

제올라이트 Ca-X에서 N_2 , CH_4 및 CO_2 의 확산기구

안형웅 · 박명규 · 박두선* · 이창하†

연세대학교 화학공학과

*대성산소(주) 초저온연구소

(1997년 7월 18일 접수, 1997년 12월 15일 채택)

Diffusion Mechanism of N_2 , CH_4 , and CO_2 in Pelletized Zeolite Ca-X

Hyung-Woong Ahn, Myung-Kyu Park, Doo-Sun Park* and Chang-Ha Lee†

Dept. of Chem. Eng., Yonsei University, Seoul, Korea

*Cryogenic Research Institute, DaeSung Sanso Co., Ansan, GyongGi-Do

(Received 18 July 1997; accepted 15 December 1997)

요 약

Ca로 이온 교환된 성형 제올라이트 X에 대한 N_2 , CH_4 및 CO_2 기체의 확산기구를 압력범위 0-1 atm와 온도 범위 273-293 K에서 연구하였다. 중량법에 의해 실험적으로 얻은 uptake curve로부터 등온흡착속도모형과 비등온흡착속도모형을 이용하여 확산계수를 얻었으며, 수학 모형으로부터 흡착속도에 미치는 흡착열의 영향을 살펴보았다. 저압에서는 흡착거동이 등온과정에 가까웠으나, 압력이 증가함에 따라 흡착열의 영향으로 인해 비등온거동을 나타내었다. 성형 제올라이트 Ca-X에서 N_2 , CH_4 및 CO_2 의 흡착속도는 대기공내의 유효속단계로 나타났다. 저온과 저압 조건에서 N_2 와 CH_4 는 대기공 확산에 있어 Knudsen확산이 지배적인 반면, 온도 증가와 압력 증가에 따라 대기공 확산의 지배기구는 Knudsen확산과 분자확산의 전이영역으로 이동하였다. 그러나 CO_2 는 모든 온도에서 압력증가에 따라 Knudsen확산에서 분자확산으로 전이되는 현상을 보였다. 대기공에서 N_2 , CH_4 및 CO_2 의 유효확산계수는 압력과 온도에 대한 의존성을 보였다.

Abstract—Diffusion mechanism of N_2 , CH_4 , and CO_2 in pelletized zeolite Ca-X was studied theoretically and experimentally in the range of 0-1.0 atm and 273-293 K. Using the isothermal and nonisothermal adsorption rate models, diffusion coefficients were obtained from the experimental uptake curves through a gravimetric method. The effect of heat of adsorption on the adsorption rate was also investigated using these mathematical models. The diffusion showed the tendency of an isothermal behavior in the range of low pressures, but showed a nonisothermal behavior with an increase of pressure due to the effect of heat of adsorption. The adsorption rates of N_2 , CH_4 , and CO_2 in pelletized zeolite Ca-X were controlled by the macropore diffusion. In the case of N_2 and CH_4 at low temperature and pressure, Knudsen diffusion was dominant in the effective macropore diffusion, while the controlling mechanism of the effective macropore diffusion was moved to the transition region of Knudsen diffusion and a molecular diffusion with an increase of temperature and pressure. In the case of CO_2 , however, the diffusion rate control in the effective macropore diffusion showed a transition from Knudsen diffusion to a molecular diffusion with an increase of pressure. Furthermore, the effective diffusion coefficients in the macropore showed dependences on both pressure and temperature.

Key words: Zeolite Ca-X, Nonisothermal Adsorption Rate Model, Effective Macropore Diffusion

1. 서 론

상용 제올라이트 및 탄소분자체와 같은 복합흡착제는 미세공을 지니는 미세입자를 결합체 등으로 성형하여 제조하기 때문에, 미세공과 대기공의 구분이 명확한 이원분산형 기공분포를 지니게 된다. 이러한 이원분산형 기공구조의 흡착제에서는 미세공확산, 대기공확산, 외부 물질전달 등의 물질전달저항과 열전달저항이 고려될 수 있

며, 실제 흡착공정에서 흡착 및 탈착속도는 일반적으로 미세공확산 및 대기공확산에 의해 결정된다[1, 6, 10]. 흡착제에서 확산계수를 추정하는 여러 모형들이 제안되었으나[4], 복잡한 기공구조와 분자확산, Knudsen확산, 표면확산과 같은 여러 확산기구의 상호연관으로 인해 신뢰할 만한 모형은 아직 없으며, 현재로서는 실험을 통해 직접 확산계수를 추정하는 것이 최선으로 간주되고 있다[5].

제올라이트에서 확산계수의 측정은 확산기구의 다양함과 독특한 기공분포로 인하여 예상보다 매우 어려우며, 문헌에 보고된 자료 중에서도 유사한 계에 대해 심하게는 차수의 차이를 나타내는 경우도

†E-mail: leech@bubble.yonsei.ac.kr

있다[1, 6, 7]. 이는 주로 측정방법의 특성과 물리적 조건의 차이에 기 인하지만, 일부는 외부 열전달 및 물질전달저항의 영향에 의한 것으로 여러 연구자들에 의해 증명되었다[7-9]. 따라서 확산계수에 대해 신뢰할 만한 문헌자료의 부족으로 인하여 제올라이트에서 확산에 대한 정확한 해석이 불가능하였으며, 이는 결과적으로 제올라이트를 이용한 흡착공정의 해석 및 발전에 많은 장애가 되어 왔다[7]. 따라서, 정확한 흡착속도자료(즉, 확산계수)를 얻기 위해서는 외부의 열 및 물질전달저항의 영향을 최소화하는 한편, 이의 영향이 존재할 경우에는 적절한 방법을 통해 이를 고려하여 해석해야만 한다[8-9].

성형 제올라이트와 같은 이원분산구조를 갖는 흡착제는 공기전조, 부생가스에서의 수소정제, 용매회수, 파라핀 분리과 같은 기체흡착분리공정에 널리 이용되고 있다[19-21]. 이러한 흡착제를 사용하는 공정설계를 위해서는 흡착평형 자료와 함께 흡착속도에 관한 자료를 필요로 한다. 따라서 본 연구에서는 273-293 K와 0-1.0 atm의 온도 및 압력범위에서 중량법을 이용하여 Ca로 이온 교환된 성형 제올라이트 X에 대한 이산화탄소, 메탄 및 질소의 확산의 지배기구 및 외부전달저항의 영향, 확산계수와 흡착평형자료와의 관계를 연구하였다.

2. 수학적 모형

Uptake curve로부터 흡착속도를 얻기 위해서는 uptake curve에 등온흡착속도모형 또는 비등온흡착속도모형을 적용할 수 있다. 흡착제에 흡착질이 흡착되는 속도에 영향을 미치는 저항으로는 물질전달저항과 열전달저항이 있다. 등온모형은 열전달저항을 배제시킨 상태에서 오직 물질전달저항에 의한 흡착속도를 고려한 모델인 반면, 비등온모형에서는 흡착열의 발생으로 인한 흡착제내의 온도상승이 흡착속도에 미치는 영향을 고려한 모형이다.

흡착이 일어나는 동안 흡착열의 발생으로 인하여, 흡착속도의 등온거동은 열효과가 상쇄될 수 있는 비교적 확산이 느린 계나 상호확산 계에 대해서만 타당한 가정이 된다[8-11]. 따라서, 확산이 빠르게 일어나는 계 및 흡착열이 큰 계에 대해서는 열전달을 고려한 비등온 거동으로 해석하여야 하며, 여러 연구자들에 의해 열효과에 대한 해석이 이루어졌다[11-13]. 차원 해석에 의하여 주된 열전달저항은 외부의 경막저항인 것으로 제안되었으며[13], 이는 uptake 동안 흡착제 표면과 내부의 온도를 측정하여 온도차가 거의 없음이 증명되었다[12, 13]. 흡착제내의 온도상승은 물질확산속도 및 흡착열의 두 가지 요인에 의하여 좌우된다. 여기서 물질확산의 속도는 평형등온선의 기울기에 강하게 의존한다. 또한 uptake의 비등온성은 주로 흡착제내의 온도상승에 기인하지만, 이외에도 온도상승에 따른 물질확산속도의 증가 및 isobar의 기울기에 의한 평형점의 감소에도 영향을 받는다.

