

## 은이온이 담지된 메조포러스 MCM-41을 이용한 n-부탄과 1-부텐의 흡착 특성 연구

강민 · 이형익 · 윤달영 · 고창현\* · 김종남\* · 김지만†

성균관대학교 화학과  
440-746, 경기도 수원시 장안구 천천동 300  
\*한국에너지기술연구원 분리공정센터  
305-343, 대전시 유성구 장동 72-1  
(2006년 7월 4일 접수, 2006년 7월 12일 채택)

### Adsorption Characteristics of n-Butane and 1-Butene on Mesoporous MCM-41 Containing Silver Ions

Min Kang, Hyung Ik Lee, Dal Young Yoon, Chang Hyun Ko\*, Jong-Nam Kim\* and Ji Man Kim†

Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, 300, Cheoncheon-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea

\*Separation Processes Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jand-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-343, Korea  
(Received 4 July 2006; accepted 12 July 2006)

#### 요 약

고농도의 1-부텐을 생산하기 위하여 흡착 분리제의 개발이 필수적인데, 본 연구에서는 메조포러스 실리케이트인 MCM-41을 지지체로 하여  $\text{AgNO}_3$ 를 함침시켜 흡착제를 제조한 후, 1-부텐과 n-부탄의 흡착 특성을 연구하였다. 또한, 열처리 조건에 따른  $\text{Ag}^+$  이온의 형성 비율과 1-부텐의 결합 능력을 알아보았다. MCM-41 흡착제의 경우, 13X 제올라이트에 비하여 매우 높은 흡착량을 보여주었으며, 은이 담지되었을 때, n-부탄의 흡착량은 감소하는 반면에 1-부텐의 흡착량은 증가함으로써 1-부텐과 n-부탄의 흡착 분리에 매우 좋은 성능을 갖음을 확인할 수 있었다. 또한, 진공 분위기에서 373 K로 열처리한 Ag/MCM-41의 경우 가장 높은 1-부텐/n-부탄 흡착비를 보였으며, 특히 저압에서 매우 높은 흡착비를 보여주었다.

**Abstract** – There have been a lot of works in order to develop an excellent adsorbent for separation of olefin and paraffin. In the present work, the adsorption characteristics of mesoporous MCM-41 containing silver ion for 1-butene and n-butane were studied. The adsorption ability for the 1-butene depending on thermal treatment were also investigated. MCM-41 exhibits much higher adsorption amounts for 1-butene as well as n-butane, compared to those of Ag/13X zeolite. In case of MCM-41 containing silver ion, the adsorption amount of 1-butene dramatically increased due to the  $\pi$ -complexation, whereas the adsorption amount of n-butane decrease. The Ag/MCM-41 after the thermal treatment at 373 K under evacuation exhibit the highest 1-butene/n-butane adsorption ratio, especially at low pressure (100 Torr).

Key words: Mesoporous MCM-41,  $\pi$ -complexation, n-butane, 1-butene, Adsorption

#### 1. 서 론

현재 흡착분리 기술은 각종 화학공업뿐만 아니라, 환경 대책 및 에너지 재활용분야에 관련된 공정 공학 및 설계에 매우 중요한 부분이다. 더욱이 흡착기술은 고기능성 재료, 생물화학 및 생의학제품 등의 신개발 물질 제조공정에 있어서의 정제 또는 대형분리에 대한 실질적인 방법으로 간주되고 있다[1].

화학 산업의 기초 원료 중의 하나인 올레핀은 주로 나프타 또는

천연가스를 크래킹(cracking)하여 얻어지는데, 이 과정에서 비점이 유사한 파라핀계 탄화수소가 함께 생성되기 때문에 반드시 분리정제 공정을 거쳐야 한다. 올레핀과 파라핀의 혼합물은 주로 저온 증류법에 의하여 분리되고 있으나 장치비가 많이 들고 에너지가 많이 소요되기 때문에 이를 대체하기 위한 방법으로 저에너지 소비형인 흡착 및 막 분리공정이 주목받고 있다[2-4].

파라핀과 올레핀을 분리하기 위한 다양한 흡착분리제들이 이용되고 있는데, 최근, 단순 흡착이 아니라 은 또는 구리 같은 특정 전이 금속들이 올레핀과 이루는 배위결합을 이룬다는 점을 이용한  $\pi$ -complexation 방법이 많이 연구되고 있다[5-7].  $\pi$ -complexation에

† To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jimankim@skku.edu

의한 장점은  $\pi$ -complexation에 의해 형성되는 결합이 van der Waals 힘 자체에 의해 형성되는 결합보다는 더 강하기 때문에 결합성분에 대한 선택도가 높다는 것이다. 반면 이러한 결합은 온도를 상승시키거나 압력을 감압시키는 등의 간단한 공학적인 조작에 의해서 형성된 결합을 깨뜨릴 수 있어서 충분한 working capacity를 유지할 수 있다.

