

변형제를 이용한 탄화 시료의 분자체 특성 효과에 관한 연구

김 권 일 · 김 태 환 · 박 종 기 · 조 성 철 · 진 명 중*

한국에너지기술연구소, *인하대학교 화학공학과
(1995년 12월 2일 접수, 1996년 3월 7일 채택)

Study on the Properties of Molecular Sieve Made from Carbonized Material with Modifiers

Kweon-Il Kim, Tae-Hwan Kim, Jong-Gi Park, Sung-Chul Cho, and Myeng-Jong Jin*

Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343, Korea
Dept. of Chem. Eng., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea
(Received December 2, 1995, Accepted March 7, 1996)

요 약 : 석탄을 원료로 하는 탄화 시료로 분자체 특성을 지닌 탄소 흡착제를 제조하였다. 변형제를 사용하여 탄소 분자체를 만들었으며, 변형제 농도 변화에 따른 분자체 특성에 대해 연구하였다. 그리고 탄소 분자체의 성능을 측정기 위해 산소와 질소가스를 사용하였으며, Cahn microbalance(D-200)를 사용하여 탄소 흡착제의 흡착 속도를 측정하였다. 이 실험치를 흡착 속도식에 대입하여 탄소 분자체에 따른 가스의 확산도를 구하였으며, 분자체 성능에 대한 변형제 분자량과 농도의 영향을 나타내었다.

Abstract: Carbon adsorbents, having the properties of molecular sieve, were prepared based on coal materials. A couple of modifiers were used to prepare carbon molecular sieve. The effects of modifier concentrations on the characteristics of carbon molecular sieve were investigated. In order to verify the characteristics of carbon molecular sieve, the adsorption rates of oxygen and nitrogen gases on the carbon molecular sieve were measured using Cahn microbalance (model # : D-200). The experimental data were fitted to an adsorption rate equation and gas diffusivities were calculated. The effects of modifier molecular weight and concentration on the characteristics of carbon molecular sieve were shown.

1. 서 론

산업의 다양화 및 발전으로 인해 환경이 날로 파괴되고 있으므로 오염 물질의 회수 처리에 많은 투자를 하고 있는 실정이다. 특히 휘발성 유기 성분으로 인한 대기 오염은 심각하여 이에 따른 연구 또한 활발히 하고 있다. 이의 처리에는 흡착 공정을 이용키 위해 고효율의 흡착제 개발 또한 선행되어야 할

문제이다.

탄소 분자체(Carbon Molecular Sieve : 이하 CMS라 칭함)는 분자체 특성을 가진 활성탄의 일종으로서, 활성탄은 세공경 분포가 광범위하여 폐수 처리, 탈색 등의 거대 분자의 흡착에 주로 사용되고 있으나, CMS는 극소 분자의 가스 정제, 분리 등에 사용되고 있다. 일반적으로 서로 다른 흡착 특성으로 특정 분자를 분리시키는 흡착제에 있어서, 제올라이트

Table 1. Physical Data of Oxygen and Nitrogen Gases[7]

Gas	Boiling Point [°K]	Critical Temperature[°K]	Pauling Dimension		Kinetic Diameter[nm]
			Length[nm]	Width[nm]	
O ₂	90	155	0.39	0.28	0.346
N ₂	77	126	0.41	0.30	0.364

흡착제는 평형 압력에서 가스 흡착량의 차이를 이용하는데 반해 CMS는 흡착 가스의 확산 속도가 서로 다른 점을 활용한 것이다.

실제적으로 산소(kinetic diameter : 0.346nm)와 질소(kinetic diameter : 0.364nm)의 확산속도 차이를 이용하여, 이를 압력변동 흡착공정(pressure swing adsorption ; PSA)에 활용함으로써 공기중 산소와 질소를 분리하는 흡착제와 증금속 및 방사능 제거용도 등으로 사용되고 있다[1-4]. 탄소 분자체는 평형 흡착량의 차이로 가스 분리에 사용되는 제올라이트 흡착제에 비하여 생산 단가가 낮고, 화학적으로 불활성 상태로서 산 안정도가 높고 소수성으로서 수분이 포함된 가스분리에 적합하다[5].

