

수소 수율 증가를 위한 합성가스의 수성가스전환 반응 연구

김민경*, 김재호, 김우현, 이시훈**

Water Gas Shift Reaction Research of the Synthesis Gas for a Hydrogen Yield Increase

Minkyung Kim*, Jaeho Kim, Woohyun Kim and Seehoon Lee**

Abstract

Automobile Shredder Residue (ASR) is very appropriate in a gasification melting system. Gasification melting system, because of high reaction temperature over than 1,350°C, can reduce harmful materials. To use the gasification processes for hydrogen production, the high concentration of CO in syngas must be converted into hydrogen gas by using water gas shift reaction. In this study, the characteristics of shift reaction of the high temperature catalyst (KATALCO 71-5M) and the low temperature catalyst (KATALCO 83-3X) in the fixed - bed reactor has been determined by using simulation gas which is equal with the syngas composition of gasification melting process. The carbon monoxide composition has been decreased as the WGS reaction temperature has increased. And the occurrence quantity of the hydrogen and the carbon dioxide increased. When using the high temperature catalyst, the carbon monoxide conversion ratio ($1-CO_{out}/CO_{in}$) rose up to 95.8 from 55.6. Compared with average conversion ratio from the identical synthesis gas composition, the low temperature catalyst was better than the high temperature catalyst.

Key words

Automobile Shredder Residue(자동차 파쇄 폐기물), Water Gas Shift reaction(수성가스전환반응), Gasification Melting System (가스화 용융 공정)

(접수일 2009. 6. 24, 수정일 2009. 8. 6, 게재확정일 2009. 8. 6)

* 한국에너지기술연구원

■ E-mail : herokmk@gmail.com ■ Tel : (042)860-3357 ■ Fax : (042)860-3134

** 한국에너지기술연구원

■ E-mail : donald@kier.re.kr ■ Tel : (042)860-3358 ■ Fax : (042)860-3134

1. 서론

폐기물처리가 날로 심각해지고 자원고갈에 대한 위기의식이 높아짐에 따라 폐자동차의 자원화 및 리사이클링 촉진의 필요성이 대두되고 있다. 폐자동차가 해체되면 사업자와 슈

레더 업체에서 재활용 물품을 회수하고, 재활용한다. 재활용이 곤란한 잔재물을 Automobile Shredder Residue 또는 Shredder Dust(이하: ASR or Shredder Dust)라고 하고, 이는 자동차 총 중량의 약 20%를 차지하고 있다. 다양한 종류의 플라스틱이 포함되어 배출되는 슈레더 더스트(shredder

dust)는 플라스틱의 다양성, 금속 및 토사류의 혼입 등으로 인해 폐기물 처리업체에서도 소각이 대단히 곤란한 폐기물로 분류된다^(1,2).

자동차의 페더스트에 포함된 고분자화합물은 소각과정에서 다이옥신의 전구물질을 형성할 우려가 높으며 혼입된 금속 성분은 다이옥신 생성의 촉매 역할을 하여 다이옥신의 다량 배출원이 될 수 있다. 하지만 다행히도 다이옥신은 탄소를 함유하는 유기물이기 때문에 고온에서 연소를 통해 용이하게 분해시킬 수가 있다. 그러므로, 소각과정에서 850°C 이상의 높은 온도를 유지하거나, 가스화 용융시스템에서와 같이 1,350°C 이상의 고온을 이용하게 되면 다이옥신의 발생량 자체를 극소화하여 별도의 후처리 설비를 두지 않는 것이 가능하게 되기 때문에 가스화 용융시스템이 환경유해물질 배출 차단에 있어 효율적이며 경제적인 해법이 된다⁽³⁾.

