

SEWGS 공정을 위한 유동층 반응기에서 내부 삽입물의 모양 및 WGS 촉매의 형상이 CO 전환율에 미치는 영향

류호정^{1†} · 김하나^{1,2} · 이동호¹ · 배달희¹ · 황택성²

¹한국에너지기술연구원, ²충남대학교 화학공학과

Effects of Bed Insert Geometry and Shape of WGS Catalysts on CO Conversion in a Fluidized Bed Reactor for SEWGS Process

HOJUNG RYU^{1†}, HANA KIM^{1,2}, DONGHO LEE¹, DALHEE BAE¹, TAEKSUNG HWANG²

¹Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 305-343, Korea

²Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-335, Korea

Abstract >> To enhance the performance of SEWGS system by holding the WGS catalyst in a SEWGS reactor using bed inserts, effects of insert geometry and shape of WGS catalysts on CO conversion were measured and investigated. Small scale fluidized bed reactor was used as experimental apparatus and WGS catalyst (particle and tablet) and sand were used as bed materials. The parallel wall type and cross type bed inserts were used to hold the WGS catalysts. The CO conversion with steam/CO ratio was determined based on the exit gas analysis. The measured CO conversion using the bed inserts showed high value comparable to physical mixing cases. Moreover, gas flow direction was confirmed by bed pressure drop measurement for each case. Most of input gas flowed through the catalyst side when we charged tablet type catalyst into the bed insert and this can cause low CO₂ capture efficiency because the possibility of contact between input gas and CO₂ absorbent is low in this case. New bed insert geometry was proposed based on the results from this study to enhance contact between input gas and WGS catalyst and CO₂ absorbent.

Key words : SEWGS(회수증진수성가스화), WGS(수성가스화), Catalyst(촉매), CO conversion(CO 전환율), insert(내부 삽입물)

Nomenclature

U : gas velocity, m/s

U_{mf} : minimum fluidization velocity, m/s

ΔP_b : bed pressure drop, mmH₂O

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

[접수일 : 2013.03.28 수정일 : 2013.04.20 게재확정일 : 2013.04.22.]

[사용한 촉매 관련 회사명, 상품명 적시사항을 삭제: 2022.11.1. 수정]

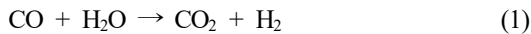
Copyright © 2013 KHNES

1. 서 론

환경 친화적 발전기술을 확보하고, 온실가스를 저감하면서도 발전효율을 향상시키기 위해 석탄가스화복합발전(IGCC, integrated gasification combined cycle)에 적용하기 위한 연소 전 CO₂ 회수기술에 대한 연구가 진행되고 있다¹⁾. 현재 IGCC의 CO₂ 회수공정으로는 주로 습식저온공정(심냉법, MDEA, selexol, rectisol)을

채택하고 있으나 2단 수성가스화 공정, 저온공정에 따른 합성가스 냉각, 회수된 CO₂의 수송을 위한 재압축 등에 의해 효율이 감소하고 발전원가가 증가되므로 이를 최소화 할 수 있는 혁신기술이 필요하게 되었으며, 연소 전 건식 CO₂ 회수기술이 개발되고 있다^{2,3)}.

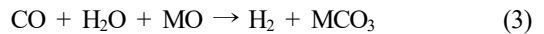
일반적인 연소 전 건식 CO₂ 회수기술은 1) 가스화 공정, 2) 합성가스에 포함된 오염물질(H₂S, COS)을 정제하는 공정, 3) 고온수성가스화(HTS, high temperature shift) 반응기, 열교환기 및 저온수성가스화(LTS, low temperature shift) 반응기로 구성된 수성가스화 공정 및 4) 이산화탄소 분리 공정의 4단계로 구성된다. 수성가스화 반응은 촉매가 존재하는 조건에서 식 (1)과 같이 진행되며 고온수성반응과 저온수성반응의 두 단계로 일어나고 고온수성반응과 저온수성반응의 온도유지를 위해 오염물질 정제공정과 고온수성반응기 사이 및 고온수성반응기와 저온수성반응기 사이에는 각각의 열교환기가 설치된다⁴⁾.



수성가스화 반응을 거친 후에는 CO₂ 분리공정이 필요하며 흡착분리(PSA 등), 심냉분리, 막분리, 흡수분리(습식, 건식)등의 방법을 사용할 수 있다. 이와 같이 기존 공정은 전체 공정이 복잡하고, 각 세부공정에 대해 서로 다른 촉매 또는 흡수제가 필요하며, CO₂ 분리-회수에 의해 수소생산단가가 상승하는 단점을 가지고 있다.

