

혼합기체의 경쟁흡착특성을 반영한 흡착등온식에 대한 연구

장철수, 이성진

탄소하나화학공업의 출발물질인 메타놀을 석탄가스화에 의하여 생산하는데서 변성가스와 같은 혼합기체를 분리 및 정제하는 압력요동흡착(PSA)법을 적극 리용하고있다.

PSA법에 의한 혼합기체의 분리 및 정제공정을 합리적으로 설계하고 운영하는데서 PSA 과정을 모의해석하는것이 중요한 문제로 제기되는데 여기서 먼저 혼합기체의 경쟁흡착특성을 반영한 흡착등온식을 모형화하여야 한다.

우리는 혼합기체에 대한 선행흡착등온식에서는 원만히 반영할수 없었던 여러가지 기체들사이의 경쟁흡착특성을 반영한 흡착등온식을 모형화하였다.

1. 경쟁흡착특성을 반영한 흡착등온식의 모형화

다성분혼합기체에 대한 흡착등온식에는 Markham-Benton식, Langmuir-Freundlich식, Redlich-Peterson-Seidel식, BET식 등[1-4]이 있지만 흡착되는 기체분자사이와 흡착층사이 호상작용을 무시한것으로 하여 일부 기체성분들사이에 일어나는 경쟁흡착특성을 원만히 반영하지 못하게 된다.

우리는 다성분혼합기체에 대한 흡착관계가 이미 잘 알려진 Markham-Benton다분자흡착등온식

$$q_i^* = K_i q_i^s P_i / \left(1 + \sum_{j=1}^n K_j P_j \right) \quad (1)$$

에서 i 째 성분의 평형흡착량 q_i^* 이 분압 P_j 에 의하여 표현되는데 어떤 성분이 다른 성분들과 호상작용하는 관계에 있으면 그 성분이 i 째 성분의 포화흡착량을 변화시킨다고 보았다.

다른 성분들과 호상작용하는 성분을 j 째 성분이라고 하고 이 성분의 농도와 포화흡착량 q_i^s 사이에는 2차함수관계

$$q_i^s = a_{2ij} + a_{3ij} C_{ij} + a_{4ij} C_j^2 \quad (2)$$

에 있다고 보고 분압이 $P_j = C_j RT$ 이고 파라메터의 온도의존성을 고려하면

$$q_{ij}^* = a_{1ij} TC_i (a_{2ij} + a_{3ij} C_{ij} + a_{4ij} C_j^2) / \left(1 + \sum_{k=1}^n a_{1kj} TC_k \right) \quad i = \overline{1, n} \quad (3)$$

$$a_{1ij} = A_{1ij} + B_{1ij} / (T + C_{1ij}) \quad i = \overline{1, 4}$$

와 같은 식이 얻어진다.

이 식은 i 째 성분의 포화흡착량이 j 째 성분의 농도에 관계된다고 보았으므로 i 째 성분과 j 째 성분사이의 경쟁흡착관계를 반영하는것으로 된다.

엄밀한 의미에서 식 (3)에서 평형흡착량 q_{ij}^* 은 평형흡착량이 아니라 단위체적에 대한 평형흡착량으로서 성분흡착평형농도이다.

2. 경쟁흡착특성을 반영한 흡착등온식의 정확성검증

우리는 식 (3)이 경쟁흡착특성이 있는 다성분혼합기체의 평형흡착등온관계를 잘 반영한다는것을 확증하기 위하여 활성알루미나와 13X분자채에서 수분과 탄산가스의 경쟁흡착특성을 연구하였다.

파라미터추정에서 일부 자료들은 선행연구[2-4]들에서 소개된 측정자료들을 리용하여 예상하는 방법으로 보충하였다.

활성알루미나와 13X분자채에 대하여 수분과 탄산가스가 다성분흡착할 때의 평형흡착량에 대한 측정 및 예상자료에 의하여 비선형파라미터추정법으로 추정한 식 (3)의 파라미터값들은 표와 같다. 여기서 측정값과 계산값과의 정확성은 평균상대오차(ARE)로 평가하였다.

