

CO₂/H₂ 원천분리 SMART 공정의 수소생산특성

류 호정¹⁾

Hydrogen Generation Characteristics of SMART Process with Inherent CO₂/H₂ Separation

Ho-Jung Ryu¹⁾

Key words : Steam methane reforming(메탄수증기개질), Hydrogen(수소), CO₂(이산화탄소), Fluidized bed(유동층), SMART(차세대 메탄수증기개질 기술)

Abstract : To check the feasibility of SMART (Steam Methane Advanced Reforming Technology) system, an experimental investigation was conducted. A fluidized bed reactor of diameter 0.052 m was operated cyclically up to the 10th cycle, alternating between reforming and regeneration conditions. FCR-4 catalyst was used as the reforming catalyst and calcined limestone (domestic, from Danyang) was used as the CO₂ absorbent. Hydrogen concentration of 98.2% on a dry basis was reached at 650°C for the first cycle. This value is much higher than H₂ concentration of 73.6% in the reformer of conventional SMR (steam methane reforming) system. However, the hydrogen concentration decreased because the CO₂ capture capacity decreased as the number of cycles increased.

1. 서 론

여러 가지 수소생산기술 중에서 천연가스/메탄의 수증기 개질에 의한 수소제조 방법은 초기투자비가 저렴하고 기술적인 성숙도가 높아 가장 널리 사용되고 있는 공정이다⁽¹⁾. 메탄 수증기개질에 의한 수소생산공정(SMR, Steam Methane Reforming)은 개질반응기(reformer), 고온수성반응기(high temperature shift reactor, HTS), 저온수성반응기(low temperature shift reactor, LTS) 및 이산화탄소 분리-회수공정의 4 단계로 구성되며 전체 반응식들은 식(1)부터 (3)에 나타나 있다.



일반적으로 개질반응(reforming)은 Ni계 촉매를 이용하며, 700-900°C, 15-30기압 조건에서 조업한다. 이러한 고온-고압의 반응조건에 의해 촉매의 소결(sintering)이 발생하며, 메탄의 분해에 의한 탄소 침적도 발생하여 촉매의 성능을 저하시키게 된다⁽²⁾. 또한 개질반응기에서 생성되는 기체의 조성은 H₂ 70-75%, CO 5-10%, CO₂ 10-15% 정도로 수소수율이 낮기 때문에 추가적인 수성반응(HTS, LTS)이 필

요하다. 수성반응은 고온수성반응과 저온수성반응의 두 단계로 일어나며 반응온도는 각각 400-350°C, 180-250°C, 촉매는 Fe/Cr-based, Cu-based를 사용하며 고온수성반응에 의해 CO 농도를 2% 이하로 낮추고, 저온수성반응에 의해 0.1% 이하로 낮추게 된다. 수성반응을 거친 후에는 CO₂ 분리-회수공정이 필요하며 흡착분리, 심냉분리, 막분리, 흡수분리(습식, 건식)등의 방법을 사용할 수 있다.

이와 같이 SMR 공정은 전체 공정이 복잡하고, 각 세부공정에 대해 서로 다른 촉매 또는 흡수제가 필요하며, 고온 고압의 개질반응에 의한 촉매의 피독 현상으로 촉매 보충량이 증가하며, CO₂ 분리-회수에 의해 수소생산단가가 상승하는 단점을 가지고 있다. 일반적으로 SMR에 의한 전체 수소생산 비용 중 CO₂ 분리비용이 22%를 차지하는 것으로 보고되고 있다⁽³⁾.

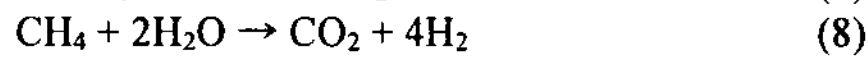
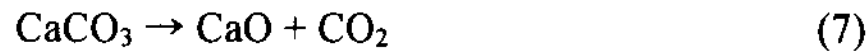
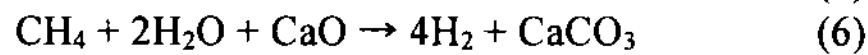
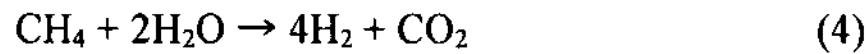
이와 같은 단점을 극복하기 위한 새로운 수소생산 시스템으로 석회석, 돌로마이트 및 기타 CO₂ 흡수제를 이용한 신개념의 메탄 수증기개질 기술(SMART, Steam Methane Advanced Reforming Technology)에 대한 관심이 증대되고 있다⁽²⁾.