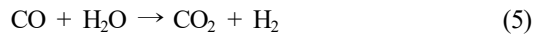
이와 같은 단점을 극복하기 위한 새로운 연소 전 CO₂ 회수 시스템으로 수성가스화 촉매와 CO₂ 흡수제를 함께 이용하는 신개념의 회수증진 수성가스화(SEWGS, sorption enhanced water gas shift) 기술에 대한 관심이 증대되고 있다. SEWGS 시스템은 기존 기술의 세 가지 공정(고온수성가스화, 저온수성가스화, CO₂ 분리)을 두 개의 공정(SEWGS, 재생)으로 대체할 수 있다. SEWGS 반응기 내부에는 수성가스화반응 촉매와 CO₂ 흡수제가 함께 장입되어 있다. SEWGS 반응기에서는 식 (1)과 같이 합성가스에 포함된 CO와

수증기가 반응하면서 수소와 이산화탄소로 전환되며, 발생된 이산화탄소는 식 (2)와 같이 반응기 내부에 촉매와 함께 존재하는 금속산화물(MO) 형태의 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 향상시킬 수 있다. SEWGS 반응기에서 일어나는 반응의 총괄반응식은 식 (3)과 같으며 기체생성물은 수소와 미반응 수증기(excess steam) 뿐이므로 미반응 수증기를 응축하여 제거하면 별도의 분리 설비 없이 고농도의 수소를 얻을 수 있다.



where M : metal

재생반응기에서는 식 (4)와 같이 MCO₃를 열에 의해 소성하여 MO로 다시 전환하여 SEWGS 반응기로 재순환시켜 반복적으로 사용하게 된다. 재생반응기에서 배출되는 기체는 열원으로 사용되는 수증기(또는 CO₂)와 재생과정에서 발생하는 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 SEWGS 반응기에서는 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

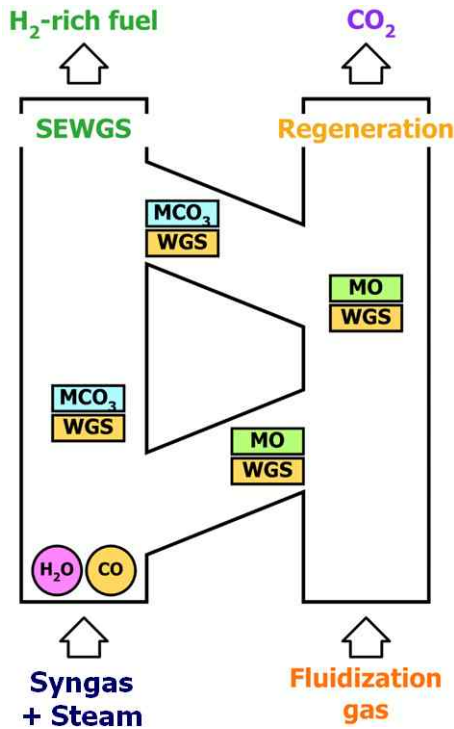


Fig. 1 Conceptual diagram of SEWGS process

반응기에서 수행할 수 있으므로 한 종류의 촉매와 하나의 반응기만 필요하므로 경제성이 높다. 그리고 PSA와 같은 다단 CO₂ 분리공정을 재생반응기로 대체할 수 있으므로 시스템이 콤팩트해지고 소요 부지면적도 감소하게 된다²⁾.

Fig. 1에는 유동층 공정을 이용한 SEWGS 시스템의 개략도를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 왼쪽의 SEWGS 반응기에서는 WGS 촉매에 의해 CO가 H₂로 전환되는 반응과, 이때 발생한 CO₂가 흡수체에 흡수되는 반응이 함께 일어나므로 반응기 내에 WGS 촉매와 CO₂ 흡수체가 함께 존재해야 한다. 하지만 Fig. 1 오른쪽의 재생반응기는 SEWGS 반응기보다 높은 온도에서 조업되며, CO₂ 흡수체를 재생시키는 역할을 하는 반응기로서 WGS 촉매는 별다른 반응을 거치지 않게 된다. 따라서 WGS 촉매의 고온 노출에 의한 활성저하를 방지하고 재생반응기에 순환되는 CO₂ 흡수체의 순환량을 증가시켜 재생효율

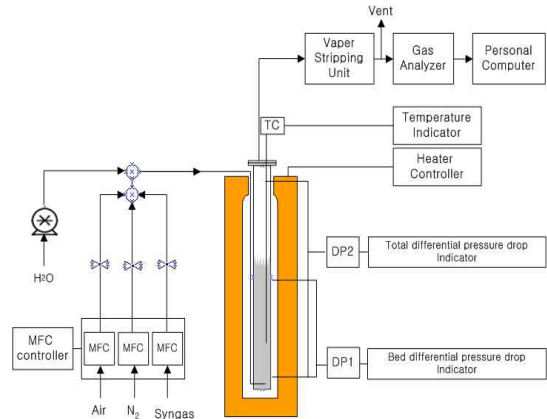


Fig. 2 Schematic of a batch type fluidized bed

을 증가시키기 위해서 WGS 촉매는 SEWGS 반응기에만 존재하고, CO₂ 흡수체만 선택적으로 재생반응기로 순환시켜 재생반응을 할 수 있는 공정구성이 필요하다. 하지만 현재까지 개발된 유동층 SEWGS 시스템의 경우 SEWGS 반응기에 WGS 촉매와 CO₂ 흡수체를 입자형태로 함께 장입하고 SEWGS 반응기와 재생반응기 사이를 두 입자(촉매, 흡수체)가 함께 순환하는 공정을 사용하고 있다^{5,6)}.

