

제올라이트와 활성탄에서의 황화합물 선택 흡착에 의한 경유 탈황

박정근 · 고창현 · Vinay M. Bhandari · 이용택* · 김종남†

한국에너지기술연구원 분리공정연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
*충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2005년 7월 20일 접수, 2005년 9월 1일 채택)

Desulfurization of Diesel by Selective Adsorption of Sulfur Compounds over Zeolite and Activated Carbon

Jung Geun Park, Chang Hyun Ko, Vinay M. Bhandari, Yongtaek Lee* and Jong-Nam Kim†

Separation Process Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 20 July 2005; accepted 1 September 2005)

요 약

흡착식 경유 탈황을 위하여 Y 제올라이트와 활성탄에서의 황화합물 흡착특성을 분석하였다. n-옥탄에 BT, DBT, 4,6-DMDBT가 각각 50 ppmw씩 포함된 모사경유와 상용경유를 이용한 회분식 흡착에서 금속이온(Cu^{2+} , Ni^{2+})이 교환된 제올라이트 흡착제들이 모사경유에서는 우수한 황화합물 흡착성을 보였으나 상용경유에서는 활성탄이 더 우수한 흡착 능력을 나타냈다. 모사경유에 벤젠을 첨가하였을 때, 벤젠의 함량이 증가할수록 Ni-Y 제올라이트에서의 황흡착량은 급감하였는데, 활성탄에서는 황흡착량에 큰 영향을 받지 않았다. 활성탄에서의 과과실험에서 황화합물의 평형흡착이 일어나도록 상용경유를 최적 조건의 유속으로 주입하였을 때에 활성탄 1g은 황농도 186 ppmw인 상용경유를 15 ml까지 처리할 수 있었다. 다양한 용매를 이용한 활성탄 재생실험에서 톨루엔이 가장 우수한 재생능력을 나타냈다.

Abstract – We have investigated Y zeolite and activated carbon for an adsorptive desulfurization of diesel. In batch experiments, cation (Cu^{2+} , Ni^{2+}) exchanged Y zeolites showed high equilibrium adsorption capacity for sulfur compounds in model diesel, which contained BT, DBT and 4,6-DMDBT of each 50 ppmw in n-octane. But the cation exchanged Y zeolites lost its capacity in commercial diesel (186 ppmw). On the other hand, activated carbon showed reasonable adsorption capacity for sulfur compounds in both model and commercial diesel. The adsorption capacity of sulfur on Ni-Y zeolite was decreased with the increase of benzene concentration in model diesel but the sorption capacity on activated carbon was insensitive to aromatic concentration. In breakthrough test, activated carbon of 1 g could treat 15 ml of commercial diesel with 186 ppmw sulfur. Toluene showed good solvent for regenerating activated carbon among several solvents.

Key words: Desulfurization, Diesel, Y Zeolite, Adsorption, Activated Carbon

1. 서 론

대도시 대기 오염은 자동차 배기가스가 주원인(서울의 경우 대기 오염의 85%)으로서 세계적으로 수송 연료인 경유와 휘발유의 황화합물 규제가 심화되고 있다. 우리나라도 2006년 이후부터는 경유의 황함량이 현행 430 ppmw에서 30 ppmw 이하로 규제될 예정이고[1], 2010년부터는 15 ppmw 이하로 제한될 것으로 예측된다.

현재 널리 사용되고 있는 수송용 연료의 황성분 제거기술은 수첨

탈황공정(HDS: hydrodesulfurization)으로서 연료에 수소를 첨가하여 고온(300°C 이상), 고압(20-100기압)에서 Co-Mo/ Al_2O_3 또는 Ni-Mo/ Al_2O_3 촉매를 이용하여 황화합물 중의 황을 황화수소로 전환하여 제거한다[2]. 이 공정은 thio이나 sulfide의 제거에는 효과적이지만 4,6-dimethyldibenzothiophene와 같이 4, 6위치의 메틸기로 인하여 황과 촉매의 접근에 입체 장애가 있는 황화합물은 제거가 용이치 않다. HDS 공정으로 앞으로 강화될 환경보전법을 충족시키기 위해서는 촉매 반응기의 부피를 3배 이상 증가시켜야 하고[3], 더 높은 온도 및 압력에서의 운전, 수소 다소비 등으로 장치비 및 운전비가 증가하며, 불포화탄화수소의 포화로 옥탄가도 감소한다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jnkim@kier.re.kr

따라서 수첨탈황공정을 대체할 여러 기술들 중의 하나로 흡착탈황공정이 개발되고 있다.

미국의 Conoco-Phillips사는 휘발유의 흡착탈황공정(S-Zorb)을 2001년에 상용화하였다. 이 공정은 황화합물이 포함된 기술린을 소량의 수소와 혼합하여 가열, 증발시켜 유동층 흡착탑으로 도입하여서 황성분을 흡착제로 제거하고, 사용된 흡착제는 재생탑으로 옮겨져서 산소와 반응하여 재생되면서 SO₂를 배출한다. 운전조건은 고온(400-440 °C), 고압(7-35 atm)이다. 황성분이 1,500 ppmw 포함된 FCC 납시를 10 ppmw 까지 제거할 수 있다고 보고하였다[4].

