

흡착부과반응기를 이용한 스팀-메탄 개질 반응에서의 수소 제조

양정일 · 김종남[†]

한국에너지기술연구원 분리공정연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2003년 3월 22일 접수, 2003년 5월 20일 채택)

Production of Hydrogen in the Steam-Methane Reforming Reaction Using Sorption Enhanced Reaction Process

Jung-Il Yang and Jong-Nam Kim[†]

Separation Process Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 22 March 2003; accepted 20 May 2003)

요 약

고농도의 수소를 제조하기 위해, 흡착부과반응기를 이용한 스팀-메탄 개질 반응을 수행하였다. Cahn balance를 이용하여 흡착부과반응기에 사용되는 고온용 CO₂ 흡착제의 CO₂ 흡착량을 측정하였는데, K₂CO₃/hydrotalcite가 고온용 CO₂ 흡착제로서 적당하였다. K₂CO₃/hydrotalcite는 K₂CO₃ 함침에 의한 염기성 증가와 기공 구조의 변형으로, 450 °C와 0.3 atm의 CO₂ 압력에서 0.575 mmol/g의 높은 CO₂ 흡착량을 보였다. 상업적 촉매, Ni/Al₂O₃ 만을 이용한 500 °C에서의 스팀-메탄 개질 반응은 스팀과 메탄의 반응물 비가 6:1에서는 과량의 스팀에 의해 촉매의 비활성화가 나타났지만, 3:1의 반응물 조건에서는 40.9% H₂, 48.4% CH₄, 10.7% CO₂, 0.35% CO의 적절한 촉매 활성이 나타났다. 촉매와 CO₂ 흡착제가 동시에 충전된 흡착부과반응기를 이용한 스팀-메탄 개질 반응은 흡착제에 의한 CO₂ 흡착으로 평형 농도 이상의 고농도 수소를 얻을 수 있었는데, 반응물 공간 속도 5.81 mmol/g_{cat}·h에서 얻어지는 최대 수소 농도는 84.8%이었으며, 부생성물인 CO₂가 파과되기 전까지 얻어진 H₂ 수율은 67.1%이었다.

Abstract – To produce high concentration of hydrogen, steam-methane reforming reaction was carried out by using sorption enhanced reaction process. Cahn balance was used to check CO₂ adsorption capacities of the CO₂ adsorbents which could be applicable to the sorption enhanced reaction process at high temperature, and K₂CO₃/hydrotalcite was selected as the most suitable CO₂ adsorbent at the high temperature. The K₂CO₃/hydrotalcite showed a high CO₂ adsorption capacity as much as 0.575 mmol/g at 450 °C and 0.3 atm of CO₂ pressure because of its increased basicity and pore structure modification by K₂CO₃ impregnation. In the steam-methane reforming reaction using Ni/Al₂O₃ catalyst without CO₂ adsorbent at 500 °C, there was catalyst deactivation due to excess amount of steam in case of 6:1 steam and methane ratio, but there was a suitable catalyst activity such as 40.9% H₂, 48.4% CH₄, 10.7% CO₂, and 0.35% CO of product composition for 3:1 reactants ratio. In the sorption enhanced reaction process using a reactor packed with the catalyst and the CO₂ adsorbent simultaneously, high concentration of hydrogen above the equilibrium was generated via CO₂ adsorption by the adsorbent, and the maximum concentration of hydrogen was 84.8% and the hydrogen yield was 67.1% until by-product CO₂ broke-through.

Key words: Sorption Enhanced Reaction Process, Hydrogen, K₂CO₃/Hydrotalcite, Steam-Methane Reforming

1. 서 론

수소는 화학공업과 석유정제공업의 원료로서 주로 사용되고 있으며, 우주항공산업의 연료, 반도체산업 분위기 가스, 금속공업의 산소 제거제, 연료전지 원료로도 활용되고 있다. 최근에는 환경문제에 따른 규제가 엄격해짐에 따라 석유류의 탈황 및 고품질화에 수소의 수요가 급격히 증가하고 있어 수소의 생산원 및 수소제조기술 향상에 대한 연구가 활발히

발히 진행되고 있다. 또한, 지구온난화 문제 해결을 위한 청정에너지원으로서 화석연료로부터 수소를 저렴하게 생산하고, CO₂는 원천 분리하는 기술도 관심을 받고 있다[1].

