

## 메탄스팀개질반응용 촉매흡착제 개발에 관한 연구

조용훈 · 나정길 · 김성수 · 김진결\* · 정수현†

한국에너지기술연구원 연료공정연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

\*순천향대학교 나노화학공학과

336-745 충남 아산시 신창면 읍내리 646

(2005년 10월 24일 접수, 2006년 3월 29일 채택)

## Development of a Catalyst/Sorbent for Methane-Steam Reforming

Yong-Hoon Cho, Jeong-Geol Na, Seong-Soo Kim, Jin-Gul Kim\* and Soo-Hyun Chung†

Fuel Process Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University, 646, Eupnae-ri, Shinchang-myun, Asan-si, Chungnam 336-745, Korea

(Received 24 October 2005; accepted 29 March 2006)

### 요 약

본 연구에서는 석탄 등의 중질 탄소원으로부터  $H_2$ 를 생산하는 시스템의 일부인 메탄스팀개질 공정에 사용되는 개질촉매와  $CO_2$  흡착제를 하나로 결합시킨 촉매흡착제를 제조하여  $H_2$  생산성 및 에너지 효율을 향상시키고자 하였다. 흡착제의 다공성과 표면적 증가를 위해서 1, 5, 10 wt% 카본블랙을 흡착제 제조 시 사용하였으며, 압축강도와 마모강도를 증진시키기 위하여 5~10 wt%  $Al_2O_3$ 를 흡착제에 첨가하였다. SEM, TGA, BET, XRD, 마모측정기와 자체 제작한 흡탈착장치를 사용하여 제조된 흡착제의 열적, 물리적 특성들을 측정하였다. 측정결과, 5 wt%  $Al_2O_3$ 와 10 wt% 카본블랙을 첨가한 흡착제가 7.61 kgf의 강도와 47%의 흡착능을 나타내어 가장 좋은 물성을 나타내었다. 제조된 흡착제에 메탄스팀개질반응에서 통상적으로 사용되는 Ni, Co, Fe를 10 wt%로 담지하여 촉매흡착제를 제조하였고 각 촉매흡착제에 대하여 메탄스팀개질반응을 수행한 결과, Ni/CaO 촉매흡착제의 반응효율이 가장 우수하였다. 결과적으로 본 연구에서 개발한 촉매흡착제에 의한 메탄스팀개질 반응시스템이 700~750 °C의 온도에서 기존의 촉매와 흡착제가 분리된 시스템에 비해 5~10% 높은  $H_2$  생산성을 나타내었다.

**Abstract** – In order to improve the efficiency of methane steam reforming process, a part of the system which produces hydrogen from heavy hydrocarbon resources such as coal, we combined metal catalyst with CaO sorbent and fabricated catalyst/sorbent. To increase the porosity and the compressive strength of sorbent, carbon black and  $\alpha$ -alumina were mixed with CaO powder during preparation. The effects of sorbent composition on the physical properties were investigated by SEM, TGA, BET, XRD, abrasion strength measuring device and adsorption-desorption instrument. Sorbent with 5 wt%  $Al_2O_3$  and 10 wt% carbon black showed the best physical features with 7.61 kgf strength and 47%  $CO_2$  adsorption capability. Various metal catalysts such as Ni, Co and Fe were supported on the sorbent developed and 10 wt% Ni/sorbent was selected for methane steam reforming process based on the result of reaction experiment. The reaction system using the catalyst/sorbent showed better  $H_2$  productivity compared to the detached system with catalyst and sorbent, indicating the effectiveness of the system developed in this study.

Key words: Methane-Steam Reforming, Catalysts/Sorbent,  $CO_2$  Adsorption

### 1. 개 요

메탄스팀개질반응은 촉매의 존재하에서 메탄을 수증기와 반응시켜  $H_2$ , CO,  $CO_2$ 로 전환시키는 반응이다. 이 반응은 천연가스 개질은 물론, 석탄 등의 중질 탄소원으로부터 수소를 생산하는 시스템

(ZECA)의 일부로 사용할 수 있어, 많은 연구의 대상이 되고 있다. 메탄스팀개질반응에서는 Table 1과 같이 여러 반응이 동시에 일어나는 것으로 보고되어 있다[1-3].

위 반응들의 열역학적인 평형조성은 온도, 압력, 수증기/탄소 몰비(S/C 몰비; 반응물에 포함된 탄화수소 1몰에 대한 수증기 몰수)에 의하여 결정되는데 일반적으로 평형상태에서  $H_2$ 와 CO의 양은 반응온도가 높을수록, 반응압력이 낮을수록, S/C 몰비가 클수록 증가한다[4].

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

Table 1. Chemical reactions of methane steam reforming process

No.	Reaction	$\Delta H_{298}$ (kJ/mol)
1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206.1
2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.15
3	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	+165.0
4	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247.3
5	$\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 = 4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+330.0
6	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$	+74.82
7	$2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	-173.3
8	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131.3
9	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90.13
10	$\text{CO}_2 + 2\text{CO} = 3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-187.6
11	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-15.30

본 연구에서는 Table 1의 반응 1, 2에 의해 생성된  $\text{CO}_2$ 를 반응 중에 흡착하여 생성물의  $\text{CO}_2$  배출을 최소화하는 동시에  $\text{H}_2$  생성을 향상시키는 촉매흡착제연구에 중점을 두었다. 기존 메탄스팀개질 반응공정에서는 촉매와 흡착제를 별도의 반응 구역에 장입하여 촉매 반응에 의하여 생성되는  $\text{CO}_2$ 를 후단의 흡착제가 흡착하는 방식을 사용하고 있다. 이는 온도 구배가 발생하여 많은 비용과 에너지가 소비될 뿐만 아니라 반응기체가 이동하는 동안 역반응으로 인하여  $\text{H}_2$ 의 수율이 감소되는 단점이 있다. Le Chatelier 법칙에 따라, 만약 반응되는 기체 혼합물 중의  $\text{CO}_2$ 를 바로 제거할 수 있다면 대부분의 개질과 변환반응은 열역학 평형 한계를 넘어 촉진되므로  $\text{H}_2$ 의 전환율을 보다 증가시킬 수 있다.

