

Ag⁺/aluminosilica 흡착제에 대한 에탄과 에틸렌의 흡착특성 연구

손의락 · 한상섭 · 박종호 · 김종남 · 조순행[†] · 이태종*

한국에너지기술연구원, 분리공정연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 72-1

*경북대학교 화학공학과

702-701 대구시 북구 산격동 1370

(2003년 8월 19일 접수, 2003년 10월 20일 채택)

Study on the Adsorption Characteristics of Ethane and Ethylene on Aluminosilica Based Sorbent

Yuirak Son, Sangsup Han, Jongho Park, Jongnam Kim, Soonhaeng Cho[†] and Taejong Lee*

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

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, 1370, Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

(Received 19 August 2003; accepted 20 October 2003)

요 약

고농도의 에틸렌을 생산하기 위해서 π -complexation을 유도할 수 있는 질산은을 알루미늄실리카에 함침시킨 흡착제를 제조하였다. 순수 성분 흡착량 측정을 위해 Cahn balance를 사용하였고, 이성분 흡착량을 측정하기 위해 부피법을 이용하였다. 순수 성분은 온도 298.15 K, 323.15 K, 353.15 K 그리고 압력 0-5,100 mmHg 범위에서 측정하였으며, 이성분은 온도 298.15 K, 323.15 K 그리고 평형 압력 900 mmHg에서 측정하였다. 에탄의 순수성분 흡착량은 Langmuir식으로도 잘 나타낼 수 있었고, 에틸렌의 순수성분 흡착량은 Toth식과 물리흡착면과 화학흡착면을 고려한 Langmuir+Unilan, Langmuir-Freundlich 모델이 잘 나타내었다. 표면 덮임 정도가 증가함에 따라 에탄 및 에틸렌의 흡착열이 감소함을 알 수 있었다. 흡착열, 이성분계 흡착등온선을 계산하기 위하여 Langmuir-Freundlich, Toth식 및 IAS 모델을 사용하였다.

Abstract – To produce high concentration of ethylene, new adsorbents were synthesized by incipient wetness method of AgNO₃ on aluminosilica. Cahn balance was used to measure pure isotherms of C₂H₆ and C₂H₄, and volumetric apparatus was used to measure C₂H₄-C₂H₆ binary isotherms. Adsorption isotherms of pure gases were measured at 298.15 K, 323.15 K and 353.15 K, pressure ranges are from 0 mmHg to 5,100 mmHg. Pure ethane isotherm showed good agreement with Langmuir isotherm and pure ethylene isotherm showed good agreement with Langmuir-Freundlich and Langmuir+Unilan isotherms which were derived from considering physical site and chemical site. The decrease in heat of adsorption of ethylene with increasing the coverage was observed and the same result in case of ethane. Langmuir-Freundlich isotherm, Toth isotherm and ideal adsorbed solution(IAS) model were used to calculate isosteric heats of adsorption, and also used to predict binary isotherms.

Key words: π -Complexation, Ethane, Ethylene, AgNO₃ on Aluminosilica, Adsorption Isotherm

1. 서 론

오늘날 흡착분리 기술은 각종 화학공업뿐만 아니라, 환경대책 및 에너지 재활용분야에 관련된 공정공학 및 설계에 매우 중요한 부문이다. 더욱이 흡착기술은 고기능성 재료, 생물화학 및 생의학제품 등의 신개발 물질 제조공정에 있어서의 정제 또는 대형분리에 대한 실질적인 방법으로 간주되고 있다.

특히 경질 올레핀과 파라핀 분리는 석유화학과 화학산업에서 가장 중요한 분리공정 중 하나이다. 주로 나프타 열분해공정이나 에탄 크래킹 반응으로 생산되고 있는 에틸렌은 석유화학 제품 중 많은 양을 차지하

며 여러 제품생산의 기초물질로 사용되고 있다. 현재 상용화되어 있는 저온증류에 의한 에탄/에틸렌 분리공정은 248.15 K와 16,500 mmHg (2.306 MPa)의 조건을 요하는 에너지 다소비공정인데(3.02×10¹³ kcal/year, USA), 이는 경질 올레핀과 이에 상응하는 파라핀의 상대회발도가 비슷하기 때문이다[1]. 그래서 올레핀/파라핀을 분리하기 위한 다른 분리기술이 계속 연구되어지고 있으며 그 중 흡착분리기술은 가장 유망한 기술이다.

Danner와 Choi[2]는 298.15 K, 0-1,200 mmHg의 조건에서 13X분자체(Linde Molecular Sieves Type 13X, 1/16in. pellet, 20 wt% binder)를 흡착제로 사용해서 에틸렌과 에탄에 대한 흡착연구를 하였고, Wu 등[3]이 Ag⁺-amberlyst 35(36.5% DIE)를 흡착제로 사용한 연구를 하였다. 이 두 상용흡착제를 비교하여 볼 때 13X 분자체는 760 mmHg에서 에틸

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

렌 2.67 mmol/g, 에탄 2.09 mmol/g을 얻었으며 Ag^+ -amberlyst 35는 에틸렌 흡착량이 1.48 mmol/g이고, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 의 흡착비는 6.4를 나타내었다. 이 흡착제는 에탄에 대한 에틸렌성분의 선택도는 크지만 흡착 및 탈착속도가 느린 단점을 지니고 있다. Cho 등은 AgNO_3 를 클레이에 함침시켜 π -complexation을 이용하여 우수한 흡착용량과 높은 선택도를 보이는 흡착제를 개발하였다[4, 5]. π -complexation은 보통 4-15 kcal/mol 정도로 물리흡착에서 주로 일어나는 van der Waals 힘보다는 강하여 올레핀에 대해 높은 용량과 우수한 선택성을 가짐과 동시에 단순히 온도를 증가시키거나 압력을 감소시켜서도 충분히 π -complexation을 끊을 수 있어서 충분한 working capacity를 유지할 수 있다.

