

고효율 수성가스 공정을 위한 촉매 마모 특성

조준범 · 김재호* · 이시훈*[†]

KAIST 화학과, *한국에너지기술연구원 청정화석연료연구센터
(2009년 8월 7일 접수, 2009년 10월 13일 채택)

Attrition Characteristics of Catalysts for a High Efficiency Water Gas Shift Process

Jun Beom Jo, Jae Ho Kim*, and See Hoon Lee*[†]

Department of Chemistry, KAIST, Daejeon 305-701, Korea

*Korea Institute of Energy Research, Gasification Research Center, Daejeon 305-343, Korea

(Received August 7, 2009; Accepted October 13, 2009)

ASTM D5757-95에 따른 마모 반응기를 이용하여 수성 가스 반응에 사용되는 촉매들의 마모 특성을 고찰하였다. 저온 수성가스 촉매와 고온 수성가스 촉매들의 유동 현상, 입자 크기에 따른 영향을 고찰하였고 이에 따른 입도 분포 변화를 측정하였으며 유동층 매체로 이용되는 모래와 마모 특성을 비교하였다. 마모관 내부에서 기체 주입에 따른 마모가 일어나 촉매의 입자 크기가 감소하고 분포가 변화되었다. 또한 초기 촉매 입자 층의 40~50%에 해당하는 양이 비산되어 배출되었다. 촉매 종류별 비교로부터 저온 수성가스 촉매가 고온 수성가스 촉매보다 비산량이 적음을 알 수 있었고, 초기 촉매 입자의 크기별 비교로부터 초기 입도가 212~300 μm 에 해당하는 경우에 비산량이 상대적으로 적음을 알 수 있었다.

In the attrition reactor for the American Society for Testing and Materials (ASTM) D5757-95, the attrition characteristics of catalysts for water gas shift reaction were investigated. The effects of attrition characteristics of low temperature shift catalysts (LTS) and high temperature shift catalysts (HTS) on fluidization phenomena and average particle size were investigated and compared with the attrition characteristics of sand particles. The particle size of catalysts was decreased and particle size distribution in attrition tube was changed due to the effect of gas injection. About 40~50 wt% samples of original catalyst particles were entrained and lost. The amount of fly ash of LTS catalyst was less than that of HTS. Also, the weight of entrained particles which had original particle size of 212~300 μm was lower than any other cases.

Keywords: attrition, water gas shift, fluidized bed, jet

1. 서 론

사회구조가 복잡해지고 고도화되면서 세계 각국의 에너지 소비는 지속적으로 증가하고 있다. 그러나 현재 에너지 소비의 근간이 되는 석유, 천연가스 등의 화석에너지의 고갈이 점차 다가오고 있으며 지구온난화와 같은 전지구적 환경 문제가 크게 부각되고 있다. 21세기 들어 많은 국가들은 풍부한 자원으로부터 얻을 수 있으며 연소 생성물이 환경을 오염시키지 않고 에너지의 저장 및 수송이 가능한 화학물질인 수소가 유력한 대안으로 인식되고 있다. 수소자원을 생산하는 방법으로 전 세계 수송천연가스 개질 공정이 널리 연소 생고 있으나 가격의 불안정, 천연가스 매립지의 지역별 편차 등으로 인해서 석탄으로부터 수소를 생산하기 위한 연구 및 개발이 확대되고 있다. 특히 이산화탄소 저장 기술 확대의 핵심 공정으로써 석탄 가스화를 통한 수소 기술이 큰 각광을 받고 있다[1,2].