흡착제의 성능은 세공경 분포가 일정하고 세공 표면적이 많음에 달려있다. 특히 기상용 흡착제에서는 직접적인 흡착이 이루어지는 micropore 형식의 다소에 달려 있다. IUPAC[6]에 분류된 흡착제의 세공은 micropore(<0.2nm), mesopore(0.2~50nm) 그리고 macropore(>50nm)로 구분되며, 탄소의 미세공 형성은 lamellar를 구성하고 있는 분자 사이의 공간에 기인한다[7].

지금까지 CMS 제조에 따른 많은 연구가 진행되어 왔으며, Walker et al[8]은 활성탄에 polymer 용액, furfuryl alcohol을 부분적으로 함침시킴으로 CMS 제조법을 기술하였다. Moore and Trimm[9]은 세공 막힘에 의한 CMS 제조를 추진하였으며, 또한 Hu and Vansant[10]는 walnut shell을 탄화시킨 후 KOH를 주입하고 열분해시킨 후 3-methylpentane으로 변형시켜 CMS를 제조하였으며, 이의 성능 분석에 대해 기술하였다.

본 연구에서는 2종의 변형제, PEG(polyethyleneglycol)와 PPG(polypropyleneglycol)를 이용하여 탄화시료의 세공경을 조절하여 질소 생산을 위한 CMS를 제조하고, 산소와 질소 흡착 속도를 측정하여 이의 확산도를 비교함으로써 변형제에 의한 CMS의 성능 변화를 고찰하였다. Table 1은 산소와 질소 가스

의 물리적 특성을 나타내었다.

2. 흡착 속도 이론

구면 좌표계에서 확산계수 D가 일정할 때의 물질 전달 방정식은 식(1)과 같으며, 구형 흡착제에 있어서 식(1)의 해법은 시간(t)에 따른 흡착량(m_t)의 변화, 즉 흡착속도 식(2)로 나타낼 수 있다[11].

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

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

여기서 q(r, t) : 흡착된 상의 농도

m_t : 시간에 따른 흡착량[cc/g]

m_∞ : 평형 흡착량[cc/g]

D : 확산 계수[cm²/sec]

r : 흡착제의 반지름[cm]

n : 자연수(1, 2, 3, . . . ∞)이다.

흡착 시간이 길어질 때, 즉 m_t/m_∞ 값이 70% 이상의 범위에서 n=1일 때 식(2)를 다시 나타내면 다음과 같다.

$$1 - \frac{m_t}{m_\infty} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{r^2}\right) \quad (3)$$

식(3)에서 흡착 시간에 따른 흡착량 ln[1 - (m_t/m_∞)]를 도시하면 직선을 얻을 수 있으며, 이때 6/π²은 직선의 절편값이 되고, π²D/r² 값이 직선의 기울기가 된다. 이를 통해 흡착제에 대한 가스의 확산 계수 D를 구할 수 있다.

3. 실험

3.1. 시료

실험에 사용한 시료는 100mesh의 유연탄 분말을 disk type 제립기를 통해 2~3mm 크기로 성형시킨

후 질소 가스분위기에서 rotary kiln으로 600℃~700℃에서 3시간 정도 탄화시킨 것이며, 특히 탄소 시료의 경우 휘발분이 탄화 과정에서 외부로 빠져나와 탄소 흡착제의 세공 표면적을 향상시키므로 원 시료를 만드는 탄화공정이 매우 중요하다.

3.2. 변형실험 방법

상기 시료를 변형제인 polyethyleneglycol(이하 PEG라 칭함) 수용액과 polypropyleneglycol(이하 PPG라 칭함) 수용액에 함침시킴으로 분자체 특성을 지닌 흡착제를 제조하였다. 먼저 탄화 시료를 변형제의 분자량 및 농도 변화에 따라 일정량의 증류수에 혼합시키고, 이의 수용액에 시료를 담근 후 여과지를 통해 여분의 변형액을 제거하고 온도 200℃~300℃ 정도로 6시간 이상을 건조시키며 재차 실온으로 냉각시킨 후 사용하였다.