비등온 흡착의 경우 uptake curve는 초기에 확산에 의한 빠른 uptake를 보인 후, 이때 발생한 흡착열이 외계로 방출되면서 서서히 평형에 도달해 가는 경향을 나타낸다[8, 10].

비등온흡착속도모형을 설정하기 위해 세운 가정은 다음과 같다.

(1) 흡착제내의 열전도는 매우 빠르며, 주된 열전달저항은 흡착제 외부의 경막저항에 있다. 이는 흡착제내의 온도는 균일함을 의미하지만, 흡착열로 인하여 흡착제와 외부의 온도차가 존재함을 의미한다. 또한 외부 열전달은 Newton의 냉각법칙에 의해 지배된다.

(2) 물질전달저항은 미세공확산과 대기공확산 중 하나만을 고려한다.

(3) Uptake 동안 확산계수는 일정하며, 평형관계는 선형이다.

이러한 가정 하에 흡착상 농도의 미분단계변화에 대한 미세공확

산과 외부열전달에 대한 지배방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (1)$$

$$(-\Delta H) \frac{dq}{dt} = C_s \frac{dT}{dt} + ha(T - T_0) \quad (2)$$

흡착상 농도의 미분단계변화에 대한 초기 및 경계조건으로부터 uptake curve에 대한 해석적인 해는 Ruthven에 의하여 다음과 같이 유도되었다[8, 10].

$$\frac{m_t}{m_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{9[(p_n \cot p_n - 1)/p_n^2] \exp(-p_n^2 D_c t/r_c^2)}{1/\beta + 3/2[p_n \cot p_n (p_n \cot p_n - 1)/p_n^2 + 1]} \quad (3)$$

흡착제내의 온도변화에 대한 식은 (3)식에 상응하여 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{T - T_0}{q_e - q_0} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-3[(p_n \cot p_n - 1)/p_n^2] \exp(-p_n^2 D_c t/r_c^2)}{1/\beta + 3/2[p_n \cot p_n (p_n \cot p_n - 1)/p_n^2 + 1]} \quad (4)$$

위에서 p_n 은 다음 식의 양의 n 번째 해이다.

$$3\beta(p_n \cot p_n - 1) = p_n^2 - \alpha \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{ha}{C_s} \frac{r_c^2}{D_c}, \quad \beta = \frac{-\Delta H_c}{C_s} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

α 는 열전달시간상수와 물질전달시간상수의 상대적인 크기를 나타내며, α 가 클수록 흡착할 때 발생한 열이 흡착제의 온도상승을 크게 일으키지 못하고 외부로 전달되어 등온모델에 비슷한 경향을 보인다. 이와 반대로 흡착속도가 빠른 경우, 흡착이 uptake 초기에 집중되어 흡착열이 짧은 시간에 크게 발생되므로, 온도상승이 상당히 커지며 흡착속도의 온도의존성으로 인해 속도가 빨라지는 결과를 나타낸다. 또한 이 온도상승은 평형흡착량의 감소를 일으키므로 uptake 후반에서는 외부로 열이 방출되어질 때까지 uptake curve가 등온모형에 비해 높아지는 현상을 보인다. 따라서 등온모형과의 편차가 커진다.

β 는 흡착열의 크기와 평형농도의 온도에 따른 변화를 의미한다. 따라서 흡착열 발생으로 인한 온도 변화가 클 경우 확산속도의 온도의존성에 의해 확산속도가 빨라지며, 확산속도의 온도의존성은 확산의 지배적인 메커니즘에 의해 좌우된다. 반면, 평형농도의 온도변화에 따른 이동, 즉 isobar의 기울기가 클수록 같은 온도변화에 대하여, 등온모델에서 예측된 uptake curve로부터 초기에 큰 이탈을 보인다. 그러나 평형점의 이동이 작을 경우 등온 uptake를 보이다가 비교적 후반에서부터 등온모형과의 작은 편차를 나타낸다.

α 가 ∞ 로, β 가 0으로 접근하는 조건에서 (3)과 (4)식은 등온거동을 나타내게 되며, 등온흡착속도모형이 된다. 반면, α 가 0으로, β 가 ∞ 로 접근하는 조건에서는 열전달을 속을 나타내게 되며, (3)식은 다음과 같이 간단해진다.

$$\frac{m_t}{m_e} = 1 - \left(\frac{\beta}{1 + \beta} \right) \exp \left[\frac{-ha}{C_s} \frac{t}{1 + \beta} \right] \quad (7)$$

대기공확산에 대한 지배방정식은

$$(1 - \epsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} + \epsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} = \epsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c}{\partial R} \right) \quad (8)$$

이며, 여기서 $\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t}$ 로 치환하면,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p)f'(c)} \left[\frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c}{\partial R} \right] \quad (9)$$

이 되고, (1)식과 유사한 형태로 바꾸기 위해 유효확산계수 D_e 를 도입하면,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c}{\partial R} \right) \quad (10)$$

이 된다.

위의 모형은 대기공확산에 대하여 유도되었으며, 이 모형으로부터 얻어진 해는 미세공확산이 율속인 경우에 유도되었던 (3)식과 (4)식에서 D_e 를 D_e 로, r_e 를 R_p 로 바뀐 것을 제외하면 완전히 동일한 식이다[8]. 대기공확산의 중요한 특징은 흡착속도가 평형등온선의 기울기인 $f'(c)$, 즉 미세공의 흡착용량에도 강하게 의존한다는 점이다[10, 14].

임의의 온도에서 정의되는 uptake 속도는 흡착등온선의 기울기에 의존하는 경향을 나타내는데, 이때 흡착등온선의 기울기는 각각 기상의 농도에 따라 변화하게 된다. 따라서 서로 다른 외부온도에서 확산계수들을 비교할 경우, 한 온도에서 확산계수가 각각의 기상 농도와는 관계없이 일정한 기준에 의해 정의되므로, 다른 온도에서의 확산계수와 비교될 필요가 있다[10, 15].

이 기준으로서 용이한 것은 평형등온선이 0 atm 근처의 저압에서 Henry's law를 따른다고 가정하고, 그때 구한 Henry 상수로서 평형등온선의 기울기를 정하는 것이다. 또한 0 atm 근처의 저압이라면, 대기공확산에서 확산기구가 Knudsen확산일 것이라고 가정할 수 있다. 이럴 경우 확산계수의 농도 의존성을 배제할 수 있기 때문에 다른 외부온도에서 uptake에 대한 확산계수의 비교가 가능해 질 수 있다.

따라서, 대기공확산에 대해서 다음과 같이 정의한 한계유효대기공확산계수(limited effective macropore diffusivity, D_{eo})를 이용하여 온도의존성을 살펴볼 수 있다.

$$D_{eo} = \frac{\varepsilon_p (D_k/\tau)}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p)K_{\infty}} \quad (K_{\infty}: \text{Henry constant at 0 atm}) \quad (11)$$

여기서 D_k 는 Knudsen확산계수이며, τ 는 굴곡도이다.

또한 다음과 같은 Eyring식을 이용하여 확산시간상수의 온도의존성으로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$D_{eo} = D_{eo} \exp(-E_a/RT) \quad (12)$$

유효대기공확산계수의 농도의존성은 흡착평형 등온선의 비선형성에 매우 강하게 의존한다. 실험적인 uptake curve를 곡선회귀하여 얻어지는 유효대기공확산계수는 공극률과 기상-흡착상간의 평형관계를 고려하여 다음과 같이 표현된다.

$$D_e = \frac{\varepsilon_p D_p}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p)f'(c)} \quad f'(c) = \frac{dq}{dc} \quad (13)$$

D_p 의 대기공에서 온도의존성은 확산 메커니즘에 따라 그 경향이 달라지며, 즉 분자확산과 Knudsen확산에 대하여 다른 의존성을 보이게 된다. 유효대기공확산계수의 경우는 등온선의 기울기 $f'(c)$ 에 대해 강한 의존성을 보일 수 있다.

