

X형 제올라이트의 이온교환이 기체 평형흡착량에 미치는 영향

김 권 일 · 김 태 환 · 박 종 기 · 김 중 휘 · 유 운 중 · 조 성 철 · 진 명 중*

한국에너지기술연구소, *인하대학교 화학공학과
(1997년 5월 16일 접수, 1998년 3월 30일 채택)

Effect of Zeolite-X Ion Exchange on Adsorption Isotherms of Gases

K. I. Kim, T. H. Kim, J. K. Park, J. W. Kim, Y. J. You, S. C. Cho, and M. J. Jin*

Korea Institute of Energy Research, Taejon 305-343, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

(Received May 16, 1997, Accepted March 30, 1998)

요 약 : 수열 방법으로 합성한 기체 분리용 제올라이트 흡착제의 분자체 및 이온교환 특성을 파악하기 위하여 KCl, CaCl₂, YCl₃ 그리고 InCl₃으로 제올라이트에 함유된 Na 이온을 치환시켰다. 치환시킨 X형 제올라이트를 25°C에서 CO₂ 가스로 그리고 합성 제올라이트에 대하여 O₂, N₂ 가스로 부피법 장치를 통해 평형 흡착량을 측정하여 흡착 특성을 각각 비교하였다. 측정결과를 Freundlich, Langmuir 그리고 Toth형 model 식을 이용하여 변수를 파악하였으며, 제올라이트의 CO₂-PSA 흡착공정에 적용가능성을 측정하기 위하여 흡착과과실험을 실시하고, 이를 PSA공정 simulation에 적용하였다. 여기서 X형 제올라이트는 공정 배가스에서 CO₂ 회수에 적합한 흡착제로 사용할 수 있음을 확인하였다.

Abstract : X-type Zeolite for the gas separation was prepared by hydrothermal methods and the zeolite was ion-exchanged with KCl, CaCl₂, YCl₃ and InCl₃ in order to investigate the effect of ions on the properties of molecular sieves. Adsorption isotherms of CO₂ on ion exchanged X-type zeolites and those of O₂ and N₂ on the synthesized zeolite were measured at 25°C using a volumetric method and the adsorption characteristics were compared with each other. Model parameters for the Langmuir, Freundlich and Toth equations were regressed for the measured adsorption isotherms. In order to confirm the applicability of the zeolite on CO₂-PSA processes, breakthrough tests and process simulation were undertaken. It was found that the X-type zeolite could be a potential adsorbent in recovering CO₂ from flue gas.

1. 서 론

제올라이트를 분자체로 명명한 것은 1932년 McBain에 의해 최초였으며, 1948년 Union Carbide사의 Milton에 의해 합성 제올라이트를 산업체에 적용한 이래로 현재까지 여러 형태의 제올라이트가 합성되어 왔다[1]. 그 중에서 현재 산업체에 응용되고 있는 분자체로서의 제올라이트는 크게 A형과 X형을 들 수 있으며, Y형과 ZSM형은 촉매용도로 활용하고 있는 실정이다.

제올라이트는 함유하고 있는 양이온을 다른 양이온으로 교환하거나, Al을 추출해 낼 경우 제올라이트의 surface area, 세공구조 및 산성도 등 여러 가지 인자가 변화하여, 흡착량이 증가하거나 촉매로서의 활성과 선택성이 달라진다.

제올라이트 X형은 이온교환에 의하여 세공 크기를 7~10Å 사이로 조절할 수 있기 때문에 화합물들이 서로 혼합되어 있는 경우에 여러 가지 이성체를 분리하는데 유용하게 사용된다. 이러한 흡착분리에 있어 각 성분에 대한 선택도는 이온교환된 양이온의 종류나 그 교환양에 따라 크게 달라질 수 있다[2].

일반적으로 제올라이트 X형은 단위 cell당 약 86개의 양이온을 포함하고 있으며, 원자가 1가인 원자들에 대하여 40% 이하에서의 이온교환에 대한 선택도는 Ag>Ti>Cs>Rb>K>Li이고, 50% 이온교환에서의 선택도는 Ag>Ti>Na>K, Rb>Cs>Li으로 나타낸다.

