

SMART 시스템의 공정설계 및 조업조건 선정

류호정[†]

*한국에너지기술연구원 청정시스템연구센터

Process Design and Selection of Operating Conditions for SMART System

HO-JUNG RYU[†]

**Clean Energy System Research Center, Korea Institute of Energy Research
71-2 Jangdong, Yuseonggu, Daejeon, 305-343, Korea*

ABSTRACT

To check feasibility of SMART(Steam Methane Advanced Reforming Technology) system, conceptual design and sensitivity analysis of operating variables have been performed based on the design program of two-interconnected fluidized beds. Among three configurations of two-interconnected fluidized beds systems, the bubbling-bubbling system was selected as the best configuration. Process design results indicate that the SMART system is compact and feasible. Based on the selected operating conditions, the effects of variables such as process capacity, pressure, and weight percent of CO₂ absorbable component have been investigated as well.

KEY WORDS : hydrogen(수소), SMR(메탄수증기개질), carbon dioxide(이산화탄소), CO₂ absorbent(이산화탄소 흡수제), limestone(석회석)

Nomenclature

ΔH_{298}° : Heat of reaction at 298K, kJ/mol
r : required reaction rate [%/min]
G_s : Solid circulation rate [kg/m²s]

Subscripts

ref : reformer
reg : regenerator

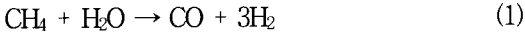
1. 서 론

21세기의 새로운 에너지원으로 부각되고 있는 수소에너지의 주요 생산 방법으로는 탄화수소를 이용한 생산기술, 물 분해 수소제조기술, 생물학적 수소생산기술 등으로 나눌 수 있다¹⁾.

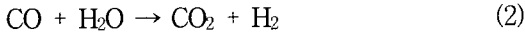
이와 같은 기술들 중에서 천연가스/메탄의 수증기 개질에 의한 수소제조 방법은 초기투자비가 저렴하고 기술적인 성숙도가 높아 가장 널리 사용되고 있는 공정이다. 메탄 수증기개질에 의한 수소생

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

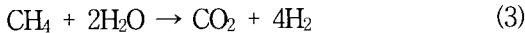
산공정(SMR, Steam Methane Reforming)은 Fig. 1과 같이 개질반응기(reformer), 고온수성반응기(high temperature shift reactor, HTS), 저온수성반응기(low temperature shift reactor, LTS) 및 이산화탄소 분리-회수공정의 4단계로 구성되며 전체 반응식들은 식 (1)부터 식 (3)과 같다.



$$(\Delta H_{298}^0 = 206.2 \text{ kJ/mol})$$



$$(\Delta H_{298}^0 = -41.2 \text{ kJ/mol})$$



$$(\Delta H_{298}^0 = 165 \text{ kJ/mol})$$

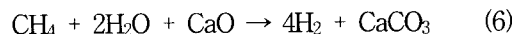
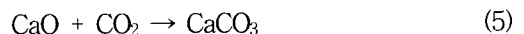
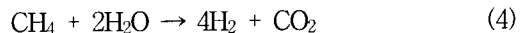
일반적으로 개질반응(reforming, 식 (1))은 Ni계 촉매를 이용하며, 800~900°C, 15~30기압 조건에서 조업한다. 이러한 고온-고압의 반응조건에 의해 촉매의 소결(sintering)이 발생하며 메탄의 분해에 의한 탄소침적도 발생하여 촉매의 성능을 저하시킨다²⁾. 또한 개질반응기에서 생성되는 기체의 조성은 H₂ 70~75%, CO 5~10%, CO₂ 10~15% 정도로 수소수율이 낮기 때문에 추가적인 수성반응(HTS, LTS)이 필요하다. 수성반응(식 (2))은 고온수성반응과 저온수성반응의 두 단계로 일어나며 반응온도는 각각 350~400°C, 180~250°C, 촉매는 Fe/Cr-based, Cu-based를 사용하며 고온수성반응에 의해 CO 농도를 2% 이하로 낮추고, 저온수성반응에 의해 0.1% 이하로 낮추게 된다. 개질반응과 수성반응을 모두 고려한 총괄 반응식은 식 (3)과 같다. 수성반응을 거친 후에는 CO₂ 분리-회수공정이 필요하며 흡착분리(PSA 등), 심냉분리, 막분리, 흡수분리(습식, 건식)등의 방법을 사용할 수 있다. 이와 같이 SMR 공정은 전체 공정이 복잡하고, 각 세부공정에 대해 서로 다른 촉매 또는 흡수제가 필요하며, 고온 고압의 개질반응에 의한 촉매의 피독현상으로 촉매 보충량이 증가하며, CO₂ 분리-회수에 의해 수소생산단가가 상승하는 단점을 가지고 있다. 일반적으로 SMR에 의한 전체 수소

생산 비용 중 CO₂ 분리비용이 22%를 차지하는 것으로 보고되고 있다³⁾.

이와 같은 단점을 극복하기 위한 새로운 수소생산 시스템으로 석회석, 돌로마이트 및 기타 CO₂ 흡수제를 이용한 신개념의 메탄 수증기개질 기술(SMART, Steam Methane Advanced Reforming Technology)에 대한 관심이 증대되고 있다²⁾.

