

## Ca 이온교환 Clinoptilolite의 저온 흡착 특성

† 송택용 · 이영철 · 백영순 · 김종남\*

한국가스공사 연구개발원, \*에너지기술연구원  
(2004년 9월 3일 접수, 2004년 10월 5일 채택)

### Adsorption Properties of Ca-exchanged Clinoptilolite under Low-temperature

Taek-Yong Song · Young-Chul Lee · Young-Soon Baek and Jong-Nam Kim\*

Korea Gas Corporation, \*Korea Institute of Energy Research

(Received 9 September 2004 ; Accepted 5 October 2004)

#### 요 약

메탄/질소 분리용 흡착제로의 성능평가를 위하여 천연 제올라이트의 일종인 clinoptilolite로 파과실험을 수행하였다. 분리성능을 향상시키기 위해 Ca으로 이온교환한 clinoptilolite에 대하여 98.2%의 메탄과 1.8%의 질소가 함유된 원료가스로 유속 670ml/min, 압력 333kPa의 조건에서 파과실험을 하였다. 상온(293K)에 비하여 저온(253K)에서 흡착용량이 증가하는 것을 확인하였으며, Ca-clinoptilolite는 온도가 낮을수록 질소흡착성능이 증가하는 일반적인 특성을 보였다. 가스 유속 670ml/min인 조건에서 압력을 333kPa와 700kPa에서의 파과실험을 수행하였다. 253K와 293K에서 모두 압력이 높을수록 흡착용량이 증가하였다.

**Abstract** - The breakthrough curve was obtained to evaluate separation efficiency of clinoptilolite as an methane/nitrogen separation adsorbent. The Ca-exchanged clinoptilolite showed improved separation efficiency. The nitrogen adsorption capacity of Ca-clinoptilolite was increased with decreasing temperature. The temperature was decreased from 293K to 253K(feed gas flow rate : 670ml/min, pressure : 333kPa). The adsorption capacity is increased with increasing pressure. The pressure was increased from 333kPa to 700kPa(feed gas flow rate : 670ml/min, temperature : 253K, 293K).

**Key words** : boil-off gas, methane nitrogen separation, clinoptilolite

#### 1. 서 론

천연가스는 메탄이 90%, 질소 0.5% 및 에탄, 프로판, 부탄 등의 탄화수소로 이루어져 있는 것에 반하여 LNG 저장탱크의 LNG가 자연적으로 기화한 boil-off gas(이하 BOG)는 메탄 98%, 질소 1.7%, 에탄 0.3%의 조성을 가진다. 이와 같이 BOG의 메탄함량이 상대적으로 높아 고순도 메탄 제조에 유리할 것으로 보인다. BOG의 메탄, 질소 함량이 높

은 것은 질소와 메탄의 끓는점이 각각 -196℃, -162℃로 에탄의 끓는점인 -89℃보다 매우 낮아 상대적으로 쉽게 기화되기 때문이다. 이와 같이 BOG의 메탄함량이 약 98%로 높아 고순도 메탄을 분리하는 공정으로의 가능성이 있다. 메탄/질소 분리공정에 있어서 경제성이 있고 적용가능성이 큰 방법은 pressure swing adsorption(이하 PSA)에 의한 분리이다. PSA 공정에 적용하기 위해서는 높은 분리효율을 갖는 흡착제의 선정이

중요하다. 아직까지 메탄/질소 분리용으로 상용화된 흡착제가 없다.

BOG로부터 메탄 분리공정의 가능성을 알아보고자 천연 제올라이트의 일종인 clinoptilolite에 대하여 저온에서의 흡착성능에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 이론의 배경

일반적인 가스분리용 흡착제는 대부분 질소보다 메탄 흡착에 대한 선택성이 더 커서 메탄에서 소량의 질소를 제거하는 데는 적합하지 못하다. 분자체탄소 5A(Takeda Co.), 일반 활성탄(PCB, Calgon Carbon Co.), Maxsorb activated carbon, Zeolite 4A, Zeolite 5A, Zeolite X, ZSM-5, Zeolite Y, Zeolite Y, Alumina, Silicalite, 실리카겔 등의 흡착제 모두 질소보다 메탄 성분을 더 많이 흡착하는 것으로 알려져 있다. [1,2,3,4]

