

고순도 질소 생산용 탄소분자체의 제조를 위한 탄화야자각의
산소, 질소 흡착특성에 대한 연구

김관식 · 김성현
고려대학교 화학공학과

**A Study of the adsorption characteristics of oxygen and nitrogen on the carbonized
coconut shell for making carbon molecular sieves to produce high pure nitrogen**

Kwan Sik Kim, Sung Hyun Kim
Department of Chemical Engineering, Korea Univ., Seoul, Korea

서론

Carbon molecular sieve(CMS)는 미세한 세공크기를 이용하여 각 기체의 흡착속도의 차이로 분리를 하는 흡착제로서 Pressure swing adsorption(PSA) 공정을 통하여 산소, 질소의 분리, CH₄, CO₂의 분리, He 함유가스중의 He 분리, H₂의 분리 등에 사용되는 물질이다.[1] Pressure swing adsorption(PAS) 공정에 CMS를 흡착제로 사용하여 공기로부터 질소를 분리해내는 기술은 1976년 독일의 Berghbau-Forschung사에 의하여 상용화된 이후 현재 국내에서도 널리 사용되고 있다. 현재 PSA 장치는 국내에서도 개발, 생산되고 있지만 CMS는 전량 수입사용하고 있다. CMS의 제조방법은 원료물질을 직접 탄화하여 제조하는 방법과 세공크기가 큰 물질에 chemical vapor deposition을 하여 세공크기를 줄여서 제조하는 방법이 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구는 농업부산물인 coconut shell을 원료물질로 사용하여 직접 탄화 과정을 통하여 공기로부터 고순도 질소 생산용 CMS를 제조하기 위하여 온도와 시간을 변수로 하여 탄화야자각을 제조하였으며 이에 산소와 질소 및 CO₂, n-butane, iso-butane에 대하여 흡착실험을 수행함으로써 흡착량, 흡착속도, selectivity를 측정하여 탄화야자각의 산소와 질소의 흡착특성 및 세공크기를 살펴 보았다.

이론

기체는 세공이 존재하는 흡착제로 흡착될 때 세공크기가 작아질수록 기체상호간의 작용보다 세공과의 상호작용에 더 큰 영향을 받는다. CMS를 흡착제로 사용하여 질소와 산소를 분리하는 것은 세공의 크기가 질소 및 산소분자의 크기와 비슷할 경우 나타나는 흡착속도의 차이를 이용하여 분리를 하는 것이다. 산소와 질소의 분자는 산소가 3.46Å, 질소가 3.64Å로 산소가 질소보다 작은 분자 크기를 가지고 있다. 따라서 CMS의 세공이 3.8Å에서 4.2Å 정도의 작은 크기를 가지게 되면 크기가 작은 산소분자가 질소분자보다 세공입구의 energy barrier를 통과할 때 상대적으로 적은 저항을 받게되고 따라서 산소분자가 더 빠른 속도로 흡착하게 됨으로서 PSA공정을 통하여 산소와 기체의 흡착속도의 차이를 이용하여 흡착속도가 느린 질소를 분리해낼 수 있다. CMS를 이용한 PSA공정이 경제성을 가지기 위해서는 CMS는 분리능력이 커야 할 뿐 아니라 산소의 흡착량이 8cc/g 이상이 되어야 하는 것으로 알려져 있다.

산소와 질소의 흡착속도는 CMS로의 기체의 흡착을 macropore의 흡착 및 micropore의

흡착으로 나눈 dual diffusion model에 의하여 구하였다. dual diffusion model에 의한 CMS 내로의 기체의 흡착식은 다음과 같다.

