

산으로 개질한 Zeolite 5A의 세공구조에 따른 Toluene Vapor의 흡착특성

이송우 · 배상규 · 권준호 · 나영수* · 안창덕* · 윤영삼** · 송승구[†]

부산대학교 화학공학과 · *세계화학공업(주) · **국립환경연구원 낙동강물환경연구소

(2005년 5월 11일 접수, 2005년 7월 28일 채택)

Adsorption Characteristics of Toluene Vapor According to Pore Structures of Zeolite 5A Modified with Hydrochloric Acid

Song-Woo Lee · Sang-Kyu Bae · Jun-Ho Kwon · Young-Soo Na*

Chang-Doeuk An* · Young-Sam Yoon** · Seung-Koo Song[†]

Department of Chemical Engineering, Pusan National University · *Segye Chem. Co., Ltd.

**Nakdong River Water Environment Laboratory, National Institute of Environmental Research

ABSTRACT : This study is to investigate the correlation of pore structures of Zeolite 5As modified with acid and their adsorption capacity of toluene vapor using the dynamic adsorption method. The experimental results showed that the modification with acid allowed more micro-pores and enlarged the existing pores. Toluene vapor was mainly adsorbed on the surface of pores over 15 Å in diameter. The equilibrium adsorption capacity of toluene vapor of the modified Zeolite 5As was in the range of 15~70 mg/g and the equilibrium adsorption capacity was increased to 5 times than that of the Zeolite 5A. The correlation between the total cumulative surface area and the equilibrium adsorption capacity was hard to say linear. The correlation in diameter between the cumulative surface area in the range of over 15 Å and the equilibrium adsorption capacity gave the highest correlation factor of 0.997.

Key Words : Zeolite 5A, Toluene Vapor, Adsorption, Pore Structure

요약 : 연속식 흡착장치를 사용하여 산처리로 세공구조를 변화시킨 Zeolite 5A의 toluene vapor 평형흡착량과 흡착제의 세공적경에 따른 표면적과의 상관관계를 고찰하였다. 산처리에 의해 미세세공이 형성되기도 하지만 기존 미세세공의 직경이 점차 확대되었으며, 산의 농도가 높을수록 미세세공이 중간세공 이상으로의 변화가 많았다. 산처리한 Zeolite 5A의 toluene vapor 평형흡착량은 15~70 mg/g 사이였고 산처리에 의해 평형흡착량이 약 5배까지 증가하였으며, toluene vapor는 주로 직경 15 Å 이상의 세공 표면에 비교적 잘 흡착되는 것으로 판단되었다. Toluene vapor 평형흡착량과 총 누적표면적(total cumulative surface area)은 상관관계가 없었으며, 직경 15 Å 이상의 누적표면적과는 가장 높은 상관관계(0.997)를 나타내었다.

주제어 : Zeolite 5A, 톨루엔 증기, 흡착, 세공구조

1. 서 론

흡착현상(adsorption phenomena)은 흡착질과 흡착제 표면과의 상호작용에 의한 것으로, 흡착질 분자의 특성과 흡착제의 세공구조 및 표면적은 상호 밀접한 관계에 있다. 또한 흡착현상은 흡착제의 흡착용량과 분리하여 제거하고자 하는 성분(흡착질)에 대한 선택성에도 많은 영향을 받는다. 흡착 공정에서의 첫째 목표는 큰 흡착성능과 높은 선택성, 그리고 안정성을 갖는 흡착제를 개발하는 것이다. 균일한 세공을 갖는 흡착제일수록 입자 내의 확산이 빠르고 흡착성능이 우수하며, 선택흡착이 가능하다.^{1,2)} 흡착은 어떤 표면에서나 모두 일어난다고 할 수 있지만 흡착현상을 연구하는 목적에

서는 일정질량에 대하여 큰 유효면적을 가지고 있는 다공성(porous) 물질을 취급하는 것이 일반적이다. 따라서 단순히 흡착이란 유체 분체가 고체표면에 접촉하여 부착되는 현상을 말하지만, 흡착현상을 이용하여 농도가 극히 낮은 용질이라도 일정한 흡착제를 사용하면 선택적으로 제거할 수 있기 때문에 각종 산업분야 및 환경방지설비 등에 흡착이 널리 활용되고 있다.³⁾ 지금까지 흡착에 관한 연구는 대부분이 흡착제의 종류에 따른 흡착용량을 평가하거나 온도변화에 따른 흡착능을 비교 고찰한 것이 대부분이었고,^{4~7)} 흡착량과 흡착제의 세공크기별 표면적과 부피와의 상관관계를 고찰한 연구는 부족한 실정이다.