본 연구에서는 WGS 촉매를 SEWGS 반응기에만 존재하도록 하는 방법의 하나로 유동층 반응기에 내부 삽입물을 설치하여, 삽입물의 내부에 촉매를 장입하고 CO₂ 흡수체는 삽입물의 외부에 존재하도록 하는 방법을 고려하였으며, 내부 삽입물의 모양과 WGS 촉매의 형상 변화에 따른 CO 전환율의 변화를 측정 및 고찰하였다. 또한 내부 삽입물의 변화에 따라 삽입물 외부의 유속변화에 따른 층 압력강하를 측정하여 주입된 기체의 주된 흐름방향을 분석하였으며 이를 바탕으로 CO₂ 흡수반응에 미치는 영향도 함께 분석하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

Fig. 2에는 내부 삽입물과 WGS 촉매 형상 및 steam/

CO 비 변화에 따른 CO 전환율 변화를 측정하기 위해 사용한 회분식 유동층 반응기를 나타내었다. 유동층 반응기는 주반응기, 스팀생산을 위한 물 주입 펌프, 기체를 주입하기 위한 질량유량계(MFC) 및 MFC controller, 반응기 온도를 제어하기 위한 히터와 온도조절기, 내부온도를 측정하기 위한 열전대(K-type)와 온도표시기, 층의 압력강하를 측정하기 위한 차압형 압력 변환기와 압력표시기, 배출된 기체에 포함된 수분을 응축하기 위한 냉각장치, 배출기체의 농도분석을 위한 기체 분석기 등으로 구성되어 있다.

주 반응기인 기포유동층은 내경 0.05m, 두께 0.003m, 높이 0.76m의 스테인레스 스틸(SUS 310)로 제작하였다. 스팀생산 및 주입을 위해 물 주입 펌프(Series 1500, Lab Alliance Co.)를 사용하였으며, 기포유동층 반응기 외부와 전기히터 사이로 물이 주입되면서 스팀으로 변화되도록 하였다. 유동화 기체는 가스미터로 보정된 질량유량계(5850E, Brooks instrument)와 MFC controller(GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 반응기 하부로부터 0.015m 높이에 설치된 기체분산관(sparger, 0.004m I.D.)로 주입하였다. 기체분산관에는 1mm의 구멍이 5mm 간격으로 양쪽으로 10개 씩 총 20개 뚫려있어 주입되는 기체를 분배하는 역할을 하게 된다. 유동층 내부의 온도는 반응기 상부에서 열전대(K-type)를 삽입하여 반응기 바닥으로부터 높이 0.1m에서 측정하였다. 유동층의 압력강하는 반응기 바닥으로부터 높이 0.055m와 0.305m 및 0.055m와 0.755m에 설치된 압력탭에 연결된 차압형 압력변환기(differential pressure transducer, VALCOM Co.)를 사용하여 측정하였다. 배출기체에 포함된 수증기의 응축을 위해 유리제 냉각기를 응축기로 사용하였으며 항온수조를 이용하여 냉각수를 순환시켰다. 회분식 유동층 반응기에서 배출되는 기체농도의 분석을 위해 온라인 기체분석기(Hartmann & Braun Co., Advaned Optima)를 사용하였으며 CO, CO₂, H₂, CH₄, O₂, NO의 농도를 실시간으로 측정 및 기록하였다. 반응기의 온도, 압력강하 및 기체 분석기에서 분석되는 각 기체성분의 농도 값은 PLC를 거쳐 실시간으로 PC에 저장 되었다. 실험장치에 대한 자세한 설

Table 1 Shape, size and bulk density of particle and tablet

Particle or tablet	WGS catalyst (commercial)		Sand
	Particle 106~212 μm	Tablet 3.2 mm O.D. 3.2 mm H	Particle 106~212 μm
Bulk density [kg/m ³]	1229	1286	1258

명은 기존 보고⁷⁻⁹⁾에 나타나 있다.

2.2 WGS 촉매 및 모래

WGS 촉매로는 시판중인 tablet 형태의 상용 WGS 촉매를 구입하여 사용하였다. 상용 WGS 촉매의 주성분은 CuO, ZnO, Al₂O₃이며, 직경 3.2mm, 높이 3.2mm의 tablet 형태를 갖고 있다. 입자형태(106~212 μm)의 CO₂ 흡수제와 물리적으로 혼합한 경우를 모사하는 실험을 위해 분쇄기(MF10 Basic Microfine grinder, IKA Co.)로 분쇄하여 체 분리를 통해 입자크기 106~212μm인 촉매도 함께 준비하여 사용하였다.

실제 SEWGS 반응기 내에는 WGS 촉매와 CO₂ 흡수제가 함께 존재하지만, CO₂ 흡수제의 경우 합성가스에 포함된 CO₂와 반응하여 배출기체의 구성에 영향을 미칠 수 있으므로 CO₂ 흡수제 대신 불활성 물질인 모래(106~212μm)를 사용하여 실험하였다.

각 입자 또는 tablet의 크기(입도분포) 및 벌크밀도를 요약하여 Table 1에 나타내었다.

