

활성탄에서의 아세트산 흡착거동 연구

박경목 · 남희근 · 문성용[†]

한양대학교 화학공학과
133-791 서울특별시 성동구 왕십리로 222
(2014년 6월 26일 접수, 2014년 8월 8일 수정본 접수, 2014년 8월 11일 채택)

Adsorption Equilibria of Acetic Acid on Activated Carbon

Kyong-Mok Park, Hee-Geun Nam and Sungyong Mun[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea
(Received 26 June 2014; Received in revised form 8 August 2014; accepted 11 August 2014)

요 약

본 연구에서는 활성탄을 흡착제로 사용하여 아세트산의 흡착 평형 실험을 313.15, 323.15 K에서 수행하였다. 아세트산의 흡착평형 데이터를 Langmuir, Bi-Langmuir, Freundlich model로부터의 계산 결과와 비교하였다. 이 과정에서 각 model 내 isotherm parameter는 실험값과 계산값의 차이의 제곱의 합을 최소화하는 방식으로 결정하였다. 비교 결과 활성탄상에서의 아세트산의 흡착평형 데이터를 가장 잘 설명해주는 model은 Bi-Langmuir model이었음을 확인하였다.

Abstract – In this study, the adsorption equilibria of acetic acid on activated carbon were investigated at the temperatures of 313.15 K and 323.15 K. The obtained adsorption data were then fitted by Langmuir, Bi-Langmuir, and Freundlich models, in which the relevant model parameters were determined by minimizing the sum of the squares of deviations between experimental data and calculated values. The comparison results revealed that Bi-Langmuir model could account for the adsorption equilibrium data of acetic acid with the highest accuracy among the three adsorption models considered.

Key words: Activated Carbon, Acetic Acid, Adsorption Equilibria, Bi-Langmuir Model

1. 서 론

다양한 작용기를 가진 유기산들은 여러 유용한 물질들로 변환될 수 있기 때문에 화학 산업에서 부가가치가 높은 물질로 알려져 있다. 이러한 유기산들의 생산 비용 상당 부분은 분리 및 회수 공정에 있기 때문에 이 부분의 효율 향상을 위한 흡착제의 선정이 중요하다 [1]. 이와 같은 흡착제의 선정은 분리시키고자 하는 물질에 대한 선택도 뿐만 아니라 흡착제 구입 가격 또한 중요한 고려 사항이 될 수 있다. 이와 같은 관심사를 다루기 위해 본 연구에서는 비교적 가격이 저렴한 것으로 알려진 활성탄을 이용하여 아세트산을 효과적으로 흡착시켜 분리 및 회수하는 공정 개발에 필요한 흡착 평형 데이터와 관련 파라미터 등의 측정을 수행할 것이다.

아세트산을 분리 및 회수하는 공정은 과거 문헌에서도 여러 차례 보고된 바 있다[1,2]. 주목할 만한 과거의 아세트산 분리 사례는 ion-

exclusion resin 또는 PVP 흡착제를 이용한 아세트산 분리였다[1, 2]. 이 두 경우 모두 아세트산 분리에 효과적인 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 이전의 흡착제들보다 가격이 비교적 저렴한 것으로 알려진 활성탄을 이용한 아세트산 분리 및 회수 가능성을 파악해보고자 하였다.

흡착평형 데이터의 측정은 다양한 방법을 이용하여 예측할 수 있다. 여러 방법들 중 본 연구에서는 batch equilibrium method를 사용하여 흡착평형 데이터를 측정하고 아울러 이 데이터들을 잘 설명해 줄 수 있는 흡착평형 모델식과 관련 파라미터 등을 결정하였다. 이 과정에서 Langmuir, Bi-Langmuir, Freundlich model을 사용하였으며 이와 같은 접근 방법은 과거 여러 문헌에서 확인할 수 있다[3,4].

2. 실험

2-1. 실험재료 및 장치

본 연구에서 시약으로 사용된 아세트산은 Mallinckrodt Baker Inc. (Paris, KY)에서 구입하였다. 그리고 컬럼에 충전된 활성탄은 Calgon Carbon(Pittsburgh, PA)에서 구입한 CPGLF 12×40(Lot number : S06330NJ5)이며, 역청탄(bituminous coal)을 원료로 제조되었다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: munsy@hanyang.ac.kr

‡이 논문은 한양대학교 배정열 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. 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.

