

회수증진 수성가스화 시스템의 공정구성 및 조업조건 선정

류호정[†]

한국에너지기술연구원 온실가스연구단

Selection of Process Configuration and Operating Conditions for SEWGS System

HOJUNG RYU[†]

**Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research
71-2 Jangdong, Yuseonggu, Daejeon, 305-343, Korea*

ABSTRACT

To check feasibility of SEWGS(Sorption Enhanced Water Gas Shift) system, conceptual design and sensitivity analysis of operating variables have been investigated based on a design program of two-interconnected fluidized bed. Based on the conceptual design results, the optimum configuration for SEWGS was considered. Among three configurations, bubbling beds system was selected as the best configuration. Process design results indicate that the SEWGS system is compact and feasible. Based on the selected operating conditions, the effects of variables such as pressure, CO₂ capture capacity, solid inventory, CO conversion and CO₂ capture efficiency have been investigated as well.

KEY WORDS : Hydrogen(수소), SEWGS(회수증진 수성가스화), Carbon dioxide(이산화탄소), CO₂ absorbent (이산화탄소 흡수제), Design(설계)

Nomenclature

r : required reaction rate [%/min]
Gs : solid circulation rate [kg/m²s]
D : column diameter [m]

Subscripts

Hyd. : hydrogen production reactor
reg. : regenerator

[†]Corresponding author : hjryu@kier.re.kr

1. 서 론

수소생산기술은 수소에너지 기술들 중 핵심기술로서 다양한 연구가 진행되어오고 있다. 수소에너지의 주요 생산 방법으로는 탄화수소를 이용한 생산기술, 물 분해, 생물학적 수소생산기술 등으로 나눌 수 있으며¹⁾ 수소생산량의 90% 이상이 화석연료를 원료로 하여 생산되고 있다²⁾.

이와 같은 기술들 중에서 석탄 가스화 합성가스로부터 수소를 제조하는 방법은 저렴한 연료비와 함께 가스화기, 수성가스변환반응 및 PSA와 같은

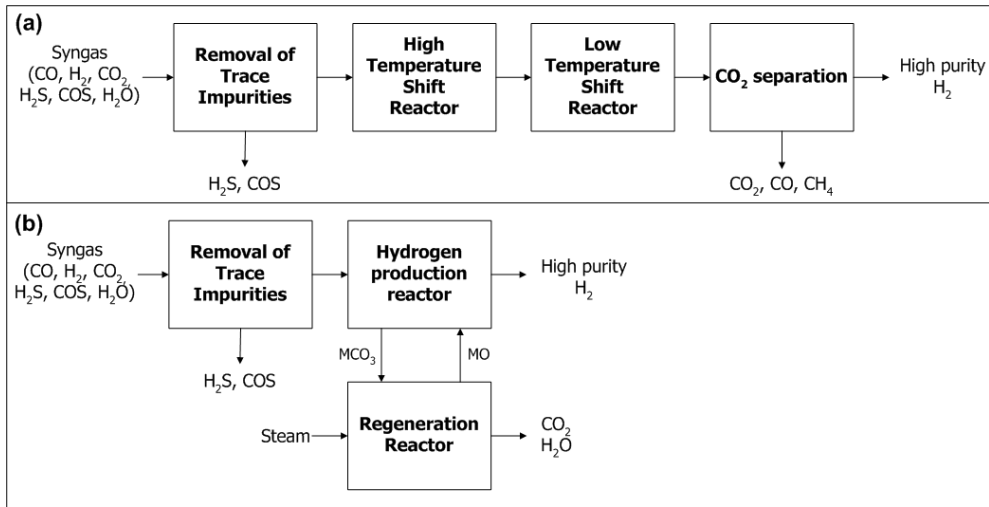
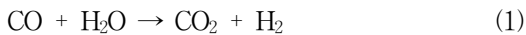


Fig. 1 Process diagram of a) conventional system to produce hydrogen from syngas, b) novel SEWGS system

CO₂ 분리기술의 기술적인 성숙도가 높아 석탄을 원료로 하는 수소생산 기술 중 가장 널리 사용되고 있는 공정이다³⁾. 석탄가스화 합성가스로부터 수소를 생산하는 방법은 Fig. 1(a)와 같이 1) 합성가스에 포함된 오염물질(H₂S, COS)을 정제하는 공정, 2) 고온수성가스화 반응기(high temperature shift reactor, HTS), 3) 저온수성가스화 반응기(low temperature shift reactor, LTS) 및 4) 이산화탄소 분리 공정의 4단계로 구성된다.

수성가스화 반응은 식 (1)과 같이 진행되며 고온수성반응과 저온수성반응의 두 단계로 일어나고 반응온도는 각각 350~400℃, 180~250℃, 촉매는 Fe/Cr-based, Cu-based를 사용하며 고온수성반응에 의해 CO 농도를 2% 이하로 낮추고, 저온수성반응에 의해 0.1% 이하로 낮추게 된다⁴⁾. 일반적으로 고온수성반응과 저온수성반응의 온도유지를 위해 오염물질 정제공정과 고온수성반응기 사이 및 고온수성반응기와 저온수성반응기 사이에는 각각의 열교환기가 설치된다.



수성반응을 거친 후에는 CO₂ 분리공정이 필요

하며 흡착분리(PSA 등), 심냉분리, 막분리, 흡수분리(습식, 건식)등의 방법을 사용할 수 있으나 가장 널리 사용되고 있는 PSA의 경우 최소 10개의 반응기가 집적되어 있는 형태로 공정구성이 매우 복잡하다. 이와 같이 기존 공정은 전체 공정이 복잡하고, 각 세부공정에 대해 서로 다른 촉매 또는 흡수제가 필요하며, CO₂ 분리-회수에 의해 수소생산 단가가 상승하는 단점을 가지고 있다. 일반적으로 합성가스로부터 수소를 생산할 때 전체 수소생산 비용 중 CO₂ 분리비용이 22%를 차지하는 것으로 보고되고 있다²⁾.