2.3 내부 삽입물

Fig. 3과 Fig. 4에는 WGS 촉매를 반응기 내에 고정하기 위해 사용한 세 가지 내부 삽입물의 개략도와 단면도를 나타내었다. 내부 삽입물들은 얇은 벽이 병렬로 설치된 parallel wall 형태와 십자모양인 cross 형태로 제작하였으며, 내경 0.05m의 실험장치 내에 설치가 가능하도록 제작하였다. parallel wall 형태의 경우, 반응기 상부의 플랜지에 고정하여 삽입하도록 하였으며, cross 형태의 경우 아래쪽에 지지대를 만들어 반응기 바닥위에 올려놓도록 하였다. parallel

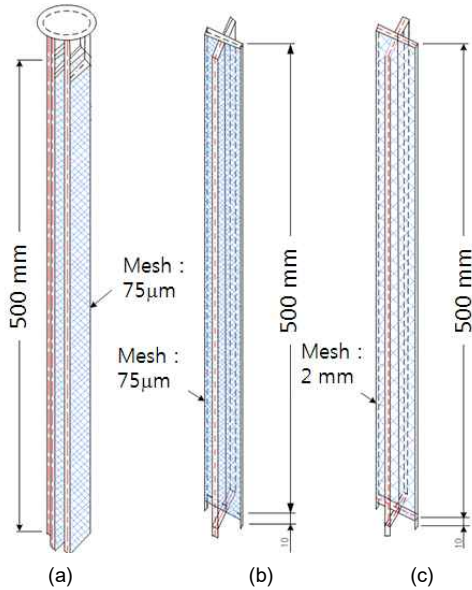


Fig. 3 Schematic of bed inserts, (a) PW-0075, (b) Cross-0075, (c) Cross-2000

wall 형태와 cross 형태 모두 각 내벽의 외부는 스테인레스 재질의 망(mesh)으로 제작하였으며, parallel wall 형태의 경우 106~212 μ m의 입도분포를 갖는 WGS 촉매입자를 지지하기 위해 75 μ m의 mesh를 설치하였고(Fig. 3(a), PW-0075), cross 형태의 경우 입자형태의 WGS 촉매를 지지하기 위해 75 μ m의 mesh를 설치한 경우(Fig. 3(b), Cross-0075)와 tablet 형태의 WGS 촉매를 지지하기 위해 2mm의 mesh를 설치한 경우(Fig. 3(c), Cross-2000)를 각각 제작하였다.

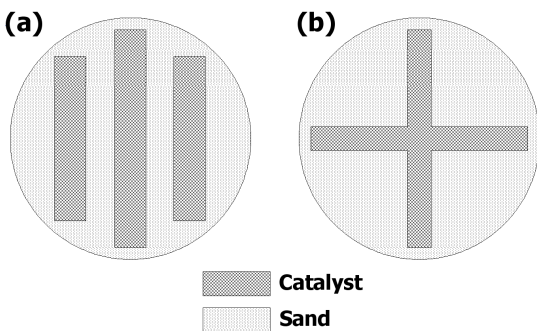


Fig. 4 Top view of bed inserts, (a) parallel wall type, (b) cross type

Table 2 Summary of experimental conditions

Case No.	1	2	4	5
Insert	Physical mixing	PW-0075	Cross-0075	Cross-2000
Catalyst shape	Particle	Particle, Tablet	Particle, Tablet	Tablet
Catalyst/Sand mixing ratio	1:3 1:5	1:3 1:5	1:5	1:5

실제 제작과정에서 mesh를 삽입물에 접합하기 위해 얇은 철판을 덧대어 용접하였으며, 이 과정에서 기체가 통과할 수 있는 부분의 면적이 다소 감소하였다. 실제 제작 후 측정된 parallel wall 형태 삽입물과 cross 형태 삽입물의 표면적(기체와 접촉할 수 있는 면적)은 각각 0.0556m², 0.0355m² 이었다.

2.4 수성가스화반응 실험조건

각각의 내부 삽입물과 WGS 촉매 조건에 대해 steam/CO 비를 변화시키면서 Table 2와 같은 조건에서 CO 전환율을 측정하였다. 수성가스화 반응은 200 $^{\circ}$ C, 상압에서 수행하였고 합성가스로는 CO 65%, CO₂ 1.5%, H₂ 29.5%, N₂ 4%의 조성을 갖는 모사합성가스를 사용하였다. 합성가스의 유량은 0.7Nl/min으로 주입하였으며 steam/CO 비가 2, 3, 4, 5, 6으로 증가함에 따라 주입되는 스팀의 유량은 0.91, 1.36, 1.81, 2.26, 2.72Nl/min으로 변화되었으며 공탁속도는 0.023, 0.03, 0.037, 0.044, 0.051m/s로 변화되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 전처리

WGS 촉매는 합성가스에 포함된 CO 및 주입되는 스팀과 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 Fig. 2

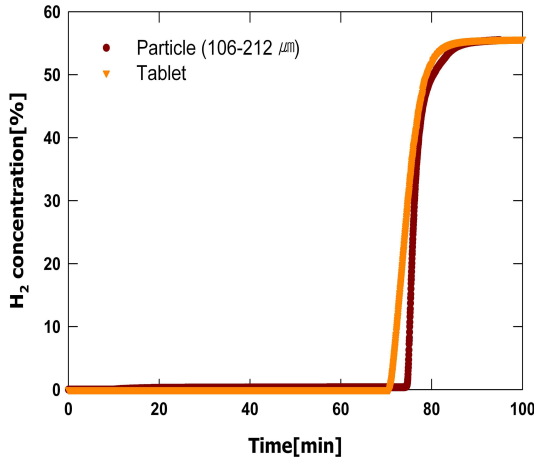


Fig. 5 H₂ concentration profile during pretreatment of WGS catalyst with hydrogen

에 나타난 회분식 유동층 반응기에서 수행하였다. 먼저 입자 및 tablet 형태 촉매 모두 1kg을 장입한 후 반응기 내부의 기체 및 수분을 제거하기 위해 2Nl/min의 질소를 주입하면서 400°C까지 상승시켰다. 반응기 내부 온도가 400°C가 되면 H₂(57%, N₂ balance)를 0.04m/s의 유속으로 주입하였다.

