

## CuCl 착화반응을 이용한 파라핀에서부터의 아세틸렌 분리

김동민\* · 장호남 · 송규민 · 홍원희

한국과학기술원 화학공학과  
\*한남화학  
(1992년 8월 17일 접수, 1992년 12월 28일 채택)

### Separation of Acetylene from Paraffins Using CuCl Complex Reaction

Dong Min Kim\*, Ho Nam Chang, Kyu Min Song and Won Hi Hong

Department of Chemical Engineering, KAIST  
\*Hannam Chemicals Co.

(Received 17 August 1992; accepted 28 December 1992)

#### 요 약

CuCl 착화반응을 이용하여 파라핀에 포함된 아세틸렌을 분리하는 법을 조사하였다. 착화반응시에는 온도가 낮을수록 혼합이 잘 될수록 그리고 슬러리에 포함된 CuCl의 양이 많을수록 복합체를 형성하는 아세틸렌의 양이 많았다. 그러나 해리시의 온도가 높거나 슬러리를 연속적으로 사용하면 그 양이 줄어들었다. 슬러리에 CuCl이 포함되지 않거나 착화반응에 적합치 않은 온도에서는 흡수와 물리 흡착만 일어났다.

**Abstract**—The separation of acetylene from paraffins using CuCl complex reaction was investigated. The amount of complexed acetylene increased at lower temperature, in better mixing conditions, with the higher amounts of CuCl present in the slurry and at higher dissociation temperatures, but decreased at higher complexing temperature and repeated use of slurry. If CuCl is not present or the temperature is not suitable for the complexing reaction, only absorption or physical adsorption of gases can occur.

#### 1. 서 론

포화 탄화수소와 불포화 탄화수소를 분리하는데 사용되는 증류법이나 액액추출법은 성분간의 휘발도나 용해도와 같은 물성의 차이를 이용하여 분리하는 방법이며, 착화반응을 이용한 분리방법은 혼합물을 구성하는 성분의 화학적 특성 차이를 이용하여 분리하는 것이다.

복합체(chemical complex)는 일종의 배위결합으로 반응물 중의 한 성분이 결합에 필요한 전자를 내고 다른 성분은 그 전자에 분자가 와서 결합하는 가역반응으로, 전이금속염은 올레핀이나 아세틸렌 등의 불포화 탄화

수소와 반응하여 준 안정 유기금속 화합물(meta-stable organometallic compound)을 만든다. 전이금속염 중 1가의 구리염은 비교적 값이 싸고 취급하기 쉬우며, 그 중에서도 CuCl은 가장 반응성이 좋다.

고체 CuCl과 아세틸렌이 이루는 복합체는 Chevastelon [1]에 의해 알려지고, Berthelot [2]은 에틸렌과 CuCl이 복합체가 되는 것을 관찰하였다. 그 후 합성고무에 대한 수요가 급격히 늘어 부타디엔 계열의 정제 및 회수에 대한 연구가 본격화되고 프로필렌, 이소부틸렌, 이소프렌 등의 불포화 탄화수소에 대한 복합체 및 해리반응의 평형온도, 압력 등이 알려지게 되었다. 고체 CuCl을 이

용한 불포화 탄화수소의 분리공정은 대부분 특허로 발표되었으며 회분식으로 조업되지만 유동층 반응기를 사용하는 연속식 조업도 가능하다[3-9]. 그리고 착화반응의 화학적 결합에 대해서는 Cotton과 Wilkinson이 리간드를 갖는 화학흡착 결합의 개념으로 정립하였다[10].

CuCl과 불포화 탄화수소 간의 반응은 매우 복잡하여 여러 가지의 반응기구로 추측되고 있으나 CuCl의 표면에 불포화 탄화수소가 화학흡착되고 그 중 일부가 격자 내로 확산되어 CuCl과 복합체를 형성한다고 설명된다.

CuCl이 불포화 탄화수소와 복합체를 만드는 평형 관계식은 아래와 같이 쓸 수 있다.



여기서 Un은 불포화 탄화수소를 나타내며  $K_p$ 는 평형상수이다. 두 고체상의 분압은 각각의 증기압으로 조업온도에서 매우 작은 값을 나타내므로 다음과 같은 식으로 쓸 수 있다.

$$P_{\text{Un}} = \text{constant(at constant T)} \quad (2)$$

여기서  $P_{\text{Un}}$ 은 복합체의 해리압력(dissociation pressure)이 되며 (1)식에서 보듯이 복합체 분해반응시의 평형상수의 값과 같다. 그러므로 해리압력보다 불포화 탄화수소의 증기압이 크면 복합체가 형성되고  $P_{\text{Un}}$ 이 적으면 해리가 일어난다.

Fig. 1에는 여러 가지 불포화 탄화수소와 CuCl이 복합체를 이루는 해리압력과 온도의 역수와의 관계를 나타내었다. 액상의 불포화 탄화수소에 CuCl을 넣으면 CuCl과 불포화 탄화수소의 고체상 복합체가 형성된다. 이 복합체를 등온에서 압력을 낮추어서 불포화 탄화수소의 증기압 이하로 되면 액상 불포화 탄화수소가 기화되어 기상의 불포화 탄화수소의 증기압과 해리압력 사이의 임의의 분압하에서 존재한다. 등온에서 압력을 더 낮추어 해리압력에 도달하면 고체 복합체는 기체상의 불포화 탄화수소와 평형을 이루게 되고 해리압력 이하의 영역에서는 복합체가 CuCl과 불포화 탄화수소로 완전히 해리된다. CuCl은 이성체 반응이나 중합반응으로의 촉매기능이 없기 때문에 어떠한 불포화 탄화수소의 분리에 사용하더라도 부반응이 전혀 일어나지 않지만 습기나 산소와 접촉하면 수화가 일어나거나 수산기 화합물이 생성되기 때문에 활동도가 현저히 떨어진다. 복합체를 생성하는 반응의 반응열은 상당히 크며 주요 불포화 탄화수소와 CuCl이 복합체를 형성할 때의 반응열 등이 Table 1[11]에 정리되어 있다. CuCl과 복합체를 형성할