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{18}{\beta + 3\alpha} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{n^2 \pi^2}{p_{n,m}^4} \right) \times \frac{\exp[-p_{n,m}^2 D_c t / r^2]}{\left\{ \alpha + \frac{\beta}{2} \left[1 + \frac{\cot p_{n,m}}{p_{n,m}} (p_{n,m} \cot p_{n,m} - 1) \right] \right\}}$$

산소와 질소의 CMS로의 흡착은 산소는 빠른속도로 흡착이 되고 질소는 긴 시간동안 천천히 흡착이 되기 때문에 이러한 특성을 반영하여 산소의 확산도는 짧은시간동안의 m_t/m_∞ 와 \sqrt{t} 를 plot한 그래프의 기울기인 $[6/(1+3\alpha/\beta)]\sqrt{D/\pi r^2}$ 로부터 구할 수 있으며 질소의 확산도는 긴시간동안의 $\ln[1-m_t/m_\infty]$ 와 t 를 plot하여 그 기울기인 $-\pi^2 D/r^2$ 로부터 구할 수 있다. 흡착제의 분리능력을 나타내는 selectivity는 산소와 질소의 확산도의 비 즉, D_{O_2}/D_{N_2} 로부터 구할 수 있다.[2]

CMS는 기체질소가 잘 흡착되지 못할 정도의 매우 작은 세공의 크기를 가지고 있기 때문에 액체질소는 기체질소보다 더욱 낮은 확산에너지를 가지므로 흡착이 잘 일어나지 않게 되고 따라서 액체질소의 흡착특성을 이용한 BET 측정법으로는 세공크기 및 그 분포를 측정하기가 불가능하다. 따라서 크기가 다른 분자의 흡착량을 살펴봄으로서 간접적으로 세공의 크기를 살펴보는 방식인 probe molecule method를 사용하여 세공크기를 살펴보았으며 $CO_2(3.3 \text{ \AA})$, n-butane(4.3 \AA), iso-butane(5.0 \AA)을 probe molecule로 사용하였다. 특히 n-butane과 iso-butane은 열역학적인 특성이 비슷하기 때문에 분자의 흡착량을 비교하여 세공의 크기를 살펴보기에는 매우 적당하다. [3].

실험

가. 야자각의 탄화실험

본 연구에서는 베트남산 야자각을 원료물질로 사용하였다. 야자각을 야자로부터 분리한 후 110°C 의 drying oven에 넣어 수분을 완전히 제거하였다. 건조된 시료를 잘게 분쇄한 후 boat에 넣고 tubular furnace에서 탄화시켰다. 탄화시 야자각의 연소를 막고 야자각으로부터 배출되는 물질을 제거하기 위하여 질소를 일정 유량으로 purging 시켜 무산소 상태에서 탄화를 수행하였으며 탄화 전 30분간 질소를 purging 시켰다. 탄화실험에서는 야자각의 탄화에 가장 큰 영향을 주는 것으로 알려진 온도와 시간을 변화시키면서 탄화를 진행시켰다. 탄화에 의하여 만들어진 탄화 야자각 표면의 SEM 사진을 Figure 1에 나타내었다. Figure 1로부터 탄화를 통하여 야자각에 미세한 세공이 형성됨을 알 수 있다.

나. 흡착평형실험

탄화야자각의 흡착평형 실험은 정적 부피법에 의하여 수행되었으며, 탄화시킨 시료를 30 mesh로 잘게 분쇄한 후 5g을 흡착용기에 넣고 일정량의 기체를 충전셀에 채운후 흡착용기와 충전셀 사이의 밸브를 열어 일정한 시간이 경과한 후 평형 흡착량을 측정하였다. 상용 제품과의 비교를 위해 제품으로 나와있는 CMS에 대해서도 흡착실험을 수행하였다. 흡착은 흡착용기에 시료를 넣은 후 2시간 30분동안 heating coil 및 진공펌프로 150°C 에서 degasing 하여 수분과 유기물을 제거한 후 수행되었다. 흡착용기 및 충전셀은 항온조내에 설치하여 흡착실험은 30°C 의 일정한 온도에서 수행되었으며 주입되는 흡착기체의 온도도 온도 조절계를 이용하여 30°C 로 일정하게 유지하였다. 흡착용기내에는 mesh를 설치하여 시료를 고정하였으며 평형흡착량을 측정후 충전셀과 흡착용기 사이의 밸브를 닫고 다시 충전셀에 일정량의 기체를 주입한 후 두 용기 사이의 밸브를 열어 다시 일정한 시간 경과후의 평형흡착량을 측정하는 과정을 반복하였다. 흡착데이터는 용기내의 압력의 변화를 pressure transducer와 AD converter를 사용하여 매 1초마다 data acquisition computer에 기록하여 확산도 측정에 이용하였다.

