

AgNO₃/clay 흡착제에 대한 에탄/에틸렌의 흡착평형박종호[†] · 이혜경 · 한상섭 · 김종남 · 조순행한국에너지기술연구원 분리공정연구센터
(2002년 3월 20일 접수, 2002년 6월 12일 채택)Adsorption Equilibrium of Ethane/Ethylene on AgNO₃/clay AdsorbentJong-Ho Park[†], Hye-Kyung Lee, Sang-Sup Han, Jong-Nam Kim and Soon-Haeng ChoKorea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea
(Received 20 March 2002; accepted 12 June 2002)

요 약

질산은이 함침된 클레이 흡착제에 대해 283 K, 298 K, 313 K, 333 K에서 에탄과 에틸렌의 순수성분 흡착량을 측정하였으며 298 K와 313 K에서 이성분 흡착평형을 측정하였다. 에틸렌은 일가 은이온과 π -착합체를 형성하기 때문에 질산은이 분산되지 않은 클레이에서 보다 흡착량이 증가하였으며 에탄은 오히려 감소하였다. 에탄의 순수성분 흡착평형은 Langmuir 평형식으로도 잘 나타낼 수 있었으며 에틸렌은 Freundlich 평형식이나 물리흡착과 π -착합체 형성을 고려하는 혼성모델로 흡착 평형량을 잘 나타낼 수 있었다. 에탄과 에틸렌 모두 흡착량의 증가에 따라 흡착열의 감소를 보였으며 특히 에틸렌의 경우 흡착량이 1.2 mmol/g 이상에서는 에탄의 흡착열과 거의 비슷한 수치를 나타내었다. 이성분 평형 실험 결과 에탄은 클레이 표면에서 뿐만아니라 질산은에도 흡착하는 것으로 나타났지만 에탄은 질산은이 분산되지 않은 클레이 표면에서 에틸렌과 경쟁흡착하고 질산은 위에는 에틸렌만이 약한 화학흡착을 한다는 가정하에서 에탄과 에틸렌의 흡착평형량을 잘 예측할 수 있었다.

Abstract – Adsorption isotherms of ethane and ethylene at 283 K, 298 K, 313 K, and 333 K, and binary adsorption equilibria at 298 K and 313 K were measured on an AgNO₃/clay adsorbent. Since ethylene forms π -complex with mono valent silver ion, the amount adsorbed of ethylene on AgNO₃/clay adsorbent was larger than that on bare clay adsorbent while the amount adsorbed of ethane was smaller. Pure component adsorption isotherms of ethane were fairly well fitted even with the Langmuir model and those of ethylene were well fitted with the Freundlich model or a model accounting for both physisorption and chemisorption. Heats of adsorption of ethane and ethylene decreased with the increase of the amount adsorbed. Remarkably, the heat of adsorption of ethylene was similar to that of ethane above 1.2 mmol/g. Though the binary adsorption equilibria showed that ethane was adsorbed not only on the bare clay surface but also on silver nitrate, amounts adsorbed of ethylene and ethane were well predicted under the assumption that ethane and ethylene are competitively adsorbed on the bare clay surface and only ethylene is chemically adsorbed on the silver nitrate.

Key words: π -Complexation, Ethane, Ethylene, Adsorption Equilibrium, AgNO₃ Impregnated Clay

1. 서 론

에틸렌은 석유화학 제품 중 생산량이 가장 많고 가장 다양하게 활용되고 있는 기초 화학 제품이다. 이 에틸렌은 주로 에탄이나 나프타 크래커에서 열분해에 의해 생산되며 필연적으로 에탄과 에틸렌의 분리 공정이 수반된다. 현재 에탄과 에틸렌의 분리에는 심냉분리가 적용이 되고 있는데, 두 물질의 상대 휘발도 차이가 작기 때문에 에탄과 에틸렌의 분리를 위해 100단 이상의 증류탑에서 -25 °C, 320 psig 정도에서 운전한다. 따라서 두 물질의 분리에 많은 에너지가 소비되고 있다. 그 결과 에탄과 에틸렌의 분리 에너지를 줄일 수 있는 흡수분리공정, 막분리 공정, 흡착분리공정 등과 같은 대체 공정의 개발이 지속적인 관심의 대상이 되고 있다.

흡착분리공정을 이용한 에탄과 에틸렌 분리의 경우, 기존의 흡착제는 에탄이나 에틸렌에 대한 선택도가 상당히 낮아서 에너지 소비가 많고 복잡한 조작을 거쳐야 한다[1]. 최근에는 흡착 분리 공정의 성능 향상을 위하여 올레핀 성분과 금속이온간의 π -착합체 형성원리를 이용하여 올레핀 선택성을 향상시킨 흡착제에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. Carter 등[2], Huang[3], 그리고 Yang과 Kikkinnides[4]는 제올라이트 Na-A와 Na-X에 함유되어 있는 Na⁺ 이온을 Cu⁺, Ag⁺, 그리고 Cd⁺ 이온으로 치환한 올레핀 선택성 흡착제를 제조하였다. 그러나 이 흡착제들은 저압영역에서 가파른 흡착개형과 탈착 시의 이력현상이 문제가 되었다. Cheng과 Yang[5]은 CuCl을 γ -alumina, clay 등에 함침한 흡착제를, Padin과 Yang[6]은 AgNO₃를 SiO₂, MCM-41, γ -alumina에 분산한 흡착제를 개발하였다. 무기 흡착제 기질 외에 이온교환수지에 은이온을 치환한 흡착제에 대한 연구도 많이 수행되었는데 Hirai 등[7]은 아미노기를 가진 폴리스티렌 수지에 AlCuCl₄, AgAlCl₄를 함침하여 에틸렌 선택도를 증가시켰지만 흡착용량이 작고 흡착속도가 느린 단점이 있었다. Yang과

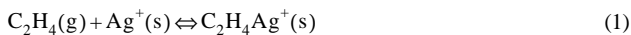
[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jongho@kier.re.kr

Kikkinnides[4]는 Amberlyst 15의 H^+ 를 Ag^+ 이온으로 이온교환 한 흡착제를 개발하였으며 Wu 등[8]은 이온교환수지 Amberlyst-35의 관능기에 존재하는 H^+ 를 Ag^+ 이온으로 치환한 흡착제를 개발하였다.

