

벤젠과 질소 및 톨루엔과 질소 이성분 혼합기체에 대한 연구

김기열, 송헌택, 민병훈¹, 서성섭*
 홍익대학교 화학공학과, 수원대학교 화학공학과¹
 (suhss@wow.hongik.ac.kr*)

A study on adsorption of benzene-nitrogen and toluene-nitrogen binary mixture-gas

Gi-Yeol Kim, Hun-Tack Song, Byong-Hun Min¹, Sung-Sup Suh*
 Dept. of Chem. Eng., The University of Hongik, Dept. of Chem. Eng.,
 The University of Suwon¹
 (suhss@wow.hongik.ac.kr*)

서론

최근 십 수년동안 삶의 질이 향상되면서 환경에 대한 문제가 대두되었다. 이에 급속한 경제 발전 과정 속에 등한시 되었던 VOCs(Volatile Organic Compounds : 휘발성유기화합물)의 배출 문제에 대한 중요성이 부각되기 시작하였다. VOCs는 유기탄소를 포함한 액상 혹은 고상 물질로써 빠른 속도로 기화하는 물질들로서 대기중으로 쉽게 증발되어 인체에 직접적으로 악영향을 미친다. 또한, 대기중에서 질소산화물과 공존 시 태양광의 작용을 받아 광화학반응을 일으켜 오존 및 PAN 등 광화학 산화성 물질을 생성시켜 광화학스모그를 유발하여 지구대기에도 영향을 주기 때문에 각 생산 현장에서의 대책 마련이 시급하다. 국내에서의 VOCs 규제 관리는 시작단계로써, 2001년 대기환경보전법에 규제 규정을 신설하였고 배출억제 및 방지시설의 설치 등 합리적인 개선을 위해 2002년 7월 '악취방지법'을 별도로 제정하여 시행하기 시작했다.

이에 VOCs를 제거하기 위한 노력이 계속 진행중이며 연소, 촉매연소, 흡수, 흡착, 응축 등의 제거기술이 이용되고 있다. 이중 가장 많이 사용되고 있는 방법은 연소이지만 앞으로의 기술발전이 이루어지면 다른 제거방법 또한 각광 받을 것으로 기대된다. VOCs제거 기술 중 하나인 흡착은 저농도의 VOCs도 높은 효율로 제거할 수 있을 뿐만 아니라 제거된 용제를 회수하여 재 사용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 실험상 환경의 제어가 힘들고, 장시간의 실험시간과 이용 가능한 실험데이터의 획득이 어려운 단점 때문에 아직 실용화를 위한 기초 자료가 부족한 실정이다.

그러므로 본 연구는 VOCs물질을 활성탄(AC)에 흡착하여 제거하거나 회수하는 공정을 개발하기 위한 기초 실험으로써 진행하였다. 이를 위하여 배출량이 가장 많은 벤젠과 톨루엔을 흡착질로 선정하여 단일 성분정적흡착실험을 수행하여 기본적인 흡착성질을 연구하였고, VOCs가 혼합된 기체의 정적흡착실험을 통하여 벤젠과 질소, 톨루엔과 질소의 이성분에 적용이 가능한지를 확인하였다.

이론

본 연구에서는 흡착평형을 알아보는데 속도론적 접근 방법을 사용하였는데, 이는 간단한 형태의 식으로 표현할 수 있기 때문이다.

1) Langmuir isotherm

Langmuir isotherm은 식(1)과 같이 표현된다. Langmuir 상수인 b 와 최대흡착량을 나타내는 q_{max} 는 경험적인 상수로 처리된다. 또한 b 는 Arrhenius 식으로, q_{max} 의 온도의존성에 관한 시은 아래와 같이 표현된다.

$$q = \frac{b q_{\max} P}{1 + bP} \quad (1), \quad b = b_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (2), \quad q_{\max} = \frac{q_0}{T^m} \quad (3)$$

이 식들을 정리하여 도식적으로 해석하면 b_0 , ΔH , q_0 , m 을 구해지고, 이것으로부터 다른 온도에서의 b , q_{\max} 값들을 추정하여 일반적인 Langmuir isotherm 등온식을 얻을 수 있다..

