

## NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y-zeolite의 개질을 통한 벤젠 흡·탈착 성능 증진 연구

장영희<sup>1</sup>, 노영일<sup>1</sup>, 이상문<sup>2,\*</sup>, 김성수<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과  
16227 경기 수원시 영통구 광교산로 154-42  
<sup>2</sup>경기대학교 환경에너지공학과  
16227 경기 수원시 영통구 광교산로 154-42

(2018년 11월 14일 접수; 2018년 12월 26일 수정본 접수; 2019년 1월 2일 채택)

### A Study on the Modification of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y-zeolite for Improving Adsorption/Desorption Performance of Benzene

Young Hee Jang<sup>1</sup>, Young Il Noh<sup>1</sup>, Sang Moon Lee<sup>2,\*</sup>, and Sung Su Kim<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University  
154-42 Gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi, 16227, Korea  
<sup>2</sup>Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University,  
154-42 Gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi, 16227, Korea

(Received for review November 14, 2018; Revision received December 26, 2018; Accepted January 2, 2019)

#### 요 약

활성탄(activated carbon, A.C)은 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs) 제거를 위해 가장 많이 사용되고 있지만 흡/탈착 시 열화현상으로 인한 화재위험성, 잦은 교체 주기로 인한 비용 부담, 수분에 의한 성능 저하 등의 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위하여 소수성 제올라이트 흡착제가 연구되고 있다. 본 연구에서는 소수성 개질법 중 하나인 수증기처리 및 산 처리를 통해 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y-zeolite를 소수성 Y-zeolite로 합성하여 높은 표면적, 열적 안정성과 습도저항성을 확보하고자 하였다. Y-zeolite와 개질된 Y-550-HN, Y-600-HN, Y-650-HN의 흡착성능은 23, 38, 77, 61 mg g<sup>-1</sup>으로 나타났으며, 소수성 개질 정도를 확인할 수 있는 지표인 Si/Al ratio 변화를 XRF 분석으로 확인하였다. 그 결과, Y-zeolite를 개질하였을 때 흡착성능이 증진되었고, Si/Al 비는 Y, Y-550-HN, Y-600-HN, Y-650-HN 순으로 각각 3.1765, 6.6706, 7.3079, 7.4635임을 확인하였다. 반면에 높은 열처리 온도에 의한 구조적 결정화가 성능 저하에 영향을 미칠 수 있음을 확인하였다. 반면에 Y-zeolite의 최적 열처리 온도가 존재하며, 이와 같은 최적 개질 조건 연구는 높은 내구성과 안정성을 갖는 흡착제를 제조할 수 있는 조건으로써 향후 활성탄을 대체할 수 있을 것으로 판단하였다.

**주제어** : Y 제올라이트, VOCs 흡착, Si/Al비, 수증기 처리, 소수성

**Abstract** : A.C (activated carbon) is mainly used to remove VOCs (volatile organic compounds), however, it has many problems such as fire risk due to increasing of adsorbent surface temperature during VOCs ad/desorption, increased cost by frequent replacement cycles requirement and performance degradation when containing moisture. In order to solve these problems, many researches, hydrophobic zeolite adsorbents, have been reported. In this study, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y-zeolite was synthesized with Y-zeolite through steam treatment and acid treatment, which is one of the hydrophobic modification methods, to secure high surface area, thermal stability and humidity resistance. The Y, Y-550-HN, Y-600-HN and Y-650-HN had adsorption capacities of 23 mg g<sup>-1</sup>, 38 mg g<sup>-1</sup>, 77 mg g<sup>-1</sup>, 61 mg g<sup>-1</sup>. The change of Si/Al ratio, which is an index to confirm the degree of modification, was confirmed by XRF (X-ray fluorescence spectrometer) analysis. As a result, the adsorbtion performance was improved when Y-zeolite modified, and the Si/Al ratio of Y, Y-550-HN, Y-600-HN, Y-650-HN were increased to 3.1765, 6.6706, 7.3079, and 7.4635, respectively. Whereas it was confirmed that structural crystallization due to high heat treatment temperature affected performance degradation. Therefore, there is an optimal heat treatment temperature of Y-zeolite, optimum modification condition study could be a substitute for activated carbon as a condition for producing an adsorbent having high durability and stability.

**Keywords** : Y-zeolite, VOCs adsorption, Si/Al ratio, Steam treatment, Hydrophobicity

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: leasangm@kyonggi.ac.kr, sskim@kyonggi.ac.kr; Tel: +82-31-257-7689; Fax: +82-31-248-3987

doi: 10.7464/kscet.2019.25.1.033 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

### 1. 서론

산업의 발전에 따라 발생한 대기오염물질들 중 기존의 처리방식으로 해결이 어려운 물질들이 공기 중으로 확산되어 다양한 문제들이 발생하고 있다. 그 중 반응성이 낮고 대기 중에 쉽게 휘발되는 물질들을 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)라고 하며, 이는 미량으로도 유해성이 존재하여 인간의 건강뿐만 아니라 동·식물 생태계에 악영향을 끼치고 있다. Figure 1에 나타난 바와 같이 VOCs가 지표면에서 질소산화물과 공존할 경우 복합적인 광화학 반응이 발생한다. 이는 오존 등의 광화학스모그를 생성해 인체에 급성 독성장애 및 만성장애를 야기하고 미세먼지 등의 2차 피해를 유발할 수 있다[1-6]. 이에 따른 VOCs 배출원의 배출 제어 및 배출 후 환경 영향을 감소시킬 수 있는 연구가 꾸준히 수행되고 있다[7]. 특히 국내의 환경규제가 직접적인 유해물질에서 2차 오염물질인 악취, VOCs, 오존, 소음 및 진동 등 감각공해에 의한 피해로 옮겨가고 있는 실정이며, 이는 VOCs에 대한 규제가 강화될 것임을 시사하고 있다[8].

