

## H<sub>2</sub>/CO 혼합기체의 고압흡착평형에 관한 연구

한상섭\* · 이한주†

연세대학교 공과대학 화학공학과, \*산업기술연구소  
(1995년 3월 10일 접수, 1995년 6월 30일 채택)

### A Study on Adsorption Equilibrium of H<sub>2</sub>/CO Mixture at Elevated Pressure

Sangsup Han\* and Hanju Lee†

Dept. of Chem. Eng., College of Eng.,

\*Engineering Research Institute, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received 10 March 1995; accepted 30 June 1995)

#### 요 약

흡착평형에 대한 정보로부터 zeolite 5A는 CO 기체에 대한 선택성이 매우 크다는 것을 확인하였으며, 이에 대한 흡착분리공정에의 응용가능성을 확인하였다. 또한 혼합물에 대한 흡착평형 예측모형(확대형 Langmuir 모형, LRC 모형, D-R 모형 그리고 W-빈자리 용액모형) 중 LRC 모형이 가장 우수한 예측성을 보였으며 이 모형의 각 매개변수를 온도의 함수로 적절히 표현가능하였다. 또한 LRC 모형은 수학적으로 간단하고, 흡착량에 대해 양함수형을 띄고 있기 때문에 파과 및 PSA 공정모사와 같은 흡착분리공정을 해석하기 위한 흡착평형항에 대한 이용에 가장 적합함을 확인하였다.

**Abstract**—The results of adsorption equilibria of pure gases(H<sub>2</sub>, CO) as well as their binary mixture on pelletized 5A zeolite showed strong selectivity for CO and found applicability to adsorption processes. For mixed gas adsorption isotherm, extended Langmuir model, loading ratio correlation(LRC), Dubinin-Radushkevich model, and Wilson-vacancy solution model(W-VSM) were compared, and the LRC model showed the smallest average relative deviation and temperature dependencies of its parameters could be suitably expressed by an appropriate mathematical form. Also this model, although not thermodynamically rigorous, was the most useful isotherm for the simulation of breakthrough curve and PSA process because of its mathematical simplicity, noniterative procedure for the calculation and reduction of computation time.

#### 1. 서 론

흡착공정은 일반적으로 단일성분 및 다성분 혼합기체의 흡착평형에 관계된 현상을 포함하고 있는데 문헌상에는 순수성분의 흡착자료를 일부 찾아볼 수 있으나, 다성분계에 대한 흡착평형 자료는 그리 많지 않은 형편이다. 더구나 대부분의 흡착공정들은 고압하에서의

단일성분 및 다성분 흡착평형자료를 필요로 하지만 몇몇의 연구[8, 9, 12, 15, 17]를 제외하고는 고압하에서의 흡착평형 데이터들이 부족할 뿐만 아니라 이러한 문헌상의 자료 역시 적용할 범위가 국한되어 있는 실정이다.

복잡한 흡착평형실험을 최소화하고 이들 공정의 정확한 설계와 모사를 위해 측정이 비교적 간단하고, 정확한 단일성분에 대한 흡착평형자료로부터 실험에 의

하지 않고 혼합물의 흡착평형을 예측할 수 있는 방법의 개발 및 개선에 많은 연구가 수행되어 왔다[7, 13, 20, 22, 27].

다성분계에 대한 흡착평형자료의 습득은 구성성분의 조성, 온도, 압력 그리고 흡착제의 특성 등에 의존하기 때문에 많은 시간과 해석을 요하므로 성분의 수가 증가함에 따라 구성계의 흡착평형을 평가하기 위해 측정해야 할 가지는는 더욱더 증가하는 번거로움이 있기 때문에 단일성분과 혼합물 흡착자료간의 상관관계 규명 및 예측을 위한 흡착평형 모형이 중요하게 된다.

본 연구는 성형 zeolite 5A를 이용하여 H<sub>2</sub>와 CO 순수기체 및 이들로 구성된 이성분 혼합물(H<sub>2</sub>/CO)에 대해 실제 공정조건의 온도(288-313 K) 및 압력(0-27 atm) 하에서의 흡착평형실험을 행하고, 순수성분에 대한 흡착자료를 이용하여 흡착량에 대해 양함수형인 확대 Langmuir 모형, LRC 모형, 그리고 음함수형인 퍼텐셜이론과 빈자리 용액모형에 대해 예측평가하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. Langmuir형 등온식

Langmuir 접근방식은 흡착계에서 흡착속도와 탈착속도가 같은 동적 평형이라고 가정하는 속도론적 접근 방식으로서 물리흡착과 화학흡착의 경우에 가장 간단하고 유용한 흡착등온선이며 이는 다음과 같이 표현된다.

$$\theta = \left( \frac{q}{q_m} \right) = \frac{BP}{1+BP} \quad (1)$$

또한 n 성분에 대해 단순확대하면 다음과 같이 표현된다.

$$\theta_i = \frac{B_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n B_j P_j} \quad (2)$$

혼합물에 대한 확대 Langmuir식에 있어서와 마찬가지로 혼성 Langmuir-Freundlich 식도 또한 n성분 혼합물로 확대될 수 있다.

$$q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n B_j P_j^{1/n_j}} \quad (3)$$

이 때 비  $q/q_m$ 를 용량비(loading ratio)라 하며, 이로 표시된 흡착평형식을 LRC(loading ratio correlation)라 일컫는데, 확대 Langmuir 식과 같이 이러한 LRC 식도 엄정한 이론적 기초가 결여되어 있으나, 수학적 단순

성과 흡착량에 대한 양함수형태를 띠고 있기 때문에 확대 Langmuir 식과 LRC 식은 흡착탑 및 주기적 기체 분리공정의 모형화와 설계에 지배적으로 이용되어 오고 있다[25].

LRC식에 관계된 매개변수들은 온도의 함수로 표시하여 사용되는데 가장 적절한 형태는 다음과 같다.

$$q_m = k_1 + k_2 T \quad (4)$$

$$B = k_3 \exp(k_4/T) \quad (5)$$

$$n = k_5 + k_6/T \quad (6)$$

### 2-2. 퍼텐셜 이론

축적된 흡착공간 체적(W)은 흡착퍼텐셜( $\epsilon$ )의 함수가 된다.

$$v = f(\epsilon) \quad (7)$$

이함수는 특정 기체-고체의 특성을 내포하며, 이 특성곡선은 흡착퍼텐셜이 온도와 무관한 분산력의 일을 나타내므로 온도와 무관하다. 흡착공간의 체적(W)은  $qV_m$ 이며, q는 흡착제 단위질량당 흡착된 몰수,  $V_m$ 은 몰당 부피이다. 특성곡선은  $qV_m$ 과  $RT \ln(P_o/P)$ 를 도식하여 얻게 된다. 흡착은 모세관 응축에 의하며 마주 보는 벽들로부터의 중첩되는 역장의 결과로 증가된 흡착퍼텐셜의 영향이 지배적이다. 그 특성곡선은 Dubinin-Astakhov식으로 주어지는데  $n=2$ 인 경우에 대한 표현은 다음과 같다.

$$v = W_0 \exp\left(-K \frac{\epsilon^2}{\beta^2}\right) \quad (8)$$

위의 식 (8)을 Dubinin-Radushkevich 식이라 하며, 다시 쓰면

$$\ln \frac{v}{W_0} = -D \left[ \ln \frac{P_o}{P} \right]^2 \quad (9)$$

이 된다.

비이상적 거동에 대해서는 식 (9) 중의  $\ln(P_o/P)$ 가 fugacity의 형태로 된  $\ln(f_o/f)$ 로 대체된다.

Bering 등[25]은 위의 Dubinin-Radushkevich식을 혼합기체 흡착에 확대시켰는데 다음식으로 표현된다.

$$q_i = \sum q_i = \frac{W_0}{\sum X_i V_{m_i}} \exp \left[ -\frac{KR^2 T^2}{(\sum X_i \beta_i)^2} \left( \sum X_i \ln \frac{P_{o_i}}{P_i} \right)^2 \right] \quad (10)$$

여기서,  $\frac{1}{\sqrt{K}} = \sum \frac{X_i}{\sqrt{K_i}}$

또한, 흡착상에서 물분율의 합은 1이 되며, 식 (10)에 대한 해를 구하기 위하여 흡착량에 관계된 이성분 혼합물에 대한 Lewis[8] 관계식을 이용한다.

$$\frac{q_1}{q_1^0} + \frac{q_2}{q_2^0} = 1 \quad (11)$$

### 2-3. 빈자리 용액모형(VSM : Vacancy Solution Model)

빈자리 용액모형은 용액열역학을 기초로한 흡착평형의 상관관계와 예측모형 중에서 가장 널리 이용되어 왔다.