이러한  $\pi$ -complexation 형성을 이용한 흡착분리기술의 연구는 Honing 등이  $Ag^+$ 나  $Cu^+$ 를 포함하는 용액을 이용해 시도되어졌다 [8]. 최근에 여러 가지 새로운 흡착제가  $\pi$ -complexation에 근거하여 올레핀을 선택적으로 흡착하기 위하여 제조되었다[9]. 이것들은 은 이온 교환된 수지[10, 11], 단층 분산된  $CuCl/Al_2O_3$ [10], 단층 분산된  $AgNO_3/SiO_2$ [10, 12, 13] 그리고 다른 기질에 단층 분산된  $AgNO_3$  [9, 11], 특히 산처리된 clay[14, 15]를 포함한다. 서로 다른 흡착제 중에 단층 분산된  $AgNO_3$ 가 가장 좋은 결과를 보여주고 있다. 그러나 이러한  $\pi$ -complexation을 이용한 흡착 시 다량의  $Ag^+$  및  $Cu^+$ 을 첨가하여야 하므로 표면적이 감소하고 기공크기가 줄어드는 문제를 피할 수 없으며, 낮은 압력에서 올레핀/파라핀의 선택도가 매우 작은 단점이 있기 때문에,  $Ag^+$  및  $Cu^+$ 의 첨가에 의해 다소의 표면적과 기공크기가 감소하여도 이를 상쇄하고도 충분히 큰 표면적과 기공크기를 유지할 수 있는 물질의 선택이 중요하다. 따라서, MCM-41과 같이 큰 비표면적과 메조기공을 갖는 분자체가 우선적으로 고려될 수 있다.

메조포러스 물질은 1992년에 Mobil사에서 처음 합성을 발표한 실리카계 분자체로 제올라이트와 같은 결정형 알루미늄실리케이트에 비하여 기공이 훨씬 크면서도(20~100Å) 규칙적으로 배열된 세공들로 구성되어 있으며, 높은 비표면적과 뛰어난 흡착능력 그리고 우수한 촉매적 특성을 가지고 있기 때문에 석유화학에서는  $C_2$ ~ $C_3$  올레핀/파라핀의 분리를 위한 흡착제로서의 응용이 활발히 모색되고 있다[16, 17].

본 연구에서는  $C_4$  계열의 올레핀/파라핀 혼합물에서 올레핀 일종인 1-부텐을 분리하기 위하여  $\pi$ -complexation 원리를 적용한 흡착분리법을 사용하였다. 흡착분리법으로 메조포러스 분자체인 MCM-41에  $Ag^+$  이온을 결합체로 사용하였고, 열처리 조건에 따른  $Ag^+$  이온의 형성 비율과 1-부텐의 결합 능력을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 흡착제의 제조

1-부텐/n-부탄 분리용 흡착제 제조를 위해 메조포러스 실리카 MCM-41 지지체를 사용하였다. 메조포러스 실리카 MCM-41은 문헌을 참고하여 계면활성제인 cethyltrimethylammonium bromide (CTABr, Aldrich)과 실리카원으로 20%  $SiO_2$ (Na/Si=0.5) 용액을 사용하여 합성하였다. 우선, Ludox HS-40(Colloid silica, Aldrich)과 sodium hydroxide(Sanchun)를 이용하여 20%  $SiO_2$ (Na/Si=0.5) 용액을 제조하였다. 계면활성제인 우선 2차 증류수에 계면활성제인 CTABr(cethyltrimethylammonium bromide, Aldrich)을 녹인 후, 위에서 제조된 20%  $SiO_2$  용액을 천천히 첨가한다. 상온에서 1시간 동안 교반 후 373 K의 온도에서 24시간 숙성한 뒤, 상온까지 냉각 후 50% acetic acid (Aldrich)를 이용하여 pH=10이 될 때까지 적정한다. 이 침전물은 다시 373 K의 온도에서 48시간 동안 숙성, 재적정 및 숙성 과정을 통해 제조된 고체 분말은 필터 후 세척 과정을 거

쳐, 373 K에서 건조하였다. 최종 반응 혼합물의 조성비는  $NaSiO_2$  : CTABr :  $H_2O$ =1.0 : 0.5 : 150이다. 이렇게 해서 얻은 시료는 계면활성제를 제거하기 위해 에탄올-염산 용액으로 처리한 후 여과하여 373 K에서 건조시키고 823 K에서 소성하였다.

위에서 제조된 MCM-41을 433 K에서 건조과정을 거친 후 MCM-41:  $AgNO_3$  = 10 : 1(16.67 wt%)로 하여 silver nitrate(Aldrich) 용액으로 함침시킨 후 상온의 진공하에서 건조하여 흡착제를 제조하였다. TriStar 3000(Micromeritics Co.) 분석기를 이용하여 77 K에서 질소 흡·탈착 등온선을 얻어 시료의 비표면적, 기공크기 및 기공분포 등을 얻었으며, 시료의 전처리 온도는 n-부탄/1-부텐 분리 실험의 전처리 조건과 동일하게 하였다. 또한, 구조적 변화를 관찰하기 위하여 X-선회절분석기(Rigaku)를 이용하여 X-선 회절패선을 조사하였다.