Fig. 2에는 SMART 시스템의 개념도를 나타내었다. SMART 시스템은 개질반응기(reformer)와 재생반응기(regenerator)의 2단계 공정으로 구성되어 있으며 개질반응기에서는 천연가스의 주성분인 메탄(CH₄)이 식 (4)에 의해 수소와 이산화탄소로 전환되며, 발생된 이산화탄소는 개질반응기 내부에 촉매와 함께 존재하는 석회석, 돌로마이트 등의 흡수제에 의해 식 (5)와 같이 CaCO₃(또는 MgCO₃) 형태로 고체에 흡수된다. 이와 같은 반응에 의해 기체상태의 CO₂ 분압이 낮아지므로 식 (4)의 반응은 정반응(수소생산)이 더욱 우세해지며 수소수율을 95% 이상으로 향상시킬 수 있다. 개질반응기에서 일어나는 반응의 총괄반응식은 식 (6)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 (7)과 같이 CaCO₃를 열에 의해 소성하여 CaO로 다시 전환하여 개질반응기로 재순환시켜 반복적으로 사용하게 된다. 재생반응기에서 배출되는 기체는 소성반응의 열원으로 사용되는 수증기와 CO₂ 뿐이므로 수증기를 응축하여 제거하면 별도의 분리설비 없이 고농도의 CO₂를 분리할 수 있다. 식 (6)과 식 (7)을 함께 고려하면 SMART 시스템의 총괄반응은 식 (8)과 같으며 식 (3)에 표시된 SMR 공정의 총괄반응식과 같아지게 된다.



SMART 시스템의 공정설계 및 조업조건 선정

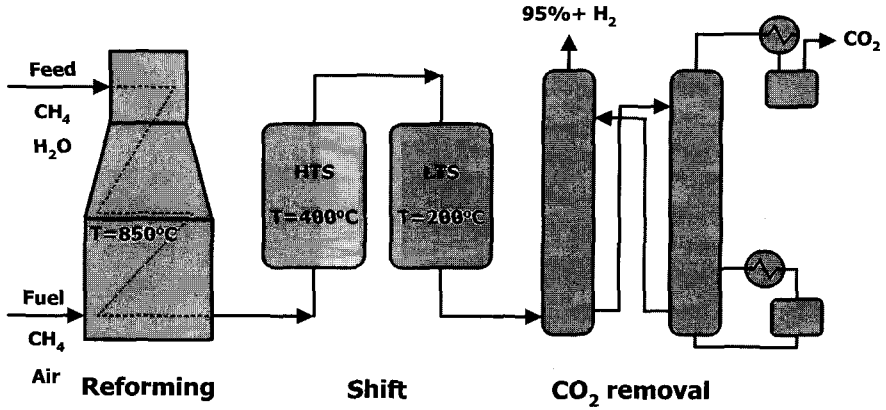
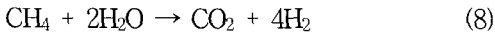
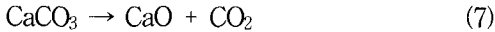


Fig. 1 Simplified schematic of steam methane reforming(SMR) process



90% 이상의 높은 수소수율을 나타내었다. 결과적으로 열역학적 평형계산에 의하면 SMART 시스템은 기존의 SMR 시스템에 비해 낮은 온도에서

결과적으로 SMART 시스템을 이용하면 개질반응기에서는 별도의 정제설비 없이 고농도의 수소를 얻을 수 있으며, 재생반응기에서는 별도의 CO₂ 분리설비 없이 고농도의 CO₂를 얻을 수 있다. 또한 SMART 시스템의 경우 필요한 촉매는 개질촉매뿐이며 CO₂ 흡수제로는 저가의 석회석 또는 돌로마이트 등을 이용할 수 있어 경제적이다. 더구나 SMART 시스템을 이용하면 고온수성반응, 저온수성반응 공정과 CO₂ 분리공정이 필요 없으므로 시스템이 콤팩트해지고 소요 부지면적도 감소하게 된다.

Fig. 3에는 기존의 SMR 시스템과 SMART 시스템에 대해 1기압 조건에서 steam/carbon비 2와 4인 조건에 대해 온도변화에 따라 열역학적 평형계산에 의해 예측된 수소수율의 변화를 비교하여 나타내었다. 열역학적 평형계산은 Outokumpu Research Oy의 HSC Chemistry thermodynamic software package를 이용하였다. 그림에 나타난 바와 같이 기존의 SMR 시스템의 경우 온도가 증가함에 따라 수소수율이 증가하여 800°C 이상에서 75~80% 정도의 수소수율을 나타내는 반면 SMART 시스템의 경우 600~650°C 정도에서

