

열처리 활성탄의 메탄올 흡착특성 연구

유경선[†] · 신장원 · 신성욱 · 정종현* · 송광섭** · 서용석** · 강순국***

광운대학교 환경공학과
139-701 서울시 노원구 월계동 447-1
*서라벌대학 생명보건학부
780-711 경북 경주시 충효동 165
**한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
***선문대학교 환경공학과
336-708 충남 아산시 탕정면 갈산리 100
(2003년 1월 18일 접수, 2003년 5월 10일 채택)

Characteristics of Methanol Adsorption over Thermally Treated Activated Carbon

Kyung Seun Yoo[†], Jang Won Shin, Sung Wook Shin, Jong Hyun Jeong*,
Kwang Seop Song**, Yong Seog Seo** and Soon-Kook Kang***

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea

*Division of Biotechnology and Health Engineering, Seorabol College, 165 Gyeong-ju, Kyungbuk 780-711, Korea

**Combustion Catalysis Research Lab., Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

***Department of Environmental Engineering, Sunmoon University, 100 Galsan-ri, Tangjeong-myon, Asan 336-708, Korea

(Received 18 January 2003; accepted 10 May 2003)

요 약

활성탄의 열처리 효과가 메탄올 흡착특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, 열전도도검출기가 장착된 기체크로마토그래프에서 펄스응답곡선을 측정하고 모멘트 법으로 반응파라미터를 계산하였다. 메탄올의 평형흡착상수와 표면흡착열은 열처리한 활성탄에서 감소하였다. 이것은 열처리 활성탄의 표면산소 기능기들의 감소로 메탄올과의 상호 작용력이 감소하였음을 의미하며 활성탄으로부터 배출되는 CO/CO₂ 농도를 측정 한 승온탈착 실험으로 확인하였다. 활성탄의 열처리에 관계없이 큰 세공과 작은 세공 확산계수는 같은 크기규모의 값을 보였으며 표면확산과 Knudsen 확산이 작은 세공과 큰 세공에서 각각 지배적이었다.

Abstract – To investigate the effect of thermal treatment of activated carbon on methanol adsorption, pulse-responses were measured in a gas chromatograph equipped with thermal conductivity detector (TCD), and reaction parameters were calculated by the moment method. Equilibrium adsorption constants and isosteric heat of adsorption of methanol decrease in the thermally treated activated carbon. This shows the decrease in the interaction between activated carbon and methanol due to the decrease of concentration of surface oxygen, which was confirmed by TPD experiment measuring the evolved concentration of CO/CO₂ from the activated carbon. Regardless of thermal treatment of activated carbon, macro- and micro-diffusivities showed the value of same order of magnitude and surface and Knudsen diffusion prevails in micro and macro pore, respectively.

Key words: Adsorption, Methanol, Thermal Treatment, Chromatography, Activated Carbon

1. 서 론

오염물질의 제어나 가스분리를 위하여 다양한 공정이 적용될 수 있으나 가장 대표적인 공정으로는 흡착공정을 들 수 있다. 흡착공정에 대한 연구에 있어서 흡착질과 흡착제간의 평형흡착선도를 정확하게 구하는 것은 매우 중요한 과정의 하나로 크게 정적인 방법(static method)과 동

적인 방법(dynamic method)을 이용하여 등온선을 구하게 된다. 정적인 방법으로는 일정량의 농도를 갖는 시료를 주입하여 흡착에 의하여 변화하는 무게를 시간에 따라 측정하여 분석하는 중량법(gravimetric method)과 일정시료를 용기내로 주입하고 흡착에 의하여 변화하는 용기내의 압력을 측정하여 분석하는 체적법(volumetric method)으로 구분되며 동적인 방법으로는 고정층 흡착칼럼에서 파과곡선(breakthrough curve)을 구하여 흡착등온선을 얻는 방법과 펄스를 주입하여 응답곡선(elution curve)을 해석하는 기체크로마토그래피법으로 구분된다. 기체크로마토그래피법의 경우 흡착칼럼에 대한 모델식을 기반으로 응답곡선

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yooks@daisy.kw.ac.kr

을 수학적으로 해석하게 되어 평형흡착상수 뿐만 아니라 기공내에서의 확산계수, 축방향확산계수등을 동시에 측정할 수 있어 활성탄과 같이 작은 기공(micropore)으로 구성된 흡착제의 흡착특성을 평가하는데 있어서 매우 유용한 방법이 될 수 있다[1, 2].

