

제올라이트(faujasite)를 이용한 치환탈착공정에서 에탄, 에틸렌의 흡, 탈착 동특성

이지인 · 박종호 · 범희태 · 이광복 · 고창현 · 박성열 · 이용택*[†] · 김종남[†]

한국에너지기술연구원 온실가스연구단
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
*충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2010년 7월 8일 접수, 2010년 8월 18일 채택)

Adsorption and Desorption Dynamics of Ethane and Ethylene in Displacement Desorption Process using Faujasite Zeolite

Ji-In Lee, Jong-Ho Park, Hee-Tae Beum, Kwang-Bok Yi, Chang-Hyun Ko, Sung Youl Park,
Yong-taek Lee*[†] and Jong-Nam Kim[†]

Greenhouse Gas Research Center, Korean Institute 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 304-764, Korea
(Received 8 July 2010; accepted 18 August 2010)

요 약

제올라이트(faujasite) 흡착제가 충전된 흡착탑에서 에탄/에틸렌 혼합가스의 흡착 동특성과 탈착제로 프로판을 이용한 치환탈착 시의 동특성을 실험 및 이론적으로 연구하였다. 물질수지와 에너지수지를 고려하고 다성분 흡착평형으로 이상흡착상 모델을 적용한 전산모사는 흡탈착 파과곡선 실험 결과를 잘 예측하였다. 흡착과파 시 에탄의 몰-없는 흡착 압력이 높고, 온도가 낮을수록 증가하였다. 에탄/에틸렌 혼합가스로 포화된 흡착탑으로 탈착제인 프로판을 주입하여 치환탈착할 때 탈착단계의 일정 시간 동안에 거의 100%에 가까운 에틸렌을 얻을 수 있었다. 탈착제의 흡착세기는 에틸렌의 탈착 및 재흡착 시에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 프로판 대신 흡착세기가 강한 이소부탄을 탈착제로 사용한 경우에 탈착단계 후 재흡착에서 에틸렌 흡착용량이 많이 감소하는 현상이 관찰되었다. 전산모사를 통하여 $(q_s \times b)_{C_2H_4} / (q_s \times b)_{C_3H_8}$ 의 비율이 0.83일 때, 즉 탈착제와 에틸렌이 거의 유사한 정도의 흡착세기를 가질 때 치환탈착공정의 성능이 우수하였다.

Abstract – Adsorption dynamics of ethane/ethylene mixture gas and desorption dynamics during the displacement desorption with propane as a desorbent in the column filled with faujasite adsorbent were investigated experimentally and theoretically. The simulation that adopted heat and mass balance and an ideal adsorbed solution theory (IAST) for the multicomponent adsorption equilibrium well predicted the experimental breakthrough curves of the adsorption and desorption. At the adsorption breakthrough experiments, roll-ups of ethane increased as the adsorption pressure increased and the adsorption temperature decreased. During the displacement desorption with propane in the column saturated with ethane/ethylene mixture gas, almost 100% of ethylene was obtained for a certain time interval. The adsorption strength of the desorbent greatly affected the adsorption and re-adsorption dynamics of ethylene. The re-adsorption capacity for ethylene has been greatly reduced when iso-propane, which is stronger desorbent than propane, was used as desorbent. It was found from the simulation that the performance of the displacement desorption process would be superior when the ratio of $(q_s \times b)_{C_2H_4} / (q_s \times b)_{C_3H_8}$ was 0.83, that is, the adsorption strengths of ethylene and the desorbent were similar.

Key words: Ethylene, Ethane, Adsorption Dynamics, Displacement Desorption

1. 서 론

에틸렌은 석유화학 기초원료 중에서 가장 많이 사용되고 있다. 에틸렌은 주로 나프타 크래커(naphta cracker)나 가스 크래커(gas cracker)에서 생산되는데 에탄과 혼합물로 얻어지므로 에탄/에틸렌의

분리가 필요하다. 현재 에탄과 에틸렌의 분리에는 심냉 분리가 적용되고 있는데, 두 물질의 상대 휘발도 차이가 작아서 에탄과 에틸렌 분리를 위해 100단 이상의 증류탑을 -25°C , 320 psi로 운전하므로 장치비가 높고, 많은 에너지가 소비되고 있다. 따라서 저렴한 에틸렌의 분리기술 개발을 위하여 흡수 분리공정, 막 분리공정, 흡착 분리공정 등과 같은 대체 공정의 연구되고 있다[1-3].

경질 올레핀 흡착분리공정은 PSA(pressure swing adsorption)나

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jnkim@kier.re.kr or ytleee@cnu.ac.kr

VSA(vacuum swing adsorption)와 같이 압력변동을 이용하여 흡착제를 재생하는 공정이 주로 연구되어 왔다[1-4]. 이 공정은 에너지가 적게 들고 공정의 순환 시간이 짧아 단위시간당 재생량이 많으나 압력을 변화시키기 위한 장치(압축기 혹은 진공펌프)의 비용이 많이 든다는 단점이 있다. 또한 제올라이트 흡착제를 이용하여 PSA나 VSA 운전을 수행할 경우 저압영역에서 올레핀 성분에 대해 강한 흡착을 보이기 때문에 진공도를 높여 운전하는 단점이 있었다. 이러한 제올라이트의 단점을 극복하기 위하여 최근에는 올레핀 성분과 금속이온 간의 착합체 형성 원리를 이용하여 올레핀 선택성을 향상시킨 흡착제에 대한 연구가 많이 수행되고 있다[5-9].

이러한 상황 하에서 주목받고 있는 기술은 치환 탈착(displacement desorption process) 공정이다. 치환 탈착법은 탈착제의 상대적인 세기를 이용해 탈착시키는 방법이다. 이 공정의 특징은 같은 압력에서 흡착 및 탈착이 이루어지기 때문에 압력변동공정에서처럼 압축기 혹은 진공펌프가 필요하지 않아 장치투자비가 적게 들고, 공정의 순환 시간을 짧게 할 수 있어 대규모 공정에 적용이 가능하다는 것이 장점이다. 최근에 치환탈착공정이 적용되는 유사이동층(SMB)으로 프로판/프로필렌 혼합물을 분리하는 연구가 이루어지고 있다[10-13].

치환 탈착법을 적용하는 경우, 탈착제의 상대적 흡착세기는 공정의 성능에 큰 영향을 미치게 된다. 즉, 탈착제의 흡착 세기가 너무 강하면 탈착과정 중에 흡착된 탈착제가 흡착제의 흡착사이트를 점하여 이어진 흡착과정에서 올레핀에 대한 흡착능력이 떨어져 공정의 성능이 저하되고, 흡착세기가 너무 약하면 많은 양의 탈착제를 사용하여야 올레핀을 탈착할 수 있을 것이다.

