

성형 제올라이트 4A 및 5A에 대한 N₂의 흡착속도

안형웅 · 박종선 · 구기갑* · 이창하[†]

연세대학교 화학공학과

*서강대학교 화학공학과

(1998년 9월 7일 접수, 1999년 3월 5일 채택)

Sorption Kinetics of N₂ on Pelletized Zeolite 4A and 5A

Hyungwoong Ahn, Jongsun Park, Kee-Kahb Koo* and Chang-Ha Lee[†]

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

*Dept. of Chem. Eng., Sogang University, Seoul, Korea

(Received 7 September 1998; accepted 5 March 1999)

요 약

273-303 K와 0-0.8 atm의 범위에서 중량법을 이용하여 성형 제올라이트 4A와 5A에 대한 N₂의 흡착속도 및 평형특성을 연구하였다. N₂/4A계의 확산속도는 미세공확산에 의해 결정되었으며, 실험압력 내에서 미세공확산시간상수가 농도에 무관한 경향을 나타내었다. N₂/4A계에서의 미세공확산속도와 확산활성화에너지는 흡착질의 분자크기와 미세공크기의 비로 설명이 가능하였다. 그러나 N₂/5A계는 대기공확산이 흡착속도에 상당한 영향을 주었다. N₂/5A계의 유효대기공확산계수는 압력에 따라 완만하게 증가하는 경향을 나타내었으며, 평균대기공확산계수, 공극률과 흡착등온선의 기울기를 이용하여 잘 예측되었다. N₂/4A와 N₂/5A계 모두에서 흡착열에 의한 외부열전달의 영향이 중요하게 나타났다. 이러한 비등온계의 외부열전달속도는 흡착제 성질에는 무관한 경향을 보였으며, 흡착질의 열적 성질에 의존하였다.

Abstract – The sorption kinetics and equilibria of N₂ in pelletized zeolite 4A and 5A by the gravimetric method were studied theoretically and experimentally at the range of 273-303 K and 0-0.8 atm. The diffusion rate of N₂/4A system was determined by micropore diffusion. The micropore diffusion time constants of N₂/4A system showed no significant concentration dependence. The micropore diffusion rate and diffusional activation energy in N₂/4A system could be explained by the ratio of adsorbate kinetic diameter to micropore diameter. On the other hand, the diffusion rate of N₂/5A system was significantly affected by macropore diffusion. The effective macropore diffusivity of N₂/5A system was increased moderately with sorbate pressure and was well predicted by using average macropore diffusivities, porosities, and slopes of isotherm. The effects of external film heat transfer by heat of adsorption were significant for N₂/4A and N₂/5A systems. The rates of external film heat transfer depended not on the adsorbent, but on the thermal properties of the adsorbate.

Key words : Sorption Kinetics, Zeolite 4A and 5A, Micropore Diffusion, Macropore Diffusion, Nonisothermal Adsorption Rate Model

1. 서 론

제올라이트 4A 및 5A는 공기건조, 공기분리, 제철소부생가스로부터의 수소정제, 용매회수, 파라핀분리와 같은 기체흡착분리공정에 널리 이용되고 있으며, 이러한 공정의 설계를 위해서는 흡착평형자료와 함께 흡착속도에 관한 연구가 필요하다. 특히, 흡착속도 차이로 분리되는 경우에 있어서는 흡착제에서 확산속도연구가 필수적이라 할 수 있다[1, 2].

흡착공정에 사용되는 상용 제올라이트 및 탄소분자체 등의 흡착제는 미세공을 지니는 미세입자들을 결합체 등으로 성형하여 제조하기 때문에, 미세공과 대기공의 구분이 명확한 이원분산형기공분포를 지

니게 된다. 이러한 이원분산형기공구조를 갖는 흡착제에서는 물질전달저항으로 미세공확산, 대기공확산, 외부 물질전달과 함께 열전달저항을 고려할 수 있으며, 실제 흡착공정에서의 흡착 및 탈착속도는 일반적으로 미세공확산 및 대기공확산에 의해 결정된다[2-4]. 흡착제에서의 확산계수를 추정하는 여러 모형들이 제안되었으나[5-6], 복잡한 기공구조와 분자확산, Knudsen확산, 표면확산과 같은 여러 확산기구의 상호 연관으로 인해 신뢰할 만한 모형은 아직 없으며, 현재로서는 실험을 통해 직접 확산계수를 추정하는 것이 최선으로 간주되고 있다[6]. 그러나 제올라이트에서 확산계수의 측정은 확산기구의 다양함과 독특한 기공분포에 기인하여 예상보다 매우 어려우며, 문헌에 보고된 자료 중에서도 유사한 계에 대해서 심하게는 차수(order of magnitude)의 차이를 나타내는 경우도 있다[3, 7, 8]. 이는 주로 측정방법의 특성과 물리적 조건의 차이에 기인하지만, 몇몇은 외부 열전달 및

[†]E-mail : leech@bubble.yonsei.ac.kr

물질전달저항의 영향에 의한 것으로 Ruthven 및 여러 연구자들에 의해 증명되었다[7-10].

흡착에 관한 연구는 주로 흡착평형분야에 국한되어 왔으며, 흡착속도에 관한 연구결과 및 자료는 상대적으로 부족한 상황이다. 또한 문헌상으로도 흡착속도에 대한 자료는 주로 실험실에서 제조한 분말 제올라이트 시료에 대해 주로 이루어졌으며, 측정의 어려움으로 인하여 실제 흡착공정에 이용되고 있는 성형 제올라이트에 대한 연구는 미진한 상태이다. 최근 안 등[19]은 성형 제올라이트 CaX에서 N₂, CH₄, CO₂의 대기공확산이 흡착속도에 상당한 영향을 미치고 있음을 발표하였다.

본 연구에서는 증량법을 이용하여 273-303 K와 0-0.8 atm의 온도 및 압력범위에서 성형 제올라이트 4A 및 5A에 대한 N₂의 흡착속도를 측정하였다. 이 결과로부터 확산 지배기구 및 외부전달저항의 영향, 확산계수와 흡착평형자료의 관계를 살펴보고, 또한 결보기확산계수를 구하였다. 본 연구 결과는 흡착을 이용한 공기분리, 공기건조 및 질소 제거를 위한 흡착분리공정의 설계 및 모사에 이용될 수 있다.

2. 이 론

흡착이 일어나는 동안 흡착열의 발생으로 인한 열효과로 확산이 빠르게 일어나는 계에 대해서는 열전달을 고려한 비등온으로 해석되어야 한다[2, 13]. 차원해석에 의하여 주된 열전달저항은 외부의 경막저항인 것으로 제안되었으며[13], 이는 uptake 동안 흡착제 표면과 내부의 온도를 측정하여 온도차가 거의 없음을 보여준 Brunoska와 Ilavsky에 의해 증명되었다[12].

비등온계 해석에 있어 확산계수와 평형흡착량의 온도의존성 영향이 고려되어야 한다[9, 10]. 일반적으로 흡착이 빠른 경우 uptake curve는 초기에 빠른 uptake를 보인 후, 이때 발생한 흡착열이 외계로 방출되면서 서서히 흡착평형에 도달해 가는 경향을 나타낸다[2, 9].

