< 논문 >

일산화탄소 저감을 위한 개질가스의 전이반응 연구

김성천* · 윤문중* · 전영남†

(2007년 5월 9일 접수, 2007년 8월 1일 심사완료)

Investigation of the Water Gas Shift from Reforming Gas for CO Removal

Seong-Cheon Kim, Moon-Jung Youn and Young-Nam Chun

Key Words: Fuel Cell(연료전지), High Temperature Shift(고온전이), Low Temperature Shift(저온전이), CO Concentration(일산화탄소 농도)

Abstract

Hydrogen as an energy carrier in fuel cell offers perhaps the largest potential benefits of reduced emissions of pollutants and greenhouse gases. The generation of high-purity hydrogen from hydrocarbon fuels is essential for efficient operation of fuel cell. Reduction of carbon monoxide to an acceptable level of 10ppm involves high temperature and low temperature water gas shift (WGS), followed by selective oxidation of residual carbon monoxide. The WGS reactor was designed and tested in this study to produce hydrogen-rich gas with CO to less than 5000 ppm. In the water gas shift operation, gas emerges from the reformer is taken through a high temperature shift (HTS) catalyst to reduce the CO concentration to about 2 ~ 4 % followed to about 5000 ppm via a low temperature shift (LTS) catalyst.

1. 서 론

수소는 지구상에서 가장 풍부한 원소이지만 대부분 안정한 탄화수소화합물 내지 물로 존재하고 있다. 수소제조기술은 중 단기 측면에서 현실적인 적용이 가능한 화석연료의 개질 기술과 궁극적이고 이상적인 미래기술로서 재생가능 에너지원인 태양에너지로부터 물의 전기분해 혹은 광화학 반응을 통한 기술로 구분할 수 있다. 전자는 향후 10년 이내에 실증 보급이 가능한 분산전원용 연료전지 시스템을 위한 연료개질기와 이동전원용 연료전지 자동차의 수소공급인프라 구축을 위한수소스테이션 기술에 적용되고 있으며 후자는 장차 수소경제의 진입을 위한 전제로서 경제적인 수소생산을 위한 원천 기술과 실증기반 확립에 주력하여 우리나라를 비롯하여 미국 및 EU를 중심으로 병행 추진되고 있다.

수소에너지를 이용한 기술 중 연료전지 기술이 가장 효과적인 방법으로 인정되고 있다. 재래식 열연기관의 경우 일반적으로 33 % 정도의 열효율로 전기를 얻을 수 있는데 반해 연료전지의 경우 전기생산 효율을 약 60 % 까지 올릴 수 있고 전체 에너지효율을 고려하면 85 % 까지도 생산이 가능한 상태이다.[1] 더구나 연료전지의 경우 공해 배출이 거의 없다는 장점이 있다. 따라서 연료전지 기술은 21세기의 당면문제인 화석연료의 고갈과 환경오염 문제를 동시에 해결할 수 있는 대안으로 떠오르고 있다.

최근에는 수소 이용 기술로서 연료전지 자동차 및 전기를 생산하는 연료전지 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 국내에서 고순도 수소

† 책임저자, 회원, 조선대학교 환경공학과
E-mail : ynchun@chosun.ac.kr
TEL : (062)230-7156 FAX : (062)230-7156
* 조선대학교 환경공학과

제조를 위한 연료전지용 개질기 개발은 개질 촉매, 개질기 설계 및 개질 시스템에 대한 기초 연구가 주로 수행되었다.[2] 한국에너지기술연구원은 가정용 연료전지 시스템 개발의 일환으로 천연가스를 이용하는 수소 제조장치 개발에 대한 연구를 수행하였다.[3] 한국가스공사는 천연가스의 고분자 가치화의 일환으로 천연가스의 개질 반응에 의한 소형 수소 제조장치 개발을 수행하였다.[4]

전이 반응은 연료전지에 수소를 공급하기 위한 연료 개질기 및 수소 스테이션의 상용화에 핵심기술이다.[5] 최근 들어 수소 이용기술로서 수소연료전지 분야는 물론 여러 산업분야에서 수소에 대한 수요가 증가하기 때문에 개질가스 전이반응은 개질가스 중의 수소 순도를 높이고 CO의 농도를 낮추는 중요한 화학공정으로 인식되고 있다.[6] 일반적으로 전이 반응은 운전온도가 620 ~ 720 K이고 일산화탄소 농도를 3 ~ 4 %로 저감하는 고온전이 반응과 470 ~ 520 K에서 운전하고 일산화탄소 농도를 0.5 % 이하까지 낮추는 저온전이 반응으로 구성되었다.[7]

