

## Zeolite13X에서 배가스 흡착에 대한 불순기체의 영향 연구

이호진<sup>†</sup>, 서성섭

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

## Effects of impurity on exhaust gas adsorption in Zeolite13X

Ho-Jin Lee<sup>†</sup>, Sung-Sup Suh

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

## 요약

산업체에서 많이 사용되는 대부분의 연소공정은 부산물로 배가스를 배출한다. 배가스의 주성분들은 탄산화물(CO<sub>x</sub>), 황산화물(SO<sub>x</sub>), 탄화수소(HC), 수증기(H<sub>2</sub>O)가 대표적인데, 이러한 물질들은 모두 대표적인 대기환경 유해물질이다. 본 연구에서는 배가스의 주성분들을 효과적으로 흡착하여 분리 및 제거할 수 있는 제올라이트13X의 흡착특성에 대한 연구를 수행하였다. 제올라이트13X가 가지고 있는 흡착성능을 알아보기 위해 배가스 주요 성분들로 정적흡착실험을 진행하여 온도별로 평형압력에 따른 흡착량을 구하였다. 실험결과 동일한 압력에서 흡착량은 H<sub>2</sub>O>>SO<sub>2</sub>>CO<sub>2</sub>>>N<sub>2</sub>와 같은 경향을 보였고, 온도가 증가할수록 같은 조건에서 흡착량은 감소하였다. 다성분 흡착질에 의해 흡착이 일어나는 경우를 조사하기 위해 특정 흡착질이 불순기체로 작용하는 것으로 가정하여 미량의 불순성분 흡착질을 우선 흡착시킨 후에 같은 방법의 실험을 수행하였다. 실험결과 SO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>와 같이 흡착평형곡선이 비선형인 성분들이 불순물로 흡착될 때에는 낮은 압력범위에서 흡착제의 성능 감소가 더욱 뚜렷했다. 불순물의 영향이 있더라도 한계흡착량은 순수성분의 결과와 동일한 수준에 이른다.

**Key word** : Zeolite13X, Adsorption isotherm, Isotherm parameter, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

## 1. Introduction

근래 들어서 청정한 대기환경은 개인에게는 질적인 삶을 보장하는 중요한 요소가 되었으며, 글로벌 시대에 선진국으로서의 지표로서 중요한 요소가 되었다. 또한 온실가스 감축 로드맵과 같은 세계 선진국들의 환경 관련 협약들은 세계적으로 대기환경에 관련된 기술들이 매우 중요해졌음을 시사해준다. 따라서 이러한 성분들을 효과적으로 제거하거나 회수하여 처리하는 기술이 중요해지고 있다. 흡착평형에서의 흡착량을 예측하기 위해 이론식에 근거한 파라미터들을 구하고, 흡착질의 흡착특성을 수치적으로 비교하기 위해서 흡착실험 데이터를 Langmuir, Toth, Freundlich isotherm 이론식에

적용하여 보았다. 위 과정을 통해 구한 순수 성분 정적흡착 파라미터를 다성분 실험데이터의 이론식에 적용하여 다성분 실험데이터와 일치하는지 비교해 순수성분의 흡착 데이터로 다성분의 흡착을 예측할 수 있음을 확인했다.

## 2. Experimental

## 2.1 Adsorbent and adsorbate

흡착제는 ACROS사의 Molecular Sieves, 13X, 12-20 Mesh를 선택하여 사용하였다. 흡착제 충전량은 60.0000g 이며, 밀도는 0.63g/ml 이다. 흡착질은 서울특수가스의 99.9% 순수성분 가스를 사용하였다. 실험에 사용한 정적흡착실험 장치의 구성은 Fig.2.1과 같다.

