

## 스팀메탄개질반응에서 탄산칼슘 흡착제를 이용한 수소생산 증가에 관한 연구

옥행지, 백일현\*, 박예원, 윤여일, 박정훈  
한국에너지기술연구원 온실가스연구센터  
(ihbaek@kier.re.kr\*)

### A Study on Enhanced Hydrogen production using the CaCO<sub>3</sub> adsorbent in SMR

Hangji Ok, Ilhyun Baek\*, Yewon Park, Yeoil Yoon, Junghoon Park  
Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research  
(ihbaek@kier.re.kr\*)

#### 서론

산업의 발달과 더불어 화석 연료의 사용이 증가함에 따라 환경 문제가 나날이 심각해지고 있는 실정이다. 특히 화석 연료의 연소를 통해 발생하는 이산화탄소의 경우, 지구 온난화의 주요인으로 현재 이에 대한 관심이 증가함과 동시에 환경 규제가 엄격해지고 있으며, 이러한 문제를 해결하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 이에 본 연구는 배가스가 배출되기 전에 이산화탄소를 제거하는 방법인 연소전 탈탄소화 반응을 이용하여 청정에너지원으로 사용할 수 있는 수소를 스팀메탄개질반응을 통해 얻고자 하였다<sup>1), 2)</sup>. 스팀메탄개질반응은 촉매의 존재 하에서 메탄을 수증기와 반응시켜 수소, 일산화탄소, 이산화탄소로 전환시키는 반응으로써, 이 반응을 통해 발생하는 이산화탄소는 탄산칼슘 흡착제를 이용하여 제거하고 개질 반응의 효율을 높이고자 하였다. 또한, 위 반응에 영향을 미칠 수 있는 요인으로 판단되는 온도, 수증기/탄소 몰비(S/C 몰비), GHSV(Gas Hourly Space Velocity)의 변화에 따른 영향을 살펴보고자 하였다.

#### 실험

##### 1. 흡착제의 제조

탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)을 주재료로 하고 펠렛으로의 성형시, 형태의 유지와 강도를 강화하기 위해 유기 바인더를 첨가하였다. 무기바인더로써 성형성을 가지고 있는 광물형태의 물질을 사용하였으며, 이를 탄산칼슘과 함께 적정 비율로 혼합하여 ball mill에서 24시간 이상 균일화하고, 유기바인더로는 5wt%의 고분자 물질을 이용하여 gel화 한 후, extruder를 이용하여 높이 5mm, 지름 2mm인 원기둥 모양의 펠렛을 성형하였다. 이 후, 1200℃ 전기로에서 각각 30분, 1, 2, 3, 4, 5, 12시간 동안 소성시킨 펠렛을 강도 실험 및 TGA 실험을 통해 CO<sub>2</sub> 흡착 결과를 살펴본 바, 1시간 동안 소성시킨 펠렛을 흡착제로 선정하였다.

##### 2. BET 분석

CO<sub>2</sub> 흡착능에 영향을 미치는 요인인 비표면적 및 기공 부피 등을 알아보기 위해 실험 전·후의 pellet을 가지고 BET 비표면적 분석기(Micro-meritics Co., M/N: ASAP 2010)를 이용하여 분석하였으며, 측정 전 시료가 함유하고 있는 수분 및 불순물을 제거하기 위해 고진공 하의 150℃에서 12h 동안 전처리를 실시하였다.

##### 3. SEM 분석

미량의 시료에 Au를 코팅한 후, 실험 전·후에 지니고 있는 pellet의 입자 결정구조를 알아보기 위해 SEM(Scanning Electron Micrographs, Hitachi Co., M/N: S-4700)을 이용하여 분석하였다.