현존 개질기 시스템은 원통형관에 통합한 형태로 되어있으며 개질가스 촉매에서 체류시간 차이에 따라 온도제어가 어려운 단점이 있다. 그리고 CO 저감을 위한 전이반응의 특성 연구도 진행하고 있다.[8] 하지만 전이반응 특성 및 운전에 대한 상세한 자료는 부족하여 통합형 개질 시스템을 적용한 전이반응 운전조건과 각 변수에 따른 연구결과가 필요하다.

본 연구에서는 개질 공정에서 배출되는 개질가스 중 일산화탄소 농도를 0.5 % 이하로 저감하기 위하여 고온전이와 저온전이 반응기를 설계 및 제작하였다. 실험에서 고온전이 와 저온전이 반응기를 통합하여 영향인자인 수증기/탄소 비(Steam/Carbon ratio), 공간속도(GHSV), 개질가스 조성을 조사하였다. 개질가스를 모사하여 일산화탄소 저감을 위한 최적 운전조건을 파악하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치

개질반응에서 배출되는 CO의 농도는 일반적으로 10 ~ 15 %로서 상당히 높은 수준이므로 이를 낮추기 위한 반응공정으로서 개질가스 전이반응

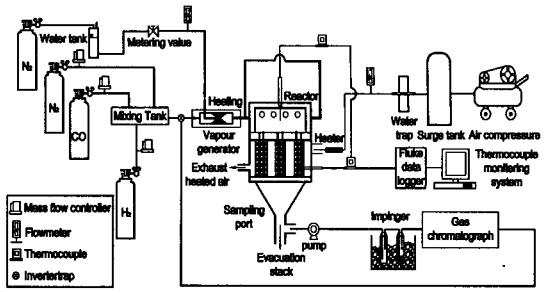

Fig. 1 Schematic diagram of the water gas shift

이 필요하다.

Fig. 1은 실험에서 사용한 개질가스전이 반응 실험 장치를 나타낸 것으로, 가스 공급라인, 수증기 공급라인, 전이 반응기, 공기 공급라인, 예열버너, 분석라인으로 구성되어 있다. 가스 공급라인은 수소, 일산화탄소, 질소를 각각의 MFC(Bronkhorst F201AC-FAC-22-V)에서 정밀 유량 제어되어 혼합탱크에서 혼합한 후 공급한다. 수증기 공급라인은 물탱크에서 공급된 증류수를 유량계(B-175-X052)와 메터링 밸브(metering valve)에 의해 조절하여 기화기에서 주입 모사가스와 함께 유입되어 완전 기화된 혼합기체 상태로 반응기 내에 주입된다. 고온전이 반응기와 저온전이 반응기는 사각형모양으로 설계하여 촉매 온도 균일분포를 위하여 이중관형 열교환식으로 제작하였다. 또한, 촉매에서 모사가스의 균일분포를 위하여 반응기를 세 칸으로 구분하여 온도 제어가 쉽도록 설계하였다. 고온전이 반응기에 반응온도 570 ~ 770 K 범위에서 사용하는 Fe를 첨가한 촉매(G-3C)를 충전하였다. 저온전이 반응은 470 ~ 500 K 범위에서 Cu-Zn를 첨가한 촉매(C18)를 충전하였다. 충전된 촉매는 3×3 mm의 원통형태를 띄고 있다. 고온전이와 저온전이 반응기 사이에 온도제어를 위하여 열교환기를 설치하였다. 반응 온도 조절을 위하여 반응기 내부에 K-type 열전대를 설치하고 데이터 분석 장치(Fluke Hydra Data Logger)로 온도를 측정하였다. 예열버너에 LPG연료와 공기를 혼합탱크에서 혼합한 후 공급하여 반응기의 촉매 온도를 유지한다. 공기 공급라인은 공기 압축기에서 공기탱크에 저장하여 수분을 제거한 후 유량계를 거쳐 열교환기에 주입하여 온도제어 한다. 분석라인은 샘플링 라인과 가스크로마토그래프(SHIMADZU-14B)

로 구성되어 있다.

2.2 실험 방법

Table 1은 개질기에서 배출되는 개질가스를 모사하여 전이반응의 각 변수 기준조건 및 최적 운전 조건과 결과를 나타냈다.

