

활성탄에서의 $H_2/CH_4/C_2H_4$ 순수 기체와 이성분 혼합기체의 흡착평형

정병만 · 강석현 · 최현우 · 이창하* · 이병권 · 최대기†

한국과학기술연구원 환경공정연구부
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1
*연세대학교 화학공학과
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134
(2005년 1월 18일 접수, 2005년 2월 15일 채택)

Pure and Binary Mixture Gases Adsorption Equilibria of Hydrogen/Methane/Ethylene on Activated Carbon

Byung-Man Jeong, Seok-Hyun Kang, Hyun-Woo Choi, Chang-Ha Lee*, Byung-Kwon Lee and Dae-Ki Choi†

Environment & Process Technology Division, Korea Institute of Science and Technology,
39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea
(Received 18 January 2005; Accepted 15 February 2005)

요 약

활성탄 흡착제(Calgon co.)에 대하여 수소, 메탄 그리고 에틸렌의 단일성분 흡착평형과 이들의 혼합가스의 흡착평형을 정적부피법으로 293.15 K, 303.15 K 그리고 313.15 K의 온도와 18 atm의 압력 이하에서 측정하였다. 순수 기체의 흡착등온선을 이용하여 혼합성분의 흡착평형을 예측하였고 실험데이터와 비교하였다. 사용한 모델식은 확대 Langmuir 모델, 확대 Langmuir-Freundlich 모델, 이상 흡착 용액 이론 그리고 빈자리 용액 모델이다. 모델식들은 비교적 정확한 예측치를 보였으며, 이 중 확대 L-F 모델이 혼합 기체의 흡착평형을 다른 모델식보다 좋은 예측결과를 보여줬다.

Abstract – Adsorption equilibria of the gases H_2 , CH_4 , and C_2H_4 and their binary mixtures on activated carbon (Calgon co.) have been measured by static volumetric method in the pressure range of 0 to 18 atm at temperatures of 293.15, 303.15, and 313.15 K. From the parameters obtained from single component adsorption isotherm, multi-component adsorption equilibria could be predicted and compared with experimental data. The binary experimental data were applied to four models : extended Langmuir, extended Langmuir-Freundlich, Ideal Adsorbed Solution theory (IAST), and Vacancy Solution Model (VSM). The models were found to describe the experimental data with a reasonable accuracy. Extended L-F model predicts equilibria of mixture better than any other model.

Key words: Adsorption Equilibrium, Hydrogen, Methane, Ethylene, Binary Mixtures

1. 서 론

수소에너지는 환경오염을 일으키지 않는 청정연료로 미래에 화석 연료를 대체할 수 있는 대체에너지로 주목받고 있다. 이러한 수소는 현재 메탄올이나 천연가스등 화석연료의 수증기 개질법이나 제철소, 에틸렌공장 등의 배출가스로부터 수소를 회수하는 방법으로 생산하고 있다. 기존의 수증기 개질법 등은 지구온난화 가스인 이산화탄소를 배출하는 단점이 있으나 최근 연구 개발되고 있는 열분해 방법은 이산화탄소의 발생 없이 수소를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다[1-7].

천연가스 열분해의 주생성물은 수소와 메탄 등으로 혼합가스로부

터 고순도의 수소를 제조하기 위한 분리공정이 중요하다. 수소의 분리 방법에는 막분리법, 저온 증류법, PSA 공정 등의 여러 가지 방법이 있다. 이 중에서 현재 많이 사용되고 있는 PSA(pressure swing adsorption; 압력 순환식 흡착) 공정은 흡착법을 이용한 분리 공정 중 하나이다. 흡착법을 이용한 분리공정은 비교적 낮은 온도에서 조작이 가능하고 특정 물질에 대한 높은 선택성을 지니고 있어 경쟁력을 지니고 있다. 흡착분리공정의 모사(simulation)와 설계를 위해서는 단일성분 및 다성분 혼합가스의 흡착평형데이터가 필요하다 [6]. 단일성분 흡착평형의 경우에는 문헌상에 자료를 어느 정도 찾아볼 수 있으나 다성분계의 흡착평형은 실험의 복잡성과 실험에 많은 시간을 필요로 하여 그 데이터가 한정되어 있고 대부분의 공정에서 사용되는 고압의 영역에서의 데이터는 매우 적은 상태이다. 따라서 비교적 쉬운 단일성분의 실험에 의하여 다양한 조건하에서의

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dkchoi@kist.re.kr

흡착평형을 예측할 수 있는 방법이 개발되어 왔으며, 현재에도 계속해서 많은 연구가 진행되고 있다[8-9].

많이 사용되어지고 있는 다성분계 모델식들은 단일기체흡착을 위한 Langmuir 모델을 단순히 확대한 Extended Langmuir 모델식이 있으며, 흡착용액 이론에 근거를 둔 Myers와 Prausnitz의 이상흡착용액이론(Ideal adsorbed Solution Theory-IAST)[10], 그리고 Suwanyuen과 Danner의 빈자리 용액모델(Vacancy Solution Model-VSM)[11-12] 등이 있다[13].

본 연구는 활성탄(6-16 mesh Calgon Co.) 흡착제를 이용하여 천연가스 열분해에 의한 주성분인 H_2 , CH_4 와 그 외의 불순물인 C_2H_4 에 대해 각 순수기체에 대해 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K의 온도 범위와 18 atm의 압력 이하에서 흡착평형실험을 실행하였다. 순수기체 흡착평형실험을 통한 각 성분의 흡착등온식의 매개변수를 가지고 Extended Langmuir 모형, Extended Langmuir-Freundlich 모형, IAS 이론, VSM을 이용하여 다성분계의 흡착평형을 예측함으로써, 흡착분리공정 설계에 필요한 데이터를 제공하고자 한다.

2. 이 론

2-1. Langmuir형 등온식

Langmuir형 모델식들은 이론적 결여에도 불구하고 실험값을 비교적 정확히 예측을 하여 공정모사에서 많이 사용되고 있다. 순수기체의 흡착에 대해 일반적으로 많이 사용되는 Langmuir, Langmuir-Freundlich(L-F) 모델은 다음과 같다. 이 모델식들은 흡착속도와 탈착속도가 같은 동적 평형에 있다는 속도론적인 방식으로 간단하며 매우 유용하다.

$$\text{Langmuir 모델 } q = \frac{q_m BP}{1 + BP} \quad (1)$$

$$\text{Langmuir-Freundlich 모델 } q = \frac{q_m BP^{1/n}}{1 + BP^{1/n}} \quad (2)$$

각각의 매개변수는 흡착 실험 데이터와 모델식으로부터 Nonlinear Regression Method에 의해서 구할 수 있으며, 이 매개 변수를 이용해 혼합 기체의 흡착을 예측하기 위한 모델식으로 확장할 수 있다 [6, 14].

$$\text{Extended Langmuir 모델 } q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i}{1 + \sum_k B_k P_k} \quad (3)$$

$$\text{Extended Langmuir-Freundlich 모델 } q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{1/n_i}}{1 + \sum_k B_k P_k^{1/n_k}} \quad (4)$$

여기서 q 는 단위흡착제당 흡착된 물 수, P 는 압력이며, q_m , B , n 은 매개변수이다. q/q_m 은 loading ratio라 하며 식 (4)를 LRC(loading ratio correlation)이라 하며 각각의 매개변수는 온도의 함수로 나타낼 수 있다.

