

메탄 스팀개질반응공정의 효율향상을 위한 촉매흡착제 개발에 관한 연구

조용훈, 김성수, 나정걸, 정수현*, 김진걸¹
 한국에너지기술연구원, ¹순천향대학교 신소재화학공학부
 (chung@kier.re.kr*)

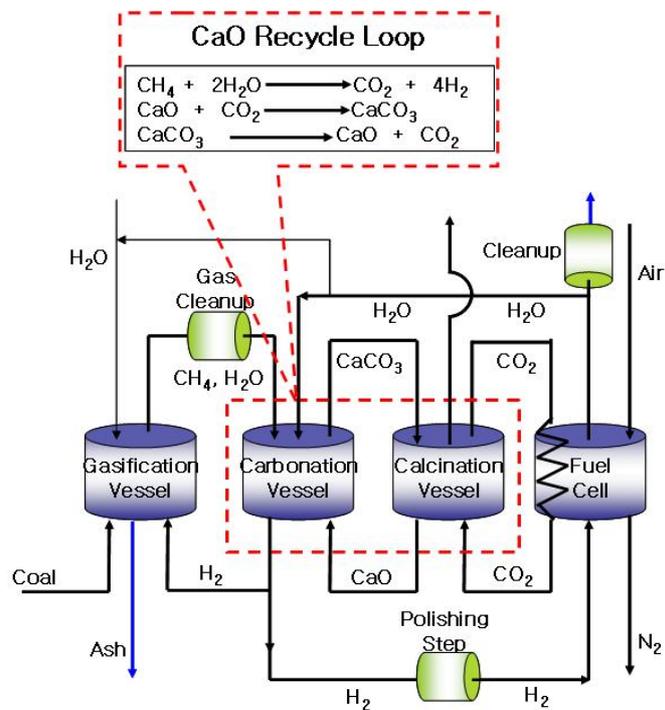
Development of a Catalyst for Carbon Dioxide Reforming of Methane

Yong-Hoon Cho, Seong-Soo Kim, Jeong-Geol Na, Soo-Hyun Chung*, Jin-Gul Kim¹
 Korea Institute of Energy Research, ¹Soonchunhyang University
 (chung@kier.re.kr*)

서론

화석연료의 사용에 의해 발생한 이산화탄소를 분리, 저장함으로써 지구 온난화 문제에 적극 대처하고 산업 및 공업적으로 유용한 물질을 생산하는 기술 중 하나인 석탄 이용 수소 발전공정(ZECA; Zero Emission Coal Alliance)은 외부에서의 에너지 공급없이 이산화탄소를 포획하고 연료전지 발전에 이용가능한 수소를 대량으로 생산하는 고효율 청정 기술이다.[그림 1]

본 연구에서는 ZECA 공정의 일부분인 석탄 등의 중질 탄소원으로부터 수소를 생산하는 메탄 스팀개질 공정의 효율을 향상시키기 위하여 메탄 스팀 개질 반응, 수성가스 반응, CO₂ 흡탈착 반응의 세가지 반응을 동시에 수행할 수 있는 촉매흡착제를 개발할 목적으로 적절한 무기소재 및 그 성형방법을 선정하고자 하였다. 이미 Metal Oxide는 무기계 물질로서 장기간 사용시 재현성이 높으며 소결에 의해 성형화 된 흡착제 제조시 강도가 높다는 장점을 가지고 있어 탄화공정에서 발생하는 이산화탄소를 흡착하기 위한 흡착제로 많은 연구가 수행되어 왔다. MgO, AgO, K₂O등이 CO₂흡착제로 사용되어 온 대표적인 Metal Oxide이나, 이 물질들은 500℃이하에서만 운전이 가능하므로 ZECA공정에서와 같이 700℃이상의 고온에서 사용이 불가능하다. 반면에 CaO는 이미 CO₂ Acceptor Process의 850℃이상 고온에서 안정성이 검증된 물질이므로 본 연구에서는 이 물질을 메탄 스팀개질 반응에서 발생하는 CO₂를 흡착분리하기 위하여 사용하고자 한다. 그러나 CaO 계열의 흡착제는 반응성이 높을수록 강도가 약하고 고온에서 Sintering에 의하여 반응성이 약해진다는 단점이 있다. 그러므로 목표로 하는 촉매담지에 적당한 맞는 흡착제를 만들기 위하여 강도보강제와 기공형성제등을 첨가하여 흡착성과 물성을 향상시키고자 하였다. 개발된 흡착제의 물성 및 흡착성을 평가하기 위해 온도에 따른 CO₂흡탈착량, BET 비표면적, 압축강도, 마모저항, SEM등을 측정하였다.



