

SEWGS 시스템을 위한 WGS 촉매의 반응성에 미치는 수소 전 처리 방법의 영향

류호정[†] · 박지혜^{1,2} · 이동호¹ · 선도원¹ · 이영우²

¹한국에너지기술연구원, ²충남대학교 에너지과학기술대학원

Effect of Pre-treatment Method on Reactivity of WGS Catalyst for SEWGS System

HOJUNG RYU^{1†}, JIHYE PARK^{1,2}, DONGHO LEE¹, DOWON SHUN¹, YOUNGWOON RHEE²

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

²Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon, 306-764, Korea

Abstract >> Thermal shock or overheating of WGS catalyst for SEWGS system during hydrogen pre-treatment can cause reactivity decay of the catalyst. To select appropriate pre-treatment condition, temperature profiles of catalyst bed (or outside fluidized particle bed of bed insert) during pre-treatment were measured and then CO conversions of those catalysts during WGS reaction were also measured and compared. Drastic overheating of catalyst took place when we reduce catalyst at fixed bed condition and these catalysts showed low CO conversion during WGS reaction. On the contrary, there was no overheating of catalyst at fluidized bed condition not only physical mixing case but also bed insert case. Spring type bed insert showed acceptable CO conversion even at low WGS content. Consequently, feasibility of high CO conversion without decay of reactivity of catalyst and holding the WGS catalyst inside the SEWGS reactor as tablet shape were confirmed using spring type bed insert.

Key words : SEWGS(회수증진수성가스화), WGS(수성가스화), Catalyst(촉매), CO conversion(CO 전화율), Bed insert(내부구조물), Thermal shock(열충격)

1. 서 론

석탄가스화복합발전을 위한 가스화기(gasifier)에서 생산되는 합성가스(syngas)로부터 CO₂를 회수하기 위한 연소 전 CO₂ 회수기술의 하나인 회수증진 수성 가스화(SEWGS, Sorption Enhanced Water Gas Shift)

기술은 기존 연소 전 건식 기술에 필요한 고온수성 가스화(HTS, High Temperature Shift), 저온수성가스 화(LTS, Low Temperature Shift), CO₂ 분리의 세 가지 공정을 SEWGS, 재생(Regeneration)의 두 가지 공정으로 대체할 수 있어 경제성이 향상될 것으로 예측된다¹⁻³. 전체 SEWGS 시스템은 크게 SEWGS 반응기와 재생반응기로 구성되며 SEWGS 반응기에는 수성가스화반응(WGS, Water Gas Shift) 촉매와 CO₂ 흡수제가 함께 장입된다. SEWGS 반응기에서는 식 (1)과 같이 합성가스에 포함된 CO와 수증기가 반응

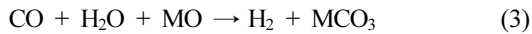
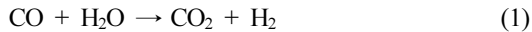
[†] Corresponding author : hjryu@kier.re.kr

[접수일 : 2014.05.27 수정일 : 2014.07.02 게재확정일 : 2014.08.31.]

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

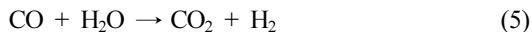
Copyright © 2014 KHNES

하여 수소와 이산화탄소를 생성한다. 발생하는 이산화탄소는 식(2)와 같이 반응기 내부에 촉매와 함께 존재하는 금속산화물(MO)형태의 CO₂ 흡수제에 의해 흡수되어 금속탄산염(MCO₃)형태로 고체에 흡수된다. 이와 같은 반응에 의해 기체 상태의 CO₂ 분압이 낮아지므로 식(1)의 반응은 정반응(수소생산)이 더욱 우세해지며 수소 수율을 향상시킬 수 있다. SEWGS 반응기에서 일어나는 반응의 총괄반응식은 식(3)과 같으며 기체 생성물은 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 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.



한편, 재생반응기는 열에 의해 CO₂ 흡수제를 재생하기 위해 SEWGS 반응기보다 높은 온도에서 조업되며 재생반응기에서 WGS 촉매는 별다른 반응을 하지 않는다. 따라서 재생반응기에서 WGS 촉매의 고온 노출에 의한 활성저하를 방지하고 흡수제의 순환량을 증가시키기 위해 WGS 촉매는 SEWGS 반응기에만 존재하고 CO₂ 흡수제만 선택적으로 재생반응기로 순환시키는 공정구성이 필요하다. 하지만 현재 개발된 유동층 SEWGS 시스템은 촉매와 흡수제가 함께 순환하는 공정을 주로 사용하고 있다^{4,5)}.