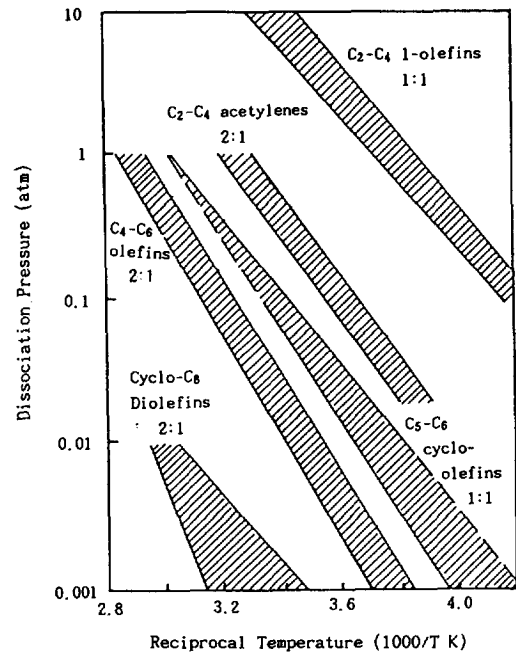


Fig. 1. Dissociation pressure of various hydrocarbon complexes [12](ratio; CuCl: Hydrocarbon).

수 있는 리간드를 여러 가지 포함하고 있는 혼합물이 CuCl과 접촉하면 혼합물의 일부는 복합체를 이루기도 하고 일부는 복합체를 이루었다가 보다 안정한 복합체를 이룰 수 있는 리간드에 의해 복합체가 해리될 수도 있다. 즉 어떤 리간드와 CuCl간의 복합체에서 리간드가 바뀌어 다른 복합체가 형성되는 반응 즉 리간드 교환반응이 일어나게 된다. 그리고 보다 안정된 복합체도 온도를 증가시키거나 압력을 감소시키면 해리가 일어나게 되고 해리된 CuCl은 덜 안정된 리간드와 다시 복합체를 이루게 된다. 불포화 탄화수소와 CuCl이 형성한 복합체의 안정도는 Table 1의 자유에너지값에서 알 수 있으며 프로필렌과의 복합체가 아세틸렌과의 복합체보다 안정도가 작다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험개요

복합체를 형성시켰다가 이어서 해리를 시키는 순환계(cycling system)를 사용하는데, 일반적으로 분리 물질을 회수하기 위하여 압력을 변화시키는 방법보다 온도를 변화시키는 방법이 장치도 간단하고 조업이 단순하기 때문에 본 실험에서도 온도변화를 이용하여 불포화 탄화수소를 분리하였다. 리간드의 회색제로 톨루엔을 사

Table 1. Dissociation data of CuCl complexes

Hydrocarbon	Cu/HC ratio in complex	$\Delta H$ (Kcal/mol)	$\Delta F$ (Kcal/mol)	$\Delta S$ (Kcal/mol)	Ref.
Monoolefins					
Ethylene	1	10.0	-0.319	38	11
Propylene	1	11.0	-0.497	42	11
Isobutylene	1	11.0	-0.398	42	11
1-Butene	1	11.5	-0.307	43	12
Cis-2-butene	1	14.1	0.445	50	12
Trans-2-butene	1	16.4	0.0166	60	12
Cyclopentene	1	11.6	0.700	40	12
Styrene	1	7.6	2.50	19	12
Acetylenes					
Acetylene	2	12.5	-0.0502	41	10
Propyne	2	11.9	0.0453	43	12
1-Butyne	2	15.4	1.20	52	12
2-Butyne	1	9.1	0.225	33	12
2-Pentyne	1	13.8	1.184	46	12
3-Hexyne	1	16.5	4.72	43	12
Vinyl acetylene	?	10.4	1.39	33	12

용하여 CuCl을 슬러리로 만들었다. 톨루엔은 반응열의 제거에도 사용될 뿐 아니라 상온 상압하에서 CuCl과 복합체를 이룰 수 있고 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>의 올레핀이나 아세틸렌 계열에 비해 매우 불안정한 복합체를 이루므로 실험에 이용된 아세틸렌이나 프로필렌과 쉽게 리간드 교환반응을 한다.

실험상의 변수는 슬러리 펌프를 이용하여 순환시켜 조작하였으며, 혼합 점도, 복합체 형성온도, 해리온도, 급송유량, CuCl의 연속 사용효과 그리고 톨루엔과 CuCl의 비에 대한 영향 등을 관찰하였다.

