

흡착공정용 온라인 측정시스템의 개발

김병철 · 이기성 · 야마모토 타쿠지* · 김영한†

동아대학교 화학공학과
604-714 부산시 사하구 하단동 840번지
*산업기술종합연구소
305-8565 일본 츠쿠바시 히가시동 1-1-1
(2009년 2월 18일 접수, 2009년 4월 2일 채택)

Development of On-Line Measurement System for Adsorption Process

Byoung Chul Kim, Ki Sung Lee, Takuji Yamamoto* and Young Han Kim†

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, 840, Hadan-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan

(Received 18 February 2009; accepted 2 April 2009)

요 약

간단한 기체농도 측정장치를 제안하여, 혼합기체를 분리하는 흡착공정에서 성능을 실험적으로 조사하였다. 측정 센서는 수정진동자의 전극에 고체의 흡착제를 도포하여 유효성분을 선택적으로 분리하게 하여 농도를 측정하였다. 센서용 흡착제는 마이크로 입자의 카본 크라이오젤(Micro-Particle Carbon(MCC))을 사용하였고, 공기와 *i*-부탄의 혼합기체를 대상으로 대나무 활성탄을 채운 칼럼에서 분리하는 공정을 사용하였다. 칼럼의 입구와 출구에 측정시스템을 각각 장치하고 *i*-부탄의 농도를 측정하였다. 입구와 출구의 실제농도를 GC로 측정한 결과와 측정한 수정진동자의 공진주파수를 비교하여 제안한 측정시스템이 유용하게 농도를 측정할 수 있음을 보였다. 실험을 통하여 제안하는 시스템이 비교적 간단한 장치로, 실시간 인라인 측정이 가능함을 입증하여 실제공정에 유용하게 활용할 수 있음을 보였다.

Abstract – A simple measuring device is proposed, and its performance is examined in an adsorption process separating a gas mixture. The sensor is made of a quartz crystal resonator and solid adsorbent to detect the target component. Micro-particle carbon cryogel(MCC) is utilized as the adsorbent, and the gas mixture of air and *i*-butane are separated in a column containing bamboo activated carbon. Two devices are placed at the inlet and outlet of the column. The measurements are compared with those of GC outcome to prove the measurements are effective. The experimentally proved system is simple and capable to be implemented in an in-line system with on-line measurement.

Key words: Adsorption Measurement, Quartz Crystal Resonator, MCC, In-Line Measurement

1. 서 론

흡착공정은 여러 가지 분리공정 중 저에너지 소요공정으로 각광을 받고 있으며 다양한 흡착제의 개발에 따라 응용범위가 급격하게 증가하고 있다[1]. 특히 석유화학 제품의 고순도 분리공정에 많이 응용되고 있다. 예를 들어 *p*-자일렌의 제조공정에 증류를 이용한 분리를 할 경우 탑의 단수가 과다하고 에너지 소요량이 매우 커서 한계가 있어 흡착을 이용한 고순도 분리공정을 채택하고 있다[2]. 이러한 흡착공정의 효율적인 관리를 위해서는 각종 흐름의 성분별 농도를 실시간으로 측정할 필요가 있어, 간편한 흡착공정용 온라인 측정시스템이 절실히 요구되고 있다.

화학공정에서의 생산관리는 양호한 제품의 생산과 함께 공정을 안전하게 유지하는 것이 주목적이다. 이러한 화학공정의 관리는 공정의 현황을 신속하고 연속적으로 측정하여 공정상황에 맞게 공정을 제어하는 것이므로 화학공정의 관리를 위해서는 공정에서의 측정이 대단히 중요한 업무이다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 화학공정의 제어에 활용이 가능할 정도의 신속한 측정과 인라인화가 가능한 측정시스템이 필요하다.

흡착공정에서의 측정은 공정흐름에서 피흡착 물질의 농도를 측정하는 것이 주된 과제이다. 그러나 공정흐름에서 인라인, 실시간으로 피흡착 물질의 농도를 측정하는 것이 매우 어렵기 때문에 농도 대신 압력이나 온도 등 측정이 용이한 변수를 측정하여 농도를 추정하는 방식이 공정 운전 시 많이 활용된다. 그러나 이러한 방법은 실제공정에서 피흡착 물질의 농도를 직접 측정하는 방식이 아니므로, 측정치가 오차를 수반하고 있으며 측정치의 추정에 따른

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yhkim@mail.donga.ac.kr

*이 논문은 부산대학교 박상욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

제어시간의 지연을 발생시킨다. 또, 피흡착 물질의 농도를 측정하기 위하여 직접 흡착을 할 경우 흡착량이 매우 적기 때문에 통상의 방법으로 양을 측정하는 것은 불가능하여 지금까지 이런 방법은 사용하지 않았다. 여러 가지 기체의 흡착재료에 대한 흡착량 측정의 연구를 몇 가지 언급하면, 휘발성 유기화합물의 내장제에 대한 흡착성[3], 이산화질소의 LB 막에의 흡착성[4, 5], 이산화주석 막에 대한 산소의 흡착성[6, 7] 등의 연구가 발표된 바 있다. 그러나 이러한 측정방법은 센서의 안정성이나 측정감도의 문제 때문에 흡착공정의 측정시스템으로 활용하기에 부적절하다.