#### 4. 스팀메탄개질반응 실험

반응조건은 상압이었으며, 온도의 경우, 소성 반응 온도는 950°C 하였으며, 개질반응 온도는 TGA 실험을 통해 나타난 결과를 바탕으로 CO<sub>2</sub> 흡착이 가장 잘 일어나는 750°C와 더불어 보다 저온에서의 성능을 평가하기 위해 600°C에서 각각 수행되었다. 수증기/메탄의 몰비(S/C몰비)는 3과 5에서 수행하였으며, 공급 기체의 GHSV는 1000, 2000, 3000 hr<sup>-1</sup>, 흡수제와 촉매의 비율은 10(촉매양 : 9.5g)으로 하였다. 개질반응을 위한 가스는 메탄, 질소, 수소, 헬륨 등을 이용하였으며, 각 가스는 고압용 레귤레이터를 이용하여 1차적으로 압력을 조절한 후, 최종적으로 MFC(Mass Flow Controller, Brooks, 1~800cc/min)을 이용하여 조절하였다. 또한, 개질반응을 위한 일정한 양의 수분 주입은 HPLC 펌프(AIITECH, 0.01~10ml/min)를 이용하였다. 반응기는 1,500°C까지 올릴 수 있는 반응로를 이용하였으며, 각 부분의 온도는 반응기에 부착된 k-type의 thermal couple을 통해 확인할 수 있었다. 또한, 내부 압력의 변화를 알아보기 위해 트랜스듀서 압력계 및 아날로그 압력계(35 atm)를 설치하였으며, 개질반응과 이산화탄소 흡착 반응 중에 생성된 불순물을 제거하기 위해 라인필터를 장착하였다. 미반응된 수분들은 -45°C까지 냉각된 cold trap을 통해 1차적으로 제거 한 후, 2차적으로 moisture trap을 거쳐 완전히 제거되었다. 끝으로 성분 분석을 위해 GC(HP, M/N:6890)를 이용하였으며, 일정량의 가스를 공급하기 위해 MFC를 추가적으로 설치하였다.

### 결과 및 토론

#### 1. Pellet의 선정

그림 1은 소성 시간에 따른 흡착제의 강도 및 CO<sub>2</sub> 흡착 성능을 평가하여 나타낸 것이다. 소성 시간은 1~7번 pellet까지 각각 30분, 1, 2, 3, 4, 5, 12시간으로 하였으며, 그림에서 보는 바와 같이 2번 pellet이 다른 pellet에 비해 강도 및 흡착 성능에서 보다 적절한 것으로 나타났다. 따라서 이를 이용하여 SMR 실험을 수행하였다.

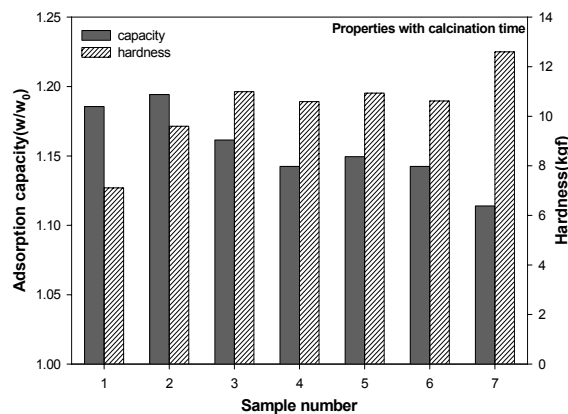
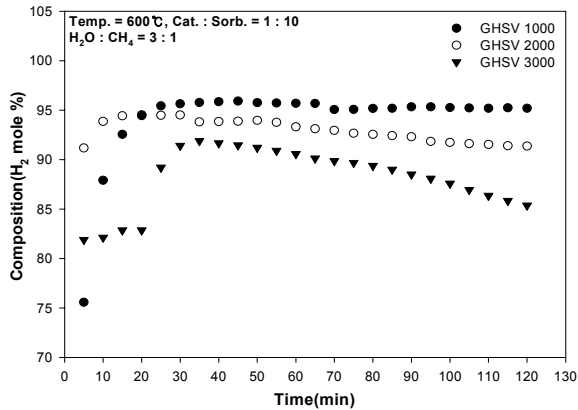