이와 같은 단점을 극복하기 위한 새로운 수소생산 시스템으로 수성가스화 촉매와 함께 CO₂ 흡수제를 이용하는 신개념의 회수증진 수성가스화(SEWGS, sorption enhanced water gas shift) 기술에 대한 관심이 증대되고 있다⁵⁾.

Fig. 1(b)에는 SEWGS 시스템의 공정도를 나타내었다. SEWGS 시스템은 Fig. 1에 나타난 기존 공정의 세 가지 공정(고온수성가스화, 저온수성가스화, CO₂ 분리)을 두 개의 공정(수소생산, 재생)으로 대체할 수 있다. Fig. 2에는 SEWGS 시스템의 상세 개념도를 나타내었다. 수소생산 반응기 내부에는 수성가스화반응 촉매와 CO₂ 흡수제가 함

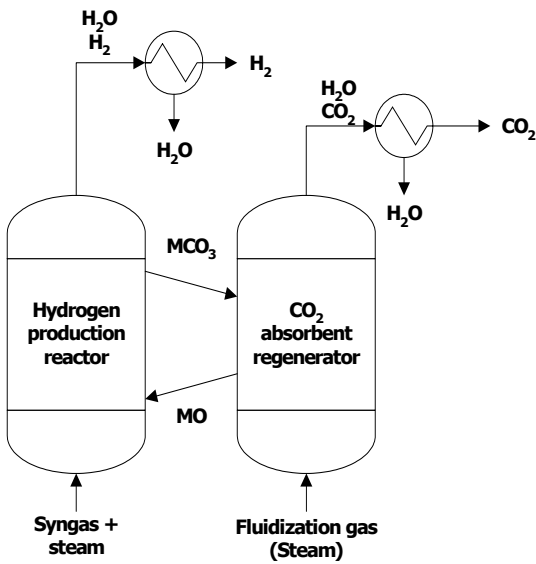
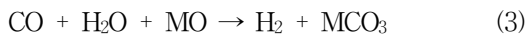


Fig. 2 Conceptual diagram of SEWGS system

계 장입되어 있다. 수소생산 반응기에서는 식 (1)과 같이 합성가스에 포함된 CO와 수증기가 반응하면서 수소와 이산화탄소로 전환되며, 발생된 이산화탄소는 식 (2)와 같이 반응기 내부에 촉매와 함께 존재하는 금속산화물(MO) 형태의 CO₂ 흡수제에 의해 금속탄산염(MCO₃) 형태로 고체에 흡수된다. 이와 같은 반응에 의해 기체상태의 CO₂ 분압이 낮아지므로 식 (1)의 반응은 정반응(수소생산)이 더욱 우세해지며 수소수율을 95% 이상으로 향상시킬 수 있다. 수소생산 반응기에서 일어나는 반응의 총괄반응식은 식 (3)과 같으며 기체생성물은 수소와 미반응 수증기(excess steam) 뿐이므로 미반응 수증기를 응축하여 제거하면 별도의 분리/정제 설비 없이 고농도의 수소를 얻을 수 있다.



재생반응기에서는 식 (4)와 같이 같이 MCO₃를 열에 의해 소성하여 MO로 다시 전환하여 수소생산반응기로 재순환시켜 반복적으로 사용하게 된다.

다. 재생반응기에서 배출되는 기체는 소성반응의 열원으로 사용되는 수증기와 CO₂ 뿐이므로 수증기를 응축하여 제거하면 별도의 분리설비 없이 고농도의 CO₂를 분리할 수 있다. 식 (3)과 식 (4)를 함께 고려하면 SEWGS 시스템의 총괄반응은 식 (5)와 같으며 식 (1)에 표시된 수성가스화 반응식과 같아지게 된다.



결과적으로 SEWGS 시스템을 이용하면 수소생산반응기에서는 별도의 정제설비 없이 고농도의 수소를 얻을 수 있으며, 재생반응기에서는 별도의 CO₂ 분리설비 없이 고농도의 CO₂를 얻을 수 있다. 또한 SEWGS 시스템의 경우 수성가스화 반응을 하나의 반응기에서 수행할 수 있으므로 단일 촉매와 반응기만 필요하므로 경제성이 높다. 또한 PSA와 같은 다단 CO₂ 분리공정을 재생반응기로 대체할 수 있으므로 시스템이 콤팩트해지고 소요부지면적도 감소하게 된다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 SEWGS 시스템의 경우 연속운전을 위해서는 수소생산 반응기와 재생반응기 사이의 고체순환이 필수적이며 열 및 물질전달 개선을 위해 유동층 공정을 적용시키려는 시도가 이루어지고 있다⁵⁾. 하지만 수소생산 반응기와 재생반응기가 연결된 유동층 공정에 대한 경험부족과 적절한 유동화 상태 선정의 어려움으로 인해 연속공정에 대한 연구는 고정층 반응기 수준에 머물러 있는 실정이다⁵⁾.

한편 Ryu와 Jin^{1,6)}은 2탑 연결 유동층 공정의 선정방법과 설계방법에 대한 기준안을 제시한 바 있으며 물질수지와 에너지수지를 기반으로 2탑 유동층 공정의 성능을 예측할 수 있는 프로그램을 개발한 바 있다. 이들이 개발한 프로그램은 주어진 반응에 대해 유동층 조건에서 조합할 경우 필요한 반응속도, 고체순환속도, 장치규격 및 전체 공정의 열 및 물질수지를 계산할 수 있다.