흡착공정에 있어서 가장 많이 활용되고 있는 활성탄은 독특한 물리적 특성과 표면의 다양한 화학적 기능기(surface functional group)들로 인하여 다양한 흡착질의 흡착제로 활용되고 있다. 특히 미세한 역청탄 입자를 펠렛화한 BPL type의 활성탄은 작은 기공(micropore)과 큰 기공(macropore)이 혼재하는 이봉분포(bimodal distribution)구조를 갖게 되어 기상흡착에 있어서 보다 유리한 것으로 알려지고 있다[3-5]. 따라서 본 연구에서는 이러한 이봉분포 구조를 갖는 활성탄을 열처리하였을 때 극성용매인 메탄을 흡착에 미치는 영향을 기체크로마토그래피법을 이용하여 해석함으로써 활성탄-메탄을 시스템의 흡착특성을 고찰하고자 한다.

2. 이론적 배경

흡착제가 충전된 흡착칼럼내에서 흡착제와 흡착질간의 물질수지 기본 관계식을 정리하면 칼럼과 흡착제에 대하여 각각 식 (1)과 (2)로 표현된다.

$$E_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{3(1-\epsilon)}{\epsilon R} N_0 = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

$$N_0 = k_f(c - c')_{r=R} = D_a \frac{\partial c'}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (2)$$

E_z = 층의 교차하는 부분에 근거한 축방향 혼합계수

u = 층에서 유체의 틈새 속도

ϵ = 충전층 공극률

미세입자를 조립하여 펠렛으로 만든 BPL 형태의 활성탄은 기공의 크기가 이봉분포를 갖기 때문에 펠렛의 기공과 펠렛내 미세입자내의 기공에 대한 물질수지식을 고려하여야 한다. 먼저 미세입자들에 의한 펠렛내의 기공에 대하여 다음과 같은 가스상의 물질수지식을 세울 수 있다.

$$\frac{D_a}{\epsilon_a} \left(\frac{\partial^2 c'}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c'}{\partial r} \right) - \frac{3(1-\epsilon_a)}{\epsilon_a r_p} \frac{\rho_p}{1-\epsilon_a} N_i = \frac{\partial c'}{\partial t} \quad (3)$$

이때 미세입자의 표면에서는 작은 기공(micropore)으로의 물질전달에 대하여 다음과 같은 물질수지식을 세울 수 있다.

$$N_i = D_i \frac{\partial q}{\partial r_i} \text{ at } r_i = a \quad (4)$$

미세입자의 표면에서는 식 (5)와 같은 선형의 평형흡착식을 만족하여야 하고 미세입자의 기공내에서는 식 (6)과 같은 물질수지식이 성립된다.

$$q = K \cdot c' \quad (5)$$

$$D_i \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial q}{\partial r_i} \right) = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (6)$$

물질수지식 (1)-(6)을 시간영역에서 해석하는 것은 수치적으로 가능하지만 보다 용이한 방법으로 모멘트법을 사용하면 손쉽게 필요한 인자들에 대한 해석을 수행할 수 있게 된다[6-8].

모멘트에 대한 정의식은 아래의 식 (7)과 같이 표현되고 n 차 절대모멘트는 식 (8)과 같이 정의되며, n 차 중앙모멘트는 식 (9)와 같이 정의된다.

$$m_n = \int_0^\infty C_e(t) \cdot t^n dt \quad (7)$$

$$\mu_n = m_n / m_0 = \int_0^\infty C_e \cdot t^n dt / \int_0^\infty C_e dt \quad (8)$$

$$\mu_n' = \int C_e(t - \mu_1)^n dt / \int C_e dt \quad (9)$$

따라서 식 (1)-(6)의 지배방정식에 대하여 Laplace 변환을 수행하고 (7)-(9)에 정의된 모멘트 값을 구하면 아래의 식 (10)-(11)과 같이 1차 절대모멘트와 2차 중앙모멘트를 구할 수 있다.

$$\mu_1 = \frac{\int_0^\infty C_e \cdot t dt}{\int_0^\infty C_e dt} = (z/u)[1 + \delta_o] \quad (10)$$

$$\mu_2' = \frac{\int_0^\infty C_e(t - \mu_1)^2 dt}{\int_0^\infty C_e dt} = (2z/u)[\delta_{ax} + \delta_f + \delta_d + \delta_i] \quad (11)$$

위의 식에서 각각의 물리량은 아래 식과 같이 얻어진다.

$$\delta_o = [(1-\epsilon)/\epsilon](\epsilon_a + \rho_p K_a) \quad (12)$$

$$\delta_{ax} = \frac{Ez}{\epsilon u^2}(1 + \delta_o)^2 \quad (13)$$

$$\delta_f = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{R}{3k_f} (\epsilon_a + \rho_p K_a)^2 \quad (14)$$

$$\delta_d = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{R^2}{15D_a} (\epsilon_a + \rho_p K_a)^2 \quad (15)$$

$$\delta_i = \frac{1-\epsilon a^2}{\epsilon} \frac{\rho_p K_a}{15D_i} \quad (16)$$

