

SEWGS 시스템을 위한 WGS 촉매들의 마모특성

류호정[†] · 이동호 · 이승용 · 진경태
한국에너지기술연구원

Attrition Characteristics of WGS Catalysts for SEWGS System

HOJUNG RYU[†], DONGHO LEE, SEUNGYONG LEE, GYOUNGTAE JIN
Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 305-343, Korea

Abstract >> Attrition characteristics of WGS catalysts for pre-combustion CO₂ capture were investigated to check attrition loss of those catalysts, to check change of particle size distribution during attrition tests, and to determine solid circulation direction of WGS catalysts in a SEWGS system. The cumulative attrition losses of two catalysts increased with increasing time. However, attrition loss under humidified condition was lower than that under non-humidified condition case for long-term attrition tests. Between two catalysts, attrition loss of PC-29 catalyst was higher than that of commercial catalyst for long-term attrition tests. However, the commercial catalyst generated more fines than PC-29 catalyst during attrition. Therefore, we conclude that the PC-29 catalyst is more suitable for fluidized bed operation if we take into account the separation efficiency of cyclone. Based on the results from the tests for the effect of humidity on the attrition loss, we selected solid circulation direction from SEWGS reactor to regeneration reactor because the SEWGS reactor contains more water vapor than regeneration reactor.

Key words : Pre-combustion CO₂ capture(연소 전 CO₂ 회수), SEWGS(회수증진수성가스전환), WGS catalyst(수성가스전환 촉매), Attrition(마모), Solid circulation(고체순환)

1. 서 론

석탄가스화복합발전으로부터 온실가스의 주성분인 CO₂를 회수하기 위해서는 합성가스(syngas)가 연소되기 전에 CO₂를 회수하는 것이 유리하므로 연소 전 회수기술을 주로 적용하며, 비교적 저온에서 조업되는 기존 습식 연소 전 CO₂ 회수기술의 단점인 에너지 손실을 최소화하기 위한 시도로 건식 CO₂ 회수기

술이 개발되고 있다¹⁻³⁾. 하지만 고정층을 주로 이용하는 기존 건식 CO₂ 회수기술의 경우 가스화, 오염 가스정제, 고온수성가스전환, 저온수성가스전환, CO₂ 회수 등의 복잡한 공정을 거치게 되며, 이에 따라 다양한 종류의 촉매와 흡수제가 필요하다^{2,3)}. 이와 같은 단점을 극복하기 위한 새로운 연소 전 CO₂ 회수 시스템으로 수성가스전환 촉매(WGS catalyst)와 CO₂ 흡수제를 함께 이용하는 신개념의 회수증진 수성가스전환(SEWGS, Sorption Enhanced Water Gas Shift) 기술에 대한 관심이 증대되고 있다³⁾. SEWGS 시스템은 기존 기술의 세 가지 공정(고온수성가스전환, 저온수성가스전환, CO₂ 분리)을 두 개의 공정(SEWGS,

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

[접수일 : 2014.2.20 수정일 : 2014.3.8 게재확정일 : 2014.4.30.]
[사용한 촉매 관련 회사명, 상품명 적시사항을 삭제: 2022.11.1. 수정]
Copyright © 2014 KHNES

재생)으로 대체할 수 있다. Fig. 1에는 유동층 공정을 이용한 SEWGS 시스템의 개략도를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 SEWGS 시스템 내부에는 수성가스전환 촉매와 CO₂ 흡수제가 함께 장입되어 있다. SEWGS 반응기에서는 식 (1)과 같이 합성가스에 포함된 CO와 수증기가 반응하면서 이산화탄소와 수소로 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.

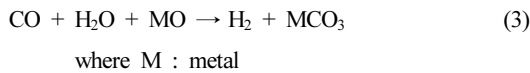
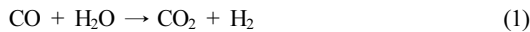


Fig. 1 오른쪽의 재생반응기는 SEWGS 반응기보다 높은 온도에서 조업되며, 식 (4)와 같이 MCO₃를 열에 의해 소성하여 MO로 다시 전환하고 SEWGS 반응기로 재순환시켜 반복적으로 사용하게 된다. 식 (3)과 식 (4)를 함께 고려하면 SEWGS 시스템의 총괄반응은 식 (5)와 같으며 식 (1)에 표시된 수성가스 전환 반응식과 같아지게 된다.