비등온흡착속도모형의 uptake curve에 대한 해석적인 해는 Ruthven에 의하여 다음과 같이 유도되었다[2, 9].

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

위에서 p_n 은 다음식의 양의 n 번째해이며,

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

α 는 확산속도와 외부열전달속도의 비를, β 는 열효과에 의한 평형점의 이동(평형흡착량의 변화)을 나타내는 매개변수이다.

$$\alpha = \frac{h a r_c^2}{C_s D_c}, \quad \beta = \frac{-\Delta H_s}{C_s} \left(\frac{\partial q^*}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

흡착제 내의 온도변화에 대한 식은 (1)식에 상응하여 다음과 같이 주어진다.

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

α 가 ∞ 로, β 가 0으로 접근하는 조건에서 식 (4)는 등온거동을 나타내는 식으로 단순화된다.

위의 모형은 미세공확산에 대하여 유도되었으나, 대기공확산을속인 경우 (1)-(4)식에서 D_c 를 D_p 로, r_c 를 R_p 로 대체하여 동일한 해석해를 얻을 수 있다[9]. 수학적 모형에 대한 자세한 내용은 전에 발표된 논문[19]에 자세히 설명되었다.

실험을 통하여 얻어진 fractional uptake curve는 각 계에 적합한 흡착속도모형을 곡선회귀하여 확산계수 및 열전달계수를 구하였다[2].

곡선회귀를 위하여 Nelder-Mead법을 이용하였으며, (2)식의 연속적인 해를 구하기 위해서는 bisection법을 이용하였다. Ruthven[2]은 uptake curve fitting을 통하여 매개변수를 구하는 경우 그 변수가 많아질수록 각각의 정확도는 감소한다고 지적하였다. 따라서, 본 연구에서는 비등온흡착속도를 보이는 계에 대해 열전달효과가 나타나는 uptake 후반부의 실험결과에 열전달속도모형을 적용하여 열전달계수를 먼저 구한 뒤, 이를 이용하여 비등온흡착속도모형으로부터 확산계수를 구하였다.

본 연구에서는 uptake curve fitting을 통해 1차적으로 얻어진 확산계수를 결보기확산계수로 정의하였다. 미세공확산을속인 경우는 이 결보기확산계수가 미세공확산계수가 되며, 대기공확산이 지배적인 경우에는 유효대기공확산계수가 된다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 흡착제 및 흡착질

본 연구에서는 흡착제로서 성형 제올라이트 4A(UOP Co., 4-8 mesh)와 성형 제올라이트 5A(Grace & Davison Co., 4-8 mesh)를 사용하였다. 흡착제는 사용 전에 340 °C에서 48시간 동안 소성시켰으며, 또한 실험 전에 340 °C에서 7시간 이상 활성화시켰다. 한편, 흡착질은 순도 99.99 %의 N₂를 사용하였다. 흡착제의 특성과 흡착질의 물성은 Table 1과 2에 나타내었다.

3-2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 Cahn 2000 electrobalance를 사용하여 흡착속도 및 평형을 측정하였다[8]. 흡착제는 약 450 mg을 충전하였으며, 흡착열이 기상으로 전달되기 쉽도록 흡착제 용기를 바구니대신 알루미늄 망

Table 1. Characteristics of adsorbents

Properties	Adsorbents		Unit
	Zeolite 4A	Zeolite 5A	
Nominal size	4-8	4-8	mesh
Bulk density(ρ_b)	0.720	0.705	g/cm ³
Pellet density(ρ_p)	1.09	1.16	g/cm ³
Macropore porosity(ϵ_p)*	0.34	0.36	-
Average macropore diameter(d_p)*	2000	1972	Å
Micropore diameter**	3.6-4.0	4.2-4.4	Å
Heat capacity(C_s)	0.20	0.22	cal/g · K
Equilibrium H ₂ O capacity	22.0	21.7	% wt
Sample configuration(R_{p1})	1.50	1.50	mm
(R_{p2})	1.00	0.95	mm

*These values were obtained from mercury porosimeter.

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

Table 2. Physical properties of adsorbate

Properties	Adsorbate	Unit,
	N ₂	
Molecular weight(M)	28.02	g/mol
Specific gravity	12.5	-
Melting point(T _m)	-209.86	°C
Boiling point(T _b)	-195.8	°C
Kinetic diameter(d _m)*	3.68	Å
Critical temperature(T _c)	-147.1	°C
Critical pressure(P _c)	33.9	bar
Mean free path(λ)*		
at 293 K, 0.01 atm	66350	Å
at 293 K, 1.00 atm	663.50	Å

All values were obtained from ref.[27] except *.

*These value were obtained from ref.[26].

사로 제조하여 사용하였다.

흡착질은 미세밸브를 이용하여 빠른 시간(0.5초 이내)에 장치 내로 유입시켰으며, 확산계수가 농도에 따라 달라지지 않도록 하기 위해 압력변화는 0.03-0.04 atm 범위를 유지하였다. 이와 같은 단계적 압력 변화(stepwise pressure change) uptake 실험방법[15]의 장점은 농도 변화를 작게 유지함으로써 uptake 동안 확산계수가 일정하다는 가정을 적용할 수 있다. 따라서 흡착제의 활성화과정의 횟수를 줄여 실험 시간을 단축시킬 수 있으며, 또한 실험을 통해 흡착속도와 흡착평형 자료를 동시에 얻을 수 있다. 한편, Wei[8]는 중량법을 이용한 흡착 속도의 측정에서 불순물에 의한 오염의 중요성을 지적하였다. 따라서 본 연구에서는 매 실험이 끝난 후 2시간 이상 He 기체로 실험장치 내부를 정화시켰다. 매 실험마다 얻어진 uptake curve로부터 흡착속도에 관한 자료를 얻었으며, 흡착제의 중량변화가 없는 상태를 평형으로 정하여 흡착평형을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 흡착평형