자동차 파쇄 폐기물을 처리하는 가스화 용융 설비에서 배출되는 합성가스는 기존의 가스화 공정에서 배출되는 합성가스와 유사하게 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄 등을 주로 함유하고 있다. 그러나 수소의 함량이 10~20 vol%로 비교적 낮아 자동차의 새로운 동력원으로써 각광을 받고 있는 수소연료전지에 이용하기 어려운 상태이다. 따라서 천연가스 개질 후에 배출되는 일산화탄소를 수소로 전환시키는 수성가스 전환 반응(Water Gas Shift reaction, WGS)의 적용이 최근 검토되고 있다^(3,4).

일산화탄소를 물과 반응하여 수소와 이산화탄소를 발생시키는 수성가스 반응의 반응식은 다음과 같다.



일반적으로 이용되는 수성가스전환 공정은 촉매 반응기의 온도에 따라서 크게 3가지로 나뉜다.

- (1) 350~500°C의 온도범위에서 운전되는 고온 전환(High Temperature Shift, HTS) 반응은 반응온도가 높은 관계로 반응속도가 빠르며 반응기 부피 또한 저온 전환에 비해 작다.
- (2) 200~300°C 사이에서 진행되는 저온 전환(Low Temperature Shift, LTS) 반응은 반응온도가 낮아질수록 반응속도가 저하되므로 수소개질공정에서 반응기의 부피가 가장 크다.
- (3) 350°C 부근에서 탄화수소 잔류물 및 황이 포함된 원유나 석탄의 가스화로부터 원료 가스를 얻는 "Sour gas"

전환 반응공정이 있다.

WGS 반응은 발열, 가역반응이기 때문에 고온에서 평형 전환율이 낮아, 일반적으로 전환 공정 중 발생하는 열을 제거하기 위한 inter-cooler가 부착된 두개의 단열 WGS 반응기 시리즈 형태로 연결시켜 사용하는 경우가 일반적이다⁽⁵⁾.

최근에는 수소에너지를 이용한 기술 중 연료전지 기술이 가장 효과적인 방법으로 인정되어 연료전지 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있고⁽⁶⁾, CO 저감을 위한 전이반응의 특성 연구도 진행되고 있다⁽⁷⁾.

본 연구는 실험실 규모의 장치를 이용하여 자동차 파쇄 폐기물을 처리하는 가스화 용융 설비에서 배출되는 합성가스를 수성가스전환반응을 통해 일산화탄소를 저감하고, 수소의 수율을 높이기 위한 실험을 수행하였다. 자동차 파쇄 폐기물을 친환경적으로 처리하기 위한 기술을 개발하는데 있어서 기초 자료로 활용하고자 한다.

2. 실험

2.1 수성가스 반응에 사용한 촉매

가스화로부터 생성된 합성가스를 대상으로 수증기를 반응가스로 사용하여 수소 수율을 높이는 수성가스전환반응은 Cu/Zn 및 Cu/Zn/Al, Fe/Cr 등의 금속 촉매를 사용한다. 비교적 낮은 온도(200~270°C) 및 중간 온도(300°C)에서 사용되는 촉매로는 Cu/Zn 및 Cu/Zn/Al 촉매, 그리고 비교적 높은 온도(300~500°C)에서는 Fe/Cr 촉매가 사용된다.

가스화 용융공정에서는 CO가 30 vol% 이상 포함되어 있어 수성가스 적용 가능성을 고찰하기 위하여 상용 천연가스 개질공정에서 널리 이용되는 수성가스 촉매인 KATALCO 사의 촉매를 고온일 경우에는 71-5M, 저온에서는 83-3X를 이용

Table 1. KATALCO 71-5M (HTS)

Physical properties		Chemical properties	
Form	Pellet	Fe ₂ O ₃	88 wt/%
Diameter	5.4 mm	Cr ₂ O ₃	9 wt/%
Length	3.6 mm	CuO	2.6 wt/%
Bulk density	1250 kg/m ³	S	<0.025 wt/%
Av. Crush strength	140 kgf	Cr ⁶⁺	<10 ppmw

Table 2. KATALCO 83-3X (LTS)

Physical properties		Chemical properties	
Form	Pellet	CuO	51 wt/%
Diameter	5.2 mm	ZnO	31 wt/%
Length	3.0 mm	Promoters	1.0 wt/%
Bulk density	1380 kg/m ³	Al ₂ O ₃	Balance
Av. Crush strength	190 kgf		

하였다. 표 1과 표 2는 본 연구에 사용된 고온 촉매와 저온 촉매의 특성을 나타낸 것이다. Pellet 형태의 촉매를 사용하였고, 고온촉매의 직경은 5.4mm, 길이는 3.6mm, 저온촉매는 직경이 5.2mm, 길이는 3.0mm 이다.