최근 Yang 등은 제올라이트를 금속 이온과 교환시켜 황화합물과 π-착합체 결합으로 경유에서 선택적인 황화합물 제거가 가능한 흡착제를 연구하였다[5]. π-착합체(complexation) 결합은 물리 흡착에서 주로 일어나는 Van der Waals Force보다 강해 황화합물에 대해 큰 흡착 능력과 높은 선택성을 가진다. 또한, 공정에서 단순히 온도나 압력의 증감에 따라 쉽게 결합이 깨지므로 흡착제의 재생이 용이하다[6]. 하지만, π-착합체를 기반으로 하는 흡착제를 상용경유에 적용할 경우, 황화합물이 방향족 화합물이나 올레핀과 경쟁하므로 황화합물 흡착능력이 감소하는 경향을 보였다[7]. 이를 극복하고자 Yang 등은 guard bed로 활성탄을 사용하기도 했다. 활성탄과 π-착합체 기반의 Cu-Y 흡착제를 동시에 사용할 경우 황흡착량이 증가했다. 활성탄으로 미리 경유 내에 함유된 다량의 방향족 화합물과 상대적으로 큰 분자의 황화합물을 일차적으로 처리하므로써 π-착합체의 유도가 용이하도록 하였다[5].

본 연구에서는 경유의 고심도 흡착탈황에 적합한 흡착제 개발을 위하여 금속이온(Cu²⁺, Ni²⁺)이 교환된 Y 제올라이트 흡착제와 활성탄에 대한 황화합물의 흡착특성을 회분식 흡착실험 및 파괴실험을 통하여 분석하였다.

2. 실험

2-1. 흡착제 제조

본 연구에서 사용된 흡착제는 Y 제올라이트 및 금속이온으로 교환된 Y 제올라이트, 금속이 담지된 알루미늄, 실리카겔, 활성탄 등이다. 제올라이트 흡착제인 Ni-Y와 Cu-Y는 Na-Y 제올라이트(Si/Al=2.37, Aldrich)를 기질로 하여 질산니켈염(Ni(NO₃)₂), 질산구리염(Cu(NO₃)₂) 용액상에서 이온 교환함으로써 제조하였다. 이온 교환 시에 각각의 금속 질산염의 양은 Y 제올라이트 양이온 교환 양의 3배로 하여 용액 상에서 3시간 동안 교반 하였다. 교반 후 이온 교환되지 않았던 여분의 금속 질산염을 제거해 주기 위해 충분한 양의 증류수(약 2L)로 수차례 세척하였다. 이온교환 효율을 높이기 위해 교반과 세척 과정을 3회 반복 실시하였다. 이온교환은 상온에서 진행하였고 Cu²⁺, Ni²⁺의 가수 분해에 의한 침전을 피하기 위해 용액은 pH 5를 유지하도록 하였다[8]. 세척이 끝난 시료는 수분 제거를 위해서 80 °C 진공오븐에서 5시간 동안 건조해 이온 교환된 제올라이트를 얻을 수 있었다. Ni/Al₂O₃는 알루미늄에 니켈을 20% 담지 시켜 제조하였다. Na-Y(Aldrich), 실리카겔, TAKEDA사의 시판 활성탄인 GH₂X(AC1)와 CALGON사의 활성탄인 C30-53(AC2)은 특별한 처리 없이 200 °C 오븐에서 24시간 동안 건조한 후 실험에 사용하였다.

2-2. 시약 및 모사경유 제조, 상용경유

경유에 함유된 황화합물 중에서 HDS 공정에 의해서 제거가 용이치

Table 1. Activation condition of each adsorbent used in batch test

Adsorbents	Activation condition
Na-Y	350 °C, Helium
Cu-Y	450 °C, Helium
Ni-Y	350 °C, Helium
Silica gel	150 °C, Helium
AC1	200 °C, Helium
AC2	200 °C, Helium
20 wt% Ni/Alumina	200 °C, Helium

않은 내화 황화합물(refractory sulfur compound)인 benzothiophene (BT), dibenzothiophene(DBT), 4,6-dimethylbenzothiophene(4,6-DMDBT) 등에 대한 여러 흡착제의 흡착 특성을 분석하기 위하여 n-옥탄에 BT(Aldrich, 95%), DBT(Aldrich, 98%), 4,6-DMDBT (Aldrich, 97%)를 각각 50 ppmw씩 섞어서 황 농도가 총 150 ppmw이 되는 모사 경유를 제조하였다. 상용경유는 대전 인근 주유소에서 직접 구입하여 실험에 사용하였다.

2-3. 회분식 흡착 실험

충분히 건조된 흡착제들은 원하는 입자 크기(300-425 μm)로 형성한 후 0.5 g씩 각 회분식 용기에 넣고 Table 1에 제시된 조건에 따라 열처리를 하였다. 열처리 후 각각의 용기를 상온으로 냉각시킨 다음에 제조된 황농도 150 ppmw의 모사경유 또는 186 ppmw의 상용경유 10 ml를 용기로 주입하였다. 모사 및 상용경유가 주입된 용기는 상온, 상압에서 1시간 동안 교반 시킨 후 샘플을 채취하여 GC-FPD(flame photometric detector)로 분석하였다.