2) Extended Langmuir isotherm

조작온도 및 압력의 주어진 범위 내에서 혼합물 중의 각 성분에 대한 순수기체 등온곡선들로부터 혼합기체중 순수한 기체들의 평형 흡착량을 예측할 수 있다. 본 연구에서는 Langmuir isotherm을 식(4)와 같이 다성분 흡착에 관한 식으로 확장하여 사용하였다.

$$q_i = \frac{b_i q_{\max, i} P_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i P_i} \quad (4)$$

식(4)는 Extended Langmuir(EL) isotherm이라고 하며, 다른 성분의 흡착은 한 성분이 흡착할 수 있는 표면적이 감소된다는 가정으로 유도되며, 각 흡착질 분자들 사이의 상호작용이 없다는 전제하에 사용된다.

실험

1) 단일성분 정적흡착실험

본 연구에서 정적흡착실험은 먼저 단일성분 정적흡착실험을 한 후 획득한 데이터를 Langmuir isotherm에 맞추어서 파라미터를 구하고, 이를 이성분으로 확장하여 실험을 하였다. 일정한 부피에서의 압력변화를 이용하는 정용적법(Constant-Volume Method)으로 흡착량을 구하였다. 본 실험에서는 이상기체가 아닌 실제 기체에서 활용할 수 있는 van der Waals equation인 식(5)를 흡착량을 계산하는 과정에 사용하였다.

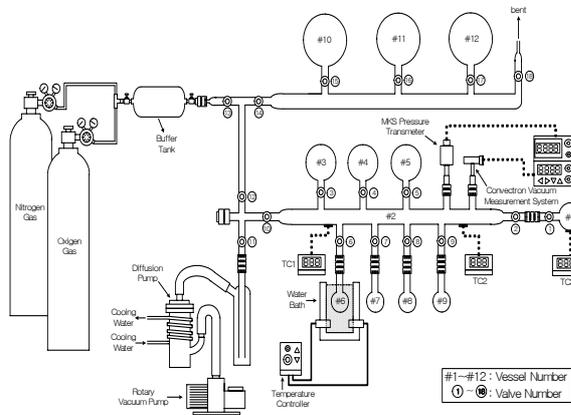


Figure 1. Static adsorption apparatus

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (5)$$

실험방법은 Figure 1.에 나타난 실험장치의 기준용기(vessel #1)의 부피를 증류수를 이용하여 측정된 후 헬륨을 이용하여 나머지 vessel의 부피를 정확히 측정한다. 실험을 하기 전에 진공상태에서 24시간 동안 250℃ 이상으로 가열하여 탈착 시켰다. 흡착질을 기화시켜서 원하는 압력만큼 채운다음 온도와 압력이 정상상태에 도달하면 vessel #6으로 흡착을 시킨 후 12시간 이상 지난 다음 온도와 압력을 측정하였다.

2) 이성분 정적흡착실험

기존의 이성분 정적흡착실험에서는 흡착이 시작되기 전과 시작한 후에 기상의 조성을 직접 분석하기 위하여, 기체를 채취하여 GC나 기타 분석장치를 이용하여 조성을 분석하였다. 이 방법은 실험장치에 추가적인 설비가 필요하고 대기압보다 낮은 저압에서는 수행하기에 까다로운 점들이 있고, 기체를 채취하는 과정에서 오차가 발생할 가능성이 있는 방법이었다. 이에 본 연구에서는 직접 조성을 측정하는 방법 대신에 단일성분에 대하여 사용하였던 실험장치를 그대로 사용하는 실험방법을 고안하여 EL식의 적용여부를 확인하는 방법을 채택하였다.

이성분 정적흡착실험은 흡착질을 vessel #3에 기화를 시켜서 원하는 압력으로 채운 다음, valve 3을 닫고, vessel #2를 완전진공상태로 만든다. vessel #3에 채운 흡착질의 몰수

를 계산하여 vessel #2에 채울 질소의 몰수를 계산하고 이를 압력으로 환산하여 질소를 채운다. 압력과 온도를 기록하고 valve 3을 열어서 흡착질과 질소를 혼합한 후 정상상태에 도달하면 vessel #6에 흡착시킨다.

