

중량식흡착 거동에 기초한 Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 프로필렌/프로페인 분리 거동 예측 연구

황 주 연 · 민 혜 현 · 박 유 인* · 장 중 산* · 박 용 기* · 조 철 희 · 한 문 희[†]

충남대학교 에너지과학기술대학원 에너지과학기술학과, *국가과학기술연구회 CCP융합연구단
(2018년 12월 28일 접수, 2018년 12월 31일 수정, 2018년 12월 31일 채택)

Prediction of Propylene/Propane Separation Behavior of Na-type Faujasite Zeolite Membrane by Using Gravimetric Adsorption

Juyeon Hwang, Hae-Hyun Min, You-In Park*, Jong-San Chang*, Yong-Ki Park*, Churl-Hee Cho, and Moon-Hee Han[†]

Department of Energy Science and Technology, Graduate School of Energy Science and Technology (GEST),
Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

*Center for Convergent Chemical Process, National Research Council of Science & Technology, 141 Gajeong-ro,
Yuseong-gu, Daejeon 34114, Republic of Korea

(Received December 28, 2018, Revised December 31, 2018, Accepted December 31, 2018)

요약: 본 연구에서는 Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 프로필렌/프로페인 분리 거동을 예측하기 위하여 제올라이트 13X 입자의 프로필렌 및 프로페인 단일기체에 대한 중량식흡착 거동을 관찰하고자 하였다. 제올라이트 13X 입자의 프로필렌 및 프로페인에 대한 중량식흡착 거동은 자성부유평형저울(MSB)을 이용하여 323, 343, 363 K의 온도와 0.02-1 bar의 압력 범위에서 0.1 bar씩 증가시키면서 측정되었다. 그 결과, 온도가 증가할수록 프로필렌 및 프로페인의 흡착량은 감소하였으며, 프로필렌/프로페인의 흡착 선택도는 증가하였다. 또한 흡착 온도가 증가함에 따라 프로필렌과 프로페인의 확산계수는 증가하여 아레니우스 식을 따랐고, 프로필렌/프로페인 확산 선택도는 323 K에서 0.9753으로 최대값을 가졌다. 흡착 특성을 통해 분리막의 투과선택도를 계산하였고, Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 단일 기체 투과 특성과 비교하였다. 그 결과 계산된 투과선택도와 측정된 투과선택도가 모두 323 K에서 최대값을 갖는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 중량식 흡착법으로 예측된 분리막의 프로필렌/프로페인 분리거동 예측이 합리적이며 또한 표면확산에 기반한 프로필렌/프로페인 분리용 제올라이트 분리막의 분리성능예측에 적용될 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract: In this study, propylene/propane separation behavior of Na-type faujasite zeolite membranes is predicted by observing gravimetric adsorptions of propylene and propane on zeolite 13X. The gravimetric adsorptions were measured by using a magnetic suspension balance (MSB) at temperatures of 323, 343, 363 K and a pressure range of 0.02-1 bar. The pressure was increased at 0.1 bar intervals. As adsorption temperature increased, adsorptions of propylene and propane decreased and propylene/propane adsorption selectivity increased. Also, the diffusion coefficients of propylene and propane were increased as the adsorption temperature increased, following the Arrhenius equation. The maximum propylene/propane diffusion selectivity was 0.9753 at 323 K. The perm-selectivity was calculated from the adsorption data of zeolite 13X and compared with the perm-selectivity measured in the single gas permeation experiment for the Na-type faujasite zeolite membrane. The maximum values for the calculated and measured perm-selectivities were observed at a temperature of 323 K. It could be concluded that the prediction of propylene/propane separation of surface diffusion-based membrane by using gravimetric adsorption data is reasonable. Therefore, it is expected that this prediction method can be applied to the screening of adsorption-based microporous membrane for propylene/propane separation.

Keywords: gravimetric adsorption, zeolite 13X, propylene/propane separation, perm-selectivity, diffusivity

[†]Corresponding author(e-mail: mhhan@cnu.ac.kr, <http://orcid.org/orcid/0000-0002-5451-0888>)

1. 서 론

프로필렌은 자동차 제작에 사용되는 폴리프로필렌(polypropylene)과 화장품 및 의약품 제조에 사용되는 산화 프로필렌(propylene oxide)의 원료로 이용되고 있으며, 석유화학분야 컨설팅 회사인 Nexant에 따르면 2027년까지 프로필렌의 수요가 점차 증가한다고 발표했다[1]. 프로필렌은 탄소수가 12개 이하의 탄소수를 가지는 경질나프타로부터 제조되고 있는데, C3 스플리터에 의한 프로페인과 분리기가 매우 중요하다. 일반적으로 프로필렌은 나프타분해공정(NCC, Naphtha Cracking Center)으로 생산되고 있는데, 이 공정은 나프타를 800°C 이상의 고온의 열분해를 거쳐 -30°C의 저온 및 압축 증류로 분리하는 과정으로 이루어져 있으며, 220-260단 이상의 증류단을 사용하는 에너지 다소비 공정이다. 따라서 기존 공정과 비교하여 에너지 및 효율이 우수한 새로운 분리 기술 개발이 필요하다. 이에 주목 받고 있는 분리 기술로는 분리막을 이용한 분리 기술이 있으며, 현재 많은 연구가 진행 중에 있다. 분리막을 이용한 분리 기술은 설치 면적이 넓지 않으며, 연속적인 운전이 가능하고 공정 단계가 간단하여 운전이 용이하다. 또한 분리막 공정을 위한 화학적 상(phase)변화 없이 운전이 가능하여 추가적인 에너지 소비가 요구되지 않는 장점이 있다[2-6].

지금까지 연구된 프로필렌/프로페인 분리용 분리막은 분리막 소재에 따라 분류할 수 있는데, 대표적으로 유리질 고분자(polymer) 분리막, 제올라이트(zeolite), 실리카 등의 무기질 분리막 등이 있다. 고분자 분리막은 PPO계와 6FDA 폴리이미드계 등이 잘 알려져 있으며 선택도는 약 50 이상으로 뛰어나지만 투과율이 수십 barrer 수준으로 낮고 고분자의 가소화(plasticization)로 인해 장기 안정성 확보가 어렵다[6-9]. 반면 제올라이트, 실리카, CMS 등의 무기질 분리막은 가소화 현상이 이루어지지 않고 열적 및 화학적으로 안정하여 장기 안정성을 확보할 수 있는 장점이 있다. 특히 제올라이트 분리막은 특정 물질과의 흡착성질과 마이크로기공에 의한 분자체가름 특성으로 인하여 높은 선택도 및 투과도를 기대할 수 있다.