제올라이트의 양이온 교환은 양이온의 종류, 크기 및 전하량과 이온교환온도, 양이온의 농도, 용액에서 양이온에 영향을 주는 음

이온의 종류, 용액의 특성 및 제올라이트 구조적 특성에 의하여 영향을 받는다[3, 4]. Pabalan[5]은 제올라이트 mineral인 Clinoptilolite를 Na⁺/K⁺ 및 Na⁺/Ca²⁺로 이온교환시킨 결과에 관해 발표하였으며, Sinha 등[6]은 제올라이트의 이온교환을 통하여 수용액에서 thorium ion을 제거하는 연구를 추진하였다. Talu 등[7]은 5가지의 Y형 제올라이트에서 이온교환을 통하여 Methane의 흡착효과를 실험하였고, Howard와 Nicol[8]은 제올라이트 A형에서 아연이 부분적으로 이온교환시킨 것과 Ag로 완전히 이온교환시킨 것으로 CH₃CHO의 흡착에 관해 발표하였다. Baksh, Kikkinides 그리고 Yang[9]은 공기 분리용 PSA(pressure swing adsorption) 공정에 적용할 흡착제를 위하여 기존의 제올라이트 X형과 A형에 LiCl와 BaCl₂ 용액을 사용하여 이온교환시킨후 O₂와 N₂의 분리성능을 측정 분석하였다.

본 연구에서는 자체 합성시킨 제올라이트 X형에 이온교환 전후의 시료를 분석 비교하여 기체분리용 제올라이트 흡착제의 성능에 미치는 영향을 규명하고자 한다.

2. 실험

2.1. 이온교환 조건 및 방법

이온교환 실험은 이온교환 전과 후의 세공 내부표면적과 구조변화를 비교하기 위하여 700m²/g 이상의 비표면적(BET surface area)을 가진 X형 합성 제올라이트를 사용하였다. 이온교환은 증

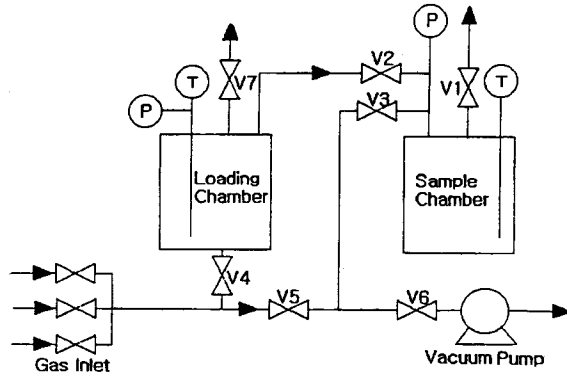


Fig. 1. Measurement of volumetric equilibrium adsorption.

류수 1 l 에 KCl, CaCl₂, YCl₃, InCl₃ 를 1 mol씩 각각 넣은 용액에 합성시킨 제올라이트 분말을 10 g씩 넣어 5시간, 10시간 그리고 15 시간 동안 이온교환시킨 후 여과하여 각각의 시료에 대한 이온교환율을 분석하였다.

분석장치는 합성된 제올라이트의 확인 및 이온교환 후의 구조변화를 확인하기 위해 Scintag/USA, XDS-2000 X-ray diffractometer를 이용하였으며, 이온교환율을 측정하기 위하여 0.3 mole% HCl 용액에 합성 및 이온교환된 제올라이트를 0.5 g씩 첨가하여 48시간 교반하여 완전히 용해된 것을 확인한 후 0.45 μm syringe filter로 여과시켜 10 ml를 ICP(inductively couple plasma)로 JY 38 Plus 200을 이용하여 분석에 사용하였다.

2.2. 평형 흡착량 측정

부피법에 의한 평형흡착량의 측정은 흡착전후의 흡착가스압력과 부피, 그리고 온도 등을 측정하여 가스흡착부피로부터 흡착량을 측정하는 것으로 압력, 온도 및 흡착제 주변의 dead volume을 측정하는 것이 중요하다.

본 실험에서는 부피법 흡착평형측정을 위해 Fig. 1와 같은 장치를 제작하였으며, 이는 두 개의 압력용기와 MKS Balatron pressure gauge(Model: PDRC-2C) 그리고 Swagelok 4BRG인 regulating valve와 circulator는 Hakke DC-3와 온도 sensor는 PT-10로 구성되어 있다.