[그림 1] Inside a ZEC Power Plant

본론

1. 흡착제 성형

흡착제 성형을 위하여 내경이 30cm이고 회전 속도를 5~50 rpm사이에서 조절 가능한 성형장치를 제작하였다. 흡착제 성형시 회전속도는 일반적으로 15 rpm을 유지하였고 유기 바인더 용액(5~10% PVA용액)을 에어건을 사용하여 분무하였으며 재현성을 유지하기 위하여 제립기에 에어건을 연결하여 유기 바인더 용액의 분무간격 및 분무시간을 자동으로 조절할 수 있도록 하였다. 시료는 흡착제의 강도를 높이기 위해 5~10%의 강도 보강재(α - Al_2O_3 , Bentonite 등)와 기공을 형성시키기 위한 기공형성제(Carbon Black)를 이용하여 흡착제를 성형하였다. 성형 후 1200°C의 온도에서 2시간 동안 소성하였다.



(a)소성 전



(b)소성 후

[그림 2] 성형 흡착제 실제사진

2. 성형된 흡착제 특성조사

(1)압축강도

압축강도 측정장치(IMADA Co., DPS-20)를 이용하여 흡착제의 강도를 측정하였다. 실험은 한 시료 당 총 10번의 강도 테스트를 통하여 그 평균값을 사용하였다. 테스트 결과 <표 1>와 같이 강도보강재료로는 Bentonite보다는 α - Al_2O_3 사용시 더 높은 강도를 나타낼 수 있다.

(2)마모저항

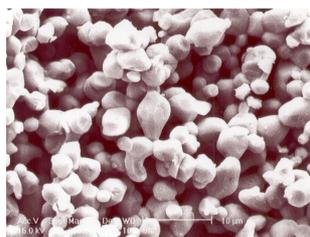
ASTMD 4058-81 측정법에 따라 마모강도 측정장치를 제작하였다. 흡착제를 드럼에 넣고 60±5 rpm으로 2시간동안 회전시킨 후 850 μ m 체를 사용하여 분리 후 다음 식에 따라 시료의 마모저항을 정의하였다.

$$\text{loss on attrition} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (A : \text{전체시료의 양(g)} \quad B : \text{체로 걸러 나온 양(g)})$$

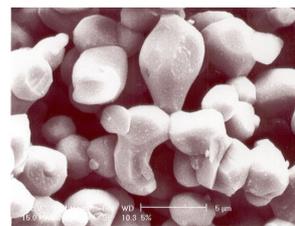
<표 1>에서 보이는 것과 같이 강도보강제를 사용하지 않은 CaO 흡착제는 마모저항이 58.80%로 아주 낮기 때문에 촉매담지과정 및 이동층 반응기에서의 촉매 이송시 쉽게 부서질 우려가 있지만 α - Al_2O_3 를 강도보강재로 첨가한 흡착제는 70%이상의 뛰어난 마모저항을 보이고 있다.

(3)성상 분석

흡착제의 성상을 조사하기 위하여 SEM(Hitachi Co., M/N:S-2500)사진을 촬영하였다. [그림 3]은 대표적인 시료의 SEM 사진을 보여준다. 이 사진들에서 볼 수 있듯이, Micropore 또는 Mesopore 보다는 Macropore가 발달되어 있다.



