

1492000-N-NL-01-C-279

경질올레핀 선택성 흡착제 제조 및 고성능 분리기술 개발

Preparation of Light Olefin Selective Adsorbent and  
Development of High Performance Separation Technology

한국에너지기술연구원

과 학 기 술 부

## 제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “경질올레핀 선택성 흡착제 제조 및 고성능 분리기술 개발” 과제의 1단계 최종보고서로 제출합니다.

2002. 06.

주관연구기관명 : 한국에너지기술연구원

주관연구책임자 : 조 순 행

연 구 원 : 조 성 철

” : 김 종 남

” : 박 종 기

” : 한 상 섭

” : 박 종 호

” : 양 정 일

” : 범 희 태

## 보고서 초록

과제관리번호	1492000-N-NL-01-C-279	해당단계 연구기간	2000.06.14 ~ 2002.06.13	단계 구분	(1단계) / (2단계)
연구사업명	중 사업명	국가지정연구실사업			
	세부사업명	-			
연구과제명	중 과제명	중과제가 있을 경우에는 기재 (단위과제일 경우에는 아래 기재)			
	세부(단위)과제명	경질올레핀 선택성 흡착제 제조 및 고성능 분리기술 개발			
연구책임자	조순행	해당단계 참여연구원수	총 : 13 명 내부 : 13 명 외부 : 0 명	해당단계 연구비	정부: 665,373 천원 기업: - 천원 계: 665,373 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국에너지기술연구원 분리공정연구센터		참여기업명	해당사항 없음	
국제공동연구	상대국명 : 해당사항 없음		상대국연구기관명 : 해당사항 없음		
위탁연구	연구기관명 : 해당사항 없음		연구책임자 : 해당사항 없음		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	65
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 흡착제 성능 : 25℃, 5기압에서 에틸렌 흡착량이 2.55mmol/g이 되는 실리카 흡착제를 개발하였고, 또한 클레이와 알루미늄실리카겔을 기질로 한 흡착제를 개발하였음. 개발된 흡착제에 대한 성분의 선택도(분리도)를 알아보기 위해 에틸렌 뿐만 아니라 에탄, 프로필렌, 프로판, 부텐-1 그리고 노말부탄 등에 대한 평형흡착량과 속도를 측정하였음</li> <li>○ 에틸렌 분리공정 기초 연구 : 에틸렌분리를 위한 공정스텝을 구성하여 2000mmHg의 흡착압력으로 운전하여 99.5%의 에틸렌순도로 94% 회수하는 실험을 처리량 기준 2.1 NI/min.로 실시하였음</li> <li>○ 프로필렌 정제회수 예비 공정연구 : 프로필렌분리를 위한 공정스텝을 구성하여 흡착압력 1980mmHg로 운전하여 프로필렌순도 99.4%로 87.5% 회수하는 성능실험을 처리량 기준 1.5 NI/min.으로 실시하였음</li> <li>○ C4성분 정제에 활용 가능성 검토 : 개발된 흡착제를 사용하여 기존의 분자체탄소 대비 올레핀 제거 효율이 10배 증가한 이소부탄 연속 정제공정 실험을 실시하였고, Raffinate II stream으로부터 부텐-1 분리정제를 위한 기초연구로써 파과실험을 수행하였음</li> <li>○ 수소, 수분, 불순물의 영향 분석 : 수소성분은 1가 음이온을 환원시켜 개발된 흡착제의 성능을 저하시키기 때문에 수소성분 제거를 위한 전처리단계가 필요하며, 흡착된 수분에 의해 올레핀 성분의 흡착량은 줄어들지만 흡착제에 물리화학적인 영향을 주지 않는 것으로 확인되었음. 그리고 질소, 이산화탄소, 일산화탄소 등은 흡착량이 적을 뿐만 아니라 흡착제 수명에 영향을 주지 않는 것으로 확인되었음.</li> </ul>					
색인어 (각 5개 이상)	한 글	흡착제, 질산은, 분리기술, 압력변동식 흡착, 에틸렌, 폴리올레핀공정 배가스			
	영 어	Adsorbent, Silver Nitrate, Separation Technology, PSA(pressure swing adsorption), Ethylene, Off-gas from polyolefin process			

# 요 약 문

## I. 제 목

경질올레핀 선택성 흡착제 제조 및 고성능 분리기술 개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

경질올레핀(에틸렌, 프로필렌, 각종 부틸렌) 등은 거의 전 석유화학제품의 기초 원료물질로서 같은 탄소수의 파라핀 성분들과 휘발도 차이가 크지 않기 때문에 일반적인 증류 기술로 분리하기가 아주 어렵고 에너지소비가 많다. 경질올레핀 성분과 파라핀 성분을 용이하게 분리하기 위하여 증류를 대체하기 위한 여러 가지 대체 기술들이 연구되고 있으나 아직 증류 기술을 대체할 만한 기술이 개발되어 있지 않다. 따라서 아직 경질올레핀을 생산하는 공정은 거의 증류, 또는 추출증류 공정들이 적용되고 있으며 올레핀이 함유된 off-gas들은 분리정제가 용이하지 않아서 보일러나 플레어스택에서 태워지고 있다(LDPE off-gas, HDPE off-gas, PP off-gas, 정유공정의 FCC, RFCC 등의 off-gas, C<sub>4</sub> raffinate).

이러한 경질올레핀 성분과 파라핀 성분을 용이하게 분리할 수 있는 선택성이 좋은 흡착제를 개발하고 이 흡착제를 이용하여 가스의 분리정제, 석유화학 공정에서 배출되는 가스로부터 올레핀 성분을 회수하는 기술을 개발하면 여러 가지 경질올레핀의 제조, off-gas로부터 경질올레핀의 회수, 파라핀 성분의 고순도 정제 등에 활용할 수 있는 가능성이 많다 (프레온 대체 냉매용 이소부탄의 정제등).

세계적으로 에틸렌 등 경질올레핀의 수요는 향후 10년간 연 4% 정도로 증가할 것으로 예상하고 있고 중국, 인도 등 후진 개발국의 석유화학산업의 수요가 크게 늘어나고 있으므로 국내에서는 석유화학산업의 경쟁력을 향상시킬 필요가 있으며 이를 대비하여 원료물질의 저가 회수, 고순도처리를 위한 기술의 요구는 더욱 증대하고 있다 (예로 1-Butene의 생산에 국내에서도 증류를 이용한 공정으로 수요가 늘고 있으나 증류장치로는 고순도화가 어려움).

또한 환경문제에 대한 요구도 점점 그 수준이 높아지고 있어서 환경오염이 최소화하는 청정 기술의 요구도 점점 커지고 있어서 폴리올레핀 산업의 배출가스의 청정화나 고

가 물질의 회수 재활용등을 위한 기술의 요구도 점점 증가하고 있다.

고효율의 올레핀 선택성 흡착분리기술이 개발되면 이러한 분리정제 산업의 에너지소비 저감, 환경오염물질의 배출 저감, 올레핀 혼합 가스로부터 올레핀 회수 재활용, 파라핀 성분의 고순도화 등에 활용이 기대된다.

본 연구가 종료되는 5년 후에는 경질 올레핀 함유가스로부터 올레핀을 회수하는 세계 최고수준의 흡착분리공정을 상용화하고자 한다.

### Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 석유화학공업에 소요되는 에너지의 약40%를 소비하는 분리공정 중에서 가장 에너지 다소비이면서 고투자비인 경질 올레핀/파라핀 열분리공정 (증류공정)을 대체하는 에너지절약형, 저투자비인 흡착분리기술을 개발하고자 한다.

1단계 연구목표인 5기압까지 흡착성능을 갖는 흡착제 개발과 개발된 흡착제를 이용한 공정 기초연구를 달성하기 위해 아래와 같은 내용과 범위로 수행하였다.

고성능 에틸렌 선택성 흡착제 개발을 위해,

- 기질 선정 : 클레이, 실리카겔, 알루미노실리카겔 등
- 착합제 선정 : 질산은 ( $\text{AgNO}_3$ )
- 흡착제 제조 : 전처리 최적화, 질산은 함침량 최적화, 열처리조건 최적화 (분위기 가스 영향, 온도, 시간)
- 흡착제 성능 측정 : Cahn Balance, Magnetic Suspension Balance를 이용하여 여러 흡착질(에탄, 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 노말부탄, 부텐-1)과 불순물(수소, 질소, 수분, 일산화탄소, 이산화탄소)의 흡착/탈착 평형량 및 속도 측정
- 흡착제 내구성 실험 : 제조된 흡착제를 여러 가스와 장시간 접촉시켜 변화 추적 등의 내용으로 수행하였고,

고효율 올레핀 흡착분리공정 개발을 위해,

- 기초 공정 구상
- BSU급 경질 올레핀 흡착분리장치(시설) 설계 및 제작
- 에틸렌 분리공정 실험을 통한 적절한 운전조건 도출
- 프로필렌 정제회수를 위한 예비 공정 실험
- $\text{C}_4$ 성분 정제에 활용 가능성 타진을 위한 파과실험(노말부탄과 부텐-1 혼합물) 및 공정 실험 (이소부탄 분리정제)

등을 수행하였다.

#### IV. 연구개발결과

본 연구에 의해 개발된 실리카 흡착제는 5.5atm/25℃에서 2.60mmol/g의 에틸렌 흡착 평형량을 보여줌으로써 에탄에 대한 에틸렌의 순수성분 선택도가 아주 큰 6.7(5.5atm/25℃) ~ 11.3(1atm/25℃)으로 나타났으며, 감압탈착시에도 실리카 기질의 흡착제는 거의 가역적으로 빠르게 탈착되었다. 그리고 프로판에 대한 프로필렌의 선택도, C<sub>4</sub> 파라핀에 대한 C<sub>4</sub> 올레핀의 선택도 뿐만아니라 흡착/탈착 가역성 역시 우수한 결과를 나타내었다. 은이온(Ag<sup>+</sup>)이 함침처리된 실리카 흡착제는 올레핀 흡착량, 파라핀에 대한 올레핀의 흡착 평형 선택도, 흡착 및 탈착속도 그리고 흡착/탈착 가역성 면에서 클레이 흡착제보다 더 좋은 결과를 보여 주었다. 이와 같이 흡착 및 탈착특성은 아주 우수하나 물리적 강도가 충분하지 않아 분말화하는 경향이 있어 이에 대한 개선연구가 요구되었다. 은이온이 함침된 흡착제는 수분, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄 성분에 의해 에틸렌의 흡착량은 크게 영향을 받지 않았으나, 수소 성분이 다량 존재하는 경우에는 흡착제에 함침된 은이온을 환원시킴으로써 올레핀의 선택적 흡착성능에 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

에틸렌, 프로필렌, C<sub>4</sub> 올레핀/파라핀 분리용 Bench규모 (24mm(ID)x1000mm(H)) 장치를 제작하여 기초공정연구를 수행한 결과에 의하면 에틸렌 분리정제의 경우 흡착압력을 1990mmHg로 하면서 원료유량을 2060SCCM (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/84.29%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/15.40%, CH<sub>4</sub>/0.19%, 기타/0.12%)으로 공급하여 99.5%의 에틸렌제품 순도로 94.0%를 회수할 수 있었고, 프로필렌정제의 경우 1530SCCM (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/ 94.38%, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/4.83%, CH<sub>4</sub>/0.72%, PD, MA, 기타 /0.07%)의 원료유량과 2350SCCM의 린스유량으로 운전할 경우 프로필렌제품 순도와 회수율은 각각 99.4%와 87.5%이었다. 2단계 연구에서는 주분리탑에 유입되기 전에 원료중에 존재할 수 있는 C<sub>3</sub> 올레핀과 C<sub>4</sub> 올레핀 성분을 제거하고, 흡착탑의 온도를 조절할 수 있는 고압에틸렌장치를 활용하여 고압에서도 에틸렌제품 순도와 생산성 향상을 위한 공정연구를 수행할 예정이다.

개발된 클레이 흡착제에 의한 부텐-1 혼합물의 파과실험 결과에 의하면 파과곡선이 시간에 따라 급격한 기울기의 변화를 보여줌으로 부텐-1과 노말부탄(이소부탄, 프로판)을 본 흡착제로 잘 분리될 수 있음이 확인되었다. 또한 기상 흡착식 이소부탄정제를 위해 사용하고 있는 기존의 분자체탄소 보다 개조된 클레이 흡착제가 C<sub>4</sub> 파라핀성분에 대한 C<sub>4</sub> 올레핀 성분의 평형선택도와 흡착/탈착속도 면에서 더 좋은 결과를 나타내었다. 그리고 이소부탄의 생산성 향상(C<sub>4</sub> 올레핀성분 제거용으로 본 연구에서 개발된 흡착제를 적용하여 기존 적용흡착제 대비 제거효율이 10배 이상 향상된 결과를 얻음)에 의한 분리탑 규모의 compact화 뿐만 아니라 (초)고순도 이소부탄을 제품화하는 측면에서도 본 연구에서 개발된 흡착제가 더욱 효과적임을 공정실험을 통해 입증하였다.

향후 전공정모사를 위한 기초연구로서 순수성분과 이성분계 혼합물에 대하여 여러 가지 흡착평형모델의 예측성을 확인하였고, 파과 동특성에 대한 예측모델을 개발함으로써 실제 파과실험을 잘 예측하고 있음을 확인하였다. 이 모델을 발전시켜 여러 스텝이 적용

되는 분리공정에 대한 모사에 활용할 예정이다.

## V. 연구개발결과의 활용계획

이 기술은 다양하게 활용될 수가 있다. 우선적으로 소규모로도 적용이 용이한 곳에 실용화시켜 이 기술의 신뢰성을 높인다. 소규모로 우선 적용이 가능한 곳은 폴리에틸렌 공장 off-gas, 폴리프로필렌 공장 off-gas등에서 에틸렌이나 프로필렌을 정제 회수하여 재활용하는 것으로 적용처는 국내만 하더라도 수십 곳이 있다. 또한 1-Butene 생산, 고순도 이소부탄의 생산에도 적용할 수 있다. 소규모로 기술의 신뢰성이 확보되면 다음 단계는 대형 올레핀/파라핀 분리 장치로 활용도를 넓힌다. 다음에는 새로운 신공정기술의 개발에 핵심기술로 구성하여 실용화한다. 예를 들면 천연가스, 정유공장 FCC off-gas, 낫사분해공장 off-gas 등을 원료로 하여 올레핀제품을 만드는 기술 등에도 활용될 수 있다.

기업화를 순차적으로 유도하여 우선 국내에 보급시키며 그 후 해외에 기술 수출을 시도할 예정이다.

본 기술 개발에 의해 적용가능한 국내업체들은 아래 표와 같다.

※ 경질 올레핀/파라핀 흡착분리기술 활용 가능한 국내 산업체 list

산업명	분리물질	관련 산업체명
에틸렌 플랜트	에탄/에틸렌 분리	SK, 대림산업, LG석유화학, 한화종합화학, 호남석유화학, 대한유화, 삼성종합화학, 현대석유화학 등
프로필렌 플랜트	프로판/프로필렌 분리	대림산업, LG석유화학, 한화종합화학, 호남석유화학, LG-Caltex 정유, SK, 대한유화, 효성 T&C, 삼성종합화학, 현대석유화학, 쌍용정유, 태광산업 등
LDPE 플랜트	에틸렌 회수	대림산업, LG화학, 한화종합화학, 현대석유화학, 삼성종합화학
HDPE 플랜트	에틸렌 회수	대림산업, LG석유화학, 호남석유화학, SK, 대한유화, 삼성종합화학, 현대석유화학
PP 플랜트	프로필렌 회수	대림산업, LG-Caltex정유, 호남석유화학, SK, 대한유화, 효성 T&C, 삼성종합화학, 현대석유화학, 한화종합화학 등
Ethylene Oxide 플랜트	에틸렌 회수	호남석유화학, 삼성종합화학, 현대석유화학 등
FCC, RFCC 플랜트	에틸렌, 프로필렌 회수	SK, LG-Caltex정유, 쌍용정유, 현대정유

# S U M M A R Y

## I. Title

Preparation of Light Olefin Selective Adsorbent and  
Development of High Performance Separation Technology

## II. Objectives and Significance

Light olefins, such as ethylene, propylene, and butylenes, are basic raw materials for petrochemical products. Since the relative volatilities of these light olefins, compared to the corresponding paraffins, are not high enough, energy requirements in the distillation process for the separation of light olefins are very high. Even if active research and development of alternative separation processes have been carried out, distillation process is still the dominant process for the separation of light olefins. Olefin rich off-gases, such as LDPE off-gas, HDPE off-gas, PP off-gas, FCC off-gas, RFCC off-gas, and C<sub>4</sub> raffinate, are difficult to be purified and they are used as fuels or disposed to the flare-stack.

Preparation of light olefin selective adsorbent and corresponding adsorption process technology is considered promising for the separation and purification of olefins and paraffins. The potential applications of this technology is light olefin production, recovery of olefins from several process off-gases, and purification of paraffins.

Light olefin consumption in the world is expected to be increased about 4% each year for the next decade. Investment in petrochemical industry in China and India is greatly increased. In order to improve process economics of domestic petrochemical industry, cost down in the raw material production is crucial.

Recently, interests in environmental problems are increasing and the clean process, from which pollutants are minimally released, is demanding.

When the efficient olefin selective adsorption technology is developed, energy saving in separation and purification processes, abatement of pollutants, olefin



recovery and recycle, and high purity paraffin production are possible.

When the 5 years on-going research is finished, top level olefin adsorptive separation/recovery process is expected to be developed and commercialized.

### III. Contents and Scope of the Project

This study is concerned to develop energy-efficient and installation cost-efficient light olefin/paraffin separation processes, which are considered alternative processes of thermal separation(distillation) processes.

The research activity in the first step of this project is focussed on the development of adsorbent which has adsorption capacity at pressures up to 5 atm and understanding basic process behavior of the adsorbent. The contents and scope of this work is summarized as follows.

In order to develop high performance ethylene selective adsorbents, the following works were carried out.

- Selection of substrates : clay, silica gel, and alumino-silicagel
- Selection of complexation agent :  $\text{AgNO}_3$
- Adsorbents preparation : optimization of pretreatment condition, optimization of  $\text{AgNO}_3$  contents, optimization of thermal treatment conditions
- Measurements of adsorbent characteristics : adsorption and desorption capacity and rate measurements for several adsorbates, such as ethane, ethylene, propane, propylene, n-butane, and 1-butene, and for potential impurities, such as hydrogen, nitrogen, moisture, carbon monoxide, and carbon dioxide, were carried out using Cahn Balance and Magnetic Suspension Balance
- Experiments for long term stability of the adsorbents : prepared adsorbents were let to contact with several gases for long time and the change of characteristics were checked.

In order to develop high performance olefin adsorptive separation process, the following works were carried out.

- Basic process concept configurations
- Design and installation of bench-scale light olefin separation process
- Operating condition search through ethylene separation experiments
- Basic process experiments for propylene purification

- Breakthrough and basic process tests for the confirm of applicability in C<sub>4</sub> fraction purification

## IV. Results

The developed silica adsorbent has equilibrium adsorption capacity of 2.60mmol/g of ethylene at 5.5 atm and 25°C. The selectivity of ethylene over ethane was high enough with the values between 6.7 (5.5atm/25°C) and 11.3 (1atm/25°C). During depressurization, almost reversible desorption was observed. The selectivity of propylene over propane and that of C<sub>4</sub> olefins over C<sub>4</sub> paraffins was quite high and the reversibility between adsorption and desorption was superb.

Silver ion(Ag<sup>+</sup>) impregnated silica adsorbent was superior to the same ion impregnated clay based adsorbent in selectivity, equilibrium adsorbed amounts, adsorption and desorption rates, and reversibility. Even if the adsorption characteristics of the silica based adsorbent was superb, the mechanical characteristics of the adsorbent was not good enough and the adsorbent tended to be powdered. Mechanical strength improvement is necessary. Ethylene adsorption capacity of silver ion impregnated adsorbent was not affected much by the moisture, nitrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, and methane. However, it was affected by hydrogen when hydrogen contents was high and the silver ion was considered to be reduced by hydrogen.

Process tests using bench scale ethylene, propylene, and C<sub>4</sub> olefins separation apparatus(24mm(ID)x1000mm(H)) were undertaken. In the ethylene separation experiments, 99.5% of ethylene with 94.0% recovery at adsorption pressure of 1990mmHg with 2060SCCM (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/84.29%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/15.40%, CH<sub>4</sub>/0.19%, others/0.12%) feed flowrate was obtained. In the propylene separation experiments, 99.4% propylene with 87.5% recovery at 1530SCCM (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/ 94.38%, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/4.83%, CH<sub>4</sub>/0.72%, PD, MA, others/0.07%) feed flowrate and 2350SCCM rinse flowrate was obtained. In the second step of this project, possible impurities of C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> olefins in the ethylene rich raw material will be removed and bed temperature will be controlled to operate the apparatus at high pressure and product purity and productivity will be increased.

According to the breakthrough test results of 1-butene mixtures on the developed clay based adsorbent, the slope of breakthrough curve was very sharp and it indicates that the adsorbent is applicable for the separation of 1-butene from n-butane or isobutane. Furthermore, the modified clay adsorbent was considered better than the

existing molecular sieve carbon used in the adsorptive isobutane purification process. This means that the adsorbent characteristics of selectivity, adsorption equilibrium amounts, and adsorption/desorption rates for the separation of C<sub>4</sub> paraffin from mixtures of and C<sub>4</sub> paraffin and C<sub>4</sub> olefins are very good. The productivity of isobutane adsorptive separation process can be increased by 10 times and the process can be more compact. Also ultra high purity isobutane can be produced.

Raw data for the process simulation, pure component and binary adsorption model parameters, were obtained. Predictive model for the breakthrough tests was developed and the performance was confirmed. The model will be further developed to simulate the whole process behavior of including several process steps.

## V. Recommendations

The developed technology has numerous potential applications. In the first step, the technology will be commercialized for the small scale separation units, such as ethylene recovery from polyethylene process off-gas, propylene recovery from polypropylene process off-gas. The number of applicable domestic plants is over 10. The technology can be applied in the production of 1-butene and high purity isobutane production. When the developed technology is successfully applied in small scale units, it is expected to be applied in large scale olefin/paraffin separation processes. The technology can be essential role in the olefin production using natural gas, FCC off-gas, and naphtha craking off-gas

Commercialization in domestic petrochemical industry will be carried out step-by-step and technology export will be tried.