본 연구는 흡착질의 분자크기에 따른 특정 세공영역에서의 흡착능을 고찰하기 위해 연속식 고정층 흡착장치에서 toluene vapor를 흡착질로 사용하고, 산처리에 의해 세공구조를 각각 다르게 변화시킨 5종류의 Zeolite 5A를 흡착제로 사

[†] Corresponding author
E-mail: sksong@pusan.ac.kr
Tel: 051-510-2398

Fax: 051-512-8563

용하여, 세공구조에 따른 흡착량과 세공크기에 따른 표면적과의 상관관계를 고찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

흡착제는 성형 Zeolite 5A(5A)를 각각 다른 조건의 염산 용액으로 개질하여 얻은 5A1N1, 5A3N1, 5A6N1, 5A6N2, 그리고 5A6N4를 사용했으며, 사용 전에 250℃에서 5시간 이상 건조하여 실험에 사용하였다. 흡착질은 VOCs 물질 중 대표적인 소수성 용제류인 toluene을 사용했다. Toluene은 Junsei 사의 순도 99.9%를 사용하였으며 물리적 특성치는 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of adsorbate

Adsorbate	Formular	Molecular weight, g/mol	Boiling point, °C	Molecular diameter, Å
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	92.13	110.6	5.9 ⁸⁾ , 6.52 ⁵⁾ , 8.38 ⁹⁾

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 장치는 Fig. 1과 같다. 실험장치는 증기발생 부분, 흡착제 충전층(U자관), 그리고 분석부분으로 구성되어 있다. 증기 발생부분에는 온도조절용 수조(water bath)와 흡착질을 담은 병, 그리고 유량계 등이 포함된다. 항온조의 온도를 일정하게 설정한 다음, 흡착질을 담은 병속으로 일정량의 공기를 보내 기포를 발생시킴으로써 가스 상태의 증기가 발생하는데, 이때 흡착질을 담은 병으로 공급되는 공기량을 변화시켜 증기의 농도를 조절하였다. 발생된 VOC 증기를 by-pass line으로 통과시키면서 GC로 분석하여, 해당 VOC 증기의 농도가 설정치의 ±5% 이내로 유지될 때 three-way valve를 조절하여 U자 흡착관 내로 증기를 통과시켜 흡착실험을 수행하였다. 흡착이 진행되는 동안 약 10~20분 간격으로 GC를 이용하여 증기의 농도를 분석하였다. U자관의 출구에서 유출농도(C)가 유입농도(C₀)와 거의 같은 수준(C/C₀ ≃ 1)이 되었을 때를 흡착평형으로 간주하고 흡착실험을 종료하였다.

