

도시폐기물 가스화공정에서 합성가스 세정 및 메탄올 합성촉매  
설계인자에 관한 고찰  
추수태, 이계봉, 유명돈, 윤용승  
고등기술연구원, Plant Engineering센터

Study on Design Factors of Methanol Synthesis Catalyst and  
Syngas Cleaning from Gasification of Municipal Solid Waste  
Soo-Tae Choo, Kyae-Bong Lee, Young-Don Yoo, Yong-Seung Yun  
Plant Engineering Center, Institute of Advanced Engineering(IAE)

1. 서론

현재, 각종 산업공정에서 발생하는 부생가스, 도시폐기물, 폐플라스틱, 바이오매스 등의 미활용 에너지원이나 석탄, 폐유 등을 가스화 혹은 열분해하여 합성가스를 발생시켜 재활용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1,2)</sup>. 합성가스는 공업적으로 중요한 에너지원 및 화합물을 제조하는 가장 기초적인 반응가스인데, 합성가스를 제조하는 방법 중 가장 잘 알려진 천연가스 개질반응 이외에도 열분해/가스화 반응공정을 통해 제조되기도 한다. 특히, 최근에는 도시폐기물에 대한 안전한 처리 및 에너지화 이용기술분야에 많은 요구에 발맞추어 열분해/가스화기술을 적용하려는 시도가 많이 이루어지고 있다. 국내에서는 가스화기술보다는 소각 및 용융공정의 연계로 추진되어, 이들 소각용융공정의 연구가 상용화에 이르기까지는 많은 연구 및 실증기간이 필요한 실정으므로, 향후 도시폐기물 가스화 기술에 대해 많은 연구를 추진할 필요가 있을 것이다.

도시폐기물 가스화용융공정은 전처리공정으로 열분해 공정을 두고 고형 탄화물과 열분해 가스를 노내에서 산소와 반응시켜 CO, H<sub>2</sub>가 주성분인 합성가스로 전환하면서 불연물은 용융시키는 공정이다. 소각용융방식은 폐기물의 단순처리개념인 반면 가스화용융 방식은 폐기물을 안정화 처리뿐 만 아니라 합성가스로 전환하는 재활용 공정이라는 차이점이 있다. 폐기물을 환경적으로 안정적, 무해화처리가 가능하면서 잔재물은 슬래크 형태로 배출되어 매립지가 필요 없으므로 환경부하를 거의 발생시키지 않는다는 장점과 청정연료로 전환시켜 유효하게 재활용할 수 있다는 장점 때문에 유럽 등에서 90년대 초부터 개발 및 적용에 박차를 가해왔다. 현재 Thermosteact, Von Roll, PKA, Noell 등에 의해 기술 개발 및 상용화가 진행되고 있다.

본 연구에서는 도시폐기물 가스화 공정으로부터 발생하는 합성가스를 이용한 디메틸에테르 혹은 메탄올을 제조하기 위한 연구로 추진되었으며, 이를 위해 도시폐기물로부터 발생한

합성가스와 함께 포함된 산가스에 대한 세정장치 및 세정영향에 대해 연구를 수행하고 이들 합성가스에 적합한 메탄올합성촉매<sup>3,6)</sup>에 대한 설계인자를 고찰하고자 하였다. 본 연구에서 시험 운전된 산세정 장치는 기존의 상용화된 공정설비와 다르게 자체적으로 설계 제작된 것으로 급속냉각기의 하단에 수산화나트륨 수용액을 분사시스템을 설치하여 효과적으로 산가스와 접촉하도록 설계된 것이다.

## 2. 실험

### 2.1 도기폐기물 열분해가스화설비

본 연구의 가스화용융 공정설비의 구성은 스위스 Thermostelect 사의 가스화 용융공정을 기본적으로 적용하였으며, 단위 공정별 세부장치 설계부분은 본 기관에서 자체적으로 국내 도시폐기물에 적합하도록 설계한 것이다. 도시폐기물처리용량은 일일 5톤급에 해당되며 국내 도시폐기물에 대한 적용시험을 운전 중에 있다. 설비운전에 대한 방법에 있어서는 기존 석탄가스화 용융로 액상 및 고상 폐기물 가스화 용융로의 운전방법을 적용하여 새로이 설계된 설비에 적합한 운전 및 제어방법을 개발 운용하고 있다. 본 시스템을 구성하는 주요공정은 폐기물압축, 열분해, 가스화용융공정과 1200°C 이상의 합성가스를 냉각시키기 위한 급속냉각공정과 발생한 용융슬래크를 냉각하며 주기적으로 외부로 배출하기 위한 슬래크냉각공정으로 크게 구성된다. 전체 연구설비에 대한 공정도는 Figure 1에 잘 나타내었으며, 본 연구와 관련한 단위공정부분에 대한 내용을 간략히 살펴보면, 가스화 용융로의 안전성을 높이기 위해 다양한 성상을 갖는 폐기물을 전처리공정으로 열분해하여 폐기물의 성상을 균일하게 가스화 용융로로 공급하도록 한다.