π -complexation 형성을 이용한 흡착분리기술의 연구는 Honig 등이 Ag(I) 나 Cu(I) 를 포함하는 용액을 이용해 시도되어졌다[6]. 그 후 기-고체의 연구가 이루어지고 있으며 지금까지 파라핀으로부터 올레핀 분리를 위하여 개발된 흡착제로는 Ag^+ 가 이온교환된 Y-zeolite, resin 그리고 Cu(I) 가 이온교환된 $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 등과 같이 주로 Ag(I) 나 Cu(I) 의 양이온 교환에 의해서 만들어진 흡착제들이다[7].

본 연구는 에탄/에틸렌 흡착분리를 위한 기초연구로서 알루미늄실리카를 기질로 하여 AgNO_3 를 함침시켜 만든 흡착제에 대하여 에탄과 에틸렌 성분의 흡착특성을 살펴보았다.

2. 이 론

2-1. 단일성분흡착

에틸렌과 Ag(I) 나 Cu(I) 사이의 π -complexation 형성은 올레핀의 $2p\pi$ -결합 오비탈과 전이금속의 비어 있는 s오비탈과의 겹침에 의한 σ 결합과 금속의 $4d$ -오비탈과 비어있는 올레핀의 $2p\pi^*$ 반결합오비탈의 겹침에 의해 이루어지는 약한 화학결합으로써 식 (1)과 같은 가역적인 반응이다. Yang과 Kikkinides의 연구에 의하면 π -complexation의 형성은 84%의 σ 결합과 16%의 σ - π^* 결합에 의해 이루어진다[8].



흡착의 가장 간단한 모델은 흡착 분자간의 상호작용이 없고 균일한 흡착표면에서의 국부흡착이라는 가정 하에 출발한다. 대표적으로 간단한 모델인 Langmuir 흡착등온선은 이런 가정을 바탕으로 하고 있다. 하지만 불균일한 고체표면과 흡착된 분자 사이의 상호 작용력은 에너지 분포에 의해 결정된다. 불균일한 표면에서의 흡착 등온선은 국부 흡착 등온선과 에너지 분포 함수의 곱에 의해 아래와 같이 표현된다.

$$\theta_i(p) = \int_{\Delta} \theta(p, E) F(E) dE \quad (2)$$

온도가 일정할 때 $\theta_i(p)$ 는 총괄흡착등온선이며 $\theta(p, E)$ 는 국부흡착등온선이다. 적분영역 Δ 는 흡착이 가능한 모든 에너지 영역을 나타낸다. 국부흡착등온선으로 Langmuir식을 사용하여 균일한 에너지 분포함수를 적용하면 Unilan식이 유도된다.

$$F(E) = (E_{\max} - E_{\min})^{-1} \quad E_{\min} < E < E_{\max} \text{인 경우} \\ F(E) = 0 \quad (3)$$

그 밖의 경우

$$q(p) = q_{mp} \frac{b_p P}{1 + b_p P} + \frac{q_{mc}}{2s} \ln \left(\frac{1 + b_c e^s P}{1 + b_c e^{-s} P} \right) \\ ; s = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{2RT}, b_c = b_{\infty} \exp \left(\frac{\bar{E}}{RT} \right), \bar{E} = \frac{E_{\min} + E_{\max}}{2} \quad (4)$$

에탄의 경우 간단한 Langmuir식을 사용하여 흡착등온선을 해석할 수 있지만 에틸렌은 표면 흡착 에너지의 불균일한 분포에 의해 Langmuir 식으로는 흡착등온선을 표현하기가 쉽지 않다. 따라서 에틸렌 흡착등온

선의 경우 제조된 흡착제를 Ag^+ 가 함침된 부분과 그렇지 않은 부분으로 나누어 식 (4)와 같이 Langmuir+Unilan 형태의 혼성모델이나 Toth 모델을 사용하여 해석하였다. Unilan식의 q_{mc} , b_c , s 가 물리적 의미를 가지기 위해서는 다른 변수들을 제한하여야 한다. 탄화수소의 물리흡착일 경우 동일한 탄소 수를 가지는 올레핀과 파라핀에 대한 Langmuir식의 상수 값은 거의 같은 값을 가지게 된다. 따라서 Langmuir+Unilan 혼성 모델에서는 에탄의 Langmuir 흡착등온식에서 구한 파라미터를 혼성모델의 Langmuir 파라미터로 사용하며 나머지 상수는 실험값으로부터 구할 수 있다. Toth는 경험적으로 다음 식을 유도하였다.

$$q = q_m \frac{bP}{\{1 + (bP)^n\}^{1/n}}; b = b_{\infty} \exp \frac{E}{R_g T} \quad (5)$$

식 (5)에서 b 와 n 은 온도의 함수이며, b_{∞} 는 흡착친화력, n 은 흡착에너지의 불균일성을 나타낸다.

비록 Toth식이 경험식이지만 Langmuir식에 에너지 분포 함수를 적용하여 이론적으로 유도가 가능하다.

2-2. 이성분 흡착

순수성분 흡착등온선으로부터 이성분의 흡착평형을 예측하는 것은 흡착열역학연구의 오랜 목표였다. 본 연구에서는 Myers와 Prausnitz가 제안한 이상흡착상 이론(IAS)을 이용하여 이성분의 흡착량을 예측하였다[9]. Raoult's law로부터 이상흡착상 이론의 식이 유도된다.

$$P y_i = P_i^0(\Pi), i=1, \dots, N \quad (6)$$

여기서 Π 는 이차원 압력을 나타내며 Gibbs 흡착등온식으로부터 정의된다.

$$\frac{\Pi A}{RT} = \int_{P=0}^P \frac{q_i^0(P)}{P} dP, i=1, \dots, N \quad (7)$$

순수성분의 흡착량 $q_i^0(P)$ 는 실험에서 계산되어지고 일정한 Π 와 T 에서 총흡착량 q_t 를 구할 수 있다.

$$\frac{1}{q_t} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{q_i^0(p_i^0)} \quad (8)$$

또 다른 방법으로는 제조된 흡착제에서 질산이 분산된 곳은 에틸렌만이 π -complexation을 형성하고 나머지 부분에서는 에탄과 에틸렌이 경쟁흡착을 한다고 가정함으로써 다음과 같이 흡착평형량을 나타낼 수 있다[5].

$$q_{C_2H_4} = \frac{q_{mp_{C_2H_4}} b_p P_{C_2H_4}}{1 + \sum b_{p,i} P_i} \quad (9)$$

$$q_{C_2H_6} = \frac{q_{mp_{C_2H_6}} b_p P_{C_2H_6}}{1 + \sum b_{p,i} P_i} + q_c \quad (10)$$

위 식에서 q_c 는 π -complexation 형성에 따른 흡착량을 나타내는 항으로써, 여기서는 Unilan 식을 적용하였다.