수정 진동자는 얇은 수정판의 양쪽에 금속 전극을 설치하고 전극에 전기를 인가하면 수정판이 두께방향으로 평행하게 움직이면서 고유의 공진주파수를 가진 전기가 발생한다. 이 주파수는 수정판의 두께와 전극에 따라 고유한 값을 가지지만, 전극표면에 다른 물질이 부착될 때 주파수의 미세한 변화가 생긴다. 예를 들어 9 MHz의 수정진동자의 전극에 1.4 ng의 무게가 추가되면 1 Hz의 주파수 감소가 일어나는 것으로 알려져 있다[8]. 이를 활용한 것이 수정 진동자 미량저울이며 미세한 물질의 무게 변화를 주파수의 변화로 나타내는 특성을 가지고 있다. 수정 진동자의 전극에 탄소를 코팅하여 여러 가지 흡착측정에 사용할 때 넓은 응용범위에서 높은 안정성을 가짐을 조사하였으며, 간단한 열처리 과정을 거쳐 재생할 수 있음을 발표하였다[9]. 또, 활성탄을 코팅하기 위하여 페놀수지를 바인더로 사용하여, 공기 중에서 여러 가지 유기물의 농도를 측정함으로써 성능을 시험하여 보았다[10].

본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 공정의 라인에 포함된 피측정 물질의 양을 직접 측정하는 방법을 개발하고자 한다. 제안하는 흡착공정용 측정시스템은 기존의 측정장비로 실시간 측정이 불가능한 화학제품의 생산관리용 측정을 목표로, 나노그램 단위의 무게측정이 가능한 수정진동자를 사용하였다. 수정진동자 전극 표면에 phenol resin(페놀 수지)를 바인더로 사용하여 MCC를 고착화하여 센서를 구성하였다. 이러한 수정진동자에 피측정 물질을 흡착시켜 무게 변화를 나노그램 단위로 측정하면 기상에서의 피측정 물질의 농도를 측정할 수 있다. 제안하는 측정시스템의 특징은 대상으로 하는 흡착공정과 동일한 상태에서 흡착량을 직접 측정함으로써 측정시스템의 응용에 제한이 없고 측정의 정도를 높일 수 있다. 또 측정시스템의 특성상 측정 시간이 짧고 전기신호를 얻을 수 있어 화학공정의 제어에서 요구되는 실시간 측정과 인라인 측정이 가능한 장점을 가지고 있다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

흡착공정은 공기와 혼합된 *i*-부탄(Yeungil Butane, Korea)을 대나무 활성탄(Borim Chemical, Korea)으로 흡착하는 칼럼으로 구성되어 있으며 *i*-부탄의 농도를 측정하는 센서는 수정진동자에 마이크로 입자의 카본 크라이오젤(MCC)[11]을 사용하였다. 카본 크라이오젤을 제조하기 위하여 레조르시놀($C_6H_4(OH)_2$), 포름알데히드(HCHO), 탄산나트륨(Na_2CO_3)(Wako Pure Chemical, Japan)과 증류수를 사용하여 RF 수용액을 먼저 만들었다. 탄산나트륨은 졸겔 축중합의 촉매로 이용되었다. 레조르시놀과 탄산나트륨의 몰비는 400:1로 하였으며, 레조르시놀과 포름알데히드 몰비는 0.5:1, 레조르시놀의 물에 대한 농도는 0.25 g/cm^3 이었다. RF 수용액을 만들

어 24시간 반응시킨 후에 분산용액에 소수성 세라믹 막을 이용하여 분산시켰다. 분산용액은 7%의 SPAN 80을 포함하는 사이클로헥산과 사이클로옥탄을 사용하였다. 소수성막은 SPG 막(SPG Technology, Japan)을 사용하였으며, 평균 세공경이 $1\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ 이고 막의 외경이 10 mm이며 길이가 7 mm이다. RF 수용액은 $0.5 \text{ cm}^3/\text{h}$ 의 속도로 시린지 펌프를 사용하여 지속적으로 주입하였다. 주입하는 동안의 RF 수용액의 온도는 25°C 로 조정되었는데 이는 RF 수용액이 굳어 SPG 막의 세공을 폐쇄하는 것을 방지하기 위해서이다. 주입이 완료된 후 얻어진 유화액은 90°C 에서 겔화하여 하이드로젤의 미세입자를 만들고, 10분간 원심분리기에서 3,000 rpm의 속도로 회전하여 분리하였다. 미세입자는 세공에 포함된 물을 *t*-부탄올로 교체하기 위하여 24시간 *t*-부탄올에 담가 두었다. 미세입자는 -30°C 에서 6시간 냉동하여 3일 동안 실내 온도에서 진공 건조하였다. 다시 미세입자를 질소기류 하에서 $1,000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열분해하였다. 가열온도는 처음 250°C 의 온도에서 2시간 동안 가열하고, 250°C/h 의 온도상승을 3시간 지속하여 $1,000^\circ\text{C}$ 가 되면 4시간 동안 가열하여 마이크로 입자의 카본 크라이오젤을 제조하였다.