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 본 연구의 실험구간에서 모든 흡착질에 있

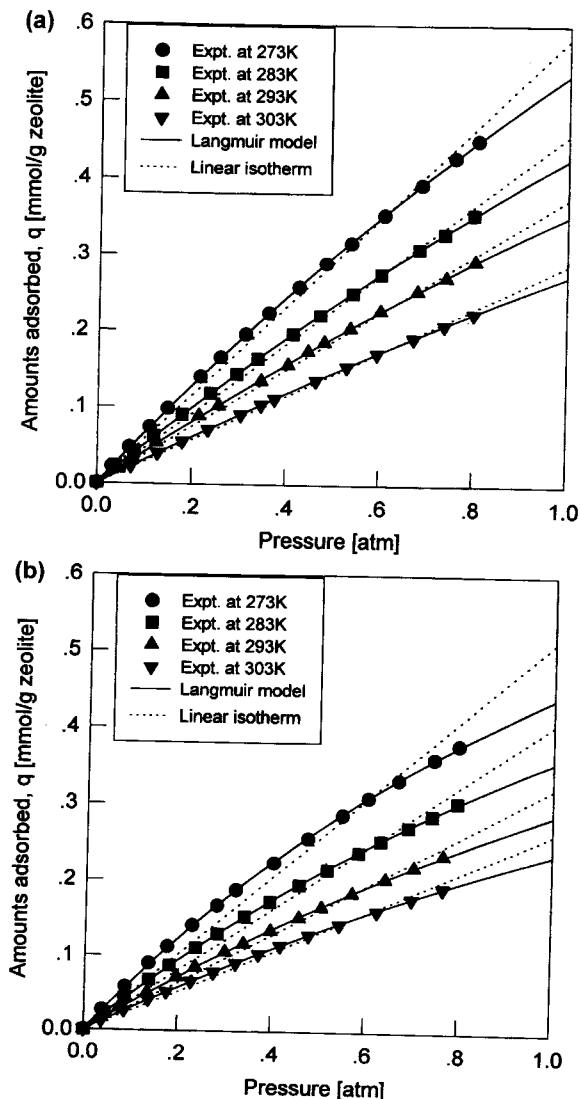


Fig. 1. Equilibrium isotherms of N_2 on (a) zeolite 4A & (b) zeolite 5A.

화학공학 제37권 제3호 1999년 6월

어 제올라이트 4A에 대한 흡착량이 5A에 비해 많았다. $N_2/4A$ 와 $N_2/5A$ 계에 대해 Langmuir 모형이 Linear 모형보다 실험치를 정확하게 예측하고 있으며, $N_2/4A$ 의 경우는 실험구간에서 상당히 선형에 가까운 흡착평형등온선을 보이고 있다.

등량흡착열($-\Delta H_a$)은 등량흡착 등온선으로부터 Clausius-Clapeyron식을 사용하여 구하였다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 $N_2/4A$ 계는 1.22-1.30 cal/mmol이었으며, $N_2/5A$ 계는 1.29-1.47 cal/mmol로 흡착열이 점유율에 따라 변하지 않는 이상적인 Langmuir 형태를 나타내었다. 그러나 $N_2/5A$ 계는 비록 흡착열의 증가가 매우 작으나, 흡착량 증가에 따른 흡착질간 van der Waals 힘의 영향이 증가함을 보여주고 있다[11, 28].

Fig. 2(b)에는 Langmuir-Freudlich 모형에서 얻은 이론적인 흡착량을 이용하여 구한 isobar의 기울기를 0-1 atm의 압력범위에 대하여 도시하였다. 각 압력에서 온도에 따른 isobar는 선형이라고 가정하였다. $N_2/4A$ 와 $N_2/5A$ 계에 있어 압력에 따른 기울기의 절대값은 급격한 증가를 보이고 있다. Isobar의 기울기가 크다는 것은 동일한 압력에서 온도에 따른 흡착량의 변화가 많음을 의미하며[18], Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이 압력이 증가할수록 평형흡착량에 대한 온도의 영향이 민감해진다.

4-2. 흡착열의 영향

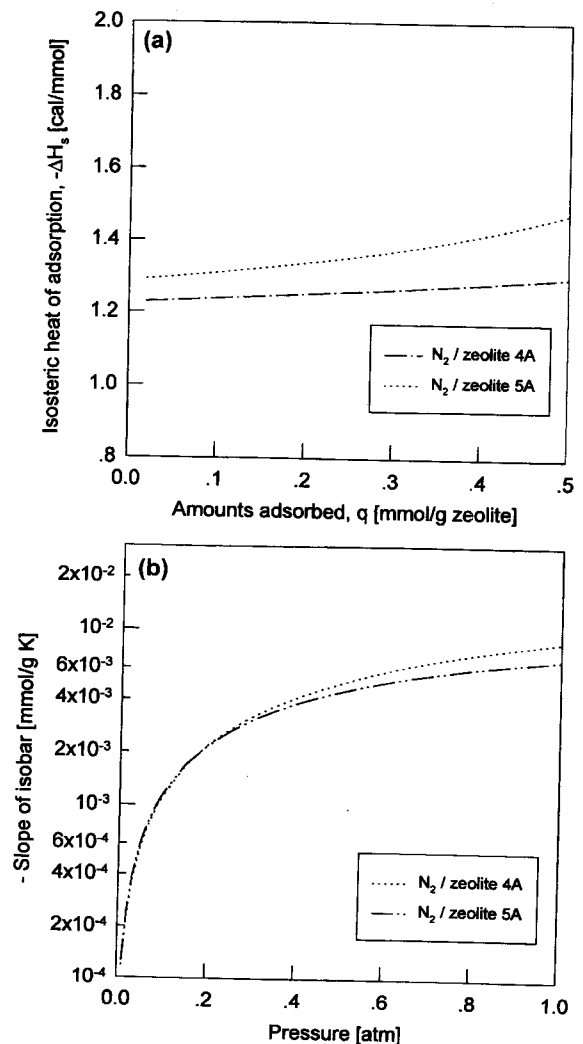


Fig. 2. (a) Isosteric heats of adsorption and (b) slopes of equilibrium isobar of N_2 on zeolite 4A and 5A.

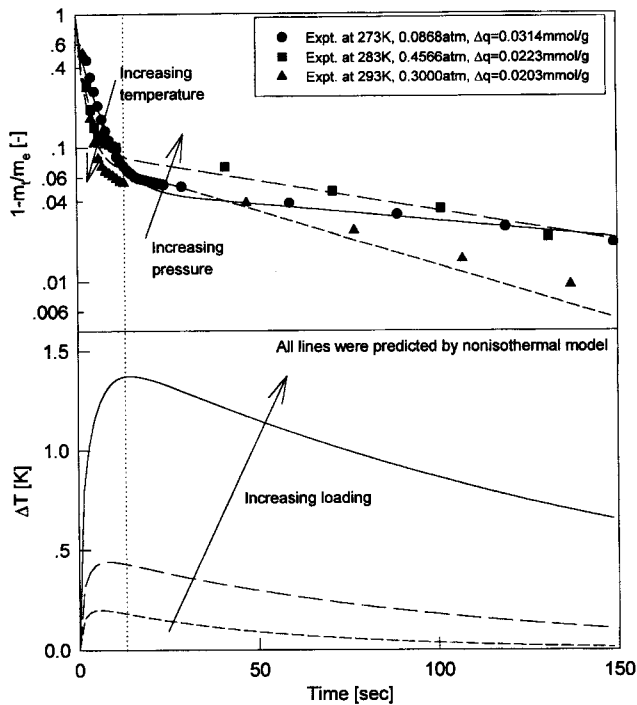


Fig. 3. Uptake curves and corresponding temperature variations within the pellet by adsorption of N₂ on zeolite 5A.

