

X 및 Y 제올라이트에 대한 혼합크실렌의 선택적 흡착성질

신창수 · 임선기

한국과학기술원 화학공학과

(1984년 8월 30일 접수, 1984년 10월 17일 채택)

Selective Adsorption of Mixed Xylenes over X and Y Zeolites

Chang-Soo Shin and Son-Ki Ihm

Department of Chemical Engineering

Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received 30 August 1984; accepted 17 October 1984)

요 약

X-및 Y-제올라이트를 K^+ 및 Ba^{++} 로 이온교환하여 크실렌 이성체들의 선택적 흡착성질을 파과 곡선의 측정을 통하여 조사하였다. 그중 KY-제올라이트가 p-크실렌에 대한 선택성이 가장 좋았는데, 이는 KY-제올라이트의 산성도가 감소되었기 때문으로 보인다. 또한 흡착온도, 수분함량들의 선택도에 미치는 영향도 함께 검토되었다. KY-제올라이트에 대한 흡착 평형 상수는 p-크실렌이 가장 크게 나왔고 흡착열은 같은 크기범위임이 측정되었다.

Abstract — Selective adsorption of xylene isomers was investigated by measuring the breakthrough curves for the X- and Y-zeolites ion-exchanged with K^+ and Ba^{++} . KY-zeolite showed the best sorption selectivity for p-xylene due to its reduced acidity. Also the effects of adsorption temperature and moisture contents on the selectivity were discussed. The adsorption equilibrium constant of p-xylene was the largest and the heats of adsorption for each xylene isomer were estimated to be roughly the same.

1. 서 론

세 가지의 크실렌 이성체들의 혼합물에서 p-크실렌을 고순도로 분리해 내는 것은 이성화공정과 더불어 공업적으로 매우 중요하다. 크실렌 이성체들은 비점차이가 매우 작아서 (p-크실렌 = 138.4°C, m-크실렌 = 139.1°C) 증류에 의한 방법은 불리하며, 융점차이는 비교적 커서 (p-크실렌은 13.3°C, m-크

실렌은 -47.9°C, o-크실렌은 -25.2°C) 결정화 방법은 가능하나 공용 화합물의 형성으로 p-크실렌의 회수율이 60%를 넘지 못한다. 1970년대에 들어서 UOP (Universal Oil Product)에서 PAREX 공정을 개발하였는데, 이는 화자사이트형 제올라이트가 p-크실렌에 대하여 갖는 선택적 흡착능력을 향류식 연속 Simulated Moving Bed 공정으로 활용하여 p-크실렌의 회수율을 99.5%까지 상승시켰다[1].

그러나 화자사이트형 제올라이트의 선택적 흡착성질에 대한 기초연구는 공표되지 않고 있어 이에대한 독자적 연구가 필요한 실정이다.

본 논문에서는 X 및 Y 제올라이트를 사용하여, 이를 K^+ 및 Ba^{++} 양이온으로 치환하고, p-크실렌에 대한 흡착 선택성을 조사하고자 한다. 먼저 고정층 흡착탑에 대한 파과곡선을 검토하여 이성체의 조성과 온도에 따른 영향을 규명한다. 그리고 가장 선택성이 좋은 경우에 대하여 회분식 실험을 통한 흡착 평형관계를 조사한다.