기상과 흡착상의 상평형조건과 여러 관련식을 결합하면 흡착상에 대한 상태방정식이 다음과 같이 된다.

$$\pi = - \frac{RT}{\bar{a}_v} \ln \gamma_v^s X_v^{s,e} \quad (12)$$

과잉성질들은 Lucassen-Reynders[10]의 분할표면 정의에 의해 표현되며, Cochran[4]은 상태방정식, Gibbs 흡착식 그리고 분할표면의 결합을 통해 다음과 같은 흡착등온식을 얻었다.

$$P = \left[ \frac{q_i^{s,\infty}}{b_i} \frac{\theta}{1-\theta} \right] \left[ \exp \int \frac{d \ln \gamma_v^s}{\theta} \right] \left[ \lim_{\theta \rightarrow 0} \exp \int \frac{d \ln \gamma_v^s}{\theta} \right] \quad (13)$$

혼합기체의 경우, 평형에서 기상과 흡착상의 화학퍼텐셜이 같으므로 다음과 같은 평형관계가 성립한다.

$$\Phi_i Y_i P = \gamma_i^s X_i \frac{q_m^{s,\infty}}{q_m^{s,\infty}} \exp \left[ \frac{\Delta G_i^0}{RT} \right] \exp \left[ \frac{\pi \bar{a}_i}{RT} \right] \quad (14)$$

Lucassen-Reynders에 의한 분할표면 정의로부터 2 성분 혼합기체에 대한 한계흡착량은 다음과 같이 표현되며,

$$q_m^{s,\infty} = X_1 q_1^{s,\infty} + X_2 q_2^{s,\infty} \quad (15)$$

그리고 전개압항은 다음과 같이 표현된다.

$$- \frac{\pi \bar{a}_i}{RT} = \left[ 1 + \frac{q_m^{s,\infty} - q_i^{s,\infty}}{q_m^{s,\infty}} \right] \ln \gamma_v^s X_v^s \quad (16)$$

Cochran[4]은 따라서 최종 흡착평형관계식을 다음과 같이 나타내었다.

$$\Phi_i Y_i P = \gamma_i^s X_i \frac{q_m^{s,\infty}}{q_m^{s,\infty}} \frac{q_i^{s,\infty}}{b_i} \left[ \lim_{X_i^s \rightarrow 0} \frac{1}{\gamma_i^s} \right] \exp \left[ \frac{\pi \bar{a}_i}{RT} \right] \quad (17)$$

기체의 종류에 관계없이 다성분 흡착의 경우 식 (17)은 일반적인 형태이며 임의의 선택된 활동도계수식에 적용가능하게 된다. 활동도계수는 여러 관련식을 적용할

수 있게 되는데, 이 중 Wilson에 의한 활동도계수식을 선정할 경우 조성의존성에 대한 일반적인 형태는 Prausnitz에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$\ln \gamma_i^s = 1 - \ln \left[ \sum_{j=1}^n X_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{j=1}^n \left[ \frac{X_j \Lambda_{ij}}{\sum_{j=1}^n X_j \Lambda_{ij}} \right] \quad (18)$$

Suwanayuen과 Danner[22, 23]는 흡착상의 비이상성을 고려한 Wilson 활동도계수식을 사용하여 다성분계의 흡착등온식을 다음과 같이 나타내었다.

$$P = \left[ \frac{q_i^s}{b_i} \frac{\theta}{1-\theta} \right] \left[ \Lambda_{i3} \frac{1 - (1 - \Lambda_{31})\theta}{\Lambda_{i3} + (1 - \Lambda_{i3})\theta} \right] \exp \left[ - \frac{\Lambda_{31}(1 - \Lambda_{31})\theta}{1 - (1 - \Lambda_{31})\theta} - \frac{(1 - \Lambda_{i3})\theta}{\Lambda_{i3} + (1 - \Lambda_{i3})\theta} \right] \quad (19)$$

유사한 흡착질을 가진 계에 대하여 두 흡착질간의 상호작용을 무시하면  $\Lambda_{12}$ 와  $\Lambda_{21}$ 은 1로써 단순화시킬 수 있고, 이러한 상호작용력을 무시할 수 없는 경우에는 혼합기체 자료자체로 흡착질간의 상호작용관계를 평가해야 한다.  $\Lambda_{13}$ ,  $\Lambda_{31}$ ,  $\Lambda_{23}$ ,  $\Lambda_{32}$ 는 순수성분 흡착자료에 의해서 비선형 회귀법으로 구할 수 있고 흡착질 상호작용은 무시한다.

식 (17)로부터 아래와 같은 3성분 빈자리용액 모형에 대한 평형관계식을 얻을 수 있다.

$$\Phi_i Y_i P = \gamma_i^s X_i \frac{q_m^{s,\infty}}{q_m^{s,\infty} b_i} \exp(\Lambda_{3i} - 1) \exp \left[ \frac{\pi \bar{a}_i}{RT} \right] \quad (20)$$

이것은 2성분 흡착이므로 두 개의 흡착질에 대하여 두 개의 비슷한 독립식이 얻게 된다. 본 계와 같이 삼압이상의 흡착인 경우에 기체혼합물은 이상기체에서 벗어남으로 fugacity 계수는 상태방정식(예, Peng-Robinson 방정식)으로 구할 수 있게 된다.

## 3. 실험장치 및 방법

### 3-1. 흡착제 및 흡착질

본 실험에서 사용한 흡착제는 성형 zeolite 5A(W.R. Grace & Co.)로서 평균반경 1.57 mm(4-8 mesh)의 구형이며, 실험하기 전에 300°C에서 6시간 동안 활성화시켰다. 흡착질은 순도 99.99%의 H<sub>2</sub> 기체와 99.995%의 CO 기체를 사용하였다.

흡착질의 각 성분에 대한 물성과 흡착제의 특성은 Table 1, 2와 같다. 그리고 혼합기체는 실험장치의 loading cylinder를 이용하여 혼합하여 이용하였다.

Mercury porosimeter를 이용하여 확인한 기공크기 분포의 결과를 Fig. 1에 나타내었으며, 흡착제의 성형과

**Table 1. The properties of pure gases and their mixture**

<Single gases>	CO	H <sub>2</sub>
Molecular weight	28	2
Kinetic diameter[Å]	3.76	2.89
Critical properties		
T <sub>c</sub> [K]	132.9	33.2
P <sub>c</sub> [atm]	35.0	12.8
V <sub>c</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	92.3	64.3
Z <sub>c</sub> [-]	0.295	0.305
Molar volume at n.b.p., V <sub>nbp</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	33.0	22.6
Normal boiling temperature, T <sub>nbp</sub> [K]	81.7	20.3
*Compressibility factor, Z	0.9968	1.0006
Acentric factor, ω	0.049	-0.22
Polarizability[× 10 <sup>-25</sup> cm <sup>3</sup> ]	19.5	7.9
Quadrupole moment[× 10 <sup>-26</sup> esu·cm <sup>2</sup> ]	2.50	0.66
*Heat capacity, C <sub>pk</sub> [cal/g·K]	0.249	4.432

\*at 300 K and 11 atm.

**Table 2. Characteristics of adsorbent**

	Adsorbent
Form	zeolite 5A(sphere, W.R. Grace & Co.)
Nominal pellet size	4-8 mesh
Average pellet size	R <sub>p</sub> = 1.57[mm]
Pellet density	ρ <sub>p</sub> = 1.16[g/cm <sup>3</sup> ]
Intracrystal void fraction	ε <sub>c</sub> = 0.29[-]
*Macropore void fraction	ε <sub>m</sub> = 0.36[-]
*Average macropore radius	R <sub>a</sub> = 986[Å]
Heat capacity	C <sub>ps</sub> = 0.22[cal/g·K]
Weight fraction of crystals	ω = 0.83[-]

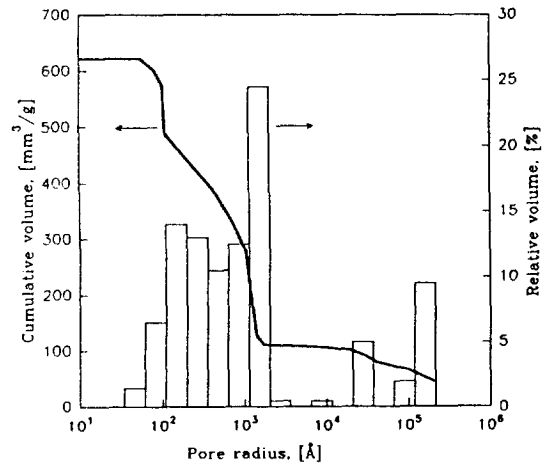
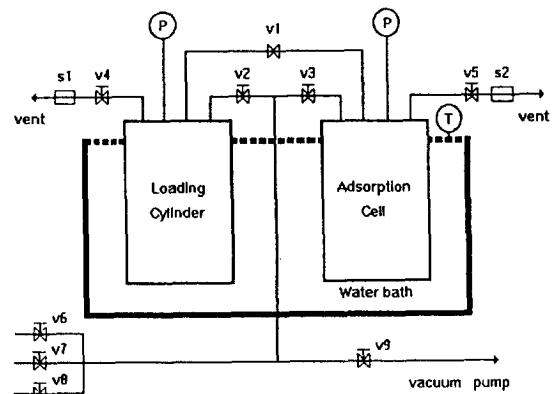
\*These values were obtained from mercury porosimetry.