고온전이와 저온전이 반응기에서 배기가스의 채취는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 이루어진다. 채취된 시료 중에 수분은 냉각장치에서 제거하여 건 가스의 상태로 가스크로마토그래프의 샘플링 루프로 유입되어 분석되었다. 분석은 TCD 검출기를 이용하였으며, 분석 컬럼에서 수소는 Molecular Sieve 5A(80/100 mesh)로 일산화탄소는 Molecular Sieve 13X(80/100 mesh)로 이산화탄소는 HayeSep R(100/120 mesh)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

개질가스 전환반응은 개질반응 공정에서 생성된 수소 풍부가스 중의 일산화탄소를 수증기와 반응시켜 이산화탄소와 수소로 전환하는 반응으로 반응식 (1)에 도시된 바와 같이 나타낼 수 있다.

$$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2 \quad \Delta H=-41kJ/mol \qquad (1)$$

위 반응은 온화한 발열반응으로서 평형상수가 온도증가에 따라 감소하게 되므로 높은 전환율을 위해서는 저온반응이 유리하며 압력에는 영향을 받지 않는다. 이러한 열역학적 제한을 줄이기 위한 보편적인 방법으로서 고온전이 및 저온전이 반응을 이용한다. 고온전이 반응은 반응속도를 높이는 것이 주목적이며 저온전이 반응은 높은 전환율을 얻기 위함이다. 개질가스 전이반응은 발열반응이기 때문에 고온에서 평형전환율은 낮다. 실험에서 반응열을 제거하기 위하여 반응기 사이에 열교환기가 부착된 두 개의 단열 전이반응기를 시리즈 형태로 연결시켜 사용한다.

본 연구에서 개질가스를 고온전이 및 저온전이 반응기 거쳐 연료전지의 전극을 피독하는 일산화탄소 농도를 5000 ppm 이하까지 저감하여 최적 운전조건을 파악하였다. 전이반응온도는 고온 및 저온반응 온도범위에서 제어운전 하여 수증기 주입량, 전체 가스량, CO 농도의 변화 따라 각 변수의 영향실험을 진행하였다. 고온 및 저온전이 통합운전에서 온도제어는 중요한 요소이다.

Table 1 Standard conditions and data for standard condition of WGS

Conditions	Temp.(K) (HTS)	Temp.(K) (LTS)	Steam /Carbon	GHSV (h^{-1})	Comp. ratio
Value	713	468~503	5.2	1950	H_2:CO:N_2 =34:16:50

Data	CO(%)	H_2(%)	CO_2(%)	N_2(%)
Conc.	0.3	49.7	23.8	23.5

3.1 수증기/탄소 비(Steam/Carbon ratio)와 반응온도

전이반응에서 보면 수증기/탄소 비는 양론적으로 1이다. 그러나 전이반응의 평형을 정반응 방향으로 유도하기 위하여 일반적으로 2.7~9.1범위가 요구되며 일산화탄소농도를 4%이하까지 저감하면 수증기/탄소 비는 최소한 7이상 되어야한다. 수증기 주입량은 전이반응에 중요한 요소로서 일산화탄소 농도저감을 조사하였다.

전이반응기 주입모사가스의 GHSV는 2250 h^{-1}이고, 일산화탄소 농도는 16 %이면 수증기/탄소 비는 2.7~5.7 범위에서 변화하여 반응온도는 613 K, 663 K, 713 K, 763 K의 조건에서 고온전이의 CO 농도 변화를 Fig. 2에서 각각의 나타냈다. Fig. 2에서 보면 반응 온도가 일정한 경우는 수증기/탄소 비의 증가에 따라 반응식 (1)의 일산화탄소 전환반응으로 일산화탄소 농도는 감소하여 수증기/탄소비가 일정한 경우는 온도 증가에 따라 일산화탄소 농도는 감소하는 경향을 나타냈다. 각각의 다른 온도에서 일산화탄소 농도를 4 % 이하로 저감을 위하여 713 K에서 수증기/탄소비는 3.8 이상으로 되어야한다. 그러나 높은 온도에서 운전하거나 높은 수증기/탄소비에서 운전하면 예열 히터와 수증기 발생기의 부하가 높아지며 시스템 온도 제어 운전이 어렵다.