Cho 등은[9] $AgNO_3$ 를 클레이 기질에 분산하여 기존의 π -착합체 형성을 이용한 흡착제에 비해 에틸렌 선택도 및 흡착용량에서 우수한 흡착제를 선보였다. π -착합체 형성을 이용한 흡착제를 실제 상업적으로 응용하고자 할 때 공정의 설계나 운전을 위해서는 순수 성분 흡착평형 뿐만 아니라 이성분 흡착에 대한 정확한 평형 자료가 필요하다. 본 연구는 클레이 기질에 $AgNO_3$ 를 함침한 흡착제에 대한 에탄, 에틸렌의 순수 성분 흡착평형과 이성분 흡착평형에 대한 것이다. 순수 성분과 이성분 평형 실험을 통하여 에틸렌과 에탄의 흡착특성에 대해 알아보고자 하며 또한 다양한 흡착모델을 적용하여 이성분 흡착 평형을 잘 예측할 수 있는 모델을 도출하여 실제 공정 설계에 필요한 자료를 제공하고자 한다.

2. 이 론

Ag^+ 이온이나 Cu^+ 이온이 분산된 흡착제에서 올레핀 분자의 총 흡착량은 기질로 사용되는 흡착제에 대한 물리흡착과 금속 이온과 올레핀 분자의 π -착합체 형성에 의한 약한 화학흡착의 합으로 나타난다. 에틸렌 분자와 은이온 사이의 약한 π -착합체는 다음의 가역적인 반응의 결과이다.



위 반응의 평형 상수는

$$K_p = \frac{a_{C_2H_4Ag^+}}{(a_{Ag^+})(P_{C_2H_4})} \quad (2)$$

로 나타난다. 표면이 균일한 흡착제의 경우 위 반응의 결과에 따른 흡착 등온선은 Langmuir식으로 나타난다. 제올라이트에 은이온을 치환하는 경우 은이온이 치환되는 부분의 환경이 균일하기 때문에 에틸렌과 금속이온사이의 흡착에너지는 균일하여 Langmuir 평형식으로 π -착합체 형성에 따른 흡착을 해석할 수 있다[4]. 하지만 표면이 불균일 할 경우 위 반응의 결과로 나타나는 흡착등온선은 Langmuir 평형식으로는 정확하게 표현이 되지않는다. Unilan, Freundlich, 그리고 Langmuir-Freundlich 식들은 불균일한 표면에서의 흡착 거동을 예측하기 위하여 자주 사용되는 식들인데 그 형태는 아래와 같이 주어진다.

$$\text{Unilan: } q = \frac{q_m \ln \frac{1 + \bar{b} p e^s}{1 + \bar{b} p e^{-s}}}{2s}, \quad \bar{b} = b_o \exp\left(\frac{\bar{\epsilon}}{RT}\right), \quad s = \frac{\sqrt{3}\sigma}{RT} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich: } q = K p^n \quad (4)$$

$$\text{Langmuir-Freundlich (L-F): } q = \frac{q_m b p^n}{1 + b p^n} \quad (5)$$

Unilan식에서 $\bar{\epsilon}$, σ 는 각각 표면에너지의 산술평균과 분산을 나타낸다. 따라서 상수 s 는 흡착제의 에너지 불균일성을 나타내는 지표로 0일 경우에는 위 등온선은 Langmuir 식이 된다. Unilan 식은 흡착제의 흡착에너지 분포가 일정하고 각 흡착사이트에서의 흡착평형이 Langmuir 형태로 주어질 경우 이론적으로 유도되며 Freundlich 식과 L-F식도 실험적으로 얻어진 식이지만 흡착제가 특정 흡착에너지 분포를 가지는 경우 이론적으로 유도가 가능하다. 은이온이 분산되지 않은 흡착제 표면에서의 에틸렌의 흡착량이 Langmuir 식으로 잘 표현이 된다면 물리흡착과 화학흡착 사이트가 공존하는 흡착제에 대한 에틸렌의 흡착량은 다음과 같이 나타난다.

$$q = \frac{q_{mp} b_p P}{1 + b_p P} + q_c \quad (6)$$

위 식에서 q_c 는 화학흡착에 의한 에틸렌의 흡착량을 나타내는 것으로 Unilan, Freundlich, L-F 식등이 적용가능하다.

만일 π -착합체 형성에 따른 흡착량을 Unilan 식으로 나타내면 흡착 모델의 전체 상수는 5개가 된다. 따라서 몇 개의 상수를 고정하지 않으면 물리적인 의미가 있는 상수들을 구하기가 힘들다. 질산은이 분산되지 않은 표면에서 에틸렌과 에탄의 흡착은 거의 대부분 물리 흡착에 의해 이루어지는데 두 성분의 물리 화학적 성질이 유사하기 때문에 에틸렌의 물리흡착 정도는 에탄과 거의 유사할 것이므로 같은 물리 흡착상수를 사용할 수 있다[4].

2-1. 이성분 흡착

순수 성분 흡착평형 결과만으로 이성분계 흡착에 대한 예측이 가능한 모델로는 확장형 Langmuir 모델, 이상흡착상 이론등이 있다. 이상흡착상 이론은 Myers와 Prausnitz[10]에 의해 제안되었으며 이성분계에서는 아래의 식으로부터 각성분의 흡착량이 구해진다.

$$PY_i = p_i^o(\Pi)X_i \quad (7)$$

$$\Pi_1 = \Pi_2 \quad \Pi_i = \int_0^p \frac{q_i}{p} dp \quad (8)$$

$$\frac{1}{q_i} = \frac{X_1}{q_1(P_1^o)} + \frac{X_2}{q_2(P_2^o)} \quad (9)$$

$$q_i = q_i \times X_i \quad (10)$$

은이온이 함침된 흡착제에서 에탄은 주로 은이온이 분산되지 않은 클레이 표면에 흡착이 이루어지고 에틸렌은 은이온과 π -착합체를 형성함은 물론 클레이 표면에도 물리 흡착한다. 그러므로 물리적인 흡착이 이루어지는 클레이 표면에서는 에탄과 에틸렌이 경쟁적으로 흡착하고 질산은이 분산된 표면에서는 에틸렌만이 π -착합체 형성에 의해 흡착이 된다면 두 성분에 대한 흡착 평형량은 다음과 같이 나타날 것이다.

$$q_{C_2H_4} = \frac{q_{mp} b_p p_i}{1 + \sum b_{p,i} p_i} \quad (11)$$

$$q_{C_2H_6} = \frac{q_{mp} b_p p_i}{1 + \sum b_{p,i} p_i} + q_c \quad (12)$$

위 식들에서 클레이 표면에 대한 에탄과 에틸렌의 물리흡착은 Extended Langmuir 식으로 나타낼 수 있다고 가정하였다. 클레이 표면에서 에탄과 에틸렌의 물리 흡착상수가 같다면 이성분계에서 에탄의 흡착량은 에탄의 몰 분율에 따라 선형적으로 증가하는 양상을 보일 것이다. 그러므로 이성분 흡착평형에서 얻어진 실험 결과로부터 클레이 표면에서 에틸렌과 에탄이 실제 같은 물리 흡착 상수를 가지는지 알 수 있을 것이다.

