수하였다.

(4) 삼성분 혼합기체의 흡착평형 실험결과도 네가지 이론식들에 의해 비교적 잘 예측되었다. 삼성분이 동시에 흡착할 때 CO₂와 H₂에 대해서는 coupled Langmuir-Freundlich isotherm이 가장 잘 맞았으며 CO에 대해서는 F-H VST가 가장 잘 맞았다. 이성분과 삼성분 흡착에서 어느 특정 이론식이 모든 경우에 항상 제일 우수하지 못했다.

(5) 실험결과로부터 얻어진 순수기체 및 혼합기체의 흡착특성을 각 이론식에 적용한 결과, 계산의 편리함과 정확도를 고려하였을 때 coupled Langmuir-Freundlich isotherm이 적절한 흡착등온식인 것으로 판명되었다.

감 사

본 연구는 과학기술처와 대림엔지니어링의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

A : specific area of adsorbent [m²/g]

α_i : molar area of component i [m²/mol]
 B : second virial coefficient
 b_i : Henry's law constant of compound i [mmol/g·kPa]
 b_{oi} : temperature independent constant characterizing adsorption system [mmol/g·kPa]
 M : number of components
 m_i : temperature independent constant characterizing adsorption system [g/m²mol]
 n : moles of component adsorbed per mass of adsorbent [mmol/g]
 n_i^∞ : limiting amount adsorbed of pure component i [mmol/g]
 n_m^∞ : limiting amount adsorbed of mixture [mmol/g]
 n_{oi}^∞ : temperature independent constant characterizing each adsorption system [mmol/g]
 n_t : total adsorbed amount [mmol/g]
 n_i^p : amount of pure component i adsorbed at the same total pressure [mmol/g]
 P : equilibrium adsorption pressure [kPa]
 P_c : critical pressure [kPa]
 P_r : reduced pressure
 P_i : partial pressure of component i [kPa]
 P_i^p : equilibrium pressure for pure i corresponding to spreading pressure [kPa]
 Q : heat of adsorption [J/mol]
 q : moles of component adsorbed per mass of adsorbent [mmol/g]
 q_{max} : limiting amount adsorbed of pure component [mmol/g]
 r_i : temperature-independent constant characterizing adsorption system [K]
 R : gas constant [J/mol·K]
 T : temperature of adsorption system [K]
 T_c : critical temperature [K]
 T_r : reduced temperature
 x_i : mole fraction of component i in adsorbed phase
 x_j^v : mole fraction of component j in vacancy solution representing adsorbed phase
 y_i : mole fraction of component i in gas phase

그리스 문자

α : sticking probability of accommodation coefficient for adsorption
 α_{ij} : parameter describing nonideality in adsorbed phase induced by interaction between species i and j
 α_{iv} : parameter describing nonideality in adsorbed phase induced by interaction between species

i and v
 γ_i^s : activity coefficient of component i in surface phase
 θ : fractional coverage
 k : Boltzmann constant
 v : collision frequency of gas molecules striking the surface
 π : spreading pressure
 σ : standard deviation
 ϕ_i : fugacity coefficient of component i in gas phase
 Ψ : function
 Ψ_i^s : spreading pressure of component i

상첨자

$-$: experimental value
 o : pure component
 s : adsorbed phase
 ∞ : limiting value

하첨자

A : adsorption cell
 i, j : component
 L : gas supply cell

m : mixture
 t : total
 v : vacancy

참고문헌

1. 한국과학기술연구원, "혼합기체의 분리를 위한 PSA 공정의 개발과 설계기술에 관한 연구" 보고서(1993).
2. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons(1984).
3. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworth Publishers, Boston(1987).
4. Myers, A. L. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **11**, 121 (1965).
5. LeVan, M. D. and Vermeulen, T.: *J. Phys. Chem.*, **85**, 3247(1981).
6. Suwanayuen, S. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **26**, 68(1980).
7. Suwanayuen, S. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **26**, 76(1980).
8. Cochran, T. W., Kabel, R. L. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **31**, 268(1985).