

자동차용 천연가스 저장을 위한 탄소매질

문 희[†]

전남대학교 응용화학공학과, 기능성나노신화학소재사업단
(2007년 1월 19일 접수)

Carbonaceous Media for Vehicular Natural Gas Storage

Hee Moon[†]

Faculty of Applied Chemical Engineering and Center for Functional Nano Chemicals Chonnam National University,
Gwangju 500-757, Korea
(Received January 19, 2006)

천연가스는 가솔린에 비하여 에너지 밀도가 매우 낮아 천연가스 차량의 경우 약 24.8 MPa로 압축된 압축천연가스(CNG)를 이용하기 때문에 고압을 얻기 위하여 다단계 압축이 요구될 뿐 아니라 안정성에 문제가 많다. 이런 이유로 비교적 낮은 압력에서 저장할 수 있는 흡착천연가스에 관심을 갖게 되었다. 천연가스의 저장에 용이한 매질을 개발하여 3.5 MPa에서 CNG와 에너지 밀도가 유사하고, 같은 용적의 가솔린에 비하여 1/4 수준의 운전거리를 확보하는 것이 현재의 목표이다. 본 총설에서는 흡착천연가스(ANG) 저장을 위한 탄소매질의 개발현황, 매질의 특성 및 실용화를 위하여 진행되고 있는 내용을 간략하게 소개하고 몇 가지 필요한 제언을 한다.

Compressed natural gas (CNG) has been used as a vehicular fuel compressed at 24.8 MPa because the energy density of natural gas is extremely low compared with gasoline. Thus it has problems in both safety and cost for multiple stage compression. For these reasons the use of adsorbed natural gas (ANG) has been pursued since the storage of natural gas is possible at a relatively low pressure. The present target is to obtain media to store natural gas at 3.5 MPa as ANG that ensures the comparable energy density of CNG, giving approximately one-fourth the driving range of an equivalent volume gasoline tank. In this review, the recent development of carbon media, their characteristics, and practical applications for natural gas storage are introduced and some recommendations are also suggested.

Keywords: adsorbed natural gas (ANG), carbonaceous media, vehicular fuel, storage

1. 서 론

천연가스는 주성분인 메탄이 95% 이상을 차지하고 있으며 나머지는 에탄 또는 더 무거운 탄화수소, 질소 및 이산화탄소 등이다. 천연가스는 다른 연료에 비하여 H/C 비율이 높아 연소가스에 의한 환경오염이 거의 없고, 고갈되는 화석연료를 대체할 수 있는 연료이기 때문에 큰 관심을 끌어왔다. 그러나 가솔린에 비하여 단지 0.12% 에너지 밀도를 지니고 있어 24.8 MPa으로 압축하여 압축천연가스(CNG)로 저장한다고 하더라도 가솔린(32 MJ/L)의 1/3 수준인 11 MJ/L의 에너지 밀도를 갖게 된다. 따라서 같은 운전거리를 확보하기 위하여 CNG 차량의 탱크는 가솔린 차량의 3배 이상 크게 만들어야 한다. 그리고 고압을 견디기 위하여 탱크는 특수하게 제작된 실린더형이어야 하며 대략 1 L 용량 당 1 kg의 중량을 요한다. 한편 24.8 MPa의 높은 충전압력을 얻기 위하여 다단계 압축시설이 필요하며, 높은 압력의 가스탱크를 움직이는 차량에 가지고 다녀야 하기 때문에 매우 위험하다[1].

일반적으로 천연가스를 운반하기 위하여 액화천연가스(LNG)를 이용하여 왔다. 천연가스는 임계온도가 191 K (-82 °C)로서 상온에서 압

력을 높여 액화할 수는 없으며 LNG는 112 K (-161 °C)에서 저장된다. Figure 1에서 보여준 바와 같이 LNG의 에너지 밀도는 표준상태로 존재하는 천연가스의 600배이며 가솔린의 약 66%이다. 그러나 LNG는 특별한 저장용기와 조건에서만 가능하기 때문에 자동차용 연료로 사용하는 것은 매우 어렵다[2].

한편 천연가스를 다공성 흡착제 안에 흡착된 상으로 저장할 수 있으며 이것을 흡착천연가스(ANG)라 부른다. 흡착제를 사용하는 것은 실온에서 비교적 낮은 압력으로 저장할 수 있도록 하기 때문이다. 그러나 움직이는 자동차의 연료로 이용하기 위해서는 1 회 충전으로 적정한 거리를 운행할 수 있어야 한다. 따라서 연료의 에너지 밀도가 중요한 변수로 작용한다. 저장용기의 단위체적당 얼마의 가스를 저장할 수 있느냐 하는 것이 관건이다. 이런 이유로 많은 연구자들은 낮은 압력에서 천연가스의 저장능력이 우수한 흡착 매질을 연구하여 왔다. ANG는 실온에서 약 3.5 MPa 압력으로 압축하여 저장한다. 3.5 MPa은 한 단계의 압축기로 쉽게 압축할 수 있는 압력이며 CNG의 경우에 비하여 훨씬 좋은 안전성을 확보한다. 그러면서도 CNG와 비교하여 비슷한 에너지 밀도를 갖도록 할 수 있다. 미국의 에너지성(DOE)은 90년대 말까지 압축용기 내부용적의 150배(150 V/V)에 해당하는 표준가스

[†] 주 저자 (e-mail: hmoon@chonnam.ac.kr)

Table 1. Methane Adsorption Capacity of Microporous Carbons at Ambient Temperature* and 500 psig Reported in the Literature

Carbon	Surface area (m ² /g)	Apparent density (g/cc)	Methane Capacity (mg/g)	Reference
(a) Granular Powder (*298 K)				
Amoco GX-32	2500	0.30	175	5
Maxsorb (Kansai coke based)	3100	0.37	211	6
Osaka M-30	2415	0.34	144	7
Sutcliffe GS/60	1860	0.34	129	7
Norit R3	1270	0.42	92	7
Electrosynthesis EL	2796	0.24	170	7
Calgon SGL	900	0.49	65	7
(b) Shaped Monolith (*298 K)				
Saran A carbon 36X-42.5% w/l	1650	0.86	130	8
Saran A carbon 12X-17.9% w/l	1240	1.00	113	8
(c) Activated fiber (*313 K)				
A 10 (Pitch based, Osaka Gas Co.)	1000	--	77	9

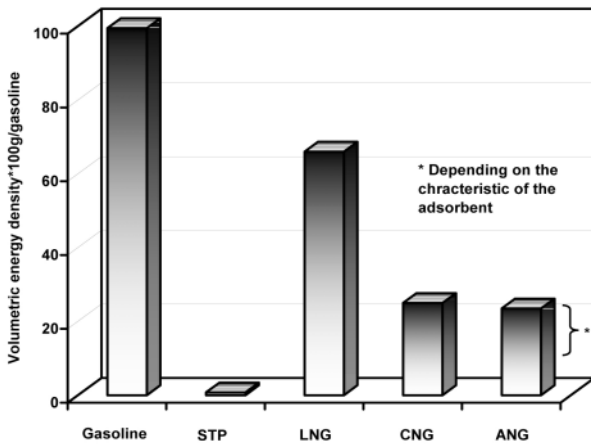


Figure 1. Percentage of volumetric energy density respect to the gasoline for the different ways of storing natural gas[4].

