

농도-펄스법에 의한 기체 삼성분계 흡착 등온식의 산출

김부웅 · 구현서*†

부산대학교 공과대학 화학공학과

*동명전문대학 공업화학과

(1995년 4월 3일 접수, 1995년 10월 12일 채택)

Determination of Adsorption Isotherms of Gaseous Ternary System by Concentration-pulse Technique

Bu-Ung Kim and Heon-seo Koo*†

Dept. of Chemical Engineering, Pusan National University

*Dept. of Industrial Chemistry, Dongmyung Junior College

(Received 3 April 1995; accepted 12 October 1995)

요 약

선형흡착평형상수(k_1)를 포함한 삼성분계(흡착가능 물질 2 + 운반기체 1)의 흡착 모델식을 $\bar{C}_1/C_1 = k_1 + \alpha_1 C_1^{m_1} + \beta_{12} C_2^{n_{12}}$ 와 같이 설정하고, 이성분계(흡착가능 물질 1 + 운반기체 1)에 대하여 크로마토그래피-perturbation방법 중 농도-펄스 기법(concentration-pulse technique)과 모멘트 분석에 의한-에 의하여 설정된 삼성분계 모델식의 변수값을 산출하였으며 이를 크로마토그래피에 의한 삼성분계 실험으로 확인하므로써 정적인 방법(static method)에 의하여 검증하던 종전의 과정을 크로마토그래피 자체만으로 수행할 수 있었다. 그 결과 설정된 모델식으로 계의 해석이 가능하였고 농도-펄스 기법의 적용을 흡착 가능한 물질 2종과 흡착이 거의 되지 않는 물질 한 종으로 이루어진 기체 삼성분계로 확장할 수 있었고 또한 모멘트 분석에 의하여 구한 흡착평형상수로부터 benzene, n-octane, chloroform의 흡착열(H_{ad})을 van't Hoff식에 의하여 -10.07 , -8.66 , -6.26 kcal/gmol로 각각 구하였다.

Abstract—The model of adsorption isotherm for ternary system contained 1 non-adsorbable and 2 adsorbable species was set up as $\bar{C}_1/C_1 = k_1 + \alpha_1 C_1^{m_1} + \beta_{12} C_2^{n_{12}}$. The parameters in model equation were produced from adsorption experiments of binary system(adsorbable species 1 + non-adsorbable species 1) by concentration-pulse technique of perturbation method, and moment analysis. The isotherm equations of ternary systems were verified by ternary system experiments with only gas chromatography itself, without static method. Therefore it is possible the application of concentration-pulse technique to extend to the ternary gas system contained 1 non-adsorbable and 2 adsorbable species. And the adsorption heats(H_{ad}) of benzene, n-octane, and chloroform was calculated by van't Hoff equation with adsorption equilibrium coefficients by moment analysis as -10.07 , -8.66 , -6.26 kcal/gmol respectively.

Key words: Adsorption, Adsorption Equilibrium, Perturbation, Concentration-pulse

1. 서 론

평형자료로써 흡착등온선은 관심있는 온도와 농도범위에서 고체상의 표면에 있는 흡착질 농도와, 벌크(bulk) 혼합물에 있는 흡착질 농도간의 관계를 나타내는 곡선으로 이의 제작은 흡착 공정에 있어서 매우 중요한 과정이다. 이 중요한 등온선의 제작 방법으로는 크게 정적인 방법(static method)과 동적인 방법(dynamic method)으로 나눌[1] 수 있는데, 정적인 방법은 회분계에서 일정량의 다공성 흡착체에 조성이 알려진 혼합물을 투입하여 평형을 이루게 한 후 혼합물의 조성 변화를 측정하여 물질수지로부터 계산하는

체적법과 변화된 무게로부터 직접 제작하는 중량법으로 나눈다. 이러한 방법들은 평형 관찰에 많은 시간을 요구하여 실험이 다소 어려운 반면 동적인 방법은 연구실 등에 흔히 존재하는 크로마토그래피에서의 크로마토그램으로부터 신속하게 평형 관계를 구할 수 있어 많은 연구가들이 동적인 방법에 대하여 연구한 결과, frontal 방법[2, 3]을 비롯한 perturbation 방법 등으로 발전하였다. 그러나 동적인 방법에서 Conder와 Young[8]은 저서에서 perturbation 방법을 제외한 거의 대부분은 선형 흡착 영역에서 이루어졌으며 농도가 높을수록 정확도가 떨어진다고 밝혔다.

