

## 산소와 질소기체의 물질전달계수 측정

민준호, 서성섭  
홍익대학교 화학공학과

### Mass Transfer Coefficients for Oxygen and Nitrogen Gas

Joon-Ho Min, Sung-Sup Suh  
Department of Chemical Engineering, Hong-ik University

#### 서론

PSA와 같은 흡착공정을 모델링하기 위해서는 전달현상에 관한 많은 파라미터들이 주어져야 하는데, 그중에서도 흡착제에 대한 흡착성분의 물질전달계수가 가장 우선적으로 요구되어진다. 본 연구에서는 기체분리를 위한 흡착공정에서 흔히 사용되는 ZMS 5A 흡착제에 대한 순수한 질소와 산소의 압력과 유량변화에 따른 물질전달계수를 구하였다. 실험과 계산의 파파곡선을 서로 비교하였는데, 이론적인 모델식으로는 물질전달의 영향이 linear driving force(LDF)식으로 표현된 모델을 택하였다. 벌크기체 혼합물을 분리하는 시스템에서는 흡착질의 농도가 높아서 등온흡착곡선이 대부분 선형범위를 벗어나기 때문에 비선형 흡착식인 coupled Langmuir isotherm을 사용하였다. 일반적으로 문헌에 나타난 측정방법들은 흡착질의 농도가 낮은 상태의 물질을 사용하고 선형의 등온흡착이 성립되는 범위에서만 적용되어진다. 가스의 농도를 측정하는데 있어서도 G.C.등을 이용한 chromatographic 데이터를 가지고 물질전달계수를 구하는 경우가 많다. 이러한 방법만으로는 흡착질의 농도가 높고 흡착하면서 기체의 속도도 변하는 벌크기체 시스템에서 일어나는 물질전달속도를 예측하는데는 부족하다고 볼 수 있다. 이러한 관점에서 본 실험에서는 실제 공기분리공정에 사용할 수 있는 물질전달계수를 측정하기 위하여 벌크상태의 질소와 산소를 사용하였다. 농도측정방법도 공정이 진행되어지는 동안의 시간에 따른 농도변화를 on-line으로 직접 mass spectrometer를 이용하여 측정하였다. 따라서 본 연구로부터 얻어진 물질전달계수는 실제 공기분리 PSA공정에 보다 더 가까운 조건하에서 측정되었기 때문에 실용적인 가치를 지닌다고 볼 수 있다.

#### 이론

본 연구에서는 등온이며 압력강하가 없는 경우를 대상으로 하였고, 흡착성분들은 coupled Langmuir isotherm을 따른다고 보았다. 확산에 대한 영향을 고려해 주는데는 linear driving force (LDF)식을 이용하였는데, 고체흡착제 내부로 확산이 일어날 때에 기공확산을 표현해 주는 식 대신에 LDF식을 사용하여도 시간에 따른 흡착량 변화가 거의 비슷한 결과로 얻을 수 있음이 잘 알려져 있다. 기공확산 모델에서는 흡착제 안의 위치에 따라 농도가 변하기 때문에 독립변수로서 구형흡착제의 반경 방향으로의 길이

인  $r$  이 필요하였다. 그러나 LDF 모델에서는 흡착제 안에 흡착한 양의 평균값만이 고려되기 때문에 흡착탑 안의 물질수지식에서 필요했던  $z$ 와  $t$  외에 추가로 늘어나는 독립 변수는 없다. 즉 풀어야 할 식이 좀 더 단순해지게 되므로 흡착탑 해석에 LDF 모델이 많이 이용되고 있다.

강하게 흡착하는 성분을 A, 약하게 흡착하는 성분을 B라고 표시할때, 흡착탑 내의 물질수지식은 아래와 같이 표현된다.

$$\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial (u C_A)}{\partial z} + (1-\varepsilon) \frac{\partial n_A}{\partial t} = 0$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_N}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial (u C_N)}{\partial z} + (1-\varepsilon) \frac{\partial n_N}{\partial t} = 0$$

C는 기상의 농도, n은 흡착제 단위 부피당 흡착한 몰수, t는 시간, z는 흡착탑 내 위치,  $\varepsilon$ 는 흡착탑 내 공극율, u는 기체의 탑 내부에서의 속도이다.

