

# 가압 유동층 반응기에서 SEWGS 공정을 위한 WGS 촉매의 반응특성

김하나<sup>1,2</sup> · 이동호<sup>2</sup> · 이승용<sup>2</sup> · 황택성<sup>1†</sup> · 류호정<sup>2‡</sup>  
<sup>1</sup>충남대학교 화학공학과, <sup>2</sup>한국에너지기술연구원

## Reaction Characteristics of WGS Catalyst for SEWGS Process in a Pressurized Fluidized Bed Reactor

HANA KIM<sup>1,2</sup>, DONGHO LEE<sup>2</sup>, SEUNGYONG LEE<sup>2</sup>, TAEKSUNG HWANG<sup>1†</sup>, HOJUNG RYU<sup>2‡</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-335 Korea  
<sup>2</sup>Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 305-343 Korea

**Abstract** >> To check effects of operating variables on reaction characteristics of WGS catalyst for SEWGS process, water gas shift reaction tests were carried out in a pressurized fluidized bed reactor using commercial WGS catalyst and sand(as a substitute for CO<sub>2</sub> absorbent) as bed materials. Simulated syngas(mixed with N<sub>2</sub>) was used as a reactant gas. Operating temperature was 210°C and operating pressure was 20 bar. WGS catalyst content, steam/CO ratio, gas velocity, and syngas concentration were considered as experimental variables. CO conversion increased as the catalyst content and steam/CO ratio increased. CO conversion at fluidized bed condition was higher than that of fixed bed condition. However, CO conversion were maintained almost same value within the fluidized bed condition. CO conversion decreased as the syngas concentration increased. The optimum operation condition was confirmed and long time water gas shift reaction test up to 24 hours at the optimum operating conditions was carried out.

**Key words** : Sorption enhanced water gas shift(SEWGS, 회수증진수성가스화), Water gas shift(WGS, 수성가스화), Catalyst(촉매), CO conversion(CO 전환율), Pressurized fluidized bed(가압유동층)

### Nomenclature

U : gas velocity, m/s  
U<sub>mf</sub> : minimum fluidization velocity, m/s

<sup>†</sup>Corresponding author : hjryu@kier.re.kr  
tshwang@cnu.ac.kr

[ 접수일 : 2012.7.31 수정일 : 2012.8.21 게재확정일 : 2012.8.24. ]  
[사용한 촉매 관련 회사명, 상품명 적시사항을 삭제: 2022.11.1. 수정]  
Copyright © 2012 KHNES

### 1. 서 론

전 세계적으로 환경 친화적 발전기술 확보 및 발전효율 향상을 위해 석탄가스화복합발전(IGCC, integrated gasification combined cycle)이 차세대 발전방식으로 인식되고 있으며, 온실가스 저감을 위한 CCS(carbon capture and storage)의 역할이 강조되고 있다. 석탄가스화복합발전으로부터 온실가스의 주성분인 CO<sub>2</sub>를

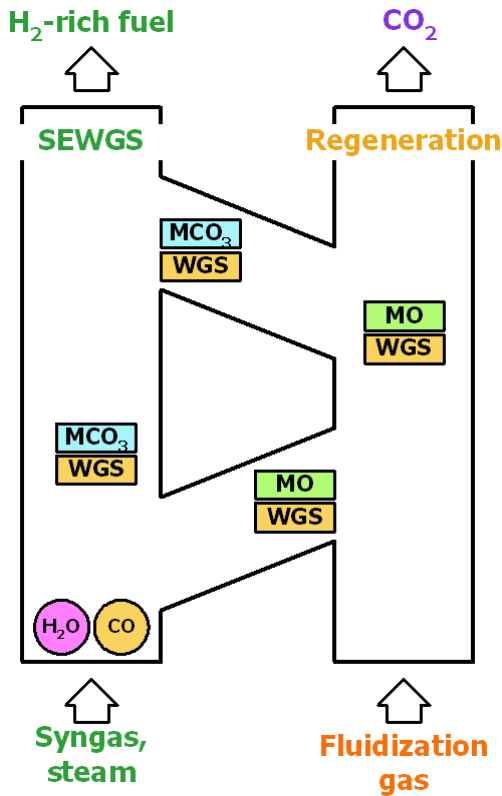


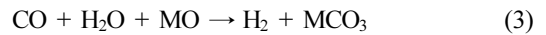
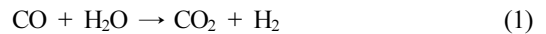
Fig. 1 Conceptual diagram of SEWGS system

회수하기 위해서는 합성가스(syngas)가 연소되기 전에 CO<sub>2</sub>를 회수하는 것이 유리하므로 연소 전 회수기술을 주로 적용하며, 비교적 저온에서 조업되는 기존 습식 연소 전 CO<sub>2</sub> 회수기술의 단점인 에너지 손실을 최소화하기 위한 시도로 건식 CO<sub>2</sub> 회수기술이 개발되고 있다<sup>1-3)</sup>. 하지만 고정층을 주로 이용하는 기존 건식 CO<sub>2</sub> 회수기술의 경우 가스화, 오염가스정제, 고온수성가스화, 저온수성가스화, CO<sub>2</sub> 회수등의 복잡한 공정을 거치게 되며, 이에 따라 다양한 종류의 촉매와 흡수제가 필요하다<sup>2,3)</sup>. 이와 같은 단점을 극복하기 위한 새로운 연소 전 CO<sub>2</sub> 회수 시스템으로 수성가스화 촉매와 CO<sub>2</sub> 흡수제를 함께 이용하는 신개념의 회수증진 수성가스화(SEWGS, sorption enhanced water gas shift) 기술에 대한 관심이 증대되고 있다<sup>3)</sup>.

