

## H<sub>2</sub>S 및 SO<sub>2</sub> 기체에 대한 흡착평형 연구

김진웅(학), 양재영(학), 한상섭(정), 이창하(정), 이한주(정)  
연세대학교 공과대학 화학공학과

### A study on adsorption equilibrium of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub>

Jinwoong Kim, Jaeyoung Yang, Sangsup Han, Chang-Ha Lee, Hanju Lee  
Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ.

#### 서론

황화수소(H<sub>2</sub>S)와 이산화황(SO<sub>2</sub>)은 유분정제공장(oil refinery), 석탄의 가스화과정(coal gasification) 그리고 지열공장(geothermal plant) 등 여러 배출흐름에서 존재하게 된다. 이러한 성분들은 환경보호법에 의해 전 세계적으로 배출이 엄격히 규제되고 있는 실정이며, 이는 또한 황산 및 그 유도체를 생산하기 위한 원료로 이용되고 있다.

또한 황화수소를 분리하기 위해 널리 이용되고 있는 기존의 공정인 아민 흡수법(amine absorption)은 상당한 문제들(열화된 흡수액의 보충, 폐액처리, 재료부식 그리고 제거효율의 한계성)을 가지고 있으므로 이의 개선이나 타 공정에 의한 대체가 요망되고 있다.

따라서 본 연구는 제올라이트류(clinoptilolite, zeolite 4A, zeolite 5A)에 대한 황화물인 H<sub>2</sub>S와 SO<sub>2</sub>의 흡착평형에 대한 실험을 행하고, 이 계에 대한 기존의 흡착평형모형(Langmuir, Langmuir-Freundlich, Toth model, Potential model)에 의한 평가를 수행하여 H<sub>2</sub>S 및 SO<sub>2</sub>를 제거하기 위한 흡착공정의 공업적 응용에 관한 기초자료제시와 해석을 하였다.

#### 실험

흡착제로는 미국 W.R.Grace 사(Davison Chemical Division) 제품인 binderless 4A와 20% binder를 포함한 5A zeolite와 국산 천연제올라이트(clinoptilolite)를 사용하였으며 매 실험마다 310℃에서 6시간 동안 진공상태에서 재활성화시켰다. 흡착질인 H<sub>2</sub>S와 SO<sub>2</sub>는 순도 99.9% 이상의 기체를 사용하였다.

본 실험에서는 Fig. 1. (V 부분)에 나타낸 BET 실험장치를 이용하여 부피측정법(volumetric method)으로 흡착실험을 하였다. 실험하고자 하는 계(system)는 oil rotary vacuum pump와 diffusion pump를 직렬 연결하여 사용하여 10<sup>-5</sup> mmHg 이하로 진공시켰으며, 그 진공도는 McLeod gauge를 사용하여 측정하였다. 흡착질의 압력을 측정하기 위해 수은 manometer를 설치하였고, 흡착과정중 등은 조건을 유지하기 위하여 온도 controller가 연결된 항온조를 설치하여 사용하였다.

#### 공간용적의 측정(V<sub>1</sub>, n<sub>1</sub>)

Sample cell 내에는 흡착제 시료이외에 빈자리 공간이 있으며 부피법에 의한 흡착평형 측정에 있어서는 이 빈자리를 채우는 흡착질의 양 (V<sub>1</sub>, n<sub>1</sub>) 을 알아야 한다. 이 cell 내의 비활성공간 용적(dead volume)의 측정은 흡착제에 비활성인 He 가스를 사용하며, 그 절차는 다음과 같다.

- ① 질량을 측정된 zeolite 시료를 sample cell 14에 넣고 300 ℃로 가열 시키면서 충분히 건조 시켜서 시료를 활성화시킨다.
- ② 진공펌프를 이용하여 실험 장치 내를 진공으로 유지한다.
- ③ 항온조에서 실험온도를 유지 시키면서 코크 B를 잠근다.

