

## 조업조건에 따른 제올라이트 13X의 CO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub> 이성분 흡착 연구

최원웅, 서성섭\*  
 홍익대학교 화학공학과  
 (sungssuh@hanmail.net\*)

### A study of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> two-component adsorption on Zeolite 13X and operation conditions

Wonwoong Choi, Sung-sup Sup\*  
 Chemical Engineering of Hongik University  
 (sungssuh@hanmail.net\*)

#### 서론

화학 및 석유제품의 공장이 가동하는 데 CO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>가 발생함에 따라 환경문제가 대두된다. 개발도상국의 급격한 산업화가 진행되고 경제 수준이 올라가면서 CO<sub>2</sub>의 발생으로 인한 지구온난화 현상이 심각한 수준에 도달하고 있다. 또한 SO<sub>2</sub>의 경우 석유의 정제나 중유가 연소할 때 공장에서 탈황 처리를 하더라도 원유에 함유되어 있는 황이 미량이나마 산화되어 공중에 방출되는데, 이로 인해 아황산가스의 대기 중 농도가 증가하여 산성비 등 환경오염의 원인이 되고 있다.

본 실험은 SO<sub>2</sub>가 존재하는 배가스에서 CO<sub>2</sub>를 회수하는 흡착공정의 설계에 필요한 기초자료를 획득하여 공정설계에 기본이 되는 데이터의 획득을 목적으로 한다. 기존의 순수한 CO<sub>2</sub>만을 흡착하는 실험방법과 유사한 정적흡착 방법을 따른다. 우선 미량의 SO<sub>2</sub>를 먼저 흡착시킨 후 CO<sub>2</sub>를 흡착하는 실험을 수행하여 CO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub> 이성분 기체에 대한 흡착특성을 규명한다. 이로부터 다양한 조건에서 흡착을 통해 CO<sub>2</sub>를 제거할 때, SO<sub>2</sub>가 미치는 영향을 공정설계에 활용할 수 있는 기초자료로 제공하고자 한다.

#### 이론

##### 1. Langmuir isotherm

###### (1) 개요

Langmuir isotherm은 물리흡착과 화학흡착에 대한 가장 간단하고 유용한 등온식이다. 이 식을 적용하기 위해서는 다음과 같은 몇 가지 가정들이 필요하다.

- ① 흡착된 분자 또는 원자는 일정한 국지점에 잡혀 있다.
- ② 각 점은 단 한 개의 분자 또는 원자만을 수용할 수 있다.
- ③ 모든 점에 걸쳐 흡착에너지는 일정하며, 인접한 흡착질들 사이에는 상호 작용이 존재하지 않는다.

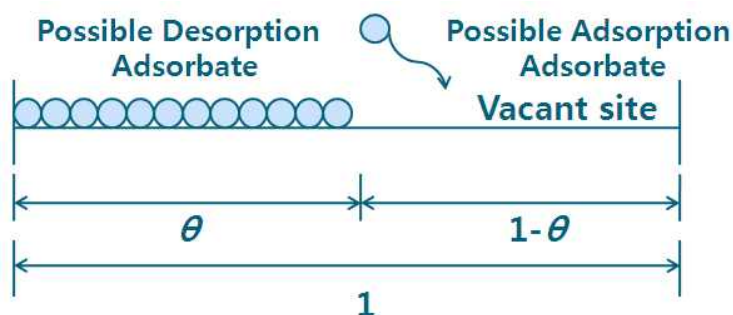


Figure 1. Langmuir 등온식의 개념도

이러한 가정 하에 유도되는 흡착등온식의 형태는 아래와 같다.

$$q = \frac{bq_{\max}P}{1 + bP}$$

Langmuir isotherm은 저압영역에서 P가 매우 작아지면 Henry 식과 같이 간단히 되고, 고압영역에서 P가 매우 커지면  $q = q_{\max}$ 가 된다. 중간압력영역에서는 압력에 비선형적이다.

Langmuir 상수인 b와 최대흡착량을 나타내는  $q_{\max}$ 는 경험적인 상수로 처리된다. b는 아래의 Arrhenius 식으로 표현된다.

$$b = b_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

위 식을 정리하여 도식적으로 해석하면  $b_0$ 과  $-\Delta H$ 를 구할 수 있다. 이때 흡착은 발열 반응이므로  $\Delta H$ 는 음수가 되며 b값은 온도가 증가할수록 감소한다.

$q_{\max}$ 의 온도의존성은 아래의 식으로 표현된다.

$$q_{\max} = q_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

이 식에 의하여 각각의 다른 온도에서 구한 b,  $q_{\max}$ 값으로부터 일반적인  $b_0$ ,  $q_0$ 값을 구하고 이것으로부터 다른 온도에서의 b,  $q_{\max}$ 값들을 추정할 수 있다.