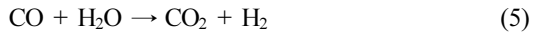
Fig. 1에는 SEWGS 시스템의 개념도를 나타내었다. SEWGS 시스템은 기존 기술의 세 가지 공정(고

온수성가스화, 저온수성가스화, CO<sub>2</sub> 분리)을 두 개의 공정(SEWGS, 재생)으로 대체할 수 있다. SEWGS 반응기 내부에는 수성가스화(WGS, water gas shift) 반응 촉매와 CO<sub>2</sub> 흡수제가 함께 장입되어 있다. SEWGS 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 CO<sub>2</sub> 흡수제에 의해 금속탄산염(MCO<sub>3</sub>) 형태로 고체에 흡수된다. 이와 같은 반응에 의해 기체상태의 CO<sub>2</sub> 분압이 낮아지므로 식 (1)의 반응은 정반응(수소생산)이 더욱 우세해지며 수소수율을 95% 이상으로 향상시킬 수 있다. CO<sub>2</sub> 흡수제로는 MgO, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등이 사용될 수 있으며<sup>4)</sup> 흡착제인 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> promoted hydrotalcite를 활용하는 연구도 진행되고 있다<sup>5)</sup>.

SEWGS 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 MCO<sub>3</sub>를 열에 의해 소성하여 MO로 다시 전환하여 SEWGS 반응기로 재순환시켜 반복적으로 사용하게 된다. 재생반응기에서 배출되는 기체는 소성반응의 열원으로 사용되는 수증기와 CO<sub>2</sub> 뿐이므로 수증기를 응축하여 제거하면 별도의 분리설비 없이 고농도의 CO<sub>2</sub>를 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 SEWGS 반응기에서는 별도의 정제설비 없이 고농도의 수소를 얻을 수 있으며, 재생반응기에서는 별도의 CO<sub>2</sub> 분리설비 없이 고농도의 CO<sub>2</sub>를 얻을 수 있다. 또한 SEWGS 시스템의 경우 수성가스화 반응을 하나의 반응기에서 수행할 수 있고 한 종류의 촉매와 반응기만 필요하므로 경제성이 높다. 또한 PSA와 같은 다단 CO<sub>2</sub> 분리공정을 재생반응기로 대체할 수 있으므로 시스템이 콤팩트해지고 소요 부지면적도 감소하게 된다<sup>1)</sup>.

최근에 Ryu<sup>6)</sup>는 SEWGS 시스템에 적용하기 위한 유동층 공정구성을 고찰한 바 있으며 공정해석 및 설계를 통해 SEWGS 반응기와 재생반응기 모두 기포유동층 형태로 선정하는 것이 적합하고, SEWGS 반응기에서 배출되는 수소농도를 증가시키기 위해서는 CO 전환율을 우선적으로 높여야 하며, CO<sub>2</sub> 회수율의 증가에 의해 수소농도를 추가적으로 증가시키는 것이 적합한 것으로 보고하였다. 한편, SEWGS 시스템에서 수소생산 반응기에는 WGS 촉매와 CO<sub>2</sub> 흡수제가 함께 공급되어야 하며, 앞서 Ryu<sup>6)</sup>의 보고에 나타난 바와 같이 높은 수소농도를 얻기 위해서는 CO 전환율과 CO<sub>2</sub> 회수율이 모두 높아야 한다. 이를 위해서는 수소생산 반응기에 충전되는 WGS 촉매와 CO<sub>2</sub> 흡수제의 적정 혼합비가 결정되어야 한다. 즉, 높은 CO 전환율을 얻을 수 있는 최소한의 WGS 촉매량을 선정하고, 이를 바탕으로 CO<sub>2</sub> 흡수제의 충전량을 최적화하여 CO<sub>2</sub> 회수율을 높이는 방법을 통해 높은 수소수율을 얻을 수 있다.

최근에 Ryu 등<sup>3)</sup>은 상압 회분식 기포유동층 조건에서 steam/CO 비, 기체유속, 촉매함량(전체 고체 중 WGS 촉매의 함량) 변화에 따른 CO 전환율의 변화를 측정 및 고찰하였으며 steam/CO 비 3, 기체유속 0.03 m/s, WGS 촉매 함량 10%를 최적 조업조건으로 선정하였다. 하지만 그들의 연구는 1기압 조건에서 수행되었으며 실제 조업조건인 가압에서의 최적조업

조건을 결정하기 위해서는 가압조건에서의 실험 및 확인이 필수적이다.