2. 흡착 선택성에 영향을 주는 인자

실리카와 알루미늄의 사면체 구조가 모여서 형성된 결정이 제올라이트이며, 이들 사면체 사이의 공간을 작은 물질은 통과하고 큰 물질은 통과하지 못하는 소위 분자체(molecular sieves) 효과를 가지게 되는데, 이것이 제올라이트가 흡착제로 널리 쓰이는 주요 이유중에 하나이다. 그러나 방향족 탄화수소의 분리에 있어서, 특히 이성체간의 분리는 이성체 분자들의 크기 차이에서 생기는 분자체 효과 보다는 오히려 흡착제와 이성체와의 전기 화학적 친화력의 차이에 의하여 영향을 받는다(2-3). 이 친화력의 차이는 결국 어느정도 산성도의 차이로 설명될 수 있는데, 크실렌 이성체들 중에서 m-크실렌이 가장 염기성이 크고 p-크실렌이 가장 염기성이 작기 때문에(4, 5) p-크실렌을 선택적으로 흡착시키기 위해서는 제올라이트를 염기로 전처리 하는것이 선결조건이다(6). Seko(7)에 의하면 제올라이트에 교환된 금속 양이온의 크기가 작고 원자가가 클수록 제올라이트의 산성도가 커지고, p-크실렌에 대한 선택성은 감소하며, Si/Al 비율이 증가하면 산성도가 감소하여 p-크실렌의 선택성은 증가한다는 것을 보였다. 그밖에 수분함량에 따라 Brönsted 및 Lewis산의 분포에도 영향을 미친다. 흡착공정에 사용되는 탈착제는 흡착제와의 친화력이 다음순서를 만족하는 것이 좋다고 알려져 있다.

p-크실렌 > 탈착제 > 0- 및 m-크실렌

3. 실험

3-1. 재 료

흡착제는 Strem Chemical의 Na^+ 이온형 X 및 Y 제올라이트로서 1/16" pellet 형태의 것이었고, KCl은 Kanto Chemical, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 은 Shimakyu Chemical, 그리고 $AgNO_3$ 는 Waco Chemical의 것을 사용하였다.

3-2. 양이온 교환

본 실험에서 사용된 양이온은 K^+ 와 Ba^{++} 이며 이들은 1M KCl 및 0.5M $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 수용액으로 부터 얻어졌다. KCl(또는 $BaCl_2$) 수용액 일정량에 제올라이트를 넣은 뒤 80°C로 2일 동안 방치하면서 이온교환을 하였고, 이런 절차를 4회 반복하였다. 수용액을 바꿀때에는 제올라이트에 묻어있는 이온이 다 제거될 때까지 세척하였고, 이때 0.1N $AgNO_3$ 로 적정하여 $AgCl$ 의 침전형성 여부로 잉여이온의 유무를 확인하였다. 실험전후의 용액 및 증류수로 세척한 후의 용액의 금속이온 농도를 원자흡수 분광기(Atomic Absorption Spectrophotometer)로 분석하여 교환된 금속이온의 양을 결정하였다.

3-3. 파과곡선(Breakthrough Curve) 측정

흡착탑은 내경 5.7mm, 높이 31cm의 수직 유리관을 사용했으며, 여기에 180°C에서 30시간 건조시킨 제올라이트를 충전시킨뒤 공기중의 수분 흡착량을 최소로 하기 위해 아스피레이터를 사용해서 짧은 시간에 톨루엔을 포화시켰다. 톨루엔이나 혼합크실렌은 시린지 펌프를 사용, 0.2ml/min의 유량으로 공급되며, 4-way밸브를 통하여 흡착탑 입구로 보내진다. 단, 이때 충전된 제올라이트는 1/16" pellet을 분해하며 30-50 mesh 크기의 것을 사용하였다. 먼저 톨루엔의 공급을 중단하고 혼합크실렌을 계단 입력(Step input)으로 주입시키면서 톨루엔을 탈착시키고 이에따른 흡착탑 출구에서의 크실렌 이성체 및 톨루엔의 농도변화를 가스크로마토 그래피로 분석하였다.

한편 p-크실렌에 대한 선택성이 제일 컸던 90% K^+ 로 이온교환된 Y 제올라이트에 대하여 수분함량을 변화시켜서 파과곡선에의 영향을 비교하였다. 수분함량은 건조시간을 1, 3, 5일로 각각 유지했을 때의 값으로 결정되는데, 이때 수분함량은 350°C 및 10^{-3} torr에서 30시간 건조한 시료의 무게를 수분이 전혀없는 값으로 가정하고, 정해진 시간동안

건조시킨 각시료의 무게와의 차이로서 결정할 수 있다.