Table 2. Analysis conditions for toluene vapor by gas chromatography

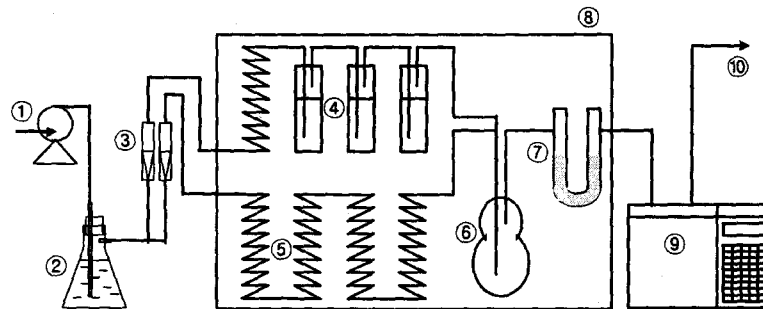
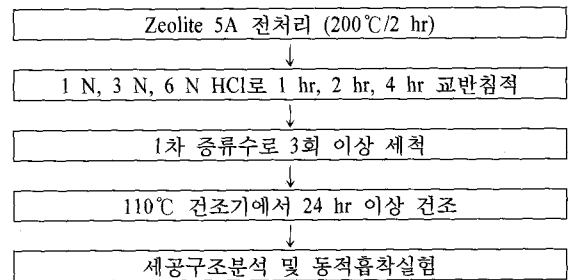
GC	HP 5890
Detector	FID
Column	HP-Innowax Capillary
Carrier gas	N ₂
Oven temp.	60 °C
Inject temp.	150 °C
Detector temp.	250 °C
Flow rate(N ₂ : H ₂ : Air, ml/min)	60 : 20 : 40

2.3. 분석

Toluene vapor의 농도는 GC(HP 5890)를 사용해서 분석했으며 분석조건은 Table 2와 같다. BET 비표면측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 77K에서 질소흡착에 의해 흡착제의 세공분포와 질소흡착등온선, 그리고 누적표면적(S_{BET}, cumulative surface area)을 측정하였다. 측정 전 시료는 온도 250℃에서 완전히 탈기시킨 후 사용하였으며 누적표면적은 BJH(Barrett, Joyner and Halendar) method^{10,11)}로 계산하였다. 세공분포는 세공크기별 평균직경에 대한 부피값(dV/dlog(D_p))의 분포로 나타내었다. 흡착량은 흡착 전후의 무게차를 digital balance(Shimadzu, BL2200H)로 측정하여 계산하였다.

2.4. 산처리 방법

흡착제의 세공영역 변화를 위해 염산용액을 이용하여 아래와 같은 방법으로 Zeolite 5A를 개질하였다. 사용한 각 흡착제의 개질조건은 Table 3과 같다.



① air pump ② drying bottle ③ flow meter ④ vapor generation bottle ⑤ spiral tube ⑥ mixing bottle ⑦ adsorption tube ⑧ water bath ⑨ GC ⑩ vent

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for dynamic adsorption test.

Table 3. Modification conditions for Zeolite 5A with HCl

No.	Adsorbent	Condition
1	5A	-
2	5A1N1	1N-HCl, 1hr cooking
3	5A3N1	3N-HCl, 1 hr cooking
4	5A6N1	6N-HCl, 1 hr cooking
5	5A6N2	6N-HCl, 2 hrs cooking
6	5A6N4	6N-HCl, 4 hrs cooking

3. 결과 및 고찰

3.1. Zeolite 5A의 세공구조

Zeolite 5A의 세공구조를 확인하기 위해 BET 비표면측정기로 측정된 세공분포를 Fig. 2에 도시했다. Zeolite 5A는 세공직경 5Å 부근에 미세세공이 주로 발달한 흡착제로서 측정된 세공분포에서도 대부분의 세공이 5Å 부근에 발달되어 있음을 볼 수 있었으며, 500~1,000Å에서의 세공분포는 Zeolite 5A의 결정을 성형할 때 성형과정에서 결정입자들 사이에서 생성된 거대세공으로 사료되었다. Fig. 3은 77K에서 Zeolite 5A의 질소흡착등온선이다. 낮은 상대압력에서 흡착량이 증가하는 형태이며, 이것은 미세세공이 주로 발달

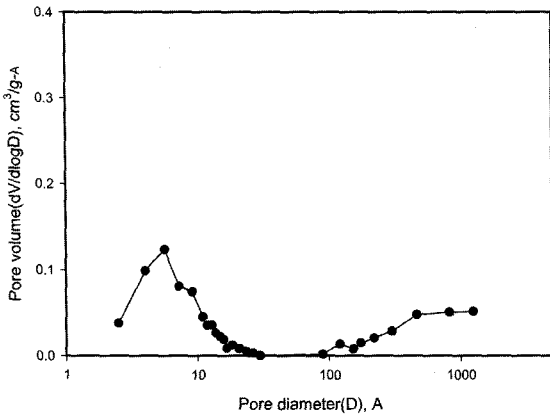


Fig. 2. Pore size distribution measured by BET analysis for Zeolite 5A.