본 연구에서는 WGS 촉매와 CO<sub>2</sub> 흡수제의 혼합비율, steam/CO 비, 기체유속, 합성가스 농도의 변화에 따라 합성가스 중의 CO가 H<sub>2</sub>O와 반응하여 CO<sub>2</sub>로 전환되면서 H<sub>2</sub>를 생성하는 비율인 CO 전환율의 변화를 측정 및 고찰하였으며, 이를 통해 높은 수소농도를 얻을 수 있으면서 CO<sub>2</sub> 흡수제의 혼합비를 증가시킬 수 있는 WGS 촉매함량을 결정하고 최적조업조건을 결정하였다. 또한 실험을 통해 결정된 촉매:흡수제 혼합비 조건 및 조업조건에서 장시간 동안의 WGS 반응을 통해 반응성이 유지되는지를 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장치

고압 조건에서 WGS 촉매와 모래가 혼합된 입자에 대해 CO 전환율을 측정하기 위해 Fig. 2와 같은 가압 회분식 유동층 반응기를 사용하였다. 반응기는 기포유동층 형태의 주반응기, 반응기체 주입을 위한 질량유량계(MFC)와 MFC controller 등의 기체 주입장치, 반응기 내부온도제어를 위한 3개의 전기히터 및 온도조절기, 반응기 내부온도 측정을 위한 열전대(thermocouple, K-type)와 온도표시기, 유동층의 압력강하 측정을 위한 차압형 압력 변환기(differential pressure transducer)와 압력표시기, 스팀을 공급하기 위한 물펌프, 반응기로부터 배출된 기체에 포함된 수분의 응축을 위한 냉각장치, 반응기 내부 압력제어를 위한 압력측정기(pressure transmitter) 및 압력조절밸브(pressure control valve), 배출기체의 농도분석을 위한 기체분석기, 전체 반응기의 제어 및 데이터 수집을 위한 PLC 및 PC 등으로 구성되어 있다.

주 반응기인 기포유동층은 내경 0.054m, 두께 0.0095m, 총 높이 1.64m의 인코넬(inconel)로 제작하였으며, 같은 재료로 제작된 플레넘(plenum)은 내경 0.054m, 두께 0.0033m, 높이 0.14m이다. 플레넘과 기포유동층 사이에 위치하는 기체분산판(gas distributor)

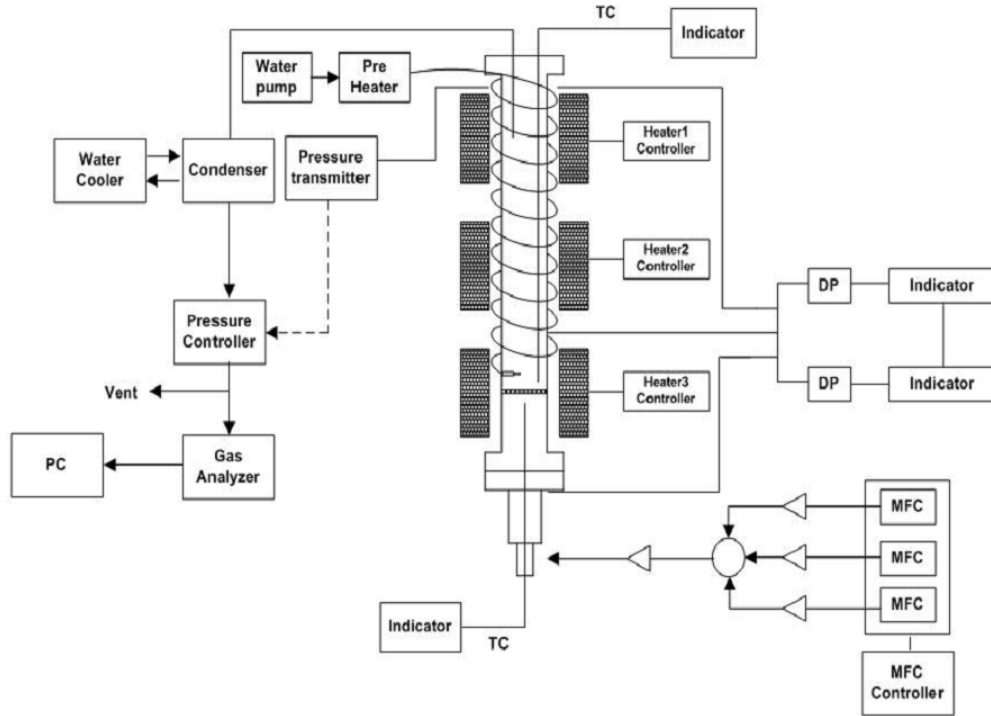


Fig. 2 Schematic of a pressurized fluidized bed reactor

은 기포유동층 내부로 삽입되도록 하였다. 결과적으로 분산판으로부터 기체 출구까지의 높이는 1.1m이다.