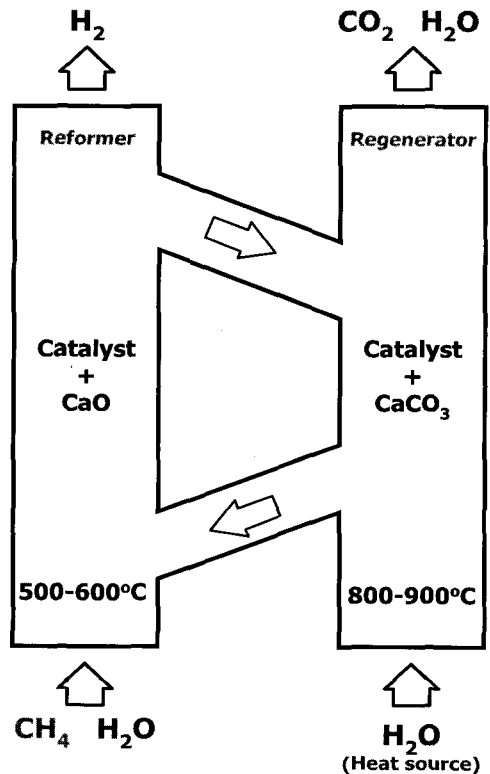


Fig. 2 Simplified schematic of SMART system

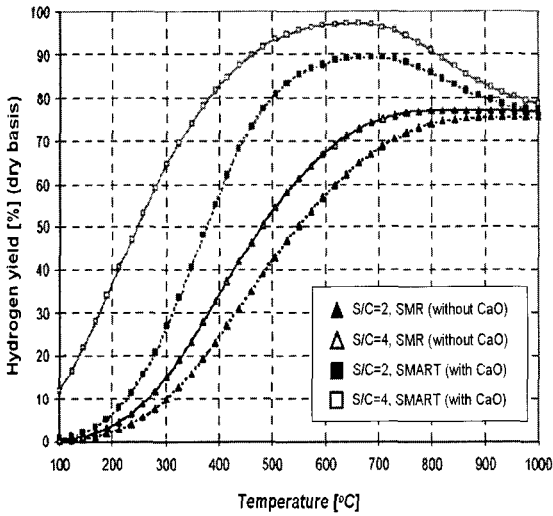


Fig. 3 Comparison of hydrogen yield between SMR and SMART system

조업이 가능하여 촉매의 소결현상과 탄소침적을 피할 수 있어 촉매의 피독현상을 감소시킬 수 있으며 이에 따른 촉매 보충비용을 저감할 수 있다. 또한 낮은 온도에서도 수소수율을 증대시킬 수 있으며, 고온수성 및 저온수성 공정이 필요 없고, CO₂를 별도의 분리설비 없이 공정 내에서 원천적으로 분리할 수 있으므로 CO₂ 분리-회수에 의한

수소생산단가 증가가 없는 시스템이다.

SMART 시스템의 경우 연속운전을 위해서는 개질반응기와 재생반응기 사이의 고체순환이 필수적이며 개질반응과 재생반응의 열 및 물질전달 개선을 위해 유동층 공정을 적용시키려는 시도가 이루어지고 있다²⁾. 하지만 개질반응기와 재생반응기가 연결된 2탑 유동층 공정에 대한 경험부족과 적절한 유동화 상태 선정의 어려움으로 인해 연속공정에 대한 연구는 고체층 반응기 수준에 머물러 있는 실정이다⁴⁾. 한편 Ryu와 Jin¹⁵⁾은 2탑 연결 유동층 공정의 선정방법과 설계방법에 대한 기준안을 제시한 바 있으며 물질수지와 에너지수지를 기반으로 2탑 유동층 공정의 성능을 예측할 수 있는 프로그램을 개발한 바 있다. 이들이 개발한 프로그램은 주어진 반응에 대해 유동층 조건에서 조업할 경우 필요한 반응속도, 고체순환속도, 장치규격 및 전체 공정의 열 및 물질수지를 계산할 수 있다.

본 연구에서는 Ryu와 Jin⁵⁾의 프로그램을 SMART 시스템에 맞도록 반응식, 기체 및 고체의 물성치, 열역학 자료들을 수정 및 보완하였으며 이를 바탕으로 개질반응기와 재생반응기가 유동층으로 구성된 2탑 유동층 공정에 대한 개념설계를 통해 공정구성 및 기본적인 운전조건을 선정하고, 변

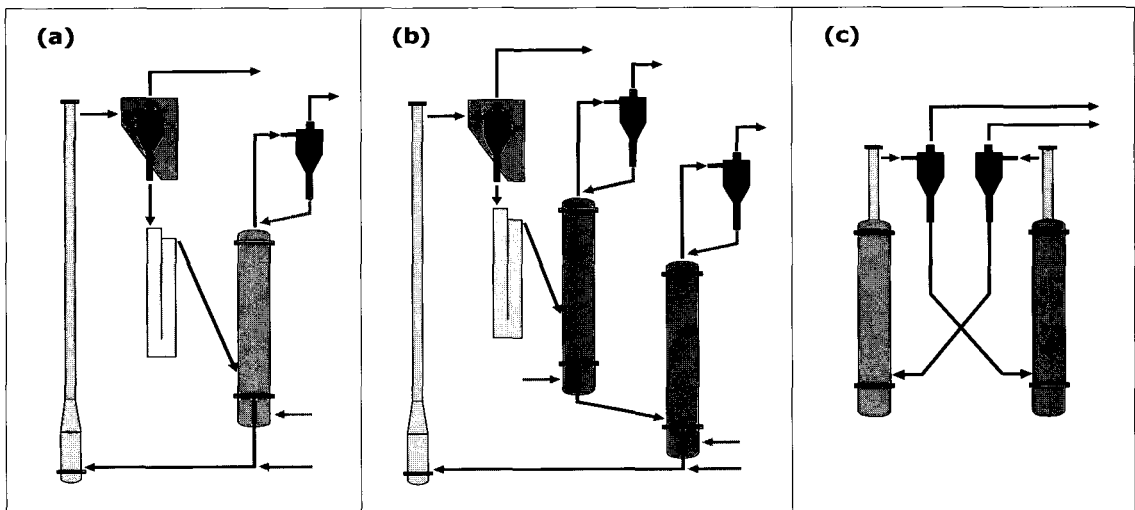


Fig. 4 Possible configurations of two-interconnected fluidized bed system for SMART system, (a) transport-bubbling fluidized beds, (b) bubbling-bubbling-transport fluidized beds, (c) bubbling-bubbling fluidized beds

수의 변화에 따른 조업조건의 변화를 해석하였다. 자세한 계산방법 및 원리는 Ryu와 Jin⁵⁾의 보고에 나타나 있다.

2. 공정구성 선정

SMART 시스템의 구성을 위해서는 두 반응기 사이의 고체순환 또는 기체교환을 위한 공정이 필요하다. 각 반응기와 고체순환 시스템은 기체-고체의 원활한 접촉과 열전달이 우수한 유동층 반응기가 적용될 수 있다⁶⁾.