## 2-2. 실험재료

실험에 사용된 기체와 시약은 프로판, 프로필렌, 아세틸렌, 질소, CuCl 등이다. 실험에 사용된 기체는 프로판 실린더에 아세틸렌이 11.05% 포함되어 있고, 프로필렌 실린더에는 0.2%의 프로판이 함유되어 있는 것이고, 프로판-프로필렌-아세틸렌 3성분의 혼합물은 그 유량을 조절하여 급송 농도가 일정하도록 하였다. 복합체를 이루는 프로필렌과 아세틸렌에 대한 증기압 자료는 참고 문헌 [14, 16]의 자료로부터 최소자승법을 이용하여 직선식을 얻었으며 그 직선성은 99.99% 이상이었다.

$$\text{Propylene: } \log P = -1.072 \times 10^3 \frac{1}{T} + 4.784$$

$$\text{Acetylene: } \log P = -1.192 \times 10^3 \frac{1}{T} + 6.325$$

해리압력도 참고문헌[16]의 자료를 이용하여 같은 방

법으로 구하였다.

$$\text{Propylene: } \log P = -2.443 \times 10^3 \frac{1}{T} + 9.331$$

$$\text{Acetylene: } \log P = -2.695 \times 10^3 \frac{1}{T} + 8.724$$

이와 같은 식들은  $\log P$ 와  $1000/T$ 로 그림을 그리면 Fig. 2와 같으며 그림의 A 영역에서는 프로필렌과 아세틸렌이 CuCl과 선택적으로 반응하며, B 영역에서는 프로필렌은 반응하지 않고 아세틸렌만이 반응할 수 있다. 그리고 C 영역에서는 프로필렌과 아세틸렌이 모두 반응하지 못한다.

## 2-3. 실험장치

실험장치의 개략도는 Fig. 3과 같다. 실린더에서 나오는 기체가 40 psig의 일정한 압력하에 공급되도록 하였으며 유량을 작은 범위까지 조절할 수 있도록 미세조절 밸브를 사용하였다. CuCl의 산화나 다른 부반응을 방지하기 위하여 습기 제거제와 산화방지제를 부착하였으며, 습기 제거제로는 13X molecular sieve을 사용하였고 400°C의 가열로에서 12시간 동안 가열하여 재생시켰으며, 산화 방지제는 1/4" 구리관에 피복을 벗긴 전선을 잘라내고 400°C에서 질소를 12시간 흘려보내는 방법으로 재생시켰다. 공급되는 기체의 유량을 정확히 측정하고 또 프로필렌, 프로판, 아세틸렌을 일정한 비율로 혼합하기 위해서 측정 가능 유량이 0-100 cc/min air인 유량계(일본 Koflac사)를 반응기 바로 앞에 설치하였다. 기체관은 1/4" 구리관을 사용하였고 슬러리를 흘려보내기 위해서 연질튜브를 사용하였다. 냉각

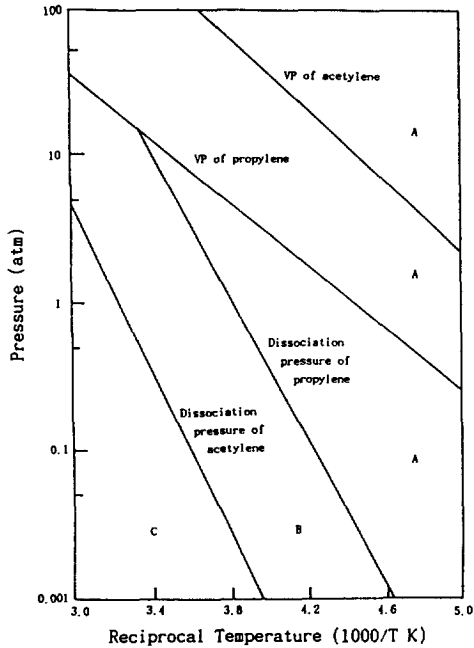


Fig. 2. Vapor dissociation pressure of acetylene and propylene.

수로는 공업용 에탄올과 물의 혼합액을 썼고 냉각기로 온도를 일정하게 조절하였다. 반응기는 내경 35 mm, 길이 500 mm이며, 급송이 잘 분포되어 들어가도록 직경 8 mm의 유리구슬을 30 mm 정도의 높이로 반응기 밑에 깔았다. 온도의 측정은 반응기 위에 꽂은 온도계와 냉각기의 온도계를 이용하였으며, 또 보온과 보냉 효과를 높이기 위하여 냉각수가 지나는 튜브와 반응기를 절연하였다. 반응의 전 후에는 질소를 이용하여 이물질들을 제거하였으며 기체의 출구와 반응기 바로 전의 시료를 채취하여 가스크로마토그래피로 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

실험초기에 혼합 기체를 반응기 내로 계속 보내면 일정시간 동안 프로판만 반응기 출구로 나오다가 아세틸렌이 나오기 시작하는데 그 시간을 돌파점(breakthrough point)이라 하고 그 때까지 아세틸렌이 슬러리에 포화되었다가 나오는 것으로 보고 용량(capacity)을 정의하였다. 즉 용량은 CuCl과 반응할 수 있는 아세틸렌의 화학양론적 몰수에 대한 실제 일어난 반응 몰수의 비이다. 아세틸렌이 반응기 출구로 나오기 시작한 후 반응기에서의 유출유량은 계속 증가하다가 어느 시간이 경과하면 반응기로 유입되는 급속 유량과 같아지며 성분도 같게 된다. 해리시킬 경우에도, 해리시키자마자 아세틸렌이