그중에서도 다공성 지지체에 합성된 Faujasite 제올라이트 분리막은 CO₂/N₂, CO₂/CH₄, C₄-C₇ 하이드로카본, benzene/cyclohexane, 1,3-propanediol/glycerol, methanol/

methyl tert-butyl ether, H₂O/Ethanol 등의 혼합물질을 분리용으로 적용 가능한 소재로 알려져 있다[10-16]. Na형 Faujasite 제올라이트 중 하나인 제올라이트 13X는 Si/Al 몰비가 1.5 이하이며, 7.4 Å의 비교적 큰 세공을 가지고 있어, 운동 분자 크기(kinetic diameter)가 작은 경질 탄화수소(hydrocarbon)인 프로필렌 및 프로페인(4.0, 4.3 Å)에 대하여 투과가 용이한 장점이 있다[18,19]. 하지만 Na형 Faujasite 제올라이트 분리막을 이용한 프로필렌/프로페인 분리성능에 대한 연구는 몇몇 연구진에 의해서만 보고되었다. 최근, I. G. Giannakopoulos 등[17]은 다공성 α-알루미나 지지체 표면에 약 20 μm 두께의 Na형 Faujasite 제올라이트 분리막을 제조한 후 프로필렌/프로페인(55 kPa/46 kPa)의 혼합기체를 이용하여 308-423 K까지 분리한 결과, 373 K에서 13.7의 선택도와 0.39 mmol/m²·s의 프로필렌 투과량을 보였으며 고분자 분리막과 비교했을 때 낮은 분리 성능을 나타내었다. 이렇듯 Na형 Faujasite 제올라이트 분리막은 프로필렌/프로페인 분리용으로 적용 가능성이 있는 소재임에도 불구하고, 그에 대한 분리성능 및 최적화에 대한 연구가 부족하다.

반면, 제올라이트 분리막을 통한 기체 분리는 흡착과 확산을 기반으로 이루어지기 때문에, Na형 Faujasite 제올라이트 입자의 흡착 및 확산 거동에 대한 연구는 Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 분리성능을 최적화하는데 중요한 정보를 제공한다. Table 1은 Na형 Faujasite 제올라이트인 사용 입자를 이용한 흡착 및 확산에 대한 연구에 대한 결과를 나타내었다. 제올라이트 13X의 프로필렌 및 프로페인의 흡착에 대한 연구는 흡착 등온식의 종류에 따라 보고되고 있다. S. Divekar 등[19]은 Zeochem에서 제조한 상업용 제올라이트 13X 펠렛을 이용하여 중량식 마이크로 저울로 298 K-423 K의 온도영역에서 프로필렌 및 프로페인의 흡착 거동에 대한 연구를 보고하였다. 다성분 혼합물의 흡착을 예측하기 위한 IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory)을 기반으로 펠렛 형태의 상업용 제올라이트 13X (Z10-04)의 프로페인에 대한 프로필렌의 이원 흡착 선택도를 구하였으며, 298 K, 500 kPa에서 28.6을 가진다고 보고하였다. F. A. Da Silva 등[20]은 CECA에서 제조한 펠렛 형태의 상업용 13X를 이용하여 제올라이트 마이크로 저울 장비로 측정된 흡착량을 통해 대입한 Toth 흡착 등온선으로 프로필렌과 프로페인의 흡착 거동을 설명하였다. 한편 제올라이트 13X의 확산 거동에 대한 연

Table 1. A Summary Review of the Literatures for Adsorptions and Diffusion of Propylene and Propane on 13X Zeolite Particles

	Zeolite	Temperature (K)	Method	Selectivity or Self-diffusivity	Ref.
Adsorption	zeolite 13X (Zeochem)	298	IAST	28.6 (5 bar)	[19]
	zeolite 13X (CECA)	298-480	Toth	about 10	[20]
Diffusivity	NaX (1.9 μm)	-	NMR	C ₃ H ₆ : 4 × 10 ⁻⁷ cm ² /sec	[25]
	NaX (2 molecules/unit cell)	373	Molecular dynamics	C ₃ H ₆ : 9.1 × 10 ⁻⁵ cm ² /sec C ₃ H ₈ : 7.5 × 10 ⁻⁵ cm ² /sec	[26]

구는 여러 가지 기술을 통해 보고되어 왔다. J. Karger 등[21-25]은 시간에 따른 분자들의 자성적 움직임을 관측하는 NMR 방법을 이용하여 13X에 대한 프로페인의 자기 확산계수(self-diffusivity)를 측정하였으며, 1.9 μm의 지름을 가지는 13X에 대하여 4 × 10⁻⁷ cm²/sec를 가진다고 보고하였다. M. A. Granato 등[26]은 분자들 사이에 특정한 힘을 가하였을 때 이를 뉴턴의 운동방정식으로 수치 해석하는 Molecular dynamics 방법을 이용한 제올라이트 13X의 프로필렌 및 프로페인의 자기 확산계수(self-diffusivity)를 측정하였으며, 2 molecules/unit cell를 가지는 Faujasite 제올라이트에 대하여 373 K에서 각각 9.1 × 10⁻⁵ cm²/sec와 7.5 × 10⁻⁵ cm²/sec를 가진다고 보고하였다.

하지만 위와 같은 보고들이 있음에도 불구하고 Na형 Faujasite 제올라이트 입자의 흡착 거동으로부터 분리막의 분리 성능을 예측하는 신뢰할 수 있는 연계성을 가지는 연구는 부족하다. 따라서 본 연구에서는 프로필렌과 프로페인의 중량식흡착에 기초한 제올라이트 13X 입자의 흡착 및 확산 거동에 대하여 비교하였으며, Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 프로필렌/프로페인의 최적의 분리성능을 예측하고자 하였다. 또한 제올라이트 13X 입자의 흡착 및 확산 거동에 대한 결과와 보고된 Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 프로필렌/프로페인의 분리성능을 비교함으로써 제올라이트 13X 입자의 중량식흡착 거동이 Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 프로필렌/프로페인의 최적의 분리성능에 어떠한 영향을 미치며 제올라이트 13X의 입자로서의 분리성능 비교가 신뢰성을 가지는 지 확인하고자 하였다.

2. 이 론

2.1. 흡착 선택도

흡착 선택도(Adsorption selectivity)는 특정 압력에서

의 제올라이트 13X에 흡착된 프로필렌의 양(mg/g)과 프로페인 흡착량(mg/g)의 비로 식 (1)로써 정의된다.

$$Adsorption\ selectivity = \frac{Uptake_{propylene}}{Uptake_{propane}} \quad (1)$$

여기에서 Uptake, propane은 제올라이트 13X에 프로페인을 흡착시킨 단위질량당 흡착량(mg/g)이며, Uptake, propylene은 제올라이트 13X에 프로필렌을 흡착시킨 단위질량당 흡착량(mg/g)이다.

2.2. 확산 계수

확산(diffusion)이란 물질이 분자의 불규칙한 운동에 의해 이동하는 현상이다. 이때 확산 계수는 확산이 일어난 정도로 정의할 수 있다. 제올라이트 13X의 확산에 대한 가정은 다음과 같다[27-30].

i) 열전달은 흡착 속도에 비해 충분히 빠르다고 가정하므로 입자를 통한 온도 구배와 입자 및 주변 유체 사이의 온도 구배는 무시할 수 있다.

ii) 대부분의 입자 모양에서 동등한 구체로서의 표현은 허용 가능한 근사 값이다.

따라서 확산은 Fick의 제2법칙으로부터 유도된 구좌표 확산 방정식으로 설명될 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 D \frac{\partial C}{\partial r}) \quad (2)$$

식 (2)가 일정한 값을 가지는 상수라면 다음과 같이 간단한 식으로 표현될 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D (\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2\partial C}{r \partial r}) \quad (3)$$

여기서 D 는 결정 내 확산계수이고, C 는 흡착 농도이며 r 은 입자의 반지름이다. 제올라이트 13X에 의한 uptake가 제올라이트 13X와 흡착된 프로필렌이나 프로페인의 총량에 비해 작으면 주변 제올라이트 13X의 농도는 초기 단계 변화에 따라 본질적으로 일정하게 유지된다. 적절한 초기 및 경계 조건은 다음과 같다.

$$C(r,0) = C'_0, C(r,t) = C_0, \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$$

이 경계 조건을 바탕으로 식 (3)을 식 (4)로 나타낼 수 있다. 식 (4)은 초기에 제올라이트 13X 내부에 프로필렌 및 프로페인이 없는 조건에서 시간이 흐름에 따라 제올라이트 13X의 세공 내에 프로필렌 및 프로페인의 흡착된 양(g)이 증가하는 형태를 나타낸다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r^2}\right) \quad (4)$$

여기서 M_t 는 임의의 시간 t (sec)에 대하여 흡착된 프로필렌이나 프로페인의 양(g)이며, M_∞ 는 제올라이트 13X 내부에 프로필렌이나 프로페인이 포화되어 흡착 평형 상태(equilibrium state)가 되었을 때의 프로필렌이나 프로페인의 누적된 양(g)을 말한다.