$\text{CO}_2$  흡착물질로는  $\text{MgO}$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  등 대표적인 metal oxide계 열 물질들이 있으나, 이들은  $500^\circ\text{C}$  이하에서만 운전이 가능하므로  $700^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 사용이 불가능하다. 반면에  $\text{CaO}$ 는 이미  $850^\circ\text{C}$  이상 고온에서 운전되는  $\text{CO}_2$  acceptor process에서 안정성이 검증된 물질로서 현재 가장 많은 연구가 진행 중인 물질이다[5-12]. 그러나  $\text{CaO}$ 계열의 흡착제는 반응성이 높을수록 강도가 약하고 고온에서 sintering에 의하여 반응성이 약해진다는 단점이 지적되고 있다. 그러므로 본 연구에서 목표로 하는 촉매흡착제를 제조하기 위해서는  $\text{CaO}$  흡착제에 강도보강제와 기공형성제 등을 첨가하여 촉매반응과 흡착반응에 동시에 사용할 수 있도록 물성을 향상시켜야 한다. 최근, 리튬 실리케이트(lithium sillicate)가 다른 세라믹 물질에 비해 월등한  $\text{CO}_2$  흡수력을 나타내는 것으로 밝혀졌지만[13] 대규모의 공장에서 실용화되기에는 아직 추가 검증이 필요한 상황이다.

본 연구에서는 촉매흡착제에 적합한 촉매와 흡착제를 선정하기 위하여 메탄스팀개질 촉매로 가장 실용화되어 있는 Ni, Co, Fe를 사용하였고,  $\text{CO}_2$  흡착을 위한 흡착제로는 고온에서 사용가능한  $\text{CaO}$ 를 사용하였다. 흡착제의 마모강도와 압축강도를 증진시키기 위해서 5 wt%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하였으며 10 wt%의 카본블랙을 사용하여 촉매흡착제의 비표면적과 다공성을 증진시켰다. 제조된 촉매흡착제의 물리적인 특성은 SEM, XRD, TGA, BET, 마모측정기를 사용하여 측정하였고  $600\sim 800^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 메탄스팀개질 반응을 수행하여 반응성을 테스트하였다. 최종적으로 기존의 촉매와 흡착제를 별도로 사용한 시스템과 본 연구에서 제안된 촉매흡착제 사용 시스템 간의  $\text{H}_2$  생산성을 비교하여 본 시스템의 우수성을 입증하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매흡착제의 제조

석회석( $\text{CaCO}_3$ ), 강도보강제( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), 기공형성제(카본블랙) 등을 조건에 따라 원하는 비율로 섞어 ball mill에서 24시간 분쇄하였고 분쇄된 시료를 성형장치(agglomerator)에서 유기 바인더(5 wt% PVA; Poly Vinyl Alcohol)를 사용하여 직경 2~4 mm의 구 모양으로 성형한 후 전기로에서  $1,200^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 소성함으로써  $\text{CO}_2$  흡착제를 제조하였다. 흡착제 성형은 직경 50 cm로 제작된 성형장치에 원하는 비율로 섞은 시료 500 g을 조금씩 투입하고 15 rpm의 속도로 회전시키며 유기바인더 용액을 분무함으로써 이루어진다. 제작된 반응기에 제조된 흡착제 40 g을 넣고  $750^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CO}_2$ 를 10시간 동안 다시 흡착시켜 흡착제 내부의  $\text{CaO}$ 를  $\text{CaCO}_3$ 로 전환시켰다.

진공식 담지장치에서  $\text{CaCO}_3$ 로 전환된 흡착제에 10 wt%  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  등의 용액(Junsei Chemical Co.)을 100 ml씩 각각 넣어 1시간 동안 담지시켰고 10%  $\text{H}_2/\text{He}$  혼합가스를 사용하여  $850^\circ\text{C}$ 에서 24시간 정도 환원시켜 촉매흡착제를 제조하였다.

### 2-2. 촉매흡착제 성능 테스트

촉매흡착제의 특성을 조사하기 위하여 마모강도 및 압축강도, 상분석, 비표면적 및 기공분포,  $\text{CO}_2$  흡탈착, 메탄스팀개질 반응실험 등을 수행하였다.

ASTM D 4058-81 측정법에 따라 흡착제의 마모강도를 측정하였다. 흡착제 100 g을 드럼에 넣고  $60 \pm 5$  rpm으로 30분 회전시킨 다음  $850\text{ }\mu\text{m}$  체를 사용하여 분리한 후 시료 무게의 변화량을 측정하였다. 시료의 마모 강도는 (1)식과 같이 정의할 수 있다.

$$\text{마모저항}(\%) = \frac{\text{초기시료무게(g)} - \text{채를통해 나온 시료의 무게(g)}}{\text{초기시료무게(g)}} \times 100 \quad (1)$$

시료의 압축강도는 유압식 장치(IMADA Co, DPS-20, 0~20 kg)를 사용하여 측정하였다.