2-3. 확산 속도

흡착 분자는 흡착제 외부로부터 들어와 기공 속으로 확산하여 상호작용이 강한 흡착점에서부터 흡착되기 시작해 순차적으로 흡착면을 점유하기 시작한다. 식 (11)은 흡착제를 구형으로 가정할 때 Fick의 제1법칙에 의해 유도된 확산모델이다.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_p \left(\frac{2 \partial q}{r_p \partial r_p} + \frac{\partial^2 q}{\partial r_p^2} \right) \quad (11)$$

중량법 실험장치를 이용하여 시간에 따른 흡착량의 변화를 통하여 흡착속도 상수를 구할 수 있는데 이는 흡착탑을 설계하고 운전하는데 유용한 자료가 된다. 일반적으로 속도상수를 구하기 위하여 3가지 기하형태를 고려한 속도 모델식을 사용하는데 본 연구에서는 흡착제를 구형으로 가정하고 흡착속도 상수를 구하였다. 식 (12)는 흡착제를 구형으로 가정할 때의 속도 모델식이다.

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (12)$$

3. 실험

3-1. 흡착제 제조

에탄/에틸렌 분리용 흡착제 제조를 위해 알루미늄실리카 지지체를 사용하였다. 알루미늄실리카 지지체를 473.15 K에서 건조과정을 거친 후 일정 양의 질산은 용액으로 함침시켜 다시 24시간 동안 질소로 퍼지하면서 2차 열처리과정을 거쳐 흡착제를 제조하였다. 제조된 흡착제의 물리적 특성을 분석하기 위하여 ASAP 2010(Micromeritics Co.)분석기를 사용하였다. 질산은이 함침된 흡착제는 알루미늄실리카 지지체에 비해 BET 표면적 및 기공부피가 거의 절반으로 줄었으며, 평균 기공크기는 약간 증가하였는데 이는 Ag⁺이 함침됨에 따라 미세기공이 폐쇄되기 때문이다. Table 1에 분석결과를 나타내었다.

3-2. 흡착량 측정

분리용 흡착제로서 Ag⁺가 함침된 알루미늄실리카 흡착제에 대한 순수성분 흡착량 측정에는 중량법으로서 Cahn 1000(Cahn Instruments Inc.)을 사용하였다. 약 70 mg 정도의 제조된 흡착제를 Cahn balance에 올려 놓은 후 433.15 K에서 He 기체를 흘려주면서 8시간 동안 재생하였다. 재생 후 298.15 K, 323.15 K 그리고 353.15 K에서 순수성분 흡

착량을 측정하였으며, 이 때 측정된 압력 범위는 0-5,100 mmHg이었다. 이성분흡착량 측정을 위해 부피법을 이용하였다. Reference cell에 먼저 약흡착성분인 에탄을 주입한 후 sample cell과 평형에 도달시킨 후 에탄의 조성을 줄여 나가면서 에틸렌을 주입하여 평형압력을 유지시켰다. Sample cell의 압력과 G.C로 분석한 농도의 변화가 없으면 평형에 도달한 것으로 판단하였다. Fig. 1에 중량법 및 부피법 실험장치를 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 순수성분 흡착

Table 2에는 문헌에 보고된 에탄과 에틸렌의 흡착량을 비교해 보았다. 제조된 흡착제는 이미 문헌상에 발표된 CuCl/γ-Al₂O₃, Olesorb-1(AgNO₃/clay-B), AgNO₃/clay-C 보다 에틸렌에 대하여 더 높은 흡착량을 나타내었다. 그리고 온도가 298.15 K에서 353.15 K로 증가할수록 에틸렌과 에탄의 흡착량 비가 7.99에서 11.40으로 증가하였다.

Fig. 2에는 온도에 따른 에탄과 에틸렌의 흡착등온선을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 에틸렌의 흡착량이 에탄의 흡착량에 비해 상당히 많음을 알 수 있다. 물리흡착에만 의존하는 에탄의 경우 질산은이 함침되면 BET 표면적이 약 68% 감소(Table 1참조)하여 에탄이 흡착할 수 있는 흡착면적이 감소한다. 반면 에틸렌은 함침된 은이온과 π-complexation을 형성하기 때문에 질산은의 함침에 의한 표면적 감소에도 불구하고 높은 흡착량을 나타내었다. 흡착은 발열반응이므로 온도가 증가함에 따라 에탄과 에틸렌의 흡착량이 모두 감소함을 알 수 있다. 압력 955.6 mmHg에서 온도가 298.15 K에서부터 323.15 K와 353.15 K로 증가할수록 에탄은 298.15 K에서의 흡착량에 비해 약 40.45%, 71.32% 감소하며 에틸렌의 흡착량도 약 23.30%, 46.26%가 감소하였다. 즉 에틸렌보다 물리흡착에만 의존하는 에탄의 흡착량이 더 많이 줄어듬을 확

Table 1. Physical characteristics of aluminosilica substrate and prepared adsorbents

Materials	g-AgNO ₃ /g-substrate	Average pore diameter* (Å)	B.E.T. surface area (m ² /g)	B.J.H. adsorption cumulative pore volume (cm ³ /g)
AlSG (aluminosilica)	nil	28.76	698.14	0.43
Ag ⁺ /AlSG	0.6	32.96	268.40	0.22

- Analysed by N₂ with ASAP 2010 (Micromeritics Co.)