본 연구에서는 Ryu와 Jin⁶⁾의 프로그램을 SEWGS 시스템에 맞도록 반응식, 기체 및 고체의 물성치, 열역학 자료들을 수정 및 보완하였으며 이를 바탕으로 수소생산 반응기와 재생반응기가 유동층으로 구성된 2탑 유동층 공정에 대해 2탑 유동층 설계 프로그램에 의한 개념설계를 수행하였으며 공정구성 및 기본적인 운전조건을 선정하고, 변수의 변화에 따른 조업조건을 해석하였다. 자세한 계산방법 및 원리는 Ryu와 Jin⁶⁾의 보고에 나타나 있다.

2. 공정구성 및 조업조건

SEWGS 시스템의 구성을 위해서는 두 반응기 사이의 고체순환 또는 기체교환을 위한 공정이 필요하다. 각 반응기와 고체순환 시스템은 기체-고체의 원활한 접촉과 열전달이 우수한 유동층 반응기가 적용될 수 있다⁷⁾.

Fig. 3에는 SEWGS 시스템에 적용 가능한 유동층 반응기의 구성방법들을 나타내고 있다. 적용 가능한 유동층 반응기의 구성으로, (a)는 고속유동층을 반응과 고체이송에 동시에 사용하는 경우로, 수소생산반응과 재생반응 중에서 반응속도가 낮은

반응을 기포유동층에서 조업하고 고속유동층을 반응과 함께 고체순환에 이용하는 형태이다. (b)는 수소생산반응과 재생반응이 각각의 기포유동층에서 일어나며 고체이송을 위해 고속유동층을 추가로 사용하는 경우이다. 이와 같은 구성은 주로 두 반응의 반응속도가 낮거나, 충분한 체류시간 유지가 필요한 경우 또는 기체유량의 비(ratio)에 제한이 있는 경우에 사용된다. 한편 (c)는 두 개의 기포유동층으로 구성되어 고체순환을 위한 고속유동층이 필요하지 않고, 반응속도가 낮아서 기체체류시간을 충분히 확보하고자 할 경우 및 입자의 내마모도가 낮은 경우에 주로 사용할 수 있다. Fig. 3에 나타난 세 가지 공정구성 중에서 SEWGS 시스템에 적합한 공정구성을 선정하기 위해 Ryu와 Jin⁶⁾의 2탑 유동층 설계 프로그램을 이용하여, 수소생산 반응기와 재생반응기의 유속변화에 따라 공정의 안정적인 운전을 위해 필요한 CO₂ 흡수반응 및 재생반응 속도와 두 반응기 사이의 고체순환속도를 결정하였으며, 이 값을 기준으로 적합한 공정구성을 선정하였다.

SEWGS 시스템의 개념설계를 위한 기준조건으로 시스템 용량은 합성가스 처리량 기준 100 Nm³/hr,

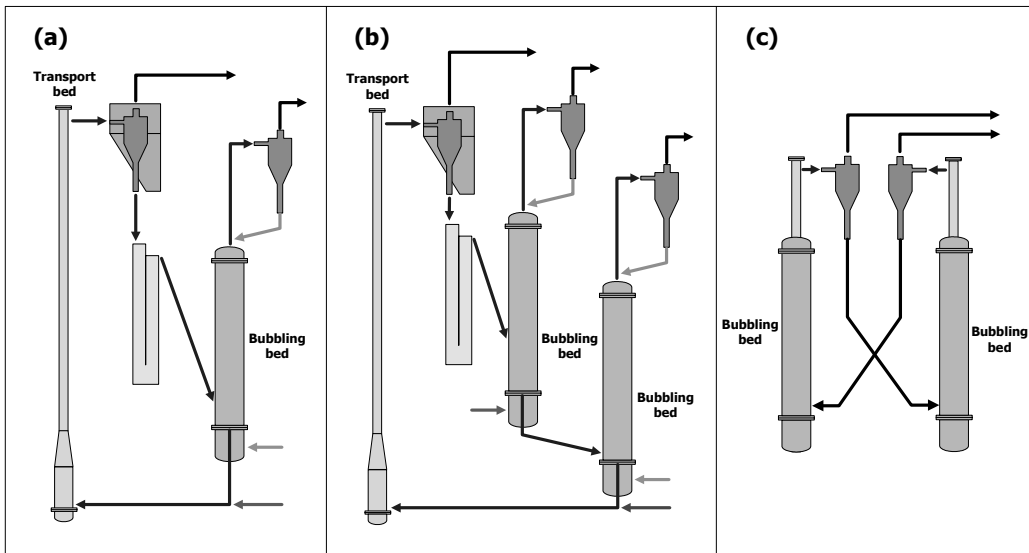


Fig. 3 Possible configurations of two-interconnected fluidized bed system for SEWGS system, (a) transport-bubbling fluidized beds, (b) bubbling-bubbling-transport fluidized beds, (c) bubbling-bubbling fluidized beds

Table 1 Composition of Texaco O₂ blown syngas

Components	Vol. %
CO ₂	13.58
CO	40.00
N ₂	0
H ₂	27.84
H ₂ O	18.58
CH ₄	0
Total	100

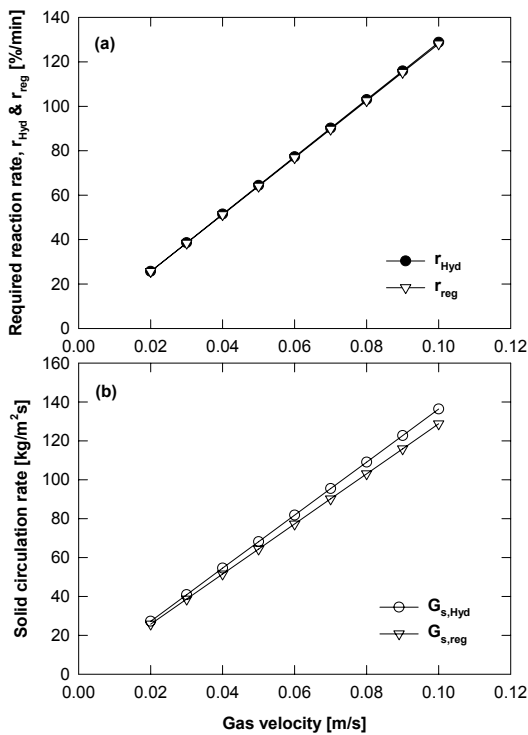


Fig. 4 Effect of gas velocity in hydrogen production reactor or regenerator on (a) required reaction rate and (b) solid circulation rate