이 연구에서는 에탄/에틸렌 혼합가스에서 강흡착성분인 에틸렌을 고순도로 분리하는 치환탈착공정에서 faujasite 흡착제가 충전된 흡착탑에서 에탄/에틸렌 혼합가스의 흡착 동특성 및 탈착제를 이용한 치환탈착 시의 동특성을 실험 및 이론적으로 연구하였다. 치환탈착공정의 최적 운전조건을 파악하기 위하여 흡착 온도 및 흡착 압력이 흡착 및 탈착 동특성에 미치는 영향을 알아보았다. 흡착제에 흡착된 에틸렌을 탈착하기 위한 탈착제로 프로판과 이소부탄을 사용하여 탈착제의 흡착세기가 에틸렌의 흡착 및 탈착 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 전산모사를 이용하여 탈착제의 흡착평형 상수(Langmuir 상수 및 포화 흡착량) 값을 변화시키면서 탈착제의 흡착 세기가 에틸렌의 흡착 특성에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 흡착탑 모델

흡착탑의 동특성을 모사하기 위해서는 기본적인 흡착탑 물질 수지 및 에너지수지와 흡착제 내에서의 흡착 속도식, 그리고 흡착등온선을 예측하는 흡착 평형식 등 연립식을 풀어야 한다. 수학적 모델에는 다음과 같은 가정을 사용하였다.

(1) 기체는 이상기체이다.

(2) 유속, 농도 그리고 온도에 대한 반경 방향으로의 구배 및 축 방향 분산은 무시할 수 있다.

(3) 흡착속도는 흡착량의 1차식으로 표현되는 linear driving force(LDF) 식을 사용한다.

(4) 흡착제의 물성이나 속도식의 매개변수들은 온도의 영향을 거의 받지 않는다.

위와 같은 가정을 사용하면, 혼합가스 중의 각성분의 물질수지식과 총괄물질수지식은 다음과 같이 표현된다.

성분물질수지식:

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} + u \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_p \frac{R_g T}{P} \frac{\partial q_i}{\partial t} - y_i \sum_j \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_p \frac{R_g T}{P} \frac{\partial q_j}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

총괄물질 수지식

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(uC)}{\partial z} + \sum_j \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_p \frac{\partial q_j}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

기상의 열수지식은 흡착탑 벽면으로의 열전달을 고려하면 다음과 같이 표현된다.

$$(\varepsilon c_{pq} C + (1-\varepsilon) c_{ps} \rho_p) \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon c_{pq} u C \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_j (-\Delta H_{a,i}) (1-\varepsilon) \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{2h_w}{R_i} (T - T_w) = 0 \quad (3)$$

식 (3)에서 마지막 항은 흡착탑 벽면으로의 열전달을 나타낸다. 흡착탑 벽에서의 열수지식은 다음의 식으로 표현된다.

$$c_{pw} \rho_w \alpha_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi h_w R_i (T - T_w) - 2\pi U_w R_0 (T_w - T_F) \quad (4)$$

흡착제 내부로의 물질전달속도를 나타내는 LDF모델은 아래와 같이 표현된다.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - q_i) \quad (5)$$

다성분 흡착평형은 이상흡착상 이론(IAS theory)을 이용하여 예측하였다. 이상흡착상 이론은 순수성분의 흡착평형 자료로부터 다성분 흡착평형을 예측할 수 있는 모델이다. 이 모델은 다성분 흡착평형, 특히 탄화수소의 다성분 흡착평형에 잘 맞는 특성을 가지고 있다. 이상흡착상 이론에는 여러 가지 순수성분 흡착평형이 사용될 수 있지만, 여기서는 가장 간단한 형태의 흡착평형 모델인 Langmuir 모델을 이용하였다. Langmuir모델은 다음과 같이 표현된다.

$$q_i = \frac{q_{si} b_i P_i}{1 + b_i P_i} \quad (6)$$

상기 식 (6)에서 b_i 와 q_{si} 는 각각 흡착세기와 포화흡착량과 연관된 매개변수이며 온도에 따라 변화하는 값이다. 상기 매개변수들은 온도에 따라 아래와 같이 변화한다[14].

$$b_i = b_{i0} \exp(b_i/T) \quad q_{si} = a_{i,1} + a_{i,2}/T \quad (7)$$

탑내 압력강하는 다음과 같은 Ergun 식으로 표현하였다.

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150\mu u (1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} + 1.75 \rho_g u^2 \frac{1-\varepsilon}{d_p \varepsilon^3} \quad (8)$$

에탄과 에틸렌의 흡착단계의 경계조건은 다음과 같다.

$$y_i(0, t) = y_{i,F}, T(0, t) = T_F, u(0, t) = u_H \quad (9a)$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right|_{z=0} = -K_1 u_H - K_2 u_H^2 \quad (9b)$$

$$K_1 = \frac{150\mu (1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3}, K_2 = 1.75 \rho_g \frac{1-\varepsilon}{d_p \varepsilon^3} P(L, t) = P_H \quad (9c)$$

Table 1. Parameters used in the simulations

Physical properties of bed and adsorbents		
Bed inner diameter	(cm)	2.5
Bed outer diameter	(cm)	3.4
Bed porosity	(-)	0.36
Particle density	(g/cm ³)	1.08
Particle diameter	(cm)	0.3
Density of wall	(g/cm ³)	8.0
Heat capacity of gas	(cal/mol·K)	7.3
Heat capacity of adsorbent	(cal/g·K)	0.22
Heat capacity of wall	(cal/g·K)	0.11
Total bed length	(cm)	40
Mass and heat transfer coefficients		
h_w (cal/cm ² sK)		1.0×10^{-3}
U_w (cal/cm ² sK)		2.0×10^{-4}
$k_{C_2H_6}(s^{-1})$		0.4
$k_{C_2H_4}(s^{-1})$		0.3
$k_{C_3H_8}(s^{-1})$		0.3

탈착제를 사용하여 탈착을 수행하는 탈착단계의 경계조건도 흡착 단계와 거의 유사하며, 단지 탈착에 사용되는 성분이 흡착탑 출구 부분에서 도입이 되므로 다음과 같이 표현된다.

$$y_i(L, t) = \bar{y}_{i,AD}, \quad T(L, t) = T_F, \quad u(L, t) = u_{PU} \quad (10a)$$

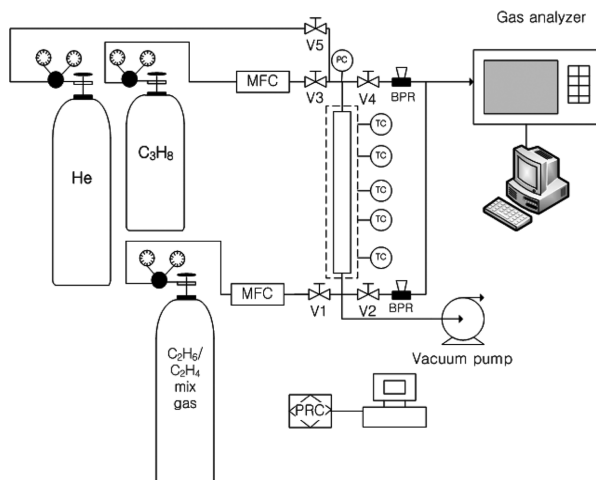
$$\left. \frac{\partial P}{\partial Z} \right|_{z=L} = -K_1 u_H - K_2 u_H^2 \quad (10b)$$

Table 1에 본 연구에서 사용된 흡착탑 및 흡착제의 물리적 특성과 전산모사에 사용된 파라미터의 값을 정리하였다.

