

## 수증기개질반응에서 생성된 이산화탄소 제거용 흡착제 제조

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

Adsorbent Manufacture for Removing of CO<sub>2</sub> produced by Steam Reforming

Ilhyun Baek\*, Hangji Ok, Yewon Park, Yeoil Yoon, Sunkan Jeong  
Energy Conversion Research Department, Korea Institute of Energy Research  
(ihbaek@kier.re.kr\*)

## 서론

개질반응공정에서 발생하는 이산화탄소를 흡착하기 위한 흡착제는 metal oxide계를 사용하고자 하였다. Metal oxide는 무기계 물질로서 반응 중 발생하는 불순물에 대하여 저항력이 강하며, 장기 간 사용시 재현성이 높으며, 소결에 의한 성형화된 흡착제 제조시 강도가 높다는 장점을 가지고 있다. Metal oxide계로 연소배가스 중 이산화탄소 분리를 목적으로 MgO, AgO, K<sub>2</sub>O 등의 metal oxide를 adsorbent로 제시하고 있으나<sup>1)</sup>, 이와 같은 흡착제는 500°C이하에서 운전이 가능하므로 본 연구에서와 같이 700°C이상에서 운전이 가능한 adsorbent로는 적합하지 않다. 그러나 bituminous coal char로부터 고열량 pipe line gas를 생산하기 위하여 850°C 고온의 가스화 반응 중 이산화탄소를 제거하기 위하여 CaO adsorbent를 사용한 CO<sub>2</sub> acceptor process<sup>2)</sup>은 본 연구와 같이 고온에서 작동하는 metal oxide로 적합하다. 따라서 본 연구에서는 메탄 수증기 개질 반응에서 발생하는 이산화탄소를 분리하기 위하여 metal oxide계 adsorbent로 생석회(CaO)를 사용하였다.

## 실험

## 1. 흡착제의 제조

흡착제 제조방법으로는 그림 1와 같으며, 이산화탄소 흡착제인 탄산칼슘과 무기바인더인 벤토나이트와 장석을 일정한 비율로 혼합한다. 이때 첨가제로 강도증진을 위한 무기물질과 기공성 향상을 위하여 그래파이트를 일부 첨가하였다. 반응물, 바인더 및 첨가제의 충분한 혼합을 위하여 attrition mill(M/N:KMD-1B)을 이용하였다. 본 장치는 혼합기 내에  $\phi 2\text{mm}$  볼이 주입되어 있어, 혼합물과의 연속적인 혼합으로 혼합성을 증진시킨다. 분말상태인 혼합물을 성형화된 흡착제로 제조하기 위하여 2가지 형태의 제립기를 이용하였다. 그림 2는 압축식 제립기로 실린더 형태의 홀더( $\phi 5 \times 1\text{mm}$ )에 유기바인더와 분말 파우더를 혼합한 시료를 주입한 후 400kgf/cm<sup>2</sup>로 압력을 가하여 실린더 형태의 성형 흡착제를 제조하였다. 성형 흡착제는 흡착실험을 위하여 6~8mesh로 재 분쇄한 후 흡착실험을 수행하였다. 본 흡착제의 제조는 구형 흡착제 제조 전에 간단히 흡착제를 제조한 후 흡착성을 측정하기 위하여 수행하였다. 최종적으로 그림 3와 같은 회전식 제립기를 이용하여 구형 성형 흡착제를 제조하였다. 성형화 방법으로는 회전식 제립기 내에 분말상태의 혼합물(반응물+바인더+첨가제)을 일정량 넣은 후 원통을 회전시킨다. 일정 회전속도를 유지하면 혼합물을 주입하고, 스프레이로 유기 바인더를 분사시킨다. 연속적인 회전에 의하여 구형의 성형 흡착제의 크기를 조절할 수 있다. 이때 유기 바인더의 첨가량, 제조장치의 각도와 회전수, 바인더의 종류에 따라 제립 형태의 차이가 있으므로 조업변수를 다양하게 변화시키면서 반복실험을 통해서 최적 제조조건을 조사하였다.