유동화 기체는 가스미터로 보정된 질량유량계(MFC 5850E, Brooks instruments)와 MFC controller(GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 분산판으로부터 0.45m 아래에 위치한 수평관을 통해 주입하였다. 기체분배기(gas distributor)는 0.5mm의 구멍이 사각 피치로 21개 뚫려있는 다공판(perforated plate) 형태로 설치하였다. 스팀생산 및 주입을 위해 증류수 주입 펌프(Series 1500, Lab Alliance Co.)를 사용하였으며, 예열기를 통해 1차적으로 스팀이 생성된 후 가압유동층 반응기와 외부 가열식 히터 사이에 설치된 코일형 주입부를 통해 추가 가열된 후 기체 분산판과 바로 위에 수평으로 설치된 스파저(sparger)를 통해 반응기로 주입되도록 하였다. 분산판을 기준으로 하부 0.45m와 상부 0.01m에 위치한 압력탭을 이용하여 분산판의 압력강하를 측정하였으며 분산판 상부 0.01m와 0.99m에 위치한 압력탭을 이용하여 유

동층 내부의 압력강하를 측정하였다. 유동층 내부의 온도는 반응기 상부에서 열전대(K-type)를 삽입하여 분산판으로부터 높이 0.03m에서 측정하였다. 배출 기체에 포함된 수증기의 응축을 위해 직경 0.158m, 두께 0.0034m, 높이 0.5m인 응축기를 사용하였다. 가압조건에서 유동층 내부의 압력조건을 유지하기 위해 압력조절밸브(VM-4100, YTC Co.)를 사용하였으며, 반응기 상부에 설치된 압력측정기로부터 측정된 압력을 기준으로 밸브를 조절하여 반응기 내부 압력이 일정하게 조절되도록 하였다.

배출기체의 실시간 농도 분석을 위해 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub> 농도를 분석할 수 있는 전용 기체 분석기(ABB, Advanced Optima)를 사용하였다. 각 실험조건에 측정된 온도, 압력, 압력강하, 유량 및 기체농도는 PLC를 거쳐 실시간으로 PC에 저장되었다.

## 2.2 WGS 촉매 및 인조규사

WGS 촉매로는 기존 연구<sup>7,8)</sup>에서 가장 높은 CO 전 환율을 나타낸, 시판중인 table 형태의 상용 WGS 촉매를 구입하여 사용하였으며 CO<sub>2</sub> 흡수제의 경우 합성가스에 포함된 CO<sub>2</sub>와 반응하여 배출기체의 조성에 영향을 미칠 수 있으므로 CO<sub>2</sub> 흡수제 대신 불활성 물질인 모래를 사용하여 촉매:흡수제의 혼합비(즉, 층물질(bed material) 중 WGS 촉매의 함량)을 조절하였다.

상용 WGS 촉매의 주 성분은 CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며, tablet 형태를 갖고 있다. Tablet 형태로는 유동화가 어려우므로 분쇄기(MF10 Basic Microfine grinder, IKA Co.)로 분쇄하여 체분리를 통해 입자크기 106~212 $\mu$ m인 입자를 준비하여 사용하였다. 최종적으로 준비된 WGS 촉매의 벌크밀도(bulk density)는 1229.8 kg/m<sup>3</sup>였다. CO<sub>2</sub> 흡수제 대응으로 사용된 모래의 경우도 WGS 촉매와 마찬가지로 체분리를 통해 106~212 $\mu$ m 크기의 입자를 준비하였으며 벌크밀도는 1258.5 kg/m<sup>3</sup>였다.

### 2.3 WGS 촉매 전처리

WGS 촉매는 합성가스에 포함된 CO 및 주입되는 H<sub>2</sub>O와 반응하여 수소와 이산화탄소를 발생시킨다. 이와 같은 수성가스화 반응성을 나타내기 위해서는 WGS 촉매를 환원상태로 전환시키는 전처리 과정이 필요하며 일반적으로 수소와 반응시키는 과정을 거치게 된다. 본 연구에서 WGS 촉매의 전처리는 기존 연구에서 사용한 상압 회분식 유동층 반응기에서 수행하였다<sup>7)</sup>. 먼저 고체층 높이 0.4m까지 촉매를 장입한 후 층을 유동화 시키고 반응기 내부의 다른 기체 및 수분을 제거하기 위해 2Nl/min의 질소를 주입하면서 400 $^{\circ}$ C까지 온도를 상승시켰다. 반응기 내부 온도가 원하는 온도가 되면 H<sub>2</sub>(57%, N<sub>2</sub> balance)를 0.04m/s의 유속으로 주입하였다.

