

## Coconut Shell을 이용한 고순도 질소 분리용 CMS 제조 및 특성분석

이기범, 김성현<sup>1\*</sup>

고려대학교 공과대학 환경시스템공학과,

<sup>1</sup>고려대학교 공과대학 화공생명공학과

(kimsh@korea.ac.kr\*)

### Preparation and Characteristic Analysis of CMS from Coconut Shell for Separation of High Purity Nitrogen

Ki Bum Lee, Sung Hyun Kim<sup>1\*</sup>

Dept. of Environmental System Eng., Korea University,

<sup>1</sup>Dept. of Chemical and Biological Eng., Korea University

(kimsh@korea.ac.kr\*)

#### 서론

Carbon Molecular Sieve(CMS)는 여러 기체들의 미세세공에서의 흡착속도의 차이를 이용하여 기체들을 분리하는데 사용하는 흡착제로써 Pressure Swing Adsorption(PSA)공정을 통하여 산소, 질소, 이산화탄소의 분리 및 He 함유가스중 H<sub>2</sub>의 분리 등에 사용되는 물질이다.[1] 그 중 Pressure Swing Adsorption(PSA) 공정에 CMS를 흡착제로 사용하여 공기로부터 질소를 분리해 내는 기술은 1976년 독일의 Berghbau-Forshung사에 의하여 상용화된 이후 현재 국내에서도 널리 사용되고 있다. CMS의 제조방법은 원료물질을 직접 탄화하여 제조하는 방법과 세공크기가 큰 물질에 화학증기증착(chemical vapor deposition)을 하여 세공크기를 줄여서 제조하는 방법이 있다. 본 연구는 농업부산물인 coconut shell을 원료물질로 사용하여 직접 탄화 과정을 통하여 공기로부터 고순도 질소 분리용 CMS를 제조하기 위하여 탄화온도, 승온속도, 탄화시간, 질소의 주입유속을 변수로 하여 탄화 야자각을 제조하였으며 압력을 10 기압까지 올리면서 산소와 질소를 흡착 평형 실험을 하여 흡착등온선을 도출하였다.

#### 이론

기체가 세공이 존재하는 흡착제로 흡착될 때 세공 크기가 작아질수록 기체 상호간의 작용보다는 기체와 세공사이의 상호작용에 더 큰 영향을 받는다. CMS를 이용한 공기 중의 질소 분리 방법은 세공에서 질소, 산소 분자의 흡착속도의 차이를 이용한다. 산소와 질소의 분자는 산소가 3.46 Å, 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 장벽을 통과할 때 상대적으로 적은 저항을 받게 된다. 따라서 산소분자가 더 빠른 속도로 흡착하게 됨으로써 PSA 공정을 통하여 산소와 질소의 흡착속도의 차이를 이용하여 흡착속도가 느린 질소를 분리해낼 수 있다. CMS를 질소·산소 분리용 PSA 공정에 이용하기 위해서는 선택도가 커야 하고, 흡착량은 일정량 이상으로 유지되어야 한다.

흡착제의 분리능력을 나타내는 선택도는 산소와 질소의 확산도의 비 즉,  $D_{O_2}/D_{N_2}$ 로부터 구할 수 있다.[2] CMS에는 기체 질소보다 훨씬 낮은 확산 에너지를 가지는 액체 질소의 경우 거의 흡착이 일어나지 않으므로, 액체 질소의 흡착 특성을 이용한 BET 측정법으로는 세공크기 및 그 분포를 측정하기가 불가능하다. 따라서 크기가 다른 분자의 흡착량을 살펴봄으로써 간접적으로 세공의 크기를 살펴보는 방식인 probe molecule method를 사용하여 세공크기를 간접적으로 살펴 보아야 한다.[3]

## 실험

### 가. 야자각의 탄화실험

본 연구에서는 베트남산 야자각을 원료물질로 사용하였다. 야자각을 야자로부터 분리한 후 110°C의 건조기에 넣어 수분을 완전히 제거하였다. 건조된 시료를 잘게 분쇄한 후 시료용기에 넣고 관형로(tubular furnace)에서 탄화시켰다. 탄화시 야자각의 연소를 막고 야자각으로 부터 배출되는 물질을 제거하기 위하여 질소를 일정 유량으로 주입시켜 무산소 상태에서 탄화를 수행하였으며 탄화 전 30분간 질소를 주입시켰다. 탄화실험에서는 탄화온도, 탄화시간, 승온속도, 질소의 주입유속을 변화시키면서 탄화를 진행시켰다.