3.3. 성능 실험 및 장치

변형 실험을 통해 만들어진 시료는 미국 Cahn 회사의 recording balance(D-200) 장치로 산소와 질소의 흡착 속도를 측정함으로써, 흡착제로서의 분자체 특성 유무를 결정한다. 실험 장치는 저울장치와 제어 장치로 구성되어 있으며, Fig. 1에서 왼쪽 긴 유리관 속의 저울에 측정코자 하는 흡착제를 150mg 정도 넣은 후 진공 펌프를 통해 10⁻⁶torr까지 탈기시킨다.

탈기된 시료는 온도 20℃에서 압력 300torr까지 산소 또는 질소 가스를 주입한후 제어장치에서 시간에 따른 무게의 변화값을 측정, 저장시키므로 이 값을 식(4)에 의거 흡착량으로 환산한다.

$$m_t = (W_2 - W_1) / W_1 * (22.4/H) * 1000 \quad (4)$$

여기에서 W_1 : 탈기후의 최초 시료 무게[g]

W_2 : 시간에 따른 무게 변화량[g]

H : 흡착 가스 분자량[g]이다.

탄화 시료의 표면에 변형제의 침적상태 유무를 파악코자 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 사용된 장치는 Philips 회사의 XL-30 model이다.

4. 결과 및 고찰

4.1. SEM 촬영

Fig. 2에 열처리시킨 석탄 제립물(a)과 5% 농도의

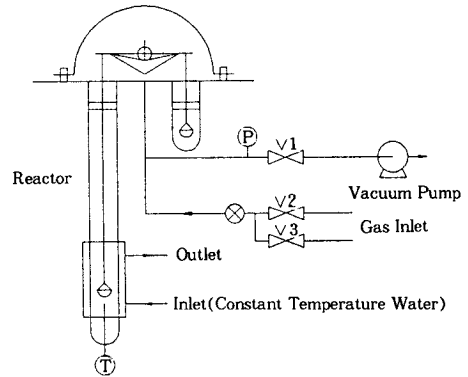
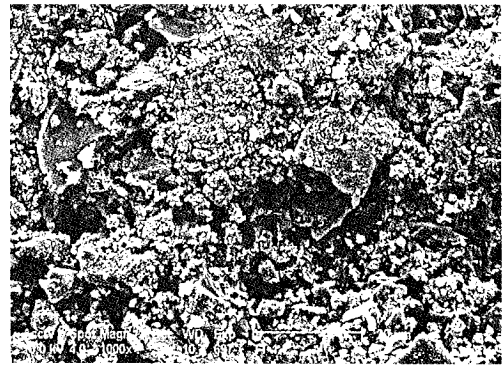
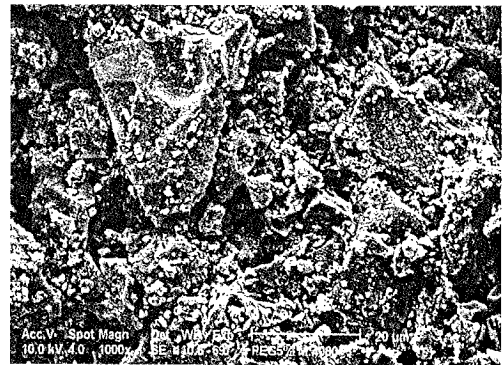


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental unit (Cahn D-200).



(a)



(b)

Fig. 2. Scanning electron micrograph of thermal treatment sample (a) and 5% PEG (b).

변형액에 함침시킨 시료(b)의 1000배 확대한 표면을 나타내었다. 변형 전후의 상태에 있어서, Fig. 3과 같

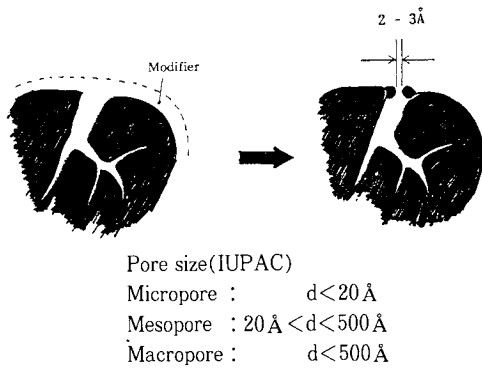


Fig. 3. Schematic representation of the carbon deposition onto a pore.