(298 K, 101.325 KPa)의 저장을 목표로 세웠다가, 최근 목표치를 180 V/V로 상향 조정하였다[1]. 이 값은 같은 용량의 가솔린에 비하여 약 1/4의 주행거리에 해당하는 에너지 밀도를 의미한다. Myers와 Glandt [3]의 모사연구에 의하면 디스크형 탄소에 이론적으로 저장할 수 있는 최대 용량은 220 V/V 정도로 밝혀졌다.

ANG용으로 적절한 매질의 특성은 (1) 비표면적이 커서 흡착용량이 커야 하고, (2) 세공의 크기가 적절하여 흡착/탈착 속도가 빨라야 하며, (3) 세공의 분포가 두 개의 메탄 분자의 크기에 해당하는 0.8 nm 보다 약간 크면서 균일하여야 하고, (4) 저장 에너지 밀도를 높이기 위하여 충전밀도가 높아야 하며, (5) 흡착/탈착 과정에서 온도의 영향을 줄이기 위하여 흡착에너지가 낮고 열용량이 커야 하고, (6) 에너지 전달이 용이하여야 하며, (7) 소수성이어야 하고, (8) 비싸지 않아야 한다[4].

천연가스 흡착용 매질로서 여러 가지 매질이 연구되었다[4]. 다양한 제올라이트와 실리카가 다루어졌지만 그들은 대부분 친수성이라 공존하는 수분의 영향이 매우 큰 단점이 있다[2]. 지금까지 연구 결과에 따르면 ANG 용으로는 비표면적이 큰 다공성 탄소나 탄소섬유를 이용하는 것이 가장 바람직한 것으로 판명되었다. 탄소는 소수성이며, 가격이 저렴하고, 원료가 풍부하며 활성화에 의해 비표면적이 매우 큰 다공성 매질로 얻을 수 있기 때문이다[5-9].

사용된 탄소계 흡착제의 형상으로는 (1) 활성탄소섬유(activated car-

bon fibers, ACF), (2) 분말 활성탄소(powdered activated carbon, PAC) 및 (3) 활성탄소 성형체(monolith) (ACM) 등이었다[4]. 일반적으로 활성탄을 제조할 때 높은 비표면적을 얻으려면 충분한 활성화가 필요하고 탄소매질의 밀도가 매우 낮게 된다. 활성탄소섬유의 경우도 충전밀도가 매우 낮아 바로 천연가스 저장용 매질로 사용하기에 적당하지 않다. 따라서 만들어진 분말 또는 섬유상 활성탄에 바인더를 섞어 일정한 형태의 성형체를 만들어 사용한다. 저장되는 천연가스의 에너지 밀도가 매질의 충전밀도에 거의 비례함을 고려할 때 성형체 매질이 가장 바람직한 것으로 판단된다[1,10].

자동차용 천연가스의 이용은 흡착과 탈착을 반복하는 주기적 조작이다[11]. 따라서 몇 가지 주의 깊게 검토되어야 할 사항이 있다. 먼저 천연가스에 함유되어 있는 공존물질의 영향이다[12]. 문제는 이들의 흡착성이 천연가스의 주 성분인 메탄보다 강할 경우 흡착매질에 축적되어 메탄의 저장능력을 계속 떨어뜨릴 것이다. 그렇다고 자동차에 설치된 저장탱크를 주기적으로 재생하는 것도 쉬운 일이 아니다. 결국 이러한 공존물질이 저장탱크의 흡착매질을 오염시키지 않도록 예비필터(guard bed)를 설치할 필요가 있다. 예비필터는 가스를 충전할 때 공존물질을 잡아두었다가 가스를 사용할 때(배출할 때) 흘러보내는 역할을 한다[2,12]. 한편, 흡착이 심한 발열과정이기 때문에 충전할 때는 탱크 내부의 온도가 급격히 상승하게 될 것이며, 온도의 상승으로 천연가스의 저장용량이 크게 저하된다. 여러 실험과 모사실험을 통하여 최고 20~30%의 능력이 상실될 수 있음이 보고되었다[13]. 이러한 열효과는 배출할 때도 나타난다. 탈착이 진행되면서 저장탱크의 온도가 낮아지고 매질의 흡착 평형량의 증가하여 상당량의 가스가 배출될 수 없기 때문이다. 이런 점을 고려하면 저장매질이나 저장탱크의 열전도성이 매우 중요한 문제가 된다[11,14-17].

본 총설에서는 ANG용으로 개발된 탄소매질 들에 대한 현황, 각 매질의 특성을 살펴보고 실용화를 위한 노력들을 소개할 것이다. 그리고 앞으로 보다 바람직한 방향으로 자동차용 천연가스 저장을 위한 제언을 하고자 한다.

2. 탄소매질의 종류 및 특성

2.1. 일반적인 탄소매질(분말 및 입상형)

앞에 언급한 바와 같이 천연가스 저장용 매질은 사용하는 원료와 제조 방법에 따라 분말형, 입상형, 섬유형 그리고 성형체(monolith)로 나

Table 2. Methane Storage Data for Activated Carbon Fibers[4]

Sample	Methane uptake (mg/g)	BET Area (m ² /g)	Cell Pack Density (g/cm ³)	Storage Capacity (V/V)	Delivery Capacity (V/V)
LFC14	49	520	1	84	57
LFC30	92	930	0.9	126	99
LFC47	105	1790	0.8	127	103
LFC54	136	1940	0.76	155	135
LFS15	55	800	1.01	88	58
LFS25	64	1050	0.98	102	72
LFS50	102	1560	0.8	128	108
LFS60	108	-	0.76	129	114

누어 생각할 수 있다. 탄소를 얻을 수 있는 원료는 매우 다양하다.

