

CaO의 이산화탄소 흡착 특성

김길수, 김부웅*, 이태종
경북대학교 화학공학과
*부산대학교 화학공학과

Adsorption Characteristics of CaO for CO₂

Gil-Soo Kim, Bu-Ung Kim*, Tae-Jong Lee
Dept. of Chem. Eng. Kyungpook National University
* Dept. of Chem. Eng. Pusan National University

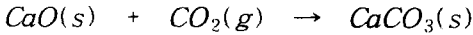
1. 서론

최근에는 이산화탄소 제거 방법으로 여러 가지 수증기개질 공정과 이산화탄소 제거 공정을 하나의 공정으로 통합하는 hybrid 시스템에 대한 연구가 시도되고 있다[1,2]. 이런 시스템 중 메탄 수증기 개질 공정과 이산화탄소 제거 공정을 통합한 공정이 있다. 메탄 수증기 개질 공정은 메탄과 수증기를 반응시켜 수소를 생산하는 고온(400~900 °C)·고압(10~30 bar)의 촉매반응 공정이다[3,4]. 이 때 고온의 이산화탄소도 함께 생성되므로 제거해야 한다. 두 공정을 통합하므로 이산화탄소 제거를 위한 에너지를 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 이산화탄소 흡착 시 많은 열이 방출된다면 이 열을 메탄 수증기 개질 반응에 필요한 에너지로 사용할 수 있으므로 에너지를 절약할 수 있는 경제적인 공정이 된다. 그러므로 이 공정에서는 고온에서 많은 이산화탄소를 흡착하면서, 흡착 시 많은 열을 방출하는 흡착제가 필요하다.

산화칼슘은 고온에서 이산화탄소와 쉽게 반응을 하며, 반응열이 74.9 kJ/mol(CO₂)로서 많은 열을 방출하므로 흡착제로 적절하다고 판단된다. 고정층에서 이 시스템을 사용하기 위해서 흡착제는 메탄 수증기 개질 반응에 사용되는 촉매에 대응하는 크기와 기계적 물성이 요구된다. 그러므로 본 논문에서는 고압 성형 후 소성하는 방법으로 제조된 흡착제를 이용하였다[5]. 회분식 흡착장치에서 실험을 실시하여 실험 결과로부터 반응속도상수와 반응차수를 구하였다. 또한 온도에 따른 반응속도상수의 관계식인 Arrhenius 식을 이용하여 활성화 에너지를 구하였고, Thiele 계수를 이용하여 흡착반응 시 기공확산 저항의 영향을 살펴보았다.

2. 이론

흡분반응기에서 반응차수(n)와 반응속도상수(k)는 농도를 시간에 따라 측정하여 미분법 혹은 적분법을 이용하여 구한다. 미분법은 시간에 따른 농도 자료를 수치적으로 미분하여 구하며 적분법은 반응속도식을 특별한 형태로 가정하여 적절한 적분과 수학적 조작을 한 후 도식한다. 만약 가정한 형태가 옳다면 농도와 시간의 자료는 직선이 된다[6].



위 반응식에서 산화칼슘과 탄산칼슘이 고체상태이므로 반응속도식은 다음과 같다.

$$-\frac{1}{V_p} \frac{dN_{\text{CO}_2}}{dt} = k C_{\text{CO}_2}^n \quad (1)$$

식(1)을 미분법으로 계산하기 위하여 양변에 자연로그를 취하고 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\ln\left(-\frac{dN_{\text{CO}_2}}{dt}\right) = n \ln(C_{\text{CO}_2}) + \ln k - \ln\left(\frac{1}{V_p}\right) \quad (2)$$

$\ln\left(-\frac{dN_{\text{CO}_2}}{dt}\right)$ 을 $\ln(C_{\text{CO}_2})$ 에 대하여 함수로 도식한 그림에서 기울기가 반응차수이며 절편으로부터 반응속도상수를 구할 수 있다.

Arrhenius 식으로부터 반응속도상수와 온도 관계는 다음과 같다.

$$k = k_0 e^{(E/RT)} \quad (3)$$

식(3)의 양변에 자연로그를 취하면 다음과 같다.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

식(4)의 $\ln k$ 를 $1/T$ 에 대하여 함수로 도식한 그림에서 기울기로 활성화 에너지를 구할 수 있다.