2-2. 센서 제작

실험에 사용된 수정 진동자는 8 MHz(Sunny Electronics Co., Korea)의 기본 주파수를 가지는 것으로 은전극이 수정판의 양면에 설치되어 있다. 개략도를 Fig. 1(a)에 나타내었다. 수정진동자의 전극에 MCC 미세입자를 코팅하여 공기속에 포함된 *i*-부탄의 농도를 측정하였다. 고체의 흡착물질을 은전극에 부착하기 위하여 페놀수지(Novolac, Dong Kwang Chem., Korea)를 바인더로 사용하였다. 페놀수지 0.3 g과 커플링제(Hansol Fine Chemical, Korea, LICA 38) 0.3 g을 메탄올 7.6 mL에 녹여 10분간 교반한 바인더 용액을 만들었다. 이 용액을 수정진동자 전극 표면에 고무 도포하기 위하여 스펀코터(Dong Ah Trade. Co., Korea, Ace-1020)를 사용하였다. 수정진동자를 스펀코터에 고정하기 위하여 특수하게 제작된 실리콘판을 모듈에 얹어서 3,000 rpm의 속도로 회전시켰다. 마이크로 피펫을 사용하여 $1 \text{ }\mu\text{L}$ 의 용액을 회전하는 수정진동자 표면에 얇게 도포하고, 여기에 에어 스프레이를 사용하여 MCC 입자를 도포하였다. 준비된 수정진동자 센서를 유리판에 얹어 건조기에서 130°C 의 온도로 90분간 건조시킨 후 10분간 실내온도로 냉각시켰다. 지금까지의 조작을 Fig. 2에 나타내었다. 페놀수지는 입자를 고정시키기 위한 바인더로 사용하였으며, MCC 입자의 양은 공수정진동

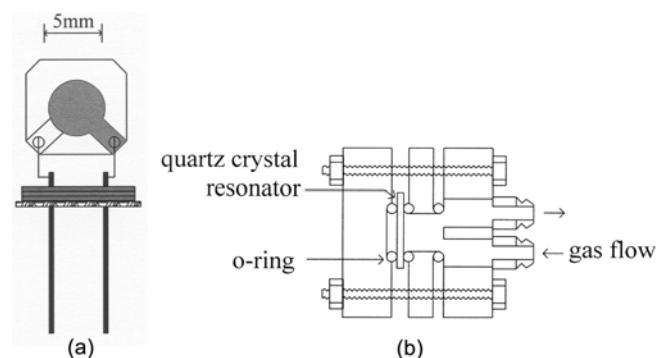


Fig. 1. A schematic diagram of a quartz crystal resonator (a) and measurement cell (b).

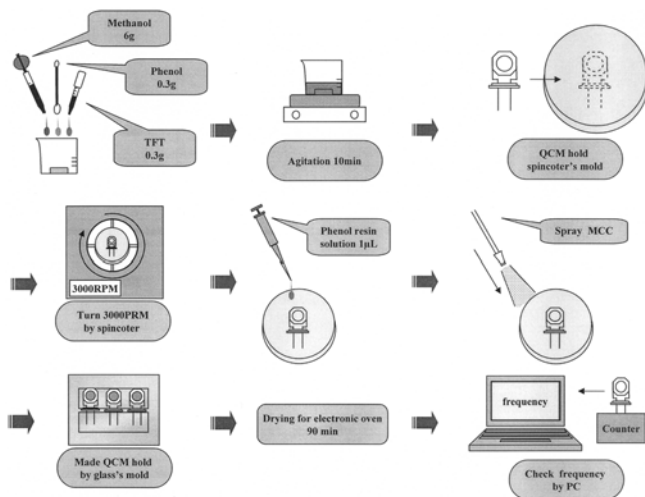


Fig. 2. Preparation process diagram of a sensor.

자와 바인더가 코팅된 수정진동자 및 입자가 도포된 수정진동자의 주파수 차이에서 얻어졌다.

