

Li₂ZrO₃와 알칼리 첨가제를 이용한 CO₂ 제거에 관한 연구박주원 · 김준근 · 유경선¹ · 이재구² · 김재호² · 한춘*광운대학교 화학공학과, ¹광운대학교 환경공학과, ²한국에너지기술연구원 열공정연구센터
(chan@daisy.kw.ac.kr*)A Study on CO₂ Removal using Li₂ZrO₃ and Alkaline AdditivesJoo-Won Park · Jun-Keun Kim · Kyung-Seun Yoo¹Jae-Goo Lee² · Jae-Ho Kim² · Choon Han*

Dept. of Chemical Eng., Kwangwoon University,

¹Dept. of Environmental Eng., Kwangwoon University,²Thermal Process Research Center, Korea Institute of Energy Research
(chan@daisy.kw.ac.kr*)

서론

기존의 CO₂ 분리정제는 주로 상온, 상압에서 다양한 흡착제를 이용하거나 분리막을 이용하여 수행되었으나, 폐기물 가스화 공정의 경우 고온, 고압에서 운전되기 때문에 CO₂의 분리 역시 고온, 고압에서 수행되어야 보다 경제적으로 유리하게 된다. 고온영역에서 CO₂의 분리정제연구는 주로 CaO, MgO 등의 탄산염을 형성하기 용이한 금속산화물이나 γ-Al₂O₃에 담지된 금속산화물을 이용한 반응특성연구와 유동층 반응기를 이용한 공정연구가 진행되었다. 특히 Nakagawa와 Ohashi의 연구에 따르면 lithium zirconate(Li₂ZrO₃)는 450°C에서 550°C의 온도 범위에서 CO₂ 제거율이 질량기준으로 20%정도로 비교적 다른 반응제들과 비교하여 높은 제거능을 보고하였다. 또한 Xiong과 Ida 등은 Li₂ZrO₃에 K₂CO₃를 첨가제로 사용하여 CO₂의 제거능이 순수 Li₂ZrO₃ 대비 23.4% 증가하였으며 반응온도 범위도 400~700°C로 증가되었다고 발표하였다. 이와 같이 소량의 첨가제에 의한 Li₂ZrO₃의 CO₂ 제거능 향상에 관한 연구는 어느 정도 진행되어 왔으나 첨가제의 종류에 따른 CO₂ 제거특성 변화 등의 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 ZrO₂와 Li₂CO₃를 합성한 Li₂ZrO₃를 사용하여 열중량분석기를 이용 CO₂ 제거능 평가 실험을 수행하였고 Li₂ZrO₃의 CO₂ 제거능 향상을 위해 다양한 알칼리 첨가제를 사용해 그 성능을 비교 평가 분석하였다. 또한 XRD와 SEM을 이용하여 CO₂ 제거반응 후의 Li₂ZrO₃와 알칼리염이 첨가된 Li₂ZrO₃의 성분변화와 반응특성을 고찰하였다.

본론

우선 K₂CO₃를 첨가제로 사용하여 Li₂ZrO₃의 CO₂ 제거 실험을 실시하였다. Fig. 1은 CO₂가스유량 150 ml/min에서 Li₂ZrO₃와 K₂CO₃가 첨가제로 사용된 K₂CO₃/Li₂ZrO₃의 반응온도에 따른 반응제의 전환율을 시간에 따라 도시한 결과이다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 Li₂ZrO₃의 경우 반응온도 400°C에서는 CO₂에 대한 반응성이 매우 낮았으며 반응온도 500~600°C에서 비교적 높은 반응성을 보이고 반응온도 700°C에서는 높은 반응온도로 인하여 생성된 Li₂CO₃의 분해로 인하여 CO₂의 제거반응이 진행되지 못하였다. 그러나 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Li₂ZrO₃에 K₂CO₃를 첨가제로 사용하면 CO₂에 대한 반응성의 급격한 증가가 나타나게 된다. 특히 반응초기의 반응성은 매우 증가하였고 최종 전환율에서도 CO₂ 제거능 향상이 나타나게 된다.

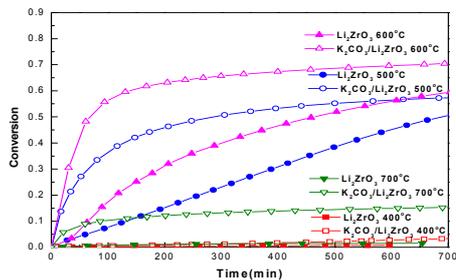


Fig. 1. Conversion of absorbents for various reaction temperatures.