흡착제의 비표면적과 기공분포 및 흡탈착 등온곡선등을 측정하기 위하여 BET 비표면적 분석기(Micro-meritics Co., M/N: ASAP 2010)를 사용하였고, 흡착제의 성상을 관찰하기 위하여 SEM(Hitachi Co., M/N: S-2500)을 사용하였다.

열중량 분석기(TA Instrument, SDT 2960)를 사용하여 제조된 흡착제에 대한 흡탈착 실험을 수행하였다. 반응 직전에 질소 기체를 100 ml/min 유량으로 30분 이상 반응기로 주입함으로써 반응기 내부에 잔류할 수 있는 공기를 제거하여 무산소 환원 상태의 열분해 조건을 조성하였고  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 상온에서 설정 온도( $650\sim 850^\circ\text{C}$ )까지 반응기의 온도를 상승시켰다. 최종분해온도에 도달하면 등온을 유지한 상태에서 분위기 가스인 질소 기체를 차단하고 50%의  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  혼합가스를 100 ml/min의 유량으로 공급함으로써 이산화탄소 흡탈착 성능을 측정하였다.

메탄스팀개질 반응실험을 수행하기 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 제작하였다. 본 장치는 2개의 반응기를 사용하여  $\text{CO}_2$ 의 흡탈착 및 촉매 환원을 동시에 수행할 수 있도록 제작하였으며 하나의 반응기에는 예열기를 추가로 장착하였다. 예열기는 주입가스와  $\text{H}_2\text{O}$ 가 충

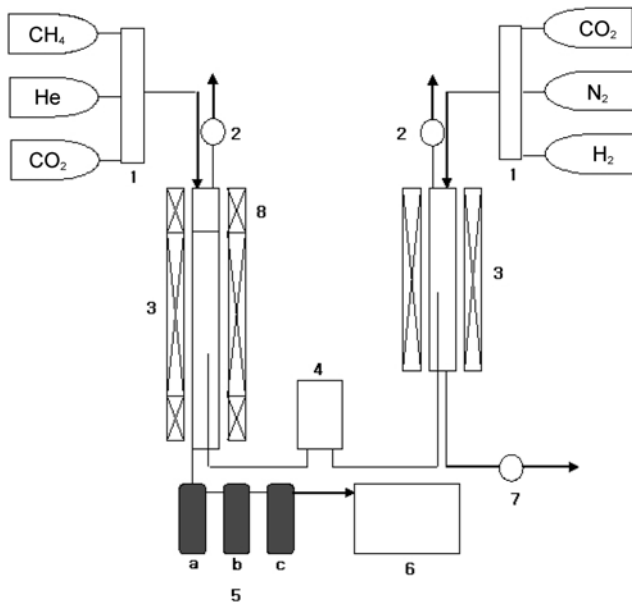


Fig. 1. Experimental setup.

1. MFC(mass flow controller) 6. GC
2. Pressure transducer 7. Vent
3. Bed reactor 8. Reactor for vaporization of water
4. Temperature controller
5. A: Metal filter  
B: Ice cold trap of water  
C: Ice cold trap of moisture

분히 가열되어 가스상태로 반응기에 주입될 수 있도록 코일형의 heating line을 갖는 형태로 제작하였다. 반응기는 1,200 °C까지 온도를 올릴 수 있는 전기로와 전기로 내부의 1/2 inch SUS tube로 구성되어 있다. 반응기 내부와 외부에 k-type 온도계를 장착하여 온도를 측정하고 조절하였다. 반응기 상부에는 CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 등의 가스가 주입될 수 있도록 연결하였으며 각 가스는 고압용 regulator를 통하여 1차로 압력을 조절한 후 최종적으로 mass flow controller(Brooks, M/N: 5850E, Max. flow rate: 200 cc/min)를 사용하여 유량을 조절하였다. 반응 중 일정한 양의 H<sub>2</sub>O를 주입하기 위하여 고압용 HPLC 펌프(ALLTECH 301 pump, 유량: 0.01~10 ml/min)를 사용하였다. 배출가스의 성분 분석을 위하여 가스 출구에 불순물 제거용 metal filter 및 line filter와 미반응스팀 제거용 cooling tank 및 2개의 ice trap을 설치하였다. 응축된 물은 air filter와 moisture trap을 설치하여 완전히 제거하였다. 성분분석을 위하여 HP 6890 GC를 사용하였으며 일정량의 가스를 공급하기 위하여 mass flow meter를 추가적으로 설치하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3-1. 제조된 CaO 흡착제의 특성

CO<sub>2</sub> 흡착 및 촉매 지지체 역할을 할 CaO 흡착제를 Table 2에 나타난 바와 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 카본블랙의 비율을 바꾸어 가며 제조하고 물리적인 특성을 측정하였다.

##### 3-1-1. 첨가제 비율에 따른 물리화학적 특성

시료 1~3은 5 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였고 시료 4~6은 10 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였다. 카본블랙은 각각 1, 5, 10 wt%의 비율로 사용하였는데 흡착제 제조 과정에서 1,200 °C로 소성할 때 연소되어 흡착제에 더 많은 기공을 부여할 것으로 기대하였다. Table 2에서 보여지듯이 5 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용한 시료 1, 2, 3에서는 카본블랙의 양이 증가할수록 총 기공부피와 BET 비표면적이 증가하였으며 이러한 현상은 특히 10 wt%의 카본블랙이 첨가된 시료 3에서 더욱 두드러졌다. 반면 10 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용한 시료 4, 5, 6에서는 카본블랙의 양과 기공부피는 큰 상관관계가 없는 것으로 나타났다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비율이 높을 때 카본블랙의 영향이 나타나지 않은 것은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결합력에 의하여 카본블랙에 의한 기공 형성 효과가 상쇄되었기 때문으로 보인다. 시료의 압축강도와 마모강도는 카본블랙의 사용량이 증가할수록 감소하는 것을 볼 수 있다.