시료는 합성 제올라이트와 이온교환시킨 시료를 선정하였으며, 각각의 시료에 대하여 CO₂ 가스로 그리고 합성제올라이트에 대하여 O₂, N₂ 가스로 0.~0.9 atm의 압력 범위에서 실험하였다. 이러한 실험으로부터 측정된 압력, 부피, 그리고 온도값은 식 (1)에 의해 평형흡착량을 계산할 수 있다.

$$\frac{((V_L + V_M)P_{L0})}{RT_L} = \frac{((V_L + V_M)P_{L1})}{RT_L} + \frac{((V_D)(P_{S1} - P_{S0})}{RT_S} + Mn \quad (1)$$

- 여기에서 n : 평형 흡착량(mol/kg)
- M : 흡착제 무게(kg)
- V_L : loading chamber volume(ml)
- V_M : manifold volume(ml)
- T_L : loading chamber의 온도(°K)
- T_S : sample chamber의 흡착온도(°K)
- P_{L0}, P_{L1} : loading chamber의 흡착전후 압력(mmHg)
- P_{S0}, P_{S1} : loading chamber의 흡착전후 압력(mmHg)이다.

각각의 시료에 대한 가스별 평형 흡착량을 이용하여 흡착 isotherm

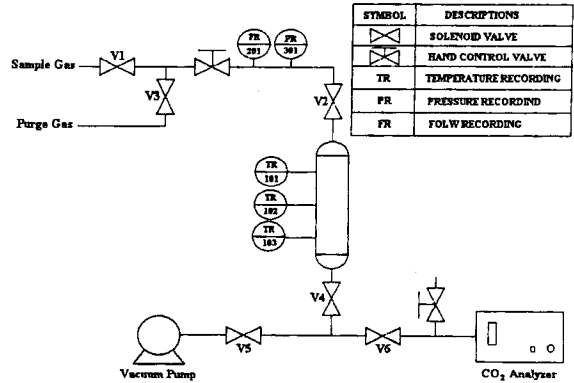


Fig. 2. Equipment for breakthrough test.

model식으로 비교한 후 흡착등온식에 포함된 각각의 계수값을 계산하였다.

2.3. 흡착파과 실험

실제적으로 흡착탑 내부에서의 흡착제 성능을 분석하기 위하여 Fig. 2와 같은 흡착파과 실험 장치(직경: 25.4 mm, 높이: 500 mm)를 이용하여 흡착파과실험을 실시하였으며, 실험 압력은 1600 mmHg를 계속 유지시키고, 파과실험을 시작하기 전 흡착탑의 내부에 질소가스를 채운 후 CO₂ 가스의 유속을 2.5 cm/s, 3.6 cm/s, 6.9 cm/s 및 9.0 cm/s로 설정하여 파과시간을 측정하였다. 재실험을 위한 흡착제의 재생압력은 27 mmHg까지 진공펌프로 탈착시켰다.

2.4. Model Test

본 실험에서는 LDFA(linear driving force approximation) 모델을 이용하였으며 모델에서 가정한 조건은 다음과 같다.

- 흡착탑은 등온으로 운전된다.
- 탑 내부의 가스 유동 형태는 axial 방향과 radial 방향의 분산을 무시한 plug flow이다.
- 탑 내부의 압력은 무시한다.
- 흡착질의 흡착제에 대한 물질전달속도는 LDFA model에 따른다.
- 기상은 이상기체로 간주하며, 원료가스는 CO₂와 N₂로 간주한다.

이상과 같은 가정하에서 기상 A에 대한 물질수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

- Component mass balance

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v \frac{\partial C_A}{\partial z} + C_A \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\rho_b}{\epsilon_b} \frac{\partial q_A}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

- Overall mass balance

$$\frac{\partial C}{\partial t} + C \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\rho_b}{\epsilon_b} \left(\frac{\partial q_A}{\partial t} + \frac{\partial q_B}{\partial t} \right) = 0 \quad (3)$$

위의 두 식에 기상에 대한 A 성분상의 물질수지식의 이상기체 상태방정식인 C_A = y_A P/RT를 대입시키면 식 (4)과 같이 표시할 수 있으며

$$\frac{\partial y_A}{\partial t} + v \frac{\partial y_A}{\partial z} - \frac{\rho_b RT}{\epsilon_b P} \left(\frac{\partial q_A}{\partial t} + \frac{\partial q_B}{\partial t} \right) y_A + \frac{\rho_b RT}{\epsilon_b P} \frac{\partial q_A}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