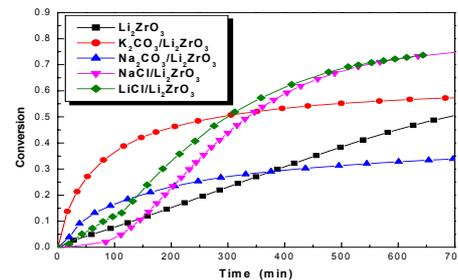
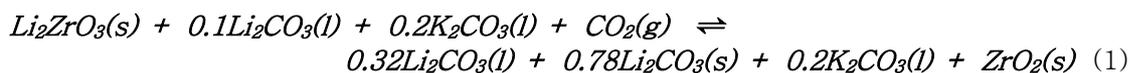


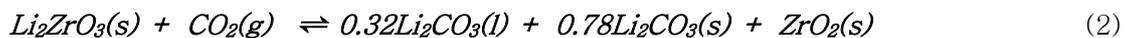
Fig. 2. Conversion of absorbents as a function of reaction time at 500°C.

이러한 결과는 K_2CO_3 를 첨가제로 사용하게 되는 경우 생성된 복합산화물의 입자표면에서 반응 온도 증가에 의하여 일부분이 용융되어 CO_2 의 기공내 확산속도가 증가하기 때문으로 사료된다.

생성된 복합산화물의 조성으로 미루어 입자표면에서의 partial melting 이 일어난 K_2CO_3/Li_2CO_3 계의 상평형도에 의해서도 증명된다. 즉 K_2CO_3 가 첨가되는 경우 ZrO_2 와 Li_2O 의 고상용액은 보다 낮은 반응온도에서 액상으로 전환되고 CO_2 흡착시 아래와 같은 반응을 일으킨다.



따라서, K_2CO_3 를 첨가한 경우는 반응식 (1)과 같이 액상의 Li_2CO_3 가 존재하여 액상유도 반응이 진행되고 K_2CO_3 가 첨가되지 않은 Li_2ZrO_3 의 경우, 반응진행시 액상이 생성되지 않고 고상반응만으로 진행되기 때문에 미세공의 확산속도가 감소하게 되어 초기의 반응속도가 감소하게 된다. 그러나 반응식 (2)에서 보이는 바와 같이 최종 전환율에 있어서는 차이를 보이지 않아야 함에도 불구하고 액상반응의 경우 다소 높은 최종 전환율을 나타내고 있다. 이러한 결과는 생성된 액상에 CO_2 가 일부 물리적으로 흡수되어 최종 전환율의 상승을 유도하는 것으로 사료된다.



반응온도 500°C에서 첨가제 종류를 변화시켰을 때 복합산화물의 첨가제 조성이 CO_2 제거능에 미치는 영향을 실험하였고 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 염화물을 첨가제로 사용한 경우 반응 초기의 유도시간이 존재하는 부분을 제외하면 전체적으로 반응성의 향상과 함께 최종 전환율에 있어서도 우수한 결과를 보여주었다. 이러한 유도시간의 존재는 초기 반응체의 부분용융에 열전달 시간이 요구되어 발생하는 것으로 사료된다. K_2CO_3 와 Na_2CO_3 를 첨가제로 사용한 경우 초기의 반응성이 향상되었으나 최종 전환율에 있어서는 염소계 첨가제를 사용한 경우보다 다소 감소하였다. 최종전환율에 있어서 차이를 보이는 이유는 염소계 첨가물의 경우 탄산염과 비교할 때 분자크기가 더 작아 작은 미세공까지 CO_2 를 이송할 수 있기 때문인 것으로 사료된다. 또한 염화물을 첨가제로 사용한 경우 염화물 자체의 융점이 다른 탄산염과 비교할 때 낮기 때문에 염화물을 사용한 경우의 반응성 향상은 비교적 낮은 온도에서 발생할 것으로 예측될 수 있다. 그러나 염화물의 경우 순수물질만의 용융온도가 600°C와 800°C로 낮아 고온에서는 반응성의 향상을 기대하기 어려울 것으로 예상되고 고온에서 사용되는 경우 부식의 문제가 발생할 것으로 예측된다. 또한 온도에 따른 첨가제 효과는 변화할 수 있다.