Fig. 4에는 SMART 시스템에 적용 가능한 유동층 반응기의 구성방법들을 나타내고 있다. 적용 가능한 유동층 반응기의 구성으로, (a)는 고속유동층을 반응과 고체이송에 동시에 사용하는 경우로, 개질반응과 재생반응 중에서 반응속도가 낮은 반응을 기포유동층에서 조업하고 고속유동층을 반응과 함께 고체순환에 이용하는 형태이다. (b)는 개질반응과 재생반응이 각각의 기포유동층에서 일어나며 고체이송을 위해 고속유동층을 추가로 사용하는 경우이다. 이와 같은 구성은 주로 두 반응(개질반응, 재생반응)의 반응속도가 낮거나, 충분한 체류시간 유지가 필요한 경우 또는 기체유량의 비(ratio)에 제한이 있는 경우에 사용된다. 한편 (c)는 두 개의 기포유동층으로 구성되어 고체순환을 위한 고속유동층이 필요하지 않고, 반응속도가 낮아서 기체체류시간을 충분히 확보하고자 할 경우 및 입자의 내마모도가 낮은 경우에 주로 사용할 수 있다. Fig. 4에 나타난 세 가지 공정구성 중에서 SMART 시스템에 적합한 공정구성을 선정하기 위해 Ryu와 Jin⁵⁾의 2탑 유동층 설계 프로그램을 이용하여, 개질반응기와 재생반응기의 유속변화에 따라 공정의 안정적인 운전을 위해 필요한 CO₂ 흡수반응 및 재생반응 속도를 결정하였으며, 이 값을 실제 석회석에 의한 CO₂ 흡수-재생반응 실험결과와 비교하여 적합한 공정구성을 선정하였다.

SMART 시스템의 개념설계를 위한 기준조건으로 시스템 용량은 수소생산량 기준 1 Nm³/hr (LNG 유량 0.222 Nm³/hr), 조업조건으로는 개질

반응기 온도 600°C, 재생반응기 온도 800°C, 조업 압력 1 atm으로 고려하였으며 개질반응기와 재생반응기의 고체(촉매+CO₂ 흡수제) 높이 0.6 m로 고려하였다. 개질반응기와 재생반응기 사이를 순환하는 CO₂ 흡수제로는 국내산 석회석(단양)을 고려하였으며 개질촉매로는 Ni계 촉매를 고려하였고 촉매와 석회석의 무게비는 2로 고려하였다.

Table 1에는 본 연구에서 고려된 단양산 석회석의 조성을 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 1 g의 단양산 석회석은 0.43 g의 CO₂를 흡수할 수 있다.

개질반응기에 주입되는 수소제조 원료기체인 천연가스의 조성은 Table 2에 나타내었다. 주어진 조성을 기준으로 1 mol의 천연가스가 완전반응하기 위해서는 2.34 mol의 수증기가 필요하며 1.17 mol의 CO₂를 발생시킨다.

Fig. 5에는 주어진 조건에서 개질반응기와 재생반응기의 유속변화에 따라 안정적인 공정운전을

Table 1 Properties of Danyang limestone

Limestone composition	Value
MgO(%)	1.03
CaO(%)	52.94
Na ₂ O(%)	0.01
SiO ₂ (%)	1.55
Al ₂ O ₃ (%)	0.9
Fe ₂ O ₃ (%)	0.29
K ₂ O(%)	0.32
TiO ₂ (%)	0.05
P ₂ O ₅ (%)	0.01
MnO(%)	0.03
Cr ₂ O ₃ (%)	0.001
Ba(ppm)	0.17
Ni(ppm)	12
Sr(ppm)	185
Zr(ppm)	7
Y(ppm)	5
Nb(ppm)	5
Sc(ppm)	1
Bulk density	1317
Weight loss by calcination [-]	0.4267
Particle size	106~212 μm

Table 2 Composition of LNG

Components	Content [Vol.%]
CH ₄	88.4857
C ₂ H ₆	6.8617
C ₃ H ₈	2.9631
i-C ₄ H ₁₀	0.6991
n-C ₄ H ₁₀	0.7222
i-C ₅ H ₁₂	0.0337
n-C ₅ H ₁₂	0.0089
N ₂	0.2256

위해 필요한 CO₂ 흡수/재생반응속도 및 두 반응기 사이의 고체순환속도를 비교하여 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 유속이 증가함에 따라 반응기내에서 기체 체류시간이 짧아지므로 안정적인 운전을 위해 필요한 반응속도가 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 석회석의 CO₂ 흡수/재생반응에 대한 열중량분석기에서의 기존 실험결과⁷⁾를 살펴보면 대부분의 석회석들이 전환율 70%까지 도달하는데 200초 이상이 소요되어 21 %/min 이하의 반응속도를 나타내었다. 이 결과와 Fig. 5 (a)를 함께 고려하면 안정적 운전을 위해서는 유속 1.7 m/s 이하인 조건에서 운전해야 하며 재생반응이 흡수반응에 비해 반응속도가 낮은 것을 함께 고려하면 고속유동층은 안정적인 조업조건이 아닌 것으로 나타났다. 한편, Fig. 5 (b)의 고체순환속도를 살펴보면 일반적인 순환유동층의 운전범위($G_s < 100 \text{ kg/m}^2\text{s}$)에 속하는 것으로 나타나 조업에 무리가 없는 것으로 사료되었으며, 개질반응기와 재생반응기를 모두 기포유동층으로 고려하면 고체순환속도가 높지 않으므로 별도의 고속유동층이 필요하지 않다. 결과적으로 SMART 시스템에는 Fig. 4 (c)에 나타난 기포유동층-기포유동층의 경우가 최적의 공정구성으로 선정되었다.

3. 개념설계

Table 3에는 수소생산량 1 Nm³/hr급 SMART 시스템을 설계하기 위한 입력자료를 요약하여 나

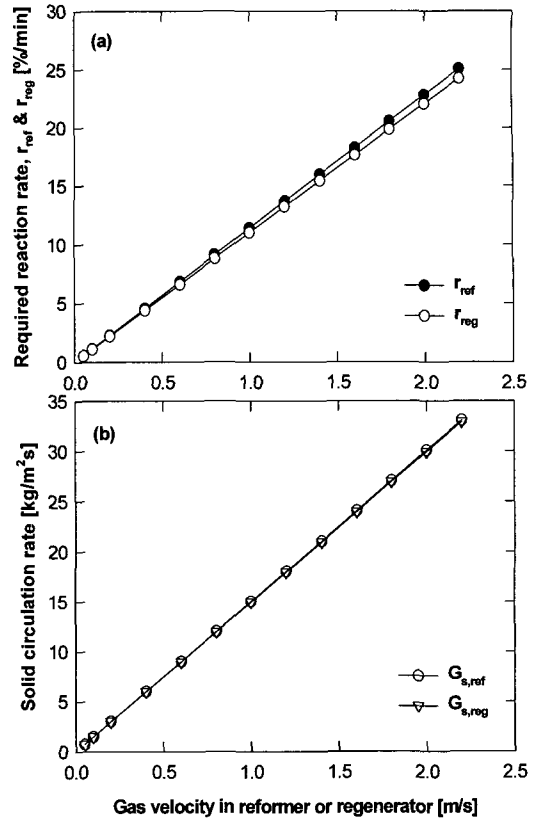


Fig. 5 Effect of gas velocity in reformer or regenerator on (a) required reaction rate and (b) solid circulation rate