- ④ 기체 저장실 7-3 으로부터 He 기체를 실험 압력부근까지 주입시킨다. 이 때 manometer 8-2 로 직접 압력을 읽을 수 있고, 이 때의 압력은  $P = P^*$  이다.
- ⑤ 코크 A를 잠그고 흡착계를 13의 gas buret을 포함한 V 부분을 BET계로 한다.
- ⑥ 위 ④ 의  $P^*$  의 압력상태에서 밸브 B를 열면 압력이 내려가며, 이는 14의 sample cell 내의 zeolite를 제외한 공극부피에 의한 것이다. He 기체는 비활성으로 흡착이 되지 않는다고 보면 이 때의 압력과 부피가 흡착평형 계의 초기 압력 및 부피가 된다. 즉,

$$P = P_1, \quad V = V_1, \quad P_1 V_1 = n_1 RT \quad (1)$$

- ⑦ 계내의 초기 몰수를 알기 위해 He 이 주입된 ⑥ 의  $P_1$  상태에서 13 의 gas buret 내의 수은을 상승시켜서 부피 감소( $V'$ )에 따른 압력의 증가( $P'$ )를 읽는다.

$$(P_1 + P')(V_1 - V') = n_1 RT \quad (2)$$

식 (1), (2)를 연립하여 풀면 공간용적 ( $V_1, n_1$ ) 을 구할 수 있다.

**실험방법**

- ① 진공펌프를 이용하여 실험장치를 진공으로 유지한다.
- ② 7-3 의 기체 저장실에 기체를 저장한다.
- ③ 밸브 B를 잠근상태에서 manometer의 눈금이  $P^*$ 가 될 때까지 기체를 주입시킨다.
- ④ 밸브 A를 잠근 후에 밸브 B 를 연다. 계 내의 순환장치가 없으므로 충분한 시간이 경과하여 흡착계 전체의 조성이 같은 상태에서 흡착평형이 이루어 지도록 한다. ( $P = P_2$ )
- ⑤ 흡착이 평형에 도달하면 혼합기체의 압력이  $P_2$  에서  $P_1$  이 되도록 13 의 gas buret 의 수은을 올려서 계내의 부피를 감소시킨다( $-V'$ ).
- ⑥ 압력이 증가하면 추가흡착이 되기 때문에 ⑤ 의 과정을 반복하고 흡착이 최종적으로 평형에 도달하면 계내의 평형 몰수를 계산한다.

$$P_1(V_1 - V') = n_2 RT \quad (3)$$

- ⑦ 평형흡착량 N 은 다음과 같이 구한다.

$$N = n_2 - n_1 \quad (4)$$

**결과 및 토론**

본 실험은 273K, 298K, 313K의 온도와 1 atm 이하의 압력에서 행하였으며, 각 온도와 압력에서의 clinoptilolite, 4A zeolite와 5A zeolite에 대한  $SO_2$ 와  $H_2S$ 의 평형 흡착량을 구하였다.

그리고 비선형 회귀법을 이용하여 Langmuir, Langmuir-Freundlich와 Toth model 에 대한 parameter들을 구하였으며 각 모델의 실험치와의 차이를 average relative error(%)로 계산하였다. 이 경우 Langmuir model은 다소 큰 오차를 보이며 특히 고압부분에서 실제보다 적은 예측치를 보였고 Langmuir-Freundlich와 Toth model 은 거의 같은 정도의 정확도를 보였다.

Fig. 2. ~ Fig. 7.은 clinoptilolite, 4A와 5A zeolite에 대한  $SO_2$ 와  $H_2S$ 의 흡착등온선과 Langmuir, Langmuir-Freundlich와 Toth model에 의한 예측치를 같이 나타내는 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 온도가 낮을수록 그리고 압력은 높을수록 흡착량은 증가함을 알 수 있고 Langmuir model 보다 매개변수가 더 많은 Langmuir-Freundlich와 Toth model에 의한 예측치가 더 정확함을 알 수 있다.