지금까지 세계적으로 가장 저렴하게 수소를 생산하는 기술은 천연가스나 나프타를 개질하는 기술이며, 국내에는 주로 나프타를 개질하여 연 60억 Nm³의 수소를 생산하고 있는데, 수심기의 대규모 수소생산공장이 전부 외국에서 기술 도입되어 가동되고 있다. 천연가스로부터 수소를 생산하는 대부분의 공정에는 스팀-메탄 개질이 사용되고 있는데, 800-1,000 °C의 고온반응이므로 에너지가 많이 들고 생산되는 수소의 농도도 70-75%이므로 이를 정제하는 분리공정에도 에너지가 많이 소

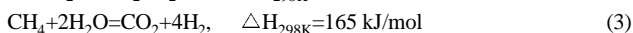
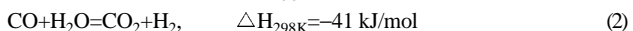
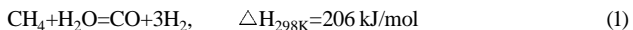
[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jnkim@kier.re.kr

비된다. 흡착부와반응공정은 이러한 에너지가 많이 소비되는 분리공정을 개선하고 반응기 효율을 높이기 위해, 촉매와 흡착제가 함께 충전된 반응기를 이용하여 반응과 동시에 분리를 수행하는 공정이다. 스팀-메탄 개질반응에서는 흡착제로 CO_2 만을 선택적으로 흡착함으로써 평형 반응의 전환율을 높이는 원리를 이용하고 있는데, 두 개 이상의 반응기를 이용하여 압력변동흡착법(PSA)으로 운전하여 흡착제를 재생하고 고순도 수소를 생산하는 기술이다. 흡착부와반응기를 이용한 스팀-메탄 개질 반응의 연구는 먼저, 고온용 CO_2 흡착제 개발에서 시작되었는데, Anand 등[2]은 hydrotalcite계 흡착제를 이용하여 400°C 에서 $0.5\text{--}0.6\text{ mmol/g}$ 의 가역적인 CO_2 흡착량을 얻었다. 또한, Hufton 등[3]은 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{hydrotalcite}$ 를 이용, 흡착 반응 개질기의 단일 스텝 공정을 실험을 통해, 촉매만 충전되어 있는 촉매 반응기에 비해 동일한 반응 온도와 압력에서 보다 높은 메탄 전환율을 얻었다. Ding 등[4, 5]은 potassium으로 개선된 hydrotalcite에 대해 흡착 반응 개질 공정 조건하에서의 CO_2 흡착량과 탈착량을 측정하였는데, 673K 과 753K 의 스팀이 포함된 조건에서 각각 0.65 와 0.58 mol/kg 의 CO_2 흡착량을 얻었다. 더욱이 최근에 Hufton 등[6]은 흡착 반응 개질기를 통한 H_2 생산에 대한 연구를 정리하였는데, 흡착 반응기를 통한 높은 전환율과 고순도의 H_2 생산은 연속 운전에서도 가능하였으며, 반응기 활성화는 반응기 온도, 스팀/메탄의 비, 세정 가스 유량 등의 증가와 반응기 압력 감소에 의해 개선되었다.

따라서, 본 연구에서는 흡착부와반응기에 적합한 고온용 CO_2 흡착제를 개발하고, 이를 기존의 상업화된 개질촉매와 함께 충전한 소형 반응기를 이용하여 원료가스 조성 및 유량에 따라 흡착부와 개질반응의 특성을 조사하고자 하였다.

2. 이 론

스팀-메탄 개질 반응(SMR)은 메탄과 스팀이 반응하여 CO 와 수소를 제조하는 흡열반응이지만, 여기에 생성된 CO 와 스팀이 반응하여 CO_2 와 수소를 제조하는 발열반응인 수성 가스 전환 반응(WGS)이 동시에 일어나, 전체적인 $\Delta H_{298\text{K}}$ 는 165 kJ/mol 으로 흡열반응이다.



반응에 대한 평형 상수를 이용하여, 생성되는 수소의 농도를 나타낸 식 (4)와 같다.

$$[\text{H}_2] = K(T)^{0.25} [\text{CH}_4]^{0.25} [\text{H}_2\text{O}]^{0.5} / [\text{CO}_2]^{0.25} \quad (4)$$

촉매와 CO_2 선택성 흡착제가 함께 들어있는 반응기를 이용하여 스팀-메탄 개질 반응을 수행하면 반응 생성물인 CO_2 가 흡착제에 선택적으로 제거됨으로써 Le Chatelier's Principle에 의하여 식 (4)에서 반응평형이 생성물(H_2) 쪽으로 치우쳐 더 진행되게 된다. 따라서 반응물의 전환율이 증가하고 고순도의 수소를 얻을 수 있으며, 더욱이 전환율을 반응만 있는 공정과 같게 유지할 경우에는 반응온도를 낮출 수 있으므로, 에너지 절약과 반응생성물의 분리에 소요되는 투자비를 줄일 수 있다[3, 7].

이와 같은 흡착부와반응기의 공정구성은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 반응/흡착 스텝을 수행한 후에 CO_2 가 흡착된 흡착제를 재생하는 스텝들로 이루어져 있으며 두 개 이상의 반응기를 이용하여 압력변동흡착법(PSA)으로 운전한다. 흡착 반응 개질기에 사용되는 스텝들은 다음과 같다.

① 반응/흡착 스텝: 스팀과 메탄이 적절한 온도와 압력으로 촉매와 흡착제가 충전되어 있는 반응기에 공급되며, 원하는 순도의 H_2 가 얻어질 때까지 반응은 진행된다.