또 하나는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분말현상인데 분말은 용액과는 달리 현실적으로 균일하게 혼합하기 힘들다. 따라서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 5%, 10%를 사용하였지만 시료가 흡착제 전반에 걸쳐 고르게 분포되지 않고 한 곳에 뭉쳐져 있는 경우가 발생할 수 있다. 실제로 시료 표면을 EDX(energy dispersive X-ray spectrometer)로 측정해본 결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 5 wt%인 시료는 약 2~7%의 분포를, 10%인 시료는 약 5~13%의 분포를 나타내었다. 즉 전체적으로는 각각 5, 10 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 포함되어 있으나 불균일하게 분포되어 있어 국소적으로 강한 부분과 약한 부분이 따로 존재하여 시료의 강도를 감소시켰다고 사료된다.

시료 3은 BET 비표면적이 2.25 m<sup>2</sup>/g, 총 기공 부피는 2.110 × 10<sup>-2</sup> cc/g으로 다른 시료보다 높은 값을 나타내었다. 또한, Fig. 2에서 알 수 있듯이, 시료 3은 대부분의 기공이 800 Å 정도의 대기공으로 100 Å 이하의 중기공으로 구성된 다른 시료들과 확연한 차이를 나타내고 있다. CO<sub>2</sub> 흡착에 필요한 기공 크기가 만족되지 않으면 흡착제 내부로는 흡착이 이루어지지 않고 표면에서만 흡착이 이루어지기 때문에 흡착량이 떨어질 수밖에 없다. 시료 3의 압축강도와 마모저항은 각각 7.61 kg<sub>f</sub>, 53.1%로 다른 흡착제에 비해 작았으나 상용흡착제의 강도에 비해 큰 차이가 없고 흡착량이 훨씬 우월하였으므로 추후 촉매흡착제 제조 실험에서는 시료 3을 사용하였다.

##### 3-1-2. TGA 흡착 실험

Fig. 3은 CaO 분말, CaO pellet 그리고 시료 3의 흡착 결과를 비

Table 2. The physical properties of CaO sorbents with different concentrations of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and carbon black

No.	Additive		Total pore volume (cc/g)	Average pore size (Å)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Compressive strength (kg <sub>f</sub> )	Abrasion strength (%)	Adsorption capability (750 °C)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Carbon black (%)						
1	5	1	1.05 × 10 <sup>-3</sup>	72.64	0.58	9.28	66.7	23.7
2	5	5	1.06 × 10 <sup>-3</sup>	76.50	0.56	8.33	66.3	27.8
3	5	10	2.11 × 10 <sup>-2</sup>	225.4	2.25	7.61	53.1	47.8
4	10	1	1.13 × 10 <sup>-3</sup>	80.91	0.56	8.81	75.3	22.3
5	10	5	1.10 × 10 <sup>-3</sup>	62.21	0.71	8.74	72.3	24.8
6	10	10	1.28 × 10 <sup>-3</sup>	72.35	0.71	8.03	67.4	27.2

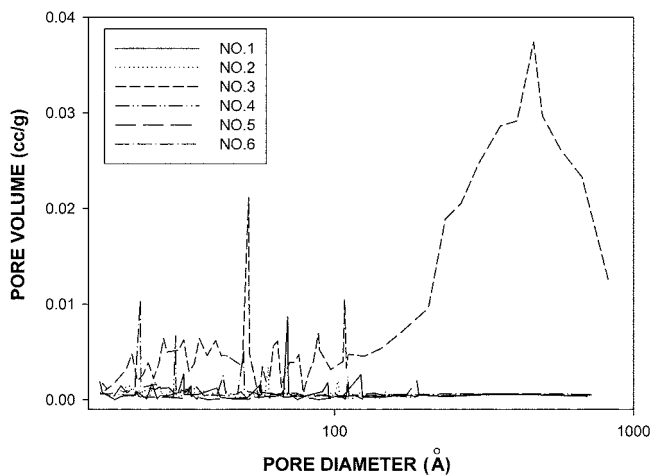


Fig. 2. Pore size distribution of sorbents.