3. 실험장치 및 방법

실험장치로는 TCD가 장착된 Agilent사의 GC-6850을 사용하였다. 흡착실험을 위하여 GC본체에 장착된 칼럼을 제거하고 내경 1/4"의 SUS 칼럼에 흡착제로 활성탄을 충전하여 장착하였다. 사용된 활성탄 흡착제는 역청탄 분말을 펠렛화하여 제조한 Calgon사의 BPL 4×10이며 사용하기 전에 500 °C에서 2시간 열처리하여 데시케이터에 보관하였다. 사용된 활성탄의 물성치는 흡착칼럼의 상세한 사양과 함께 Table 1과 2에 정리하였다. 활성탄의 열처리하는 활성탄이 충전된 칼럼을 전기로에 장착하고 질량유량조절계(EL-FLOW, F-111C)를 이용하여 He가스를 흘려주며 900 °C에서 10시간 유지하여 수행하였다. 활성탄의 열처리가 완료되면 칼럼이 장착된 GC를 이용하여 실험조건을 유지한 후에 주사기를 이용하여 150 °C로 가열된 시료주입구에 시약급 메탄올(HPLC grade) 1.0 μl를 펄스형태로 주입하였다. 흡착온도 구간은 메탄올의 물리흡착이 용이하게 일어나는 130 °C 이하를 선정하였으며 전형적인 응답곡선을

Table 1. Properties of activated carbon

True density [kg/m ³]	2.0×10 ³
Particle density [kg/m ³]	0.85×10 ³
Particle porosity [-]	0.63
Surface area (BET) [m ² /g]	992
Particle size [mm]	0.20, 0.34, 0.93
Total pore volume [kg/m ³]	0.75×10 ⁻³

Table 2. Characteristics of packed column and operating condition

Packed length [m]	0.07
Column I.D. [m]	4.37×10 ⁻³
Particle size [mm]	0.20, 0.34, 0.93
Sample weight [g]	0.50, 0.43, 0.43
Column porosity [-]	0.39, 0.37, 0.40
Gas flow rate [ml/min]	30, 50, 70, 90
Temperature [°C]	70, 100, 130

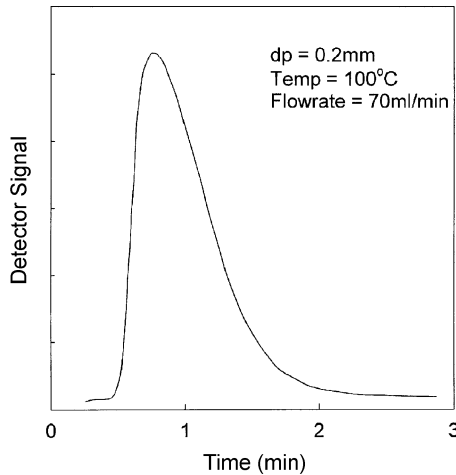


Fig. 1. Typical plot of elution curve for methanol pulse.

Fig. 1에 도시하였다. 펄스주입에 의한 응답곡선은 그림에 도시한 바와 같이 전형적인 GC 응답곡선을 나타내며 칼럼내의 입자크기, 가스유속, 온도, 평형흡착상수, 축방향분산계수등의 영향으로 응답곡선의 폭과 체류시간이 변화하게 된다. 실험적으로 얻어진 응답곡선은 디지털라이저 (Summagraphics, Summa sketch III)를 이용하여 디지털화 한 후 수치적분을 이용하여 1차 절대 모멘트 값과 2차 중앙 모멘트 값을 구하였다. 활성탄 표면의 기능기들을 정성적으로 확인하기 위하여 GC (Shimadzu, GC-8A)와 quartz reactor를 이용하여 TPD 실험을 수행하였다. 반응기 온도는 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 $1,000^{\circ}\text{C}$ 까지 온도조절기(RKC, REX-P1000)를 이용하여 승온시켰으며 배출되는 CO/CO_2 성분은 auto sampler와 porapak Q가 장착된 TCD 검출기를 이용하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

활성탄의 메탄올 평형흡착계수를 구하기 위하여 활성탄의 층진 길이를 칼럼의 공탐속도로 나눈 z/u 에 따른 1차 절대모멘트 값의 변화를 흡착온도와 입자크기에 따라 Fig. 2에 도시하였다. 이론식 (10)과 (12)에 의하면 1차 절대모멘트 값은 평형흡착상수, 칼럼과 흡착제의 기공도 그리고 입자의 겉보기 밀도에 의하여 결정되며 온도증가에 따른 영향은