2-3. 실험방법

수정 진동자를 Fig. 1(b)와 같은 센서 모듈에 설치하였으며 측정 신호에서의 잡음을 최소로 하기 위해 공진회로에 직접 연결하였다. Fig. 3은 실험 장치도이며, 실온에서 실험하였다. 직경 20 mm, 높이 300 mm의 유리 칼럼에 대나무 활성탄(직경 210~490 μm)을 높이 180 mm로 채워서 흡착공정을 준비하였으며, 이 때 사용된 활성탄의 무게는 25.3 g이었다. 또, 활성탄이 기체의 이동으로 인해 유출되는 것을 방지하기 위하여 유리섬유를 칼럼의 상부와 하부에 넣었으며, 활성탄의 유동을 방지하기 위해 와이어를 칼럼 윗부분에 넣어 고무마개와 유리섬유 사이에 고정시켰다. 피흡착 기체로 들어가는 *i*-부탄의 농도를 측정하기 위해 유리 칼럼의 입구에 센서모듈을 설치하였으며, 활성탄에 흡착하고 난 후의 *i*-부탄의 농도를 측정하기 위하여 유리 칼럼의 출구에 다른 센서 모듈을 설치하였다.

장치의 준비가 완료되면 PC를 가동하여 2개의 센서에서 발생하는 공진주파수를 연속으로 입력하면서, 공기와 *i*-부탄을 적당량 혼합하여 칼럼하부로 공급하면서 혼합기체 시료를 일부 센서모듈에 공급하였다. 흡착칼럼의 출구에서도 동일하게 시료를 센서모듈에 공급하여 공진주파수를 연속으로 측정하였다.

공기는 공기 압축기로부터 직접 공급하였으며 공기의 유량과 *i*-

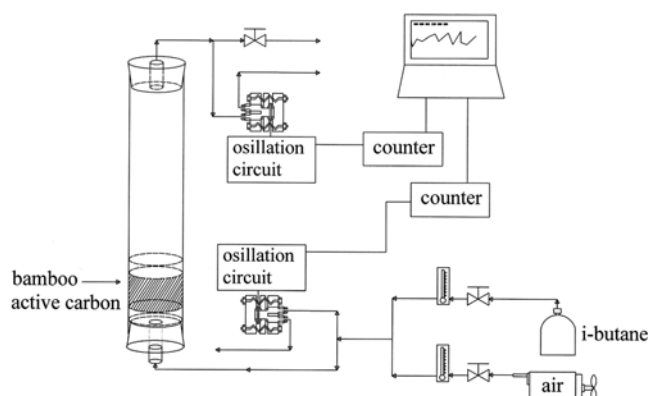


Fig. 3. A schematic diagram of experimental setup.

부탄의 유량을 각각 측정하여 혼합비를 조절하였다. 실험준비가 완료되면 공기만 우선 공급하고 공진주파수의 안정을 위하여 약 10 분간 기다렸다. 주파수의 안정되면 *i*-부탄을 유량계로 조절하면서 공기와 *i*-부탄의 비가 각각 8:1, 7:2, 6:3의 3가지 혼합비에 대해 흡착실험을 실시하였으며 총유량이 9 L/min가 되도록 조절하였다. 실험은 주파수의 변화가 더 없을 때까지 지속하였다. 혼합기체의 농도를 보정하기 위하여 칼럼에 들어가는 혼합기체의 일부와 칼럼을 나오는 혼합기체를 각각 채취하여 GC(Hewlett-Packard Co., HP 5890 II)에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

공기와 *i*-부탄의 비가 8:1인 경우의 공진주파수 측정결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 칼럼 입구에서의 농도변화와 출구에서의 농도변화가 그림의 하부와 상부에 각각 그려져 있다. GC로 측정한 *i*-부탄의 농도는 입구에서 12.2%이고 출구에서의 최종농도는 3.5%이었다. *i*-부탄을 투입한 순간 입구에서는 공진주파수가 곧 떨어지기 시작하였으나 출구에서는 약 30초 후부터 주파수가 떨어지기 시작하였다. *i*-부탄이 수정진동자 표면에 도포된 MCC에 흡착됨에 따라 공진주파수가 감소하게 되고 이러한 주파수의 변화로부터 혼합기체 내의 *i*-부탄의 농도를 계산할 수 있음을 보여준다. 출구에서의 주파수 변화에 지연이 발생한 것은 칼럼에서의 기체 이동에 따른 지연이 발생하였음을 나타낸다. 시간의 경과에 따라 출구에서의 *i*-부탄 농도가 증가하고 따라서 공진주파수가 지속적으로 감소한다.

