

# Adsorption and Thermal Regeneration of Toluene and Benzene on the Fixed Bed Packed with Activated Carbon and Activated Carbon Fiber

Jong-Hwa Kim, Ok-Kyun Oh, Seungjoo Haam, Chang-Ha Lee<sup>◆</sup> and Woo-Sik Kim

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>◆</sup>e-mail: leech@yonsei.ac.kr

(Received March 9, 2001; accepted April 26, 2001)

## Abstract

The characteristics of adsorption and desorption of benzene and toluene were investigated at a fixed bed packed with the activated carbon and activated carbon fiber. Through breakthrough experiments under various feed concentration conditions, it was found that the slope of mass transfer zone and the tailing in the breakthrough curves were different from the feed conditions due to different heats of adsorption. In hot nitrogen desorption, the regeneration time and mass transfer zone of the toluene desorption curve were longer than those of the benzene desorption curve because of the difference in adsorption affinity. With an increase in the regeneration temperature, the height of roll-up and the sharpness of desorption curves increased but the regeneration times decreased. The adsorption capacities of the activated carbon and activated carbon fiber after three-time thermal regenerations decreased about 25% and 37% for benzene and 18% and 25% for toluene, respectively. To investigate the effect of the regeneration temperature on the energetic efficiency, the characteristic desorption temperatures of toluene and benzene were investigated by calculating purge gas consumption and temperature.

**Keywords :** Thermal regeneration, GAC, ACF, roll-up, characteristic temperatures

## 1. 서 론

산업현장에서 취급되고 있는 화학물질 중 휘발성 유기용제 (Volatile Organic Compounds: VOCs)는 공업용 원자재로 사용될 뿐만 아니라 신나, 도료, 잉크 등 혼합용제, 금속면의 표면처리 재료로도 널리 이용되고 있어 작업자가 접하게 될 기회가 아주 높은 물질이다[1]. 이러한 휘발성 유기용제의 대기 확산 문제뿐만 아니라, 페인트 산업 등의 산업폐수에서도 자주 휘발성 유기용제가 발견되며, 가솔린 저장탱크로부터 누출되어 만들어진 오염된 지하수로부터 발견되기도 한다[2].

휘발성 유기용제 제거 기술로는 응축법, 소각법, 흡착법, 흡수법 등이 사용되고 있으나, 흡착법이 유기화학물질의 회수 및 저농도에서의 고효율 처리와 공정의 에너지 절약 측면으로 주목받고 있다[3-5]. 최근 황계순 등[6-8]은 활성탄 흡착탑에서 메틸렌 클로라이드 단일성분 흡착에 대한 연구를 통하여 흡착에 있어 표면확산이 유효단계이며, 따라서 열순환 공정(TSA)에 있어 냉각단계의 단순화 가능성을 제시하였다. 이러한 휘발성 유기용제의 회수를 위한 흡착기술 개발에 있어 흡착제의 재생특성에 대한 이해가 필요하다. Schweiger과 LeVan[9]은 pilot-scale 규모에서 노말헥산이 흡착된 활성탄의 스팀 재생시점에서 스팀 속도의 급격한 변화와 함께 스팀의 응축이 일어남을 보고하였다. 또한 윤정호 등[10]은 가열된 질소를 이용하

여 BTX 물질의 열탈착에 대한 연구를 발표하였다. 한편, 최근에 소개된 활성탄소섬유는 미세공이 잘 발달된 특성이 있어서 흡착 성능이 매우 우수하여 사용 범위가 급성장 추세에 있으며[11, 12], 휘발성 유기용제 처리공정에 대한 응용연구가 활발히 이루어지고 있다. 류영기 등[13]은 단일성분의 VOCs로 흡착된 활성탄소섬유의 초임계 이산화탄소를 이용한 재생 연구를 통해 밀도변수와 흡착질의 중요성을 지적하였으며, 흡착제 재생에 있어 초임계 유체 사용의 가능성을 제시하였다. 또한 최근에는 김종화 등[14]이 활성탄소섬유와 활성탄 고정층에서 3성분계에 대한 스팀재생 연구를 통해 강 흡착질이 재생 효율 결정에 중요한 역할을 한다고 지적하였다.

본 연구에서는 활성탄 및 활성탄소섬유로 충전된 흡착탑에서 VOC물질인 톨루엔과 벤젠의 흡착 특성을 연구하였다. 또한 불활성 질소를 이용한 열탈착에 있어 재생 동특성을 살펴보았다. 현재 VOC회수에 널리 쓰이는 활성탄의 결과는 새로이 각광받기 시작하는 활성탄소섬유와 같은 조작조건에서 비교되었다. 흡착특성은 흡착질의 도입농도 변화를 통하여 파과특성의 변화 및 흡착량을 산출하였으며, 흡착 동특성은 흡착탑 내부의 온도변화를 살펴보았다. 흡착제 재생 연구에서는 유량 및 온도의 영향을 통해 재생온도에 따른 재생가스 소비량 및 에너지 소비량을 구하여 최적온도를 결정하였다.

2. 실험장치 및 방법

VOC처리용 활성탄으로 실험에 사용된 흡착제(adsorbent)는 Calgon사에서 제조된 입상활성탄(Granular Activated Carbon; Type BPL)으로 크기는 Mesh Size 4×10이었다. 활성탄과의 흡착 및 재생특성 비교를 위해 일본 Toyobo사의 셀룰로오스계 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber)인 KF-1500을 사용하였다. BET분석에서 측정된 활성탄과 활성탄소섬유의 비표면적은 각각 약 950 m<sup>2</sup>/g과 1465.8 m<sup>2</sup>/g이었다. BJH분석에서 측정된 활성탄과 활성탄소섬유의 세공크기분포곡선을 Fig. 1에 나타내었다. BJH분석에 의한 세공크기분포에서 활성탄은 활성탄소섬유와 달리 mesopore도 발달하였으나, 두 흡착제 모두 10 Å 이하의 micropore가 매우 발달하였음을 알 수 있었다. 흡착제는 150°C의 drying oven에서 24시간 이상 건조한 후 실험에 사용하였다.

흡착질(adsorbate)로 사용된 유기용매는 방향족 탄화수소인 벤젠(Kanto Chemical Co., HPLC grade)과 톨루엔(Kanto Chemical Co., HPLC grade) 두 종류를 사용하였다.

고정층 흡착 및 열재생 장치는 Fig. 2에 나타내었다. 모든 실험에서 흡착제의 질량은 활성탄과 활성탄소섬유 모두 40 g 충전으로 고정하였다. 흡착탑은 내경 3.55 cm, 외경 4.27 cm, 높이 50 cm인 스테인레스 스틸관을 사용하였으며, 흡착제 충전층의 길이(bed length)는 충전 밀도 차이로 인하여 활성탄은 8 cm, 활성탄소섬유는 16 cm로 충전되었다. 흡착탑의 입구 및 출구 부분에서 도입기체가 충분히 분산되도록 철사망으로 5 cm씩 채웠으며, 흡착탑의 각 지점에서 온도구배를 측정하기 위하여 탑 상단에서부터 4 cm 간격으로 5개의 RTD (Pt 100Ω)을 설치하였다. 또한 흡착탑에 충전된 흡착제의 흡착 및 탈착 실험에 있어 외부 온도 차이에 의한 오차를 줄이기 위하여 흡착탑은 단열체를 장착하였다. 이때 흡착탑은 탈착실험을 위해 최대 200°C까지 가열 가능하도록 설계되었다.

질소는 흡착 단계에서 유기용매의 운반기체(carrier gas)와 혼합 탱크(mixing tank: 60L)에서 농도조절을 위한 기체로 사용되었다. VOC 발생을 위한 도입 질소는 흡착질이 담긴 항온의 VOCs 발생기에 2회에 걸쳐 지나가며, 농도 조절 및 흡착탑 내의 응축을 방지하기 위하여 혼합 탱크를 설치하였다. 또한 시스템의 파이프에서 응축 방지를 위하여 열선으로 파이프를 가열하였다. 혼합 탱크를 통한 도입기체의 조성은 G.C.로 분석하여 원하는 일정한 조성과 유량을 유지될 때까지 외부로 배출하였다. 또한 질소는 탈착 단계에서 불활성 재생 기체(hot purge gas)로 사용되었다. 탈착 단계의 질소 기체를 가열하기 위해서 재생기체의 유입 부분에 가열기를 설치하였으며, 가열기에서 흡착탑의 상단부까지 열손실을 방지하기 위해서 열선으로 단열하였다. 흡착단계의 유량은 mixing tank에서 유출되어 흡착칼럼에 유입되기 전에 대기압하에서 측정되었고, 탈착 단계의 유량도 흡착탑에 유입되기 전에 대기압하에서 측정되었다.

