

탄소 분자체를 활용한 질소 제조공정 연구(I)

유 윤중, 김 태환, 김 권일, 조 성철, 성 재석
한국에너지기술연구소 산업 연구부

Study for the N₂ production process utilizing a carbon molecular sieve

Y.J. Yoo, T.H. Kim, K.I. Kim, S.C. Cho and J.S. Sung
Dept. of Industrial Process, KIER, Taejon, Korea

서론

공기중 질소함량은 대략 78% 정도로서 무한정한 자원을 활용키 위해 오래전 부터 질소생산을 위한 공정이 추진되어 왔다. 공기중 질소 생산은 심냉법(cryogenic)과 흡착공정을 들 수 있으며, 이의 membran이나 산소를 제거하는 화학적 방법 등을 활용할 수 있다. 질소는 대기압, 상온에서 무색, 무취 그리고 불연성 가스로서 1기압, -195.80°C에서는 무색 액체가 되며, -209.86°C에서 흰색의 고상으로 변한다[1].

흡착공정을 통해 질소를 생산하는데 있어서 본 연구에서는 PSA(pressure swing adsorption) 공정을 활용하여 추진하였으며, 흡착제는 일본 Takeda사 제품의 탄소 분자체(carbon molecular sieve; 이하 CMS라 함)를 사용하였다. 공기중 산소와 질소를 분리하는데 사용하는 흡착제로서는 크게 CMS와 Zeolite 흡착제를 들 수 있다.

Zeolite는 질소가 산소보다 평형 흡착량이 많음을 이용하여 Zeolite-PSA공정에 활용하며, 이는 zeolite로 충전시킨 흡착탑에 압축공기를 통과시킬 경우 질소를 대량 흡착시키므로 산소과과 후 탈착공정을 통해 제품 질소를 얻는다. 이에 반하여 CMS-PSA 공정은 질소에 비하여 kinetic diameter[2]가 작은 산소의 가스확산속도가 빠른 mechanism을 이용하여 선택적으로 산소를 먼저 흡착시키고 product로서 질소를 얻는 공정이다. 또한 Zeolite는 친수성이므로 흡착제에 수분 흡착을 방지하기 위하여 활성 알루미나 또는 실리카겔을 충전한 전처리탑이 필요한데 반하여, CMS는 소수성이므로 전처리탑이 필요하지 않는 장점이 있다. 그러나 분리가스의 순도 면에서는 zeolite 흡착제를 활용하여 99.999%까지 가능하나 CMS는 99.99% 정도를 얻을 수 있으며, 고순도를 얻을시에는 추가 정제장치가 필요하다.

CMS 흡착제의 제조 방법을 계략적으로 설명하면, 석탄을 성형하고 탄화공정을 통해 휘발성 물질을 방출시킨후 세공이 형성되면 특정물질을 통해 세공경을 조절함으로써 분자체 특성을 지닌 흡착제를 생산할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 CMS의 분자체 특성을 위한 흡착속도 실험 및 흡착과과 실험을 실시하고, CMS를 이용한 PSA공정을 통하여 공기중에서 질소를 생산함을 나타내었다. 또한 이를 통해 탄소흡착제의 수요확산에 기여하고자 함이다.

실험 및 결과

가. 흡착속도

흡착속도 실험은 Cahn 회사의 microbalance D-200을 이용하였으며, 선정된 흡착제를 150mg정도 취하여 reactor에 단후 100°C, 10⁻⁶ torr에서 1hr 유지하여 탈기하여 실시하였다.

CMS-PSA 공정실험에 사용된 CMS의 세공경은 평균 0.3nm로서 <표 1>에 언급한 산소/질소분자의 diameter와 비슷하며, 산소/질소 가스를 20°C 온도에서

300torr까지 흡착시킨 실험값을 [그림 1]에 나타내었다. 이는 서론에서 언급함과 같이 분자체로서의 특성을 가진 CMS에 있어 산소와 질소의 흡착속도 차이를 분명히 알 수 있다. 여기에서 흡착속도란 흡착시간에 따른 산소와 질소의 흡착량의 변화, 즉 흡착곡선의 기울기를 뜻한다. 식(1)에서 실험값을 통해 산소와 질소의 확산도 $D(\text{diffusivity})$ 를 구할 수 있으며, 적용 범위는 $q_t/q_{\infty} < 0.3$ 에서 가능하다 [3]. 실제적인 PSA 공정상 흡착운전시간은 대략 1 - 2분이내에서 사용된다.

$$q_t/q_{\infty} \approx 6/\pi^{1/2} (D_c t/r_c^2)^{1/2} \text{ ----- (1)}$$

- 여기에서 q_t = 시간에 따른 흡착량 변화
- q_{∞} = 평형 흡착량
- D_c = intracrystalline diffusivity
- r_c = intracrystalline 반지름
- t = 흡착시간 이다.