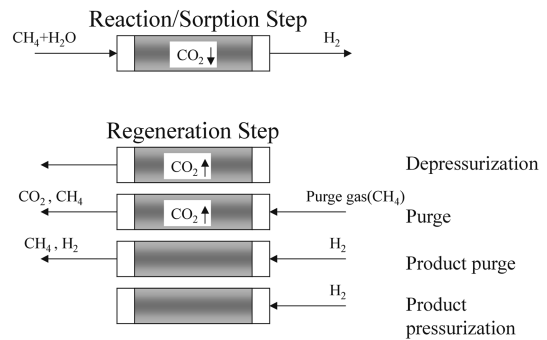


Fig. 1. Process scheme showing the reaction and regeneration steps for adsorptive reformer [2].

② 감압 스텝: 반응기는 향류 방향으로 감압되는데, 이때 유출물은 다음 반응기의 원료로 사용되거나 연료로 사용된다.

③ 세정 스텝: 흡착제에 흡착된 CO_2 를 탈착시키기 위해 반응기를 $5\text{--}10\%$ H_2/steam 으로서 향류 방향으로 세정한다.

④ 가압 스텝: 반응기는 제품수소의 일부를 사용하여 반응 압력까지 향류 방향으로 가압된다. 이후에 새로운 주기의 반응/흡착스텝을 시작하게 된다.

3. 실험 장치

3-1. 고온 CO_2 흡착량 측정

고온용 CO_2 흡착제로서 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{hydrotalcite}$ 에 대한 CO_2 흡착량 측정에는 중량법으로서 cahn balance를 이용하였다. 약 65 mg 정도의 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{hydrotalcite}$ 를 cahn balance에 loading한 후, 500°C 에서 He 세척으로 3 시간 재생하였다. 재생 후, 450°C 에서 CO_2 흡착량을 측정하였는데, 측정된 압력 범위는 $0\text{--}1,000\text{ mmHg}$ 이었다.

3-2. 반응 실험

스팀-메탄 개질 반응에 대한 촉매 활성화와 흡착개질반응기 활성화는 Fig. 2와 같은 흐름 반응기를 이용하여 조사하였다. 고정층 흐름 반응기로서 촉매와 흡착제가 충전되는 부분은 10.9 mm ID , 300 mm length 이고, 나머지 부분은 4.6 mm ID 로서 전체 길이가 880 mm 인 stainless steel

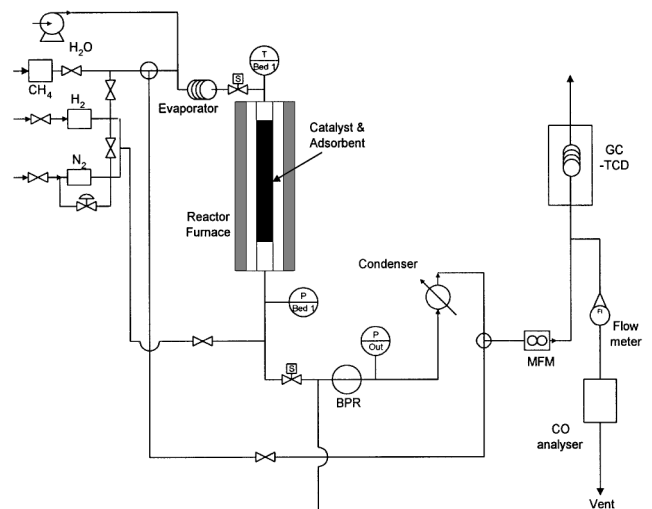


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus for adsorptive reformer.

line을 이용하였다. 반응 온도 측정을 위해, 반응관 내부의 촉매 표면 위에 열전쌍을 위치시켜 반응에서의 온도 변화를 측정하였다. 촉매는 ICI 57-4의 상업적 촉매로서 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 이었으며, 고온용 CO_2 흡착제는 본 연구실에서 개발된 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{hydrotalcite}$ 를 이용하였다. 반응은 773 K, 4.69 atm 하에서 진행되었으며, 촉매와 흡착제는 반응에 사용되기 전에 773 K 하에서 15% H_2/N_2 mixture, 200 ml/min로서 5시간 동안 환원되었다. 반응물로서 메탄 공급은 질량 유속 조절기(mass flowmeter)를 이용하였고, 물은 액체 펌프(liquid pump)를 이용하여 공급되었다. 또한 증발기(evaporator)를 이용하여 액체로 공급되는 물을 스팀으로 하여 반응에 사용하였다. 반응물과 생성물의 분석은 GC를 이용하였는데 분석 전에 water trap을 설치하여 미반응 스팀을 응축시켜 제거하였다. TCD가 장치되어 있는 도남 chromatograph model DS6200으로서, 직렬로 연결된 Molecular Sieve column과 Porapak-Q column으로 55 °C 오븐 온도에서 CH_4 , CO_2 , H_2 , N_2 를 분석하였다. 또한 미량 생성되는 CO 분석을 위해 CO 전용 분석기를 연결시켜 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 고온용 CO_2 흡착제 성능