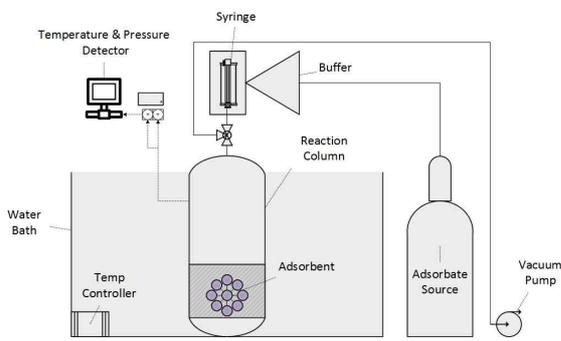


Fig. 2.1 Static Adsorption Device

### 3. Theory

#### 3.1 Adsorption isotherm

기체와 고체간의 평형 흡착량은 압력과 온도의 함수로서 Eq.3.1로 나타낼 수 있다. 흡착과정에 관련되는 몇 가지 가정에 따라 유용한 형태의 흡착등온선을 도출할 수 있다.

$$v = f(P, T) \quad [Eq.3.1]$$

Langmuir isotherm은 증발속도가 응축속도와 동일한 평형 흡착계를 가정, 균일 표면상에 단층 흡착을 의미하고 다음 가정들을 기초로 한다. ①흡착된 분자 또는 원자는 일정한 국지점 (site)에 위치한다. ②각 점은 단 한 개의 분자 또는 원자만을 가질 수 있다. ③모든 점에 걸쳐 흡착에너지는 일정하다. ④인접한 흡착질들 사이의 상호작용력은 무시 가능하다.

$$q = \frac{b q_s P}{1 + b P} \quad [Eq.3.2]$$

흡착질이 다성분인 경우 흡착제의 총 흡착량은 식 [Eq3.3] 과 같다.

$$q = \sum_i^n q_i = \frac{\sum_i b_i q_{s,i} P_i}{1 + \sum_j^n b_j P_j} \quad [Eq.3.3]$$

b와 q<sub>s</sub>는 실험을 통해서 구할 수 있는 상수로서 Langmuir parameter이다. 흡착질의 압력이 무한히 커질 때 최대 도달할 수 있는 한계흡착량이 q<sub>s</sub>이다. 다성분계로 확장된 식 Eq.3.3을 Extended Langmuir (EL) isotherm이라고도 한다. 흡착질 외 다른 성분의 흡착은 한 성분이 흡착할 수 있는 표면적의 감소를 가정하며, 각 흡착질 분자들 사이에 상호작용이 없다는 가정하에 사용된다. Freundlich isotherm은 흡착열이

불균일한 분포를 나타내는 표면을 가정하여 유도된다.

$$q = k P^{1/n} \quad [Eq.3.4]$$

k와 n은 흡착열에 관하여 지수적으로 감소하는 점밀도함수를 가정하고 이는 Zeldowitsch에 의해 얻어졌다. Toth isotherm은 Langmuir와 Freundlich의 조합으로 낮은 압력에서 Henry법칙을 만족하며, 고압에서는 극포화에 도달하는 높은 정확도를 가진다.

$$q = \frac{m P}{(b + P^t)^{1/t}} \quad [Eq.3.5]$$

m과 b는 Langmuir parameter의 q<sub>s</sub>와 b값에 대응하며, t는 Freundlich parameter의 n값에 대응한다.

### 4. Results

#### 4.1 Static adsorption of pure adsorbent

각 순수성분에 대한 평형압력에 따른 흡착 곡선을 아래 Fig.4.1 ~ Fig.4.4에 나타내었다. 실험에서 구한 데이터를 Eq.3.2에 적용하여 각각의 isotherm parameter를 구하고 결과를 Table.4.1 ~ Table.4.4 에 수록하였다.