3-4. 평형 흡착량의 측정

파과곡선 측정실험에서 가장 좋은 선택성을 보인 K^+ 로 90% 치환된 Y 제올라이트에 대하여 회분식 흡착실험을 행하였다. 일정량의 이소옥탄으로 희석시킨 크실렌의 각 이성체 용액에 제올라이트를 넣은 뒤 교반시키면서 평형상태 때의 용액농도를 가스크로마토그래피로 분석하여 단위 제올라이트양에 흡착된 크실렌의 양을 구하였다. 소량의 크실렌을 첨가해서 앞의 과정을 반복함으로써 용액의 농도 변화에 따른 흡착량의 변화를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 파과곡선에 대한 고찰

Feed의 각 이성체 조성은 0-; m-; p-크실렌이 1:1:1의 비율로 하였으며 파과곡선의 크실렌 좌표축은 출구에서의 크실렌 이성체 각각의 양을 feed의 크실렌 각각의 이성체의 양으로 나눈 것이다. 따라서 p-크실렌에 대한 파과곡선이 0- 및 m-크실렌의 그것과 겹치지 않고 떨어져 있을 수록 흡착 선택성이 좋은 것이다.

원래 Na^+ 로 치환되어 있는 X 및 Y제올라이트는 산성이 너무 강하여 p-크실렌에 대한 선택성이 없음이 잘 알려져 있다. 그림 1 및 그림 2에 나타난 바와같이 X제올라이트에 대해 K^+ (또는 Ba^{++})로 이온교환한 것은 이온 교환정도에 관계없이 p-크실렌에 대한 선택성은 거의 나타나지 않았다. 그러나

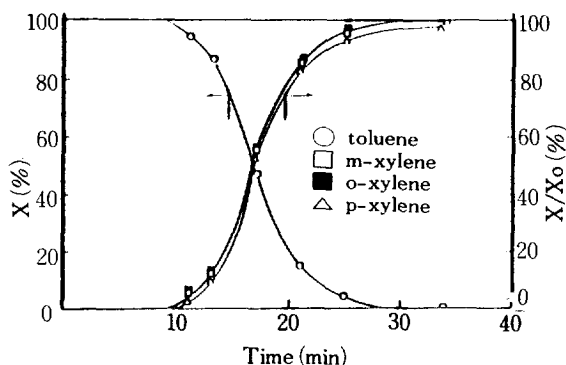


Fig. 1. Breakthrough curves for the (1/1/1) mixture of xylene isomers over KX-zeolites.

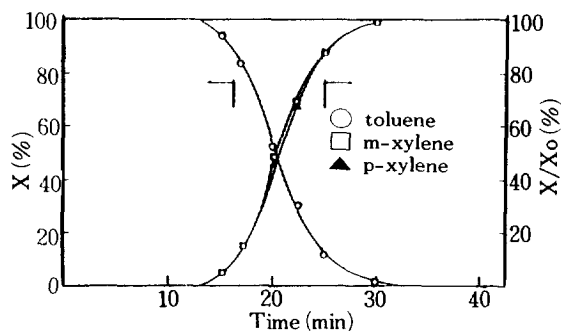


Fig. 2. Breakthrough curves for the (1/1/1) mixture of xylene isomers over BaX-zeolites.

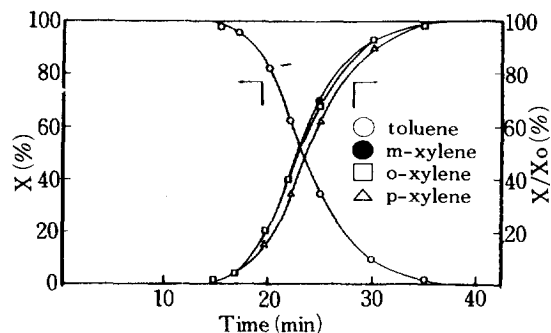


Fig. 3. Breakthrough curves for the (1/1/1) mixture of xylene isomers over BaY-zeolites.

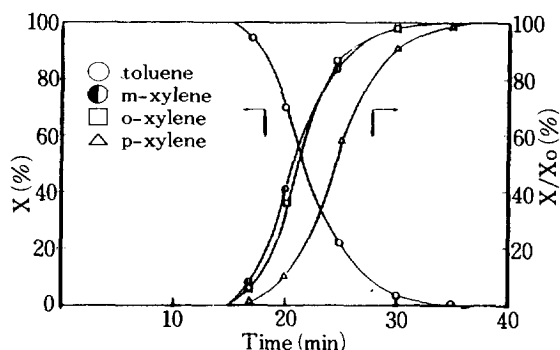


Fig. 4. Breakthrough curves for the (1/1/1) mixture of xylene isomers over K-Na 90-10 Y-zeolites.

