

철강산업 부생가스를 이용한 고순도 수소 제조 공정의 반응 조건 최적화

최한슬 · 김준우 · 김우형 · 김성중 · 고동준[†]
포항산업과학연구원

Optimization of Reaction Conditions for the High Purity Hydrogen Production Process Using By-Product Gases in Steel Works

HANSEUL CHOI, JOONWOO KIM, WOOHYOUNG KIM, SUNGJOONG KIM, DONGJUN KOH[†]
Clean Coal Research Group, Research Institute of industrial Science and Technology, 67 Cheongam-ro, Nam-gu,
Pohang-si, Gyeongsangbuk-do, 37673, Korea

Abstract >> Low-priced hydrogen is required in petrochemical industry for producing low-sulfur oil, and upgrading low-grade crude oil since environmental regulations have been reinforced. Steel industry can produce hydrogen from by-product gases such as Blast Furnace Gas (BFG), Coke Oven Gas (COG), and Linze Donawitz Gas (LDG) with water gas shift (WGS) reaction by catalysis. In this study, we optimized conditions for WGS reaction with commercial catalysts by BFG and LDG. In particular, the influence on activity of gas-hourly-space-velocity, and H₂O/CO ratios at different temperatures were investigated. As a result, 99.9%, and 97% CO conversion were showed with BFG, and LDG respectively under 350°C High Temperature Shift (HTS), 200°C Low Temperature Shift (LTS), 3.0 of H₂O/CO, and 1500 h⁻¹ of GHSV. Furthermore, 99.9% CO conversion lasted for 250 hours with BFG as feed gas.

Key words : Steel Works By-product Gas(철강 부생가스), High Temperature Shift(고온 전환반응), Low Temperature Shift(저온 전환반응), Water Gas Shift Reaction(수성가스 전환반응), Velocity(공간속도)

1. 서 론

최근 저유가 시대가 지속되고, 석유화학산업의 신규 수익방안으로 기존의 고부가가치화 공정을 위한 수소공급의 원가 저감 방안을 위한 연구가 진행되고 있다. 수소는 석유화학산업에 국한하지 않고, 차세대 에너지원으로써 중요한 역할을 할 것으로 기대되며, 수소 생산을 위한 다양한 연구가 진행 중이다^{1,2)}.

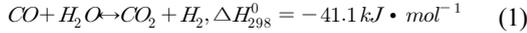
철강 산업은 철광석, 철 스크랩 등으로부터 철을 제조하여 조선, 자동차, 기계, 건설 등 전 산업의 기초 소재로써 사용되고 있다^{3,4)}. 하지만 이러한 과정에서 다량의 부생가스(Blast Furnace Gas (BFG), Linze Donawitz Gas (LDG), Coke Oven Gas (COG))가 발생하게 된다. 이러한 부생가스들은 제철공정에 사용되거나 발전소의 연료로 사용된 후 대기 중으로 버려지게 되는데 한 해 200만 톤 이상은 재사용이 가능한 것으로 추정된다. 하지만 열량이 높은 COG는 활용도가 높은 반면 LDG나 BFG는 열량이 낮아 활용 기술에 대해 계속 연구 중이다^{4,6)}.

[†]Corresponding author : djkoh@rist.re.kr

Received: 2016.11.1 in revised form: 2016.12.11 Accepted: 2016.12.30

Copyright © 2016 KHNES

수성가스 전환반응(Water Gas Shift reaction (WGS))은 물과 일산화탄소를 반응시켜 수소를 생성하는 중요한 반응으로 반응식은 다음과 같다.