현재 VOCs를 제거하기 위한 방법들은 연소법[8], 촉매산화법[2,9-10], 흡착법[11-14], 흡수법[15-18], 응축법[19] 등이 이용되고 있다. 연소법은 직접 연료를 투입하여 연소시켜 제거하는 기술이며, 일반적으로 유지비나 연료에 대한 부가적인 소모는 없지만 높은 온도까지 상승시켜야 하기 때문에 많은 투자비용이 요구된다. 또한 제조공정 이후에서의 화재 위험과 NO, CO, CO<sub>2</sub> 등이 포함된 2차 오염물질 배출 등 여러 가지 단점들이 존재한다[3]. 촉매산화법은 NO<sub>x</sub> 발생량이 적고 직접연소법 대비 운전비가 저렴하지만, 촉매교환비가 고가이고 S, Cl, Si 같은 비휘발성유기화합물에 의한 피독 현상이 공정적용에 어려움을 주고 있다[10]. 또 다른 VOCs 처리 기술인 흡수법은 기체 상태의 VOCs를 액화시켜 액상의 VOCs 혼합물로 만들어 제거하는 기술이고, 콤팩트한 공정으로써 고농도의 VOCs가 배출되는 공정의 경우 경제적이다. 그러나 고농도의 배출시설인 경우에만 적용가능하며, 대부분의 VOCs가 소수성으로 흡수를 위한 재생성 있는 흡수제가 필요하다

는 단점이 있다[15]. 흡착법은 흡착제를 충전한 흡착탑을 통과하여 VOCs를 제거할 수 있는 공정으로, 가장 오래된 연구 분야로 안정적인 공정 시스템을 운영할 수 있다. 또한 활성탄의 경우, 인화성, 기공 막힘, 흡습성 및 재생과 관련된 문제에도 불구하고, 흡착능이 높고 넓은 표면적 때문에 VOCs 흡착제로 대부분 사용된다[11-14,16].

응축법[18]은 배기가스를 냉각 또는 압축하여 VOCs의 부분압이 포화증기압이 되도록 해 액체로 회수하는 기술로써, 고농도의 VOCs를 회수하여 다른 에너지원 기술로 재사용할 수 있기 때문에 에너지 자원 순환 측면에서 매우 효율적인 기술로 평가받고 있다. 그러나 단순 응축법을 사용한다면 VOCs의 완전한 제거가 어렵고, 유입 통로의 막힘 현상이 빈번히 일어나 유지보수가 주기적으로 필요하다. 또한 액체가 아닌 증기상태로 응축이 될 경우 그대로 배출됨을 방지하기 위한 분리장치가 필요한 문제가 있다.

흡착법에서 가장 많이 사용되는 흡착제인 활성탄은 높은 비표면적을 가져 우수한 흡착성능과 경제성이 있다. 그러나 발화성물질로 유기증기를 흡착하면 분산 상태에서 폭발하는 특성과, 140 °C의 낮은 내열온도를 갖고 있다. 또한, 10,000 ppm 이상의 고농도 VOCs가 존재할 때 과열되어 화재의 위험성이 존재하고, 이는 공정의 큰 문제점으로 제기되고 있다[20]. 이러한 단점들 때문에 다공성 구조체로 높은 흡착용량을 가지고 있고, 활성탄 대비 낮은 온도로 탈착이 가능해 안정성과 내구성이 뛰어난 제올라이트를 흡착제로 대체되고 있다. 또한 나노결정 제어 및 탈 알루미늄을 통해 물성이 개질된 제올라이트는 표면적의 극대화, 빠른 확산 특성, 제어가 가능한 기공특성 및 기계적 특성 때문에 흡착, 박막 분야의 응용물질로 사용되어 왔다. 또한 단순 제올라이트 광석의 경우 순도가 균일하지 못하여 흡착성능의 재현성이 떨어지고, 합성 제올라이트의 경우 고가이며, 활성탄 대비 비표면적이 다소 떨어져 산업 공정에 적용하기에 경제적이지 못하였던 단점들을 보완할 수 있는 해결책이 될 것으로 판단된다.

이에 따라 VOCs를 흡착하기 위한 제올라이트 개질 연구가 다수 수행되었으며, 그 중 제올라이트의 산성도 또는 촉매 성질

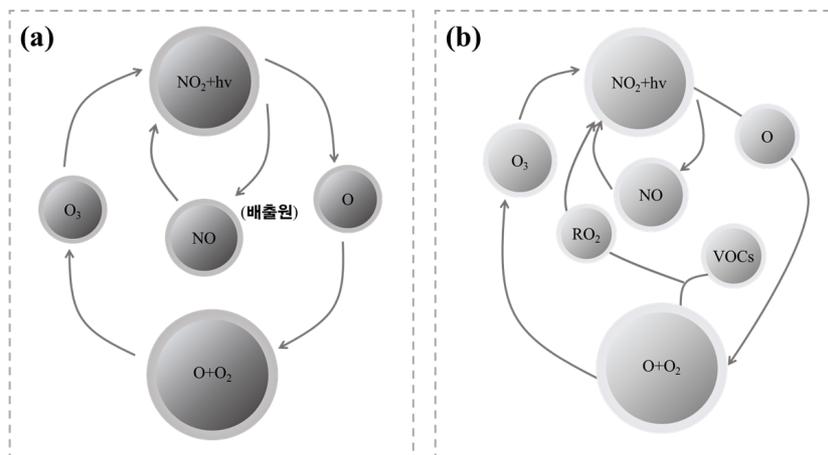


Figure 1. Nitrogen oxide photochemical mechanism (a) typical or (b) involving VOCs.