석탄 가스화를 통해서 생산되는 합성가스는 일반적으로 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 등으로 구성되어 있으며 수소 생산을 극대화하기

위하여 수성가스(Water Gas Shift Reaction, WGS) 공정을 이용한다[3,4]. 특히 건식 석탄 가스화의 경우에는 일산화탄소가 60 vol% 이상까지 포함되어 있어 수성가스 공정을 통한 수소 생산이 반드시 필요하다. 일반적으로 수성가스 공정은 350~500 °C의 온도범위에서 운전되는 고온 전환(High Temperature Shift, HTS) 반응, 200~300 °C 사이에서 진행되는 저온 전환(Low Temperature Shift, LTS) 반응, 350 °C 부근에서 탄화수소 잔류물 및 황이 포함된 원유나 석탄의 가스화로부터 원료 가스를 얻는 “Sour gas” 전환 반응공정이 있다.

수성가스 반응은 발열, 가역반응이기 때문에 고온에서 평형 전환율이 낮아, 일반적으로 전환 공정 중 발생하는 열을 제거하기 위한 inter-cooler가 부착된 두개의 단열 WGS 반응기를 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]. 그러나 60 vol% 이상의 일산화탄소 농도를 가지는 석탄 가스화 공정에 적용하기 위해서 기존의 고정층 방식이 아닌 새로운 공정 개발이 필요하다.

고정층 반응기보다 단위 면적당 처리 용량이 많고 반응 효율이 높

[†] 교신저자(e-mail: donald@kier.re.kr)

Table 1. Characterization and Composition of Commercial HTS, LTS Catalysts

Sample	HTS				LTS			
	H1		H2		L1		L2	
Form	Tablet		Pellet		Tablet		Pellet	
Shape	3.2 mm × 3.2 mm		5.4 mm × 3.6 mm		3.2 mm × 3.2 mm		5.2 mm × 3.0 mm	
Composition	Al ₂ O ₃	87.2%	Fe ₂ O ₃	88%	CuO	43.1%	CuO	51%
	Cr ₂ O ₃	2.01%	Cr ₂ O ₃	9%	ZnO	47.2%	ZnO	31%
	CrO ₃	6.71%	CuO	2.6%	Al ₂ O ₃	9.7%	Promoters	1.0%
	CuO	1.9%	S	< 0.025%			Al ₂ O ₃	Balance
			Cr ⁶⁺	< 10 ppmw				

으며 등온성이 우수하고 장치의 대형화가 유리한 유동층 반응기를 적용한 수성가스 공정 개발이 진행되고 있다[8]. 촉매 반응기로서의 많은 장점에도 불구하고 수성가스 반응을 유동층 반응기에 적용하기 위해서는 입자와 입자 또는 입자와 벽간의 마찰에 의한 마모 현상에 대한 이해가 필요하다. 입자의 마모 현상으로 발생하는 미세 입자들은 반응기 밖으로 유출되게 되어 유동층 반응기 내의 입자의 변화를 이해하는 것은 반응기 설계에 매우 중요한 인자가 된다[9,10].

유동화 물질의 마모 현상을 연구한 Werther와 Xi[11]과 Werther와 Reppenhagen[12]은 제트 영역에서 단일 오리피스에 의한 입자 마모 속도가 오리피스의 유속과 입자 크기에 비례한다고 하였다. Wu 등[13]은 porous 분산판과 3~5 mm의 단일 노즐을 사용하여 제트에 의한 입자의 마모를 실험하여 마모 속도가 노즐에서의 오리피스 제트 속도와 반응기의 겉보기 속도에 영향을 받는다고 하였고 유동층 높이가 커질수록 마모 속도가 증가한다고 하였다. Kage 등[14]은 유동층 반응기에 수평으로 주입되는 제트에 의한 입자 마모를 실험하였다. 그는 슬러그의 특성이 변화함에 따라 마모의 특성이 변한다고 하였으며 입자가 2개 혹은 그 이상으로 깨지는 현상은 발생하지 않았고 마멸만 나타났다고 하였다. 그러나 대부분의 연구들이 유동매체로 널리 사용되는 모래를 이용하였으며 촉매를 이용한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 수성가스 촉매의 유동층 공정 적용 가능성을 고찰하기 위하여 마모 반응기에서 서로 다른 조성의 4가지 수성가스 촉매들의 마모 특성을 고찰하였다. 특히 촉매 입자의 크기 변화 및 조성의 변화가 마모에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 장치 및 실험 내용

