

암모니아-금속염화물계의 흡착평형과 엔탈피

강성모 · 이세일* · 김성현 · 이철수†

고려대학교 공과대학 화학공학과
*서남대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 8월 13일 접수, 1997년 12월 4일 채택)

Adsorption Equilibria and Enthalpy of Adsorption for Ammonia-Metal Chloride System

Sung-Mo Kang, Sae-Il Lee*, Sung Hyun Kim and Chul-Soo Lee†

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea
*Department of Chemical Engineering, Seonam University, Kwangchi-Dong 720,
Namwon-City Chonbuk, Korea
(Received 13 August 1997; accepted 4 December 1997)

요 약

암모니아와 팽창흑연에 함침된 금속염화물계의 흡착평형을 실험적으로 연구하였다. 이 평형을 두 종류의 균질표면으로 구성된 비균질표면으로 모델링하였다. 각 균질표면을 Fowler-Guggenheim 등온흡착식으로 표현하고 평형과 흡착엔탈피 계산을 위한 방법을 제안하였다. 암모니아-염화망간과 암모니아-염화니켈계의 계산된 평형과 흡착엔탈피를 실험값과 비교하여 모델이 근사적으로 현상을 설명하는 것을 확인하였다.

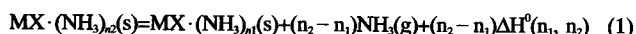
Abstract— Adsorption equilibria for ammonia-expanded graphite impregnated with manganese chloride and nickel chloride systems were experimentally studied. The equilibria were modelled by a two-patch heterogeneous system in which each homogeneous patch was described by the Fowler-Guggenheim adsorption isotherm. A method was also developed for calculation of adsorption enthalpy from the isotherm information. The model was found to approximately describe the adsorption isotherm and enthalpy.

Key words: Adsorption Equilibria, Adsorption Enthalpy, Ammonia-Metal Chlorides

1. 서 론

근래에 에너지문제의 중요성이 커지면서 열펌프에 대한 관심도 커지고 있다. 이 중에서 화학열펌프는 압축식 열펌프와 구별되는 개념으로 흡수, 흡착, 화학반응 등에 의하여 열펌프가 구동된다. 이들 화학 열펌프의 분류와 작동매체 등은 문헌[1]에 정리되어 있다. 이 중에서 금속염화물과 암모니아를 이용한 화학열펌프에 관한 연구는 비교적 오랜 역사를 가지고 있으며[2-6] 최근에는 열전달이 우수하기 때문에 금속염화물을 담지시킨 팽창흑연과 암모니아계[7]에 대한 관심이 커지고 있다.

이러한 금속염화물(MX)과 암모니아를 이용한 반응계는 다음 식으로 표시된다.



이 반응이 열펌프에 이용될 때에 우리의 관심은 n_1 , n_2 및 이와 연관된 표준반응엔탈피 $\Delta H^0(n_1, n_2)$ 가 조업조건에 따라 어떻게 변하는가

하는 것이다. 이러한 조건은 보통 $n_1=2$, $n_2=6$ 으로 고정하고 고온과 저온의 작동온도를 설정한 후 흡착량에 따르는 암모니아의 분압과 엔탈피의 정보를 제공하는 형태로 제시되고 있다[7]. 이러한 방법은 n_1 과 n_2 가 임의의 값이 되는 경우에 대한 분압과 엔탈피 정보를 제시하지 못하며 현상의 부분적 이해만을 허용한다.

이 연구는 금속염화물과 암모니아의 반응을 흡착현상으로 이해하고 이 현상을 열역학적으로 해석하는 것을 목적으로 한다.

2. 이 론

흡착평형실험 데이터와 흡착열을 정성적으로 해석하면 금속염화물이 담지된 고체표면은 불균질 표면임을 알 수 있다. 이러한 비균질표면의 근사적 해석을 위하여 두 종류의 균질표면으로 이루어진 불균질 흡착계에 Fowler-Guggenheim의 등온흡착식[8]을 적용하는 것이 타당할 것으로 판단되었다. 이 흡착식은 흡착분자들의 상호작용을 고려하는 국소화된 흡착모델에 근거하고 있다. Ross와 Olivier[9]는 균일 표면으로 구성된 비균일 표면에 관한 연구 결과를 단행본으로 정리하였다. Fowler-Guggenheim의 등온흡착식은 흡착분자들