3. 실험

에탄, 에틸렌의 단일성분 흡착 평형은 항온조에 의해 온도가 일정하게 유지되는 부피법 흡착평형 장치를 이용하여 측정되었다. 흡착 평형 측정에 사용된 에탄, 에틸렌 및 프로판은 순도가 각각 99.95 vol%, 99.95 vol%, 99.95 vol%로서 미국 Liquid Carbonic사에서 구입하였다.

흡착 및 탈착 과다실험은 Fig. 1에서 나타난 실험 장치를 이용하

**Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for breakthrough experimental.**

여 진행되었다. 흡착탑은 길이 40 cm, 내경 2.5 cm의 스테인레스 스틸 파이프를 사용하였고, 흡착제는 총 114.9 g을 충전하였다. 혼합가스 및 탈착가스의 공급 유량을 조절하기 위하여 질량 유량조절기 (mass flow controller)를 각각 설치하였고 흡착탑 내부의 온도변화를 측정하기 위해 하단부터 10, 15, 20, 25, 30 cm 지점에 열전대를 설치하였다. 흡착 및 탈착 시의 탑 내부 압력을 일정하게 유지시켜주기 위해 흡착탑의 상단과 하단에 BPR(back pressure regulator)를 설치하였으며 압력의 변화는 탑의 상단에 설치된 압력계로 측정하였다.

흡착 실험 중에 배출되는 가스의 온도는 흡착탑과 연결된 질량분석계(mass spectrometer)를 이용하여 측정하였으며, 탈착제를 이용하여 탈착을 하는 경우에는 일정한 시간에 배출가스를 자동 시료채취기를 이용하여 가스를 채취한 후 가스크로마토그래피(HP GC. 6890)를 이용하여 분석하였다. 흡착과 탈착 실험의 압력범위는 1,500 mmHg ~4,500 mmHg, 온도는 313.15 K, 353.15 K로 변화시켜 행하였고 흡착 공급유량은 2,000 ml/min으로 일정하게 하였다.

흡착 및 탈착 실험은 다음과 같은 방법으로 수행이 되었다. 먼저, 각 흡착 실험 전에는 흡착제를 623.15 K까지 가열한 다음 진공상태에서 헬륨을 흘리면서 8시간 동안 재생을 하였다. 재생이 완료되면, 흡착탑의 온도를 실험 온도까지 내린 후 헬륨을 흘리면서 원하는 흡착압력이 유지되게 BPR을 조정하였다. 원하는 압력이 얻어지면 에탄과 에틸렌 혼합가스(14.15 vol%에탄 14.13 vol% 에틸렌, 질소 balance)를 흡착탑의 하부로 주입하면서 흡착탑의 상부로 배출되는 가스의 조성을 질량분석계를 통하여 지속적으로 분석하였다. 탈착실험은 흡착단계에서 충분히 에틸렌 및 에탄으로 포화되었을 때, 즉 흡착단계에서 흡착열에 의해 상승한 온도가 흡착탑의 초기 흡착온도까지 내려가고, 질량분석계에서 얻어지는 가스의 조성이 실험에 사용된 혼합가스의 조성으로 일치하며 장시간 변화가 없을 때, 흡착탑 상부와 연결된 탈착가스 배관으로 탈착제를 도입함으로써 시작하였다. 탈착 시 배출되는 가스는 탈착배관과 연결된 자동 시료채취기로 일정한 시간 간격으로 가스를 채취한 후 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 흡착평형

Fig. 2에 313.15 K에서 얻어진 faujasite 제올라이트에 대한 에탄, 에틸렌, 그리고 탈착제로 사용된 프로판에 대한 흡착등온선을 비교하였다. Fig. 2에 나타난 것처럼 에탄에 비해 에틸렌이 더욱 강하게 흡착하는 것을 볼 수 있으며, 탈착제로 사용된 프로판은 313.15 K에서 에틸렌과 거의 같은 정도의 세기로 흡착하는 것을 볼 수 있다. Fig. 3에는 에틸렌에 대해 313.15 K, 333.15 K, 353.15 K에서 측정한 흡착등온선을 나타내었다. 에틸렌의 흡착평형은 일반적인 물리 흡착의 경우와 마찬가지로 압력이 증가하면 흡착량도 증가하게 되고 온도가 증가함에 따라 흡착량도 감소하는 경향을 보이고 있으며 Langmuir 평형식으로 흡착 평형을 잘 예측할 수가 있었다. 에탄 및 프로판의 경우에도 에틸렌과 마찬가지로 313.15 K, 333.15 K, 353.15 K에서 흡착평형을 측정하였으며 Table 2에는 이 들 흡착등온선을 바탕으로 얻어진 Langmuir 평형상수들을 정리하였다. Langmuir 평형식을 적용할 경우 실제 실험결과와 예측치의 오차는 최대 7.88%로 나타났다. 흡착등온선으로부터 얻어진 에탄, 에틸렌 그리고 프로판의 흡착열은 각각 6.3 kcal/mol, 9.5 kcal/mol, 그리고 9.6 kcal/mol로 나타났

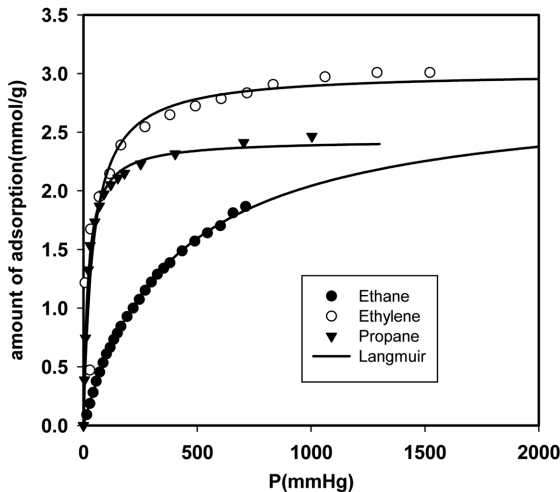


Fig. 2. Adsorption isotherms of ethane, ethylene and propane on faujasite zeolite at 313.15 K.