400-500 °C의 고온에서 흡착 반응을 대상으로 하는 흡착부과반응기 연구에는 상온 CO_2 흡착에 사용되는 제올라이트 A와 X 그리고 활성탄 등은 적합하지 않고, CO_2 흡착제로서 고온에서 CO_2 흡착에 필요한 열기성을 가지는 흡착제 개발이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 고온용 CO_2 흡착제로서 hydrotalcite와 K_2CO_3 가 함침된 hydrotalcite를 개발하였는데, Fig. 3에 그 결과를 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 20 wt% K_2CO_3 가 함침된 hydrotalcite는 450 °C, 0.3 atm의 CO_2 압력에서 0.575 mmol CO_2/g 의 높은 흡착량을 보여, 흡착부과반응기에 사용되는 고온용 CO_2 흡착제로서 가장 적합한 것으로 판단되었다. 이와 같은 고온에서 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{hydrotalcite}$ 의 높은 CO_2 흡착 성능은 K_2CO_3 함침에 의한 열기성 증가와 기공 구조의 적절한 변형을 통해 나타난 것으로 해석된다[8].

4-2. 반응물 조성에 따른 촉매 활성

4-2-1. 스팀-메탄 반응물 6:1 조성에서의 촉매 활성

Fig. 4에 6:1의 스팀-메탄 반응물 조성에서 촉매 활성을 나타내었는데, 메탄 유량은 250 ml/min로 하였고 스팀의 유량은 1,500 ml/min로 하였

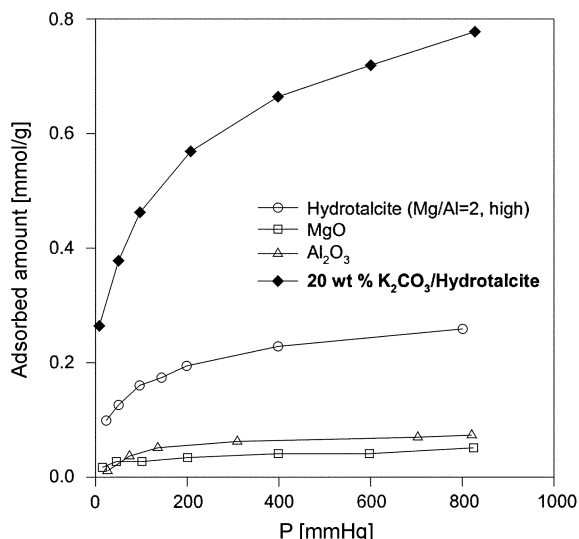


Fig. 3. Adsorption of carbon dioxide on MgO , CaO , Hydrotalcite (Mg/Al=2, high) and 20 wt% $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Hydrotalcite}$ at 450 °C.

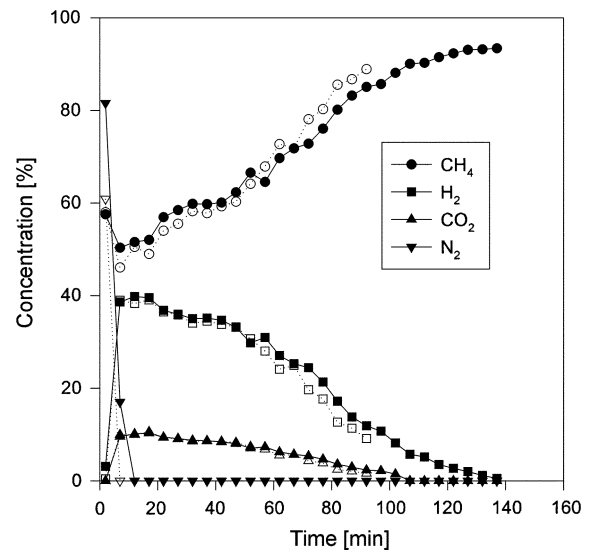
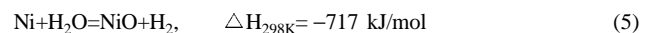
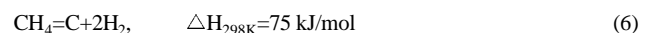


Fig. 4. Catalytic activity of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the steam-methane reforming. Cat.; 7.2 g, Reactants; CH_4 250 ml/min, H_2O 1,500 ml/min, 506 °C, 69 psia (closed symbol; 1st exp., open symbol; 2nd exp.).

다. 지금까지 개발된 모든 촉매들은 스팀-메탄 개질 반응에서 탄소 생성 반응을 촉진시키며 이러한 탄소 생성 반응은 적어도 1.7배 이상 과량의 스팀 사용에 의해 억제될 수 있는 것으로 나타나 있어[9], 본 연구에서도 과량의 스팀을 이용하여 반응을 진행하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 반응 초기에는 H_2 와 CO_2 가 생성되다가 점점 시간이 흐름에 따라 촉매 활성이 전혀 나타나지 않음을 알 수 있다. 촉매 환원 상태를 고려하여 환원 시간을 8시간으로 증가하여 실험을 하였지만, 동일한 결과를 얻었다. 과량의 스팀에 의한 반응 조건인 6:1의 스팀-메탄 반응물 조성을 고려할 때, 위와 같은 촉매의 비활성화는 식 (5)와 같은 반응에 의한 것으로 알 수 있다[10].