### 2-2. 정적실험방법

각 흡착제의 적대적인 흡착량을 측정하기 위하여 적용방법(constant-volume method)을 이용하였다. 모든 평형실험 전에 시료는 각각 373, 423 및 473 K 온도에서 진공 혹은 공기 분위기로 전처리를 수행하였다. 실험에 사용된 n-부탄 및 1-부텐의 농도는 각각 99.5 및 99.0%의 가스를 사용하였다. 각 흡착기체는 용기에서 직접 제공되며, 그때의 압력과 부피를 이용하여 몰수를 계산한 후 항온조에서 일정한 온도를 유지하고 있는 흡착제로 일정량의 n-부탄 및 1-부텐이 도입되어 평형이 될 때까지 방치하게 된다. 그 후 평형압력을 측정하여 몰수를 흡착량으로 계산하게 된다. 이후 압력을 높이면서 평형실험을 수행한 후 각 전처리 온도에서 24시간 정도 진공하에서 각 흡착제를 재생하였다.

## 3. 결과 및 토론

실험에 사용된  $AgNO_3$ /MCM-41의 열처리 온도 및 조건에 따른 메조구조 형태와  $AgNO_3$ 의 상태를 분석하기 위해 X-선 회절 분석(XRD) 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1의 저각 XRD 결과에서 볼 수 있듯이, 은이 담지된 열처리 온도가 증가함에 따라 피크의 세기가 감소하나, 모든 시료에서 2-D hexagonal 구조임을 나타내는 매우 뚜렷한(100), (110) 및 (200)의 피크를 관찰할 수 있었다. 이 결과로부터 실험에 사용된 MCM-41은  $AgNO_3$ 의 담지 및 열처리 후에도 그 구조가 유지되고 있음을 확인하였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이, 373 K과 423 K의 온도에서 진공 분위기하에서 열처리 한 경우  $AgNO_3$ 와 연관된 어떠한 피크도 관찰할 수 없었으나, 473 K에서 열처리 한 경우 금속상태의 Ag를 나타내는 피크를 확인할 수 있었다. 이 결과로부터,  $Ag^+$ 의  $\pi$ -complexation을 이용한 흡착을 이용하여 n-부탄과 1-부텐의 분리하기 위해서는 423 K 이하의 온도에서 열처리를 수행하여야 함을 알 수 있었다. 또한, 공기 분위기에서 473 K의 온도로 열처리한 시료는 매우 세기가 강한 금속 상태의 Ag 피크를 확인할 수 있었으며, 이는 진공 분위기에서 열처리하는 것이 공기 분위기 하에서 열처리하는 것에 비하여 본 연구의 목적인 흡착제를 개발하는 것에 유리하다고 판단된다.

실험에 사용된 메조포러스 MCM-41 물질에 대하여 Fig. 3의 질소흡착 등온선으로부터 구한 표면적, 기공부피 및 기공크기를 Table 1에 나타내었다. MCM-41에 비해 표면적과 기공부피는 감소하는 경향을 보이지만 많은 양의  $AgNO_3$ 가 담지되었음에도 불구하고 여전히