흡착속도가 LDF 식을 따른다고 하면,

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = k_A (q_A^* - q_A)$$

$$\frac{\partial q_B}{\partial t} = k_B (q_B^* - q_B)$$

등온흡착식은 binary Langmuir isotherm을 따른다면 다음과 같이 표현되어질 수 있다.

$$q_A^* = \frac{K_A p y}{1 + b_A p y + b_B p(1-y)}$$

$$q_B^* = \frac{K_B p(1-y)}{1 + b_A p y + b_B p(1-y)}$$

여기서 구해진 물질전달계수가 PSA공정의 전산모사에 직접 사용되게 하기 위해서 PSA공정의 해석에 흔히 사용되는 cell모델을 본 연구에서도 사용하였다.

## 실 험

실험장치는 크게 세부분으로 나누어 흡착이 일어나는 반응장치와 시스템전체를 컨트롤하는 제어부, 그리고 온도, 압력, 유속 등의 수치와 결과가스의 조성을 저장하고 출력하는 data acquisition system등으로 구성되어 있다. 흡착탑은 지름 15.7mm, 높이 80cm의 stainless steel로 된 원통형 관 모양이며 흡착제는 ZMS 5A (UOP社, 1/16inch pellet)를 사용하였다. 결과가스의 정량분석에는 mass spectrometer를 이용했다.

실험의 진행은 다음과 같은 순서로 이루어졌다.

- ① 초기설정단계 (setting)
  - 흡착실험단계에서 사용될 원료기체의 유량과 압력을 결정하여 시스템을 일정한 상태로 셋팅한다.
- ② 세정단계 (purging)
  - 초기설정단계에서 정한 상태를 유지하며 흡착제를 재생하고 흡착탑내부를 헬륨으로 채운다.

### ③ 흡착실험단계

- 초기에 설정한 압력과 유량을 확인하며 data aquisition system을 통해 들어오는 데이터를 저장하고 파파곡선을 얻는다.

위의 3단계의 실험을 질소와 산소에 대하여 행하였으며 재생가스로는 모두 헬륨을 사용하였다. 압력은 2, 4, 6, 8, 9atm, 기체유량은 표준상태에서 약 1~3L/min 범위내로 각기 다른 조업조건에서 반복실행하였다.

## 결과 및 토론

순수한 질소와 산소의 물질전달계수(k)를 동적파파실험에 의한 결과와 계산에 의해 얻어지는 파파곡선을 비교하여 구하였다. 계산에는 cell모형을 이용하였는데 cell의 개수와 k값을 변화시켜 가며 실험치와 일치하는 값을 찾았다. Cell 개수는 유량이 많을 때는 40, 적을 때는 60에서 적당한 결과를 얻을 수 있었다. k값의 변화에 의한 파파시간의 변화는 cell 개수에 의한 영향에서 보다 훨씬 크게 나타났다. 이렇게 해서 얻은 k값들을 살펴보면 유량에 따라서는 값의 차이가 크게 나타나지 않고 주로 압력에 의해서만 값이 달라지는 것으로 나타나고 있다. Fig.1과 Fig.2에는 질소에 대한 파파곡선이 나타나있으며 내부기체속도가 빨라짐에 따라 파파시간도 빨라지는 것이 보여진다. 또한 2기압과 6기압에서 유량에 상관없이 k값이 거의 일정한 값으로 계산과 실험이 일치하는 것으로 관찰되었다. Fig.3과 Fig.4에는 무차원 파라미터 유량  $U_{feed}$ 에 따른 물질전달계수가 각 압력에 대해 어떻게 변화되는지 나타내었는데, 유량변화에 거의 상관없이 같은 압력에서는 물질전달계수값이 비슷하게 나타나고 있음을 알 수 있다. Table.1에는 각 압력에서 구한 k값의 평균을 나타내었고, 이를 다시 Fig.5에 표현하였다. Fig.5에서 보이는 것처럼 압력의 변화에 따라서 전체적인 k값은 압력이 높아질수록 감소하면서 점차로 점근값에 가까워지고 있음을 알 수 있다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구과제(KOSEF 941-1100-023-2) 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Ruthven, D.M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, New York(1984)
2. Yang, R.T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths, Boston(1987)
3. Cheng, H.C. and Hill, F.B. AlchE J. 31(1) 95 (1985).
4. M.Ishida and K. Takeuchi. J. of Chem.Eng. of Japan 20(2) 164(1987).
5. K. Chihara and A. Kondo, 3rd World Congress of Chem. Eng., Tokyo, Japan(1986).
6. H.C.Cheng and F.B.Hill, Industrial Gas Separations, ACS Symposium Ser., 223, ACS, Washington DC, 195(1983).
7. S.S.Suh and P.C.Wanket, Chem.Eng.Sci., 44(10), 2407 (1989).