(a)



(b)

[그림 3] 벤토나이트5% 첨가한 성형 흡착제의 SEM 사진: (a)2000배 (b)4000배

(4) 비표면적 측정

흡착제의 비표면적을 측정하기 위해 BET 비표면적 분석기(Micro-metrics Co., M/N:ASAP 2010)를 이용하였다. <표 1>에서 볼 수 있듯이, BET 비표면적은 1~6m²/g에 불과하였으며 그 이유는 [그림 3]에서 보았듯이 흡착제 내부의 기공이 Micropore 또는 Mesopore 보다는 Macropore 대부분을 차지하기 때문으로 보인다. 비표면적은 흡착제의 흡착량과는 큰 관계가 없는 것으로 보여진다.

<표 1> 제조된 흡착제의 물리적 특성

	강도 보강재(%)	기공형성제(%)	유기 바인더 용액농도(%)	BET 비표면적 (m ² /g)	압축 강도 (kg)	마모 저항 (%)
1	—	—	PVA 5%	2.95	6.260	58.80
2	Boehmite 5%	—	—	3.30	7.557	56.25
3	—	Carbon Black 0.5%	PVA 5%	1.67	7.407	89.34
4	—	Carbon Black 1%	PVA 5%	2.09	7.301	86.70
5	—	Carbon Black 5%	PVA 5%	2.93	7.061	86.32
6	—	Carbon Black 10%	PVA 5%	2.13	6.924	53.13
7	α -Al ₂ O ₃ 5%	—	PVA 5%	2.129	9.560	75.28
8	α -Al ₂ O ₃ 5%	—	PVA 10%	6.495	14.169	90.03
9	α -Al ₂ O ₃ 10%	—	PVA 5%	3.242	7.166	76.05
10	α -Al ₂ O ₃ 10%	—	PVA 10%	5.500	8.575	72.28
11	Bentonite 5%	—	PVA 5%	1.002	7.550	48.80
12	Bentonite 5%	—	PVA 10%	4.110	7.137	67.40
13	Bentonite 10%	—	PVA 5%	4.200	4.422	45.30
14	Bentonite 10%	—	PVA 10%	5.300	5.610	50.57

(5) CO₂ 흡탈착 실험

열중량 분석기(TA Instrument, SDT 2960)를 이용하여 CaO 흡착제의 흡탈착 반응특성을 측정하였다. 측정 방법은 반응 실시 직전에 질소기체를 100ml/min 유량으로 30분 이상 반응기로 주입함으로써 반응기 내부에 잔류할 수 있는 공기를 제거하여 무산소 환원 분위기의 열분해 조건을 조성하고 20°C/min로 1000°C까지 반응기의 온도를 상승시켜 시료에 포함되어 있는 CO₂를 탈착시킨 후 다시 원하는 흡착온도(700°C~750°C)로 맞추어 분위기 가스인 질소기체를 차단하고 100ml/min 유량의 혼합가스(50%이산화탄소)로 운반기체를 교체함으로써 이산화탄소 흡착능력을 실험하였다. 그리고 흡착제 한 시료 당 여러번 반복실험 함으로써 재현성을 테스트 하였다.

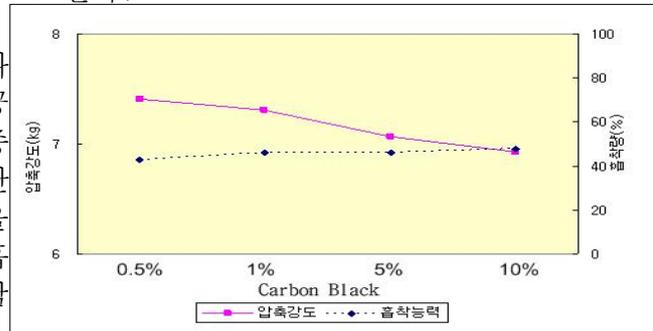
<표 2> 제조된 흡착제의 흡착력

강도 보강재(%)	기공형성제(%)	유기 바인더 용액농도 (%)	700°C에서 흡착력		750°C에서 흡착력	
			mg당 흡착량	흡착력 Conversion(%)	mg당 흡착량	흡착력 Conversion(%)
—	—	PVA 5%	0.5355	68.15	0.4492	54.45
Boehmite 5%	—	—	0.3672	46.74	0.3492	44.45
—	Carbon Black 10%	PVA 5%	0.3386	47.88	0.3190	42.74
α -Al ₂ O ₃ 5%	—	PVA 10%	0.3496	46.83	0.3187	42.62
Bentonite 5%	—	PVA 10%	0.2321	31.09	0.2137	29.87