2.2 고정층 WGS 반응기

고정층 방식으로 제작되었으며 모사 합성가스와 증기를 각각 반응기의 상부에서 주입되도록 제작되었다. 반응 후에 미 반응 증기를 포집하는 포집부가 설치되어 있으며 가스 조성은 GC6890(HP)를 이용하여 측정하였다. 실험실 규모의 수성가스 반응기는 저온과 고온의 촉매에 따른 반응 특성을 고찰하도록 개조되었으며 기체의 흐름을 상하로 변경할 수도 있다.

그림 1은 시스템 구성도를 나타낸 것이다. 고온공기 가스화를 통해 생산되는 합성가스를 이용한 수성가스 전환반응에 대한 연구를 위하여 micro-reactor(ID 30mm × high 170mm)를 제작하였다. 합성가스의 수성가스 전환반응은 촉매(고온 촉매 KATALCO 71-5M, 저온촉매 KATALCO 83-3X) 하에서 이루어진다. 촉매층은 총 60mm로 하였으며 발생하는 열의 분배를 위하여 30mm의 2단으로 구성되었다.

반응기의 온도제어와 발열량을 측정하기 위해서 각각의 촉매층에 thermocouple를 설치하였으며 최종 가스온도 측정을 위하여 기체 배출구의 온도를 측정하였다. 모사합성가스는 MFC(Brooks co.)를 통해 조절되었으며 실험하고자 하는 온도로 설정하여 가열 공급하였다. 또한 반응에 참여하는 증기도 250℃까지 가열하여 공급하였다.

가스화 용융 설비에서 배출되는 합성가스는 기존의 가스화 공정에서 배출되는 합성가스와 유사하게 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄 등을 주로 함유하고 있다. 이 외에도 HCl과 같은 유독성분이 배출되고, 다른 성분이 WGS 반응에 영

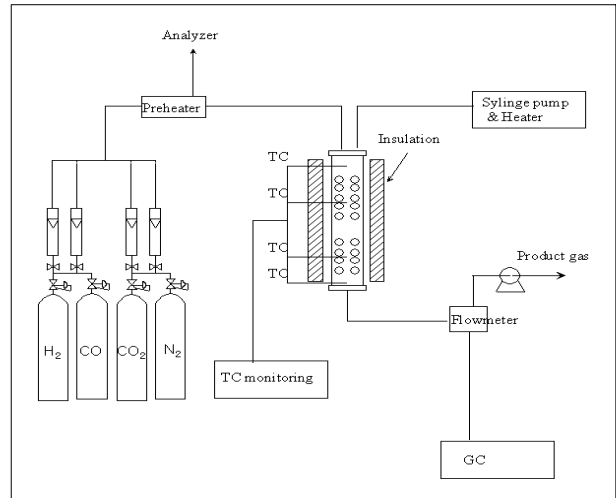


Fig. 1 Water-gas shift reaction system

Table 3. Experimental flow

성분	유량(ml/min)
H ₂	14-28
CO	58-72
CO ₂	50-58
H ₂ O	55mg/min(H ₂ O/C≒2.5)

향을 미칠 수 있지만 고농도의 CO 전환 특성을 고찰하기 위하여 본 연구에서는 주요 배출성분에 초점을 맞추어 진행하였다⁽⁸⁾. 가스화 용융 설비에서 배출되는 합성가스 조성을 기준으로 하여 선정한 실험 유량은 표 3과 같다.