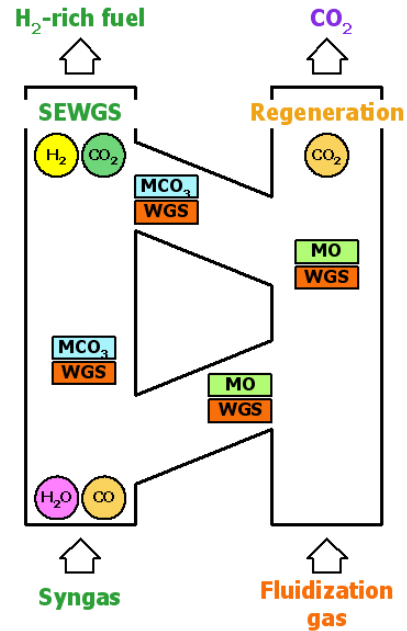
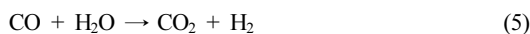


Fig. 1 Conceptual diagram of SEWGS process

재생반응기를 유동층으로 조업할 경우 재생반응기로 공급하는 기체는 재생반응기에 존재하는 입자를 유동화(fluidization)하는 역할과 재생열을 공급하는 역할 및 재생반응 과정에서 배출되는 CO₂를 쉽게 분리할 수 있도록 하는 역할을 해야 하므로 스팀을 사용하거나, 재생반응기에서 배출된 CO₂를 재순환시켜 사용할 수 있다. 하지만 재생반응기 기체로 스팀을 사용할 경우 재생반응기 배출기체에서 CO₂를 분리하기 위해 냉각(스팀의 응축)과정을 거치게 되므로 전체 공정의 에너지효율이 감소하는 단점이 있으며 고온(300~400°C)의 스팀을 공급하기 어려우므로 주로 배출된 CO₂를 재순환하는 방법을 고려하고 있다.

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 수성가스전환 반응을 하나의 반응기에서 수행할 수 있으므로 한 종류의 촉매와

하나의 반응기만 필요하므로 경제성이 높다²⁾.

Fig. 1에 나타난 바와 같은 유동층 SEWGS 시스템이 연속적으로 조업되기 위해서는 두 반응기 사이를 CO₂ 흡수제와 WGS 촉매가 연속적으로 순환되어야 한다. 하나의 유동층 반응기에서 다른 유동층 반응기로 고체를 순환하기 위해서는 고속의 유체를 사용하여 고체를 이송시킬 수 있는 고속유동층이 주로 사용되며, 입자의 반응속도가 빠른 경우에는 고속유동층 자체를 반응기로 사용할 수도 있으며, 반응속도가 느린 경우에는 별도의 고속유동층을 설치하거나 반응기 하부는 기포유동층 조건에서 조업하고 상부를 고속유동층 형태로 설계하는 방법이 사용될 수 있다^{4,6)}. 결과적으로 SEWGS 시스템의 안정적인 운전을 위해서는 SEWGS 반응에 사용되는 CO₂ 흡수제 및 WGS 촉매의 반응성 해석과 함께 고속유동층 사용에 의해 발생할 수 있는 마모 특성에 대한 해석이 필수적이다.

CO₂ 흡수제의 반응성 해석과 관련하여 Ryu 등⁷⁾은 SEWGS 시스템에 사용하기 위해 개발된 두 종류의 CO₂ 흡수제(PKM1-SU, P4-600)에 대해 흡수재생 반복횟수, 스텝농도, 재생온도 및 압력의 영향을 측정 및 해석하였으며 두 흡수제 모두 흡수재생 반응속도의 한계에 의해 흡수반응기(SEWGS 반응기)와 재생반응기 모두 기포유동층 조건에서 조업해야 하는 것으로 보고하였다. 또한 WGS 촉매의 반응성과 관련하여 Ryu 등⁸⁾, Kim 등⁹⁾은 상압 및 가압 기포유동층 반응기에서 WGS 촉매에 의한 CO 전환율에 미치는 유속, 온도, steam/CO 비, 압력의 영향을 측정 및 고찰하였으며 선정된 최적조업조건에서 연속운전을 실증하였다. 한편, CO₂ 흡수제의 마모특성과 관련하여, Ryu 등¹⁰⁾은 SEWGS 공정에 사용하기 위해 개발된 두 종류(PKM1-SU, P4-600)의 CO₂ 흡수제에 대해 내마모도 실험장치를 이용하여 마모시간과 가습조건 변화에 따른 마모손실량을 측정 및 해석하였으며 이를 바탕으로 보다 우수한 CO₂ 흡수제를 결정하였으며 CO₂ 흡수제의 고체순환 방향도 결정하였

다. 따라서 본 연구에서는 최종적으로 SEWGS 시스템의 두 반응기 사이를 순환하는 WGS 촉매의 마모 특성을 해석하였으며 WGS 촉매 관점에서 고체순환 방향을 고려해보고자 하였다.