정에 의해 형성된 기공분포는 거의 100-1000 Å 범위에 존재함을 알 수 있었다.

### 3-2. 실험장치 및 조작범위

본 실험에서 이용한 방법은 부피측정법으로서 실험 장치는 Fig. 2와 같다.

Loading cylinder와 adsorption cell은 두께 10 mm의 stainless steel로 제작하였으며, loading cylinder와 adsorption cell의 부피는 각각 603.2 ml와 402.1 ml이다. Adsorption cell에는 질량을 측정된 zeolite 흡착제를 충전하게 되는데 본 실험에서는 CO 순수기체와 혼합물 실험의 경우에는 60.02 g, H<sub>2</sub> 순수기체의 경우에는 218.19 g을 사용하였다. 모든 연결 line은 사각용적을 최소화하기 위해 1/8" sus tube를 사용하였고, valve는 1/8" ball valve(Whitey)를 사용하였다. 실험장치 내의 압력측정을 위해 loading cylinder와 adsorption cell에

**Fig. 1. Pore size distribution( $r_p > 40$  Å) measured by mercury porosimetry.****Fig. 2. Schematic diagram for adsorption equilibrium system.**

P: digital pressure gauge, S: sampling port, T: temperature controller, V: ball valve

연결한 digital pressure gauge(VALCOM CO.)를 사용하였으며, 실험장치는 항온조를 이용하여 일정한 온도가 유지되도록 하였다. 실험장치를 구성하는 부피와 공극은 zeolite 흡착제를 넣은 후, He 기체를 이용하여 측정하였다. 기체는 loading cylinder를 거쳐 adsorption cell로 유입되어 흡착이 일어나게 되며, 이 때 loading cylinder는 adsorption cell로 유입되기 전에 기체를 안정화시키고, 혼합기체에 대한 실험에서는 혼합조(mixing tank)로서의 기능을 하게 된다. 흡착평형을 판정하는 기준은 온도와 압력의 변화가 없고, 기상의 조성이 변하지 않는 상태를 흡착평형상태로 하였다. 또한 일정한

온도에서 실험을 행할 경우 loading cylinder에서 adsorption cell로 누적가압하여 계속해 실험을 진행하였다. Sampling port에서 채취한 시료는 G.C.로 분석하여 흡착량을 측정하였는데, 이 때 이성분 혼합기체 실험의 성분분석은 5A zeolite column을 이용하여 T.C.D.가 연결되어 있는 gas chromatography(Shimadzu GC-8A)를 사용하였다.

평형실험에서 순수기체의 경우는 288-313 K의 온도 범위와 0-27 atm의 압력범위에서, 그리고 혼합기체의 경우에는 288-313 K의 온도와 3, 10, 20 atm의 압력범위에서 흡착평형실험을 행하였다.

### 3-3. 실험방법

H<sub>2</sub>와 CO 기체에 대한 순수성분 및 혼합기체의 흡착 평형실험은 다음과 같다.

순수성분의 흡착평형실험은 먼저 진공펌프를 이용하여 실험장치 내를 진공(10<sup>-4</sup> torr)으로 유지시키고, loading cylinder 내에 기체를 주입한 후 밸브(V1)를 열어 일정량의 기체를 adsorption cell로 주입시킨다. 흡착평형이 일어날 때까지 기다린 후 온도와 압력을 측정한다. 혼합기체의 흡착평형실험의 경우에는 장치 내를 진공시키고 loading cylinder에 두 기체를 차례로 주입하여 혼합기체를 만든 후 혼합물시료를 채취하고 분석하여 혼합물의 조성을 구한다. 밸브(V1)를 열어 혼합기체를 adsorption cell로 유입시키고 최종 흡착평형압력이 될 때까지 기다린 후, 압력과 온도를 측정하고 시료를 채취하여 분석한다.

Adsorption cylinder 부분의 기상조성은 G.C.로 분석하여 결정하고 각 성분의 흡착량 자료는 물질수지를 이용해 구하는데, 흡착평형 전을 (1), 후를 (2)로 보고, 두 cylinder에서 i성분에 대한 물질수지를 이용하여 얻는다.

$$\frac{y_i P_i V_i}{Z_i R T_i} \Big|_1 = \frac{y_i P_i V_i}{Z_i R T_i} \Big|_2 + \frac{y_i P_a V_a}{Z_a R T_a} + M n x_i \quad (21)$$

(i=1, ..., n)

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (22)$$

## 4. 실험결과 및 고찰

흡착평형실험에 의해 흡착량을 계산하기 위해서는 물질수지식[식 (21)]이 필요하며, 이 때 상태방정식의 압축인자와 fugacity계수는 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 Sandler[21]가 제공한 프로그램을 통해 구하였고, 혼합물의 경우에는 mixing rule에 의해 결정

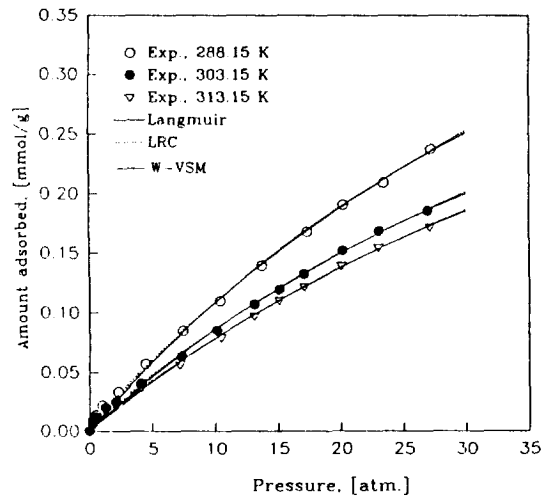


Fig. 3. Equilibrium adsorption for pure H<sub>2</sub> gas on zeolite 5A.

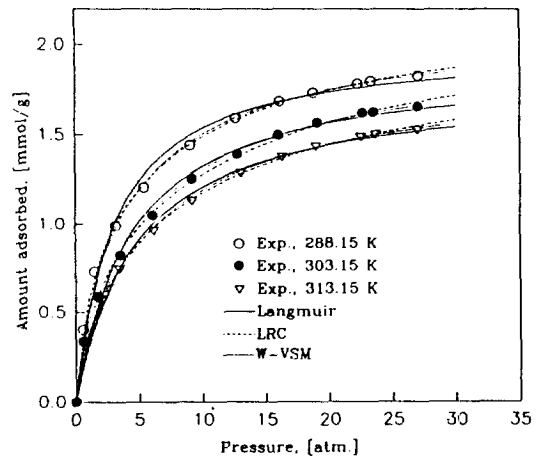


Fig. 4. Equilibrium adsorption for pure CO gas on zeolite 5A.

해야 할 온도만의 함수인  $a(T)$  값을 구하기 위해 수소 혼합물에 대한 상태방정식의 이성분 상호작용 매개변수 (binary interaction parameter)를 Nishiumi[14]가 제시한 관계식을 사용하였다.

### 4-1. 순수기체의 흡착평형 및 예측

성형 제올라이트 5A에 대한 H<sub>2</sub> 및 CO 기체의 흡착 실험은 288-313 K의 온도범위와 0-27 atm의 압력범위에서 수행하였으며, 순수성분에 대한 각 모형의 예측 유형을 실험자료와 함께 Fig. 2-3에 나타내었다.

H<sub>2</sub> 기체(Fig. 3)는 적은 흡착량을 보이면서 압력에

**Table 3. Related parameter values of several equilibrium models(T≡[K])**

Langmuir model			
component	temperature	$q_m$ , [mmol/g]	B, [1/atm]
CO	288.15	1.9968	0.3320
	303.15	1.9015	0.2293
	313.15	1.7824	0.2110
H <sub>2</sub>	288.15	0.7119	0.0181
	303.15	0.5807	0.0175
	313.15	0.5713	0.0160
LRC model(Langmuir-Freundlich equation)			
		$q_m$ , [mmol/g]	B, [1/atm]
CO	288.15	2.3856	0.3160
	303.15	2.4468	0.2205
	313.15	2.1311	0.2104
H <sub>2</sub>	288.15	1.2721	0.0123
	303.15	1.0729	0.0115
	313.15	1.0130	0.0108
Potential theory(Dubinin-Radushkevich equation)			
		$W_0$ , [cm <sup>3</sup> /g]	$k$ (or $\beta$ ), [-]
CO full range	0.412	1.0	4.343E-11
H <sub>2</sub>		0.8	5.325E-11
Vacancy solution model(using Wilson equation)			
		$q_m$ , [mmol/g]	$b$ , [mmol/g·atm]
CO	288.15	2.1334	0.9753
	303.15	1.9714	0.3953
	313.15	1.8538	0.3661
H <sub>2</sub>	288.15	3.0031	0.0136
	303.15	2.0606	0.0108
	313.15	1.8836	0.0097

따라 대체로 선형적인 결과를 나타내었으며, CO 기체 (Fig. 4)는 저압영역에서 급격히 증가하고 고압영역에서는 완만한 흡착량의 증가를 나타내어 한계흡착량을 가지적으로 확인할 수 있었다.