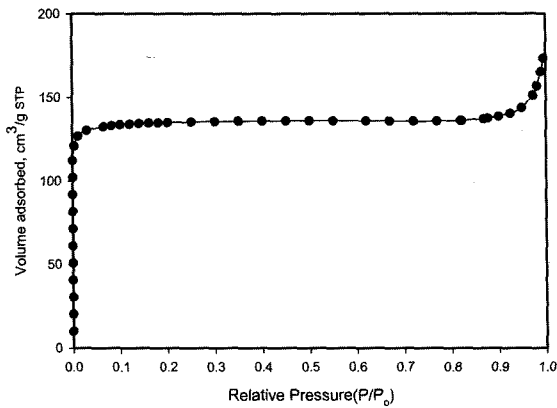


Fig. 3. Adsorption isotherm of nitrogen at 77K for Zeolite 5A.

한 흡착제의 등온선 형태이다.¹⁾ 상대압력 0.9 이상부터 다시 흡착량이 증가하여 곡선의 기울기가 증가한 것은 500Å 이상의 거대세공이 발달해 있는 결과이며, 주로 흡착제의 표면에 있는 성형과정에서 생성된 거대세공으로 판단되었다.

3.2. 산처리에 따른 Zeolite 5A의 세공구조 변화

Fig. 4는 흡착제의 세공크기별 평균직경에 대한 부피(dV/dlogD)의 분포를 나타낸 것으로, 산처리에 따른 Zeolite 5A의 세공분포 변화를 나타낸 것이다. 산처리에 의해 10Å 이하 세공의 부피는 주로 감소하고, 10Å 이상 세공의 부피가 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 산처리가 진행됨에 따라 미세세공이 확대되어 조금 더 큰 중간세공을 생성한 것으로 판단되었다. 1N-HCl 용액으로 1시간 동안 처리한 5A1N1 흡착제에서는 중간세공이 조금 증가되었음을 알 수 있었으나, 3N-HCl 용액으로 1시간 동안 처리한 5A3N1 흡착제와 6N-HCl 용액으로 처리한 5A6N1, 5A6N2, 그리고 5A6N4 흡착제에서는 염산의 농도가 증가함에 따라 10Å 이상의 중간세공이 새로 생성된 것을 알 수 있었으며, 6N-HCl 용액으로 시간을 증가시켰을 때에는 미세세공은 감소하나 중간세공에는 큰 변화가 없었다. 산처리에 따른 질소흡착등온선의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 산처리가 진행됨에 따라

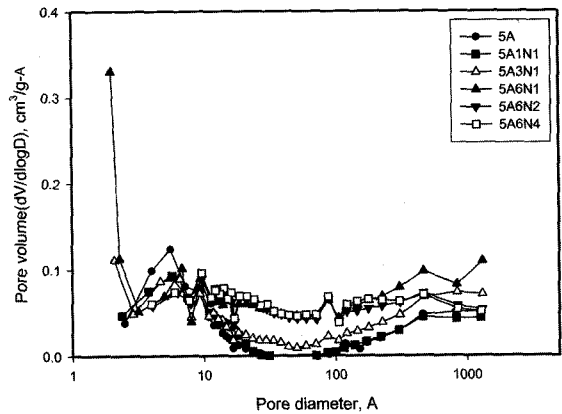


Fig. 4. Pore size distributions measured by BET analysis for zeolite 5A and modified zeolite 5As.