## 2. 시료 특성분석

개발하고자 하는 성형 이산화탄소 흡착제에 대한 물성평가 방법으로 기존 대표적인 성형 흡착제인 활성탄의 평가방법으로 사용되는 한국산업공업규격(KS)을 이용하였다. 회분

(Total ash content), 입도 분포(Particle size distribution), 강도(Hardness number), 충전밀도 (Apparent, Bulk, Packing Density)는 활성탄 시험방법(KS M 1802)에 준하였다.

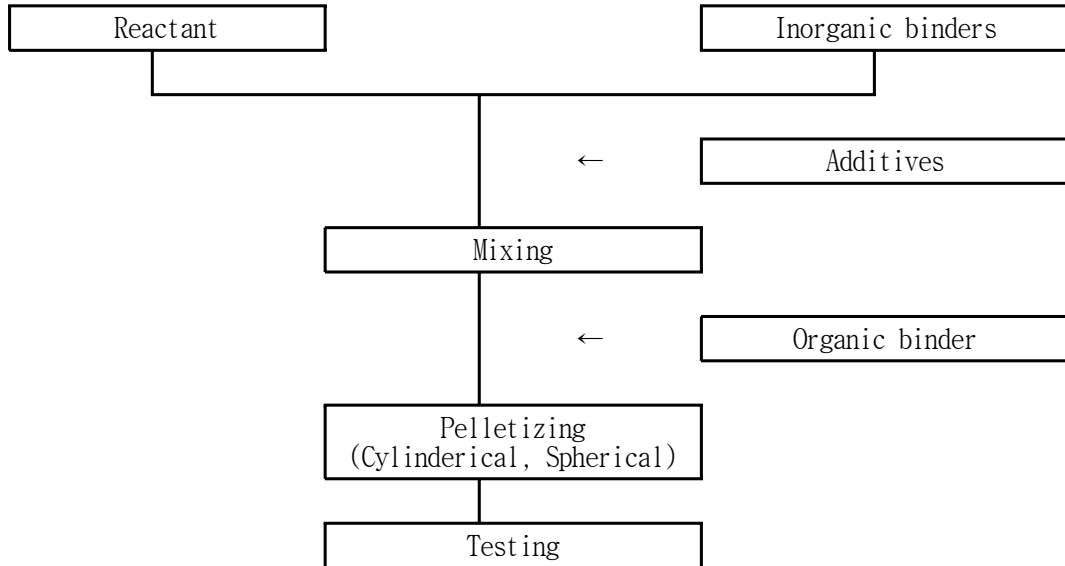


그림 1. 성형 이산화탄소 흡착제 제조방법

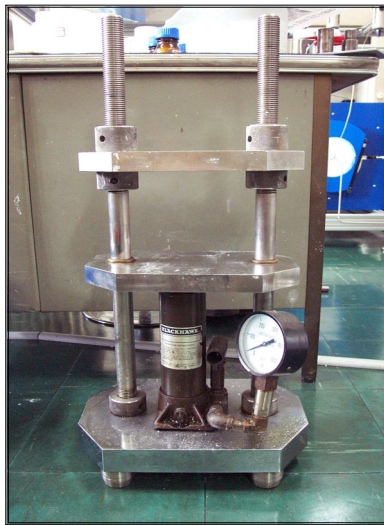


그림 2. 압축식 제립기



그림 3. 회전식 제립기

**결과 및 토론**

1. 흡착제 원료 성분분석

이산화탄소 제거를 위한 반응물질을 제조하기 위하여 높은 활성도를 가지면서 메탄 수증기 개질반응 조건에서 기본 물성 및 형태를 유지할 수 있는 물질을 제조하고자 하였다. 이는 기존의 연구자들에 의해 연구되어진 CO<sub>2</sub>에 대한 반응성이 좋고 쉽게 얻을 수 있는 물질인 CaO를 선정하였으며, CaO를 분말 상으로 사용할 때에는 반응기 내에서 가스의 흐름을 방해하기 때문에 이를 성형화 하는 것이 본 연구에 주된 목적이다. 흡착제 제조는

순수한 CaO를 이용한 성형 흡착제 제조와 무기 바인더를 이용한 흡착제를 제조하였다. 따라서 이와 같이 제조된 흡착제에 대한 물리·화학적 특성을 고찰하고자 한다.