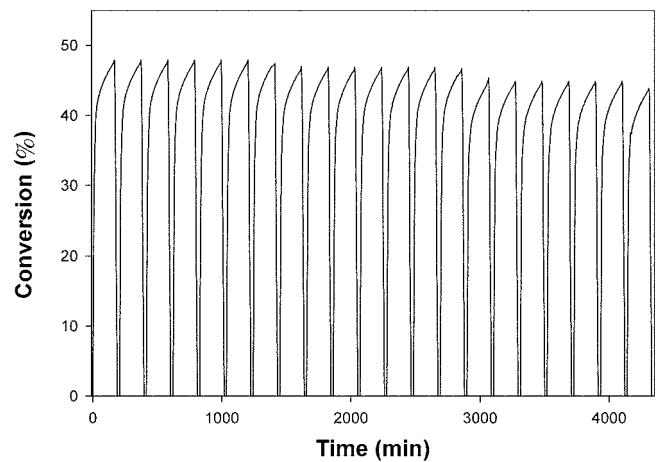
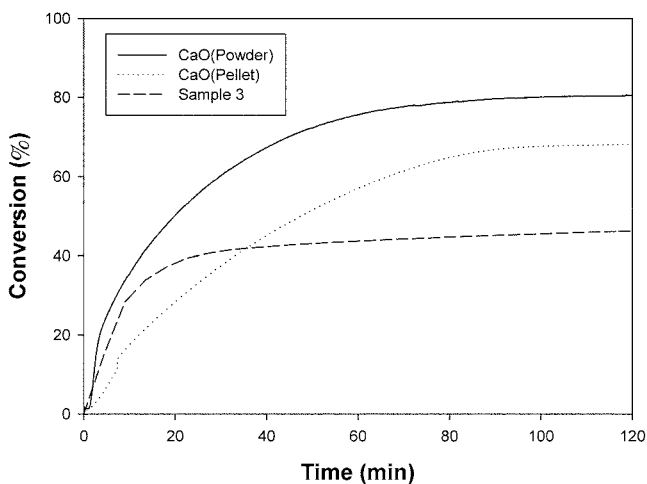


Fig. 4. Results of repeated loading and regeneration of sample 3.

Fig. 3. Adsorption capability of sorbents exposed to a gas stream containing 50%  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  at 750 °C.

교한 그래프이다. CaO 분말은 82%, 다른 첨가제를 사용하지 않은 순수한 CaO pellet은 60%의 흡착성능을 나타내었다. 시료 3은 CaO 분말의 절반 정도인 47%의 흡착성능을 나타내었다. 여기서 시료 3의  $\text{CO}_2$  흡착속도가 CaO pellet보다 증가 된 것을 알 수 있는데 이것은 흡착속도에 가장 큰 영향을 미치는 비표면적과 기공도의 크기가  $\text{CaO-pellet} < \text{시료 3} < \text{CaO 분말}$  순서로 증가하였기 때문이다.

Fig. 4는 시료 3에 대하여 TGA 흡탈착 실험을 20회 반복한 결과이다. 초기에는 47.8%의 흡착성능을 보였으나 14번째 사이클에서 약 3%가 감소하여 45% 정도의 흡착성능을 보였으며 이후 서서히 감소하여 20번째 사이클에서는 43% 정도의 흡착성능을 나타내었

다. 전체적으로 흡탈착이 반복되면서 흡착성능이 서서히 감소하였으나 그 차이가 크지 않음을 알 수 있다. 또한, 약 70여 시간 동안 20회의 반복실험을 거친 후 흡착제의 압축강도를 테스트한 결과 약 7.5 kgf의 강도를 나타내 시료가 높은 안정성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

### 3-2. 제조된 촉매흡착제의 특성

#### 3-2-1. 촉매흡착제의 물리화학적 특성

제조된 흡착제(시료 3)에 Ni, Co, Fe의 촉매를 담지시킨 촉매흡착제의 물리화학적 특성 및 흡착성능 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 촉매흡착제의 압축강도는 촉매 담지 후에도 거의 변화가 없었다. 마모저항은 약 5~10% 정도 감소하였는데 흡착제 외부에 담지되어 있는 촉매의 결합력이 비교적 약하여 마모저항 테스트 중에 떨어져 나갔기 때문으로 생각된다.

Ni이 담지된 촉매흡착제 7과 Fe가 담지된 촉매흡착제 9는 각각 39.32%, 45.05%의 높은 흡착성능을 나타내었으나 Co가 담지된 촉매흡착제 8은 23.97%의 낮은 흡착성능을 보였다. 담지된 촉매에 따라 흡착성능이 크게 달라진 요인은 비표면적보다 기공 크기 분포의 영향 때문으로 사료된다. Ni, Co, Fe 촉매 흡착제의 BET 비표면적은 각각 1.0, 0.8, 1.6  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 큰 차이가 없는 반면(Table 3), 주로 대기공으로 이루어진 Ni 촉매흡착제와 Fe 촉매흡착제와 달리 Co 촉매흡착제는 중기공들로 이루어져 있으며(Fig. 5), 이로 인하여 내부로의 흡착이 어려워 흡착성능이 크게 감소한 것으로 판단된다.

#### 3-2-2. 촉매흡착제의 XRD 분석

Fig. 6은 시료 3 흡착제와 각각의 촉매가 담지된 촉매흡착제의 XRD 분석 결과이다.  $\text{CaCO}_3$  상태에서 1,200 °C 소성하여 모든  $\text{CO}_2$

Table 3. The physical properties of the catalyst/sorbents with different metal catalysts

Sample No.	Sample name	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore size (Å)	Compressive strength (kgf)	Abrasion strength (%)	Adsorption capability (%) (750 °C)
3	sorbent	2.14	225.4	7.61	53.13	47.8
7	Ni/sorbent	1.04	227.1	6.82	43.57	39.3
8	Co/sorbent	0.818	153.4	7.72	47.25	23.9
9	Fe/sorbent	1.63	245.2	7.21	44.55	45.1

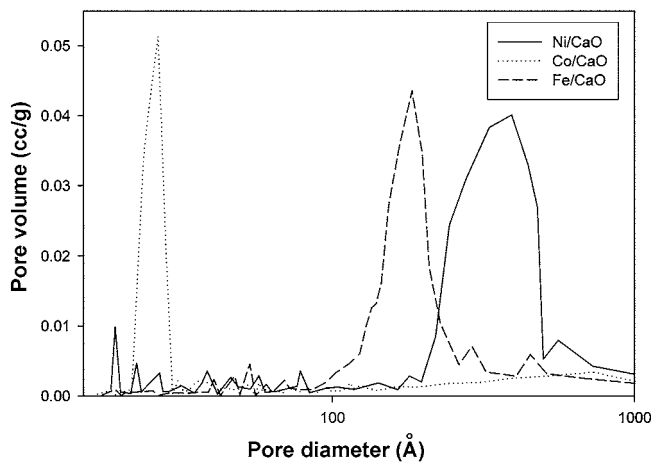


Fig. 5. Pore size distribution of catalyst/sorbents.

