

활성탄소섬유의 기공구조 변형을 이용한 CO₂/CH₄의 선택적 분리 기술

문승현[†] · 박성열

한국에너지기술연구원 온실가스연구센터

(2007년 7월 11일 접수, 2007년 9월 12일 채택)

Selective Separation of CO₂/CH₄ by Pore Structure Modification of Activated Carbon Fiber

S.H. Moon[†] · S.Y. Park

Green House Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research

ABSTRACT : This research was focused on the selective separation of CO₂ or CH₄ from mixture of these gases, by controlling the size of pore or pore gate. Pitch based activated carbon fibers(ACF) were used as adsorbents. The size of pore gate was controlled by the molecule having similar size to that of pore opening. After the adsorption of adsorbate on pore surface, planar molecules such as benzene and naphthalene covered the pore gate. The slow release of adsorbate from the pores covered by planar molecules makes apertures between planar molecules covering pore gate and this structure can be fixed by rapid pyrolysis. The control of pore gate using benzene as covering molecules could not accomplished due to the simultaneous volatilization of benzene and adsorbate(CO₂) caused by similar temperatures of benzene volatilization and adsorbate desorption. Therefore we replaced benzene with naphthalene looking for the stability at a CO₂ desorption temperature. The naphthalene molecule was adsorbed on the ACF up to 15% of ACF weight and showed no desorption until 100°C, indicating that the molecule could be used as a good cover molecule. Naphthalene could cover almost all the pore gate, reducing BET surface area from 753 m²/g to 0.7 m²/g. A mixed gas(CO₂ : CH₄ = 50 : 50) was adsorbed on the naphthalene treated OG-7A ACF. The amount of CO₂ adsorption increased with total pressure, whileas that of CH₄ was not so much influenced on the pressure, indicating that CO₂ made more compounds on the ACF surface along with total pressure increase. The most CO₂ and the least CH₄ were adsorbed in the condition of 0.4 atm, resulting in the highly pure CH₄ left in ACF.

Key Words : Carbon Dioxide, Methane, Activated Carbon Fiber, Pore Mouth Control, Separation

요약 : 본 연구에서는 탄화수소의 저온 화학증착 방법을 이용하여 흡착제인 pitch계 활성탄소섬유의 미세기공 또는 기공 입구의 크기를 조절한 다음 CO₂와 CH₄의 혼합 기체로부터 CO₂ 또는 CH₄를 선택적으로 흡착·분리하는 기술에 대하여 고찰하였다. 기공 입구 크기는 조절하고자 하는 크기를 가지는 기체 분자를 흡착시키고 벤젠 또는 나프탈렌과 같은 덮개분자를 이용하여 기공의 입구를 막은 후 흡착된 기체분자를 서서히 탈착시키면서 덮개분자의 열리는 정도를 조절하였다. 기공 입구의 크기를 조절하는 실험에서 CO₂ 흡착 후 벤젠을 덮개분자로 하였을 때 CO₂가 탈착하는 온도와 벤젠이 휘발되는 온도의 차이가 크지 않아 CO₂와 함께 덮개분자인 벤젠도 휘발됨으로써 기공의 입구 조절이 불가능하게 되었다. 나프탈렌을 덮개분자로 사용한 실험에서 시료의 표면적은 753 m²/g에서 0.7 m²/g까지 줄어들어 거의 모든 기공 표면이 덮이는 것을 확인하였다. 나프탈렌은 ACF(활성탄소섬유) 무게의 약 15 wt% 정도 흡착이 가능하며, 100°C 이하의 온도에서 쉽게 탈착되지 않았다. 나프탈렌으로 처리된 OG-7A 활성탄소섬유에서 CO₂와 CH₄가 50 : 50으로 혼합된 가스를 흡착시켰을 때 흡착압력이 증가할수록 CO₂의 흡착량은 증가한 반면, CH₄의 흡착량은 큰 변화 없이 일정하여 흡착압력이 높을수록 ACF 표면에서 화합물을 형성하는 CO₂의 양이 증가하는 것으로 파악되었다. 전체압력 0.4 atm에서 흡착된 CO₂는 동일한 진공에서 가장 많이 탈착되었고 CH₄는 가장 낮은 탈착량을 보여 고순도의 CH₄를 얻을 수 있음을 보였다.

주제어 : 이산화탄소, 메탄, 활성탄소섬유, 기공입구조절, 분리

1. 서론

대표적인 온실가스 중의 하나인 메탄(CH₄)가스는 많은 에너지 산업 분야에서 배출되고 있으나, CO₂가 혼합된 경우가 많으므로 CH₄를 회수, 재활용하기 위하여 CO₂와 CH₄가 혼합된 가스를 분리, 정제하는 기술이 활발하게 연구, 개발되고 있다. 혼합가스를 분리하는 기술로는 저온 분리법, 흡수법, 막분리법, 흡착법 등이 알려져 있다.¹⁾ 흡착법은 미세기공을

가지는 고체 표면에 기체 혼합물 중 하나 또는 그 이상의 물질이 선택적으로 흡착되는 원리를 이용하는 기술로서 흡착량과 흡착 속도는 기체와 흡착제의 크기와 형상에 따른 선택적 흡착특성 그리고 화학적인 친화도 등에 따라 결정²⁾되므로 적절한 흡착제의 선택은 매우 중요하다.

탄소 및 제올라이트는 분자체(molecular sieve) 특성을 가지는 것으로 알려져 있으며 특히, 탄소분자체(carbon molecular sieve, CMS)는 slit 형태의 기공을 가지고 있기 때문에 평면 분자(planar molecular)에 대하여 매우 우수한 선택도와 높은 소수성을 나타내고 우수한 내산 및 내염기성을 나타내는 것으로 알려져 있다.³⁾ 또한 탄소분자체는 구성 성분이 활

[†] Corresponding author
E-mail: shmoon@kier.re.kr
Tel: 042-860-3221

Fax: 042-860-3134

성탄과 유사하지만 기체 분자와 유사한 크기의 기공이 표면에 균일하게 분포하기 때문에 흡착 및 탈착 속도가 빨라서 PSA(Pressure Swing Adsorption)와 같은 기체 분리 공정에 널리 사용되고 있다.⁴⁾ 더욱이, 탄소분자체의 기공 크기를 기체 분자의 3차원적 입체분자 크기보다 크게 조절하면 기체 분자를 선택적으로 흡착할 수 있다는 특징을 가진다.