이와 같은 단점을 극복하기 위해 최근에 Ryu 등^{6,7)}은 유동층 반응기에 내부구조물을 적용하여 WGS 촉매를 SEWGS 반응기 내에만 고정하는 방법을 제안하였으며 내부구조물의 형태와 WGS 촉매 형태에 따른 CO 전화율 변화를 측정하여 가능성을 시험하였다. 또한 Ryu 등⁷⁾은 실린더 형태의 수평형 내부구조물과 스프링 형태의 내부구조물을 사용한 경우의 CO 전화율을 기존의 실험결과와 비교하였으며 두 가지 내부 삽입물 중에서 스프링 형태를 보다 우수한 내부 삽입물로 선정하였다. 최근에 Park 등⁸⁾은 스프링 형태의 내부구조물을 사용하였을 경우에 WGS 촉매의 CO 전화율에 미치는 조업변수의 영향을 해석하였으며 이를 바탕으로 48시간 동안의 연속운전을 통해 스프링 형태 내부구조물의 적용 가능성을 실험적으로 확인하였다. 결과적으로 기존 연구에 의해 스프링 형태의 내부구조물과 tablet 형태의 WGS 촉매를 사용하여 SEWGS 시스템의 구현이 가능함을 확인할 수 있었다.

한편, WGS 촉매가 활성을 나타내기 위해서는 수소에 의해 활성 성분을 환원시키는 전 처리(pre-treatment) 과정이 필요하며, 기존 연구^{4,8)}에서는 상압, 400°C에서 배출되는 수소 농도의 파과곡선(breakthrough curve)을 관찰하여 더 이상 수소농도의 변화가 없을 때를 촉매 전 처리가 완료된 것으로 간주하였다. 기존 연구 과정에서 다양한 촉매 전 처리 방법이 사용되었

으며, 전 처리 방법이 변화함에 따라 촉매층(또는 외부의 유동화 입자 층)의 온도변화가 다르게 나타났고 후속으로 이루어진 WGS 반응 실험에서 CO 전환율이 다르게 나타났다. 따라서 본 연구에서는 촉매 전 처리 방법에 따른 촉매의 과열현상 유무를 촉매층의 온도변화를 통해 해석하고자 하였으며, 전 처리 과정에서 촉매의 과열 유무가 WGS 반응에서 CO 전환율에 미치는 영향을 측정 및 해석하여 촉매의 반응성 저하를 최소화할 수 있는 전 처리 조건을 선정하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

Fig. 1에는 WGS 촉매의 전 처리와 WGS 반응성 측정을 위해 사용한 회분식 유동층 반응기를 나타내었다. 유동층 반응기는 주 반응기, 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, 배출 기체의 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, 유동화 기체는 가스미터로 보정된 질량유량계와 MFC controller를 통해 반응기 하부로부터 0.015m 높이에 설치된 기체분산관(sparger, 0.004m I.D.)으로 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 0.1m 또는 0.15m에서 측정하였다. 유동층의 압력강하는 반응기 바닥으로부터 높이 0.055m와 0.305m 및 0.055m와 0.755m에 설치된 압력탭에 차압형 압력변환기를 연결하여 측정하였다. 회분식 유동층 반응기에서 배출되는 기체농도의 분석을 위해 온라인 기체분석기(Hartmann & Braun Co., Advanced Optima)를 사용하였으며 CO, CO₂, H₂, CH₄, O₂, NO의 농도를 실시간으로 측정 및 기록하였다. 실험장치에 대한 자세한 설명은 기존 보고^{4,8)}에 나타나 있다.