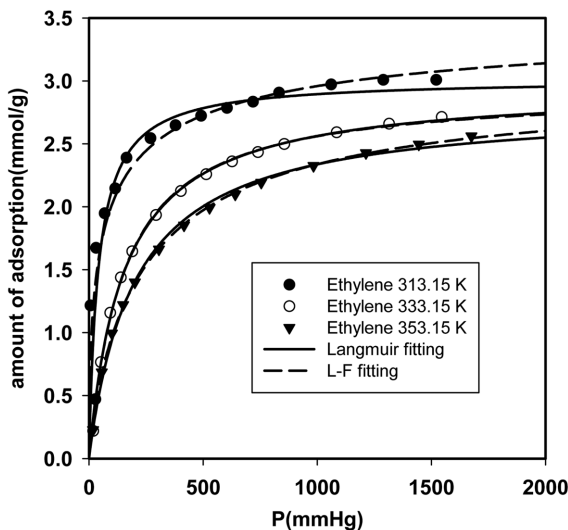


Fig. 3. Adsorption isotherms of ethylene at several temperature on faujasite zeolite.

다. 흡착열로부터 에틸렌과 프로판은 제올라이트에 거의 유사한 세기로 흡착한다는 것을 알 수 있다.

4.2. 고정층 흡착 실험

Fig. 4에 흡착압력이 1,500 mmHg일 경우, 313.15 K와 353.15 K에서 얻어진 흡착과과 곡선을 나타내었다. 앞서 설명했듯이 혼합가스 중의 에탄 및 에틸렌 농도는 각각 14.15vol%, 14.13vol%이었으며 원료의 유량은 2,000 ml/min였다. 에탄의 파과곡선은 일반적인 다 성분 흡착과과에서 관찰되는 것과 같이 파과초기에 원료의 조성보다

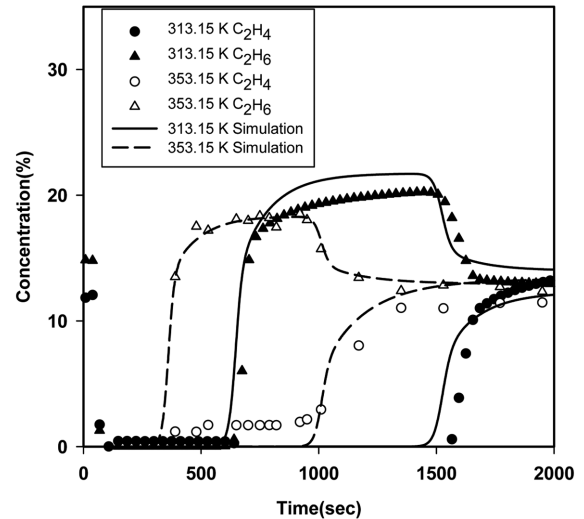


Fig. 4. Effects of adsorption temperature on breakthrough curves for C_2H_6/C_2H_4 system at 1500 mmHg (feed flow rate; 2000 ml/min, temperature: 313.15 K, 353.15 K).

높은 농도가 관찰된다. 이는 흡착탑 내부에서 이동속도가 빠른 에탄이 먼저 완전 재생된 흡착제에 흡착이 되었다가 뒤이어 흡착되는 강한 흡착질, 즉 에틸렌의 흡착에 의해 탈착이 이루어져 일어나는 현상이다. 이러한 현상을 롤-업이라고 부르고 있다. 온도가 313.15 K일 경우 관찰되는 에탄의 롤-업 정도는 353.15 K에서 관찰되는 롤-업에 비해 더 높은 것을 볼 수 있다. 즉, 313.15 K에서는 최대 17vol%의 에탄 농도가 얻어지는 반면 353.15 K에서는 최대 21vol%의 에탄 농도가 관찰된다. 이는 저온 흡착에서 에탄의 흡착량이 에틸렌과의 경쟁에 의해 더욱 크게 작아진다는 것을 의미한다. 에틸렌의 흡착과과 곡선은 에탄과 달리 롤-업 현상이 관찰되지 않으며, 낮은 온도(313.15 K)에서 에틸렌 흡착량이 더 크므로 늦게 파과되는 것이 관찰된다.

Fig. 5에는 실험과 전산모사를 통하여 얻어진 각 성분의 파과곡선을 함께 나타내었다. 흡착과과곡선을 예측하기 위해서 가장 중요한 것은 다성분 흡착평형을 정확하게 예측하는 것이다. 이 전산모사에서는 순수성분 흡착평형 자료로부터 다성분 흡착평형을 예측할 수 있는 이상흡착상 이론을 이용하여 다성분 흡착평형을 예측하는 방법을 사용하였다. 다성분 흡착평형을 예측하는 모델을 사용하여 전산모사를 수행하였음에도 실험에서 얻어진 각 성분의 흡착과과 곡선을 잘 예측하고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 이상흡착상 모델을 다성분 흡착평형을 예측하기 위한 모델로 사용할 수도 있음을 나타낸다. 하지만, 더욱 정확한 전산모사를 위해서는 다성분 흡착평형을 측정하는 것이 필요하다. Fig. 5는 353.15 K에서 혼합가스 유량을 2,000 ml/min으로 일정하게 하면서 흡착압력을 1,500 mmHg와 4,500 mmHg로 하였을 때의 흡착과과 특성 결과를 나타낸 것이다. 압력이 높아지면

Table 2. Langmuir isotherm parameters and heats of adsorption

	$a_{i,1} \times 10^3$ (mol/g)	$a_{i,2}$ (mol/K)	$b_{i,0} \times 10^7$ (1/mmHg)	$b_{i,1}$ (K)	$-\Delta H_{i,0}$ (Kcal/mol)	ARD ¹⁾
C_2H_6	0.645	0.728	2.945	2841	6.3	4.03
C_2H_4	1.186	0.579	0.164	4397	9.5	7.88
C_3H_8	-0.646	0.953	11.91	3355	9.6	3.08

1) $ARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_j \frac{|q_{exp} - q_{cal}|}{q_{exp}} \times 100$

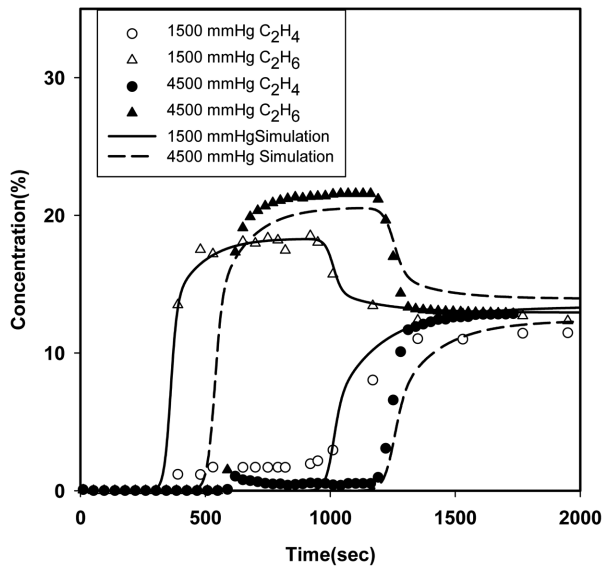


Fig. 5. Effects of adsorption pressure on breakthrough curves for C_2H_6/C_2H_4 system at 353.15 K (feed flow rate; 2000 ml/min).