3. Micro shift reactor 실험결과

3.1 고온 수성가스 반응

마이크로 반응기에서 고온 수성가스 반응 실험 시 온도를 300~400℃로 변화시켰을 때 일산화탄소 전환율을 그림 2에 나타내었다.

마이크로 반응기는 2개의 전기 히터를 설치하여 촉매층의 온도를 직접 제어하였으며 주입 기체의 온도를 반응온도까지 상승시키기 위하여 전기 열선을 사용하였다.

전체 유량을 144ml/min으로 주입하였을 때 수성가스 반응 후의 가스 조성은 온도가 상승할수록 일산화탄소가 줄어들고

이에 따라 수소와 이산화탄소 발생량의 증가가 확인되었다.

수소의 생성을 극대화하기 위해서는 모든 일산화탄소를 수성가스전환반응을 사용하여 이산화탄소로 변환시키는 것이 바람직하다. 그러나 이 반응은 잘 알려진 바와 같이 가역반응이며 반응온도에 따라 일산화탄소의 전환율이 결정된다. 실험 결과 일산화탄소 전환율($1 - CO_{out}/CO_{in}$)은 55.6에서 95.8 까지 상승하였다.

그림 3은 400°C로 동일한 온도조건에서 일산화탄소 농도 변화에 따른 전환 특성을 고찰하기 위하여 일산화탄소/수소 농도를 변화시켜가며 실험한 결과이다. 일산화탄소/수소가

감소할수록 전환율도 감소하는 경향을 보였다.

3.2 저온 수성가스 반응

저온 수성가스 반응 실험에서 온도를 150~250°C로 변화시켰을 때 가스 조성과 CO전환율을 그림 4에 나타내었다. 200°C 이상에서는 CO 전환율이 100% 임을 알 수 있었다.

그림 5는 200°C로 동일한 온도조건하에서 일산화탄소/수소의 농도 변화에 따른 일산화탄소 전환율을 나타낸 것이다. 저온 촉매를 이용하는 경우에도 일산화탄소/수소의 비가 감소함에 따라서 일산화탄소 전환율의 감소가 확인되었다. 그

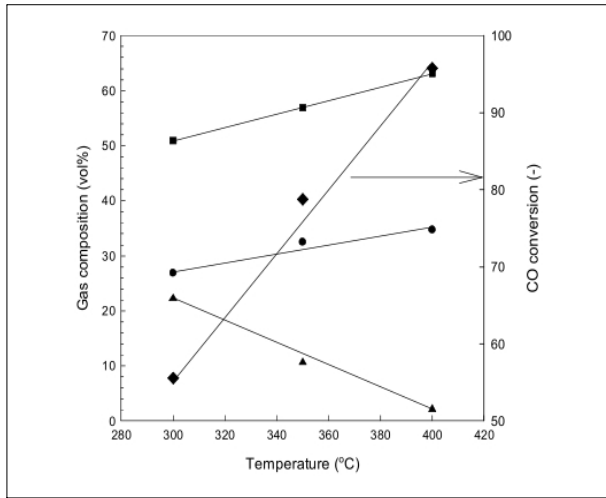


Fig. 2 The gas composition from temperature change in the WGS reaction (●:H₂, ▲:CO, ■:CO₂, ◆:CO conversion)

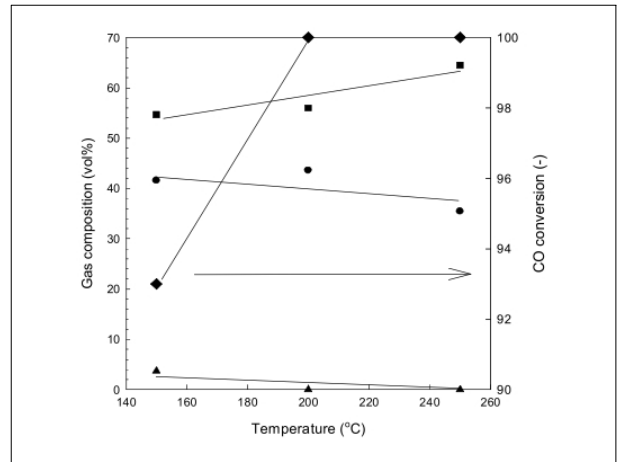


Fig. 4 Gas composition and CO conversion ratio of low temperature WGS experiment (●:H₂, ▲:CO, ■:CO₂, ◆:CO conversion)