나. 파과실험

흡착탑내에서의 물질전달영역(mass transfer zone)을 추정하여 PSA 운전에 활용하기 위하여 파과실험을 수행하였으며, 그 결과를 [그림 2]와 [그림 3]에 나타내었다. 흡착탑의 크기는 내경 4.6cm, 길이 100cm이며, 1260g의 CMS를 충전하였다. 파과실험은 탑의 유량 및 압력을 적정조건으로 유지하기 위하여 입구에 Pressure Regulator 및 Mass flow controller와 출구에 Back Pressure Regulator를 설치하였다. 파과실험의 초기조건은 흡착탑을 상온, 1 torr의 진공하에서 15분 유지한후 N_2 (99.99%) 가스를 이용하여 대기압(768torr)에서 5분간 세정하였다. 이후 실험조건으로 압축공기를 이용하여 산소파과실험을 실시하였다. [그림 2]에서는 동일 압력하에서 유량을 변화시킨 결과를 나타내었으며, 유량이 증가함에 따라 산소 파과초기시간이 200초에서 25초 정도로 감소함을 알 수 있다. 또한 [그림 3]은 동일 유량하에서 압력을 변화시킨 결과를 나타내었다. 파과곡선의 기울기가 거의 동일하나 4.0 kgf/cm^2 일때의 파과시간은 대략 120초에 비하여 1.5 kgf/cm^2 에서는 30초 정도로 흡착압력이 높을수록 파과시간이 길어짐을 알 수 있는데, 이는 흡착압력이 높아짐에 따라 흡착제의 단위질량당 흡착능이 증가하므로 흡착제가 천천히 포화되기 때문이다.

다. PSA공정실험

2탑식 질소농축 PSA 공정실험은 축압-흡착-균압-탈착-세정의 5단계로 운전하였으며, 각탑의 압력변화를 알기위해 탑상부에 Pressure transducer와 탑내 온도변화를 측정기 위해 흡착탑 AD2에 상, 중, 하의 3개 Thermocouple을 설치하였다. 또한 feed 유량 및 세정 유량의 측정을 위하여 mass flowmeter를 각각 설치하였다. 흡착탑 AD1, AD2의 크기는 탑내경 4.6cm, 길이 100cm이며, AD1에 1275g, AD2에 1260g의 CMS흡착제를 충전하였다.

각 공정의 운전조건은 흡착속도 및 파과실험을 기초로 하여 흡착압력 2 kgf/cm^2 과 Feed유량 10 l/min 로 아래와 같이 운전하였다. 가압과정은 Product축압과 Feed축압으로 이루어지는데, 이때 Product축압량의 변화와 세정과정에서의 유량변화는 제품순도를 높이는 데 중요한 변수가 되었다.

AD1	가 압	흡 착	균압↓	감 압	세 정	균압↑
AD2	감 압	세 정	균압↑	가 압	흡 착	균압↓
time(sec)	15	35	1	15	35	1

이러한 운전결과로 99.95%의 제품질소를 1.8 l/min정도로 분리 생산하였으며, 이때의 회수율은 약 29% 였다. 그러나 추후 적정한 세정유량실험을 통하여 회수율을 증가할 필요성이 있다.

참고문헌

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A17 pp. 457, 1986, VCH verlagsgesellschaft
2. D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieve, 1974 John Wiley & Sons, Inc.
3. D.M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption process, 1984 John Wiley & Sons, Inc.