또한 overall mass balance에서 $C = P/RT$ 를 대입하면 velocity profile을 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial v}{\partial z} = -P \frac{\partial P}{\partial t} - \frac{\rho_b RT}{\epsilon_b P} \left(\frac{\partial Q_A}{\partial t} + \frac{\partial Q_B}{\partial t} \right) \quad (5)$$

- 여기에서 v : 실제 탈내 유속
- ρ_b : 흡착탑의 충전밀도
- ϵ_b : bed porosity
- R : 이상기체상수
- Q_A, Q_B : 기체 성분 A와 B의 흡착량
- P : 압력
- T : 온도
- z : 축 방향
- y_A : 성분 A의 농도

L DFA model 식 (4)과 식 (5)를 이용하여 CO_2 와 N_2 의 물질전달속도식을 표시하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial q_{CO_2}}{\partial t} = k_{CO_2} (q_{CO_2}^* - q_{CO_2}) \quad (6)$$

$$\frac{\partial q_{N_2}}{\partial t} = k_{N_2} (q_{N_2}^* - q_{N_2}) \quad (7)$$

또한 이상분 기체의 Langmuir isotherm은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$q_{CO_2}^* = \frac{a_{CO_2} y_{CO_2} P}{1 + b_{CO_2} y_{CO_2} P} \quad (8)$$

$$q_{N_2}^* = \frac{a_{N_2} (1 - y_{CO_2}) P}{1 + b_{N_2} (1 - y_{CO_2}) P} \quad (9)$$

상기 식 (6)와 식 (7)에서 k_{CO_2}, k_{N_2} 는 Cahn balance에 의하여 얻은 등온흡착곡선에서 계산된 k_{CO_2}, k_{N_2} 값을 이용하여 예측한 파과곡선과 실험에 의하여 나타난 파과곡선의 일치도를 확인하여 얻을 수 있으며, $q_{CO_2}^*$ 와 $q_{N_2}^*$ 는 기상에서의 평형 흡착량이다. 처음 y_A 값을 가정하고 이를 Langmuir isotherm 식 (8)과 식 (9)에 의해 $q_{CO_2}^*$ 와 $q_{N_2}^*$ 를 계산한 후 기상의 물질 수지식 (4)에서 Q_A, Q_B 및 v 값을 계산하고, 이렇게 계산된 값들을 식 (4)에 대입하여 y_A 값을 계산한다. 이때 계산된 y_A 와 처음에 가정한 초기값 y_A 값의 차이가 10^{-8} 이내에 들때까지 계속 반복 계산한다. 추후 y_B 값은 계산된 y_A 값을 통해 $y_B = (1 - y_A)$ 관계로 얻을 수 있다.

또한 model simulation을 위한 공정은 축압, 흡착, 세정 그리고 탈착 단계로 구성하였으며, 이때 계산에 사용된 흡착탑 축 방향의 차분점은 40 grids이며, 시간 간격은 0.01초로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이온 교환율 분석

합성 제올라이트에 있어서 이온 교환율의 경우는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 KCl은 25~30% 정도이며, $CaCl_2$ 는 33~45%, YCl_3 는 40~41% 그리고 $InCl_3$ 는 29~34%로서 15시간이 경과한 후의 이온 교환율을 비교해 볼 때 Ca^{2+} 이온이 가장 많이 나타났다. 이는 X형 제올라이트의 Na^+ 이온과 Ca^{2+} 이온의 교환작용이 타 이온에 비하여 쉽게 치환됨을 알 수 있다. Y^{3+} 이온은 최초 시간에서 5시간 이내 거의 이온교환이 이루어지며, 계속적인 반응시간에는 무관함을 나타내었다.

Fig. 4는 이온교환 시간에 따른 제올라이트의 비표면적(BET

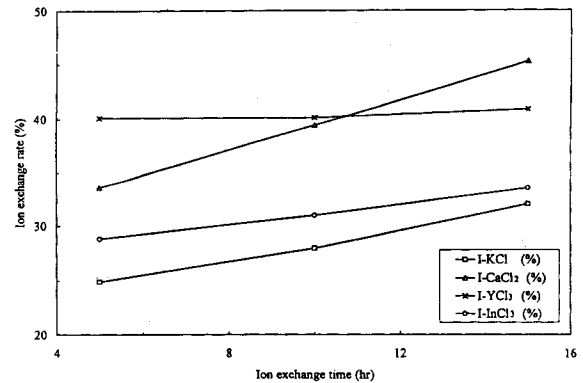


Fig. 3. Variation of ion exchange rate to ion exchange time.