균일한 크기의 활성탄을 얻기 위해 체눈 크기가 25, 40 mesh ASTM 인 두 개의 sieves(Chung Gye Sang Gong Sa, Seoul, Korea)와 shaker (HST-203S, Hanbaek ST Co., Korea)를 사용해 그 구간 내의 활성탄을 분리하고, 진공 오븐(HST-501VS, Hanbaek ST Co., Korea)에서 건조시켰다. 그리고 흡착평형실험은 진탕 배양기(HST-201SL, Hanbaek ST Co., Korea)내에서 진행되었다. 실험결과를 분석하기 위한 HPLC에서 이동상의 유속을 조절해주기 위해 Waters 515 HPLC pump를 사용하였으며, eluent인 DDW는 Milli-Q system (Millipore, Bedford, MA)에서 얻었다. Eluent의 온도는 Water bath (BW-10G, Jeio-Tech Co., LTD, Korea)를 이용해 40 °C로 유지시켜 주었다. 시료는 Rheodyne 7725i manual injector를 통해 주입하였으며, injection volume은 5 μ L이다. Waters 2414 RI detector로 아세트산 농도를 분석하였다.

2-2. 실험방법

실험의 동일성을 위해 체를 이용하여 425~710 μ m 크기 분포를 지닌 활성탄을 얻어 진공 오븐에서 50 °C를 유지하여 20시간 이상 건조시켰다. 100 mL 삼각플라스크에 활성탄 10 g과 아세트산 용액 100 mL를 넣어 밀봉하였다. 이 때, 각각의 아세트산의 농도는 0.9 g/L 단위로 0.9~9 g/L이다. 이 플라스크들을 진탕 배양기에 넣어 각각 40 °C 및 50 °C에서 150 rpm으로 20시간 이상 흡착을 진행시켰다. Incubator 내에서의 흡착 시간은 사전 테스트를 통해 평형에 충분히 도달되는 시간으로 정하였다.

평형에 도달한 후 각 시료의 농도를 분석하기에 앞서, 삼각플라스크에서의 상등액을 5 μ m filter paper로 filtering을 해 주었다. Filtering 한 시료는 HPLC 시스템을 이용하여 분석하였는데, single-component 흡착이므로 분석용 컬럼 없이 Waters 2414 RI detector로 분석이 가능하였다. 시료의 농도는 calibration curve에서의 면적과 농도와의 관계식을 통해 구할 수 있었다.

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (1)$$

아세트산의 흡착량(q_e)은 위의 식을 통해 구할 수 있는데, V는 liquid phase의 부피를, C_i 는 초기 농도를, C_e 는 평형상태에서의 농도를, m은 건조된 흡착제의 질량을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

313.15 K와 323.15 K에서 활성탄에 대한 아세트산의 흡착 실험 결과를 Table 1에 나타내었으며, 이를 바탕으로 네 가지 adsorption equilibrium model 즉, Langmuir, Bi-Langmuir, Freundlich isotherm model에 적용시켜 보았다.

$$q_e = \frac{q_m k_f C_e}{1 + k_f C_e} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{q_{ns} k_{ns,i} C_e}{1 + k_{ns,i} C_e} + \frac{q_s k_{s,i} C_e}{1 + k_{s,i} C_e} \quad (3)$$

$$q_e = a_i C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Langmuir isotherm은 균일한 표면상에서의 흡착을 전제로 하여 세워졌으며, 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다[5]. q_e (g·kg⁻¹)는 평형상태

Table 1. Single-component adsorption equilibrium data of acetic acid on activated carbon in the temperature range from T=(40 to 50) °C

40 °C		50 °C	
C/g·L ⁻¹	q/g·L ⁻¹	C/g·L ⁻¹	q/g·L ⁻¹
0.1653	7.3467	0.1965	7.0347
0.3129	14.8715	0.3976	14.0237
0.4987	22.0134	0.6449	20.5511
0.7715	28.2852	0.9987	26.0131
1.0917	34.0832	1.3051	31.9489
1.3982	40.0176	1.6711	37.2892
1.7524	45.4763	2.0225	42.7752
2.1576	50.4237	2.5087	46.9126
2.5783	55.2165	3.0284	50.7165
3.0866	59.1343	3.6313	53.6868