†E-mail: cslee@kucn.korea.ac.kr

이 국소화된(localized) 흡착상태에서 상호작용하는 개념에 근거하고 있고 각 표면에서는 흡착이 단분자층 이상으로 진행되지 않는다는 가정 하에서 유도된다. 각 표면에서 이 식은 다음과 같이 표시된다.

$$P = K_i \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} \exp\left(-\frac{\alpha\theta_i}{RT}\right) \quad i = 1, 2 \quad (2)$$

여기에서 α 는 상호작용 매개변수이고 흡착평형상수 K_i 는 다음과 같이 정의된다.

$$K_i = A_i \exp(-U_{0i}/RT) \quad (3)$$

여기에서 U_{0i} 는 흡착포텐셜이고 A_i 는 약하게 온도에 의존하는 상수이지만 여기에서는 상수로 가정한다. 이들 양의 열역학적 의미와 해석은 Ross와 Olivier의 책[9]에 정리되어 있다. θ_i 는 다음과 같이 정의되며

$$\theta_i = n_i / n_i^M \quad (4)$$

여기에서 n_i 와 n_i^M 은 각각 단위 질량 고체 중 표면 i 에 흡착된 양과 흡착될 수 있는 최대의 양을 의미한다. $n = n_1 + n_2$, $n^M = n_1^M + n_2^M$, $f_i = n_i^M / n^M$ 이라 하면 $f_1 + f_2 = 1$ 이고 또한

$$\theta = n / n^M = f_1 \theta_1 + f_2 \theta_2 \quad (5)$$

흡착평형으로부터 흡착엔탈피를 계산할 수 있다. $\Delta H^{ads}(0, n)$ 을 표준상태의 기체가 흡착된 분자가 없는 표면에 n mol 흡착될 때의 평균 몰당 흡착엔탈피로 정의하면 이 양은 잘 알려진 열역학관계식[8, 9]에 의해 (isosteric) 흡착열 q^s 와 표면압력(spreading pressure) Π 와 다음과 같이 관계된다.

$$\Delta H^{ads}(0, n) = -q^s + (T\sigma/\theta)(\partial\Pi/\partial T)_\theta \quad (6)$$

$$q^s = RT^2(\partial\ln P/\partial T)_\theta \quad (7)$$

Π 는 정의와 (2)식, (5)식으로부터 다음과 같이 계산된다.

$$\Pi = \frac{RT}{\sigma} \int_0^P \theta d\ln P = -\frac{RT}{\sigma} \sum_{i=1}^2 f_i \left[\ln(1 - \theta_i) + \frac{\alpha\theta_i^2}{2RT} \right] \quad (8)$$

여기에서 σ 는 단위 몰의 분자가 흡착되었을 때 차지하는 최소 표면적이다. 이제 n_1 mol이 흡착된 상태에서 시작하여 $n_2 - n_1$ mol이 흡착되었을 때의 평균 흡착엔탈피를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\Delta H^{ads}(n_1, n_2) = [n_2 \Delta H^{ads}(0, n_2) - n_1 \Delta H^{ads}(0, n_1)] / (n_2 - n_1) \quad (9)$$

(6) 식과 (7) 식의 편도함수는 균일 표면에서는 간단히 표시되지만 불균일 표면에서는 아주 복잡해진다. 여기에서는 이 편도함수들을 수치계산하기로 한다. $\Delta H^0(n_1, n_2)$ 과 $\Delta H^{ads}(n_1, n_2)$ 는 엄밀하게는 같은 양은 아니고 실제로 의미가 있는 것은 후자이다. n_1 mol 또는 n_2 mol이 흡착된 상태는 표준상태는 아니다.