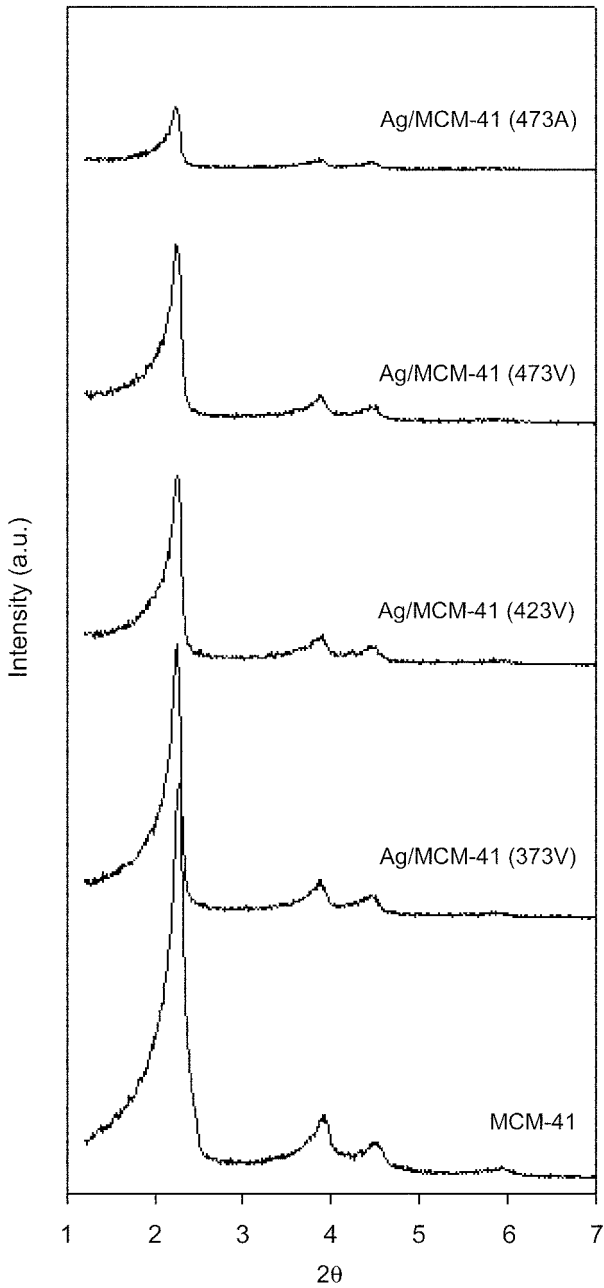


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for MCM-41 and Ag/MCM-41 adsorbents.

히 매우 큰 표면적과 기공크기를 유지하고 있다. 따라서, Ag/MCM-41 물질의 경우 기체분리를 위한 흡착제로서 사용이 가능하리라 판단된다. Ag/MCM-41을 진공하에서 373, 423 및 473 K의 열처리한 결과 온도에 무관하게 거의 유사한 표면적과 기공부피를 나타내었다. 또한, MCM-41 및 Ag/MCM-41의 기공크기분포를 Fig. 4에 나타내었다. AgNO<sub>3</sub>의 담지로 인해 미세하게 기공 크기가 변화하기는 하나, 모든 시료에서 약 2.7 nm의 평균 기공크기를 나타내었다.

정적흡착 실험에서 얻어진 결과를 적합하게 적용되는 등온 흡착식을 선정하고자 몇 가지 서로 다른 형태의 식들을 고려하였다. 여러 가지 등온 흡착식이 사용되고 있으나 많이 사용되고 있는 등온 흡착식에는 단층 흡착을 가정한 Langmuir isotherm과 압력이 증가

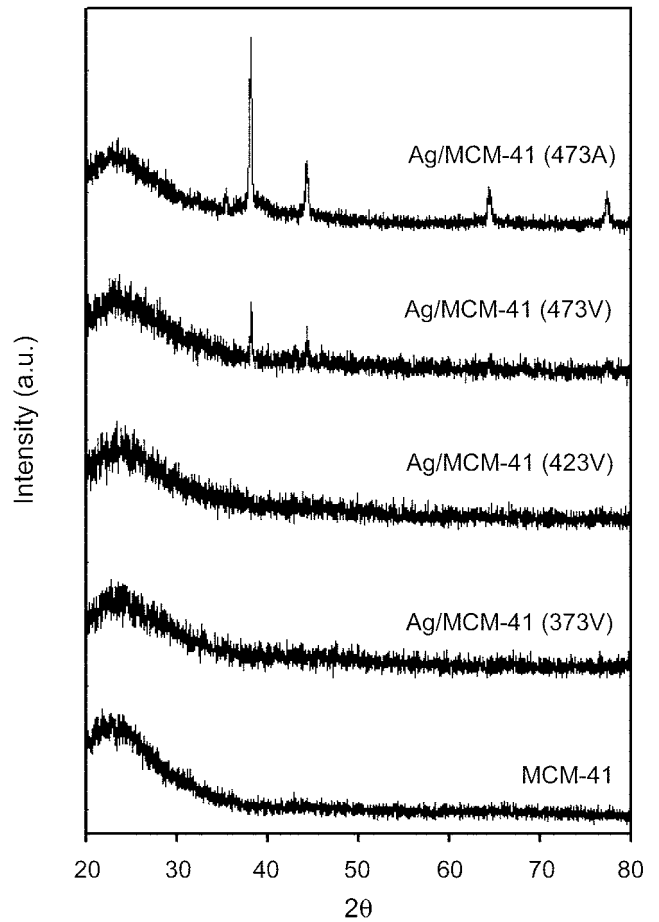


Fig. 2. High angle X-ray diffraction patterns for MCM-41 and Ag/MCM-41 adsorbents.

