

π -complexation 흡착제를 이용한 에틸렌 흡착분리공정

박중호, 양정일, 한상섭, 박중기, 김종남, 조순행
한국에너지기술연구원 분리공정연구센터

Ethylene separation using π -complexation adsorbent

J.H. Park, J.I. Yang, S.S. Han, J.K. Park, J.N. Kim, S.H. Cho
Korea Institute of Energy Research, Separation Process Research Center

서론

에틸렌은 석유화학 제품 중 생산량이 가장 많은 기초 화학 제품이다. 이 에틸렌은 주로 에탄이나 나프타 크래커에서 열분해에 의해 생산되며 필연적으로 에탄과 에틸렌의 분리공정이 수반된다. 현재 에탄과 에틸렌의 분리에는 심냉분리가 적용이 되고 있는데, 두 물질의 상대 휘발도 차이가 작기 때문에 에탄과 에틸렌의 분리를 위해 100단 이상의 증류탑에서 -25°C , 320 psig 정도에서 운전한다. 따라서 두 물질의 분리에 많은 에너지가 소비되고 있다. 그 결과 에탄과 에틸렌의 분리 에너지를 줄일 수 있는 대체 공정의 개발이 지속적인 관심의 대상이 되고 있다.

그 중 하나가 흡착을 이용한 에탄과 에틸렌의 분리인데, 기존의 흡착제는 에탄이나 에틸렌에 대한 선택도가 상당히 낮아서 에너지 소비가 많고 복잡한 조작을 거쳐야 한다. 최근에는 CuCl을 제올라이트에 Ag(I)을 치환한 흡착제[1], γ -alumina, clay등에 함침한 흡착제[1,2], SiO₂, MCM-41, γ -alumina에 AgNO₃를 함침한 흡착제[3]등 올레핀 성분과 금속이온간의 π -착합체 형성원리를 이용하여 올레핀 선택성을 향상시킨 흡착제에 대한 연구가 많이 수행되고 있다.

AgNO₃를 함침한 클레이 흡착제는 높은 에틸렌 선택성과 빠른 흡착속도를 보였으며 상업적인 응용이 가능한 단계에 이르렀다[4]. 본 연구에서는 클레이(Montmorillonite) 기질에 AgNO₃를 함침한 흡착제로 C2 fractionator feed 가스로부터 에틸렌을 분리하는 4탑식과 3탑식 연속공정에 대한 실험 결과를 보이며, 전산모사를 통하여 실험결과를 예측해 보았다.

수학적모델

VSA 공정의 해석에 사용된 수학적 모델은 아래와 같다.

1) 총괄 물질 수지식

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(uC)}{\partial z} + \frac{\rho_b}{\epsilon} \sum_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

2) 각 성분의 물질 수지식

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(uc_i) + \frac{\rho_b}{\epsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

3) 에너지 수지식

$$\begin{aligned} (\epsilon CC_{bg} + \rho_b C_{ps}) \frac{\partial T_g}{\partial t} + \epsilon CC_{bg} u \frac{\partial T_g}{\partial z} + \frac{2h_w}{R_i} (T_g - T_w) \\ - \rho_b \sum_i (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

4) 물질 전달식

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i(q_i^* - \bar{q}_i) \tag{4}$$

5) 흡착탑 벽면에서의 에너지 수지식

$$\rho_w C_{pw}(R_o^2 - R_i^2) \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2R_i h_w (T_g - T_w) + 2R_o U_a (T_w - T_{amb}) \tag{5}$$

6) 탑내 압력강하는 Ergun식으로 나타내었다.

$$-\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\mu}{(\phi_s d_p)^2} u + 1.75 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \frac{\rho_g}{\phi_s d_p} u^2 \tag{6}$$

위 식에서 ϕ_s 는 구형정도를 나타내는 지수이다.

흡착제

에탄/에틸렌 분리용 흡착제 제조를 위해 클레이 기질(8-12 mesh)를 산처리와 1차 건조과정을 거친 후 폴리카보네이트 수지를 함침시켰다. 고분자처리된 클레이 지지체를 실온에서 질산은용액 (클레이 1g당 질산은 0.4g)과 혼합하여 충분한 접촉시간 후 최종적으로 질소기체를 흘려주면서 200 °C에서 가열건조 하였다. 사용한 클레이 기질과 함침처리한 흡착제에 대한 기공분포, 평균기공크기, 표면적, 그리고 기공부피 등에 대한 변화를 확인하기 위하여 질소로 77K에서 ASAP 2010 분석기 (Micrometics Co.)를 사용하여 분석하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 질산은이 클레이 기질에 함침과정을 거침에 따라 평균기공크기가 작아질 뿐만 아니라 기공부피 역시 약 절반으로 줄었으며 BET 표면적 역시 절반이하로 감소하였다. <표 1>에 연속공정에 사용된 흡착제의 표면적, 기공부피 등을 나타내었다.