<표 1> Table of Dimensions for various Molecules

	Pauling		Lennard-Jones
	Length(A)	Width(A)	Kinetic diameter(A)
O ₂	3.9	2.8	3.46
N ₂	4.1	3.0	3.64
CO	4.2	3.7	3.76
CO ₂	5.1	3.7	3.3
Ar		3.84	3.40

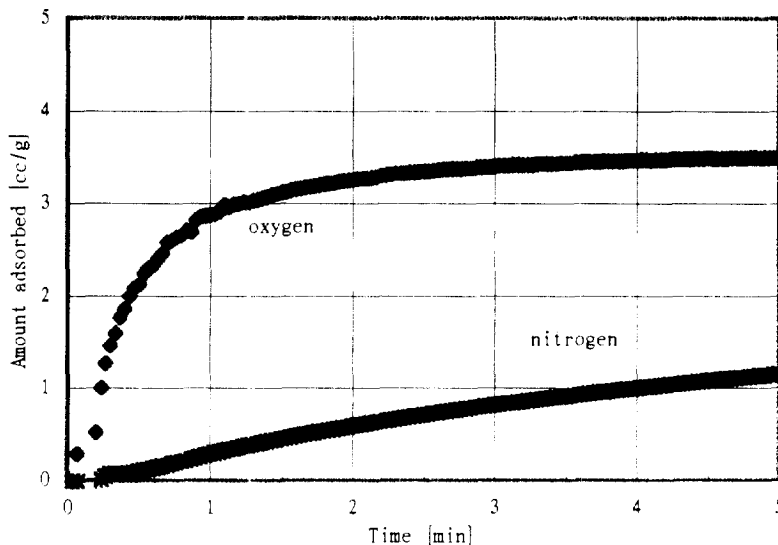


Fig. 1. Adsorption rate of oxygen and nitrogen on the Takeda 3A CMS (p = 300torr, T = 20C)

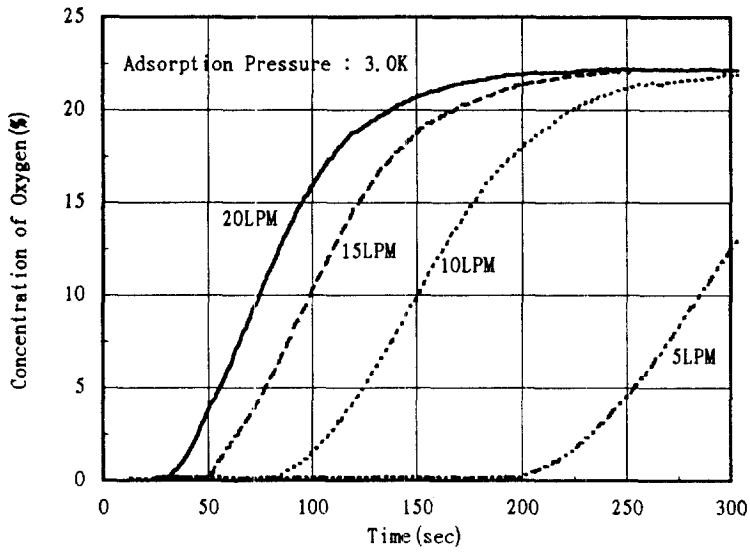


Fig. 2 Effect of Flowrate on Breakthrough

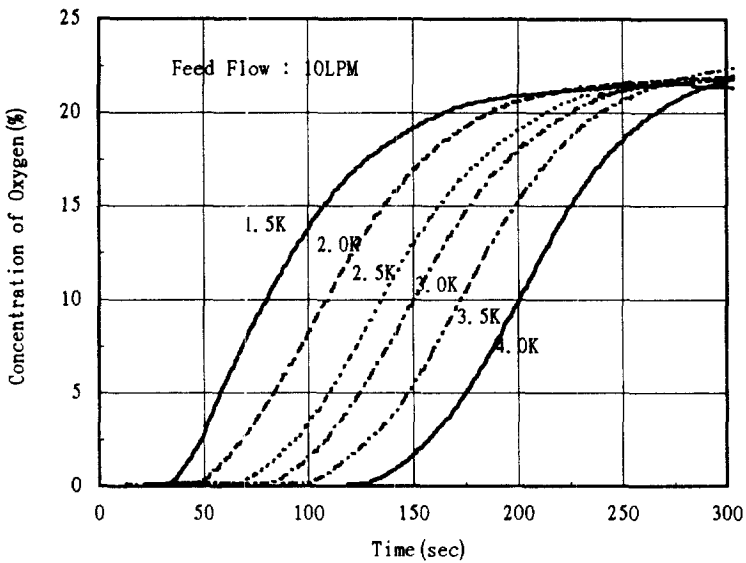


Fig. 3 Effect of Adsorption Pressure on Breakthrough