위 반응에서 알 수 있듯이 평형은 온도가 증가함에 따라 생성물이 감소하는 방향으로 진행이 된다. 따라서 열역학적 평형과 반응속도 두 가지를 고려하여 상업용 플랜트에서는 수성가스 전환반응을 두 단계로 나누어 생성물의 수득을 최대화 하는데, 350 ~ 500°C 범위에서 일어나는 고온 수성가스 전환반응(High Temperature Shift reaction (HTS))과 150 ~ 250°C의 비교적 저온에서 일어나는 저온 수성가스 전환반응(Low Temperature Shift reaction(LTS))이다. HTS 반응은 반응속도는 빠르지만 열역학적으로 2 ~ 4%의 CO가 잔존하기 때문에 추가적으로 LTS 반응을 통해 고농도의 수소를 얻을 수 있다. 따라서 고농도의 수소를 생산하기 위해 상업용 플랜트에서 HTS와 LTS의 연속반응은 필수불가결하다. HTS 반응에서 사용되는 상업용 촉매는 주로 Fe 및 Cr로 이루어져 있으며 LTS 반응에서 사용되는 상업용 촉매는 Cu로 이루어져있다^{7,8)}.

본 연구에서는 철강 산업의 부생가스 중 BFG와 LDG의 수성가스 전환반응을 통한 고순도 수소 생성을 최대화하기 위한 조건을 선정하고자 하였다. 이를 위해 상용촉매에 대해 온도, H₂O/CO 비율, 공간속도 변화에 따른 CO 전환율을 평가하였으며 선정된 조건에 대해서는 장기내구성 평가를 통해 반응성 유지 여부를 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1 반응 실험

본 실험에서는 고정층 반응기(fixed-bed reactor)를

Table 1 Typical gas composition of BFG and LDG unit:(%)

	H ₂	N ₂	CO	CO ₂
BFG	4.0	50.0	25.0	21.0
LDG	1.0	25.0	61.0	13.0

사용하였으며 촉매는 1.18 ~ 2.36 mm의 알갱이 형태로 사용하였다. 반응 가스는 BFG 및 LDG와 같은 조성을 가지는 모사 합성가스를 사용하였고 각각의 조성은 Table 1에 나타내었다.

물은 고압·정량 펌프로 주입한 후 기화장치를 통해 기화시켜 사용하였다. 촉매 반응 온도 범위는 HTS의 경우 300 ~ 450°C, LTS의 경우 200 ~ 350°C로 변화시켰으며 열전대를 촉매층 위에 고정하여 실제 촉매 반응온도를 측정할 수 있도록 하였다. 기체공간속도(Gas Hourly Space Velocity (GHSV))는 500 ~ 3000h⁻¹, 수증기와 일산화탄소의 비율은 1.0 ~ 3.0으로 변화시켰으며 촉매층 압력은 10 bar로 유지하였다. 반응 후 생성된 가스는 냉각장치를 이용하여 수분을 제거하였고, 생성된 최종 가스인 H₂ 및 CO 가스는 가스크로마토그래피(Agilent 7890A)를 이용하여 정성 및 정량 분석하였다. CO 전환율은 다음의 식에 의해 계산되었다.

$$X_{CO} = \frac{C_{CO,in} - C_{CO,out}}{C_{CO,in}} \quad (2)$$

본 실험에서는 Client사의 HTS와 LTS 촉매를 각각 사용하였다. 촉매는 10% H₂/Ar 분위기에서 4°C/min으로 400°C, 250°C까지 1°C/min으로 승온된 후 1시간 동안 환원시켜 사용하였다.

2.2 촉매 특성화

상용촉매의 화학적 조성 확인을 위해 본 연구에서는 Shimadzu사의 ICP-1000IV를 사용하여 ICP (Inductively

Table 2 Chemical components of HTS and LTS catalysts unit:(atomic %)

Elements	HTS catalyst	Elements	LTS catalyst
Fe ₂ O ₃	88.16	CuO	37.27
Cr ₂ O ₃	8.79	ZnO	40.4
CuO	3.05	Al ₂ O ₃	17.85
		Fe	4.5

Coupled Plasma) 분석을 수행하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 특성화

Table 2는 ICP 분석을 통한 HTS 촉매 및 LTS 촉매의 화학적 성분을 나타낸 것이다. 먼저 HTS 촉매는 Fe₂O₃가 약 88%로 이루어져있는 것을 알 수 있고 소량의 Cr₂O₃, CuO가 존재함을 확인할 수 있었다. 한편 LTS 촉매는 CuO와 ZnO가 각각 37%와 40% 정도로 이루어져 있으며 Al₂O₃가 약 18%, 그리고 promoter 인 Fe가 약 4.5% 로 이루어져있음을 확인하였다.