타내고 있다. 다른 조건들은 앞서 공정구성 선정을 위해 고려한 조건들과 같으며 개질반응기와 재생반응기에서의 기체유속은 기포유동층 조건인 0.05 m/s를 고려하였고 두 반응기 사이의 흡수제 전환율 차이는 0.1로 고려하였다. 개질반응기에서 LNG의 수소전환율, 석회석에 의한 CO₂ 흡수율 및 재생반응기에서의 재생율은 계산의 편의를 위해 100%로 가정하였다.

Table 4에는 Table 3의 입력자료를 이용하여 계산된 설계자료들을 요약하여 나타내었다. 1 Nm³/hr의 수소를 생산하는 과정에서 석회석에 흡수되는 CO₂는 0.260 Nm³/hr이며, 개질반응기에서는 수소 99.95%(건조기체 기준, 나머지는 LNG에 포함된 N₂), 재생반응기에서는 CO₂ 100%를 얻을 수 있다. 1 Nm³/hr의 수소생산을 위한 SMART 시스템의

SMART 시스템의 공정설계 및 조업조건 선정

Table 3 Input data and parameters for 1 Nm³/hr SMART system design

Item	Symbol	Unit	Value
Capacity			
Hydrogen generation rate	F _{H2}	Nm ³ /hr	1.0
Fuel (LNG) properties			
LNG flow rate	F _{LNG}	Nm ³ /hr	0.222
Operating conditions			
Reaction temperature (reformer)	T _{ref}	°C	600
Reaction temperature (regenerator)	T _{reg}	°C	800
Operating pressure	P	atm	1
Steam to carbon ratio	R _{stc}	-	2.340
Gas input velocity to reformer	U _{ref}	m/s	0.05
Gas input velocity to regenerator	U _{reg}	m/s	0.05
Solid height in a reformer	H _{ref}	m	0.6
Solid height in a regenerator	H _{reg}	m	0.6
Solid conversion difference between two reactors	ΔX	-	0.1
Efficiency			
Conversion of hydrocarbon to H ₂	E _{ref}	%	100
CO ₂ capture efficiency	E _{CO2}	%	100
Regeneration efficiency	E _{reg}	%	100
Particle properties			
Apparent density of CO ₂ absorbent	ρ _{sof}	kg/m ³	2634
Catalyst/absorbent weight ratio	W _{ratio}	-	2

장치규격은 개질반응기, 재생반응기 모두 직경 0.13 m로 비교적 컴팩트한 시스템의 구성이 가능한 것으로 나타났다. 개질반응기와 재생반응기에 필요한 고체량은 각각 10.39 kg, 10.29 kg으로 이중 1/3이 석회석이며 나머지는 Ni계 촉매가 사용된다. 반응기 내부의 고체에 의한 층 압력강하는 790 mmH₂O로 계산되었다. 주어진 조건에서 SMART 시스템의 원활한 운전을 위해 필요한 반응속도는 개질반응과 재생반응 각각 0.57 %/min, 0.55 %/min으로 계산되어 비교적 낮은 반응속도에서도 안정적인 조업이 가능한 것으로 나타났다. 또한 고체순환속도는 개질반응기에서 재생반응기

Table 4 Calculated values by design program

Item	Symbol	Unit	Value
Captured CO ₂ (reformer)	F _{CO2}	Nm ³ /hr	0.260
Hydrogen generation rate (reformer)	F _{H2}	Nm ³ /hr	1.000
Volume fraction of H ₂ (reformer)	X _{H2O}	-	99.95
Volume fraction of CO ₂ (regenerator)	X _{CO2,dry}	-	100
Column diameter (reformer)	D _{ref}	m	0.13
Column diameter (regenerator)	D _{reg}	m	0.13
Bed mass (reformer)	m _{ref}	kg	10.39
Bed mass (regenerator)	m _{reg}	kg	10.29
Bed pressure drop (reformer)	ΔP _{ref}	mmH ₂ O	790
Bed pressure drop (regenerator)	ΔP _{ref}	mmH ₂ O	790
Required reaction rate (reformer)	r _{ref}	%/min	0.57
Required reaction rate (regenerator)	r _{reg}	%/min	0.55
Solid circulation rate (ref.→reg.)	G _{s,ref}	kg/m ² s	0.752
Solid circulation rate (reg.→ref.)	G _{s,reg}	kg/m ² s	0.748
Volume ratio(reformer, output/input)	V _{r,ref}	-	1.35
Volume ratio(regenerator, output/input)	V _{r,reg}	-	1.44

로 0.752 kg/m²s, 재생반응기에서 개질반응기로 0.748 kg/m²s로 나타나 매우 낮은 고체순환속도를 유지해도 안정적인 조업이 가능한 것으로 예측되었다.