만약 흡착 시간이 짧다면,

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (5)$$

흡착 시간이 길다면,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\pi^2 Dt/r^2} \quad (6)$$

으로 나타낼 수 있다. 제올라이트는 흡착 시간이 짧으므로 식 (5)를 이용하여 확산 계수를 계산하였다.

2.3. 투과 거동

제올라이트 13X의 프로필렌/프로페인의 기체 투과 거동을 예측하기 위해 투과량과 투과선택도를 계산하였다. 투과량(flux J , cc/m² · min)은 분리막을 투과하는 기체의 속도를 의미하며, 분리막 층을 투과하는 기체의

확산 속도와 농도 차의 곱으로 식 (7)처럼 정의된다.

$$J = D \times \frac{\Delta V \cdot \rho}{l} \quad (7)$$

여기서 D 는 제올라이트 13X 입자를 통과하는 기체의 확산 계수(cm²/sec), ΔV 는 제올라이트 13X 입자 외부에서의 기체의 부피(cc)와 제올라이트 13X 입자 세공 내 표면에서의 기체의 부피(cc)의 차이이다. ρ 는 제올라이트 13X의 밀도(g/cm³)이며, l 은 기체가 통과하는 제올라이트 13X 입자의 두께(μ m)를 나타낸다.

단일기체에 대한 투과선택도(perm-selectivity) Π 는 분리막을 투과하는 기체 중 해당 기체의 상대적인 속도를 의미하며, 프로필렌/프로페인의 흡착 선택도와 확산 선택도의 곱으로 식 (8)로써 정의된다.

$$\Pi = \frac{P_{propylene}}{P_{propane}} = \frac{S_{propylene}}{S_{propane}} \times \frac{D_{propylene}}{D_{propane}} \quad (8)$$

여기서 특정 온도 및 압력에서의 $P_{propylene}$ 는 프로필렌의 투과도, $P_{propane}$ 는 프로페인의 투과도를 나타낸다. $S_{propylene}$ 는 프로필렌의 흡착 선택도, $S_{propane}$ 는 프로페인의 흡착 선택도, $D_{propylene}$ 는 프로필렌의 확산계수(cm²/sec), $D_{propane}$ 는 프로페인의 확산계수(cm²/sec)이다.

3. 실험

3.1. 특성 평가

실험에 사용된 제올라이트는 분말형태의 상용 제올라이트 13X (Sigma Aldrich, USA)이었다. 제올라이트 13X의 입자 형상은 주사전자현미경(SEM, JSM-7000F, JEOL) 분석을 통하여 관찰하였으며, 입도 분포를 확인하기 위해 동적 광산란(Dynamic Laser scattering, Nanotracc wave) 분석을 진행하였다. 제올라이트 13X의 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절(X-ray diffraction, X-Pert Pro, Netherlands) 분석을 진행하였으며, 2θ 는 5-60° 범위에서 분석하였다. 단일 기체 흡착 거동 실험에 있어, 기체 흡착량에 대하여 가장 중요한 영향을 끼치는 제올라이트 13X의 비표면적을 확인하기 위해 비표면적분석기(BET, BELSORP-maxII, BEL Japan Inc) 분석을 진행하였다. 측정 전 제올라이트 13X의 세공 내에 존재하는 불순물을 제거하기 위해 673 K에서 12

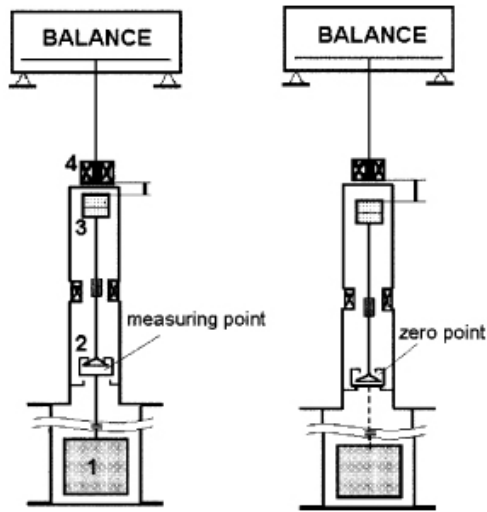


Fig. 1. Schematic representation of the MSB used for propylene and propane adsorptions[32].

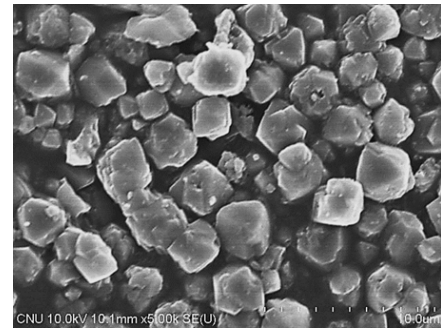
시간 이상 열처리한 후, 77 K에서 질소 흡착실험을 진행하였으며 BET plot을 통해 비표면적을 산출할 수 있었다.

3.2. 흡착 실험

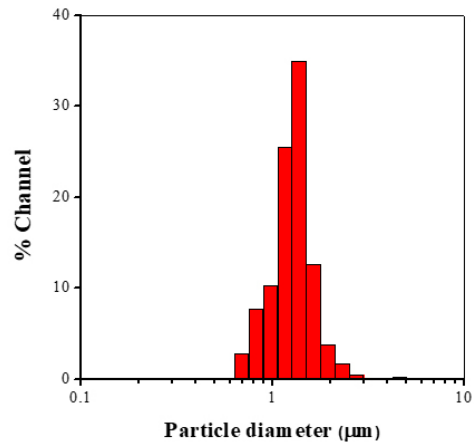
제올라이트 13X의 프로필렌과 프로페인 단일기체에 대한 확산계수 특성을 확인하기 위해 확산계수 측정에 앞서서 제올라이트 13X의 온도 및 압력에 따른 무게 변화특성을 자성 부유 평형 저울(Magnetic Suspension Balance, RUBOTHERM, Germany) 장치를 이용하여 확인하였다. Fig. 1에 MSB 장치의 모식도를 나타내었다. 먼저, 0.16 g의 제올라이트 13X 분말을 MSB 추에 걸린 용기에 넣고 0.02 bar의 진공 조건 하에 673 K에서 12시간 동안 열처리 하여 세공 내에 존재하는 수분 및 불순물을 제거하였다. 흡착 실험을 위해 사용된 기체는 프로페인(C₃H₈, 99.99%)과 프로필렌(C₃H₆, 99.99%)이었으며, 323, 343, 363 K 온도와 0.02-1 bar 압력범위에서 측정하였다. 압력은 0.1 bar씩 증가시켰으며, 각각의 설정 압력에서 흡착평형상태(equilibrium state)를 유지할 때 증가시켰다.