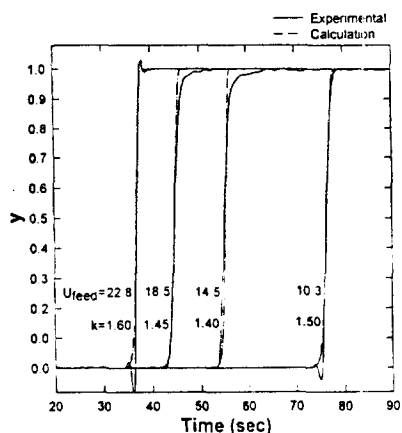


Fig.1 Breakthrough curves for nitrogen at 2atm

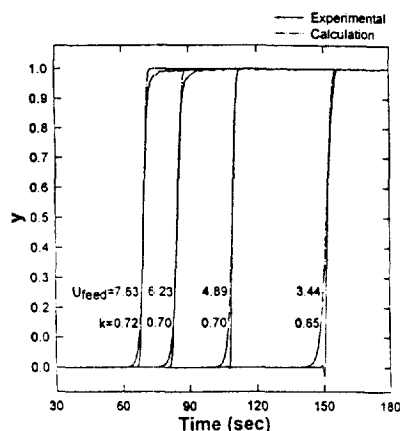


Fig.2 Breakthrough curves for nitrogen at 6atm

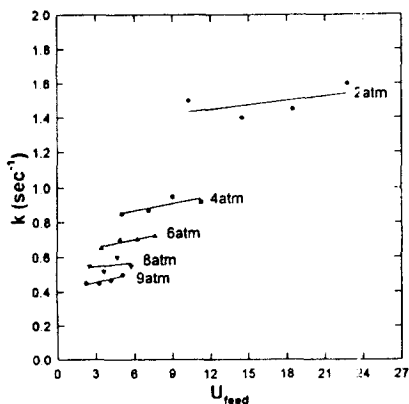


Fig.3 Effects of gas velocity on mass transfer coefficient for nitrogen

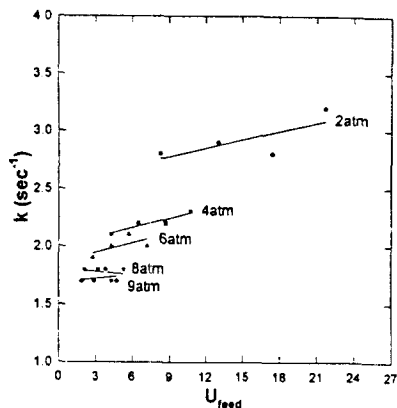


Fig.4 Effects of gas velocity on mass transfer coefficient for oxygen

N <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>	
P	k	P	k
(atm)	(sec <sup>-1</sup> )	(atm)	(sec <sup>-1</sup> )
2	1.49	2	2.93
4	0.90	4	2.20
6	0.69	6	2.00
8	0.56	8	1.78
9	0.47	9	1.73

Table.1 Mass transfer coefficients of nitrogen and oxygen for each pressure

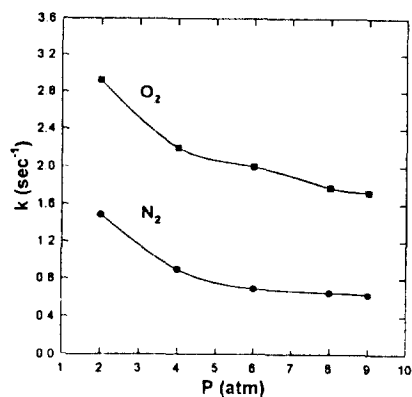


Fig.5 Effects of pressure on mass transfer coefficient