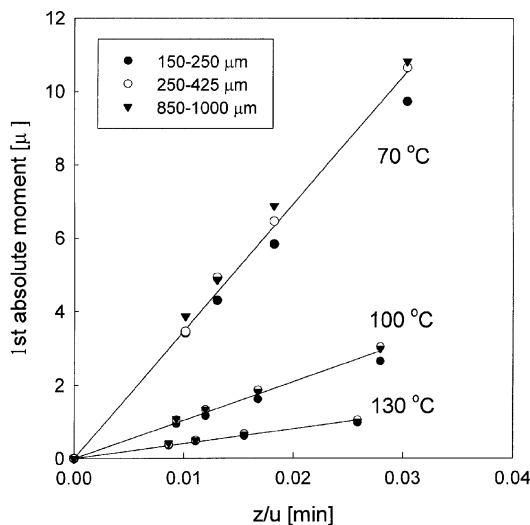


Fig. 2. Effect of z/u on the 1st absolute moment with adsorption temperature.

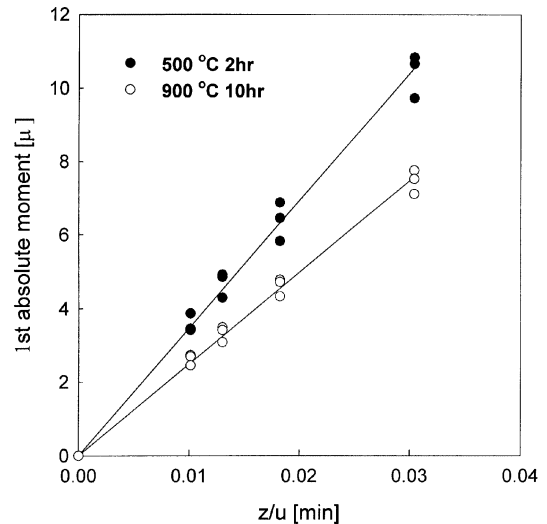


Fig. 3. Effect of z/u on the 1st absolute moment at 70°C .

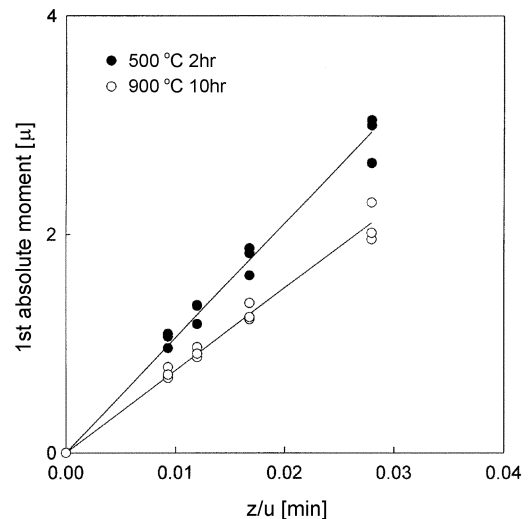


Fig. 4. Effect of z/u on the 1st absolute moment at 100°C .

평형흡착상수에 나타나게 된다. 그림에 도시한 결과는 흡착온도가 증가할수록 기울기가 감소하며 메탄올의 평형흡착상수 K_a 값이 감소하고 있음을 보여주고 있다. 또한 실험적으로 구한 1차 절대 모멘트 값이 입자크기와는 무관하게 하나의 직선위에 위치하였고 모두 원점으로 수렴하며 메탄올의 활성탄 표면흡착이 선형의 물리흡착구간에서 진행됨을 보여주고 있다.

활성탄 표면의 산소를 포함한 기능기들의 메탄올 흡착에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 500°C 에서 2시간 열처리한 활성탄과 900°C 에서 10시간 열처리한 활성탄의 1차 절대모멘트와 z/u 의 관계를 70°C , 100°C , 130°C 에서 구하여 Fig. 3-5에 도시하였다. 열처리한 활성탄의 경우 동일한 흡착온도에서 기울기가 감소하며 평형흡착능이 감소하였음을 보여주고 있다. 각 온도에서 구한 평형흡착상수를 정리한 Table 3의 값을 비교하면 열처리한 활성탄의 평형흡착상수값은 열처리하지 않은 활성탄과 비교할 때 약 25% 정도의 흡착능 감소가 나타났다. 활성탄의 열처리는 활성탄 표면에서 기능기들의 열분해를 유도하고 결과적으로 활성탄 표면은 보다 흑연과 유사한 표면특성을 갖게 된다. 따라서 메탄올과 활성탄의 상호작용 정도가 감소하게 되고 평형흡착 상수값은 감소하게 되는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 질산을 이용하여 활성탄의 산화정도를 증가시킬수록 극성용매와의 상호작용이 증가함을 발