유동층 수성가스 반응 개발을 위한 촉매의 마모 특성을 고찰하기 위하여 ASTM D 5757-95 반응기를 개조하여 제작한 마모 반응기를 이용하였다[8,9]. 마모관은 내경 0.035 m, 높이 0.71 m, 두께 3 mm의 스테인레스로 제작되었고, 침강조는 내경 0.11 m, 높이 0.63 m, 두께 3 mm의 스테인레스로 제작되었다. 마모관과 침강조 사이는 높이 0.23 m의 확장관으로 연결되어 있고, 침강조의 상부는 높이 0.1 m의 수축관으로 직경 0.034 m의 기체 출구와 연결되어 있다. 출구를 통하여 외부로 비산된 입자는 삼각플라스스크와 필터(Thimble filter)에서 포집된다. 마모관 아래쪽의 분산판은 직경 0.381 mm orifice 3개가 삼각 pitch (pitch: 0.017 m)로 배열되어 있다.

본 실험에서는 수성가스 촉매 공정에서 널리 이용되고 있는 저온 촉매 및 고온 촉매를 각각 2종류를 이용하였다. 실험에 사용한 촉매들은 원통형 구조로 되어 있으며 3 mm 이상의 크기로 이루어졌으며 철, 크롬, 알루미늄, 구리, 아연 등으로 이루어졌다. 실험에 사용한 촉

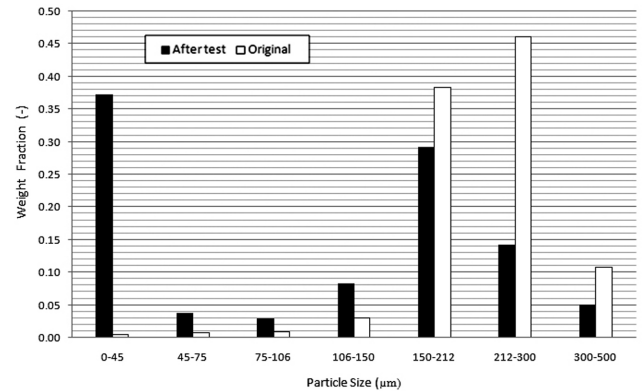


Figure 1. Particle size distribution of original sand and operated sand.

매들의 물리적 특성과 구성을 Table 1에 나타내었다.

촉매들이 고정층 수성가스 공정에 적합하도록 제작되었기에 유동층 공정 적용을 위하여 과쇄하고 sieve shaker를 이용하여 입도 106~212 µm, 212~300 µm와 300~500 µm의 균일 입도를 가지는 촉매 시료를 제작하였다. 균일 입도를 가지는 촉매 시료들의 마모 특성을 고찰하기 위하여 마모 반응기에 5 h 동안 기체를 주입하여 실험하였다. 마모관의 입자층 무게는 50 g으로 하였으며 주입하는 공기의 유속은 10 L/min으로 설정하였다. 1 h마다 삼각플라스스크와 Thimble filter에 포집된 비산량을 측정하였다. 5 h의 실험 종료 후에는 마모관을 풀고 전체 입자 무게를 측정하여 실험 오차를 측정하여 오차율이 5% 이하임을 확인하였다. 실험 후에 sieve shaker를 이용하여 마모관에 남겨진 시료의 입도 분포를 측정하였다(0~45 µm, 45~75 µm, 75~106 µm, 106~150 µm, 150~212 µm, 212~300 µm, 300~500 µm). 촉매들의 마모 특성과 비교하기 위하여 일반적으로 유동층 반응기에서 널리 이용되고 있는 모래를 이용한 마모 특성 실험을 수행하였다.