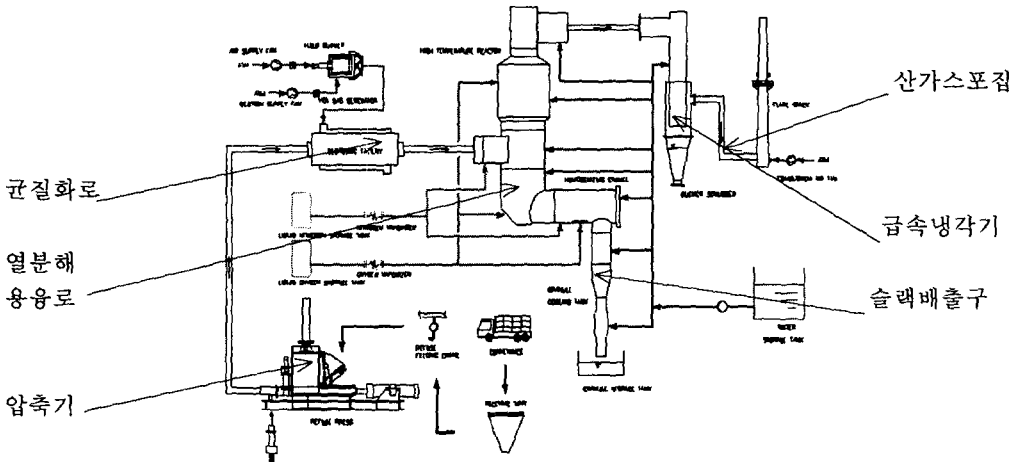


Figure 1. Schematic diagram of a gasification process employed in this work.

가스화 용융로 전단에서 폐기물을 탄화물과 열분해 가스로 분리한 후 열분해 가스는 가스화 용융로 상부로 공급한다. 그리고, 탄화물만을 용융로 하부로 공급하여 탄화물 내의 불연

물만을 용융함으로써 가스화와 용융에 요구되는 시간을 단축시킬 수 있다. 열분해가 진행되는 탈가스화 채널을 통과하면서 상온의 폐기물은 가스화 반응으로 주입되기 전에 600°C까지 가열되어 열분해가 진행되는데, 기존 열분해 채널을 가열하는 방법으로는 탈가스화 채널 벽을 고온의 연소가스로 가열하고 가열된 열분해 채널 벽에 의해 폐기물을 가열하는 방식을 적용하였지만, 본 설비에서는 기존 간접가열 방식인 대류 열전달에 의한 가열방식이 아닌 가스화 용융로부터 복사 열전달에 의해 폐기물을 직접 열분해시키는 방법을 택하였다. 열전달 방식을 외부에서 별도로 공급된 연소가스에 의해 열분해 채널 벽을 가열시키는 대류 열전달 방식에서 가스화 용융로부터 방출되는 복사 열전달 방식으로 변경하므로써 열분해 채널을 연소가스로 가열하는 가열장치가 불필요하여 열분해 채널 구조가 단순해지는 장점을 갖는다.

가스화용융로는 탈가스화 공정에서 배출되는 탄화물과 열분해 가스를 CO, H<sub>2</sub>의 합성가스로 전환하면서 불연물 용융시켜 슬래크로 처리하는 부분으로 본 열분해 가스화 용융설비의 핵심이라 할 수 있다. 가스화 용융로는 크게 3부분으로 나눌 수 있다. 탄화물이 가스화 용융로의 하부에서는 주로 연소 및 가스화용융로 투입되는 가스화 용융로 상부에서는 부분산화반응이 진행되는 영역과 가스화용융로 하부의 용융슬래크이 발생하는 부분에서 가스화 용융로로 직각으로 연결되는 균질화로에서의 연소반응영역으로 크게 나누어진다. 가스화 용융로에서 배출되는 합성가스는 1200°C에서 70°C이하까지 냉각탑에서 급랭시켜 다이옥신, 퓨란, 기타 유해물질의 재합성을 방지시키도록 하였다.