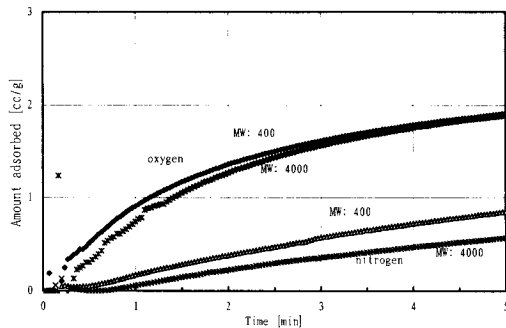


Fig. 4. Effect of PEG molecular weight(MW) on the adsorbed amount of oxygen and nitrogen.

이 변형제에 의한 큰 기공의 입구에 침적 현상을 분석하기는 어려우나, 변형제가 시료(b) 표면에 많이 붙어 있음을 알 수 있다.

4.2. 변형제 PEG의 분자량이 흡착 속도에 미치는 영향

5% 농도의 서로 다른 분자량을 가진 PEG 용액으로 변형시킨 흡착제에서 측정된 산소와 질소의 흡착 속도 차이를 Fig. 4에서 나타내었다. 산소의 흡착속도 곡선은 분자량이 400인 PEG와 분자량이 4000인 PEG의 차이가 거의 나타나지 않으나, 질소의 흡착속도 곡선에 있어서 PEG-400 시료가 PEG-4000보다 흡착 속도가 약간 더 빠름을 나타내었다. 이를 통해 변형제 분자량의 차이가 변형시킨 탄소 분자체의 산소와 질소 흡착 속도에 미치는 영향은 극히 미약함을 알 수 있다. 그러나 시료의 분자체 특성은 분자량이 4000인 PEG 변형제가 분자량 400인 PEG를 사용한

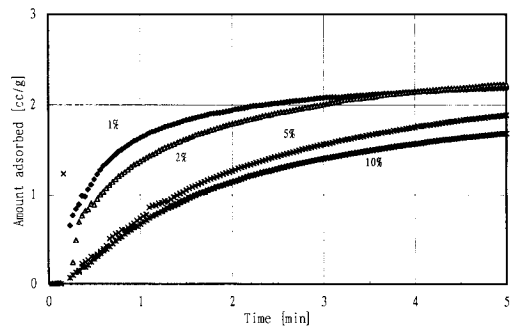


Fig. 5. Effect of concentration of PEG on the amount adsorbed of oxygen(molecular weight 4000).

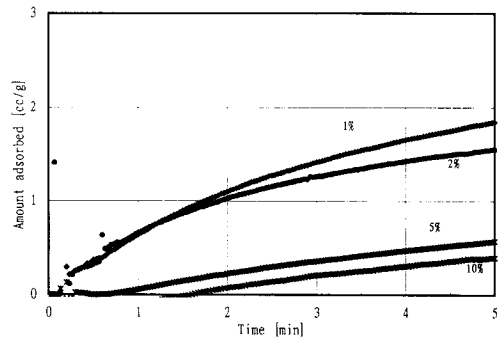


Fig. 6. Effect of concentration of PEG on the amount adsorbed of nitrogen(molecular weight 4000).

것보다 약간 더 우수함을 나타내었다.

4.3. 변형제 PEG의 농도가 흡착 속도에 미치는 영향

분자량이 4000인 변형제 PEG에 있어서, PEG 농도가 1%, 2%, 5% 그리고 10%로 증가할 때 산소 및 질소의 흡착 속도에 미치는 영향을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 변형제 농도의 증가로 인해 산소 및 질소의 시간에 따른 흡착량이 적어지는 이유는 변형제가 시료에 침적될 때 세공경을 막음으로써 흡착가스량의 감소를 초래한 것으로 판단된다. 그러나 시간에 따른 산소와 질소의 흡착량 차이가 현저함은 변형 과정을 통해 탄화시료가 분자체로서의 특성을 나타낸 것이다.

