

은을 함유한 고분자 흡착제에서의 프로판/프로필렌 흡착특성

심지현, 고상범, 김성주, 김영채, 문세기
한양대학교 공과대학 화학공학과

Propane and Propylene Sorption in Polymeric Adsorbent with Silver Ions

Ji Hyun Shim, Sang Bum Ko, Sung Joo Kim, Young Chai Kim, Sei-Ki Moon
Department of Chemical Engineering, Hanyang University

서론

올레핀 공장, 정제가스 흐름 그리고 다른 공급원으로부터 에틸렌과 프로필렌을 정제, 회수하기 위해 저온 증류법이 60년 이상 이용되어 왔으며, 이 기술에 의해 현재 거의 모든 경질 올레핀 분리가 이루어지고 있다. 부분적으로 상온보다 상당히 낮은 온도와 상압보다 훨씬 높은 압력을 적용하고 있기 때문에 에틸렌과 프로필렌 성분의 분리/회수 공정은 많은 투자비와 분리에너지가 요구되어지고 있다. 예로 프로판/프로필렌 분리는 -25°C 와 2.3MPa 조건에서 160 여단을 설치한 증류탑을 이용하여 수행된다[1]. 이와 같은 에너지 소비가 많은 공정을 대체하기 위해 흡수법, 막 분리법 그리고 흡착법들이 연구되고 있으며 이들 방법 대부분은 저온조건을 배제하는 공정들이다[2,3].

현재 연구되고 있는 대체 분리기술 중 흡착에 의한 분리공정은 적합한 흡착제의 선정이 매우 중요하다. 지금까지 상용화된 흡착제(제올라이트, 실리카 겔, 활성 알루미늄 등)는 파라핀에 대한 올레핀의 선택도가 충분히 크지 않게 때문에 새로운 흡착제의 개발이 요구 되어 진다. π -complexation 원리에 의해 올레핀/파라핀 분리를 위한 흡착제 개질을 위해 γ -Al₂O₃ 혹은 pillared clay support에 CuCl을 단층분산시키는 방법[4,5], 그리고 제올라이트 혹은 수지내의 Na⁺이온 혹은 H⁺이온을 π -complexation을 형성할 수 있는 전이금속으로 치환하는 방법[6]등에 대한 절차와 그의 결과를 발표한 바 있다.

본 연구에서는 경질 올레핀/파라핀 분리를 위하여 가장 유망한 방법으로 여겨지는 π -complexation 원리를 적용함으로써 조작이 간단하고 효율적인 기체/고체에 적용할 수 있는 흡착제를 제조하기 위해 응용성이 다양한 고분자에 대해 Ag⁺이온을 고분자에 용해시킴으로써 프로판, 프로필렌의 흡착량, 흡착량비, 탈착 특성을 고찰 함으로써 흡착 분리 공정으로 응용가능성에 대해 연구하였다.

이론

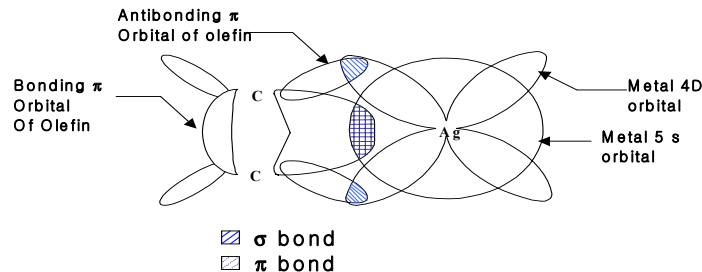
○ π -complexation

Cu⁺ 혹은 Ag⁺ 같은 단원자가 양이온은 외곽 오비탈이 비어있는 s오비탈과 채워진 d오비탈들로 구성되어 있다. π -complexation 형성은 금속의 비어있는 s오비탈과 올레핀의 채워진 2p π 오비탈의 겹침에 의한 σ 결합 그리고 금속의 채워진 d오비탈과 올레핀의 비어있는 2p π^* 반결합 오비탈의 겹침에 의해 형성된다는 것을 Fig. 1.에 나타내었다.

Complexation 형성을 이해하기 위한 근간은 Cu 원소와 Ag 원소의 다음과 같은 전자배열에 의해 오비탈을 구성하고 있다는 점에서 출발한다[6].