탄소분자체를 제조하고 기공 크기를 조절하는 방법으로는 탄소물질의 탄화 및 활성화를 수행한 다음 열처리하는 방법,⁵⁾ 고분자 물질을 열 또는 촉매분해하는 방법,⁶⁾ 석탄을 타르 및 합성수지와 혼합한 다음 탄화하는 방법,⁷⁾ 활성화탄소 표면을 플라즈마(Plasma)처리하여 탄소를 침적하는 방법⁸⁾ 등이 연구되고 있으며 전처리 방법에 따라 기체 분자에 대한 탄소분자체의 선택도가 달라진다.

화학증착법은 탄화수소의 고온 열분해에 의해 생성된 열분해 탄소를 탄소분자체 물질의 표면과 기공 벽에 증착시켜 기공의 크기를 조절하는 방법으로서 적절한 분자 크기의 탄화수소 선택과 열분해 온도 및 증착 시간을 조절하여 열분해 탄소가 기공 벽(pore wall) 보다는 기공 입구(pore mouth)에 증착하도록 하는 것이 기공 크기 조절을 통한 선택도 향상에 유리하다 할 수 있다. 그러나 이러한 방법은 Futamura 등⁹⁾이 제안한 바와 같이 탄소의 침적이 기공 입구에서 일어나는 것이 아니라 기공의 내부 벽면에서 일어날 수도 있으며 이 때 기공의 비표면적과 부피의 손실이 발생하므로 선택도는 향상될지라도 흡착량은 감소하는 결과를 초래할 수 있다.

메탄과 CO₂가 혼합된 가스는 매립지 가스(CO₂:CH₄ = 50:50), 3차 oil recovery에서 발생하는 배기가스(CO₂:CH₄ = 80:20), 혐기성 발효가스, CO₂를 이용한 석탄층 메탄 회수 증진법의 발생가스, 천연가스(CO₂:CH₄ = 10:90) 등 다양하며 이러한 가스에서 CO₂를 분리하는 것은 단위부피당 에너지 함량을 향상시키고, 파이프라인으로 수송 가능한 연료로 사용하는데 요구되는 순도(CO₂ 농도 < 2%)를 확보하는데 필요하다. 이외에도 온실효과 가스의 분리, 회수라는 관점에서도 CO₂를 회수하는 것은 매우 유용한 기술이 될 것이다. 하지만 CO₂와 CH₄가 혼합된 가스에서 혼합비는 발생원에 따라 다르며 경우에 따라서 CO₂가 주성분일 때가 있는가 하면 CH₄가 주성분인 경우도 있다. 그러므로 CO₂가 주성분인 혼합가스로부터 CO₂를 분리하는 것은 에너지 측면이나 경제성 측면에서 부적절한 방법이다. 하지만 CO₂의 분자 크기가 CH₄ 분자보다 작고 직선형일 뿐만 아니라 탄소 흡착제에 우선적으로 흡착되므로 CO₂가 주성분이고 CH₄의 농도가 낮은 경우에도 CH₄보다는 CO₂를 흡착, 분리하고 있다.

본 연구에서는 탄화수소의 저온 화학증착 방법을 이용하여 흡착제인 pitch계 활성화탄소섬유의 미세기공 또는 기공 입구의 크기를 조절한 다음 CO₂와 CH₄의 혼합 기체로부터 각각의 CO₂ 또는 CH₄를 선택적으로 흡착·분리하는 기술에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 탄화수소(벤젠 또는 나프탈렌)의 새로운 화학증착법 개념

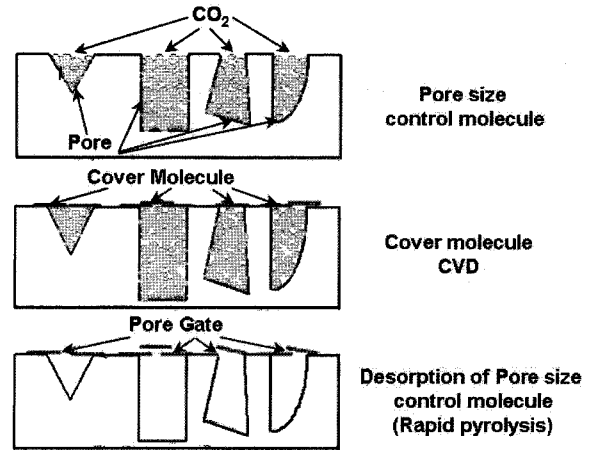


Fig. 1. Conceptual diagram of pore gate size control by new chemical vapor deposition.

기공의 부피와 표면적에 손실을 초래하지 않고 기공의 크기를 조절하기 위하여 본 연구에서는 기공의 입구 크기를 조절하는 방법을 개발하였다. 조절하고자 하는 크기를 가지는 기체(추후 흡착 또는 저장하고자 하는 기체)를 이용하여 기공의 입구 크기를 조절하는 기술이다. 구체적으로는 이산화탄소 기체 분자를 기공 입구 크기 조절용 분자로 사용하였다. 찻치계 활성화탄소섬유의 미세기공에 CO₂를 흡착시킨 후 benzene 또는 naphthalene과 같은 평면형 분자를 기화시켜 활성화탄소섬유의 기공 표면을 코팅(덮개분자라 명명함)한 후 일정 온도에서 CO₂를 탈착 시킨다. 이 때 기체가 탈착하면서 덮개분자가 열리는 정도를 자신이 가지고 있는 분자 크기로 조절하게 되고 이러한 상태를 고착시키기 위하여 급속 열분해를 하는 방식이다. 이러한 과정을 Fig. 1에 정리하였다.

그림에서 보는 바와 같이 다양한 형태와 크기의 기공으로 구성된 흡착제에서 기공 입구의 크기를 결정할 수 있는 모양의 흡착분자를 충분히 흡착시킨다. 이 때 흡착제가 가지고 있는 기공 부피에 상응하는 흡착분자의 무게가 충분히 흡착될 수 있도록 정해진 온도에서 정해진 유량과 시간을 허용한다. 흡착분자의 흡착이 충분히 이루어지고 난 다음 기공의 입구 면적보다 작지 않은 면적의 분자를 덮개분자로 선택한다. 이 때 선택하는 분자는 흡착된 분자의 탈착 온도보다 높은 온도의 기화점을 가져야 한다. 특히 향후 적용할 기체에 극성 분자인 수분이 포함되어 있다면 수분의 흡착을 방지하기 위하여 비극성의 유기화합물을 덮개분자로 사용하여야 한다. 덮개분자로 정해진 분자는 흡착분자의 흡착온도보다 낮은 온도에서 화학 증착법으로 흡착제를 도포한다. 이 때 온도와 유량에 따라 도포되는 양은 사전에 열 중량 분석을 통해 결정된 조건을 적용한다. 흡착분자와 덮개분자로 덮힌 흡착제는 서서히 승온되면서 흡착분자를 배출하게 되는데 이 때 흡착분자가 서서히 배출되도록 승온속도를 충분히 느리게 유지함으로써 흡착제 제조 과정에서 기공을 만들 때 일반적으로 발생하는 “pop-up 현상”이 나타나지 않도록 하여야 한다. 이 과정의 최종 온도는 흡착분자가 완전히 탈착되고 덮개분자는 탈착 또는 휘발되지 않는 온도로 결정을 하여야 한

