

메탄가스 분리용 탄소분자체 특성연구

이범석 · 김택남*[†] · 김윤종*

한국에너지기술연구원
*배재대학교 대학원 재료공학과

Characterization of Carbon Molecular Sieve for Separating CH₄ Gas

Byum-Suk Lee, Taik-Nam Kim*[†] and Yun-Jong Kim*

Korea Institute of Energy Research

*Department of Materials Engineering, The Graduate School, Paichai University, Daejeon, Korea

(2003년 1월 2일 받음, 2004년 2월 6일 최종수정본 받음)

Abstract The object of this research is to develop a carbon molecular sieve(below CMS) which can separate selectively to convert mixture gases spout at waste landfill into fuel. And this research is meaningful from the viewpoint of a quality improvement of CH₄ gas and an utilization of by-product. CMS was prepared using coconut shell powder as starting material and the effects of activators, temperature and modifier on the reaction were investigated in this research. Also, pore diameter, surface area of CMS and adsorption rate were measured and studied by cahn balance and ASAP2010. Its specific surface area and pore distribution were controlled easily at 800°C and adsorption rate was very good. The CMS prepared in this research is shown to be able to separate landfill gases very effectively.

Key words carbon molecular sieve(CMS), CH₄ gas, ASAP 2010

1. 서 론

매립지에서는 폐기물 중에 함유되어 있는 각종 유기물이 분해됨에 따라 CO₂와 CH₄가스가 발생되고 미량의 유해가스도 발생된다.¹⁾ 이러한 가스들은 대기 중으로 방출되는 도중 폭발이나 화재가 일어나기도 하며, 토양 내의 산소를 고갈시켜 식물의 고사를 야기하는 등 환경적으로 나쁜 영향을 미친다. 환경오염 방지와 green energy 수요의 급증에 따라 대체 에너지의 필요성이 대두됨에 따라 매립지로부터 발생하는 혼합가스를 분리 회수하는 방안이 연구 조사되어야 하는 것이 현실적인 요구이다.

매립가스의 발열량은 CH₄의 함량이 50%일 경우 약 5,000 kcal/m³으로 현재 사용 중인 도시가스의 발열량(10,500 kcal/m³)과 비교할 경우 질은 떨어지나 이와 연계할 경우 매우 유용한 에너지자원으로 활용할 수 있다. 매립지 가스의 조성비는 약 40~60%의 CH₄와 40~60%의 CO₂로 구성되어 있다.¹⁾ 이를 분리 정제하기 위해서는 분자체를 이용한 PSA(pressure swing adsorption)공정이 이용되고 있다.²⁾ 이때 이용되는 흡착제는 zeolite가 주로 이용되고 있으나, zeolite의 경우에는 수분을 제거하기 위한 전처리 공정이 필요하게 되므로 소수성인 탄소 분자체제조 연구가 추진되고 있다.³⁻⁷⁾

따라서 본 연구에서는 매립가스를 선택적으로 회수할

수 있는 carbon molecule sieve(이후 CMS) 제조를 목적으로, 야자껍질을 이용하여 탄소 성형체를 만든 후 CVD(chemical vapor deposition)법으로 성형체의 세공변형실험과 이에 따른 메탄 및 이산화탄소의 선택도에 대한 영향을 분석하였다. 변형체는 C₆H₆를 사용하였고 실험변수는 온도, 시간, 활성화제 및 변형체의 양에 따른 세공경의 크기와 분포 등을 ASAP2010 장치를 이용하여 측정하였고, cahn balance을 이용하여 CO₂, CH₄의 분리 선택을 분석하여 PSA공정에 적용할 수 있는 분자체를 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험재료