3. 실험방법

흡착용기를 분해하여 시료가 들어가는 내부와 O-ring의 접촉부분을 에탄올로 깨끗이 세척하고 건조한 후, 용기에 제조된 산화칼슘 흡착제 3 g을 넣고 용기를 조립한다. 이 때 흡착용기는 주위와의 단열을 위해 세라믹울로 감싼다. 흡착용기와 저장용기 내에 남아 있는 공기는 진공 펌프를 이용하여 제거하고 온도 조절기를 이용해 흡착용기의 온도를 설정온도까지 올린다. 흡착용기의 온도가 설정온도에서 일정하게 유지되면 저장용기에 일정 압력까지 이산화탄소를 주입한다. 저장용기의 온도와 압력이 평형을 유지하면 다음 단계로 밸브 V2와 V3를 통해 일정량의 이산화탄소를 흡착용기에 이동시킨다. 이산화탄소가 흡착용기에 공급되면서 흡착이 일어나기 시작하면, 일정 온도에서 흡착용기의 시간에 따른 이산화탄소의 압력 변화를 측정하여 산화칼슘에 의한 이산화탄소의 흡착량을 계산하였다. 이와 같은 과정을 다른 온도에서도 반복하였다.

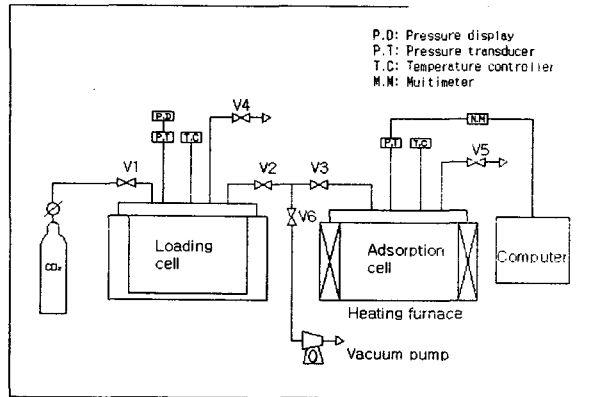


Fig. 1. Experimental apparatus of batch-type adsorption.

결과 및 토의

Fig. 2은 673.15, 773.15, 873.15, 973.15 K에서 산화칼슘에 대한 이산화탄소의 흡착을 각각의 온도에서 시간에 따른 흡착 전환율로 나타낸 것이다. 전환율은 온도가 증가할수록 급격히 증가한다. 이것은 온도가 높아짐에 따라 흡착 반응속도가 증가할 뿐만 아니라 흡착제의 열팽창에 의한 표면적이 증가하기 때문이다[7]. 흡착은 초기 몇 분 내에 전체 전환율의 대부분을 차지하며 빠르게 증가하는 부분과 완만하게 증가하는 두 단계로 나누어진다. 이것은 TGA에서 실험한 문헌과 비슷한 형태이다. 첫 번째 단계는 표면 반응이 전체 반응속도를 지배하는 부분이며, 두 번째 단계는 고체 내의 확산이 지배하는 부분이라고 보고되고 있다[8,9]. 773.15, 873.15, 973.15 K에서는 전환율의 변화 형태가 비슷한 반면, 673.15 K에서는 초기의 빠른 흡착 후에 두 번째 단계에서도 전환율이 다른 온도에 비하여 급격하게 변화한다. 최대 전환율은 973.15 K에서 80 %에 근접함을 보여 준다.

산화칼슘에 이산화탄소의 흡착이 탄산칼슘의 생성 반응임을 고려할 때, 온도 증가에 따라 전환율이 증가하는 것으로 보아 이 흡착은 화학흡착이라고 판단된다.

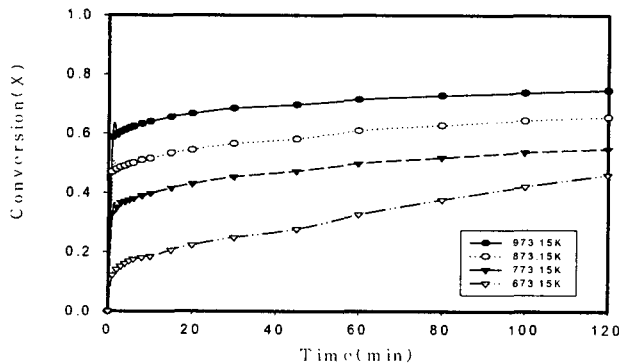
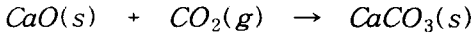


Fig. 2. Conversion of calcium oxide when carbonated at 673.15, 773.15, 873.15 and 973.15 K.



위 흡착반응에서 초기 흡착특성을 살펴보기 위하여 각 온도에서 흡착반응 시작 후 2분 까지를 10초 간격으로 측정하였다. 이 결과를 식(2)의 $\ln\left(-\frac{dN_{\text{CO}_2}}{dt}\right)$ 를 $\ln(C_{\text{CO}_2})$ 에 대하여 도시하면 Fig. 3이 된다. 673.15, 773.15, 873.15, 973.15 K에서 직선의 기울기는 약 1이므로, 반응 차수는 이산화탄소의 농도에 대하여 1차 반응이라고 판단된다.