## (2) 다성분계 흡착평형식

본 실험은 CO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub> 기체를 사용하는 이성분 흡착 실험이다. 단일성분에 대한 식인 Langmuir isotherm은 n개 성분으로 이루어진 혼합물에 대하여 확대할 수 있다. 본 연구에서는 아래와 같은 형태로 확장된 등온흡착식을 사용하였다.

$$q_i = \frac{b_i q_{\max, i} P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j P_j}$$

이 식은 Extended Langmuir(EL) isotherm 이라고도 하며, 적용된 가정은 다음과 같다.

- ① 다른 성분의 흡착은 한 성분이 흡착할 수 있는 흡착되지 않은 표면적의 감소 효과이다.
- ② 각 흡착질 분자들 사이의 상호작용은 없다.

## 2. 실험장치

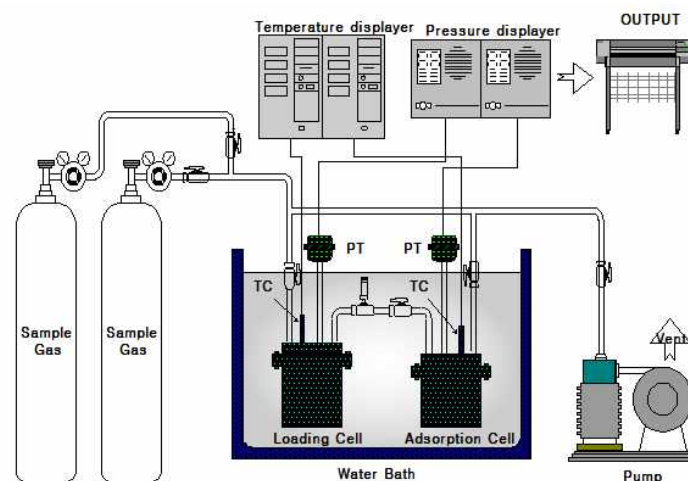


Figure 2. 정적흡착실험장치

실험 장치는 크게 원료 공급부, 저장부, 흡착부 그리고 각종 측정기기가 장착된 측정부 이렇게 네 부분으로 나눌 수 있다. 이 중 흡착질은 등은 상태로 유지되어야 하기 때문에 흡착질이 저장되는 저장부(Loading Cell)와 실제 흡착이 일어나는 흡착부(Adsorption Cell)는 항온조 안에 위치하게 된다.

흡착제로는 크기가 각각 1.6~2.5mm, 2.5~5mm인 Zeolite 13X를 사용하였다. Zeolite 13X는 Figure 3와 같이 규칙적인 cage 구조를 가지며 이산화탄소를 선택적으로 흡착하는 것이 가능하다고 알려졌기 때문이다.

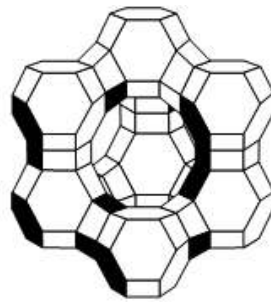


Figure 3. Zeolite 13X의 구조

### 실험방법

본 실험은 다음과 같은 방법으로 수행되었다.

- ① 일정한 양의 흡착제(Zeolite 13X)를 Adsorption Cell에 넣고 진공펌프와 heating mantle를 사용하여 220℃ 이상의 고온에서 완전히 탈착시킨다(24시간 이상).
- ② 흡착제의 완전한 재생이 이루어진 후 Adsorption Cell을 상온으로 식힌 후 항온조에 위치시키고, 분리된 장치들을 왼쪽 그림과 같이 연결하고 항온조를 이용하여 온도를 일정하게 유지시킨다.
- ③ Loading Cell에 SO<sub>2</sub>를 채운 후 안정화 될 때까지 기다린다. 안정화가 된 후 Loading Cell과 Adsorption Cell의 압력과 온도를 측정하고 Loading Cell에 들어있는 기상의 몰수를 계산한다.
- ④ 두 Cell 사이의 밸브를 열어 Adsorption Cell로 몰수를 알고 있는 SO<sub>2</sub>를 자연 확산시켜 흡착평형에 도달할 때까지 방지한다. 그 후 압력이 변화하지 않으면 흡착평형이 이루어진 것으로 간주하여 두 Cell의 압력과 온도를 측정하고 각 Cell에 들어있는 SO<sub>2</sub>의 몰수를 계산한다. 이 때 계산된 몰수와 흡착 전 Loading Cell에 있는 기상의 몰수를 이용하여 기체의 흡착량을 계산하며 이 값은 그 단계에서의 기상의 압력에 대한 평형 흡착량 값이다.
- ⑤ 이후 밸브를 잠그고 Loading Cell에 CO<sub>2</sub>를 채워 넣고 앞의 과정을 반복한다. 실험이 완료되면 ①의 과정으로 돌아가 흡착제를 재생하고 조업변수를 변화시켜가며 실험을 반복한다.