4. 결과 및 고찰

제올라이트 13X의 중량식 흡착 거동 관찰에 앞서 사용할 제올라이트 13X 분체의 특성을 파악하였다. Fig. 2(a)와 (b)는 제올라이트 13X 분체의 주사전자현미경



(a)



(b)

Fig. 2. (a) SEM image and (b) DLS analysis graph of zeolite 13X.

사진과 동적 광산란 분석(DLS) 그래프이다. 주사전자현미경 사진에서 제올라이트 13X는 약 2 μm 크기이며, 정팔면체 구조를 갖는 것을 확인하였다. 제올라이트 13X의 입자 크기를 정확히 확인하기 위하여 동적 광산란 분석(DLS)을 실시하였으며, 그 결과 제올라이트 13X의 평균 입자 크기는 약 1.81 μm이고 입자 크기 범위는 0.9-2 μm이었다. Fig. 3(a)는 X-선 회절(X-ray diffraction) 분석으로부터 제올라이트 13X의 결정 구조를 확인하였으며, 그 결과 2θ 값이 6.12, 9.98, 11.72, 15.42, 23.28, 26.64, 30.92에서 NaX의 주 피크가 관찰되었다. Fig. 3(b)는 제올라이트 13X의 질소 흡착 및 탈착 등온선을 나타낸 그래프이며, BET식에 의해서 비표면적 값과 기공부피를 계산하였다. 그 결과 비표면적은 606.47 m²/g을 가지며, 총 기공 부피는 108.44 cm³/g이다. 또한 제올라이트 13X는 미세 기공 및 중간 기공을 동시에 가지는 비표면적이 비교적 큰 물질임을 알 수 있다.

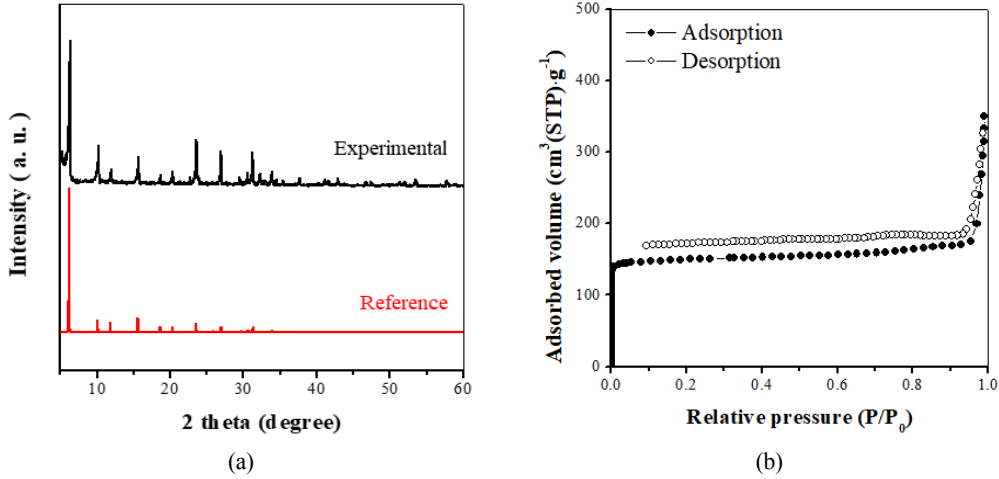


Fig. 3. (a) X-ray diffraction pattern and (b) BET nitrogen adsorption-desorption isotherms of zeolite 13X.

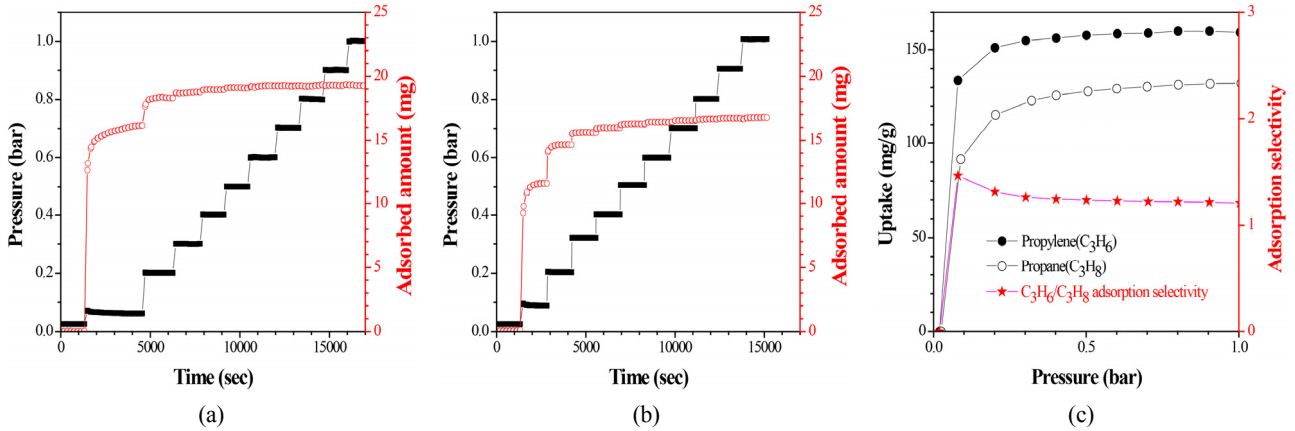


Fig. 4. Transient adsorptions of (a) propylene and (b) propane and (c) the calculated propylene/propane adsorption selectivities on zeolite 13X at 323 K.

Figs. 4-6은 323, 343, 363 K의 온도와 0.02-1 bar의 압력 범위에서 측정된 프로필렌 및 프로페인의 흡착량과 프로필렌/프로페인 흡착 선택도를 나타낸 그래프이다. Fig. 4(a)는 323 K에서 프로필렌에 대한 흡착량을 나타낸 그래프이다. 프로필렌에 대한 압력을 진공상태에서 0.1 bar로 증가시켰을 때 약 17 mg로 흡착량이 급격하게 증가하였으며, 0.5 bar에서 약 20 mg 흡착하여 1 bar까지 포화상태를 나타내었다. Fig. 4(b)에 323 K에서 프로페인에 대한 흡착량을 나타내었다. 프로페인에 대한 압력이 진공상태에서 0.1 bar로 증가시켰을 때, 약 12 mg이 흡착되었으며, 0.5-1 bar에서 약 17 mg으로 포화되었다. 323 K에서 압력별 프로필렌 및 프로페인의 단위 질량당 흡착량(mg/g)으로부터 계산된 프로필렌

/프로페인 흡착 선택도를 Fig. 4(c)에 나타내었다. 0.1 bar에서 흡착 선택도는 1.5로 가장 높았으며, 0.5-1 bar의 압력범위에서 약 1.2의 흡착 선택도를 나타내었다. Fig. 5(a)-(c)에 343 K에서 측정된 프로필렌 및 프로페인에 대한 흡착량과 프로필렌/프로페인의 흡착 선택도를 나타내었다. 프로필렌의 흡착량은 0.1 bar에서 약 13 mg, 1 bar에서 약 18 mg으로 나타내었으며, 프로페인에 대한 흡착량은 0.1 bar에서 약 7 mg, 1 bar에서 약 15 mg로 나타내었다. 프로필렌/프로페인 흡착 선택도는 0.1 bar에서 1.8, 1 bar에서 약 1.2인 것을 확인하였다. Fig. 6(a)-(c)는 363 K에서 측정된 프로필렌 및 프로페인에 대한 흡착량과 프로필렌/프로페인의 흡착 선택도를 나타내었다. 프로필렌의 흡착량은 0.1 bar에서 약