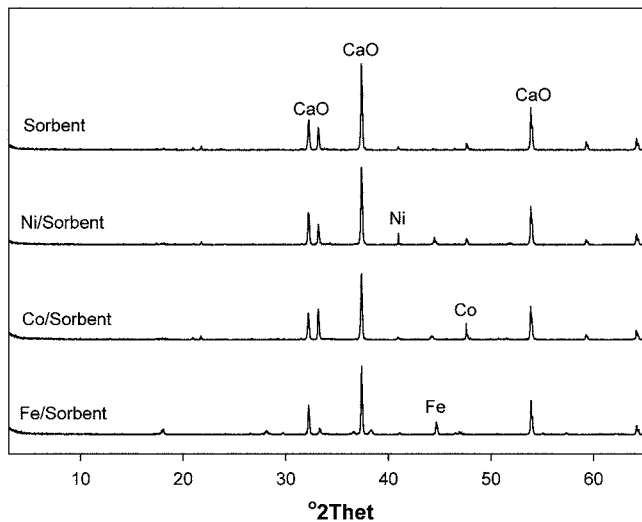
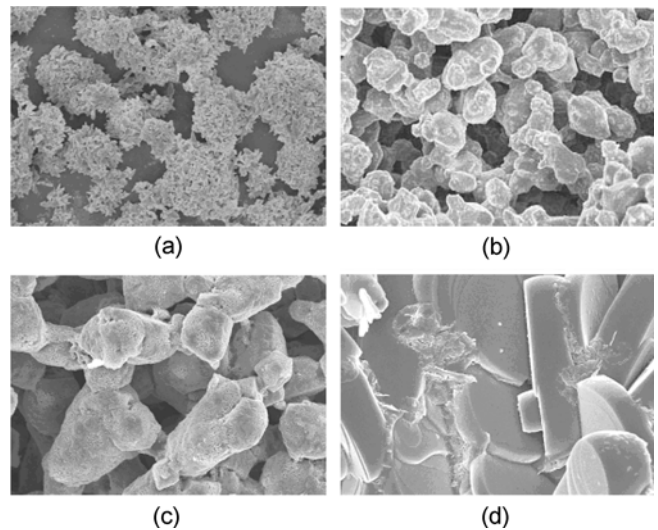


Fig. 6. XRD patterns of the samples.

를 탈착시킨 시료 3은 CaO peak가 대부분을 차지하였으며, 10 wt%의  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 담지하고  $\text{H}_2$ 로 환원시킨 촉매흡착제들은 CaO뿐만 아니라 Ni, Co, Fe의 peak가 형성되어 촉매흡착제가 제조되었음을 알 수 있다.

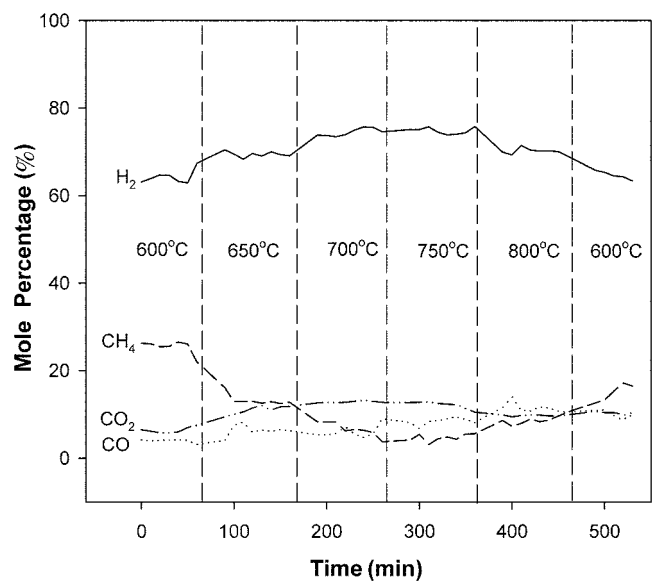
### 3-2-3. 촉매흡착제의 SEM 분석

흡착은 표면에 발달된 미세기공을 채우는 현상으로 그 흡착량은 미세기공의 모양과 부피에 의존한다고 알려져 있다. Fig. 7은 CaO가 분말상태에서 촉매흡착제로 제조되어 흡착실험이 끝날 때까지 각 과정에서의 샘플을 SEM을 사용하여 5,000배 배율로 관찰한 것이다. CaO가 분말 상태일 때는 기공이 잘 발달되어 있으나(Fig. 7(a)), 흡착제 제조과정에서 CaO 분말이 서로 뭉치게 된다(Fig. 7(b)). Fig. 7(c)를 보면, 흡착제 표면에 Ni 촉매가 담지되어 있고 이로 인해 기공 크기가 감소하였음을 알 수 있다. 마지막으로 흡착실험이 완료되면  $\text{CO}_2$ 가 촉매흡착제 표면을 완전히 뒤덮고 있는 것을 확인할 수 있으며(Fig. 7(d)), 이는 더 이상의 흡착이 이루어지지 않는 상태가 되었음을 의미한다.