활성화 에너지를 구하기 위하여 식(4)이용하여 $\ln k$ 를 $1/T$ 에 대하여 도시하면 Fig. 4이 되며 그래프의 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다. 이 그래프로부터 활성화 에너지는 45.3 kJ/mol로 계산되었다. 이것은 문헌치[17] 78 kJ/mol보다는 작다. 이 차이는 시료 차이 즉, 본 논문에서 사용된 흡착제는 문헌에서 사용된 시료보다 크며 문헌에서는 TGA장치를 이용한 반면 본 실험에서는 압력을 측정하는 회분식 실험 장치를 이용했기 때문이라고 판단된다.

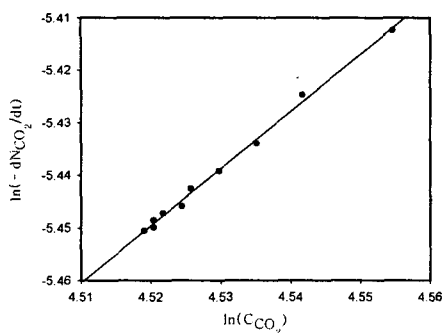
기체가 고체에 화학흡착 될 때 기체는 표면에서만 화학흡착 될 뿐만 아니라 흡착제 내부에서도 화학흡착이 일어난다. 내부에서 화학흡착이 일어나기 위하여 기체가 bulk 유체에서 흡착제 내부로 이동되어야 하며 이것은 확산에 의해 일어난다. 이러한 확산의 원동력은 농도구배이므로 bulk 내에서의 농도와 흡착제 내의 농도가 다르며, 표면에서의 흡착 속도와 내부 확산의 저항을 받는 실제 속도는 다르게 나타난다. 본 연구에서의 Thiele 계수를 이용하여 확산 저항을 추산하였다.

$$mL = L\sqrt{\frac{k}{D}} \quad (5)$$

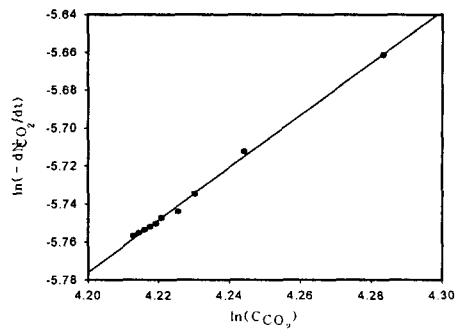
식(5)의 mL은 단일 기공에서의 Thiele 계수이다. 이것은 여러 가지 형태를 가진 다공성 입자들에 대하여 적용할 때 확대되어야 한다. 본 연구에서 L은 흡착제 두께의 반이며, 분자 확산계수 D는 다공성 고체 내에서는 유체가 확산 과정에서 고려되어야 하는 굴곡도 등이 포함되어 있는 유효 확산계수 D_e 로 치환된다. 유효 확산계수는 Mess[29] 등이 산화칼슘과 이산화탄소의 반응실험에서 측정된 실험식인 식(6)을 사용하였다. 그리고 반응속도 상수는 본 연구에서 구한 값을 이용하였다.

$$D_e = 0.65[\text{cm}^2/\text{s}]\exp(-56.9[\text{kcal}/\text{gmol}]/RT) \quad (6)$$

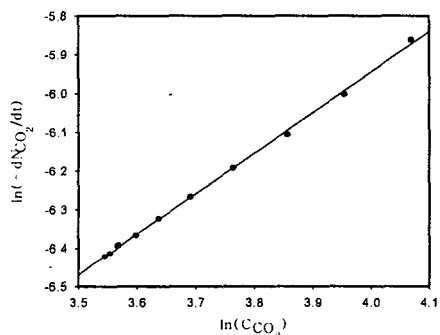
Thiele 계수의 계산 결과 927.15 K에서는 약 4이며 온도가 내려감에 따라 급격히 증가하여 673.15 K에서는 약 830이다. Thiele 계수가 4보다 크기 때문에 내부 확산 저항이 크며 이것은 흡착제의 크기가 약 4 mm로 크기 때문에 내부로 확산되기가 어렵다는 것을 의미한다. 그리고 온도가 증가하면서 내부 확산 저항이 감소하는데, 이것은 온도가 증가하면서 흡착제 자체의 열팽창에 의해 기공이 커지기 때문에 내부 확산이 저온에서보다 잘 되기 때문이라고 판단된다.