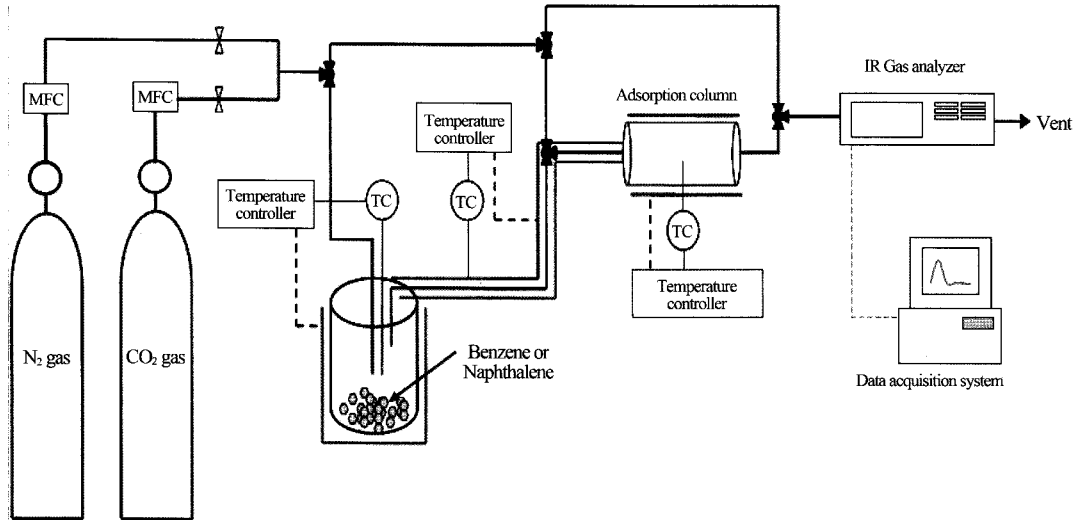


Fig. 2. Schematic diagram of benzene/naphthalene adsorption and CO₂/CH₄ adsorption system.

다. 최종 온도는 흡착분자와 덮개분자의 종류에 따라 달라지는데 열중량 분석법에서 1차적인 무게 감소 후 2차적인 무게 감소가 있기 전까지 무게변화가 없는 온도로 정한다. 흡착 분자가 완전히 탈착되는 온도를 일정시간 유지함으로써 기공입구의 덮개분자들이 흡착분자와 비슷한 크기로 열린 상태를 유지하도록 기공 입구를 안정화시킨다.

2.2. 화학증착 장치 및 흡/탈착 실험 장치

본 연구에서 흡착제로 사용된 활성탄소섬유(Acivated Carbon Fibers, ACFs)는 일본 Osaka gas사에서 제조한 비표면적과 기공부피 등이 다른 네 종류(OG-7A, OG-10A, OG-15A, OG-20A)를 사용하였으며 수분에 의한 영향을 고려하여 oven에서 105℃로 24시간 이상 건조한 후 desiccator에서 상온으로 냉각하여 실험에 사용하였다.

본 연구에 사용된 실험 장치의 구성은 Fig. 2에 나타낸 것과 같다. 흡착탑은 내경 2.1 cm, 길이 18 cm인 석영관을 사용하였고 3 g의 활성탄소섬유를 충전길이가 5 cm가 되도록 균일하게 충전하였다. 흡착탑 내부의 온도는 외부를 둘러싸고 있는 heating band를 이용하여 조절하였으며, 흡착탑 입구와 출구에 다공판을 설치하여 공급 기체가 흡착탑 내부에서 충분히 분산되도록 하였다.

덮개물질로 사용된 벤젠과 나프탈렌은 일정온도에서 기화시킨 후 N₂(99.9%) 및 CO₂(99.995%)를 운반기체로 하여 흡착탑에 공급하였다. 운반기체에 의해 기화된 벤젠은 1.0 L/min, 나프탈렌은 0.5 L/min로 흡착탑에 공급하여 ACF에 흡착시켰다. 벤젠과 나프탈렌의 흡착에 의한 ACF기공의 덮힘율은 BET(Micromeritics ASAP 2010)을 이용하여 -200℃에서의 질소 흡착을 통해 측정하였다.

2.3. TG 분석을 통한 CO₂와 덮개물질의 분리탈착 특성

열중량(Thermogravimetric)분석기(Thermal analyst 600D, TA instruments Inc.)를 이용하여 활성탄소섬유에 흡착할 수 있는 기공 크기 조절 분자인 CO₂의 최대흡착량과 흡/탈착 특성

을 파악하였다. 덮개분자로 사용된 벤젠과 나프탈렌의 흡/탈착 온도를 측정하여 덮개분자의 휘발을 방지하면서 기공입구 크기 조절 분자를 흡/탈착할 수 있는 조건을 결정하였다.

ACF에 대한 CO₂ 흡착실험은 덮개물질의 표면 덮힘율이 우수한 OG-7A를 사용하였다. TG 분석에서 도가니에 OG-7A를 일정량 채우고 100 mL/min의 N₂ 흐름분위기에서 30℃까지 승온시킨 후 등온상태로 30분간 유지시키면서 무게 변화가 없음을 확인하였다. 그다음 단계로 CO₂(99.995%) 가스를 100 mL/min로 바꾸어 60분간 흘리면서 완전 흡착시키고 다시 질소가스로 바꾸어 purge시켰으며, 이후 승온 속도를 5℃/min으로 300℃까지 승온하여 온도에 대한 CO₂의 탈착을 알아보았다.

CO₂와 덮개물질에 대한 분리탈착 실험은 활성탄소섬유에 CO₂를 5분간 완전 흡착시킨 후 일정온도에서 CO₂를 덮개물질 운반가스로 이용하여 20분간 완전흡착하였다. 위의 과정을 통해 제조된 시료를 10 mL/min N₂를 공급하는 조건에서 5℃/min로 300℃ 또는 500℃까지 승온하였다.