실험적인 uptake curve는 비등온흡착속도모형(이하 비등온모형)에 의한 식 (1)-(4)를 이용하여 각 계의 흡착속도거동을 분석하였다.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 N₂/5A계는 uptake 초반에서 확산이 매우 빠르게 일어났으며, 이로 인한 흡착제 내의 급격한 온도상승이 일어났다. 빠른 확산으로 인해 흡착제 내의 급격한 온도상승이 일어나면, 확산이 일어나는 동안 흡착열은 외계와 충분한 열교환을 할 수 없다. 따라서 흡착초반부는 확산에 의해, 흡착후반부는 흡착열의 외부열전달에 의해 흡착속도가 결정되게 된다[2, 9, 10]. 이러한 경우 uptake curve는 초기에 빠른 흡착을 보인 후 서서히 평형에 도달하는 경향을 나타낸다[9, 10]. Fig. 3에 점선으로 확산이 지배하는 영역과 외부열전달이 지배하는 영역을 구분하였다. 확산이 지배하는 초반부는 물질전달확산계수의 온도의존성과 함께 온도 증가에 따른 흡착 등온선의 기울기의 감소로 인해 외부온도에 비해하여 흡착속도가 증가한다. 그러나 외부열전달이 지배하는 흡착후반부에서는 농도차에 의한 물질전달 영향 보다는 온도상승에 의한 평형점의 이동이 외부온도와 평형을 이루어 가게 된다. 따라서 외부온도와 평형점으로 도달해 가는 온도차에 의한 구동력에 의해 확산이 일어나게 된다. 이때 평형점의 이동 정도를 결정하는 isobar의 기울기(Fig. 2(b) 참조)가 중요하게 된다. 즉 저압에서는 isobar의 기울기가 크지 않기 때문에 흡착량에 있어 온도에 따른 변화가 크지 않은 반면, 압력이 증가할수록 isobar의 기울기가 급격히 커지기 때문에 온도상승이 적을지라도 상대적으로 큰 평형점의 이동이 나타나게 된다. 또한 흡착등온선의 기울기가 압력에 따라 감소하는 경우 흡착속도는 빨라지게 되며, 이때 흡착열의 발생은 초반에 집중되어 발생된 흡착열이 외부로 전달되지 않고 흡착제의 온도를 보다 크게 상승시킨다. 따라서 저압에서 흡착량에 따른 흡착열의 발생이 흡착제의 온도상승을 일으키는 정도에 비하여, 상대적으로 높은 압력 조건에서는 적은 흡착량 증가에 의한 적은 흡착열이 발생하더라도 비교적 높은 흡착제 온도상승이 일어난다. 본 연구에서 실험한 계의 경우 같은 온도에서 흡착열 및 흡착량의 압력에 따른 변화는 크지 않으나, isobar 기울기의 압력에 따른 변화가 크게 나타났

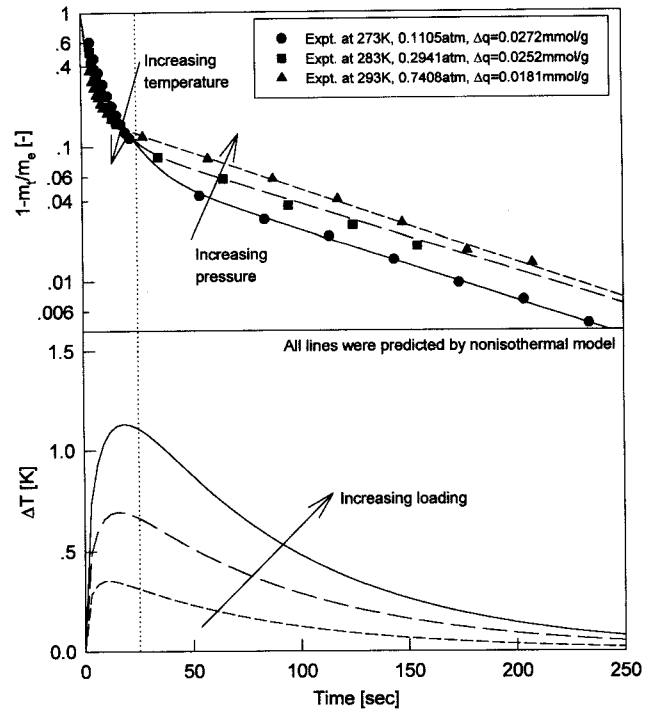


Fig. 4. Uptake curves and corresponding temperature variations within the pellet by adsorption of N₂ on zeolite 4A.

다. 따라서 isobar의 기울기가 압력에 따른 uptake의 비등온성을 증가시킨 주요 원인으로 사료된다.

한편, 열전달속도는 온도에 따라 완만하게 증가(즉, α 의 증가)하는 경향을 나타내었으며, 이는 온도가 증가함에 따라 흡착질의 열전도도가 완만하게 증가($T^{1/2}$ 에 비해)하는데 기인하는 것으로 보인다[9, 10]. 따라서, N₂/5A계는 실험범위 내에서 총괄흡착속도에 확산과 외부열전달의 영향이 모두 중요하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 N₂/4A계 역시 N₂/5A계와 유사한 거동을 보였다.

각 계에 대해서 273 K의 실험치에 등온모형(D_i)과 비등온모형(D_N)을 적용하여 구한 겉보기확산계수의 비를 Fig. 5에 나타내었다. 저압 영역에서부터 열전달의 영향이 큰 N₂/4A와 N₂/5A계는 비등온모형에 의한 확산계수가 등온모형에 의한 확산계수보다 더 큰 값을 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 압력에 따라 N₂/4A 및 N₂/5A계 모두에서 비등온성이 증가함을 보이고 있으며, 이는 isobar 기울기의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 저압에서는 N₂/4A계의 비등온성이 컸으나, 높은 압력에서는 N₂/5A계의 비등온성이 상대적으로 커짐을 알 수 있다. 평형등온선 기울기를 비교해 보면(Fig. 2), N₂/5A계의 경우 0 atm 근처에서 기울기가 N₂/4A계보다 크며, 이는 물질확산속도가 더 느림을 나타낸다. 그러나 N₂/4A계에 있어 일정구간의 압력 증가에 따른 흡착등온선의 기울기는 상대적으로 빠르게 감소하여, 흡착등온선의 기울기가 N₂/5A계에 비해 오히려 작아진다. 따라서 N₂/4A계의 uptake는 N₂/5A계에 비해 비등온성이 컸다.

4-3. 확산지배기구

제올라이트 성형입자는 제올라이트 미세결정의 미세공뿐만 아니라, 성형과정에서 생성된 대기공이 존재한다. 이러한 성형입자에 있어 uptake 곡선회귀를 통한 두 기공간의 확산 기여도를 분리하는 것은 불가능함을 여러 연구자들이 발표하였다[2, 6].