개질반응기와 재생반응기에서 반응에 따른 기체부피의 변화를 살펴보면 개질반응의 경우 식 (6)에 나타난 바와 같이 3몰의 기체가 주입되어 4몰의 기체가 생성되며 LNG 중의 N₂는 반응하지 않고 그대로 배출되므로 35%의 기체부피 증가가 예상되었으며 재생반응기의 경우 재생반응에 의해 발생하는 CO₂와 소성을 위한 열원으로 공급되는 스팀에 의해 44%의 기체부피 증가가 예상되었다. 한편, 이러한 기체부피 변화는 유동층 반응기의 하부와 상부의 유동화 흐름영역을 달라지게 할 수 있으므로 주의가 필요하며, 본 연구에서는 이와 같은 현상을 고려하여 두 반응기의 유입유속을 최대 유동화속도의 2.5배 정도인 0.05 m/s로 최소화하

여 고려하였다. 또한 반응기 상부에서 기체의 부피 변화로 인한 유동화 흐름영역의 변화를 막기 위해서는 각 반응기의 상부직경을 하부직경에 비해 크게 설계하는 방법도 사용할 수 있다.

개념설계에 의해 예측된 값들을 종합적으로 고려하면 층내고체량, 고체순환량, 반응기 크기, 원활한 조업을 위해 필요한 흡수반응속도 및 재생반응속도 등이 장치제작 및 실제조업에 적당한 범위의 값을 나타내었다. 또한 개념설계에 의해 결정된 조업조건들은 유사한 2탑 연결 유동층 공정인 석탄가스화복합발전용 고온건식 탈황공정^{8,9)}, 건식 CO₂ 흡수공정¹⁰⁾, 매체순환식 가스연소공정⁵⁾ 등의 고속유동층-기포유동층 구성과는 달리 기포유동층-기포유동층 조건에 적합한 것으로 나타나 보다 쉬운 조업이 가능할 것으로 사료되었다.

4. 변수의 영향 해석

Fig. 6 에는 수소생산량 변화에 따라 개념설계 프로그램에 의해 계산된 LNG, 스팀, 석회석에 흡수되는 CO₂의 유량, 개질반응기와 재생반응기의 직경 및 각 반응기에 필요한 고체량을 비교하여 나타내고 있다. Fig. 6 (a)에 나타난 바와 같이 수소생산량이 증가함에 따라 개질반응기에 주입되는 원료기체인 LNG와 스팀 및 개질반응기에서 석회석에 흡수되는 CO₂의 양이 증가하는 일반적인 경향을 나타냈다. 한편 네 가지 흐름 중에서 가장 많은 양을 차지하는 것은 석회석의 재생반응을 위해 주입되는 스팀이었으며, 공정의 열효율 개선과 경제성 제고를 위해서는 재생반응기에 주입되는 고온의 스팀을 최소화할 수 있는 운전조건 선정이 필요하다. 예를 들어, 재생반응기의 입구유속을 최소화하고(최소유동화속도) 재생반응에 의해 발생하는 CO₂를 추가적인 유동화기체로 사용하는 방법이 고려될 수 있다.

수소생산량 증가에 따른 공정규모의 변화는 Fig. 6 (b)에 나타내었다. 국내의 SMR 공정과 비교하면 20 Nm³/hr급 SMR 시스템 개질기¹¹⁾의 직경이 0.672 m인 반면 SMART 시스템의 경우

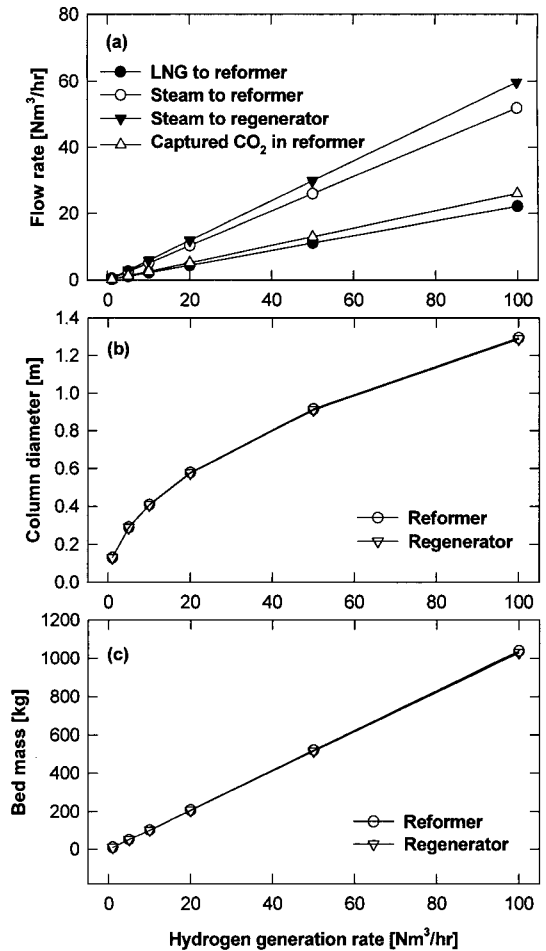


Fig. 6 Effect of hydrogen generation rate on (a) flow rate, (b) column diameter, (c) bed mass

0.579 m로 유사한 크기를 나타내었으며, SMART 시스템의 경우 재생반응기의 직경이 0.576 m인 반면 SMR 시스템의 개질반응기 후단에 필요한 고온/저온 수성반응기, CO₂ 분리설비는 SMART 시스템의 재생반응기에 비해 공정이 복잡하고 공정부피 또한 클 것으로 예상된다. 결과적으로 SMART 시스템의 공정부피는 SMR 시스템에 비해 컴팩트해질 것으로 예상할 수 있다.