2-4. 파괴 실험

황화합물의 활성탄에 대한 동적흡착특성을 파악하고자 파괴 실험을 수행하였다. 외부 노출에 의한 수분이나 유기화합물의 흡착을 막기하기 위해 Fig. 1과 같이 열처리와 파괴 실험을 in-situ로 진행할 수 있도록 실험 장치를 제작하였다. 실험에 사용된 관은 내부가 보이는 투명한 석영관으로 내경 0.4 cm, 외경 0.6 cm, 길이 30 cm이다. 이 석영관 내부에 300-425 μm의 크기로 분쇄한 활성탄 1 g을 충전시키고 200 °C 헬륨 분위기에서 열처리를 수행하였다. 열처리 후 상온으로 냉각시키고 흡착제가 충전된 석영관 내부의 공기를

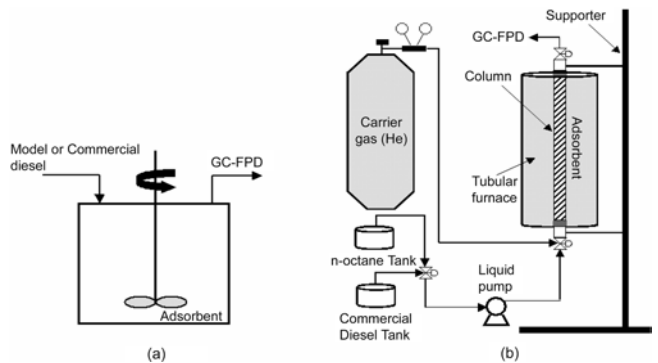


Fig. 1. Schematic diagrams of adsorption experimental apparatus; (a) batch experimental apparatus, (b) breakthrough experimental apparatus.

제거시키기 위해서 황성분이 제거된 n-옥탄을 충분히 흘려보냈다. 석영관 내부의 공기제거가 완료되면 밸브 조작으로 상용경유를 주입하여 실험을 진행하였다. 파과 실험은 상온, 상압에서 수행되었고 석영관 내부로 주입되는 상용경유의 유량은 0.2 ml/min으로 일정하게 유지하였다. 파과 실험 동안 정기적으로 흡착 층을 통과한 상용경유를 채취하였고 이를 GC-FPD로 분석하였다.

2-5. GC 분석

회분식 흡착 실험과 파과 실험 동안 얻어진 샘플의 황농도 분석은 SUPELCO 24158 SPB-1 칼럼과 flame photometric detector(FPD)가 장착된 HP6890 기체 크로마토그래피(GC)를 이용하였다. 세 가지 황화합물인 BT, DBT, 4,6-DMDBT를 각각 n-옥탄에 녹여 GC에 주입함으로써 각각의 황화합물에 대한 체류 시간을 확인하였고, 표준 용액으로 각 황화합물의 농도를 정량화하였다. 모사경유는 앞의 세 가지 황화합물의 농도가 각각 50 ppmw이 되도록 n-옥탄에 섞어서 제조하였다. Fig. 2는 GC-FPD로 분석한 모사경유와 상용경유에 대한 크로마토그램이다. 본 연구에서 구입한 상용경유에서는 BT와 DBT는 검출되지 않았으며 4,6-DMDBT가 황화합물의 대부분을 차지하였다.

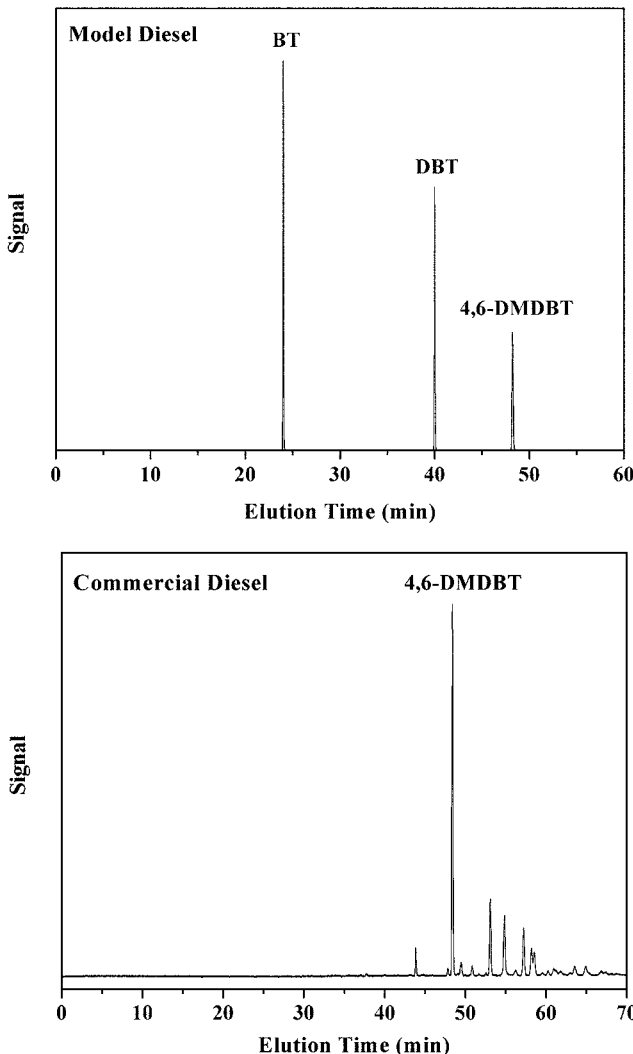


Fig. 2. GC-FPD chromatogram of model and commercial diesel.

