

Zeolite13X에서 배가스와 VOCs의 흡착이호진[†]·배연진·최준근·서성섭

홍익대학교 화학공학과
121-791 서울특별시 마포구 와우산로 94
(lechojin871112@hanmail.net)

Adsorption of exhaust gas and VOCs on Zeolite13XHo-Jin Lee[†], Y-Jin Bae, Jun-G Choi, Sung-Sup Suh

Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University,
94 Wowsan-Lo Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea

요 약

Zeolite13X에서 배가스와 VOCs 성분의 흡착을 정적 방식을 이용하여 흡착등온선을 도출하였다. H₂O 흡착질의 경우 한계 흡착량에 도달하여 응축하는 지점이 H₂O의 증기압과 유사한 영역에 있으나 Benzene이나 Toluene과 같은 경우에는 각 성분의 증기압보다 낮은 영역에서 응축하는 것을 확인하였다. N₂를 제외한 나머지 성분들의 실험데이터는 Langmuir와 Toth의 식에 적합하다. H₂O와 VOCs는 매우 낮은 압력에서 한계 흡착량까지 흡착이 이루어진다. N₂는 흡착량이 다른 성분에 비해 가장 적고 H₂O의 경우가 다른 성분에 비해 흡착량이 많다. 향후 이러한 데이터를 이용하여 다성분 흡착에서 흡착질의 서로 간의 영향에 대해 추가적인 연구를 진행한다.

Key word : Zeolite13X, Adsorption Isotherm, CO₂, N₂, H₂O, Benzene, Toluene

1. 서 론

환경청정기술에서 배가스를 흡착하여 처리하는데 제올라이트 등의 흡착제가 사용된다. 배가스의 성분은 질소산화물(NO_x)과 탄소산화물(CO_x), 휘발성유기화합물(VOCs) 그리고 탄화수소(HC)와 수증기(H₂O)를 포함하는데, 대부분은 H₂O와 CO₂이다. 배가스 탄소산화물 중 CO₂는 대표적인 온실가스이고 주요 선진국의 탄소배출권거래제도와 같은 배출량 감축 제도의 대상이다. 한국의 경우에 온실가스 배출량은 2008년 9위에서 2011년까지 단계적으로 상승해 7위를 기록했다. 환경부에서 2020년까지 온실가스 배출전망치인 776,000,000 톤의

CO₂에 대비하여 30%인 233,000,000 톤을 감축하는 온실가스 감축 로드맵을 마련했다. 하지만 한국의 온실가스 배출증가량은 중국과 인도에 이어 3위를 기록하고 있어 이러한 목표달성에 회의적인 시선이 존재한다. 향후 2017~2019년 후에는 한국 온실가스 배출량은 6위인 독일마저 추월할 것으로 예측된다. 산업현장의 경우에 경제 발달과 함께 공업기술의 사용이 동시에 증가하기 때문에 단순히 온실가스 배출량을 규제하는 것만으로 배출증가량 감축을 하는 것은 한계가 있다. 따라서 각종 산업에서 배출되는 CO₂를 효과적으로 회수하여 처리하기 위한 제반기술의 연구가 필요하다. 흡착제의 조건으로는 우선적으로

CO₂의 흡착량이 높을 것이 요구되며 흡착제 재생과정이 간단하고 명료할수록 좋다. 또한 N₂나 H₂O와 같은 환경적인 위해요소가 없는 물질들은 비흡착질로 작용할 것이 요구된다. N₂의 경우 대부분의 흡착제에서 CO₂에 비해 흡착하는 경향이 적어 N₂와 CO₂만으로 이루어진 배가스를 고려한 흡착의 경우 흡착제의 선택이 비교적 자유롭고 그에 따라 다양한 응용기술이 가능하다. 하지만 불순물로서 H₂O는 대부분의 흡착제에서 배가스에 비해 상대적으로 강흡착질인 경우가 많다. H₂O의 경우 사전에 미리 제거하는 전처리식 방법을 활용하고 이후 배가스를 회수 처리하는 것이 더 효율적이다. 따라서 회수공정의 설계에 따라 H₂O가 반드시 비흡착질일 필요는 없다. 하지만 이러한 불순물들이 흡착질로서 배가스와 함께 다성분 흡착을 하는 경우 배가스가 흡착제에 흡착하는 성능을 현저히 감소시킨다. 따라서 배가스 혹은 H₂O와 같은 불순물을 흡착제에 흡착하는 양을 각각 측정하고 불순물이 선흡착된 동일한 흡착제로부터 배가스의 흡착량을 측정하여 각 성분의 흡착량에 기반한 적합한 공정을 설계하는 것이 유용하다. 불순물이 배가스를 흡착하는데 어떠한 영향을 주는가를 알아보기 위해 본 연구에서는 순수성분 배가스의 흡착등온선과 함께 일정량의 불순물을 선흡착시킨 흡착등온선을 비교한다. 이를 활용하여 실제 산업에서 효과적으로 배가스를 포집하는데 사용가능한 데이터를 얻는 것을 목표로 한다. 흡착제는 제올라이트 광물군에서 CO₂의 흡착과 H₂O의 흡착 성능이 좋고 N₂의 흡착량이 적은 제올라이트 13X 계열을 선택하였다.