흡착용량이 증가하여 에탄 및 에틸렌의 흡착 파과 시간이 길어진다. 또한 흡착 압력이 높은 경우에는 에탄의 물-업 정도가 더 높아져 최대 24 vol% 정도의 에탄이 관찰된다. 이는 압력이 높을 때 흡착제의 에탄 흡착용량이 증가하고 상대적으로 강한 흡착질인 에틸렌에 의해 더 많은 양의 에탄이 탈착되기 때문이다.

4.3. 고정층 탈착 실험

Fig. 6에는 탈착압력 1,500 mmHg에서 313.15 K, 353.15 K에서 얻어진 탈착 파과곡선을 나타내었다. 탈착제로 사용된 프로판의 유량은 1,500 ml/min이었다. 에탄의 탈착 파과곡선은 온도에 상관없이 거의 유사한 형태가 얻어졌다. 탈착초기에는 흡착이 완료된 시점의 에탄 농도(14.20 vol%)로 배출이 되다가 어느 정도 시점이 지나면 에탄의 농도는 급격히 증가하는 물-업 현상이 관찰된다. 탈착에서 에탄

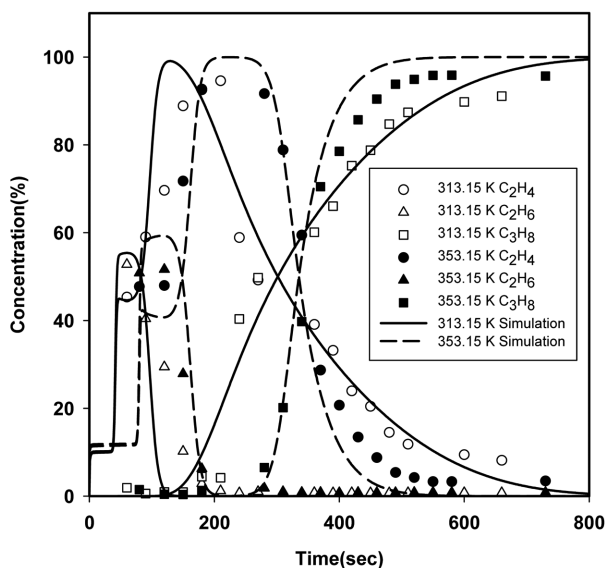


Fig. 6. Effect of desorption temperature on displacement desorption curves for $C_2H_6/C_2H_4/C_3H_8$ system at 4500 mmHg (desorbent flow rate; 1500 ml/min, desorbent: 100% propane).

Table 3. Langmuir isotherm parameters

	Temperature (K)	q_s (mmol/g)	b (1/mmHg)	$(q_s \times b)_{C_2H_4} / (q_s \times b)_{C_3H_8}$
313.15	C_2H_4	3.01	0.024	0.59
	C_3H_8	2.43	0.05	
353.15	C_2H_4	2.80	0.0049	0.42
	C_3H_8	2.05	0.0159	

의 물-업이 발생하는 이유는 흡착단계에서 원료조성 조건에서 평형 흡착량만큼 흡착된 에탄이 탈착단계에서 얻어지는 원료 조성보다 훨씬 높은 고농도의 에틸렌에 의해 평형 흡착량이 감소하기 때문에 발생한다. 두 온도 조건에서 발생하는 에탄의 물-업 정도는 거의 유사하였으며 물-업이 시작되는 시간만 조금 차이가 나는 것을 Fig. 6으로부터 알 수 있다. 온도가 낮을 경우(313.15 K) 에탄의 물-업이 시작되는 시간은 약 50초 정도이고, 온도가 높은 경우에는 이 시간이 약 80초 정도로 증가하였다.

에틸렌의 경우에는 에탄과 다른 탈착파과곡선을 보이는 것을 Fig. 6으로부터 알 수 있다. 탈착초기에는 원료조성과 같은 농도로 배출이 되다가, 일정 시간이 지나면 첫 번째 물-업이 관찰되고 뒤이어 두 번째 물-업이 관찰된다. 첫 번째 물-업이 일어나는 시간은 에탄의 물-업이 일어나는 시간과 정확히 일치하며 두 번째 물-업은 에탄의 농도가 급격히 감소하는 시점에 시작이 된다.

탈착제로 사용된 프로판은 탈착실험에서 가장 늦게 파과되어 나왔으며, 온도에 따라 많은 변화를 보이는 것을 알 수 있다. 즉, 온도가 높은 경우에는 급격한 농도 변화를 보이는 반면, 온도가 낮은 경우에는 매우 완만한 농도 변화를 보이는 것을 관찰할 수 있다. 이는 온도에 따른 에틸렌 및 프로판의 흡착세기가 서로 다른 정도의 변화를 보이기 때문이다. Table 3에 313.15 K와 353.15 K에서 얻어진 에틸렌 및 프로판의 q_s 와 b 값을 나타내었으며 동시에 각 온도에서 이상적인 extended Langmuir평형식이 적용가능하다고 할 경우 얻어지는 에틸렌/프로판의 선택도(Henry 상수 비율)를 나타내었다. 온도가 313.15 K, 353.15 K인 경우 선택도는 각각 0.59 및 0.42로 나타났다. 즉 313.15 K에서 에틸렌의 상대적인 흡착세기는 353.15 K에서 상대적으로 흡착세기보다 높다는 것을 의미한다. 이러한 이유로 온도가 높은 경우에는 프로판이 상대적으로 강한 탈착제로 작용하여 프로판의 농도 전단이 급격한 농도변화를 보이는 것이며, 온도가 낮은 경우에는 약한 탈착제로 작용하여 완만한 농도곡선이 발생하는 것이다. 이로부터 탈착제의 상대적인 흡착세기는 치환 탈착공정의 동특성에 많은 영향을 미칠 것이라는 것을 알 수 있다.

4-4. 탈착제의 영향

실험적으로 탈착제의 세기가 에틸렌 및 에탄의 흡착 및 탈착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 프로판보다 상대적으로 강한 흡착세기를 보이는 이소부탄을 이용하여 탈착실험을 수행하였다. Fig. 7에 이소부탄으로 탈착할 경우 얻어지는 각 성분의 탈착파과곡선을 프로판으로 탈착할 경우 얻어지는 탈착파과곡선과 비교하여 나타내었다. 이소부탄으로 탈착할 경우에는 에틸렌 파과곡선이 형태는 유사하지만 주 파과 시작시간이 좀 더 짧아지는 것을 관찰할 수 있으며 이는 이소부탄이 프로판에 비해 조업조건에서 포화흡착량이 조금 더 작은 데서 비롯된 것으로 판단된다. 이소부탄으로 탈착할 경우나 프로판으로 탈착할 경우에 파과시간등의 차이를 제외하면 거의 유사한 형태의 탈착곡선이 얻어짐을 알 수 있다.

