

Ag⁺/clay 착합제에 대한 프로판 및 프로필렌의 흡착

손의락*, 범희태, 한상섭, 조순행, 이태중*
한국에너지기술연구원, 경북대학교*

Study on the Adsorption Characteristics of Propane and Propylene on Ag⁺/clay Complexing Agent

Yui-Rak Son, H.T. Beum, S.S. Han, S.H. Cho, T.J. Lee*
Korea Institute of Energy Research, Kyung Pook National University*

1. 서론

오늘날 흡착분리기술은 각종 화학공업뿐만 아니라, 환경대책 및 에너지 재활용분야에 관련된 공정공학 및 설계에 매우 중요한 부분이다. 더욱이 흡착기술은 고기능성재료, 생물화학 및 생물의료제품 등의 신개발 물질 제조공정에 있어서의 정제 또는 대형분리에 대한 실질적인 방법으로 간주되고 있다.[1]

특히 경질 올레핀과 파라핀 분리는 석유화학과 화학산업에서 가장 중요한 분리공정 중 하나이다. 현재 상용적으로 사용되고 있는 저온증류에 의한 분리공정은 $-30^{\circ}\text{C}(243\text{K})$ 와 30psig(0.308MPa)를 요하는 에너지 다소비공정인데(0.12×10^{15} Btu/year in USA), 이는 경질 올레핀과 이에 상응하는 파라핀의 상대휘발도가 비슷하기 때문이다.[2] 그래서 올레핀/파라핀을 분리하기 위한 다른 분리기술이 계속 연구되어지고 있으며 그 중 흡착분리기술은 가장 유망한 기술이다. 현재 상용되는 제올라이트나 활성탄 같은 흡착제는 파라핀에 대한 올레핀의 선택도를 가지고 있지 못하기 때문에 본 연구는 우선 적용 가능한 기질을 선정 한 후 부가적으로 Ag⁺를 함침시켜 π -complexation을 이용한 새로운 흡착제 개발에 관한 것이다. π -complexation bond는 보통 4~15kcal/mol 정도로 물리흡착에서 주로 일어나는 van der Waals 힘보다는 강하여 올레핀에 대해 흡착제의 높은 용량과 우수한 선택성을 가짐과 동시에 단순히 온도를 증가시키거나 압력을 감소시켜서도 충분히 π -complexation bond를 끊을 수 있어서 충분한 working capacity를 유지할 수 있다.

지금까지 파라핀으로부터 올레핀 분리를 위하여 π -complexation bond에 대한 연구는 지속적으로 시행해오고 있는데, 이제까지 개발된 흡착제로는 Ag⁺ exchanged Y-zeolite, Ag⁺-exchanged resin [Ralph T. Yang and E.S.Kikkinides] 그리고 Cu(I) exchanged CuCl₂/V-Al₂O₃ [Felipe J.Blas, Lourdes F.Vege, Keith E.Gubbins.] 등과 같이 주로 Ag(I) 나 Cu(I)의 양이온 교환에 의해서 만들어진 흡착제들이다.[3]

본 연구는 프로판/프로필렌 흡착분리를 위한 기초연구로서 clay를 기질로하여 Ag⁺를 함침시켜 만든 착합제(혹은 흡착제)에 대하여 프로판과 프로필렌 성분의 흡착특성을 살펴보았다.

2. 이론 흡착평형

흡착의 가장 간단한 모델은 흡착 분자간의 상호작용이 없고 균일한 흡착표면에서의 국부흡착이라는 가정하에 출발한다. 대표적으로 간단한 모델인 Langmuir 흡착등온선(1)은 이런 가정을 바탕으로 하고 있다.

$$C_u = C_{us} \frac{b_1 P}{1 + b_1 P} \quad (1)$$

하지만 π 착합제(Ag⁺-clay)에서의 흡착은 분자사이의 상호작용이 존재하며 표면도 에너지차원에서 불균일하다. 따라서 Langmuir식을 보정한 여러 경험식들이 제안되었다. 그 중 이번 실험에서는 Toth식(2)과 Sips(3)식을 적용하여 보았다.