따라서, 유효대기공확산계수와 흡착등온선 자료로부터 (13)식을 이용하여 대기공확산계수를 구할 수 있다. 일반적으로 제올라이트의 대기공확산은 분자확산과 Knudsen확산의 기여가 모두 중요한 전이 영역에 속하며 기공의 확산경로의 굴곡도를 고려하여 대기공확산계수를 구할 수 있다.

$$\frac{1}{D_p} = \tau \left(\frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \right) \quad (14)$$

굴곡도는 각 실험압력과 온도에서 분자확산계수와 Knudsen확산계수 및 대기공확산계수를 이용하여 구할 수 있다. 이때 표면확산의 영향은 대기공에서의 흡착량이 무시할 만큼 작으므로 무시하기로 한다. 분자확산계수는 다음의 Chapman-Enskog식으로 나타나며,

$$D_m = 0.0018583 \frac{T^{3/2}(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_{AB}} \quad (15)$$

Knudsen 확산계수는 다음의 실험적인 관계식으로 표현된다[16].

$$D_k = 9700r_p \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (16)$$

대기공확산에서 전이영역이 지배적인 경우, (13)식의 D_p 에 (14)식을 대입하여 이론적인 D_e 를 구할 수 있다.

대기공확산에서 Knudsen확산이 지배적일 경우, 대기공확산계수는 압력에 무관한 경향을 보이며, Knudsen확산계수 및 공극률, 흡착등온선의 기울기로부터 유효대기공확산계수는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$D_e = \frac{\varepsilon_p (D_k/\tau)}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p)f'(c)} \quad (17)$$

한편, 대기공확산에서 분자확산이 우세할 경우 대기공확산계수 D_p 의 값은 기상의 농도에 따라 감소하는 경향을 보이게 되며, 다음과 같다.

$$D_e = \frac{\varepsilon_p (D_m/\tau)}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p)f'(c)} \quad (18)$$

$f'(c)$ 는 흡착등온선의 기울기로서 Langmuir 모형에 대하여 다음과 같다[10].

$$f'(c) = \rho_p RT \left(\frac{\partial q}{\partial P} \right)_T = \rho_p RT \frac{q_b b}{(1 + bP)^2} \quad (19)$$

비등온흡착속도모형의 경우 얻어야 할 매개변수로 확산계수 및 열전달계수가 있다. Ruthven은 uptake curve로부터 곡선회귀를 통하여 매개변수를 구하는 경우 그 변수가 늘어날수록 각각의 정확도는 감소한다고 지적하였다[10]. 따라서, 본 연구에서는 비등온흡착속도모형이 적용되는 계의 경우 열전달효과가 나타나는 uptake 후반부의 실험자료에 열전달 율속모형인 (7)식을 적용하여 열전달계수 ha/C 및 β 를 먼저 구한 뒤, 이를 이용하여 비등온 흡착속도모형으로부터 확산계수 D/r^2 를 구하였다.

한편, 본 연구에서는 uptake curve의 곡선회귀를 통해 1차적으로 얻어진 확산계수를 겉보기확산계수로 정의하였다. 미세공 확산율속인 경우는 이 겉보기확산계수가 미세공확산계수가 되며, 대기공 확산율속인 경우에는 유효대기공확산계수가 된다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 흡착제 및 흡착질

본 연구에서 사용된 흡착제는 Ca로 이온 교환된 성형 제올라이트 X(Baylith, WE-G 639)로서, CaO와 Na₂O가 11.51 wt%와 3.63 wt%이었다. 흡착제는 실험장치에 충전하기 전에 340 °C에서 48시간 동

Table 1. Characteristics of adsorbents

Properties	Adsorbent zeolite Ca-X	Unit
Nominal size	1.5-3.0	mm
Bulk density(ρ_b)	0.680	g/cm ³
Pellet density(ρ_p)	1.1	g/cm ³
Macropore porosity(ϵ_p)*	0.2313	-
Average macropore diameter(d_p)*	1380	Å
Micropore diameter**	8-9	Å
Heat capacity(C_p)	0.22	cal/g · K
Equilibrium H ₂ O capacity	22	% wt
Sample configuration (R_{p1})	1.60	mm
(R_{p2})	0.5	mm

*These values were obtained from mercury porosimeter.

**These values were obtained from ref.[2]

Table 2. Physical properties of adsorbates

Properties	Adsorbate			Unit
	N ₂	CH ₄	CO ₂	
Molecular weight(M)	28.02	16.04	44.01	g/mol
Specific gravity	12.5	0.415	1.53	-
Melting point(T_m)	-209.86	-182.6	-56.6	°C
Boiling point(T_b)	-195.8	-161.4	-78.5	°C
Kinetic diameter(d_m)*	3.68	3.82	3.70	Å
Critical temperature(T_c)	-147.1	-82.5	31.1	°C
Critical pressure(P_c)	33.9	46.0	73.8	bar
Mean free path(λ)*				
at 293 K, 0.01 atm	66350	61549	56300	Å
at 293 K, 1.00 atm	663.50	615.49	563.00	Å

All values were obtained from ref.[3] except*

*These value were obtained from ref.[17]

안 소성시켰으며, 충전 후 매 실험 전에 역시 340 °C 진공상태에서 7시간 이상 활성화시켰다. 한편, 흡착질은 순도 99.99%의 CO₂, CH₄ 및 N₂를 사용하였다. 흡착제의 특성과 흡착질의 물성은 Table 1과 2에 나타내었다.

3-2. 실험장치 및 방법

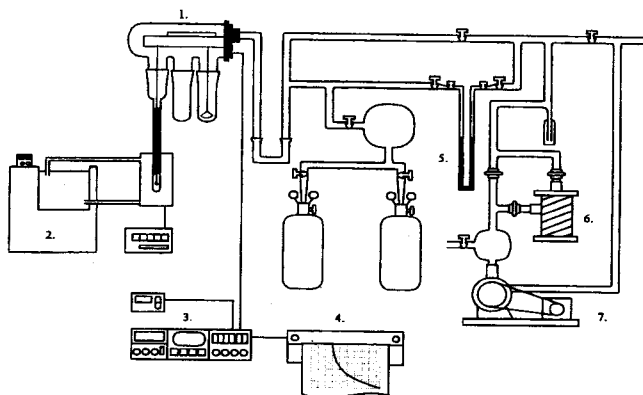


Fig. 1. Experimental apparatus for adsorption rate and equilibrium measurement on an adsorbent.

1. Cahn microbalance
2. Circulating water bath
3. Controller
4. Recorder
5. Manometer
6. Diffusion pump
7. Rotary vacuum pump

본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 electrobalance(Cahn 2000)를 이용하여 중량법으로 흡착속도 및 평형자료를 측정하였다. 중량법을 이용한 흡착속도 측정은 uptake curve를 직접 얻을 수 있으며, 초기 및 경계조건이 간단하여 수학적 해석이 비교적 쉽다는 장점을 지니고 있다.

실험하고자 하는 계는 진공펌프와 확산펌프를 이용하여 10⁻⁴ mmHg 이하로 진공배기하였으며, 그 진공도는 Mcleod gauge를 이용하여 측정하였다. 흡착질의 압력은 수은마노미터로 측정하였으며, 흡착과정 중 등온조건을 유지하기 위하여 순환항온조(Jeiotech Co., Rec-11)를 설치하여 사용하였다. 흡착제는 CO₂의 경우 약 50 mg을, CH₄와 N₂의 경우 약 450 mg을 충전하여 사용하였으며, 흡착제 용기는 흡착열이 기상으로 전달되기 쉽도록 하기 위하여 알루미늄 망사를 이용하였다.

흡착질은 미세밸브를 이용하여 빠른 시간(0.5초 이내)에 장치내로 유입되며, 확산계수가 농도에 의존하지 않도록 하기 위해 각 단계의 압력변화는 50-60 mmHg 정도로 유지하였다. 한편, 흡착속도 측정시 불순물에 의한 오염을 방지하기 위하여 매 실험 후 2시간 이상 He 기체로 실험장치 내부를 정화시켰다. 평형은 흡착제의 중량변화가 없는 상태로 하였으며, 매 실험마다 얻어진 uptake curve로부터 흡착 속도에 관한 자료를 얻었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 흡착평형과 흡착열

Ca로 이온 교환된 제올라이트 X에 대한 N₂, CH₄ 및 CO₂의 흡착 평형 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 흡착평형이 비선형성을 나타내었으며, 특히 CO₂는 저압(0-0.2 atm)영역에서 압력 증가에 따라 흡착량이 급격히 증가하는 비가역등온선에 가까운 개형을 나타내었다. 모든 흡착평형등온선은 다음의 (20)과 (21)식으로 표현되는 Langmuir 또는 Langmuir-Freundlich(L-F)모형으로 잘 예측되었다.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (20)$$

$$\frac{q}{q_s} = \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}} \quad (21)$$

위의 모형으로부터 얻어진 파라미터들을 Table 3에 수록하였다.

