

제올라이트 13X의 이산화탄소와 질소의 이성분 기체에 대한 흡착특성

최원웅 · 서성섭
홍익대학교 화학공학과

Adsorption Characteristics of Carbon Dioxide and Nitrogen mixture on Zeolite 13X

Wonwoong Choi · Sung-Sup Suh
Department of Chemical Engineering Hongik University

Abstract

Adsorption equilibrium of mixture gas of CO₂ and N₂ on 2.5-5mm size of Zeolite 13X was investigated at temperatures ranging from 25°C to 40°C and pressures up to 1 bar. Adsorption amount is measured using a static adsorption experiment apparatus. There is a little difference between experimental and calculated P_T. The errors between these values are 1.6~4.9%. Parameters obtained in single-component static adsorption experiments will be applied to two-component system.

1. 서론

최근 개발도상국의 급격한 산업화가 진행되고 경제 수준이 올라가면서 이산화탄소의 발생으로 인한 지구온난화 현상이 심각한 수준에 도달하고 있다. 이에 따라 전세계적으로 이를 방지하기 위한 연구와 대책마련에 많은 노력을 기울이고 있다. 산업시설로부터 대기 중으로 방출되는 이산화탄소에는 여러 기체들이 포함되어 있는데, 그 중에는 공기도 포함된다. 특히 연소과정을 거쳐 나오는 배가스에는 질소가 가장 많은 비율을 차지하는 성분이 되므로, 질소와 이산화탄소의 혼합기체에 대한 연구는 이산화탄소 문제 해결을 위한 연구의 자료로서의 가치가 크다.

산업적으로 사용되는 흡착공정은 흔히 이성분 및 다성분계인데 다성분 흡착 특성을 측정하는 것은 까다롭다. 단일성분 흡착실험에서 구한 결과를 다성분계에 그대로 적용할 수 있다면 공정 설계가 용이해질 것이다.

본 연구에서는 이산화탄소와 질소 두 가지 기체를 가지고 이성분 흡착실험을 한 후 혼합기체의 실제 압력값과 각 기체의 단일성분 흡착실험으로부터 얻은 Langmuir coefficient를 이용하여 계산한 이성분 흡착기체의 이론 압력값을 비교하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 크게 저장부, 흡착부, 기록부로 나눌 수 있다. 저장부를 이루는 Loading cell은 시료가스를 흡착부에 공급하기 전에 등온으로 저장하는 곳으로 흡착부에 공급되는 기체 양을 측정한다. 흡착부를 이루는 Adsorption cell에는 흡착제를 넣고, 저장부로부터 공급되는 시료가스를 흡착시킨다. 저장부와 흡착부는 항온조에 의해 등온으로 조업된다. 측정부에서는 저장부와 흡착부에 부착되어 있는 PT와 TC로부터 압력과 온도를 측정하고 저장된다. 흡착실험 전후의 탈착을 위해서는 흡착부를 장치로부터 분리하여 진공펌프를 이용하여 배기해주고, heating mantle로 8시간 이상 가열한다. 흡착제는 제올라이트 13X-2(입자크기 2.5-5mm)를 사용했으며, 흡착질은

99.99%의 N₂와 99.99%의 CO₂ 기체를 사용하였다.

Loading cell에 이성분 기체 중 이산화탄소를 채운 후 안정화가 되면 온도와 압력을 측정하고 기록하고 이상기체 상태방정식으로 이산화탄소의 몰수를 계산한다. 그 후 흡착제가 들어있는 공간인 Loading cell과 Adsorption cell 사이의 밸브를 열어 흡착공간으로 몰수를 알고 있는 기상의 물질을 자연 확산시켜 흡착평형에 도달할 때까지 방치한다. 그 후 압력이 변하지 않는 흡착평형이 이루어지면 Loading cell의 압력 및 온도를 측정하여 이산화탄소의 몰수를 계산하고, 이 두 몰수로부터 Adsorption cell로 흘러간 이산화탄소의 몰수를 계산한다. 그 다음 실험하고자 하는 농도에 맞춰 Loading cell에 채울 질소의 압력을 구한다. 이후 두 cell 사이의 밸브를 잠그고 Loading cell에 남아있는 이산화탄소를 제거하고 앞서 구한 질소의 압력에 맞춰 Loading cell에 질소를 주입한다. 안정화된 상태에 도달한 후 온도와 압력을 측정하고 밸브를 열어 질소를 Adsorption cell로 확산시켜 흡착평형에 도달할 때까지 방치한다. 압력이 변화하지 않으면 흡착평형이 이루어진 것으로 보고 압력과 온도를 측정한다.

