

합성가스 내의 CO₂ 분리를 위한 흡착 특성 연구

김 수현¹⁾, 서 민혜²⁾, 유 영돈³⁾, 김 형택⁴⁾, 최 익환⁵⁾

Adsorption characteristics for CO₂ separation in syngas

Suhyun Kim, Minhye Seo, Youngdon Yoo, Hyungtaek Kim, Ikhwan Choi

Key words : Carbon dioxide, Adsorption, Desorption, Syngas, NaX type zeolite adsorbent

Abstract : 석탄, 폐기물 등 다양한 시료의 가스화 반응을 통해서 발생하는 합성가스는 CO, H₂, CO₂가 주 성분으로 가스엔진, 가스터빈 등의 연료로 사용하여 발전하거나 합성반응을 통해 다양한 화학원료로의 전환이 가능하다. 합성가스를 가스엔진, 가스터빈, 연료전지 등의 연료로 사용하는 경우는 고효율 발전이 가능하여 기존 연소방식의 발전과 비교하여 단위 전력 생산량 당 CO₂의 배출량이 감소 되며, 여기에 CO₂ 분리공정을 적용하면 CO₂ 배출량 감소효과를 극대화 할 수 있다. 화석연료의 연소 및 가스화 반응을 통해서 발생하는 이산화탄소의 분리에 대한 많은 연구가 진행되고 있으나, 본 연구에서는 흡착방식을 이용한 합성가스 내의 이산화탄소 분리를 위하여 흡착제를 이용한 이산화탄소의 흡착, 탈착 성능 분석 연구를 수행하였다.

합성가스내의 이산화탄소를 분리하기 위한 흡착제로는 NaX 계열의 zeolite를 이용하였으며, 가스화 반응을 통해 발생한 합성가스를 흡착제에 통과시켜 이산화탄소의 선택적 흡착 여부를 확인하였다. 또한 TPD(Temperature Programmed Desorption)방법을 이용하여 흡착제의 이산화탄소 흡착 성능을 분석하였다.

subscrip

TPD : temperature programmed desorption

TCD : thermal conductivity detector

GC : gas chromatogram

1. 서 론

석탄이나 폐기물 등 다양한 시료는 가스화 반응을 통해 CO, H₂, CO₂가 주성분인 합성가스로 전환할 수 있다. 가스화 반응을 통해 발생한 합성가스는 가스엔진, 가스터빈, 연료전지 등에 발전을 위한 연료로 사용될 수 있고, 적절한 정제공정을 거친후 합성반응을 통해 화학원료의 제조 등 다양한 분야에 이용이 가능하다. 특히, 합성가스를 가스엔진, 가스터빈, 연료전지 등의 연료로 사용하여 발전하는 경우는 고효율 발전이 가능하여 기존 연소방식에서 스팀터빈을 사용한 발전과 비교하여 단위 전력 생산량 당 CO₂ 배출량을 줄일 수 있다. 합성가스를 발전설비의 연료로 이용하는 경우, 합성가스내의 CO, H₂를 이용하는 것이기 때문에, 발전설비 구동전에 합성가스 내에 포함된 CO₂ 분리공정을 적용하여 CO₂를 분리

한다면 단위전력 생산량 당 CO₂ 배출량 감소효과를 극대화 할 수 있다. 현재 화석연료의 연소 및 가스화 반응을 통해서 발생하는 연소가스 또는 합성가스 내의 CO₂ 분리를 위한 많은 연구가 진행되고 있으며, 본 연구에서는 CO₂ 분리를 위한 다양한 방법 중에서 흡착제를 이용하여 합성가스 내의 CO₂를 분리하는 방법을 기준으로 하였으며, 이를 위해 흡착제를 이용한 CO₂의 흡착, 탈착 성능 분석 연구를 수행하였다. 가스화 반응을 통해 발생한 합성가스 내의 CO₂를 분리하기 위한 흡착제로 NaX 계열의 zeolite 흡착제를 이용하였으며, 합성가스를 흡착제에 통과시켜 합성가스 성분 중 CO₂를 선택적으로 흡착하는지의 여부를 확인하였으며, 또한 TPD방법을 이용하여 흡착제의 CO₂ 흡착 성능 실험을 진행하였다.

