

비이상계에서의 다성분 흡착 평형 계산

윤정호, 이재욱, 박홍철, 문희
전남대학교 공업화학과

Calculation of multi-component adsorption equilibria for non ideal system

Jeong Ho Yun, Jae Wook Lee, Heung Chul Park, Hee Moon
Department of Chemical Technology
Chonnam National University
Kwang-Ju, 500-757

서론

흡착 대상 혼합물을 이상용액으로 가정한 IAST(Ideal Adsorbed Solution Theory)는 오직 단일 성분 흡착 평형 관계만을 이용하여 혼합물의 흡착 거동을 예측하는 열역학적 근거를 지닌 이론으로 실제 흡착 공정의 해석 및 설계에 많이 사용되어 왔다. 그러나 IAST의 결과를 실험 결과와 비교하면 적지 않은 차이가 있음을 알 수 있다. 그러한 차이에 대한 요인은 흡착상에서의 에너지적 불균일성(heterogeneity)과 흡착 물질간의 비이상성(nonideality)[1,2,3], 그리고 실험 결과로부터 단일 성분 흡착 평형 관계의 예측에 있어 이론적 흡착등온식의 부정확성에 기인한다 할 수 있다[4].

따라서, 다성분 흡착 평형을 정확하게 예측하기 위해 선행되어야 할 과제는 흡착상의 불균일성과 흡착 물질들 사이에서 기인되는 비이상성을 고려하고, 단일 성분의 흡착 평형 관계를 잘 나타낼 수 있는 흡착등온식을 다성분 흡착 평형 계산에 도입하는 것이다.

이러한 개념을 바탕으로 계산을 수행한 결과 실험 결과를 잘 설명할 수 있음을 확인하였다.

이론

1. I.A.S.T. (Ideal Adsorbed Solution Theory)

$$Py_i = x_i p_i^0 (\Pi^*) \quad (1)$$

$$\Pi^* = \frac{\pi A}{RT} = \int_0^{p_i^0} \frac{q_i^0}{p_i} dp_i \quad (2)$$

where, $q_i^0 = q_i^0(p_i^0)$, adsorption isotherm

Π^* = modified spreading pressure at equilibrium

흡착계에서 평형을 나타내고 있는 (1)식에서 왼쪽 부분은 adsorbate phase, 오른쪽 부분은 adsorbed phase를 나타내고 있다.

흡착이 평형에 도달했을 때,

$$\pi_1 = \pi_2 = \pi_3 = \dots = \pi_n = \pi \quad (3)$$

(2)식으로부터,

$$\Pi^* = f(p_i^0) \quad (4)$$

$$p_i^0 = f^{-1}(\Pi^*) \tag{5}$$

$$f(p_i^0) - \Pi^* = 0 \tag{6}$$

이러한 관계식으로부터 p_i^0 를 구할 수 있고, 그에 따라 평형에 이른 흡착상에서의 물질간의 몰분율, x_i 를 구할 수 있다[5].

2. R.A.S.T. (Real Adsorbed Solution Theory)

흡착 물질을 이상용액으로 가정한 I.A.S.T.를 실제 다성분 흡착 계산에 적용하는 데에는 무리가 있다고 여러 연구자들에 의해 보고 되어 왔고[1,2,3,6], 따라서 이상 거동으로부터 벗어나는 비이상성을 수식화 하여 I.A.S.T.에 접목시킴으로써 보다 정확하게 다성분 흡착 평형량을 예측할 수 있다.

$$Py_i\Phi_i = \gamma_i x_i f_i^0(\Pi^*) \tag{7}$$

(7)식은 기상에서의 흡착 물질의 거동을 이상적으로 가정하고 실제 흡착이 응용될 수 있는 저압 ($P \rightarrow 0$)에서 (8)식과 같이 간략화 된다[5].

$$Py_i = \gamma_i x_i p_i^0(\Pi^*) \quad (\text{constant T}) \tag{8}$$

여기서 γ_i 는 흡착상에서 물질간의 활동도 계수(activity coefficient)로서 흡착계에서의 이상성에서 벗어나는 정도를 나타낸다[5].

$$\gamma_i = \frac{Py_i}{x_i p_i^0(\Pi^*)} \tag{9}$$

$$\frac{g_i^E}{RT} = \ln \gamma_i \tag{10}$$

(10)식과 같이 활동도 계수를 표현하는데 많은 식들이 제안되어 왔으나 이번 계산에서는 Wilson 식과 UNIQUAC식을 사용하였다[7].

