

CMS에서 흡착평형에 관한 연구

지무근, 이상진, 이진영, 이창하
연세대학교 공과대학 화학공학과

Adsorption Equilibrium of N_2 , O_2 , Ar on CMS

Mu Guen Chee, Sang Jin Lee, Jin Young Lee, Chang Ha Lee
Dept. of Chem. Eng Yonsei University, Korea

서론

CMS에 의한 분리공정은 흡착평형 뿐만 아니라 분자체 작용에 의한 분리와 속도론적인 분리를 통해서도 이루어지며, 이를 규명하기 위해 흡착평형에 관한 연구와 더불어 흡착속도에 대한 연구 또한 필수불가결 하다고 할 수 있다.

CMS에서의 확산의 경우를 볼 때, 그 기공구조에 따라 대기공 확산(macropore diffusion)과 미세공 확산(micropore diffusion), 그리고 외부의 물질전달(external mass transfer)의 세가지 메커니즘으로 크게 구분 가능하며, 정확한 확산계수의 측정을 통해 유효확산계수(effective diffusivity, apparent diffusivity)와 지배적인 확산경로, 확산계수의 온도 및 농도 의존성에 대한 연구의 필요성이 제기되어 왔다.

CMS에서의 확산계수는 거시적 및 미시적인 방법에 의해 측정되어질 수 있는데, 거시적 방법으로는 gravimetric법, volumetric법, frequency response법, chromatography법 및 Wicke-Kallenbach법 등이 사용되어 왔으며, 미시적 방법으로는 NMR법, neutron-scattering 측정법 등이 있다.

확산계수의 측정은 확산기구의 다양함과 일정치 않은 기공분포로 인해 상당히 어려우며, 동일한 계에 대해서도 측정방법에 따라 큰 차이를 보이는데, 이는 위에서 제시한 세가지 확산 메커니즘 중 외부의 물질전달 및 열전달의 영향을 무시하는데서 나타나는 차이라고 보여진다.

대기공 확산의 경우 기공 확산(pore diffusion)과 표면 확산(surface diffusion)으로 분류되며, 기공 확산의 경우 기공 및 흡착질의 직경의 상대적인 크기에 따라 분자 확산(molecular diffusion) 영역과 Knudsen diffusion 영역으로 구분되고, 이 두 diffusion의 영향이 모두 중요한 경우 (intermediate region) Bosanquit's equation에 의해 두 확산 모두가 고려되어진다. 위와같이 다양한 확산기구들을 총괄하여 얻어진 유효확산계수는 실제 흡착분리공정의 설계 및 simulation에 널리 이용되어지고 있다.

실험 방법

이번 실험에서는 Fig.1 에 나타난 Cahn2000(electrobalance)를 이용하여 중량법으로 흡착속도 및 평형자료를 측정하였다. 중량단하여 수학적 해석이 비교적 쉽다는 장점을 지니고 있다.

실험하고자 하는 계는 진법을 이용한 흡착속도 측정은 uptake curve를 직접 얻을 수 있으며, 초기 및 경계 조건이 간공 펌프와 확산펌프를 이용하여 10-40mmHg 이하로 진공배기 하였으며, 그 진공도는 Mcleod gauge를 이용하여 측정하였다. 흡착질의 압력은 수은마노미터로 측정하였으며, 흡착과정 중 등온조건을 유지하기 위하여 순환 항온조(Jeiotech Co)를 설치하여 사용하였다. 흡착제 용기는 흡착열이 기상으로 전달되기 쉽도록 하기 위하여 알루미늄 망사를 이용하였다. 흡착질은 미세 밸브를 이용하여 빠른 시간 (0.5초 이내)에 장치내로 유입되며, 확산계수가 농도에 의존하지 않도록 하기 위해 각 단계의 압력변화는 60~70mmHg 정도로 유지하였다. 한편, 흡착속도는 측정시 불순물에 의한 오염을 방지하기 위하여 매실험 후 다음번 실험에 쓰이는 기체를 이용하여

실험장치 내부를 정화하였다. 평형은 흡착제의 중량변화가 없는 상태로 하였으며, 매실험마다 얻어진 uptake curve로부터 흡착속도에 관한 자료를 얻었다.

이론

(1) Langmuir 형 등온선

물리흡착과 화학흡착의 경우에 가장 간단하고 유용한 흡착등온선은 Langmuir 등온선이다. 일반적인 형태의 Langmuir 등온선은 다음과 같은 기본 가정을 기초로 하고 있다.

- 흡착분자 혹은 원자는 일정하고 국지화된 곳을 차지한다.
- 각각의 흡착점은 한 분자만을 흡착할수 있다.
- 흡착 에너지는 모든 흡착점에 대해 일정하며, 이웃하는 흡착질 간에는 상호 작용이 존재하지 않는다.