본 연구에서는 성형입자의 크기를 달리하여 구한 확산시간상수(D/r^2)의 비교로부터 미세공확산과 대기공확산의 기여도를 고려하였다[2,

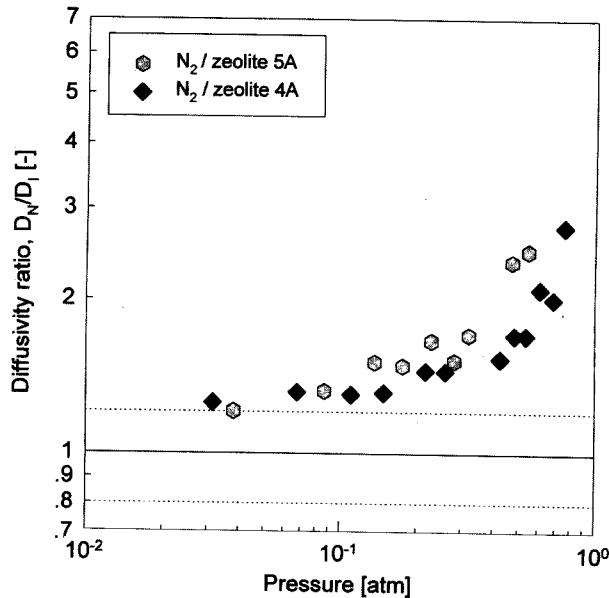


Fig. 5. Comparison of diffusivities calculated from nonisothermal model(D_N) and isothermal model(D_I) at 273 K.

22]. 대기공확산의 이론적인 확산길이는 성형입자의 반지름(R_p)이며, 미세공확산의 이론적인 확산길이는 미세결정의 반지름(r_c)이다. 따라서, 성형입자의 크기가 달라졌을 때—즉, 대기공확산의 확산길이는 변하고, 미세공확산의 확산길이는 일정할 때—확산시간상수가 변한다면, 대기공확산의 기여가 존재하는 것이다. 반대의 경우는 미세공확산이 지배적임을 의미한다[3].

Fig. 6은 $N_2/4A$ 계에서 성형입자의 반지름이 다른 두 흡착제에 대해 구한 확산시간상수를 비교하여 나타내었다. $N_2/4A$ 계에서는 성형입자의 반지름에 따른 확산시간상수의 변화가 없었으며, 따라서 이 계에 대해서는 미세공확산이 확산속도를 결정하는 것으로 사료된다. 반면, Fig. 6(b)에서 $N_2/5A$ 계는 성형입자의 반지름에 따라 확산시간상수가 변함을 보여주고 있으며, 입자 반지름 비의 자승과 확산시간상수의 곱을 통해 확산시간상수가 서로 거의 일치하였다. 이러한 경우 Ruthven[4]은 총괄흡착속도가 대기공확산에 의해서 결정된다고 하였다.

일반적으로 제올라이트에서의 확산은 미세공에서의 확산이 지배적인 것으로 알려져 왔으나[3, 5], 제올라이트 5A에서 소형분자의 미세공확산속도는 4A에 비해 매우 빠르며(대체로 10^2 - 10^3 배 정도), 더구나 상용 제올라이트의 경우 확산속도를 빨리 하기 위해 미세결정을 매우 작게(1 - $10\ \mu\text{m}$ 정도) 제조하여 성형한다[18]. 따라서, $N_2/5A$ 계의 경우 성형입자의 대기공을 통해 확산하는 속도에 비해 미세공으로 확산하여 흡착하는 속도가 매우 빨라 전체 확산속도가 대기공확산에 의해 결정되는 것으로 사료된다. 그러나 4A에서는 흡착질의 분자크기가 미세공크기와 유사하여(Table 1과 2), 미세공확산이 확산속도를 결정하는 것으로 사료된다[2, 20].

4.4. 확산계수의 농도 및 온도의존성

각 계에서 구한 미세공확산시간상수(D_c/r_c^2)와 유효대기공확산계수(D_e)를 흡착상의 농도 또는 압력에 대하여 Fig. 7와 8에 도시하였다. 미세공확산속도계의 경우 본 연구에서 사용한 성형 제올라이트 내의 미세결정의 정확한 반지름을 알 수 없었기 때문에 미세공확산시간상수로, 대기공확산속도계에 대해서는 성형입자의 평균반지름($R_p=1.50\text{ mm}$)을 이용하여 유효대기공확산계수로 그 특성을 살펴보았다.

미세공확산시간상수의 농도의존성은 Darken식으로 표현되며, 흡착평형이 Langmuir 모형으로 잘 예측되는 계에 대해서는 다음과 같다[2, 22].

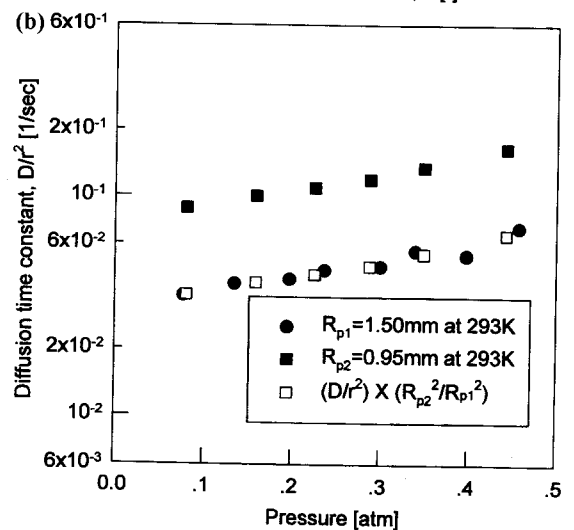
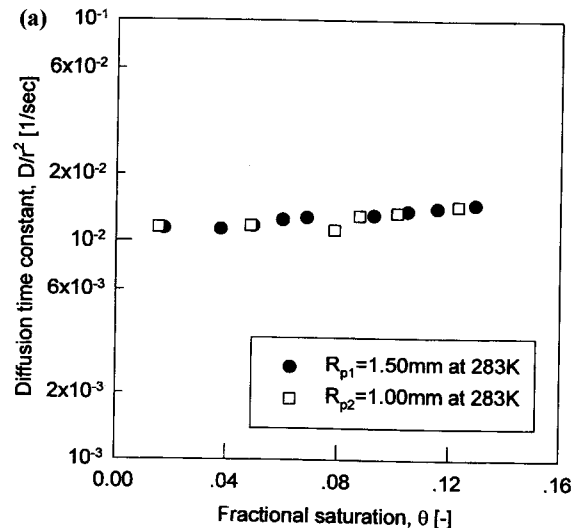


Fig. 6. Comparison of diffusion time constants for adsorption of N_2 in different size pellets of (a) zeolite 4A and (b) zeolite 5A.

