

고온에서의 이산화탄소 흡착을 위한 흡착제 CaO 제조

김길수·백일현*·김부웅**·†이태종

경북대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소

**부산대학교 화학공학과

(2001년 10월 2일 접수, 2001년 10월 31일 채택)

CaO Manufacture for CO₂ Adsorption at a High Temperature

Gil-Soo Kim · Il-Hyun Baek* · Bu-Ung Kim** and Tae-Jong Lee

Dept. of Chem. Eng. Kyungpook National University

**Korea Institute of Energy Research*

***Dept. of Chem. Eng. Pusan National University*

(Received 2 October 2001 ; Accepted 31 October 2001)

요 약

온실효과의 주요 원인 물질인 이산화탄소를 고온·고압에서 제거하기 위한 CaO 흡착제를 제조하였다. 흡착제는 석회석을 고압성형과 소성을 이용하여 제조하여 그 물성을 조사하고 회분식 흡착용기에서 흡착실험을 수행하였다. 세공면적은 성형압력으로 결정되며 세공분포는 이분산 형태를 갖는다. CaO의 CO₂ 흡착은 화학흡착이며 최대전환율은 700℃에서 80%에 근접한다.

Abstract -It is desired that carbon dioxide causing a greenhouse effect be removed at a high temperature and high pressure in a steam reforming reaction. In this research, a pellet form of adsorbent CaO is employed to capture CO₂. The adsorbent was manufactured using a high pressure molding on powdered CaCO₃ followed by calcination. Then its properties were analyzed and the adsorption experiments were carried out in a batch adsorption chamber. The pore area was found to be dependent on a molding pressure and the pore distribution showed two peaks. It is examined that CO₂ binds to CaO by means of chemisorption and its maximum conversion is nearly 80% at 700°C.

Key words : CaO adsorbent, high temperature adsorption, carbon dioxide, calcium carbonate

1. 서 론

산업혁명 후, 지구 기온은 계속 상승하고 있

다. 여기에는 여러 가지 원인이 있다. 이 중 큰 원인의 한가지는 인구 급증으로 산업 활동이 활발해짐에 따라 일산화탄소, 메탄, 이산화

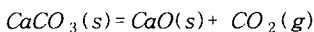
탄소 등의 대기 중 농도가 증가하여 지구 기온을 올리고 있다. 지구온난화는 지구에 도달하는 태양에너지 중 지면으로부터 반사되는 적외선을 온실효과 가스가 흡수하여 대기에 방사함으로써 대기의 기온을 상승시킨다. 이러한 온실효과 기체에는 이산화탄소, 메탄, 수증기, 아산화질소, 프레온 등이 있다. 90년도 IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)의 보고서에 따르면 대기 중 수증기를 제외한 온실 기체 성분의 대기 복사 강제력의 비율은 이산화탄소 55%, CFC(11,12) 17%, 기타 CFC 7%, 메탄 15%, N₂O 6%로 발표되고 있다.

온실효과가스 중에서 이산화탄소는 다른 가스에 비하여 농도가 대단히 높고 영향 또한 크다. 그리고 현재의 생활기반인 화석연료의 대량 사용 추세로 볼 때 영향이 더욱 크질 것이다. 이러한 이산화탄소의 감축을 위한 연구는 그 발생원에서 효율적인 분리, 회수, 처리, 재이용에 관한 것으로부터 발생을 억제하는 새로운 프로세스에 관한 것까지 폭 넓게 행하여지고 있는 중이다[1].

이들과 관련 된 연구 중의 하나가 수증기 개질 공정과 이산화탄소 제거 공정이 한 반응기 내에서 진행되는 hybrid system이다[2,3]. 이 system에서는 두 공정이 동시에 일어나기 때문에 이산화탄소 제거도 고온 고압에서 이루어져야 한다. 이에 부응하여 본 연구에서는 고온 고압에서 일정 강도와 일정 크기를 가지면서 이산화탄소를 효과적으로 제거 할 수 있는 CaO 흡착제를 제조하였고, 회분식 흡착 장치를 이용해 이 흡착제에 대한 이산화탄소의 시간에 따른 흡착 전환율을 구하였다.