### 나. 흡착평형실험

탄화 야자각의 흡착평형 실험은 다음과 같이 정적 부피법에 의하여 수행되었다. 탄화시킨 시료를 분쇄하여 14-30mesh의 체로 거른 후 4g을 흡착용기에 넣고 일정량의 기체를 충전셀에 채운 후 흡착용기와 충전셀 사이의 밸브를 열어 일정한 시간이 경과한 후 평형 흡착량을 측정하였다. 평형 흡착 실험 전에 시료를 진공오븐에 넣은 후 1일 이상 온도를 150°C로 유지 하였으며 진공펌프로 감압하여 수분과 유기물을 제거한 후 수행되었다. 흡착용기 및 충전셀은 항온조 내에 설치하여 온도를 20°C와 40°C로 일정하게 유지하였다. 평형 흡착량을 측정된 뒤 충전셀과 흡착용기 사이의 밸브를 닫고 다시 충전셀에 일정량의 기체를 주입한 후 두 용기 사이의 밸브를 열어 다시 일정한 시간 경과후의 평형 흡착량을 측정하는 과정을 반복하였다. 흡착 데이터는 용기내의 압력의 변화를 압력 변환기(Pressure Transducer)와 전기신호 변환기(AD converter)를 사용하여 매 1초마다 실험결과 저장계(Yokogawa MV-100)에 기록하였다.

## 결과 및 토론

탄화 야자각의 흡착등온선은 IUPAC 분류에 따른 type I의 형태를 띠고 있고 이로부터 대부분의 pore가 20Å 이하의 micropore 형태로 존재하고 적은 external surface area를 가짐을 알 수 있다. 탄화온도, 탄화시간, 승온속도, 질소의 주입유속을 변수로 실험한 탄화야자각의 산소에 대한 흡착량의 실험 결과를 각각 Figure 1, 2, 3, 4에 나타내었다.

산소와 질소의 흡착은 세공의 크기가 작아지면 산소의 확산도가 질소의 확산도보다 커지게 됨으로써 우수한 선택도를 가지는 것으로 알려져 있으며, 실제 실험결과를 Table 1에 나타내었다. Figure 1은 탄화온도에 따른 흡착량을 나타낸 것이다. 흡착량은 탄화온도가 500°C일 때 가장 우수하나 Table 1에서 보듯이 선택도가 현저히 떨어져서 탄화온도는 400°C가 최적임을 확인 할 수 있었다. 산소와 질소의 확산도의 비가 탄화온도 400°C에서 19로 상용 CMS와 거의 유사한 값을 가지는 것으로 파악되었으며 이러한 결과는 흡착평형실험을 하여 흡착량을 측정할 실험에서 탄화온도가 400°C일때 흡착량이 상용 CMS와 거의 일치하는 것으로 잘 설명되어질 수 있다. 온도가 증가함에 따라 세공크기가 점차로 커지고 선택도의 값이 감소하게 되는 것은 산소와 질소의 흡착실험 결과로부터 알 수 있었다. CMS가 분리능력을 잘 가지기 위해서는 흡착체에 존재하는 세공크기가 3.8-4.8Å 정도의 크기를 가져야 하는데 이는 산소분자(3.46Å)와 질소분자(3.64Å)의 크기보다 크다. 세공크기가 3.8Å 이상이 되어야 하는 이유는 세공크기가 이보다 작아지게 되면 질소 뿐 아니라 산소의 흡착속도 또한 감소하기 때문이다. Figure 2에서 보듯이 탄화시간 10분에서는 선택도의 값이 27정도로 최대값을 보이지만 산소와 질소의 개별 확산도를 고려해볼 때 산소의 확산도가 탄화시간 20분-40분일 때보다 그 값이 더 떨어지는 것으로 파악되었다. 따라서 세공크기가 너무 작아지게 되면 산소의 흡착 또한 제한을 받게 되므로 세공크기가 일정크기 이상이 되어야 함을 알 수 있다. 탄화시간 10분 일때 선택도의 값이 높아지는 것은 산소의 확산도 값이 감소하지만 질소의 확산도가 더 크게 감소하기 때문이다. 탄화시간 50분인 경우는 세공크기가 상용 CMS보다 커지기 때문에 40분 이내의 탄화시간이 적당함을 알 수 있었다.