즉, 촉매 활성점 Ni가 H_2O 와 반응하여 H_2 를 생성하고 NiO로 산화되는 것이다. 하지만 산화된 후에는 과량의 H_2O 에 의해 다시 환원되지 않아 촉매 활성이 더 이상 나타나지 않고, 이에 따라서 반응은 더 이상 진행되지 않는다. 더욱이 이와 같은 산화 반응은 발열 반응으로서 반응이 진행되면 반응기 온도가 증가하게 되는데, 실험에서도 초기의 500 °C 반응 온도가 반응이 시작되면서 506 °C까지 다소 증가함을 확인할 수 있었다. 만약 스팀-메탄 개질 반응과 수성 가스 전환 반응이 적절하게 진행되었다면, 전체 반응은 흡열반응으로서 반응 온도가 떨어져야 하는데 반응에 따른 반응 온도 상승은 과량의 스팀에 의한 촉매 비활성화를 보여주는 것이다. 메탄 분해 반응, 식 (6)에 의한 코크 생성으로 촉매 활성점에 코크가 침적되어 촉매 비활성화를 고려할 수 있지만, 메탄 분해 반응 또한 흡열 반응으로서 반응에 의한 온도 증가는 기대할 수 없다.



따라서 이러한 촉매 비활성화는 과량의 스팀에 의한 촉매 활성점의 산화 반응에 기인함을 알 수 있고, 스팀-메탄의 6:1 반응물 조성은 스팀-메탄 개질 반응에 적당하지 않은 것으로 판단되었다. 반응의 양론 계수에서도 탄소 원자에 대한 스팀의 비는 1로서 6:1의 조성은 과량의 스팀이 들어간 반응물 조성임을 확인할 수 있다. 따라서 스팀-메탄의 비를 낮추어 반응을 진행하였다.

4-2-2. 스팀-메탄 반응물 3:1 조성에서의 촉매 활성

과량의 스팀에 의한 촉매 산화 반응을 고려하여 스팀량을 1/2로 줄여

실험을 수행하였는데, 약 3시간 동안 안정된 촉매 활성을 얻었다. 예상과 같이 스팀-메탄의 3:1 반응물 조성에서는 초기의 500 °C 반응 온도가 반응이 시작되면서 바로 450 °C로 떨어져서 SMR 반응이 적절하게 일어나고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 적어도 3시간 동안 안정된 촉매 활성이 나타나고 있어, H₂O에 의한 촉매 산화 반응으로 나타나는 촉매 비활성화는 진행되지 않음을 확인할 수 있었다. 실험에서 확인된 Ni/Al₂O₃ 촉매 활성은 450 °C 반응 온도에서, 40.9% H₂, 48.4% CH₄, 10.7% CO₂, 0.35% CO의 생성물이었다.

4-3. 흡착 반응 개질 실험

반응에서 생성된 CO₂를 제거하여 향상된 H₂ 수율을 얻고자 반응기에 촉매와 흡착제를 동시에 충전하여 실험을 수행하였다. Hufton 등[3]의 연구 결과에서 촉매와 흡착제의 비는 반응 활성에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타나 있어 본 연구에서도 촉매와 흡착제의 비를 1:1로 하였다.

4-3-1. 반응물 조성에 따른 흡착 반응기 활성

반응물 조성에 따른 흡착 반응기 활성을 조사하기 위해, CH₄ 250 ml/min에 대해, H₂O의 양을 각각 750, 1,000, 1,250 ml/min로 변화시켰으며, 사용된 촉매와 흡착제의 양은 각각 70 g이었다. Fig. 5와 Table 1에 반응물 조성에 따른 흡착 반응기 활성을 나타내었으며, 특히 Fig. 5에는 생성되는 H₂ 농도의 비교를 위해 촉매 반응기에서 얻어지는 H₂ 농도를 점선으로 나타내었다. Fig. 5에서 보이듯이 H₂O/CH₄=5를 제외하고 촉매 반응기에 비해 흡착 반응기에서 약 10% 정도 증가된 H₂ 농도를 얻었다. 특히 H₂O/CH₄=3, 4에서는 촉매 반응기에서 보다 2배 정도 증가된 CO 농도가 나타났지만, CO₂ 농도는 크게 증가하지 않았고

오히려 H₂ 농도가 증가하였다. 이러한 결과는 확실히 K₂CO₃/hydrotalcite 흡착제에 의한 CO₂ 제거에 기인하는 결과로 여겨진다. 하지만, H₂O/CH₄=5에서는 촉매 반응기의 활성 보다 오히려 낮은 결과를 보였는데, 이것은 H₂O/CH₄=6의 경우와 마찬가지로 다량의 H₂O에 의한 촉매 산화 반응으로 촉매 비활성화에 의해 나타나는 결과로 해석된다. 하지만, 예상과는 달리 흡착 반응기에 의해 크게 증가되지 않는 생성물 H₂ 농도는 촉매와 흡착제의 양에 비해 처리되는 반응물의 양이 많았기 때문이다.

