

경질유 내의 질소화합물 흡착·탈착 평형 및 속도

이현정, 김종훈, 지정근, 이창하, 이태희, 강신영*, 민화식*
연세대학교 화학공학과
* SK(주)

Adsorption · desorption Equilibria and Kinetics of N-compound in Light oil

Hyun jung Lee, Jong-Hoon Kim, Jeong Geun Jee, Tae-Hee Lee, Chang-Ha Lee
shin young Kang*, Hwa Sik Min*
Department of Chemical Engineering, Yonsei University
* SK Co.

Introduction

석유와 같은 화석연료에 함유되어 있는 황과 질소 성분이 고온 연소되는 과정에서 아황산가스 등이 발생한다. 도시 스모그현상을 일으키는 대표적인 대기오상에 떨어지는 황산염(에어로졸)이 되면 산성비를 만든다. 산성비는 식물을 고사염물질인 아황산가스는 호흡기 및 폐질환, 두통 등을 유발하고 준고체(먼지)로 변해 지시시키고 금속도 부식시키는 한편 사람의 탈모도 유발한다. 이를 예방하기 위해서, 대기 배출허용기준을 SO₂는 2003년부터 0.07ppm, NO₂는 0.015ppm으로 강화하고 저공해 연료인 청정연료(도시가스) 및 저황유를 사용하도록 의무화하고 있다.

저황유를 생산·공급토록 추진하고 있어, 경제적이고 효율적인 오염방지 대책인 흡착공정을 통해 N과 S를 처리하고 있다. 흡착제는 Grace Davison 미국 회사에서 흡착 공정을 위해 개발한 것으로 순수한 Silica Gel은 아니며 다른 조성물(Zr)이 약간 포함하여 제조된 것이다. Pretreated feed, Base feed에 대해 283, 303, 323, 353K의 온도와 다른 부피비의 범위에서, Batch type으로 흡착·탈착 평형과 속도실험을 행하였고 탈착후 재흡착, water에 포화된 solvent의 영향을 알아보았다. 또한 순수 Silica Gel과의 흡착능도 비교해보았다. 흡착평형자료로부터 필요한 매개변수를 구하기 위해 흡착평형 모델식들 중 Langmuir, Langmuir-Freundlich, Toth 모델을 적용하였다.

Theory

Langmuir model

물리흡착과 화학흡착의 경우에 가장 간단하고 유용한 흡착등온선은 Langmuir등온선이다. 일반적인 형태의 Langmuir등온선은 다음과 같은 기본가정을 기초로 하고 있다.

- 1) 흡착분자 혹은 원자는 일정하고 국지화된 곳을 차지한다.
- 2) 각각의 흡착점은 한 분자(원자)만을 흡착할 수 있다.
- 3) 흡착 에너지는 모든 흡착점에 대해 일정하며, 이웃하는 흡착질 간에는 상호작용이 존재하지 않는다

Langmuir 접근 방식은 흡착계에서 흡착속도와 탈착속도가 같은 동적 평형이라 가정하는 속도론적 접근방식이다.

동적인 평형상태에서는 다음과 같은 Langmuir 등온선이 얻어진다.

$$\theta (= \frac{q}{q_m}) = \frac{BC}{1+BC} \quad (1)$$

Myers가 지적한 바에 의하면 순수성분 흡착에 대한 열역학적인 정보를 수용하기 위해서는 최소한 3개의 매개변수가 필요한데, 이와 같은 Langmuir식은 2개의 매개변수를 가지고 있기 때문에 포화압력까지의 실험 자료를 예측할 수 없는 수식적인 결함을 지니고

있다.

Langmuir-Freundlich Model

Zeldowitsch는 흡착에너지 ($-\Delta H_s$)에 관하여 지수적으로 감소하는 점밀도함수를 가정함으로써 다음과 같은 고전적 실험등온식을 얻었다.

$$q = k C^n \quad (2)$$

위 식은 Freundlich 등온식으로 알려져 있다. Freundlich 등온식에 의하면 흡착량은 압력에 따라 무한히 증가할 것이라는 불합리한 결과를 나타내므로, 따라서 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식을 결합한 실험적인 다음의 등온식이 제안되었다.

$$\theta = \frac{BC^{1/n}}{1 + BC^{1/n}} \quad (3)$$

Langmuir 및 Freundlich 등온식은 다같이 두 개의 매개변수를 포함하며, 혼성등온식은 세개의 매개변수를 포함한다. 위 식은 Langmuir 및 Freundlich 등온식이 모두 성공하지 못할 때에 넓은 범위의 압력과 온도에 걸치는 자료상관을 더 훌륭히 한다.

Toth Model(불균일 표면을 위한 Model)

Toth 등온식은 다음과 같이 표현된다.

$$\theta = \frac{BC}{(1 + (BC)^n)^{1/n}} \quad (4)$$

이 식은 m, b, t의 세 가지 매개변수를 가지고 있고, t=1인 경우에는 Langmuir 형 등온식으로 나타내진다.