고체입자의 마모속도는 고체의 본질인 입자특성과 함께 유동층 반응기 운전변수의 함수이다. 입자마모란 고체인 입자가 기계적, 화학적 과정을 통하여 분해되는 현상을 말한다. 입자마모는 마멸(abrasion)과 파쇄(fragmentation)의 두 가지 형태로 분류되며 실제 과정에서는 두 가지 형태가 함께 일어날 수도 있다. 마멸은 마찰에 의하여 입자의 표면에서 미세한 입자가 분리되는 것을 말하며 미분입자량이 증가한다. 파쇄는 충격에 의해 입자가 중간 크기의 입자로 파괴되는 것을 말하며 미세입자보다 중간크기의 입자량이 상대적으로 많아진다¹¹⁾. 입자마모 과정의 제어나 기본적인 물리적 메카니즘은 알려진 바가 매우 적다. 따라서 실제와 유사한 상황으로 모사된 실험방법으로 입자의 마모속도를 평가하는 것이 일반적이다¹²⁾.

유동층 공정에서 입자 마모는 1) 분산판의 오리피스에서 고속의 기체제트에 의해 발생하는 고체끼리의 충돌에 의해서, 2) 기포의 거동에 의해 이웃한 입자들 사이에서 발생하는 상대적으로 낮은 속도의 충격에 의해서, 3) 층 표면에서 기포 파괴에 의해 발생하는 입자 사이의 높은 속도의 충격에 의해서, 4) 입자와 벽 혹은 내부구조물과의 충돌에 의해서, 5) 사이클론과 loop seal 등에서 입자간 충돌 혹은 입자와 벽의 충돌에 의해서 발생한다.

유동층 공정과 가장 유사한 조건에서 입자 마모 특성을 평가할 수 있는 표준방법으로는 American Standard Testing Material(ASTM) D5757-95 방법이 있으며 유동화 공정에 사용되는 고체입자의 마모도 측정에 널리 사용되고 있다¹³⁾.

고체입자가 마모되어 아주 미세한 미분이 형성되면 사이클론에서 포집되지 못하고 공정 외부로 유출되므로 반응기 내부의 고체입자량이 시간이 지남에

따라 감소하게 되며 전체 공정의 성능이 저하되는 원인이 된다. 따라서 이러한 공정성능 저하를 방지하기 위해서는 마모된 입자량만큼 새로운 입자를 보충해야 하며, 공정에 사용된 입자가 고가의 촉매 또는 흡수제인 경우 전체 공정의 경제성을 좌우하는 중요한 인자가 될 수 있다. 따라서 고체입자의 마모손실을 최소화할 수 있는 입자개발 및 공정개선이 필수적이다.

본 연구에서는 두 종류의 WGS 촉매(commercial, PC-29)를 사용하여 마모실험 시간과 가습의 유무(humidified and not humidified)에 따른 마모 손실량과 마모 후 잔여입자의 입도를 측정 및 해석하였으며 이를 바탕으로 WGS 촉매들의 주된 마모원인(마멸 또는 파쇄)을 파악하고 WGS 촉매의 고체순환 방향을 결정하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

Fig. 2에는 WGS 촉매들의 마모 특성 측정을 위해 사용한 표준 내마모도 실험장치인 ASTM(American Standard Testing Material) D5757-95 장치를 나타내었다. 표준 내마모도 실험 장치는 분산판(orifice plate), 마모관(attrition tube), 침강관(settling chamber), 미분수집부(fine collection assembly)로 구성되어 있으며 분산판은 0.381mm의 구멍이 세 개 뚫려있다. 내경 35mm, 높이 710mm 마모튜브에서 입자가 고속으로 유동화 되어 입자가 마모되고 고속의 유동화 기체는 직경이 110mm로 확장된 침전실(하부 높이 230mm, 중앙부 높이 300mm, 상부 높이 100mm)에서 유속이 감소된다. 침전실에서 분리되지 않고 비산된 입자는 입자 수집부로 이송되어 포집된다. 미분의 특성에 따라 정전기를 유발할 수 있으므로 이를 방지하기 위해 주입되는 기체에 수분을 공급할 수 있는 bubbler를 사용하였으며 유동화 기체로는 질소를 사용하였고