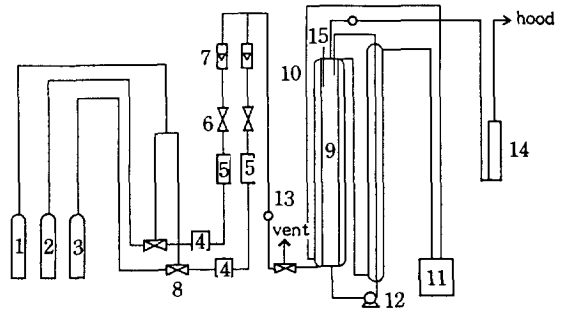


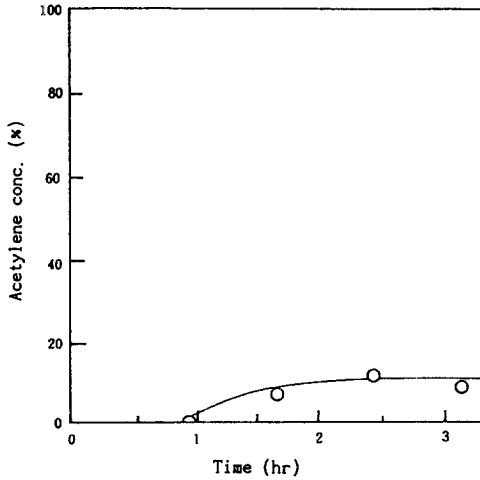
Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| 1. N <sub>2</sub> cylinder | 9. Reactor            |
| 2. Propane cylinder        | 10. Coolant jacket    |
| 3. Propylene cylinder      | 11. Chiller           |
| 4. Moisture trap           | 12. Slurry pump       |
| 5. Oxygen trap             | 13. Sampling port     |
| 6. Microneedle valve       | 14. Bobble flow meter |
| 7. Rotameter               | 15. Thermometer       |
| 8. 3-way valve             |                       |

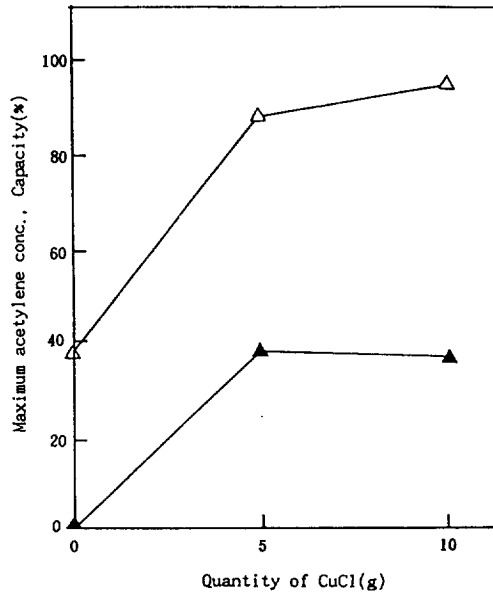
주성분인 기체가 많이 나오다가 아세틸렌의 농도와 유량이 급격히 감소하게 되고 그 이후는 프로판 기체만이 나오는데, 이것은 CuCl과 반응했던 아세틸렌의 준안정한(meta-stable) 결합이 떨어져 나오면서 툴루엔 내의 아세틸렌을 밀어내는 현상으로 보여진다. Fig. 4와 5에는 아세틸렌과 프로판의 혼합기체를 복합착화시켰을 때와 해리시켰을 때의 시간에 따른 아세틸렌의 농도 변화를 나타낸 것이다.

#### 3-1. CuCl양의 영향

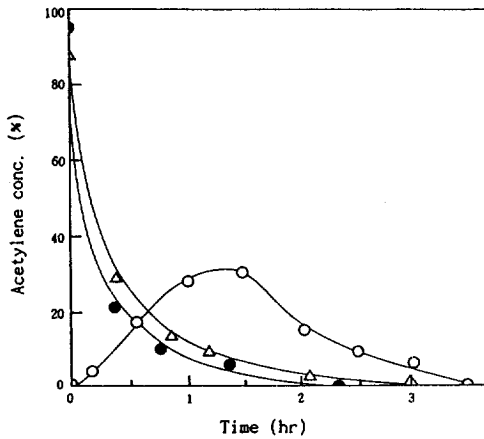
아세틸렌이 11.05% 포함된 아세틸렌과 프로판의 혼합기체를 44 cc/min로 흘려보내고, 슬러리는 320 cc의 툴루엔에 CuCl을 각각 일정량씩 첨가하여 90 cc/min의 유속으로 순환시켰다. Fig. 5에는 시간에 따른 출구에서의 아세틸렌의 농도변화를 나타내었고, Fig. 6과 7에는 CuCl의 농도에 따른 돌파점과 완전히 해리되는 시간 그리고 용량 등을 나타내었다. 완전히 해리되는 시간은 출구에서의 아세틸렌 농도가 1% 이하가 되는 시간으로 정의하였으며, 이 때 아세틸렌의 농도는 평형압력에 대한 측정압력의 비로 정의하였다. CuCl의 양에 따른 돌파점의 변화는 Fig. 6에서 볼 수 있으며, CuCl이 없이 툴루엔만 넣고 실험했을 경우 돌파점은 21분이었고, 흡수된 양은 아세틸렌  $4.2 \times 10^{-3}$  mole이었다. 그러나 CuCl을 5g과 10g을 첨가했을 때에는 돌파점이 각각 70분과 116분으로 측정되었으며, 슬러리 내에 있는 아세틸렌 양은 각각  $1.4 \times 10^{-2}$  mole과  $2.32 \times 10^{-2}$  mole이었다. 그런데 Table 1에 의하면 CuCl과 아세틸렌이 2 : 1의 mole비로 복합체를



**Fig. 4. Typical complex curve.**  
(mixing: 90 cc/min, feed flow rate of acetylene-propane: 44 cc/min, complexing temperature:  $-10^{\circ}\text{C}$ , slurry: 5 g-CuCl/320 cc-toluene)