*B.J.H. adsorption/desorption average pore diameter.

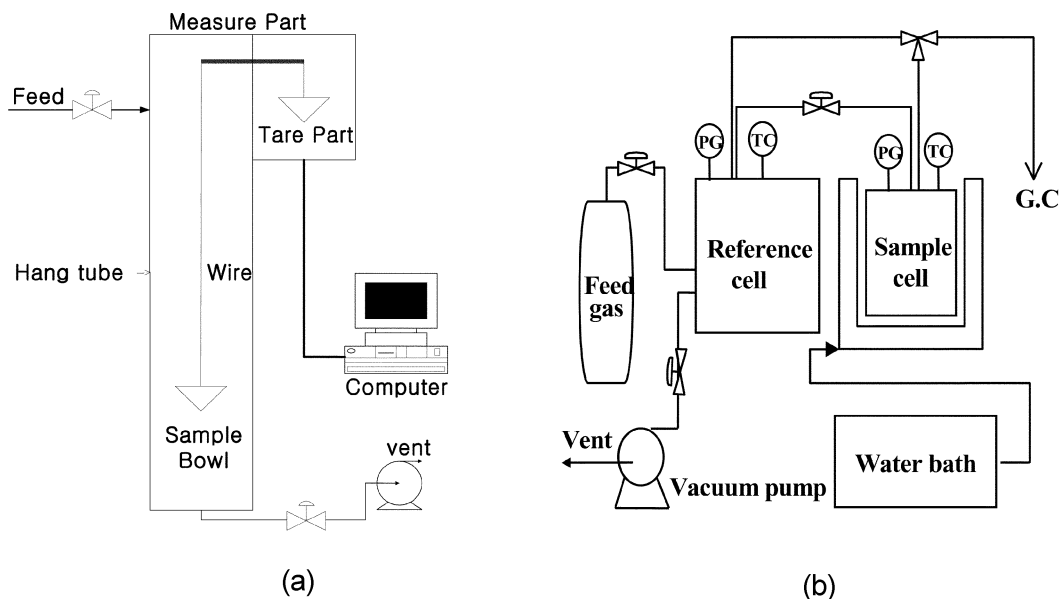
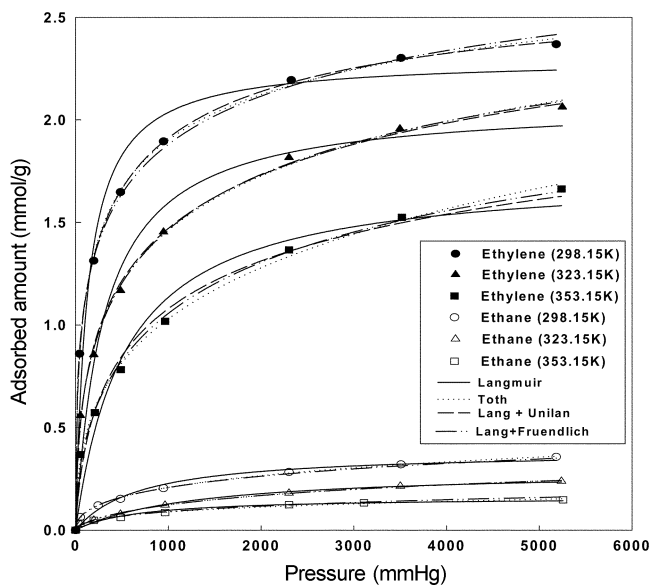


Fig. 1. Schematic diagrams of adsorption experimental apparatus; (a) Cahn balance, (b) Volumetric apparatus

Table 2. Comparison of adsorption capacity of the present work with literature data

Adsorbent	T (K)	Adsorption capacity at 760 mmHg (mmol/g)	Pure gas adsorption selectivity ratio	Ref
		C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	
Ag ⁺ -Amberlyst 35 (36.5% DIE)	298	1.48	6.4	ref. 3
0.4 g-AgNO ₃ /g-clay-C	283	1.44	10.3	ref. 5
	298	1.26	11.4	ref. 5
	313	1.08	13.5	ref. 5
	333	0.96	16	ref. 5
CuCl/γ-Al ₂ O ₃	298	0.72	7.7	ref. 6
	333	0.48	9.5	ref. 6
Olesorb-1 (AgNO ₃ /g-clay-B)	303	1.17	8.6	ref. 10
	333	0.85	10.6	ref. 10
Prepared Adsorbent	298	1.81	7.99	present work
	323	1.36	10.25	present work
	353	0.94	11.40	present work

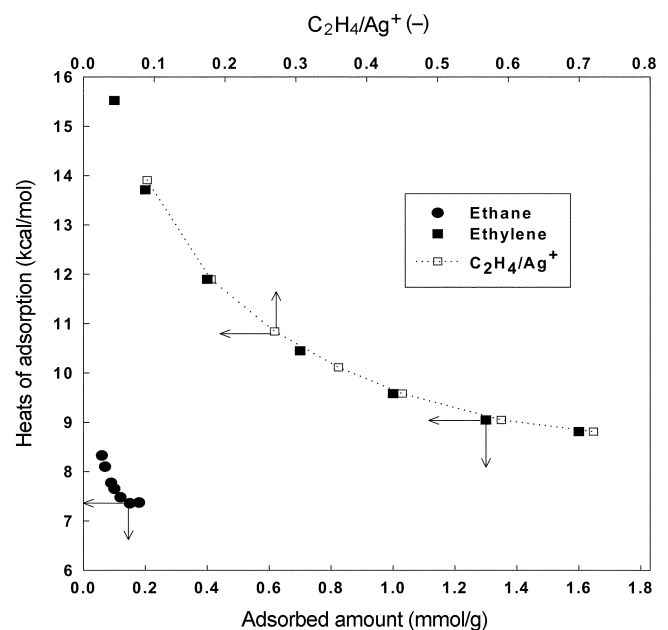
Fig. 2. Adsorption isotherm of C_2H_6 and C_2H_4 on prepared adsorbent.