i-부탄의 농도를 증가하여 동일한 실험을 하기 위하여 공기와 *i*-부탄의 비를 7:2로 하여 전과 동일한 실험을 한 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. GC로 측정한 칼럼의 입구와 출구에서의 *i*-부탄의 최종농도는 각각 20.3%와 5.1%이었다. 기체 혼합물의 *i*-부탄 농도가 증가됨에 따라 칼럼의 활성탄이 포화 흡착되는 시간이 짧아짐을 알 수 있다. 칼럼의 활성탄을 공기로 탈착시켜 재생 사용하였으며 탈착이 충분한지를 확인하기 위하여 공실험한 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. *i*-부탄을 혼합하면 칼럼의 입구와 출구에서 공진주파수가 떨어지기 시작하여 다시 *i*-부탄의 혼합을 정지하면 공진주파수가 원래대로 다시 상승함을 알 수 있다. 이는 공기에 의해 흡착칼럼의 활성탄에서 *i*-부탄이 탈착됨을 보여준다. 혼합물의 *i*-부탄 농도를 다시 증가시켜 공기와 *i*-부탄의 비를 6:3으로 동일한 실험을 한 결과가 Fig. 7에 나타나 있다. 이때의 칼럼 입구에서의 *i*-부탄 최종농도를 GC로 측정한 결과 33.5%가 얻어졌고 출구에서는 7.27%가 얻어졌다. 흡착칼럼에서의 *i*-부탄이 포화되는데 걸린 시간이 가장 짧음을 알 수 있고 이는 혼합기체의 *i*-부탄 농도가 높기 때문이다.

측정된 농도를 이용하여 흡착칼럼의 Freundlich 등온흡착식을 계산하였다.

$$\frac{C_s}{C_g} = KC_G^n \quad (1)$$

여기서 상수 K와 n은 각각 0.046과 0.81로 얻어졌다.

흡착공정에서의 시간에 따른 수정진동자의 공진주파수 변화의 실험치와 혼합기체의 실제농도 측정치를 비교해 보면 본 연구에서 제안한 측정시스템의 결과가 혼합기체의 농도측정에 유용함을 알 수 있다. 측정된 공진주파수의 변화경향이 실제의 농도변화를 충

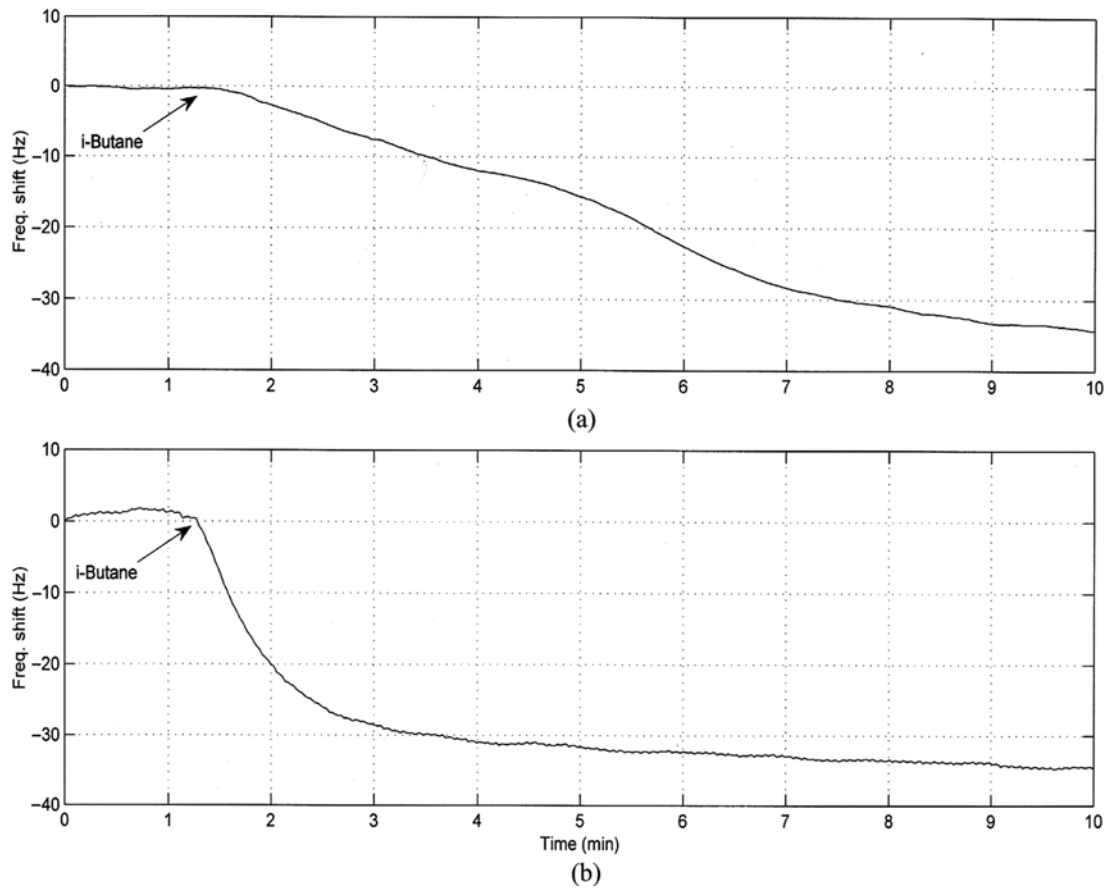


Fig. 4. The variation of resonant frequency at the inlet (b) and outlet (a) of the adsorption column for the mixture of air and *i*-butane at the ratio of 8 to 1.