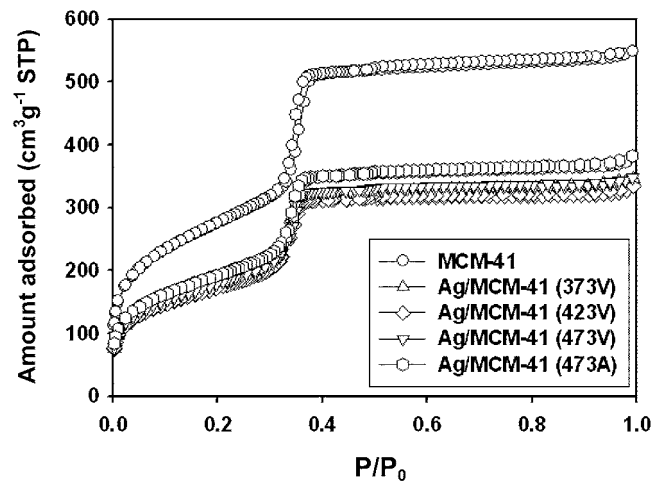


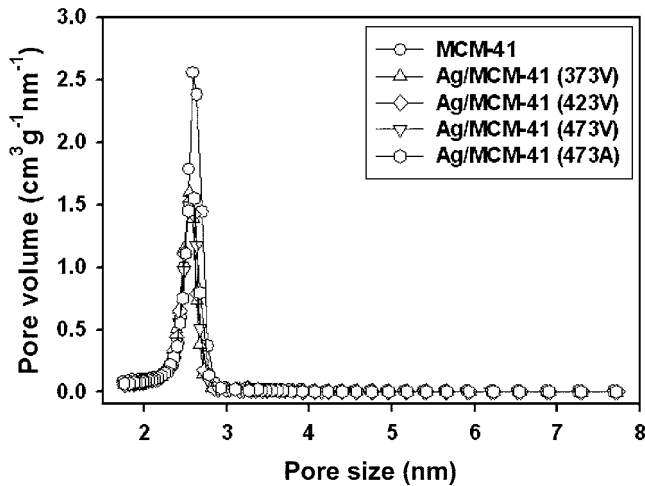
Fig. 3. N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherms for MCM-41 and Ag/MCM-41 adsorbents.

함에 따라 흡착량이 증가하는 지수형태로 표현한 Freundlich isotherm이다.

$$\text{Langmuir isotherm: } q = \frac{b \cdot q_{\text{max}} \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (1)$$

**Table 1. Physical properties of the adsorbents**

Adsorbents	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cc/g)	D <sub>p</sub> (nm)
MCM-41	949.6	0.85	2.60
Ag/MCM-41(100V)	639.3	0.54	2.55
Ag/MCM-41(150V)	623.7	0.52	2.56
Ag/MCM-41(200V)	629.2	0.54	2.57
Ag/MCM-41(200A)	700.0	0.59	2.58
Ag/13X	263.4	0.22	-



**Fig. 4. Pore size distribution curves for MCM-41 and Ag/MCM-41 adsorbents.**

$$\text{Freundlich isotherm: } q = k \cdot P^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

위 두 가지의 등온 흡착식 중에서 본 실험 데이터에 잘 적용한 식을 선택한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 것처럼 n-부탄 및 1-부텐의 등온 흡착 실험에서는 압력이 낮은 초기에는 급격히 흡착량이 증가하고 변곡점을 지난 후 서서히 증가하는 형태를 보이기 때문에 Langmuir isotherm을 적용할 경우 고압으로 갈수록 오차가 많이 발생한다. 이에 반해, Freundlich isotherm의 경우 실험 압력의 전체 범위에서 98% 이상의 정확도로 실험결과에 상당히 근접하는 모습을 보여준다. Table 2에 1-부텐 및 n-부탄의 흡착량, 600 Torr에서의 1-부텐과 n-부탄의 흡착량비, 정적 흡착 실험에서 구해진 흡

착상수 k와 n을 나타내었다.

Fig. 5에 상용흡착제인 13X(UOP사) 제올라이트에 Ag를 이온 교환하여 1-부텐 및 n-부탄의 흡착 실험 결과를 나타내었다. 1-부텐과 n-부탄의 흡착량은 각각 1.265 mmol/g과 1.901 mmol/g으로 나타났으며, 600 torr에서의 1-부텐과 n-부탄 흡착량의 비는 1.55를 보였다. 그러나 저압영역(50 Torr 이하)에서는 1-부텐과 n-부탄의 선택도가 매우 작은 값을 나타내었다. 은을 담지하지 않은 MCM-41의 경우 1-부텐의 흡착량이 3.986 mmol/g으로 AgX 보다는 높은 흡착량을 보였으나, n-부탄의 흡착량 또한 4.078 mmol/g로 많은 양의 흡착을 보여 1-부텐/n-부탄의 비가 1.02로 거의 같은 양이 흡착되었다. 따라서, MCM-41 자체의 경우 1-부텐의 흡착량은 많으나, 1-부텐과 n-부탄 분리를 위한 선택도가 문제가 된다. 그러나 MCM-41에 AgNO<sub>3</sub>를 함침하여 흡착실험을 수행한 결과, 열처리 온도 및 조건과는 무관하게 1-부텐의 흡착량은 증가하였으며, n-부탄의 흡착량은 감소하였다. 이러한 결과는 물리흡착에만 의존하는 n-부탄의 경우 AgNO<sub>3</sub>가 함침됨으로써 비표면적과 기공 부피가 감소하여 n-부탄의 흡착할 수 있는 흡착면적이 감소하는 반면, 1-부텐은 함침된 Ag<sup>+</sup> 이온과 p-complexation을 형성하기 때문에 AgNO<sub>3</sub>의 함침에 의한 비표면적의 감소에도 불구하고 많은 양의 흡착량을 나타내었다.