3.2 공간속도 영향

HTS와 LTS 촉매에 대해 반응후의 가스 조성 분석을 통해 성능을 평가하였으며, LTS 촉매 반응의 경우 HTS 촉매 반응 후 조성의 합성가스를 모사하여 LTS 반응을 진행하였다.

먼저 BFG 를 반응가스로 하여 공간속도를 변수로 한 HTS와 LTS 촉매의 활성 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이때 수증기와 일산화탄소의 비율은 3.0으로 고정하였다.

공간속도가 500 h⁻¹에서 3000 h⁻¹로 증가함에 따라 최고 CO 전환율은 95.0%, 92.4% 로 감소하였다. 또한 반응온도가 증가함에 따라 촉매가 활성화되면서

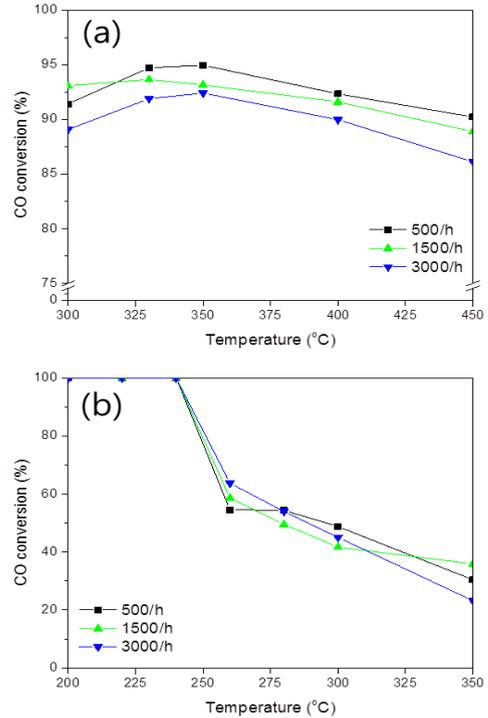


Fig. 1 Catalytic activity at H₂O/CO ratio 3.0 with various GHSVs from BFG (a) by HTS reaction and (b) by LTS reaction

약 350°C까지는 전환율이 증가하지만 그 이상의 온도에서는 전환율이 감소하는 경향을 보이는데 이것은 수성가스 전환반응이 발열반응이기 때문에 평형상수가 온도가 증가함에 따라 감소하여 열역학적 거동을 따르는 것으로 사료된다⁹⁾. Fig. 1(b)는 HTS 촉매에서 반응 후에 생성된 가스 조성으로부터(반응온도: 350°C, 공간속도: 1500 h⁻¹, H₂O/CO: 3.0) LTS 촉매 반응 후 최종적으로 생성되는 CO의 전환율을 나타낸 것이다. LTS 촉매를 거친 최종 가스는 250°C 이하에서 99.9% 전환율을 보였으나 온도가 증가함에 따라서 전환율이 급격하게 감소하였다.

다음은 CO 함량이 높은 LDG를 모사하여 HTS와 LTS 촉매반응에서 공간속도 변화(500 ~ 3000 h⁻¹)에 따른 활성 분석을 하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 수증기와 일산화탄소의 비율은 3.0으로 고정하였다.