3. 실험 결과 및 토의

수성가스 반응이 일반적으로 고정층 반응기에서 이루어지기 때문에 대부분의 촉매들은 원통형 구조로서 개발되어 왔다. 이에 비해 유동층 반응기는 고체 입자가 유체처럼 움직이기 때문에 구와 같은 형태를 지니게 된다. 유동층 반응기에서 유동 매체로서 널리 이용되는 모래와 수성가스 촉매들의 마모도를 비교하기 위하여 마모 반응기에서 실험하였으며 실험 전후의 입도 및 무게비(W/Wo) 변화를 Figure 1에 나타내었다. 마모 실험 후에 마모관에 남아있는 입자들은 sieve

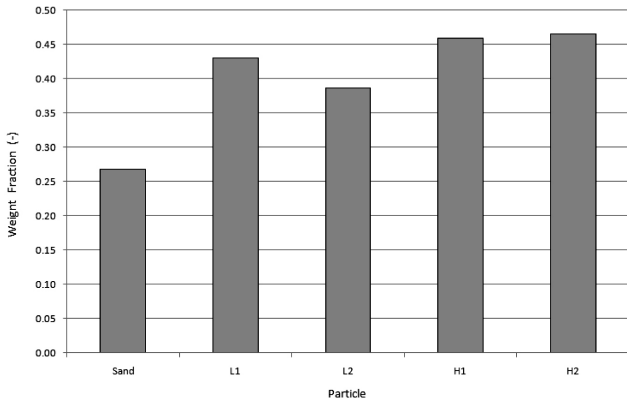


Figure 2. Weight fraction of fly ash with sand and catalysts (particle size of 212~300 μm).

shaker를 이용하여 측정하였으며 마모관에서 배출되어 삼각플라스크와 필터에서 포집된 비산 물질은 0~45 μm의 입도를 지닌 입자들로 분류하여 계산하였다.

실험 전의 입도를 보면, 대부분이 150~300 μm의 입도를 지니고 있으며 0~500 μm까지 폭넓은 입도 분포를 가지고 있었다. 그림에서 보듯이 크기가 작은 0~45 μm, 45~75 μm, 75~106 μm, 106~150 μm에 해당하는 입자는 거의 포함되지 않았다. 실험 후의 입도 분포를 보면 150 μm 이상의 입자들의 분포는 모두 감소하였으며, 이보다 작은 입자 크기는 모두 증가하였다. 따라서 마모 반응을 통해서 생산되는 입자들의 크기가 대부분 150 μm 이하임을 확인하였다. 유동층 연소로에서 유동 입자로 많이 사용되는 모래, 석회석, 회재 등의 입자에 따른 Lee 등[9]의 결과를 보면 마모지수가 모래, 석회석, 회재의 순으로 증가하였으며 회재와 모래의 마모지수와 수정마모지수를 비교하면 모두 회재가 4~5배 높게 나왔으며 석회석의 경우, 2배 정도 높게 나타났다고 하였다. 입자의 마모에 따라서 비산되는 양과 비산되지 않는 양이 상대적으로 존재하고 입자의 성장, 크기 등에 따라서 서로 다른 경향을 보이기 때문에 일반적으로 유동층 반응기에서 널리 이용되는 크기의 입자를 선정하였다[8,9]. 따라서 촉매의 마모 특성 실험은 유동 현상이 뛰어난 모래와 비슷한 212~300 μm 크기의 입자를 기준으로 실험하였으며, 촉매 입자의 크기에 따른 마모 특성 변화를 고찰하기 위하여 106~212 μm, 300~500 μm 입자를 이용하였다.