Fig. 1에는 SMART 시스템의 개념도를 나타내었

1) 한국에너지기술연구원, 제로에미션연구센터
E-mail : hjryu@kier.re.kr
Tel : (042)860-3794 Fax : (042)860-3134

다. SMART 시스템은 개질반응기(reformer)와 재생 반응기(regenerator)의 2단계 공정으로 구성되어 있으며 개질반응기에서는 천연가스의 주성분인 메탄(CH₄)이 식(4)에 의해 수소와 이산화탄소로 전환되며, 발생된 이산화탄소는 개질반응기 내부에 촉매와 함께 존재하는 석회석, 돌로마이트 등의 흡수제에 의해 식(5)와 같이 CaCO₃(또는 MgCO₃) 형태로 고체에 흡수되어 기체상태의 CO₂ 분압이 낮아지므로 식(4)의 반응은 정반응(수소생산)이 더욱 우세해지며 수소수율을 95% 이상으로 향상시킬 수 있다. 개질반응기에서 일어나는 반응의 총괄반응식은 식(6)과 같으며 기체생성물은 수소와 미반응 수증기 뿐이므로 미반응 수증기를 응축하여 제거하면 별도의 분리/정제 설비 없이 고농도의 수소를 얻을 수 있다.

재생반응기에서는 식(7)과 같이 CaCO₃를 열에 의해 소성하여 CaO로 다시 전환하여 개질반응기로 재순환시켜 반복적으로 사용하게 된다. 재생반응기에서 배출되는 기체는 소성반응의 열원으로 사용되는 수증기와 CO₂ 뿐이므로 수증기를 응축하여 제거하면 별도의 분리설비 없이 고농도의 CO₂를 분리할 수 있다. 식(6)과 식(7)을 함께 고려하면 SMART 시스템의 총괄반응은 식(8)과 같으며 식(3)에 표시된 SMR 공정의 총괄반응식과 같아지게 된다.



결과적으로 SMART 시스템을 이용하면 개질반응기에서는 별도의 정제설비 없이 고농도의 수소를 얻을 수 있으며, 재생반응기에서는 별도의 CO₂ 분리 설비 없이 고농도의 CO₂를 얻을 수 있다. 또한 SMART 시스템의 경우 필요한 촉매는 개질촉매뿐이며 CO₂ 흡수제로는 저가의 석회석 또는 돌로마이트 등을 이용할 수 있어 경제적이다. 더구나 SMART 시스템을 이용하면 고온수성반응, 저온수성반응 공정과 CO₂ 분리공정이 필요 없으므로 시스템이 콤팩트해지고 소요 부지면적도 감소하게 된다.

Fig. 2에는 기존의 SMR 시스템과 SMART 시스템에 대해 1기압, steam/carbon비 3인 조건에서 온도변화에 따라 열역학적 평형계산에 의해 예측된 수소수율의 변화를 비교하여 나타내었다⁽²⁾. 그림에 나타난 바와 같이 기존의 SMR 시스템의 경우 온도가 증가함에 따라 수소수율이 증가하여 800℃ 이상에서 75-80% 정도의 수소수율을 나타내는 반면 SMART 시스템의 경우 600℃ 부근에서 95% 이상의 높은 수소수율을 나타내었다. 결과적으로 열역학적 평형계산에 의하면 CO₂ 흡수제를 이용한 SMART 시스템은 기존의 SMR 시스템에 비해 낮은 온도에서 조업이 가능하고, 수소수율을 증대시킬 수 있으며, HTS, LTS 공정이 필요 없고, CO₂를 공정내에서 원천적으로 분리할 수 있으므로 CO₂ 분리-회수에 의한 수소생산단가 증가가 없는 시스템이다. 본 연구에서는 회분식 유동층 반응기(내경 0.052 m, 높이 0.6 m)에서 충물질로 개질촉매(FCR-4)와 국내산 석회석을 사용하여 SMART 시스템의 수소생산-재생 반응의 반복 실험동안 배출되는 H₂, CO, CO₂, CH₄ 농도를 측정 및 분석하였으며 생산되는 H₂의 순도, CO₂ 원천분리 가능성 및 CO₂ 흡수제의 재생성을 측정 및 고찰하였다.