Fig. 5에는 입자 형태(106~212μm)와 tablet 형태의 WGS 촉매에 대해 수소에 의한 전처리 과정동안 시간에 따라 측정된 배출기체의 농도 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이, 초기에는 주입되는 수소가 모두 촉매의 환원반응에 사용되어 수소가 검출되지 않았으며, 촉매의 환원반응이 종료되면 수소농도가 증가한 후 일정한 값을 나타내었다. 이와 같이 시간에 따른 수소 농도의 파과곡선(breakthrough curve)을 통해 WGS 촉매의 전처리(환원반응)가 종료되었음을 확인하였다. 한편 입자 형태와 tablet 형태의 촉매를 비교하면 입자 형태의 촉매가 더 오랜 시간 동안 환원반응이 진행되었으며 수소농도가 증가하는 기울기도 가파르게 나타나 반응성 측면에서 다소 우수할 것으로 예상되나 그 차이는 크게 나타나지 않았다.

3.2 수성가스화 반응

Fig. 6에는 200°C, 상압, 촉매와 모래의 무게비 1:3

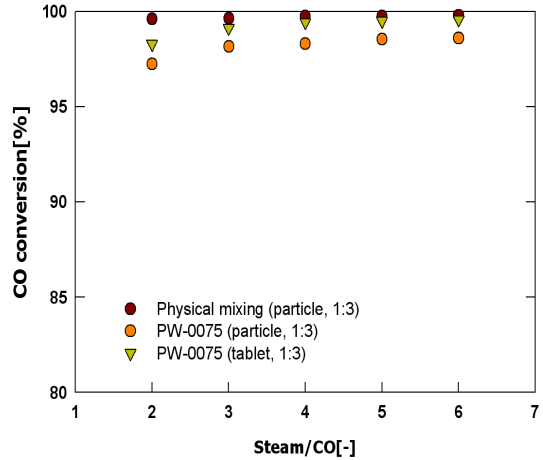


Fig. 6 Effects of steam/CO ratio and bed insert on CO conversion (catalyst : sand = 1:3)

조건에서 내부 삽입물을 사용하지 않은 경우(촉매와 모래는 물리적으로 혼합)와 내부 삽입물로 parallel wall을 사용한 경우에 대해 steam/CO 비를 변화시키면서 측정된 CO 전환율의 변화를 나타내었다. CO 전환율은 배출기체의 농도를 바탕으로 물질수지를 해석하여 식 (6)과 같이 계산하였다.

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

주어진 실험조건에서 계산된 평형 CO 전환율은 steam/CO 비가 증가함에 따라 99.36%에서 99.87%로 증가하는 것으로 나타나며 그림에 나타난 바와 같이 촉매와 모래가 함께 혼합되어 있는 경우와 parallel wall 형태의 삽입물 내부에 촉매(입자 및 tablet 형태)를 넣고 외부에 모래를 넣었을 경우 모두 steam/CO 비가 증가함에 따라 CO 전환율이 증가하는 경향을 나타내었다. 모래와 WGS 촉매를 함께 혼합한 경우에 비해 parallel wall 형태의 내부 삽입물을 사용하였을 경우의 CO 전환율이 다소 낮게 나타났으나 그 차이는 크지 않았다. 이와 같은 결과를 바탕으로 내부 삽입물을 사용한 경우에 CO 전환율의 큰 감소 없이 WGS 반응을 수행 할 수 있을 것으로 예상되었다. 한편 tablet 형태의 촉매를 장입한 경우가 입자형태의

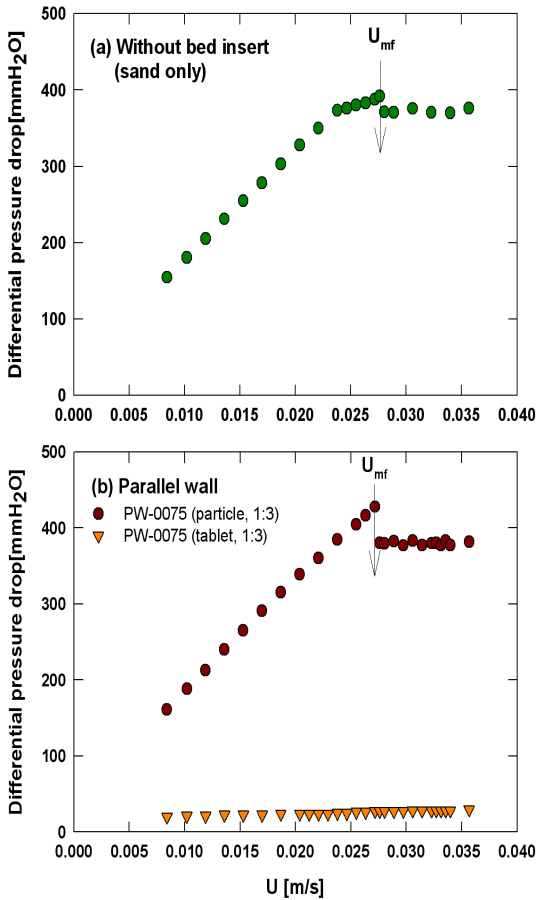


Fig. 7 Bed pressure drop profile for (a) without bed insert and (b) with parallel wall type bed insert

촉매를 장입한 경우에 비해 CO 전환율이 오히려 높게 나타났다.