3. 실험

실험에 사용한 팽창흡연은 흡연을 황산처리 후 가열하여 팽창시키는 방법으로 제조되었으며 한국에너지기술연구소로부터 공급받았다. 팽창흡연 시료를 종류수로 3회 이상 세척하고 200 °C에서 24시간 건조 후 100 °C에서 보관 후 사용하였다. 염화니켈과 염화망간은 각각 Yakuri Pure Chemical과 Kanto Pure Chemical의 제품을 그대로 사용하였다. 염의 포화수용액을 만든 후 팽창흡연 분말을 완전히

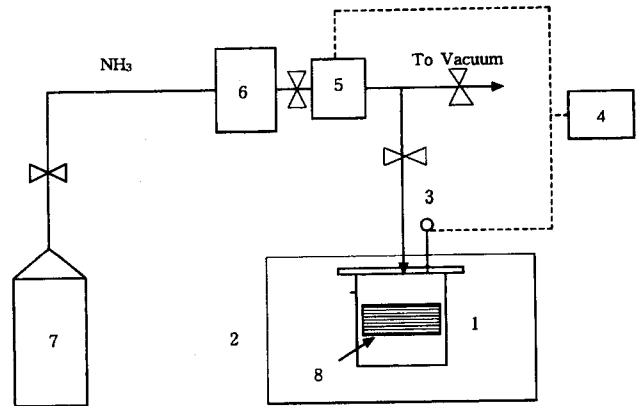


Fig. 1. Experimental apparatus.

- | | |
|--------------------------|----------------------|
| 1. Adsorption cell | 2. Oven |
| 3. Temperature indicator | 4. Data acquisition |
| 5. Pressure transducer | 6. Ammonia reservoir |
| 7. Ammonia bomb | 8. Expanded graphite |

적실 수 있도록 팽창흡연과 혼합하고 합침시켰다. 그리고 회전식 진공건조기를 이용하여 60-70 °C를 유지하면서 60 Torr 이상의 압력에서 건조하였다. 그 후에 210 °C 이상의 온도에서 24시간 이상 건조하여 물을 완전히 제거하였다. 이 온도에서 금속염들은 결정수를 잃는 것으로 보고되어 있다[11]. 다음에 몰드를 이용하여 0.5 ton의 압력으로 성형하고 중앙에 직경 0.5 cm의 구멍이 있는 직경 5 cm, 두께 1 cm의 디스크를 제작하여 실험에 사용하였다. 팽창흡연의 질량분율(W%)이 0.4와 0.6인 두 종류의 시료를 제작하였다.

흡착평형실험은 부피법에 의하여었다. Fig. 1은 장치의 개략도를 보여주고 있다. 먼저 약 300 cm³의 기체 저장조[11]의 부피를 이 부피를 채우는 물의 질량을 측정하여 결정하였다. 다음에 기체 저장조에 질소를 채우고 밸브를 닫은 후 흡착셀내에 시료가 들어있는 상태에서 시스템의 나머지 부분을 진공으로 하고 내부 연결 밸브들을 모두 잠근다. 이제 연결밸브들을 저장조에서 가까운 것부터 열어가면서 부피의 변화를 측정하면 각 부분의 부피를 결정할 수 있다. 흡착셀에는 냉각코일이 부착되어 있으며 오븐내에 설치되었다. 부피는 160 cm³ 정도이었다.

팽창흡연 시료를 넣은 흡착셀을 고정하고 암모니아 저장용기만을 잠근 상태에서 300 °C 이상으로 가열하면서 1시간 이상 진공펌프로 시스템의 내용물을 제거한다. 다음에 모든 밸브를 잠그고 암모니아 저장기까지 적당량의 암모니아를 도입한다. 저장용기의 밸브를 잠그고 저장조의 시스템 쪽 밸브만 열린 상태에서 암모니아를 적당량 시스템에 도입하고 밸브를 잠근 후 압력을 측정하여 알려진 부피를 이용해서 정량한다. 이제 셀 쪽 밸브를 열어 셀에 암모니아를 도입하고 압력의 변화를 기록한다. 압력의 변화를 무시할 수 있을 때에 평형에 도달한 것으로 간주하였으며 대개 약 두 시간이 소요되었다. 평형압력으로부터 흡착량을 결정하고 이와 같은 방법을 반복하여 다른 평형 압력에서의 흡착량을 결정하였다.