Toth 등온식은 $k \geq 2$ 에 대해 $C \rightarrow 0$ 에 따라 $\frac{d^k n}{dC^k}$ 가 존재하지 않는 단점이 있지만 heterogeneous 흡착제를 위한 흡착등온식으로 순수물질의 흡착평형 예측에 적합한 등온식으로 평가되고 있다.

Experiment

본 연구에서 사용한 흡착제는 Silica Gel (Grace Davison)이며, 흡착질은 N과 S의 성분비가 다른 탈황공정을 거친 Pretreated feed와 탈황공정을 거치지 않은 base feed로 경질유를 사용하였다. 온도에 따라 밀도가 변하기 때문에 흡착평형 실험 전에 pretreated feed와 base feed 모두 온도에 따른 밀도 변화를 측정하였다. Pretreated feed와 base feed의 부피비(10:0 ~ 0:10)가 다른 용액 10ml에 150°C에서 활성화시킨 일정량의 silica gel을 넣어 11개의 sample을 준비한 후, 흡착평형은 각 온도조건인 10, 30, 50, 70°C에서 3일 이상 흡착시켜 NS Analyzer로 분석하였고 흡착속도는 부피비의 변화 없이 base feed만으로 각 온도 10, 30, 50°C에서 시간에 따른 농도를 분석하였다. 탈착평형은 흡착평형에서 분석한 sample에서 LGO를 제거한 후(9.7ml) solvent(MTBE, MIBK, Anisole)를 넣어 농도변화를 분석하였고 탈착속도는 base feed만으로 흡착평형 후 LGO 제거 후 solvent를 첨가해 시간에 따른 농도변화를 분석하였다.

Result and Discussion

흡착평형 자료로부터 필요한 매개변수를 구하기 위해, 흡착평형 모델식들 중 Langmuir, Langmuir-Freundlich, Toth 모델을 적용하여 비교해 보았다.

온도에 따른 두 feed의 밀도를 측정한 결과, Figure 1에서와 같이 같은 온도에서는 밀도가 동일하였고 온도가 증가할수록 밀도는 감소하였다. 밀도는 온도변화에 영향을 받기 때문에 두 feed의 온도를 동일하게 해주어야만 한다. 또한 일정 용액 10ml에 대한 최적의 흡착제 양을 선정하기 위하여 실험하였고 Figure 2은 흡착제의 양 80, 100mg을 실험한

그림이다. 최적의 흡착제 양을 100mg으로 선정하여 실험하였다.

본 실험에서 Light oil을 303, 323, 353K의 온도 그리고 부피 변화에서 흡착평형실험을 수행하였다. Silica gel에 대한 Light oil의 흡착평형 개형은 Figure 3에 나타난 것처럼 흡착에 매우 유리한(strong favorable) 형태의 흡착등온선을 나타내었다. 323K에서 가장 큰 흡착량을 보였고 이는 323K 부근에서 chemical bond의 형성을 알수 있다. 또한, Figure 3에는 Model식들 중 일반적으로 가장 널리 알려진 Langmuir모델로 Light oil의 흡착량을 예측해 보았고, 잘못음을 확인할 수 있었다. 이렇게 얻어진 모형의 매개변수들은 Table 1에 나타내었다. Langmuir 모델뿐만이 아닌 Langmuir-Freundlich, Toth 모델을 적용하여 흡착평형을 고려하고 3개의 모델로 비교해 보았다. Figure 4는 흡착평형 후 solvent인 MTBE(Methyl tertiary butyl ether)를 첨가하여 탈착평형 실험한 결과를 보여주고 있다. MTBE의 경우 탈착 단계 후 흡착 단계에서의 평형 흡착량 대비 약 50% 이상 감소함을 알 수 있다. 탈착실험은 MTBE외에 MIBK와 Anisole의 solvent에 대해서도 실험을 수행하였다.

Component	Model	Temperature[K]	Parameter	
			qm[g/g]	B[mmol/cm ³]
Light oil	Langmuir	303	708.0874	0.0156
		323	1821.5215	0.0073
		353	1539.9873	0.0081

Table 1. Related parameters of adsorption Equilibrium Models on Silica Gel

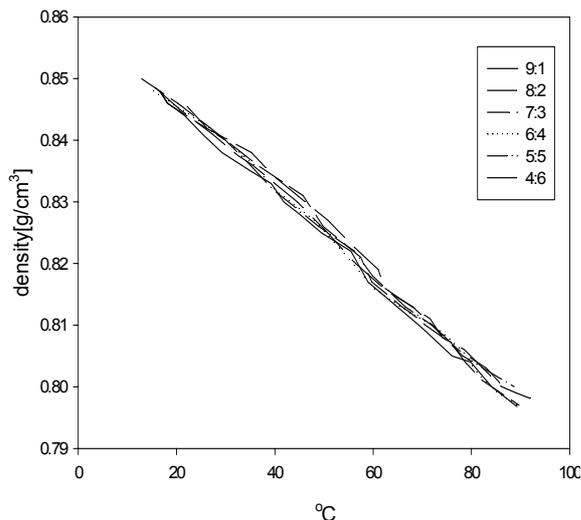


Figure 1. Density change of Light oil with Temperature for various volume ratio
(Pretreated feed : Base feed)