3. 실험

3-1. 흡착제

에탄/에틸렌 분리용 흡착제 제조를 위해 클레이 기질(8-12 mesh)를 산 처리와 1차건조과정을 거친 후 폴리카보네이트수지를 함침시켰다. 고분자처리된 클레이 지지체를 실온에서 질산용액(클레이 1 g당 질산은 0.4 g)과 혼합하여 충분한 접촉시간 후 최종적으로 질소기체를 흘려주면서 200 °C에서 가열건조 하였다. 사용한 클레이 기질과 함침처리한 흡착제에 대한 기공분포, 평균기공크기, 표면적, 그리고 기공부피 등에 대한 변화를 확인하기 위하여 질소로 77 K에서 ASAP 2010 분석기(Micromeritics)를 사용하여 분석하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 질산은이 클레이 기질에 함침과정을 거침에 따라 평균기공크기가 작아질 뿐만 아

나라 기공부피 역시 약 절반으로 줄었으며, B.E.T. 표면적 역시 절반이하로 감소하였다.

3.2. 실험방법

에탄과 에틸렌의 순수 성분 흡착평형량과 이성분 흡착평형은 Fig. 1에 보인 부피법 흡착 평형 장치를 사용하였다. 순수 성분의 흡착평형 측정에는 reference cell쪽에 설치된 고정밀도 MKS 590 압력계를 사용하여 압력을 측정하였으며 sample cell의 온도는 항온 수조를 이용하여 조절하였다. 본 연구에 사용된 흡착제는 180 °C, 진공(10^{-6} torr)에서 10시간 이상씩 탈착하여 무게를 측정하였으며 이를 흡착평형 실험장치의 sample cell에 넣었다. 흡착평형 측정에 사용된 흡착질로는 에틸렌(Air products & Chemicals., 99.7%), 에탄(Air products & Chemicals., 99.5%)을 사용하였다. 흡착제를 충전한 후에는 고순도 헬륨을 이용하여 sample cell의 부피를 측정하였다.

순수 성분의 흡착 평형실험 방법은 3번 밸브를 잠근 상태에서 1번 밸브를 열어서 가스를 주입한 다음 압력과 온도를 기록하고 3번 밸브를 열어서 sample cell쪽으로 가스를 주입한다. 시간이 지남에 따라 압력의 변화가 적어지며 서서히 평형 압력에 도달한다. 10분간 sample cell의 압력변화가 0.2 mmHg 이하가 되면 평형에 도달한 것으로 간주하였다. 평형 압력에 도달한 다음 reference와 sample 쪽의 압력과 온도를 기록한다. 한 압력에서의 실험이 완료되면 3번 밸브를 잠근채 reference cell에 다시 가스를 주입하고 위의 순서를 되풀이한다. 이와 같은 방법을 반복하여 원하는 흡착압력까지 흡착평형실험을 수행하였다.

이성분의 흡착 평형 측정은 순수 성분의 흡착 평형 측정방법과 거의 동일하며 단지 평형에 도달하였을 때 sample cell 쪽의 농도를 G.C.를 이용하여 분석한다는 점에서 조금 다르다. 이성분 흡착 실험은 주어진 압력(900 mmHg)에서 에탄을 먼저 흡착시켜 평형에 도달한 다음 에탄의 흡착량을 구하고 그 중 일부분을 진공상태의 reference cell쪽으로 탈

착시킨다. 그런 다음 순수한 에틸렌을 원하는 전체 압력이 얻어지게 조금씩 주입한다. Sample cell 쪽의 압력이 원하는 압력에서 안정화되면 G.C.를 이용하여 sample cell 쪽의 농도를 분석한다. 이 농도가 원하는 범위 내에서 변화가 없으면 평형에 도달한 것으로 간주하였다.

4. 결과 및 토의

4-1. 순수 성분 흡착평형 및 흡착열

Fig. 2에 질산은 염을 함침 시키기 위해 사용된 클레이 기질과 질산염을 함침한 클레이 흡착제에 대한 에탄 및 에틸렌의 흡착 등온선을 비교하였다. Fig. 2에 보이는 것처럼 클레이 기질에서 에틸렌의 흡착량이 에탄의 흡착량 보다 조금 많은 것을 볼 수 있다. 이는 에틸렌의 분극성(polarizability)이 에탄의 분극성보다 조금 크기 때문이다[4]. Langmuir 평형식으로 각 클레이 기질에 대한 흡착평형량을 잘 예측할 수 있었으며 에탄과 에틸렌의 Langmuir 평형 상수를 Table 2에 나타내었다. 질산은이 함침된 클레이 흡착제는 함침된 질산은이 에틸렌과 선택적으로 π -착합체를 형성하기 때문에 순수 클레이 흡착제에서보다 상당히 큰 에틸렌 흡착량을 보인다. 이와는 반대로 에탄의 흡착량은 약 1/3로 감소하는 것을 볼 수 있다. 에탄의 흡착량 감소는 제조된 흡착제 비표면적의 감소에 일차적인 원인이 있으며 그와 더불어 질산은의 분산에 의해 클레이표면이 질산은으로 덮여지기 때문에 물리흡착이 잘 일어날 수 있는 클레이 표면이 줄어들기 때문이다. 그러나 질산은으로 덮여진 표면에서도 에탄의 물리흡착은 일어날 수 있다. Chen과 Yang[11]은 에탄과 은이온과의 흡착에너지를 확장형 Hückel 모델을 이용하여 계산적으로 구한 바 있는데 그 결과에 따르면 에탄과 은이온과의 결합에 의한 흡착열은 에틸렌에 비해 상당히 작지만 물리흡착을 일으키기에 충분함을 보이고 있다. 에탄의 흡착이 질산은이 분산되지 않은 표면에서만 이루어지는지 혹은 질산은이 분산된 표면에서도 일어나는지에 대한 해석은 이성분 흡착에서 조금 더 살펴보고자 한다.