2.2 WGS 촉매 및 모래

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

실제 SEWGS 반응기 내에는 WGS 촉매와 CO₂ 흡

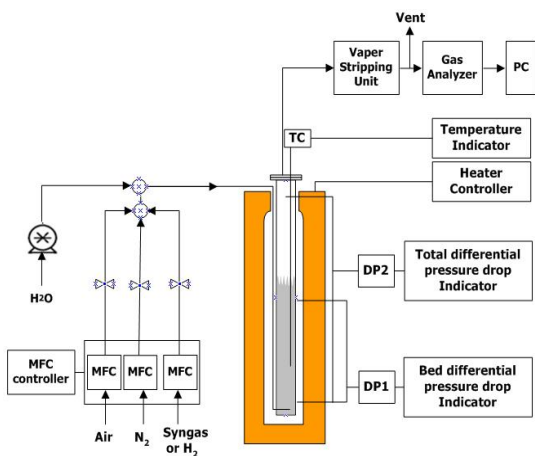
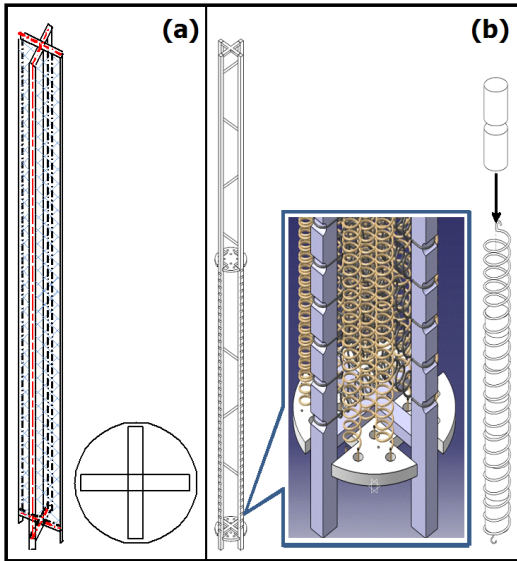


Fig. 1 Schematic of a batch type fluidized bed

Table 1 Properties of catalyst and sand

Shape	WGS catalyst (commercial)		Sand
	Tablet	Particle	Particle
Size	3.2mm O.D. 3.2mm H.	106~212 μm	106~212 μm
Main component	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃		-

**Fig. 2** Schematic of bed inserts, (a) cross type and (b) spring type

수제가 함께 존재하지만, CO₂ 흡수제의 경우 합성가스에 포함된 CO₂와 반응하여 배출기체의 구성에 영향을 미칠 수 있으므로 CO₂ 흡수제 대신 불활성 물질인 모래(106~212 μm)를 사용하여 실험하였다.

각 입자 또는 tablet의 모양, 크기 및 주성분을 요약하여 Table 1에 나타내었다.

2.3 내부 삽입물

Fig. 2에는 tablet 형태의 WGS 촉매를 반응기 내에 고정하기 위해 사용한 cross 형태와 spring 형태 내부구조물에 대한 개략도를 나타내었다. 두 구조물 모두 내경 0.05m의 실험장치 내에 설치가 가능하도록 제작하였다. Cross 형태의 경우 아래쪽에 지지대를 만들어 반응기 바닥위에 올려놓도록 하였으며 내

벽의 외부는 스테인레스 재질의 망(mesh)으로 제작하였으며, tablet 형태의 WGS 촉매를 지지하기 위해 2mm의 mesh를 설치하였다. 스프링 형태 내부 삽입물의 경우 높이 0.395m의 지지체에 tablet 형태의 촉매 직경보다 약간 큰 내경(0.004m)을 갖는 스프링을 총 16개 설치하여 스프링 내부에 촉매를 수직으로 적치하였다.

두 구조물의 외부에는 CO₂ 흡수제를 대신하는 모래를 장입하였으며 촉매 및 모래입자를 합한 고체층 높이가 0.4m가 되도록 하였다.

2.4 실험조건 및 분석방법

Table 2에는 WGS 촉매의 전 처리 및 WGS 반응 실험조건을 요약하여 나타내었다. Case A의 경우 입자 형태의 촉매만을 유동화조건에서 전 처리 한 후 촉매의 일부를 모래와 1:3의 무게비로 혼합하여 수성가스화 반응을 수행한 경우를 의미하며, Case B의 경우 전 처리 과정에서부터 촉매와 모래를 1:5의 비율로 혼합하여 전 처리 한 후 수성가스화 반응에 사용한 경우를 의미한다. Case A와 B 모두 수성가스화 반응 조건에서는 입자형태의 촉매와 모래가 물리적으로 혼합되어 있는 조건에서 반응을 수행하였다.