인하였다. 이러한 결과는 물리흡착과 π -complexationdm 세기와 관련되어 있다.

순수성분 에탄의 흡착량은 Langmuir식으로도 잘 예측할 수 있었으며 포화흡착량 q_m 값은 에탄과 에틸렌 모두 온도가 증가하면 감소하는 경향을 나타내었다. 에틸렌의 흡착평형량은 Langmuir 모델보다는 평형상수가 3개인 Toth 평형식과 흡착면을 물리흡착면 및 Ag⁺가 함침된 면으로 나누어 구성한 Langmuir+Unilan 혼성모델이 더 잘 예측하였다. Langmuir 모델의 경우 96%-99%의 정확도를 보이는 반면 Toth식, Langmuir-Freundlich식 그리고 Langmuir+Unilan식은 모든 온도 범위에서 98 %이상의 정확도를 나타내었다. 이 때 Langmuir+Unilan식의 경우 물리흡착량의 상수는 에탄과 동일하게 설정하여 다른 상수 값들이 물리적 의미를 갖게 하였다. 에틸렌의 경우 π -complexation에 의한 화학흡착이 우세하기 때문에 일반적으로 q_{mc} 가 q_{mp} 보다 더 크며 s는 대체로 1보다 큰 값을 갖는다.

4.2. 흡착열

Keller 등[1]은 수용액 상태에서 AgNO₃에 에틸렌이 흡착할 경우 흡착열이 4.8-6 kcal/mol 정도 발생한다고 하였는데 이는 Ag⁺와 주위의 수화물 이온간의 상호작용이 일부분 기여하기 때문이다. Yang 등[8]은 Ag⁺/resin에 에틸렌이 0.1 mmol/g 흡착하였을 때 흡착열이 10.0 kcal/mol 이라고 발표하였고, Park 등[5]은 에틸렌과 AgNO₃/clay-C간의 흡착열이

Fig. 3. Isostatic heat of adsorption of C_2H_6 and C_2H_4 on prepared adsorbent and heat of adsorption of C_2H_4 with C_2H_4/Ag^+ ratio.

5-12 kcal/mol 정도이며 에탄의 경우 4-6 kcal/mol 정도라고 보고하였다. 따라서 올레핀과의 π -complexation 형성에 의한 흡착열은 AgNO₃주위의 화학적 환경, 담체의 성분 그리고 구조적 특성에 따라 변함을 알 수 있다.

Fig. 3에 에탄과 에틸렌의 등용흡착열을 나타내었다. 흡착열은 순수성분 흡착량을 비교적 잘 예측하는 Langmuir-Freundlich식을 Clausius-Clapeyron식에 대입하여 구하였다. 에틸렌은 약 8.8-15.8 kcal/mol의 흡착열이 발생하였고 에탄의 경우 약 7.4-8.5 kcal/mol의 흡착열이 발생하였다. AgNO₃/clay-C 흡착제에서 나타난 에탄과 에틸렌의 흡착열 보다 모두 약간 높은 수치를 나타내고 있다. 이는 질산은의 함침량과 분산형태 및 기질을 구성하는 물질의 특성 때문이라고 해석된다. 제조된 흡착제는 초기 흡착에서 에틸렌은 약 15 kcal/mol의 높은 흡착열을 나타내다가 에틸렌의 흡착량이 약 1.6 mmol/g을 초과하면 흡착열이 에탄과 거의 동일하게 되는데 이는 은이온과의 π -complexation의 세기가 물리흡착 세기와 거의 유사함을 의미한다. 단위 은이온당 약 0.7개의 에틸렌 분자가 결합하였을 때 에탄의 흡착열과 거의 같아진다. 따라서 에틸렌의 경우 포화흡착량의 약 70%가 은이온과 π -complexation를 먼저 형성하여 흡착하고 그 뒤 나머지 30%는 π -complexation 형성보다 물리흡착에 의존한 것으로 해석된다.

4.3. 이성분 흡착

Fig. 4와 5에 에탄과 에틸렌의 이성분 흡착평형량 및 이상흡착상 이론과 확장형 Langmuir식을 이용하여 예측한 흡착평형량을 함께 도시하였다. 주어진 온도에서 기상의 에탄 조성이 감소할수록 에틸렌의 흡착량이 급격히 증가함을 알 수 있었는데 이는 에탄과 에틸렌의 경쟁흡착 시 은이온과 π -complexation을 형성하는 에틸렌이 우세하기 때문이다. 에탄의 조성이 1일 때 에탄은 지지체 표면뿐만 아니라 은이온 위에도 흡착을 하게 된다. 그 후 에틸렌이 첨가되면 은이온은 에틸렌과 π -complexation을 형성하게 되고 그 결과 에탄은 탈착하게 된다. IAS이론은 이런 경쟁흡착이 흡착제 전 표면에서 동일하게 이루어짐을 전제로 하고 있기 때문에 강흡착성분인 에틸렌이 조금만 존재하여도 에탄의 흡착량이 급격히 줄어드는 것으로 나타난다. 비록 IAS-Langmuir식이 이성분 중 에탄 성분의 흡착량을 비교적 잘 예측하고 있지만, 이러한 결과는 순수성분

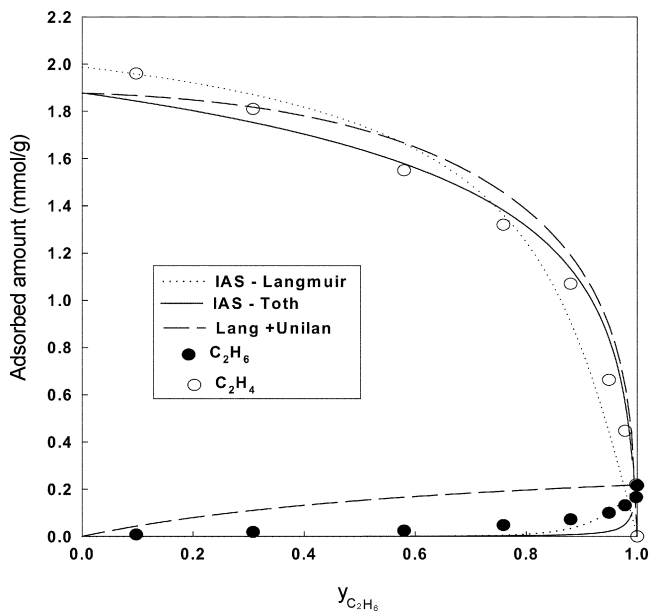


Fig. 4. Binary equilibrium of C₂ on prepared adsorbent at 298.15 K and 900 mmHg.

