

이소프렌 정제를 위한 제올라이트 5A 흡착제 재생

전경진, 유계상,[†] 이창하,[‡] 안병성*

한국과학기술연구원 청정에너지센터
130-650 서울시 성북구 하월곡동 39-1번지

[†]서울과학기술대학교 화학공학과
139-743 서울시 노원구 공릉길 138

[‡]연세대학교 화공생명공학과
120-749 서울시 서대문구 성산로 262

(2010년 6월 30일 접수; 2010년 10월 2일 1차 수정본 접수; 2010년 10월 18일 2차 수정본 접수; 2010년 11월 24일 채택)

Regeneration of Zeolite 5A in the Adsorption Process for Isoprene Purification

Kyungjin Jeon, Kye Sang Yoo,[†] Chang-Ha Lee,[‡] and Byoung Sung Ahn*

Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 130-650, Korea

[†]Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
138 Gongreung-gil, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

[‡]Department of Chemical Engineering, Yonsei University,
262 Seongsan-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received for review June 30, 2010; 1st revision received October 2, 2010;
2nd revision received October 18, 2010; Accepted November 24, 2010)

요 약

이소프렌(isoprene)에 포함되어 있는 acetylene류의 불순물 중 2-butyne을 선택적으로 제거하기 위해 제올라이트를 흡착제로 사용한 흡착 및 탈착 특성을 연구하였다. 본 연구에서는 제올라이트 5A를 사용하여 흡착실험을 실시한 후, 흡착제를 재생하기 위한 탈착실험을 수행하여 2-butyne의 재흡착 성능을 확인하였다. 감압 및 고온의 질소 가스를 이용한 탈착실험에서 온도 영향과 탈착 시간에 따른 변화를 검토하고 재흡착실험을 실시하였으며 에너지 소비를 최소화하며 흡착성능을 유지할 수 있는 탈착조건을 확립하였다. 473 K, 16시간 탈착 및 액상흡착 반복실험을 10회 진행하여 흡착제의 재생가능성을 확인하였다.

주제어 : 제올라이트, 이소프렌, 흡착제, 탈착, 재생

Abstract : Adsorption process for the removal of acetylene, especially 2-butyne, from isoprene was studied with zeolite as an adsorbent. In this work, zeolite 5A was selected to investigate the effects of various regeneration conditions by repeated adsorption experiments. The effect of regeneration temperature and desorption pressure was investigated to identify the optimum regeneration conditions. Repeated adsorption and desorption experiments were carried out for 10 cycles to confirm the efficiency of regeneration process under temperature of 423 K and desorption time of 16 h.

Keywords : Zeolite, Isoprene, Adsorbent, Desorption, Regeneration

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bsahn@kist.re.kr

1. 서 론

최근 화학 및 화학공업의 경쟁력 제고가 세계 각국의 당면 과제로 대두되고 있는 상황에서 적극적인 자체기술 개발로 자국의 석유화학공업 경제성을 높여 경쟁력 있는 기술을 확보하기 위해 노력하고 있다. 국내의 석유화학산업 분야의 제품생산기술은 성숙되어 있으나 독자적인 기술은 부족한 실정이라서 석유화학선진국으로서의 위상이 크게 흔들리고 있으며, 기술의 부재로 인한 세계시장에서의 경쟁력이 하락되어 있다. 부존자원이 거의 없는 우리나라는 naphtha를 석유화학의 기초원료로 활용하고 있으나 이 때 필연적으로 부생되는 C₅유분의 활용은 미흡한 실정이다. 특히 C₅유분에 15% 정도 포함된, 가장 중요한 유효성분인 이소프렌의 분리 및 활용은 필수적이며, 이로부터 유도되는 제품을 가치로 환산한 경제적인 규모는 수조 원에 이르고 있다[1].

이소프렌은 합성천연고무로 불리는 polyisoprene의 단량체로서 세계적으로 100만 톤 정도가 생산 및 소비되고 있으며, 주 용도로는 polyisoprene, SIS block copolymer의 원료이다. 이소프렌을 중합공정에 적용하기 위해서는 최소 98%이상의 순도가 요구되며, 고순도의 이소프렌을 대용량으로 생산할 수 있는 기술은 고분자공업분야에 있어서 중요한 기술 중의 하나이다. 특히 이소프렌에는 미량의 아세틸렌류 불순물이 포함되어 있는데, 이는 중합과정에서 악영향을 미치므로 제거되어야 한다. 이러한 아세틸렌류를 제거하는 방법으로는 현재 2단계의 추출증류공정이 사용되고 있으며 많은 에너지와 함께 대규모 설비가 필요하다. 반면, 흡착원리를 이용한 흡착공정은 적절한 흡착제의 선택에 의해 적은 에너지와 투자비로 고순도 제품을 얻을 수 있다[1,2].