에서 활성탄에 흡착된 물질의 양을 나타내며 C_e (g·L⁻¹)는 평형상태에서의 solution의 농도를 의미한다. q_m (g·kg⁻¹)과 k_f (L·g⁻¹)는 Langmuir parameter들로서 각각 최대 흡착량 및 흡착 에너지와 관계된 parameter이다. 식 (2)~(5)에 나타나 있는 아래첨자 i 는 온도를 나타내며, i 가 포함된 각 변수는 그 온도에서의 parameter를 의미한다. q_m 은 고정된 값으로 온도의 영향을 받지 않지만, k_f 는 equilibrium constant로서 온도에 따라 다른 값을 나타낸다[6-9]. 따라서 k_f 는 vant's Hoff equation을 따르며 식 (6)과 같이 표현될 수 있다[6].

$$k_i = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (5)$$

식 (5)에서, k_0 는 pre-exponential factor이며, ΔH 는 흡착과정에서의 enthalpy를 의미하며, RT와 는 각각 기체 상수 및 흡착반응에서의 온도를 나타낸다.

Bi-Langmuir isotherm은 식 (3)에서 보는 것처럼 두 개의 Langmuir term으로 구성되어, 두 개의 흡착 site를 가지고 있는 흡착체에서의 물질의 흡착을 잘 설명해준다[10]. 이 흡착 site는 non-selective site와 selective site로 나눌 수 있으며, q_{ns} (g·kg⁻¹)와 $k_{ns,i}$ (L·g⁻¹)는 non-selective site에서의 최대 흡착량 및 흡착 에너지를, q_e (g·kg⁻¹)와 $k_{s,i}$ (L·g⁻¹)는 selective site에서의 최대 흡착량 및 흡착 에너지를 나타낸다. 일반적으로 non-selective site에 비해 selective site에서 보다 강한 interaction이 작용하기 때문에 $k_{s,i}$ 값이 $k_{ns,i}$ 값보다 더 크다. 반면에 q_e 값은 q_{ns} 에 비해 작은 값을 가진다[11-13].

식 (4)는 에너지 차원에서의 불균일한 표면 흡착을 다루는 Freundlich equation이며, a_i (g·kg⁻¹)와 $1/n$ 은 각각 Freundlich affinity parameter 및 exponential Freundlich coefficient이다[14,15].

이러한 3가지의 adsorption equilibrium model의 parameter들은 GA(genetic algorithm)을 통해 구하였다. Initialization, crossover, mutation, elitism 과정을 거쳐 값들을 구하도록 MATLAB 7.0에서 프로그래밍 하였는데, 식 (6)을 목적함수로 두어 실험 데이터와의 오차가 최소가 되는 값을 선정하였다.

$$F = \sum_{i=1}^N (q_{cal,i} - q_{exp,i})^2 \quad (6)$$

N은 fitting하기 위한 실험 데이터의 개수를 나타내며, 40 °C와 50 °C 실험 결과를 바탕으로 isotherm parameter를 구하기 때문에 N의

Table 2. Standard deviation value for each isotherm model

Component	Isotherm	Standard deviation (σ)
Acetic acid	Langmuir	0.8587
	Bi-Langmuir	0.8407
	Freundlich	1.8712

값은 20이다. 그리고 GA를 통해 얻은 각각의 Langmuir, Bi-Langmuir, Freundlich equation model의 standard deviation value는 식 (7)을 통해 구하였다.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (q_{cal,i} - q_{exp,i})^2}{N - P}} \quad (7)$$

N은 식 (6)에 쓰인 변수와 같은 것으로 실험 데이터의 개수를 나타내며, P는 fitting한 각각의 isotherm model의 parameters 개수를 의미한다. 즉, Langmuir model에서는 P가 3, Bi-Langmuir model에서는 P가 6, Freundlich model에서 P값은 3을 가진다. 그리고 각 isotherm model에 따른 standard deviation value는 Table 2에 나타내었다.