Figure 3과 4에서는 승온속도와 질소의 주입유속에 따른 흡착량의 변화를 보았는데, 각각 승온속도 5°C/min, 질소의 주입유속 390ml/min에서 선택도와 흡착량을 고려해 보았을때 최적임을 확인하였다.

Figure 5와 6은 연구실에서 제조된 CMS와 상용 CMS를 20°C에서 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 흡착등온선을 나타낸 것이다. 둘다 O<sub>2</sub> 보다 N<sub>2</sub>의 흡착량이 더 많음을 확인할 수 있었다.

## 결론

본 연구에서는 베트남산 야자각을 원료 물질로 사용하여 관형로에서 CMS를 제조하였으며, 제조된 CMS는 흡착평형실험을 하여 각각의 변수별로 흡착량을 측정하였다. 또한 연구실에서 제조된 CMS와 상용 CMS의 평형흡착등온선을 나타내 보았다.

## 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)

Table1. Selectivities of adsorbents carbonized at different temperatures, heating times, heating rates, flow rates of nitrogen

탄화온도 (°C)	선택도 (D <sub>O2</sub> /D <sub>N2</sub> )	탄화시간 (min)	선택도 (D <sub>O2</sub> /D <sub>N2</sub> )	승온속도 (°C/min)	선택도 (D <sub>O2</sub> /D <sub>N2</sub> )	질소의 주입유속 (ml/min)	선택도 (D <sub>O2</sub> /D <sub>N2</sub> )
400	19.35	10	27.59	2	19.11	10	27.74
500	10.20	20	20.25	5	19.29	50	25.39
600	6.09	30	19.35	7	24.18	150	23.95
700	3.94	40	19.29	10	24.86	250	21.75
		50	15.02	12	28.87	390	19.29
CMS	19.27	CMS	19.27	CMS	19.27	CMS	19.27

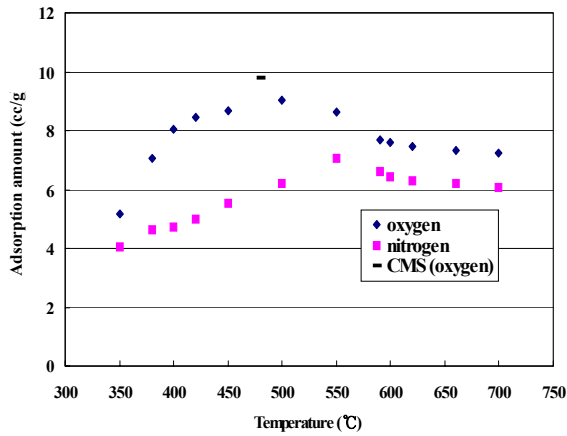


Figure 1. Adsorption amounts of oxygen on adsorbents carbonized at different temperatures

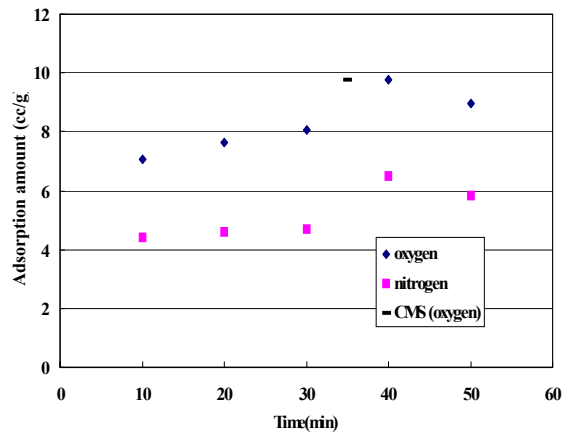


Figure 2. Adsorption amounts of oxygen on adsorbents carbonized at different heating times