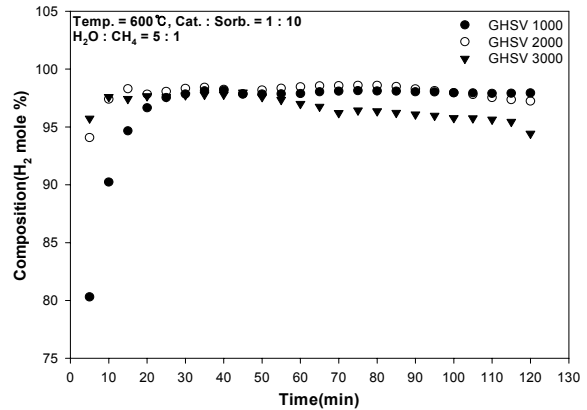
그림 1. 소성 시간에 따른 흡착제의 특성

#### 2. 스팀메탄개질반응에 따른 수소 생성 효율

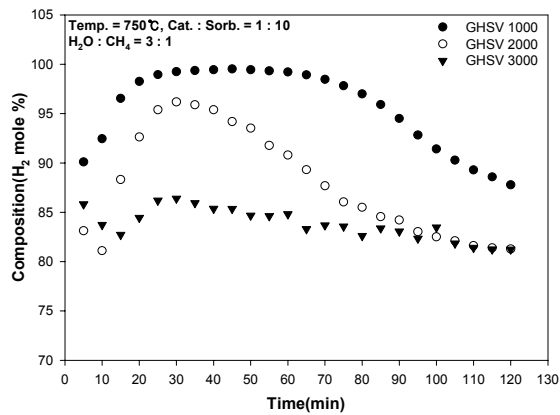
그림 2에서 보는 바와 같이, a, b, c, d 모두 GHSV가 작을수록 더 많은 수소 생성율을 보이는 것으로 나타났으며, 이는 GHSV가 작을수록 반응기를 지나는 속도가 느려짐에 따라 촉매 및 흡착제와 반응하는 시간이 더 많아 반응이 잘 이루어지는 것이라 판단된다. 또한 S/C 몰비가 3일 때 보다 5일 때 수소 생성율이 더 좋은 것으로 나타났는데, 이는 Avci 등<sup>3)</sup>이 S/C 몰비가 클수록 수소 발생량이 증가한다는 보고와 일치하는 하는 것으로 나타났다.



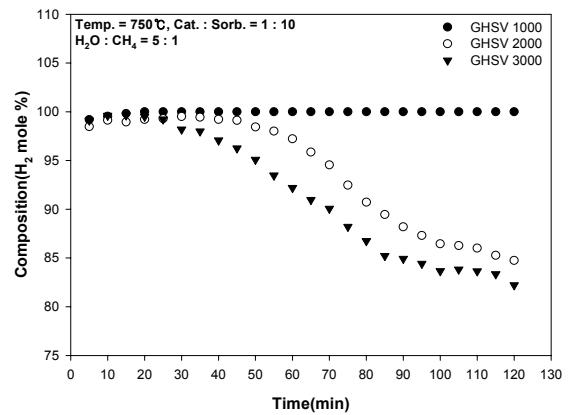
a. S/C ratio : 3(600°C)



b. S/C ratio : 5(600°C)



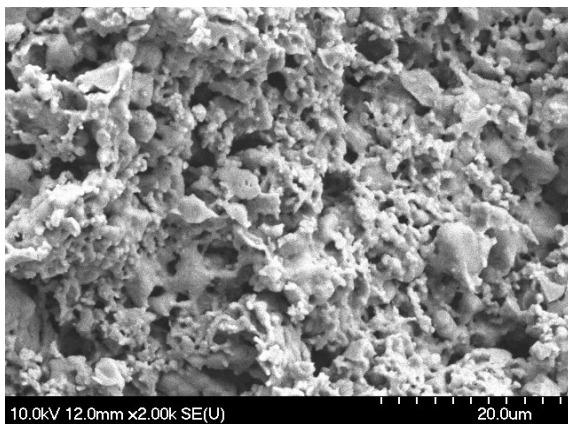
c. S/C ratio : 3(750°C)