흡착공정의 흡착제로는 활성탄과 제올라이트 등이 보편적으로 사용되고 있다[3]. 제올라이트는 소재의 균일한 결정구조에서 오는 분자체 효과와 극성 분자에 대한 높은 선택성, 그리고 제올라이트 표면의 높은 친수성, 양이온 교환에 따른 세공크기 및 흡착세기의 변화를 줄 수 있어 흡착제로 널리 사용되고 있다. 제올라이트는 결정성, 다공성의 알루미늄실리케이트로 결정 내부에 발달된 통로와 동공이 있어, 선택적 흡착공정에 사용되고 있다. 본 연구에서는 C₅유분에서 1차 추출증류된 이소프렌(crude isoprene)에 포함되어 있는 아세틸렌류 불순물 중, 2-butyne을 선택적으로 흡착제거할 수 있는 흡착제의 사용 및 재생가능성을 확인하고자 하였다. 흡착실험에 사용된 제올라이트 5A(Z5A)를 감압 혹은 고온의 탈착가스를 사용하여 탈착실험을 실시하였으며, 이를 다시 재흡착실험에 사용함으로써 탈착 정도 및 재생 가능성을 확인하였다[4]. 재생효율(재흡착성능)을 높이기 위해서는 탈착 공급가스의 온도를 높이거나 감압 정도를 높여야 하며 이는 에너지 소비를 증가시키므로 적합한 탈착조건이 필요하다.

2. 실험

2.1. 흡착실험 및 분석방법

실험에 사용된 흡착제는 Aldrich사에서 제조된 제올라이트

Table 1. Physical properties of chemicals

Organic solvents	M.W (g/mol)	Density (g/ml)	B.P. (K)	Purity (%)	Manufacturer
Isoprene	68.12	0.685	307.22	99.0	Aldrich
2-butyne	54.09	0.696	300.20	99.9	Aldrich

Table 2. Physical properties of zeolite 5A

Absorbents	Surface area (m ² /g)	Total Pore Volume (cm ³ /g)
Fresh Z5A	434	0.238
Adsorbed Z5A	308	0.192
Desorbed Z5A	360	0.213

5A (Z5A)를 473 K의 진공 오븐에서 24시간 건조시켜 흡착실험에 사용하였다. 이소프렌은 Aldrich사에서 생산된, acetylene류가 포함되지 않은, 순도 99% 시약을 구입하여 사용하였고, 2-butyne 또한 Aldrich사에서 생산된 순도 99.9%의 시약을 사용하였다. 이소프렌과 2-butyne의 주요 물성은 Table 1과 같다. 이소프렌에 2-butyne이 5000 ppm이 되도록 시료를 제조하여 흡착실험에 사용하였다.

흡착실험은 액상 흡착방법으로 실시하였다. 이소프렌에 2-butyne이 들어있는 시험용액 10 g에 Z5A 2 g을 넣어 303 K를 유지한 항온수조에서 일정 시간, 수평진폭 80 rpm의 속도로 진탕시키면서 흡착실험을 실시하였다. 또한 동일한 조건에서 흡착실험을 3회 실시하여 실험오차를 최소화하였다. 시료 중 5 ml를 glass vial에 분취하고, 0.2 μl를 취해서 HP 6890 Series GC (Column: HP-AL/S)로 분석하였다. GC column은 453 K의 등온으로 유지하였고, 주입구 온도와 검출기 온도는 523 K로 유지하여 분석을 실시하였다.

흡착제의 비표면적 및 세공구조는 자동흡착장치(Bel Japan, Model BELSORP-mini II)를 사용하여, 액체질소 온도(77 K)에서 질소가스 흡탈착곡선으로부터 측정하였다. 또한 BET (Brunauer-Emmett-Teller)와 BJH(Barret-Joyner-Halenda)식을 이용하여 미세기공과 거대기공의 비표면적을 구하였다. 흡착실험 전(fresh Z5A), 흡착실험 후(adsorbed Z5A), 탈착실험 후(desorbed Z5A)의 흡착제 비표면적과 기공의 부피 변화는 Table 2와 같다. 또한 흡탈착 전후, 흡착제의 TGA 분석을 실시하여 흡착제에 흡착되어 있는 성분들의 탈착특성을 확인하고자 하였다.