결과 및 고찰

탄화 야자각의 흡착등온선은 type I의 형태를 띠고 있고 이로부터 대부분의 pore가 20Å이하의 micropore 형태로 존재하고 적은 external surface area를 가짐을 알 수 있다. 온도를 변수로 실험한 탄화야자각의 산소 및 질소에 대한 흡착등온선 실험 결과를 Figure 2, 3에 나타내었다. CMS의 흡착등온선 또한 type I의 형태를 나타내었고 이 결과는 Figure 4에 나타내었다.

산소와 질소의 흡착은 세공의 크기 및 부피에 의하여 영향을 받으며 세공의 크기가 작아지면 산소의 확산도가 질소의 확산도보다 커지게 됨으로서 우수한 분리능력을 가지는 것으로 파악되었다. 온도를 변수로 한 실험에서는 산소와 질소의 확산도의 비가 탄화온도 400°C에서 19로 상용 CMS와 거의 유사한 값을 가지는 것으로 파악되었으며 이러한 결과는 probe molecule method를 사용하여 pore size를 측정된 실험에서 탄화온도가 400°C일 때 pore size가 상용 CMS와 거의 일치하는 것으로 잘 설명되어질 수 있다. 탄화야자각의 산소 흡착량은 탄화온도 500°C에서 8.4cc/g으로 최대가 되는 것으로 파악되었다. 온도가 증가함에 따라 pore size가 점차로 커지고 selectivity의 값이 감소하게 되는 것을 probe molecule method 실험 및 산소와 질소의 흡착실험 결과로부터 알 수 있었다. 산소와 질소가 분리능력을 잘 가지기 위해서는 흡착제에 존재하는 pore size가 3.8-4.8Å 정도의 크기를 가져야 하는데 이는 산소(3.46Å)와 질소분자(3.64Å)의 크기보다 크다. pore size가 3.8Å 이상이 되어야 하는 이유는 pore size가 이보다 작아지는 경우에는 질소 뿐 아니라 산소의 흡착속도 또한 감소하기 때문이다. 온도를 400°C로 고정시키고 탄화시간을 변수로 한 실험에서 10분-40분까지 탄화야자각의 pore size가 CMS와 비슷하고 10분인 경우에는 오히려 그 크기가 더 작아지는 것으로 파악되었다. 탄화시간 10분에서는 selectivity의 값이 27정도로 최대값을 보이지만 산소와 질소의 개별 확산도를 고려해볼 때 산소의 확산도가 탄화시간 20분-40분일 때 보다 그 값이 더 떨어지는 것으로 파악되었다. 따라서 pore size가 너무 작아지게 되면 산소의 흡착 또한 제한을 받게 되므로 pore size가 일정크기 이상이 되어야 함을 알 수 있다. 탄화시간 10분일 때 selectivity의 값이 높아지는 것은 산소의 확산도 값이 감소하지만 질소의 확산도가 더 크게 감소하기 때문이다. 탄화시간 50분인 경우는 pore size가 상용 CMS보다 커지기 때문에 40분 이내의 탄화시간이 적당함을 알 수 있었다.

결론

탄화야자각은 400°C 정도의 탄화온도와 탄화시간 40분 이내의 탄화시간일 때 상용 CMS와 유사한 pore size와 일정수준 이상의 흡착량을 가지는 것으로 파악되었으며 이로부터 야자각은 CMS 제조를 위한 매우 유용한 물질이며 직접탄화방법은 CMS 제조를 위한 적당한 방법임을 알 수 있었다.