지하였다. 모사경유에서는 GC-FPD로 각각의 황화합물에 대해 봉우리 넓이와 농도에 대한 상관 관계식을 구할 수 있어서 파과된 샘플들에 대한 정확한 황농도의 계산이 가능했지만, 상용경유는 수많은 황화합물들이 함유되어 있어서 모든 황화합물에 대한 봉우리 넓이와 농도의 상관관계를 구할 수 없으므로 상대적인 농도를 유추하기 위해서 크로마토그램에 나타난 총 면적의 비율을 사용하였다. 즉, 상용경유의 초기 total area를 C₀로 하고 각 샘플에 대한 total area를 C_i로 한 후 C_i/C₀로 농도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 회분식 흡착 실험을 통한 황 흡착 특성 분석

다양한 종류의 흡착제 중에서 우수한 황제거 능력을 가지는 흡착제를 선별하기 위해서 회분식 흡착 실험을 하였다. Fig. 3에 황농도가 150 ppmw인 모사경유에 대한 여러 가지 흡착제들의 황흡착능력을 나타냈다. 그림에서 표시된 황농도는 회분식 흡착이 끝난 후에 남아 있는 용액 내의 황농도를 표시한 것으로 용액 내의 황농도가 낮을수록 흡착제가 황화합물을 효과적으로 흡착한 것을 의미한다. Y 제올라이트(Na-Y)와 니켈, 구리 이온이 교환된 Y 제올라이트(Ni-Y, Cu-Y)들은 모사경유의 황화합물 흡착 능력이 뛰어난 것을 확인하였다. 황화합물의 구조, 분자 크기에 관계없이 BT, DBT, 4,6-DMDBT 모두에 대해서 우수한 흡착선택성을 나타냈다. 활성탄(그림에서 AC1, AC2)은 BT보다 분자량이 큰 DBT, 4,6-DMDBT를 더 많이 흡착하였다. 실리카겔과 니켈금속이 담지된 알루미늄(Ni/Al₂O₃)에서는 황흡착능력이 거의 없었다.

반면에 Fig. 4와 같이 상용경유의 회분식 흡착 실험에서는 활성탄이 가장 높은 황화합물 흡착능력을 나타냈으며, AC1이 AC2보다 우수하였다. 모사경유에서 우수한 흡착능력을 보였던 금속이온이 교환된 제올라이트들은 사실상 황화합물을 거의 흡착하지 못했다. 상용경유는 황화합물과 n-옥탄으로만 이루어진 모사경유와는 달리 탄화수소와 함께 상당량의 방향족 화합물, 올레핀, 소량의 수분과 질소산화물 등을 포함하고 있다. 금속이온이 교환된 제올라이트 흡착제들이 모사경유와 달리 상용경유에서 황화합물 흡착능력이 변화된 이유는 이러한 구성성분의 영향인 것으로 판단된다.

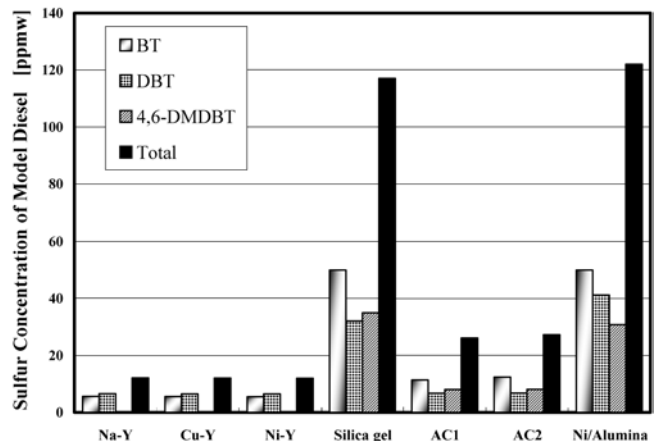


Fig. 3. Effect of adsorbents on sulfur adsorption of treated model diesel in batch adsorption: vertical axis represented remaining sulfur concentration.

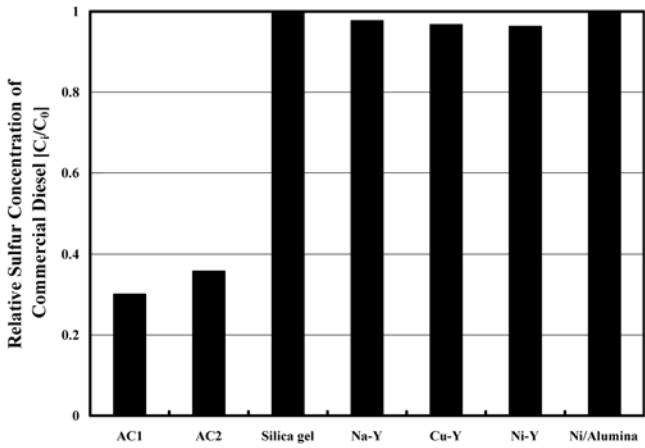


Fig. 4. Effect of adsorbents on sulfur adsorption of treated commercial diesel in batch adsorption: vertical axis represented relative sulfur concentration of remaining commercial diesel.

3-2. 방향족 화합물의 영향 분석

본 실험에서는 선행된 회분식 흡착 실험에서 나타난 결과를 보다 정확히 이해하고자 니켈이온이 교환된 Y 제올라이트(Ni-Y)와 상용 경유에 대해서 우수한 흡착능력을 보인 활성탄을 대상으로 방향족 화합물 농도에 따른 황화합물 흡착특성을 회분식 흡착에 의해서 조사하였다. Fig. 5는 황농도 150 ppmw인 모사경유에 방향족 화합물인 벤젠농도를 0.0, 0.5, 5.0, 25 v/v%로 증가시키면서 Ni-Y와 활성탄의 황화합물 흡착량 변화를 나타낸 것이다.