# C O N T E N T S

Chapter 1	Introduction .....	1
Chapter 2	State-of-the-art .....	4
Chapter 3	Contents and Results of the Project .....	9
Section 1	Adsorbent Development .....	9
1.	Stepwise Approaches .....	9
2.	Preparation Method of the Adsorbent .....	11
Section 2	Adsorbent Characterization and Evaluation .....	11
1.	Physical Properties of Substrates and Adsorbents .....	11
2.	Adsorbates .....	12
3.	Adsorption/Desorption Characteristics of Ethylene and Ethane .....	12
4.	Binary Adsorption Equilibria and Applied Model Predictabilities .....	14
5.	Adsorption/Desorption Characteristics of Propylene and Propane .....	18
6.	Adsorption/Desorption Characteristics of C4 Olefins and Paraffins .....	20
7.	Effect of Hydrogen Component .....	22
8.	Carbon Dioxide and Carbon Monoxide .....	22
Section 3	Breakthrough Experiments and Applied Model Predictabilities .....	24
Section 4	Adsorption Unit and Step Configurations for Light Olefin/Paraffin Separation .....	27
Section 5	Separation Process Experiments and Their Performances .....	31
1.	Ethylene Separation from C2 Mixture .....	31
2.	Propylene Separation from C3 Mixture .....	31
3.	Butene-1 Separation from C4 Mixture (Raffinate-II Stream) .....	32
4.	Isobutane Purification .....	33
Section 6	Conclusions .....	37

Chapter 4 Accomplishments and Contributions in Related Industry .....	38
Chapter 5 Recommendations .....	38
Chapter 6 Collected Informations .....	39
Chapter 7 References .....	39

## 목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요 .....	1
제 2 장 국내외 기술개발 현황 .....	4
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 .....	9
제 1 절 흡착제 개발 .....	9
1. 단계별 접근 방법 .....	9
2. 흡착제 제조 방법 .....	11
제 2 절 흡착제 성능 측정 및 평가 .....	11
1. 기질 및 흡착제의 물성 분석 .....	11
2. 사용 흡착질 .....	12
3. 에틸렌과 에탄 성분의 흡착/탈착 특성 .....	12
4. 이성분 흡착평형 및 적용모델의 예측성 .....	14
5. 프로필렌과 프로판 성분의 흡착/탈착 특성 .....	18
6. C4 올레핀과 파라핀 성분의 흡착/탈착 특성 .....	20
7. 수소 성분의 영향 .....	22
8. 수분, 질소, 메탄, 이산화탄소, 일산화탄소 성분의 흡착/탈착 특성 .....	22
제 3 절 파과실험 및 적용모델의 예측성 .....	24
제 4 절 경질 올레핀/파라핀 흡착분리 장치 및 스텝 구성 .....	27
제 5 절 공정실험 결과 .....	31
1. 에틸렌 분리 .....	31
2. 프로필렌 분리 .....	31
3. 부텐-1 분리 .....	32
4. 이소부탄 분리정제 .....	33
제 6 절 결론 .....	37

제 4 장	목표달성도 및 관련분야에의 기여도 .....	38
제 5 장	연구개발결과의 활용계획 .....	38
제 6 장	연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 .....	39
제 7 장	참고문헌 .....	39

## 제 1 장 연구개발과제의 개요

본 연구에서는 석유화학공업에 소요되는 에너지의 약40%를 소비하는 분리공정 중에서 가장 에너지 다소비이면서 고투자비인 경질 올레핀/파라핀 열분리공정 (증류공정)을 대체하는 에너지절약형, 저투자비인 흡착분리기술을 개발하고자 한다.

경질올레핀 (에틸렌, 프로필렌, 각종 부틸렌) 등은 거의 전 석유화학제품의 기초 원료 물질인데 해당되는 탄소수의 파라핀 성분들과 휘발도 차이가 크지 않기 때문에 일반적인 증류 기술로 분리하기가 아주 어렵고 에너지소비가 많다<7,8,14,20,21>. 이러한 경질올레핀 성분과 파라핀 성분을 용이하게 선택분리하는 흡착제를 개발하고 흡착제를 이용하여 가스의 분리 정제, 석유화학 공정에서 배출되는 가스로부터 올레핀 성분을 회수하는 기술을 개발하고자 하는 것이다. 이제까지 경질탄화수소 혼합물로부터 경질 올레핀을 분리하기 위해 세계적으로 여러 가지 증류공정 대체기술 연구가 수행되어 왔으나 아직까지 실용화에 이른 기술은 없다<1,5,8,11,12,13,16,17,18,23>.

올레핀 선택성이 좋은 흡착제는 개발이 되면 활용도가 많고 파급효과가 크기 때문에 많은 사람들이 관심을 가지고 기초 연구를 하고 있으나 아직 실용화 수준으로 개발된 실적은 없으며 본 연구팀의 결과가 가장 성능이 좋은 흡착제와 공정에 적용 실험의 결과를 보여주고 있어서 실용화에 가장 근접하고 있다고 볼 수 있다<5,10>.

미시간대학의 R.T.Yang 교수팀<3,4,18,23>은 알루미늄과 실리카, 그리고 MCM-41에 은 이온이나 구리 이온을 함침시켜 선택성이나 흡착량을 개선하는 기초 연구를 하였으나 분말 상태의 흡착제에 금속 이온을 함침시켜 가능성을 타진하는 기초 연구들으로써 실용화와는 거리가 있으며, 2001년에 포르투갈의 로드리게스 교수팀<7>에서는 프로필렌과 프로판올을 흡착분리하는 PSA공정을 구성하여 150℃, 5기압에서 기초공정 실험과 전산모사를 실시하였으나 공정의 성능이 저조하였다(순도 98% 프로필렌을 회수율 19%로 얻었으며 생산성 0.785 mol/g 이었음). 프로필렌의 처리 회수성능면에서 본 연구팀의 성능의 5분의1 정도의 성능을 보이는 것으로 발표하고 있다.

미국의 BOC에서 개발하여 off-gas에서 프로필렌을 회수하는 목적으로 상업화한다고 하고있는 Petrofin공정은 제올라이트를 기질로 사용하는 것으로 150℃ 정도에서 흡착분리하는 것으로 장기적인 성능에 문제가 있어서 상업화가 거의 진행되지 못하고 있다<17>.

본 연구팀에서는 클레이 기질을 사용하는 흡착제를 사용하여 에틸렌, 프로필렌을 고순도로 회수하며 회수율도 90% 이상 달성할 수 있는 실험결과를 얻은 바가 있다. 그리고 C<sub>4</sub> 혼합물로부터 이중결합이 있는 성분을 효과적으로 흡착 제거하여 고순도 이소부탄을 제조하는 흡착분리공정에서도 분자채탄소층을 상당 부분 줄일 수 있는 결과를 얻었으며 C<sub>4</sub> 혼합물에서 1-Butene을 99% 이상으로 정제하는 공정의 기초 실험으로부터 가능성을 확인하였다.



이상의 운전조건은 상압근처에서 흡착하고 진공으로 감압하여 재생하는 공정으로 구성되었으나 석유화학공장에서는 압력이 높은 상태에서 배출되는 가스 등 압력을 이용할 수 있는 조건이 많으므로 5기압 이상의 가압상태에서도 성능이 좋은 흡착제, 그리고 클레이 기질로 사용하였을 때보다 올레핀 흡착량이나 선택성이 좋은 흡착제를 개선할 필요가 있어서 지난 2년 동안 실리카 성분이 많은 무기물을 기질로 사용하여 성능을 개선하는 연구를 시도하였으며 5 기압에서 에틸렌 흡착량 2.5 mmol/g 이상의 성능을 보이는 흡착제를 만들 수 있었다. 그리고 이 흡착제를 사용하여 흡착 압력을 대기압보다 높은 5 기압 정도로 유지하며 대기압에서 탈착시키는 에틸렌 정제 공정의 기초 연구를 통하여 그 가능성을 확인한다면 석유화학 공정에서 기피하는 진공펌프를 이용한 탈착 재생을 피할 수가 있어서 실용화에 더욱 접근할 수가 있으며 분리정제에 사용되는 에너지 소비도 저감시킬 수가 있을 것이다.

그러나 이 흡착제는 실험실 규모로 소량 제조한 것이며 소규모의 실험장치로 단기간의 실험을 거친 것이기 때문에 현장에 실용화가 되기 위하여 해결해야할 과제들이 많이 남아 있다.

첫째로 실리카나 클레이를 기질로 사용하여 제조한 흡착제는 기계적인 강도가 아직은 미흡한 편이다. 이 기계적인 강도를 높이기 위한 기질이나 제조 방법을 개선할 필요가 있다.

두 번째로 이러한 흡착제를 대량으로 제조할 수 있는 흡착제 생산기술을 확보해야 실용화를 할 수 있다.

세 번째로는 이 흡착제를 이용한 올레핀의 분리정제 공정을 개발하여 실용화가 가능하도록 해야 기업에서 수요를 늘여갈 수가 있다. 분리정제 공정은 원료 혼합가스의 조성이나 조건, 소량 불순물의 흡착제에 미치는 영향 등에 의하여 공정의 성능이 크게 영향을 받을 수가 있으므로 실용화 가능성이나 수요가 큰 부분으로부터 제품의 순도와 회수율을 적정화할 수 있는 공정을 개발하여 대형화 장치로 설계 제작할 수 있는 기술이 확보되어야 실용화가 가능해질 것이다.

이미 설명한 바와 같이 경질올레핀을 생산하는 공정은 거의 증류, 또는 추출증류 공정들이 적용되고 있는데, 올레핀이 함유된 off-gas들은 분리정제가 용이하지 않아서 보일러나 플레어스택에서 태워지고 있다 (LDPE off-gas, HDPE off-gas, PP off-gas, 정유공정의 FCC, RFCC 등의 off-gas, C<sub>4</sub> raffinate).

이러한 경질올레핀 성분과 파라핀 성분을 용이하게 분리할 수 있는 선택성이 좋은 흡착제를 개발하고 이 흡착제를 이용하여 가스의 분리정제, 석유화학 공정에서 배출되는 가스로부터 올레핀 성분을 회수하는 기술을 개발하면 여러 가지 경질올레핀의 제조, off-gas로부터 경질올레핀의 회수, 파라핀 성분의 고순도 정제 등에 활용할 수 있는 가능성이 많다 (프레온 대체 냉매용 이소부탄의 정제등).

세계적으로 에틸렌 등 경질올레핀의 수요는 향후 10년간 연 4% 정도로 증가할 것으로

예상하고 있고 중국, 인도 등 후진 개발국의 석유화학산업의 수요가 크게 늘어나고 있으므로 국내에서는 석유화학산업의 경쟁력을 향상시킬 필요가 있으며 이를 대비하여 원료 물질의 저가 회수, 고순도처리를 위한 기술의 요구는 더욱 증대하고 있다고 볼 수 있다 (예로 1-Butene의 생산에 국내에서도 증류를 이용한 공정으로 수요가 늘고 있으나 증류장치로는 고순도화가 어려움).

또한 환경문제에 대한 요구도 점점 그 수준이 높아지고 있어서 환경오염이 최소화하는 청정 기술의 요구도 점점 커지고 있어서 폴리올레핀 산업의 배출가스의 청정화나 고가 물질의 회수 재활용등을 위한 기술의 요구도 점점 증가하고 있다.

고효율의 올레핀 선택성 흡착분리기술이 개발되면 이러한 분리정제 산업의 에너지소비 저감, 환경오염물질의 배출 저감, 올레핀 혼합 가스로부터 올레핀 회수 재활용, 파라핀 성분의 고순도화 등에 활용될 수 있을 것이다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1 절 올레핀 분리용 증류 대체 기술

대체 기술	국·내외 연구현황 및 수준	비 고
추출증류공정	<p>-모폴린 유도체를 용매로 사용하여 분리하고자 하는 성분들의 상대휘발도를 변화시켜 노르말부탄과 부텐-2의 분리에 적용하는 기술과 푸르푸랄을 사용하여 이소부탄과 부텐-1을 분리하는 기술들이 있으나 <u>에틸렌/에탄분리에 시도된 예는 없음</u></p> <p>-Kumar는 이 기술을 프로필렌/프로판 분리에 적용하고자 전산모사를 하였으나 기존 증류공정보다 잇점을 발견할 수 없었음</p>	
흡수공정	<p>-Fatemizadeh(1990) 등은 C<sub>5</sub>+의 lean oil을 흡수제로 사용하여 에틸렌이 포함되어있는 PE공장 배가스에서 에틸렌을 회수하는 기술이 기존 증류기술보다 유리하다고 보고함</p> <p>-구리나 은이온이 함유된 용제를 사용하여 올레핀을 회수하는 흡수기술이 1950년대 이후 DuPont, Imperial Chemical Industries, Hoechst사에 의하여 시도되었으며, Tenneco사에서는 염화구리가 포함된 유기용매를 사용하여 일산화탄소를 분리하는 Cosorb공정과 유사한 <u>ESEP 공정(1978)을 개발하여 에틸렌회수공정에 적용을 시도함</u></p> <p>-Keller 등(1992)은 Cu<sup>+</sup>와 Ag<sup>+</sup>이온화합물을 이용한 흡수분리공정(Union Carbide process)의 pilot plant 시험 단계를 마침</p>	<p>-ESEP공정에 의한 경질 올레핀회수공정은 상업화되지 않았음</p> <p>-불순물에 의한 착합체의 기능저하/안정성문제로 상업화 보류</p>
막분리공정	<p>-구리 혹은 은이온에 의한 액막과 금속염 함침막을 이용한 방법이 Leblanc(1980), Hughes(1980), Blytas(1992), Hsiue(1993), Funke(1993), Antonio(1993), Ho(1994), Bessarabov(1995), Hayashi(1996), Barchas(1996) 등에 의하여 시도되었으며 아직 안정성을 유지하고 투과성과 선택성이 향상된 시스템은 계속 연구중임</p> <p>-현재는 Chevron Research &amp; Technology, Membrane Technology &amp; Research Inc., TDA Research Inc., Sandia National Laboratories/Golden Technologies Corp., Univesity of Colorado, Stone &amp; Webster Engineering Corp., Colorado School of Mines(이상 미국), Indian Institute of Chemical Technology(인도), Carbon Membranes Ltd.(이스라엘) 등의 연구기관과 학교에서 올레핀분리용 <u>촉진수송막, 기체분리막, 반응분리막 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있음</u></p>	<p>-KIST, 충남대학교 화공과에서 촉진수송막을 이용하여 경질올레핀과 파라핀을 분리하는 연구를 하고 있으나 아직 기초 연구 수준임</p> <p>-최근의 올레핀분리용 막분리기술은 액상보다는 기상분리기술에 더 많은 연구가 진행중</p> <p>-Carbon Membranes Ltd는 탄소분리막으로 프로필렌분리기술의 상업화 추진중</p>

(계속)

대체 기술	국·내외 연구현황 및 수준	비 고
흡착분리공정	<p>-UOP와 UCC의 Olex, OlefinSiv, Sorbutene공정 등이 유사이동층 흡착분리장치를 이용하여 C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> 범위의 올레핀과 파라핀을 분리하는 공정과 1-butene을 분리하는 공정을 개발함</p> <p>-Hirai 등은 염화구리를 고분자수지에 고정시킨 흡착제를 이용한 PTSA공정기술을 연구함</p> <p>-Sikavitsas(1995)는 올레핀분리용 흡착식 자화유동층에 대한 전산모사를 통하여 99.9%의 에틸렌을 얻을 때 회수율이 50%, 기존의 고정층흡착탑을 사용할 때에는 14%의 수율을 얻는 것으로 평가하였음</p> <p>-R.T. Yang(1995, 1996, 1999)은 고분자수지, 활성알루미나, Pillared-Clay, 실리카젤 등에 은이온이나 구리이온을 함침시켜 <u>올레핀 선택성 흡착제의 이론적, 실험적인 자료를 제시함</u></p> <p>-BOC에서는 제올라이트X를 개량하여 150℃-200℃에서 올레핀 선택분리성을 갖는 흡착제를 이용하여 프로필렌을 회수하는 공정을 개발함</p> <p>-본 연구팀은 고분자수지에 은이온을 함침시켜 에틸렌/에탄 선택분리도가 크고 올레핀 흡착량이 많은 흡착제를 개발하였으나 물질전달 속도가 느려 활성알루미나를 사용하여 물질전달속도를 개선하여 VSA공정연구를 수행하였고, 클레이를 기질로 사용하여 더욱 선택성과 흡착용량을 키워 소형연속분리공정 실험을 통하여 약 80%의 에틸렌혼합물로부터 99.8%의 에틸렌을 생산할 때에 98% 이상의 회수율을 얻을 수 있었으며, PP생산공정 배가스로부터는 프로필렌을 94%의 회수율을 보임</p>	<p>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 분리용 Pilot Plant (Olex공정) 실험을 거쳤으나 실용화되지 않음</p> <p>-실용화되지 않음</p> <p>-실용화되지 않음</p> <p>-개선흡착제에 의한 흡착식 연속공정 실험 결과에 대해 제시한 내용은 없음</p> <p>-<u>Petrofin™</u> 공정으로 명명하여 Kirk Patrick Award를 수상하였고 상업화 추진중</p> <p>-본 연구팀은 한국, 인도, 미국 등에 3건의 특허출원/등록하였고, 프로필렌분리의 경우 BOC가 사용하는 제올라이트 흡착제로 150℃에서 운전하는 경우보다 <u>단위 흡착제당 생산성도 5배정도 크다는 것을 실증함</u></p>

## 제 2 절 가스흡착분리기술

### 1. 해외 연구 현황

가스흡착분리기술은 1950년대 말에 합성제올라이트가 개발되면서 대량 가스분리에 적용이 확대되면서 산소PSA, 수소PSA가 대규모로 활용이 되기 시작하였고 1970년대에는 분자체탄소를 이용한 질소PSA가 실용화되었으며 소형 의료용 산소공급장치도 개발되었다. 1980년대에는 CO PSA, 제철소 배가스에서 이산화탄소를 회수하는 CO<sub>2</sub> PSA가 실용

화되기 시작하였으며 90년대에 들어와서는 연소배가스에서 이산화탄소를 회수하는 흡착 분리 장치도 연구되고 있다. 환경 문제가 중요해지면서 휘발성 유기화합물을 회수하는 흡착장치도 실용화되었다.

탄화수소의 흡착분리로는 UOP에서 개발된 유사이동층 흡착분리 장치를 사용한 자일렌 이성질체의 분리에 대량 적용이 되었으며 C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>영역의 파라핀 분리, C<sub>4</sub> 성분의 농축에 적용기술이 점차 확대되고 있다<22>.

이러한 가스흡착분리 장치는 미국, 일본, 독일, 프랑스 등 몇 개사가 기술을 독점하여 세계시장에 공급하고 있으며 에너지다소비 증류공정을 대체하기 위하여 점점 그 활용 영역을 넓혀가고 있고 흡착제도 새로운 소재를 활용하여 흡착량과 선택분리도를 향상하는 연구가 이루어지고 있으며 흡착장치도 일반적인 고정층 흡착장치외에 물질전달, 열전달 성능 개선, 압력손실 저감을 꾀하는 새로운 접촉장치, 분리가 어려운 혼합물, 미량 물질의 분리를 위한 새로운 접촉 장치들이 연구되고 있다.

## 2. 국내의 가스흡착분리기술

국내에서는 80년대에 산소PSA, 수소PSA, 질소PSA 등이 도입되어 활용이 시작되었으며 자체 기술로는 1985년부터 본 연구팀이 개발한 산소PSA가 한국에너지산업(주)에서 상업화되고 있고 90년대에 들어와서 질소PSA가 본연구팀에서 개발되어 대성산소에서 상업화를 하였다. 수소PSA는 150 Nm<sup>3</sup>/h 규모의 Pilot Plant를 현대정유의 대산공장에 설치하여 우수한 성능을 보여 현대중공업에서 상업화 준비중에 있다. 한편 이산화탄소를 회수하는 CO<sub>2</sub> PSA는 역시 본 연구팀에서 발전소 배가스에 적용할 수 있는 2단 PSA 경우 Pilot Plant 시험을 마치고 상업화 준비중에 있으며 전력원단위를 낮추기 위한 연구를 계속중이다. 제철소 연소배가스에서 CO<sub>2</sub>를 회수하기 위한 1단 CO<sub>2</sub> PSA의 경우에도 본 연구팀이 생산성이 훨씬 우수한 공정을 개발하여 포철의 산업과학기술연구원에서 시범공장을 건설하고 있다. 암모니아퍼지가스에서 아르곤과 수소를 동시에 회수하는 PSA기술은 개발하여 미국과 일본에 특허를 얻었으나 기업의 시장성 때문에 실용화하지는 못하였다.

C<sub>4</sub> 혼합물에서 고순도이소부탄을 회수하는 PSA공정기술은 일본과 한국에 특허등록을 마쳤고 천안의 원기연 공장에서 시제품을 생산하여 시장 개척을 하고 있는 중이다. 이소부탄 PSA기술 역시 외국에서는 볼 수 없는 신기술이다.

가솔린 등 휘발성 유기화합물을 흡착회수하는 기술도 개발하여 주유소용과 저유소나 정유공장용으로 구분하여 시제품을 만들어 현장 시험을 준비하고 있다. 이와 같이 본 연구팀은 각종 가스 흡착분리기술에 있어서 국내에서 국산화기술개발과 몇가지 기술은 세계에서 가장 앞서가는 새로운 기술을 개발하고 있고 이미 개발되어 특허를 얻은 것도 여러 가지이다.

국내에서 본 연구팀 외에 가스흡착분리를 연구하고 있는 곳은 한국과학기술연구원에

서 활성탄을 이용한 CO<sub>2</sub> PSA를 약간 연구하였고, 휘발성 유기화합물의 회수를 위한 연구를 하였으나 아직 실용화 기술 수준의 연구가 되지는 않았다. 연세대학교에서는 선경건설과 제철소 코크스로 가스에서 수소를 정제회수하는 수소PSA공정의 연구를 하였고 학교 연구실 수준의 기초연구는 여러 가지가 수행되었으며 현재도 계속되고 있다. 서강대학교에서도 의료용 산소를 농축하기 위한 소형 산소농축장치의 연구가 수행되었다.