Fig. 7. SEM photographs of samples: (a) CaO powder, (b) sample 3, (c) before  $\text{CO}_2$  adsorption of Ni/sample 3, and (d) after  $\text{CO}_2$  adsorption of Ni/sample 3.

### 3-3. 촉매흡착제의 메탄스팀개질반응 실험

메탄스팀개질 반응 온도를 결정하기 위하여 상용  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Bead (KANTO Chemical Co., 2~4 mm)에 10 wt%의  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 담지하고 600~800  $^\circ\text{C}$ 까지 반응실험을 실시하였다. 실험에 사용한  $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{CH}_4$ 의 비율로 효율이 가장 좋은 3:1을 선택하였다. 반응실험 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 600  $^\circ\text{C}$ 에서는 반응이 충분히 일어나지 않아 미반응  $\text{CH}_4$ 가 28% 정도 배출되었고, 배출 CO와  $\text{CO}_2$ 농도가 약 10% 미만으로 저조한 반응성을 나타내었다. 650  $^\circ\text{C}$ 에서 미반응  $\text{CH}_4$ 는 15%로 감소하였고 약 70%의  $\text{H}_2$  전환율을 나타내었다. 700  $^\circ\text{C}$ 와 750  $^\circ\text{C}$ 에서의  $\text{H}_2$  전환율은 75% 정도로 비슷하였으나, 750  $^\circ\text{C}$ 일 때 1차 반응생성물인 CO가 더 많이 배출되고 미반응  $\text{CH}_4$ 가 거

Fig. 8. Performance of methane steam reforming over 10 wt% Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  with temperature.

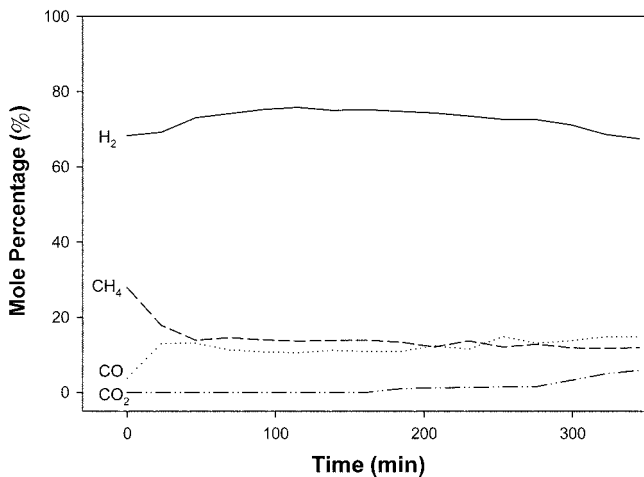


Fig. 9. Performance of methane steam reforming in detached system with 10 wt% Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and sample 3.

의 배출되지 않아 가장 좋은 반응성을 나타내는 것으로 판단되었다. 800 °C까지 실험한 후 다시 600 °C로 온도를 떨어뜨린 결과 처음의 600 °C 반응결과와 같이 미반응 CH<sub>4</sub>가 증가함을 알 수 있었다.

기존의 메탄스팀개질 반응시스템과 본 연구에서 제안된 촉매흡착제를 사용한 반응시스템의 H<sub>2</sub> 생산성을 비교하기 위하여 우선 Fig. 1에 도시한 2개의 반응기를 사용하여 하나의 반응기에는 촉매를, 나머지 하나의 반응기에는 흡착제를 장입하고 촉매반응을 수행하였다 (Fig. 9). 동일한 조건을 구현하기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bead에 10 wt%의 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 담지한 촉매를 사용하였고 흡착제로 시료 3을 사용하였다. H<sub>2</sub>O와 CH<sub>4</sub>의 비는 3:1이고 반응 온도는 750 °C로 유지하였다. 반응 초기, H<sub>2</sub> 전환율은 약 68% 정도였으며 100분 경과 후 최고 75%의 전환율을 나타내었다. 반응 동안 약 10%의 CO가 생

성되었으며 CO<sub>2</sub>는 흡착제에 의해 흡수되어 전혀 배출되지 않다가 160분 후부터 조금씩 증가하여 350분에는 약 8%가 배출됨을 알 수 있다(Fig. 9).

Fig. 10은 하나의 반응기에 제조된 촉매흡착제를 장입하고 반응을 수행한 결과이다. Fig. 10(a)는 Ni, Co, Fe/흡착제의 H<sub>2</sub> 전환율, Fig. 10(b)는 CO 전환율, Fig. 10(c)는 CO<sub>2</sub> 전환율을 나타낸 것이다. Fig. 10(a)에서 알 수 있듯이, Ni/흡착제와 Fe/흡착제의 H<sub>2</sub> 전환율은 85% 이상이지만 Co/흡착제는 초기부터 다소 낮은 85% 정도의 H<sub>2</sub> 전환율을 나타내었다가 시간이 갈수록 성능이 저하되어 전환율이 80% 이하로 감소하였다. Ni/흡착제는 CO<sub>2</sub>가 거의 배출되지 않다가 약 220분 후부터 흡착제가 포화상태가 되면서 증가하기 시작하였다. 이에 비해 Fe/흡착제는 CO<sub>2</sub>가 초기부터 일정하게 증가하고 있음을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