2. 이 론

액상과 기상이 평형 일 때, Gibbs 자유에너지에 차이가 없다는 사실로부터 온도에 따른 증기압을 계산할 수 있는 Clausius-Clapeyron 식이 유도된다. 이 식을 화학반응에 적용하여 표준상태에서의 생성 엔탈피와 생성 엔트로피로부터 P vs 1/T 관계를 이론적으로 추정할 수 있다. 이것을 근거로 T, P 변화에 따른 흡·탈착 경향을 추정할 수 있다.



CaCO₃(s)를 I 상, CaO(s) + CO₂(g)를 II 상으로 둔다면 평형에서 Gibbs 자유에너지 차이가 없다는 사실로부터 다음 관계가 성립한다.

$$dG^I = dG^{II} \quad (1)$$

G에 관한 기본적인 관계식

$$dG = V dP - S dT \quad (2)$$

이다. 식(2)을 식 (1)의 dG^I 와 dG^{II}에 대입하면 다음 식을 얻는다.

$$V^I dP - S^I dT = V^{II} dP - S^{II} dT \quad (3)$$

다시 정리하면

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^I - S^{II}}{V^I - V^{II}} = \frac{\Delta S^{II}}{\Delta V^{II}} \quad (4)$$

그리고

$$G^I = G^{II} \quad \text{에서} \quad (5)$$

Gibbs 자유에너지 정의에 의하여

$$G = H - TS \quad (6)$$

식(6)을 식 (5)에 G^I와 G^{II}에 대입하면 식 (7)을 얻는다.

$$H^I - TS^I = H^{II} - TS^{II}$$

다시 정리하면

$$S^I - S^{II} = \frac{H^I - H^{II}}{T}$$

$$\Delta S^{II} = \frac{\Delta H^{II}}{T} \quad (7)$$

식 (7)을 식 (4)에 대입하면

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{II}}{T \Delta V^{II}} \quad (8)$$

낮은 압력 하에 기체는 이상기체로 간주하고 고체의 몰부피는 기체의 몰부피에 비하여 무시할 만하다고 가정하면

$$P = P^{CO_2}$$

$$\Delta V^{II} = V^I = \frac{RT}{P^{CO_2}} \quad (9)$$

식 (9)를 식 (8)에 대입하면

$$\frac{dP^{CO_2}}{dT} = \frac{\Delta H^{II}}{R T^2 / P^{CO_2}}$$

또는

$$\frac{dP^{CO_2}/P^{CO_2}}{dT/T^2} = \frac{\Delta H^{II}}{R}$$

위의 식을 적분하여 다음 식을 얻는다.

$$\ln P^{CO_2} = -\frac{\Delta H^{II}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^{II}}{R} \quad (10)$$

ΔH^{II} 가 ΔS^{II} 가 일정하다고 가정하고 문헌 값 ΔH^{II} : 42700 cal/mol, ΔS^{II} : 39.5 cal/mol을 식(10)에 넣어 Fig.1을 얻었다[4].

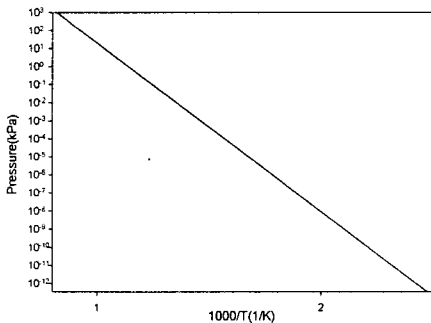


Fig. 1. The equilibrium dissociation line of $CaCO_3$.

Fig.1을 살펴보면 그래프의 직선은 $CaCO_3$ 와 ($CaO+CO_2$)의 평형 상태에서의 온도와 압력의 관계를 나타내며 선의 오른쪽 영역은 CaO 와

CO_2 가 반응하여 $CaCO_3$ 가 됨을 나타낸다. 선의 왼쪽 영역에서는 $CaCO_3$ 가 분해되어 CaO 와 CO_2 가 생성된다. 상압에서 분해온도는 약 808°C이며 흡착실험 영역인 700°C에서 평형 압력은 11 kPa임을 알 수 있다. 온도가 내려감에 따라 압력이 급격히 감소하여 400°C에서의 평형 압력은 0.6×10^{-4} kPa이 된다. 회분 실험에서는 일정 온도에서 CO_2 의 압력이 평형압력보다 높게 유지되도록 조절하였다.