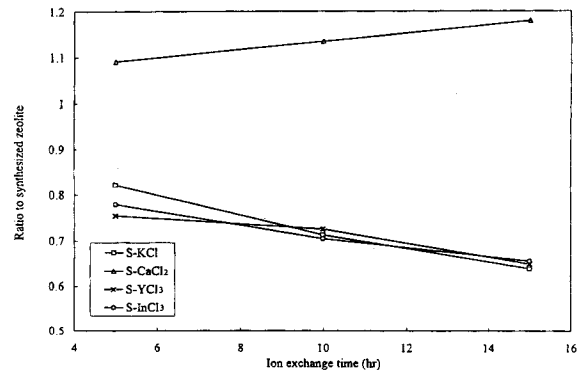


Fig. 4. Variation of BET surface area to ion exchange time.

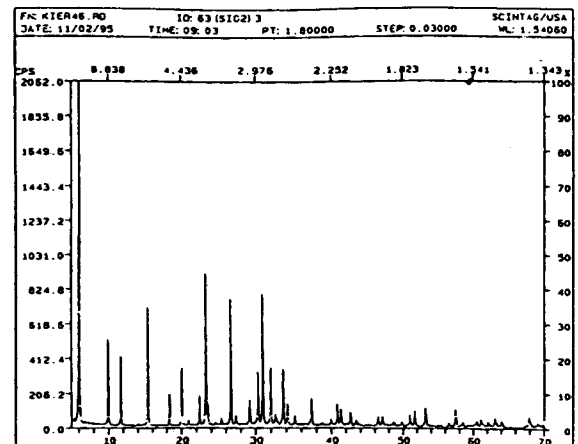


Fig. 5. X-ray diffraction of X type zeolite.

surface area) 변화를 나타내었다. 합성 제올라이트에 있어서 이온 교환 전 시료의 비표면적을 1로 정하였을 때 KCl, YCl_3 및 $InCl_3$ 로 치환된 시료는 훨씬 감소함을 알 수 있었으며, 단지 $CaCl_2$ 로 치환된 시료만 비표면적이 증가함을 나타내었다. 이는 Ca^{2+} 이온반지름이 Na^+ 이온보다 약간 크지만 Ca^{2+} 이온 하나에 Na^+ 이온 두 개가 치환되어 치환된 Ca^{2+} 이온이 세공 내부에서 차지하는 면적이 작아지게 되어서 전체 내부 비표면적은 상대적으로 커지게 되기 때문이다.

또한 이온 교환시킨 제올라이트 X형의 구조 변화를 분석하기 위

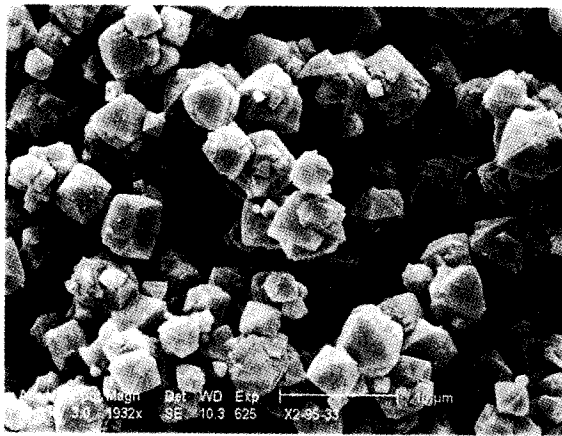


Fig. 6. SEM photograph of synthesized X type zeolite.

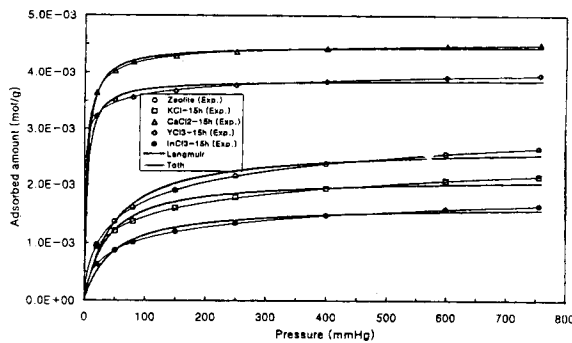


Fig. 7. Adsorption isotherms of CO₂ on various zeolite at 25°C.