$$C_u = C_{us} \frac{b_2 P}{[1 + (b_2 P)^t]^{1/t}} \quad (2)$$

$$C_u = C_{us} \frac{(b_3 P)^{1/n}}{1 + (b_3 P)^{1/n}} \quad (3)$$

여기서 t 와 n 이 1이면 Langmuir식과 동일하게 된다. 두 식에서 사용된 파라메타 n 과 t 는 Langmuir 가정을 보정하기 위한 것으로서 1에서 멀어질수록 흡착표면이 불균함을 알려준다. 흡착현상의 또 다른 해석은 흡착제 표면과 흡착질 간의 인력으로부터 일어나고 그 후의 흡착은 세공을 매우는 응축과정이 진행된다. 흡착은 흡착력이 강한 흡착점에서부터 시작되며 Polanyi potential 이론은 흡착면과 흡착질 간의 결합세기를 설명해 준다. 여기서 흡착평형은 흡착퍼텐셜을 이용함으로써 온도에 대하여 독립적으로 표현할 수 있다. 흡착퍼텐셜 A 는 흡착상과 포화기체 사이의 자유에너지의 차이로서 정의된다. 흡착퍼텐셜은 아래와 같이 표현된다.

$$A \text{ (adsorption potential)} = RT \ln(P^0/P)$$

등량흡착열(Isosteric heat of adsorption)

흡착은 흡착되는 분자들이 흡착제 표면에 흡착함으로써 더 낮은 포텐셜에너지를 가져 안정화된다. 따라서 흡착은 열의 발생을 동반하며 탈착은 열의 흡수를 수반한다. 흡착열은 표면 이동과 활성화 에너지와 비례관계에 있다. 흡착열은 흡착표면이 에너지적으로 균일하고 흡착분자들 사이에 상호 작용이 없을 때에는 흡착량과는 무관하다. 하지만 π 착합제의 경우 흡착제 표면이 다른 에너지 준위를 가지는 영역들로 구성되어 있고 흡착분자간의 상호 작용도 무시할 수 없기 때문에 흡착열은 흡착제가 표면을 점유하는 정도에 따라 변하게 된다. 적용된 Sips 흡착등온선으로부터 흡착열을 구하기 위해 Clausius-Clapeyron식(4)을 이용하였다.

$$\frac{d \ln H_{ads}}{d \ln P} = - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{C_u} \quad (4)$$

확산 모델

흡착 분자는 흡착제 외부로부터 들어와 기공 속으로 확산하여 상호작용이 강한 흡착점에서부터 흡착되기 시작해 순차적으로 흡착면을 점유하기 시작한다. 다공성 입자에서의 확산은 기공의 크기와 형태 등 여러 가지에 의해 영향을 받으므로 다양한 확산 메커니즘이 존재하고 그에 따라서는 이러한 메커니즘이 둘 또는 그 이상 복합적으로 입자확산에 관여한다. 다음은 흡착제를 구형으로 가정할 때 Fick의 제1법칙에 의해 유도된 Fickian 확산모델이다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) \quad (5)$$

식(5)와 표면저항을 고려하면 짧은 시간내의 확산모델식(6)을 유도할 수 있다.

$$\frac{C}{C_{us}} = \frac{6}{r_p} \sqrt{\frac{D_p t}{\pi}} - 3 \frac{D_p}{r_p^2} \quad (6)$$

위 식은 $D_p t / r_p^2$ 이 0.4보다 작을 때 적용가능하며 식의 첫 항은 $D_p t / r_p^2$ 이 0.002 보다 작은 영역에서 적용할 수 있다.

