

## Ag착합제에 대한 경질 탄화수소의 흡착 특성 연구

손의락, 이재욱, 범희태, 한상섭, 김종남, 이태중\*, 조순행  
한국에너지기술연구원, 경북대학교\*

# Study on the Adsorption Characteristics of C<sub>3</sub> Hydrocarbons on Ag<sup>+</sup> Complexing Agent

Yui-Rak Son, J.O. Lee, H.T. Beum, S.S. Han, J.N. Kim, T.J. Lee\*, S.H. Cho  
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 석유화학 및 화학산업에서 가장 중요한 분리공정 중 하나이다. 현재 상용화되어 있는 증류에 의한 프로필렌/프로판 분리공정은 -30°C(243K)와 30psig(0.308MPa)를 요하는 에너지 다소비공정인데(0.12×10<sup>15</sup>Btu/year in USA), 이는 프로필렌과 프로판간의 상대휘발도가 비슷하기 때문이다.[2] 그래서 올레핀/파라핀을 분리하기 위한 대체 분리기술이 계속 연구되어지고 있으며, 그 중 흡착분리기술이 가장 유망한 기술중의 하나이다. 현재 상용되는 제올라이트나 활성탄 같은 흡착제는 프로판에 대한 프로필렌의 선택도가 우수하지 못하다. 따라서 본 연구에서는 우선 적용 가능한 기질을 선정된 후 부가적으로 Ag<sup>+</sup>를 함침시켜 π-complexation을 이용한 새로운 흡착제를 개발하고자 한다. 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<sup>+</sup> exchanged Y-zeolite, Ag<sup>+</sup> exchanged resin [Ralph T. Yang and E.S.Kikkindes] 그리고 Cu(I) exchanged CuCl/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Felipe J.Blas, Lourdes F.Vege, Keith E.Gubbins.] 등과 같이 주로 Ag(I) 나 Cu(I)의 양이온 교환에 의해서 만들어진 흡착제들이다.[3],[4]

본 연구는 경질 올레핀과 파라핀의 흡착분리를 위한 기초연구로서 clay 및 silicagel을 기질로 하여 Ag<sup>+</sup>를 함침시켜 만든 착합제(혹은 흡착제)에 대하여 C<sub>2</sub>와 C<sub>3</sub> 성분의 흡착 및 탈착 특성을 살펴보았다.

### 2. 이론

#### 흡착평형

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

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

하지만 π 착합제(Ag<sup>+</sup>/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.

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

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

여기서 t와 n이 1이면 Langmuir식과 동일하게 된다. 두 식에서 사용된 파라메타 n과 t는 Langmuir 가정을 보정하기 위한 것으로서 1에서 멀어질수록 흡착표면이 불균함을 알려준다. 흡착현상의 또 다른 해석은 흡착제 표면과

흡착질 간의 인력으로부터 일어나고 그 후의 흡착은 세공을 메우는 용축과정이 진행된다. 흡착은 흡착력이 강한 흡착점에서부터 시작되며 Polanyi potential 이르는 흡착면과 흡착질간의 결합세기를 설명해 준다.

### 등량흡착열(Isosteric heat of adsorption)

흡착은 흡착되는 분자들이 흡착제 표면에 흡착함으로써 더 낮은 퍼텐셜에너지를 가져 안정화된다. 따라서 흡착은 열의 발생을 동반하며 탈착은 열의 흡수를 수반한다. 흡착열은 표면이동과 활성화 에너지와 비례관계에 있다. 흡착열은 흡착표면이 에너지적으로 균일하고 흡착분자들 사이에 상호작용이 없을 때에는 흡착량과는 무관하다. 하지만  $\pi$  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.

$$\frac{\Delta H_{ads}}{R_g T^2} = - \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{C_u} \quad (4)$$

### 확산계수의 결정

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 때에 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.

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

위 식은  $D_p t / r_p^2$  이 0.4보다 작을 때 적용 가능하다.