2-2. 이상흡착용액이론(ideal adsorbed solution theory)

열역학적 이론에 근거한 모델인 흡착용액이론은 흡착상을 기상과 평형에 있는 용액으로 간주한 것으로 액체에 대한 기본열역학이 흡착상에 적용된다고 가정한다[10, 15-16]. 흡착용액의 기본 방정식은

다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P y_i = x_i \gamma_i P_i^0(\pi) \quad (5)$$

여기에서 P_i^0 는 혼합흡착물과 동일한 전개압 π 및 T 에서 순수성분 i 의 흡착에 대한 평형 증기압이다. 위의 식에서 활동도 계수인 γ_i 가 1인 이상용액으로 가정함으로써 이상흡착용액이론을 형성하며, 혼합기체흡착을 예측할 수 있다. 전개압은 다음 식으로부터 얻을 수 있다.

$$\frac{\pi A}{RT} = \Pi(P_i^0) = \int_0^P \frac{q_i(P_i^0)}{P_i^0} dP_i^0 \quad (6)$$

혼합기체의 흡착량은 다음의 식들로 구해질 수 있다.

$$q_i = q_i x_i \quad (7)$$

$$\frac{1}{q_i} = \sum_j \frac{x_j}{q_j(P_j^0)} + \sum_j x_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial H} \right) \quad (8)$$

Talu와 Zwiebel[17]에 의하면 비이상성이 클 경우 큰 오차가 발생할 수 있기 때문에 비이상성을 고려하여야 한다고 하였다. 그러나 흡착성의 비이상성을 고려하여야 할 경우에는 단일성분의 실험을 통하여 얻어진 매개변수만으로는 계산되어 질 수 없다. 비이상성을 고려하여야 할 경우는 다성분 실험에 의한 활동도계수와 같은 interaction parameter가 필요하게 된다.

2-3. 빈자리 용액 이론(vacancy solution model)

이상 흡착 용액 이론과 같이 열역학적 이론에 근거한 모델인 빈자리 용액 이론은 흡착질 외에 빈자리라 불리우는 가상의 성분을 도입한 것으로 Cochran[18]등에 의해 상태방정식, Gibbs 흡착식 그리고 분할 표면의 결합을 통해 다음과 같은 흡착 등온식과 기체혼합물의 평형관계식을 얻었다.

$$P = \left[\frac{q_i}{b_i} \frac{\theta}{1-\theta} \right] \left[\exp - \int \frac{d \ln \gamma_i^s}{\theta} \right] \left[\lim_{\theta \rightarrow 0} \exp \left\{ \frac{\pi \bar{a}_i}{\theta} \right\} \right] \quad (9)$$

$$\phi_i y_i P = \gamma_i^s x_i \frac{q_m q_i}{q_m^s b_i} \left[\lim_{x_i^s \rightarrow 0} \frac{1}{\gamma_i^s} \right] \exp \left[\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} \right] \quad (10)$$

$$\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} = - \left[1 + \frac{q_m^s - q_i^s}{q_m} \right] \ln \gamma_i^s x_v^s \quad (11)$$

기체의 종류에 관계없이 다성분 흡착의 경우 식 (10)은 일반적인 형태이며 임의의 선택된 활동도계수식에 적용가능하게 된다. 활동도 계수는 여러 관련식을 적용할 수 있다. Suwanyuen과 Danner[11-12]은 Wilson의 활동도 계수식을 사용하였으며, Cochran[18]은 Flory-Huggins의 활동도계수식을 VSM에 병합하여 다성분 모델식을 얻었다. F-H VSM에 의한 순수성분 등온식과 혼합물의 평형식은 다음에 나타내었다.

$$\ln \gamma_i = - \ln \sum_j \frac{X_j^s}{\alpha_{ij}} + \left[1 - \left(\sum_j \frac{X_j^s}{\alpha_{ij} + 1} \right)^{-1} \right] \quad (12)$$

$$P = \left[\frac{q_i}{b_i} \frac{\theta}{1-\theta} \right] \cdot \exp \left[\frac{\alpha_{1v}^2}{1 + \alpha_{1v} \theta} \right] \quad (13)$$

$$\phi_i y_i P = \gamma_i^s x_i \frac{q_m q_i}{q_m b_i} \left[\frac{\exp(\alpha_{iv})}{1 + \alpha_{iv}} \right] \exp \left[\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} \right] \quad (14)$$

Cochran[18]은 Flory-Huggins 활동도 계수식과 Wilson의 활동도 계수식을 병합한 VSM이 비슷한 예측결과를 보여주고, 비이상성 혼합물에 대해서도 정성적으로도 보다 잘 예측 가능하다고 하였다.

상압이상의 흡착인 경우에 기체혼합물은 이상계에서 벗어나므로 fugacity 계수를 상태방정식으로 구해질 수 있으며, VSM은 흡착상의 비이상성을 도입하면서도 단일성분의 정보만을 이용한 다성분 평형 계산이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 빈자리를 도입하고 흡착상의 비이상성을 고려하였다 하더라도 심한 비이상성을 갖거나, 흡착제상의 비균일성이 크다면 이용의 한계성을 가지고 있다[19-20].

3. 실험

3-1. 흡착제 및 실험 장치

실험에 사용한 흡착제는 활성탄으로서 Calgon Co.에서 생산된 PCB type(6-16 mesh)의 제품을 사용하였으며, 제조사의 보고서에 따른 활성탄의 주요 특성은 Table 1에 나타내었다. 활성탄은 423.15 K에서 12시간 이상 drying vacuum oven에서 불순물을 제거한 후 사용하였고, 또한 흡착제는 고순도의 수소(99.99%), 메탄(99.95%), 에틸렌(99%)가스를 사용하였다.

흡착평형 측정 장치는 정적 부피법에 바탕을 두어 Fig. 1에 나타난 바와 같이 제작하였다[21]. 각각의 셀부피는 522.735 ml, 521.615 ml

Table 1. Characteristics of activated carbon adsorbent

Type	Granular PCB
Total surface area	1,150-1,250 m ² /g
Nominal pellet size	6-16 mesh
Average pellet size	1.15 mm
Pellet density	0.85 g/cm ³
Bulk density	0.746 g/cm ³
Heat capacity	0.25 cal/g·K
Particle porosity	0.61
Bed porosity	0.357
Total void fraction	0.77

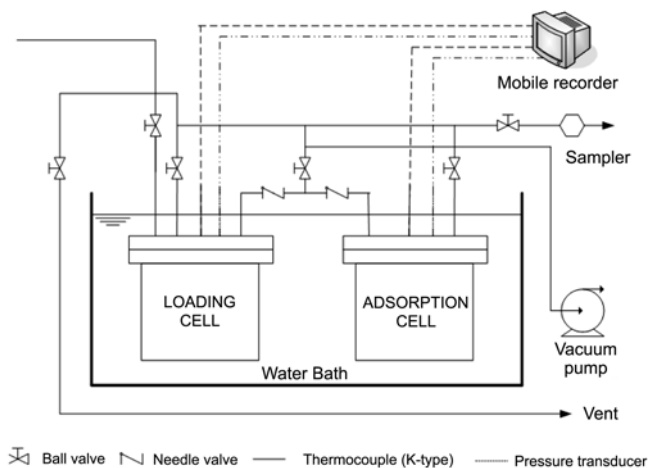


Fig. 1. Experimental apparatus of adsorption equilibrium

의 부피로 헬륨으로 측정하였고, 연결라인과 밸브는 사각용적을 최소화하기 위하여 1/8 in stainless steel tube와 1/8 in ball valve를 사용하였다. 장치내의 온도는 K-type thermocouple로 압력은 pressure transducer(Sensys Co.)로 측정될 수 있게 하였으며, 각각의 정확도는 ± 0.01 K와 0.1%를 가진다. 이들은 일정 시간간격으로 mobile recorder(MV100, Yokogawa Co.)를 통해 저장되도록 하였으며, 밸브와 연결라인을 포함한 실험장치는 항온조(SWB-20, Jeio tech.)와 냉각기(RBC-11, Jeio tech.)를 사용하여 등온상태가 유지되도록 하였다.