<표 2>는 700°C와 750°C에서 각 비율 중 최고의 흡착력을 보인 흡착제만을 나타낸 것이다. 표에서 보여지는 것과 같이 10%의 Carbon Black을 기공형성제를 사용한 흡착제가

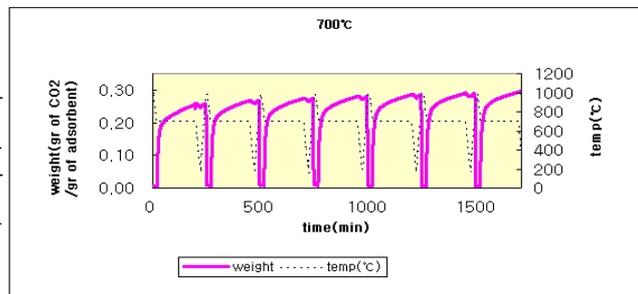
700°C에서 47.88%로 가장 높은 흡착력을 보였지만 물리적인 특성이 낮아 촉매담체로 적합하지 않다. 그러나 α -Al₂O₃ 5%를 사용한 흡착제는 물리적 강도도 높고 흡착량도 46.83%의 능력을 가져 촉매담체에 적합한 것으로 보인다.

[그림 4]는 기공형성제의 첨가량에 따른 압축강도를 비교한 그래프이다. 기공형성제를 많이 첨가 할수록 흡착력은 증가를 하지만 반대로 강도가 약해지는 단점이 있다. 그러나 1%의 Carbon Black을 첨가한 흡착제는 물리적 강도도 높고 흡착량도 45~47%정도의 능력을 가져 촉매담체로 적합한 것으로 보인다



[그림 4] 기공형성제의 비율에 따른 압축강도

[그림 5]는 α -Al₂O₃ 5% 흡착제를 여러 번 반복수행한 결과이다. 흡착제의 이용가능성 평가는 흡착량이 높고 장기 운전시 재현성이 있어야 한다. 본 연구의 흡착제는 흡착량도 높고 장기 운전시 재현성도 뛰어난 것을 볼 수 있다.



[그림 5] α -Al₂O₃ 5% 흡착제의 재현성

결과 및 고찰

본 연구에서는 ZECA 공정의 일부분인 석탄 등의 중질 탄소원으로부터 수소를 생산하는 메탄 스팀개질 공정의 효율을 향상시키기 위하여 메탄 스팀개질 반응, 수성가스 반응, CO₂ 흡탈착 반응의 세가지 반응을 동시에 수행할 수 있는 촉매흡착제를 개발할 목적으로 적절한 무기소재 및 그 성형방법을 선정하고자 하였다. CaO를 무기소재로 선정하여 촉매담체에 적합한 흡착제를 성형하기 위하여 강도보강제, 기공형성제를 사용하여 압축강도, 마모강도, CO₂ 흡착능력을 향상시켰다. TGA 반복실험에 의하여 흡착능력을 평가하였고, 마모강도 및 압축강도를 측정하였다. 그 결과 5%의 α -Al₂O₃와 1%의 Carbon Black을 첨가한 흡착제가 물리적인 강도와 흡착능력이 만족할 만한 것으로 평가되었다.

참고문헌

1. Lemonidou, A.A. and Vasalos, I.A., Preparation and evaluation of catalysts for the production of ethylene via steam cracking effect of operating conditions on the performance of 12CaO-7Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis*, 54, 119-138(1989).
2. Ding, Y., Alpay, E., Adsorption-enhanced steam-methane reforming, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 3929-3940(2000).
3. Silaban, A. and Harrison, D.P., High temperature capture of carbon dioxide : Characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO₂(g), *Chem. Eng. comm.*, 137, 177-190(1995).
4. Balasubramanian, B., Lopez Ortiz, A., Kaytakogly, S., Harrison, D.P., Hydrogen from methane in a single-step process, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3543-3552(1999).