유동층 반응기에서 수성가스 촉매의 이용 가능성을 평가하기 위하여 212~300 μm의 균일 입도를 가지는 촉매들의 마모 특성을 고찰하여 Figure 2에 나타내었다. 유동층을 형성하기 위하여 마모 반응기의 하부에 10 L/min의 공기를 주입하였으며 5 h 동안 실험 후 플라스크로 넘어온 전체 입자를 초기 입자 층의 무게에 대한 비를 구하여 나타내었다. 그림에서 보듯이 촉매들의 마모 비산량은 0.4 이상으로 5 h 동안 20 g 이상이 배출되었으며 구리, 아연, 알루미늄 등으로 구성된 LTS 촉매들이 HTS 촉매들보다 마모에 강한 것으로 나타났으며 마모에 따른 모래 입자의 비산량은 촉매의 절반 정도로 나타났다. 모래를 이용하여 접선 마모에 따른 영향성을 고찰한 Lee 등[8]은 수직 방향의 기체 주입에 비해 접선 방향의 주입이 입자의 혼합 효과는 좋으며 비산회재 배출은 적었으며 노즐을 이용하지 않는 경우보다 노즐을 이용하는 경우에 비산 회재의 발생량과 유동 물질의 입도 변화가 활발하게 나타났다고 하였다.

유동층에서 발생하는 마모 현상으로 인한 입도 분포의 변화를 고

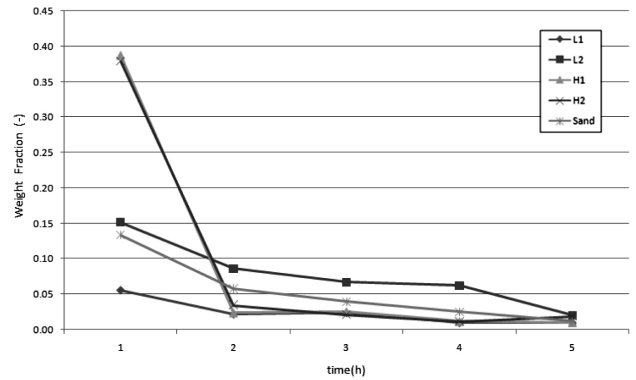


Figure 3. Weight fraction of fly ash by time with sand and catalysts (particle size of 212~300 μm).

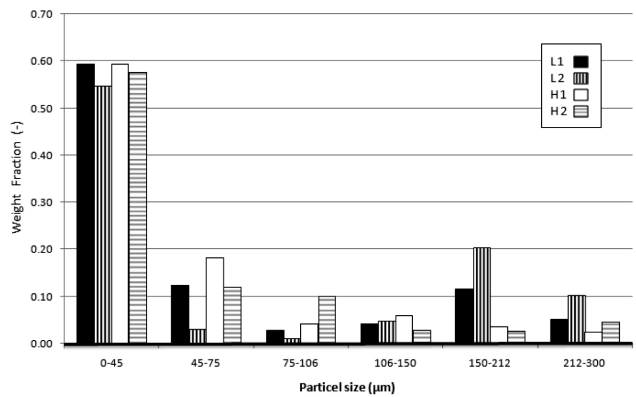


Figure 4. Particle size distribution after attrition test of 212~300 μm particle.

찰하기 위하여 촉매별 시간에 따른 비산량을 측정하여 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 시간에 따라서는 초기 1 h에 비산량이 가장 많았으며, 시간이 갈수록 줄어들었다. HTS가 LTS보다 초기에 비산된 양의 비율이 높았고 2 h째부터는 비산량이 급격히 감소하여 이후로는 큰 변화를 보이지 않았다. 이에 비해 모래와 L2 촉매는 상대적으로 비산량의 감소 비율이 일정하였으며 모래를 이용한 기존의 실험 결과와 유사하였다[10]. Lee 등[8]은 접선 주입 방법 및 위치와 상관없이 실험을 시작한 후의 1 h 동안에 배출되는 회재의 양이 가장 많았으며 이는 초기의 입자들의 크기가 가장 크고 이에 따라 접선 방향의 기체 주입의 영향에 따른 마모 효과가 가장 크기 때문이라고 하였다.