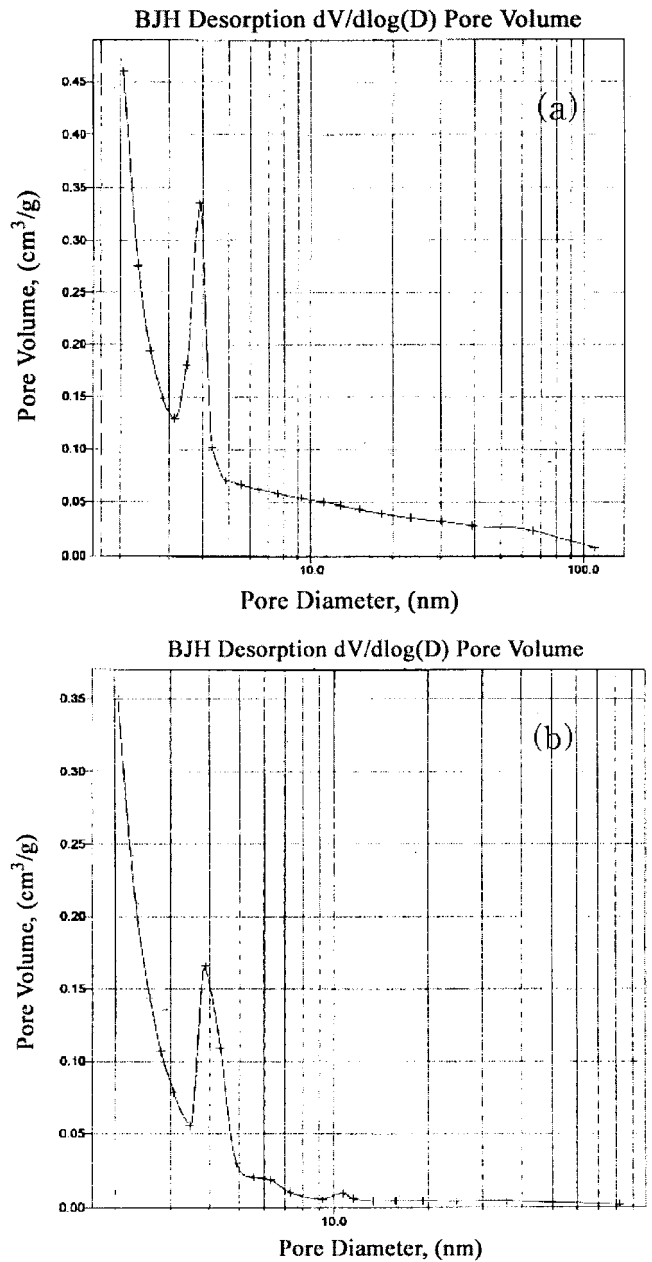


Fig. 1. Pore size distribution curve for nitrogen on (a) activated carbon and (b) activated carbon fiber.

흡착 및 탈착 실험에서 기체의 농도는 흡착탑의 입구 및 출구에 설치된 sampling port를 통하여 얻은 기체를 FID(flame ionization detector)가 장착된 크로마토그래피(영인사 GC 680D)로 확인하였다. 농도 분석에 사용된 분석 칼럼은 120 cm 길이의 Porapak Q column을 사용하였고, 운반 기체(carrier gas)는 헬륨기체를 사용하였다. 톨루엔의 체류시간(retention time)은 7.9분이었으며, 벤젠의 체류시간은 3.5분이었기 때문에, 실험에 있어 농도 분석은 매 10분마다 실시하였다

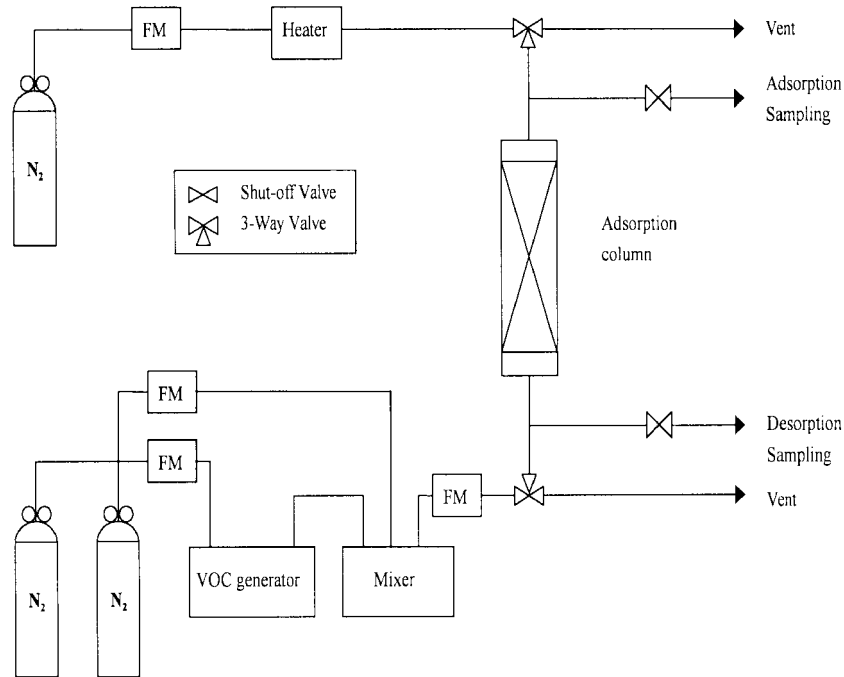


Fig. 2. Schematic diagram of experimental system.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄에서 톨루엔과 벤젠의 흡착과파 특성

활성탄으로 충전된 흡착탑에서 톨루엔과 벤젠의 파과실험 조건을 Table 1에 나타내었다.

Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 같은 조건하에서 톨루엔은 벤젠 보다 약간 일찍 파과가 시작되었으나, 완전한 파과는 벤젠 보다 더 많은 시간이 요구되었다. 즉, 톨루엔의 물질전달 구간이 벤젠보다 길게 늘어지는 현상이 나타났으며, 이는 상대적으로

Table 1. Operating conditions for adsorption step on activated carbon bed

Experiment no.	C <sub>in</sub>	Temp (°C)	P (atm)	F (L/min)
AT0	4100	25	1.1	11
AB0	4100	25	1.1	11
ATOR	4100	25	1.1	11
ABOR	4100	25	1.1	11
AT0C1	1000	25	1.1	11
AT0C2	2500	25	1.1	11
AT0C3	6500	25	1.1	11
AT0C4	7100	25	1.1	11
AB0C1	1100	25	1.1	11
AB0C2	2500	25	1.1	11
AB0C3	3100	25	1.1	11

(A: adsorption, T: toluene, B: benzene, R: regeneration, C: concentration, Temp: temperature)

강한 톨루엔의 흡착력으로 인해 흡착열이 벤젠보다 커서 물질 전달구간이 분산되고 길어지게 하는 요소로 작용하였다. 이러한 결과는 Fig. 3(b)와 (c)에 나타난 흡착탑 내부에서의 온도분포로 보다 자세히 설명될 수 있다. 흡착은 발열과정이므로 흡착탑에서 흡착이 진행됨에 따라 온도가 증가하게 되며, 흡착 평형에 도달하면 흡착에 의한 온도상승이 멈춤과 동시에 계속적으로 도입되는 유입기체에 의해 온도가 떨어지게 된다. 그림에서 볼 수 있듯이 흡착탑 입구에서 급격한 온도 상승을 볼 수 있으며, 농도 전단면 및 온도 전단면의 진행으로 인해 추가적인 온도의 상승을 보여주고 있다. 그러나 탑 출구의 온도는 흡착이 진행됨에 따라 계속적으로 온도가 증가하여 파과시간에 이를 때까지 계속적으로 상승하게 된다. 특히 톨루엔의 온도 변화가 벤젠 흡착에 의한 온도 변화보다 급격하였으며, 온도파 전면의 진행도 Fig. 3(c)에 벤젠이 보다 빠름을 알 수 있다. 본 시스템에 있어 온도파 전면의 이동속도가 농도파 전면의 이동속도보다 빠름을 알 수 있으며, 이는 흡착이 일어날 흡착제의 온도를 미리 상승시키게 되어 흡착제의 흡착 성능을 저하시킨다[15]. 이러한 결과로 인해 Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 톨루엔에 파과가 벤젠보다 늘어짐 현상을 보이고 있다. 또한 이러한 흡착열은 연속조업에 있어서 흡착량이 평형 흡착량보다 항상 작아지는 하나의 원인으로 작용하게 된다.