3-2. 실험 방법

순수 성분의 기체의 실험 방법은 활성탄 흡착제를 adsorption cell에 넣기 전에 drying vacuum oven에서 423.15 K의 온도로 12시간 이상 불순물을 제거한 후 사용하였으며, adsorption cell에 넣은 후 진공펌프(<1 Pa)로 cell 내의 불순물을 제거하였다. 항온조와 냉각기를 이용하여 온도로 유지 시킨 후 측정하고자 하는 기체를 loading cell에 주입한다. 주입된 기체가 안정화된 후, loading cell과 adsorption cell 사이의 밸브를 열어 흡착이 일어나게 하였다. 흡착평형을 판단하는 기준은 기상의 온도와 압력이 변하지 않는 상태를 평형상태로 간주하였으며 흡착평형 전과 후의 압력과 온도를 loading cell과 adsorption cell 모두에서 측정하고 압력을 단계적으로 올리면서 실험하였다. 흡착량은 흡착평형 전을 1, 흡착평형 후를 2로 보고 다음과 같은 물질수지식 (15)을 이용하여 압력, 온도를 통해 구하였다.

$$\frac{PV}{ZRT} \Big|_{L1} + \frac{PV}{ZRT} \Big|_{A1} = \frac{PV}{ZRT} \Big|_{L2} + \frac{PV}{ZRT} \Big|_{A2} + qM \quad (15)$$

이성분의 흡착 평형 측정은 순수 성분 실험과 거의 유사하다. 단지 평형에 도달하였을 때 adsorption cell에서의 기체의 조성을 알기 위하여 G. C.를 이용해 조성 분석을 하는 점이 다를 뿐이다. 이성분 실험은 임의의 조성을 가지는 혼합가스를 제조하기 위하여 loading cell에 두 기체를 차례로 주입한 후 혼합기체를 채취하여 분석한다. 순수성분 측정과 마찬가지로 두 cell 사이의 밸브를 열어 adsorption cell로 혼합기체를 유입시키고, 혼합기체의 유입은 원하는 압력에서 안정화될 수 있도록 천천히 주입한다. 평형상태가 일어날 때까지 기다린 후 온도와 압력을 측정하고 시료를 채취하여 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

흡착평형량 측정을 위한 실험에서 그 평형량을 측정하기 위해서는 식 (15)과 같은 물질수지식이 필요하다. 이 물질 수지 식에서의 압축인자와 혼합기체가 이상기체에서 벗어나므로 인한 fugacity 계수는 여러 상태방정식을 사용할 수 있지만 계산의 편리성을 고려하여 Virial 상태방정식을 사용하였다.

4-1. 순수기체의 흡착평형

활성탄에 대한 수소, 메탄, 에틸렌 기체에 대한 흡착량 측정 실험은 293.15-313.15 K의 온도 범위와 18 atm 이하에서 수행하였으며, 순수성분에 대한 각 모형의 예측선을 실험값과 함께 Fig. 2-4에 나타내었다. 세 성분 모두 일반적인 물리 흡착의 경우와 마찬가지로 온도가 증가에 따라 흡착량이 감소하며, 수소 기체를 제외하고는 한

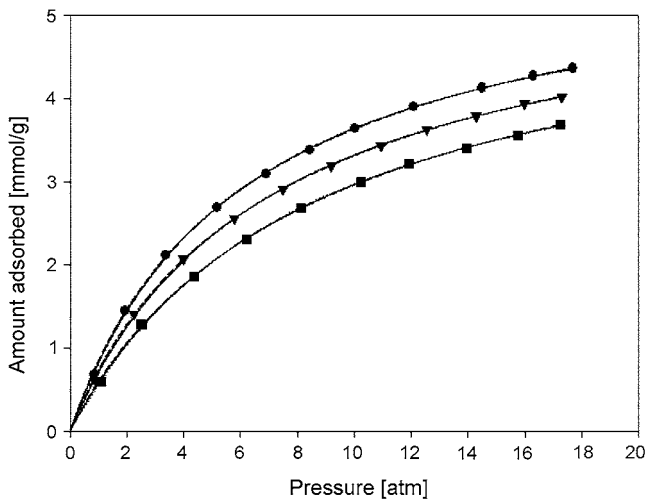


Fig. 2. Adsorption isotherms of Methane onto Activated Carbon at various temperature.
●, 293.15 K; ▼, 303.15 K; ■, 313.15 K; —, Langmuir model; ···, L-F model; --, F-H VSM.

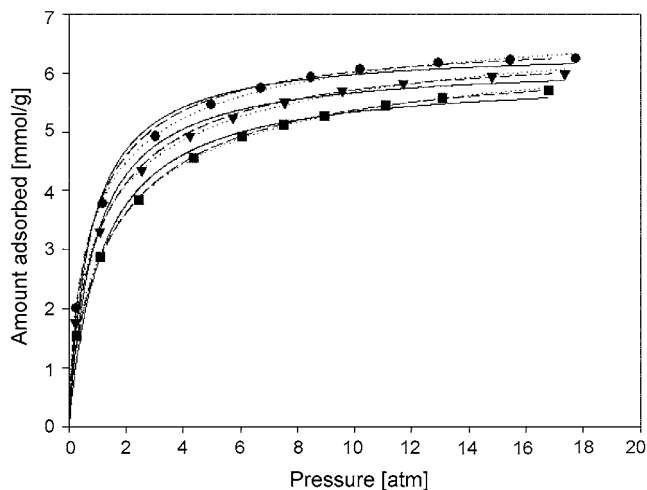


Fig. 3. Adsorption isotherms of Ethylene onto Activated Carbon at various temperature.
●, 293.15 K; ▼, 303.15 K; ■, 313.15 K; —, Langmuir model; ···, L-F model; --, F-H VSM.

계흡착량을 가지적으로 보여주는 비선형적인 흡착곡선을 보여주고 있다. 다시 말하면, 메탄과 에틸렌의 흡착등온선은 Brunauer 등[22]이 분류한 5가지 Type 중에서 Type-I형이며 Langmuir형 흡착 등온선에 해당된다. 특히 에틸렌의 경우에는 4 atm까지 급격하게 증가하고, 그 이상의 압력에서는 완만한 흡착량의 증가를 확인할 수 있다. 수소 기체는 흡착량이 다른 성분에 비하여 매우 적으며, 선형적인 흡착등온선을 나타낸다.

순수기체 흡착등온식은 실험데이터에 의해서 결정할 수 있는 매개변수를 포함하고 있는데, 이 매개변수는 혼합성분 흡착을 예측하기 위하여 필요하며 비선형최소자승법(nonlinear least square method)을 사용하여 구해질 수 있다. 본 연구에서 사용되는 모델식들의 매개변수는 Table 2-4에 나타내었고, 식 (16)과 평균상대오차를 사용하여 각 모델식이 가지는 평균상대오차를 비교하였다.