2.4. 표면처리 후 CO₂/CH₄ 흡/탈착 실험

표면덮힘 조건이 우수한 80℃에서 흡착탑과 나프탈렌 기화 장치의 온도를 유지시킨 후 5분간 CO₂를 충분히 흡착시키고 CO₂의 유실을 방지하기 위하여 CO₂를 나프탈렌의 운반기체로 사용하여 20분간 나프탈렌을 흡착시킨 다음, 시료를 상온으로 냉각시켰다. 그 다음 공정으로 ACF기공에 흡착된 CO₂를 50 mmHg의 진공으로 1시간 동안 탈착시키고 다시 0.2~0.8 atm의 범위에서 CO₂의 흡착실험을 수행하였다. 진공에 대한 탈착특성을 알아보는 실험은 0.4 atm으로 5분간 CO₂를 흡착시킨 후 ACF 표면에 남아있는 CO₂를 제거하기 위하여 N₂를 0.5 L/min의 유량으로 10분간 purge시킨 흡착제를 대상으로 0.5 L/min의 N₂ 흐름분위기에서 50~200 mmHg의 진공으로 50분간 탈착 시키면서 배출되는 CO₂의 농도를 측정하였다. CH₄와 CO₂/CH₄ 혼합 기체에 대한 실험 또한 동일한 방법으로 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 벤젠과 나프탈렌 흡착에 의한 표면 덮힘을 변화

본 실험에 사용된 4종류의 ACF에 대하여 덮개분자로 처리하기 전, 후의 비표면적 변화에 대한 분석결과를 Table 1에 나타내었다. BET 측정실험은 고진공에서 수행되므로 전처리 과정에서 덮개물질이 탈착되는 현상을 방지하기 위하여 전처리를 하지 않은 상태로 수행하였다.

벤젠과 나프탈렌의 흡착에 의한 비표면적 변화는 OG-7A에서 가장 크게 나타났으며 비표면적이 클수록 비표면적의 변화율은 감소하였다. 이는 동일한 조건에서 덮개물질을 흡착시켰을 때 비표면적과 기공크기가 작은 OG-7A가 표면덮힘에 더 유리하기 때문으로 생각된다. 벤젠이 흡착된 시료의 경우 표면적은 나프탈렌에 비하여 매우 낮게 측정되었는데 이는 벤젠의 분자크기가 나프탈렌보다 작기 때문에 미세공의 입구뿐만 아니라 깊숙한 곳까지 흡착되었기 때문으로 생각된다. 한편 OG-7A를 나프탈렌으로 처리할 경우 비표면적이 거의 측정되지 않으므로 나프탈렌이 기공 내부에 완전히 흡착되었거나 기공 입구를 완전히 덮고 있는 것으로 판단된다.

기화온도에 따른 OG-7A에 대한 나프탈렌의 흡착특성을 알아보기 위하여 40~100℃의 범위에서 나프탈렌을 기화시키고 도중에 나프탈렌의 응고를 방지하기 위하여 흡착탑의 온도를 나프탈렌 기화온도와 동일한 온도조건에서 흡착실험을 수행한 다음의 비표면적 측정결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 1. BET surface area of pitch based ACFs

Item	Type	BET surface area (m ² /g)	Average pore size (Å)
ACFS	OG-7A	682	18.7
	OG-10A	1106	21.2
	OG-15A	1503	21.57
	OG-20A	1581	23.33
Benzene treated (Temp. 80℃)	OG-7A	1.85	-
	OG-10A	379.00	19.17
	OG-15A	741.73	22.77
	OG-20A	1370.77	21.84
Naphthalene treated (Temp. 80℃)	OG-7A	0.45	11.49
	OG-10A	271.74	17.86
	OG-15A	381.22	20.09
	OG-20A	551.41	23.35

Table 2. BET surface area of OG-7A ACF after naphthalene adsorption at various temperature

Treatment Temperature	BET surface area(m ² /g)
Temp. 40℃	522.9
Temp. 60℃	35.48
Temp. 80℃	0.45
Temp. 100℃	0.45

나프탈렌 기화온도에 대한 비표면적 분석결과에서 나프탈렌의 기화온도가 높을수록 표면덮힘율은 증가하였으며 60℃ 이상의 온도에서 급격한 비표면적의 감소가 시작되었고 80℃에서 표면덮힘율이 최대가 되었다. 이는 나프탈렌의 승화온도가 약 80℃인 점을 감안한다면 80℃보다 낮은 온도에서는 나프탈렌의 기화율이 낮기 때문에 ACF 표면까지 전달되는 나프탈렌의 농도가 매우 낮아서 발생한 현상으로 판단된다. 본 연구에서는 CO₂를 흡착시키는 과정이 포함되어야 하는데 나프탈렌의 기화온도가 80℃인 경우 대부분의 기공입구가 덮개물질로 덮히고 높은 온도의 경우 CO₂의 흡착량이 감소하므로 최적의 나프탈렌 기화 및 흡착온도는 80℃로 결정하였다.

3.2. CO₂와 덮개물질의 흡/탈착 특성

TG 분석을 이용하여 활성탄소섬유의 CO₂에 대한 등온 흡/탈착 실험을 한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. As-received OG-7A를 이용한 TG 실험에서 N₂ 흐름분위기를 CO₂로 변경하였을 때 급격한 무게 증가가 나타나 CO₂의 흡착이 빠르게 진행되는 것을 알 수 있었고 약 25분 이내에 완전흡착이 이루어졌다. 다시 N₂ 흐름으로 바꾸었을 때 상온에서도 급격한 탈착이 이루어 졌으며 5℃/min의 승온속도로 200℃까지 승온하였을 경우 승온과 동시에 소량 남아있던 흡착 CO₂가 완전 탈착되었다.

CO₂의 흡착은 30℃에서 ACF 자체 무게의 약 8 wt%에 해당하는 높은 흡착율을 보였다. 이 값을 CO₂ 부피로 환산하면 ACF 1 g당 약 41 cm³에 해당하는 것으로서 as-received OG-7A에 CO₂를 상온, 상압 상태에서 흡착시킬 수 있는 최대량을 의미한다. 그러나 CO₂를 흡착한 ACF 주위에 N₂를 흘리기만 하여도 대부분의 CO₂가 탈착되므로 흡착세기는 매우 약하고 다른 gas와 혼합된 경우 CO₂의 흡착은 쉽지 않음을 나타내고 있다.

As-received ACF에 흡착된 CO₂의 흡착 상태가 안정적이지 못하고 주위 가스의 흐름이나 온도에 불안정하므로 CO₂를 안정적으로 흡착하기 위하여 덮개물질을 이용하였다. As-received OG-7A에 CO₂를 완전 흡착시킨 후 운반가스로 CO₂를 이용

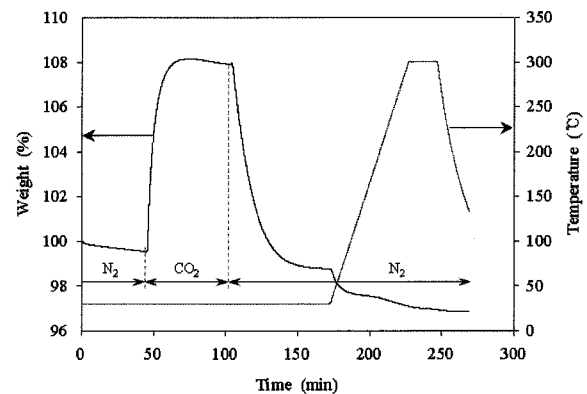


Fig. 3. CO₂ adsorption and desorption of as-received OG-7A (Heating rate : 5℃/min, CO₂ : 10 mL/min. N₂ : 10 mL/min).