최근에 Engelhard Co.는 ETS-4라는 titanosilicate를 개발하였으며, 이 titanosilicate를  $Sr^{2+}$  혹은  $Ba^{2+}$  등으로 이온교환하여 메탄과 질소를 분리하기 위한 연구를 진행중이다[5,6]. 이 흡착제는 메탄과 질소의 운동직경(kinetic diameter)이 각각 3.80 Å, 3.64 Å으로 차이가 나는 점을 이용한다[7]. 기계적 강도와 흡착/탈착속도를 개선하는 연구를 진행중인 것으로 알려져 있다[8].

Clinoptilolite는 heulandite group에 속하며, 지구상에 가장 많이 존재하는 천연 제올라이트의 일종이다. Charge-compensating cation으로  $Na^+$ 만 있을 때 이상적인 화학식은  $Na_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$ 이다[9,10,14].

이온교환된 clinoptilolite의 메탄 및 질소에 대한 흡착 특성에 대한 연구가 이루어졌다. 1990년에 Chao는 여러 산지의 천연 clinoptilolite를 사용하여,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  그리고 혼합 이온교환 과정을 거친 질소선택성 흡착제를 개발하여 특허등록하였다[9]. Mg-clinoptilolite가 분자체효과로 인해 가장 우수한 성능을 가지는 것으로 보고되었으나 천연 clinoptilolite의 산지별 성능에 대해서는 명시되어 있지 않으며, 이온교환 절차 및 처리조건도 구체적으로 제시되어 있지 않다. Yang 등[10]은 천연 clinoptilolite에 대해  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  그리고  $Mg^{2+}$  등으로 이온교환하여 clinoptilolite의 구조와 이온의 location 차원

에서 해석을 시도하였다. 그 결과에 의하면, 이온교환된  $Ca^{2+}$ 와  $Na^+$ 에 의해 eight-member ring channel을 아주 효과적으로 차단하는 반면, 이온교환된  $Mg^{2+}$ 는 ten-member ring channel을 완전히 차단하였다. Yang 등에 의하면 메탄에 대한 질소의 평형선택도는 Ca-clinoptilolite가 Mg-clinoptilolite보다 좋지만, 흡착시간이 짧을 경우의 흡착속도비(kinetic selectivity)는 Mg-clinoptilolite가 더 좋은 결과를 보였다. Aguilar-Armenta 등[11,12]은 천연 clinoptilolite를  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ 로 이온교환한 흡착제에 대해 질소와 메탄의 흡착속도 및 평형량을 부피법으로 측정하였다. 세가지 흡착제중에서 Ca-clinoptilolite가 메탄으로부터 질소를 선택적으로 흡착시킬 경우에 가장 좋은 것으로 나타났다. 하지만 Mg-clinoptilolite에 대한 결과는 제시하지 않았다.

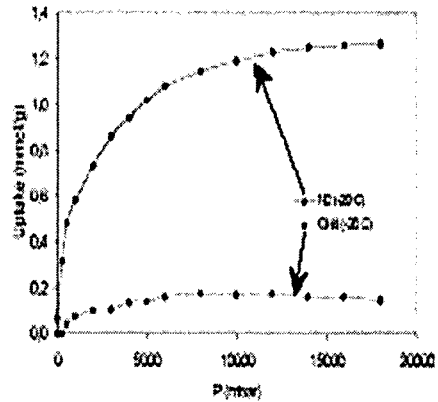


Fig. 1. Adsorption isotherms of  $N_2$  and  $CH_4$  on Ca-synthetic clinoptilolite at 253K [13].

Koubelos 등[13]은  $Ca^{2+}$ 이 이온교환된 천연 clinoptilolite와 합성 clinoptilolite에 대한 결과를 발표하였다.  $Ca^{2+}$ 으로 이온교환된 clinoptilolite가 더 좋은 질소선택성을 보이며, 속도와 평형 측면에서 볼 때 온도가 낮을수록 분리효과가 더 좋게 나타났다.(Fig. 1 참조).