Fig. 3에는 수소에 의한 WGS 촉매 전처리 과정 동안 시간에 따른 배출기체의 농도 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이, 초기에는 주입되는 수소가

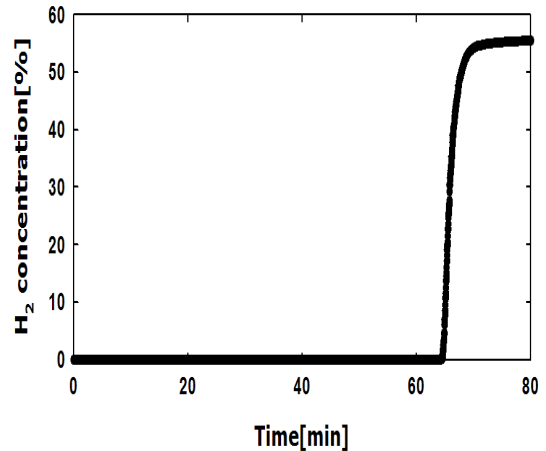


Fig. 3 Typical trend of hydrogen concentration during pre-treatment of WGS catalyst

모두 촉매의 환원반응에 사용되어 수소가 검출되지 않았으며, 촉매의 환원반응이 종료되면 수소농도가 급격히 증가한 후 일정한 값을 나타내었다. 이와 같이 시간에 따른 수소 농도의 파과곡선(breakthrough curve)을 통해 WGS 촉매의 전처리(환원반응)가 종료되었음을 확인하였다.

### 2.4 실험조건, 방법 및 분석방법

각 실험조건 변화에 따른 수성가스화 반응 특성을 측정 및 해석하기 위해 먼저 가압회분식 반응기에 수소로 전처리된 WGS 촉매와 CO<sub>2</sub> 흡수제 대응으로 사용한 입자인 모래를 장입하였다. 본 실험에서는 촉매와 모래의 혼합비가 변하는 경우에도 기체 체류시간을 동일하게 유지하기 위해 동일한 고체층 높이(0.4m)에서 실험하였다.

촉매와 모래의 혼합물을 유동층에 장입한 후, 층을 유동화 시키고 반응기 내부의 다른 기체를 제거하기 위해 질소를 주입하면서 210 $^{\circ}$ C까지 온도를 상승시켰다. 이후 질소의 유량을 증가시키면서 반응기의 압력을 20bar까지 상승시켰으며 최종적으로 210 $^{\circ}$ C, 20bar 상태에서 기체분석기에서 검출 가능한 모든 기체(CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub>)의 농도가 검출되지

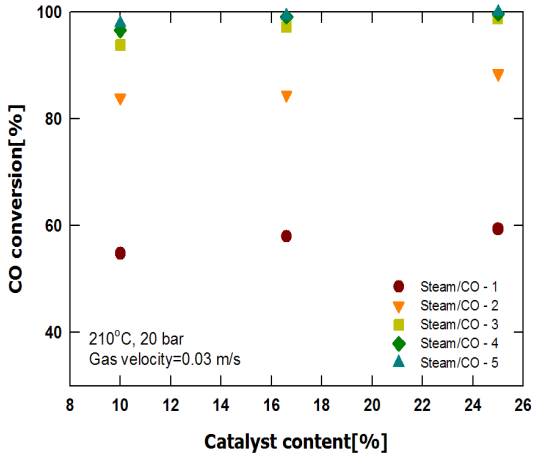


Fig. 4 CO conversion versus WGS catalyst content

않을 때 모사합성가스(simulated syngas, CO 65%, CO<sub>2</sub> 1.5%, H<sub>2</sub> 29.5%, N<sub>2</sub> balance)와 스팀을 주입하여 수성가스화 반응을 수행하였다. 실험변수로는 WGS 촉매와 모래의 혼합비, steam/CO 비, 합성가스의 주입농도, 기체유속을 변화시켰다.

각 실험조건에서 1시간 동안 수성가스화 반응을 수행하였으며, 각 성분의 농도가 증가한 후 일정해진 이후부터의 값을 사용하여 각 배출기체의 평균값을 결정하였다. 각 조건에서의 평균 CO 전환율은 주입된 기체농도와 배출된 기체농도의 평균값을 기준으로 물질수지 해석을 통해 다음의 식 (6)과 같이 계산하였다.

$$\text{CO conversion} = \frac{\text{Moles of consumed CO}}{\text{Moles of input CO}} \times 100[\%] \quad (6)$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 WGS 촉매와 모래 혼합비의 영향

합성가스에 포함된 CO의 전환율에 미치는 전체 입자에 포함된 WGS 촉매 함량의 영향을 살펴보기 위해 서로 다른 혼합비(모래:촉매=1:3, 1:5, 1:9)를 갖는 입자혼합물을 사용하여 전체 고체입자 중 촉매의

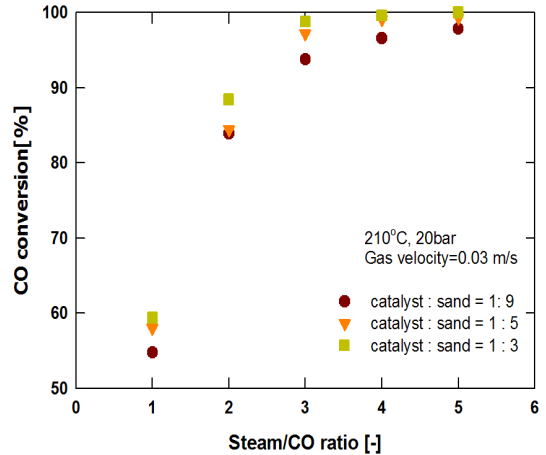


Fig. 5 CO conversion versus steam/CO ratio

함량을 25, 16.7, 10wt.%로 변화시켰으며, 동일한 고체층 높이(0.4m)로 유동층에 충전하였다. 기체유속은 0.03m/s 였으며 steam/CO 비는 1부터 5까지 변화시켰다.