3. 실험

본 연구에서는 순수성분 흡착질(C_3H_8/C_3H_6)을 온도 25°C, 40°C, 60°C에서 압력을 0에서부터 약 7kg/cm^2 까지 변화시켜가면서 흡착/탈착 평형량 및 속도를 측정하였다. 두 가지 순수성분에 대한 평형량 및 속도를 구하기 위해 중량법을 이용한 Cahn balance[그림 1]를 사용하였고, 흡착제의 구조, 특성 및 사용 가스의 순도를 [표 1]과 [표 2]에 나타내었다. 재생 온도는 흡착제의 구조 특성 및 화학적 변화를 고려해 약 180°C로 약 8시간 재생시켰으며 재생 중 퍼지가스(purge gas)로는 불활성 기체인 He가스를 사용하였다.

4. 결론

[그림 2], [그림 3], [그림 4]에 Ag/clay 흡착제에 대한 프로판과 프로필렌의 실제 흡착량과 모델을 적용하여 예측한 흡착등온선을 함께 도시하였다. [그림 2]에서 제조된 클레이 흡착제는 프로판에 대해 프로필렌의 우수한 선택성과 흡착량을 나타냄을 알 수 있었다. 즉 Ag^+ 와 π -complexation을 일으키는 프로필렌 성분은 흡착량이 많은 반면 물리흡착에만 의존하는 프로판은 흡착량이 상대적으로 적었는데 이는 함침된 Ag 때문에 프로판이 흡착할 수 있는 흡착면이 줄어들었고 동시에 흡착제의 기공크기가 감소하였기 때문에 흡착질의 접근 가능성이 낮아져 흡착량이 적은 것으로 해석된다. [그림 3]과 [그림 4]를 보면 프로판과 프로필렌 모두 Langmuir 모델과는 많은 차이를 보인 반면 Toth와 Sips 모델에는 거의 일치하였다. [표 4]의 Toth 모델의 파라메타 t 와 Sips 모델의 파라메타 n 은 흡착제표면의 에너지 불균일성을 나타낸다. 즉 두 파라메타 값이 1이면 Langmuir 모델과 동일하게 되어 표면일 균일하다는 가정이 타당하지만 n 은 1보다 클수록 t 는 1보다 작을수록 흡착제표면이 불균일해짐을 나타낸다. 제조된 clay의 n 값은 2.1~3.1이고 t 값은 0.1~0.8이므로 clay표면이 Ag의 함침과정에 의해 표면에 에너지 불균일성이 존재함을 알 수 있었다. 이는 흡착열을 분석해 보았을 때에도 확인할 수 있다. [그림 7]에 나타낸 바와 같이 프로필렌 흡착열을 계산했을 때 흡착 초기에는 많은 열이 발생되지만 흡착이 진행될수록 그 양이 줄어드는 것을 볼 수 있는데 이런 현상은 흡착제의 불균일한 흡착 사이트 중 흡착에너지가 강한 표면부터 흡착되기 때문이다. 따라서 초기에는 흡착시 50~70kJ/mol의 많은 열을 방출하지만 흡착이 진행될수록 그 양은 줄어들어 1mmol/g이상이 흡착되면 흡착열은 35kJ/mol이하로 낮아진다. 결과적으로 초기 흡착은 π 결합 전자와 Ag^+ 이온간의 강한 화학흡착을 수반하지만 표면의 덮임정도가 증가하게 되면 π -complexation의 세기가 줄어들기 때문이라고 해석된다. [표 3]에 나타낸 각 순수성분의 확산도는 온도가 증가할수록 커지는 경향을 나타내었으며 프로판이 프로필렌의 확산도보다 컸다. 이는 프로필렌 성분이 흡착제에 함침된 Ag^+ 이온에 접근하기 위한 분자 확산운동의 제한과 착합체 형성을 위한 재배열의 영향을 받기 때문이라 사료된다. [그림 5]과 [그림 6]에 나타낸 바와 같이 탈착곡선에서는 프로필렌의 탈착의 경우 약 15분 정도면 평형에 도달하는 반면 프로판의 경우 약 20분 이상이 소요되었다.