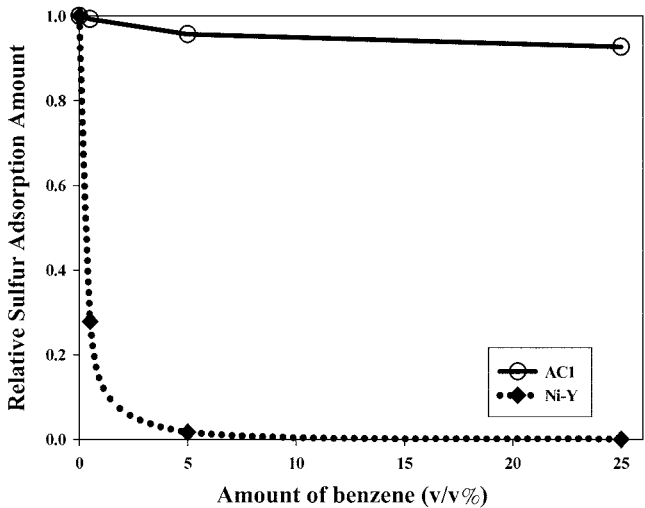


Fig. 5. Effect of benzene content in model diesel on sulfur reduction.

Ni-Y의 경우 첨가된 벤젠의 양이 증가할수록 황흡착량은 급격히 감소하였다. 모사경유에 0.5 vol% 벤젠 첨가 시 벤젠이 존재하지 않은 모사경유에서의 황흡착량 대비 약 72% 감소하였다. 5 vol% 벤젠 첨가 시 약 98%가 감소했고, 25 vol% 벤젠 첨가 시에는 황화합물의 흡착 능력을 완전히 상실하는 것으로 나타났다. 이에 대한 원인은 벤젠과 황화합물간에 경쟁흡착이 일어났기 때문으로 판단된다. 금속이온이 교환된 제올라이트는 황화합물뿐 아니라 방향족 화합물과도 π-착합체 결합을 하는 것으로 알려졌다[9]. 미시간 대학의 Yang 교수 연구팀은 이론적인 계산을 통해서 Y 제올라이트에 이온 교환된 Cu⁺와 방향족 화합물 및 황화합물 간의 흡착 에너지를 비교해, Cu⁺ 이온이 교환된 Y 제올라이트가 황화합물에 대한 흡착에너지가 더 크므로, 황화합물에 대해 보다 더 선택성이 있다고 보고했다[10]. 실제 상용경유 내에 함유된 방향족 화합물의 비는 Table 2에 제시된 15.7-47.2 vol% 사이로, ppm 단위로 함유된 황화합물에 비해 1,000배 이상 많은 양이다. 비록 황화합물이 방향족 화합물보다 더 큰 선택성을 가진다 하더라도 방향족 화합물의 농도가 상대적으로 매우 높기 때문에, Ni-Y내 π-착합체 흡착점의 대부분을 방향족 화합물이 차지하게 되어, 황화합물 흡착량 감소를 야기한 것으로 판단된다. 이러한 실험결과를 통해서 π-착합체를 기반으로 하는 금속 이온이 교환된 제올라이트는 방향족 화합물이 20% 이상 포함된 상용경유에 적용될 경우 높은 황흡착량을 기대하기 어려울 것으로 판단된다.

반면 활성탄은 모사경유 내 방향족 화합물인 벤젠의 농도가 증가하더라도 황화합물의 흡착량 감소는 크지 않았다. 벤젠이 첨가되지 않은 모사경유에 대한 황화합물 흡착량과 비교해서 5 vol% 벤젠 첨가 시 95%의 흡착량을 유지했으며 25 vol% 벤젠 첨가 시에 90% 이상 흡착량을 유지했다. 선행된 상용경유의 회분식 흡착실험에서 금속이온이 교환된 제올라이트들에 비해 활성탄이 우수했던 것과 동일한 원인이며, 활성탄이 상용경유의 상온 흡착식 탈황에 적합한 흡착제일 것으로 판단된다.

3-3. 파괴실험을 통한 활성탄의 황 흡착 특성 분석

회분식 실험에서 상용경유의 황화합물 흡착에 효과를 보인 활성탄의 동적 흡착특성을 파악하기 위해서 파괴실험을 실시하였다. Fig. 6은 활성탄의 상용경유 파괴곡선이다. 본 실험에서, 0.2 ml/min의 유속으로 상용경유를 활성탄이 충전된 석영관에 주입시켰으며, 이때 활성탄 단위 g당 약 5 ml의 상용경유를 처리할 수 있다. 상용경유를 5 ml 이상 통과시킬 경우 황화합물이 파괴됨을 확인하였다. 계속된 실험에서 황화합물이 흡착제에 포화한 상태에서 파괴되었는지를 확인하기 위하여 상용경유의 누적 통과량이 7 ml인 시점에서 상용경유 유입을 중단시킨 다음 16시간 동안 유지하였다가 다시 상용경유를 주입하였는데, 처리된 상용경유에서 다시 황 농도가 줄어들었다. 이는 활성탄에서의 황화합물 흡착속도가 느려서, 상용경유의 주입유속에 따라 처리할 수 있는 상용경유의 양이 달라질 수 있음

Table 2. Typical aromatic composition of commercial diesel fuels[5]

Total Aromatics	Typical Composition (vol%)				
	Benzene	Toluene	Xylene	Ethylbenzene	Cumene
15.7-47.2	0-0.02	0-0.18	0.04-0.71	0.02-0.7	0.01-0.06
(31.8)	(0.01)	(0.05)	(0.15)	(0.04)	(0.02)

*Average values are shown in parentheses.