Fig. 3은 반응온도별 첨가제의 종류에 따른 반응체의 CO_2 제거량을 도시한 것이다. 그림에서와 같이 반응온도 400~600°C 범위에서는 NaCl을 제외한 다른 첨가제의 경우 반응온도가 증가함에 따라 반응체의 CO_2 제거량도 증가하였다. 이때 K_2CO_3 와 LiCl이 첨가된 반응체가 가장 높은 CO_2 제거량을 보였으며 600°C에서의 K_2CO_3 와 LiCl의 제거량은 각각 $1.51g^{CO_2}/g^{sorbent}$, $1.49g^{CO_2}/g^{sorbent}$ 로 나타났다. 반응온도 600°C에서의 NaCl의 경우 CO_2 흡착량은 Li_2ZrO_3 보다 적은 수치를 나타내고 있다. 이러한 결과는 NaCl이 녹는점인 804°C보다 낮은 온도에서 휘발되는 특성으로 인해 발생한 것으로 사료된다. 또한 Na_2CO_3 의 경우 반응온도구간 400~600°C에서는 순수 Li_2ZrO_3 와 거의 유사한 CO_2

제거량을 나타내고 있다. 그러나 Na_2CO_3 는 700°C 이상의 고온에서 다른 첨가제들과 다른 거동을 나타낸다.

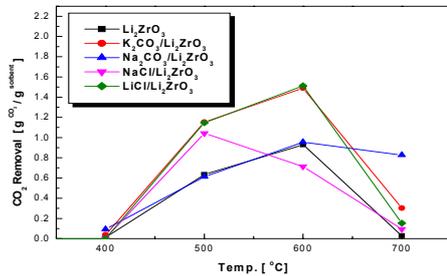


Fig. 3. CO_2 removal by alkaline additives for various reaction temperatures.

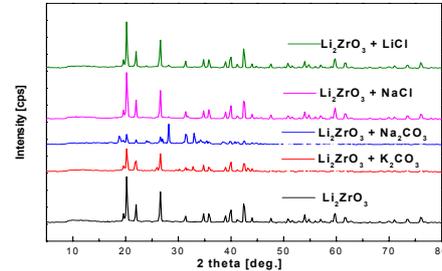


Fig. 4. XRD patterns of Li_2ZrO_3 and alkaline salts added Li_2ZrO_3 .

순수 및 알칼리 첨가제가 첨가된 Li_2ZrO_3 의 조성변화를 고찰하기 위하여 XRD가 사용되었다. Fig. 4는 pure 및 modified Li_2ZrO_3 의 XRD 분석결과를 도시한 결과이다. 그림에 도시한 바와 같이 Li_2ZrO_3 의 경우 2θ value 20, 26, 43에서 주 peak를 보이며 생성된 조성이 Li_2ZrO_3 의 복합산화물임을 확인할 수 있었다. 첨가제로 주입한 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , LiCl , NaCl 모두 각각의 특성 peak를 나타내며 복합산화물의 제조에 있어서 성분의 변화가 동반되지 않음을 확인할 수 있었다.

각 복합산화물의 형태 및 반응전후의 변화를 알아보기 위하여 SEM분석을 실시하였다. Fig. 5은 Li_2ZrO_3 와 알칼리염이 첨가된 Li_2ZrO_3 의 SEM 사진을 정리한 결과이다. Li_2ZrO_3 의 경우 단결정의 복합체로 나타났고 첨가제를 주입하는 경우 결정의 크기가 감소하며 보다 큰 형태의 agglomerate 형태를 유지하는 것으로 나타났다. 특히 탄산염을 첨가제로 사용하는 경우 입자의 크기가 매우 작아지며 큰 형태의 agglomerate를 형성하였고 염화물을 첨가하는 경우 입자의 크기는 상대적으로 증가하였고 입자간 소결현상이 두드러지게 나타남을 확인하였다. 특히 탄산염을 첨가제로 사용하는 경우의 비표면적과 기공크기의 증가는 SEM 사진결과와 같이 작은 입자의 생성과 agglomeration에 의하여 설명될 수 있다.