4. 결과 및 검토

이 모델의 매개변수들은 A_1 , A_2 , U_{01} , U_{02} , α , f_1 , n^M 의 일곱 개다. 이들 매개변수들을 흡착열과 두 온도에서의 평형흡착 데이터에 맞추어 결정할 수 있다. 이렇게 결정된 매개변수들을 Table 1에 정리하였다. 매개변수들은 염의 종류와 담지분율에 따라 변화하였다. NiCl₂가 담지된 경우에는 n^M 이 담지량에 비례하였고 f_1 값도 일정하여 담지량에 따라 표면에 노출된 양이 비례하고 표면의 성질도 대략 유지되

Table 1. Parameters for adsorption isotherm

| Adsorbent | w | n^M 10^{-2} mol/g | f_1 | A_1 bar | A_2 bar | U_{O1} J/mol | U_{O2} J/mol | α/R K |
|-------------------|-----|-----------------------|-------|-----------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| MnCl ₂ | 0.6 | 2.07 | 0.14 | 2.00×10^{11} | 2.20×10^7 | 8.0×10^4 | 3.5×10^4 | 1400 |
| | 0.4 | 2.90 | 0.18 | 2.00×10^{11} | 2.00×10^7 | 8.0×10^4 | 3.5×10^4 | 1400 |
| NiCl ₂ | 0.6 | 1.80 | 0.60 | 2.25×10^{12} | 6.00×10^2 | 9.0×10^4 | 2.0×10^4 | 700 |
| | 0.4 | 2.65 | 0.60 | 8.00×10^{11} | 5.00×10^2 | 9.0×10^4 | 2.0×10^4 | 700 |

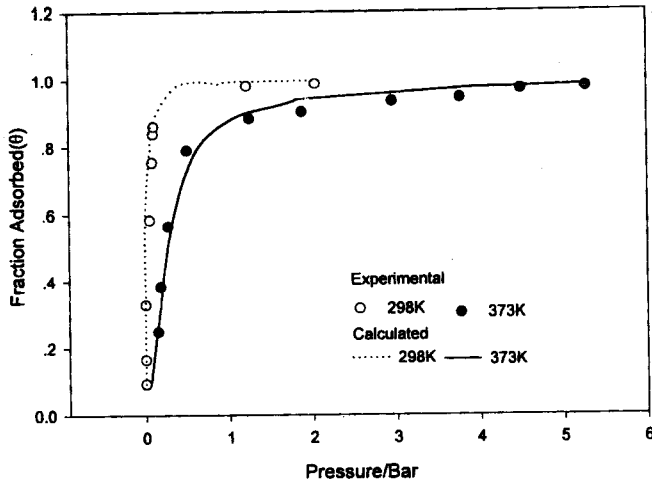


Fig. 2. Comparison of calculated values with experimental adsorption isotherm for ammonia-nickel chloride systems(w=0.6).

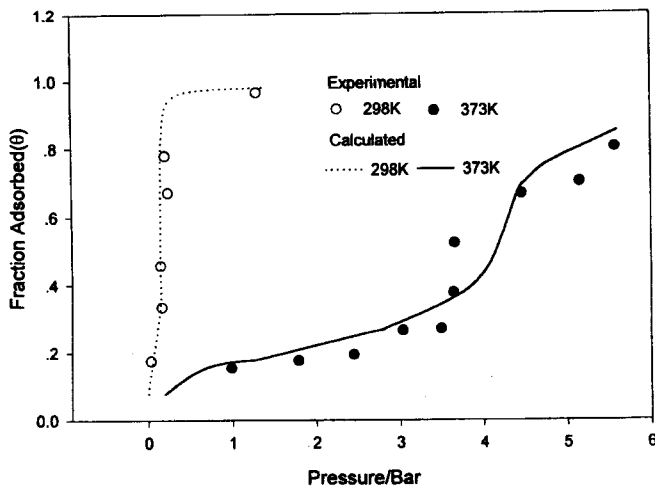


Fig. 3. Comparison of calculated values with experimental adsorption isotherm for ammonia-manganese chloride systems(w=0.4).

는 것으로 판단되었다. 그러나 MnCl₂의 경우에는 n^M 의 증가가 담지량의 증가를 따르지 못하였다. 이 경우 실험오차도 있겠지만 담지량이 변화하면서 표면성질도 변화하는 것으로 생각된다. 두 균일표면으로 구성된 불균일표면 모델은 브롬화나트륨과 같은 염에 알코이 흡착된 계의 흡착평형에 적용된 바 있다[9].