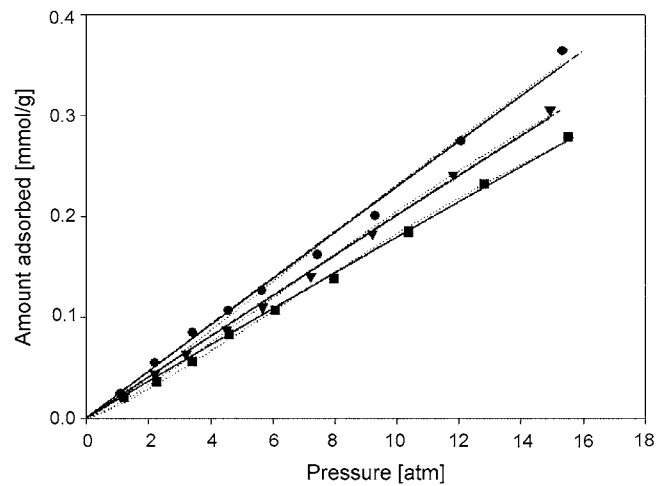


Fig. 4. Adsorption isotherms of Hydrogen onto Activated Carbon at various temperature.
●, 293.15 K; ▼, 303.15 K; ■, 313.15 K; —, Langmuir model; ···, L-F model; --, F-H VSM.

Table 2. Regression parameters of the Langmuir isotherms for pure gases on activated carbon

Adsorbate	Temperature [K]	q_m [mmol/g]	B [1/atm]	ARD [%]
Hydrogen	293.15 K	19.1866	0.0012	4.3332
	303.15 K	14.2426	0.0014	4.2309
	313.15 K	10.0027	0.0018	4.4683
Methane	293.15 K	5.8646	0.1635	1.0940
	303.15 K	5.6408	0.1430	1.2024
	313.15 K	5.4877	0.1176	0.9880
Ethylene	293.15 K	6.4167	1.3588	4.1616
	303.15 K	6.1738	1.1225	4.9126
	313.15 K	5.9669	0.8530	4.0246

Table 3. Regression parameters of the Langmuir-Freundlich isotherms for pure gases on activated carbon

Adsorbate	Temperature [K]	q_m [mmol/g]	B [1/atm]	1/n [-]	ARD [%]
Hydrogen	293.15 K	1.8763	0.0097	1.1622	8.0923
	303.15 K	0.9903	0.0141	1.2689	6.2604
	313.15 K	0.8285	0.0146	1.2862	5.8178
Methane	293.15 K	5.7137	0.1643	1.0306	1.0606
	303.15 K	5.5472	0.1432	1.0188	1.1323
	313.15 K	5.2371	0.1186	1.0448	0.7950
Ethylene	293.15 K	7.1551	1.0340	0.6970	0.9888
	303.15 K	7.1378	0.8475	0.6656	0.9990
	313.15 K	6.8961	0.6848	0.7064	0.6447

$$\text{Average Relative Deviation}(\%) = \frac{100}{N} \sum_j \left| \frac{V_j^{\text{obsd}} - V_j^{\text{calcd}}}{V_j^{\text{obsd}}} \right| \quad (16)$$

Table 2-4에서 나타낸 바와 같이 수소의 경우에는 Langmuir 모델식이 약 4.3% 평균오차로 가장 적었으며, hydrocarbon의 경우에는 세 개의 매개변수를 가지는 L-F 모델식이 평균오차가 적은 것으로 나타났다. 메탄의 상대오차는 모든 모델식에서 매우 비슷한 약 1% 정도의 오차를 보이지만 근소한 차이로 L-F 모델이 잘 맞는 것으로

Table 4. Regression parameters of the F-H VSM for pure gases on activated carbon

Adsorbate	Temperature [K]	q_1° [mmol/g]	b_1 [mmol/g·atm]	α_{iv} [-]	ARD [%]
Hydrogen	293.15 K	12.86717	0.02344	-0.06262	4.45431
	303.15 K	11.86361	0.02053	-0.09667	4.64119
	313.15 K	8.71862	0.01835	0.08318	4.70968
Methane	293.15 K	6.13756	1.01082	-0.40659	1.17028
	303.15 K	6.11054	0.86323	-0.49096	1.32237
	313.15 K	5.7099	0.68645	0.52364	1.15776
Ethylene	293.15 K	6.61641	19.33209	1.72821	1.79515
	303.15 K	6.47724	17.58679	2.01158	1.7499
	313.15 K	6.33904	11.45451	1.90837	1.12191

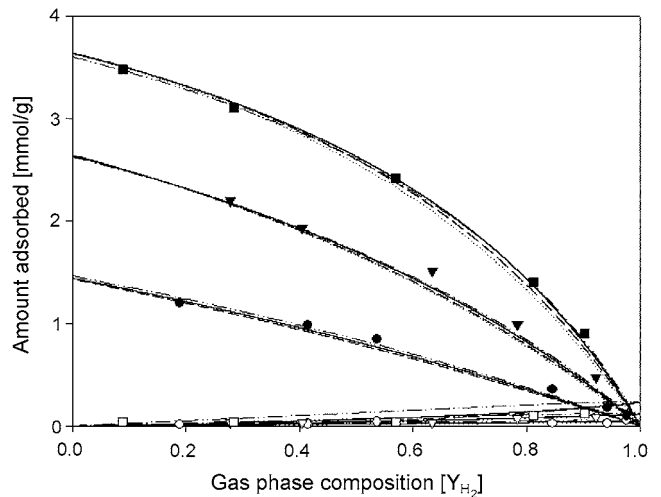
나타났고, 에틸렌의 경우는 Langmuir 모델은 4%, L-F 모델은 1%, F-H VSM은 2%의 오차를 보인다. 특히 에틸렌의 경우에는 Langmuir 모델보다는 L-F 모델이 매우 작은 상대오차를 가지며 실험 결과를 더 잘 예측하였는데 이는 Langmuir 모델식이 포화압력까지의 예측할 수 없다는 단점을 가지고 있고 활성탄이 표면의 에너지 불균일성(energetic heterogeneity)이 있어 L-F 모델이 보다 좋은 결과를 보여주고 있다. 메탄과 에틸렌의 경우와 반대로 수소는 흡착등온선이 선형적인 이유로 Langmuir 모델식이 나은 결과를 가져오는 것으로 알려져 있다. L-F 모델식과 F-H VSM은 둘 다 세 개의 매개변수를 가지고 있지만, 메탄과 에틸렌의 경우에는 L-F 모델이 F-H VSM 보다 나은 결과를 보여주는데 VSM의 식의 복잡성과 빈공간과 흡착질간의 비이상성의 작용으로 실험데이터와 잘 일치시킬 수 없었다.

4.2. 혼합기체의 흡착평형

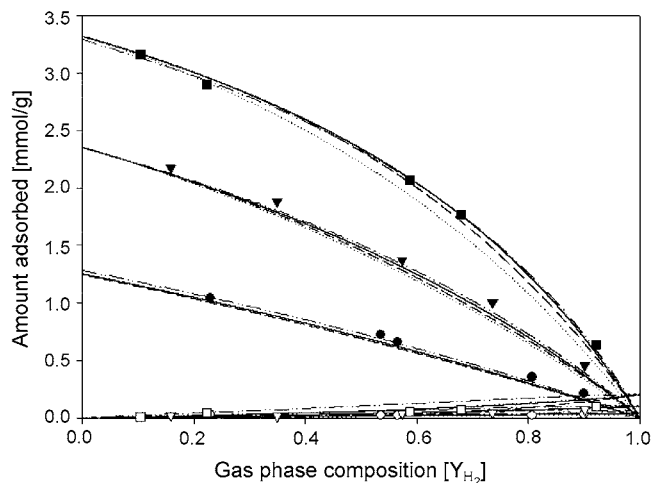
흡착 분리 공정을 구성하는 계는 혼합물형태로 존재하기 때문에 실제 공정조건하에서 흡착평형의 실험과 해석이 중요하게 작용한다. 현재까지 제시되고 있는 흡착평형모델들은 단순계에 대해서 잘 적용되지만 범용적으로 이용될 수 있는 모델들은 제한되어 있다. 그러므로 기존의 모형에 대한 적용성을 평가하는 것이 중요하며, 이에 대해 확인하는 절차가 따르게 된다.