Case C와 D의 경우는 수성가스화 반응 조건에서 cross 형태의 내부구조물을 사용한 경우로서, case C의 경우에는 tablet 형태의 촉매만을 반응기에 장입한 후 고정층 조건에서 전 처리를 수행하였으며, case D의 경우에는 처음부터 tablet 형태의 촉매를 cross 형태의 내부구조물에 장입하고, 외부에는 모래를 장입하여 내부구조물 내부는 고정층 조건, 외부는 유동층 조건이 되도록 한 경우이다.

Case E와 F는 수성가스화 반응 조건에서 스프링 형태의 내부구조물을 사용한 경우로서, case E의 경우에는 tablet 형태의 촉매만을 반응기에 장입하여 고정층 조건에서 전 처리를 수행한 후 스프링 형태의 내부구조물에 장입하고 외부에는 모래를 장입한

Table 2 Summary of experimental conditions for pre-treatment and WGS reaction

Case	Pre-treatment Input gas : H ₂ 57%, N ₂ balance Gas velocity : 0.05 m/s at 400°C, 1 bar				WGS reaction Input gas : simulated syngas + steam Simulated syngas (CO 65%, CO ₂ 1.5%, H ₂ 29.5%, N ₂ 4%) 200°C, 1 bar			
	Catalyst shape	Bed insert	Mixing ratio of catalyst : sand	Flow regime	Catalyst shape	Bed insert	Mixing ratio of catalyst : sand	Flow regime
A	Particle	not used	1:0 (960g+0g)	Fluidized bed	Particle	not used	1:3 (241g+741g)	Fluidized bed (physical mixing)
B	Particle	not used	1:5 (161g+823g)	Fluidized bed	Particle	not used	1:5 (161g+823g)	Fluidized bed (physical mixing)
C	Tablet	not used	1:0 (1001g+0g)	Fixed bed	Tablet	Cross type	1:5 (160g+785g)	inside bed insert : fixed bed outside bed insert(sand) : fluidized bed
D	Tablet	Cross type	1:5 (160g+785g)	inside bed insert : fixed bed outside bed insert(sand) : fluidized bed	Tablet	Cross type	1:5 (160g+785g)	inside bed insert : fixed bed outside bed insert(sand) : fluidized bed
E	Tablet	not used	1:0 (1099g+0g)	Fixed bed	Tablet	Spring type	1:9 (112g+1010g)	inside spring : fixed bed outside bed insert(sand) : fluidized bed
F	Tablet	Spring type	1:9 (122g+1115g)	inside spring : fixed bed outside bed insert(sand) : fluidized bed	Tablet	Spring type	1:9 (122g+1115g)	inside spring : fixed bed outside bed insert(sand) : fluidized bed

경우이며, case F의 경우에는 처음부터 tablet 형태의 촉매를 spring 형태의 내부구조물에 장입하고, 외부에는 모래를 장입하여 스프링 내부는 고정층 조건, 외부는 유동층 조건이 되도록 한 경우이다.

본 연구에서 WGS 촉매의 전 처리는 Fig. 1에 나타난 회분식 유동층 반응기에서 수행하였다. 먼저 입자 및 tablet 형태 촉매를 장입한 후 반응기 내부의 기체 및 수분을 제거하기 위해 2N/min의 질소를 주입하면서 전기히터를 사용하여 400°C까지 상승시켰다. 반응기 내부 온도가 400°C가 되면 H₂(약 57%, N₂ balance)를 0.05m/s의 유속으로 주입하였다.

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 전 처리가 종료되었음을 확인하였다. 전 처리 과정에서 촉매층 또는 모래층의 온도는 반응기 바닥으로부터

0.1m 높이에 설치된 K-type 열전대를 사용하여 측정하였다(단, case C의 경우 바닥에서부터 0.15m 높이에 측정).