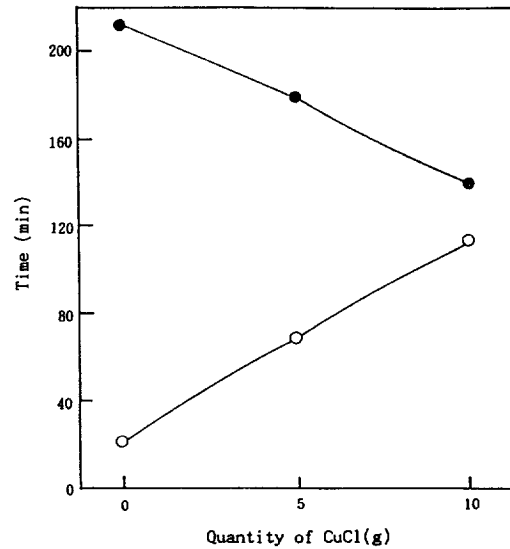


**Fig. 6. The effect of the quantity of CuCl.**  
(mixing: 90 cc/min, feed flow rate of acetylene-propane: 44 cc/min, complexing-dissociation temperature:  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}$ , slurry: 320 cc-toluene,  $\blacktriangle$ : capacity,  $\triangle$ : outlet acetylene concentration)



**Fig. 5. Typical dissociation curve.**  
(mixing: 90 cc/min, feed flow rate of acetylene-propane: 44 cc/min, complexing-dissociation temperature:  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}$ , slurry: 320 cc-toluene.  $\circ$ : no CuCl,  $\triangle$ : 5 g CuCl,  $\bullet$ : 10 g CuCl)

이루므로 이에 따라 용량을 계산하면 38.8%와 37.6%가 되어 CuCl양과 용량과는 거의 무관함을 알 수 있다(Fig. 6). 아세틸렌을 분리하기 위해서는 복합체를 해리시켜야 하며, CuCl이 없이 톨루엔으로만 흡수시킬 때에는 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 아세틸렌의 최대 농도가 40%를 넘지 않고 시간적으로 넓게 분포되어 있어 톨루엔만으로는 분리에 별 도움이 되지 않는 반면에, CuCl이 첨가되면 아세틸렌의 농도가 88%와 95%로 높아지고, 아세틸렌이



**Fig. 7. The effect of the quantity of CuCl on the complete recovery and the breakthrough point.**  
(mixing: 90 cc/min, feed flow rate of acetylene-propane: 44 cc/min, complexing-dissociation temperature:  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}$ , slurry: 320 cc-toluene.  $\bullet$ : complete recovery,  $\circ$ : breakthrough point)

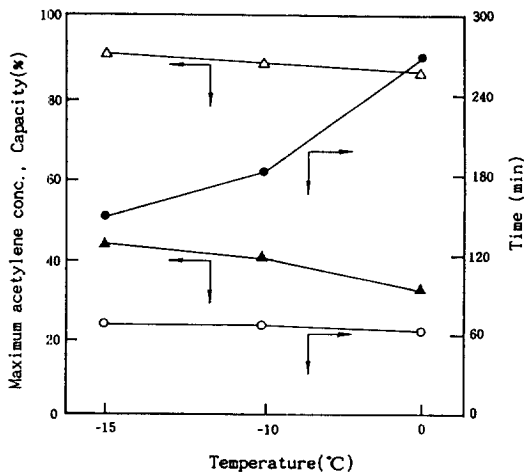


Fig. 8. The effect of complexing temperature.

(mixing: 90 cc/min, feed flow rate of acetylene-propane: 44 cc/min, complexing-dissociation temperature:  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}$ , slurry: 320 cc-toluene, slurry: 5 g-CuCl/320 cc-toluene, ●: complete recovery, ○: breakthrough point, ▲: capacity, △: outlet acetylene concentration)

완전히 회수되는 시간도 CuCl의 양이 증가할수록 급격히 감소함을 알 수 있다(Fig. 7).

### 3-2. 착화반응 온도의 영향

착화반응에서의 온도의 영향을 보기 위하여, 톨루엔 320 cc에 CuCl 5 g이 섞인 슬러리를 90 cc/min으로 순환시키면서 아세틸렌/프로판 혼합 기체를 44 cc/min으로 반응기에 유입시키고 착화반응의 온도를  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$  그리고  $-15^{\circ}\text{C}$ 로 변화시켰다. 해리반응의 온도는  $15^{\circ}\text{C}$ 였으며, 그 밖의 조건은 착화반응과 동일하였다. 11.05%의 아세틸렌이 CuCl과 복합체를 이룰 수 있는 온도는 약  $5.4^{\circ}\text{C}$ 이므로 실험조건에서의 유입급속은 충분히 복합체를 형성할 수 있으며, 착화반응에서는 온도가 낮을수록, 해리반응에서는 온도가 높을수록 반응이 빠른 속도로 일어난다. 그리고 CuCl의 경우에 온도가 낮아지면 CuCl 입자의 쪼개어짐(cleavage)현상이 일어나 보다 미세한 가루로 되고[17], 보다 많은 CuCl이 반응물과 접촉하게 되어 결과적으로 많은 불포화 탄화수소와 반응을 일으키게 된다. Fig. 8에는 반응온도에 따른 용량과 돌파점 등을 나타내었으며, 반응온도가 낮을수록 용량이 증가하는 것을 보여주나, 온도가 낮아 미세한 입자로 변하여 유효면적이 커진다 하여도 CuCl 자체의 화학적 성질은 그대로 있기 때문에 활동도(activity)는 변하지 않아 해리시킬 때 CuCl 5 g에 대한 아세틸렌의 최대 농도 88

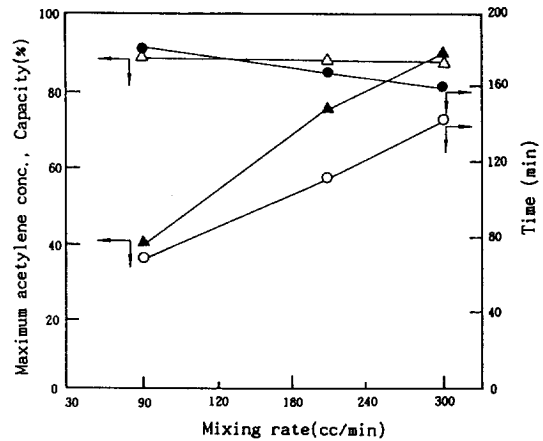


Fig. 9. The effect of mixing rate.