Langmuir 접근 방식은 흡착계에서 흡착속도와 탈착속도가 같은 동적평형이라 가정하는 속도론적 접근방식이다. 동적인 평형상태에서는 다음과 같은 Langmuir 등온식(a) 이 얻어진다.

$$\theta = \frac{q}{qm} = \frac{BP}{1 + BP} \quad \text{----- (a)}$$

(2) Langmuir -Freundlich 형 등온식

흡착에너지에 관하여 지수적으로 감소하는 점밀도 함수를 가정함으로써 다음과 같은 고전적 실험 등온식(b)을 얻었다.

$$q = kP^{\frac{1}{n}} \quad \text{----- (b)}$$

이식은 Freundlich 등온식으로 알려져 있다.

그런데 이 Freundlich 등온식은 압력에 따라 흡착량이 무한히 증가할 것이라는 불합리적인 결과를 나타내므로 다음과 같이 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식을 결합한 실험적인 등온식이 제안되었다. 이 식은 Langmuir-Freundlich 등온식(c) 이라 불린다.

$$\theta = \frac{BP^{\frac{1}{n}}}{1 + BP^{\frac{1}{n}}} \quad \text{----- (c)}$$

Langmuir 및 Freundlich 등온식은 다같이 두 개의 매개변수를 포함하며, 이 두 식을 합한 혼성 등온식은 세 개의 매개변수를 포함한다. Langmuir-Freundlich 식은 Langmuir 및 Freundlich 등온식이 모두 잘 맞추지 못하는 넓은 범위의 압력과 온도에 걸치는 자료상관에 효과적으로 사용된다.

Langmuir 식과 Langmuir-Freundlich 등온식은 열역학적 일관성을 가지고 있지는 못하다. 그럼에도 불구하고, 이식들은 수학적 단순성과 흡착량에 대한 양함수 형태를 가지고 있기 때문에, 흡착탑 및 주기적 기체분리공정의 모형화와 설계시에 계산 시간을 크게 절약할 수 있어 널리 사용되고 있다. 또한, 오직 순수성분의 데이터로도 혼합기체의 흡착평형을 예측할 수 있는 장점을 가지고 있다.

실험결과 및 고찰

본 실험에서 사용된 흡착제의 특성과 기체의 특성은 Table.1 에 나타내었다. 이론에 밝힌 Langmuir model과 Langmuir-Freundlich model을 이용하여 Fitting을 해서 Parameter를 구해보았다. 그후 직접 실험을 해서 구한 값과 모델식을 비교해보았더니 Langmuir-Freundlich model 이 Langmuir model 보다 더 잘 맞음을 알 수 있었다. 모델식과 실험식의 비교는 Figure 2,3 에 나타내었다. 질소 산소 아르곤의 CMS에 대한 흡착량은 질소가 월등하게 많았다. 산소와 아르곤은 처음에는 아르곤의 흡착량이 먼저 증가하다가 약 0.6atm 부터는 오히려 산소의 흡착량이 아르곤보다 많아졌다. CMS의 기체에 대한 흡착량 정도의 차이에 따라서 다양한 기체를 분리하는데 쓰일 수 있음을 확인했다.

Physical properties	N ₂	O ₂	Ar	Unit
Molecular weight(M)	28.02	32.00	39.93	g/mol
Boiling point(T _b)	-195.8	-183.0	-185.9	°C
Kinetic diameter(d _m)	3.68	3.46		Å
Critical properties				
T _c	-147.1	-118.6	-122.3	°C
P _c	33.56	49.77	48.34	atm
V _c	89.2	73.4	74.6	cm ³ /mol
Z _c	0.289	0.288	0.291	
Acentric factor(w)	0.038	0.022	0.000	
Heat capacity(C ₀)	0.248	0.219		cal/gK

<Table.1> Physical properties of adsorbates

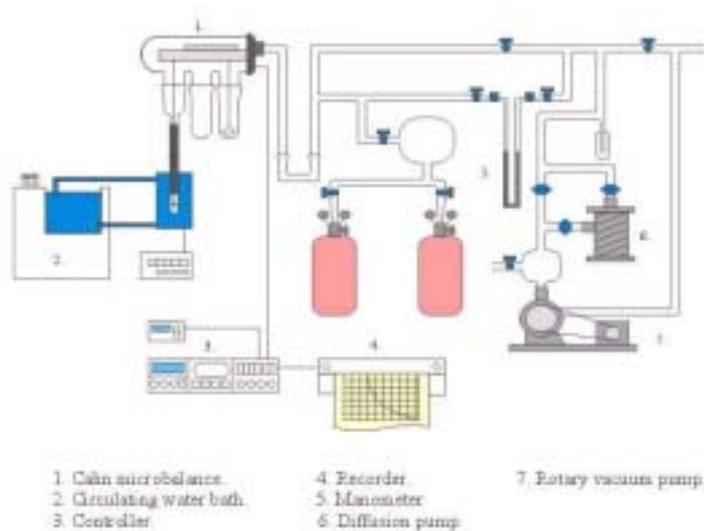


Fig .1

Equilibrium isotherms of three pure gases on CMS using langmuir model (298K)