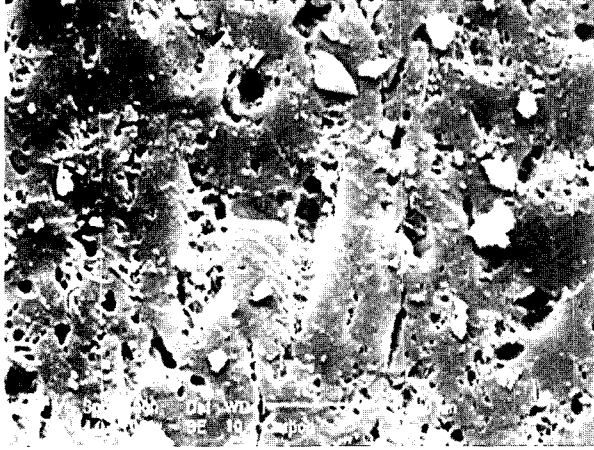
본 실험에 이용한 coconut shell은 필리핀에서 생산된 coconut 껍질을 원료로 사용하였으며, 공업분석 및 원소 분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 또한 Fig. 1은 원료의 내부표면을 주사현미경으로 촬영한 사진이다. Coconut shell을 ball mill을 이용하여 분쇄한 후 100 mesh입자로 선별한 뒤, 100 g을 혼합기에 넣고 binder와 함께 혼합하였다. 분말과 binder의 접촉을 넓히기 위하여 혼합시간은 2시간으로 하고 회전수는 분당 60회전으로 고정하였다.

혼합과정에서 분말과 binder의 혼합상태를 확인하고 성형 조건에 알맞게 H₂O로 배합을 조절하였다. 혼합이 완

[†]E-Mail : tnkim@mail.pcu.ac.kr

Table 1. Proximate and ultimate chemical analysis of coconut shell

	Proximate analysis (wt.%)				Chemical analysis(wt.%)			
	water	Volatile	Ash	Carbon	C	H ₂	N ₂	O ₂
coconut	7.67	22.18	2.37	67.78	84.93	2.99	0.84	8.87

**Fig. 1.** SEM surface photograph of coconut shell(as received).

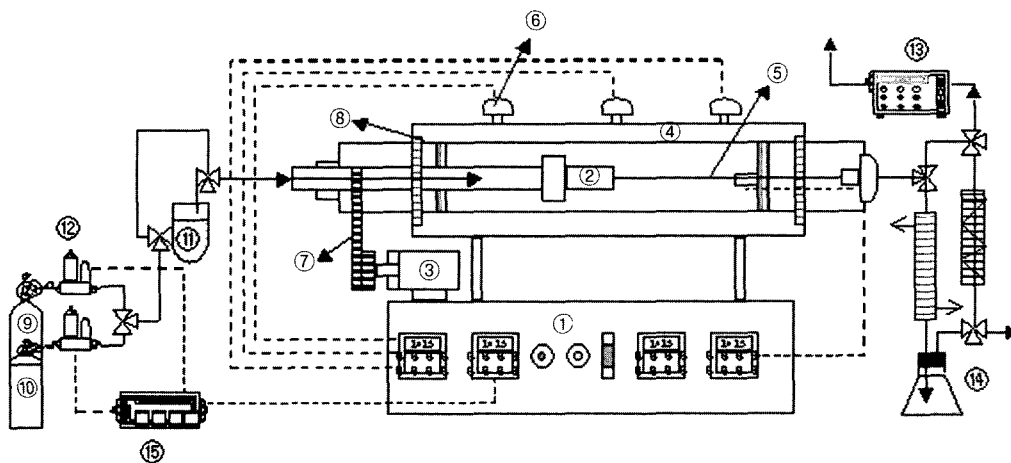
료된 시료는 500~1,000 kg/cm²의 압력을 가하여 직경 2 mm, 길이 10 mm로 만들었다. 성형이 끝난 sample은 dry oven속에 넣고 분당 5°C씩 상승시켜 60°C에서 1시간 동안 건조시키고 다시 분당 10°C씩 상승시켜 110°C에서 다시 1시간 건조시키므로써 본 연구에 필요한 분자체 sample을 만들었다.

Fig. 2는 CMS를 제조하는 장치를 도시한 그림으로 변형제가 환경을 오염시킬 수 있는 물질이므로 후처리를 완벽하게 하기 위하여 냉각트랩을 이용하였다.