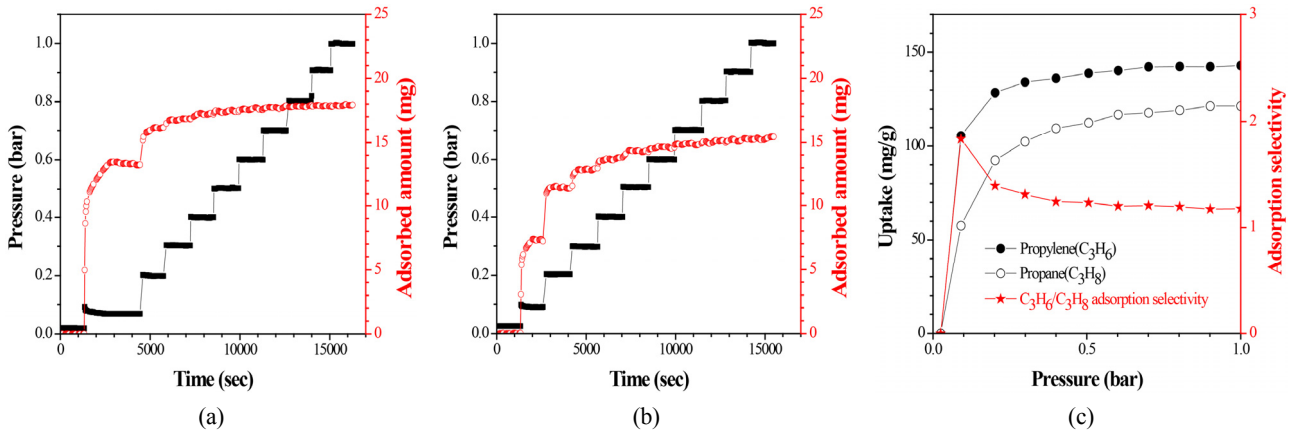


Fig. 5. Transient adsorptions of (a) propylene and (b) propane and (c) the calculated propylene/propane adsorption selectivities on zeolite 13X at 343 K.

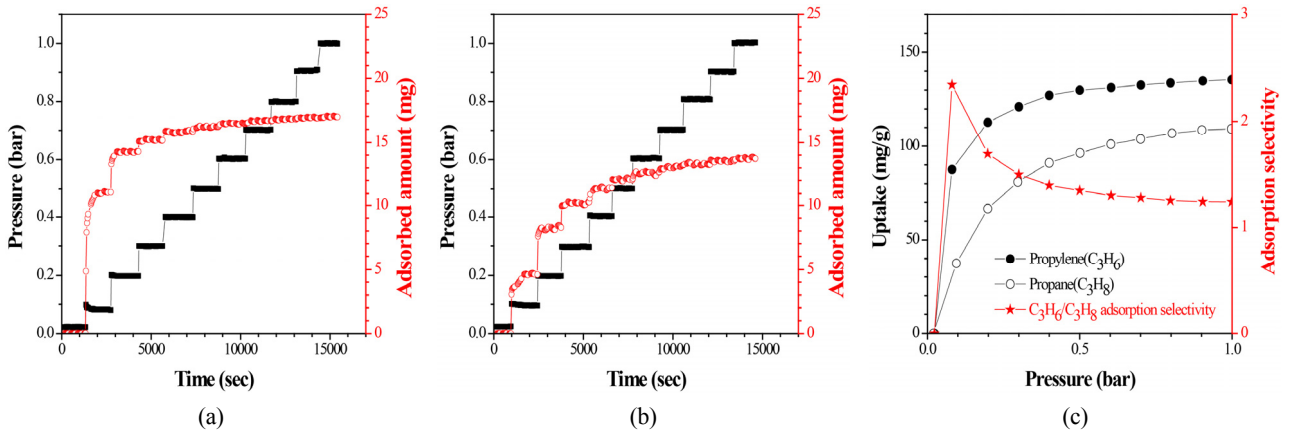


Fig. 6. Transient adsorptions of (a) propylene and (b) propane and (c) the calculated propylene/propane adsorption selectivities on zeolite 13X at 363 K.

11 mg, 1 bar에서 약 17 mg이었으며, 프로페인의 흡착량은 0.1 bar에서 4 mg, 1 bar에서 약 14 mg이었다. 프로필렌/프로페인의 흡착 선택도는 0.1 bar에서 2.3, 1 bar에서 1.2이었다.

결과적으로, 제올라이트 13X의 프로필렌 및 프로페인의 흡착량은 온도가 증가할수록 감소하였으며, 프로필렌/프로페인의 흡착 선택도는 온도가 증가할수록 증가하였다. 각각의 온도에서 모두 프로필렌의 흡착량이 프로페인의 흡착량보다 높은 것을 확인하였는데, 이는 제올라이트 13X에 대해 프로필렌이 이중결합 구조로서 π 결합을 가지고 있기 때문에 프로페인보다 반응성이 높기 때문에 흡착력이 상대적으로 강해 흡착량이 더 높은 것으로 설명할 수 있다. 또한 모든 온도에서 프로필렌 및 프로페인의 흡착량을 0.02-1 bar 압력범위에서

0.1 bar씩 증가시키면서 측정했을 때, 1 bar 이내에 흡착평형상태를 나타내었다. 특히, 진공상태에서 0.1 bar로 압력을 처음 증가시켰을 때, 흡착량이 급격하게 증가하였으며 0.1 bar 이후에서는 완만하게 증가하였다. 또한 흡착 선택도는 0.1 bar에서 가장 높았으며, 0.2 bar에서 급격하게 감소하여 1 bar까지 유사한 값으로 유지되는 것을 확인하였다. Fig. 7은 323, 343, 363 K 온도와 0.1 bar 압력에서 측정된 프로필렌 및 프로페인의 단위질량당 흡착량(mg/g)을 나타낸 그래프이다. 마찬가지로 측정 온도가 증가할수록 프로필렌 및 프로페인의 단위질량당 흡착량은 감소하였으나, 프로페인의 단위질량당 흡착량이 프로필렌의 단위질량당 흡착량보다 급격히 감소했기 때문에 흡착 온도가 증가할수록 프로필렌/프로페인 흡착 선택도도 증가한 것으로 확인하였다.

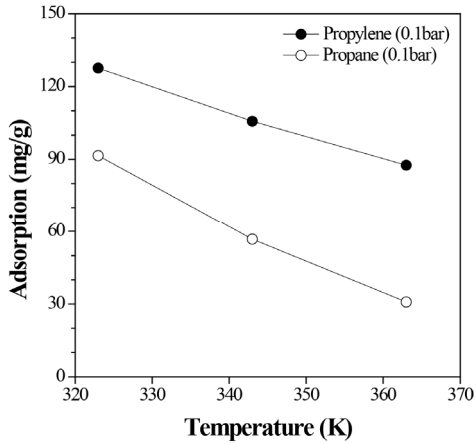


Fig. 7. Adsorptions of propylene and propane on zeolite 13X at various temperatures.