2.2. 감압 탈착실험 및 재흡착

흡착실험을 실시한 후, 시료액에서 흡착제를 꺼내 탈착실험 장치로 옮겨 탈착실험을 실시하였다. 탈착실험장치는 Figure 1과 같이 구성하였다. 전열기(Pre-heater)와 탈착탑(Desorption bed)으로는 내경 0.6 cm, 높이 20 cm, stainless steel tube를 사용하였으며 전열기에는 raschig-ring을 충전하여 열전달이

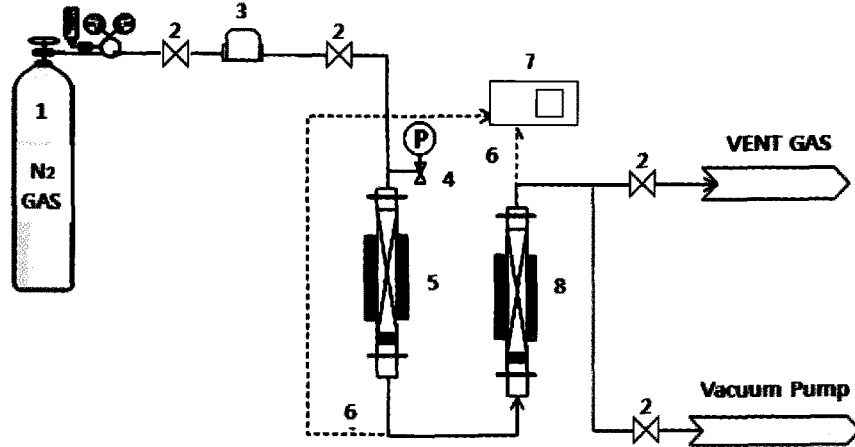


Figure 1. Schematic diagram of desorption experiment apparatus. (1. N₂ GAS Bombe, 2. Needle Valve, 3. Mass flow controller, 4. Pressure gauge, 5. Pre-Heater, 6. Thermocouple, 7. Temperature controller, 8. Desorption bed)

원활하게 되도록 하였다. 탈착탑의 상단과 하단에 각각 온도계 (thermocouple)를 설치하였고 외부 벽면의 온도를 측정하여 온도를 제어하였다. 감압탈착실험은 흡착실험을 마친 제올라이트 5A (adsorbed Z5A) 8 g 정도를 탈착탑에 넣은 후, -750 mmHg 감압조건에서 온도 및 탈착시간을 변화시키면서 실험을 실시하였다. 흡착제의 탈착정도와 재생능력을 확인하기 위해 탈착실험을 마친 제올라이트 5A(desorbed Z5A)를 재흡착실험에 사용하였다.

2.3. 고온 N₂ 가스를 사용한 탈착실험 및 재흡착

고온 N₂ 가스를 사용한 탈착실험 또한 Figure 1의 탈착실험 장치를 사용하였다. 정량(50 ml/min)의 N₂가스를 전열기에서 적정온도로 가열하여 탈착탑에 투입시켜 흡착제에 흡착되어 있는 이소프렌과 2-butylene이 탈착되도록 하였다. N₂ 가스의 온도가 제올라이트 5A의 탈착에 미치는 영향을 확인하기 위하여 다양한 온도(323, 373, 423, 473 K)에서 탈착실험을 수행하였다. 시간에 따른 영향을 살펴보기 위해 8 시간 내지 32 시간 동안 탈착실험을 실시하였다. 또한 탈착실험을 거친 흡착제를 사용하여 재흡착실험을 실시함으로써 흡착제의 재생능력을 확

