

이산화탄소 메탄화 반응의 주기조작에 관한 연구

김 경구, 남 영우
승실대학교 화학공학과

A study on Periodic Operation of Methanation of Carbon Dioxide

Kyong Ku Kim and Young Woo Nam
Department of Chemical Engineering, Soongsil University

서론

지구온난화의 주요인인 이산화탄소의 제거 및 전환을 위하여 니켈촉매를 이용한 수소화반응을 수행하였다. 이산화탄소는 매우 안정한 화합물이므로 다른 물질로 전화시키는 것이 어려우며 경제성면에서 비효율적이었다. 이산화탄소로부터 얻을 수 있는 물질은 메탄, 일산화탄소, 메탄올 및 디메틸 에테르등이 있다. 메탄올과 디메틸 에테르는 활용도가 높기 때문에 이들 물질로의 전화반응이 근래에 많이 연구되고있다.

이산화탄소를 수소와 반응시킬 경우 여러가지 화합물이 얻어지나 니켈촉매를 사용하면 메탄화반응과 수성가스화반응(water gas shift reaction, WGSR)만이 진행된다. 이산화탄소의 메탄화에 관한 연구는 초기에는 평형전화율을 얻기위한 촉매에 관한 연구가 주로 이루어졌고 그후 반응기구에 관한 연구가 진행되어왔다.

반응온도나 압력, 반응물 농도나 주입량등과 같은 반응에 영향을 미치는 인자에 주기적인 변화를 주는 주기조작법은 정상상태조작법과 비교하여 전화율, 선택성, 평균반응속도와 촉매의 활성등에 변화를 가져온다. 이러한 변화는 때로 반응기성능을 향상시킬 수 있음이 실험적으로 관찰되고있다. 본연구에서 모델반응으로 선택한 이산화탄소의 수소화반응은 주기조작으로 연구된 사례가 없고, CH_4 와 CO 이외의 부산물이 거의 생기지 않으므로 반응기의 주기조작이 미치는 영향을 연구하기가 용이할 것으로 생각된다.

주기조작의 주요 실험변수는 cycle split와 cycle period였으며 정상상태에서의 실험결과와 비교하여 주기조작의 영향을 검토하였다.

실험

본 연구에서는 Ni/SiO₂ 촉매를 함침법으로 제조하여 사용하였다. 질산용액을 SiO₂ 분말과 교반하여 100℃의 건조기에서 2시간 동안 건조한 후, 600℃의 전기로에서 약 12시간 동안 소성시켰다. 수소가 흐르는 상태에서 400℃까지 온도를 올리고 2시간 동안 유지시켜 촉매를 환원시킨 후 상온으로 낮추어 실험에 사용하였다.

반응에 사용되는 기체의 흐름량이나 혼합비를 조절하기 위해서 Mass flow controller (Matheson社)를 사용하였다. 반응기로 주입되는 기체의 총흐름량은 60~150 cc/min 범위에서 변화시켰다. 농도조절을 위하여 불활성기체(inert gas)는 사용하지 않았으며 수소에 대한 이산화탄소의 혼합비율은 0.1~0.5로 변화시켰다. 반응기는 1/4" Pyrex 및 Stainless Steel tube를 사용하여 분말형태의 26.9% Ni/SiO₂ 촉매 0.4g(약 1cm³)을 충전하였다. 반응온도 조절을 위해 전기로(삼우과학社)를 사용하였으며, 반응온도를 측정하기 위하여 촉매층 중심부에 CA(chromel-alumel) 열전쌍을 삽입하였다.

정상상태조작에서는 니켈함량의 영향, 공간속도의 영향, 반응온도의 영향 및 수소/이산화탄소 몰비의 영향등을 실험하였고 실험결과를 주기조작의 결과와 비

교하였다.

주기조작시 반응기체의 흐름방향에 따라 반응기의 성능이 변하므로 모든 실험에서 반응물은 위에서 아래로 흐르게 하였다. 반응기 입구에서 시간에 따른 반응물의 농도를 Fig. 1과 같이 주기적으로 변화시키기 위하여 solenoid valve와 타이머(Leader system Co.)를 사용하였다. 이산화탄소는 solenoid valve가 설치되지 않은 line을 통하여 일정량(y_b)이 연속적으로 주입되고 타이머의 on/off 조작에 의해 조절되는 solenoid valve가 설치된 line을 통해 주입되는 양에 의하여 주기적인 변화가 가능하다. 수소의 주입량 역시 이산화탄소와 유사한 방법으로 주기조작되며 반응물의 총유량은 일정하게 유지되었다. Fig. 1에서 주기(cycle period)는 t_p 이고, cycle split(s)와 반응물의 평균농도($y_{CO_2,m}$)는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{cycle split, } s = t_a/t_p$$