Perturbation 방법은 비선형 흡착에 적용할 수 있고 기법 또한

농도-펄스 기법(concentration-pulse technique)[4-6]을 비롯한 표시자-펄스 기법(tracer-pulse technique)[5, 6], 농도-표시자-펄스 기법(concentration-tracer-pulse technique)[7]이 제시되어 있다. 그러나 농도-펄스 기법은 흡착평형 관계가 농도간의 편미분식으로 표현되어 자료의 분석이 난해하고, 표시자-펄스 기법은 대수식으로 표현되어 자료의 분석은 용이하나 흡착물질 분자의 속도를 측정하여야 하므로 흡착질의 동위원소가 요구된다. 따라서 동위원소가 없는 물질일 경우 실험 자체가 불가능하며 또한 동위원소 측정을 위한 별도의 장치가 요구된다. 농도-표시자-펄스 기법은 두 기술을 상호 보완한 것으로 동위원소가 존재하는 물질은 표시자-펄스 기법으로, 그렇지 않은 경우 농도-펄스 기법을 혼합하여 사용함으로써 두 기술의 단점이 다소 완화되기는 하였으나 여전히 한계를 지니고 있다. 이러한 이유로 농도-펄스 기법에 의한 다성분계 흡착에서 van der Vlist[9]를 비롯한 많은 연구자들[10-13, 21]이 분석 방법을 제시하였으나 자료 분석의 난해로 실질적인 적용은 두 종의 흡착질이 흐르는 이성분계에 머무르고 있으며 이 경우에도 별도로 정적인 방법에 의하여 검증되어야 하므로 응용에는 많은 어려움이 따른다.

따라서 본 연구는 선행 연구자들이 제시한 분석 방법에 근거하여 모든 경우 실험이 가능하고 용이하며 고가의 별도 장치가 필요 없는 농도-펄스 기법을 채택하였으며 이 때 운반기체와 함께 투입되는 흡착질이 주입기로 주입되는 물질과 같은 경우와, 서로 다를 경우의 이성분계에서 펄스 속도를 측정함으로써 가스계에서 삼성분계 흡착(운반기체 1+흡착가능 물질 2) 등온식을 펄스 속도식과 모멘트 분석에 의하여 산출하였고, 이를 운반 기체와 함께 두 종의 흡착질이 동시에 주입될 때 이와 동일한 두 종의 흡착질을 주입기로 주입, 각각의 펄스 속도를 측정하여 산출된 등온식과 비교함으로써 종래 정적인 방법에 의한 검증 과정 없이 크로마토그래피 자체만으로 검증하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 모멘트 이론

Schneider[14]가 사용한 모멘트 이론은 컬럼 내에서 크로마토그래피의 응답곡선으로부터 식 (4), (5)의 정의식에 따라 산출되는 모멘트값이 흡착평형상수 및 물질전달계수와 관계를 가진다는 이론으로 이는 컬럼 내에서 이동상은 플러그 흐름이며, 선형흡착이 만족된다는 것을 전제하고 물질수지식인 식 (1)에 초기 조건과 경계 조건을 적용 Laplace 변환을 한 후 복잡한 수학적 과정을 거쳐 충전층의 거동을 지배하는 변수들과 모멘트값 간의 관계를 식 (2), (3)과 같이 유도한 것으로 충전층에 관한 흡착평형과 물질전달 변수값을 구하는 유력한 방법으로 활용되고 있다[15].

$$-D_L \left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right)_i - D_R \frac{1}{r} \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_z - D_R \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right)_z + U \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial Z} \right)_i + C \left(\frac{\partial U}{\partial Z} \right)_i + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_z + \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} \right)_z \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\mu_1}{(L/U)} = 1 + \phi(k+1) \quad (2)$$

$$\frac{\sigma}{(Z/U)} = 2[1 + \phi(k+1)]^2 \frac{D_L}{\epsilon_p U^2} + \frac{2}{15} \phi \epsilon_p \left(\frac{R^2}{D_r} \right) + 2\phi \epsilon_p k^2 \left(\frac{1}{K_a} \right) \quad (3)$$

여기서

$$\phi = (1-\epsilon) \epsilon_p / \epsilon$$

$$\mu_1 = \frac{\int_0^\infty t C(t) dt}{\mu_0} \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{\int_0^\infty (t - \mu_1)^2 C(t) dt}{\mu_0} \quad (5)$$

$$(\mu_1)_{\text{measured}} = \left[1 + \epsilon_p \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \right] (Z/U) \quad (6)$$

실험에 의하여 산출된 응답곡선을 slice method에 의하여 식 (4), (5)의 정의에 따라 μ_0 , μ_1 , σ 를 구하고 식 (2)에 따라 μ_1 과 (L/U) 를 점철하여 흡착평형상수 k 를 구할 수 있으며 식 (3)에서 $\sigma/(Z/U)$ 과 $1/U^2$ 를 점철함으로써 축분산계수인 D_L 을 산출할 수 있고, 축분산 계수가 입자의 반경(R)에 무관할 경우 식 (3)에서 $\sigma/(Z/U)$ 와 R^2 을 점철하여 세공확산계수를 구할 수 있다. 한편 식 (6)에서 흡착되지 않는 물질의 1차 모멘트와 (Z/U) 의 그래프를 그리므로써 컬럼의 공극률(ϵ)을 구할 수 있다.