2.2. CMS제조

건조가 끝난 시료는 반응기에 장입하고 불활성기체인 N₂를 분당 0.1l씩 공급하면서 rotary kiln에 장입하였다. Rotary kiln의 온도 상승은 분당 3°C씩 상승시켜 500°C까지 올리고 반응기의 회전은 50 rpm으로 고정하였다. Rotary kiln의 온도를 500°C까지 상승시킨 후 1시간 동안 유지시켜 시료 속에 함유하고 있는 수분과 휘발분을 제거하는 과정을 거친 후 온도가 상온에 도달할 때까지 회전시키며 로빙을 시켰다. 이 때 분위기가스로는 N₂를 분당 0.5l씩 공급하여 시료의 연소를 방지하였다. 탄화가 종료된 후 거치는 활성화 공정을 다음과 같이 하였다. 먼저 수분이 제거된 시편을 800°C, CO₂분위기에서 2시간 활성화시켰으며 반응기의 회전은 20 rpm으로 고정하였다. 한편 본 시편의 pore diameter를 control하기 위하여 800°C에서 2시간 동안 C₆H₆+CO₂의 transforming carrier gas를 사용하였다.

위와 같은 방법을 이용하여 실험이 완료되면 sample을 채취하여 일본 Takeda사의 CMS-3A와 기본적으로 surface analyzer(ASAP2010: micromeritics U.S.A)를 이용하여 비표면적 및 pore diameter를 비교 관찰하였다. 일차적으로 CMS(carbon molecular sieve)의 조건에 부합되는지를 먼저 관찰하였고 cahn[digital recording balance (D-200 micromeritics U.S.A)]장치를 이용하여 transforming 반응시간 10~40분까지 변화시키면서 CO₂,



- ① Main Controller Box ② Reactor ③ Motor ④ Furnace
- ⑤ Furnace Thermocouple ⑥ Reactor Thermocouple ⑦ Gear
- ⑧ Bearing ⑨ O₂ Gas ⑩ N₂ Gas ⑪ Transformation ⑫ MFC
- ⑬ Gas chromatograph ⑭ Gas Cooling ⑮ FMC Read Box

Fig. 2. Experimental reacting system of coconut carbon and activation gases at various temperature.

CH₄의 흡착량을 측정하여 최적의 transforming 반응시간을 결정하였다. 또한 SEM(scanning electron microscope: Phillips-L20)을 이용하여 기공의 표면 및 내부를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pore diameter 변화

Fig. 3은 미국 Micromeritics사의 ASAP2010장치를 이용하여 일본 Takeda사에서 상용화하여 시판하고 있는 CMS-3A 제품을, 본 연구의 비교 표준으로 잡기 위하여 분석한 자료이다. 분석 결과를 보면 평균 세공은 2.2Å 이고 최대기공은 6.5Å 까지 인 것으로 나타났으나 실제 흡착에 이용되는 세공은 2.8Å까지이고 그보다 큰 pore는 그 부피양이 매우 적으므로 가스 흡착에는 별 영향을 못 미치는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 800°C에서 변형시킨 실험 결과를 나타내었다. 비표면적 및 pore diameter는 Takeda사의 CMS-3A 제품인 Fig. 3과 비교하여 pore diameter분포가 우수하게 나타났고 평균 pore크기는 2.3Å으로 나타났다.

3.2. CO₂ 및 CH₄ 흡착속도 변화

흡착제에서의 흡착용량은 흡착 평형관계에 따라 최대

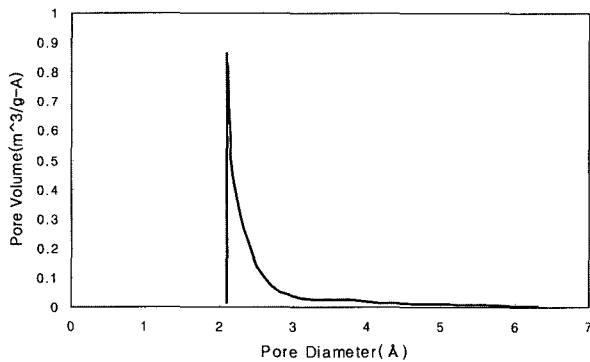


Fig. 3. The characteristic analysis of CMS-3A of Takeda products(Japan), pore diameter.