조업조건으로는 수소생산 반응기 온도 375°C, 재생반응기 온도 525°C, 수소생산 반응기와 재생반응기의 고체(촉매+CO₂ 흡수제) 높이는 각각 0.6 m로 고려하였다. 조업조건 중 압력의 경우에는 상용가스화기의 조업압력을 고려하기 위해 20 atm으로 고려하였다.

개질반응기와 재생반응기 사이를 순환하는 CO₂ 흡수제로는 MgO를 고려하였으며 수성가스화 촉매로는 Cu계 촉매를 고려하였고 촉매와 CO₂ 흡수제의 무게비는 2로 고려하였다. 한편 CO₂ 흡수제는 금속산화물과 지지체의 결합에 의해 입자형태로 제조할 수 있으며 금속산화물의 함량에 따라 CO₂ 흡수능력이 달라진다. 본 연구에서는 CO₂ 흡수능력으로 단위질량의 흡수제가 흡수할 수 있는 CO₂ 질량으로 표시하였다.

수소생산 반응기에 주입되는 원료기체로는 Texaco사의 산소주입 가스화기에서 생산되는 합성가스의 조성을 고려하였으며⁸⁾ Table 1에 나타내었다. 주어진 조성을 기준으로 1 mol의 합성가스 중 CO를 모두 수소로 전환하기 위해서는 0.4 mol의 수증기가 필요하며 주입되는 CO₂를 포함하여 0.54 mol의 CO₂가 발생한다.

Fig. 4에는 주어진 조건에서 개질반응기와 재생반응기의 유속변화에 따라 안정적인 공정운전을 위해 필요한 CO₂ 흡수/재생반응속도 및 두 반응기 사이의 고체순환속도를 비교하여 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 유속이 증가함에 따라 반응기내에서 기체 체류시간이 짧아지므로 안정적인 운전을 위해 필요한 반응속도가 증가하는 경향을 나타내었다. 한편, Fig. 4 (b)의 고체순환속도를 살펴보면 일반적인 순환유동층의 운전범위($G_s < 100 \text{ kg/m}^2\text{s}$)^{1,6)}에 속하는 유속은 0.08 m/s 이하로 나타나 두 반응기 모두 기포유동층 조건에서 조업해야 하는 것으로 나타났다. 또한 고체순환속도가 높아야 하므로 Fig. 3(b)에 나타난 고속유동층-기포유동층-기포유동층 형태의 공정구성에서 두개의 기포유동층을 각각 수소생산 반응기와 재생반응기로 사용하고, 고속유동층을 이용하여 고체를 순환하는 시스템이 가장 적합하며, Fig. 3(c)의 기포유동층-기포유동층 형태의 공정구성을 사용하기 위해서는 두 기포유동층 사이의 높은 고체순환속도를 확보할 수 있는 공정개발이 필요하다. 결과적으로 SEWGS 시스템에서는 수소생산 반응기와 재생반응기 모두 기포유동층 조건에서 조업해야 하는 것으로 나타났다.

Table 2 Input data and parameters of SEWGS system design for 100 Nm³/hr syngas treatment

Item	Symbol	Unit	Value
Capacity			
Syngas flow rate	F _{Syn}	Nm ³ /hr	100
Operating conditions			
Reaction temperature (hydrogen production reactor)	T _{Hyd}	°C	375
Reaction temperature (regenerator)	T _{reg}	°C	525
Operating pressure	P	atm	20
Steam to CO ratio	R _{stc}	-	0.4
Gas input velocity to hydrogen production reactor	U _{Hyd}	m/s	0.05
Gas input velocity to regenerator	U _{reg}	m/s	0.05
Solid height in a hydrogen production reactor	H _{Hyd}	m	0.6
Solid height in a regenerator	H _{reg}	m	0.6
Solid conversion difference between two reactors	ΔX	-	0.1
Efficiency			
Conversion of CO to H ₂	E _{con}	%	95
CO ₂ capture efficiency	E _{CO2}	%	90
Regeneration efficiency	E _{reg}	%	100
Particle properties			
Apparent density of CO ₂ absorbent	ρ _{sor}	kg/m ³	2000
Catalyst/absorbent weight ratio	W _{ratio}	-	2
CO ₂ capture capacity	C _{CO2}	g-CO ₂ /g-sorbent	0.15

3. 개념설계

Table 2에는 합성가스 처리량 100 Nm³/hr급 SEWGS 시스템을 설계하기 위한 입력자료를 요약하여 나타내고 있다. 다른 조건들은 앞서 공정구성 선정을 위해 고려한 조건들과 같으며 수소생산 반응기와 재생반응기에서의 기체유속은 기포유동층 조건인 0.05 m/s를 고려하였고 두 반응기 사이의 CO₂ 흡수제 전환율 차이는 0.1로 고려하였다. 수소생산 반응기에서 CO의 전환율, CO₂ 흡수율 및 재생반응기에서 CO₂ 흡수제의 재생율은 본 연구의 최종목표를 고려하기 위해 각각 95, 90, 100%로 가정하였다.