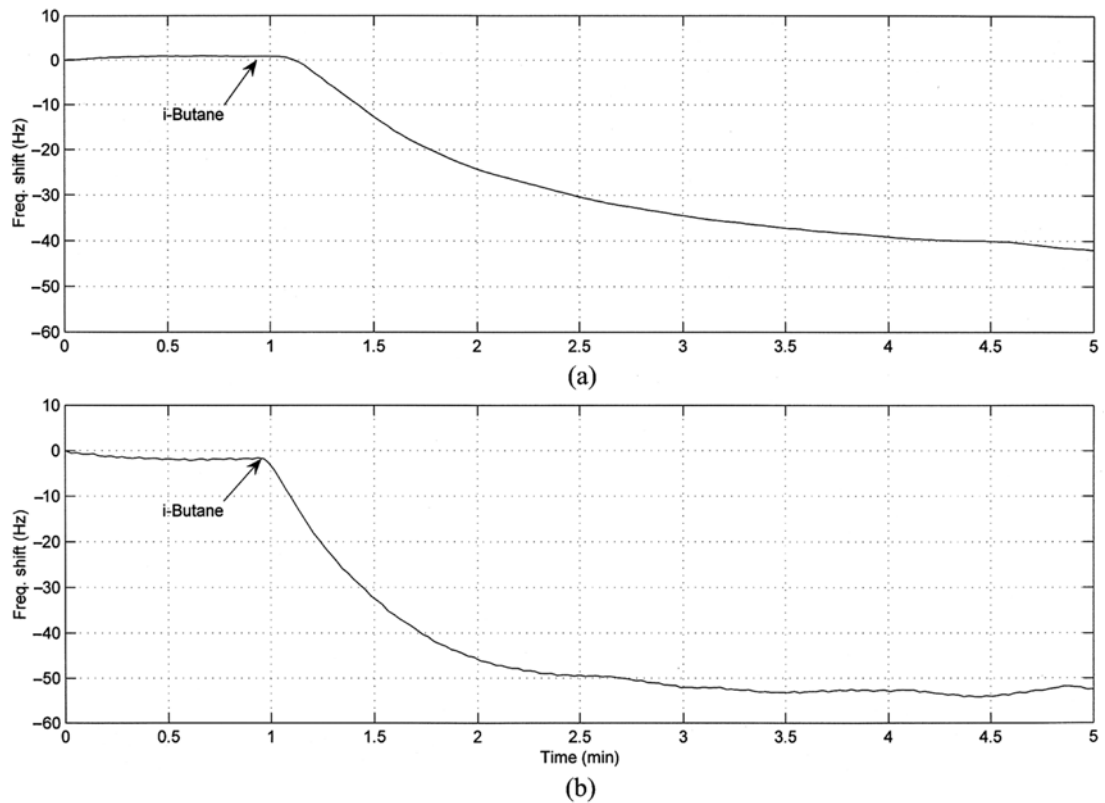


Fig. 5. The variation of resonant frequency at the inlet (b) and outlet (a) of the adsorption column for the mixture of air and *i*-butane at the ratio of 7 to 2.