4-3-2. 반응물 유속에 따른 활성

위의 실험 결과를 바탕으로 하여 촉매와 흡착제의 양을 2배로 증가시켰는데, 사용된 촉매와 흡착제의 양은 각각 138.4 g이었다. 또한 반응물 조성은 H₂O/CH₄=3으로서, 전체 반응물 유량을 줄여 실험을 수행하였다. Fig. 6에 반응물 CH₄ 50 ml/min, H₂O 150 ml/min에 대한 실험 결과를 나타내었으며, 또한 촉매 반응기에서 나타나는 H₂ 농도를 점선으로 나타내었다. 실험 결과에서 보이듯이 반응 초기에는 반응기에 미리 축압된 N₂가 유출되어 나오지만, 반응에서 생성된 H₂가 80% 정도의 고농도로 유출되었다. 이러한 촉매 활성 이상의 고농도 H₂ 생성은 고온용 CO₂ 흡착제인 K₂CO₃/hydrotalcite에 의한 반응 활성이 뚜렷하게 나타나는 결과로서, K₂CO₃/hydrotalcite는 스팀-메탄 개질 반응에서 생성되는 CO₂를 흡착 제거하여 반응을 평형 전환을 이상으로 진행시키며, 이에 따라 고농도의 H₂가 생성됨을 알 수 있다. 반응 후 약 100 min 정도 후에는 흡착제인 K₂CO₃/hydrotalcite에서 CO₂ 파과가 일어나 생성물 중에 CO₂가 나타났는데, 동시에 CO 양도 비약적으로 증가하였다. 더욱이 생성되는 H₂ 농도는 서서히 감소하여 결국 촉매 활성에 의한 농도만을 보였다. 반응물 유속에 따른 활성을 조사하기 위해 전체 반응물 유속을 각각 150, 200 그리고 300 ml/min로 하여 실험을 수행하였는데, 반응물 조성은 촉매 비활성화를 고려하여 H₂O/CH₄=3을 유지하였다. Table 2와 Fig. 7에 그 결과를 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이 반응물의 유속이 낮을수록 CO₂ 파과 시간이 길어짐을 알 수 있다. 하지만, 유출되는 H₂ 최대 농도나 평균 농도에 있어서는 반응물 유속에 크게 영향을 받지 않는데, 더욱이 CO₂ 파과 시간 동안에 생성된 H₂ 수율을 고려할 때도 반응물 유속의 영향은 크게 나타나지 않았다. 따라서 흡착 반

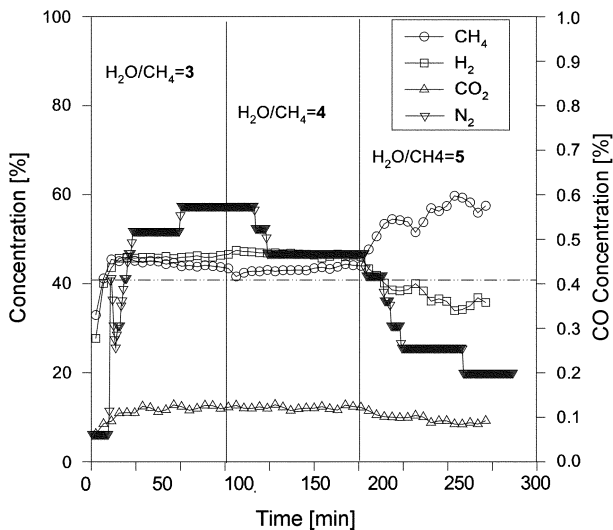


Fig. 5. Activities of adsorptive reformer depending on the reactants ratios (H₂O/CH₄) (H₂ conc. by using only catalyst was also displayed in a dashed line). Reactants; CH₄ 250 ml/min, H₂O 750, 1,000, 1,250 ml/min, Cat.; Ni/Al₂O₃ 70 g, Adsorbent; K₂CO₃/Hydrotalcite 70 g, 473 °C, 69 psia.