Y제올라이트에 대하여, Ba^{++} 로 이온교환한 결과 그림 3에서와 같이 약간의 선택성을 보이나, K^+ 로 이온교환한 것은 그림 4와 같이 상당히 좋은 선택성을 보여주고 있다. 따라서 KY-제올라이트에 대하여 K^+ 의 이온 교환정도, 흡착온도 및 혼합 크실렌의 성분수에 따른 영향을 살펴보면 다음과 같다.

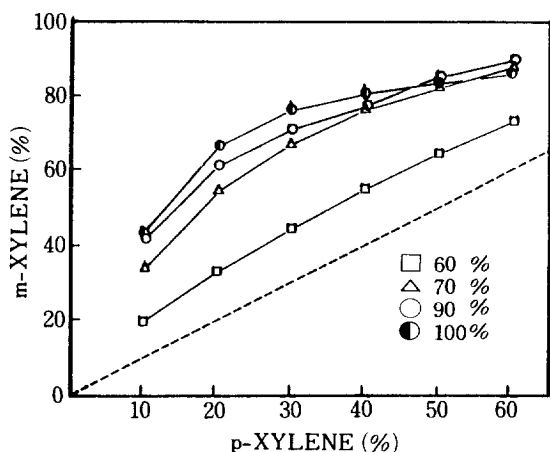


Fig. 5. Sorption selectivity of p-xylene with m-xylene with varying degree of K⁺ ion exchange.

다만 모든 경우에 대하여 m- 및 o-크실렌의 선택성은 비슷하여 m-크실렌만의 결과를 나타내었다.

* 양이온 교환에 따른 영향 : K⁺의 이온 교환정도를 60, 70, 80, 90 및 100%로 증가시키기에 따라, 그림 5에서와 같이 p-크실렌에 대한 선택성이 증가하였다. 그림 5는 파과곡선의 물질전달 영역에서 각 이성체의 조성을 다시 그린 것으로 점선은 feed의 조성을 나타낸다. 이와같이 K⁺로 치환하여 선택성을 나타내는 것은 제올라이트의 산성도가 감소된 결과라고 생각된다. Ba⁺⁺의 경우에는 Na⁺두 개당 Ba⁺⁺한 개가 교환되고 이때 교환되는 이온은 소위 Type I 자리(site)를 우선적으로 다 채우고 Type II 자리를 채우게 되므로 Type II 자리, 즉 supercage내에서의 Ba⁺⁺가 상대적으로 적어진다. Type II에 존재하는 양이온은 제올라이트와 크실렌사이의 상호작용에 영향을 미치므로 Ba⁺⁺의 경우는 K⁺의 경우보다 이러한 상호작용의 영향이 적어서 p-크실렌의 선택성이 감소된 것으로 보인다. Moore와 Katzer [8]는 방향족 탄화수소의 π -전자운과 제올라이트의 Type II 자리에 있는 양이온 사이에서 상호인력이 선택성에 큰 영향을 미친다고 제안하였다. 뿐만 아니라 K⁺와 Ba⁺⁺이온의 크기에 따른 분자체 효과와 전기장의 세기가 달라진다는 것도 선택성의 차이를 설명하는 요인중의 하나일 것이다.

* 온도에 따른 영향 : 역시 90% KY 제올라이트에 대하여 25°C, 50°C, 75°C 및 95°C에서의 선택성 화학공학 제23권 제1호 1985년 2월

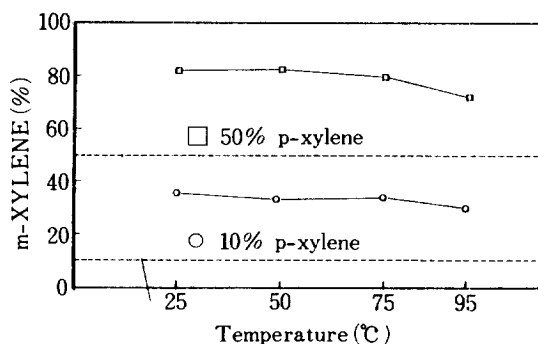


Fig. 6. Temperature effect on the sorption selectivity with p-xylene feed compositions of 10% and 50%.