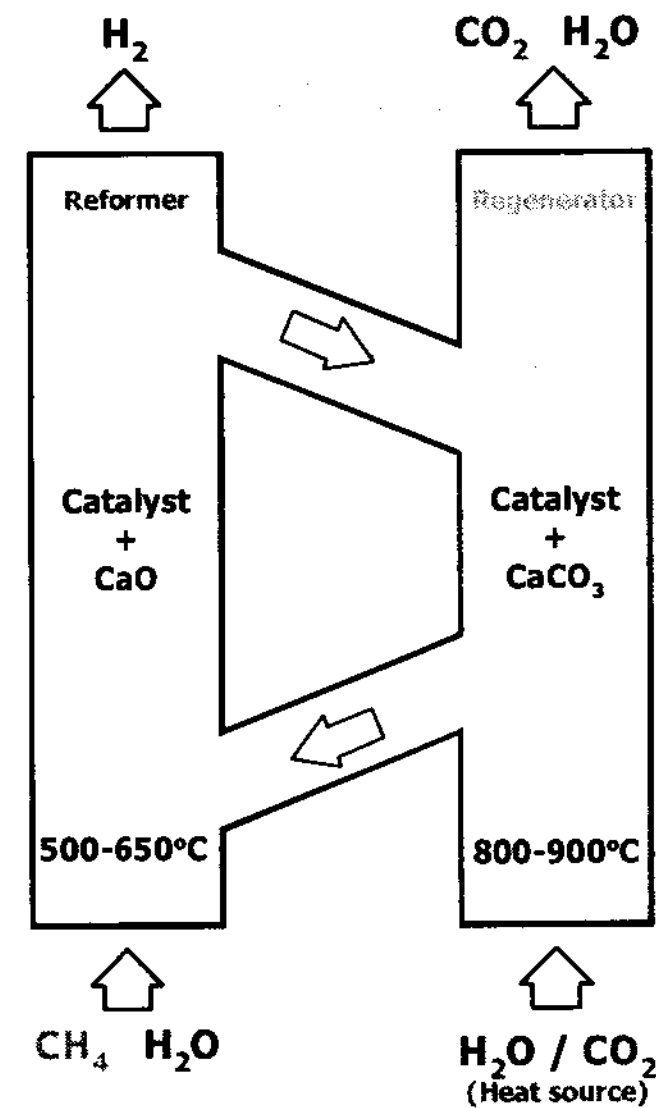


Fig. 1 Schematic of SMART.

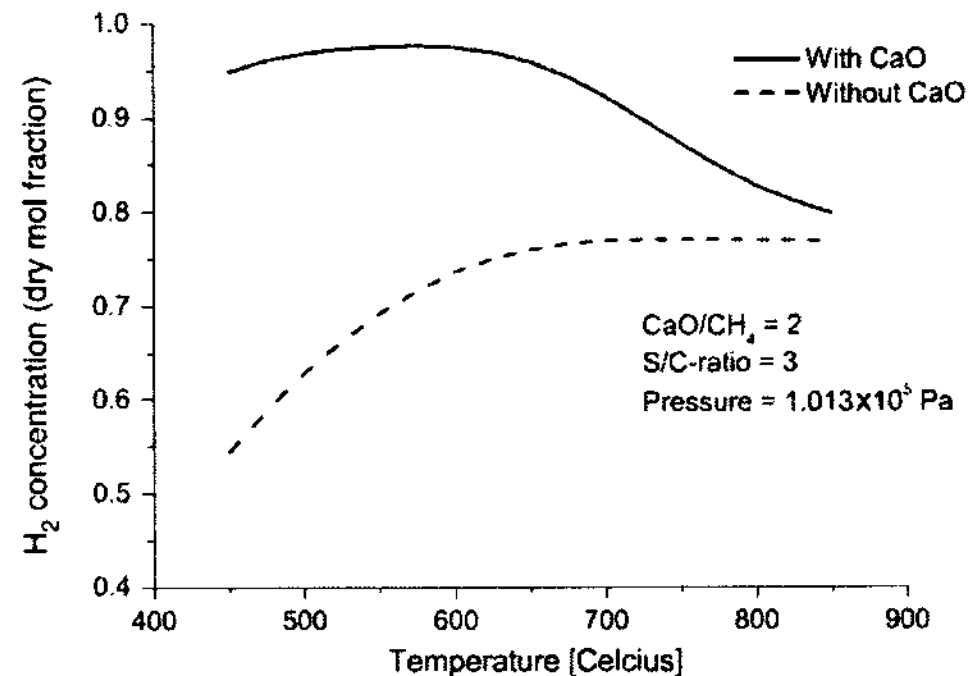


Fig. 2 Equilibrium hydrogen content. (adopted from Johnsen et al.⁽²⁾)