Table 1. BET surface area, pore volume, and average pore size of substrate and AgNO₃ dispersed clay

	gAgNO ₃ /g support	Average pore diameter(Å)	B.E.T. surface area(m ² /g)	Pore volume(cm ³ /g)
Clay substrate	nil	40.3	391.5	0.42
AgNO ₃ /Clay	0.4	34.0	171.8	0.23

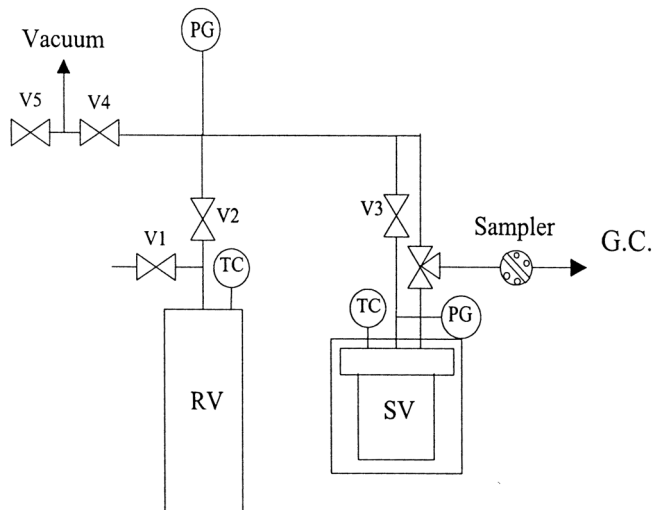


Fig. 1. Schematic diagram of adsorption experimental apparatus.

SV: Sample cell
RV: Reference cell
PG: Pressure gauge
TC: Thermocouple
V: Hand control valve

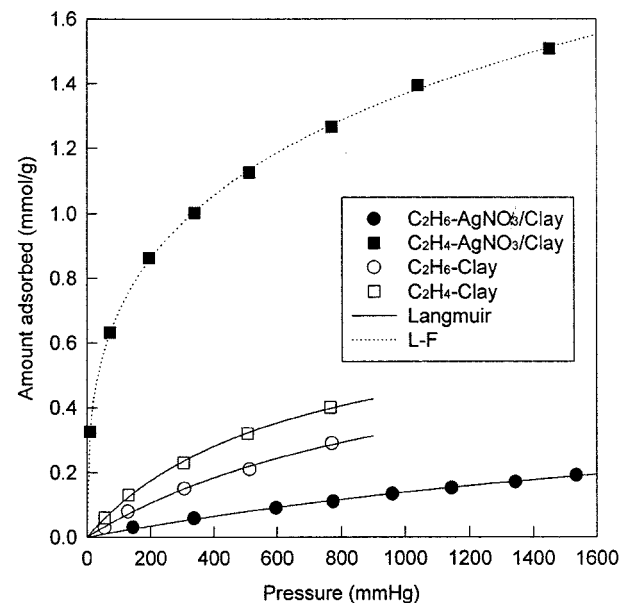


Fig. 2. Comparison of adsorption isotherms of C₂H₄ and C₂H₆ on the bare clay and AgNO₃/clay adsorbent at 298 K.

Table 2. Langmuir parameters of ethane and ethylene on clay substrate

	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
q _s (mmol/g)	0.73	0.72
b×10 ³ (1/mmHg)	1.57	0.857

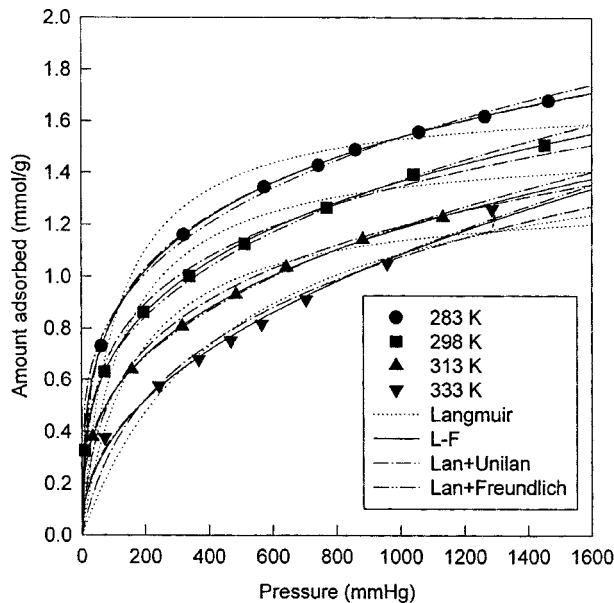
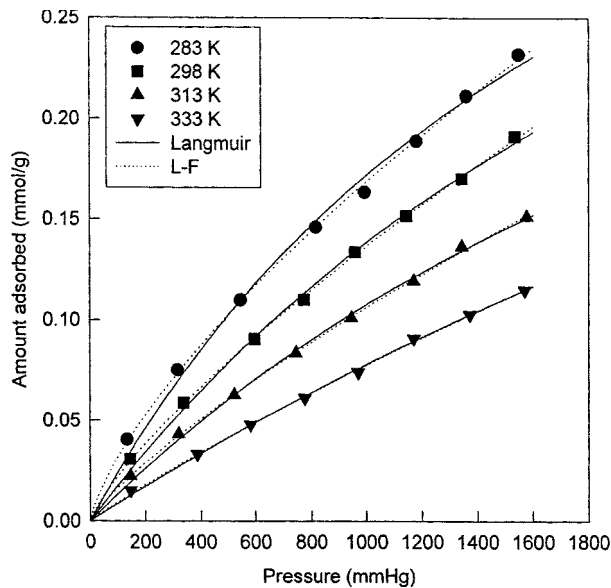
Fig. 3. Adsorption isotherms of C₂H₆ on AgNO₃/clay adsorbent.Fig. 4. Adsorption isotherms of C₂H₄ on AgNO₃/clay adsorbent.