### 3. 실험

본 연구에서는 순수성분 흡착질을 온도 25°C, 40°C, 60°C에서 압력을 0에서부터 약 7kg/cm<sup>2</sup>까지 변화시켜가면서 흡착/탈착 평형량 및 속도를 측정하였다. 순수성분에 대한 평형량 및 속도를 구하기 위해 중량법을 이용한 Cahn balance 1100 [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 180°C로 약 8시간 재생시켰으며 재생 중 퍼지가스(purge gas)로는 불활성 기체인 He가스를 사용하였다. 그리고 Ag의 함침량에 따른 흡착량변화를 계산하기 위해 Silicagel을 기질로 하여 만든 착합제를 이용해 에탄과 에틸렌의 흡착평형 실험을 하였다.

### 4. 결론 및 고찰

[그림 2], [그림 3], [그림 4]에 Ag<sup>+</sup>/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<sup>+</sup>와  $\pi$ -complexation을 일으키는 프로필렌 성분은 흡착량이 많은 반면 물리흡착에만 의존하는 프로판은 흡착량이 상대적으로 적었는데 이는 함침된 Ag<sup>+</sup> 때문에 프로판이 흡착할 수 있는 흡착점이 줄어들었고 동시에 흡착제의 기공크기가 감소하였기 때문에 흡착질의 접근 가능성이 낮아져 흡착량이 적은 것으로 해석된다. 이와 비슷하게 Ag<sup>+</sup>의 함침량에 따라 에탄의 경우는 흡착량이 감소하고 에틸렌은 반대로 증가함을 알 수 있다. 이는 흡착점이 Ag<sup>+</sup>에 의해 채워질수록 에틸렌은  $\pi$ -complexation을 형성할 수 있는 site가 증가하여 흡착량이 많아지는 반면 상대적으로 에탄은 물리흡착하기 위한 site의 감소로 인해 일어나는 현상으로 사료된다.

흡착량은 저압, 고온일수록 많은 차이가 나타남을 [그림 9]를 통해 알 수 있었다.

[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 t와 Sips 모델의 파라메타 n은 흡착제표면의 에너지 불균일성을 나타낸다. 제조된 clay의 n값은 2.1~3.1이고 t값은 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 상대적으로 큰 값을 나타내지만 점유율(fractional coverage)이 증가할수록 그 값이 감소하는 결과를 보여주고 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  $\pi$  결합 전자와 Ag<sup>+</sup>이온간의 강한 화학흡착을 수반하지만 흡착표면의 점유율이 증가하면  $\pi$ -complexation의 세기 감소와 물리흡착점에서 흡착이 일어날 확률이 높아지기 때문에 물리흡착열 수준으로 가까워

점을 알 수 있다. [표 3]에 나타난 각 순수성분의 확산도는 온도가 증가할수록 커지는 경향을 보여주고 있으며, 프로판 순수성분이 프로필렌 순수성분의 확산도보다 컸다. 이는 프로필렌 성분이 흡착제에 함침된 Ag<sup>+</sup>이온에 접근하기 위한 분자 확산 운동의 제한과 착합제 형성을 위한 재배열의 영향을 받기 때문이라 사료된다. [그림 5]과 [그림 6]에 나타난 바와 같이 탈착곡선에서는 프로필렌의 탈착의 경우 약 15분 정도면 평형에 도달하는 반면 프로판의 경우 약 20분 이상이 소요되었다.

이와 같은 결과를 종합하여 볼 때 경질 탄화수소의 혼합물로부터 올레핀 성분을 분리 정제할 목적으로 제조된 Ag<sup>+</sup>의 착합제를 사용함으로써 효과적인 흡착분리공정을 구성할 수 있음을 시사해 준다.