고온전이 반응은 713 K의 온도를 유지하고 저온전이 반응은 468~503 K 범위에서 운전하여 수증기/탄소비 영향을 고찰하였다. Fig. 3에서 보면 수증기/탄소비가 5.2일 때 저온전이 반응기를 거쳐 최종 일산화탄소 농도를 5000 ppm까지 줄일

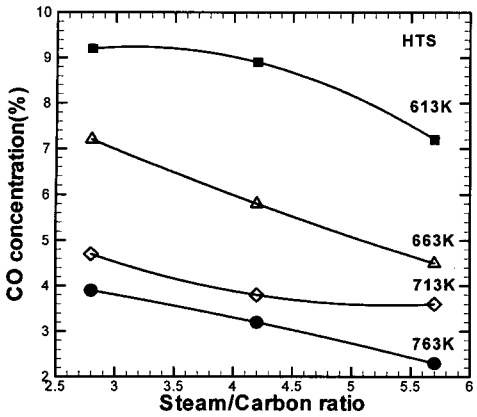

Fig. 2 Variations of HTS outlet CO concentrations with Steam/Carbon ratio

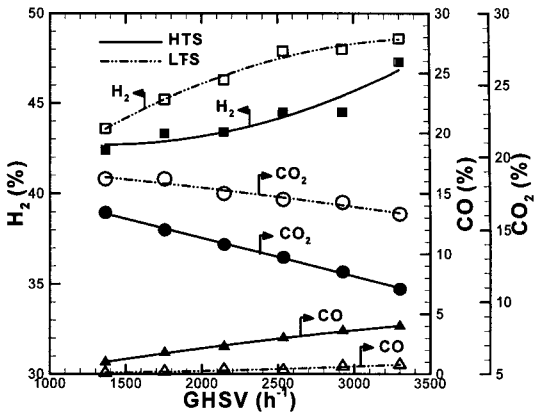

Fig. 4 Composition change as a function of GHSV

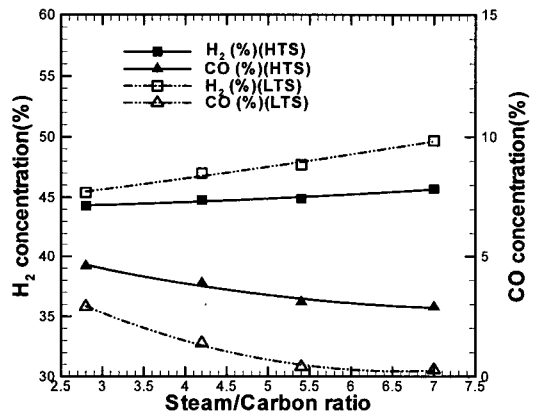

Fig. 3 Composition change as a function of Steam/Carbon ratio with the WGS

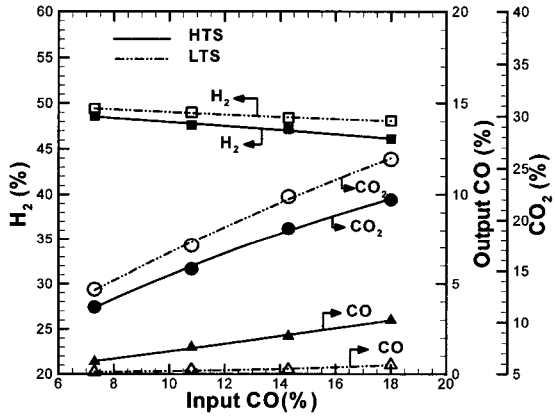

Fig. 5 Composition change as a function of input CO concentrations

수 있다. 위에서 언급한 수증기/탄소비가 7일 때와 비교하면 일산화탄소 농도를 5000 ppm 이하로 저감하기 위하여 본 실험 결과는 낮은 온도와 수증기/탄소비의 조건에서 나타냈다.

3.2 공간속도(GHSV)

전이반응기의 전환효율을 파악하기 위하여 고온 및 저온전이 반응온도 운전범위에서 모사 개질가스의 CO 농도를 16 % 유지하였다. 그리고 수증기/탄소 비를 5.2 로 유지하여 전체 주입 모사가스량에 따른 조성변화는 Fig. 4에 나타냈다. 모사가스 GHSV는 2700 h^{-1}이하면 최종 일산화탄소농도는 5000 ppm이하에 유지된다. 일산화탄소의 공간속도가 증가함에 따라 촉매에서 CO의 흡착 반응이 체류시간의 감소에 따라 줄어드는 것을 알 수 있다.