$$y_{CO_2,m} = \frac{y_a t_a + y_b t_b}{t_p} = y_a s + y_b (1-s)$$

반응에서 생성된 물질은 Gas Sampler를 사용하여 G.C 분석기(Shimadzu-9A)의 칼럼에 일정량이 주입될 수 있도록 하였다. GC 칼럼은 일산화탄소와 이산화탄소, 메탄의 분리에 용이한 Porapak Q (4mm ID × 2m)를 사용하였으며, Detector는 열전도도 검출기(TCD)를 사용하였다.

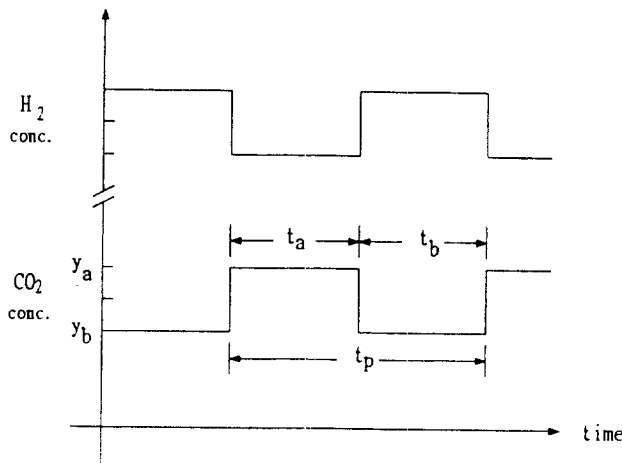


Fig. 1. Variation of feed composition in periodic operation.

결과 및 검토

정상상태조작에서 공간속도 $300 \text{ cm}^3/\text{min g.cat}$ 이하에서 이산화탄소의 전환율은 거의 변화를 보이지 않았으며, 메탄의 선택도 역시 큰 변화를 보이지 않았다. 반응온도의 영향을 Fig. 2에 도시하였다. 이산화탄소의 평형전환율은 메탄화 반응의 경우 실험온도 범위에서 점차 감소하지만, 일산화탄소 생성반응은 700 K부터 증가하기 시작하여 900K 이상에서는 메탄의 생성전환율보다 증가하게 된다. 따라서 이산화탄소의 전환율은 800K 부근에서 최소값을 갖게 된다. 실험결과에서도 이산화탄소의 전환율은 반응온도가 상승함에 따라 계속 증가하여 평형 전

화율 값에 접근하고 있다. 메탄으로의 전화율은 623K까지 변화가 없다가 서서히 증가하여 773K에서 최대값을 보이며 이후 감소하는 반면, 일산화탄소로의 전화율은 773K까지는 큰 변화가 없었으나 823K에서부터 증가하였다. 그 결과 메탄의 선택도는 773K에서 최대값을 보이고 있다.

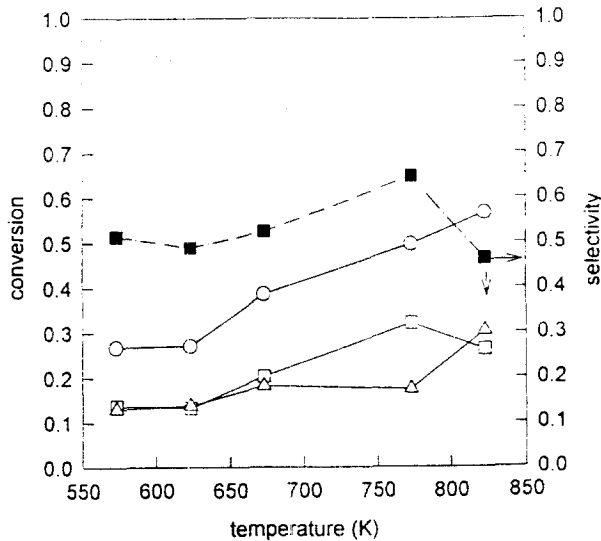


Fig. 2. Effect of reaction temperature (○; CO₂ conversion, □; methanation conversion, △; WGSR conversion, ■; CH₄ conversion, H₂/CO₂ = 4, dotted line; equilibrium CO₂ conversion)

반응물중 이산화탄소의 몰비를 변화시켰을때 총괄 전화율은 평형전화율에 미치지 못하였지만 유사한 값을 보여주었다. 반응기에 주입되는 이산화탄소의 양이 적을수록 ($y_{CO_2} < 0.2$) 메탄의 생성량이 증가하는 반면, 이산화탄소의 양이 증가할수록 ($y_{CO_2} > 0.2$) 일산화탄소에 비해 메탄의 생성량이 빨리 감소하였다. 이산화탄소와 수소를 당량비 ($y_{CO_2} = 0.2$)로 공급할 경우 다른 조건에 비해 특별히 나은 전화율이나 선택성을 보이지 않았으며, 실험범위에서 최적 몰비는 존재하지 않았다.