은 대부분 알루미늄 함량에 좌우되기 때문에 이에 대한 충분한 제어기술이 개발되어야 하는 실정이다. Y-zeolite는 1970년에 가스 분해 촉매로 소개된 후 최적 탈 알루미늄 기술 개발을 통해 결정 구조 및 촉매 반응을 특화시킬 수 있는 연구가 지속적으로 수행되었지만, 아직까지 우수한 최적 기술이 확립되지 않은 상태로, 계속해서 Y-zeolite의 개질 연구가 수행되고 있다[20]. 일반적으로 Y-zeolite는 산성조건에서 탈 알루미늄 처리되어 고온에서의 안정성을 증가시키기 때문에[21-23], Kim et al. [24]의 연구에서는 Y-zeolite를 수열합성 및 산 처리를 통한 개질 연구를 수행하여 1 M 이상의 질산을 사용할 경우 제올라이트 구조파괴에 의한 성능 저하가 발생함을 보고하였다. 또한 Lee et al. [25]의 연구에서는 0.5 M, 600 °C에서의 수증기처리 및 산 처리시 무극성인 톨루엔 물질에 대하여 1.6 배 흡착성능 증진되었으므로, Si/Al ratio 극대화 및 이에 따른 제올라이트 소수성화로 VOCs 흡착성능 증진 가능성을 보고한 바 있다. 그러나 위와 같은 연구에서는 제올라이트 흡착제의 흡착 연구를 중점으로 다루지고 있으며, 활성탄이 갖는 단점 중 하나인 탈착 수행 중 마모로 인한 흡착제 교체 주기 감소 등을 보완하기 위한 제올라이트의 흡·탈착 연구는 미미한 실정이다.

본 연구에서는 VOCs를 제거·재이용하기 위한 기술로써 넓은 적용처를 갖는 흡착법과, 이를 탈착시켜 에너지를 회수할 수 있는 응축기술을 융합한 흡착-응축법을 연계하고자 하였다. 이에 따라 흡착 성능 증진 연구 수행과 동시에 탈착 후 재사용이 가능한 Y-zeolite를 개발하고자 수증기처리온도를 달리하여 제조하고, 반복적인 흡·탈착 후에도 안정적인 성능 유지를 위한 흡착제 물성을 확인하기 위하여 XRD 분석으로 표면에 형성된 물질을 확인 및 이에 대한 결정성장도를 확인하였다. 또한 XRF분석으로 다양한 수증기처리온도에 따라 제조된 제올라이트 흡착제의 Si/Al ratio를 확인하여, 흡착성능 간의 상관관계를 확인하였다. 이에 따라 벤젠 흡·탈착 성능을 평가하여 VOCs 제거를 위한 활성탄 대체제로서의 가능성을 확인하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 방법

#### 2.1.1. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y-zeolite의 탈알루미나를 통한 Y-zeolite 합성 방법

본 연구에서는 Figure 2와 같은 제조과정을 거쳐 Y-zeolite 흡착제를 제조하였다. 흡착제의 균일한 개질을 위하여 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y-zeolite 시약을 40 ~ 50 mesh 크기로 체거름한 후 사용하였다. 고온 수증기를 주입하여 550 °C ~ 650 °C 조건에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온을 제거한 후, Al이온을 제거하기 위하여 0.5 M HNO<sub>3</sub> 용액을 95 °C에서 10 ml<sub>HNO3</sub> g<sub>zeolite</sub><sup>-1</sup> 비율로 주입하였으며, 교반 후, 증류수로 여과하여 제올라이트 내 잔여 질산을 제거하였다. 이후에는 105 °C 오븐에서 2시간 건조하여 수분을 제거하였다. 처리되지 않은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y-zeolite와 수증기 산 처리한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y-zeolite를 처리온도 500, 600, 650 °C에 따라 각각 Y, Y-550-HN, Y-600-HN, Y-650-HN이라 명명하였다.

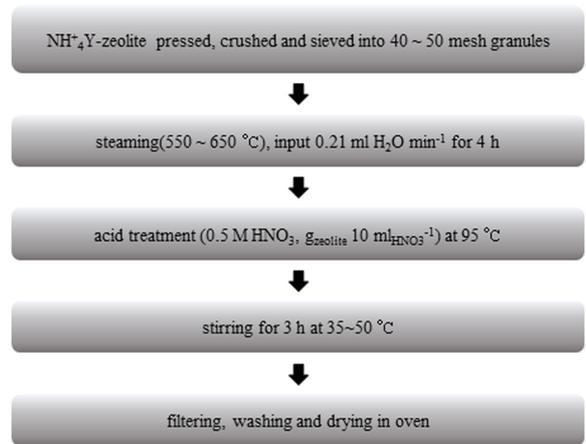


Figure 2. Preparation procedure of hydrophobic Y-zeolite.