Fig. 4에는 온도 210℃, 압력 20bar 조건에서 steam/CO 비 및 WGS 촉매와 모래의 혼합비 변화에 따라 측정된 CO 전환율의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 steam/CO비가 높아질수록 높은 CO 전환율을 보여주는 것을 알 수 있었으며 steam/CO 비가 낮은 조건에서는 WGS 촉매의 함량이 증가함에 따라 CO 전환율이 증가하는 경향을 보였으나 steam/CO 비가 높은 경우에는 WGS 촉매 함량에 따른 영향이 적은 것을 알 수 있었다. 결과적으로 본 연구의 실험 범위 내에서 높은 CO 전환율을 얻기 위해서는 WGS 촉매의 함량을 높게 유지하는 것이 유리한 것으로 나타났다.

#### 3.2 steam/CO 비의 영향

Fig. 5에는 온도 210℃, 압력 20bar, 기체유속 0.03 m/s 조건에서 촉매:모래 혼합비(25, 16.7, 10wt.%) 및 steam/CO 비(1, 2, 3, 4, 5)의 변화에 따라 측정된 CO 전환율의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 모든 촉매:모래 혼합비 조건에서 steam/CO 비

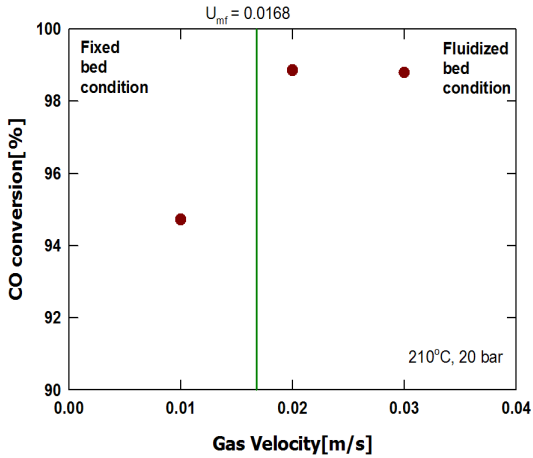


Fig. 6 CO conversion versus gas velocity

가 증가함에 따라 CO 전환율이 증가하는 경향을 나타내었으며 steam/CO 비 3 이상에서는 steam/CO 비 증가에 따른 CO 전환율의 증가 기울기가 둔화되는 경향을 나타내었다.

실제 조업조건을 고려하면 동일한 합성가스 유량에 대해 steam/CO 비가 증가할 경우 steam의 생산 및 주입을 위한 에너지비용이 증가하고, 합성가스 유량이 동일할 때 전체 기체유속을 증가시키는 효과를 나타내므로 steam/CO 비 4 보다는 3인 조건에서 조업하는 것이 높은 CO 전환율을 얻으면서 낮은 기체유속 조건에서 조업하는 효과를 나타낼 수 있는 것으로 사료되었다.

### 3.3 기체유속의 영향

CO 전환율에 미치는 기체유속의 영향을 살펴보기 위해 앞서 최적조건으로 선정된 steam/CO = 3, 촉매:모래 혼합비 = 1:3 조건에서 합성가스의 유량은 동일 (1Nl/min)하게 유지하고 질소의 유량을 변화(12.89, 28.72, 44.55Nl/min)시키는 방법으로 기체유속을 변화(0.01, 0.02, 0.03m/s)시키면서 CO 전환율의 변화를 측정하였다.