수성가스화 반응은 200°C, 상압에서 수행하였고 합성가스로는 CO 65%, CO₂ 1.5%, H₂ 29.5%, N₂ 4%의 조성을 갖는 모사합성가스를 사용하였다. 합성가스의 유량은 0.91N/min으로 주입하였으며 steam/CO 비가 1.53, 2.29, 3.05, 3.81, 4.58로 증가함에 따라 주입되는 스팀의 유량은 0.91, 1.36, 1.81, 2.26, 2.72 N/min으로 변화되었으며 공탑속도는 0.026, 0.033, 0.040, 0.047, 0.053m/s로 변화되었다. 수성가스화 반응의 조업 변수로는 steam/CO 비를 변화시켰으며 자세한 실험 조건은 Table 3에 나타내었다.

WGS 촉매의 전 처리 과정에서는 시간이 경과함에 따라 배출되는 수소 농도와 촉매층 또는 모래층의 온도변화를 측정 및 해석하였으며 WGS 반응 과정에서는 배출되는 기체의 농도를 실시간으로 측정하여 합성가스에 포함된 CO가 WGS 반응에 의해 수

Table 3 Summary of experimental conditions with change of steam/CO ratio during WGS reaction

Case	1	2	3	4	5
Syngas flow rate [Nl/min]	0.91				
Steam flow rate [Nl/min]	0.91	1.36	1.81	2.26	2.72
Steam/CO ratio [-]	1.53	2.29	3.05	3.81	4.58
Gas velocity [m/s]	0.026	0.033	0.040	0.047	0.053
CO conc. [vol. %]	24.0	22.2	20.7	19.3	18.1

소로 전환되는 백분율인 CO 전환율을 해석하였다. WGS 반응실험에서는 각 실험 조건을 30분간 유지하였으며, 이 동안 배출된 기체의 농도를 1초 단위로 측정하여 배출된 기체의 평균농도를 바탕으로 물질 수지를 해석하여 CO 전환율을 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

Fig. 3에는 400°C, 1 bar에서 유속 0.05m/s로 H₂ 57%(N₂ balance)의 기체를 주입하였을 때 WGS 촉매의 전 처리 동안 시간에 따른 촉매층 또는 모래층의 온도변화와 배출되는 수소농도의 변화를 함께 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 수소농도의 경우 모든 case에 대해 초기에는 검출되지 않다가 시간이 경과하여 촉매가 대부분 환원되면 급격히 증가한 후 일정한 값(초기 주입 농도와 유사한 값)을 유지하였으며 이와 같은 수소농도의 파과곡선을 관찰하여 촉매의 전처리가 완료되었음을 확인하였다. 한편, 그림에서 각 실험조건별로 수소농도가 검출되기 시작하는 시간이 다르게 나타났는데 이는 case A, C, E와 같이 다량의 촉매를 장입한 경우가 case B, D, F와

같이 소량의 촉매를 장입한 경우에 비해 촉매를 환원하는데 더 많은 수소가 필요하기 때문으로 사료되었다.

전 처리 과정 동안의 촉매층 또는 모래층의 온도를 살펴보면 case A, B, C, E의 경우 입자 또는 tablet 형태의 촉매층의 온도를 나타내고 있으며 case D, F는 내부구조물에 고정된 촉매 외부에 존재하는 모래층의 온도를 나타내고 있다.

그림에 나타난 case C 및 E와 같이 tablet 형태의 촉매를 고정층 조건에서 환원시킨 경우에는 시간이 경과함에 따라 촉매층의 온도가 급격히 증가한 후 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 온도상승은 수소에 의한 CuO의 환원반응이 발열반응이기 때문이며⁹⁻¹⁰⁾, 고정층 조건이기 때문에 열전달 속도가 낮아 발생한 열이 촉매 또는 촉매 사이의 공간에 축열되기 때문으로 사료되었다. 이와 같이 촉매층의 온도가 급격히 증가할 경우 열충격(thermal shock)에 의해 촉매의 활성이 저하되며, 반응기 온도 제어가 어려워진다. 한편, 온도 측정위치가 반응기 바닥으로부터 0.10m인 case E와 0.15m인 case C를 비교하면 case C의 경우가 온도증가 피크가 늦게 나타났는데 이와 같은 경향으로 미루어 반응기 하부로 주입된 수소는 고정층 조건으로 충전되어 있는 촉매층의 아래쪽에 존재하는 촉매부터 환원시키게 되고 시간이 경과함에 따라 상부에 존재하는 촉매를 환원시키는 것으로 유추할 수 있었다.