석탄을 원료로 사용하는 경우 대부분 물리적 및 화학적 활성화 과정을 거쳐 만들어 진다. 화학적 활성화 과정에서는 주로 인산이나 KOH가 사용되며 물리적 활성화에는 수증기와 이산화탄소가 이용된다. Sun 등[18]은 bituminous 석탄을 원료로 입상활성탄을 제조하였다. 제조과정은 (1) 225 °C에서 2~4 h 예비 산화, (2) 400 °C에서 1 h 동안 산화된 석탄의 char화, (3) 800~850 °C에서 0.5~5.5 h 동안 질소 안에 50% 수증기를 이용하여 활성화 과정을 거쳤다. 그들은 또한 KOH에 의한 화학적 활성화로 활성탄을 얻었다. 그러나 석탄계 원료로부터 얻어진 활성탄의 경우 비표면적은 897~1,478 m²/g이었으나 천연가스 저장능력은 최고 76 V/V로 그리 높지 않았다. 여기에서 보여주는 특징은 천연가스의 저장능력이 반드시 비표면적에 비례하지는 않는다는 사실이다. Brady 등[19]은 페타이어를 이용하여 활성탄을 제조하고 천연가스의 저장능력을 다루었다. 이 연구는 엄청난 양으로 배출되는 페타이어의 재활용이란 의미가 있다. 페타이어는 가열에 의하여 일반적으로 33~38% char, 38~58% 오일, 10~30% 가스로 구성되는데 이 중 char는 활성화에 의하여 400~1200 m²/g의 비표면적을 갖는 활성탄으로 얻을 수 있다. 문제는 비표면적을 증가시키려면 burn-off가 커야 하는데 burn-off를 증가시키면 얻어지는 활성탄의 충전밀도가 매우 낮아진다는 점이다. 페타이어에서 얻어진 활성탄의 천연가스 저장능력은 약 90 V/V인 것으로 보고되었다. Muto 등[10]은 목화면으로부터 142 V/V의 메탄저장능력을 갖는 활성탄을 얻었다고 보고한 바 있다. 한편, Balath-anigaimani 등[20]은 버 껍질을 질소 분위기, 1000 °C에서 탄화하고, KOH를 이용하여 활성화하여 활성탄을 제조하였다. 이 활성탄은 비표면적이 2,350 m²/g, 평균 세공크기가 1.02 nm이며 흡착능력이 지금까지 가장 큰 능력을 보이는 것으로 보고된 Maxsorb-A (비표면적 3,100 m²/g, 평균 세공크기 0.914 nm)[21]의 약 93% 인 것으로 보고하고 있다. 최근 Lee 등[22]은 Kuraray에서 생산된 폐놀계 활성탄을 이용하여 메탄의 우수한 저장능력을 보고하였으며 평균 세공크기, 흡착에너지의 불균일성을 바탕으로 결과를 해석하고 있다. 비표면적의 입장에서 본다면 Wennerberg와 Grady[23]가 비교적 높은 밀도를 유지하면서 비표면적이 4,057인 활성탄의 제조에 관한 특허를 얻은 바 있으며, 최근 비표면적이 3,000 m²/g이 넘는 활성탄소섬유가 보고되고 있다. Kaneko 등[24]에 의하면 세공이 단일탄소층에 의하여 구별될 경우 6,000 m²/g의 활성탄소섬유의 제조가 가능하다고 하였다. 그러나 문제는 단위질량당 저장능력이 중요한 것이 아니라 단위체적 당 능력이 중요하기 때문에 매질의 충전밀도가 중요한 인자가 된다. 비표면적을 높게 유지하면서 충분한 충전밀도를 얻기가 어렵기 때문이다.

2.2. 활성탄소섬유(ACF)

활성탄소섬유는 대부분 탄소섬유를 이산화탄소 및 수증기를 이용하여 물리적으로 활성화하여 얻은 것을 사용하며 탄소섬유는 PAN, 석유 피치, cellulose를 원료로 만들어진다. Alcaniz-Monge 등[25]에 의하면 활성화 과정에서 탄소섬유에 균일한 마이크로 세공이 발달하는 것으로 밝혀졌으며, 이산화탄소에 의한 활성화가 수증기에 비하여 더 큰 세공을 발달시킨다고 하였다. 54와 73% burn-off에서 각각 0.85와 1.0 mL/g의 세공용적을 보여 메탄의 저장에 유리한 것으로 보고하였다. 또 하나의 특징은 낮은 burn-off에서는 세공크기의 분포가 매우 좁으나 burn-off 증가시키면 분포가 넓어지며 특히 36~40% 이상에서는 0.7~2.0 nm 범위의 세공이 형성된다고 보고하였다. 충전밀도의 경우도 원래의 탄소섬유가 1,000 kg/m³일 때 73% burn-off에서 700 kg/m³를 유지하고 있다. 활성탄소섬유는 탄소섬유의 유연성과 활성화에 따라 인장력이 적절하게 감소하여 성형체를 만들 때 매우 유리한 조건을 지니고 있다 하겠다.

특히 Table 2의 결과에 따르면 탄소섬유를 원료로 만들어진 활성탄소섬유 중에는 메탄 저장능력이 155 V/V이며 delivery 기준(운반용량)으로 135 V/V인 것도 있다. 여러 가지 면을 고려하여 볼 때 천연가스 저장과 운반에 활성탄소섬유가 이상적인 매질로 보이는 것은 높은 저장능력과 충전밀도를 지니고 있기 때문이다. 그렇지만 ANG용 매질의 가격을 \$4.4/kg 이하가 적당하다고 보면[18] 천연가스의 저장을 목적으로 하기에는 너무 비싼 매질이 아닐 수 없다. 근래에는 단일 또는 다중벽을 가진 탄소나노튜브(carbon nano tube, CNT)에 관한 연구가 있었다. Bekyarova 등[26]은 단일벽탄소나노튜브(SWCNT)를 이용하여 메탄의 저장을 다루었으며 측정된 저장능력은 약 160 V/V였다. Tanaka 등[27]도 SWCNT를 이용하여 메탄이나 다른 초임계 가스를 저장하는 매질로 사용이 용이하다는 결과를 발표하였다. 한편 Lee 등[28]은 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 이용한 메탄의 저장능력에 관하여 연구결과를 발표하였으나 기대하였던 만큼 큰 저장능력은 확인되지 않았다. 전기방사와 같이 비싸지 않으며 미세한 탄소섬유를 대량으로 제조할 수 있다면 앞으로 충분히 경쟁력 있는 매질이 될 것임은 분명하다.