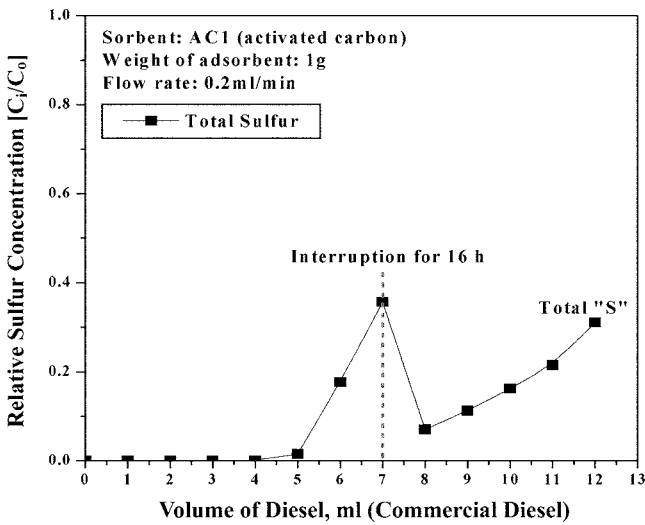


Fig. 6. Breakthrough curve of sulfur for commercial diesel using activated carbon.

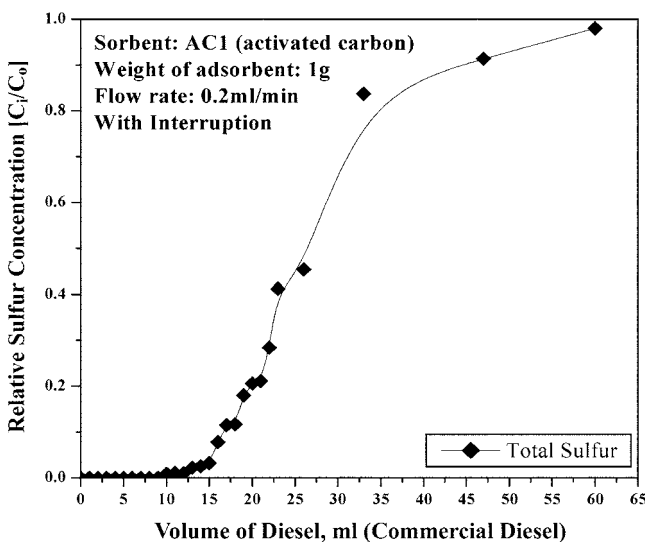


Fig. 7. Breakthrough curve of sulfur for commercial diesel using activated carbon with interruption of feeding for two hours after every sampling treated diesel of 3 ml.

을 의미한다. Fig. 7과 같이 상용경유가 흡착제와 접촉하는 시간을 최적화했을 경우 Fig. 6과 달리 파괴흡착량이 증가하는 것을 확인하였다. 실험에 사용된 상용경유의 유속은 Fig. 6에서 행한 실험조건과 동일하게 0.2 ml/min였다. 하지만, 이 유속으로 연속해서 실험을 진행하지 않고 15분간 흘려서 총 3 ml의 상용경유를 채취한 후 2시간 동안 유입을 차단하였다. 즉, '0.2 ml/min 유속으로 3 ml 채취 후 2시간 유입 중단'의 과정을 반복하면서 실험을 진행하였다. 이렇게 흡착제와 상용경유간의 접촉시간을 최적화하는 방법을 통해서 활성탄 1 g으로 황농도 186 ppmw인 상용경유를 15 ml까지 처리할 수 있었다. 상용경유의 주입 흐름을 차단하지 않고 진행된 파괴실험에 비해 활성탄의 흡착량이 약 3배 증가한 결과이다. Hernandez-Maldonado와 Yang은 활성탄의 황화합물에 대한 흡착능력과 선택

성이 매우 적다고 보고했다[5]. 기존 연구자들은 느린 활성탄의 흡착속도로 인해 이러한 결론에 도달한 것으로 판단된다. 하지만, 본 실험에서 흡착속도를 고려한 파괴실험을 통해서 활성탄의 우수한 흡착능력을 확인하였다. 이러한 활성탄의 흡착 특성을 해석하기 위해 활성탄 구조의 이해가 중요하다. 활성탄은 층이 불규칙적으로 쌓여있는 불완전한 상태인 난층구조(turbostratic structure)로, 결정이 불규칙적으로 배열되는 것에 의하여 생긴 세공과 비결정 부분이 흡착에 관여한다고 생각된다. 황화합물 분자가 적층 내에서 흡착이 이루어지는데 구조상 황원자 주위에 탄소옥원환축합층과 유사한 형태인 방향족링이 적층내에서 상호작용하므로써 흡착이 이루어진다고 판단된다[11]. 본 실험에서는 황원자 주위에 방향족링의 수가 증가할수록 황화합물의 구조는 활성탄의 구조와 유사해지므로, 계면에서 더 강한 상호작용이 일어날 것이며, 따라서 흡착력은 더 클 것으로 추측된다. n-옥탄에 BT, DBT, 4,6-DMDBT를 각각 50 ppmw씩 녹여 제조된 150 ppmw 모사경유의 회분식 흡착 실험은 BT보다 큰 분자인 DBT와 4,6-DMDBT에 더 선택성을 가지므로 이러한 근거를 뒷받침해 주고 있다.

3-4. 용매의 용출에 의한 활성탄 재생

흡착질로 포화흡착된 활성탄은 압력강하, 가열, 다른 물질로 세정(용매추출 등), 생물학적 방법 등으로 재생한다[11-15]. 특히 열적 재생방법이 가장 많이 사용되나, 재생시 활성탄 표면에 흡착한 유기물이 열에 의해 탄화되므로 탄화분이 재생 전 활성탄에 비해 증가하며, 탄화분이 세공을 막는 경우도 발생하므로 흡착 성능의 복원이 쉽지 않다[16].