Fig. 5는 은을 함침시킨 후 진공하에서 373 K의 온도로 전처리한 경우에 흡착 결과를 보여주는데, 1-부텐과 n-부탄의 흡착량이 각각 7.234 mmol/g 및 1.973 mmol/g이고, 1-부텐/n-부탄의 비는 3.77로 매우 높은 값을 갖는다. 이는 위에 설명한 바와 같이 AgNO<sub>3</sub>의 함침에 의한 π-complexation에 의한 효과라 할 수 있다.

Ag<sup>+</sup> 이온의 온도에 따른 영향을 확인하기 위하여 전처리 온도를 변화시켜가며 흡착실험을 수행하였다. 전처리 온도가 증가함에 따라 1-부텐의 흡착량은 감소하였고, n-부탄의 흡착량은 증가해 최종적으로 1-부텐/n-부탄의 비는 감소하는 결과를 보였다. 이는 전처리 온도가 증가함에 따라 p-complexation할 수 있는 Ag<sup>+</sup> 이온이 Ag 금속으로 변화되기 때문으로 해석된다. Fig. 6은 Fig. 5의 각각의 흡착 결과로부터 압력에 따른 1-부텐/n-부탄 흡착 비율을 보여준다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 은이 담지된 13X 제올라이트의 경우 압력에 크게 변화하지 않고 약 1.6을 보여주었으며, 은이 담지되지 않은 MCM-41의 경우, 흡착 비율이 100 Torr에서 약 1.6이었다가, 압력이 증가함에 따라 1까지 감소하였다. 이에 비하여 은이 담지된 MCM-41 흡착제의 경우, 저압에서 매우 높은 선택도를 보여주었으며, 특히 진공하에서 373 K로 처리한 시료의 경우 100 Torr에서 13.7의 아주 높은 흡착 비율을 보여주었다.

**Table 2. Adsorption characteristics of the adsorbents**

Sample	n-butane			1-butene			C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ratio at 600 Torr
	k (mmol/gTorr) at 278 K	n at 298 K	q (mmol/g) at 600 Torr	k (mmol/gTorr) at 278 K	n at 298 K	q (mmol/g) at 600 Torr	
Ag/13X (373V)	0.3534	5.2029	1.265	0.6754	6.2696	1.901	1.55
MCM-41(373V)	0.0129	1.1205	4.078	0.0738	1.604	3.986	1.02
Ag/MCM-41(373V)	0.0015	0.8999	1.973	0.5520	2.5316	7.234	3.77
Ag/MCM-41(423V)	0.0017	1.2244	3.664	0.6530	2.7064	6.707	1.96
Ag/MCM-41(473V)	0.0338	1.4355	3.559	0.4501	2.5813	5.615	1.61
Ag/MCM-41(473A)	0.0075	1.0824	3.012	0.3002	2.3663	4.740	1.62