혼합기체의 흡착평형은 단일성분 흡착데이터로부터 얻은 매개변수만을 사용하여 각 모델에 의해 예측하였고, 실험값과 비교함으로써 모델식들을 평가하였다. 모델식들은 여러 흡착 모델 중 많은 문헌을 통해서 우수성이 나타나고 대표적인 확대 Langmuir 모델과 LRC 모델로 불리는 확대 L-F 모델, IAST, F-H VSM을 적용하여 각 모델식의 예측성을 평가하였다. F-H VSM의 경우 상압이상의 압력이므로, 기상의 비이상성을 고려하기위한 fugacity계수를 virial 상태방정식으로 고려하였다. 또한, IAST에서는 단일성분 모델 중 가장 나은 결과를 보여주는 L-F 모델을 적용하여 전개압을 계산하는데 사용하였다.

H_2/CH_4 이성분계 혼합기체의 흡착평형을 예측한 결과와 실험을 통해 얻어진 흡착량을 Fig. 5-7에 나타내었다. 각각은 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K의 온도 조건과 압력을 달리하여 조성의 변화에 따른 실험결과 및 예측선이다. 실험범위 내에서 흡착량에 대한 모형은 IAST와 F-H VSM이 확대 Langmuir 모델과 L-F 모델보다 더 좋은 근사성을 보여준다. 메탄의 흡착량의 경우 모든 모델식이 큰 오류를 범하지 않고 거의 일치하였다. 하지만, 수소의 경우에는 절


Fig. 5. Equilibrium diagram for binary mixture of Hydrogen and Methane at 293.15 K.

●, 2 atm; ▼, 5 atm; ■, 10 atm; Close symbols; CH₄, Open symbols; H₂; —, Extended Langmuir; ···, Extended L-F; --, IAST; - · - ·, F-H VSM.


Fig. 6. Equilibrium diagram for binary mixture of Hydrogen and Methane at 303.15 K.

●, 2 atm; ▼, 5 atm; ■, 10 atm; Close symbols; CH₄, Open symbols; H₂; —, Extended Langmuir; ···, Extended L-F; --, IAST; - · - ·, F-H VSM.

대흡착량이 매우 적어 실험적인 오차가 발생하고, 메탄과의 비이상성이 작용하여 상대적으로 적게 흡착되는 수소의 흡착에 영향을 미쳤을 것이라 사료된다.

H_2/C_2H_4 이성분계 혼합기체의 흡착평형을 H_2/CH_4 이성분계와 마찬가지로 Fig. 8-10에 나타내었다. 이 계에서는 확대 L-F 모델이 가장 좋은 예측결과를 보여주고 있으나 에틸렌의 예측곡선을 볼 때 실험값보다 높게 예측하는 것으로 나타나고 있다. 이는 에틸렌 단일성분으로부터 부정확한 매개변수들이 얻어지고 특히 정확한 Henry's constant를 구할 수 없다는 점에서 혼합물의 흡착량 예측값들은 실험값에서 상당히 벗어날 수 있다. 또한, 이 계는 H_2/CH_4 이성분계보다 선택성 차이가 매우 커 수소의 흡착량의 상대오차가 매우 심하다. 다시 말하면 수소의 절대흡착량이 매우 적어

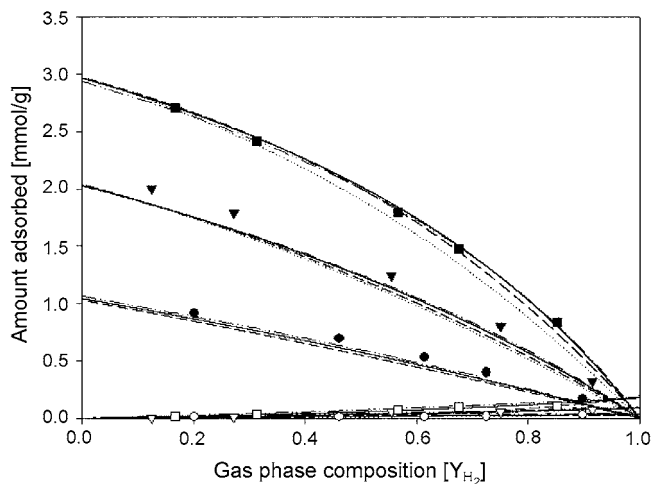


Fig. 7. Equilibrium diagram for binary mixture of Hydrogen and Methane at 313.15 K.

●, 2 atm; ▼, 5 atm; ■, 10 atm; Close symbols; CH₄, Open symbols; H₂; —, Extended Langmuir; ···, Extended L-F; --, IAST; - · - ·, F-H VSM.

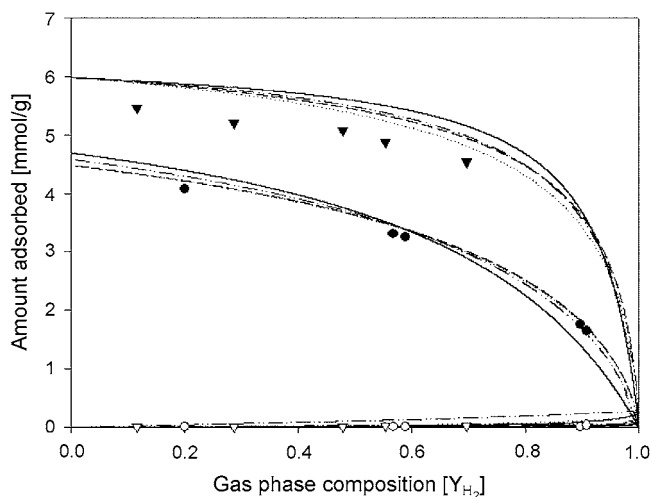


Fig. 8. Equilibrium diagram for binary mixture of Hydrogen and Ethylene at 293.15 K.

●, 2 atm; ▼, 10 atm; Close symbols; C₂H₄, Open symbols; H₂; —, Extended Langmuir; ···, Extended L-F; --, IAST; - · - ·, F-H VSM.

측정의 오차가 크고, 흡착상간의 비이상성이 상당히 큰 것을 간과할 수 없다. H₂/CH₄의 이성분계의 흡착평형이나 Han과 Lee[20]의 H₂/CO 혼합기체의 경우에는 고압에 의해 기상의 영향이 크지 않음을 볼 수 있으나, H₂/C₂H₄의 고압 흡착평형의 상대오차가 크게 나타나 압력이 높아짐에 따라 기상의 영향이 크게 작용한 것으로 보인다.