2. 실험

Fig. 3에는 실험에 사용된 회분식 유동층 반응기를 나타내었다. 주 반응기인 기포유동층은 내경 0.052 m, 두께 0.003 m, 높이 0.6 m의 스테인레스 스틸(SUS 310)로 제작하였다. 촉매로는 상업용 Ni계 수증기개질촉매(FCR-4, Süd Chemie)를 사용하였으며, CO₂ 흡수제로는 단양산 석회석을 사용하였다. 석회석과 촉매는 각각 106-300 μm의 크기를 갖도록 체분리하여 사용하였다. 석회석의 초기소성은 850℃, N₂ 분위기에서 수행하였으며 반응기에서 배출되는 CO₂ 농도가 0이 되는 것으로 소성반응의 종료시점을 확인하였다. 각 실험에서 초기 고체충진량은 770 g이었으며(고체층 높이 0.4 m) 개질촉매와 소성된 석회석의 무게비는 2.5로 하였다. 개질 반응 전에 개질촉매를 활성화하기 위해 650℃에서 H₂/N₂ 혼합기체를 이용하여 1-2시간 환원반응을 수행하였다. 수소에 의한 환원반응 후 수증기와 메탄을 주입하여(수증기/메탄=3) 메탄 수증기개질 반응을 30분

동안 수행하였으며, 수증기개질 반응 후에는 CO₂를 흡수한 흡수제의 재생을 위해 질소분위기에서 850°C까지 온도를 상승시키면서 재생반응을 수행하였다.

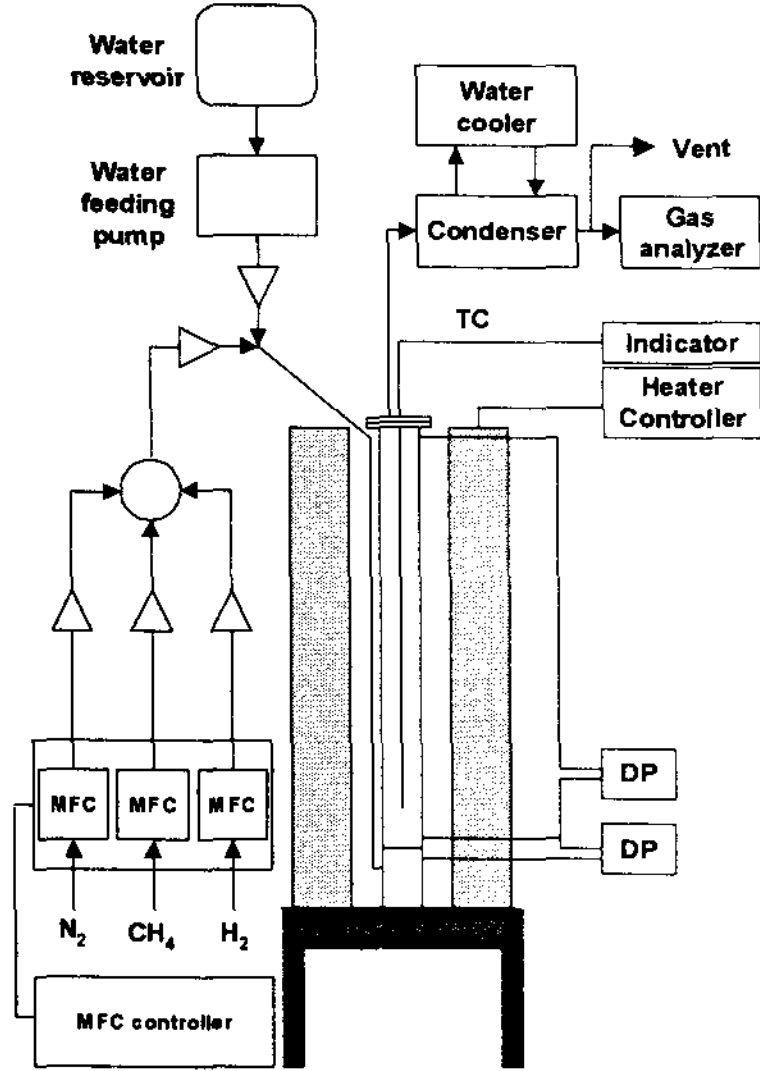


Fig. 3. Schematic of fluidized bed.