촉매들의 마모에 따른 입도 분포의 변화를 고찰하기 위하여 마모 실험 후의 입도 분포를 구하여 Figure 4에 나타내었다. 비산 물질들과 마모관에 남아 있는 양을 합하여 입도 분포를 나타내었으며, 비산량은 모두 0~45 μm에 포함시켜 계산하였다. 그림에서 보면 212~300 μm의 입도의 90% 이상이 입자와 입자간, 또는 입자와 벽 등의 마모에 의해서 입자 크기가 감소함을 알 수 있다. 이는 유동층 내의 마모 현상으로 인해 10 μm 이하의 미세한 입자들만 생성되는 것이 아니라 전체 입도의 변화가 발생하여 유동층의 상태를 변화시키는 요인이 됨을 의미한다[8]. Figure 2에서 보듯이 비산되어 마모 반응기 밖으로 배출되는 입자량을 제외하여도 마모 반응기 내에 45 μm 이하의 입자들이 10~20% 가까이 존재하고 있음을 알 수 있다. 입자의 마모는 미세 입자의 비산으로 인한 층 물질의 손실과 반응기 내의 입도 분포를

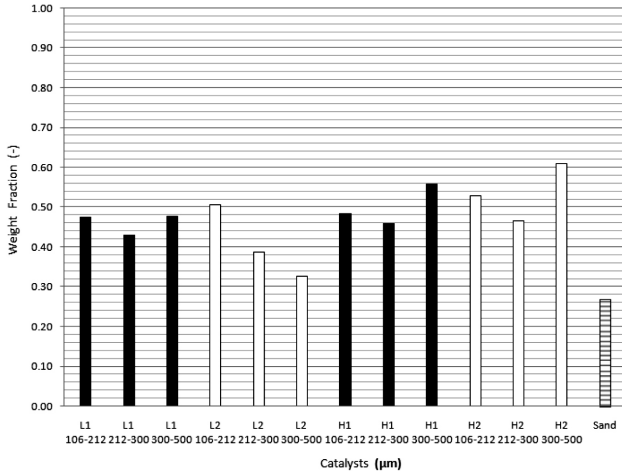


Figure 5. Weight fraction of fly ash by catalysts.

지속적으로 변화시키는 요인으로 작용한다[8,10,11]. Figure 2에서 보듯이 촉매들의 마모도가 유동매체로 널리 사용되는 모래와 비교할 때에 2배 이상 높지만 유동층 연소로에서 사용되는 회재, 석회석 등과 비슷하기 때문에 유동층 수성가스 공정이 가능한 것으로 판단된다. 그러나 Figure 4에서 보듯이 비산될 가능성이 높은 미세 입자들의 생성이 매우 많기 때문에 실제 적용을 위해서는 견고한 촉매 개발이 필요하다.

촉매 입자 크기에 따른 마모 영향성을 고찰하기 위하여 106~212 μm, 212~300 μm, 300~500 μm의 균입한 입도 분포를 가지는 시료들의 마모 실험을 하여 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 LTS 촉매가 HTS 촉매보다 대체적으로 비산량이 적게 나타났으며 모래의 경우는 이들 촉매의 절반 정도의 양이 비산되었다. 그러나 L2 촉매에서는 입자 크기가 증가할수록 비산량이 감소하였으나 다른 촉매들은 모두 212~300 μm의 크기에 해당하는 입자의 비산량이 106~212 μm과 300~500 μm보다 더 적게 나타났다. 300~500 μm 촉매에 대한 마모 실험 후의 입도 분포를 나타낸 Figure 6을 보면 HTS 촉매가 마모에 취약하여 0~45 μm의 입자들이 많이 생성됨을 알 수 있다. 따라서 유동층 공정에 수성가스 촉매를 이용하는 경우에 유동 매체로서 가장 널리 사용되는 모래가 가지는 평균 입도인 200~300 μm의 입도 분포를 가지는 것이 유리함을 알 수 있으나 미세 입자의 생성과 비산은 촉매 반응의 저하 및 유동층의 유지를 어렵게 하기 때문에 반응 가스의 하부 주입이 아닌 접선 주입 등을 적용해야 할 것이다.