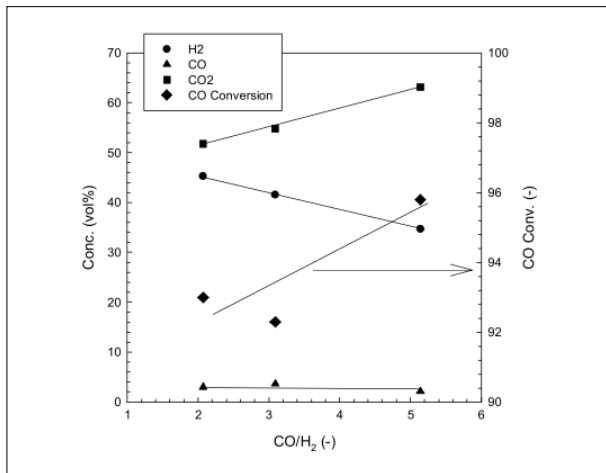


Fig. 3 The reaction conversion ratio from H₂ and CO concentration change (400°C, ●:H₂, ▲:CO, ■:CO₂, ◆:CO conversion)

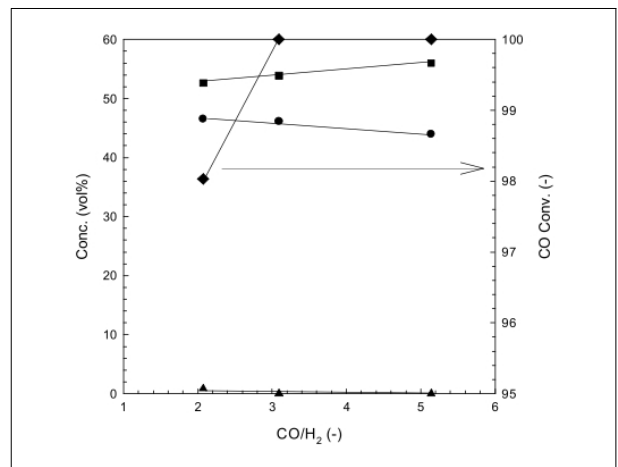


Fig. 5 The reaction conversion ratio from H₂ and CO concentration change (200°C, ●:H₂, ▲:CO, ■:CO₂, ◆:CO conversion)

러나 현재까지 이루어진 실험 조건에서는 고온촉매와 저온촉매를 사용한 경우의 큰 차이를 알 수 없으므로 추가 연구가 필요하다.

동일한 합성가스 조성에서 일산화탄소 전환율을 비교하면 저온 촉매가 고온 촉매보다 매우 우수함을 알 수 있다. 그러나 수성가스 반응 후의 기체 유량 측정이 기존 실험에서 미비하기 때문에 추가 연구를 진행할 필요가 있다.

4. 결론

본 연구는 폐기물 처리의 일환으로 폐자동차의 해체시 최종처분 과정에서 발생하는 ASR을 환경유해물질 배출 차단에 있어 효율적인 가스화 용융 시스템에 적용했을 때 배출되는 고농도 CO를 함유한 합성가스의 수성가스전환반응을 통해 수소의 수율을 높이는 기술을 제시하였다.

수성가스 반응은 가역반응이며 반응온도에 따라 일산화탄소의 전환율이 결정되므로 반응 후의 가스 조성은 온도가 상승할수록 일산화탄소가 줄어들고 이에 따라 수소와 이산화탄소 발생량이 증가 되었다. 고온 촉매를 사용한 실험 결과 일산화탄소 전환율은 55.6에서 95.8%까지 상승함을 확인하였다. 또한 동일한 온도조건에서 일산화탄소 조성 변화에 따른 전환 특성을 고찰하기 위하여 CO/H₂ 농도를 변화시켜가며 실험한 결과, CO/H₂가 감소할수록 전환율도 감소하는 경향을 보였다.