3. 결과 및 고찰

SMR 시스템과 SMART 시스템을 비교하기 위해 먼저 CO₂ 흡수제를 사용하지 않고 촉매만을 장입하여 SMR 조건에서 수증기개질 반응을 수행하였다. SMR 조건의 실험에서는 촉매입자를 770g 사용하였으며 기체유속 및 유량은 동일하게 유지하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 CO₂ 흡수제를 사용하지 않은 SMR 조건에서 수소농도는 평균 73.6%, CO와 CO₂ 농도는 각각 9.4, 13.7%를 나타내었으며 기존 실험 결과들과 유사한 값을 나타내었다⁽⁴⁻⁵⁾.

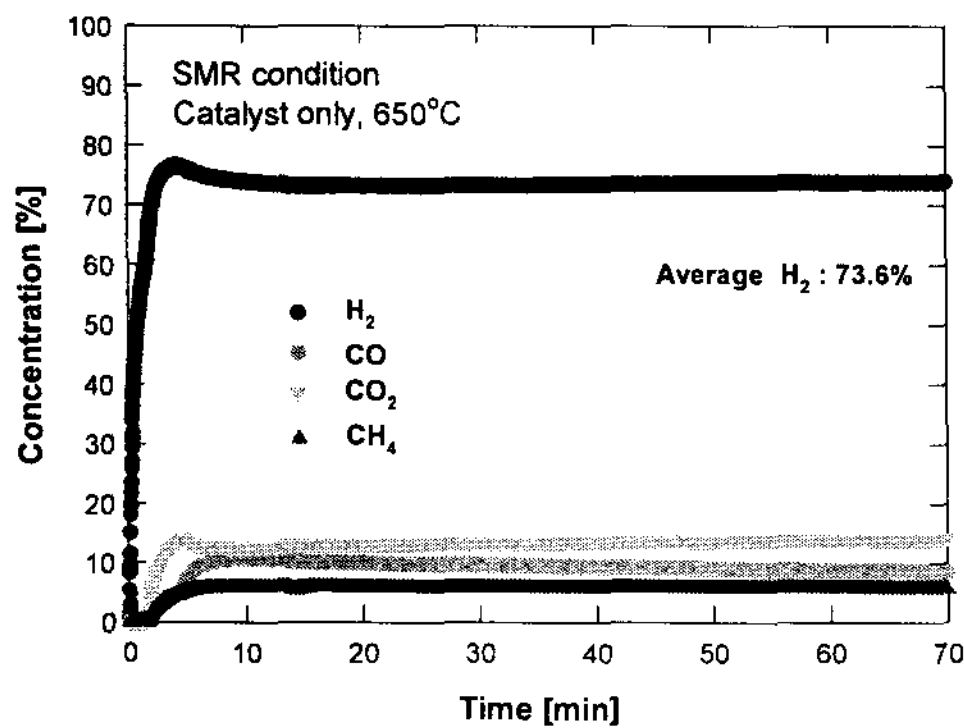


Fig. 4. Outlet composition as a function of time (SMR condition).

Fig. 5에는 촉매와 소성된 석회석을 함께 장입한 SMART 시스템 조건에서 첫 사이클 동안 배출되는 기체의 시간에 따른 농도변화를 나타내었다. 그림

에 나타난 바와 같이 생성되는 수소 농도는 평균 98.2%를 나타내었으며 배출되는 CO, CO₂ 및 CH₄ 농도는 각각 0.33, 0.92, 0.55 %로 매우 낮은 값을 나타내었다. 결과적으로 석회석에 의한 CO₂ 흡수반응에 의해 수소농도가 증가하여 고온수성반응, 저온수성반응 및 CO₂ 분리공정이 없이도 고농도의 수소를 얻을 수 있었다.