2-2. 펄스 속도식

컬럼 내에서 농도-펄스의 속도식은 식 (1)을 n 개의 흡착질로 확장한 전체 물질 수지식 (7)과 성분 i 의 수지식 (8)에서

$$- \sum_{i=1}^n D_{Li} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} \right)_i - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{Ri} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \right\}_z + U \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial Z} \right)_i + C_i \left(\frac{\partial U}{\partial Z} \right)_i + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_z + \left(\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} \right)_z \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) = 0 \quad (7)$$

$$- D_{Li} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} \right)_i - \frac{1}{2r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{Ri} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \right\}_z + U \left(\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial Z} \right)_i + C_i \left(\frac{\partial U}{\partial Z} \right)_i + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_z + \left(\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} \right)_z \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) = 0 \quad (8)$$

컬럼 내의 흐름이 플러그 흐름이므로 원심 방향의 확산을 무시할 수 있고, 흡착평형 계산에는 1차 모멘트만 필요한데 크로마토그래피 분석에 있어서 확산에 의한 효과는 단지 피크를 넓히는(band broadening)데만 기여할 뿐 체제시간이나 1차 모멘트에는 전혀 영향을 미치지 못하므로[16, 17] 축방향의 물질전달을 무시하면 흡착제에 흡착되는 양은 벌크흐름에 있는 자신의 농도 뿐 아니라 다른 물질의 농도에도 영향을 받는 interfering system[18]에서 펄스의 속도식은 식 (9)와 같이 유도[11, 18]된다.

$$V_i = \frac{U}{1 + \left[\sum_{L=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \bar{C}_L}{\partial C_L} \right)_{C_L \neq L, n} \left(\frac{\partial C_L}{\partial t} \right)_i \right] \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_i} \quad (9)$$

식 (9)에서 운반기체와 흡착질 한 성분이 각 하나이므로 $n=2$ 를 대입하고 전개하면 펄스 속도와 흡착평형 관계식이 식 (10)과 같이 되고

$$V_1 = \frac{U}{1 + K_1 \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right)} \quad (10)$$

여기서 K_1 은 식 (11)로 정의된다.

$$K_1 = \left(\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial C_1} \right) - \frac{C_1}{C} \left\{ \left(\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial C_1} \right) + \left(\frac{\partial \bar{C}_2}{\partial C_2} \right) \right\} \quad (11)$$

식 (11)에서 벌크 속에 있는 성분 1의 물분율을 Y_1 이라 놓고 고정상에 흡착된 성분 1의 물분율을 X_1 이라 놓으면 $Y_2 = 1 - Y_1$, $X_2 = 1 - X_1$ 이 되어 이를 식 (11)에 대입하면 독립변수가 하나이므로 편미분식은 전미분으로 바뀌어 K_1 은 식 (12)로 변형된다.

$$K_1 = \left(\frac{d\bar{C}_1}{dC_1} \right) \quad (12)$$

단일성분계(흡착성분 1+운반기체 1)에서 벌크 흐름의 농도에 따른 흡착량은 식 (10)과 (12)를 농도가 0에서부터 관심있는 농도까지의 그래프를 수치적으로 적분하여 산출할 수 있으나 농도가 매우 낮을 경우($C_1 \rightarrow 0$)의 흡착상수와 Freundlich 흡착식을 합한 형태로 식 (13)과 같이 설정하면

$$\frac{\bar{C}_1}{C_1} = k_1 + \alpha_1 C_1^{m_1} \quad (13)$$

식 (12)와 (13)에서 분배계수(distribution coefficient) K_1 은 식 (14)의 관계를 갖는다.

$$K_1 = \frac{d\bar{C}_1}{dC_1} = k_1 + \alpha_1(m_1 + 1)C_1^{m_1} \quad (14)$$

한편 $n=3$ 인 경우(흡착물질 2+운반기체 1)도 $n=2$ 일 때와 동일한 방법으로 정리하면 두 종의 흡착질에 대한 분배계수는 식 (15), (16)으로 표현된다.

$$K_1 = \frac{d\bar{C}_2}{dC_2} = \left(\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial C_1} \right) + \left(\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial C_2} \right) \left(\frac{dC_2}{dC_1} \right) \quad (15)$$

$$K_2 = \frac{d\bar{C}_2}{dC_2} = \left(\frac{\partial \bar{C}_2}{\partial C_2} \right) + \left(\frac{\partial \bar{C}_2}{\partial C_1} \right) \left(\frac{dC_1}{dC_2} \right) \quad (16)$$