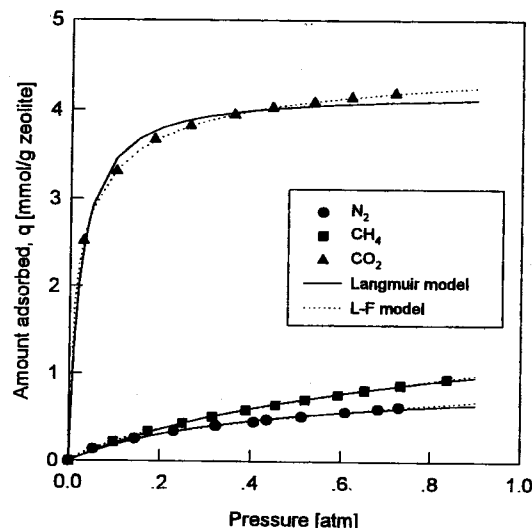
Fig. 2. Equilibrium adsorption isotherms of N₂, CH₄, and CO₂ on zeolite Ca-X at 273 K.

Table 3. Parameters of Langmuir model and Langmuir-Freundlich model

N ₂ /zeolite Ca-X					
Langmuir model		Langmuir-Freundlich model			
	b	q _s	b	q _s	n
273 K	0.962	2.356	0.325	2.263	1.481
283 K	0.836	1.945	0.378	1.740	1.397
293 K	0.805	1.491	0.420	1.490	1.276
CH ₄ /zeolite Ca-X					
Langmuir model		Langmuir-Freundlich model			
	b	q _s	b	q _s	n
273 K	1.271	1.803	0.270	3.912	1.300
283 K	0.978	1.826	0.344	3.227	1.182
293 K	1.262	1.417	0.170	3.128	1.306
CO ₂ /zeolite Ca-X					
Langmuir model		Langmuir-Freundlich model			
	b	q _s	b	q _s	n
273 K	45.59	4.214	42.10	4.752	1.703
283 K	29.91	4.087	29.08	4.755	1.873
293 K	19.92	4.016	19.28	4.502	1.572

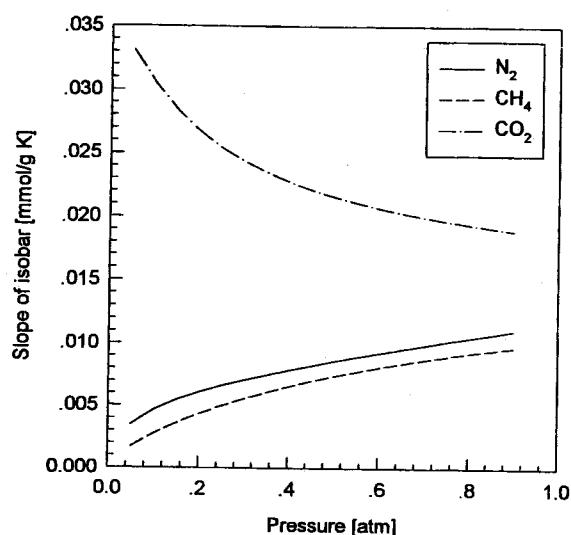


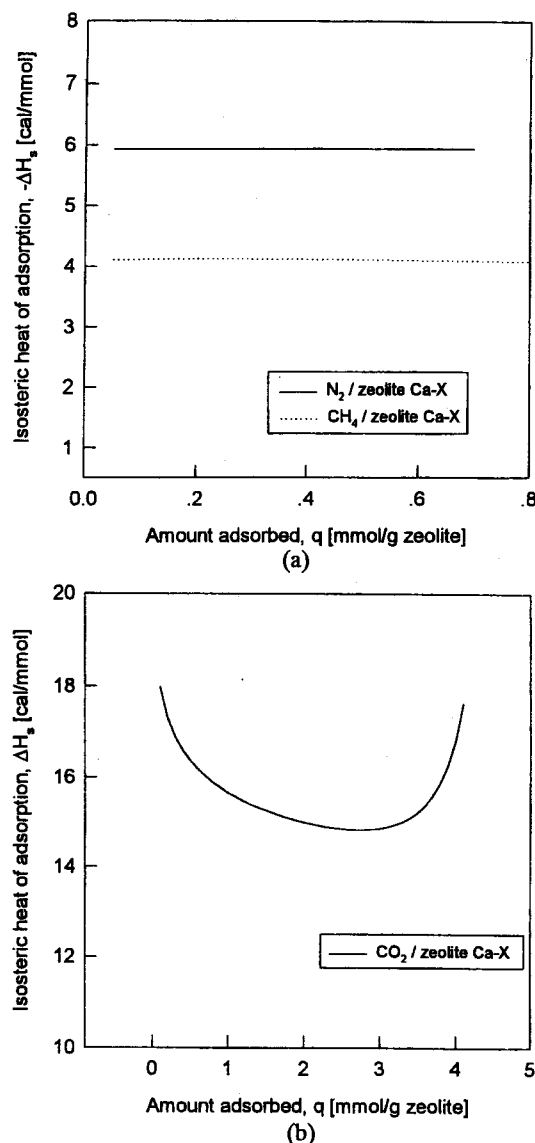
Fig. 3. Slopes of equilibrium isobar.

Fig. 3은 Fig. 2의 L-F모형을 이용하여 압력 변화에 따른 isobar의 기울기의 변화를 보여주고 있다. N₂와 CH₄의 경우는 압력 증가에 따라 완전한 기울기의 증가를 보여주는 반면, CO₂는 급격한 감소를 나타내고 있다.

등량흡착열($-\Delta H_s$)은 등량흡착 등온선으로부터 Clausius-Clapeyron 식을 사용하여 구하였으며, Fig. 4에 나타내었다. N₂의 경우 약 5.9 kcal/mol이었으며, CH₄는 4.2 kcal/mol로 흡착열이 점유율에 따라 변하지 않는 이상적인 Langmuir 형태를 나타내었다. 반면, CO₂는 14-18 kcal/mol의 값을 가지며, 흡착량에 따라 급격히 감소한 후 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 저흡착량의 경우 표면 에너지 불균일성의 영향이 크나 흡착량이 증가함에 따라 흡착질간 van der Waals 힘의 영향이 증가함을 보여주고 있다[16, 18].

4-2. Uptake curve에 대한 흡착열의 영향

Ca로 이온 교환된 제올라이트 X에 대한 N₂, CH₄ 및 CO₂의 uptake

Fig. 4. Isosteric heats of adsorption of (a) N₂ and CH₄ and (b) CO₂.

curve를 Fig. 5-7에 나타내었다. 본 연구의 실험범위에서 흡착제의 온도변화는 최대 대략 1 °C정도로 uptake curve에 따른 온도변화의 측정이 쉽지 않았기 때문에, 실험적인 uptake로부터 (4)식을 이용하여 온도 개형을 예측하였다.

Fig. 5-7의 결과로부터 N₂의 흡착속도가 CH₄의 흡착속도보다 느릴 수 있으며, CO₂의 경우는 흡착속도가 다른 기체에 비해 훨씬 느릴 수 있다. 이는 uptake curve로부터 구해진 확산시간상수 (D/r^2)의 비교에서도 보여주고 있다. 또한 각 uptake에 대한 온도 개형은 초기 흡착으로 인한 열이 흡착제내의 온도상승을 일으키고, 이 온도상승이 외부로 전달되면서 다시 외부의 온도와 평형을 이루는 과정을 나타내고 있다.

Fig. 5와 6에서 N₂와 CH₄의 결과를 보면, 등량흡착열에 있어 N₂가 CH₄보다 높음에도 불구하고(Fig. 4 참조), CH₄가 온도 개형 비교시 온도상승이 높으며 외부와의 온도평형도 빠른 시간내에 이루어짐을 알 수 있다. 또한 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 CO₂의 경우 흡착열이 다른 기체에 비해서 3-4배 가량 큼에도 불구하고 흡착제내의 온도상승은 2배 이하를 보이고 있다.