수소생산량 증가에 따른 개질반응기와 재생반응기의 고체량 변화는 Fig. 6 (c)에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 수소생산량이 증가함에 따라 각 반응기에서 필요한 고체량이 증가하는 일

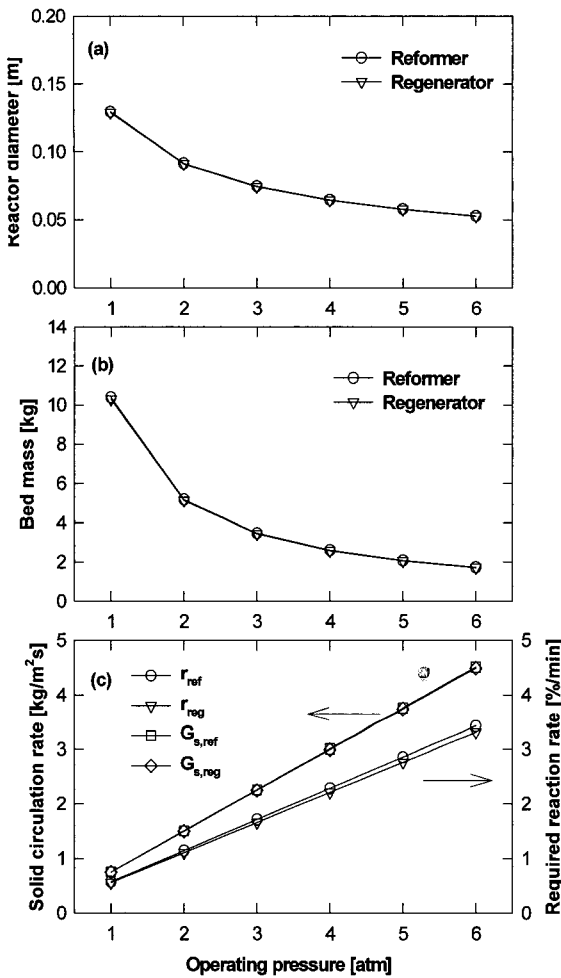


Fig. 7 Effect of pressure on (a) reactor diameter, (b) bed mass, (c) solid circulation rate and required reaction rate

반적인 경향을 나타내었으며 두 반응기에서 필요한 고체량이 거의 유사한 값을 나타내었다. 한편 최근 연구동향을 살펴보면 SMART 시스템 또는 고온조건에서의 CO₂ 분리/제거를 위한 CaO계 흡수제의 성능개선을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다^[2]. 하지만 CO₂ 흡수제의 필요량이 많고 고가인 경우 전체 시스템의 경제성 면에서는 CO₂ 흡수능력과 재생성이 낮더라도 저가의 석회석을 지속적으로 보충하여 사용하는 것이 유리할 수 있으므로 저가의 석회석을 이용할 것인지, 인공적으로 생산한 흡수제를 사용할 것인지에 대한 경제성

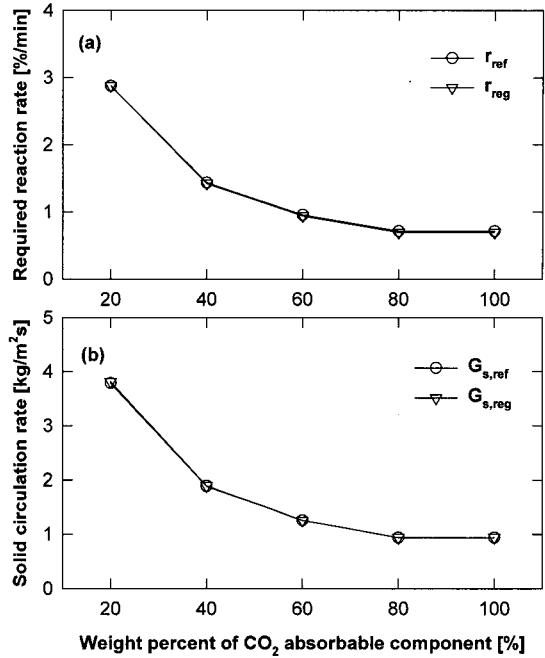


Fig. 8 Effect of weight percent of CO₂ absorbable component on (a) required reaction rate, (b) solid circulation rate

비교가 필수적이다.

Fig. 7에는 1기압부터 6기압까지 압력변화에 따른 SMART 시스템의 공정규모 및 조업조건을 변화시켜 나타내었다. 압력이 증가함에 따라 기체의 부피감소에 의해 개질반응기와 재생반응기의 크기가 감소하였으며 이에 따라 필요한 고체량이 감소하였다. 하지만 장치규격이 축소되고 고체량이 감소함에 따라 공정유지를 위해 필요한 CO₂ 흡수/재생 반응속도가 증가하였으며 두 반응기 사이의 고체순환속도가 증가하였다. 6기압까지의 조건에서, 안정적인 운전을 위해 필요한 석회석의 CO₂ 흡수/재생 반응속도는 앞서 Fig. 5의 해석에서 고려한 21 %/min 보다 작았기 때문에 가압에서 석회석을 적용하기에는 문제가 없으며 압력증가에 따른 반응성 향상도 기대할 수 있으나 고압조건에서 고체순환속도가 매우 높을 경우에는 석회석과 촉매의 마모에 의한 손실이 증가하므로 문제가 될 수 있다.

SMART 시스템의 핵심은 개질반응기에서 생성되는 CO₂를 흡수하여 재생반응기에서 배출하는

CO₂ 흡수제의 성능이다. SMART 시스템에 대한 대부분의 연구에서 CO₂ 흡수제로 석회석 또는 돌로마이트와 같이 자연계에 존재하는 저가의 물질을 사용하였으나 최근에는 CO₂ 흡수/재생 성능개선을 위한 새로운 흡수제의 개발이 진행되고 있다¹²⁾. 하지만 새로운 흡수제의 경우 CO₂를 흡수할 수 있는 반응성분 이외에도 지지체(supporter)를 사용하는 경우가 있으며, 이와 같은 경우에 지지체 사용에 의해 CO₂ 흡수/재생 반응속도의 개선이 가능한 경우도 있으나 CO₂를 흡수할 수 있는 절대량이 감소하는 단점이 있다.