해 XRD로 확인한 결과 이온교환 전후의 구조의 변화는 나타나지 않았으며, XRD 분석의 경우 표준 X선 회절분석표와 비교하였을 때 2θ 값이 6.1052에서 정확히 intensity가 100을 나타내었으며, 2θ 값이 9.9923에서와 11.7305에서 peak가 나타남으로 합성 제올라이트가 X형태를 지니고 있음을 Fig. 5에서 알 수 있었다.

Fig. 6에서 주사전자현미경(SEM) 분석 결과를 나타내었다. 앞서 XRD에서 언급한 것 같이 이온교환 전후의 결정 모양의 변화는 확인할 수가 없으며, 모든 시료가 동일한 결정 형태를 나타내었다.

3.2. 기체 평형 흡착량 분석

Fig. 7에서 이온교환 전후의 X형 제올라이트 시료들을 이용하여 CO₂ 평형 흡착량을 측정된 결과 및 이들 실험측정값과 Langmuir 및 Toth model식에 의한 계산값을 비교하였다. 여기에서는 Fig. 3에서 언급한 CaCl₂ 이온교환한 시료가 CO₂의 평형 흡착량이 가장 큰 것으로 나타났으며, 다음으로 YCl₃가 상당히 많은 평형흡착량을 갖는 것을 알 수 있으나, 동일한 3가 이온교환물질인 InCl₃는 매우 작은 값을 나타내었다. 이는 이온교환율이 YCl₃에 비하여 상대적으로 낮기 때문이다.

또한 그림에 나타난 바와 같이 이온교환 전후의 X형 제올라이트 시료들이 CO₂ 평형 흡착량에 있어서 Langmuir형 흡착등온식보다는 Toth형 model식에 더 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

아울러 유효흡착량이 가장 많아 PSA공정에 적정하다고 판단되는 합성된 제올라이트 시료에 대한 질소 및 산소의 평형 흡착량을 각각 Fig. 8에 도시하였는데, 흡착등온식인 Langmuir형과 Freundlich형을 비교한 결과 N₂의 평형 흡착량은 O₂의 평형 흡착량보다

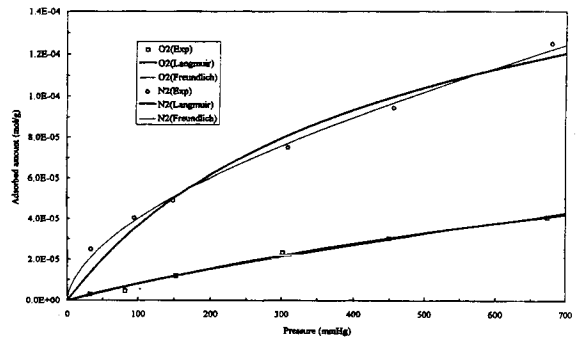


Fig. 8. Adsorption isotherms of N₂, O₂ on synthetic zeolite at 25°C.

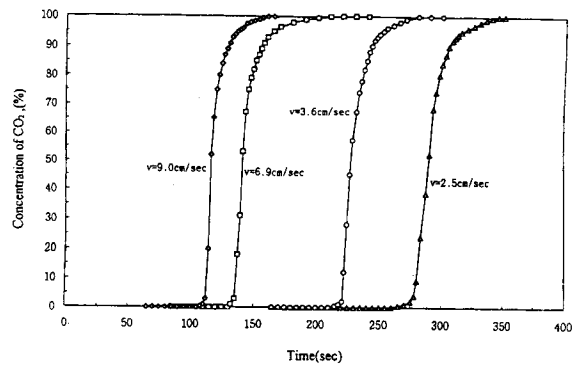


Fig. 9. Breakthrough curve.

상당히 많은데 이와 같은 현상을 완전히 규명하기에는 어려운 실정이나, 일반적으로 O₂에 비하여 N₂의 흡착량이 많은 까닭은 질소 분자와 제올라이트의 quadrupole moment 사이에서 강한 상호작용 때문이다[9].

그리고 질소와 산소에 대한 평형흡착량이 질소가 크기는 하지만 두 종류 가스 모두 CO₂ 평형 흡착량에 비하여 월등히 작은 것을 알 수 있었다.

또한 질소와 산소의 흡착등온 model식의 일치성 비교에서는 Langmuir형 보다는 Freundlich형에 더 일치함을 확인하였다.