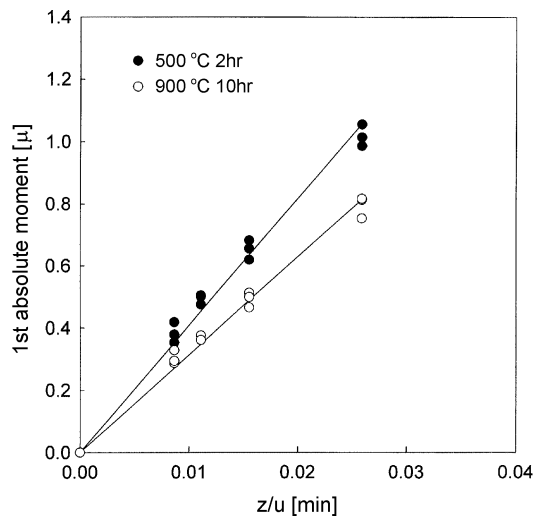


Fig. 5. Effect of z/u on the 1st absolute moment at 130 °C.

Table 3. Equilibrium adsorption constants for methanol on activated carbon

Thermal condition	Equilibrium constant [cm^3/g]		
	70 °C	100 °C	130 °C
500 °C, 2 hr	260.8	75.3	30.4
900 °C, 10 hr	177.0	56.6	23.8

표한 Tamon과 Okazaki[9]의 결과와 정성적으로 일치하였다.

실험에 사용된 활성탄의 TPD(temperature programmed desorption) 실험결과를 Fig. 6(a)와 6(b)에 도시하였다. 일반적으로 활성탄의 산소를 포함한 기능기들은 열처리 온도를 증가시키면 분해되어 600 °C 이하에서는 주로 표면의 산성 기능기들이 CO_2 로 배출되고 그 이상에서는 표면의 알칼리 기능기들이 CO 로 전환되는 것으로 알려져 있다[10]. Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이 본 실험에 사용된 500 °C에서 2시간 열처리 활성탄의 경우 보다 많은 CO 를 배출하며 표면의 알칼리 기능기들이 남아 있음을 보여주고 있다. 그러나 900 °C에서 10시간 열처리한 활성탄의 경우 Fig. 6(b)와 같이 CO 와 CO_2 배출농도가 급격하게 줄어들며 표면의 carboxyl group, phenolic hydroxyl group, carbonyl group과 같은 산소 기능기들이 대부분 제거되었음을 볼 수 있다. 따라서 열처리 활성탄의 경우 이러한 표면 산소기능기들이 사라지게 되어 메탄올과의 상호작용이 감소하게 되고 평형흡착 상수값이 감소하게 된다.

흡착온도에 따라 구한 메탄올 증기의 활성탄 평형흡착상수를 이용하여 Van't Hoff plot결과를 Fig. 7에 도시하였다. 활성탄 표면의 메탄올 흡착열은 500 °C에서 2시간 열처리한 경우와 900 °C에서 10시간 열처리한 경우 각각 9.8 Kcal/mol과 9.1 Kcal/mol로 나타났으며 고온에서 열처리한 경우에서 흡착열의 감소가 나타났다. 이러한 결과는 활성탄을 이용하여 메탄올의 흡착열을 측정 한 Herry 등[11]의 결과치 8.7 Kcal/mol과 유사한 값을 나타내고 있으며 두 경우 모두 순수한 메탄올의 증발열 7.7 Kcal/mol 보다 높은 값을 보이고 있다. 이러한 결과는 활성탄 표면에 메탄올이 흡착될 때 활성탄 표면과 메탄올의 상호작용에 의하여 나타나는 현상으로 사료된다.

Fig. 8은 열처리 조건에 따라 입자크기 0.34 mm인 활성탄의 메탄올 흡착 응답곡선의 2차 중앙모멘트 값을 $1/u^2$ 에 따라 도시한 결과이다. 그림에서 기울기 값은 이론식 (11)에 의하여 축분산계수를 포함한 상수값이 되고 절편은 흡착질의 확산과 관련된 $\delta_p + \delta_d + \delta_s$ 의 합으로 정의된다. 따라서 $\mu_2/(2z/u)$ 과 $1/u^2$ 으로 도시한 그래프의 기울기 값으로부터 축분산계수를 구할 수 있게 된다. 축분산계수는 일반적으로 고정층 칼럼에