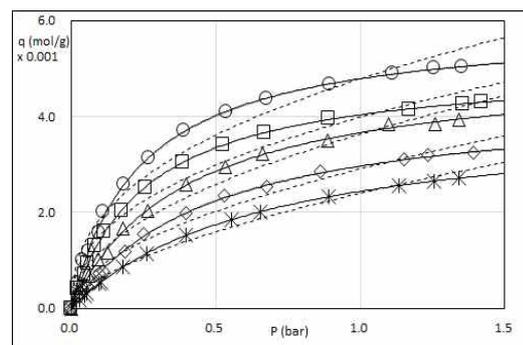


Fig. 4.1 Pure CO<sub>2</sub> adsorption isotherm

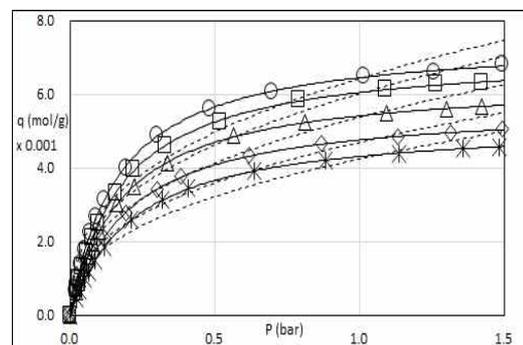


Fig. 4.2 Pure SO<sub>2</sub> adsorption isotherm

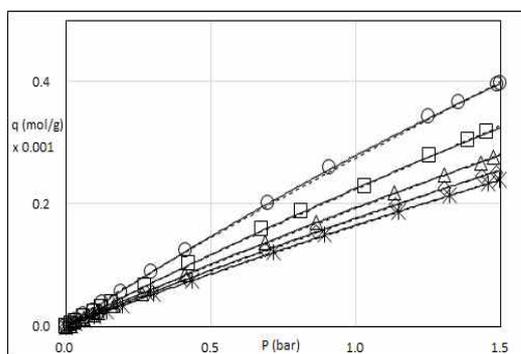


Fig. 4.3 Pure N<sub>2</sub> adsorption isotherm

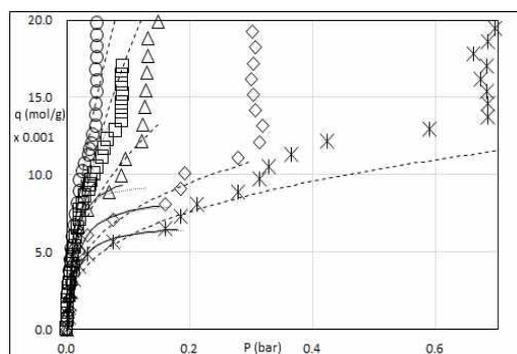


Fig. 4.4 Pure H<sub>2</sub>O adsorption isotherm

○	experiment data 30°C
□	experiment data 45°C
△	experiment data 60°C
◇	experiment data 75°C
*	experiment data 90°C
.....	estimated Toth data 30°C
.....	estimated Toth data 45°C
.....	estimated Toth data 60°C
.....	estimated Toth data 75°C
.....	estimated Toth data 90°C
.....	estimated Langmuir data 30°C
.....	estimated Langmuir data 45°C
.....	estimated Langmuir data 60°C
.....	estimated Langmuir data 75°C
.....	estimated Langmuir data 90°C
.....	estimated Freundlich data 30°C
.....	estimated Freundlich data 45°C
.....	estimated Freundlich data 60°C
.....	estimated Freundlich data 75°C
.....	estimated Freundlich data 90°C

Label. 4.1 Element of Fig.4.1 ~ Fig.4.4

각각 동일한 조건에서의 흡착량은 H<sub>2</sub>O가 SO<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>에 비해 최대 8배 많다. SO<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>가 N<sub>2</sub>에 비해 10배 정도 많다. SO<sub>2</sub> 흡착량은 CO<sub>2</sub>보다 1.2배 가량 많다. 흡착량은 H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 순서로 많다. H<sub>2</sub>O의 경우 saturated pressure 근처에 도달하면 흡착량이 급속히 증