이와 같은 경향을 해석하기 위해 Fig. 2의 실험장치에 1) 모래만을 장입한 경우, 2) parallel wall 형태의 삽입물 내부에 입자형태의 촉매를 장입하고 외부에 모래를 장입한 경우, 3) parallel wall 형태의 삽입물 내부에 tablet 형태의 촉매를 장입하고 외부에 모래를 장입한 경우에 대해 유동화기체로 질소를 사용하여 상온, 상압 조건에서 유속변화에 따른 층의 압력강하(층의 벽면에서 측정된 압력강하, 즉 모래층에 걸리는 압력강하)를 측정하였다. Fig. 7(a)에 나타난 바와 같이 반응기 내부에 모래만을 장입한 경우 고정층 조건에서는 기체유속이 증가함에 따라 층의 압

력강하가 증가하였으며 최대값을 나타낸 후 유동화가 시작되면서 일정해지는 경향을 나타내었으며, 정의에 따라 층의 압력강하가 최대값을 나타내는 유속을 최소유동화속도로 결정할 수 있었다¹⁰⁾. 특히 고정층 조건(최소유동화속도 이하)에서 고체층을 통과하는 기체유속(유량)이 낮을 경우에는 층의 압력강하가 낮고, 높을 경우에는 층의 압력강하가 높게 나타나므로 층의 압력강하 측정을 통해 고체층을 통과하는 유량을 간접적으로 파악할 수 있다.

Fig. 7(b)에 나타난 바와 같이 parallel wall 형태의 삽입물 내부에 입자형태의 촉매를 장입하였을 경우에는 Fig. 7(a)에 나타난 모래의 경우와 유사하게 유속이 증가함에 따라 층의 압력강하가 증가한 후 최대값을 나타낸 후 일정해지는 경향을 나타내었으나, tablet 형태의 촉매를 장입하였을 경우에는 모든 유속범위에서 층의 압력강하가 매우 낮은 값을 나타내었으며 이와 같은 경향으로 미루어 외부의 모래층을 통과하는 기체의 유량(유속)이 낮음을 확인할 수 있었다. 즉, tablet 형태의 촉매를 장입하였을 경우에는 반응기에 주입된 기체가 모래가 장입된 부분과 촉매가 장입된 부분 중에서 tablet 형태의 촉매가 장입된 부분의 공극이 크므로 주로 tablet 형태의 촉매가 장입된 쪽으로 흐르게 되는 것을 유추할 수 있다.

입자 형태의 촉매를 장입하였을 경우를 고려하면, 주입된 기체는 삽입물 외부와 내부에 비교적 고르게 분포되어 흐르는 것을 유추할 수 있다. 만일, 삽입물 외부로 주로 기체가 흘러가고, 삽입물 내부로는 기체가 통과하지 않는다면 반응기 단면적 중 기체가 통과할 수 있는 단면적이 감소하므로 더 낮은 유량(유속)에서 최소유동화속도가 측정되어야 하며, 삽입물 내부로 주로 기체가 흘러간다면 층의 압력강하가 비교적 낮은 값을 나타내어야 한다. Fig. 7(a)와 (b)를 비교하면 parallel wall 내부에 입자형태의 촉매를 장입하였을 경우의 최소유동화속도는 모래만 장입한 경우에 비해 큰 차이가 없었다. 결과적으로 parallel wall 형태의 삽입물 내부에 입자형태의 촉매를 장입한 경우에는 삽입물 내부와 외부 모두 기체가 흐를 수 있으나, tablet 형태의 촉매를 장입한 경우에는 기

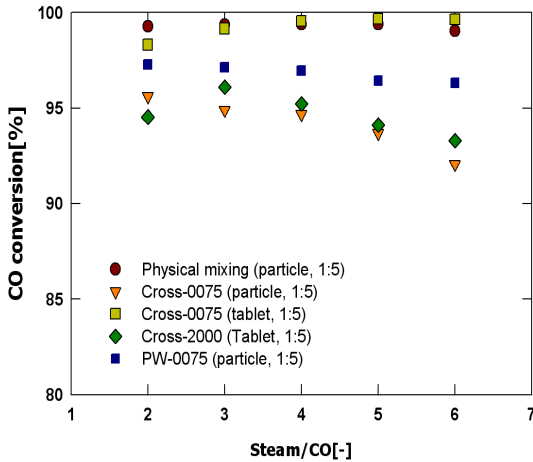


Fig. 8 Effects of steam/CO ratio and bed insert on CO conversion (catalyst : sand = 1:5)

체가 주로 삽입물 내부를 통하여 흘러가는 것을 알 수 있었다. 따라서 tablet 형태의 촉매를 장입한 경우 대부분의 기체가 촉매층으로 흐르게 되며 이로 인해 입자 형태의 촉매를 장입한 경우와 같이 내부 삽입물 외부와 내부로 골고루 흐르는 경우보다 CO 전환율이 높은 반면, 촉매층에서의 기체유속이 증가하므로 촉매와의 접촉시간이 짧아져 물리적인 혼합의 경우에 비해서는 CO 전환율이 낮게 나타난 것으로 사료되었다.