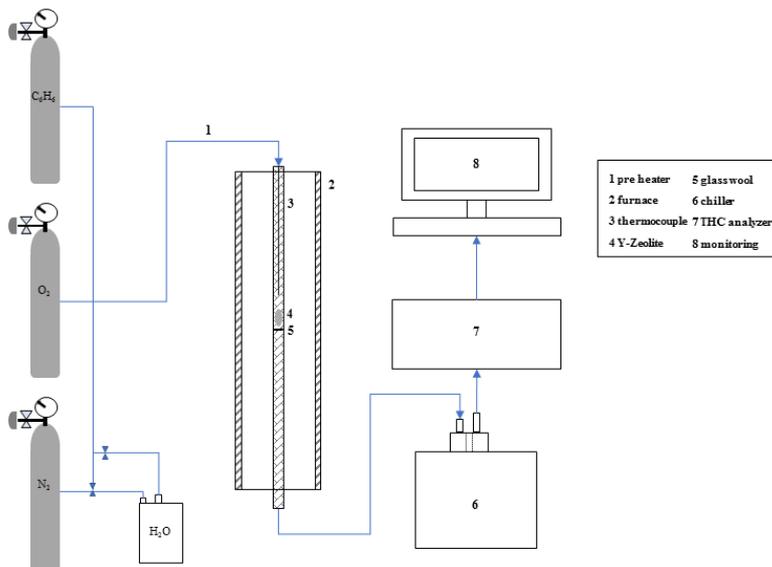


Figure 3. Schematic diagram of zeolite adsorption tower apparatus.

2.1.2. 벤젠 흡착실험

개질된 제올라이트의 흡착성능을 확인하기 위하여 25 °C 상온으로 유지된 연속 흐름식 흡착 반응기 내에 2.1.1에서 언급한 4가지 종류의 Y-zeolite를 0.05 ~ 0.1 g 충전 하였다. 가스는 질량 유량 제어기(mass flow controller, MFC)를 이용하여 일정유량의 산소, 질소, 벤젠을 400 mL min<sup>-1</sup>의 속도로 반응기에 주입하였으며 상대습도 0 또는 35% 조건의 수분을 질소와 함께 주입하였다. 벤젠의 초기 농도는 250 ppm이었으며, 흡착제층을 통과한 벤젠은 총 탄화수소 분석기(total hydrocarbon gas analyzer, THC, Total Eng., F.I.D. Model 10)로 잔여 벤젠 농도를 확인하였다. 모든 흡착 결과는 초기오염농도(C<sub>0</sub>)대비 배출되는 벤젠 농도(C), 즉 벤젠 배출율([C/C<sub>0</sub>])로 표기하였다. 또한 제올라이트의 벤젠 흡착 용량은 Equation (1)에 따라 계산되며, 벤젠의 농도 범위를 적분하여 흡착제 중량당 흡착할 수 있는 오염가스 중량(mg g<sup>-1</sup>)으로 나타내었다.

$$a = \frac{X}{M} \tag{1}$$

- a : 흡착제 단위중량당 피흡착물질의 질량(mg g<sup>-1</sup>)
- X : 피흡착물질(오염가스)의 중량(mg)
- M : 흡착제 중량(g)

2.1.3. 벤젠 탈착실험

개질된 제올라이트의 탈착성능을 확인하기 위하여 2.1.2. 벤젠 흡착실험이 종료된 직후의 연속 흐름식 흡착 반응기 내 충전된 제올라이트를 이용하였다. 가스는 목표한 탈착온도인 200 °C에 도달하였을 때 MFC를 이용하여 일정유량으로 질소를 반응기에 주입하였으며, 흡착제 표면에서 탈착된 벤젠은 2.1.2. 벤젠흡착실험에 사용된 THC 분석기를 사용하여 농도를 측정하였다.

2.2. 분석 및 측정

제조한 소재의 기공 크기 및 분산도를 확인하기 위하여 비표면적 분석기(brunauer emmett teller, BET, Micromeritics社, ASAP 2420) 분석을 수행하였다. 또한 합성된 제올라이트 흡착제의 표면에 형성된 물질 peak를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(X-Ray diffraction pattern, XRD, Rigaku社, D/MAX-2200 Ultima) 분석을 수행하였다. 또한 제조 조건에 따른 제올라이트의 Si/Al ratio 변화를 확인하기 위하여 X-선 형광분석기(wavelength dispersive X-Ray fluorescence, WD-XRF, Rigaku社, ZSX Primus)분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개질 조건에 따른 Y-zeolite 흡착제의 벤젠 흡착 특성 평가

3.1.1. 수증기 처리 온도의 영향

본 연구에서는 재사용이 가능한 VOCs 제거용 비폭발 제올

Table 1. XRF analysis of Y, Y-550-HN, Y-600-HN, Y-650-HN

	Si	Al	Si/Al ratio
Y	36.3918	11.4567	3.1765
Y-550-HN	41.0605	6.1554	6.6706
Y-600-HN	41.5489	5.6855	7.3079
Y-650-HN	41.5171	5.5627	7.4635