Fig. 3과 4에 283 K, 298 K, 313 K, 333 K에서 에탄과 에틸렌의 흡착 등온선을 나타내었다. 에탄, 에틸렌 모두 일반적인 물리 흡착의 경우와 마찬가지로 온도의 증가에 따라 흡착량이 감소하는 것이 관찰된다. 에탄의 경우 실험 온도에서 거의 선형적인 흡착등온선이 얻어졌으며 Langmuir 평형식으로 흡착 평형을 잘 예측할 수 있었다. 아래의 식으로 계산한 실험치와 계산치의 상대오차는 Langmuir 평형식의 경우 최대 5%, L-F 평형식의 경우 2%였다. 에탄에 대한 Langmuir 평형 상수와 L-F 상수들을 Table 3에 나타내었다.

$$\text{ARD}(\%) = \frac{1}{N} \sum_i \frac{|q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}|}{q_{\text{exp}}} \times 100 \quad (13)$$

에틸렌의 흡착 평형은 Langmuir 모델보다는 Freundlich 모델이나 L-F 모델이 실험 결과를 더 잘 예측하였다. L-F 모델의 경우 얻어지는 흡착 상수들이 물리흡착의 상수들이 가지는 경향성과 조금 동떨어진다. 즉 포화 흡착량을 나타내는 q_m 값이 온도가 올라가면서 증가하는 경향성을

Table 3. Adsorption model parameters of ethane on AgNO₃/clay

Temp(K)		283	298	313	333
Langmuir	$q_m(\text{mmol/g})$	0.538	0.577	0.490	0.673
	$b \times 10^3 (1/\text{mmHg})$	0.468	0.315	0.281	0.131
	ARD(%)	5.0	3.9	3.5	3.0
L-F	$q_m(\text{mmol/g})$	4.03	3.90	2.74	1.34
	$b \times 10^3 (\text{mmHg}^{-n})$	0.261	0.140	0.133	0.0960
	$n(-)$	0.741	0.804	0.827	0.935
	ARD(%)	1.3	1.2	0.9	2.0

Table 4. Adsorption model parameters of ethylene on AgNO₃/clay

Temperature(K)		283	298	313	333
Langmuir	$q_m(\text{mmol/g})$	1.70	1.52	1.32	1.61
	$b \times 10^3 (\text{mmHg}^{-1})$	9.22	7.59	6.14	2.08
	ARD(%)	5.8	14.8	9.5	9.8
	$K(\text{mmol/g mmHg}^{-n})$	0.260	0.180	0.117	0.0461
Freundlich	$n(-)$	0.257	0.294	0.336	0.458
	ARD(%)	0.97	1.5	0.48	3.2
L-F	$q_m(\text{mmol/g})$	4.55	6.63	10.76	23.20
	$b \times 10^3 (\text{mmHg}^{-n})$	44.4	23.9	10.0	1.87
	$n(-)$	0.353	0.345	0.364	0.473
	ARD(%)	0.15	0.6	0.51	3.3
Langmuir + Unilan	$q_{mc}(\text{mmol/g})$	2.99	2.51	2.85	2.83
	$b_c \times 10^3 (1/\text{mmHg})$	0.585	0.822	0.262	0.292
	s	6.23	5.68	5.61	3.99
	ARD(%)	0.27	4.3	4.2	6.5
Langmuir + Freundlich	$q_{mc}(\text{mmol/g})$	0.305	0.203	0.131	0.0517
	n	0.217	0.261	0.306	0.430
	ARD(%)	1.48	2.6	0.9	2.9
Langmuir + L-F	$q_m(\text{mmol/g})$	2.44	2.99	4.19	37.6
	$b \times 10^3 (\text{mmHg}^{-n})$	78.3	52.5	25.9	1.33
	$n(-)$	0.404	0.375	0.375	0.439
	ARD(%)	0.16	0.5	0.45	3.0

나타내는데 이는 최소 좌승법을 이용하여 구한 상수가 물리적인 의미가 작아짐을 의미한다. 에틸렌의 흡착량을 흡착상수가 2개인 Freundlich 평형식으로 나타내어도 평균 상대오차 1.5% 이하로 표현이 가능한데 L-F 평형식은 이보다 평형상수를 하나 더 가지고 있기 때문에 기술적으로는 조금 더 정확하게 에틸렌의 흡착량을 표현할 수 있지만 평형 상수의 물리적 의미가 많이 희석된다.

질산은이 분산되지 않은 클레이 표면의 물리 흡착량과 π -착합체 형성에 의한 화학 흡착량을 가지는 혼성 모델로부터 에틸렌의 흡착량을 예측한 결과를 Fig. 4에 함께 나타내었다. π -착합체 형성에 따른 흡착량을 Unilan과 Freundlich 그리고 L-F식으로 나타낼 때 평형 상수를 Table 4에 나타내었으며 이 때 에틸렌의 물리흡착 상수는 에탄과 동일하게 설정하였다. 평형 상수의 수가 3개인 Unilan 식, 평형상수의 수가 2개인 Freundlich 식 모두 실험결과를 잘 예측하였지만 Freundlich 식을 사용하였을 경우가 실험결과와 오차가 더 적음을 알 수 있다.

Fig. 5에 흡착량에 따른 에탄과 에틸렌의 흡착량에 따른 흡착열을 나타내었다. 흡착열을 구하기 위하여 에탄과 에틸렌에 대해 실험 결과를 가장 잘 예측하는 L-F식을 적용하였다. 에탄의 경우 흡착열은 약 4,000~6,000 cal/mol 정도로 변화하는 것을 볼 수 있다. 에틸렌의 경우는 에탄에서보다 더 큰 흡착열의 변화가 관찰되었는데 에틸렌의 흡착량이 작은 경우에는 약 12,000 cal/mol 이상이고 흡착량이 1.0 mmol/g 이상에서는 약 6,000 cal/mol로 줄어드는 것으로 나타났다. 에틸렌의 경우 흡착량이 1.2 mmol/g 이상에서는 흡착열이 약 5,000 cal/mol로 에탄의 흡

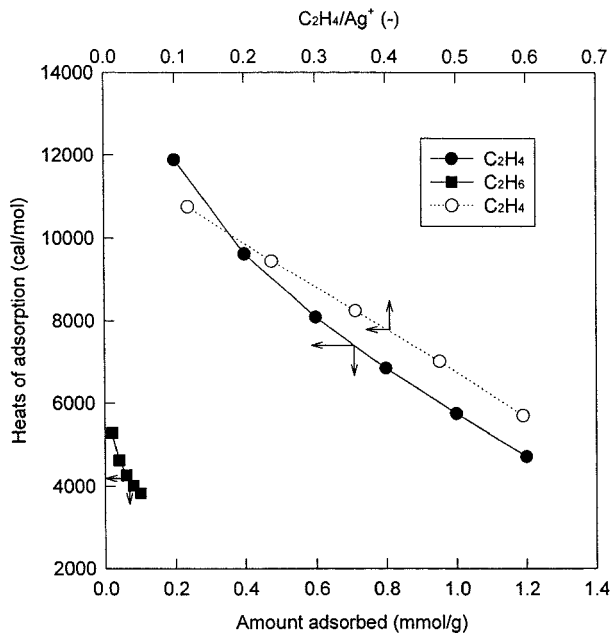


Fig. 5. Heats of adsorption of C₂H₄ and C₂H₆ with loading (filled symbols) and heat of adsorption of C₂H₄ with C₂H₄/Ag⁺ ratio (empty symbols).