한편, SEWGS 공정 전체의 반응(CO 전환 및 CO₂ 흡수)을 고려하면 tablet 형태의 촉매를 삽입하였을 경우에는 대부분의 기체가 촉매층으로 흐르게 되므로 삽입물 외부에 존재하는 고체(CO₂ 흡수제)와는 반응하기 어려우며 WGS 반응 동안 발생된 CO₂의 흡수를 함께 고려하면, 입자형태의 촉매를 장입하는 것이 유리할 것으로 예측되었다.

Fig. 8에는 200°C, 상압, 촉매와 모래의 무게비 1:5 조건에서 내부 삽입물을 사용하지 않은 경우(촉매와 모래는 물리적으로 혼합)와 parallel wall 형태 및 cross 형태의 내부 삽입물을 사용한 경우에 대해 steam/CO 비를 변화시키면서 측정한 CO 전환율의 변화를 나타내었다. 촉매와 모래의 무게비가 1:5인 경우는 1:3인 경우에 비해 촉매의 함량이 낮으므로 대부분의

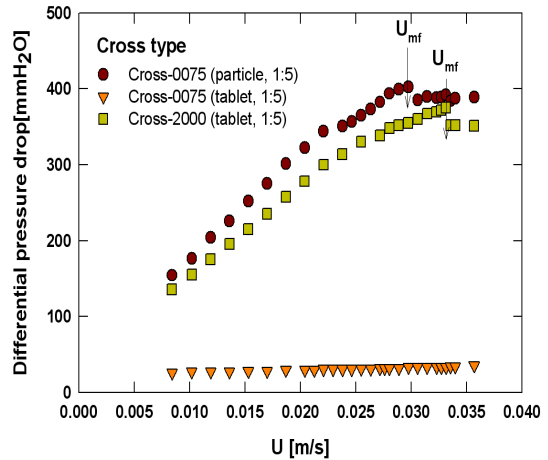


Fig. 9 Bed pressure drop profile for cross type bed insert

경우 steam/CO 비가 증가함에 따라 CO 전환율이 감소하는 경향을 나타내었으며 이는 동일한 CO 유량 조건에서 steam의 양이 증가하면서 기체 유속이 증가하여 촉매와의 접촉시간이 감소하였기 때문으로 사료되었다. 내부 구조물과 촉매 형태의 영향을 살펴 보면 cross 형태의 삽입물 외부에 75 μ m의 mesh를 설치하고 tablet 형태의 촉매를 장입한 경우, parallel wall 형태의 삽입물에 입자 형태의 촉매를 장입한 경우, cross 형태의 삽입물 외부에 2mm의 mesh를 설치하고 table 형태의 촉매를 장입한 경우, cross 형태의 삽입물 외부에 75 μ m의 mesh를 설치하고 입자 형태의 촉매를 장입한 경우 순으로 CO 전환율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향을 해석하기 위해 앞서 Fig. 7의 경우와 마찬가지로 삽입물 외부 모래층의 압력강하를 측정하여 Fig. 9에 도시하였다.

Fig. 7에 나타난 parallel wall 형태의 삽입물에 tablet 형태의 촉매를 장입한 경우와 마찬가지로 cross 형태의 삽입물(mesh의 간격 75 μ m)에 tablet 형태의 촉매를 장입한 경우에도 모든 유속범위에서 층의 압력강하가 매우 낮은 값을 나타내어 대부분의 기체가 촉매층 쪽으로 흐르는 것을 알 수 있었다. 또한 cross 형태의 삽입물(mesh의 간격 75 μ m)에 입자형태의 촉매를 장입한 경우에는 모래의 경우와 마찬가지로 층의 압력강하가 증가한 후 최대값을 보인 후 일정해

지는 경향을 나타내어 삽입물 내부와 외부 모두 기체가 균일하게 흐르는 것을 알 수 있었다. 한편 cross 형태 삽입물 외부 mesh의 간격이 2mm이고 tablet 형태의 촉매를 장입한 경우 mesh를 통해 모래입자가 삽입물 내부로 들어올 수 있으며, tablet 형태의 촉매 사이사이에 모래입자가 존재할 수 있게 된다. 이 경우 모래층의 압력강하를 살펴보면 그림에 나타난 바와 같이 최소유동화속도가 다소 높은 유속에서 관측되었으며, 이를 바탕으로 삽입물 내부에 입자 형태의 촉매를 장입한 경우에 비해 전체 주입기체층 촉매층으로 흐르는 유량이 다소 증가한 것을 알 수 있었다.