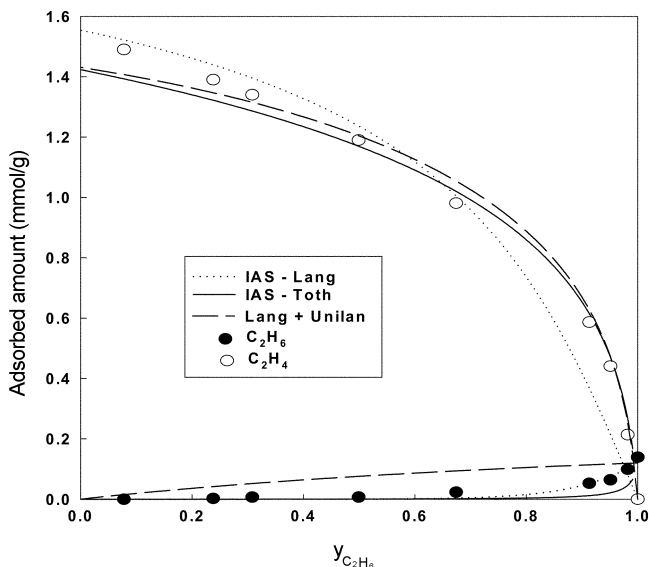


Fig. 5. Binary equilibrium of C₂ on prepared adsorbent at 323.15 K and 900 mmHg.

의 흡착량 예측에서 Langmuir식이 저압부분의 에틸렌 흡착량을 실제보다 적게 예측하기 때문이다. 반대로 에틸렌의 조성이 1에 근접할수록 IAS-Langmuir식이 잘 예측하는데 이는 900 mmHg에서 순수성분 에틸렌의 흡착량을 실제 흡착량보다 많게 예측하기 때문이다.

Unilan식을 이용한 확장형 Langmuir+Unilan 혼성모델은 에틸렌의 흡착량을 비교적 잘 예측하였지만 에탄의 흡착량은 실험과 많은 차이를 보였다. 이는 에탄과 에틸렌의 물리흡착상수가 같고 에탄은 AgNO₃이 분산된 표면에 흡착하지 않는다는 가정 때문이다. 이로 인해서 에틸렌이 거의 존재하지 않는 조성영역에서 에탄 흡착량의 급격한 감소현상을 설명하기는 어렵다.

이성분실험으로부터 질산은의 분산 정도를 유추할 수 있다. 이론적으로 질산은 위에 흡착해 있던 에탄은 에틸렌과의 경쟁흡착에서 에틸렌이 훨씬 우세하기 때문에 쉽게 탈착된다. 따라서 질산은이 흡착제 표면을 많이 차지하고 있을수록 에틸렌의 조성이 증가하면 에탄의 흡착량은 급격히 감소한다. 클레이 착합제[5]의 경우 기상의 에틸렌 조성이 증가할수록 에탄의 흡착량이 거의 선형적으로 감소하는데 이는 질산은이 함침되지 않은 면적이 많음을 의미한다. 따라서 클레이 표면에 질산은이 균일하게 분산되지 않은 것으로 생각할 수 있다. 반면 본 연구에 사용된 알루미늄노실리카 흡착제는 에틸렌의 조성이 증가할수록 에탄의 흡착량은 급격히 감소하므로 클레이보다 질산은이 골고루 잘 분산되었다고 해석할 수 있다.

4.4. 가역성과 확산도

Fig. 6에 323.15 K에서 에탄과 에틸렌의 흡착 및 탈착 등온선을 도시하였다. 알루미늄노실리카 흡착제를 클레이 흡착제와 비교하였을 때 흡착 등온선과 탈착 등온선이 거의 일치하였는데 이로부터 에탄과 에틸렌의 가역성이 훨씬 우수함을 알 수 있었다. 하지만 에틸렌의 경우 알루미늄노실리카 흡착제는 강한 π -결합을 할 수 있는 흡착면적이 상당히 존재하므로 진공상태에서 잔류 흡착량(residual adsorbed amount)이 존재할 수 밖에 없다. 완전 진공 탈착 후 Fig. 6에 나타난 에탄과 에틸렌의 잔류흡착량을 보면 에탄의 경우 0.01 mmol/g으로 5,200 mmHg에서 측정된 흡착량의 약 4%만이 잔류하는 반면 에틸렌은 0.5 mmol/g으로 5,200 mmHg 흡착량의 약 20%가 잔류하게 된다. 이는 진공 재생만으로는 흡착제가 완전히 재생되지 않음을 나타낸다. 에틸렌과 Ag⁺이온간에 형성된 π -complexation 중에서 잔류 흡착량만큼은 압력 이외의 다른 물리화

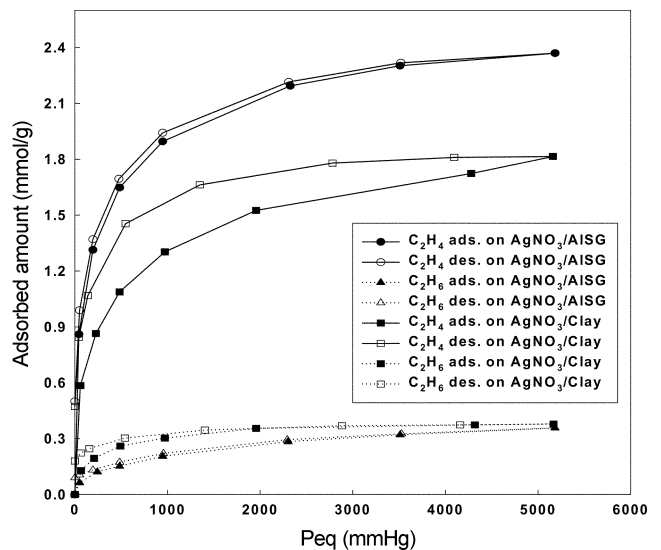


Fig. 6. Adsorption and desorption isotherms of C₂ on 0.6 g-AgNO₃/AlSG and AgNO₃/Clay-B at 323.15 K.