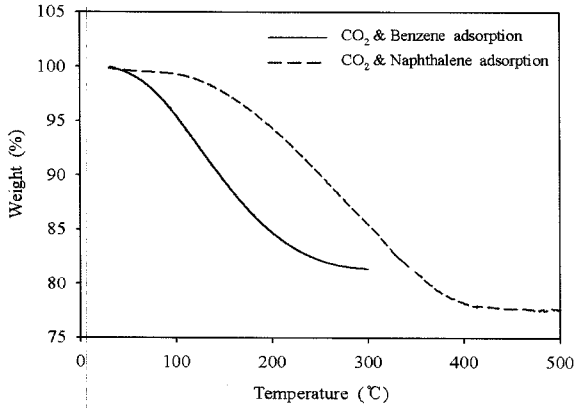


Fig. 4. Desorption property of benzene and naphthalene after CO₂ adsorption on OG-7A(Heating rate : 5°C/min, purge gas : 10 mL/min. N₂).

하여 벤젠과 나프탈렌을 각각 흡착한 시료를 5°C/min로 승온하여 온도 변화에 따른 TG분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 벤젠의 경우 승온과 동시에 무게감량이 발생하여 약 100°C 이상에서 급격한 무게감량이 생겼고 약 250°C 이전에 대부분의 벤젠이 탈착되었다. 이러한 현상은 이전의 연구결과¹⁰⁾에서 밝힌 것과 같이 초기의 무게 감량은 흡착되었던 CO₂와 벤젠의 일부가 휘발되어 발생하는 것으로 판단되며 온도가 상승하면서 발생하는 무게감량은 벤젠의 휘발에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 벤젠을 덮개분자로 활용할 경우 CO₂가 탈착하는 온도에서 벤젠도 함께 휘발되어 덮개분자로서 역할을 할 수 없는 문제가 발생한다. 한편, 나프탈렌은 150°C까지 무게 변화가 거의 발생하지 않다가 서서히 무게 감량이 진행되어 약 410°C에서 일정한 무게를 유지하였다. 이러한 결과로부터 나프탈렌이 상온에서는 고체로 존재하고 승화온도가 80°C이므로 그 이하의 온도에서는 무게변화가 거의 없기 때문에 덮개물질로 좋은 특성을 가졌음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 CO₂의 흡착에 의한 무게 변화는 약 8 wt%이므로 Fig. 4로부터 벤젠과 나프탈렌의 흡착량은 각각 약 10 wt%, 15 wt%인 것을 알 수 있다.

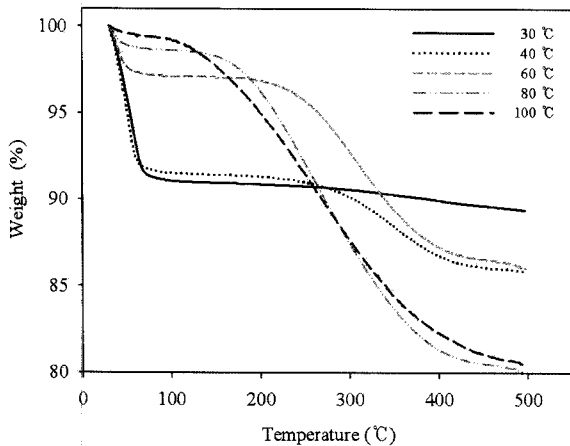


Fig. 5. Desorption property of naphthalene after CO₂ adsorption on the OG-7A at the various temperature conditions(Heating rate : 5°C/min, Purge : N₂ 10 mL/min).

흡착된 나프탈렌의 온도에 따른 분리탈착 특성을 알아보기 위하여 30~100°C의 범위에서 나프탈렌을 흡착시킨 각각의 샘플을 5°C/min로 500°C까지 승온하였을 때의 무게 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

나프탈렌의 기화온도가 30°C와 40°C인 시료는 100°C 이전에 급격한 무게변화를 보였으며 무게변화량은 약 8 wt%로서 CO₂의 흡착에 의한 무게변화와 일치하였다. 따라서 30°C와 40°C에서 나프탈렌을 흡착시킨 시료에는 나프탈렌이 흡착되지 않고 CO₂만 흡착된 것으로 보인다. 이는 나프탈렌의 기화온도보다 낮은 온도에서는 나프탈렌의 기화량이 매우 적을 뿐만 아니라 ACF까지 전달된 나프탈렌도 ACF충전층의 입구에서 고체로 굳어지기 때문이다. 나프탈렌의 흡착온도가 높을수록 100°C까지의 무게변화율이 감소한 것은 흡착탑의 온도가 높을수록 CO₂의 흡착량이 감소하였기 때문이다. 한편 500°C까지 승온시킨 TG실험 결과에서 볼 때 나프탈렌의 흡착온도가 80°C인 ACF에서 나프탈렌의 탈착량은 최대가 되었으며, 100°C에서 흡착된 나프탈렌의 흡착량은 소량 감소하였는데 이러한 원인은 나프탈렌의 승화온도가 80°C이므로 흡착온도가 100°C일 때에는 흡착과 탈착이 동시에 이루어져 주입된 나프탈렌 농도는 흡착되지 않고 탈착된 나프탈렌 양이 많음으로서 발생한 결과로 생각된다.

따라서 CO₂와 CH₄의 분리에 사용할 흡착제로는 표면덮힘율이 우수한 OG-7A ACF를 선택하였고 덮개분자로는 CO₂의 탈착온도인 60°C에서 휘발되지 않는 나프탈렌을 선정하였다. 본 연구에서 흡착제로 사용한 OG-7A ACF에 대하여 나프탈렌은 약 15 wt% 정도 흡착이 가능하며 흡착된 나프탈렌은 100°C 이하의 온도에서 쉽게 탈착되지 않고 표면덮힘율이 우수하다는 것을 알게되었다. 따라서 본 연구에서는 나프탈렌의 기화 및 흡착조건으로 흡착량이 많은 80°C를 표준조건으로 사용하였다.