메탄스팀개질공정에서 하나의 반응기를 사용하여 CO<sub>2</sub>의 배출량을 줄이는 동시에 에너지 효율을 높일 수 있는 촉매흡착제를 개발하였다. 최적의 흡착성능을 나타내는 CaO 흡착제에 Ni, Co, Fe 촉매를 담지하여 물리적인 특성과 반응성을 테스트한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- (1) 제조된 흡착제는 압축강도가 7.61 kgf로 기존 상용 흡착제에 비해 크게 감소하지 않았지만, 47%의 높은 흡착성능을 나타내었다.
- (2) 흡착제에 Ni나 Fe 촉매를 담지하였을 때 압축강도 및 마모강도는 크게 떨어지지 않은 반면, Co 촉매를 담지한 촉매흡착제는 기공 부피가 줄어 CO<sub>2</sub> 흡착성능이 다른 촉매흡착제에 비해 많이 감소하였다.
- (3) 흡착제에 촉매를 담지시킨 경우, 비표면적은 감소하나 기공 분포가 비슷하여 흡착성능이 많이 감소하지 않았다. 이 결과로부터 흡착성능은 비표면적과 총 기공부피보다는 기공분포에 더 큰 영향을 받는 것으로 판단된다.
- (4) 메탄스팀개질반응 실험 결과 본 연구에서 제안한, 한 반응기에서 촉매흡착제를 사용한 시스템이 촉매와 흡착을 분리한 반응 시스템보다 약 5~10% 높은 H<sub>2</sub> 생산성을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. Baek, I. H. et al., "Development of CO<sub>2</sub> Capture Process with Chemical Dry Sorbent for Pre-Combustion Decarbonisation," KIER report No. A26611, KIER(2003).
2. Wee, J. H. and Chun, H. S., "Steam Reforming Reaction of Methane in Direct Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell (DIR-MCFC)," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(3), 419-424(1997).
3. Park, D. G., et al., "Manufacture of Hydrogen from Fluidized Bed Steam Reforming (3)," KIST report, KIST(1990).
4. Avci, A. K., Trimm, D. 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).
5. Asami, K., Li, X., Fujimoto, K., Koyama, Y., Sakurama, A., Komtani, N. and Yonezawa, Y., "CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over Ceria-supported Metal Catalysts," *Catal. Today*, **84**, 27-31(2003).
6. Akande, A. J., Idem, R. O. and Dalai, A. K., "Synthesis, Char-

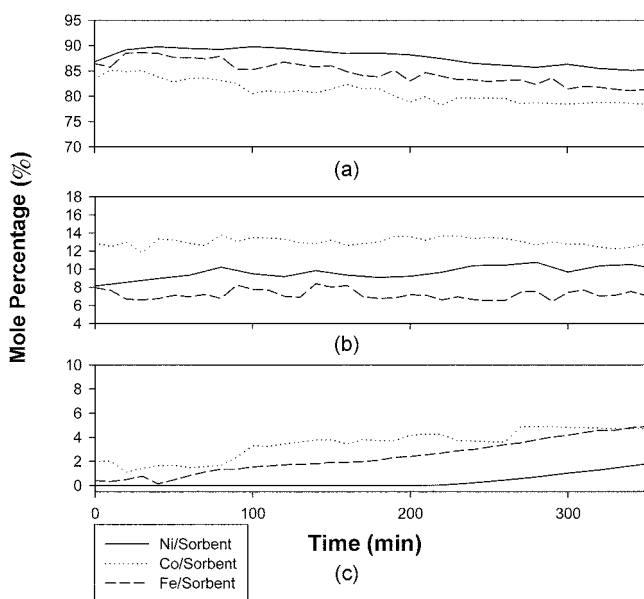


Fig. 10. Performance of methane steam reforming over 10 wt% Ni/sample 3 catalyst/sorbent: (a) H<sub>2</sub>, (b) CO, and (c) CO<sub>2</sub>.

- acterization and Performance Evaluation of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Reforming of Crude Ethanol for Hydrogen Production," *Appl. Catal.*, **287**(2), 159-175(2005).
7. Galvita, V. and Sundmacher, K., "Hydrogen Production from Methane by Steam Reforming in a Periodically Operated Two-layer Catalytic Reactor," *Appl. Catal.*, **289**(2), 121-127(2005).
8. Salvador, C., Lu, D., Anthony, E. J. and Abanades, J. C., "Enhancement of CaO for CO<sub>2</sub> Capture in an FBC Environment," *Chem. Eng. Journal*, **96**, 187-195(2003).
9. Dias, J. A. C. and Assaf, J. M., "Influence of Calcium Content in Ni/CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for CO<sub>2</sub>-Reforming of Methane," *Catal. Today*, **85**(1), 59-68(2003).
10. Lemonidou, A. A. and Vasalos, I. A., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over 5 wt% Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst," *Appl. Catal.*, **228**, 227-235(2002).
11. Quincoces, C. E., Dicundo, S., Alvarez, A. M. and Gonzalez, M. G., "Effect of Addition of CaO on Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Over CO<sub>2</sub> Reforming of Methane," *Materials Letter.*, **50**(1), 21-27(2001).
12. Salvador, C., Lu, D., Anthony, E. J. and Abanades, J. C., "Enhancement of CaO for CO<sub>2</sub> Capture in an FBC Environment," *Chem. Eng. Journal*, **96**, 187-195(2003).
13. Kimura, S., Adachi, M., Noda, R. and Horio, M., "Particle Design and Evaluation of dry CO<sub>2</sub> Recovery Sorbent with a Liquid Holding Capability," *Chem. Eng. Sci.*, **60**(14), 4061-4071(2005).