Langmuir 모형, LRC 모형, D-R 모형, 그리고 W-VSM들을 실험자료와 관계된 최적화를 통해 매개변수들을 구하게 되는데, 이 때 D-R 모형에 관계된 매개변수들을 제외하고는 IMSL에 수록되어 있는 UNLSF 비선형최소제곱법을 이용하였다.

각 모형에 대한 매개변수들을 Table 3에 요약정리하였다. 이 매개변수들은 모형의 제한성 내에 존재하였으며 열역학적인 의미와도 부합되었다. 또한 공정모사 및 설계에 자주 이용되는 흡착량에 대해 명시형인 LRC 모형의 매개변수를 가장 적절한 온도의 함수로 나타낸 것을 Table 4에 수록하였다.

LRC 모형, D-R 모형, 그리고 W-VSM 모형들은 3% 내의 오차범위에서 잘 예측하고 있으나, Langmuir 모

**Table 4. LRC(Langmuir-Freundlich) parameter values correlated with temperature**

	CO	H <sub>2</sub>
$q_m = k_1 + k_2 T$	$k_1 = 5.051$ , $k_2 = -9.054E-3$	$k_1 = 4.314$ , $k_2 = -1.060E-2$
$B_i = k_3 \exp(k_4/T)$	$k_3 = 1.137E-3$ , $k_4 = 1.617E+3$	$k_3 = 2.515E-3$ , $k_4 = 4.582E+2$
$n_i = k_5 + (k_6/T)$	$k_5 = 0.5245$ , $k_6 = 2.565E+2$	$k_5 = 0.9860$ , $k_6 = 4.303E+1$
$q_m \equiv$ [mmol/g], $B \equiv$ [1/atm], $n_i \equiv$ [-], $k_1 \equiv$ [mmol/g], $k_2 \equiv$ [mmol/g·K], $k_3 \equiv$ [1/atm], $k_4 \equiv$ [K], $k_5 \equiv$ [-], $k_6 \equiv$ [K]		

형의 경우에는 매개변수가 2개만을 가지고 있기 때문에 CO 기체에 대해서는 평균오차가 5%로 만족스럽지 못한 예측을 하였다. 그러나 각 모형들은 저압영역(2 atm 이하)을 제외하면 1.5% 미만의 오차를 보였다. LRC 모형에 대한 실험값과 예측값을 비교하여 Fig. 8에 나타내었다.

용액열역학 모형 중 가장 일반적으로 이용되는 것이 빈자리 용액모형이다. 하지만 이제까지 제시된 모형들은 혼합물의 비이상성이 큰 경우에는 대부분 잘 예측할 수 없다[26]. 활동도계수식을 달린 W-VSM 모형의 유사형인 Flory-Huggins VSM(FH-VSM)이 있으나, 이는 Cochran[4]이 지적했듯이 그 범용성이 W-VSM보다 제한된다. 최근에는 W-VSM과 FH-VSM에 대해 개선된 형태가 제시되고 있지만, 이는 더욱 까다로운 계산절차와 새로운 변수의 도입을 수반하고 있다[26].

기체혼합물의 흡착평형을 예측하는 퍼텐셜방법 중 가장 널리 이용되는 것 중의 하나가 Grant-Manes 방법[6]으로 알려져 있는데 이 방법은 활성탄계에 국한되어 적용하며 zeolite와 silica gel 등과 같은 극성흡착제에 적용하기에는 부적절하다고 보고되어 있다[11]. 최근에는 비극성 흡착제만이 아닌 다른 계에 적용한 사례[11, 24]들이 있으며 이들은 대개 친화계수(affinity coefficient)에 대해 보다 구체적인 계산을 달린 것들이다. 기존의 모형에서는 친화계수를 Dubinin과 그 동료들이 실험적인 근거하에 제시한 몰부피의 비례관계를 이용하거나, Wakasugi 등[24]에 의한 총 흡착력장( $\phi_T$ )의 비를 적용하였는데, Mehta와 Danner[11]는 순수성분 평형자료를 이용하여 각 성분에 대한 특성곡선을 일치시켜 얻는 coalescing factor( $k_c$ )를 적용하였다. 본계와 같이 흡착질의 성질이 상당히 다르고 흡착질이 극성임을 고려할 경우 흡착질의 물성만을 고려한 친화계수의 도입은 넓은 범위의 흡착제에 적용하기에는 한계성이 있기 때문에 Mehta와 Danner가 제시한 coalescing factor 개념이 보다 적절하다고 할 수 있다. 실제로

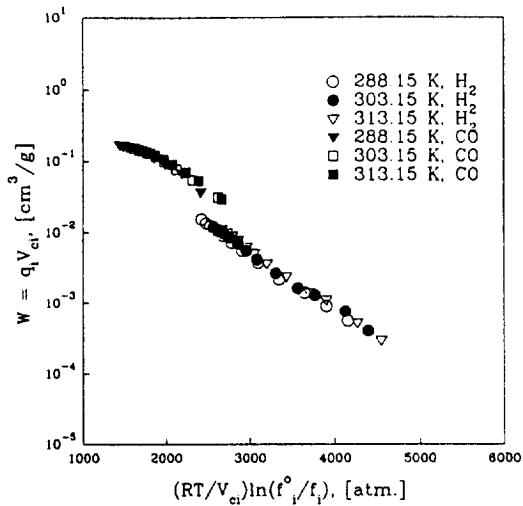


Fig. 5. Characteristic curves for adsorption of  $H_2$  and CO gas on zeolite 5A.

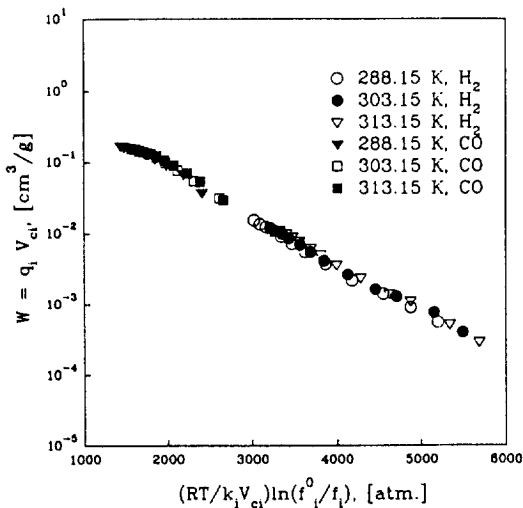


Fig. 6. Coalesced characteristic curve for adsorption of  $H_2$  and CO gas on zeolite 5A ( $k_{H_2}=0.80$ ,  $k_{CO}=1$ ).

본 계의 순수성분데이터를 해석하기 위해 물체적비와 총 흡착력장의 비를 적용하여 보았으나 잘 맞지 않았다 [CO기체를 기준으로 한 경우,  $\beta_{H_2}=0.685$ (물체적의 비),  $\beta_{H_2}=0.346$ (흡착력장의 비)]. 따라서 본 계의 해석도 흡착질-흡착제간의 상호작용에 관한 정보를 가지고 있는 coalescing factor를 도입하였다.