※ 혼합가스 흡착분리기술의 선진국과 수준 비교

분 야		국내 기술 동향		기술수준 (선진국=100)
		사용 현황	개발 현황	
경질 올레핀/파라핀 분리 (에탄/에틸렌, 프로판/프로필렌)		외국에서도 연구 중	연구 중 - 고효율 흡착제 개발 및 공정실험 - 세계 최고수준 - 예기연/IPCL(인도) 공동 연구	110
석유화학 혼합물 분리		전부 수입 가동 (SMB공정을 이용한 xylene 등 여러 가지 탄화수소 분리공정)	- n/iso-butane 분리 (pilot plant 연구, 예기연) - 1-butene 분리 (연구 중, 예기연/현대석유화학)	90 60
공기분리	산소 PSA 질소 PSA	대부분 수입, 일부 국산화 대부분 수입, 일부 국산화	90년 국산화, 예기연/한국에너지산업 95년 국산화, CMS N <sub>2</sub> -PSA, 한국에너지산업 97년 국산화, ZMS N <sub>2</sub> -PSA, 예기연/대성산소	90
수소 정제 (H <sub>2</sub> -PSA)		전부 수입 가동	98년 기술개발 (석유화학 배가스 수소회수, 예기연/현대중공업) 97년 기술개발 (제철소 배가스 수소회수, 선경건설/연세대)	80 80
이산화탄소 흡착분리 (연소 배가스 CO <sub>2</sub> -PSA)			98년 기술개발 (발전소 배가스 CO <sub>2</sub> 회수, 예기연/현대중공업) 97년 기술개발 (포철 배가스 CO <sub>2</sub> 회수, 예기연/포항제철) 연구 중: 전력원단위 감소, 효율향상 (예기연) 활성탄 사용 공정 (KIST/한진)	80 90
VOC 회수		전부 수입 가동	연구 중 (흡착식 가솔린 증기 회수공정 pilot plant 실증실험, 예기연/현대중공업) 흡착식 VOC 회수공정 여러 곳에서 연구 중 (전남대, KIST, 연세대, 충남대, 선경건설 등)	90
매립지가스(LFG) 정제		외국에서 가동 중	연구 중 (LFG로부터 도시가스 생산기술, 예기연/거성)	70
흡착제 제조		- 고기능성 흡착제 전량 수입 - 수처리용 활성탄 국내 약 15개업체 제조	- 석유화학물질 분리용 흡착제, CMS, 공기분리용 흡착제 연구 (예기연) - 공기건조용 흡착제 연구 (코스모산업, 제오빌더) - 탈질 흡착제 연구 (LG엔지니어링, 화학연) - 활성탄소섬유 연구 (충남대, 화학연 등)	50
혼성 공정		선진국 연구 중	흡착증류공정, 흡착부과 반응공정 기초연구 (예기연 등)	60

이미 언급한 바와 같이 에틸렌, 프로필렌 등 경질올레핀/파라핀 흡착분리기술에 있어서는 어떤 외국의 기술보다도 본 연구팀의 기술 수준이 앞서 있으므로 선진국을 따라가기 위한 연구는 필요 없다. 다만 현재의 기술에는 몇가지 개선하고 보완해야할 사항이 있으므로 이러한 점에서 취약성을 들자면 다음과 같다.

첫째로 현재의 올레핀/파라핀 흡착량, 선택성을 보다 개선하면 공정 성능을 향상시킬 수 있다.

둘째로 현재의 개발된 흡착제는 상압부근에서 거의 흡착곡선이 포화상태와 비슷해지므로 높은 압력에서 운전할 때에 잇점이 별로 없다. 만일에 저압에서도 올레핀의 흡착량이 높지만 압력을 5기압 가까이 증가시킬 때에 더욱 흡착량이 늘어난다면 진공펌프를 사용하여 재생을 하지 않고 상압으로 재생을 할 수 있는 가능성이 있어서 공정이 훨씬 경제성있게 구성될 수 있다.

셋째로 현재의 흡착제는 일반적으로 기계적인 강도가 낮아 기계적인 강도를 개선하기 위하여 처리를 하였을 때에 어느 정도 흡착량이 감소하였다. 흡착량이 감소하지 않고 기계적인 물성을 유지할 수가 있으면 공정 성능을 개선할 수가 있을 것이다.

넷째로 아직 이 기술은 신기술이므로 다양한 가스의 조건이나 혼합성분에 대하여 물리화학적인 영향이나 조업특성에 대한 분석이 체계적으로 되어있지 않으며 장기적인 성능 분석 또한 되어있지 못한 점이 보완되어야 한다. 이와 병행하여 특정성분에 대한 전처리기술 연구가 필요하다.

다섯째로는 실험실적으로 소량을 제조하여 소형의 공정실험장치에서 실험이 가능하더라도 실용화를 위해서는 다량의 흡착제를 생산하여야 하는데 흡착제의 대량 생산을 위한 제조 시설의 구축, 각 단계별로 품질검사 방법의 확보가 있어야 한다.

※ 기술선진국과의 수준 비교

항 목	선진국	국내	비고
흡착제 성능측정 및 기질선정 능력	기술성숙 및 축적	상당부분 기술확보	-관련기기 확보 및 해석능력
경질올레핀/파라핀분리용 흡착제 개발 기술	유수 관련기업체와 대학에서 활발한 연구가 진행중임	세계적으로 최우수성능 흡착제 개발(본 연구팀)	-흡착제개발 능력 -중·대량생산 기술
흡착장치 설계 및 제작기술	기술성숙 및 축적	상당부분 기술확보	-엔지니어링 설계기술
경질올레핀/파라핀 흡착분리공정의 산업현장 테스트 사례	BOC Gases Co.는 실용화규모 운전	본 연구팀은 Bench규모 (2Nm <sup>3</sup> /h) 에틸렌생산 VSA공정 운전	-적용현장 경험 유무
불순물제거용 전처리기술	다양한 전처리기술 축적	상당부분 기술확보	-흡착제 수명연장 및 분리효율 증대를 위한 주변기술
기타 탄화수소 흡착분리기술	이소/노르말파라핀 및 자일렌분리기술 등 상업화	기술수입 의존, 연구기반 미약	-비탄화수소 흡착분리 기술은 한국에너지기술연구소 등에 의해 실용화됨

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 흡착제 개발

#### 1. 단계별 접근 방법

기존의 상업화된 흡착제(제올라이트류, 알루미나, 활성탄, 기타 무기질 등)를 대상으로 분석한 결과에 의하면 경질 올레핀과 파라핀 성분의 흡착량은 상당히 많지만 두성분간의 흡착평형량과 흡착/탈착속도 차이가 미미하여 본 연구목적을 달성하기 위해서는 주성분인 경질 올레핀과 파라핀성분간의 흡착분리능을 향상시킨 새로운 흡착제 개발이 필요하였다.

우선 현재까지 경질 올레핀/파라핀 분리용 흡착제 개발을 위해 적용하고 있는 단계적 방법 및 기능은 다음과 같다.

##### 가. 경질탄화수소의 분자구조차원의 화학적 결합 특성 활용

문헌조사에 의하면 경질 올레핀과 파라핀간의 분리를 위해 기존의 물리적 결합에 의한 분리는 효율적이지 못하므로, 본 연구를 위한 경질 올레핀과 파라핀 성분간의 주분리 메커니즘으로  $\pi$ -complexation 원리를 이용함.

##### 나. $\pi$ -complexation을 적절히 활용할 수 있는 금속 및 이온상태를 고려한 착합제 선정

문헌조사에 의해 전이금속을 사용하여 경질 올레핀 성분과 전이금속이온간의  $\pi$ -complexation이 성립됨을 확인하였고, 흡착뿐만 아니라 탈착이 상대적으로 용이하게 이루어져 주기공정상 운전용량을 향상시킬 수 있는 전이금속은 단원자가 양이온이 가장 좋은 착합제로 확인됨으로써 이를 선정함.

##### 다. 착합제를 고정화할 수 있는 방법 결정

여러 가지 고정화 방법중 일반적으로 사용되는 incipient wetness technique 방법을 채택함.

##### 라. 구조특성을 고려한 착합제 고정용 기질 선정

기질구조와 크기는 고정화 과정에 의해 착합제의 고정화 분산성, 착합제의 효율적 활용 그리고 흡착질의 물질확산속도에 영향을 미치므로 미세공(15Å 이하) 분율은 적고, 중기공(25Å ~ 250Å) 영역이 지배적으로 발달하면서 적절한 표면적(300~700m<sup>2</sup>/g)을 확보하고 있는 기질을 선정함.



#### 마. 입자크기를 고려한 착합제 고정용 기질 선정

고정용(함침용) 기질의 외형입자 크기는 고정화과정에 의해 입자내의 착합제 분포도, 착합제의 활용도, 물질전달저항 그리고 물리적 특성이 변하게 되므로 충전제로서 사용할 수 있는 크기(5~12mesh)를 우선 고정화 기질로 선정함. 그러나 착합제의 분산성이 좋지 않을 경우에 미세입자 기질을 사용하는 절차도 배제하지 않고 연구대상으로 포함하고 있음.

#### 바. 착합제 함침량의 최적화

기질의 단위무게당 착합제 고정량(함침량)에 따라 흡착제의 기공구조와 흡착/탈착특성이 달라질 수 있음을 감안하여 선정된 기질에 대한 최적 함침량을 도출함.

#### 사. 흡착 특성 평가

새로이 개발된 흡착제에 대한 흡착특성을 살펴보는 차원에서 주요 분리대상 물질에 대한 순수성분들의 흡착평형량, 흡착/탈착평형 가역성, 그리고 흡착/탈착속도 분석을 중량법과 부피측정법을 사용함. 그후 혼합성분간의 열역학적 특성과 분리인자에 관한 데이터를 확보하기 위하여 다성분 흡착평형실험을 수행함.

#### 아. 불순물에 의한 흡착제의 영향 검토

제조된 흡착제에 대한 경질 올레핀과 파라핀 성분 이외의 성분들(예로, 질소, 수소, 수분, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 아세틸렌 등)의 흡착/탈착 특성 자료 확보 및 흡착제에 미치는 영향 등에 대한 고찰을 수행함.

#### 자. 흡착제의 수명 확인

주흡착질과 불순물들에 의한 장기적인 물성변화 및 흡착제 성능변화를 추적함.

#### 차. 개발된 흡착제를 활용한 연속공정 개념 정립 및 장치 제작

제조된 흡착제를 흡착장치에 충전하여 적용대상 원료로부터 경질 올레핀(에틸렌, 프로필렌, C<sub>4</sub> 탄화수소)을 연속적으로 분리정제 혹은 제거할 수 있는 공정개념 정립 및 Bench 규모 시설 설계/제작함.

1단계 연구수행을 위하여 1차년도에는 경질올레핀의 흡착량, 선택도, 흡착/탈착속도, 불순물의 영향, 물리화학적 내구성 등 여러 측면을 고려한 경질 올레핀/파라핀 분리용 흡착제 개발에 주력하였고, 2차년도에는 흡착제의 제조 및 특성분석을 계속 수행하면서 개발된 흡착제를 사용한 실험실규모 장치에 대한 기초공정연구를 수행하였다. 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1 분리 뿐만 아니라 이소부탄 분리정제 등을 그 대상으로 하여 기초 공정성능 및 적용 가능성을 타진하였다.

## 2. 흡착제 제조 방법

경질 올레핀/파라핀분리용 흡착제 제조를 위해 여러 가지 검토과정을 거쳐 기질로서 중기공이 지배적으로 발달한 클레이(F-25, granular type, Engelhard Co.), 실리카(B1, spherical type, 동양화학(주)) 그리고 알루미늄 실리카(spherical type, 알루미늄 산화물 3% 함유, 독일)를 우선 선정하였으며, 착합제로서 단원자가 양이온( $Ag^+$ )으로 존재하는 질산은( $AgNO_3$ , >99.8%, Junsei Co., Showa Co.)를 사용하였다. 기질크기는 8~12mesh 범위의 입자를 사용하였고 질산은은 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

### 가. 클레이 기질을 이용한 흡착제 제조

과립형 클레이 기질(8~12mesh)을 산처리와 1차 건조과정( $180^\circ C$ )을 거친 후 폴리카보네이트수지(중량비가 2%미만이 되도록 함)를 함침시키고, 0.1N NaOH로 2분간 세척하여 산점제거를 유도한 후 2차 건조( $180^\circ C$ )시킨다. 기질의 기공부피를 고려한 질산은용액과 클레이 기질을 실온에서 혼합하여 충분히 접촉시킨 후 마지막으로 질소기체를 흘려주면서  $200^\circ C$ 에서 가열건조한다. 이때 질산은 함침량은 용액농도로 조절하였고, 0.2~0.7g- $AgNO_3$ /g-clay 범위의 흡착제를 제조하였다.

### 나. 실리카 및 알루미늄 실리카 기질을 이용한 흡착제 제조

선정된 구형 실리카 기질(8~12mesh)은 다량의 수용액과 바로 접촉하게 되면 파쇄되어 기질의 원형을 유지할 수 없기 때문에 먼저 탈이온수로 접촉시간과 양을 조절함으로써 파쇄를 방지할 수 있는 전처리과정을 거친다. 상당량의 수분을 함유한 기질과 일정농도의 질산은용액과 충분한 시간동안 접촉시킨 후 마지막으로 질소기체를 흘려주면서  $200^\circ C$ 에서 가열건조한다. 이때 질산은 함침량은 클레이 기질의 경우와 같이 질산은 용액농도로 조절하였고, 0.3~1.1 g- $AgNO_3$ /g-silica 범위의 흡착제를 제조하였다.

## 제 2 절 흡착제 성능 측정 및 평가

### 1. 기질 및 흡착제의 물성분석

클레이와 실리카 기질에 질산은을 함침처리하여 제조된 흡착제의 기공분포, 평균기공크기, 표면적, 그리고 기공부피 등에 대한 변화를 확인하기 위하여 질소로 77K에서 ASAP 2010 분석기(Micromeritics Co.)를 사용하여 분석하였고 그 결과의 일부를 <표 1>에 나타내었다.

질소 흡착등온선에 의하면 II형태를 띄면서 탈착시 중기공 영역이 발달한 매체에서 볼 수 있는 H3 형태의 히스테리시스 현상을 보였다. 착합제인 질산은( $AgNO_3$ )이 클레이, 알루미늄 실리카 그리고 실리카 기질에 함침됨으로써 최종 흡착제의 평균기공크기가 작

아질 뿐만아니라 기공부피와 B.E.T. 표면적 역시 절반이하로 줄어들었다.

클레이, 실리카 그리고 알루미늄 실리카 기질에 질산은이 함침됨으로써 기질의 미세기공이 차단되고 중기공 크기를 줄이는 결과를 나타내고, 흡착제 표면은 함침된 질산은에 의해 물성변화 뿐만 아니라 흡착량과 흡착강도에 관계되는 에너지 불균일성의 변화가 초래된 것으로 사료된다.

<표 1> 기질 및 제조 흡착제의 기공크기, 표면적, 그리고 기공부피

물질명	g-AgNO <sub>3</sub> /g-support (-)	평균기공 크기 (Å)*	B.E.T. 표면적 (m <sup>2</sup> /g)	기공부피 (cm <sup>3</sup> /g)†
Clay Substrate	nil	21.9 / 25.7	391.5	0.42
Silica Substrate	nil	18.4 / 37.5	689.0	0.84
Aluminum Silicagel	nil	17.0 / 32.15	717.9	0.53
Modified Clay Adsorbent	0.4	34.2 / 39.1	171.8	0.23
Modified Silica Adsorbent	0.67	20.3 / 32.6	264.7	0.36
Modified Silica Adsorbent	0.83	21.2 / 33.0	234.7	0.32
Modified Al-Silicagel Adsorbent	0.60	14.1 / 35.10	235.2	0.20

\*BJH Adsorption/Desorption Average Pore Diameter (4V/A Value)

†BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores

## 2. 사용 흡착질

사용한 흡착질로는 에틸렌(Air products & Chemicals Co., min.99.7%), 에탄(Air products & Chemicals Co., min.99.5%), 프로필렌(Air products & Chemicals Co., min.99.5%), 프로판(Liquid Carbonic, min.99.5%), 부텐-1(Liquid Carbonic, min.99.5%), n-부탄(Liquid Carbonic, min.99.0%), i-부탄(Liquid Carbonic, min.99.5%), 메탄(min.99.99%), 일산화탄소(min.99.5%), 이산화탄소(min.99.99%), 수소(min.99.99%), 질소(min.99.99%) 등을 사용하였다.

흡착/탈착 평형량과 속도는 Cahn 1100 Microbalance System과 Magnetic Suspension Balance System을 사용하여 중량법으로 측정하였고, 클레이 흡착제, 실리카 흡착제 그리고 알루미늄 실리카 흡착제의 재생을 위해 각각 180℃와 200℃에서 4시간이상 가열하였고 흡착셀내에 잔존하는 불순물을 제거하기 위해 2~3차례 헬륨기체로 씻은 다음 진공펌프로 10<sup>-3</sup>mmHg 이하로 낮추고 그후 원하는 측정온도에 도달하면 실험을 수행하였다. 또한 reference cell과 loading cell로 구성된 부피측정장치를 단일성분 및 다성분계 흡착평형량 측정에 활용하였다.

## 3. 에틸렌과 에탄 성분의 흡착/탈착 특성

클레이와 실리카 기질에 AgNO<sub>3</sub>가 함침된 흡착제에 대한 에탄성분의 평형흡착량은

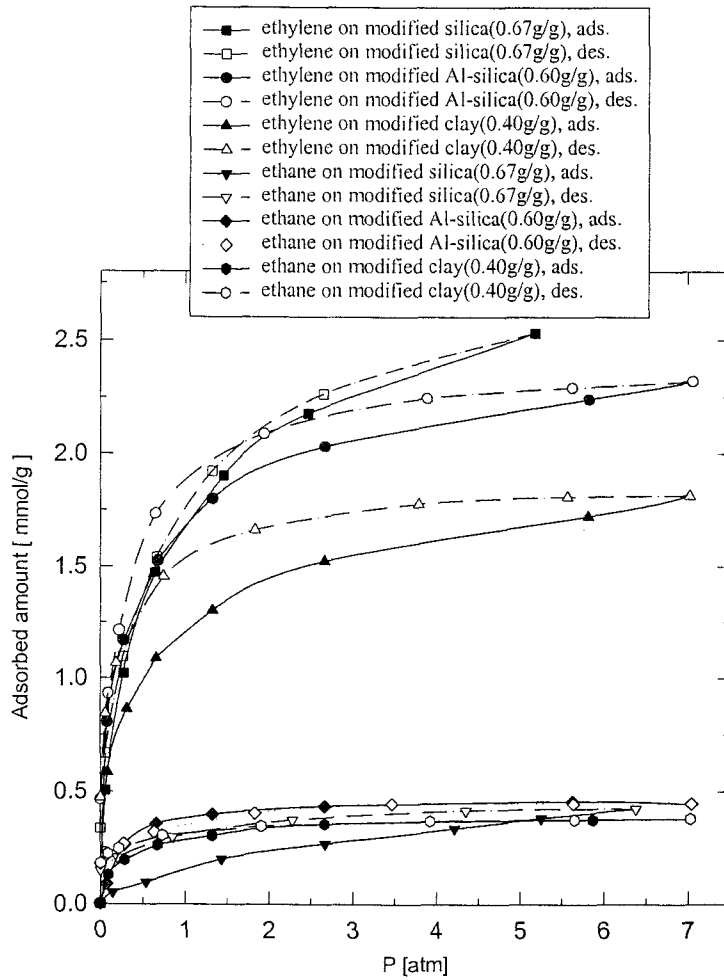
흡침과정을 거치지 않은 본래의 기질의 평형흡착량에 비해 현저히 줄어든 반면, 에틸렌 성분의 평형흡착량은 크게 증가하였다. 이러한 결과는 본래 기질이 가지고 있던 표면의 물리흡착점이 흡침과정에 의해 줄어들고 에틸렌과  $Ag^+$ 간의  $\pi$ -착합체를 형성할 수 있는 흡착점이 증가하기 때문이다. 1atm과 25℃에서  $Ag$ 이온이 흡침처리된 클레이 흡착제 (0.40g- $AgNO_3$ /g-clay)와 실리카 흡착제(0.67g- $AgNO_3$ /g-silica)에 대한 에틸렌 순수성분의 평형흡착량은 각각 1.25mmol/g과 1.70mmol/g 이었으며, 동일한 조건에서 에탄 순수성분의 평형흡착량은 각각 0.28mmol/g과 0.15mmol/g로 약 2배 정도의 차이를 나타내었다. 이때 에탄에 대한 에틸렌의 순수성분 흡착량비(선택도)는 각각 8.1과 11.3 이었다. 또한 5.5atm과 25℃에서 실리카 흡착제에 대한 에틸렌의 흡착평형량은 2.6mmol/g 이었고, 에탄성분에 대한 에틸렌 성분의 순수성분 선택도는 6.7이었다. 알루미늄 실리카 흡착제는 클레이 흡착제와 실리카 흡착제 사이의 흡착 및 탈착평형량을 나타내었다.

흡착공정에서 흡착제의 성능중 중요한 인자가 운전용량(working capacity)이므로 이에 대한 기본특성을 확인하기 위하여 흡착평형실험 후 탈착평형실험을 연속하여 수행한 결과에 의하면, 클레이 흡착제의 경우에는 흡착과 탈착평형에서 상당한 이력현상(hysteresis)을 나타낸 반면, 실리카 흡착제의 경우에는 압력에 따라 흡착과 탈착평형이 거의 일치하는 아주 우수한 가역성을 보여 주었다. 클레이 흡착제에 대해서는 제조조건을 변화시켜 가면서 에틸렌 흡착평형량, 흡착 및 탈착속도, 완전 진공탈착 후 잔류량(residual amount), 그리고 에탄성분에 대한 에틸렌성분의 선택도 등과 같은 인자들의 영향을 확인함으로써  $AgNO_3$  함침량이 최적화된 것이다.

[그림 1]에서 알 수 있는 바와 같이 클레이 흡착제가 실리카 흡착제에 비해 이력현상이 더 큰 결과를 보였다. 실리카 기질의 구조구성물질은 거의  $SiO_2$ 로 이루어져 있지만 클레이 흡착제의 경우에는  $SiO_2$ (약 68% 함유) 뿐만 아니라  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  그리고  $K_2O$  등과 같은 산화물을 함유하고 있다. 그러므로 클레이 흡착제가 실리카 흡착제보다 더욱 심한 이력현상을 보이는 것은  $SiO_2$  이외의 산화물의 금속이온과 에틸렌성분간의 강한 결합에 기인한 것으로 사료된다. 일반적으로 석유화학산업 현장에서 에틸렌 혼합물(예로, LDPE 공정 배가스)은 상압이상으로 존재하므로 고압에서 분리정제함으로써 원료의 기계적 에너지(압력)를 활용하는 경우가 더욱 경제적인 것이다.

두가지 흡착제에 대한 에틸렌의 흡착속도는 비슷하게 5분내에 90%이상의 평형흡착량에 도달하지만 에탄성분에 대해서는 실리카 흡착제의 경우가 훨씬 빠른 흡착 및 탈착속도를 나타낸 반면(실리카 흡착제에 대한 에탄성분은 약 10분 후에 흡착 및 탈착평형에 도달함), 알루미늄 실리카 흡착제는 클레이 흡착제보다 약간 느린 흡착 및 탈착속도를 보였다.

실리카 흡착제는 에틸렌 흡착량, 에탄에 대한 에틸렌의 선택도, 흡착 및 탈착속도 그리고 흡착과 탈착평형 가역성 면에서 개발된 클레이 흡착제보다 더 좋은 결과를 보여 주었다.  $AgNO_3$  함침용 기질로서는 클레이보다는 실리카가 본 연구를 위해 더 좋은 결과를 나타내었다.