여기서 $n=2$ 일 때의 경우로부터 성분 1에 관한 모델은 식 (17)과 같이 설정할 수 있음을 쉽게 유추할 수 있다.

$$\frac{\bar{C}_1}{C_1} = k_1 + \alpha_1 C_1^{m_1} + \beta_{12} C_2^{n_{12}} \quad (17)$$

식 (15), (16)에 포함된 미분식들은 식 (17)로부터 다음과 같이 정의된다.

$$\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial C_1} = k_1 + \alpha_1(m_1 + 1) C_1^{m_1} + \beta_{12} C_2^{n_{12}} \quad (18)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_2}{\partial C_2} = k_2 + \alpha_2(m_2 + 1) C_2^{m_2} + \beta_{21} C_1^{n_{21}} \quad (19)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial C_2} = \beta_{21} n_{21} C_1 C_2^{(n_{21}-1)} \quad (20)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_2}{\partial C_1} = \beta_{12} n_{12} C_2 C_1^{(n_{12}-1)} \quad (21)$$

dC_1/dC_2 과 dC_2/dC_1 은 계가 정상상태일 때 컬럼 내에서 성립되는 coherent system의 조건[19]을 식 (15), (16)에 적용한 식 (22)를 이차식으로 정리한 식 (23)의 해로써 정의된다.

Table 1. The specifications of column and operating conditions of G.C.

Column length	80 cm	Carrier gas	He
O.D.	0.318 cm	Flow rate	49.8-69.3 cc/min
I.D.	0.165 cm	Press.	1 kg/cm ²
Temp.	80-100°C	MA	120
Detector temp.	150°C	Injection port	150°C

Table 2. The specifications of packed column

Packed bed	length	79.4 cm
	weight(wt)	0.788 g
	specific volume(ρ_p)	2.228 cc/g
Silica gel	pore volume	0.75 cc/g
	true specific volume(ρ_t)	0.52 cc/g
	apparent specific volume(ρ_a)	1.27 cc/g
	surface area	480 m ² /g
Intraparticle	porosity(ϵ_p)	0.59
Interparticle	porosity(ϵ)*	0.41

* $\epsilon = (\text{packed bed volume} - \text{pellet volume}) / \text{packed bed volume}$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial C_1} \right) + \left(\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial C_2} \right) \left(\frac{dC_2}{dC_1} \right) \\ &= \left(\frac{\partial \bar{C}_2}{\partial C_2} \right) + \left(\frac{\partial \bar{C}_2}{\partial C_1} \right) \left(\frac{dC_1}{dC_2} \right) \end{aligned} \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_2}{\partial C_2} \right) \left(\frac{dC_1}{dC_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{C}_2}{\partial C_1} - \frac{\partial \bar{C}_1}{\partial C_2} \right) \left(\frac{dC_1}{dC_2} \right) - \left(\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial C_1} \right) = 0 \quad (23)$$

3. 실험

3-1. 실험장치

실험장치는 TCD를 장착한 Gow-Mac사의 가스크로마토그래프를 운반기체 주입부에 액체 시료를 기화시키기 위한 증발기를 ethylene glycol 증탕에 담겨 증탕의 온도와 기화기를 통과하는 운반기체의 양을 조절하여 흡착 물질을 일정하게 주입할 수 있게 변형하였고 주입되는 운반기체의 유량은 Harmonic사의 디지털 비누방울 유량 계로 측정하였으며 충전층을 지나는 물질 농도의 측정을 위해 별도로 FID를 장착한 기체크로마토그래프를 사용하였다. 흡착실험에 사용된 G.C.의 제원과 운전조건을 Table 1에, 충전층의 특성을 Table 2에 실었다.

3-2. 흡착질 및 흡착제

사용된 흡착질은 Table 2에 나타난 특성을 가진 Aldrich사의 Davisil silica gel로 표준제를 사용 mesh별로 분리하여 사용하였으며 흡착질로 사용된 benzene, chloroform, n-octane 역시 Aldrich사의 순도 99.8% 짜리를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 모멘트 분석

식 (13)의 k 값을 구하기 위하여 60/65, 65/80, 80/100 mesh에서 각 흡착질의 1차 모멘트값을 운반기체의 유속(L/U)에 따라 점철한 결과 Fig. 1과 같이 입자 크기에 관계없이 물질에 따라 동일한 기

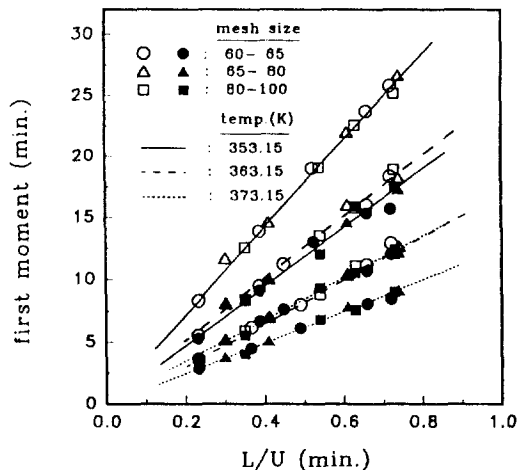


Fig. 1. Effect of ratio of column length to interstitial velocity on the first moment of benzene(hallow) and n-octane(filled).