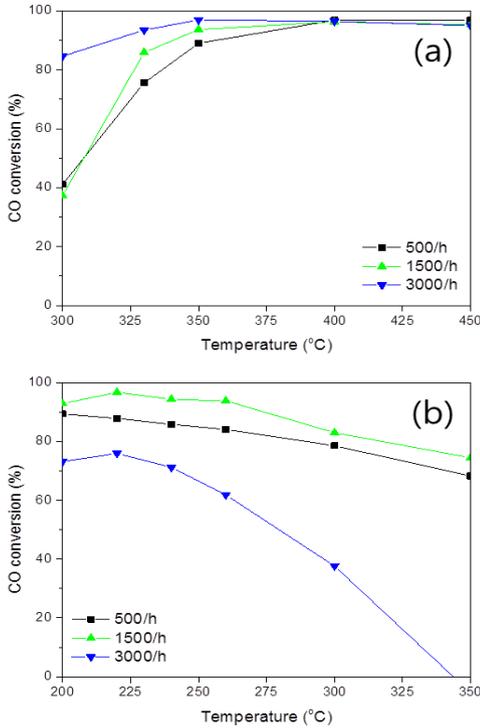


Fig. 2 Catalytic activity at H_2O/CO ratio 3.0 with various GHSVs from LDG (a) by HTS reaction and (b) by LTS reaction

HTS 촉매의 활성은 300 ~ 350°C 구간에서 증가하며 350 ~ 450°C 구간에서 일정한 활성을 보인다. 본 연구에서는 450°C 까지의 결과만 제시하였지만 문헌에 따르면 450°C 이상에서는 CO 전환율이 감소하여 열역학적 거동을 따를 것으로 예상된다⁹⁾. 저온 영역에서 공간속도에 따른 활성을 비교해보면 공간속도가 증가함에 따라 활성도 증가하는 경향을 보인다. LDG를 이용한 HTS 촉매반응은 공간속도가 가장 높은 3,000 h^{-1} 에서 우수한 성능을 보인다. Fig. 2(b)는 HTS 반응 후 생성된 가스의 조건을 모사하여 (반응온도: 350°C, H_2O/CO : 3.0) LTS 촉매 반응 후 공간속도에 따른 최종 가스의 조성을 나타낸 것이다. LTS 반응에서는 온도가 증가할수록 CO 전환율이 감소하는 경향을 보이며, 이는 열역학적 거동을 따르는 것이다. 공간속도 변화에 따라서는 500 h^{-1} 에서 1500

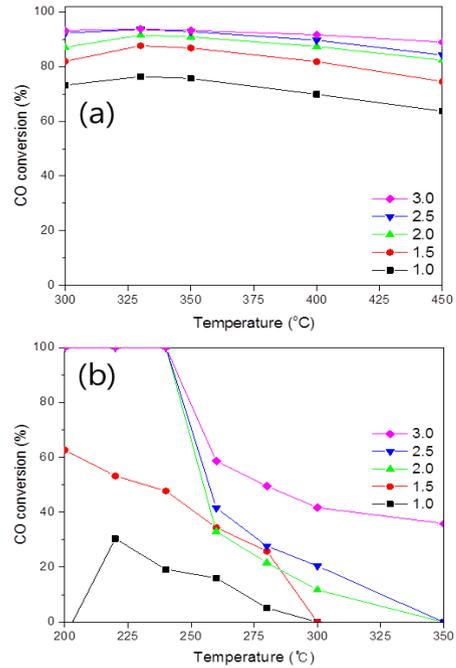


Fig. 3 Catalytic activity at 1500 h^{-1} with different H_2O/CO ratios from BFG (a) by HTS reaction, and (b) LTS reaction.

h^{-1} 으로 증가 하였을 때 5 ~ 7% CO 전환율이 증가하였다가 3,000 h^{-1} 으로 더 증가시키면 급격히 감소한다. 특히 340°C 에서는 전환율이 음의 영역으로 나타나는 것을 보아 역 반응이 유도되는 것으로 판단된다. 따라서 부생가스를 LDG 로 하였을 때 최적의 공간속도는 1500 h^{-1} 인 것으로 판명된다.