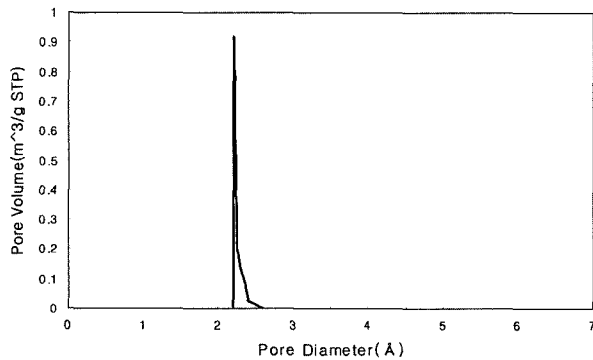


Fig. 4. The characteristic analysis of sample at the reaction temperature of 800°C in CO₂ activation and benzene transformation, pore diameter.

용량이 결정되지만 CMS의 경우에는 최대 pore 부피량에 달하는 속도로 평가할 수 있다. 이는 흡착질의 분자경(分子徑)과 거의 같은 세공을 갖는 경우에는 활성화가 확산되어 gas진동에 의해 큰 제한을 받게 된다. 이 경우에는 표면 확산은 거의 이루어지지 않음으로 macro 세공 중의 세공확산과 직결되는 micro 세공 확산 쪽이 속도를 지배하게 된다.

Fig. 5에는 일본에서 상용화되어 시판되는 Takeda사의 CMS-3A sample을 cahn balance를 이용하여 흡착 속도를 측정된 결과를 나타내었고 Fig. 6은 800°C에서 CO₂를 활성화 가스로 사용하고 transforming carrier gas로 C₆H₆와 CO₂를 이용한 실험 결과를 나타낸 것으로 일본 상용화 제품보다 CO₂ 흡착능력이 크고 반면 CH₄는 낮은 선택적 흡착능력을 보여준다.

3.3. Transforming 반응시간 변화에 따른 CO₂ 및 CH₄ 흡착 거동

Transforming 반응시간에 따른 흡착속도의 변화를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 반응시간을 10분, 20분, 30분, 40분의 4가지 방법으로 실험을 수행하였다.

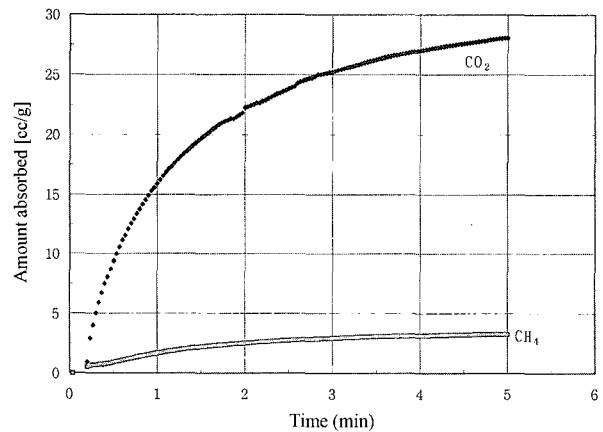


Fig. 5. Adsorption amounts of CO₂ and CH₄ with time in Takeda CMS-3A.

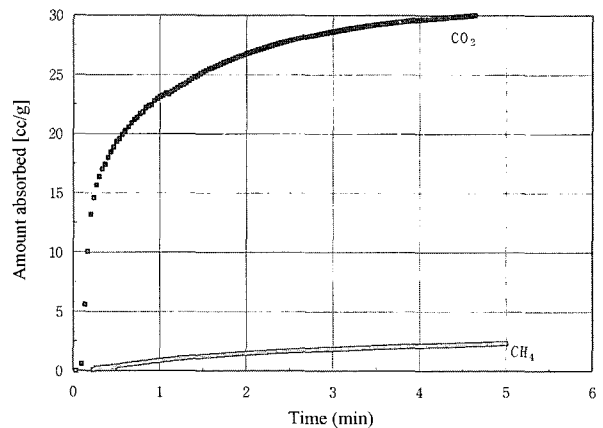


Fig. 6. Adsorption amounts of CO₂ and CH₄ with time in sample, transforming time 30 min.