π -complexation 결합은 보통 4 ~ 15kcal 정도로 물리흡착에서 주로 일어나는 van der waals

힘보다는 강하여 올레핀에 대한 흡착제의 높은 용량과 우수한 선택도를 주는 이점이 있다. 그와 동시에 van der waals 힘보다는 강하지만 단순히 온도를 증가시키거나 압력을 감소시켜서도 충분히 π -complexation 결합을 끊을 수 있어서 재생이 간편하다.



σ Bond : The donation of electrons from the 2p bonding orbital of olefin to the vacant 5s-orbital of the silver ion

π Bond : The back-donation of electrons from the 4d-orbital of the silver ion to the unoccupied π -2p antibonding orbital of the olefin

Fig. 1. Schematic of silver ion-olefin complexation

실험

1. Ag(I)-고분자 흡착제

실험에 사용된 흡착제의 기질은 Dow chemical. co.의 PDMS(Polydimethylsiloxane)을 이용하여 제조하였다. Ag⁺이온을 doping 시키기 위하여 증류수에 AgBF₄ (silver tetrafluoroborate)를 각 농도별(3, 5, 10wt%)로 준비 후 이 용액에 고분자와 함께 충분히 교반 후 진공오븐에서 110°C에서 가열 건조하여 Ag(I)-고분자 흡착제를 제조하였다. 은 염은 습기를 빨아들이는 성질이 강하며 빛에 민감하기 때문에 은 이온을 doping하는 공정은 빛을 차단하여 질소 분위기 하에서 글로브 박스에서 수행하였다.

2. 흡/탈착 평형 실험

본 실험에서는 프로판과 프로필렌에 대해서 Ag(I)-고분자 흡착제를 사용하여 0~1000 Torr의 압력범위와 35°C에서 순수성분의 흡착량을 부피법을 이용하여 측정하였다.

부피 측정법이란 알려진 부피에서 기체의 압력변화로부터 흡착된 기체의 양을 결정하는 방법으로 기체가 먼저 Reference cell로 들어가서 압력이 측정된다. Reference cell로 들어간 기체의 부피는 압력, 온도, cell의 부피 그리고 상태방정식으로 계산된다. 그 다음 두 cell 사이의 밸브가 열리고 기체는 흡착제를 포함하고 있는 sample cell쪽으로 들어가 흡착이 일어나게 된다. 평형에 도달한 후 기체압력은 다시 측정되고 free gas phase로서 남아있는 기체는 계산될 수 있다.

흡착된 기체부피는 sample cell로 들어간 기체의 부피와 흡착 후에 free gas로 남아있는 기체 부피의 차가 된다. 이런 방법에 의해 제조된 각 농도의 Ag(I)-고분자 흡착제의 프로판, 프로필렌의 흡/탈착 평형실험을 수행하였다.

결과 및 토론

AgBF ₄ concentration	Adsorbed amount of C ₃ H ₈ [mmol/g]	Adsorbed amount of C ₃ H ₆ [mmol/g]	$\frac{\text{Amount of C}_3\text{H}_6}{\text{Amount of C}_3\text{H}_8}$	Residual amount of C ₃ H ₆ at 35°C and 20 torr [mmol/g]
0 wt%	0.2	0.5	2.5	0.08
3 wt%	0.12	0.69	5.75	0.17
5 wt%	0.086	0.85	9.88	0.18
10 wt%	0.068	0.96	14.1	0.17

Table 1. Experimental results of adsorbents at 35°C and 760 Torr.

고분자(PDMS)을 기질로 하여 Ag⁺ 이온의 농도를 달리 한 흡착제의 프로판, 프로필렌의 흡착량, 흡착량비에 대한 실험결과를 Table 1.에 나타내었다.