Fig. 6에는 온도 210°C, 압력 20bar 조건에서 기체유속 변화(0.01, 0.02, 0.03m/s)에 따라 측정된 CO 전

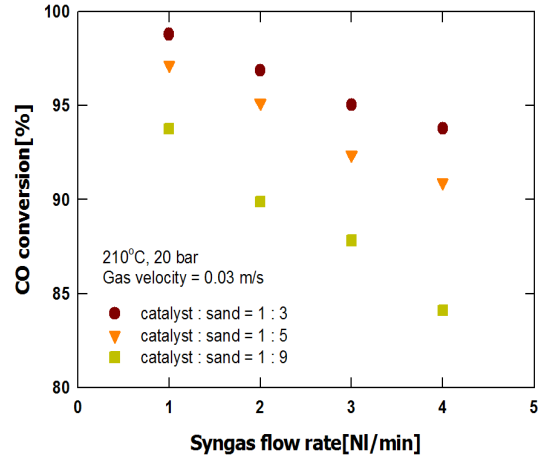


Fig. 7 CO conversion versus syngas flow rate

환율의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 기체유속이 0.01m/s에서 0.02m/s로 유속이 증가함에 따라 CO 전환율이 증가하였으나 기체유속이 더 증가하면(0.03m/s) CO 전환율의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이와 같은 경향은 반응기 내부의 유동화 상태와 연관지어 해석될 수 있다. Fig. 6에 나타난 촉매:모래 혼합비 1:3인 입자혼합물에 대해 210°C, 20bar에서 측정된 최소유동화속도( $U_{mf}$ , minimum fluidization velocity)는 0.0168m/s였다. 즉, Fig. 6의 0.01m/s 조건은 고정층 상태에 해당하며, 0.02m/s 및 0.03m/s 조건은 유동화 상태에 해당한다. 따라서 고정층 상태( $U < U_{mf}$ )에 비해 유동층 상태( $U > U_{mf}$ )가 되면서 입자의 움직임이 시작되고 열전달 및 물질전달이 개선되므로 고정층 상태에 비해 CO 전환율이 높게 나타나며, 같은 유동화상태에서는 기체유속 변화에 따른 CO 전환율이 변화가 적게 나타난 것으로 해석할 수 있었다.

### 3.4 합성가스 농도의 영향

CO 전환율에 미치는 합성가스 농도의 영향을 살펴보기 위해 앞서 최적 steam/CO 비로 선정된 steam/CO 비 3인 조건과 유동화상태 조건인 0.03m/s 조건에서 총 기체의 유량(모사합성가스+스팀+질소)은 동일하

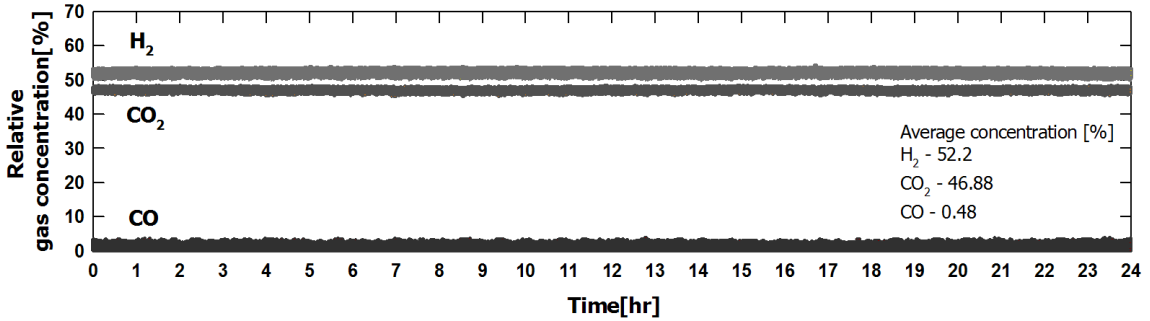


Fig. 8 Gas concentration profile during long time water gas shift reaction at  $U=0.030$  m/s, catalyst:sand=1:3,  $210^{\circ}\text{C}$  20 bar

계 유지한 상태에서 합성가스의 유량을 변화(1, 2, 3, 4NL/min) 시키는 방법으로 합성가스의 농도를 변화시키면서 CO 전환율의 변화를 측정하였다. 스팀의 유량은 합성가스 유량에 따라 동일한 steam/CO 비(3)를 갖도록 변화시켰으며 합성가스와 steam 유량 변화만큼 질소유량을 변화시켜 총 유량을 일정하게 유지시켰다.

Fig. 7에 나타난 바와 같이  $210^{\circ}\text{C}$ , 20bar, 기체유속  $0.03\text{m/s}$  일 때 모든 촉매/모래 혼합비 조건에 대해 합성가스의 유량(즉, 총 기체중의 합성가스 농도)이 증가함에 따라 CO 전환율이 감소하는 경향을 나타내었으며, 촉매함량이 감소함에 따라 합성가스 유량 증가에 따른 CO 전환율 감소기울기가 커지는 경향을 나타내었다. 따라서 합성가스 농도가 높은 조건에서 높은 CO 전환율을 얻기 위해서는 촉매함량이 높은 경우가 유리한 것으로 사료되었다.

### 3.5 WGS 촉매의 장기반응성 확인

앞선 실험결과에서 나타난 바와 같이 촉매:모래의 혼합비가 증가함에 따라 CO 전환율이 증가하는 결과를 나타내었으며 steam/CO 비의 경우 과도한 스팀 주입에 따른 경제성을 고려하면 steam/CO 비 3이 최적조건으로 선정되었고, 기체유속의 경우 최소유동 회속도 이상의 유속이 적합한 것으로 나타났다. 한편, 이와 같은 결과는 각 조건에서 수성가스화 반응을 1시간 동안 수행한 결과이며 장시간 반응을 수행

하면 WGS 촉매의 활성저하에 의해 반응성이 변화할 수도 있다. 따라서 본 논문에서는 이와 같은 조업조건에서 WGS 촉매의 장기반응성을 확인하기 위해 촉매:모래의 혼합비 1:3(촉매의 무게함량 25%), steam/CO 비 3, 합성가스 유량  $0.7\text{NL/min}$ , 기체유속을  $0.03\text{m/s}$  조건에 대해 24시간까지의 장시간 운전동안의 배출 기체농도 분석을 통해 촉매의 활성저하 여부를 확인 및 비교하였다.