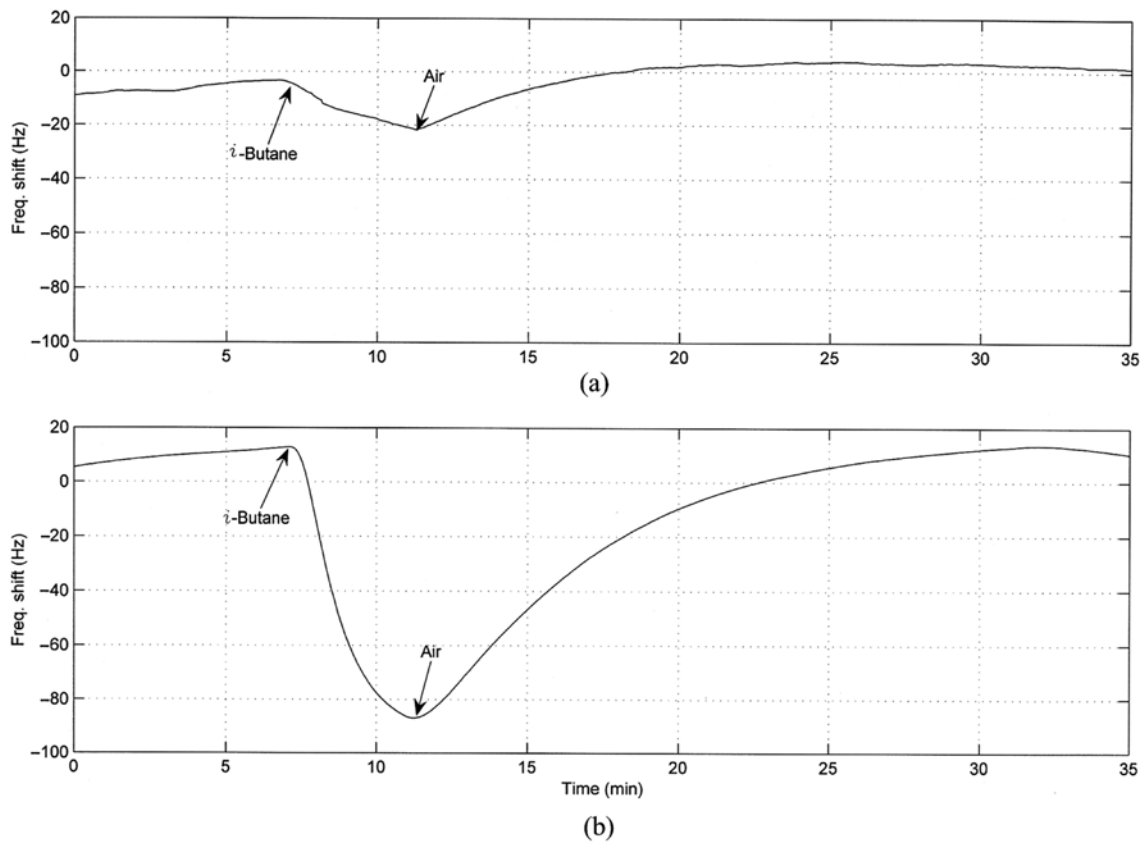


Fig. 6. The variation of resonant frequency at the inlet (b) and outlet (a) of the adsorption column for the desorption of the column.

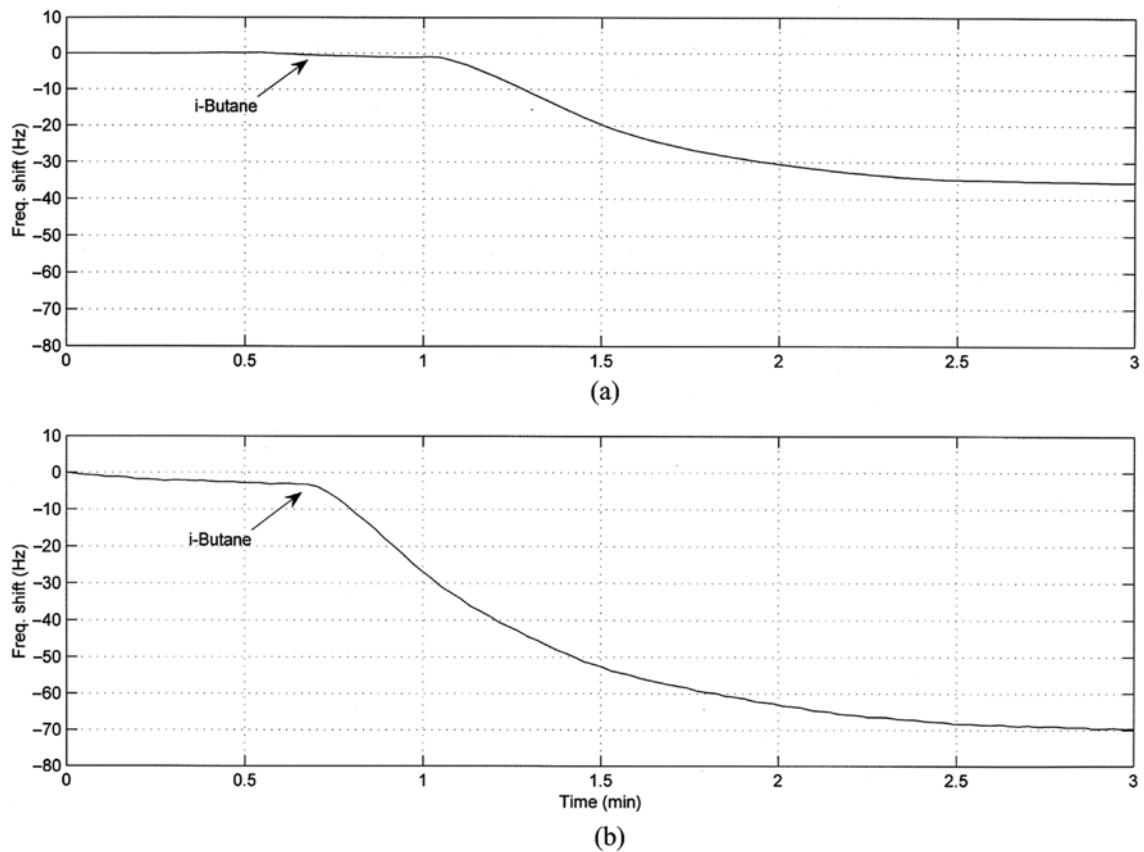


Fig. 7. The variation of resonant frequency at the inlet (b) and outlet (a) of the adsorption column for the mixture of air and *i*-butane at the ratio of 6 to 3.