## 3. 실험

### 3.1. 이온교환 방법

천연 clinoptilolite의 산지에 따라 이온교환 능력이 다르기 때문에 접촉하는 이온교환 농도

와 양이 많은 차이를 보이고 있으며, 기질 (substrate)과 이온교환용액 간의 접촉방식도 Batch 방법, Reflux 방법, 연속흐름방법 등 다양한 방법을 적용하고 있으며, 또한 이온교환 온도도 상당한 차이를 보이는 것으로 확인되었다[9,10,12,13].

Clinoptilolite 내의  $\text{Na}^+$ 을  $\text{Ca}^{2+}$ 로 다음과 같은 절차로 이온교환하였다.

- (1) 충분한 양의 탈이온수를 clinoptilolite와 접촉시켜 세척한다(1kg clinoptilolite, 탈이온수 30l, 유속 20ml/min).
- (2) 250g의 clinoptilolite를 이온교환 컬럼에 채운다.
- (3) 0.5N  $\text{CaCl}_2$  용액 제조 : 제조용기에  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 3676g 취하고 증류수를 넣어 용해시켜 용액량이 50l 되도록 한다.
- (4) 이온교환 컬럼을 항온조(70°C)에 침잠시키고, 70°C로 예열한 0.5N  $\text{CaCl}_2$  용액을 이온교환 컬럼의 하단쪽으로 50l를 5시간 동안 흘려준다(유속 167ml/min). 용액의 pH 값은 약 9로 유지한다.
- (5) 1.0N  $\text{CaCl}_2$  용액 제조 : 제조용기에  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 3676g 취하고 증류수를 넣어 용해시켜 용액량이 25l 되도록 한다.
- (6) 이온교환 컬럼을 항온조(70°C)에 침잠시키고, 70°C로 예열된 1.0N  $\text{CaCl}_2$  용액을 이온교환 컬럼의 하단쪽으로 25l를 5시간동안 유입하여 흘려준다(유속 84ml/min).
- (7) 탈이온수를 이온교환 컬럼에 흘려준다. 컬럼을 통과하여 배출되는 용액에서 염소이온( $\text{Cl}^-$ )이 검출되지 않을 때까지 탈이온수를 흘려준다.
- (8) 5시간동안 진공건조시킨다.
- (9) Furnace에 넣고 400°C에서 12시간 동안 소성한다(5°C/min로 가열 후 12시간 동안 400°C 유지, 5°C/min로 감온).

### 3.2. 저온파과 실험

저온 파과 실험에 사용된 장치를 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 흡착탑은 내경 2.46cm, 높이 100cm인 STS 316 파이프를 사용하였고, 흡착제 층의 온도를 측정할 수 있게 T-type thermocouple을 다섯 지점에 설치하였다.

253K의 저온에서도 운전할 수 있도록 설계되며 흡착반응기 외부와 MFC 후단의 가스라인을 냉매 재킷으로 감싸 저온을 유지하도록 단열처리하였다. 냉매로는 50% 에틸렌글리콜을 사용하였다. 온도조절은 2개의 밸브로 유로를 변경시키고, 냉매 재킷에 열선을 설치하여 온도를 정밀하게 제어할 수 있게 하였다. 이 열선은 탈착시에 온도를 올리는 데에도 사용하였다. 원료 가스의 유량은 Mass flow controller를 이용하여 조절하였으며 내부의 압력을 조절하기 위하여 출구 쪽에 back pressure regulator를 설치하였다. 유량, 압력, 온도 등 모든 데이터는 실시간으로 컴퓨터에 저장되며, 반응기 온도 내부압력등도 컴퓨터에서 제어하였다.

원료가스는 메탄이 98.2%, 질소가 1.8%인 가스를 사용하였다.