### 사용기호

- $C_{\mu}$  : adsorbed concentration mmol/g
- $b$  : Langmuir affinity constant
- $p$  : Partial pressure kgf/cm<sup>2</sup>
- $t$  : parameter in Toth isotherm
- $n$  : parameter in Sips isotherm
- $\Delta H_{ads}$  : Isosteric heat of adsorption J/mol
- $R_g$  : gas constant 8.314 J/mol/K
- $T$  : temperature K
- $r$  : pore radius

### 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
- [4] N.V.Choudary, P.Kumar, T.S.G.Bhat, 조순행, 한상섭, 김종남, Adsorption of Light Hydrocarbon Gases on Alkene-selective Adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 2728~2734 (2002)

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업의 연구비로 수행한 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

[표 1] 흡착제의 물리화학적 특성

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

[표 2] 클레이 흡착제의 화학조성 및 사용 가스의 순도

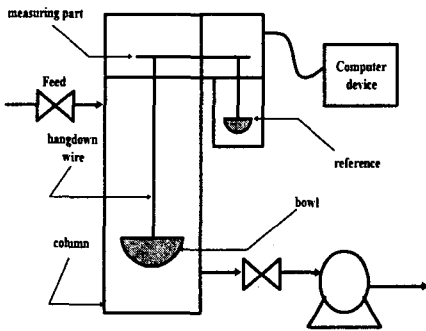
Ag <sup>+</sup> exchanged clay		Used gases	
Component	Composition (wt%)		
AgNO <sub>3</sub>	27.6	Ethane	99.95%
SiO <sub>2</sub>	49.8		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.7	Ethylene	99.95%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.2		
CaO	0.6	Propane	99.95%
MgO	2.0		
Na <sub>2</sub> O	1.6	Propylene	99.90%
K <sub>2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

[표 3] Ag<sup>+</sup>/SG 및 Ag<sup>+</sup>/clay 흡착제에 대한 온도에 따른 확산도

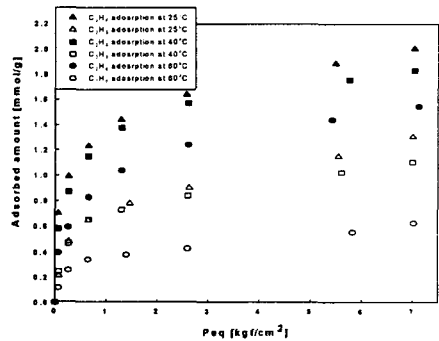
Adsorbent	Adsorbate	t(°C)	partial pressure step (kg/cm <sup>2</sup> )	D <sub>v</sub> /r <sub>v</sub> <sup>2</sup> (s <sup>-1</sup> )
Ag <sup>+</sup> /SG	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (0.5g/g)	25	0 → 0.2	0.00498
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (0.67g/g)	25	0 → 0.2	0.00814
Ag <sup>+</sup> /clay	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	25	0.19→0.37	0.1740
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	40	0.18→0.36	0.1210
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	60	0.18→0.36	0.1784
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	25	0.18→0.36	0.0730
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	40	0.18→0.36	0.0965
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	60	0.18→0.36	0.1281

[표 4] 흡착모델의 매개변수 및 상수

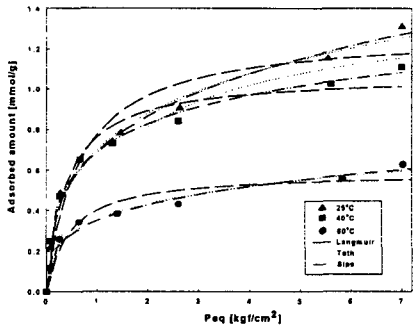
Adsorbent	Adsorbate	Temp. (°C)	Langmuir		Toth			Sips		
			C <sub>us1</sub> (mmol/g)	b <sub>1</sub>	C <sub>us2</sub> (mmol/g)	b <sub>2</sub>	t	C <sub>us3</sub> (mmol/g)	b <sub>3</sub>	n
Ag <sup>+</sup> /SG	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (0.5g/g)	25	2.483	2.1296	2.6988	2.7963	0.7602	2.5719	1.9415	1.1045
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (0.67g/g)	25	2.570	1.980	4.4894	15.2848	0.3176	3.6508	0.6138	1.8497
Ag <sup>+</sup> /clay	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	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 <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	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