## 실험결과 및 분석

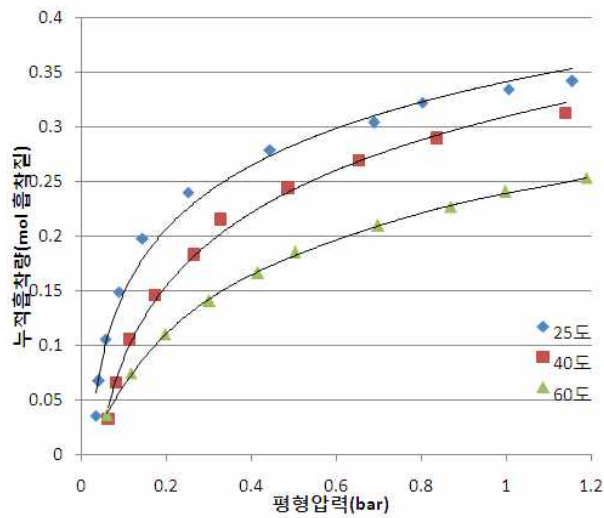


Figure 4. 온도에 따른 CO<sub>2</sub> 누적흡착량

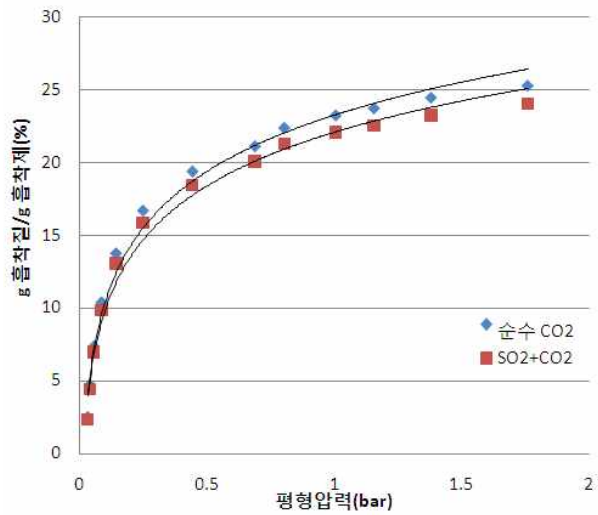


Figure 5. SO<sub>2</sub> 흡착 후 CO<sub>2</sub> q (25°C)

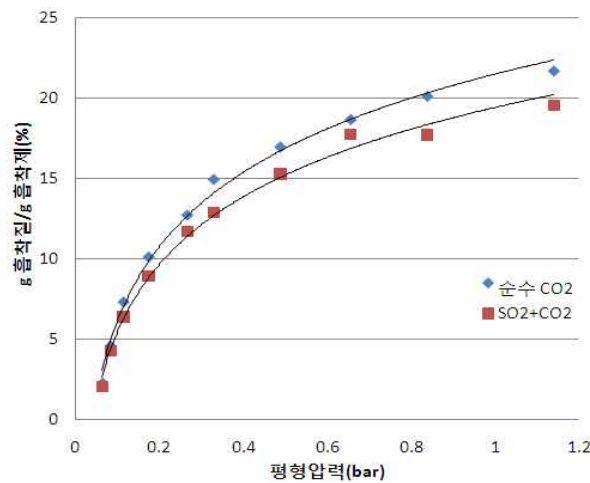


Figure 6. SO<sub>2</sub> 흡착 후 CO<sub>2</sub> q (40°C)

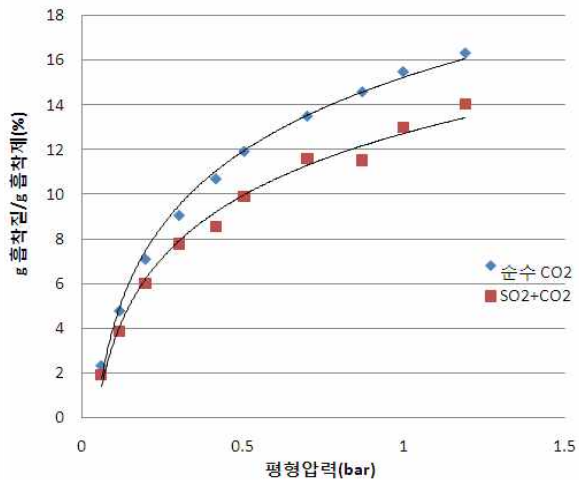


Figure 7. SO<sub>2</sub> 흡착 후 CO<sub>2</sub> q (60°C)

위 그래프에서 q는 흡착제 단위질량당 흡착된 CO<sub>2</sub>의 질량을 백분율로 나타낸 것이다. 순수 CO<sub>2</sub> 흡착의 경우 온도가 증가할수록 같은 평형압력에서 흡착량이 줄어들었으며, CO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub> 이성분 흡착의 경우 온도가 증가할수록 같은 평형압력에서 흡착량의 감소 정도가 커진다. 마지막으로, 모든 실험결과는 Langmuir isotherm의 추세와 비슷한 모양을 따른다.

## 참고문헌

1. Lim, Y. R., "Adsorption Characteristics of Carbon dioxide on Zeolite 13X", Hongik Univ. Chem. Eng. Master, Seoul, 2012.
2. Song, H. T., "A study on VOCs adsorption at low Pressure", Hongik Univ. Chem. Eng. Master, Seoul, 2003.