Table 3. Adsorption equilibrium constants

Temp.(K)	Benzene	n-Octane	Chloroform
353.15	35.862	23.636	10.345
363.15	25.067	16.691	8.061
373.15	13.551	12.214	6.373

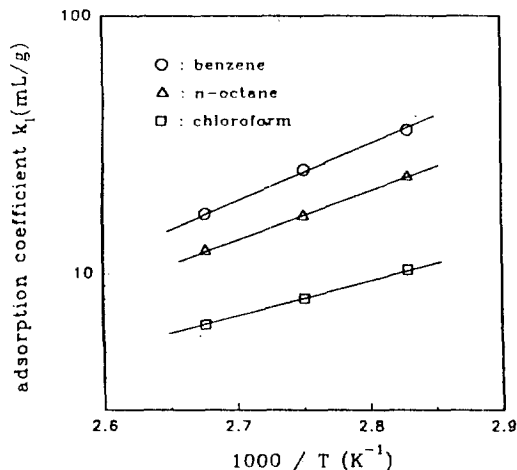


Fig. 2. Effect of temperature on the variation of adsorption coefficient.

울기를 보이고 있는데 이는 흡착평형상수값이 입자의 크기와는 관계가 없다는 김과 구[15] 그리고 Schneider 등[14, 20]이 발표한 결과와 일치하고 있다.

또한 모든 물질에 대해 유속에 따른 1차 모멘트값이 원점을 통과하는 직선을 보이므로 충전층 내에서 편류(channelling)나 역혼합과 같은 이상 현상이 나타나지 않는 것으로 생각할 수 있어 이 동상에서의 유체 흐름 양상이 정상적인 플러그 흐름임을 알 수 있다.

한편 계의 온도가 낮아질수록 직선의 기울기가 커지는데 이는 온도가 낮을수록 흡착량이 커짐을 의미하는 것으로 이들 그래프의 기울기로부터 각 온도에서 산출한 선형흡착평형상수를 Table 3에 실었는데 온도에 따라 chloroform, n-octane, benzene 순으로 증가하였다. 또한 온도에 따라 흡착평형상수값을 점철한 Fig. 2의 기

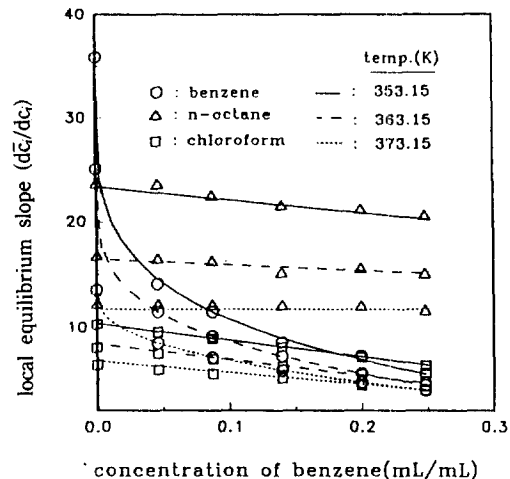


Fig. 3. The variation of local equilibrium slopes of n-octane, chloroform and benzene with benzene concentration in bulk fluid.

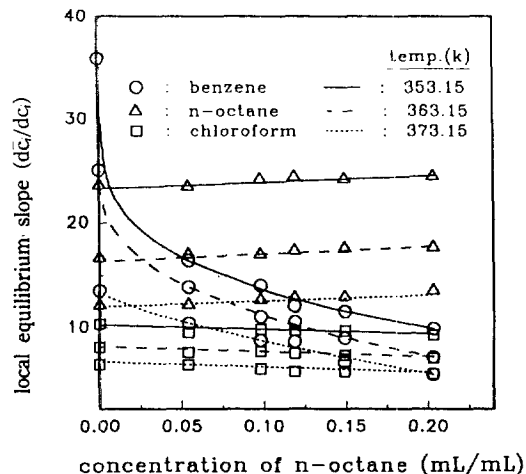


Fig. 4. The variation of local equilibrium slopes of n-octane, chloroform and benzene with n-octane concentration in bulk fluid.

울기에서 van't Hoff식에 따라 benzene, n-octane, chloroform의 흡착열(ΔH_{ad})을 -10.07 , -8.66 , -6.26 kcal/gmol로 각각 구하였다.