Table 1. Activities of adsorptive reformer depending on the reactants (H₂O/CH₄) ratios

| H ₂ O/CH ₄ ratio | 3 | 4 | 5 |
|--|------|------|------|
| Effluent conc. [%] | | | |
| H ₂ | 44.9 | 45.7 | 36.0 |
| CH ₄ | 43.6 | 42.4 | 54.9 |
| CO ₂ | 11.5 | 11.9 | 9.1 |
| ave. CO | 0.55 | 0.48 | 0.25 |

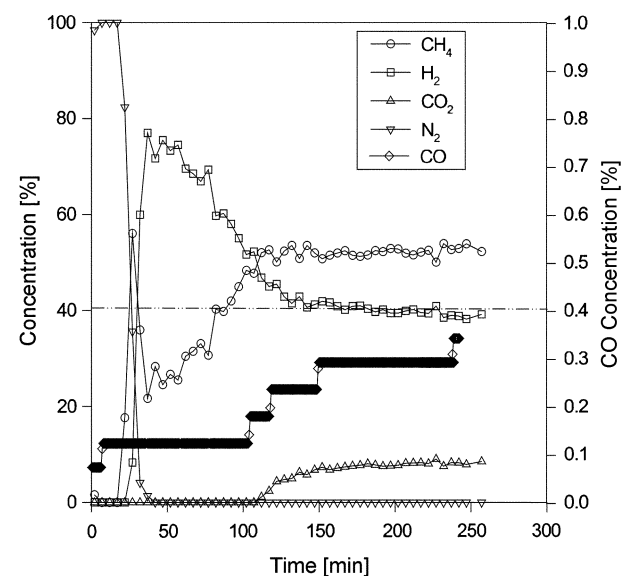


Fig. 6. Activities of the adsorptive reformer as a function of time on stream (H₂ conc. by using only catalyst was also displayed in a dashed line). Reactants; CH₄ 50 ml/min, H₂O 150 ml/min. Cat.; Ni/Al₂O₃ 138.4 g, Adsorbent; K₂CO₃/Hydrotalcite 138.4 g, 475 °C, 69 psia.

Table 2. Activities of the adsorptive reformer depending on the reactants flow rates

| Reactants flowrate (ml/min) | CO ₂ break-through time (min) | Max. H ₂ conc. (%) | Effluent H ₂ conc. (%) ^a | Effluent flowrate (ml/min) ^a | H ₂ yield (%) ^a |
|-----------------------------|--|-------------------------------|--|---|---------------------------------------|
| 150 | 118 | 82.3 | 67.8 | 39.5 | 71.4 |
| 200 | 112 | 76.9 | 65.2 | 50.7 | 66.1 |
| 300 | 53 | 84.8 | 66.4 | 75.8 | 67.1 |

^aValues were averaged data until CO₂ broke-through.

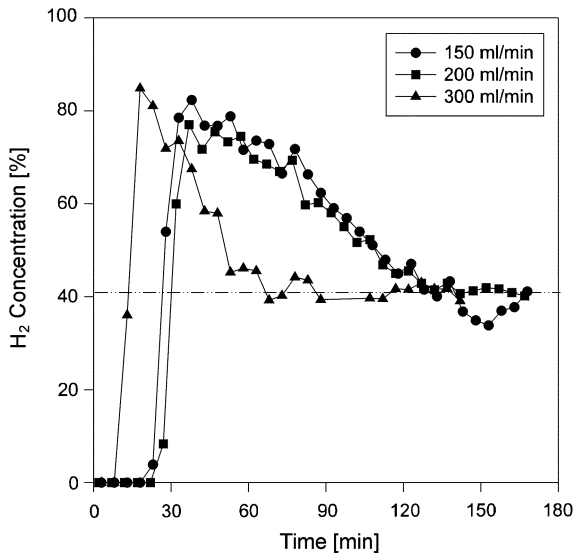


Fig. 7. Effluent H₂ concentration depending on the reactants flowrate in the adsorptive reformer (H₂ conc. by using only catalyst was also displayed in a dashed line). Reactants; CH₄ 25%, H₂O 75%, Cat.; Ni/Al₂O₃ 138.4 g, Adsorbent; K₂CO₃/Hydrotalcite 138.4 g, 475 °C, 69 psia.

응기에 의한 H₂ 생산성을 고려할 때, 300 ml/min의 반응물 유속이 가장 바람직한 것으로 보이며, 반응물 유속을 더욱 증가시켜도 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. Fig. 7에는 반응물 유속에 따른 유출 H₂ 농도 profile을 나타내었는데, 반응물 유속 150과 200 ml/min에 의해 생성된 H₂ 농도 profile은 대체로 유사하였다. 반응 시간 120 min이 지나서는 K₂CO₃/hydrotalcite에 의한 CO₂ 흡착이 포화가 되어 일정한 농도의 CO₂가 생성되었는데, 이 때 유출되는 생성물 각각의 농도는 41.1% H₂, 8.8% CO₂, 50.0% CH₄, 0.33% CO이었다. 또한 이와 같은 조성은 촉매 반응기 활성화와 거의 동일한 값으로서 촉매에 의한 반응 활성이 여전히 유지되고 있음을 알 수 있다. 300 ml/min의 반응물에서는 반응물 유속이 증가해서, 흡착제에 의한 CO₂ 파과 시간이 단축되어 생성되는 H₂의 유출 시간이 빨랐지만, 얻어지는 H₂ 수율은 큰 차이가 없었다. 이와 같은 고순도 수소 생산을 위해 본 연구에서 얻어진 흡착 반응기 활성은 Hufton 등[7]에 의해 보고된 흡착 반응기 활성과도 비교할 만한 것으로서, 그 연구 결과에서는 생성되는 수소의 농도가 80% 이상 유지되는 동안에 얻어지는 수소의 생산성은 0.44 mmole H₂/g solid였으며, 본 연구에서는 생성되는 수소 농도가 최대 84.8%에 달하고 부생성물 CO₂가 파과되기 전까지 얻어지는 수소 생산성은 0.43 mmole H₂/g solid로 나타났다.