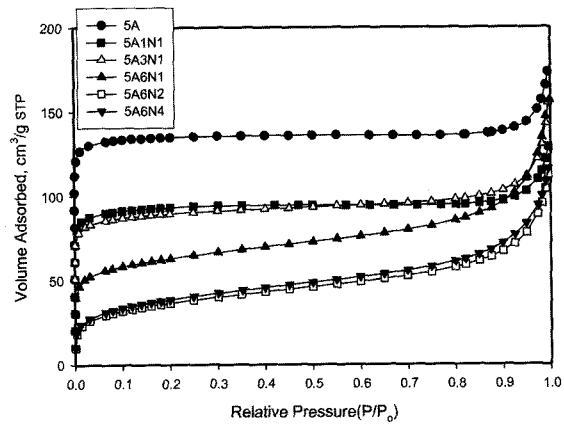


Fig. 5. Comparison of adsorption isotherms of nitrogen at 77K between zeolite 5A and modified zeolite 5As.

미세세공의 부피가 감소하여 낮은 상대압력(P/P_0) 0.1 이하에서는 질소 흡착부피가 점차 감소되었으나, 중간세공 이상의 부피가 점차 생성됨에 따라 상대압력 0.1~0.8 사이에서 흡착등온선의 기울기가 서서히 증가하여 상대압력 0.8 이상부터는 급격하게 증가한 것을 확인할 수 있었다. 상대압력 0.1~0.8에서 등온선 기울기의 증가는 산처리에 의해 중간세공 이상의 부피가 점차적으로 발달한 결과이며, 상대압력 0.8 이상에서의 기울기는 성형시에 형성된 거대세공의 부피 변화에 의한 것으로 사료되었다.

산처리에 따른 세공영역의 변화를 고찰하기 위해 BJH 방법으로 측정된 누적세공면적을 세공직경 10 Å 이하, 11~15 Å, 16~20 Å, 21~30 Å, 31~100 Å, 그리고 100 Å 이상으로 세공면적을 세분하여 Fig. 6에 비교했다.

염산의 농도가 증가함에 따라 zeolite에 존재하는 aluminium 성분이 용출되어 미세세공을 형성하게 되며, 또한 형성된 미세세공은 점차 확대되고, 근접한 미세세공의 붕괴와 합체에 의해 중간세공 이상으로 전환되는 것을 알 수 있었다. 그러나 같은 염산농도에서 시간이 증가할 때는 농도가 증가할 때보다 세공의 형성은 적으며, 형성된 미세세공이 중간세공으로 더 많이 확대되는 것을 볼 수 있었다. 비교한 흡착제 중에서 5A6N2와 5A6N4를 제외하고는 직경 10 Å 이하의 세공이 전체 세공의 대부분을 차지하고 있었기 때문에 직경 10 Å 이상의 세공영역을 정확히 고찰하기 위해 10 Å 이상의 세공영역을 Fig. 7에 비교했다. 산처리에 의해 10 Å 이하의 미세세공이 주로 생성되고, 산의 농도와 처리 시간을 증가시킴에 따라 이 미세세공들이 점차 확대되어 주로 직경 15 Å 이상의 세공이 비교적 많이 새로 생성된 것을 알 수 있었으며, 5A6N1과 5A6N2, 그리고 5A6N4는 직경 10 Å 이상의 세공이 거의 비슷한 분포를 하고 있었다.

산처리에 의해 확대된 평균세공의 크기를 고찰하기 위해, 세공의 평균직경 변화를 Fig. 8에 비교했다. 5A 흡착제를 1N-HCl 용액으로 1시간 동안 처리한 5A1N1 흡착제는 5A 흡착제보다 15 Å 이상의 중간세공이 조금 증가함에 따라 세공의 평균직경이 23.8 Å에서 25.5 Å으로 조금 확대되었고, 3N-HCl 용액으로 1시간 동안 처리한 5A3N1 흡착제는 10 Å 이하의 미세세공도 새로 생성되었지만, 15 Å 이상 중간세공으로의 확대가 상대적으로 많아 세공의 평균직경이 30.7 Å으로 확대되었다. 농도를 더 증가시켜 6N-HCl 용액으로 1시간 처리한 5A6N1 흡착제는 미세세공 생성뿐만 아니라 중간세공으로의 확대가 매우 많아 세공의 평균직경이 44.2 Å까지 확대되었다. 시간을 증가시키는 경우에는 농도를 증가시킬 때보다 세공의 확장이 낮게 나타났다. 6N-HCl 용액으로 1시간 이상 처리할 경우 기존의 세공이 조금씩 확대되어 전체 세공에서 미세세공이 차지하는 부분이 많이 감소됨을 볼 수 있으며, 2시간 처리한 5A6N2 흡착제는 세공의 평균직경이 54.8 Å까지 확대되었다. 6N-HCl 용액으로 처리시간을 2시간에서 더 증가시켰을 때 처리시간의 경과에 따른 세공구조의 변화는 많지 않았으며, 4시간 처리한 5A6N4 흡착제의 세공평균직경이 2시간 처리한 5A6N2 흡착제와 비슷함을 알 수 있었다.