Table 3. Adsorption isotherm parameters of C₂H₆ & C₂H₄ on prepared adsorbent

Adsorbates	Adsorption isotherms	Parameters	298 K	323 K	353 K
Ethan	Langmuir	q_m (mmol/g)	0.3851	0.2922	0.1608
		$b \times 10^3$ (mmHg ⁻¹)	1.4406	0.7761	1.5060
		Rsqr (%)	0.9773	0.9909	0.9614
	Toth	q_m (mmol/g)	3.238	0.877	6.413
		b (mmHg ⁻¹)	0.03118	0.001295	0.5817
		t	0.1641	0.3315	0.09944
		Rsqr (%)	0.9992	0.9970	0.9919
	Langmuir-Freundlich	q_m (mmol/g)	0.8682	0.465	0.4297
		$b \times 10^2$ (mmHg ⁻ⁿ)	1.266	0.3541	0.4339
		n	0.465	0.6686	0.496
		Rsqr (%)	0.9980	0.9979	0.9830
Ethylene	Langmuir	q_m (mmol/g)	2.298	2.087	1.743
		$b \times 10^3$ (mmHg ⁻¹)	7.771	3.243	1.866
		Rsqr (%)	0.9681	0.9716	0.9688
	Toth	q_m (mmol/g)	3.481	4.320	15.37
		b (mmHg ⁻¹)	0.1397	0.04613	0.1571
		t	0.3157	0.2755	0.145
		Rsqr (%)	0.9994	0.9984	0.9984
	Langmuir+Unilan	q_{m_p} (mmol/g)	0.3851	0.2922	0.1608
		$b_p \times 10^3$ (mmHg ⁻¹)	1.4406	0.7761	1.5060
		q_{m_c} (mmol/g)	4.244	3.002	2.787
		$b_c \times 10^3$ (mmHg ⁻¹)	0.1630	0.5937	0.2575
		s	8.237	4.864	4.466
		Rsqr (%)	0.9989	0.9998	0.9911
	Langmuir-Freundlich	q_m (mmol/g)	3.494	3.151	2.678
		$b \times 10^2$ (mmHg ⁻ⁿ)	7.475	2.879	1.4996
		n	0.3976	0.4933	0.5458
		Rsqr (%)	0.9989	0.9989	0.9974

Table 4. Diffusion time constant of ethylene and ethane in prepared adsorbent

Adsorbent	Adsorbate	Pressure step (mmHg)	D_c/r_c^2 (min ⁻¹)			Ref
			298.15 K	323.15 K	353.15 K	
Prepared adsorbent	C ₂ H ₄	260 → 530	0.0536	0.0625	0.0777	Present work
	C ₂ H ₆	260 → 530	0.1236	0.1588	0.2422	
Olesorb-1 (AgNO ₃ /g-clay-B)	C ₂ H ₄	-	1.74×10 ⁻² (at 303 K)			Ref. 10
	C ₂ H ₆	-	3.60×10 ⁻² (at 303 K)			
Ag ⁺ -resin	C ₂ H ₄	0 → 76	6.18×10 ⁻³	-	-	Ref. 11
	C ₂ H ₆	0 → 76	6.42×10 ⁻³	-	-	
CMS	C ₂ H ₄	0 → 76	1.13×10 ⁻³	-	-	Ref. 11

학적 방법으로 탈착시킬 수 있다.

Table 4에 알루미늄노실리카 흡착제를 구형으로 가정하고 구한 에탄과 에틸렌의 순수성분 확산도를 나타내었다. 에틸렌의 경우 온도가 298.15 K에서 353.15 K로 증가할수록 흡착 확산도(D_e/r_c^2)는 0.0536 min⁻¹에서 0.0625 min⁻¹, 0.0777 min⁻¹로 커짐을 알 수 있었다. 이와 유사하게 에탄의 경우 온도가 298.15 K에서 353.15 K로 증가할수록 흡착 확산도(D_e/r_c^2)는 0.1236 min⁻¹에서 0.1588 min⁻¹, 0.2422 min⁻¹로 커짐을 알 수 있었다.

Fig. 7에 시간에 따른 에탄과 에틸렌의 uptake rate를 도시하였다. 흡착량이 적은 에탄의 확산도가 상대적으로 흡착량이 많은 에틸렌보다 크게 나타났다. 에탄 흡착의 경우 약 0.8분이 경과하면 평형에 도달하는데 비해 에틸렌은 2분이 경과하여도 평형흡착량의 90%정도만 흡착됨을 알 수 있었다. 본 연구에 사용된 알루미늄노실리카 흡착제가 기존의 흡착제들보다 에탄 및 에틸렌의 흡착속도가 더 빠른 것으로 확인되었다.