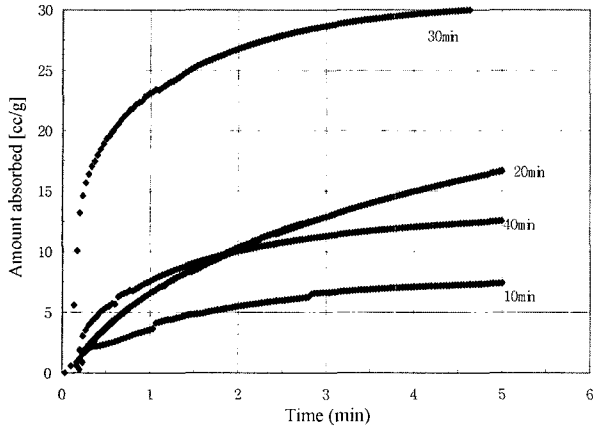


Fig. 7. Adsorption amounts of CO₂ with transforming reaction time in sample.

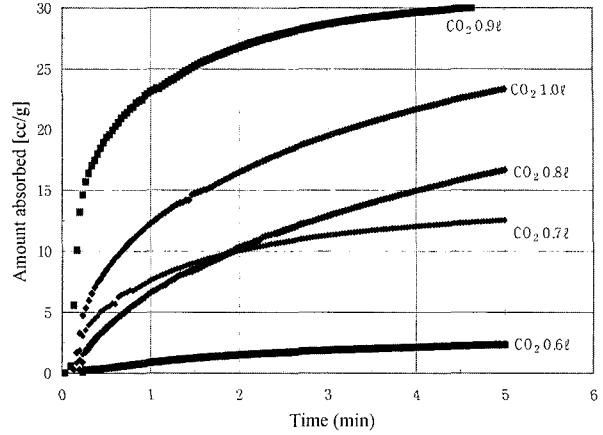


Fig. 9. Adsorption rate of CO₂ with various amount of carrier gas in sample.

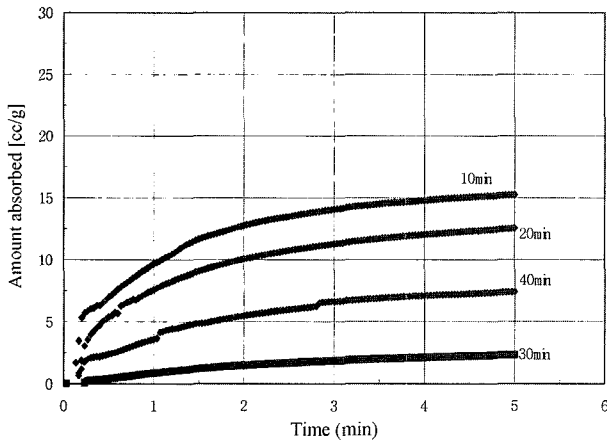


Fig. 8. Adsorption amounts of CH₄ with transforming reaction time in sample.

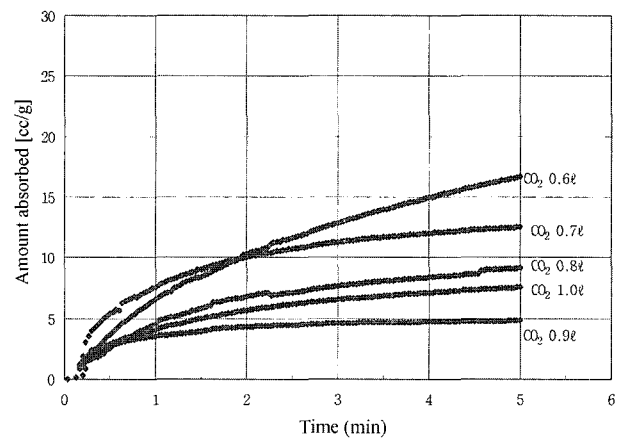


Fig. 10. Adsorption rate of CH₄ with various amount of carrier gas in sample.

실험결과 Fig. 7을 보면 반응시간이 경과할수록 CO₂의 흡착능력이 30분까지는 증가하나 40분에서는 크게 감소하는 현상이 보이고 있다. 그러나 Fig. 8에서 보이는 것과 같이 CH₄ 흡착에서는 10분에서 30분으로 반응시간이 증가함에 따라서 흡착량이 크게 감소하다가 40분 반응 시간에서는 다시 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상으로부터 CO₂만을 선택적으로 흡착하고 CH₄의 흡착량은 상대적으로 적은 transforming 반응시간은 30분으로 관찰되었다.