인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 액상 흡착

흡착평형에 도달하기 전까지는 흡착량이 흡착시간에 따라 계속 변화하므로 적정 흡착실험시간을 결정하기 위해 시간에 따른 흡착량 변화를 확인하였다. 2-Butyne이 0.5%(5000 ppm) 포함된 이소프렌 10 g 에 제올라이트 5A 2 g을 넣어 303 K 에서 실시한 액상흡착실험에서 흡착시간에 따른 2-butylene의 흡착량(2-butylene 흡착량(mg)/흡착제(g))은 Figure 2와 같다. 이 그림에서 보면 실험시간에 따라서 지속적으로 흡착량이 늘어나는 것을 알 수 있으며, 36시간 만에 흡착평형에 도달하였다. 비교 흡착실험을 위하여 대부분의 연구자들은 실험시간을 24시간으로 하고 있으나, 연구자에 따라서는 2~72시간까지 다르게 사용하여 결과를 비교하고 있다[5-9]. 본 연구에서는 24시간 흡착실험을 실시한 후, 시료액 중 2-butylene의 농도변화를 측정하여 흡착량을 계산하였으며, 최초 흡착실험 결과 23.0 mg/g의 2-butylene 흡착량을 확인하였다. 흡착제 재생 확인을 위한 재사용실험에서 모든 흡착실험을 24시간 동안 실시하여 흡착량을 비교하였다.

3.2. 감압 탈착 및 재생

상기한 액상흡착(303 K, 0.5% 2-butylene 함유 이소프렌 시료액 사용, 24시간 흡착)을 마친 흡착제를 -750 mmHg 조건에서 감압 탈착실험을 수행하였다. 탈착에 영향을 미치는 주요 인자 인 온도와 탈착(감압)시간을 변화시켜 탈착실험을 실시하였다. 탈착시간별로 흡착제를 채워해 이것을 사용해 재흡착실험을 실시함으로써 탈착성능을 비교하였으며 결과는 Figure 3과 같다. 이 그림에 나타난 것과 같이, 감압탈착 시간에 따른 탈착 및 재흡착량 변화보다는 온도의 영향이 훨씬 큼을 알 수 있다. 323 K에서 3, 8, 12, 24시간 동안 감압탈착실험을 거친 흡착제의

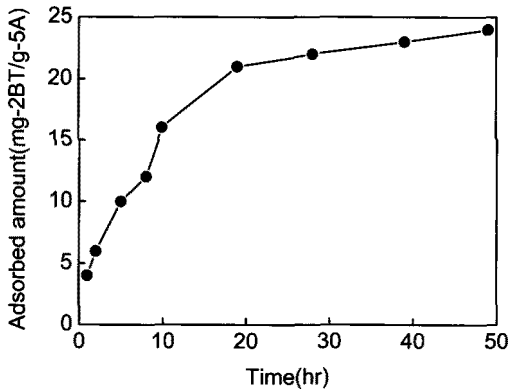


Figure 2. 2-butylene adsorption on zeolite 5A.

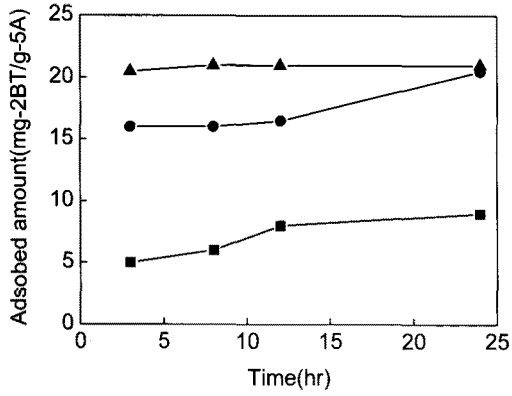


Figure 3. Effect of desorption temperature and time in vacuum-desorption process. (◆: 323K, ■: 373K, ▲: 423K)

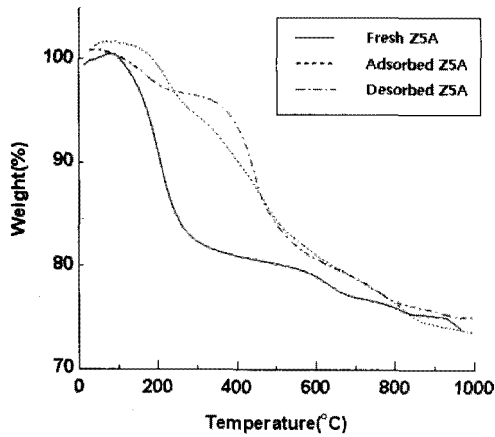


Figure 4. TGA curve of zeolite 5A.