5. 결 론

에탄과 에틸렌 분리를 위하여 알루미늄노실리카를 지지체로 하여 AgNO₃를 함침시켜 흡착제를 제조하였다. 순수성분 흡착실험 결과 에틸렌의 흡착량이 2.4 mmol/g(53 mmHg, 298.15 K)으로서 기존의 흡착제들보다 Ag⁺/aluminosilica 흡착제가 에틸렌의 흡착량이 많았으며, 또한 0.4 g-AgNO₃/g-clay-C를 제외한 다른 흡착제들 보다 높은 에틸렌 선택성을 보였다. 에탄의 순수성분 흡착등온선은 Langmuir 모델이 잘 나타내었다. 하지만 π -complexation를 형성하는 에틸렌의 흡착등온선은 Langmuir 모델보다는 불균일한 흡착표면에너지를 고려한 Toth모델이나 Langmuir+Unilan, Langmuir-Freundlich식이 더 잘 예측하였다. 그리고 흡착열은 에탄보다 에틸렌이 훨씬 높았으며, 에탄과 에틸렌 모두 흡착 표면의 덮임정도가 증가할수록 흡착열이 감소하였다. 이성분 실험으로부터 제조된 흡착제가 에틸렌을 선택적으로 흡착시킴을 알 수 있었다. 에탄의 확산도가 에틸렌의 확산도보다 높았으며 에탄과 에틸렌 모두 온

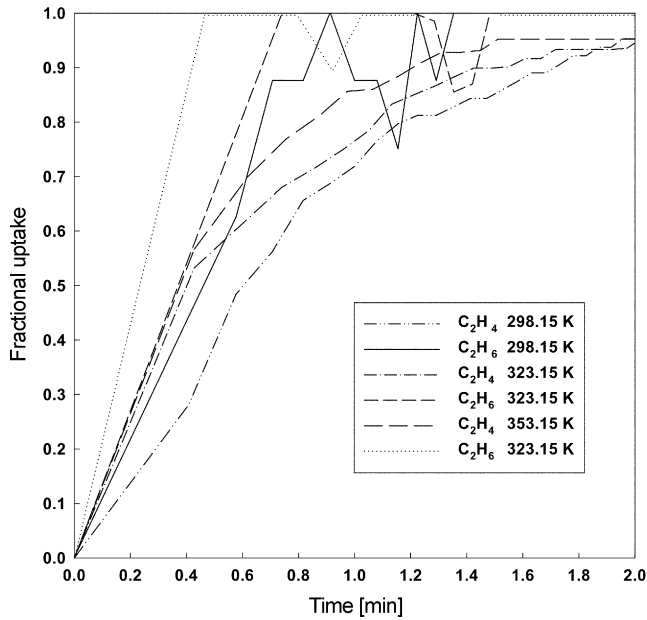


Fig. 7. Fractional uptake of C₂H₄ and C₂H₆ on prepared adsorbent; pressure step: 230 mmHg → 530 mmHg.

도가 증가할수록 확산도도 증가하였다. 등온흡착 후 진공 재생하였을 때 에탄보다는 π -complexation을 형성하는 에틸렌의 잔류량이 더 많았다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실(NRL)사업으로 수행된 결과의 일부입니다. 이에 감사드립니다.

사용기호

- θ : fractional loading [–]
 A : specific surface area of adsorbent [m²/g]
 E : interaction energy between solid and adsorption molecule [Kcal/mol]
 b_{∞} : affinity constant at infinite temperature [mmHg⁻¹]
 b : affinity constant at given temperature [mmHg⁻¹]
 T : temperature [K]
 R_g : gas constant [J·mol⁻¹·K⁻¹]
 P : pressure [mmHg]
 P_i^o : pure component pressure of i th component at spreading pressure of mixture
 q_m : saturation adsorbed amount [mmol/g]
 q : adsorbed amount [mmol/g]
 n : parameter in Toth and Freundlich equation
 Π : spreading pressure [mol/g]
 s : heterogeneity parameter in Unilan equation

- x : mole fraction at the adsorbed phase
 y : mole fraction at the gas phase
 D_p : pore diffusivity [m²/sec]
 r_p : particle radius [m]
 t : time [min]
 τ : dimensionless time [–]

아래첨자

- c : chemical term
 p : physical term
 i : component i
 t : total

참고문헌

- Keller, G. E., Marcinkowsky, A. E., Verma, S. K. and Williamson, K. D., "Olefin Recovery and Purification via Silver Complexation," Separation and Purification Technology, Li, N. N. and Calo, J. M., Eds., Marcel Dekker, New York, 59(1992).
- Danner, R. P. and Choi, C. F., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **17**, 248-253(1978).
- Wu, Z., Han, S. S., Cho, S. H., Kim, J. N., Chue, K. T. and Yang, R. T., "Modification of Resin-Type Adsorbents for Ethane/Ethylene Separation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36** 2749-2756(1997).
- Cho, S. H., Han, S. S., Kim, J. N., Kumar, P., Choudary, N. V. and Bhat, S. G. T., U. S. Patent No. 6,315,846(2001).
- Park, J. H., Lee, H. K., Han, S. S., Kim, J. N. and Cho, S. H., "Adsorption Equilibrium of Ethane/Ethylene on AgNO₃/clay Adsorbent," *Korean J. Chem. Eng.*, **40**, 467-473(2002).
- Ho, W. S., Doyle, Go, Savage, D. W. and Pruett, R. L., "Olefin Separations via Complexation with Cuprous Diketonate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 334-337(1988).
- Rege, S. U. and Yang, R. T., "Propane/Propylene Separation by Pressure Swing Adsorption; Sorbent Comparison and Multiplicity of Cyclic Steady States," *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1139-1149(2002).
- Yang, R. T. and Kikkinides, E. S., "New Sorbents for Olefin/Paraffin Separations by Adsorption via π -complexation," *AIChE J.*, **41**, 509-517(1995).
- O'Brien, J. A. and Myers, A. L., "Rapid Calculation of Multicomponent Adsorption Equilibria from Pure Isotherm Data," *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, **24**, 1188-1191(1985).
- Choudary, N. V., Kumar, P., Bhat, S. G. T., Cho, S. H., Han, S. S. and Kim, J. N., "Adsorption of Light Hydrocarbon Gases on Alkene-Selective Adsorbent," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 2728-2734(2002).
- Rege, S. U., Padin, J. and Yang, R. T., "Olefin/Paraffin Separation by Adsorption: π -Complexation vs. Kinetic Separation," *AIChE J.*, **44**, 799-809(1998).