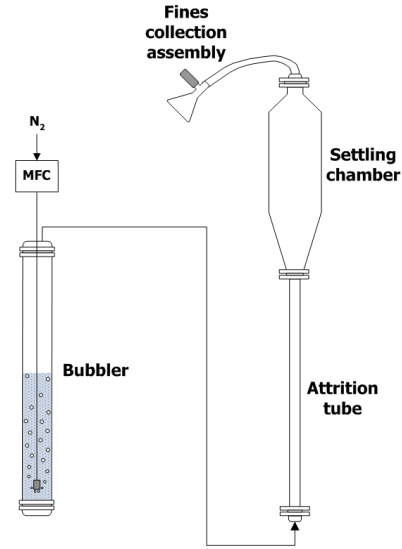


Fig. 2 Schematic of D5757-95 attrition tester

가스미터로 보정된 질량유량계(MFC, 5850E, Brooks instruments)와 MFC 제어장치(GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 주입하였다.

2.2 WGS 촉매

WGS 촉매로는 시판중인 상용 WGS 촉매와 한전 전력연구원에서 제조된 PC-29 촉매를 사용하였다. 두 가지 WGS 촉매의 특성을 요약하여 Table 1에 나타내었으며 촉매입자의 광학현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

상용 WGS 촉매의 주성분은 CuO, ZnO, Al₂O₃이며 tablet 형태를 갖고 있다. Tablet 형태로는 유동화

Table 1 Summary of WGS catalysts' characteristics

WGS catalyst	Commercial	PC-29
Supplier	-	KEPCO RI
Main component	CuO, ZnO, Al ₂ O ₃	finest of commercial + support=(65%+35%)
Preparation method	Crushing, sieving	Spray drying
Shape	Irregular	Spherical
Bulk density	1229.8kg/m ³	752.6kg/m ³
Particle size range	106-212μm	106-212μm

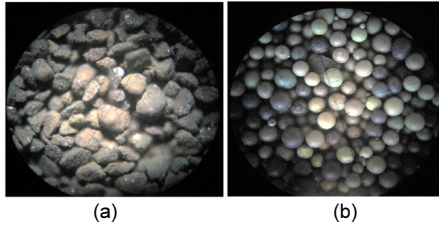


Fig. 3 Microscopic images of (a) Commercial and (b) PC-29 catalysts

가 어려우므로 분쇄기(MF10 Basic Microfine grinder, IKA Co.)로 분쇄하여 체 분리를 통해 입자 크기 106~212 μm 인 입자를 준비하여 사용하였다. PC-29 촉매의 경우 상용 촉매의 미분과 지지체 및 결합제를 혼합하여 분무건조법에 의해 제조하였으며, 상용 촉매와 마찬가지로 체 분리를 통해 입자 크기 106~212 μm 인 입자를 준비하여 사용하였다. Table 1에 나타난 입자의 벌크밀도는 메스실린더를 이용하여 측정하였으며 5회 측정 후 최대값과 최소값을 제외한 3회 측정값의 평균값을 사용하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 상용 촉매의 경우 분쇄에 의해 준비되었으므로 입자의 형태가 불규칙적이며 PC-29 촉매의 경우 분무건조법에 의해 제조되어 입자의 형상이 구형으로 나타났다.

2.3 실험방법

WGS 촉매의 마모 특성 측정을 위해 촉매를 실험 장치에 장입하기 전에 소량의 질소를 흘려보내면서 50g의 촉매를 장입하였다. 이후 질소 10NL/min을 공급하면서 시간을 측정하였다. 1시간 후 질소주입을 멈추고 마모되어 포집된 미분의 무게를 측정하고, 미분수집부의 삼각플라스크를 교체한 다음 다시 질소를 흘려보내면서 시간을 측정하여 4시간 후(총 5시간 후) 질소주입을 멈추고 다시 포집된 미분의 무게를 측정하였다. 5시간 후의 마모측정도 같은 방법으로 측정하여 총 10시간 동안 수행하였다. 실험장치 내의 입자와 마모되어 비산된 입자를 채취하였으며