2. 실험

2-1. 흡착제와 흡착질

흡착제는 ACROS사의 Molecular Sieves, 13X, 4-8Mesh를 선택하여 사용하였다. 흡착제 충전량은 60.0000g이며, 밀도는 0.63g/ml이다. 흡착질은 서울특수가스사의 99.9% 순수성분 가스를 사용하였고 VOCs는 대정화학공업사의 99.9% 순수성분 제품이다.

2-2. 실험장치

실험을 위해 제작한 장치는 아래 Fig. 2.1과 같다. 반응기의 부피는 350 ml이며 배관부품의 영역을 포함한 반응계의 부피는 헬륨가스를 이용한 측정하였을 때 351.69 ml이다.

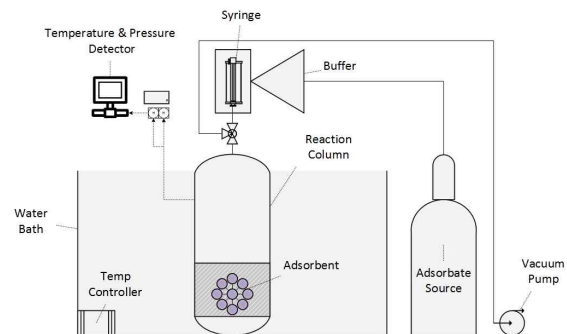


Fig. 2.1 Static Adsorption Device

2-3. 단일 성분 흡착실험

실험에 앞서 reaction column과 syringe의 부피를 헬륨가스를 이용하여 측정한다. 이 측정과정에서 각 연결체 부품과 배관에 의한 사각공간의 부피를 또한 포함한다. 각 장치의 부피가 측정된 이후 reaction column에 일정한 양의 흡착제를 충전한 후 vacuum pump를 이용하여 syringe와 reaction column의 내부 기체를 완전히 제거한 후 vacuum valve를 닫고 24시간 진공상태의 유지가 이루어지는지 확인한다.

흡착제를 완전히 탈착시키기 위해 heating mantle와 vacuum pump를 이용하여 300°C 이상에서 진공상태로 24시간 유지시킨다. Valve를 닫아 흡착제의 재생이 완전히 이루어진 진공상태를 유지하면서 항온조에서 reaction column의 온도를 실험온도로 유지한다. buffer tank와 syringe는 겉면에 단열재를 감아 상온으로 유지하고 실험이 진행되는 동안 상온이 유지되는지 확인하기 위해 온도를 지속적으로 측정한다. Adsorbate source cylinder 부분에 흡착시킬 흡착질을 연결한 후에 buffer tank를 통해 안정화된 흡착질 유체를 대기시킨다.

Buffer tank에 안정화된 흡착질을 valve를 통해 syringe에 유입시킨다. buffer valve를

닫고 syringe에 충전된 흡착질의 양을 측정한다. Column valve를 열고 syringe의 흡착질을 reaction column 내부로 투입시킨다. Column 내부에서 흡착이 시작되면 흡착평형에 도달하기까지 기다린다. 평형에 이르러 압력변화가 이루어지지 않는 상태가 오면 온도가 실험온도에 이를 때까지 기다린다. Column valve를 닫고 buffer tank에 유체를 대기시키는 과정으로 되돌아가 실험과정을 반복한다. 한계 흡착량에 이르거나 흡착질의 응축이 시작되면 실험을 종료하고 흡착제를 재생하고 실험의 조건변수를 변화시켜 반복한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단일 성분의 흡착등온선

각 온도에 따른 순수 CO₂의 흡착등온선을 Fig. 3.1에 나타냈다. 실험에서 구한 Langmuir, Freundlich Toth의 상수들을 적용하여 각각의 이론식에 적용한 흡착등온선과 함께 나타내었다.