-
- 1)-3) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
E-mail : shkim0605@iae.re.kr
Tel : (031)219-2678 Fax : (031)216-9125
 - 4) 아주대학교 에너지학과
E-mail : htkim@ajou.ac.kr
Tel : (031)219-2321 Fax : (031)219-2969
 - 5) 삼환이엔테크(주)
E-mail : ryujungil@hanmail.net
Tel : (032)832-0500 Fax : (032)832-0500

2. 실험 장치 및 방법

2.1 흡착제의 특성

본 연구에서는 CO, H₂, CO₂가 주성분인 합성가스 내의 CO₂를 분리하기 위하여 흡착제를 이용한 분리 방법을 고려했다. 흡착제의 XRD 분석결과 Fig. 1에 나타난 바와 같이 본 연구에서 사용한 흡착제는 NaX type zeolite 흡착제로서 물리적 특성 분석 결과는 Table 1에 정리하였다.

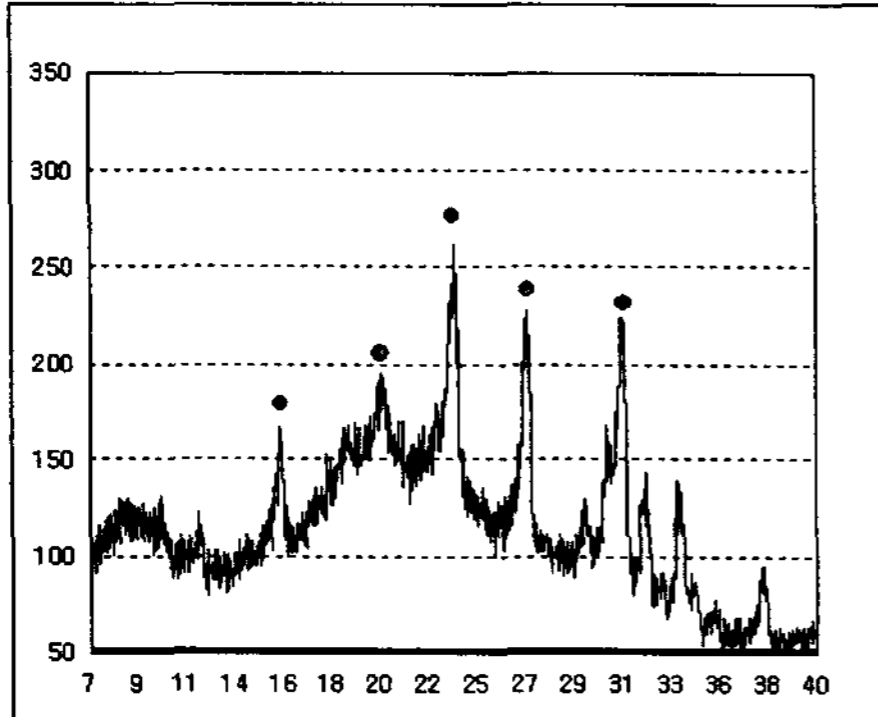


Fig. 1 XRD peak of the NaX type zeolite

Table 1 Physical properties of NaX type zeolite

Property	NaX type zeolite adsorbent	
Bulk density(kg/m ³)	609	
BET surface area(m ² /g)	418	
Average pore diameter(Å)	0.76	
Maximum pore volume(cm ³ /g)	0.16	
XRF analysis (wt.%)	Na ₂ O	19.15
	MgO	2.05
	Al ₂ O ₃	29.55
	SiO ₂	46.95
	K ₂ O	0.24
	CaO	0.77
	Fe ₂ O ₃	0.31
	CuO	0.17
Si/Al	1.59	