(feed flow rate of acetylene-propane: 44 cc/min, complexing-dissociation temperature:  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}$ , slurry: 5 g-CuCl/320 cc-toluene, ●: complete recovery, ○: breakthrough point, ▲: capacity, △: outlet acetylene concentration)

%는 거의 일정하게 나타났으며, 표면적이 늘어난 효과로 회수가 완전히 되는데 걸리는 시간이 온도가 낮을수록 점점 빨라지는 것을 보이고 있다.

### 3-3. 슬러리 순환속도의 영향

전반 실험과의 급속조건을 같게 하고 착화반응은  $-10^{\circ}\text{C}$ 에서, 그리고 해리반응은  $15^{\circ}\text{C}$ 에서 일어나게 하였다. 그리고 5 g의 CuCl을 320 cc의 톨루엔에 첨가한 슬러리를 만들어 순환시켰다. 슬러리의 유량은 90 cc/min, 180 cc/min, 300 cc/min의 3가지로 변환시켰으며, 돌파점은 각각 70분, 113분 그리고 130분으로 나왔으며, 용량은 38.8%, 75%, 91%로 증가하였다(Fig. 9).

순환속도의 증가에 따른 돌파점과 용량의 증가는 순환에 의해 급속 기체와 고체 CuCl의 접촉빈도가 많아져서 반응이 잘 일어났고, 급속기체에 의한 기포가 슬러리와 향류로 만나면서 반응기 내에서 잘게 부수져 많은 양이 빨리 톨루엔에 녹고, 그 결과로 CuCl과 반응하는 아세틸렌의 양도 커져 복합체의 양이 많아졌다고 해석된다. 해리시킬 경우에는 회수되는 아세틸렌의 농도가 비슷하게 나왔는데, 이는 슬러리의 혼합을 아무리 변화시켜도 CuCl 자체의 활동도에는 어떠한 영향도 미치지 못한다는 것을 보여주며, 회수가 완전히 되는 시간은 순환속도가 클수록 빠르게 됨을 알 수 있다.

### 3-4. 급속유속의 영향

같은 슬러리를 90 cc/min으로 순환시키면서 착화반응은

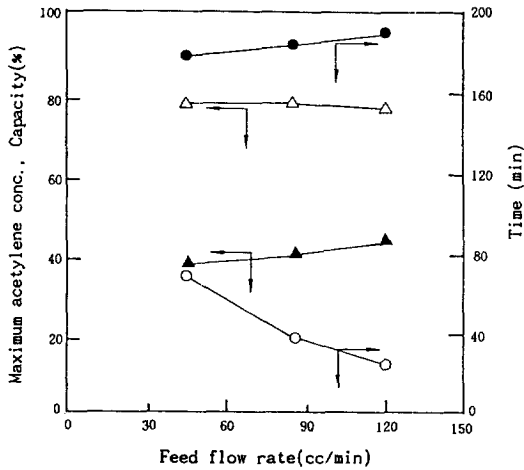


Fig. 10. The effect of feed flow rate.

(mixing: 90 cc/min, complexing-dissociation temperature:  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}$ , slurry: 5 g-CuCl/320 cc-toluene, ●: complete recovery, ○: breakthrough point, ▲: capacity, △: outlet acetylene concentration)

$-10^{\circ}\text{C}$  에서, 그리고 해리반응은  $15^{\circ}\text{C}$  에서 일어나도록 하고 급송유속을 44 cc/min, 80 cc/min, 120 cc/min으로 변화시켰다. Fig. 10의 실험결과를 보면 돌파점이 각각 70, 40, 28분으로 나왔으며, CuCl의 용량을 계산해 보면 38.8%, 40.39%, 44.35%로 매우 적은 정도만 증가하였다. 그 이유는 동일한 슬러리에 급송유속만 바꾸어 주었기 때문에 슬러리를 순환시킨 것과 같이 접촉의 빈도에 의한 변화만 보이고 있으며 해리에 의해 배출된 아세틸렌의 최대농도도 88%로 거의 일정한 것으로 보아 CuCl의 활동도에 아무 영향을 못 미친다는 것이 확인되었다.

3-5. 슬러리 연속사용의 영향

전과 같은 조건에서 실험하면서 90 cc/min으로 순환되는 슬러리가 복합체를 형성했다가 완전히 해리되게 하고, 그 슬러리를 다시 착화-해리반응이 되도록 3회 계속 반복 사용하였다. Fig. 11에는 실험의 결과가 나와 있으며, 슬러리를 반복 사용함에 따라 돌파점이 길어지고 CuCl의 용량도 증가함을 알 수 있다. 그 이유는 반복적으로 해리되면서 CuCl의 쪼개어짐 현상이 두드러져 용량이 커지는 반면에 CuCl의 비활성화가 커짐에 따라 출구에서의 아세틸렌 농도가 줄어들고 완전히 회수되는 시간이 길어지는 것이라고 판단된다.

3-6. 프로판-아세틸렌-프로필렌 혼합물의 반응

복합체를 형성할 수 있는 불포화 탄화수소가 일으킬

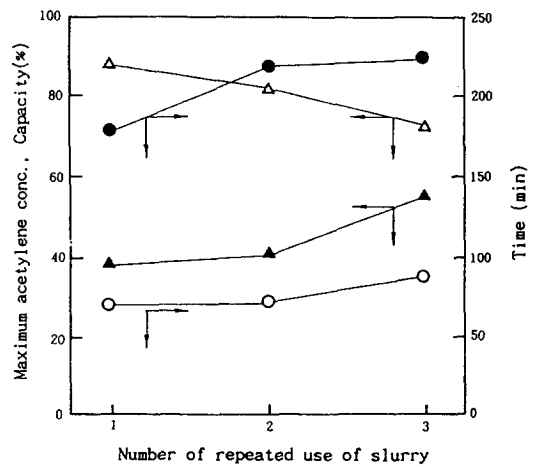


Fig. 11. The effect of repeated use of slurry.