톨루엔과 벤젠의 흡착량과 재생성 차이는 분자의 polarizability로서 설명되어질 수 있다. 비극성과 약한 극성 흡착질의 경우에, 흡착력은 분자의 polarizability에 크게 의존하며, 대략적으로 분자의 polarizability는 포화된 액체의 molar volume에 비례한다. 보통 흡착력의 척도인 분자의 polarizability를 친화계

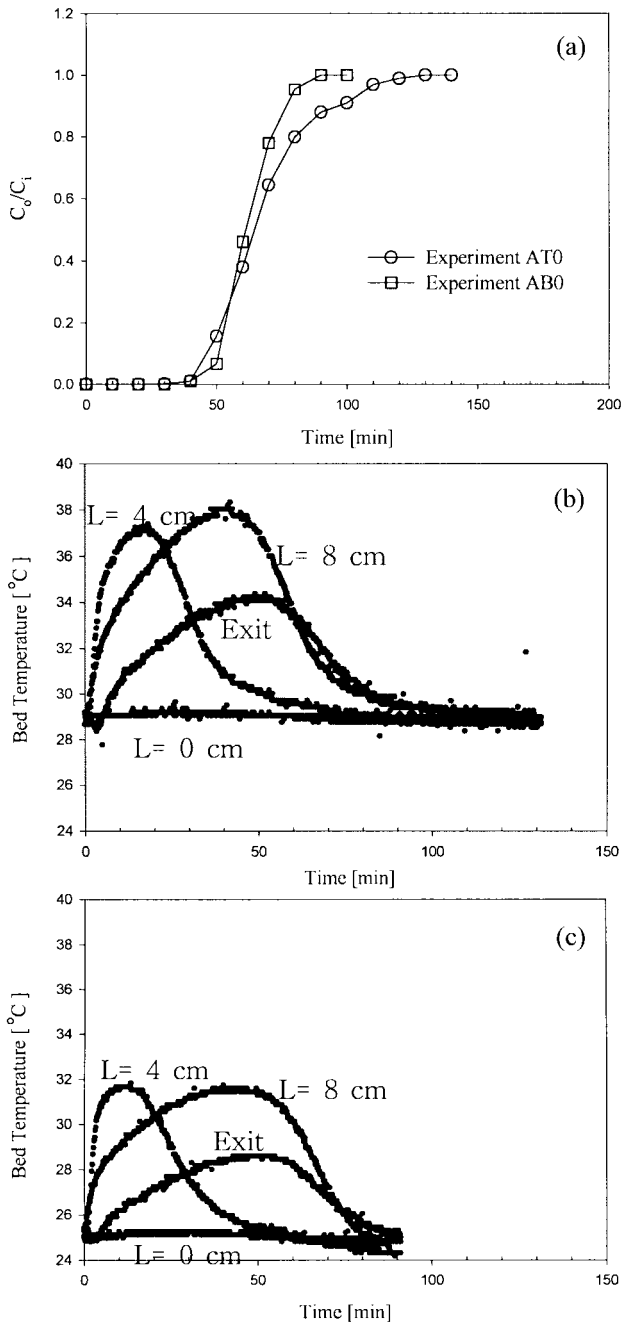


Fig. 3. Typical breakthrough curves of (a) toluene and benzene and temperature profiles of (b) toluene and (c) benzene on activated carbon bed.

수(affinity coefficient,  $\beta$ ),  $\beta = V^0/V_{ref}^0$ 로서 나타내며, 여기서  $V_{ref}^0$ 는 기준증기의 포화된 액체 molar volume이며, 벤젠 증기를 기준증기로서 선택하였다. 포화된 액체 molar volume을 계산하기 위해서 변형된 Rackett equation이 사용되었다. 톨루엔의  $\beta=1.19$ 이며, 벤젠의  $\beta=1.0$ 으로 톨루엔의 친화계수가 벤젠보다 크다[16]. 그러므로 최초 흡착시 톨루엔이 벤젠보다 활성탄에서의 단위 흡착제당 흡착량이 많은 현상과 벤젠이 톨루엔

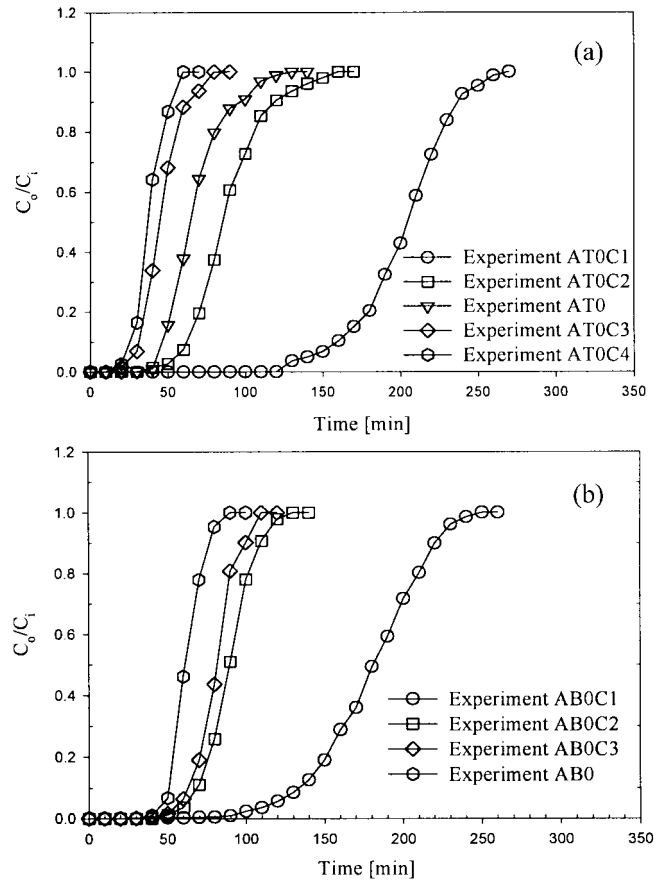


Fig. 4. Effects of feed concentration on (a) toluene and (b) benzene breakthrough curves.

보다 흡착제에서 탈착 우수성을 친화계수로서 설명되어질 수 있다.

흡착과과곡선에 대한 흡착질의 도입농도 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 이들 실험에서 농도를 제외한 다른 조작변수들은 Table 1에서 볼 수 있듯이 AT0 및 AB0와 같다. 일반적으로 흡착질의 농도가 높을수록 흡착과과 시간이 빨라지며, 또한 흡착과과곡선의 기울기가 급격해짐을 확인할 수 있었다. 이 결과는 농도차가 물질전달의 구동력이 되므로 증기상과 흡착상의 농도차가 클수록 물질전달 속도가 증가해서 동일한 흡착공간을 포화시키는 시간이 상대적으로 짧아지게 되기 때문이다. 흡착속도가 커지면 흡착이 일어나는 영역인 물질전달대가 짧아지기 때문에 과과시에 비사용층(LUB)이 줄어들어 흡착제의 이용률을 높여주는 역할을 하게 된다.

다양한 농도의 톨루엔과 벤젠에 대한 고정층 흡착실험을 통하여 흡착과과곡선을 얻었으며, 각각의 흡착과과곡선을 수치적분하여 흡착량을 구하였다. 이때 톨루엔의 농도 1000~8000 ppm(0.04~0.35 mol/m<sup>3</sup>)와 벤젠의 농도 1000~5000(0.04~0.2 mol/m<sup>3</sup>) 범위에서 측정되었으며, 온도는 298 K이었다. 이러한 방법으로 구해진 흡착량과 농도를 가지고 아래에 나타난 Langmuir-Freundlich식으로 fitting하여 톨루엔과 벤젠의 흡착

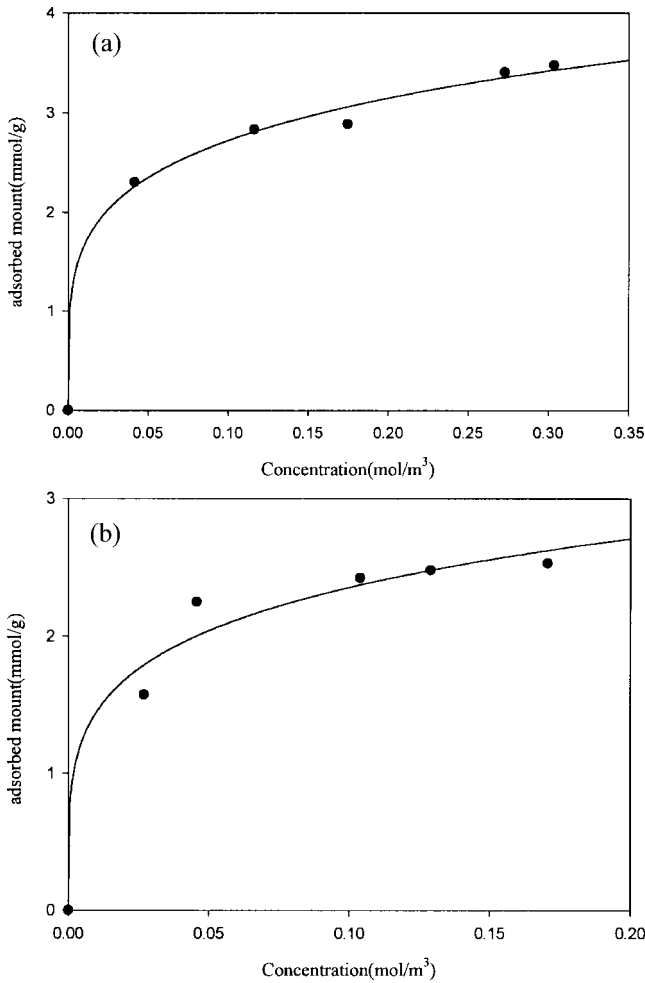


Fig. 5. Adsorption isotherm of (a) toluene and (b) benzene on activated carbon.