Table 3에는 Table 2의 입력자료를 이용하여

Table 3 Calculated values by design program

Item	Symbol	Unit	Value
Captured CO ₂ (hydrogen production reactor)	F _{CO2}	Nm ³ /hr	50.22
Hydrogen generation rate (hydrogen production reactor)	F _{H2}	Nm ³ /hr	65.84
Volume fraction of H ₂ (hydrogen production reactor)	X _{H2}	-	95.15
Volume fraction of CO ₂ (regenerator)	X _{CO2,dry}	-	100
Column diameter (hydrogen production reactor)	D _{Hyd}	m	0.31
Column diameter (regenerator)	D _{reg}	m	0.31
Bed mass (hydrogen production reactor)	m _{Hyd}	kg	48.02
Bed mass (regenerator)	m _{reg}	kg	48.02
Bed pressure drop (hydrogen production reactor)	ΔP _{Hyd}	mmH ₂ O	600
Bed pressure drop (regenerator)	ΔP _{reg}	mmH ₂ O	600
Required reaction rate (hydrogen production reactor)	r _{Hyd}	%/min	64.39
Required reaction rate (regenerator)	r _{reg}	%/min	68.18
Solid circulation rate (Hyd.→reg.)	G _{s,Hyd}	kg/m ² s	64.39
Solid circulation rate (reg.→Hyd)	G _{s,reg}	kg/m ² s	64.04
Volume ratio (output/input) (hydrogen production reactor)	V _{r,Hyd}	-	0.57
Volume ratio (output/input) (regenerator)	V _{r,reg}	-	1.55

계산된 설계자료들을 요약하여 나타내었다. 100 Nm³/hr의 합성가스를 이용하여 수소를 생산하는 과정에서 CO₂ 흡수제에 흡수되는 CO₂는 50.22 Nm³/hr이며, 수소생산 반응기에서는 수소 95.15% (나머지는 미반응 CO, 미흡수된 CO₂), 재생반응기에서는 CO₂ 100%를 얻을 수 있다. 100 Nm³/hr의 합성가스로부터 수소를 생산하기 위한 SEWGS 시스템의 장치규격은 수소생산 반응기, 재생반응기 모두 직경 0.31 m로 비교적 컴팩트한 시스템의 구성이 가능한 것으로 나타났다. 수소생산 반응기와 재생반응기에 필요한 고체량은 각각 48.02 kg으로 이 중 1/3이 CO₂ 흡수제이며 나머지는 수성가스화 촉매가 사용된다. 반응기 내부의 고체에 의한 층 압력강하는 600 mmH₂O로 계산되었다. 주어진 조건에서 SEWGS 시스템의 원활한 운영을

위해 필요한 반응속도는 수소생산 반응과 재생반응 각각 64.39 %/min, 68.18 %/min으로 계산되어 비교적 높은 반응속도를 갖는 CO₂ 흡수제의 개발이 필요한 것으로 나타났다. 또한 고체순환속도는 수소생산 반응기에서 재생반응기로 64.39 kg/m²s, 재생반응기에서 수소생산 반응기로 64.04 kg/m²s로 나타나 비교적 높은 고체순환속도를 유지해야 안정적인 조업이 가능한 것으로 예측되었다.

수소생산 반응기와 재생반응기에서 반응에 따른 기체부피의 변화를 살펴보면 수소생산 반응의 경우 초기부피의 57%로 부피가 감소하며, 재생반응기의 경우 재생반응에 의해 발생하는 CO₂에 의해 55%의 기체부피 증가가 예상되었다. 한편, 이러한 기체부피 변화는 유동층 반응기 하부와 상부의 유동화 흐름영역을 달라지게 할 수 있으므로 주의가 필요하며, 본 연구에서는 이와 같은 현상을 고려하여 두 반응기의 유입유속을 CO₂ 흡수제 최소유동화속도의 2.5배 정도인 0.05 m/s로 고려하여 부피가 감소해도 기포유동화 상태의 유지가 가능하도록 하였으며 기체부피가 증가하는 재생반응기의 경우, 유동화 흐름영역의 변화를 막기 위해서는 반응기 상부직경을 하부직경에 비해 크게 설계하는 방법도 사용할 수 있다.

개념설계에 의해 예측된 값들을 종합적으로 고려하면 층내고체량과 반응기 크기는 실제 조업에 적합한 범위의 값을 나타내었으나, 고체순환량과 원활한 조업을 위해 필요한 흡수반응속도 및 재생반응속도 등은 비교적 높게 나타나 고반응성 CO₂ 흡수제의 개발이 필요한 것으로 나타났다. 한편 개념설계에 의해 결정된 조업조건들은 유사한 2탑 연결 유동층 공정인 석탄가스화복합발전용 고온건식 탈황공정^{9,10)} 건식 CO₂ 흡수공정¹¹⁾, 매체순환식 가스연소공정⁶⁾ 등의 고속유동층-기포유동층 구성과는 달리 기포유동층-기포유동층 조건에 적합한 것으로 나타나 공정 조업 면에서는 용이할 것으로 사료되었다.

4. 변수의 영향 해석

본 연구에서 변수의 영향 해석을 위해 고려된 조업압력, 고체충진량, CO₂ 회수율, CO 전환율, 흡수제의 CO₂ 흡수능력을 제외한 다른 변수들은 Table 2에 제시된 조건들을 고려하였다.