또한 퍼텐셜이론에 관련된 흡착물체적( $V_m$ )과 포화 압력( $P_0$ )의 계산이 중요하게 되는데 이에 대한 계산법은 임계치와 끓는점을 이용하여 구하는 외삽 혹은 내삽법이

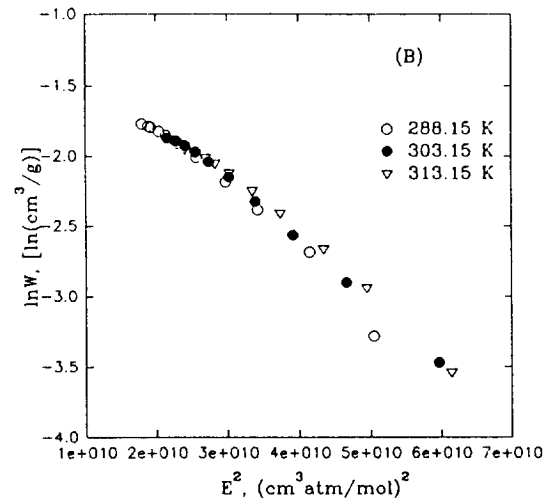
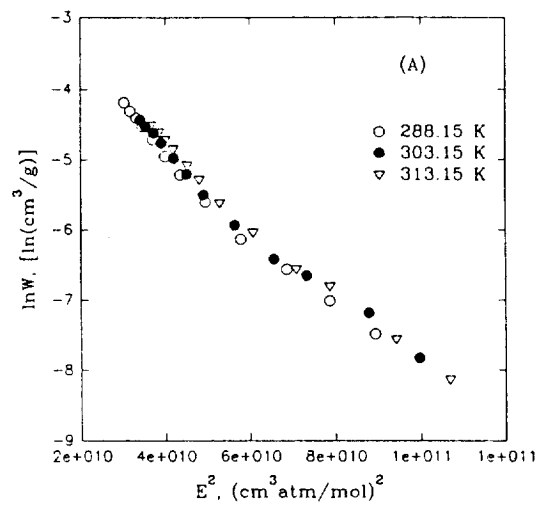


Fig. 7. Dubinin-Radushkevich plots for pure gas adsorption on zeolite 5A[(A)  $H_2$  gas, (B) CO gas].

있으며 범용적으로 이용할 수 있는 방법이 존재하지 않는다. 물체적은 임계점에서의 물체적으로하여, 일반 문헌자료를 이용하였으며, 포화압력은 열역학에 관련된 물성치를 이용하여 유일하게 적용할 수 있는 환산 Kirchhoff 식을 사용하였다[15, 16].

Fig. 5는 zeolite 5A 흡착제에 대한  $H_2$  및 CO 순수 기체의 특성곡선을 도식한 것으로 두 기체의 성질이 매우 다르다는 것을 알 수 있으며 퍼텐셜이론의 큰 장점 중의 하나인 온도에 대한 무관함을 나타내야 하는데, 도식해 본 결과에 의하면 분산성은 그리 크지 않았으나, 낮은 압력부분에서는 약간의 분산성을 나타내었다.

Coalescing factor를 이용하여 단일곡선으로 일치시킨

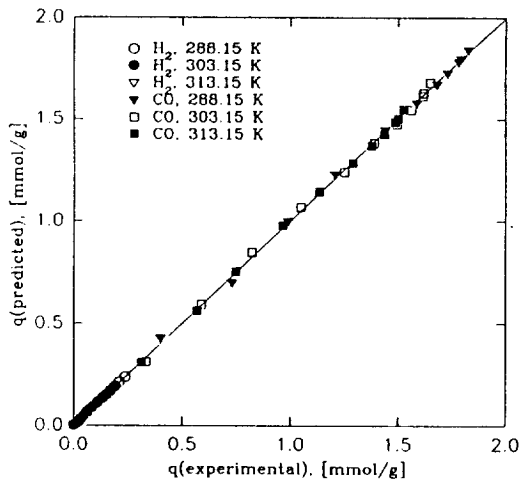


Fig. 8. Comparison of adsorbed amount with that predicted by LRC model for pure CO and H<sub>2</sub> gas.

것을 Fig. 6에 나타내었으며, 이 때 coalescing factor는  $(RT/V_a) \ln(f''/f')$  축을 이동하여 구하였다. Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 잘 일치됨을 확인하였다. Fig. 7은 D-R식의 적용성을 평가하기 위해  $\ln W$  vs.  $\epsilon^2$ 를 도시한 것이며, 이 때 종축과 만나는 점 그리고 기울기로부터 필요한 매개변수를 결정하였다. 결정구조학적으로 계산된 zeolite 5A의 한계흡착체적( $W_a$ )은  $0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ [19]으로 보고되어 있는데 본 계의 성형제올라이트에 대한 한계흡착체적은  $0.412 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이었다.

이상적인 Langmuir 모형에 의하면 흡착열은 점유율에 따라 변하지 않는다. 하지만 실제 흡착계에서는 일정하지 않는데 이는 표면의 에너지 불균일성(energetic heterogeneity)과 흡착질간 상호작용의 영향이 상당히 크기 때문이다[20].

일반적인 제올라이트류에 관한 기체흡착의 경우에 물리화학적인 에너지불균일성을 나타내는데, 이러한 원인은 (1) 구조적 결함, (2) 케이지 내의 잔류수분, (3) 골격 내의 실리카-알루미나의 고르지 않은 분포, (4) 골격 내의 다른 하전밀도를 지닌 한 개 혹은 그 이상의 양이온 점유 및 분포, (5) 노출되고 가수분해된 양이온의 존재 등이 있다[5]. 흡착체의 극성과 제올라이트의 기체흡착특성에 영향을 미치는 이러한 인자들은 정량화할 수 없거나 쉽게 모형화할 수 없게 된다. 따라서 순수기체흡착에서 흡착질의 에너지불균일성에 대한 가장 직접적인 표현은 흡착량과 등량흡착열의 관계이다.

등량흡착열( $-Q$ )은 등량흡착 등온선으로부터 Clausius-Clapeyron 식을 사용하여 구하게 된다[2].

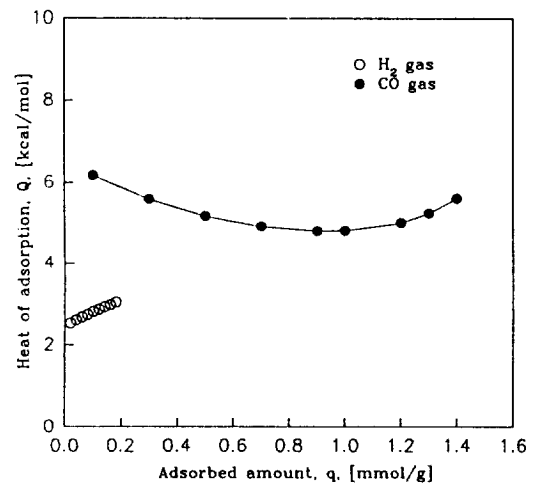


Fig. 9. Isostatic heat of adsorption for each component.

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q = \frac{-Q}{RT^2} \quad (23)$$

점유율에 따른 흡착열의 크기와 변화에 대한 정보는 흡착표면과 흡착상의 특성에 관한 유용한 정보를 제공해주는데, 본 계에 대한 등량흡착열은 흡착량에 따라 차이를 보였으며 그 값은 H<sub>2</sub> 기체는 2.5-3.0 kcal/mol, CO 기체는 4.8-6.6 kcal/mol이었다(Fig. 9). 이 때 각 기체의 평균흡착열은 H<sub>2</sub> 기체의 경우 2.8 kcal/mol이었고, CO 기체의 경우는 5.4 kcal/mol이었다. 이는 각 기체의 액화열(heat of liquefaction)이 CO 기체가 1.44 kcal/mol 그리고 H<sub>2</sub> 기체는 0.22 kcal/mol인 것과 상당한 차이가 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 흡착량이 증가함에 따라 흡착열은 감소하게 되나 본 실험결과에 의하면 CO 기체는 흡착량이 증가함에 따라 저압부에서는 감소하는 경향을 보인 후 한계흡착량에 접근함에 따라 균일흡착표면에 대한 비극성분자흡착의 경우처럼 약간씩 증가하는 형태를 띄었으며, 반면에 H<sub>2</sub> 기체의 경우에는 흡착량에 따라 증가하는 경향을 보였다.

Ross와 Olivier[18]는 흡착량이 증가함에 따라 에너지 불균일성은 흡착열을 감소시키는 반면, 흡착질간의 상호작용은 흡착열을 증가시킨다고 하였다. 그러므로 제올라이트계에 대한 H<sub>2</sub> 및 CO 기체의 고압흡착에서 흡착열은 흡착량이 증가함에 따라 에너지 불균일성보다 흡착질간의 상호작용(dispersion-repulsion force와 polarization)[9]에 의한 영향이 더 커진다는 것을 알 수 있다.