2.2 가스화 공정에서 발생한 합성가스를 이용한 CO₂ 흡착 실험 방법 및 장치

본 연구에서 사용한 NaX 계열 zeolite 흡착제의 CO₂ 흡착 성능을 파악하기 위하여 가스화 공정에서 발생한 합성가스를 이용한 흡착실험을 진행하였다. 합성가스 조성은 CO₂ 6.50%, H₂ 5.53%, N₂ 26.80%, CO 61.17%였으며, 합성가스 내의 CO₂ 흡착을 위해 직경 3mm인 구형 NaX type zeolite 흡착제를 사용하였다. 흡착제를 직

경 3.5cm, 길이 10cm 반응기 내에 충전한 후 합성가스를 통과시키면서 GC를 이용하여 흡착제를 통과한 후의 가스 조성을 분석하였다. 합성가스 유량은 0.5~2 L/min로 하였으며, 흡착제의 충전량은 약 50~70 g으로 하였다. 흡착제 충전부피에 대한 흡착제 통과 유량의 비를 나타내는 SV(Space Velocity)는 351, 703, 1807 1/h의 3가지 조건에서 실험하였다. 본 연구에서 대상으로 하고 있는 흡착제가 합성가스 내의 CO₂를 선택적으로 흡착하는지의 여부를 판단하기 위하여 흡착 후의 흡착제에 온도를 증가시켰을 경우 탈착되는 가스를 GC를 이용하여 분석하였다. 가스화 반응을 통해 발생하는 합성가스 내의 CO₂ 흡착 특성을 파악하기 위한 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다.