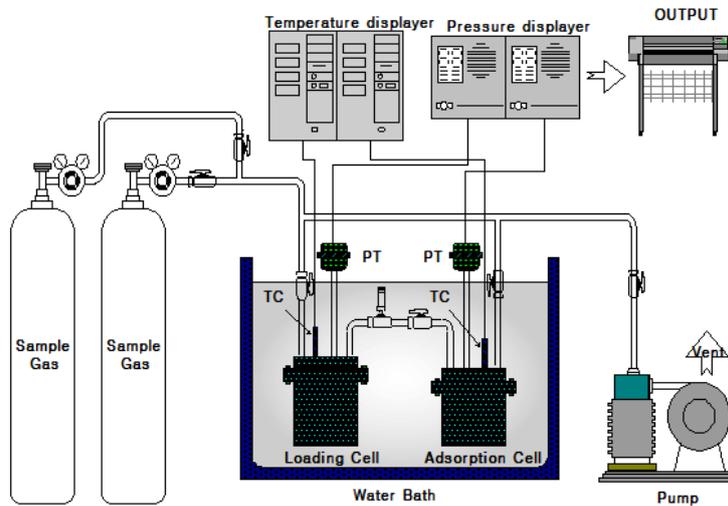


Fig. 1. Static adsorption experiment apparatus for two-component adsorption experiments

3. 결과 및 토론

진공상태로부터 1bar에 이르는 압력범위와 25°C, 40°C의 온도에서 이산화탄소 및 질소의 혼합기체를 흡착질로, Zeolite 13X-2를 흡착제로 하여 정적흡착실험을 수행하였다. 본 연구에서는 기존의 실험을 통해 구한 이산화탄소와 질소의 Langmuir parameter를 다음의 이성분 흡착식인 Lanmuir 평형식에 대입한다.

$$q_c = \frac{K_c P'_c}{1 + k_c P'_c + k_N P'_N} \quad q_N = \frac{K_N P'_c}{1 + k_c P'_c + k_N P'_N}$$

또한 위 식을 이상기체상태방정식과 결합하여 아래와 같은 관계식을 구한 후 이성분 기체의 이론 압력값을 계산하였다.

$$q_c \times W = n_c = \frac{V(P_c T' - P'_c T)}{RTT'} \quad q_N \times W = n_N = \frac{V(P_N T' - P'_N T)}{RTT'}$$

$$q_c = \frac{V(P_c T' - P'_c T)}{WR TT'} \quad q_N = \frac{V(P_N T' - P'_N T)}{WR TT'}$$

$$q_c = \frac{K_c P'_c}{1 + k_c P'_c + k_N P'_N} = \frac{V(P_c T' - P'_c T)}{W R T T'} \quad q_N = \frac{K_N P'_c}{1 + k_c P'_c + k_N P'_N} = \frac{V(P_N T' - P'_N T)}{W R T T'}$$

$$P'_T = P'_c + P'_N$$

Table. 1. Langmuir equation's parameter of single-component

| Temp.(°C) | CO ₂ | | N ₂ | |
|-----------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| | q _s (gmol/g) | b (bar ⁻¹) | q _s (gmol/g) | b (bar ⁻¹) |
| 25 | 5.704×10 ⁻³ | 5.807 | 5.480×10 ⁻² | 0.00501 |
| 40 | 5.285×10 ⁻³ | 3.845 | 2.697×10 ⁻² | 0.00849 |
| 60 | 5.021×10 ⁻³ | 2.688 | 0.254×10 ⁻² | 0.00740 |

Table 2 및 Fig. 2와 Fig. 3에 단일성분 정적흡착실험에서 구한 parameter를 이성분 Langmuir equation에 적용시킨 이성분 기체에서의 이론 압력값과 실제 실험으로부터 구한 실험 압력값의 실험 결과를 표와 그래프로 나타내었다. 이산화탄소의 mole fraction이 증가할수록 25°C와 40°C 모두에서 압력값은 낮아지고, 40°C일 때 기체의 압력값이 25°C일 때 보다 높음을 알 수 있다. 또한 이론 압력값과 실험 압력값 사이의 오차가 5% 미만으로 두 값이 거의 일치함을 알 수 있다.