Table 2 Summary of experimental conditions

Experimental apparatus	ASTM D5757-95
WGS catalyst	commercial, PC-29
Initial loading [g]	50
Pressure [bar]	1
Inlet gas [NL/min]	N ₂ 10
Sampling time [hr]	1, 5, 10
Humidity	humidified / not humidified

측정오차를 최소화하기 위해 Fig. 2에 나타난 침전 실과 미분 수집부 사이의 관에 주기적으로 진동을 가하여 입자가 쌓이는 것을 방지하였고, 마모되어 비산된 입자를 채취할 경우에는 미분 수집부에 설치된 thimble filter에 입자를 모은 후 분리하여 무게를 측정하였으며, 건조기에서 105°C에서 2시간 건조한 후 무게를 측정하였다. 실험변수로는 마모실험 시간과 bubbler를 통한 가습의 유무(humidified and not humidified)가 고려되었으며 실험조건 및 변수를 요약하여 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 WGS 촉매의 마모 특성

Fig. 4에는 두 가지 WGS 촉매에 대해 두 가지 조건(가습 및 비가습)에서 시간별로 측정된 마모손실 입자량의 누적값을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 동일한 촉매, 동일한 조건에서 시간이 경과함에 따라 누적 마모손실량이 증가하는 일반적인 경향을 나타내었으며, 초기(0~1hr)에는 상용 촉매의 마모손실량이 많은 반면, 시간이 경과함에 따라 PC-29 촉매의 마모손실량이 다소 많아지는 경향을 나타내었다. 한편 가습과 비가습 조건을 비교하면, 초기(0~1hr)에는 가습조건에 비해 비가습 조건에서 입자 마모손실이 적게 나타났으나, 시간이 경과함에 따라 가습조건에서의 마모손실이 비가습조건에 비해 적어짐을 알 수 있었다. 이와 같은 경향은 초기(0~1hr)에는 시간이

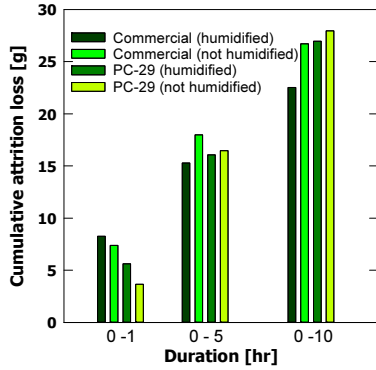


Fig. 4 Cumulative attrition loss versus total attrition time

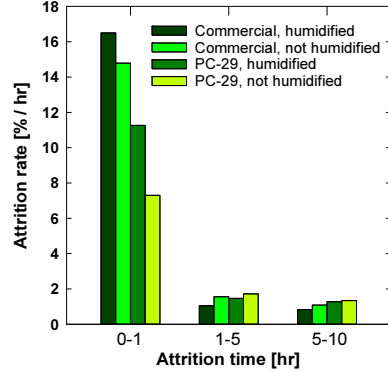


Fig. 5 Attrition rate during each attrition period

짧아 가슴에 의한 효과가 크게 나타나지 않다가 시간이 경과함에 따라 가슴에 의한 효과가 나타나기 때문에 사료되었다. 이와 같이 가슴조건에서 마모 손실이 낮은 것은 본 연구에 사용한 두 가지 WGS 촉매 모두 수분을 흡수하는 성질이 있으므로 가슴 조건에서 수분을 흡수하여 입자의 표면이 부드러워지기 때문으로 사료되었다. 결과적으로 가슴 조건과 비가슴 조건을 비교하면, SEWGS 시스템의 장기운전 동안의 마모손실을 최소화하기 위해서는 가슴조건이 유리한 것으로 나타났다.