평형곡선을 구하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

$$\theta = \frac{q}{q_s} = \frac{bc^n}{1 + bc^n} \quad (1)$$

여기서  $\theta$ 는 단층흡착분율,  $q$ 는 흡착량,  $q_s$ 는 평형흡착량,  $b$ 는 Henry 상수,  $c$ 는 흡착농도이며,  $n$ 은 흡착질이 점유한 site이다. 수치적분으로부터 계산된 흡착량을 이용하여 (1)식으로부터 Langmuir-Freundlich parameter들의  $q_s$ ,  $b$ 와  $n$ 값을 구하였으며, 톨루엔의 경우는 27.7, 0.189, 4.28, 벤젠의 경우는 14.6, 0.337, 4.10 이었다.

### 3.2. 활성탄에서 톨루엔과 벤젠의 열탈착 결과

활성탄 충전탑에서 톨루엔과 벤젠의 탈착단계시 주요 조작 변수들의 영향을 알아보기 위하여 열 재생실험이 수행되었으며, 이에 대한 조작 조건을 Table 2에 나타내었다. 탈착시 초기조건을 일정하게 하기 위하여 모든 흡착제는 흡착질 도입농

Table 2. Operating conditions for desorption step on activated carbon bed

Experiment no.	$C_{in}$	Temp (°C)	P (atm)	F (L/min)
DT0	4100	160	1.1	10
DB0	4100	160	1.1	10
DT0F	4100	160	1.1	15
DB0F	4100	160	1.1	15
DT0T1	4100	140	1.1	10
DT0T2	4100	100	1.1	10
DT0T3	4100	80	1.1	10
DB0T1	4100	140	1.1	10
DB0T2	4100	80	1.1	10
DB0T3	4100	60	1.1	10

(D: desorption, T: toluene, B: benzene, F: flow rate, Temp: Temperature)

도( $C_{in}$ )가 4100 ppm으로 완전 포화시킨 후 실행하였다.

열탈착 단계 실험의 기본적인 경우로서, 각각 실험 AT0와 AB0로 완전 포화된 흡착탑의 탈착 실험(DT0와 DB0) 결과를 Fig. 6(a)에 나타내었다. 열 재생의 경우는 파과 실험과 반대 방향인(countercurrent) 탑의 출구로 고온의 질소를 공급하였다. 탈착단계의 초기에 흡착질의 유출농도는 급속히 증가하여 최고농도에 이른 후 유출농도는 이전의 흡착단계의 도입농도로 감소하게 되며, 점근적으로 무배출에 접근하고 있다. 이런 roll-up 현상은 온도변화에 의한 흡착질의 평형효과(equilibrium effect) 때문이다. 흡착과과에서도 친화계수가 큰 톨루엔에 비해 벤젠은 탈착이 보다 용이하여 roll-up이 보다 높게 나타났다. 또한 톨루엔의 강한 흡착으로 인하여 탈착곡선에서 물질 전달구간이 벤젠보다 크게 늘어드는(tailing) 현상을 보여주고 있다. 이러한 이유로 벤젠의 최종 탈착 농도에 도달하기 위한 톨루엔의 경우는 70분의 시간이 더 필요함을 알 수 있다.

열 재생단계의 탑 내부 온도분포를 Fig. 6(b)과 (c)에 나타내었다. 흡착질 별 탈착에 의한 흡열 정도의 차이는 있으나, 공급 열량이 충분하여 두 그림상의 온도 차이는 매우 적었다. 그러나 흡착제 및 흡착탑에 의한 열 흡수와 외부와의 열전달로 인하여 오랜시간 경과 후에도 탑 내부 위치별 온도차이가 존재하였으며, 이는 출구에서 탈착한 흡착질이 탑 입구에서 재흡착 할 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 또한 흡착제의 완벽한 재생을 위해서는 탑 전체의 온도 상승이 필요하나, 이는 상당한 에너지가 필요함을 알 수 있다. 따라서 Fig. 6(a)에서부터 최적의 에너지 공급을 통한 흡착능의 회복과 순환공정 조건이 제시될 필요성이 있다.

Fig. 7은 탈착곡선에 대한 재생기체 유량의 영향을 보여주고 있다. 탈착곡선에 대한 유량의 영향은 유량이 증가함에 따라 탈착시간이 짧아지며, 물질전달영역이 급격해지는 결과를 나타내었다. 이는 열 매체의 유량 증가에 따른 외부경막확산 저항의(external film diffusion) 감소와 함께 흡착제에 열량 공급을 빨리 전달하기 때문이며, 따라서 탈착시간의 감소와 짧

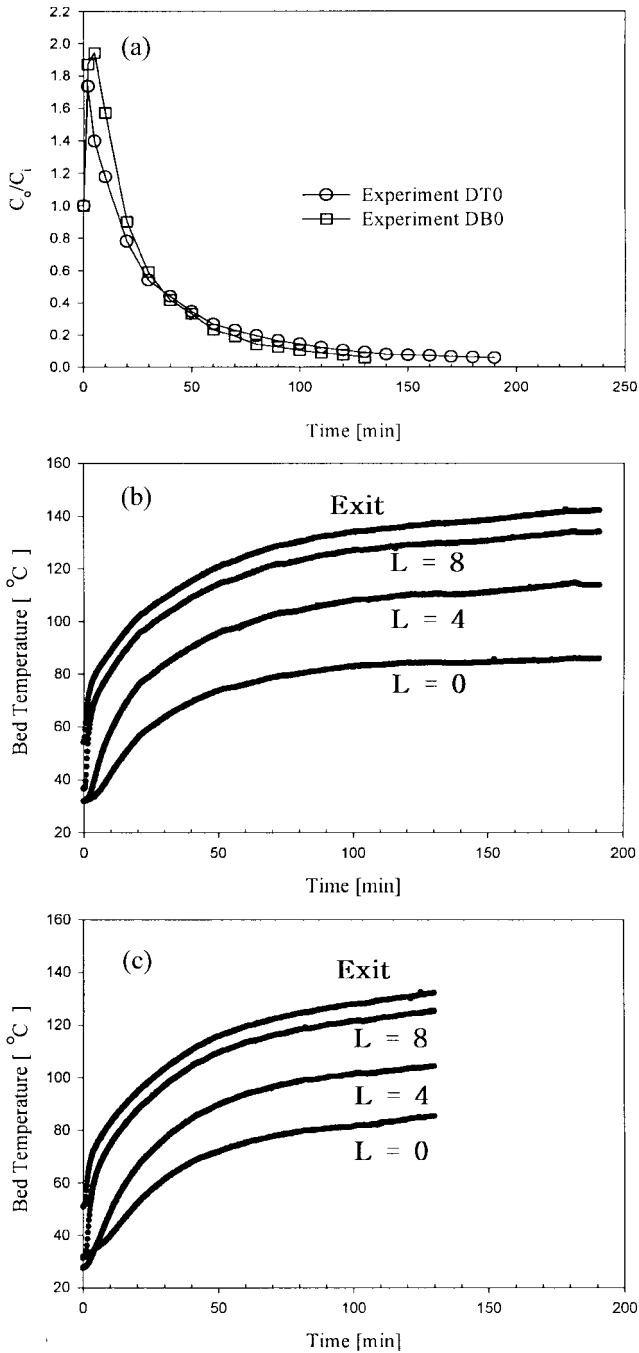


Fig. 6. Regeneration curve of (a) toluene and benzene and temperature profiles of (b) toluene and (c) benzene on activated carbon bed.

아진 물질 전달영역으로 인해 roll-up의 크기도 다소 증가하였다.