재흡착량은 각각 5.4, 6.8, 8.3, 9.1 mg/g으로서 초기 흡착량인 23 mg/g의 50%에 미치지 못하고 있다. 또한 탈착시간을 늘려도 흡착제가 재생되지 않음을 알 수 있다. 탈착온도를 373 K로 높은 경우에는 탈착정도가 높아져 재흡착량이 15 mg/g까지

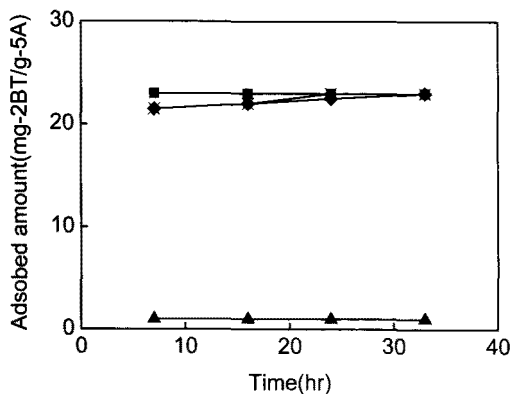


Figure 5. Effect of N₂ blowing temperature and time on desorption of 2-butylene. (▲: 323°C, ◆: 373°C, ■: 423°C, ×: 473°C)

향상되었으나 초기 흡착량의 65% 정도에 그치고 있으며, 감압탈착 시간을 24시간까지 늘려야 재흡착량이 20 mg/g에 도달하는 것을 알 수 있다. 탈착온도를 423 K까지 높이면 탈착시간이 3시간 정도에서도 재흡착량이 20 mg/g에 도달하는 것을 알 수 있다. 따라서 감압탈착 공정에서 탈착온도가 탈착의 주요인자이며 탈착온도가 423 K 이상이 되어야 함을 확인하였다.

흡착실험전의 흡착제 제올라이트 5A(fresh Z5A)와 303 K 항온수조에서 24시간 흡착실험을 마친 제올라이트 5A(Adsorbed Z5A), 그리고 감압탈착(323 K, 3시간)시킨 제올라이트 5A (Desorbed Z5A), 각각의 TGA는 Figure 4와 같다. TGA graph에서 보는 바와 같이 Adsorbed Z5A에는 573 ~773 K 범위에서 무게변화가 발생하며 이러한 현상은 Desorbed Z5A에서도 유사하게 나타나고 있다. 즉 Z5A에 흡착된 이소프렌 혹은 2-butylene은 물리적 흡착이 아닌 화학적으로 흡착되어 있거나 고분자를 형성하고 있을 것으로 예상된다. 각 흡착제의 비표면적과 기공 부피의 변화는 Table 2에 나타냈다.

3.3. 고온 N₂ 가스 탈착 및 재생

고온 N₂ 가스를 사용한 탈착실험에서도 액상흡착실험을 마친 제올라이트 5A를 사용하였다. 24시간 흡착실험을 마친 제올라이트 5A(Adsorbed Z5A)를 탈착탑에 장착하고 N₂ 가스를 50 ml/min로 공급하며 탈착실험을 수행하였다. 탈착탑에 공급되는 N₂ gas의 온도와 실험시간을 변화시키며 탈착정도를 측정하였다. 탈착정도는 탈착을 마친 제올라이트 5A(Desorbed Z5A)를 흡착실험에 다시 사용하여 2-butylene의 흡착제거량으로 표시하였다. 실험결과 흡착제 g당 2-butylene의 흡착제거량은 Figure 5 과 같이 계산되었다. Figure 5 결과에서 보는 바와 같이 323 K에서는 흡착제 기공 속의 수분이 완전히 제거되지 않아서 재흡착량이 매우 낮았다. 탈착정도(재흡착량)는 탈착온도에 영향을 받으며 탈착시간에는 크게 변화를 보이지 않고 있다. 또한 373 K이상에서는 감압탈착과 비교하여 재흡착량이 크게 증가하였음을 알 수 있다[10]. 즉 감압탈착보다는 탈착가스를 사용한 탈착이 효율적이며, 탈착온도는 423 K 이상이 되어야 함을 알 수 있다. 흡착공정 중에서 탈착 단계에서 에너지

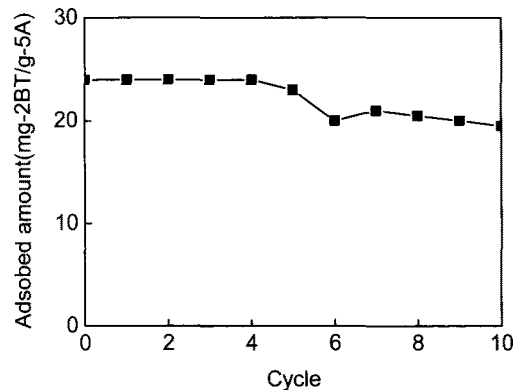


Figure 6. Recycle efficiency of 2-butylene adsorption and desorption of 5A.