이러한 온도상승의 폭과 흡착열, isobar의 상대적인 비교는 흡착

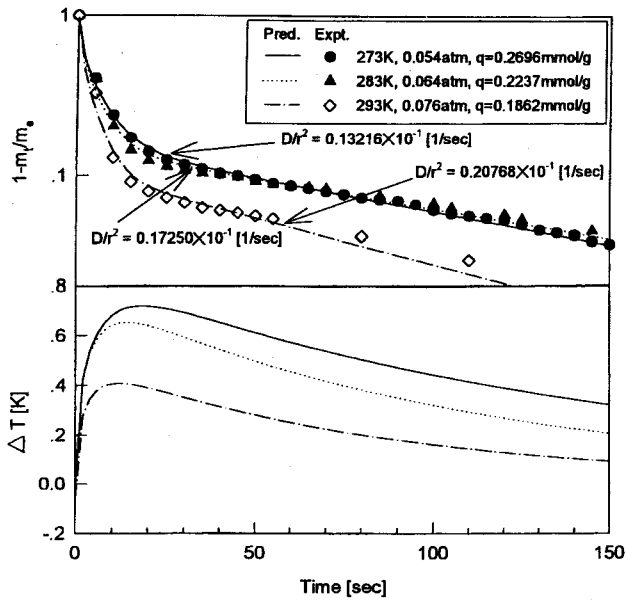


Fig. 5. Experimental uptake curve of N_2 fitted by nonisothermal model and theoretical temperature profile in solid phase.

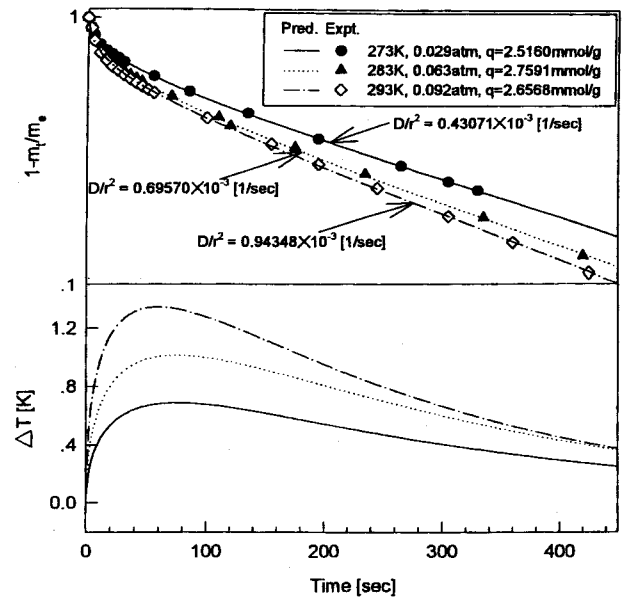


Fig. 7. Experimental uptake curve of CO_2 fitted by nonisothermal model and theoretical temperature profile in solid phase.

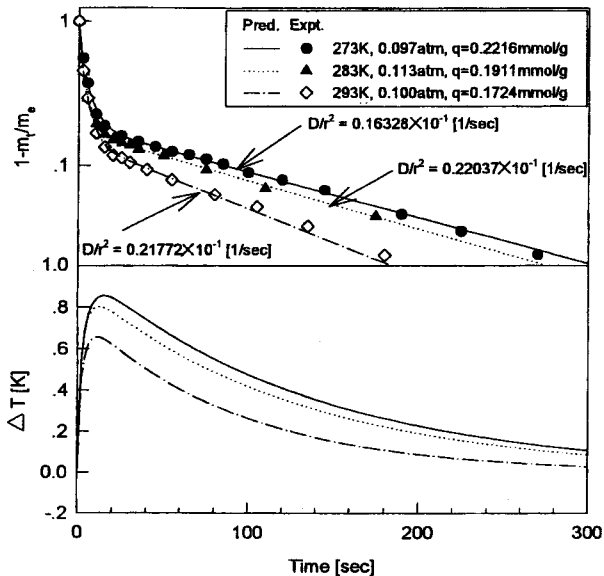


Fig. 6. Experimental uptake curve of CH_4 fitted by nonisothermal model and theoretical temperature profile in solid phase.

속도와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 흡착제내의 온도상승은 흡착열의 크기도 중요하지만 흡착속도에 좌우되는 경향이 크다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 흡착이 상대적으로 천천히 이루어지는 N_2 의 경우 등량흡착열이 CH_4 보다 높음에도 불구하고, 흡착이 천천히 이루어짐에 따라 흡착열의 발생이 짧은 시간내에서 집중되지 못하고 분산되어 초기 온도상승은 CH_4 보다 상대적으로 적게 나타나고 있다. 반면 Fig. 6의 CH_4 의 경우 초기에 매우 빠른 흡착속도로 인해 흡착이 짧은 시간내에 집중되면서 흡착제의 온도상승은 급격해지고 있다. Fig. 7의 CO_2 의 경우는 N_2 와 유사한 경향을 보여주고 있다.

흡착량은 기본적으로 농도구배와 온도에 의해 좌우되며, 따라서 uptake curve는 기상농도와 흡착제의 농도 차이에 의해 초기 빠른 uptake를 보인 후, 흡착열에 의해 상승된 온도로 인한 평형점의 감소와 함께 발생된 열이 외부온도와 서서히 평형에 도달해 가는 경향을

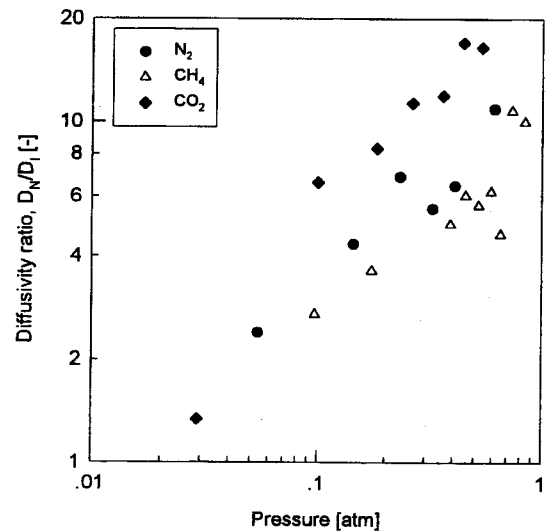


Fig. 8. Comparison of diffusivities calculated from nonisothermal(D_N) and isothermal (D) models at 273 K.

나타낸다. 따라서 농도구배에 의한 확산과 흡착제내의 온도상승에 의한 열효과가 함께 나타나는 uptake 초반부는 확산계수의 온도의존성으로 인하여 외부온도에 흡착속도가 비례하는 경향을 보여주며, 등온모델에 비하여 속도가 빨라지는 현상도 나타난다. 외부 열전달이 지배하는 uptake 후반부는 온도상승에 의한 평형점의 이동 및 그 이동정도를 결정하는 isobar의 기울기(Fig. 3 참조)가 중요하게 된다. 따라서 본 연구에서 사용된 흡착질들에 대해 총괄 흡착속도는 확산과 외부 열전달에 의해 지배되고 있으며, 따라서 비등온거동을 보이고 있다.

Fig. 8에서는 273 K의 실험결과에 비등온모형과 등온모형을 적용하여 구한 확산계수를 압력에 대해 나타내었다. 등온모형과 비등온모형의 차이는 CO_2 , N_2 , CH_4 순으로 작아짐을 보여주고 있으며, 이것은 흡착열의 크기순서와 일치하고 있음을 알 수 있다. N_2 와 CH_4 를 비교시 N_2 에서 평형등온선의 기울기가 더 크게 감소하여 속도가 빨라지며, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 isobar의 기울기도 더 크기 때문에

비등온성이 큰 것으로 사료된다. 그러나 Fig. 2에서 보여지는 바와 같이, 0 atm에 가까운 저압부분에서는 N₂의 평형등온선의 기울기가 CH₄보다 크기 때문에 흡착속도가 느려지므로, 비등온성이 이 압력범위에서는 CH₄가 커지는 현상을 보이게 된다. 또한 모든 흡착질에 대해 압력증가에 따라 비등온모형으로부터 확산계수와 등온모형으로부터 확산계수의 비가 증가하고 있다. 이것은 CO₂의 경우 압력이 증가함에 따라 일반적으로 평형등온선의 기울기가 감소하게 되며 확산계수가 증가하게 되기 때문이다. 따라서 압력증가에 따라 흡착속도가 빨라져 흡착이 짧은 시간내에 집중되기 때문에 흡착열이 uptake 초반에 많이 발생하여 온도상승이 크게 되고, 등온 uptake로부터의 편차가 더욱 커지게 됨을 알 수 있다. 그러나 저압에서는 흡착등온선이 상당히 큰 기울기를 갖고 있어서 흡착속도가 상당히 느리기 때문에 등온에 가까운 개형을 보이는 것으로 사료된다. N₂와 CH₄의 경우에는 평형등온선 기울기의 감소가 한 요인이거나, 그 감소는 CO₂의 경우만큼 크지 않다. 이보다는 압력증가에 따른 isobar의 기울기가 증가(Fig. 3 참조)하면서 흡착체내의 온도상승에 따른 흡착량의 감소가 커져 비등온성이 커지는 원인으로 사료된다.