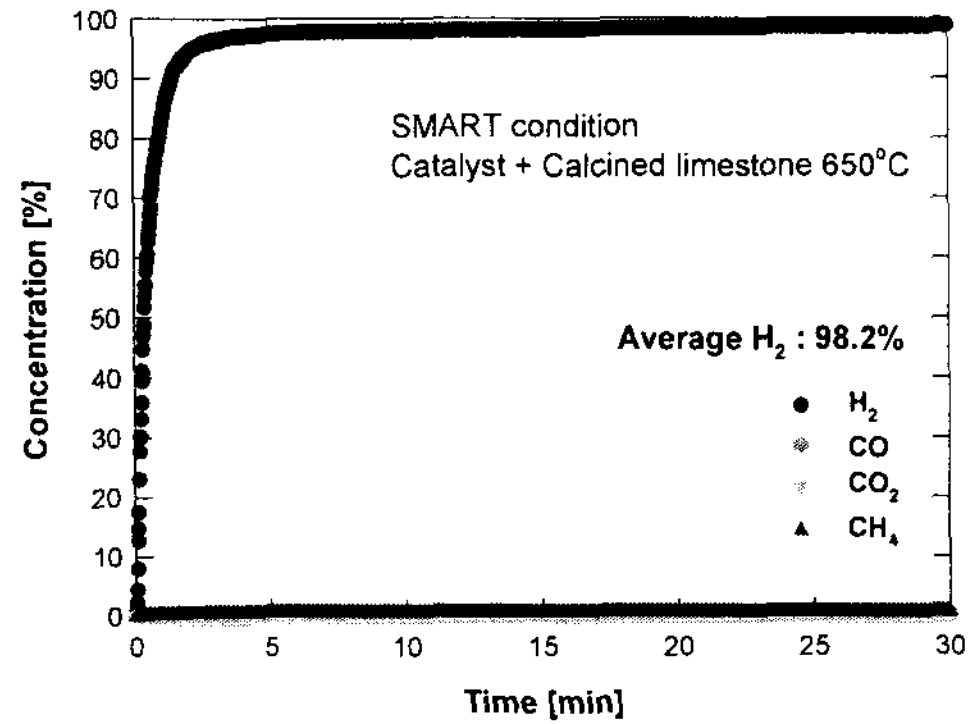


Fig. 5. Outlet composition as a function of time (SMART condition).

SMART 시스템에서 CO₂ 흡수제로는 주로 저가의 석회석이나 돌로마이트 등이 사용된다. CO₂ 흡수제로 사용되는 석회석과 돌로마이트는 수증기개질 반응 동안에 CO₂를 흡수하여 CaCO₃로 전환된 후 재생반응(소성반응)에 의해 다시 CaO의 형태로 재생된다. 하지만 기존 보고들에 의하면 칼슘계 CO₂ 흡수제의 경우 CO₂ 흡수-재생 반복횟수가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능력이 저하되며, 이와 같은 경향은 고온에서 진행되는 재생반응 동안 입자 내부의 기공구조(pore structure)가 변화하기 때문으로 보고되었다⁽⁶⁾. 본 연구에서는 CO₂ 흡수제로 사용된 석회석에 대해 개질-재생 반복횟수 변화가 수소수율에 미치는 영향을 측정 및 해석하였다.

Fig. 6에는 10회까지의 반복횟수 증가에 따른 개질반응 배출기체의 평균농도 변화를 비교하여 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 초기의 수소수율은 98.2%를 나타내었으나, 반복횟수가 증가함에 따라 감소하여 10회 반복실험에서는 82.5%의 수소수율을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 반복횟수가 증가함에 따라 수소수율이 감소하기는 하지만, 10회 반복횟수 까지 SMR 조건에 비해서는 높은 수소수율을 나타내었다.

이와 같이 수소수율이 감소하는 원인으로서는 1) 반복실험에 의한 촉매의 활성저하 또는 2) 석회석의 CO₂ 흡수능력 저하를 고려할 수 있다. 한편 배출기체중의 CO₂ 농도변화를 살펴보면, 반복횟수가 증가함에 따라 배출기체중 CO₂의 농도가 증가하는 것으로 나타나 흡수제에 의한 CO₂ 흡수가 원활하지 않음을 알 수 있었다.

반복횟수 증가에 따른 수소수율 감소의 원인을 명확하게 확인하기 위해 CO₂ 흡수제로 사용된 단양산 석회석에 대해 회분식 유동층 반응기에서 CO₂ 흡수-재생(소성) 반복횟수 변화에 따른 CO₂ 흡수능력의 변화를 측정 및 고찰하였다. CO₂ 흡수반응은 16%의 CO₂ (N₂ balance)를 이용하여 700°C에서 수행하

였으며 재생반응은 질소분위기에서 850℃까지 온도를 상승시키면서 수행하였다. CO₂ 흡수반응은 배출되는 CO₂ 농도가 증가하여 일정한 값을 유지할 때까지 수행하였으며, 재생반응은 온도가 상승하면서 CO₂가 배출되어 CO₂ 농도가 0에 도달할 때까지 수행하였다.