Fig. 8에는 SMART 공정에 사용된 흡수제 중 CO₂를 흡수할 수 있는 성분의 함량변화에 따른 조업조건의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 CO₂ 흡수가능 성분의 함량이 증가함에 따라 (지지체의 함량이 감소함에 따라) 단위질량의 흡수제가 흡수할 수 있는 CO₂의 질량이 증가하므로, 반응기 내에 동일한 질량의 흡수제가 존재하는 경우에도, 공정을 유지하기 위해 필요한 흡수/재생 반응속도가 감소하였으며 두 반응기 사이의 고체순환속도가 감소하였다. 따라서 CO₂ 흡수제를 개발하는 경우에는 제조과정에서 지지체의 함량이 낮은 입자를 제조하는 것이 유리하며 반응속도와 지지체 함량을 종합적으로 고려하여 CO₂ 흡수제의 최적조성을 선정해야 한다.

5. 결 론

CO₂/H₂ 원천분리가 가능한 신개념 수소생산기술인 SMART 시스템의 가능성 평가와 연속운전 조건 선정을 위해 개념설계 프로그램과 석회석의 CO₂ 흡수/재생 반응속도를 기반으로 2탑 유동층공정구성을 선정하였다. 선정된 공정구성을 바탕으로 각 변수의 변화에 따른 공정규모 및 조업조건의 변화를 해석하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) SMART 시스템의 공정설계를 통해, 전체 공정의 구성은 CO₂ 흡수제인 석회석의 흡수반응속

도 및 재생반응속도의 한계와 낮은 고체순환속도 유지를 위해 기포유동층-기포유동층 형태로 선정하는 것이 적합한 것으로 나타났다.

- 2) 수소생산량 1 Nm³/hr 급 SMART 시스템의 공정설계를 통해 시스템의 적용 가능성을 검토하였다. 개념설계에 의해 예측된 층내 고체량, 고체순환량, 반응기 크기, CO₂ 흡수/재생 반응속도 등이 장치제작 및 실제조업에 적당한 범위의 값을 나타내었으며 기존 2탑 연결 유동층 공정에 비해 보다 쉬운 조업이 가능할 것으로 나타났다.
- 3) 수소생산량 변화에 따른 조업조건의 변화를 기준으로 공정규모 변화를 해석한 결과 SMART 시스템은 SMR 공정에 비해 공정이 단순하고 공정부피 또한 작을 것으로 예측되었다.
- 4) 조업조건들 중 압력의 증가는 시스템의 규모를 컴팩트하게 할 수 있었으나 필요한 반응속도, 고체순환속도가 증가하여 보다 세밀한 검토가 필요하다.
- 5) 조업조건 측면에서 고려하면, CO₂ 흡수성분과 지지체가 결합된 형태의 새로운 흡수제를 개발하는 경우에는 지지체의 함량을 낮게 하는 것이 공정운전에 보다 유리한 것으로 예측되었으며, 반응속도와 조업조건을 함께 고려하여 적절한 지지체 함량을 결정해야 한다.

후 기

본 연구는 공공기술연구회 기본사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) H. J. Ryu and G. T. Jin, "Performance Estimation and Process Selection for Chemical-Looping Hydrogen Generation System", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 16, No. 3, 2005, pp. 209-218.

- 2) K. Johnsen, H. J. Ryu, J. R. Grace and C. J. Lim, "Sorption-enhanced Steam Reforming of Methane in a Fluidized Bed Reactor with Dolomite as CO₂-acceptor", Chem. Eng. Sci., Vol. 61, 2006, pp. 1195-1202.
- 3) IEA report, "Prospects for Hydrogen and Fuel Cells", IEA Books, 2005, pp. 49-55.
- 4) G. H. Xiu, P. Li and A. E. Rodrigues, "Sorption-enhanced Reaction Process with Reactive Regeneration", Chem. Eng. Sci., Vol. 57, 2002, pp. 3893-3908.
- 5) H. J. Ryu and G. T. Jin, "Conceptual Design of 50 kW thermal Chemical-Looping Combustor and Analysis of Variables", Energy Engg. J., Vol. 12, No. 4, 2003, pp. 289-301.
- 6) 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.
- 7) P. Sun, C. J. Lim, J. R. Grace and E. J. Anthony, "On Sorbent Performance for Cyclic Absorption of CO₂", in proceedings of GHGT-7, available on CD-ROM, 2006.
- 8) C. K. Yi, S. H. Jo, H. S. Kwon, K. B. Kim, H. K. Chae, G. T. Jin, and J. E. Son, "Continuous Operation of Zinc-Titanate Sorbent for 100 Hours in a Fluidized Hot Gas Desulfurization Process for IGCC", HWAHAK KONGHAK, Vol. 40, No. 2, 2002, pp. 246-251.
- 9) S. H. Jo, B. H. Lee, J. B. Lee, C. K. Ryu, G. T. Jin and C. K. Yi, "Multi-cyclic Test of a Air-Regenerated Sorbent in a Pressurized Fluidized Reactor for Hot Gas Desulfurization", HWAHAK KONGHAK, Vol. 40, No. 2, 2002, pp. 231-236.
- 10) 이창근, 조성호, 류호정, 이승용, 진경태, "건설식 Sorbent를 이용한 배가스 CO₂ 회수공정 기반기술개발", 제 1회 이산화탄소 저감 및 처리기술 Workshop, 2003, pp. 381-389.
- 11) D. J. Seo, Y. Seo, H. S. Roh and W. L. Yoon, "Natural Gas Steam Reforming Technology for Small-Scale Production of Hydrogen", Prospectives of Industrial Chemistry, Vol. 9, No. 4, 2006, pp. 23-27.
- 12) E. O. Fernandez, H. K. Rusten, H. A. Jakobsen, M. Ronning, A. Holmen and D. Chen, "Sorption Enhanced Hydrogen Production by Steam Methane Reforming Using Li₂ZrO₃ as Sorbent: Sorption Kinetics and Reactor Simulation", Catalyst Today, Vol. 106, 2005, pp. 41-46.