Fig. 5에는 두 가지 WGS 촉매에 대해 두 가지 조건(가슴 및 비가슴)에서 시간구간별 마모속도를 비교하여 나타내었다. 마모속도는 식(6)과 같이 계산하였다.

$$\text{Attrition rate} = \frac{\frac{\text{attrition loss}}{\text{initial solid weight}} \times 100}{\text{attrition time}} \quad [\%/hr] \quad (6)$$

그림에 나타난 바와 같이 두 가지 WGS 촉매 모두 시간이 경과함에 따라 마모속도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 상용 촉매의 경우 초기에는 PC-29 촉매에 비해 마모속도가 높지만 이후에는 PC-29 입자에 비해 낮아짐을 확인할 수 있었다. 또한 1-5시간과 5~10시간 동안의 마모속도는 거의 유사한 값을 나타내어, 초기 마모손실이 전체 마모손실량에 가장 큰

영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 상용 촉매가 초기에 마모속도가 높은 이유는 분쇄를 통해 촉매를 입자형태로 변화시켰으며 이로 인해 Fig. 3에 나타난 바와 같이 모가 난 자갈 모양이므로 모서리에서 떨어져 나오는 미분들이 많기 때문으로 사료되었다. 한편, 가슴과 비가슴 조건을 비교하면, 앞서 Fig. 4에 나타난 바와 같이, 초기(0~1시간)에는 가슴 조건에 비해 비가슴 조건의 마모속도가 낮게 나타났으나, 시간이 경과함에 따라 가슴조건의 마모속도가 비가슴 조건에 비해 낮아짐을 알 수 있었다.

3.2 WGS 촉매의 마모 후 입자크기 및 입도분포 비교

Fig. 6에는 두 가지 WGS 촉매에 대해 가슴을 하는 경우와 하지 않는 경우에 대해 내마모도 측정 실험 전의 입자와 10시간 동안의 실험 후 실험장치 내에 남아있는 입자의 평균입경을 비교하여 나타내었다. 그림과 같이 초기와 10시간 마모실험 후의 입자크기를 비교하면 가슴을 하는 경우에 비해 가슴을 하지 않는 경우의 입자크기 변화가 크게 나타났다. 결과적으로 Fig. 4, 5에 나타난 결과와 Fig. 6의 결과를 함께 고려하면, SEWGS 시스템의 장기운전을 위해서는 입자의 마모손실량도 적고 입자크기의 변화도 적은 가슴조건이 유리한 것으로 사료되었다. 한편 상용 촉매와 PC-29 촉매를 비교하면, 가슴을 한 경우

에는 두 촉매의 입자크기 차이가 크게 나타나지 않았으나 기습을 하지 않을 경우에는 상용 촉매 잔여 입자의 입자크기가 PC-29 입자에 비해 크게 감소한 것을 알 수 있었다. 이와 같은 변화를 보다 자세하게 검토하기 위해 10시간 동안의 마모실험 후 실험장치에 남아있는 촉매에 대해 입도분석을 수행하여 입자

크기의 변화를 검토하였다.

Fig. 7과 8에는 각각 상용 촉매와 PC-29 촉매에 대해 초기의 입도분포와 기습조건 및 비기습 조건에서 10시간 동안의 마모실험 후 실험장치에 남아있는 (마모에 의해 손실되지 않은) 입자의 입도분포를 비교하여 나타내었다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 상용 촉매의 경우, 초기의 입도분포와 기습조건 및 비기습 조건 10시간 후의 입도분포를 비교하면, 초기 입자의 입도분포에 나타난 큰 입자의 무게백분율이 감소하는 반면 작은 입자의 무게백분율이 증가하면서 무게백분율의 분포가 작은 입자쪽으로 이동하는 현상을 나타내었다. 특히 비기습 조건의 경우 가장 작은 입도의 무게백분율이 크게 증가하고 큰 입도의 무게백분율은 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 Fig. 8에 나타난 바와 같이 PC-29 촉매의 경우 기습조건과 비기습조건 모두 입도분포의 형태는 유지하면서 중간 크기 입자의 무게백분율이 증가하는 경향을 나타