3. 실험

Hybrid system에서 수증기 개질 반응을 고려할 경우, 높은 활성도와 함께 일정한 강도를 가지는 펠릿이나 비드형태의 CaO 알갱이를 제조해야 한다. 이러한 제조 방법으로는 펠릿화 (pelletizing), 압출(extrusion), 입자제조 (granules)을 통해 알갱이를 제조하여 소성하는 공정이 이용된다[5]. 여기서는 분말 형태의 $CaCO_3$ 를 고압으로 압축 성형한 후, 소성하는 방법을 이용하였다. 실험에서 (주)백광소재에서 구매한 석회석을 볼밀을 이용하여 분쇄한 것으로 200 mesh를 통과한 분말을 전구체로 사용하였다. 석회석의 소성 후, 성분 분석자료[(주)백광]는 표 1과 같다.

Table 1. Composition[%] of the calcined lime.

CaO	MgO	SiO ₂	etc.
95.37	1.7	0.43	2.5

3g의 분말형태의 $CaCO_3$ 를 성형 틀에 넣고 최대 하중 20 톤을 줄 수 있는 유압 프레스를 이용하여 설정압력까지 가압한다. 미세입자 간에 공기가 존재하기 때문에 가압하더라도 성형된 펠릿은 잘 부스러지고 모서리 부분이 가루로 떨어져 나가므로 가압·분쇄하는 과정을 반복한 후, 디스크 모양의 시료를 일정 크기로 다시 분쇄하였다. 이것을 소성로에서 분당 3°C로 승온 후, 1000°C에서 30분 간 소성하고 서서히 냉각시켰다. 2829 kg/cm² 성형압력에 따른 세공면적을 구하였으며 흡착 특성으로 회분식 반응기에서 전환율을 조사하였다.

세공분포와 세공면적은 porosimeter (Micrometrics,

porosizer 9320)를 사용하여 구하였다. 전환율은 Fig.2와 같은 회분식 고온 흡착장치를 이용하여 구하였다. 흡착장치는 저장용기와 흡착용기로 구성되어 있다. 저장용기와 흡착용기의 재질은 스텐레스 스틸 316이며 체적은 각각 600 cm³과 486 cm³이다. 저장용기와 흡착용기에는 압력변환기(Druck, PTX-621)와 한영전자의 K-타입 열전대를 사용한 온도 조절기(DX4)를 설치하여 온도와 압력의 변화를 측정하였다.

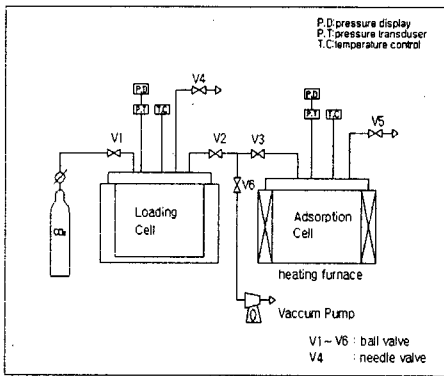


Fig. 2. Batch-type adsorption experimental apparatus.

실험 방법은 흡착 용기에 제조된 CaO 흡착제 3g을 넣고 용기를 조립한다. 흡착용기와 저장용기 내에 있는 공기는 진공 펌프를 이용하여 제거하였다. 온도 조절기를 이용해 흡착용기의 온도를 설정온도까지 올린다. 흡착용기의 온도가 설정온도에서 일정하게 유지되면 저장용기에 일정 압력의 CO₂를 주입한다. 다음 단계로는 밸브 V2와 V3를 통해 일정량의 CO₂를 흡착용기에 이동시킨다. CO₂가 흡착 용기에 공급되면서 흡착이 일어나기 시작한다. 일정 온도에서 흡착 용기의 시간에 따른 CO₂의 압력 변화를 측정하여 CaO에 의한 CO₂의 흡착량을 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig.3은 압력 변화에 따라 CaO 흡착제 시료들의 세공구조 변화를 porosimeter로 분석하여 나타낸 그림이다. 상당량의 대기공이 생성됨을 알 수 있다. 흡착제의 세공분포는 2000Å와 20000Å 부근에서 이분산 형태를 나타내고 있다. 압력을 707 kgf/cm²에서 2829 kgf/cm²까지