2.3. 성형체(Monolith)

앞에 언급하였던 바와 같이 단위용적 당 저장능력이 중요하기 때문에 매질의 비표면적을 유지하면서 충전밀도를 증가시키는 것이 매우 중요한 일이다. 이를 위하여 활성분말탄소나 활성탄소섬유를 소량의 바인더를 이용하여 성형체로 만드는 것이 일반적이다. Burchell과 Rogers[1]는 등방성 피치에서 얻어진 탄소섬유와 분말 폐놀수지를 혼합하여 Figure 2에 보여준 과정을 거쳐 천연가스 저장용 성형체를 만

Table 3. Micropore Characterization, Methane Storage Data for Storage Monoliths[1]

Sample	Burn-off (%)	BET Area (m ² /g)	DR Micropore volume (cm ³ /g)	Cell Pack Density (g/cm ³)	Storage Capacity (V/V)
SMS-15	55.2	2524	0.86	0.57	128
SMS-16	75.3	3173	1.09	0.48	111
SMS-17	51.9	2454	0.85	0.56	127
SMS-18	49.0	2237	0.78	0.53	118
SMS-19	55.9	2552	0.88	0.65	149
SMS-22	57.8	2451	0.84	0.63	150
SMS-23	31.8	1494	0.56	0.70	112
SMS-30	81.5	2860	0.98	0.39	120

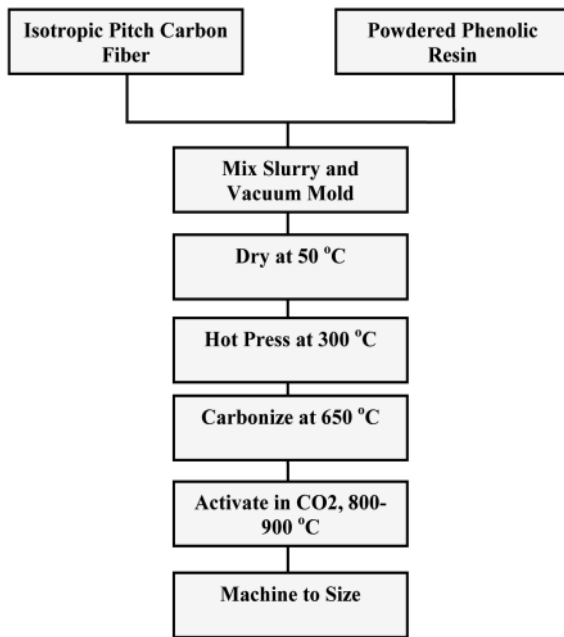


Figure 2. Monolith synthesis route[1].

들었다. 성형체의 충전밀도는 700~920 kg/m³이었으며 이산화탄소 분위기에서 활성화를 하였다. 만들어진 성형체는 직경이 115 mm, 두께가 38 mm였으며 작은 것은 직경이 23 mm인 것도 있다.

결과 중 SMS-22로 명명된 매질의 경우 294 K에서 150 V/V, 285 K에서 159 V/V의 천연가스 저장능력을 보였다. 그들의 결과에 의하면 너무 burn-off를 많이 하면 성형체의 밀도가 낮아지고 평균 세공크기가 커지며 최적 세공 크기라 할 수 있는 1.12 nm (Tan and Gubbins[29])보다 더 커져 저장능력이 급격히 감소함을 보여준다.

Table 3에 의하면 SMS-16의 경우 비표면적은 3,173 m²/g로 매우 넓지만 저장능력은 겨우 111 V/V에 머문다. 따라서 비표면적을 키우는 것 못지않게 적절한 크기의 균일한 세공을 얻도록 노력하고, 충전밀도를 줄이지 않는 것이 성형체의 제조에서 중요하다. 한편 저장능력이 크다 하더라도 사용할 때 빠져 나오지 못하고 저장탱크에 잔류하는 가스가 10~20% 정도임을 감안하면 150 V/V의 저장능력도 아직은 목표에 비하여 아주 낮은 것이다. Quinn과 Holland[8]은 saran 고분자를 이용한 성형체를 만들었으며 500 psig, 298 K에서 저장능력 178 V/V (운반능력 135 V/V)을 얻었는데 표면적은 1,415 m²/g였으며 밀도는 860 kg/m³였다. Bose 등[30]은 PVA를 바인더로 하여 AX-21 탄소분말을 디스크 형태로 만들어 충전밀도가 300~700 kg/m³인 성형체를 만들었

며 천연가스의 저장능력이 109에서 185 V/V로 증가함을 보였다. Chang 등[31]도 탄소분자체에 고분자 재료를 첨착시키고 다시 탄화시켜 100~155 V/V의 천연가스 저장능력을 얻었다고 보고하고 있다. 성형체의 모양은 실린더형이 대부분이며 빈공간을 최소화하면서 충전밀도를 높이는 것이 중요하다. 성형할 때 바인더의 비율은 적절한 값을 넘지 않아야 한다. 또한 성형압력도 매우 중요하다. 너무 과한 압력을 사용하면 매질의 세공이 파괴되어 저장능력을 현저하게 낮출 수 있다. 바인더의 강도를 조절하고 매질의 견고함을 위하여 소성을 하는 것이 일반적이나 소성 온도를 너무 높게 하면 탄소에 형성된 세공을 막는 현상이 발생하는 경우도 있다.

3. 매질의 특성조사

3.1. 물리적 성질

천연가스 저장용 다공성 매질의 물성은 매질입자의 크기, 충전밀도, BET 비표면적, 마이크로 세공의 분포, 평균 세공크기 등이라 할 수 있다. 앞 절에서 언급한 바와 같이 천연가스의 저장능력은 일반적으로 비표면적의 크기에 비례하는 경향은 있으나 표면적 외에도 마이크로 세공의 크기와 분포, 충전밀도도 매우 중요한 인자들이다[2]. 분말이나 입상형 매질은 채질을 하여 크기를 구별하고 밀도계를 이용하여 충전밀도를 구할 수 있다. 성형체의 경우는 조립된 크기를 알 수 있어 직접 크기와 밀도를 측정할 수 있다. 비표면적과 마이크로 세공의 분포는 질소나 불활성 기체의 흡착실험으로부터 구한다. 분말 및 입상형 탄소나 ACF는 대개 IUPAC 분류로 I 형 등온식을 보인다[32]. 이는 마이크로 세공이 매우 잘 발달된 매질의 일반적인 특성이다. 분말이나 입상형 탄소에 비하여 ACF의 세공분포가 더 균일한 것으로 보고되어 있으며 활성화 조건에 따라 조절이 용이하여 특정한 가스의 저장매질로 더 적합하다 하겠다. Lee 등[22]은 87 K에서 폐놀계 활성탄인 RP-15와 RP-20의 압력에 따른 아르곤 흡착량과 마이크로 세공의 분포를 보고하였다. 세공의 분포는 Horvath-Kawazoe법[32]에 의하여 구하여진 것이며 이들의 평균 세공크기는 1.2 및 1.45 nm였다. 두 활성탄의 비표면적은 각각 1,493 및 1,853 m²/g이다.