[그림 1] 개발된 흡착제에 대한 에틸렌 및 에탄성분의 흡착/탈착 등온선 (25℃)

#### 4. 이성분 흡착평형 및 적용모델의 예측성

순수 성분 흡착평형 결과만으로 이성분계 흡착에 대한 예측이 가능한 모델로는 확장형 Langmuir 모델, 이상흡착상 이론 등이 있다. 이상흡착상 이론은 Myers 와 Prausnitz 에 의해 제안되었으며 이성분계에서는 아래의 식으로부터 각 성분의 흡착량이 구해진다.

$$PY_i = p_i^0(\Pi)X_i \quad (1)$$

$$\Pi_1 = \Pi_2 \quad \Pi_i = \int_0^p \frac{q_i}{p} dp \quad (2)$$

$$\frac{1}{q_i} = \frac{X_1}{q_1(p_1^0)} + \frac{X_2}{q_2(p_2^0)} \quad (3)$$

$$q_i = q_t \times X_i \quad (4)$$

은이온이 함침된 흡착제에서 에탄은 주로 은이온이 분산되지 않은 클레이 표면에 흡착이 이루어지고 에틸렌은 은이온과  $\pi$ -착합체를 형성함은 물론 클레이 표면에도 물리 흡착한다. 그러므로 물리적인 흡착이 이루어지는 클레이 표면에서는 에탄과 에틸렌이 경쟁적으로 흡착하고 질산은이 분산된 표면에서는 에틸렌만이  $\pi$ -착합체 형성에 의해 흡착이 된다면 두 성분에 대한 흡착 평형량은 다음과 같이 나타날 것이다.

$$q_{C_2H_6} = \frac{q_{mp} b_p p_i}{1 + \sum b_p, i p_i} \quad (5)$$

$$q_{C_2H_4} = \frac{q_{mp} b_p p_i}{1 + \sum b_p, i p_i} + q_c \quad (6)$$

위 식들에서 클레이 표면에 대한 에탄과 에틸렌의 물리흡착은 Extended Langmuir (EL) 식으로 나타낼 수 있다고 가정하였다. 클레이 표면에서 에탄과 에틸렌의 물리 흡착 상수가 같다면 이성분계에서 에탄의 흡착량은 에탄의 몰 분율에 따라 선형적으로 증가하는 양상을 보일 것이다. 그러므로 이성분 흡착평형에서 얻어진 실험 결과로부터 클레이 표면에서 에틸렌과 에탄이 실제 같은 물리 흡착 상수를 가지는지 알 수 있을 것이다.

[그림 2와]와 [그림 3]에 900mmHg에서 25°C와 40°C에서 에탄과 에틸렌의 이성분계 흡착평형실험 결과와 이론적으로 예측한 결과를 나타내었다. 에탄의 흡착량은 에탄의 기상 몰분율이 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하다가 기상의 에탄 몰분율이 거의 1에 접근하면 흡착량 증가폭이 이전의 선형적인 증가량보다 큼을 볼 수 있다. 즉 에탄의 흡착량은 순수 성분으로 존재할 때보다 에틸렌이 기상에 존재하게 되면 크게 감소하고 이 후 에틸렌의 기상농도 증가에 따라 거의 선형적으로 감소한다. 에틸렌과 에탄의 순수 성분 흡착 평형을 잘 예측하는 Langmuir-Freundlich (L-F) 모델과 함께 이상흡착상 이론을 적용하여 이성분 흡착 평형을 예측한 결과를 [그림 2]와 [그림 3]에 나타내었다. [그림 2]와 [그림 3]에서 보이듯이 이상흡착상 이론으로 예측된 에틸렌의 흡착량은 실제 실험치와 유사하다. 하지만 이상흡착상 이론을 적용하여 예측된 에탄의 흡착량은 실험에서 얻어지는 흡착량보다 상당히 작게 나타난다. 이는 이상흡착상 이론을 적용하면 상대적으로 강흡착 성분인 에틸렌의 흡착에 의해 상대적으로 약 흡착성분인 에탄의 흡착이 억제되는 것으로 예측되기 때문이다. 즉 에탄과 에틸렌 사이의 경쟁 흡착에 의해 약흡착성분인 에탄의 흡착이 상당히 저하되는 것으로 예측된다. 이는 에탄과 에틸렌이 흡착제 전 부분에서 경쟁 흡착한다고 하는 가정이 이상흡착상 이론에 기본적으로 내재되어 있기 때문이다. 하지만 클레이 표면에 분산된 질산은 위에서는 상대적으로 강한 흡착인 에틸렌의  $\pi$ -착합체 형성이 지배적으로 일어나고 질산은이 분산되지 않은 표면에서만 에탄과 에틸렌의 경쟁 흡착이 일어난다고 보는 것이 이성분 흡착평형을 해석하는데 도움이 될 것이다.

질산은이 분산되지 않은 클레이 표면에서 에탄과 에틸렌의 경쟁 흡착을 이해하기 위해서는 질산은 염이 분산되지 않은 클레이 표면에서 에틸렌의 물리 흡착 상수를 알아야

하지만 실험적으로 그러한 상수들을 얻는 것이 불가능하기 때문에 에탄과 동일한 물리 흡착 상수들을 일반적으로 적용한다. 이러한 경우 에탄의 물리흡착량은 식 (5)에서 보이는 것처럼 각 성분의 물분을 증가에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 나타난다. 실험적으로 얻어진 에탄의 흡착량을 보면 특정 물분을 범위에서는 거의 선형적인 변화하는 것으로 관찰되었는데 이는 에탄과 에틸렌의 흡착이 같이 일어날 수 있는 부분-질산은이 분산되지 않은 클레이 표면-이 존재하고 이 부분에서 에탄과 에틸렌의 물리흡착 친화도가 거의 유사함을 나타낸다. 은이온이 함침된 클레이 흡착제에 대한 에탄과 에틸렌 순수 성분 흡착평형모델에 적용하여 구한 parameter들을 <표 2>와 <표 3>에 정리하였다.

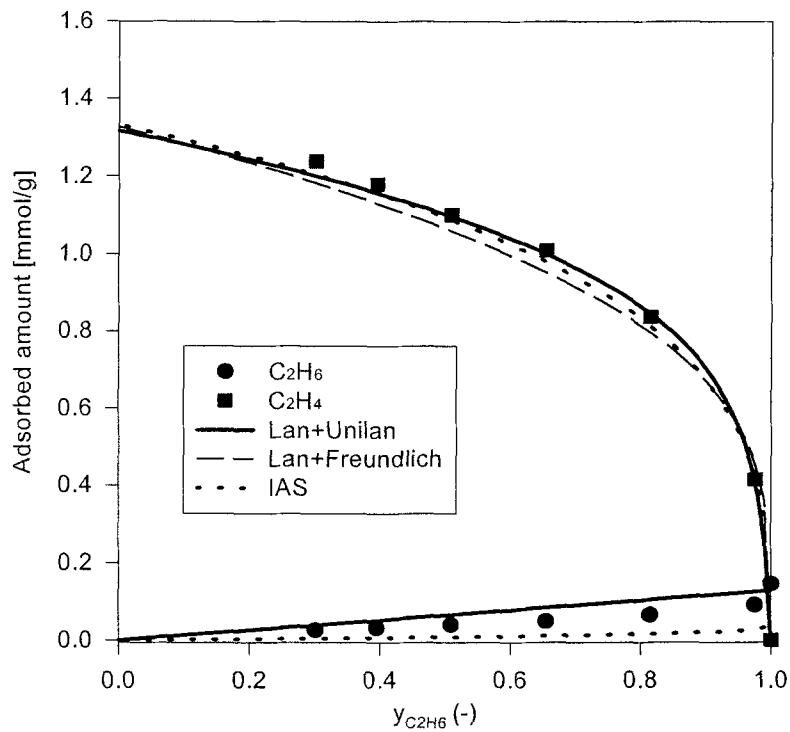
<표 2> 함침처리된 클레이 흡착제에 대한 에탄성분의 흡착모델 매개변수

Temp (K)		283	298	313	333
Langmuir	$q_m$ (mmol/g)	0.538	0.577	0.490	0.673
	$b \times 10^3$ (1/mmHg)	0.468	0.315	0.281	0.131
	ARD(%)	5.0	3.9	3.5	3.0
L-F	$q_m$ (mmol/g)	4.03	3.90	2.74	1.34
	$b \times 10^3$ (mmHg <sup>-n</sup> )	0.261	0.140	0.133	0.0960
	n (-)	0.741	0.804	0.827	0.935
	ARD(%)	1.3	1.2	0.9	2.0

<표 3> 함침처리된 클레이 흡착제에 대한 에틸렌성분의 흡착모델 매개변수

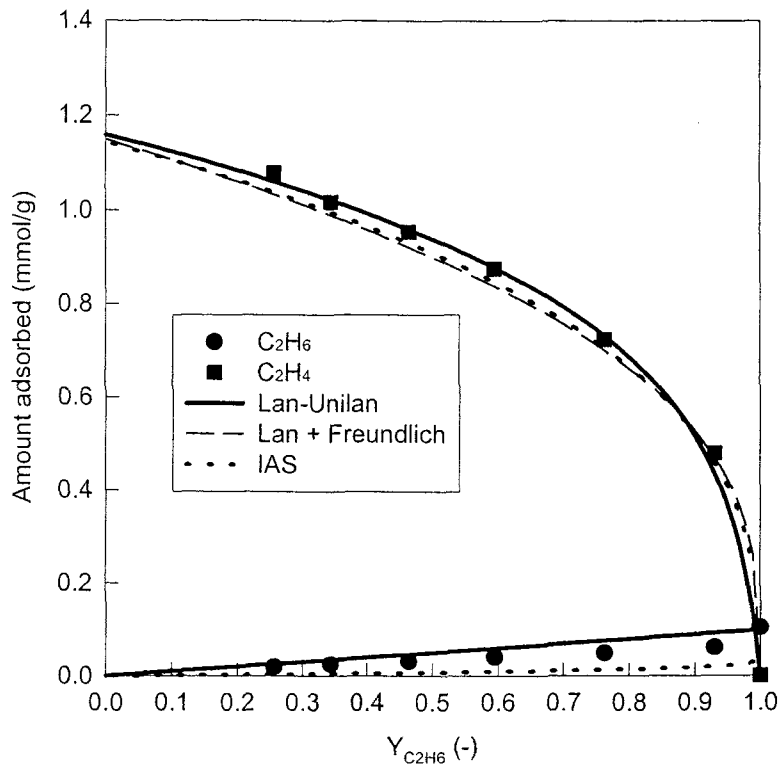
Temperature (K)		283	298	313	333
Langmuir	$q_m$ (mmol/g)	1.70	1.52	1.32	1.61
	$b \times 10^3$ (mmHg <sup>-1</sup> )	9.22	7.59	6.14	2.08
	ARD (%)	5.8	14.8	9.5	9.8
Freundlich	K (mmol/g mmHg <sup>-n</sup> )	0.260	0.180	0.117	0.0461
	n (-)	0.257	0.294	0.336	0.458
	ARD (%)	0.97	1.5	0.48	3.2
L-F	$q_m$ (mmol/g)	4.55	6.63	10.76	23.20
	$b \times 10^3$ (mmHg <sup>-n</sup> )	44.4	23.9	10.0	1.87
	n (-)	0.353	0.345	0.364	0.473
	ARD (%)	0.15	0.6	0.51	3.3
Langmuir + Unilan	$q_{mc}$ (mmol/g)	2.99	2.51	2.85	2.83
	$b_c \times 10^3$ (1/mmHg)	0.585	0.822	0.262	0.292
	s	6.23	5.68	5.61	3.99
	ARD (%)	0.27	4.3	4.2	6.5
Langmuir + Fruendlich	$q_{mc}$ (mmol/g)	0.305	0.203	0.131	0.0517
	n	0.217	0.261	0.306	0.430
	ARD (%)	1.48	2.6	0.9	2.9
Langmuir + L-F	$q_m$ (mmol/g)	2.44	2.99	4.19	37.6
	$b \times 10^3$ (mmHg <sup>-n</sup> )	78.3	52.5	25.9	1.33
	n (-)	0.404	0.375	0.375	0.439
	ARD (%)	0.16	0.5	0.45	3.0

에탄 및 에틸렌의 이성분 흡착평형량을 혼성모델인 식(5)과 (6)으로 계산한 결과를 [그림 2]와 [그림 3]에 나타내었다. 에틸렌의 순수성분 흡착에서는 약한 화학결합을 Freundlich나 L-F 식으로 해석하는 것이 더 정확하였으나 이성분 흡착에서는 Unilan식을 적용하는 것이 조금 더 나은 예측결과를 보였다. 혼성모델을 이용하여 예측한 에탄 흡착량은 물리흡착 상수가 에틸렌과 같기 때문에 에탄의 몰분율에 따라 직선적으로 변화한다. 따라서 에탄이 질산은이 분산되지 않은 표면에서만 흡착한다는 가정으로는 에탄의 몰분율이 높은 부분에서 에탄의 흡착량이 급격히 감소하는 것을 설명하기는 어려우며 이는 특정 흡착점에서 경쟁 흡착이 강하게 일어난 것으로 해석되어야 한다. 즉 에탄이 분산력 (dispersion force)에 의해 질산은 위에 흡착이 되었다가  $\pi$ -착합체를 형성하는 에틸렌에 의해 탈착이 되는 것으로 해석되어야 한다.



[그림 2] 25°C, 900 mmHg에서 에탄/에틸렌의 이성분계 흡착평형



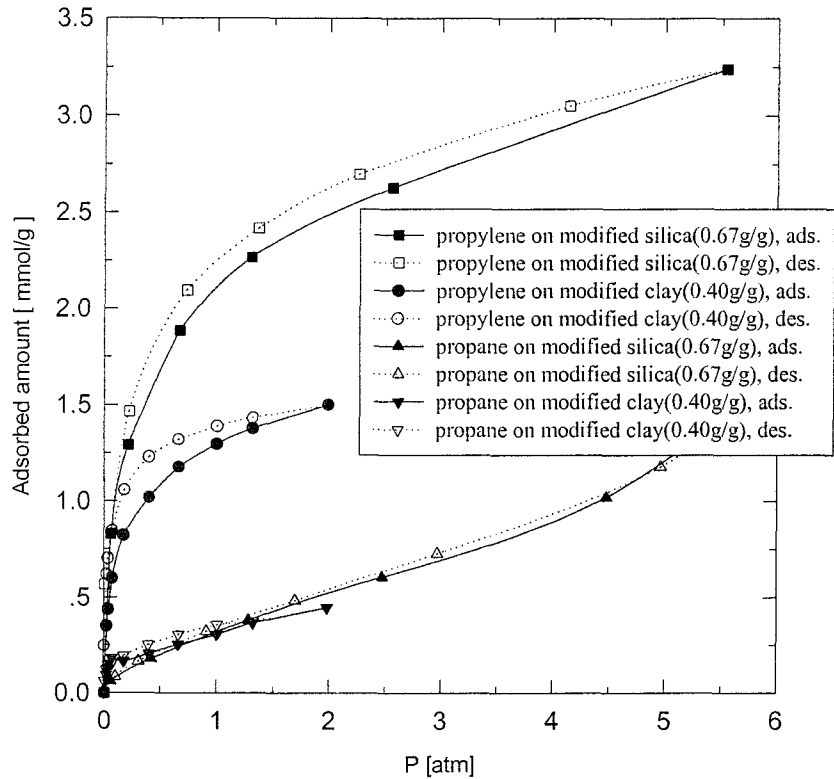


[그림 3] 40°C, 900mmHg에서 에탄/에틸렌 이성분계 흡착평형

### 5. 프로필렌과 프로판 성분의 흡착/탈착 특성

에틸렌과 에탄의 경우와 같이 클레이와 실리카 기질에  $AgNO_3$ 가 함침된 흡착제에 대한 프로판성분의 평형흡착량은 함침과정을 거치지 않은 본래의 기질에 대한 평형흡착량보다 줄어든 반면, 프로필렌 성분의 평형흡착량은 크게 증가하였다. 1atm과 25°C에서 클레이 흡착제와 실리카 흡착제에 대한 프로필렌 순수성분의 평형흡착량은 각각 1.29mmol/g과 2.09mmol/g 이었으며, 동일 조건에서 프로판 순수성분의 평형흡착량은 각각 0.30mmol/g과 0.31mmol/g로 거의 비슷한 흡착량을 나타내었다. 이때 프로판에 대한 프로필렌의 순수성분 선택도는 각각 4.3과 6.7 이었다.

또한 실리카 흡착제의 경우 5.5atm과 25°C의 조건에서 프로필렌과 프로판의 평형흡착량은 3.22 mmol/g과 1.65mmol/g을 나타냄으로써 선택도는 1.95이었다. 저압의 경우보다 고압에서 프로필렌의 선택도는 현저히 감소하는 경향을 보였다. 에틸렌과 에탄의 경우와 유사하게 클레이 흡착제의 경우에는 흡착과 탈착평형에서 상당한 이력현상을 나타낸 반면, 실리카 흡착제의 경우에는 압력에 따라 흡착과 탈착평형선이 거의 근접하는 우수한 가역성을 보여 주었다([그림 4] 참조).  $C_2$ 계에 대한 설명부분에서 언급한 바와 같이 클레이 흡착제는  $SiO_2$  이외의 다른 산화물의 금속을 함유하고 있으므로 이 금속이온과 프로필렌 성분간의 강한 결합을 이룰 가능성이 크기 때문에 이력현상이 심하게 나타나는 것으로 사료된다.



[그림 4] 개발된 흡착제에 대한 프로필렌 및 프로판성분의 흡착/탈착 등온선 (25°C)

4기압이상에서 실리카 흡착제에 대한 프로판 성분의 흡착량이 현저히 증가하는 결과를 보여주고 있는데 이는 흡착제의 중기공이 기공벽면에서부터 성분응축이 시작되고 있음을 보여주고 있다. 분리하고자하는 프로필렌/프로필렌 혼합물중 프로판분압이 4기압이상이면 선택도가 줄어들기 때문에 분리효율이 저하될 것이므로 4기압이하의 압력에서 분리공정을 구성해야할 것이다.

두가지 흡착제에 대한 프로필렌성분의 흡착속도는 에틸렌성분보다는 약간 느린 7분내에 90%이상의 평형흡착량에 도달하였으나 프로판성분에 대해서는 실리카 흡착제의 경우가 훨씬 빠른 흡착 및 탈착속도를 나타내었다(실리카 흡착제에 대한 프로판성분은 약 12분 후에 흡착 및 탈착평형에 도달함).

C<sub>2</sub>계의 경우와 같이 실리카 흡착제는 프로필렌 흡착량, 프로판에 대한 프로필렌의 선택도, 흡착 및 탈착속도 그리고 흡착/탈착평형 가역성 면에서 클레이 흡착제보다 더 좋은 결과를 보여 주었다. 앞으로 AgNO<sub>3</sub> 함침량을 최적화하면 프로판성분에 대한 프로필렌성분의 선택도를 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 프로필렌과 프로판의 분리효율 면에서 AgNO<sub>3</sub> 함침용 기질로서는 클레이보다는 실리카가 본 연구를 위해 더 좋은 결과를 나타내었다.

## 6. C<sub>4</sub> 올레핀과 파라핀 성분의 흡착/탈착 특성

클레이 흡착제(0.40g-AgNO<sub>3</sub>/g-clay)와 실리카 흡착제(0.83g-AgNO<sub>3</sub>/g-silica)에 대한 1atm과 60℃에서 부텐-1 순수성분의 평형흡착량은 각각 1.00mmol/g과 1.25mmol/g 이었으며, 동일한 조건에서 n-부탄 순수성분의 평형흡착량은 각각 0.38mmol/g과 0.15mmol/g 이었다. 이 수치로부터 계산된 n-부탄에 대한 부텐-1의 순수성분 선택도는 각각 2.6과 8.3 이었다. 실리카 흡착제의 경우 1부텐의 선택도가 앞절에서 이미 살펴본 프로필렌의 선택도보다 큰 것은 AgNO<sub>3</sub> 함량이 증가된 이유도 있으나 높은 온도에서 측정된 영향도 함께 나타난 결과로 보인다. 또한 클레이 흡착제에 대한 이소부탄의 흡착평형량은 0.33mmol/g으로 n-부탄의 평형흡착량과 큰 차이를 보이지 않았으며, 저분자량인 프로판의 흡착량(0.30mmol/g)보다는 더 많이 흡착하였다. 분석대상에는 포함되지 않았으나 개발된 흡착제의 주요 흡착메커니즘을 감안할 때 C<sub>4</sub> 올레핀 중 c-2-부텐, t-2-부텐 그리고 i-부텐 성분의 흡착량은 부텐-1 성분의 흡착량과 거의 유사한 결과를 보일 것으로 예견된다. [그림 5]의 흡착평형등온선에 의하면 부텐-1의 흡착량이 선형적으로 증가하기 때문에 800mmHg 이상의 압력에서 흡착제를 활용하는 것이 흡착제의 생산성 면에서 유리할 것이다.

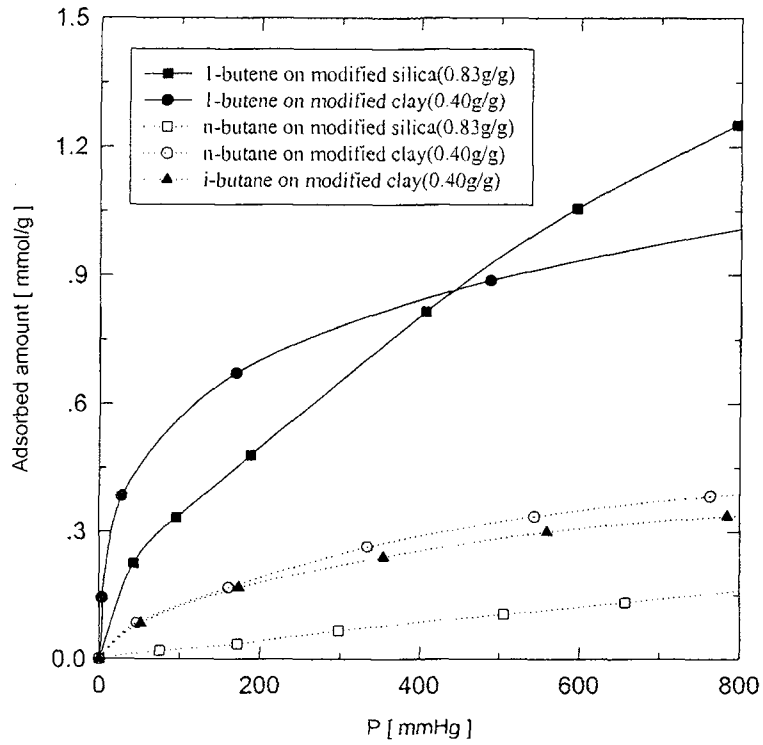
[그림 5]에 부텐-1과 n-부탄에 대한 탈착평형 자료를 나타내지 않았지만 이미 설명한 C<sub>2</sub>계와 C<sub>3</sub>계와 유사하게 클레이 흡착제의 경우가 실리카 흡착제의 경우보다 더 심한 이력현상을 나타내었다. 주목할 만한 점은 n-부탄성분의 클레이 흡착제에 대한 이력현상은 아주 크게 나타났으나 실리카 흡착제에 대한 이력현상은 현저하게 줄어든 결과를 보여 주고 있다는 것이다.

실리카 흡착제에 대한 부텐-1과 n-부탄성분의 흡착속도는 5분 이내에 90%이상의 평형 흡착량에 도달하여 프로필렌과 프로판의 경우보다 더 빠른 결과를 나타내었고, n-부탄성분의 탈착은 5분 이내에 평형에 도달하였으나, 부텐-1의 탈착은 두배 이상 느렸다.