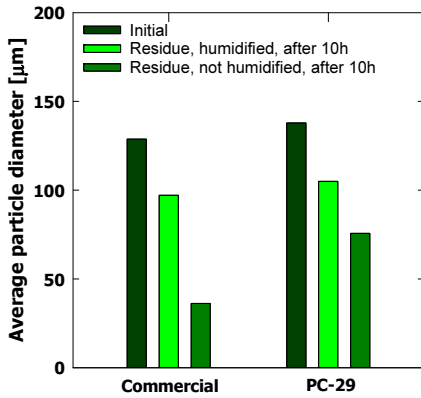


Fig. 6 Average particle diameter of initial and attrited catalysts

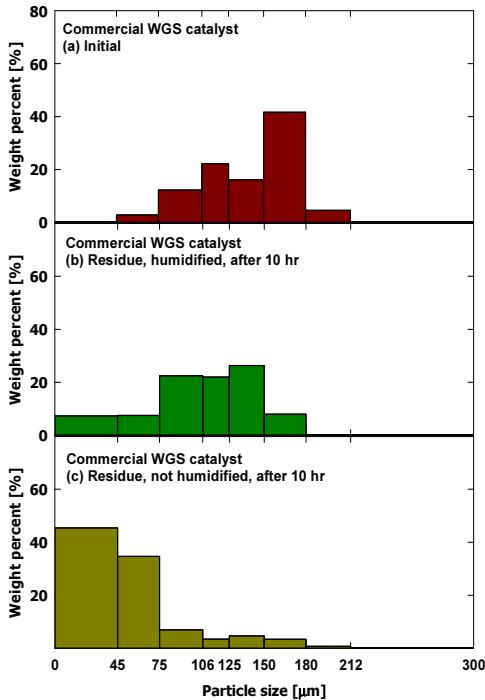


Fig. 7 Comparison of particle size distribution before and after attrition tests (commercial catalyst)

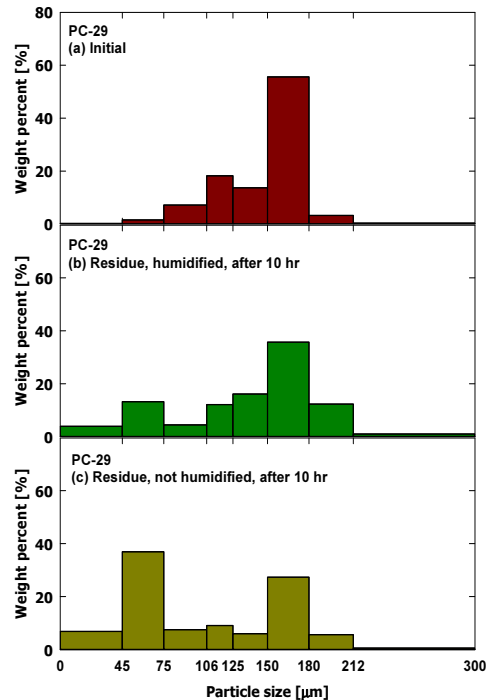


Fig. 8 Comparison of particle size distribution before and after attrition tests (PC-29 catalyst)

내었다. 결과적으로 상용 촉매의 경우에는 미분입자량이 증가하는 것으로 미루어 주로 입자의 마찰에 의하여 입자의 표면에서 미세한 입자가 분리되는 마멸(abrasion)에 의해 미분이 형성되며, PC-29 촉매의 경우 미세입자보다 중간크기의 입자량이 상대적으로 많아지는 것으로 미루어, 주로 충격에 의해 입자가 중간 크기의 입자로 파괴되는 파쇄(fragmentation)에 의해 마모가 일어나는 것으로 유추할 수 있었다.

두 가지 촉매에 대해 마모손실량, 입자크기 및 입도분포를 함께 고려하면, 상용 촉매의 경우 PC-29 촉매에 비해 장기운전 시 마모손실량은 적게 나타났으나, 남아있는 입자의 크기가 많이 감소하며 주로 미분의 함량이 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같이 미분의 함량이 증가하면 고속유동층에서 비산될 경우 사이클론에 의해 포집되기 어려우며, 장기간 운전 시 마모손실이 증가할 수 있다. 따라서 사이클론의 포집효율 제한을 함께 고려하면 미분의 생성이 적은 PC-29 촉매가 유동층 공정에 적용하기 유리한 것으로 사료되었다.

3.3 WGS 촉매의 고체순환 방향 결정

SEWGS 시스템에서 두 개의 유동층(SEWGS 반응기 및 재생반응기) 사이의 고체순환을 위해서는 고속유동층 조건의 고체분사 설비가 필요하며, 고속으로 고체입자가 분사되는, 즉 CO₂ 흡수제 및 WGS 촉매의 마모가 일어날 수 있는 조건에서 조업이 이루어진다. 한편 SEWGS 반응기의 경우 수성가스전환 반응 및 CO₂ 흡수능력 증대를 위해 스팀이 공급되는 조건(가습조건)이며 재생반응기의 경우 재생반응기 체로 CO₂를 재순환 하여 사용하는 경우 주입기체는 건조한 조건(비가습 조건)에 해당된다. 따라서 Fig. 4부터 8까지에 나타난 바와 같이 가습을 하는 경우가 가습을 하지 않는 경우에 비해 장기운전 시 촉매의