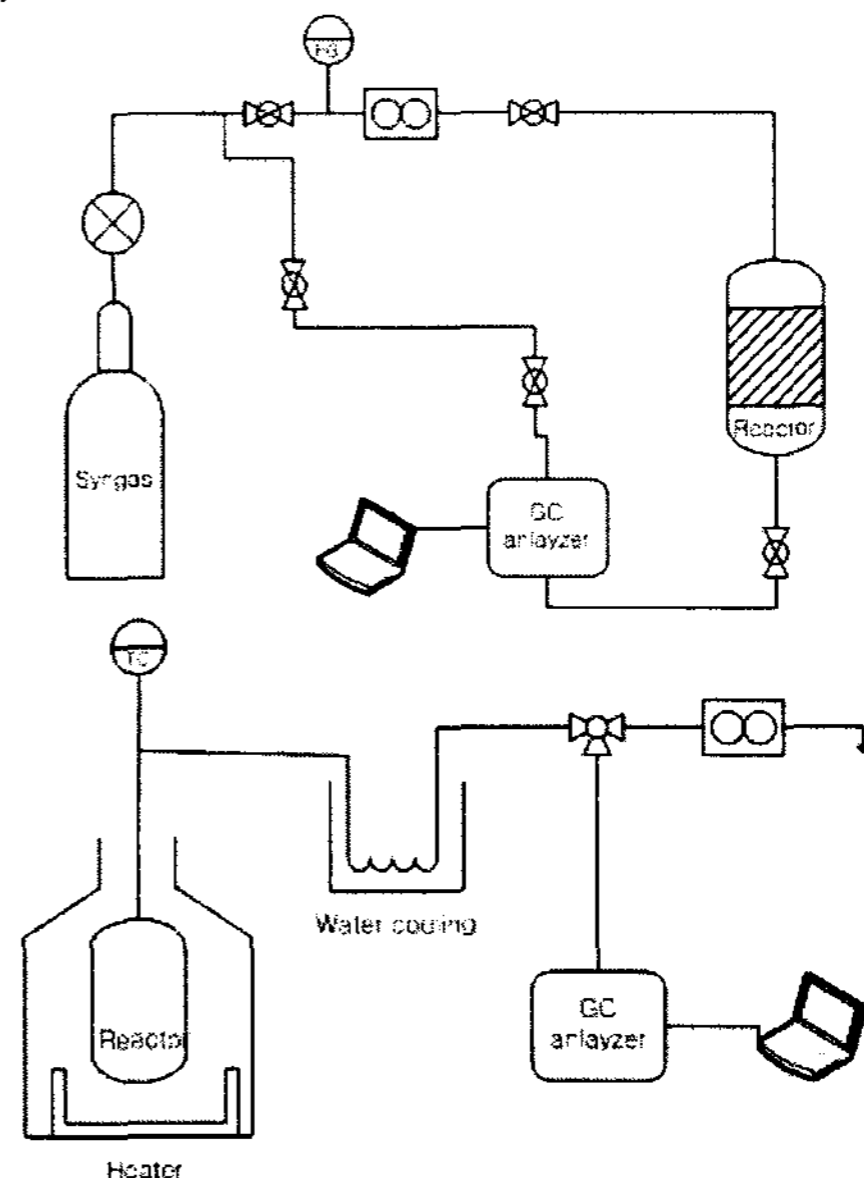


Fig. 2 Adsorption test apparatus with actual

2.3 TPD 방법을 이용한 CO₂ 흡착실험

TPD방법은 흡착제의 물리적인 흡착 및 화학적인 흡착 특성을 측정할 수 있는 방법으로, 평형상태에 도달할 때까지 충분히 가스를 흡착시키고 일정하게 온도를 높이면서 흡착제 표면으로부터 탈착되는 양을 계산하여 흡착량을 측정한다. 탈착되는 가스는 TCD를 사용하여 측정한다.

가스의 흡착 조건은 278 K, 100 kPa이고 흡착제는 직경 2 mm의 구형 NaX type zeolite 흡착제를 사용하였다. 흡착제를 일정 용기에 담고 흡착시키고자 하는 가스를 통과시켜 충분히 흡착시킨 다음 승온시키면서 탈착되는 양을 측정한다. 실험에는 CO₂ 농도 1%인 CO₂/He 혼합가스를 사용하였으며 초기에 He 가스를 10분 정도 흘려준 뒤에 CO₂/He 혼합가스를 흘려 흡착 시료내에 CO₂가 흡착될 수 있도록 하였다. 유입가스 유량은 시료내에 충분히 흡착될 수 있도록 흘려주며, 이후 용기 내에 남아있는 가스를 제거하기 위하여 He 가스로 충분히 purge한 뒤에 온도를 증가시키면서

탈착되는 가스를 TCD로 분석하여 CO₂ 흡착성능을 분석하였다. 본 연구에서는 사용한 2 mm 직경 NaX type zeolite 흡착제의 CO₂ 흡착 특성을 파악하기 위하여 다양한 조건의 탈착온도 및 탈착 시간에 대한 흡착성능 실험을 수행하였는데 탈착온도는 100, 150, 200, 250℃, 각 탈착온도에서의 유지시간은 10, 20, 30, 60분인 조건에 대하여 CO₂ 흡착 특성 실험을 수행하였다. 탈착온도 400℃에서는 온도 유지시간이 60분인 경우에 대해서만 실험을 수행하였다. 본 연구에서 수행한 TPD 측정방법의 조건을 Table 2에 요약하였다.

Table 2 TPD measurement condition

No.	Sample (g)	CO ₂ /He (ml/min)	He purging (ml/min, min)	Set point (°C)	Set point holding time (min)
1	0.1161	50	80, 45	100	10
2	0.1168	50	80, 45	100	20
3	0.1159	50	80, 45	100	30
4	0.1064	50	80, 45	100	60
5	0.1152	50	80, 45	150	10
6	0.1155	50	80, 45	150	20
7	0.1132	50	80, 45	150	30
8	0.1137	50	80, 45	150	60
9	0.1105	50	80, 45	200	10
10	0.1164	50	80, 45	200	20
11	0.1128	50	80, 45	200	30
12	0.1160	50	80, 45	200	60
13	0.1126	50	80, 45	250	10
14	0.1194	50	80, 45	250	20
15	0.1108	50	80, 45	250	30
16	0.1151	50	80, 45	250	60
17	0.1107	50	80, 80	400	60
18	0.1145	50	80, 80	400	60
19	0.1087	50	80, 45	400	60