변화를 주었을 때, 2000Å 부근의 세공의 분포는 변화가 거의 없는 반면에 20000Å 부근에서 압력에 따라 분포가 감소하는 경향을 보이고 있다. 20000Å 부근의 세공은 성형압이 증가하면 감소하는 것으로 보아 입자와 입자 사이의 공간이 압력 증가로 감소하기 때문이라고 생각된다. 성형압력 변화에 따른 전체 기공 면적을 Fig.4에 나타내었다. 1414 kgf/cm² 이하의 압력과 2405 kgf/cm² 이상의 압력에서는 세공면적이 일정한 값을 가짐을 보여준다. 그리고 Fig.4의 결과로부터 성형압력을 달리함으로써 CaO의 표면적을 변화시킬 수 있음을 보여주고 있다.

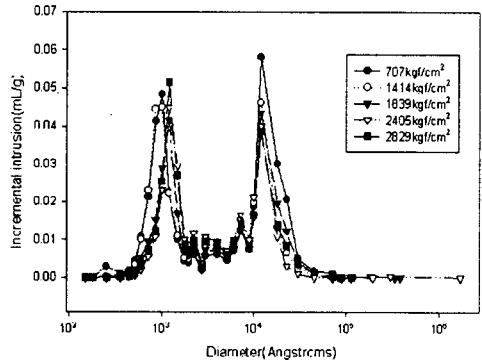


Fig. 3. Results of Porosimeter at molding pressures 707, 1414, 1839, 2405, 2829 kgf/cm² of CaO powder.

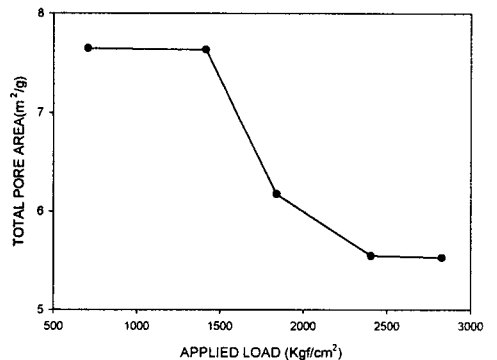


Fig. 4. Comparison of total pore area at each molding pressure.

흡착량은 저장용기와 흡착용기에서의 양론

관계를 이용하여 구하였다. 흡착 전, 흡착 후를 각각 1, 2로 두면 측정 온도와 압력을 변수로 하는 물질 수지식은 식(11)과 같다. 등호의 좌변 항은 저장용기에서의 CO₂의 몰수이며 등호의 우변 3항은 각각 CO₂ 이동 이후의 저장용기에서의 CO₂ 몰수, 흡착 후 흡착용기에 남아 있는 CO₂ 몰수 및 흡착된 몰수이다.

$$\left| \frac{P_1 V_1}{Z_1 R T_1} \right|_1 = \left| \frac{P_1 V_1}{Z_1 R T_1} \right|_2 + \left| \frac{P_a V_a}{Z_a R T_a} \right|_2 + |n|_2 \quad (11)$$

식(11)에서 압축인자 Z는 다음과 같은 virial 상태방정식을 이용하여 구하였다[6].

$$Z = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r} + \omega B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

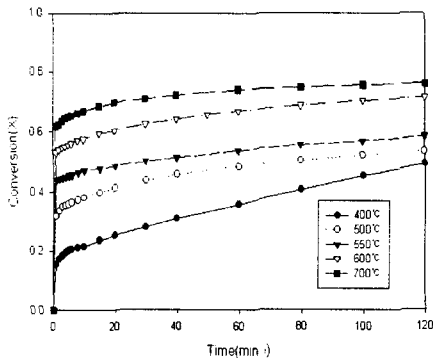


Fig. 5. Conversion of calcium oxide when carbonated at 400-700 °C.