Potential model의 경우 계산에 필요한 물성값인 각 성분의 몰당 체적  $V_m$ 은 Grant와 Manes가 제안한 끓는점에서의 포화액체에 대한 값을 사용하였으며, 포화

증기압은 식(5)와 같은 reduced Kirchoff eq.을 사용하였다.

$$P = P_c \exp \left[ h \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \right] \quad (5)$$

여기에서,

$$h = \frac{T_{nbp}}{T_c} \left( \frac{\ln (P_c/1.01325)}{1 - \frac{T_{nbp}}{T_c}} \right)$$

표준 끓는점에서의 액체의 몰체적은 식(6)의 Tyn and Calus eq.을 이용하여 구하였다.

$$V_b = 0.285 V_c^{1.048} \quad (6)$$

여기서,  $V_c$  : critical volume [  $\text{cm}^3/\text{mol}$  ]

Clinoptilolite, 4A와 5A zeolite에 대한  $\text{H}_2\text{S}$ 의 한계 흡착부피( $W_0$ )는 여러 흡착모형에 의해 구할 수 있으나 본 연구에서는 본 계를 해석하기에 적절하다고 사료되는 Dubinin-Radushkevich plot에 의한  $y$ 절편값으로부터 구하였다. 그 결과 한계 흡착부피는 4A와 5A zeolite가 clinoptilolite보다 약간 큰 것을 알 수 있었다.

일반적으로  $\text{SO}_2$  기체의 경우 clinoptilolite, 4A, 그리고 5A의 순으로 흡착량이 증가함을 알 수 있으며, zeolite에 매우 강한 흡착특성을 보여 주고 있다.  $\text{H}_2\text{S}$ 의 경우는 5A에 보다 많은 흡착평형특성을 보여주고 있으며,  $\text{SO}_2$ 의 경우와 같이 clinoptilolite가 가장 흡착량이 적었다.

### 참고문헌

1. Yang R.T. : "Gas separation by adsorption processes", Butterworths(1987)
2. Ruthven D.M. : "Principles of Adsorption & Adsorption Processes", Wiley-interscience(1984)
3. Polanyi, M. : Trans.Faraday Soc., 28, 316(1932)
4. Myers, A.L. : "Fundamentals of Adsorption", Eng. Foundation, New York, 365(1984)