Table. 2. Comparison of measured P_T and calculated P_T for mixture gas at 25°C and 40°C

| Temp.(°C) | CO ₂ mole fraction | Experimental P _T (bar) | Calculated P _T (bar) | Error(%) |
|-----------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------|
| 25 | 0.25 | 0.76 | 0.78 | 2.6 |
| | 0.50 | 0.65 | 0.64 | 1.6 |
| | 0.75 | 0.49 | 0.50 | 2.0 |
| 40 | 0.30 | 0.99 | 1.03 | 4.2 |
| | 0.54 | 0.68 | 0.71 | 3.8 |
| | 0.79 | 0.33 | 0.35 | 4.9 |

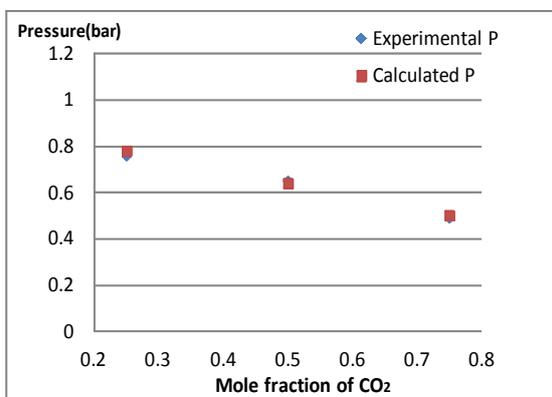


Fig. 2. Plot of experimental mole fraction versus calculated pressure and experimental pressure at 25°C

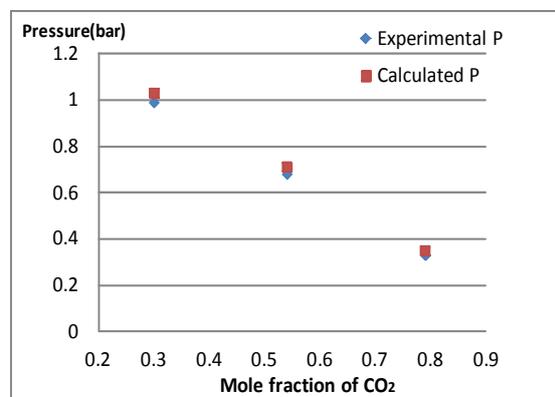


Fig. 3. Plot of experimental mole fraction versus calculated pressure and experimental pressure at 40°C

4. 결론

정적흡착실험장치를 이용하여 이산화탄소와 질소 이성분 기체 혼합물에 대한 실험을 수행한 결과, 이산화탄소의 mole fraction이 증가할수록 평형 상태에서의 압력값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 이산화탄소가 질소보다 상대적으로 강한 흡착질이기 때문에 이산화탄소의 mole fraction이 증가할수록 이성분 기체가 흡착제에 더 많이 흡착되기 때문으로 파악된다. 또한 25°C에서보다 40°C에서 평형 상태에서의 압력이 높게 나타나는 것은 고온일수록 흡착량이 줄어들기 때문으로 해석할 수 있다.

또한 단일성분 정적흡착실험을 통해 구한 Langmuir isotherm parameter를 확장된 형태의 이성분 Langmuir equation에 적용하여 오차를 분석하였다. 이성분 흡착실험에서 혼합 기체의 예측값을 이성분 Langmuir equation에 의해 구한 결과, 실제 이성분 흡착실험에서 측정된 결과와 별 차이가 없는 것을 발견했다. 따라서 단일성분 정적흡착실험에서 구한 parameter를 이성분계에 적용시켜도 무리가 없음을 확인하였다. 이를 통해 이산화탄소와 질소 이성분 혼합 기체가 Zeolite 13X에 흡착할 때에는 확장된 형태의 이성분 Langmuir equation 유도에 도입되는 가정들이 타당함을 알 수 있다.

사용기호

- P_c : 흡착 전 이산화탄소의 압력 [bar]
 P'_c : 흡착 후 이산화탄소의 압력 이론값 [bar]
 P_N : 흡착 전 질소의 압력 [bar]
 P'_N : 흡착 후 질소의 압력 이론값 [bar]
 P'_t : 흡착 후 전체 압력 이론값 [bar]
 n_c : 이산화탄소의 몰수 [gmol]
 n_N : 질소의 몰수 [gmol]
 T : 흡착 전 온도 [K]
 T' : 흡착 후 온도 [K]
 k_c : 이산화탄소의 Langmuir parameter = b_c
 k_N : 질소의 Langmuir parameter = b_N
 K_C : 이산화탄소의 Langmuir parameter = $b_c \times q_{max}$
 K_N : 질소의 Langmuir parameter = $b_N \times q_{max}$
 W : 흡착제의 무게 [g]
 R : 기체상수 [$\text{cm}^3 \text{ bar} / \text{gmol K}$]
 V : 흡착하는 vessel의 부피 [cm^3]

참고문헌

1. 임이랑 (2012). Zeolite 13X의 이산화탄소 흡착특성. 석사학위 논문. 홍익대학교 대학원, 서울.
2. 송현택 (2003). 낮은 분압의 VOCs의 흡착에 관한 연구. 석사학위 논문. 홍익대학교 대학원, 서울.
3. Mark W. Ackley, Salil U. Rege, and Himanshu Saxena, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 25 (2003).
4. Roque-malherbe, Rolando, *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, 39, CRC Press, Boca Raton (2007).