일반적으로 매질의 물리적인 성상은 SEM이나 TEM을 이용한다. Figure 3은 Burchell과 Rogers[1]가 사용한 성형체의 마이크로 구조를 보여준 것으로 짧은 활성탄소섬유가 선명하게 보인다. 이 가스저장 성형체는 피치계 탄소섬유와 분말 폐놀수지를 혼합하여 만든 성형체이다. 한편 Figure 4는 Lee 등[28]이 사용한 MWCNT의 SEM과 TEM 사진을 보여준다. 비교적 길이와 굵기가 일정하다. 77 K에서 측정된 BET 비표면적은 250 m²/g이며 세공용적은 0.43 cm³/g이다. 비표면적이 작은 것은 활성화를 거치지 않았기 때문이다. 이 MWCNT는 길이가 20~30

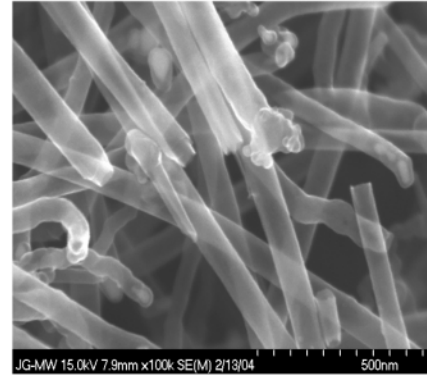


(a) Gas storage monolith with test specimen

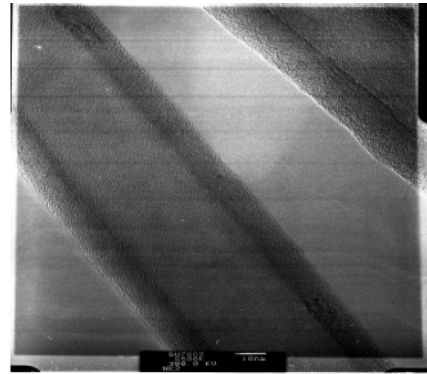


(b) The microstructure of novel gas storage monolith

Figure 3. Gas storage monolith and its microstructure[1].



(a)



(b)

Figure 4. (a) SEM and (b) TEM photos of MWCNT[28].

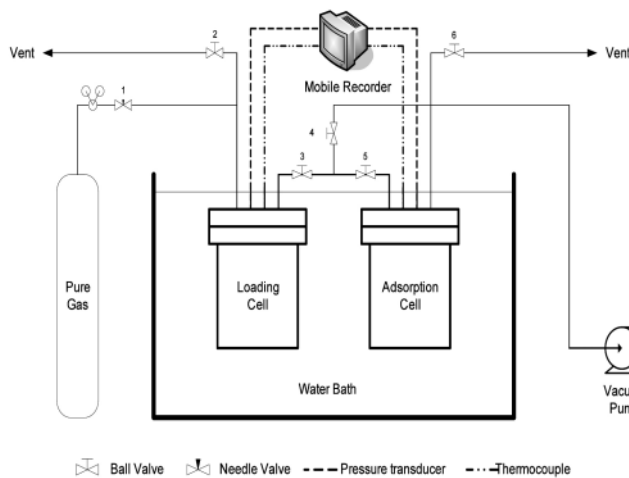


Figure 5. Schematic diagram of the adsorption apparatus.

μm, 외부직경이 70~100 nm, 내부직경이 40~60 nm, 벽의 두께가 15~20 nm이다.

3.2. 천연가스 저장능력 평가

천연가스는 주성분인 메탄이 95% 이기 때문에 메탄을 이용하여 저장능력을 평가하여 왔다. 여러 탄소매질의 흡착능력 또는 저장능력은 Figure 5에서 보여주는 장치를 이용하는 것이 일반적이다[20]. 장치는 흡착 매질이 들어있는 흡착 셀과 흡착될 가스를 저장하는 저장 셀로 구성되어 있다. 두 셀은 작은 관과 밸브로 연결되어 dead 용적을 최소화하여야 한다. 그림에 보여준 두 셀의 용적은 각각 507 및 505 mL의

용적을 가지고 있으며 일정한 온도를 유지하기 위하여 수조에 들어있다. 평형실험을 수행하기 전에 일정량의 활성탄을 충전하고 두 셀에 진공을 걸어 불순물을 제거하고 저장 셀에 가스를 충전한다. 그리고 밸브를 열어 흡착이 진행되도록 하되 충분한 시간을 주어 흡착열의 효과를 줄이도록 한다. 실험이 진행되는 동안 온도와 압력의 변화를 기록하고 다음 식에 의하여 평형 흡착량을 결정한다[20].

$$\frac{PV}{zRT} \Big|_{L1} + \frac{PV}{zRT} \Big|_{A1} = \frac{PV}{zRT} \Big|_{L2} + \frac{PV}{zRT} \Big|_{A2} + nM \quad (1)$$

여기서 P, V, T는 계의 압력, 용적, 온도를 말하며 z는 압축 인자이다. 하 첨자 L은 저장 셀을 A는 흡착 셀을 의미하며, 1은 흡착 전을 2는 흡착 후를 나타낸다. M은 분자량이며 n은 흡착 평형량이다.

3.3. 흡착평형

분말 또는 입상형 매질은 질소의 경우와 마찬가지로 메탄의 흡착등온선은 IUPAC 분류에 의하여 I 형이다[32]. Figure 6은 RP-20에 의한 메탄의 흡착평형 데이터를 나타낸 것이며 다양한 평형식 즉 Languir, Sips, Toth 및 Freundlich 식으로 처리한 결과이다. 각 등온식의 SOR (square of residual) 다음과 같이 정의된다[22].

$$SOR = \frac{1}{2} \sum (n^{exp} - n^{cal}) \quad (2)$$

여기서 exp 및 cal은 실험치 및 계산치를 의미한다. Freundlich 식을 제외한 나머지 식들은 실험 데이터와 잘 부합되는 것으로 나타났다.

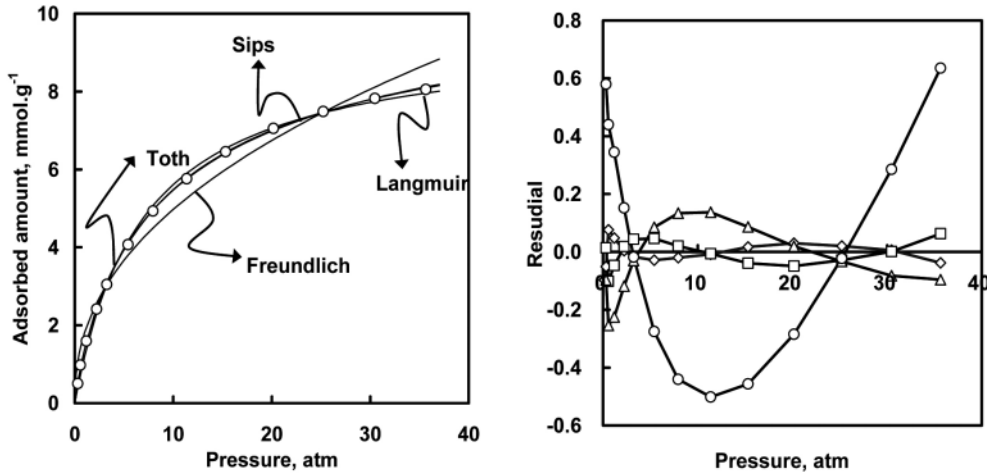


Figure 6. Comparison of isotherms and residuals for RP-20[22].