본 연구에서 사용한 흡착제는 국내 Sealime Tech Co.에서 생산하는 CaO와 CaCO<sub>3</sub>를 이용하였다. 본 제품은 표 1에서 보는 바와 같이 다양한 종류가 있으나, 본 연구에서는 99.9%(size 0.5 $\mu$ m)의 cubic형태를 이용하였다. 또한 장석 및 벤토나이트를 바인더로 사용하였으며, 물성은 표 2에서와 같이 SiO<sub>2</sub>가 70%정도, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 17%정도 존재하고 있다. 흡착제 제조실험에서는 CaO 대신 CaCO<sub>3</sub>를 사용하였는데, 이는 제조원료로 CaO를 사용할 경우에는 CaO가 유기바인더 용액인 물과 반응하여 Ca(OH)<sub>2</sub>를 형성하여 성형화가 잘 되지 않기 때문이다. 장기 이용 가능한 흡착제로 사용하기 위하여 흡착제를 성형화하였으며, 성형화는 압축식 및 회전식 제립기를 이용하였다.

표 1. CaO 및 CaCO<sub>3</sub>의 성상

Properties Products	Purity (%)	Size ( $\mu$ m)	Crystal shape	Whiteness (%)
CaCO <sub>3</sub>	99.99	1.5	Spherical	99.2
	99.99	1	Cubic	99.2
	99.9	0.5	Cubic	98.6
	99.9	0.5	-	98
CaO	99	100mesh	-	97
	95	325mesh	-	92

표 2. 장석 및 벤토나이트 성상

성분 시료	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ig. Loss
장석(%)	69.6	16.9	1.77	0.59	0.27	4.62	4.63	0.06	0.43	0.02	1.19
벤토나이트(%)	45.4	34.1	5.09	0.26	0.41	0.63	0.61	0.38	0.07	0.02	13.2

## 2. 흡착제 강도

고정층 반응기에서 장기 이용 가능한 흡착제로 사용하기 위하여는 흡착제의 성형화가 중요하며, 성형화 정도를 측정하는 방법으로 강도(hardness)를 들 수 있다. 활성탄은 흡착제로 널리 이용되고 있으며, 이중 성형화된 입상활성탄은 일정한 강도를 가져야 한다. KS M1421 규격에 따른 1급 입상 활성탄은 강도 90%이상을 요구하고 있다. 따라서 본 연구에서도 강도 90%이상의 무기흡착제를 제조하고자 한다. 따라서 성형화를 위하여 CaCO<sub>3</sub>에 무기바인더를 혼합하여 흡착제를 제조하였으며, 배합성분은 표 3에 나타내었다. 무기바인더로는 장석 및 벤토나이트를 사용하였다.

그림 4는 CaCO<sub>3</sub>에 무기바인더 20wt%를 혼합 후 구형 흡착제를 제조한 다음 1,200 $^{\circ}$ C에서 1시간 소성 후 강도를 측정한 결과를 나타내고 있다. 흡착제와 무기바인더의 혼합비율로 흡착제 A는 장석 20wt%, 흡착제 B는 벤토나이트 20wt%, 흡착제 C는 장석 : 벤토나이트를 10 : 10wt%, 흡착제 D는 장석 : 벤토나이트 : 그래파이트를 8 : 8 : 4 wt%, 흡착제 E는 장석 : 벤토나이트 : 활성화제를 8 : 8 : 4 wt%로 하였다. 그림에서 흡착제 A는 91%, 흡착제 B는 84%, 흡착제 C 96%, 흡착제 D는 83%, 흡착제 E는 85%를 나타내고 있으며, 강도 90%이상인 흡착제는 A, C이며 B, D, E는 90%이하를 보이고 있다. 따라서 본 연구에서는 흡착제 C를 성형 흡착제의 무기바인더 혼합성분으로 하고자 하였다.