4-3. 확산속도 지배기구

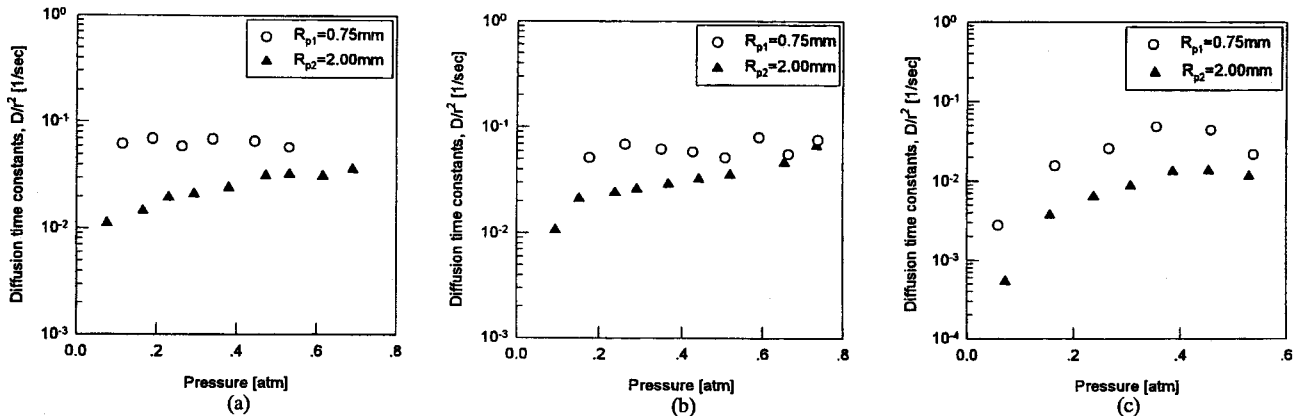


Fig. 9. Comparison of diffusion time constants for adsorption of (a) N₂, (b) CH₄ and (c) CO₂ in two different size pellets at 283 K.

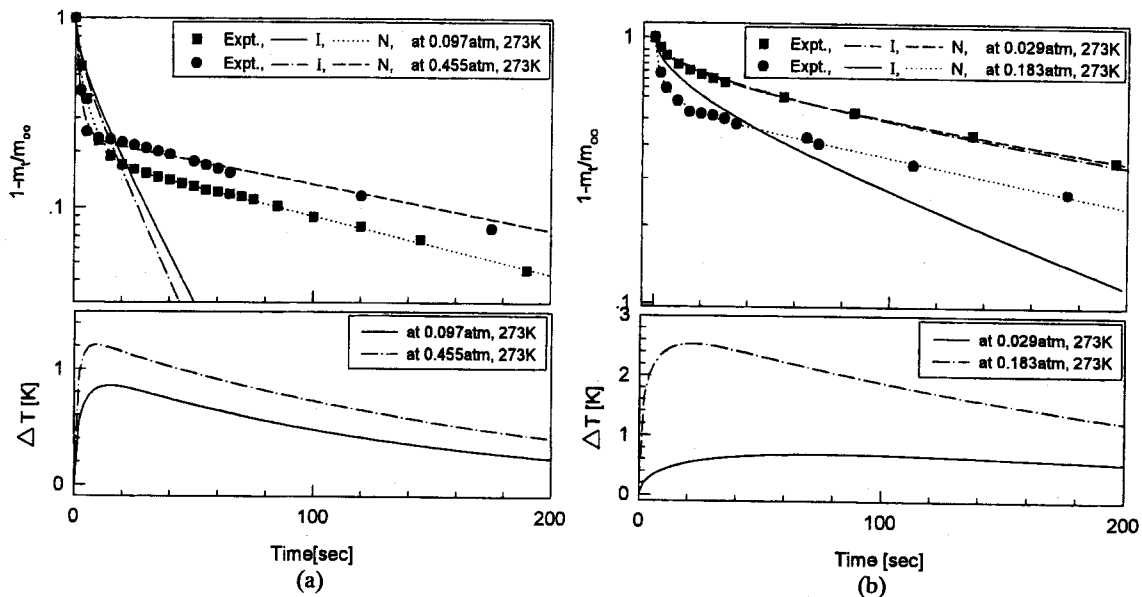


Fig. 10. Pressure dependence of uptake curves for (a) CH₄ and (b) CO₂; uptake curves fitted by isothermal(I) and nonisothermal(N) models and theoretical temperature profile in solid phase at 273 K.

대기공의 크기가 미세공의 크기에 비하여 상당히 큼에도 불구하고, 대기공 확산이 율속으로 나타나는 주요한 원인은 흡착평형 등온선의 기울기와 관련된 흡착 potential로 설명될 수 있다. 흡착평형 등온선의 기울기가 큰 영역에서는 미세기공을 가진 미세입자 주변의 흡착 potential이 크게 발달하여 흡착질이 미세입자의 주변에서 잘 벗어나지 못하며, 이것은 대기공 확산의 저항으로 작용한다. 따라서 성형 입자 표면 근처의 미세입자로부터 흡착이 진행되어 potential이 약화된 후, 비로소 흡착질이 성형 입자의 중앙으로 이동할 수 있기 때문에 대기공에서의 흡착속도가 느려지는 것으로 사료된다. 이러한 흡착평형 등온선의 영향 외에도, 미세하지만 tortuosity 및 공극률의 영향도 흡착속도의 감소를 일으킨다.

Fig. 9의 모든 계에서 압력의 증가에 따라 입자간의 흡착속도 차이가 감소함을 볼 수 있다. 이것은 평형등온선의 기울기가 감소함에 따라 흡착 potential의 영향이 감소하면서 대기공에서의 흡착속도가 증가하여, 미세공 확산 율속으로 전이될 수 있음을 보여주고 있다.

CO₂ 경우는 저압에서 평형등온선의 기울기가 매우 급격하여 대기공 내의 흡착 potential이 큰 반면, 압력 증가에 따른 평형등온선의 급격한 감소로 인해 흡착속도의 증가를 보여주고 있다. 그러나 압력이 높은 경우, (13)식에서 볼 수 있듯이, 확산의 압력의존성에 지배적인 영향을 주는 흡착등온선의 기울기는 변화가 미세하며, 또한 제올라이트 CaX-CO₂계에 있어서는 분자확산의 영향이 점차 커지기 때문에 확산이 압력에 따라 감소하는 경향을 보이는 것으로 사료된다. 이는 유효확산계수의 압력의존성에서 자세히 살펴볼 것이다.

4.4. 흡착속도의 압력과 온도의존성

흡착속도의 경우 압력의존성은 등온선의 기울기에 반비례하는 경향을 보인다. 즉 주어진 압력범위에서 등온선의 기울기가 큰 경우 확산계수는 작은 값을 가지며, 반대의 경우에는 큰 값을 보이게 된다.