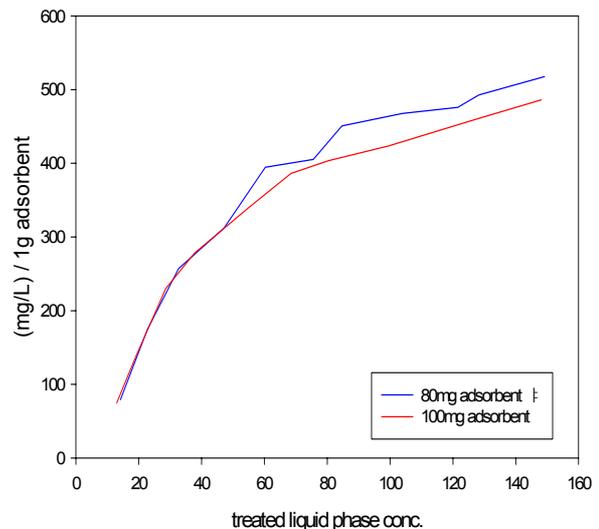


Figure 2. Comparison of adsorption isotherms to the adsorbent loading at 303K

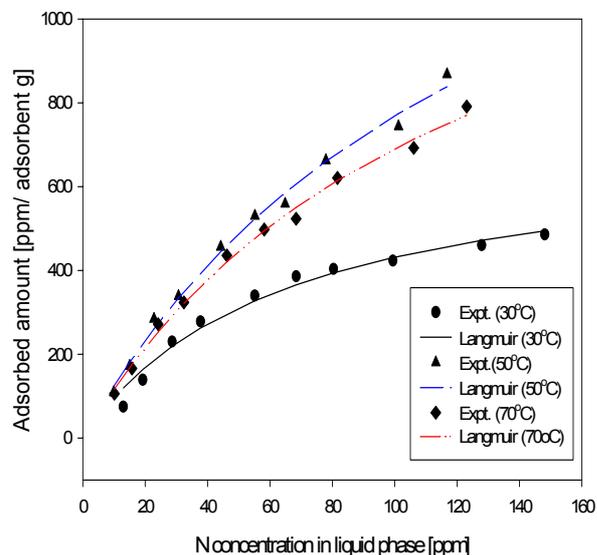


Figure 3. Adsorption isotherm of N at 303, 323, 353K

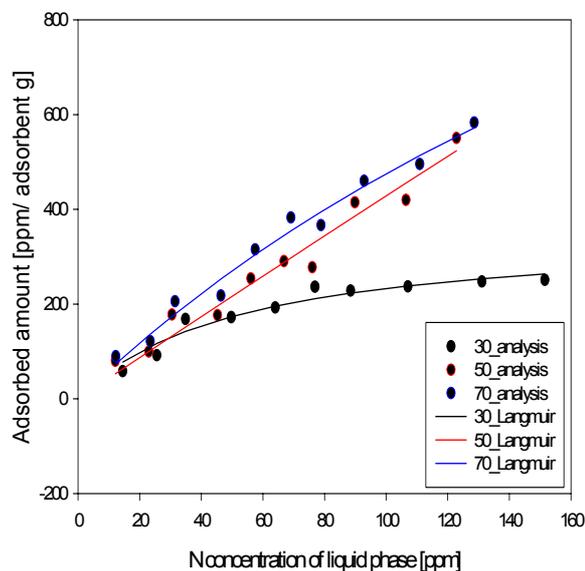


Figure 4. Amounts of N at adsorbed phase by using MTBE at 303, 323, 353K

List of symbols

B: Langmuir constant [1/atm]

C: Concentration [cm^3/mmol]

n: Parameter defined by LF and Toth model

qm: Parameter defined by Toth

References

1. Douglas M. Ruthven : "Principles of adsorption and adsorption processes", Wiley, (1984).
2. A.K. Bajpai and M.Rajpoot : "Static and Kinetic Studies on the Adsorption Behavior of Sulfadiazene", *Adsorption*, 6, 349-357, (2000).
3. Abdul R.Khan, Mohammad R. Riazi, Yousef A. Al-Roomi : "A thermodynamic model for liquid adsorption isotherms", *Separation and Purification Technology*, 18, 237-250, (2000).
4. S. Baup, C. Jaffre, D. Wolbert and A. Laplanche : " Adsorption of Pesticides onto Granular Activated Carbon", *Adsorption* 6, 219-228, (2000).
5. 정상윤, "활성탄과 DAY Zeolite에 대한 VOC의 흡착평형에 관한 연구", 연세대학교 석사학위 논문, (2001).