주기조작에서 반응물 농도변화의 주기를 6초로 하고 이산화탄소의 평균농도 ($y_{CO_2,m}$)를 0.2로 일정하게 유지하면서 cycle split를 변화시켰다. 이산화탄소의 전화율은 split이 증가함에 따라 감소하였으며 메탄도 비슷한 경향을 보이지만, 일산화탄소의 전화율은 대체로 cycle split 변화에 대해서 큰 변화를 보이지 않다가 0.5일때만 약간 감소하였다. 전체 실험범위에 걸쳐서 이산화탄소의 전화율 및 메탄의 생성은 정상상태로 조작될때에 비해 저하되었지만, 일산화탄소의 전화율은 정상상태 조업에 비하여 증가하였으며 이 결과로부터 주기조작에 의하여 일산화탄소 생성반응(WGSR)이 촉진되었음을 알 수 있다.

Cycle split를 0.5, 이산화탄소 평균 몰분을 0.2일때 반응물 주입주기를 2~10초로 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 이산화탄소의 전화율은 동일한 조건의 정상상태 조작시 보다 약간 낮은 값을 보여 주고 있으나 주기가

6초 일때 최대값을 보여주는 resonance 현상이 관찰된다. 메탄으로의 전환율은 정상상태 조작에 비하여 거의 절반으로 감소된 반면에 일산화탄소로의 증가된 결과를 보여 주었으며, 이 결과로부터 주기조작이 메탄생성반응을 억제하고 일산화탄소의 생성반응을 촉진시켰음을 확인할 수 있었다.

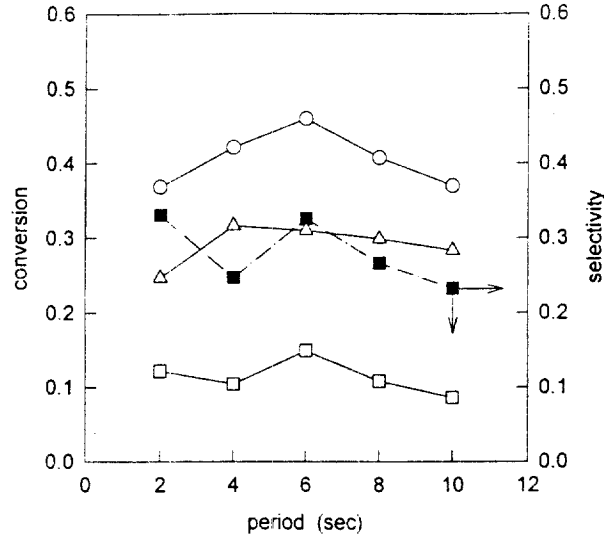


Fig. 3. Effect of cycle period on CO₂ conversion and CH₄ selectivity at 823K. (s = 0.5, H₂/CO₂ = 4, ○; CO₂ conversion, □; methanation conversion, △; WGSR conversion, ■; CH₄ selectivity)

참고문헌

1. Lee, M. D., Lee, J. F. and Chang, C. S.: Bull. Chem. Soc. Japan., 62, 2756 (1989).
2. Falconer, J. L. and Zağli, A. E.: J. Catalysis, 62, 280(1980).
3. Weatherbee, G. D. and Hartholomew, C. H.: J. Catalysis, 77, 460(1982).
4. Inoue, H. and Funakoshi, M.: J. Chem. Eng. Japan, 17, 602(1984).
5. Kai, T., Takahashi, T. and Furusaki, S.: Can. J. Chem. Eng., 66, 343(1988).
6. Adesina, A. A., Hudgins, R. R. and Silveston, P. L.: Can. J. Chem. Eng., 64, 447(1986).
7. Nappi, A., Fabbicino, L., Hudgins, R. R. and Silveston, P. L.: Can. J. Chem. Eng., 63, 963(1985).
8. Sivakumar, S., Chidambaram, M. and Shankar, H. S.: Can. J. Chem. Eng., 65, 767(1987).
9. Weatherbee, G. D. and Bartholomew, C. H.: J. Catalysis, 77, 460(1982).
10. Kuei, C. K. and Lee, M. D.: Can. J. Chem. Eng., 69, 347(1991).