Fig. 8에 나타난 바와 같이 동일하게 입자 형태의 촉매를 사용한 경우에 대해 parallel wall 형태의 삽입물을 사용한 경우가 cross 형태의 삽입물을 사용한 경우에 비해 CO 전환율이 높게 나타났으며, 이와 같은 경향은 각 삽입물의 표면적과 관련하여 해석할 수 있다. 앞서 살펴본 바와 같이 삽입물 내부에 입자 형태의 촉매를 장입하였을 경우 기체는 외부의 모래층과 내부의 촉매층을 모두 흐르게 되므로 촉매층으로 공급되는 기체량은 유사할 것으로 예측되지만 삽입물 외부의 표면적을 통해 모래층을 통과하는 기체와도 반응할 수 있으므로 삽입물 외부의 면적이 넓은 parallel wall 형태의 삽입물을 사용한 경우가 CO 전환율이 높게 나타난 것으로 사료된다.

3.3 내부 삽입물 형태에 대한 제안

앞서 살펴본 바와 같이 tablet 형태의 촉매를 사용한 경우 모래층의 공극에 비해 촉매층의 공극이 크므로 대부분의 기체가 촉매층으로 흐르는 현상을 나타내었다. 이와 같은 경우 촉매층을 흐르는 기체는 촉매와 반응하여 수소와 이산화탄소를 생성하며, 생성된 이산화탄소가 촉매층 외부의 CO₂ 흡수제와 접촉하기 어려워진다. 따라서 촉매층을 Fig. 3과 같이 수직으로 설치하는 것 보다는 수평으로 설치하여 촉매층을 통과한 후에는 다시 CO₂ 흡수제층을 통과하도록 하는 것이 유리하며, 촉매층을 통과시키기 위한 구동력으로 작용하기 위해 촉매층에는 입자형태보다

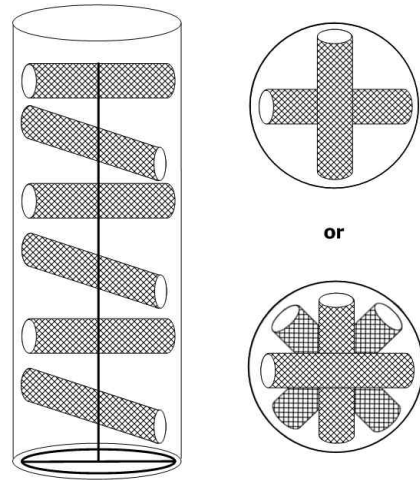


Fig. 10 Schematic of suggested bed insert

는 tablet 형태의 촉매를 장입하는 것이 유리한 것으로 사료되었으며 삽입물의 외벽은 CO₂ 흡수제의 크기보다 작게 설치하여 CO₂ 흡수제가 촉매층으로 유입되지 않도록 하는 것이 좋을 것으로 판단되었다. 최종적으로 제안된 내부 삽입물의 한 예를 Fig. 10에 나타내었다.

4. 결 론

SEWGS 공정의 효율증대를 위한 방안으로 내부 삽입물을 사용하여 WGS 촉매를 SEWGS 반응기 내에만 고정하는 방법을 제안하였으며 내부 삽입물의 형태와 WGS 촉매의 형태에 따른 CO 전환율 변화를 측정하여 가능성을 시험하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) SEWGS 반응기에 내부 삽입물을 설치하여 WGS 촉매의 CO 전환율을 측정하였으며, 측정된 CO 전환율은 촉매와 모래를 물리적으로 혼합한 경우와 유사하게 높은 전환율을 나타내었다.
- 2) 내부 삽입물에 tablet 형태의 촉매를 장입하였을 경우 CO 전환율은 높게 나타났으나 대부분의 기체가 촉매층으로 흐르게 되며 이로 인해 CO₂ 흡수제와의 접촉이 저하되므로 CO₂ 흡수 측면에서

는 불리한 것으로 사료되었다.

- 3) 촉매층을 수직으로 적치한 형태 보다는 주입된 기체가 촉매층과 CO₂ 흡수제층을 번갈아가며 흐를 수 있도록 하기 위한 방법으로 수평형 내부삼입물을 제안하였다.

후 기

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(2011201020004B). 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. James, "Clean Coal technology Status: CO₂ 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, pp. 168-178.
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, pp. 465-473.
4. O. Maurstad, "An Overview of Coal Based Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technology", MIT report, Publication No. LFEE 2005-002 WP, 2008. pp. 1-43.
5. H. J. Ryu, H. S. Kim, S. Y. Lee, D. H. Lee and J. C. Kim, "Effects of Operating Variables on Sorption Capacity of CO₂ absorbents for SEWGS Process", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 50, No. 6, 2012, pp. 994-1001.
6. H. Kim, D. H. Lee, S. Y. Lee, T. S. Hwang and H. J. Ryu, "Reaction Characteristics of WGS Catalyst for SEWGS Process in a Pressurized Fluidized Bed Reactor", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 23, No. 4, 2012, pp. 337-345.
7. H. J. Ryu, D. Shun, D. H. Bae and M. H. Park, "Syngas Combustion Characteristics of Four Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustion in a Batch Fluidized Bed Reactor", Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 26, No. 2, 2009, pp. 523-527.
8. H. J. Ryu, K. S. Kim, Y. S. Park, and M. H. Park, "Natural Gas Combustion Characteristics of Mass Produced Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustor in a Batch Type Fluidized Bed Reactor", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 2, 2009, pp. 151-160.
9. 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, pp. 465-473.
10. 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.