C<sub>2</sub>계와 C<sub>3</sub>계의 경우와 같이 개발된 실리카 흡착제는 부텐-1의 흡착량 및 등온선 개형, n-부탄에 대한 부텐-1의 선택도, 흡착 및 탈착속도 그리고 흡착/탈착평형 가역성 면에서 클레이 흡착제보다 더 좋은 결과를 보여 주었다.

동양화학(주)에서 생산하는 실리카 기질 이외에 극동화학(주)와 신홍규산(주)의 여러 가지 실리카를 사용하여 보았으나 올레핀성분의 흡착평형량, 흡착/탈착 가역성, 선택도 등에서 향상된 결과를 얻을 수 없었으며, MCM-48 성형체를 기질로 적용한 경우에도 향상된 결과를 얻을 수 없었다. 실리카 기질로부터 제조된 흡착제는 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> 탄화수소 성분과 접촉후 상당한 시간이 경과하면 기계적인 강도가 저하하여 분말화됨을 확인하였고, 탄소수가 많을수록 파쇄속도가 빨라짐을 확인하였다.

C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 그리고 C<sub>4</sub> 올레핀과 파라핀성분에 대한 흡착평형량과 순수성분 선택도를 <표 4>에 요약정리하였다.



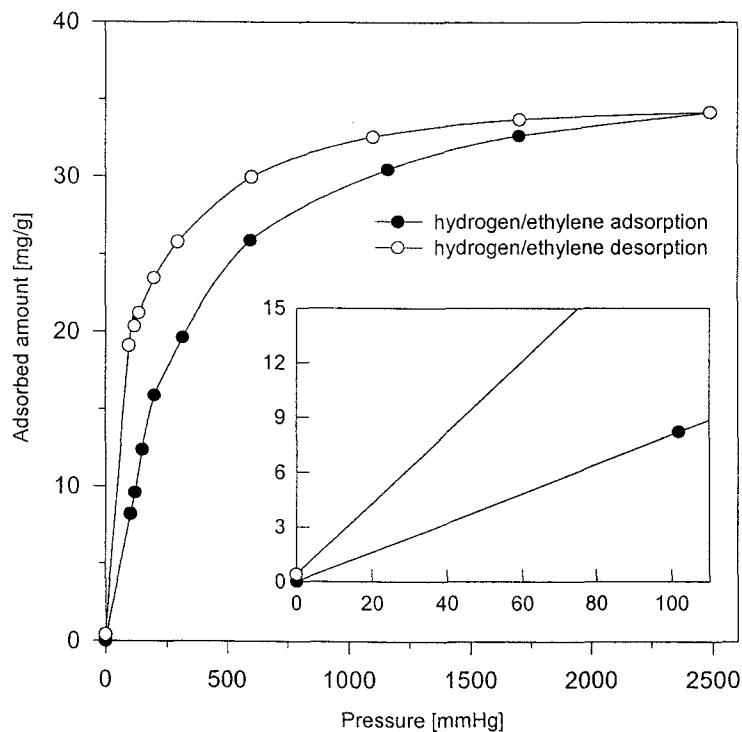
[그림 5] 개발된 흡착제에 대한 부텐-1, n-부탄 그리고 i-부탄성분의 흡착등온선 (60°C)

<표 4> 개발된 주요 흡착제에 대한 올레핀과 파라핀성분의 흡착평형 자료

흡착제	평형흡착량					
	[mmol/g @ 1.0atm & 25°C]			[mmol/g @ 5.5atm & 25°C]		
	올레핀	파라핀	흡착량비 ( $\alpha_{ole./par.}$ )	올레핀	파라핀	흡착량비 ( $\alpha_{ole./par.}$ )
Modified Clay (0.40g/g)	1.25 (에틸렌)	0.28 (에탄)	4.5	1.70	0.37	4.6
	1.29 (프로필렌)	0.30 (프로판)	4.3	-	-	-
	1.00 (부텐-1 @ 60°C)	0.38 (n-부탄 @ 60°C)	2.6	-	-	-
	1.00 (부텐-1 @ 60°C)	0.33 (i-부탄 @ 60°C)	3.0	-	-	-
Modified Silica (0.67g/g)	1.70 (에틸렌)	0.15 (에탄)	11.3	2.60 (에틸렌)	0.39 (에탄)	6.7
	2.09 (프로필렌)	0.31 (프로판)	6.7	3.22(프로필렌)	1.65(프로판)	1.95
Modified Silica (0.83g/g)	1.25 (부텐-1 @ 60°C)	0.15 (n-부탄 @ 60°C)	8.3	-	-	-
Modified Al-Silica (0.60g/g)	1.70 (에틸렌)	0.38 (에탄)	4.5	2.22 (에틸렌)	0.45 (에탄)	4.9

## 7. 수소 성분의 영향

클레이 흡착제(0.40g-AgNO<sub>3</sub>/g-clay)에 100mmHg까지 수소 성분을 선택흡착시킨 후 2500mmHg까지 에틸렌에 대한 흡착/탈착 평형량을 측정한 결과는 [그림 6]에 도시하였다. 상당한 양의 수소가 흡착된 것으로 측정되었으며, 에틸렌 흡착량은 수소 성분을 선택흡착시키지 않은 경우보다 적게 나타났다. 수소 성분과 에틸렌 성분의 흡착은 특정 흡착점에 대한 경쟁흡착으로 이해하는 것보다는 수소 성분에 의해 Ag이온의 원자가 상태변화와 흡착제의 구조변화를 유도하여 에틸렌과 Ag이온사이의 흡착세기과 흡착량에 영향을 주는 것으로 해석된다. 수소 성분에 대한 실험에서 흡착제 무게(수소와 흡착제간의 화학적 변화가 유도된 것으로 해석되므로 흡착평형량으로 표현하지 않았음)가 크게 변화하였을 뿐만 아니라 1분내에 평형치의 85%이상으로 도달하여 빠른 반응성을 나타내었으며, 그 후 연속된 에틸렌 누적 흡착실험 결과에 의하면 에틸렌의 흡착속도는 수소성분을 선택흡착시키지 않은 경우 비해 약간 느려지는 결과를 보여주었다. 수소성분 실험을 마친 흡착제에 대해 가열재생과정을 반복하여 사용함으로써 흡착제의 무게가 점차적으로 줄어들면서 에틸렌흡착량 역시 감소하는 결과를 나타내었다.



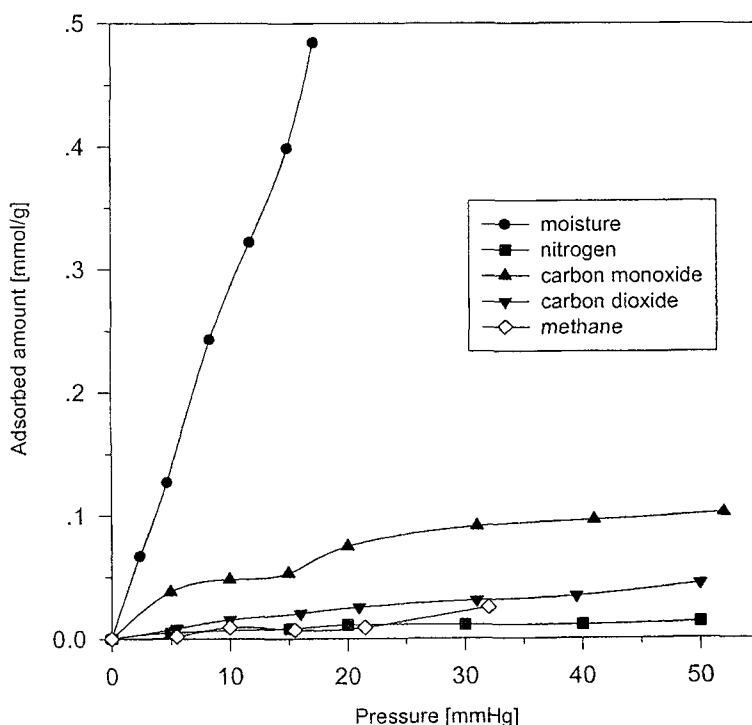
[그림 6] 클레이 흡착제에 대한 수소가 선택흡착 후 에틸렌의 흡착/탈착 등온선 (25°C)

## 8. 수분, 질소, 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소 성분의 흡착/탈착특성

클레이 흡착제(0.40g-AgNO<sub>3</sub>/g-clay)에 대한 수분, 질소, 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소

의 흡착평형량을 [그림 7]에 나타내었다. 50mmHg와 25°C에서 질소, 메탄 그리고 이산화탄소 순수성분에 대한 평형흡착량은 0.05mmol/g 이하로 나타났으며 일산화탄소는 약 0.1mmol/g으로 측정되었다. 상기의 여러 성분들의 흡착속도는 에틸렌 성분과 거의 유사하였으나 탈착속도는 흡착속도보다 느리게 나타났을 뿐만아니라 상당한 이력현상을 나타내었다. 17mmHg와 25°C의 조건에서 클레이 흡착제에 대한 수분의 평형흡착량은 0.48mmol/g을 나타내었고, 수분은 빠른 흡착속도에 비해 흡착된 수분은 상당히 느리게 탈착되면서 큰 이력현상을 보여주었다. 하지만 180°C에서 흡착제를 재생한 후 상기 성분들에 대한 흡착평형량을 재측정하였을 경우에 동일한 결과를 보여주었다. 이러한 성분들의 흡착평형량과 흡착/탈착 가역성은 흡착제 표면에 함침된 Ag이온의 특성에 의한 영향보다는 Ag이온의 함침량과 기질의 특성에 따라 결정된다고 볼 수 있다.

클레이 흡착제(0.40g-AgNO<sub>3</sub>/g-clay)에 대해 25°C에서 12mmHg까지 수분에 대한 흡착평형량을 측정한 후 바로 에틸렌에 대한 흡착/탈착 평형량을 측정하여 보았다. 수분을 선흡착시키지 않은 경우와 비교할 때, 에틸렌의 평형흡착량의 변화는 거의 없었다. 이러한 결과는 흡착제 표면에서 수분의 흡착점과 에틸렌 성분이 π-complexation을 형성할 수 있는 흡착점이 다르다는 것을 의미한다. 그러나 수분이 선흡착됨으로써 에틸렌성분의 흡착속도가 상당히 느리게 나타났으나, 수분을 선흡착시킨 후 에틸렌의 흡착/탈착 평형개형은 수분을 선흡착시키지 않은 경우와 차이가 거의 없었다.



[그림 7] 개발된 클레이 흡착제(0.40g/g)에 대한 수분, 질소, 일산화탄소, 이산화탄소 그리고 메탄 성분에 대한 흡착등온선 (25°C)

### 제 3 절 파과실험 및 적용모델의 예측성

에탄과 에틸렌의 파과특성의 해석을 위한 모델은 아래의 가정하에 유도되었다.

- ① 기체는 이상기체로 간주한다.
- ② 반경 방향의 농도, 온도, 속도 구배는 없다.
- ③ 축방향으로 같은 위치에 있는 흡착질 및 흡착제의 온도는 일정하다.
- ④ 축방향으로의 물질 및 온도 분산 (dispersion)은 없다.
- ⑤ 물리적 성질들의 값은 온도에 따라 크게 변하지 않는다.

㉠ 총괄 물질 수지식:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(uC)}{\partial z} + \frac{\rho_b}{\epsilon} \sum_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (7)$$

㉡ 각 성분의 물질 수지식:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(uc_i) + \frac{\rho_b}{\epsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (8)$$

㉢ 에너지 수지식:

$$\begin{aligned} (\epsilon CC_{pg} + \rho_b C_{ps}) \frac{\partial T_g}{\partial t} + \epsilon CC_{pg} u \frac{\partial T_g}{\partial z} + \frac{2h_w}{R_i} (T_g - T_w) \\ - \rho_b \sum_i (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

㉣ 물질 전달식; 선형 구동 모델 (linear driving force model)

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (10)$$

㉤ 흡착탑 벽면에서의 에너지 수지식:

$$\rho_w C_{pw} (R_o^2 - R_i^2) \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2R_i h_w (T_g - T_w) + 2R_o U_a (T_w - T_{amb}) \quad (11)$$

㉥ 탑 내 압력 강하는 Ergun 식을 이용하여 계산하였다.

$$-\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\mu}{(\Phi_s d_p)^2} u + 1.75 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \frac{\rho_g}{\Phi_s d_p} u^2 \quad (12)$$

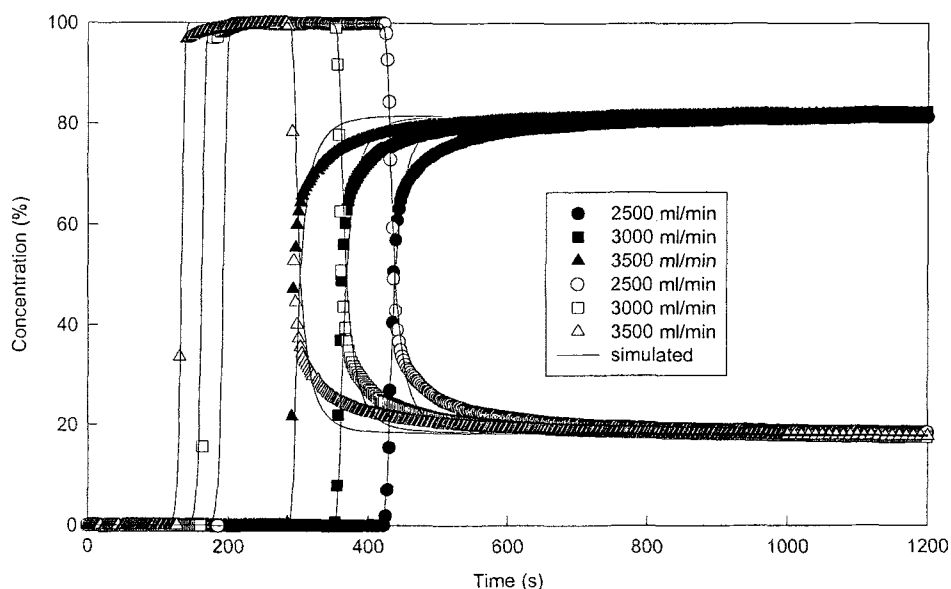
위 식에서  $\Phi_s$  는 흡착제의 구형정도(sphericity)를 나타낸다.

에탄과 에틸렌의 이성분 흡착평형은 식(5)와 식(6)으로 나타내었으며 특히  $\pi$ -착합체 형성에 따른 에틸렌의 흡착량은 Unilan 식으로 나타내었다.

본 실험에 사용된 원료가스는 나프타분해가스로부터 여러단계를 거쳐 에틸렌분리를 위한 증류탑에 공급되는 C<sub>2</sub> fractionator 공급류로 에틸렌이 82.7% 에탄이 17.3% 이었다. 24mm(ID)x1000mm(H)의 흡착탑에 충전된 흡착제의 총량은 596g 이었다. 각 파과 실험은

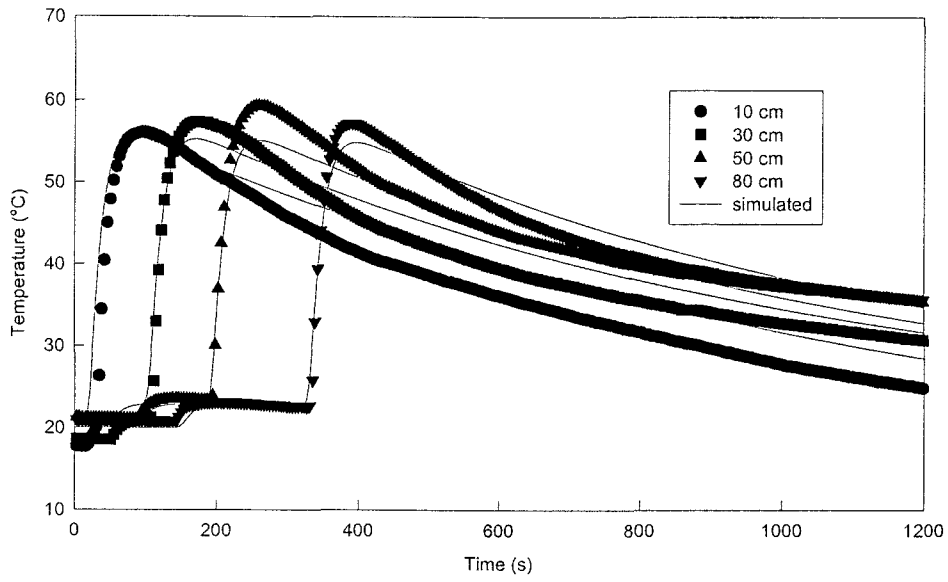
가열 및 질소 세정으로 재생한 다음 질소로 흡착압력까지 가압한 상태에서 수행하였다. [그림 8]에 흡착압력 1000mmHg에서 원료가스의 유량이 2500ml/min, 3000ml/min, 3500ml/min 일 때의 흡착 파과 곡선을 나타내었다. 수학적 모델을 이용하여 계산된 에탄과 에틸렌의 흡착파과 곡선이 실험 결과를 잘 예측하고 있음을 볼 수 있다. 에탄은 약 150초에서 200초 사이에 파과가 이루어졌으며 굉장히 급격한 농도 증가를 보였다.

[그림 9]에 원료 유량이 2500ml/min일 때 흡착탑 내부의 특정 부분에서 온도 변화곡선을 나타내었다. 에탄의 흡착열에 의해 초기에 탑 내부의 온도가 조금 올라가는 것이 실험과 전산모사에서 관찰되며 이후 에틸렌의 흡착에 의해 온도가 약 35℃ 가량 올라가는 것이 관찰된다. [그림 10]에는 원료 유량이 2500ml/min에서 흡착압력이 1000mmHg, 2400mmHg에서 얻어진 흡착파과곡선과 전산모사를 통하여 예측되는 파과곡선을 나타내었다. 흡착압력이 2400mmHg인 경우 에틸렌의 파과곡선은 잘 예측이 되었지만 에탄의 파과는 실험에서보다 늦은 것으로 예측이 되었다.

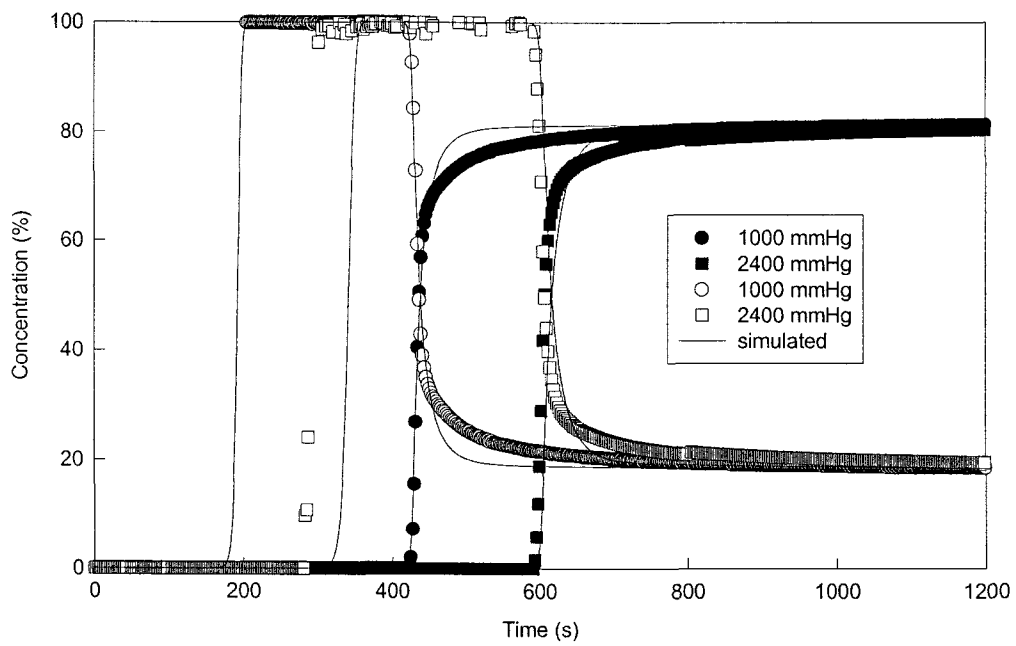


[그림 8] 원료 유량에 따른 에탄과 에틸렌의 흡착 파과곡선 (1000mmHg)





[그림 9] 탑 내부의 온도 변화곡선 (원료 유량: 2500ml/min, 흡착압력: 1000mmHg)



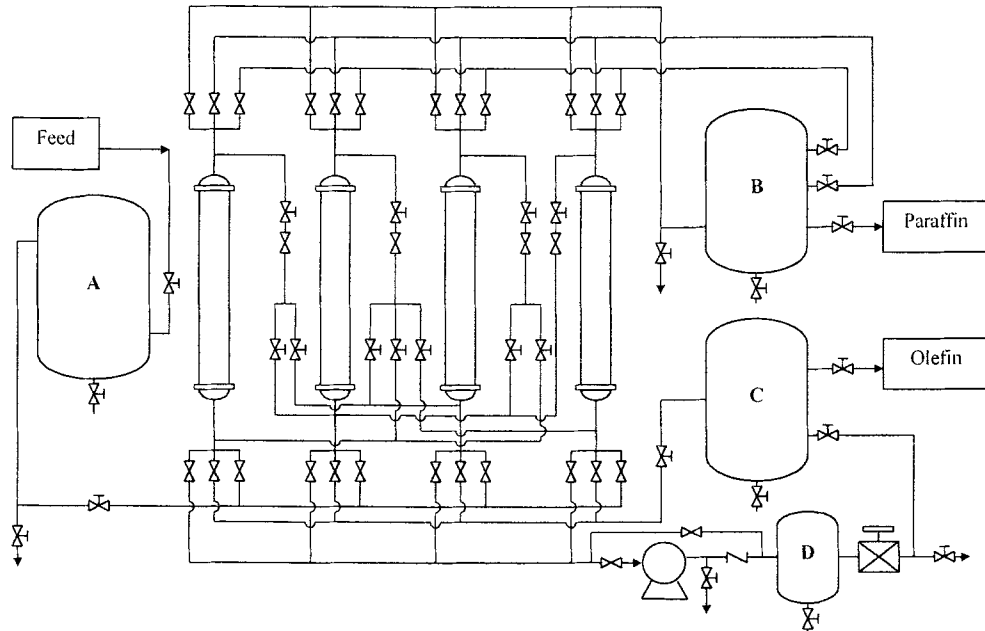
[그림 10] 흡착 압력에 따른 에탄과 에틸렌의 흡착 파과곡선 (원료 유량: 2500ml/min)

## 제 4 절 경질 올레핀/파라핀 흡착분리 장치 및 스텝 구성

실험실규모의 에틸렌 분리장치(시설)는 4개의 주흡착탑[23mm(ID)x1000mm(H)]으로 설계/제작하였고, 원활한 공정구성과 제품의 연속생산을 위해 주흡착탑 전후에 Feed Buffer Tank, Paraffin Surge Tank, Olefin Surge Tank, Olefin Buffer Tank 등이 설치되어 있다. 흡착단계시 압력과 저장조의 압력을 일정범위내로 유지시키기 위해 흡착탑, Paraffin Surge Tank, Olefin Surge Tank 주위에 후단압력조절기(Back Pressure Regulator)를 설치하였고, Feed Buffer Tank의 전단에는 전단압력조절기(Fore Pressure Regulator)를 설치하여 일정압력으로 원료가 공급되도록 하였다. 원료유량, 린스유량, 파라핀 stream 량 그리고 올레핀제품 생산량을 조절/확인하기 위해 적절한 위치에 유량조절계(FIC)와 유량계(FI)를 부착하였으며, 각 stream의 압력과 위치에 따른 온도변화를 추적하기 위해 압력센서(PT)와 열전대(TC)를 설치하였다. 흡착제 재생, 고압운전 그리고 올레핀 제품생산을 위해 진공펌프와 압축기를 탐저흐름과 연계하여 설치하였다. 4개의 주분리 흡착탑에는 개조된 클레이 흡착제(0.40g-AgNO<sub>3</sub>/g-clay)를 각각 493g을 충전하였고 흡착제 충전후에는 질소가스로 충분히 세정하여 탐내 불순물제거와 흡착제의 재생을 유도하였다. 여러 자동밸브들이 스텝구성에 맞추어 원활히 작동되도록 자동제어 시스템을 구축하였고, 관련실험자료(압력, 유량, 온도)를 얻을 수 있도록 하였다. 각종 기기류, Tank류 그리고 흡착탑은 8kgf/cm<sup>2</sup>의 압력에서도 운전될 수 있는 사양으로 이루어져 있다. 간략한 분리장치도를 [그림 11]과 같다.