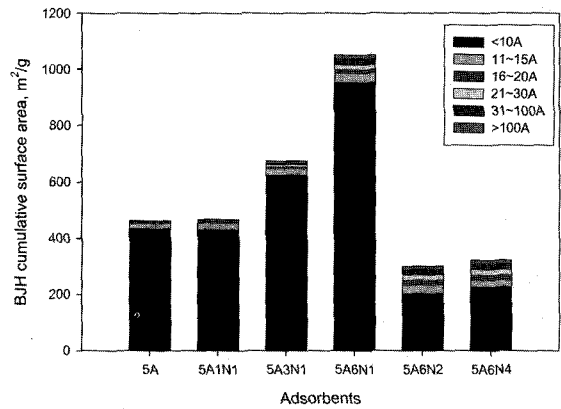


Fig. 6. Comparison of cumulative surface area between zeolite 5A and modified zeolite 5As according to pore size calculated by BJH method.

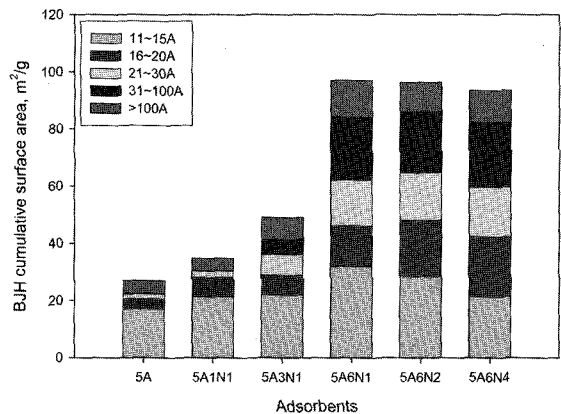


Fig. 7. Comparison of cumulative surface area over 10 Å between zeolite 5A and modified zeolite 5As according to pore size calculated by BJH method.

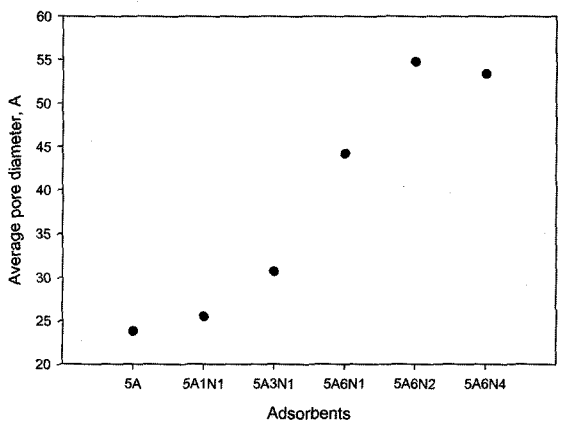


Fig. 8. Variations of average pore diameter of zeolite 5A according to acid modification.

3.3. Zeolite 5A의 세공구조 변화에 따른 toluene vapor 평형흡착량 변화

산처리로 세공구조를 변화시킨 흡착제에 대한 toluene vapor의 평형흡착량 변화를 고찰하기 위해, 연속식 고정층 흡착장치를 사용하여 흡착온도 25°C에서 toluene vapor의 유입농

도를 5,000 ppmv로 조절하고 유속을 0.5 L/min로 설정하여 흡착실험을 수행하고 그 결과를 Fig. 9에 비교했다. 각 흡착제의 평형흡착량은 15~70 mg/g 사이였으며 산처리에 의해 toluene vapor 흡착량이 약 5배까지 증가한 것은 알 수 있었다. 산처리에 의해 주로 직경 15 Å 이상의 세공이 새로 생성되었기 때문에 toluene vapor는 15 Å 이상의 범위에 주로 흡착한 것으로 사료되었다. Toluene의 분자직경은 Table 1에서와 같이 조사방법에 따라 5.9~8.4 Å 범위로 차이가 있지만, 분자직경의 약 2배 크기인 15 Å 이상의 세공 표면에 흡착이 비교적 잘 되는 것으로 판단되었다.