결과 및 토론

(1) 단일성분 정적흡착실험

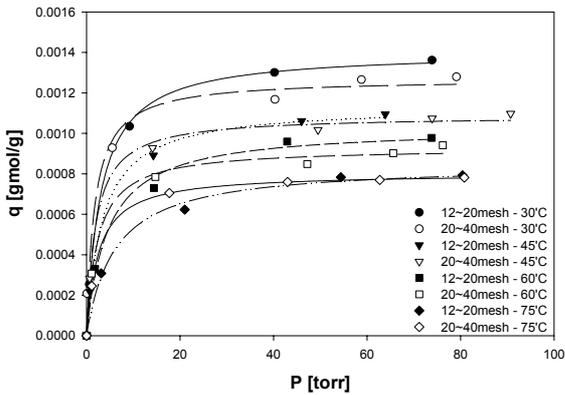


Figure 2. Adsorption amount of Benzene on AC 12~20mesh and 20~40mesh

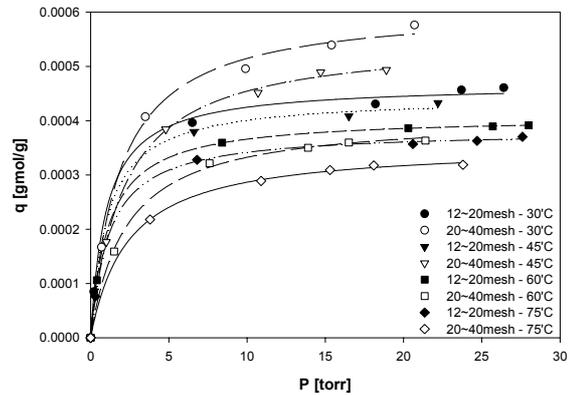


Figure 4. Adsorption amount of Toluene on AC 12~20mesh and 20~40mesh

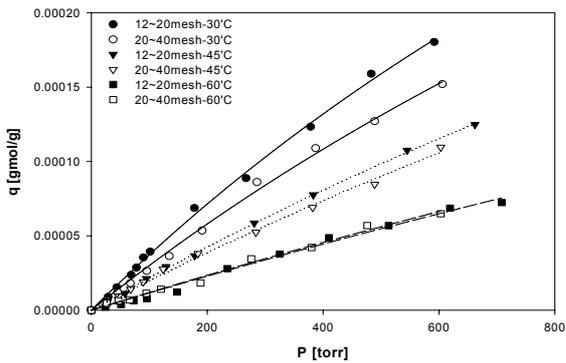


Figure 3. Adsorption amount of Nitrogen on AC 12~20mesh and 20~40mesh

본 실험에서 획득한 실험데이터를 도시한 후, Langmuir isotherm으로 맞추어 본 결과를 Figure 2.~ 4.에 도시하였다.

각 흡착질의 특성차이는 있지만 벤젠, 톨루엔, 질소의 AC 12~20mesh와 AC 20~40mesh에 대한 Langmuir isotherm의 파라미터 b값과 최대흡착량 q_{max} 를 구할 수 있었다.

Figure 5.와 Figure 6.에 도시된 관계에서 ΔH , b_0 , q_0 , m 값들 구할 수 있다. AC 12~20mesh와 AC 20~40mesh를 사용하여 벤젠과 톨루엔의 흡착을 할 때, 이 값들을 사용하여 본 실험에서 직접 측정하지 않은 온도와 압력에 대하여서도 흡착량을 구할 수 있다.

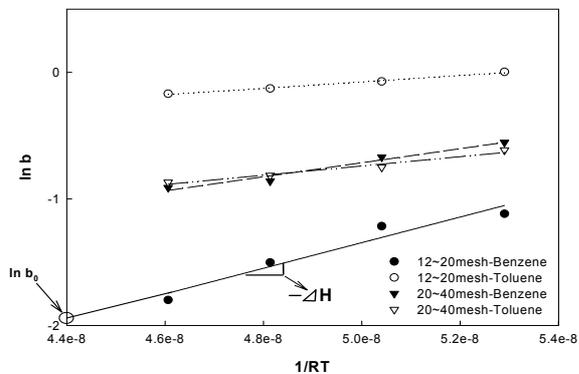


Figure 5. Plot of $1/RT$ versus $\ln b$ for Benzene and Toluene

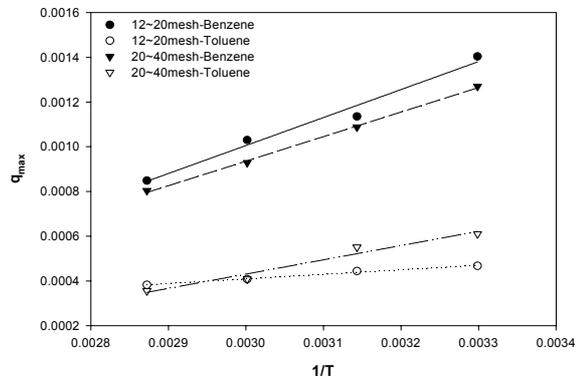


Figure 6. Plot of $1/T$ versus q_{max} for Benzene and Toluene

(2) 이성분 정적흡착실험

단일성분 정적흡착실험을 통하여 획득한 Langmuir isotherm의 파라미터들이 이성분 정적흡착에 적용하여도 무리가 없는지를 확인하기 위하여 이성분 흡착실험을 수행하였다.