개조된 클레이 흡착제가 충전된 흡착탑이 흡착스텝을 수행하는 동안 원료는 탐저부로 공급되어 흡착탑을 통과하면서 에틸렌성분은 흡착되고 상대적으로 흡착이 잘 안되는 성분은 탐정으로 빠져나와 Paraffin Surge Tank에 보내진다. Paraffin Surge Tank에 보내진 가스중 일부는 주분리탑의 축압가스로 사용되고 나머지는 최종 처리된 가스로 배출된다. 린스스텝은 흡착탑내의 벌크상에 존재하는 불순물(에탄, 메탄, C<sub>4</sub> 파라핀, 질소 등)을 씻어주면서 흡착된 불순물의 부분압을 낮추어 흡착상에서 벌크상으로 탈착을 유도함으로써 올레핀의 정제효과를 증대시키는 기능을 하게 된다. 린스스텝은 Olefin Surge Tank에 머물고 있는 가스의 일부를 탐저부로 유입함으로써 이루어지고 탐정에서 배출되는 가스는 다른 탐으로 보내어 올레핀성분을 회수하는 동시에 축압스텝의 일부를 담당할 수 있다. 탈착/제품생산스텝 동안에 나오는 에틸렌가스를 바로 압축기를 사용하여 Olefin Surge Tank로 보내고, 그후 진공펌프의 가동에 의해 저압에서 배출되는 에틸렌가스를 얻게 된다. 이때 Olefin Surge Tank에 보내된 에틸렌은 최종 제품화하고 일부는 다른 탐의 린스스텝에 사용된다. 탈착/제품생산스텝을 거친 흡착탑은 다음주기를 대비할 수 있도록 흡착압력 부근에 도달(축압과정)시키기 위하여 Paraffin Surge Tank에 임시저장된 가스와 다른 탐의 린스스텝에서 배출되는 가스를 흘려보내는 회수스텝이 적용된다. Feed Buffer Tank의 압력은 3~7kgf/cm<sup>2</sup> · G, Olefin Surge Tank의 압력은 2.1~6.5kgf/cm<sup>2</sup> · G 그리고 Paraffin Surge Tank의 압력은 1.8~6.7kgf/cm<sup>2</sup> · G로 조절하였다. 또한 공정중에 흡착압

력은  $1.8 \sim 6.0 \text{kgf/cm}^2 \cdot \text{G}$ 로 유지하였고, 최저 진공탈착압력은  $15 \sim 40 \text{mmHg}$ 로 하였다. 본 실험은 모두 상온( $7^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ )에서 수행하였다.



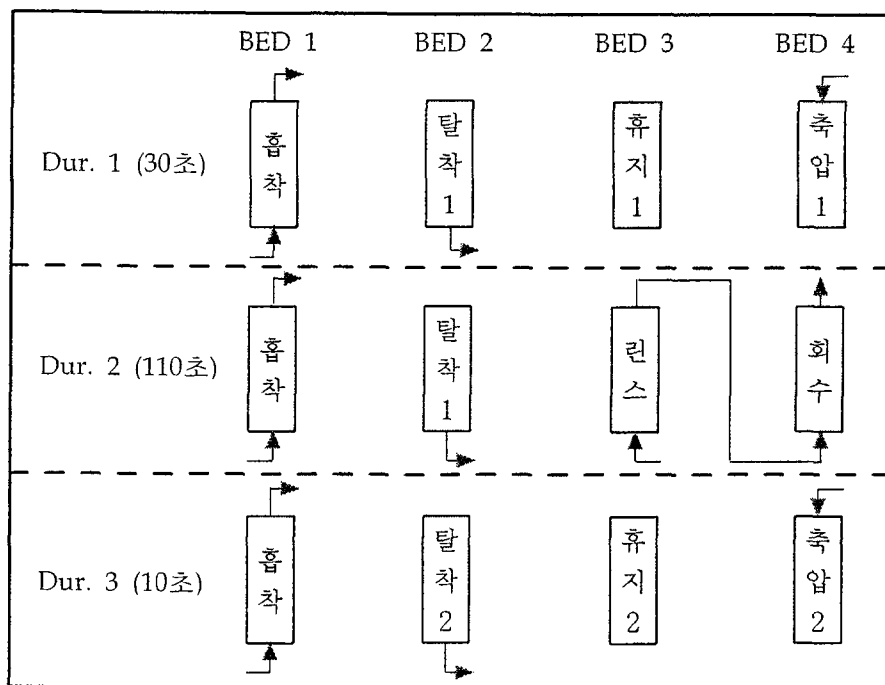
A : Feed Buffer Tank B : Paraffin Surge Tank C : Olefin Surge Tank D : Olefin Buffer Tank

[그림 11] 경질 올레핀/파라핀 분리장치도

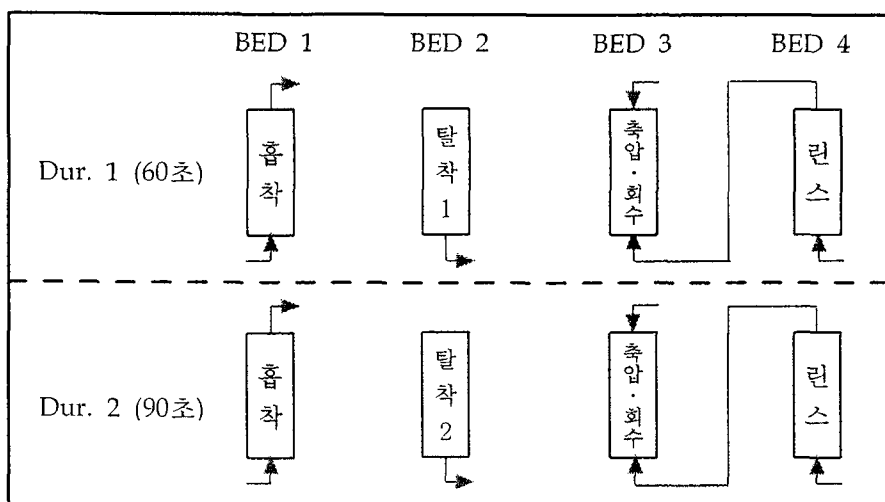
이미 설명한 장치를 사용하여 에틸렌 및 프로필렌 흡착분리를 위해 적용한 공정스텝 구성은 아래와 같다. 스텝구성-A는 한 흡착탑(BED1)이 150초동안 흡착스텝을 수행하고, BED2는 140초 동안 압축기에 의해 정제된 올레핀을 탈착회수하며, 그 후 10초동안은 진공펌프에 의해 더욱 낮은 압력에서 올레핀을 탈착시켜 얻는다. 110초 동안 BED3는 Olefin Surge Tank의 올레핀가스가 유입되어 탑내의 올레핀농도를 높이게 된다. 축압1스텝은 파라핀(에탄 혹은 프로판) 성분이 농축된 Paraffin Surge Tank의 가스로 이루어지고, 다른 탑의 린스스텝 배가스로부터 올레핀성분을 회수하면서 동시에 축압되는 과정을 거치게 된다. 마지막으로 흡착압력으로 맞추어 주기 위하여 Paraffin Surge Tank의 가스로 축압2스텝이 이루어진다. 이러한 스텝들이 순차적으로 진행되어 공정을 수행하게 된다 ([그림 12] 참조).

스텝구성-B는 한 흡착탑(BED1)이 흡착스텝을 수행하는 동안 BED2는 압축기에 의한 탈착1스텝과 진공펌프에 의한 탈착2스텝을 수행하여 올레핀을 탈착회수하게 된다. 이때 BED3는 다른 탑의 린스스텝 배가스로부터 올레핀성분을 회수하는 동시에 Paraffin Surge Tank의 가스에 의해 축압이 진행된다. 다른 탑이 흡착스텝, 탈착1-탈착2스텝, 축압-회수스텝이 진행되는 동안 BED4는 린스스텝을 수행하게 된다. 이러한 스텝들이 순차적으로 진행되어 한주기를 구성하게 된다([그림 13] 참조).

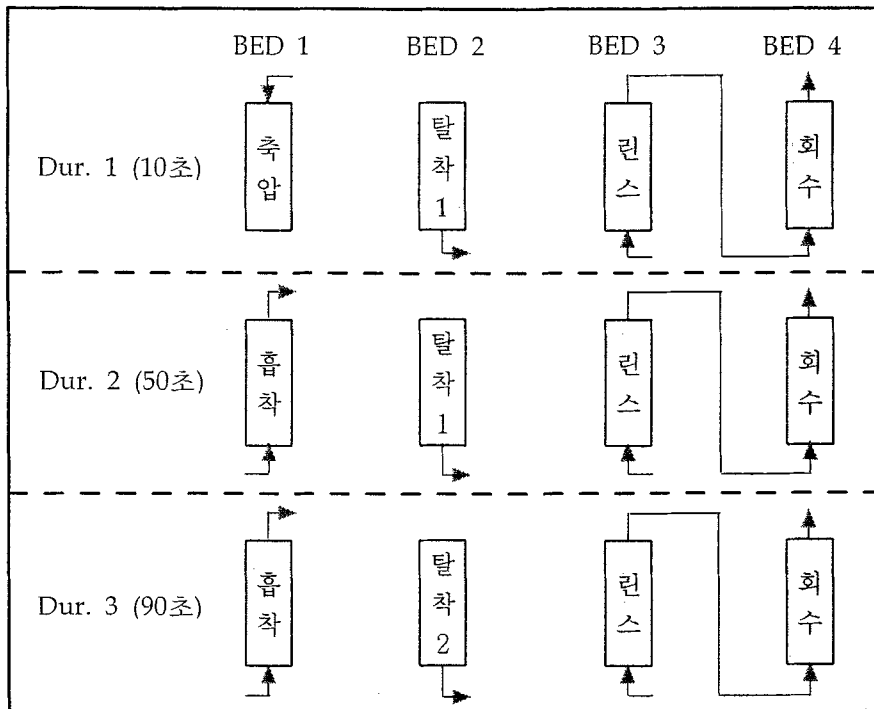
스텝구성-C와 스텝구성-D는 스텝시간의 배정만이 다를 뿐이며 스텝구성 방식은 동일하다. 축압스텝은 순전히 Paraffin Surge Tank의 가스로 이루어지고, 탈착1스텝은 압축기에 의해 올레핀을 탈착회수하게 되며, 탈착2스텝은 진공펌프에 의해 저압에서 올레핀을 탈착회수하게 된다. BED4의 회수스텝은 BED3의 린스스텝 배가스로부터 올레핀성분을 회수하게 되고, 이때 탑을 빠져나가는 가스는 바로 Paraffin Surge Tank로 유입된다([그림 14]와 [그림 15] 참조).



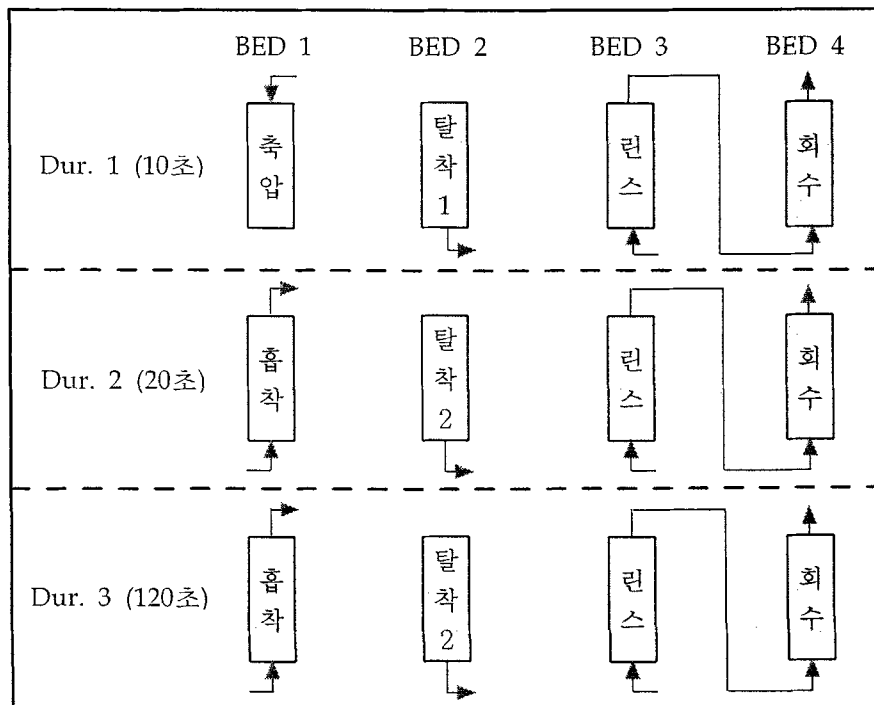
[그림 12] 스텝구성 - A



[그림 13] 스텝구성 - B



[그림 14] 스텝구성 - C



[그림 15] 스텝구성 - D

## 제 5 절 공정실험 결과

### 1. 에틸렌 분리

에틸렌 분리실험을 위해 나프타분해공정가스로부터 여러단계의 처리과정을 거쳐 C<sub>2</sub> fractionator에 공급되는 원료를 분리대상으로 하였고, 더 이상 전처리과정을 거치지 않고 바로 Bench규모 장치에 공급하였다.

공정스텝을 축압(10초), 흡착(140초), 회수(150초), 린스(150초), 탈착/제품생산(150초)으로 구성하였고(스텝구성-C), 이때 축압은 Paraffin Surge Tank의 가스로 이루어진다. 린스스텝에서 배출되는 가스는 다른 탑의 회수스텝에 보내지며 회수스텝에서 빠져나온 가스는 바로 Paraffin Surge Tank로 보내진다. 흡착압력, 린스압력, 최종축압압력, 회수압력, 최저탈착압력을 각각 2060mmHg, 2100mmHg, 1700~1800mmHg, 20mmHg로 유지하면서 원료유량과 린스유량을 각각 2450SCCM(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/84.29%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/15.40%, CH<sub>4</sub>/0.19%, 기타/0.12%)과 1590SCCM으로 할 경우 에틸렌순도와 회수율은 각각 99.68%와 77.8%이었다. 다른 조건들은 거의 비슷하게 유지되도록 하고 린스유량을 1160SCCM으로 증가시키면 에틸렌의 회수율은 66.8%로 줄었지만 에틸렌제품의 순도는 99.75%로 증가하였다. 린스유량을 1880SCCM으로 증가시킬 경우에도 에틸렌순도는 증가하지 않았다. 원료유량과 린스유량을 각각 2270SCCM과 1520SCCM으로 할 경우에 80%의 회수율로 99.7%의 에틸렌순도를 얻을 수 있었다. 흡착압력을 4000mmHg~7000mmHg로 높이고 린스유량을 변화시켜가면서 이미 설명한 여러 공정스텝(스텝구성-A, 스텝구성-B)을 적용하여 실험한 결과에 의하면, 에틸렌생산량에 대한 린스유량의 비(R/F)가 일정할 경우 흡착압력이 높아질수록 에틸렌순도는 낮아지는 결과를 보여주었다. 이와 같은 현상은 흡착압력이 고압일수록 불순물들의 흡착/탈착속도가 느려지는 것과 기체의 mobility 감소에 기인한 것으로 사료된다. 본 실험은 모두 상온에서 운전하였으므로 온도를 높임으로써 고압에서도 흡착/탈착속도를 향상시키거나 흡착압력 혹은 최저탈착압력을 낮춤으로써 에틸렌제품의 순도를 향상시키는 방향으로 실험연구를 수행중이다. 흡착압력을 1990mmHg로 유지하면서 원료유량과 린스유량을 각각 2060SCCM과 1215SCCM의 조건에서 공정스텝-C로 운전할 경우 99.5%의 에틸렌제품 순도로 94.0%를 회수할 수 있었다.

주분리탑에 유입되기 전에 원료중에 존재할 수 있는 C<sub>3</sub> 올레핀과 C<sub>4</sub> 올레핀 성분을 제거하고, 흡착탑의 온도를 조절할 수 있는 고압에틸렌장치를 제작을 완료하였고, 이 장치를 이용하여 고압에서도 에틸렌제품 순도와 같은 분리성능 향상을 위한 실험을 진행하고 있다.

### 2. 프로필렌 분리

프로필렌 분리실험을 위해 프로파다이엔(PD)과 메틸아세틸렌(MA) 제거공정을 거친 프

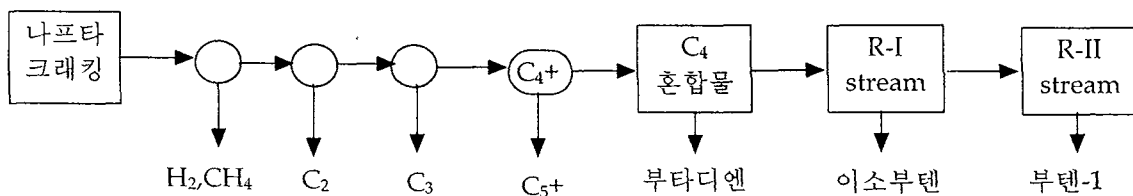
로필렌 혼합물을 분리대상으로 하였고, 더 이상 전처리과정을 거치지 않고 바로 Bench 규모 장치에 공급하였다.

공정스텝을 축압(10초), 흡착(140초), 회수(150초), 린스(150초), 탈착/제품생산(150초, 압축기에 의한 30초 탈착과 진공펌프에 의한 120초 탈착)으로 구성하였고(스텝구성-D), 린스스텝에서 배출되는 가스는 다른 탑의 회수스텝에 보내지며 회수스텝에서 빠져나온 가스는 바로 Paraffin Surge Tank로 보내지고, 축압스텝은 Paraffin Surge Tank의 가스로 이루어 진다. 흡착압력, 린스압력, 회수스텝 압력, 압축기에 의한 최종압력, 진공펌프에 의한 최저탈착압력을 각각 1980mmHg, 1870mmHg, 1670~1850mmHg, 350mmHg, 20mmHg로 유지하면서 원료유량과 린스유량을 각각 1530SCCM( $C_3H_6/94.38\%$ ,  $C_3H_8/4.83\%$ ,  $CH_4/0.72\%$ , PD, MA, 기타/ $0.07\%$ )과 2350SCCM으로 운전할 경우 프로필렌 순도와 회수율은 각각 99.4%와 87.5%이었다. 정상상태에 도달하였을 때 흡착스텝 직후에는 50%의 프로필렌이 배출되고 있었고, 다른 탑의 린스배가스로부터 프로필렌 성분을 회수하는 회수스텝의 종료시에는 93%의 프로필렌이 함유되어 있었다. 프로필렌 정제가 진행되는 린스단계 바로 직전에는 98.88%의 프로필렌 혼합물임을 확인하였다. 린스유량을 2500SCCM 이상으로 높인 경우에는 프로필렌순도가 99.6%에 도달하였다.

에틸렌 분리에서 언급한 바와 같이 프로필렌 제품순도를 향상시키기 위해서 흡착운전 압력을 낮추거나 상온이상의 조건에서 공정실험을 계속 수행할 예정이다.

### 3. 부텐-1 분리

에틸렌을 생산하는 NCC(나프타 촉매 분해) 공정의 부산물로 나오는  $C_4$  혼합물에서 부타디엔과 이소부텐( $i-C_4H_8$ )을 회수하고 남은 R-II stream의 조성은 프로필렌(0.03wt.%), 이소부탄(2.64wt.%), 부텐-1(56.72wt.%), 1,3-부타디엔(0.13wt.%), 노말부탄(17.29wt.%), t-2-부텐(14.98wt.%), c-2-부텐(7.9wt.%)와 기타  $C_4$ ,  $C_5$  그리고 수분 등으로 구성되어 있는데, 여기서 선형 저밀도폴리에틸렌(LLDPE)과 폴리프로필렌(PP) 생산시 comonomer로 사용되는 부텐-1을 분리하는 기존의 방법은 superfractionation 기술로서 공정이 복잡하고 분리에너지가 많이 요구된다.



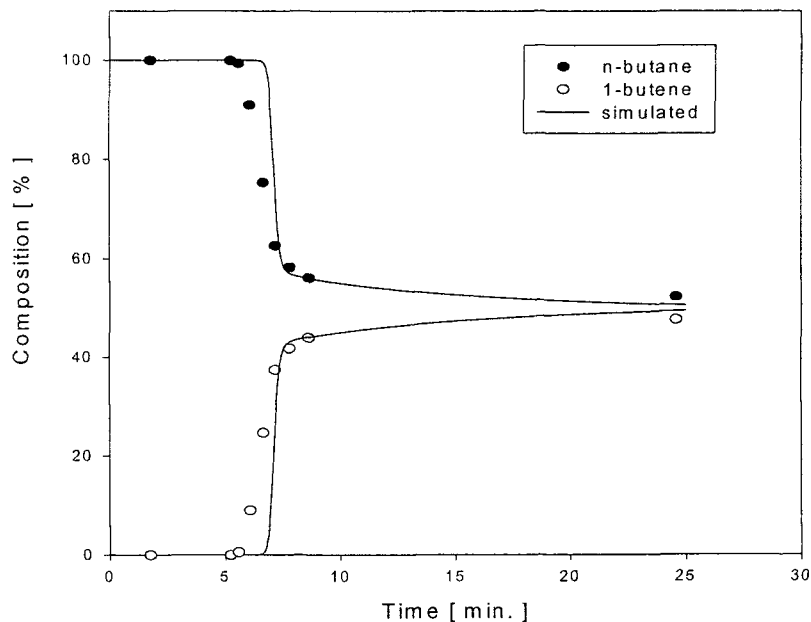
UOP에서는 흡착법인 Sorbex 공정의 일종인 Sorbutene 공정을 개발하였는데, 이 공정도 흡착제를 사용하는 simulated moving bed와 탐저물(extract)과 탐정물(raffinate)을 분리하는 2개의 증류탑으로 구성된 복잡한 공정이다.