본 활성탄의 재생 실험은 화학적 용매에 의한 추출 방법을 이용하였다. 활성탄의 재생에 대한 연구는 극성과 무극성으로 구분하여 총 6가지 용매(톨루엔, 벤젠, MTBE, 에탄올, n-옥탄, 사이클로 헥산)를 사용하였다. 재생 실험은 파괴 실험과 같은 한 조건에서 활성탄 1 g을 사용하여 200 °C에서 열처리를 수행한 후 액체 펌프로 상용경유를 흡착탑으로 주입시켜 황화합물로 활성탄을 포화 흡착시켰다. 그 후, 용매의 유속을 0.4 ml/min으로 일정하게 유지하면서 흡착탑으로 주입시켜서 배출되는 용매의 황화합물 농도를 GC-FPD로 분석하였다.

Fig. 8에서 보이듯이 본 실험에 사용된 6가지 용매 중에서 톨루엔이 가장 우수한 재생제였다. 흡착제 단위 g당 20 ml의 톨루엔 사용으로 약 90%의 활성탄 재생능력을 보였고, 60 ml의 톨루엔 사용시 거의 100%에 가까운 재생이 이루어졌다. 톨루엔 다음으로 벤젠이 우수하였으며, 나머지 MTBE, 에탄올, n-옥탄, 사이클로 헥산은 재생능력이 매우 약한 것으로 나타났다. 톨루엔과 벤젠은 활성탄과 유사한 전자 공명구조로 되어 있어 다른 용매에 비해 재생이 우수한 것으로 판단되며, 톨루엔은 메틸기에 의해 벤젠보다 더 극성을 가짐으로써 벤젠보다 우수한 재생능력을 보였다고 생각된다.

3-5. 톨루엔을 이용한 반복 재생

가장 우수한 재생능력이 있는 톨루엔을 이용한 반복 재생과 그에 따른 황화합물 흡착량 변화를 Fig. 9에 도시하였다. 본 실험 역시 파괴 실험과 같은 한 조건에서 이루어졌으며, 활성탄의 열처리는 파괴 실험 전 단 한번 이루어졌다. 열처리가 완료된 흡착제를 상온으로 냉각시킨 후, 흡착탑 내부에 존재하는 공기를 제거해 흡착 효과를 극대화할 목적으로, 황성분이 제거된 n-옥탄을 흡착탑으로 충전

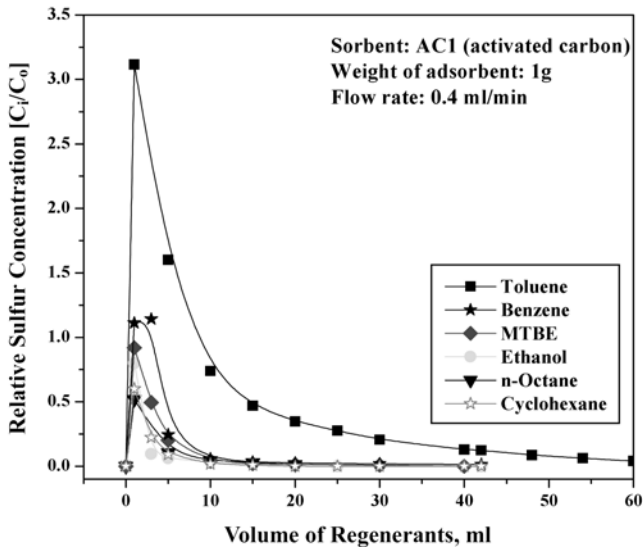


Fig. 8. Effectiveness of regeneration with different regenerants.

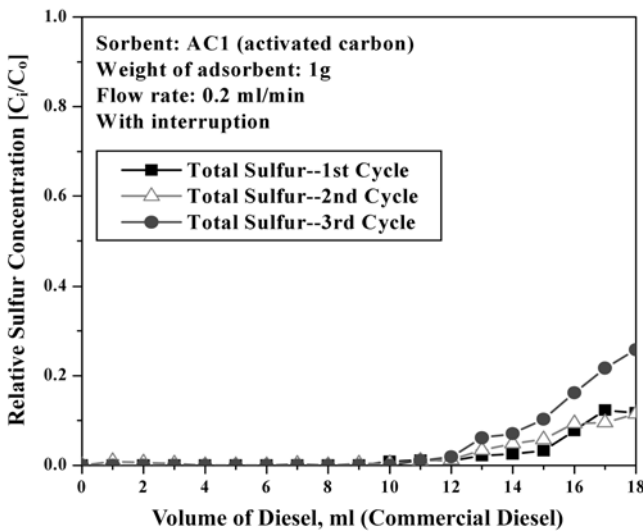


Fig. 9. Adsorption capacity of sulfur after regeneration of activated carbon using toluene at 0.4 ml/min (with interruption and without reactivation).