#### 4-2. 혼합기체의 흡착평형 및 예측



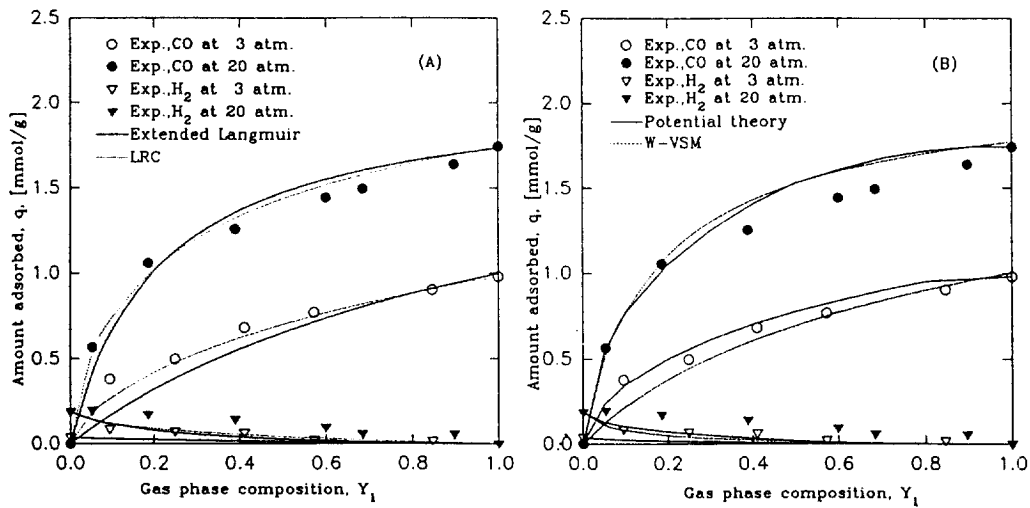


Fig. 10. Predicted amount adsorbed of each component for CO(1)/H<sub>2</sub>(2) mixtures at 288.15 K.

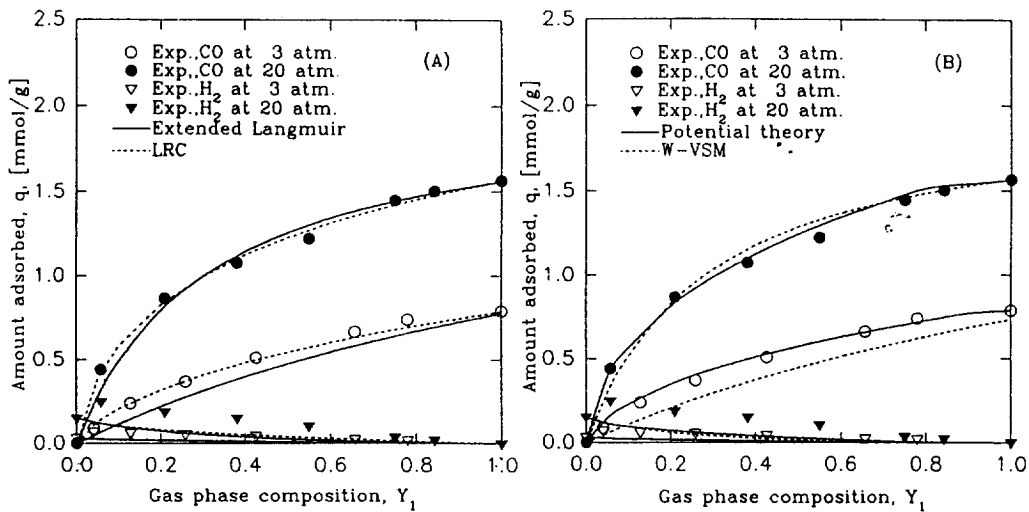


Fig. 11. Predicted amount adsorbed of each component for CO(1)/H<sub>2</sub>(2) mixtures at 303.15 K.

혼합기체에 대한 흡착평형실험 및 해석의 중요성은 흡착공정의 응용과 직결된다고 할 수 있다. 대개 흡착 분리공정을 구성하는 계가 혼합물형태로 존재하기 때문에 실제 공정조건(조작온도 및 압력 등등)하에서 성분들간의 흡착평형을 모형화하거나 해석하는 것은 흡착공정의 이해를 위해 기본적으로 선결되어야 할 과제이다.

그러나 이제까지 제시된 다성분 흡착평형모형들은 단순계에 대해서는 일부 잘 적용할 수 있지만 범용적으로 이용할 수 있는 모형은 존재하지 않기 때문에 공정설계의 개선에 상당한 제약을 가해왔다. 그러므로

기존의 모형에 대한 적용성을 평가하는 것이 중요하며, 이에 대한 제한성을 확인하는 절차가 중요하게 된다.

본 계인 H<sub>2</sub>/CO 혼합기체 실험은 부피측정법에 의해 일정압력(3 atm, 10 atm 그리고 20 atm)에 대한 세가지 온도인 288 K, 303 K 그리고 313 K으로 실험결과를 얻었다. 실험에 의한 두 성분의 흡착량을 Fig. 10-12에 나타내었으며, 각 조건에서 기상의 조성에 따른 흡착상의 조성관계는 Fig. 13-15에 나타내었다.

순수성분 흡착자료로부터 혼합기체에 대한 흡착평형을 예측하기 위한 모형식들을 평가하기 위해 여러 흡착모형 중 대표적인 Langmuir 모형, LRC(혼성 Lang-

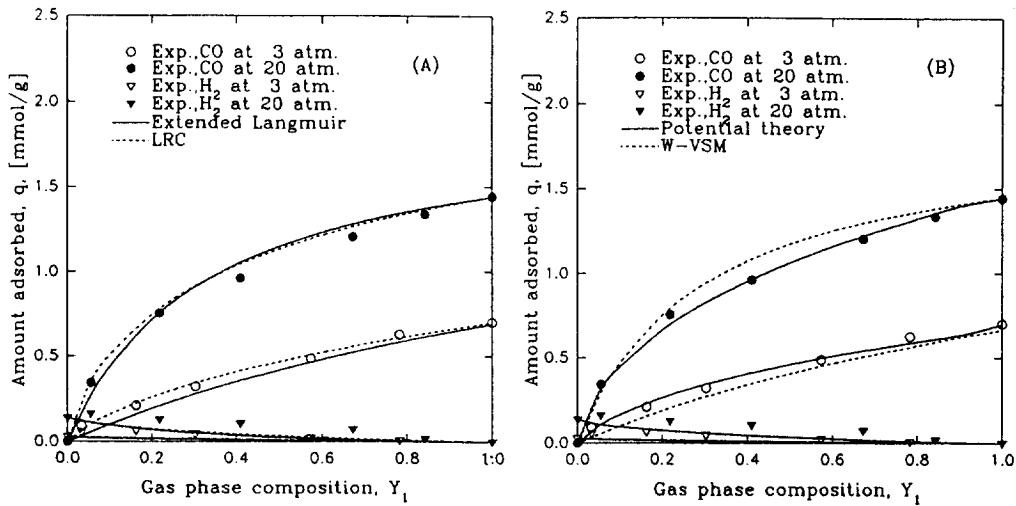


Fig. 12. Predicted amount adsorbed of each component for CO(1)/H<sub>2</sub>(2) mixtures at 313.15 K.

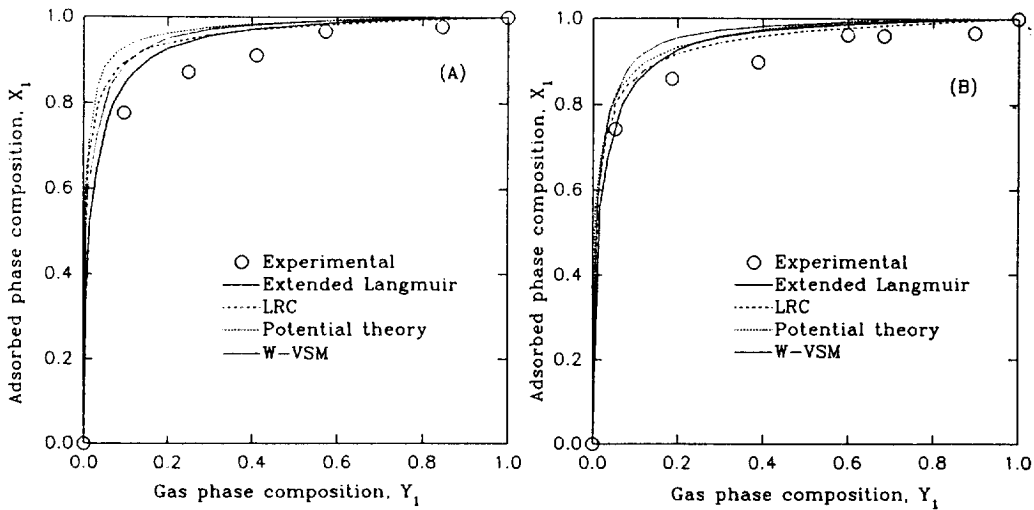


Fig. 13. Adsorption phase diagram for CO(1)/H<sub>2</sub>(2) mixtures on zeolite 5A at 288.15 K [(A) 3 atm, (B) 20 atm].

muir-Freundlich) 모형, 퍼텐셜(D-R) 모형, 그리고 Wilson-빈자리용액 모형(W-VSM)들을 적용하여 각 모형들에 대한 예측성을 평가하였는데, 각 모형의 평가에 대한 결과를 실험치와 함께 Fig. 10-15에 나타내었다.