Fig. 7에는 CO₂ 흡수-재생 반복횟수 변화에 따른 석회석의 CO₂ 흡수능력 변화를 나타내고 있으며 다음의 식(9)와 같이 계산하였다.

$$\text{Relative CO}_2 \text{ capture capacity} = \frac{\text{moles of CO}_2 \text{ absorbed}}{\text{moles of Ca in the sorbent}} \quad (9)$$

그림에 나타난 바와 같이 석회석의 CO₂ 흡수능력은 흡수-재생 반복횟수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 Fig. 6에서 개질-재생반응의 반복횟수가 증가함에 따라 수소수율이 감소하는 것은 석회석의 CO₂ 흡수능력 저하 때문으로 사료되었다.

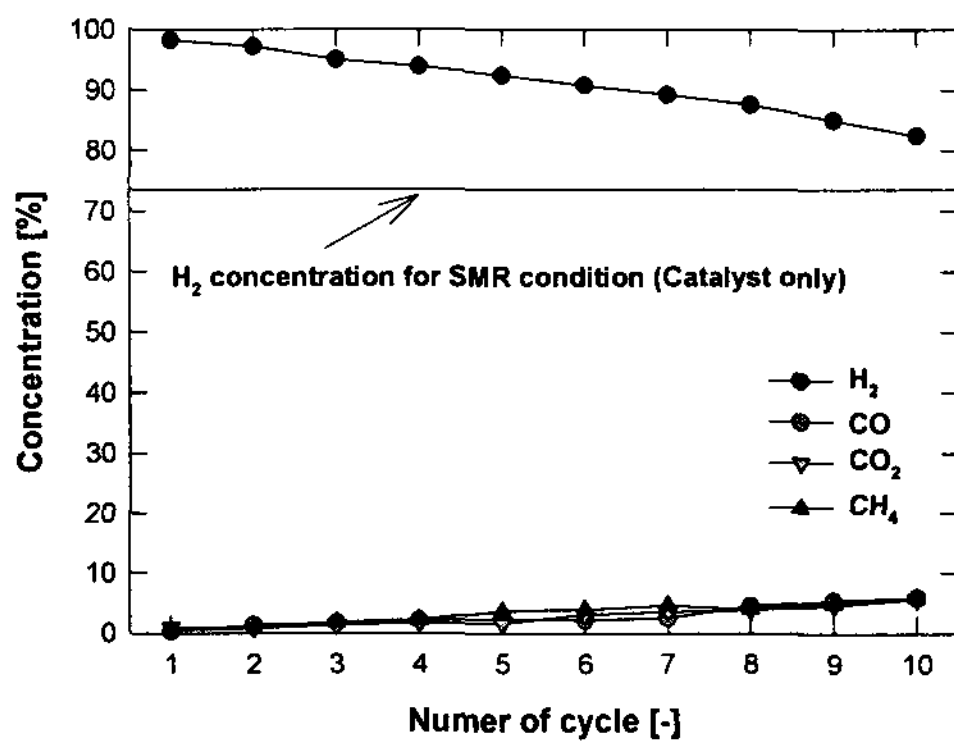


Fig. 6. Average concentration of outlet gases as a function of the number of cycles.