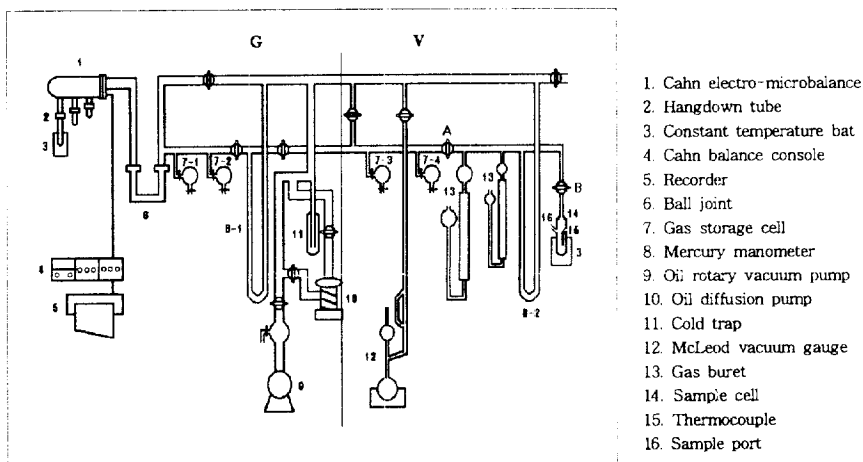


Fig. 1. Schematic diagram of adsorption experiment system

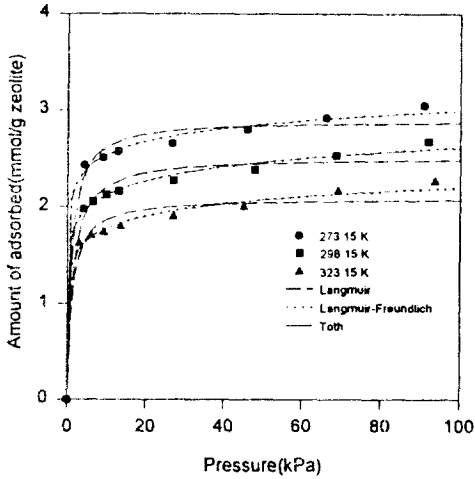


Fig. 2. Adsorption isotherms of  $\text{SO}_2$  for clinoptilolite

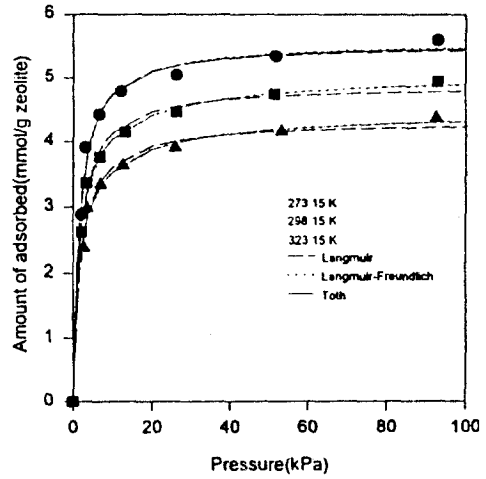


Fig. 3. Adsorption isotherms of  $\text{SO}_2$  for zeolite 4A

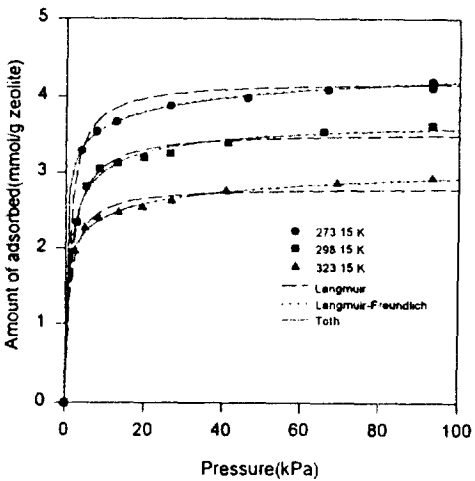


Fig. 4. Adsorption isotherms of  $\text{SO}_2$  for zeolite 5A

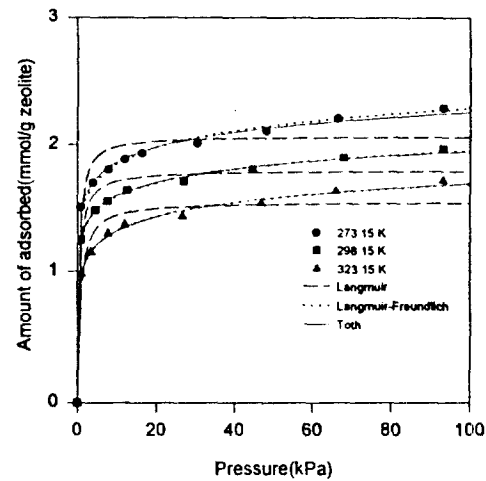


Fig. 5. Adsorption isotherms of  $\text{H}_2\text{S}$  for clinoptilolite

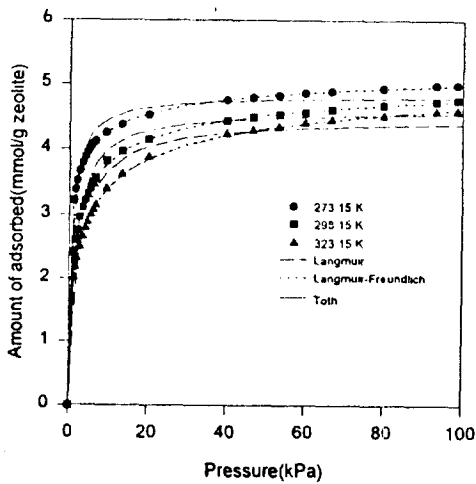


Fig. 6. Adsorption isotherms of  $\text{H}_2\text{S}$  for zeolite 4A

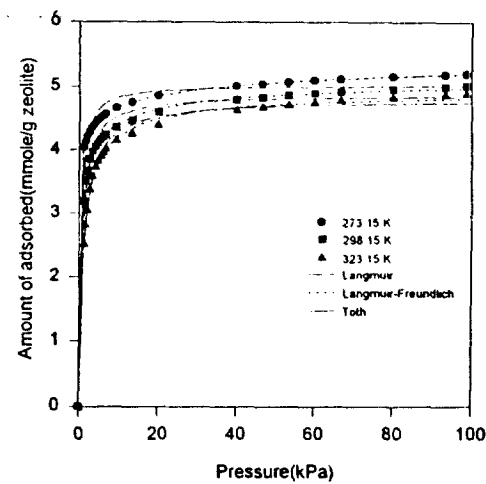


Fig. 7. Adsorption isotherms of  $\text{H}_2\text{S}$  for zeolite 5A