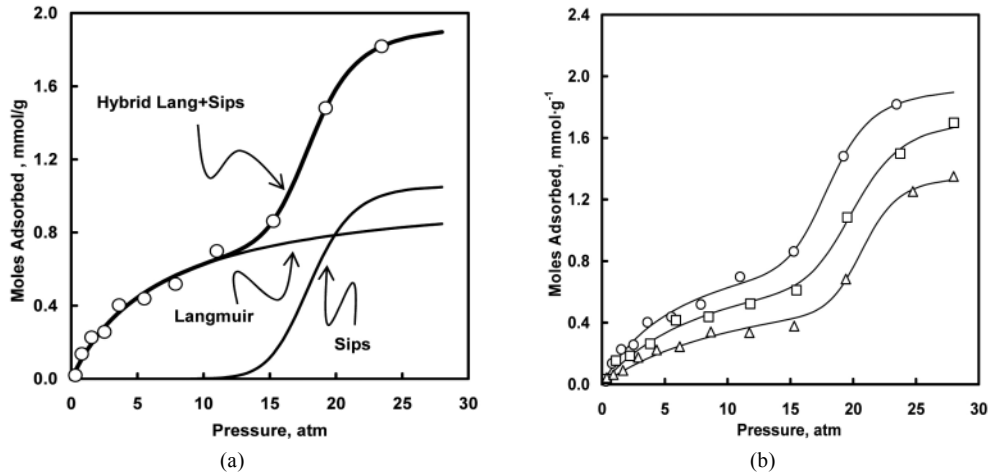


Figure 7. (a) Validation of the hybrid isotherm model of the adsorption of methane on MWCNT at 303.15 K. (b) Adsorption isotherms of methane on MWCNT: ○, 303.15 K; □, 313.15 K; △, 323.15 K; -, hybrid Langmuir-Sips isotherm[28].

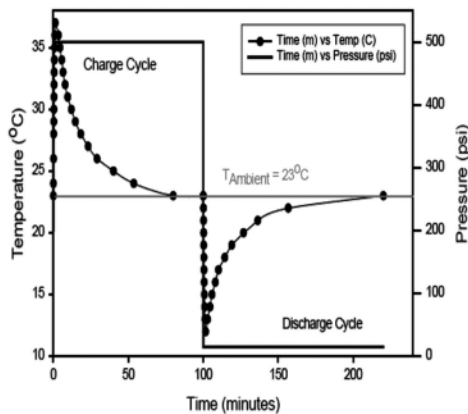


Figure 8. Variation of methane test cylinder (50 cm³ volume) temperature during a fast fill/discharge cycle[1].

Figure 7은 MWCNT에 의한 메탄의 평형 데이터[28]를 나타낸 것이다. 이 경우 흡착등온선은 균일한 세공내의 응축에 따라 매우 독특한 모습을 보인다. 이러한 평형 데이터는 하나의 등온식으로 처리할 수 없다. 이 경우 사용할 수 있는 것은 결합 등온식이다. Figure 7에서 보여준

실선은 Langmuir 식과 Sips 식을 결합한 것으로 처리되었다. Figure 7(a)에서 보여준 바와 같이 Langmuir 식은 낮은 압력에서 표면흡착을, Sips 식은 1.4~2.0 MPa에서 메조 세공 안의 응축을 잘 설명하고 있다[28].

4. 천연가스의 저장특성

4.1. 흡착에너지 분포

흡착과 탈착은 과정에서 각각 발열과 흡열을 하기 때문에 급히 충전하거나 방출하면 저장탱크에 심한 온도변화를 일으킨다. Figure 8은 Burchell과 Rogers[1]가 사용한 50 cm² 시험용 저장용기 내에서 빠른 흡착과 탈착이 진행될 때 약 ±15 °C 정도의 온도변화를 보여준다. 대부분 흡착매질에 가스가 흡착할 때 흡착에너지가 일정하지 않다면 불균일한 분포를 보인다. 흡착열(isosteric heat of adsorption)은 흡착평형 데이터와 다음의 Clausius-Clapeyron 식으로부터 구한다[32].

$$\frac{q_{st}}{RT^2} = \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_q \quad (3)$$

여기서 q_{st} 는 흡착열이다. Figure 9는 Sips 및 Toth 등온식을 이용하여

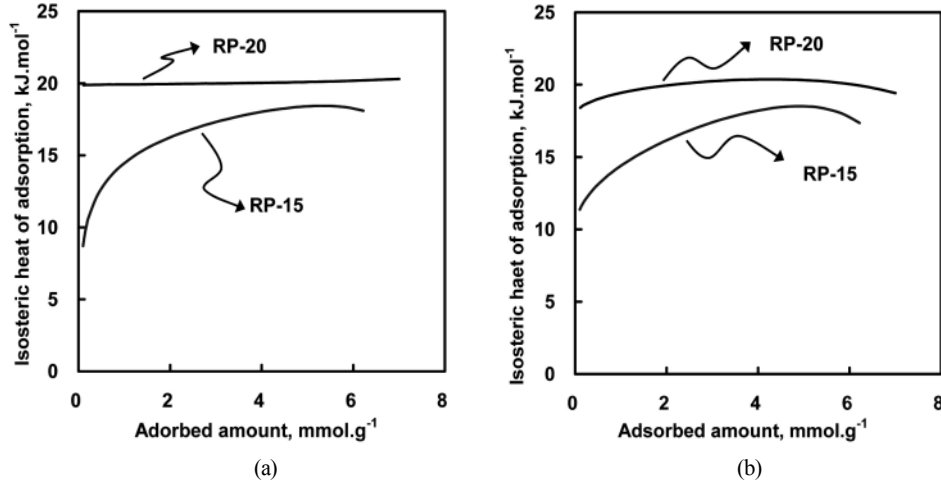


Figure 9. Isosteric heat of adsorption from (a) Sips isotherm and (b) Toth isotherm as a function of loading[22].

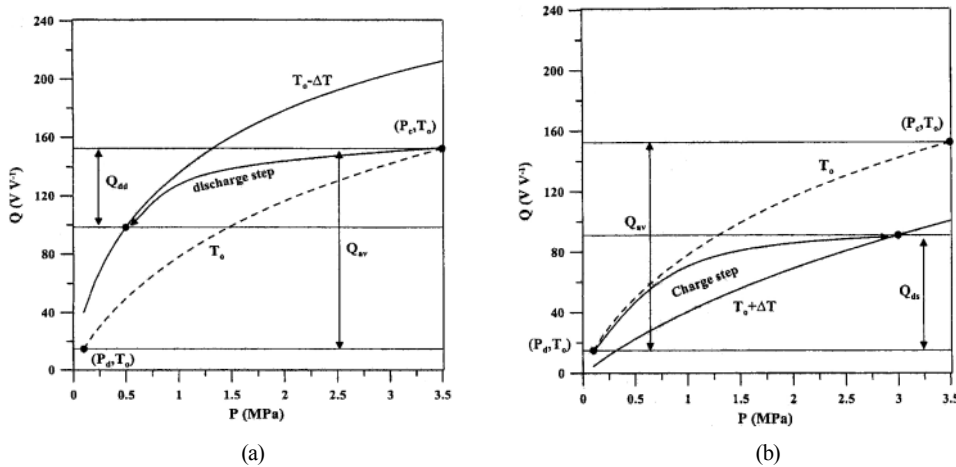


Figure 10. Impact of heat and mass transfer limitations on the delivered (a) and stored (b) methane capacity, respectively, for the special case of an activated carbon packed bed (Maxsorb, $\rho_a= 500 \text{ kg/cm}^3$)[13].