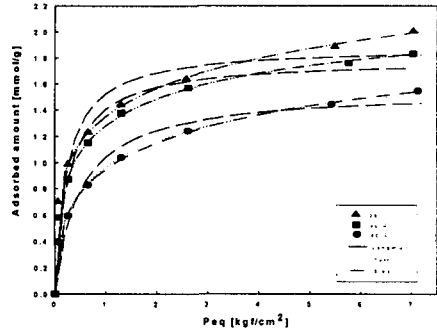
[그림 1] 흡착 평형 실험장치 (Cahn balance 1100)



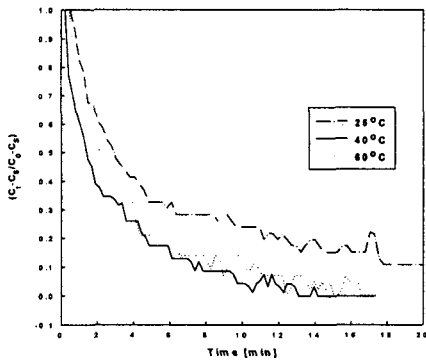
[그림 2] 온도/압력에 따른 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>과 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 흡착량



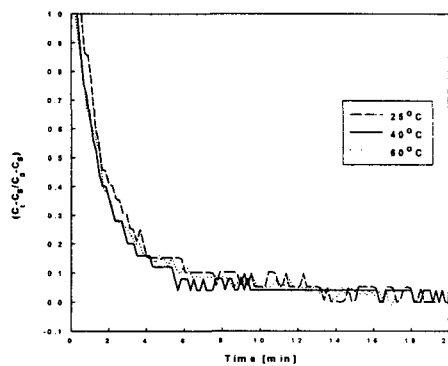
[그림 3] Ag/clay에 대한 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>흡착등온곡선 예측



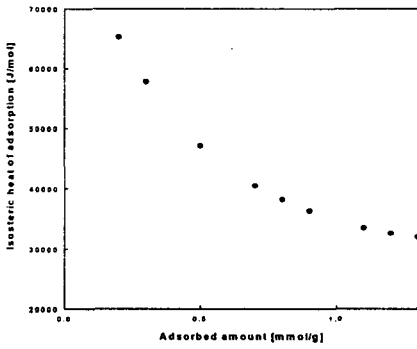
[그림 4] Ag/clay에 대한 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>흡착등온곡선 예측



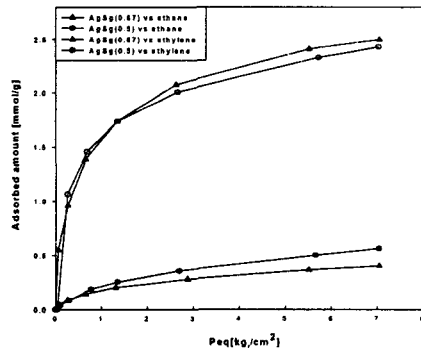
[그림 5] 온도에 따른 Ag/clay에 대한 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 탈착특성 (평균압력 1.3→0.67 kg/cm<sup>2</sup>)



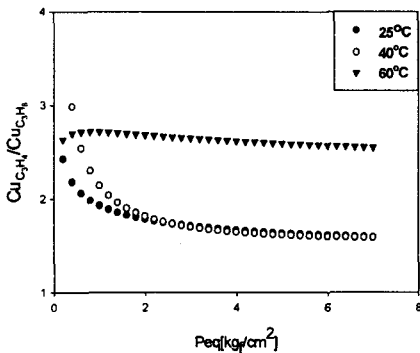
[그림 6] 온도에 따른 Ag/clay에 대한 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 탈착특성 (평균압력 1.3→0.67 kg/cm<sup>2</sup>)



[그림 7] Ag/clay에 대한 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 흡착열



[그림 8] Ag/SG에 대한 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>과 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 흡착량



[그림 9] Ag/clay에 대한 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>과 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 온도에 따른 흡착량 비