<표 1> 기질 및 제조 흡착제의 기공크기, 표면적, 기공부피

| 물질명 | gAgNO ₃ /g 기질 | 평균기공 크기 (Å)* | B.E.T. 표면적 (m ² /g) | 기공부피 (cm ³ /g) |
|-------------------|--------------------------|--------------|--------------------------------|---------------------------|
| 기질 (클레이) | nil | 40.3 | 391.5 | 0.42 |
| 함침된 흡착제 (OLESORB) | 0.4 | 34.0 | 171.8 | 0.23 |

흡착평형

[그림 1]에 900 mmHg, 25°C에서 에탄과 에틸렌의 흡착평형을 나타내었으며 이성분 흡착평형 실험 결과는 에탄과 에틸렌의 이성분 흡착평형은 아래의 식으로 잘 나타내어졌다.

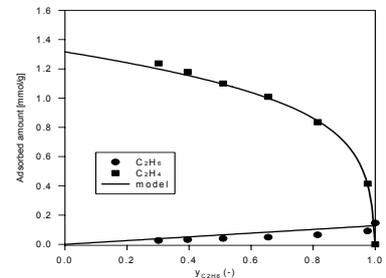
$$q_{C_2H_6} = \frac{q_{mp} b_p P_{C_2H_6}}{1 + b_p P} \tag{7}$$

$$q_{C_2H_4} = \frac{q_{mp} b_p P_{C_2H_4}}{1 + b_p P} + \frac{q_{mc}}{2s} \ln \left(\frac{1 + b_c P_{C_2H_4} e^s}{1 + b_c P_{C_2H_4} e^{-s}} \right) \tag{8}$$

위 식에서 Langmuir 흡착 상수 q_{mp} , b_p 와 Unilan의 흡착상수 q_{mc} , b_c , s 는 다음과 같은 온도의 함수로 나타내어졌다.

$$q_{mp} = q_{mp,a} + q_{mp,b}/T, \quad b_p = b_{p,o} \exp(E_p/RT) \tag{9}$$

$$q_{mc} = q_{mc,a} + q_{mc,b}/T, \quad b_c = b_{c,o} \exp(E_c/RT), \quad s = s_a/T \tag{10}$$

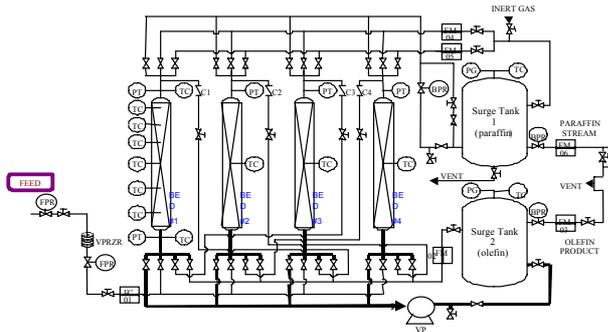


[그림 1] 에탄/에틸렌 이성분 흡착평형 (900 mmHg, 25°C)

실험 장치

[그림 2]에 본 에틸렌 분리 연속 장치의 개략도를 나타내었다. 흡착탑의 직경은 2.5cm,

높이는 100cm 였으며 충전된 흡착제의 양은 평균 595g 이었다. 원료가스는 C₂ fractionator feed (83.3% 에틸렌/ 16.7% 에탄)를 사용하였으며 유량은 mass flow controller를 사용하여 일정하게 조절하였다. 4탑식 VSA 공정과 3탑식 연속공정의 공정구성을 <표 2>와 <표 3>에 각각 나타내었다. 4탑식 VSA공정은 공정의 회수율을 높이기 위해 제품 에틸렌 세정 단계의 배가스를 압력이 낮은 다른 탑에서 회수하는 공정이 있는 반면, 3탑식 VSA공정은 4탑식 공정의 세정 배가스 회수 스텝없이 운전되도록 하였다.