4.4. 변형제 PPG의 흡착 속도에 미치는 영향

2% 농도의 PPG 변형제를 침적시킨 탄화시료에

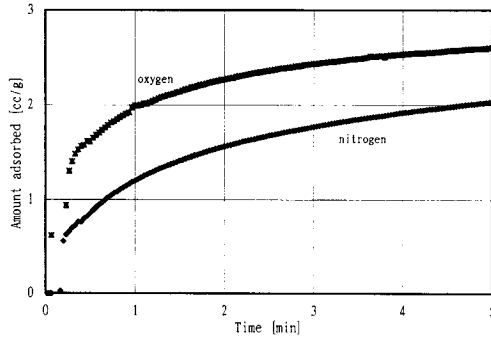


Fig. 7. Adsorbed amount of oxygen and nitrogen on the CMS modified with 2% PPG.

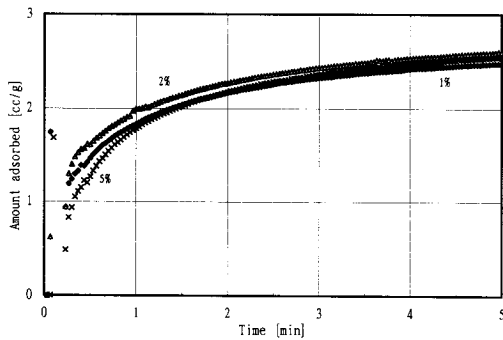


Fig. 8. Effect of PPG concentration on the adsorbed amount of oxygen.

있어서, 분자체 특성의 유무는 Fig. 7에서와 같이 현저한 산소와 질소의 흡착 속도 차이를 통해 알 수 있다. 변형제 PPG로 침적시킨 CMS 시료에서 산소의 흡착 속도가 질소보다 빠른 것은 앞서 언급한 것같이 산소의 분자 크기가 작으므로 인해 질소보다 빨리 시료에 흡착되기 때문이다. Fig. 7에서 산소와 질소의 시간에 따른 흡착량을 비교해 볼 때, 대략 흡착시간이 2분 이내 거의 80% 정도 흡착이 이루어지며 이때에 산소와 질소의 흡착속도 차이가 가장 큼을 알 수 있다.

4.5. 변형제 PPG의 농도 변화에 따른 흡착 속도의 영향

PPG 변형제에서 1%, 2% 그리고 5% 농도가 증가함에 따른 산소의 흡착속도를 Fig. 8에 나타내었다. 흡착곡선의 앞부분에 있어 실험값이 흔들림은 흡착가스를 주입할시 측정저울의 시료가 가스압력에 의해

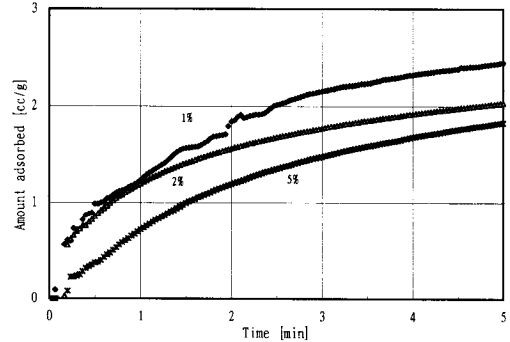


Fig. 9. Effect of PPG concentration on the adsorbed amount of nitrogen.

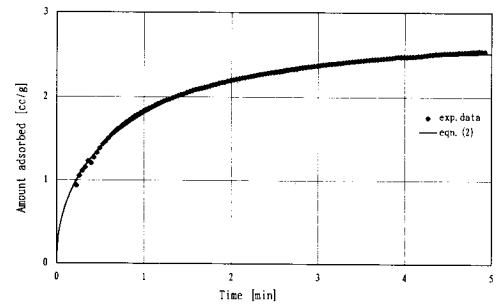


Fig. 10. Comparison between calculated and experimental data of the adsorbed amount of oxygen on the CMS modified with 5% PPG.