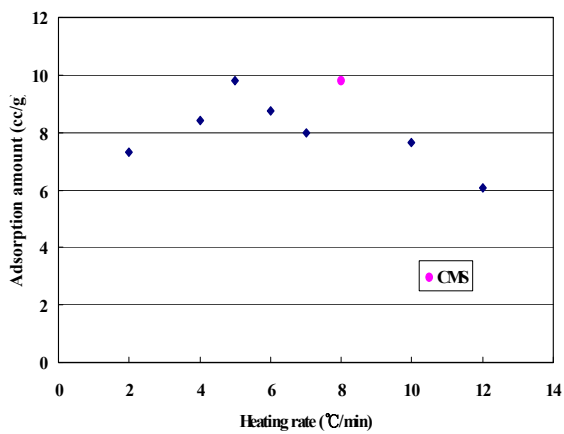


Figure 3. Adsorption amounts of oxygen on adsorbents carbonized at different heating rates

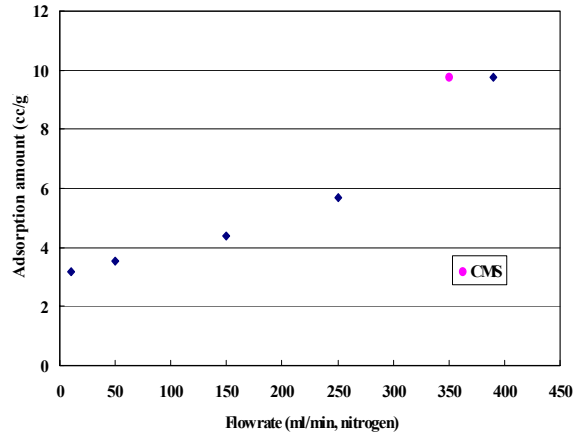


Figure 4. Adsorption amounts of oxygen on adsorbents carbonized at different flow rates of nitrogen

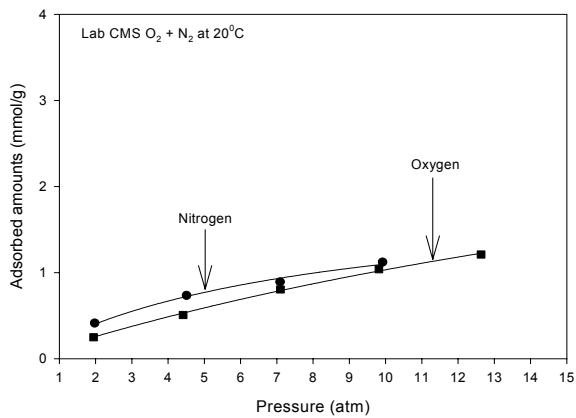


Figure 5. Adsorbed amounts of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> at 20°C

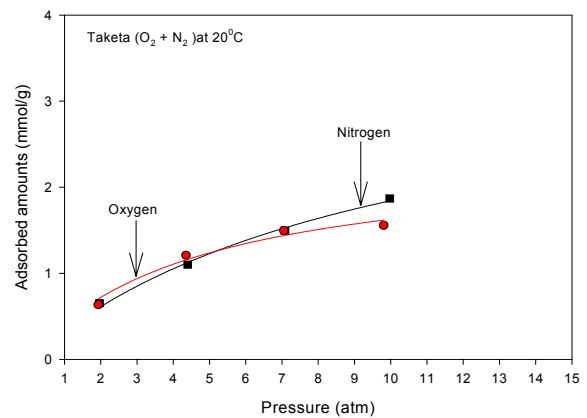


Figure 6. Adsorbed amounts of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> at 20°C