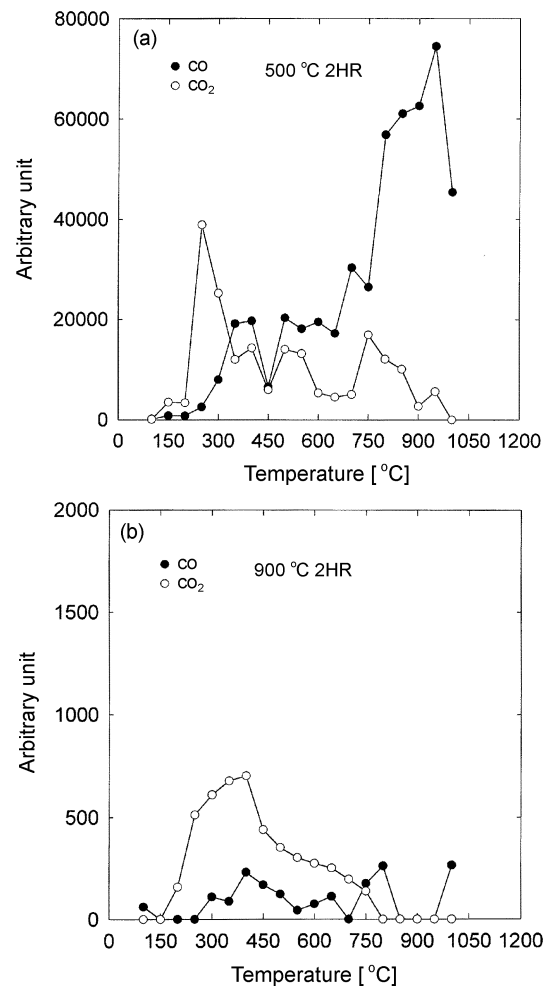


Fig. 6. (a) TPD results of activated carbon (500 °C-2 hr), (b) TPD results of activated carbon (900 °C-10 hr).

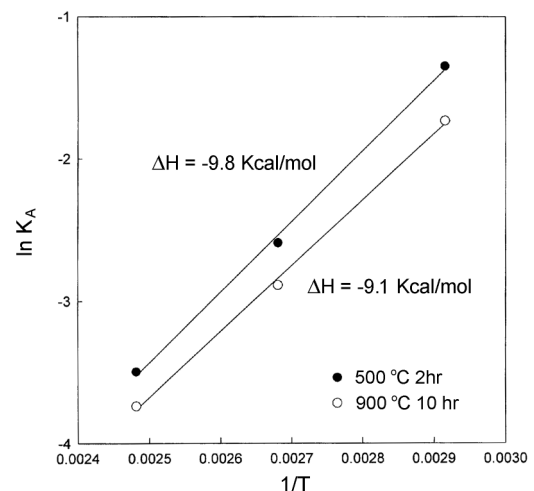


Fig. 7. Van't Hoff Plot of methanol adsorption on activated carbon.

서 가스상 흡착질의 분자확산과 난류혼합에 의하여 발생하며 축방향 혼합이 증가하게 되면 가스분리 효율이 감소하게 된다. 입자크기와 흡착온도에 따라 도출한 축방향 분산계수를 Table 4에 정리하였다. 표에 도시한 바와 같이 본 실험 칼럼에서의 축분산계수값의 범위는 0.1-0.4 [cm^2/s]의 범위를 보이며 온도증가에 따라서 증가하였고 입자크기와 활성탄의 열

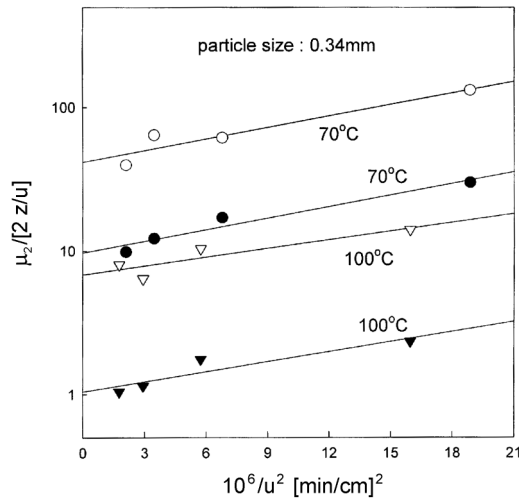


Fig. 8. Second moment plot of 0.34 mm activated carbon.