3.3 수증기와 CO 비율 영향

BFG 모사가스를 이용하여 HTS와 LTS 촉매반응에서 수증기와 일산화탄소의 비율 변화(1.0 ~ 3.0)에 따른 각각의 촉매 성능 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 수성가스 전환반응에서 수증기와 일산화탄소의 양론적 반응 비는 1.0 이지만 여러 연구에서 촉매의 안정적 반응 및 내구성을 위해 반응물인 수증기가 과량으로 주입한 결과들을 보고하였다¹⁰⁻¹¹⁾. 하지만 4.0이

상에서는 CO 전환율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보고된 바 있다¹²⁾. 따라서 본 실험에서는 수증기와 일산화탄소의 비율을 1.0에서 3.0까지 변화시키며 그에 따른 전환율을 평가하였다. 이 때 공간속도는 1500 h⁻¹로 고정하였다.

HTS 촉매반응에서는 모든 수증기와 일산화탄소 비율 범위에서(1.0 ~ 3.0) 촉매의 활성을 325°C를 기준으로 나누어 볼 수 있는데 325°C 이하에서는 촉매가 온도에 의해 활성화되어 전환율이 증가하지만 325°C 이상에서는 열역학적 거동이 우세하여 온도가 증가함에 따라 전환율이 감소하는 경향을 보였다. 또한, 수증기와 일산화탄소의 비율이 증가할수록 CO 전환율이 증가하여 2.5 ~ 3.0에서 우수한 활성을 보였다. 공간속도 변화에 따른 활성 결과에서(Fig. 1(a)) 350°C에서 가장 높은 활성을 보였기 때문에 수증기와 일산화탄소 비율 변화에 따른 CO 전환율도 같은 온도에서 비교해 보면 3.0의 비율에서 93.2%로 가장 높은 활성을 보였다. 위 조건에서 반응하여 생성된 가스(부생가스: BFG, 촉매: HTS, 반응온도: 350°C, 공간속도: 1500 h⁻¹, H₂O/CO: 3.0)를 LTS 촉매의 반응가스로 주입하여 수증기와 일산화탄소 비율에 따른 최종 가스 조성을 분석하여 Fig. 3(b)에 나타내었다. 수증기와 일산화탄소의 비율이 1.0, 1.5에서는 최고 전환율이 각각 35.4%, 62.7%로 나타났으며, 2.0 이상에서는 250°C 이하에서 99.9% 전환율을 보였다. 따라서 위 조건에서는 가장 낮은 열 에너지를 필요로 하는 200°C가 최적의 조건으로 판단된다. 더 낮은 온도에서 LTS 평가 결과도 여러 문헌에서 제시하였지만 공정의 안정적인 운전을 위해선 200°C 정도의 조건이 적당한 것으로 판단된다.

다음은 LDG 모사가스를 이용하여 HTS와 LTS 촉매반응에서 수증기와 일산화탄소 비율 변화(1.0 ~ 3.0)에 따른 활성 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 때 공간속도는 1500 h⁻¹로 고정하였다.

먼저 HTS 촉매는 Fig. 3(a)에서와 같이 350°C 까

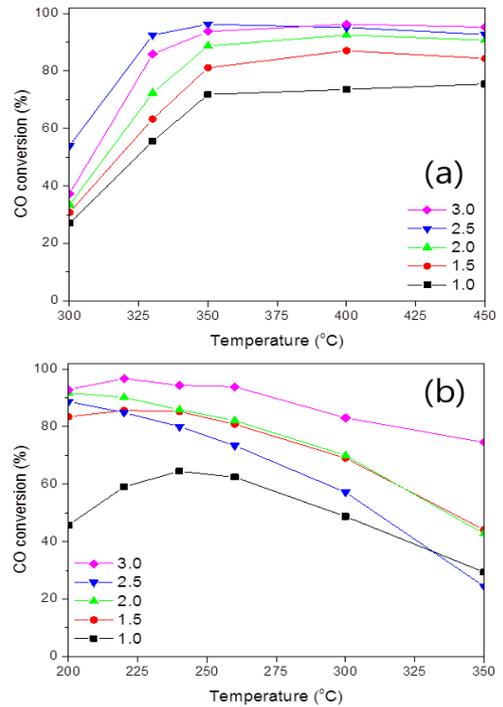


Fig. 4 Catalytic activity at 1500 h⁻¹ with different H₂O/CO ratios from LDG (a) by HTS reaction, and (b) LTS reaction