분히 나타낼 수 있음을 알 수 있으며, 간단히 실제농도로 환산할 수 있다. 더욱이 이러한 측정이 실시간 단위로 가능하며, 비교적 간단한 장치를 사용하면서 흡착공정에서의 기체혼합물 농도의 측정이 용이함을 실험적으로 보였다. 이러한 장치는 PC 연결이 가능할 뿐만 아니라 인라인 연결이 가능하여 실제공정에서 활용할 수 있음을 입증하였다.

4. 결 론

혼합기체를 분리하는 흡착공정에 간단한 기체농도 측정장치를 제안하여, 그 성능을 실험적으로 조사하였다. 수정진동자의 전극에 흡착제를 고착하여 기체 혼합물 중 유효성분을 선택적으로 흡착하게 하여 공진주파수의 변화를 추적하면서 농도를 측정하게 하였다. 마이크로 입자의 카본 크라이오젤을 수정진동자의 제작에 사용하였고 공기와 *i*-부탄의 혼합기체를 대나무 활성탄으로 분리하는 공정의 입구와 출구에 측정시스템을 장치하고 *i*-부탄의 농도를 측정하였다. 실제농도를 GC로 측정한 결과와 비교하여 본 연구의 측정시스템이 유용하게 농도를 측정할 수 있음을 보였다. 또, 제안하는 시스템이 비교적 간단한 장치로서 실시간 인라인 측정이 가능함을 제시하여 실제공정에 유용하게 활용할 수 있음을 입증하였다.

감 사

본 논문은 교육과학기술부의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행되었습니다(KRF-2008-314-D00069).

사용기호

- C_G : measured adsorbate concentration in air [%]
 C_s : adsorbed amount per unit mass of adsorbent [mg/kg]
 K : constant related to adsorption capacity [%^{-1/n}]
 n : constant related to adsorption intensity [-]

참고문헌

1. Yang, S.-I., Park, J.-Y., Jang, S.-C., Choi, D.-Y., Kim, S.-H. and Choi, D.-K., "Experiment and Simulation of 4-bed PSA for Hydro-

- gen Separation from Multi-Component Mixture Gases," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 414-422(2008).
2. Gu, X. H., Dong, J., Nenoff, T. M. and Ozokwelu, D. E., "Separation of p-Xylene from Multicomponent Vapor Mixtures Using Tubular MFI Zeolite Membranes," *J. Membr. Sci.*, **280**, 624-633 (2006).
3. Huang, H., Haghighat, F. and Blondeau, P., "Volatile Organic Compound (VOC) Adsorption on Material: Influence of Gas Phase Concentration, Relative Humidity and VOC Type," *Indoor Air*, **16**, 236-247(2006).
4. Richardson, T. H., Brook, R. A., Davis, F. and Hunter, C. A., "The NO₂ Gas Sensing Properties of Calixarene/Porphyrin Mixed LB Films," *Colloids Surf. A-Phys. Chem. Eng. Aspects*, **284-285**, 320-325(2006).
5. Choudhury, S., Betty, C. A. and Girija, K. G., "On the Preparation of Ultrathin Tin Dioxide by Langmuir-Blodgett Films Deposition," *Thin Solid Films*, **517**, 923-928(2008).
6. Korotcenkov, G., Blinov, I., Ivanov, M. and Stetter, J. R., "Ozone Sensors on the Base of SnO₂ Films Deposited by Spray Pyrolysis," *Sens. Actuators B*, **120**, 679-686(2007).
7. Lee, S. R., Lee, G. G., Kim, J. S. and Kang, S. J. L., "A Novel Process for Fabrication of SnO₂-Based Thick Film Gas Sensors," *Sens. Actuators B*, **123**, 331-335(2007).
8. Kim, B. C. and Kim, Y. H., "Sensitivity Determination of a Quartz Crystal Resonator for Practical Materials," *Japanese J. Appl. Phys.*, **46**, 7490-7495(2007).
9. Kim, J. M., Chang, S. M., Suda, Y. and Muramatsu, H., "Stability Study of Carbon Graphite Covered Quartz Crystal," *Sens. Actuators A: Phys.*, **72**, 140-147(1999).
10. Kim, Y. H. and Choi, K. J., "Fabrication and Application of an Activated Carbon-Coated Quartz Crystal Sensor," *Sens. Actuators B*, **87**, 196-200(2002).
11. Yamamoto, T., Ohmori, T. and Kim, Y. H., "Preparation and Characterization of Monodisperse Carbon Cryogel Microspheres," *Micropor. Macropor. Mater.*, **112**, 211-218(2008).