3.3. CO₂와 CH₄의 흡/탈착

표면덮힘율이 우수한 80°C의 조건에서 CO₂와 나프탈렌을 흡착시킨 시료를 상온으로 냉각시킨 후 나프탈렌의 유실을 감안하여 50 mmHg의 약한 진공으로 1시간 동안 CO₂를 탈착시킨 시료에 대하여 흡착실험을 수행하였다. 여기서 제조된 시료는 Fig. 1에서 보인 바와 같이 새로운 화학증착법에 의하여 기공 입구의 크기가 조절된 것으로서 기공크기 조절 분자의 탈착까지 진행되었으며 급속열분해에 의한 기공 덮개의 안정화는 아직 이루어지지 않은 상태이다. Fig. 6은 흡착 압력에 대한 CO₂ 흡착결과로서 압력이 증가할수록 흡착량은 증가하였으며, 파과시간 또한 증가하는 경향을 보였다. 또한 0.6~0.8 atm의 압력범위에서는 파과점이 거의 동시에 나타났으며, 흡착량 또한 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 일정압력 이상에서 기공의 덮개 역할을 하는 나프탈렌이 파과될 우려가 있고 압력 증가에 의한 흡착량 증대 효과가 크지 않으므로 0.6 atm 이상의 압력은 CO₂의 흡착량 증가에 비효율적인 것으로 판단된다.

파과시간 전까지 흡착된 CO₂의 양은 약 50 cm³/g으로서 Fig. 3에서 얻은 CO₂흡착용량 40 cm³/g 보다 25% 정도 큰

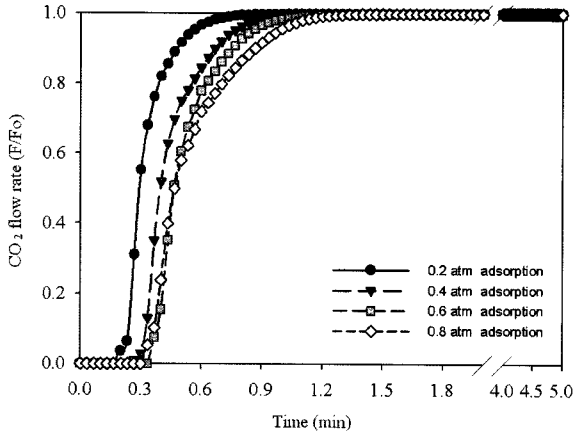


Fig. 6. CO₂ breakthrough curve of naphthalene treated OG-7A(CO₂ : 99.995%, Flow rate : 0.5 L/min, ACF : 3 g, Temperature : 30°C).

값을 나타내는 것은 0.8 atm까지 압력을 가한 것이 원인일 것으로 생각된다. 특히 CO₂나 C₃H₆와 같이 이중 결합을 가지는 분자는 π전자가 흡착제 탄소의 표면에 존재하는 산소 관능기와 결합하여 표면 화합물을 형성한다는 R. Arriagada 등¹¹⁾의 보고에 따르면 압력이 증가함으로써 이와 같은 표면 화합물의 형성이 증가하지만 표면에 존재하는 산소 관능기의 양이 제한되어 있으므로 일정한 범위 이상으로 압력을 증가시켜도 흡착량의 증가는 제한된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 CO₂(99.995%)를 나프탈렌으로 처리된 ACF에 대하여 0.4 atm의 압력으로 5분 동안 CO₂를 완전 흡착시킨 시료에 대해 50~200 mmHg 범위의 진공으로 탈착시킴으로써 진공탈착에 대한 CO₂의 탈착특성을 실험한 결과를 나타내었다.

진공에 따른 탈착특성은 진공이 클수록 초기 탈착농도가 높고 탈착량 또한 증가하는 경향을 보였다. 그러나 100~150 mmHg의 진공범위에서는 초기 탈착농도가 유사하였고 200 mmHg의 진공탈착의 경우 높은 농도로 탈착이 진행되었는데

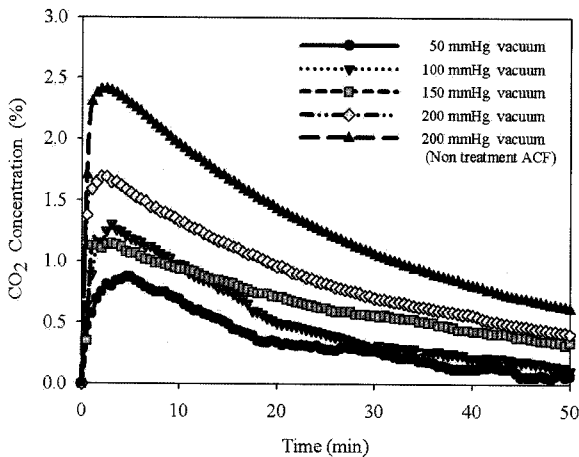


Fig. 7. Desorption curve of CO₂ over naphthalene treated OG-7A(Flow rate : N₂ 0.5 L/min, Temperature : 30°C).

이는 150 mmHg의 진공상태까지는 나프탈렌이 기공입구를 막고 있음으로써 초기의 진공탈착 농도가 일정 농도로 유지되는 경향을 보이나 그 이상의 진공에서는 나프탈렌이 소량 탈착되었거나 기공의 열림이 커지게 됨으로써 초기에 많은 CO₂가 탈착되어 고농도로 CO₂가 탈착되었을 것으로 생각된다. 효율적인 탈착공정은 높은 진공상태에서 많은 양의 흡착 물질을 빠르게 탈착시켜 이용하는 것이 바람직하지만 높은 진공 상태에서는 덮개 물질인 나프탈렌이 흡착물질과 동시에 탈착될 우려가 있으므로 이를 고려하여 150 mmHg 이하의 진공에서 탈착해야 할 것으로 생각된다. 나프탈렌 처리한 OG-7A ACF와 처리하지 않은 ACF의 CO₂ 탈착특성을 비교하면 처리하지 않은 ACF의 경우에 더 많은 CO₂가 탈착되고 있어 나프탈렌 처리를 한 ACF에 있어서 흡착된 CO₂가 완전히 탈착되지 못하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 벤젠을 고온 휘발시켜 CVD함으로써 기공 내부의 벽면에 증착시키는 방법을 제시한 Futamura 등⁹⁾이 가지고 있는 단점을 아직까지 충분히 극복하지 못한다는 것을 말하고 있다.

50~200 mmHg의 범위에서 진공으로 탈착한 시료에 대해 0.4 atm의 압력으로 재흡착한 실험결과를 Fig. 8에 나타내었다.