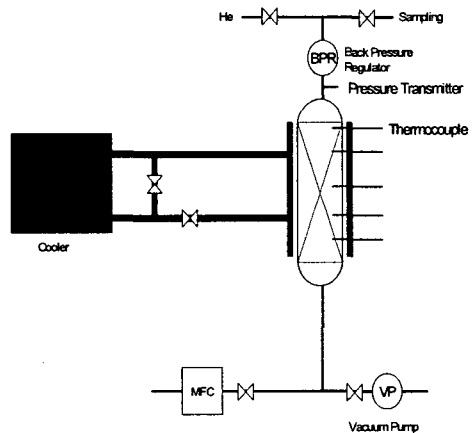


Fig. 2. 저온 파과 실험장치.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 온도의 영향

Fig. 3에는 Ca 이온교환한 clinoptilolite 흡착제로 파과실험한 결과를 나타내었으며, Koubelos 등[13]의 실험결과와 잘 일치하는 결과를 얻었다.

247K, 253K, 273K, 293K 각각의 온도에서 파과 실험을 수행하였으며, 상온에 비해 저온에서 흡착용량이 증가하여 파과곡선이 오른쪽으로 이동하는 것으로부터 흡착용량이 증가하였다.

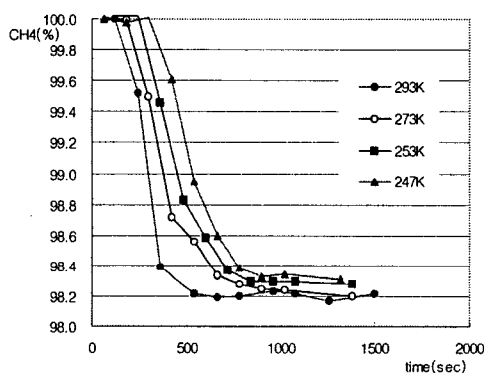
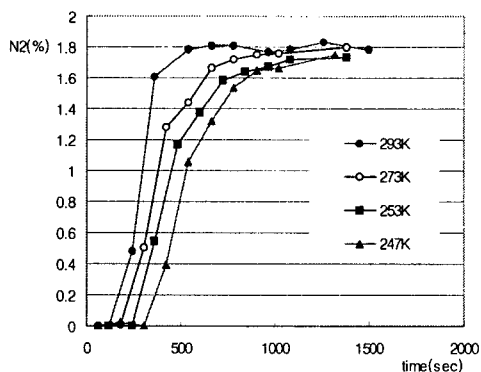


Fig. 3. 온도 변화에 따른 메탄/질소 파과곡선 (흡착제 : Ca-clinoptilolite, 압력 : 333kPa, BOG유량 : 670ml/min).

이에 비해 Fig. 4의 Zeolite 4A 파과실험 결과로부터 Zeolite 4A의 경우에는 저온과 상온에서 파과곡선이 크게 차이가 나지 않는 것을 볼 수 있다.

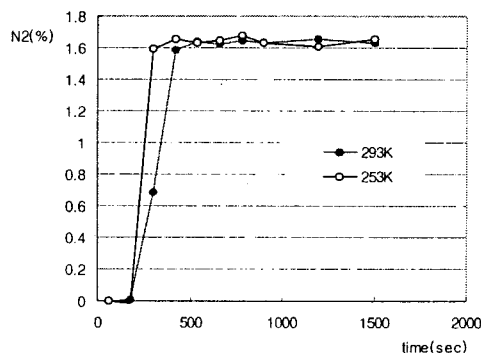


Fig. 4. 질소 파과곡선 (흡착제 : Zeolite 4A, BOG유량 : 333ml/min).

일반적으로 흡착반응은 발열반응으로서 질소분자가 흡착제 표면에 흡착되는 순간 질소분자의 에너지 일부를 열로 발산하게 된다. 열을 효과적으로 발산하지 못하면 분자 자체의 vibration등으로 인해 다시 탈착되게 된다. 주변 온도가 낮을수록 열을 쉽게 발산할 수 있어 쉽게 흡착이 된다.

그러나 흡착이 일어나기 위해서는 흡착제와 질소분자가 접촉해야 하며 충돌속도(rate of collision)는 온도가 낮을수록 작아지게 된다.

Fig. 4에서 Zeolite 4A는 이 두 가지 효과가 상쇄되어 온도의 영향이 거의 없는 것으로 판단된다. Clinoptilolite의 경우에는 전자의 효과가 상대적으로 크게 작용하여 저온에서 질소흡착량이 증가하는 것으로 보인다.