그림에 나타난 바와 같이 입자 형태의 촉매를 사용한 case A, 입자형태의 촉매와 모래입자를 혼합한 case B, cross 형태의 구조물 내부에는 tablet 형태의 촉매가 고정되어 있고 외부에 모래 입자가 있는 case D, 스프링 내부에는 tablet 형태의 촉매가 고정되어 있고 외부에는 모래 입자가 있는 case F의 경우 모두, 즉 열전대를 통해 온도를 측정하는 촉매층 또는 모래층이 유동화 상태(fluidization condition)인 경우 촉매의 환원이 진행되어도 온도변화가 크게 나타나지

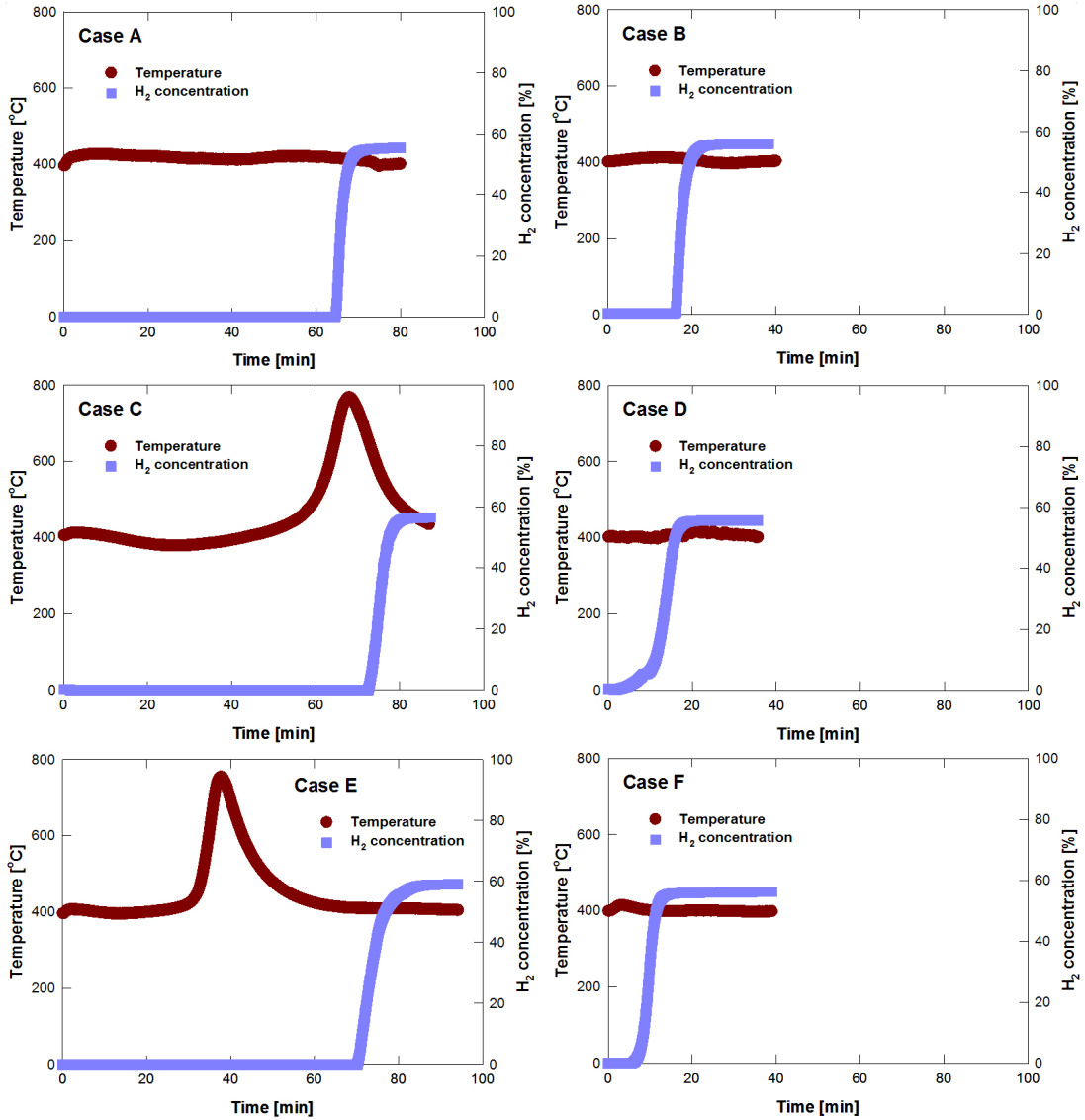


Fig. 3 Trend of temperature and H₂ concentration during pre-treatment of WGS catalyst