각각의 진공조건에서 탈착한 시료에 대한 재흡착실험 결과 탈착시 적용한 진공이 클수록 재흡착량은 증가하는 경향을 보였다. 탈착시 적용한 진공이 지나치게 강하여 덮개분자인 나프탈렌이 탈착하였을 경우 비표면적이 증가함으로써 흡착량이 증가함을 생각해 볼 수 있는데 50~150 mmHg의 진공범위에서는 흡착량의 변화가 크지 않았으나 200 mmHg의 진공으로 탈착하였을 때 흡착량의 증가율이 보다 큰 폭으로 상승하였다. 따라서 이전의 탈착실험결과와 함께 유추해볼 때 덮개분자인 나프탈렌이 소량 탈착되었을 것으로 생각된다. 따라서 덮개분자의 탈착 또는 휘발을 방지하기 위하여 고온에서 급속 열분해를 통한 안정화 과정이 추가로 필요한 것으로 생각된다.

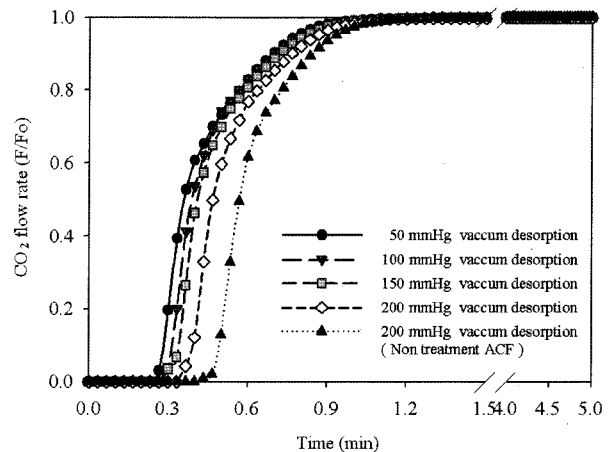


Fig. 8. Re-adsorption of CO₂ after vacuum desorption(CO₂ : 99.995%, Flow rate : 0.5 L/min, ACF : 3 g, Temperature : 30°C).

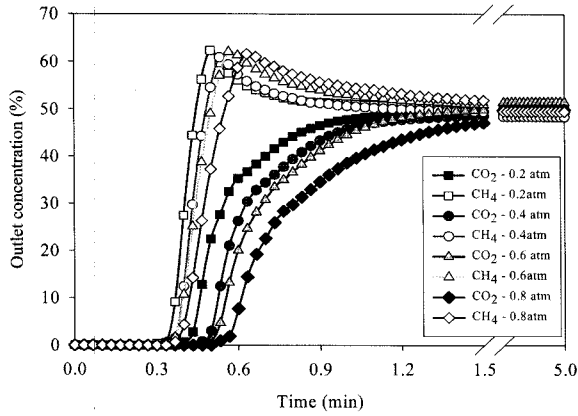


Fig. 9. Adsorption of CO₂ and CH₄ at various pressure of mixed gas(CO₂/CH₄).

Fig. 9는 CO₂와 CH₄가 50 : 50으로 혼합된 가스의 흡착 압력(0.2, 0.4, 0.6, 0.8 atm)에 대한 흡착 실험결과이다. CO₂는 전체압력이 증가함에 따라 53, 62, 70, 77 cc/g으로 흡착량과 파파시간은 증가하였다. 그러나 CH₄의 경우 상기와 같은 조건에서 파파시간은 늦어졌으나 들어올림(roll-up) 현상에 의하여 흡착량은 26.2, 26.3, 25.9, 25.8 cc/g으로 일정하거나 오히려 감소하는 경향을 보였다.

CO₂가 존재하게 되면 CH₄가 단독으로 있는 것보다 CH₄의 흡착량은 낮아진다. 즉, CO₂/CH₄ 분리도는 높아지게 되는데 이는 CO₂가 CH₄의 확산을 방해하기 때문이고 이러한 현상을 “Hindrance effect”라 한다.¹²⁾ 또한 CO₂/CH₄ 분리도는 2.03, 2.35, 2.70, 2.98로 압력이 높을수록 증가하였는데 이는 CH₄보다 CO₂의 분자크기가 작고 ACF의 기공입구가 나프탈렌의 덮힘으로 인해 작아지면서 CO₂의 흡착이 보다 더 유리해지기 때문에 발생한 현상으로 생각된다(분자들이 가지는 확산 속도의 차이로 발생하는 Kinetic흡착). 가스의 압력이 증가할수록 CO₂의 흡착량은 증가하는 반면에 CH₄의 흡착량 증가는 큰 변화가 없는 것은 CO₂는 탄소표면에서 화합물을 형성할 정도로 강한 흡착점을 가지지만 CH₄는 화합물 형성이 전혀 없음을 보여주고 있다(최종적으로 평형에 이르렀을 때 각 성분이 가지는 표면과의 친화도 차이로 인한 Equilibrium 흡착). 또한 가스의 압력이 클수록 CO₂의 파파점이 나타나는 시간은 길어지지만 CH₄에서는 큰 변화가 없는 점도 같은 이유로 설명이 가능하다.⁴⁾ A.J. Groszek¹³⁾가 측정된 바에 의하면 탄소표면에 흡착할 때 CO₂는 CH₄보다 3배나 강한 열을 발생시킨다고 하였다. 따라서 CO₂가 흡착하면서 발생시키는 강한 열에 의하여 국부적으로 온도가 상승하고 기체의 분자 운동에너지가 증가하므로 흡착량은 줄어든다. 하지만 CO₂는 CH₄보다 탄소 표면과 강한 화학적 결합을 하므로 이에 대한 영향을 적게 받기 때문에 CH₄의 흡착량이 상대적으로 줄어드는 것으로 판단된다.

혼합가스의 압력을 달리하여 흡착실험을 수행한 시료의 탈착량을 알아보기 위하여 각각의 압력에서 CO₂/CH₄ 혼합가스를 흡착한 시료에 대하여 200 mmHg의 진공을 가하였을 때 탈착되는 CO₂와 CH₄의 농도를 측정하여 Fig. 10에 나타내었다.