지는 온도가 증가함에 따라 촉매가 활성화되어 CO 전환율이 증가하는 것으로 판단된다. 350°C에서 수증기와 일산화탄소의 비율이 1.0 ~ 2.5 구간에서의 CO 전환율은 71.8 ~ 96.2%로 수증기와 일산화탄소의 비율이 증가함에 따라 전환율도 증가하는 경향을 보이지만 그 비율이 3.0에서는 CO 전환율이 93.7%로 감소하였는데 과량의 스팀이 수증기로 전환하기 충분한 온도가 되지않아 활성에 영향을 준 것으로 판단된다. HTS 촉매반응을 거친 가스조성에서(반응 온도: 350°C, H₂O/CO: 2.5) LTS 촉매를 거쳐 수증기와 일산화탄소 비율 변화에 따른 최종 가스의 조성을 분석하여 Fig. 3(b)에 나타내었다. 모든 수증기와 일산화탄소의 범위에서 그 비율이 증가하면 전환율도 증가하는 경향을 보이며 전환율은 온도가 증가함에 따라 감소하며 열역학적 거동을 따르는 것으로 보인다. 종합적으로 운전을 위한 적정 온도는 200 ~ 250°C로 판단된다.

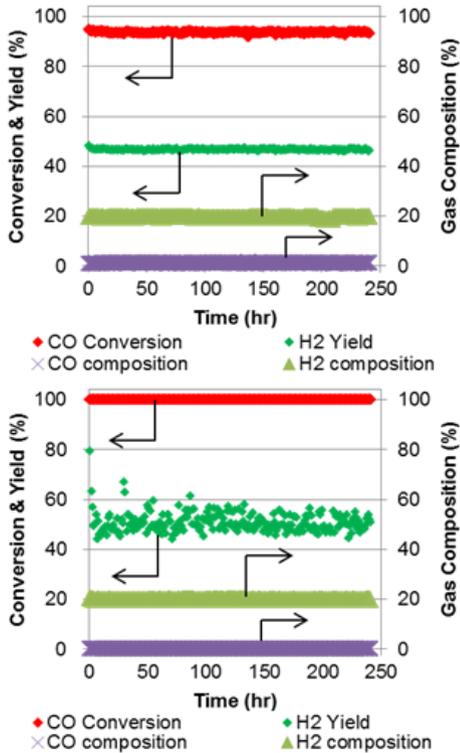


Fig. 5 Longevity test from BFG with 3.0 H₂O/CO at 1500 h⁻¹ of GHSV by (a) HTS reaction and (b) LTS reaction

3.4 장기 내구성 평가

BFG 및 LDG를 사용하여 HTS 및 LTS 반응을 시켰을 때 최종 가스의 조성은 각각 99.9%, 97%로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 최종적으로 높은 활성을 보이는 BFG를 부생가스로 하여 최적의 조건(HTS: 350°C, LTS: 200°C, H₂O/CO: 3.0, GHSV: 1500 h⁻¹) 하에서 HTS 및 LTS 연속반응의 장기내구성 평가를 진행하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 HTS 및 LTS 촉매는 각각 250시간 동안 농도 변화가 없이 반응성을 유지하는 것으로 나타났다. HTS 촉매상에서는 CO 전환율이 약 97%로 장시간 유지되었고, 후단조건의 LTS 촉매상에서 평가시 99.9%의 전환율을 얻었다. 평균 H₂ 농도는 49.7%로 이론값에 근접한 농도 결과를 얻었으며 향후 분

리/정제 공정을 거친다면 고순도의 수소를 얻을 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 철강산업의 부생가스인 BFG와 LDG로부터 수소를 생산해내기 위해 WGS 반응을 진행하였으며 상용촉매를 이용하여 각 대상가스에 대해 공간속도, H₂O/CO 비율, 온도, 공간속도 변화에 따른 CO 전환율의 변화를 확인하여 최적의 촉매 공정 운전조건을 제시하였다.