Toth isotherm에 맞춘 경우가 실험데이터와 정밀하게 일치한다. Table 3.1에 데이터에서 얻은 Langmuir isotherm parameter를 나타내었다.

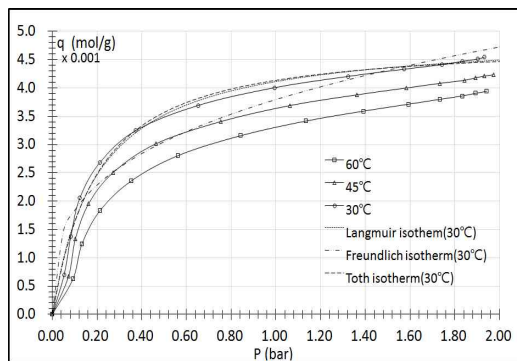


Fig. 3.1 CO₂ Adsorption Isotherm on Zeolite13X

Table 3.1 Parameter of Langmuir isotherm

Adsorbate (Comp.)	Temp. (K)	q _{max} (mol/g)	b (bar ⁻¹)
CO ₂	303.15	4.94 × 10 ⁻³	4.960

각 온도에 따른 순수 N₂의 흡착등온선을

Fig. 3.2에 나타냈다. 흡착량은 CO₂에 비해 0.1배 수준으로 측정되었으며 대부분의 비선형 흡착등온선 형태가 아닌 선형에 가까운 흡착등온선으로 나타났다.

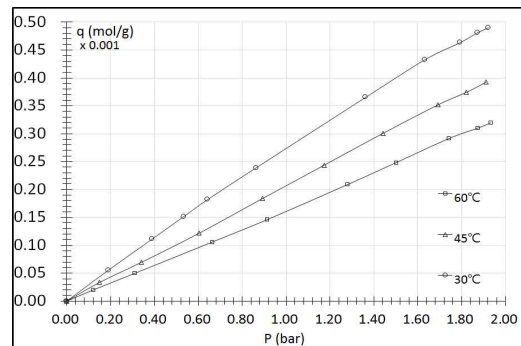


Fig. 3.2 N₂ Adsorption Isotherm on Zeolite13X

각 온도에 따른 순수 H₂O의 흡착등온선을 Fig. 3.3~3.4에 나타냈다. CO₂의 10배 수준으로 측정되었으며, 응축지점이 H₂O 해당 온도에서의 증기압과 일치한다.

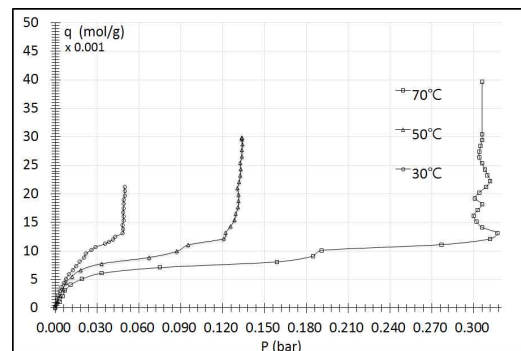


Fig. 3.3 H₂O Adsorption Isotherm on Zeolite13X

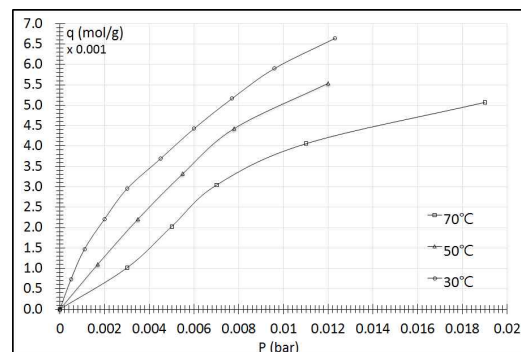


Fig. 3.4 H₂O Adsorption Isotherm on Zeolite13X (low P area)

각 온도에 따른 순수 Benzene과 Toluene의 흡착등온선을 Fig. 3.5~3.6에 나타냈다. 벤젠과 톨루엔의 경우 응축지점이 증기압과 일치하지는 않았다. VOCs의 경우 흡착량은 낮으나 H₂O와 같이 충분히 낮은 압력에서 흡착 한계량에 도달한다.