소비가 많으므로 에너지를 가장 적게 소모하면서 최대의 재생률을 갖는 최적의 조건을 찾는 것이 가장 중요한데, 이소프렌 정제를 위해서는 탈착가스를 이용한 473 K 정도가 적합한 것으로 나타났다.

Figure 6은 N₂ 가스를 사용한 탈착(473 K, 16 시간)과 반복 재흡착실험 결과이다. 10회 반복실험에서 흡착성능이 새 흡착제 23 mg/g에서 재생흡착제 19 mg/g으로 약 20% 정도 저하되었으나, 반복 흡탈착이 가능함을 확인할 수 있다. 탈착조건을 523 K, 16시간 이상으로 높여주면 2-butylene의 흡착제거량을 21 mg/g까지 높일 수 있었으며, 10회 반복실험에서 흡착성능을 초기 흡착제거량의 87% 까지 회복할 수 있었다.

4. 결 론

이소프렌에서 2-butylene을 선택적으로 흡착제거하기 위해 제올라이트 5A(Z5A)를 흡착제로 사용하였으며 흡착 및 탈착실험을 통해 제올라이트 5A의 재생방법을 확인하고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 제올라이트 5A에 흡착된 이소프렌 및 2-butylene을 탈착시키기 위해서는 473 K 이상의 탈착온도가 필요하며 감압탈착보다는 질소 등의 탈착가스를 사용하는 것이 효율적이다.
- 2) N₂ 탈착가스를 사용하였을 때, 탈착시간은 423 K에서는 24 시간, 473 K에서 8시간 정도가 필요하며 재흡착실험을 통해 99% 이상 재생 가능함을 확인하였다.
- 3) 10회 반복 흡탈착실험 결과, 제올라이트 5A를 사용하여 이소프렌에서 2-butylene을 선택적으로 제거할 수 있으며 흡착제거량은 약 23 mg/g-흡착제로서 공업적 사용이 가능하다.

참고문헌

1. Gyorgy, O., and Lovat, V. C. R., "The Diffusion and Sorption of Acetylene in Various Zeolites," *Appl. Catal. A*, **223**, 57-64 (2002).
2. Katie, A. C., Antek, G. W., and Adam, J. M., "Liquid Phase Adsorption by Microporous Coordination Polymers: Removal of Organosulfur Compounds," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6938-6939 (2008).
3. Chue, K. T., Kim, J. N., Yoo, Y. J., Cho, S. H., and Yang, R. T., "Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 591-598 (1995).
4. Kim, Y. C., Yeo, Y. K., Lee, H. U., and Song, H. K., "Simulation of PSA Process for CO₂ Recovery from Flue Gas," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(4), 562-570 (1998).
5. Bowman, B. T., and Sans, W. W., "Adsorption of Parathion, Fenitrothion, Methyl Parathion, Aminoparathion and Paraoxon by Na⁺, Ca²⁺, and Fe³⁺ Montmorillonite Suspensions," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**, 514 (1977).
6. Hu, J. Y., Aizawa, T., Ookubo, Y., Morita, T., and Magara, Y., "Adsorptive Characteristics of Ionogenic Aromatic Pesticides in Water on Powdered Activated Carbon," *Water Res.*, **32**(9), 2593 (1998).
7. Cheah, U. B., Kirkwood, R. C., and Lum, K. Y., "Adsorption, Desorption and Mobility of Four Commonly Used Pesticides in Malaysian Agricultural Soils," *Pestic. Sci.*, **50**, 53 (1997).
8. Niwas, R., Gupta, U., Khan, A. A., and Varshney, K. G., "The Adsorption of Phosphamidon on the Surface of Styrene Supported Zirconium (IV) Tungstophosphate: a Thermodynamic Study," *Colloid Surface A*, **164**, 115 (2000).
9. Kam, S. K., Kim, K. S., Ahn, B. J., and Lee, M. G., "Adsorption and Desorption of Triadimefon by Natural and Synthetic Zeolites," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(2), 265-273 (2002).
10. Shim, J. W., and Moon, S. H., "Adsorption/Desorption of CO₂ on Activated Carbon Fibers Using Electric Swing Adsorption," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(3), 432-437 (2005).