작열과 거의 유사한 수치를 나타내었다. 즉 에틸렌의 흡착량이 일정 정도 이상이 되면 에틸렌과 은이온 사이의 π -착합체 형성은 상당히 저해된다. Fig. 5에는 은이온 한 개와 π -착합체를 형성하는 에틸렌의 평균 분자수에 따른 흡착열을 나타내었다. 은이온과 결합하는 에틸렌의 양은 물리흡착량과 π -착합체 형성에 의한 화학 흡착량 각각 Langmuir 모델과 L-F 모델로 나타낸 혼성모델로부터 π -착합체 형성정도를 나타내는 L-F 항으로부터 도출하였으며 흡착열은 그 L-F 식을 Clausius-Clapeyron 식에 대입하여 구하였다. Fig. 5로부터 은이온에 결합되는 에틸렌 분자의 평균 숫자가 많아짐에 따라 흡착열이 거의 선형적으로 감소함을 볼 수 있다. 또한 Fig. 5로부터 은이온 한 개에 에틸렌이 평균적으로 0.6개 정도 결합할 경우 흡착열은 약 6,000 cal/mol이 되는 것을 볼 수 있다. 분산된 질산은 중 흡착에너지가 높은 은이온부터 π -착합체를 형성할 것이기 때문에 이 결과는 분산된 질산은 중 약 60%가 π -착합체를 형성하게 되면 나머지 약 40%의 은이온들은 π -착합체 형성이 상당히 저해되는 것으로 해석이 된다.

에틸렌과 은이온과의 상호 작용이 약화되는 이유는 표면에 분산된 질산은의 분산구조, 기질로 사용된 클레이의 표면성질, 그리고 제조된 흡착제의 기공구조 등에 의한 것으로 생각된다. Yang 등[11]은 확장 Hückel 모델을 사용하여 다양한 배위수를 가지는 은이온과 에틸렌의 흡착에너지를 이론적으로 계산한 바 있는데 은이온의 배위수에 따라 에틸렌과 은이온 사이의 결합력이 상당한 차이를 보이는 것으로 보고하고 있다. 또한 Gui 등[12]은 염화제일구리 (CuCl) γ -알루미나에 함침한 흡착제에서 염화제일구리의 함침량이 증가함에 따라 구리이온의 배위수는 처음에 4이다가 5, 6으로 증가하고 배위수가 5, 6이 되면 구리이온에 에틸렌의 접근이 힘들어지는 steric hindrance 현상이 발생하기 때문에 에틸렌과 구리 이온사이의 π -착합체 형성이 상당히 어려워 질 수 있다고 하고 있다. 클레이 기질 표면은 O²⁻이온들로 덮여 있는데 hexagonal 구조에서 가운데 O²⁻가 하나 비어 있는 구조로 되어있다[13]. 따라서 hexagonal 구조의 가운데에 분산되는 은이온은 다른 부분에 비해 배위수가 높다. 이러한 클레이의 독특한 구조가 질산은 함침 시 다양한 배위수의 은이온이 표면에 형성되게 하는 원인이 되는 것으로 생각된다.

제조에 사용된 클레이 흡착제는 중기공 뿐만 아니라 미세기공도 상당

부분 존재하는 것으로 나타났다. Huang 등[14]은 염화제일 (AgCl)과 에틸렌의 π -착합체 형성 시 가장 안정한 상태에서 두 분자사이의 결합 길이를 계산한 바 있는데 그 결과에 따르면 안정한 상태에서 에틸렌 분자와 은이온 사이의 결합길이는 약 2.5Å 이었다. 따라서 미세기공에 분산된 질산은들은 에틸렌분자와 π -착합체 형성에 필요한 공간 확보와 공간내의 재배열에 어려움이 따를 것이고 결과적으로 π -착합체가 최적 구조에서 형성이 되지 않음으로 해서 이 부분에서 흡착될 때 흡착열은 낮은 값을 보일 것이다.

4-2. 이성분계 흡착평형

Fig. 6과 7에 900 mmHg에서 25 °C와 40 °C에서 에탄과 에틸렌의 이성분계 흡착평형실험 결과와 이론적으로 예측한 결과를 나타내었다. 에탄의 흡착량은 에탄의 기상 몰분율이 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하다가 기상의 에탄 몰분율이 거의 1에 접근하면 흡착량 증가폭이 이전의 선형적인 증가량보다 크름 볼 수 있다. 즉 에탄의 흡착량은 순수 성분으로 존재할 때보다 에틸렌이 기상에 존재하게 되면 크게 감소하고 이 후 에틸렌의 기상농도 증가에 따라 거의 선형적으로 감소한다. 에틸렌과 에탄의 순수 성분 흡착 평형을 잘 예측하는 L-F 모델과 함께 이상흡착상 이론을 적용하여 이성분 흡착 평형을 예측한 결과를 Fig. 6과 7에 나타내었다. Fig. 6과 7에서 보이듯이 이상흡착상 이론으로 예측된 에틸렌의 흡착량은 실제 실험치와 유사하다. 하지만 이상흡착상 이론을 적용하여 예측된 에탄의 흡착량은 실험에서 얻어지는 흡착량보다 상당히 작게 나타난다. 이는 이상흡착상 이론을 적용하면 상대적으로 강흡착성분인 에틸렌의 흡착에 의해 상대적으로 약 흡착성분인 에탄의 흡착이 억제되는 것으로 예측되기 때문이다. 즉 에탄과 에틸렌 사이의 경쟁 흡착에 의해 약흡착성분인 에탄의 흡착이 상당히 저해되는 것으로 예측된다. 이는 에탄과 에틸렌이 흡착제 전 부분에서 경쟁 흡착한다고 하는 가정인 이상흡착상 이론에 기본적으로 내재되어 있기 때문이다. 하지만 클레이 표면에 분산된 질산은 위에서는 상대적으로 강한 흡착인 에틸렌의 π -착합체 형성이 지배적으로 일어나고 질산은이 분산되지 않은 표면에서만 에탄과 에틸렌의 경쟁 흡착이 일어난다고 보는 것이 이성분 흡착평형을 해석하는데 도움이 될 것이다.