이러한 경향은 Fig. 10의 CH₄와 CO₂의 압력에 따른 uptake curve에서 볼 수 있다. CH₄의 경우 등온선 기울기의 변화가 압력에 따라 큰 변화를 보이고 있지 않다. 그러므로 압력 변화에 따른 등온모형의 uptake는 별 차이를 보이지 않으며, 등량흡착열도 압력에 따라 비슷하기 때문에 비등온 uptake가 등온 uptake에서 벗어나는 경향도 거의 비슷함을 확인할 수 있다. 그러나, 고압에서의 평형등온선 기울기의 감소는 대기공에서의 흡착 potential이 작아지며 동시에 흡착속도도 약간 빠르게 되므로, 온도상승이 다소 커졌다. 또한 isobar 기울기의 증가로 고압에서 더 큰 비등온성이 나타나게 됨을 보여주고 있다. N₂도 CH₄와 비슷한 경향을 보였다. 이와 반대로 CO₂의 경우는 등온모형의 uptake에서 볼 수 있듯이 압력에 따른 등온선 기울기의 급격한 감소로 인해 대기공에서의 흡착 potential이 현저히 감소하며, 따라서 물질전달속도의 급격한 증가를 일으킨다. 또한 흡착속도가 높은 압력에서 빨라지므로, 저압의 uptake와 비교해 볼 때 흡착량 및 흡착열의 증가 크기가 상당히 적고 isobar의 기울기가 감소함에도 불구하고, 온도상승이 상당히 커지고 비등온 모델이 등온모델에서부터 많은 편차를 보이게 된다. 그러나 낮은 압력에서는 확산속도가 매우 느려 흡착열이 매우 큼에도 불구하고 흡착열이 확산속도에 별 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

Fig. 11과 12는 각 압력에서 구해진 확산계수들을 압력에 대해 도시한 것이다. 유효확산계수의 차이가 온도에 따라 매우 작아 실험치의 산란도가 있으나, 유효확산계수의 압력에 따른 증가 정도와 경향은 각 흡착질의 흡착등온선의 기울기 변화와 잘 일치되는 것을 볼 수 있다. 대기공 확산계수는 기공의 크기와 분자의 평균자유행로의 상대적인 비에 따라 분자확산과 Knudsen확산의 영향이 단독으로 혹은 함께 나타나게 된다. Fig. 11에서 N₂의 실험적인 uptake로부터 구해진 유효확산계수(D_e)로부터 계산된 대기공 확산계수(D_p)가 273 K

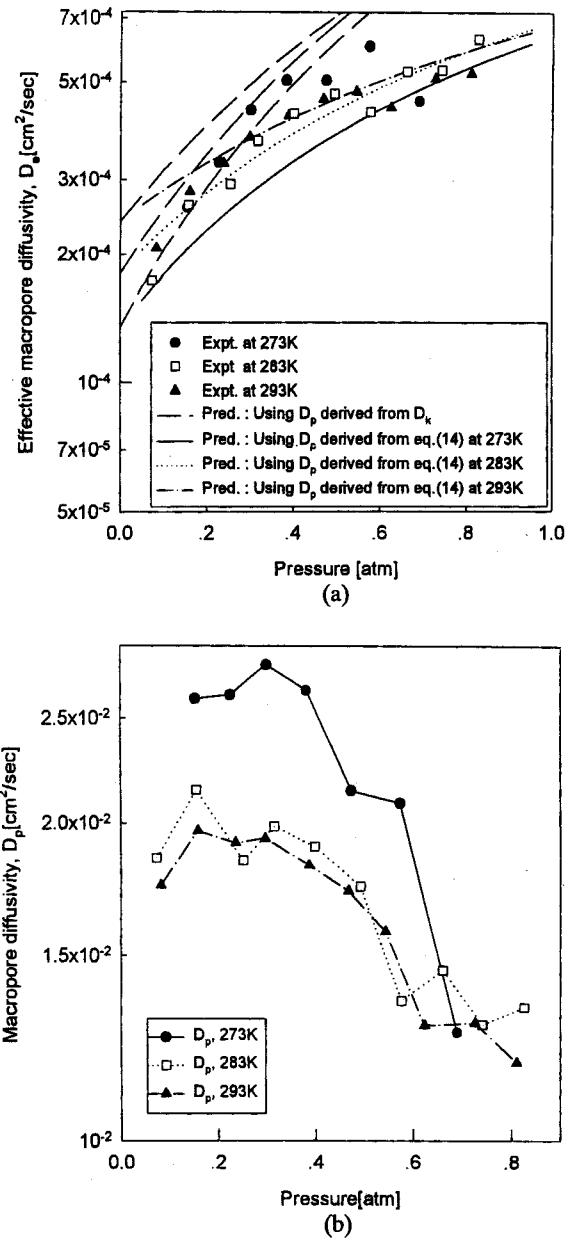


Fig. 11. Pressure dependence of (a) effective macropore diffusivity (D_e) and (b) macropore diffusivity (D_p) of N₂ (τ=8.5).

조건에서 0.4 atm까지는 압력에 따라 비교적 일정한 경향성을 보이고 있다. 따라서 압력과 무관한 Knudsen확산의 영향이 지배적임을 나타낸다. 이 이상의 압력에서는 점차 전이영역으로 계가 전이되는 경향을 보이게 되는데, 0.7 atm이 되면 대기공 확산이 전이영역인 경우의 이론적인 D_e 에 잘 예측됨을 보여주고 있다. 그러나 상대적으로 온도가 높은 283 K와 293 K에서는 0 atm에 가까운 저압을 제외하면, D_p 가 압력에 따라 감소하는 경향을 보인다. 이것은 이 온도에서부터 분자의 운동이 증가하여, Knudsen확산에서 전이영역으로 그 지배적인 확산 메커니즘이 바뀌어 가는 것을 나타낸다. CH₄의 경우에는 273 K와 283 K에서는 실험 압력조건에 대해 Knudsen확산이 지배하며, 293 K에서는 0.2 atm까지 Knudsen확산이 지배하다가 점차 전이영역으로 전이되어감을 볼 수 있었다.

Fig. 12에서 볼 수 있듯이 CO₂의 경우 모든 온도에서 저압에서는 Knudsen확산이 지배적이며, 0.2 atm부터는 전이영역이 되고, 점차로

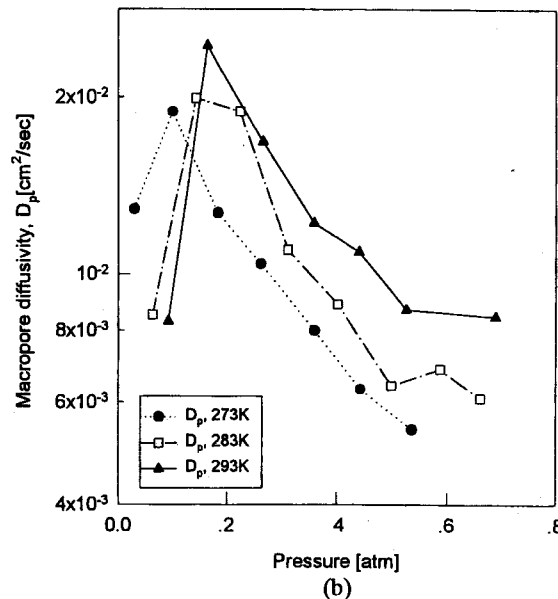
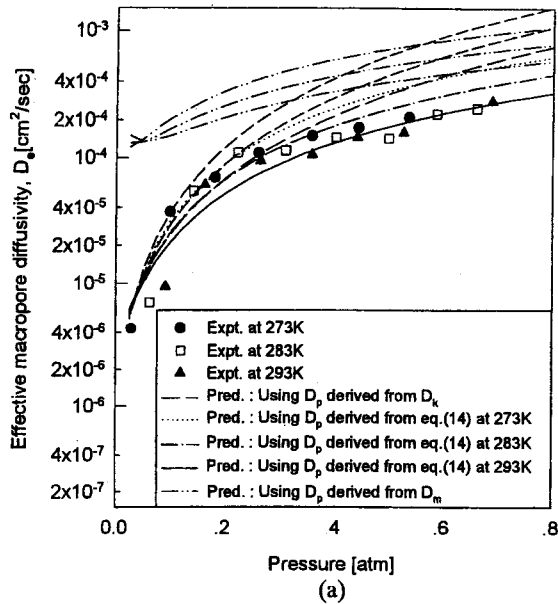


Fig. 12. Pressure dependence of (a) effective macropore diffusivity (D_e) and (b) macropore diffusivity (D_p) of CO_2 ($\tau=9$).