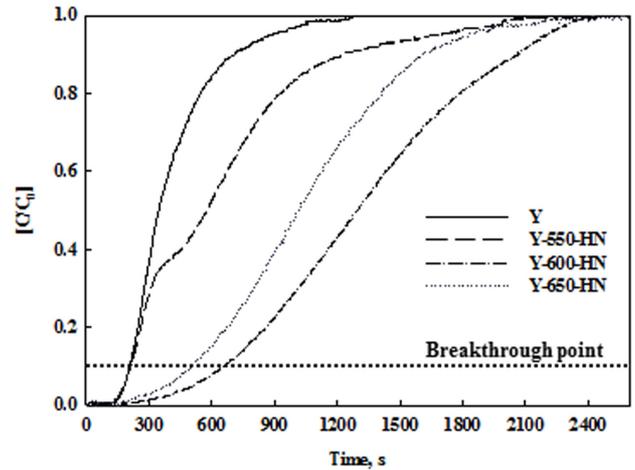


Figure 4. Adsorption performance of different steam temperature on the Y, Y-550-HN, Y-600-HN, Y-650-HN (conditions: 35% R.H., 250 ppm benzene, 400 mL min<sup>-1</sup> flow, adsorbent: 0.1 g).

라이트 흡착제의 성능 증진을 위한 최적 제조 조건을 선정하고자 하였다.

상기에 언급된 바와 같이, Kim et al. [19]의 연구에서는 높은 온도의 수증기로 처리하였을 경우 결정구조 내 존재하는 Si가 제거된 Al<sup>3+</sup> 부분에 들어가게 되어 좁고 안정된 구조를 형성하게 된다고 보고하였다. 이에 따라 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y-zeolite를 다양한 온도의 고온 수증기로 처리한 Y-zeolite의 탈 알루미늄량 정도를 확인하기 위하여 XRF 분석을 수행해 Table 1에 나타내었다. 그 결과, 3.1765 Si/Al ratio를 갖는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y-zeolite와 비교하였을 때 모두 2배 이상 증진됨을 확인하였다. 이에 따라 Si/Al ratio가 증가된 개질 제올라이트를 흡착제로 사용하였을 때의 벤젠 흡착성능을 Figure 4에 나타내었으며, 그 결과 10% 파과에 소요된 시간은 Y, Y-550-HN, Y-600-HN, Y-650-HN 순으로 208, 211, 657, 502초 소요됨을 확인하였다. 이에 대해 개질된 모든 Y-zeolite가 처리되지 않은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y-zeolite 대비 벤젠 흡착효율이 상승함을 확인하였고, 그 중 Y-600-HN가 약 3배 이상 증진된 흡착성능을 보였다. 이는 개질되지 않은 Y 흡착제 대비 모든 개질 제올라이트의 흡착 성능이 증진하였음에 따라, Si/Al ratio 증진, 즉 소수성 개질에 따른 흡착 성능 향상이 이루어짐을 확인하였다. 그러나 개질 제올라이트 간 흡착 성능을 비교하였을 때 Y-600-HN, Y-650-HN, Y-550-HN 순으로 우수하였고, 적절한 수증기 처리 온도가 필요함을 확인하였다.

3.1.2. 다양한 수증기처리에 따라 개질된 제올라이트의 물리적 특성 분석

수증기 처리 온도에 따른 개질 제올라이트의 물리학적 특성 변화를 확인하기 위하여 XRD와 BET 분석을 수행하였으며, XRD 결과를 Figure 5에 나타내었다. 개질 전 흡착제인 Y의 주요 피크가 나타나는 2θ 값은 6.32, 15.78, 18.82, 20.52, 23.86, 27.22, 31.7에서 나타나며, 개질된 Y-550-HN, Y-600-HN, Y-650-HN도 큰 변화 없이 동일한 위치에서 나타나고 있는 것으로 확인되어 Y-zeolite 자체의 결정구조는 유지되고 있음을 판단할 수 있다.

또한 각 위치에서 Y-650-HN 흡착제는 다른 시료와 비교하였을 때 결정이 성장하였음을 확인하였고, 특히 2θ 값이 6.32일 때 가장 높은 결정성장도를 보였다. 이는 높은 수증기 처리 온도에 의해 결정이 성장한 것으로 판단된다. 주요 피크들 중 일부 결정만 성장하는 정도가 클수록 Si/Al ratio가 증가한다고 보고 된 바에 따라[25], Figure 5와 Table 1의 결과에서 수증기 처리 온도가 가장 높은 Y-650-HN이 가장 높은 XRD

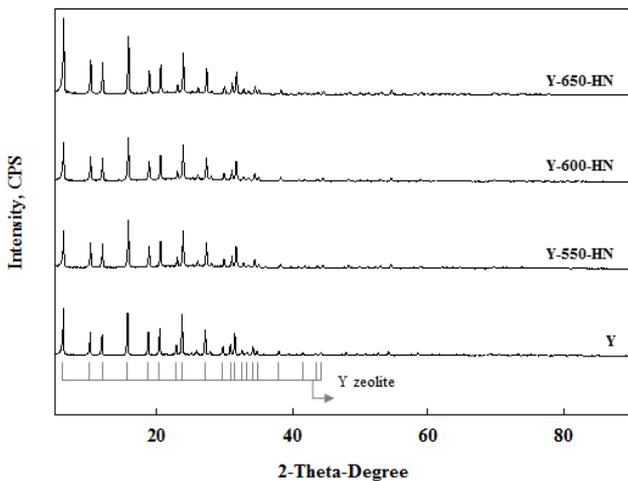


Figure 5. XRD patterns of Y, Y-550-HN, Y-600-HN and Y-650-HN.