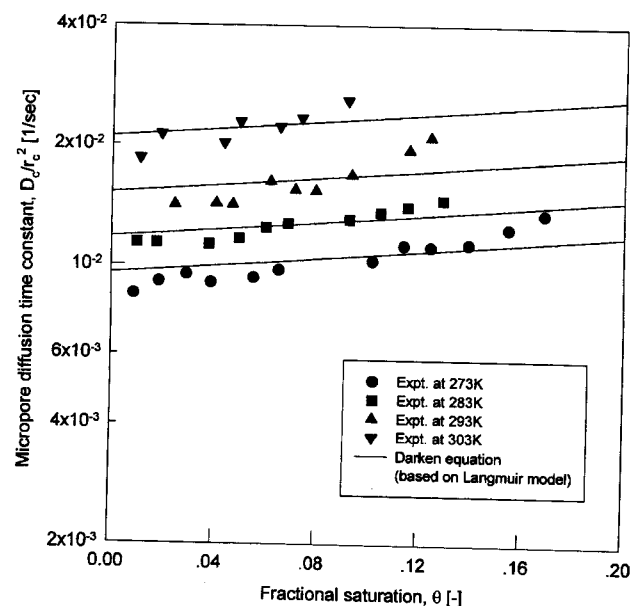


Fig. 7. Concentration dependence of micropore diffusion time constants(D_c/r_c^2) for adsorption of N_2 on zeolite 4A.

$$\frac{D_c}{r_c^2} = \frac{D_0}{r_c^2} \frac{1}{1-\theta}, \quad \theta = \frac{q}{q_s}, \quad q = \frac{q_s b P}{1+bP} \quad (5)$$

여기서, θ 는 비포화도(fractional saturation)이며, D_0/r_c^2 는 수정확산시간상수(corrected diffusion time constant)이다.

N₂/4A계에서는 미세공확산시간상수의 두드러진 농도의존성이 나타나지 않았으며(Fig. 7), 이는 흡착평형이 선형성으로부터 크게 이탈하지 않았기 때문으로 사료된다.

유효대기공확산계수의 농도의존성은 다음의 식으로 표현되며, 흡착평형등온선의 비선형성에 매우 강하게 의존한다.

$$D_e = \frac{\epsilon_p D_p}{\epsilon_p + (1-\epsilon_p)f'(c)}, \quad f'(c) = \frac{dq}{dc} \quad (6)$$

따라서, N₂/5A계에서 흡착평형등온선이 선형성으로부터 크게 이탈하지 않았지만, 유효대기공확산계수는 압력(즉, 흡착농도)의존성이 미세공확산시간상수에 비해 강한 것으로 나타났다(Fig. 8). 유효대기공확산계수는 분자확산계수와 Knudsen 확산계수, 그리고 굴곡도를 이용하여 구할 수 있으나, 굴곡도가 흡착제 및 흡착질의 성질에 관여되고, 실험적으로 결정되는 성질이므로 본 연구에서는 유효대기공확산계수와 흡착등온선자료로부터 (6)식을 이용하여 대기공확산계수를 구하였다[18]. 굴곡도는 각 실험압력과 온도에서 다음의 식들로부터 구한 분자확산계수와 Knudsen 확산계수 및 대기공확산계수를 이용하여 구하였다.

$$D_m = 0.0018583 \frac{T^{3/2}(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (7)$$

$$D_k = 9700 r_p \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (8)$$

$$\frac{1}{D_p} = \tau \left(\frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \right) \quad (9)$$

Fig. 8에 대기공확산계수(D_p)를 압력에 따라 나타내었다. Fig. 8의 압력범위에서는 N₂/5A계의 대기공확산계수는 압력에 무관한 경향을 나타내었으며, 따라서 압력에 무관한 Knudsen 확산의 영향이 더 크기

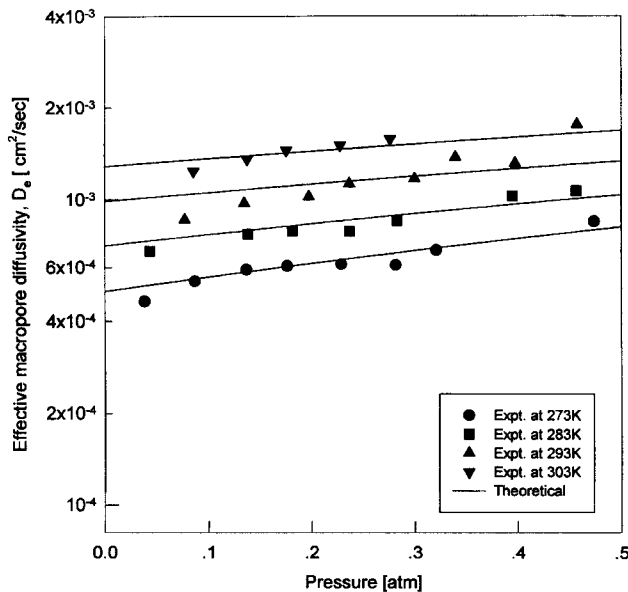


Fig. 8. Pressure dependence of effective macropore diffusivities(D_e) for adsorption of N₂ on zeolite 5A.

때문으로 사료된다. 그러나 이보다 높은 압력범위에서는 본 연구의 실험온도 차이가 크지 않아 실험결과와 산란도는 컸으나, Knudsen 확산과 분자확산의 전이영역으로 이동하여 대기공확산계수가 감소하는 경향을 보였다.

대기공확산계수가 Knudsen 확산에 지배받는 경우 Knudsen 확산은 압력에 무관한 경향을 보이므로 그 압력에 따른 여러 대기공확산계수값들의 평균을 평균대기공확산계수로 정의한다. 이를 이용하여 유효대기공확산계수를 다음 식으로 예측하였다.

$$D_e = \frac{\epsilon_p \bar{D}_p}{\epsilon_p + (1-\epsilon_p)f'(c)} \quad (10)$$

여기서, \bar{D}_p 는 평균대기공확산계수이고, $f'(c)$ 는 흡착등온선의 기울기이다. $f'(c)$ 는 Langmuir 모형에 대하여 다음과 같다.

$$f'(c) = \rho_p RT \left(\frac{\partial q}{\partial P} \right)_T = \rho_p RT \frac{q_s b}{(1+bP)^2} \quad (11)$$

(10)식과 (11)식을 이용하여 예측한 유효대기공확산계수를 같은 압력 범위 내에서 Fig. 9에 실선으로 나타내었으며, 실험결과와 잘 일치하였다.

미세공확산계수는 농도에도 의존하기 때문에, 농도에 따라 온도에 대한 의존도가 변한다. 따라서, 농도에 무관한 수정확산계수를 이용하여 온도의존성을 설명할 수 있다[2]. 따라서, 본 연구에서는 미세공확산에 대해서는 식 (5)에서 정의된 수정확산시간상수(D_0/r_c^2)를 사용하였으며, 대기공확산에서는 식 (12)에서 정의한 한계유효대기공확산계수(D_{e0})를 이용하여 온도의존성을 살펴보았다.

$$D_{e0} = \epsilon_p \frac{\bar{D}_p}{\epsilon_p + (1-\epsilon_p)K_\infty} \quad (K_\infty: \text{Henry constant at 0 atm}) \quad (12)$$

미세공확산시간상수의 온도의존성은 식 (13)에 정의된 Eyring식으로 표현된다.