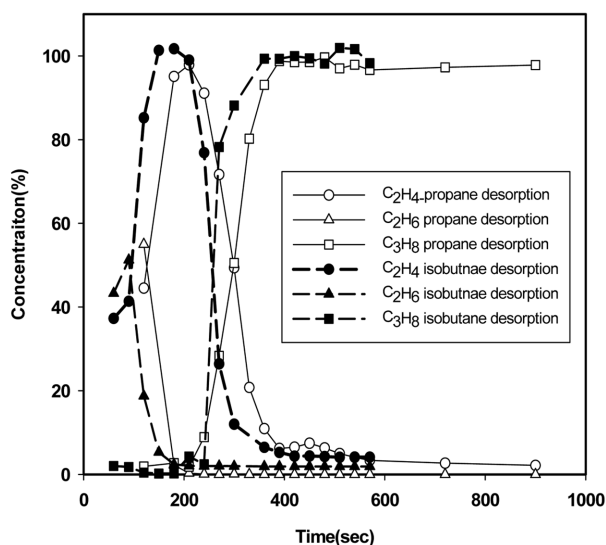


Fig. 7. Effects of different desorbents on the desorption curves from the column saturated with 14 vol% C_2H_6 /14 vol% C_2H_4 gas mixture (temperature: 353.15 K, pressure 1500 mmHg, desorbent flow rate: 1500 ml/min).

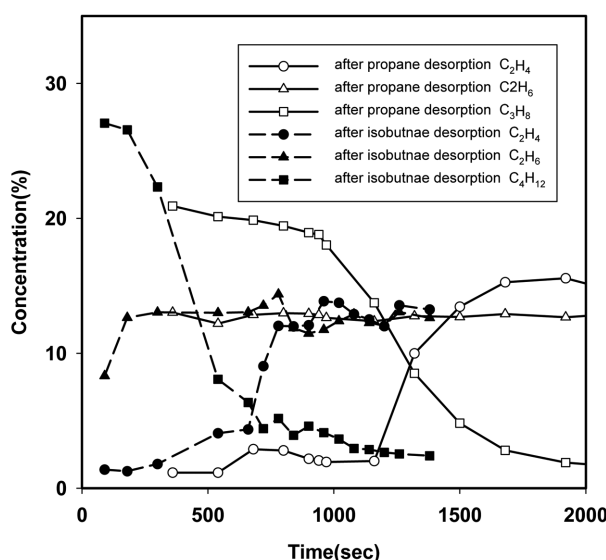


Fig. 8. Breakthrough curves of ethane, ethylene from the column saturated with different desorbents at 353.15 K, 1500 mmHg (feed flow rate: 2000 ml/min).

탈착제가 에틸렌 및 에탄의 흡착에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 탈착단계가 종료된 흡착탑으로 다시 에틸렌/에탄의 혼합가스로 주입하여 흡착탑이 이소부탄 및 프로판으로 포화되어 있을 경우 에틸렌 및 에탄의 흡착특성 변화를 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 프로판 혹은 이소부탄으로 포화된 흡착탑으로 원료가스를 주입할 경우 에탄은 거의 처음부터 혼합가스와 같은 농도로 배출이 되었다. 이는 흡착제에 흡착된 탈착제로 인해 에탄은 거의 흡착하지 않는다는 것을 의미한다. 에틸렌의 경우에는 탈착제가 흡착제에 흡착되어 있음에도 불구하고 초기에는 낮은 농도로 배출이 되다가 일정시간 후에 농도가 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 프로판보다 흡착능력이 강한 이소부탄을 탈착제로 사용하였을 때는 에틸렌의 흡착과과시간이 프로판을 사용하였을 때보다 많이 짧아지는

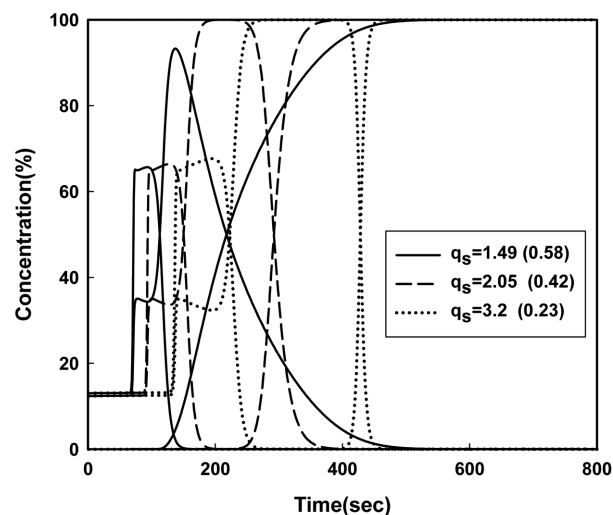


Fig. 9. Effects of saturation capacity (q_s) of desorbent on the desorption of ethylene and ethane. (desorbent flow rate: 1500 ml/min, temperature; 353.15 K, pressure: 1500 mmHg).

것을 볼 수 있다. 이로부터 탈착제의 적절한 선정이 공정의 성능에 큰 영향을 미칠 것이라는 것을 알 수 있다.

4-5. 전산모사

앞서 살펴보았듯이 탈착제의 흡착능력은 치환탈착공정의 흡착 및 탈착 동특성에 많은 영향을 미치는 인자이다. 여기서는 전산모사를 이용하여 탈착제의 흡착능력이 흡착 및 탈착 동특성에 미치는 영향을 살펴보았다. Langmuir 평형모델에서 탈착제의 흡착능력은 q_s 및 b 에 의해 결정된다. Fig. 9에 353.15 K, 1,500 mmHg에서 탈착제의 포화흡착량(q_s)의 변화가 에틸렌의 탈착곡선에 미치는 영향을 계산한 결과를 나타내었다. 353.15 K에서 실제 프로판의 q_s 값은 2.05 mmol/g인데 이 값이 각각 1.49 mmol/g, 3.2 mmol/g으로 변화하면서 에틸렌 및 에탄의 탈착 특성을 관찰하였다. Fig. 9의 포화흡착량 옆의 괄호에 나타낸 숫자는 주어진 q_s 에서 에틸렌/탈착제의 선택도를 나타낸다. 탈착제의 포화흡착량이 작아서 선택도가 0.58로 낮아지면, 즉 탈착제의 흡착능력이 감소하면, 에틸렌의 탈착과정 중에 얻어지는 에틸렌의 최대 농도는 100 vol%에 이르지 못하는 것을 관찰할 수 있으며, 에틸렌의 주 탈착시간 - 두 번째 농도 증가가 관찰되는 시점 - 과 탈착제의 과과시간이 거의 일치하는 것을 볼 수 있다. 하지만, 탈착제의 포화흡착량이 증가하여 2.05 mmol/g이 되면 선택도는 0.42가 되고 이 때에는 에틸렌이 100% 순도로 얻어지는 지점이 존재하게 되는 것을 관찰할 수 있다. 탈착제의 포화흡착량이 더 증가하여 3.2 mmol/g이 되면 탈착제에 대한 선택도는 더 증가하게 되어 0.23이 되며 탈착제의 농도곡선은 매우 급격한 증가를 보이게 된다. 이로부터 탈착단계만 고려하면 강한 탈착제가 더 유리하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 10에는 또 다른 매개변수인 b 값이 탈착과과 곡선에 미치는 영향을 살펴보았다. 포화흡착량의 변화는 탈착제의 흡착량에 영향을 미쳤기 때문에 포화흡착량의 증가와 더불어 모든 성분들의 탈 내 이동속도가 느려지고 결과적으로 각 성분들이 최대 농도가 되는 시간이 느려졌지만, b 값의 변화에서는 탈착제의 흡착량 변화는 거의 없으므로 - 주어진 압력 및 온도 조건에서 탈착제는 흡착량은 포화흡착량에 가까워짐 - 그런 현상이 관찰되지 않았다. 포화흡착량의 증가