을 조사하였다. 그림 6에 나타난 바와같이 온도 변화에 따른 선택성의 변화는 거의 보이지 않고 있다. 이것은 온도가 올라가면 흡착속도는 늦어지나 흡착 평형상수에 대한 효과, 특히 각 이성체들의 흡착열의 차이가 그리 큰 것이 아닌 때문일 것으로 보인다. 물론 흡착열의 차이나, 흡착 평형 상수만으로는 속도과정인 파과곡선의 상태를 완전히 설명할 수 없는 것이며, 흡착탑 내에서의 유체 역학적 변화에 따른 영향을 검토해야 할 것이다. 본 논문의 결과는 0.2ml/min의 유량과 앞에서 언급된 흡착탑에 대한 것임을 부언해 둔다.

* Feed의 성분수 : 각 크실렌 이성체 단일 성분을 feed로 하여 각각의 파과곡선을 구한 결과 서로 비슷한 양상을 보였으며, 세 이성체 각각의 파과곡선을 겹쳐보면 feed가 3성분 일때의 파과곡선과 전혀 다르게 나타난다. 한편 feed를 o-크실렌과 p-크실렌, 그리고 m-크실렌과 o-크실렌의 2성분으로 하여 파과곡선을 구하였다. 그림 7

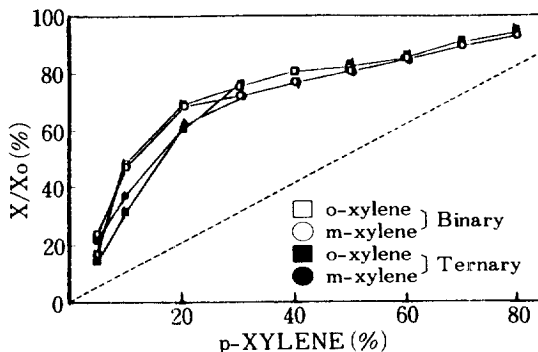


Fig. 7. Comparison of the sorption selectivity for the binary and ternary systems.

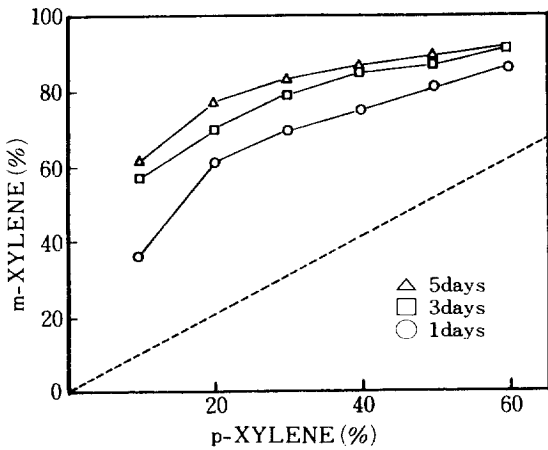


Fig. 8. Sorption selectivity of p-xylene with m-xylene with varying periods of drying.

은 2성분계와 3성분계와의 선택성을 보여주고 있는데, 역시 o-크실렌과 m-크실렌은 큰 차이가 없고 p-크실렌의 농도가 작은 부분에서는 2성분계가 더 높은 선택성을 보여주고 있음을 알 수 있다. 이것은 단일성분의 흡착때와는 달리 여러 성분이 흡착할 때에는 흡착물질 사이에 경쟁적 흡착이 일어나며 Bulk에서의 농도에도 영향을 받으므로, 초기에는 선택성이 큰 물질이 우선적으로 흡착을 하지만 나중에는 상대적으로 Bulk에서의 농도차가 커지게 된 선택성이 작은 물질도 흡착을 하게 되어 단일 성분 흡착때 얻은 평형상승비보다는 작은 선택성을 갖게되기 때문이다.