분자확산으로 전이되는 경향을 보여주었다. 그 이유는 Table 1에서 볼 수 있듯이 CO_2 의 평균자유행로가 가장 작으며 대기공에서의 흡착과 표면확산을 무시할 수 있으므로, 압력증가에 따라 상대적으로 분자확산의 영향이 더 강하게 나타나는 것으로 보여진다.

한계유효확산계수(D_{∞})의 온도의존성은 (12)식의 Eyring 식을 이용하여 Fig. 13에 나타내었다. 각 흡착질의 한계유효확산계수는 모두 Arrhenius형의 온도의존성을 나타내고 있으며, 그 의존성 정도는 등량흡착열의 크기 순서로 나타났다.

5. 결 론

Ca로 이온 교환된 성형 제올라이트 X에 대한 N_2 , CH_4 및 CO_2 의 흡착속도를 0-1 atm과 273-293 K에서 중량법을 이용하여 측정하였으며, 이를 등온모형과 비등온모형을 적용하여 확산기구를 연구하

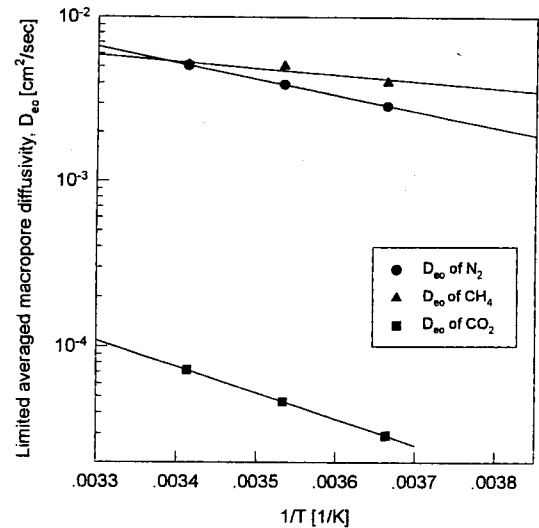


Fig. 13. Temperature dependence of average limited effective macropore diffusivities (D_{∞}) of N_2 , CH_4 , and CO_2 .

였다.

기상의 농도가 매우 낮은 영역(저압영역)에서는 흡착질의 확산이 등온거동에 가까우나, 기상의 농도가 증가함에 따라 확산속도가 증가하여 흡착열이 보다 더 큰 온도상승을 일으키므로 확산은 비등온 거동을 보였으며, 또한 그 비등온성은 isobar의 기울기에 민감하게 영향을 받았다.

성형 제올라이트 Ca-X에서 N_2 , CH_4 및 CO_2 의 흡착은 대기공확산이 율속단계였다. 본 실험 압력범위에서 확산 메커니즘은 N_2 의 경우 273 K에서 0.7 atm에서 Knudsen확산이 전이영역으로 전이됨을 보여주었으며, 그 이상의 온도에서는 0 atm에 가까운 저압을 제외하면, 전이영역이 지배적이었다. CH_4 경우는 Knudsen확산이 지배적이거나, 293 K에서는 전이영역으로 나타났다. CO_2 경우는 모든 온도에서 저압에서는 Knudsen확산의 지배에서 압력증가에 따라 전이영역의 지배로 전이되며, 압력이 더 증가할 경우 분자확산의 지배로 전이될 수 있음을 보여주었다.

흡착속도의 압력의존성은 흡착등온선의 비선형성에 강한 의존성을 보이며, 일반적으로 등온선의 기울기가 압력에 따라 감소하는 경향을 보이므로 확산계수는 압력에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. 흡착속도가 압력에 따라 증가하게 되므로 흡착열의 영향은 더욱 중요하게 작용하며, 등온모형으로부터의 편차도 압력에 따라 커지게 됨을 알 수 있었다. 또한 흡착속도는 등량흡착열의 크기에 따라 강한 온도 의존성을 보이며, 이는 흡착평형의 강한 온도의존성을 반영하고 있다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 산학협력연구(95-2-10-01-01-3) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

사용기호

- a : external surface area per unit volume of adsorbent sample [1/cm]
- b : Langmuir parameter [1/atm]
- c : concentration [mol/g]
- C : heat capacity of adsorbent [cal/g · K]

D	: diffusivity [cm ² /sec]
D/r ²	: diffusion time constant [1/sec]
D _c	: micropore(intracrystalline) diffusivity [cm ² /sec]
D _e	: effective macropore diffusivity [cm ² /sec]
D _{eo}	: limited effective macropore diffusivity at P → 0 [cm ² /sec]
D _m	: molecular diffusivity [cm ² /sec]
D _k	: Knudsen diffusivity [cm ² /sec]
D _p	: macropore diffusivity [cm ² /sec]
D _∞	: pre-exponential factor [cm ² /sec]
E _a	: diffusional activation energy [cal/mmol]
h	: external heat transfer coefficient [g · K/cal · sec]
K	: Henry constant [mmol/g · atm]
m _t	: mass adsorbed at time t [g]
m _e	: mass adsorbed at t → ∞ [g]
M	: molecular weight [g/mol]
n	: number of sites that an adsorbate occupies
P	: pressure [atm]
q	: amount adsorbed(adsorbed phase concentration) [mmol/g]
\bar{q}	: value of q averaged over a crystal or pellet [mmol/g]
r	: radial distance of crystal [cm]
r _c	: crystal radius [mm]
r _p	: macropore radius [cm]
R	: radial distance of pellet [cm]
R _p	: pellet radius [mm]
t	: time [sec]
T	: temperature [K]
-ΔH _s	: isosteric heat of adsorption [cal/mmol]

그리스 문자

α	: heat transfer parameter defined by Eq. (5) [-]
β	: heat transfer parameter defined by Eq. (5) [-]
ε _p	: macropore porosity [-]
ρ _p	: pellet density [g/cm ³]
σ _{AB}	: constant in the Lennard-Jones potential energy function [Å]
τ	: tortuosity factor [-]
Ω _{AB}	: collision integral [-]

하첨자

0	: limited state at q or P → 0
e	: equilibrium or steady state
A	: species A

B	: species B
N	: nonisothermal condition
I	: isothermal condition
s	: saturation condition

참고문헌

1. Ruthven, D. M., Farooq, S. and Knabel, K. S.: "Pressure Swing Adsorption", VCH Press(1994).
2. Barrer, R. M.: "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", Academic Press(1978).
3. Perry, R. H. and Green, D.: "Perry's Chemical Engineer' Handbook", 6th Ed., McGraw-Hill(1984).
4. Chen, N. Y., Degan, T. F. Jr. and Smith, C. M.: "Molecular Transport and Reaction in Zeolites", VCH Press(1994).
5. Song, D. I.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 328(1995).
6. Ruthven, D. M.: *Sepa. Tech.*(Process Technology Proceedings), **11**, 1(1994).
7. Xiao, J. and Wei, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1123(1992).
8. Ruthven, D. M., Lee, L. K. and Yucel, H.: *AIChE J.*, **26**, 16(1980).
9. Ruthven, D. M., Lee, L. K. and Yucel, H.: *AIChE J.*, **27**, 654(1981).
10. Karger, J. and Ruthven, D. M.: "Diffusion in Zeolite and Other Microporous Solids", John Wiley & Sons(1992).
11. Brunovska, A., Ilavsky, J. and Hlavacek, V.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 123(1981).
12. Eagan, J. D., Kindl, B. and Anderson, R. B.: *Adv. Chem.*, **102**, 165(1971).
13. Lee, L. K. and Ruthven, D. M.: *J. C. S. Faraday Trans.*, **175**, 2406(1979).
14. Ruthven, D. M. and Derrah, R. I.: *Can. J. of Chem. Eng.*, **50**, 743(1972).
15. Lee, J. P. and van den Broeke: *AIChE J.*, **41**, 2399(1995).
16. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths(1987).
17. Atkins, P. W.: "Physical Chemistry", 4th Ed., Oxford(1990).
18. Lee, C.-H., Yang, J., Kim, C.-W., Cho, C.-H. and Lee, H.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 69(1997).
19. Yang, J., Cho, C., Baek, K. H. and Lee, C.-H.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 545(1997).
20. Yang, J. and Lee, C. H.: *I&EC Research*, **3**, 2789(1997).
21. Kim, W. G., Yang, J., Han, S., Cho, C., Lee, C. H. and Lee, H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 503(1995).