4-2. 국부평형기울기(Local slopes of equilibrium)

4-2-1. 운반기체와 함께 투입되는 흡착질이 주입기로 투입되는 흡착질과 동일할 때

운반기체와 함께 흡착질이 컬럼으로 주입될 때 주입기로 투입되는 물질의 펄스 속도를 측정하면 식 (10)에 따라 국부평형기울기를 산출할 수 있고, 흡착질의 농도에 따라 산출된 국부평형기울기로부터 모델식에 포함된 변수값을 구할 수 있으므로 운반기체와 함께 투입되는 흡착물질 농도에 따른 국부평형기울기를 산출하였는데 Fig. 3은 benzene이 운반기체와 함께 주입될 때 각 흡착질에 따른 국부평형기울기를 보였고, Fig. 4는 n-octane의 경우를 보였는데 chloroform의 경우는 benzene의 경향과 매우 흡사하게 나타났다. 국부평형기울기로부터 식 (13)에 포함된 변수값을 구하기 위해, 모멘트 분석에서 산출한 k 값과 농도에 따른 국부평형기울기를 식 (14)의 변형식 (24)에 따라 그린 Fig. 5의 기울기와 절편으로부터 α_1 과

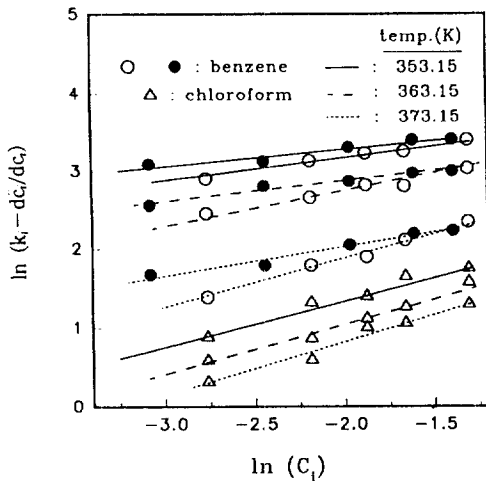


Fig. 5. $\ln(k_i - dC_i/dC_i)$ vs $\ln(C_i)$ in Eq. (24) chloroform(hallow) and benzene(filled) base fluid.

Table 4. Equilibrium relations for benzene, n-octane, and chloroform at 353.15K

Eluent medium	Injected component	Equilibrium relation	Correlation coefficient
Benzene	Benzene	$\frac{\bar{C}_B}{C_B} = 35.862 - 33.659 C_B^{0.212}$	0.971
	n-Octane	$\frac{\bar{C}_o}{C_o} = 23.636 - 12.552 C_B$	0.983
	Chloroform	$\frac{\bar{C}_c}{C_c} = 10.345 - 16.229 C_B$	0.985
n-Octane	n-Octane	$\frac{\bar{C}_o}{C_o} = 23.636 + 2.832 C_o$	0.995
	Benzene	$\frac{\bar{C}_B}{C_B} = 35.862 - 36.784 C_o^{0.217}$	0.972
	Chloroform	$\frac{\bar{C}_c}{C_c} = 10.345 - 5.600 C_o$	0.994
Chloroform	Chloroform	$\frac{\bar{C}_c}{C_c} = 10.345 - 7.971 C_c^{0.595}$	0.989
	Benzene	$\frac{\bar{C}_B}{C_B} = 35.862 - 45.022 C_c^{0.306}$	0.973
	n-Octane	$\frac{\bar{C}_o}{C_o} = 23.636 - 13.481 C_c$	0.994

for elution medium being same injected component the parameters are in Eq. (13) for elution medium being different from injected component the parameters are in $\bar{C}_i/C_i = k_i + \beta_{12}C_2^{n/2}$

m_1 을 산출할 수 있다. 이렇게 산출된 변수값에서 benzene과 chloroform은 α_1 값이 음(-)의 값을 갖는데 이는 농도가 무한히 희석될 때($C_i \rightarrow 0$)의 평형기율기인 k 값이 가장 크고 농도 증가에 따라 평형기율기가 점차 작아지므로 농도 증가에 따라 흡착량은 증가하나 흡착량 증가율이 감소하는 전형적인 단표면층 흡착(monolayer adsorption)임을 알 수 있다. 한편 Fig. 3, 4에서 국부평형기율기가 농도에 따라 직선을 보이는 n-octane의 경우 변형식에 의하지 않고 국부평형기율기 그래프에서 m_1 , α_1 값을 직접 구하였는데 이 때 m_1 은 1임을 알 수 있고 특히 Fig. 4에서 농도 증가에 따라 국부평형기율기가 증가하므로 α_1 이 양(+)의 값을 가져 농도 증가에 따라 흡착량 증가율이 증가하는 다층표면흡착이 일어남을 알 수 있으나