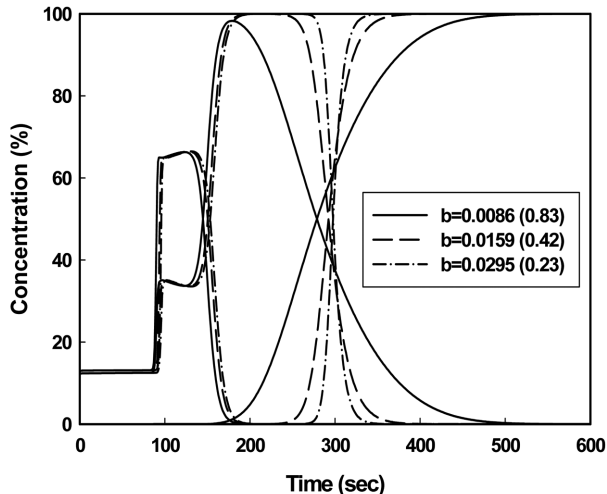


Fig. 10. Effects of Langmuir constant b of desorbent on the desorption of ethylene and ethane. (desorbent flow rate: 1500 ml/min, temperature; 353.15 K, pressure: 1500 mmHg).

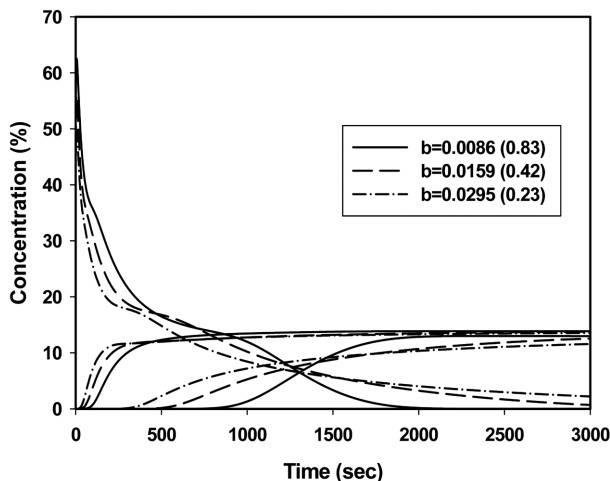


Fig. 11. Effects of Langmuir constant b of desorbent on the adsorption breakthrough curves of ethane, ethylene from the column saturated with desorbents at 353.15 K, 1500 mmHg (feed flow rate: 2000 ml/min).

에서와 마찬가지로 b 증가에 따른 흡착세기 증가는 탈착제에 대한 선택도의 증가로 이어지고, 결과적으로 탈착제의 파과곡선은 급격한 형태를 보이는 것을 볼 수 있다. 지금까지는 탈착단계에서의 탈착제의 흡착세기 영향을 살펴보았으며, 실제 공정에서는 탈착제의 흡착 세기가 분리하고자 하는 에틸렌의 흡착에 미치는 영향을 종합적으로 고려하여 탈착제를 선정하는 것이 중요하다.

Fig. 11에는 탈착제의 포화 흡착량은 동일하게 유지한 상태에서 탈착제의 b 값 변화가 탈착제로 포화된 흡착탑으로 에틸렌/에탄 혼합가스를 도입할 경우 에탄 및 에틸렌의 흡착에 미치는 영향을 계산한 결과를 나타내었다. 탈착제와 에탄 사이에는 큰 흡착세기 차이가 나므로 탈착제로 포화된 흡착제에 에탄은 거의 흡착하지 못하고 빠른 시간에 파과가 일어나는 것을 관찰할 수 있다. 이는 실험을 통해 관찰된 것과 거의 일치하는 것이다. 탈착제의 b 값이 0.0086 1/mmHg일 경우에는 흡착제에 흡착된 탈착제가 에틸렌의 흡착에 거의 영향을 미치지 못한다는 것을 관찰할 수 있다(Fig. 4 참조). 즉, 탈착제가 흡

착되어 있는 경우와 탈착제가 흡착되어 있지 않은 경우에 에틸렌의 흡착과 시간은 거의 유사하였다. 하지만, 탈착제의 b 값이 증가하여 에틸렌에 대한 선택도가 낮아지면 에틸렌의 흡착과 파과곡선은 탈착제가 흡착되지 않은 경우에 비해 완만하게 상승하는 곡선을 나타낸다. 이상의 흡착과 탈착을 모두 고려할 경우, 탈착제의 흡착세기는 에틸렌의 흡착세기와 유사한 경우에 더 높은 성능의 에틸렌 회수 공정이 가능할 것으로 판단된다.

5. 결 론

Faujasite 흡착제가 충전된 흡착탑에서 에탄/에틸렌 혼합가스의 흡착 동특성 및 프로판을 이용한 치환탈착 시의 동특성을 실험 및 이론적으로 연구하였다. 전산모사를 위한 수학적 모델은 물질수지, 에너지 수지를 고려한 모형을 사용하였으며, 다성분 흡착평형 모델로 이상흡착상 모델을 적용하였다. 에탄, 에틸렌 및 탈착제로 사용된 프로판의 순수 성분 흡착평형은 Langmuir 평형식으로 잘 표현할 수 있었으므로 다성분 흡착평형 예측을 위해서는 Langmuir 모델을 사용하였다.

이상흡착상 평형 모델을 적용하여 에탄/에틸렌의 흡착과 파과 결과를 예측해 본 결과 실험 결과를 잘 예측하는 것을 알 수 있었다. 같은 압력에서 흡착온도가 감소할수록 에탄의 물-업은 증가하는 것으로 나타났으며, 같은 온도에서 압력이 증가할수록 에탄의 물-업은 증가하였다.