떨려서 생긴 현상이며, 변형제 농도가 변하여도 산소의 흡착 속도에는 큰 영향을 발견할 수가 없었다. 그러나 질소 흡착 속도를 나타낸 Fig. 9에서는 1%에서 5%까지 변형제 농도가 증가할수록 흡착 속도가 느려짐을 알 수 있다. 이 현상은 앞의 Fig. 5 및 Fig. 6에서와 같이 변형제 PPG로 침적시킨 탄화시료가 PEG 변형제를 사용할 때와 마찬가지로 분자체 특성을 가짐을 나타낸 것이다.

4.6. CMS 시료에 대한 산소와 질소의 확산계수 계산

실험실적으로 시간에 따른 흡착 실험결과를 토대로 식(2)에서 n 값을 1에서 50까지 반복하여 평형 흡착량 m_{∞} 와 확산계수 D 를 수치적으로 계산하여 5% 농도의 PPG 변형제로 침적시킨 탄화시료의 산소 흡착 속도 실험치에 식(2)의 계산치를 curve fitting하여 Fig. 10에 나타내었다. 초기의 실험치가 부족함은 가스 주입시 전자저울 진동에 의해 부정확한 흡착량 값을 제거하였기 때문이며, 식(2)의 계산치가 실험치에

Table 2. Diffusivity, Selectivity and Adsorption capacity of O₂ and N₂ in CMS

Sample ID	Mol. weight	Conc.[wt %]	Diffusivity D[10 ⁻³ cm ² s ⁻¹]		Selectivity D _{O₂} /D _{N₂}	Ads. capacity[cc/g]	
			D _{O₂}	D _{N₂}		O ₂	N ₂
Initial sample			9.2	3.5	2.63	2.90	2.99
CMS-PPG	1000	1	9.3	2.3	4.04	2.45	3.13
		2	9.7	3.6	2.69	2.57	2.25
		5	7.6	0.1	7.6	2.55	3.16
CMS-PEG	400	1	8.8	2.8	3.14	2.26	2.22
		2	5.7	2.1	2.71	2.72	2.25
		5	2.4	1.2	2.0	2.42	3.48
	4000	1	10.7	0.7	15.3	2.16	3.63
		2	5.4	1.1	4.91	2.33	2.52
		5	2.0	0.1	20.0	2.55	3.02

매우 잘 일치함을 알 수 있다. 여기에서 5% 농도의 PPG 변형제로 침적시킨 시료에 대한 산소의 확산계수를 구할 수 있다.

Fig. 10과 같이 변형제 농도와 분자량 변화에 따라 침적시킨 탄화시료에 대한 산소 및 질소 가스의 확산계수 D를 계산하여 Table 2에 수록하였다. 이때 식 (2)의 D/r²에 있어서 탄화시료의 평균 반지름 r은 0.1cm로 계산하였다. 변형전 탄화시료의 산소와 질소 분리선택성에 비하여 변형 후 시료들의 분리선택성 값이 증가함은 변형실험을 통해 탄화시료가 분자체 특성을 가졌음을 뜻한다. 변형제 PPG를 사용한 시료는 농도가 증가할수록 산소와 질소의 선택성 값이 약간 증가함을 알 수 있으나, 2% 농도의 변형제를 사용시 변형제 종류에 무관하게 선택성이 낮음은 특이할 일이다.

변형제 PEG에 있어서 분자량의 변화를 비교해 볼 때 분자량이 400인 변형제로 침적시킨 시료는 농도가 증가할수록 산소와 질소의 선택성이 감소함으로 CMS 제조에 사용할 변형제로서는 적합치 않음을 나타내었다. 변형제에 의해 세공 크기가 조절되지 않고 세공이 막히는 현상 때문에 선택성이 감소됨을 예측할 수 있다. 변형제 종류 및 농도 그리고 분자량의 변수에 따라 산소와 질소의 선택성을 비교해 볼 때, 분자량이 4000인 PEG로 침적시킨 시료가 그중에서도 양호한 상태를 나타내었다.