확장형 D-R 모형은 각 성분에 대해 coalescing factor ( $k$ )를 구하여 대입하였으며, W-VSM에서는 기상의 비이상성을 고려하기 위한 fugacity계수를 Peng-Robinson 상태방정식[21]으로 구하여 고려하였다.

흡착량예측에서 단순확장형인 확장형 Langmuir 모형과 LRC 모형 그리고 퍼텐셜이론과 W-VSM은 일반적으로 혼합물에 대한 예측결과가 20% 이상의 오차를

나타내는 것을 감안할 때 전범위에서 전반적인 예측형태가 실험치를 잘 추적하고 있는데, 특히 LRC 모형과 퍼텐셜이론은 낮은 CO 조성에서도 잘 예측하였다. 흡착압력이 증가할수록 두 성분에 대한 예측오차가 적었으며 모든 모형의 온도에 의한 예측오차는 뚜렷한 경향을 보이지 않았다.

CO성분에 대한 예측성과는 상반되게 H<sub>2</sub> 성분의 예측성은 상당히 벗어나는데 이는 H<sub>2</sub> 성분의 절대흡착량이 CO 성분에 비해 매우 적기 때문에 실험상의 측정오차가 상당히 작용했을 것으로 사료된다. 또한 CO 기체와 H<sub>2</sub> 기체가 공존할 때 자체작용(공유결합)에

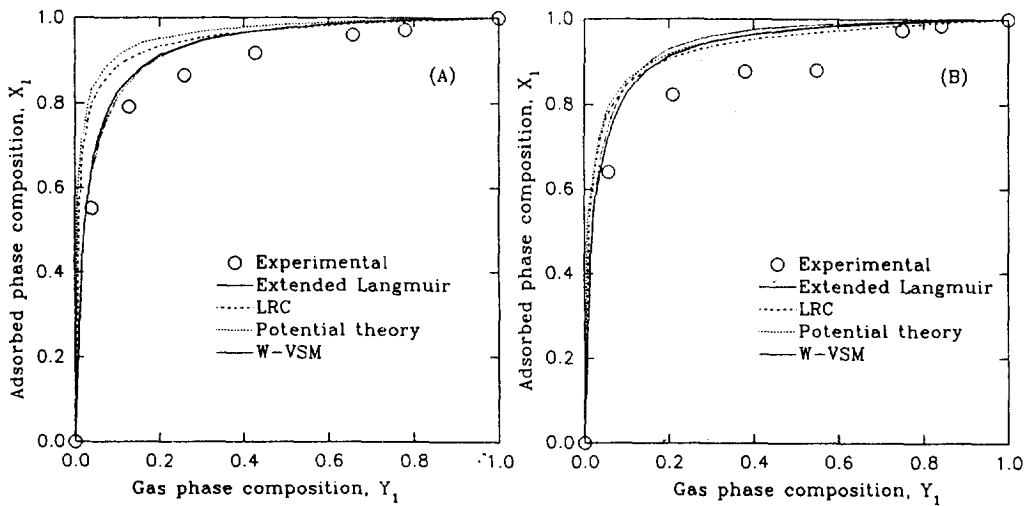


Fig. 14. Adsorption phase diagram for CO(1)/H<sub>2</sub>(2) mixtures on zeolite 5A at 303.15 K[(A) 3 atm, (B) 20 atm].

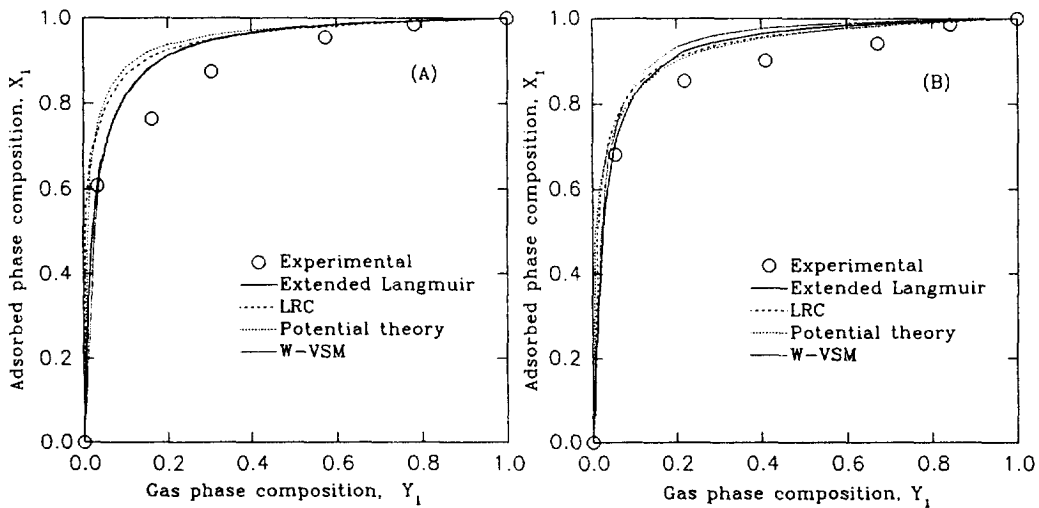


Fig. 15. Adsorption phase diagram for CO(1)/H<sub>2</sub>(2) mixtures on zeolite 5A at 313.15 K[(A) 3 atm, (B) 20 atm].

의한 영향과 두 성분간의 비이상적인 거동으로 인한 결과가 적게 흡착되는 H<sub>2</sub> 성분에 크게 영향을 미치고 있음을 간과할 수 없다. Yang 등[3]이 zeolite 5A에 대한 H<sub>2</sub>/CO 혼합물계의 흡착상 활동도계수( $\gamma_i$ )를 확인해 본 결과에 의하면 H<sub>2</sub> 성분은 Raoult의 법칙에서 매우 큰 음의 편차를 보이는데 본 실험결과에서도 그러한 결과를 나타내었다. 그러나 CO 성분에 대해서는 비이상성에서 상대적으로 그리 크지 않은 차이를 나타내었다. H<sub>2</sub> 조성이 증가하여 순수영역에 접근할 때 순수성분에 대한 흡착량과 상당한 차이를 보였는데 이러한 실험결과는 두 성분과 흡착제간의 비이상성이 큰 경우에 나타나며,

이에 대한 예측은 기존의 모형으로는 예측할 수 없는 경향이다.

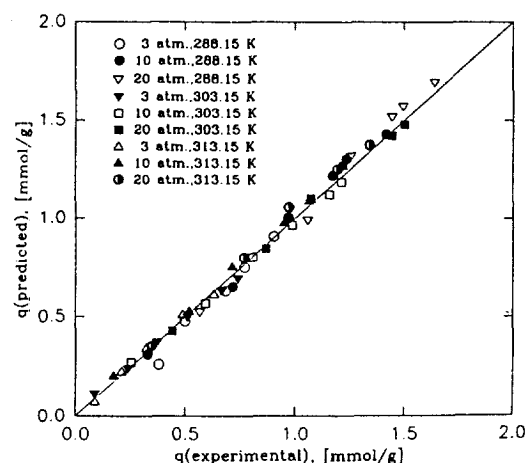
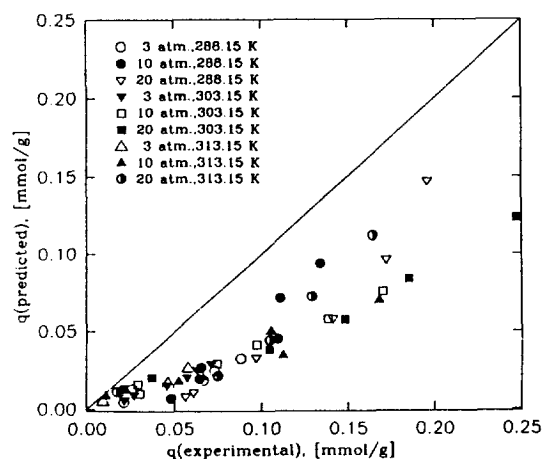
본 실험범위에서 흡착량에 대한 모형은 LRC 모형과 퍼텐셜이론이 확장형 Langmuir 모형과 W-VSM보다 더 좋은 근사성을 보였다. 흡착 상선도(Fig. 13-15)에서는 CO 성분이 H<sub>2</sub> 성분에 대해 매우 큰 선택성을 보여주고 있으며, 온도가 낮을수록 CO 성분에 대한 선택성이 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 일정온도에서 압력에 의한 선택도변화는 거의 보이지 않았다. CO 성분에 대한 흡착상조성의 각 모형에 의한 예측결과는 모두 높게 나타났고, 3 atm에서는 확장형 Langmuir 모형이,

Table 5. Relative deviations for CO(1)/H<sub>2</sub>(2) gas mixture by multicomponent adsorption models

(%)