3. SPD (Spreading Pressure Dependent) Model with R.A.S.T.

R.A.S.T.에 근거한 다성분 혼합물의 흡착 평형 모델은 일정 온도에서 조성의 변화에 따른 활동도 계수에 의존한다. 그러한 활동도 계수를 나타낼 수 있는 식은 단지 spreading pressure가 일정할 때 평형 관계를 갖는 흡착 물질의 조성을 나타내기 위해 사용된다. 그러나 실제로 평형으로 도달하기까지의 흡착 과정에서 spreading pressure가 항상 일정할 것이라고 보기는 어렵다. 예를 들면 기상 흡착 실험에서 기상의 압력은 보통 알고 있는 것이 상례이다. 그러나 기상의 압력이 일정하게 유지 된다 하더라도 흡착이 진행되고 있는 단계에서의 spreading pressure는 조성에 의존하게 될 것이다. Talu는 기존의 R.A.S.T.가 지니고 있는 이러한 열역학적 불합리성을 극복하기 위해 SPD model을 제안하였다[2].

SPD model for Wilson equation

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \left[1 - e^{-\Pi^*} \right] \left\{ - \sum_i \left[x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \right] \right\} \tag{11}$$

$$\ln \gamma_i = \left[1 - e^{-C\Pi^*} \right] \left\{ 1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_k \left(\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \right) \right\} \quad (12)$$

where C is a adjustable parameter

(11), (12)식에서와 같이 spreading pressure의 변화에 근거한 활동도 계수의 고려는 $\Pi^* \rightarrow 0$ 이 되는 조건에서 $\gamma_i \rightarrow 1$ 을 만족하는 올바른 경계 조건을 만족하게 되고[8], 매개변수가 3개로 늘어나게 됨으로 평형 실험 결과에서 나타나는 비이상성이 비록 복잡한 형태를 갖는다 할지라도 유연한 적합성을 지니게 한다.

결과 및 토론

Talu등의 2성분 데이터[2]와 Costa등의 3성분 데이터[1]를 각각 처리한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. 다성분 흡착 평형 계산 시 순수 성분들의 흡착 등온식 선정에 있어 평형 관계를 잘 설명하고 있는 등온식을 사용해야 한다..
2. 비이상성의 고려를 위해 선행되어야 하는 2성분간의 흡착 평형 결과로부터의 실험적 spreading pressure 계산이 열역학적이거나 수치적으로 타당해야 한다.
3. 비이상계에서의 R.A.S.T.를 이용한 다성분 흡착 평형 계산시 활동도 계수의 계산을 위한 식들(Wilson, UNIQUAC)간의 정확도에 있어, UNIQUAC의 사용이 불편함에 비추어 활동도 계수의 정확도에 크게 기여한다고 볼 수 없다.
4. Talu와 Myers의 SPD model[2,8]의 정확도를 평가하는데 있어 순수 성분의 흡착 등온식을 정확히 고려치 않으면 오히려 기존의 R.A.S.T방법에 비해 못한 결과를 초래할 수도 있다.

Fig. 1. Experimental and calculated activity coefficients for Costa's binary equilibrium data[1].

(obtained binary interaction parameters are; wilson equation ($\Lambda_{12} = 2.611$, $\Lambda_{21} = 0.383$); UNIQUAC equation ($\tau_{12} = 0.656$, $\tau_{21} = 1.658$))