*수분함량에 따른 영향: 앞의 실험에서는 건조를 180°C에서 30시간동안 행하였으나, 온도는 그대로 하고 건조시간을 1, 3, 5일로 변화시켰다. 건조전의 수분 함량은 23%였으며, 건조후에는 각각 9%, 6.2%, 4.6%로 감소하였다. 그림 8에 나타난 바와같이 건조 시간이 길수록, 즉, 수분함량이 적을수록 p-크실렌에 대한 선택성이 현저히 증가함을 알 수 있다. 이는 수분함량의 감소로 Brönsted산이 적어지고 제올라이트의 산성도가 떨어져서 흡착 선택성이 향상되었기 때문이라고 생각된다.

4-2. 등온 흡착 평형

K*로 90% 치환된 Y제올라이트에 대하여 크실렌

이성체 각각에 대한 흡착 평형을 측정하였다. 이성체 각각에 대한 단순한 Langmuir 식의 상관관계는 좋지 않았다. 따라서 단분자에 의한 단일 자리(site)에의 흡착보다는 여러자리를 차지하는 흡착으로 가정하여 흡착평형 상수를 구하였다. 즉 평형상태에서 흡착 및 탈착속도가 같으므로

$$k_1 C (1-\theta)^n = k_{-1} \theta^n$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)^n = KC \quad \left(\text{단 } K = \frac{k_1}{k_{-1}}\right)$$

윗식에 따라 $\theta/(1-\theta)$ 와 이성체 농도 C를 대수좌표에 선형 상관관계로 그려서 그 기울기와 절편으로부터 각 온도에 대한 흡착 평형상수를 구하면 표 1과 같이 p-크실렌의 값이 o-나 m-크실렌의 것보다 훨씬 크게 나타남을 알 수 있다.

Table 1. Adsorption equilibrium constants for xylene isomers.

Temperature (°C)	p-xylene	m-xylene	o-xylene
25	67.1	11.33	13.9
50	55.3	8.32	11.0
75	35.7	5.39	9.14

또한 각 온도에 따른 흡착평형 상수로부터 다음과 같이 흡착열을 구하였다. 즉,

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

흡착열은 p-, m- 및 o-크실렌에 대하여 각각 2.57 ± 0.031 , 3.04 ± 0.019 및 1.72 ± 0.002 kcal/mol 이었으며, 서로 비슷한 크기를 가지고 있어 과과곡선 결과로부터 얻은 선택성이 온도에 큰 영향을 받지 않는다는 점을 다소 설명하고 있다.

감사

본 논문은 한국과학재단의 연구비 지원으로 이루어 졌음.

NOMENCLATURE

C : Concentration of xylene isomer [mole/l]

ΔH : Enthalpy change of adsorption

k_1 : Adsorption rate constant

- k_{-1} : Desorption rate constant
 K : Adsorption equilibrium constant
 n : Adsorption site index
 R : Gas constant
 ΔS : Entropy change of adsorption
 T : Temperature [$^{\circ}\text{K}$]
 X : Relative mole ratio between inlet and outlet [%]
 θ : Fraction of surface coverage

REFERENCES

1. Broughton, D.: Chem. Eng. Prog., **73**, 49 (1977).
2. Satterfield, C. and Katzer, J.: Adv. Chem. Ser., **102**, 193 (1971).
3. Santacesaria, E., Gelosa, D., Picononi, D. and Danise, P.: J. Colloid Interf. Sci., **98**(2), 467(1984).
4. McCaulay, D. and Lien, A.: J. Am. Chem. Soc., **73**, 2013 (1951).
5. Kilpatrick, M. and Luborsky, F.: J. Am. Chem. Soc., **75**, 577(1953).
6. De Rosset, A.J., Neuzil, R.W., Tajbl, D.G. and Breband, J.M.: Separation Sci. Tech., **15**, 637 (1980).
7. Seko, M.: Oil and Gas J., **77**, 81 (1981).
8. Moore, R.M. and Katzer, J.R : AIChEJ, **18**, 816 (1972).