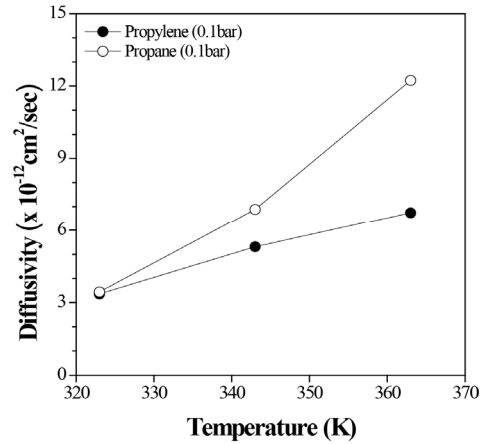


Fig. 9. Diffusivities of propylene and propane on zeolite 13X at various temperatures.

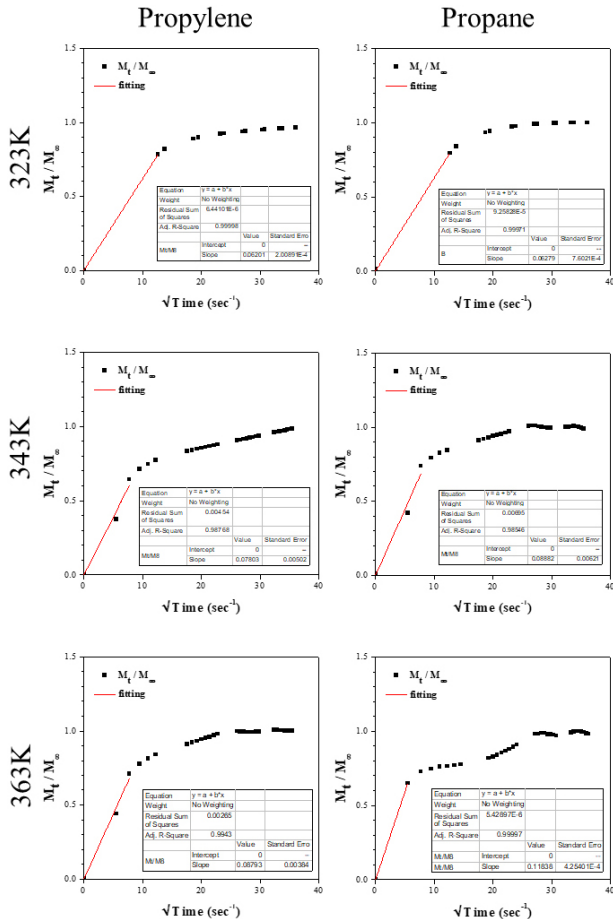


Fig. 8. M_t/M_∞ vs \sqrt{t} plots for the adsorptions of propylene and propane on zeolite 13X.

또한 모든 온도 범위에서 프로필렌의 단위질량당 흡착량은 프로페인의 단위질량당 흡착량보다 높은 것을 확

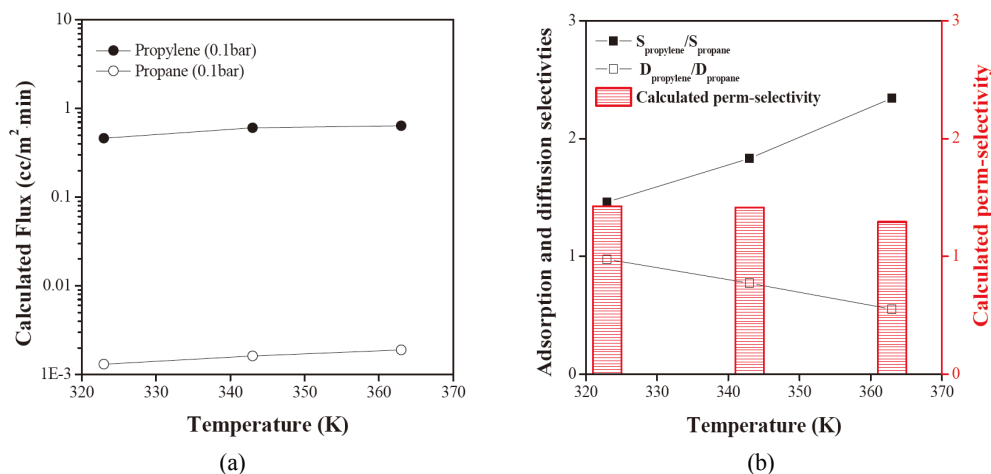
인하였다.

Fig. 8은 프로필렌 및 프로페인의 흡착 거동으로부터 확산계수를 계산하기 위해서 식 (5)에 의거하여 0.1 bar의 압력에서 온도별 프로필렌 및 프로페인의 M_t/M_∞ 대 $t^{1/2}$ 을 도시한 그래프이다. 흡착이 시작된 첫 지점부터 흡착평형이 시작된 첫 지점까지의 구간으로부터 구해진 기울기로 확산계수를 구하였다. 이때 기울기는 최소 제곱법에 의해 도시된 선의 일치함을 판단하는 R^2 이 1에 가까울수록 신뢰할 수 있다고 할 수 있는데, 최소 0.9855 이상을 가졌으므로 신뢰할 수 있다고 판단하였다. 앞선 증량식흡착 실험을 통해 0.1 bar에서 제올라이트 13X의 세공 내 표면에 프로필렌이 포화된 시간인 흡착평형 시간이 323, 343, 363K 온도에서 각각 2,057, 1,169, 769 s이었고 프로페인의 흡착평형 시간은 1,110, 679, 770 s이었다. 프로필렌 및 프로페인의 흡착평형 시간이 빠를수록 기울기는 가파르게 상승하였고 확산계수도 증가하였다. 따라서 M_t/M_∞ 대 $t^{1/2}$ 로 도시한 선의 기울기로 확산계수를 계산하였다.

Fig. 9는 Fig. 8에서 M_t/M_∞ 대 $t^{1/2}$ 로 도시한 그래프의 기울기로 구한 제올라이트 13X에 대한 0.1 bar의 압력에서 온도별 프로필렌 및 프로페인의 확산계수를 그래프로 보여주고 있다. 프로필렌의 확산계수는 흡착 온도가 323, 343, 363 K일 때, 3.3556×10^{-12} cm²/sec, 5.5134×10^{-12} cm²/sec, 6.7472×10^{-12} cm²/sec인 것을 확인하였다. 프로페인의 확산계수는 흡착 온도가 323, 343, 363 K일 때, 3.4406×10^{-12} cm²/sec, 6.8845×10^{-12} cm²/sec, 12.2294×10^{-12} cm²/sec인 것을 확인하였다. 결과적으로 흡착 온도가 증가할수록 프로필렌과 프

Table 2. (C. Cho *et al.*)

Temperature (K)	Calculated Flux (cc/m ² · min)	
	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
323	0.4616	0.0013
343	0.6053	0.0016
363	0.6371	0.0019

**Fig. 10.** (a) Flux and (b) selectivities of adsorption, diffusion and permeation of zeolite 13X, calculated by using adsorption data.

로페인의 확산계수는 증가하였으며, 프로페인의 확산계수가 프로필렌의 확산계수보다 급격히 증가하였음을 확인하였다. 또한 프로필렌 및 프로페인의 흡착 거동에서와는 달리 프로페인의 확산계수는 프로필렌의 확산계수보다 높은 것을 확인하였다. 이와 같은 프로필렌과 프로페인 확산계수의 온도의존성은 반응 속도와 온도와의 관계를 보여주는 아레니우스식(Arrhenius equation)인 $D = D_0 \exp(-E_a/RT)$ 로 설명할 수 있다.