이와 같은 결과를 종합하여 불 때 프로필렌/프로판 혼합물로부터 프로필렌을 분리성분할 목적으로 제조된 Ag/clay 흡착제를 사용함으로써 효과적인 흡착분리공정을 구성할 수 있음을 시사해 준다.

5. 참고문헌

[1] Motoyuki Suzuki, 흡착공학, 형설출판사 2000

[2] J.-W.Chang, T.R. Marrero, H.K. Yasuda Continuous process for propylene/propane separation by use of silver nitrate carrier and zirconia porous membrane, *Journal of Membrane Science* 5280 (2002) 1-12

[3] Salil U.Rege, Ralph T. Yang, Propane/propylene separation by pressure swing adsorption: sorbent comparison and multiplicity of cyclic steady states, *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 1139-1149

[표 1] 흡착제의 물리화학적 특성

흡착제	Ag ⁺ /clay
입자형태 및 크기 [mm]	과립형, 1.0~2.5
주기공 크기 [Å]	20~50
표면적 [m ² /g]	100~450

[표 2] 흡착제의 화학조성 및 사용 가스의 순도

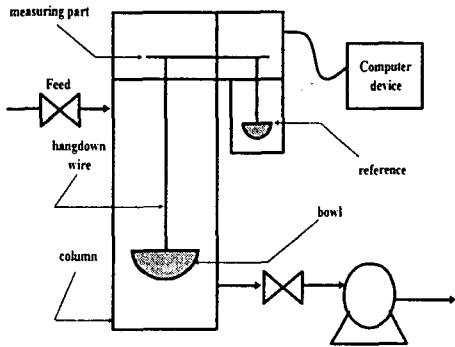
Ag ⁺ exchanged clay		Used gases	
Component	Composition (wt%)		
AgNO ₃	27.6	Propane	99.95%
SiO ₂	49.8		
Al ₂ O ₃	11.7		
Fe ₂ O ₃	6.2	Propylene	99.90%
CaO	0.6		
MgO	2.0		
Na ₂ O	1.6	Helium	99.99%
K ₂ O	0.5		

[표 3] 온도에 따른 프로판/프로필렌 확산도

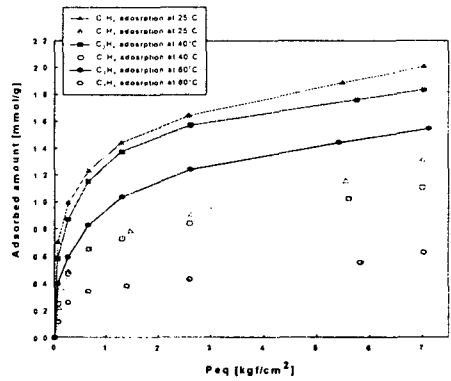
adsorbate	t(°C)	partial pressure step (kg/cm ²)	D _v /r _p ² (s ⁻¹)
C ₃ H ₈	25	0.19→0.37	0.1740
C ₃ H ₈	40	0.18→0.36	0.1210
C ₃ H ₈	60	0.18→0.36	0.1784
C ₃ H ₆	25	0.18→0.36	0.0730
C ₃ H ₆	40	0.18→0.36	0.0965
C ₃ H ₆	60	0.18→0.36	0.1281