4. 결 론

고농도의 일산화탄소를 수소로 전환하는 유동층 수성가스 공정을 개발하기 위하여 본 실험에서는 다양한 촉매들의 마모 특성을 고찰하였다. 기체 주입 후 초기 입자들의 90% 이상이 처음 크기보다 작은 입자로 마모되어 다양한 입자 크기로 분포되었으며, 주입된 입자의 50% 이상이 마모에 의해서 0~75 μm의 크기로 감소하였다. 마모관

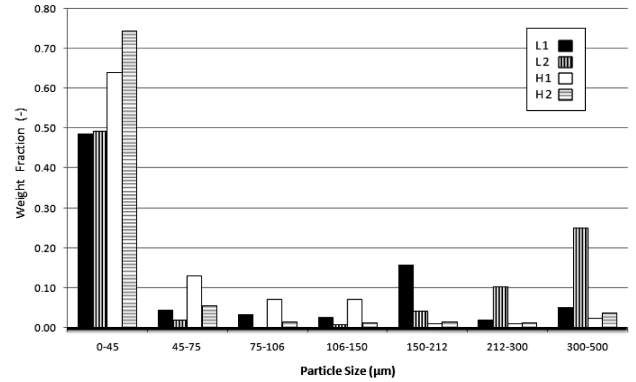


Figure 6. Particle size distribution after attrition test of 300~500 particle.

내부에서 반응 도중 촉매 유동층의 입도분포가 변화되어 반응효율에 영향을 주게 됨을 알 수 있다. 시간이 지날수록 비산량이 줄어들었고 이로부터 입자 크기가 작은 쪽으로 마모되어 입도 분포가 커지면 상대적으로 마모 경향이 줄어들음을 알 수 있었다. 고정층 공정에서 사용되는 촉매들을 이용한 유동층 수성가스 공정 개발은 가능하나 HTS 촉매는 비산량 및 미세 입자의 발생이 높아 촉매의 강도를 향상시키거나 가스의 접선 주입 등을 통해서 마모 현상을 감소시켜야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. J. G. Lee and S. H. Lee, *KIC News*, **11**, 26 (2008).
2. S. H. Lee, J. G. Lee, J. H. Kim, and Y. C. Choi, *Fuel*, **85**, 803 (2006).
3. www.gasification.org.
4. NETL, Hydrogen from coal program, Department of Energy, USA (2008).
5. S. C. Kim, M. J. Youn, and Y. N. Chun, *Transactions of the KSME B*, **31**, 855 (2007).
6. S. K. Lim, J. M. Bae, and S. W. Nam, *Transactions of the KSME B.*, **30**, 850 (2006).
7. Y. S. Oh, T. Y. Song, Y. S. Baek, and L. S. Chol, *Tans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society*, **13**, 313 (2002).
8. S. H. Lee, C. S. Park, J. G. Lee, and J. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 295 (2008).
9. S. H. Lee, S. D. Kim, J. S. Kim, and J. M. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 547 (2006).
10. S. H. Lee and S. D. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1090 (2004).
11. J. Werther and W. Xi, *Powder Technology*, **76**, 39 (1993).
12. J. Werther and J. Reppenhagen, Siemens Westinghouse Power Corporation, Pittsburgh, PA, USA, 435 (1999).
13. S. Y. Wu, J. Baeyens, and C. Y. Chu, *Can. J. Chem. Eng.*, **77**, 738 (1999).
14. H. Kage, K. Kawaji, H. Ogura, and Y. Matsuno, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **33**, 605 (2000).