Fig. 10(a)과 Table 2는 제올라이트 13X에 대하여 단일 기체 프로필렌 및 프로페인의 투과량(cc/m² · min)을 각각 그래프와 표이다. 0.1 bar의 압력 영역에서 프로필렌 및 프로페인의 투과량은 0.1 bar의 압력 영역에서 프로필렌 및 프로페인의 확산계수(cm²/sec)와 제올라이트 13X의 입자를 통과하는 프로필렌 및 프로페인의 부피(cc) 및 제올라이트 13X의 밀도(g/cm³), 제올라이트 13X의 두께(μm)를 식 (7)에 대입하여 계산되었다. 프로필렌의 투과량은 흡착 온도가 323, 343, 363 K일 때, 0.4616, 0.6053, 0.6371 cc/m² · min인 것을 확인하였다. 프로페인은 흡착 온도가 323, 343, 363 K일 때, 0.0013,

0.0016, 0.0019 cc/m² · min인 것을 확인하였다. 흡착 온도가 증가함에 따라 프로필렌과 프로페인의 투과량은 증가하였고, 프로필렌의 투과량은 프로페인의 투과량보다 10²의 차이로 빠름을 확인하였다. Fig. 10(b)는 제올라이트 13X 입자의 0.1 bar에서 흡착 온도가 323, 343, 363 K일 때, 프로필렌/프로페인 흡착 선택도와 확산 선택도, 투과선택도를 나타내었다. 0.1 bar의 압력에서 프로필렌/프로페인의 확산 선택도는 323, 343, 363 K일 때 각각 0.9753, 0.7718, 0.5517로 323 K에서 최대치를 보인 후 감소하는 경향을 보였다. 이는 Fig. 9에서 알 수 있듯이 프로페인의 확산계수가 프로필렌의 확산계수보다 급격히 증가했기 때문에 흡착 온도가 증가할수록 프로필렌/프로페인의 확산 선택도는 감소한 것으로 확인하였다. 0.1 bar의 압력에서 프로필렌/프로페인의 투과선택도는 323, 343, 363 K의 온도 영역에서 1.4252, 1.4152, 1.2934로 323 K에서 최대치를 보인 이후 흡착 온도가 증가함에 따라 감소함을 확인하였다. Table 3은 Min 등[31]이 보고한 303 K에서 373 K까지의 온도 범위에서 전자식 비눗방울 유량계로 측정된

Table 3. Single Gas Permeation Data of Propylene and Propane for a Sodium-type Faujasite Zeolite Membrane[31]

Temperature (K)	Flux (cc/m ² · min)		Permeance (GPU)		Perm-selectivity
	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈
303	1,480	1,368	175	162	1.0802
313	2,379	1,686	283	199	1.4221
323	7,400	3,035	877	359	2.4429
333	13,863	6,875	1,645	815	2.0184
343	20,345	19,427	2,413	2,304	1.0473
353	22,911	31,323	2,719	3,715	0.7319
363	14,275	24,991	1,693	2,965	0.5710
373	10,453	19,052	1,239	2,260	0.5482

Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 프로필렌 및 프로페인 단일 기체의 투과량(cc/m² · min)과 투과도(GPU), 투과선택도이다. 주입 압력은 2 bar, 투과부의 압력은 1 bar, 주입 유량은 100 cc/min이었다. 측정 온도는 10 K 씩 증가하며 진행하였으며, 안정화된 투과량을 측정하기 위하여 기체를 주입한 뒤 3시간 후에 측정하였다. 프로필렌 및 프로페인의 투과량은 측정 온도가 증가할수록 증가하여 353 K에서 22,911, 31,323의 최대값을 가졌으며, 353 K 이상의 높은 온도에선 프로필렌 및 프로페인의 투과량이 동시에 감소하였다. 이때 초반 303-343 K의 온도 영역에서 프로필렌의 투과량은 프로페인의 투과량 보다 높았고 353 K에서는 프로페인의 투과량 보다 낮았다. Fig. 10(a)에서 보인 제올라이트 13X 입자의 프로필렌 및 프로페인 단일 기체 투과량과 비교하였을 때 동일한 온도 영역인 323-363 K에서 값의 차이는 있지만 유사한 경향을 보이는 것을 확인하였다. Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 프로필렌/프로페인 투과선택도는 323 K에서 최대값인 2.44를 가졌는데 이는 Fig. 10(b)에서 나타난 흡착 온도에 따른 제올라이트 13X 입자의 프로필렌/프로페인 투과선택도와 비교해보면 동일한 온도인 323 K에서 최대값 1.4252를 갖고 이후 온도가 증가함에 따라 투과선택도는 낮아지는 경향이 동일하게 나타났음을 확인할 수 있었다. 앞선 결과들을 비교하면 제올라이트 13X 분체의 흡착 거동을 관찰을 통해 Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 투과선택도 예측이 가능했으며, 이를 통해 분리막의 분리 성능을 개선하는데 기여할 수 있을 것으로 생각한다.

5. 결 론

본 연구에서는 프로필렌과 프로페인의 중량식흡착에 기초한 제올라이트 13X 입자의 흡착 및 확산 거동에 대하여 비교하였으며, Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 프로필렌/프로페인의 최적의 분리성능을 예측하고자 하였다. 또한 제올라이트 13X 입자의 흡착 및 확산 거동에 대한 결과와 보고된 Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 프로필렌/프로페인의 분리성능을 비교함으로써 제올라이트 13X 입자의 중량식흡착 거동이 Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 프로필렌/프로페인의 최적의 분리성능에 어떠한 영향을 미치며 제올라이트 13X의 입자로서의 분리성능 비교가 신뢰성을 가지는지 확인하고자 하였다. 단일 기체 흡착 실험에서 0.1 bar의 압력 조건 하에 프로필렌과 프로페인의 단위질량당 흡착량은 흡착 온도가 증가함에 따라서 감소하였다. 또한 흡착 온도 증가 시 프로필렌/프로페인의 흡착 선택도는 증가하였다. 흡착 온도가 증가하면서 프로페인의 흡착량이 프로필렌보다 급격히 감소되는 반면 흡착 선택도는 증가하는 현상이 발생되었다. 특히 설정된 흡착 온도 중 가장 높은 363 K에서 최대 흡착 선택도인 2.3443을 보였다. 0.1 bar의 압력 조건 하에 프로필렌과 프로페인의 흡착 실험으로부터 얻어진 데이터를 식 (5)에 대입하여 프로필렌과 프로페인의 확산계수를 계산하였다. 흡착 선택도 결과와 반대로 프로페인의 확산계수는 프로필렌의 확산계수보다 높았으며, 흡착 온도가 증가함에 따라 프로필렌 및 프로페인의 확산계수 모두 증가하였고 363 K에서 각각 6.7472×10^{-12} cm²/sec, 12.2294×10^{-12} cm²/sec의 최대값을 가지는 것을 확인