4.1 조업압력과 CO₂ 흡수능력의 영향

Fig. 5 에는 조업압력과 흡수제의 CO₂ 흡수능력 변화에 따른 고체순환속도의 변화를 나타내었다. Fig 4에 나타난 바와 같이 수소생산 반응기에서 재생반응기로 순환되는 고체량과 재생반응기에서 수소생산반응기로 순환되는 고체량의 차이가 크지 않으므로, Fig. 5에서는 두 가지 고체순환속도 중에서 값이 크게 나타난 수소생산 반응기에서 재생반응기로의 고체순환속도만을 표시하였다. 그림에 나타난 바와 같이 압력이 증가함에 따라 주입되는 합성가스의 몰수가 증가하므로 원활한 수소생산을 위해서는 두 반응기 사이의 고체순환속도가 증가하여 재생된 CO₂ 흡수제의 유입량이 증가해야 하는 것으로 나타났다. 한편 흡수제의 CO₂ 흡수능력이 증가함에 따라 고체순환속도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 CO₂ 흡수능력이 증가함에

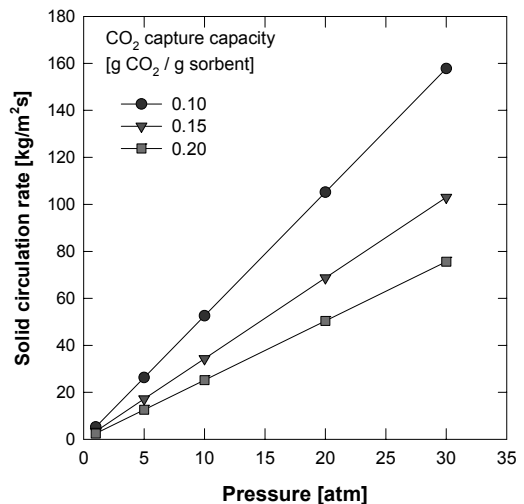


Fig. 5 Effect of operating pressure and CO₂ capture capacity on solid circulation rate

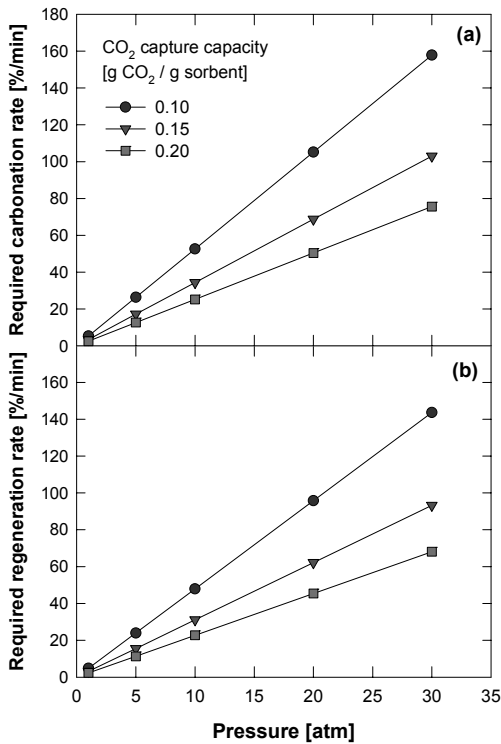


Fig. 6 Effect of operating pressure and CO₂ capture capacity on a) required carbonation rate and b) required regeneration rate

따라 흡수할 수 있는 CO₂량이 증가하므로 고체순환량이 감소하는 것으로 사료되었다. 결과적으로 고압조건에서 일반적인 고체순환속도($G_s < 100 \text{ kg/m}^2\text{s}$) 조건에서 조업하기 위해서는 흡수제의 CO₂ 흡수능력이 높아야 하는 것으로 나타났다.

Fig. 6에는 조업압력과 흡수제의 CO₂ 흡수능력 변화에 따라 수소생산 반응기와 재생반응기에서 필요한 CO₂ 흡수반응속도 및 재생반응속도를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 압력이 증가함에 따라 주입되는 합성가스의 몰수가 증가하므로 원활한 수소생산을 위해서는 두 반응기에서 CO₂ 흡수반응속도와 재생반응속도 모두 증가해야 하는 것으로 나타났다. 한편 흡수제의 CO₂ 흡수능력이 증가하면 흡수/재생되는 CO₂ 양이 증가하므로 흡수반응 및 재생반응의 속도가 낮아도 원활한 조업이 가능한 것으로 나타났다. 즉, 고압조건일수록 CO₂ 흡수제의 흡수/재생 반응속도가 높아야 한다.

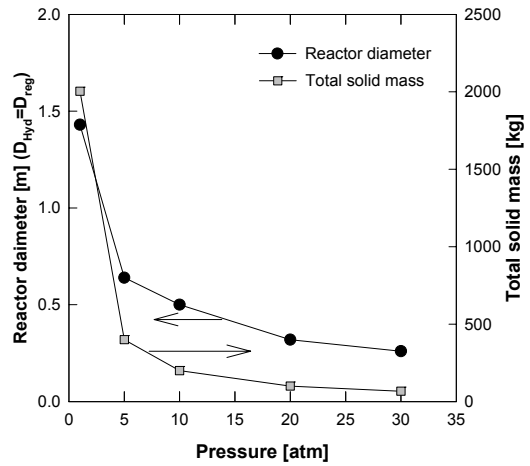


Fig. 7 Effect of operating pressure on reactor diameter and total solid mass

CO₂ 흡수제의 반응속도 개선이 어려울 경우에는 CO₂ 흡수능력을 높이는 방법이 사용될 수 있다. CO₂ 흡수능력을 증가시키는 가장 쉬운 방법으로는 흡수제에 포함된 금속산화물의 함량을 높이는 방법이 사용될 수 있다. 일반적인 CO₂ 흡수제는 CO₂를 흡수할 수 있는 금속산화물과 지지체 및 결합제의 혼합물이므로 금속산화물과 기타성분의 조합비율을 변화시킬 수 있다. 결과적으로 금속산화물의 함량을 높이는 방법도 CO₂ 흡수능력을 증가시키는 방법이 될 수 있다.