표 3. 흡착제 제조 배합성분

	배합 성분
흡착제 A	CaCO <sub>3</sub> + 장석
흡착제 B	CaCO <sub>3</sub> + 벤토나이트
흡착제 C	CaCO <sub>3</sub> + 장석 + 벤토나이트
흡착제 D	CaCO <sub>3</sub> + 장석 + 벤토나이트 + 그래파이트
흡착제 E	CaCO <sub>3</sub> + 장석 + 벤토나이트 + 활성화제

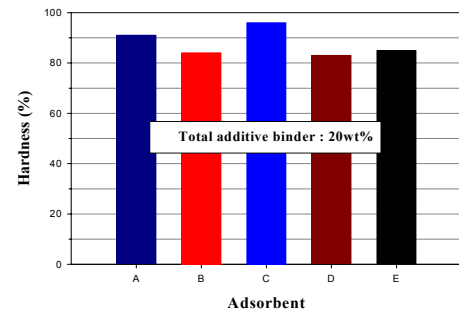


그림 4. 성형 흡착제 강도

### 3. 성형 흡착제 이용 CO<sub>2</sub> 흡탈착 반복실험

최적 흡착제의 선정에 있어서는 제조된 흡착제에 대한 흡착능 조사 후 반복 흡착실험에 의한 흡착제의 내구성을 조사가 이루어져야 한다. 일반적으로 흡착제의 내구성 측정은 흡탈착 반복실험 10회 이상을 제시하고 있으며<sup>3)</sup>, 이에 따라 본 연구에서 제조된 흡착제에 대한 10회 흡탈착을 통하여 내구성을 조사하고자 하였다. 반복실험에서는 10% CO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub> balance) 가스를 100ml/min으로 연속적으로 흘려보내면서 반응온도 750℃에서 2시간 흡착 후 950℃에서 2시간 탈착을 연속적으로 수행하였다. 그림 5는 성형 흡착제 이용 이산화탄소를 10회 반복실험을 수행한 결과를 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 흡탈착 반복실험이 증가함에도 불구하고 흡착량은 일정함을 보이고 있다. 또한 1회 흡착반응보다는 반복실험이 증가할수록 안정된 흡착능을 나타내고 있다. 따라서 흡착제 C는 흡착성 및 내구성이 좋기 때문에 이산화탄소 흡착제로 장기 이용 가능하다.

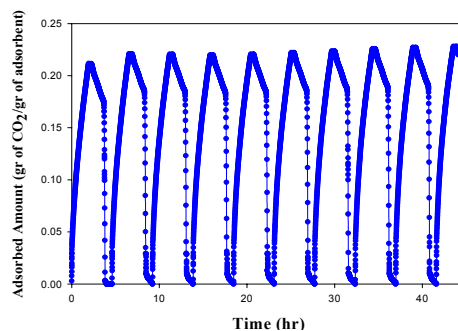


그림 5. 흡착제 C에 대한 흡탈착 반복실험시 흡착량 변화

### 참고문헌

1. Mayorga, S.G., Weigel, S.J., Gaffney, T.R. and Brzozowski, J.R., "Carbon Dioxide Adsorbents Containing Magnesium Oxide Suitable for Use at High Temperature", Patent No. US 6,280,503 B1, 2001.
2. Curran, G.P., Fink, C.E. and Gorin, E., Adv. Chem. Ser. 137(141), 141-165, 1967.
3. Trimm, D. L., Coke formation and minimisation during steam reforming reactions, Catalysis Today, 37(3), 233, 1997.