Table. 4.1 CO<sub>2</sub> isotherm parameters

Temp.(K)	Langmuir		
	q <sub>s</sub> (×0.001)	b	-
303.15	5.92	4.2296	-
333.15	5.09	2.5554	-
363.15	4.05	1.5120	-
Temp.(K)	Freundlich		
	k (×0.001)	n	-
303.15	4.79	2.4557	-
333.15	3.63	2.0334	-
363.15	2.40	1.7006	-
Temp.(K)	Toth		
	m (×0.001)	b	t
303.15	6.06	0.2501	0.9442
333.15	5.06	0.3877	1.0119
363.15	4.05	0.6614	1.0018

Table. 4.2 SO<sub>2</sub> isotherm parameters

Temp.(K)	Langmuir		
	q <sub>s</sub> (×0.001)	b	-
303.15	7.50	6.1532	-
333.15	6.39	5.5467	-
363.15	5.24	4.6477	-
Temp.(K)	Freundlich		
	k (×0.001)	n	-
303.15	6.43	2.7034	-
333.15	5.38	2.6445	-
363.15	4.25	2.5204	-
Temp.(K)	Toth		
	m (×0.001)	b	t
303.15	7.51	0.1634	0.9958
333.15	6.35	0.1769	1.0161
363.15	5.21	0.2115	1.0196

Table. 4.3 N<sub>2</sub> isotherm parameters

Temp.(K)	Langmuir		
	q <sub>s</sub> (×0.001)	b	-
303.15	2.640	0.1179	-
333.15	2.360	0.0898	-
363.15	2.260	0.0791	-
Temp.(K)	Freundlich		
	k (×0.001)	n	-
303.15	0.275	1.0845	-
333.15	0.193	1.0647	-
363.15	0.164	1.0584	-
Temp.(K)	Toth		
	m (×0.001)	b	t
303.15	0.993	8.2476	1.7617
333.15	1.030	10.8569	1.4873
363.15	1.110	12.4424	1.3645

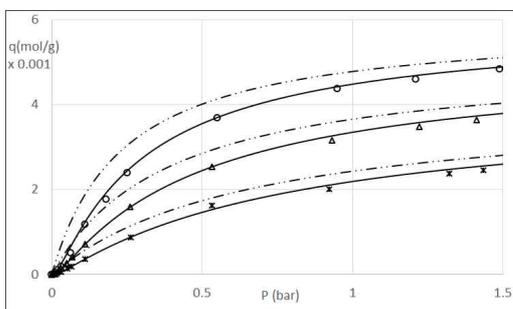
Table. 4.4 H<sub>2</sub>O isotherm parameters

Temp.(K)	Langmuir (low P area)		
	q <sub>s</sub> (×0.001)	b	-
303.15	14.7	73.1839	-
333.15	10.5	88.2324	-
363.15	6.98	69.565	-
Temp.(K)	Freundlich (All P area)		
	k (×0.001)	n	-
303.15	9.12	1.6809	-
333.15	2.83	2.5075	-
363.15	1.30	2.999	-
Temp.(K)	Toth (low P area)		
	m (×0.001)	b	t
303.15	93.0	0.6319	0.1741
333.15	9.40	0.0253	1.3696
363.15	6.67	0.0077	1.1686

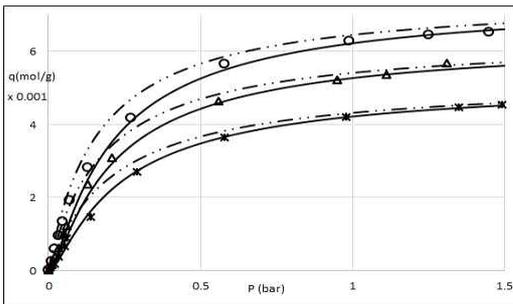
가했고 이를 통해 미세기공에서 응축이 일어나는 현상이 확인되었다.