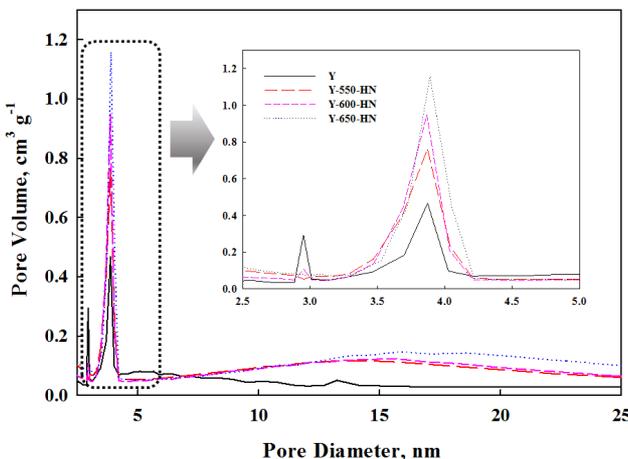


Figure 6. Pore size distribution of Y, Y-550-HN, Y-600-HN and Y-650-HN.

Table 2. Surface area, pore volume and average pore size of Y, Y-550-HN, Y-600-HN, Y-650-HN

	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Average pore size (nm)
Y	661.25	0.334	2.02
Y-550-HN	810.41	0.45	2.22
Y-600-HN	698.14	0.397	2.27
Y-650-HN	802.00	0.465	2.32

결정성장도와 Si/Al ratio를 가졌다는 결과는 이전 보고된 연구결과들과 일치하였다.

또한 Y, Y-550-HN, Y-600-HN, Y-650-HN 흡착제의 비표면적 및 기공 사이즈 분포변화를 조사하여 Figure 6과 Table 2에 나타내었다. 그 결과, 개질 전 Y 제올라이트에 존재하는 매우 작은 3 nm 크기의 미세 기공은 열처리 후 미세 기공이 소멸됨을 확인하였다. 약 5 nm 크기의 미세 기공은 오히려 수증기 열처리에 의한 탈알루미늄으로 인하여 미세 기공은 잘 발달함을 확인하였으며, 수증기 열처리 온도가 높을수록 미세기공이 많아짐을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서는 비표면적 및 기공 부피와 개질 흡착제의 흡착 성능 간 연관성이 없음을 확인하였으며, 흡착 성능 증진을 위한 소수성 제올라이트 개질에 있어 Si/Al 비율이 높으면서 결정 구조가 붕괴되거나 발달하지 않고 잘 유지하는 것이 매우 중요함을 알 수 있다.

3.2. Y-600-HN의 최적 벤젠 탈착 조건 및 재 흡착 특성

3.2.1. 열탈착에 의한 Y-zeolite의 반복 흡착성능 평가

본 연구에서는 140 °C 부근에서 발화점을 갖는 활성탄의 열탈착 중 발생 가능한 화재위험을 방지하기 위하여 대체 흡착제로써 흡착성능이 우수하고 안정한 탈착이 가능한 제올라이트 흡착제를 개발하고자 하였다. 또한, 반복적인 흡착과 열탈착에 의해 발생될 수 있는 구조 및 기공 변화는 재흡착 효율

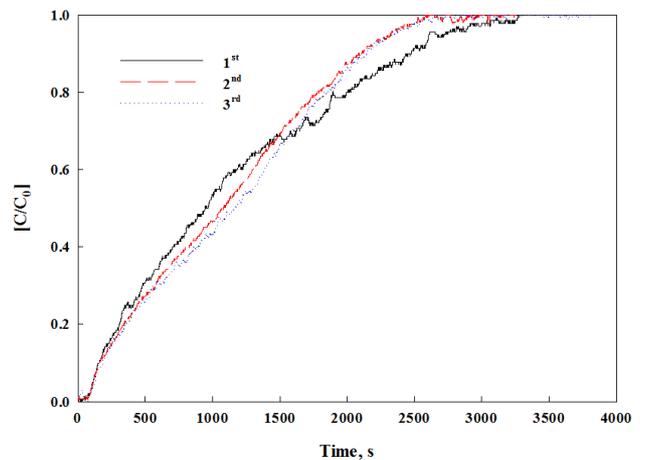


Figure 7. Re-adsorption of benzene over Y-600-HN (conditions : 0% R.H., 250 ppm benzene, 400 mL min<sup>-1</sup> flow, adsorbent : 0.05 g).

저하를 야기할 수 있으므로, 본 연구에서는 가장 우수한 흡착 성능을 가진 Y-600-HN을 200 °C에서 질소를 주입하여 완전히 탈착시킨 후, 재 흡착을 반복하여 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 그 결과, 초기 흡착성능의 경우 132.2 mg g<sup>-1</sup>, 1회 재 흡착 시 127.4 mg g<sup>-1</sup>, 2회 재 흡착 시 151.7 mg g<sup>-1</sup>의 흡착 성능을 보였다. 이에 따라 Y-600-HN은 탈착 후에도 성능 차이가 없이 일정하게 흡착됨을 확인하였다.