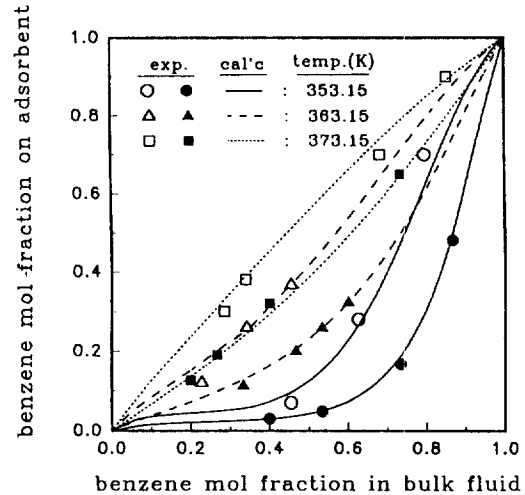


Fig. 6. The variations of benzene mol fraction on adsorbent with benzene mol fraction in bulk fluid at benzene-chloroform-He(hallow) and benzene-n-octane-He(filled) system.

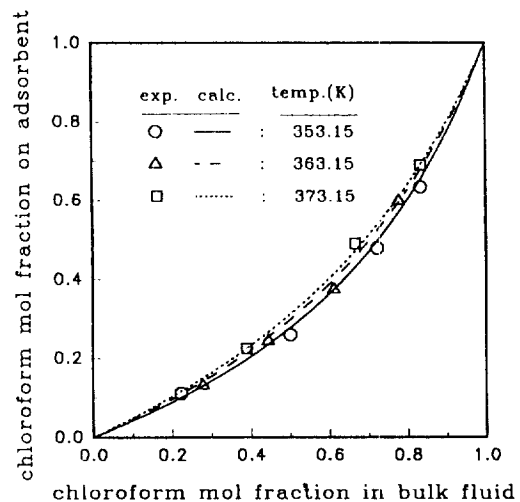


Fig. 7. The variations of chloroform mol fraction on adsorbent with chloroform mol fraction in bulk fluid for n-octane-chloroform-He system.

실제에 있어서 평형기율기의 증가가 매우 작아 이를 적분한 Table 4의 식으로부터 산출되는 단일성분 등온선은 주어진 조건에서 거의 선형으로 나타난다.

$$\ln\left(k_i - \frac{d\bar{C}_i}{dC_i}\right) = A_i + m_i \ln(C_i) \quad (24)$$

여기서 $A_i = \ln[\alpha_i(m_i + 1)]$

4-2-2. 운반기체와 함께 투입되는 흡착질이 주입기로 주입되는 흡착질과 다를 때

식 (17)에서 성분 2가 운반기체와 함께 투입될 때($C_1=0$) 성분 1을 주입기로 주입하면 이 때 성분 1의 국부평형기율기식은 성분 2의 농도항을 포함한 식 (25)로 표현되며 식 (25)를 식(26)으로 변형하여 이 식에 따라 그래프를 그린 Fig. 5로부터 식 (17)에 포함된 변수 β_{12} , n_{12} 를 구할 수 있다. 여기에서도 benzene에 대한 n-

octane과 chloroform, chloroform에 대한 n-octane, n-octane에 대한 chloroform의 국부평형기울기가 농도에 관하여 직선을 나타내므로 n_{12} 의 값은 1이 되어 β_{12} 는 Fig. 3, 4에서 직접 산출하였다.

$$\frac{d\bar{C}_1}{dC_1} = k_1 + \beta_{12}C_2^{n_{12}} \quad (25)$$

$$\ln\left(k_1 - \frac{d\bar{C}_1}{dC_1}\right) = \ln \beta_{12} + n_{12} \ln(C_2) \quad (26)$$

이와 같이 산출한 모델식의 변수값을 353.16 K인 경우만 Table 4에 실었는데 이 때의 상관계수가 모두 0.97을 상회하였다.

4-3. 평형 선도

모델식의 변수값을 구하기 위하여 운반기체와 함께 흡착질 한 종을 투입하면서 이 물질과 같은 물질 또는 다른 물질을 주입기로 주입하여 각각의 펄스 속도에서 Table 4와 같이 각 온도에서 변수값을 구하였는데 이들 변수값을 식 (17)에 대입하여 흡착가능한 물질의 전체 몰농도(C_a)가 0.088 mmol/mL일 때 benzene-chloroform-He계의 평형선도와 $C_a=0.075$ mmol/mL일 때 n-octane-benzene-He계의 평형선도를 Fig. 6에 보였으며, $C_a=0.090$ mmol/mL인 n-octane-chloroform-He계를 Fig. 7에 나타내었다. 한편 이의 검증을 위해 두 종의 흡착가능 물질이 운반기체와 함께 투입될 때 투입되는 물질과 동일한 두 물질을 주입기로 동시에 주입하여 구해지는 펄스속도로부터 각각의 농도에 따라 평형선도를 산출한 결과와, 식에 의하여 계산된 값을 비교한 결과 Fig. 6, 7에 보인 대로 benzene-chloroform-He계가 10.891%로 가장 큰 오차를 보였으며 n-octane-benzene-He계가 7.230%의 오차를, n-octane-chloroform-He계가 6.397%의 오차를 나타내어 설정된 모델식으로 해석이 가능하므로써 농도-펄스 기법의 적용을 흡착가능 물질 두 종과 거의 흡착이 되지 않는 물질 한 종으로 이루어진 삼성분계로 확장할 수 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