3.3 일산화탄소 주입 농도

개질가스 전이반응 공정의 CO 저감효과를 조사하기 위하여 GHSV는 1950 h^{-1} 으로 일정하게 유지하였다. 그리고 수증기/탄소 비를 5.2를 기준으로 하여 주입 CO 농도 변화의 영향 실험을 진행하였다. Fig. 5에서 보면 주입 모사가스 중의 일산화탄소 농도는 18 % 까지 위의조건에서 최종 일산화탄소를 5000 ppm까지 저감할 수 있다. 부분산화 반응을 거친 일산화탄소의 농도는 일반적으로 15%를 내외로 나타낸다. 따라서 본 실험 결과로서 부분산화를 이용하여 발생한 개질가스

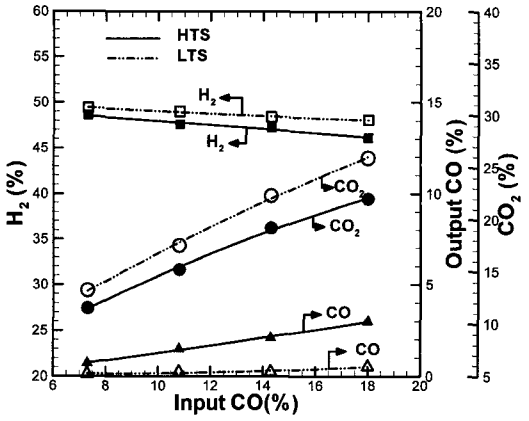

Fig. 5 Composition change as a function of input CO concentrations

로부터 CO농도를 5000 ppm 이하로 저감하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 연료전지용 고순도 수소생산을 위하여 연료전지를 적용한 개질 가스 중 일산화탄소 농도를 저감하여 전이반응기를 설계 및 제작하였다. 고온전이 및 저온전이 반응기를 통합 운전하여 각 변수를 고찰하였다.

개질가스 전이반응에서 모사 개질가스 중의 일산화탄소 농도를 5000 ppm 이하까지 저감을 위하여 실험장치의 최적 운전 조건을 파악하였다. 모사개질가스의 고온 전이촉매 최적 활성온도는 440 ℃이고, 전체 개질가스 GHSV는 1950 h^{-1}이고, H_2 : CO : N_2 비는 34 : 16 : 50 일 때 수증기/탄소 비는 5.2이다.

고온 및 저온전이반응 실험의 데이터를 기초하여 고온과 저온전이 통합 실험을 진행하였다. 실험에서 온도를 제어하여 고온 및 저온전이의 각기 실험결과와 유사한 결과를 나타냈다.

후 기

"이 논문은 2006년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임"(KRF-2006-511-D00077)

참고문헌

(1) Son J. E., 2004, "Hydrogen & Fuel Cell Technology," *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 42 No. 1, pp.1~9.

(2) Lim S. k., Bae J. M. and Nam S. W., 2006, "Study on Basic Characteristics of Natural Gas Autothermal Reformer for Fuel Cell Applications," *Transactions of the KSME B.*, Vol. 30, No.9), pp.850~857.

(3) Yoon W. L., Park J. W., Rhee Y. W., Han M. W. and Jeong J. H., 2003, "Operating Characteristics of Integrated NG Reformer System for 5 kW Class PEM Fuel Cell," *PWAHAK KONGHAK*, 41, pp.389~396.

(4) Oh Y. S. and Jung H., 2003, "R&D Status of Reformer and Development of Small Scale Hydrogen Generator," *Prospective of Industrial Chemistry*, Vol. 6, No. 3, pp.11~29.

(5) Moon D. J. and Lee B. G., 2005, "R&D Trends and Unit Processes of Hydrogen Station," *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 43, No. 3, pp.331~343.

(6) Trimm D. L., 2005, "Minimization of Carbonmonoxide in a Hydrogen Stream for Fuel Cell Application," *Applied Catalysis A: General*, 296, pp. 1~11.

(7) Zhang Z. G., Xu G. W., Chen X., Honda K. and Yoshida T., 2004, "Process Development of Hydrogenous Gas Production for PEFC from Biogas," *Fuel Processing Technology*, 85, pp.1213~1229.

(8) Oh Y. S., Song T. Y., Baek Y. S. and Chol L. S., 2002, "Efficiency Analysis of Compact Type Steam Reformer," *Tans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 13, No. 4, pp. 313~321.