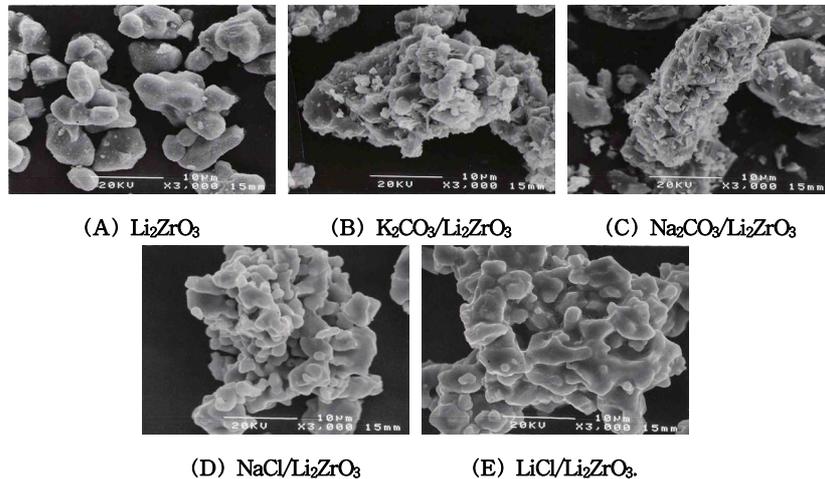


Fig. 5. Scanning electron micrographs of Li_2ZrO_3 and alkaline salts added Li_2ZrO_3 prior to reaction.

결론

본 연구에서는 복합금속산화물을 이용하여 가스화로부터 발생하는 합성가스내 CO_2 를 제거하고자 하였으며 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 알칼리염이 첨가된 Li_2ZrO_3 의 CO_2 제거량은 급격히 증가하였고, 첨가제에 의한 입자표면에서의 partial melting에 의해 CO_2 의 기공내 확산속도가 증가되기 때문이라고 사료된다.

- 2) 알칼리염의 첨가로 Li_2ZrO_3 의 반응성이 향상되었으며 실험에 사용된 4종의 알칼리첨가제의 성능은 $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{LiCl} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaCl}$ 의 순으로 조사되었다.
- 3) 반응제의 SEM/XRD 분석결과를 통하여 액상의 존재를 확인하였고 첨가제로 사용된 알칼리염의 화학적 성분의 변화가 없음을 확인하였다.

참고문헌

1. Jing, T., Niu, Y. and Zhong, B., Synthesis of higher alcohols from syngas over Zn-Cr-K catalyst in supercritical fluids, *Fuel Processing Technol.*, **73**, 175(2001).
2. Rostrup-Nielsen, J. R., Syngas in perspective, *Catal. Today*, **71**, 243(2002).
3. Yan, Q. G., Weng, W. Z., Wan, H. L., Toghiani, H., Toghiani, R. K. and Pittman, Jr. C. U., Activation of methane to syngas over a Ni/TiO₂ catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.*, **239**, 43(2003).
4. Kondo, M., Gasification of waste plastics and fuel cells power generation, *Fuel and Energy*, **45**, 368(2004).
5. A. Effendi, K. Hellgardt, Z. -G. Zhang and T. Yoshida, Characterisation of carbon deposits on Ni/SiO₂ in the reforming of CH₄-CO₂ using fixed- and fluidised-bed reactors, *Catalysis Communications*, **4**, 203(2003)
6. Nakagawa K. and Ohashi T., High temperature CO₂ absorption using lithium zirconate powder, *Proceedings- Electrochemical Society*, **45**, 370(1998).
7. Rentian Xiong, Junichi Ida and Y.S. Lin, Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate, *Chemical Engineering Science*, **58**, 4377(2003).
8. Junichi Ida, Rentian Xiong and Y.S. Lin, Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate, *Separation and Purification Technology*, **36**, 41(2004).
9. Junichi Ida and Y.S. Lin, Mechanism of high-temperature CO₂ sorption on lithium zirconate, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1999(2003).
10. Heriberto Pfeiffer and Kevin M. Knowles, Reaction mechanisms and kinetics of the synthesis and decomposition of lithium metazirconate through solid-state reaction, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2433(2004).
11. M. Pineda, J. M. Palacios, L. Alonso, E. García and R. Moliner, Performance of zinc oxide based sorbents for hot coal gas desulfurization in multicycle tests in a fixed-bed reactor, *Fuel*, **79**, 885(2001).
12. Tatsuro, H., Hiroaki, H., Takehisa, F., Yukio, K., and Toshiaki, M., Effect of added basic metal oxides on CO₂ adsorption on alumina at elevated temperatures, *Appl. Cata. A: Gen.*, **167**, 195(1998).