모멘트 분석에 의한 크로마토그래피 분석과 농도-펄스 기법을 채택한 perturbation 방법에 의한 흡착 등온식 산출에 있어서 먼저 모멘트 분석에 의하여 benzene, n-octane, chloroform의 흡착열을 -10.07, -8.66, -6.26 kcal/gmol로 각각 구하였으며, 흡착가능한 성분 두 종과 흡착되지 않는 물질 한 종인 3성분계에 농도-펄스 방법의 적용이 가능하였고 모델식을 설정하므로써 이 모델식에 의하여 흡착량을 간단히 예측할 수 있었으며 이 때의 모델식은 별도로 정적인 방법에 의한 검증없이 크로마토그래피 자체만으로 검증이 가능하였다.

사용기호

- C : dimensionless total concentration of adsorbate in bulk fluid [mL/mL]
 C_i : dimensionless concentration of i species in bulk fluid [mL/mL]
 C_a : total concentration of adsorbable species in bulk fluid at ternary system [mmol/mL]
 \bar{C}_i : concentration of i species at adsorbent [mL/mL]

- D_e : effective intraparticle diffusivity [cm^2/sec]
 D_L : longitudinal diffusivity [cm^2/sec]
 D_R : axial diffusivity [cm^2/sec]
 H_{ad} : heat of adsorption [kcal/gmol]
 k_i : adsorption equilibrium constant [mL/g]
 k_e : external particle-fluid film mass transfer coefficient [cm^2/sec]
 K_i : distribution coefficient of i species [mL/g/mL]
 m_i : defined parameter for in model Eq. (13)
 n_{ij} : defined parameter for in model Eq. (17)
 R : radius of adsorbent [mm]
 r : axial distance of column [cm]
 U : interstitial velocity [cm/sec]
 Z : distance from column inlet [cm]
 α_i : defined parameter of model Eq. (13)
 β_{ij} : defined parameter of model Eq. (17)
 ε : interparticle porosity [-]
 ε_p : intraparticle porosity [-]
 μ_1 : 1st moment [min]
 σ : 2nd moment [min^2]

참고문헌

1. Yang, T. R.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths, Boston(1987).
2. Eberly, P. E. and Kimberlin, C. N.: *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1169(1961).
3. James, D. H. and Phillips, C. S. G.: *J. of Chem. Soc.*, 1066(1954).
4. Stalcup, F. I. and Deans, H. A.: *AIChE J.*, **9**, 106(1963).
5. Helfferich, F. and Peterson, D. L.: *Science*, **142**, 661(1963).
6. Danner, P. R., Nicoletti, N. P. and Al-Ameeri, R. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 2129(1980).
7. Hyun, S. H.: "Gas-Mixture Adsorption Isotherms and Diffusivities in Molecular Sieve by Perturbation Chromatography", Doctoral Dissertation, the Pennsylvania State Univ., Pa.(1982).
8. Conder, J. R. and Young, C. L.: "Physicochemical Measurement by Gas Chromatography", John Wiley & Sons, NY (1979).
9. Van der Vlist, E. and Van der Meijden, J.: *J. Chromatography*, **79**, 1(1973).
10. Ruthven, D. M. and Kumar, R.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**, 27(1980).
11. Hyun, S. H.: *AIChE Symposium Series*, **78**, 19(1982).
12. Barker, P. E. and Thawait, S.: *J. Chromatography*, **295**, 479 (1984).
13. Ruthven, D. M.: *J. Chromatography*, **351**, 337(1986).
14. Schneider, P.: *AIChE J.*, **14**, 886(1968).
15. 김부웅, 구헌서: 화학공학, **31**, 422(1993).
16. Deans, H. A., Horn, F. J. M. and Klauser, G.: *AIChE J.*, **56**, 426(1970).
17. Motoyuki, S.: "Adsorption Engineering", Elsevier, NY(1990).
18. Glueckauf, E.: *Disc. Faraday Soc.*, **7**, 12(1949).
19. Helfferich, F. and Klein, G.: "Multicomponent Chromatography", Marcel Dekker Inc., NY(1970).
20. Schneider, P. and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 762(1968).