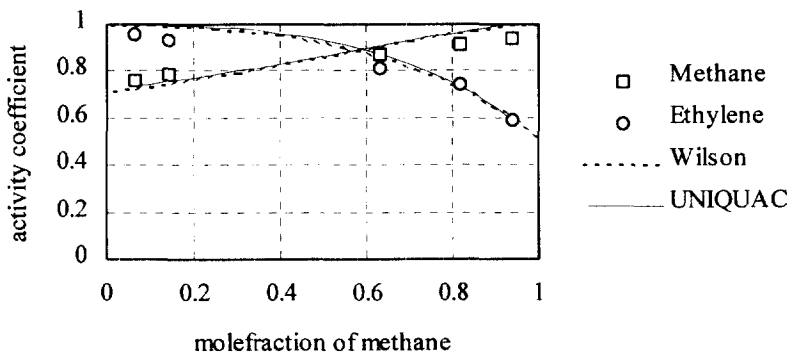


Table 1. Experimental and calculated equilibrium data for Costa's ternary mixture[1].
(X(1)-Methane, X(2)-Ethylene, X(3)-Ethane)

experimental			I.A.S.T**			R.A.S.T (not SPD)**		
X (1)	X (2)	X (3)	X (1)	X (2)	X (3)	X (1)	X (2)	X (3)
0.376	0.309	0.315	0.296	0.388	0.316	0.343	0.354	0.303
0.276	0.239	0.485	0.204	0.221	0.575	0.258	0.213	0.529
0.275	0.480	0.245	0.204	0.589	0.207	0.256	0.536	0.208
0.161	0.417	0.422	0.104	0.351	0.545	0.150	0.333	0.517
0.113	0.582	0.305	0.078	0.629	0.293	0.114	0.594	0.292
0.113	0.293	0.594	0.075	0.312	0.613	0.114	0.301	0.585
0.091	0.445	0.464	0.061	0.456	0.483	0.095	0.437	0.468
mean error			29.60	12.64	10.68	5.05	9.13	8.19

Table 2. Experimental and calculated equilibrium data for Talu's binary mixture[5].
(X(1)-Propane, X(2)-Carbondioxide, Myers' results are from ref. [8])

experimental		I.A.S.T**		Myers' (SPD)*		not SPD**		SPD**	
X (1)	X (2)	X (1)	X (2)	X (1)	X (2)	X (1)	X (2)	X (1)	X (2)
0.712	0.288	0.824	0.176	0.756	0.244	0.662	0.338	0.716	0.284
0.651	0.349	0.815	0.185	0.665	0.335	0.639	0.361	0.656	0.344
0.626	0.374	0.795	0.205	0.634	0.366	0.621	0.379	0.630	0.370
0.594	0.406	0.760	0.240	0.604	0.396	0.596	0.404	0.601	0.399
0.566	0.434	0.719	0.281	0.578	0.422	0.571	0.429	0.575	0.425
0.198	0.802	0.023	0.977	0.184	0.816	0.193	0.807	0.183	0.817
0.423	0.577	0.251	0.749	0.389	0.611	0.388	0.612	0.387	0.613
0.510	0.490	0.547	0.453	0.510	0.490	0.505	0.495	0.507	0.493
0.727	0.273	0.946	0.054	0.751	0.249	0.736	0.264	0.748	0.252
mean error		32.14	38.55	3.54	4.79	2.63	3.87	2.68	2.66

$$mean_error(\%) = \frac{100}{N} \sum_i \frac{|X_i^{exp} - X_i^{cal}|}{X_i^{exp}}$$

* Myers' work with Toth isotherm.

** Our work with Sips isotherm.

참고문헌

- Costa, E., Sotelo, J. L., Calleja, G. and Marron, C.: *AIChE*, **27**, 5 (1981)
- Talu, O. and Zwiebel, I.: *AIChE*, **32**, 1263 (1986)
- Valenzuela, D. P., Myers, A. L., Talu, O. and Zwiebel, I.: *AIChE*, **34**, 397 (1988)
- Richter, E., Schutz, W. and Myers, A. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1609 (1989)
- Myers, A. L. and Prausnitz, J. M.: *AIChE*, **11**, 121 (1965)
- Gamba, G., Rota, R., Storti, G., Carra, S. and Morbidelli, M.: *AIChE*, **35**, 959 (1989)
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R.N. and Azevedo, E. G.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall, Inc., Engelwood Cliffs, New Jersey (1986)
- Myers, A. L.: World Congress III of Chemical Engineering, Tokyo, 8f-305, 902 (1986)