않았으며 약 400°C 부근에서 온도가 유지되는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 촉매층 자체가 유동화 상태이거나 촉매는 고정되어 있으나 주변의 모래입자가 유동화 되는 경우에는 유동화 입자가 순환되면서 촉매의 환원과정에서 발생한 열이 효과적으로 전달된다는 것을 의미하며 전 처리 과정에서 열 충격에 의한 촉매의 활성저하를 최소화할 수 있다는 것을 실험적으로 증명하고 있다.

Fig. 3의 case C와 E에 나타난 바와 같이 촉매층의 급격한 온도상승이 있는 경우와 그렇지 않은 경우에 대해 촉매의 반응성을 비교하기 위해 전 처리된 촉매를 사용하여 steam/CO 비 변화에 따른 WGS 반응을 수행하였으며 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 실험결과는 200°C, 1 bar 에서 모사 합성가스(CO 65%, CO₂ 1.5%, H₂ 29.5%, N₂ 4%)와 스팀을 혼합하여 주입하면서 수행한 결과를 나타내며, 합성가스 유

량은 고정시키고 스팀 주입량을 변화시키는 방법으로 steam/CO 비를 변화시켰다. 각 steam/CO 비 조건에서 합성가스와 스팀의 유량, 기체유속 및 CO 농도는 Table 3에 자세하게 나타나 있다. 그림에 나타난 바와 같이 전체 입자 중 촉매의 함량이 높고(촉매:모래 = 1:3) 유동층 조건에서 조업되며, 입자형태의 촉매를 사용한 case A가 모든 steam/CO 비 조건에서 가장 높은 CO 전화율을 나타내었으며 case B(유동층, 촉매:모래=1:5, 입자형태의 촉매) 및 기존 연구²⁾(유동층, 촉매:모래=1:9, 입자형태의 촉매)에서 나타난 결과들이 그 뒤를 이었다. 한편, Fig. 3에서 급격한 온도상승을 나타내었던 case C와 E 조건에서 환원된 촉매를 사용한 경우에는 다른 조건들에 비해 낮은 CO 전화율을 나타내었으며, 특히 cross 형태의 내부구조물을 사용한 case C의 경우가 스프링 형태의 내부구조물을 사용한 case E에 비해 촉매의 함량이 높음에도 불구하고(case C의 경우 촉매:모래=1:5, case E의 경우 촉매:모래=1:9) 낮은 CO 전화율을 나타내었다. 이와 같은 경향은 기존 보고⁶⁾에 나타난 바와 같이 cross 형태의 내부구조물을 사용하는 경우 주입되는 기체들이 내부구조물 안쪽으로만 주로 흐르기 때문에 촉매층을 통과하는 유속이 빨라지고 기체의 체류시간은 감소하기 때문으로 해석할 수 있다. 결과적으로 고정층 조건에서 WGS 촉매를 환원하는 경우에는 환원과정의 발열에 의해 촉매층의 온도가

상승하게 되어 촉매의 활성이 저하된다는 것을 확인할 수 있었다.

한편, 그림에서 case F의 경우, 즉 tablet 형태의 촉매를 내부구조물에 고정하였지만 촉매의 환원과정에서 외부에 모래입자를 유동화 시킨 경우에는 촉매의 함량이 낮음에도 불구하고(촉매:모래=1:9) 촉매 함량이 높은 case C, D(촉매:모래=1:5)에 비해 높은 CO 전화율을 나타내었으며 기존 연구²⁾에서 입자형태의 촉매와 모래를 물리적으로 혼합(촉매:모래=1:9)한 경우와 큰 차이를 나타내지 않았다. 결과적으로 스프링 형태의 내부구조물을 사용하고, 촉매의 환원과정에서 구조물 외부에 열전달이 가능한 입자를 유동화시키는 경우에는 촉매의 환원과정에서 열충격 및 촉매활성 저하를 최소화할 수 있으며 낮은 촉매:모래 비에서도 높은 CO 전화율을 얻을 수 있고 내부구조물을 사용하기 때문에 WGS 촉매를 SEWGS 반응기에만 존재하도록 할 수 있는 것으로 사료되었다.