Fig. 8에는 선정된 조업조건에서 24시간 동안의 수성가스화반응 과정에서 측정된 배출기체의 농도분포를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 24시간 동안 배출기체 농도변화는 거의 없었으며, 평균농도는  $\text{H}_2$  52.2%,  $\text{CO}_2$  46.88%,  $\text{CO}$  0.48%를 나타내었으며 평균 CO 전환율은 97.94%를 유지하였다. 결과적으로 24시간까지의 반응과정에서 WGS 촉매의 활성저하에 의한 반응성 변화는 무시할 수 있었다.

## 4. 결 론

$210^{\circ}\text{C}$  20bar 조건에서 SEWGS 공정에 적용하기 위한 WSG 촉매의 수성가스화 반응특성에 미치는 촉매:흡수제의 혼합비, steam/CO 비, 기체유속, 합성가스 농도의 영향을 측정 및 해석하였으며 이를 바탕으로 최적 조업조건을 선정하였고, 이 조건에서 WGS 촉매의 장기 반응성을 측정 및 고찰하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.



- 1) 고체 혼합물에 포함된 WGS 촉매의 함량이 증가함에 따라 수성가스화반응의 CO 전환율이 증가하는 경향을 나타내었다.
- 2) steam/CO 비가 증가함에 따라 CO 전환율이 증가하였으나 전체 공정의 경제성을 고려하면 steam/CO 비 3이 최적조건으로 사료되었다.
- 3) 기체유속이 증가함에 따라 CO 전환율이 증가하였으나 최소유동화상태 이상에서는 큰 차이가 나타나지 않았다.
- 4) 합성가스의 농도가 증가함에 따라 CO 전환율이 감소하였으며 촉매 함량이 높을수록 합성가스 농도 증가에 따른 CO 전환율의 감소기울기가 작게 나타났다.
- 5) 본 연구의 실험범위 내에서 높은 CO 전환율을 나타낸 실험조건인 촉매:모래 혼합비 1:3, steam/CO 비 3, 합성가스 농도 0.7NL/min, 기체유속 0.03m/s 조건에서 24시간까지의 장기 운전을 통해서 WGS 촉매의 장기반응성을 확인하였다.

## 후 기

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다. (No. 2011201020004B)

## 참 고 문 헌

1. R. James, "Clean Coal technology Status: CO<sub>2</sub> Capture and Storage", Technology Briefing for Colorado Rural Electric Association, EPRI, 2007.
2. H. J. Ryu, "Selection of Process Configuration and Operating Conditions for SEWGS System", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 2, 2009, p. 168.
3. H. J. Ryu, J. S. Hyun, H. Kim and T. S. Hwang, "Reaction Characteristics of WGS Catalyst with Fraction of Catalyst in a Batch Type Fluidized Bed Reactor", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No. 4, 2011, p. 465.
4. J. B. Lee, T. H. Eom, D. H. Choi, K. W. Park, J. Ryu, J. I. Baek, C. K. Ryu, H. J. Ryu, "Study on Hybrid Materials of WGS Catalyst and CO<sub>2</sub> Sorbent for SEWGS Process", International Symposium on Low Carbon & Renewable Energy Technology, Lotte Hotel, Jeju, Korea, 2010, p. 372.
5. J. M. Lee, Y. J. Min, K. B. Lee, S. G. Jeon, J. G. Na and H. J. Ryu, "Enhancement of CO<sub>2</sub> Sorption Uptake on Hydrotalcite by Impregnation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>", Langmuir, Vol. 26, No. 24, 2010, p. 18788.
6. H. J. Ryu, C. K. Yi, D. Shun, G. T. Jin, "Conceptual Design and Performance Estimation of SEWGS Process for Precombustion CO<sub>2</sub> Capture", Theories and Applications of Chem. Eng., Vol. 14, No. 2, 2008, p. 293.
7. H. J. Ryu, H. S. Kim, C. K. Yi, S. H. Jo, J. H. Moon, J. C. Kim, "Reactivity Analysis of CO<sub>2</sub> Absorbent-WGS Catalyst One Body Particles for SEWGS", Theories and Applications of Chem. Eng., Vol. 16, No. 2, 2010, p. 279.
8. H. J. Ryu, D. H. Bae, S. Y. Lee, D. Shun, "Reactivity Analysis of WGS Catalysts for SEWGS Process", Theories and Applications of Chem. Eng., Vol. 16, No. 2, 2010, p. 272.