## 2.2 급속냉각기 및 NaOH 분사장치

급속냉각기는 가스화 용융로로부터 생성되는 합성가스를 급속 냉각시키는 장치이며, Figure 2(a)에 잘 보여지고 있다. 본 장치의 급수저장탱크, 급수펌프, 분사노즐, 급속냉각기 본체로 이루어져 있으며, 본체 내에 3개의 냉각수 분사노즐이 120°의 간격으로 합성가스가 흐르는 동일한 방향으로 설치되어 기액 접촉시간이 8.4초로 급속냉각기 내부에서는 충분한 냉각의 효과를 볼 수 있도록 하였다. 또한 냉각수 분사노즐을 통해 분사되는 입자의 크기는 300~500 $\mu$ m이며, 3개의 냉각수 분사노즐을 통해 공급되는 냉각수는 2799.43kg/h이다. 특히, Figure 2(a, b)에서처럼 세정실험을 통한 합성가스를 포함한 산가스들을 효과적으로 제거하기 위해 급속냉각기 하부에 분사노즐을 설치하였다.

NaOH 분사장치는 Figure 2 (b)에 보여주는 것처럼 NaOH(20wt%)수용액을 분사하여 효과적으로 합성가스를 포함하는 산가스와 반응하도록 급속냉각기 하단부에 4개의 노즐을 설치 혼합가스의 하부에서 상부방향과 평행방향으로 수용액이 분사하도록 하였다. NaOH 수용액의 분사량은 시간당 약 38kg 정도로 HCl, Cl<sub>2</sub> 등의 도시폐기물의 염소원소의 정량분석 결과를 바탕으로 설계기준의 2배로하여 분사하도록 하였다. NaOH 수용액이 정량펌프에 의해서 공급하여 효과적인 분무가 이루어지도록 4개의 노즐에 대해서 각각 질소가스를 15-20 l/min 주입하도록 하였다. 질소가스의 유량조절은 로타미터를 이용하였으며 NaOH 수용액과 질소가스를 동시에 주입하여 작업전에 이들 세정가스가 4개의 방향에서 분무점이 형성되는 것을 관찰하였다.

추가적으로 HCl 등의 가스가 이와 같은 세정공정을 거쳐서 가스상으로 배출될 미반응 산가스를 분석하기 위해서 flare stack에 혼합가스가 공급되기 전에 Figure 1에서처럼 포집병

을 이용하여 액상포집으로 염소가스의 농도를 분석하였다. 포집수용액은 염화칼륨 혹은 물 등을 사용하였으며, 2-4단의 포집병을 사용하였다.

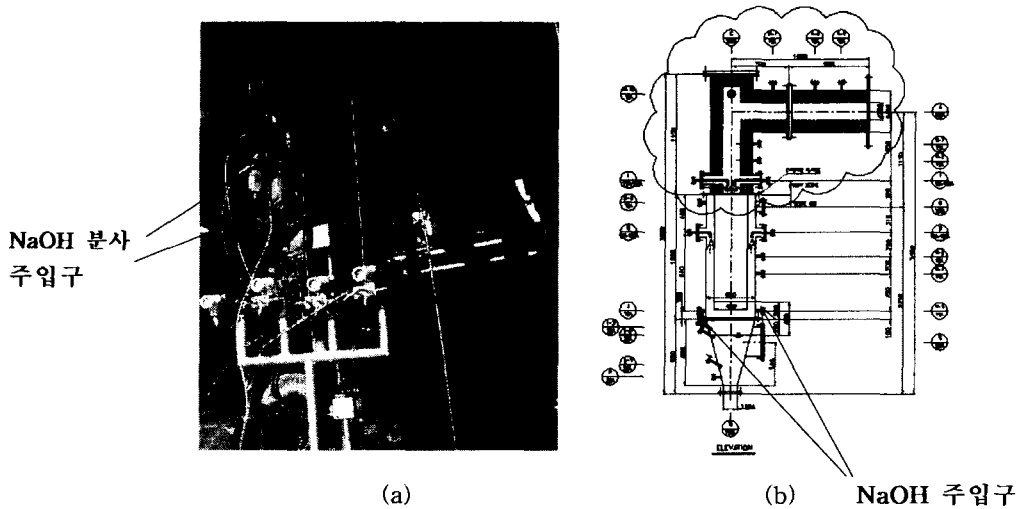


Figure 2. Image(a) and scheme(b) of a quencher scrubber including NaOH spray cleaning system.