Fig. 8는 탈착곡선에 대한 재생기체 온도의 영향을 나타내고 있다. 톨루엔과 벤젠에 대한 실험은 모두 실험 AT0, AB0와 동일한 초기조건에서 수행되었으며, 톨루엔은 160°C, 140°C, 100°C, 80°C와 벤젠은 160°C, 140°C, 80°C, 60°C의 재

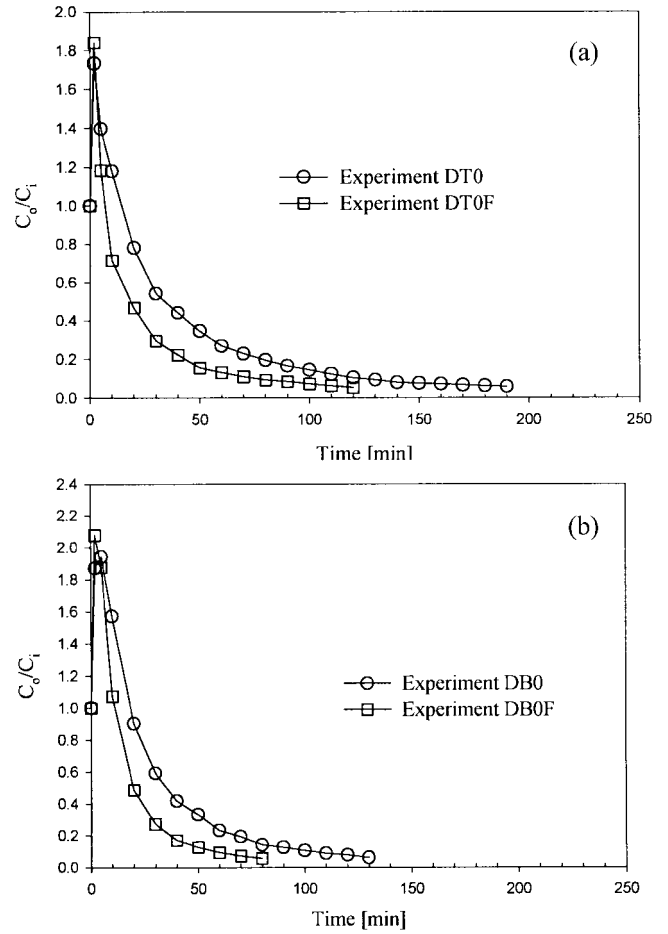


Fig. 7. Effect of flow rate on (a) toluene and (b) benzene regeneration curves.

생온도가 선택되었다. 실험결과로부터 재생온도가 높아질수록 흡착층에 더 빨리 열을 전달하기 때문에 초기 탈착 기울기가 급격하게 증가하며 roll-up 높이는 커졌다. 또한 roll-up 후의 탈착곡선 기울기도 급격해져 재생시간이 줄어드는 현상을 보였다. 이는 흡착제의 온도가 높아질수록 흡착량은 줄어든다는 평형이론(equilibrium theory)에 의해 설명될 수 있다. 그러나 가장 높은 온도인 160°C에서 재생한 Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 탈착단계에 있어서 출구쪽의 온도는 외부와의 열손실 및 흡착제와 흡착질의 열 흡수로 인해 온도 증가가 완만하게 나타나고 있다. 따라서 Fig. 8의 온도에 따른 영향에서는 탈착 곡선 후반부에 모든 온도 조건에서 유사한 정도의 tailing 현상이 나타났다.

Figs. 6-8에서 보았듯이 열유체 탈착을 이용하는 TSA (Temperature Swing Adsorption) 공정은 PSA (Pressure Swing Adsorption) 공정에 비해 에너지 다소모 공정임을 알 수 있다. 특히 재생단계에서 에너지가 가장 많이 필요하게 되므로, 재생가스 소비량과 에너지 소비량에 대한 재생효율(regeneration efficiency) 증가가 가장 중요한 매개변수로 작용한다.

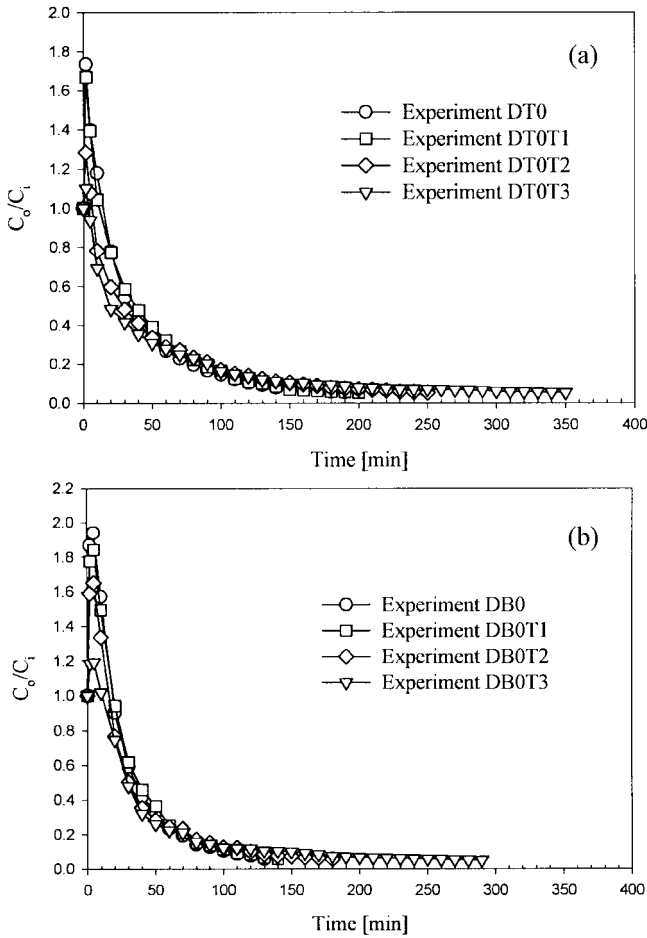


Fig. 8. Effect of purge gas temperature on (a) toluene and (b) benzene regeneration curves.

이러한 재생가스 소비량과 에너지 소비량은 재생온도의 함수이며, 이들 매개변수들은 단위 흡착제에 대한 재생 가스량 ( $N_p$ )과 단위흡착제에 대한 에너지 ( $E_p$ )로 정의된다[7].

$$N_p = \frac{Ft}{22.4W} \quad (2)$$

$$E_p = N_p c_{pg} (T - T_r) \quad (3)$$

여기서 초기 흡착층 온도를  $T_r$  정의하였고,  $t$ 는 각 재생온도에서의 재생시간을 나타내며,  $F$ 는 탈착가스의 유량,  $W$ 는 사용된 흡착제의 질량,  $C_{pg}$ 는 가스의 열용량을 나타낸다. 본 연구에서는 유출농도가 흡착단계 유입농도의 5%에 이르렀을 때를 재생시간  $t_{5\%}$ 로 정의하였다. 다양한 시간에서 재생가스 소비량과 에너지 소비량을 계산하기 위해서 재생시간  $t_{5\%}$ 와  $t_{10\%}$ 에서의 값들이 계산되었다.

Eq. (2)로부터 각 재생시간에 대한 재생가스 소비량을 계산하여 Fig. 9에 이를 나타내었다. 재생온도가 증가함에 따라 재생가스 소비량은 감소하였다. 그러나 재생온도 증가에 따른 재생가스 소비량은 비례적으로 감소하지 않았으며, 일정 재생온

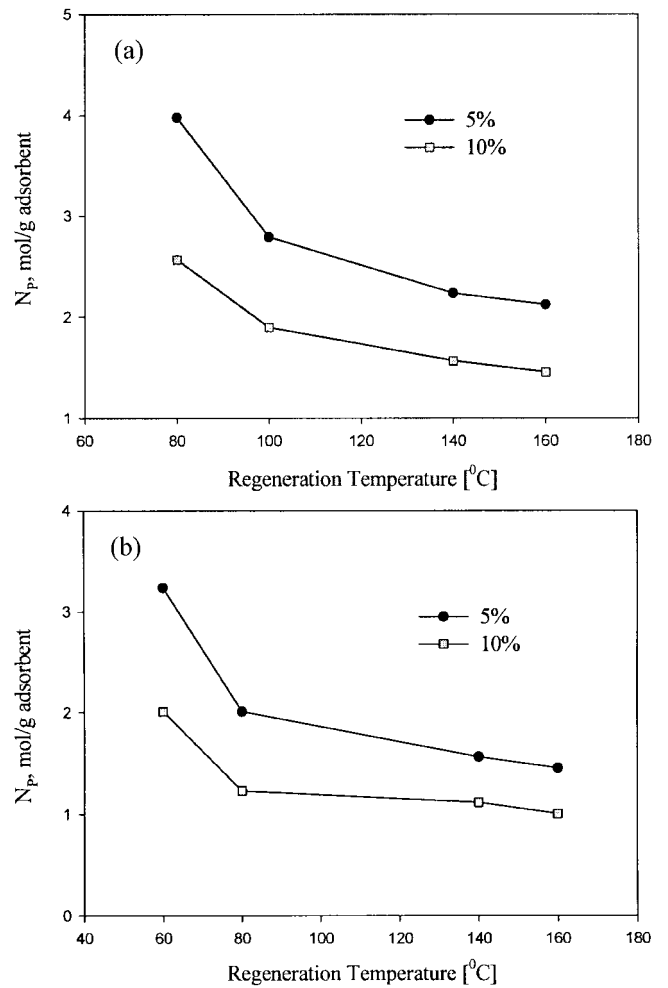


Fig. 9. Purge gas quantity as a function of (a) toluene and (b) benzene regeneration temperature.