3.4. Toluene vapor 평형흡착량과 누적표면적(S_{BJH})과의 상관관계

표면적을 세공크기별로 좀 더 세분화하여 toluene vapor 평형흡착량과 누적표면적과의 관계를 명확히 고찰해 보기 위해, 세공직경의 범위를 크기별(5 Å 이상, 7 Å 이상, 10 Å 이상, 20 Å 이상, 30 Å 이상, total)로 나누어 세공직경의 크기에 따른 누적표면적과 평형흡착량과의 상관관계를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 평형흡착량과 총 누적표면적(total cumulative surface area) 및 7 Å 이하의 누적

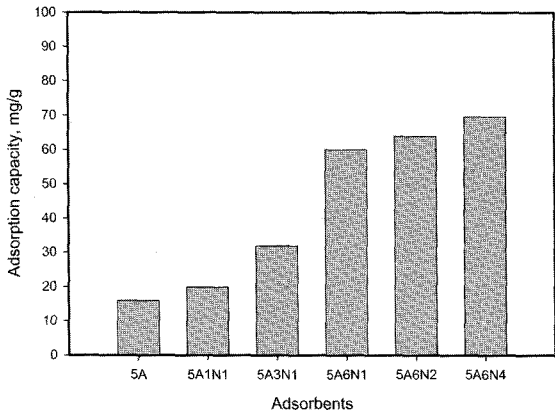


Fig. 9. Comparison of equilibrium adsorption capacity of toluene vapor on zeolite 5A and modified zeolite 5As.

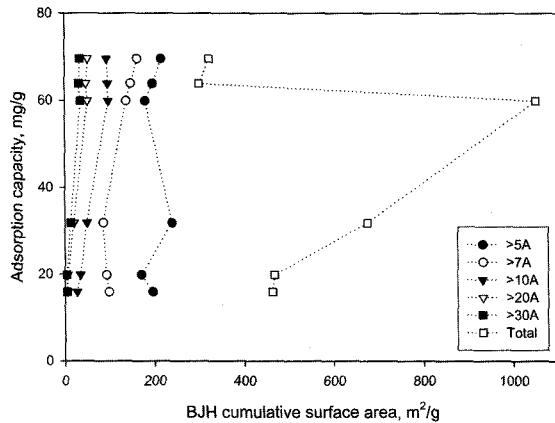


Fig. 10. Comparison of equilibrium adsorption capacity of toluene vapor according to cumulative surface area between Zeolite 5A and modified Zeolite 5As.

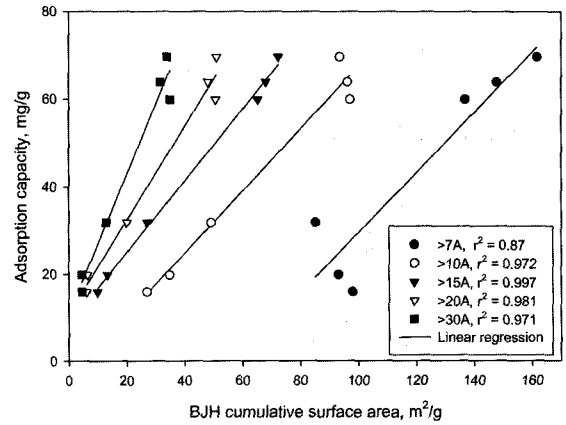


Fig. 11. Comparison of equilibrium adsorption capacity of toluene vapor according to cumulative surface area (> 7 Å, > 10 Å, > 15 Å, > 20 Å, > 30 Å) between Zeolite 5A and modified Zeolite 5As.