감사

본 연구는 유변공정 연구센터(한국과학재단 ERC)의 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

1. Nguyen, C. and Do, D.D. : Carbon, 33, 1717(1995)
2. Ruthven, D.M., Raghavan, N.S. and Hassan, M.M. : Chemical Engineering Science, 41, 1325(1986)
3. Braymer, T.A., Coe, C.G., Farris, T.S., Gaffney, T.R., Shork, J.M., and Armor, J.N. : Carbon, 32, 445(1994)

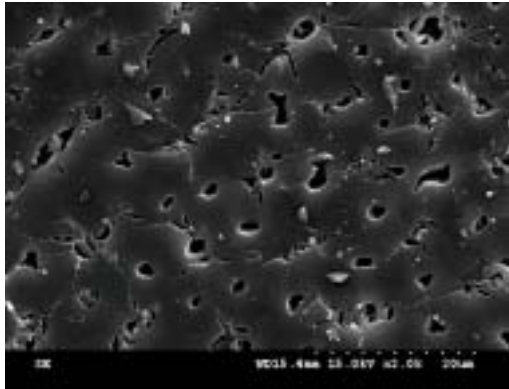


Figure 1. SEM image of coconut shell

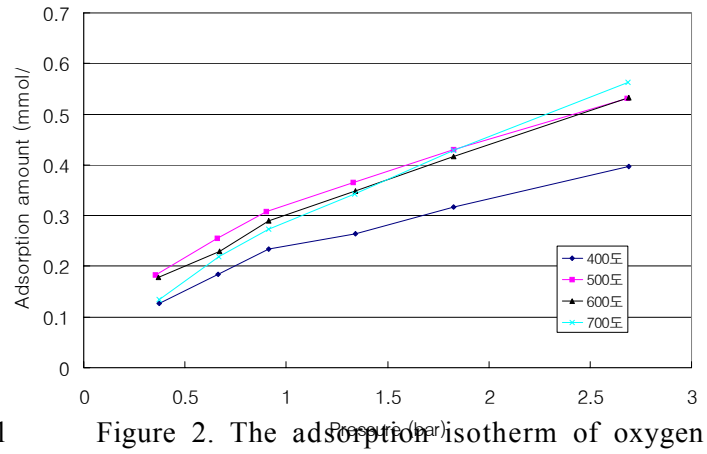


Figure 2. The adsorption isotherm of oxygen (carbonized coconutshell)

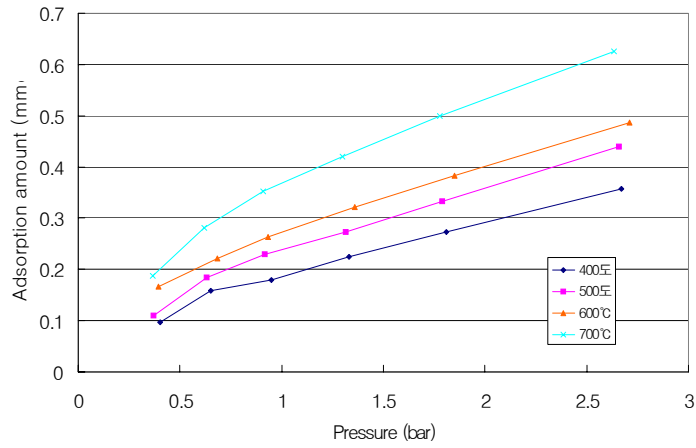


Figure 3. The adsorption isotherm of nitrogen(carbonized coconut shell)

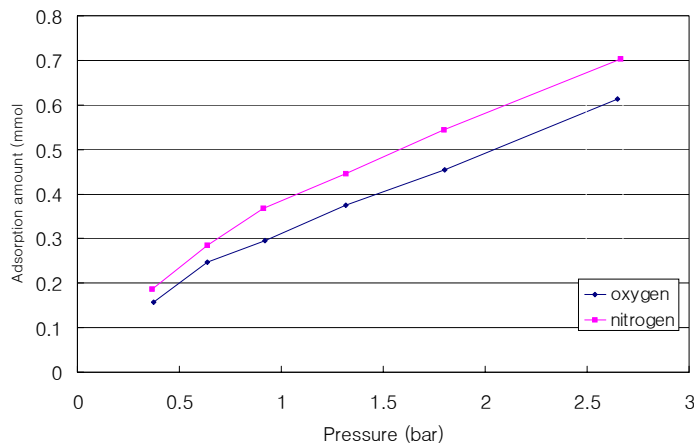


Figure 4. The adsorption isotherm of oxygen and nitrogen (CMS)