질산은이 분산되지 않은 클레이 표면에서 에탄과 에틸렌의 경쟁 흡착을 이해하기 위해서는 질산은 염이 분산되지 않은 클레이 표면에서 에틸렌의

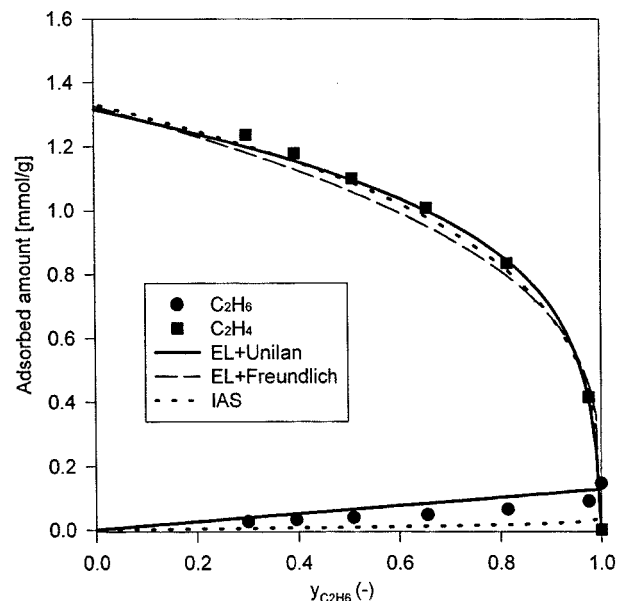
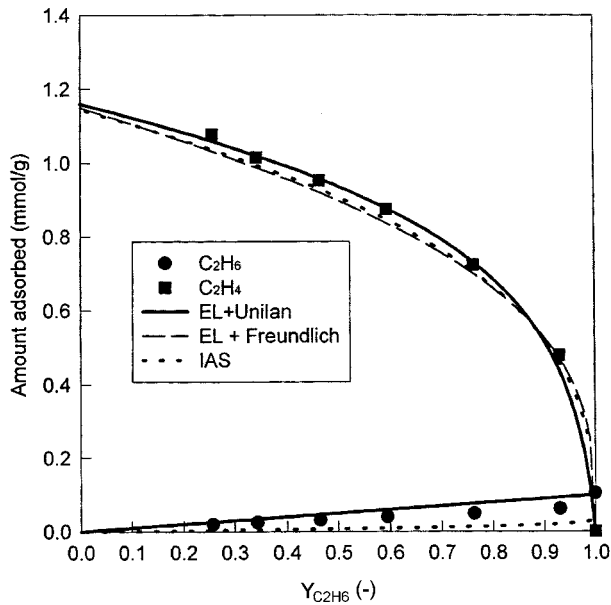


Fig. 6. C₂H₄/C₂H₆ binary adsorption equilibrium at 298 K.

Fig. 7. C_2H_4/C_2H_6 binary adsorption equilibrium at 313 K.

물리 흡착 상수를 알아야 하지만 실험적으로 그러한 상수들을 얻는 것이 불가능하기 때문에 에탄과 동일한 물리 흡착 상수들을 일반적으로 적용한다. 이러한 경우 에탄의 물리흡착량은 식 (11)에서 보이는 것처럼 각 성분의 몰분율 증가에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 나타난다. 실험적으로 얻어진 에탄의 흡착량을 보면 특정 몰분율 범위에서는 거의 선형적인 변화하는 것으로 관찰되었는데 이는 에탄과 에틸렌의 흡착이 같이 일어날 수 있는 부분 - 질산은이 분산되지 않은 클레이 표면 - 이 존재하고 이 부분에서 에탄과 에틸렌의 물리흡착 친화도가 거의 유사함을 나타낸다.

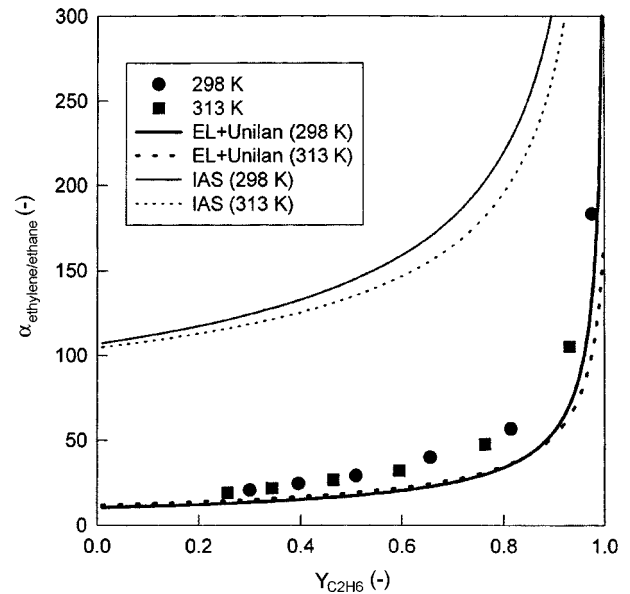
에탄 및 에틸렌의 이성분 흡착평형량을 혼성모델인 식 (11)과 (12)로 계산한 결과를 Fig. 6과 7에 나타내었다. 에틸렌의 순수성분 흡착에서는 약한 화학결합을 Freundlich나 L-F 식으로 해석하는 것이 더 정확하였으나 이성분 흡착에서는 Unilan식을 적용하는 것이 조금 더 나은 예측 결과를 보였다. 혼성모델을 이용하여 예측한 에탄 흡착량은 물리흡착 상수가 에틸렌과 같기 때문에 에탄의 몰분율에 따라 직선적으로 변화한다. 따라서 에탄이 질산은이 분산되지 않은 표면에서만 흡착한다는 가정으로는 에탄의 몰분율이 높은 부분에서 에탄의 흡착량이 급격히 감소하는 것을 설명하기는 어려우며 이는 특정 흡착점에서 경쟁 흡착이 강하게 일어난 것으로 해석되어야 한다. 즉 에탄이 분산력(dispersion force)에 의해 질산은 위에 흡착이 되었다가 π -착합체를 형성하는 에틸렌에 의해 탈착이 되는 것으로 해석되어야 한다.