5. 결 론

흡착부과반응기를 이용하여, 고순도의 수소를 제조하기 위해서는 고온용 CO₂ 흡착제 개발이 필요하다. 고온용 CO₂ 흡착제로서는 K₂CO₃/hydrotalcite가 가장 적합하였으며, 450 °C, 0.3 atm의 CO₂ 압력에서

0.575 mmol CO₂/g의 흡착량을 보였다. 기존의 상업화된 고온용 스팀-메탄 개질 촉매, Ni/Al₂O₃를 사용하여 450 °C에서 반응하였을 때에 반응물의 조성은 H₂O/CH₄의 비가 3이 적당하였고, 이 때 얻어지는 생성물의 농도는 41% H₂, 49% CH₄, 10% CO₂, 0.35% CO 이었다. 하지만, 스팀이 과량으로 들어갔을 경우에는 촉매 활성점의 산화에 의한 촉매 비활성화가 나타났다. 촉매와 흡착제를 1:1로 충전한 흡착 반응 개질 실험에서는 흡착제에 의한 CO₂ 흡착으로 평형 농도 이상의 고농도 수소를 얻을 수 있었는데, 반응물 H₂O/CH₄의 비가 3과 4일 경우에는 촉매 반응기에 비해 높은 농도의 수소를 얻을 수 있었지만, 5일 경우에는 반응기 활성이 감소하여 생성되는 H₂ 농도가 낮았다. 결국, 흡착개질반응기에서는 H₂O/CH₄의 비가 3인 반응 조건에서 반응물을 300 ml/min 즉, 5.81 mmol/g_{cat}-h의 공간 속도로 도입하였을 때, 생성물에 CO₂가 흡착에 의하여 거의 나타나지 않을 때 얻어지는 H₂의 최대 농도는 84.8%이었고, 부생성물인 CO₂가 파과되기 전까지 얻어진 H₂ 수율은 67.1%이었다.

사용기호

| | |
|--------------------|---|
| ΔH _{298K} | : heat of reaction at 298 K [kJ/mol] |
| H ₂ | : concentration of hydrogen [mol/l] |
| H ₂ O | : concentration of water [mol/l] |
| CO ₂ | : concentration of carbon dioxide [mol/l] |
| CH ₄ | : concentration of methane [mol/l] |
| K(T) | : equilibrium constant at temperature T |

참고문헌

- Office of Power Delivery, Hydrogen R&D Program, August, 7(<http://www.eren.doe.gov/hydrogen/pdfs/bk28424.pdf>)(1999).
- Anand, M., Hufton, J., Mayorga, S., Nataraj, S., Sircar, S. and Gaffney, T., "Sorption Enhanced Reaction Process (SERP) for Production of Hydrogen," Proceedings of the 1996 U.S. DOE Hydrogen Program Review 1, 537-552(1996).
- Hufton, J., Mayorga, S., Gaffney, T., Nataraj, S., Rao, M. and Sircar, S., "Sorption Enhanced Reaction Process (SERP) for the Production of Hydrogen," Proceedings of the 1998 U.S. DOE Hydrogen Program Review, 693-705(1998).
- Ding, Y. and Alpay, E., "Equilibria and Kinetics of CO₂ Adsorption on Hydrotalcite Adsorbent," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 3461-3474(2000).
- Ding, Y. and Alpay, E., "Adsorption-Enhanced Steam-Methane Reforming," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 3929-3940(2000).
- Hufton, J., Weigel, S., Waldron, W., Nataraj, S., Rao, M. and Sircar, S., "Sorption Enhanced Reaction Process (SERP) for the Production of Hydrogen," Proceedings of the 1999 U.S. DOE Hydrogen Program Review, 1-16(1999).
- Hufton, J., Waldron, W., Weigel, S., Rao, M., Nataraj, S. and Sircar, S., "Sorption Enhanced Reaction Process (SERP) for the Production of Hydrogen," Proceedings of the 2000 U.S. DOE Hydrogen Program

- Review, 1-12(2000).
8. Yang, J. I., Jung, M. H., Park, J. H. and Kim, J. N., "High Temperature CO₂ Adsorbent for Adsorption Enhanced Methane Reforming," *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **6**(2), 3109-3112 (2000).
9. Twigg, M. V., *Catalyst Handbook*, 2nd ed., Wolfe, England, 230 (1989).
10. Numaguchi, T., Shoji, K. and Yoshida, S., "Hydrogen Effect on α -Al₂O₃ Supported Ni Catalyst for Steam Methane Reforming Reaction," *Appl. Catal. A*, **133**, 241-262(1995).