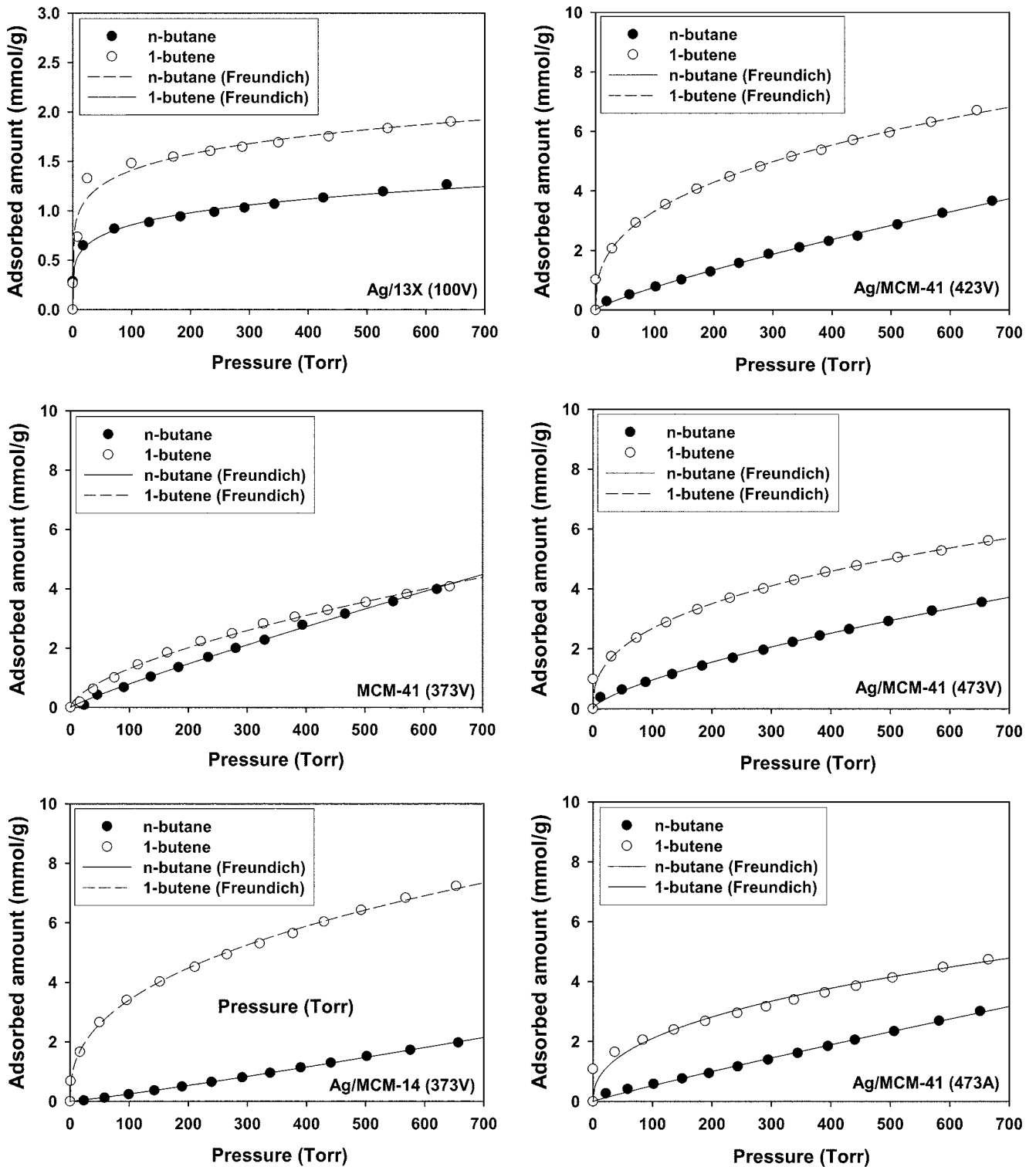


Fig. 5. 1-butene and n-butane adsorption equilibria on Ag/13X, MCM-41 and Ag/MCM-41 adsorbents.

#### 4. 결 론

1-부텐과 n-부탄의 분리를 위하여 메조포러스 실리케이트인 MCM-41을 지지체로 하여 AgNO<sub>3</sub>를 함침시켜 흡착제를 제조하였다. MCM-41 흡착제의 경우, 13X 제올라이트에 비하여 매우 높은 흡착량을 보여

주었으며, 은이 담지되었을 때, n-부탄의 흡착량은 감소하는 반면에 1-부텐의 흡착량은 증가함으로써 1-부텐과 n-부탄의 흡착 분리에 매우 좋은 성능을 갖음을 확인할 수 있었다. 또한, 진공 분위기에서 373 K로 열처리한 Ag/MCM-41의 경우 가장 높은 1-부텐/n-부탄 흡착비를 보였으며, 특히 저압에서 매우 높은 흡착비를 얻을 수 있었다.