#### 4.2. 압력의 영향

333kPa와 700kPa에서 파과실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 각 압력별로 253K, 273K 두 온도에서 실험하였다.

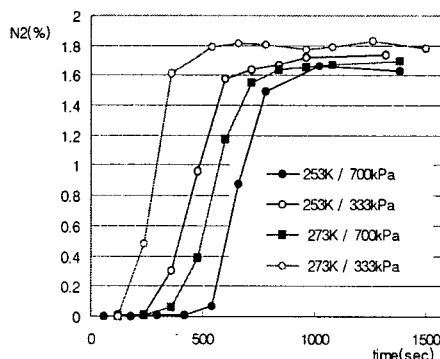


Fig. 5. 압력 변화에 따른 질소 파과곡선 (흡착제 : Ca-clinoptilolite, BOG 유량 : 670ml/min).

두 온도에서 모두 압력이 높을수록 곡선이 전체적으로 오른쪽으로 이동하였다. 그리고 333kPa에서 700kPa일때보다 곡선의 기울기가 큰 것으로 더 분리효율이 높은 것으로 보여진다. 이 실험에서 333kPa, 253K에서의 질소흡착량은 약 0.045mmol/g이다.

Koubelos 등[13]에 의하면 253K에서 Ca 이온교환된 clinoptilolite로 실험한 결과에서 질소흡착량이 333kPa일 때 약 0.9mmol/g 으

로 나타났다(Fig.1).

같은 온도, 압력 조건에서 질소흡착량이 20배 정도 높은 것은, clinoptilolite가 천연 zeolite로 산지별로 물성의 차이가 있기 때문인 것으로 보인다. 본 실험에 사용한 clinoptilolite의 BET값은  $40\text{m}^2/\text{g}$ 에 비해 Koubelos 등[13]이 사용한 clinoptilolite의 BET값은  $146\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 이와 같은 비표면적의 차이와 이온교환 절차의 차이로 인해 질소흡착량의 차이를 보이는 것으로 판단된다.

### 4.3. 원료가스 유속의 영향

파과실험시 다른 온도, 압력 등 다른 조건은 동일하게 하고 원료가스의 유속만을 감소시키면 전체적으로 흡착곡선이 오른쪽으로 이동하게 된다. 온도와 압력이 같다면 흡착량 자체는 변화가 없을 것으로 보이나 분리효율은 달라질 것으로 보인다.

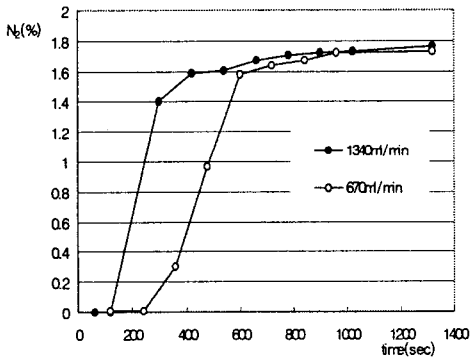


Fig. 6. 유량 변화에 따른 질소 파과곡선 (흡착제 : Ca-clinoptilolite, 온도 : 253K).

Fig. 6은 유속을 증가시켜 파과곡선의 변화를 본 것으로 높은 1340ml/min에서의 파과곡선이 670ml/min에서의 곡선보다 기울기가 높은 것으로부터 더 분리효율이 좋은 조건임을 알 수 있다. 유속이 낮은 경우가 오히려 분리효율이 더 낮음을 알 수 있었으며 실제로 최적의 유속 조건이 있음을 알 수 있다.

## 5. 결 론

BOG로부터 고순도 메탄 분리공정의 가능성을 평가하기 위하여 이온교환방법을 최적

화하고, 저온파과실험을 수행하였다.

98.2%의 메탄과 1.8%의 질소가 함유된 원료가스로 유속 670ml/min, 압력 333kPa의 조건에서 Ca으로 이온교환한 clinoptilolite로 파과실험을 수행한 결과, 상온(293K)에 비하여 저온(253K)에서 흡착용량이 증가하였으며, Ca-clinoptilolite의 경우 온도가 낮을수록 질소흡착성능도 증가하였다.