(mixing: 90 cc/min, feed flow rate of acetylene-propane: 44 cc/min, complexing-dissociation temperature:  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}$ , slurry: 5 g-CuCl/320 cc-toluene, ●: complete recovery, ○: breakthrough point, ▲: capacity, △: outlet acetylene concentration)

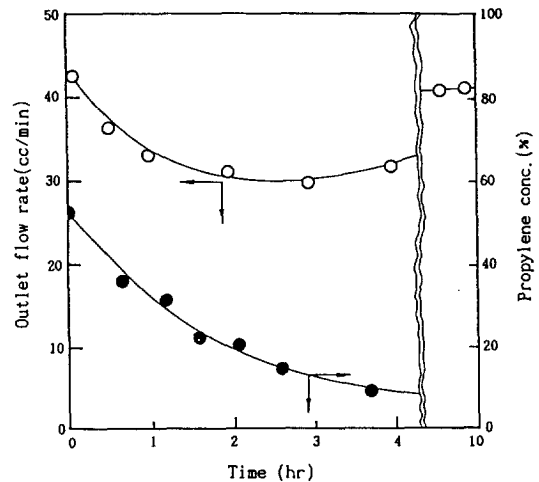
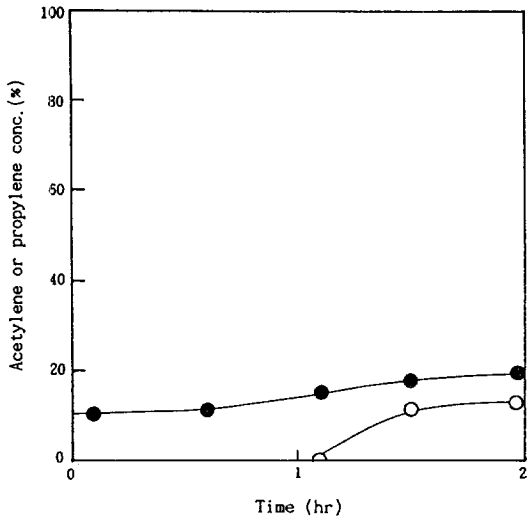


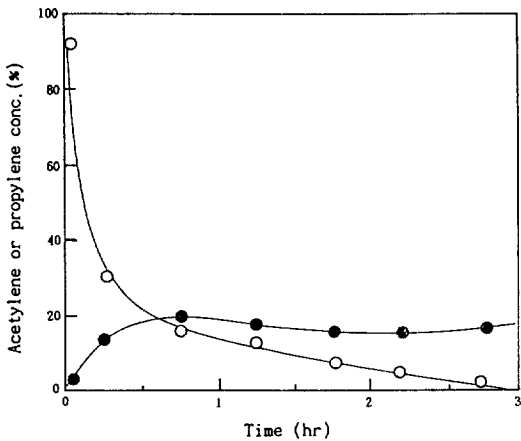
Fig. 12. Complexing-dissociation curve of propylene.

(mixing: 90 cc/min, feed flow rate of propylene: 44 cc/min, complexing-dissociation temperature:  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}$ , slurry: 5 g-CuCl/320 cc-toluene, ○: complexing, ●: dissociation)

수 없는 온도에서 어떠한 현상을 보이는지 알기 위하여 불포화 탄화수소의 분압을 낮추어 주었다. Fig. 12는 99.8%의 프로필렌을 포함한 프로필렌-프로판 혼합 기체에 대해 시간에 따른 유출기체의 유속과 농도의 변화를

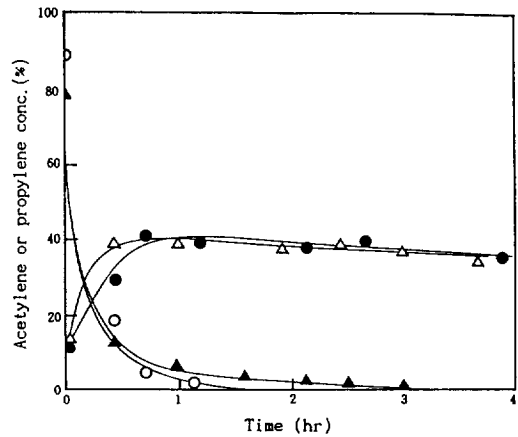


**Fig. 13. Complex curve of acetylene-propylene system.**  
(mixing: 90 cc/min, feed: acetylene(13.2%), propane(65.5%), propylene(21.3%), flow rate: 90 cc/min, complexing temperature:  $-15^{\circ}\text{C}$ , slurry: 5 g-CuCl/320 cc-toluene,  $\circ$ : acetylene,  $\bullet$ : propylene)



**Fig. 14. Dissociation curve of Fig. 13.**

나타낸 것이다. 주어진 급송 성분들에 대해 프로필렌이 복합체를 이룰 수 있는 온도는  $-11.5^{\circ}\text{C}$  인데 실험은 착화반응을  $0^{\circ}\text{C}$  에서 수행하고  $15^{\circ}\text{C}$  에서 해리시켰다.  $0^{\circ}\text{C}$  에서는 프로필렌이 CuCl과 반응하지 않기 때문에 초기에는 급송유량과 비슷한 유량으로 배출되었으나 시간이 지남에 따라 배출유량이 서서히 줄어들다가 충분한 시간이 경과한 후에 다시 급송유량과 비슷한 유량을 보였다. 이는 프로필렌이 서서히 톨루엔에 용해되거나 CuCl에