하였다. 이는 반응 속도와 온도와의 관계를 나타내는 아레니우스식(Arrhenius equation)으로 설명할 수 있다. 0.1 bar의 압력 조건 하에 프로필렌과 프로페인의 흡착 거동 및 확산 거동으로부터 얻어진 데이터를 식 (7)에 대입하여 제올라이트 13X 입자의 프로필렌 및 프로페인 투과량을 계산하였다. 프로필렌의 투과량은 프로페인의 투과량보다 10^2 차이로 높았으며, 흡착 온도가 증가할수록 프로필렌 및 프로페인의 투과량은 증가하였다. 이는 Min 등[31]이 보고한 실제 합성된 분리막의 프로필렌 및 프로페인 투과량과 유사한 경향으로 증가하였고 363 K에서 각각 $0.6371, 0.0019 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{min}$ 의 최대값을 가지는 것을 확인하였다. 위의 여러 실험 결과로부터 식 (8)에 대입하면 Na형 Faujasite 제올라이트 분리막의 이론 투과선택도를 구할 수 있었으며, 실제 합성된 분리막의 투과선택도를 비교한 결과, 둘 모두 323 K에서 최대치를 보인 후 감소하였음을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 중량식 흡착법으로 예측된 분리막의 프로필렌/프로페인 분리거동 예측이 합리적이며 또한 표면확산에 기반한 프로필렌/프로페인 분리용 제올라이트 분리막의 분리성능예측에 적용될 수 있음을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2017년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 국가과학기술연구회 융합연구단 사업(No. CRC-14-1-KRICT)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

Reference

- Public investment bank berhad, "Important disclaimer is provided at the end of this report", 1, 8, Public investment bank berhad research team, Malaysia (2017).
- R. B. Eldridge, "Olefin/paraffin separation technology: A review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2208 (1993).
- P. Angelini, "Materials for separation technologies: Energy and emission reduction opportunities", *Energy Efficiency & Renewable Energy*, Department of Energy, USA (2005).
- C. A. Grande and A. E. Rodrigues, "Propane/propylene separation by Pressure Swing Adsorption using zeolite 4A", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8815 (2005).
- N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, and E. J. M. Hensen, "Recent developments in zeolite membranes for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **499**, 65 (2016).
- R. Zarca, A. Ortiz, D. Gorri, L. T. Biegler, and I. Ortiz, "Optimized distillation coupled with state-of-the-art membranes for propylene purification", *J. Membr. Sci.*, **556**, 321 (2018).
- H. J. Shin, S. H. Choi, J. H. Kim, I. J. Park, and S. B. Lee, "Permeation behavior of olefin/Nitrogen through siloxane based polymeric membranes", *Membr. J.*, **13**, 246 (2003).
- M. Das and W. J. Koros, "Performance of 6FDA-6FpDA polyimide for propylene/propane separations", *J. Membr. Sci.*, **365**, 399 (2010).
- C. Staudt-Bickel and W. J. Koros, "Olefin/paraffin gas separations with 6FDA-based polyimide membranes", *J. Membr. Sci.*, **170**, 205 (2000).
- C. H. Cho, J. G. Yeo, Y. S. Ahn, M. H. Han, J. H. Moon, and C. H. Lee, "A simultaneous improvement in CO₂ flux and CO₂/N₂ separation factor of sodium-type FAU zeolite membranes through 13X zeolite beads embedding", *Membr. J.*, **17**, 269 (2007).
- C. H. Cho, J. G. Yeo, Y. S. Ahn, M. H. Han, Y. H. Kim, and S. H. Hyun, "Secondary growth of sodium type faujasite zeolite layers on a porous α -Al₂O₃ tube and the CO₂/N₂ separation", *Membr. J.*, **17**, 254 (2007).
- B. H. Jeong, Y. Hasegawa, K. I. Sotowa, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Permeation of binary mixtures of benzene and saturated C₄-C₇ hydrocarbons through an FAU-type zeolite membrane", *J. Membr. Sci.*, **213**, 115 (2003).
- H. Kita, K. Fuchida, T. Horita, H. Asamura, and K. Okamoto, "Preparation of faujasite membranes and their permeation properties", *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 261 (2001).

14. Y. Hasegawa, T. Tanaka, K. Watanabe, B. H. Jeong, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Separation of CO₂-CH₄ and CO₂-N₂ systems using ion-exchanged FAU-type zeolite membranes with different Si/Al ratios", *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 309 (2002).
15. S. Li, V. A. Tuan, J. L. Falconer, and R. D. Noble, "X-type zeolite membranes: Preparation, characterization, and pervaporation performance", *Microporous Mesoporous Mater.*, **53**, 59 (2002).
16. V. Nikolakis, G. Xomeritakis, A. Abibi, M. Dickson, M. Tsapatsis, and D. G. Vlachos, "Growth of a faujasite-type zeolite membrane and its application in the separation of saturated/unsaturated hydrocarbon mixtures", *J. Membr. Sci.*, **184**, 209 (2009).
17. I. G. Giannakopoulos and V. Nikolakis, "Separation of propylene/propane mixtures using faujasite-type zeolite membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 226 (2005).
18. M. Kanezashi, M. Kawano, T. Yoshioka, and T. Tsuru, "Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size for propylene/propane separation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 944 (2012).
19. S. Divekar, A. Nanoti, S. Dasgupta, Aarti, R. Chauhan, P. Gupta, M. O. Garg, S. P. Singh, and I. M. Mishra, "Adsorption equilibria of propylene and propane on zeolites and prediction of their binary adsorption with the ideal adsorbed solution theory", *J. Chem. Eng. Data.*, **61**, 2629 (2016).
20. F. A. Da Silva and A. E. Rodrigues, "Adsorption equilibria and kinetics for propylene and propane over 13X and 4A zeolite pellets", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2051 (1999).
21. J. Kager, "Measurement of diffusion in zeolites: A never ending challenge?", *Adsorption*, **9**, 29 (2003).
22. A. Germanus, J. Kager, and H. Pfeifer, "Self-diffusion of paraffins and olefins in zeolite Na-X under the influence of residual water molecules", *Zeolites*, **4**, 188 (1984).
23. J. Kager and D. M. Ruthven, "On the comparison between macroscopic and n.m.r. measurements of intracrystalline diffusion in zeolites", *Zeolites*, **9**, 267 (1989).
24. I. H. Doetsch and D. M. Ruthven, "Diffusion of Hydrocarbons in 13X Zeolite", *AIChE. J.*, **22**, 882 (1976).
25. J. Kager and P. Volkmer, "Comparison of predicted and nuclear magnetic resonance zeolitic diffusion coefficients", *J.C.S.*, **76**, 1562 (1980).
26. M. A. Granato, M. Jorge, T. J. H. Vlugt, and A. E. Rodrigues, "Diffusion of propane, propylene and isobutane in 13X zeolite by molecular dynamics", *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 2656 (2010).
27. S. Palmas, A. M. Polcaro, R. Carta, and G. Tola, "Sorption and Diffusion of Light Hydrocarbons on Na-Y Zeolites", *J. Chem. Eng. Data.*, **36**, 1 (1991).
28. A. Azimi and M. Mirzaei, "Determination of effective diffusion coefficient of methane adsorption on activated carbon", *World Applied Sciences Journal*, **17**, 1109 (2012).
29. Y. H. Oh, J. H. Lee, and D. H. Lee, "Adsorption and diffusion properties of heavy metals in zeolite synthesized from coal fly ash", *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **17**, 201 (2000).
30. D. Saha, Z. Bao, F. Jia, and S. Deng, "Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A", *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1820 (2010).
31. H. H. Min, Y. I. Park, J. S. Chang, Y. K. Park, and C. H. Cho, "Elucidation of the mechanism of propylene/propane separation through faujasite zeolite membrane", *Membr. J.*, **28**, 351 (2018).
32. I. Mamaliga, W. Schabel, and M. Kind, "Measurements of sorption isotherms and diffusion coefficients by means of a magnetic suspension balance", *Chem. Eng. Proc.*, **43**, 753 (2004).