Fig. 7에는 조업압력 변화에 따른 공정규모(장치직경) 및 필요 고체량(흡수제+촉매)의 변화를 나타내었다. 조업압력이 증가함에 따라 주입되는 합성가스의 부피가 감소하므로 장치직경이 감소하는 일반적인 경향을 나타내었으며, Table 3에 나타난 바와 같이 20 atm 조건에서 수소생산 반응기와 재생반응기의 직경은 각각 0.31 m로 나타나 파일럿 플랜트 규모에서 건설이 가능한 것으로 나타났다. 또한 압력이 증가함에 따라 장치직경은 감소하는 반면 고체층 높이는 일정하게 고려하였으므로 필요 고체량이 감소하는 경향을 나타내었으며 20 atm 조건에서 약 100 kg의 고체가 필요한 것으로 나타났다.

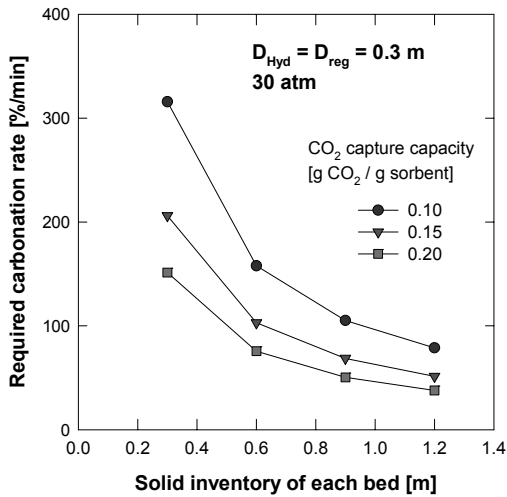


Fig. 8 Effect of solid inventory of each bed on required carbonation rate

4.2 층내 고체량의 영향

수소생산 반응기와 재생반응기 내부의 고체층 높이가 증가하면 촉매와 CO₂ 흡수제의 질량이 증가하므로 반응성 개선에 도움을 줄 수 있다. Fig. 8에는 대표적으로 조업압력 30 atm 조건에서 수소생산 반응기와 재생반응기의 직경이 0.3 m 일 때 수소생산 반응기의 고체층(고체층 높이) 변화에 따라 필요한 CO₂ 흡수반응 속도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 고체층 높이가 증가하고 CO₂ 흡수능력이 증가함에 따라 필요한 CO₂ 흡수반응 속도가 감소하였다. 이와 같은 경향은 CO₂ 흡수제의 반응속도가 원하는 값에 도달하지 못했을 경우, 고체층 높이를 증가시키는 방법으로 해결할 수 있음을 의미하며, 흡수제의 CO₂ 흡수능력이 낮은 경우 고체층높이의 영향이 더 크게 나타남을 알려주고 있다. 한편 기포유동층 조건에서 고체층 높이가 증가하면, 높이 증가에 따른 기포크기의 증가에 의해 고체층 상부에서는 기포크기가 장치직경에 상당할 정도로 증가하여 슬러그(slug)가 형성될 수 있으며, 슬러그가 형성되면 기체-고체의 접촉효율이 크게 감소하므로 주의가 필요하다. 결과적으로 슬러그가 발생하지 않는 조건에서 고체층 높이 증가에 의해 전체 공정의 조업

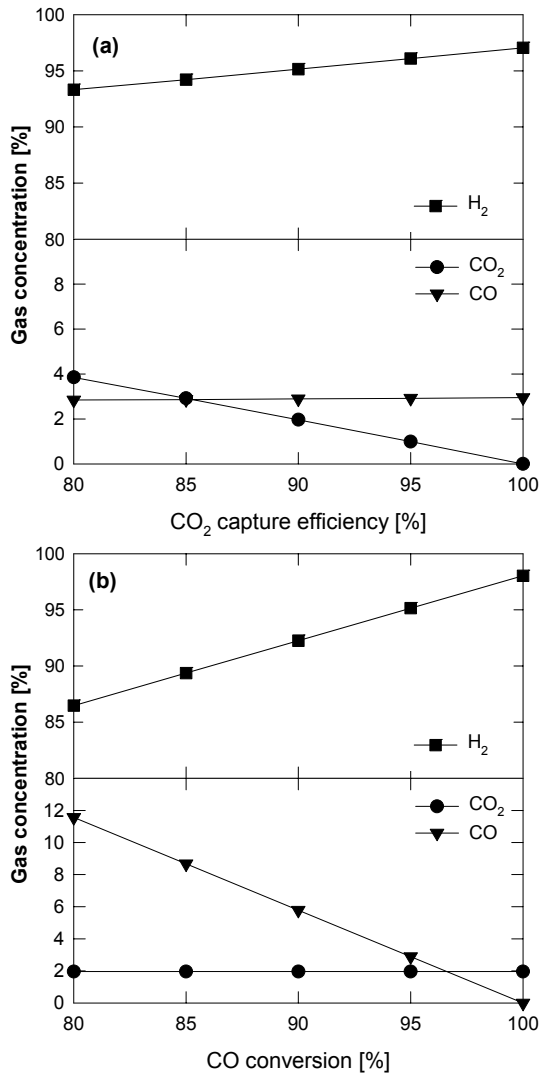


Fig. 9 Effect of CO₂ capture efficiency and CO conversion on gas concentration of exit stream from hydrogen production reactor

조건을 개선할 수 있다.

4.3 CO₂ 회수율 및 CO 전환율의 영향

Fig. 9에는 수소생산 반응기에서 CO₂ 회수율과 CO 전환율 변화에 따른 배출기체의 농도분포를 나타내었다. Fig. 9(a)에서는 CO 전환율 95 % 일 때 CO₂ 회수율 변화에 따른 배출기체의 농도분포를 나타내었으며, Fig. 9(b)에서는 CO₂ 회수율 90

% 일 때 CO 전환율 변화에 따른 배출기체의 농도 변화를 나타내었다. Fig. 9(a)에 나타난 바와 같이 CO₂ 회수율이 증가함에 따라 CO 농도는 일정하게 유지되는 반면 수소농도는 증가하고 CO₂ 농도는 감소하는 경향을 나타내었으며, Fig. 9(b)에 나타난 바와 같이 CO 전환율이 증가함에 따라 CO₂ 농도는 일정하게 유지되는 반면 수소농도는 증가하고 CO 농도는 감소하는 경향을 나타내었다. 한편, CO₂ 회수율과 CO 전환율 중에서 수소농도에 미치는 영향은 CO 전환율이 더 크게 나타났다.