[그림 2] 에틸렌 분리용 VSA 장치 개략도

<표 2> 4탑식 공정 구성도

| | | | | | | | | | | | | |
|-------|------|--------|------|--------|------|------|--------|------|--------|------|-----|----|
| | 30 | 110 | 10 | 30 | 110 | 10 | 30 | 110 | 10 | 30 | 110 | 10 |
| Bed 1 | AD | | null | Rinse | null | DE | | BF | Re-Rin | FF | | |
| Bed 2 | BF | Re-Rin | FF | AD | | null | Rinse | null | DE | | | |
| Bed 3 | DE | | BF | Re-Rin | FF | AD | | null | Rinse | null | | |
| Bed 4 | null | Rinse | null | DE | | BF | Re-Rin | FF | AD | | | |

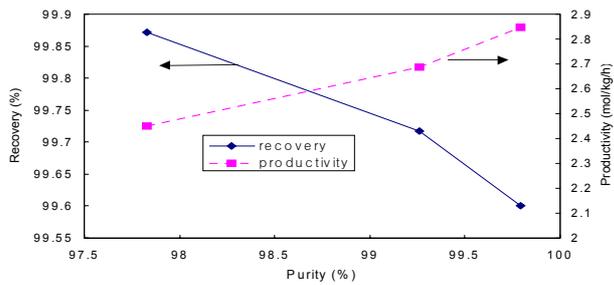
<표 3> 3탑식 공정 구성도

| | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|----|----|-------|----|----|-------|----|----|----|----|----|
| | 40 | 60 | 5 | 45 | 40 | 60 | 5 | 45 | 40 | 60 | 5 | 45 |
| Bed 1 | FF | AD | | Rinse | | EQ | | DE | | EQ | BF | |
| Bed 2 | DE | EQ | BF | FF | AD | | Rinse | | EQ | DE | | |
| Bed 3 | Rinse | EQ | DE | | EQ | BF | FF | AD | | | | |

결과 및 토의

[그림 3]에 원료 유량에 따른 4탑식 VSA 공정의 성능변화를 나타내었다. 원료 유량이 증가함에 따라 공정의 회수율은 감소하는 반면 제품 에틸렌의 순도와 생산성은 증가하는 것을 볼 수 있다. 원료 가스의 유량이 3000 ml/min 이고 제품 에틸렌의 세정률(세정량/탈착가스 총량)재순환율이 0.26일 때 99.8%의 에틸렌이 얻어졌으며 회수율은 99.6%, 생산성은 2.86 mol/kg/hr 이었다.

은이온 함침 흡착제를 이용한 올레핀 생산공정의 경우 공정에 사용되는 흡착제의 단가가 높은 단점이 있다. 이는 함침에 사용되는 은이온의 가격이 비싸기 때문인데 공정의 경제성 향상을 위해서는 단위 흡착제당 생산되는 에틸렌의 양, 즉 생산성을 향상시키는 것이 필요하다. 3탑식 운전의 경우 흡착탑에 충전되는 흡착제의 양이 3/4이 되기 때문에 4탑식 운전에서와 비슷한 회수율이 보장된다면 공정의 생산성은 그 만큼 향상될 것이 분명하다. [그림 4]에 3탑식 연속 운전의 성능변화를 나타내었다. 3탑식 운



[그림 3] 4탑식 VSA 공정의 성능 (feed: 83% C₂H₄/ 17% C₂H₆)

전에서는 4탑식 운전결과를 바탕으로 원료의 유량을 3000 ml/min으로 고정하였으며 대신 균압 스텝의 시간에 따른 공정 성능의 변화를 관찰하였다. 균압 스텝의 시간이 길어질수록 병류감압 후의 탑 내 압력은 감소하며 이 과정에서 약 흡착성분인 에탄이 주로 흡착탑 외부로 배출되기 때문에 탑 내에서 에틸렌이 농축된다. 따라서 균압 시간이 증가하면 그 뒤에 이어지는 탈착 가스 에틸렌 농도가 증가한다. 반면 균압 시간이 증가하면 균압동안 일정부분의 에틸렌이 다른 탑으로 이동하고 raffinate stream으로 버려지는 양이 증가하므로 공정의 회수율은 감소하며 원료가스 유량이 3000 ml/min으로 일정하므로 결과적으로 공정의 생산성은 감소한다. 실험결과에 의하면 99.75% 순도의 에틸렌 생산 시 회수율

은 98% 그리고 생산성은 3.71 mol/kg/hr인 것으로 나타났으며 생산성 측면에서는 3탑식 VSA공정이 우수하다는 것을 알 수 있다. 이와 더불어 99.75%를 얻기 위한 세정률은 0.21로 4탑식의 경우보다 세정률도 낮았다. 이는 단위 에틸렌 생산에 소비되는 에너지의 양이 감소한다는 것을 의미한다.