도에서 급격한 감소 후에 점근적으로 감소함을 보여주고 있다. 즉 온도가 일정 온도이상이면 탈착가스의 온도가 높아져도 탈착가스의 양은 크게 줄어들지 않음을 나타낸다. 이와 유사한 결과는 이전의 연구에서도 보고되었다[17-19]. 각 재생시간에 대한 에너지 소비량은 Eq. (3)을 통해 계산하여 Fig. 10에 나타내었다. 에너지 소비량은 재생 가스 소비량, 재생온도와 흡착층 초기 온도차이의 함수로 나타나고 있다. Fig. 10은 최소의 에너지 소비량이 존재하는 최적의 재생가스온도가 존재함을 보여준다. Kumar와 Dissinger [18]는 단열탑계에서는 특성온도(characteristic temperature)부근에서 에너지 소비량이 최소임을 밝혀냈고, Schork 와 Fair [19]는 비단열탑계에서는 특성온도보다 약간 높은 온도에서 에너지 소비량이 최소임을 밝혀냈다. 특성온도는 농도 0 부근에서 측정된 흡착등온선 기울기가 가스 열용량에 대한 고체 열용량의 비( $C_{ps}/C_{pg} = \partial q/\partial y|_{y=0}$ )와 같아지는 온도로서 정의된다. 그림에서 보여지는 것처럼 최적의 탈착기체 온도는 재생시간에(탈착농도 %) 따라 변하였다. 본 연구에서는 초기 탈착농도 대비 최종농도가 5%인 경

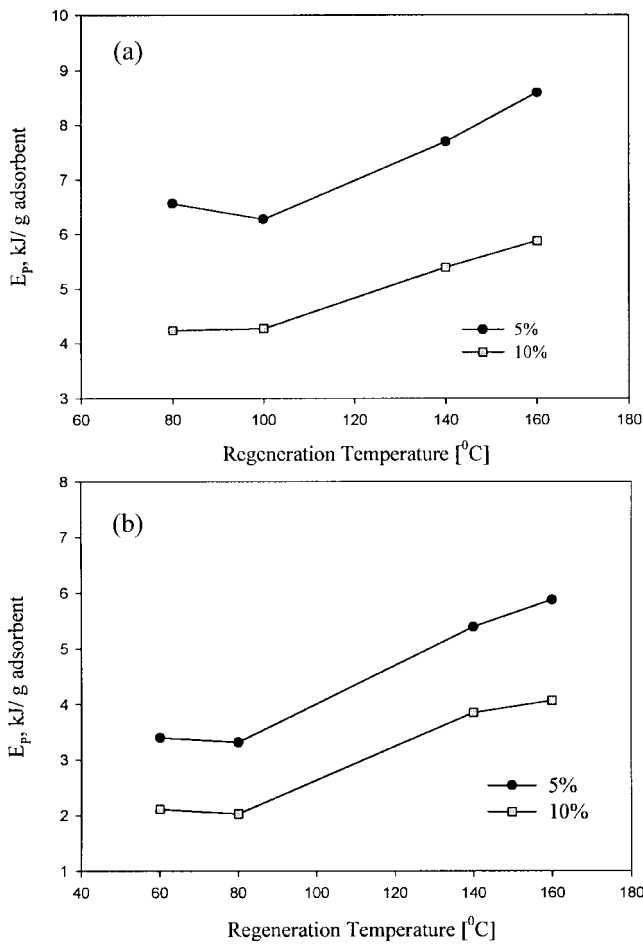


Fig. 10. Energy requirements as a function of (a) toluene and (b) benzene regeneration temperature.

우와 10%인 경우에 대해 최적 온도를 산출하였다. 톨루엔의 경우는  $t_{5\%}$ 에 대한 최적의 온도는 약 100°C이며,  $t_{10\%}$ 에 대한 최적의 온도는 약 95°C이었다. 반면 벤젠은  $t_{5\%}$ 에 대한 최적의 온도는 약 80°C이며,  $t_{10\%}$ 에 대한 최적의 온도는 약 75°C로 나타났다. 이 결과로서 최적의 탈착기체 온도는 재생시간이 증가함에 따라 같이 증가함을 보여주었다. 또한 Fig. 10과 단위 흡착제당 흡착량으로 부터 톨루엔 1g 탈착에 필요한 에너지는  $t_{5\%}$ 와  $t_{10\%}$ 에 대해 각각 23.56 KJ, 16.85 KJ이었으며 벤젠 1g에 대해서는 각각 17.01 KJ, 11.22 KJ이었다.

### 3.3. 활성탄과 활성탄소섬유에서 톨루엔과 벤젠의 흡·탈착 비교

활성탄소섬유를 흡착제로 한 톨루엔과 벤젠의 고정층 흡착·탈착 연구가 활성탄 결과와 비교하기 위해 수행되었다. 이에 대한 조작 조건은 활성탄 탑에서의 조작조건과 같았으며 Table 3에 나타내었다.

Fig. 11에 나타난 것처럼 활성탄 탑에서의 흡착량은 활성탄소섬유에서의 흡착량과 매우 유사하였으며, 또한 흡착과파시

Table 3. Operating conditions for adsorption and desorption step on activated carbon fiber bed

Experiment no.	$C_{in}$	Temp. (°C)	P (atm)	F (L/min)
AT1	4100	25	1.1	10
AB1	4100	25	1.1	10
AT1R	4100	25	1.1	10
AB1R	4100	25	1.1	10
DT1	4100	160	1.1	10
DB1	4100	160	1.1	10

(A: adsorption, D: desorption, T: toluene, B: benzene, F:f low rate, Temp: temperature)

간은 활성탄의 경우가 약간 빨랐다. 특히 과과곡선의 기울기에 있어 활성탄 탑이 톨루엔과 벤젠 모두 활성탄소섬유 탑 보다 약간 완만하게 나타났다. 이는 활성탄소섬유의 경우 미세공의 발달로 물질전달 저항이 작기 때문으로 사료된다.

활성탄 탑과 활성탄소섬유 탑 간의 탈착효율을 비교하기 위하여 활성탄소섬유 충전탑에 대한 재생 실험을 실시하였다. Fig. 12에 나타난 것처럼 활성탄에서의 탈착시간은 활성탄소섬유에서의 탈착시간보다 10분 정도 늘어남을 볼 수 있다. 특히 활성탄소섬유의 경우 탈착 재생의 수월성으로 인해 초기에 활성탄에 비해 급격한 탈착과 높은 roll-up 현상을 보이고 있으며, 후반부의 늘어짐 현상도 활성탄보다 적었다. 이는 활성탄에 비해 흡착강도가 적으며, 또한 미세공만의 발달로 열전달 수월성 및 분자의 탈착시 물질전달저항이 작기 때문으로 사료된다.

톨루엔과 벤젠으로 흡착된 활성탄과 활성탄소섬유의 재생 후 흡착능 비교를 살펴보기 위하여 각각 3번의 재생 실험이 수행되었다. 재생가스의 온도는 앞의 톨루엔과 벤젠의 열탈착 실험으로부터 구한  $t_{5\%}$ 에 대한 최적의 온도로, 즉 톨루엔으로 흡착된 흡착탑은 재생가스의 온도 100°C로, 벤젠으로 흡착된 흡착탑은 80°C로 3시간 이상 탈착이 이루어지도록 하였다.

Fig. 13에 나타난 것과 같이 활성탄의 경우는 톨루엔과 벤젠에 대해 첫 번째 재생된 흡착제의 경우는 흡착능이 약 24.5%와 13%로 급격히 낮아졌으며, 3번째 재생의 경우 약 38%와 25%로 흡착능의 감소를 보였다. 그러나 흥미있는 현상은 Fig. 3에서와 달리 Fig. 13(a)에서 재생된 활성탄의 경우는 흡착능의 저하로 인해 흡착열에 의한 과과곡선의 늘어짐 현상이 감소되어 톨루엔의 과과 현상이 벤젠과 유사한 개형을 보여주었다. 또한 활성탄에 대한 톨루엔과 벤젠에 대한 과과곡선은 Fig. 3(a)의 실험 AT0와 Fig. 13(a)의 AT0R0 그리고 Fig. 3(a)의 실험 AB0와 Fig. 13(b)의 AB0R0의 비교로부터 실험의 재생성을 알 수 있었다.