마모손실과 입자크기 변화가 적으므로 반응기 내부 기체 중 스팀의 함량이 높은 SEWGS 반응기에서 재생반응기로 WGS 촉매를 순환하는 것이 마모손실을 적게 할 수 있으므로 유리한 것으로 사료되었다. 한편, CO₂ 흡수제에 대한 가습조건 및 비가습조건에서의 실험결과¹⁰⁾, CO₂ 흡수제의 경우에도 가습조건에서의 마모손실이 비가습조건에 비해 적게 나타났다. 결과적으로 CO₂ 흡수제와 WGS 촉매를 함께 순환시킬 경우 SEWGS 반응기로부터 재생반응기로 고체를 순환시키는 것이 유리한 것으로 사료되었다.

4. 결 론

연소 전 CO₂ 회수를 위한 SEWGS 시스템에 적용하기 위해 준비된 두 가지 WGS 촉매(상용, PC-29)에 대해 내마모도 실험장치를 이용하여 마모시간과 가습조건 변화에 따른 마모손실량과 마모 후 잔여입자의 입자크기 및 입도분포를 측정 및 해석하였으며 이를 바탕으로 WGS 촉매들의 주된 마모원인을 파악하고 WGS 촉매의 고체순환 방향을 결정하고자 하였다.

- 1) 상용 촉매와 PC-29 촉매 모두 시간이 경과함에 따라 마모손실량이 증가하는 일반적인 경향을 나타내었으며, 장기간의 마모실험 결과 가습을 하지 않는 경우가 가습을 하는 경우에 비해 마모손실량이 높은 것으로 나타났으며 가습을 하는 경우에 비해 가습을 하지 않는 경우의 입자크기 변화가 크게 나타났다.
- 2) 상용 촉매의 경우에는 주로 미분입자량이 증가하는 마멸에 의해 미분이 형성되며, PC-29 촉매의 경우 주로 중간크기의 입자량이 상대적으로 많아지는 파쇄에 의해 마모가 일어나는 것으로 유추할 수 있었다.
- 3) 두 가지 촉매에 대해 마모손실량과 입도분포를 합

- 게 고려하면, 상용 촉매의 경우 장기운전 시 마모 손실량은 적게 나타났으나, 주로 미분의 함량이 증가하므로 사이클론에서의 포집 가능성을 함께 고려하면 미분의 생성이 적은 PC-29 촉매가 유동층 공정에 적용하기 유리한 것으로 사료되었다.
- 4) 가습을 한 경우 입자의 마모손실이 적게 나타났으므로 반응기 내부기체 중 스팀의 함량이 높은 SEWGS 반응기로부터 재생반응기로 입자를 순환하는 것이 유리한 것으로 사료되었다.

후 기

본 연구는 2011년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(2011201020004B). 본 연구에 사용된 촉매(PC-29)를 제조해주신 한전전력연구원 류청걸 박사님 연구그룹에도 감사드립니다.

References

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.
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.
4. H. J. Ryu, Y. C. Park, S. H. Jo, and M. H. Park, "Development of Novel Two-Interconnected Fluidized Bed System", Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 25, No. 5, 2008, pp. 1178-1183.
5. 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.
6. H. J. Ryu, J. Park, H. K. Kim, and M. H. Park, "Solid Circulation Characteristics in a 3kW Chemical-looping Combustor", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 6, 2008, pp. 1057-1062.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. H. J. Ryu, D. H. Lee, J. H. Moon, Y. Park, and S. H. Jo, "The Characteristics of Attrition of Absorbents for Pre-combustion CO₂ Capture", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 24, No. 5, 2013, pp. 428-436.
11. Y. S. Moon, C. K. Yi, J. E. Son, C. K. Ryu, and J. H. Choi, "The Effect of Fluidized-Bed Variables on Attrition of Solid Particles", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 16, No. 5, 2005, pp. 603-608.
12. Y. S. Park, and J. E. Son, "Attrition characteristics of Domestic Low Grade Anthracite Coal in a Fluidized Bed Combustor", HWAHAK KONGHAK, Vol. 28, No. 3, 1990, pp. 320-326.
13. C. K. Ryu, and J. B. Lee, "Standard Test Method for Determination of Attrition of Powdered sorbents by Air Jet", KEPRI report, 1991, TM. 97GJ17, I1999.431.