Fig. 11-13은 CH₄/C₂H₄ 이성분계 혼합기체의 흡착평형을 나타낸 것이다. 수소를 포함한 이성분계보다 선택성 차이가 크지 않기 때문에 모델식들의 예측성을 평가하는데 유리하였다. 모델식들은 서로 다른 예측선을 보여주고 있는데 각 모델식에서 Henry's constant의 부정확성과 순수 성분 흡착등온식에서의 오차에 의해 나타나는 현상으로 사료된다. 이성분계 흡착평형량을 볼 때 상대적으로 강 흡

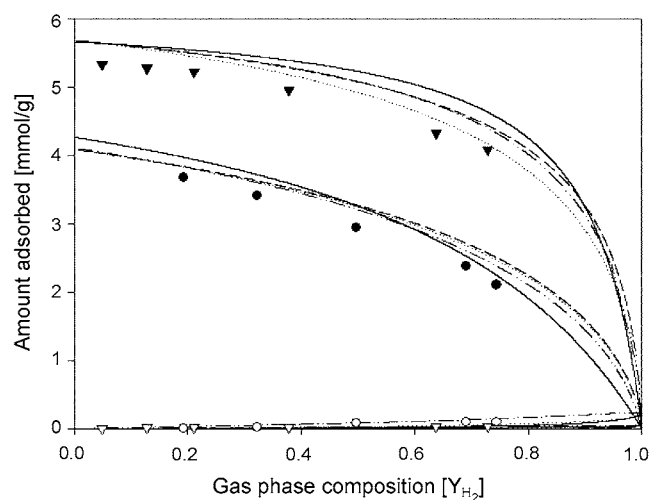


Fig. 9. Equilibrium diagram for binary mixture of Hydrogen and Ethylene at 303.15 K.

●, 2 atm; ▼, 10 atm; Close symbols; C₂H₄, Open symbols; H₂; —, Extended Langmuir; ···, Extended L-F; --, IAST; - · - ·, F-H VSM.

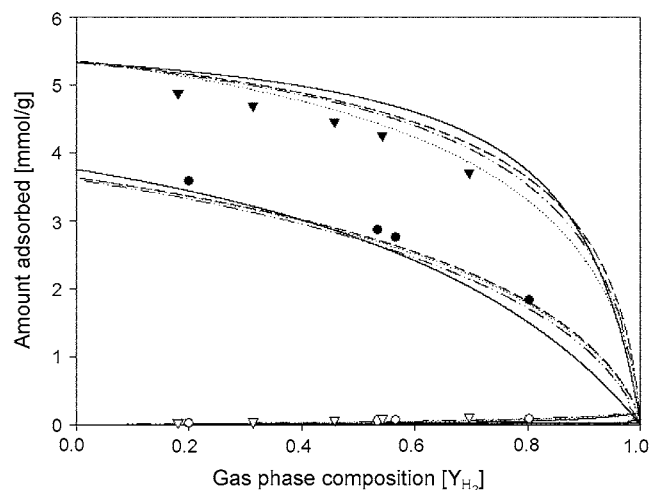


Fig. 10. Equilibrium diagram for binary mixture of Hydrogen and Ethylene at 313.15 K.

●, 2 atm; ▼, 10 atm; Close symbols; C₂H₄, Open symbols; H₂; —, Extended Langmuir; ···, Extended L-F; --, IAST; - · - ·, F-H VSM.

착질인 에틸렌의 경우에는 확대 L-F 모델이 가장 좋은 예측결과를 보여 주고 있으며, 약 흡착질인 메탄의 경우에는 확대 Langmuir 모델이 가장 좋은 예측결과를 보여준다. 이와는 다르게 313.15 K에서는 강 흡착질의 흡착은 확대 L-F 모델식이 좋은 예측을 보였지만, 약 흡착질의 흡착은 IAST가 가장 적은 오차를 보여주고 있다. 이 계에서도 고압에서의 흡착평형은 압력에 의한 기상의 영향이 상당히 작용하는 것으로 보인다. Buss[23]는 활성탄에서의 CH₄/CO₂의 이성분 흡착평형을 측정하였는데 IAST가 좋은 예측성을 가지고 있지만 예측값보다 적은 실험값을 얻을 수 있음을 보여주고 있다. 본 실험에서도 모델들은 흡착량의 실험값이 예측값보다 적지만 모델식들은 그 실험값을 잘 추정하고 있다.

각 모델의 흡착상과 기상의 조성에 대한 오차를 Fig. 14-17에 나

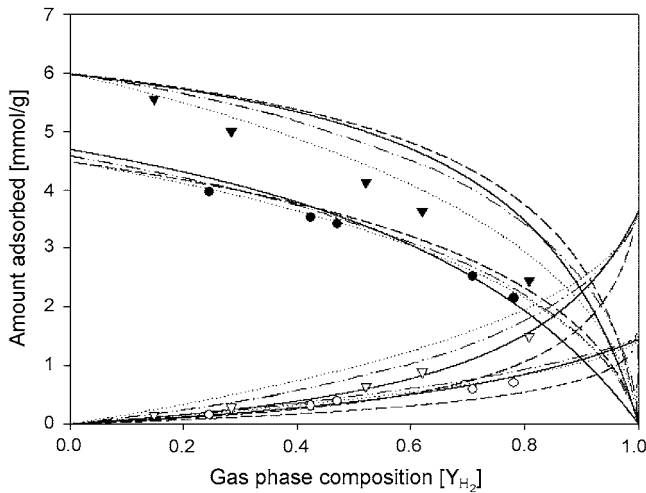


Fig. 11. Equilibrium diagram for binary mixture of Methane and Ethylene at 293.15 K.

●, 2 atm; ▼, 10 atm; Close symbols; C₂H₄, Open symbols; CH₄; —, Extended Langmuir; ···, Extended L-F; —, IAST; - · -, F-H VSM.

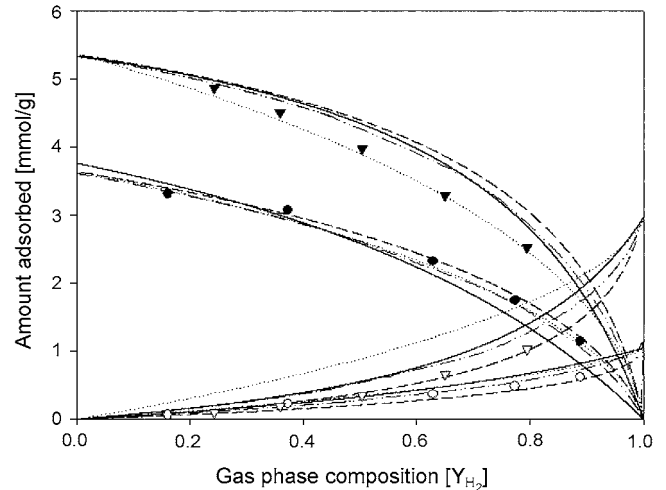


Fig. 13. Equilibrium diagram for binary mixture of Methane and Ethylene at 313.15 K.

●, 2 atm; ▼, 10 atm; Close symbols; C₂H₄, Open symbols; CH₄; —, Extended Langmuir; ···, Extended L-F; —, IAST; - · -, F-H VSM.

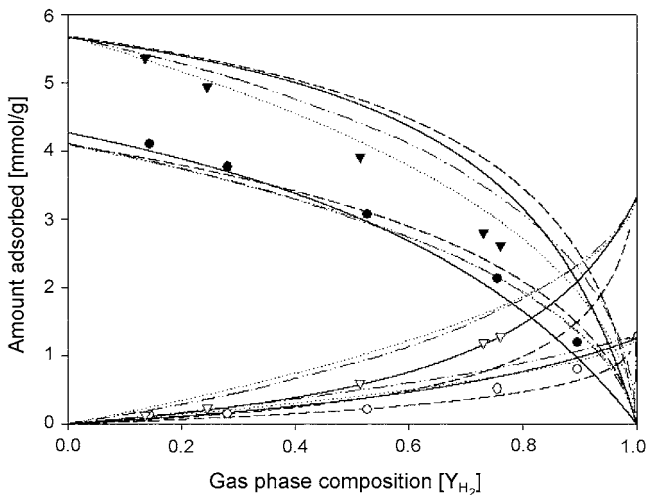


Fig. 12. Equilibrium diagram for binary mixture of Methane and Ethylene at 303.15 K.