기존의 흡착제 (제올라이트, 실리카겔, CMS)에 대하여 C<sub>4</sub> 올레핀과 파라핀의 흡착평형 및 속도를 측정하였는데, C<sub>4</sub> 올레핀과 파라핀간의 흡착 분리도 차이가 작아서 부텐-1 분리에 적합하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 단일 흡착공정으로 C<sub>4</sub> 올레핀/파라핀을 분리하고자 이에 적합한 흡착제의 개발과 이를 이용한 파과실험을 통하여 분리 가능성을 확인하여 보았다.

1-butene의  $\pi$  결합을 이용하여 1-butene과  $\pi$  착체를 형성하는 금속이온을 담지한 여러 종류의 흡착제를 제조하여 흡착특성을 분석한 결과 클레이 지지체에 Ag 이온을 함침한 흡착제 (0.35g-AgNO<sub>3</sub>/g-clay)가 부텐-1과 노말부탄의 흡착량 차를 크게 나타내어 C<sub>4</sub> 혼합물에서 부텐-1 분리용 흡착제로 선정하였다.

파과실험은 AgNO<sub>3</sub>/clay 흡착제를 충전한 흡착탑(25mm(ID)x300mm(H))에 노말부탄을 포화 흡착시킨 다음에 부텐-1(50%)과 노말부탄(50%)의 혼합기체를 흡착탑 입구부로 공급하고 흡착탑 출구에서 배출되는 가스의 농도를 측정하면서 수행되었다.

[그림 16]에서 보면 초기에는 노말부탄이 나오다가 일정 시간이 지나서 부텐-1이 파과되어 나오며, 파과곡선이 시간에 따라 급격한 기울기의 변화를 보여주므로 부텐-1과 노말부탄을 본 흡착제로 잘 분리될 수 있음을 알 수 있다. 개조된 클레이 흡착제의 특성상 프로판과 노말부탄 이외의 C<sub>4</sub> 파라핀성분들은 노말부탄의 흡착특성과 유사하게 거동하게 된다.



[그림 16] 0.35g-AgNO<sub>3</sub>/g-clay 흡착제에 대한 노말부탄과 부텐-1의 파과곡선

#### 4. 이소부탄 분리정제

이소부탄은 지방족탄화수소의 하나로서 주로 습성천연가스와 석유계탄화수소의 분해

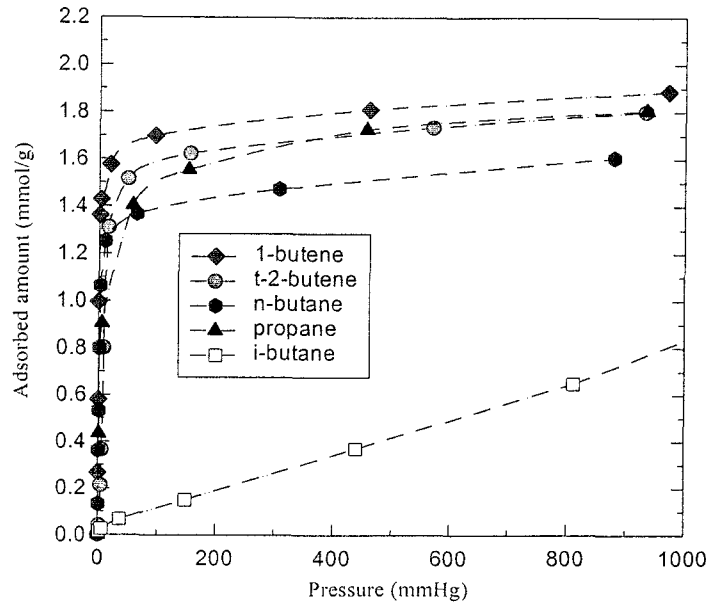


가스 그리고 노말부탄의 이성화반응에 의해 생산되며, 이 화합물은 산업체에서 연료, 에어로졸, 발포제, 그리고 냉매로도 사용되고 있을 뿐만 아니라 부가가치성 유도체 제조를 위한 중간체로 사용되고 있다. 일반적으로 이소부탄 분리생산공정은 나프타분해가스로부터 얻어지는 C<sub>4</sub>유분을 두 차례에 걸친 접촉수소화 반응을 통하여 이중결합물질들을 없애고 이소부탄과 노말부탄을 많은 단의 증류탑을 사용하여 분리한 다음, 클레이탑을 통과하여 여타 불순물을 정제하고 그 후 건조탑에 통과시키는 단계들이 적용되고 있어 에너지 소비가 많고 생산원가가 높은 방법으로 생산되고 있는 실정이다. 이러한 분리를 위해 일반증류법으로 C<sub>4</sub> 혼합물(30%~40%의 이소부탄 함유) 원료로부터 80%~90%정도로 이소부탄성분을 농축한 후 흡착공정을 적용함으로써 C<sub>4</sub> 올레핀류와 여타 불순물을 제거하여 이소부탄을 99.5% 이상으로 정제한다면 전체적으로 투자비와 운전비를 절감할 수 있는 효율적이고 새로운 분리시스템이 될 수 있다.

이소부탄 분리공정에 2가지 흡착제를 사용하였다. 하나는 원료중 파라핀 성분을 흡착 제거하기 위해 제올라이트 A (BET 표면적; 463m<sup>2</sup>/g, 7~10mesh, 구형)를 사용하였고, 다른 하나는 올레핀성분을 흡착제거하기 위해 본 연구사업으로 개발한 클레이 흡착제 (BET 표면적; 120m<sup>2</sup>/g, 8~16mesh, 구형)를 사용하였다.

프로판과 노말부탄은 800mmHg/30℃에서 제올라이트 A에 많은 양이 흡착되는 반면 (1.5~1.8mmol/g), 이소부탄은 상대적으로 적게 나타났다(0.6mmol/g). 부텐-1과 트랜스-2-부텐과 같은 올레핀류들은 프로판 성분과 유사한 흡착량을 나타내었다. 개조된 클레이 흡착제에 대한 노말부탄 흡착량은 760mmHg/60℃에서 0.17mmol/g 이었고, 동일조건에서 부텐-1의 흡착량은 0.77mmol/g을 나타내어 C<sub>4</sub> 올레핀성분의 선택흡착을 나타내었다. 현재 이소부탄 분리정제공정에 사용되고 있는 분자체탄소는 C<sub>4</sub> 올레핀 성분들에 대해 상당한 흡착량을 보여준 반면 흡착속도가 아주 느린 결과를 보여주었다. 제올라이트 A에 대한 각 성분들의 흡착평형 등온선을 [그림 17]에 나타내었다. 클레이 흡착제에 대한 프로판, 이소부탄, 2-부텐, 그리고 이소부텐의 흡착평형량을 측정하지는 않았지만 개조된 클레이 흡착제의 흡착성질을 고려한다면 이소부탄과 프로판의 평형흡착량은 노말부탄의 것과의 거의 유사하고, 2-부텐과 이소부텐의 흡착량은 부텐-1의 흡착량과 유사할 것으로 판단된다. 제올라이트 A에 대한 이소부탄의 흡착속도는 상당히 느린 것으로 나타난 반면, 프로판, 노르말부탄, 부텐-1, 그리고 트랜스-2-부텐 성분들은 2분내 포화흡착량의 90%이상에 도달하였다. 클레이 흡착제에 대한 부텐-1과 노말부탄의 흡착속도는 5분후에 거의 평형에 도달하였지만 부텐-1과 노말부탄간의 흡착속도 차이는 거의 없었다.

공정실험을 위해 각 흡착탑은 25mm(ID)×1000mm(H)인 스테인레스 파이프를 사용해 각 흡착탑은 분절하여 서로 다른 흡착제의 충전비를 바꿀 수 있도록 하였고, 3탑식 공정이 구성될수 있도록 밸브, 세정흐름라인, 진공라인 그리고 생성물 보조탱크를 설치하였다. 이미 설명한 [그림 11]의 장치에서 각 흡착탑을 2분절하여 사용하였고, 3탑식 공정운전을 위하여 각 흡착탑에는 개조된 클레이 흡착제 100g을 하층에 충전하고 상층에는 295g의 제올라이트 A 흡착제를 충전하였다.



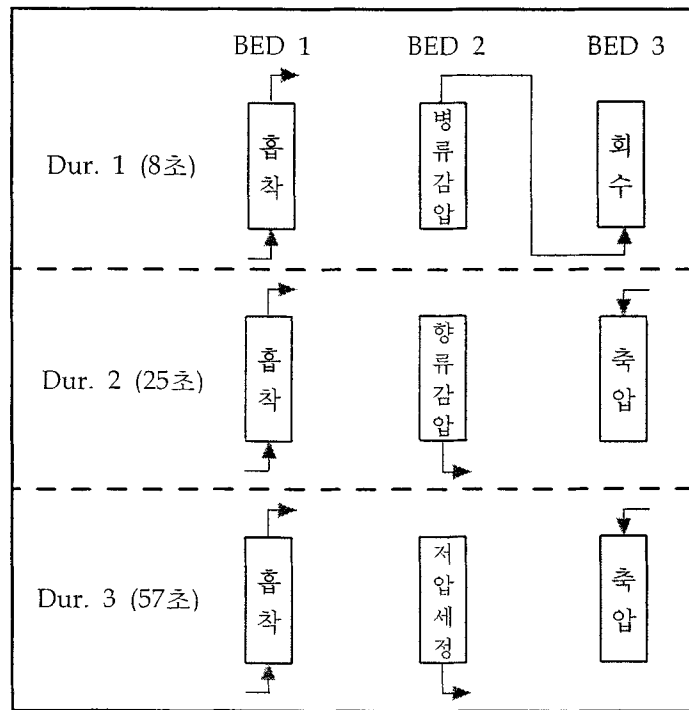
[그림 17] 제올라이트 A에 대한 흡착등온선 (30°C)

흡착스텝에서 탑저로 원료가 공급되며 탑정에서는 배출되는 고순도 이소부탄은 Paraffin Surge Tank로 보내고 그중 일부는 다른 탑의 세정기체로 사용되고 잉여분은 최종 제품화된다. 은이온을 함침시킨 클레이 흡착제를 사용하여 올레핀을 분리정제하는 경우와는 반대로 라피네이트가 제품으로 된다. 한 흡착탑이 병류감압스텝을 진행하면서 탑정으로 배출되는 이소부탄 농축가스는 이때 회수스텝을 수행하는 다른 탑으로 보내고, 진공펌프가 구동되는 향류감압스텝과 저압세정스텝 동안에는 흡착탑내에 존재하는 탈착된 기체를 제거하게 된다. 다음 주기의 흡착압력에 맞추기 위해 축압스텝 동안 Paraffin Surge Tank의 고순도 이소부탄으로 탑정에서 탑저방향으로 공급하였다. 이소부탄 정제를 위한 공정 스텝은 [그림 18]과 같다.

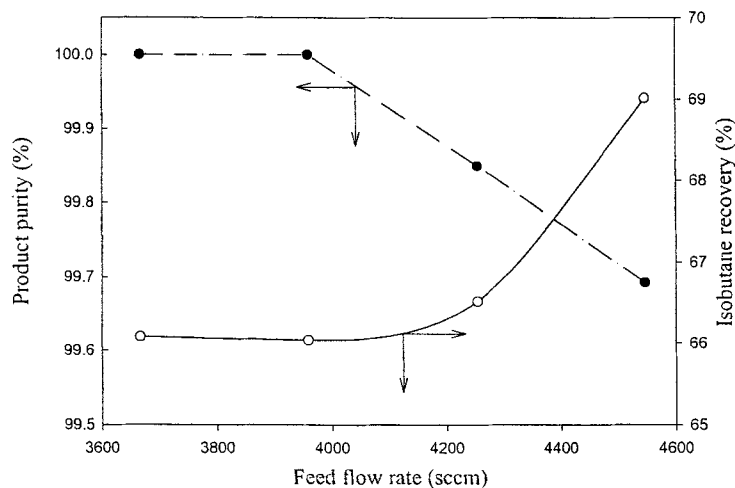
이소부탄 분리공정을 흡착스텝(90초), 병류감압스텝(8초), 향류감압스텝(25초), 저압세정스텝(57초), 축압-1 스텝(8초), 축압-2 스텝(82초)로 구성하고, 최고흡착압력과 최저탈착압력은 각각 870mmHg와 25mmHg로 유지하였다. 에탄 0~0.5%, 프로판 2.5~7.5%, 부텐-1 0.05~0.15%, 이소부텐 0.1~0.25%, 노말부탄 3.5~8.0%, 이소부탄 86.0~89.0% 등으로 이루어진 원료를 본 장치에 대기온도(약 18°C)로 공급하면서 퍼어지 유량을 175SCCM으로 하였을 때 원료유량이 약 4000SCCM이 될 때까지는 불순물이 존재하지 않는 순수한 이소부탄제품을 66%의 회수율로 얻을 수 있었다. 원료유량에 따른 이소부탄제품 순도와 회수율 관계를 [그림 19]에 나타내었다.

결과적으로 기존에 C<sub>4</sub> 올레핀분리를 위해 사용한 분자체탄소를 개조된 클레이 흡착제로 대체할 경우 C<sub>4</sub> 올레핀 제거용 흡착제의 충전량을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 이에 따라 동일 크기의 흡착탑에 제올라이트 A 흡착제의 충전량을 증가시켜 결과적으로 파라핀

성분의 제거효과를 높임으로써 이소부탄제품의 순도를 더욱 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 원료 중에 함유된 C<sub>4</sub> 올레핀 성분이 절반정도 존재한 상태에서, 개조된 클레이 흡착제를 충전한 흡착탑 용적을 기준하여 분자체탄소를 충전한 흡착탑 용적부피의 확장비율(6배)을 고려한 후 다시 2.5배 증가시켜 분자체탄소를 충전한 장치의 공정실험에 의하면 이소부탄제품 생산량은 약 3배 증가에 불과하므로 결과적으로 동일부피의 흡착제를 사용할 경우 개조된 클레이 흡착제가 분자체탄소보다 C<sub>4</sub> 올레핀성분의 제거효율이 10배 증가된다는 것을 확인하였다.



[그림 18] 이소부탄 분리정제를 위한 스텝구성



[그림 19] 원료유량에 따른 이소부탄 순도 및 회수율

## 제 6 절 결 론

본 연구에 의해 개발된 실리카 흡착제는 5.5atm/25℃에서 2.60mmol/g의 에틸렌 흡착 평형량을 보여줌으로써 에탄에 대한 에틸렌의 순수성분 선택도가 아주 큰 6.7(5.5atm/25℃) ~ 11.3(1atm/25℃)으로 나타났으며, 감압탈착시에도 실리카 기질의 흡착제는 거의 가역적으로 빠르게 탈착되었다. 그리고 프로판에 대한 프로필렌의 선택도, C<sub>4</sub> 파라핀에 대한 C<sub>4</sub> 올레핀의 선택도 뿐만아니라 흡착/탈착 가역성 역시 우수한 결과를 나타내었다. 은이온(Ag<sup>+</sup>)이 함침처리된 실리카 흡착제는 올레핀 흡착량, 파라핀에 대한 올레핀의 흡착 평형 선택도, 흡착 및 탈착속도 그리고 흡착/탈착 가역성 면에서 클레이 흡착제보다 더 좋은 결과를 보여 주었다. 이와 같이 흡착 및 탈착특성은 아주 우수하나 물리적 강도가 충분하지 않아 분말화하는 경향이 있어 이에 대한 개선연구가 요구되었다. 은이온이 함침된 흡착제는 수분, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄 성분에 의해 에틸렌의 흡착량은 크게 영향을 받지 않았으나, 수소 성분이 다량 존재하는 경우에는 흡착제에 함침된 은이온을 환원시킴으로써 올레핀의 선택적 흡착성능에 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

에틸렌, 프로필렌, C<sub>4</sub> 올레핀/파라핀 분리용 Bench규모 (24mm(ID)x1000mm(H)) 장치를 제작하여 기초공정연구를 수행한 결과에 의하면 에틸렌 분리정제의 경우 흡착압력을 1990mmHg로 하면서 원료유량을 2060SCCM (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/84.29%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/15.40%, CH<sub>4</sub>/0.19%, 기타/0.12%)으로 공급하여 99.5%의 에틸렌제품 순도로 94.0%를 회수할 수 있었고, 프로필렌정제의 경우 1530SCCM (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/ 94.38%, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/4.83%, CH<sub>4</sub>/0.72%, PD, MA, 기타 /0.07%)의 원료유량과 2350SCCM의 린스유량으로 운전할 경우 프로필렌제품 순도와 회수율은 각각 99.4%와 87.5%이었다. 주분리탑에 유입되기 전에 원료중에 존재할 수 있는 C<sub>3</sub> 올레핀과 C<sub>4</sub> 올레핀 성분을 제거하고, 흡착탑의 온도를 조절할 수 있는 고압에틸렌장치를 활용하여 고압에서도 에틸렌제품 순도와 생산성 향상을 위한 공정연구를 수행하고 있다.

개발된 클레이 흡착제에 의한 부텐-1 혼합물의 파과실험 결과에 의하면 파과곡선이 시간에 따라 급격한 기울기의 변화를 보여주므로 부텐-1과 노말부탄(이소부탄, 프로판)을 본 흡착제로 잘 분리될 수 있음이 확인되었다. 또한 기상 흡착식 이소부탄정제를 위해 사용하고 있는 기존의 분자체탄소 보다 개조된 클레이 흡착제가 C<sub>4</sub> 파라핀성분에 대한 C<sub>4</sub> 올레핀 성분의 평형선택도와 흡착/탈착속도 면에서 더 좋은 결과를 나타내었다. 그리고 이소부탄의 생산성 향상에 의한 분리탑 규모의 compact화 뿐만 아니라 (초)고순도 이소부탄을 제품화하는 측면에서도 본 연구에서 개발된 흡착제가 더욱 효과적임을 공정실험을 통해 입증하였다.

향후 전공정모사를 위한 기초연구로서 순수성분과 이성분계 혼합물에 대하여 여러 가지 흡착평형모델의 예측성을 확인하였고, 파과 동특성에 대한 예측모델을 개발함으로써 실제 파과실험을 잘 예측하고 있음을 확인하였다. 이 모델을 발전시켜 여러 스텝이 적용되는 분리공정에 대한 모사에 활용할 예정이다.

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### <계획대비 달성도>

번호	세부연구개발목표 (연구계획서상에 기술된 연구목표)	달성내용	달성도 (%)
1	흡착제 성능 개선	5기압에서 에틸렌 흡착량이 2.55 mmol/g 이 되는 흡착제 개선	100
2	개선된 흡착제를 이용한 에틸렌 분리 공정 기초 연구	흡착압력 2000mmHg로 운전하여 에틸렌 순도 99.5%로 94% 회수하는 성능 실험 실시	95
3	프로필렌 정제 회수 예비 공정 실험	흡착압력 1980mmHg로 운전하여 회수율 87.5%로 순도가 99.4%인 프로필렌을 얻는 기초실험 실시	100
4	C <sub>4</sub> 물질 정제에 활용 가능성 검토	기존의 분자체탄소 대비 올레핀제거효율이 10배 증가한 이소부탄 연속 정제공정 실험 실시, 파과실험에 의한 C <sub>4</sub> 파라핀으로부터 1-butene의 정제 기초 실험 실시	100
5	수소, 수분, 불순물의 영향 분석	수소, 수분, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소 등에 대하여 영향 분석	100

국내·외에서는 이러한 기술개발이 체계적으로 추진되지 않았을 뿐만 아니라 현장 적용성을 고려한 결과들이 없기 때문에 위와 같은 흡착기술을 이용한 경질올레핀 정제기술 개발을 위한 결과들은 독자적이면서 광범위하다. 그러므로 이러한 기술들의 적용가능성을 실제로 확인한 것 자체만으로도 큰 진전이라고 볼 수 있으며, 이러한 기술의 산업현장 적용 가능성을 한층 높인 결과이다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구의 주대상인 에틸렌, 프로필렌 분리용 개조 흡착제는 이미 기술선진국에서 개발한 공정용 흡착제보다 월등한 성능을 보임을 확인하였다.

C<sub>4</sub> 올레핀성분의 농축 및 제거기술에서 상당한 진전이 있었으며, 특히 이소부탄 분리 정제를 위한 C<sub>4</sub> 올레핀성분 제거용으로 본 연구에서 개발된 흡착제를 적용하여 기존 적용흡착제 대비 제거효율이 10배 이상 향상된 결과를 얻었다.

연구개발의 현 상황에서 흡착제의 성능 및 경제성 제고를 위하여 제조 원가 저감 및 내구성 향상을 위한 연구, 대량 제조시 품질 관리 기술 등 추가적인 연구를 하여 상업화 장치에 활용할 수 있도록 기술을 확보할 필요가 있다.

대량 제조가 가능해지면 각종 공정배가스 및 처리가스로부터 에틸렌, 프로필렌, Butene-1 등을 분리정제, 회수하는 기술로 수요처에서 활용할 수 있도록 기업화를 순차적으로 유도하여 우선 국내에 보급시키며 그 후 해외에 기술 수출을 시도할 예정이다.