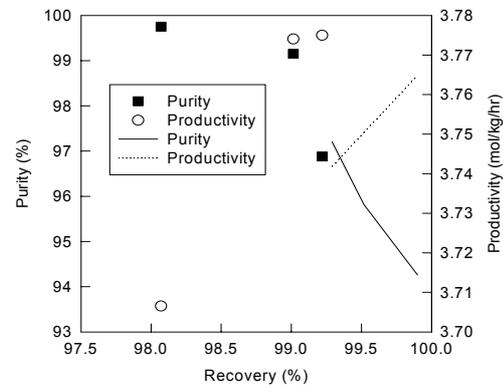
[그림 4]에는 전산모사를 통해서 예측되는 공정의 성능도 함께 나타내었다. 대체적으로 공정의 성능을 잘 예측하고 있지만 순도는 실험값보다 낮게 예측되었다. 이는 [그림 5]의 탑내 온도 변화를 보면 그 이유를 유추해 볼 수 있다. [그림 5]에 균압 시간이 5초일 때 실험에서 얻어지는 온도 변화와 전산모사를 통해서 얻어지는 온도변화를 나타내었다. 흡착탑 내부의 온도 변화가 전산모사를 통하여 대체로 잘 예측되었지만 흡착탑 입구 80cm 지점의 온도 변화를 살펴보면 실험과 전산모사가 많이 차이나는 것을 볼 수 있다. 실험상으로는 흡착 및 제품 에틸렌 세정 단계에서 에틸렌 흡착의 주 흡착대가 80cm 지점까지 형성되는 것으로 나타났으나 전산모사에서는 제품 세정이 끝나는 시점에야 에틸렌의 주 흡착대가 80cm 지점에 도달하는 것으로 나타났다. 이는 전산모사를 통해 예측되는 유효 흡착량이 실제 실험에서보다 크다는 것을 의미하며 이는 흡착 이력현상 또는 원료가스 중의 미량의 불순물 때문일 것으로 생각된다. 전산모사에서 에틸렌의 순도가 낮게 예측되는 또 다른 이유는 흡착평형 모델과 실제 이성분 흡착평형 결과와의 차이에서 찾을 수 있다. 흡착평형 모델로 예측되는 선택도는 실제 실험에서 얻어지는 선택도보다 낮다. 따라서 주어진 탈착 조건에서 전산모사상으로는 에틸렌의 순도가 낮게 나타난다.

결론

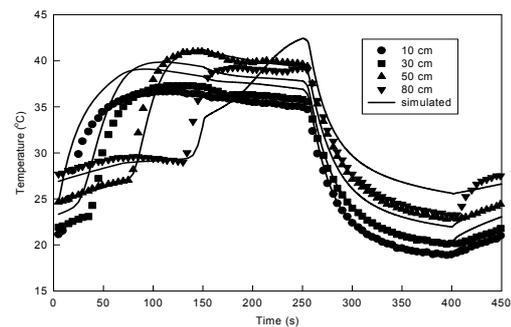
π -착합체 흡착제를 이용하여 에틸렌과 에탄의 혼합물로부터 에틸렌을 분리하는 연속공정 실험을 수행하고 전산모사를 통하여 그 결과를 예측하여 보았다. 실험에 의하면 4탑식 운전보다 3탑식 운전이 생산성면에서 우수함을 알 수 있었으며 전산모사를 통하여 공정 성능을 대체로 예측할 수 있었지만 좀 더 정확한 공정의 성능 예측을 위해서는 이성분 흡착을 잘 예측하는 흡착평형모델과 흡,탈착 이력현상에 대한 고려가 필요함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Yang, R.T., and Kikkinides, E.S., *AIChE J.*, **41**, 509-517(1995)
2. Cheng, L.S., and Yang, R.T., *Adsorption*, **1**, 61-75(1995)
3. Padin, J., and Yang, R.T., *Chem, Eng. Sci.*, **55**, 2607-2616 (2000)
4. Cho, S.H., Han, S.S., Kim, J.N., Kumar, P., Choudary, N.V., and Bhat, S.G.T., U.S. patent 6,315,816 (2001)



[그림 4] 3탑식 연속공정 성능(기호: 실험, 선: 전산모사)



[그림 5] 균압 스텝시간이 5초인 경우 탑 내 온도변화