3.4. Transforming carrier gas 양에 따른 CO₂ 및 CH₄ 흡착 거동

Transforming carrier gas로 C₆H₆+CO₂를 사용하였으며, 이때 C₆H₆를 운반하는 CO₂의 양을 0.6~1.0 l/min로 변화하면서 시편을 얻었다. 이때 반응온도와 시간은 800°C, 30분이 본 실험결과 얻어진 각각의 시편에 CO₂와 CH₄의 흡착량을 Fig. 9와 10에 표시하였다. 그 결과 CO₂의 흡착량에서는 0.6~0.9 l/min까지는 증가하나 1.0 l/min되면 감소하는 변화를 보여주고 있다. 한편 CH₄에서

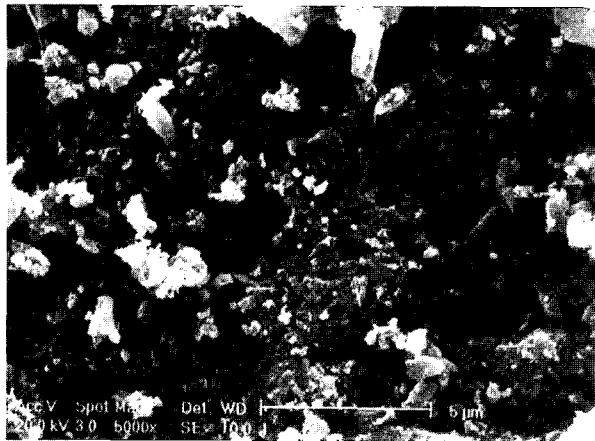
는 0.6~0.9 l/min까지는 흡착량이 감소하다가 1.0 l/min에서는 증가함을 알 수 있었다.

그러므로 CO₂의 흡착량은 매우 크고 CH₄의 흡착량은 상대적으로 작게 하는 pore diameter를 조절하기 위한 transforming carrier gas의 양은 0.9 l/min 가장 적게 한 것으로 판단된다.

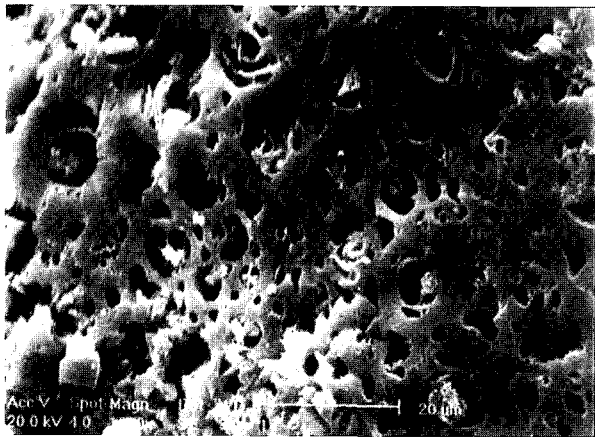
따라서 transforming carrier gas가 0.9 l/min로 흘러 줄 때 흡착 기울기의 차가 커 CO₂ 및 CH₄ gas 분기가 잘 이루어진 것을 알 수 있었다. 이를 초과하거나 도달되기 전의 sample에서는 CO₂ 및 CH₄의 흡착이 동시에 일어나 분자체의 역할을 잃어버리는 현상이 나타났다. 이는 반응시간과 변형제의 영향으로 세공 조절에 문제가 있기 때문이다.

3.5. SEM 분석

흡착분리 공정 PSA(Pressure Swing Adsorption)장치에 이용되고 있는 일본 Takeda사의 CMS-3A와 coconut shell로 제조된 시편의 SEM 사진을 Fig. 11과 12에 나타내었다.