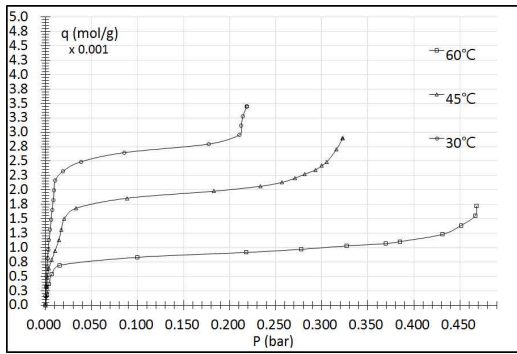


Fig. 3.5 Benzene Adsorption Isotherm on Zeolite13X

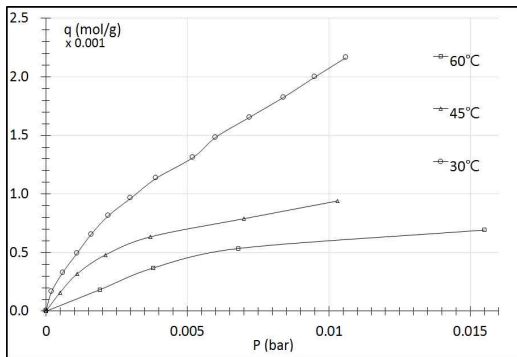


Fig. 3.6 Benzene Adsorption Isotherm on Zeolite13X (low P area)

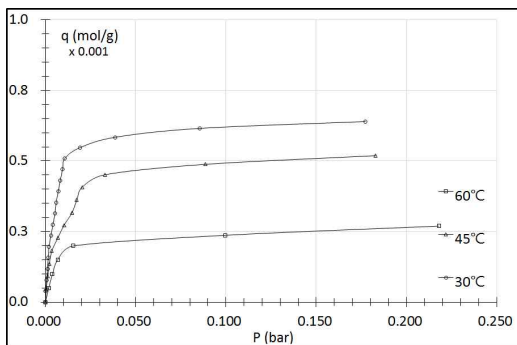


Fig. 3.7 Toluene Adsorption Isotherm on Zeolite13X

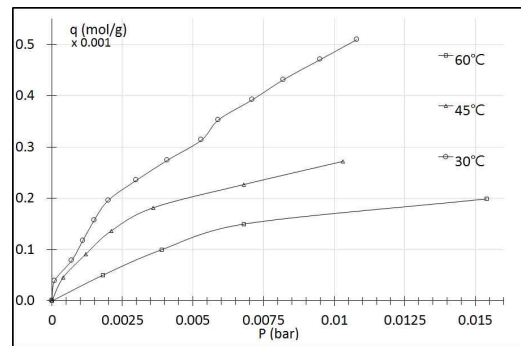


Fig. 3.8 Toluene Adsorption Isotherm on Zeolite13X (low P area)

4. 결론

Zeolite 13X 5-8Mesh의 경우 각 성분들에 대한 g당 흡착물의 크기는 H₂O가 가장 크며, CO₂, Benzene, Toluene, N₂ 순으로 작아진다. 동일한 온도에서의 흡착량이 H₂O에 비해 CO₂, VOCs는 0.1배 N₂는 0.01배로서 상당한 차이를 보였다. N₂를 제외한 나머지 성분들은 Langmuir isotherm과 Toth isotherm 식으로 표현할 경우 실험데이터와 응축이 일어나기 전까지 잘 일치한다. H₂O와 VOCs의 경우 0.03~0.05 bar 수준의 매우 낮은 압력에서 한계 흡착량까지 흡착이 이루어진다. CO₂의 경우에는 0.5 bar 수준에서 한계 흡착량에 도달하며 N₂의 경우는 2 bar 수준의 높은 압력에 이르러서도 흡착량이 매우 적었다.

감사

이 논문은 홍익대학교 과학기술연구소 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

Reference

1. J. Crank, "The Mathematic of Diffusion", 89-103(1975)
2. Ralph T. Yang, "Adsorbents Fundamentals and Applications", 157-186(2003)
3. Diego P. Valenzuela, "Adsorption Equilibrium Data Handbook", 6-16(1989)