4. 결 론

WGS 촉매에 활성을 부여하기 위한 전 처리 과정에서 발생할 수 있는 촉매의 과열현상을 실험적으로 확인하기 위해 촉매 전 처리 방법을 변화시키면서 촉매층의 온도변화를 측정 및 해석하였으며 전 처리 과정에서의 열충격 발생 여부가 WGS 반응에서 CO 전화율에 미치는 영향을 측정 및 해석하여 열충격에 의한 촉매의 반응성 저하를 최소화할 수 있는 전 처리 조건을 선정하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 고정층 조건에서 촉매를 전 처리 하는 경우 열전달 속도가 낮아 발생한 열이 촉매 또는 촉매 사이의 공간에 축열되어 촉매층의 온도가 급격히 증가하였으며 열충격에 의해 촉매의 활성이 저하되는 현상을 나타내었다.
- 2) 촉매 전 처리 과정에서 촉매가 유동화 되거나 촉

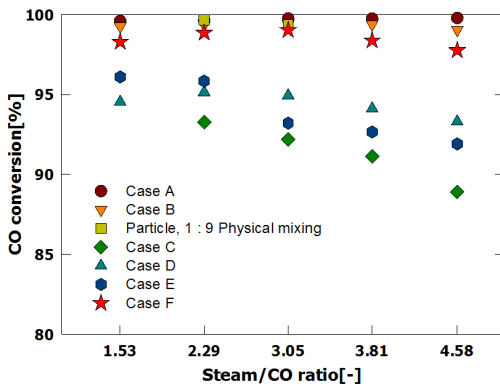


Fig. 4 Comparison of CO conversion for each case

매 주변의 입자가 유동화 되는 경우에는 급격한 온도상승이 나타나지 않았다.

- 3) 고정층 조건에서 전 처리된 촉매들의 경우 WGS 반응에서 낮은 CO 전화율을 나타내어 고온 노출에 의해 촉매활성이 저하되었음을 확인할 수 있었다.
- 4) Spring 형태의 내부구조물을 사용하고, 촉매의 전 처리 과정에서 구조물 외부에 열전달이 가능한 입자를 유동화 시키는 경우에는 촉매활성 저하를 최소화할 수 있으며, 이 경우에 낮은 촉매:모래 비 (1:9)에서도 steam/CO 비 3.05인 조건에서 높은 CO 전화율(99.03%)을 얻을 수 있었으며 내부구조물을 사용하기 때문에 WGS 촉매를 SEWGS 반응기에만 존재하도록 할 수 있다.

후 기

본 연구는 2011년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(2011201020004B). 연구비 지원에 감사드립니다.

References

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. H. J. Ryu, H. Kim, D. H. Lee, D. H. Bae, and T. S. Hwang, "Effect of Bed Insert Geometry and Shape of WGS Catalysts on CO Conversion in a Fluidized Bed Reactor for SEWGS Process", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 24, No. 2, 2013, pp. 150-159.
7. H. J. Ryu, H. N. Kim, D. H. Lee, G. T. Jin, Y. C. Park, and S. H. Jo, "Effect of Bed Insert Geometry on CO Conversion of WGS Catalyst in a Fluidized Bed Reactor for SEWGS Process", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 24, No. 6, 2013, pp. 535-542.
8. J. H. Park, D. H. Lee, Y. C. Park, J. H. Moon, Y. W. Rhee and H. J. Ryu, "Effects of Operating Variables on CO Conversion of WGS Catalyst in a Fluidized Bed Reactor Equipped with Bed Insert", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 25, No. 2, 2014, pp. 209-217.
9. M. Saito and K. Murata, "Development of High Performance Cu/ZnO-based Catalysts for Methanol Synthesis and Water-gas Shift Reaction", Catalysis Surveys from Asia, Vol. 8, No. 4, 2004, pp. 285-294.
10. J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, and P. L. Lee, "Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides", Journal of the American Chemical Society, Vol. 125, No. 35, 2003, pp. 10684-10692.