$$D_0 = D_\infty \exp(-E_a/RT) \quad (13)$$

미세공확산시간상수와 유효대기공확산계수, 평균대기공확산계수의 온도의존성을 Fig. 10에 나타내었으며, 각 확산계수의 온도의존성을 잘

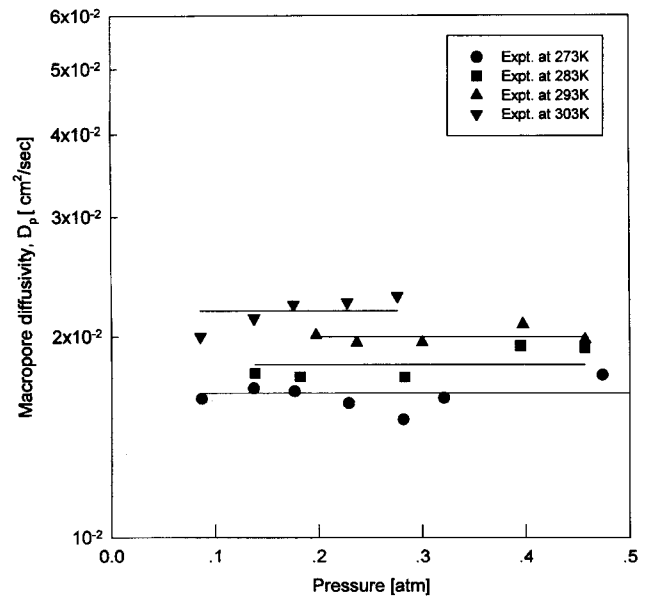


Fig. 9. Pressure dependence of corresponding macropore diffusivities (D_p) for adsorption of N₂ in zeolite 5A.

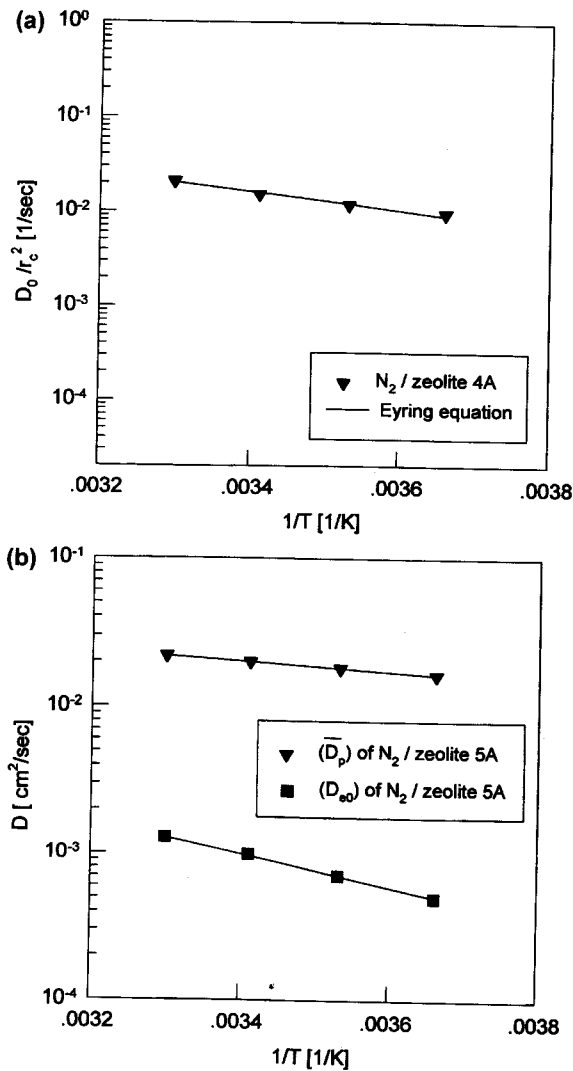


Fig. 10. Temperature dependence of (a) corrected micropore diffusion time constants (D_0/r_c^2) and (b) limited effective macropore diffusivities (D_{e0}) and average macropore diffusivities (\bar{D}_p).

보여주고 있다. 확산활성화에너지는 기공크기에 대한 흡착질의 크기에 강하게 의존하며[22], 확산에 대한 주된 에너지장벽은 제올라이트 cage 사이의 창을 통과할 때 생기는 반발력이다. 한편, 본 연구에서 구한 확산활성화에너지는 제올라이트에 대한 다른 문헌치[2]와 유사한 값을 나타내었으며, 이는 표면장벽 등의 다른 물질전달저항의 영향이 없었음을 의미한다[22].

대기공확산계수는 Fig. 10(b)에서 볼 수 있듯이 온도에 약한 의존성 ($T^{1/2}$ - $T^{3/2}$ 에 비해[18])을 보이는 반면, 유효대기공확산계수는 흡착평형의 강한 온도의존성으로 인하여 Arrhenius 형태의 온도의존성을 나타내었다[2].

4-5. 외부열전달 분석

각 계에 대해 비등온모형을 적용하여 구한 열전달개변수(ha/C_s)의 평균값을 이용하여, N₂/4A와 N₂/5A계의 열전달개변수를 흡착질의 압력과 온도에 따라 Fig. 11에 도시하였다.

흡착열의 외계 열전달은 주로 흡착질의 전도에 의해 일어나며[2, 18], Chapman-Enskog이론[21]에 의하면 기체 열전도도의 경우 저압(1 atm

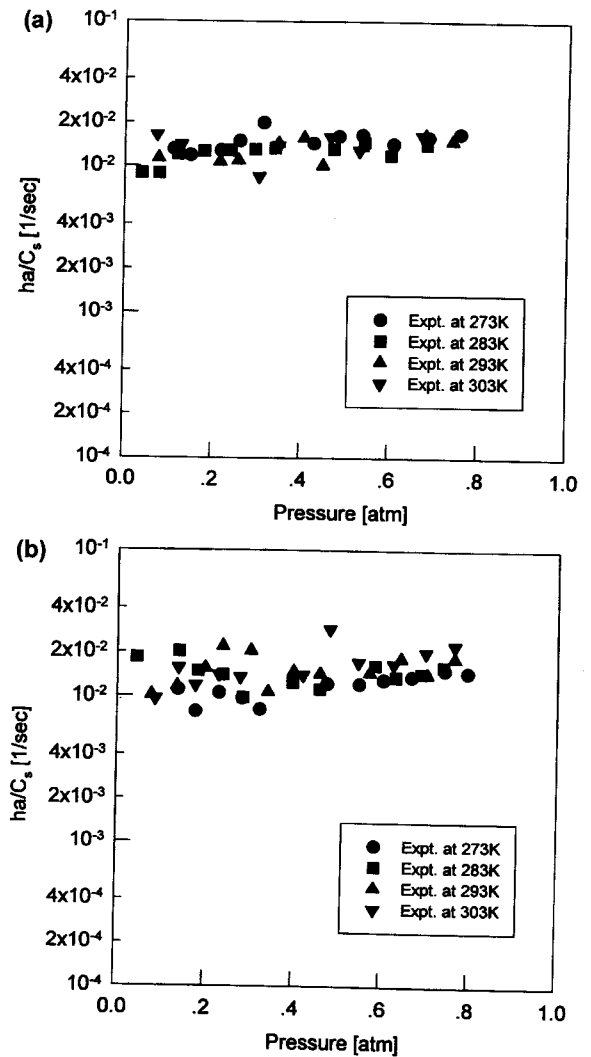


Fig. 11. Variation of heat transfer parameters(ha/C_s) with sorbate pressure for sorption of N₂ in (a) zeolite 4A and (b) zeolite 5A.