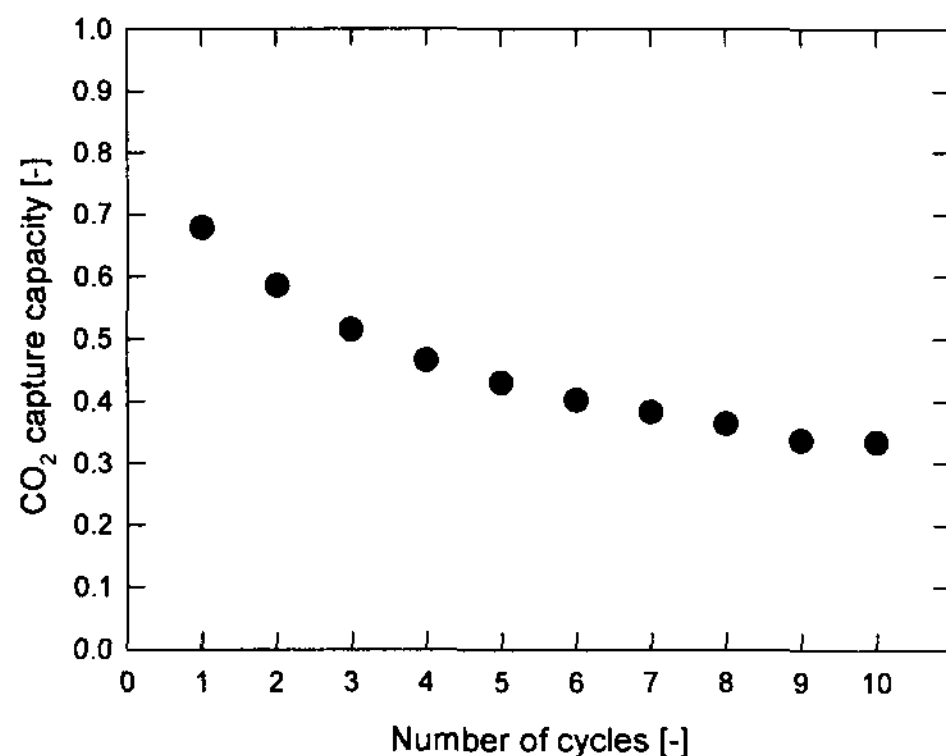


Fig. 7. CO₂ capture capacity as a function of the number of cycles.

본 연구의 결과를 종합적으로 고려하면, SMART 시스템을 적용할 경우 기존의 SMR 시스템에 비해 고농도의 수소를 얻을 수 있으며, 고온수성반응, 저온수성반응 및 CO₂ 분리공정이 필요 없으므로 공정

이 간단해지고 조업이 쉬워진다. 한편, 생산되는 수소의 수율을 높게 유지하기 위해서는 CO₂ 흡수제의 성능개선이 필요하다.

4. 결론

기존의 메탄 수증기개질(SMR) 시스템의 단점을 극복하기 위한 새로운 개념으로 석회석을 CO₂ 흡수제로 사용하는 SMART 시스템에 대해 650℃ 개질과 850℃ 재생반응의 반복횟수 변화에 따른 수소수율의 변화를 측정 및 검토하였다. SMR 시스템의 경우 73.6%의 수소수율을 나타내는 반면, SMART 시스템의 경우 첫 사이클에서 98.2%의 높은 수소수율을 나타내어 고온수성, 저온수성, CO₂ 분리 등의 추가적인 공정 없이도 고순도의 수소를 얻을 수 있었다. 하지만 개질-재생 반복횟수가 증가함에 따라 CO₂ 흡수제로 사용된 석회석의 CO₂ 흡수능력 저하로 인해 CO, CO₂, CH₄ 농도가 증가하고 수소수율이 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만, 10회 반복실험 후 수소수율은 82.5%로 나타나 SMR 시스템의 경우 (73.6%)에 비해 높게 나타났다. 결과적으로 SMART 시스템의 안정적인 조업을 위해서는 CO₂ 흡수능력을 장기간 유지할 수 있는 새로운 흡수제의 개발이 필요하며, 수증기개질 촉매의 경우에도 환원반응이 필요 없고 내열성이 우수한 촉매의 개발이 필요하다.

후기

본 연구는 공공기술연구회 기본사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Ryu, H. J. and Jin, G. T., 2005, "Performance Estimation and Process Selection for Chemical-Looping Hydrogen Generation System", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 16, No. 3, pp. 209-218.
- [2] Johnsen, K., Ryu, H. J., Grace, J. R. and Lim, C. J. Lim, 2006, "Sorption-enhanced Steam Reforming of Methane in a Fluidized Bed Reactor with Dolomite as CO₂-acceptor", Chem. Eng. Sci., Vol. 61, pp. 1195-1202.
- [3] IEA report, 2005, "Prospects for Hydrogen and Fuel Cells", IEA Books, pp. 49-55.
- [4] Bak, Y. C. and Cho, K. J., 2005, "Status for the Technology of Hydrogen Production from Natural Gas", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 3, pp. 344-351.
- [5] Moon, D. J. and Lee, B. K., 2005, "R&D Trends and Unit Process of Hydrogen Station", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 3, pp. 331-343.
- [6] Salvador, C., Lu, D., Anthony, E. J. and Abanades, J.C., 2003, "Enhancement of CaO for CO₂ Capture in an FBC Environment", Chem. Eng. J., Vol. 96, pp. 187-195.