3.2.2. Y-600-HN의 다양한 유량별 벤젠 탈착량 변화 비교

본 연구에서 개발하고자 하는 제올라이트 흡착제는 VOCs를 제거하기 위한 방법 중 하나인 흡착탑에 충전 할 수 있는 재사용이 가능한 고효율 흡착제이다. Two-bed 흡·탈착 시스템은 탈착 시 VOCs의 회수를 위한 응축 시설이나 연소를 위한 산화탑 시설이 연계될 수 있다. 탈착 효율 및 탈착 주기는 연속 운전에 있어 매우 중요한 인자이다. 탈착 가스 유량이 증가할수록 흡착탑 자체의 탈착시간이 감소해 효율이 증가할 수 있지만, 유량이 너무 크면 후단 연계 시스템의 크기가 증가할 수가 있으며, 탈착 가스 유량이 적으면 탈착시간이 오래 걸리고 효율이 낮아 연속운전이 어려울 수 있다. 이에 따라, scale up에 의한 시스템 적용을 위하여 적정유량 선정이 반드시 필요하다.

본 연구에서는 연속 흡·탈착 공정이 수행될 수 있는 적정 탈착 유량을 선정하기 위하여 흡착 시 주입된 유량대비 1/8, 1/4, 1/2 배의 유량의 건조 질소로 벤젠을 탈착시켰으며, 탈착이 완료되는 순간을 Figure 8에 나타내었다.

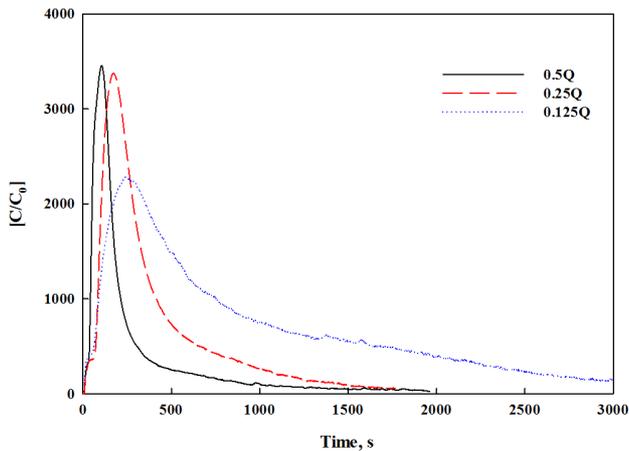


Figure 8. Desorption performance of benzene with different flow rate (conditions : 0% R.H., adsorbent : 0.05 g).

Table 3. Desorption amounts of benzene with different flow rate

	Desorption (mg g <sup>-1</sup> )	Final adsorption time (s)
50 mL min <sup>-1</sup>	129.6	4000
100 mL min <sup>-1</sup>	133.6	1766
200 mL min <sup>-1</sup>	151.6	1585

그 결과, 흡착 유량의 1/8배로 탈착시켰을 경우 1/2배, 1/4배로 유량을 주입하였을 때보다 약 2배 이상의 오랜 시간을 탈착시켜야 하였고, 이 경우 현장에서 연속적인 흡·탈착 시스템을 운전하기 어려운 조건으로 판단하였다. 이에 따라 1/4배의 유량 이상에서는 비슷한 탈착 주기를 보임에 따라, 최소 흡착 유량의 1/4배 유량을 주입하여 탈착시켜야 함을 판단하였다.

4. 결론

본 연구에서는 VOCs 제거를 위한 비폭발 및 재사용이 가능한 흡착제를 제조하고자 하였으며, 다양한 수증기처리온도에 따라 개질한 Y-zeolite의 VOCs 흡·탈착성능 평가 및 물성 분석을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 높은 안정성을 갖는 제올라이트의 Si/Al ratio 증진을 위하여 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y-zeolite를 Y-zeolite로 개질한 제올라이트의 벤젠 흡착 평가 결과, Y-600-HN이 약 76.53 mg g<sup>-1</sup>으로 가장 우수한 흡착 성능을 보였다. 흡착제의 물리학적 특성 분석 결과, Si/Al ratio가 증진됨에 따라 우수한 흡착성능을 가질 수 있지만, 높은 처리 온도에 의하여 결정의 성장이 발생할 경우 성능 저하가 유발될 수 있다. 또한, 미세 기공의 발달은 흡착성능에 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다. 제올라이트의 반복 사용을 위하여 완전히 탈착된 Y-600-HN의 흡착성능을 재평가한 결과, 횡수가 증가하여도 흡착성능 변화는 거의 없었으며, 흡·탈착 반복 후에도 흡착제의 공극 및 결정구조 변화가 발생하지 않음을 확인하였다. 연속적인 흡·탈착 운전을 위한 효율적인 시스템 구축을 위하여 탈착 시 주입하고자 하는 적정 탈착 유량을 선정하고자 하였다. 모든 탈착 유량에서 동일한 벤젠 탈착량을 보였으나, 1/8배 유량으로 탈착되었을 경우 1/2배, 1/4배 대비 약 2배 이상의 시간이 소요됨에 따라 현장 내 연속 공정에 적용되기 어려운 조건으로 판단되었다. 이에 따라 1/4배 이상의 유량에서 유사한 탈착 주기를 보임에 따라, 흡착 유량의 1/4배 이상을 주입하여 탈착시켜야 함을 확인하였다.

감사

본 연구는 환경부 환경산업선진화기술개발사업의 지원을 받아 수행되었습니다(과제번호: 2018000110006).