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left| \frac{y^{\text{exp}} - y^{\text{cal}}}{y^{\text{exp}}} \right| \quad (4)$$

표. 추정된 다성분흡착등온식의 파라미터

흡착제	흡착성분		No.	A	B	C	ARE/%
종류	주목성분	공존성분					
활성 알루 미나	수분	탄산 가스	1	-6.287 90·10 ⁻¹⁵	3.890 11	2.044 45·10 ⁻¹⁰	2.276
			2	-1.693 53·10 ³	4.468 49·10 ⁵	-2.513 06·10 ²	
			3	8.560 08	-2.036 01·10 ³	-2.566 82·10 ²	
			4	-5.052 41·10 ⁻²	11.119 30	-2.608 52·10 ²	
	탄산 가스	수분	1	-1.385 45·10 ⁻¹⁴	18.733 30	8.323 59·10 ⁻¹¹	2.941
			2	-16.259 40	3.685 84·10 ³	-2.544 10·10 ²	
			3	1.360 12·10 ⁻¹	-28.890 10	-2.586 67·10 ²	
			4	-2.883 30·10 ⁻⁴	5.821 55·10 ⁻²	-2.621 03·10 ²	
13X 분자채	수분	탄산 가스	1	-6.283 66·10 ⁻¹⁶	3.086 72	5.150 26·10 ⁻¹¹	2.703
			2	-1.178 06·10 ³	7.572 09·10 ⁵	-2.241 44·10 ²	
			3	18.664 30	-7.541 11·10 ³	-2.351 88·10 ²	
			4	-7.707 49·10 ⁻²	24.507 40	-2.443 74·10 ²	
	탄산 가스	수분	1	4.666 11·10 ⁻⁶	13.984 70	-3.980 36·10 ⁻²	3.057
			2	-1.835 22·10 ²	6.704 74·10 ⁴	-2.269 10·10 ²	
			3	1.339 66	-4.044 66·10 ²	-2.386 61·10 ²	
			4	-2.083 62·10 ⁻³	5.502 43·10 ⁻¹	-2.474 81·10 ²	

표에서의 파라미터는 식 (3)에서 기체농도 C와 평형흡착농도 q_{ij}^* 의 단위를 mol/m³로, 절대온도 T의 단위를 K으로 볼 때의 값이다.

표에서 보는바와 같이 평균상대오차는 2~3%정도로서 경쟁흡착관계에 있는 성분들의 흡착특성을 식 (3)에 의하여 잘 반영할수 있다는것을 알수 있다.

맺 는 말

경쟁흡착특성이 있는 혼합기체성분들의 평형흡착관계를 반영할수 있는 흡착등온식을 새롭게 제기하였다. 평균상대오차는 2~3%정도로서 경쟁흡착관계에 있는 성분들의 흡착특성을 잘 반영한다.

참 고 문 헌

- [1] M. Clausse; Chem. Eng. Sci., **59**, 3567, 2004.
- [2] L. F. Albright; Albrights Chemical Engineering Handbook, CRC Press, 1132~1171, 2008.
- [3] R. T. Yang; Adsorbents Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, 17~53, 2003.
- [4] M. Douglas Levan; Adsorption and Ion Exchange, McGraw-Hill, 172~181, 2008.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

On the Adsorption Isothermal Equation Revealing the Competitive Adsorbability of Mixing Gas

Jang Chol Su, Ri Song Jin

This paper presents a new adsorption isothermal equation to reflect the relationship of equilibrium adsorption of the components of mixing gas with competitive adsorbability.

As a modeling calculation result, the newly proposed adsorption isotherm well reflects adsorbability of the elements with competitive adsorption relationship as the mean relative error is 2~3%.

Key words: competitive adsorption, adsorption isothermal equation, adsorption kinetic model