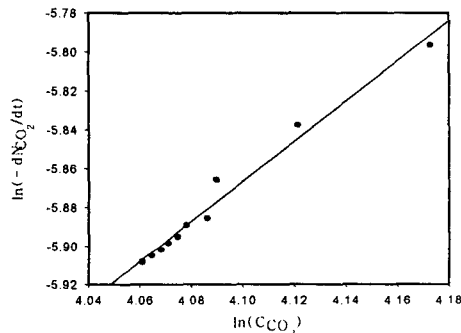
(A)



(B)



(A)



(B)

Fig. 3. $\ln(-dN_{CO_2}/dt)$ vs. time for carbonation of CaO
 (A) 673.15 K, (B) 773.15 K, (C) 873.15 K, (D) 973.15 K

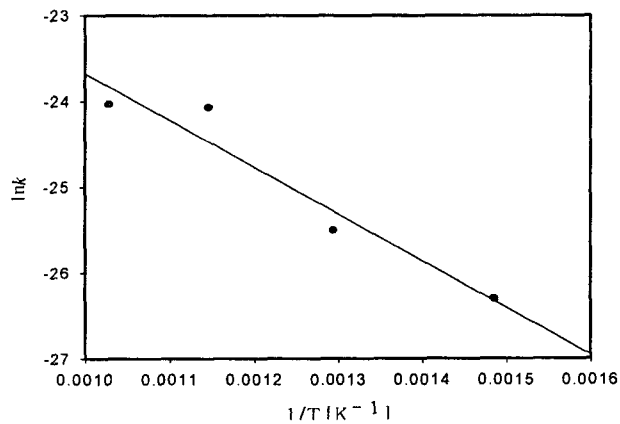


Fig. 4. Reaction rate constant k vs. $1/T$ for the carbonation of CaO in the temperature range at 673.15, 773.15, 873.15 and 973.15 K.

결 론

담양 지방의 석회석을 2829 kg/cm^2 로 압축성형 후 소성하는 방법으로 산화칼슘 흡착제를 제조하였다. 이것은 고온에서 이산화탄소 흡착제로 적합하며 그 흡착 특성은 다음과 같다.

- 1) 산화칼슘과 이산화탄소의 흡착은 화학흡착으로 이산화탄소 농도에 대하여 1차 반응이다.
- 2) 927.15 K에서 최대 전환율은 약 80 %이며 활성화 에너지는 45.3 kJ/mol이다.
- 3) Thiele 계수는 3.79(927.15 K), 19.5(827.15 K), 79.4(727.15 K), 830(673.15 K)이다. 이 결과는 기공 확산 저항이 크며 온도가 내려가면서 저항이 더 커짐을 보여준다.

참고문헌

1. S. Lin, Y. Suzuki, H. Hatano, M. Oya, M. Harada; "Innovative Hydrogen Production by Reaction Integrated Novel Gasification Process(HyPr-RING)", presented at the 3rd Int. Conf. on Coal Utilization Technologies, Nov., 1-2, Tokyo(1999).
2. H. J. Ziock, K. S. Lachner, D. P. Harrison; "Anaerobic Hydrogen Production, Precure to Zero Emission Coal", Los Alamos National Laboratory, LA-UR-00-1850.
3. D. H. Kim, T. J. Lee; "Kinetic of Methane Steam Reforming", Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers, 29, 4, 396-406(1991).
4. K. D. Ko, J. K. Lee, D. K. Park, S. H. Shin; "Kinetics of Steam Reforming over A Ni/Alumina Catalyst", Korean Journal of the Chemical Engineers, 12, 4, 478-480(1995).
5. K. S. Kim, I. H. Baek, B. U. Kim, T. J. Lee; "CaO Manufacture for CO₂ Adsorption at a High Temperature", Journal of Korean Institute of Gas, 5, 4, 27-32(2001).
6. H. S. Fogler; "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice-Hall Inc., 2nd. ed. 62-63, 191-205(1992)
7. A. J. Dedman, A. J. Owen; "Calcium Cyanamide Synthesis part 4.-The Reaction $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ ", Transactions of The Paraday Society, 58, 2027-2035(1962).
8. R. Barker; "The Reactivity of Calcium Oxide Towards Carbon Dioxide and Its Use for Energy Storage", Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 24, 221-227(1974).
9. K. Kyaw, M. Hasatani, H. Matsuda, M. Hasanobu; "Study of Carbonation Reactions of Ca-Mg Oxides for High Temperature Energy Storage and Heat Transformation", Journal of Chemical Engineering of Japan, 29, 1, 112-118(1996).
10. A. J. Dedman, A. J. Owen; "Calcium Cyanamide Synthesis part 4.-The Reaction $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ ", Transactions of The Paraday Society, 58, 2027-2035(1962).