**Fig. 15. The effect of dissociation temperature.**  
(mixing: 90 cc/min, feed: acetylene(8.13%), propane(41.1%), propylene(50.77%), flow rate: 100 cc/min, complexing temperature:  $-10^{\circ}\text{C}$ , slurry: 5 g-CuCl/320 cc-toluene,  $\circ$ : acetylene in dissociation at  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\blacktriangle$ : acetylene in dissociation at  $15^{\circ}\text{C}$ ,  $\bullet$ : propylene in dissociation at  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\triangle$ : propylene in dissociation at  $15^{\circ}\text{C}$ )

물리흡착되기 때문에 초기에는 유량이 줄어든 것이며 포화되면서 다시 급송유량과 같은 값을 갖게 된 것이다. Fig. 14는 아세틸렌-프로필렌-프로판의 3성분에 대한 착화반응에 대한 그림이며, 각 성분은 13.2%의 아세틸렌, 21.3%의 프로필렌 그리고 65.5%의 프로판으로 되어 있다. 이 조성에 의한 복합체 형성온도는 아세틸렌이  $7.4^{\circ}\text{C}$  이고 프로필렌은  $-28^{\circ}\text{C}$  이다. 실험에서는  $-15^{\circ}\text{C}$  에서 착화반응을 시켰기 때문에 아세틸렌만 복합체를 형성하고 프로필렌은 톨루엔에의 흡수와 CuCl에 의한 물리흡착만 일어난다. 착화반응을 할 때 아세틸렌은 CuCl과 초기에 반응을 하므로 배출되지 않다가 돌파점이 지난 후에 서서히 농도가 증가되었으며 톨루엔과 극성이 비슷한 프로필렌은 톨루엔에 흡수되거나 CuCl에 물리흡착되어서 서서히 농도가 증가하다가 급송 성분과 같은 값을 갖게 된다. Fig. 14에서 볼 수 있듯이 해리시킬 때에는 아세틸렌이 짧은 시간 내에 높은 농도로 나오며 약 3시간 후에는 완전히 회수된다. 프로판과 프로필렌에 대해서는 Fig. 12에서와 마찬가지로 실험조건에서는 분리효능이 거의 없는 것으로 보인다. Fig. 15에는 해리에 미치는 온도의 영향을 나타내었는데 3성분 중에서 아세틸렌만 복합체를 이루는 온도에서 실험을 하였으므로 아세틸렌의 돌파점이 33분으로 모두 같게 나왔으며, 해리의 온도가 높을 때 초기에 회수되는 아세틸렌의 농도도 높게 나타나고 완전히 회수되는 시간도 짧아짐을 알 수 있다.

그러나 반응을 일으키지 않는 프로펠렌과 프로판은 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

비점의 차이가 크지 않은 파라핀과 올레핀에 섞여 있는 아세틸렌을 CuCl과의 착화반응을 이용하면 효율적으로 회수할 수 있다는 점을 확인하였으며 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

(1) 착화반응을 시킬 때 CuCl의 반응 용량은 착화반응의 온도가 낮을수록, 또 혼합이 잘 될수록 두드러지며 슬러리를 연속 사용하는 경우에도 높아진다.

(2) 출구에서의 불포화 탄화수소의 농도는 착화반응 온도가 낮고 해리온도가 높을수록, 또 CuCl의 양이 많을수록 증가하지만 CuCl을 연속 사용할 경우에는 떨어진다.

(3) 회수가 완전히 되는 시간은 착화온도가 낮을수록, 슬러리를 연속 사용할수록, 해리온도가 높을수록, 그리고 혼합이 잘 되고 슬러리 내에 CuCl이 많이 있을수록 짧아진다.

#### 참고문헌

1. Chevastelon, C. R.: *Acad. Sci.*, **126**, 1810(1988).

2. Berthelot, C. R.: *Am. Chem. Phys.*, **23**, 32(1901).  
 3. Gilliland, E. R.: US Patent, 2,209,452(1940).  
 4. Wolk, I. L.: US Patent, 2,386,734(1945).  
 5. Murphree, E. V.: US Patent, 2,515,134(1950).  
 6. Long, R. B.: US Patent, 3,206,521(1965).  
 7. Longwell, J. P., Long, R. B., Caruso, F. A., De Feo, R. J. and Walker, D. G.: US Patent, 3,592,865(1971).  
 8. Long, R. B.: US Patent, 3,412,173(1968).  
 9. Komiyama, M., Kumira, K. and Hirai, H.: *Angew. Makromol. Chem.*, **156**, 18(1988).  
 10. Cotton, F. A. and Wilkinson, G.: "Advanced Inorganic Chemistry", Wiley-Interscience, New York(1972).  
 11. Kim, D. M.: MS Thesis, KAIST, Seoul(1984).  
 12. Gilliland, E. R.: *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1143(1941).  
 13. Gilliland, E. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1960(1939).  
 14. Long, R. B.: *Chem. Eng. Sym. Ser.*, **66**, 103(1970).  
 15. Perry, R. H. and Chilton, C. H.: "Chemical Engineers' Handbook", 6th ed., McGraw-Hill, Kogakusha(1973).  
 16. National Research Council: "International Critical Tables", McGraw-Hill, New York(1928).  
 17. Gilliland, E. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2088(1941).  
 18. Gray, K. R. and Thurairajan, P.: *Brit. Chem. Eng.*, **13**(6), 824(1968).