원료가스 유속 670ml/min인 조건에서 333kPa와 700kPa에서 파과실험을 수행하였다. 253K와 293K 온도에서 모두 압력이 높을수록 흡착용량이 증가하였다.

원료가스 유량 및 압력 변화에 따른 파과실험결과 유량, 압력 변화에 따라 분리효율의 차이가 있음을 확인하였다.

메탄/질소 분리는 고순도 메탄을 얻기 위해서만이 아니라 가스전에서 바로 배관으로 공급하는 경우에 질소농도를 낮추어 천연가스의 품질확보를 위해서도 필수적인 공정이다. 또한 국내외에서 성능이 입증된 메탄/질소 분리 흡착제가 상용화되지 않았으며 외국에서도 이러한 흡착제 개발 연구를 진행중이므로 메탄/질소 흡착제를 개발하는 것도 유망한 연구로 판단된다.

## 참 고 문 헌

- [1] Warmuzinski, K. and Sodzawiczny, W.: "Effect of Adsorption Pressure on Methane purity during PSA Separations of  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  Mixtures", Chemical Engineering and Processing, **38**, 55~60 (1999)
- [2] Sheikh, M.A., Hassan, M.M. and Loughlin, K.F.: "Adsorption Equilibria and Rate Parameters for Nitrogen and Methane on Maxsorb Activated Carbon", Gas separation and Purification, **10**(3), 161~168 (1996)
- [3] Ruthven, D.M., Farooq, S. and Knaebel, K.S.: "Pressure Swing Adsorption", VCH Publishers, Inc., 24 (1994)
- [4] Harlick, P.J.E. and Tezel, F.H.: "Adsorption of Carbon Dioxide, Methane, and Nitrogen: Pure and Binary Mixture Adsorption for ZSM-5 with  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  Ratio of 280", Separation and Purification

- Technology, 33, 199-210 (2003)
- [5] Kuzicki, S.M., Bell, V.A., Nair, S., Hillhouse, H.W., Jacobinas, R.M., Braunbarth, C.M., Toby, B.H. and Tsapatsis, M.: "A Titanosilicate Molecular Sieve with Adjustable Pores for Size-Selective Adsorption of Molecules", *Nature*, 412, 720~724 (2001)
- [6] Tsapatsis, M.: "Molecular Sieves in the Nanotechnology Era", *AIChE J.*, 48(4), 654~660 (2002)
- [7] Breck, D.W.: "Zeolite Molecular Sieve - Structure, Chemistry, and Use", John Wiley & Sons, 636 (1974)
- [8] Mitariten, M., Dolan, W. and Maglio, A.: "Innovative Molecular Gate™ Systems for Nitrogen Rejection, Carbon Dioxide Removal and NGL Recovery", Engelhard Corp., 1~18 (2001)
- [9] Chao, C.: "Selective Adsorption on Magnesium-Containing Clinoptilolites", US Patent No. 4,964,889 (1990)
- [10] Ackley, M.K. and Yang, R.T.: "Diffusion in Ion-Exchanged Clinoptilolite", *AIChE J.*, 37, 11, 1645~1656 (1991)
- [11] Hernandez-Huesca, R., Diaz, L. and Aquilar-Armenta, G.: "Adsorption Equilibria and Kinetics of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in Natural Zeolites", *Separation and Purification Technology*, 15, 163~173 (1999)
- [12] Aquilar-Armenta, G., Hernandez-amirez, G., Flores-Loyola, E., Ugarte-Castaneda, A., Silva-Gonzalez, R., Tabares-Munoz, C., Jimenez-Lopez, A. and Rodriguez-Castellon, E.: "Adsorption Kinetics of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in Cation-Exchanged Clinoptilolite", *J. Physical Chemistry B*, 105, 1313~1319 (2001)
- [13] Koubelos, E., Steriotes, T., Kanellopoulos, N., Kikkinides, E., Gregoropoulou, E., Characteristics of Clinoptilolite for Use at Experiments of Enrichment of Natural gas, <http://psxm.chemeng.upatras.gr/uploads/PT/PT024.pdf>
- [14] Yang, R.T., "Adsorbents: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Inc., (2003)