●, 2 atm; ▼, 10 atm; Close symbols; C₂H₄, Open symbols; CH₄; —, Extended Langmuir; ···, Extended L-F; —, IAST; - · -, F-H VSM.

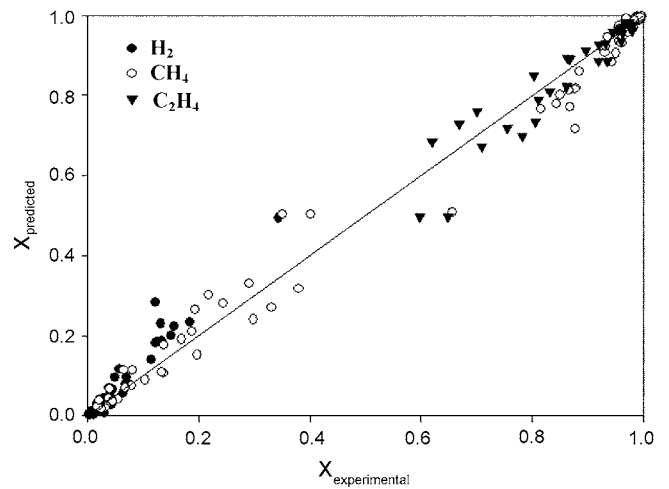


Fig. 14. Comparison of adsorbed phase composition by Langmuir model for several binary mixture.

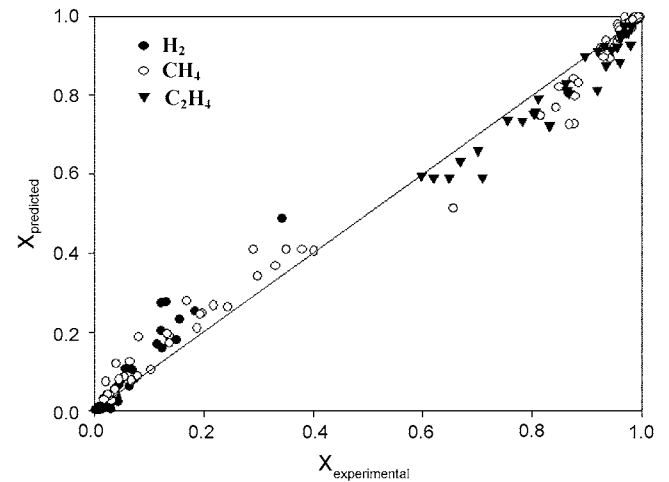


Fig. 15. Comparison of adsorbed phase composition by L-F model for several binary mixture.

타나었다. 전반적으로 확대 L-F 모델과 IAST가 가장 잘 예측하는 것으로 보이며, F-H VSM의 경우에는 기상의 조성에 대한 상대오차로 나타내어 다른 모델보다 많이 벗어나는 것으로 보이거나 다른 모델들과 오차를 나타내는 방법의 차이로 볼 수 있다. 흡착량의 그래프에서 보면, 다른 모델식과 비슷한 오차를 보이는 것을 알 수 있다.

수소를 제외한 다른 성분의 흡착평형을 예측한 모델식들은 약 15% 이내의 평균 오차를 보여주고 있다. 보통 다성분 흡착평형의 예측은 20% 이상의 평균 오차를 나타내는 것을 볼 때 전반적으로 모델식들은 좋은 예측성을 가지고 있는 것으로 보인다. H₂/CH₄의 이성분 흡착평형에서는 모든 모델식이 비슷한 예측 결과를 보여주지만 다른 계인 H₂/C₂H₄와 CH₄/C₂H₄의 이성분 흡착평형에서는 4가지의 모델식이 서로 다른 예측결과를 가져오는데 이는 수소와

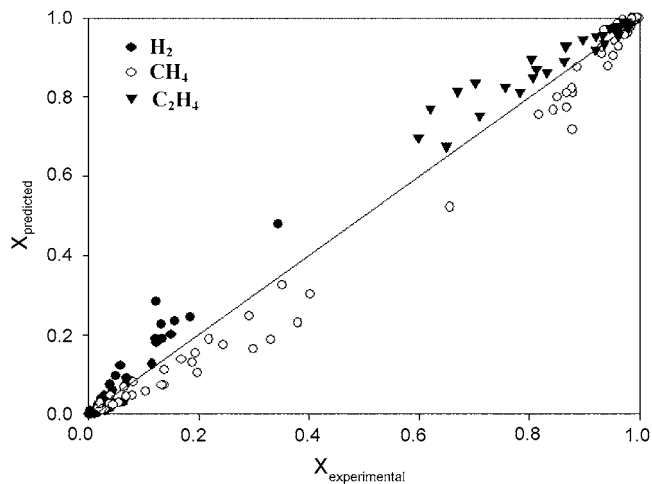


Fig. 16. Comparison of adsorbed phase composition by IAST for several binary mixture.

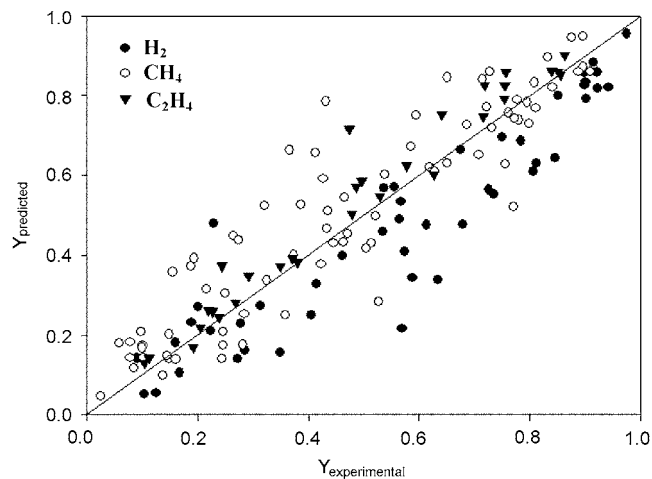


Fig. 17. Comparison of adsorbed phase composition by F-H VSM for several binary mixture.

메탄의 경우 순수 기체의 흡착등온선이 모든 모델식에서 좋은 결과를 보여주고 있지만 에틸렌의 순수기체 모델식들은 서로 다른 예측을 한 결과로 사료된다. H_2/CH_4 이성분의 경우 두 성분간의 비이상적인 거동에 대한 영향이 적은 것으로 사료되지만 에틸렌이 포함된 계에서는 흡착질간의 비이상성이 상당히 작용하는 것으로 보인다. 수소의 경우에는 실험값과 상당한 오차가 발생하였는데 이는 수소의 절대흡착량이 적은 결과로 실험에 대한 오차를 무시할 수 없음을 알 수 있다.

식의 간략성으로 실제 설계 및 공정모사에 많이 사용되고 있는 확대 L-F 모델은 이론적인 근거가 미약하지만 매우 좋은 예측결과를 보여주고 있다. 용액열역학 모형 중 이상 흡착 용액 모델과 빈자리 용액 모델이 가장 일반적으로 이용되지만 혼합물의 비이상성이 큰 경우에 좋은 예측결과를 보여주기 힘들고, 계산 과정이 복잡함에 비해 그 정확도가 떨어진다[20]. 단일성분 흡착데이터만을 가지고 혼합성분의 흡착평형을 예측하는데 있어 흡착상의 비이상성을 보다 정확하게 고려하여야 할 것이라 사료된다.