각 농도의 흡착량비는 혼합기체 상태에서의 선택도에 관한 정보를 대략적으로 제공할 수 있다. AgBF₄의 농도가 10wt%일 때의 흡착량비가 14.1로 가장 높은 선택적인 흡착량을 보여 줌을 알 수 있다. Fig. 2. 에는 Ag(I)-고분자 흡착제와 Ag⁺이온을 용해시키지 않은 흡착제의 기질에 대한 C3 성분의 흡착량을 비교하여 나타내었다. Ag⁺ 이온이 용해되지 않은 흡착제는 프로판과 프로필렌의 흡착량의 차가 적은 반면 Ag(I)-고분자 흡착제는 프로필렌과 흡착제간에 π -complexation에 의한 흡착량 증가로 두 성분에 대한 분리도를 어느 정도 보여줌을 Fig. 3.에 나타내었다. 이러한 결과를 보듯 선택도가 10이상 된다는 점은 PSA(혹은 PTSA)공정과 같은 흡착분리공정으로 응용 가능하다는 것을 보여준다. Ag⁺ 이온의 농도의 증가에 따른 프로필렌의 흡착량 증가는 π -complexation을 형성 할 수 있는 Ag⁺이온에 의한 올레핀의 흡착점이 증가 됨 이 판단되며 프로판의 흡착량 감소는 Ag⁺이온에 의해 고분자 안의 흡착점이 줄어드는 것으로 생각되어진다. Fig. 5.에서 볼 수 있는 바와 같이 π -complexation형 흡착제에 대한 경질 올레핀 성분의 탈착 평형선은 흡착 평형 선과는 다른 궤적을 보이고 있으며, 이러한 결과는 올레핀 성분과 Ag⁺이온간의 π -complexation 세기가 물리흡착의 세기보다 더 크다는 것을 의미한다. 탈착시 잔류량은 0.1 ~ 0.2 mmol/g 정도를 나타내었으며 프로필렌의 탈착개형은 AgBF₄농도에는 거의 무관하였다.

참고문헌

- Keller, G.E., Marcinkowsky, A.E, Verma, S.K., and Williamson, K.D., Separation and Purification Technology, Li, N.N. and Calo, J.M., eds., Marcel Dekker, New york, 59(1992)
- Safarik, D.J. and Eldridge, R.B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2571(1998)
- 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)
- Xie, Y.C. and Tang, Y.Q., *Advances in Catalysis*, 37, 1(1990)
- Cheng, L.S. and Yang, R.T., *Adsorption*, 1, 61(1995)
- Cotton, F.a. and Wikinson, G.: "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., chap.2(1998)

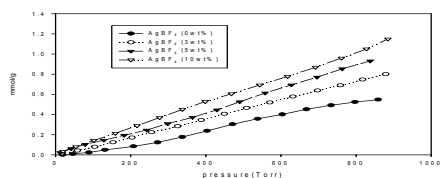


Fig. 2. Adsorption Equilibrium Curve of C_3H_6 and C_3H_8 on each adsorbent at $35^\circ C$

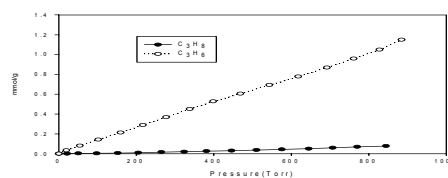


Fig. 3. Adsorption amount of C_3H_6 and C_3H_8 on $Ag(I)$ -PDMS(10wt%) adsorbent

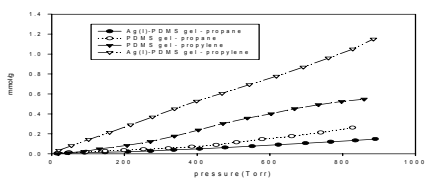


Fig. 4. Adsorption Equilibrium Curve of C_3H_6 on each Ag^+ concentration

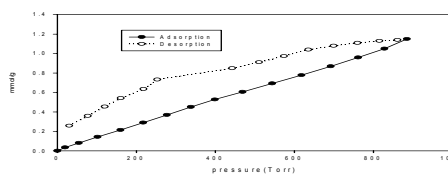


Fig. 5. Adsorption and Desorption Curve of C_3H_6 on $Ag(I)$ -PDMS(10wt%) adsorbent

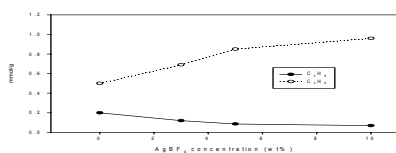


Fig. 6. Adsorption amount of C_3H_6 and C_3H_8 on varying $AgBF_4$ concentration at $35^\circ C$ and 760Torr