Fig. 2와 3에 MnCl₂와 NiCl₂에 대한 암모니아의 계산된 등은 흡착 곡선을 실험값과 비교하였다. MnCl₂의 373.15 K 등은 데이터가 조금 심하게 계산값에서 벗어나고 있지만 전반적으로 옳은 경향을 보이고 있다. 또한 이 그림들은 n_1 또는 n_2 가 정수에 한정되지 않는 연속적인 값을 가질 수 있다는 것을 분명히 보여주고 있다. 이러한 거동은 양론계수가 정수인 반응식(1)로는 잘 설명되지 않는다. Table 2에는 흡착열 데이터와 계산값을 비교하였다. 1 mol에서 2 mol로 흡착되는 경우를 제외하고는 실험값과 비교적 잘 일치하고 있음을 알

Table 2. Comparison of model calculation with data[10]

| Metal chloride | $\Delta H_a^0/(\text{kJ/mol})$ | | Caloric method |
|-------------------------|--------------------------------|-------|----------------|
| | Adsorption model | | |
| | w=0.6 | w=0.4 | |
| MnCl ₂ (0-1) | - 86 | - 90 | - 84.202 |
| MnCl ₂ (1-2) | - 38 | - 44 | - 71.019 |
| MnCl ₂ (2-6) | - 48 | - 48 | - 47.416 |
| NiCl ₂ (0-1) | - 90 | - 91 | - 89.810 |
| NiCl ₂ (1-2) | - 92 | - 93 | - 79.515 |
| NiCl ₂ (2-6) | - 56 | - 55 | - 59.217 |

수 있다. 잘 일치하지 않는 경우는 비균질표면을 두 종류의 균질표면으로 구성되었다고 보는 가정이 문제를 너무 단순화한 것에서 기인한다고 생각된다. 여러 균질표면으로 이루어졌다고 가정하면 실험값과 잘 일치하는 흡착열이 계산가능하지만 매개변수가 너무 많아서 여기에서 제시하지는 않았다.

5. 결 론

금속염화물이 함침된 팽창흑연- 암모니아계의 흡착평형을 실험적으로 연구하였다. 염화망간과 염화니켈을 각각 0.4와 0.6 비율로 함침시켰고 298.15 K와 373.15 K에서 흡착평형 데이터를 얻었다.

흡착평형 데이터를 두 종류의 균질표면으로 이루어진 불균질 흡착 계로 모델링하고 또한 흡착열 계산방법을 제안하였다. 각 균질표면에 대해서는 Fowler-Guggenheim의 등온흡착식을 적용하였다. 흡착 등온선과 흡착엔탈피를 수치계산하였고 흡착평형 데이터 및 흡착열 데이터와 비교한 결과 비교적 잘 일치함을 확인하였다.

감 사

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구과제 연구비에 의하여 연구되었습니다.

사용기호

- A : preexponential factor in adsorption isotherm constant
- H : enthalpy
- K : adsorption isotherm constant
- P : pressure
- R : gas constant
- T : temperature
- U_o : adsorptive potential
- f : surface fraction
- n : amount adsorbed per mass of adsorbent
- n^M : amount adsorbed at completion of a monolayer per mass of adsorbent
- q_s : isosteric heat of adsorption

w : mass fraction of salt in adsorbent
 Π : spreading pressure
 α : interaction parameter between adsorbed molecules
 θ : fraction of surface covered by adsorbed molecules
 σ : area per molecules

하첨자

i : number of homogeneous surfaces

참고문헌

1. 송형근: 공기조화 냉동공학, **22**, 325(1993).
2. Lebrun, M. and Spinner, B.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 1743(1990).
3. Lebrun, M. and Spinner, B.: *Chem. Eng. & Processing*, **28**, 55 (1990).
4. Lebrun, M.: *Chem. Eng. & Processing*, **28**, 67(1990).
5. Goetz, V. and Marty, A.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1(1990).
6. Lepinasse, E., Goetz, V. and Crozat, G.: *Chem. Eng. & Processing*, **33**, 125(1994).
7. Mauran, S., Prades, P. and L'Haridon, F.: *Heat Recovery System & CHP*, **13**, 315(1993).
8. Fowler, R. H. and Guggenheim, E. A.: "Statistical Thermodynamics", Cambridge University Press, Cambridge(1949).
9. Ross, S. and Olivier, J. P.: "On Physical Adsorption", Interscience Publishers, New York(1964).
10. Neveu, P. and Castaing, J.: *Heat Recovery System & CHP*, **13**, 233(1993).
11. Kaul, B. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 928(1987).