활성탄소섬유의 경우 Fig. 14에 나타난 것처럼 재생성능도 톨루엔의 경우 84.2%로 활성탄의 경우보다 5.6% 더 향상되었으며, 벤젠의 경우는 89.2%로 활성탄의 경우보다 1.2% 향상되었다. 이러한 재생에 따른 흡착량의 차이는 Table 4에 나타



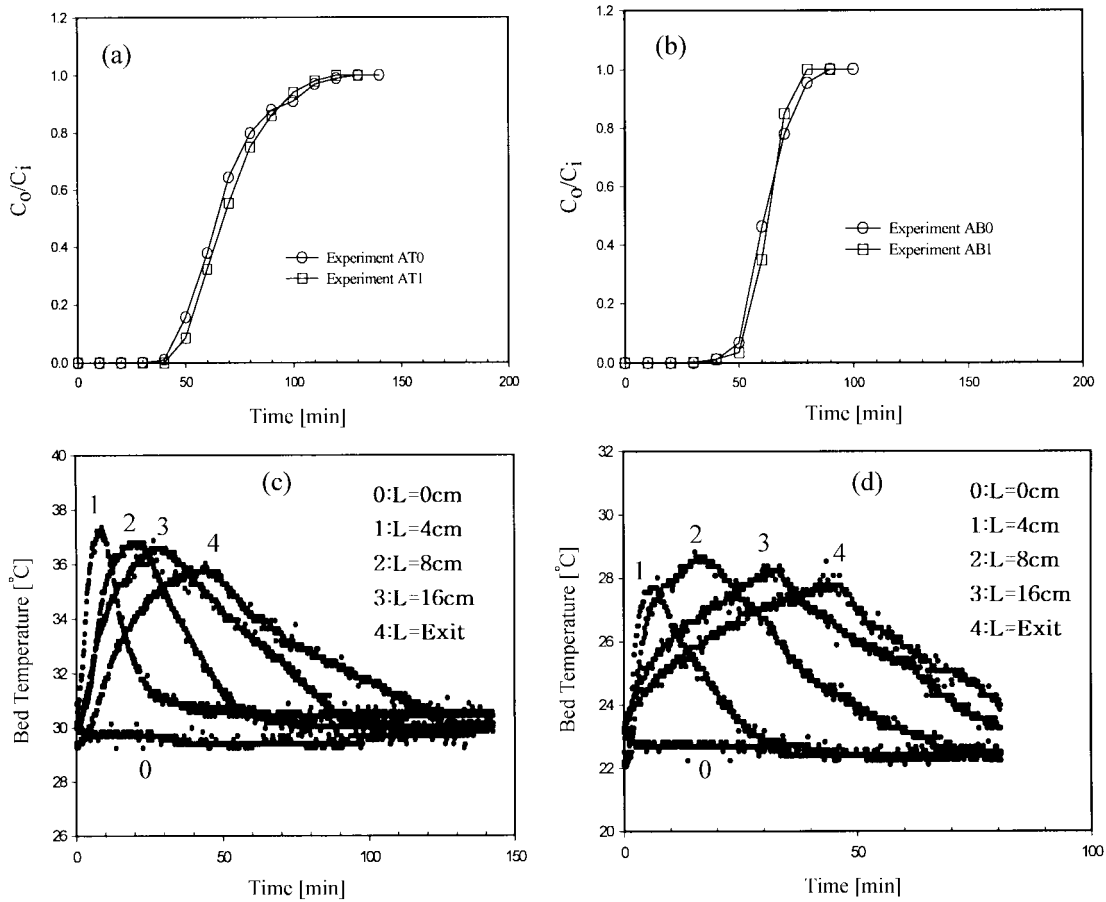


Fig. 11. Breakthrough curves of (a) toluene and (b) benzene on activated carbon and activated carbon fiber beds and temperature profiles of (c) toluene and (d) benzene on activated carbon fiber bed.

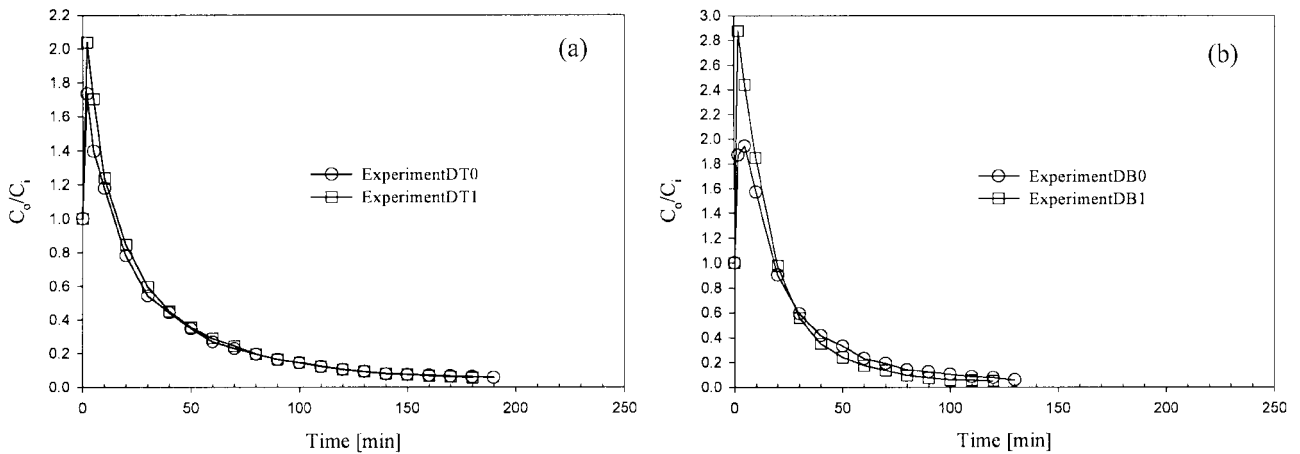


Fig. 12. Comparison between regeneration curves of (a) toluene and (b) benzene on activated carbon and activated carbon fiber beds.

내었다. 활성탄소섬유에서도 톨루엔과 벤젠에 대한 과과곡선 Fig. 11(a)의 실험 AT1과 Fig. 14(a)의 AT1R0 그리고 Fig. 11(b)의 실험 AB1과 Fig. 14(b)의 AB1R0의 비교로부터 실험의 재현성을 확인할 수 있었다.

톨루엔과 벤젠 모두에 대해 활성탄소섬유보다 활성탄에서 다소 재생능력이 저하되는 현상은 Fig. 12에서도 볼 수 있듯이 같은 재생 시간을 적용하였을 경우 미세기공으로만 이루어진 활성탄소섬유의 재생 속도 및 탈착능력이 뛰어나기 때문이

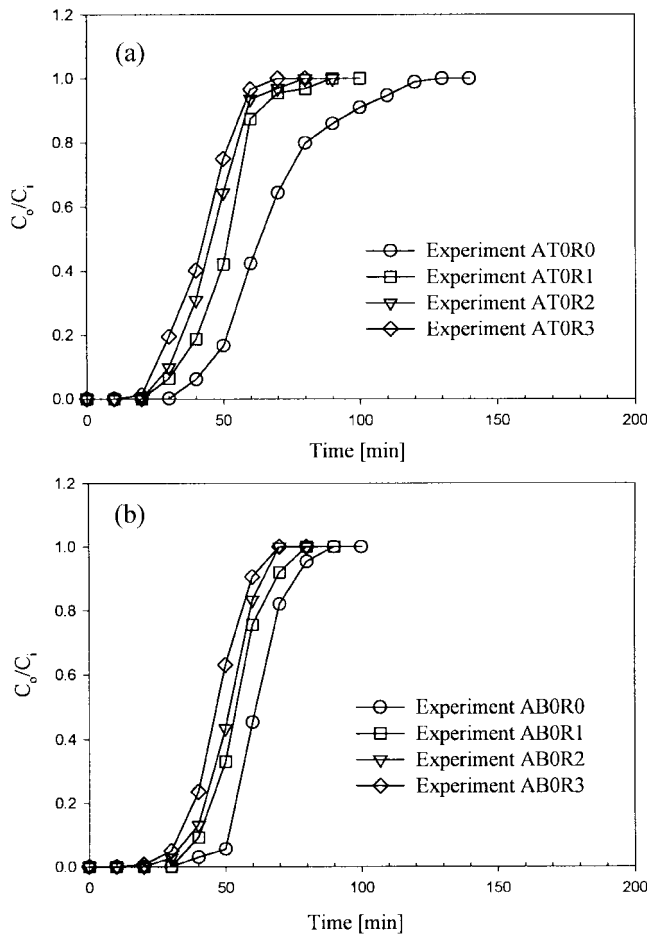


Fig. 13. Breakthrough curves of (a) toluene and (b) benzene on activated carbon bed after regenerations.