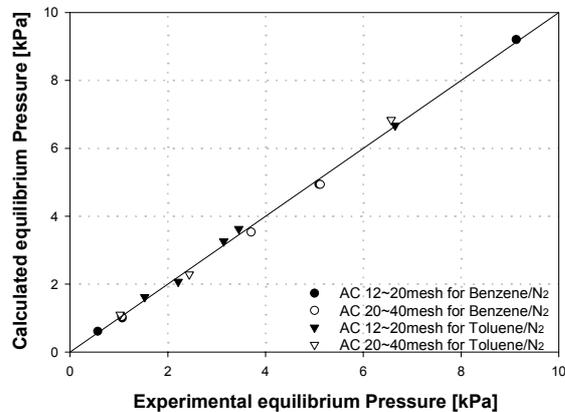


Figure 7. Comparison of experimental and calculated adsorption equilibrium pressure by EL equation

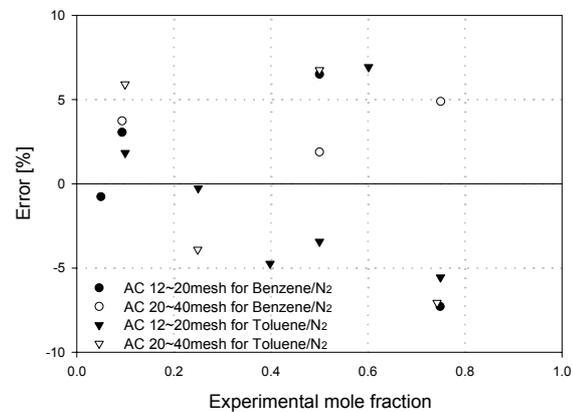


Figure 8. Plot of mole fraction versus error by EL equation

Figure 7.은 흡착 후 전체 압력의 이론값을 계산한 것과 실제 측정된 흡착 후 전체 압력의 실험값을 비교한 그래프이다. $y=x$ 의 그래프에 다가갈수록 이론값과 실험값이 정확히 일치하는 것이다. 실제 그래프를 비교해보면 EL식으로 예측한 값이 실제 실험으로 측정된 값과 잘 일치함을 확인할 수 있다.

Figure 8.는 EL식으로 예측한 이론값과 실험에서 구한 흡착 후 전체 압력의 차이로부터 계산된 오차가 VOCs의 기상 몰분율에 따라 어떻게 나타나는지를 보여주는 그래프이다. 오차가 음의 값을 갖는 경우는 실제 실험값이 이론값보다 작게 나온 경우이다. 대부분의 몰분율에서 오차 5%를 크게 넘어서지 않음을 명확히 알 수 있으며, 기상의 조성에 따른 오차의 편향성도 관찰되지 않았다. 오차는 주로 실험을 진행하는 동안에 발생하는 것으로 사료되며 벤젠의 경우 평균오차는 4.0%였으며, 톨루엔의 경우 평균오차는 4.6%로써 벤젠이 조금 더 정확한 경향을 보였지만 큰 차이는 나지 않았다.

이와 같은 결과에서 혼합기체의 조성을 분석하던 기존의 방법이 아닌 흡착 전·후의 압력을 이용하는 방법도 정확도를 가질 수 있다고 판단하였다. 이것은 이성분 혼합물의 흡착실험에서 1기압 이하의 저압영역에서의 실험에서는 기상의 조성을 측정하는 방법이 실험장치나 분석용 시료채취에서 제약을 받는 경우가 많은데, 본 연구에서는 흡착 전의 압력과 흡착 후의 압력의 변화를 측정하여 실험하는 실험방법을 고안하여 혼합기체에 대하여 제안된 등온흡착식이 적용 가능한지를 성공적으로 확인한 것이다.

참고문헌

1. Motoyuki Suzuki, "Adsorption Engineering", KODANSHA, 1990
2. Ruthven, D. M., "Principles of adsorption and adsorption processes", John Wiley and Sons, (1984)
3. Suh, S. S., Wankat, P. C., "Pressure swing adsorption for binary gas separation with Langmuir isotherms", Chemical engineering science, 44(10), 2407-2410(1989)