References

- EEA Report No 13/2017, Air Quality in Europe ISBN 978-92-9213-920-9.
- Papaefthimiou, P., Ioannides, T., and Verykios, X. E., "Catalytic Incineration of Volatile Organic Compounds Present in Industrial Waste Streams," *Appl. Therm. Eng.*, **18**(11), 1005-1012 (1998).
- Crawmer, J., Chen, C. H., Richard, B., Zelinsky, R., and Pearlman, H., "An Innovative Volatile Organic Compound Incinerator," 10th U. S. National Combustion Meeting, April 23-26, College Park, Maryland (2017).

4. Huang, Y., Ho, S. S. H., Lu, Y., Niu, R., Xu, L., Cao, J., and Lee, S., "Removal of Indoor Volatile Organic Compounds via Photocatalytic Oxidation: A Short Review and Prospect," *Molecules*, **21**(56), 1-20 (2016).
5. Suarez, S., Jansson, I., Ohtani, B., and Sanchez, B., "From Titania Nanoparticles to Decahedral Anatase Particles: Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>/Zeolite Hybrids for VOCs Oxidation," *Catal. Today*, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.004>.
6. Fernandes, A. C., and Pires, J., "Adsorption of Volatile Organic Compounds on Zeolite L," *J. Chem. Eng. Data*, **61**(11), 3890-3896 (2016).
7. Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C., and Li, Y., "Adsorption of VOCs onto Engineered Carbon Materials: A Review," *J. Hazard. Mater.*, **338**(15), 102-123 (2017).
8. Chue, K., Park, Y., and Jeon, J., "Development of Adsorption Buffer and Pressure Swing Adsorption (PSA) Unit for Gasoline Vapor Recovery," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(3), 676-679 (2007).
9. Wang, H., Yang, W., Tian, P., Zhou, J., Tang, R., and Wu, S., "A Highly Active and Anti-Coking Pd-Pt/SiO<sub>2</sub> Catalyst for Catalytic Combustion of Toluene at Low Temperature," *Appl. Catal. A: Gen.*, **529**(5), 60-67 (2017).
10. Papaefthimiou, P., Ioannides, T., and Verykios, X. E., "Catalytic Incineration of Volatile Organic Compounds Present in Industrial Waste Streams," *Appl. Therm. Eng.*, **18**(11), 1005-1012 (1998).
11. Yun, J. H., Choi, D. K., and Kim, S. H., "Equilibria and Dynamics for Mixed Vapors of BTX in an Activated Carbon Bed," *AIChE J.*, **45**(4), 751-760 (1999).
12. Kang, S. W., Min, B. H., and Suh, S. S., "A Study on Cleaning Process for Benzene Recovery in Activated Carbon Bed," *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **19**, 108-116 (2002).
13. Ritter, J. A., and Yang, R. T., "Air Purification and Vapor Recovery by Pressure Swing Adsorption: A Comparison of Silicalite and Activated Carbon," *Chem. Eng. Commun.*, **108**(1), 289-305 (1991).
14. Zhu, L., Tian, S., and Shi, Y., "Adsorption of Volatile Organic Compounds onto Porous Clay Heterostructures Based on Spent Organobentonites," *Clays and Clay Minerals*, **53**(2), 123-136 (2005).
15. Dumont, E., Darracq, G., Couvert, A., Couriol, C., Amrane, A., Thomas, D., Andres, Y., and Cloirec, P. L., "VOC Absorption in a Countercurrent Packed-Bed Column Using Water/Silicone Oil Mixtures: Influence of Silicone Oil Volume Fraction," *Chem. Eng. J.*, **168**(1), 574-248 (2011).
16. Heymes, F., Demoustier, P. M., Charbit, F., Fanlo, J. L., and Moulin, P., "Treatment of Gas Containing Hydrophobic VOCs by a Hybrid Absorption-Pervaporation Process: The Case of Toluene," *Chem. Eng. Sci.*, **62**(9), 2576-2589 (2007).
17. Heymes, F., Demoustier, P. M., Charbit, F., Fanlo, J. L., and Moulin, P., "A New Efficient Absorption Liquid to Treat Exhaust Air Loaded with Toluene," *Chem. Eng. J.*, **115**(3), 225-231 (2006).
18. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1528-y>, (Accessed Nov. 2018).
19. Hamad, A., and Fayed, M. E., "Simulation-Aided Optimization of Volatile Organic Compounds Recovery Using Condensation," *ICHEME*, **82**(7), 895-906 (2004).
20. Kim, J. Y., Jeon, D. H., Chung, B. H., and Mo, S. Y., "Dealumination of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y-zeolite to Convert to the Hydrophobic Zeolite by High-Temperature Steam Treatment," *J. KSEE*, **27**(4), 420-430 (2005).
21. Severance, M. A., "Nanocrystalline Zeolite: Synthesis, Mechanism, and Applications," Ph.D. Dissertation, University of Ohio State, Columbus (2014).
22. Barthomeuf, D., "Basic Zeolites: Characterization and uses in Adsorption and Catalysis," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **38**(4), 521-612 (1996).
23. Weitkamp, J., Weiss, U., and Ernst, S., "New Aspects and Trends in Zeolite Catalysis," *Catal. Microp. Mater.*, **94**, 363-380 (1995).
24. Smirniotis, P. G., Davydov, L., and Ruckenstein, E., "Composite Zeolitebased Catalysts and Sorbents," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **41**(1) 43-113 (1999).
25. Kim, J. Y., Jeon, D. H., Kim, M. S., and Mo, S. Y., "Change of Si/Al on the Acid-dealumination of Y Type Zeolite and Water Adsorption," Paper No. D-3-2, J. KSEE., Busan (April. 2004).