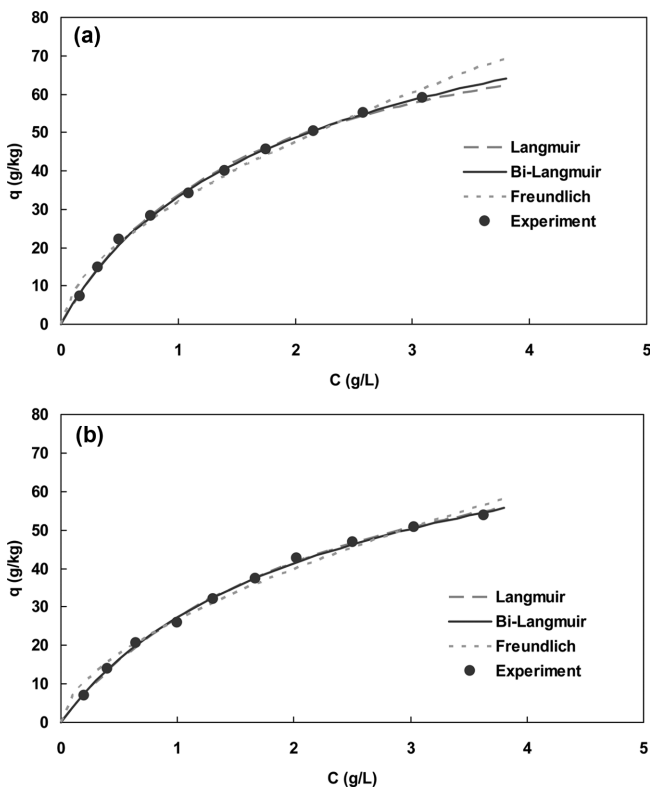


Fig. 1. Comparison of the fit of various isotherm equations for the adsorption of acetic acid on activated carbon. (a)40 °C, (b)50 °C.

Table 3. Parameters of Langmuir, Bi-Langmuir, and Freundlich isotherms

Isotherm	Parameters					
Langmuir	q_s		k_{40}		k_{50}	
	89.6777		0.5987		0.4313	
Bi-Langmuir	q_{ns}	q_s	$k_{ns,40}$	$k_{s,40}$	$k_{ns,50}$	$k_{s,50}$
	65.8855	64.2494	0.0850	0.7787	0.0530	0.5966
Freundlich	a_{40}		a_{50}		n	
	31.7570		26.5802		1.7064	

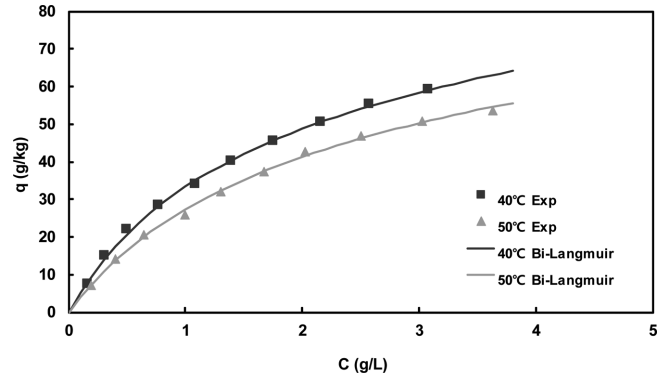


Fig. 2. Bi-Langmuir isotherms of acetic acid onto activated carbon at different temperatures.

온도에 따른 각 물질의 실험데이터와 isotherm을 적용하여 fitting한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 Langmuir, Bi-Langmuir, Freundlich model 모두 실험결과와 비슷한 경향을 보였다. 이 세 종류의 isotherm model 중 Bi-Langmuir model이 가장 잘 일치하는 경향을 보였고, 그 다음은 Langmuir model이 잘 일치하는 경향을 보여주었다. Freundlich model의 경우는 앞의 두 model보다는 더 큰 deviation을 보였다. 이와 같은 경향은 Table 2의 standard deviation 결과에서도 확인할 수 있다.

온도에 따른 흡착 거동을 비교하기 위해 실험 데이터와 가장 근접하게 일치한 Bi-Langmuir model을 적용하여 fitting한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 아세트산이 온도가 증가함에 따라 동일한 solution의 농도에서 활성탄에 흡착하는 물질의 양이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 아울러 Table 3에 나타낸 Langmuir equilibrium parameter와 Freundlich affinity parameter 값이 온도가 증가함에 따라 감소함을 확인하였다. 이 결과는 활성탄상에서의 아세트산 흡착이 발열흡착과정임을 의미한다.