3. 실험 결과

3.1 가스화 공정으로부터 발생한 합성가스를 이용한 CO₂ 흡착실험 결과

가스화 반응에 의해 발생한 합성가스를 이용하여 CO₂의 선택적 흡착성능을 파악하기 위한 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험에는 3 mm 직경의 구형 흡착제를 사용하였으며, 이 경우 흡착제 1g당 약 28 ml의 CO₂를 흡착하는 것으로 나타

났다. 흡착실험 전후의 시료에 대한 물리적인 성상 분석결과를 Table 3에 정리하였다. 또한 흡착제가 합성가스 내의 CO₂를 선택적으로 흡착하는지 여부를 확인하기 위하여 합성가스를 흡착시켰던 시료에 열을 가하면서 발생하는 가스를 포집하여 GC 분석을 수행하였으며 분석결과를 Table 4에 나타내었다.

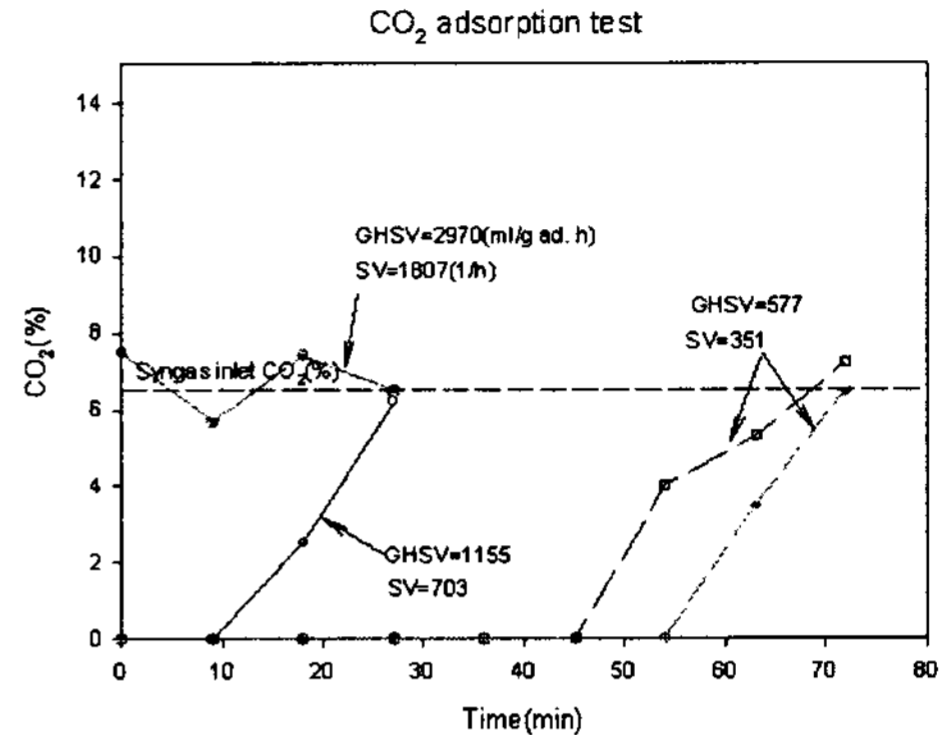


Fig. 3 Adsorption test results

Table 3 Physical properties of the sample before and after the CO₂ adsorption

Property	NaX type zeolites adsorbent samples	
	Before adsorption	After adsorption
BET surface area (m ² /g)	418	288
Average pore diameter(Å)	0.76	1.13
Maximum pore volume(cm ³ /g)	0.16	0.10

Table 4 Composition of desorbed gas of the adsorbent samples

Composition (vol. %)	1	2	3	Average
CO ₂	96.41	97.23	97.18	96.94
H ₂	2.03	1.32	1.33	1.56
CO	1.02	1.45	0.93	1.13
C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	0.54	-	0.57	0.37

3.2 TPD 방법을 이용한 CO₂ 흡착실험 결과

TPD 방식에 의한 CO₂ 흡착 성능 실험 결과를 Table 5와 Fig 4에 정리하였으며, Fig. 5에 한 조건에 대한 흡착 성능 분석 결과 그래프를

나타내었다. 본 연구에서 사용한 흡착제는 흡착된 CO₂가 270°C 이상이 되면 거의 100% 탈착이 되는 것을 알 수 있으며, 실험에 사용한 2 mm 직경 구형 흡착제의 경우 흡착제 1g당 최대 약 115 ml의 CO₂를 흡착할 수 있는 것으로 나타났다.