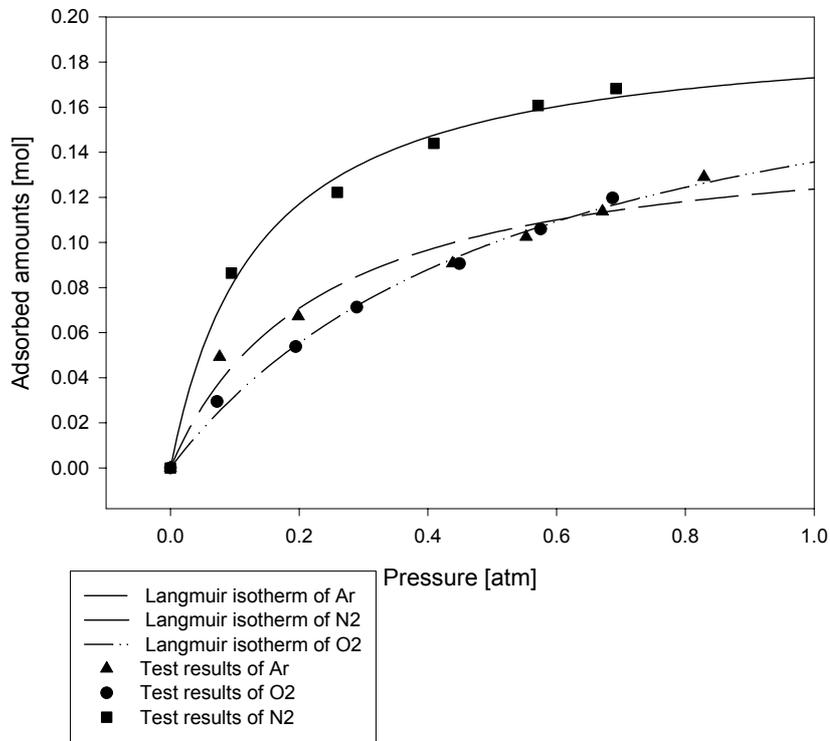


Fig .2

Equilibrium isotherms of three pure gases on CMS using L-F model (298K)

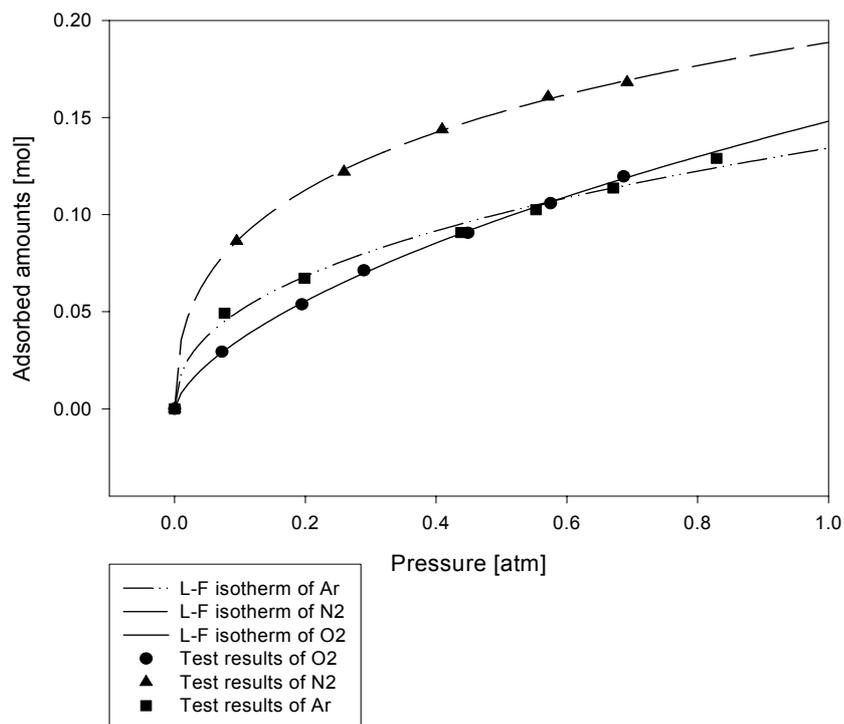


Fig .3