3.3. 흡착파괴실험 결과

CO₂-PSA 공정 구성상 필요한 공정단계별 시간, 원료가스의 공급속도 및 단계별 압력을 측정할 수 있는 파괴실험결과를 4가지의 서로다른 유속에 따라 Fig. 9에 도시하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 공급가스의 유속이 빠를수록 파괴시간이 빨라지는 것을 알 수 있다.

또한 파괴가 종료되는 시점에서 파괴곡선이 완만함은 일반적으로 CO₂는 흡착할 때 다른 가스보다 많은 흡착열이 발생하며, 이로 인한 것으로 판단된다.

3.4. PSA 공정 test 및 simulation 결과

파괴실험 결과로 측정된 실험값을 이용하여 탑의 내경은 4.6 cm, 길이가 1m인 간단한 단탑식 공정을 구성하고, 원료가스의 조성은 15%의 CO₂와 85%의 N₂로 가정하였고 또한 Cahn balance에 의하여 얻은 등온 파괴곡선에서 계산된 K_{CO2}, K_{N2} 값을 이용하여 예측한 파괴곡선과 실험에 의하여 나타난 파괴곡선의 일치를 확인하여 얻은 LDFA 상수값 K_{CO2}는 0.1745 s⁻¹, K_{N2}는 0.1168 s⁻¹를 사용하였다.

그리고 각 단계의 시간은 Skastrom cycle[10]을 참고하여 25초로 설정 운전하여 제품농도가 90%를 넘는 조건을 도출하기 위하여 model test한 결과, 단계에서의 흡착압력은 1140 mmHg, 탈착압력은 120 mmHg으로 하고 원료가스의 유량을 14 NL/min, 세정유량을 3.6 NL/min로 운전하였을 때 50 cycle 정도가 지난 후 93.4% CO₂ 농도를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

제올라이트 종류는 다양하고 일정한 세공을 가지며, 분자체 역할을 통해 산업공정에 넓게 응용되고 있는 실정이다. 이러한 특성을 이용하여 본 연구에서는 X형 제올라이트를 합성하고 기존의 흡착 성능이 이온교환을 통해 어떻게 변하며, 공정활용 가능성을 test하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

가. 원시료에 KCl, CaCl₂, YCl₃ 그리고 InCl₃로 이온교환시킨 결과, 이온교환율은 대략 K⁺가 30%, Ca²⁺가 45%, Y³⁺는 40% 그리고 In³⁺는 33% 정도이며, 이에 대한 BET surface area의 변화를 측정 한 결과 CaCl₂로 이온교환시킨 시료만이 20%의 증가를 나타낸 반면에 KCl, YCl₃ 및 InCl₃는 20~30%의 감소 추세를 나타내었다.

나. 이온교환 전후의 시료들에 대한 CO₂, O₂ 및 N₂의 평형 흡착량을 측정한 결과 CO₂의 값이 월등히 높다는 것을 확인하였으며, 이에 대한 흡착 isotherm model 식은 CO₂에서는 Toth형이 적합하고, 그외 O₂와 N₂는 Freundlich형을 사용할 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 실험에 사용된 이온교환물질이 평형흡착량에 미치는 영향은 X형 제올라이트에서는 크게 기대할 수 없으며, 또한 자체 합성한 제올라이트는 O₂와 N₂에 비하여 CO₂ 분리용 흡착제로 사용

가능함을 나타내었다.

다. PSA 공정 적용 가능성을 파악하기 위하여 과과실험으로 얻은 공정조건을 통해 단타식 흡착공정실험과 LDFA model식으로 simulation한 결과 93.4%의 CO₂ 제품가스를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York(1974).
2. H. S. Sherry, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1158(1966).
3. H. Gaus and W. Lutze, *J. Phys. Chem.*, **85**, 79(1981).
4. D. Drummond, A. D. Jonge and L. C. Rees, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1967(1983).
5. R. T. Pabalan, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2**, 21, 4573 (1994).
6. P. K. Sinha, R. V. Amalraj and V. Krishnasamy, *Radiochimica Acta*, **65**, 125(1994).
7. O. Talu, S. Zhang and D. Hayhurst, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12894(1993).
8. J. Howard and J. M. Nicol, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 205(1990).
9. M. S. A. Baksh, E. S. Kikkides and R. T. Yang, *Separation Science and Technology*, **27**, 277(1992).
10. D. M. Ruthven, S. Farooq and K. S. Knaebel, VCH Publishers Inc.(1994).