4. 결론

가스화 반응을 통해 발생한 합성가스 내의 CO₂를 분리하기 위한 흡착제로 NaX 계열의 zeolite 흡착제를 이용하여 CO₂ 흡착 성능 분석을 수행하였으며, 흡착성능 실험 결과 본 연구에서 대상으로 하는 흡착제가 CO, H₂, CO₂가 주성분인 합성가스 내의 CO₂를 선택적으로 흡착함을 확인할 수 있었으며, 실험에 사용된 3 mm 직경의 흡착제는 1 g당 약 28 ml의 CO₂를 흡착하는 것으로 나타났다. 또한 TPD방법을 이용하여 흡착제의 CO₂ 흡착 성능 실험을 진행하였는데, TPD 방법을 이용한 흡착성능 실험에는 직경 2 mm의 흡착제를 사용하였으며, 실험결과 흡착제 1 g당 최대 약 115 ml의 CO₂를 흡착하는 것으로 나타났으며, 탈착온도와 탈착온도에서의 유지시간 조건이 변함에 따라 흡착제 내에 흡착되었던 CO₂의 탈착정도가 어떻게 변화하는 지에 대한 성능 분석을 수행하였다. 실험 결과 탈착 온도가 높을수록, 탈착온도에서의 유지시간이 길수록 흡착되었던 CO₂의 탈착성능이 좋아지는 것을 알 수 있으며, 탈착온도 유지시간 60분의 경우 100°C에서는 최대 41%, 150°C에서는 최대 76.4%, 200°C에서는 86.1%가 탈착되는 것으로 나타났으며, 250°C인 경우에는 20분이상 유지시 흡착되었던 CO₂가 거의 전부 탈착 되는 것으로 나타났다.

후기

본 연구는 환경부 차세대 핵심 환경기술 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

Table 5 TPD results

No.	Sample (g)	CO ₂ /He (ml/min)	He purging (ml/min, min)	Set point (°C)	Set point holding time (min)	CO ₂ Des. (ml/g)
1	0.1161	50	80, 45	100	10	19.78
2	0.1168	50	80, 45	100	20	30.46
3	0.1159	50	80, 45	100	30	33.82
4	0.1064	50	80, 45	100	60	47.49
5	0.1152	50	80, 45	150	10	62.37
6	0.1155	50	80, 45	150	20	74.37
7	0.1132	50	80, 45	150	30	78.18
8	0.1137	50	80, 45	150	60	87.81
9	0.1105	50	80, 45	200	10	86.91
10	0.1164	50	80, 45	200	20	90.94
11	0.1128	50	80, 45	200	30	101.02
12	0.1160	50	80, 45	200	60	99.01
13	0.1126	50	80, 45	250	10	102.14
14	0.1194	50	80, 45	250	20	114.24
15	0.1108	50	80, 45	250	30	115.75
16	0.1151	50	80, 45	250	60	120.51
17	0.1107	50	80, 80	400	60	112.3
18	0.1145	50	80, 80	400	60	116.3
19	0.1087	50	80, 45	400	60	116.5