(a)



(b)

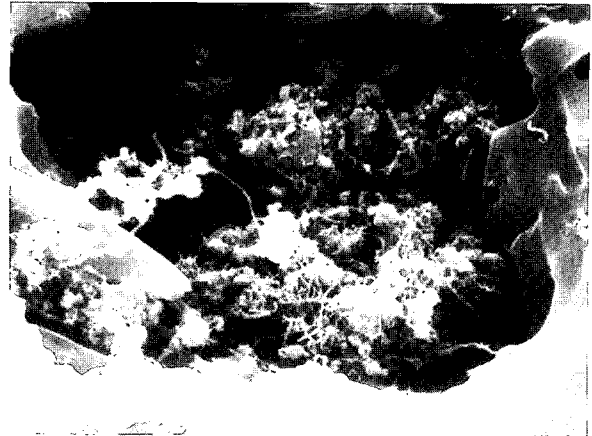
Fig. 11. SEM photographs of Takeda CMS 3A, (a) the side section (b) the cross section.

Fig. 11은 상용화되고 있는 제품의 사진으로 pore diameter 및 surface area 측정 결과 기공의 발달이 고루 분포되어 있고 세공도 2.2Å으로 CO₂를 선택적으로 흡착할 수 있도록 잘 발달된 것으로 나타났다. Fig. 12는 800°C에서 반응시킨 결과를 촬영한 사진이다. Fig. 12(a)에서 나타난 바와 같이 기공의 입구에 benzene의 coking 현상으로 pore가 control되는 모습으로 나타났다. 또한 본 실험 결과 pore diameter 분포에서 일본에서 상용화되고 있는 Takeda사의 CMS-3A보다 더 좋은 것으로 나타났다.

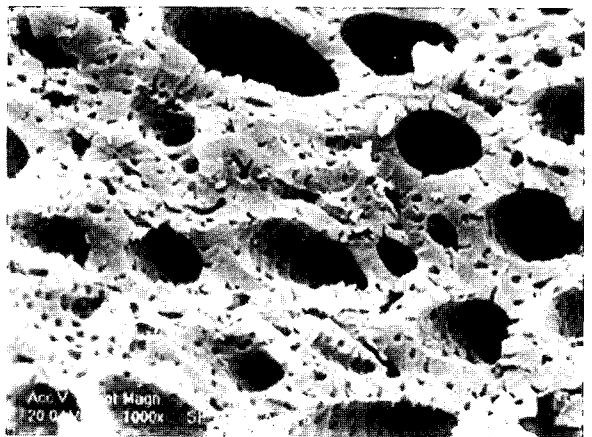
4. 결 론

Coconut shell을 이용하여 CMS를 제조할 때 입자의 분쇄로부터 혼합, 성형, 탄화, 활성화, 변형 공정 변수에 따른 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Coconut shell을 800°C에서 CO₂ 분위기로 활성화하고, 800°C에서 transforming carrier gas로 C₆H₆와 CO₂를 반응시킨 시편의 평균 pore 크기는 2.3Å으로 일본 제품 Takeda CMS-3A의 2.8Å보다 작음을 알 수 있



(a)



(b)

Fig. 12. SEM photographs of sample, (a) the side section (b) the cross section.

다.

2) Coconut shell을 이용한 CMS 제조에 있어서 pore control을 위한 transforming reaction 시간은 30분이 가장 적당한 것으로 관찰되었다.

3) 한편 transforming carrier gas인 CO₂양의 변화에 따른 흡착량 비교에서 보면 carrier CO₂, CH₄ gas는 0.9 //min가 가장 적당한 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 논문은 배재대학교 2003년도 교내연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. H. Yoon et al., Development of Landfill Gas Control and Utilization Technologies., 26-32 (1997).
2. R. T. Yang, Gas separation by adsorption processes, p. 101, Butterworth, (1987).
3. J. Garrido, J. M. Martin-martinez, M. Molina-sabio, F. Rodri Guz Reinoso and R. Torregrosa, Carbon, **24**, 469

- (1986).
4. H. K. Chagger, F. E. Ndaji, M. L. Sykes and K. M. Thomas, *Carbon*, **33**, 1405 (1995).
 5. B. B. Park, A study on molecular sieve characteristics and De-SO_x/NO_x of Activated Carbon Fibers, (1997).
 6. S. K. Verma, *Carbon*, **29**, 793 (1991).
 7. D. D. Do., Preparation of Carbon Molecular Sieve from Macadamia Nut shells., 1717, (1995).