Table 4. Axial dispersion coefficient of methanol on activated carbon [cm²/sec]

Particle size		0.2 mm	0.34 mm	0.93 mm
Condition				
70 °C	500 °C-2 hr	0.241	0.287	0.282
	900 °C-10 hr	0.220	0.154	0.137
100 °C	500 °C-2 hr	0.286	0.267	0.366
	900 °C-10 hr	0.239	0.117	0.158
130 °C	500 °C-2 hr	-	0.431	-
	900 °C-10 hr	0.218	0.210	0.284

처리 유무에는 크게 영향을 받지 않았다. 온도증가에 따른 축분산계수의 증가는 흡착온도 증가에 따른 흡착질의 확산계수 증가와 가스유속의 증가로 인한 결과로 사료되며 다른 이들의 연구결과와 정성적으로 일치하였다[1, 8].

이론식 (13)-(16)의 관계를 통해 y-절편값 δ_1 은 $\delta_f + \delta_a + \delta_r$ 으로 정리된다. 이 식을 입자크기의 함수로 정리하면 아래의 식 (17)로 정리된다.

$$\frac{15\epsilon\delta_1}{(1-\epsilon)\epsilon_a} = \frac{a^2 K_a \rho_p}{D_i \epsilon_a} + \left(\frac{1}{D_a} + \frac{5}{k_f R} \right) \left(1 + \frac{K_a \rho_p}{\epsilon_a} \right)^2 R^2 \quad (17)$$

따라서 입자크기에 따른 y-절편값 δ_1 을 이용하여 R^2 으로 도시하면 절편과 기울기로부터 작은 세공(micropore)의 확산계수와 큰 세공(macropore)의 확산계수를 구할 수 있게 된다. Fig. 9는 δ_1 과 입자크기의 관계를 도시한 결과로써 입자크기에 따른 직선식을 얻을 수 있다. 먼저 Fig. 9의 기울기 값으로부터 큰 기공(macropore)에서의 확산계수를 구할 수 있다. 확산계수를 구하기 위해서는 먼저 기체막 물질전달 계수를 아래 식 (18)의 관계식을 이용하여 결정하여야 하는데, 본 실험조건과 같이 N_{Re} 가 낮은 경우 $N_{Sh}=2.0$ 에 수렴하기 때문에 $k_f R = D_{AB}$ 로 정리할 수 있다.

$$\frac{2Rk_f}{D_{AB}} = 2.0 + 0.6 \left(\frac{\rho_2 R v}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right)^{1/3} \quad (18)$$

메탄올의 헬름네 확산계수 D_{AB} 는 Hirschfelder 식을 이용하여 구하였으며 Table 5에 큰 기공(macropore)에서의 확산계수를 정리하였다. 큰 기공(macropore)에서의 확산계수는 열처리 유무에 관계없이 10^{-6} m²/s의 동일한 크기규모를 갖으며 Knudsen 확산영역의 값과 유사하였다. Fig. 9의 절편으로부터 계산한 작은 기공의 확산계수를 Table 5에 정리하였다. 큰 기공에서의 확산계수와 유사하게 열처리 유무에 관계없이

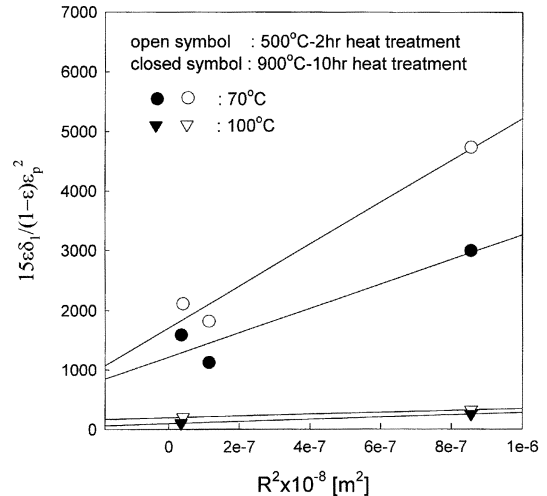


Fig. 9. Effect of particle size on second moment.

Table 5. Summary of diffusivities

Condition		$\frac{D_i}{a^2} [s^{-1}]$	$D_a [m^2/s]$	$D_{AB} [cm^2/s]$
70 °C	500 °C-2 hr	0.0106	1.152×10^{-6}	0.77
	900 °C-10 hr	0.0102	3.288×10^{-6}	
100 °C	500 °C-2 hr	0.0198	5.224×10^{-6}	0.88
	900 °C-10 hr	0.0286	4.182×10^{-6}	

미세입자크기를 기준한 D_i/a^2 값은 $10^{-2} s^{-1}$ 의 동일한 크기규모를 보여주고 있다. 일반적으로 BPL 형태의 활성탄에서 미세입자크기가 1-10 μm 임을 감안하면 작은 기공(micropore)의 확산계수는 10^{-12} m²/s의 크기규모를 갖는다. 이러한 값의 범위는 Chihara 등[3]이 보고한 분자체탄소(molecular sieving carbon)내에서의 탄화수소 확산계수와 유사한 값을 보이고 있으며 전형적인 surface diffusion 영역에 있음을 확인할 수 있다.