에탄 및 에틸렌으로 포화된 흡착탑으로 탈착제인 프로판을 주입하여 탈착실험을 수행한 결과 탈착단계의 일정 부분에서는 거의 100 vol%에 가까운 에틸렌이 얻어짐을 볼 수 있었다. 실제 연속공정에서는 원료가스 흡착스텝과 치환탈착스텝 사이에 고순도 제품 에틸렌의 일부를 이용한 세정스텝을 도입하여 에틸렌과 함께 일부 흡착된 에탄을 탈착시켜 배출함으로써 치환탈착스텝에서 고순도 에틸렌만을 제품으로 취할 수 있다. 탈착 단계에 대한 전산모사를 수행한 결과 탈착 과정 중에 얻어지는 에틸렌의 농도는 탈착제의 상대적인 흡착세기와 크게 영향이 있는 것으로 나타났으며, 탈착압력 1500 mmHg, 온도 353.15 K에서는 $(q_s \times b)_{C_2H_4} / (q_s \times b)_{C_3H_8}$ 가 0.83 이하일 경우 에틸렌을 거의 100 vol%로 농축할 수 있는 것으로 나타났으며 0.83보다 더 낮아지면 순수한 에틸렌을 얻을 수 있는 구간이 더 증가하는 것으로 나타났다.

탈착제의 흡착세기가 에탄 및 에틸렌의 재흡착에 미치는 영향을 전산모사를 통하여 조사한 결과 $(q_s \times b)_{C_2H_4} / (q_s \times b)_{C_3H_8}$ 값이 0.42 이하에서는 에틸렌의 파과곡선이 탈착제가 흡착되지 않은 흡착탑에서 얻어지는 것보다 훨씬 완만한 곡선이 얻어졌으며 0.082일 경우에는 탈착제가 흡착되지 않은 흡착탑에서 얻어지는 파과곡선과 거의 유사한 형태의 파과곡선이 얻어졌다.

이를 종합해 보면, 탈착제는 에틸렌과 거의 유사한 정도의 흡착세기를 가지는 것이 치환탈착공정의 성능향상에 유리할 것이라는 것을 알 수 있었다.

사용기호

- a_1, a_2 : Langmuir parameters, a_1 [mol/g], a_2 [mol/g·k]
- a_w : cross-sectional area of column wall[cm²]
- b_i : Langmuir isotherm parameter[mmHg⁻¹]

C	: gas phase concentration[mol/m ³]
C_{pg}	: heat capacity of gas phase[cal/mol K]
C_{ps}	: heat capacity of particle[cal/g·K]
C_{pw}	: heat capacity of wall[cal/g·K]
d_p	: diameter of particles[cm]
$(-\Delta H_{a,i})$: heat of adsorption of component i[cal/mol]
h_w	: heat transfer coefficient at inner column wall[cal/cm ² ·s·K]
k_i	: mass transfer coefficient of i th component[1/s]
L	: bed length[cm]
p	: Pressure[mmHg]
q_i^*	: equilibrium amount adsorbed of i th component[mol/g]
q_i	: amount adsorbed of i th component[mol/g]
q_{si}	: saturation amount adsorbed of i th component[mmol/g]
R_g	: gas constant[cal/mole·K]
R_i, R_o	: inner and outer radius of column[cm]
T	: gas phase temperature[K]
T_w	: column wall temperature[K]
T_F	: temperature of feed[K]
t	: time[s]
u	: superficial velocity[cm/s]
y_i	: mole fraction of i th component[–]
z	: axial distance in bed from the inlet[cm]
Z	: dimensionless length

그리스 문자

ε	: bed void fraction
ρ_g	: gas density[g/cm ³]
ρ_p	: particle density[g/cm ³]
ρ_w	: column density[g/cm ³]
μ	: gas viscosity[cP]

참고문헌

1. Park, J. H., Han, S. S., Kim, J. N. and Cho S. H., "Vacuum Swing Adsorption Process for Separation of Ethylene/Ethane with AgNO₃/Clay Adsorbent," *HWAHAK KONGHAK*, **40**, 467-473(2002).
2. Safarik, D. J. and Eldridge, R. B., "Olefin/Paraffin Separations by Reactive Absorption: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2571-2591(1997).
3. Marzouk, B. and Bora, A., "Ethane/ethylene and Propane/propylene Separation in Hybrid Membrane Distillation Systems: Optimization and Economic Analysis," *Sep. Purif. Technol.*, **73**, 377-390(2010).
4. Carlos, A. G. and Rodrogués, A. E., "Propane/Propylene Separation by Pressure Swing Adsorption Using Zeolite 4A," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8815-8829(2005).
5. 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," *HWAHAK KONGHAK*, **40**, 467-473(2002).
6. Wu, Z. B., Han, S. S., Cho, S. H., Kim, J. N., Chue, K. T. and Ralph, T. Y., "Modification of Resin-Type Adsorbents for Ethane/Ethylene Separation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2749-2756(1997).
7. Son, Y. R., Han, S. S., Park, J. H., Kim, J. N., Cho, S. H. and Lee, T. K., "Study on Adsorption Characteristics of Ethane and Ethylene on Aluminosilica Based Sorbent," *HWAHAK KONGHAK*, **41**, 749-755(2003).
8. Chen, L. and Xiaoqin, "π-Complexation Mesoporous Adsorbents Cu-MCM-48 for Ethylene-Ethane Separation," *Chin. J. Chem. Eng.*, **16**, 570-574(2008).
9. Cho, S. H., Han, S. S., kim, J. N., Kumar, P., Choudary, N. V. and Bhat, S. G. T., U.S. Patent 6,315,846(2001).
10. Rao, D. P., Sivakumar, S. V. and Ramaprasad, B. S. G., "Novel Simulated Moving-bed Adsorber for the Fractionation of Gas Mixture," *Journal of Chromatography A*, **1069**, 141-151(2005).
11. Grande, C. A., Gigola, C. and Rodrigues, A. E., "Adsorption of Propane Propylene in Zeolite 4A," *Chemical Engineering Research and Design* 82: Seapation," *Langmuir*, **20**, 5291-5297(2002).
12. Gomes, P. S., Grande, C. A. and Rodrigues, A. E., "Propane/Propylene Separation by Simulated Moving bed 1. Adsorption of Propane, Propylene and Isobutane in pellets of 13X Zeolite," *Sep. Sci. Technol.*, **42**, 2539-2566(2007).
13. Lamia, N., Granato, M. A., Gomes, P. S., Grande, C. A., Wolff, L., Leflaive, P., Leinekugel-le-Cocp, D. and Rodrigues, A. E., "Propane/Propylene Separation by Simulated Moving bed 2. Measurement and Prediction of Binary Adsorption Equilibria of Propane, Propylene, Isobutane, and 1-Butene on 13X Zeolite," *Sep. Sci. Technol.*, **44**, 1485-1509(2009).
14. Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption & Adsorption Processes*, John Wiley & Sons(1984).