5. 결 론

유연탄을 평균지름 0.2cm의 구형으로 성형하여

800~900℃에서 열처리시킨 시료에 서로 다른 농도 및 분자량을 지닌 변형제 PEG와 PPG 수용액을 침적시킴으로써, 탄화시료의 분자체 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 먼저 산소와 질소 가스의 확산계수 D, 산소와 질소의 선택성을 식(2)에 의거 계산하였으며, 실험온도 20℃와 압력 300torr에서의 평형 흡착량을 나타내었다. 이 실험을 통해 2종류의 변형제 PEG와 PPG 수용액으로 분자체 특성을 가진 CMS를 제조하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 변형제 농도가 증가함에 따라, 산소와 질소의 흡착량이 낮아짐은 흡착제의 일부 세공들이 변형제에 의해 막힘을 예측할 수 있으며, 또한 질소의 흡착량이 산소보다 훨씬 적게 흡착됨은 분자지름이 큰 질소의 흡착 속도가 산소에 비하여 느리기 때문이다.

2. 변형제 PPG를 사용시 1%와 5% 농도에서는 탄화시료의 분자체 특성을 확인할 수 있으나, 2% 농도에서 분자체 특성이 미약함은 탄화시료에 완전히 변형제가 침적되지 않은 상태로 보여진다.

3. 분자량이 400인 PEG 변형제를 사용했을 때, 농도가 1%일 경우 산소와 질소의 흡착량 곡선이 가장 안정된 상태이나, 변형제의 농도가 2%와 5%에서는 산소와 질소의 흡착 속도가 동시에 현저히 감소함에 따라, 이는 변형제가 세공에 침적되는 과정에서 세공의 막힘 현상이 일어남을 알 수 있다.

4. 분자량이 4000인 변형제 PEG의 1% 혹은 5% 농도를 사용한 탄화시료가 분자량이 1000인 PPG 변형제 및 분자량이 400인 PEG에 비하여 분자체 특성이 우수함을 나타내었다.

참고문헌

1. E. Richter and K. Knoblauch, "Gastrenung und -reinigung mit Kohlenstoffmolekularsieben", *Chemie-Technik*, **13**, 9(1984).
2. Y. H. Ma, W. Sun, M. Bhandarkar, J. Wang, and G. W. Miller, "Adsorption and diffusion of nitrogen, oxygen, argon, and methane in molecular sieve carbon at elevated pressures", *Separations Technology*, **1**, 90-98(1991).
3. F. R. Fitch, M. Buelow, and A. I. LaCava, "Investigation of the mechanism for the separation of nitrogen-oxygen mixtures on carbon molecular sieves", *Gas Separation & Purification*, **8**, 45-51(1994).
4. S. I. Surinova, T. H. Kim, and J. S. Sung, "Carbon adsorbents to catch heavy metals and radio active materials", chemeca '94 conference, 267-275(1994).
5. J. Koresh and A. Soffer, "Study of molecular sieve carbons", *J. C. S. Faraday I*, **76**, 2457-2471(1980).
6. IUPAC-manual of Symbols and Terminology for Physico-chemical Quantities and Units, Butterworths, London(1972).
7. S. K. Verma, "Development of molecular sieving properties in microporous carbons", *Carbon*, **29**, 793-803(1991).
8. P. L. Walker, T. G. Lamond, and J. E. Metcalfe III, "The preparation of 4A and 5A carbon molecular sieve", Proc. 2nd conf. Ind. carbon and graphite, London, 7-13(1995).
9. S. V. Moore and D. L. Trimm, "The preparation of carbon molecular sieves by pore blocking", *Carbon*, **15**, 177-180(1977).
10. Z. Hu and E. F. Vansant, "Carbon Molecular Sieves produced from walnut shell", *Carbon*, **33**, 5, 561-567(1995).
11. D. M. Ruthven, "Principles of adsorption and adsorption processes", 168, John Wiley & Sons, Inc. New York(1984).