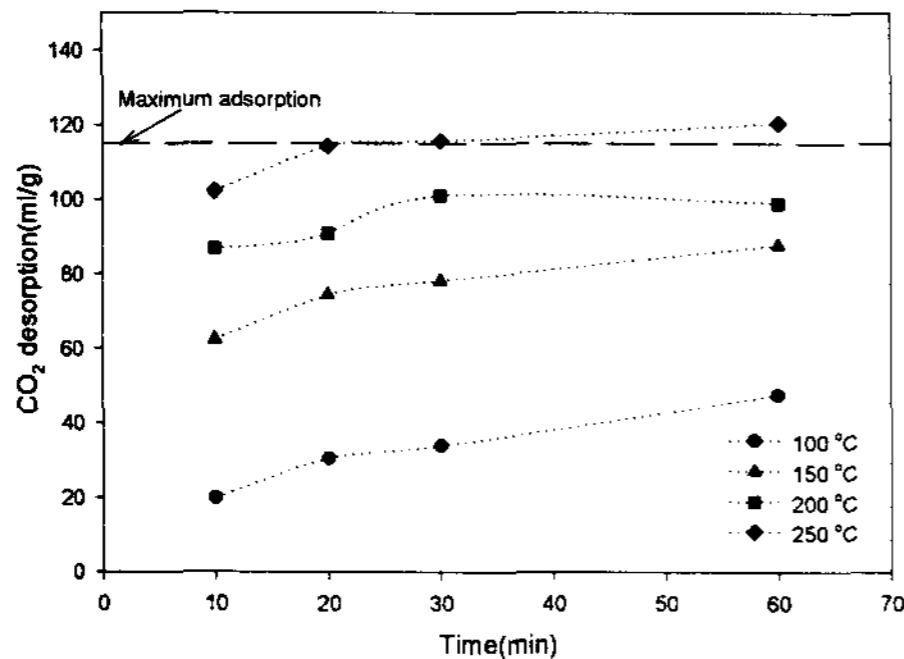


Fig. 4 TPD results

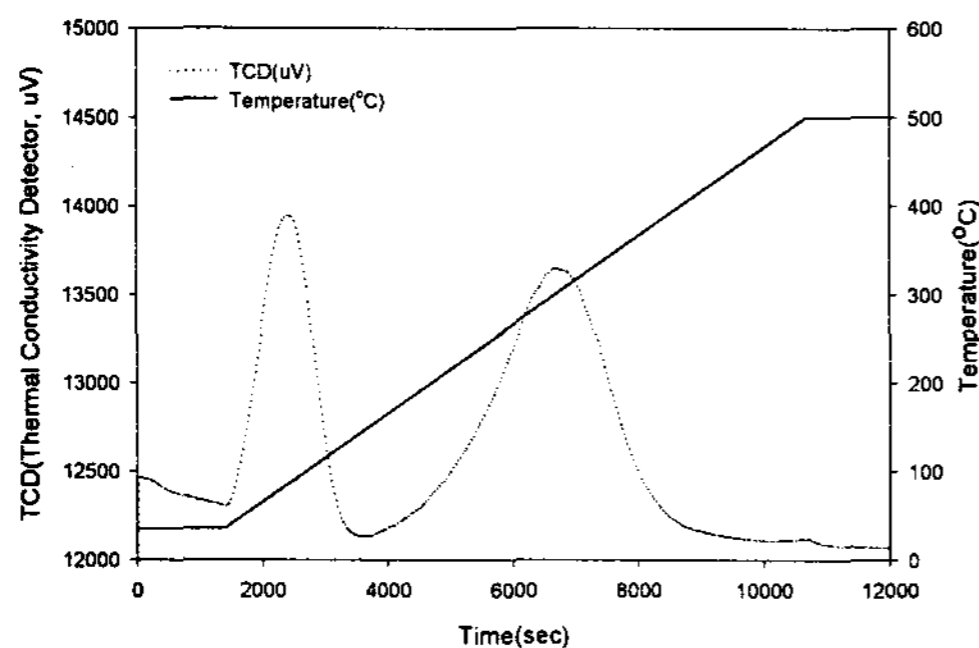


Fig. 5 TPD measurement result

References

- [1] A. Macario, A. Katovic, G. Giordano, F. Iucolano, D. Caputo. Synthesis of mesoporous materials for carbon dioxide sequestration, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol 81(2005), 139-147
- [2] D.F. Plant, G. Maurin, I. Deroche et al., Investigation of CO₂ adsorption in Faujasite systems : Grand Canonical Monte Carlo and molecular dynamics, simulations based on a new derived Na⁺-CO₂ force field, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol 99(2007) 70-78
- [3] Krista S. Walton, Morgan B. Abney, M. Douglas LeVan, CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange, *Microporous and Mesoporous, Materials* vol 91(2006) 78-84