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

## 제 7 장 참고문헌

1. Blytas, G.C., "Separation of Unsaturates by Complexing with Non-Aqueous Solutions of Cuprous Salts", Separation and Purification Technology, Chap. 2, Li, N.N. and Calo, J.M. eds., Dekker, New York (1992)
2. Cen, P.L., "Simultaneous Physical and Chemical Adsorption of Ethylene and Cu(I)-NaY Zeolite", Fundamentals of Adsorption, Mersmann, A.B. and Scholl, S.E. eds., Engineering Foundation, New York, 191 (1991)
3. Chen, J.P. and Yang, R.T., "Molecular Orbital Study of Selective Adsorption of Simple Hydrocarbons on Ag(I) and Cu(I) Exchanged Resins and Halides", *Langmuir*, 11, 3450 (1995)
4. Cheng, L.S. and Yang, R.T., "Monolayer Cuprous Chloride Dispersed on Pillared Clays for Olefin-Paraffin Separations by  $\pi$ -Complexation", *Adsorption*, 1, 61 (1995)
5. Cho, S.H., Han, S.S., Kim, J.N., Choudary, N.V., Kumar, P. and Bhat, S.G.T., "Light Olefin/paraffin Separation by Vacuum Swing Adsorption Process", AIChE Annual Meeting, Dallas, TX, Oct. 31 - Nov.5, T1027-PSA/TSA I (1999)
6. Cotton, F.A. and Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, 2nd ed., Chaps. 25 and 28, Interscience, New York (1966)
7. Da Silva, F.A. and Rodrigues, A.E., "Propylene/Propane Separation by Vacuum Swing Adsorption Using 13X Zeolite", *AIChE J.*, 47, 2, 341 (2001)
8. Eldridge, R.B., "Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2208 (1993)
9. Gilliland, E.R., Bliss, H.L. and Kip, C.E., "Reactions of Olefins with Solid Cuprous Halide", *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 2088 (1941)
10. Han, S.S., Kim, J.N. and Cho, S.H., Choudary, N.V., Kumar, P. and Bhat, S.G.T., "Adsorbents for Light Alkane/Alkene Separation", The 8th APCCHE Congress, Aug. 16 - 19, Seoul, Korea, 1777 (1999)
11. Hirai, H., "Polymer Complex for the Separation of Carbon Monoxide and Ethylene", Polymers for Gas Separation, Chap. 7, Toshima, N. ed., VCH Publishers, New York, 221 (1992)

12. Hirai, H., Hara, S. and Komiyama, M., "Polystyrene-Supported Aluminum Silver Chloride as a Selective Ethylene Adsorbent," *Angew. Makromol. Chem.*, **130**, 207 (1985)
13. Ho, W.S., Doyle, G., Savage, D.W. and Pruett, R.L., "Olefin Separations via Complexation with Cuprous Diketonate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 334 (1988)
14. Keller, G.E., Marcinkowsky, A.E., Verma, S.K. and Williamson, K.D., "Olefin Recovery and Purification via Silver Complexation", Separation and Purification Technology, Chap. 3, Li, N.N. and Calo, J.M. eds., Dekker, New York (1992)
15. King, C.J., "Separation Process Based on Reversible Chemical Complexation", *Handbook of Separation Process Technology*, R.W. Rousseau, ed., Chap. 15, Wiley, New York (1987)
16. Long, R.B., "Separation of Unsaturation by Complexing with Solid Copper Salts", Recent Developments in Separation Science, Vol. 1, Li, N.N. ed., CRC Press, Cleveland, OH (1972)
17. Ramachandran, R., Dao, L.H. and Brook, B., "Method Producing Unsaturated Hydrocarbons and Separating the Same from Saturated Hydrocarbons", US patent, 5365011 (1998)
18. Rege, S.U., Padin, J. and Yang, R.T., "Olefin/Paraffin Separations by Adsorption:  $\pi$ -Complexation vs. Kinetic Separation", *AIChE J.*, **44**, 4, 799 (1998)
19. Rouquerol, F., Rouquerol, J. and Sing, K., Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London (1999)
20. Safarik, D.J. and Eldridge, R.B., "Olefin/Paraffin Separations by Reactive Adsorption: A Review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2571 (1998)
21. 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 (1997)
22. Yang, R.T., Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworth Publishers, Stoneham (1987)
23. Yang, R.T. and Kikkinides, E.S., "New Sorbents for Olefin/Paraffin Separations by Adsorption via  $\pi$ -Complexation", *AIChE J.*, **41**, 3, 509 (1995)

## 특정연구개발사업 연구결과 활용계획서

사업명	중사업명	국가지정연구실사업		
	세부사업명	-		
과제명	경질올레핀 선택성 흡착제 제조 및 고성능 분리기술 개발			
연구기관	한국에너지기술연구원	연구책임자	조순행	
총연구기간	2000년 06월 14일 ~ 2002년 06월 13일 (24개월)			
총 연구비 (단위 : 천원)	정부출연금	민간부담금	합계	
	665,373	-	665,373	
기술분야	300(소재·물질·공정분야) - 360(공업화공정 기술) - 361(석유 석탄산업 공정기술)			
참여기업	해당사항 없음			
공동연구기관	해당사항 없음			
위탁연구기관	해당사항 없음			
연구결과활용 (해당항목에(√) 표시)	1. 기업화(○)	2. 기술이전( )	3. 후속연구추진( )	4. 타사업에 활용( )
	5. 선행 및 기초연구( )	6. 기타목적활용(교육연구)( )	7. 활용중단(미활용)( )	8. 기타( )

특정연구개발사업 처리규정 제 31조(연구개발결과의 보고) 제 2항에 의거 연구결과 활용계획서를 제출합니다.

첨부 : 1. 연구결과 활용계획서 1부.  
2. 기술요약서 1부

2002 년 06 월 일

연구책임자 : 조 순 행  
연구기관장 : 손 재 익

  
 (직인)

과학기술부장관 귀하



[첨부1]

## 연구결과 활용계획서

### 1. 연구목표 및 내용

#### 가. 최종목표

경질올레핀(에틸렌, 프로필렌, C<sub>4</sub> 올레핀 등) 선택성 흡착제 개발 및 흡착분리공정 설계기술 확립

#### ▷ 고성능 올레핀 선택성 흡착제

⇒ 에틸렌 기준 흡착량이 2.5mmol/g 이상

⇒ 100kg/day 생산기술

#### ▷ 흡착분리공정기술

⇒ 에틸렌 기준 생산규모 1,000Nm<sup>3</sup>/hr 의 상용화 설계 기술

⇒ 순도 99.9%, 회수율 95%

⇒ 운전압력 5기압 이상

#### ▷ 기술수출 단계 도달

#### 나. 단계목표

구 분	연구개발 목표
1단계(2년후)	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 5기압까지 흡착 성능을 갖는 흡착제의 개선, 실험실적 제조</li> <li>· 흡착제를 이용한 공정 기초 연구 [에틸렌기준 2N l/min 생산규모 실험]</li> </ul>
2단계(5년후)	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 흡착제의 양산을 위한 생산공정 기술 최적화 [100kg/day]</li> <li>· 경질올레핀 분리공정 설계기술 확립 [에틸렌기준 생산규모 1,000Nm<sup>3</sup>/hr]</li> </ul>

#### 다. 연차별 연구목표 및 내용

구 분	연구목표	연구내용
1차년도 ('00)	5기압까지 흡착성능을 가지는 흡착제 개선	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 적합한 흡착제 기질의 분석선정</li> <li>· 이온함침 및 열처리의 적정화</li> <li>· 수소, 수분, 기타불순물의 영향분석</li> </ul>
2차년도 ('01)	개선 흡착제를 이용한 PSA공정 기초 연구 [에틸렌 2N l/min 생산규모]	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 개선 흡착제의 선택분리도 및 탈착 성능 분석</li> <li>· 연속공정에서의 성능 최적화</li> <li>· 불순물에 의한 내구성 분석</li> </ul>

2. 연구수행결과 현황 (연구종료시점까지)

가. 특허(실용신안) 등 자료목록

발명명칭	특허공고번호 출원(등록)번호	공고일자 출원(등록)일자	발명자 (출원인)	출원국	비고
Adsorbents, Methods for the Preparation and Method for the Separation of Unsaturated Hydrocarbons for Gas Mixtures	등록번호 6,315,816 B1	2001.11.13	조순행, 한상섭, 김종남, N.V.Choudary, P.Kumar, S.G.T.Bhat	미국	미국 특허 출원번호 09/411,990
C <sub>4</sub> 올레핀 분리용 흡착제의 제조방법 및 응용	출원번호 10-2001-0088953	2001.12	조순행, 한상섭, 김종남, 박종호, 양정일, 범희태	대한민국	

나. 프로그램 등록목록 - 해당사항 없음

다. 노하우 내역

- 특허에 명시됨

라. 발생품 및 시작품 내역

- 제조된 흡착제 수십종
- 경질 올레핀 분리용 BSU급 시설(장치) 2기

마. 논문게재 및 발표 실적

○ 논문게재 실적

학술지 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명	SCI게재 여부
Ind. and Eng. Chem. Research	Adsorption of light hydrocarbon gases on olefin selective adsorbent	2002년 5월 2일	41 (11)	American Chemical Society	미국	○
Korea Institute of Chemical Eng. Journal.	Adsorptive Ethylene Recovery from LDPE Off-Gas	2002년 1월 18일 (투고, 심사완료)		Korea Institute of Chemical Engineering	한국	○
화학공학	AgNO <sub>3</sub> /clay 흡착제에 대한 에탄/에틸렌의 흡착평형	2002년 3월 16일 (투고, 심사완료)		한국화학공학회	한국	X
계: 3건						

○ 학술회의 발표 실적

학술회의 명칭	제목	개재연월일	호	발행기관	국명
한국화학공학회 가을학술대회	C <sub>4</sub> 올레핀/파라핀 분리에 적합한 흡착제	2000.10.20		한국화학공학회	한국 (포항공대)
The 4th International Petroleum Conference and Exhibition	New frontiers in the separation of light hydrocarbon gas mixtures	2001.01.10		국제석유회의	인도 (뉴델리)
한국화학공학회 봄학술대회	Ag <sup>+</sup> -클레이형 흡착제에 대한 불 순가스의 흡착 및 탈착 특성	2001.04.28		한국화학공학회	한국 (연세대)
한국화학공학회 가을학술대회	에틸렌/에탄 분리를 위한 흡착제	2001.10.19		한국화학공학회	한국 (한밭대)
The 3rd China-Korea Conference on Separation Science & Technology	Adsorptive Ethylene Recovery from LDPE Off-Gas	2001.11.01		한국-중국 화학공학회	중국 (항조우)
The 3rd China-Korea Conference on Separation Science & Technology	Butene-1 Separation from Mixed C <sub>4</sub> Hydrocarbons by Pressure Swing Adsorption Process	2001.11.01		한국-중국 화학공학회	중국 (항조우)
제16회 에너지절약기술 Workshop	경질올레핀(에틸렌, 프로필렌) 상 온 흡착분리기술	2001.11.08		한국에너지기술 연구원	한국 (유성호텔)
한국화학공학회 봄학술대회	두가지 흡착제를 이용한 이소부 탄 분리정제에 관한 연구	2002.04.26		한국화학공학회	한국 (강원대)
한국화학공학회 봄학술대회	AgNO <sub>3</sub> /clay 흡착제에 대한 에탄 /에틸렌의 이성분계 흡착평형	2002.04.26		한국화학공학회	한국 (강원대)
한국화학공학회 봄학술대회	π-착합체 흡착제를 이용한 C <sub>4</sub> 올레핀/파라핀 분리	2002.04.26		한국화학공학회	한국 (강원대)
한국가스학회 춘계학술발표회	Ag <sup>+</sup> /clay 착합제에 대한 프로판 및 프로필렌의 흡착	2002.05.21		한국가스학회	한국 (가스공사)
The 6th ISST-JK, Japan	Hybrid Process for Butene-1 Separation from C <sub>4</sub> Hydrocarbons	2002.10.04 (예정)		한국-일본 화학공학회	일본 (와세다대)
The 6th ISST-JK, Japan	Ethylene Separation by Adsorption Process	2002.10.05 (예정)		한국-일본 화학공학회	일본 (와세다대)
The 6th ISST-JK, Japan	Study on Propylene/Propane Separation by Gaseous Adsorption Technology	2002.10.04 (예정)		한국-일본 화학공학회	일본 (와세다대)
계: 14건					

### 3. 연구성과

- ▷본 연구의 주대상인 에틸렌, 프로필렌 분리용으로 개발된 흡착제는 이미 기술선진국에서 개발한 공정용 흡착제보다 월등한 성능을 보임을 확인하였으므로 제조 Recipe를 전문업체에 기술이전을 추진하여 향후 흡착제 양산 연구를 꾀할 방침임.
- ▷이소부탄 분리정제를 위한 C<sub>4</sub> 올레핀성분 제거용으로 본 연구에서 개발된 흡착제를 적용하여 기존 적용흡착제 대비 제거효율이 10배 이상 향상된 결과를 얻었으며, 이 기술을 조만간 상업화를 추진할 예정임.

### 4. 기술이전 및 연구결과 활용계획

#### 가. 당해연도 활용계획

본 연구의 1단계에서 개발된 실험실규모 흡착제 제조기술은 보완 연구를 수행한 후 전문제조업체에 기술이전을 실시하여 양산기술을 확보할 계획이며, 개발된 흡착제를 사용한 이소부탄 정제기술은 상업화할 예정이다.

본 연구의 최종목표인 상업화규모 에틸렌 분리기술 개발을 위해 1단계에서 얻은 흡착제 제조법과 기초 공정연구 결과는 흡착제의 물리화학적 내구성 향상, 현장 pilot 실험과 상업화규모 장치 설계자료 확보에 활용할 계획이다.

#### 나. 활용방법

에틸렌, 프로필렌, C<sub>4</sub> 올레핀 흡착분리기술은 본 연구가 종료되는 시점에서 상업화 시도가 가능할 것으로 예상된다.

이 기술은 다양하게 활용될 수가 있다. 우선적으로 소규모로도 적용이 용이한 곳에 실용화시켜 이 기술의 신뢰성을 높인다. 소규모로 우선 적용이 가능한 곳은 폴리에틸렌 공장 off-gas, 폴리프로필렌 공장 off-gas등에서 에틸렌이나 프로필렌을 정제 회수하여 재활용하는 것으로 적용처는 국내만 하더라도 수십 곳이 있다. 소규모로 기술의 신뢰성이 확보되면 다음 단계는 대형 올레핀/파라핀 분리 장치로 활용도를 넓힌다. 다음에는 새로운 신공정기술의 개발에 핵심기술로 구성하여 실용화한다. 예를 들면 천연가스, 정유공장 FCC off-gas, 낱사분해공장 off-gas 등을 원료로 하여 올레핀제품을 만드는 기술 등에도 활용될 수 있다. 또 1-Butene 생산, 고순도 이소부탄의 생산에도 적용할 수 있다.

기업화를 순차적으로 유도하여 우선 국내에 보급시키며 그 후 해외에 기술 수출을 시도할 예정이다. 본 기술 개발에 의해 적용가능한 국내업체들은 아래 표와 같다.

※ 경질 올레핀/파라핀 흡착분리기술 활용 가능한 국내 산업체 list

산업명	분리 물질	관련 산업체명
에틸렌 플랜트	에탄/에틸렌 분리	SK, 대림산업, LG석유화학, 한화종합화학, 호남석유화학, 대한유화, 삼성종합화학, 현대석유화학 등
프로필렌 플랜트	프로판/프로필렌 분리	대림산업, LG석유화학, 한화종합화학, 호남석유화학, LG-Caltex 정유, SK, 대한유화, 효성 T&C, 삼성종합화학, 현대석유화학, 쌍용정유, 태광산업 등
LDPE 플랜트	에틸렌 회수	대림산업, LG화학, 한화종합화학, 현대석유화학, 삼성종합화학
HDPE 플랜트	에틸렌 회수	대림산업, LG석유화학, 호남석유화학, SK, 대한유화, 삼성종합화학, 현대석유화학
PP 플랜트	프로필렌 회수	대림산업, LG-Caltex정유, 호남석유화학, SK, 대한유화, 효성 T&C, 삼성종합화학, 현대석유화학, 한화종합화학 등
Ethylene oxide 플랜트	에틸렌 회수	호남석유화학, 삼성종합화학, 현대석유화학 등
FCC, RFCC 플랜트	에틸렌, 프로필렌 회수	SK, LG-Caltex정유, 쌍용정유, 현대정유

다. 차년도이후 활용계획

2단계 연구에서는 1단계 연구에서 확인된 흡착제의 성능 및 경제성 제고를 위하여 제조 원가 저감 및 내구성 향상, 대량 제조시 품질 관리 기술 등 추가적인 연구로 상업화 장치에 활용할 수 있도록 기술을 확보할 필요가 있으며, 대량 제조가 가능해지면 (석유) 화학공장에서 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1 등을 분리정제, 회수하는 기술로 이용할 예정이다. 국내기업에 우선 적용한 후, 적용처의 다변화 뿐만 아니라 국외에 기술 수출을 시도할 계획이다.

5. 기대효과

가. 기술적 측면

- 에틸렌, 프로필렌, C<sub>4</sub> 올레핀 등 분리 회수 생산에 획기적 변화를 가져올 수 있는 기술 확보
- 신흡착제 제조기술 확보
- 가스흡착분리 기술에서 세계적인 첨단 기술 확보

나. 경제·산업적 측면

- 석유화학산업의 경쟁력 향상으로 수출 증대 예상, 석유화학 제품 및 기술수출
- 에틸렌, 프로필렌의 분리에 필요한 에너지절약 [예 / 에틸렌 2만톤 회수시 154억원 절약]
- 에틸렌, 프로필렌 혼합가스에서 에틸렌, 프로필렌 회수 재활용으로 생산 에너지절

감 [예 / 기존 에틸렌 생산에너지의 20%절감시 60만 TOE]

- 에너지절약형 분리공정 개발로 메탄이나 에탄으로부터 올레핀 생산기술의 경제성 제고
- 에너지 다소비 석유화학공정에서 기후변화협약에 대처하는 신기술로 대응이 가능

6. 문제점 및 건의사항 (연구성과의 제고를 위한 제도·규정 및 연구관리 등의 개선점을 기재)

- 2단계연구 종료 후에도 정부차원에서 spin-off 기술의 후속 실용화 프로그램 개발 및 지원이 요구됨

[첨부2]

## 기술 요약서

■ 기술의 명칭

탄화수소 혼합물로부터 경질올레핀 분리용 흡착제 제조방법 및 이 흡착제를 이용한 분리방법

※확보 형태 : 대한민국 특허등록 제0279881호, 대한민국 특허출원 제10-2001-0088953호  
미국특허등록 제6315816 B1호

■ 기술을 도출한 과제현황

과제관리번호	1492000-N-NL-01-C-279			
과제명	경질올레핀 선택성 흡착제 제조 및 고성능 분리기술 개발			
사업명	국가지정연구실사업			
세부사업명	-			
연구기관	한국에너지기술연구원	기관유형	출연연구원	
참여기관(기업)	해당사항 없음			
총연구기간	2000.06.14 - 2002.06.13			
총연구비	정부 (665,373)천원    민간( - )천원    합계(665,373)천원			
연구책임자 1	성명	조순행	주민번호	
	근무기관 부서	한국에너지기술연구원 분리공정연구센터	E-mail	soonhcho@kier.re.kr
	직위/직급	센터장/책임연구원	전화번호	042) 860-3102
연구책임자 2	성명		주민번호	
	근무기관 부서		E-mail	
	직위/직급		전화번호	
실무연락책임자	성명	한상섭	소속/부서	한국에너지기술연구원 분리공정연구센터
	직위/직급	선임연구원	E-mail	sshhan@kier.re.kr
	전화번호	042) 860-3378	FAX	042) 860-3102
	주소	(305-343) 대전광역시 유성구 장동 71-2		

## ■ 기술의 주요내용

### [기술의 개요]

- 에틸렌/에탄 분리를 위한 기존의 증류분리기술은 160단 정도의 증류탑을 사용하여 -30℃, 320psig의 조건에서 조업하기 때문에 분리도 어렵고 투자비나 에너지소비도 많은 공정이므로 이러한 증류기술을 대체할 수 있는 기술 개발이 절실히 요구됨 (사용하는 원료와 Cracker의 종류에 따라 에틸렌 생산에 필요한 에너지량은 상당한 차이가 있으나 평균적으로 26GJ/톤 (약 6,000kcal/kg, 2000년 미국기준)으로 알려져 있고, 에틸렌생산시에 분리/정제 부분에 사용되는 에너지는 총에너지의 35%~45%를 차지함)
- 경질올레핀을 활용하여 부가가치제품을 생산하는 폴리올레핀제조공장, 에틸렌옥사이드제조공장, 옥소알콜제조공장에서는 미반응 경질올레핀을 회수하여 재활용하는 것이 중요한 관심사이며, 폴리올레핀공정에 의해 손실되는 모노머는 공정원료의 1%~2%에 이룸. 폴리올레핀 생산공정, 에틸렌옥사이드제조공정, 옥소알콜제조공정 등의 배가스로부터 경질올레핀을 회수하여 재사용한다면 더욱 자원절감은 물론 효과적인 환경친화형 공정시스템이 될 수 있음.
- 본 연구는 경질올레핀 분리 및 정제를 위해 이용되고 있는 증류공정을 대체할 수 있는 흡착분리기술을 개발하여 기존 증류공정 대비 에너지소비를 줄이고, 기존 (석유)화학공정에서 배출되어 저가로 사용되고 있는 경질올레핀을 회수하여 자원을 효과적으로 활용하고자 함.

### <기술적 특징>

- (1) 기존의 증류기술은 성분간의 비점차이를 이용하는 열분리공정이지만 개발하고자 하는 흡착분리기술은 성분간의 흡착량 차이를 이용하는 공정임.
- (2) 경질올레핀 성분의 이중결합과 1가 전이금속 간의  $\pi$ -complexation을 유도하여 올레핀 성분을 선택적으로 흡착분리하는 이론적 근거에 바탕을 둠.
- (3) 새로운 흡착제 개발과 신공정기술을 함께 접목시키는 원천기술임.

### [용도 · 이용분야]

- (1) 천연가스, 정유공장 FCC 공정 가스, NCC공정 가스 등을 원료로 하여 올레핀제품을 만드는 기술로 활용 [석유화학공장]
- (2) 폴리올레핀 생산공정, 에틸렌옥사이드제조공정, 옥소알콜제조공정 등의 배가스로부터 에틸렌이나 프로필렌을 정제 회수하는 기술로 활용 [(석유)화학공장]
- (3) 1-Butene 분리 및 고순도 이소부탄의 정제기술로 활용 [(석유)화학공장]







■ 본 기술과 관련하여 추가로 확보되었거나 개발중인 기술

[ 기술개요 ]

기술명	기상 흡착식 이소부탄 분리정제 기술
개발단계	<input type="checkbox"/> 연구개발 계획 <input checked="" type="checkbox"/> 연구개발 중 <input type="checkbox"/> 연구개발 완료
기술개요	Isobutane enriched stream으로부터 이소부탄 성분을 정제하기 위해 본 연구에서 개발된 Ag(I)가 함침된 흡착제를 사용하여 이소부탄제품 생산량을 늘리고 장치규모 축소시키는 결과를 얻음

[ 기술을 도출한 과제현황 ]

과제관리번호	1492000-N-NL-01-C-279			
과제명	경질올레핀 선택성 흡착제 제조 및 고성능 분리기술 개발			
사업명	국가지정연구실사업			
세부사업명	-			
연구기관	한국에너지기술연구원	기관유형	출연연구원	
참여기관(기업)	해당사항 없음			
총연구기간	2000.06.14 - 2002.06.13			
총연구비	합계 : ( 665 )백만원 - 정부 : ( 665 )백만원    민간 : ( - )백만원			
연구책임자	소속	한국에너지기술연구원 분리공정연구센터	성명	조순행
	전화번호	042)860-3102	E-mail	soonhcho@kier.re.kr
연구개발 주요내용				
<p>Isobutane enriched stream으로부터 이소부탄 성분을 정제하기 위해 사용하는 분자체탄소(CMS)를 본 연구에서 개발된 Ag(I)가 함침된 흡착제로 대체 사용함으로써 분자체탄소 흡착제 대비 C<sub>4</sub> 올레핀 제거효율을 10배 이상 향상되어 이소부탄제품 순도 향상과 장치규모를 줄이는 결과를 얻었음</p>				