[표 4] 흡착제 온도에 따른 흡착제별의 매개변수 및 상수

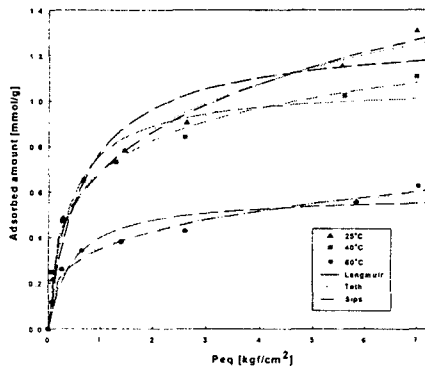
성분	온도(°C)	Langmuir		Toth			Sips		
		C _{us1} (mmol/g)	b ₁	C _{us2} (mmol/g)	b ₂	t	C _{us3} (mmol/g)	b ₃	n
C ₃ H ₈	25	1.2856	1.5077	5.4965	26.3111	0.2021	5.1031	0.0083	2.5796
	40	1.0700	2.4714	1.4939	0.9000	0.8000	1.7653	0.3813	2.1535
	60	0.5875	2.1281	2.8492	155.6208	0.1698	2.8868	0.0027	2.9811
C ₃ H ₆	25	1.8842	4.1722	10.6700	4.8457	0.1193	4.5360	0.0651	3.1773
	40	1.7858	3.6527	3.2604	87.7587	0.2743	2.5979	0.9341	2.1845
	60	1.5478	2.0314	2.8500	16.8018	0.3165	2.7513	0.2379	2.2217



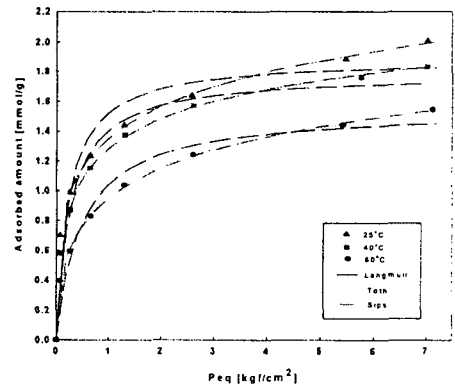
[그림 1] 흡착 평형 실험장치 (Cahn balance)



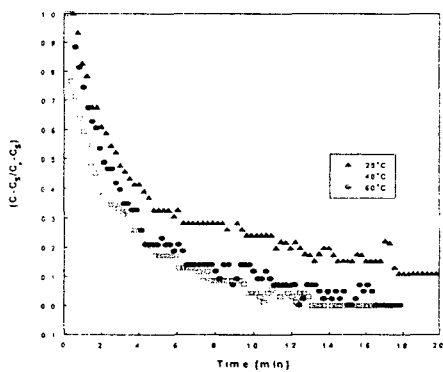
[그림 2] 온도/압력에 따른 C₃H₈, C₃H₆ 흡착량



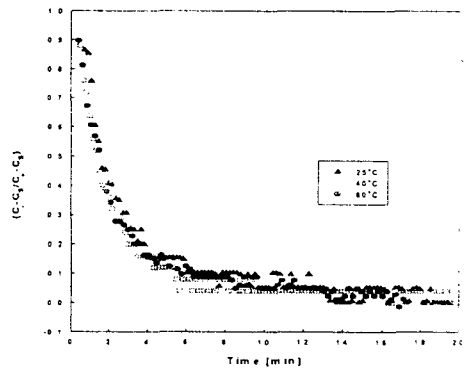
[그림 3] Ag/clay에 대한 C₃H₈ 흡착등온곡선 예측



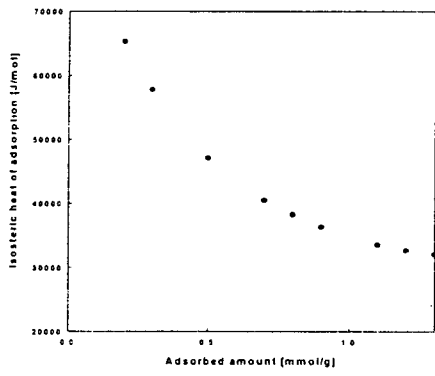
[그림 4] Ag/clay에 대한 C₃H₆ 흡착등온곡선 예측



[그림 5] 온도에 따른 C₃H₈ 탈착특성
(평균압력 1.3→0.67 kg/cm²)



[그림 6] 온도에 따른 C₃H₆ 탈착특성
(평균압력 1.3→0.66 kg/cm²)



[그림 7] Ag/clay에 대한 C₃H₆ 흡착열