### 3. 실험결과 및 토의

Figure 3은 국내 A사에서 수거된 폐기물을 사용하여 가스화 운전을 통해 발생한 혼합가스의 조성을 보여주고 있다. 실험설비의 예열 등을 포함한 전처리시간을 제외한 약 6시간동안의 실험결과를 보여주고 있는 Figure 3은 5kg/회 정도의 폐기물을 연속적으로 주입하여 합성가스  $H_2$  및  $CO$ 는 수분이 배제된 조건하에서 각각 20-40%, 20-35%의 범위에서 관찰되었다. Figure 3(a)의 합성가스 및 기타 발생가스들은 비교적 일정한 농도분포를 보여주고 있으며, 그림 (b)의 경우도 폐기물의 주입간격을 2배 이하로 줄인 상태에서 발생한 합성가스의 농도분포가 비교적 최고, 최저점 10%이내 범위에서 안정한 상태에서 발생하는 것을 보여주고 있다.  $H_2/CO$  값이 1.2-1.5범위에서 거의 일정한 값을 갖는 것으로 관찰되었는데, 이러한 합성가스의 농도조건은 메탄올, 고가 알콜 및 디메틸에테르를 생산하기 위한 적절한 반응가스조건이라는 것을 확인할 수 있다.

열역학적으로 합성가스의 메탄올전환반응은 발열반응이며 저온 및 고압에서 평형전환율이 높다. 현재 가장 잘 알려진 촉매는 60년대 중반에 개발된 ICI(Imperial Chemical Industrial) 촉매인  $CuO-ZnO/Al_2O_3$ 촉매이며 반응이  $300^\circ C$ 이하의 온도에서 진행되고 압력이 50-100bar에서 운전이 가능하다. 상용촉매상에서 일어나는 메탄올 합성반응은 일산화탄소와 수소만을 원료로 사용했을 경우보다 이산화탄소, 물 또는 산소 등의 산화제가 불순물로 존재했을 때 오히려 반응활성이 증가하는 것으로 보고하고 있다. 따라서 상용공정에서는 6% 이상의 이

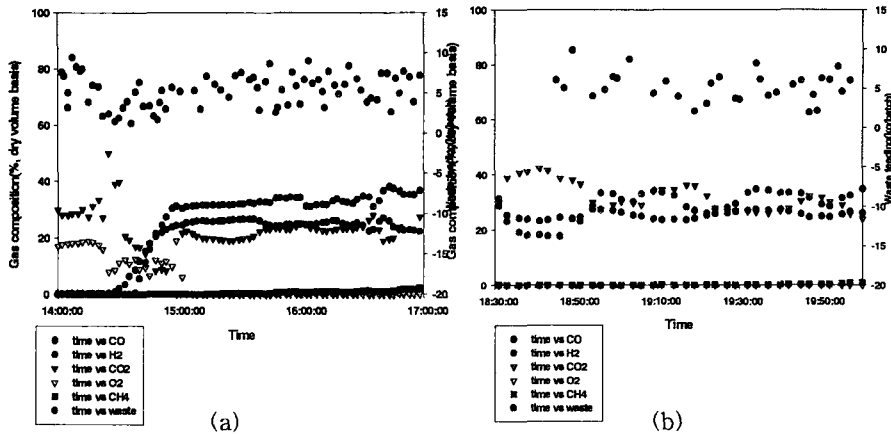


Figure 3. Gas composition profiles from pyrolysis-gasification process for municipal solid wastes of A city: (a) before NaOH(aq.) spray; (b) after NaOH(aq.) spray.