5. 결 론

활성탄 흡착제에 수소, 메탄, 에틸렌의 순수 기체 흡착 데이터를 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K에서 18 atm 압력 이하에서 측정하였다. Extended Langmuir, L-F 모델, IAST 그리고 F-H VSM을 이용하여 단일기체 흡착등온선으로부터 혼합기체 흡착 데이터의 예측 평가 하였다. 순수 기체 흡착에서는 흡착등온식이 선형적인 수소에서는 Langmuir 모델식이 가장 좋은 결과를 보여주었다. 혼합기체의 흡착평형은 H_2/CH_4 이성분계에서는 비이상성이 적은 거동을 보이며, 에틸렌이 포함된 계에서는 고압에 의해 기상의 영향과 비이상적인 거동을 하였다. 또한, 예측 모델식들에 대해 평균오차로 비교해 본 결과 IAST와 확대 L-F 모델이 우수한 예측결과를 보였고, 계산성의 편리성으로 확대 L-F 모델이 흡착공정모사에 적용하는데 많이 이점을 가지고 있다.

사용기호

$\bar{a}_i$	: partial molar area
A	: surface area of adsorbent [m^2/g]
B	: Langmuir and Langmuir-Freundlich constants [$1/atm$]
b_i	: henry's law constant of component i [$mmol/g \cdot atm$]
n	: Langmuir-Freundlich constants
N	: number of component
P	: total pressure [atm]
$P_i^0(\pi)$	: equilibrium pressure of component i corresponding to spreading pressure [atm]
q	: equilibrium moles adsorbed [$mmol/g$]
q_m	: maximum equilibrium moles adsorbed and total moles adsorbed of mixture [$mmol/g$]
q_i^∞	: limiting amount adsorbed of pure component i [$mmol/g$]
q_m^∞	: limiting amount adsorbed of mixture i [$mmol/g$]
q_t	: total adsorbed amount [$mmol/g$]
R	: universal gas constant [$kcal/mol \cdot K$]
T	: temperature [K]
V^{calcd}	: amount adsorbed calculated [$mmol/g$]
V^{obsd}	: experimental amount adsorbed [$mmol/g$]
y_i	: gas phase mole fraction of component [i]
x_i	: adsorbed phase mole fraction of component [i]
Z	: compressibility factor

그리스문자

α_{ij}	: parameter describing nonideality in adsorbed phase induced by interaction between species i and j
γ_i	: activity coefficient of component [i]
γ_i^s	: activity coefficient of component i in vacancy solution
θ	: fraction of limiting adsorption
π	: surface spreading pressure [N/m]
Π	: modified spreading pressure
ϕ_i	: fugacity coefficient of component i in gas phase

아래첨자

- i, j, k : component [i, j, k]
 m : mixture
 v : vacancy

참고문헌

1. Jang, D. G., Shin, H. S., Kim, J. N., Cho, S. H. and Suh, S. S., "An Analysis on Multibed Process for Hydrogen Purification," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(6), 882-889(1999).
2. Park, J. H., Kim, J. N. and Cho, S. H., "Performance Analysis of Four-Bed H₂ PSA Process Using Layered Beds," *AICHE J.*, **46**(4), 790-802(2000).
3. Sircar, S. and Kurma, R., "Adiabatic Adsorption of Bulk Binary Gas Mixtures: Analysis by Constant Pattern Model," *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, **22**(2), 271-280(1983).
4. Yang, J. Y., Han, S. S., Cho, C. H. and Lee, H. J., "Numerical Simulation of Adsorption Bed and Bed Dynamics for H₂/CO Gas Mixture," *HWAHAK KONGHAK*, **33**(1), 56-68(1995).
5. Yang, J. Y., Cho, C. H., Baek, K. H. and Lee, H. J., "Comparison of One-bed and Two-bed H₂ PSA Using Zeolite 5A," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(4), 545-551(1997).
6. Yang, R. T., "Gas Separation by Adsorption Processes," Butterworth, Boston, MA(1987).
7. Serban, M., Lewis, M. A. and Marshall, C. L., "Hydrogen Production by Direct Contact Pyrolysis of Natural Gas," *Energy & Fuels*, **17**(3), 705-713(2003).
8. Ritter, J. A. and Yang, R. T., "Equilibrium Adsorption of Multicomponent Gas Mixture at Elevated Pressures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**(8), 1679-1686(1987).
9. Valenzuela, D. P. and Myers, A. L., "Adsorption Equilibrium Data Handbook," Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ(1989).
10. Myers, A. L. and Prausnitz, J. M., "Thermodynamics of Mixed Gas Adsorption," *AICHE J.*, **11**(1), 121-127(1965).
11. Suwanayuen, S. and Danner, R. P., "A Gas Adsorption Isotherm Equation Based on Vacancy Solution Theory," *AICHE J.*, **26**(1), 68-76(1980).
12. Suwanayuen, S. and Danner, R. P., "Vacancy Solution Theory of Adsorption From Gas Mixtures," *AICHE J.*, **26**(1), 76-83(1980).
13. Ahmadpour, A., Wang, K. and Do, D. D., "Comparison of Models on the Prediction of Binary Equilibrium Data of Activated Carbons," *AICHE J.*, **44**(3), 740-752(1998).
14. Ruthven, D. M., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes," Wiley, New York(1984).
15. Yun, J. H., Park, H. C. and Moon, H., "Multicomponent Adsorption Calculations Bases on Adsorbed Solution Theory," *Korean J. of Chem. Eng.*, **13**(3), 246-254(1996).
16. Yun, J. H., Choi, D. K. and Kim, S. H., "Equilibria and Dynamics for Mixed Vapors of BTX in an Activated Carbon Bed," *AICHE J.*, **45**(4), 751-760(1999).
17. Talu, O. and Zwiebel, I., "Multicomponent Adsorption Equilibria of Nonideal Mixtures," *AICHE J.*, **32**(8), 1263-1276(1986).
18. Cochran, T. W., Kabel, R. L. and Danner, R. P., "Vacancy Solution Theory of Adsorption Using Flory-Huggins Activity Coefficient Equations," *AICHE J.*, **31**(2), 268-277(1985).
19. Kim, J. W., Moon, J. K. and Lee, H. J., "The Prediction of Binary Gas Mixture Adsorption Equilibria from Single Component Adsorption Isotherms Based on Vacancy Solution Model," *HWAHAK KONGHAK*, **27**(3), 245-251(1989).
20. Han, S. S. and Lee, H. J., "A study on Adsorption Equilibrium of H₂/CO Mixture at Elevated Pressure," *HWAHAK KONGHAK*, **33**(6), 720-733(1995).
21. Choi, B. U., Choi, D. K., Lee, Y. W. and Lee, B. K., "Adsorption Equilibria of Methane Ethane, Ethylene, Nitrogen, and Hydrogen onto Activated Carbon," *J. Chem. Eng. Data*, **48**(3), 603-607(2003).
22. Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E. and Teller E. J., "On Theory of The Van der Waals Adsorption Gases," *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723-1732(1940).
23. Buss, E., "Gravimetric Measurement of Binary Gas Adsorption Equilibria of Methane-Carbon Dioxide Mixtures on Activated Carbon," *Gas Separation & Purification*, **9**(3), 189-197(1995).