수소생산 반응기에서 CO₂ 회수율은 CO₂ 흡수제의 성능에 의해 변화된다. 한편, 흡수제의 CO₂ 흡수능이 높으면, 기체중의 CO₂ 분압이 감소하여 CO 전환율이 더 증가할 수 있으므로 CO 전환율은 수성가스화 촉매의 성능 및 CO₂ 흡수제의 성능과 모두 관계된다. 결과적으로 수소생산 반응기에서 배출되는 수소농도를 증가시키기 위해서는 CO 전환율을 우선적으로 높여야 하며, CO₂ 회수율의 증가에 의해 수성가스화반응의 정반응속도를 높이고 CO₂ 회수량을 증대시켜 수소농도를 추가적으로 증가시키는 것이 적합한 것으로 사료되었다.

5. 결 론

합성가스로부터 CO₂ 원천분리와 함께 고농도 수소생산이 가능한 신개념 수소생산기술인 SEWGS 시스템의 가능성 평가와 연속운전조건 선정을 위해 2탑 유동층 설계 프로그램에서 계산된 고체순환속도를 기반으로 2탑 유동층공정구성을 선정하였다. 선정된 공정구성을 바탕으로 각 변수의 변화에 따른 공정규모 및 조업조건의 변화를 해석하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) SEWGS 시스템의 공정설계를 통해 전체 공정 구성은 낮은 고체순환속도 유지를 위해 수소생산 반응기와 재생반응기 모두 기포유동층 형태로 선정하는 것이 적합한 것으로 나타났다.
- 2) 합성가스 처리량 100 Nm³/hr 급 SEWGS 시스템의 공정설계를 통해 시스템의 적용 가능성을

검토하였다. 증내고체량과 반응기 크기는 실제 조업에 적합한 범위의 값을 나타내었으나, 고체순환량과 흡수반응속도 및 재생반응속도 등은 비교적 높게 나타나 고반응성 CO₂ 흡수제의 개발이 필요한 것으로 나타났다.

- 3) 조업조건들 중 압력의 증가는 시스템의 규모를 콤팩트 하게 할 수 있으며 필요 고체량이 감소하였으나 필요한 반응속도, 고체순환속도가 증가하여 보다 세밀한 검토가 필요하다.
- 4) 수소생산 반응기에서 배출되는 수소농도를 증가시키기 위해서는 CO 전환율을 우선적으로 높여야 하며, CO₂ 회수율의 증가에 의해 수소농도를 추가적으로 증가시키는 것이 적합한 것으로 사료되었다.

후 기

본 연구는 지식경제부 에너지·자원기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) H. J. Ryu and G. T. Jin, "Performance Estimation and Process Selection for Chemical-Looping Hydrogen Generation System", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 16, No. 3, 2005, pp. 209-218.
- 2) IEA report, "Prospects for Hydrogen and Fuel Cells", IEA Books, 2005, pp. 49-55.
- 3) Ola Maurstad, "An Overview of Coal Based Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technology", MIT report, Publication No. LFEE 2005-002 WP, 2008, pp. 1-43.
- 4) 윤왕래 외, "수소 station용 천연가스 수증기 개질 수소 제조공급시스템 기술 개발", 연구보고서, KIER-A56401, 2006, p. 15
- 5) H. J. Ryu, C. K. Yi, D. Shun, G. T. Jin,

- “Conceptual Design and Performance Estimation of SEWGS Process for Precobustion CO₂ Capture”, Theories and Applications of Chem. Eng., Vol. 14, No. 2, 2008, p. 293.
- 6) H. J. Ryu and G. T. Jin, “Conceptual Design of 50 kW thermal Chemical-Looping Combustor and Analysis of Variables”, Energy Engg. J., Vol. 12, No. 4, 2003, pp. 289-301.
- 7) H. J. Ryu, N. Y. Lim, D. H. Bae and G. T. Jin, “Minimum Fluidization Velocity and Transition Velocity to Fast Fluidization of Oxygen Carrier Particle for Chemical-Looping Combustor”, HWAHAK KONGHAK, Vol. 41, No. 5, 2003, pp. 624-631.
- 8) G. B. Han, N. K. Park, S. O. Ryu and T. J. Lee, “The Reactivity for SO₂ Reduction with CO and H₂ over Sn-Zr Based Catalysts”, Korean J. Chem. Eng. Res., Vol. 44, No. 4, 2006, pp. 356-362.
- 9) C. K. Yi, S. H. Jo, H. S. Kwon, K. B. Kim, H. K. Chae, G. T. Jin, and J. E. Son, “Continuous Operation of Zinc-Titanate Sorbent for 100 Hours in a Fluidized Hot Gas Desulfurization Process for IGCC”, HWAHAK KONGHAK, Vol. 40, No. 2, 2002, pp. 246-251.
- 10) S. H. Jo, B. H. Lee, J. B. Lee, C. K. Ryu, G. T. Jin and C. K. Yi, “Multi-cyclic Test of a Air-Regenerated Sorbent in a Pressurized Fluidized Reactor for Hot Gas Desulfurization”, HWAHAK KONGHAK, Vol. 40, No. 2, 2002, pp. 231-236.
- 11) 이창근, 조성호, 류호정, 이승용, 진경태, “건식 Sorbent를 이용한 배가스 CO₂ 회수공정 기반기술개발”, 제1회 이산화탄소 저감 및 처리기술 Workshop, 2003, pp. 381-389.