산화탄소가 합성가스에 포함되어진다. 특히, 일부 문헌보고에 의하면 합성가스로부터 메탄을 합성은 이산화탄소의 수소화반응에 의해 진행되는 것으로 알려져 있으며 구리 촉매 표면에 흡착된 수소와 이산화탄소가 formate를 생성하고 중간체인 formate가 수소화 분해되어 methoxy를 생성한 후 메탄올로 전환된다는 것이다. 동시에 진행되는 수성가스반응은 일산화탄소가 이산화탄소로 전환되어 반응가스를 계속 공급되는 것으로 보고 있다. 본 반응에서도 이산화탄소가 20%수준으로 높게 분포되어 메탄올합성에 유리할 것으로 생각한다.

Table 1. Concentrations of Cl<sup>-</sup> and CN<sup>-</sup> ions in slag, ash, and waste water

Contents	Slag	Ash	Waste water (before NaOH solution spray)	Waste Water (after NaOH solution spray)
Cl (ppm)	5.1	189	39	51
CN (ppm)	N.D.*	blow 0.01	N.D.*	N.D.*

\*N.D.: No detection.

Table 1은 슬래, 회재, 용출수 및 폐수내에 포함된 염소이온의 농도를 보여주고 있는데, 대부분 환경규제수준 이하에 유지되는 것으로 관찰되었다. 급속냉각기에 의한 세정에 의해 대부분의 염소가스는 포집이 되는 것으로 확인할 수 있으며, 배기 가스상의 가스를 대상으로한 포집한 경우에서도 대부분 0.2ppm 수준으로 관찰되어 급속냉각기에 의해서 대부분 포집된 것으로 확인할 수 있다. 발생 염소가스는 ash 상에서 상대적으로 많은 양이 관찰되며

염소가스는 많은 양이 ash 상에 흡착되는 것으로 확인하였다. 하지만, H<sub>2</sub>S가스는 약 200ppm 수준으로 관찰되었기 때문에 촉매설계시 황에 대한 내구성을 갖는 촉매를 설계하도록 하여야 할 것으로 판단된다. 그러므로 전체 공정설계시 탈황촉매 공정을 메탄올 합성촉매 전단에 설치를 고려해야 할 것이다.

#### 4. 결론

국내 도시폐기물을 대상으로 한 가스화설비로부터 발생한 합성가스 세정 및 이들 합성가스를 이용하여 메탄올 합성을 위한 촉매설계인자에 대한 고찰을 수행하였다. 국내 도시폐기물로부터 발생한 합성가스는 20-40% H<sub>2</sub>, 20-35% CO, 및 20-45% CO<sub>2</sub>의 가스의 조성이 발생되는 것을 확인하였으며, 특히 염소가스는 급속냉각기를 거쳐서 대부분 제거되며 발생농도가 환경규제치 이하 수준으로 유지된다. 염소가스는 대부분 ash 상에서 관찰되었고, 향후 메탄올 합성 촉매반응 공정을 추가시 염소가스보다는 황에 대한 탈황공정이 필요할 것으로 판단된다. 전체적으로 물, 산소, 이산화탄소가 함께 포함되어 기존의 상업용 구리계 촉매를 대상으로 조성을 변경하여 제조한 촉매를 선정할 필요가 있겠다.

#### 참고문헌

- [1] 유영돈, 윤용승, 이협희, 윤기수, 곽태현: "가스화 용융로에 대한 국내 쓰레기 적용성 연구", 열환경공학, 1권1호, 89-104 (2003).
- [2] 곽태현, 허일상, 장의성: "폐기물 열적처리기술 세계화 추세와 Thermoselect 기술의 특징", 열환경공학, 1권1호, 117-123 (2003).
- [3] Peng, X.D., Toseland, B.A., and Tijm, P.J.A.: "Kinetic understanding of the chemical synergy under LPDME conditions-once-through applications", Chemical Engineering Science, 54, 2787-2792 (1999).
- [4] Klier, K., Beretta, A., Sun, Q., Feeley, O.C., and Herman, R.G.: "Catalytic synthesis of methanol, higher alcohols and ethers", Catalysis Today, 36, 3-14 (1997).
- [5] Radovic, L.R., Vannice, M.A.: "Sulfur tolerance of methanol synthesis catalysts: Modeling of catalyst deactivation", Applied Catalysis, 29, 1-20 (1987).
- [6] Jennings, J.R., Lambert, R.M., Nix, R.M., Owen, G., and Parker, D.G.: "Novel methanol synthesis catalysts derived from intermetallic precursors: CO<sub>2</sub> poisoning and molecular mechanism of the synthesis reaction", Applied Catalysis, 50, 157-170 (1989).