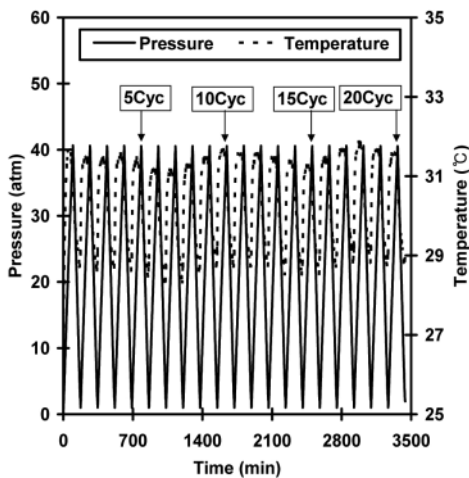


Figure 11. Variation of temperature and pressure over several cycles of charge and discharge of methane on an RP-20 monolith.

구한 RP-15과 RP-20의 메탄에 대한 흡착열을 나타낸 것이며 두 등온식이 유사한 결과를 제공함을 알 수 있다[22]. 결과에 의하면 RP20의

흡착에너지는 균일하지만 RP-15의 에너지는 불균일한 것으로 나타난다. 흡착에너지가 20 kJ/mol 이하인 것은 물리흡착이라는 것을 의미한다. 후자의 경우 흡착에너지가 흡착량에 따라 증가하는 것은 흡착상에서 상호작용이 강함을 나타낸다. 앞서 다루었던 메탄에 대한 MNCNT의 흡착에너지는 불균일하며 증가하다가 감소하는 것을 보여주었다. 이는 흡착매질의 불균일성이 에너지에 국한된 것이 아니라 구조 및 기하학적인 영향도 받기 때문이다[28].

4.2. 저장탱크의 압력 및 온도변화

앞 절에서 살펴본 바와 같이 흡착과 탈착은 에너지를 수반한다. 흡착에너지에 의하여 가스를 충전할 때는 저장탱크의 온도가 상승하고 배출할 때는 감소한다. 이러한 이유로 저장능력은 등온의 경우에 비하여 20% 이상 줄어들 수 있다. Figure 10은 온도의 영향에 의한 저장능력의 변화로 도식화한 것이다[13]. 따라서 정확한 저장탱크의 설계를 위하여 적절한 모델에 의한 저장탱크 안에서 압력과 온도의 변화를 모사하는 것도 중요한 일이다. Figure 11은 하나의 RP-20 성형체를 충전한 시험 저장탱크 안에서 20 cycle 동안 압력과 온도의 변화를 측정된 결과이다[33]. 아주 작은 저장탱크에서도 온도가 $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위에서 주기적으로 변하고 있음을 보여준다. 근래 저장탱크의 동적 모사를 위한

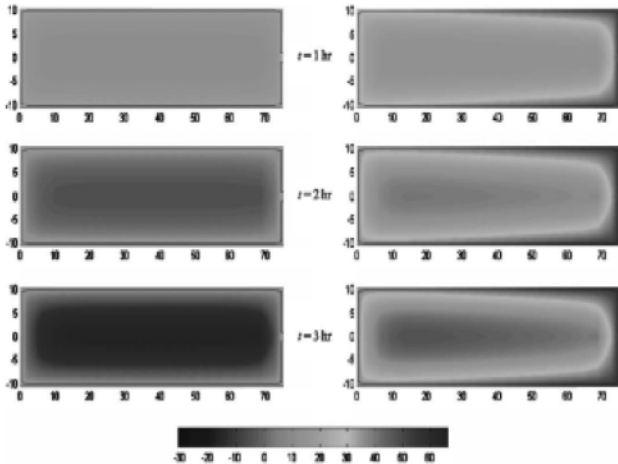


Figure 12. Comparison of the temperature field during a three-hour discharge for a conventional storage cylinder (left) and that for a jacketed cylinder (right)[15].



1. ANG tank
2. Guard bed
3. Guard bed Heater Control Unit
4. Pressure Gauge (P3)
5. Pressure Relief Device

Figure 13. ANG tank and guard bed on Honda Civic GX for test[12].

연구도 많이 수행되었으며[14-17] 최근에는 실험값에 거의 근접된 예측이 가능하게 되었다. Figure 12는 전형적인 저장탱크와 온도 조절용 자켓이 있는 저장탱크 안에서 3 h 동안 배출과정의 온도의 변화를 보여준 것이다[15]. 그림에서 짙은 색은 온도가 크게 낮아짐을 의미한다. 가스의 배출이 진행되는 과정에서 자켓이 있는 탱크와 비교하여 기존 저장탱크 내부의 온도의 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 온도조절이 되는 경우는 약 8 °C의 변화가 있었지만 기존 저장탱크의 경우는 27 °C나 감소하였다. 흡착매질에 의한 가스의 저장에서는 온도의 영향이 매우 크기 때문에 매질이나 탱크 재료의 열전도도가 큰 것이 유리할 것이다. 이런 측면에서 분말이나 입상 활성탄보다 활성탄소섬유가 유리한 매질이다. 한편 저장탱크의 온도를 일정하게 유지하는 방법으로 열전도도가 큰 재료로 탱크내부에 핀을 설치할 수도 있다.

5. 결 언

우리나라를 포함하여 전세계에 이미 수십만 대의 천연가스 차량이

운행되고 있으며, 고갈되는 화석연료를 대체하고 자동차에 의한 환경 오염을 줄이기 위하여 천연가스 차량(natural gas vehicle, NGV)의 이용은 앞으로 크게 증가할 것이다. 많은 나라에서 천연가스를 이용하는 기술에 관심을 갖고 있으나 가장 선두를 달리는 곳은 미국과 일본이다. 미국의 경우 국가적인 목표를 세우고 좋은 매질의 개발과 저장탱크에 관한 연구를 오랫동안 수행하고 있다. 미국의 Oak Ridge 국립연구소 Burchell 및 Rogers[1]는 이미 피치 탄소섬유와 페놀 수지를 이용한 monolith를 만들어 150 V/V 이상의 천연가스 저장능력을 확인하였고 앞으로의 목표인 180 V/V의 능력을 달성하기 위하여 계속 노력할 것이다. 일본의 경우도 혼다 자동차를 비롯하여 여러 기관에서 천연가스 차량에 관한 실용화 연구를 수행하여 왔다. Figure 13은 혼다 Civic GX 내에 설치된 시험용 ANG 장치이다. 이 장치는 ANG 탱크, guard bed 및 압력을 조절하는 기구로 구성되어 있다. Ogasa 등[12]은 천연가스 차량의 실용화를 위한 다양한 실험을 수행하였으며 특히 ANG 탱크의 동적시험 및 배출가스의 조성 등을 다루었다. 25,000 mile의 시험운전을 기초로 얻어진 결과에 의하여 기존의 CNG 차량과 큰 차이가 없음을 밝혔다.