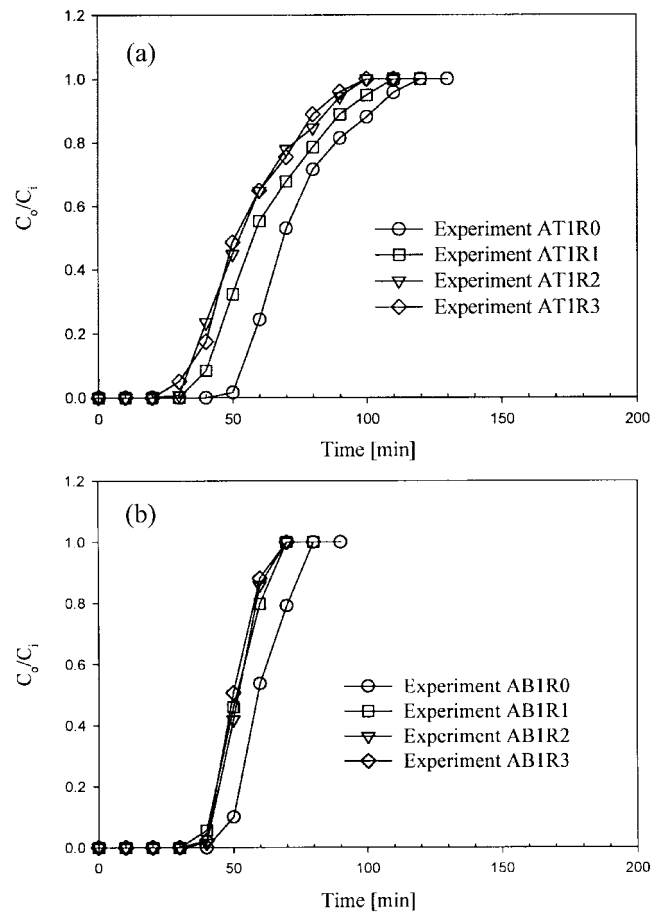


Fig. 14. Breakthrough curve of (a) toluene and (b) benzene on activated carbon fiber bed after regeneration.

다. 특히 활성탄의 경우 흡착시 톨루엔 및 벤젠과 강한 결합을 형성하는 일부 흡착점은 열재생 공정의 온도로는 흡착능의 복원이 어려운 것으로 보고되어 있다[20, 21]. 따라서 활성탄과 활성탄소섬유의 탈착평형 및 속도차이가 재생된 두 흡착제 사이의 성능차를 일으키는 요인으로 사료된다.

그러나 활성탄소섬유 탑의 경우 활성탄 탑과 달리 재생된 탑의 경우는 흡착능 저하와 함께 유사한 파과 개형을 유지하고 있다. 그러나 활성탄소섬유 탑은 2회 재생 후부터는 흡착

능 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 활성탄소섬유의 경우 강흡착질의 유기용매에 활용할 경우 활성탄 보다 좋은 효율을 갖는 공정 개발이 가능함을 제시하고 있다.

#### 4. 결 론

활성탄과 활성탄소섬유로 충전된 고정층 흡착탑에서 톨루엔과 벤젠의 흡착 및 탈착거동을 연구하였다. 흡착탑의 탈착 재생은 고온의 질소를 사용하였으며, 농도, 유속, 재생온도에 대한 영향을 살펴보았다.

흡착력이 강한 톨루엔의 물질전달구간이 벤젠보다 길고, 흡착열이 크게 나타났다. 재생 후 흡착능의 변화는 두 흡착제 모두에 있어 첫 번째 재생후의 변화가 가장 컸으며, 활성탄소섬유의 재생능이 활성탄 보다 높게 나타났다. 특히 강 흡착질에 대해 활성탄소섬유의 재생능 및 재생 후 흡착능이 우수한 것으로 나타났다.

열 탈착의 경우도 흡착의 경우와 마찬가지로 톨루엔의 탈착 파과시간과 물질전달구간이 벤젠에 비해 길었다. 재생유량이

Table 4. Effect of thermal regeneration on adsorbed amounts

Number of regeneration	Activated carbon		Activated carbon fiber	
	toluene	benzene	toluene	benzene
0	0.277	0.198	0.303	0.202
1	0.209	0.174	0.226	0.178
2	0.189	0.150	0.230	0.167
3	0.173	0.149	0.228	0.166

(g adsorbed amounts/g adsorbent)

증가하고 재생온도가 높을수록 재생시간 및 물질전달구간이 짧아졌으며, roll-up의 높이는 재생온도가 높을수록 흡착층이 더 빨리 열을 전달하기 때문에 높아졌다. 톨루엔과 벤젠 재생을 위한 최적의 에너지 소모량을 계산하여 각각의 흡착질에 대한 최적재생가스온도를 구하였다. 흡착강도의 차이로 인해 톨루엔과 벤젠의 경우 최적의 재생가스온도는 재생시간에 따라 변하게 된다. 톨루엔의 경우는  $t_{5\%}$ 에 대한 최적의 온도는 약  $100^{\circ}\text{C}$ 이며,  $t_{10\%}$ 에 대한 최적의 온도는 약  $95^{\circ}\text{C}$ 이었다. 반면 벤젠은  $t_{5\%}$ 에 대한 최적의 온도는 약  $80^{\circ}\text{C}$ 이며,  $t_{10\%}$ 에 대한 최적의 온도는 약  $75^{\circ}\text{C}$ 이었다. 이 결과로서 최적의 탈착 가스 온도는 재생시간이 증가함에 따라 같이 증가함을 보여주었다. 따라서, 주기적 흡착·탈착 공정에서 흡착탑의 완전한 재생은 에너지 소비관점에서 장시간의 재생 시간과 높은 온도를 필요로 하고 있으며, 불완전한 재생을 통해서도 생산성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

## Alphabeticals

$b$	: Langmuir isotherm constant [l/atm]
$C_{pg}$	: heat capacity of gas [J/mol/K]
$C_{ps}$	: heat capacity of solid [J/g/K]
$C_i$	: adsorbate concentration in the feed [mol/m <sup>3</sup> ]
$C_o$	: adsorbate concentration out of adsorber [mol/m <sup>3</sup> ]
$E_p$	: specific energy required per gram adsorbent [kJ/g]
$L$	: bed length [cm]
$N_p$	: purge gas required per gram adsorbent [mol/g]
$P$	: pressure [kPa]
$t$	: regeneration time [min]
$T$	: regeneration temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$T_r$	: ambient temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$u$	: superficial fluid velocity [cm/s]

## 참고문헌

[1] Byeon, S. H.; Oh, S. E.; Kim, W. S.; Lee, C.-H. *Industrial*

*Health* **1997**, 35, 404.

- [2] Lee, S. H.; Son, E. K. *CHEMICAL INDUSTRY and TECHNOLOGY* **1994**, 12, 128.
- [3] Ruhl, M. J. *Chemical Engineering Progress* **1993**, 89, 37.
- [4] Schork, J. M.; Fair, J. R. *Ind. Chem. Eng. Res.* **1988**, 27, 1545.
- [5] Jang, J.-S.; Lee, Y.-S.; Kim, I.-K.; Yim, G. *Carbon Science* **2000**, 1, 69.
- [6] Ryu, S. K. *CHEMICAL INDUSTRY and TECHNOLOGY* **1994**, 12, 6.
- [7] Hwang, K. S.; Choi, D. K.; Gong, S. Y. *HWAHAK KONGHAK* **1998**, 36, 159.
- [8] Hwang, K. S.; Choi, D. K.; Gong, S. Y.; Cho, S. Y. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, 52, 1111.
- [9] Schweiger, T. A. J.; LeVan, M. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 2418.
- [10] Yun, J. H.; Choi, D. K.; Kim, S. H. *AIChE* **1999**, 45, 751.
- [11] Kaneco, K.; Ishii, C.; Ruike, M.; Kuwabara, H. *Carbon* **1992**, 30, 1075.
- [12] Ryu, S. K.; Shim, J. W.; Yang, K. S.; Mochida, I. *Carbon Science* **2000**, 1, 6.
- [13] Ryu, Y. K.; Rho, D. S.; Lee, C.-H. *HWAHAK KONGHAK* **1998**, 36, 56.
- [14] Kim, J. H.; Ryu, Y. K.; Haam, S. J.; Lee, C.-H.; Kim, W. S. *Sep. Sci. Technol.* **2001**, 36, 263.
- [15] Ruthven, D. M.; Farooq, S.; Knaebel, K. S. *Pressure Swing Adsorption* VCH. New York. 1993.
- [16] Noll, K. E.; Wang, D.; Shen, T. *Carbon* **1989**, 27, 239.
- [17] Basmdjian, D.; Ha, K. D.; Pan, C. Y. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1975**, 14, 328.
- [18] Kumar, R.; Dissinger, G. R. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1986**, 25, 456.
- [19] Schork, J. M.; Fair, J. R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 27, 457.
- [20] Byeon, S. H.; Oh, S. M.; Kim, W. S.; Lee, C.-H. *Industrial Health* **1997**, 35, 404.
- [21] Alcaniz-Monge, J.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A. *Carbon* **1994**, 32, 1277.