- 1) BFG를 사용 하였을 경우 공간속도 1500 h⁻¹, H₂O/CO 비율 3.0, HTS 반응온도 350°C, LTS 반응온도 200°C에서 99.9% CO 전환율을 보였다.
- 2) LDG를 사용 하였을 경우 HTS 350°C, LTS 220°C, 공간속도 1500h⁻¹, H₂O/CO 비율 3.0에서 97% CO 전환율을 보였다.
- 3) BFG를 사용하여 최적 반응조건에서 장기 내구성 평가를 한 결과 250시간 동안 성능을 유지하는 것을 확인하였다.

후 기

이 논문은 2014년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 국가과학기술연구회 융합연구단 사업(No. CRC-14-1-KRICT)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

1. S. H. Kang, S. J. Choi and J. W. Kim, "Analysis of the World Energy Status and Hydrogen Energy Technology R&D of Foreign Countries", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 18, No. 2, 2007, p. 216-223.
2. N. I. Heyer and J. Woodward, "Efficient Hydrogen Production Using Enzymes of the Pentose Phosphate

- Cycle”, Proceeding of the 2001 DOE Hydrogen Program Review, 2001.
3. C. Wang, M. Larsson, C. Ryman, C. E. Grip, J. O. Wilstrom, A. Johnsson and J. Engdahl, “A Model on CO₂ Emission Resuction in Integrated Steelmaking by Optimization Methods”, International Journal of Energy Research, Vol. 32, 2004, pp. 1092-1106.
 4. P. Diemer, H. J. Killich, K. Knop, H. B. Lungen, M. Reinko and P. Schmole, “Potentials for Utilization of Coke Onen Gas in Integrated Iron and Steel Works”, in 2nd International Meeting in Ironmaking and 1st International Symposium on Iron Ore and Parallel Event- 5th Japan-Brazil Symposium on Duest Processing Energy Environment on Metallurgical Industries, 2004, 443-446.
 5. J. M. Bermudez, A. Arenillas, R. Luque and J. A. Menendez, S. S. Han and S. S. Doo, “An Overview of novel technologies to valorise coke oven gas surplus”, Fuel Processing Technology, 110, 2013, pp. 150-159.
 6. M. Modesto and S. A. Nebra, “Exergoeconomic Analysis of the Power Generation System Using Blast Furnace and Coke Oven Gas in a Brazilian Steel Mill”, Applied Thermal Engineering 29, 2009, pp. 2127-2136.
 7. L. Lloyd, D. E. Ridler and M. V. Twigg, “The Water-Gas Shift Reaction”, in “Catalyst Handbook”, M. V. Twigg (Eds), 2nd edition, Manson Pblishing Ltd., Frome, Chapter 6, 1996, pp. 283.
 8. F. Huber, J. Walmsley, H. Venvik and A. Holmen, “The Effect of Platinum in Cu-Ze-Zr and Cu-Zn-Al Mixed Oxide Catalysts for Water-Gas Shift”, Applied Catalysis A: General, Vol. 349, 1-2, 2008, pp. 46-54.
 9. Sud-Chemie, “Physical and Thermodynamic Properties of Elements and Compounds”, Technical Bulletin, Sud-Chemie Inc.
 10. A. Effendi, K. Hellgardt, Z. G. Zhang and T. Yoshida, “Optimising H₂ Production from Model Biogas via Combined Steam Reforming and CO Shift Reactions”, Fuel, 84, 2005, 869-874.
 11. R. Zhang, K. Cummer, A. Suby and R. C. Brown, “Biomass-derived Hydrogen from an Air-Blown Gasifier”, Fuel Processing Technology, Vol. 86, 2005, pp. 861-874.
 12. M. P. Aznar, M. A. Caballero, J. Corella, G. Molina and J. M. Toledo, “Hydrogen Production by Biomass Gasification with Steam-O₂ Mixtures Followed by a Catalytic Steam Reformer and a CO-shift System”, Energy Fuel, Vol. 20, 2006, pp. 1305-1309.