히 살펴보았다. 이후, 주입된 n-옥탄과 같은 방향으로 유량을 0.2 ml/min으로 유지시키며 상용경유를 주입하여 흡착탑을 통과해서 나온 경유를 채취하여 GC-FPD로 분석하였다. 활성탄이 완전 포화가 이루어지면, 다시 톨루엔을 0.4 ml/min 유속으로 주입시키는 방법으로, 총 3회 과과 실험과 총 2회의 재생을 하여 활성탄의 재생에 따른 황 흡착량 변화를 측정하였다. 첫 번째 재생 후 상용경유로 과과 실험을 수행해 본 결과 13 ml/g의 경유 처리 능력을 보였으며, 두 번째 재생시, 첫 번째 재생 후 과과 실험에서 얻은 결과 보다 약간 감소한 12 ml/g을 보였다. 이는 초기 활성탄의 황화합물 흡착량에 대해서 각각 87%와 80%에 해당하며, 같은 활성탄 사용으로 반복 재생의 가능성을 확인하였다. 반복되는 재생 실험과 과과 실험으로, 활성탄은 황화합물에 대한 흡착능력이 서서히 감소하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

모사경유의 회분식 흡착 실험을 통해, 금속 이온이 담지된 제올라이트는 분자 내에서 황원자의 구조적인 위치나 분자의 전반적인 크기와 무관하게 황화합물에 대해서 타 흡착제에 비해 우수한 선택성과 흡착량을 보였다. 금속 이온이 담지된 제올라이트는 특히, 4,6-DMDBT에 대해 매우 우수한 제거 능력을 보였다. 활성탄은 BT보다 DBT와 4,6-DMDBT에서 큰 선택성을 가지는 것으로 나타났다. 반면 상용경유의 회분식 흡착 실험에서는, 활성탄이 타 흡착제에 비해 단연 우수하였으며, 모사경유에서 황화합물에 대해 우수한 선택성을 가진 Ni-Y와 Cu-Y에서는 거의 흡착이 일어나지 않는 것으로 나타났다. 이러한 흡착특성은, 방향족 화합물의 영향 때문인 것으로 드러났다. 모사경유 내 벤젠 농도를 증가시키면서 Ni-Y와 활성탄의 황화합물 흡착량을 측정한 결과, 벤젠의 농도가 증가할수록 Ni-Y의 흡착량은 급감하였다. 반면 활성탄의 황흡착량 감소는 크지 않았다. 즉, Ni-Y의 흡착량 감소는, 모사경유에 포함된 벤젠의 농도가 증가할수록 제올라이트 내에 더 많은 π-착합체 흡착점을 벤젠이 차지하기 때문으로 판단된다. 활성탄은 첨가된 벤젠이 황화합물 흡착에 크게 관여하지 않는 것으로 나타났다.

활성탄의 동적 흡착량(과과흡착량)은 상용경유의 유속에 따라 크게 달라졌는데, 이는 활성탄 내부에서의 황화합물 흡착속도가 느리기 때문으로 판단된다. 상용경유의 주입 유량이 최적일 때, 활성탄은 단위 g당 15 ml(2 mg S/g ads.)의 상용경유의 처리가 가능하였다. 이는 활성탄 1 g으로 약 2 mg의 황을 흡착할 수 있음을 의미한다. 활성탄의 재사용 가능성을 확인하고자 여러 가지 용매를 사용한 재생실험에서, 톨루엔이 가장 우수한 재생 용매였으며, 3회 재생에도 초기 황화합물 흡착량 대비 80% 이상을 유지하는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Clean Air Conservation Act, Table 30, Preparation Standard for Transportation Fuel and Its Additives, Ministry of Environment, Korea(2004)
2. Gates, B. C., Katzer, J. R. and Schuit, G. C. A., *A Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York(1979).
3. Song, C. and Ma, X., "New Design Approaches to Ultra-Clean Diesel Fuels by Deep Desulfurization and Deep Dearomatization," *Appl Catal B: Environmental.*, **41**(1), 207-238(2003).
4. http://www.szorb.com/sulfur_removal.htm
5. Hernandez-Maldonado, A. J. and Yang, R. T., "New Sorbents for Desulfurization of Diesel Fuels Via π-Complexation," *AIChE.*, **50**(4), 791-801(2004).
6. King, C. J., *Separation Processes Based on Reversible Chemical Complexation*, In Handbook of Separation Process Technology, Rousseau, R.W., ed., Wiley, New York(1987).
7. Ma, X., Velu, S., Kim, J. H. and Song, C., "Deep Desulfurization of Gasoline by Selective Adsorption over Solid Adsorbents and Impact of Analytical Methods on ppm-level Sulfur Quantification for Fuel Applications," *Appl Catal B: Environmental.*, **56**(1-2), 137-147(2005).
8. Baes, C. F. and Mesmer, R. E., *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York(1976).

9. Hernandez-Maldonado, A. J. and Yang, R. T., "Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption Via π -Complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y Zeolites;" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(1), 123-129(2003).
10. Yang, R. T., Hernandez-Maldonado, A. J. and Yang, F. H., "Desulfurization of Transportation Fuels with Zeolites Under Ambient Conditions;" *Science*, **301**(5629), 79-81(2003).
11. Park, Y. T., *Principles and Application of Activated Carbon*(1992).
12. Martin, R. J. and Ng, W. J., "Chemical Regeneration of Exhausted Activated Carbon-II;" *Water Res.*, **19**(12), 1527-1535(1985).
13. Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Joly, J. P., Lopez-Ramon, M. V., Ferro-Garcia, M. A. and Carrasco-Marin, F., "Thermal Regeneration of an Activated Carbon Exhausted with Different Substituted Phenol;" *Carbon.*, **33**(10), 1417-1423(1995).
14. Salvador, F. and Sanchez Jimenez, C., "A New Method For Regenerating Activated Carbon by Thermal Desorption with Liquid Water Under Subcritical Conditions;" *Carbon.*, **34**(4), 511-516(1996).
15. Nakano, Y., Hua, L. Q., Nishijima, W., Shoto, E. and Okada, M., "Biodegradation of Trichloroethylene(TCE) Adsorbed on Granular Activated Carbon(GAC);" *Water Res.*, **34**(17), 4139-4142(2000).
16. <http://www.samchullyac.co.kr>