이하)에서는 압력에 무관하고, 온도에 따라 완만하게 증가($T^{1/2}$ 에 비례)한다. 본 연구에서 도출한 열전달개변수는 압력에 무관한 경향을 보여주었으나, 온도에 따른 경향은 보여주지 못했다(Fig. 11). 이는 본 연구의 실험온도범위(273-303 K)와 열전도도의 완만한 온도의존성을 고려할 때, 곡선회귀시 오차의 범위에 포함되었기 때문으로 사료된다. 그러나, 그 평균값은 온도에 따라 완만하게 증가하는 경향을 보여주었으며, 각 흡착질에 대하여 Miller[24, 25]의 실험식으로부터 구한 열전도도의 크기와 일치하는 경향을 나타내었다. 또한, 열전달개변수는 흡착제의 종류에 무관하였으며, 이는 외부열전달이 흡착질의 전도에 의해서만 일어났기 때문으로 사료된다.

5. 결 론

Zeolite 4A와 Zeolite 5A 흡착제를 이용하여 273-303 K, 0-0.8 atm에서 N₂의 흡착속도 및 평형에 대해 연구하였다.

N₂/4A와 N₂/5A계에서 흡착등온선은 선형에 가까운 형태를 나타내었다. 또한 등량흡착열은 흡착량에 따라 완만하게 증가하였으며, N₂/5A계의 흡착량에 대한 증가가 N₂/4A계보다 컸다. N₂/4A와 N₂/5A계에서 총괄흡착속도에 대한 외부열전달의 영향이 중요했으며, 이러한

열전달효과를 고려한 비등온흡착속도모형을 적용하였을 때, 등온흡착속도모형에 비해 더 정확한 걸보기확산계수를 얻을 수 있었다.

본 실험조건에서 N₂/4A계는 미세공확산에 의해 확산속도가 결정되었으며, N₂/5A계는 대기공확산이 확산속도에 지배적인 영향을 주었다. N₂/4A계에서는 실험압력 내에서 미세공확산시간상수가 농도에 독립적인 경향을 나타내었다. 또한 수정미세공확산시간상수는 온도에 따라 달라졌으며, Eyring식으로 잘 표현되었다. 실험을 통해 구한 N₂/5A계의 유효대기공확산계수는 압력에 따라 완만하게 증가하는 경향을 나타내었으며, 이 확산계수에 있어 Knudsen 확산의 영향이 분자 확산의 영향보다 컸다. 또한 평균대기공확산계수는 온도에 따라 크게 달라졌으며, 공극률과 흡착등온선의 기울기를 이용하여 예측한 유효 대기공확산계수는 실험값과 잘 일치하였다.

감 사

한국과학재단 산학협력연구(95-2-10-01-01-3)와 에너지자원기술지원 센터의 연구지원에 감사드립니다.

사용기호

a	: external surface area per unit volume of adsorbent sample [1/cm]
b	: Langmuir parameter [1/atm]
c	: concentration [mol/cm ³]
C _s	: heat capacity of adsorbent [cal/g·K]
D	: diffusivity [cm ² /sec]
D/t ²	: diffusion time constant [1/sec]
D _c	: micropore (intracrystalline) diffusivity [cm ² /sec]
D _e	: effective macropore diffusivity [cm ² /sec]
D _{e0}	: 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 ₀	: corrected 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]
k	: thermal conductivity [cal/sec·cm·K]
m _t	: mass adsorbed at time t [g]
m _e	: mass adsorbed at t→∞ [g]
M	: molecular weights [g/mol]
P	: pressure [atm]
q	: amounts adsorbed (adsorbed phase concentration) [mmol/g]
q'	: adsorbed phase concentration at a reference temperature [mmol/g]
q*	: equilibrium 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. (3) [-]
β	: heat transfer parameter defined by Eq. (3) [-]
ε _p	: macropore porosity [-]
θ	: fractional saturation [-]
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
s	: saturated
A	: species A
B	: species B
I	: isothermal model
N	: nonisothermal model

참고문헌

1. Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 4305(1992).
2. Karger, J. and Ruthven, D. M.: "Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids," John Wiley & Sons(1992).
3. Ruthven, D. M.: *Sepa. Tech.(Process Technology Proceedings)*, **11**, 1(1994).
4. Ruthven, D. M., Farooq, S. and Knaebel, K. S.: "Pressure Swing Adsorption," VCH Press(1994).
5. Chen, N. Y., Degan, T. F. Jr. and Smith, C. M.: "Molecular Transport and Reaction in Zeolites," VCH Press(1994).
6. Song, D. I.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 328(1995).
7. Xiao, J. and Wei, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1123(1992).
8. Xiao, J. and Wei, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1143(1992).
9. Ruthven, D. M., Lee, L. K. and Yucel, H.: *AIChE J.*, **26**, 16(1980).
10. Ruthven, D. M., Lee, L. K. and Yucel, H.: *AIChE J.*, **27**, 654(1981).
11. Ross, R. C. and Olivier, J. P.: "On Physical Adsorption," Interscience(1964).
12. Brunovska, A., Ilavsky, J. and Hlavacek, V.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 123(1981).
13. Lee, L. K. and Ruthven, D. M.: *J.C.S. Faraday Trans.*, **175**, 2406(1979).
14. Suzuki, M.: "Adsorption Engineering," Elsevier(1990).
15. Stonage, P. R., Benham, M. J. and Ross, D. K.: *Sepa. Tech.(Process Technology Proceedings)*, **11**, 129(1994).
16. Riggs, J. B.: "An Introduction to Numerical Methods for Chemical Engineers," 2th Ed., Texas Tech. University Press(1994).
17. IMSL MATH/LIBRARY, FORTRAN subroutine for mathematical applications ver 1.1 User's Manual, IMSL Inc.(1989).
18. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes," Butterworths(1987).
19. Ahn, H., Park, M.-K., Park, D.-S. and Lee, C.-H.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 169(1998).
20. Breck, D. W.: "Zeolite Molecular Sieves," John Wiley & Sons(1974).
21. Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. D.: "Transport Phenomena," John Wiley & Sons(1960).

- mena," John Wiley and Sons(1960).
22. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes," John Wiley & Sons(1984).
23. Barrer, R. M.: "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves," Academic Press(1978).
24. Miller, J. W. Jr., Shah, P. N. and Yaws, C. L.: *Chem. Eng.*, **83**, 153(1976).
25. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids," 4th Ed., McGraw-Hill(1987).
26. Atkins, P. W.: "Physical Chemistry," 4th Ed., Oxford(1990).
27. Perry, R. H. and Green, D.: "Perry's Chemical Engineers' Handbook," 6th Ed., McGraw-Hill(1984).
28. Lee, C.-H., Yang, J., Kim, J.-W., Cho, C.-H. and Lee, H.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 69(1997).