**4.2 Adsorption of impurity component**

불순물이 우선 흡착한 흡착제에 주성분 흡착질을 흡착시키며 흡착량을 구했다. 온도에 따른 isotherm을 Fig.4.5 ~ Fig.4.6에, 불순물 양에 따른 isotherm을 Fig.4.7 ~ Fig.4.8에 나타내었다. Eq.3.2에서 구한 단일성분 흡착질의 isotherm parameter를 다성분 흡착식 Eq.3.3에 적용시켜 흡착량을 예측했다. 그 결과 예측값이 실험에서 구한 값과 잘 일치한다.



**Fig.4.5 CO<sub>2</sub> EL isotherm ; diff. T(K)  
(SO<sub>2</sub> impurity  $0.83 \times 10^{-4}$  mol/g)**



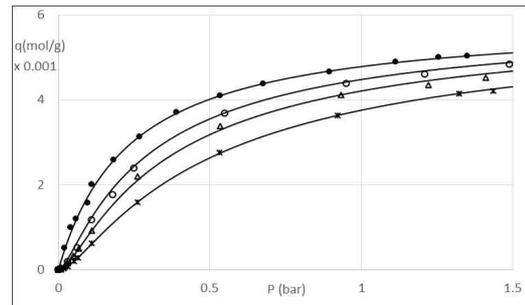
**Fig.4.6 SO<sub>2</sub> Isotherm ; diff. T(K)  
(CO<sub>2</sub> impurity  $0.83 \times 10^{-4}$  mol/g)**

○	experiment data 30°C
△	experiment data 60°C
*	experiment data 90°C
—	estimated EL data 30°C
—	estimated EL data 60°C
—	estimated EL data 90°C
- - -	estimated EL Pure adsorbent data 30°C
- - -	estimated EL Pure adsorbent data 60°C
- - -	estimated EL Pure adsorbent data 90°C

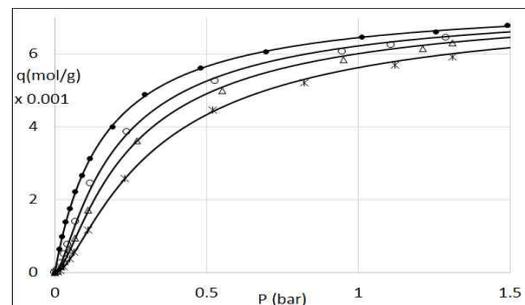
**Label. 4.2 Element of Fig.4.5 ~ Fig.4.6**

불순물이 미량이므로 압력이 충분히 높아지면 주성분의 흡착량은 그 주성분의 단일성분 한계 흡착량의 값으로 수렴한다. 압력이 충분히 높

지 않은 구간에서의 흡착량은 선흡착시킨 불순물의 양이 많을수록 단일성분 흡착결과에 비해서 더욱 많이 감소한다.



**Fig.4.7 CO<sub>2</sub> EL isotherm ; diff. impurity SO<sub>2</sub>  
(Temperature 303.15K)**



**Fig.4.8 SO<sub>2</sub> EL isotherm ; diff. CO<sub>2</sub> impurity  
(Temperature 303.15K)**

●	experiment data Pure adsorbent
○	experiment data $0.83 \times 10^{-4}$ mol/g impurity
△	experiment data $1.67 \times 10^{-4}$ mol/g impurity
*	experiment data $3.33 \times 10^{-4}$ mol/g impurity
—	estimated EL data Pure adsorbent
—	estimated EL data $0.83 \times 10^{-4}$ mol/g impurity
—	estimated EL data $1.67 \times 10^{-4}$ mol/g impurity
—	estimated EL data $3.33 \times 10^{-4}$ mol/g impurity

**Label. 4.3 Element of Fig.4.7 ~ Fig.4.8**

**감 사**

이 논문은 홍익대학교 과학기술연구소 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

**Reference**

1. Ralph T. Yang, "Adsorbents Fundamentals and Applications", 157-186(2003)
2. Ruthven, D. M., "Principles of adsorption and adsorption processes" Jhon Wiley and Sons, (1984)
3. Diego P. Valenzuela, "Adsorption Equilibrium Data Handbook", 6-16(1989)
4. Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, and Use", Jhon Wiley and Sons, (1974)