흡착제의 성능 평가에 있어 특정 흡착질에 대한 절대 흡착량도 중요하지만 선택도도 중요하다. 제조된 흡착제의 에틸렌의 선택도는 다음으로부터 얻어진다.

$$\alpha_{C_2H_4/C_2H_6} = \frac{X_{C_2H_4}/X_{C_2H_6}}{Y_{C_2H_4}/Y_{C_2H_6}} \quad (14)$$

즉 선택도는 기상에서 에틸렌과 에탄의 몰비 대 흡착상에서 에틸렌과 에탄의 몰비를 나타낸다. 선택도가 높으면 강흡착성분의 농축이 쉬워진다는 것을 의미한다. 따라서 선택도는 강흡착 성분의 농축 공정에 사용되는 흡착제의 성능을 결정하는 중요한 지표 중의 하나이다.

제조된 흡착제의 에틸렌 선택도를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 보이는 것처럼 에틸렌 선택도는 에탄의 농도가 높을수록 즉 에틸렌의 농도가 낮을수록 높은 값을 보이다가 에틸렌의 농도가 높아지면 지수적으로 감소하는 것으로 나타났다. 또한 온도에 따라 에틸렌의 선택도는 거

Fig. 8. Selectivity of C_2H_4 over C_2H_6 on $AgNO_3/clay$.

의 변화가 없음을 볼 수 있다. 에틸렌의 약한 화학흡착과 물리 흡착을 분리하여 나타낸 혼성 모델식(EL+Unilan)으로부터 예측된 선택도는 실험으로 얻어지는 선택도보다 낮은 값을 나타내었는데 이는 이 모델식이 에탄의 흡착량을 실제보다 높게 예측하기 때문이다. 이외는 달리 흡착제의 전 부분에서 경쟁 흡착이 일어난다고 보는 이상흡착상 이론으로 얻어진 선택도는 실제 실험에서 얻어진 선택도보다 높게 나타나는데 이는 앞서 살펴보았듯이 이상흡착상 이론을 적용하면 강흡착성분인 에틸렌에 의해 에탄의 흡착이 상당히 저하되는 것으로 예측되기 때문이다.

5. 결 론

에틸렌과 π -착합체 형성을 통해 에틸렌을 선택적으로 흡착할 수 있는 흡착제로서 $AgNO_3$ 를 클레이 표면에 분산한 흡착제에 대해서 283 K, 298 K, 313 K, 333 K에서 에탄과 에틸렌의 순수성분 흡착량을 측정하였으며 298 K, 313 K에서 이성분 흡착평형을 측정하였다. 에틸렌은 질산은과 π -착합체를 형성하기 때문에 기질로 사용된 순수 클레이 흡착제에서는 얻을 수 없는 에틸렌 선택도를 얻을 수 있었다. 에탄의 순수성분 흡착평형은 Langmuir 평형식으로도 충분히 나타낼 수 있었으며 에틸렌은 Freundlich 평형식이나 물리흡착과 π -착합체 형성을 고려하는 혼성모델로 흡착 평형량을 잘 나타낼 수 있었다. 에탄과 에틸렌 모두 흡착량의 증가에 따라 흡착열의 감소를 보였으며 특히 에틸렌의 경우 흡착량이 1.2 mmol/g 이상에서는 에탄의 흡착열과 거의 비슷한 수치를 나타내었다. 이성분 평형 실험 결과, 에탄은 질산은이 분산되지 않은 클레이 표면에서만 흡착하는 것으로 보기 힘들고 질산은에도 흡착하는 것으로 해석되어야 함을 알 수 있었다. 질산은이 분산되지 않은 클레이 표면에서는 확장 Langmuir 식을 적용하고 질산은 위에서는 에틸렌의 화학흡착만 일어난다고 가정 한 혼성모델로 실험에서 얻어진 에탄과 에틸렌의 흡착평형량을 예측해 본 결과 에틸렌의 흡착량은 실험값과 유사하였으며 에탄도 어느 정도 잘 예측할 수 있었다. 흡착제의 에틸렌 선택도는 온도에 상관없이 거의 일정한 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 지원하에 이루어졌습니다.

사용기호

a_i	: activity of component I
α_{AB}	: selectivity of adsorbent
b	: Langmuir and L-F constants
K_p	: equilibrium constant of π -complexation
K	: Freundlich constant[mmol/g mmHg ⁻ⁿ]
n	: Freundlich and L-F constant
p	: pressure[mmHg]
p_i^o	: the pressure of ith component gives the same spreading pressure of mixture[mmHg]
q	: amount adsorbed[mmol/g]
q_{cal}	: amount adsorbed calculated[mmol/g]
q_{exp}	: experimental amount adsorbed[mmol/g]
q_m	: saturation amount adsorbed[mmol/g]
R	: gas constant[J/mol K]
T	: temperature[K]
X	: mole fraction at the adsorbed phase[—]
Y	: mole fraction at the gas phase[—]
Π	: reduced spreading pressure[mol/g]

하첨자

c	: chemical adsorption or π -complexation
p	: physical adsorption

참고문헌

1. Kumar, R., Golden, T. C., White, T. R. and Rockiki, A.: *Sep. Sci. Tech.*, **27**, 2157(1992).
2. Carter, J. L., Yates, D. J. C., Lucchesi, P. J., Elliott, J. J. and Kevorkian, V.: *The J. of Phy. Chem.*, **70**, 1126(1966).
3. Huang, Y. Y.: *J. Catalysis*, **61**, 461(1980).
4. Yang, R. T. and Kikkinnides, E. S.: *AIChE J.*, **41**, 509(1995).
5. Cheng, L. S. and Yang, R. T.: *Adsorption*, **1**, 61(1995).
6. Padin, J. and Yang, R. T.: *Chem, Eng. Sci.*, **55**, 2607(2000).
7. Hirai, H., Kurima, K., Wada, K. and Komiyama, M.: Chem. Letters, The Chemical Society of Japan, 1513(1985).
8. Wu, Z., Han, S. S., Cho, S. H., Kim, J. N., Chue, K. T. and Yang, R. T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2749(1997).
9. Cho, S. H., Han, S. S., Kim, J. N., Kumar, P., Choudary, N. V. and Bhat, S. G. T.: U.S. Patent 6,315,816(2001).
10. Myers, A. L. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **11**, 121(1965).
11. Chen, J. P. and Yang, R. T.: *Langmuir*, **11**, 3450(1995).
12. Gui, L. L., Guo, Q. L., Xie, Y. C. and Tang, Y. G.: *Scientia Sinica(series B)*, **27**, 5(1984).
13. Barrer, R. M.: "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves," Academic Press, London(1978).
14. Huang, H. Y., Padin, J. and Yang, R. T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2720(1999).