저온 수성가스 반응 실험은 온도를 150~250℃로 변화시켰을 때 200℃이상에서는 CO 전환율이 100% 임을 알 수 있었다. 저온 촉매를 이용하는 경우에도 CO/H₂의 비가 감소함에 따라서 일산화탄소 전환율이 감소하였다.

동일한 합성가스 조성에서 일산화탄소 전환율을 비교하면 저온 촉매가 고온 촉매보다 매우 우수함을 알 수 있지만 기존 실험에서 수성가스 반응 후의 기체 유량 측정이 미비하기 때문에 추가 연구가 진행되어야 할 것으로 보인다. 또한 이 결

과를 바탕으로 촉매의 종류에 따른 영향을 비롯하여 WGS 반응에 영향을 미칠 수 있는 모사가스를 이용한 추가 실험이 진행될 것이다.

본 연구를 통해 온도에 따른 일산화탄소 전환율과, 고온촉매와 저온촉매를 사용하였을 경우에 수성가스화 반응에 있어서 일산화탄소 전환율의 차이를 알 수 있었고, 기존에 활발히 연구가 진행되고 있는 수성가스화 반응이 자동차 폐기물을 친환경적으로 처리함에 있어서도 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

References

- [1] 홍상태, 윤관호, "자동차 폐차서비스 표준 개발에 대한 연구", 대한환경교육학회, 경제교육저널 제10권, pp. 169-188, 2006.
- [2] 정헌태 외 5인, "국내에서 발생하는 자동차 폐기물의 가스화 기초 특성연구", 2007년 환경공동학술대회, pp. 2431-2434, 2007.
- [3] 박준철 외, "EU환경규제 대응을 위한 폐자동차 자원화 기술개발", 산업자원부, 2005.
- [4] Hong, K. D., 1992, "Stability Improvement of Center Lathes", J. of KSPE, Vo1. 2, No. 2, pp. 123-126.
- [5] Kim, S.C., Youn M.J., and Chun Y.N., 2007, "Investigation of the Water Gas Shift from Reforming Gas for CO Removal", J. of KSME, Vol. 31, No. 10, pp. 855-859.
- [6] Lim S. K., Bae J. M. and Nam S. W., 2006, "tudy on Basic Characteristics of Natural Gas Autothermal Reformer for Fuel Cell Applications", Transactions of the KSME B., Vol. 30, No. 9), pp. 850-857.
- [7] Oh Y. S., Song T. Y., Baek Y. S. and Chol L. S., 2002, "Efficiency Analysis of Compact Type Steam Reformer", Tans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society, Vol. 13, No. 4, pp. 313-321.
- [8] 이시훈 외, "ASR의 가스화 공정의 합성가스 특성 및 활용방안 연구", 산업자원부, 2006.

김민경



2007년 홍익대학교 화학공학과 공학사
2009년 홍익대학교 화학공학과 공학석사

현재 한국에너지기술연구원 청정화석연료 위촉연구원
(E-mail : herokmk@gmail.com)

김재호



1978년 서울대학교 공업화학공학과 공학사
1980년 한국과학기술원 화학공정공학 공학석사
1992년 KAIST 화학공학과 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 청정화석연료 책임연구원
(E-mail : jaeho@kier.re.kr)

김우현



1997년 동아대학교 환경공학과 공학사
1992년 부산수산대학교 환경공학과 공학석사
2002년 부경대학교 환경공학과 공학박사

현재 한국기계연구원 그린환경기계연구본부 책임연구원
(E-mail : kwh0788@kimm.re.kr)

이시훈



1996년 한양대학교 화학공학과 공학사
1998년 KAIST 화학공학과 공학석사
2003년 KAIST 생명화학공학과 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 청정화석연료 선임연구원
(E-mail : donald@kier.re.kr)