표면적은 상관관계가 있다고 볼 수 없었으며, 총 누적표면적에는 7 Å 이하의 누적표면적이 많은 부분을 차지하고 있음으로 toluene vapor의 흡착과는 선형적인 관계를 나타내지 않았다. Fig. 11에는 직경 7 Å 이상, 10 Å 이상, 15 Å 이상, 20 Å 이상, 그리고 30 Å 이상의 누적표면적과 평형흡착량을 linear regression시킨 결과를 나타내었다. 평형흡착량과 7 Å 이상의 누적표면적은 상관계수가 0.87, 10 Å 이상의 누적표면적은 상관계수가 0.972이었고 15 Å 이상의 누적표면적은 상관계수가 0.997이였으며, 20 Å 이상의 누적표면적과는 상관계수가 0.981이었고 30 Å 이상의 누적표면적은 0.971인 상관관계를 나타내었다. 비교한 흡착제에서 세공직경 15 Å 이상의 표면적과 toluene vapor 흡착량이 제일 높은 상관관계를 나타낼 수 있었다.

4. 결론

산처리에 의해 미세세공이 형성되기도 하지만 기존 미세세공의 직경이 점차 확대되었으며, 산의 농도가 높을수록 미세세공이 중간세공 이상으로의 변화가 많았다. 5A 흡착제의 평균 세공직경이 산처리에 의해 23.8 Å에서 54.8 Å까지 확대되었다. 산처리에 의해 10 Å 이하의 미세세공이 새로 생성되었지만, 15 Å 이상 중간세공으로의 확대가 상대적으로 많아 평균직경이 확대되었다.

산처리한 흡착제의 toluene vapor 평형흡착량은 15~70 mg/g 사이였고 산처리에 의해 흡착량이 약 5배까지 증가하였다. 흡착제의 총 누적표면적에서 7 Å 이하의 누적표면적이 많은 부분을 차지하고 있음에도 불구하고 toluene vapor의 흡착에는 크게 관여하지 않은 것으로 사료되었으며, toluene vapor는 직경 15 Å 이상에 비교적 잘 흡착된 것으로 판단되었다.

Toluene vapor 흡착량과 총 누적표면적(total cumulative surface area) 및 7 Å 이하의 누적표면적은 상관관계가 낮았으며, 15 Å 이상에서 가장 높은 0.997의 상관관계를 나타내었다.

사 사

본 연구는 차세대 핵심환경 기술개발사업의 일환으로 한국환경기술진흥원의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Allen, T., Particle Size Measurement, 4th ed., Chapman & Hall, London, 547~628(1990).
2. 임평, 흡착공학과 과학, 두양사(2004).
3. Khan, F. I. and Ghoshal, A. K., "Removal of volatile organic compound from polluted air," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **13**, 527~545(2000).
4. Chiang, Y., Chiang, P., and Huang, C., "Effect of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon," *Carbon*, **39**, 523~534(2001).
5. 김한수, 박영성, 민병무, "고정 흡착층에서 벤젠의 흡착 특성," *대한환경공학회지*, **23**(12), 1979~1988(2001).
6. 김한수, 박영성, "활성탄으로 충전된 고정흡착층에서 벤젠과 톨루엔의 이성분 흡착특성," *대한환경공학회지*, **25**(8), 977~983(2003).
7. Huang, Z., Kang, F., Liang, K., and Hao, J., "Break-through of methylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds," *J. Hazard. Mater.*, **B98**, 107~115 (2003).
8. 장진석, 김인기, 임평, 조성준, "탄소섬유의 KOH 활성화와 휘발성유기화합물(VOC)의 흡착특성," *한국재료학회지*, **9**(4), 362~367(1999).
9. Chiang, Y., Chiang, P., and Huang, C., "Effect of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon," *Carbon*, **39**, 523~534(2001).
10. Barrett, E. P., Joyner, L. S., and Halenda, P. P., "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherm," *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373(1951).
11. Micromeritics, ASAP 2010 Manual, Appendix C(1997).