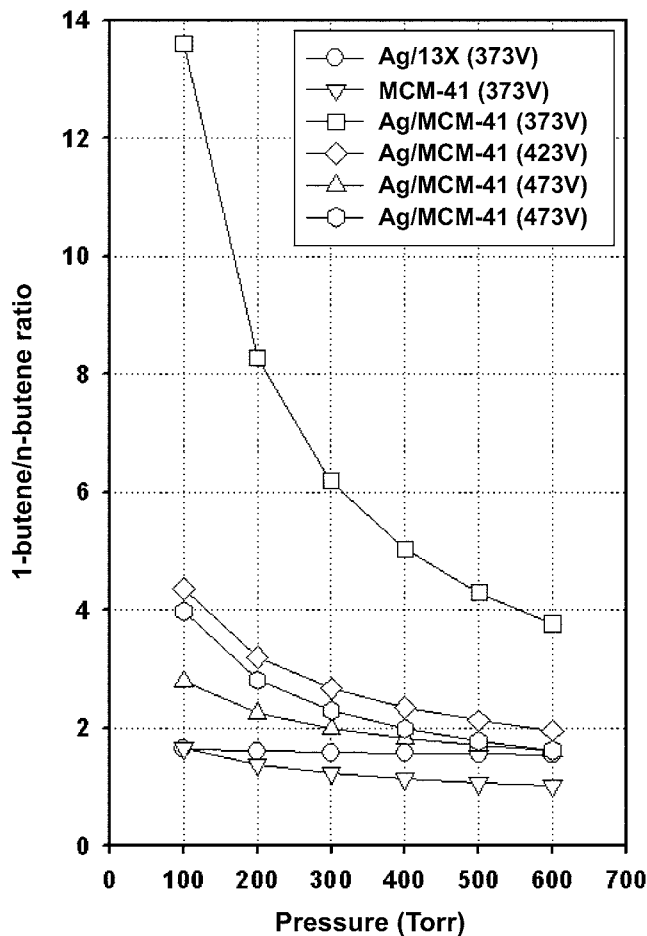


Fig. 6. The adsorption ratio of 1-butene/n-butane for Ag/13X, MCM-41 and Ag/MCM-41 adsorbents.

## 감사

본 연구는 에너지관리공단의 지원(2005-E-ID11-P-03-010-2005)을 받아 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Son, Y. R., Han, S. S., Park, J. H., Kim, J. N., Cho, S. H. and Lee, T. J., "Study on the Adsorption Characteristics of Ethane and Ethylene on Aluminosilica Based Sorbent," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(6), 749-755(2003).
- Padin, J. and Yang, R. T., "New Sorbents for Olefin/Paraffin Separations by Adsorption Via p-Complexation: Synthesis and Effects of Substrates," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 2607-2616(2000).
- Park, Y. K., Jeon, J. Y., Han, S. Y., Kim, J. R. and Lee, C. W., "Catalytic Cracking of Naphtha into Light Olefins," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(5), 549-557(2003).
- Eldrige, R. B., "Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(10), 2208-2212(1993).
- Bals, R. J., Vega, L. F. and Gubbins, K. E., "Modiling Now Adsorbents for Ethylene/Ethane Separations by Adsorption Via p-complexation," *Fluid Phase Equilib.*, **150-151**, 117-124(1998).
- Nyholm, R. S., "Proceedings of the Chemical Society," *Proc. Chem. Soc.*, 273-296(1961).
- Son, S. J., Choi, D. K., Kim, H. S., Kim, S. H., Kim, S. W. and Hwang, W. S., "Separation of Isoprene Compounds via  $\pi$ -Complexation in C<sub>5</sub> Mixtures," *HWAHAK KONGHAK*, **42**(4), 420-425(2004).
- Ho, W. S., Doyle, G., Savage, D. W. and Pruet, R. L., "Olefin Separations via Complexation with Cuprous Diketonate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(2), 334-337(1998).
- Yang, R. T., Padin, J. and Rege, S. U., "Selective Adsorption of Alkenes Using Supported Metal Compounds," U. S. Patent No. 6, 423, 881(2002).
- Yang, R. T. and Kikkinides, E. S., "New Sorbents for Olefin/Paraffin Separations by Adsorption via  $\pi$ -Complexation," *AICHE J.*, **41**(3), 509-517(1995).
- Wu, Z., Han, S. S., Cho, S. H., Kim, J. N. and Yang, R. T., "Modification of Resin-Type Adsorbents for Ethane/Ethylene Separation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(7), 2749-2756(1999).
- Padin, J. and Yang, R. T., "New Sorbents for Olefin/Paraffin Separations by Adsorption via p-Complexation: Synthesis and effects of Substrates," *Chem. Eng. Sci.*, **55**(14), 2607-2616(2000).
- Rege, S. U., Padin, J. and Yang, R. T., "Olefin/Paraffin Separations by Adsorption:  $\pi$ -complexation vs. Kinetic Separation," *AICHE J.*, **44**(4), 799-809(1998).
- Cho, S. H., Han, S. S., Kim, J. N., Choudary, N. V., Kumar, P. and Bhat, T. S. G., "Adsorbents, Method for the Preparation and Method for the Separation of Unsaturated Hydrocarbons for Gas Mixtures," U. S. Patent No. 6, 315, 816(2001).
- Choudary, N. U., Kumar, P., Bhat, T. S. G., Cho, S. H., Han, S. S. and Kim, J. N., "Adsorption of Light Hydrocarbon Gases on Alkene-Selective Adsorbent," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(11), 2728-2734(2002).
- Newalkar, B. L., Choudary, N. V., Kumar, P., Komarneni, S. and Bhat, T. S. G. Biz, S. and Occelli, M. L., "Exploring the Potential of Mesoporous Silica, SBA-15, as an Adsorbent of Light Hydrocarbon Separation," *Chem. Mater.*, **14**(1), 304-309(2002).
- Newalkar, B. L., Choudary, N. V., Turaga, U. T., Vijayalakshmi, R. P., Kumar, P., Komarneni, S. and Bhat, T. S. G., Biz, S. and Occelli, M. L., "Potential Adsorbent for Light Hydrocarbon Separation: Role of SBA-15 Framework Porosity," *Chem. Mater.*, **15**(7), 311-328(2003).