4. 결 론

활성탄에 대한 아세트산의 흡착 실험을 313.15, 323.15 K에서 실시하였다. 그리고 실험 데이터 결과를 바탕으로 genetic algorithm을 사용하여 Langmuir, Bi-Langmuir, Freundlich isotherm model의 parameter를 구하였다. 실험 데이터와 isotherm model을 함께 fitting 해 보았을 때, Bi-Langmuir model이 실험 결과를 가장 잘 설명해 주는 것으로 확인되었다.

감 사

본 연구는 미래창조과학부의 지원으로 수행한 중견연구자 지원사업(NRF-2012R1A2A2A01019790)의 연구결과입니다.

References

1. Xie, Y., Phelps, D., Lee, C. H., Sedlak, M., Ho, N. and Wang, N. H. L., "Comparison of Two Adsorbents for Sugar Recovery from Biomass Hydrolyzate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 6816-6823(2005).
2. Xie, Y., Chin, C. Y., Phelps, D., Lee, C. H., Lee, K. B., Mun, S. and Wang, N. H. L., "A Five-Zone Simulated Moving Bed for the Isolation of Six Sugars from Biomass Hydrolyzate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 9904-9920(2005).
3. Lee, J. W., Jung, H. J., Moon, H. and Moon, I. S., "Adsorption Equilibria of Maltooligosaccharides on Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.*, **37**(6), 890-896(1999).
4. Jin, Y., Choi, D. K. and Row K. H., "Adsorption Isotherms of Caffeine on Molecular Imprinted Polymer," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(4), 816-818(2008).
5. Langmuir, I., "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2221-2295(1916).
6. Ruthven, D. M., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes," John Wiley & Sons., NewYork, 1984.
7. Kim, J. K., Abunasser, N., Wankat, P. C., Stawarz, A. and Koo, Y. M., "Thermally Assisted Simulated Moving Bed Systems," *Adsorption.*, **13**, 579-584(2005).
8. Jin, W. and Wankat, P. C., "Thermal Operation of Four-Zone Simulated Moving Beds," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 7208-7220(2007).
9. Al-Muhtaseb, S. A., Abu Al-Rub, F. A. and Al Zarooni, M., "Adsorption Equilibria of Nitrogen, Methane and Ethane on BDH Activated Carbon," *J. Chem. Eng. Data.*, **52**, 60-65(2007).
10. Graham, D., "The Characterization of Physical Adsorption Systems. I. The Equilibrium Function and Standard Free Energy of Adsorption," *J. Phys. Chem.*, **57**, 665-669(1953).
11. Jacobson, S., Golshan-Shirazi, S. and Guiochon, G., "Chromatographic Band Profiles and Band Separation of Enantiomers at High Concentration," *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6492-6498(1990).
12. Jacobson, S., Golshan-Shirazi, S. and Guiochon, G., "Isotherm Selection for Band Profile Simulations in Preparative Chromatography," *AIChE J.*, **37**, 836-844(1991).
13. Fornstedt, T., Sajonz, P. and Guiochon, G., "Thermodynamic Study of an Unusual Chiral Separation. Propranolol Enantiomers on an Immobilized Cellulase," *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1254-1264(1997).
14. Freundlich, H. M. F., "Over the Adsorption in Solution," *Z. Phys. Chem.*, **57**, 385-471(1906).
15. R. Sips., "On the Structure of a Catalyst Surface," *J. Chem. Phys.*, **16**, 490-495(1948).
16. Alzaydien, A. S. and Manasreh, W., "Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Phenol onto Activated Phosphate Rock," *Int. J. Phys. Sci.*, **4**, 172-181(2009).
17. Mittal, A., Kurup, L. and Mittal, J., "Freundlich and Langmuir Adsorption Isotherms and Kinetics for the Removal of Tartrazine from Aqueous Solutions using Hen Feathers," *J. Hazard, Mater.*, **146**, 243-248(2007).
18. Gueu, S., Yao, B., Adouby, K. and Ado, G., "Kinetics and Thermodynamics Study of Lead Adsorption onto Activated Carbons from Coconut and Seed Hull of the Palm Tree," *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **4**, 11-17(2007).