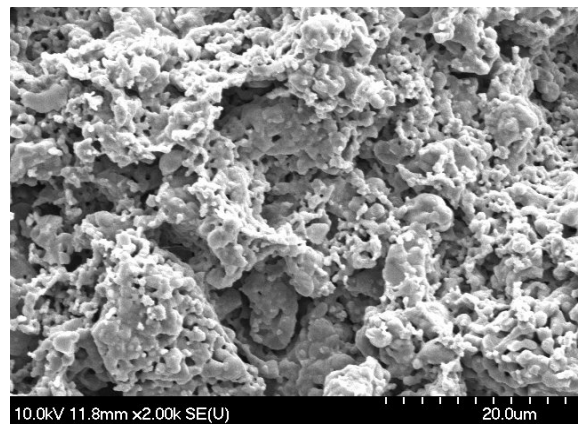
d. S/C ratio : 5(750°C)

그림 2. 온도 및 S/C 몰비에 따른 수소 발생율

그러나 온도에 따른 수소 생성율에 있어서는 S/C 몰비 5, GHSV 1000 일 때를 제외하고는 CO<sub>2</sub> 흡착 성능과는 반대의 결과인 600°C에서 대체로 더 좋은 효율을 보이는 것으로 나타났다.



a. 실험 전



b. 실험 후

그림 3. SEM 분석 결과

그림 3은 스팀메탄개질반응 전·후의 흡착제 단면을 나타낸 것으로서 실험 전의 경우, 실험 후와 비교해서 보다 많은 기공들이 나타나고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 현상을 보이는 원인으로서는 흡착제가 실험을 거치면서 기공구조가 열화현상으로 인해 막히거나 부서져 인접해 있던 기공과 합쳐지는 현상과 함께 이산화탄소와 반응할 표면적이 감소하였기 때문인 것으로 사료된다.

표 1. SMR 실험 전·후의 물리적 특성

	Before experiment	After experiment
BET Surface area	0.96 m <sup>2</sup> /g	0.71 m <sup>2</sup> /g
Average pore diameter	39.39 Å	47.69 Å
Hardness	9.60 kgf	11.02 kgf

실제로 표 1에서 보는 바와 같이 비표면적의 경우 실험 전과 비교해 실험 후의 비표면적이 감소하였으며, 기공크기의 경우는 PSD(Pore Size Distribution)를 살펴본 결과, 실험 전보다 후의 기공 크기가 상대적으로 더 큰 영역에서 분포하는 것으로 나타났다. 또한 강도면에 있어서도 기존의 흡착제의 경우, SMR 반응 후 강도가 감소하는 성향을 보였으나, 본 실험에 사용된 흡착제의 경우는 이전의 결과와는 달리 오히려 강도가 증가하는 것으로 나타났다.

이상에서의 결과로 미루어 볼 때, 본 실험에 이용된 흡착제는 고온 및 저온에서의 SMR 반응시 모두 유용하게 적용될 수 있을 것으로 판단되며, 수소 생성율에 있어서는 S/C몰비가 크고, GHSV는 작으며, 상대적으로 고온보다는 저온에서 대체적으로 더 우수한 성능을 보이는 것으로 나타났다.

### 참고문헌

1. Baek, I. H. et al., "Development of CO<sub>2</sub> Capture Process with Chemical Dry Sorbent for Pre-combustion Decarbonation", KIER report No. A26611, KIER(2003)
2. Baek, I. H. et al., "Development of clean fuel Producing technology from heavy hydrocarbon resources", KIER report No. A52407, KIER(2005)
3. Avci, A. K., Trimm, G. L. and Ilese, O. Z., "Heterogeneous Reactor Modeling for Simulation of Catalytic Oxidation and Steam Reforming of Methane", *Chem. Eng. Sci.*, **56**(2), 641-649(2001)