Adsorption pressure	Temperature	Ext-Langmuir		LRC		Potential theory		W-VSM	
		CO	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
3 atm	288.15 K	17.33	59.21	7.51	54.30	7.81	59.70	11.50	65.73
	303.15 K	20.99	59.46	6.77	54.95	9.05	63.03	25.08	60.18
	313.15 K	18.04	52.25	6.84	46.76	7.40	52.11	15.55	52.72
	ARD	18.91	57.10	7.02	52.15	8.14	58.53	16.88	59.57
10 atm	288.15 K	11.89	53.77	3.93	48.15	5.07	51.20	8.27	62.96
	303.15 K	7.80	56.23	2.94	48.87	4.11	56.66	8.56	61.11
	313.15 K	7.44	51.89	4.91	44.99	5.04	43.47	7.85	57.03
	ARD	9.12	54.07	3.88	47.45	4.73	50.79	8.25	60.53
20 atm	288.15 K	8.71	54.69	4.65	51.50	7.46	48.26	7.16	65.39
	303.15 K	6.45	57.05	2.13	44.60	2.84	59.38	6.03	64.00
	313.15 K	6.82	48.34	3.77	40.04	3.23	43.83	11.00	54.88
	ARD	7.35	53.61	3.50	45.65	4.42	50.95	7.92	61.75
Overall ARD		11.67	54.89	4.76	48.35	5.74	53.38	10.92	60.63

$$\text{*Average Relative Deviation(ARD)} = \frac{100}{N_d} \sum_{j=1}^{N_d} \left[ \frac{|q_{exp} - q_{pred}|}{q_{exp}} \right]$$

Fig. 16. Comparison of adsorbed amount with that predicted by LRC model for CO component of CO/H<sub>2</sub> mixture.Fig. 17. Comparison of adsorbed amount with that predicted by LRC model for H<sub>2</sub> component of CO/H<sub>2</sub> mixture.

20 atm에서는 LRC 모형이 더 정확한 예측경향을 보였 다.

각 모형의 흡착량에 대한 예측상대오차를 Table 5에 나타내었으며, 전반적으로 가장 잘 예측하였던 LRC 모형에 대한 CO 및 H<sub>2</sub> 기체의 비교결과를 Fig. 16-17에 나타내었다.

## 5. 결 론

본 실험범위에서 zeolite 5A 흡착제에 대한 H<sub>2</sub>/CO

혼합기체의 흡착평형은 고압에 의해 기상의 영향은 크지 않았으며, 흡착상은 매우 비이상적인 거동을 하였다. 등량흡착열은 흡착량에 따라 차이를 보였으며 그 값은 H<sub>2</sub> 기체는 2.5-3.0 kcal/mol, CO 기체는 4.8-6.6 kcal/mol 이었다.

또한 확대 Langmuir 모형, LRC 모형, W-VSM 모형 그리고 퍼텐셜 모형에 대해 산술평균오차로 비교해 본 결과에 의하면 LRC 모형이 더 우수한 예측결과를 보였고, 흡착량에 대해 양함수 형태를 띄고 있기 때문에 흡착담에 관계된 파과 및 PSA 공정모사에 필요한 흡

착평형량을 계산하기 위해서는 다른 모형보다 많은 잇점이 있는 것으로 평가되었다.

## 사용기호

- b : Henry constant [mol/g·atm]  
 B : Langmuir constant [1/atm]  
 $D = KR^2T^2/\beta^2$  [-]  
 k : coalescing factor(or normalizing factor) [-]  
 $N_e$  : no. of experimental points  
 P : total pressure [atm]  
 $P_c$  : critical pressure or saturation vapor pressure [atm]  
 $q, q^*$  : amount adsorbed and equilibrium amount adsorbed, respectively [mol/g]  
 Q : isosteric heat of adsorption [kcal/mol]  
 R : gas constant [cal/mol·K]  
 $R_a$  : average macropore diameter [Å]  
 T : temperature [K]  
 $T_c$  : critical temperature [K]  
 v : amount adsorbed in volume(STP) [cm<sup>3</sup>/g]  
 $V_c$  : critical molar volume [cm<sup>3</sup>/mol]  
 $V_m$  : molar volume of adsorbate [cm<sup>3</sup>/mol]  
 $W_0$  : limiting volume of adsorbed space(micropore volume) [cm<sup>3</sup>/g]  
 $X_i$  : mole fraction of component i in adsorbed phase [-]  
 $X_i^s$  : mole fraction of i component i in adsorbed phase vacancy solution [-]  
 $y_i$  : mole fraction of species i [-]  
 $Y_i$  : mole fraction of i in vacancy-free vapor phase [-]  
 Z : compressibility factor [-]

## 그리스 문자

- $\beta_i$  : affinity coefficient [-]  
 $\gamma^g$  : activity coefficient in vapor phase vacancy solution [-]  
 $\gamma_i^s$  : activity coefficient in adsorbed phase vacancy solution [-]  
 $\varepsilon$  : potential energy field over surface [cal/mol]  
 $\theta$  : fractional coverage [-]  
 $\Lambda_{ij}, \Lambda_{ji}$  : Wilson's parameter for interaction between i and j [-]  
 $\Lambda_{iv}, \Lambda_{vi}$  : Wilson's parameter for interaction between i and vacancy [-]  
 $\Phi$  : fugacity coefficient [-]  
 $\omega$  : acentric factor [-]

## 상첨자

- g : gas phase  
 o : standard state  
 s : surface phase  
 $\infty$  : maximum adsorption limit

## 하첨자

- i, j, k : component i, j, k  
 m : mixture  
 v : vacancy  
 0 : saturated value

## 약자

- D-R : Dubinin-Radushkevich  
 FH-VSM : Flory/Huggins-Vacancy Solution Model  
 G.C. : Gas Chromatography  
 IAST : Ideal Adsorbed Solution Theory  
 IMSL : International Mathematical and Statistical Library  
 LRC : Loading Ratio Correlation  
 UNLSF : IMSL routine solving a nonlinear least squares problem using a modified Levenberg-Marquardt algorithm and a finite-difference Jacobian  
 VSM : Vacancy Solution Model  
 W-VSM : Wilson-Vacancy Solution Model

## 참고문헌

1. API : "Technical Data Book-Petroleum Refining", 3rd Ed., Chap 1-6(1976).
2. Breck, D. W. : "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons(1974).
3. Chen, Y. D., Ritter, J. A. and Yang, R. T. : *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2877(1990).
4. Cochran, T. W., Kabel, R. L. and Danner, R. P. : *AIChE J.*, **31**, 268(1985).
5. Golden, T. C. and Sircar, S. : *J. of Colloid and Interface Sci.*, **162**, 182(1994).
6. Grant, R. J. and Manes, M. : *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 490(1966).
7. Kaul, B. K. and Sweed, N. H. : "Fundamentals of Adsorption", New York, Eng. Foundation, 249 (1984).
8. Lewis, W. K., Gilliland, E. R., Chertow, B. and Cadogan, W. P. : *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1319(1950).
9. Loughlin, K. F., Hasanain, M. A. and Abdul-Rehman, H. B. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1535(1990).

10. Lucassen-Reynders, E. H.: *Prog. Surface Membrane Sci.*, **10**, 253(1976).
11. Mehta, S. and Danner, R. P.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 325(1985).
12. Miller, G. W., Knaebel, K. S. and Ikels, K. G.: *AIChE J.*, **33**, 194(1987).
13. Myer, A. L. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **11**, 121 (1965).
14. Nishiumi, H.: "The 2nd Korea-Japan Symp. on Sep. Tech.(1st-2nd June)", Seoul, Korea, 294(1990).
15. Reich, R., Zeigler, W. T. and Rogers, K. A.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **19**, 336(1980).
16. Reid, R. C. and Sherwood, T. K.: "The Properties of Gases and Liquids", 2nd Ed., New York, McGraw-Hill(1987).
17. Ritter, J. A. and Yang, R. T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1679(1987).
18. Ross, S. and Olivier, J. P.: "On Physical Adsorption", Interscience, New York(1964).
19. Ruthven, D. M. and Loughlin, K. F.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **68**, 696(1972).
20. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption & Adsorption Processes", Wiley-Interscience(1984).
21. Sandler, S. I.: "Chemical and Engineering Thermodynamics", 2nd Ed., John Wiley(1989).
22. Suwanayuen, S. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **26**, 68(1980).
23. Suwanayuen, S. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **26**, 76(1980).
24. Wakasugi, Y., Ozawa, S. and Ogino, Y.: *J. of Colloid and Interface Sci.*, **79**(2), 399(1981).
25. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths(1987).
26. Yuxun, Y. and HongKui, Z.: "Fundamentals of Adsorption", Kodansha(1993).
27. 조찬휘: "기체혼합물의 흡착평형데이터 예측에 관한 연구", 연세대학교 박사학위논문(1992).