5. 결 론

열처리한 활성탄의 메탄올 흡착특성을 고찰하기 위하여 메탄올 펄스에 대한 충진 칼럼의 응답곡선을 모멘트 법을 이용하여 해석함으로써 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) 900 °C에서 10시간 열처리한 활성탄의 경우 활성탄 표면의 carboxyl group, phenolic hydroxyl group, carbonyl group과 같은 산소 기능기들의 농도감소로 인하여 메탄올과의 상호작용이 감소하여 평형흡착상수, 표면 흡착열이 감소하였다.

(2) 작은 세공과 큰 세공에서의 확산계수는 열처리에 관계없이 각각 10^{-12} m²/s, 10^{-6} m²/s의 크기규모를 보이며 작은 세공에서는 표면확산이 큰 세공에서는 Knudsen 확산이 지배적이었다.

사용기호

- a : micropore radius [cm]
- C : adsorbate concentration in mobile phase at column outlet [mol/cm³]
- c' : intraparticle concentration [mol/cm³]
- C_e : elution concentration [mol/cm³]
- D_a : molecular diffusivity in macropore [cm²/sec]
- D_{AB} : molecular diffusion coefficient of A in dilute solution of solute B [cm²/sec]

D_i	: molecular diffusivity in micropore [cm^2/sec]
E_z	: axial dispersion coefficient [cm^2/sec]
K_a	: adsorption equilibrium constant [cm^3/g]
k_f	: external (fluid-to-particle surface) mass transfer coefficient [cm/sec]
N_0	: flux at the surface of particles [$\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$]
N_i	: flux at the surface of microparticles [$\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$]
q	: amount absorbed per unit mass of adsorbent [mol/g]
R	: radius of the macroparticle [cm]
r	: radial position in a particle [cm]
r_i	: radial position in a microparticle [cm]
t	: time [sec]
u	: interstitial flow velocity [cm/sec]
z	: length of packing in column [cm]

그리이스 문자

δ_0, δ_1	: moment contribution defined by Eqs. (12) to (16)
δ_{av}, δ_f	
δ_d, δ_i	
ϵ	: void fraction in bed
ϵ_a	: intraparticle void fraction
μ_1	: 1st absolute moment at column outlet
μ_2	: 2nd central moment at column outlet
ρ_p	: density of particle [g/cm^3]

참고문헌

- Schneider, P. and Smith, J. M., "Adsorption Rate Constant from Chromatography," *AIChE J.*, **14**(5), 762-771(1968).
- Kucera, E., "Contribution to the theory of Chromatography Linear Non-Equilibrium Elution Chromatography," *J. Chromatog.*, **19**, 237-248(1965).
- Chihara, K., Suzuki, M. and Kawazoe, K., "Adsorption Rate on Molecular Sieving," *AIChE J.*, **24**(2), 237-246(1978).
- Kawazoe, K., Suzuki, M. and Chihara, K., "Chromatographic Study of Diffusion in Molecular Sieving Carbon," *J. Chem. Eng. Japan*, **7**(3), 151-157(1974).
- Andrieu, J. and Smith, J. M., "Rate Parameters for Adsorption of CO_2 in Beds of Carbon Particles," *AIChE J.*, **26**, 944-948(1980).
- Keum, D. K. and Lee, W. K., "Mass Transfer Characteristics of m-Cresol," *Korean J. Chem. Eng.*, **6**(2), 93-98(1989).
- Song, D. I., "The Second vs the third Moment Matching between Diffusion Models for Dynamic Adsorber," *Korean J. Chem. Eng.*, **13**(1), 60-66(1996).
- Schneider, P. and Smith, J. M., "Chromatographic Study of Surface Diffusion," *AIChE J.*, **14**(6), 886-895(1968).
- Tamon, H. and Okazaki, M., "Influence of Acidic Surface Oxides of Activated Carbon on Gas Adsorption Characteristics," *Carbon*, **34**(6), 741-746(1996).
- Suzuki, M., *Adsorption Engineering*, Kodansha, Tokyo, Japan(1990).
- Herry, C., Baudu, M. and Raveau, D., "Estimation of the influence of structural elements of activated carbons on the energetic components of adsorption," *Carbon*, **39**, 1879-1889(2001).

1. Schneider, P. and Smith, J. M., "Adsorption Rate Constant from