전환율은 식(12)로 구하였다.

$$X = \frac{\text{반응한 CaO 몰수}}{\text{공급한 CaO 몰수}} = \frac{n_r}{n_f} \quad (12)$$

Fig.5는 400~700°C에서 CaO에 대한 CO₂ 흡착을 일정 온도에서 시간에 따른 흡착 전환

율을 나타낸 것이다. 전환율은 온도 증가와 함께 증가하며 두 단계로 이루어짐을 보여준다 [7,8,9,10,11]. 흡착 초기에 전환율이 빠르게 증가하나 그 후 두 번째 단계는 전환율이 완만하게 증가함을 보여준다. 400°C에서는 초기의 빠른 흡착 후에 전환율이 급격하게 변화하나 500~700°C에서는 비교적 완만하게 증가하고 그 변화 형태가 유사하며 최대 전환율이 700°C에서 80%에 근접함을 보여 준다.

CaO의 CO₂ 흡착이 CaCO₃의 생성 반응임을 고려할 때, 온도 증가에 따라 전환율이 증가하는 것으로 보아 이 흡착은 화학 흡착이라고 판단된다.

5. 결 론

고온에서의 CO₂ 흡착을 위한 CaO 흡착제를 제조하였고 그 물성과 흡착특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 성형압력 2829 kg/cm²에서 적합한 흡착제 제조가 가능하였다.
- 2) 세공분포는 2000Å, 20000Å 부근에서 이분산 형태를 갖는다.
- 3) 세공면적은 성형압력으로 결정된다.
- 4) 400~700°C에서의 CaO의 CO₂ 흡착은 화학흡착이며 최대전환율은 700°C에서 80(%)에 근접한다.

참 고 문 헌

1. 박진원, 이승무; "이산화탄소에 의한 지구온난화와 대책기술의 연구동향", 화학공업과 기술 제11권 제4호(1993).
2. 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(1999) Tokyo.
3. H. J. ziock, K. S. Lachner; "Zero Emission Coal", Los Alamos National Laboratory, LA-UR-00-3573.
4. 이형직, 이형복, 이홍림; "세라믹스의 열과 학", 121-145(1993).
5. Charles N. S; "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2nd ed", McGraw-Hill

- Inc., 97-103(1991).
6. J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott; "Introduction to Chemical Engineering thermodynamics, 5th edition", McGraw-Hill Inc., 85-94(1996).
 7. R. Barker; "The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage", J. appl. Chem. Biotechnol, 24, 221-227(1974).
 8. K. Kyaw, M. Hasatani; "Study of carbonation reactions of Ca-Mg oxides for high temperature energy storage and heat transformation", J. Chem. Eng. Jpn, 29, 1, 112-118(1996).
 9. A. J. Dedman, A. J. Owen; "Calcium cyanamide synthesis part 4.-The reaction $\text{CaO}+\text{CO}_2=\text{CaCO}_3$ ", Trans. Faraday Soc., 58, 2027-2035(1962).
 10. S. K. Bhatia, D. D. Perlmutter; "Effect of the product layer on the kinetics of the CO_2 -Lime reaction", AIChE Journal, 29, 1, 79-86(1983).
 11. K. Kyaw, T. Shibata, F. Watanabe, H. Matsuda, M. Hasatani; "Applicability of zeolite for CO_2 storage in a $\text{CaO}-\text{CO}_2$ high temperature energy storage system", energy Convers. Mgmt., 38, 10-13, 1025-1033(1997)

H	: molar enthalpy[cal/mol]
ΔH	: enthalpy change of two phase [cal/mol]
n	: mole number of CO_2 adsorption [mol]
n_r	: mole number of CaO reacted[mol]
n_f	: mole number of CaO fed[mol]
P	: absolute pressure[kPa]
P_r	: reduced pressure
P^{CO_2}	: pressure of CO_2 [kPa]
R	: universal gas constant[cal/mol · K or $\text{cm}^3 \cdot \text{kPa}/\text{mol} \cdot \text{K}$]
S	: molar entropy[cal/mol · K]
ΔS	: entropy change of two phase [cal/mol · K]
T	: absolute temperature in Kelvin[K]
T_r	: reduced temperature
V	: molar or specific volume[cm^3/mol or cm^3/g]
Z	: compressibility factor

그리스문자

ω	: acentric factor
----------	-------------------

상 첨 자

I	: phase I
II	: phase II

하 첨 자

사 용 기 호

B^0, B^1	: virial coefficients
G	: gibbs free energy[cal/K]

a	: adsorption cell state
l	: loading cell state