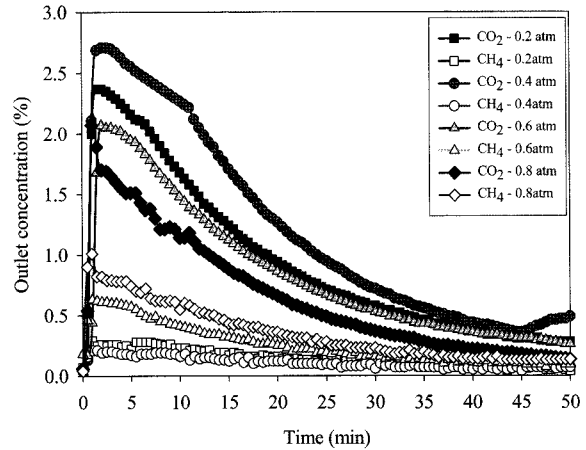


Fig. 10. Effect of vacuum on desorption of mixed gas(CO₂/CH₄). (Vacuum : 200 mmHg, 50 min)

Table 3. Amounts of adsorption, desorption and remaining gases on ACF at various adsorption pressure

Pressure (atm)	Adsorption(cc)		Desorption(cc)		Remaining(cc)	
	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄
0.2	53.0	26.2	47.3	7.1	5.7	19.1
0.4	62.0	26.3	60.0	5.0	2.0	21.3
0.6	70.0	25.9	42.0	12.8	28.0	13.1
0.8	77.0	25.8	33.0	17.6	44.0	8.2

흡착 압력이 0.2 atm인 경우, CO₂와 CH₄의 탈착량은 큰 폭으로 차이가 났으나 0.6 atm 이상인 경우에는 CO₂의 탈착량은 줄어들고 CH₄의 탈착량이 증가함으로써 0.4 atm보다 높은 압력으로 혼합가스를 흡착하면 기공입구에 덮개물질로 존재하는 나프탈렌의 형태가 압력에 의해 일부 변형되면서 CH₄의 동시흡착이 이루어졌을 것으로 생각된다.

Fig. 9와 Fig. 10으로부터 나프탈렌으로 처리한 OG-7A에서 CO₂와 CH₄ 혼합가스의 흡착량과 탈착량을 계산하여 Table 3에 정리하였다.

CO₂ 흡착량은 흡착압력이 높아짐에 따라 비례적으로 증가하지만 탈착량은 일정한 값을 보이지 않고 0.4 atm에서 흡착된 CO₂가 가장 높은 탈착량을 나타내었다. 흡착압력이 높아지면 흡착된 CO₂는 탄소 표면의 관능기와 화합물을 형성하여 탈착이 보다 어려워지는 것으로 생각된다. 반면 CH₄는 흡착압력이 증가하여도 흡착량에는 큰 변화를 나타내지 않았지만 탈착량에 있어서는 고압에서 흡착된 CH₄가 더 많은 탈착량을 나타내었다. 이와 같은 결과는 앞에서 설명한 바와 같이 흡착압력이 증가할수록 CO₂가 탄소 표면에서 화합물을 형성하는 양이 증가하므로 상대적으로 CH₄가 흡착될 수 있는 활성 site가 줄어들고 흡착시 높았던 압력이 감소하면서 흡착되었던 CH₄가 탈착하기 쉬운 상태로 존재하기 때문이다. 따라서, CO₂와 CH₄가 혼합된 가스를 0.4 atm에서 흡착시키고 200 mmHg로 탈착하면 흡착과정에서 CH₄ 농도가 높은 가스를 얻을 수 있으며 탈착과정에서는 CO₂ 농도가 높은 가스를 얻을 수 있기 때문에 2차 탈착 과정(보다 높은 온도

및 진공)을 적용하면 고순도의 CH₄를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)의 기공 또는 기공 입구의 크기를 조절하기 위하여 벤젠과 나프탈렌을 저온에서 CVD처리하는 기술을 개발하였고 이를 통하여 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

- 1) 벤젠은 기공 크기 조절 분자인 CO₂를 탈착시킬 때 함께 휘발 또는 탈착되어 덮개 분자로 적절하지 않았다.
- 2) 나프탈렌은 ACF 무게의 약 15 wt% 정도 흡착이 가능하며, 흡착된 나프탈렌은 100℃ 이하의 온도에서 쉽게 탈착되지 않았기 때문에 ACF의 기공 입구 크기 조절에 적절한 덮개분자임을 알 수 있었다.
- 3) 흡착압력이 증가할수록 CO₂의 흡착량은 증가한 반면, CH₄의 흡착량은 큰 변화가 없이 일정하여 흡착압력이 높을수록 표면에서 화합물을 형성하는 CO₂의 양이 증가하는 것으로 파악되었다.
- 4) 전체압력 0.4 atm에서 흡착된 CO₂는 동일한 진공에서 가장 많이 탈착되었고 CH₄는 가장 낮은 탈착량을 보여 고순도의 CH₄를 얻을 수 있음을 보였다.

그러나 이를 위해서는 2차 탈착과정을 위한 덮개분자의 안정화(급속 열분해) 과정과 CO₂와 CH₄의 흡착종에 대한 분석이 필요할 것으로 생각하여 향후 추가 연구를 수행할 예정이다.

사 사

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lozano-Castello, D., et al., "Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from an activated carbon by pitch pyrolysis," *Carbon*, **43**, 1643~1651(2005).
2. Li, S., Falconer, J., and Noble, R.D., "SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separations : Effect of Si/Al ratio," article in press from ScienceDirect(2007).
3. Villar-Rodil, S., et al., "Following changes in the porous texture of Nomex -derived activated carbon fibres with the molecular probe technique," *Microporous and Mesoporous Materials*, **64**, 11~19(2003).
4. Kapoor, A. and Yang, R.T., "Kinetic separation of methane-carbon dioxide mixture by adsorption on molecular sieve carbon," *Chem. Eng. Sci.*, **44**(8), 1723~1733(1989).
5. Moore, S.V. and Trimm, D.L., "The preparation of carbon molecular sieves by pore blocking," *Carbon*, **15**, 177~180(1977).
6. Prasetyo, I. and Do, D.D., "Pore structure alteration of porous carbon by catalytic coke deposition," *Carbon*, **37**, 1909~1918(1999).
7. Kamishite, K., Mahajan, O. P., and Walker, P.L. Jr., "Effect of carbon deposition on porosity and reactivity of a lignite char," *J. Fuel, Lond.*, **56**, 444~450(1977).
8. Orfanoudaki, T., et al, "Production of carbon molecular sieves by plasma treated activated carbon fibers," *Fuel*, **82**, 2045~2049(2003).
9. Kawabuchi, K., et al, "Molecular sieving selectivity of active carbons and active carbon fibers improved by chemical vapour deposition of benzene," *Carbon*, **34**, 711~717(1996).
10. 문승현, 심재운, "벤젠 증착에 의해 제조된 활성탄소섬유의 CH₄/CO₂ 분자체 성질," *대한환경공학회지*, **27**(6), 614~619(2005).
11. Arriagada, R., et al, "Carbon molecular sieves from hardwood carbon pellets : The influence of carbonization temperature in gas separation properties," *Microporous and Mesoporous Materials*, **81**, 161~167(2005).
12. Tin, P. S., et al, "Separation of CO₂/CH₄ through carbon molecular sieve membrane derived from P84 polyimide," *Carbon*, **42**, 3123~3131(2004).
13. Groszek, A.J., "Heats of adsorption and desorption of CO₂, CH₄, SO₂, O₂ and N₂ on microporous carbons," *Carbon*, **35**(9), 1399~1405(1977).