실용화를 위하여 앞으로 수행하여야 할 내용은 (1) 저장 및 운반 성능이 우수한 매질의 제조와 (2) 온도의 조절이 용이하며 조작이 안전한 저장탱크의 개발일 것이다. 매질의 경우 저장능력을 올리기 위하여 비표면적을 크게 하면 충전밀도가 낮아지기 때문에 특별한 매질의 형태가 요구된다. 지금까지 수행된 연구결과에 의하면 성형체가 가장 적절한 것으로 보인다. 최근 저자의 연구실에서는 옥수수를 원료로 하여 비표면적이 매우 큰 매질을 얻고자 하는 연구를 수행하고 있다. 또한 충전밀도를 올리기 위하여 적절한 크기의 성형체를 만들어 저장시험을 하고 있다[33]. 문제의 핵심은 최적 세공크기(1.12 nm)를 갖으며 비표면적이 큰 매질을 얻고 세공의 파괴를 최대한 억제하면서 충전밀도가 큰 성형체를 만드는 것이다. 저장탱크 내의 온도변화를 최소화하기 위한 노력으로는 매질이나 탱크의 재료를 열용량과 열전달 능력이 우수한 것으로 사용하고, 열의 출입을 돕기 위한 보조 핀을 탱크의 내부에 설치할 필요가 있다. 가스를 충전할 때는 압축된 가스 일부를 팽창시켜 충전되는 가스 온도를 낮추고, 배출하여 사용할 때는 자동차 배기가스를 이용하여 온도를 상승시켜 주는 것도 좋은 방법이 될 수 있다. 한편 저장탱크의 온도변화는 빠르게 충전하거나 배출할 때 심하게 일어나기 때문에 적절한 속도로 조절하는 것도 중요하다.

감 사

이 총설은 한국과학재단에 의하여 지원된 특정기초연구과제 R01-2005-000-10742-0으로 수행된 것으로 재단의 지원에 감사 드린다.

참 고 문 헌

1. T. Burchell and M. Rogers, *SAE Technical Paper Series*, 2000-01-2205 (2000).
2. V. C. Menon and S. Komameni, *J. Porous Materials*, **5**, 43 (1998).
3. A. L. Myers and E. D. Glandt, Adsorbed Natural Gas (ANG), *Adsorption News, Quantachrome Corp.*, **4**, 3 (1993).
4. D. Lozano-Castello, J. Alcaniz-Monge, M. A. de la Casa-Lillo, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, *Fuel*, **81**, 1777 (2002).
5. S. S. Barton, J. R. Dacey, and D. F. Quinn, High pressure adsorption of methane on porous carbons, *FOAI*, **65** (1983).

6. J. Wegrzyn, H. Wisemann, and T. Lee, *SAE Proc. of Annual Automotive Technology Development*, 1 (1992).
7. D. F. Quinn, J. A. MacDonald, and K. Sosin, *Amer. Chem. Soc. (Fuel Chem.)*, **39**, 451 (1994).
8. D. F. Quinn and J. A. Holland, US Patent 5,071,820 (1991).
9. S. Jiang, J. A. Zollweg, and K. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5709 (1994).
10. A. Muto, T. Bhaskar, S. Tsuneishi, and Y. Sakata, *Energy & Fuel*, **19**, 251 (2005).
11. O. Pupier, V. Goetz, and R. Fiscal, *Chem. Eng. Processing*, **44**, 71 (2005).
12. H. Ogasa, M. Oku, and D. Vangundy, Performance Evaluation of an Automobile Utilizing an Adsorbed Natural Gas Tank. Honda R & D Report (1997).
13. S. Biloe, V. Goetz, and A. Guillot, *Carbon*, **40**, 1295 (2002).
14. J. P. B. Mota, A. E. Rodrigues, E. Saatchian, and D. Tondeur, *Carbon*, **35**, 1259 (1997).
15. J. P. B. Mota, I. A. A. C. Esteves, and M. Rostam-Abadi, *Computers Chem. Eng.*, **28**, 2421 (2004).
16. R. Basumatary, P. Dutta, M. Prasad, and K. Srinivasan, *Carbon*, **43**, 541 (2005).
17. K. J. Chang and O. Talu, *Appl. Therm. Eng.*, **16**, 359 (1996).
18. J. Sun, M. J. Rood, M. Rostam-Abadi, and A. A. Lizzio, *Gas. Sep. Purif.*, **10**, 91 (1996).
19. T. A. Brady, M. Rostam-Abadi, and M. J. Rood, *Gas. Sep. Purif.*, **10**, 97 (1996).
20. M. S. Balathanigaimani, H. C. Kang, W. G. Shim, C. Kim, J. W. Lee, and H. Moon, *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 663 (2006).
21. D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, *Energy & Fuel* **16**, 1321 (2002).
22. J. W. Lee, M. S. Balathanigaimani, H. C. Kang, W. G. Shim, C. Kim, and H. Moon, *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 66 (2007).
23. A. N. Wennerberg and T. M. O'Grady, US Patent 4,082,694 (1978).
24. K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, and H. Kuwabara, *Carbon*, **30**, 1075 (1992).
25. J. Alcaniz-Monge, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, S. Yoshida, and A. Oya, *Carbon*, **32**, 1277 (1994).
26. E. Bekyarova, K. Murata, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Iijima, H. Tanaka, H. Kahoh, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4681 (2003).
27. H. Tanaka, E. Merraoui, W. A. Steele, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **352**, 334 (2002).
28. J. W. Lee, H. C. Kang, W. G. Shim, C. Kim, and H. Moon, *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 963 (2006).
29. Z. Tan and K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6061 (1992).
30. T. K. Bose, R. Chahine, and J. M. St. Amand, US Patent 4,999,330 (1991).
31. C. H. Chang, L. Wang, and M. Kaiser, US Patent 5,292,706 (1994).
32. D. M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons, New York (1984).
33. K. K. Choi, W. G. Shim, C. Kim, M. S. Balathanigaimani, J. W. Lee, and H. Moon, Proc. of KICHe 2006 fall meeting, 136 (2006).